المقدمة

تعد الكيمياء عموماً والكيمياء العضوية على نحو خاص أساس العلوم التطبيقية في الصيدلة، بوساطتها تم التعرف على هوية المركبات الفعالة واستخلاصها من منشئها النباتي أو الحيواني ومن ثم اصطناعها في المخابر والصناعة. بدأت الكيمياء العضوية منذ أكثر من قرن تلعب دوراً أساسياً في مجال الدواء ولا سيما بعد التقدم المدهش في الاصطناع العضوي في السنوات القليلة الماضية والذي أسهم في اصطناع مركبات ذات فعالية فارماكولوجية أمكن استعمالها.

ولدى مقارنة المركبات العضوية بالمركبات اللاعضوية نلاحظ أهم الصفات التي ميزت المركبات العضوية عن المركبات اللاعضوية كماهي موضحة في الجدول التالي:

	المركبات العضوية	المركبات غير العضوية
ـ درجة الانصهار	ـ منخفضة لمعظمها .	ـ مرتفعة لمعظمها .
ـ الاشتعال	ـ قابلة للاشتعال .	ـ غير قابلة للاشتعال .
ـ الرائحة	ـ لمعظمها رائحة مميزة .	ـ القليل منها له رائحة .
ـ التأين	ـ لا تتأين (روابط تساهمية) .	ـ قابلة للتأين (روابط أيونية) .
ـ سرعة التفاعل	ـ بطيئة .	ـ سريعة .
ـ نواتج التفاعلات	ـ ينتج خليط من النواتج غالبا.	ـ عادة يتكون ناتج واحد .
ـ البلمرة	ـ لها المقدرة على البلمرة .	ـ غير قابلة للبلمرة .
ـ التشكل	ـ تتميز بخاصية التشكل .	ـ لا توجد فيها هذه الخاصية .
ـ توصيل الكهرباء	ـ ضعيفة أو لا توصل .	ـ جيدة التوصيل للكهرباء .

النظرية الذرية Atomic theory : كان مفهوم الذرة قبل سنة 1800م أمر يعتمد على التخمين حتى سنة 1808م عندما قام العالم جون دالتون John Dalton بوضع تفسير مختلف عن القوانين الكيميائية المعروفة سميت بالنظرية الذرية يتلخص في ما يلي :-

1. يسمى أصغر جزء في العنصر المفرد **بالذرة** Atom وهي تحمل بعض خواص العنصر الكيميائية ويعرف **العنصر** Element على أنه الوحدة البنائية الأساسية لجميع المواد الحية وغير الحية .
2. اختلاف ذرات العناصر يؤدي إلى اختلاف خواصها .
3. عند اتحاد الذرات لتكوين الجزيئات فأنها تتحد بنسب وزنيه بسيطة مثل 1:1 , 2:1 , 3:1 , 3:2
4. في التفاعلات الكيميائية التي تتجمع فيها الذرات لتكوين المركبات أو التي تتفكك فيها المركبات لا يحدث أي تغيير في طبيعة الذرات .

التركيب الذري Atomic structure : تحتوي الذرة على عدة دقائق أولية Particles ومن أهم هذه الدقائق البروتونات Protons والنيوترونات Neutrons والإلكترونات Electrons

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

العدد الذري Atomic number (Z) : هو عدد البروتونات في النواة ويساوي عدد الإلكترونات التي تدور حولها ويكتب أسفل رمز العنصر $Z = p = e$

الوزن الذري Atomic weight (A) : هو مجموع عدد البروتونات والنيوترونات في النواة ويساوي تقريبا رقم الكتلة Mass number الذي يكتب أعلى رمز العنصر $A = p + n$ $_{Z}^{A}X$

- **ما هو عدد البروتونات والنيوترونات والإلكترونات في الذرات التالية :** $_{9}^{19}F$ $_{6}^{12}C$ $_{8}^{16}O$ ؟

ذرة الأكسجين : العدد الذري = عدد الإلكترونات = عدد البروتونات = 8
عدد النيوترونات = الوزن الذري – عدد البروتونات = 16 – 8 = 8 بروتون .

ذرة الكربون : عدد النيترونات = 12 – 6 = 6 نيترون .

ذرة الفلور : عدد النيوترونات = 19 – 9 = 10 نيترون .

تتكون المادة من ذرات تتفاعل فيما بينها لتشكيل الجزيئات وتجمع الروابط الكيماوية هذه الذرات فيما بينها، وتتكون أي ذرة معتدلة من نواة مشحونة إيجاباً وإلكترونات تشكل سحابة مشحونة سلباً حول النواة.

يوصف **الجزيء** بأنه مجموعة من الدقائق المشحونة (إلكترونات ونوى) ثابتة العدد معتدلة بمجملها، بالرغم من إمكانية تواجد نقاط داخل الجزيء لا يكون فيها الاعتدال الكهربائي محققاً. يحدد توزع الشحنات الإلكترونية هذا في قسمه الأعظم سلوك الجزيئات خلال التفاعلات ويكون لمعرفة هذا التوزع فائدة كبيرة لفهم فعالية الجزيئات.

يعود تنوع بنى المركبات العضوية واختلافها بقسمها الأكبر إلى الصفات الفريدة التي يتمتع بها الكربون وخاصة إلى قدرته على تشكيل روابط قوية مع نفسه ومع العناصر الأخرى بأنماط مختلفة من الروابط (البسيطة أو المزدوجة أو الثلاثية) لذلك سنتعرف على الروابط التي يمكن أن تتشكل في الكيمياء العضوية وأنواعها وطبيعتها حسب نظرية لويس ونظرية المدارات الجزيئية، لأن ذلك سوف يساعد في فهم وتفسير العديد من الصفات المميزة والمهمة لبنى الجزيئات وسلوكها الكيماوي.

1- <u>نظرية لويس:</u>

تنص هذه النظرية على أن الذرة تميل عند ارتباطها بذرة أخرى للحصول على طبقة محيطية ذات ثمانية إلكترونات موزعة في أربع ثنائيات، ويتحقق بذلك الوصول إلى بنية الغاز النادر.

1) الروابط الشاردية (الأيونية):

تتشكل الرابطة الشاردية في المركبات الشاردية، ويتم الوصول إلى بنية الغاز النادر من خلال الانتقال الكلي لإلكترون أو عدة إلكترونات من ذرة لأخرى أي (هي عبارة عن تجاذب الكتروستاتيكي بين أيون موجب الشحنة وأيون سالب الشحنة). تمتاز الرابطة هنا بصفات قطبية لأن الشحن الكهربائية، تكون مفصولة بشكل كامل بين الذرتين المكونتين للرابطة. لا يمكن للكربون أن يشكل هذا النمط من الروابط لأن ذلك يفرض أن تقبل ذرة الكربون التخلي عن إلكتروناتها الأربعة أو استقبال أربع إلكترونات من ذرة أخرى، ولكن ذلك يتطلب من جهة طاقة كبيرة، ومن جهة أخرى تعيق كهرسلبية الكربون المتوسطة ذلك. لذلك تلجأ ذرة الكربون إلى الاشتراك في إلكتروناتها السطحية وتشكل نمطاً آخر من الروابط هو الرابطة المشتركة.

وضح كيفية تكوين الرابطة وصيغة الجزئ الناتج من اتحاد ذرات العناصر التالية ؟

1 ـ الصوديوم مع الكلور

نحدد نوع العنصر وتكافؤه من خلال التوزيع الإلكتروني

$_{11}Na : 1s^2\ 2s^22p^6\ 3s^1$ / أحادي التكافؤ / يفقد إلكترون واحد ويصبح أيون موجب Cation

$_{17}Cl : 1s^2\ 2s^22p^6\ 3s^23p^5$ / أحادي التكافؤ / يكتسب إلكترون ويصبح أيون سالب Anion

$$Na_{2,8,1} + Cl_{2,8,7} \longrightarrow \overset{+}{Na}_{2,8}\ \overset{-}{Cl}_{2,8,8}$$

صيغة الجزئ هي NaCl

2 ـ الكالسيوم مع الكلور

$_{20}Ca : 1s^2\ 2s^22p^6\ 3s^23p^6\ 4s^2$ / ثنائي التكافؤ / يفقد إلكترونين ويصبح أيون موجب .

$$Ca_{2,8,8,2} + 2\ Cl_{2,8,7} \longrightarrow \overset{++}{Ca}_{2,8,8}\ \begin{matrix}\overset{-}{Cl}_{2,8,8}\\ \overset{-}{Cl}_{2,8,8}\end{matrix}$$

صيغة الجزئ هي $CaCl_2$

ملاحظة

- *تكافؤ العنصر هو عبارة عن عدد الإلكترونات التي يفقدها أو يكتسبها العنصر ليصل إلى قاعدة الثمانية Octet rule (ns^2np^6)*

2) الروابط المشتركة (التساهمية):

توافق هذه الحالة تشكل مركبات بروابط مشتركة، والرابطة في هذه الحالة، ليست إلا نتيجة الاشتراك في الثنائية الإلكترونية للذرتين المكونتين لهذه الرابطة للوصول الى قاعدة الثمانية. وتصنف اعتماداً على رتبة الرابطة إلى ثلاثة أنواع:

1. **الرابطة الأحادية** Single bond : فيها تساهم الذرات المشاركة في تكوينها بإلكترون واحد من كل ذرة مما ينتج عنه زوج مشترك من الإلكترونات لكل ذرة وتسمى رابطة سيجما Sigma ويرمز لها بالرمز σ

$$:\ddot{A}\cdot + \cdot\ddot{B}: \longrightarrow :\ddot{A}\,\ddot{B}:$$

2. **الرابطة الزوجية** Double bond : تساهم كل ذرة مشتركة في تكوينها بإلكترونين مما ينتج عنه زوجين من الإلكترونات وتتكون من رابطة σ ورابطة تسمى بآي Pi ويرمز لها بالرمز π

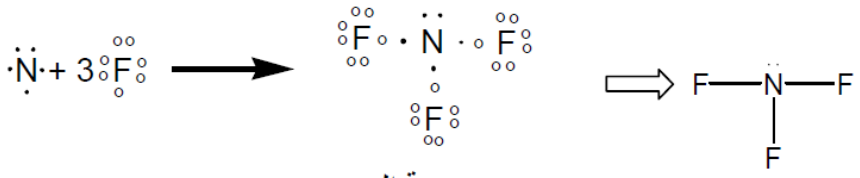
3. **الرابطة الثلاثية** Triple bond : تساهم كل ذرة بثلاثة إلكترونات فينتج ثلاثة أزواج من الإلكترونات وتتكون من رابطة σ ورابطتين π

وضح كيفية تكوين الرابطة وصيغة الجزئ الناتج بين ذرات العناصر التالية ؟

1 - النيتروجين والفلور

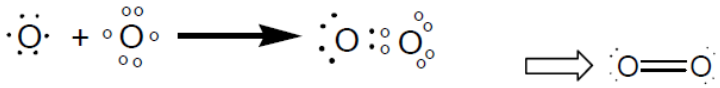
$_7N : 1s^2\ 2s^2 2p^3$ / ثلاثي التكافؤ .

$_9F : 1s^2\ 2s^2 2p^5$ / أحادي التكافؤ .



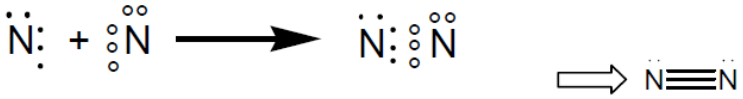
وصيغة الجزئ هي NF_3

2 - جزئ الأكسجين :



وتكون صيغة الجزئ هي O_2

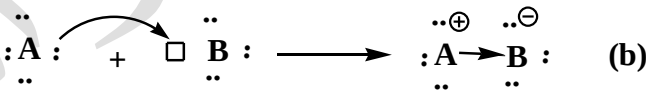
3 - جزئ النيتروجين



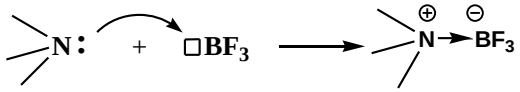
وتكون صيغة الجزئ هي N_2

3) الرابطة التساندية:

عندما تأتي الثنائية الإلكترونية عند تشكيل الرابطة من إحدى الذرتين في الرابطة المتشكلة، تسمى عندئذ رابطة تساندية، أي إن إحدى الذرتين تقدم الزوج الإلكتروني والذرة الأخرى تقدم المدار الفارغ.



كما في المركب الذي يتشكل من تفاعل أمين مع ثلاثي فلور البور :



2- <u>نظرية المدارات الجزيئية:</u>

يدخل مفهوم المدار Orbital لوصف الالكترون، والمدار هو تابع الرياضي $\psi(x, y, z)$، ينتج من حل معادلة شرودينغر Schrödinger، ويحدد بأربعة أعداد كوانتية، تحدد المستوى الطاقي للإلكترون وهندسة الجزيء الفراغية وهي: n و m و l و s. ويمكن أن نعرف هذه الأعداد كما يلي:

❖ العدد الكونتي الرئيسي n: يحدد طاقة السوية الطاقية (المدار) وحجمها (نصف قطرها) ويأخذ قيماً صحيحة

$$n = 1, 2, 3, \ldots.$$

❖ العدد الكوانتي الثانوي l: يحدد شكل السويات الطاقية الفرعية (الثانوية) أي شكل المدار ويأخذ القيم:

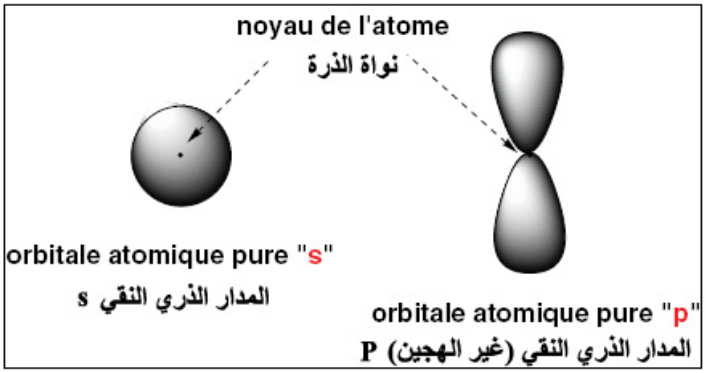
$$l = 0, 1, \ldots. n-1$$

❖ العدد الكوانتي المغناطيسي m: يحدد توضع المدار الذري وتوجهه في الفراغ ويأخذ القيم:

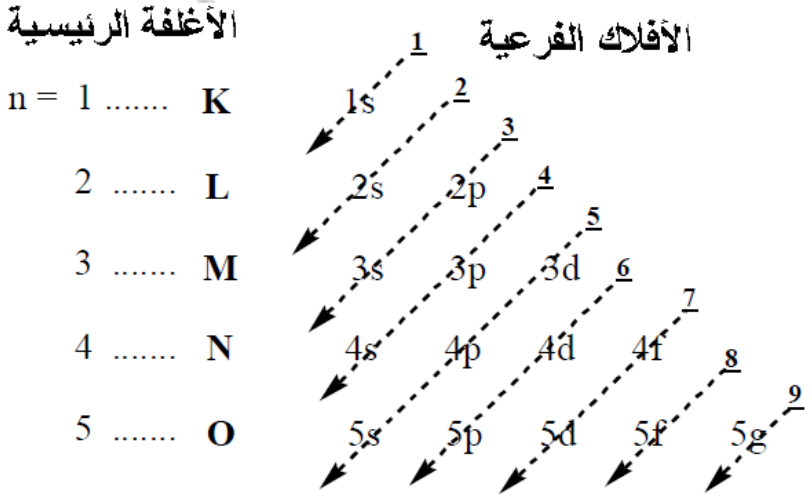
$$-l \leq m \geq +l$$

❖ العدد الكوانتي السبيني s: يأخذ هذا العدد بعين الاعتبار دوران الإلكترون حول نفسه ولا يأخذ إلا إحدى القيمتين: + 1/2 أو -1/2 .

وتقسم المدارات الرئيسية إلى مدارات فرعية يعبر عنها بالرموز (s, p, d, f) وتدل هذه المدارات الفرعية على أشكال المسارات التي تتبعها الالكترونات أثناء دورانها حول النواة. حيث تنتج حركة مغزلية للالكترونات نتيجة دورانها حول نفسها فالمدارات الذرية S ذات شكل كروي متجانس، أما المدارات الذرية P فتمثل في الفراغ بمغزلين متناظرين.



شكل المدارات الذرية S و P



نوع المدار الفرعي	أقصى عدد من الالكترونات يمكن أن يحتويه	عدد المدارات الفرعية
S	2	1

p	6	3
d	10	5
f	14	7

مبدأ باولي للاستثناء Pauli exclusion principle : إن كل مدار يحتوي على إلكترونين يدوران حول النواة ويدوران حول نفسيهما في اتجاهين متضادين وذلك للتغلب على قوة التنافر بينهما ويمثل كل واحد منهم بسهم عكس الأخر ↑↓

قاعدة هوند Hund's rule : يشترط التوزيع الفردي للإلكترونات في المدارات الفرعية أولا ثم التوزيع المزدوج و تنص على **إن التوزيع الإلكتروني الأكثر استقرارا في** المدارات **الفرعية هو ذلك التوزيع الذي تكون فيه الإلكترونات متواجدة بشكل مفرد أكبر ما يمكن** .

– ما هو التوزيع الإلكتروني للعناصر التالية في الأغلفة الرئيسية والفرعية موضحا الإلكترونات في غلاف التكافؤ ؟ $_6C$, $_7N$, $_8O$, $_9F$

ذرة العنصر	التوزيع الإلكتروني في الأغلفة الفرعية	غلاف التكافؤ	أفلاك التكافؤ
$_6C$	$1s^2\ 2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^2$	
$_7N$	$1s^2\ 2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^3$	
$_8O$	$1s^2\ 2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^4$	
$_9F$	$1s^2\ 2s^2 2p^5$	$2s^2 2p^5$	

❖ **الصيغة المجملة (الجزيئية):**

تعبر الصيغة المجملة عن عدد الذرات المختلفة التي تشكل الجزيء، يمكن كتابة الصيغة المجملة للمركب العضوي كما يلي: $C_xH_yN_tO_z$ حيث يمثل (x و y و z.....) أعداد الذرات التي تشير إليها، وهي أعداد صحيحة. فمثلاً تملك البولة الصيغة المجملة CH_4N_2O والبروبان C_3H_8 والاستون C_3H_6O. يتم تحديد العناصر الداخلة في بنية المركب من خلال التحليل العنصري الكيفي والوزني مما يسمح بتحديد الكتلة الجزيئية.

1- التحليل العنصري الكيفي:

تحدد هوية العناصر المكونة لجزيء عضوي بتحويلها إلى مركبات لاعضوية. يتحول الكربون والهيدروجين إلى CO_2 وH_2O، أما العناصر الأخرى مثل الآزوت والهالوجينات والكبريت ..... فتتحول بوجود الصوديوم إلى أملاح يسهل تمييزها من خلال تفاعلات كشف معروفة. أما الأكسجين فليس له طريقة بسيطة لتمييزه.

2- التحليل الوزني (الكمي) العنصري:

حيث تستخدم تقنيات كروماتوغرافية حديثة للحصول بشكل مباشر على نسب هذه العناصر.

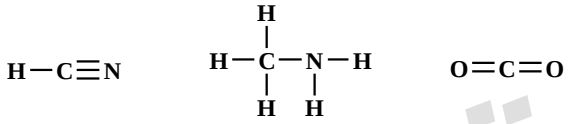
❖ **الصيغة المفصلة (المنشورة) المستوية:**

لكتابة أية صيغة كيماوية نعتمد على نظرية كيكوليه وكوبر koper، التي ترتكز على فرضيتين:

أولهما: احتفاظ الكربون بتكافئه الرباعي في جميع المركبات العضوية البسيطة أو المعقدة مثل رباعي كلور الكربون وثنائي أوكسيد الكربون وغيرهما، إلا في حالات استثنائية في مركبات مثل(الكربون CH_2 و مشتقاته...والمركب CO)، أما الأكسجين فيكون له تكافؤ ثنائي والآزوت تكافؤ ثلاثي. وبالتالي سيرتبط الكربون في رباعي كلور الكربون بأربع ذرات كلور وفي المتان سيرتبط بأربع ذرات هيدروجين وهكذا ...

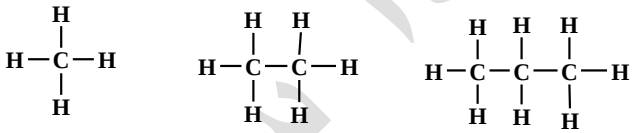
وثانيهما: يمكن أن ترتبط ذرة كربون مع ذرات كربون أخرى لتشكيل مركبات عضوية مختلفة.

يرمز للتكافؤ بخطوط مستقيمة تربط العناصر مع بعضها، ويكون عدد هذه الخطوط موافقاً لتكافؤ العنصر. يمكن بالاعتماد على هذه النظرية التي ما زالت مستخدمة، رسم الصيغ الكيماوية بسهولة ويسر، فمثلاً يمكن تمثيل ثنائي أكسيد الكربون وحمض سيان الهيدروجين والمتيل أمين كما يلي:

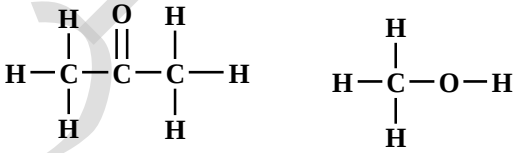


حمض سيان الهيدروجين **متيل أمين** **ثنائي أوكسيد الكربون**

تسمح الصيغة المفصلة بتحديد الروابط بين الذرات وهيكل الكربون للمركب، والزمر الوظيفية الأخرى. واستناداً إلى ذلك يمكن تمثيل المتان والإيتان والبروبان والأسيتون والمتانول بالصيغ المفصلة التالية:



المتان **الاتان** **البروبان**



الاستون **المتانول**

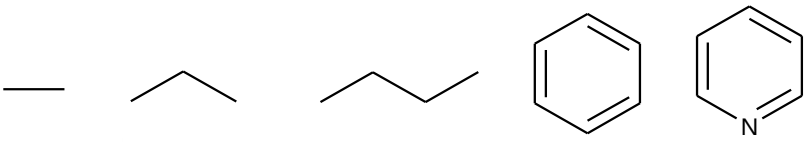
❖ **الصيغة المستوية نصف المنشورة:**

لقد مثلنا صيغ كل من المتان والإيتان والبروبان بشكل مفصل كما وجدنا في الفقرة السابقة، وهي مركبات مشبعة تملك ذرة كربون واحدة، أو ذرتين أو ثلاث ذرات على التوالي. تمثل هذه الصيغ أبسط المركبات العضوية. من أجل سهولة التعامل مع الصيغ العضوية وخصوصاً عندما تكون معقدة نكتبها على شكل صيغ ن

CH_3-NH_2 H-CN CO_2 H_3C-CH_3 CH_4

متيل أمين **حمض سيان الهيدروجين** **ثنائي أوكسيد الكربون** **الايتان** **المتان**

– **الصيغة الهيكلية:** ومن أجل تبسيط أكثر، نكتب الإيتان والبروبان والبوتان والبنزن والبيريدين كما يلي:



البيريدين البنزن نظامي البوتان البروبان الايتان

- **السلاسل الكربونية:**

يمكن أن توجد المركبات العضوية الكربونية على شكل سلاسل مستقيمة أو متفرعة. ويمكن أن نرسم من أجل مركب مكون من أربع ذرات كربون الصيغتين التاليتن:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

نظامي البوتان ايزو البوتان

تمثل إحدى هاتين الصيغتين سلسلة مستقيمة (نظامي البوتان) والأخرى سلسلة متفرعة (ايزوالبوتان)، مع العلم أنهما تعبران عن نفس الصيغة المجملة. نسمي هذين المركبين بالمتماكبين.

- **سلاسل الأقران:**

تنتج سلاسل الأقران من تبديل ذرة هيدروجين بالجذور الألكيلية المختلفة في صيغة المركب. يمثل المتان الحد الأول في سلسلة القرينة للفحوم الهيدروجينية المشبعة النظامية. عندما نبدل في المتان ذرة هيدروجين بجذور المتيل أو الاتيل أو البروبيل ....الخ، نحصل على سلسلة المركبات التي تشكل سلاسل الاقران للفحوم الهيدروجينية المشبعة، وهي المتان والبروبان ...الخ. يعتبر تعبير القرينة أكثر حصراً من مفهوم الوظيفة، لأن سلاسل القرينة يجب أن تكون متطابقة ليس فقط في الوظيفة وإنما أيضاً في الشكل العام للسلسلة.

سلاسل القرينة لبعض الفحوم الهيدروجينية المشبعة
CH_3-H
CH_3-CH_3
$CH_3-CH_2-CH_3$
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

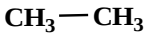
يمكن أن نلاحظ سلاسل القرينة في الأغوال أيضاً:

سلاسل القرينة لبعض الأغوال
CH_3-CH_2-OH
$CH_3-CH_2-CH_2-OH$
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

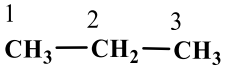
- **أنماط ذرات الكربون:**

نميز أربعة أنماط لذرة الكربون حسب ارتباطها بذرات الكربون الأخرى:

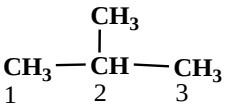
1) ذرة كربون أولية (Première): وذلك عندما ترتبط ذرة الكربون المعنية بذرة كربون واحدة فقط مثل ذرات الكربون في الإيتان:



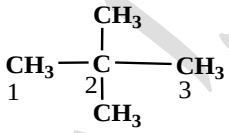
2) ذرة كربون ثانوية (Sécondaire): وذلك عندما ترتبط ذرة الكربون المعنية بذرتي كربون مثل ذرة الكربون 2 في البروبان.



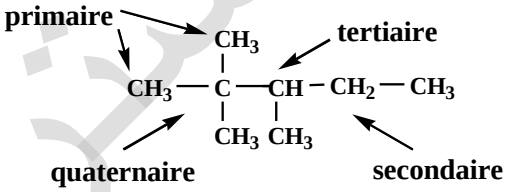
3) ذرة كربون ثالثية (Tertiaire): عندما ترتبط ذرة الكربون المعنية بثلاث ذرات كربون أخرى، مثل الذرة 2 في ايزو البوتان.



4) ذرة كربون رابعية (Quaternaire): عندما ترتبط ذرة الكربون المعنية بأربع ذرات كربون أخرى، مثل ذرة الكربون المركزية في نيوالبنتان (ثنائي متيل البروبان)



وهكذا يمكن أن نجد كل أنماط ذرات الكربون الآنفة الذكر في مركب واحد كما في المركب التالي:



❖ **كيفية كتابة الصيغ المنشورة:**

لكتابة الصيغ المنشورة الممكنة لأية صيغة مجملة نقوم بما يلي:

1) حساب درجات عدم الإشباع.
2) نكتب كل الاحتمالات الممكنة لتوزع ذرات الكربون (سلسلة نظامية أو متفرعة أو حلقة مشبعة أو غير مشبعة) حسب عدد عدم الإشباع.
3) نوزع الذرات المغايرة على الاحتمالات المرسومة من ذرات الكربون.
4) نشبع التكافؤات بذرات الهيدروجين.
5) نبسط الصيغة.

❖ حساب درجات عدم الاشباع (أعداد عدم الاشباع):

تعبر درجة عدم الإشباع، عن عدد الروابط المزدوجة أو الثلاثية أو الحلقات الموجودة في مركب، وهو عدد صحيح، يعبر عن النقص في عدد ذرات الهيدروجين. يكون هذا العدد مساوياً للصفر، عندما تتم هدرجة مركب غير مشبع لا يحتوي في بنيته على حلقة هدرجة تامة، أما إذا كانت هناك حلقة في بنية المركب، فإن الهدرجة التامة لا تلغي عدد عدم الإشباع. توافق الحلقة درجة عدد عدم إشباع واحدة، أي نقصاً في الصيغة المجملة للمركب بمقدار ذرتي هيدروجين، ويوافق وجود الرابطة الثلاثية درجتي عدم إشباع (أي نقصاً في عدد ذرات الهيدروجين بمقدار أربع ذرات هيدروجين).

يحسب عدد عدم الإشباع من أجل الصيغة المجملة $C_xH_yN_zO$ من خلال العلاقة الرياضية التالية:

$$n = x - \frac{y}{2} + \frac{z}{2} + 1 = \frac{2x-y+z+2}{2}$$

حيث إن:

- x: عدد ذرات العناصر التي تكافؤها يساوي أربعة ، مثل الكربون و السيليسيوم....
- y: عدد ذرات العناصر التي يساوي تكافؤها الواحد مثل الهيدروجين والهالوجينات (F, Cl, Br, I).
- Z: عدد ذرات العناصر التي تكافؤها يساوي ثلاثة مثل الآزوت.

نلاحظ عدم دخول عدد ذرات الأكسيجين في معادلة حساب درجة عدم الإشباع.

مثال :

احسب عدد عدم الإشباع للصيغة المجملة التالية: $C_5H_{10}O$ ثم ارسم الصيغ المنشورة الموافقة لهذه الصيغة.

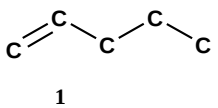
الحل:

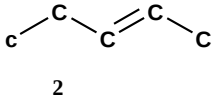
1) نحسب أولاً عدد عدم الإشباع:

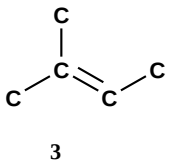
$$n = x - \frac{y}{2} + \frac{z}{2} + 1 = 5 - \frac{10}{2} + 1 = \frac{2\times5-10+2}{2} = 1$$

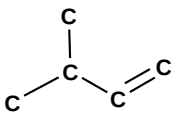
أي لدينا درجة عدم إشباع واحدة وهي توافق احتمالين: إما وجود رابطة مزدوجة واحدة أو حلقة واحدة. تستبعد عادة الاحتمالات التي توافق عدداً كبيراً من الحلقات وعدداً أقل من ذرات الكربون عندما يكون عدد عدم الإشباع كبيراً، وهي احتمالات موجودة نظرياً، ولكن لا توجد مركبات في الواقع توافق هذه الاحتمالات.

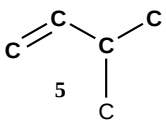
2) نكتب كل الاحتمالات الممكنة لترتيب ذرات الكربون والموافقة لعدد عدم الإشباع (سوف نكتب ستة احتمالات):

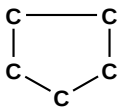

1


2

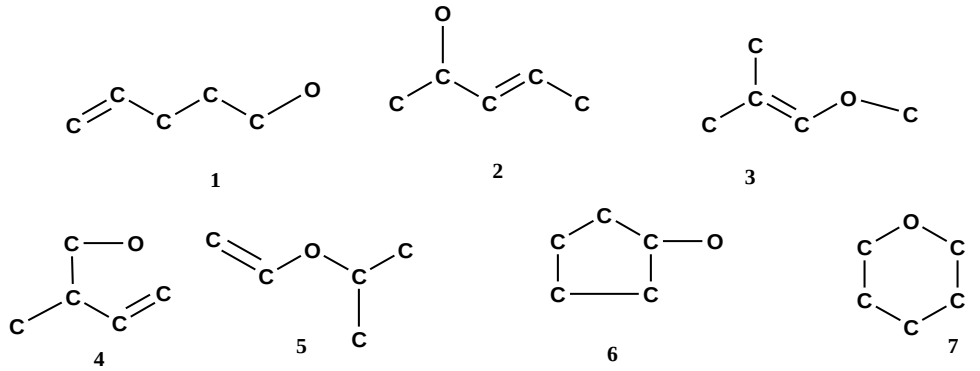

3


4

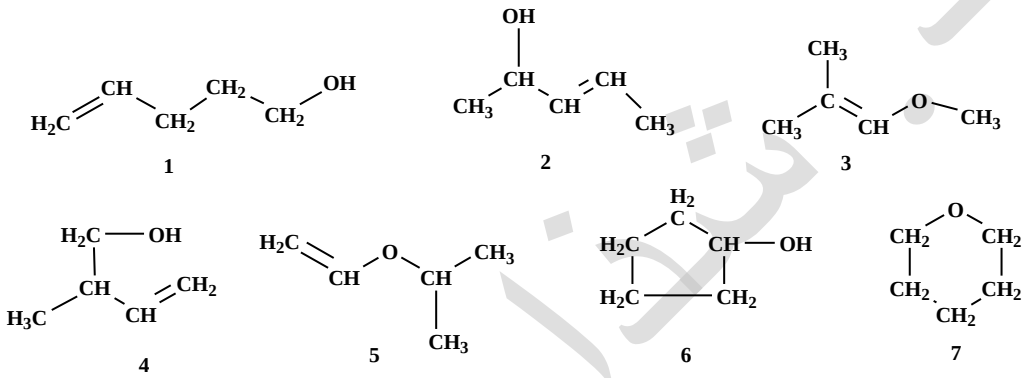

5


6

3) نوزع ذرة الأكسيجين على الاحتمالات السابقة:

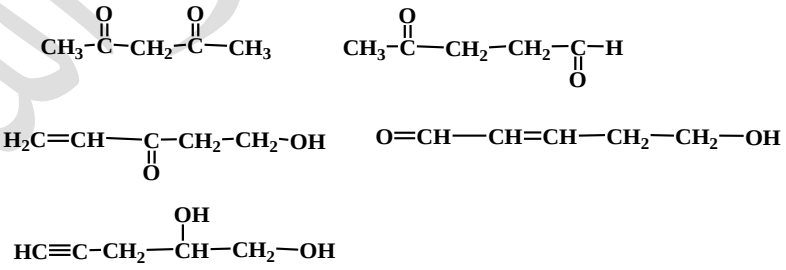


4) نشبع بذرات الهيدروجين ومن ثم نبسط الصيغ الناتجة بكتابتها بصيغ نصف منشورة:



❖ مفهوم التماكب (التصاوغ):

يقصد بالتماكب وجود مركبات تملك نفس الصيغة المجملة، ولكن تختلف عن بعضها في الصيغة المنشورة. فمثلاً البوتن-1 والبوتن-2 لهما نفس الصيغة المجملة C_4H_8 لكن بنيتهما مختلفتان، بسبب الأوضاع المختلفة للرابطة المزدوجة. وفيما يلي بعض الأمثلة لمماكبات الصيغة $C_5H_8O_2$:



من أهم أنماط التماكب:

1) التماكب البنيوي
2) التماكب الفراغي

1- التماكب البنيوي (التصاوغ البنيوي):

تكون المركبات متماكبة بنيوياً عندما يكون للمركبات نفس الصيغة المجملة ولكن تختلف في طبيعة أو في تسلسل الروابط. تختلف المتماكبات البنيوية بشكل عام، في الخواص الفيزيائية والكيميائية، فمثلاً يملك كل من الإيتانول وثنائي متيل ايتر نفس الصيغة المجملة C_2H_6O ولكنهما يختلفان في تسلسل الروابط. وبشكل مشابه يمثل كل من البوتان وايزوالبوتان مماكبين بنيويين. هناك ثلاثة أنماط للتماكب البنيوي:

1) التماكب السلسلي
2) التماكب الموضعي
3) التماكب الوظيفي

سنشرح فيما يلي كل نمط على حدا مع بعض التفصيل والأمثلة.

أ- التماكب السلسلي (التصاوغ السلسلي):

تختلف المتماكبات السلسلية فيما بينها في شكل تسلسل ذرات الكربون أي في الهيكل الكربوني للجزيئة، وتكون الزمر الوظيفية الموجودة متطابقة، وتكون كذلك الخواص الكيميائية للمماكبات قريبة جداً من بعضها. مثال:

إن مماكبات الصيغة الجزيئية المجملة C_4H_{10}هي:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ ن- بوتان

$CH_3-CH(CH_3)-CH_3$ ايزو البوتان

كما نلاحظ يختلف المتماكبان ببنية السلسلة الكربونية (بموقع زمرة الميتيل $-CH_3$).

وتكون مماكبات الصيغة المجملة C_5H_{12} هي:

$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$ **نيو البنتان** — **2،2-ثنائي ميتيل البروبان**

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$ **ايزو البنتان** — **2- ميتيل البوتان**

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ **نظامي بنتان** — **ن- بنتان**

ب- التماكب الموضعي:

عندما يكون للمماكبات نفس الهيكل الكربوني، ولكن يختلفان في موضع الزمر الوظيفية على هذا الهيكل، فإن التماكب يسمى تماكباً موضعياً. لا تختلف المماكبات الموضعية كثيراً في الخواص الفيزيائية و الكيميائية.

مثال: إن مماكبات الصيغة C_3H_7-OH هي:

$CH_3-CH_2-CH_2-OH$ البروبانول -1

$CH_3-CH(OH)-CH_3$ البروبانول-2

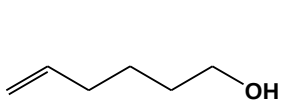
كذلك يوافق كلور البروبان متماكبين، هما: ١-كلور البروبان و ٢-كلور البروبان

١- كلور البروبان $CH_3-CH_2-CH_2Cl$

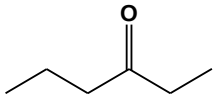
٢- كلور البروبان $CH_3-CHCl-CH_3$

ث- التماكب الوظيفي:

تتطابق المماكبات الوظيفية في الهيكل الكربوني وتختلف في طبيعة الزمر الوظيفية الموجودة في بنيتها، وهناك فرق كبير في خواصها الفيزيائية والكيميائية.



الهكسن- 5 - أول -1



الهكساتون - 3

2- **<u>التماكب الفراغي:</u>** يقصد به أن للمتماكبات الصيغة المجملة ذاتها وتأخذ المتبادلات المرتبطة بنفس ذرة الكربون مواضع فراغية مختلفة، ويشمل التماكب الفراغي:

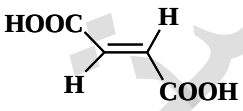
1- التماكب الهندسي

2- التماكب الضوئي

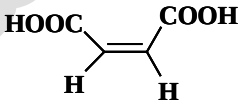
أ- التماكب الهندسي المستوي:

يخص هذا النمط من التماكب بشكل مباشر المركبات التي تحوي على روابط مزدوجة كربون- كربون أو كربون- آزوت. وتنتج عن إعاقة الدوران حول الرابطة المزدوجة الموجودة بين ذرتي كربون، أو بين ذرة كربون وذرة آزوت.

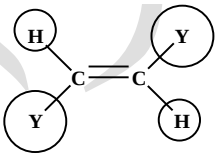
لقد تبين وجود مماكبين مميزين موافقين للصيغة المجملة $C_4H_6O_4$ ومختلفين في خواصهما، إذ يفقد أحدهما جزيئة ماء عند تسخينه للدرجة 140 °C وهو حمض المالئيك. في حين لا يفقد المماكب الآخر الماء في نفس الشروط وهو حمض الفورماريك، ولكن هذا المماكب يفقد الماء إذا تم تسخينه للدرجة 270 °C. ولكي تفسر هذه الظاهرة كان لا بد من كتابة مماكبين هندسيين لهذه الصيغة. أطلق على حمض المالئيك اصطلاحاً المماكب المقرون (*cis*)، وعلى حمض الفورماريك المماكب المفروق (*trans*).



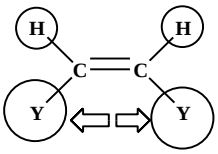
حمض الفورماريك



حمض المالئيك



مفروق (trans)

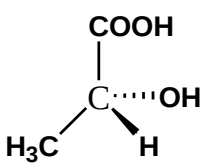


مقروق (Cis)

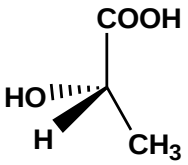
ب- التماكب الضوئي:

يقصد بالتماكب الضوئي، وجود أزواج من المركبات العضوية ذات خواص فيزيائية متماثلة، قادرة على حرف مستوي الضوء المستقطب باتجاهين متعاكسين.

وكمثال: حمض اللبن الذي صيغته $CH_3\text{-}C^*H(OH)COOH$. يملك هذا الحمض متخايلين.



حمض اللبن -(+)



حمض اللبن - (-)

الفحوم الهيدروجينية

تعتبر الفحوم الهيدروجينية من أبسط المركبات العضوية من حيث عدد العناصر، حيث إنها لا تحتوي سوى عنصري الكربون والهيدروجين. وتقسم الفحوم الهيدروجينية تبعاً لبنية هيكلها الكربوني إلى فحوم هيدروجينية أليفاتية وفحوم هيدروجينية عطرية.

وتصنف الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية إلى فحوم هيدروجينية **مشبعة** لا تحوي في بنيتها سوى روابط σ وتدعى بالألكانات وإلى فحوم هيدروجينية أليفاتية **غير مشبعة** تحوي في بنيتها رابطة أو عدد من روابط σ وبالإضافة إلى روابط من نوع π وتقسم بدورها إلى: ألكنات (تحوي في بنيتها روابط ثنائية) وألكينات (تحوي في بنيتها روابط ثلاثية).

1- الفحوم الهيدروجينية المشبعة (الألكانات):

هي فحوم هيدروجينية أليفاتية مشبعة تتكون سلاسلها الكربونية من عنصري الكربون والهيدروجين.

وصيغتها العامة (C_nH_{2n+2}) ، حيث n عدد صحيح. وتحتوي بنيتها على روابط مشتركة بسيطة كربون- كربون وكربون- هيدروجين من نوع سيغما σ ، وذرات الكربون فيها ذات تهجين من نوع sp^3. الألكانات أغنى المركبات العضوية بالهيدروجين، و تدعى في الصناعة **بالبرافينات** Paraffines وقد اشتقت هذه التسمية من الكلمات اللاتينية(Parum Affinus) وتعني قلة الفعالية. وتقسم الى:

ألكانات ذات سلاسل مفتوحة : قد تكون متفرعة أو غير متفرعة وتتبع القانون العام C_nH_{2n+2} حيث n عدد ذرات الكربون في المركب ويقصد بالتفرع هو استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر من على ذرات الكربون في المركب بمجموعة تحتوي على ذرات كربون وهيدروجين .

ألكانات حلقية : هي عبارة عن هيدروكربونات ملتفة يتصل أطراف هيكلها الكربوني ببعض وتتبع القانون العام C_nH_{2n}

مصدر الفحوم الهيدروجينية المشبعة:

- الغاز الطبيعي: يحتوي على الميتان، الإيتان بشكل أساسي ويطلق على الإيتان غاز المستنقعات، ينتج عن تخمر العضويات الدقيقة ويوجد في باطن الأرض بشكل جيوب في المناجم ويسبب انفجارات وليس له رائحة.
- النفط: المصدر الأساسي للفحوم الهيدروجينية المشبعة يحوي عليها بدءاً من C_4 حتى C_{40} مع المتماكبات.

- **تسمية الألكانات:**

تسمى الألكانات الأربعة الأولى: الميتان والإيتان والبروبان والبوتان بأسماء تاريخية.

أما الأقران العليا بدءاً من البنتان فيتشكل اسمها من كلمات عددية من أصل يوناني أو لاتيني، تدل على عدد ذرات الكربون في الجزيء، ويضاف إليها النهاية المميزة للألكانات وهي (آن)

- **السلاسل المتماثلة للألكانات (صفوف الأقران):**

يمكن اشتقاق كل ألكان من الألكان السابق في السلسلة المتماثلة وذلك بإحلال زمرة ميتيل على ذرة واحدة من الهيدروجين، وتبعاً لذلك فإن تركيب الجزيء يزيد بزمرة ميتيلينة واحدة $-CH_2-$ عن سابقه وتسمى سلسلة المركبات هذه بالسلسلة القرينة وتسمى الأفراد التي تشكل السلسلة (بالأقران) وبهذه الطريقة يمكن اشتقاق الاتان من المتان والبروبان من الاتان .... وهكذا.

أسماء الألكانات العشرة الأولى ذات السلاسل المستقيمة		
الاسم	الصيغة الجزيئية	الصيغة البنائية المكثفة
ميثان	CH_4	CH_4
إيثان	C_2H_6	CH_3CH_3
بروبان	C_3H_8	$CH_3CH_2CH_3$
بوتان	C_4H_{10}	$CH_3CH_2CH_2CH_3$
بنتان	C_5H_{12}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$
هكسان	C_6H_{14}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
هبتان	C_7H_{16}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
أوكتان	C_8H_{18}	$CH_3(CH_2)_6CH_3$
نونان	C_9H_{20}	$CH_3(CH_2)_7CH_3$
ديكان	$C_{10}H_{22}$	$CH_3(CH_2)_8CH_3$

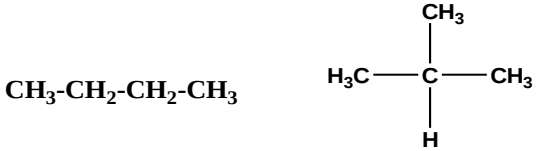
- **الجذور الألكيلية:**

تتشكل الجذور الألكيلية بحذف ذرة هيدروجين من الألكان الحاوي للعدد ذاته من ذرات الكربون، فهو مجموعة ذرية أحادية التكافؤ، و يتشكل اسم الجذر من اسم الألكان الموافق بإبدال النهاية (آن) باسم الألكان بالنهاية (إيل). فالجذر المشتق من الميتان هو جذر الميتيل و الجذر المشتق من الإيتان هو جذر الإتيل .....الخ.

✓ **تشتق اسماء الجذور الألكيلية من أسماء الألكانات الموفقة بتعويض اللاحقة :(ان) بالاحقة (يل).**

اسم الألكان	صيغتـه	صيغة الجدر الألكيلي الموافق	اسمه
الميثـــان	CH_4	$-CH_3$	الميثـــيل
الإيثـــان	C_2H_6	$-C_2H_5$	الإيثـــيل
البروبـــان	C_3H_8	$-C_3H_7$	البروبـــيل
البوثـــان	C_4H_{10}	$-C_4H_9$	البوثـــيل
البنتـــان	C_5H_{12}	$-C_5H_{11}$	البنتـــيل
الهكســـان	C_6H_{14}	$-C_6H_{13}$	الهكســـيل

ويمكن إحلال المتيل محل ذرة الهيدروجين في جزيء البروبان بطريقتين: إما بإحلال الميتيل محل ذرة الهيدروجين المتصلة بذرة الكربون الوسطى وعندها نحصل على الايزوبوتان، أو محل ذرة الهيدروجين المتصلة بإحدى ذرتي الكربون الجانبيتين فنحصل على البوتان (تصاوغ هيكلي Skeletal Isomers):



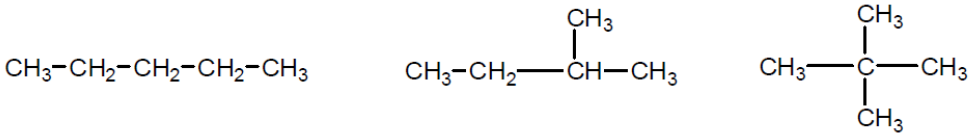
ن–البوتان إيزوالبوتان

ويعبر عن تركيب كلا المركبين بصيغة مجملة واحدة وهي C_4H_{10}.

- ماهي المماكبات الهيكلية للصيغة الجزيئية C_5H_{12}؟

لإيجاد المماكبات يجب تحديد نوع الألكانات أولا من خلال التعويض في القانون العام للألكانات الحلقية وغير الحلقية . من الصيغة الجزيئية $n = 5$

$C_nH_{2n+2} = C_5H_{5x2+2} = C_5H_{12}$ ينطبق عليها القانون العام للألكانات غير الحلقية وهذا يعني أن جميع المتشكلات غير حلقية .

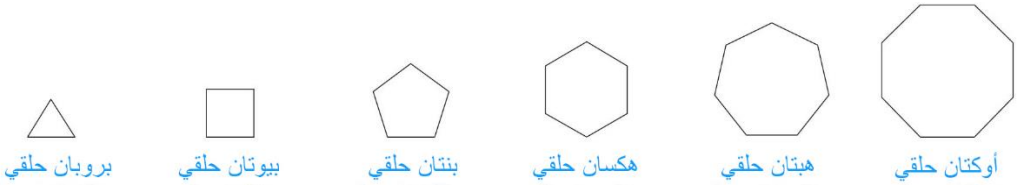


عدد المماكبات= 3

أما حلقي الألكانات:

ترتبط ذرات الكربون في حلقي الالكانات (على عكس الألكانات) بعضها مع بعض لتشكل سلاسل مغلقة أو حلقات وتدعى هذه المركبات حلقي الألكانات. ولها الصيغة العامة C_nH_2n (عندما يكون المركب الحلقي مؤلف من حلقة واحدة).

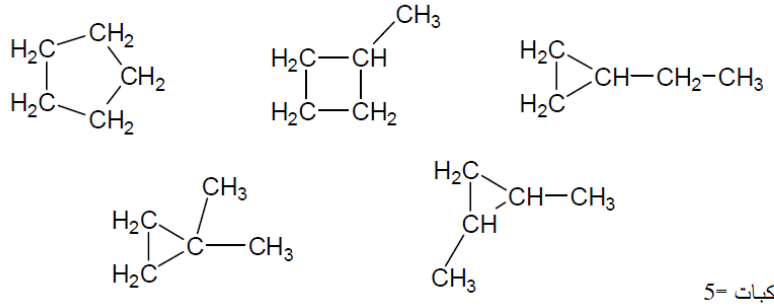
التسمية	الصيغة الجزيئية المجملة
حلقي البروبان	C_3H_6
حلقي يالبوتان	C_4H_8
حلقي البنتان	C_5H_{10}
حلقي الهكسان	C_6H_{12}
حلقي الهبتان	C_7H_{14}
حلقي الاوكتان	C_8H_{16}
حلقي النوتان	C_9H_{18}
حلقي الديكان	$C_{10}H_{20}$



- **ماهي المماكبات الهيكلية للصيغة الجزيئية C_5H_{10}؟**

$C_nH_{2n+2} = C_5H_{5x2+2} = C_5H_{12}$ لا ينطبق عليها القانون العام للألكانات غير الحلقية .

$C_nH_{2n} = C_5H_{5x2} = C_5H_{10}$ ينطبق عليها القانون العام للألكانات الحلقية أي أن جميع المتشكلات تكون حلقية .



عدد المماكبات =5

قواعد تسمية الألكانات وفق IUPAC:

1. عند تسمية الألكانات غير المتفرعة straight-chain يسبق الاسم الأساسي بحرف n وهو اختصار لكلمة normal ثم تضاف اللاحقة ane وهي نهاية كلمة **alk**ane

2. عند تسمية الألكانات المتفرعة branched-chain يجب اختيار أطول سلسلة متصلة وتعطى الاسم الأساسي على حسب عدد ذرات الكربون فيها .

3. ترقم السلسلة من أقرب ذرة كربون طرفية للمجموعة المستبدلة ويكتب اسم هذه المجموعة قبل الاسم الأساسي مع تحديد موقعها بكتابة رقم ذرة الكربون المستبدلة عليها .

4. عند وجود سلسلتين متساويتين في الطول يجب اختيار السلسلة التي تحتوي على أكبر عدد من المستبدلات .

5. عند وجود أكثر من مجموعة مستبدلة من نفس النوع تسبق ببادئة توضح عدد هذه المجموعات فمثلا : ثنائي di , ثلاثي tri , رباعي tetra , خماسي penta وهكذا .

6. عند وجود أكثر من مجموعة أو ذرة من نفس النوع مستبدلة على السلسلة يكرر الرقم لكل واحدة .

7. عند وجود مجموعتين مختلفتين مستبدلتين على السلسلة يتم كتابة أسماء المجموعات على حسب التسلسل الهجائي للحروف ويكون الترقيم من أقرب تفرع .

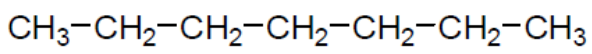
8. عند وجود مجموعتين مختلفتين مستبدلتين على السلسلة ومتكافئتين في الموقع ترقم السلسلة بحيث تأخذ المجموعة التي لها أسبقية التسمية الرقم الأصغر .

9. لا تدخل المقاطع di , tri , ... ضمن التسلسل الهجائي عند كتابة أسماء المجموعات .

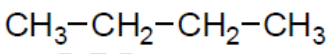
10. يجب أن يكون عدد الأرقام الظاهرة في الاسم مساوياً لعدد التفرعات أو المستبدلات في السلسلة .

تعد الألكانات الخطية مركبات نظامية، ويشار إليها بكلمة نظامي، و اختصاراً بالحرف (ن).

أمثلة:

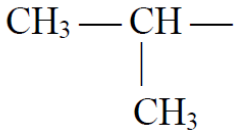


ن- هيبتان

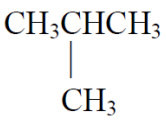


نظامي بوتان

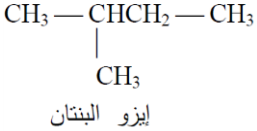
واذا حوى المركب مجموعة إيزو عرف المركب ب ايزو:



ايزو(جذر بروبيل)

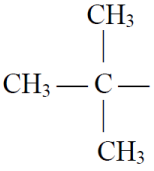


إيزو البوتان

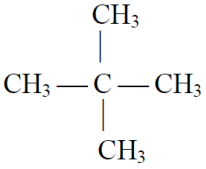


إيزو البنتان

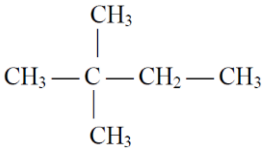
أما إذا حوى المركب على مجموعة ثالثي بوتيل فيسمى المركب بمركب نيو:



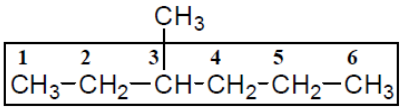
نيو (ثالثي البوتيل)



نيو البنتان



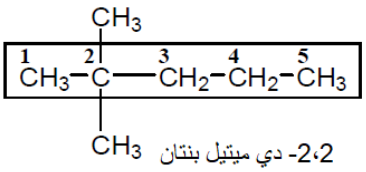
نيو الهكسان



3-Methyl hexane

3-ميثيل هكسان

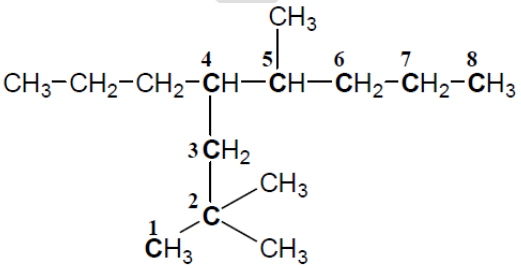
السلسلة الرئيسية ـ داخل المستطيل ـ تعطى الاسم الأساسي وأي مجموعة خارجه تكون مجموعة مستبدلة (مجموعة ألكيل)



2،2- دي ميتيل بنتان 2,2-Dimethyl pentane

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

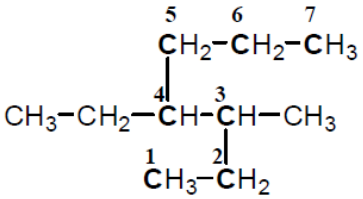
2،2- ثنائي ميثيل بنتان



2,2,5-Trimethyl-4-propyl octane

2،2،5-ثلاثي ميثيل-4- بروبيل اوكتان

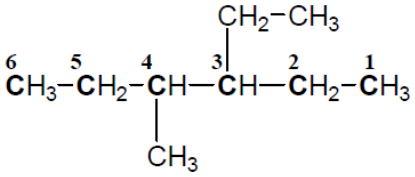
اختيار السلسلة التي تحتوي على أكبر عدد من المستبدلات (قاعدة **4** و**10**)



4-Ethyl-3-methyl heptane

4-ايتيل-3-ميتيل هيبتان

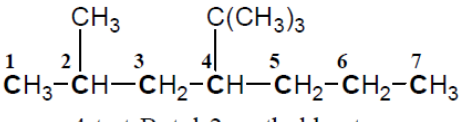
كتابة أسماء مجموعات الألكيل على حسب الأبجدية (قاعدة **7**)



3-Ethyl- 4-methyl hexane

3- ايتيل-4-ميتيل هكسان

المجموعة التي لها أسبقية التسمية تأخذ الرقم الأصغر (قاعدة **8**)



4-tert-Butyl-2-methyl heptane

4-ثالثي البوتيل-2-ميتيل هيبتان

الترقيم من أقرب تفرع وعدم اشتراك البادئة **tert** في الترتيب الأبجدي (قاعدة **9**)

- **الخواص الفيزيائية:**

تكون الألكانات الأربعة الأولى وهي المتان والإتان والبروبان والبوتان غازات في الدرجة العادية من الحرارة والألكانات الثلاثة عشر التالية (C_{17}–C_5) سوائل عديمة اللون أما الألكانات العليا فهي صلبة في درجة الحرارة العادية.

- **الخواص الكيميائية:**

الفحوم الهيدروجينية المشبعة مركبات قليلة الفعالية في الدرجة العادية من الحرارة فهي لا تتفاعل مع الأحماض القوية ولا القلويات المركزة، كما لا تتفاعل مع المؤكسدات القوية مثل برمنغنات البوتاسيوم والمزيج الكرومي ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$) ويعود ذلك إلى قوة الروابط C–H و C–C ، حيث إن نمط تهجين ذرات الكربون في الألكان هو من النمط SP^3. في حين إن الألكانات تدخل في تفاعلات التبادل الجذري، مثل الهلجنة والنترجة والسلفنة.

- **تفاعلات الألكانات:**

كما أشرنا في الفقرة السابقة فإن الألكانات لا تدخل في التفاعلات ذات الآلية النيوكليوفيلية أو الإلكتروفيلية ولكنها تدخل في التفاعلات ذات الآلية الجذرية. إذا توفرت الشروط المناسبة (درجات حرارة مرتفعة 250 – 400°م أو أشعة فوق بنفسجية).

1- الهلجنة:

إن هلجنة الألكانات العليا، أساساً تشبه هلجنة الميتان حيث تتفاعل الألكانات مع الهالوجينات (الكلور والبروم) تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية (UV)، أو الحرارة المرتفعة، مشكلة مزيجاً من المنتجات: من أحادي حتى متعدد هالوجين الألكان. ونعرض المخطط العام لهذا التفاعل على مثال كلور الميتان:

$$CH_4 \xrightarrow[-\,HCl]{Cl_2/hv} CH_3Cl \xrightarrow[-\,HCl]{Cl_2/hv} CH_2Cl_2 \xrightarrow[-\,HCl]{Cl_2/hv} CHCl_3 \xrightarrow[-\,HCl]{Cl_2/hv} CCl_4$$

2- النترجة والسلفنة:

تتم نترجة الألكانات في الحالة الغازية عند الدرجة 400 م° بوجود حمض الآزوت ولتعطي نترو الألكان ويتم ذلك وفق آلية جذرية (كالهلجنة) :

$$R-H + HNO_3 \xrightarrow{hv} R-NO_2 + H_2O$$

كما تتم سلفة الألكانات بواسطة غاز ثاني أوكسيد الكبريت بوجود الاوكسجين بوجود الضوء باستخدام الوسطاء عبر تشكل الجذور الحرة:

$$R-H + O_2 + SO_2 \rightarrow RSO_3H$$

3- الأكسدة (الاحتراق):

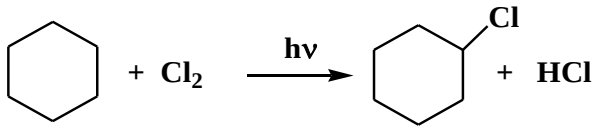
تحترق الألكانات احتراقاً كاملاً بحضور كمية كافية من الأكسيجين مشكلة H_2O, CO_2، وتنطلق طاقة تسمى طاقة الاحتراق.

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2} O_2 \longrightarrow n\,CO_2 + (n+1)\,H_2O + \text{energy}$$

$$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O + \text{energy}$$

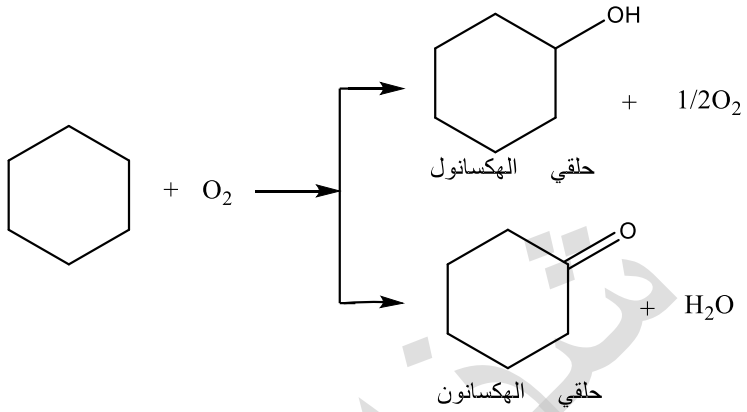
- **تفاعلات حلقي الألكانات:**

تتشابه حلقي الألكانات ذات الحلقات الكبيرة بخواصها الكيماوية الألكانات الأليفاتية وتدخل في تفاعلات التبادل مع الهالوجينات بآلية جذرية:

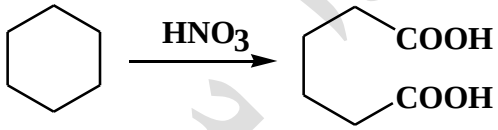


كلور حلقي الهكسان

كما تقود أكسدة حلقي الهكسان بوساطة أملاح الكوبالت إلى تشكل حلقي الهكسانول أو حلقي الهكسانون



وفي حال الأكسدة العنيفة بوساطة حمض الآزوت يتشكل حمض الآديبيك الذي يستخدم في صناعة النايلون.



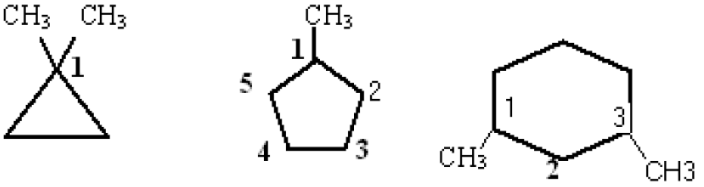
حمض الاديبيك

أسئلة وتمارين

١- اكتب صيغ جميع متماكبات الصيغة المجملة C_7H_{16} وسمّها حسب قواعد الاتحاد الدولي للكيمياء.

٢- ما هو عدد ذرات الكربون الأولية والثانوية والثالثية والرابعية في مركب ٤- إتيل- ٢، ٢- ثنائي ميتيل الهكسان؟

٣- سمّ المركبات الآتية وفق قواعد (IUPAC) :



الفحوم الهيدروجينية الغير مشبعة

يطلق اسم الفحوم الهيدروكربونية غير المشبعة على المركبات التي تحوي عدم إشباع في بنيتها، ويكون عدد ذرات الهيدروجين فيها أقل منها في الألكانات. ويمكن تقسيمها إلى ما يلي:

1) الألكنات: هي مركبات تملك الصيغة العامة التالية: C_nH_{2n} وتشمل المركبات التي تحتوي على رابطة ثنائية واحدة أو أكثر في بنيتها.
2) الألكينات: هي مركبات تملك الصيغة العامة التالية: C_nH_{2n-2} وتشمل المركبات التي تحتوي على رابطة ثلاثية واحدة أو أكثر في بنيتها.

3- الألكِنات (الأولفينات):

تدعى الفحوم الهيدروجينية الحاوية على رابطة كربون– كربون ثنائية بالألكِنات وتسمى **بالأولفينات** أي الغاز المولد للزيت (لأن أقرانها الدنيا الغازية تتفاعل مع البروم مشكلة سوائل زيتية لاتنحل في الماء).

تتمتع الألكنات بالصيغة العامة $C_nH_{2\ n}$ حيث ذرات الكربون المشكلة للرابطة الثنائية من نمط تهجين SP^2.

ويمكن تقسيم الألكنات إلى:

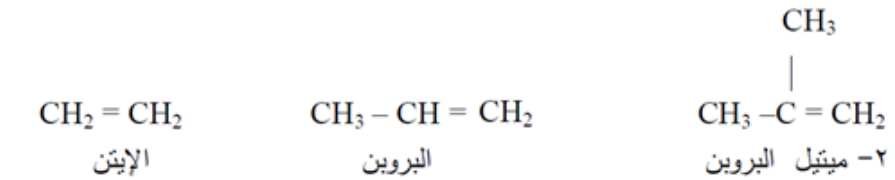
1) **ألكِنات مفتوحة:** وتشمل المركبات التي تحتوي في بنيتها على رابطة مزدوجة (ثنائية) واحدة أو أكثر. عندما تكون هناك أكثر من رابطة مزدوجة في بنيتها، تقترن أسماؤها بالبادئات (دي أو تري أو تترا...) مثل البوتاديين والهكساتريين ...الخ.
2) **ألكِنات حلقية:** وتشمل المركبات التي تحتوي على حلقة غير مشبعة في بنيتها.

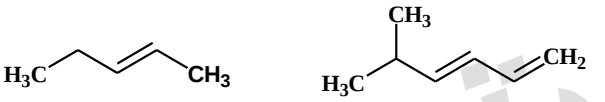
- **تسمية الألكنات:**

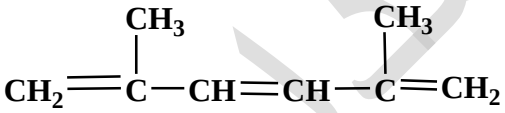
نتبع لتسمية الألكنات القواعد التالية:

1) ترقم أطول سلسلة كربونية تحوي على الرابطة المزدوجة بحيث تأخذ الرابطة المزدوجة أصغر رقم ممكن، وتعتبر هذه السلسلة أساساً للتسمية.
2) يشتق اسم الألكن من اسم الفحم الهيدروجيني المشبع بعد استبدال النهاية (آن) بالنهاية (إن) مثل (بروبن، بوتن، بنتن..).
3) يشار إلى موقع الرابطة المزدوجة برقم أول ذرة كربون مرتبطة برابطة مزدوجة (ويجب أن يكون هو الرقم الأصغر بالنسبة لطرفي السلسلة).
4) يشار إلى مواضع المتبادلات على السلسلة بأرقام، وتوضع مرتبة أمام أساس التسمية وفق التسلسل الهجائي اللاتيني.
5) عند وجود أكثر من رابطة مزدوجة تستخدم البادئات (دي ، تري، ....) للتعبير عن عدد الروابط المزدوجة.

أمثلة:







2 ، 5 – ثنائي متيل الهكساتريين -1 ،3، 5

تسمى جذور الالكنات بإبدال النهاية (آن) في اسم الالكان بالنهاية (نيل) مثال: ايتان تصبح ايتنيل.

$CH_2=CHCH_2-$	$CH_2=CH-$
البروبنيل	الايتنيل
جذر الألّيل	جذر الڤينيل

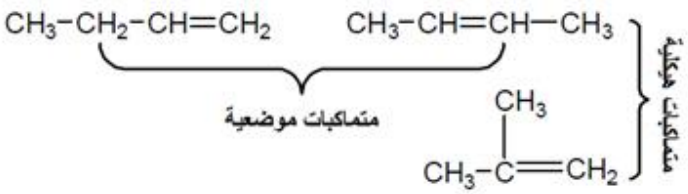
- **تسمية الألكنات الحلقية:**

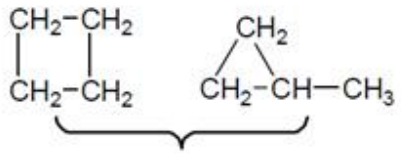
تسمى الألكنات الحلقية بإضافة كلمة حلقي الى اسم الالكن النظامي الموافق مثل حلقي البنتن وحلقي البروبن وحلقي الهكساديين-1، 2. أما المركبات الالكنية الحلقية المستبدلة، فإنها تسمى بنفس طريقة الألكانات الحلقية، مع الأخذ بعين الاعتبار أن الرابطة المزدوجة تأخذ أصغر الأرقام وهي مفضلة على المتبادل في الترقيم.

س: اكتب جميع متماكبات الصيغة الجزيئية التالية C_4H_8؟

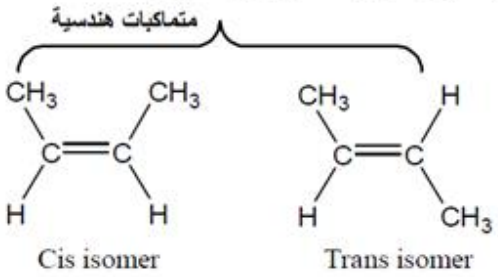
عدد عدم الاشباع=X−Y/2+Z/2+1=4−8/2+1=1

ينطبق على هذه الصيغة القانون العام للألكانات الحلقية والألكينات غير الحلقية C_nH_{2n}





كما يوجد أيضا متماكبات هندسية حول الرابطة الزوجية هي :



- **الخواص الفيزيائية:**

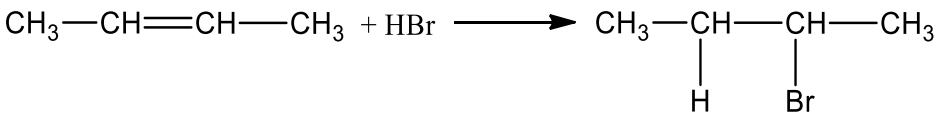
تكون حدودها الدنيا حتى الاقران التي تحوي اربع ذرات كربون غازات في درجة الحرارة العادية، أما الحدود التي تليها من C_5 إلى الأقران الحاوية C_{17} ذرة كربون، فهي سائلة وذات رائحة مميزة، و تكون الأقران العليا من C_{18} و ما يليها مركبات صلبة. تنحل الألكِنات في المحلات العضوية بشكل جيد، إلا أنها قليلة الانحلال في الماء.

- **الخواص الكيميائية:**

بسبب وجود الرابط الثنائية فإن التفاعلات المميزة للألكنات هي **تفاعلات الضم الإلكتروفيلية**.

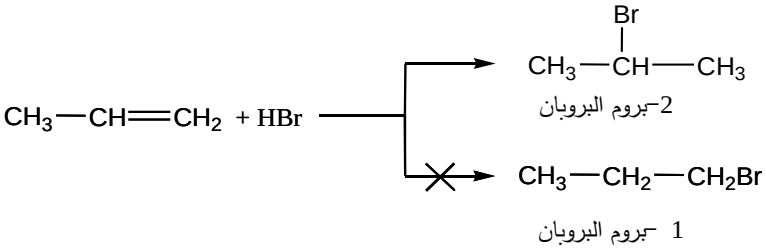
1- <u>ضم الكواشف الإلكتروفيلية (الحموض الهالوجينية):</u>

إن الكواشف الإلكتروفيلية المتباينة الأقطاب كثيرة أهمها هالوجينات الهيدروجين $(H^+I^-, H^+Br^-, H^+Cl^-)$ يلاحظ وجود جزء موجب وجزء سالب في كل من هذه الكواشف. عند الضم الإلكتروفيلي لكاشف الكتروفيلي متباين الأقطاب مثل HCl، في الظلام وعند غياب فوق الأكاسيد إلى ألكن متناظر مثل البوتن−2(آلية شاردية)، فإن المنتج سيكون وحيداً سواء انضم الجزء الموجب إلى ذرة الكربون الثانية أو الثالثة، الذي سيليه حتماً انضمام الجزء السالب إلى ذرة الكربون الثالثة أو الثانية حسب الحالة وفي الحالتين نحصل على نفس المنتج:



2- بروم البوتان البوتن -2

أما إذا كان الألكِن غير متناظر كالبروبن-1، مثلاً فيمكن أن يقود التفاعل نظرياً إلى منتجين:



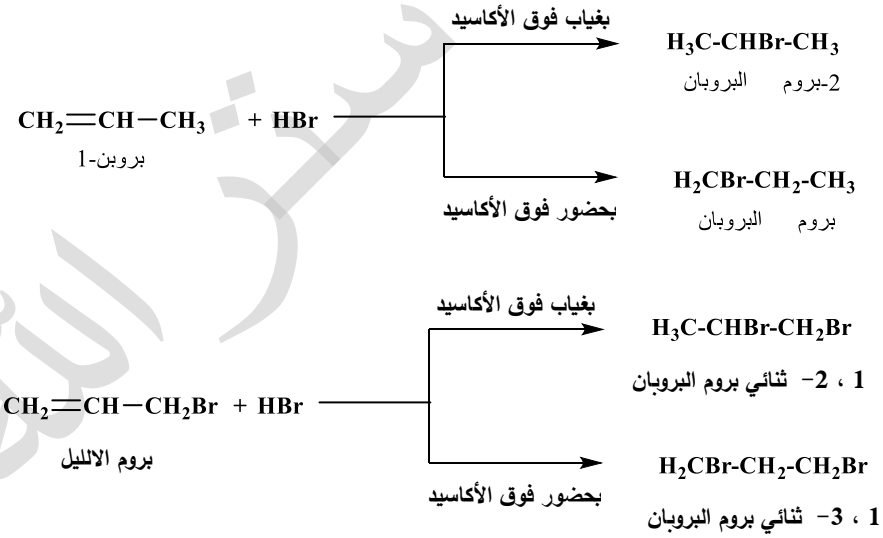
2-بروم البروبان

1 -بروم البروبان

لا يتشكل في الواقع سوى المركب الأول كناتج رئيسي، وكأن هناك انتقائية محددة لموقع الضم، وهذا ما قاد العالم **ماركوفينكوف** إلى وضع قاعدته التالية: (عند ضم جزيء من النمط (HX) إلى الكن غير المتناظرة فإن الهيدروجين (الجزء الموجب) ينضم إلى ذرة الكربون الأغنى بالهيدروجين و(الجزء السالب) الهالوجين ينضم إلى ذرة الكربون الأفقر بالهيدروجين).

2- الضم الجذري (فعل فوق الأكاسيد) :

إن التفاعلات التي تجري وفق **آلية جذرية** لا تخضع لقاعدة مركوفينكوف. فمثلاً يتكون عند تفاعل ضم بروم الهيدروجين إلى بروم الاللیل إما 1 ، 2 – ثنائي بروم البروبان أو 3،1 –ثنائي بروم البروبان وذلك حسب الشروط التفاعلية:



فعند **غياب فوق الأكاسيد** (في الظلام)، فإن التفاعل السابق يجري وفق **الآلية الشاردية** أي وفق قاعدة ماركوفينكوف، أما عند إجرائه **بحضور فوق الأكاسيد** فإنه يجري وفق **الآلية الجذرية** أي وفق عكس قاعدة ماركوفينكوف.

3- ضم الهالوجينات:

تستخدم تفاعلات ضم الهالوجينات غالباً كتفاعلات مميزة للروابط غير المشبعة كما يحدث عند ضم البروم الى الايتلين(الإيتِن):

$$CH_2=CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br\text{-}CH_2Br$$

1،2-ثنائي بروم الايتان

4- التماثر (بلمرة) الألكنات :

يعرف التماثر بأنه عملية ضم جزيئات الألكنات بعضها مع البعض وتشكيل جزئيات ضخمة وهي مركبات تختلف بعدد الجزيئات المتحدة، فيتشكل مثلاً مركب ثنائي الحد عن اتحاد جزيئين فقط، ومركب ثلاثي الحد عن اتحاد ثلاث جزيئات وهكذا ... وعند اتحاد أعداد كبيرة من الجزيئات مع بعضها يؤدي التفاعل إلى تشكيل مركبات ذات أوزان جزيئية ضخمة تعرف باسم عديدات الحد (أو المتماثرات). يتماثر الايتيلين مثلاً في شروط مختلفة ليعطي المتماثر المعروف "البولي ايتلين" وفق المعادلة:

$$n\ H_2C{=}CH_2 \longrightarrow -H_2C-CH_2-\left(CH_2-CH_2\right)_m-CH_2-CH_2-$$

متعدد الايتلين (بولي ايتلين)

وهي مادة عديمة اللون ذات ناقلية ضعيفة للحرارة والكهرباء، ويستخدم بشكل واسع في التغليف وصناعة الأدوات المنزلية وبلاستيك علب الحليب وخراطيم المياه وغيرها.

5- الاستبدال:

تتميز الالكنات بدخولها بتفاعلات الضم الالكتروفيلي ولكنها بشروط خاصة وبآلية جذرية تدخل بتفاعلات الاستبدال مع المحافظة على الرابط الثنائية.

$$CH_2=CH\text{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_2=CH\text{–}CH_2Cl + HCl$$

كلور الأليل

4- الألكينات (البرافينات):

تدعى الفحوم الهيدروجينية الحاوية على رابطة كربون– كربون ثلاثية بالألكينات وتسمى أحياناً بالاسم الشائع استيلينات وذلك نسبة لأبسط فرد في هذه الطائفة الأستيلين $HC{\equiv}CH$ ، تتمتع الألكينات بالصيغة العامة: $C_nH_{2\ n-2}$ حيث ذرات الكربون المشكلة للرابطة الثلاثية من نمط تهجين SP.

- **تسمية الألكينات:**

يمثل الاستلين $\mathbf{CH{\equiv}CH}$ الحد الأول في طائفة الألكينات ويسمى بتسمية غير منهجية. تسمى الألكينات وفق نمط الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية باتباع نفس القواعد التي ذكرناها في تسمية الألكنات، وذلك باستبدال النهاية (إن) في الألكنات بالنهاية (إين) في اسم الألكين.

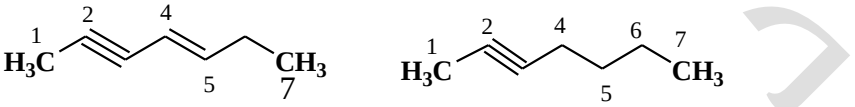
وعندما يكون في المركب وظيفة الكينية مع وظيفة الكنية، يعتبر عندئذ الألكين هو الاساس في التسمية (أي أن الألكين مفضل على الألكن في التسمية).

أمثلة:

$CH_2-C\equiv C-H$ $H-C\equiv C-H$

البروبين إيتين (استيلين)

٤,٤–ثنائي ميتيل البنتين –٢ البوتين–٢



الهبتين – 2 الهبتن– 4 – اين – 2

أما الجذور من الألكينات فتتميز بالنهاية إينيل: $HC\equiv C-$

جذر الإتينيل

- **الخواص الفيزيائية:**

تتميز الحدود من C_2H_2 وحتى C_4H_6 بكونها غازات في الدرجة العادية واعتباراً من H_5H_8 وحتى $C_{15}H_{28}$ سوائل، واعتباراً من $C_{16}H_{30}$ مواد صلبة.

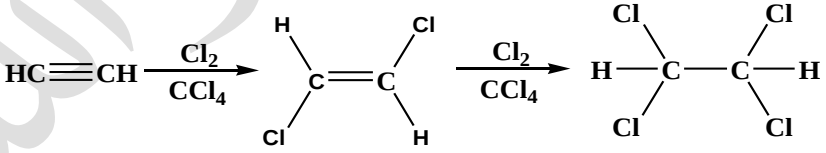
لا تنحل في الماء وتنحل في العديد من المحلات العضوية اللاقطبية مثل رباعي كلور الكربون والايتر.

- **الخواص الكيميائية Chemical Properties:**

تتميز الألكينات بقدرتها على الدخول في **تفاعلات الضم الالكتروفيلي** للرابطة الثلاثية، وتحدث الإضافة (الضم) مرة أو مرتين وذلك يعتمد على الشروط المطبقة.

- **تفاعلات الضم الالكتروفيلي:**

1") **الهلجنة** : يتمُ الضم على مرحلتين متتاليتين وتكون المرحلة الأولى أقل سرعة من المرحلة الثانية:



1، 1، 2، 2– رباعي كلور الإيتان 1، 2– ثنائي كلور الايتن

2") ضم هالوجينات الهيدروجين: ويتمُ الضمُ مباشرةً أو بوجود بعض الوسطاء مثل $HgCl_2$، $CuCl_2$ وغيرها وتجري عملية الضم وفق قاعدة ماركو فينكوف :

$$H-C\equiv C-H \xrightarrow{HCl} H_2C=CHCl \xrightarrow{HCl} CH_3-CHCl_2$$

1، 1– ثنائي كلور الإيتان كلور الفينل

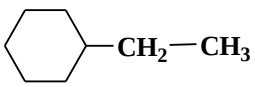
يعدُ كلور الفينل أساساً في صناعة المواد البلاستيكية المسماة بمتعدد كلور الفنيل PVC.

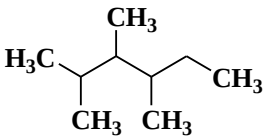
"**3) ضم الهيدروجين (الهدرجة)**: تضمُ الألكينات الهيدروجين بوجود بعض الوسطاء (Ni , Pt ,Pd) ويجري التفاعل وفق المخطط التالي :

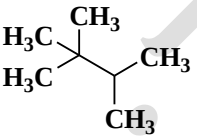
$$HC \equiv CH \xrightarrow[\text{وسيط}]{H_2} H_2C = CH_2 \xrightarrow[\text{وسيط}]{H_2} CH_3 - CH_3$$

الأسئلة والتمارين

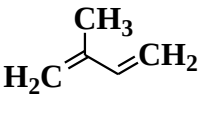
س1- سمّ الألكانات الآتية حسب قواعد الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC):

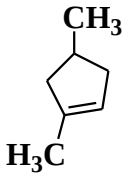


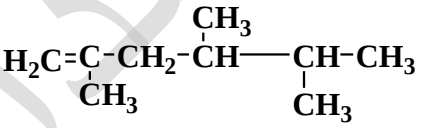


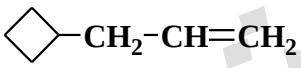


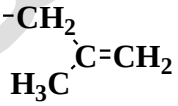
س2- سم الألكنات الآتية حسب نمط الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية؟

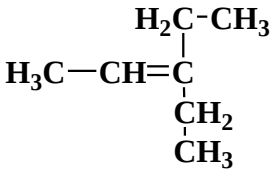




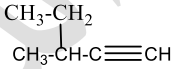




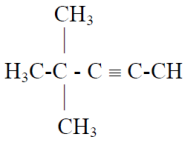




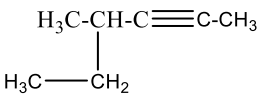
س3- سم الألكينات الآتية حسب نمط الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية؟



،



،



س4-اكتب الصيغة المنشورة الموافقة للأسماء التالية:

a) 4 – ايزوبروبيل – 2 ،5 ، 5 –ثلاثي متيل نونان

b) 1- كلور البوتن

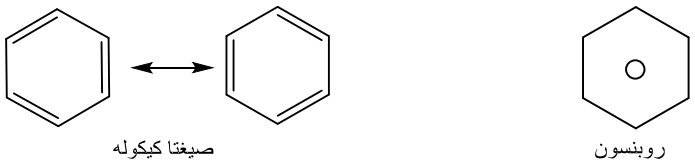
c) 2،5- ثنائي متيل الهكسن

d) 2، 2، 5- ثلاثي متيل الهكسين -3 .

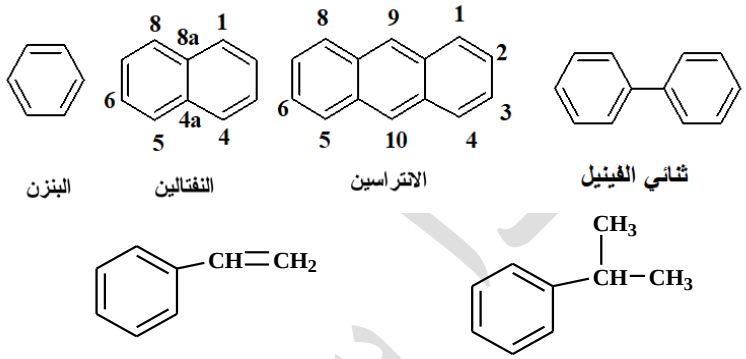
e) 3- متيل البوتن .

الفحوم الهيدروجينية العطرية

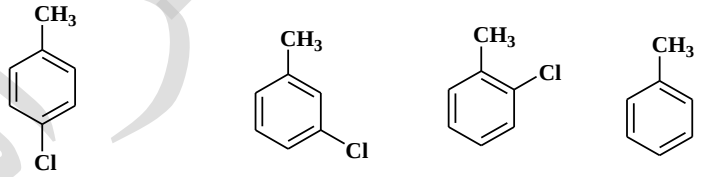
الفحوم الهيدروجينية العطرية هي طائفة من المركبات ذات صيغة مجملة C_nH_n، يطلق عليها أيضاً اسم الارينات، وتملك في بنيتها حلقة واحدة أو أكثر، يعتبر البنزن C_6H_6 أبسطها. تنتج الحدود الأخرى إما من اتصال سلاسل جانبية بالحلقة، أو من خلال تكاثف أكثر من حلقة مع بعضها، باتصال ضلع مع ضلع، أو رأس مع رأس. ويعبر عن الروابط في حلقة البنزن على هيئة صيغتي كيكوله او على هيئة صيغة روبنسون:



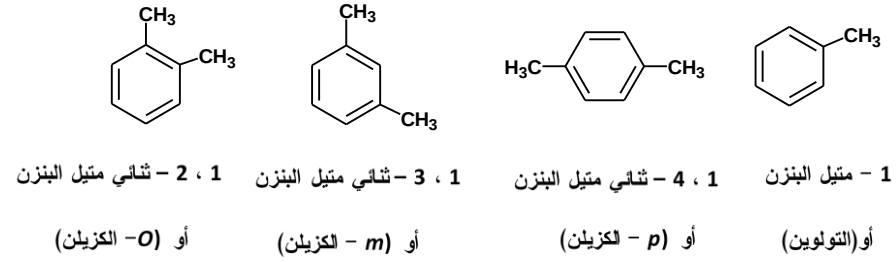
تمتاز أغلب هذه المركبات بأسماء شائعة، وهي أسماء مستخدمة في التسمية، مثل النفتالين والانتراسين ...الخ. تمثل الأرقام الظاهرة على هذه الصيغ نمط الترقيم المتفق عليه.

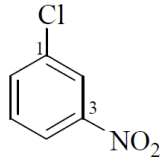


عندما تكون الحلقة البنزنية ثنائية التبادل فإنه يتم استخدام الخزمات أورتو(*o*) وميتا (*m*) وبارا (*p*) للدلالة على الموقع النسبي لمتبادل بالنسبة لآخر، كما هو موضح في المثال التالي:

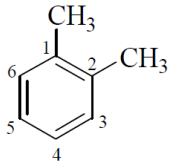


وفي المثال التالي يمكن باستخدام نفس التعبير أورتو (*o*) وميتا (*m*) وبارا (*p*) بدلاً من (1، 2) أو (1، 3) أو (1، 4) كتابة ثلاثة مماكبات للبنزن ثنائي التبادل:



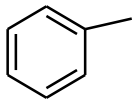


١-كلور-٣- نترو البنزن

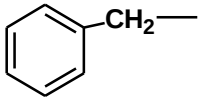


٢،١-ثنائي متيل البنزن

تستخدم بشكل شائع أسماء زمرتي (جذري) الفنيل (phenyl) والبنزيل (benzyle) في تسمية المركبات:

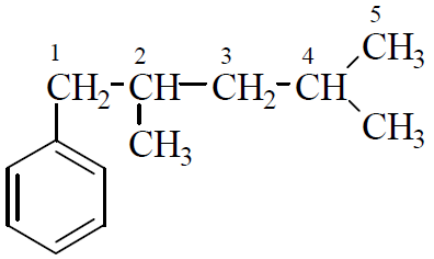


زمرة الفنيل



زمرة البنزيل

في حال السلسلة الألكيلية طويلة تعد حلقة البنزن عندها متبادلاً في الفحم الهدروجيني الموافق لهذه السلسلة مثال:



٤،٢- ثنائي متيل-١-فنيل البنتان

- **مزايا المركبات العطرية:**

1- تكون المركبات العطرية مركبات حلقية مستوية الجزيء، وتملك طاقة داخلية تدعى بطاقة الترافق أو طاقة الطنين.

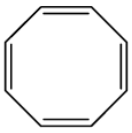
2- لاتدخل في تفاعلات الضم الالكتروفيلية بالرغم من عدم الاشباع إلا في شروط قاسية وبآلية جذرية.

3- تقاوم تفاعلات الأكسدة ولا تحدث إلا في شروط قاسية.

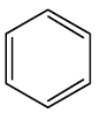
4- التفاعلات الأكثر أهمية والمميزة للحلقات العطرية هي تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي، وعند وجود متبادلات على الحلقة تقوم بتوجيه التفاعل (حيث تنشط المتبادلات **المانحة** الحلقة العطرية وتوجه التفاعل نحو الموقعين اورتو وبارا أما المتبادلات **الساحبة** فتخمل الحلقة وتوجه التفاعل نحو الموقع ميتا).

5- تحقق قاعدة هيوكل (4n+2) حيث n تمثل عدد الحلقات في الجزيء.

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



لا تنطبق عليه قاعدة هوكل بسبب احتواءه على **8** إلكترونات بآي .



تنطبق عليه قاعدة هوكل لأنه يحتوي على **6** إلكترونات بآي وهي تتساوى مع أحد أعداد هوكل .

- **الخواص الفيزيائية:**

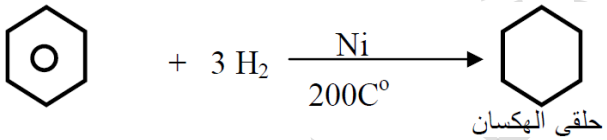
يوجد البنزن وأقرانه الدنيا في الدرجة العادية من الحرارة على شكل سوائل عديمة اللون، وذات رائحة مميزة وقوية، كما أنها محلات جيدة. أما حدودها العليا فهي مواد صلبة وتتميز هذه المركبات بسميتها وتعد من المواد المسرطنة، وبخاصة مركب البنزن وهو ما يستوجب الحذر عند التعامل مع هذه المركبات.

لا تنحل هذه المركبات في الماء، لكنها تنحل بالمحلات العضوية بشكل جيد، وهي سريعة الاشتعال، وتحترق بلهب مضيء، ودخان كثيف.

- **الخواص الكيميائية:**

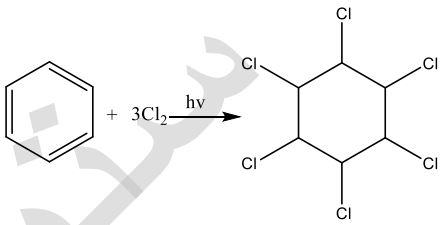
1- **تفاعلات الضم:** يوحي وجود عدم الاشباع بأن المركبات الحلقية تدخل في تفاعلات الضم إلا أن الواقع عكس ذلك تماماً، فتفاعلات الضم صعبة ومحدودة وقليلة الأهمية وتتم غالباً بآلية جذرية.

❖ **الهدرجة:** تتم هدرجة البنزن بحضور وسيط من النيكل أو البلاتين وتحت ضغط مرتفع:



حلقي الهكسان

❖ **ضم الكلور أو البروم:** يتم ضم الكلور أو البروم بوجود الضوء (الأشعة فوق البنفسجية) وفق آلية جذرية:



1،2،3،4،5،6-سداسي كلور حلقي الهكسان

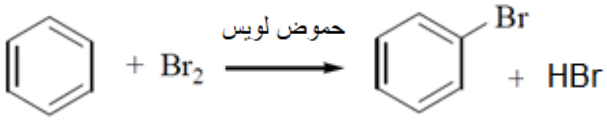
2- تفاعلات الاستبدال على الحلقة العطرية:

تتم تفاعلات الاستبدال في الحلقة العطرية بسهولة مع الحفاظ على عطرية الحلقة أو الحلقات فيها، حيث تستبدل فيها بسهولة ذرة هيدروجين أو أكثر بعدد مماثل من المتبادلات الجديدة معطية النواتج. و بما أن عملية الاستبدال تتم وفق آلية شاردية، لذلك تدعى هذه التفاعلات بتفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية.

وأهم تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي على الحلقة العطرية هي: الهلجنة والنترجة والسلفنة والأكلة والأسيلة

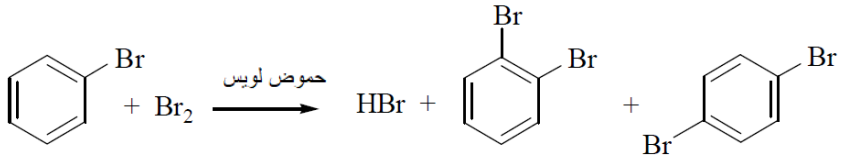
1) – الهلجنة:

يتفاعل الكلور أو البروم مع البنزن بحضور أحد حموض لويس كوسيط (هالوجينات الحديد أو هالوجينات الألمنيوم). يساعد حمض لويس على تقطيب جزيء الهالوجين والانفصام المتغاير، و تشكل شرجبة الكلور أو شرجبة البروم، و يكون الناتج النهائي كلور البنزن أو بروم البنزن كناتج أساسي:



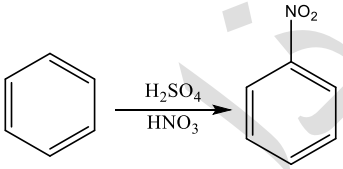
بروم البنزن

باستمرار التفاعل:

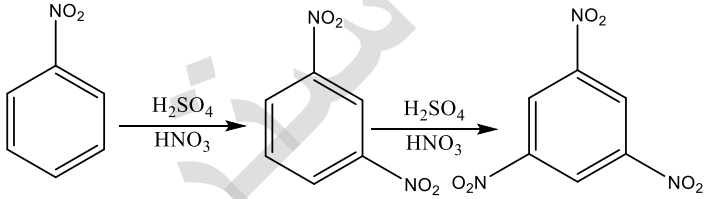


بروم البنزن — أورتو ثنائي بروم البنزن — بارا ثنائي بروم البنزن

2) –**النترجة:** يتشكل نترو البنزن عند تسخين البنزن مع المزيج المنترج (حمض الازوت المركز وحمض الكبريت المركز)

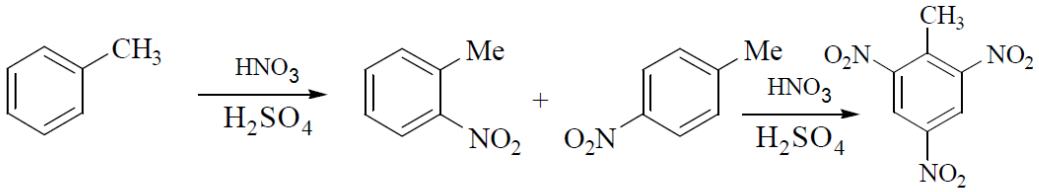


وباستمرار التفاعل:



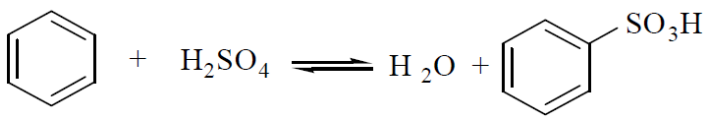
1،3،5– ثلاثي نترو البنزن **1،3– ثنائي نترو البنزن**

كما يتفاعل التلوين مع المزيج المنترج مشكلاً مزيج من اورتو وبارا نترو التلوين وباستمرار التفاعل وفي شروط اقسى تتشكل المادة المتفجرة المعروفة باسم **TNT** .



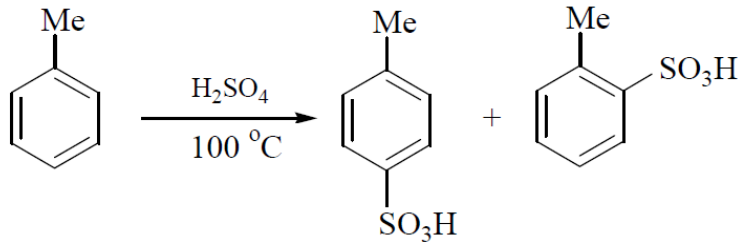
٦.٤.٢– ثلاثي نترو التولوين

3) –**السلفنة:** يتشكل حمض بنزن السلفونيك لدى معالجة البنزن (بحمض الكبريت المركز أو حمض الكبريت المدخن):

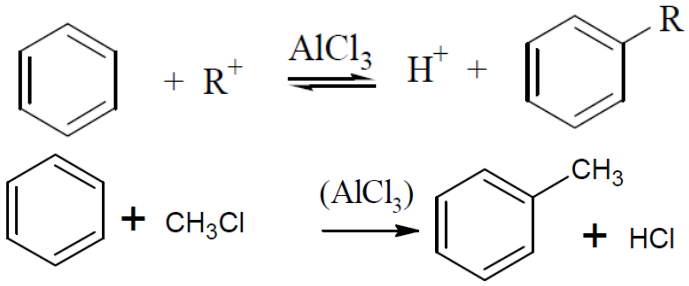


حمض بنزن السلفونيك

وعند تفاعل التلوين مع حمض الكبريت المركز يتشكل مزيج من حمض اورتو وبارا تلوين السلفونيك كمايلي:

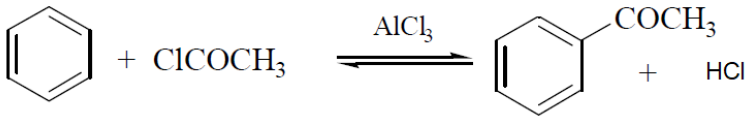


4) –الألكلة وفق فريدل كرافتس: تتم ألكلة الأرنات بهالوجين الألكان (RX) بوجود حموض لويس (هالوجينات الألمنيوم، هالوجينات الحديد):

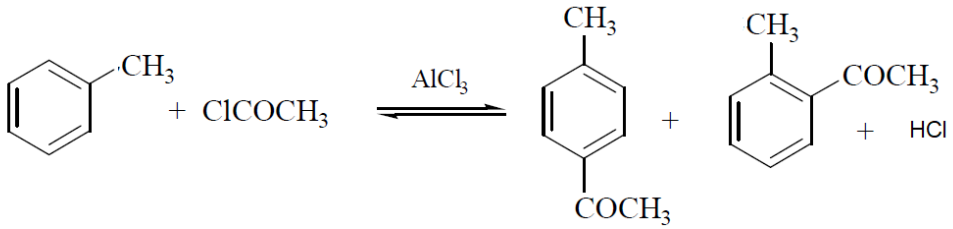


التلوين (ميتيل البنزن)

5) –الأسيلة: يحدث تفاعل الأسيلة بهالوجينات الحموض الكربوكسيلية RCOX بوجود كلور الألمنيوم.



كلور الأسيتيل **ميتيل فينيل كيتون(الأسيتوفينون)**



الأسئلة والتمارين

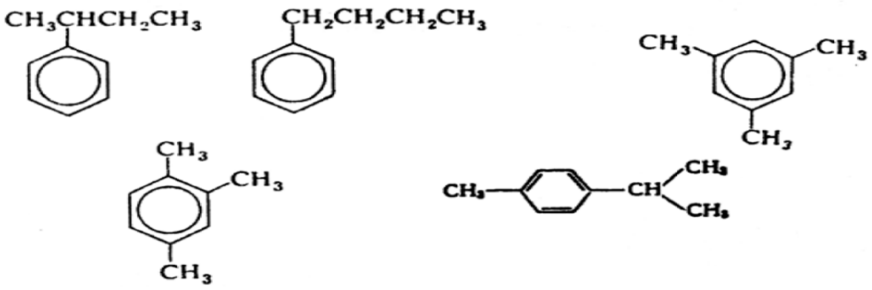
١– اكتب صيغ المركبات الآتية :

آ) ميتا كلور التولوين .

ب) أورتو ثنائي بروم البنزن .

جـ) ثنائي فنيل الميتان .

٢– سمّ المركبات الآتية :



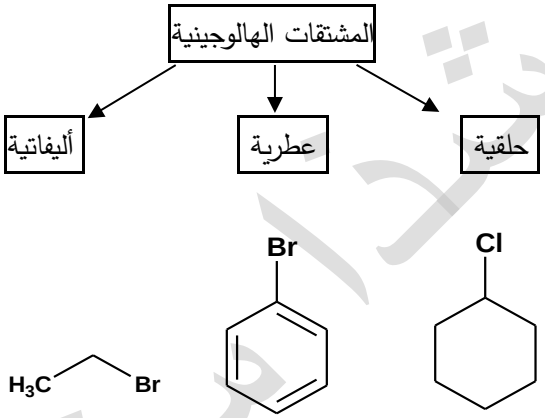
المشتقات الهالوجينية للفحوم الهيدروجينية

تشتق هذه المركبات من استبدال ذرة أو عدة ذرات من الهالوجين في الفحم الهيدروجيني بذرة أو عدة ذرات من الهيدروجين، وتمثل المشتقات الهالوجينية (تسمى أيضاً هاليدات الالكيل) طائفة من المركبات التي يرتبط فيها الهالوجين بذرة كربون ذي تهجين sp^3، يرمز لها بالصيغة العامة R–X. تمثل X الزمرة الوظيفية، حيث X هي (F, Cl, Br, I). يمثل كلور المتان CH_3Cl وكلور الاتيل CH_3CH_2Cl الأقران الأولى الأبسط من هذه المركبات. وتقسم المشتقات الهالوجينية حسب نوع الفحم الهيدروجيني إلى:

1"– المشتقات الهالوجينية الأليفاتية أو هالوجين الألكيل.

2"– المشتقات الهالوجينية الحلقية.

3"– المشتقات الهالوجينية العطرية.



كلور حلقي الهكسان بروم البنزن بروم الاتيان

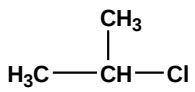
وتصنف المشتقات الهالوجينية حسب زمرة الالكيل التي ترتبط بها ذرة الهالوجين إلى:

1) **المشتقات الهالوجينية الأولية:** ترتبط ذرة الكلور فيها بذرة كربون أولية كما هو الحال في المثال التالي:

$$CH_3-CH_2-CH_2-Cl$$

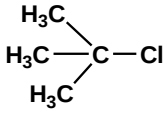
كلور البروبان

2) **المشتقات الهالوجينية الثانوية:** في هذا النمط تكون ذرة الكلور مرتبطة بذرة كربون ثانوية، ونذكر كمثال 2–كلور البروبان:



2– كلور البروبان

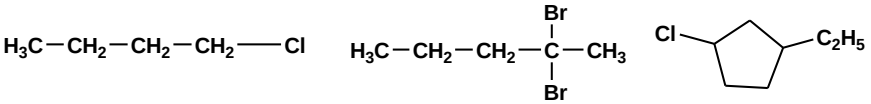
3) **المشتقات الهالوجينية الثالثية:** ترتبط ذرة الكلور في هذا الصنف بذرة كربون ثالثية كما في المثال التالي:



2– كلور – 2– متيل البروبان

- **تسمية المشتقات الهالوجينية:**

لتسمية المشتقات الهالوجينية حسب نمط التسمية في IUPAC، تعامل هذه المركبات معاملة الألكانات المرتبطة بمتبادل هالوجيني، وتسمى كهالوجين الالكان ونتبع نقس القواعد السابقة في التسمية:



كلور البوتان — 2، 2 – ثنائي بروم البنتان — 1–كلور – 3– اتيل حلقي البنتان

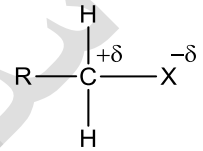
غالباً ما تسمى المشتقات الهالوجينية من النمط CH_2X_2 بهاليدات الميتلين، فمثلاً يسمى CH_2Cl_2 كلور المتيلين أو ثنائي كلور المتان، وهو محل ذو قطبية ضعيفة يستخدم بكثرة في استخلاص واصطناع المركبات العضوية.

- **الخواص الفيزيائية:**

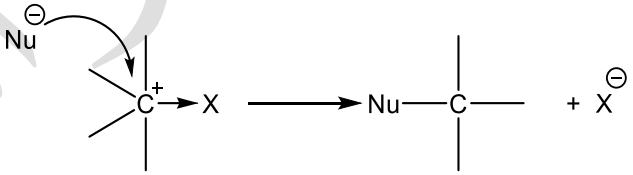
تشكل الحدود الدنيا من المشتقات الهالوجينية باستثناء بعض المشتقات ذات الكتل الجزيئية المنخفضة. كفلور المتيل وكلور المتيل وبروم المتيل وكلور القنيل (غازات)، سوائل عديمة اللون في الدرجة العادية من الحرارة، أما الحدود العليا فتمثل أجسام صلبة. لا تنحل في الماء ولكن تنحل بشكل جيد في المحلات القطبية.

- **الخواص الكيماوية:**

تعتبر المشتقات الهالوجينية المشبعة من المواد الفعالة بسبب قطبية الرابطة كربون – هالوجين الناشئة عن كون ذرة الهالوجين فيها أكثر كهرسلبية من ذرة الكربون مما يجعل الزوج الالكتروني المشكل للرابطة المشتركة بين الذرتين(C–X) أقرب إلى الهالوجين منه إلى الكربون وهذا يؤدي إلى ظهور شحنة جزئية سالبة على ذرة الهالوجين وظهور شحنة جزئية موجبة على ذرة الكربون.



وهذا ما يفسر إمكانية هجوم الكواشف النكليوفيلية على الكربون الوظيفي الحامل للهالوجين (تبادل نكليوفيلي أو S_N):



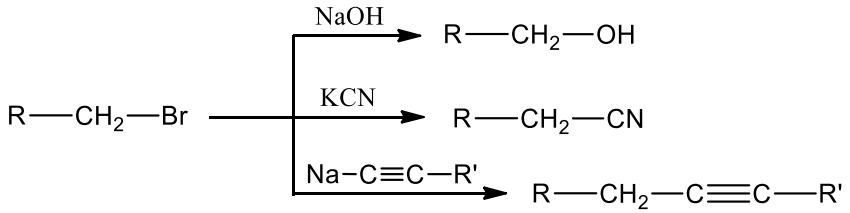
وتزداد فعالية المشتقات الهالوجينية بصورة عامة حسب التسلسل:

$$R{-}F < R{-}Cl < R{-}Br < R{-}I$$

وهو ترتيب معاكس لتسلسل الكهرسلبية (المشتقات الفلورية هي عملياً خاملة كيماوياً)

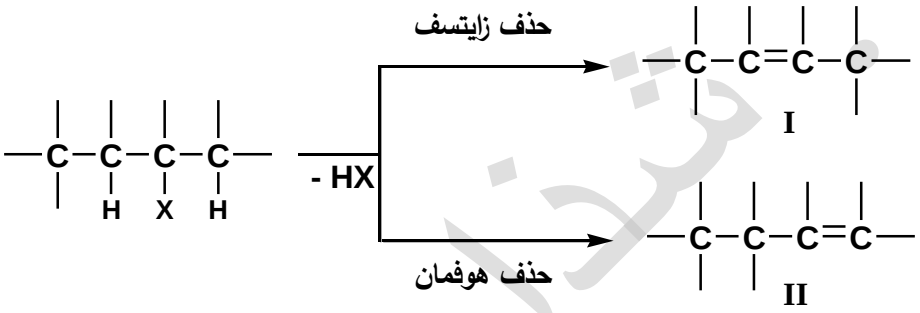
1– تفاعلات التبادل النيكليوفيلية:

تدخل المشتقات الهالوجينية في تفاعلات تبادل نيكليوفيلية كثيرة جداً نذكر بعضاً منها حيث تتيح الحصول على عدد كبير من الوظائف الكيماوية الأخرى:

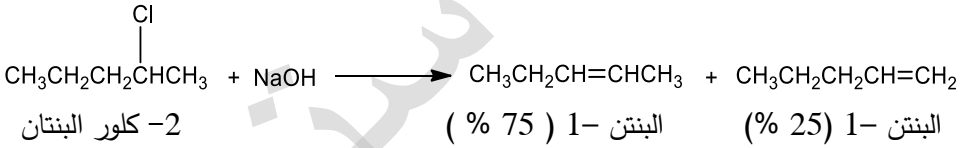


2- تفاعلات الحذف النيكليوفيلية:

تفقد المشتقات أحادية الهالوجين جزيئاً من هالوجين الهيدروجين HX لدى معالجتها بأساس قوي كالصود أو البوتاس أو أميد الصوديوم متحولة إلى الألكنات المقابلة، وغالباً ما يتم الحذف لتشكل الالِكن الأكثر تبادلاً وفق قاعدة زايتسف (تشكل الألكن الأكثر ثباتاً حيث يحتوي على عدد أكبر من المتبادلات على طرفي الرابطة الثنائية) بينما يوافق الناتج II (حذف هوفمان) تشكل الالكن الأقل ثباتاً والذي يحوي على عدد أقل من المتبادلات على طرفي الرابطة المزدوجة:



مثال:



الأسئلة والتمارين

١- سمّ المركبات الآتية حسب نمط الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية :

CH_3CH_2-I , $CH_3\ CH_2\ CH_2CH_2$- Cl

CH_2=CH- Br

C_6H_5-Cl , $(CH_3)_3C$-Br ,

٢- اكتب الصيغ المنشورة للمركبات الآتية :

آ) ٢- فلور البوتان. ب) ٢- كلور-٣- ميتيل البوتان.

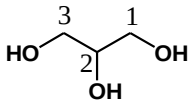
جـ) بارا ثنائي بروم البنزن. د) يود حلقي البنتان.

هـ) بروم القنيل. و) يود الأليّل.

الأغوال والفينولات

أولاً: الأغوال:

تشتق الأغوال من الفحوم الهيدروجينية بعد استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بزمرة هيدروكسيل أو أكثر. يمكن أن تكون الأغوال أحادية أو ثنائية أو ثلاثية الهيدروكسيل. ومن أشهر الأغوال المتعددة الهيدروكسيل الغليسيرول (الغليسرين).

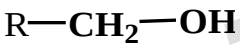


البروبان تريول – 1،2 ، 3

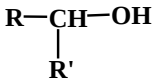
(الغليسيرول)

تصنف الأغوال حسب نمط ذرة الكربون (أولية أو ثانوية أو ثالثية) التي ترتبط بها زمرة الهيدروكسيل إلى ثلاثة اصناف:

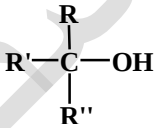
1) الأغوال الأولية:



2) الاغوال الثانوية:

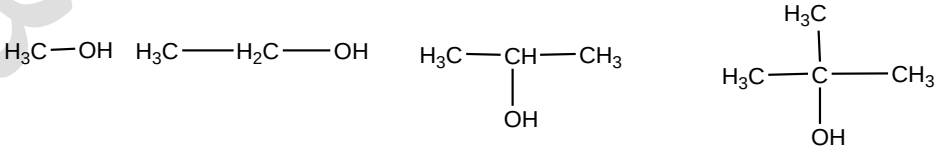


3) الأغوال الثالثية:



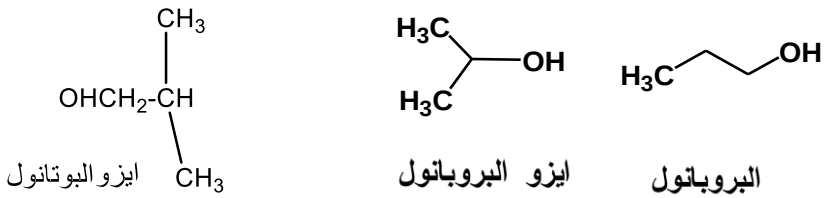
تسمى الأغوال باسم أطول فحم هيدروجيني يحتوي زمرة الهيدروكسيل، ويشار إلى الأغوال بالنهاية (ول) مع ترقيم ذرة الكربون التي تحمل الزمرة الغولية، عادة تأخذ الزمرة الغولية أصغر الأرقام الممكنة.

أمثلة:



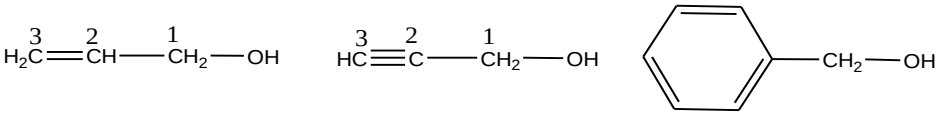
ميتانول **ايتانول** **بروبانول 2–** **2– ميتيل البروبانول 2–**

(الغول الابزوبروبيلي) **(غول ثالثي البوتيل)**



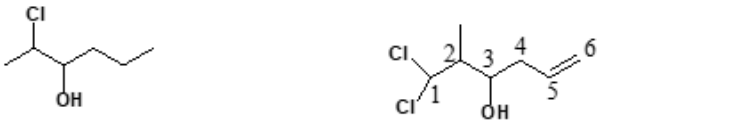
البروبانول **ايزو البروبانول**

كما يمكن للكربون المشبع أن يوجد ضمن مجموعة ألكينلية أو مجموعة ألكينيلية، أو أن تكون ذرة كربون مشبعة مرتبطة بالحلقة البنزينية كما في المركبات التالية:



الغول البنزيلي البروبين– 2–أول الغول الاالليلي (البروبن– 2– أول)

3 – متيل – الهبتانول – 4 6 – كلور – 5 – متيل – الهبتن – 1 – أول – 4



1 ، 1 – ثنائي كلور – 2 – متيل– الهكسن- 5 – أول – 3 2 – كلور الهكساتول – 3

يمكن أن يلاحظ من الأمثلة السابقة أن الغول مفضل على الكلور وعلى الرابطة المزدوجة مفضلة.

لكن يجب أن ننتبه إلى أنه في المثال الذي يضم ذرتي كلور، قد تم الترقيم ابتداءً من ذرة الكربون التي تحمل الكلور، ولم يتم الترقيم ابتداءً من الرابطة المزدوجة، لكي يأخذ الغول الرقم الأصغر (باعتباره مفضلاً على الرابطة المزدوجة).

- **الخواص الفيزيائية:**

تتعلق الخواص الفيزيائية للأغوال ببنية الجذر الألكيلي وبموضع الزمرة الهيدروكسيلية. تشكل الأقران الدنيا من الأغوال سوائل ذات رائحة مميزة وطعم لاذع. وتمتزج مع الماء بكل النسب وتشكل الأقران المتوسطة من (C_4–C_{11}) سوائل لزجة القوام ذات رائحة كريهة غالباً، وتمتزج مع الماء بنسب محدودة. أما الأقران العليا من الأغوال، فمواد صلبة عديمة الرائحة ولا تمتزج مع الماء.

- **الخواص الكيميائية:**

تسلك الأغوال نوعين من التفاعلات هما التفاعلات الناجمة عن فصم الرابطة (O–H) والتفاعلات الناجمة عن فصم الرابطة (C–O).

1– تفاعلات فصم الرابطة (O–H):

تفاعلات الأغوال كحمض:

تسلك الأغوال سلوكاً تفاعلياً متذبذباً. فنتيجة لقطبية الرابطة O–H تستطيع الأغوال أن تتفاعل كالحموض مع الصوديوم المعدني وتحرر غاز الهيدروجين، وتسمى المنتجات الكوكسيدات.

$$2CH_3CH_2OH + 2Na \longrightarrow 2CH_3CH_2O^-Na^+ + H_2$$

ايتوكسيد الصوديوم

2- تفاعلات فصم الرابطة (C-O):

بلمهة الأغوال (نزع الماء من الأغوال):

يؤدي نزع جزيء الماء من الأغوال، بحضور وسط حمضي، إلى تشكيل الايترات الأوكسيدية أو الالكنِات وذلك حسب الشروط المطبقة، فإذا تم التفاعل بدرجات حرارة معتدلة $140\ ^oC$ وبحضور زيادة من الكحول فإنه يتم نزع الماء من جزيئتين من الكحول مشكلاً الايترات وفق التفاعل:

$$2\ CH_3CH_2OH \xrightarrow[140^oC]{H_2SO_4} CH_3CH_2\text{-}O\text{-}CH_2CH_3 + H_2O$$

ثنائي ايتيل ايتر

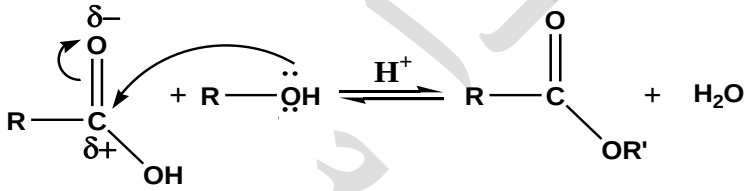
3- تشكل الايترات الأكسيدية: يمكن الحصول على الايترات الأكسيدية من تفاعل الالكوكسيدات مع هاليدات الألكيل (اصطناع ويليامسون):

$$RO^-Na^+ + R'\text{—}X \longrightarrow R\text{-}O\text{-}R' + Na^+X^-$$

$$CH_3ONa + CH_3Cl \longrightarrow H_3C\text{—}O\text{—}CH_3 + NaCl$$

ثنائي ميتيل الايتر

4- تشكل الاسترات: يؤدي تفاعل الأغوال مع الحموض العضوية، إلى تشكل الاسترات الكربوكسيلية:



إن تفاعل الأسترة تفاعل بطيء وعكوس.

5- أكسدة الأغوال:

أ- أكسدة الأغوال الأولية: تعطي أكسدة الأغوال الأولية الألدهيدات، والتي بدورها تتحول إلى الحمض الكربوكسيلي الموافق:

$$R\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow{[O]} R\text{—}C(=O)\text{—}H \xrightarrow{[O]} R\text{—}C(=O)\text{—}OH$$

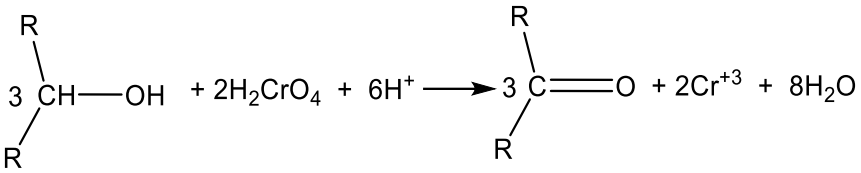
غول أولي حمض كربوكسيلي

ب- أكسدة الأغوال الثانوية: تتأكسد الأغوال الثانوية معطية الكيتونات الموافقة، وتقف الأكسدة عند هذه المرحلة، لأن الأكسدة اللاحقة تتطلب تحطم الرابطة C-C:

$$R\text{—}CH(OH)\text{—}R' \xrightarrow{[O]} R\text{—}C(=O)\text{—}R'$$

غول ثانوي كيتون

إن المؤكسدات الأكثر استخداماً هي برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ وثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7.2H_2O$ في وسط حمضي.



ث- أكسدة الأغوال الثالثية: إن الأغوال الثالثية تقاوم الأكسدة في الأوساط المعتدلة والقلوية، ولكنها تتأكسد في الأوساط الحمضية القوية حيث تعاني فصماً تأكسدياً يرافق بتحطيم الرابطة C-C.

- **الاستعمالات:**

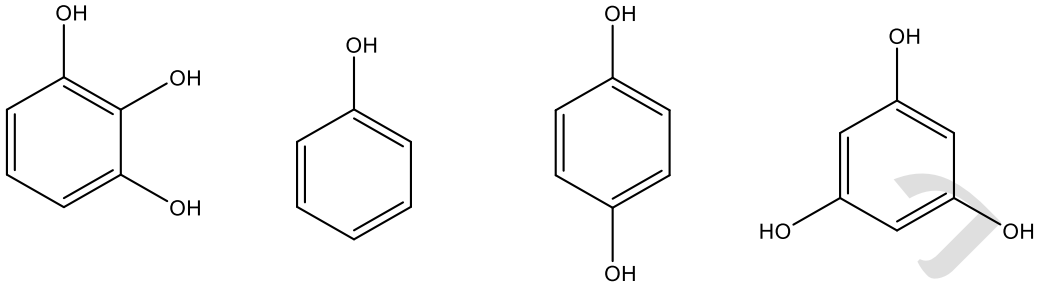
هي مواد أولية لاصطناع العديد من المركبات العضوية (المشتقات الهالوجينية، المشتقات الكربونيلية، الاسترات، ...) تستخدم الحموض الأولى كمحلات على الرغم من كونها قابلة للاشتعال. ويستعمل الإيتانول بصورة خاصة في الصيدلية كمحل ومطهر، كما يمكن أن يستخدم الكحول كغسول للفم، ويمكن أن يستخدم عن طريق الفم أو حقن بالوريد لعلاج سمية (الميتانول أو ايتانول غلايكول) عندما لايتوفر الفومبيزول.

د. شذا ستراللّه

الفينولات

ثانياً: الفينولات:

تنتج الفينولات من استبدال المجموعة OH بذرة هيدروجين أو أكثر من الفحم الهيدروجيني العطري ولها الصيغة العامة Ar–OH. حيث Ar هي جذر أريلي (عطري). وتقسم الفينولات تبعاً لعدد الزمر الهيدروكسيلية إلى أحادية وثنائية وثلاثية الوظيفة.



البيروغالول الفينول (هيدروكسي البنزن) الهيدروكينون فلوروغلوسين

- **الحالة الطبيعية:**

تحتوي المملكتان الحيوانية والنباتية على العديد من الفينولات المعقدة. أما الفينولات البسيطة فتوجد بصورة خاصة في قطران الفحم الحجري (الفينول، الكريزولات ...) وفي العديد من العطورات النباتية (التيمول، الكارڤاكول...) وبما أن كمية هذه الفينولات محدودة ولا تفي باحتياجات الصناعة، لذا فإننا نحضرها بالاصطناع.

- **الخواص الفيزيائية Physical Properties :**

توجد الفينولات في الأغلب على شكل مواد صلبة مع بعض الاستثناءات (كريزول –m سائلة) ، وهي ذات روائح مميزة وعموماً جيدة الانحلال في الماء، عديمة اللون في الحالة النقية ، وكما هو الحالة الأمينات تتأكسد بسهولة، حيث تتلون فينولات كثيرة بمنتجات الأكسدة.

الفينولات أكثر قطبية من الأغوال بسبب ارتباط أكسيجين الزمرة الهيدروكسيلية بزمرة الفنيل ($-C_6H_5$) الساحبة للإلكترونات بفعلها الميزوميري (M–) والتالي فهي تشكل روابط هيدروجينية أقوى منها في حالة الأغوال.

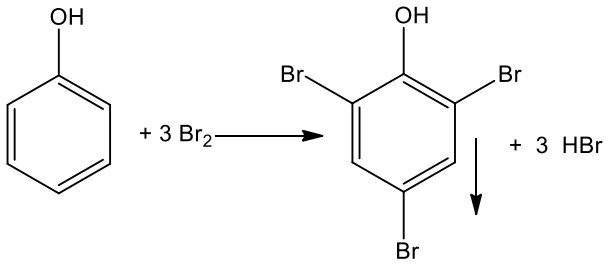
وتملك درجات غليان ودرجات انصهار مرتفعة ، وبصورة ملحوظة أكثر من الأغوال.

- **الخواص الكيميائية:**

الفينولات أكثر حموضة من الأغوال بسبب الزلوقية الكبيرة لذرة هيدروجين المجموعة الهيدروكسيلية في الفينولات مقارنة مع الأغوال، **و**إضافة إلى الحموضة فإن الخاصة الكيميائية المهمة بالنسبة للفينول هي التفاعلية العالية جداً للحلقة العطرية تجاه التبادل الالكتروفيلي وخصوصاً في المواقع أورتو وبارا.

أ – الهلجنة:

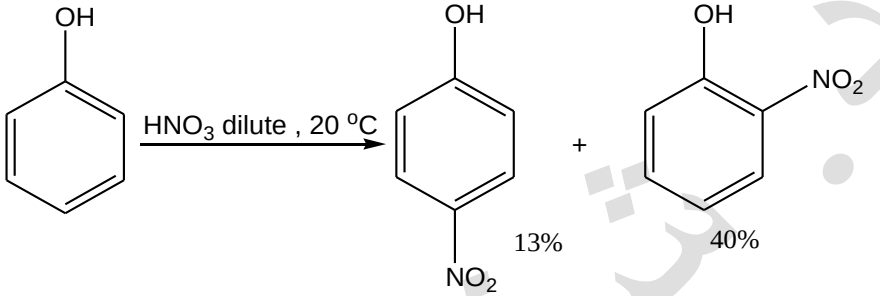
يتفاعل الفينول بسهولة مع محلول مائي للبروم ويعطي راسباً من 2 ، 4 ، 6 – ثلاثي بروم الفينول. ويستخدم هذا التفاعل للكشف الكيفي عن الفينولات.



فينول **2 ، 4 ، 6 – ثلاثي بروم الفينول**

ب– النترجة:

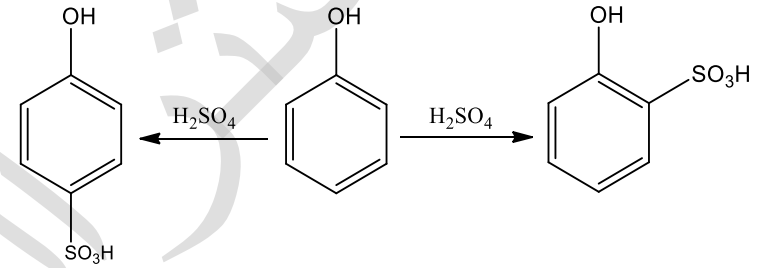
يتم تجنب النترجة المباشرة للفينول بحمض الآزوت المركز وذلك لتجنب أكسدة النواة العطرية، أما نترجة الفينول بحمض الآزوت الممدد فتقود إلى مزيج من أورتوبارا نترو الفينول:



الفينول **بارا نترو الفينول** **أورتو نترو الفينول**

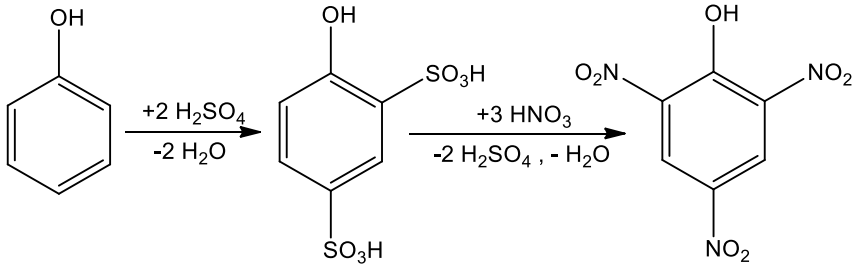
ت – السلفنة :

تتفاعل الفينولات مع حمض الكبريت المركز لتعطي مزيجاً من المماكبات أورتو أو من المماكب بارا . إن زمرة السلفو وفق قواعد تسميات IUPAC أقدم من زمرة الهيدروكسيل . ولذلك تسمى منتجات تفاعل السلفنة بالأحماض السلفونية (ولا تسمى سلفو الفينولات).



4– هيدروكسي بنزو حمض السلفونيك **الفينول** **2– هيدروكسي بنزو حمض السلفونيك**

إن تفاعل السلفنة هو تفاعل عكوس, بعكس تفاعل النترجة لذلك يمكن استبدال زمرة السلفو بزمرة نترو وبهذه الطريقة يمكن تحضير 2 ، 4 ، 6 – ثلاثي نترو الفينول (حمض المر).



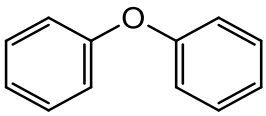
حمض المر

الإيترات والتيولات

أولاً: الايترات:

الإيترات الأوكسيدية هي عبارة عن مشتقات الأغوال و الفينولات التي استبدل فيها جذر فحم هيدروجيني (أليفاتي أو أريلي) بهيدروجين الوظيفي في الزمرة الهيدروكسيلية. وتملك الإيترات الصيغة العامة : $R-O-R'$

وإذا كان الجذران R و R' أليفاتيين نسب إلى الإيترات الأليفاتية، أما إذا كان عطريين (أريليين) نسب إلى الإيترات العطرية (الأريلية) .



$CH_3CH_2—O—CH_2CH_3$

إيتر عطري **إيتر إليفاتي**

ثنائي فنيل إيتر **ثنائي إيتل إيتر**

إذا كان R و R' – متماثلين نُسب الإيتر إلى الإيترات المتناظرة ، أما إذا كانا غير متماثلين نسب إلى الإيترات المختلطة أو غير المتناظرة .

إيتر متناظر **ايتر غير متناظر (مختلط)**

CH_3OCH_3 $CH_3OCH_2CH_3$

ثنائي متيل إيتر **متيل إيتيل إيتر**

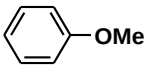
أما الاتيرات المعقدة فإنها تسمى كمشتقات الكوكسي أو اريل أوكسي للفحوم الهيدروجينية، ويعتبر الجذر الأطول أساسا للتسمية:

$CH_3-O—CH_2-CH_3$

متوكسي الايتان

$H_3C—CH_2-O—\overset{2}{CH_2}-\overset{1}{CH_2}Cl$

1-كلور -2 – ايتوكسي الايتان



متيل فنيل ايتر (الانيسول)

ثانياً: التيولات (Thiols):

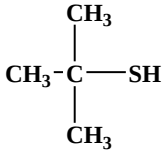
التيولات طائفة من المركبات تمتاز بوجود زمرة وظيفية **SH** في بنيتها ونرمز لها بالبنية العامة التالية **R–SH**.

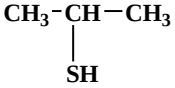
لتسمية المركبات العضوية الكبريتية، نستبدل النهاية **(غول)** في الأغوال بالنهاية **(تيول)** للدلالة على وجود الكبريت في اسم المركب العضوي الكبريتي.

CH_3-SH CH_3CH_2-SH $CH_3—CH_2—CH_2—SH$

الميتان تيول الإيتان تيول **البروبان تيول**

وتصنف إلى تيولات أولية وثانوية وثالثية:





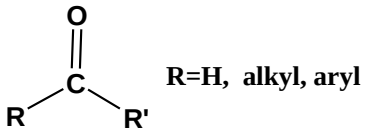
$CH_3-CH_2—SH$

إيتان تيول (تيول أولي) إيزوبروبان تيول(ثانوي) ثالثي بوتان تيول(ثالثي)

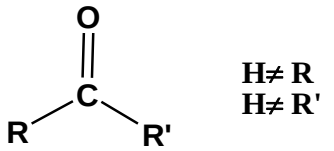
المركبات الكربونيلية (الألدهيدات والكيتونات)

- **التعريف والتصنيف:**

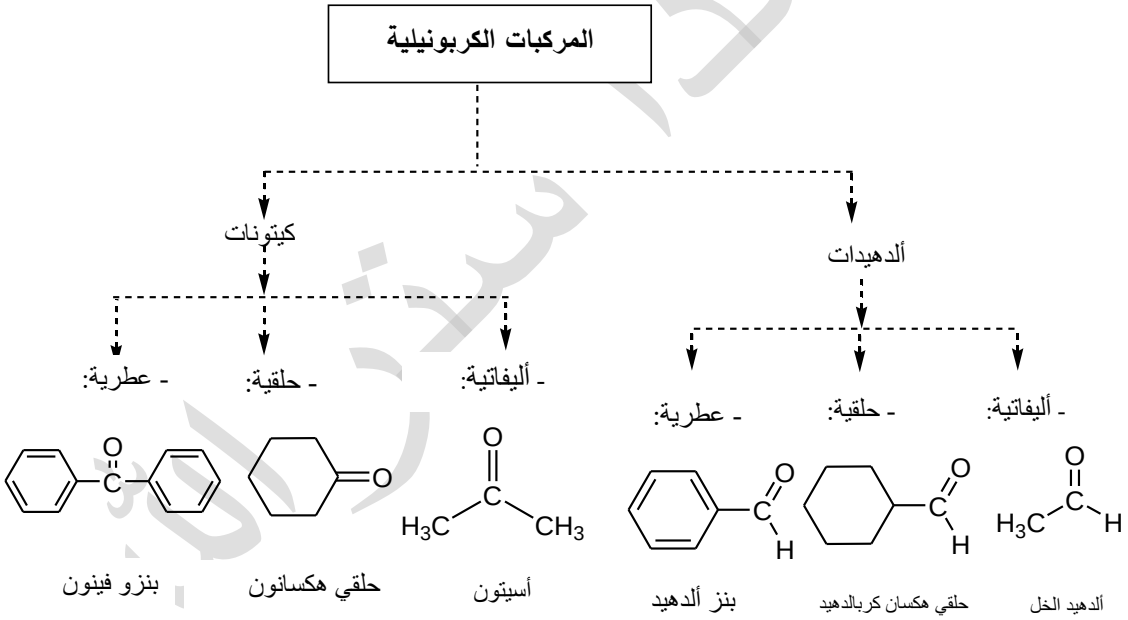
تتميز الألدهيدات والكيتونات باحتواء جزيئاتها على زمرة الكربونيل (>c=o) والصيغة العامة للألدهيدات:



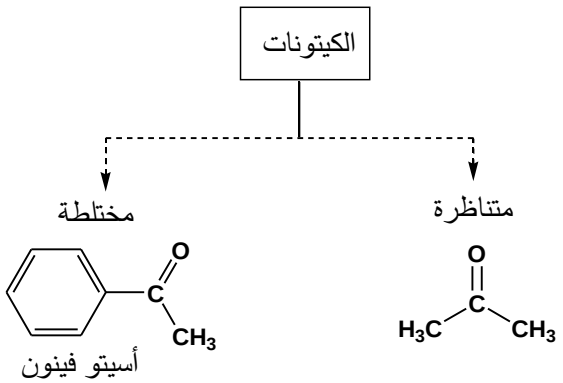
والصيغة العامة للكيتونات:



وتقسم الألدهيدات والكيتونات تبعاً لبنية الفحم الهيدروجيني في جزيئاتها إلى ألدهيدات وكيتونات أليفاتية وحلقية وعطرية.

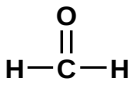


وفي الكيتونات يمكن أن يكون جذر الفحمين الهيدروجيني المرتبطين بالزمرة الكربونيلية متماثلين أو مختلفين ولذلك تقسم الكيتونات –كما الإيترات– إلى كيتونات متناظرة وكيتونات مختلطة.

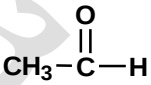


- **تسمية الألدهيدات:**

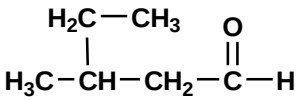
تملك الألدهيدات الصيغة العامة **R–CHO**، ويعتبر الفورم الدهيد (CH_2O) أبسط هذه المركبات. تسمى الألدهيدات غير الحلقية بإضافة النهاية (أل) على اسم الفحم الهيدروجيني الموافق. يعطى الكربون الذي يحمل الزمرة الألدهيدية دائماً الرقم واحد.



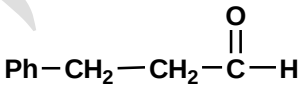
المتانال (الفورم الدهيد)



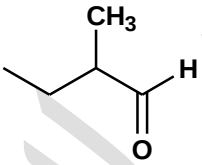
الايتانال (الاسيت الدهيد)



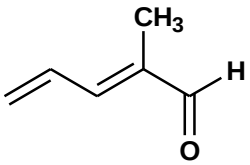
3– متيل البنتانال



3 – فنيل البروبانال

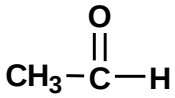


2– متيل البوتانال

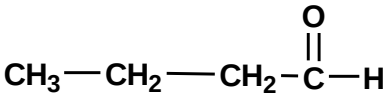


2– متيل البنتاديين– 2، 4 – أل

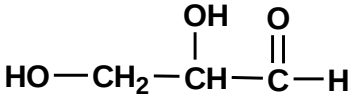
يتم تداول بعض الأسماء غير المنهجية لعدد من الألدهيدات، مثل الدهيد الخل أو الدهيد الزبدة أو الدهيد الغليسرين.



الدهيد الخل



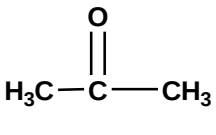
الدهيد الزبدة



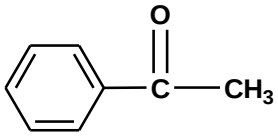
الدهيد الغليسرين

- **تسمية الكيتونات:**

تسمى المركبات التي صيغتها العامة **R–CO–R'** بالكيتونات (يمكن أن يكون R=R' عندئذ يكون الكيتون متناظراً). يعتبر الأستون (البروبانون) والاستوفينون من أشهر هذه المركبات.



الاستون



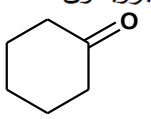
الاستوفينون

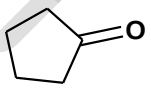
البروبانون **ميتيل فينيل كيتون**

تسمى الكيتونات بإضافة النهاية **(أون)** إلى اسم الفحم الهيدروجيني الموافق، مع إضافة رقم لتحديد موقع الزمرة الكتونية (يجب أن تحوي السلسلة الأطول الزمرة الكيتونية). وهذا ينسحب إلى الكيتونات الحلقية مع الإشارة إلى الحلقة بكلمة **(حلقي)**:

$CH_3CO\,CH_3$, $CH_3CO\,CH_2CH_2\,CH_3$

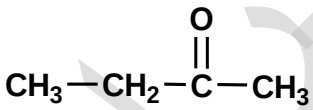
البروبانون البنتانون-٢





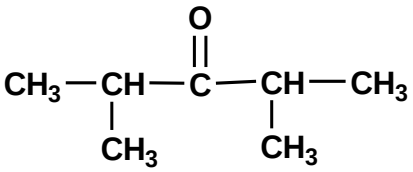
حلقي الهكسانون حلقي البنتانون

يمكن أن نسمي الكيتونات باستخدام أسماء الزمر إذا كانت هذه الزمر زمراً بسيطة:



اتيل متيل كيتون

أو (بوتانون-2)



ثنائي ايزو بروبيل كيتون

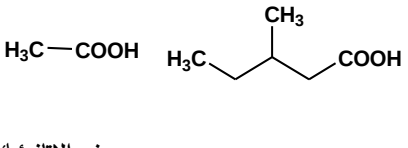
أو (2 ، 4- ثنائي متيل البنتانون- 3)

الحموض الكربوكسيلية

الحموض الكربوكسيلية هي مركبات عضوية تحمل الزمرة الكربوكسيلية **–COOH** ولها الصيغة العامة **R–COOH**. يمكن أن تكون الحموض الكربوكسيلية وحيدة أو ثنائية الوظيفة، مشبعة، أو غير مشبعة، خطية أو حلقية، أليفاية أو عطرية وذلك حسب نمط السلسلة التي تحويها.

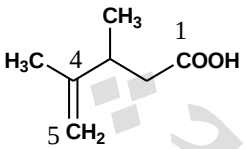
- **تسمية الحموض الكربوكسيلية**

تسمى الحموض الكربوكسيلية بإضافة كلمة **حمض** إلى بداية اسم الفحم الهيدروجيني الموافق، وكذلك الخزمة (**أوئيك** أو **أويك**) إلى نهايته. ترقم ذرة الكربون الحاملة للزمرة الكربوكسيلية بالرقم واحد دائماً.



حمض الاتانوئيك (حمض الخل)

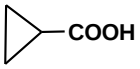
حمض – 3– متيل البنتانوئيك



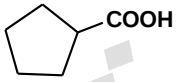
حمض – 3، 4 – ثنائي متيل البنتن – 4–أوئيك

<u>أمثلة:</u>

تسمى الحموض الكربوكسيلية الحلقية التي ترتبط فيها الزمرة الكربوكسيلية مباشرة بالحلقة بإضافة الكلمة **كربوكسيلك** إلى اسم الحمض:

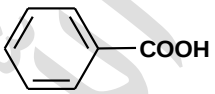


حمض حلقي بروبيل كربوكسيلك

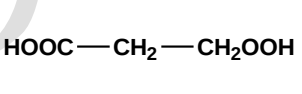


حمض حلقي بنتيل كربوكسيلك

يسمى العديد من الحموض الكربوكسيلية بأسماء شائعة مستخدمة بكثرة:



حمض الحماض (Acide Oxalique)



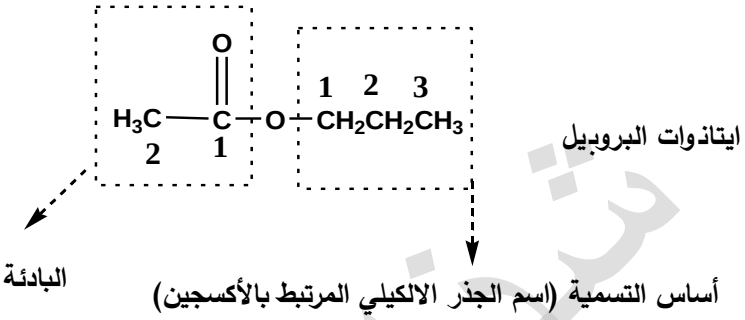
حمض المالونيك

حمض البنزوئيك

الأسترات

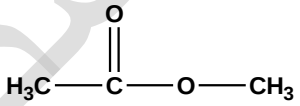
تسمية الأسترات (Esters):

تملك الأسترات الصيغة العامة **R–COOR'**، وتنتج من استبدال الهيدروجين الوظيفي في الحموض الكربوكسيلية بزمرة الكيلية. تسمى الأستيرات باستبدال النهاية **(أوئيك)** في اسم الحمض الكربوكسيلي بالنهاية **(وآت)**، ثم إضافة الاسم الناتج (اسم شرسبة الحمض الكربوكسيلي + النهاية آت) أمام اسم الجذر 'R، ونتبع القواعد العامة في التسمية في حالة وجود متبادلات، سواء كانت هذه المتبادلات على شرسبة الحمض أو على الجذر المرتبط مع ذرة الأكسيجين.



$CH_3CH_2COOCH_3$, $CH_3COOCH_2CH_3$, $HCOOCH_3$

بروبانوات الميتيل إيتانوات الإتيل ميتانوات الميتيل



خلات المتيل أو (اتانوات المتيل)

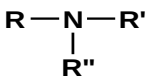
الأمينات (Amines)

الأمينات هي مركبات يكون فيها الآزوت مرتبطاً بشكل مباشر بذرة كربون أو أكثر. تعتبر الأمينات مشتقة من النشادر بعد إبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بجذر ألكيلي أو أكثر، وتصنف إلى ثلاثة أصناف:

1) الأمينات الأولية (Amines primaries) صيغتها العامة: $R–NH_2$

2) الأمينات الثانوية (Amines secondaires): صيغتها العامة: R–NH–R'

3) الأمينات الثالثية (Amines tertiaires): صيغتها العامة:



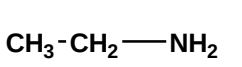
يمكن أن تكون R و'R متطابقة أو لا، فإذا كانت إحدى الزمر هي Ar عندئذ يكون الامين عطرياً، يجب الإشارة إلى أن تعبير أولي أو ثانوي أو ثالثي في الأمينات يختلف عنه في الأغوال، ففي الأمينات يتعلق التصنيف بدرجة الاستبدال على ذرة الآزوت وليس له علاقة بذرة الكربون التي تحمل الزمرة الامينية. أما في حالة الأغوال فإنه يتعلق بذرة الكربون التي تحمل الوظيفة الغولية. يبقى الأمين أولياً عندما ترتبط زمرة الأمين NH_2– بذرة كربون ثانوية، أما في حالة الغول فإن ارتباط الزمرة الغولية بذرة كربون ثانوية يعطي غولاً ثانوياً.

- **تسمية الأمينات:**

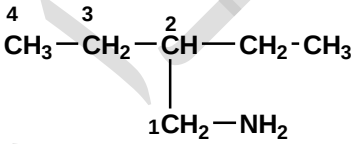
تسمى الأمينات حسب قواعد الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية باعتبارها مشتقات للفحوم الهيدروجينية الموافقة.

a) تسمية الأمينات الأولية:

تسمى الأمينات الأولية بإضافة البادئة **(أمينو)** مع رقم ذرة الكربون الحاملة للزمرة الأمينية، ويتم ترقيم السلسلة الأطول الحاملة للزمرة الأمينية:

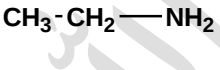


أمينو الايتان

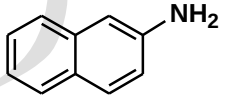


2– أمينو متيل البوتان

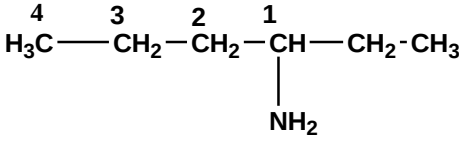
يمكن أن تسمى الأمينات الأولية أيضاً بإضافة النهاية **(أمين)** إلى اسم الجذر الوظيفي أو إلى اسم المركب الرئيسي، وهي طريقة مفضلة لتسمية المركبات الحلقية المعقدة.



اتيل أمين

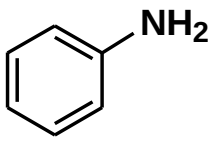


2– نفتيل أمين



١ – اتيل – بوتيل أمين

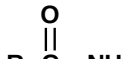
وقد احتفظت بعض المركبات الأمينية بأسمائها الشائعة مثل المركبات التالية:



الانيلين

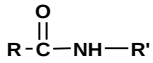
- **تسمية الأميدات (Amides):**

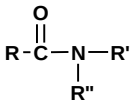
تشمل كلمة أميد ثلاثة انماط مختلفة من المركبات الاميدية:



1) الاميدات الأولية (Amide primaire) :

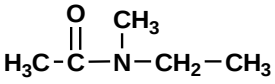
2) الاميدات الثانوية (Amide secondaire):



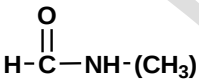


3) الاميدات الثالثية (Amide tertiaire):

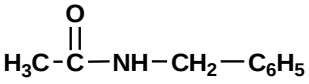
تسمى هذه المركبات باستبدال النهاية (**أوئيك**) في اسم الحمض الكربوكسيلي الموافق بالنهاية (أميد).



N– اتيل–N– متيل– اتان أميد



N ، N – ثنائي متيل– متان أميد



N– بنزيل–اتان اميد