

الكيمياء العضوية

محاضرات الكيمياء العضوية

قسم علوم الحياة / المرحلة الاولى

استاذة المادة

ا.م ايمن هاشم عبد الرزاق

ا.م جنان حسين مرتضى

مصادر الكيمياء العضوية

1. الكيمياء العضوية الحياتية

د.محمد الدليمي

د. سعد عبد المجيد ابراهيم ,

Organic chemistry .2

Robert Morrison and

Robert Boyed

Organic Chemistry .3

Janice Gorzynski Smith. 2020. Mc Graw Hill, Six edition , New York
,pp2586

مبادئ الكيمياء العضوية

الكيمياء العضوية: هي احدى فروع الكيمياء التي تهتم بدراسة مركبات الكربون. ان المصطلح عضوي (حي) استخدم اساساً للتعبير عن المركبات ذات الاصل النباتي او الحيواني. لذلك تعرف الكيمياء العضوية بانها كيمياء مركبات الكربون.

ان اسباب تكوين الكربون لهذا العدد الكبير من المركبات العضوية يعود الى مايلي:-

1. ذرات الكربون لها القابلية على تكوين اواصر قوية مع بعضها البعض لتكون سلاسل طويلة ومتفرعة فضلاً عن قابليتها على تكوين الاواصر بينها وبين ذرات اخرى كالهيدروجين والاكسجين والنيتروجين.
2. ان ذرة الكربون رباعية التكافؤ يعني لها القدرة على تكوين اواصر مع اربع ذرات اخرى وهذا يسمح بتفرع سلاسل الكربون وتكوين الكثير من التراكييب المعقدة.
3. يمتلك الكربون القدرة على تكوين اواصر متعددة ثنائية او ثلاثية مع بعضها البعض ومع عناصر أخرى.

تصنيف المركبات العضوية Classification of organic compounds

نظراً لوجود على مايزيد على المليون من المركبات العضوية (نواتج طبيعية او محضرة مخبرياً) ولسهولة دراسة خواصها المختلفة افقد قسمت هذه المركبات الى مجاميع اعتماداً على المجاميع الفعالة (Functional Group) في الجزيئات.

ان تصنيف المركبات العضوية سيبدأ بالمركبات التي تحتوي على الكربون والهيدروجين يليها المركبات الحاوية على مجموعة فعالة واحدة او اكثر فمثلاً تحتوي على الاوكسجين او النيتروجين او اي عنصر آخر.

الهيدروكربونات Hydrocarbons

الهيدروكربونات: هي مركبات تتكون من الكربون والهيدروجين وتصنف الى:

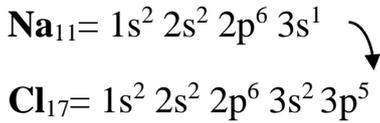
1. الهيدروكربونات المشبعة (Alkanes or Paraffines).
2. الهيدروكربونات غير المشبعة (Alkenes or Olefines) وهي تحتوي على اصرة مزدوجة.
3. الهيدروكربونات غير المشبعة (Alkynes or Acetylene) وهي تحتوي على اصرة ثلاثية.
4. المركبات الاروماتية (Aromatic Compounds) مثل البنزين ومشتقاته كالنفثالين والانتراسين.

الأصرة الكيميائية Chemical Bonds

تتكون الاصرة الكيميائية نتيجة اقتراب ذرتين الى الحد الذي يسمح بتداخل المدار الذري لاحدهما مع المدار الذري للأخرى وبذلك يتكون مدار جزيئي يضم النواتين ويقع فيه الالكترونان في المنطقة الموجودة بين النواتين.

1. الاصرة الايونية Ionic Bond

هي الاصرة التي تنشأ بين ذرتين مختلفتان في القدرة على اكتساب او فقدان الالكترونات ويتكون بين ايوني هاتين الذرتين الموجب والأخر السالب الشحنة فتنشأ قوة جذب كهربائي بينهما.

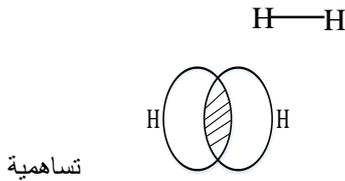


∴ يفقد Na الالكترون ويكتسبها الـ Cl مكوناً أصرة ايونية

2. الاصرة التساهمية Covalent Bond

تنشأ الاصرة من اشتراك الكترونيين يعودان الى ذرتي الاصرة الكيماوية. تميل الذرات للمساهمة او المشاركة بالكتروناتها بالطريقة التي تجعل غلافها الالكتروني ممتلئ.

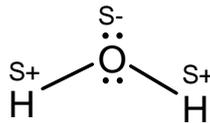
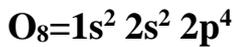
مثال: جزيئة H_2



3. الأصرة التساهمية المستقطبة Polarized Covalent bond

تنشأ هذه الاصرة من اشتراك الكترونيين يعودان الى ذرتي الاصرة الكيماوية. أن وجود الالكترونات في اصرة تربط عنصرين مختلفين في السالبية الكهربائية حيث يزاح الالكترونات باتجاه الذرة ذات السالبية الكهربائية الاعلى وبالتالي تظهر عليها شحنة جزئية سالبة δ^- والاخرى شحنة جزئية موجبة δ^+ .

مثال: H_2O



الأصرة التساهمية المستقطبة

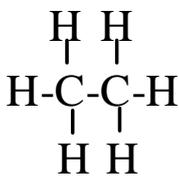
HCl



الالكانات (البرافينات) Alkanes

الصيغة العامة للالكانات هي $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ حيث تمثل $n =$ عدد ذرات الكربون. اما تسميتها بالبرافينات فيعود الى قلة فعاليتها اتجاه الحوامض والقواعد والعوامل المؤكسدة.

تعرف الالكانات: بأنها مركبات هيدروكربونية مشبعة تكون جميع ذرات الكربون والهيدروجين فيها

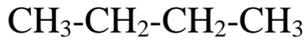


الصيغة التركيبية لجزيئة الايثان

التسمية Nomenclature

1. **الالكانات المستقيمة:** وهي سلسلة من الهيدروكربونات المشبعة تختلف فيما بينها بزيادة تركيب CH_2 .

مثال :



n-Butane

(n=normal)



n-Pentane

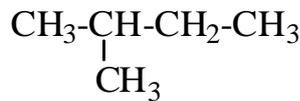


Propane

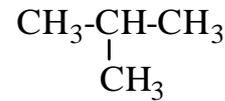
2. **الالكانات المتفرعة (Isoalkane)** وهي عبارة عن ارتباط مجموعة المثل بذرة الكربون الثانية في السلسلة

ملاحظة: (تنطبق القاعدة على الالكانات التي لا تحتوي على اكثر من ست ذرات كربون)

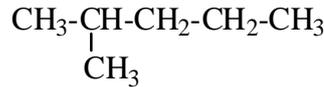
مثال :



Isopentane ايزوبنتان



Isobutane ايزوبيوتان



Isohexane ايزوهكسان

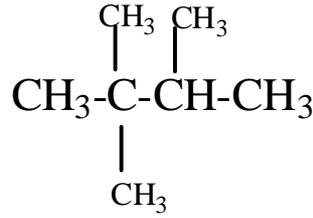
تسمية الالكانات المتفرعة حسب النظام الدولي (IUPAC) فيكون كما يلي:

1. يستعمل اسم اطول سلسلة مستمرة للالكان
2. يسمى الالكان المتفرع السلسلة كمشتق للالكان الاصلي.
3. يشار بالارقام على مواضع التفرع.
4. ان ترقيم اطول سلسلة مستمرة من ذرات الكربون بحيث يكون للتفرع اصغر رقم.
5. عند تكرار التفرع مرتين او اكثر فيستعمل (ثنائي di , ثلاثي tri رباعي tetra , خماسي penta).
6. اذا اتصلت مجموعتين مختلفتين او اكثر بالالكان الاصلي كفروع، فان تسميتها يتبع الحروف الابجدية للمجموعات المعوضة.

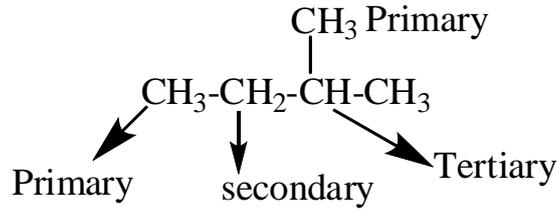
سؤال: ارسمي الصيغة التركيبية للمركبات التالية:

A) 2,2,3-trimethylbutane B) 3,4-diethylhexane C) 3,3-diethylpentane

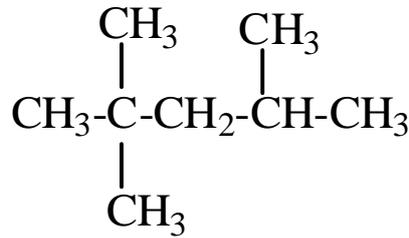
حل فرع (A)



-CH₃ تسمى Methyl يحذف ane من الالكان الاصلي ويضاف المقطع (yl). (تسمى C_nH_{2n+1} Alkyl) كما يمكن تصنيف المجموعات الالكيلية فيما اذا كانت احادية، اولية، ثانوية، ثلاثية كما موضح بالمثل التالي:



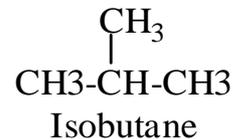
سؤال: ارسمي الصيغة التركيبية للمركب 2,2,4-Trimethyl Pentane



الاشباه الجزيئية Structural Isomers

التشابه الجزيئي هو وجود مركبين او اكثر لهم نفس الصيغة الجزيئية ولكنها تختلف بالصيغة التركيبية.

سؤال: ماهي الاشباه الجزيئية للمركب C₄H₁₀ ؟



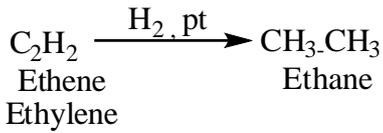
سؤال: ارسمي الاشباه الجزيئية للمركب C₅H₁₁Br (بروموبنتان)

الخواص الفيزيائية Physical Properties

الالكانات من C₄-C₁ هي غازات ومن C₅-C₁₇ سوائل والبقية تكون صلبة في درجة 20°C تزداد درجة انصهار وجليان الالكانات بزيادة الوزن الجزيئي.

تحضير الالكانات Preparation of alkanes

1) Hydrogenation of alkenes هدرجة الالكين

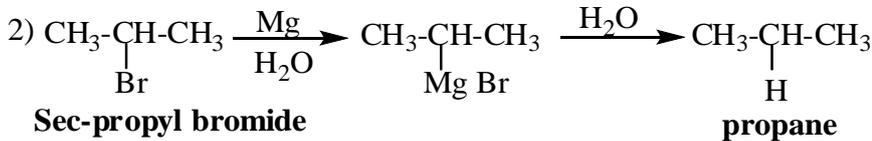
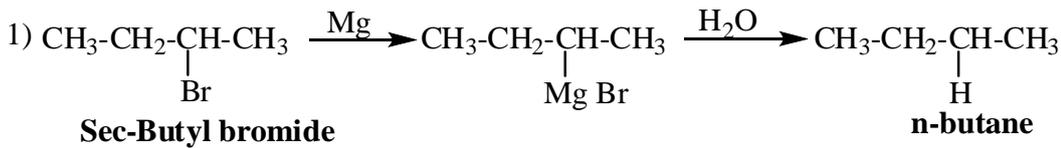


2) Reduction of alkyl halides اختزال هاليدات الالكيل

A. Hydrolysis of Grignard reagent. التحلل المائي لكاشف كرينيارد

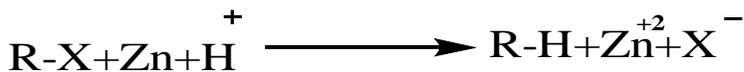


أمثلة:

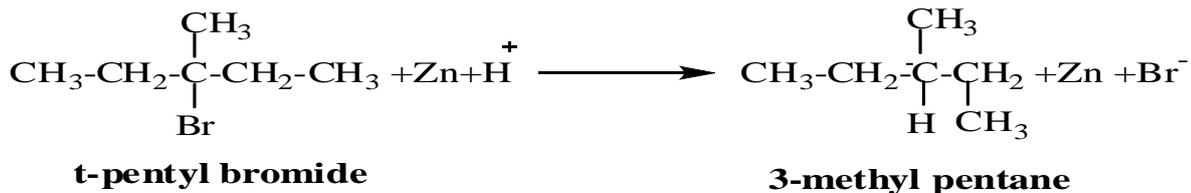
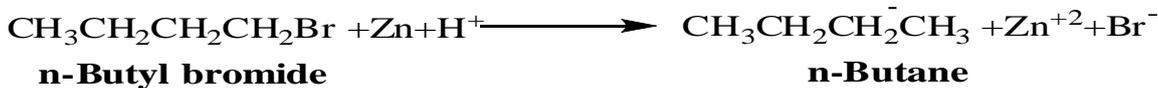


B. Reduction by metal and acid

اختزال هاليدات الالكيل بالحامض والفلز



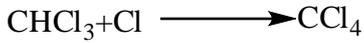
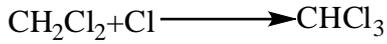
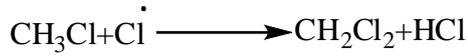
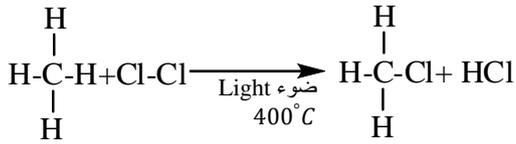
مثال



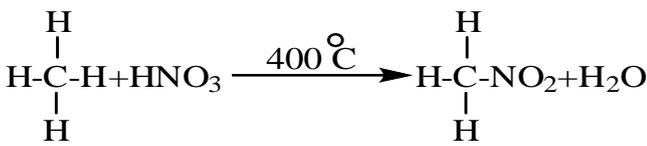
التفاعلات العامة للالكانات General reactions of alkanes

(1) تفاعلات التعويض Substitution reactions

(A) تتفاعل الالكانات مع الهالوجينات وتسمى العملية الهلجنة Halogenation بوجود الضوء ودرجات حرارة عالية (250-400)م° كما في المعادلة:



(B) تتفاعل الالكانات مع حامض النتريك وتسمى النيترة Nitration حيث يتم استبدال الهيدروجين بمجموعة NO_2 .



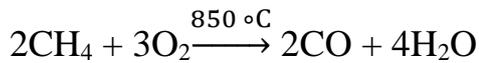
Nitro methane

(2) تفاعلات الاكسدة Oxidation Reactions

تحترق الالكانات بوجود زيادة من الاوكسجين بلهب عديم الدخان محررة طاقة وغاز ثاني اوكسيد الكربون وبخار الماء.

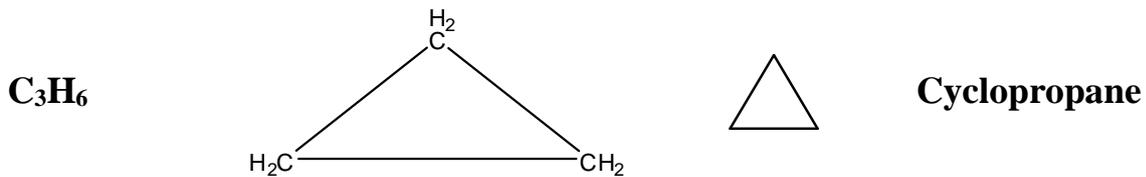


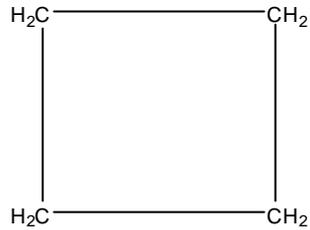
وعندما يكون الاوكسجين غير كافي فإن الالكانات تحترق محررة غاز اول اوكسيد الكربون السام.



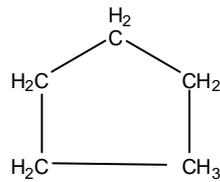
Cycloalkanes الالكانات الحلقية

هي هيدروكربونات مشبعة تكون فيها ذرات الكربون مرتبة بشكل حلقي مغلق صيغتها العامة C_nH_{2n}



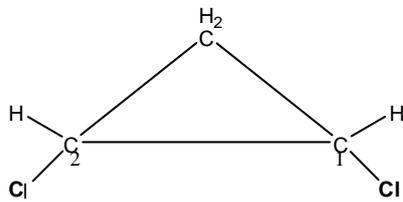
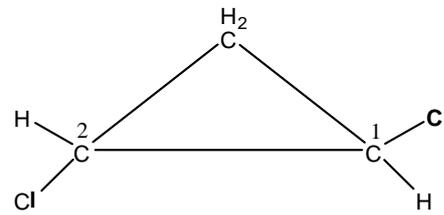


Cyclobutane

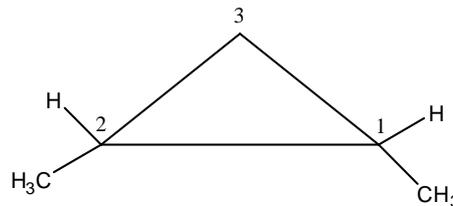


Cyclopentane

الكائنات الحلقية اشباه جزيئية تدعى الاشباه الجزيئية الهندسية Geometrical isomers فأذا كانت المجموعات تقع على الجانب نفسه يسمى (Gis)، وفي حالة وجود المجاميع المعوضة على جانبيين متقابلين يسمى Trans كما موضح بالمثال التالي:-

Cis 1, 2 - dichloro
CyclopropaneTrans 1, 2 – dichloro
Cyclopropane

سؤال:- اعطي الاسم العلمي للمركب الحلقي مع الاشارة الى الاشباه الجزيئية

Cis 1, 2 - dimethyl
Cyclopropane

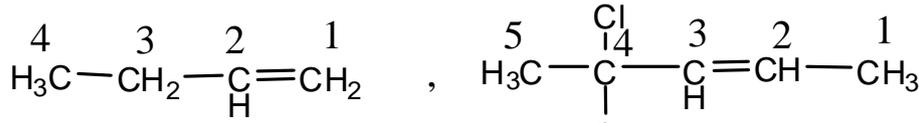
الالكينات Alkenes

الالكينات هي هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي اصرة كاربون – كاربون مزدوجة. تكون الصيغة العامة

للكينات هي C_nH_{2n} .

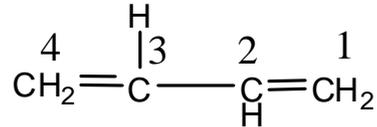
تسمية الالكينات Nomenclature

يتم تسمية الالكينات حسب النظام IUPAC باختيار اطول سلسلة مستمرة حاوية على الاصرة المزدوجة ويستبدل المقطع (ane) بالمقطع (ene) في الالكينات. ترقم ذرات الكربون بحيث تكون للاصرة المزدوجة اصغر رقم كما موضح بالامثلة التالية:



1- Butene

4- Chloro - 4 - methyl - 2- pentene



1,3 Butadiene

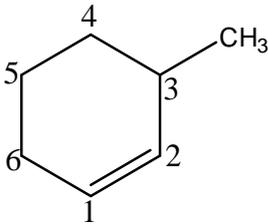
الخواص الفيزيائية Physical Properties

الالكينات لا تذوب بالماء ولكنها تذوب في بعض المذيبات غير القطبية كالبنزين والايثير وغيرها. تزداد درجة غليان الالكينات مع ازدياد حجم الجزيئة ويقل مع التشعب او التفرغ الالكيني.

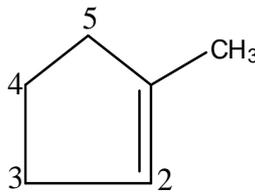
الالكينات الحلقية Cycloalkenes

يتم تسمية الالكينات الحلقية من الاصرة المزدوجة حيث نقوم بالترقيم من ذرة كربون الاصرة المزدوجة ويستمر خلال الاصرة المزدوجة لكل الحلقة.

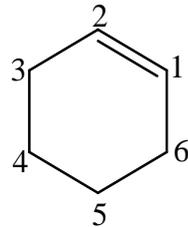
أمثلة:



3-methyl -1-cyclohexene



1- methyl- 1- cyclopentene



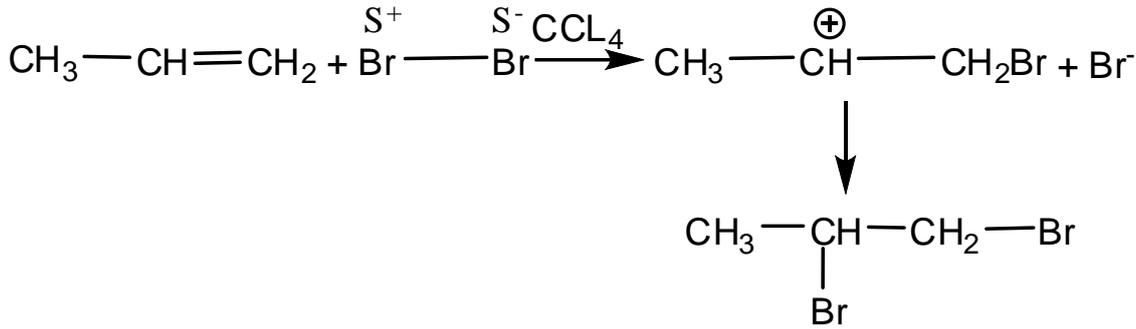
Cyclohexene

تفاعلات الالكينات Reactions of alkenes

وجود الكترولونات π في الاصرة المزدوجة يجعل الالكينات غنية بالالكترولونات لذا فإن تفاعلاتها تختص الاضافة الالكتروفيلية (تعاني نقص الكتروني او صفات حامضية).

1. إضافة الهالوجينات Addition of halogens

ان جزئية الهالوجين غير قطبية في الحالة الاعتيادية لكنها تكتسب استقطاباً عند اقترابها من سحابة الكترونات π السالبة في الالكين مما يؤدي الى كسر اصرى هالوجين - هالوجين وتكون اصرة كاربون - هالوجين مع تگون ايون الكاربونيوم الذي يتحد مع ايون الهالوجين السالب ليعطي الناتج كما موضح بالمثال التالي:-

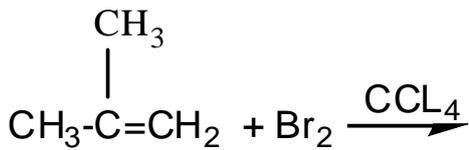


1, 2 - dibromopropane



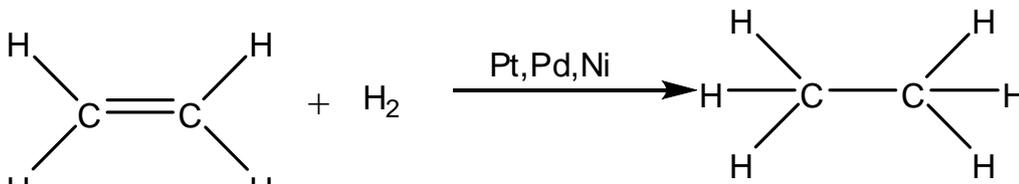
حسب ايون الكاربونيوم الاكثر استقراراً

سؤال:



2- methy-1- propene

2. إضافة الهيدروجين Addition of hydrogen

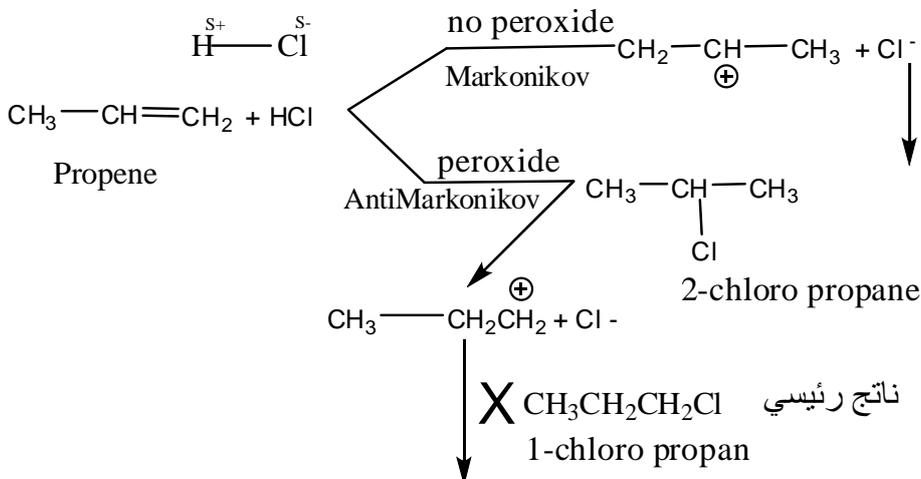
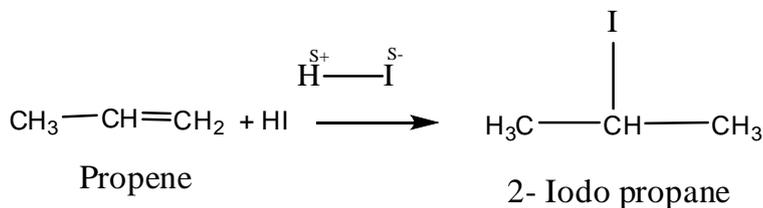


Ethane

Ethylene

3. إضافة هاليد الهيدروجين Addition of hydrogen halide

ان ميكانيكية الاضافة مشابهة لميكانيكية اضافة الهالوجين:



لان الناتج الاول ايون الكربونيوم اكثر استقرار من الناتج الثاني

قاعدة ماركونيكوف Markonikov base

عند اضافة HX تكوت حسب قاعدة ماركونيكوف والتي تنص على اضافة هيدروجين الكاشف الى ذرة كربون الاصرة المزوجة المرتبطة بعدد اكبر من ذرات الهيدروجين، ويضاف الهالوجين الى الذرة الاخرى للاصرة المزوجة.

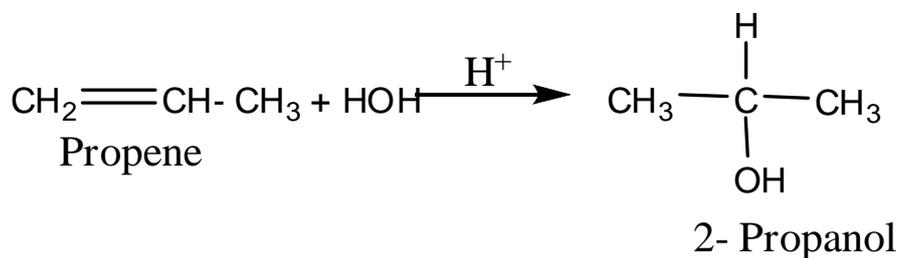
قاعد ماركونيكوف تتفق مع تكوين ايون الكربونيوم الاكثر استقراراً

اكثر استقرار ← اقل استقرار

ايون الكربونيوم الثالثي < ايون الكربونيوم الثانوي < ايون الكربونيوم الاول

4. اضافة الماء Addition of water

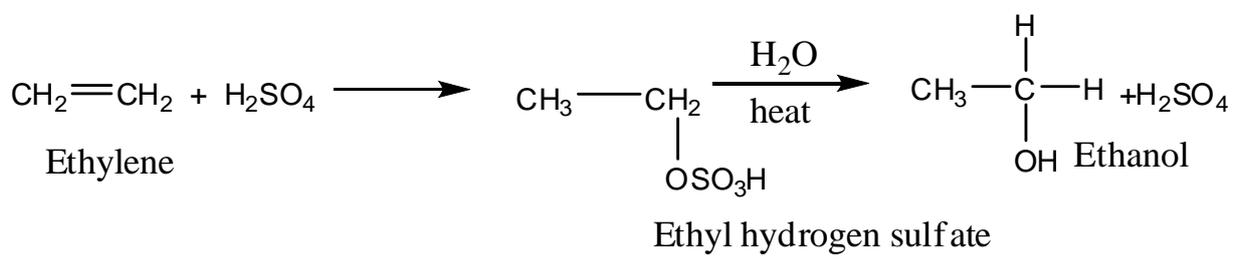
يضاف الماء الى الالكين بوجود عامل مساعد حامضي فيعطي الكحول.



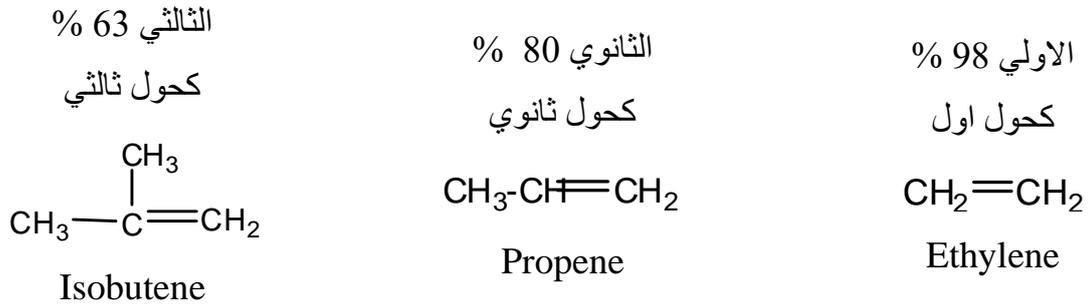
5. اضافة حامض الكبريتيك Addition of sulfuric acid

يضاف حامض الكبريتيك المركز الى الالكينات ليعطي استرات الكبريتات الهيدروجينية الذائبة بالماء، حسب قاعدة

ماركونيكوف Markonikov

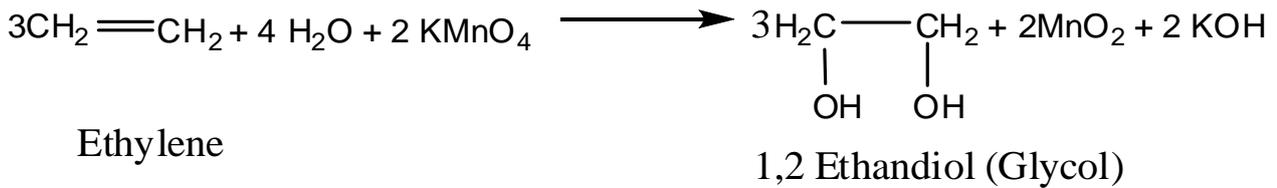


ملاحظة: الكحول الاولي يضاف من حامض



6. تكون الكلايكول Glycol formation

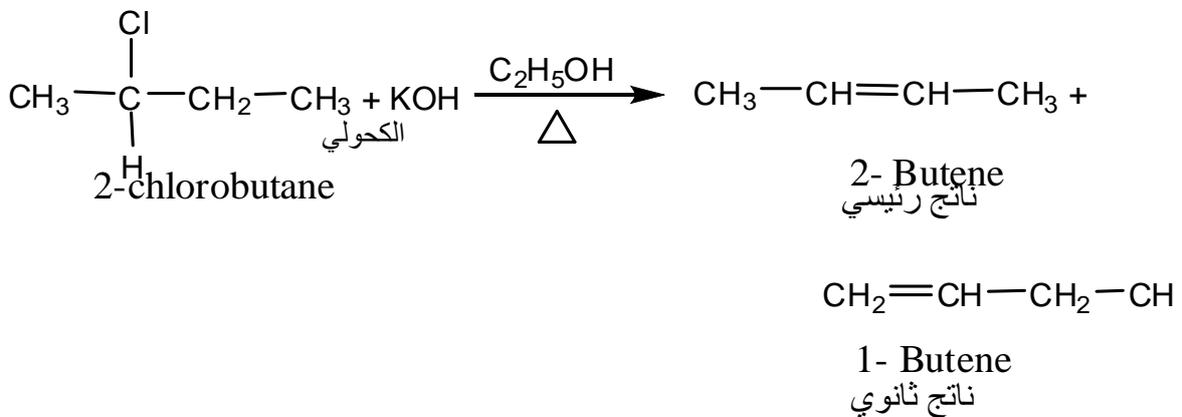
تتفاعل الالكينات مع المحلول المائي المخفف لبرمنغات البوتاسيوم ليعطي كحول ثنائي الهيدروكسيل يدعى الكلايكول ويدعى التفاعل (كشف باير) وهو كشف فيها يكشف عن الاصرة المزدوجة (الكشف عن الاصرة المزدوجة)



Preparation of alkenes تحضير الالكينات

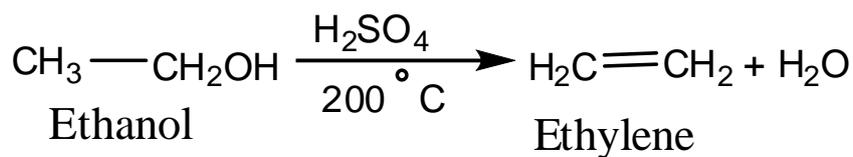
1. ازالة هاليد الهيدروجين من هاليد الاكيل Dehydrohalogenation from alkyl halide

يتم ازالة ذرة هيدروجين وذرة هالوجين من ذرتي كاربون متجاورتين بواسطة KOH الكحولي والتسخين كما في المعادلة:-

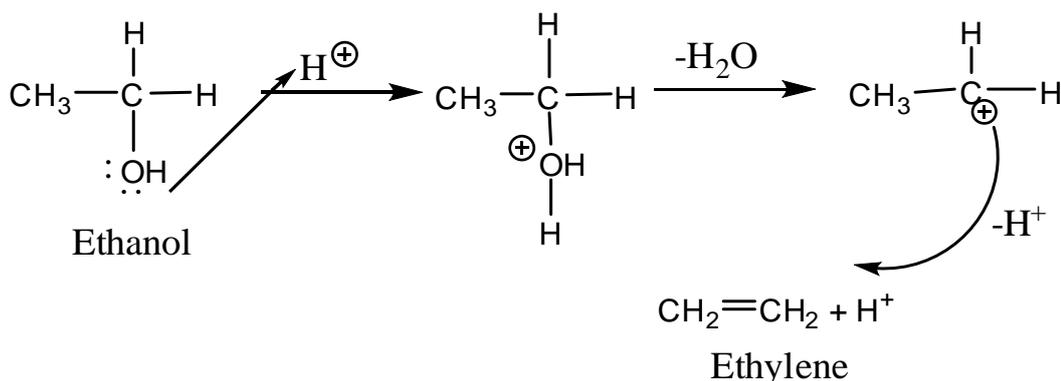


2. إزالة الماء من الكحولات Dehydration of alcohols

تسخين الكحولات مع كمية مناسبة مع العامل المساعد لحمض قوي H_2SO_4 أو H_2PO_4 الى درجة 200م أو امراها على Al_2O_3 في درجة حرارة اعلى، يتم حذف جزئية ماء وتكوين الالكين



اما ميكانيكة التفاعل فتضمنت تكوين ايون الكربونيوم ومن ثم فقدان بروتون وبالتالي تكوين الالكين الاكثر ثباتاً (الذي يحتوي على مجاميع الكيلية اكثر).



سؤال: اكتب ناتج سحب الماء من المركب 2- Butanol ؟

الالكينات Alkynes

الالكينات: هي هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي اصرة كاربون - كاربون ثلاثية وصيغتها العامة



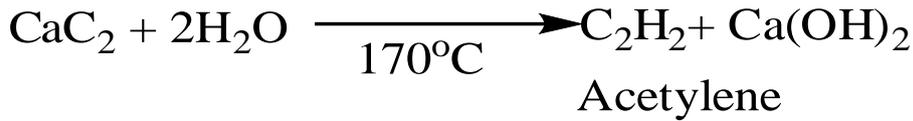
التسمية Nomenclature

تسمى الالكينات بصورة عامة كمشتقات للاستلين فمثلاً (CH₃-C ≡ C-H) هو مثيل استلين والمركب CH₃-C≡C-CH₃ هو ثنائي مثيل استلين. اما التسمية حسب IUPAC فتشتق بتغيير المقطع (ane) من اسم الالكان الاصلي بالمقطع (yne) فالمركب (Ethyne)(H-C≡CH) (CH₃-C≡CH) (Propyne) ، (HC₃-CH₂-C≡CH) (1-Butyne) (CH₃-C≡C-CH₃) (2-Butyne).

الالكينات من C1-C4 هي غازات ومن C5 فما فوق هي سوائل. يستعمل الاستلين في الشعلة الاوكسي استيلينية لقطع الفلزات ولحامها بسبب توليده حرارة عالية عند احتراقه مع الاوكسجين النقي.

تحضير الالكينات

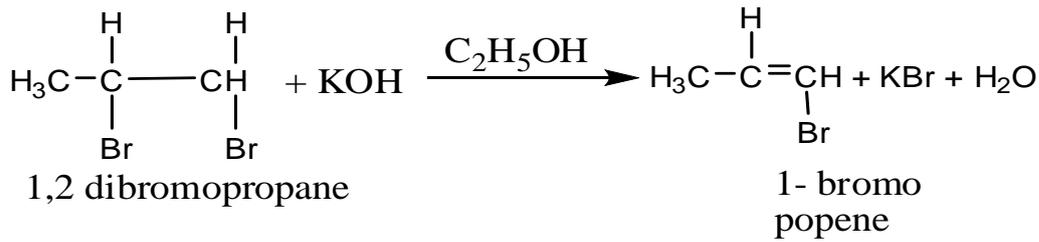
1. يحضر الاستلين صناعياً من فعل الماء بكاربيد الكالسيوم **Industrial source of Alkynes**



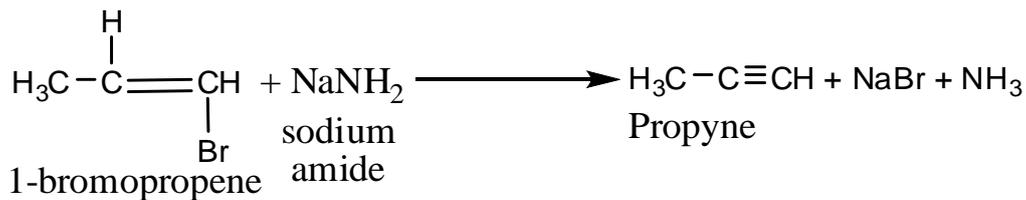
2. تحضير الالكينات بازالة هاليد الهيدروجين من الهاليدات الثنائية

Preparation of Alkynes by removal or dehydrohalogenation from alkynes dihalide

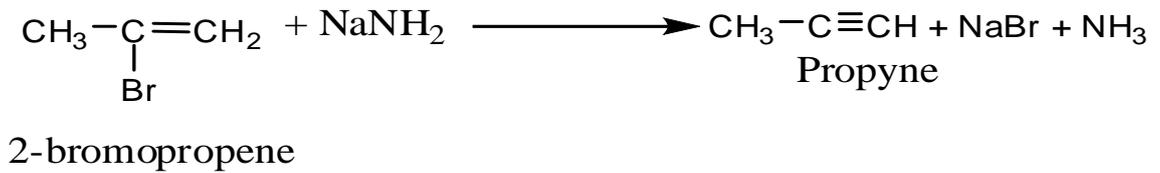
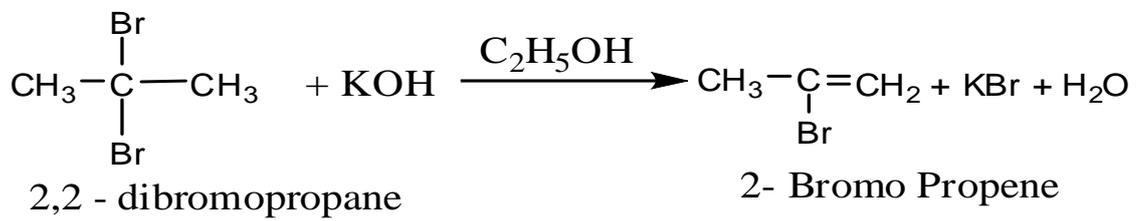
يمكن تحضير الالكينات بوساطة حذف هاليد الهيدروجين من الهاليدات الالكيلية الثنائية المجاورة vicinal او التوأمية Geminal



(هاليد ثنائي مجاور Vicinal)

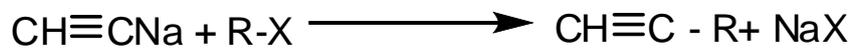


كما تستخدم نفس الطريقة تسحب هاليد الهيدروجين من الهاليد الثنائي التوأمية Geminal

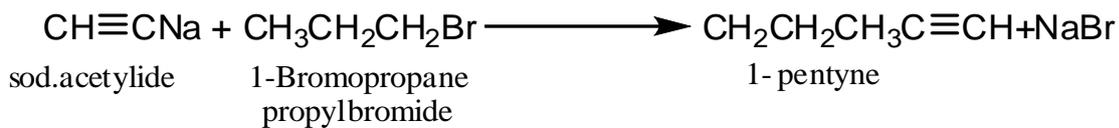


تستخدم في الخطوة الثانية قاعدة قوية لازالة المكافئ HBr

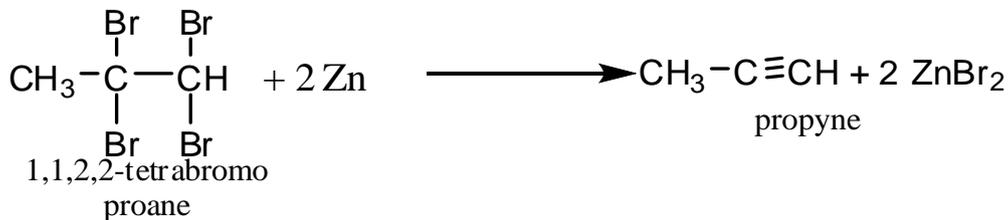
3. تفاعل استنيد الصوديوم مع هاليد الكيلي Reaction of sodium acetylide with alkyl halide



مثال:- حضري 1-بنتاين من استنيد الصوديوم مع هاليد الكيلي؟



4. سحب جزئية هالوجين مع الهاليدات الرباعية De halogenation from tetra halide



كل Zn تسحب 2Br

الخواص الفيزيائية

الالكينات لا تذوب بالماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية الاخرى مثل الايثروالبنزين و CCl4. كما تزداد درجة غليان الالكينات مع ازدياد عدد ذرات الكربون.

امثلة

$\text{CH} \equiv \text{CH}$
Acetylene (Ethyne)

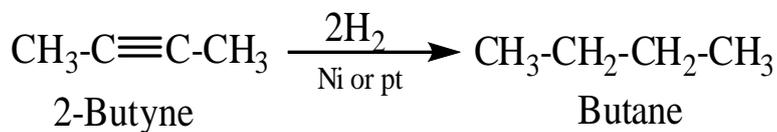
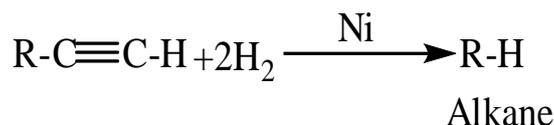
$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$
2- Butyne

$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$
Propyne

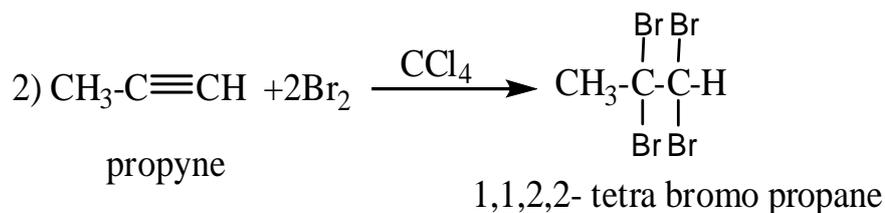
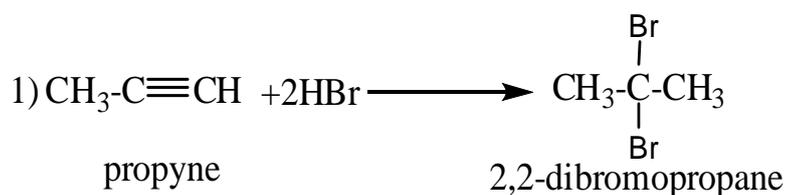
تفاعلات الالكينات Reactions of Alkyne

ان وجود الكترولونات π في الاصرة الثلاثية يجعل الالكينات تخضع لتفاعلات الاضافة الالكتروفيلية كما في الالكينات وباقل فعالية. تحتاج الاضافة الالكتروفيلية الى عوامل محفزة مثل املاح الزنبيق والنحاسوز للحوامض المناسبة وتجري الاضافة حسب قاعدة ماركونيكوف اي على اساس تكوين ايون الكربونيوم الاكثر ثباتاً. الهدرجة

Addition of hydrogen

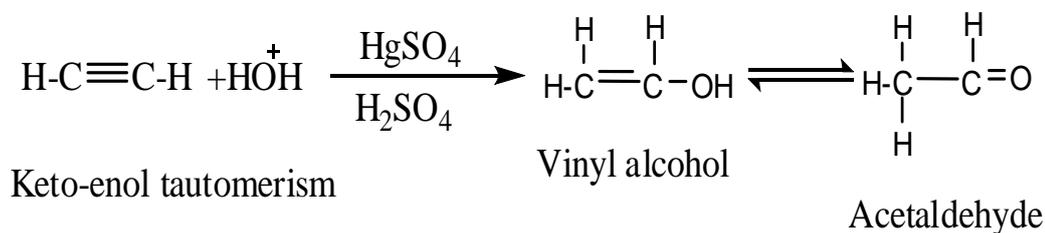


1. اضافة هاليد الهيدروجين Addition of hydrogen halide

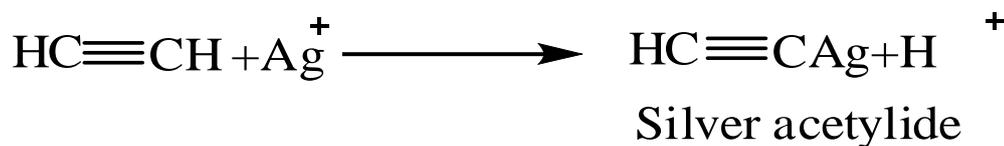
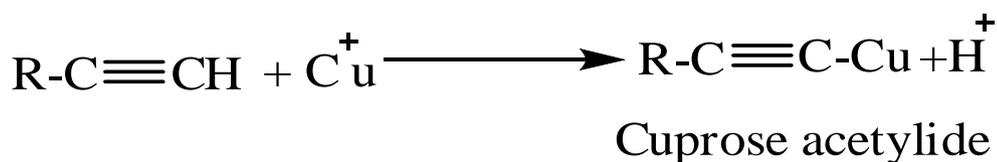


2. اضافة الماء Addition of water

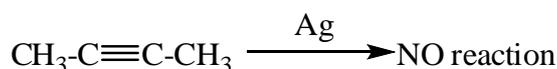
اضافة الماء الى الاصرة الثلاثية يؤدي الى تكوين مركبات الكربونيل وتتعمل الاضافة بوجود الحامض واملاح الزنبيق. ان الاستلين يتحول الى الاستالديهيد عند اضافة الماء، اما بقية الالكينات فانها تتحول الى كيتونات تحت نفس الظروف.



3. تكوين استليدات الفلزات الثقيلة Formation of heavy metal acetylide



ان ذرة الهيدروجين تكون حامضية تكون املاح مع بعض الايونات الفلزية وبخاصة املاح النحاسيك والفضة. يستخدم هذا الكشف للكشف عن H الطرفية اي الكشف عن الاصرة الثلاثية الطرفية لايحدث تفاعل اذا كانت الاصرة الثلاثية بالوسط مثل

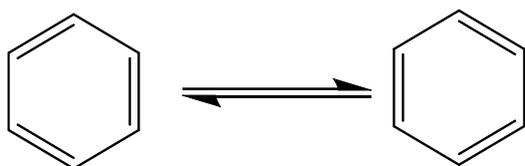


Aromatic hydrocarbons الهيدروكربونات الاروماتية

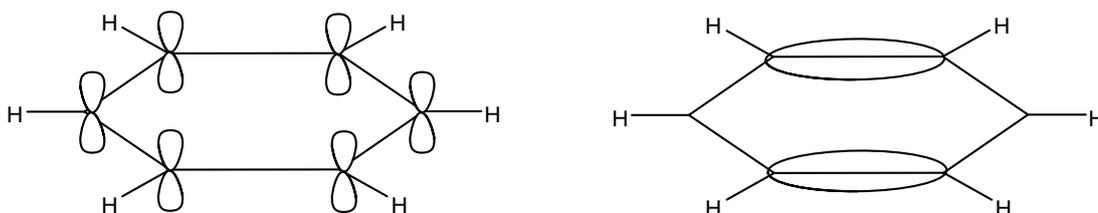
الهيدروكربونات الاروماتية: هي مركبات غير مشبعة وسميت بالاروماتية بسبب الرائحة العطرية لعدد من المركبات ويعتبر البنزين من اهم هذه المركبات.

البنزين: Benzene

البنزين سائل متطاير وبخاره سام صيغته C_6H_6 . ان الصيغة التركيبية للبنزين يتركب من ست ذرات كاربون ويحتوي على اواصر مزدوجة ومفردة فهو مركب حلقي. وتتصل ذرة هيدروجين واحدة بكل ذرة كاربون.



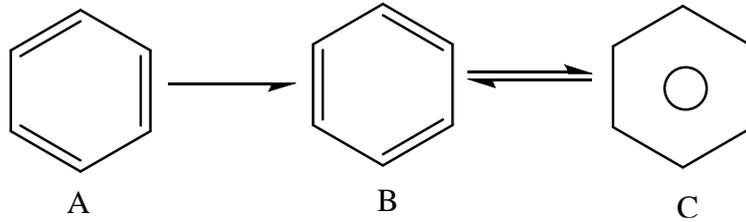
ان الهيكل الاساسي لحلقة البنزين يتكون من شكل سداسي منتظم، يتركب من اواصر سيكما δ كاربون هي واواصر π .



المدار الجزيئي للبنزين

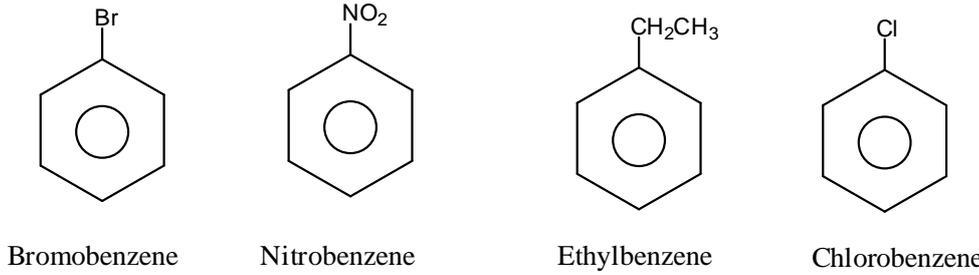
نظرية الرنين Resonance

نظرية الرنين اوضحت ان صيغة البنزين تتذبذب بين صيغتين (A، B) اللذان لايمثلان التركيب الصحيح للبنزين. ان التركيب الحقيقي للبنزين هو هجين رنيني Resonance hybride

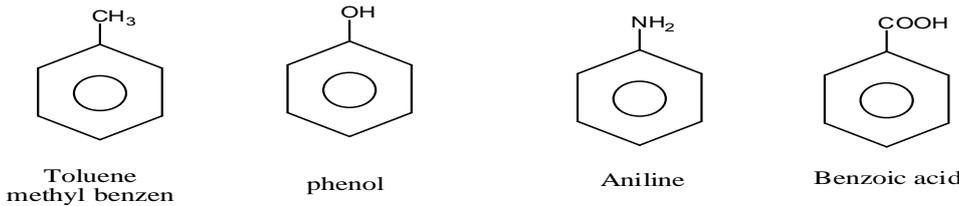


تسمية مشتقات البنزين

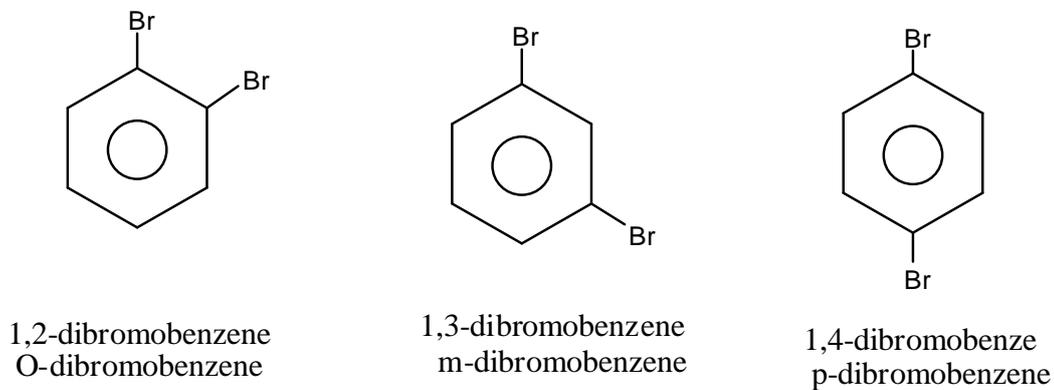
تسمى نتائج الاستبدال الاحادي للبنزين كمشتقات للبنزين مثلاً



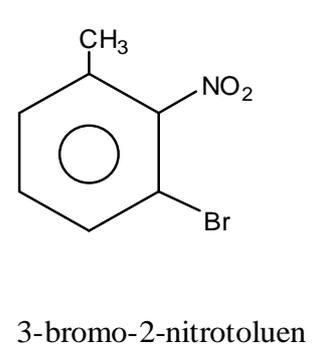
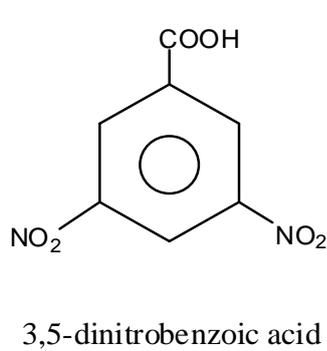
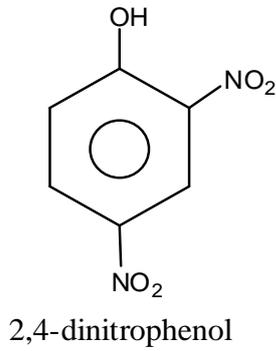
كما يوجد اسماء خاصة للبنزين الاحادي لاستبدال لازالت تستخدم كما هو مبين اعلاه:



كما تسمى المشتقات ثنائية الاستبدال للبنزين كمشتقات للبنزين. وفي نظام التسمية بطريقة (IUPAC) يتم ذكر ارقام ذرات الكربون المعوضة بالمجموعات، اما التسمية في النظام القديم فيتم استعمال الكلمات اورثو (O) (1،2)، ميتا (m) (1،3) وبارا (P) (1،4) وقد اختصرت الكلمات الى (o, m, p) عند الكتابة، كما موضح في الامثلة:



وفي حالة وجود ثلاث مجاميع معوضة او اكثر يتم استخدام الترقيم للاستدلال على مواقع هذه المجموعات كما موضح بالامثلة التالية:

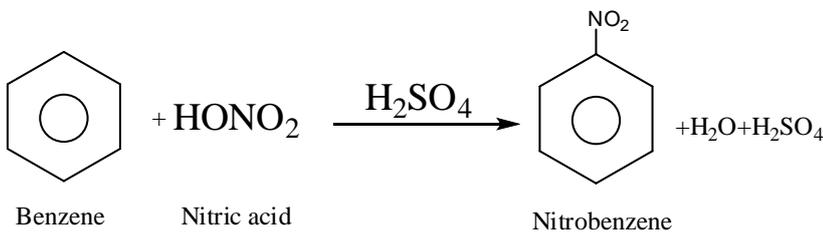
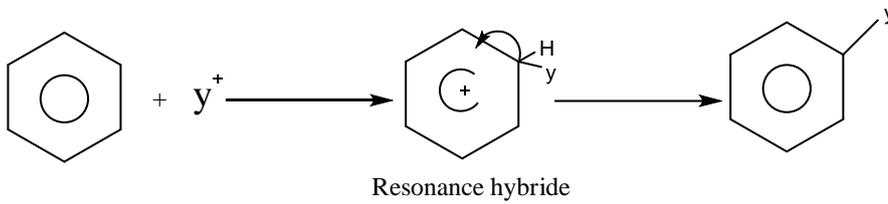


Reactions of aromatic hydrocarbons: تفاعلات الهيدروكربونات الاروماتية:

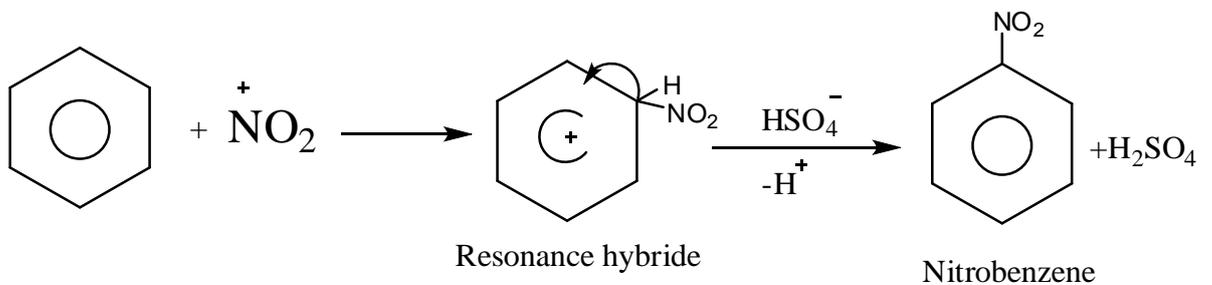
ان تفاعلات الاستبدال او التعويض الالكتروفيلي *Electrophilic Substitution* هي احدى التفاعلات الرئيسية للبنزين. حيث تتضمن مهاجمة الكاشف الالكتروفيلي (الباحث عن الالكترين) لالكترونات المدار π وتكوين اصرة مؤقتة مع ذرة كربون الحلقة مكوناً ايون الكربونيوم الوسطي المستقر بالرنين ثم يلي ذلك فقدان ذرة الهيدروجين المتصلة بذرة الكربون نفسها المتصلة بالمجموعة المهاجمة بفعل قاعدة.

بعض امثلة تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية الاروماتية مايتي:

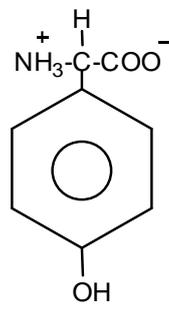
1. النيترة Nitration



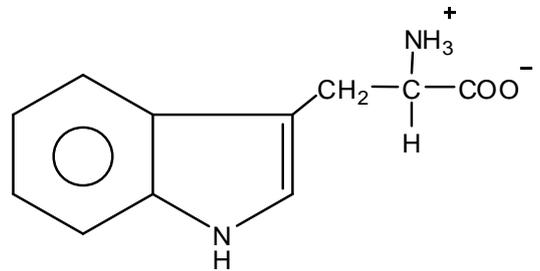
ان الكاشف الالكتروفيلي في تفاعلات النيترة هو NO_2^+ والذي ينتج من التفاعل التالي:



يستفاد من هذا الكشف للكشف عن الحوامض الامينية الاروماتية مثل التايروسين والتريوفان



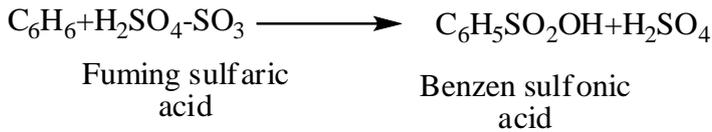
Tyrosine



Tryptophan

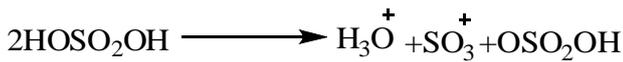
2. السلفنة Sulphonation

يحضر حامض بنزين - سلفونيك من تفاعل البنزين مع حامض الكبريتيك الداخن $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ كما موضح بالمعادلة التالية:



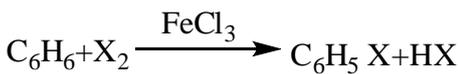
حامض الكبريتيك الداخن

في عملية السلفنة يكون ثالث اوكسيد الكبريت (SO_3^+) هو الكاشف الالكتروفيلي وفي حالة عدم استخدام حامض الكبريتيك الداخن يتكون SO_3 من التفاعل التالي:



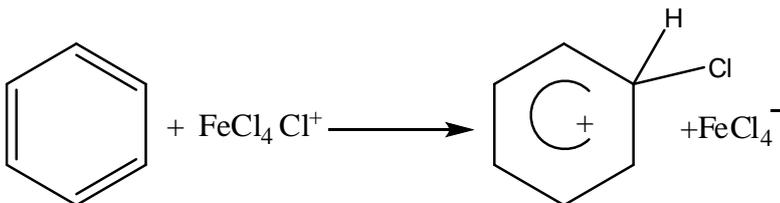
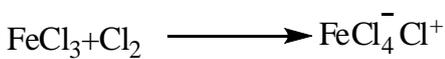
3. الهلجنة Halogenation

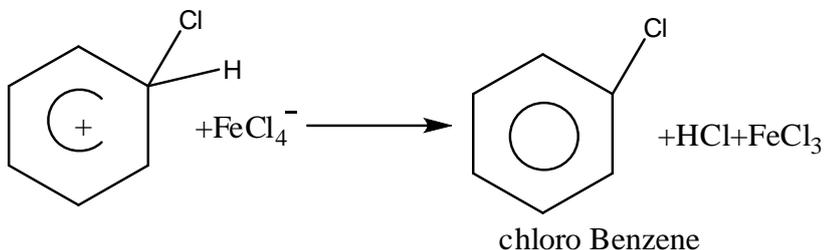
ان المعادلة العامة لهلجنة البنزين هي كالآتي:



(x=Br, Cl)

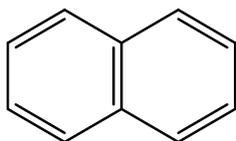
في تفاعلات الهلجنة يكون الكاشف الالكتروفيلي هو (X^+) وينتج من تفاعل الهالوجين مع العامل المساعد



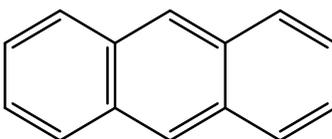


المركبات الاروماتية متعددة الحلقة Polynuclear Aromatic Compounds

وهي مجموعة من المركبات الاروماتية الحاوية على حلقتين او اكثر من حلقات البنزين المعوضة او غير المعوضة. هذه المركبات تحضر من مصدر رئيسي هو قطران الفحم. يعتبر النفثالين من ابسط افراد هذه المركبات، فهو مركب صلب يحتوي على حلقتين بنزين ملتحمتين. وهناك مركبات الانتراسين والفينانثرين وغيرها.

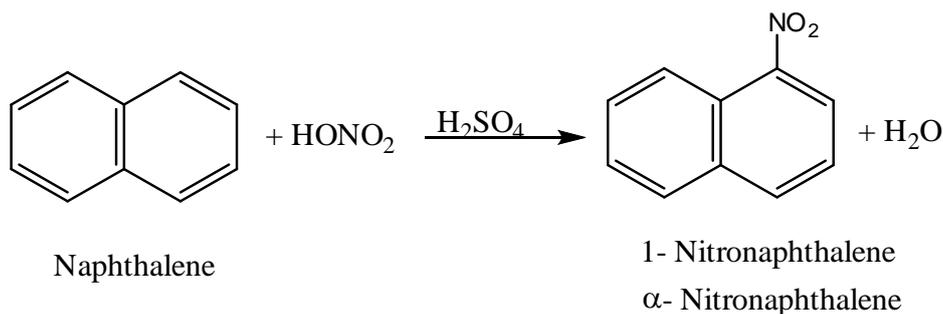


Naphthalene



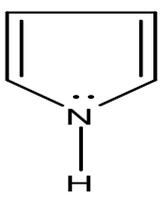
Anthracene

يعتبر النفثالين اقل اروماتية من البنزين، كما يخضع الى تفاعلات استبدال الالكتروفيلي الذي يحصل على الموقع 1 او α بسهولة اكثر من الموقع (2)

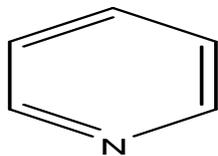


الأنظمة الحلقية غير المتجانسة الاروماتية

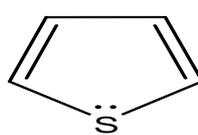
المركبات الحلقية غير المتجانسة تحتوي على ذرة او اكثر من العناصر الاخرى غير الكربون في الحلقة. ان اكثر الذرات غير الكربون الموجودة هي الاوكسجين والكبريت والنتروجين. اليك الصيغ التركيبية لبعض المركبات



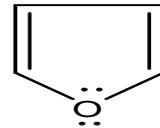
Pyrrole



Pyridine



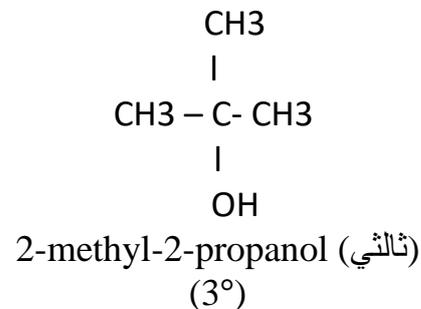
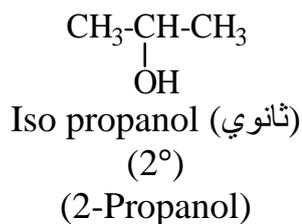
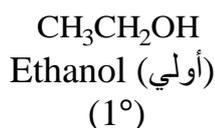
Thiophene



Furan

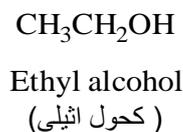
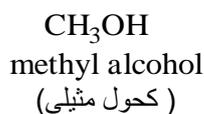
الكحولات Alcohols

الكحولات: هي مركبات عضوية تحتوي جزيئاتها على مجموعة وظيفية هي مجموعة الهيدروكسيل (OH) وصيغتها العامة $C_nH_{2n+1}OH$ أو ROH حيث تمثل R مجموعة الكيلية تصنف الكحولات الى كحولات اولية وثانوية وثالثية كما موضح بالامثلة التالية:

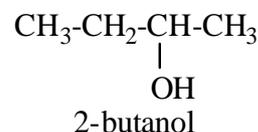
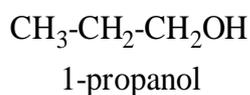


تسمية الكحولات Nomenclature of alcohols

يتم تسمية الكحولات باضافة كلمة الكحول الى اسم المجموعة الالكيلية المرتبطة بمجموعة الهيدروكسيل، فمثلاً (تسمية سابقة)

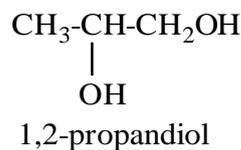


اما التسمية حسب نظام IUPAC فيكون باختيار اطول سلسلة كاربونية تحمل احدى ذراتها مجموعة الهيدروكسيل، حيث يشتق اسم الكحول من اسم سلسلة الهيدروكربون المقابل مع استبدال حرف (e) بالمقطع (-ol) كما موضح بالامثلة التالية:



هناك مركبات كحولية لها اكثر من مجموعة OH تسمى الكلايكولات والتي لها مجموعتان (diols)OH

مثل:



جدول رقم (1) بعض الكحولات المختارة

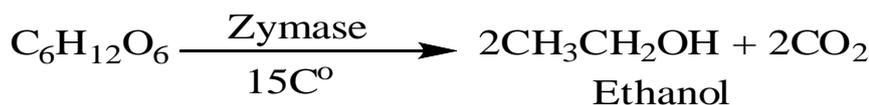
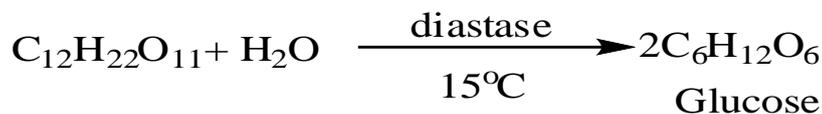
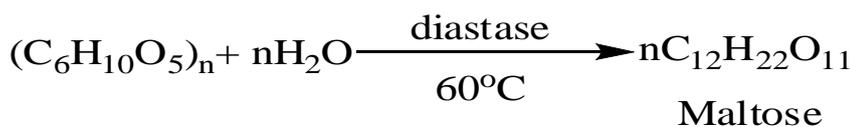
Structural Formula	IUPAC name	Name
CH ₃ OH	Methanol	الكحول الميثيلي
CH ₃ CH ₂ OH	Ethanol	الكحول الايثيلي
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	1-propanol	الكحول البروبيل الاعتيادي
CH ₃ CHOH CH ₃	2-propanol	الكحول الايزو بروبيلي
CH ₃ CH ₂ CHOH CH ₃	2-Butanol	الكحول البيوتيلي الثاني
(CH ₃) ₃ COH	2-methy-2-propanol	الكحول البيوتيلي الثالثي
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	Phenyl methanol	الكحول البنزيلي

تحضير الكحولات. Preparationalalcohol.

1. المصادر الصناعية Industrail Source

الكحول الايثيلي

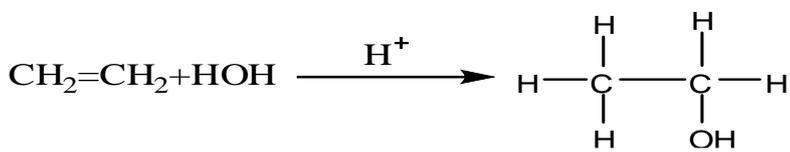
تعد طريقة التخمر للسكريات (الكاربوهيدرات) مصدراً جيداً للكحول الايثيلي حيث تعمل الانزيمات الموجودة في الخميرة على تحطيم جزيئات السكر الى الايثانول. فمثلاً عند تسخين الشعير بدرجة 60°C لفترة معينة تتحول الى مالتوز بواسطة انزيم Diastase الموجود بالشعير ومن ثم بواسطة انزيمات اخرى نحصل على الايثانول كما في المعادلات الاتية:



تحضير الكحولات مختبرياً

(A) تحضير الكحولات باضافة الماء الى الاكينات

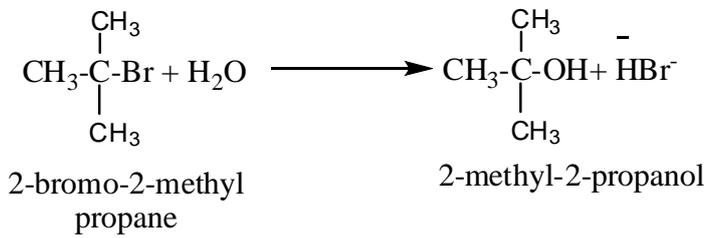
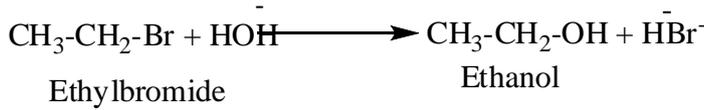
ان الاضافة تخضع لقاعدة ماركونيكوف وبوجود عامل مساعد حامضي



س/ حضري 1-propanol من H₂O + propene وبوجود عامل مساعد حامضي

(B) تحضير الكحولات من التحلل المائي لهاليدات الالكيل

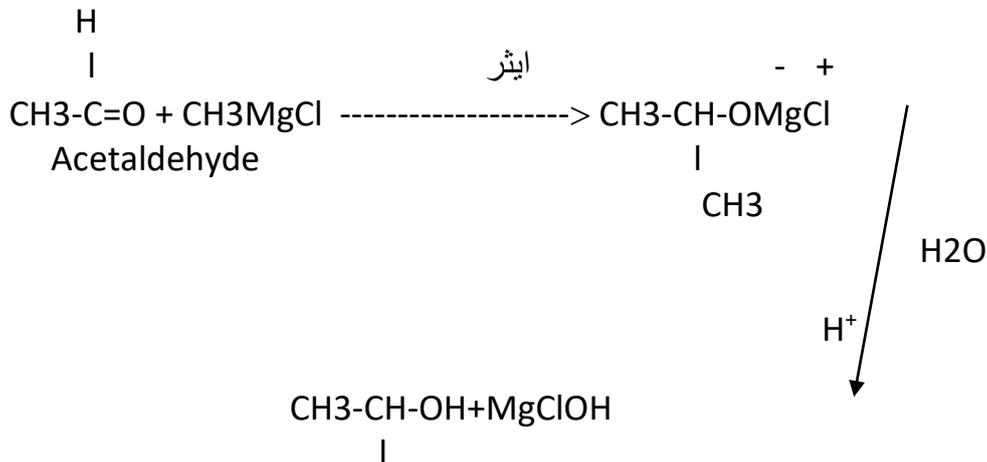
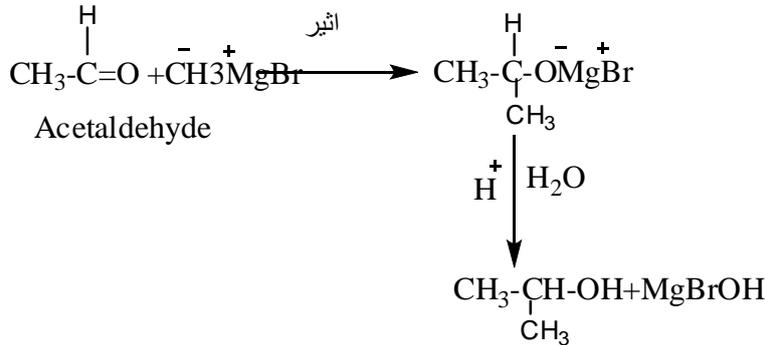
تتحلل هاليدات الالكيل مائياً فتعطي الكحول المقابل. ان هذا التفاعل مناسب لتحضير الكحولات الاولية والثانوية والثالثية كما موضح بالامثلة:

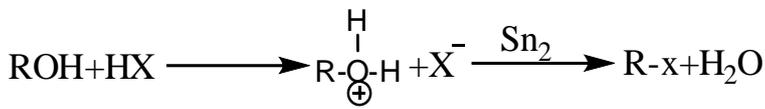


(C) تحضير الكحولات من تفاعلات كرينيارد

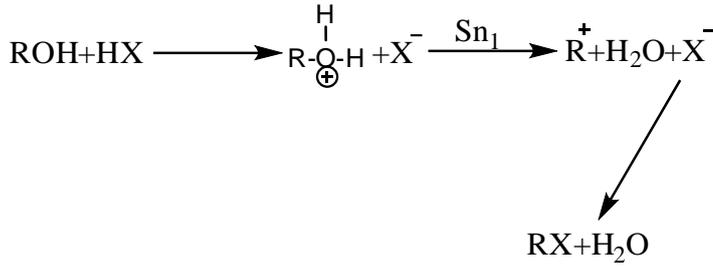
يمكن تحضير الكحولات من تفاعلات مركبات الكربونيل (

الالديهيدات و الكينونات) مع كواشف كرينيارد R⁻Mg⁺X ومن ثم تحلل الناتج مائياً بوجود حامض.

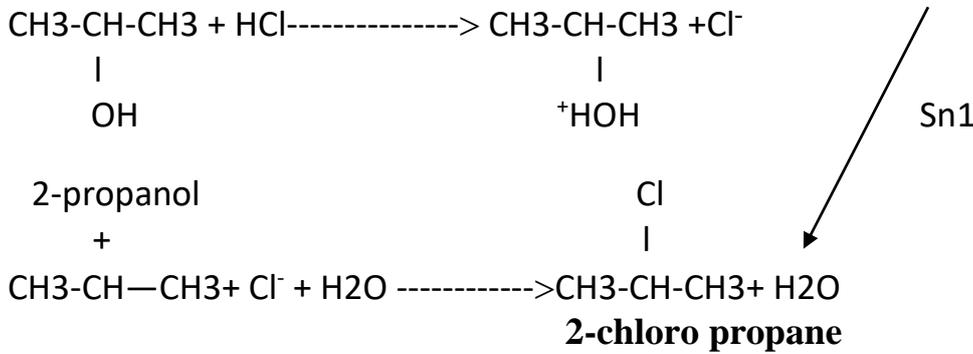




اما عند تفاعل HX مع الكحولات الثانوية والثالثية تخضع لميكانيكية تفاعلات التعويض النيوكليوفيلية احادية الجزيئة (Sn₁).

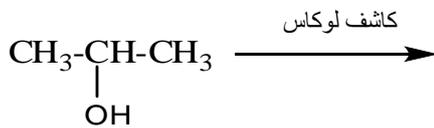


مثال : كحول ثانوي



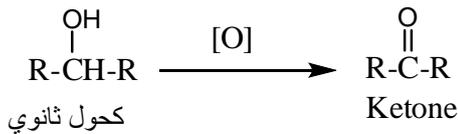
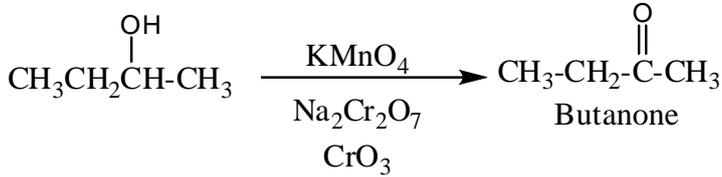
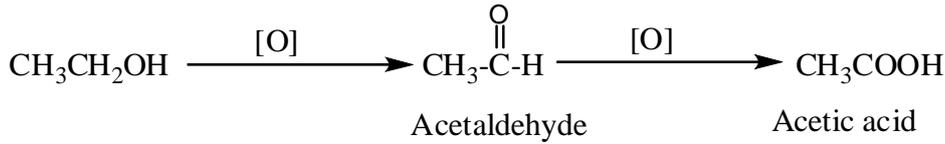
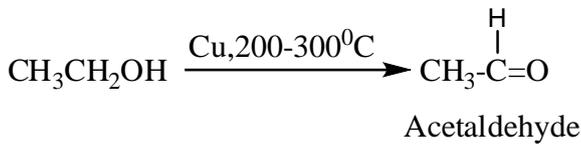
سؤال: وضح ميكانيكية تفاعل HCl مع CH₃CH₂OH (كاشف لوكاس)؟

سؤال: ماهي ميكانيكية التفاعل للمركب:



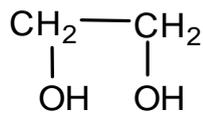
3. تأكسد الكحولات

تتأكسد الكحولات الاولية تحت ظروف معينة غير شديدة الى الالديهيدات ومن ثم يتأكسد الالديهيد الى حامض كربوكسيلي. اما الكحولات الثانوية فأنها تتأكسد الى الكيتونات. اما الكحولات الثالثية فلا تتأكسد بسهولة

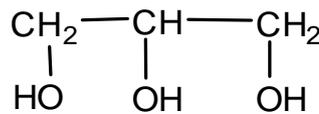


كحولات متعددة الهيدروكسيل

هناك كحولات تحتوي على أكثر من مجموعة هيدروكسيل تسمى بالكحولات متعددة الهيدروكسيل مثل:



Ethylene glycol
(diols)

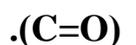


GlyCerol (Triols)

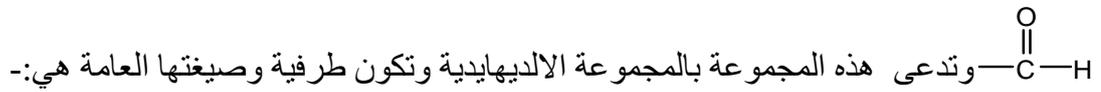
يعد الاثلين كلايكول من المركبات الأكثر شيوعاً فهو سائل عديم اللون سام كالميثانول ويذوب بالماء. اما الكليسرول او الكليسرين فهو سائل لزج حلو المذاق يدخل في تركيب الدهون (غير سام). من السكريات المتعددة الهيدروكسيل هي Glucose و Fructose .

الالديهيدات والكي-tonات Aldehydes and Ketones

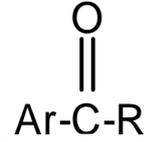
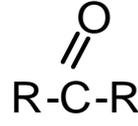
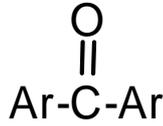
تمثل الالديهيدات والكي-tonات مركبات الكربونيل. حيث تكون المجموعة الوظيفية هي مجموعة الكربونيل



1. **الالديهيد:** تمتاز الالديهيدات باحتوائها على ذرة هيدروجين مرتبطة بالكربون لمجموعة الكربونيل



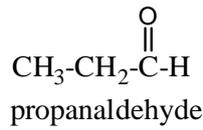
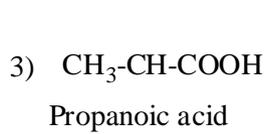
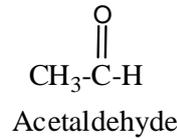
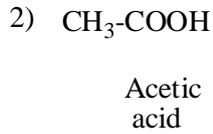
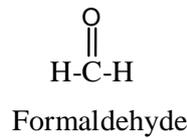
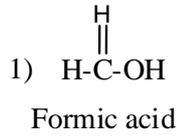
2. **الكيتونات:** تحتوي على مجموعة كربونيل تقع في اي موقع من الجزيئة ماعدا الطرفية وصيغتها العامة هي:



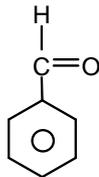
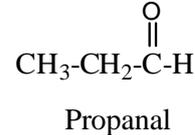
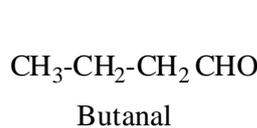
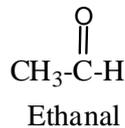
حيث تمثل R: مجموعة الكيلية ، Ar : مجموعة ايلية

تسمية الالديهيدات والكيتونات

يسمى الالديهيدات باستعمال الحامض الكربوكسيلي المقابل باستبدال المقطع الاخير من اسم الحامض (ic) واستبدالها بكلمة الديهيد كما موضح بالامثلة التالية:

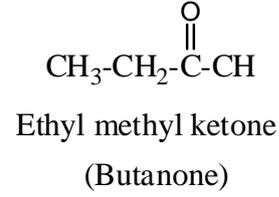
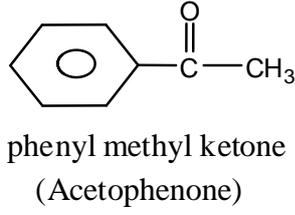
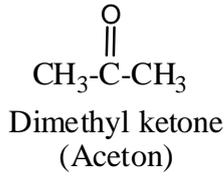


اما حسب النظام العام فان اسم الديهيد يشتق من اسم الالكان الاصلي باضافة المقطع al للدلالة على الالديهيد.

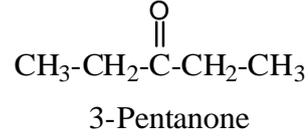
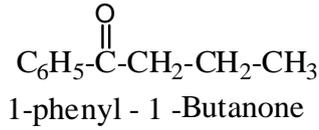


Benzaldehyde

اما بالنسبة الى الكيتونات فإن الاسم الاعتيادي يكون بتسمية المجموعات المتصلة لمجموعة الكربونيلية ثم اضافة كلمة كيتون كما في الامثلة:



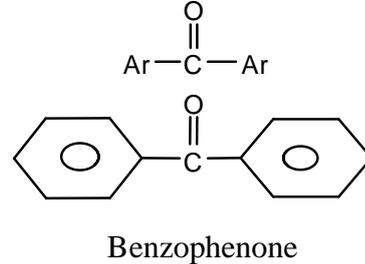
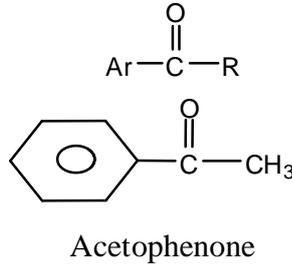
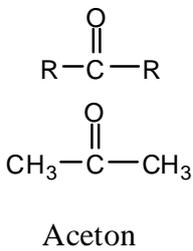
اما حسب نظام التسمية فيتم تسمية الكيتون باستعمال اسم الالكان الاصلي واطافة المقطع (one) الى نهاية اسم الالكان، واذا كان للكيتون اكثر من اربع ذرات كربون فترقم ذرات الكربون كما في الامثلة التالية:



يوضع الجدول التالي بعض مركبات الالديهيدات والكيتونات

الصيغة التركيبية	الاسم الدولي	الاسم الشائع
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	Methanal	Formaldehyde
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{H} \end{array}$	Propanal	Propanaldehyde
$(\text{CH}_3)_2-\text{C}=\text{O}$	Aceton	Dimethyl ketone
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{C}=\text{O}$	Diphenylmethanone	Benzophenone

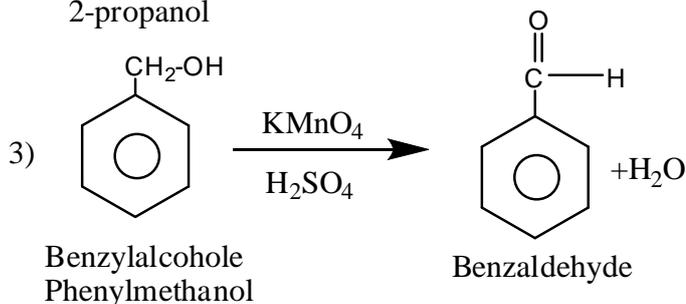
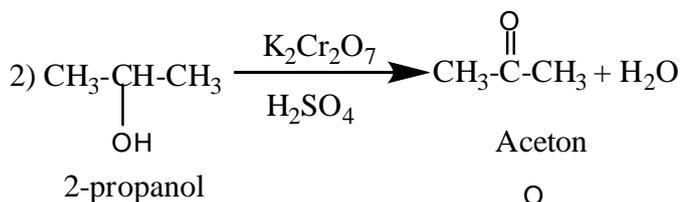
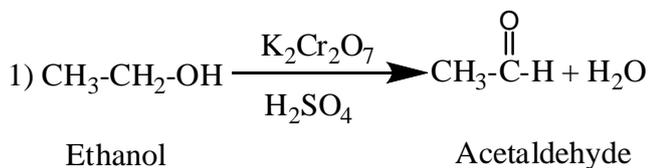
تركييب الكيتونات



تحضير الالديهيدات والكيتونات

1. اكسدة الكحولات Oxidation of alcohols

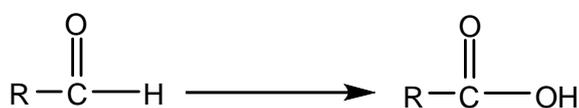
يتم تحضير الالديهيدات والكي-tonات من اكسدة الكحولات الالوية والثانوية بواسطة محلول حمض لدايكرومات او برمنغات البوتاسيوم



تفاعلات الالديهيدات والكي-tonات

1. الأكسدة

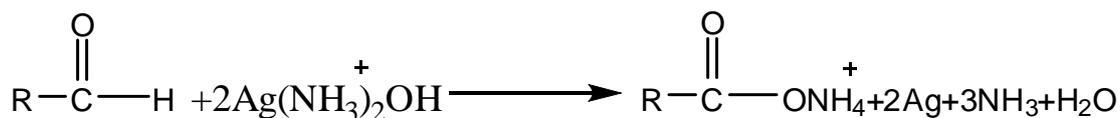
تتأكسد الالديهيدات بسهولة بجميع العوامل المؤكسدة حتى بالهواء الى حامض كاربوكسيلي



اما اكسدة اصرة كاربون- كاربون للكي-ton فتكون اصعب من اكسدة الاصرة كاربون- هيدروجين. لذا الكي-tonات لاتتأكسد بسهولة. يتم التميز بين الالديهيدات والكي-tonات من خلال تفاعلها مع كاشف تولن (نترات الفضة الامونياكي) والذي يحضر من ذوبان نترات الفضة في زيادة من هيدروكسيد الامونيوم.



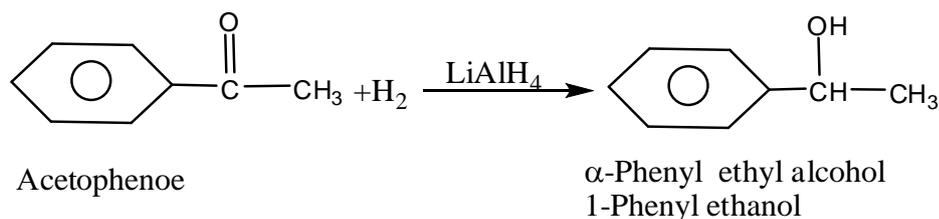
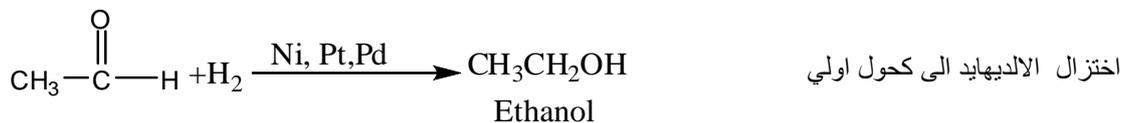
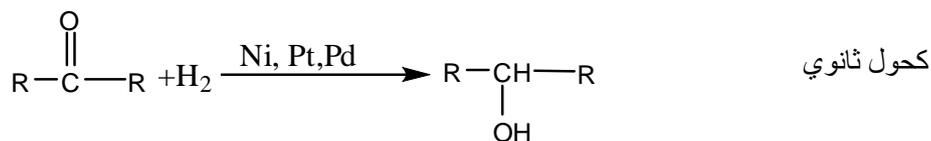
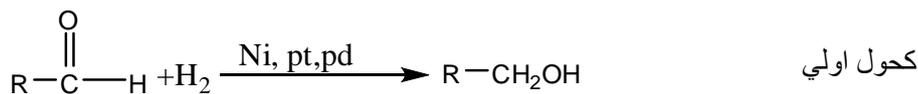
ان تفاعل كاشف تولن مع الالديهيدات ينتج الفضة الحرة التي تلتصق بالجدران الداخلية لانبوبة التفاعل لتكون المرآة الفضية.



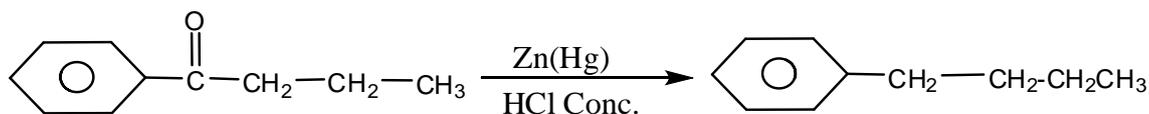
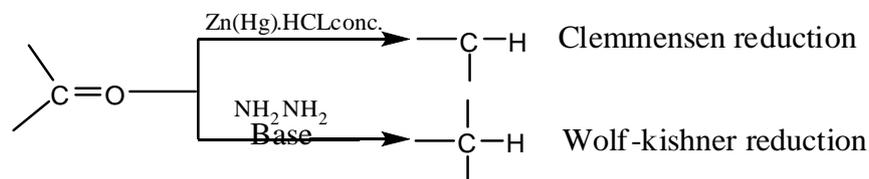
2. الاختزال Reduction

Reduction to alcohols الاختزال الى الكحولات (A)

تختزل الالديهيدات الى كحولات اولية بينما تختزل الكيتونات الى كحولات ثانوية. حيث يكون الاختزال باضافة الهيدروجين الى مجموعة الكربونيل بوجود عامل محفز.

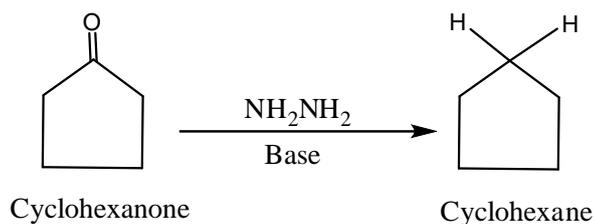
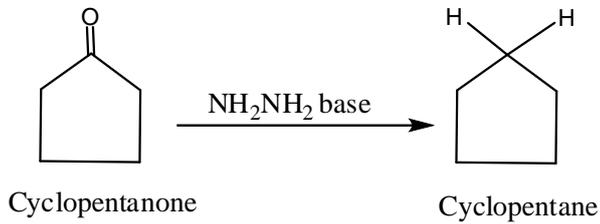


Reduction to hydrocarbons الاختزال الى الهيدروكربون (B)



1-Phenyl propyl ketone
1-phenyl butanone

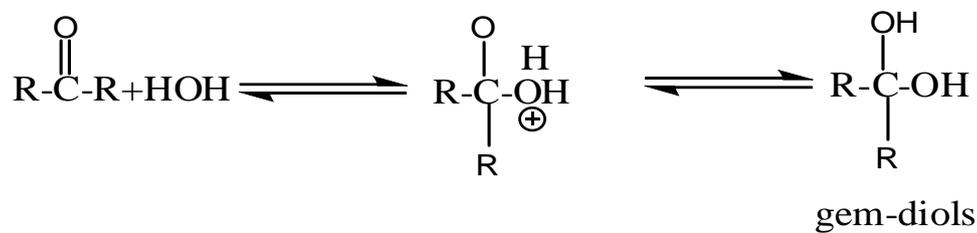
n-Butyl benzene
1-phenyl butane



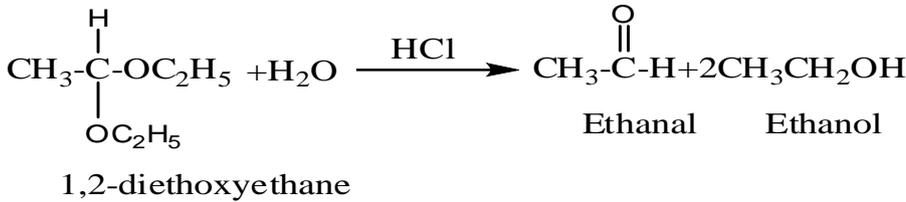
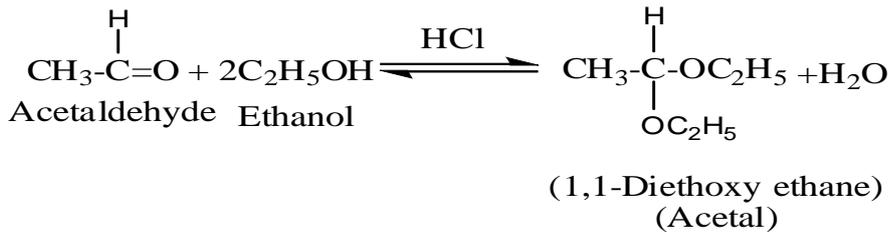
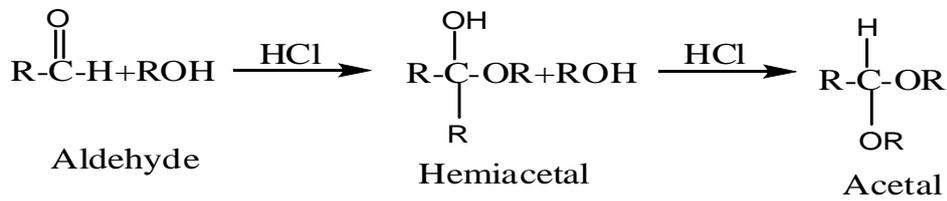
3. تفاعلات الاضافة Addition reactions

1. اضافة الماء Addition of water

المركبات الكربونيلية تتفاعل مع النيوكلوفيلات التي لها ازواج الكترونية غير مساهمة (قواعد لويس) مثل الماء والكحول والامونيا تفاعلات اضافة الكتروفيلية، فمثلاً الماء يضاف في تفاعل عكسي لينتج الدايلولت التوامية geminal-diols ، (gem-diols) تكون غير مستقرة



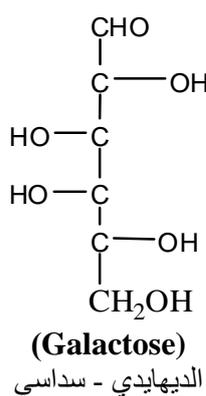
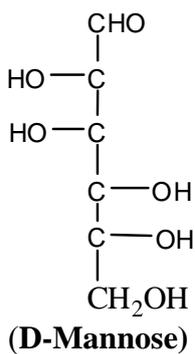
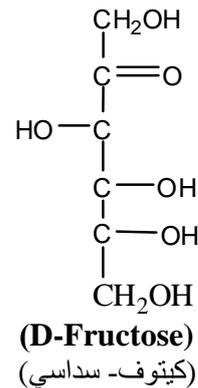
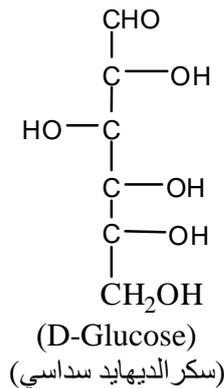
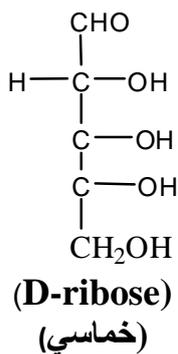
2. اضافة الكحولات Addition of alcohols



أمثلة عن السكريات الالديهيدية والكيثونية

السكريات الالديهيدية وهي سكريات سداسية ذرات الكربون او خماسية والكيثونية هي سداسية ذرات

الكربون



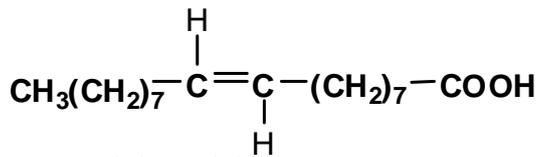
الحوامض الكربوكسيلية Carboxylic acid

هي مركبات عضوية تحتوي على مجموعة وظيفية هي مجموعة الكربوكسيل (Carboxyl group) وهي حوامض عضوية (اليفاتية. اروماتية).توجد الحوامض العضوية الاليفاتية في الدهون وتدعى بالحوامض الدهنية fatty acids وتكون اما مشبعة او غير مشبعة كما في الامثلة التالية:-

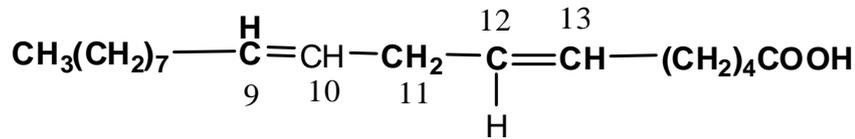


Palmitic acid

Stearic acid



Oleic acid



Linoleic acid (Δ 9,12)

Unsaturated acid



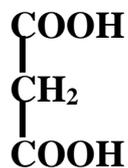
Propanoic acid



Butanoic acid



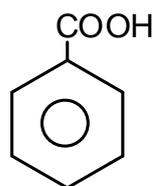
Oxalic acid



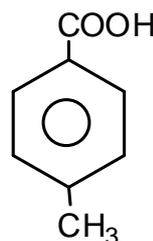
Malonic acid

حوامض ثنائية الكربوكسيل

اما الحوامض الكربوكسيلية الاروماتية Aromatic Carboxyl acid فهي التي تحتوي على مجموعة كربوكسيل (COOH) ترتبط بالحلقة الاروماتية مثل:



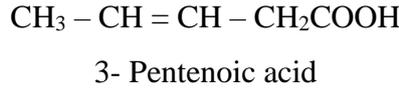
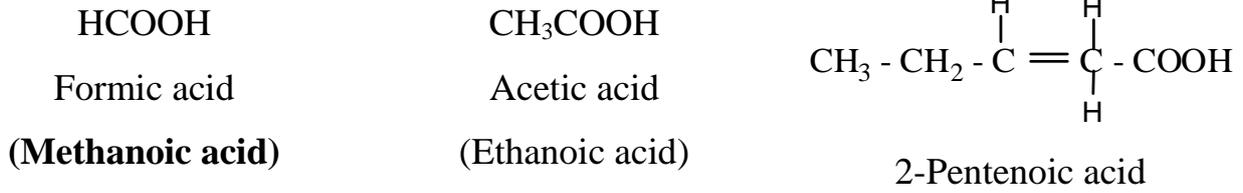
Benzoic acid



P-Toluic acid
(P- methyl benzoic acid)

تسمية الحوامض الكربوكسيلية

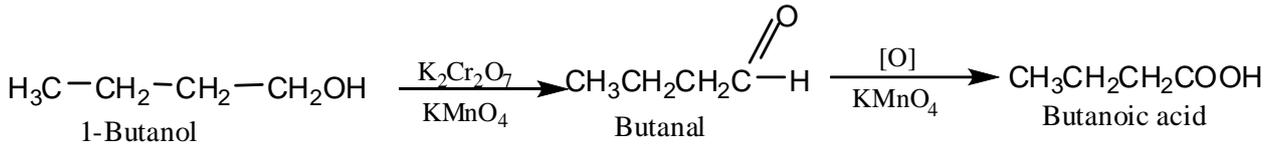
يتم تسمية الحوامض الكربوكسيلية حسب النظام الدولي فتشتق من اسم الهيدروكربون المقابل واستبدال الحرف e الاخير من اسم الهيدروكربون المقابل بالمقطع (- oic) واطافة كلمة حامض.



تحضير الحوامض الكربوكسيلية

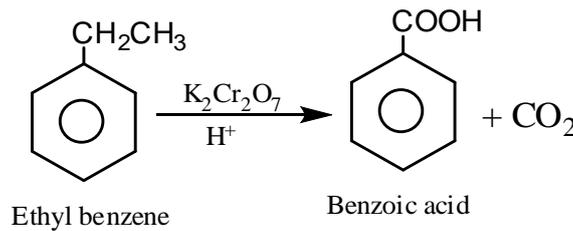
1. اكسدة الكحولات الاولية

تتأكسد الكحولات الاولية الى الالديهيدات ومن ثم الى الحوامض ويتم ذلك بوجود عوامل مؤكسدة قوية.



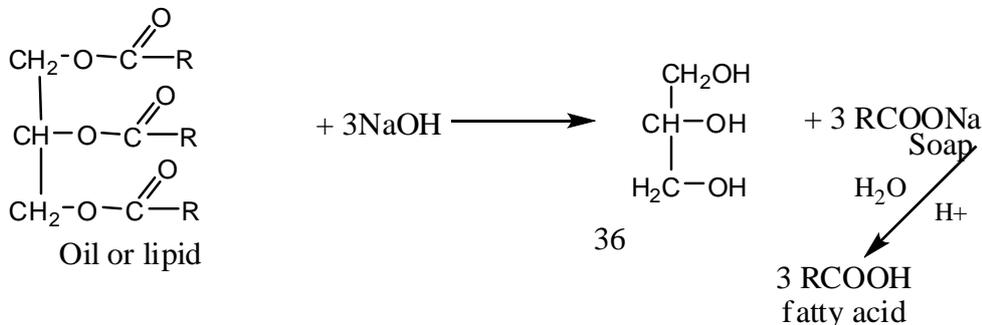
2. اكسدة الاريينات (حوامض اروماتية)

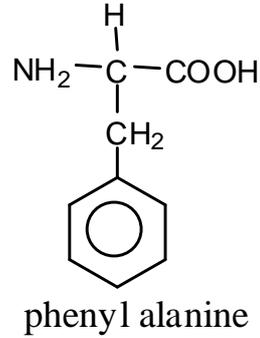
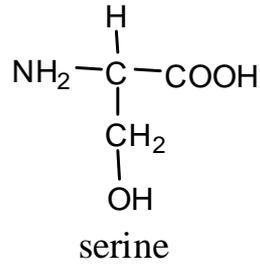
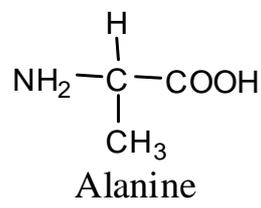
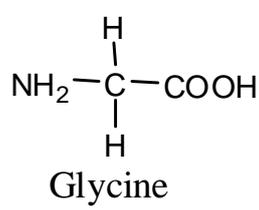
يتم تحضير الحوامض الكربوكسيلية من اكسدة الاريينات حيث تتأكسد المجاميع الالكيلية الجانبية المتصلة بحلقة البنزين.



3. التحلل المائي للاسترات الطبيعية

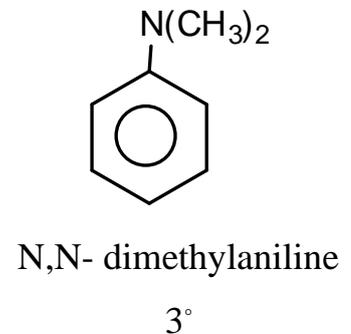
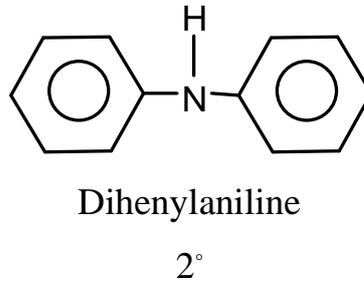
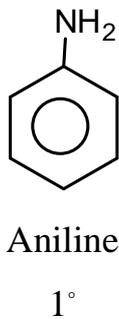
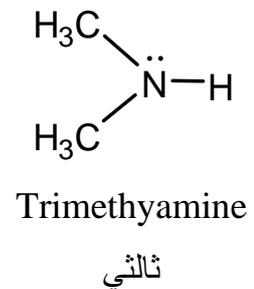
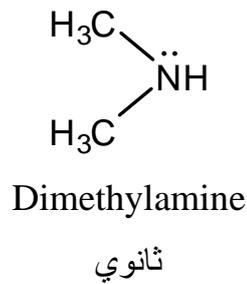
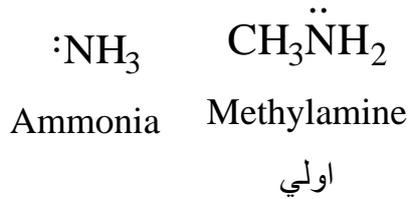
الاسترات الطبيعية (الشحوم والزيوت) عند تحللها مائياً تعد مصدراً جيداً للحوامض الكربوكسيلية ذات الاوزان الجزيئية العالية .





الامينات Amines

هي مشتقات الكيلية او اريلية للامونيا وتصنف الى امينات اولية وثانوية وثالثية تبعاً لعدد مجاميع الالكيل المرتبطة بذرة النروجين.



تسمية الامينات

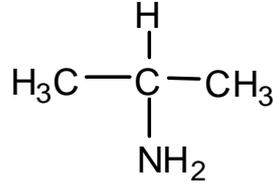
الامينات الالفاتية البسيطة تسمى وذلك بتسمية المجموعات الالكيلية المتصلة بذرة النتروجين ثم تضاف كلمة امين اليها (التسمية الاعتيادية)

CH_3NH_2
methylamine

$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$
Dimethylamine

$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$
Triethylamine

يتم التسمية حسب النظام الدولي باعطاء رقم لذرة الكربون المتصلة بها مجموعة الامين مثل:



2-aminopropane

اما التسمية حسب النظام الدولي فيكون كما موضح بالجدول التالي :

$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	Amino methane
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	Aminoethane
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	1-aminopropane
$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	2-aminoethanol
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	1,5 –diaminopentane
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-NH}_2$	Benzyl amine

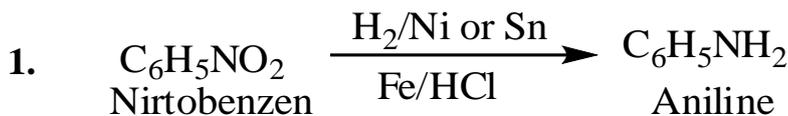
اما الامينات الاريلية فتسمى كمشتقات لابسط مركب هو الانلين

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, **3-nitro aniline** , **4- methyl aniline**

تحضير الامينات

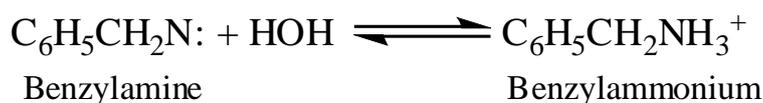
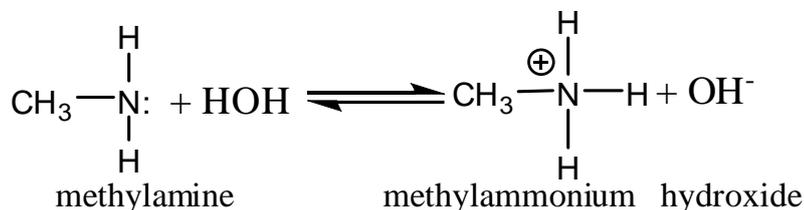
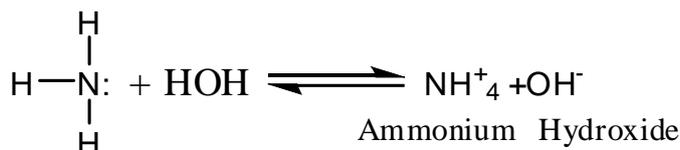
1. الاختزال Reduction

ان اختزال اي مركب نتروجين عضوي يملك نتروجين في حالة تأكسد عالية مثل $\text{RC}\equiv\text{N}$, RNO , RNO_2 هو طريقة عامة جيدة للتحضير.

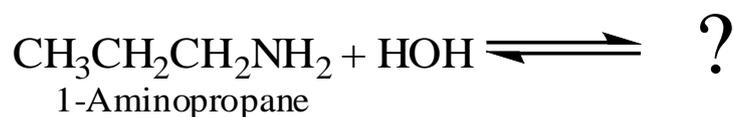


1. التفاعل مع الماء

الامين يتفاعل كقاعدة مع الماء بشكل مشابه للامونيا

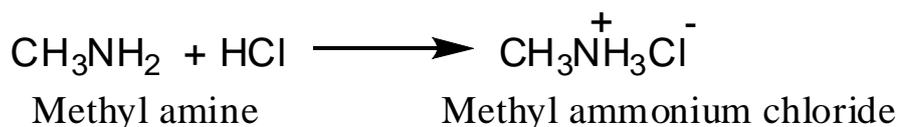
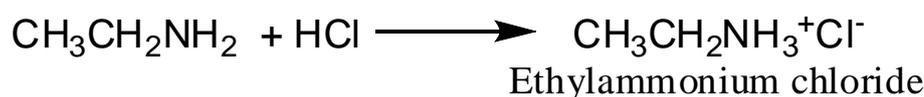


سؤال: اعطي ناتج تفاعل المركب الاتي:



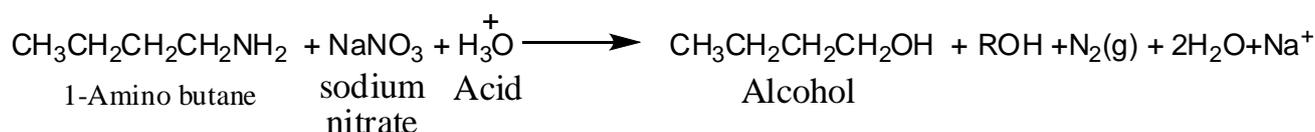
2. التفاعل مع الحوامض

تتفاعل الامينات مع الحوامض لتكوين الاملاح.

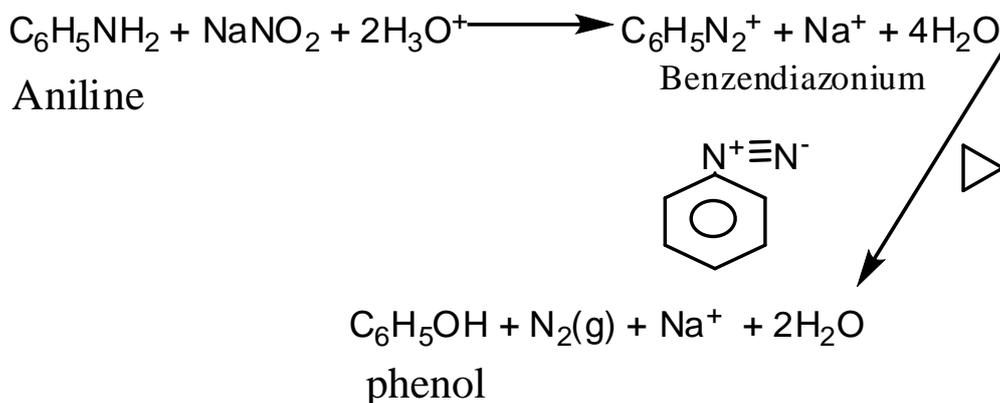


3. التفاعل مع حامض النتروز

تتفاعل الامينات الاولية الايفاتية مع حامض النتروز فتعطي الكحول والنتروجين. ان حامض النتروز حامض ضعيف غير ثابت لذا فان من الضروري تحضيره اثناء التفاعل (NaNO_2 + حامض).



اما الامنيات الاحادية الاروماتية تتفاعل لتنتج ملح الديازونيوم الوسطي عند حفظ الحرارة تحت 10°C . وفي حالة تسخين المحلول المائي لملح الديازونيوم فإنه ينتج الفينول والنتروجين.



الايثرات Ethers

الايثرات : مركبات عضوية ترتبط فيها ذرة اوكسجين بذرتي كاربون



Dimethyl ether

ان الصيغة العامة هي ROR حيث يرتبط الاوكسجين بذرتي كاربون يحول دون تكوين الاواصر الهيدروجينية بين جزيئات الايثرات لذا تنخفض درجة غليانها.

أمثلة:-



Ethyl methyl ether



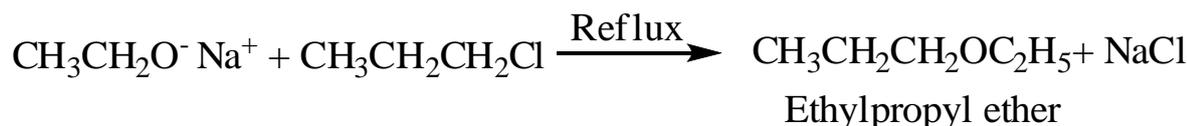
Ethyl phenyl ether

الايثرات مواد سريعة التبخر قابلة للاشتعال بشدة لذا يجب الحذر عند استعمالها في المختبر.

تحضير الايثرات

1. طريقة وليامسون Wiliamson's synthesis

ازاحة الهالوجين من الهاليدات الالكيلية الاولى بواسطة ايون الالكوكسايد او الفينوكسايد وتكوين الايثر.

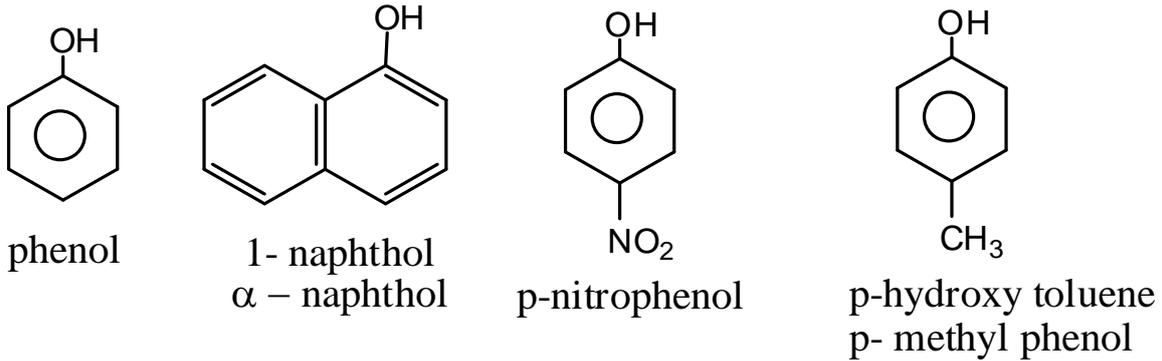


ايثوكسيد الصوديوم $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- \text{Na}^+$



الفينولات Phenols

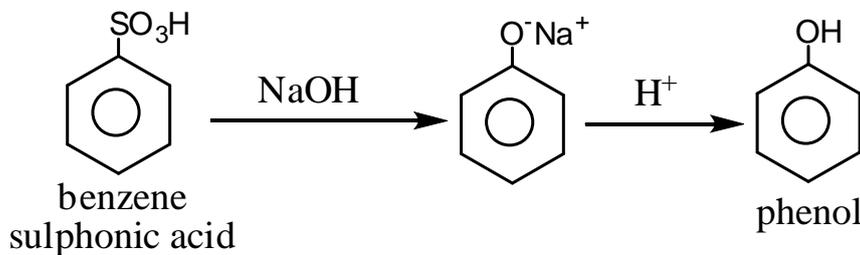
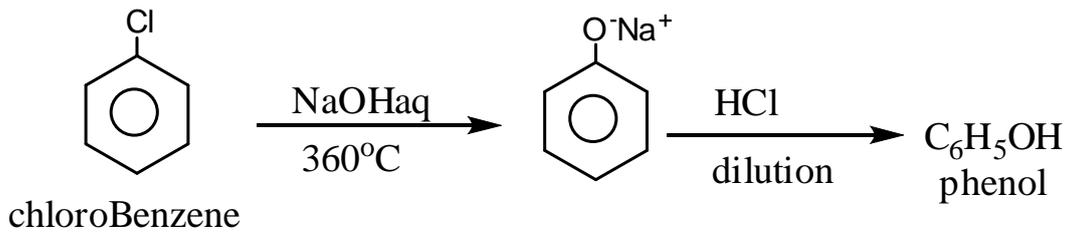
الفينولات هي مركبات ترتبط بمجموعة هيدروكسيل مباشرة بالحلقة الاروماتية وابتسطها هو الفينول C_6H_5OH وهو معقم قوي تالف للانسجة وله سمية عالية من خلال امتصاصه خلال الجلد.
أمثلة:-



طريقة تحضير الفينولات

1. طريقة Dow process

يتحلل الكلوروبنزين بوجود هيدروكسيد الصوديوم او بصهر حوامض السلفونيك الاروماتية مع هيدروكسيد الصوديوم او البوتاسيوم



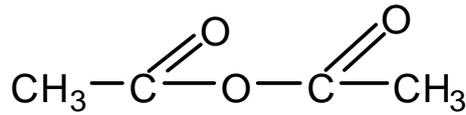
الاميدات Amides

ومن امثلتها الاستيامايد $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ والبنزامايد $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ وتعتبر اليوريا



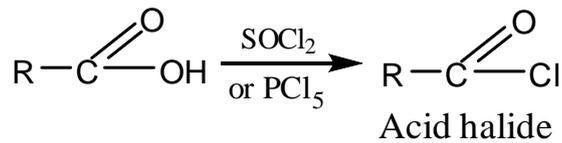
2. الانهيدرات الحامضية

تسمى باسم الحامض الام تسبقه كلمة انهيدريد مثل Acetic anhydride

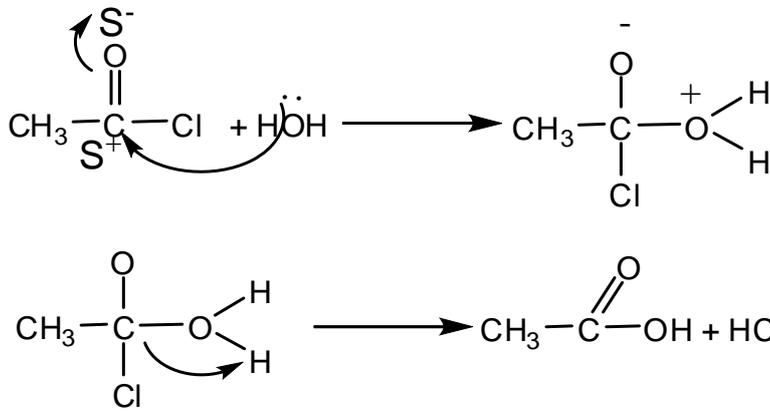


3. هاليد الحامض

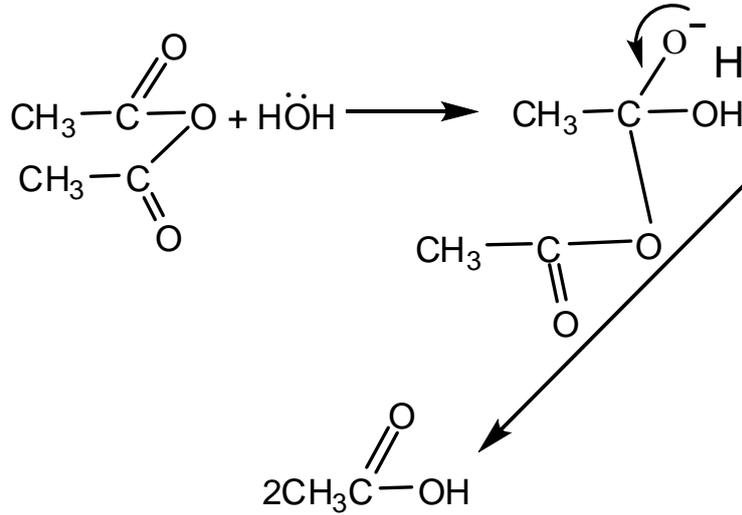
ومن امثلتها كلوريد الاسيتيل $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$ وكلوريد البنزويل $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$ حيث يستبدل في التسمية المقطع (-ic) من اسم الحامض بالمقطع (-yl) ثم يضاف اسم الهاليد. وتحضر من تفاعل الحوامض الكربوكسيلية واي من الكواشف التالية:-



تخضع مشتقات الاسيل الى تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي على كاربون مجموعة الاسيل واهم هذه التفاعلات هي التحلل المائي hydrolysis والتحلل الكحولي alcoholysis والتحلل الامونياكي ammonolysis وتضمنت هذه التفاعلات اضافة التيوكلو فيل الى كاربون مجموعة الكربوكسيل كخطوة اولى:-

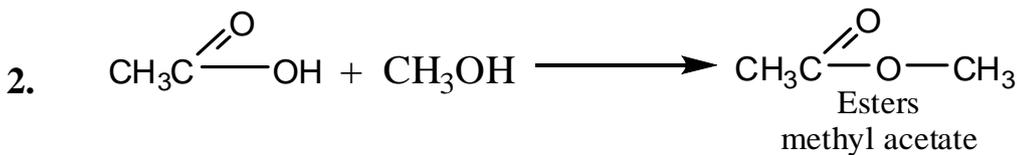
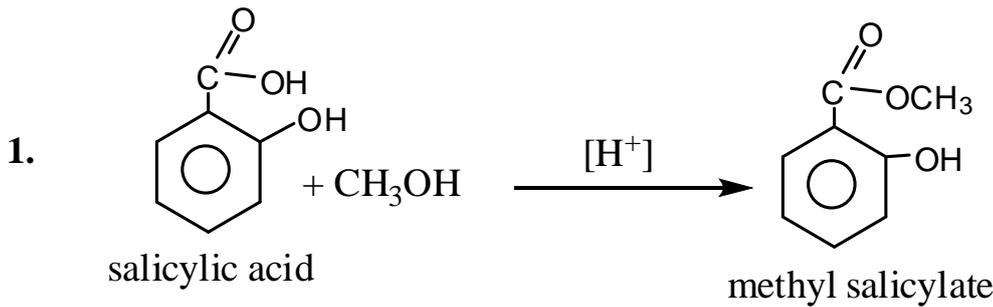


مثال اخر:- التحلل المائي لانهدريد الخليك



الاسترات Esters

هي مركبات تمتاز برائحتها العطرية في الزهور والفواكه. تحضر الاسترات من تفاعل الكحولات او الفيفولات مع الحوامض الكربوكسيلية بوجود قليل من الحامض المعدني كمحفز.



تتحلل الاسترات مائياً بوجود حامض او قاعدة ويعرف التحلل بالتصين (Saponification) ومن خلاله يحضر الصابون.

