الباب
الحادي والعشرون

obeikandl.com

الباب الحادي والعشرون

الكيمياء العضوية

Organic Chemistry

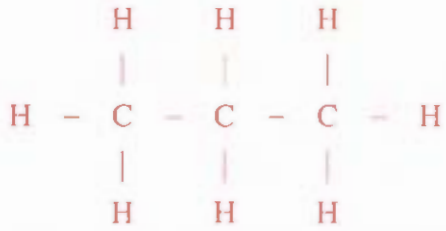
إن دراسة المركبات التي تحتوي على الكربون كعنصر أساسي في بنيتها تسمى بالكيمياء العضوية. للكربون خاصية فريدة ومتميزة بقدرته على تكوين روابط قوية ببعضها مكونة بذلك مركبات سلسلية وحلقية. وللكربون أيضًا خاصية تكوين روابط قوية مع بعض اللافلزات مثل الأكسجين، النيتروجين، الكبريت، الهيدروجين والهالوجينات. ولهذا نجد أن المركبات العضوية لا حصر لها عددًا حيث يمكن اشتقاقها معمليًا زيادة على إنتاجها الطبيعي في كثير من العمليات الحيوية. سنحاول في هذا الباب إعطاء مقدمة موجزة عن علم الكيمياء العضوية حيث نقوم بدراسة المركبات العضوية البسيطة وهي الهيدروكربونات التي تُعَد الأساس للكثير من المركبات العضوية الأخرى.

21-1 الألكانات: (Alkanes)

تتكون الألكانات من ذرات كربون وهيدروجين وهي عبارة عن هيدروكربونات مشبعة (Saturated) ويطلق اسم مشبعة لأن ذرات الكربون ترتبط ببعضها أو بذرة هيدروجين بروابط أحادية وتصبح كل ذرة كربون مرتبطة بأربع ذرات وهي العدد الأقصى من الذرات حول الذرة الواحدة للكربون. والألكانات نوعان هما ألكانات سلسلية وأخرى حلقية. والصيغة العامة للألكانات السلسلية المفتوحة هي C_nH_{2n+2} أما الحلقية فهي C_nH_{2n}. وينقسم كل من النوعين إلى قسمين ألكانات متفرعة

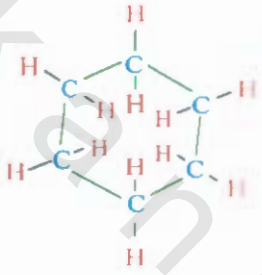
وأخرى غير متفرعة ومن أمثلة الألكانات السلسلة المفتوحة غير المتفرعة هي البروبان

$-C_3H_8-$ (propane)



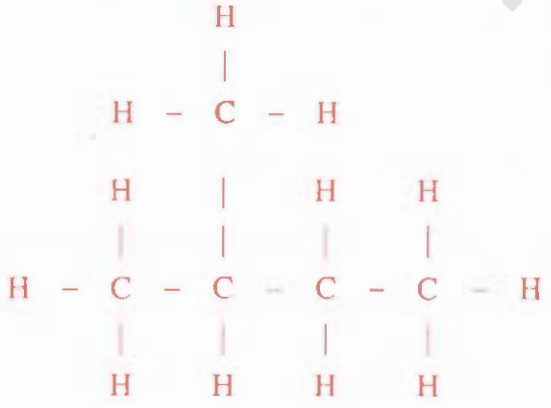
حيث إن جميع ذرات الكربون تشترك في تكوين الهيكل الأساسي للسلسلة

وهكذا الحال للألكانات الحلقية مثل الهكسان الحلقي (hexane) $-C_6H_{12}-$



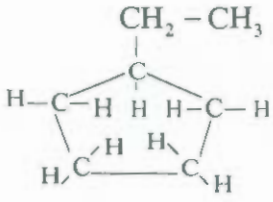
أما في حالة الألكانات المتفرعة فنجد أن بعض ذرات الكربون تكون متصلة بالسلسلة المفتوحة أو الحلقة الأساسية كفروع جانبية كما في حالة أيزوبنتان.

(isopentane)



obeikandl.com

أو في حالة إيثيل البنتان الحلقي (ethyl cyclo pentane)



21-1-1 تسمية الألكانات:

نتبع القواعد التالية لتسمية الألكانات :

١- تسمى الألكانات الأربعة الأولى بأسماء خاصة حسب عدد ذرات الكربون كما يلي :

عدد 1 ذرة كربون (CH_4) – الميثان – methane .

عدد 2 ذرة كربون (C_2H_6) – الإيثان – ethane .

عدد 3 ذرة كربون (C_3H_8) – البروبان – propane .

عدد 4 ذرة كربون (C_4H_{10}) – البيوتان – butane .

أما الألكانات التي تحتوي على أكثر من أربع ذرات كربون فتسمى بذكر الاسم الإغريقي لعدد ذرات الكربون ثم ننهي الاسم بإضافة (إن) كما يلي :

عدد 5 ذرات كربون (C_5H_{12}) – بنتان – pentane .

عدد 6 ذرات كربون (C_6H_{14}) – هكسان – hexane .

عدد 7 ذرات كربون (C_7H_{16}) – هبتان – heptane .

عدد 8 ذرات كربون (C_8H_{18}) – أوكتان – octane .

obeikandl.com

عدد 9 ذرات كربون (C_9H_{20}) – نونان – nonane.

عدد 10 ذرات كربون ($C_{10}H_{22}$) – ديكان – decane.

أما عند تسمية الألكانات المتفرعة فتتبع القواعد التالية:

أ – تعد السلسلة التي تحتوي على أكبر عدد من ذرات الكربون هي الجذر الرئيس للألكان ويطلق عليه الاسم أما السلسلة التي تحتوي على عدد أقل من ذرات الكربون فتعد الفرع. وعلى سبيل المثال فإن المركب أدناه يحتوي على سلسلة بها سبع ذرات كربون والأخرى تحتوي على خمس ذرات ولذلك يطلق على المركب اسم هبتان.

$$CH_3 - CH_2 - CH(CH_3) - CH_2 - CH_3$$

وإذا كانت السلسلتان متساويتين في الطول فعندئذٍ فإن السلسلة التي تتصل بأكبر عدد من الفروع هي التي تعد الجذر الرئيس.

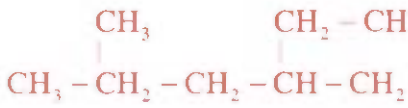
ب – نتعرف على الفروع فإن كانت ألكانات نغير تسميتها بتغيير النهاية من (إن) إلى (أيل) وذلك لنقصانها لذرة هيدروجين واحدة من الألكان فالميثان يصبح ميثايل والإيثان يصبح إيثايل والهكسان يصبح هكسايل وهكذا للبقية .. وعليه فإن المركب أعلاه يطلق عليه اسم إيثايل هبتان (ethyl heptane).

جـ – إن كان لدينا عدة فروع متصلة بالجذر ففي هذه الحالة نرقم ذرات الكربون للجذر حيث نبدأ الترقيم من الطرف الأقرب لأول فرع فنكتب الاسم بذكر مجموعة

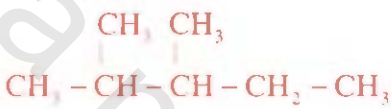
obeikandl.com

الألكيل (الفرع) مسبوقًا برقم يدل على موقع هذا الفرع من الجذع ولابد أن نراعي الترتيب الأبجدي عند ذكر المجموعات ويسمى المركب أدناه كما يلي :

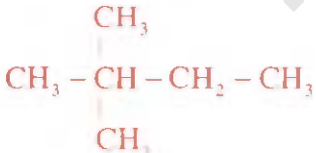
4 - إيثايل - 2 - ميثايل – هكسان (4- ethyl - 2 - methyl - hexane)



وحينما تتكرر مجموعة فرعية فحينئذٍ لا نكرر كتابتها بل نكتفي بذكر أرقام ذرات الكربون التي تدل على موضعها من الجذر ونتبعها بالمقطع الإغريقي للاسم الدال على عددها فالمركب : 3,2 – دايميثايل – بنتان (2,3, dimethy pentane

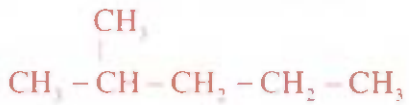


وإذا تكررت مجموعة الفرع في نفس ذرة الكربون من الجذر فعندئذٍ يمكننا تسمية المركب بتكرار رقم ذرة الكربون الواقع عليها الفرع وعلى سبيل المثال يسمى المركب أدناه بـ 2 و2- دايميثايل بنتان (2,2- dimethyl pentane)

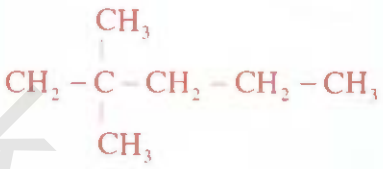


وحينما يكون لدينا فرع واحد فقط من الميثايل متصلة بذرة الكربون رقم 2 في جزء الألكان فلابد من ذكر المقطع أيزو (Iso) قبل ذكر اسم الألكان وحينئذٍ نحسب جميع ذرات الكربون بما فيها هذا الفرع وعليه يمكن تسمية المركب التالي بأيزو هكسان : (Isohexane)

obeikandl.com

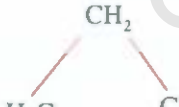


أما إذا تفرع جزئي ميثايل من ذرة الكربون رقم 2 من الجذع فلابد من ذكر المقطع نيو (neo) قبل ذكر اسم الألكان واضعين في الاعتبار أن جميع ذرات الكربون محسوبة للتسمية وعليه يمكن تسمية المركب التالي بنيو هبتان (neoheptane)



2-1-21 الألكانات الحلقية:

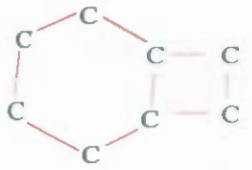
وتعد الألكانات الحلقية ألكانات تكون فيها ذرات الكربون متصلة مع بعضها البعض مكونة بذلك حلقة أو أكثر. وقد عرفت الألكانات الحلقية الأحادية (mono cycloalkane) والألكانات الحلقية الثنائية (bi cycloalkane) والألكانات الحلقية الثلاثية (tri cycloalkane). المركبات التالية عبارة عن مثال لكل نوع على التوالي:

1-  سايكلو بروبان (cyclo propane)

حيث يمكننا اختصار الصيغة البنائية لها كما يلي:

لاحظ عند التسمية نبدأ بالمقطع سايكلو قبل كتابة الألكان.

2- باي سايكلو أوكتان (bicyclo octane)

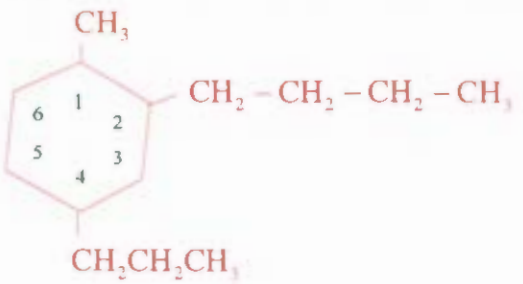


وتختصر كما يلي

3- تراي سايكلو نونان (tricyclo nonone)

وتختصر كما يلي

إن تسمية الألكانات الحلقية تتبع طريقة الألكانات السلسلية المفتوحة نفسها ما عدا وضع كلمة سايكلو قبل الجذر الأساسي للألكان. وعند تسمية الألكانات الحلقية نقوم بترقيم ذرات كربون الحلقة فنبدأ من أحد الذرات المتصلة بالمجموعات البديلة ونستمر في الاتجاه الذي يعطي أصغر الأرقام للمجموعات الأخرى ونتبع طريقة تسمية الألكانات المفتوحة نفسها فنسمي المركب التالي كما يلي:



obeikandl.com

4– بروبايل-2- بيوتايل -1- ميثايل سايكلوهكسان

4- propyl -2- butyl -1- methyl cyclohexane

3 - 1 - 2 1 تفاعلات الألكانات:

نظراً لأن الألكانات مركبات مشبعة فتكون رابطة الكربون بالكربون C – C ورابطة الكربون بالهيدروجين C – H متماسكه و يمكن وصفها بأنها خاملة مما يعطيها أهمية لاستخدامها كمواد تشحيم وإدخالها في صناعة البلاستيك.

وفي درجات الحرارة المرتفعة تتفاعل الألكانات بشدة مع الأكسجين في تفاعل طارد للحرارة يطلق عليه الاحتراق (combustion) ولذلك تستخدم كوقود كما هو الحال في احتراق الأوكتان التالي:

$$C_8H_{18}(l) + \frac{25}{2}O_2(g) \rightarrow 8CO_2(g) + 9H_2O(l)\ ;\ \Delta H = -5440\ KJ$$

تتفاعل الألكانات مع الهالوجينات (halogens) في تفاعل يطلق عليه تفاعل الانحلال (Substitution reaction) فيحل الهالوجين محل ذرة الهيدروجين بعد طرده وأفضل مثال لذلك الانحلال التتابعي لذرات الهيدروجين بواسطة الكلور في مركب الميثان فينتج عنه كلوروميثان (chloromethane) $-CH_3Cl-$ في الخطوة الأولى:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\upsilon} CH_3Cl + HCl$$

وفي الخطوة الثانية ينتج عنه ثنائي كلوروميثان (dichloro methane) $-CH_2Cl_2-$

$$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{h\upsilon} CH_2Cl_2 + HCl$$

وفي الخطوة الثالثة ينتج عنه ثلاثي كلوروميثان (trichloromethane) $-CHCl_3-$

openkanal.com

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\upsilon} CHCl_3 + HCl$$

وفي الخطوة الرابعة ينتج عنه رباعي كلوروميثان (trichloromethane) (CCl_4)

$$CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\upsilon} CCl_4 + HCl$$

لاحظ أن التفاعلات الأربع السابقة تحدث في وجود الأشعة فوق البنفسجية وذلك لقدرة هذه الأشعة على تكسير مركب الكلور إلى ذرات شقوقية (Cl) لها عدد زائد من الإلكترونات ولها القدرة على تكسير مركب الميثان.

الجدير بالذكر هنا أن كل مشتقات الميثان من الكلور والفلور تُعد خامدة وتستخدم في التبريد ونظراً لخمولها الكيميائي فهي تمكث مدة طويلة في الجو وتصعد إلى الطبقات العليا وإلى طبقة الأوزون وهي السبب الرئيسي في تكسير طبقة الأوزون كما يدعى العلماء في عصرنا الحالي.

ومن ناحية أخرى فإن الألكانات لها القدرة على تفاعلات يطلق عليها تفاعل نزع الهيدروجين (dehydrogenation) حيث ينتزع الهيدروجين وينتج عنه تكوين هيدروكربونات غيرمشبعة كما هو الحال في تفاعل الإيثان في درجة حرارة عالية في وجود أكسيد الكروم الثلاثي (chromic oxide) $-Cr_2O_3-$ كما يلي:

$$CH_3CH_3 \xrightarrow[500^{o}C]{Cr_2O_3} CH_2 = CH_2 + H_2$$

والناتج في هذه الحالة هو الإثيلين (ethylene) $-CH_2CH_2-$

21-2 الألكينات: (Alkenes)

لمركبات الألكين رابطة مزدوجة بين ذرتي كربون كما هو الحال في مركب الإثيلين الناتج عن نزع ذرتي هيدروجين من مركب الميثان وقد عرفت الألكينات السلسلية المفتوحة وأيضًا الحلقية كما هو الحال في مركب الألكانات. إن الصيغة العامة للألكينات هي C_nH_{2n-2} وفيما يلي أمثلة للألكينات المفتوحة:

إيثين (ethene) $CH_2 = CH_2$

1- بروبين (propene) $CH_3 - CH = CH_2$

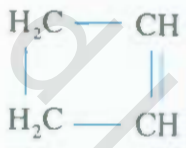
2- بيوتين (2-butene) $CH_3 - CH = CH_2$

2- بنتين (2-pentene) $CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH_3$

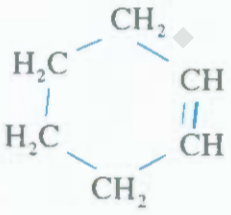
3- هكسين (3- Hexene) $CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH_3$

وأمثلة أخرى للألكينات الحلقية:

سايكلوبيوتين (cyclobutene)



سايكلوهكسين (cyclohexene)

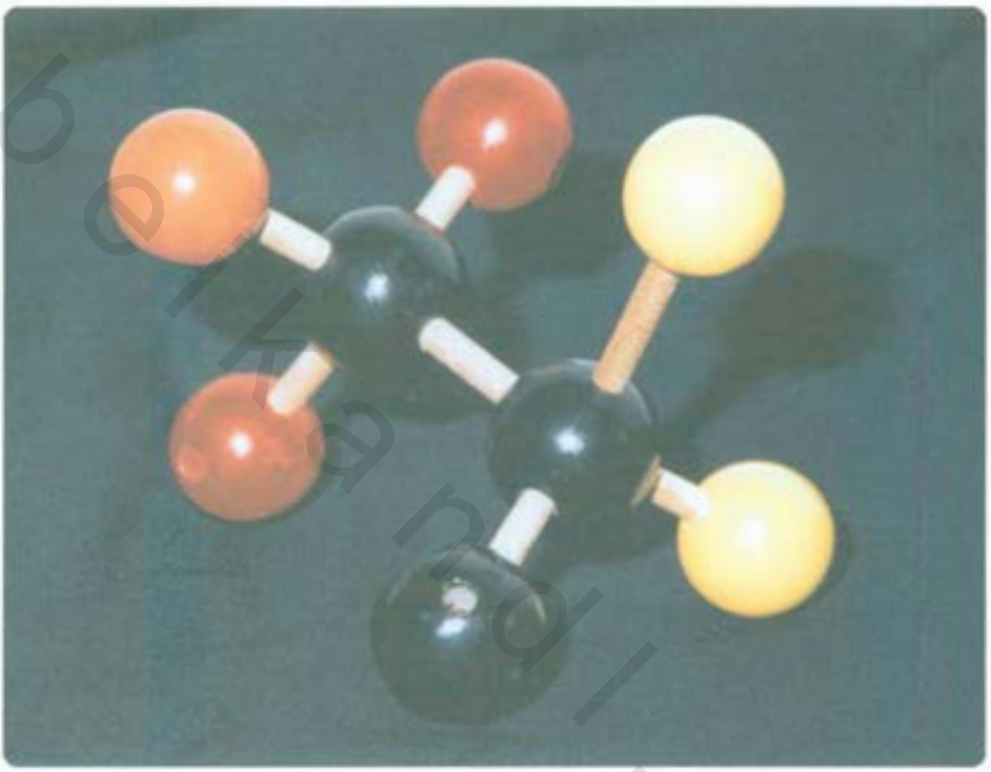


obeikandi.com

21-2-1 طريقة تسمية الألكينات:

تتبع طريقة تسمية الألكانات نفسها.

أ - ينتهي الاسم بالمقطع (ين)



ب - نرقم ذرات الكربون ونبدأ من الطرف القريب للرابطة المزدوجة.

جـ - نبدأ التسمية بكتابة رقم ذرة الكربون التي تبدأ عندها الرابطة المزدوجة ونكتب ماصلة يتبعها اسم الألكان الذي يعتمد على عدد ذرات الكربون.

د - عند تسمية الألكينات المتفرعة يجب أن نحدد أولاً أطول سلسلة من ذرات الكربون التي تحتوي على الرابطة المزدوجة - وفي هذه الحالة نبدأ الاسم بذكر

أسماء الفروع كلها مسبوقًا برقم ذرة الكربون الذي يتصل بها هذا الفرع وبعد ذلك نذكر اسم الألكين للجذر الرئيس. والأمثلة التالية توضح لنا ذلك:

$$CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

7- هبتين (7- heptene)

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

4- بروبايل -1- بنتين 4-propyl -1-pentene

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

4- بروبايل -1- هبتين 4- propyl -1- heptene

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_2 - CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_2 - CH_3}{\overset{|}{C}}}} - CH_2 - CH = CH_2$$

4-4- داي ايثايل -1- هبتين 4-4-diethyl -1- heptene

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

4- بيوتايل -5- ميثايل -2- أوكتين 4- butyl-5-methyl-2-octene

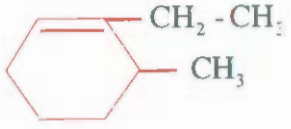
أما بالنسبة للألكينات الحلقية فيجب ترقيم ذرات الكربون فنبدأ بإحدى ذرتي الكربون مزدوجة الارتباط برقم 1 والأخرى برقم 2 ونستمر في الاتجاه الذي يعطي ذرة الكربون المتصلة بالفرع الأصغر رقم ونذكر رقم ذرة الكربون المتصلة بباقي الفروع مع

obeikandl.com

مراعاة الأبجدية في ذكر هذه الفروع وننهي الاسم بالمقطع سايكلو يتبعه اسم الألكين.

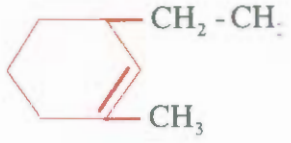
1- ميثايل سايكلو بيوتين

1- methyl cyclobutene



1 و-6 داي ميثايل – سايكلوهكسين

1,6-dimethyl cyclohexene



3- إيثايل -1- ميثايل سايكلوهكسين

3-ethyl -1- methyl cyclohexene

وعلى هذا فإن توفرت أكثر من رابطة مزدوجة واحدة في الألكين فحينئذٍ يعطى الألكين اسمًا يتناسب مع عدد الروابط المزدوجة كما يلي:

عدد 1 رابطتين مزدوجة يعطي مونو ألكين (monoalkene)

عدد 2 رابطتين مزدوجة يعطي دايين (diene)

عدد 3 روابط مزدوجة يعطي ترايين (triene)

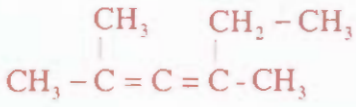
عدد 4 روابط مزدوجة يعطي تترايين (tetraene)

عدد 5 روابط مزدوجة يعطي بنتايين (pentaene)

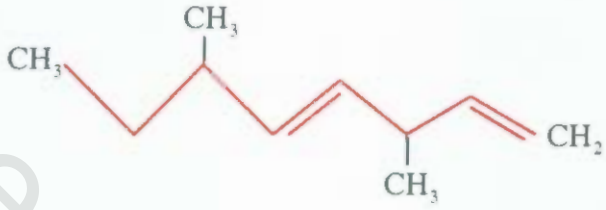
عدد أكثر من 5 روابط مزدوجة تعطي بوليين (polyene)

يراعى في التسمية قواعد تسمية الألكينات نفسها كما جاء في الفقرة أعلاه والمركبات التالية أمثلة لذلك:

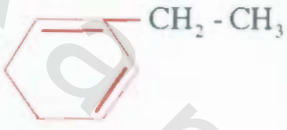
obeikandl.com



4- إيثايل -2- ميثايل -2 و3- بنتاداايين 4-ethyl -2- methyl-2,3-pentadiene



3 و6- داي ميثايل -1 و4- أوكتادايين 3,6- dimethyl,1,4-octadiene



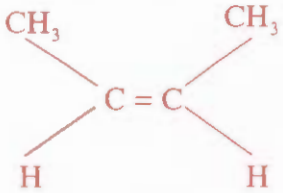
1- إيثايل -1و 4- سايكلو بنتاداايين 1- ethyl -1, 4- cyclo pentadiene

2-2-1 التشكل في الألكينات:

التشكل (isomerism) هو الترتيب الفراغي للذرات في الجزيء. والمركب الذي يشابه مع مركب آخر في عدد الذرات نفسها ولكن يختلف عنه في الخصائص أو الناحية التركيبية يسمى بالمتشابه (isomer). إن وجود الرابطة المزدوجة بين ذرتي كربون في مركب الألكين يحد من الدوران الحر لمجموعة الميثايل مقارنة بالألكان حيث لا توجد رابطة مزدوجة لتحد من هذا الدوران الحر ولهذا السبب فإن الألكينات تتشكل معطية تشكيلتين فراغيتين مختلفتين وعلى سبيل المثال إذا نظرنا لمركب 2- بيوتين (2-butene) نجده يتشكل بتشكيلتين مختلفتين أحدهما يطلق عليه بالمتشاكل اجانبي

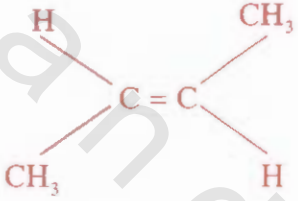
obeikandi.com

(Cis isomer) حيث تأخذ ذرتا الميثيل الوجهة نفسها من الفراغ كما يلي :



متشاكل جانبي (سز-2- بيوتين) cis-2-butene (cis isomer)

والآخر يطلق عليه بالمتشاكل القطري (trans isomer) حيث تأخذ ذرتا الميثيل وجهتين متضادتين في الفراغ كما يلي :



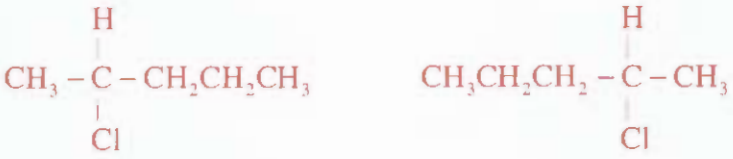
متشاكل قطري (ترانز –٢– بيوتين) (trans isomer) (trans -2- butene)

يحدث التشكل الضوئي (optical isomerism) حينما يكون للجزيء ذرة كربون واحدة على الأقل مرتبطة بمجموعات أربع مختلفة من بعضها ونجد أن بعض المركبات لها تشكيلين فراغيين ويمكن تمثيل ذلك كاليد اليسرى واليد اليمنى للإنسان حيث لا يمكن أن يتطابقان ولكن يبقيان أحدهما صورة مرآة للأخرى ويطلق على هذا النوع من المركبات بالمركب الكيرالي (Chiral) والهيئة تسمى بالمتشاكل الضوئي أو متماثل الصورة (enantiomer)

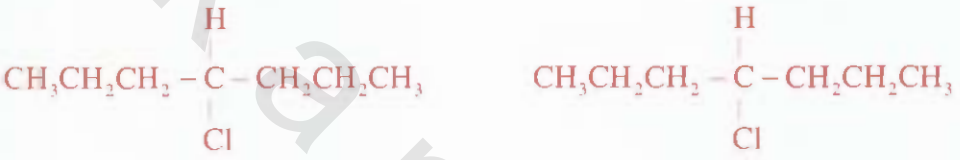
وإذا نظرنا لمركب 2- كلورو بنتان (2- chloro-pentane) نجد أنه يتواجد على

obeikandi.com

تشكيلتين أحدهما صورة مرآة للآخر وأنهما لا يتطابقان ويطلق عليه المركب الكيرالي:



أما في حالة وجود مجموعتين شبيهتين كما في مركب 2- كلورو هبتان (2-chloro heptan) نجد أن التشكيلتين متشابهتان تمامًا فينطبق أحدهما مع الآخر فيعد المركب في هذه الحالة مركبًا غير كيرالي.



21-3 الألكاينات (Alkynes)

الألكاينات عبارة عن مركبات تتميز بوجود رابطة ثلاثية بين ذرتي كربون في تركيبه وصيغته العامة هي C_nH_{2n-2} وأبسطها هي مركب الأستيلين (acetylene) $HC \equiv CH$ والاسم النظامي له إيثاين (ethyne) وتسمى الألكاينات بطريقة الألكانات نفسها والقاعدة العامة هي حذف المقطع آن من الألكان واستبداله بالنهاية آين.

عند التسمية نعين أطول سلسلة جذر يحتوي على الرابطة الثلاثية ورقم ذرات الكربون حيث نبدأ الترقيم من الطرف القريب للرابطة الثلاثية والأمثلة التالية تبين ذلك:

$CH_3 - C \equiv CH$ بروباين (propyne)

obeikandl.com

$CH_3 - C \equiv C - CH_3$ 2- بيوتاين (2-butyne)

$CH_3 - CH_2C \equiv C - CH_2 - CH_3$ 3- هكساين (3- hexyne)

يمكننا تسمية المركبات أعلاه على أساس أنها مشتقات الأستيلين وذلك بذكر المجموعات المتصلة بالرابطة الثلاثية قبل ذكر اسم استيلين كما يلي على التوالي :

بروباين أو ميثايل أستيلين (methyl acetylene)

بيوتاين أو داي ميثايل أستيلين (dimethyl acetylene)

هكساين أو داي إيثايل أستيلين (diethyl acetylene)

أما إذا احتوى مركب الألكاين على رابطة مزدوجة زيادة على رابطته الثلاثية فعندئذٍ نبدأ ترقيم المركب من الطرف القريب للرابطة الثلاثية، ثم نذكر أسماء الفروع إن وجدت مسبوقة برقم يدل على موقعها من الجذع، ثم نذكر اسم الألكين مسبوقًا برقم يدل على موقع الرابطة المزدوجة وفي النهاية نكتب رقم ذرة الكربون التي تقع فيها الرابطة الثلاثية وننتهي بالنهاية آين.

$$HC \equiv C - \underset{\displaystyle CH_2CH_3}{\underset{|}{C}} = CH - CH_3$$

3- إيثايل -4- بنتين -1- آين 3- ethyl -4-pentene -1-yne

أما إذا تساوي موقع الرابطة الثلاثية مع الثنائية ففي هذه الحالة نبدأ الترقيم من الموقع القريب للرابطة المزدوجة.

$$H_2C = CH - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_2CH_3}{\underset{|}{CH}} - C \equiv CH$$

4- إيثايل -1- هكسين -5- آين 4- ehtyl -1- hexene -5- yne

4 - 2 1 تفاعلات الألكينات والألكينات:

كما ذكرنا سابقًا فإن الألكينات والألكاينات مركبات غير مشبعة ولذلك تُعد تفاعلات الإضافة (addition reactions) هي التفاعلات الممكنة لهذه المركبات حيث تنكسر الرابطة المزدوجة التي تعد أقل قوة من الرابطة الأحادية للكربون وينتج عن ذلك تكوين رابطة سيجما الأحادية (sigma bond) كما يلي :

أ – تفاعلات إضافة الهيدروجين :

يتفاعل 1- بيوتين في وجود عامل مساعد كالبلاتين أو النيكل في درجات الحرارة العادية معطيًا بيوتان كما يلي :

$$CH_2 = CHCH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$$

ب – تفاعلات إضافة الهالوجين :

يتفاعل 1- بيوتان بإضافة البروم معطيًا 1 و2-داي برومو بيوتان :

1,2 dibromobutane

$$CH_2 = CHCH_2CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_2BrCHBrCH_2CH_3$$

جـ – تفاعلات البلمرة :

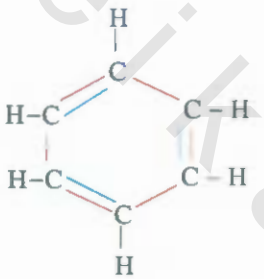
وهنا نتلقي عدة جزيئات من المركب في سلسلة طويلة معطية ما يسمى بالبداثن (polymer) ويجيء تفصيلها في هذا الباب .

obeikandl.com

5 - 21 الهيدروكربونات العطرية:

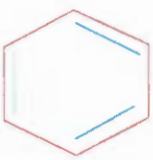
الهيدروكربونات العطرية هي مركبات تتميز برائحة واضحة وهي حلقية غير مشبعة وهي تعرف بالمركبات الأروماتية (aromatic) ويطلق عليها اسم الأرينات (arenes).

يُعد البنزين (benzene) أبسط هذه المركبات حيث يتكون من ست ذرات كربون تهجينها Sp^2 متصلة ببعضها في هيئة حلقة سداسية لها ثلاث روابط مزدوجة وتكون كل ذرة كربون مرتبطة بذرة هيدروجين كما يلي:



ويمكن تبسيط الشكل ليصبح كما يلي

ويُعد الشكل سداسيًا منتظمًا وقد تحقق أن الروابط المزدوجة في البنزين تساوي في طولها الروابط الفردية وعليه يمكننا استبدال وضع الرابطة المزدوجة لتصبح بين ذرتي الكربون الأخرى كما يلي:



إن الشكلين متكافئان ولا فرق بينهما وتسمى هذه الظاهرة التي تكون فيها

obeikandl.com

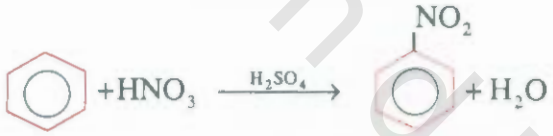
الإلكترونات متبادلة بين الذرات بالتزاوج أو الرنين (resonance) ويطلق على الشكلين السابقين شكلي كيكيولي (Kekule) للبنزين. وفي حقيقة الأمر فإن ثلاثة الأزواج من الإلكترونات غير ثابتة في مكان واحد وتعد غير متمركزة (delocalized) بل تكون في حالة حركة دائمة داخل الشكل السداسي ولذلك يمكن رسم حلقة داخل الشكل السداسي تمثل ست روابط بين ذرات الكربون كما يلي:

وفي هذه الحالة فلكل ذرة كربون ثلاث روابط متمركزة اثنين منها لكل من ذرتي كربون متقاربتين والأخرى لذرة هيدروجين. وبالإضافة إلى ذلك هنالك ستة إلكترونات غير متمركزة ومنتشرة في الحلقة الداخلية وحول ذرات الكربون الستة. فالشكل العام سداسي والزاوية بين ذرات الكربون مقدارها 120° بالتمام ولكل ذرة كربون مدار تهجين فئته sp^3 مكونًا ثلاث روابط من نوع سيجما (σ)، واحد بين ذرة الهيدروجين والكربون واثنين بين نفس ذرة الكربون وذرة الكربون القريبة لها. وعلى كل ذرة كربون مدار من نوع sp ممتلىء بذرة إلكترون واحد فتتلاحم هذه المدارات من الجوانب مكونة مداراً من نوع π يكون منتشراً حول جميع ذرات الكربون الست. وعليه فيكون هنالك ثلاثة مدارات من هذا النوع ممتلئة بإلكترونين. إن مجموع الكثافة الكلية في هذه الثلاث مدارات تعطي كثافة إلكترونات فوق وتحت سطح ذرات الكربون. إن هذه الإلكترونات من النوع π غير المتمركز حول ذرات الكربون هي التي تعطي الشكل الرنيني (resonance structure) للبنزين. ولهذا السبب يصبح البنزين مختلفًا عن مركبات الهيدروكربونات غير المشبعة والتي تتميز

بتفاعلات الإضافة حيث إن البنزين لا تنطبق عليه هذه القاعدة في هذا النوع من التفاعلات، بل يتميز البنزين بتفاعلات الإحلال (substitution reactions) وهنا تحل بعض الذرات أو المجموعات محل ذرة الهيدروجين معطية بذلك مشتقات البنزين ومثالاً لذلك تفاعل البنزين مع غاز الكلور (Cl_2) في وجود كلوريد الحديد (ferric chloride) كعامل محفز مما ينتج عن ذلك تكوين كلوروبنزين (chlorobenzene) وحمض الهيدروكلوريك.

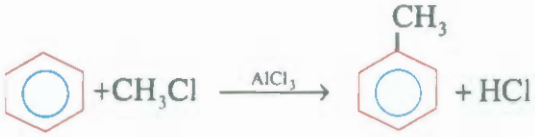
كلوروبنزين

وأيضًا تفاعل البنزين مع حمض النيتريك (nitric acid) في وجود حمض الكبريتيك كعامل محفز معطيًا بذلك بيتروبنزين (nitrabenzene) ماء كما يلي:



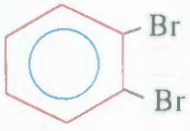
نيتروبنزين

وكذلك تفاعل البنزين مع كلوروفورم (chloraform) في وجود كلوريد الألومنيوم (aluminium chloride) معطيًا التولوين (toluene) وحمض الهيدروكلوريك كما يلي:



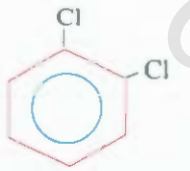
تولوين

وعند تسمية مشتقات البنزين نتبع القواعد السابقة نفسها للهيدروكربونات وذلك في وجود أكثر من مجموعة واحدة بحيث نراعي إعطاء المجموعة أقل ترقيم ممكن فالمركب التالي يُقرأ كما يلي :

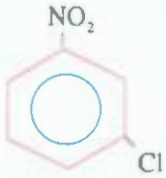


1,2 - dibromobenzene 2،1 داي بروموبنزين

كما يمكننا تسمية مشتقات البنزين باستخدام المقاطع أورثو (ortho) وتختصر بالحرف (أ) (O) وذلك حينما تكون ذرتا الكربون متلاصقتين وبالمقطع ميتا (meta) وتختصر بالحرف (م) (m) وذلك حينما تكون هنالك ذرة كربون تفصل بين مجموعتين مرتبطتين بحلقة البنزين وبالمقطع بارا (para) وتختصر بالحرف (ب) (p) حينما تكون المجموعتان متقابلتين فالمركبات التالية تُعَد أمثلة لما أتي :



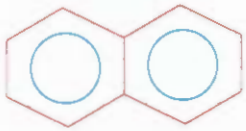
ortho dichloro benzene أورثو داي كلورو بنزين



meta chloronitro benzene ميتا كلورو نيترو بنزين

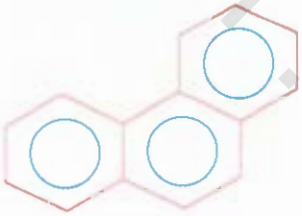
بارا برومو تولوين para bromo toluene

هذا وإذا كانت المجموعة المستبدلة هي البنزين فتسمى المجموعة بالفينايل (phenyl) وأبسط المركبات التي يرتبط فيها حلقتي بنزين تسمى بالنافثالين (naphthalene).



وإذا ارتبطت ثلاث حلقات بنزين يسمى المركب بالأنثراسين (anthracene)

أو بالفينانثرين (phenanthrene)



6 - 21 مشتقات الهيدروكربونات:

ترتبط بعض الهيدروكربونات بمجموعات فعالة وظيفية (functional) تتكون من مجموعة ذرات تحتوي على ذرات ليس بالضرورة هيدروجين وكربون فقط بل يمكن أن

obeikandl.com

تكون أكسجين أو نيتروجين أو غيرها وحينئذٍ تعطي المركبات الهيدروكربونية خواص كيميائية مميزة وذلك باختلاف هذه المشتقات الوظيفية. الجدير بالذكر هنا أن الاتحاد العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) وضع قواعد لتسمية المركبات العضوية معتمداً في ذلك على أسماء هذه المشتقات وقد عرَّف هذا الاتحاد المركبات التي تحتوي هذه المشتقات الوظيفية بالأسماء النظامية. وفيما يلي بعض هذه المشتقات:

21-6-1 الكحولات: (Alcohols)

تتميز الكحولات (alcohols) بمجموعة هيدروكس (hydroxy)-oH- مرتبطة بذرة كربون مشبعة وتسمى المركبات التي تحتوي على هذه المجموعة بانهاء تسمية الهيدروكربون بالنهاية (ول) وعلى سبيل المثال تسمى الميثان بالميثانول (methanol)

تصنف الكحولات إلى ثلاث وذلك حسب وضع ذرة الكربون المتصلة بها هذه المجموعة:

أ - كحولات أولية:

ترتبط فيه مجموعة الهيدروكسيل بذرة كربون مرتبطة فيها مجموعة ألكايل و سايكلو ألكايل (R) واحدة: والصيغة العامة لها:

$$R-\underset{H}{\overset{H}{C}}-OH$$

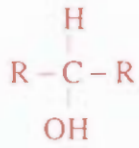
مثل إيثيل الكحول (ethyl alcohol) أو إيثانول (ethanal).

$$CH_3-\underset{H}{\overset{H}{C}}-OH$$

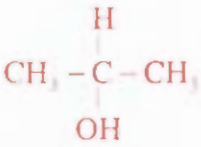
obeikandl.com

ب – كحولات ثانوية:

ترتبط فيها مجموعة الهيدروكسيل بذرة كربون مرتبطة بمجموعتي ألكايل أو سايكلو ألكايل والصيغة العامة كما يلي:

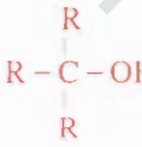


مثل 2- بروبانول (2- propanol)

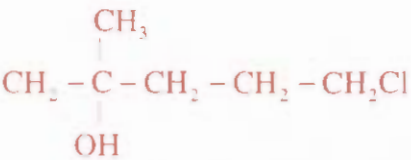


جـ – كحولات ثلاثية:

ترتبط فيها مجموعة الهيدروكسيل بذرة كربون مرتبطة بثلاث مجموعات ألكايل أو سايكلو ألكايل والصيغة العامة كما يلي:



5- كلورو -2- ميثايل -2- بنتانول 5- chloro -2- methyl-2- pentanol



ويُعد كحول الميثانول والإيثانول من الكحولات المعروفة والشائعة فالميثانول سام جداً للإنسان وتعاطيه يؤدي إلى العمى بل للموت ويمكن تحضيره بتفاعل أول

obeikandl.com

أكسيد الكربون مع الهيدروجين في وجود أكسيد الزنك وأكسيد الكروم الثلاثي عند درجة حرارة 400 درجة مئوية.

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[ZnO/Cr_2O_3]{400^\circ C} CH_3OH$$

ميثانول

أما الأيثانول فقد عرف منذ قديم الزمان بإسكار الإنسان لسهولة تحضيره وذلك بتخمير النبيذ أو التمر أو النشويات.

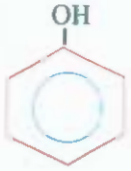
$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{خميرة}} 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$$

جلوكوز — إيثانول

ويتم تحضيره صناعيًا وبكميات نقية لاستخدامه في كثير من مستحضرات التجميل وكمادة حافظة للدواء السائل وفي المنظفات وذلك بتفاعل الإثيلين مع الماء في وجود عامل مساعد ووسط حمضي.

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH$$

يُعد الفينول (phenol) أبسط الكحولات العطرية ويستخدم في إنتاج السائن والبلاستيك والمثبتات.



فينول أو بنزينول

2-6-2 1 ألدهيدات وكيتونات:

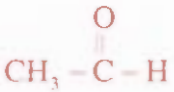
تعد الألدهيتات (aldehydes) والكيتونات (Ketones) من مركبات الكربونيل (carbonyl compounds) وتتميز بوجود مجموعة الكربونيل ($\rangle C = O$) حيث تكون في نهاية المجموعة. هذا فإذا ارتبطت مجموعة الكربونيل بذرة هيدروجين واحدة على

obeikandl.com

الأقل يسمى المركب بالألدهيد أما إذا ارتبطت مجموعة الكربونيل بذرتي كربون يسمى المركب بالكيتون وعليه يمكن تسمية المركبات بإضافة النهاية (آل) للألكان أو (ألدهيد).

ميثانال (methanal)

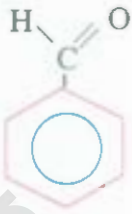
فورمالدهيد (formaldehyde)



إيثانال (ethanal)

أسيتال دهيد

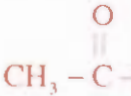
وعند اتصال مجموعة الألدهيد بحلقة حينئذ يذكر المقطع سايكلو للألكان المقابل.



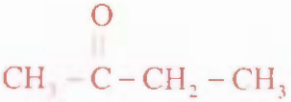
سايكلوهكسان دهيد (cyclohexandehyde)

بنزال دهيد (benzal dehyde)

أما بالنسبة للكيتون فيضاف «ون» لاسم الألكان المقابل لأطول سلسلة وبالطريقة السابقة نفسها.

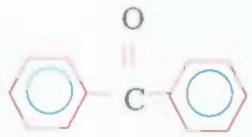


2- بروبانون (2- propanone) اسيتون (acetone)



2- بيوتانون (2- butanone)

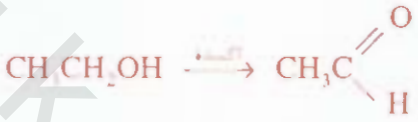
obeikandl.com



داي فينايل ميثانون diphenyl methanone

وتستخدم الكيتونات كمذيبات والألدهينات كمواد عطرية.

يمكن تحضير الألدهينات والكتيونات صناعيًا بأكسدة الألكحول الأولي ليعطي الألدهيد المقابل له.



وأن أكسدة الألكحول الثانوي ينتج عنه الكيتون المقابل

3-6-21 الأحماض الكربوكسيلية:

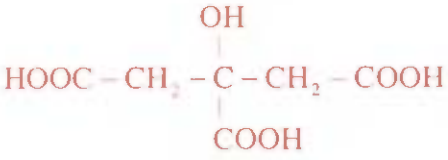
تتميز الأحماض الكربوكسيلية (Carboxylic acids) بوجود مجموعة الكربوكسيل $-COOH$ أو $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$

وقد عرف حمض الكربوكسيل الأليفاتي (aliphatic) إذا اتصلت المجموعة بذرة كربون أليفاتية مثل:

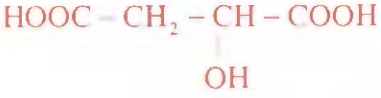
حمض الخليك (acetic) CH_3-COOH

حمض الستريك (citric)

obeikandl.com

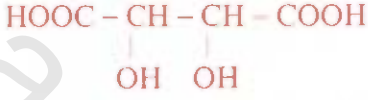


حمض الماليك (malic)

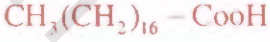


حمض الأكساليك (oxalic)

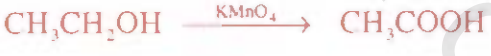
حمض الترتريك (tartaric)



حمض الاستياريك (stearic)



يمكن تحضير الأحماض الكربوكسيلية بأكسدة الكحول الأولي بمادة مؤكسدة قوية كبيرمنجنات البوتاسيوم.



يتفاعل حمض الكربوكسيليك مع الألكحول لينتج عنه إستر (ester) وماء. وعلى سبيل المثال إذا تفاعل الإيثانول مع حمض الخليك ينتج عنه إسيتات الإيثيل (ethyl acetate) في وسط حمض الكبريتيك.

obeikandi.com

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + H-OCH_2CH_3 \rightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_3 + H_2O$$

إن مركبات الإستر تتميز برائحة طيبة وتستخدم في الصناعة للمشروبات وكذلك كمنظفات.

4-6-21 الأمينات:

الأمينات (amines) هي مركبات تم اشتقاقها من الأمونيا (ammonia) $-NH_3$ – وذلك بنزع ذرة هيدروجين من الأمونيا واستبدالها بمجموعة الألكيل أو الأريل (R) وتعرف حينئذ بالأمين الأولى (primary) مثل إيثايل أمين (ethylamine) ويعرف بإيثانامين (ethanamiae)

$$CH_3CH_2NH_2$$

كما يمكن اشتقاق الأمين بنزع ذرتي هيدروجين من الأمونيا واستبدالهما بمجموعتين من الألكيل أو الأريل (R) ويعرف حينئذٍ بالأمين الثانوي مثل داي ميثايل أمين (dimethyl amine).

$$CH_3CH_2NH$$

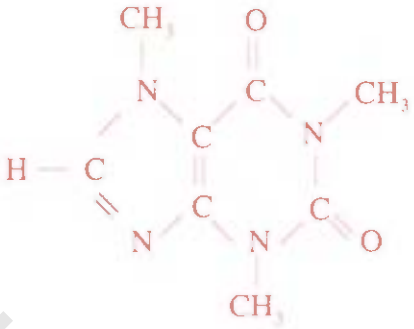
كما يمكن اشتقاق الأمين الثلاثي بنزع ثلاث ذرات هيدروجين من الأمونيا واستبدالها بثلاث مجموعات من الألكيل أو الأريل (R) مثل تراي ميثايل أمين (Trimethyl amine).

$$CH_3CH_2CH_2N$$

ويُعد الكافيين (Caffeine) والنيكوتين (nicotine) والمورفين (morphine)

obeikandl.com

والكونيين (coniine) من المركبات المخدرة الشائعة حيث يمكن استخلاصها من مواد ونبتات طبيعية واستخدمت في المستحضرات الطبية كمسكنات وتُعد من الأمينات العطرية الهامة .



كافيين (caffeine)

7-21 اللدائن:

تعد اللدائن (polymers) مركبات جزيئية سلسلية كبيرة ناتجة عن التحام جزيئات صغيرة وبعدد كبير في هيئة سلسل طويل يتضمن الآلاف من الجزيء الصغير الذى يُعد الوحدة الأساسية (monomor) ويمكن تصنيف اللدائن على أساس طريقة إلتحام الوحدات الأساسية ببعضها على النحو التالي :

أ – لدائن إضافية .

ب – لدائن تكثيف .

أ – لدائن إضافية:

تتكون لدائن الإضافة (oddition polymers) بالتحام وحدات أساسية ببعضها في تفاعل يطلق عليه تفاعل بلمرة (polymerization reaction) فتبدأ العملية

obeikandl.com

بانطلاق شق حر (free radical) والشق الحر عبارة عن فصيلة تحمل إلكترون فردى له القدرة على تكسير رابطة باي π في الهيدروكربون وينتج عن ذلك تكوين شق حر آخر وهكذا حتى يتم توليد سلسلة طويلة تتوقف بمجرد التقاء شقين حرين لتكوين رابطة ولا ينتج عن هذا التفاعل أي مواد أخرى غير هذه السلسلة الطويلة.

إن أفضل مثال للدائن الإضافية هو البولي إثيلين (poly ethylene) – فيمكن تحضيره بتفاعل شق الهيدروكسيل الحر مع الإثيلين منتجًا شقًا حرًا جديدًا والذي بدوره يمكنه مهاجمة جزيء إثيلين آخر منتجًا شقًا حرًا آخر وهكذا حتى يتم إنتاج اللدينة كما هو موضح بالمعادلات أدناه.

$$H_2C = CH_2 + OH \rightarrow H - \underset{OH}{\overset{H}{C}} - \underset{H}{\overset{H}{C}}.$$

$$H - \underset{oH}{\overset{H}{C}} - \underset{H}{\overset{H}{C}}. + H_2C = CH_2 \rightarrow H - \underset{OH}{\overset{H}{C}} - \underset{H}{\overset{H}{C}} - \underset{H}{\overset{H}{C}} - \underset{H}{\overset{H}{C}}$$

يستخدم البولي إثيلين في كثير من الصناعات كصناعة ألعاب الأطفال والحاويات الصغيرة والقوارير.

ومن أشهر منتجات اللدائن من هذا النوع هو البولي ڤينايل كلورايد (polyvinyl choride) واختصاره (PVC) والذي يستخدم في صناعة البلاط الأرضي وفي مواسير السباكة وخراطيم المياه. ويتم تحضيره من الوحدة كلورو إيثين $-CH_2 = CHCl -$ (chloro ethene)

وقد عُرف أيضًا البولي أكرايلونايترايل (polyacrylonitrile) والذي يستخدم في

صناعة الملابس والموكيت – أي السجاد غير الطبيعي – ويتم تحضيره من وحدة بروبين نايترايل (propenenitrile) $-CH_2 = CHCN -$

وقد عُرف أيضًا التيفلون (Teflon) والذي يستخدم في صناعة الأواني المنزلية والمطبخية ويتم تحضيره من وحدة تترافلورو إيثين (tetrafluoroethene) $-CF_2 = CF_2 -$

وقد عُرف أيضًا من لدائن الإضافة ما يسمى بالبولي ستايرين (polystyrene) الذي يستخدم في صناعة العوازل الحرارية وأكواب الشاي والسوائل الحارة ويتم تحضيره من وحدة الإستايرين (styrene) $CH_2 = CH-C_6H_5$

ب – لدائن تكثيف:

تتكون لدائن التكثيف (condensation polymers) بتفاعل وحدات أساسية وعادة ما تكون وحدتين مختلفتين تمامًا ولكل وحدة مجموعة وظيفية تختلف عن الأخرى فينتج عن ذلك اللدينة وهي الإميد (amide) زائد ماء.

يمكن تحضير هذا النوع من اللدائن بتفاعل حمض الكاربوكسيل مع مركب أميني كما يلي:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + H-\overset{\overset{H}{|}}{N}-R' \rightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{N}-R' + H_2O$$

ويمكن تحضيره أيضًا بتفاعل حمض الكاربوكسيل مع كحول فينتج عنه لدينة الإستر زائد ماء.

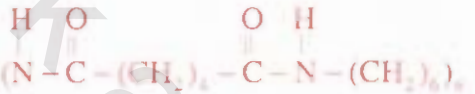
$$R-CO_2H + R'OH \rightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR' + H_2O$$

obeikandl.com

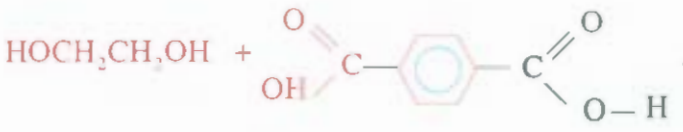
ومن أشهر اللدائن من هذا النوع هو النايلون –٦٦ -nylon -66 – الذي يستخدم في صناعة فرش الأسنان وخيوط الجراحة وخيوط صيد الأسماك والشباك والملابس ويتم تحضيره بتفاعل حمض 6,1 – هكسانيديويك (1-6 hexanedioic) الذي يسمى حمض أليبيك (alipic acid)

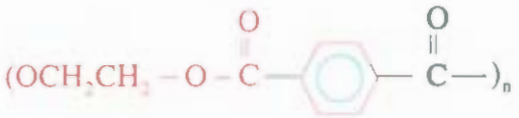
مع 6,1 – هكسانيديامين (1,6 hexanediamine)

معطيًا بذلك نايلو –٦٦ بشكله التالي



ومن هذا النوع من اللدائن فقد عُرف أيضًا البولي إستر (polyester) والداكرون (Dacron) من أشهرها والذي يستخدم في صناعة الملابس بخلطه مع القطن ويتم تصنيعه بخلط إثيلين جلايكول (ethyleneglycol) مع حمض بارا تترافثاليك (p-tetra phthalic acid).

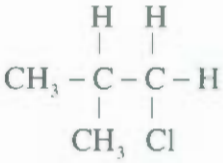




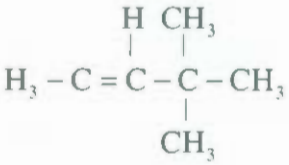
أسئلة وتمارين

١- سمِّ المركبات التالية:

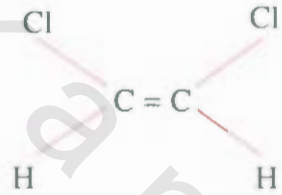
أ -



ب -



جـ -



(الإجابة)

أ - 1 كلورو -2- ميثايل بروبان 1- chloro -2- methy propone

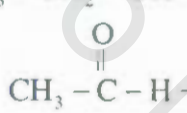
ب - 3-3 ثنائي ميثايل -1- بيوتين 3-3 dimethyl -1- butene

جـ - سيس-1-2- ثنائي كلورو اثلين Cis -1-2- dichloroethylene

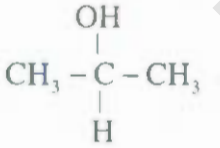
٢- صنف المركبات التالية:

أ - CH_3-CH_2-OH

ب -



جـ -



obeikandi.com

ء – $-NH_2$

هـ – C_5H_{10}

(الإجابة)

أ – كحول alcohol

ب – ألدهيد aldehyde

جـ – كحول ثاني secondary alcohal

ء – أمين amine

هـ – بنتين pentene

٣– ما هو الناتج في الحالات التالية :

أ – إضافة حمض الهيدروبروميك (HBr) إلى $CH_3 - CH = CH_2$.

ب – أكسدة كحول ثاني .

جـ – تكثيف جزيئين من الكحول .

(الإجابة)

أ – $CH_3 - CHBr - CH_3$

ب – كيتون ketone

جـ – أثير ether

٤– ما هو تهجين الكربون في كل من :

أ – إيثين (ethene) .

ب – هيدروكربون مشبع saturatedhy drocarbon

(الإجابة)

أ – sp^2 ب – sp^3

obeikandl.com

هـ- ماذا تسمى البنيات التالية :

أ - C_5H_{10}

ب - C_3H_4

جـ - C_6H_{14}

(الإجابة)

أ - بنتين حلقي cyclopentane

ب - بروباين propyne

جـ - n - هكسان n-hexane

obeikandl.com

المراجع

1- Steven S. Zumdahl, "Chemistry", D.C.Heath and Company, 2000.

2- Ralph H. Petracci, "General Chemistry", Macmillan Publishing Co. Inc., 1977.

3- William S. Seese and Guido H. Daub, "Hasic Chemistry", Prentice Hall Inc., 1977.

4- William L. Masterton and Cecile N. Hurley, "Chemistry". and Sanders College Publishing, 1989.

obeikandl.com