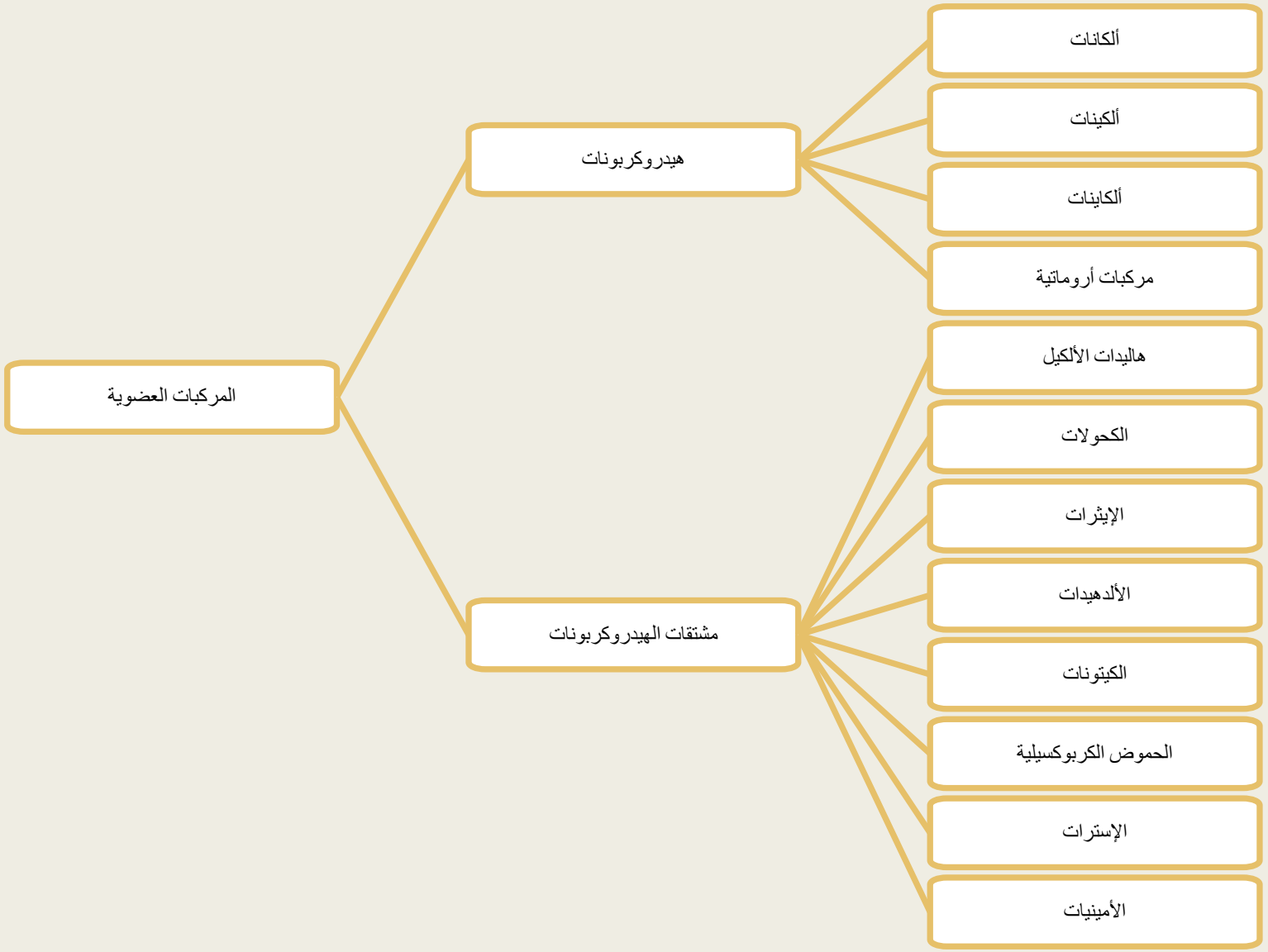
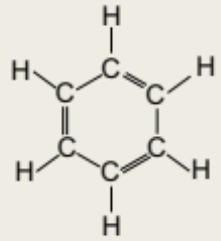
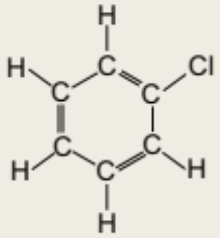
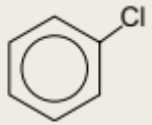
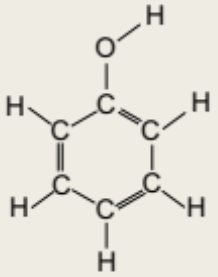
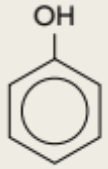
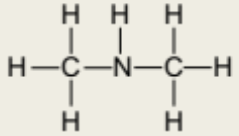
مشتقات الهيدروكربونات 2

أعداد :أ/ نعيمة الهنائي

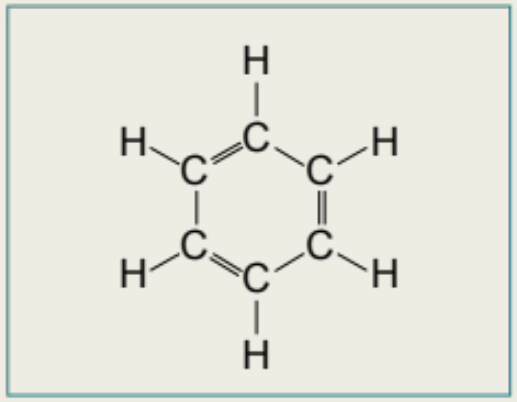

المركبات العضوية
هيدروكربونات
ألكانات
ألكينات
ألكاينات
مركبات أروماتية
مشتقات الهيدروكربونات
هاليدات الألكيل
الكحولات
الإيثرات
الألدهيدات
الكيتونات
الحموض الكربوكسيلية
الإسترات
الأمينيات

السلسلة المتجانسة	اسم المجموعة الوظيفية	مثال		
		الاسم	الصيغة الموسّعة	الصيغة الهيكلية
الأرينات	فينيل	البنزين		
الهالوجينوأرينات	هالوجين	كلوروبنزين		
الفينولات	هيدروكسيل	الفينول		
الأمينات	أمين	ثنائي ميثيل أمين		

الجدول ٨-١ الصيغ الكيميائية لبعض المركبات العضوية.

٨-١ حلقة البنزين

أقتراح ككيوكلي



الشكل ٨-٢ جزيء البنزين وفق ككيولي.

وقد اقترح العالم الألماني فريدريك أوغست ككيولي)أن جزيء البنزين يحتوي على ثالث روابط ثنائية وثالث روابط أحادية بين ذرات الكربون.

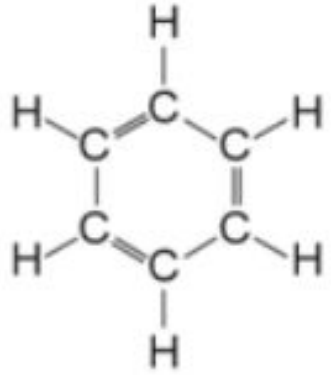
ما رأي الكيميائيين في أقتراح ككيوكلي؟؟

الكيميائيين توصلوا إلى أن تركيب ككيولي غير صحيح، فلو كان هنالك ثالث روابط ثنائية C=C في البنزين، لأدى ذلك إلى تفاعلات إضافة للبنزين بالطريقة نفسها لألكينات)
ولكن ليس هذا ما يحدث؛ فعلى سبيل المثال، سوف يزيل الأيثين لون ماء البروم عند خلطهما مع ّ ا عند درجة حرارة الغرفة، أما البنزين فإنه يحتاج إلى ظروف خاصة.

✓ قارن نموذج ككيولي مع النموذج المعتمد حاليا لحلقة البنزين ؟

نموذج ككيولي

يحتوي جزيء البنزين على ثلاث روابط ثنائية وثلاث روابط أحادية بين ذرات الكربون



النموذج المعتمد

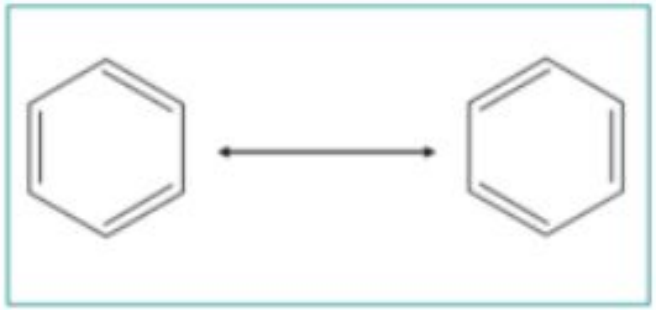
البنزين عبارة عن جزيء مستو متماثل تمامًا

الروابط جميعها متطابقة

يحدث تبادل مستمر بين خواص الروابط الأحادية وخواص الروابط الثنائية

الروابط بين ذرات الكربون غير متمركزة

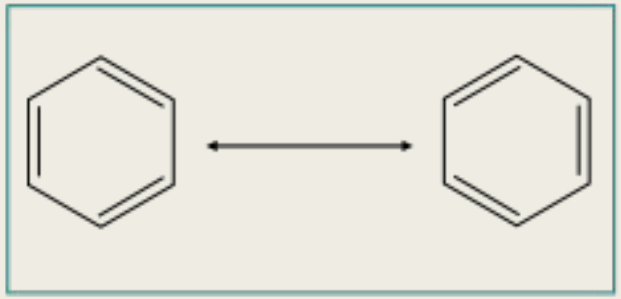
الرنين



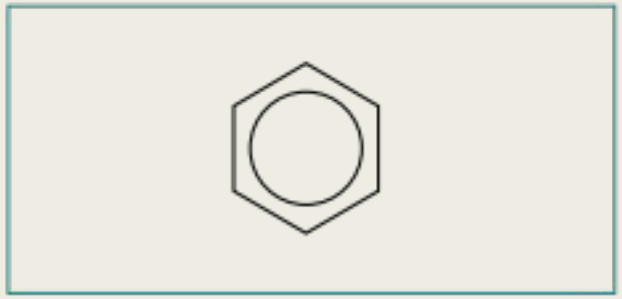
الشكل ٨-٣ الرنين في حلقة البنزين.

الشكل ٨-٤ الصيغة الهيكلية للبنزين.

- البنزين عبارة عن جزئ مستو متماثل تماما و أن الروابط جميعها متطابقة.
- يحدث تبادل مستمر بين خواص الروابط الأحادية و خواص الروابط الثنائية. و هذا يعني ان الروابط بين ذرات الكربون غير متمركزة. وتم تفسير ذلك بظاهرة الرنين.

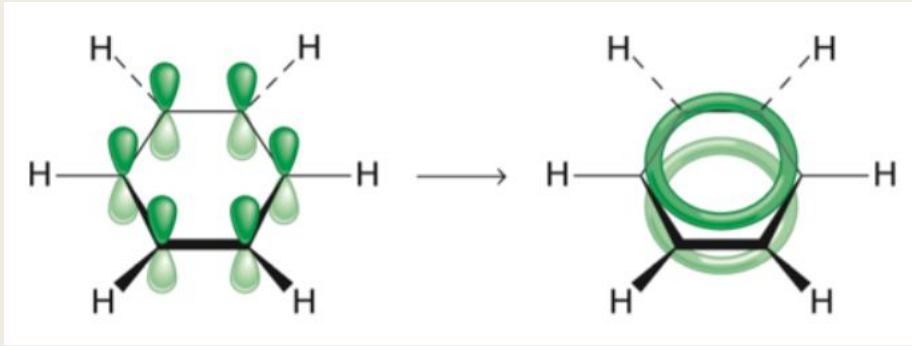


الشكل ٨-٣ الرنين في حلقة البنزين.



الشكل ٨-٤ الصيغة الهيكلية للبنزين.

تركيب جزئ البنزين وفقا لنوع التهجين في كل ذرة كربون



كل ذرة كربون فى الحلقة السداسية تمتلك تهجينًا من نوع sp^2

تكوّن كل ذرة كربون ثلاث روابط سيجما

كل واحدة من هذه الروابط التساهمية هي عبارة عن زوج من الإلكترونات بين نواتَي الذرّتَين المرتبطتَين

تساهم كل ذرة كربون بوساطة إلكترونها غير المرتبط فى تكوين رابطة باي (π)

سؤال

١. أ. اذكر عدد الإلكترونات المكوّنة للروابط باي (π) في جزيء البنزين.

ب. اذكر نوع الأفلاك الذرية الذي تأتي منه الإلكترونات المذكورة في الجزئية أ.

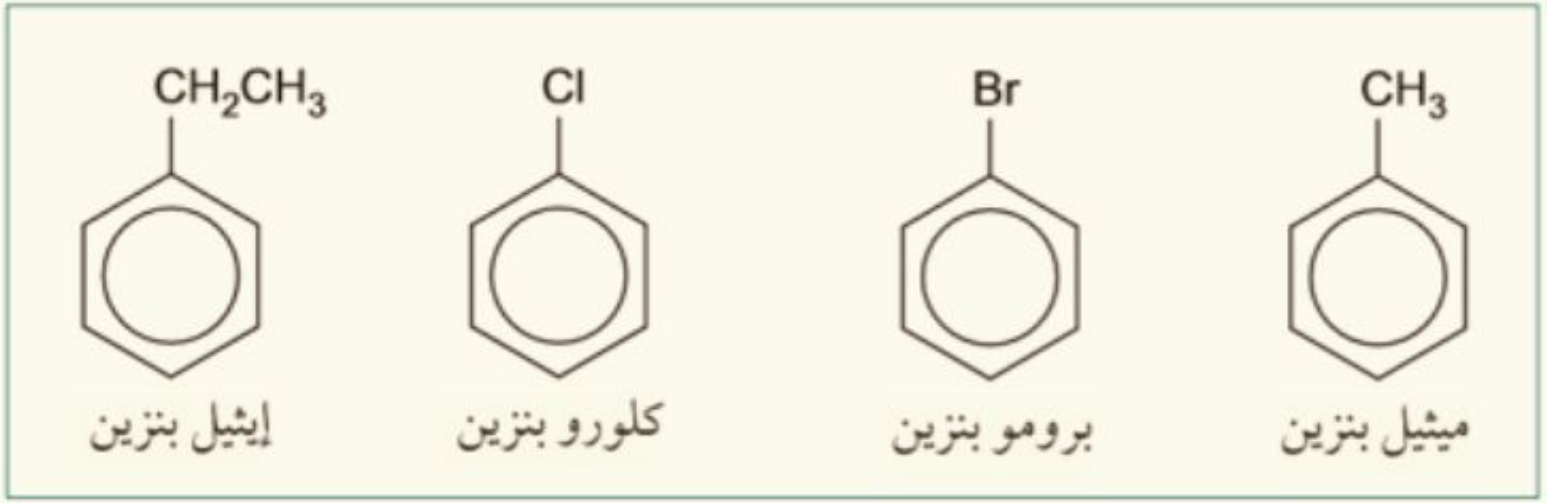
ج. اشرح المقصود بالمصطلح "الإلكترونات غير المتمركزة" في البنزين.

د. قارن من حيث تمركز الإلكترونات بين الروابط باي (π) في البنزين والرابطة باي (π) في 3-هكسين.

تسمية المركبات الأروماتية

الأرين Arene: هو هيدروكربون عضوي يحتوي على حلقة بنزين واحدة أو أكثر.

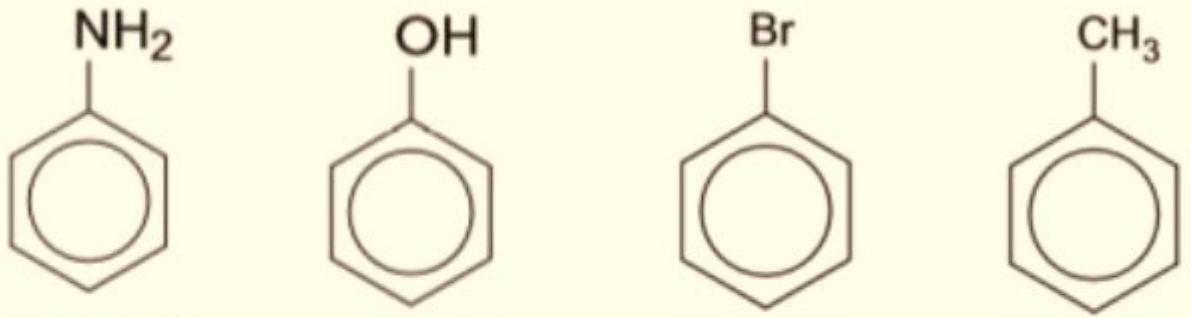
الأرينات ⟸ تُعرف مركبات البنزين بمركبات الأريل أو المركبات الأروماتية



الشكل ٨-٦ صيغ بعض ألكيل أرين وهالوجينوأرين.

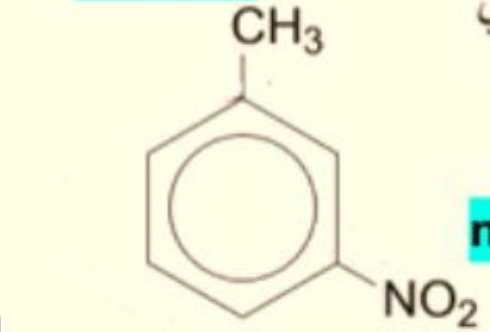
قواعد تسمية مركبات البنزين باتباع نظام الأيوباك (IUPAC) وفقًا لعدد المجموعات المستبدلة في حلقة البنزين

أ. مجموعة مستبدلة واحدة (تفرع واحد): نكتب [اسم التفرع + بنزين]



ب. مجموعتان مستبدلتان (تفرعان):

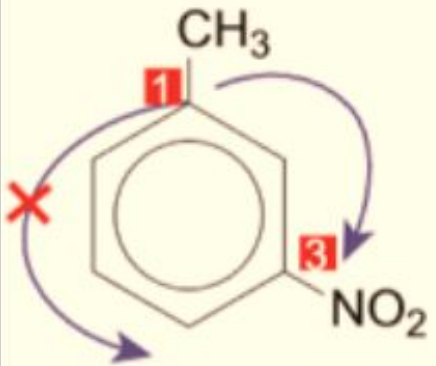
١. نبدأ الترقيم وفق ترتيب الحروف الأبجدية (اللغة الإنجليزية) في الاتجاه الأقرب للتفرع الثاني.



ميثيل / m **نترو / n**

نبدأ الترقيم للجزيء المقابل بدءا من ذرة الكربون المرتبطة بـ CH_3 لأنها أسبق أبجديا

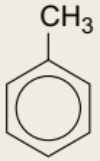
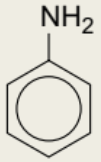
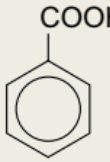
٢. تسمية التفرعات أبجديًا باللغة الإنجليزية يتبعها اللاحقة "بنزين"
وبذلك يكون اسم المركب المقابل: 1 – ميثيل – 3 – نيتروبنزين بدلًا من 1 – ميثيل– 5 – نيتروبنزين.



يمكن استخدام الأسماء الشائعة الموجودة في الجدول (٨-٣) بحيث يبدأ الترقيم من المجموعة الشائعة

وعليه سيكون اسم المركب السابق 3 – نيترو تولوين

ويتضمن الجدول (٨-٣) أسماء بعض مركبات الأريل والاسم الشائع لها، والتي يتوجب عليك حفظها.

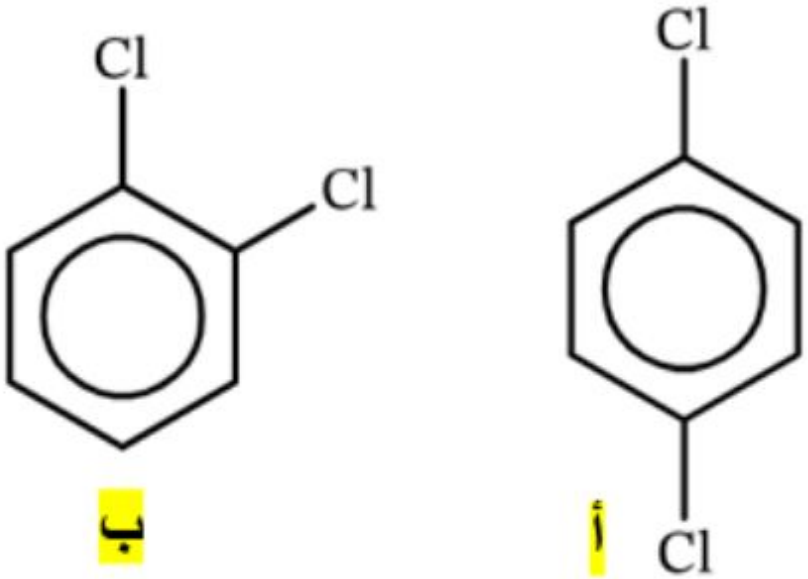
الاسم	الصيغة البنائية لمركب الأريل	الصيغة الهيكلية لمركب الأريل	الاسم الشائع
هيدروكسي بنزين	C_6H_5OH		فينول
ميثيل بنزين	$C_6H_5CH_3$		تولوين
أمينو بنزين	$C_6H_5NH_2$		فينيل أمين (أنيلين)
حمض البنزين الكربوكسيلي	C_6H_5COOH		حمض البنزويك

الجدول ٨-٣ أسماء بعض مركبات الأريل.

دائمًا ما تتم تسمية المجموعات الوظيفية الآتية ببادئات:

هاليدات	$-X$	بترتيب أبجدي حسب اللغة الإنجليزية : برومو- كلورو- فلورو- ايودو
ألكيل	$-C_nH_{2n+1}$	بترتيب أبجدي حسب اللغة الإنجليزية : بيوتيل، إيثيل، ميثيل، بروبيل
نيترو	$-NO_2$	نيترو

سم المركب التالي:



ب أ

سؤال

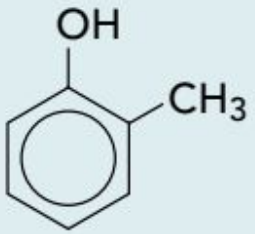
(٢) **أ.** ارسم الصيغة الهيكلية لكل من:

١. 5،3،1 – ثلاثي بروموبنزين

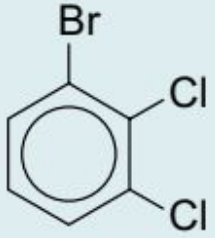
٢. 3،1 – ثنائي كلورو – 5 – نيتروبنزين

ب. سم كل من المركبات الآتية:

١.

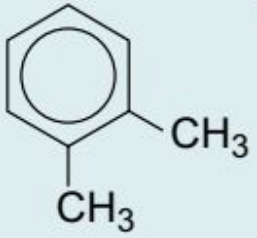


٢.



٣.

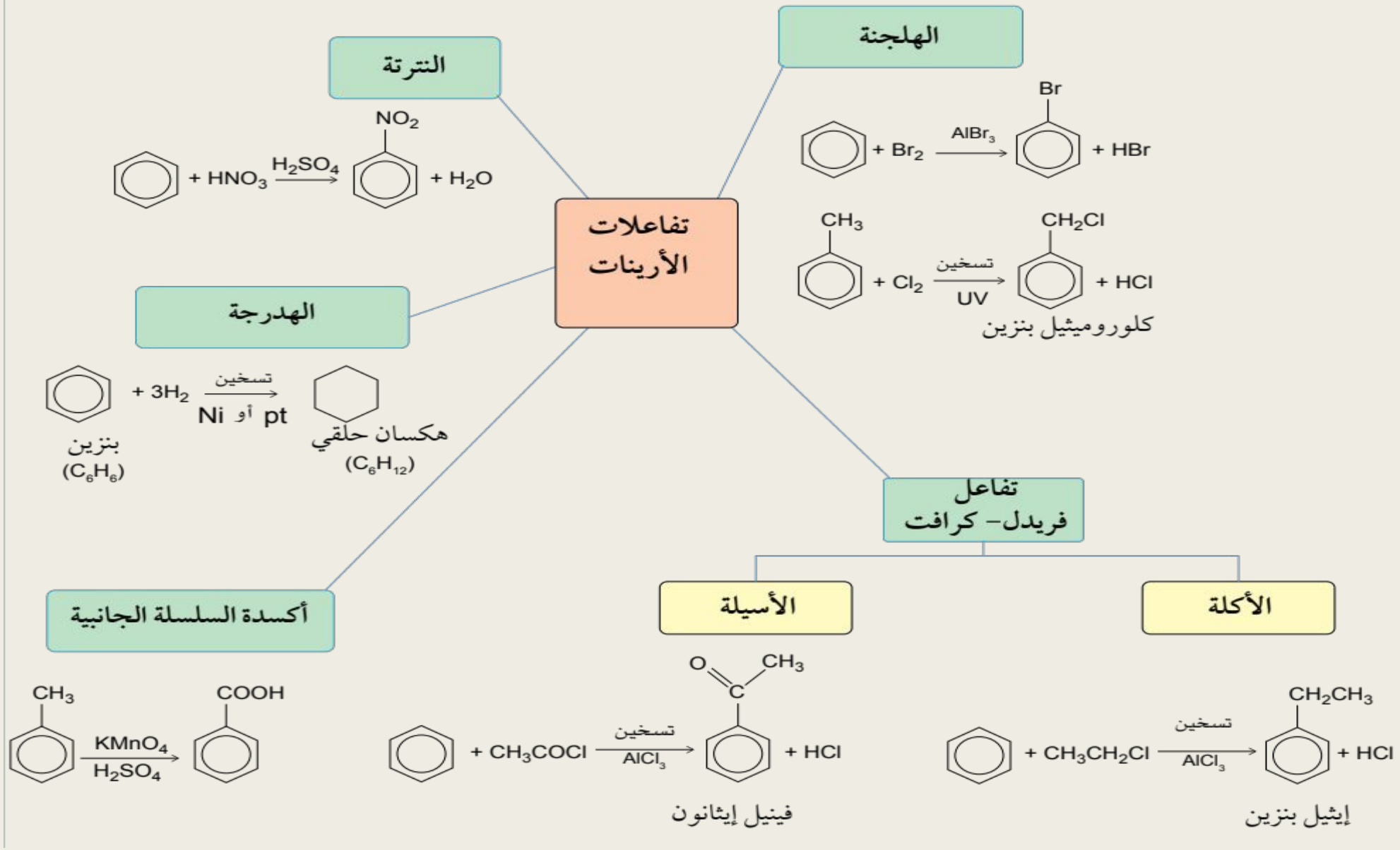
٤.



٢-٨ تفاعلات الأرينات

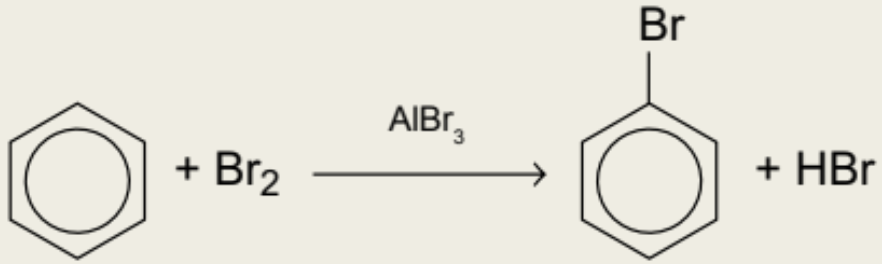
عادة ما تؤدي تفاعلات الإضافة إلى حلقة البنزين إلى تعطيل أو الإخلال بـ «الاستقرار الأروماتي» الذي يتحقق عن طريق عدم التمركز التام لإلكترونات الروابط باي (π) في الحلقة، ولذلك تحدث معظم تفاعلات البنزين والأرينات عن طريق استبدال إلكتروفيلي لذرة أو مجموعة ذرات، محل ذرة هيدروجين أو أكثر تكون مرتبطة بحلقة البنزين. وعادة ما يحدث أيضًا الهجوم الابتدائي بوساطة إلكتروفيل ينجذب نحو الكثافة الإلكترونية المرتفعة حول حلقة البنزين.

٢-٨ تفاعلات الأرينات



الهلجنة بوساطة البروم أو الكلور

يتفاعل البنزين مع البروم بوجود بروميد الألومنيوم اللامائي كعامل حفاز، ويتم تفاعل الاستبدال وفق المعادلة الآتية:



مرحلة إنتاج الإلكتروفيل

الإلكتروفيل عبارة عن أيون يحمل شحنة موجبة أو جزيء قطبي يمتلك أحد طرفيه شحنة جزئية موجبة.

يتم انتاج الإلكتروفيل في هذا التفاعل عندما يقوم بروميد الألومنيوم $(AlBr_3)$ باستقطاب جزيء البروم (Br_2) لتكوين رابطة تناسقية والتي تتكون عندما تمنح إحدى ذرتي البروم زوجاً من الإلكترونات إلى الفلك الذري الفارغ $(3p)$ الموجود في الألومنيوم. وبالتالي يتم سحب الإلكترونات من ذرة البروم الأخرى لتصبح أيون موجب (Br^+)، وهذا الأيون الموجب هو الإلكتروفيل.

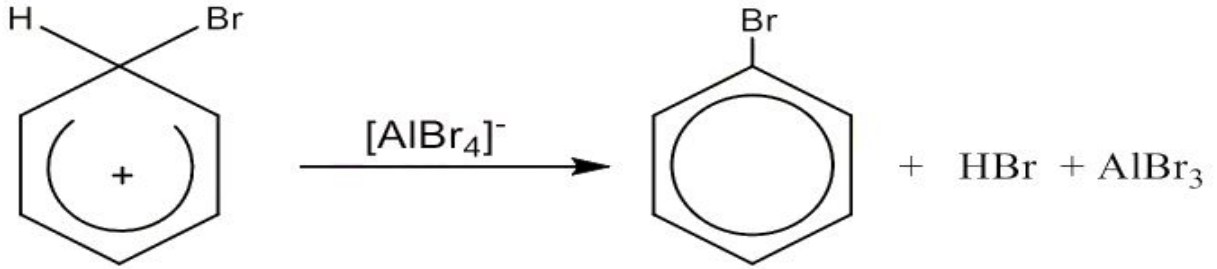
خطوات التفاعل

- **الخطوة الأولى:** تقوم حلقة البنزين الغنية بالإلكترونات بجذب الكاتيون (Br^+)، وذلك من خلال منحه زوج من الإلكترونات لتكوين الرابطة $(C-Br)$:

في هذه الخطوة تختل حلقة الإلكترونات غير المتمركزة في البنزين (يختل الاستقرار الكيميائي الأروماتي)، حيث يوجد أربعة إلكترونات لروابط باي (π) منتشرة على خمس ذرات كربون.

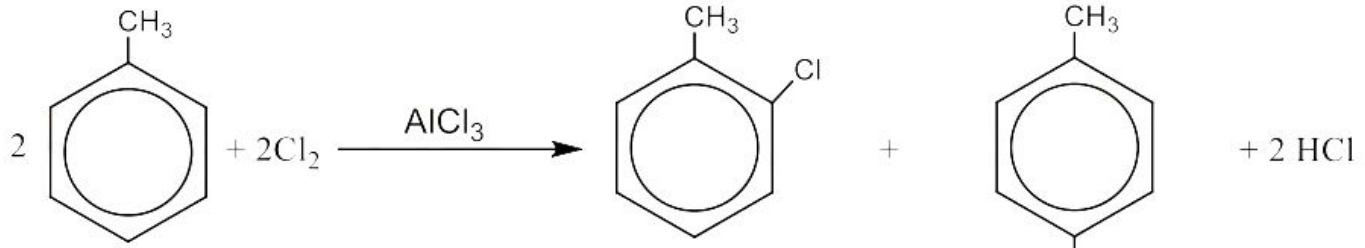
- **الخطوة الثانية:** استعادة الحلقة غير المتمركزة بشكل تام (استعادة الاستقرار الأروماتي)

تتم استعادة حلقة الإلكترونات غير المتمركزة عندما تنكسر الرابطة $(C-H)$ بشكل غير متجانس، فيتجه الإلكترونين الموجودين في الرابطة $(C-H)$ إلى نظام الروابط باي (π) في البرومبنزين، ويتكون بروميد الهيدروجين (HBr).



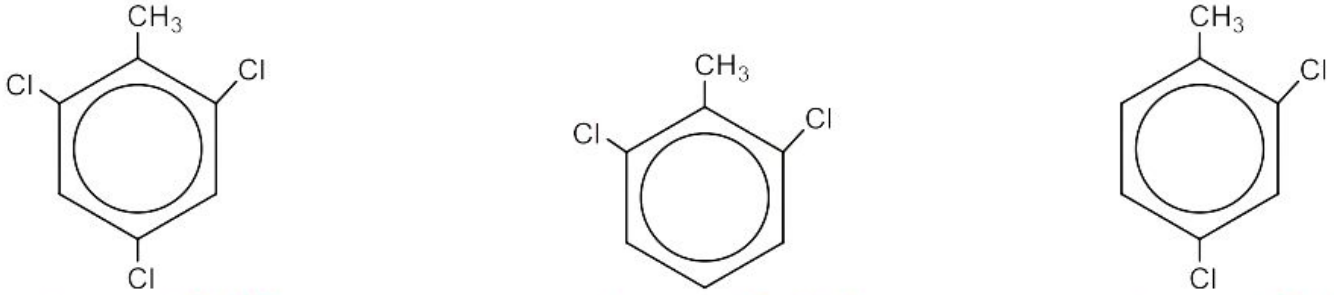
هلجنة أرينات الألكيل (ميثيل بنزين) بوساطة البروم والكلور

عند درجة حرارة الغرفة يتفاعل ميثيل بنزين (التولوين) مع الكلور (Cl_2) بوجود كلوريد الألومنيوم $(AlCl_3)$ اللامائي كعامل حفاز، بحيث تحل ذرة الهالوجين محل ذرة الهيدروجين في الموقع (2) و (4). حيث يتم تنشيط هذين الموقعين عند وجود مجموعة مانحة للإلكترونات (مثل الميثيل $-CH_3$) مرتبطة بحلقة البنزين. وفي هذا التفاعل يتكون مخلوط من مادتين ناتجتين:



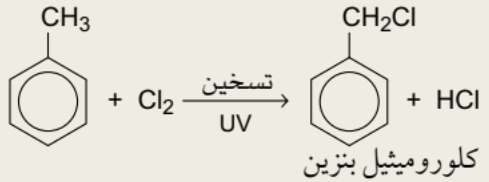
(تولوين) (2 – كلورو تولوين) (4 – كلورو تولوين)

وإذا تم ضخ فائض كبير من غاز الكلور تحت نفس الظروف السابقة فمن المحتمل أن يتكون خليط من ثلاثة مركبات هي:



4,2 – ثنائي كلورو تولوين 6,2 – ثنائي كلورو تولوين 6,4,2 – ثلاثي كلورو تولوين

أما في حالة تم تمرير غاز الكلور في ميثيل بنزين عند درجة الغليان
وبوجود الأشعة فوق البنفسجية (تفاعل استبدال بالجذر الحر)، فيحدث التفاعل وفق المعادلة الآتية:



المواد المتفاعلة	نوع التفاعل	الظروف	المواد الناتجة
كلور + ميثيل بنزين	استبدال بالجذور الحرة	أشعة UV + تسخين	كلوروميثيل بنزين (+ عمليات استبدال متتالية) + HCl
كلور + بنزين	استبدال إلكتروفيلي	غاز الكلور والعامل الحفاز كلوريد الألومنيوم اللامائي	كلوروبنزين + HCl
كلور + ميثيل بنزين	استبدال إلكتروفيلي	غاز الكلور والعامل الحفاز كلوريد الألومنيوم اللامائي	1 – كلورو – 4 – ميثيل بنزين + 1 – كلورو – 2 – ميثيل بنزين + HCl

الجدول ٨-٤

سؤال

(٣) يتفاعل غاز الكلور مع البنزين بوجود كلوريد الألومنيوم اللامائي كعامل حفاز:

أ. اكتب معادلة التفاعل.

ب. سمّ آلية حدوث التفاعل في الجزئية أ.

ج. ارسم آلية حدوث التفاعل في الجزئية أ، حيث إن Cl^+ يمثل الجسيم المهاجم، وباستخدام أسهم منحنية لتوضيح حركة أزواج الإلكترونات.

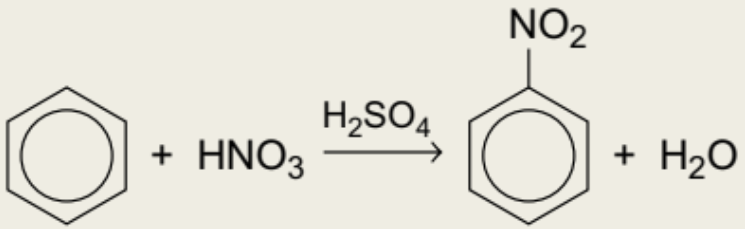
د. ارسم الصيغة الهيكلية للهالوجينوأرين "ثلاثي الاستبدال" الناتج عند إضافة فائض من البروم إلى ميثيل البنزين عند درجة حرارة الغرفة، وبوجود بروميد الألومنيوم اللامائي كعامل حفّاز.

هـ. اقترح كيف يمكن أن يختلف التفاعل الذي حدث في الجزئية د إذا تم تسخين ميثيل بنزين والبروم معًا إلى درجة الغليان بوجود الأشعة فوق البنفسجية (UV).

و. سمّ آلية حدوث التفاعل في الجزئية هـ.

النترتة (Nitration)

تُعدّ نترتة البنزين مثالاً آخر على تفاعل استبدال إلكتروفيلي، وتشير النترتة إلى إدخال مجموعة النيترو $-NO_2$ في جزيء ما، بوجود مخلوط من حمض النيتريك المركز وحمض الكبريتيك المركز عند درجات حرارة تتراوح ما بين 25°C و 60°C وفق التفاعل الآتي:



مرحلة إنتاج الإلكتروفيل

الإلكتروفيل في هذا التفاعل هو أيون النيترونيوم (NO_2^+).

يتم تحضير الإلكتروفيل (NO_2^+) من خلط حمض النيتريك المركز وحمض الكبريتيك المركـز لتكـوين مخلوط النترتة، وفق المعادلة الآتية:

$$HNO_3 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + 2\,HSO_4^- + H_3O^+$$

معادلة بديلة أخرى/

$$HNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + HSO_4^- + H_2O$$

ثم يتم إجراء عملية تقطير مرتد للبنزين مع مخلوط النترتـة عنـد درجـات حـرارة تـتراوح مـابين $(25^\circ C)$ و $(60^\circ C)$ لتكوين النيترو بنزين.

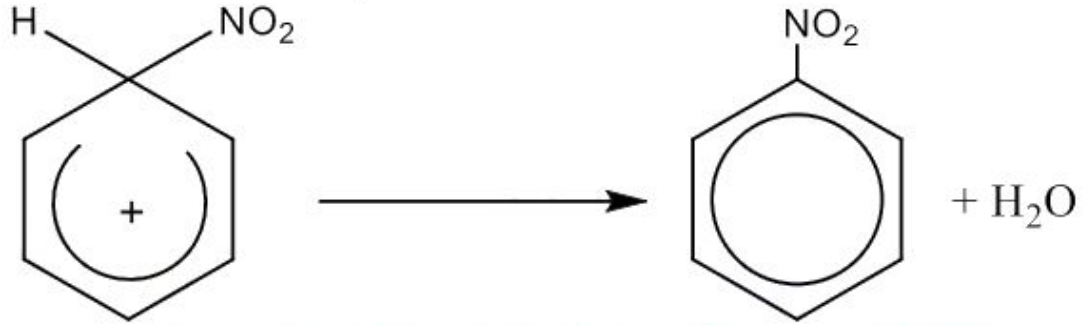
خطوات التفاعل

- الخطوة الأولى: تقوم حلقة البنزين الغنية بالإلكترونات بجذب الإلكتروفيل $\left(NO_2^+\right)$، وذلك من خلال منح زوج من الإلكترونات إلى ذرة النيتروجين لتكوين رابطة تساهمية جديدة:

في هذه الخطوة تختل حلقة الإلكترونات غير المتمركزة في البنزين (يختل الاستقرار الكيميائي الأروماتي)، حيث يوجد أربعة إلكترونات لروابط باي (π) منتشرة على خمس ذرات كربون.

- **الخطوة الثانية: استعادة الحلقة غير المتمركزة بشكل تام (استعادة الاستقرار الأروماتي)**

تتم استعادة حلقة الإلكترونات غير المتمركزة عندما تنكسر الرابطة $(C-H)$ بشكل غير متجانس، فيتجه الإلكترونين الموجودين في الرابطة $(C-H)$ إلى نظام الروابط باي (π) في النيتروبنزين.



في هذه الخطوة تستعيد حلقة البنزين الاستقرار الكيميائي الأروماتي بسبب وجود ستة إلكترونات منتشرة على ست ذرات كربون.

وفي هذه الخطوة يتحد أيون الهيدروجين (H^+) الناتج مع أيون كبريتات الهيدروجين (HSO_4^-) لتكوين حمض الكبريتيك: $H^+ + HSO_4^- \longrightarrow H_2SO_4$

وهذا يعني أن العامل الحفاز يُعاد تكوينه خلال التفاعل.

مراحل الاستبدال الإلكتروفيلي

١- انتاج الإلكتروفيل : النيترونيوم NO_2^+(تنشط الإلكتروفيل)

يتم تحضيره عن طريق خلط حمض النيتريك المركز وحمض الكبريتيك المركز لتكوين مخلوط النترتة

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+$$

٢-الاستبدال الإلكتروفيلي :

بوساطة عملية التقطير المرتد لمخلوط النترتة مع البنزين عند درجات حرارة تتراوح ما بين 25°C و 60°C **يحدث تفاعل** الاستبدال الإلكتروفيلي في الحلقة على النحو الآتي:

- ينجذب الإلكتروفيل NO_2^+، إلى الكثافة الإلكترونية المرتفعة لنظام الروابط باي (π) فى البنزين فيتم منح زوج من الإلكترونات إلى ذرة النيتروجين الموجودة في NO_2^+

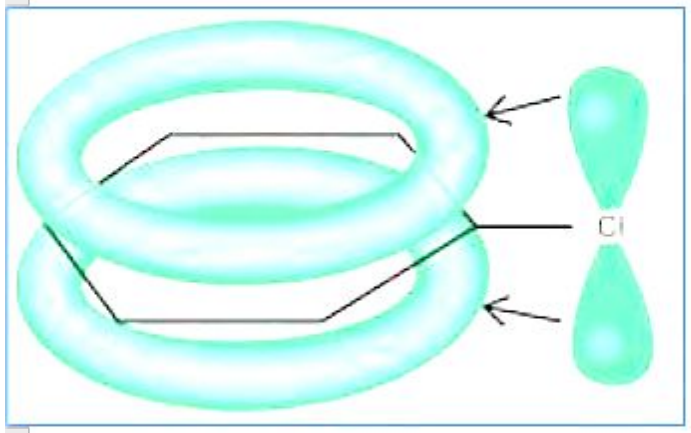
سؤال

٤ يمكن استخدام المعادلة أدناه لتوضيح عملية نترتة ميثيل البنزين:

أ. أكمل المعادلة $C_6H_5CH_3 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} ____ + ____$

ب. سمّ المواد الناتجة أحادية الاستبدال التي نتجت في الجزئية أ .

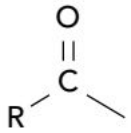
مقارنة النشاط الكيميائي للهالوجينو ألكانات والهالوجينو أرينات



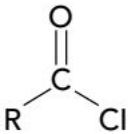
الهالوجينو أرينات مثل كلورو بنزين أقل نشاطاً كيميائياً من الهالوجينو ألكانات مثل كلورو إيثان، والسبب في ذلك أن الرابطة (كربون – هالوجين) الموجودة في الهالوجينوأرينات أقوى من الرابطة(كربون – هالوجين) الموجودة في الهالوجينوألكانات. ففي حلقة البنزين فإن أحد أزواج الإلكترونات غير المرتبطة على ذرة الهالوجين يتداخل قليلاً مع نظام الروابط باي (π)، الأمر الذي يعطي الرابطة كربون – هالوجين خاصية الرابطة الثنائية الجزئية.

الألكلة (Alkylation) والأسيلة (Acylation) (تفاعل فريدل-كرافت)

مجموعة الأسيل Acyl group:
تحتوي على مجموعة كربونيل مرتبطة بمجموعة ألكيل.



كلوريد الأسيل Acyl chloride:
يحتوي على ذرة كلور مرتبطة بمجموعة أسيل.



تفاعل فريدل- كرافت

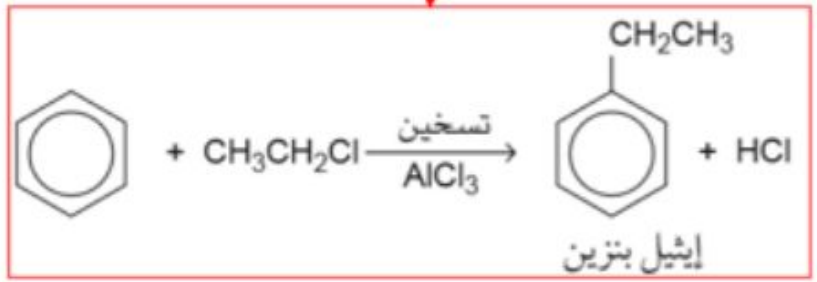
الأكلة

تعريف

الألكلة Alkylation: تفاعل كيميائي للاستبدال بمجموعة ألكيل على حلقة بنزين.

تتم ب

إضافة كلوريد الألومنيوم كعامل حفاز إلى هالوجينوألكان لتحضير ألكيل بنزين



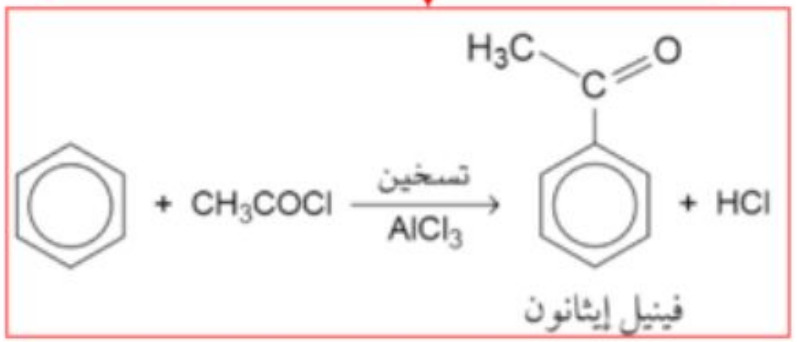
الأسيلة

تعريف

الأسيلة Acylation: تفاعل كيميائي للاستبدال بمجموعة أسيل $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ على حلقة بنزين.

تتم ب

تتم بإضافة كلوريد الألومنيوم كعامل حفاز إلى **كلوريد الأسيل** لتحضير أسيل بنزين



مهمّ

- عندما تكون حلقة البنزين كتفرع يطلق عليها "فينيل".
- ينتج من تفاعلات فريدل-كرافت إدخال سلسلة جانبية على حلقة البنزين.

سؤال

(٥) أ. أكمل المعادلتَين الآتيتَين، اللتَين يمكن استخدامهما لتوضيح عمليتَي ألكلة وأسيَلة البنزين لتكوين المواد الناتجة أحادية الاستبدال:

١. $C_6H_6 + CH_3CH_2CH_2Cl \longrightarrow$ _____ + _____

٢. $C_6H_6 + CH_3CH_2CH_2CH_2COCl \longrightarrow$ _____ + _____

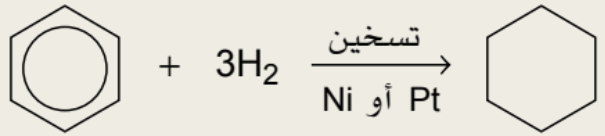
ب. ١. سمّ المادة الناتجة العضوية أحادية الاستبدال في الجزئية أ (١).

٢. سمّ نوع المركب المتكوّن في الجزئية أ (٢).

الهدرجة

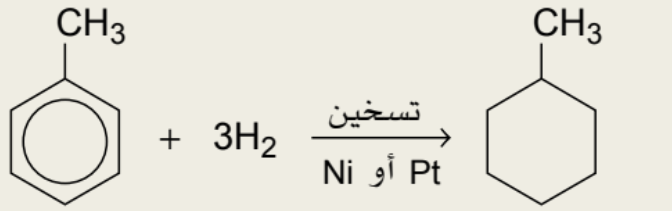
يعتبر تفاعل هدرجة البنزين مشابه لتفاعل هدرجة الألكين لتحويله إلى ألكان، فعند تسخين الألكين غير المشبع مع غاز الهيدروجين وبوجود مسحوق النيكل أو البلاتين كعامل حفاز فإنه يتحول إلى ألكان مشبع، ولكن هدرجة البنزين تحتاج إلى ظروف خاصة من الضغط ودرجة الحرارة.

ويحدث التفاعل نفسه مع البنزين، حيث تتم هدرجته وتحويله إلى هكسان حلقي (سايكلوهكسان)، على النحو الآتي:



بنزين (C_6H_6) — هكسان حلقي (C_6H_{12})

أمّا هدرجة ميثيل البنزين، فتنتج ميثيل هكسان حلقي (ميثيل سايكلوهكسان)، على النحو الآتي:

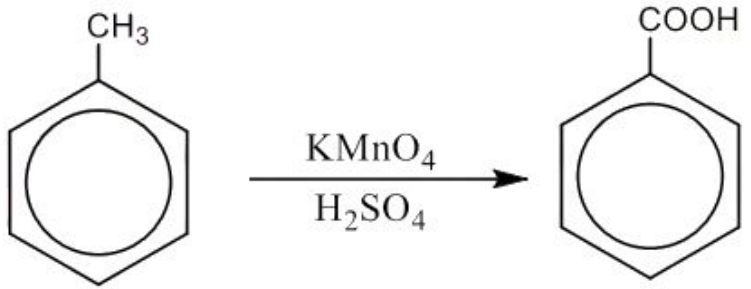


ميثيل بنزين ($C_6H_5CH_3$) — ميثيل هكسان حلقي ($C_6H_{11}CH_3$)

أكسدة السلسلة الجانبية

تحدث عملية أكسدة لسلسلة الألكيل الجانبية المرتبطة بحلقة البنزين لتكوين حمض كربوكسيلي عند إضافة عامل مؤكسد قوي مثل منجنات (VII) البوتاسيوم القلوية.

فمثلاً للحصول على حمض البنزويك يلزم إجراء عملية تقطير مرتد للميثيل بنـزين مـع منجنـات (VII) البوتاسيوم في وسط قلوي، ثم إضافة حمض الكبريتيك المخفف لتحويل ملح البنـزوات إلى حمض البنزويك وفق المعادلة الآتية:



ميثيل بنزين　　حمض البنزويك

أسئلة

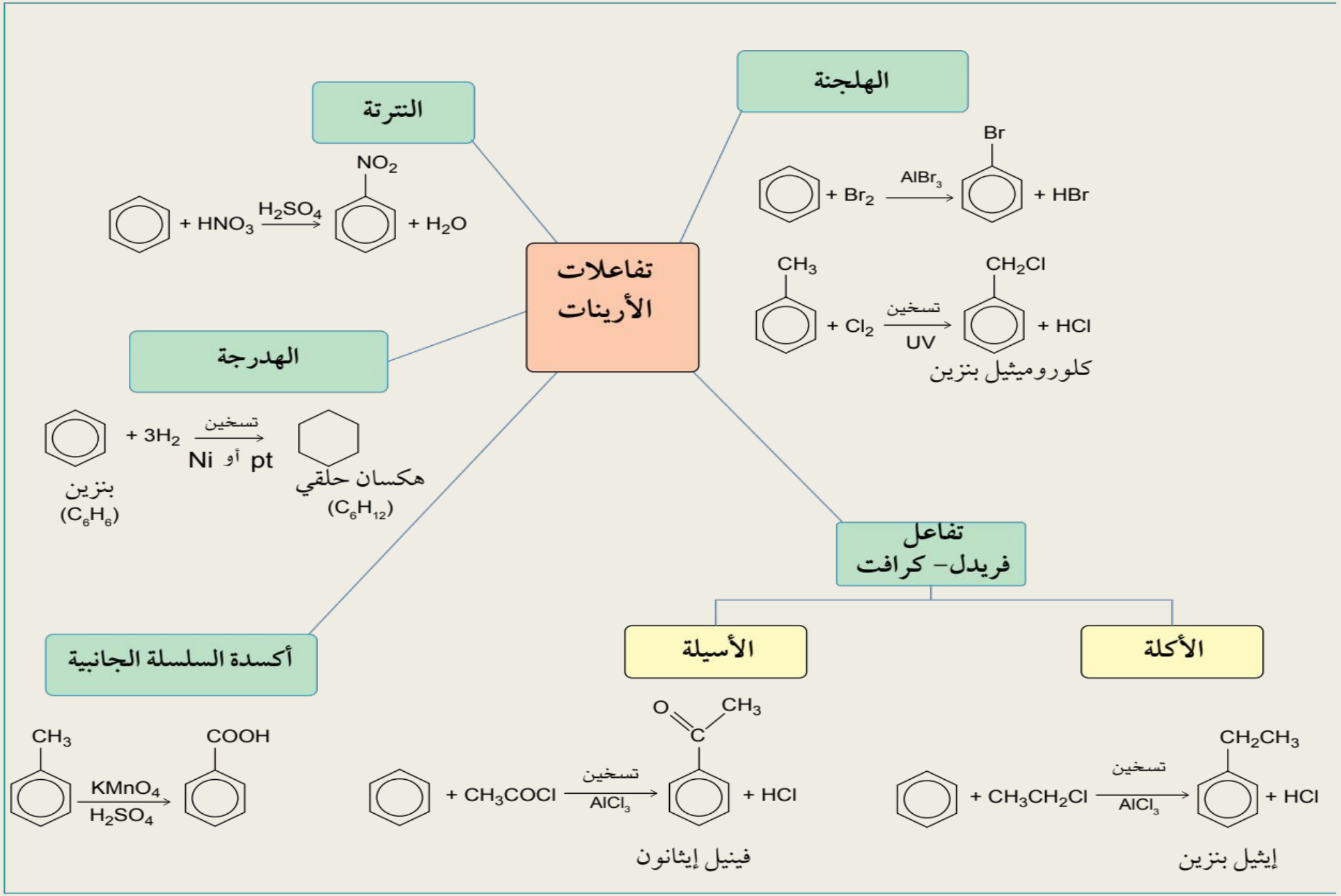
٦ يتم إجراء عملية تقطير مرتد للهكسيل بنزين مع منجنات (VII) البوتاسيوم في وسط قلوي، وبعد ذلك إضافة حمض الكبريتيك المخفف. وقد تم إجراء التجربة نفسها ولكن باستخدام الهكسان والعامل المؤكسِد.

قارن ما يمكن أن يحدث في هاتَين التجربتَين.

٧ ١. اذكر المواد المتفاعلة والظروف اللازمة لتحويل البنزين إلى هكسان حلقي.

٢. ما نوع التفاعل الذي يُصنّف ضمنه التفاعل الوارد في الجزئية ١ أعلاه؟

أ. إضافة
ب. تكثيف
ج. حذف
د. استبدال

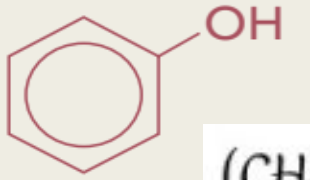


الشكل ٨-٨ خريطة مفاهيم لتفاعلات الأرينات .

٣-٨ الفينول

الفينول

هو مادة بلورية صلبة



التركيب البنائي للفينول (CH_6H_5OH)

درجة انصهارها مرتفعة 40 c بالنسبة الى اريل يمتلك هذه الكتلة الجزيئية.

بسبب الروابط الهيدروجينية

قليل الذوبانية في الماء.

لأن حلقة البنزين كبيرة وغير قطبية تضعف الروابط الهيدروجينية مع جزيئات الماء.

خطوات تحضير الفينيل

يتم تحضيره عن طريق تفاعل
الفينيل امين ($C_6H_5NH_2$) و حمض النيتريك(III) (HNO_2) عند درجة حراره اقل من 10c .

1

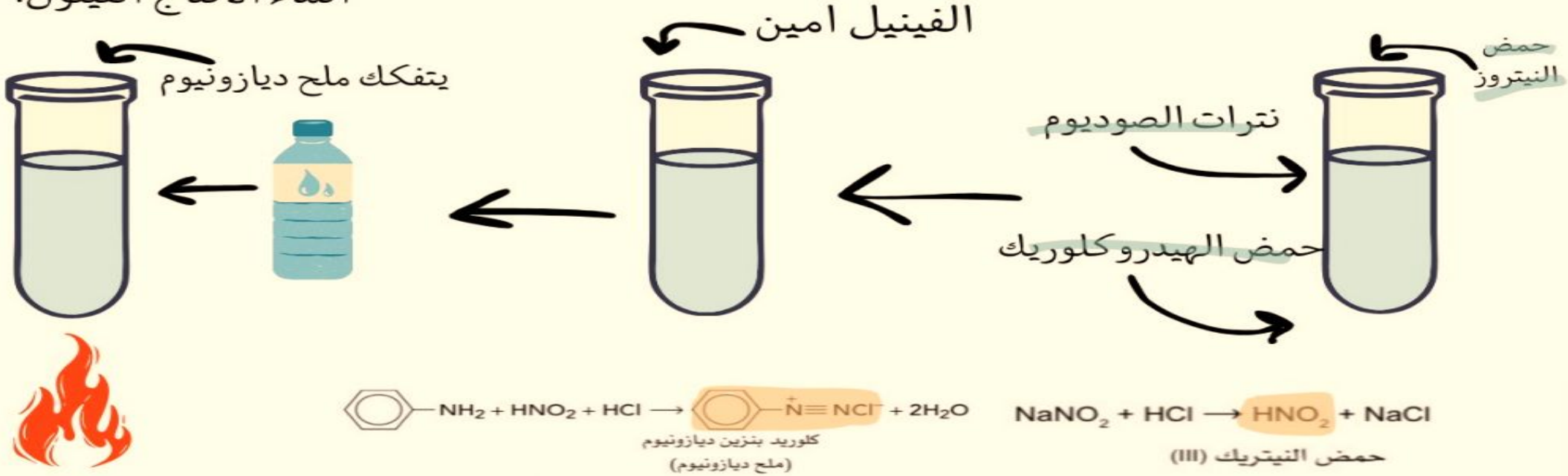
تحضير حمض النيتريك(III)(حمض النيتروز)
باستخدام نترات (III) الصوديوم و حمض
الهيدروكلوريك المخفف.

2

اضافة الفينيل امين($C_6H_5NH_2$)
الى المخلوط.

3

يتفكك ملح ديازونيوم
بسهوله عند تسخينه مع
الماء الانتاج الفينول.



$NaNO_2 + HCl \longrightarrow HNO_2 + NaCl$

حمض النيتريك (III)

$NH_2 + HNO_2 + HCl \longrightarrow \dot{N}\equiv NCl^- + 2H_2O$

كلوريد بنزين ديازونيوم
(ملح ديازونيوم)

$C_6H_5N_2^+Cl^- + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + HCl + N_2$

ملح ديازونيوم — فينول

حمضية الفينول

يُعدّ الفينول حمضًا ضعيفًا، حيث يفقد أيون H^+ من مجموعة الهيدروكسيل الخاصة به وفق المعادلة الآتية:

$$C_6H_5OH(aq) \rightleftharpoons C_6H_5O^-(aq) + H^+(aq)$$

فينول　　أيون الفينوكسيد

ينزاح موضع الاتزان لهذا التفاعل بشكل أكبر نحو الطرف الأيسر للمعادلة.

الحمض الضعيف	معادلة الاتزان	pK_a عند 298 K
الفينول	$C_6H_5OH(aq) \rightleftharpoons C_6H_5O^-(aq) + H^+(aq)$	10.0
الماء	$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$	14.0
الإيثانول	$C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5O^- + H^+$	16.0

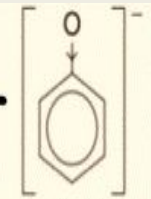
الجدول ٨–٥ مقارنة حمضية الفينول والماء والإيثانول.

مهم

يعد الفينول حمضاً ضعيفاً ،حيث يفقد (H+).

$$C_6H_5OH(aq) \rightleftharpoons C_6H_5O^-(aq) + H^+(aq)$$

فينول — أيون الفينوكسيد



أيون الفينوكسيد يمتلك شحنة سالبة منتشرة على الأيون كله

يحتوي ايون الفينوكسيد (C6H5O-) على شحنه سالبه.

تتداخل الالكترونات غير المرتبطه لO مع روابط باي غير المتمركز في حلقة C6H6 .

↓

يؤدي الى التقليل في كثافة الشحنه السالبه

↓

مما ينجذب +H بقوه اليه

↓

يجعل الفينوكسيد اقل قابليه لاعادة تكوين جزيئات الفينول غير المتأينه

الايثانول حمض اضعف من الماء <<

بسبب مجموعة الالكيل (الايثيل) المانحه للالكترونات والمرتبطه بـ الاكسجين في (C2H5O-)

↓

ازدياد الشحنه السالبه على (O)

↓

يكسب (H+) بسهوله اكبر

↓

يكسب (H+) بسهوله اكبر

↓

سبب انزياح موضع الاتزان نحو الطرف الايسر

↓

تعزيز عدم تأين حزيئات الايثانول.

مهمّ

يُعدّ الفينول حمضًا أقوى من الماء والإيثانول، ويُعدّ الماء حمضًا أقوى من الإيثانول، ويكون ترتيبها وفقًا لحمضيتها كما يلي: الفينول (الأكثر حمضية)، ثم الماء، ثم الإيثانول (الأقل حمضية).

أسئلة

٨ ناقش مبرراتك مع أحد زملائك قبل كتابة إجاباتك عن الجزئيتَين أ و ب.

أ. رتب الجزيئات الآتية وفق حمضيتها، مبتدئًا بالأكثر حمضية:

CH_3COOH C_6H_5OH HCl C_3H_7OH H_2O

ب. هل تتوقع أن يكون الميثانول أكثر أم أقل حمضية من الفينول؟ اشرح إجابتك.

٩ **أ.** سمّ المواد المتفاعلة الثلاث التي يتم خلطها معًا لتحضير ملح كلوريد الديازونيوم.

ب. اذكر الظروف المستخدمة في التفاعل الوارد في الجزئية أ.

الفينول

الفينول يذوب في الماء بشكل محدود

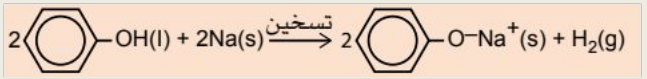
الفينول أحد مركبات الهيدروكسيل و هو يتفاعل بطريقة مماثلة لمركبات الهيدروكسيل الأخرى

تفاعل الفينول

مع الصوديوم

- غاز الهيدروجين
- ملح

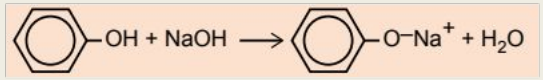
مثال



مع القواعد

- ماء
- ملح

مثال



الفينول والصوديوم صلبين عند درجة حرارة الغرفة؛ وعندما يتم تسخين الفينول في حوض (حمام) ماء، ويتفاعل بشدة مع فلز الصوديوم، فينتج من ذلك انطلاق غاز الهيدرجين، فإنه ينصهر عند درجة الحرارة C°40

أخرى تكون ملح فينوكسيد الصوديوم

تجنب وجود الماء في هذا التفاعل لمنع تفاعله مع فلز الصوديوم.

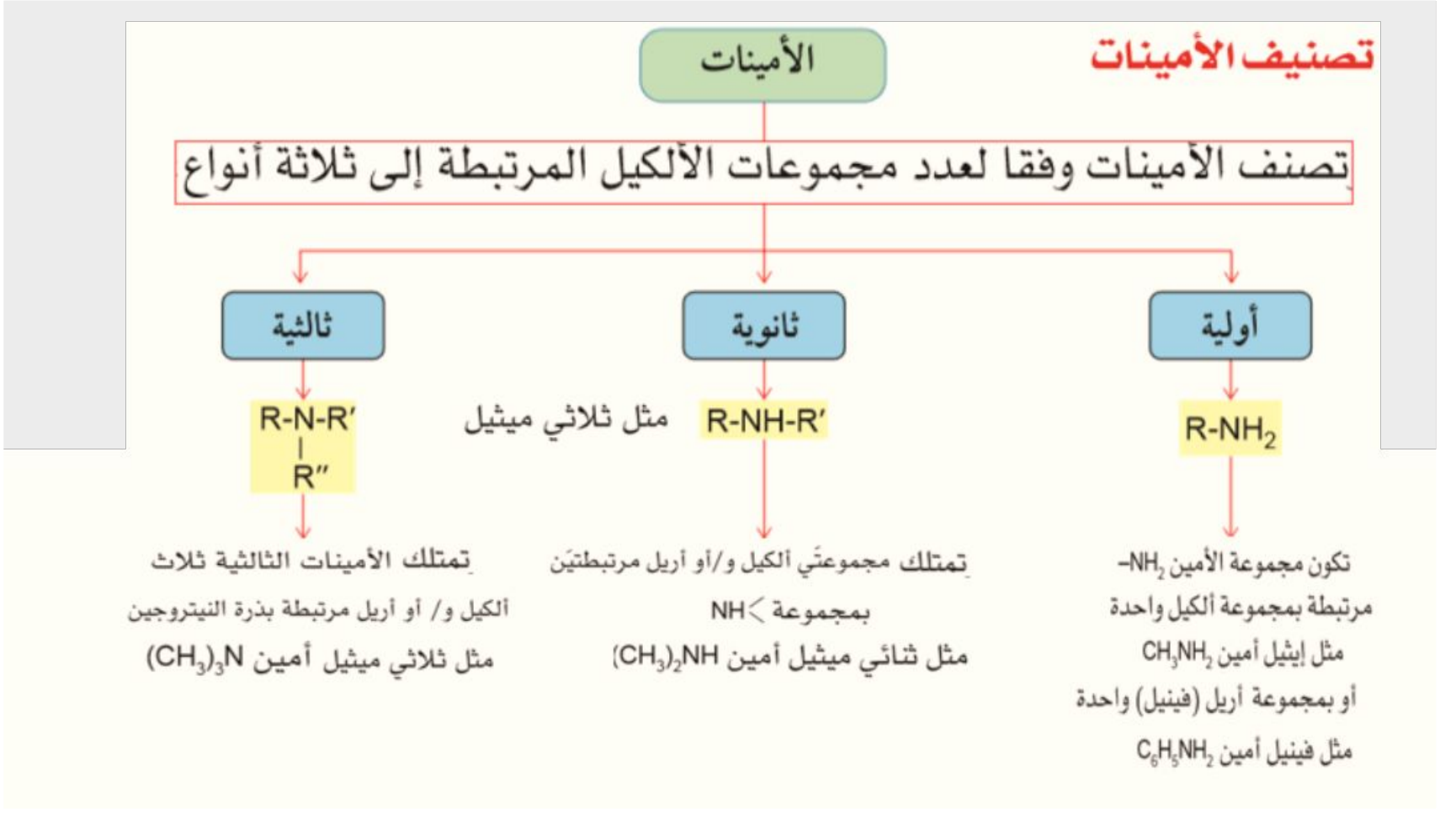
الملح المتكون، وهو فينوكسيد الصوديوم، قابلًا للذوبان في الماء.

سؤال

(١٠) اشرح سبب تفاعل الفينول مع هيدروكسيد الصوديوم، وعدم تفاعل الإيثانول مع هيدروكسيد الصوديوم.

٤-٨ الأمينات

الأمينات عبارة عن قواعد ضعيفة، صيغتها العامة ($R–NH_2$)، حيث تشكل مجموعة الأمين ($–NH_2$) المجموعة الوظيفية لها، وتتكوّن من استبدال ذرة هيدروجين في الأمونيا (NH_3) بمجموعة ألكيل، وقد يحدث استبدال لأكثر من ذرة هيدروجين واحدة.



الأمينات

تصنف إلى

أولية

$R\text{-}NH_2$

CH_3NH_2

ثانوية

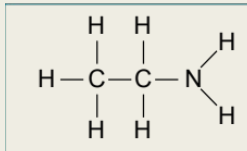
$R\text{-}NH\text{-}R'$

$CH_3\text{-}NH\text{-}CH_3$

ثالثية

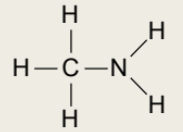
$R\text{-}N(R')\text{-}R''$

$(CH_3)_3N$



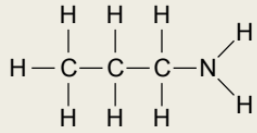
$CH_3CH_2NH_2$

إيثيل أمين



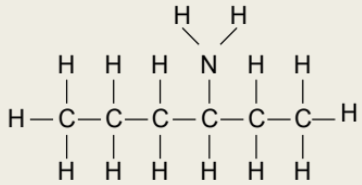
CH_3NH_2

ميثيل أمين



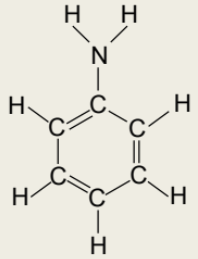
$CH_3CH_2CH_2NH_2$

بروبيل أمين



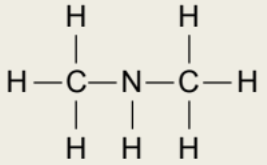
$CH_3(CH_2)_2CH(NH_2)CH_2CH_3$

3 – أمينو هكسان



$C_6H_5NH_2$

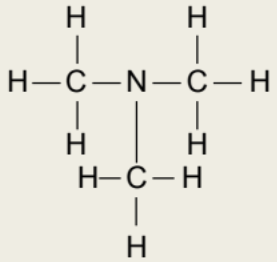
فينيل أمين



CH_3NHCH_3 أو $(CH_3)_2NH$

ثنائي ميثيل أمين

(أمين ثانوي)



$(CH_3)_3N$

ثلاثي ميثيل أمين (أمين ثالثي)

قاعدية الأمينات

تسلك الأمونيا و الامينات كقواعد بسبب زوج الالكترونات الحرة الموجودة على ذرة النيتروجين حيث تمنح ذرة النيتروجين زوج الالكترونات الى ايون الهيدروجين الموجب لتكوين رابطة تناسقية.

التفاعل مع ايون الهيدروجين الموجب

$$NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$$

$$RNH_2 + H^+ \longrightarrow RNH_3^+$$

التفاعل مع حمض الهيدروكلوريك

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$$

كلوريد الأمونيوم

$$CH_3NH_2 + HCl \longrightarrow CH_3NH_3Cl$$

كلوريد ميثيل أمونيوم

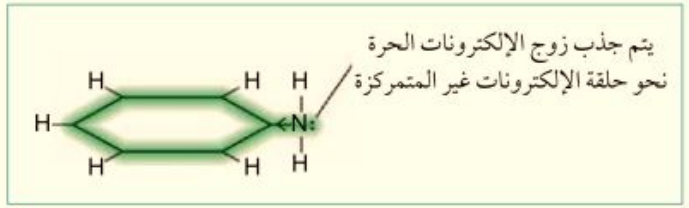
مقارنة بين قاعدية الامونيا و الايثيل امين و الفينيل امين

تعتمد قوة القاعدية في الامونيا و الامينات على مدى توافر ازواج الالكترونات الحرة غير المرتبطة على ذرة النيتروجين الخاصة بها للارتباط بأيون الهيدروجين

فينيل أمين < أمونيا < إيثيل أمين

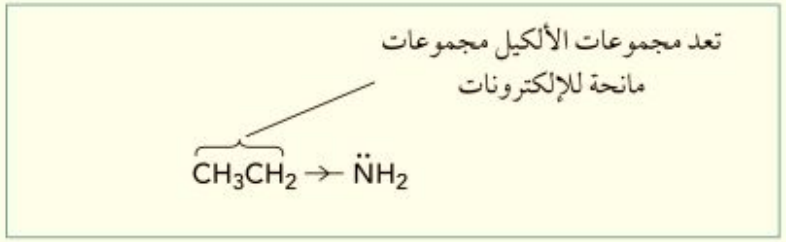
القاعدة الأضعف ← القاعدة الأقوى

سبب ضعف قاعدية فينيل أمين



احد الافلاك الذرية p على ذرة النيتروجين في الفينيل امين يتداخل مع النظام باي و بالتالي زوج الالكترونات الحرة على ذرة النيتروجين يصبح غير متمركز و بالتالي يصبح زوج الالكترونات اقل توافرا لتكوين رابطة تناسقية مع ايون الهيروجين الموجب

سبب قوة قاعدية إيثيل أمين



تقوم مجموعة الالكيل بالتأثير الحثي الموجب حيث بذلك يتم منح الكترونات الى ذرة النيتروجين فتوفر زوج الالكترونات لترتبط بسهولة مع ايون الهيدروجين

أسئلة

(١١) سمّ المركبات الآتية:

أ. $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$

ب. $(CH_3CH_2CH_2)_2NH$

ج. $C_2H_5NH_3^+Cl^-$

(١٢) تنبأ بما إذا كان ثنائي إيثيل أمين قاعدة أقوى أم أضعف من الإيثيل أمين. اشرح إجابتك.

تحضير الامينات

يمكن تحضير الامينات (أولى ، ثانوي ،وثالثى) من خلال تفاعل الاستبدال النيوكلوفيلي بتفاعل هالوجينوألكان مع الامونيا

مثال تحضير امين أولي (إيثيل أمين)

$$CH_3CH_2Br + NH_3 \longrightarrow CH_3CH_2NH_2 + HBr$$

إيثيل أمين

ملاحظة

1. لتجنب تكوين الامين الثانوي و الثالثي يتم استخدام البروموايثان مع فائض من الامونيا الايثانولية الساخنة المحضرة عند ضغط مرتفع في انبوبة محكمة الاغلاق

2. لازالة بروميد الهيدروجين مع الايثيل امين يتم استخدام فائض من الامونيا لتكوين بروميد الامونيومNH4Br

3. فائض الامونيا يقلل فرصة مهاجمة البروموايثان من قبل الايثيل أمين الذي يعد نيوكلوفيلا أيضا

تحضير امين ثانوي (ثنائي ايثيل أمين)

اذ كان الهدف تحضر أمين ثانوي يتم البدء بهالوجينوألكان وأمين أولي وجعلهما يتفاعلان مرة اخرى في الايثانول وتسخين المخلوط في انبوبة محكمة الاغلاق عند ضغط مرتفع

$$CH_3CH_2NH_2 + CH_3CH_2Br \longrightarrow (CH_3CH_2)_2NH + HBr$$

ثنائي إيثيل أمين.

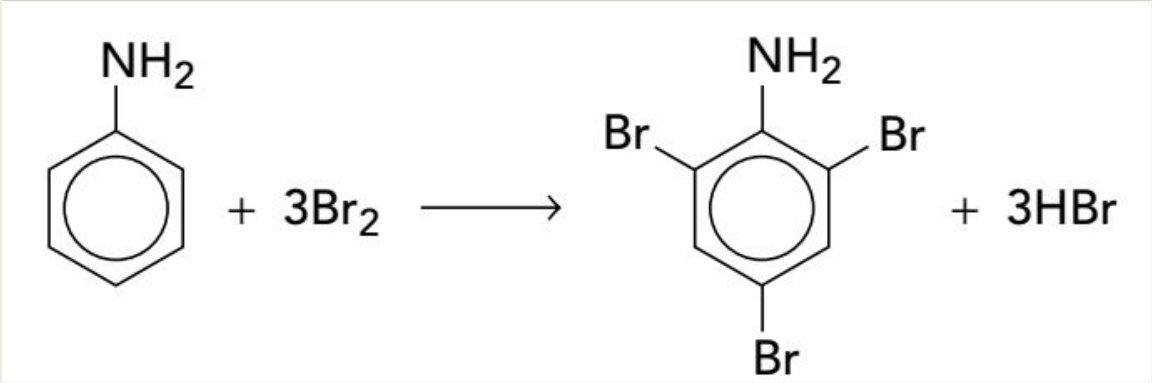
سؤال

(١٣) أ. اكتب معادلة تمثل تكوين البروبيل أمين من هالوجينوألكان.

ب. اذكر الظروف اللازمة للتفاعل في الجزئية (أ).

تفاعل الفينيل أمين مع البروم المائي

تمتلك ذرة النيتروجين في المجموعة $-NH_2$ في الفينيل أمين زوجًا من الإلكترونات الحرة التي يمكن أن تتداخل مع إلكترونات باي (π) في حلقة البنزين وتصبح بالتالي غير متمركزة داخل حلقة البنزين، بحيث يتوسع نظام الروابط باي (π) ليتضمن الرابطة C—N. إن الكثافة الإلكترونية الإضافية في حلقة البنزين تجعل الهجوم عليها من قبل الإلكتروفيل أكثر سهولة، فعند تفاعل الفينيل أمين مع البروم المائي ينتج من ذلك 6،4،2 – ثلاثي برومو فينيل أمين، ويحدث هذا التفاعل عند درجة حرارة الغرفة وفق المعادلة الآتية:



6،4،2 – ثلاثي برومو فينيل أمين

(6،4،2 – ثلاثي برومو أنيلين)

سؤال

(١٤) **أ.** أي من المركبَين الآتيَين قد يكون أكثر عرضة للهجوم من قبل إلكتروفيل ما: البنزين أم الفينيل أمين؟ اشرح إجابتك.

ب. اكتب معادلة كيميائية عامة لتوضيح معادلة تفاعل الفينيل أمين مع فائض من إلكتروفيل ما، والذي يتم تمثيله بالرمز X^+.

أسئلة نهاية الوحدة

١ **أ.** اكتب الصيغة الهيكلية للبنزين.

ب. اكتب الصيغة الجزيئية للبنزين.

ج. ١. ارسم الصيغة الموسعة الكاملة لتركيب ككيولي للبنزين، موضحًا الذرات جميعها ومستخدمًا روابط ثنائية وأحادية.

٢. ارسم الصيغة الهيكلية لتركيب ككيولي، والتركيب غير المتمركز للروابط باي (π) في البنزين.

٢ **أ.** صف الترابط الكيميائي في البنزين، مضمّنًا إجابتك وصفًا للنموذج المستخدم لترتيب الإلكترونات في هذا الجزيء.

ب. يزيل الهكسين الحلقي لون ماء البروم، أمّا البنزين فليس له أي تأثير على لون ماء البروم؛ اشرح هذا الفرق في النشاط الكيميائي تجاه ماء البروم.

٣ يتفاعل البنزين مع البروم بوجود عامل حفاز.

أ. اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة لهذا التفاعل.

ب. سمّ العامل الحفّاز المستخدم.

ج. يتفاعل البنزين أيضًا مع الهالوجينوألكانات، ويسمى هذا التفاعل تفاعل فريدل-كرافت.

١. مستخدمًا 1 - كلوروبروبان، اكتب صيغة العامل الحفّاز اللازم لبدء التفاعل مع البنزين.

٢. سمّ المادة العضوية الناتجة من هذا التفاعل؟

٣. اكتب معادلة كيميائية لتمثيل التفاعل بين 1 - كلوروبروبان والبنزين.

٤ يمكن نترتة البنزين للحصول على النيتروبنزين:

أ. سمّ آلية حدوث هذا التفاعل.

ب. إذا كان الجُسيم الذي يهاجم البنزين هو الأيون NO_2^+، فكيف يتم تكوين هذا الأيون في مخلوط التفاعل؟ سمّ المواد المستخدمة، واكتب معادلة التفاعل الكيميائي الذي يؤدي إلى تكوين الأيون NO_2^+.

ج. أعطِ قيم درجة الحرارة المناسبة لحدوث هذا التفاعل.

د. استخدم الأسهم المنحنية لرسم آلية حدوث هذا التفاعل، لتوضيح كيفية تفاعل البنزين مع الأيون NO_2^+ لتحضير النيتروبنزين.

٥ يُعدّ الفينول أحد مركبات الأريل.

أ. ١. اكتب الصيغة الجزيئية للفينول.

٢. اكتب الصيغة الهيكلية للفينول.

ب. يتفاعل مصهور الفينول مع فلز الصوديوم؛ سجّل ملاحظة واحدة عن هذا التفاعل، واكتب المعادلة الكيميائية الموزونة له.

ج. يتفاعل الفينول مع محلول هيدروكسيد الصوديوم؛ سمّ نوع هذا التفاعل، واكتب المعادلة الكيميائية الموزونة له.

د. ينتج من التفاعلَين المذكورَين في الجزئيتَين ب و ج المادة العضوية الناتجة نفسها؛ سمّ هذه المادة.

٦ يُعدّ كلا الإيثيل أمين والفينيل أمين مركبَين من مركبات النيتروجين العضوية القاعدية:

أ. ارسم الصيغة الموسّعة لكل منهما، والمتضمنة لأزواج الإلكترونات الحرة.

ب. اكتب المعادلة الكيميائية الرمزية الموزونة للتفاعل الذي يحدث بين الإيثيل أمين وحمض الهيدروكلوريك لتكوين ملح.

ج. حدد الميزة البنائية لكل من المركبَين والتي تؤخذ بالحسبان لتحديد قاعدية كل منهما.