

الكيمياء العضوية --- المرحلة الثالثة ---- الاحماض والقواعد

مقدمة:

نظرية أرهينيوس

الحامض هو مادة تحتوي على الهيدروجين و تتأين في المحاليل المائية منتجة أيونات الهيدروجين
القاعدة هي مادة تحتوي على الهيدروكسيد و تتحلل في المحاليل المائية منتجة أيونات الهيدروكسيد

يتأين غاز كلوريد الهيدروجين في الماء و ينتج H^+



يدوب هيدروكسيد الصوديوم في الماء و ينتج OH^-



من سلبيات نظرية أرهينيوس

لم تفسر القواعد التي لا تحتوي على هيدروكسيد

Na_2CO_3 قاعدة

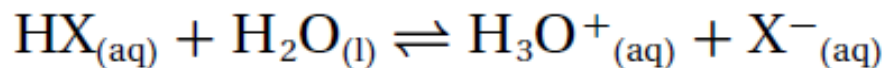
بحيرة ناترون في تنزانيا ذات وسط قاعدي لاحتوائها على كربونات الصوديوم Na_2CO_3

نظرية برونشتد - لوري

الحامض هو مادة تمنح أيونات الهيدروجين

القاعدة هي مادة تستقبل أيونات الهيدروجين

لو أن حمضاً له الصيغة HX فإنه يذوب في الماء و يمنح الماء H^+



حسب المعادلة

الماء قاعدة في هذه المعادلة لأنه استقبل و اكتسب H^+ فأصبح حمضاً مرافقاً

HX في هذه المعادلة حمض لأنه منح H^+ فأصبح قاعدة مرافقة

نظرية لويس

جميع الأحماض و القواعد في نظرية أرهينيوس تصنف كأحماض و قواعد حسب نظرية

برونشتد - لوري

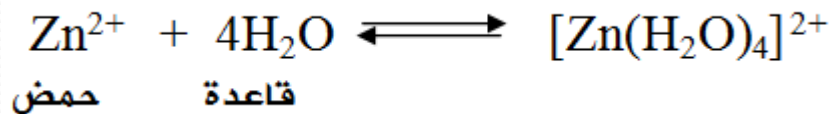
و مواد أخرى تصنف كأحماض و قواعد حسب نظرية برونستد - لوري و لا توجد في نظرية أرهينيوس

نظرية لويس أكثر شمولاً من نظريتي أرهينيوس و برونستد - لوري و يصنف مواداً كأحماض و قواعد لا توجد فيهما

تعريف الحمض و القاعدة حسب لويس

الحمض هو مادة تستقبل زوج إلكترونات

القاعدة هي مادة تمنح زوج إلكترونات



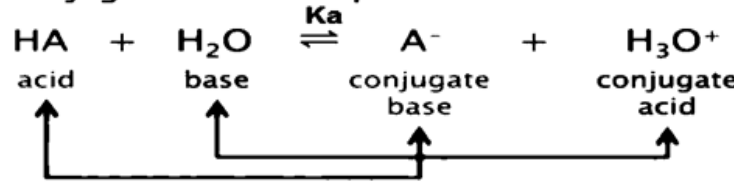
ملخص النماذج الثلاثة للأحماض و القواعد

تعريف القاعدة	تعريف الحمض	النموذج
منتج OH^-	منتج H^+	أرهينيوس
مستقبل H^+	مانح H^+	برونستد - لوري
يمنح زوجاً من الإلكترونات	يستقبل زوجاً من الإلكترونات	لويس

الأحماض القوية : تسمى الأحماض التي تتأين كلياً أحماضاً قوية . ولأن الأحماض القوية تنتج أكبر عدد من الأيونات ، لذا فهي موصلات جيدة للكهرباء مثل الهيدروكلوريك **HCl**.

-الأحماض الضعيفة : تسمى الأحماض التي تتأين جزئياً فقط في المحلول المائي المخفف الأحماض الضعيفة . ولأن الأحماض الضعيفة تنتج أيونات أقل فإنها لا توصل الكهرباء جيداً مثل الأحماض القوية مثل الإيثانويك (حمض الخليك) **CH3COOH**

• Conjugate acid-base pairs



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

يسمى K_a ثابت التفكك للحامض و هو الدليل على قوة او ضعف الحامض ، عندما يكون الحامض قويا تكون K_a كبيرة و تعني ايضا تحلل سريع في الماء اي ان ثابت التفكك للحامض يكون في الغالب اكبر من واحد . و يمكن التعبير عن عن ثابت تفكك الحامض K_a بالتعبير pK_a وذلك لاعطاء قيم صغيرة حيث يساوي

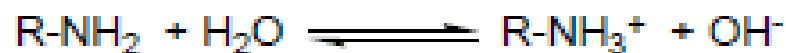
$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

حيث كلما كانت قيم pK_a قليلة كلما كانت الاحماض قوية و كلما كانت القيم كبيرة كانت الاحماض ضعيفة (علاقة عكسية بين K_a و pK_a) كما مبين بالجدول ادناه :

القواعد القوية : القاعدة التي تحلل كلياً منتجة أيونات فلزية وأيونات الهيدروكسيد تعرف بأنها قاعدة قوية مثال : هيدروكسيد الصوديوم **NaOH .**

القواعد الضعيفة : تتأين القواعد الضعيفة جزئياً فقط في المحاليل المائية المخففة .
مثال : ميثيل أمين **CH₃NH₂**

* يستخدم ثابت تأين القاعدة كمقياس للقاعدية K_b basicity constant فعند ذوبان الأمين في الماء يحدث الاتزان التالي:

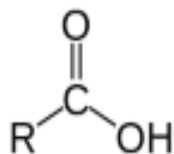


$$K_b = \frac{[R-NH_3^+][OH^-]}{[R-NH_2]}$$

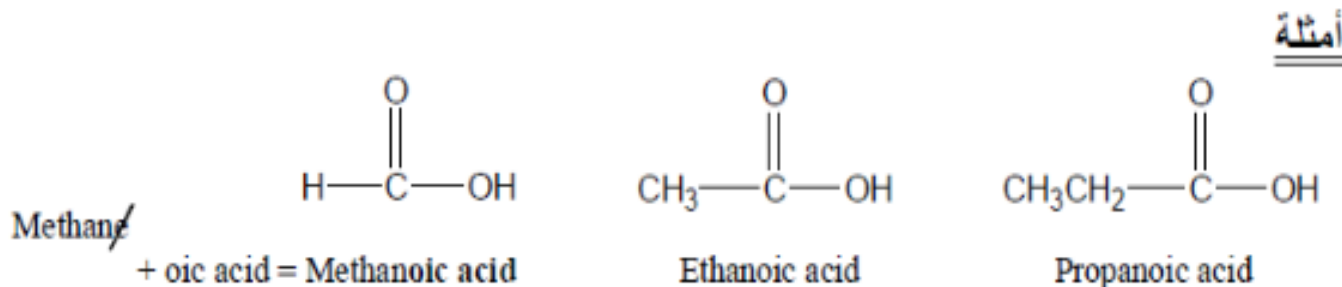
$$pK_b = - \log K_b$$

* كلما زادت قيمة K_b قلت قيمة pK_b زادت قابلية الارتباط بالبروتون وبالتالي تزيد القاعدية.

الحوامض الكربوكسيلية : عبارة عن مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الكربوكسيل COOH - وهي المجموعة الفعالة و تتكون من مجموعة كاربونيل و مجموعة الهيدروكسي ، سميت بالأحماض لأنها تحتوي على البروتون المتصل بمجموعة الهيدروكسي ولها التركيب التالي :



الاحماض الكربوكسيلية قد تكون اليقاتية او اروماتية اعتمادا على المجموعة المتصلة بمجموعة الكربوكسيل و قد تكون ذرة هيدروجين عندئذ يسمى حامض الفورميك او قد يحتوي على سلسلة اليقاتية طويلة مشبعة او غير مشبعة كما مبين بالأمثلة التالية :



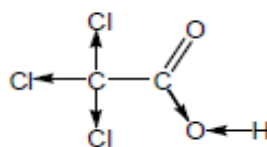
الحمضية في الأحماض الكربوكسيلية

(١) تزداد قوة الحمضية بوجود المجاميع الساحبة للإلكترونات لأنها تعمل على زيادة استقرار الأنيون حيث تقلل من تركيز الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل مما يجعل ذرة الأكسجين تسحب إلكترونات الرابطة O-H نحوها لتعويض النقص الإلكتروني فيسهل فقد البروتون.

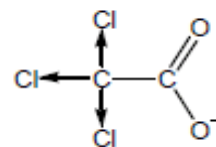
(٢) تقل الحمضية بوجود المجاميع الدافعة للإلكترونات حيث تعمل على زيادة تركيز الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل فتزداد قوة تجاذبها مع ذرة الهيدروجين.

(٣) يوضح الجدول التالي تأثير المجموعات الساحبة والدافعة على الحمضية وذلك من خلال قيم K_a :

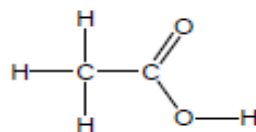
Structure	K_a
Cl_3CCOOH	0.23
$Cl_2CHCOOH$	3.3×10^{-2}
$HCOOH$	1.7×10^{-4}
CH_3COOH	1.7×10^{-5}
CH_3CH_2COOH	1.3×10^{-5}



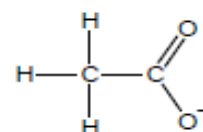
Strong electron withdrawing



Stabilization of anion

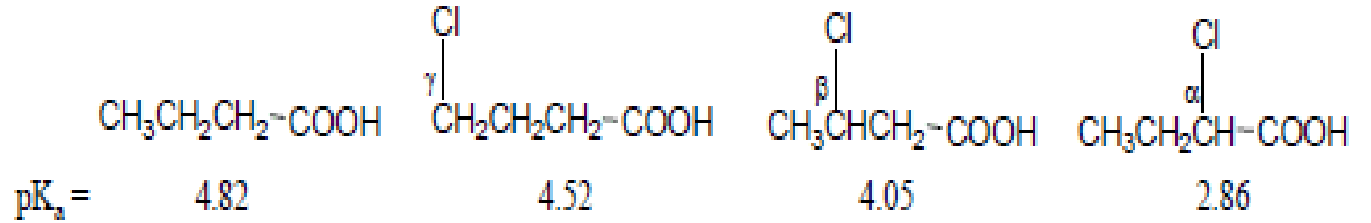


Weak electronic release



Small stabilization of anion

(٤) تزداد الحمضية كلما اقتربت المجاميع الساحبة من مجموعة الكربوكسيل .



(٥) الأحماض الأروماتية أكثر حامضية من الأحماض الأليفاتية نظراً للرنين على الحلقة حيث حلقة البنزين ساحبة للألكترونات عكس مجموعات الألكيل المعطية للألكترونات.



عضوية ثالث كيمياء- المحاضرة 2

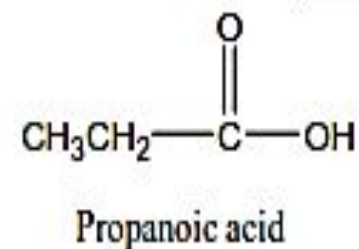
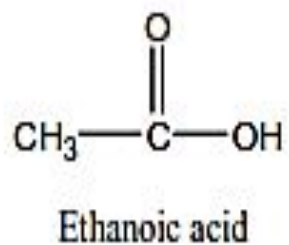
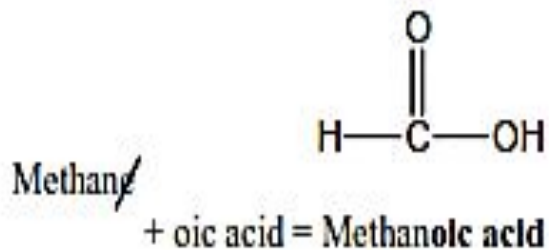
التسمية

اولاً / التسمية النظامية Systematic nomenclature

يشق اسم الحمض الكربوكسيلي باستبدال الحرف e من اسم الهيدروكربون المقابل بالمقطع oic ثم تتبع بكلمة acid وتستخدم الأرقام لتحديد مواقع المستبدلات إن وجدت حيث يبدأ الترقيم من ذرة الكربون في مجموعة الكربوكسيل .

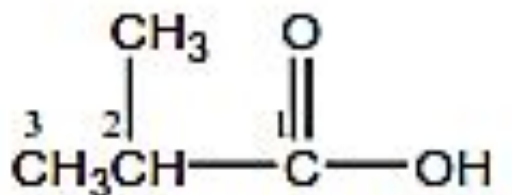
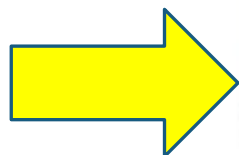
عند ارتباط مجموعة الكربوكسيل بمركب حلقي فإنها تسمى بطريقة مشابهة لتسمية الألهيدات حيث يسمى المركب الحلقي ثم يتبع بكلمة Carboxylic acid

أمثلة

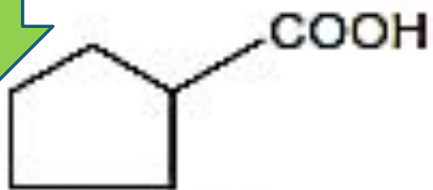


1

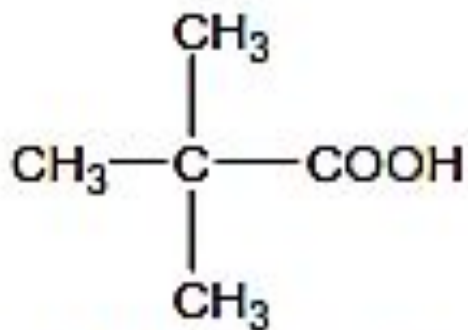




2-Methyl propanoic acid



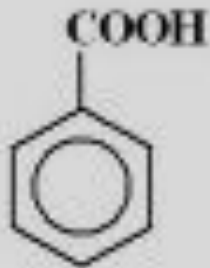
Cyclopentane carboxylic acid



2,2-Dimethyl propanoic acid

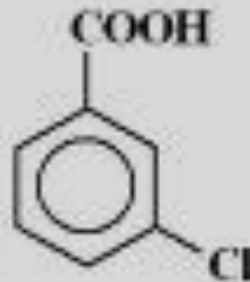


وتسمى الأحماض الكربوكسيلية الأروماتية كمشتقات لحمض البنزويك كما يلي :-



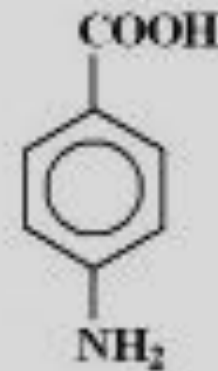
Benzoic acid

1



3-Chlorobenzoic acid
m-Chlorobenzoic acid

2



4-Aminobenzoic acid
p-Aminobenzoic acid

3

ثانياً / التسمية الشائعة Common nomenclature

إن لكثير من الأحماض الكربوكسيلية أسماء شائعة تدل على المصدر الطبيعي لها فمثلاً حمض Methanoic يعرف باسم Formic acid المشتق من كلمة لاتينية تعني النمل لأنه كان يحضر بتقطير نوع من أنواع النمل وحمض Ethanoic يعرف باسم Acetic acid ومشتق من كلمة لاتينية تعني الخل حيث كان يحضر من الخل وهكذا وتستخدم الأحرف α , β , γ في تحديد مواقع المستبدلات والجدول التالي يوضح الأسماء الشائعة لبعض الأحماض ومصادرها الطبيعية والكلمة اللاتينية المشتقة منها .

<u>structure</u>	<u>Common name</u>	<u>derivation of name</u>
HCO_2H	Formic acid	Formica → تعني النمل
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	Acetic acid	Acetum → تعني الخل
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Propionic acid	(Gr) . Proto → تعني الدهن
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	Butyric acid	Butyrum → تعني الزبدة
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$	Valeric acid	Valere → تعني زهرة الناردين

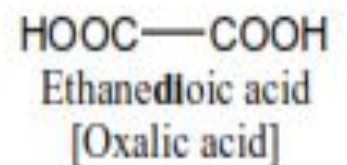
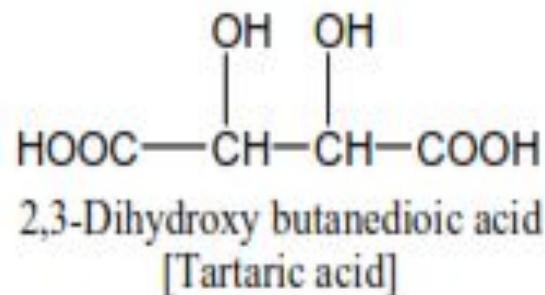
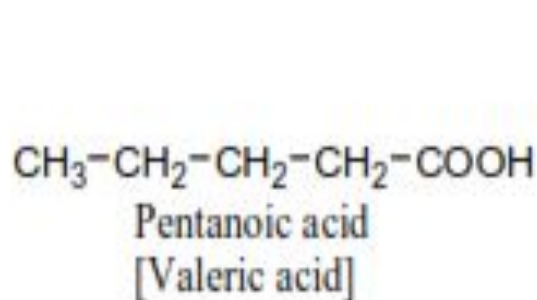
التصنيف Classification

تصنف الأحماض الكربوكسيلية على عدة أسس هي :-

1 - تصنيف يعتمد على عدد مجموعات الكربوكسيل الموجودة في جزيئاتها إلى :

- أ- أحماض أحادية الكربوكسيل Monocarboxylic acid : وهي التي تحتوي على مجموعة كربوكسيل واحدة وتعرف بالأحماض أحادية القاعدية .
- ب- أحماض ثنائية الكربوكسيل Dicarboxylic acid : تحتوي على مجموعتين كربوكسيل وتعرف بالأحماض ثنائية القاعدية .
- ت- أحماض ثلاثية الكربوكسيل Tricarboxylic acid : تحتوي على ثلاث مجموعات كربوكسيل وتعرف بالأحماض ثلاثية القاعدية .

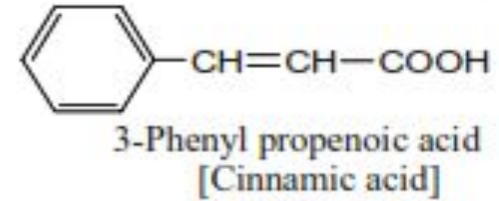
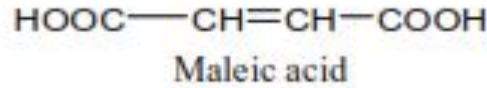
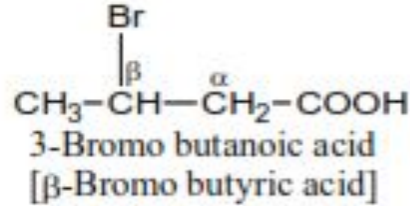
أمثلة



2 - تصنيف يعتمد على نوع المجموعة العضوية المرتبطة بمجموعة الكربوكسيل :

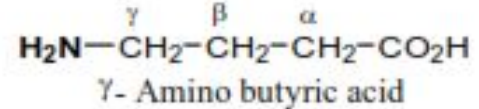
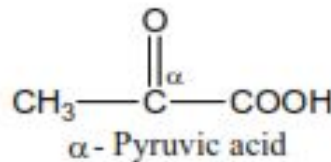
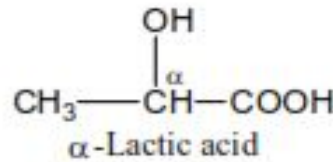
- أحماض كربوكسيلية أليفاتية (مشبعة و غير مشبعة)
- أحماض كربوكسيلية أروماتية .

أمثلة



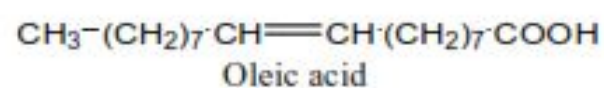
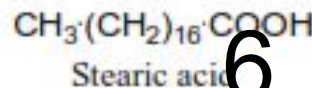
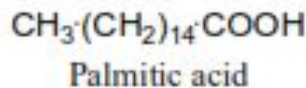
3 - تصنيف يعتمد على المجموعات الوظيفية الأخرى الموجودة في جزيئاتها : أحماض كربوكسيلية أمينية تحتوي على مجموعة أمين ، أحماض كربوكسيلية كيتونية تحتوي على مجموعة كيتون وهكذا .

أمثلة



ملاحظة

- تعرف الأحماض الكربوكسيلية ذات السلسلة الهيدروكربونية الطويلة بالأحماض الدهنية وذلك لأن مصدرها الدهون والزيوت .

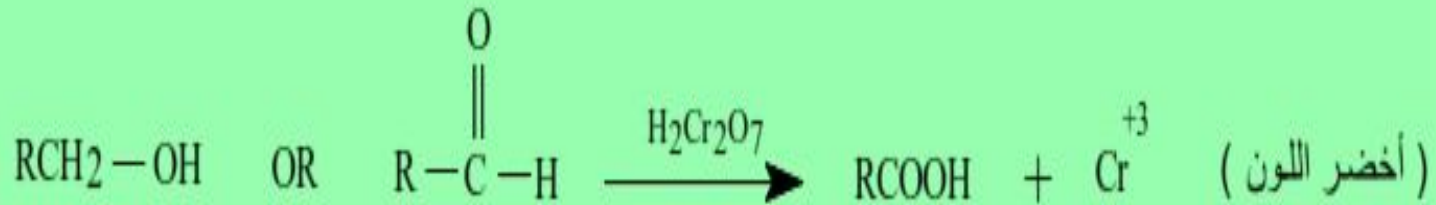


طرق تحضير الحامض الكربوكسيلية

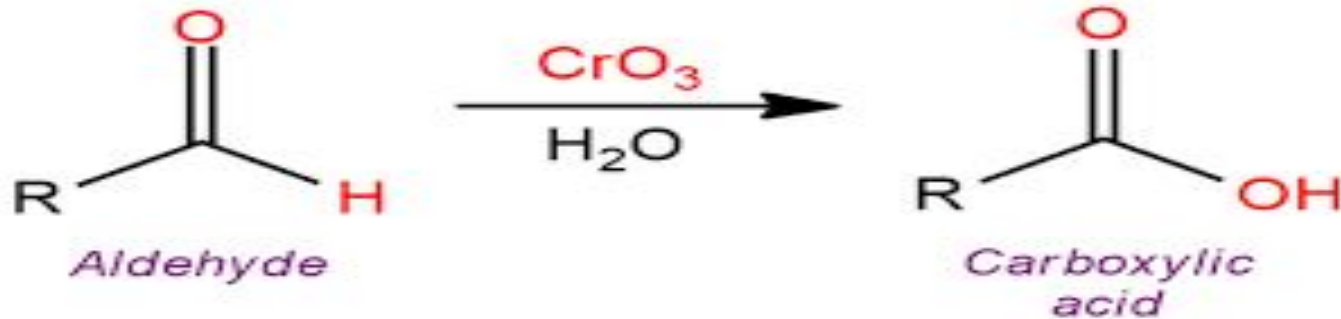
1) أكسدة الالديهيدات والكحولات الأولية

تتأكسد الكحولات الأولية على خطوتين حيث تعطي ألدهيدات أولاً ثم تتأكسد إلى أحماض كربوكسيلية.

كحول

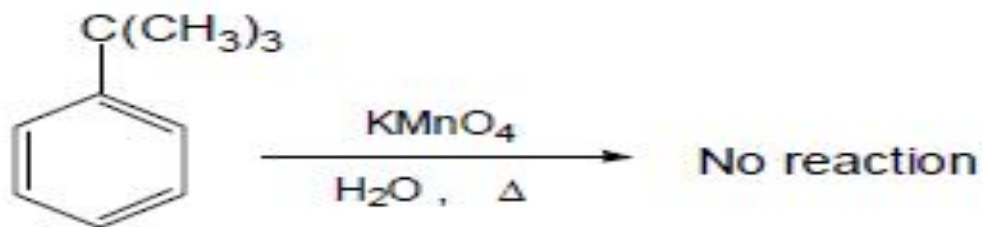
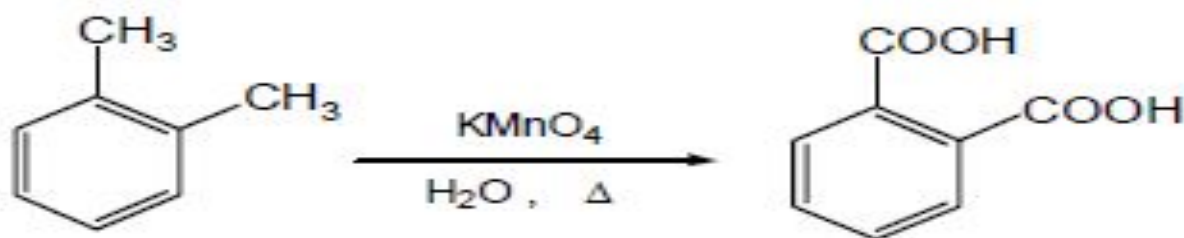
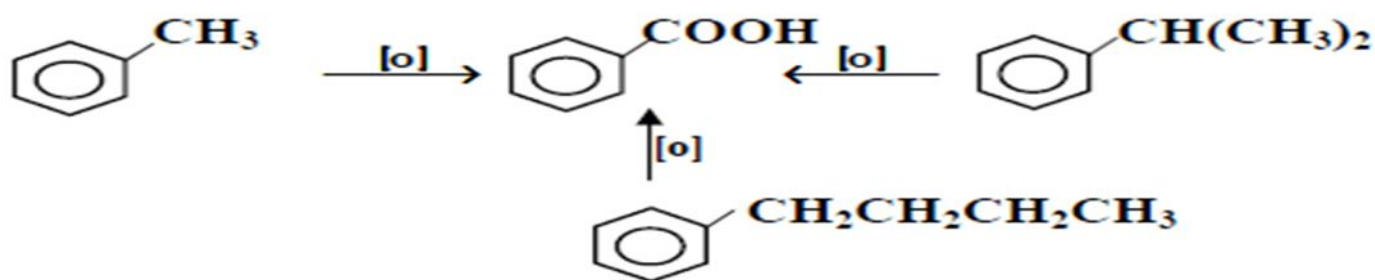


الديهيد



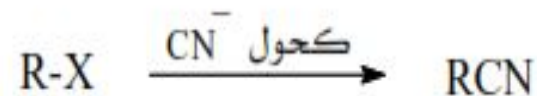
(٢) أكسدة ألكيل بنزين Oxidation of alkyl benzene

يمكن أن تؤكسد مجموعة الألكيل في البنزين إلى مجموعة كربوكسيل باستخدام برمنجنات البوتاسيوم في وسط قاعدي.

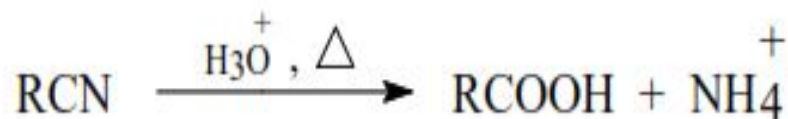


تميه النيتريلات:

النيتريلات مركبات عضوية صيغتها الجزيئية (Ar)R-CN تحضر النيتريلات الأليفاتية من هاليدات الألكيل بمعالجتها بمحلول كحولي من سيانيد البوتاسيوم.

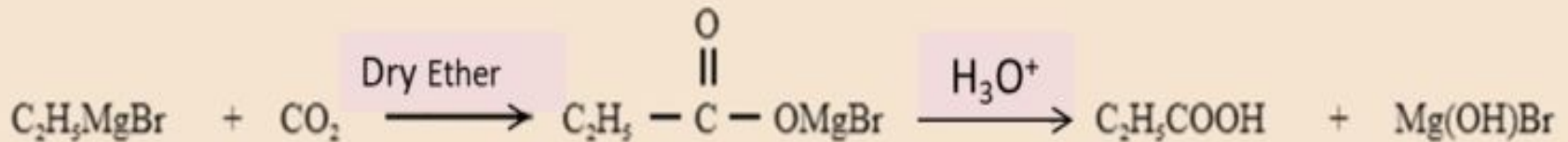
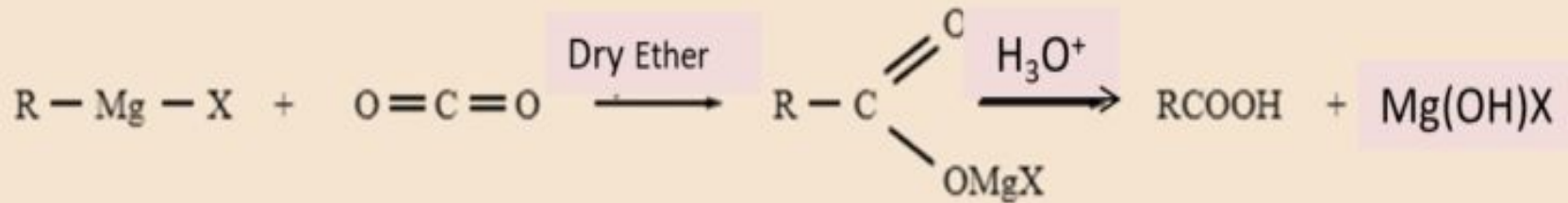


تعطي النيتريلات الحموض الكربوكسيلية عند تميئها.



4 - كربنة كاشف جرينيارد

• تضاف كواشف جرينيارد إلى مجموعة الكربونيل في ثاني أوكسيد الكربون لإنتاج الأحماض.



Carboxylic Acids from Grignard Reagents

الخواص الفيزيائية للحموض Physical Properties of Acids

- المركبات الاولى في سلسلة الحموض الكربوكسيلية هي سوائل عديمة اللون و لها رائحة نفاذة حادة، مثال: حمض الخليك.
- الحموض الكربوكسيلية قطبية ، بحيث يمكنها أن تشكل روابط هيدروجينية فيما بينها و مع الجزيئات الأخرى.
- للحوامض الكربوكسيلية درجات غليان مرتفعة جدا حسب وزنها الجزيئي- و هي أعلى من تلك للكحولات المقابلة لها.
- يمكن للحوامض الكربوكسيلية أن تشكل الدياميرات بحيث كل وحدة ترتبط مع بعضها البعض برابطتين هيدروجينيتين .

• الذوبانية Solubility : الأحماض الكربوكسيلية الأربعة الأولى تذوب بأي كمية في الماء بسبب مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء ونقل الذوبانية بزيادة الوزن الجزيئي إلى أن تصبح عديمة الذوبان في الماء .



جامعة المثنى

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم --- فرع الكيمياء

المرحلة الثالثة

المادة : كيمياء عضوية

المحاضرة الثالثة

تكملة موضوع الحوامض الكربوكسيلية

ملاحظات---عضوية كورس ثاني

تأثير المجموعات أو الذرات البديلة على قوة الحموضة:

١. المجموعات الساحبة للإلكترونات **Electron-withdrawing group**:

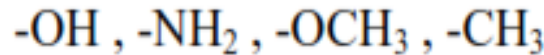
تزداد قوة الحمض بوجود البدائل الساحبة للإلكترونات التي تساعد على ثبات أيون الكربوكسيل الناتج. ومن الأمثلة على تلك البدائل المرتبطة بصورة مباشرة أو غير مباشرة بذرة كربون مجموعة الكربوكسيل ما يلي:

....., -COOH , -SO₃H , -CN , -NO₂ , Br , Cl , F

لذا نجد أن p-Nitro Benzoic acid أعلى حموضة من Benzoic acid وذلك بسبب وجود مجموعة -NO₂ الساحبة للإلكترونات في الموقع Para .

٢. المجموعة المانحة للإلكترونات **Electron-donating group**:

هذه المجموعات البديلة المانحة للإلكترونات تعمل على التقليل من قوة الحمض، إذ أن زيادة الكثافة الإلكترونية على مجموعة الكربوكسيل يجعل تمسكها بالبروتون قوياً، ومن أمثلتها:



لذا نجد أن بارا ميثل حمض البنزويك أقل حموضة من حمض البنزويك وذلك بسبب وجود مجموعة الميثل $-\text{CH}_3$ المانحة للإلكترونات في المركب بارا ميثل حمض البنزويك.

المحاضرة الثالثة-عضوية-كورس ثاني

تفاعلات الاستبدال Substitution reactions

أ - استبدال مجموعة الهيدروكسيل من مجموعة الكربوكسيل

تكوين كلوريدات الحمض

التفاعل مع Thionyl chloride SOCl_2



التفاعل مع Phosphorus trichloride PCl_3



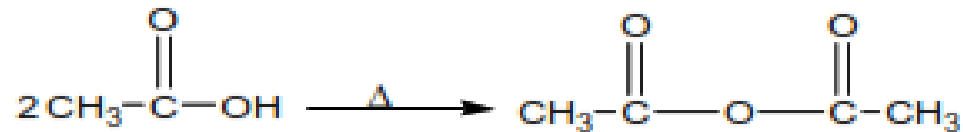
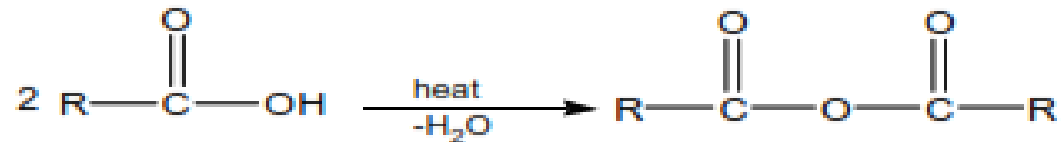
التفاعل مع Phosphorus pentachloride PCl_5



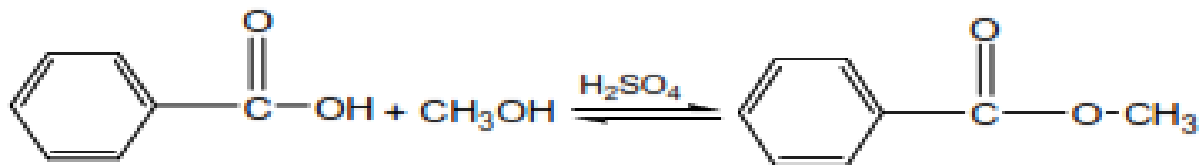
Phosphorus oxochloride

تكوين انهدريدات الحمض

نزع الماء من الأحماض الكربوكسيلية Dehydration of carboxylic acids



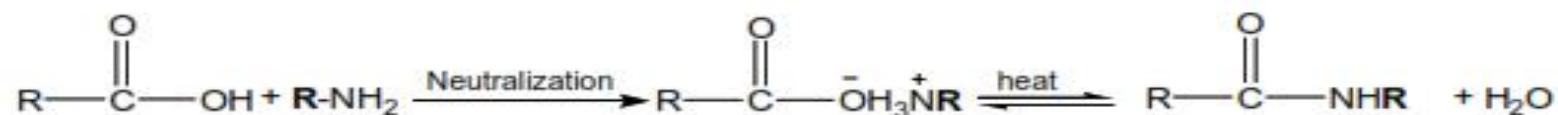
التفاعل مع الكحولات : وينتج عنه إسترات



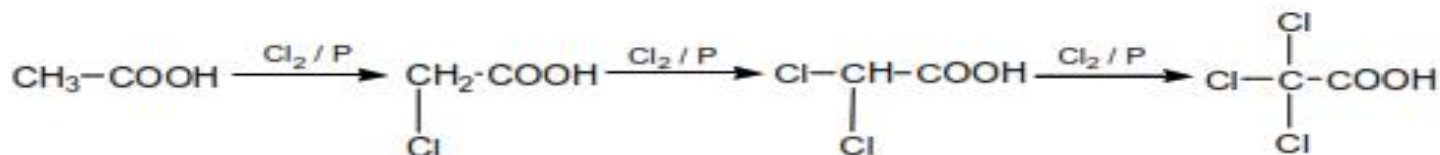
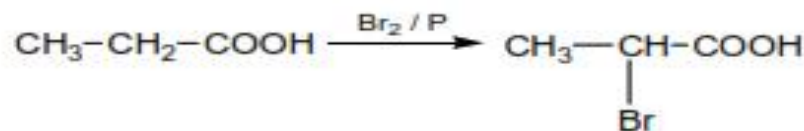
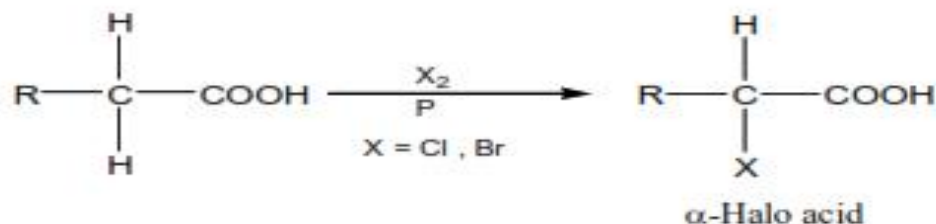
وهذا التفاعل عكسي لذا يجب إضافة مادة نازعة للماء مثل حمض الكبريتيك المركز أو سحب الإستر المتكون من وعاء التفاعل أو عن طريق زيادة تركيز إحدى المتفاعلات .

تكوين الأميدات

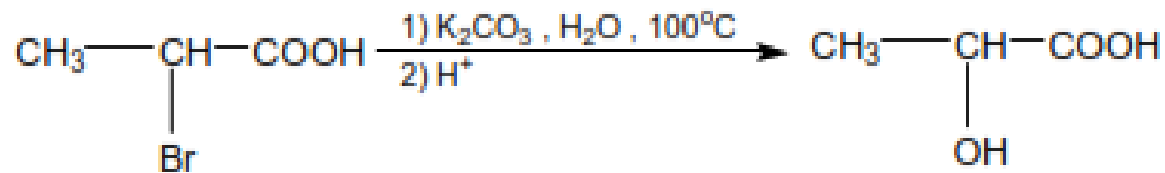
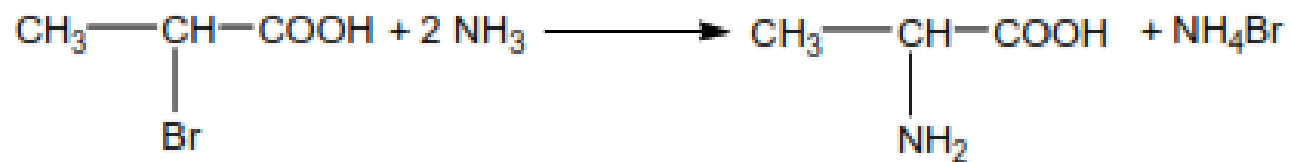
التفاعل مع الأمونيا أو الأمينات Reaction with Ammonia or Amines



ب - تفاعل استبدال هيدروجين ألفا : ويعرف بتفاعل Hell – Volhard – Zelinski أو يكتب مختصراً HVZ reaction وهو تفاعل استبدال هيدروجين ألفا بالهالوجين حيث يتفاعل الهالوجين مع الحمض الكربوكسيلي في وجود الفوسفور الأحمر كحفاز أو PBr_3 وهو الحفاز الفعلي لأن الفوسفور يتفاعل مع Br_2 ويعطي PBr_3

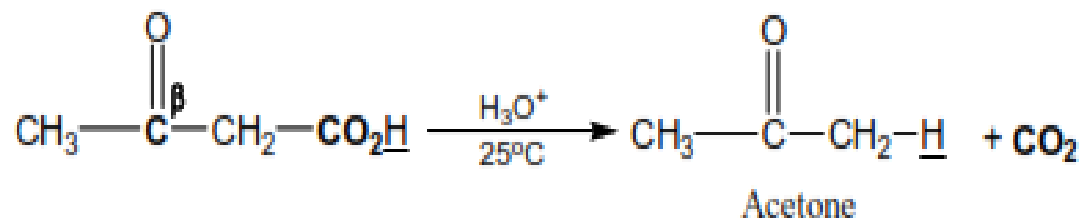


تعتبر هذه الأحماض ذات أهمية صناعية كبيرة حيث يمكن تحويلها إلى مجموعات وظيفية أخرى .

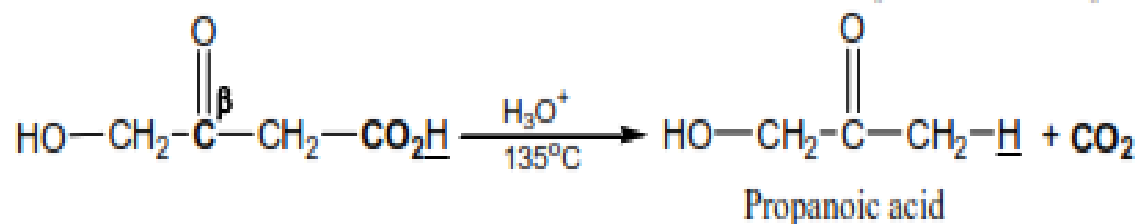


4 . تفاعل نزع مجموعة الكربوكسيل Decarboxylation : يعتبر هذا التفاعل محدود لأنه يتم في الحالات التالية فقط :-

i . الأحماض التي تحتوي على مجموعة كيتونية في موقع بيتا β -Keto acids تتفاعل في محلول حمضي عند درجة حرارة الغرفة .



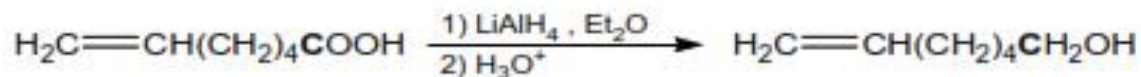
ii . حمض مالونيك ومشتقاته Malonic acid and derivatives : يتم نزع مجموعة الكربوكسيل بتسخينه في محلول حمضي .



لا يحدث هذا التفاعل في الوسط القاعدي بسبب وجود مجموعة كربونيل في موقع بيتا فتتحول إلى أملاح ولا يحدث لها حذف لمجموعة الكربوكسيل .

5 - تفاعل الاختزال

اختزال مجموعة الكربوكسيل : يتم اختزال الأحماض الكربوكسيلية إلى كحولات أولية باستخدام LiAlH_4 ولا يستخدم NaBH_4 لأنه أقل حمضية من LiAlH_4 وذلك لأن الرابطة Al-H تكون أكثر قطبية من الرابطة B-H



كيف تجري التحويلات الآتية ؟

b) Toluene \rightarrow o-Bromo benzoic acid

شكراً لكم



الفينولات phenols

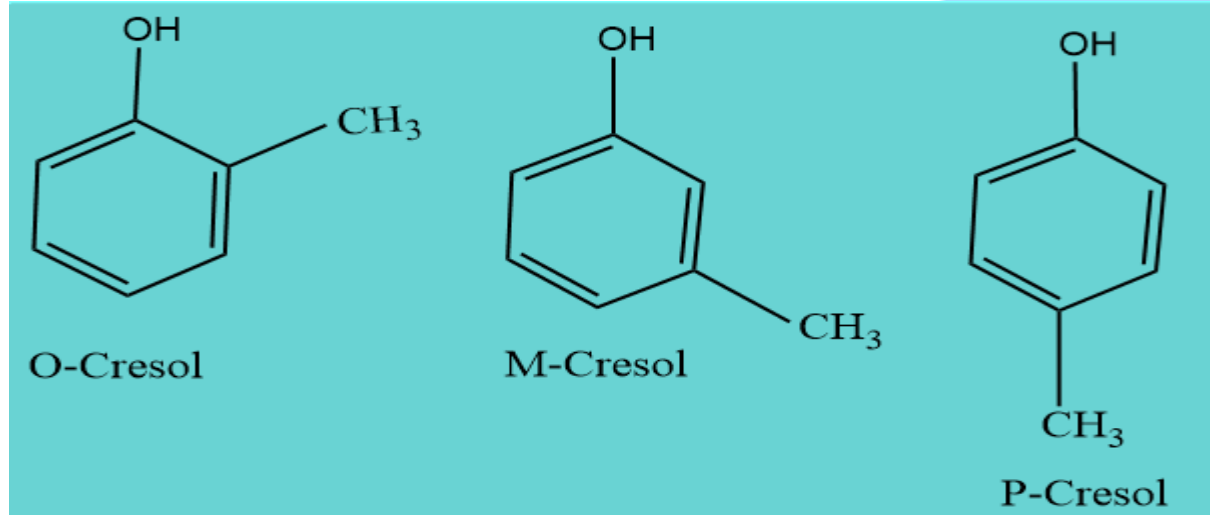
هي المركبات الاروماتية الهيدروكسيلية التي تكون فيها مجموعة الهيدروكسيل OH مرتبطة بالحلقة الاروماتية (حلقة البنزين) مباشرة، والفينول هو الاسم الذي يطلق على أبسط أفراد هذا الصنف أي هيدروكسي البنزين وصيغته C_6H_5OH ، وهي مركبات مهمة في الصناعة الكيماوية إذ تستخدم مثلاً مواد أولية في اصطناع بعض المواد البلاستيكية .

تسمية الفينولات

تم تسمية الفينولات أو مشتقات الفينول بانتمائها لأبسط مركبات تلك العائلة وهو الفينول وقد تسمى بأسماء مختلفة، فمثلا تعتبر مجموعة -OH في بعض الحالات مجموعة بديلة يطلق عليها هيدروكسي كما في مركبي البنزالدهيد وحمض البنزويك كما هناك تسميات شائعة أخرى تسمى بها مشتقات الفينول كالكريزول $Cresol$

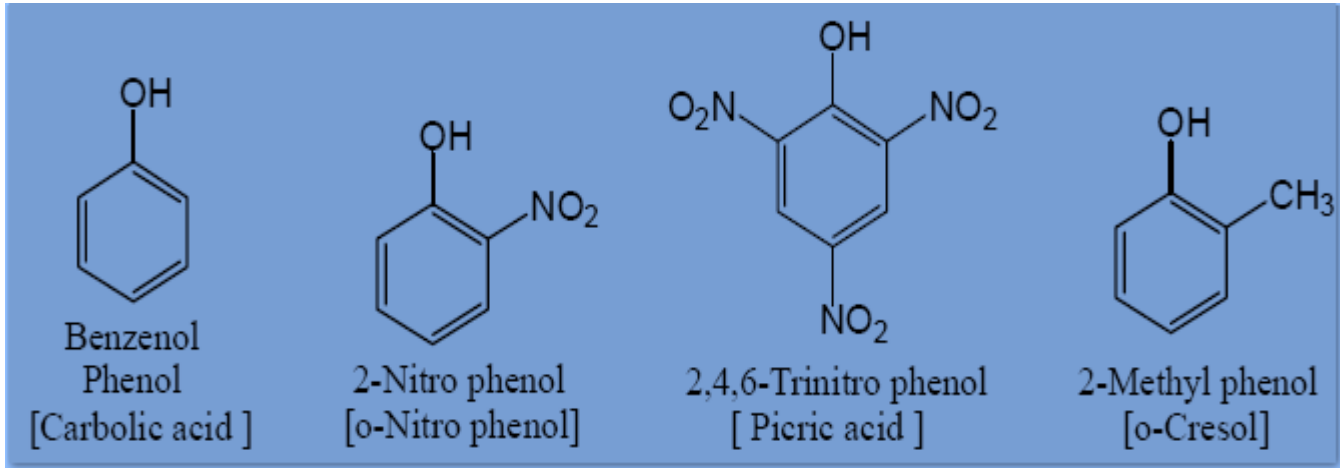
ولاً: التسمية الشائعة

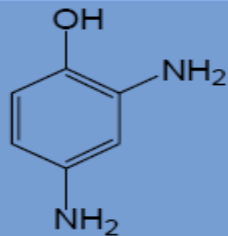
سميت الفينولات بأسماء شائعة لا تتبع قواعد معينة مثل



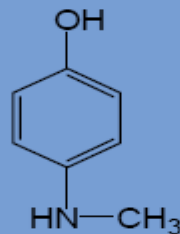
ثانياً: التسمية حسب نظام الأيوباك

حسب نظام الايوباك IUPAC فتسمى الفينولات كمشتقات هيدروكسيلية للبنزين ومسبوقة بذكر رقم المجموعات المستبدلة ونتبع نفس قواعد تسمية مشتقات البنزين مع الأخذ في الاعتبار أن تأخذ مجموعة الهيروكسيل رقم ١ وترتب المجموعات البديلة أبجدياً بحيث تأخذ المجموعات البديلة أقل رقم ممكن أما في حالة وجود مجموعة كربوكسيل في الحلقة فتكون لها الأولوية وتأخذ رقم ١ ، و تصنف الفينولات على حسب عدد مجموعات الهيدروكسيل إلى :-
١- فينولات أحادية الهيدروكسيل : وهي فينولات تحتوي على مجموعة هيدروكسيل واحدة فقط مثل :

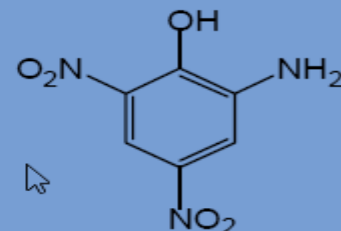




2,4-Diamino phenol
[Amidol]

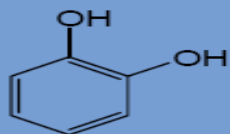


4-(N-Methyl amino) phenol
[Metol]

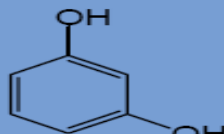


2-Amino-4,6-dinitro phenol
[Picramic acid]

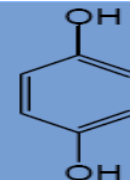
٢ - فينولات ثنائية الهيدروكسيل : وهي فينولات تحتوي على مجموعتين هيدروكسيل



2-Hydroxy phenol
or 1,2-Benzenediol
[Catechol]

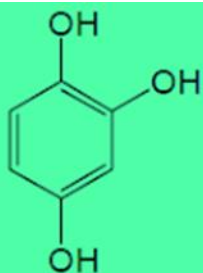


[Resorcinol]

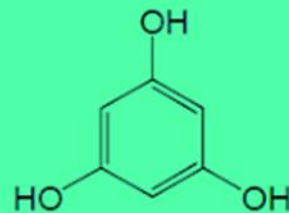


Hydroquinone
[or Quinol]

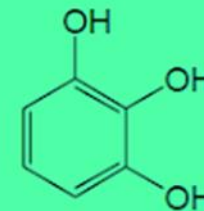
٣ - فينولات ثلاثية الهيدروكسيل : وهي فينولات تحتوي على ثلاث مجموعات هيدروكسيل



1,2,4-Trihydroxy benzene
[Hydroxyquinol]



1,3,5-Trihydroxy benzene
[Phloroglucinol]



1,2,3-Trihydroxy benzene
[Pyrogallol]

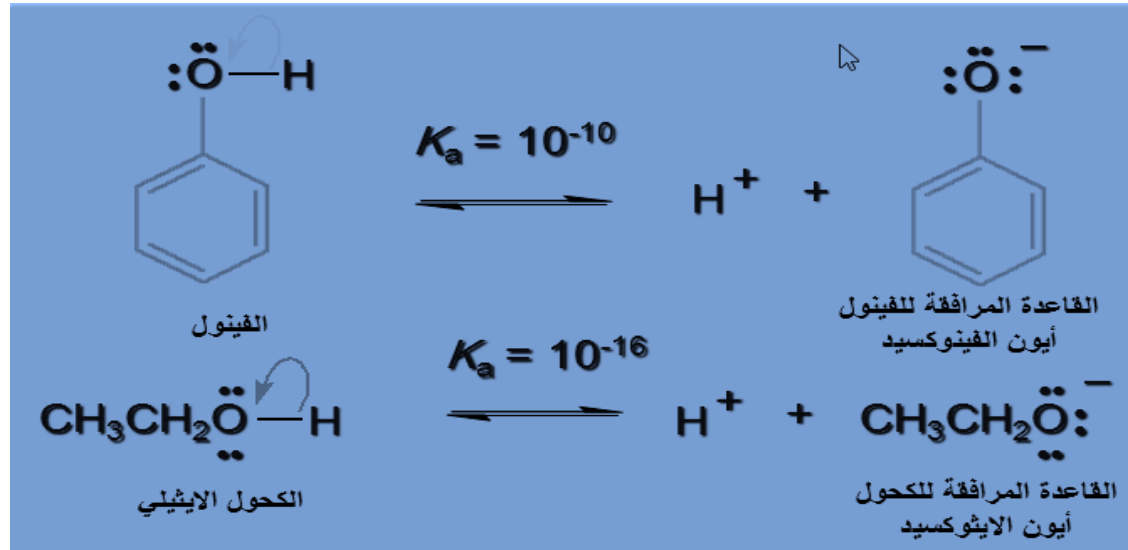
الخواص الفيزيائية للفينولات

١- الفينولات البسيطة سوائل أو مواد صلبة ذات درجات انصهار منخفضة وروائح مميزة، وهي تذوب باعتدال في الماء وتذوب في المذيبات العضوية. والفينولات مواد مهيجة ومخرشة للجلد والأغشية المخاطية.

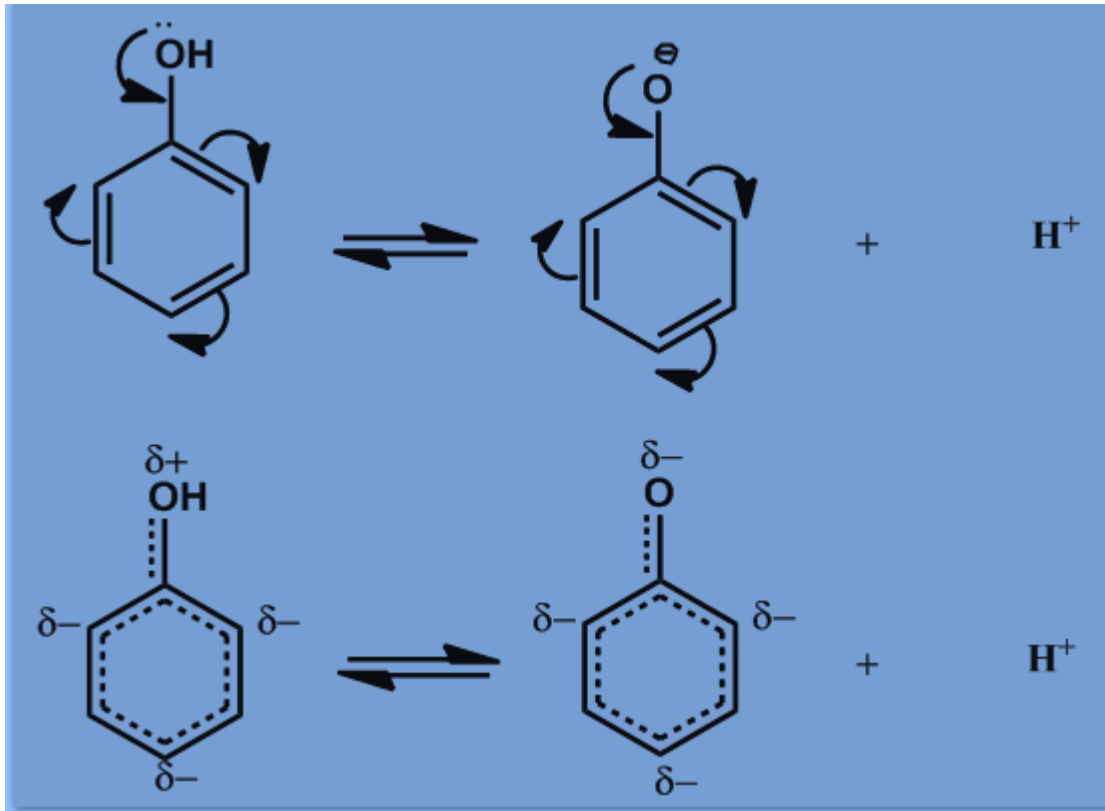
٢- الخاصية الحامضية للفينول

١- الفينولات أكثر حامضية من الكحولات: وذلك للأسباب الآتية:

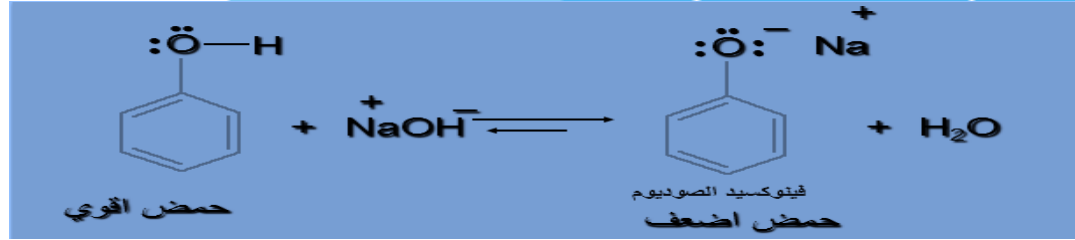
أ- القاعدة المرافقة للفينولات أثبت من القاعدة المرافقة للكحولات نتيجة الرنين الموجب



ب - الرنين يزيد قيمة الشحنة السالبة على ذرة الاكسجين التي تساعد على سهولة تأين الفينول الي أيونات هيدروجين موجبة وأيون الفينوكسيد السالب.



٢- الفينولات تتحول الي أيون الفينوكسيد في الأوساط القاعدية المائية



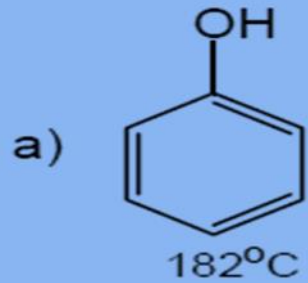
٣- درجة الغليان

للفينولات درجات غليان مرتفعة بسبب مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها وبمقارنتها بالكحولات المقابلة لها في الوزن الجزيئي نجد أن درجات غليان الفينولات أعلى وذلك بسبب حلقة الفينيل الساحبة للإلكترونات التي تزيد من إستقطاب الرابطة O-H في مجموعة الهيدوكسيل فتكون روابط هيدروجينية أقوى من التي تكونها الكحولات ومثال على ذلك الفينول والسايكلوهكسانول لهما درجتى غليان ١٨٢، ١٦١ درجة مئوية على الترتيب .

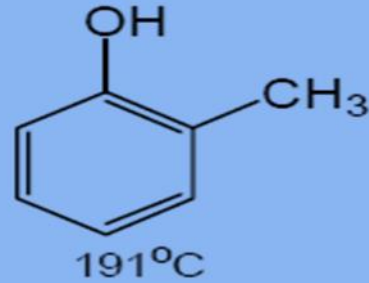
٤- الذوبانية

للفينولات ذائبية منخفضة في الماء بسبب إحتواء هيكلها الكربوني على ست رات كربون على الأقل وتزداد ذوبانية الفينولات بزيادة مجموعات الهيدروكسيل على الحلقة

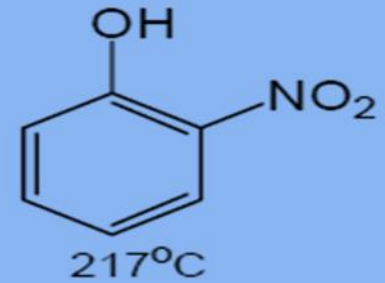
س- رتب المركبات التالية على حسب الزيادة في درجة الغليان :
a) O-Nitro phenol , phenol , O-Cresol



<



<



١- تحضير الفينول preparation of phenol

الطرق الصناعية لتحضير الفينول

Industrial method for phenol production

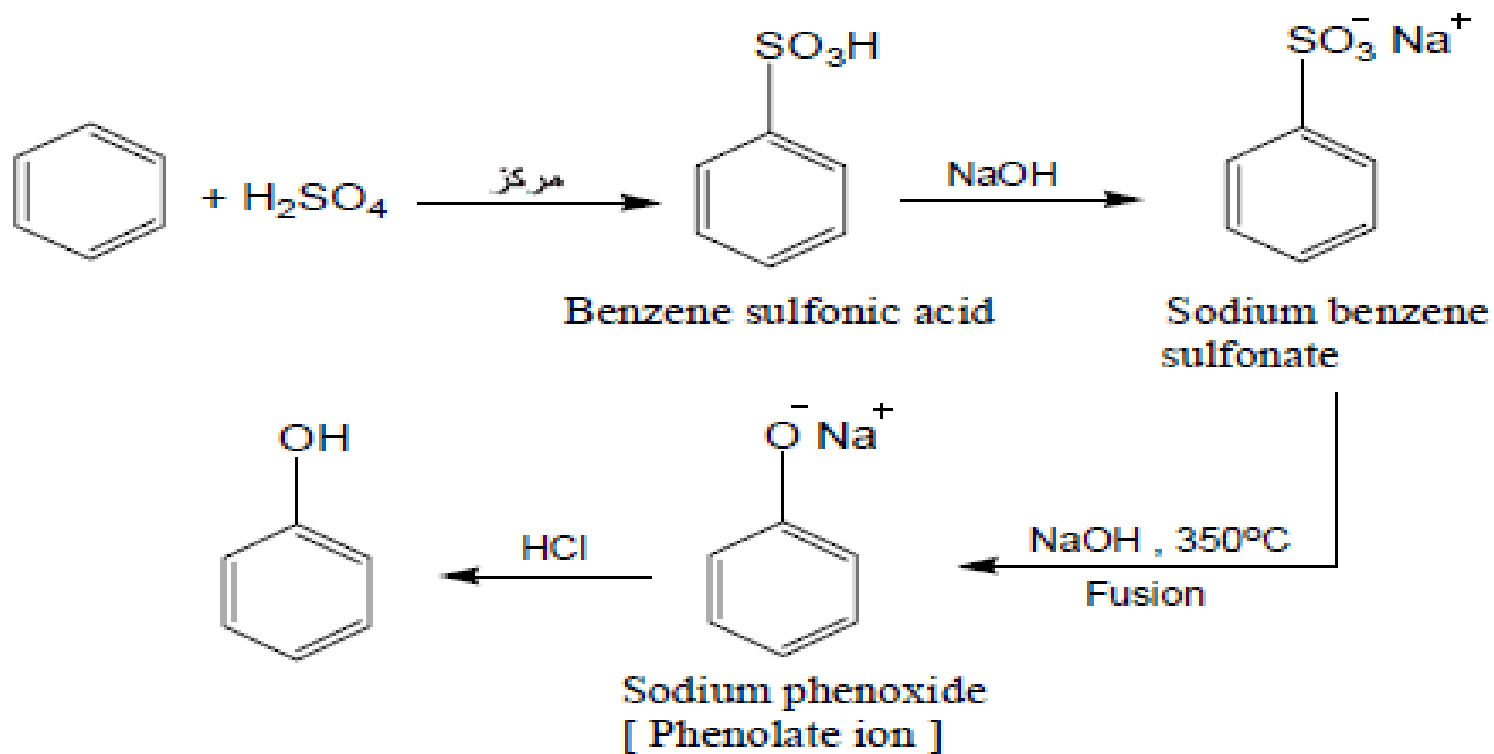
من الممكن استخلاص كميات كبيرة من الفينول والكريزولات (أورثو، ميتا - وبارا - ميثيل فينول) من التقطير الاتلافي للفحم الحجري، إلا أن ذلك لا يكفي للكميات الهائلة المطلوبة من الفينول نفسه والذي يُستغل في العديد من الصناعات العضوية خاصة في تكوين بوليمرات فينول - فورماليهيد .

لهذا فقد توجب استحداث طرق صناعية لتحضير هذه الكميات الهائلة المطلوبة، وبالتأكيد فإن الطرق المخبرية يمكن استغلالها لهذا الغرض إلا أن الطرق الصناعية يجب أن تكون من مواد أولية بسيطة وبأقل كلفة لتصنيع المواد، وعلى ذلك أمكن تحضير الفينول في الصناعة بالطرق الآتية:

أ- تحضير الفينول من البنزين

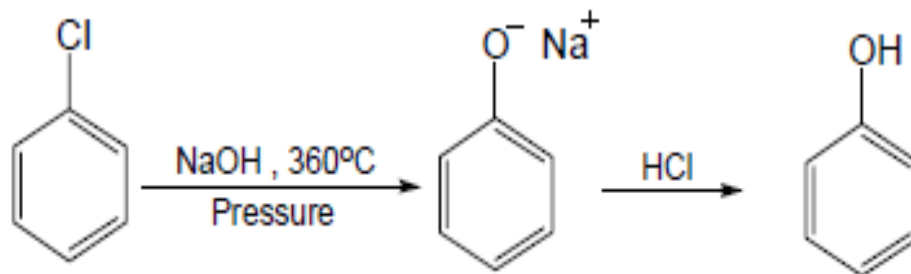
preparation of phenol from benzene

ويحضر الفينول من البنزين بتحويله إلى صوديوم بنزين سلفونات ثم تصهر مع القلوي وتعالج بحامض الهيدروكلوريك كما يلي:



ب- تحضير الفينول من كلوربنزين preparation of phenol from Chlorobenzene

يحضر الفينول صناعياً من كلورو بنزين وفقاً لعمليات Dow process التالية:-



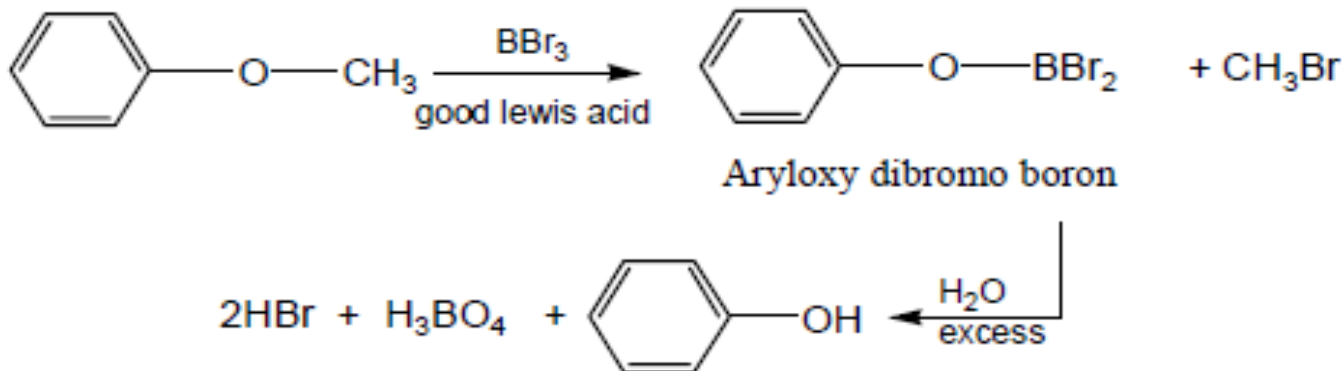
الطرق المختبرية لتحضير الفينول

Methods of preparation of phenol in Laboratory

أ- تحضير الفينول من الإيثرات

preparation of phenol from ethers

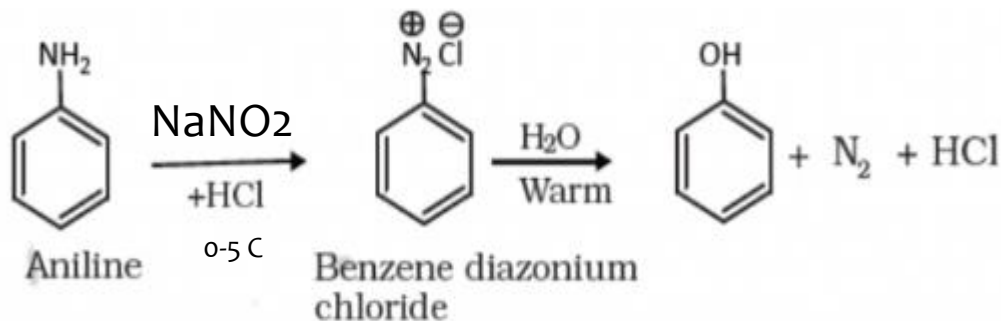
وذلك بتفاعل الإيثرات مع ثلاثي بروميد البورون Boron tribromide



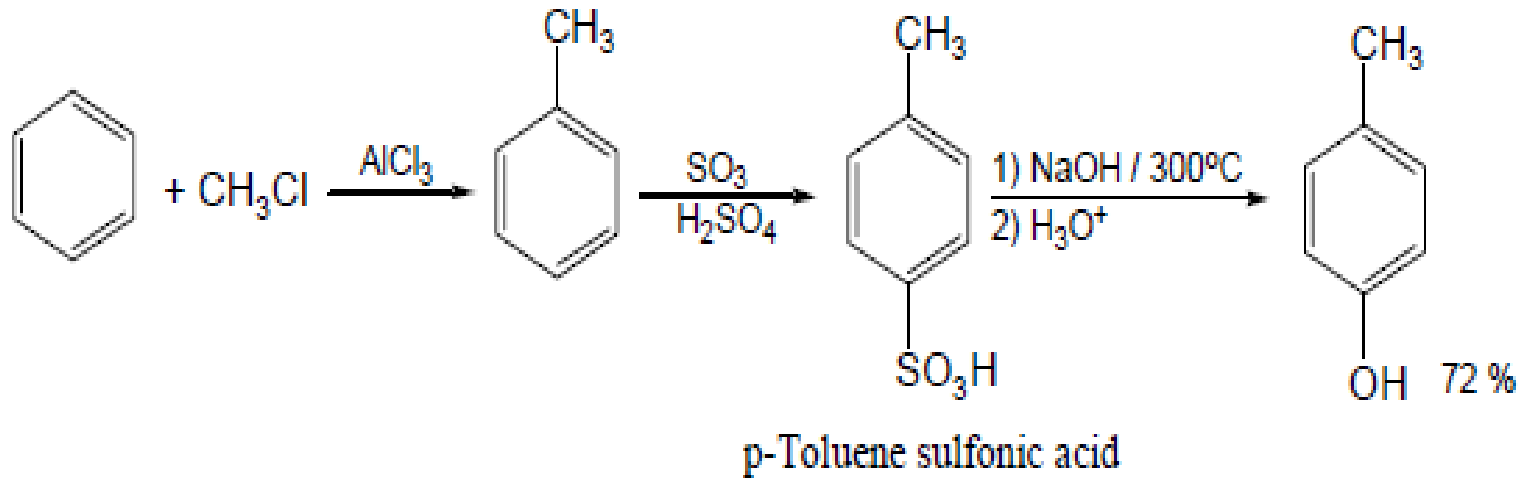
ب- تحضير الفينول بتحلل أملاح الديازونيوم

Preparation of phenol from diazonium salts

إن الفينولات يمكن تحضيرها من الأمينات حيث تتفاعل الامينات الأولية الأروماتية مع ($\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$) مكونة أملاح الديازونيوم ، وبالتالي يمكن تحضير الفينول عن طريق أملاح الديازونيوم وذلك باستبدال مجموعة N_2 - بمجموعة OH - وذلك بواسطة تحلل أملاح الديازونيوم بالماء المحمض والتسخين حيث سيتحرر النيتروجين وتحل محله مجموعة OH كما في المعادلة التالية :



Benzene \rightarrow p-Cresol





جامعة المثنى

كلية التربية الأساسية

قسم العلوم --- فرع الكيمياء

المرحلة الثالثة

المادة : كيمياء عضوية

المحاضرة الخامسة

تكملة موضوع الفينولات --- تفاعلات الفينولات

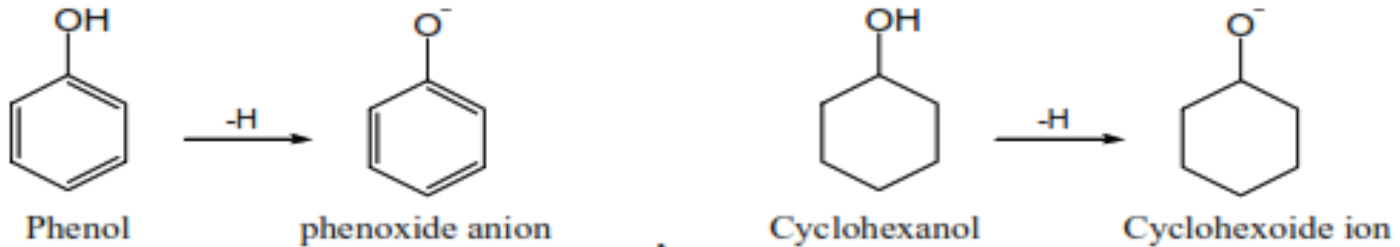
مقدمة حول الامينات

تفاعلات الفينولات

تنقسم تفاعلات الفينولات إلى قسمين ، تفاعلات تتم على مجموعة الهيدروكسيل وتفاعلات إحلال إلكتروفيلي تتم على حلقة البنزين .

اولا / التفاعلات التي تتم على مجموعة الهيدروكسيل

١ - الحمضية Acidity : تعتبر الفينولات أحماض ضعيفة ولكنها أعلى حمضية من الكحولات والمثال التالي يقارن بين الفينول والسايكلو هكسانول من حيث الخاصية الحمضية .



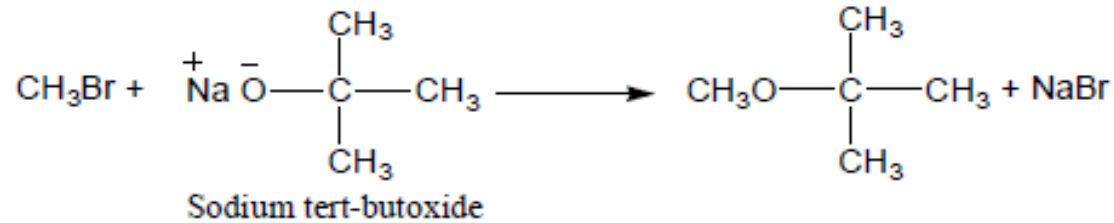
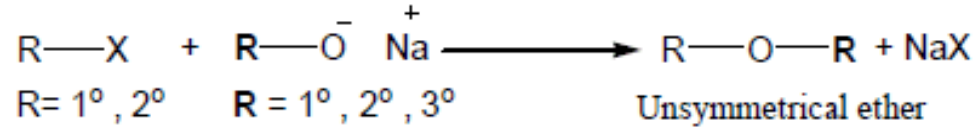
يفسر ارتفاع حمضية الفينولات عن الكحولات على أساس الرنين في حلقة الفينيل الذي يؤدي إلى سحب الإلكترونات من على ذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل فيقل تركيز الشحنة السالبة الجزئية عليها فيساعد ذلك على خروج البروتون من جزي الفينول ويصبح أيون الفينوكسيد مثبت بالرنين أكثر من جزي الفينول .

تزداد حامضية أيون الفينوكسيد بوجود مجاميع ساحبة للإلكترونات [EWG] Electron-withdrawing حيث تزيد من ثباته وتقلل المجاميع الدافعة للإلكترونات [EDG] Electron-donating من ثبات أيون الفينوكسيد وبالتالي تقلل من حمضيته والجدول التالي يوضح ذلك من خلال قيم pK_a

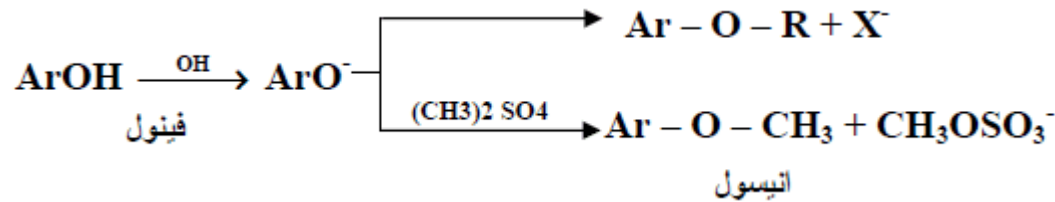
<u>المجموعة المستبدلة</u>	<u>pK_a موقع بارا</u>	<u>pK_a موقع ميتا</u>	<u>pK_a موقع أورثو</u>
Phenol	9.89	9.89	9.89
-Br	9.25	8.85	8.39
-Cl	9.20	8.80	8.11
-NO ₂	7.15	8.28	7.17
-CH ₃	10.17	10.01	10.20

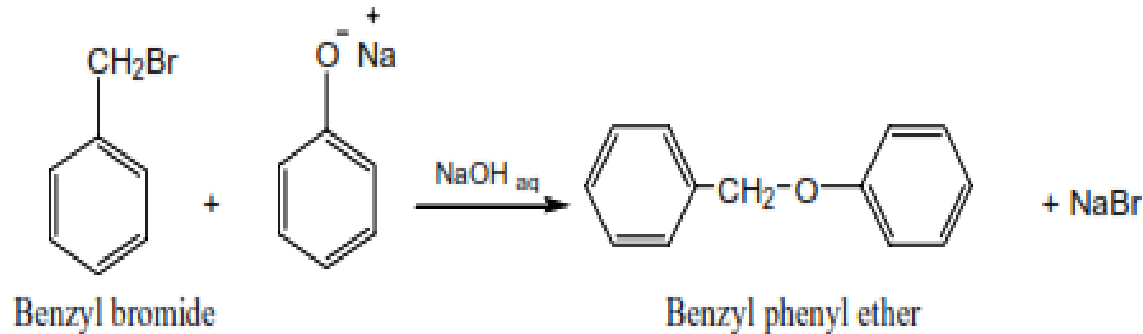
تفاعل تكوين الأثيرات (Williamson synthesis)

** نسبة للعالم الإنجليزي Alexander.W.Williamson حيث يعتبر من أهم الطرق لتحضير الأثيرات المختلفة وذلك بتفاعل هاليد الألكيل مع Sodium alkoxide أو Sodium phenoxide.



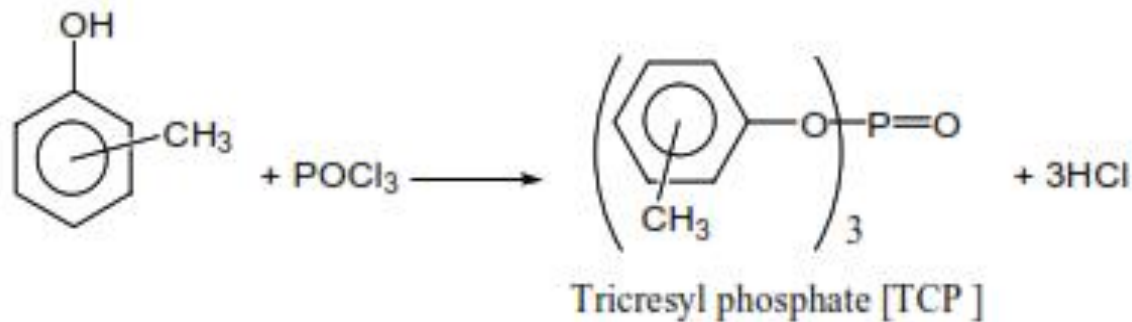
عملياً يمكن إجراء تفاعل ويليامسون لتحضير الأثيرات من الفينولات وذلك من خلال مفاعلة هاليد الألكيل مع فينوكسيد الصوديوم ، أما بالنسبة لتحضير الأثيرات الميثيل للفينولات فإنه يمكن استخدام كبريتات ثنائي ميثيل بدلاً عن هاليدات الميثيل العالية نسبياً [(CH₃)₂ SO₄] وكما موضح بالمعادلة التالية:





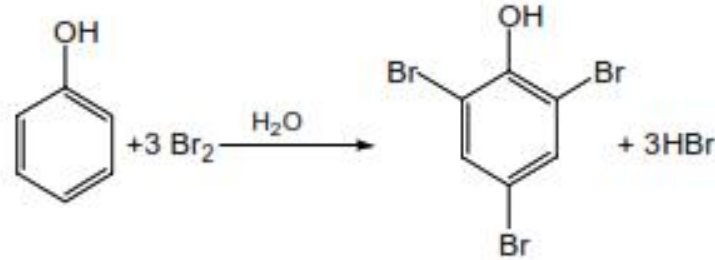
التفاعل مع POCl_3 Phosphorus oxychloride

تتفاعل مشتكلات الكريسول (أورثو - ميتا - بارا) مع POCl_3 وينتج TCP الذي يضاف لوقود الجازولين لزيادة جودته .

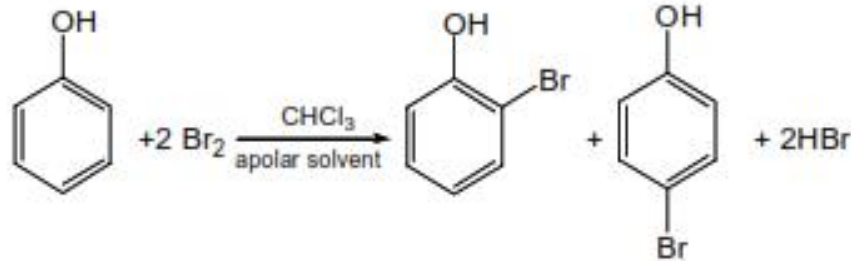


ثانيا / تفاعلات الإحلال الإلكتروني

أ - الهلجنة : يتفاعل الفينول مع البروم في محلول مائي من دون الحاجة لحمض لويس لأن مجموعة الهيدروكسيل مجموعة منشطة قوية جدا ويعطي فينول ثلاثي الاستبدال بمردود 100% تقريبا .

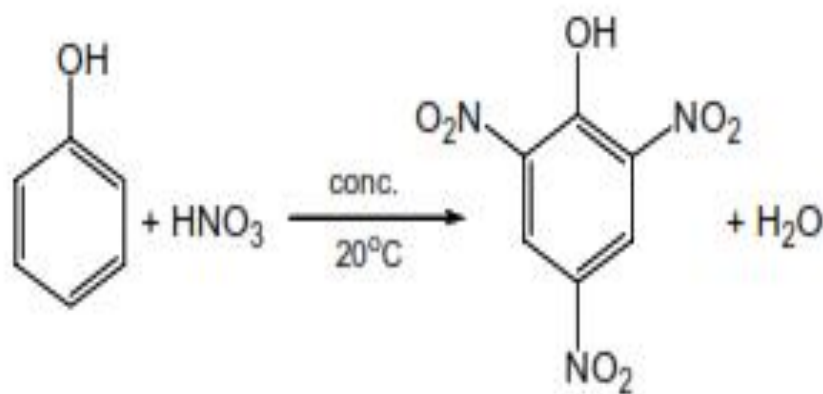
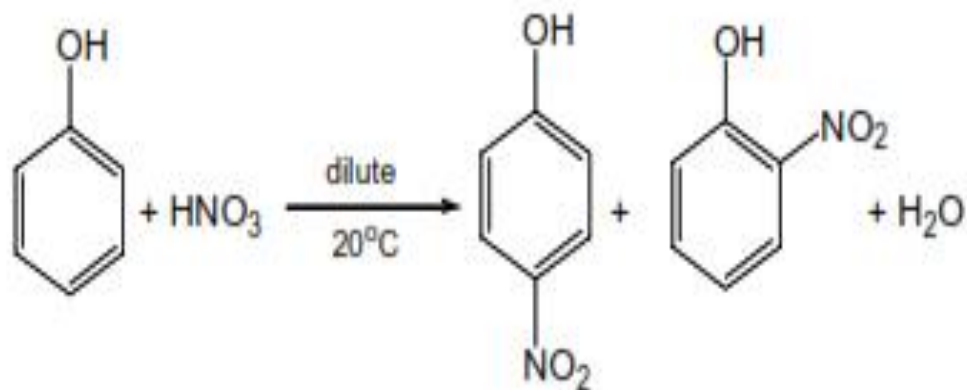


عند إجراء التفاعل باستخدام مذيب غير قطبي مثل الكلوروفورم ينتج خليط من متشكلي بارا و أورثو .

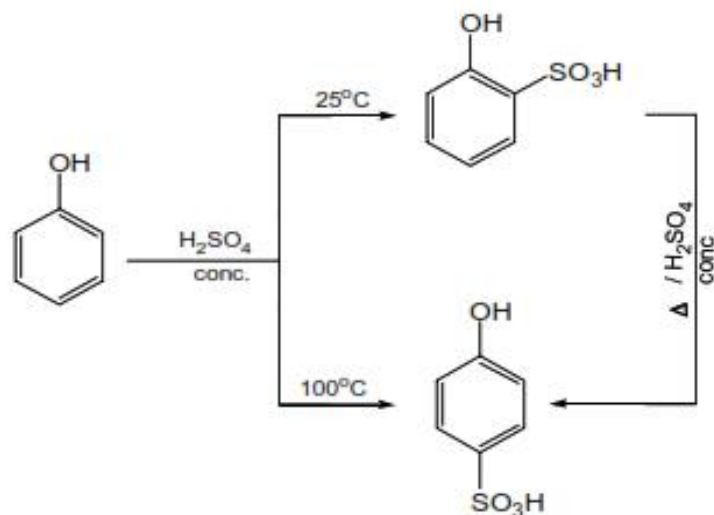


وللحصول على ناتج واحد أحادي الاستبدال يتم التفاعل في وجود رباعي كلورو ميثان أو ثنائي كبريتيد الكربون CS_2 عند درجات حرارة منخفضة فيكون الناتج الرئيسي هو متشكل بارا بمردود 82% تقريبا .

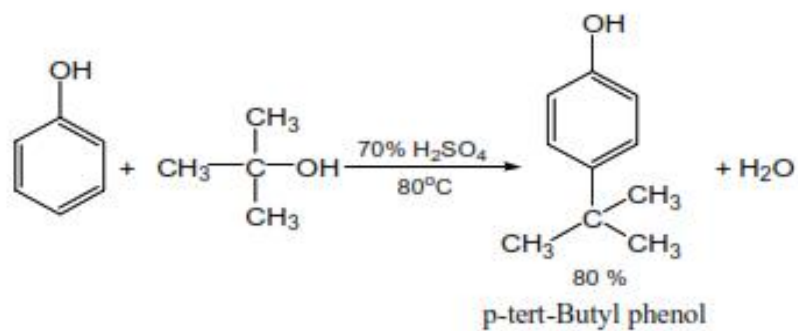
ب. النيترة : يتفاعل الفينول مع حمض النتريك Nitric acid المخفف عند درجات حرارة منخفضة ويعطي خليط من متشكل أورثو وبارا ، ويتفاعل مع الحمض المركز وينتج حمض البكريك .



ج - السلفنة : يتفاعل الفينول مع حمض الكبريتيك المركز حيث يعطي متشكل أورثو عند درجات حرارة منخفضة ويعطي متشكل بارا عند درجات الحرارة العالية .

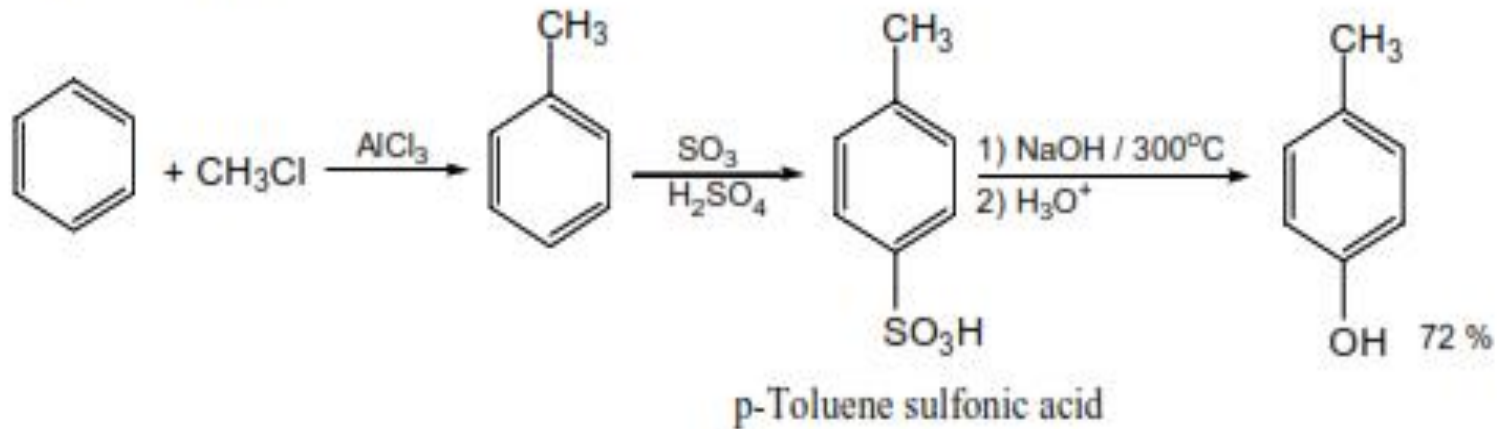


ألكلة فريدل - كرافت Friedel-Crafts alkylation



كيف تجري التحويلات الآتية ؟

1) Benzene \rightarrow p-Cresol



الأمينات ومشتقاتها

Amines and Amine Derivatives

تعرف الأمينات على أنها مجموعة من مركبات النيتروجين العضوية والتي تعتبر مشتقة من الأمونيا باستبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بمجموعة عضوية أو أكثر .

التسمية

تسمى نظامياً عن طريق كتابة اسم المجموعة العضوية ثم تتبع بكلمة amine ، وفي حالة وجود مجموعات عضوية مختلفة يتم كتابة أسماء هذه المجموعات مع مراعاة الترتيب الأبجدي ثم تتبع بكلمة amine ، وإذا كانت المجموعات العضوية المستبدلة متشابهة تستخدم البادئة التي تدل على عددها tri , di

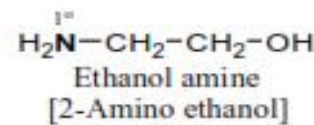
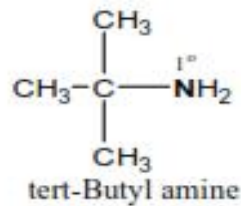
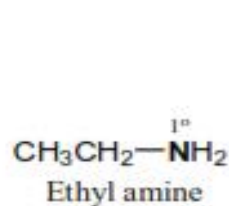
في المركبات التي بها مجموعة أمين ومجموعات وظيفية أخرى يتم تسمية مجموعة الأمين كمجموعة مستبدلة amino

التصنيف

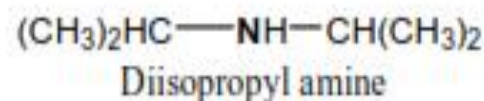
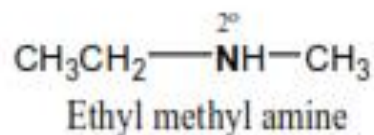
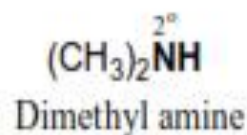
I - تصنيف يعتمد على عدد ذرات الهيدروجين المستبدلة من الأمونيا وينقسم إلى :-

أمينات أولية R-NH₂ Primary amines : وهي الأمينات التي تستبدل فيها ذرة هيدروجين واحدة فقط بمجموعة عضوية .

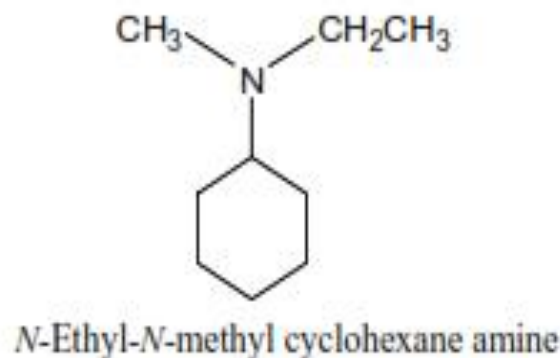
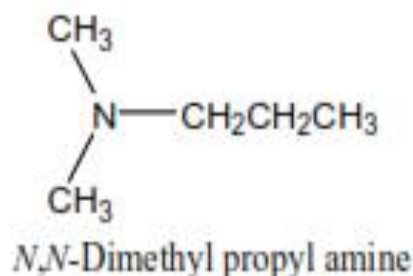
أمثلة :



أمينات ثانوية Secondary amines R_2-NH هي الأمينات التي تنتج من استبدال ذرتين هيدروجين بمجموعتين عضويتين .
أمثلة :

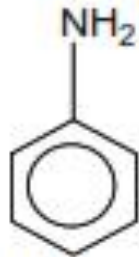


أمينات ثالثة Tertiary amines R_3N وهي الأمينات التي تنتج من استبدال جميع ذرات الهيدروجين من على الأمونيا .
أمثلة

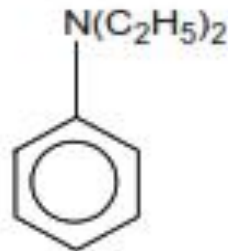


2 - تصنيف يعتمد على نوع المجموعة العضوية وينقسم إلى :-

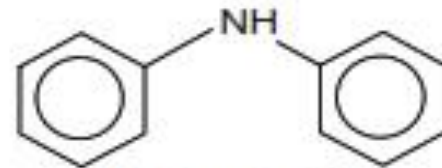
أمينات أليفاتية : وتكون المجموعة أو المجموعات العضوية عبارة عن مجموعة ألكيل .
أمينات أروماتية : هي الأمينات التي تحتوي على مجموعة أريل واحدة على الأقل .



Amino benzene
[Aniline]



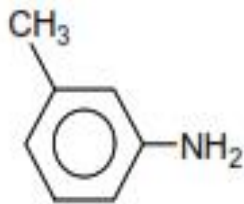
N,N-Diethyl aniline



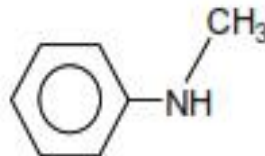
Diphenyl aniline

ملاحظة

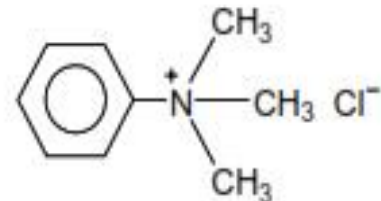
▪ عند تسمية الأمينات الأروماتية تسمى كمشتقات لأبسط أمين أروماتي وهو *Aniline*



m-Toluidine



N-Methyl aniline
[*N*-Methyl benzene amine]

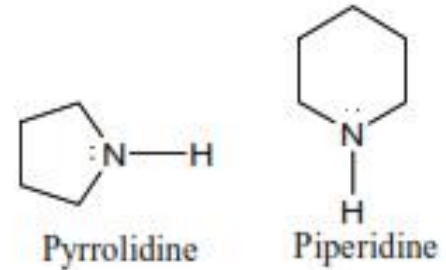


N,N,N-Trimethyl anilinium chloride

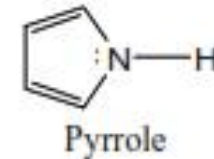
3 - الأمينات الحلقية غير المتجانسة Heterocyclic amines : هي أمينات حلقية تتضمن ذرة نيتروجين واحدة أو أكثر في حلقاتها وتسمى بأسماء شائعة .

أ- بعض الأمينات الحلقية التي تحتوي على ذرة نيتروجين واحدة :

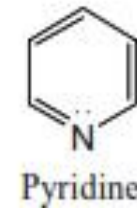
تسلك نفس السلوك الكيميائي للأمينات الأليفاتية وذلك لأنها ذات حلقات مشبعة ، ويوجد **Pyrrolidine** في الحمض الأميني **Pyrroline** وفي بعض القلويدات .



يوجد في الكلورفيل الموجود في النباتات الخضراء وفي الهيمين الموجود في خلايا الدم الحمراء .

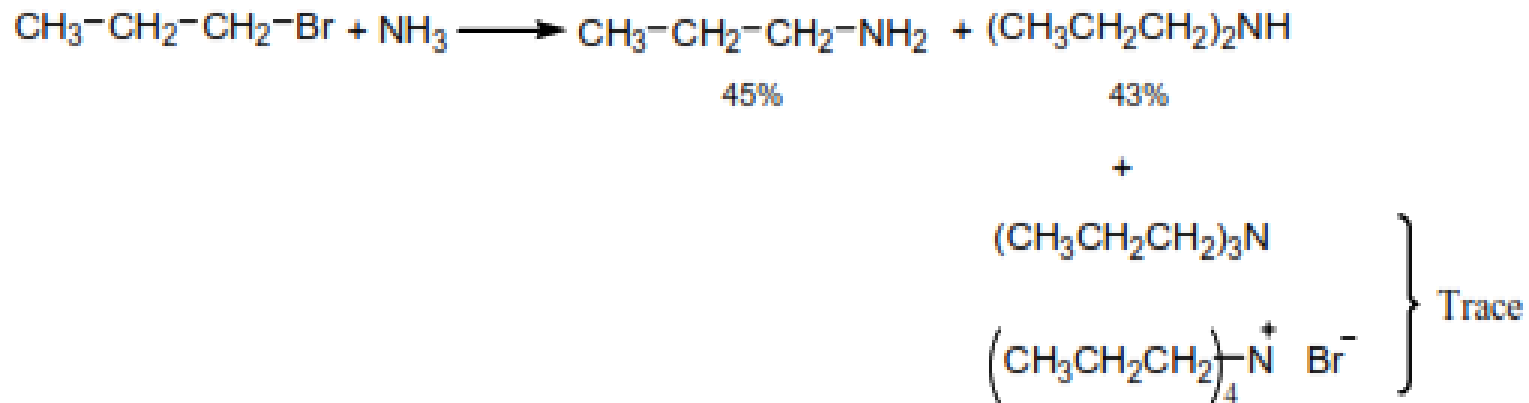


يوجد **Pyridine** في كثير من المنتجات الطبيعية الهامة مثل فيتامين B و كواينزيم **NAD⁺**

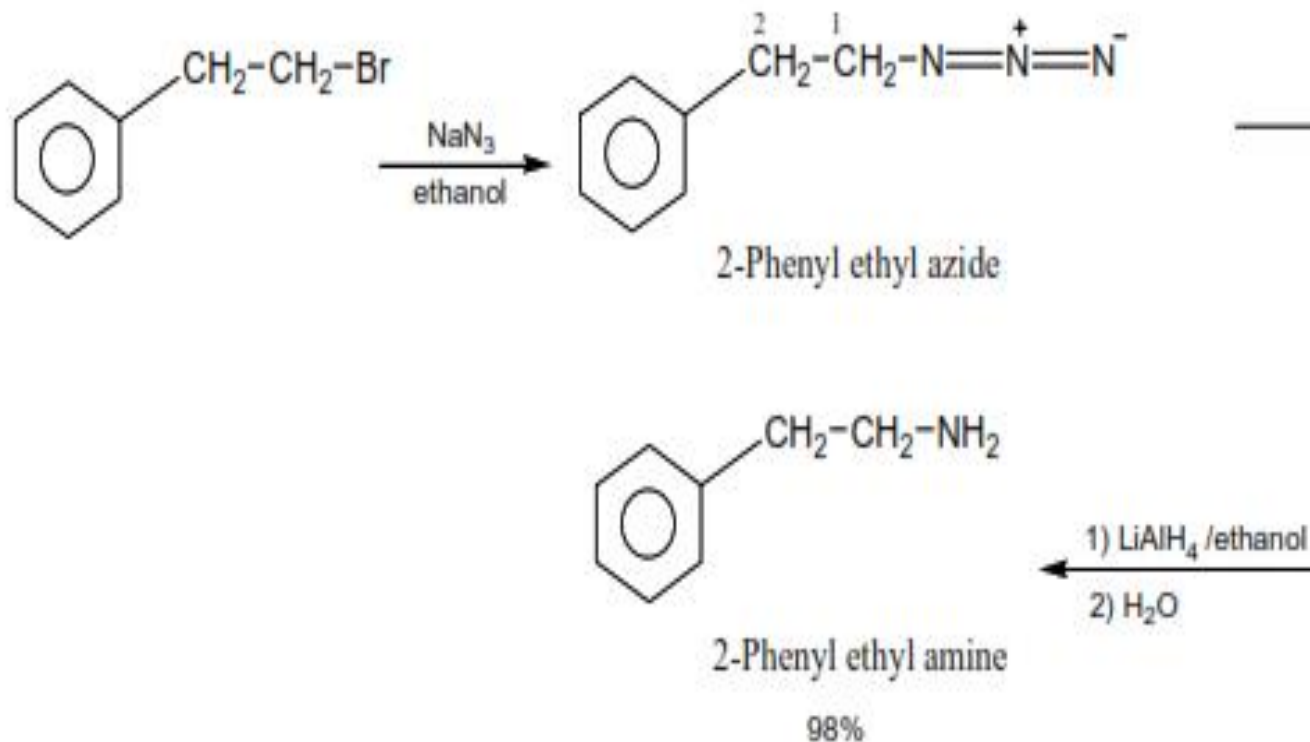


تحضير الأمينات

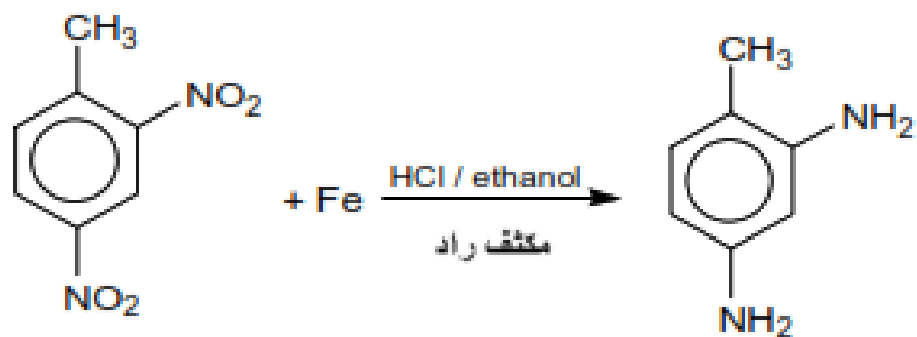
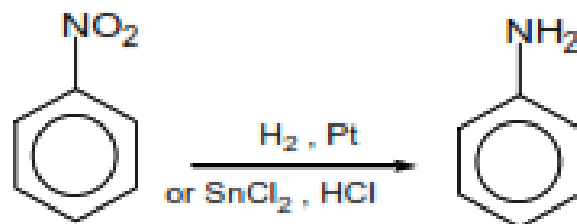
1 . تفاعل هاليد الألكيل مع الأمونيا : عند تفاعل هاليد الألكيل مع الأمونيا ومعالجة الأملاح الناتجة بقاعدة تنتج أمينات ، ولكنها طريقة غير مجدية بسبب الألكلة المتعددة ويمكن استخدام وفرة من الأمونيا للحد من الألكلة المتعددة .



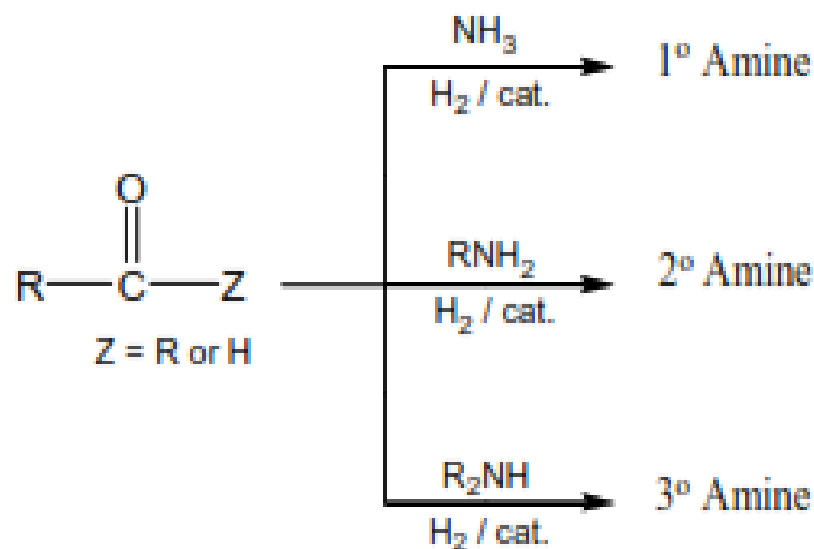
2 - التصنيع بالأزيد Azide synthesis : يستخدم azide ion N_3^- مع هاليد أولي أو ثانوي ثم يهدرج alkylazide الناتج ، ويجب الحذر الشديد عند التعامل مع ألكيل أزيد لأنها مادة شديدة الانفجار .



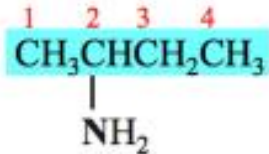
Reduction of Nitro compounds اختزال مركبات النيترو



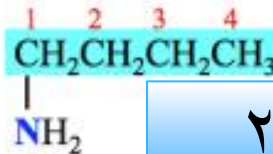
من الألدهيدات والكيٲونوات : يتم ذلك عن طريق إضافة الأمونيا لمجموعة الكربونيل فتنٲج مركبات تسمى Imines ثم يهدرج هذا الناتج فنحصل على الأمينات حيث يعرف هذا التفاعل بالأمينة الاختزالية Reductive amination كما يلي :-



المحاضرة السادسة --- عضوية ثالث كيمياء



2-butanamine

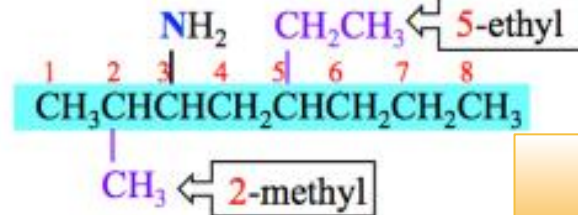


1-butanamine

also drawn as:

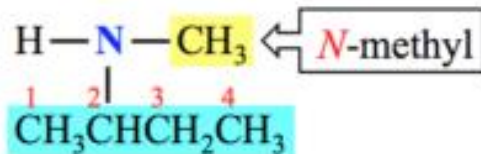


or

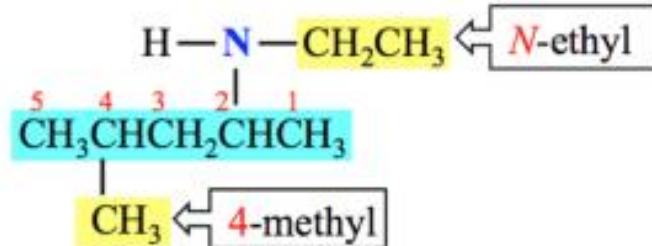


5-ethyl-2-methyl-3-octanamine

Names and Structures of Secondary (2°) Amines

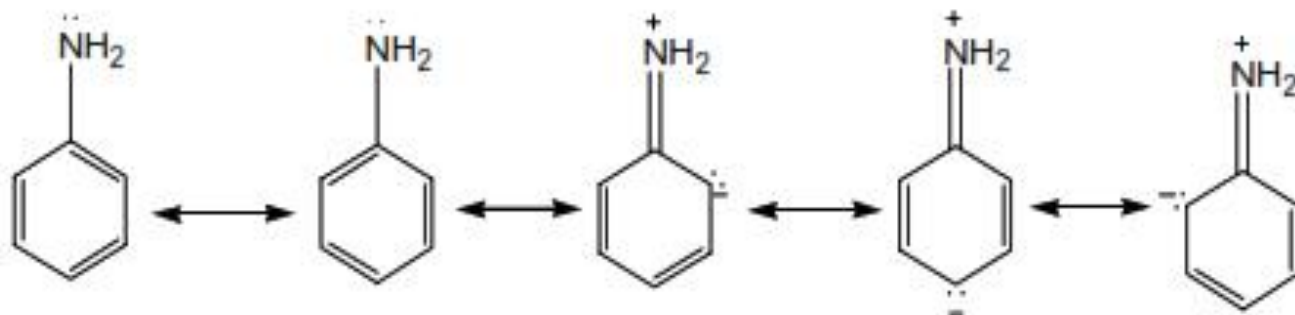
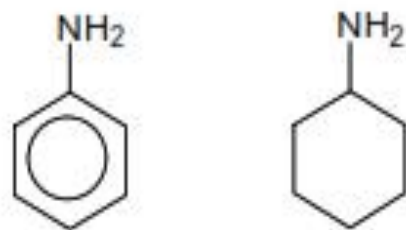


N-methyl-2-butanamine

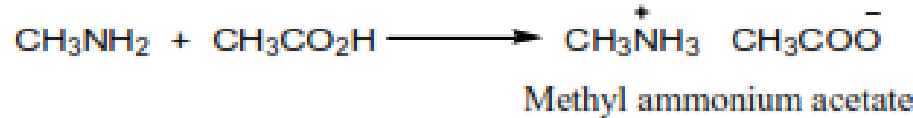
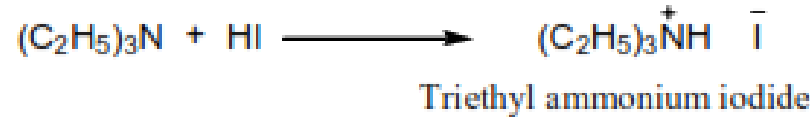


N-ethyl-4-methyl-2-pentanamine

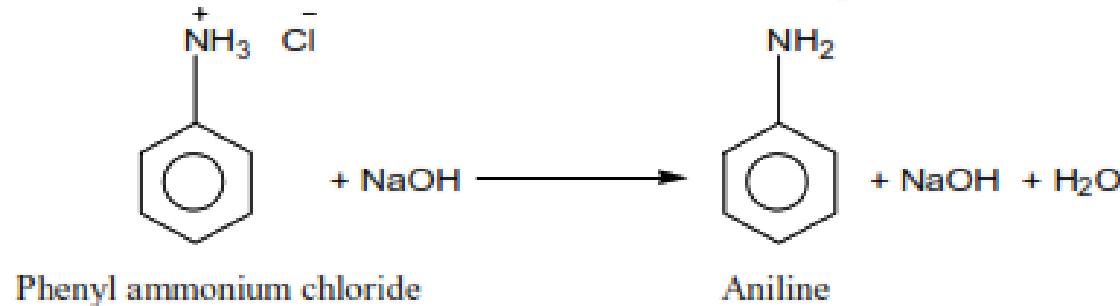
2 قاعدية الأمينات الأروماتية : إن قاعدية الأمينات الأروماتية أقل بكثير من قاعدية الأمينات الأليفاتية حيث يتضح ذلك من خلال مقارنة *aniline* مع *cyclohexyl amine* يسبب الرنين في جزيء *Aniline* إلى عدم تمركز زوج الإلكترونات على ذرة النيتروجين فتقل قدرة ارتباطه بالبروتون فتقل القاعدية .



تفاعل تكوين الأملاح Salt formation : تتفاعل الأمينات مع الأحماض وتكون أملاح الأمونيوم الرباعية .



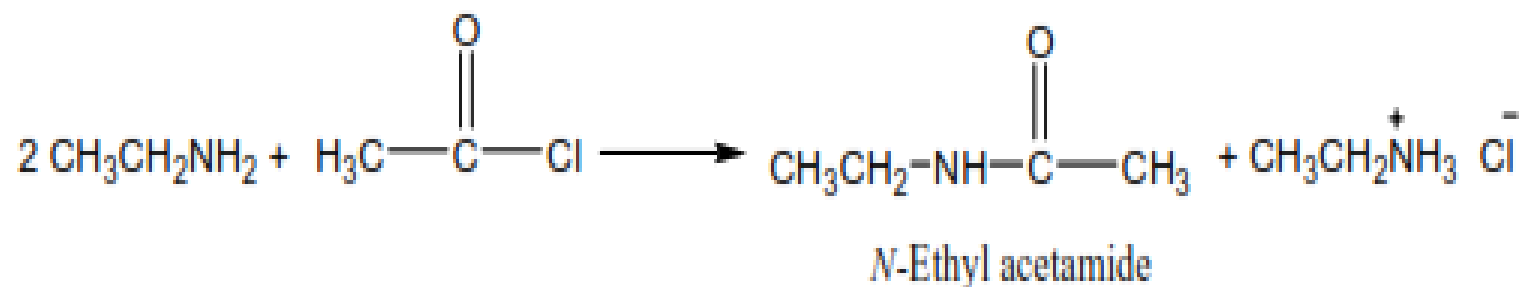
تتفاعل أملاح الأمونيوم الرباعية مع القواعد فتحرر الأمينات من أملاحها لأنها أقل قاعدية .



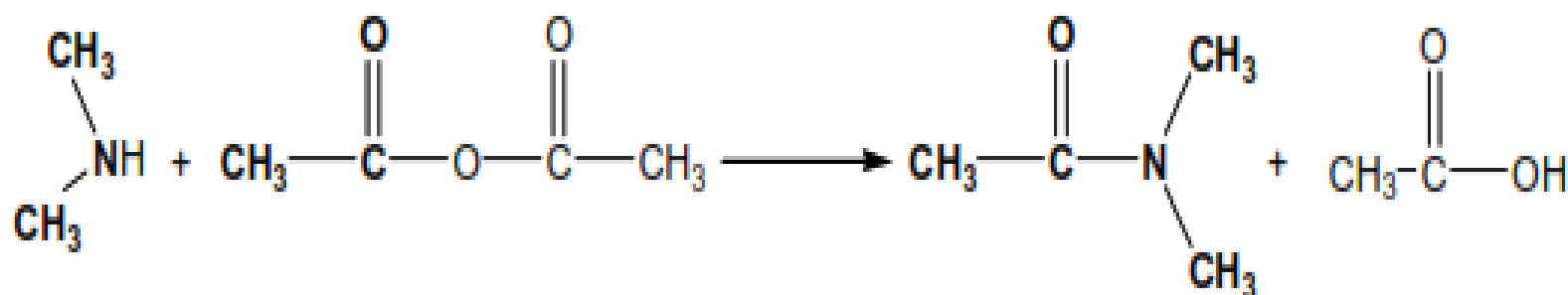
ملاحظة

- جميع الأمينات التي لا تذوب في الماء تذوب في المحاليل المائية لـ H_2SO_4 , HI , HBr , HCl لأنها تكون أملاح أمونيوم تذوب في الماء .
- الأميدات التي لا تذوب في الماء لا تذوب في المحاليل المائية لهذه الأحماض لأنها قواعد ضعيفة مقارنة بالأمينات .

التفاعل مع كلوريدات الأحماض : يتم فيه إحلال مجموعة Acyl محل هيدروجين الأمين (أسيلة الأمين) وهو تحضير للأميدات .

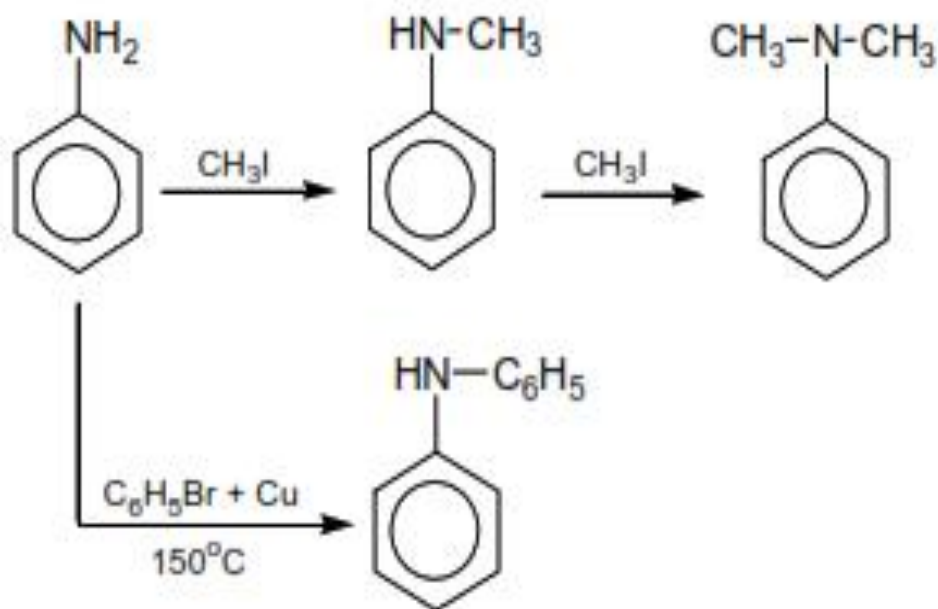


التفاعل مع الأنهيدريد : هو تفاعل لتحضير كل من الأميدات والأحماض الكربوكسيلية .

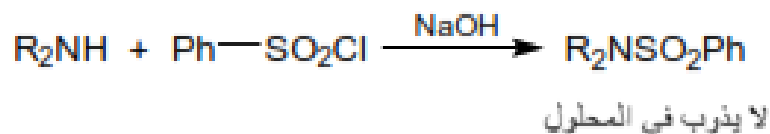
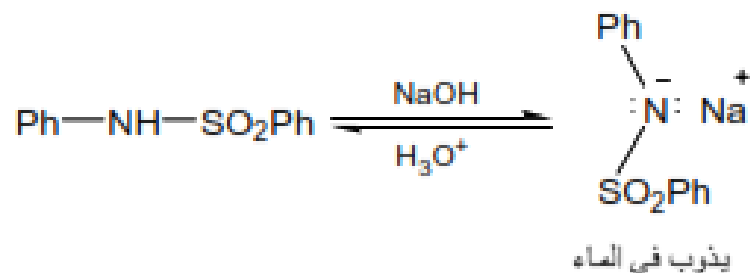
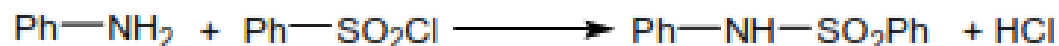


تفاعلات الأنيلين

يتفاعل الأنيلين مع هاليد الألكيل وينتج أمينات ثانوية وثالثية كما يلي :-



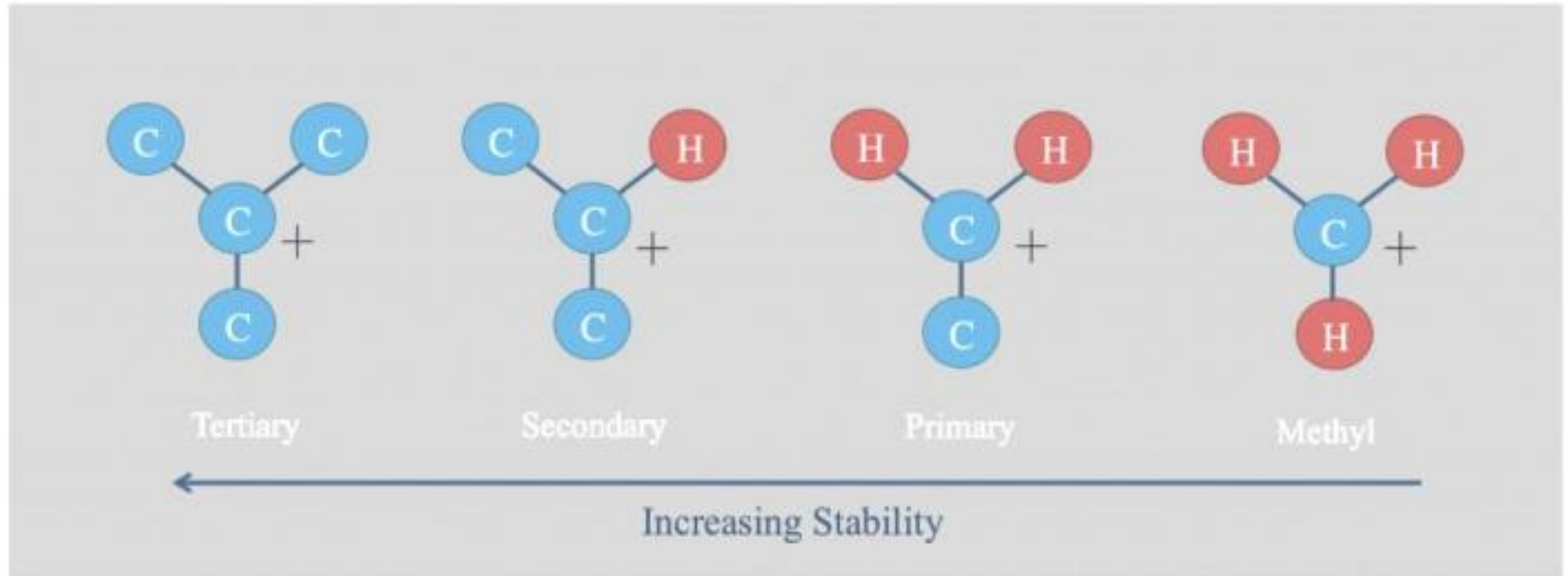
اختبار هينزبرغ Hinsberg's test : هو عبارة عن اختبار يستخدم للتمييز بين أنواع الأمينات حيث تتفاعل الأمينات الأولية والثانوية مع (-SO₂Cl) sulfonfyl chloride ويتكون sulfonamides مستبدلة على النيتروجين وعند معالجتها بمحلول هيدروكسيد الصوديوم يذوب الأמיד الأولي مكوناً ملح صوديوم أما الأמיד الثانوي فلا يذوب ويتكون راسب في المحلول، بينما لا تتفاعل الأمينات الثالثية لعدم وجود ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة النيتروجين .





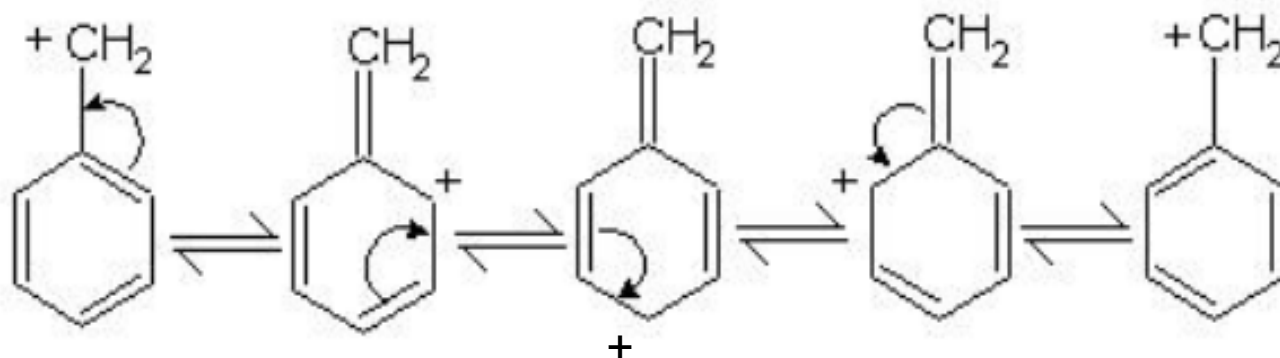
الكاربوكاتيون : Carbocations

و يسمى احيانا أيون الكربونيوم Carbonium Ion هو عبارة عن ذرة الكربون تحمل شحنة موجبة ، يتكون عندما تنفصل ذرة أو مجموعة ذرات مرتبطة بذرة الكربون، حيث ينتقل إلكتروني الرابطة للمجموعة الأكثر سالبية ويتحمل الكربون بشحنة موجبة. فإذا انفصلت مثلاً ذرة الكلور من كلوريد الميثيل يتكون أيون الكربونيوم . وتكون ذرة الكربون المحملة بالشحنة الموجبة ثلاثية التكافؤ نظراً لاتصالها بثلاث روابط فقط ويكون التهجين بها من نوع sp^2 وبذلك فإنها تكون مسطحة أو مستوية Planar ومقدار الزاوية بين الروابط 120° .



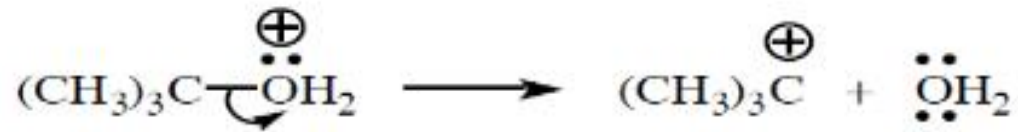
يعتبر الكربون الموجب عبارة عن حامض لويس (الكترولفيل قوي) ، كذلك فان الكربوكاتيون تزداد استقراريته بزيادة مجاميع الالكيل المرتبطة به عن طريق التأثير الحثي (inductive effect) حيث تعمل مجاميع الالكيل كمجاميع دافعة تعمل على زيادة الكثافة الالكترونية على كربون الكربوكاتيون وذلك عن طريق اصرة سكما مما يسبب في استقرار ايون الكربوكاتيون . اي ان ايون الكربوكاتيون الثالثي اكثر استقرارا من الثانوي وهو اكثر استقرارا من الاولي .

وعند وجود اصرة مزدوجة مجاورة الى الكربوكاتيون يزيد من استقراره عن طريق الاستقرارية الرنينية Resonance stability حيث يعمل على تشتت الشحنة الموجبة على ذرتي الكربون وفق الاشكال التالية :

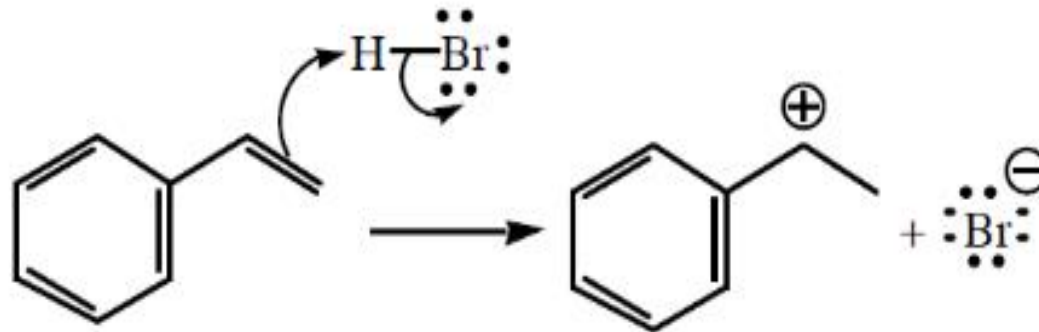


تكوين ايون الكربوكاتيون :

1. عندما ترتبط ذرة الكربون بمجموعة مغادرة جيدة :

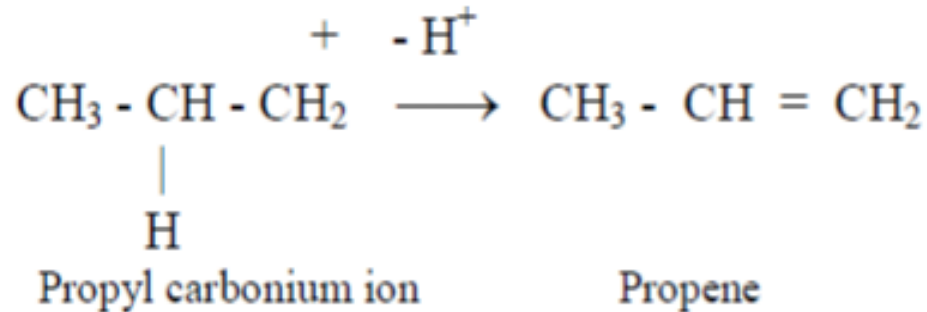


2. الاضافة الالكتروفيلية الى الاصرة المزدوجة : عندما تهاجم الاصرة المزدوجة (باي) الالكتروفيل ، تكون اصرة احادية (سكما) ويتكون الكربوكاتيون .

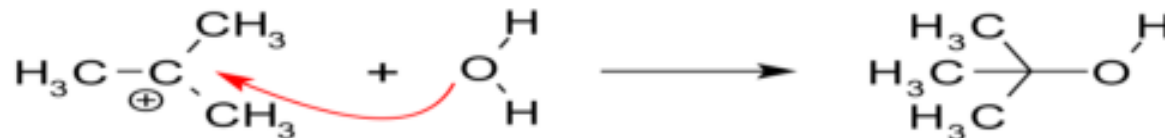


تفاعلات ايون الكربوكاتيون :

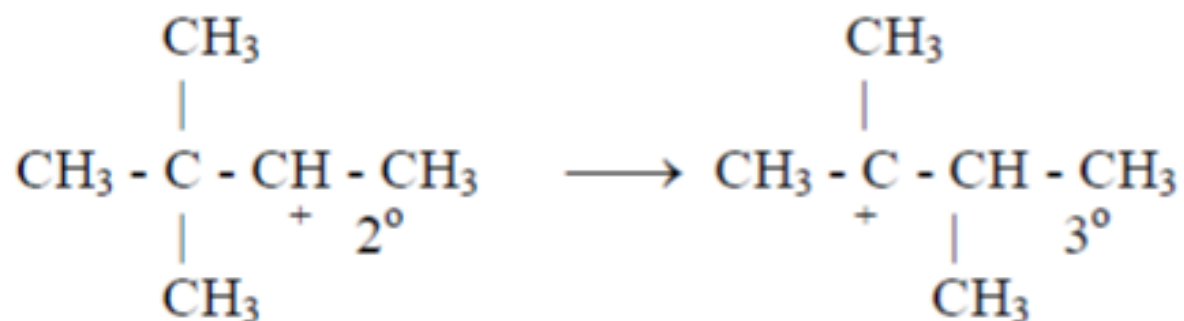
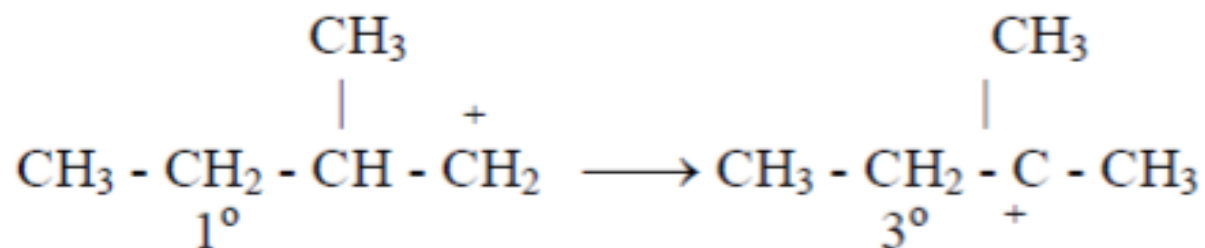
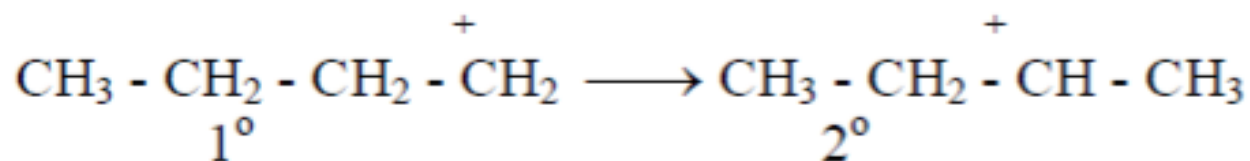
1. فقدان بروتون و تكوين الكين : يفقد البروتون من الكربون ألفا المجاور للكربونيوم



2. الاتحاد مع نيكلوفيل Nucleophil addition : حيث تجذب مجاميع النيكلوفيل (الباحثة عن النواة) الى المراكز الموجبة حيث تمتلك النيكلوفيلات كثافة الكترونية عالية لذا تعتبر القواعد القوية نيكلوفيلات ممتازة .



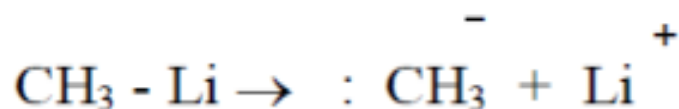
3. إعادة التوزيع الجزيئي Molecular rearrangement : وذلك لتكوين أيون الكربونيوم الأكثر ثباتاً



و يلاحظ ان عملية اعادة التوزيع تشمل هجرة ذرة هيدروجين hydrogen shift او مجموعة الكيل alkyl shift .

الكاربانيون (أنيون الكربون) Carbanion :

يتكون الكاربانيون عند حدوث الإنقسام الغير متمائل لرابطة تساهمية بين الكربون وعنصر أقل سالبية مثل بعض المعادن وذلك كما في المركبات العضوية الفلزية Organic metallic compounds حيث ينتقل إلكتروني الرابطة الى الكربون ليتحمل بشحنة سالبة بينما يتحمل العنصر الاقل سالبية بشحنة موجبة فمثلا :



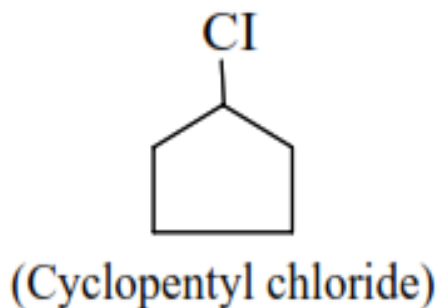
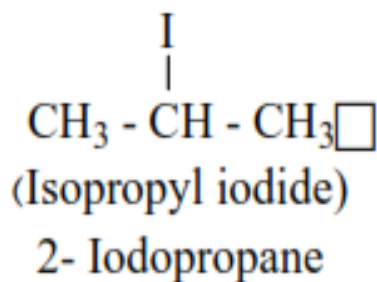
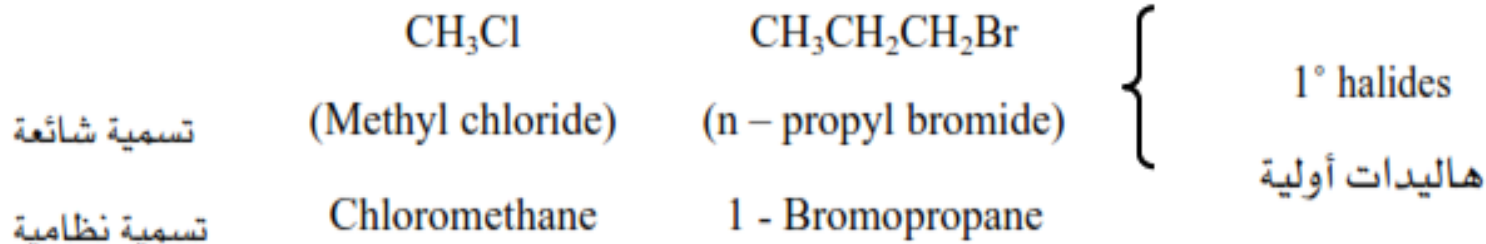
ايون الكاربانيون عبارة عن نيكلوفيل غني بالإلكترونات اي عبارة عن قاعدة لويس ، يزداد استقرارية ايون الكاربانيون بالتاثير الحثي الساحب و الرنيني فمثلا تعمل ذرة الهيدروجين و المجاميع الساحبة على سحب الالكترونات منه عن طريق اصرة سكما و يعمل التاثير الرنيني على زيادة استقراره عن طريق التداخل الاوربتالي .

٤- ١ مقدمة:

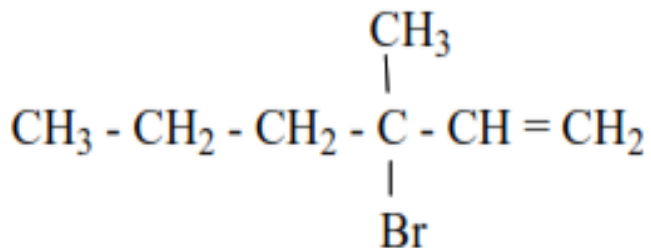
الهاليدات العضوية هي مركبات هيدروكربونية تحتوي على ذرة هالوجين واحدة أو أكثر، وهي مشتقة من الألكانات أو من المركبات الأروماتية، وتأخذ الصيغة العامة $R - X$ ، حيث تعبر R عن مجموعة ألكيل أو أريل ، وتعبر X عن ذرة هالوجين ، والهاليدات الأروماتية أقل نشاطاً من الهاليدات الألكيلية ، لهذا فسوف نقتصر في دراستنا على الهاليدات الألكيلية فقط .

٤- ٢ تقسيم وتسمية هاليدات الألكيل العضوية:

تنقسم الهاليدات الألكيلية إلى ثلاث أنواع طبقاً لنوع ذرة الكربون المتصلة بالهاليد ، وهي هاليدات الألكيل الأولية وهاليدات الألكيل الثانوية وهاليدات الألكيل الثالثية. هذا ويمكن تسمية هاليدات الألكيل هذه بإحدى طريقتين هما: الطريقة الشائعة والطريقة النظامية. فالتسمية بالطريقة الشائعة يكتب اسم الألكيل Alkyl متبوعاً بكلمة تدل على نوع الهالوجين (وهذه التسمية سترد بين قوسين) ، أما التسمية بالطريقة النظامية IUPAC فيعتبر الهالوجين فرعاً (بدلاً) على السلسلة الأصلية كما يتضح من الأمثلة التالية :

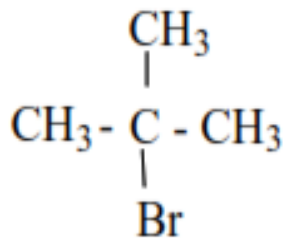


} 2° halides
هاليدات ثانوية



3-Bromo-3-methyl-1-hexene

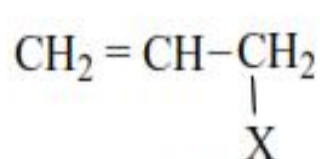
Chlorocyclopentane



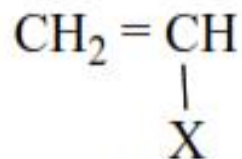
(tert-Butyl bromide)

} 3° halides
هاليدات ثالثة

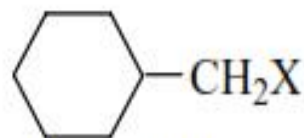
هذا وتتم تسمية بعض من الهاليدات العضوية بأسماء خاصة كما يلي:



Allylhalide

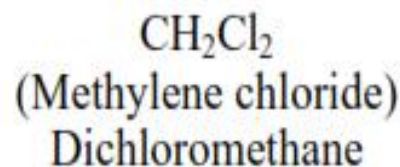
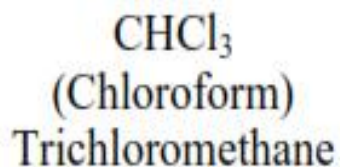
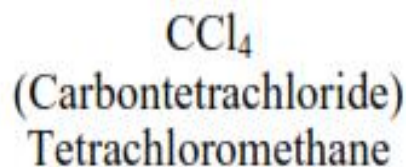


Vinylhalide



Benzylhalide

عند تعدد ذرات الهالوجينات تستخدم المقاطع الدالة على التكرار كما يتضح مما يلي :



٤- ٣ الخواص الفيزيائية:

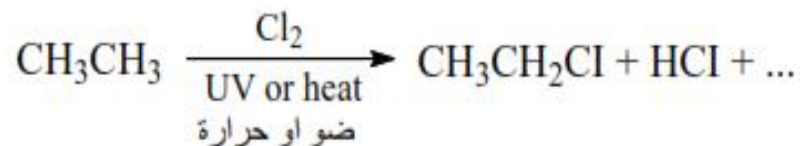
تتصف الهاليدات العضوية الألكيلية بدرجات غليان عالية بسبب قطبية هذه الجزيئات، وتزداد درجات الغليان في هاليدات الألكيل المتماثلة بزيادة الوزن الذري لعنصر الهاليدات، والهاليدات العضوية لا تذوب في الماء على الرغم من كونها مركبات قطبية، ويعود السبب في ذلك إلى عدم تكون روابط هيدروجينية بين جزيئاتها وجزيئات الماء. هذا وتتميز مركبات البروم واليود (وكذلك الحال في المركبات التي تحمل أكثر من ذرة فلور أو أكثر من ذرة كلور) بأن لها كثافة أعلى من الماء.

٤ -٤ تحضير هاليدات الألكيل العضوية:

يتم تحضير هاليدات الألكيل بطرق عديدة تم التعرف على الكثير منها في الفصول السابقة وهذه يمكن تلخيصها كما يلي:

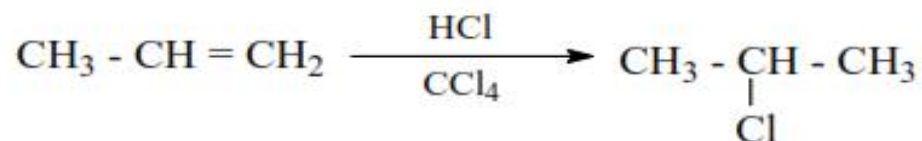
١. الهلجنة المباشرة لسلاسل الكربون الهيدروجينية المشبعة (تفاعلات استبدال)

تتم هلجنة ذرات الكربون المشبعة بالكلور أو البروم تحت الظروف المناسبة حيث تُستبدل ذرة الهيدروجين ويتكون الهاليد العضوي.

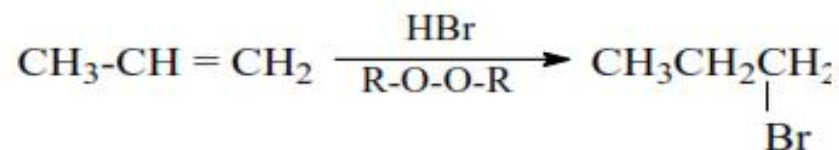


٢. إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الألكينات والألكاينات

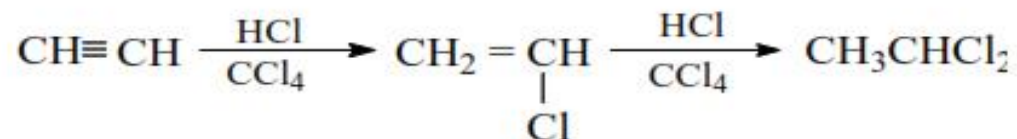
تتم إضافة هاليدات الهيدروجين مثل كلوريد أو بروميد الهيدروجين إلى الرابطة المضاعفة في الألكينات حسب قاعدة ماركونيكوف وفقاً للمعادلة التالية:



وللحصول على ناتج بعكس قاعدة ماركونيكوف يضاف البيروكسيد إلى وسط التفاعل كما يتضح من المعادلة التالية:

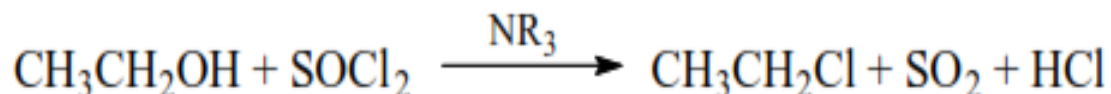
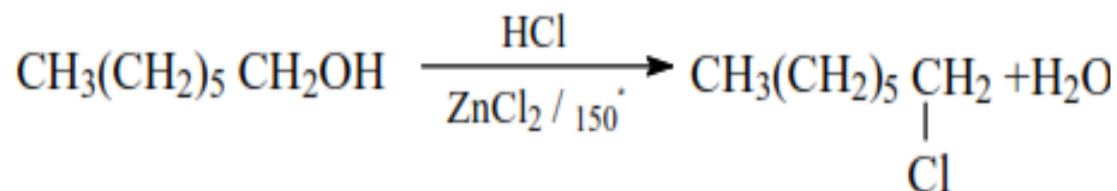


وعند إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الروابط الثلاثية في الألكاينات فإنه يتكون ثنائي الهاليد كما يلي:



٣. استبدال مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات (تفاعلات استبدال)

تحضر هاليدات الألكيل أيضاً بتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين HX أو هاليدات الكبريت مثل SOCl_2 أو هاليدات الفوسفور (PCl_5 , PCl_3 , PBr_3) وفقاً للمعادلات التالية :

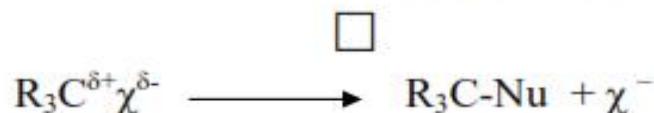


٤- ٥ تفاعلات هاليدات الألكيل:

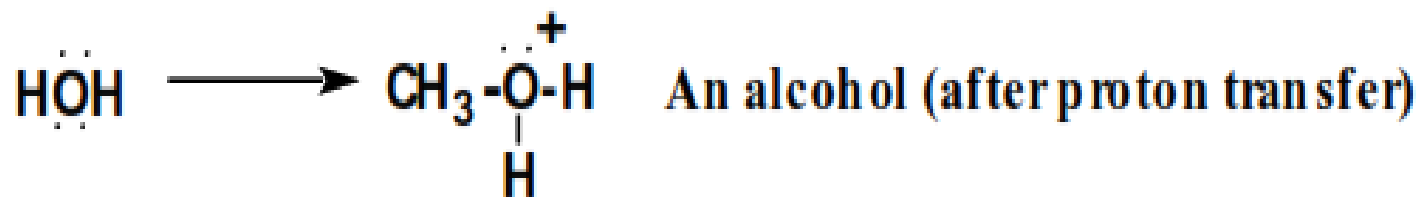
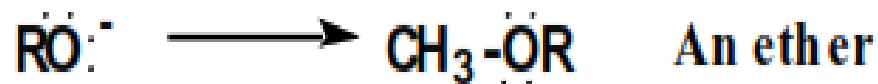
تخضع هاليدات الألكيل لعدد من التفاعلات مثل تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي وتفاعلات الإزالة (الحذف). وهذان التفاعلان يتأثران بعوامل عديدة كنوع هاليدات الألكيل ونوع المذيب ونوع النيكلوفيل (أو القاعدة). كما أن هناك تفاعلات أخرى ينتج عنها مركبات عضو معدنية مثل مركبات جرينارد ومركبات الليثيوم والصوديوم... إلخ .

١. تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي Nucleophilic substitution reactions

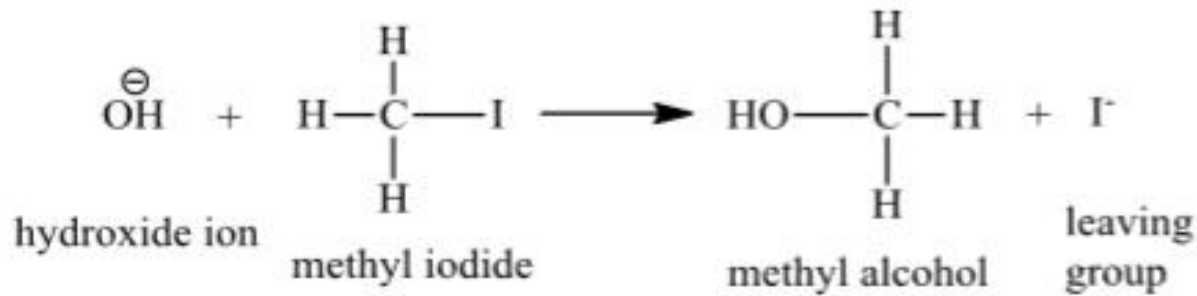
تحمل ذرة الكربون المرتبطة بالهالوجين في مركبات هاليدات الألكيل شحنة جزئية موجبة تُسهّل تفاعلها مع الجزيئات الغنية بالإلكترونات (أي الكواشف النيكلوفيلية) حتى ولو كانت متعادلة كالأمينات والأمونيا وينتج عن هذا استبدال ذرة الهالوجين بمجموعة نيكلوفيلية ، ولهذا السبب تعرف هذه التفاعلات بتفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية كما يتبين من المعادلة التالية:



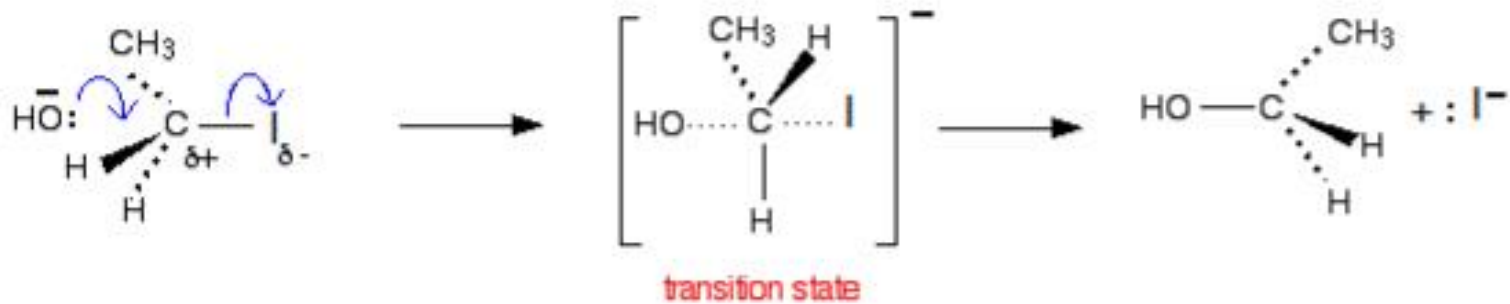
ومن المجموعات النيكلوفيلية التي تحل محل الهالوجين ما يلي:



Second Order Nucleophilic Substitution S_N^2 تفاعلات التعويض النيكلوفيلية ثنائي الجزيئة



ايون الهيدروكسيد هو نيكلوفيل يحتوي على زوج من الالكترونات يهاجم ذرة الكربون الحاملة للايودين من الجهة الخلفية فيعطي حالة انتقالية حيث يقترب فيها النيكلوفيل من ذرة الكربون الحاملة للايودين و تبتعد ذرة الهالوجين مع زوج من الكترونات عن ذرة الكربون فيعطي الناتج وفق المخطط التالي :



و التفاعل هو عبارة عن خطوة واحدة فتتكون اصرة جديدة ، يتحرك زوج الالكترونات من المجموعة الغنية بالالكترونات الى المجموعة الفقيرة بالالكترونات و تعتمد سرعة التفاعل على تركيزي المادة الداخلة في التفاعل و تركيز النيكلوفيل حيث يكون التفاعل بخطوة واحدة .

تأثير حجم النيكلوفيل : كلما زاد حجم النيكلوفيل كلما يصبح هجوم النيكلوفيل اقل و سرعة التفاعل بطيئة .

تأثير المذيب على النيكلوفيل : هنالك نوعان من المذيبات وهي :

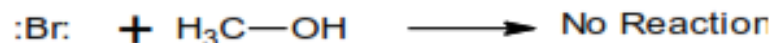
اولا : المذيبات البروتونية protic solvent : وهي مذيبات تحتوي على ذرة هيدروجين متصلة بذرة ذو سالبية عالية مثل , O-H و N-H . تعمل المذيبات البروتونية على تكوين اواصر هيدروجينية قوية مع المزدوج الالكتروني العائد للنيكلوفيل ولذلك يقل او يضعف قدرة النيكلوفيل من الهجوم على ذرة الكربون الحاملة للهايد .

ثانيا : المذيبات الابروتينية القطبية polar aprotic solvents : هي مذيبات لا تكون اواصر هيدروجينية مع النيكلوفيل ومن اهم هذه المذيبات هي اسيتونتريل و ثنائي ميثل سلفوكسايد و ثنائي ميثل فورمايد .

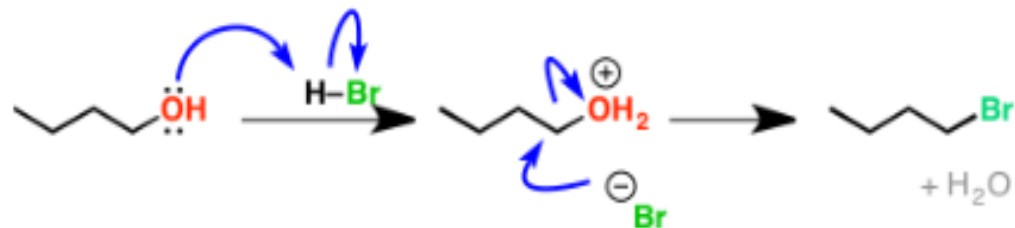
فعالية المادة الداخلة في تفاعل S_N^2 :

● تأثير المجموعة المغادرة في المادة الداخلة في التفاعل

1. المجموعة المغادرة يجب ان تكون ساحبة للإلكترونات لكي تترك شحنة موجبة جزئية على ذرة الكربون و شحنة جزئية سالبة على المجموعة المغادرة و كذلك تعمل المجموعة المغادرة الساحبة للإلكترونات على زيادة استقرار الحالة الانتقالية .
2. يجب ان تغادر المجموعة المغادرة من جهة اليمين مع المزدوج الالكتروني ، بينما يكون اتجاه مهاجمة النيكلوفيل من اليسار . المجموعة المغادرة يجب ان تكون قاعدة ضعيفة ، فالقاعدة القرينة لحامض قوي مثل HCl و HBr و HI تكون قواعد ضعيفة . بينما هيدروكسيد الصوديوم او ايون الالكوكسيد هي عبارة عن قاعدة قوية ولكنها مجاميع مغادرة رديئة في تفاعل S_N^2 كما في التفاعل التالي :



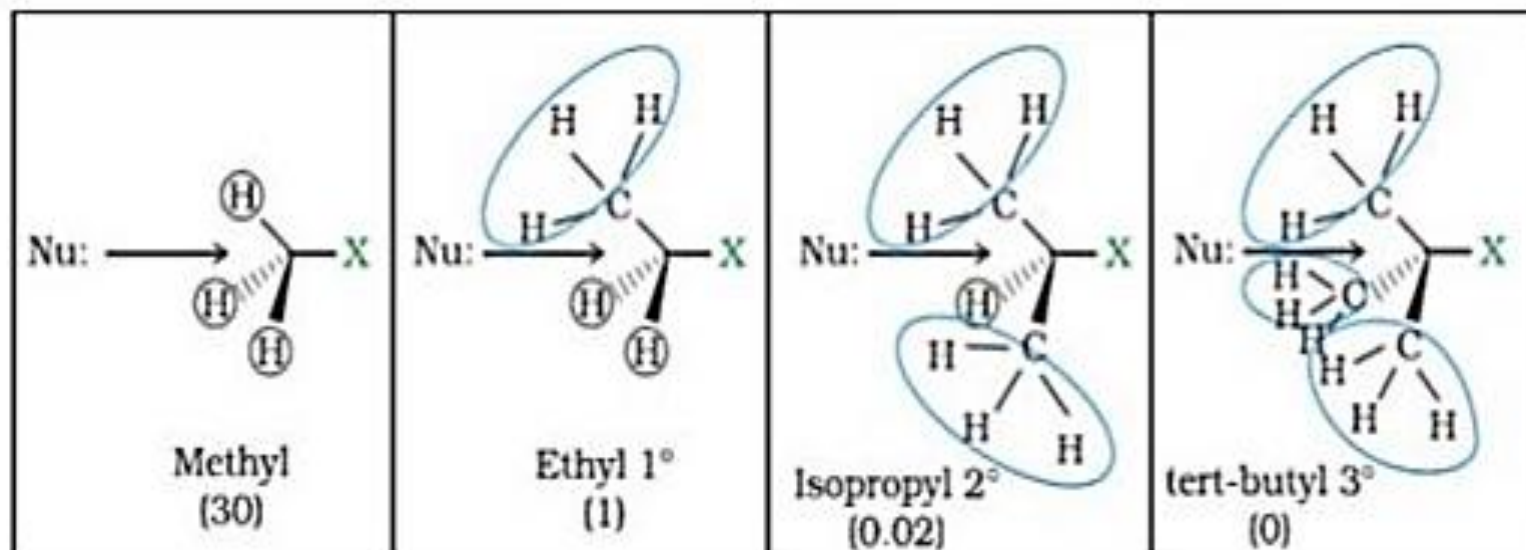
وكما هو في المثال فعند برتنة الكحول بحامض فعندئذ يمكن لنيكلوفيل ان يهاجم الكربون فتغادر المجموعة المغادرة بشكل اسرع وفق المعادلة التالية :



3. المجموعة المغادرة يجب ان يكون لها استقطاب عالي اي تزداد مع زيادة الوزن الذري للمجموعة المغادرة فمثلا ايون الايوديد هو مجموعة مغادرة جيدة بعكس ايون الفلوريد فهو مجموعة مغادرة ضعيفة.

تأثير الاعاقة على المادة الداخلة في التفاعل Steric effects on the substrate

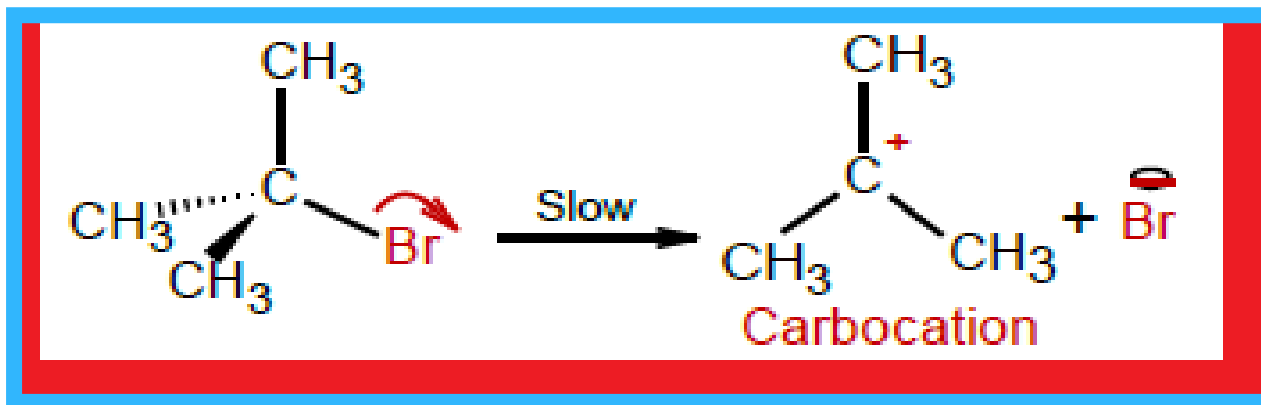
يفضل ان تكون المادة الداخلة في تفاعل التعويض النيكلوفيلي ثنائي الجزيئة هي هاليد الكيل اولي او ثانوي او مجموعة مثيل ام هاليد الالكيل الثالثي فلا يحصل التفاعل و ذلك بسبب الاعاقة الفراغية لهجوم النيكلوفيل على ذرة الكربون الحاملة للهاليد .



Stereochemistry Of S_N^2 Reaction فراغية تفاعل S_N^2

يتضمن الترتيب الفراغي لتفاعل S_N^2 هجوم نيكلوفيل من الجهة الخلفية لذرة الكربون الحاملة للهاليد او لموقع المجموعة المغادرة . يهاجم النيكلوفيل بالكترونين الذي يشترك بها مع ذرة الكربون الحاملة للهاليد في حين ان الاصرة التي تربط الكربون بالمجموعة المغادرة تضعف و تتجه الكتروني الاصرة باتجاه المجموعة المغادرة. الهجوم من الجهة الخلفية يؤدي الى تكوين شكل رباعي السطوح و الناتج يكون بترتيب فراغي يختلف عن الترتيب الفراغي للمادة الداخلة في التفاعل .

قسم العلوم | المرحلة الثالثة - فرع الكيمياء
كيمياء عضوية
المحاضرة الثامنة
تفاعلات SN1, E1, E2



تفاعل الاستبدال النيكلوفيلي SN1 (رد)

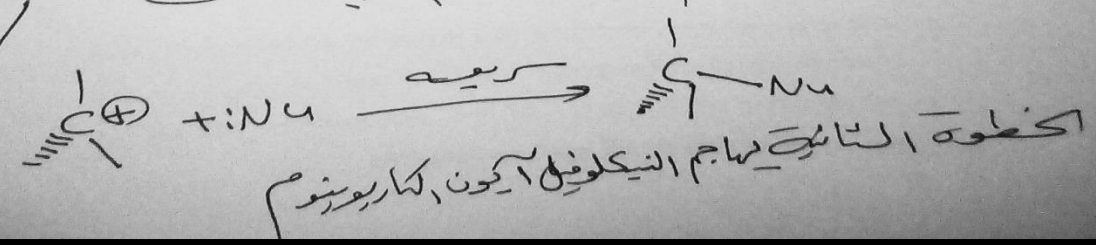
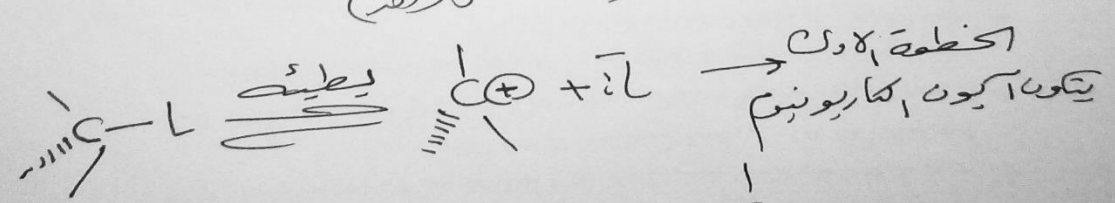
* يعتمد معدل سرعة التفاعل على هاليد الألكيل فقط ولا يعتمد على النيكلوفيل (أي يعتمد على متفاعل واحد)

* يظهر في هذا التفاعل كاربونيوم أيون

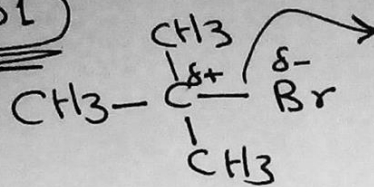
تتكون ميكائيل - SN1 من خطوتين

- في الخطوة الأولى وهي خطوة بطيئة تتسبب الرابطة بين المجموعة المغادرة والكربون وتتكون الكاربونيوم (الكاربوكاتيون)
- الخطوة الثانية: وهي خطوة سريعة تشمل ارتباط النيكلوفيل بالكربوكاتيون لتكوين ناتج الاستبدال.

* سميت هذه الميكائيل وتفاعل الاستبدال النيكلوفيلي أحادي الكرتي (لأن سرعة التفاعل مرتبطة فقط بتراكيزه) (متفاعل واحد)



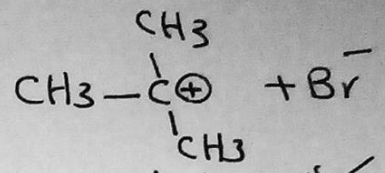
Step 1



slow

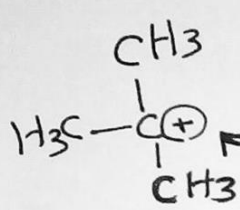
SN1

مثال //

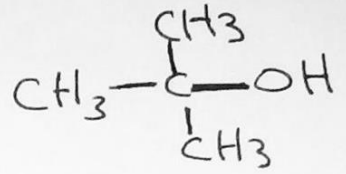


كاربوكاتيون ثابته (مستقر)

Step 2



Fast



نهاجم النيكلوفيل ايون الكاربونيم

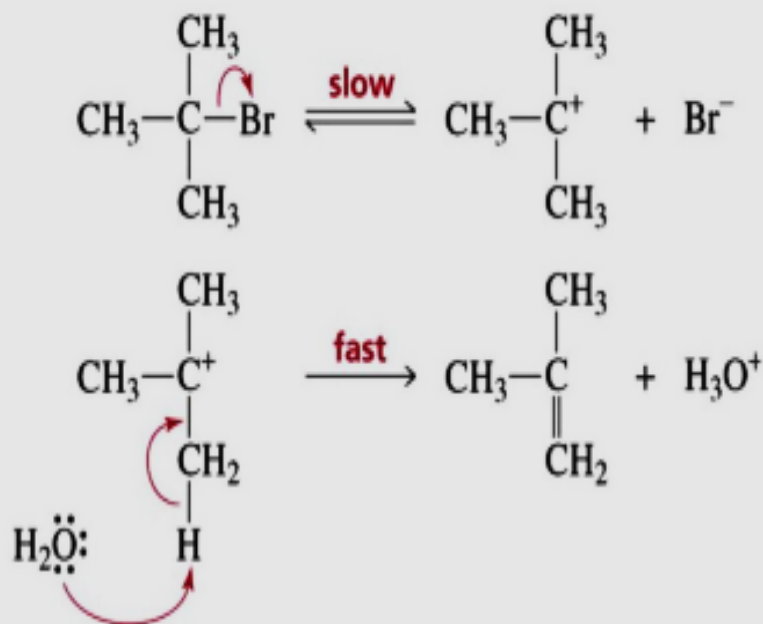
مقارنة بين تفاعلات التعويض النيوكلوفيلي

S_N^2	S_N^1
يجب ان تكون القاعدة قوية	القاعدة غير مهمة و تكون ضعيفة
يجب ان تكون المجاميع المعوضة على ذرة كربون اولية او ثانوية و لا يمكن ان تكون ثالثة $1^\circ > 2^\circ$	يجب ان تكون المجاميع المعوضة على ذرة كربون ثالثة او ثانوية و لا يمكن ان تكون اولية $3^\circ > 2^\circ$
يجب ان يكون المذيب ذو قطبية قليلة لكي يسرع التفاعل	يجب ان يكون المذيب ذو قطبية عالية
سرعة التفاعل تعتمد على تركيز المادة الداخلة في التفاعل و تركيز النيوكلوفيل	سرعة التفاعل تعتمد فقط على تركيز المادة الداخلة في التفاعل
لا يمكن ان يحصل له اعادة ترتيب	يمكن ان يحصل له اعادة ترتيب
الكيمياء الفراغية له عبارة عن انقلاب فراغي كامل	الكيمياء الفراغية له عبارة عن مزيج راسيمي

First Order Elimination Reaction E_1 تفاعل الحذف احادي الجزيء

وهو تفاعل عضوي يتضمن مفاعلة هاليدات الالكيل مع المذيبات البروتونية كالكحولات ، يعتمد فقط على تركيز المادة الداخلة في التفاعل و يتضمن هذا التفاعل حذف او ازالة مجموعتين او ذرتين من هاليد الالكيل و الهيدروجين و تكوين اصرة باي وفق التفاعل التالي :

mechanism of the E1 reaction



يسمى هذا التفاعل بحذف احادي الجزيئة و يرمز له بالرمز E_1 وميكانيكية هذا التفاعل تشبه ميكانيكية تفاعل S_N^1 حيث انهما يكونان كربوكاتيون في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل و كلاهما من الرتبة الاولى اي يعتمدان فقط على تركيز المادة الداخلة في التفاعل والتي يجب ان تكون هاليد الكيل ثالثي او ثانوي فقط الا ان تفاعل E_1 يكون اصرة مزدوجة . و تتضمن ميكانيكية التفاعل الخطوات التالية :

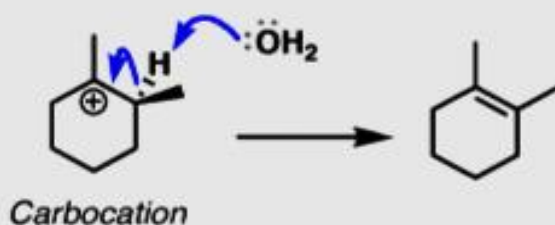
1- تأين الاصرة كاربون – هاليد و تكوين كربوكاتيون (وهي الخطوة المحددة للسرعة)

Step 1: Loss of leaving group

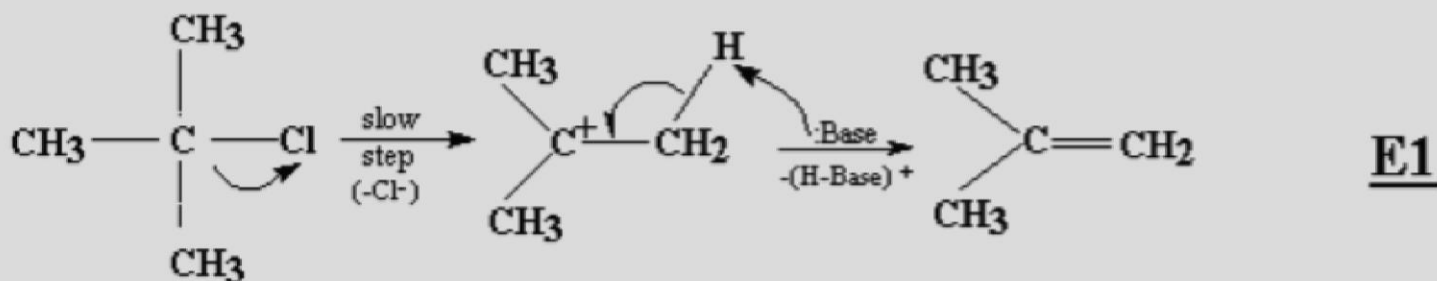
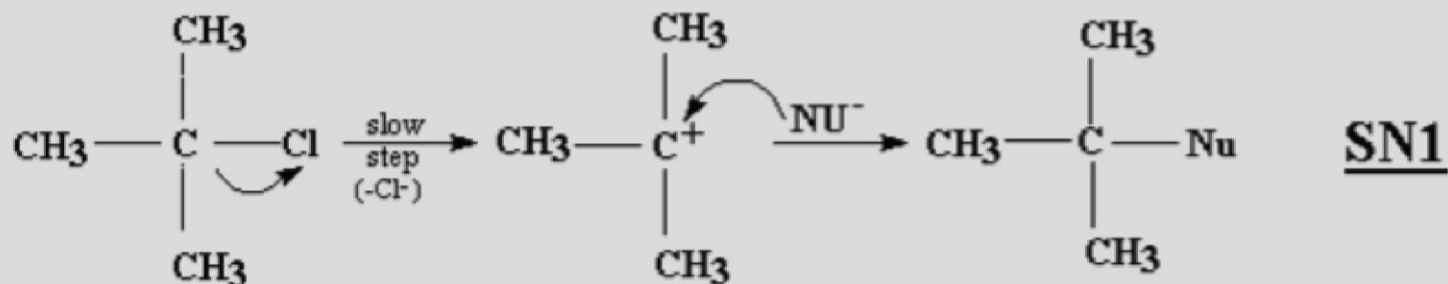


2- ازالة بروتون من ذرة الكربون المجاورة لايون الكربوكاتيون (خطوة بطيئة) و تكوين الالكين (خطوة سريعة) .

Step 2: Deprotonation



يتداخل تفاعل S_N^1 و E_1 في الخطوة الاولى المحددة لسرعة التفاعل و تكوين ايون الكربوكاتيون بحيث يمكن ان يحصل تفاعل حذف او تعويض فيكون هنالك ناتجين كما هو الحال في التفاعل التالي :



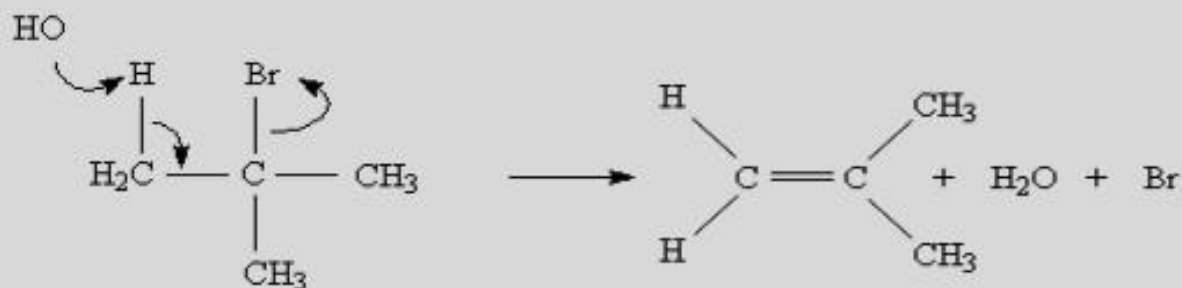
التفاعل الاول هو تفاعل نيكولوفيل مع ايون الكربوكاتيون (تفاعل تعويضي) بينما التفاعل الثاني هو تفاعل حذف احادي الجزيء ينتج من ازالة هاليد الهيدروجين . و يمكن ان يحصل عملية اعادة ترتيب للكربوكاتيون المتكون في تفاعل E_1 المشابه لميكانيكية S_N^1 .

Second Order Elimination Reaction

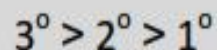
تفاعل الحذف ثنائي الجزيء E₂

يتضمن تفاعل النيكلوفيل مع المادة الداخلة في التفاعل وهي عبارة عن هاليدات الالكيل لينتج من التفاعل حذف ذرتين او مجموعتين فينتكون الكين ، يسمى حذف تفاعل حذف ثنائي الجزيء لانه يعتمد على تركيز النيكلوفيل و المادة الداخلة في التفاعل .

ميكانيكية التفاعل :



تزداد فعالية تفاعل الحذف E₂ مع هاليدات الالكيل وفق التسلسل التالي :



E_2	E_1
تفاعل يحتاج الى قاعدة	تفاعل لا يحتاج الى قاعدة
تفاعل لا يحتاج الى مذيب	تفاعل يحتاج الى مذيب للتأين
سرعة التفاعل : يعتمد على تركيز المادة الداخلة في التفاعل و النيوكلوفيل	سرعة التفاعل : يعتمد على تركيز المادة فقط
الكيمياء الفراغية : يوجد شكل هندسي في الخطوة المحدد لسرعة التفاعل	الكيمياء الفراغية : لا يوجد شكل هندسي في الخطوة المحدد لسرعة التفاعل
لا يمكن ان يحصل فيه اعادة ترتيب	يمكن ان يحصل فيه اعادة ترتيب
تأثير المادة الداخلة في التفاعل : كلاهما يكون بنفس تسلسل هاليدات الالكيل التي تدخل في التفاعل	
$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ (لا يدخل في تفاعل E_1)	