

I- الأفعال الالكترونية

I-الأفعال الالكترونية

I-1- مقدمة :

عندما يحدث اتحاد بين ذرتين مختلفتين في الطبيعة لتكوين جزيء حيث يحدث تغير في السحابة الالكترونية وأثار هذا التغير له أهمية، حيث تنشأ روابط قوية وروابط ضعيفة كما تتواجد مواقع لها خصائص مختلفة فيما بينها(مواقع غنية ومواقع فقيرة للالكترونات) حيث تتفاعل المواقع الغنية مع المجموعات الالكتروفيلية والمواقع الفقيرة مع المجموعات النيكلوفيلية ونميز نوعين من الأفعال الالكترونية، فعل تحريضي وفعل ميزوميري.

إن تقدير الأفعال الالكترونية يمكننا من الحصول على مخطط مناسب وفعال للاصطناع العضوي

I-2- استقطابية الروابط :

تتوزع السحابة الالكترونية في الجزيئة المتكونة من ذرتين من نفس الطبيعة بالتساوي، أما الجزيئة المتكونة من ذرتين مختلفتين فان الذرة الأكثر كهروسالبية تستقطب الرابطة وتزاح إليها وتحمل شحنة جزيئية سالبة نرمل لها ب δ^- والذرة المزاحة عنها السحابة الالكترونية تحمل الشحنة الجزيئية الموجبة نرمل لها ب δ^+ .

● مثال :



I-3-العزم القطبي :

ينشا عند استقطاب الرابطة ثنائي قطب نميز هذا استقطاب بالعزم القطبي μ وهو مقدار شعاعي يتجه من القطب الموجب إلى القطب السالب ووحدته نرمر لها بـ debye وتساوي

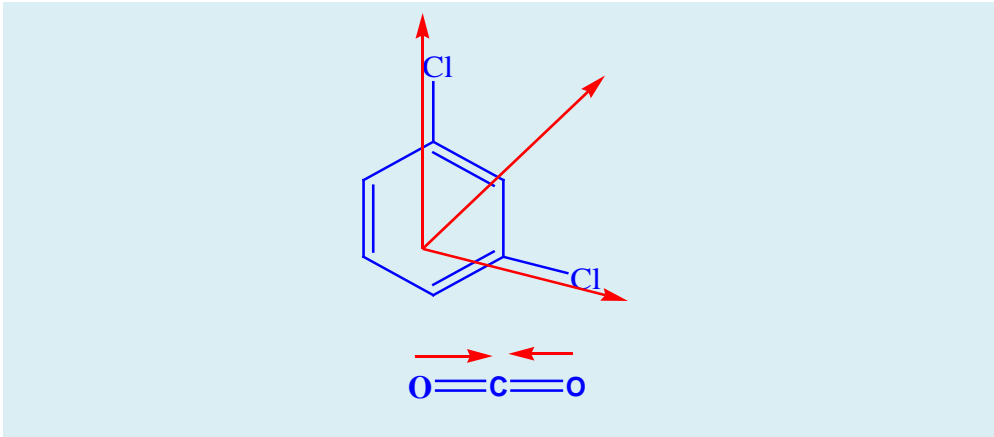
$$\mu = \ell \delta$$

ℓ طول الرابطة \AA

$$D = 3.33 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$$

I-4-التركيب الشعاعي للعزوم القطبية:

لحساب العزم القطبي لجزيئة متكونة من أكثر من ذرتين نقوم بالمجموع الشعاعي للعزوم القطبية للروابط معدوم



في الكيمياء العضوية يمكن تصنيف المذيبات المستعملة في تحضير المحاليل إلى مذيبات قطبية وأخرى غير قطبية.

I-5-المذيبات القطبية:

هي المذيبات التي تملك عزم ثنائي القطب مثل الماء الكحول اسيتو نتريل ، الايتانويك .

I-5-1-المذيب القطبي البروتيكي:

نطلق على المذيب القطبي البروتيكي على المذيب الذي يملك ذرة H مرتبطة مع ذرة غير متجانسة مثل الأكسجين مثال الماء.

I-5-2-المذيب القطبي اللابروتيني :

هو المذيب الذي لا يملك ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة غير متجانسة .DMF

I-6- المذيبات الغير قطبية:

هو مذيب عزم قطبه ضعيف أو معدوم وتعتمد قوة الذوبانية على قوى بين الجزيئات مثال: الهكسان .

I-7- الفعل التحريضي :

الفعل التحريضي ينتج عن وجود ذرة أو زمرة قادرة على جذب أو دفع السحابة الالكترونية المكونة للروابط مما ينشأ استقطاب كما تنتقل إلى روابط مجاورة .

I-7-1-الفعل التحريضي الساحب :

ينتج هذا الفعل عن وجود مجموعات أكثر كهروسالبية من الكربون مثل الهالوجينات

I-7-2-الفعل التحريضي المانح :

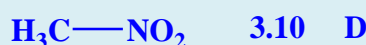
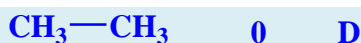
عند وجود مجموعات أقل كهروسالبية من الكربون مثل الهيدروجين، الصوديوم.

I-7-3-العلاقة بين العزم القطبي والفعال التحريضي :

يتناسب الفعل التحريضي مع استقطابية الروابط ومنه يمكن ترتيب الفعل التحريضي للمجموعات بدلالة العزم القطبي.

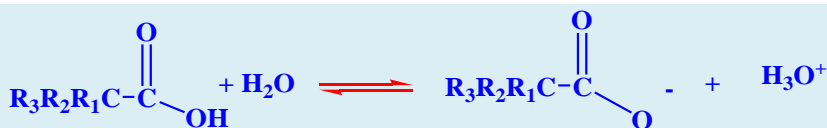
I-7-4-العزم القطبي واستقطابية الروابط :

يتناسب الفعل التحريضي مع استقطابية الروابط ومنه يمكن ترتيب الفعل التحريضي بدلالة العزم القطبي



I-8-الأحماض الكربوكسيلية :

إن استقطابية الروابط التساهمية هي أساس العلاقة بين بنية المركب وفعاليته نأخذ مشتقات حمض الايتانويك في محلول مائي حيث يكون التوازن حمض أساس.



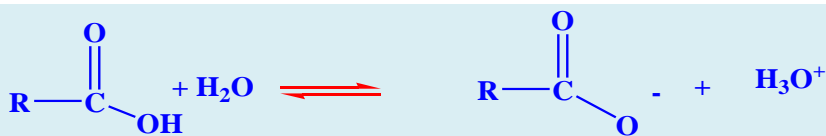
إذا كانت $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ مجموعات ساحبة فان استقطابية الرابطة تزداد ومنه الحمض يكون أقوى والقاعدة المرافقة تكون اضعف حيث ينزاح التوازن نحو تشكيل ايون كربوكسيلات ونقول أن الشحنة السالبة لايون

الكربوكسيئات مستقرة بالفعل التحريضي الساحب جدول (1) وعند اقتراب مجموعه ذات فعل تحريضي ساحب من الوظيفة الحامضية يزيد في حامضية الجزيئة جدول (2).

جدول (1) تغير الحامضية بتغير الفعل التحريضي

R ₁	R ₂	R ₃	pKa
H	H	H	4.74
Cl	H	H	2.86
Cl	Cl	H	1.26
Cl	Cl	Cl	0.64
F	F	F	0.23

تزايد الحامضية بزيادة الفعل التحريضي الساحب



جدول (2) تزايد الحامضية باقتراب الفعل التحريضي

R	pKa
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	4.9
ClCH ₂ -CH ₂ -CH ₂	4.5
CH ₃ -CHCl-CH ₂	4.1
CH ₃ -CH ₂ -CHCl	3.8

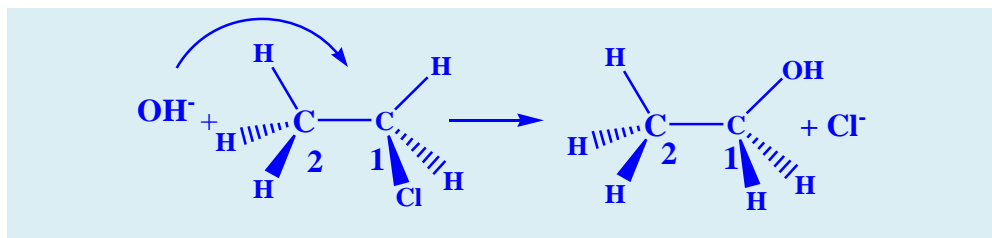
كلما كان الفعل التحريضي الساحب قريب من الوظيفة الحامضية تزداد

الحامضية .

I-9-9- تأثيرات الفعل التحريضي في التفاعل :

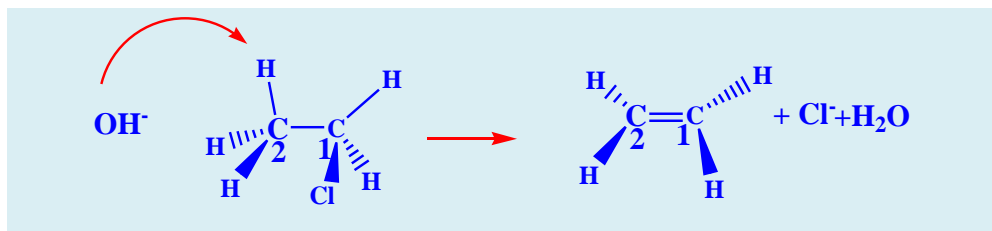
I-9-9-1- تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي :

نأخذ كمثال: كلورو ايثان قوة الكهروسالبية للكلور تستقطب الرابطة كربون- كلور ينتج عن تأثير الفعل الالكتروني الساحب للكلور على كربون رقم (1) مركز الكترفيلي الذي يمكن أن يهاجم من النيكلوفيل.



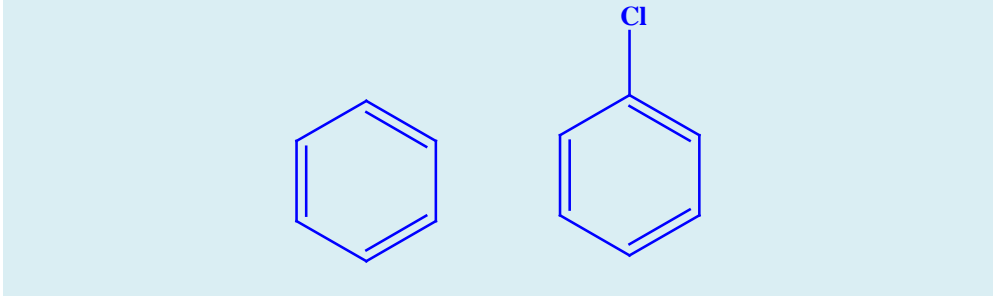
I-9-9-2- تفاعلات الحذف :

في كلور ايثان الفعل التحريضي السالب يزيد في حامضية الهيدروجين المحمول على الكربون 2 مما يجعله يتعرض إلى قاعدة قوية من الهيدروكسيل محدثة تفاعل الحذف .



I-9-9-3- الاستبدال الالكتروفيلي :

يؤدي الفعل التحريضي الساحب إلى تثبيط الفعالية مثل كلورو بنزان حيث الفعل التحريضي للكور يسحب السحابة الالكترونية من الحلقة فينقص من فعالية التفاعل مقارنة بالبنزان.



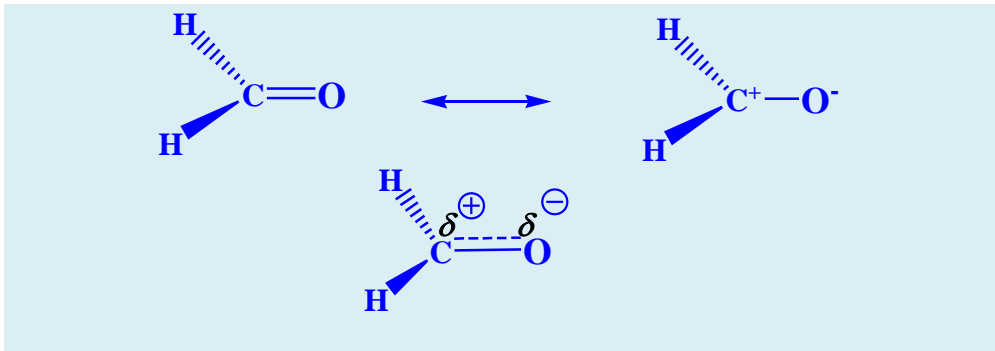
10-I- الفعل الميزوميري :

تفسر كيمياء الكم الحديثة ظاهرة الفعل الميزوميري اعتمادا على نظرية التهجين حيث الرابطة التساهمية ذات الكترولين تتكون من تداخل اروبزالين ذريين مهجنين حيث في الأخير توزيع الالكترونات في الاروبزال الجزيئي زوج رابط وزوج غير رابط ومحطات فارغة. نجد الفعل الميزوميري في الهياكل الغير مشبعة التي بها الكترونات π أو ثنائيات حرة غير رابطة نأخذ للإيضاح الجزيئة 1.3 بيتاديين .



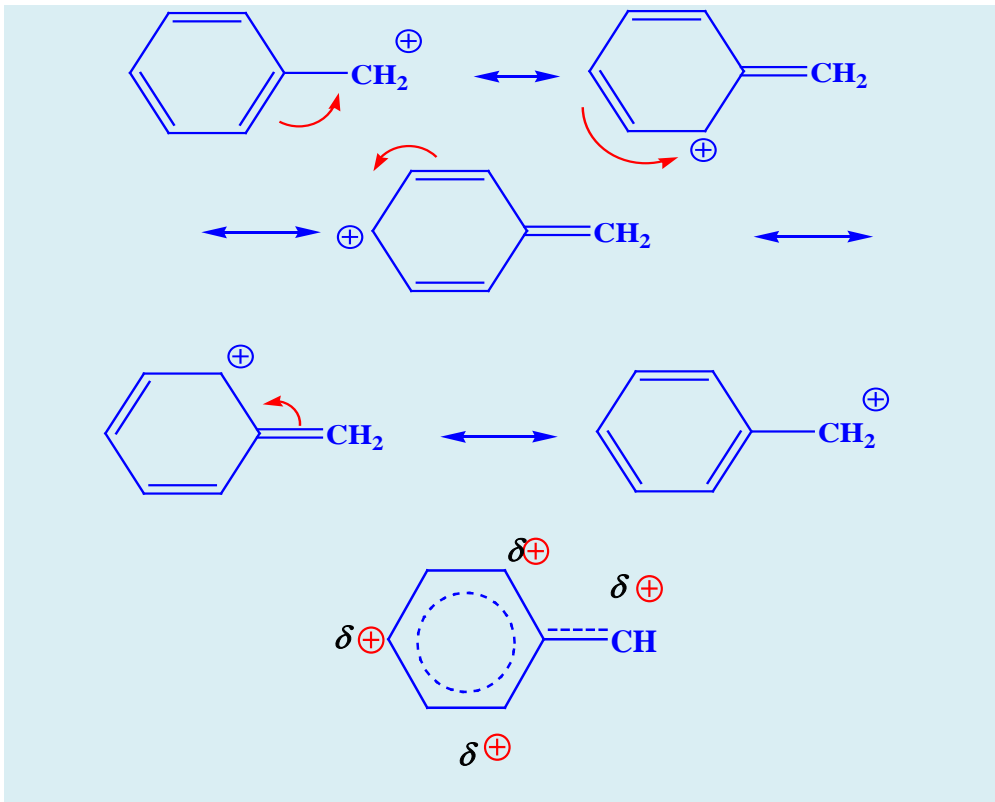
10-I-1-الصيغة الحدية :

يمكن كتابة الجزيئات التي تحمل الكترونات π أو ثائي غير رابط والتي تحمل روابط مترافقة يمكن كتابتها على أشكال حدية حيث الشكل الحقيقي للمركب هو هجين لمجموعة الصيغ الحدية.



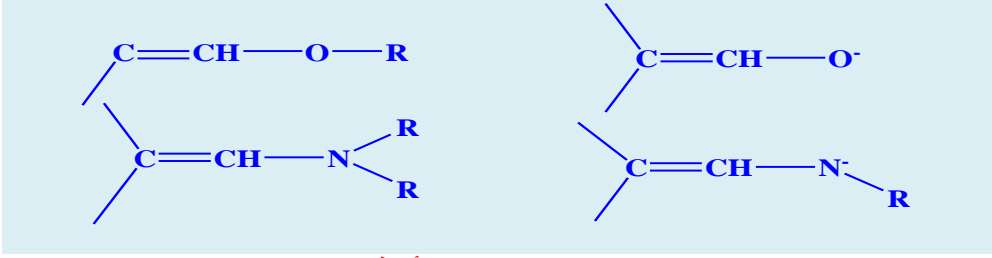
10-I -2-الصيغ الحدية للجمل المترافقة :

تشارك الكترونات π (أزواج رابطة وثنائيات حرة n غير رابطة) كما تدخل الخانات الالكترونية الفارغة ونرمز بسهم لتحرك الالكترونات π ونستعمل سهم ممتلئ لتحرك الأزواج ونصف سهم لانتقال إلكترون فريد.



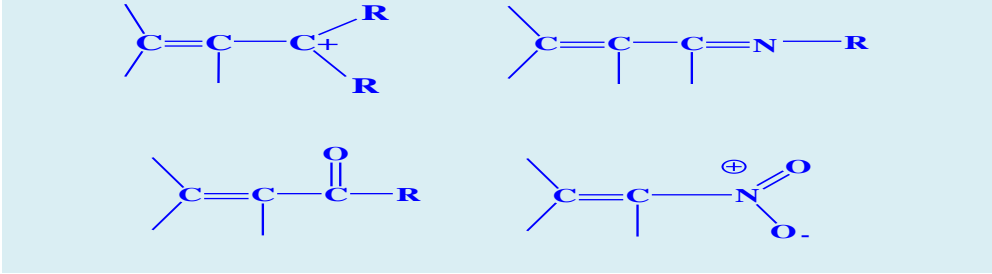
10-I-3- الفحل الالكتروني الميزوميري المانح:

هو ارتباط مستبدل ذو ذرة تملك زوج حر بنظام الترافق π حيث ينشطه ونرمز له بـ M^+ . أمثلة:



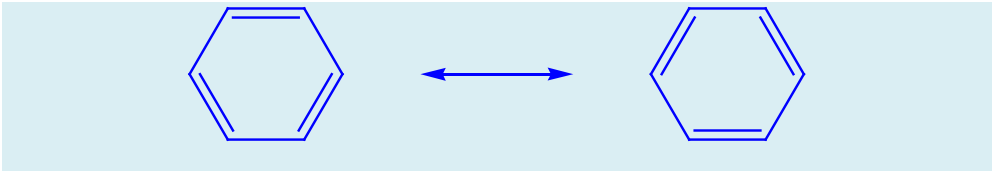
10-I-4- الفحل الالكتروني الميزوميري الأخذ :

هو ينتج عن ارتباط مستبدل ذو ذرة ذات شغور الكتروني ، رابطة متعددة مستقطبة منزاحة عنها السحابة الالكترونية أو شحنة موجبة .



10-I-5- الترافق والاستقرار :

إن ترافق الروابط في المركبات الغير المشبعة يطابق حالة طاوية دنيا أي استقرار اكبر .



10-I-6- الميزة العطرية :

إذا كان الترافق يعطي إلى الجزيء ما نوع من الاستقرار فان هذا الأخير يكون اشد في حالة البنية الحلقية مقارنة مع البنية الاليفاتية. المركبات الحلقية الخاصة تسمى مركبات عطرية وتستجيب إلى قاعدة HUCKEL التي تتلخص فيمايلي

يسمى مركب عطري كل جملة تحقق:

1- حلقية

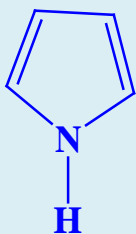
2- مستوية

3- مترافقة

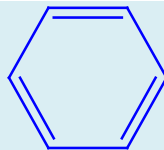
4- تحتوي على $(4n+2)$ إلكترون π أو P غير متوضعة

مثال:

البيروول



البنزان

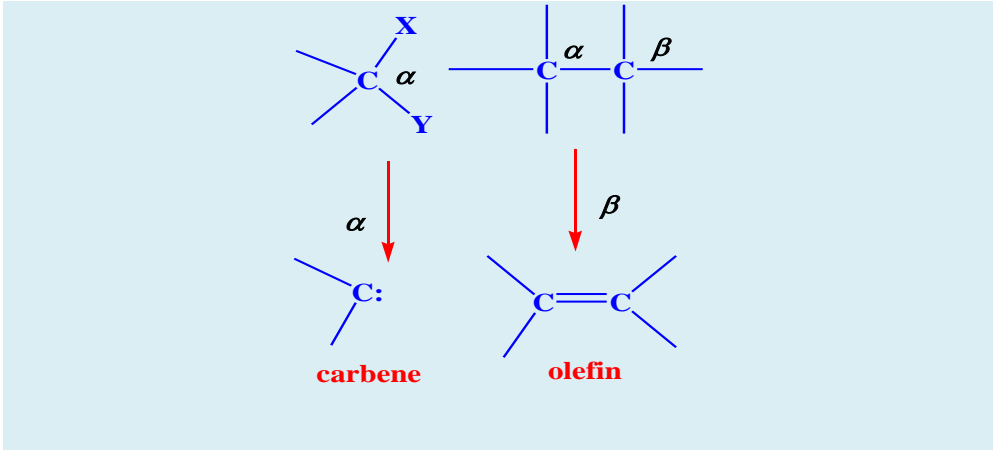


II-- تفاعلات الحذف

II - تفاعلات الحذف

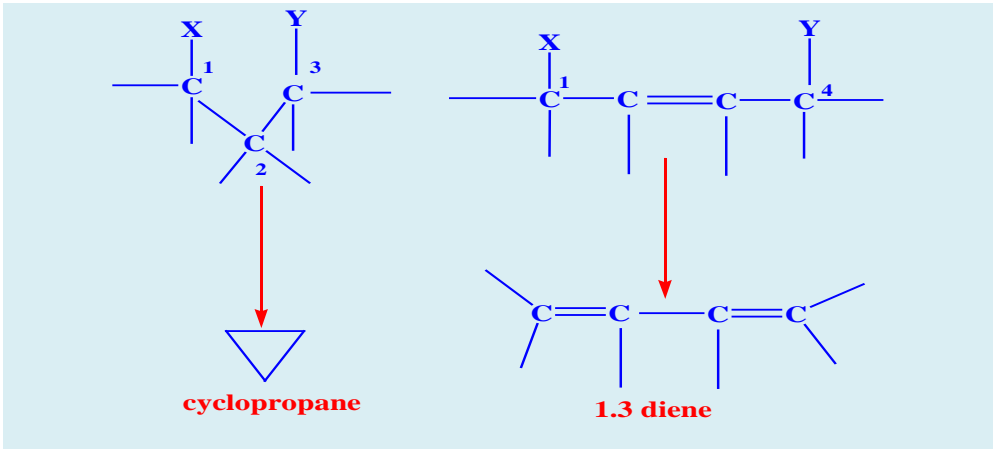
II-1 - مفهوم الحذف α ، β :

نسمي تفاعل حذف كل تفاعل يحدث فيه إزالة ذرتين أو مجموعتين x و y ونميز تفاعلات الحذف حسب المسافة بين الذرتين أو المجموعتين فإذا كانتا الذرتين من نفس الكربون (أي موجودتين على نفس الكربون) نسمي α وإذا كان الفرق بينهما n يسمى الحذف، حيث n تتراوح بين (1,4).



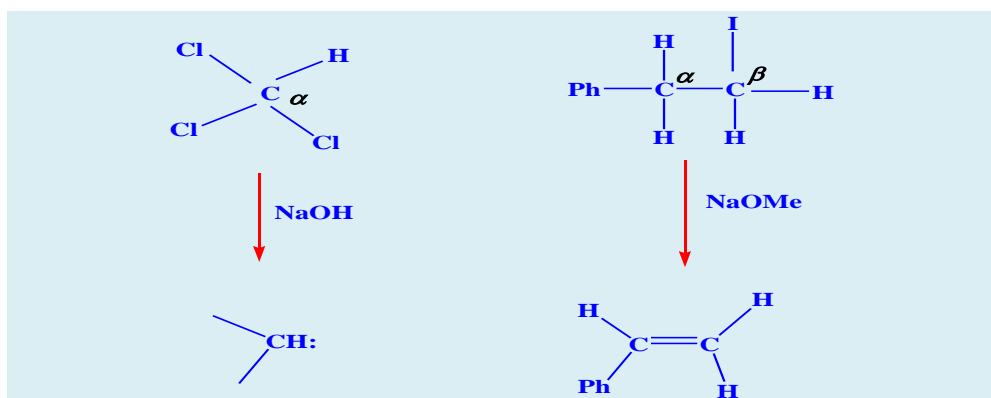
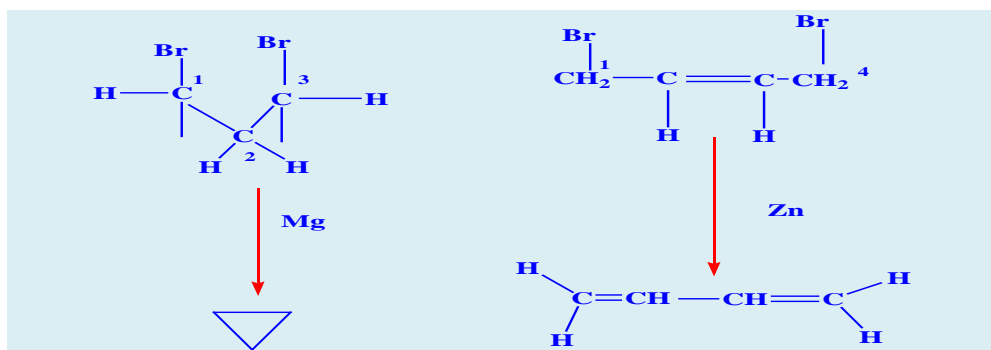
التفاعل الأول تفاعل حذف β

التفاعل الثاني تفاعل حذف α

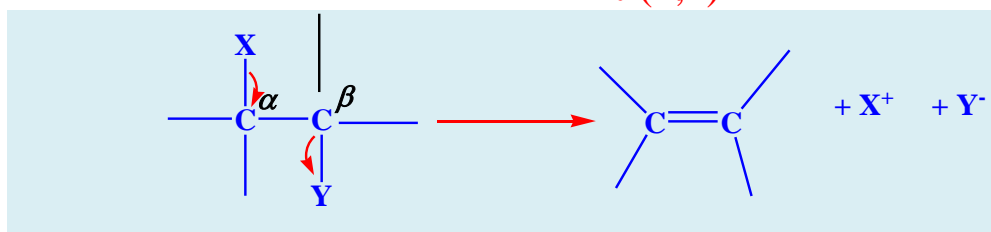


حذف 1,3

حذف 1,4



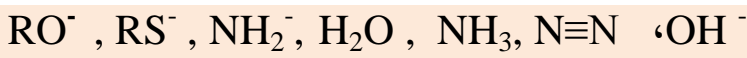
II-2- تفاعل الحذف (2,1) :



يحدث في هذا التفاعل نزع مجموعة النيكلوفيل ومجموعة الالكتروفيل

II-2-1- المجموعات النيكلوفيلية المغادرة :

تحتوي غالبا على ذرة كهروسالبية مثل :



II-2-2- المجموعات الالكتروفيلية المغادرة :

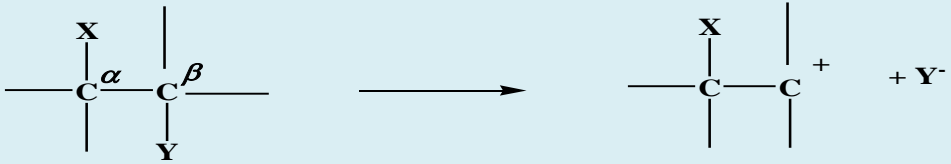
تحتوي على الشاردة H^+ أو أي شاردة معدنية M^+

3-II-3- تفاعل الحذف E_1 :

II-3-1-آلية الحذف E_1 : تتم بمرحلتين

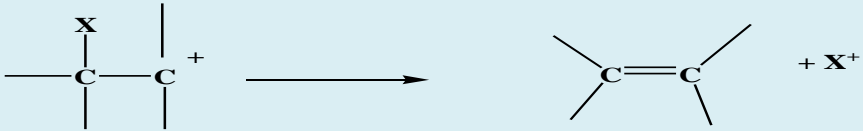
• المرحلة الأولى:

تكوين الكربوكاتيون C^+ بتفاعل حذف نيكوفيلي



المرحلة الثانية :

الحذف الكتروفيلي



II-4-4- تفاعل الحذف E_2 :

II-4-1-آلية الحذف E_2 :

يكون الحذف للمجموعتين متزامن و محور الرابطين y x يكونا في

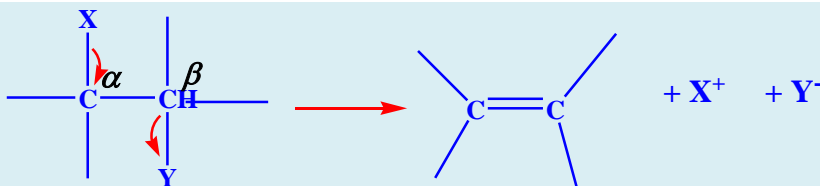
نفس المستوي .

II-4-2- :العوامل المساعدة لتفاعل الحذف E_2 :

1- درجة الحرارة المرتفعة

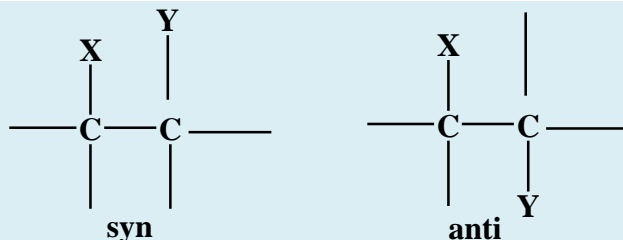
2- قاعدة قوية

3- مذيب ضعيف القطبية



- إذا كان xy في نفس الفضاء يسمى الحذف syn

- إذا x y في جهتين مختلفتين من الفضاء يسمى الحذف anti

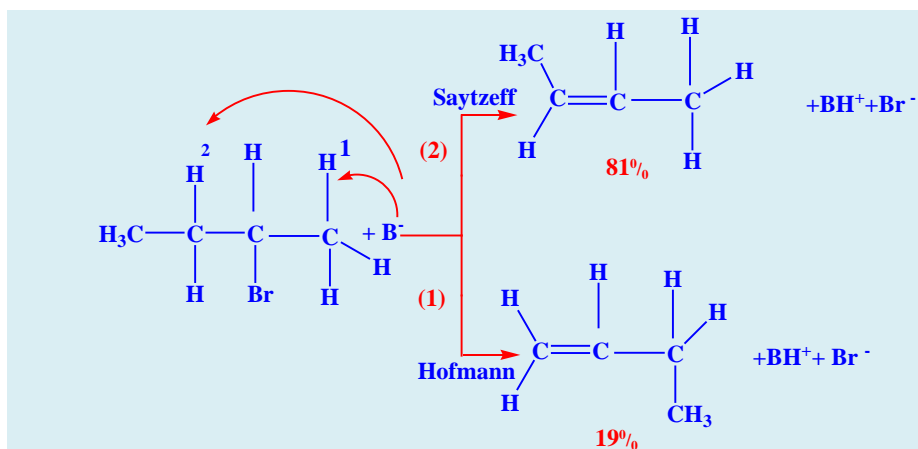
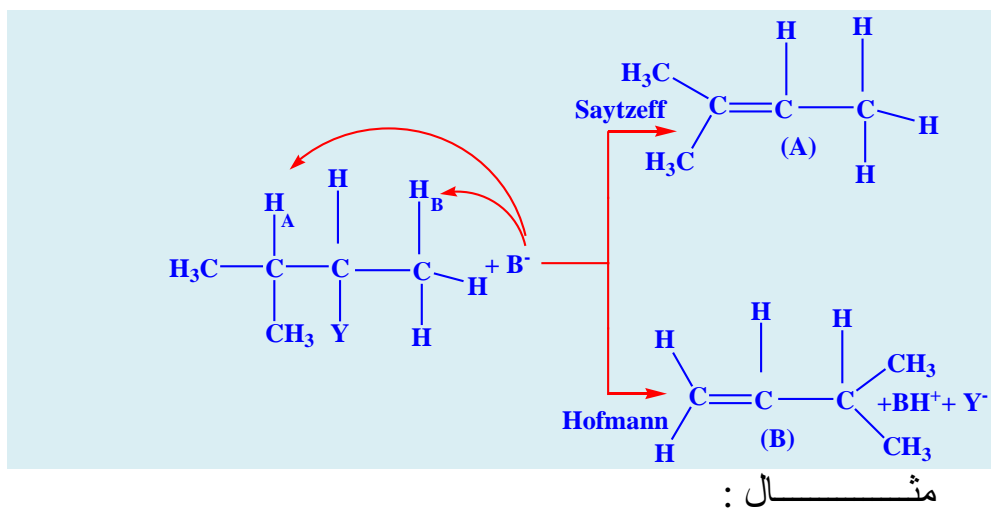


5-II- تحديد اتجاه تفاعل الحذف :

يكون اتجاه الحذف حسب هوفمان إذا كانت الحالة الانتقالية قريبة من الكربينيون ويتم نزع البرتون بواسطة القاعدة حيث إذا كان البرتون ذا طابع حمضي يكون الحذف حسب هوفمان يتم الحذف حسب سايستزف إذا كانت الحالة الانتقالية قريبة من الكربوكاتيون .

✓ في أغلب الحالات تحدث منافسة بين النوعين من الحذف العوامل التي تسهل حذف هوفمان هي قوة القاعدة ويكون المذيب ضعيف القطبية .

✓ العوامل التي تسهل حذف سايستزف هي قطبية المذيب وكلما كان النيكلوفيل سهل المغادرة .



	Br	S ⁺ Me ₂	N ⁺ Me ₃	
(1)	Y	19%	74 %	95%
(2)	Y	81 %	26 %	5 %

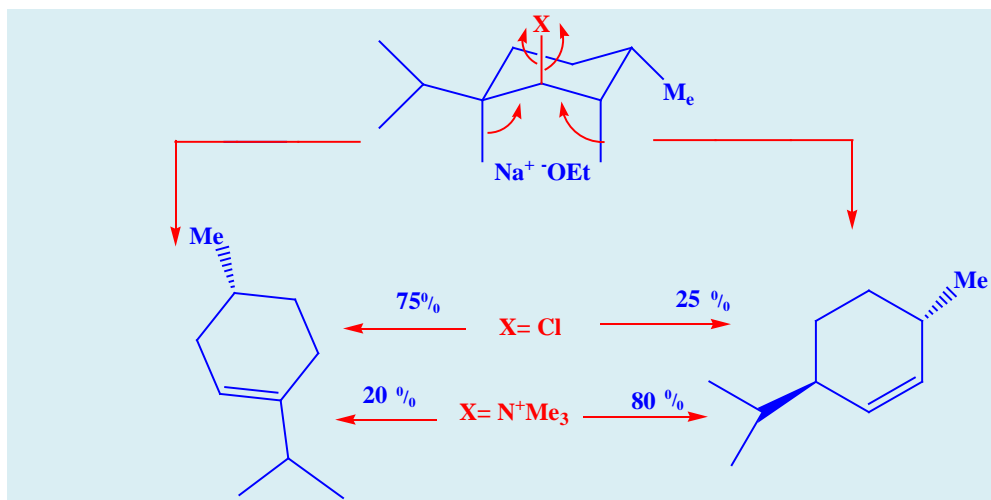
II-5-1-العوامل المؤثرة في تحديد اتجاه التفاعل :

يوجد عاملان اتجاه التفاعل أولا المجموعة المغادرة y ثانيا القاعدة

المستعملة .

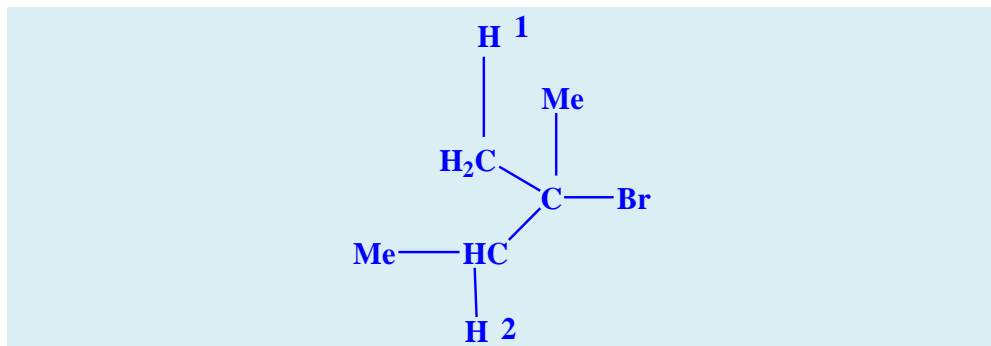
II-1-1-5-1-1- حزم المجموعة المغادرة وتفرعها :

كلما زاد حجم المجموعة المغادرة وتفرعها ازدادت نسبة الحذف حسب هوفمان.



II-2-1-5-1-2- القاعدة المستعملة :

تزيد نسبة هوفمان كلما زاد تفرع القاعدة المستعملة لما تكون المجموعة المغادرة جيدة في محلول قطبي تكون أفضلية التفاعل نحو anti. إذا كانت المجموعة المغادرة جيدة في مذيب غير قطبي بنزين مثلاً تكون أفضلية التفاعل نحو syn .

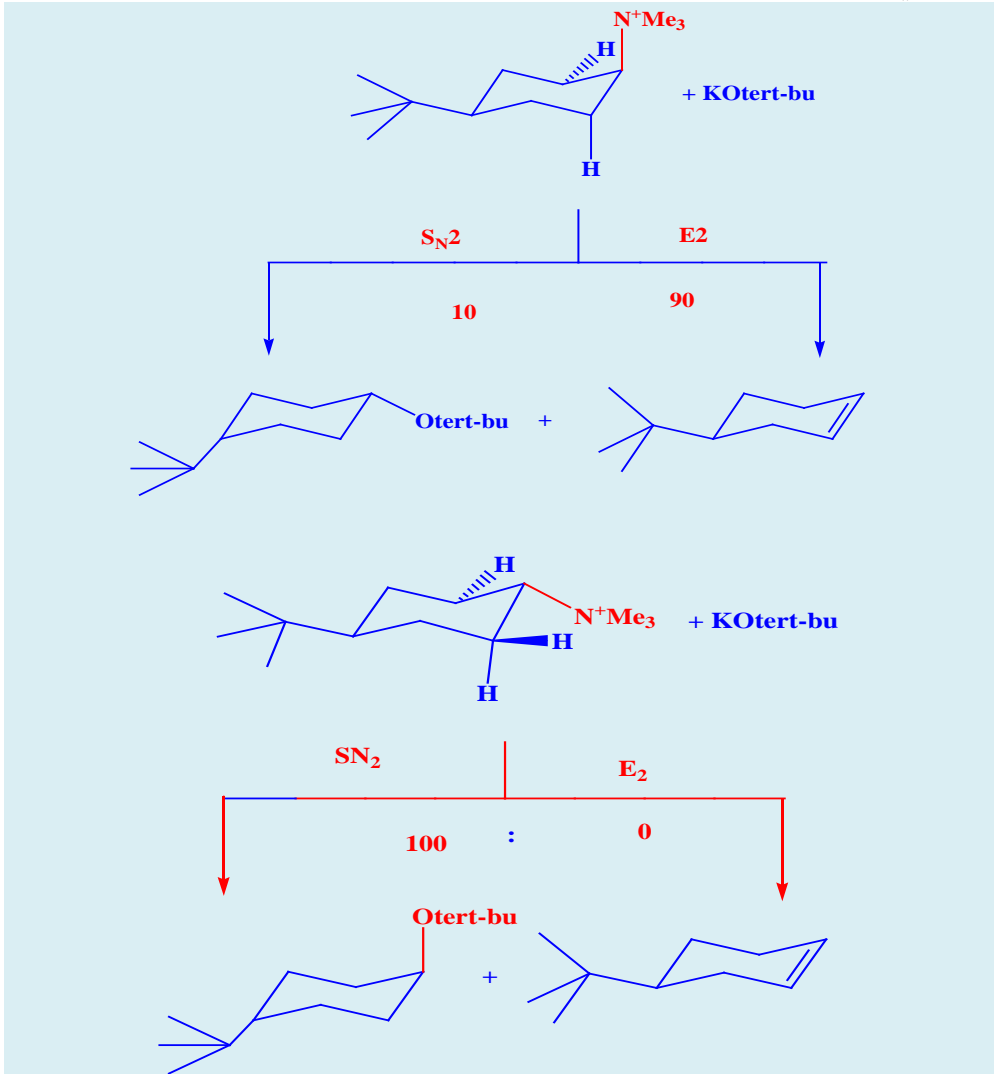


EtO⁻ 'Me₃CO⁻ ' MeEtO⁻ , Et₃CO⁻

30 % 72 % 77% 78%

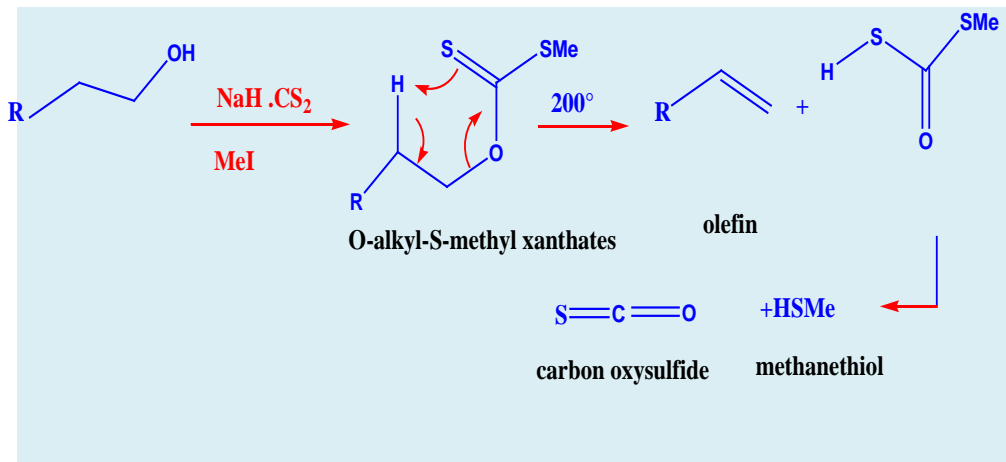
II-6- التنافس بين الحذف E₂ و SN₂:

في حالة تواجد مجموعة N⁺Me₃ في الوضعية المحورية تكون نتيجة التفاعل كما يلي:

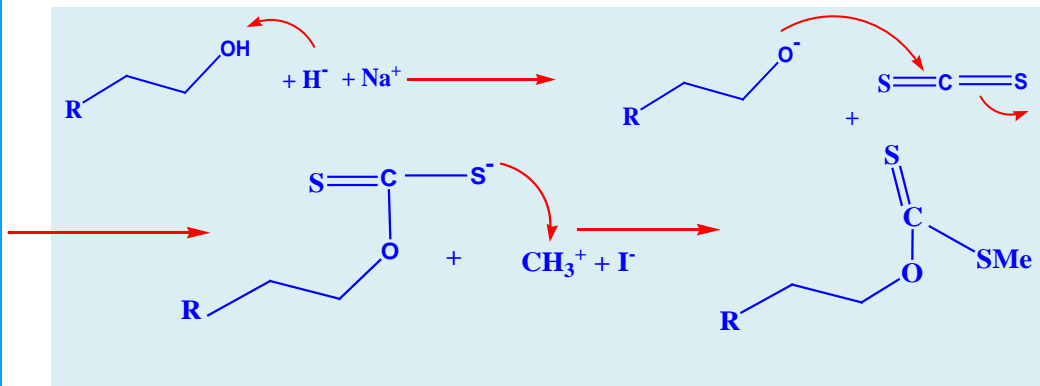


II-7- حذف الماء تفاعل Chugaev :

حالة تواجد مجموعة N⁺Me₃ في الوضعية استوائية يكون نتيجة التفاعل كما يلي:

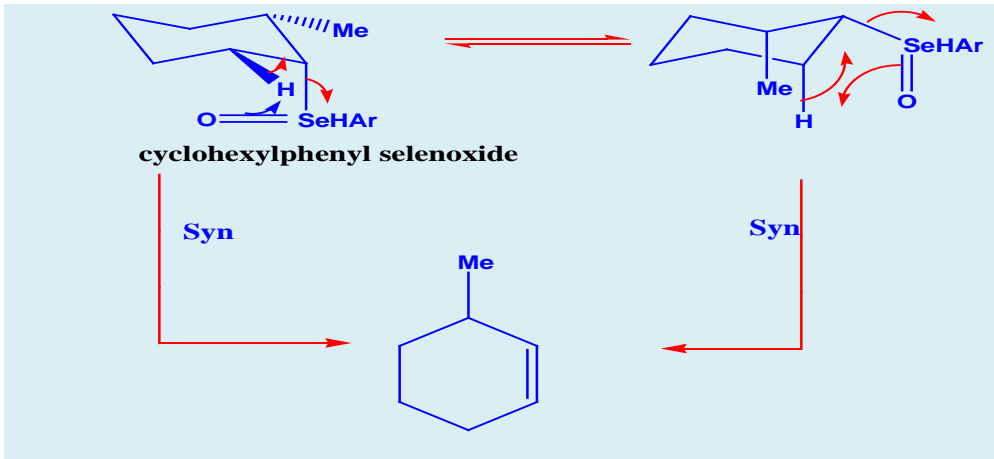


II-7-1-آلية التفاعل :

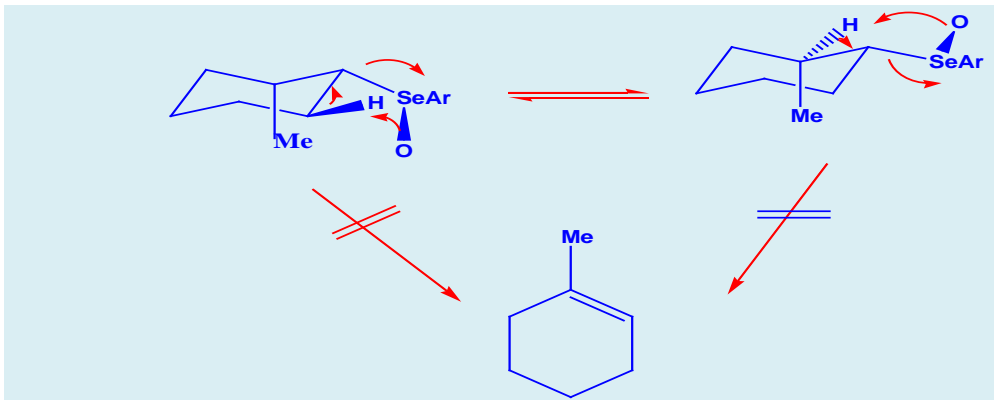


II-8-الانحلال الحراري لـ أكسيد السلينيوم selenoxide :

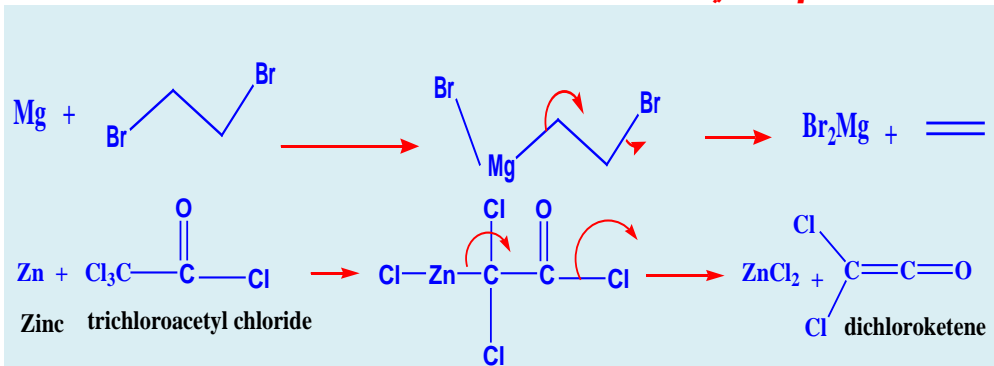
يعتبر هذا الانحلال حذف من نوع syn



بينما هذا التفاعل لا يتم لان ذرتا الأوكسجين والهيدروجين ليستا في نفس المستوي.



9-II- حذف β لتنائي هالوجين:



10-II-تفاعل الحذف E₁cb :

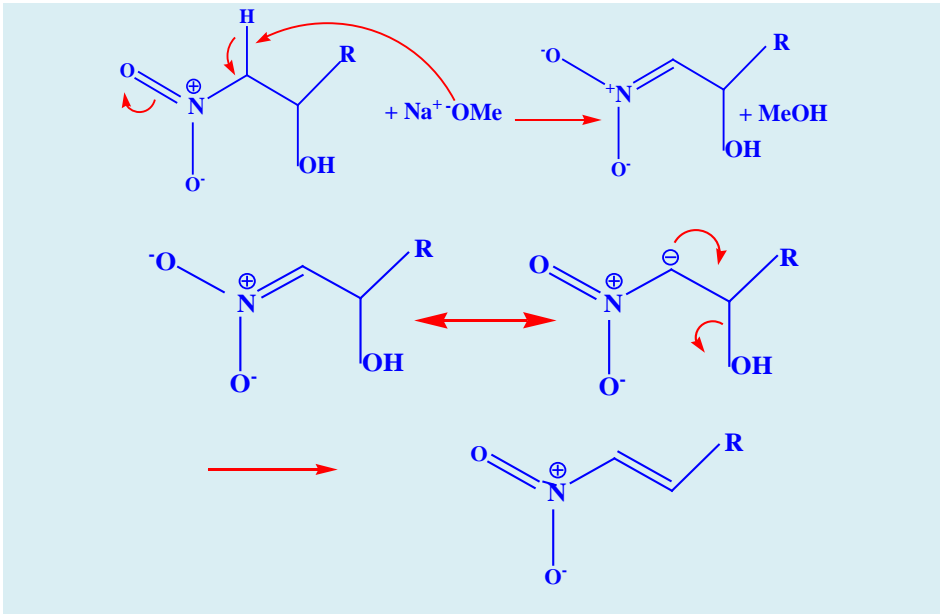
يمر التفاعل E₁cb بمرحلتين :

1- حذف البروتون وتكون الكاربيوم

2- تحرير المجموعة المغادرة، يتم الحذف من نوع E₁cb في حالة

استقرارية الكاربيون وهذا بوجود مجموعات تؤدي إلى استقرار

الكاربيون مثل $C=O> , N=O> , C\equiv N , S=O>$.

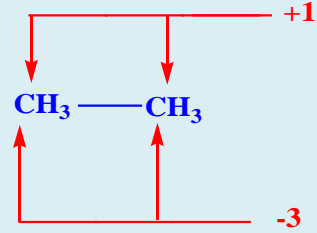
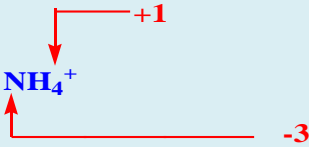
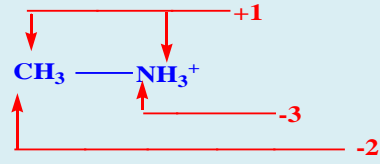
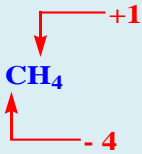
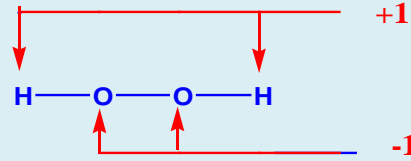
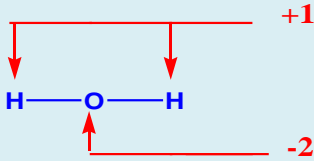
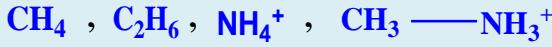


III - تفاعلات الأكسدة

III- تفاعلات الأكسدة

III-1- تفاعلات الأكسدة :

هو كل تفاعل تتم فيه فقد إلكترون أو أكثر حيث يزداد عدد الأكسدة.



III-1-1- عدد الأكسدة :

هو عدد الإلكترونات التي يمكن أن تفقدها أو تكتسبها ذرة خلال تفاعل ففي المركبات اللاعضوية يمكن تحديد حالة الأكسدة بمعرفة عدد الأكسدة للذرات المتكون منها المركب مثل الماء (H_2O)، (NH_4^+) ويمكن استعمال نفس الطريقة للمركبات العضوية مثل: CH_4 , NH_3^+CH_3 .

III -1-2- تحديد عدد الأكسدة للجزيئات ذات الروابط التساهمية :

1 - المركب المتكون من ذرتين AB مختلفتين في الطبيعة حيث A أكثر كهرسالية من B فان:

إذا المركب له رابطة واحدة فإننا نعتبر الرابطة A-B على أنها A^+ , B^-

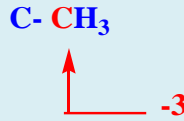
B=A على أنها A^{+2} , B^{-2}

A≡B على أنها A^{+3} , B^{-3}

2- إذا كان المركب متكون من ذرتين من نفس الطبيعة A—A على أنها $A^* A^*$

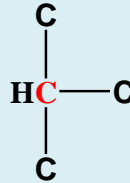
في المركبات العضوية عدد الأكسدة للهيدروجين يساوي +1 أما بالنسبة للكربون عدد الأكسدة حسب البنية فعدد الأكسدة للكربون في مجموعة

المثيل يساوي -3 $C-CH_3$

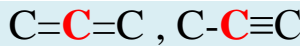


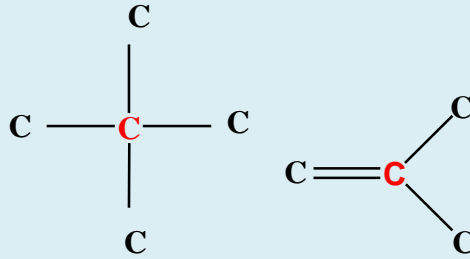
عدد الأكسدة يساوي -2 في $C-CH_2-C$, $C=H_2$

عدد الأكسدة يساوي -1 في $C=CH-C$, $C\equiv CH$



عدد الأكسدة يساوي 0 في :





نقول أن مركبان لهما نفس حالة الأكسدة إذا كان متوسط عدد الأكسدة لذرات الكربون لكليهما متساوي.

III -1-3- متوسط عدد الأكسدة:

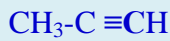
هو مجموع عدد الأكسدة لذرات الكربون على مجموع ذرات الكربون المتكون منها المركب.



1-butene

2-butene

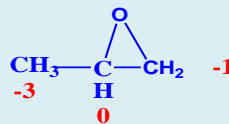
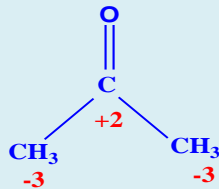
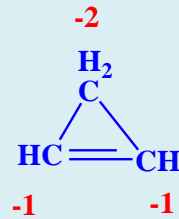
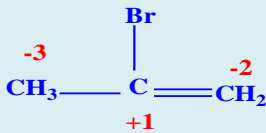
متوسط عدد الأكسدة لكليهما يساوي -2-



3- 0 1-



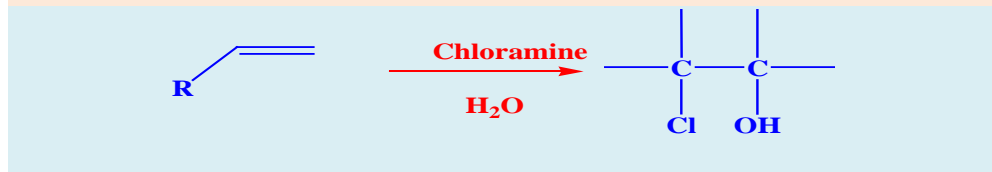
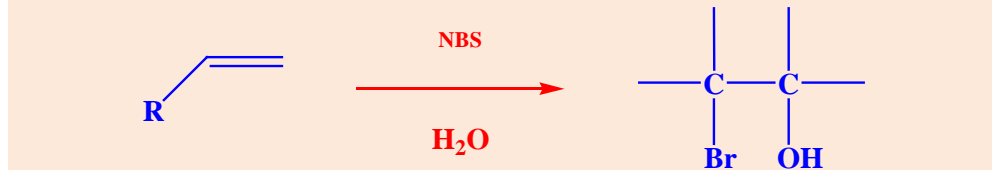
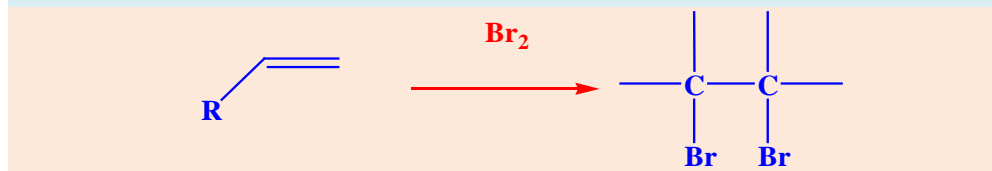
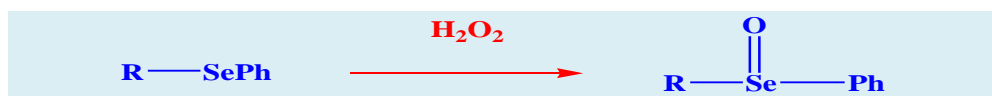
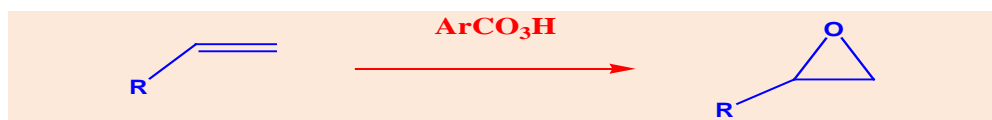
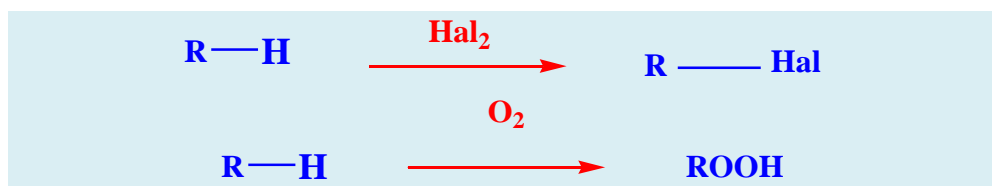
2- 0 2-

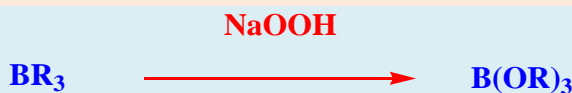
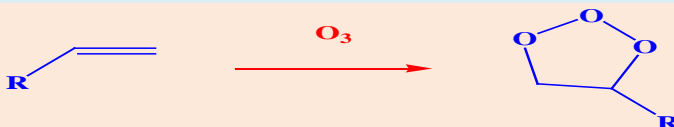
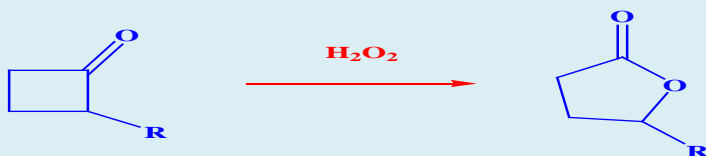
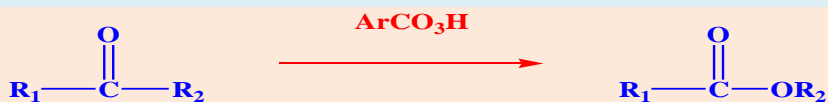
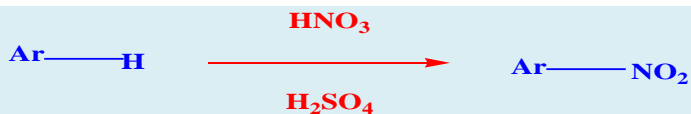


عدد الأكسدة لبعض الذرات الغير متجانسة :

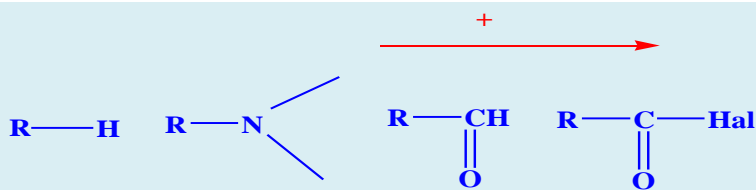
Li	1 +	O	-2
Mg	2 +	B	+3
S	3 -	Hal	-1

III- 2- بعض تفاعلات الأكسدة :





III-2-1- تزايد عدد الأكسدة للكربون:



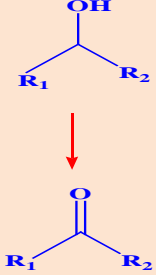
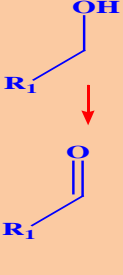
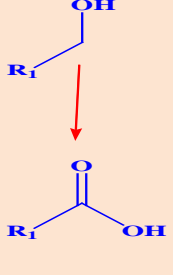
III-3- الأكسدة الانتقائية للكحول :

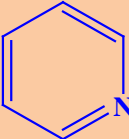
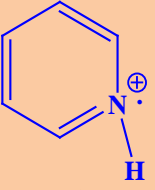
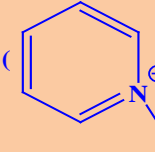
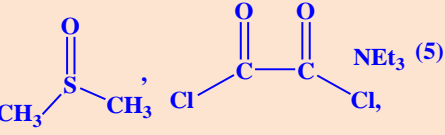
1- أكسدة الأولي أو الثانوي يمكن استخدام أحد الكواشف في الجدول جميع الكواشف تؤكسد الكحول الثانوي إلى كيتون .

2. لأكسدة الكحول الأولي إلى حمض كربو كسيلبي نستعمل كاشف jones و $k_2Cr_2O_7$.

3- لأكسدة الكحول الأولي إلى الدهيد نستعمل كاشف PCC و PDC وكاشف collins أو تفاعل swern .

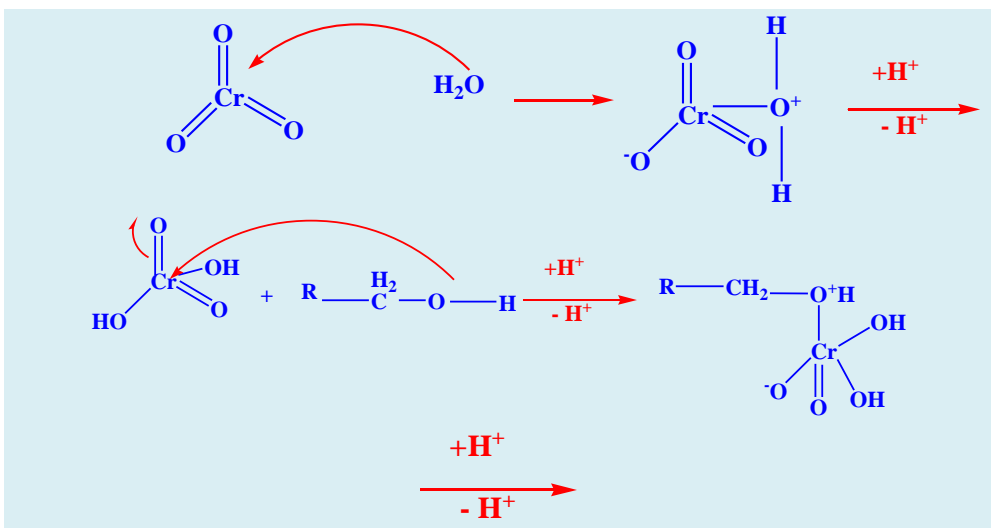
جدول (1) أكسدة الكحول باستعمال العديد من الكواشف

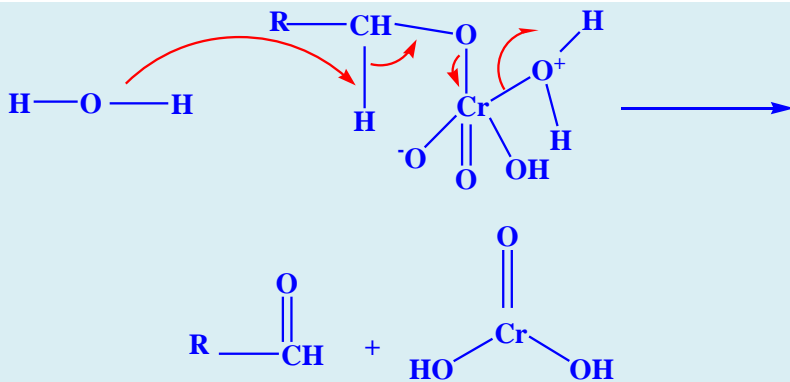
الكواشف المستعملة			
K_2CrO_7 dilute H_2SO_4	يحدث التفاعل	لا يحدث التفاعل	يحدث التفاعل
CrO_3 dilute H_2SO_4 , acetone (1)	يحدث التفاعل	أحيانا يحدث	يحدث التفاعل

 $\cdot 1/2 \text{CrO}_3$ (2)			
 ClCrO_3^- PCC (3)	يحدث التفاعل	يحدث التفاعل	لا يحدث التفاعل
 $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ PDC (4)			
 NEt_3 (5)	يحدث التفاعل	يحدث التفاعل	لا يحدث التفاعل

- 1) Jones reagent.
- 2) Collins reagent.
- 3) PCC, pyridinium chlorochromate.
- 4) PDC, pyridinium dichromate.
- 5) Swern oxidation.

III-3-1- تفاعل أكسدة الكحول إلى الدهيد :

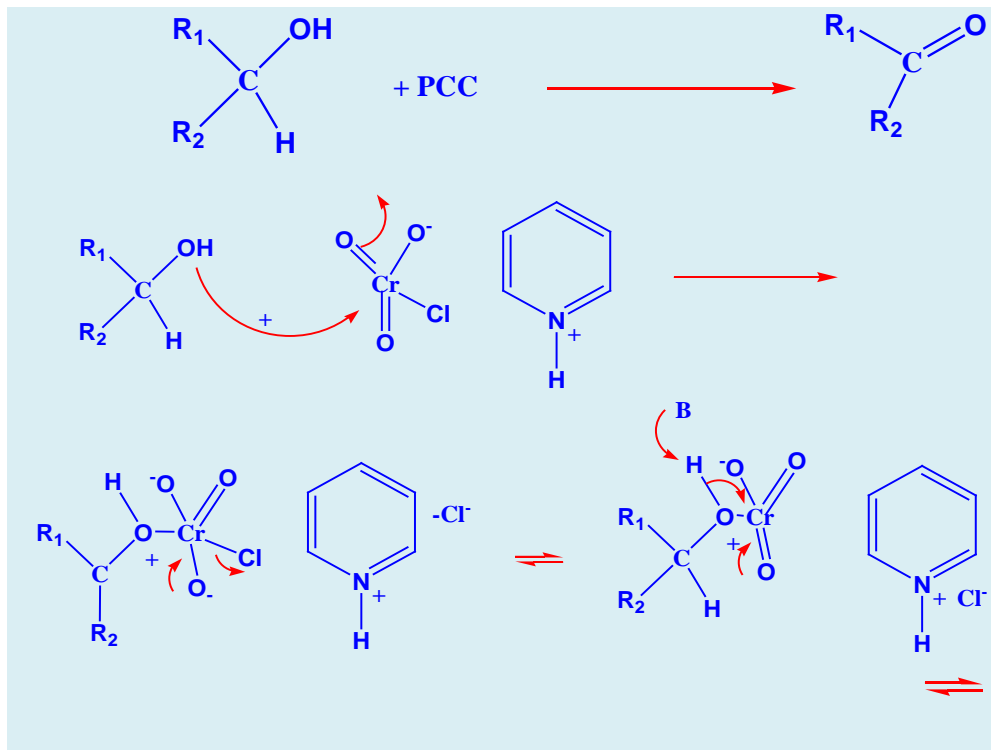


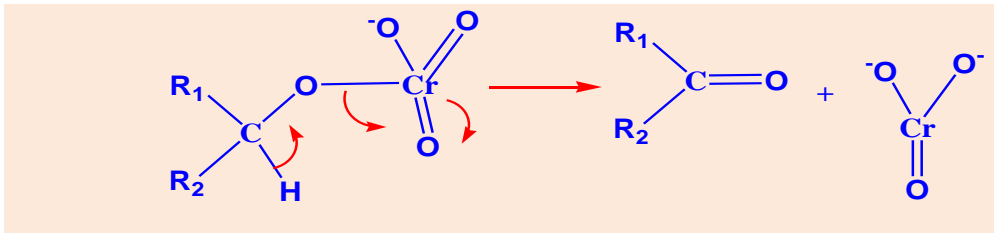


ويحدث التفاعل اللاعضوي التالي :

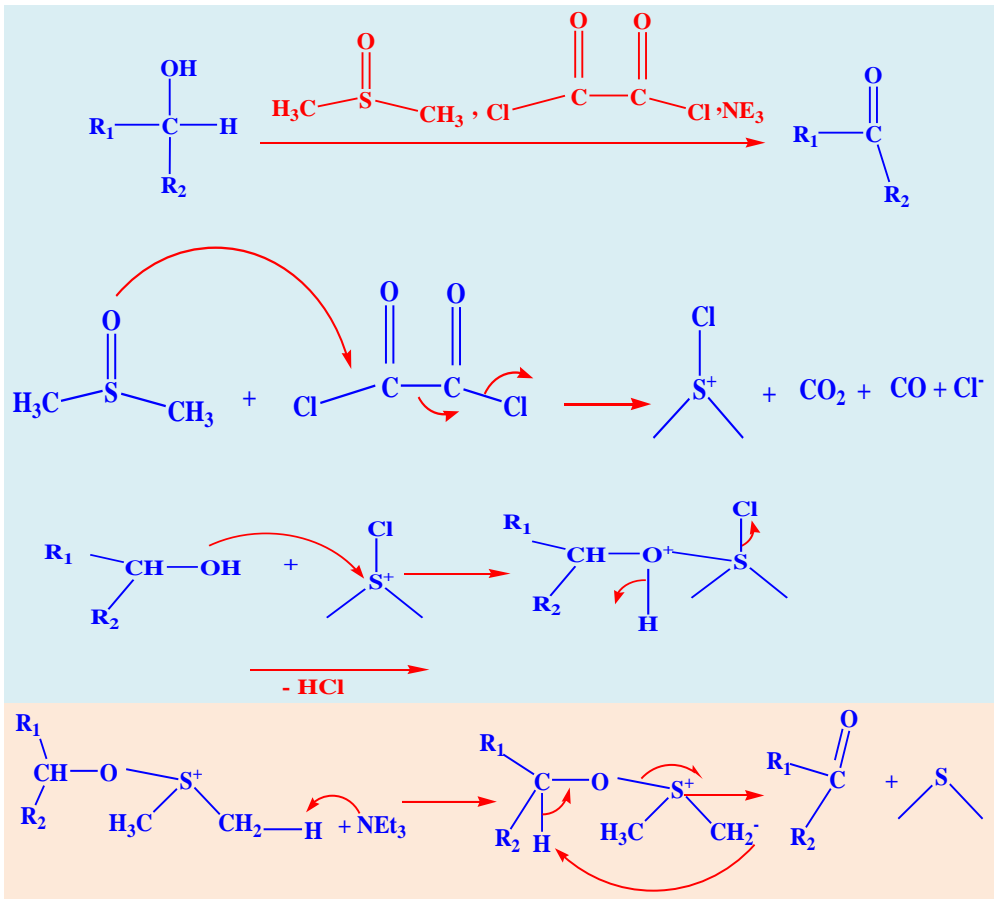


III-3-2- تفاعل أكسدة الكحول إلى كيتون:





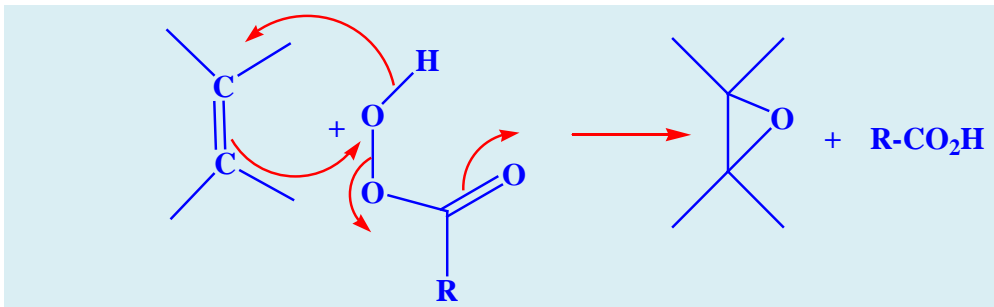
III - 3-3 - تفاعل Swern :



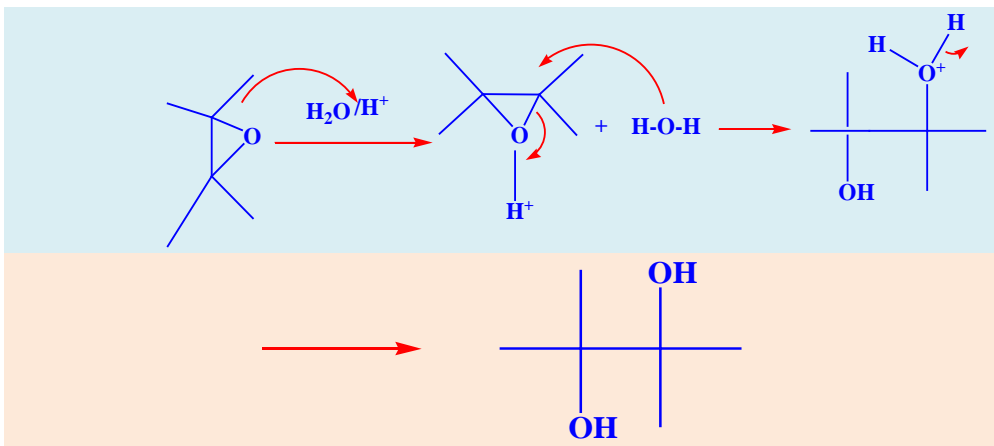
III - 4 - الأوكسدة بواسطة فوق الأحماض :

يتم التفاعل على مرحلتين :

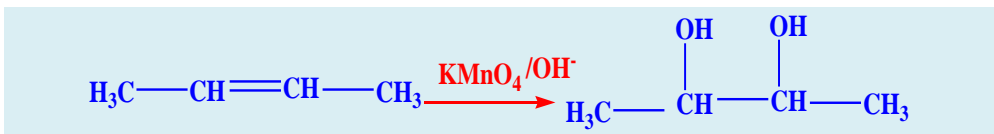
1 - تكوين الايبوكسيد :



2- المرحلة الثانية تكوين ديول مفروق :

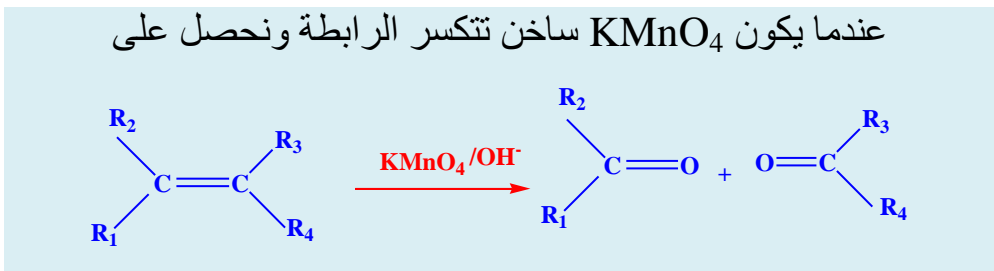


III - 5- أكسدة بواسطة KMnO_4 المخفف بارد:

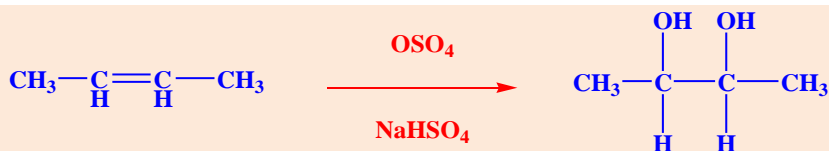


يكون الهجوم من نفس الجهة

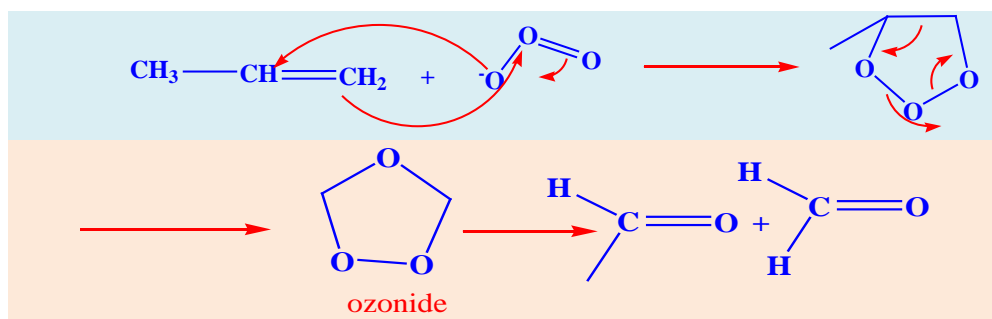
عندما يكون KMnO_4 ساخن تتكسر الرابطة ونحصل على



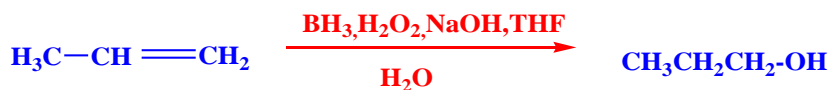
III - 6 - أكسدة باستعمال رباعي أكسيد الازويوم :



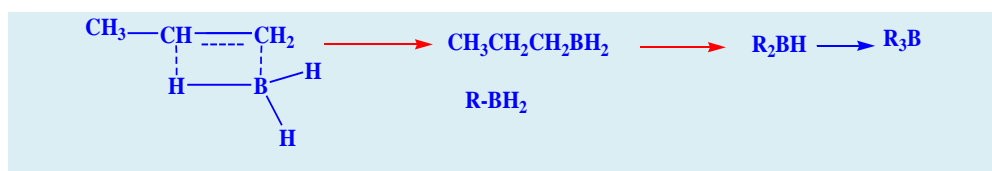
III - 7 - الأكسدة باستعمال الأوزون :



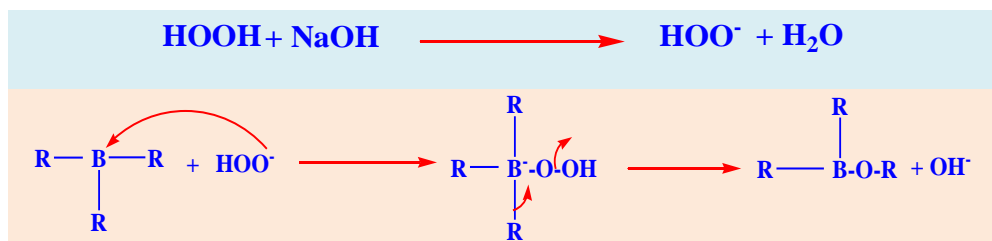
III - 8 - الأكسدة باستعمال البوران BH_3 :

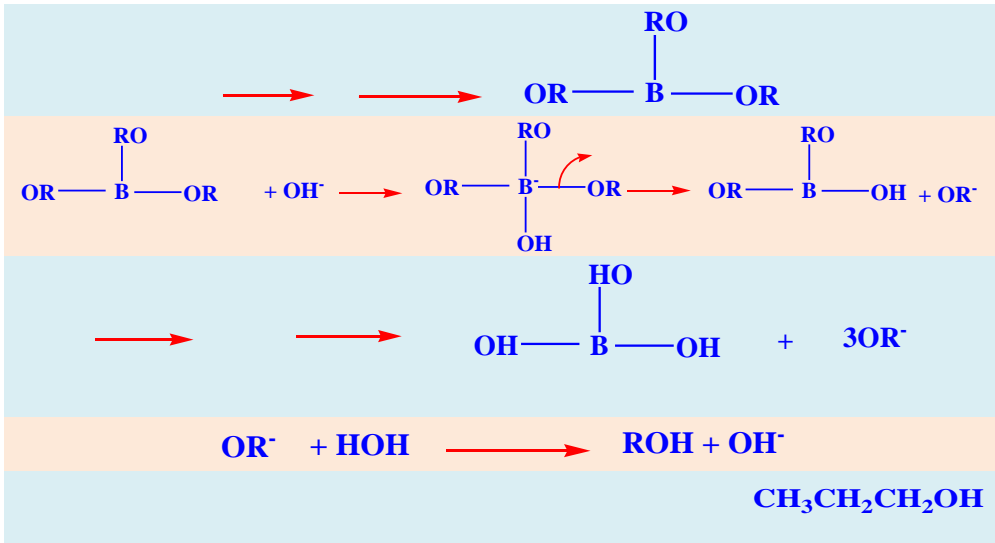


المرحلة الأولى:



المرحلة الثانية:





تحصلنا على كحول عكس قاعدة ماركوفنيكوف

IV - تفاعلات الإضافة الالكتروفيلية

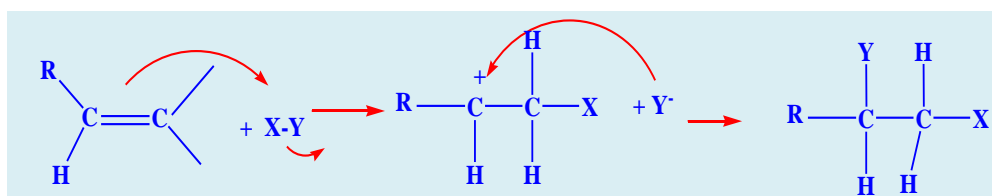
IV - تفاعلات الإضافة الالكتروفيلية

IV-1 - تعريف:

يحدث هذا التفاعل عند اقتراب مجموعة الكترولفيلية من رابطة مزدوجة غير مشبعة ويتم بمرحلتين:

1- الهجوم على الكترولفيل :

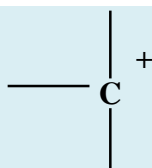
2- الهجوم النيكلوفيلي



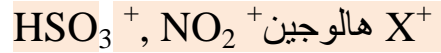
حسب قاعدة ماركفنيكوف

IV-1-2 - مجموعات الكترولفيل:

- البروتون : H^+
- الأحماض الهالوجينية : HX, HCl, HBr, HI
- الأحماض:
- $H_2SO_4, HNO_3, HClO_4, RCO_2H, HCOOH, CH_3COOH$
- أحماض لويس : $BF_3, AlCl_3, BH_3, ZnCl_2$
- كربوكاتيون :



• مجموعات أخرى :

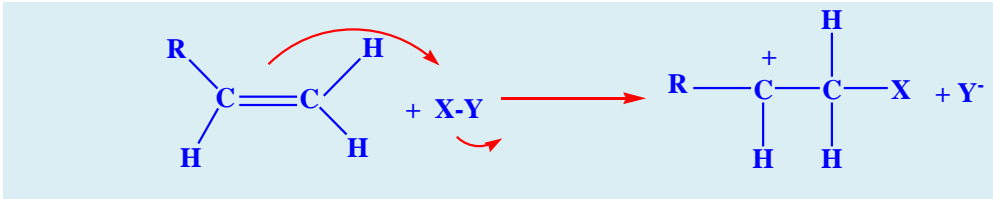


اتجاه الإضافة: تتوزع الإلكترونات على الرابطة الغير مشبعة حسب الأفعال الالكترونية.

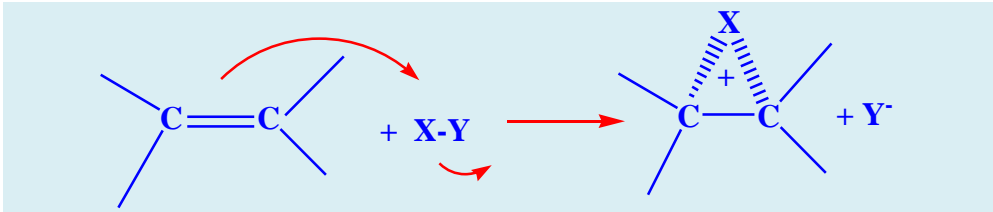
IV - 2 - آلية الإضافة الالكتروفيلية:

هناك عدة آليات ممكنة لهذه الإضافة وذلك حسب الحالة الوسطية .

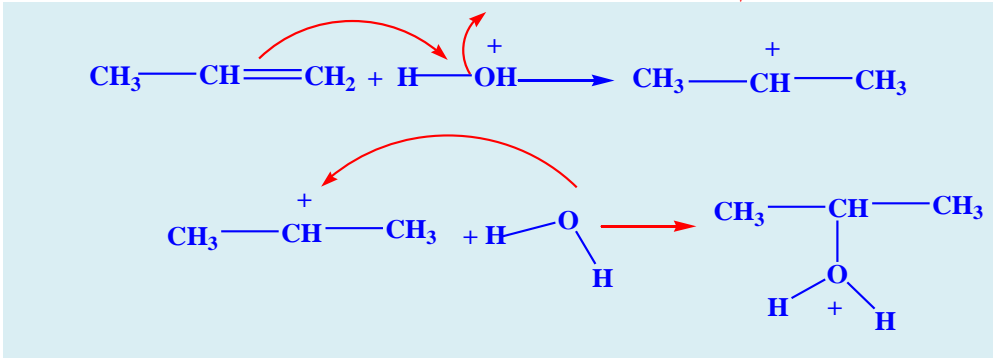
IV - 1-2- الحالة الوسطية الأولى:

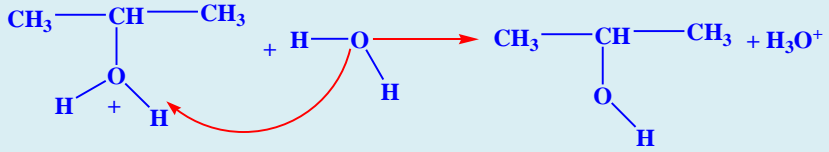


IV - 2-2- الحالة الوسطية الثانية:

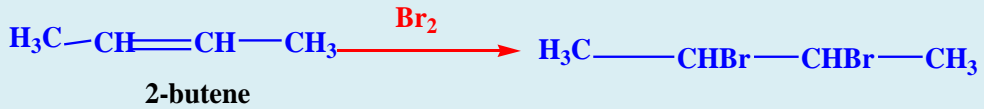


IV - 3- ضم الماء:

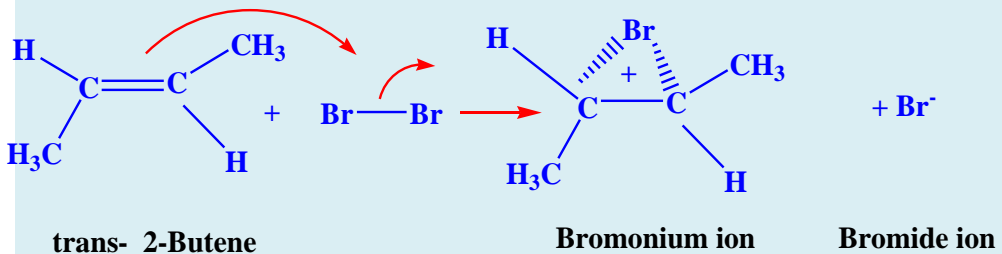
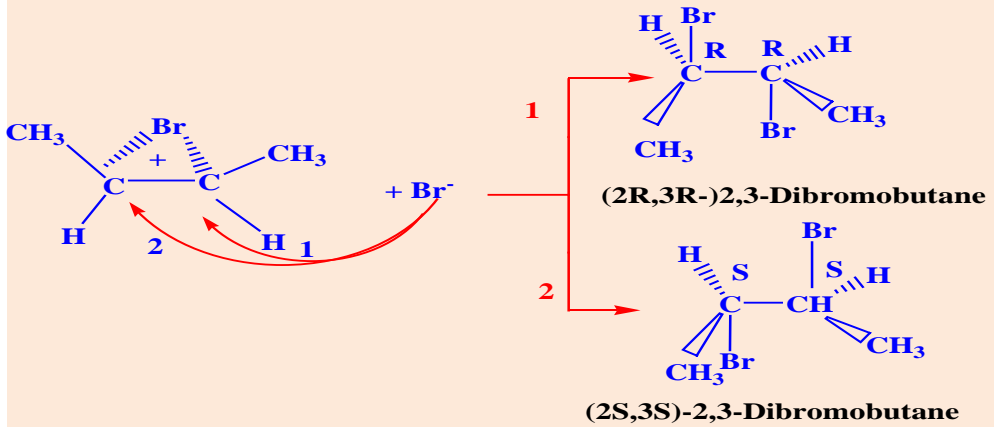
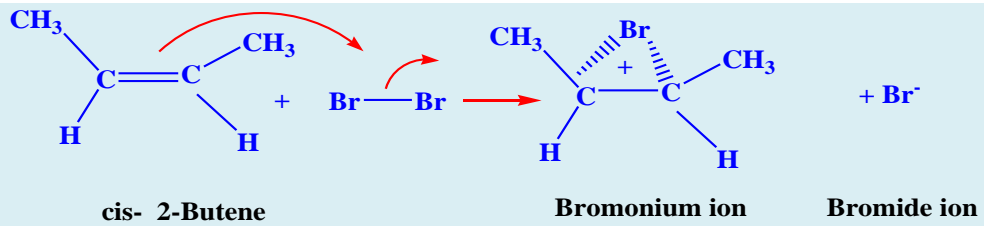


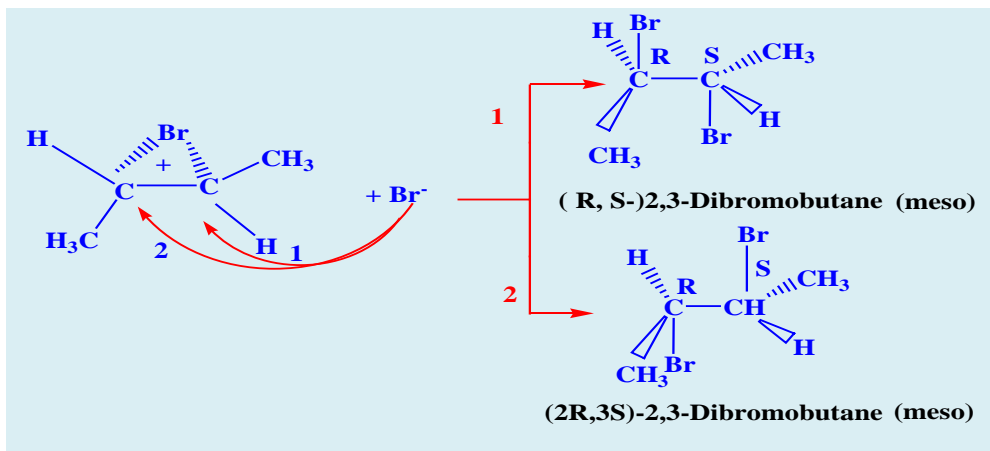


IV - 4- تفاعل ضم الهالوجين:

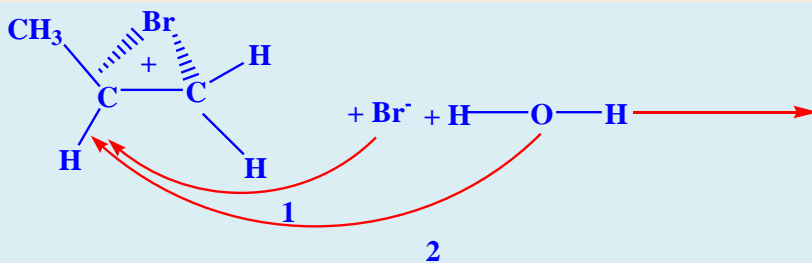
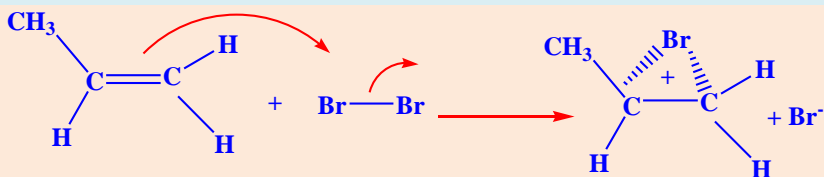
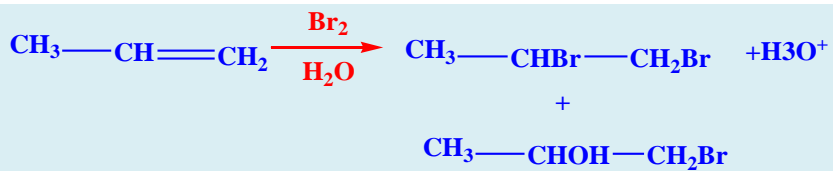


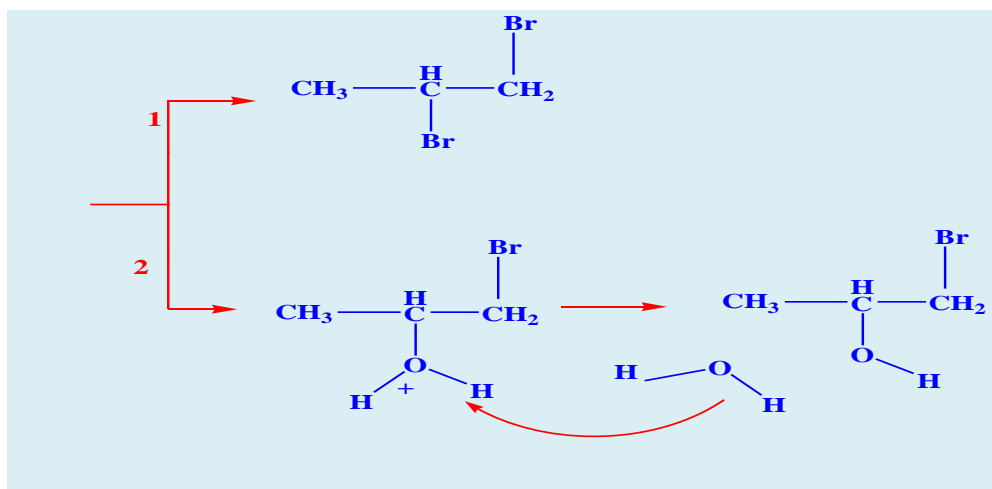
تشكل ايون الهالونيوم :



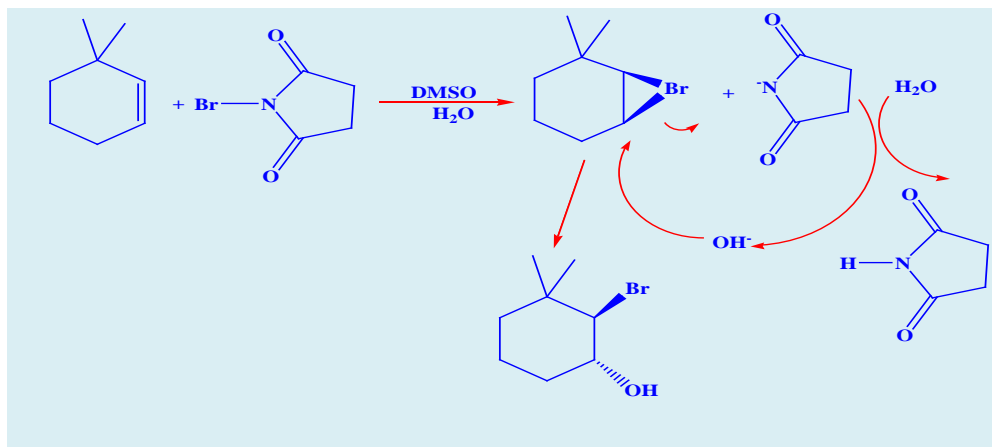


IV - 5 - تفاعل الهالوجين في وجود الماء:

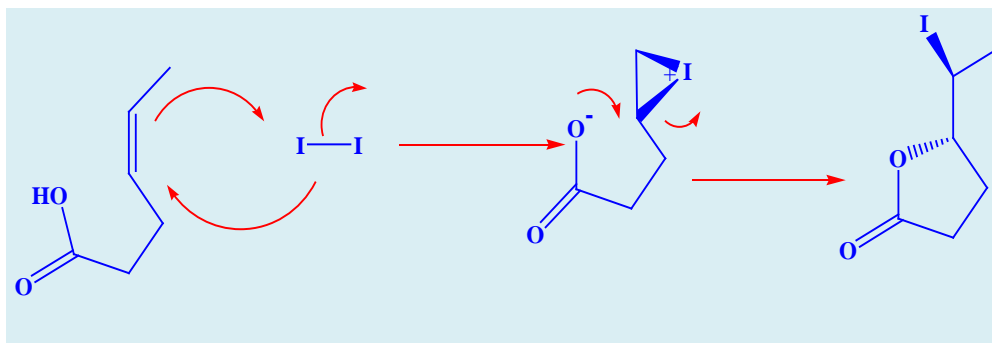




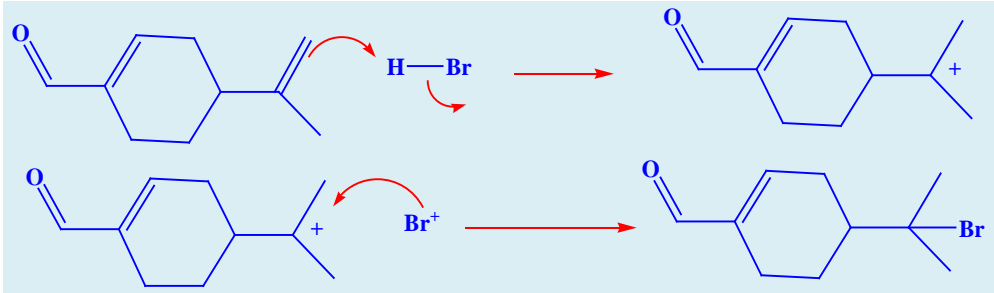
كما يمكن اجراء هذا التفاعل باستعمال **NBS**



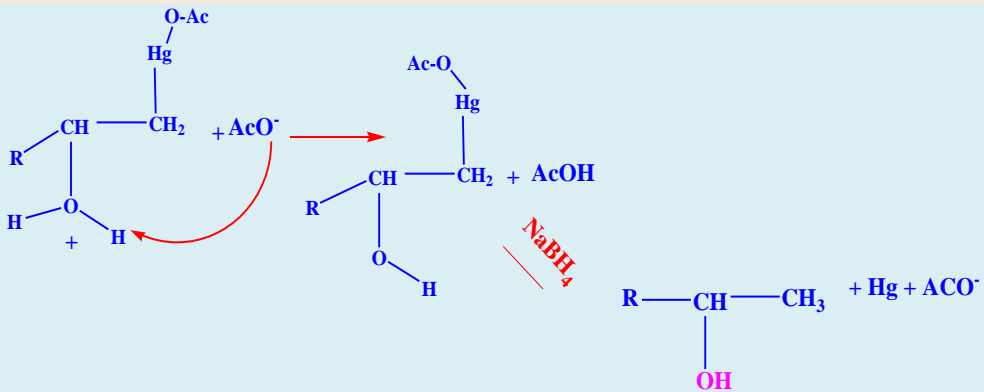
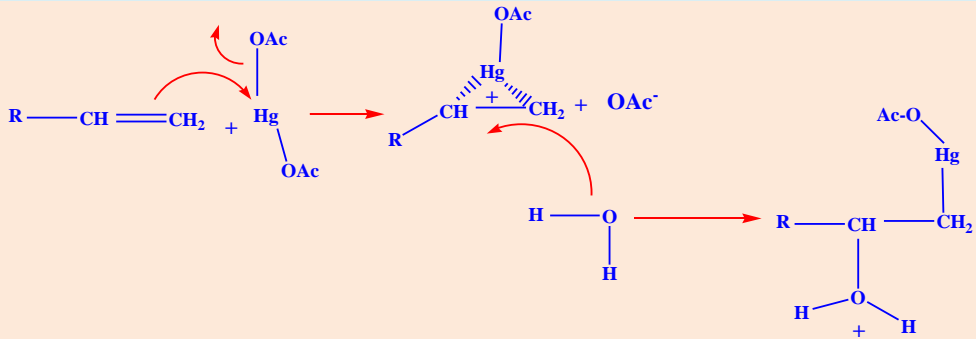
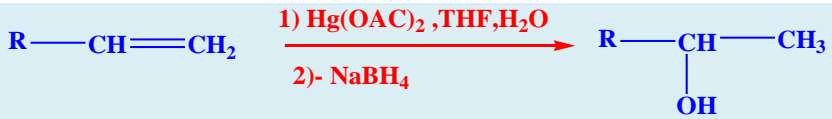
IV - 6 - تفاعل اضافة اليود



IV - 7 - تفاعل اضافة الاحماض الهالوجينية



IV - 8 - تفاعل الأوكسدة الزئبقية : Oxymercuration

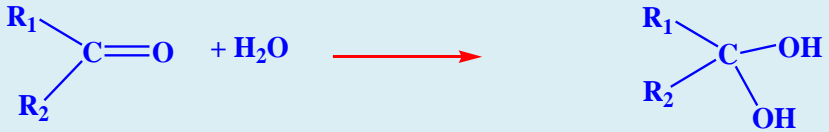


v- الكربونيل في الاصطناع العضوي

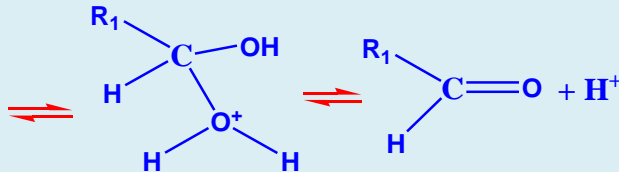
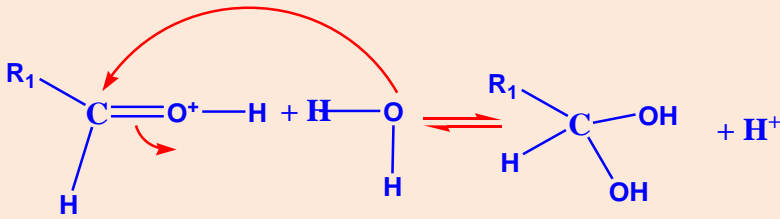
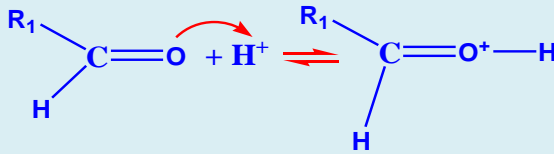
V- الكربونيل في الاصطناع العضوي

V-1- إضافة الماء للكربونيل:

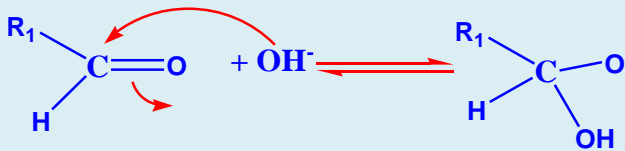
هو تفاعل عكوسي ويتم في وسط حمضي أو قاعدي

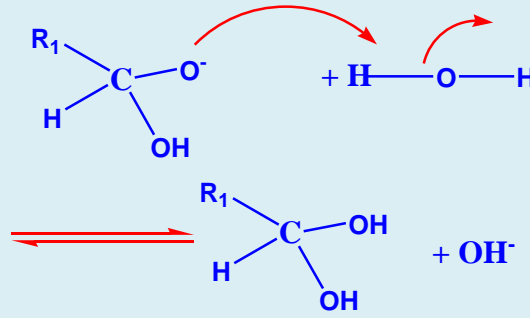


V-1-1- إضافة الماء في وسط حمضي:



V-2-1- إضافة الماء في وسط قاعدي:

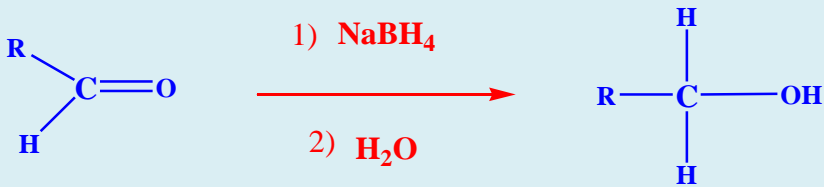




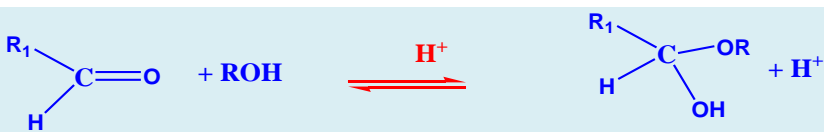
في وسط معتدل يكون التفاعل بطيء

V-2- تفاعل الكربونيل مع H^+

يحدث إرجاع الكربونيل إلى كحول بوجود $NaBH_4$ في وسط خالي من الماء.

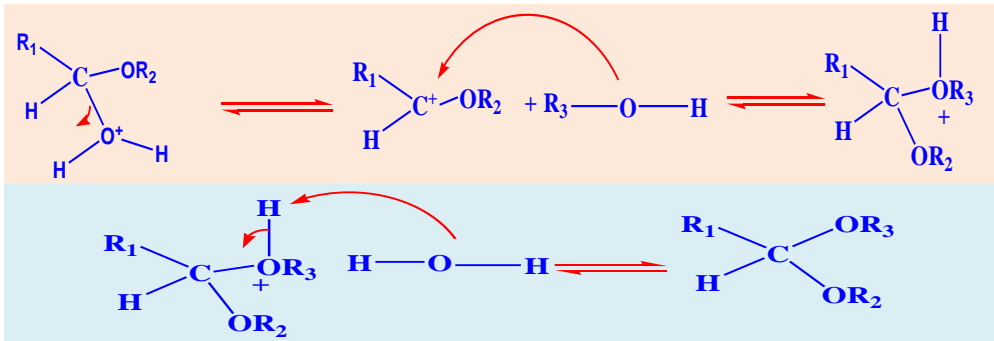
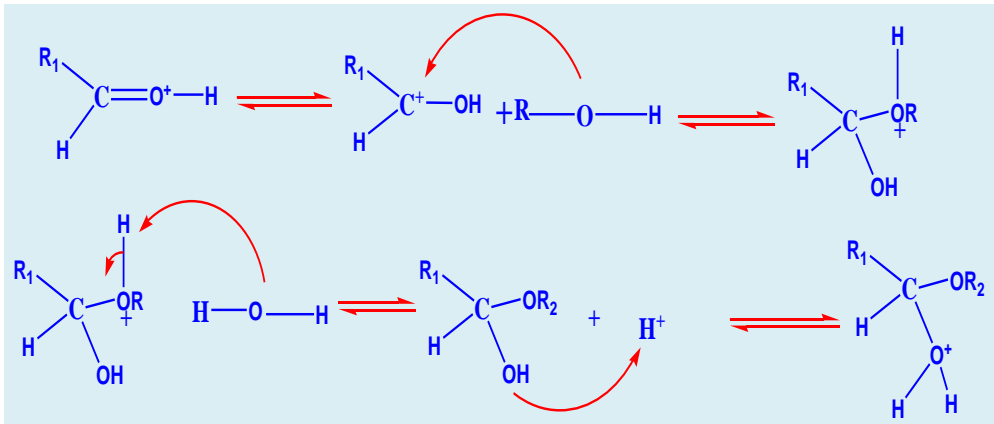


V-3- إضافة الكحول إلى الكربونيل:



hemiacetal

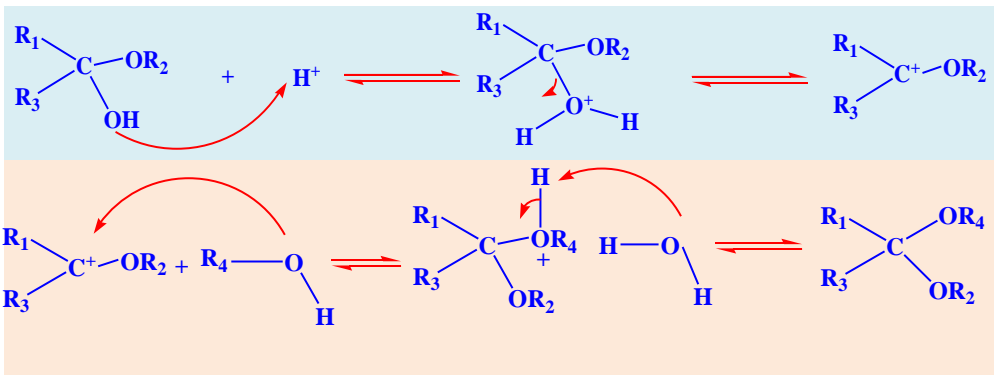




acetal

نتحصل في الأخير على acetal

كما يتفاعل hemiacetal مع كحول للحصول على cetal

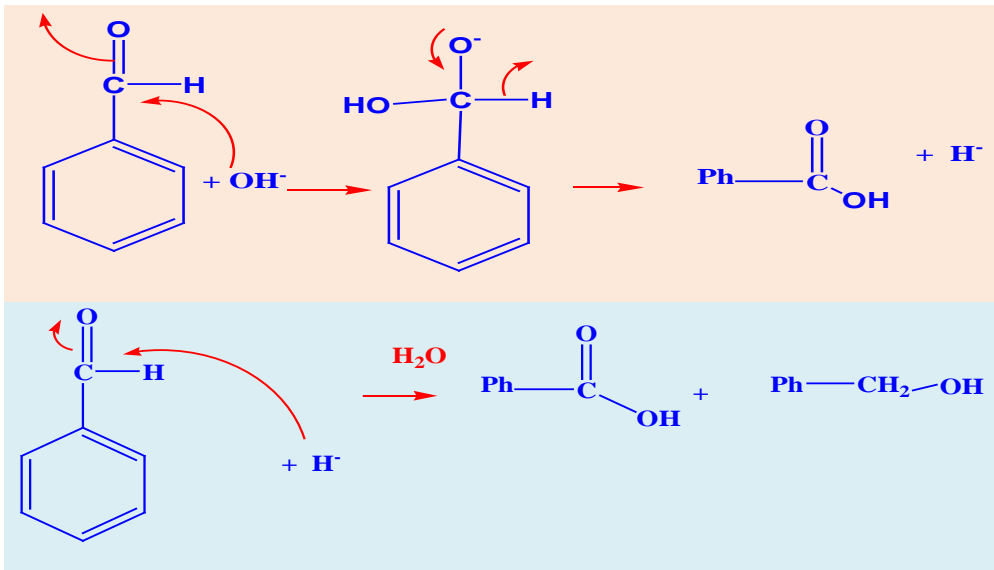


تكون في وسط قاعدي الوظيفة cetal أو acetal مستقرة بينما في وسط حمضي تتم اماهتها و يتكون الكربونيل الأول ،مجموعة cetal مجموعة واقية .

V-4-4- إضافة الهيدروكسيد على الكربونيل :

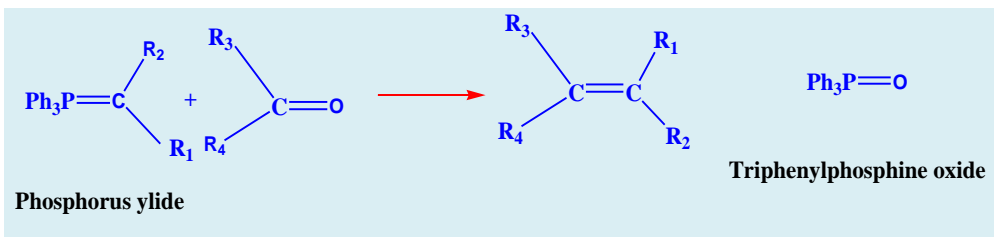
V-4-1- تفاعل cannizaro :

يتم التفاعل باستعمال NaOH على الدهيد في عدم وجود هيدروجين α حيث يتحول الالدهيد إلى حمض وكحول.

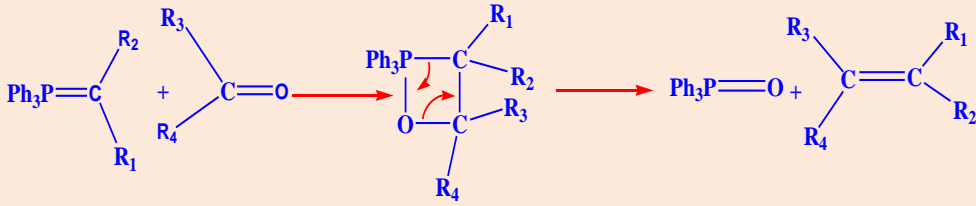
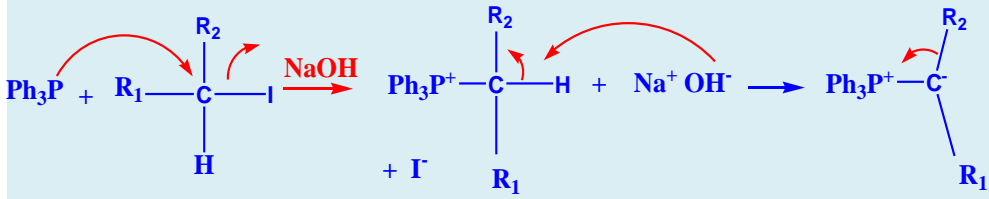


V-4-2- تفاعل فيتيق Wittig:

هو تفاعل يتم من خلاله تحضير ألكان انطلاقا من الدهيد او كيتون باستعمال أملاح الفوسفونيوم phosphonium salt

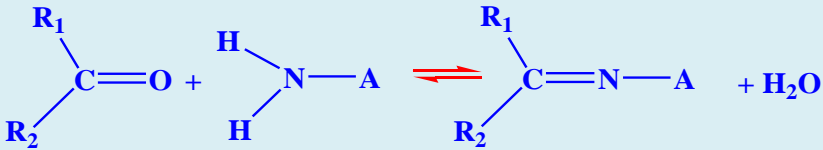


V-2-4-1- آلية التفاعل:



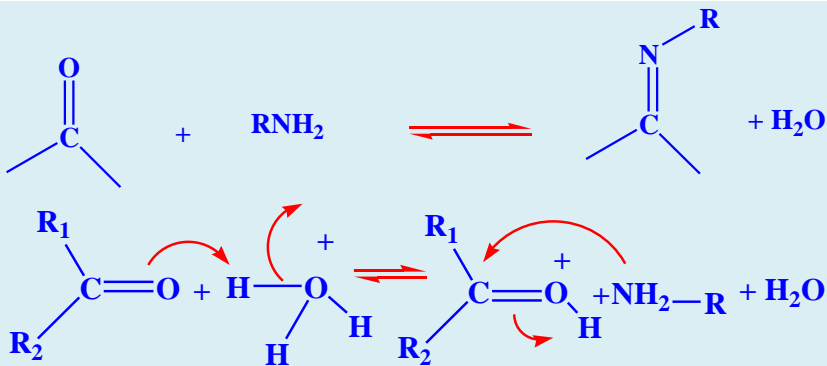
V-5- تفاعل الأمينات مع الكربونيل:

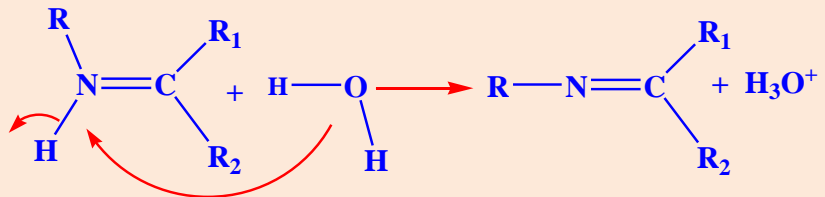
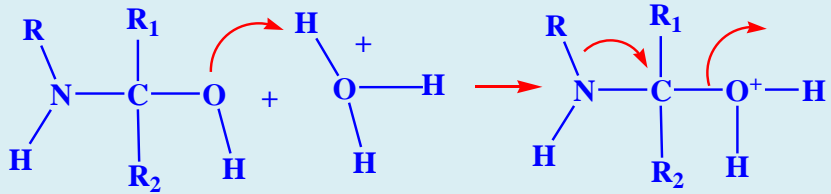
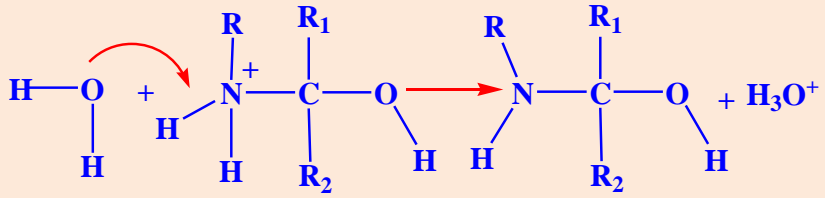
V-1-5-1- تشكل اليمين Imine:



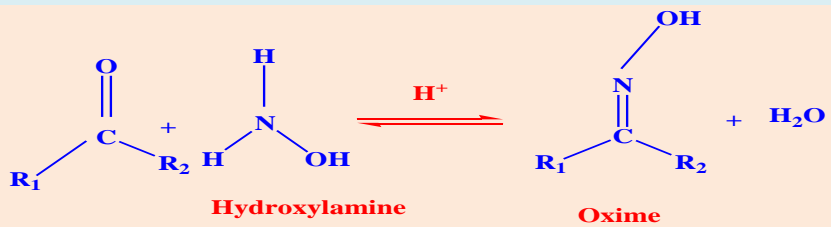
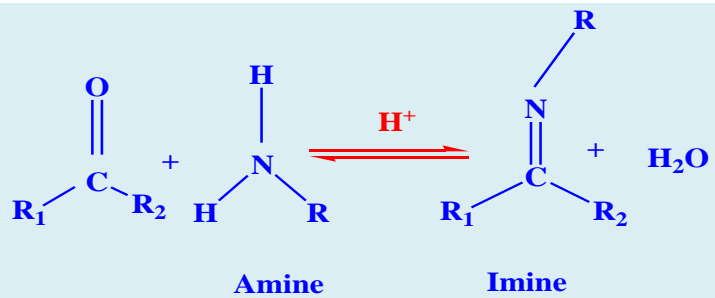
V-1-1-5-1- آلية التفاعل:

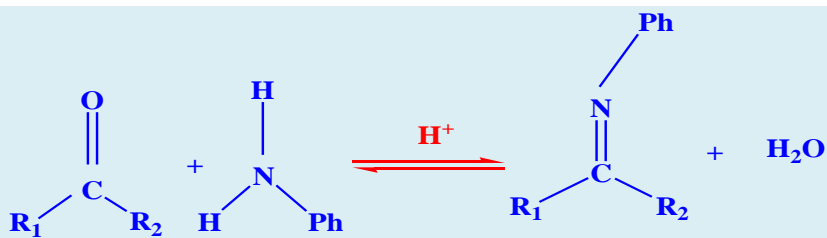
المركبات الأمينية قليلة الاستقرار ويزداد استقرارها مع درجة الاستبدال .





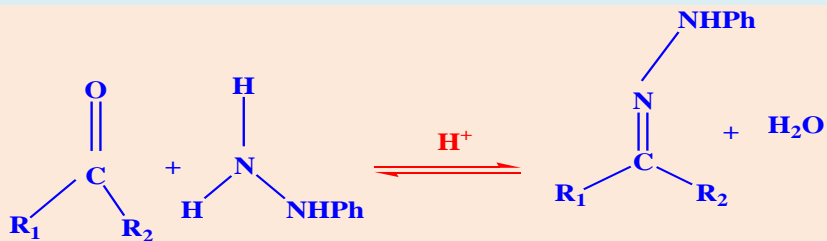
أمثلة لتفاعل الامين مع الكربونيل





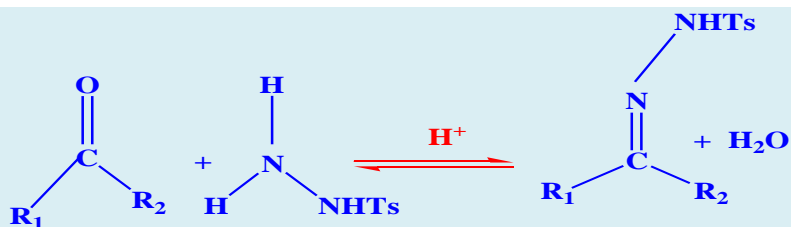
Aniline

Anil



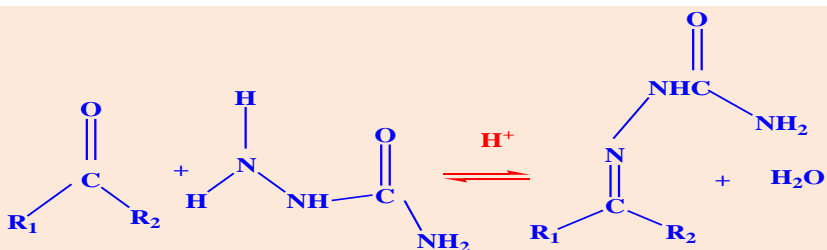
Phenyldrazine

Phenyldrazone



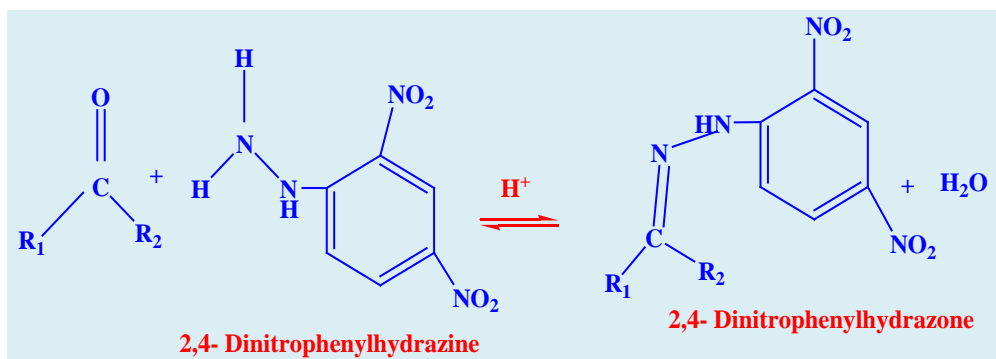
Tosylhydrazide

Tosylhydrazone

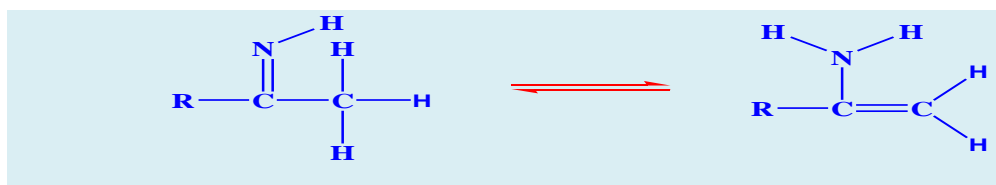


Semicarbazide

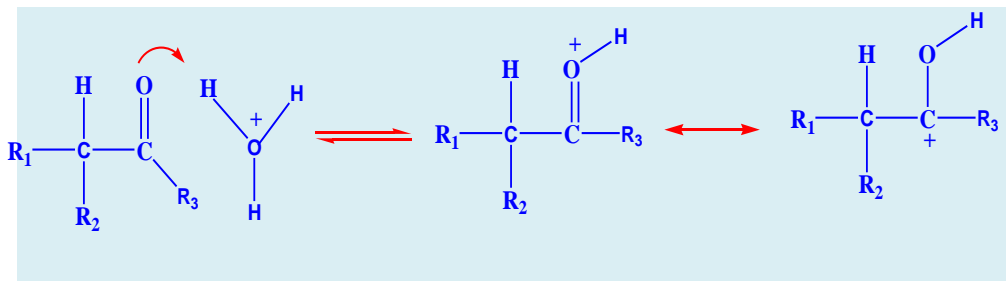
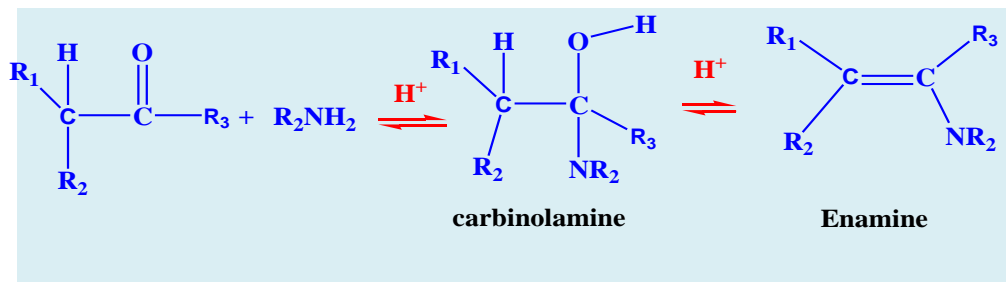
Semicarbazone

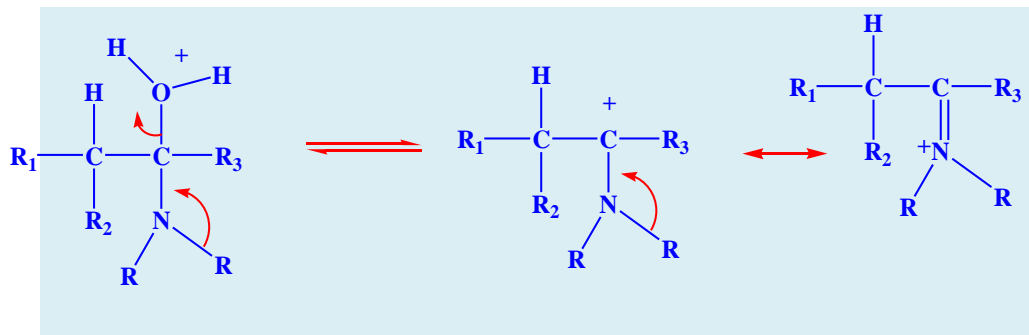
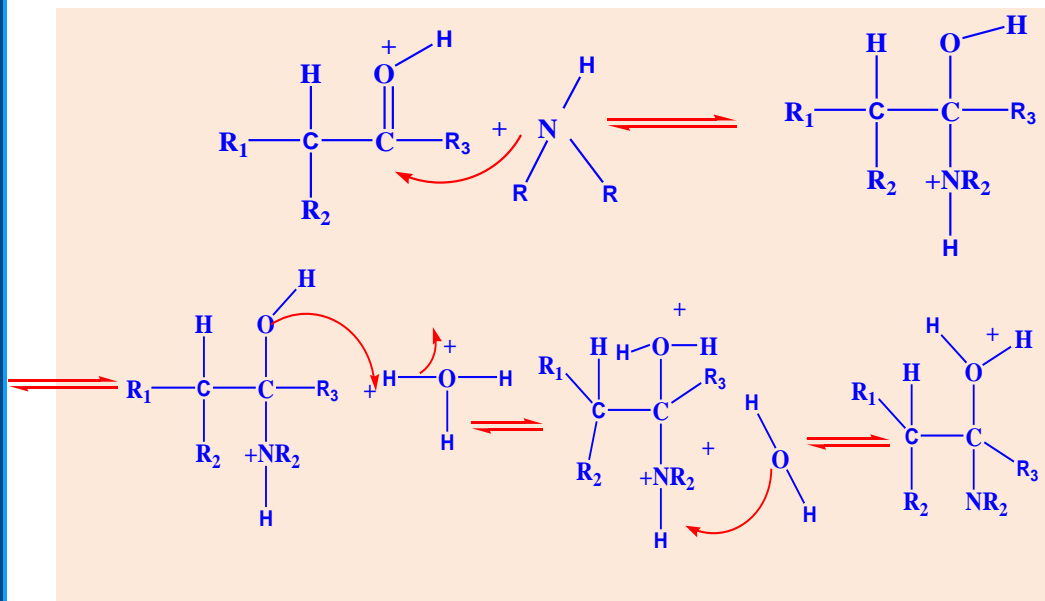


-V- 2-5- تشكيل الينامين:

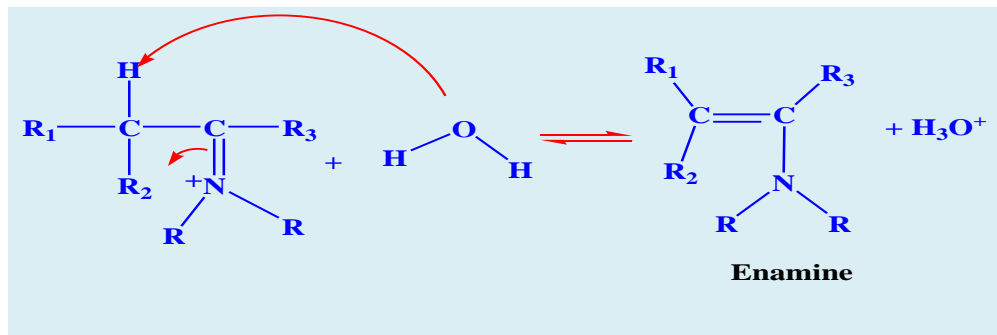


-V- 1-2-5- آلية التفاعل:

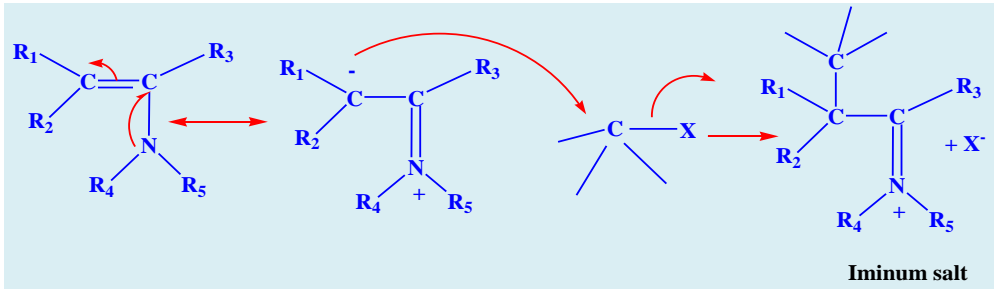




يتم حذف الماء حتى يحدث التوازن

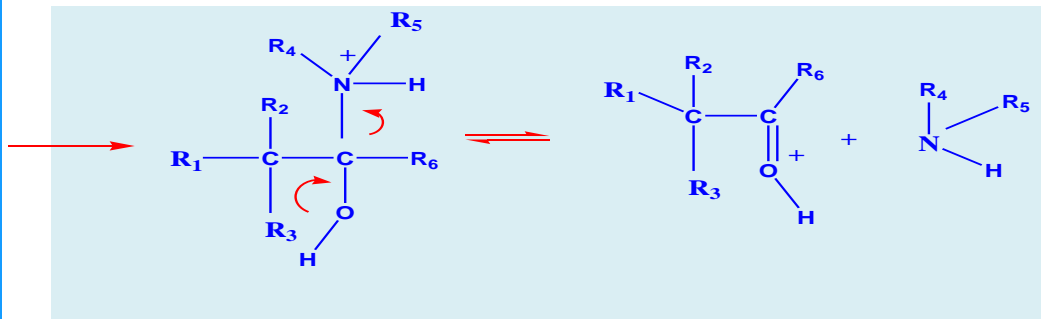
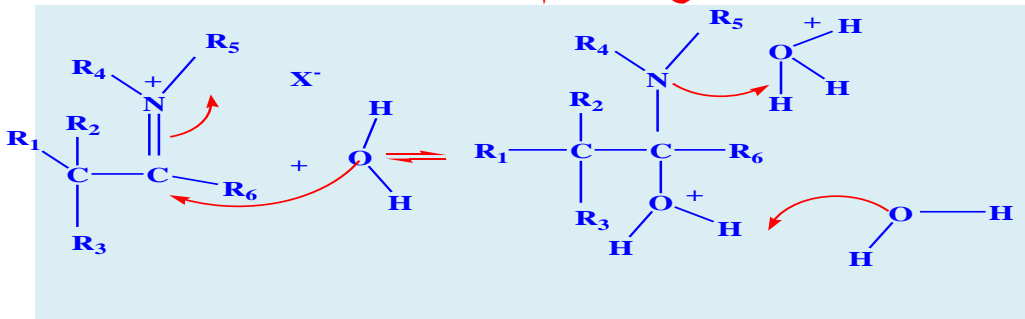


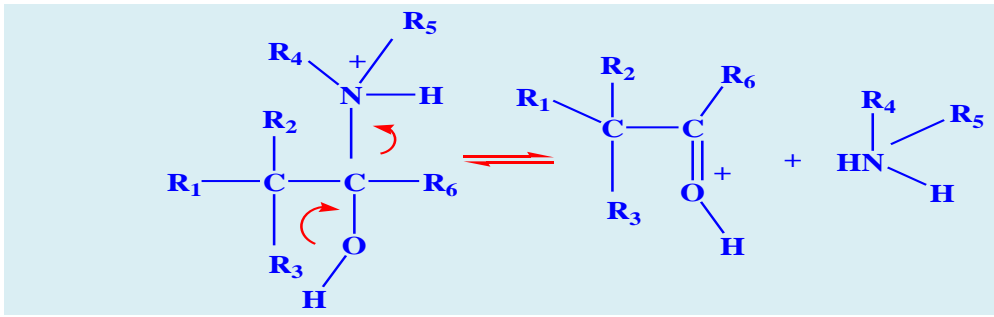
V-3-5- الخاصية النيكروفيلية للاينامين:



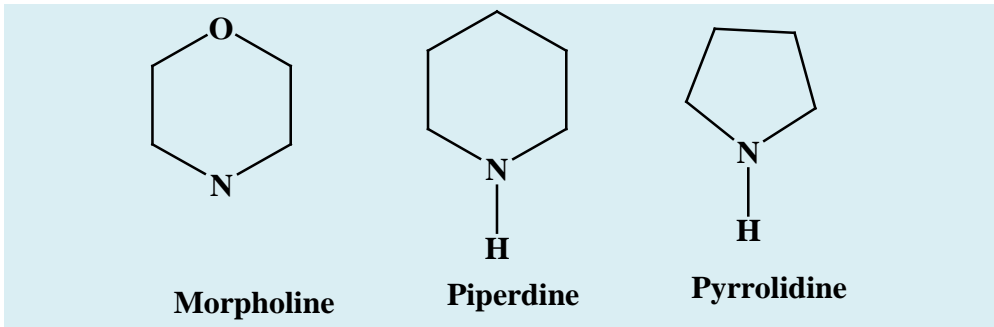
نحصل على ملح الامينيوم

V-1-3-5- اماهة أملاح الامينيوم :



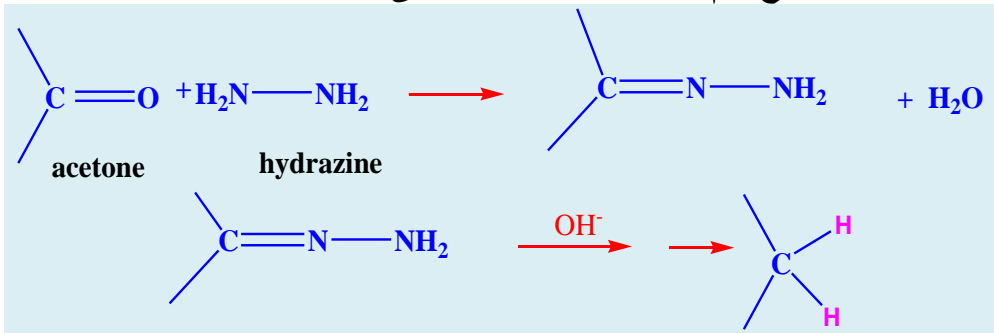


V-4-5- الأمينات الثانوية :



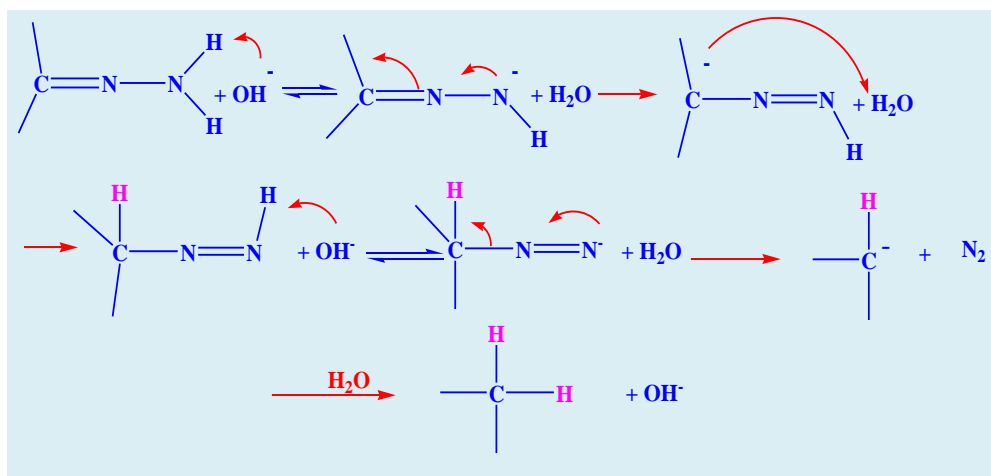
V-6-5-إرجاع ولف كشرنر Wolff-Kishner:

هو تفاعل ارجاع يتم فيه تحويل كربونيل الى الكان



V-1-6-5-آلية التفاعل:

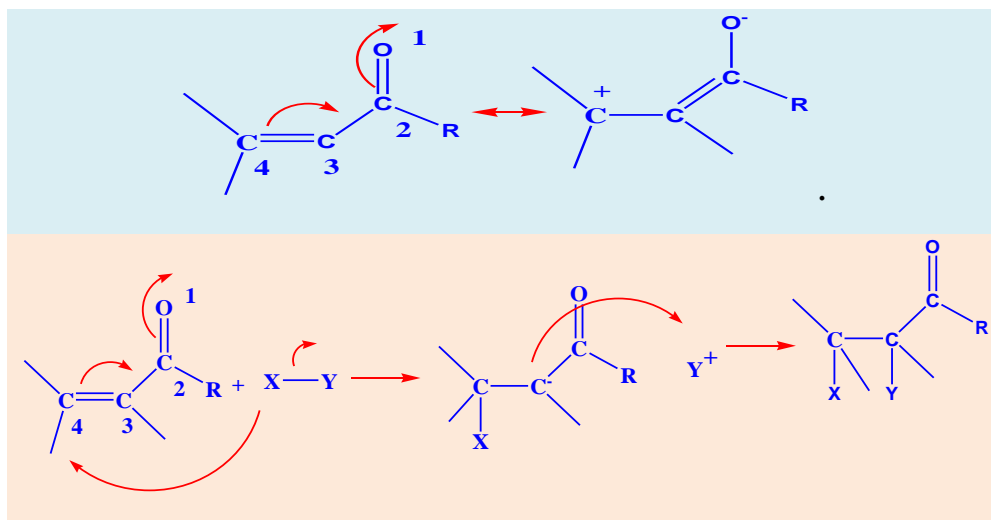
في وسط قاعدي :



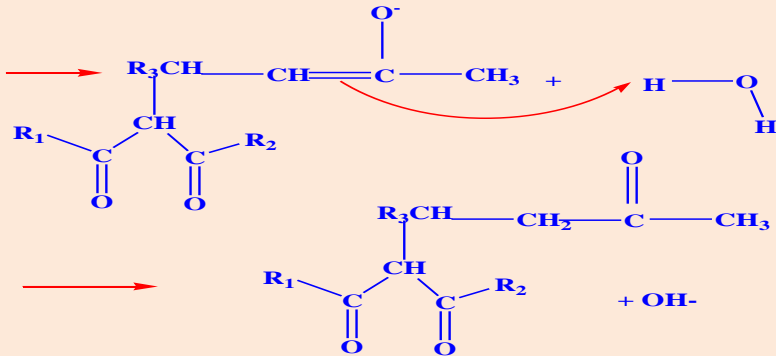
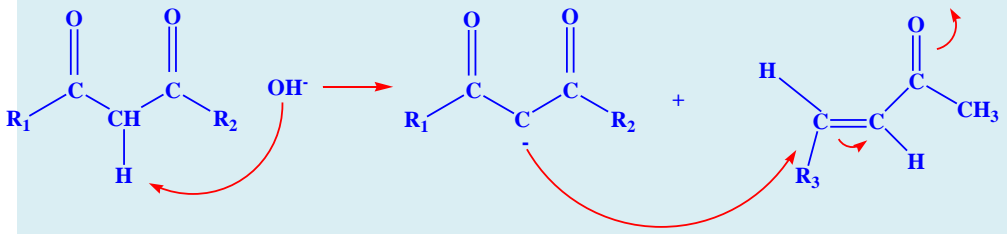
V-6- تفاعل ميكائيل Michael :

هو تفاعل اضافة 1.4 لمركبات الكربونيل الغير مشبعة المترافقة α, β

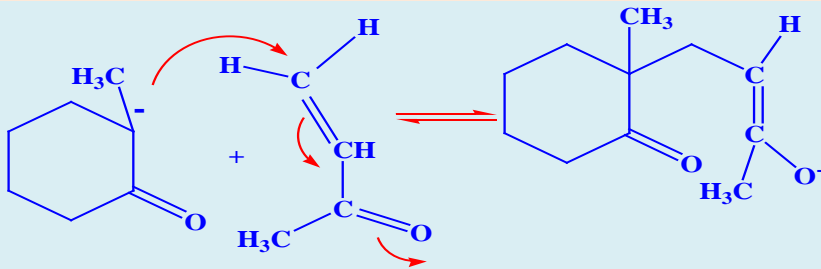
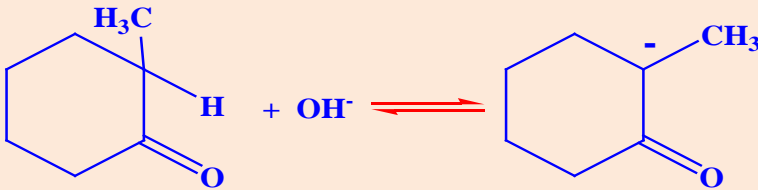
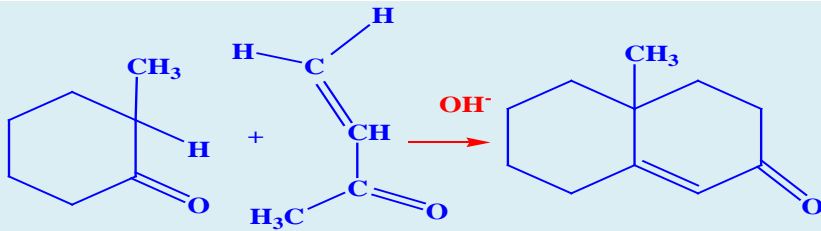
Unsaturated Carbonyl

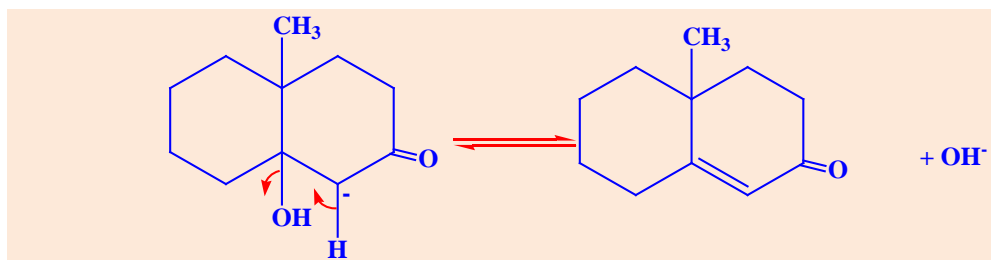
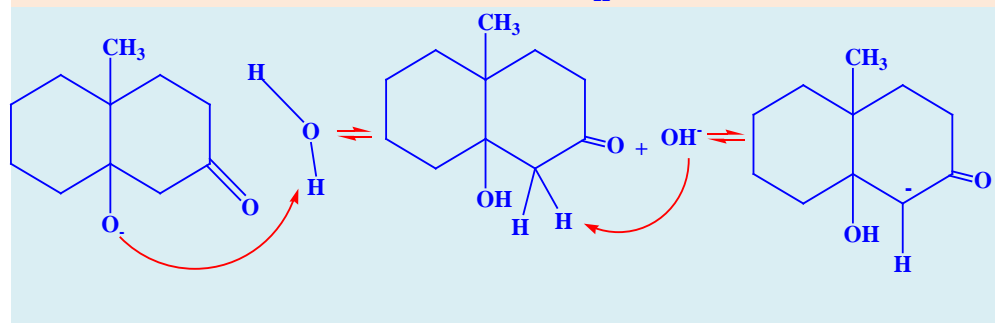
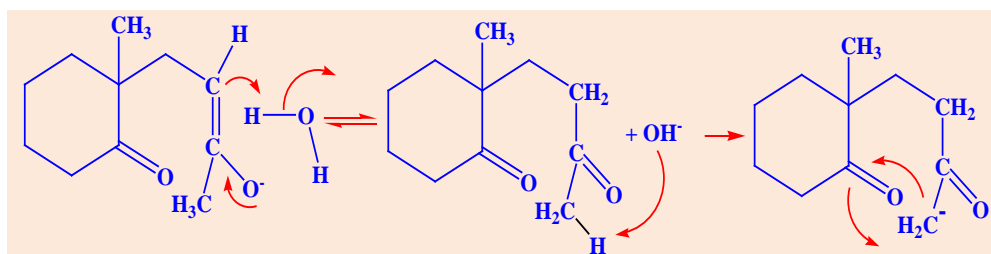


مثال :



V-7- تفاعل تحليق روبنسن Robinson :





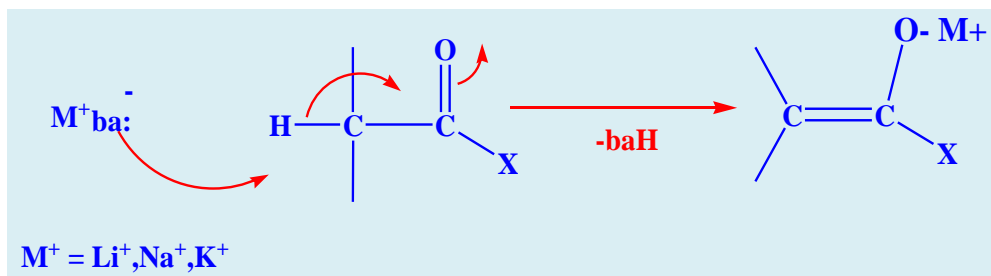
VI- الفعالية النكروفيلية للإينولات

VI - الفعالية النكليوفيلية للاينولات

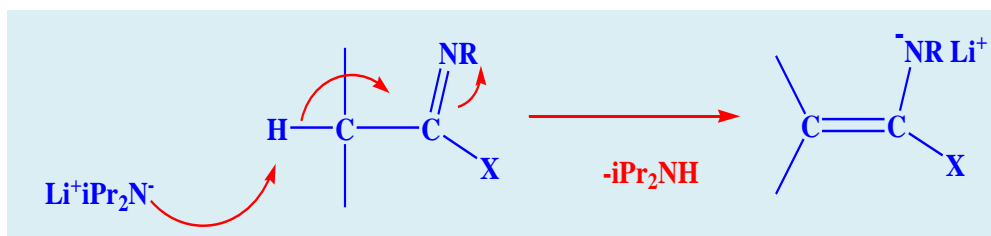
1-VI - الصفة الحامضية لذرات هيدروجين الكربون α :

تتفاعل الالدهيدات و الكيتونات و الاسترات و الاميدات كالكتروفيل على ذرة الكربون المهجن SP^2 غير ان هذه المركبات يمكن أن تكون نكليوفيل لانها تملك ذرة هيدروجين في الوضعية α بالنسبة $C=O$ أو $C=N-$ ويرجع سبب حامضية الهيدروجين الى جود مجموعة ساحبة مثل الكربونيل تؤدي إلى استقطاب الرابطة CH للكربون .

تتشكل الاينولات بحذف هيدروجين الوضعية α البرتون H^+ حيث يتشكل نكليوفيل ذو ترافق و تسمى الاينولات حسب مصدرها مثلا الدهيد اينولات, كيتون اينولات, أميد اينولات أما ايمين اينولات وهيدرزون اينولات تسمى أزا اينولات **aza-enolates**.



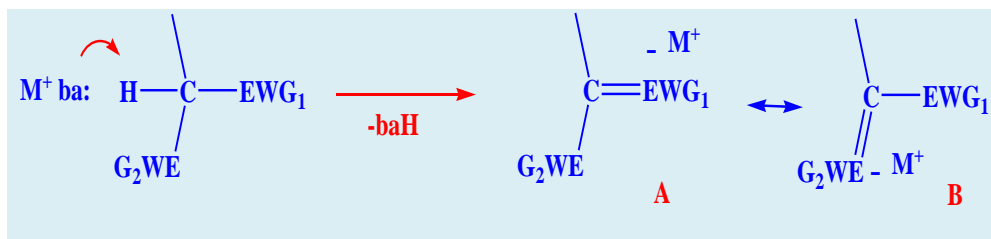
X	
H	Aldehyde enolate
alkyl, aryl	Ketone enolate
Oalkyl, Oaryl	Ester enolate
NR_1R_2	Amide enolate



X = H,alkyl aza-enolate

alkyl,N(alkyl)₂

تزيد حامضية هيدروجين الكربون في الوضعية α عند وجود مجموعة متصلة في الوضعية α ذات فعل تحريضي ساحب اقوى و تزيد عندوجود فعل تحريضي ساحب ثان و يكون لها شكل حدي A و B .

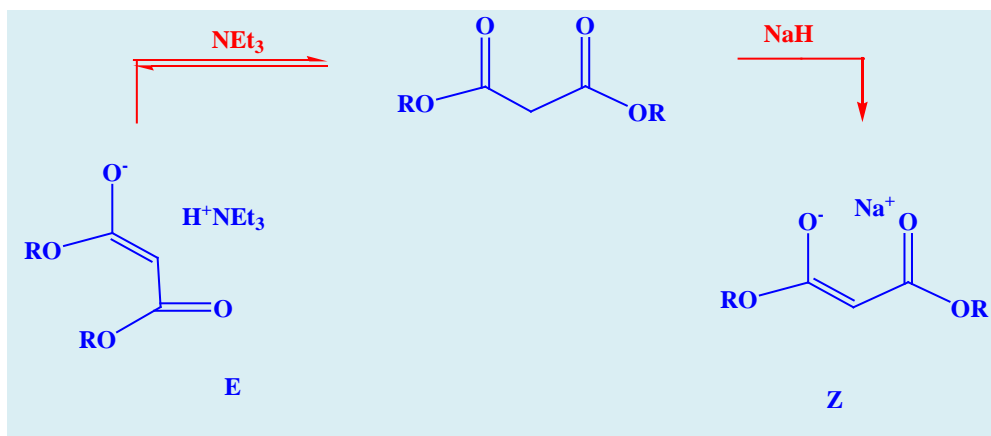


- مركبات المثلان النشط تتغير بتغير قوى المجموعات الساحبة .
- يمكن وجود اينولات ذات ايون معدني مثل اينولات



- كما يمكن وجود اينولات بدون معادن مثل اينولات الايمينيوم التي تنتج عن تفاعل بين الامين و المثلان النشط .

مثال:



نلاحظ ان اينولات الامنيوم يتشكل **E** بينما اينولات الصوديوم تشكل **Z** تكون ذرة Na^+ جسر بين ذرتي الاكسجين بينما H^+NEt_3 لا يشكل جسر و منه يكون الناتج **E** خاضع للرقابة الترموديناميكية لوجود - التنافر بينهما

2-VI - تأثير المحل تشكيل الاينولات :

إن الوظيفة الأساسية للمذيب هي إيجاد الوسط الذي من خلاله يمكن ان تتلامس المواد المتفاعلة مع بعضها البعض ،تؤثر طبيعة المذيب على مسار التفاعل حيث اختيار المذيب يملئ المسار الذي يتم من خلاله التفاعل .
إذ يمكن أن نميز:

2-VI - 1 - مذيب قطبي لا بروتوني :

مثل DMF-DMSO-HMPA:تذيب الزوج الأيوني و تحل بقوة الكاتيون مما يؤدي إلى تحرير أكسجين الاينولات و هذا ما يزيد في فعاليته ، مذيب ضعيف القطبية مثل THF لا يذيب جيدا الزوج الأيوني مما يترك الكاتيون مرتبط بالأكسجين و هذا ما يثبط فعاليته النكليوفيلية .

2-VI - 2- مذيب قطبي بروتيني :

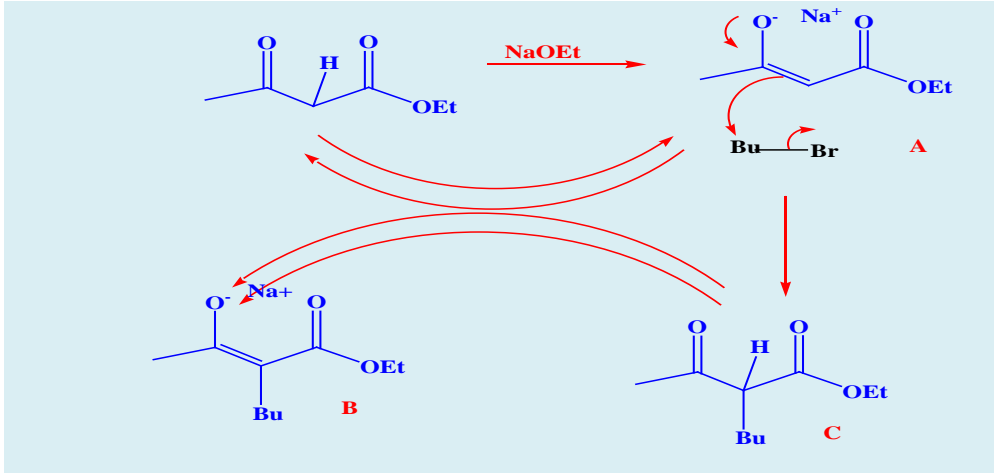
يحل بقوة الكاتيونات و الايونات، يتم هذا عن طريق الروابط الهيدروجينية التي يحل بقوة الايونات ، أكسجين الاينولات منحل بقوة مع المحل و منه فهو مثبط .

2-VI - 3- مذيب غير قطبي :

لا يحل الايونات ، الكاتيون مرتبط بالأكسجين و منه غير فعال مثل الهكسان ، البنزن :

3-VI - 3- تمديد السلسلة الكربونية للمركبات الكربونيلية :

3-VI - 1- اصطناع الكيل الكيتون انطلاقا من استر :

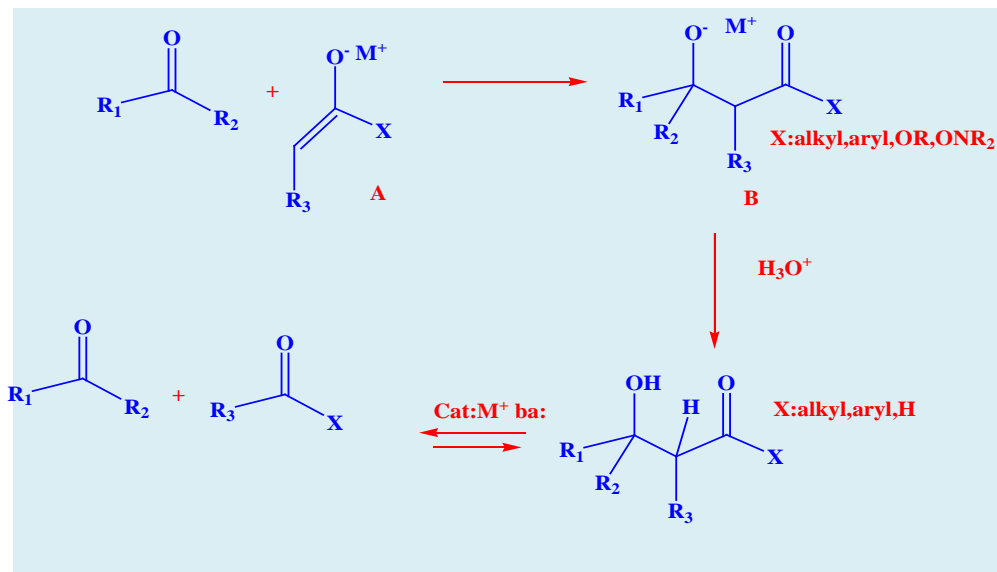


اسيتواسيتات المثيل مركب له مثيل نشط يمكن حذف بروتون باستعمال مكافئ من القاعدة $\text{EtO}^- \text{Na}^+$ لتشكيل اينولات Na^+ المركبت تم عملية الالكلة الاحادية لـ A باستعمال Bu-Br يستمر هذا التفاعل بالرغم من وجود B حيث ينشأ B من تفاعل توازن بين A و C .

يعتبر B نكلوفيل بديل لـ A لكن لوجود اعاقه فراغية يكون اقل فعالية من A و منه يكون نسبة الالكلة الاحادية اكبر من الالكلة الثنائية .
 بعملية التقطير تفصل المركبات احادي الالكلة من ثنائي الالكلة من المركب الأصلي الذي لم يتفاعل .

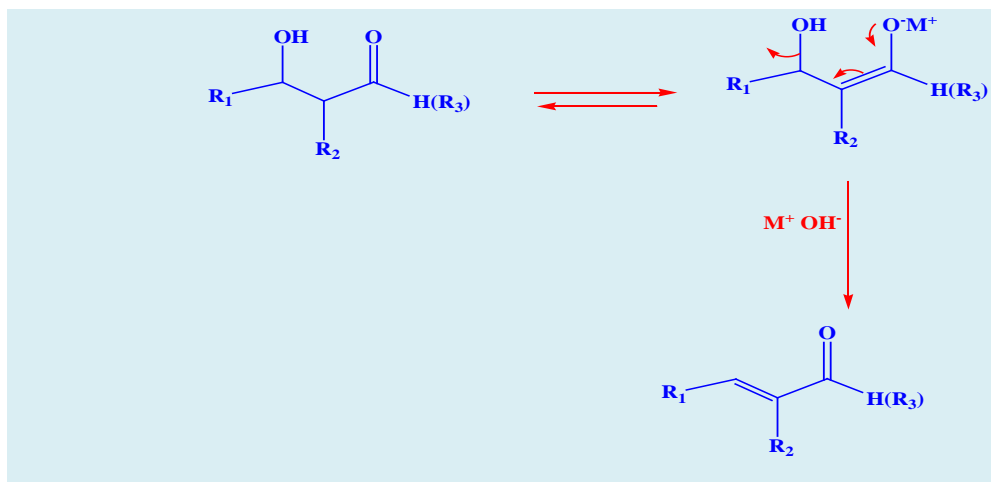
4-VI - تفاعل تكاثف الادول :

هو تفاعل بين مركبان كربونيليان حيث أحدهما يلعب دور النيكوفيل بينما الاخر دور الالكتروفيل.
 تفاعل الادول الذي يؤدي الى β -hydroxycarbonyl يسمى تفاعل اضافة الادول .



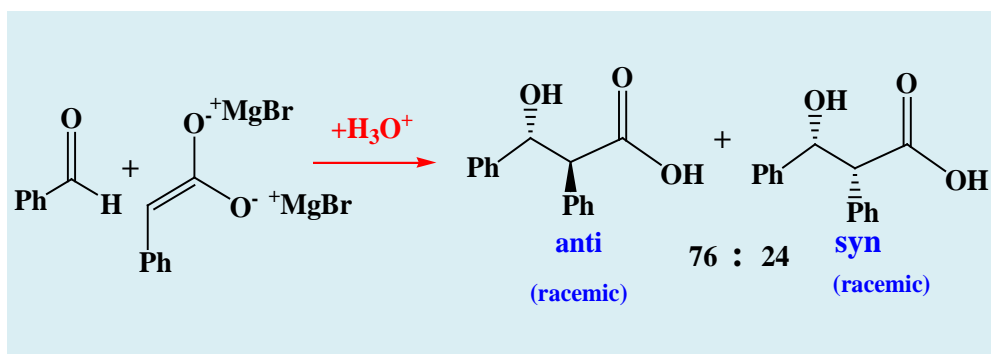
ان تفاعل اينولات A على الكربونيل تفاعل ناشر للحرارة بغض النظر على نوع الاينولات المشتقة من الكيتونات -استر اميد الدهيد يرجع السبب

للأيون M^+ جزء من الناتج B , يمكن إنتاج β -hydroxy carbonyl مباشرة بتفاعل مركبين كربونيليين بوجود حفاز MOH. اما التفاعل الذي يقود الى كربونيل غير مشبع يسمى تفاعل تكاثف الالودول.



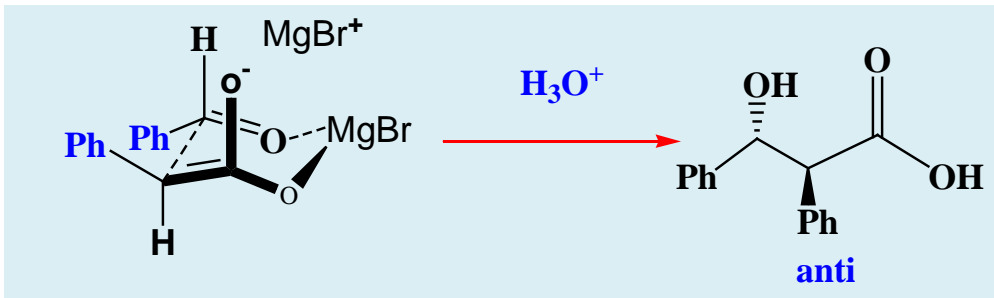
5-VI - المراقبة الفراغية لتفاعل اضافة الالودول :

5-VI-1-تفاعل Ivanov

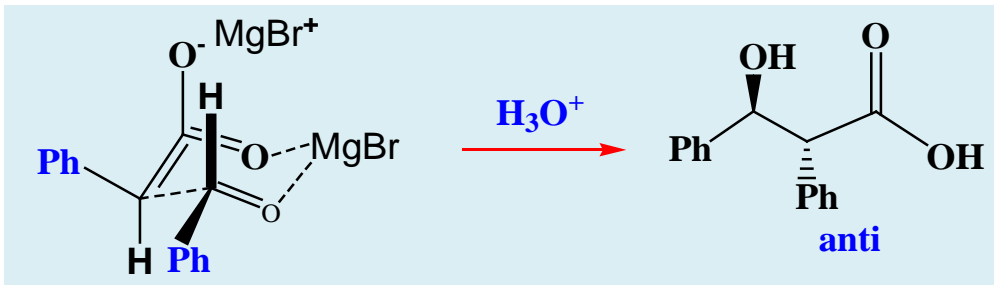


هذا التفاعل تفاعل اضافة اينولات الكربوكسيلات على الالدهيد فنحصل على تماكبات ضوئية بنسب 76:24، تفسر الحالة الانتقالية لـ Zimmerman-Traxler هذه النسب كما يلي:

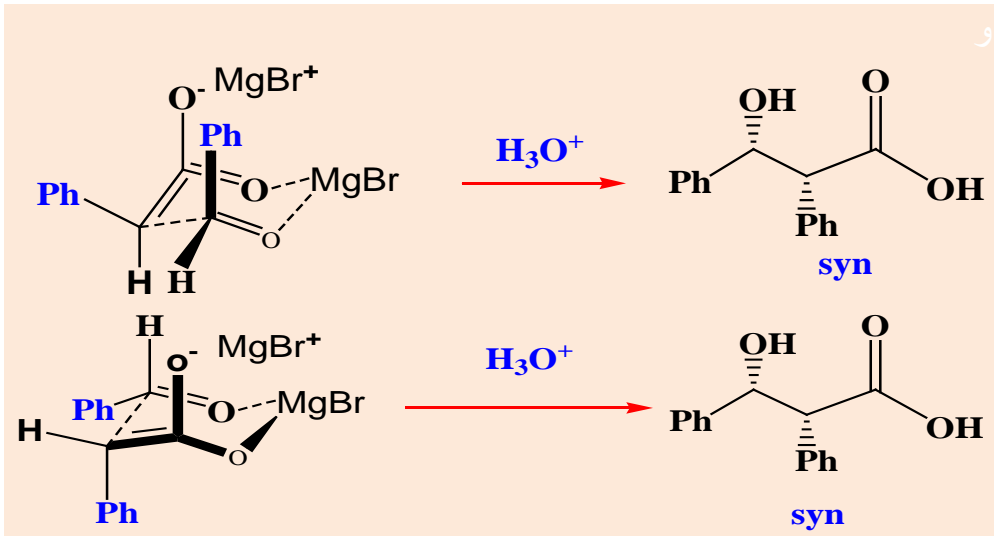
(1) -جهة re -PhCHO مع
 re - enolate جهة



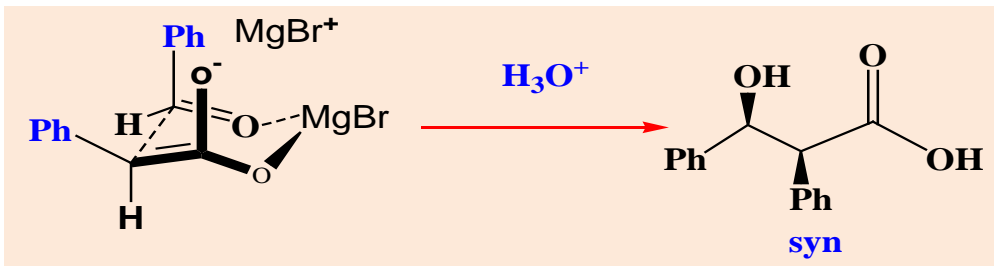
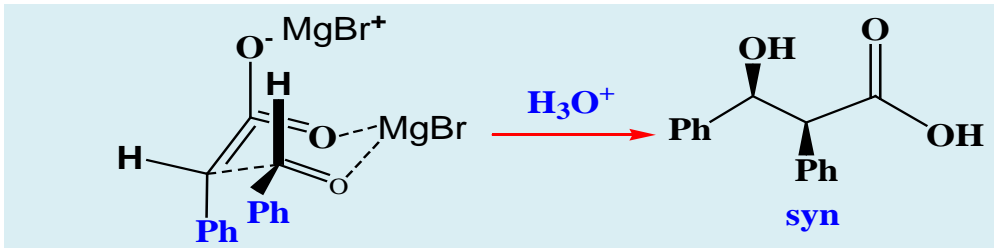
(2) -جهة si - PhCHO مع
 si - enolate جهة



(3) -جهة re -PhCHO مع
 si - enolate جهة



(4) - جهة re - enolate مع
 جهة si - PhCHO



يرجع سبب نسبة syn اقل مقارنة بـ anti لوجود مستبدل Ph محوري
 ومنه اقل استقرار.

الكيمياء (نظري)

أساسيات الكيمياء العضوية

الوحدة الثانية : أساسيات الكيمياء العضوية

الجدارة:

وصف الأسس النظرية العامة للكيمياء العضوية و وصف الهيدروكربونات و الهاليدات و الكحولات و الألدهيدات و ألكيتونات و الأحماض الكربوكسيلية من حيث التسمية والتحضير والتفاعلات والخواص الفيزيائية.

الأهداف:

عندما تكتمل هذه الوحدة تكون لديك القدرة على:

١. معرفة نوع المركب العضوي بناءً على المجموعة الفعالة.
٢. تحديد نوع التفاعل العضوي وذلك بمعرفة المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل.
٣. تسمية أغلب الهيدروكربونات و الهاليدات و الكحولات و الألدهيدات و ألكيتونات و الأحماض الكربوكسيلية.
٤. تحديد ظروف التفاعل اللازمة لتحضير هذه المركبات العضوية.
٥. الإلمام بالخواص الفيزيائية و التمييز بين المركبات المختلفة.

الوقت المتوقع:

١٦ ساعات.

متطلبات الجدارة:

معرفة ما سبق دراسته في "جميع الحقائق السابقة".

الوسائل المساعدة :

٥. جهاز عرض رأسي Overhead Projector.

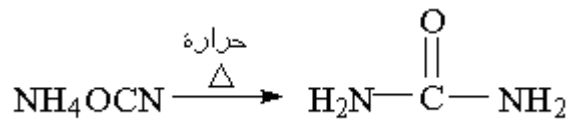
٦. نماذج فراغية للمركبات العضوية.

الفصل الأول :

أسس عامة

١. مقدمة

تعتبر الكيمياء العضوية أحد أهم فروع الكيمياء ، حيث تدرس بناء وتركيب وخواص وتفاعلات تحضير مركبات عنصر الكربون والذي خصص له العلماء فرعا كيميائيا مستقلا تبعا لخواصه الكيميائية والفيزيائية المميزة عن بقية العناصر الكيميائية ، وعنصر الكربون في هذه المركبات العضوية يكون وجوده متزامنا مع عناصر عدة منها الهيدروجين الذي يعتبر الرفيق الغالب وجوده في المركبات عموما وكذلك الأوكسجين والنيتروجين والهالوجينات وأحيانا بعض العناصر الأخرى مثل الفسفور والكبريت وغيرها ، وقد سُمي هذا الفرع من الكيمياء بهذا الاسم بناء على اعتقاد وتصور خاطئ بأن هذه المركبات جميعها كانت تتبع بشكل أو بآخر للعمليات الحيوية والكائنات الحية وبشكل أدق من مصادر حيوانية ونباتية ، وبقي هذا الاعتقاد سائدا حتى تمكن العالم فولر Wohler من الحصول على مادة اليوريا (وهي مادة عضوية وإحدى مكونات البول) من مواد غير عضوية وذلك بتسخين سيانات الأمونيوم ، كما في المعادلة التالية:



وبعد تلك التجربة ، أصبح واضحا ، أنه يمكن الحصول على المركبات العضوية من مصادر غير حية ، كما انه يمكن تصنيفها في المختبر. وأفرد العلماء بعد ذلك لهذه المركبات التي تتبع العمليات أو الصور الحيوية فرعا للكيمياء العضوية يسمى الكيمياء الحيوية

إن عدد المركبات العضوية المعروفة حتى الآن تزيد على ثلاثة ملايين مركب ، وهذا العدد يفوق بمرات كثيرة عدد المركبات غير العضوية . كما أن الآلاف من المركبات العضوية الجديدة يكتشف كل

عام. ويرجع السبب في ذلك أن المركبات العضوية تتكون بشكل رئيس من عنصر الكربون والذي له القدرة على عمل روابط مع نفسه ومع غيره من العناصر .

ودراسة الكيمياء العضوية مهمة جداً في كثير من المجالات التي تؤثر بشكل مباشر أو غير مباشر في حياة الإنسان وسعادته. فهي كيمياء المكونات الأساسية للنباتات والحيوانات ، كالبروتينات والكربوهيدرات والفيتامينات والمواد الدهنية والإنزيمات والهرمونات وغيرها ، كما أن المركبات العضوية مهمة في صناعة الملابس التي نلبسها ، والوقود الذي نستعمله في المصانع ، ولتحريك السيارات والطائرات والسفن ، كما تدخل الكيمياء العضوية في صناعة الأدوية والعقاقير ، كما تدخل في صناعة الورق والمطاط والبلاستيك ، والمبيدات الحشرية والاسمدة ، والمتفجرات وغيرها، ويعد البترول والغاز الطبيعي والفحم من أهم المصادر التي نحصل منها على الكثير من المركبات العضوية.

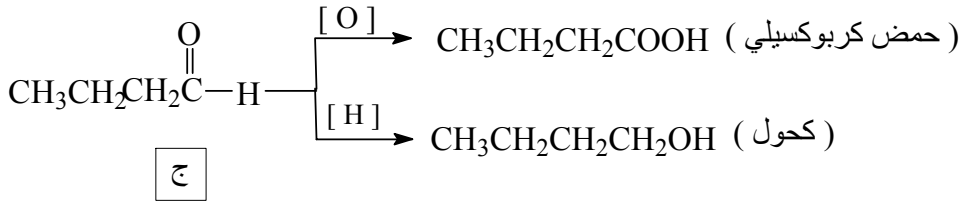
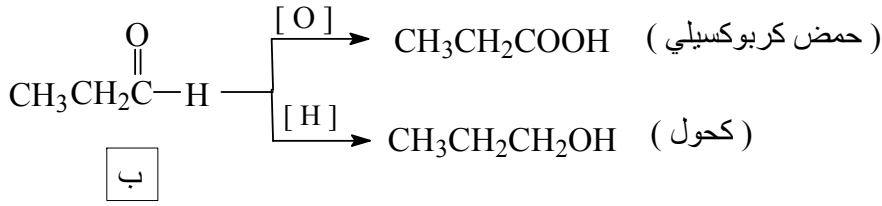
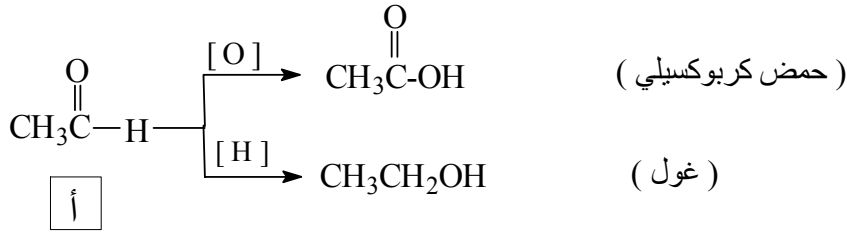
ولتسهيل دراسة هذا العدد الكبير من المركبات العضوية ، فقد قسمت تلك المركبات إلى عدد من المجموعات التي لها تشابه كبير في الخواص الفيزيائية والكيميائية . وقد بني هذا التقسيم على مفهوم المجموعات الوظيفية Functional Groups . وتعرف المجموعة الوظيفية بأنها عبارة عن الجزء الفعال من المركب العضوي ، الذي تجري عليه معظم التفاعلات الكيميائية ويحدد كثير من الخواص الفيزيائية للمركب . فالمجموعة الوظيفية التي تشير إلى الأغوال على سبيل المثال ، هي مجموعة الهيدروكسيل (OH -) مرتبطة برابطة مفردة مع ذرة كربون مهجنة من نوع sp^3 . وسنحاول في هذا الفصل إعطاء لمحة موجزة عن المجموعات الوظيفية المهمة ، والتعرض بشكل مبسط للتسمية والخواص الفيزيائية والخواص الكيميائية ، أما التفاصيل فستترك لمقررات متخصصة ومتقدمة في الكيمياء العضوية .

٢. المجموعة الفعالة Functional Group :

يطلق لفظ المجموعة الفعالة على ذرة أو مجموعة من الذرات توجد في تركيب جزيء المركب العضوي وتحدد فعالية هذا المركب . فعلى سبيل المثال فإن كلا من المركبات ا، ب، ج يحتوي مجموعة

المميزة الألدهيدات . لهذه المركبات الثلاثة صفات وخواص كيميائية متشابهة فكل واحد

منها يمكن أكسدته واختزاله إلى حمض كربوكسيلي وكحول على التوالي :



وكما يتضح من التفاعلات السابقة أنه على الرغم من اختلاف البنية التركيبية للمركبات الثلاثة إلا أنها جميعا تعطي نواتج متشابهة نظرا لوجود مجموعة الالدهيد (CHO-) المشتركة في تركيبها بغض النظر عن بقية الجزيء. وعليه فان المجموعة الفعالة هي الجزء النشط في جزيء المركب العضوي ، ووفقا لذلك فإنه يتم تقسيم المركبات العضوية إلى طوائف محددة . وفكرة تقسيم المركبات العضوية إلى طوائف كل منها تضم آلاف المركبات ولكن بمجموعات فعالة معينة ، لها أهمية كبيرة خاصة فيما يتعلق بتسمية المركبات العضوية و كذلك تحديد موقع التفاعل في جزيئات هذا المركب . ويبين جدول (١ - ١) أهم المجموعات الفعالة .

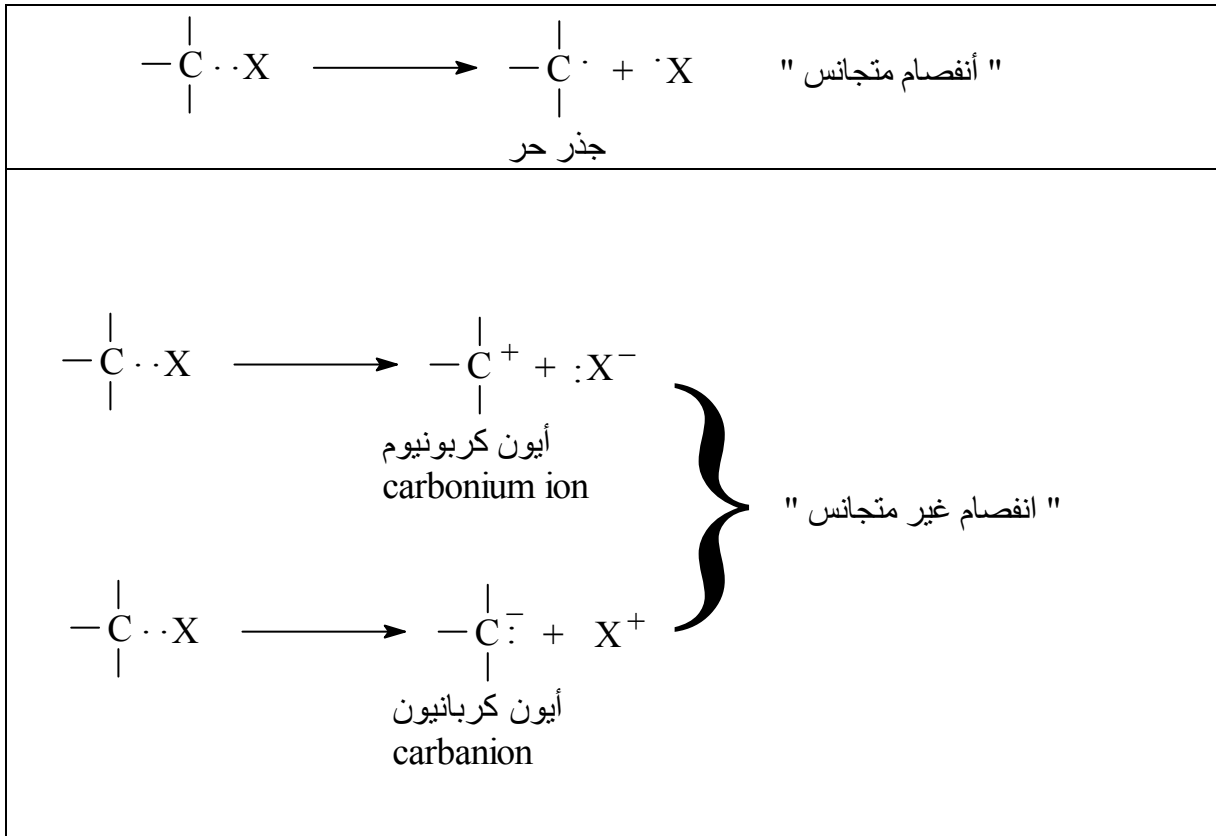
الجدول (١ - ١) : المجموعات الفعالة

أمثلة	اسم المجموعة الفعالة	الصيغة البنائية للمجموعة الفعالة
$H_2C=CH_2$	الألكينات	
	المركبات الأروماتية (المركبات العطرية)	
$H-C\equiv C-H$	الألكاينات	$-C\equiv C-$
CH_3I ,	الهاليدات العضوية	 (X = I, Br, Cl, F)
CH_3CH_2OH	الكحولات	
CH_3-O-CH_3	الإثيرات	
	الألدهيدات	
	ألكيتونات	
	الأحماض الكربوكسيلية	
	مشتقات الأحماض الكربوكسيلية	 (Y = Cl, OR, NR ₂ , ...)
CH_3NH_2 ,	الأمينات	
CH_3CN	النيتريلات	

CH ₃ NO ₂ , 	مركبات نيترو	
CH ₃ SH	الثيولات	

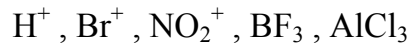
٣. تفاعلات المواد العضوية :

تعتمد التفاعلات في الكيمياء العضوية في الغالب على المجموعات الوظيفية ودورها في تحديد نوع التفاعل وسيره التي غالباً ما تكون عبارة عن فك (انفصام) روابط وتكوين روابط أخرى جديدة .
والروابط في معظم المركبات العضوية هي روابط تساهمية تمثل الواحدة منها بإلكترونين بين الذرتين المرتبطتين . وقد يحدث انفصام بشكل متجانس " hemolytic " حيث تحتفظ كل من الذرتين المرتبطتين بالإلكترون ، أو بشكل غير متجانس " heterolytic " حيث تحتفظ إحدى الذرتين بالإلكترون الرابطة .
ولتوضيح ذلك دعنا نلق نظرة على الاحتمالات المتوقعة من انفصام الرابطة بين ذرة X وذرة كربون .

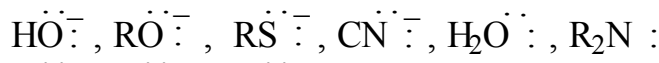


ويحتاج انفصام (فك) الرابطة إلى طاقة كما أن تكوينها ينتج عنه طاقة ، وطاقة التفاعلات من أهم الأمور التي يتعامل معها دارس الكيمياء عند دراسة التفاعلات الكيميائية . وتختلف كمية طاقة انفصام الرابط باختلاف الروابط ونوعها وكذا تختلف كمية الطاقة التي تنتج عن تكوين الروابط .

ويتحدد نوع الانفصام وفقاً للسالبية الكهربائية للذرات المرتبطة بالرابطة التي يحدث عليها التفاعل ، فإذا كانت ذرة X في مثالنا أعلاه تتمتع بسالبية كهربائية مقاربة لنظيرها في الكربون ، عندئذ نتوقع أن يحدث انفصام متجانس . أما لو كانت السالبية الكهربائية مختلفة عن نظيرها لذرة الكربون فإن الانفصام المتوقع هو غير متجانس وتتكون الأيونات السالبة (أيون الكربانيون) إذا كانت X أقل سالبية كهربائية من الكربون . وتنشأ الأيونات الموجبة (أيون الكربونيوم) إذا كانت قابلية ذرة الكربون لجذب الإلكترونات أقل من ذرة X . وعن مدى قطبية هذه الروابط يمكن إدراك كيفية تكون الأيونات المشحونة . وحيث إن جميع التفاعلات تحدث عند مراكز الشحنات فإنه يطلق على هذه المراكز بالكواشف ولديها القدرة بالهجوم على روابط الجزيئات العضوية والذي يسفر عنه تكوين روابط جديدة . هذه الكواشف شديدة الفعالية وهي إما أن تكون جذورا حرة (انفصام متجانس) أو أيونات موجبة أو سالبة ، ويطلق عليها كواشف إلكتروفيلية (Electrophiles (E⁺) وكواشف نيكلوفيلية (Nu⁻) Nucleophiles على التوالي . وبصورة عامة يعرف الكاشف الإلكتروني بأنه الكاشف الذي لديه استعداد لتقبل الإلكترونات (يفتقر للشحنة السالبة) أي انه حمض لويس . ويمكن أن يكون موجبا أو متعادلا مثل :

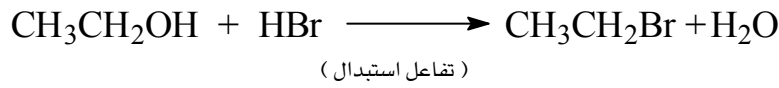


أما الكاشف النيكلوفيلي فهو الكاشف الذي لديه القدرة على إعطاء الإلكترونات (غني بالإلكترونات) أي انه قاعدة لويس . ويمكن أن يكون سالبا أو متعادلا مثل :

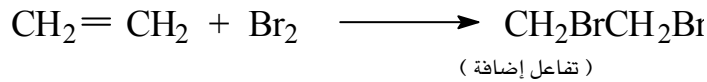


أن تصنيف التفاعلات العضوية يوضح التغيرات التي تحدث على روابط ذرات الكربون التي يحدث عندها التفاعل ، ووفقا لذلك فإنه يمكن تصنيفها إلى ثلاثة أقسام رئيسية :

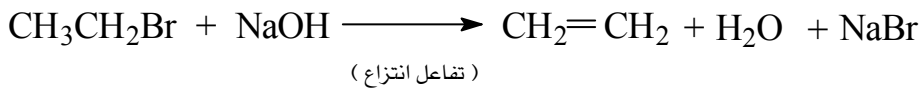
١ - تفاعلات الإستبدال أو الإحلال substitution ، حيث تزاح ذرة أو مجموعة مرتبطة بذرة الكربون ويحل محلها ذرة أو مجموعة أخرى .



٢ - تفاعلات الإضافة addition : يشتمل هذا النوع من التفاعلات على زيادة عدد المجموعات المرتبطة بذرات الكربون حيث يصبح الجزيء مشبعاً .



٣ - تفاعلات الانتزاع (الحذف) elimination ، ويشتمل على نقصان عدد المجموعات المرتبطة بذرات الكربون حيث يصبح الجزيء غير مشبع (تزداد خاصية عدم التشبع بالجزيء) .

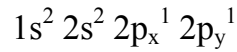


٤. التهجين في ذرة الكربون

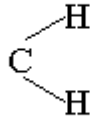
هناك ثلاثة أنواع من التهجين تسلكها ذرة الكربون أثناء التفاعل مع الذرات الأخرى وهي sp^3 و sp^2 و sp .

أ. التهجين من نوع sp^3

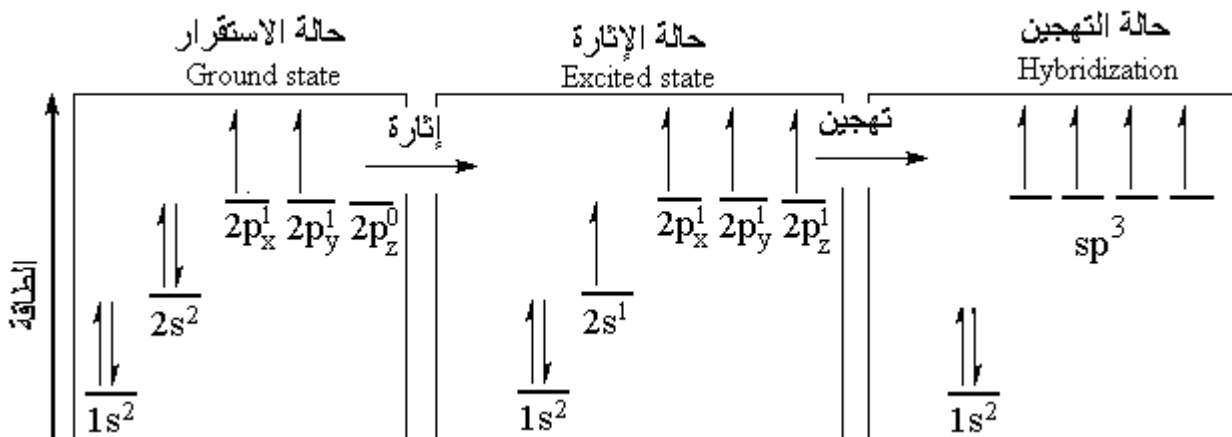
نأخذ مثال مركب الميثان CH_4 . ففي هذا الجزيء يفترض أن يكون الترتيب الإلكتروني لذرة الكربون كما يلي:



و حسب هذا الترتيب يُتوقع وجود رابطتين تساهميتين و الحصول على المركب:

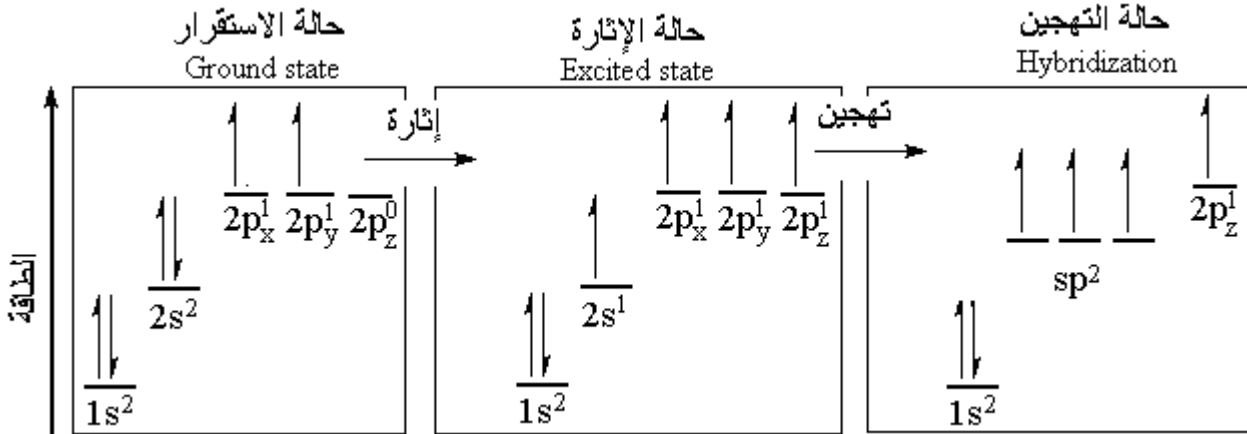


و لكن الواقع يشر إلى غير ذلك و دلت الدراسات أن روابط جزيء الميثان عددها أربعة. و لشرح هذا الاختلاف فقد اقترح لينوس باولينغ Linus Pauling أنه بتوفير الطاقة اللازمة للكربون في حالة الاستقرار (الحالة التي تكون فيها الإلكترونات موزعة في أدنى طاقة ممكنة) لنقل إلكترون واحد من مدار $2s$ إلى مدار $2p_z$ (الشكل). و هذا التهجين يسهل تكون أربعة روابط تساهمية مع ذرات الهيدروجين.



ب. التهجين من نوع sp^2

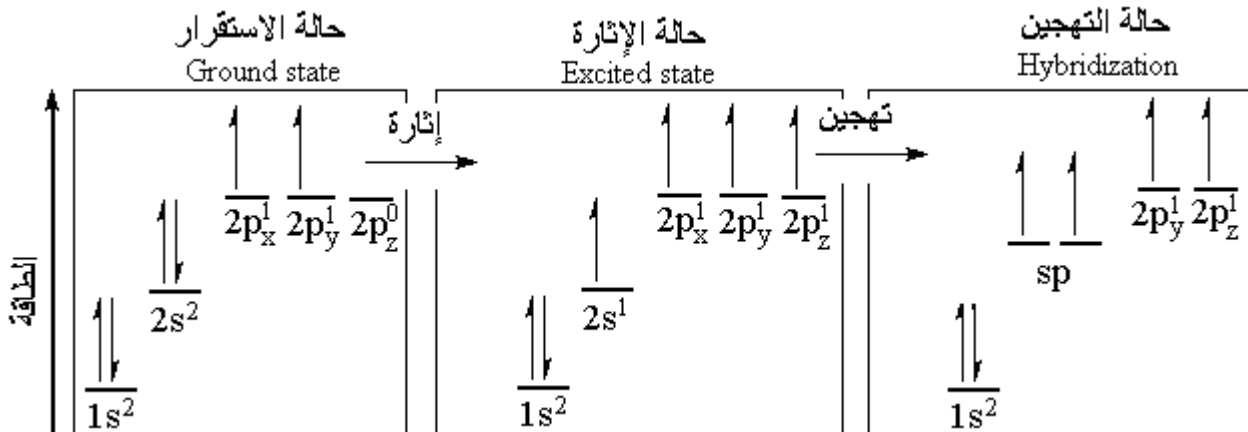
ينتج التهجين من نوع sp^2 تتحد مدارات $2p_x$ و $2p_y$ مع مدار $2s$ وتتكون ٣ مدارات على شكل فصوص حيث تبلغ نسبة p ثلثين و نسبة s ثلث واحد.



و تمتد الفصوص الثلاثة لمدارات sp^2 في اتجاه زوايا مثلث متساوي الأضلاع أو الجوانب، و تقدر الزوايا بين المدارات المهجنة بـ 120° ، أما المدار $2p_x$ غير المهجن فهو عمودي على مستوى مدارات sp^2 .

ج. التهجين من النوع sp

كما في حالة sp^2 و sp^3 ، عندما يبلغ الكربون حالة الإثارة فإن مدار $2s$ و مدار واحد فقط من $2p$ الثلاث تصبح مسموح لها بالتهجين، و ينتج من ذلك مدارين متساويين أو متكافئين من النوع sp و مدارين آخرين من النوع $2p$.



و بأخذ الأستيلين $H-C\equiv C-H$ كمثال نجد أنه يتكون من ثلاث روابط تساهمية من النوع σ و روابطتين من النوع π و كلها تقع في استقامة واحدة بزاوية 180° م. هذا و تتكون رابطتي π نتيجة لتداخل المدارين $2p_y$ و $2p_z$.

٥. أنواع الروابط التساهمية

هنالك نوعان من الروابط التساهمية: رابطة σ (سيجما) و رابطة π (باي):

رابطة σ (سيجما):

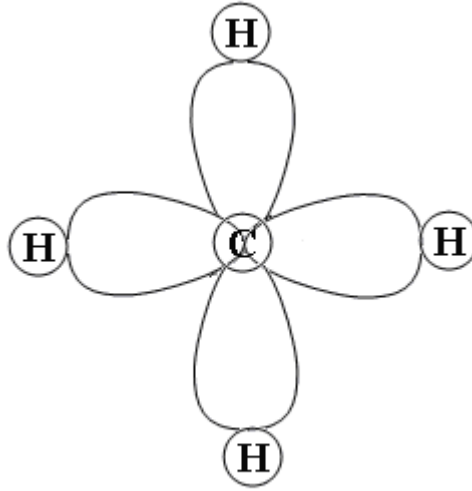
هي أبسط الروابط الكيميائية و لها شكل أسطواني حول محور الارتباط بين نواتي ذرتين (مثل الهيدروجين و الكربون) و تتكون هذه الرابطة :

١. إما من إلكترونين من مدارات s كما في حالة جزيء غاز الهيدروجين.

٢. إما من إلكترون s و إلكترون من مدار p

٣. و قد تتكون من إلكترون من مدار s و آخر من مدار sp^3 كما هو الحال في جزيء الميثان.

٤. أو من إلكترون من مداري sp^3 كما هو الحال في الإيثان (الرابطة بين C-C).

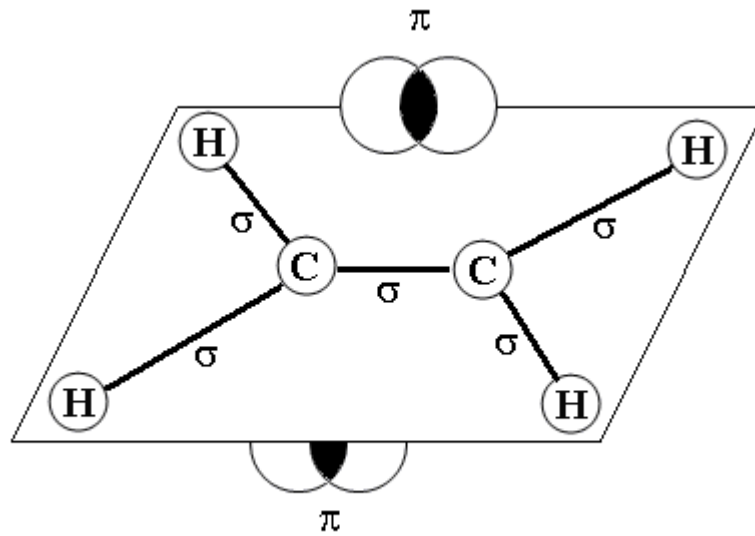


الميثان (4 روابط σ)

الرابطة π (باي):

الرابطة باي (الرابطة π) هي الرابطة التي لها شكل مسطح عقدي يحتوي على الخط الفاصل بين الذرتين. وتحدث الرابطة عند حدوث تداخل جانبي بين مدارات من نوع p. وعموماً، فإن المدارات d وحتى الرابطة سيجما يمكن أن يتداخل في الترابط باي.

الروابط باي عادة ما تكون أضعف من الرابطة سيجما لأن مداراتها تذهب أبعد من الشحنة الموجبة الموجودة في النواة، مما يتطلب طاقة أقل.



الإيثيلين (4 روابط σ و 2 روابط π)

الفصل الثاني :

الهيدروكربونات

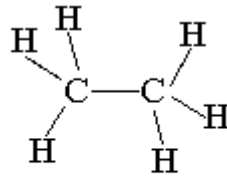
١. مقدمة

الهيدروكربونات هي المركبات الكيميائية التي تحتوي على كربون (C) وهيدروجين (H) فقط تكون متربطة مع بعضها في صور مختلفة كما سيأتي معنا لاحقاً ، ومن الممكن تقسيم الهيدروكربونات مبدئياً إلى صنفين رئيسيين: هيدروكربونات أليفاتية و هيدروكربونات عطرية.

أولاً: هيدروكربونات أليفاتية :

وتتضمن مركبات مستقيمة السلسلة ومتفرعة وحلقية ويمكن تقسيم الهيدروكربونات الأليفاتية إلى مجموعتين ، وذلك بموجب نوعية روابط الكربون - الكربون التي تتضمنها . وهاتان المجموعتان هما :

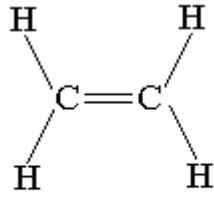
١. الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة saturated هي المركبات العضوية التي تحتوي على روابط مفردة فقط بين ذرات (كربون - كربون) وتسمى الكانات alkanes . مثل CH_3-CH_3 Ethane .



Ethane الإيثان

٢. الهيدروكربونات الأليفاتية غير مشبعة unsaturated ، وهي المركبات التي تحتوي على روابط متعددة (أكثر من واحد) بين ذرات الكربون ، وتشمل :

أ. الالكينات alkenes وهي عبارة عن المركبات التي تحتوي على روابط كربون - كربون مزدوجة (C=C) مثل الإثيلين كما هو موضح في الشكل التالي.



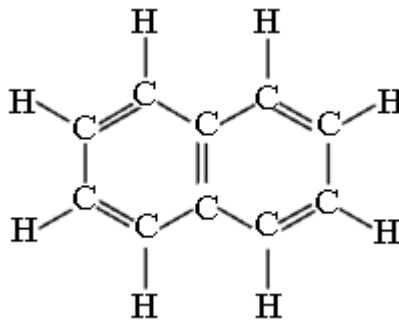
Ethylene الإيثيلين

ب. الألكينات alkynes وهي عبارة عن المركبات التي تحتوي على رابطة كربون - كربون ثلاثية ($\text{C}\equiv\text{C}$) واحده على الأقل ، والمركبات التي تحتوي على أكثر من رابطة متعدد ، سواء كان المركب مفتوح السلسلة أم حلقيًا ومثال هذه المجموعة مركب الأسيتلين.



Acetylene الأسيتلين

ج. الهيدروكربونات الأروماتية العطرية Aromatic Hydrocarbons وتشمل البنزين ومشتقاته ، و الهيدروكربونات المتعددة الحلقة البنزين C_6H_{12} والنفثالين C_{10}H_8 كما هو في الشكل التالي.



١. الألكانات Alkanes :

الألكانات مركبات هيدروكربونية المشبعة ، أي تحتوي على ذرات الكربون والهيدروجين ، وتوجد في الغاز الطبيعي والبتترول ، وأول أفراد هذه المجموعة هو الميثان الذي يتكون بتحليل المواد النباتية في قاع البرك حيث لا يوجد هواء وهو يعرف بغاز المستنقعات، ويطلق على الألكانات أحيانا البرافينات .

جميع المركبات الهيدروكربونية المشبعة لها الصيغة الجزيئية التالية : C_nH_{2n+2} حيث n عدد صحيح موجب ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$ الخ) ويبدل (n) على عدد ذرات الكربون وتسمى هذه المجموعة أيضا البارفينات في حال كون ($n > 20$). وتبين الصيغة الجزيئية أن هذه المركبات مشبعة يعني أن ترتبط كل ذرة كربون فيها بأربع روابط فردية ، بعضها يكون مع ذرة هيدروجين أو أكثر وبعضها مع ذرة أو ذرات كربون .

١.١ تسمية الألكانات :

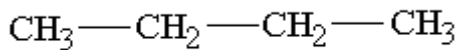
أن جميع الألكانات تنتهي دائما بالمقطع (-ane) يعني اضافة (إن) آخر الاسم للألكانات ، الألكانات الأربعة الأولى لها أسماء خاصة أما ما يليها فلها أسماء مشتقة من ذرات الكربون (باللغة الإغريقية) التي في الجزيء وتنتهي بالمقطع (-ane) ، وفيما يلي جدول (٢ - ١) يوضح ذلك.

الجدول ٢ - ١ : تسمية الألكانات

N	الصيغة	اسم المركب
1	methane	ميثان
2	ethane	ايثان
3	propane	بروبان
4	butane	بيوتان
5	Pentane	بنتان
6	hexane	هكسان
7	heptane	هبتان
8	octane	أوكتان
9	nonane	نونان
10	decane	ديكان

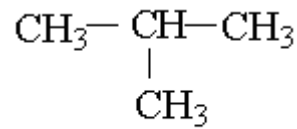
واضح أن كل مركب من هذه المجموعة يزيد عن المركب السابق له زيادة ثابتة هي CH_2 وتسمى مثل هذه المجموعة ميثيلين Methylene ، ويمكن أن يكون لنفس الصيغة الجزيئية أكثر من مشابه كما يتضح من الأمثلة التالية :

المثال الأول : Butane C_4H_{10}



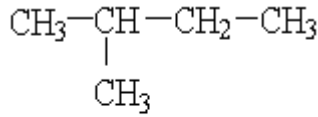
n-Butane

البيوتان النظامي أو العادي



Isobutane

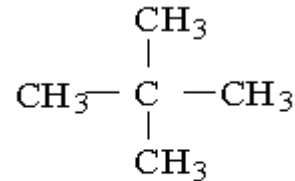
المثال الثاني : Pentane C_5H_{12}



بنان - أيزو
Isopentane



بنان - عادي
N-pentane



بنان - نيو
Neopentane

٢.١ مجموعة الألكيل (R-) Alkyl Group :

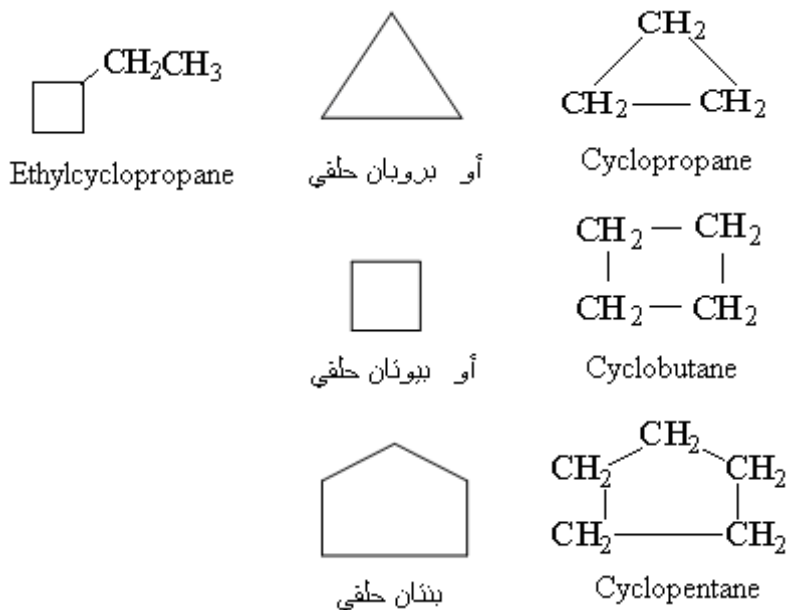
مجموعة الألكيل (R-) عبارة عن ألكان أزيلت منه ذرة هيدروجين فعند إزالة ذرة هيدروجين من الميثان نحصل على مجموعة methyl CH_3- ميثيل ، وعند إزالة ذرة هيدروجين من الإيثان نحصل على مجموعة إثيل (CH_3CH_2-) Ethyl . ويبين الجدول (٢ - ٢) مجموعات الألكيل المهمة والشائعة الاستعمال في الكيمياء العضوية.

الجدول ٢ - ٢ : مجموعات الألكيل

اسم مجموعة الألكيل	الصيغة البنائية لمجموعة الألكيل	الألكان
Methyl	CH ₃ -	Methane CH ₄
Ethyl	CH ₃ CH ₂ -	Ethane CH ₃ CH ₃
N-Propyl	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	Propane CH ₃ CH ₂ CH ₃
Isopropyl n-Butyl sec- Butyl	CH ₃ -CH-CH ₃ CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ - CH ₃ CHCH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃ n-Butane
Isobutyl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH} \text{CH}_2^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH} \text{CH}_3 \end{array}$
Tert-butyl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3\text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Isobutane

٣.١ تسمية الألكانات الحلقية Cycloalkanes

تسمى الألكانات الحلقية بإضافة المقطع سايكلو أو حلقي لاسم الألكان المقابل لذرات الكربون المكونة للحلقة كما يتضح معنا في ما يلي :

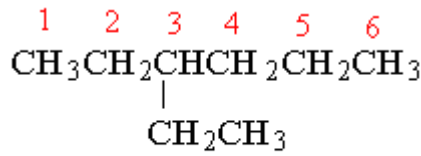


١.٤ الطريقة النظامية لتسمية الألكانات IUPAC :

تسمى الألكانات المتفرعة والمعقدة باتباع مجموعة من القواعد التي وضعها الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة و التطبيقية ، التي تعرف بقواعد: IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry وهذه القواعد هي :

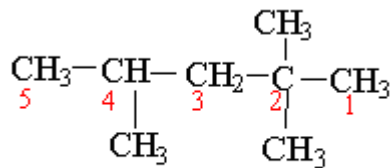
١. تُعد أطول سلسلة كربونية مستمرة في الصيغة البنائية هي المركب الأساس (الأم) أما المجموعات الألكيلية الجانبية فتعد فروعاً أو بدائل .

٢. ترقم السلسلة الرئيسية من الطرف أو النهاية الأقرب إلى الفرع الجانبي بحيث يأخذ الفرع أقل عدد من الأرقام . ويتم البدء في كتابة الاسم بوضع الرقم الدال على الفرع متبوعاً بخط قصير (-) ثم يليه اسم الفرع (البديل) وأخيراً اسم المركب الأساسي ، ويختتم الاسم بالمقطع ane ليبدل على أن المركب مشبع أما الفروع الألكيلية فكل منها يختتم بالمقطع yl كما يتضح من المثال التالي :



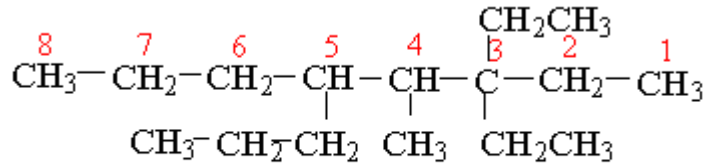
hexane 3-Ethyl

٣. إذا تعدد وجود البدائل التي هي من نوع واحد (كالمجموعات الألكيلية المتشابهة) على طول السلسلة الكربونية الرئيسية ، تستخدم المقاطع di ، tri ، tetra ، penta وهكذا تدل على التكرار أي اثنين ، ثلاثة ، أربعة أو خمسة الخ وموضع هذه البدائل يدل عليها بأرقام مناسبة تفصل بينهما فاصلة ، وهكذا وإذا تكرر البديل نفسه مرتين على ذرة كربون واحدة فيتكرر الرقم مرتين كما يتضح من المثال التالي :



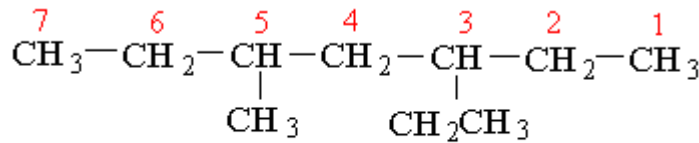
2-2-4-Trimethylpentane

٤. إذا اتصلت عدة بدائل ألكيلية مختلفة على السلسلة الرئيسية فتم تسميتها وفقاً لنظام الترتيب الأبجدي مثال :



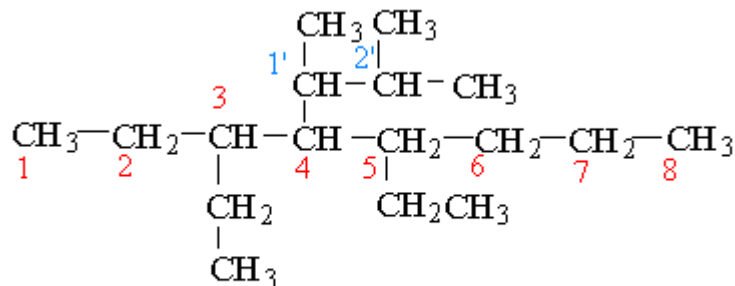
3,3-Diethyl-4-methyl-5-n-propyloctane

٥. عندما تقع مجموعتان فرعيتان مختلفتان على بعد واحد من كلا طرفي السلسلة الرئيسية من الطرف الأقرب إلى الفرع الذي يبدأ أولاً في الهجاء اللاتيني كما يلي :



3-Ethyl-5-Methylheptane

٦. إذا كان البديل (أو الفرع) سلسلة ألكيلية ذات فروع أخرى متشعبة فإنه تتم تسميتها كما لو كانت مركباً قائماً بذاته ، إلا أنه ينتهي بالمقطع (yl) بدل من المقطع (ane) ، كما أنه يتم ترقيمه ابتداءً من ذرة الكربون المتصلة بالسلسلة الأم مع مراعاة وضع الاسم بين قوسين ويسبق هذين القوسين رقم ذرة الكربون التي يقع عليها الفرع المتشعب كما يتضح من المثال التالي :



3,5-Diethyl-4(1',2'Dimethylpropyl) octane

٧. إذا وجدت بدائل أخرى على السلسلة الأم غير مجموعات الألكيل مجاميع البدائل (المجموعة) على تلك السلسلة يتم ترتيبها عن طريقة الحروف الأبجدية . ويوضح الجدول التالي اسماء لبعض البدائل (المجموعة) غير الألكيلية:

F:	Fluoro	NO ₂ :	Nitro
Cl :	Chloro	NH ₂ :	Amino
Br :	Bromo	CN :	Cyano
I :	Iodo		

مثال :



3-Bromo-2-chloro-4-methylpentane

مما يجدر ذكره أنه عند استخدام نظام الحروف الأبجدية كأساس لترتيب المجموعة فإن البادئة iso- وكذلك البادئة neo- تؤخذ أحرفها الأولى بعين الاعتبار كجزء من الحروف الهجائية عند التسمية ، أما الحروف أو البوادي tert- و sec- وكذلك di و tri فإنها لا تؤخذ بعين الاعتبار كجزء من الحروف الهجائية .

١. ٥ الخواص الفيزيائية الألكانات :

الألكانات مركبات غير قطبية nonpolar ، تتميز بانخفاض درجات غليانها مقارنة بالمواد العضوية الأخرى ، فالألكانات من C₁ إلى C₄ غازات عند درجات الحرارة العادية ، أما الألكانات من C₅ إلى C₁₇ فتكون سائلة ، بينما نجد أن الألكانات التي يزيد عدد ذرات الكربون فيها على ١٨ تكون في حالة صلبة . أما فيما يتعلق في الذائبية ، فإن الألكانات لا تذوب في الماء ، ولكنها تذوب في المذيبات غير القطبية ، كالبنزين والإيثور ورابع كلوريد الكربون حسب القاعدة العامة في الذائبية التي تنص على أن

(المثل يذيب المثل) والألكانات أقل كثافة من الماء ، إذ تطفو الألكانات السائلة على سطح الماء عند محاولة مزجها .

٦. ١ الخواص الكيميائية للألكانات :

تعد الألكانات مواد خاملة كيميائياً ، لذلك يطلق عليها أحيانا لفظ البرافينات للدلالة على خمولها الكيميائي أما تفاعلاتها الرئيسية فهي :

١. الاحتراق combustion :

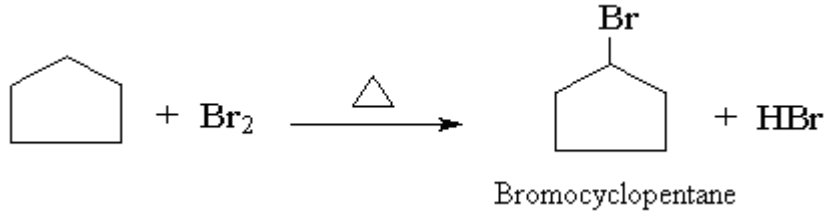
تتفاعل الألكانات شأنها في ذلك شأن معظم المركبات العضوية - مع كمية كافية من الأوكسجين لإعطاء ثاني أوكسيد الكربون وبخار الماء . إضافة إلى كمية من الطاقة.



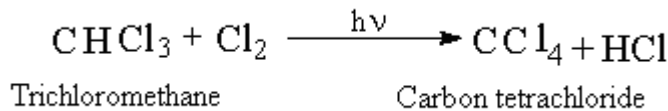
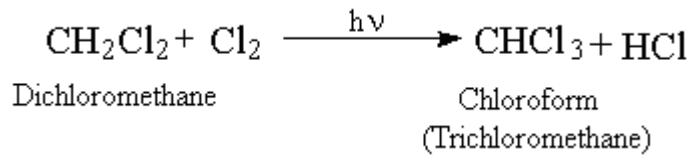
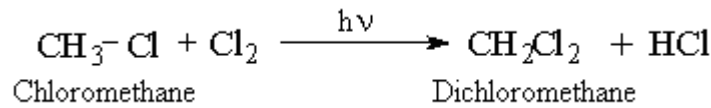
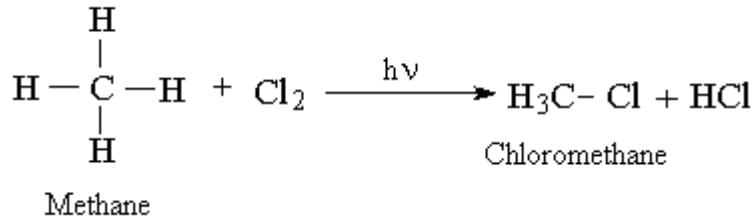
٢. الهلجنة Halogenation :

تتفاعل الألكانات (والألكانات الحلقية) مع الكلور Cl_2 والبروم Br_2 بوجود أشعة الشمس ، أو بالتسخين لإعطاء هاليدات الألكيل ، إذ تستبدل واحدة أو أكثر من ذرات الهيدروجين في الألكان بكلور أو بروم ، كما في الأمثلة التالية :

مثال (١) :



مثال (٢) :



٧. ١ مصادر الألكانات وطرق تحضيرها :

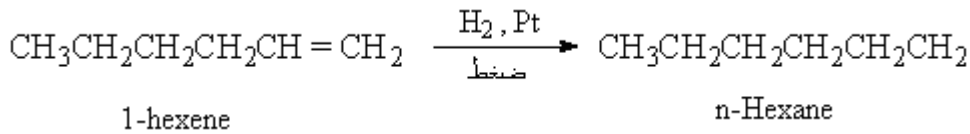
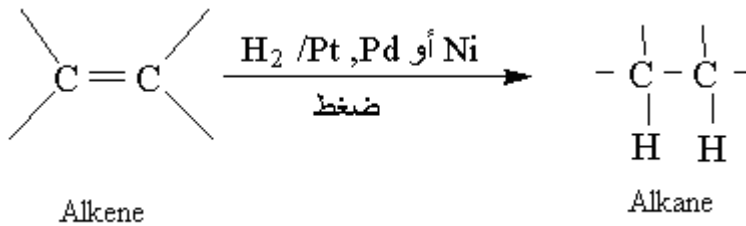
يعد البترول والغاز الطبيعي المصدرين الرئيسيين للألكانات ، والهيدروكربونات بشكل عام . إذ يشكل الميثان أكثر من ٨٠٪ من الغاز الطبيعي ، أما المكونات الأخرى فهي الإيثان والبروبان والبيوتان . أما

البتترول فهو مزيج معقد من مواد عضوية مختلفة ، وتشكل الهيدروكربونات معظمها . ويتم فصل مكونات البتترول عن بعضها عن طريق عملية التكرير Refining . إلا أن الألكانات العليا يصعب ذلك .

ومن الصعب الحصول عليها في صورة نقية بالطريقة السابقة وذلك لتقارب درجة غليانها ، ولكن يمكن الحصول على مثل هذه المركبات وعلى درجة كبيرة من النقاوة بطرق كيميائية مختلفة أهمها :

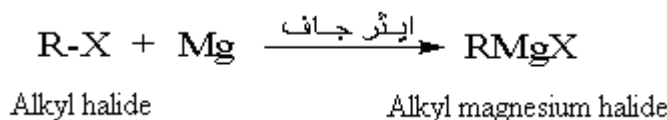
١- اختزال (هدرجة) الألكينات .

يمكن اختزال الألكينات بواسطة الهيدروجين في وجود عامل مساعد مثل البلاتين أو النيكل أو البلاديوم لتعطي ألكانات .

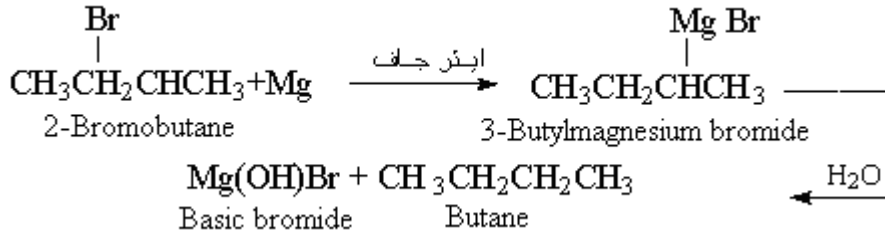
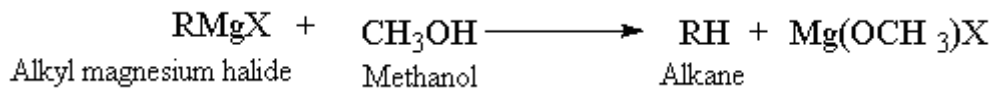
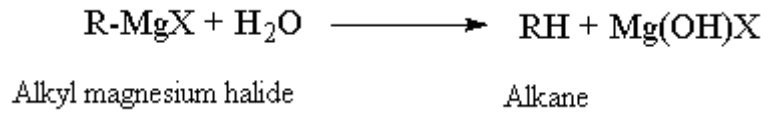


٢- تفاعل جرينارد :

يتفاعل معدن الماغنسيوم مع هاليدات الألكيل ، في وجود الإيثر الجاف كمذيب ، ليعطي مركبات تسمى كواشف جرينارد Grignard reagents . تعتبر هذه من أهم الكواشف المفيدة في التفاعلات العضوية .

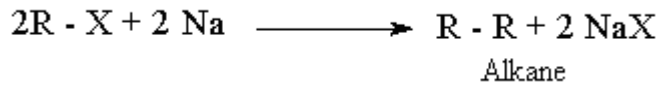


يتفاعل ذلك المركب القطبي مع الماء أو أي مركب يحمل ذرة هيدروجين حمضية مثل الكحولات ليعطي الألكان المقابل .



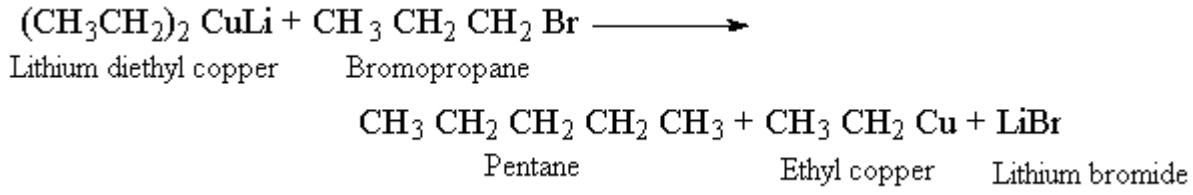
٣- تفاعل فورتنز:

يتفاعل معدن الصوديوم مع هاليد الألكيل ليعطي الكانات متماثلة متناظرة .

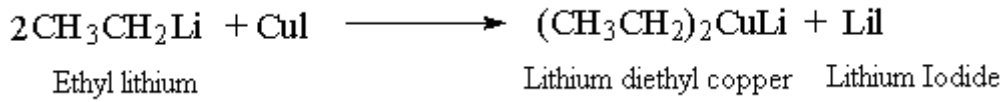
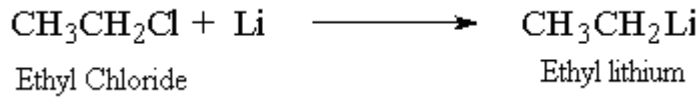


٤- استخدام مركبات النحاس والليثيوم :

في هذه الطريقة يمكن الحصول على الألكانات من جراء اتحاد سلسلتين ألكيليتين متماثلتين أو مختلفتين وذلك بتفاعل هاليد الألكيل مع ليثيوم ثنائي ألكيل النحاس ، (Lithium dialkyl copper ، R₂CuLi) كما يتضح من خلال التفاعلات التالية :

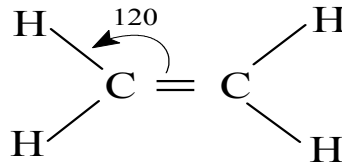


هذا ويحضر ليثيوم ثنائي الكيل النحاس وفقا للمعادلة التالية :



٢. الألكينات alkenes :

الألكينات هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة كربون - كربون مزدوجة (C=C) واحده على الأقل ، وتسمى أحيانا بالاوليفينات olefins ، والصيغة العامة للألكينات غير الحلقية هي C_nH_{2n} ، وللألكينات الحلقية $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ وابسط عضو في عائلة الألكينات هو الأيثيلين C_2H_4 .



١.٢ تسمية الألكينات :

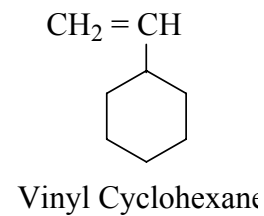
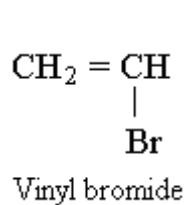
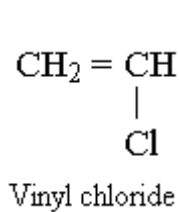
١.١.٢ التسمية الشائعة :

تستخدم التسمية الشائعة في حالة الألكينات ذات الأوزان الجزيئية القليلة وذلك باستبدال المقطع -ane الذي يقع في نهاية اسم المركب الألكاني alkane بالمقطع -ylene ليصبح المركب ألكيلين ، كما هو موضح في الجدول التالي :

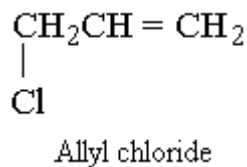
الجدول ٢-٣): طريقة تسمية الألكينات الشائعة

Alkene الألكين		Alkane الألكان	
Ethylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Ethane	CH_3CH_3
Propylene	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	Propane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
Butylene	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$		
B-Butylene	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$		
Isobutylene	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}=\text{CH}_2$	Isobutane	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$

هذا ويمكن تسمية المركبات المشتقة من الأيثيلين $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ بأسماء خاصة حيث تعطي مجموعة $-\text{CH}=\text{CH}_2$ اسم مجموعة فاينيل (Vinyl group) كما يلي :



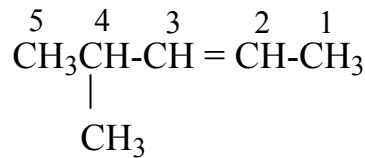
أما المجموعة المشتقة من البروبيلين $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ فتسمى مجموعة الليل (allyl group) مثال :



٢ . ١ . ٢ التسمية النظامية IUPAC :

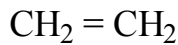
عندما يزداد حجم الجزيئات تزداد تبعاً لذلك صعوبة تسميتها ، ولهذا فقد تم اتباع نظام التسمية المعروف بنظام أيوباك للتسمية IUPAC (التسمية النظامية) المستمد مما سبق أن درسناه في حالة الألكانات ولفهم هذه التسمية يمكن اتباع الخطوات التالية :

١. تختار أطول سلسلة تحتوي الرابطة الثنائية لتعبر عن السلسلة الأم (الأصل).
٢. لتسمية هذه السلسلة يتم استبدال النهاية -ane الموجودة في نهاية اسم المركب الألكاني بالنهاية -ene .
٣. ترقم السلسلة من الطرف الأقرب للرابطة الثنائية ، بغض النظر عن المجموعات الفرعية التي تسمى كالمعتاد بعد تحديد مواضعها .
٤. حيث إن الرابطة الثنائية تربط بين ذرتي كربون برقمين مختلفين ، فإنها يتم اختيار أقل الرقمين عدداً ليبدل على مكان الرابطة ، كما يتضح من المثال التالي:



4- Methyl - 2- Pentene

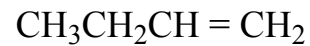
أمثلة أخرى لتوضيح القواعد السابقة :



Ethene



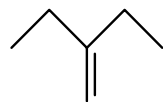
Propene



1-Butene

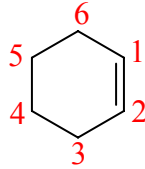


3-Chloro -1- Propene

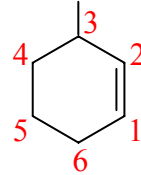


2-Ethyl-1-Butene

٥. تتم تسمية الحلقات الألكينية بحيث تقع الرابط المزدوجة بين ذرات الكربون رقم واحد وذرة الكربون رقم اثنين بصفة دائمة ، لذلك فلا داعي لوضع الرقم أمام الاسم . وعند وجود بدائل على الحلقة فإن الترقيم يستمر بحيث يعطي المجموعة البديلة أصغر الأرقام .

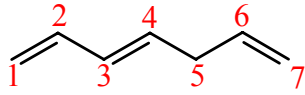


Cyclohexene
(وليس 1-Cyclohexene)

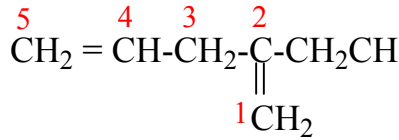


3-Methylcyclohexene
(وليس 6-Methylcyclohexene)

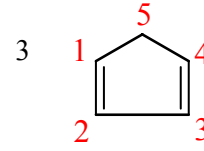
٦. تستخدم المقاطع di ، tri ، tetra للدلالة على عدد الروابط المضاعفة وذلك قبل المقطع -ene مباشرة مع تحديد مكان الروابط الثنائية في السلسلة بأقل عدد ممكن كما سبق أن أشرنا إلى في حالة الرابطة الواحدة .



1,3,6-Heptatriene

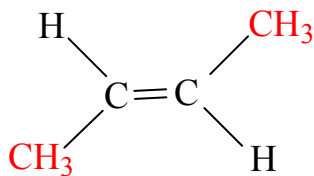


2-Ethyl,1,4-Pentadiene

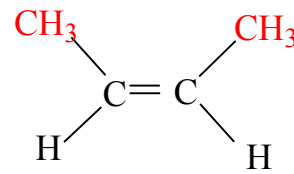


1,3-Cyclopentadiene

٧. إضافة إلى ظاهرة التشكيل البنائي الموجودة في الألكينات (اختلاف مركبين أو أكثر في مكان الرابطة المزدوجة كما في 1-butene و 2-butane) تظهر في بعض الألكينات ظاهرة التشكل الهندسي ، وذلك بسبب عدم وجود حرية دوران حول الرابطة المزدوجة . فهناك متشكلان هندسيان للمركب 2-butene وهما :



trans-2-butene



Cis-2-butene

فعندما تكون المجموعتان المتماثلتان (مجموعتا المثل أو ذرتا الهيدروجين في المثال السابق) في الاتجاه نفسه ، يسمى المركب (cis - سيس) ، وعندما تكونان في اتجاهين مختلفين يسمى المركب (أو المتشكل) ترانس trans . والمتشكلان سيس وترانس مركبان مستقلان ، يختلفان عن بعض في الخواص الفيزيائية ، فدرجة غليان cis-2-butene ، على سبيل المثال ، ٣٧ م° ودرجة غليان trans-2-butene ٠,٩ م° .

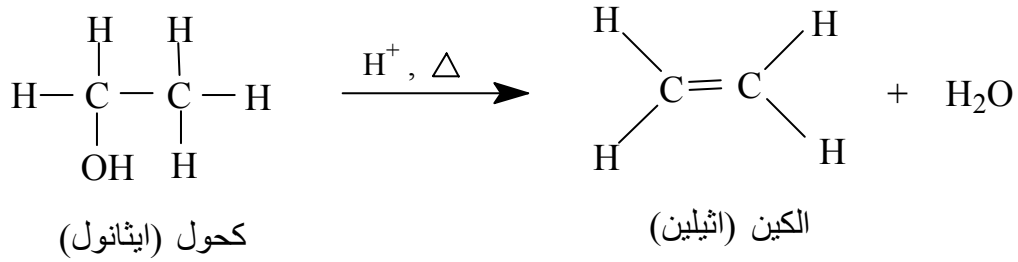
٢ . ٢ الخواص الفيزيائية للألكينات :

لا تختلف الألكينات كثيرا عن الألكانات في خواصها الفيزيائية فهي تشبه الألكانات المقاربة لها في الوزن الجزيئي ، في درجات غليانها وذائبيتها ، فهي كالألكانات لا تذوب في الماء ، بل تذوب في المذيبات غير القطبية كالبنزين والأثير ورابع كلوريد الكربون ، وهناك اختلاف بين الألكينات و الألكانات ، وهو أن الألكانات تذوب في حمض الكبريتيك المركز بينما لا تذوب الألكانات في هذا الحمض .

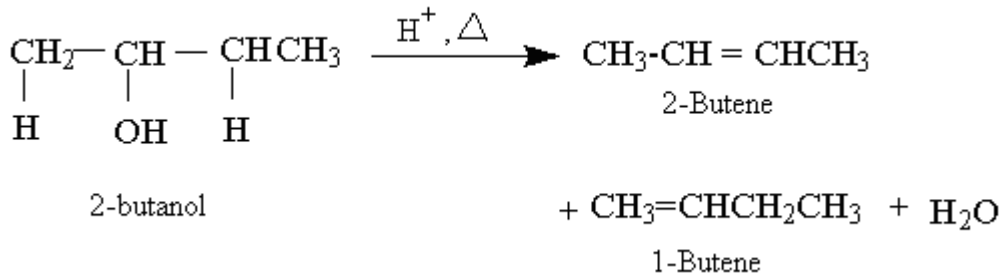
٣. ٢ طرق تحضير الألكينات :

تحضر الألكينات بطريقتين رئيسيتين في المختبر وهما :

١. انتزاع الماء من الكحول ، عند تسخين الأخير ، بوجود كمية قليلة من حمض H^+ ، وأكثر الأحماض استعمالا في هذا المضمار هي حمض الكبريت H_2SO_4 وحمض الفسفور H_3PO_4 .

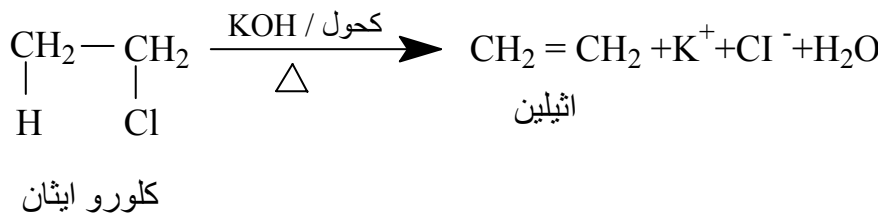


وعندما يؤدي انتزاع الماء إلى تكوين ناتجين مختلفين ، فإن الألكين الأكثر استبدالاً (الألكين الذي تحمل فيه ذرتا كربون الرابطة المزدوجة أكبر عدد من مجموعة الألكيل) هو الناتج الرئيس ، كما المثال التالي :

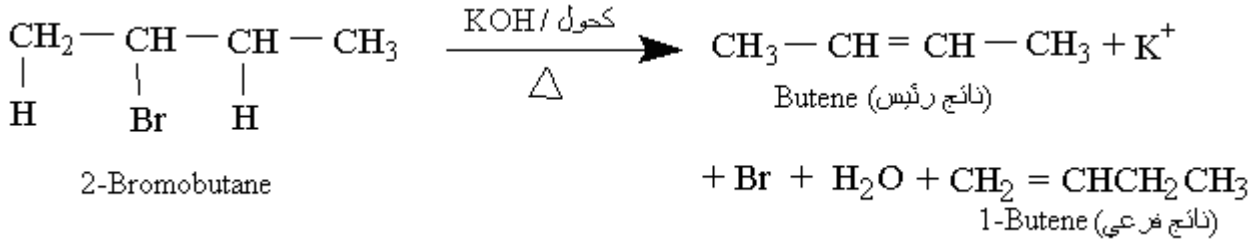


٢. انتزاع هاليد الهيدروجين من هاليد الألكيل :

يتم نزع جزيء HX ($I, Br, Cl = X$) من هاليد الألكيل عند تسخينه مع الكحول في وجود KOH .

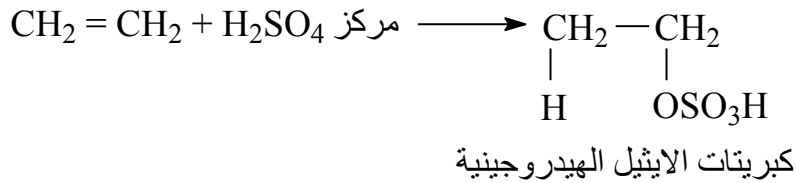


وإذا أدى انتزاع هاليد الهيدروجين إلى تكوين ناتجين ، فإن الألكين الأكثر استبدالاً هو الناتج الرئيس ، كما في الكحولات ، والمثال التالي يوضح ذلك :



أ. إضافة حمض الكبريتيك المركز H_2SO_4 البارد:

يضاف الحمض لإعطاء كبريتات الألكيل الهيدروجينية ، بينما لا تتفاعل الألكانات مع هذا الحمض ، ويستعمل هذا التفاعل في التفريق بين الألكانات و الألكينات. وتتبع الإضافة قاعدة ماركوفنيكوف .



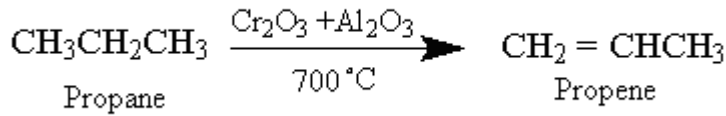
ب. البلمرة Polymerization :

تضاف جزيئات الألكين إلى بعض - وتحت ظروف معينة - لإعطاء مركبات ذات وزن جزيئي عال تسمى بلمرات polymers . وللمبلمرات استعمالات كثيرة جداً لا يتسع المجال للتحدث عنها ، إذ يستطيع المدرب الرجوع إلى كتب متخصصة في هذا المجال .

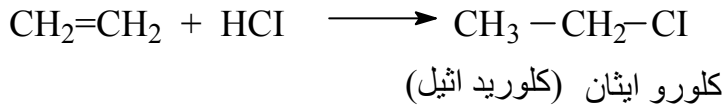
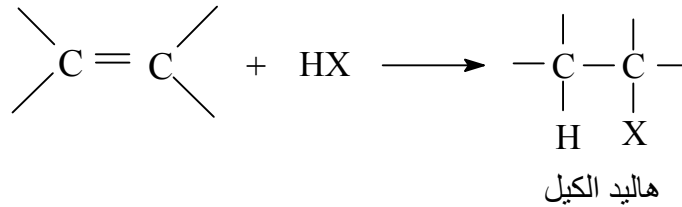
٣. تحضير الألكينات في الصناعة :

١. يحضر الأيثيلين في الصناعة في أوروبا الغربية من جزء النفط fraction Naphtha الناتجة من تقطير البترول ، وهكذا الجزء يحتوي على الكانات مستقيمة السلسلة تحتوي على ٤ - ١٠ ذرات كربون ويمرر هذا بواسطة البخار في الأنابيب مسخنة حتى درجة حرارة ٧٠٠ - ٩٠٠ م° ، والأيثيلين الناتج ينقى بواسطة التقطير التجزيئي .
٢. يحضر الأيثيلين في المصانع في الولايات المتحدة بواسطة تحويل الإيثان الناتج من الغاز الطبيعي الرطب عند درجة حرارة عالية .

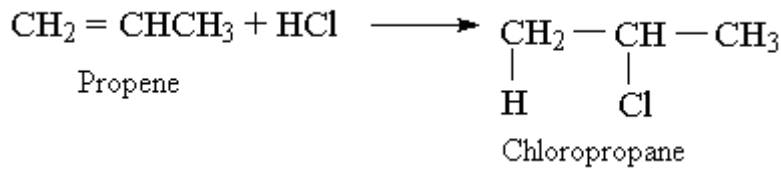
٣. يحضر البروبين من البروبان بواسطة الحرارة العالية ووجود $(Cr_2O_3 + Al_2O_3)$ كعامل مساعد، وكذلك من التقطير البترول .



٤. إضافة هاليد الهيدروجين HX (X = Cl, Br, I):

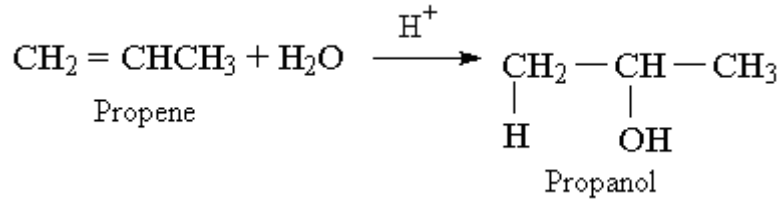


وفي حالة إضافة هاليدات الهيدروجين إلى ألكين غير متماثل، فإن ذرة الهيدروجين تضاف إلى كربون الرابطة المزدوجة، التي تحمل أكبر عدد من ذرات الهيدروجين، وهو ما يعرف بقاعدة ماركوفنيكوف Markovnikov's Rule نسبة إلى العالم الروسي ماركوفنيكوف.



٥. إضافة الماء Hydration :

يضاف الماء إلى الألكين بوجود كمية قليلة من الحمض H^+ لإعطاء الكحول. وتتبع الإضافة قاعدة ماركوفنيكوف .

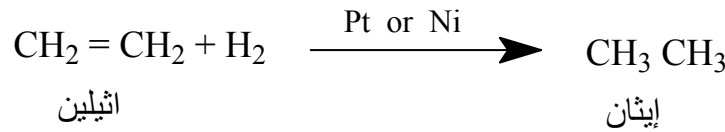


٤.٢ تفاعلات الألكينات :

التفاعل الرئيس للألكينات هو تفاعل الإضافة ، لأنها مركبات غير مشبعة . وتتم الإضافة إلى الرابطة . ومن أهم تلك التفاعلات ما يلي :

١- الهدرجة Hydrogenation :

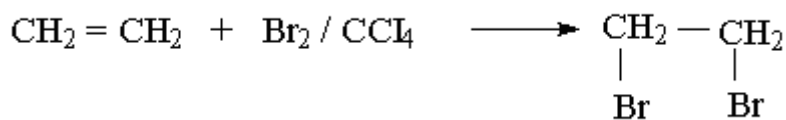
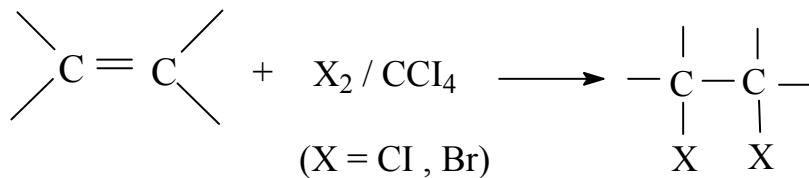
يضاف الهيدروجين إلى الألكين بوجود Pt أو Ni أو Pd (عوامل حفازة) Catalysts لإعطاء الألكان .



وفي هذا التفاعل ، تضاف ذرة هيدروجين إلى إحدى ذرتي الرابطة المزدوجة ، وتضاف ذرة الهيدروجين الأخرى إلى الطرف الآخر من الرابطة المزدوجة

٢- الهلجنة Halogenations :

يضاف الكلور أو البروم المذاب في مذيب خامل إلى الألكين لإعطاء ثنائي كلور أو ثنائي برومو ألكان .

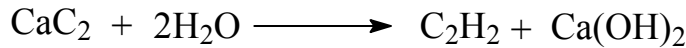
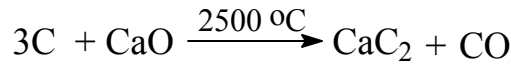


ويستعمل تفاعل البرم مع الألكين عن وجود الرابطة المزدوجة (والرابطة الثلاثية -) ، ويختفي لون البروم الأحمر عند إضافة إلى ألكين .

٣ . الألكينات Alkynes :

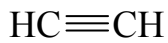
الألكينات هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة كربون - كربون ثلاثية ($C \equiv C$). والصيغة الجزيئية للألكانات هي C_nH_{2n-2} ، وأبسط الألكينات المعروفة هو غاز الأسيتلين C_2H_2 ، الشكل الهندسي للجزيء خطي ، بسبب استعمال ذرتي الكربون لأفلاك sp المهجنة ، أي أن ذرتي الكربون وذرتي الهيدروجين تقع جميعها على خط مستقيم . ويحترق غاز الأسيتلين مع الأوكسجين لإعطاء لهب ذي حرارة عالية جدا تصل إلى $3000^\circ C$ ، ولهذا السبب يستعمل غاز الأسيتلين في أعمال اللحام.

يتم تحضير الأسيتلين صناعيا بتسخين فحم الكوك مع أوكسيد الكالسيوم CaO في فرن كهربائي ، ثم معالجة كربيد الكالسيوم CaS_2 الناتج بالماء .



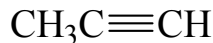
١ . ٣ تسمية الألكينات:

يمكن تسمية الألكينات بالطريقة الشائعة أو حسب التسمية النظامية (أي نظام IUPAC) ففي التسمية الشائعة يستخدم الأسيتلين كمرجع لبعضها ، وبخاصة الجزيئات الصغيرة ، و الأسيتلين هو اسم شائع لأصغر جزيء ألكيني ، وفي التسمية النظامية تتبع قواعد التسمية نفسها للألكينات إلا أن النهاية -yne تحل محل النهاية -ene كما يتضح من الأمثلة التالية :



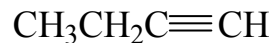
Acetylene

Ethyne



Methyl acetylene

Propyne



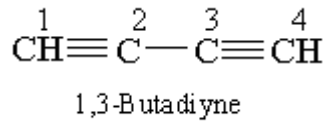
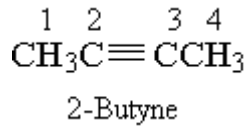
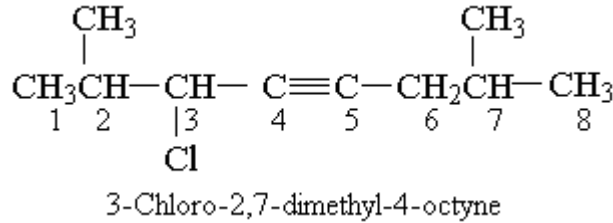
Ethyl acetylene

1- Butyne

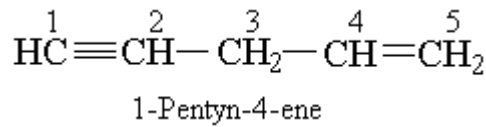
تسمية شائعة

تسمية نظامية

• أمثلة على التسمية النظامية IUPAC :



وفي حالة وجود رابطتين إحداهما ثنائية والأخرى ثلاثية في المركب على بعدين متساويين من الطرفين ، فإن الرابطة الثنائية تأخذ أقل الأرقام وتبقى النهاية كما هي -yne مسبوقة برقم الدال على موقع الرابطة الثلاثية ، وهذا يأتي مسبقا بالاسم الدال على وجود alkene .



وفي حالة تفاوت بعد الرابطتين عن الطرف يبدأ الترقيم من الطرف الأقرب لأي من الرابطتين وينتهي الاسم بالمقطع -yne بصفة دائمة .

٢.٣ الخواص الفيزيائية الألكينات :

الألكينات مركبات غير قطبية فهي لا تذوب في الماء ولكن شديدة الذوبان في المذيبات العضوية كالبنزين ورابع كلوريد الكربون . وهي تشبه الألكينات في درجة غليانها ، فمثلا تجد أن المركبات

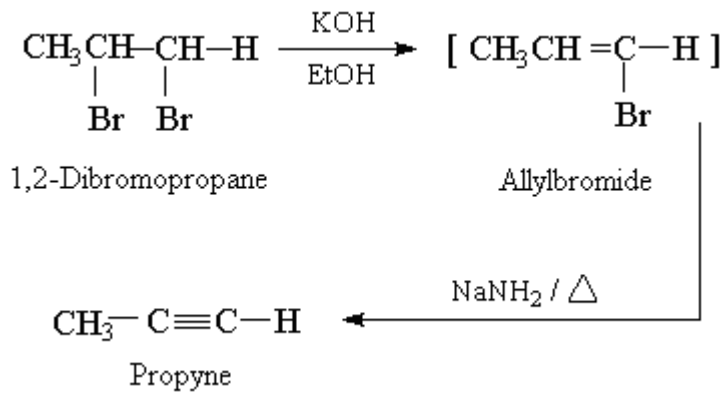
من C_2 إلى C_4 عبارة عن غازات ، والمركبات من C_4 إلى C_{16} عبارة عن سوائل وأعلى من C_{17} تكون مواد صلبة .

٣.٣ تحضير الألكينات :

تحضر الألكينات مخبريا بعدة طرق تحضيرها من هاليدات الألكيل الثنائية وتحضيرها من استيليدات الصوديوم كما يلي :

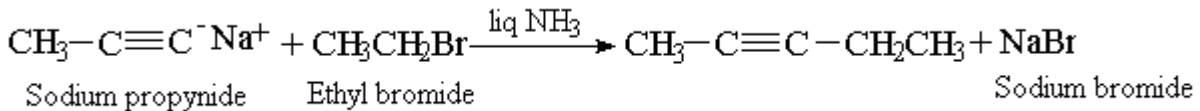
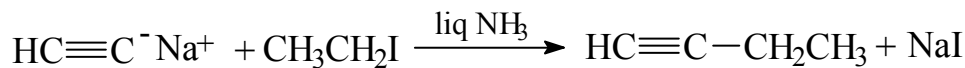
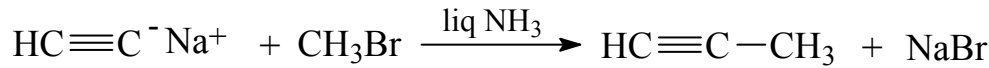
١- نزع الهيدروجين والهالوجين من الألكيل ثنائي الهاليد : Dehydrohalogenation

يتم نزع ذرتي هيدروجين وذرتي هالوجين من ذرتي كربون متجاورتين على مرحلتين كما يلي :



٢- من أستيليدات الصوديوم ومشتقاتها :

يتفاعل أستيليد الصوديوم مع هاليدات الألكيل الأولية لبناء سلاسل هيدروكربونية طويلة كما يلي :

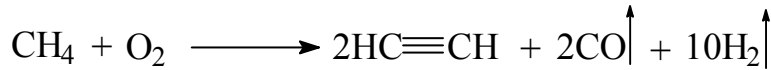


ولا تصلح هذه الطريقة مع هاليدات الألكيل الثانوية أو الثالثية وذلك لأن الأستيليد يعمل كقاعدة قوية تتفاعل مع الهاليدات الثانوية والثالثية وتنتج مركبات هيدروكربونية غير مشبعة.

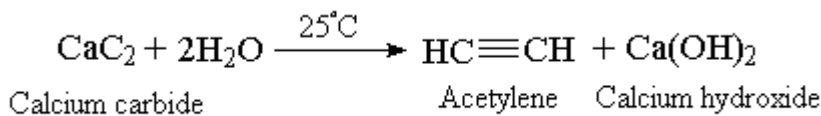
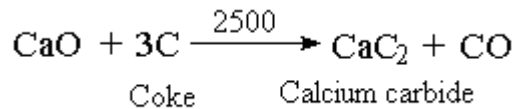
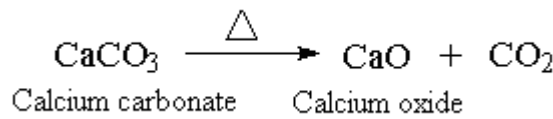
• الطرق الصناعية المستخدمة في تحضير الألكينات :

يعتبر الأستيلين من أهم مركبات الألكينات في الصناعة إذ يمكن استخدامه في تحضير كثير من المركبات الكيميائية ، وأهم الطرق الصناعية لتحضير الأستيلين ما يلي :

١- طريقة التكسير الحراري للميثان : في هذه الطريقة يسخن الميثان عند درجة حرارة عالية جدا فينتج الأستيلين مخلوطا بمواد أخرى كما يتضح من المعادلة التالية :



٢- من كربونات الكالسيوم : يمكن الاستعاضة عن الطريقة السابقة بطريقة صناعية أخرى أقل تكلفة وأكثر ملاءمة ، وفي هذه الطريقة تسخن كربونات الكالسيوم وينتج الجير الحي ، يلي ذلك تسخين الجير الحي الناتج مع الفحم (فحم الكوك) في فرن كهربائي حيث يتكون كربيد الكالسيوم ثم يضاف الماء إلى كربيد الكالسيوم وينتج الأستيلين وفقا للمعادلات التالية :



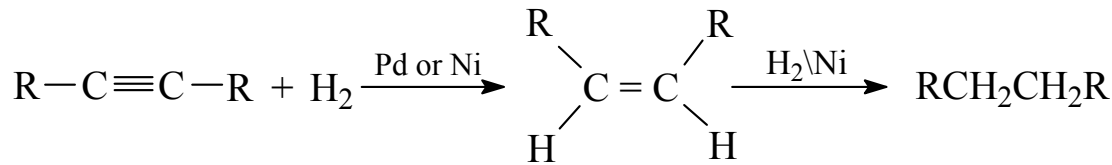
٤. ٣ تفاعلات الألكينات :

تتم تفاعلات الإضافة على الرابطة الثلاثية في مرحلتين :

في المرحلة الأولى تتكون الألكينات ، وفي المرحلة الثانية تتكون مركبات مشبعة هي الألكانات . هذا وتتأكسد الألكينات بالعوامل المؤكسدة المختلفة كما يتبين من خلال التفاعلات التالية :

١- إضافة الهيدروجين :

عند تمرير مولين من الهيدروجين على الألكينات بوجود عامل مساعد مثل البلاتين أو البلاتيوم أو النيكل ، فإنه يتكون الألكان المطابق .



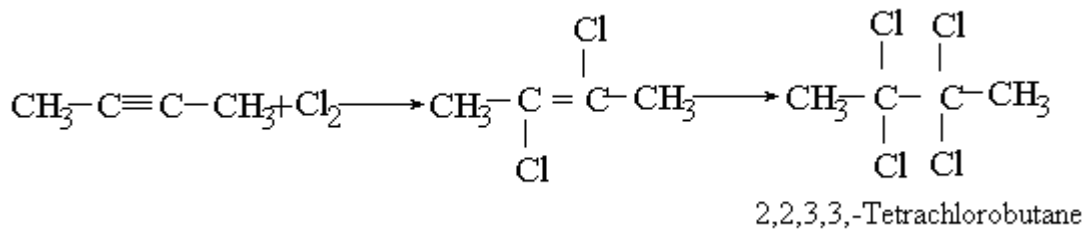
وللحصول على ألكين فقط فإنه يستوجب استخدام عامل مساعد صمم لتفاعل مثل النيكل

بوراييد Ni-B_2 أو البلاتيوم مع أسيتات الرصاص $\text{Pd} + \text{Pb}(\text{OAc})_4$ أو عامل ليندler Linders catalyst Pd/CaCO_3 .

٢- إضافة الهالوجين :

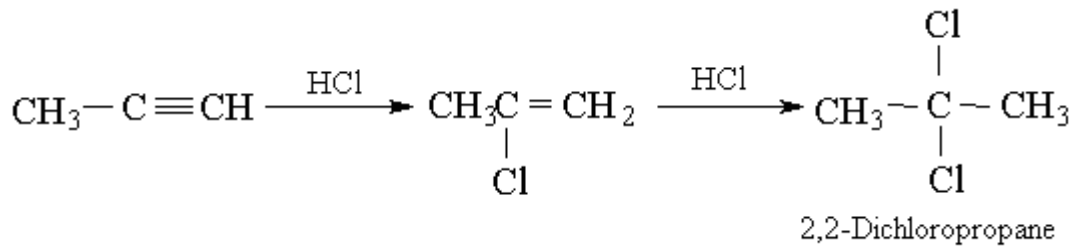
تتفاعل الألكينات مع الهالوجينات بسهولة معطية في البداية ألكينات ثنائية وباستمرار التفاعل

فإنه ينتج ألكانات رباعية الهاليد كما يلي :



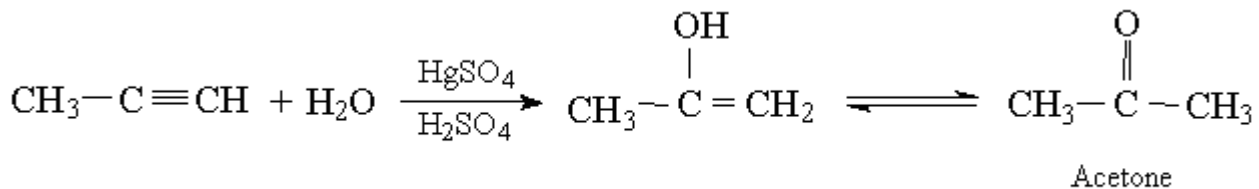
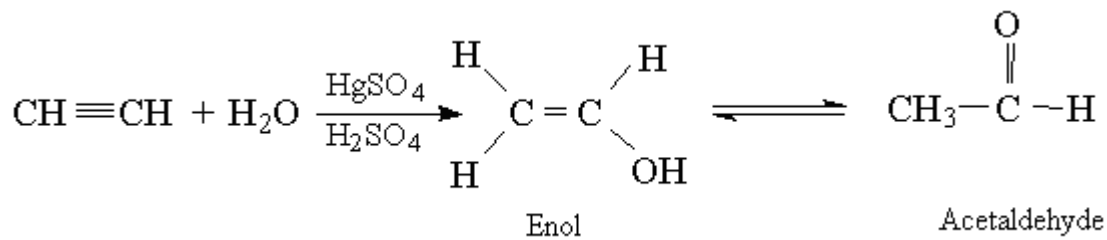
٣- إضافة هاليدات الهيدروجين :

تتفاعل الألكاينات مع هاليدات الهيدروجين تفاعلات إضافة وتتبع الإضافة في هذه الحالة قاعدة ماركونيكوف ، فمثلا عند تفاعل مولين من هاليدات الهيدروجين مع الألكاين يتكون في البداية هاليد الألكين وباستمرار التفاعل يتكون ألكان يحتوي على ذرتي هيدروجين تقعان على ذرة كربون واحدة .



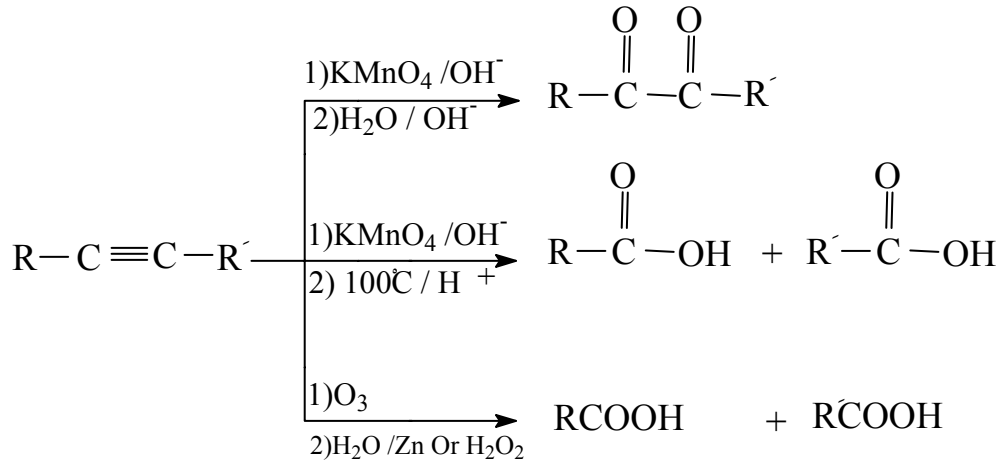
٤- إضافة الماء :

يضاف جزيء الماء إلى الألكاين حسب قاعدة ماركونيكوف ويستخدم حمض الكبريت المخفف وكبريتات الزئبق mercuric sulfate كعامل مساعد ، وعند الإضافة يتكون إينول غير ثابت لا يلبث أن يتحول إلى مركب ثابت هو الكيتون أو الألدheid .



٥ - أكسدة الألكاينات :

تتأكسد الألكاينات بواسطة برمنجنات البوتاسيوم أو الأوزون أو غيرها من المؤكسدات القوية لتعطي مركبات مختلفة كما تبين من المعادلات التالية :



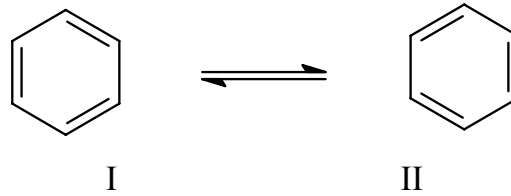
ثانياً: المركبات الأروماتية Aromatic Compounds

يطلق لفظ المركبات الأروماتية عموماً على المركبات الكيميائية العضوية الحلقية غير المشبعة وذات الخصائص المميزة . قد تكون هذه المركبات متجانسة أي أن حلقاتها مكونة من ذرات الكربون والهيدروجين فقط وقد تكون غير متجانسة يدخل في تركيب حلقاتها ذرة أو أكثر من ذرة أخرى غير ذرات الكربون والهيدروجين مثل الأوكسجين والنيتروجين والكبريت .

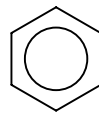
يستعمل المصطلح الروماني (Aromatic) عادة في وصف مشتقات البنزين (ذات الروائح العطرية) المستخلصة من النباتات إذ تحتوي هذه المركبات عادة على مجموعات مختلفة مثل OCH_3 - ، COOCH_3 - - - - الخ متصلة بحلقة تحمل الصيغة الجزئية C_6H_5 - إلا أنه مع الوقت تم اكتشاف مركبات أخرى تحتوى على الحلقة نفسها C_6H_5 - ، وهذه أما أن تكون عديمة الرائحة أو ذات رائحة كريهة ، لذا فقد تم التخلي في هذا العرض عن المصطلح العربي (عطرية) ليطلق لفظ المصطلح اللاتيني كما هو أي أروماتي .

١. تركيب البنزين :

يعد البنزين C_6H_6 أبسط المركبات الأروماتية وفي البنزين تتصل ذرات الكربون مع بعضها على شكل سداسي منتظم تتبادل فيه الروابط المفردة والمزدوجة . والبنزين جزيء مستو ، تقع فيه ذرات الكربون والهيدروجين في مستوى واحد ، إذ تستعمل ذرات الكربون أفلاك sp^2 المهجنة . وجميع روابط كربون - كربون في البنزين متساوية في الطول وتبلغ ($139^\circ A$) ، وهي أطول من الرابطة المزدوجة $C=C$ ($132^\circ A$) ، وأقصر من الرابطة المفردة $C-C$ ($154^\circ A$) . واما الصيغة البنائية للبنزين فقد مثلها الكيميائي الألماني كيكوليه Kekule كما يلي :



منتظم ويمثل الشكلان I ، II بنائي رنين . والبناء الحقيقي للبنزين هو مزيج Hybrid من البنائين I ، II . لذلك يمثل البنزين بشكل سداسي وبداخلة حلقة للدلالة على أن الإلكترونات غير متركزة أو منتشرة Delocalized



٢. الخاصية الأروماتية :

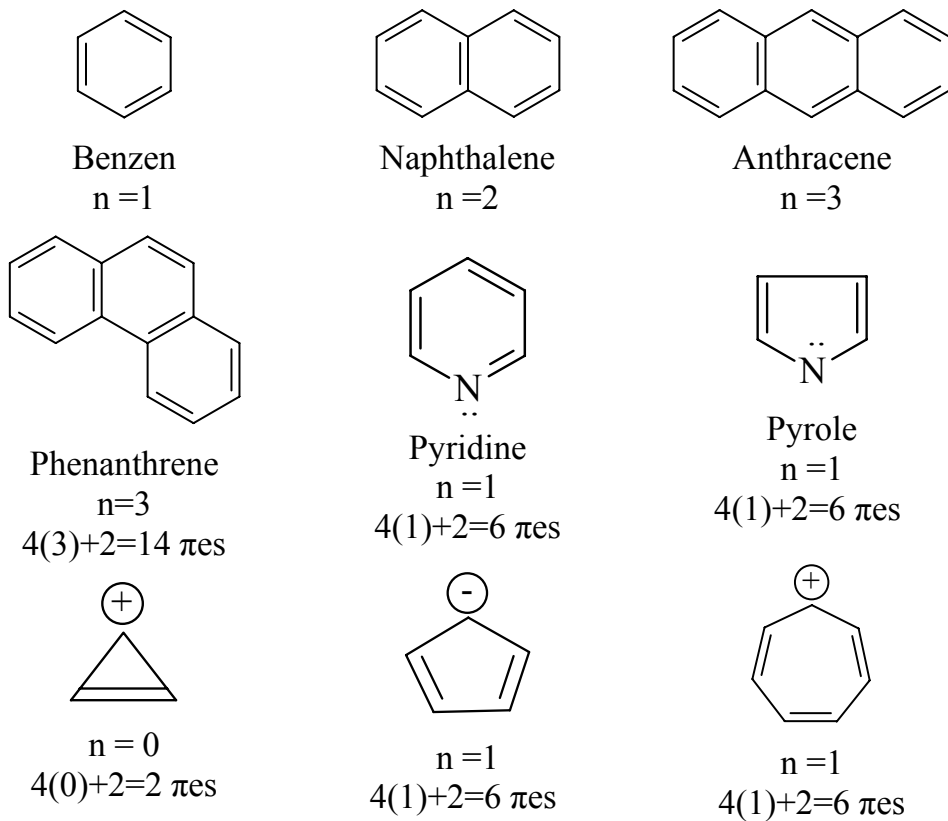
تتلخص الخواص العامة للمركبات الأروماتية بالنقاط التالية :

١. أن تكون المركبات العضوية على شكل حلقي وتكون ذرات الكربون في مستوى واحد (حلقة مستوية) حتى يمكن تداخل مدارات p شكل أشمل ويسمح بالطنين (تحرك الإلكترونات) بشكل مستمر .
٢. أن تحتوي على روابط ثنائية متبادلة .
٣. ألا تكون ذرات الكربون المكونة للحلقة مفصولة بذرة كربون مشبعة .

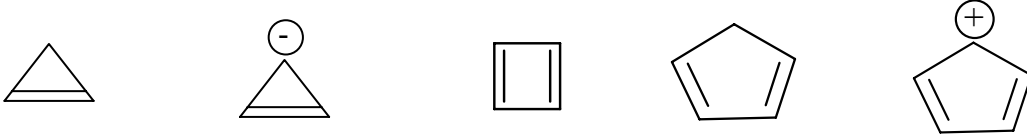
٤. أن يطبق عليها قانون هيوكل (Huckels rule) الذي يحدد عدد الإلكترونات السالبة أو المكونة لروابط π ويأخذ الصيغة التالية $(4n+2)$ حيث $(n = 0, 1, 2, 3, \dots)$ فمثلا حلقة البنزين التي يوجد فيها ستة إلكترونات (مكونة لثلاثة روابط π) تتمشى مع القانون حيث إنه بالتعويض عن قيمة n بـ (١) نجد أن العدد الناتج مساويا (٦) كما يلي :

$$(4 \times 1 + 2) = 6$$

هذا ويمكن تطبيق القانون السابق على بعض المركبات الحلقية (المتجانسة وغير المتجانسة) لاستنتاج خاصيتها الأروماتية كما يلي :



ومن المركبات الحلقية غير الأروماتية :



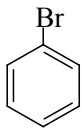
٣. الخواص الفيزيائية للبنزين :

البنزين سائل عديم اللون ، ذو رائحة عطرية مميزه . يغلي عند 80°C وإذا برد تحول إلى بلورات شفافة تنصهر عند $5,5^{\circ}\text{C}$ وهو شحيح الذوبان في الماء لكنه يمتزج مع معظم المذيبات العضوية حيث إنه يعتبر جزيئاً غير قطبي وذلك لأنه مكون من هيدروجين و كربون فقط إلا أنه نسبياً أعلى قطبية من الهيدرو كربونات المشبعة لاحتوائه على إلكترونات π .

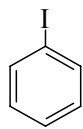
٤. تسمية مشتقات البنزين :

مشتقات البنزين هي نواتج استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بذرة أو مجموعة أخرى فعند تسمية هذه المشتقات هناك ثلاث حالات هي كما يلي :

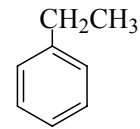
عند استبدال ذرة هيدروجين بذرة أو مجموعة أخرى فتكون التسمية على النحو التالي :
جرت العادة أن يذكر اسم المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين أولاً ثم يختتم الاسم بكلمة بنزين :



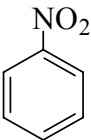
Bromobenzene



Iodobenzene

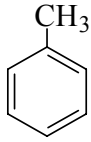


Ethylbenzene

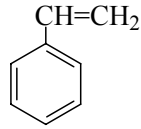


Nitrobenzene

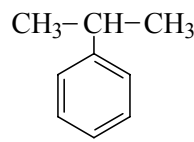
وقد تأخذ هذه المشتقات أسماء شائعة مثل :



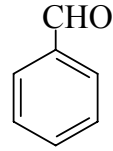
Toluene



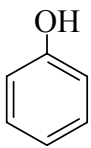
Styrene



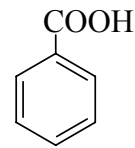
Cumene



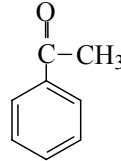
Benzaldehyde



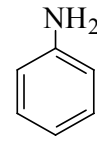
Phenol



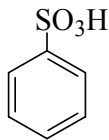
Benzoic acid



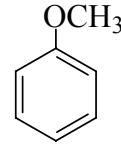
Acetophenone



Aniline

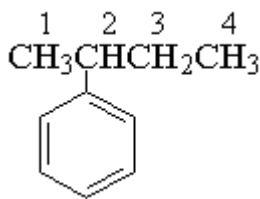


Benzenesulfonic acid

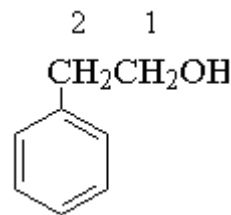


Anisole

وفي بعض الأحيان يستحسن أن تعتبر حلقة البنزين هي المجموعة البديلة ، وتأخذ الاسم فينيل phenyl خاصة إذا كانت المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين ليس لها اسم شائع أو بسيط .

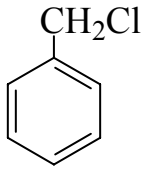


2-Phenylbutane

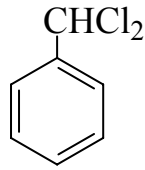


2-Phenylethanol

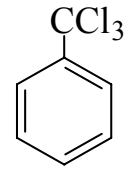
أما حين تستبدل ذرة هيدروجين واحدة في مجموعة ميثيل التولوين فتسمى تلك المجموعة Benzyl وفي حالة استبدال ذرتي هيدروجين تسمى Benzal ، أما حين استبدال ثلاث ذرات هيدروجين فتسمى Benzo.



Benzylchloride

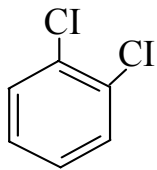


Benzaldichloride

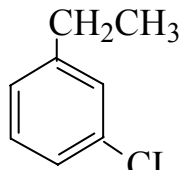


Benzotrichloride

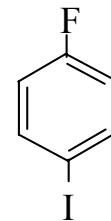
عندما تحمل حلقة البنزين مجموعتين بديلتين فإنه يتوقع وجود ثلاث مركبات تبعا لترتيب هاتين المجموعتين على الحلقة . ويطلق على المجموعتين المتجاورتين المقطع أورثو (O) ortho (O) وعلى المجموعتين اللتين تفصلهما ذرة كربون واحدة المقطع meta (m) أما المجموعتان المتقابلتان فيطلق عليها المقطع بارا para (p). وعندما تكون المجموعتان مختلفتين فتسميان بترتيب المجموعتين بالحروف الأبجدية . ثم يختتم الاسم بكلمة Benzene . أو قد تذكر مجموعة واحدة ، ويختتم الاسم باسم مشتق البنزين ، كما في الأمثلة التالية :



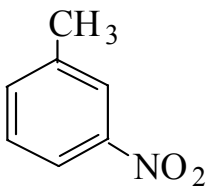
O-dichlorobenzene



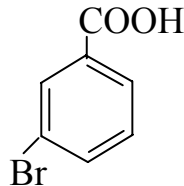
m-chloroethylbenzene



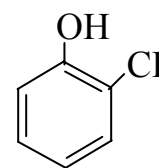
p-fluoroiodobenzene



m-nitrotoluene

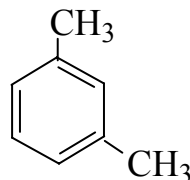
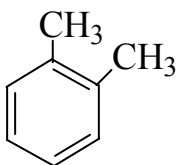


m-bromobenzoic acid

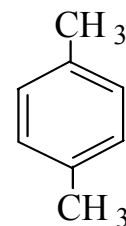


o-chlorophenol

وفي حالة وجود مجموعتي -CH₃ فإنها تتبع التسمية الشائعة كما يلي :



- -

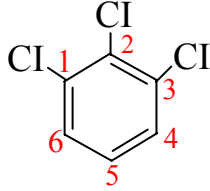


o-xylene

m-xylene

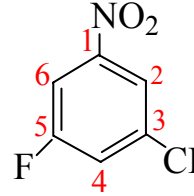
p-xylene

أما إذا كانت هناك ثلاث مجموعات بديلة أو أكثر فعندئذ نرقم حلقة البنزين



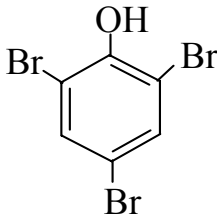
1,2,3-trichlorobenzene

(1,2,6-trichlorobenzene)



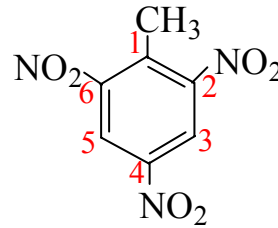
3-chloro-5-fluoronitrobenzene

()



2,4,6-tribromophenol

()

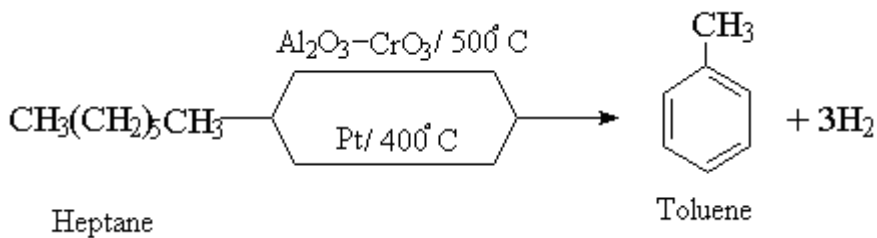


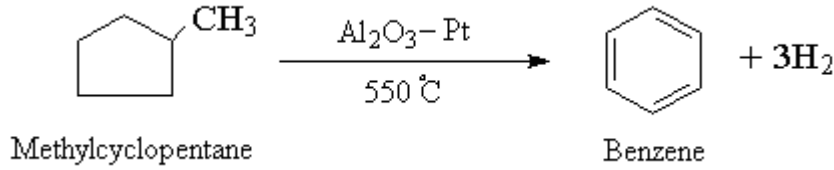
2,4,6-trinitrotoluene (TNT)

()

٥. مصدر المركبات الأروماتية :

يوجد البنزين ، مع غيره من المركبات الأروماتية مثل التولوين والزيلين والفينول وغيرها ، في قطران الفحم الذي ينتج من التقطير الإتلافي للفحم الحجري . وقطران الفحم الناتج من تكثيف بعض الأجزاء المتطايرة عند التقطير في الفحم في عدم وجود أوكسجين في الهواء كما يمكن تحضير البنزين ومشتقاته من البترول بطريقة تحويل المركب إلى مركب أروماتي ، وذلك من معاملة جزء خاص من قطارة البترول بالتسخين في وجود عوامل مساعدة.





٦. تفاعلات المركبات الأروماتية:

هناك نوعان من تفاعلات المركبات الأروماتية ، تشمل تفاعلات النوع الأول ما يتم على السلسلة الجانبية الموجودة على الحلقة ، وتشمل تفاعلات النوع الثاني ما يتم على نواة الحلقة نفسها .

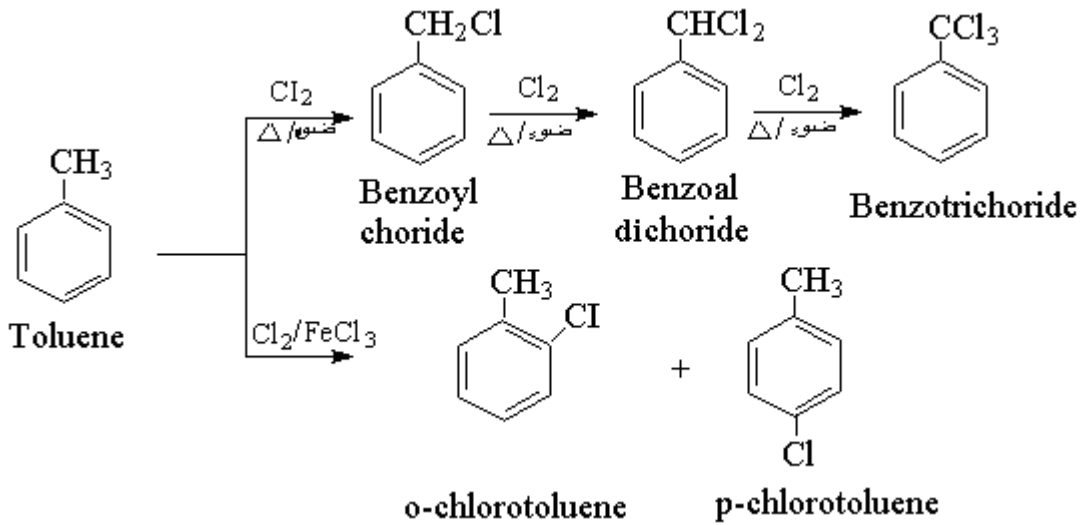
١.٦ تفاعلات السلسلة الجانبية لألكيلات البنزين :

من أهم تفاعلات السلسلة الجانبية الألكيلات البنزين تفاعلات الهلجنة وتفاعلات الأكسدة

ويمكن توضيح هذين التفاعلين كما يلي :

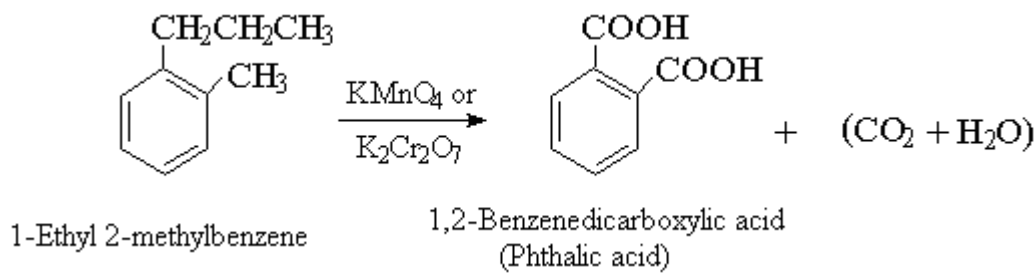
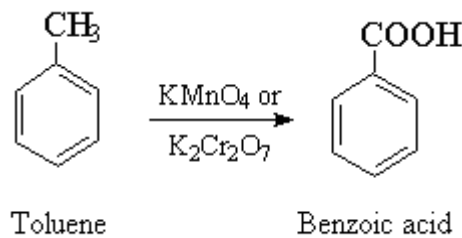
- Halogenation :

بما أن ألكيلات البنزين تحتوي على جزء أليفاتي وجزء أروماتي ، فإننا نتوقع أن يخضع الجزء الأليفاتي (السلسلة الجانبية الألكيلية) لتفاعلات استبدال جذور حرة ، وهي التفاعلات المميزة للالكانات ، وذلك في وجود الضوء والحرارة لتوليد الجذور الحرة (ذرات الهالوجين) ، بينما يخضع الجزء الأروماتي لتفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي ، كما في حالة البنزين وذلك في وجود حموض لويس كعوامل مساعدة . وبذلك يمكن أن نتحكم في توجيه الهالوجين عن طريق اختيار الظروف المناسبة ، فمثلا عند إمرار غاز الكلور في التولوين المغلي في وجود الضوء يتم الإحلال على السلسلة الجانبية أما في غياب الضوء وفي وجود كلوريد الحديد كعامل مساعد يتم الإحلال على حلقة البنزين .



ب - أكسدة السلسلة الجانبية :

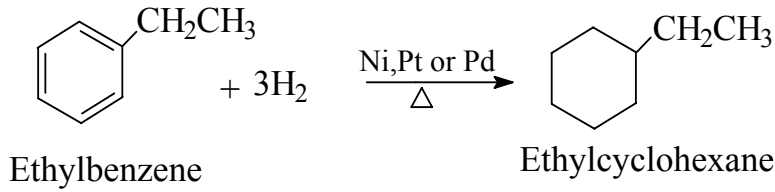
بالرغم من أن حلقة البنزين وكذلك الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة صعبة التأكسد بواسطة برمنجنات البوتاسيوم أو ثاني كرومات البوتاسيوم إلا أن حلقة البنزين تجعل السلسلة الجانبية تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيلية. وبغض النظر عن طول السلسلة الجانبية فإن الناتج هو حمض البنزويك وإذا تعددت المجموعات الألكيلية المرتبطة بحلقة البنزين فإن كلاً منها تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيلية.



٢. ٦ تفاعلات تقع على حلقة البنزين :

أ - هدرجة ألكيلات البنزين :

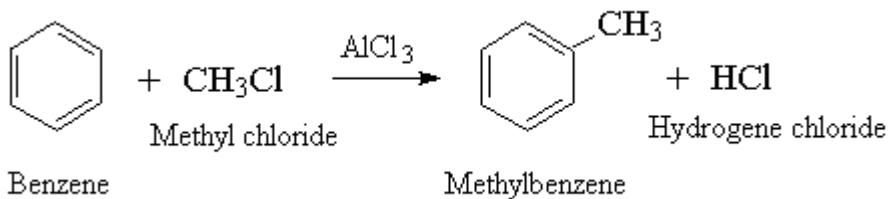
يمكن هدرجة ألكيلات البنزين كما هو الحال في البنزين ، وذلك في وجود عامل مساعد مثل النيكل والبلاديوم والبلاتين ، ليعطي ألكيل سيكلوهكسان . فمثلا يمكن هدرجة Ethylbenzene إلى Cyclohexane .



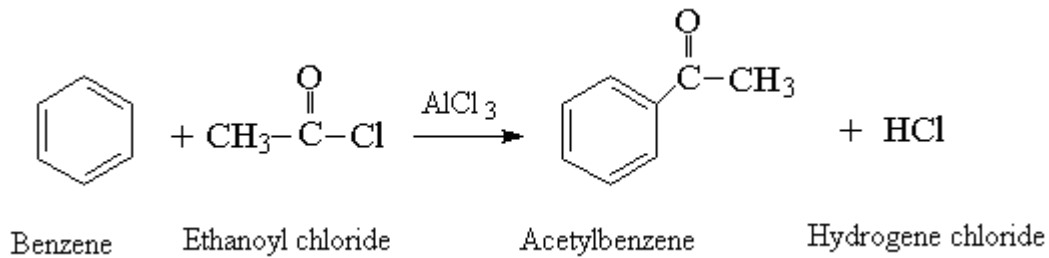
ب - الاستبدال الأروماتي الإلكتروليفي :

جزء البنزين غير مشبع إلى حد كبير (وكذا الحلقات الأروماتية الأخرى) فإنه من المتوقع أن يزيل لون البروم في رباعي كلوريد الكربون عن طريق تفاعلات الإضافة إلى الرابطة الشائبة ، كما أنه من المتوقع أن يزيل لون برمنجنات البوتاسيوم عن طريق تفاعلات الأكسدة ، وأن يتفاعل مع الهيدروجين في وجود عامل خفر ، إلا أن أيًا من تفاعلات الإضافة وتفاعلات الأكسدة التي تحدث في الألكينات لا تتم في حالة البنزين . وذلك إلى ثبات الروابط المضاعفة في البنزين نتيجة للتأرجح ، ولكن بشيء من التعديل في ظروف التفاعلات يحدث نوع من التفاعلات تسمى تفاعلات الاستبدال أو الإحلال ، وهذه لا تتم إلا بوجود عامل حفز له القدرة على استقطاب أو تحرير العامل الإلكتروليفي ليصبح ذا مقدرة على التفاعل مع الحلقة الأروماتية ، هذا وتشمل تفاعلات الاستبدال على الحلقة الأروماتية ما يلي :

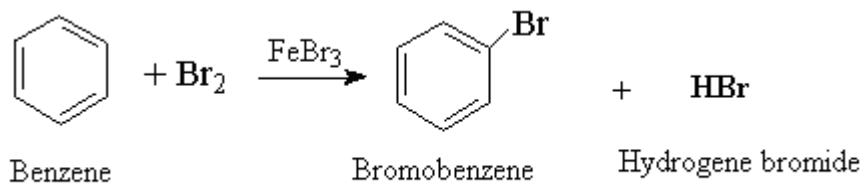
ج - ألكلة (فريدل - كرافت) Alkylation



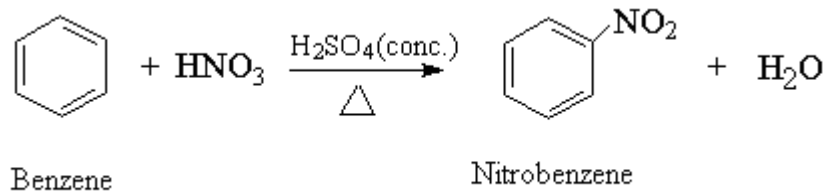
Acylation (-) -



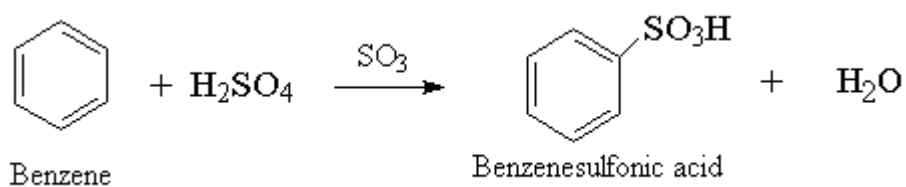
Halogenation -



Nitroation -

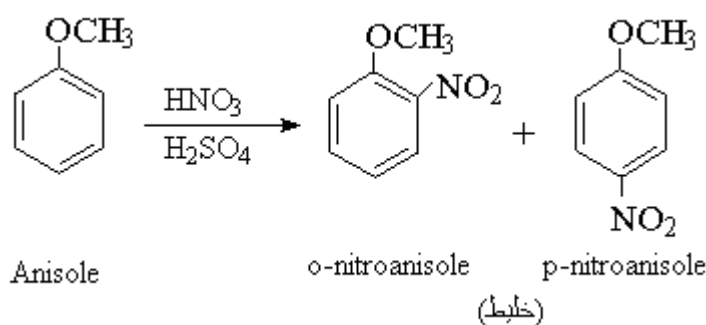


Sulfonation -

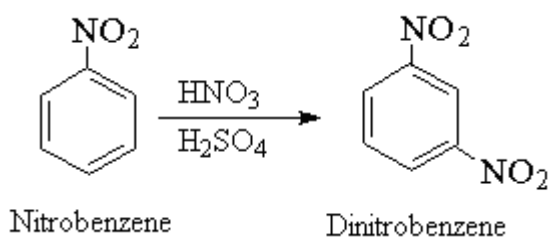


٧. الفعالية والتوجيه في مشتقات البنزين :

لقد درسنا سابقا تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي على حلقة البنزين ، وذلك لتحضير مشتقات البنزين الأحادية المختلفة . وكما أن البنزين يخضع لتفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي ، فإن مشتقاته الأحادية هي الأخرى تخضع للتفاعلات نفسها . فمثلا يمكن نيترة Anisole باستعمال خليط من حامض النيتريك والكبريتيك المركزين ليتكون خليط من أورثو وبارا nitroanizole . كما أن نيترة الانيزول بهذه الطريقة تتم بشكل أسرع من نيترة البنزين .

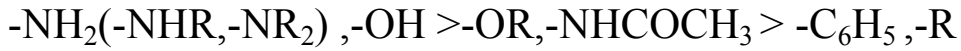


من ناحية أخرى نجد أن مركب نيتروبنزين يتفاعل مع خليط حمض النريك والكبريتيك المركزين مكونا ميتا - ثنائي نيتروبنزين كما أن نيترة النيتروبنزين بهذه الطريقة تتم بصورة أبطأ من نيترة البنزين.



من المثالين السابقين يتضح لنا أنه عند مهاجمة الكواشف الإلكتروفيلية (مثل R^+ ، $\text{CH}_3\text{C}^+=\text{O}$ ، H^+ ، Br^+ ، NO_2^+) لحلقة البنزين فإن المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين ليست المسؤولة فحسب عن سرعة التفاعل ونشاطه ، ولكنها تحدد أيضا الموقع الذي يتم عليه إحلال المجموعة البديلة الجديدة ، ويمكن تقسيم المجاميع البديلة من ناحية توجيه وتنشيط تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي إلى ثلاثة أقسام :

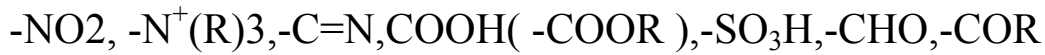
مجاميع منشطة وتعمل على توجيه الإلكتروفيلات للموضعين أورثو - وبارا وتشمل كلاً من المجاميع الآتية مرتبة حسب قوة تأثيرها في التوجيه وتنشيط التفاعل :



حيث أن (R) عبارة عن مجموعة ألكيلية .

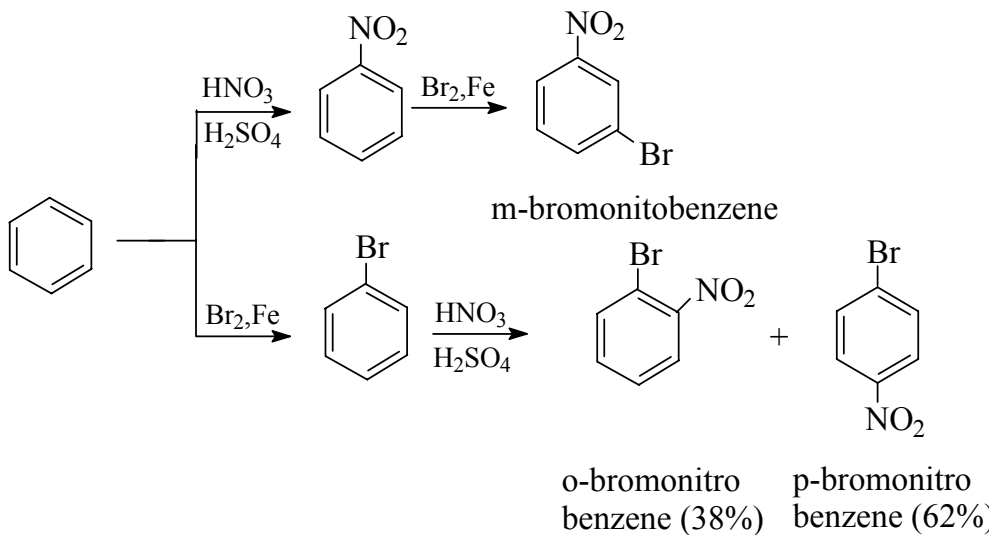
مجاميع مثبطة وتعمل على توجيه الإلكتروفيلات للموضعين أورثو – وبارا وتشمل الهالوجينات .
(-F, -Cl, - Br)

مجاميع مثبطة وتعمل على توجيه الإلكتروفيلات للموضع ميتا . وتشمل كلا من المجاميع الأتية :



ومن الأمثلة على تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي مع مشتقات البنزين مايلي :

يمكن تحضير ميتا برومونيتروبنزين عن طريقة هلجنة النيتروبنزين ، كما يمكن تحضير الأورثو والبارا برومونيتروبنزين عن طريقة نيترة البروموبنزين .



٨. التطبيقات الصناعية للمركبات الأروماتية :

تستخدم المركبات الأروماتية كمواد أولية في العديد من الصناعات وخاصة الصناعات البتروكيميائية .
وكمثال على ذلك فإن البنزين يمكن تحويله إلى ستايرين ثم إلى بولي ستايرين (بلاستيك) ، كما
يمكن تحويل البنزين إلى ألكيل بنزين ، ثم إلى منظف صناعي وهكذا . هذا ويمكن تحويل التولوين
إلى ثلاثي نيتروتولوين (متفجرات) . أما بارازايلين فيمكن تحويله إلى حمض تيرفثاليك ، ثم إلى ألياف
بولي استر . هذا وتستخدم الفينولات في تصنيع العديد من المنتجات مثل الأسبرين والمواد البلاستيكية ،
كما يتم استخدام الأمينات في تصنيع الأصباغ وغيرها .

الفصل الثالث : الهاليدات العضوية

١. مقدمة :

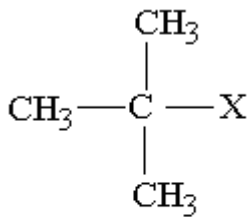
الهاليدات العضوية هي مركبات هيدروكربونية تحتوي على ذرة هالوجين واحدة أو أكثر، وهي مشتقة من الألكانات أو من المركبات الأروماتية، وتأخذ الصيغة العامة $R - X$ ، حيث تعبر R عن مجموعة ألكيل أو أريل ، وتعبر X عن ذرة هالوجين ، والهاليدات الأروماتية أقل نشاطاً من الهاليدات الألكيلية ، لهذا فسوف نقتصر في دراستنا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

٢. تقسيم وتسمية هاليدات الألكيل العضوية :

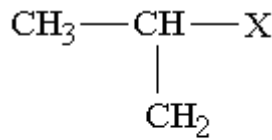
٢-١ تقسيم هاليدات الألكيل إلى الأولية و الثانوية و الثالثة

تقسم الهاليدات العضوية الألكيلية إلى ثلاثة أنواع طبقاً لنوع ذرة الكربون المتصلة بالهاليد (Cl, Br, F, \dots) وهي هاليدات الألكيل الأولية و هاليدات الألكيل الثانوية و هاليدات الألكيل الثالثة.

و يوضح فيما يلي كيفية التقسيم ، حيث X يرمز إلى الهالوجين (F, Br, Cl, \dots).



الهاليدات الثالثية
Tertiary halides



الهاليدات الثانوية
Secondary halides



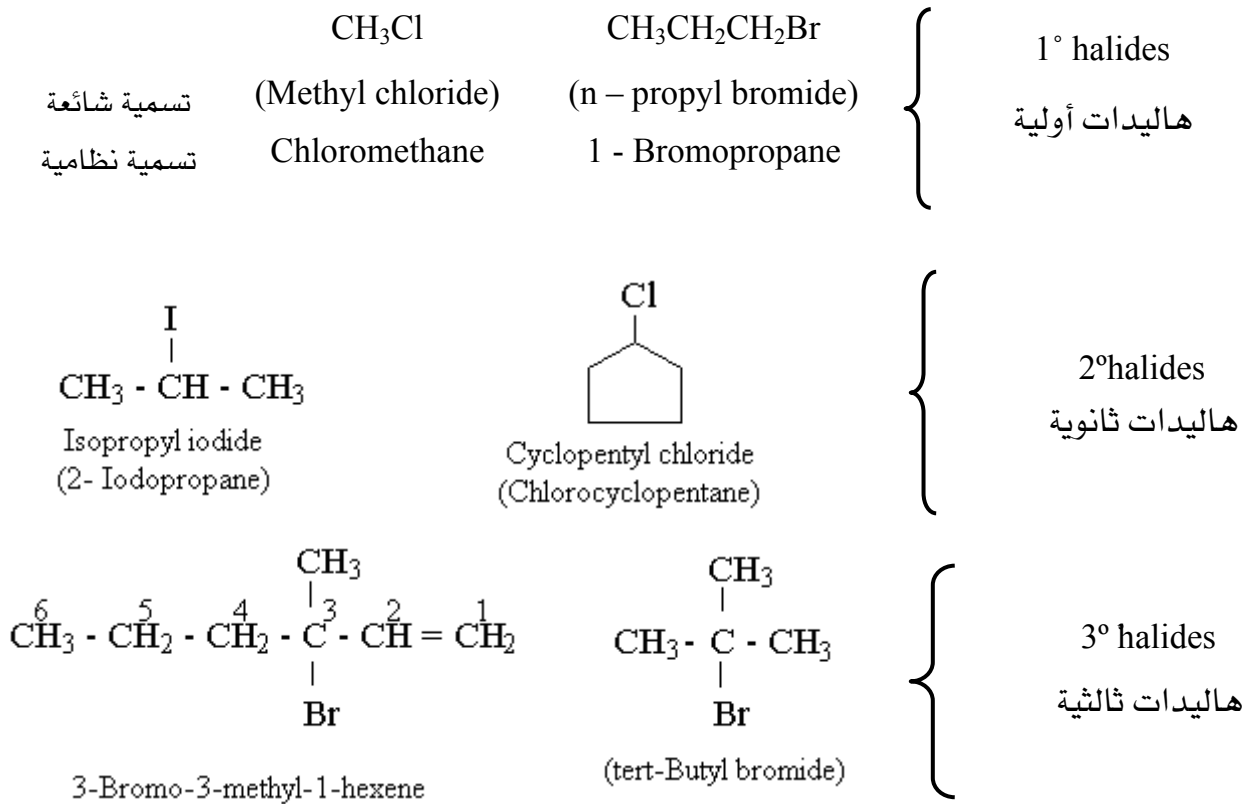
الهاليدات الأولية
Primary halides

في مركبات الهاليدات الأولية ، يرتبط عنصر الهاليد بعنصر الكربون الذي هو مرتبط بنفسه بمجموعة واحدة من الألكيل. و في مركبات الهاليدات الثانوية ، عنصر الكربون الذي

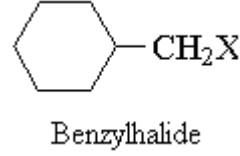
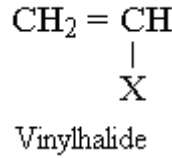
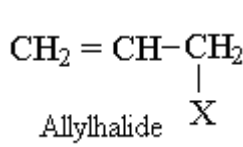
يرتبط به الهاليد ، مرتبط مع مجموعتين من الألكيل ، أما في الهاليدات الثالثية فالكربون مرتبط بثلاثة مجموعات ألكيلية.

٢ - ٢ تسمية هاليدات الألكيل الشائعة و النظامية

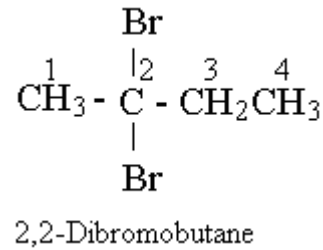
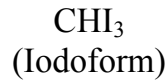
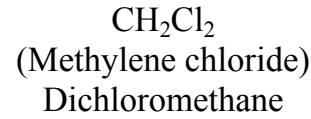
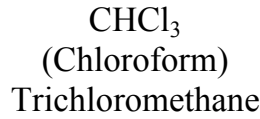
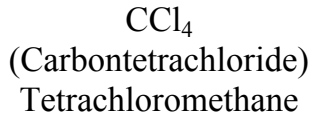
هذا ويمكن تسمية هاليدات الألكيل هذه بإحدى طريقتين هما: الطريقة الشائعة والطريقة النظامية. فالتسمية بالطريقة الشائعة يكتب اسم الألكيل Alkyl متبوعاً بكلمة تدل على نوع الهالوجين (وهذه التسمية سترد بين قوسين) ، أما التسمية بالطريقة النظامية IUPAC فيعتبر الهالوجين فرعاً (بدلاً) على السلسلة الأصلية كما يتضح من الأمثلة التالية :



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



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



٣. الخواص الفيزيائية:

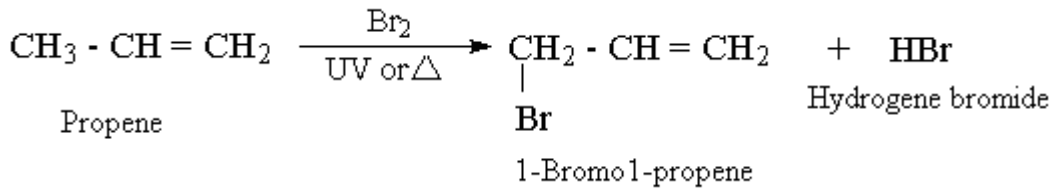
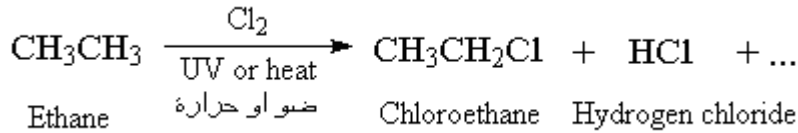
تتصف الهاليدات العضوية الألكيلية بدرجات غليان عالية بسبب قطبية هذه الجزئيات، وتزداد درجات الغليان في هاليدات الألكيل المتماثلة بزيادة الوزن الذري لعنصر الهاليدات، والهاليدات العضوية لا تذوب في الماء على الرغم من كونها مركبات قطبية، ويعود السبب في ذلك إلى عدم تكون روابط هيدروجينية بين جزئياتها وجزئيات 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. تحضير هاليدات الألكيل العضوية:

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

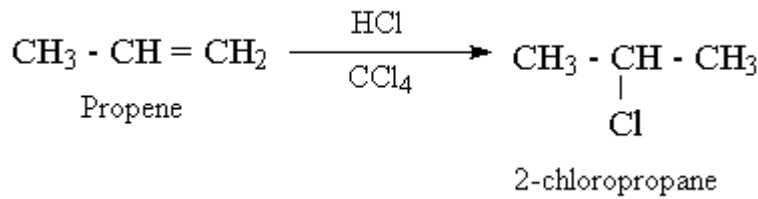
١. الهلجنة المباشرة لسلاسل الكربون الهيدروجينية المشبعة (تفاعلات استبدال)

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

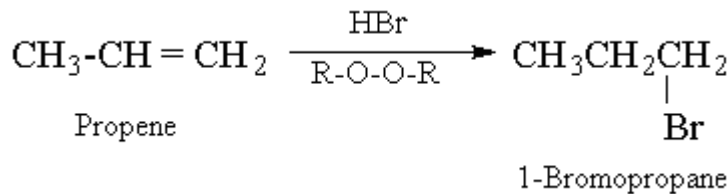


٢. إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الألكينات والألكاينات

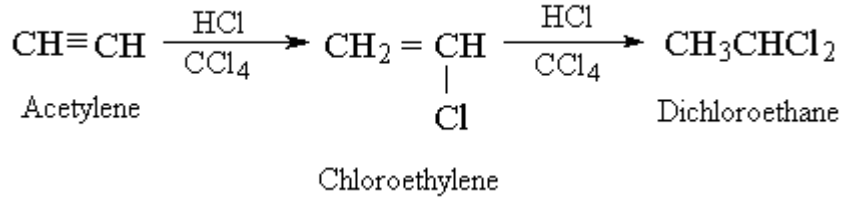
تتم إضافة هاليدات الهيدروجين مثل كلوريد أو بروميد الهيدروجين إلى الرابطة المضاعفة في الألكينات حسب قاعدة ماركونيكوف وفقاً للمعادلة التالية:



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

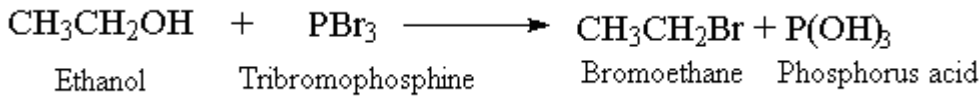
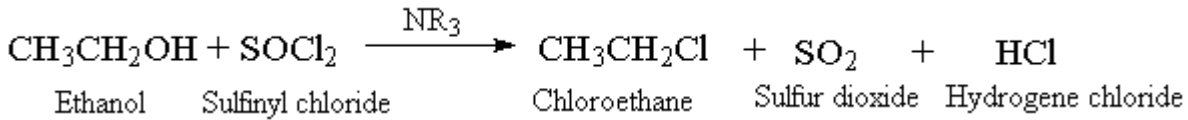
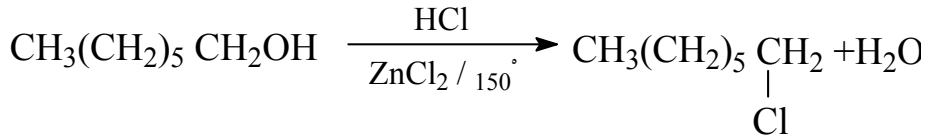


وعند إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الروابط الثلاثية في الألكاينات فإنه يتكون ثنائي الهاليد كما يلي:



٣. استبدال مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات (تفاعلات استبدال)

تحضر هاليدات الألكيل أيضاً بتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين HX أو هاليدات الكبريت مثل SOCl₂ أو هاليدات الفوسفور (PCl₅, PCl₃, PBr₃) وفقاً للمعادلات التالية :

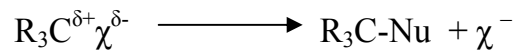


٥. تفاعلات هاليدات الألكيل:

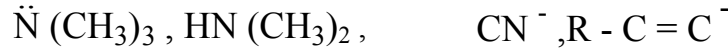
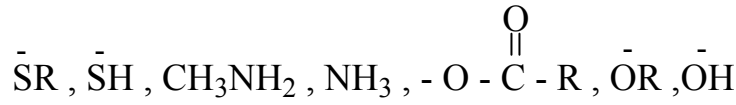
تخضع هاليدات الألكيل لعدد من التفاعلات مثل تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي وتفاعلات الإزالة (الحذف). وهذان التفاعلات يتأثران بعوامل عديدة كنوع هاليدات الألكيل ونوع المذيب ونوع النيكلوفيل (أو القاعدة). كما أن هناك تفاعلات أخرى ينتج عنها مركبات عضو معدنية مثل مركبات جرينارد ومركبات الليثيوم والصوديوم...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

١. تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي Nucleophilic substitution reactions

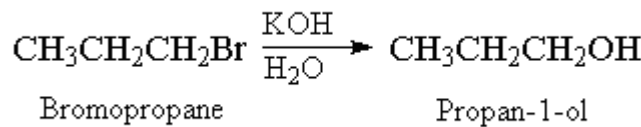
تحمل ذرة الكربون المرتبطة بالهالوجين في مركبات هاليدات الألكيل شحنة جزئية موجبة تُسهّل تفاعلها مع الجزيئات الغنية بالإلكترونات (أي الكواشف النيكلوفيلية) حتى ولو كانت متعادلة كالأمينات والأمونيا وينتج عن هذا استبدال ذرة الهالوجين بمجموعة نيكلوفيلية، ولهذا السبب تعرف هذه التفاعلات بتفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية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



ومن المجموعات النيكلوفيلية التي تحل محل الهالوجين ما يلي:

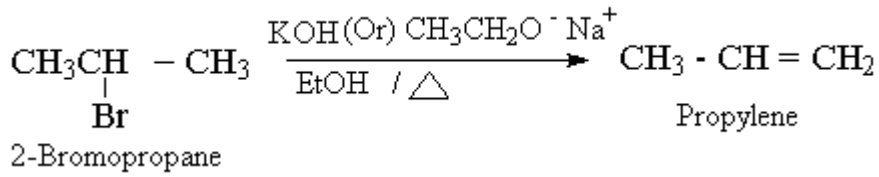


وتعتبر تفاعلات الاستبدال هذه من أهم التفاعلات العضوية، إذ يمكن بواسطتها تحضير مركبات عضوية ذات مجموعات فعّالة مختلفة ومن الأمثلة على ذلك ما يلي:



٢. تفاعلات الحذف (الانتزاع) (E) Elimination reactions

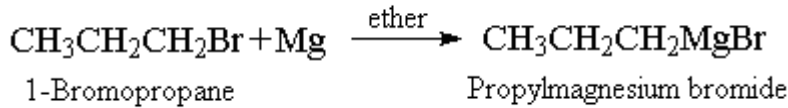
تتفاعل هاليدات الألكيل مع القواعد القوية ذات التركيز العالي في وسط قطبي ضعيفاً نسبياً وتحت درجة حرارة عالية (تساعد على كسر الرابطة بين الهيدروجين والكربون) وينتج الإلكين المطابق .



٣. تفاعلات تكوين المركبات العضو معدنية-4

أ. تكوين مركب جرينارد Grignard formation

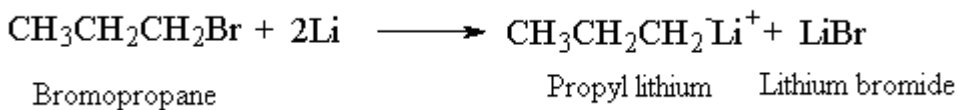
تتكون مركبات جرينارد من جراًء تفاعل هاليدات الألكيل مع معدن المغنسيوم في وسط من الإثير .



تبرز أهمية مركبات جرينارد في تفاعلاتها مع عدد كبير من المركبات الكيميائية مثل الإيبوكسيدات والألدهيدات وألكيتونات وغيرها ، وذلك لتكوين مركبات أخرى أكبر حجماً .

ب. تكوين مركبات الليثيوم

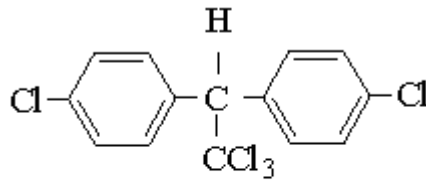
تتكون مركبات الليثيوم وفقاً للمعادلة التالية :



هذه المركبات لها أهمية كبيرة في التحضيرات العضوية كما ورد في تحضير سلاسل الألكانات .

٦ . أهمية الهاليدات العضوية :

تستعمل مركبات الهالوجين العضوية في كثير من مجالات الحياة العملية فهي تستخدم كمبيدات للحشرات مثل D.D.T .



D.D.T

(Dichloro-Diphenyl-Trichloroethane)

وتستخدم كمواد عازلة: مثل $[\text{CF}_2-\text{CF}_2]_n$ Teflon - الذي يستعمل كطلاء في أواني الطبخ المنزلية حيث لا يلتصق عليه الغذاء ومادة الساران $[\text{H}_2-\text{CCl}_2]_n$ - المستخدمة كأغطية للمقاعد ولفائف الطعام . ومادة بي في سي PVC $[\text{CH}_2-\text{CHCl}_2]_n$ - المستخدمة في صنع الأنابيب والعوازل. ومادة الهالوفورم HCX_3 haloform وكذلك الهالوايثان مثل CF_3CHClBr ومادة الفريون CCl_2F_2 و CCl_3F المستخدمة كعوامل تبريد في الثلاجات والمكيفات ، كما تستعمل كغازات دفع في علب رش المبيدات الحشرية ومصنفات الشعر ومعاجين الحلاقة. كما يدخل الهالوجين في تركيب الهرمونات والمركبات الكيميائية المستخدمة كمضادات حيوية Antibiotics ومضادات للفطريات Antifungus

الفصل الرابع:

الكحولات

١. مقدمة :

الكحولات مركبات عضوية تحتوي على مجموعة هيدروكسيل -OH - يأخذ الكحول الصيغة العامة ROH ، وهذا التركيب مشتق من الماء حيث استبدلت ذرة الهيدروجين إما بمجموعة R ، وتعتبر R عن مجموعة ألكيلية ، أي أنه في حالة الكحولات تكون المجموعة الهيدروكسيلية متصلة بذرة كربون مشبعة sp^3 ، بينما تكون تلك المجموعة في الفينولات متصلة مباشرة بذرة كربون غير مشبعة sp^2 . لذلك فإن خواصها الفيزيائية والكيميائية مختلفة ، ومن هذا نجد أن مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بحلقة أروماتية لا تدخل مركباتها ضمن مركبات الكحولات . هذا وقد تحتوي المجموعة الألكيلية في الكحولات على رابطة مضاعفة أو ذرة هالوجين أو حلقة أروماتية أو مجموعات أخرى . ومن الكحولات ما يتكون من مجموعتي هيدروكسيل أو أكثر تقع على ذرات كربون مختلفة .

٢. تصنيف الكحولات :

تصنف الكحولات عادة إلى ثلاثة أصناف حسب عدد ذرات الكربون أو عدد المجموعات الألكيلية المرتبطة مباشرة بذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل ، كما يتضح من التراكيب التالية :

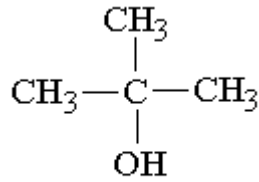
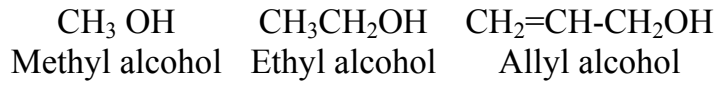
Tertiary 3°	Secondary 2°	Primary 1°
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$
-OH	-OH	-OH .R

٣. تسمية الكحولات :

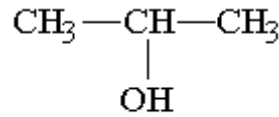
هناك طريقتان للتسمية وهما، طريقة التسمية الشائعة وطريقة التسمية النظامية IUPAC . والطريقة الأولى يمكن الأخذ بها في حالة المركبات البسيطة .

أ- التسمية بالطريقة الشائعة :

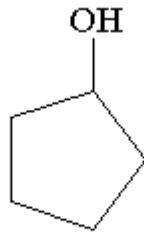
ويتم في هذه التسمية ذكر اسم المجموعة الهيدروكربونية تتبعها كلمة كحول:



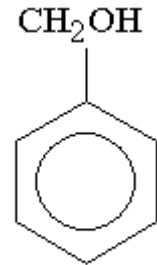
Isopropyl alcohol



Tert-Butyl alcohol



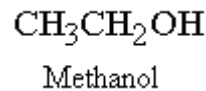
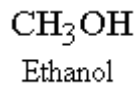
Cyclopentyl alcohol



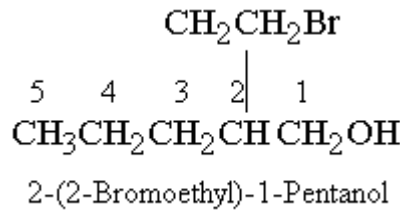
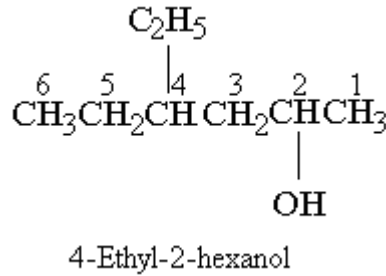
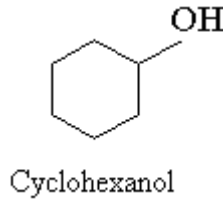
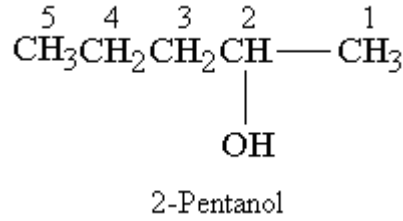
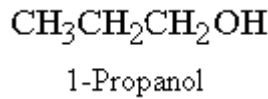
Benzyl alcohol

ب- التسمية النظامية : (حسب قواعد أيوباك):

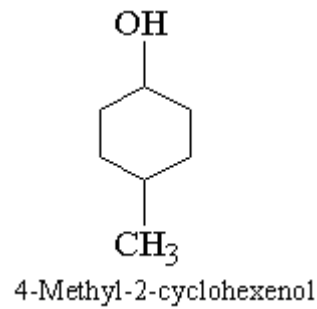
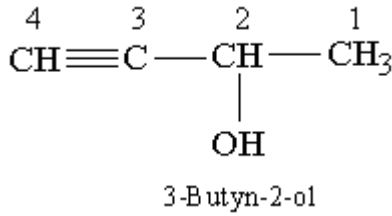
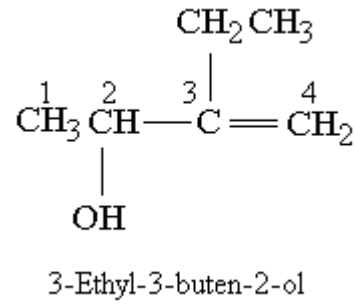
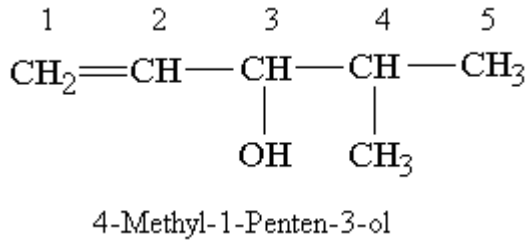
١- يتم اختيار أطول سلسلة كربونية مستمرة تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل -OH كمركب ألكاني أساسي وتحذف من اسم هذا الألكان النهائي (e) وتستبدل بالمقطع -ol . مثال :



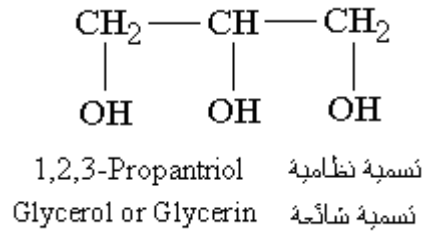
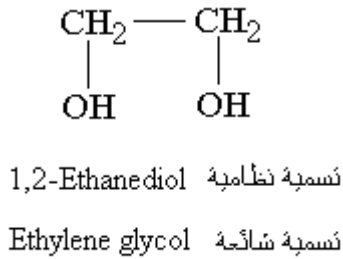
٢- ترقيم السلسلة بحيث تعطى ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل OH- أصغر رقم ممكن بغض النظر عن المجموعات البديلة الأخرى ، وفي حالة المركبات الحلقية فإن ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل تعطي الرقم (١) بصفة دائمة كما يتضح من الأمثلة التالية :



٣- إذا وجد في بناء المركب الكحولي روابط ثنائية أو ثلاثية فيجب اختيار السلسلة التي تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل وتلك الروابط حتى ولو لم تكن المجموعات واقعة على أطول سلسلة . هذا وترقم السلسلة من الطرف الأقرب لمجموعة الهيدروكسيل حيث لها الأفضلية على الرابطة الثنائية والرابطة الثلاثية .

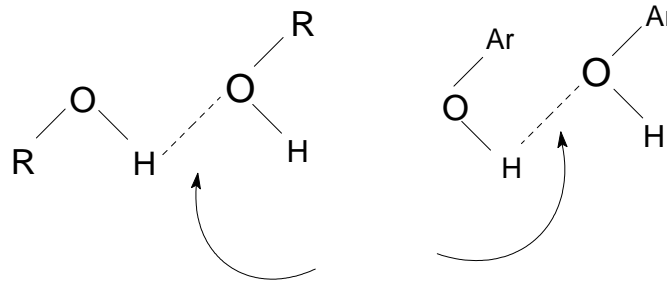


٤- إذا تعددت مجموعات الهيدروكسيل عندها توضع المقاطع di, tri, tetra قبل المقطع -ol للإشارة إلى عدد تلك المجموعات. وبعضها له أسماء شائعة .



٤. الخواص الفيزيائية للكحولات :

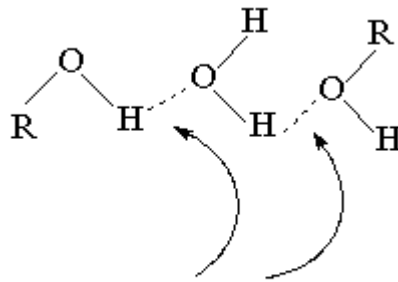
ترتبط جزئيات الكحول أو الفينول ببعضها بروابط هيدروجينية، وتنشأ تلك الرابطة عند وجود ذرة هيدروجين مرتبطة برابطة تساهمية مع ذرة عالية السالبة الكهربائية مثل الفلور والأوكسجين والنيتروجين . لذلك تتميز الكحولات بارتفاع درجة غليانها مقارنة بالمواد الأخرى التي تقابلها في الوزن الجزيئي (لها وزن جزيئي مقارب) ، والتي تحتوي على روابط هيدروجينية.



وفيما يلي مقارنة بين درجات الغليان لمركبين متقاربين في الوزن الجزيئي ولكن يختلفان في التركيب أحدهما الإيثانول والآخر البروبان .

<u>Ethanol</u>	<u>Propane</u>	
٤٦ جم/مول	٧٨ م°	الوزن الجزيئي
٤٤ جم/مول	٤٢ م°	درجة الغليان

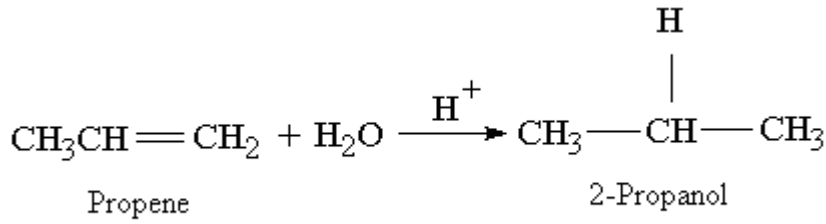
وتستطيع الكحولات والفينولات عمل روابط هيدروجينية مع الماء ، مما يفسر ذائبيتها العالية فيه ، فالكحولات الصغيرة مثل الكحول الإيثيلي يمتزج مع الماء بشكل تام وبأية نسبة ، وتقل الذائبية كلما زاد الوزن الجزيئي ، أي كلما زاد عدد ذرات الكربون في المركب ، مع بقاء عدد مجموعات الهيدروكسيل ثابتاً .



روابط هيدروجينية

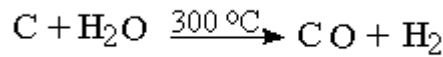
٥. تحضير الكحولات :

تحضير الكحولات في المختبر بشكل عام بإضافة الماء المحمض إلى الألكينات ، وتتبع الإضافة قاعدة ماركونيكوف .

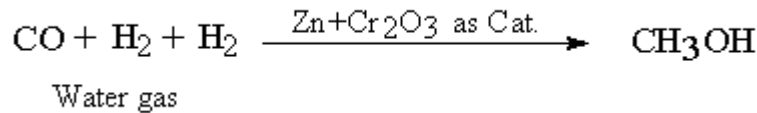


أما في الصناعة فسنذكر تحضير الميثانول Methanol والإيثانول Ethanol ، ففي حالة الميثانول هناك طريقتان :

أ- من الفحم : يمرر البخار على الفحم الساخن ليتكون غاز الماء water gas (خليط من أول أكسيد الكربون والهيدروجين) .

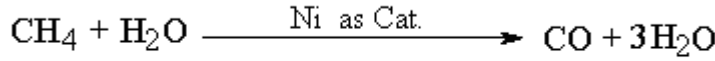


ثم يخلط Water gas مع نصف حجمه هيدروجين ثم يمرر على خليط من أكاسيد الزنك والكروم الثلاثي عند درجة حرارة 300 °م تحت ضغط جوي 300 atm .

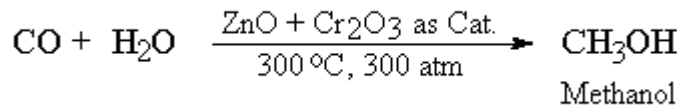


ب- من الغاز الطبيعي Natural gas :

في هذه الطريقة يمرر الميثان الناتج من الغاز الطبيعي مع البخار على النيكل عند درجة حرارة 900 °م تقريباً وتحت ضغط .

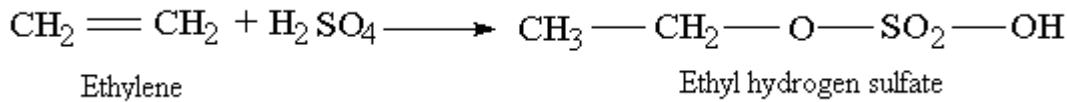


خليط الغازات الناتج يسمى Synthesis ويتم تحويله إلى الميثانول حسب الطريقة السابقة .

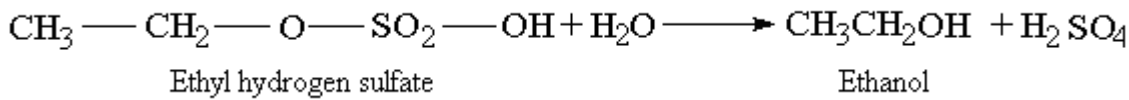


أما تحضير الإيثانول في الصناعة فهناك طريقتان :

أ- يمرر الإيثيلين تحت ضغط على حمض كبريتيك مركز عند درجة حرارة ٨٠ °م لتكوين Ethyl hydrogen sulphate :



ثم يخفف الخليط بالماء ويقطر ليعطي محلول مائي للإيثانول .



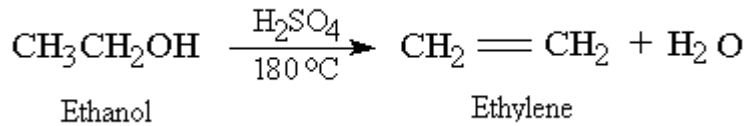
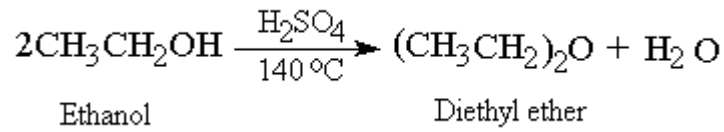
ب- أما الطريقة الأحدث فهي إمالة الإيسيتيلين بواسطة إمرار خليط الإيثيلين والبخار فوق حامض صلب كعامل مساعد (مثل Phosphoric acid on silica حمض الفسفوريك على السليكا) عند درجة حرارة ٣٠٠ °م وضغط 70 atm تقريباً .

٦. تفاعلات الكحولات :

من أهم تفاعلات الكحولات ما يلي :

١- انتزاع الماء من الكحول لإعطاء الألكين والإيثر:

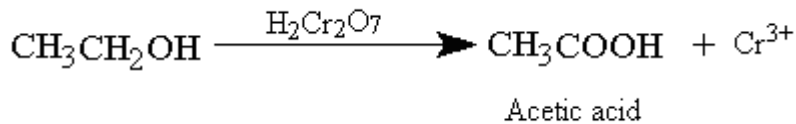
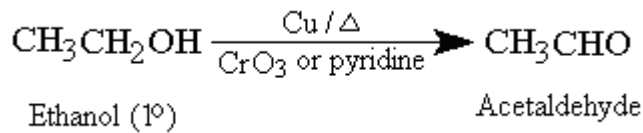
فإذا سخن الكحول مع حمض الكبريتيك لدرجة حرارة متوسطة ، فإن ذلك يؤدي إلى الحصول على الإيثر ، بينما يعطي ألكين إذا سخن الكحول لدرجة حرارة عالية .

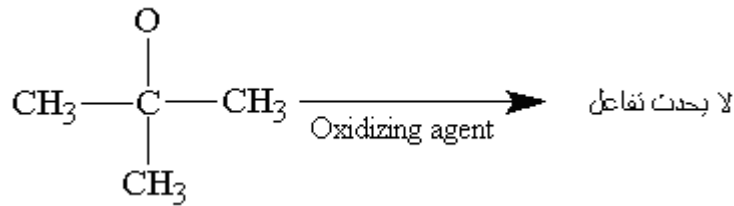
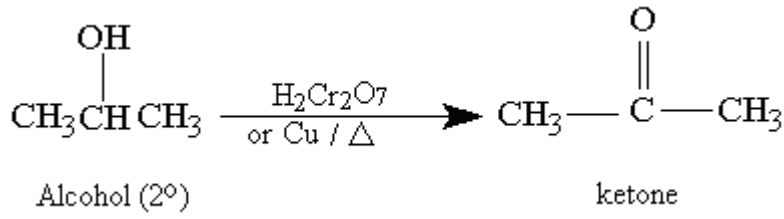


أما الكحولات الثانوية والثالثية فتعطي ألكينات عند تسخينها مع الحمض .

٢- التأكسد Oxidation :

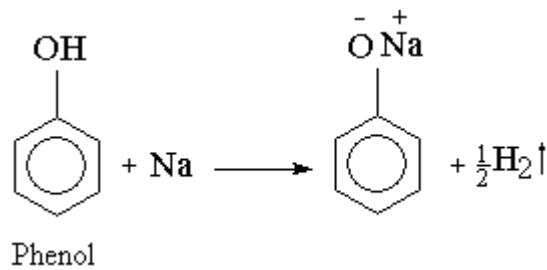
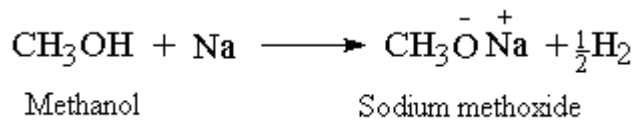
تتأكسد الكحولات الأولية (1°) إلى الألكهيدات باستعمال عوامل مؤكسدة معتدلة ، أو إلى الحمض الكربوكسيلي بالعوامل المؤكسدة القوية . أما الكحولات الثانوية فتتأكسد إلى ألكيتونات ، بينما يصعب أكسدة الكحولات الثالثية :





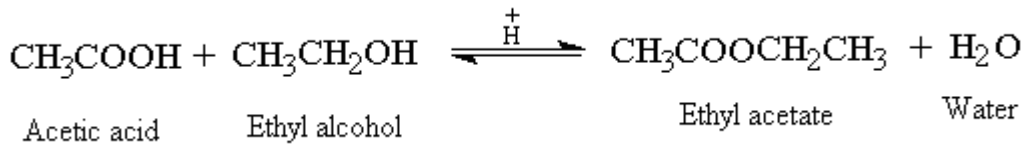
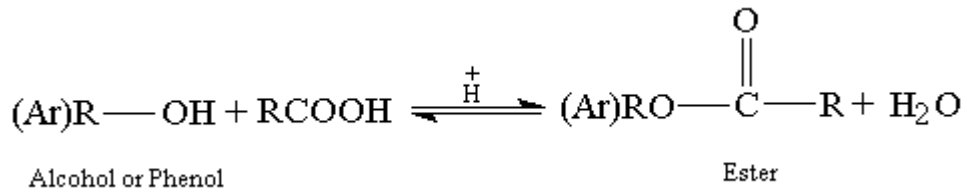
٣- التفاعل مع الصوديوم :

تتفاعل الكحولات مع العناصر الفعالة كيميائياً كالصوديوم لإعطاء مركبات تشبه هيدروكسيد الصوديوم تسمى ألكوكسيدات أو فينوكسيدات الصوديوم ، ويتصاعد غاز الهيدروجين .



٤- تكوين الإسترات :

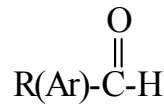
تتفاعل الكحولات مع الأحماض الكربوكسيلية لإعطاء الإسترات . ويتم التفاعل بوجود حمض H^+ عاملاً حفازاً.



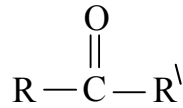
الفصل الخامس : الألدهيدات وألكيتونات

١. مقدمة :

تحتوي الألدهيدات وألكيتونات على مجموعة الكربونيل $C=O$ كمجموعة وظيفية. والصيغة العامة للألدهيدات هي:



حيث R مجموعة ألكيل أو ذرة هيدروجين، و (Ar) مجموعة أروماتية. بينما تأخذ ألكيتونات الصيغة العامة:



حيث R, R' مجموعتا ألكيل أو أريل.

٢. تسمية الألدهيدات وألكيتونات :

تتم تسمية الألدهيدات وألكيتونات بطريقتين ، هما الطريقة الشائعة والطريقة النظامية IUPAC .

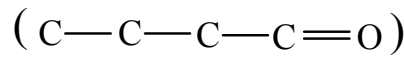
الطريقة الشائعة:

أولاً- الألدهيدات:

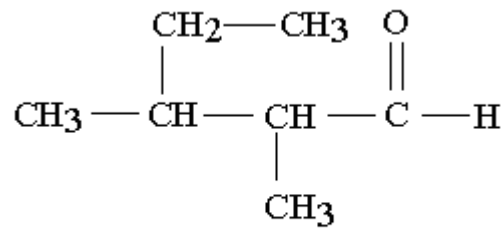
يشق اسم الألدheid الأليفاتي من اسم الحمض المطابق له حيث تستبدل الكلمتين -ic acid (الموجودة بأخر اسم الحمض) بلفظ ألدheid aldehyde كما يتضح من تسمية بعض الألدheids البسيطة.

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \text{Formaldehyde} \end{array}$	الحمض المطابق	Formic acid
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{H} \\ \text{Acetaldehyde} \end{array}$	الحمض المطابق	Acetic acid

هذا وتسمى الألدهيدات ذات السلاسل المتفرعة باستخدام الحروف اللاتينية للإشارة إلى ذرات الكربون



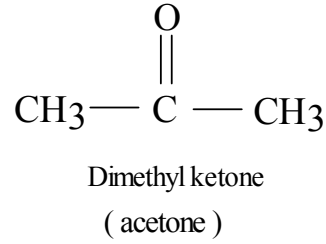
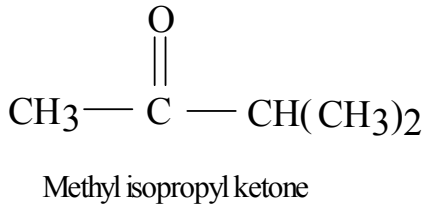
فعند تسمية المركب فإن الحرف اللاتيني الدال على موضع المجموعة البديلة يسبق هذه المجموعة كما يتضح من المثال التالي :



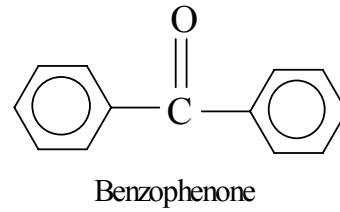
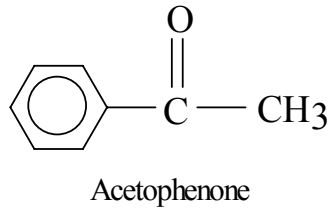
α, β - Dimethylvaleraldehyde

ثانياً- ألكيتونات:

أما الشائع في ألكيتونات فتذكر أولاً أسماء المجاميع المرتبطة بمجموعة الكربونيل (ترتب حسب الحروف الأبجدية) ثم يختم الاسم بكلمة ketone :



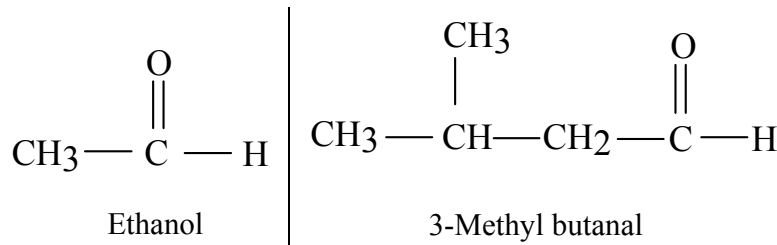
هذا ويظهر لفظ phenone في آخر أسماء بعض ألكيتونات التي تحوي على مجموعة الفينيل Phenyl ويتم ذلك بإسقاط -ic acid (أو -oic acid) من اسم الحمض المطابق كما يتضح من الأمثلة التالية:



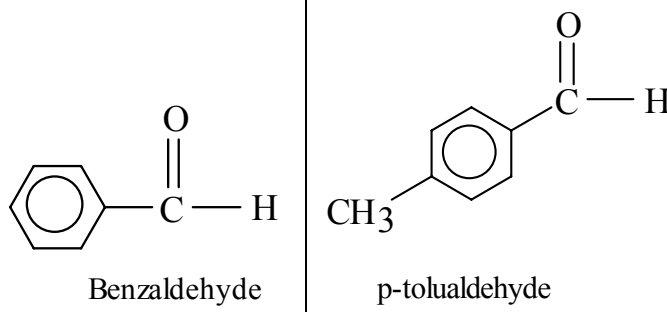
التسمية النظامية:

أولاً - الألديدات :

يتم استبدال الحرف - e في اسم الألكان المقابل بالمقطع -al للدلالة على المجموعة الألدريدية ، وترقم السلسلة الكربونية ابتداء من المجموعة الألدريدية وتذكر المجاميع البديلة أولاً .. ومرتبة أبجدياً - بحيث يسبقها أرقام الذرات المرتبطة بها . ويمكن فهم الأسس التي تسمى تبعاً لها هذه المركبات من الأمثلة التالية:

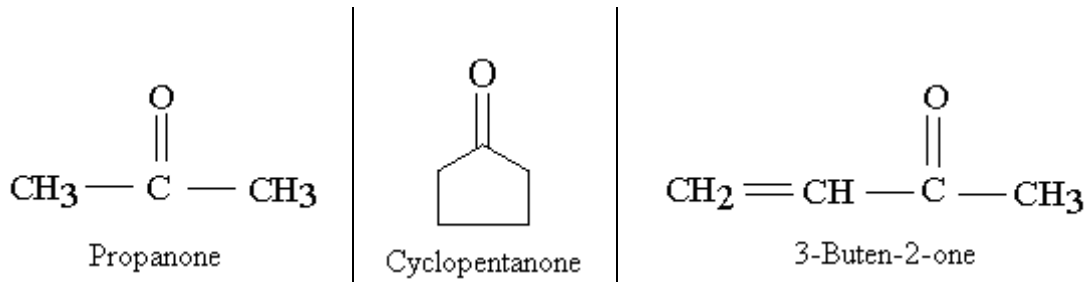


عندما تكون مجموعة الكربونيل متصلة بحلقة أروماتية فإننا نسمي المركب مستخدمين اسمي بنزالدهيد وتولو ألدheid وغيرها كأساس للاسم.



ثانياً - ألكيتونات:

لا تختلف تسمية ألكيتونات عن التسمية المتبعة في الألدهيدات حيث تختار أطول سلسلة كربونية تحوي مجموعة الكربونيل ، ويستخدم المقطع -one (بدلاً من -al) محل الحرف -e في اسم المركب الألكاني . هذا ويراعى أن ترقيم السلسلة الكربونية سيبدأ من الطرف القريب لمجموعة الكربونيل ومن ثم تتبع نفس التسمية المتبعة في تسمية IUPAC حيث تذكر أسماء المجاميع البديلة ويشار إلى مواضعها على السلسلة الكربونية .

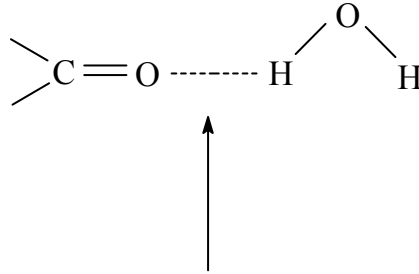


٣. الخواص الفيزيائية للألدهيدات وألكيتونات:

الألدهيدات وألكيتونات مركبات قطبية بسبب وجود مجموعة الكربونيل ذات الصفة القطبية

لذلك فدرجات غليان الألدهيدات و ألكيتونات أعلى من درجات غليان الألدهيدات المماثلة لها في الوزن الجزيئي، إلا أن درجات غليان الألدهيدات وألكيتونات أقل من درجات غليان الكحولات المماثلة لها في الوزن الجزيئي، بسبب عدم قدرة الألدهيدات وألكيتونات على عمل روابط هيدروجينية فيما بينها

وتذوب الألدهيدات وألكيتونات الصغيرة الحجم في الماء بسبب قدرتها على عمل روابط هيدروجينية مع الماء.



روابط هيدروجينية

٤. الاستعمالات المهمة لبعض الألدهيدات وألكيتونات:

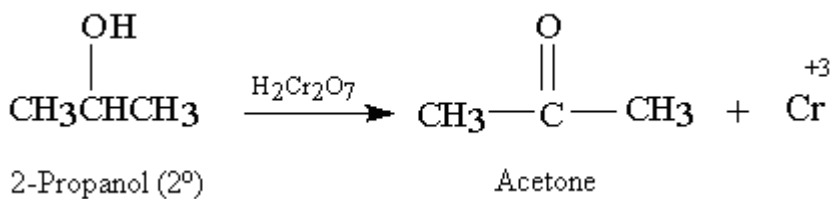
من الألدهيدات المهمة الفورمالدهيد ، الذي يحضر على شكل محلول مائي يسمى Formalin (37٪ فورمالدهيد)، وهو الذي في المستشفيات يستعمل كمادة معقمة ومطهرة وحافضة . أما الأستيالدهيد فيستعمل في تحضير حمض الأستيك ومواد أخرى . ومن ألكيتونات المهمة والواسعة الانتشار ، الأسيتون ، وهو سائل يغلي عند 56م°، ويزوب في الماء بجميع النسب ، كما يستعمل مذيئاً قظبياً جيداً لكثير من المركبات العضوية .

٥. طرق تحضير الألدهيدات وألكيتونات:

أولاً - طرق تحضير الألدهيدات وألكيتونات في المختبر:

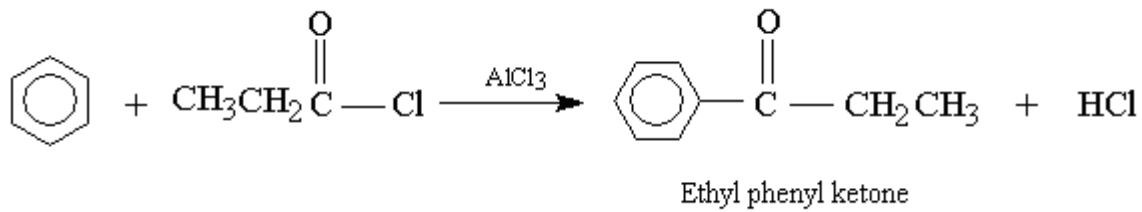
١- من أكسدة الكحولات:

تحضير الألدهيدات بأكسدة الكحولات الأولية بعوامل مؤكسدة معتدلة ، كما مر معنا في الكحولات . بينما تحضر ألكيتونات بأكسدة الكحولات الثانوية.



٢- أسيلة فريدل كرافت لتكوين ألكيتونات:

تتكون ألكيتونات الأروماتية من تفاعل كلوريدات أوبلامئات الأحماض العضوية مع المركبات الأروماتية (التي لاتحتوي على مجموعات ساحبة للألكترونات) وتتم عملية استبدال ألكتروفيلي على الحلقة الأروماتية بوجود حمض لويس كعامل مساعد وفقاً للمعادلة التالية:

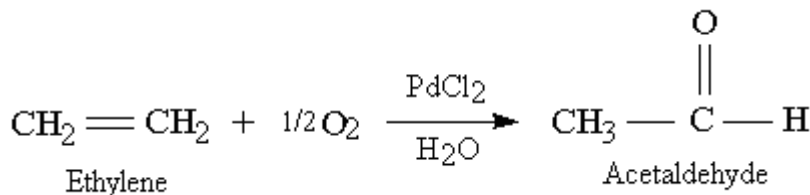
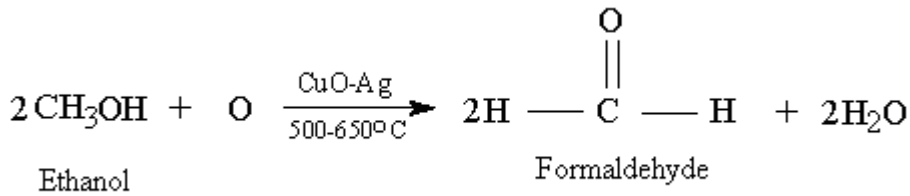


وهذه الطريقة تعتبر أفضل الطرق المستخدمة في تحضير ألكيتونات الأروماتية في المختبر .

ثانياً - طرق تحضير الألدهيدات وألكيتونات في الصناعة:

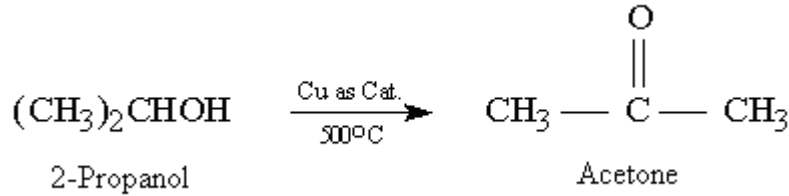
أ- تحضير الألدهيدات في الصناعة:

يستخدم الميثانول أو الإيثيلين كمواد أولية لإنتاج كل من الفورمالدهيد والأسيتالدهيد كما يتضح من المعادلات التالية:



ب- تحضير الكيتونات في الصناعة:

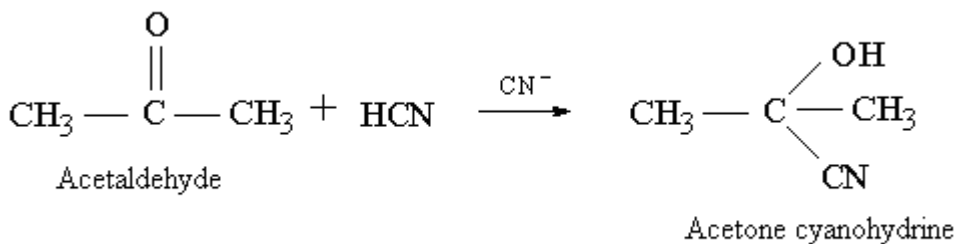
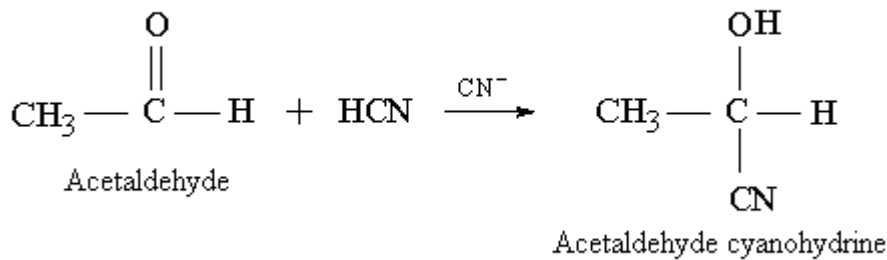
بواسطة إمرار بخار 2-propanol على النحاس عند درجة حرارة 500 °م يتم تحضير الأسيتون.



٦. تفاعلات الألدهيدات والكيتونات:

تتم معظم تفاعلات الألدهيدات والكيتونات على مجموعة الكربونيل، إذ أنها مجموعة فعالة أو نشيطة كيميائياً بسبب قطبيتها العالية. والتفاعل المميز لمجموعة الكربونيل هو تفاعل الإضافة النيوكليوفيلية، حيث يضاف النيوكليوفيل (مادة غنية بالإلكترونات) إلى ذرة كربون الكربونيل ومن التفاعلات المهمة في هذا المجال ما يلي:

٢- إضافة سيانيد الهيدروجين HCN لإعطاء سيانوهدرين (Cyanohydrine).

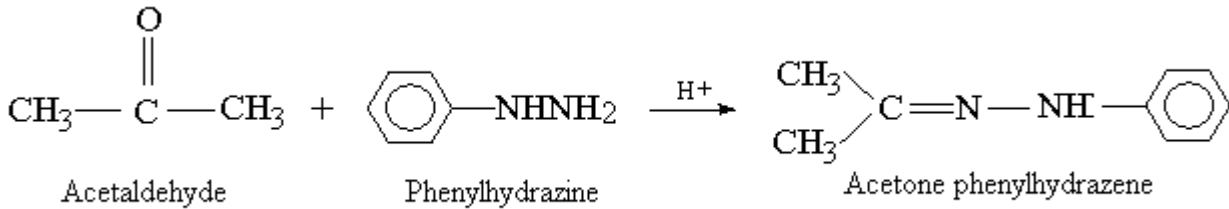


٢- التفاعل مع مشتقات الأمونيا:

تتفاعل الألدهيدات والكييتونات مع عدد من الكواشف التي تحتوي على مجموعة الأمين وهذه يمكن تمثيلها بالصيغة G-NH₂ حيث إن :

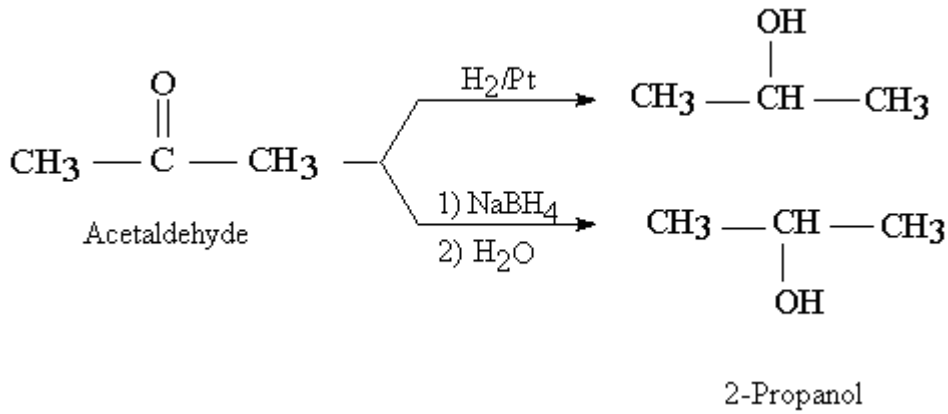
$\text{—NH—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—NH}_2$	أو	—NHAr	أو	—OH	أو	H=G
--	----	----------------	----	--------------	----	--------------

أي أن الكاشف إما أن يكون أمونيا أو هيدروكسيل أمين أو هيدرازين أو سمي كربازيد على التوالي . وتكون نتيجة التفاعل نواتج أو مشتقات مختلفة يستعمل بعضها في المختبرات كطريقة للتعرف على الألدهيدات والكييتونات . ويحفز التفاعل عادة بالأحماض في وسط معتدل حيث ينضم البروتون إلى ذرة أوكسجين مجموعة الكربونيل فيجعل ذرة كربون مجموعة الكربونيل ذات طبيعة إلكتروفيلية (محب للنويات السالبة) بصورة أكبر كما يتضح من تفاعل فينيل الهيدرازين مع الأستيون.



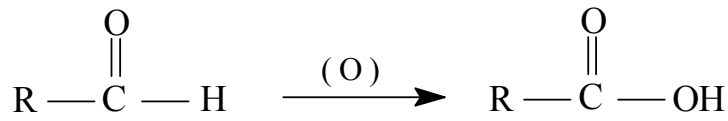
٣- الاختزال Reduction:

تختزل الألدهيدات وألكيتونات إلى الكحولات الأولية والثانوية باستعمال عوامل مختزلة مختلفة أهمها الهيدروجين المحفز أو باستخدام الهيدريدات الفلزية مثل بورهيدريد الصوديوم NaBH_4 .



٤- الأكسدة Oxidation:

تتأكسد الألدهيدات بسهولة إلى الأحماض الكربوكسيلية المطابقة أما ألكيتونات فلا تتأكسد تحت الظروف نفسها.



الفصل السادس : الأحماض الكربوكسيلية

١. مقدمة :

الأحماض الكربوكسيلية مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الكربوكسيل (-COOH) كمجموعة وظيفية . وتتكون هذه المجموعة من مجموعتي الكربونيل (C=O) والهيدروكسيل (-OH). وترتبط مجموعة الكربوكسيل بمجموعة ألكيل في الأحماض الأليفاتية، بينما ترتبط بحلقة بنزين أو بمجموعة أروماتية في الأحماض الأروماتية.

٢. تسمية الأحماض الكربوكسيلية :

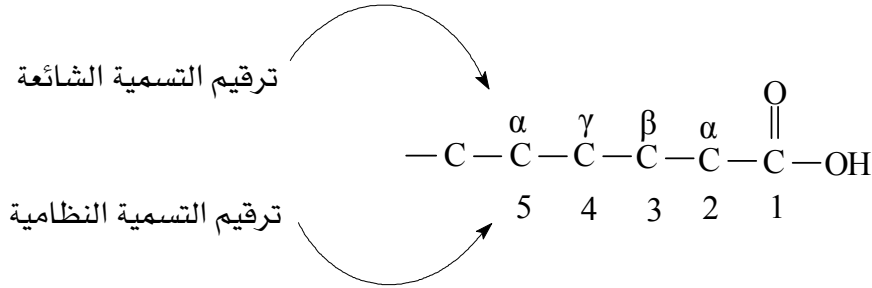
أولاً - التسمية الشائعة :

تستعمل في هذه الطريقة أسماء اكتسبتها الأحماض الكربوكسيلية من المصادر التي اشتقت منها. والاسماء الشائعة مشتقة من أصول لاتينية كما هو موضح في الجدول التالي (٦ - ١).

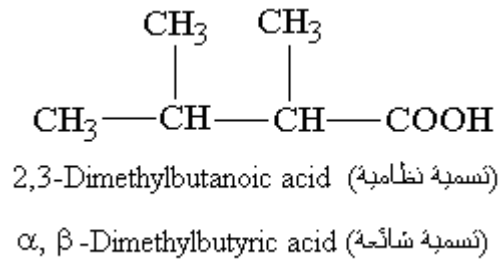
(الجدول ٦ - ١ : بعض الاسماء الشائعة للحموض المشتقة من أصول لاتينية)

المصدر	الصيغة	الاسم الشائع
من كلمة Formic والتي تعني باللاتيني النمل	HCOOH	Formic acid حمض النمل
من كلمة Acetum والتي تعني الخل ، إذ إن حمض الخل هو الطعم اللاذع للخل	CH_3COOH	Acetic acid حمض الخل
من كلمة Butyrum والتي تعني الزبدة الفاسدة	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Butyric acid حمض الزبدة

هذا ولقد وضعت كلمة حمض للدلالة على وجود صفة الأحماضة ، واستخدمت الحروف α ، β ، γ ... إلخ للدلالة على موضع البدائل في السلسلة الأم بحيث α تكون ذرة الكربون المجاورة لذرة كربون مجموعة الكربوكسيل بينما في التسمية النظامية يبدأ الترقيم من ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل.

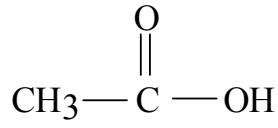


مثال:

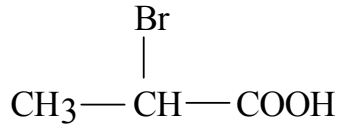


ثانياً: التسمية النظامية IUPAC:

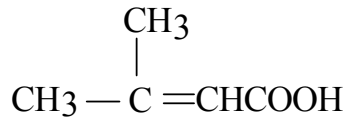
يتم ذلك بإضافة المقطع oic acid بدلا من الحرف e في اسم الألكان المقابل لأطول سلسلة متصلة من ذرات الكربون تحتوي على مجموعة الكربوكسيل . أما البدائل فتحدد أماكنها باستعمال الأرقام مبتدئين الترقيم بكربون مجموعة الكربونيل كما هو موضح في المثال السابق ، وتأخذ مجموعة الكربوكسيل الأولوية على المجموعات الفعالة الأخرى كما يتضح مما يلي :



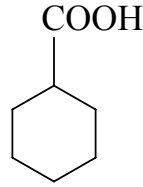
Ethanoic acid
(Acetic acid)



2-Bromopropanoic acid



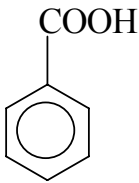
3-Methyl-2-butenoic acid



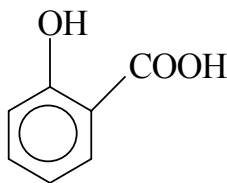
Cyclohexane
Carboxylic acid

ثالثاً : حالات خاصة :

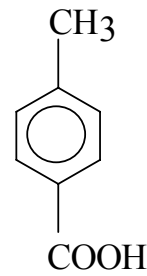
١ - الأحماض الأروماتية فهي مشتقات لحمض البنزويك ومن الأحماض الأروماتية المهمة :



Benzoic acid



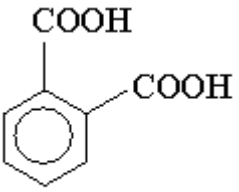
Salicylic acid



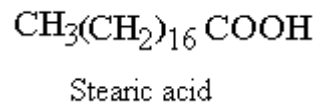
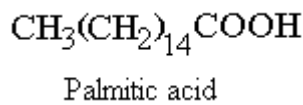
P-Toluic acid

وكل هذه أسماء شائعة.

٢- أحماض ثنائية الكربوكسيل وهذه غالباً ما تأخذ أسماء شائعة ومن الأمثلة على ذلك ما يلي :

$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>Oxalic acid</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>Malonic acid</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>Succinic acid</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>Adipic acid</p>	 <p>Phthalic acid</p>
---	--	---	---	--

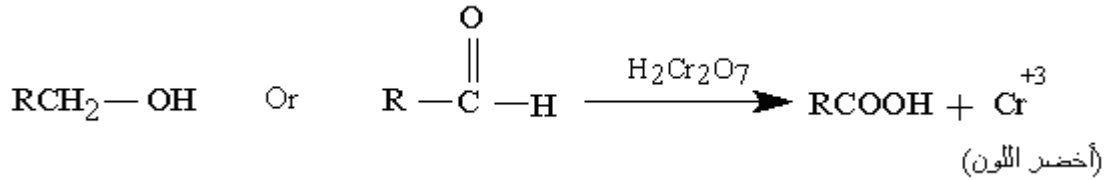
٣- الأحماض الدهنية Fatty acids ، وتحتوي هذه الأحماض على سلسلة هيدروكربونية طويلة يتراوح عدد ذرات الكربون فيها بين 12 و 26 ذرة ، وتوجد هذه الأحماض في الزيوت والدهون المستمدة من النباتات والحيوانات ، على شكل استرات الجلسرين ومن هذه الأحماض ما يلي :



٣. تحضير الأحماض الكربوكسيلية :

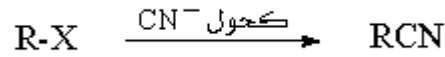
أهم المصادر الطبيعية للحموض الكربوكسيلية هي الدهون النباتية والحيوانية حيث تحلل الدهون في الأوساط القلوية لتعطي حموضاً كربوكسيلية ، أما المصادر الأخرى للحموض الكربوكسيلية فهي :

١- أكسدة الكحولات الأولية والألدهيدات:

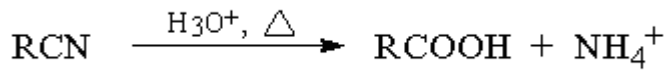


٢- تسمية النيتريلات :

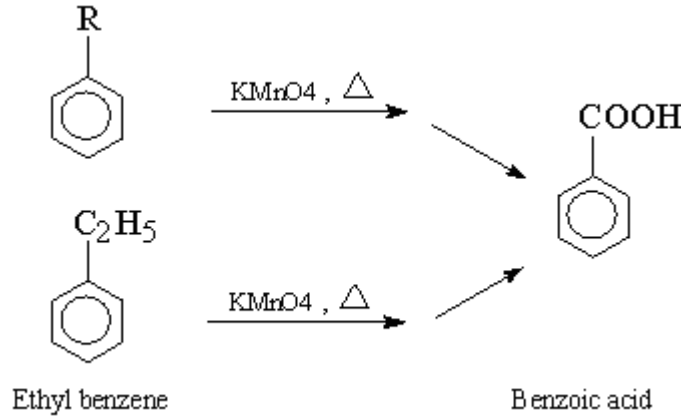
النيتريلات مركبات عضوية صيغتها الجزيئية (Ar)R-CN. تحضر النيتريلات الأليفاتية من هاليدات الألكيل بمعالجتها بمحلول كحولي من سيانيد البوتاسيوم .



تعطي النيتريلات الأحماض الكربوكسيلية عند تميئها .



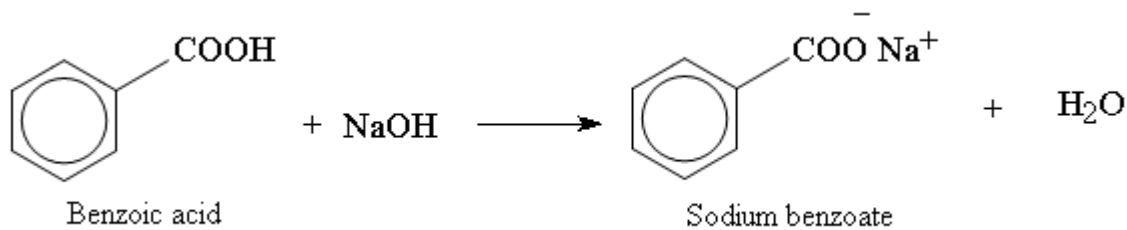
٣- أكسدة ألكيلات البنزين :



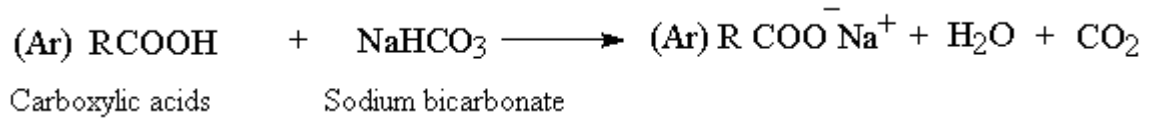
٤. تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية :

تعد مجموعة الكربوكسيل من المجموعات النشيطة كيميائياً . وفيما يلي أهم التفاعلات الكيميائية لهذه المجموعة .

١- التفاعل مع القواعد لتكوين أملاح الحمض الكربوكسيلي :



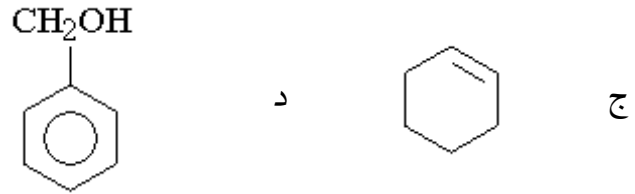
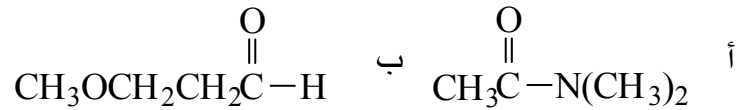
كما تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع بيكربونات الصوديوم مطلقه غاز ثاني أوكسيد الكربون ، كما في المعادلة التالية :



وتذوب أملاح الحمض الكربوكسيل في الماء ، إذ إنها مواد أيونية .

الامتحان الذاتي رقم ١ (الفصل الأول)

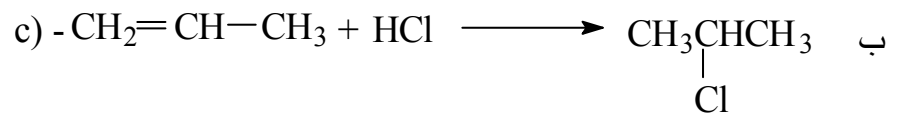
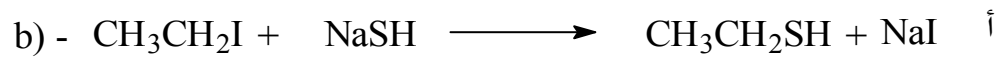
١. اذكر اسم المجموعة الفعالة في المركبات التالية :



٢. أي الكواشف التالية يعتبر الكتروفيلي وأيها يعتبر نيكليوفيلي، ولماذا ؟

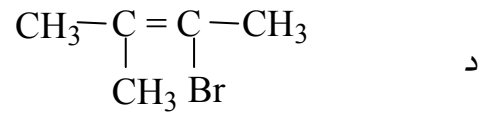
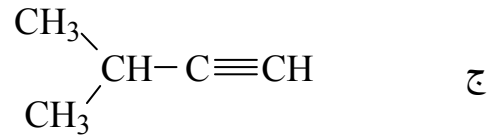
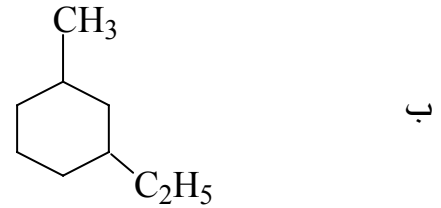
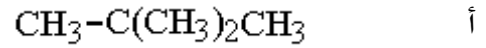


٣. ما نوع كل من



الامتحان الذاتي رقم ٢ (الفصل الثاني)

١. اذكر اسم المركبات التالية حسب طريقة أيوباك IUPAC للتسمية:



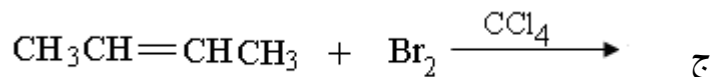
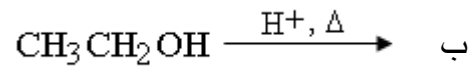
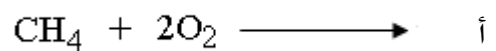
٢. اكتب الشكل البنائي لكل من المركبات التالية:

أ 2, 3 - dimethylbutane ب 2-chloro-3-methyl-2-pentene

ج 2, 2 - Dibromo - 3 - hexyne

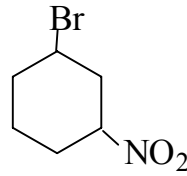
٣. لماذا الألكانات و الألكانات الحلقية لا تذوب في الماء ؟

٤. أكمل المعادلات التالية:

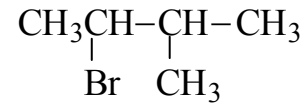


الامتحان الذاتي رقم ٣ (الفصل الثالث)

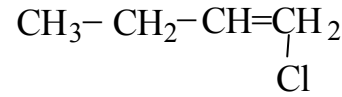
١. سم المركبات التالية حسب التسمية النظامية أو (IUPAC)



ب

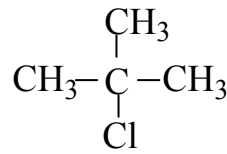


أ

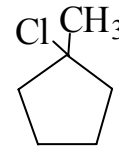


ج

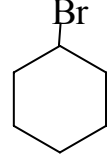
٢. صنف الهاليدات التالية (1° أو 2° أو 3°)



ج

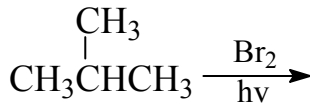


ب

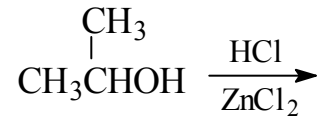


أ

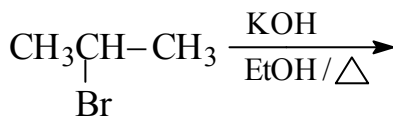
٣. أكمل المعادلات التالية موضحاً الناتج الرئيس .



ب



أ

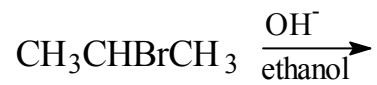


د

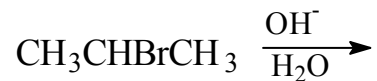


ج

س٤: هل التفاعلات التالية استبدال أو تفاعلات نزع :



أ



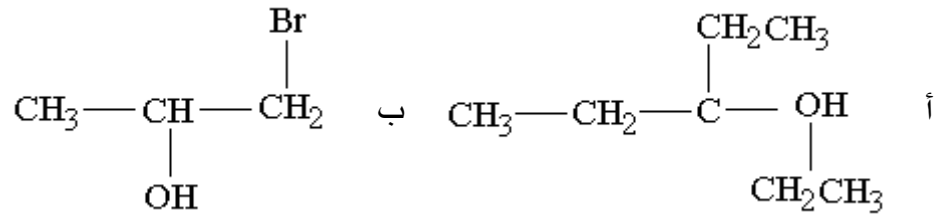
ب



ج

الامتحان الذاتي رقم ٤ (الفصل الرابع)

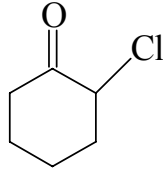
١. اكتب اسماء المركبات الكحولية التالية ثم صنفها إلى أولية (1°) أو ثانوية (2°) أو ثالثة (3°):



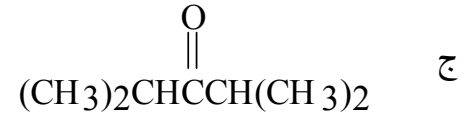
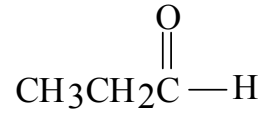
٢. اكتب الصيغة البنائية للمركب 2,4-Dimethyl-2-Octanol

الامتحان الذاتي رقم ٥ (الفصل الخامس)

١. سم المركبات التالية :



ب.



٢. اكتب الصيغة البنائية للمركبات التالية :

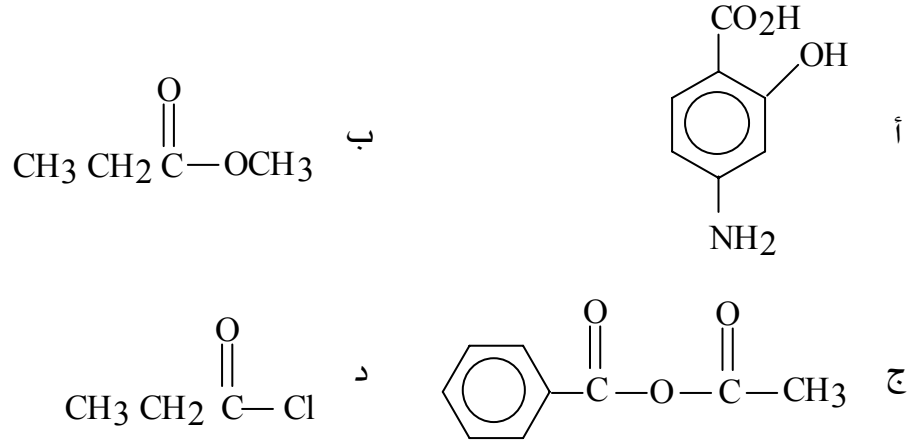
أ. Benzaldehyde

ب. Benzylphenyl ketone

ج. 3-Pentanone

الامتحان الذاتي رقم ٦ (الفصل السادس)

١. سم المركبات التالي:



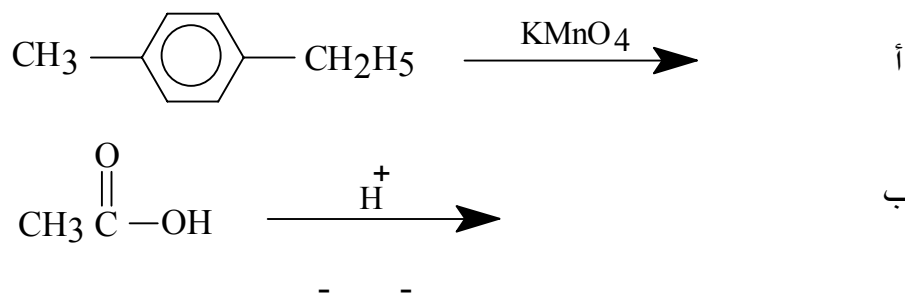
٢. اكتب التركيب البنائي لكل من المركبات التالية :

- أ 2,3-dibromopentanoic acid
- ب Methyl formamide
- ج Potassium formate
- د Benzoic formic anhydride

٣. أي حمض أقوى حموضة في كل زوج من المركبات التالية ولماذا ؟

- أ. حمض الفورميك وحمض الخل.
- ب. ألفا كلور وحمض الخل وبيتا حمض الخل.

٤. أكمل المعادلات التالية:



إجابة الامتحان الذاتي رقم ١

إجابة السؤال رقم ١ :

أ. أميد

ب. كحول

ج. إلكين

د. إلهيد

إجابة السؤال رقم ٢ :

أ. CH_3NH_2 : نيوكليوفيل وذلك لوجود زوج إلكتروني حر على النيتروجين.

ب. CH_3OH : نيكليو فيل وذلك لوجود زوجين حرين على ذرة الأوكسجين.

ج. F^- : نيكليو فيل لوجود شحنة سالبة.

د. ZnCl_2 : إلكترو فيل لأنه حامض لويس .

إجابة السؤال رقم ٣ :

أ. التفاعل (أ) يعتبر تفاعل استبدال.

ب. التفاعل (ب) يعتبر تفاعل إضافية.

إجابة الامتحان الذاتي رقم ٢

إجابة السؤال رقم ١ :

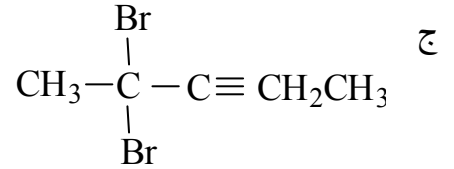
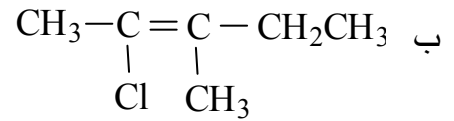
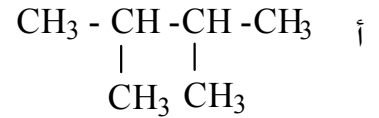
أ . 2,2- Dimethyl Propane

ب . 3-Ethyl-1-Methyl cyclohexane

ج . 3-Methyl -1- butyne

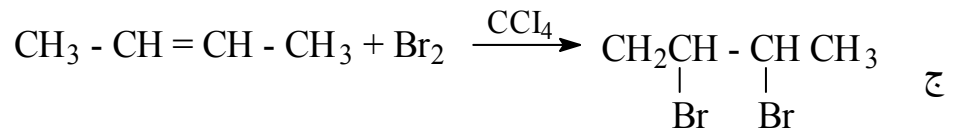
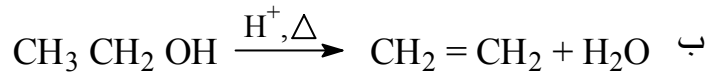
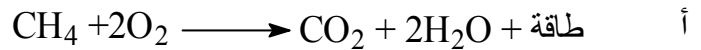
د . 2- Bromo -3-Methyl -2- butene

إجابة السؤال رقم ٢ :



إجابة السؤال رقم ٤ : الألكانات الحلقية لا تذوب في الماء لأنها مركبات غير قطبية.

إجابة السؤال رقم ٥ :



إجابة الامتحان الذاتي رقم ٣

إجابة السؤال رقم ١ :

أ. 2-Bromo-3-methyl butane

ب. 1-Bromo-2-Nitro cyclohexane

ج. 1-chloro-1-butene

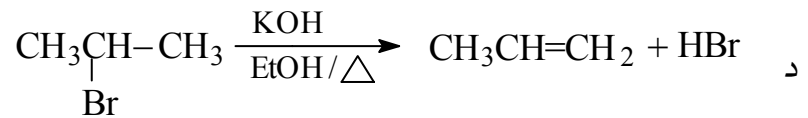
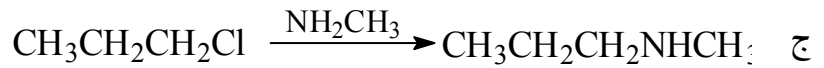
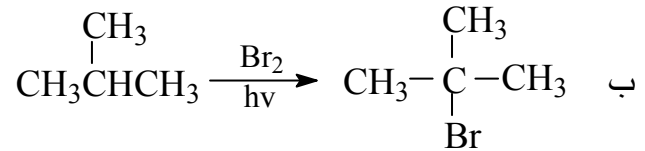
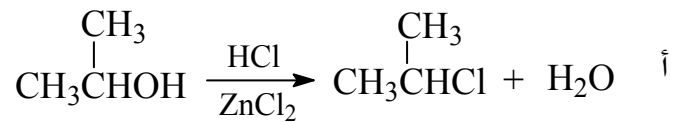
إجابة السؤال رقم ٢ :

أ. أولي 1°

ب. ثانوي 2°

ج. ثالثي 3°

إجابة السؤال رقم ٣ :



إجابة السؤال رقم ٤ :

أ. انتزاع

ب. استبدال

ج. استبدال

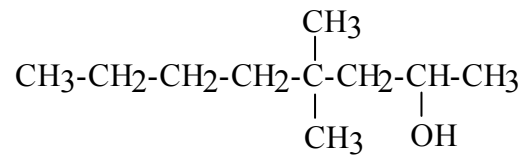
إجابة الامتحان الذاتي رقم ٤

إجابة السؤال رقم ١ :

أ. 1,1-Diethyl propanol (كحول ثالثي 3°)

ب. 1-Bromo-2-propanol (كحول ثانوي 2°)

إجابة السؤال رقم ٢ :



إجابة الامتحان الذاتي رقم ٥

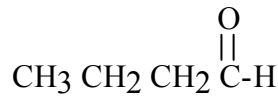
إجابة السؤال رقم ١ :

أ. Propanol

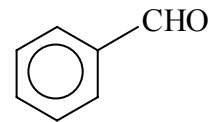
ب. Methyl propyl ketone

ج. 2-Chlorocyclohexanone

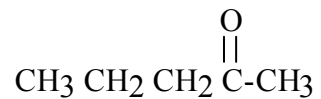
إجابة السؤال رقم ٢ :



ج



أ



ب

إجابة الامتحان الذاتي رقم ٦

إجابة السؤال رقم ١ :

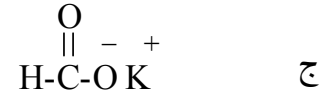
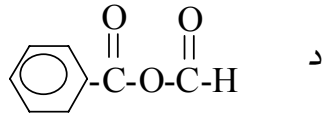
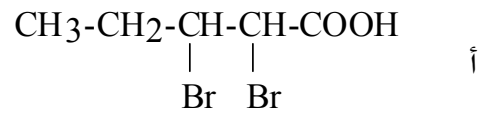
أ. 4-Amino-2-hydroxy benzoic acid

ب. Methyl propanoate

ج. Acetic benzoic anhydride

د. Propanoyl chloride

إجابة السؤال رقم ٢ :



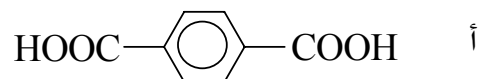
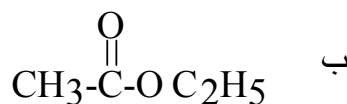
إجابة السؤال رقم ٣ :

أ. حمض الفورميك أقوى حموضة من حمض الخل لأن مجموعة الميثيل مانحة للإلكترونات وسوف تقلل من ثبات القاعدة المرافقة مما يقلل من تركيزها وبالتالي يكون تركيز البروتون قليلا وهذا يعني أن المركب أقل حامضية.

أقل ثباتاً (بسبب مجموعة CH_3 المانحة إلكترونات للأيون المتخيم بالإلكترونات) "أقل تركيزاً" (وهذا يعني أن تركيز H^+ أقل).

ب. ألفا كلورو حمض الخل أقوى حموضة من بيتا كلورو حمض الخل ، وذلك لأن ذرة الكلور لها صفة سحب الإلكترونات تعمل عملها من خلال الرابطة سيجما ، هذا التأثير يقل مفعوله كلما ابتعدت ذرة الكلور عن مجموعة الكربوكسيل.

إجابة السؤال رقم ٤ :

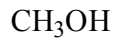
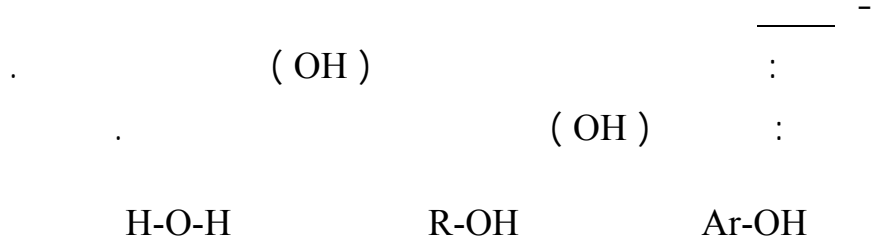


الجدول الدوري للعناصر الكيميائية

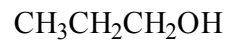
الجدول الدوري للعناصر الكيميائية
THE MODERN PERIODIC TABLE OF ELEMENTS

Metals		Semimetals		Non-metals	
IA	IIA	Transition metals		IIIA	IVA
1	4	III B	IV B	VB	VIA
H	Be	21	22	23	24
1.01	9.01	Sc	Ti	V	Cr
3	Li	20	19	18	17
6.94	7.00	K	Ca	Sc	Ca
11	Na	39	38	37	36
22.99	22.99	Y	Zr	Nb	Mo
12	Mg	88.91	87.62	85.47	84.24
24.31	24.31	*La	Hf	Ta	W
20	20	138.91	137.33	180.95	183.85
K	Ca	89	88	87	86
39.10	40.08	**Ac	Ra	Fr	Ra
37	38	227.03	226.03	223.02	226.03
Rb	Sr	Unq	Unp	Unh	Uns
85.47	87.62	104	105	106	107
55	56	178.49	178.49	180.95	183.85
Cs	Ba	89	88	87	86
132.91	137.33	Unq	Unp	Unh	Uns
87	88	261.11	262.11	262.12	262.12
Fr	Ra	261.11	262.11	262.12	262.12
223.02	226.03	58	59	60	61
		Ce	Pr	Nd	Pm
		140.12	140.91	144.24	144.91
		90	91	92	93
		Th	Pa	U	Np
		232.04	231.04	238.03	237.05
		**			
		92	93	94	95
		U	Np	Pu	Am
		238.03	237.05	244.06	243.06
		96	97	98	99
		Cm	Bk	Cf	Es
		247.07	247.07	242.06	252.08
		100	101	102	103
		Fm	Md	No	Lr
		257.10	258.10	259.10	260.11
		62	63	64	65
		Sm	Eu	Gd	Tb
		150.36	151.97	157.25	158.93
		66	67	68	69
		Dy	Ho	Er	Tm
		162.5	164.93	167.26	168.93
		70	71	72	73
		Yb	Lu	Hf	Ta
		173.04	174.97	178.49	180.95
		80	81	82	83
		Pb	Bi	Po	At
		207.2	208.98	209.99	210
		84	85	86	87
		Te	I	Xe	Rn
		127.6	126.9	131.29	222.02
		50	51	52	53
		In	Sb	Te	I
		114.82	121.75	127.6	126.9
		48	49	50	51
		Cd	In	Sn	Sb
		112.41	114.82	118.71	121.75
		29	30	31	32
		Cu	Zn	Ga	Ge
		63.55	65.39	69.72	72.61
		27	28	29	30
		Co	Ni	Cu	Zn
		58.93	58.69	63.55	65.39
		45	46	47	48
		Rh	Pd	Ag	Cd
		102.91	106.42	107.87	112.41
		77	78	79	80
		Ir	Pt	Au	Hg
		192.22	195.08	196.97	200.59
		81	82	83	84
		Tl	Pb	Bi	Po
		204.38	207.2	208.98	208.98
		31	32	33	34
		Ga	Ge	As	Se
		69.72	72.61	74.92	78.96
		15	16	17	18
		P	S	Cl	Ar
		30.97	32.07	35.45	39.95
		14	15	16	17
		Si	P	S	Cl
		28.09	30.97	32.07	35.45
		5	6	7	8
		B	C	N	O
		10.81	12.01	14.01	16.00
		13	14	15	16
		Al	Si	P	S
		26.98	28.09	30.97	32.07
		9	10	11	12
		F	Ne	Na	Mg
		19.00	20.18	22.99	24.31
		2	3	4	5
		He	Li	Be	B
		4.00	6.94	9.01	10.81
		1	2	3	4
		H	He	Li	Be
		1.01	4.00	6.94	9.01

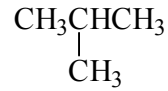
الفلزات القلوية : Alkaline metals - الفلزات القلوية الأرضية : Alkaline earth metals - الفلزات الانتقالية : Transition metals - الفلزات الخاملة : Noble gases - الهالوجينات : الفلزات : Metals - شبه الفلزات : Metalloids or semimetals - اللا فلزات : Non-metals



ميثانول



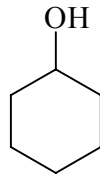
1- بروپانول



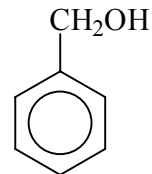
2- بروپانول



2- بروبين-1-ول



سايكلوهكسانول



فينايل ميثانول

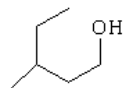
()

()

:

:

(OH)



(IUPAC)

: -

- :

: -

:

CH₃CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)CH₂OH (

CH₃CH(OH)CH₂CH=CH₂ (

CH₃CH(OH)CH₂CH(C₆H₅)CH₃ (

ClCH₂CH₂CH₂OH (

:

- - - (

- (

- - - (

- - - (

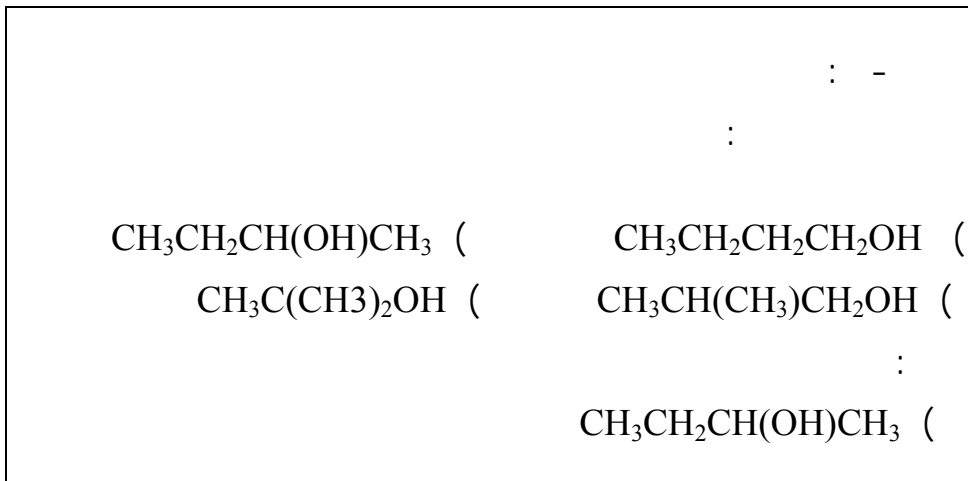
: _____ - -

: (OH)

(R₂-CHOH)

(R-CH₂OH)

(R₃-C-OH)



: _____ - -

-

.

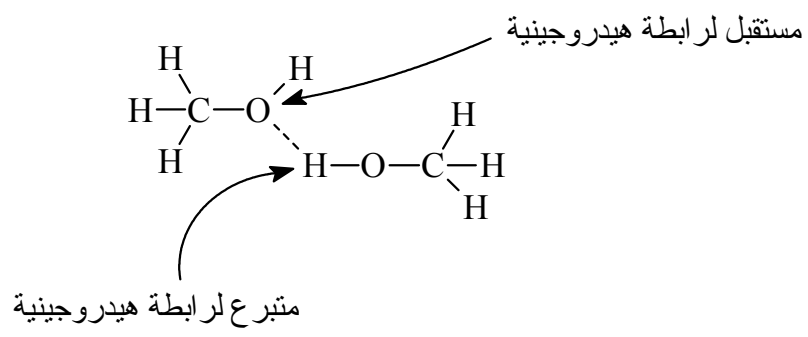
-

(CH₃CH₂CH₃) .

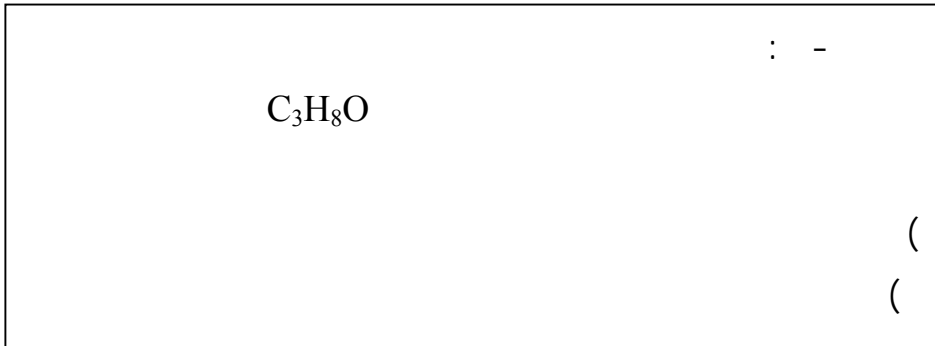
= (CH₃CH₂OH) =

(OH)

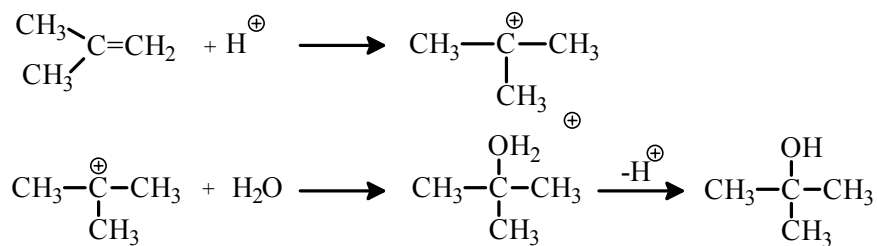
.



(- , -)

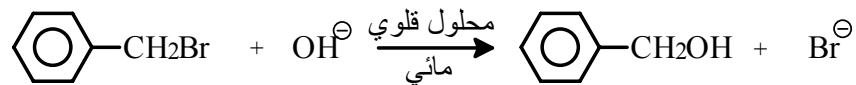


Hydration

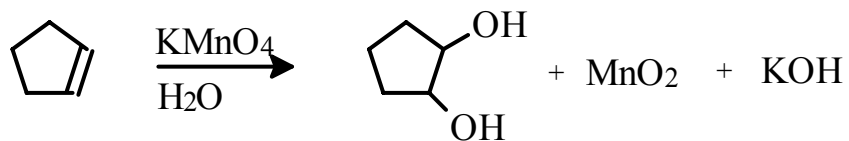


SN²

SN¹



(cis)

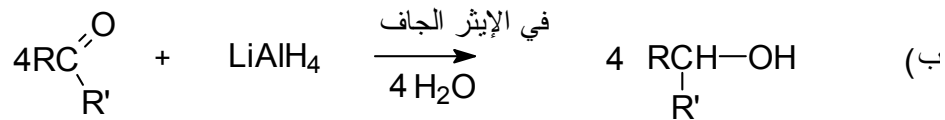
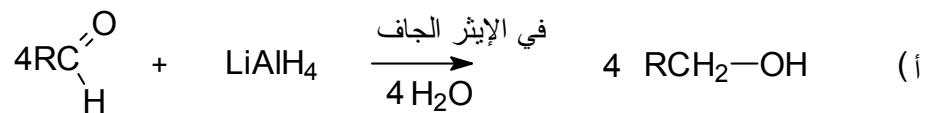


C=O

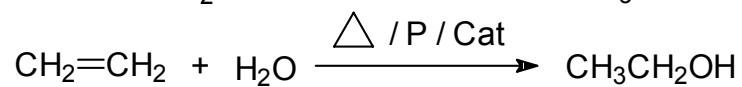
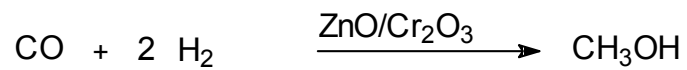
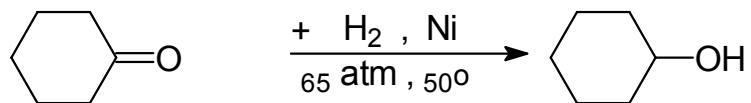
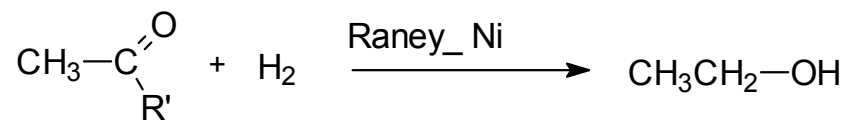
()

(LiAlH₄)

(LiAlH₄)



: Raney-nickel



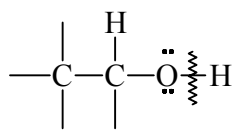
_____ - -

) ()
() ()
()

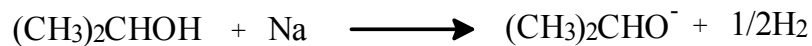
(OH)
(O)
(OH)

(CH₃O)

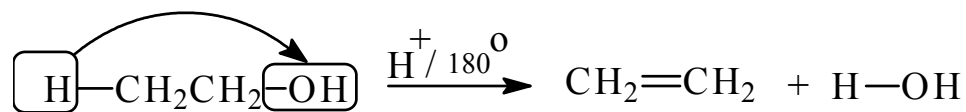
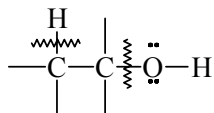
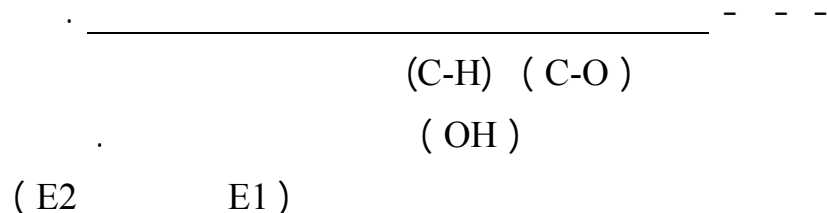
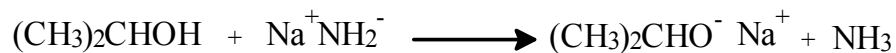
_____ - -



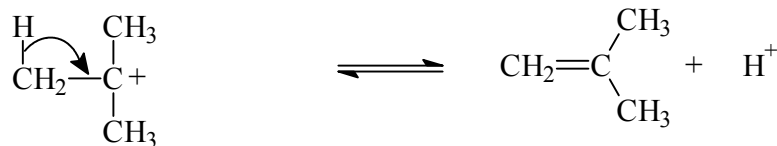
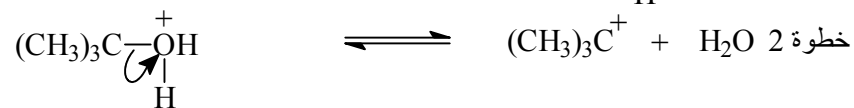
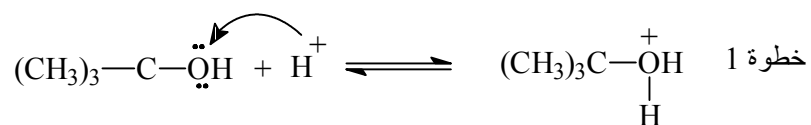
(O-H) -

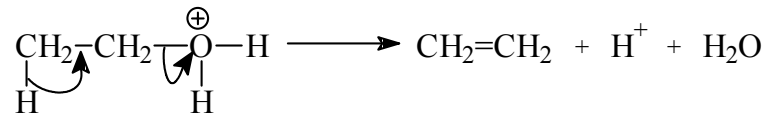
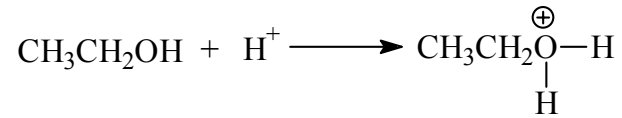
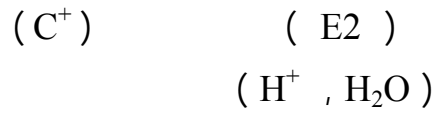
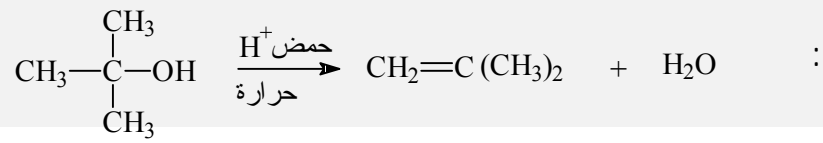


أيون أيسوبروبوكسيد

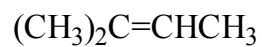
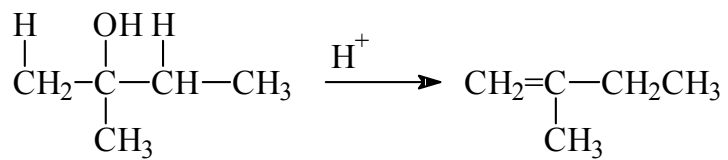


(E1) :

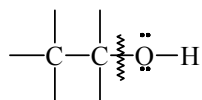




:
(H⁺)
(OH)

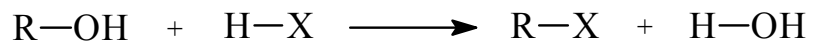


(C-O)



(HX)

, HX



C-O



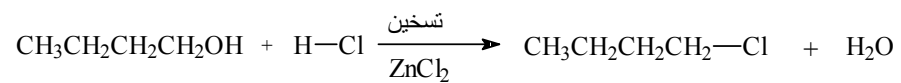
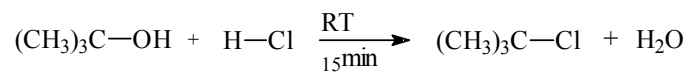
SN²

:

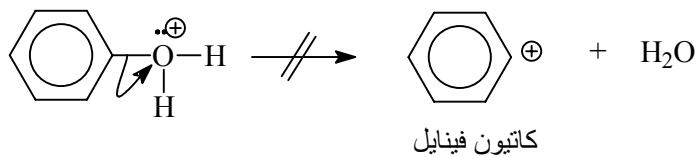
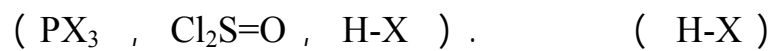
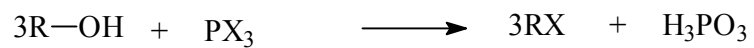
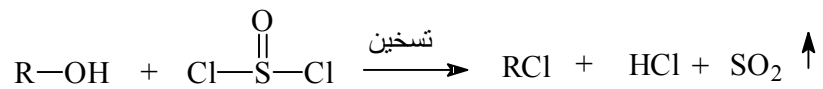
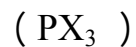
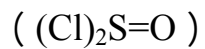
HCl < HBr < HI

Cl⁻ < Br⁻ < I⁻

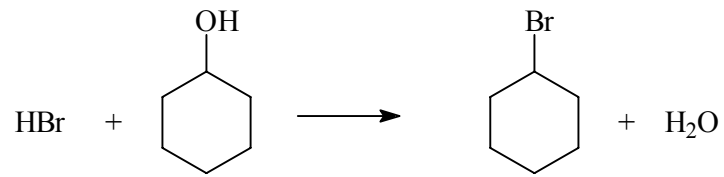
:



: _____ - - -

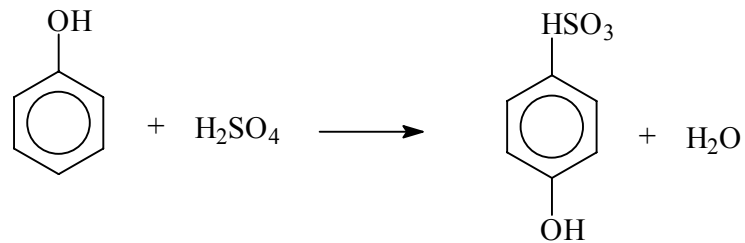


(HBr) -

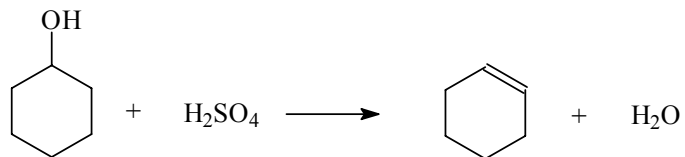


(HBr) -

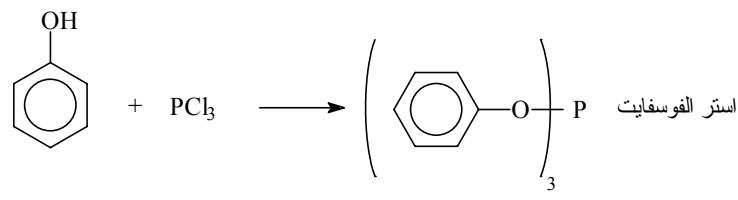
(H_2SO_4) () () -



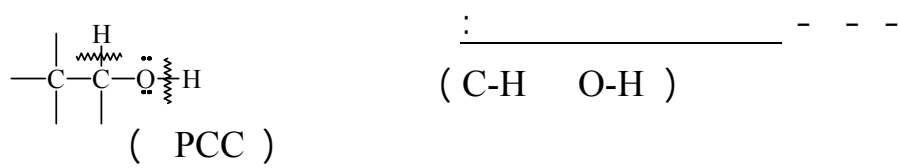
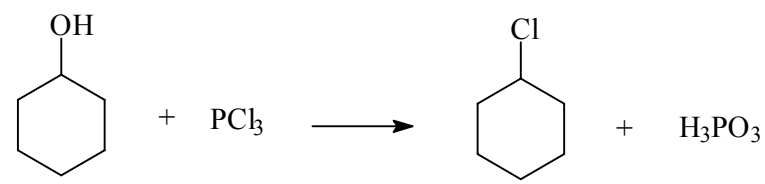
(OH) (H^+) (HSO_3)



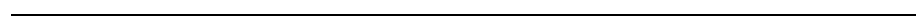
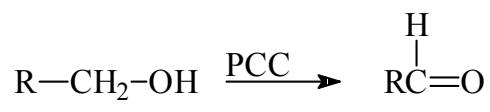
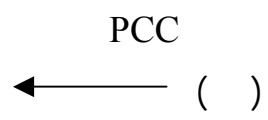
(PCl₃) () () -



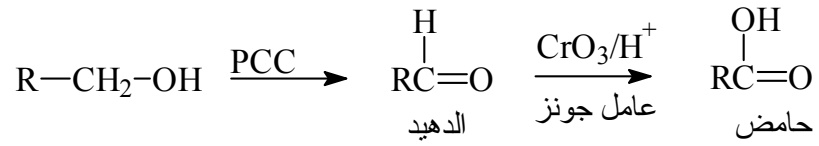
(OH)



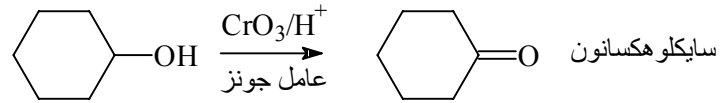
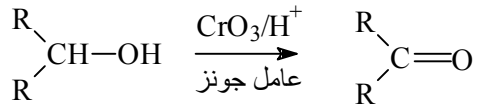
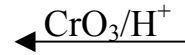
(PCC)



(CrO₃/H⁺)



() (PCC)
+ H₂SO₄ + (CrO₃/H⁺) =

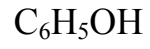


الجدول 10.1 : بعض اعضاء عائلة الكحول وخواصها الفيزيائية

الذائبية غم/100 مل ماء	درجة الغليان م°	درجة الإنصهار م°	إسم IUC	الإسم الشائع	الصيغة البنائية
∞	64.9	97.8-	ميثانول	كحول ميثيل	CH ₃ OH
∞	78.5	114.7-	إيثانول	كحول إيثيل	CH ₃ CH ₂ OH
∞	97.4	126.5-	1 - بروبانول	كحول ع - بروبييل	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH
∞	82.4	88-	2 - بروبانول	كحول أيسوبروبييل	CH ₃ CHOHCH ₃
∞	97	129-	2 - بيوتين - 1 - اول	كحول اليل	CH ₂ =CH—CH ₂ OH
7.9	117.7	90-	1 - بيوتانول	كحول بيوتيل	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH
12.5	99.5	114.7-	2 - بيوتانول	كحول ث - بيوتيل	CH ₃ CH ₂ CHOHCH ₃
10.0	108.4	108-	2 - ميثيل - 1 - بروبانول	كحول أيسوبيوتيل	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH
∞	82.2	25.5	2 - ميثيل - 2 - بروبانول	كحول ثا - بيوتيل	(CH ₃) ₃ COH
2.4	140	78.5-	1 - بنتانول	كحول بنتيل	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH
3.6	138	19-	سايكلوبنتانول	كحول سايكلوبنتيل	(CH ₂) ₄ CHOH
	161.5	24	سايكلوهكسانول	كحول سايكلوهكسيل	(CH ₂) ₅ CHOH
4	205	15-	فينيل ميثانول	كحول بنزيل	C ₆ H ₅ CH ₂ OH
∞	198	17.4-	2،1 - إيثان ديول	غلايكول إيثلين	CH ₂ OHCH ₂ OH
∞	290	18	3،2،1 - بروبان تريول	غليسرول	CH ₂ OHCHOHCH ₂ OH

Phenols - - ٦

_____ - - -



-OH

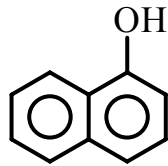
IUPAC

(-)

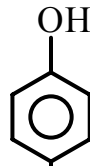
(- OH)

-OH

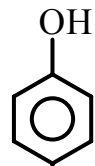
-



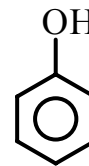
1- نفثول



بارا كلورو فينول

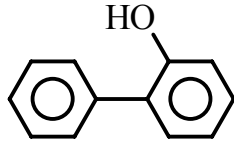


بارا ميثيل فينول

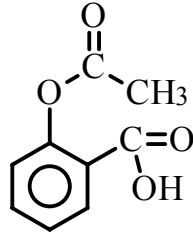


فينول

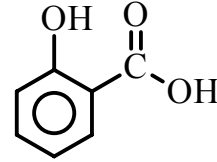
()



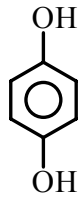
2- فينيل فينول



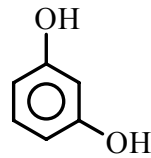
حمض اسيتيل ساليسايليك
(أسبيرين)



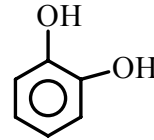
حمض ساليسايليك



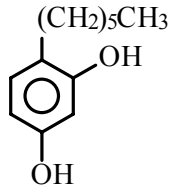
(4,1) ثنائي هيدروكسي
بنزين



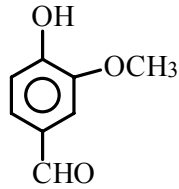
(3,1) ثنائي هيدروكسي
بنزين



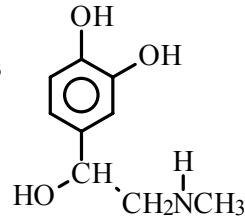
(2,1) ثنائي هيدروكسي
بنزين



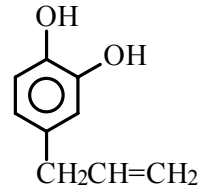
هكسيل ريزورسينول
(مطهر)



فانيلين

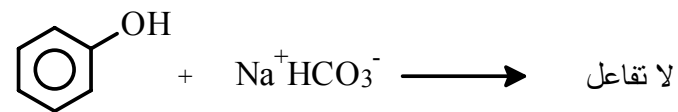
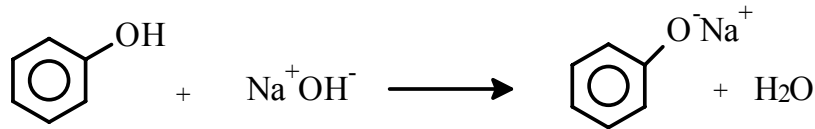


أدرينالين



يوجينول
(من المنتجات الطبيعية)

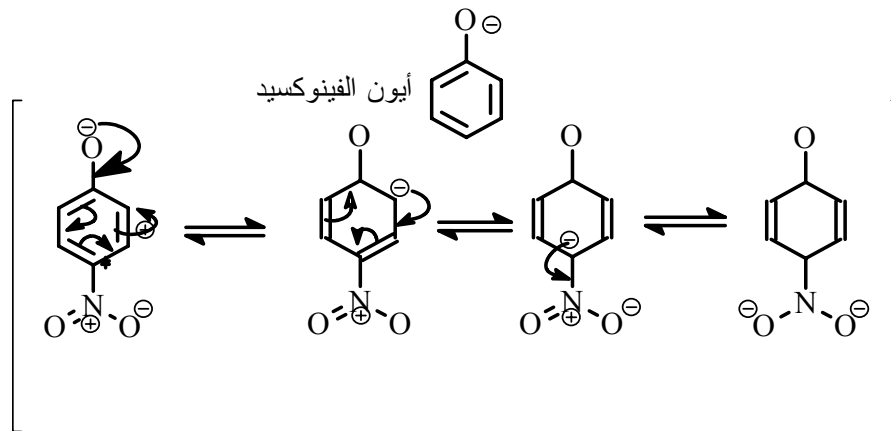
- -



NO₂

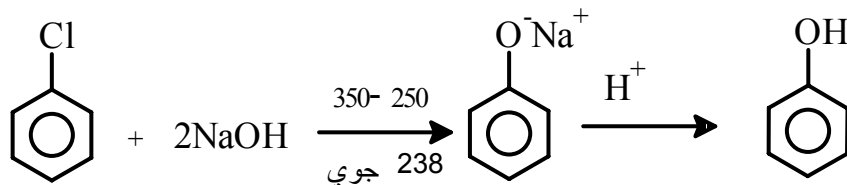
/

CN

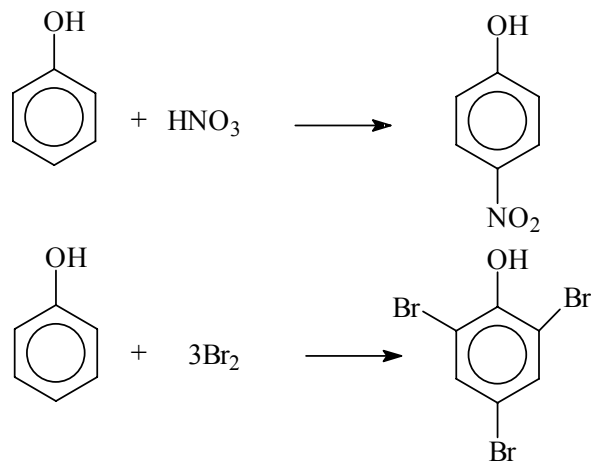


NaOH/KOH

:



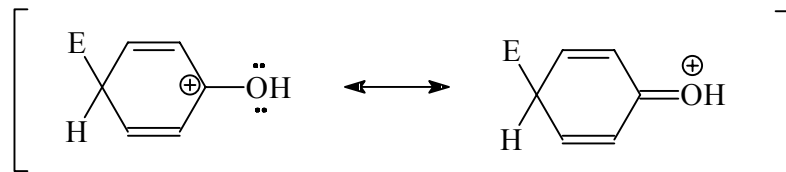
()
(OH)



HNO₃)

:

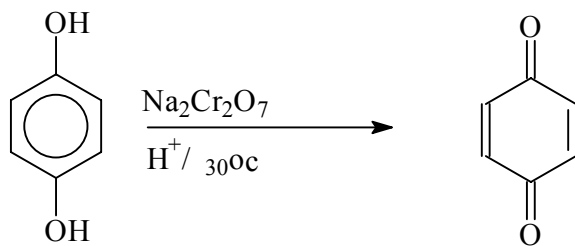
(Br₂



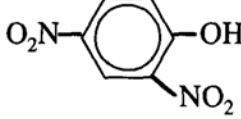
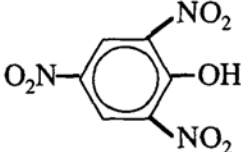
()

(OH)

: _____ - -



الجدول 10.2 : بعض أعضاء عائلة الفينول وخواصها الفيزيائية

الذائبية في الماء H ₂ O	د.غ. (°م)	د.م. (°م)	إسم IUC	الإسم الشائع	الصيغة البنائية
9.3	181	43	فينول	فينول	C ₆ H ₅ OH
2.5	191	30	2 - ميثيل فينول	أورثو - كريسول	<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ OH
2.6	201	11	3 - ميثيل فينول	ميثا - كريسول	<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ OH
2.3	201	35.5	4 - ميثيل فينول	بارا - كريسول	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ OH
2.8	176	8	2 - كلوروفينول	أورثو - كلوروفينول	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ OH
2.6	214	33	3 - كلوروفينول	ميثا - كلوروفينول	<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ OH
2.7	220	43	4 - كلوروفينول	بارا - كلوروفينول	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ OH
0.2	217	45	2 - نيتروفينول	أورثو - نيتروفينول	<i>o</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ OH
1.4	96	96	3 - نيتروفينول	ميثا - نيتروفينول	<i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ OH
1.7	114	114	4 - نيتروفينول	بارا - نيتروفينول	<i>p</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ OH
0.6	113	113	4,2 - ثنائي نيتروفينول		
1.4	122	122	6,4,2 - ثلاثي نيتروفينول (حامض بيكريك)		

التحليل الكيمياءى (نظرى)

طرق التحليل الطيفى

الوحدة الثالثة: التحليل الطيفي

الجدارة:

معرفة المبادئ الأساسية النظرية و مكونات و تطبيقات التحليل الطيفي و الذري.

الأهداف:

عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:

١. معرفة الأشعة الألكترومغناطيسية و خصائصها.
٢. تحديد الطرق المختلفة المعتمدة على امتصاص الأشعة بواسطة الذرات أو الجزيئات.
٣. معرفة المبادئ الأساسية لأجهزة التحليل الطيفي.
٤. معرفة المبادئ الأساسية لأجهزة التحليل الذري.
٥. الاستفادة من هذه الأجهزة في التحليل الكيميائي للعينات في المختبر.

مستوى الأداء المطلوب:

أن يصل المتدرب إلى إتقان هذه الجدارة بنسبة 90%.

الوقت المتوقع:

١٠ ساعة.

الوسائل المساعدة:

١. سبورة.
٢. أقلام متعددة الألوان.
٣. عارض ضوئي.
٤. عارض بيانات.

متطلبات الجدارة:

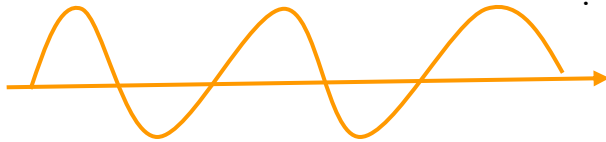
اجتياز الوحدة السابقة.

الفصل الأول: الطيف

يطلق وصف ألوان الطيف عادة على القوس الجميل الذي يظهر في السماء في فصل الشتاء عند هطول الأمطار وألوان الطيف تظهر نتيجة انكسار أشعة الشمس جراء مرورها بزخات المطر، وهذا الوصف لهذه الظاهرة سواءً بكلمة ألوان الطيف أو قوس الطيف يعد تعبيراً صحيحاً، والطيف إذاً هو عبارة عن الضوء أو الأشعة بعد تحليلها إلى مكوناتها من الأطوال الموجية المختلفة.

الأشعة الألكترومغناطيسية:

الأشعة هي نوع من أنواع الطاقة التي تنتقل عبر الفضاء و توصف بأنها نوع من أنواع الطاقة لما تحملها من طاقة تؤثر في الأجسام التي تتفاعل معها. ويمكن وصف الأشعة الألكترومغناطيسية بالموجات والتي لها العديد من الخصائص مثل الطول الموجي، التردد، السرعة، السعة، هذه الموجات تمتاز بكونها لا تحتاج لوسط تنتقل من خلاله حيث يمكن للأشعة أن تنتقل عبر الفراغ هذا بخلاف الصوت والذي يوصف بأنه عبارة عن موجات تحتاج إلى وسط لانتقالها ومن المهم الإشارة هنا إلى أن وصف الأشعة بالموجات قد لا يفسر ظواهر مهمة مثل الامتصاص والانبعث حيث توصف الأشعة في مثل هذه الظواهر بكونها تحمل خصائص الجسيمات وهي عبارة عن حزم من الطاقة المنفصلة يطلق عليها الفوتونات ولكل فوتون طاقة تتناسب طردياً مع تردد الأشعة .



شكل رقم (1) يبين الحركة الموجية للأشعة الألكترومغناطيسية

خصائص الأشعة :

تتميز الأشعة الألكترومغناطيسية بأن لها ما يسمى بالطول الموجي wavelength وهو مسافة دورة واحدة أو المسافة بين قمتين أو قاعين متتاليين كما يتضح من الشكل رقم (1). التردد frequency وهو عدد الدورات التي تمر في نقطة معينة خلال وقت محدد والعدد الموجي wavenumber هو مقلوب الطول الموجي بوحدات السنتميترو لذا فإن وحدة العدد الموجي هي cm^{-1} .

العلاقة بين الطول الموجي والتردد هي:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

حيث: λ : الطول الموجي (cm) ν : التردد (s^{-1})c : سرعة الضوء (3×10^{10} cm/s)العدد الموجي ($\bar{\nu}$) يأخذ الوحدة (cm^{-1}) ويعطى بالمعادلة:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

تتنوع الوحدات المستخدمة للأطوال الموجية لمناطق الطيف المختلفة من وحدة الأنجستروم ($\text{\AA} = 10^{-10}$ m) لمنطقة الأشعة السينية X-ray إلى وحدة الأمتار لمنطقة الراديو.

$$1.0 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-4} \mu\text{m} = 10^{-1} \text{ nm}$$

وبالنظر إلى أن الأشعة عبارة عن حزم من الطاقة (فوتونات) أي تحمل الخاصية الجسيمية فيمكن حساب طاقة الفوتونات والتي تعتمد على تردد الأشعة وفقاً لما يلي:

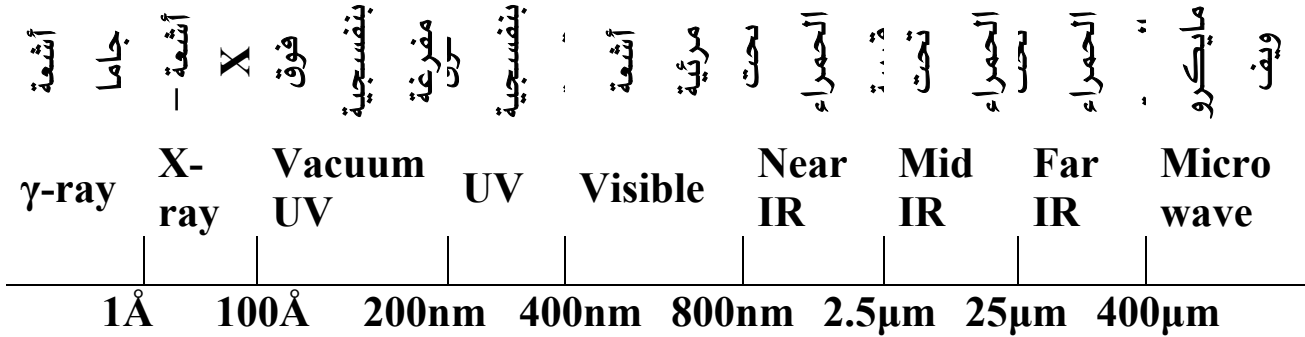
$$E = h\nu$$

حيث h هو ثابت بلانك وله القيمة (6.63×10^{-34} J-s) وبالتعويض عن التردد بالطول الموجي والعدد الموجي فاننا نحصل على:

$$E = h \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

الطيف الألكترومغناطيسي:

طيف الأشعة الألكترومغناطيسية يتألف من أشعة ذات أطوال موجية وطاقة مختلفة فمثلاً فوتون أشعة فوق بنفسجية طول موجته ($\lambda = 10^{-7}$ m) يبلغ تقريباً 10,000 مرة أعلى طاقةً من فوتون أشعة تحت الحمراء طول موجته ($\lambda = 10^{-3}$ m). يقسم طيف الأشعة إلى مناطق مختلفة بناءً على طول الموجة كما يوضح ذلك شكل رقم (2) المناطق الرئيسية من الطيف التي سنتطرق لها في هذه الحقيبة التدريبية هي المنطقة فوق البنفسجية والمنطقة المرئية والمنطقة تحت الحمراء.



شكل رقم (2) يوضح طيف الأشعة الألكترومغناطيسية

المنطقة فوق البنفسجية ultraviolet region تمتد تقريباً من (10 - 380nm) وتنقسم إلى منطقتين فوق بنفسجية بعيدة (10-200nm) ومنطقة قريبة (200-380nm) المنطقة البعيدة تستخدم في التحليل عندما يكون الجهاز مفرغاً من الهواء وذلك لكون الهواء يمتص في هذه المنطقه ، لذا فإن تطبيقاتها التحليلية محدودة نظراً لارتفاع تكلفة تفريغ الأجهزة من الهواء وتسمى هذه المنطقة أيضاً بالمنطقة المفرغة. بينما المنطقة الشائعة الاستخدام هي المنطقة فوق البنفسجية القريبة.

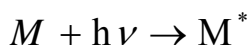
المنطقة المرئية هي المنطقة التي تشمل الأشعة ذات الأطوال الموجية المحصورة بين (380-780nm). وسميت بالمرئية لكون الأشعه ترى بالعين المجرده وذلك لأن هذه الأشعة ملونة.

المنطقة تحت الحمراء تمتد من (0.78 µm 300 µm) ، والجزء الاكثر استخداماً هو المجال من 2.5-15 µm ويطلق عليه الأشعة تحت الحمراء المتوسطة.

تفاعل المادة مع الأشعة :

عندما تسقط الأشعة على محلول وتنفذ من الجهة الأخرى فإن شدة الأشعة الساقطة أقوى من النافذة والفرق بينهما هو الأشعة الممتصة والمحاليل الملونة (مثل محلول برمنجنات البوتاسيوم البنفسجي) ينظر إليها على أنها أنفذت من الضوء المرئي جميع الأشعة عدا تلك التي امتصتها، فمحلول برمنجنات البوتاسيوم أنفذ الأشعة المرئية عدا اللون الأخضر ولذا فإن لون المحلول بنفسجي أمتص اللون الأخضر. فإن أعلى قيمة امتصاص لمحلول برمنجنات البوتاسيوم هي عند الطول الموجي 525nm والذي يقع ضمن الأشعة الخضراء من اللون المرئي. والذرة أو الجزيء باعتبار أنها أبسط مكون للمادة فإن لها مجموعة محددة من مستويات الطاقة، الأقل منها يسمى بمستوى الطاقة السفلى (مستوى طاقة الاستقرار)

the ground state وعند درجة حرارة الغرفة فالغالب في الذرة أو الجزيء أن تكون بمستوى طاقة الإستقرار وعندما يسقط الفوتون (أو الأشعة) على الذرة أو الجزيء فإنها تمتص هذه الأشعة عندما تكون طاقة الفوتون الساقط تساوي بالضبط الفرق في الطاقة بين مستوى الطاقة الإستقرار وأحد مستويات الطاقة الأعلى. طاقة الفوتون الممتصة تسبب في نقل الألكترون الموجود في مستوى طاقة الاستقرار إلى مستوى طاقة أعلى ويسمى بمستوى الإثارة وتوصف الذرة أو الجزيء بأنه في حالة الإثارة.



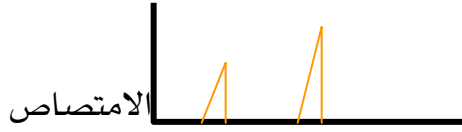
وبعد فترة جيزة تصل إلى 10^{-9} - 10^{-6} s فإن الذرة أو الجزيء المثار يعود لحالة الاستقرار مرة أخرى بعودة الإلكترون لمداره السفلي أو مستوى طاقة الاستقرار ويفقد الجزيء أو الذرة الطاقة التي اكتسبها إما بإطلاق اشعة مساوية لتلك التي امتصتها وتسمى في هذه الحالة بالتألق (fluorescence) أو تفقد الطاقة على شكل اصطدام بالذرات أو الجزيئات المجاورة مما ينتج عنه ارتفاع طفيف في درجة الحرارة.



ومما سبق فإن عملية الامتصاص هي العملية التي تسلط فيها الأشعة على المادة ويتم دراسة ما تم إمتصاصه منها فقط ، وعندما يتم قياس امتصاص الأشعة مقابل الطول الموجي لمحلول معين فإننا نحصل على طيف الامتصاص absorption spectrum.

الطيف الذري:

عندما تسقط الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية على الذرة فإن الذرة ستمتص أطوال موجية محددة فقط من الأشعة ، لذا نحصل على طيف امتصاص (إمتصاص مقابل طول موجي) فيه خطوط امتصاص قليلة الشكل رقم (3)



الطول الموجي

شكل رقم (3) : طيف الصوديوم

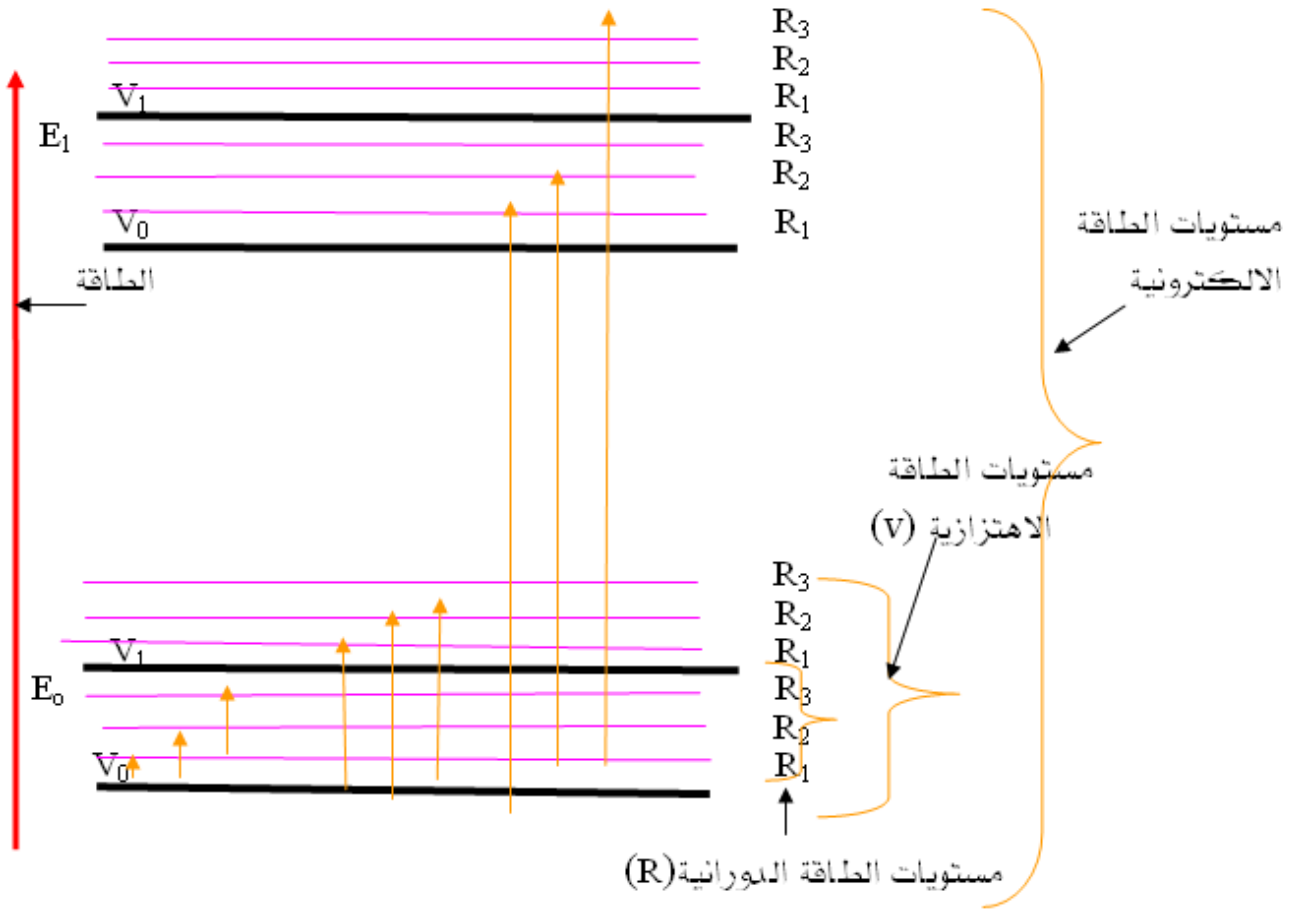
حيث يمثل المحور الصادي الامتصاص بينما المحور السيني يمثل الطول الموجي لطيف امتصاص الصوديوم في "الحالة الغازية (ذرات)"

الطيف الجزيئي:

سبق الإشارة إلى أن الذرة تحوي مستويات طاقة إلكترونية فقط. ولأن الجزيء عبارة عن مجموعة من الذرات مرتبطة فيما بينها بروابط كيميائية فإن الجزيء يحوي بالإضافة إلى مستويات الطاقة الإلكترونية مستويات طاقة اهتزازية ودورانية، مستويات الطاقة الاهتزازية في الجزيء ظهرت نتيجة ارتباط الذرات في الجزيء بروابط كيميائية وامتصاص الأشعة يؤدي إلى اهتزاز هذه الذرات بالنسبة لبعضها البعض، أما المستويات الدورانية فتظهر نتيجة دوران الجزيء حول محوره.

الشكل (4) يوضح مخطط مستوى الطاقة للجزيء حيث كل مستوى طاقه إلكتروني (E) عدة مستويات طاقة اهتزازية (V) ولكل مستوى اهتزازي عدة مستويات طاقة دورانية (R) ومن الشكل يتضح أن الانتقالات الإلكترونية أكبر في الطاقة منها للاهتزازية والتي تكون أكبر بدورها من مستويات الطاقة الدورانية.

عند سقوط فوتون على الجزيء فإن الجزيء يمتص الفوتون عندما تساوي طاقة الفوتون تماماً طاقة الانتقال في الجزيء. ولذا فإن الانتقالات الدورانية تحدث للفوتونات التي تحمل طاقة منخفضة تماماً كما في منطقة الميكروويف أو تحت الحمراء البعيدة. أما الانتقالات الاهتزازية فتحدث عند امتصاص فوتونات تحمل طاقة في المنطقة تحت الحمراء القريبة أما الانتقالات الإلكترونية فتحدث للفوتونات أو الأشعة في المنطقة المرئية أو فوق البنفسجية.



شكل رقم (4) : مستويات الطاقة في الجزيء

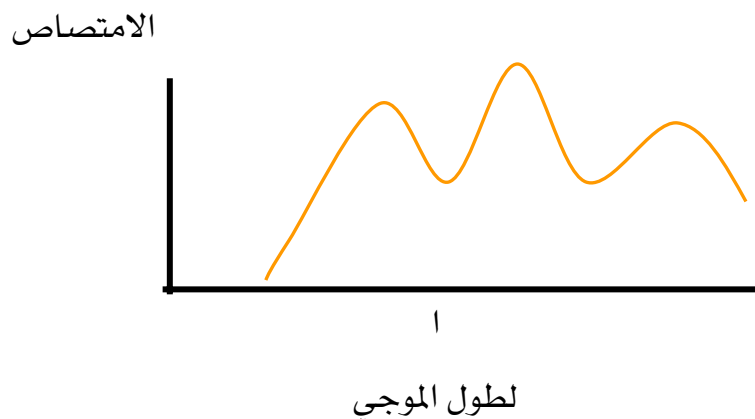
وبالنظر للطيف (الامتصاص مقابل الطول الموجي) نجد أنه في منطقة الميكرويف أو تحت الحمراء البعيدة تظهر خطوط امتصاص ضيقة تعزى للانتقالات الدورانية والتي تحدث تحت تأثير هذا النوع من الأشعة فقط في مستويات الطاقة المستقرة.

عندما تزداد طاقة الأشعة الساقطة (يقبل طول موجتها) فإن الانتقالات الاهتزازية تبدأ بالظهور بالإضافة إلى الانتقالات الدورانية، وهنا فإن الطيف عبارة عن مناقير peaks (وليس خطوط) امتصاص تعزى للانتقالات الاهتزازية وتحدث في منطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة و البعيدة.

وعندما تزداد طاقة الأشعة الساقطة (اشعة المنطقة المرئية وفوق البنفسجية) فإن الانتقالات

الإلكترونية تظهر بالإضافة إلى الاهتزازية والدورانية، ونتيجة لهذا العدد الكبير من الانتقالات المحتملة

(الإلكترونية والاهتزازية والدورانية) فإن الطيف عبارة عن حزم عريضة جداً كما هو موضح بالشكل رقم (5).



شكل رقم (5) : طيف الجزيء.

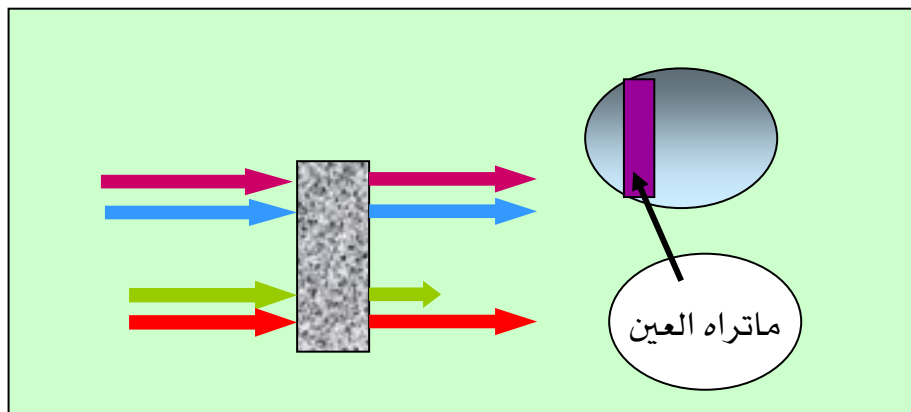
الفصل الثاني: طرق التحليل الطيفي في المجال المرئي وفوق البنفسجي

كانت هذه الطرق تعرف قديماً بالطرق اللونية ، حيث استخدمت العين لتقدير تركيز المجهول وذلك بمقارنة لون المجهول مع ألوان محاليل قياسية من نفس المادة. حالياً تستخدم أجهزة تسمى الأجهزة الطيفية spectrophotometers للتحليل بدلاً من استخدام العين. تعتمد هذه الطرق على امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية بواسطة جزيئات المادة في المحلول، ويتناسب هذا الامتصاص طردياً مع التركيز حسب قانون بير لامبرت $A = \epsilon bc$.

المواد الملونة أو التي يمكن تلوينها بإضافة كواشف طيفية تحلل بناءً على امتصاصها للأشعة المرئية visible بينما المواد العضوية وبعضاً من المركبات غير العضوية والتي تحتوي على مجموعات مثل NO_3^- ، NO_2^- ، SO_4^{2-} ، ClO_4^- ... إلخ يتم تحليلها في الغالب بناءً على امتصاصها للأشعة فوق البنفسجية ultra-violet.

يتكون الضوء المرئي من ألوان متعددة وكل لون له مدا معين من طول الموجة ومن المعروف أن عين الإنسان ترى اللون المتمم complementary color للون الممتص كما في الشكل رقم (6) والجدول رقم (2)، فإذا بدت المادة بيضاء فهذا يعني أن المادة عكست أو نفذت كل ألوان الضوء المرئي

بالتساوي (380-800nm) وإذا كانت بنفسجية مثلاً فإنها تكون قد امتصت اللون الأخضر المصفر (الأبيض - أخضر مصفر = بنفسجي)



شكل رقم (6): رسم يبين النفاذية واللون

الألوان المتتامة	اللون الممتص	الطول الموجي (nm)
أخضر مزرق	أحمر	٦٥٠ - ٧٨٠
أزرق مخضر	برتقالي	٥٩٥ - ٦٥٠
ارجواني	أصفر مخضر	٥٦٠ - ٥٩٥
أحمر ارجواني	أخضر	٥٠٠ - ٥٦٠
أحمر	أخضر مزرق	٤٩٠ - ٥٠٠
برتقالي	أزرق مخضر	٤٨٠ - ٤٩٠
أصفر	أزرق	٤٣٥ - ٤٨٠
أخضر مصفر	بنفسجي	٣٨٠ - ٤٣٥

جدول (2): الامتصاص والألوان المتتامة

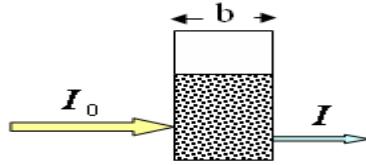
يؤدي امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية بواسطة الأنظمة الكيميائية إلى انتقال واحد أو أكثر من الإلكترونات الموجودة في مدارات ذات طاقة منخفضة (مستوى الاستقرار) إلى مستويات ذات طاقة عليا

(مستوى التهيج) بالإضافة إلى ذلك توجد أيضاً مستويات ذات طاقة اهتزازية ومستويات ذات طاقة دورانية، لذا نجد أن الطيف الناتج أكثر تعقيداً منها في حالة الذرة .

العلاقة بين الامتصاص والنفذية والتركيز "قانون بير – لامبرت":

١. قانون لامبرت:

ينص على أنه في حالة مرور ضوء أحادي الموجة خلال محلول ذي تركيز ثابت فإن الامتصاص يتناسب طردياً مع عرض الخلية المحتوية على العينة. الشكل رقم (7).



الشكل رقم (7) : رسم يوضح تناسب عرض الخلية مع الامتصاص.

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-kb} \quad (1)$$

علماً بأن:

I_0 = شدة الشعاع الساقط.

I = شدة الشعاع النافذ.

c = التركيز

k = ثابت الامتصاص

T = النفذية.

b = عرض الخلية

بأخذ اللوغاريتم للقانون رقم (١) نجد

$$\log T = \log \frac{I}{I_0} = -kb \quad (2)$$

قانون بير:

عند مرور ضوء أحادي الموجة خلال محلول في خلية ذات عرض ثابت فإن الامتصاص من قبل المحلول يتناسب طردياً مع التركيز.

$$(3) T = \frac{I}{I_0} = 10^{-k'c}$$

$$\log T = \log \frac{I}{I_0} = -k'c \quad (4)$$

عند دمج القانونين (2) و(4)، يعرف القانون بقانون "بير - لامبرت" والذي يوضح لنا اعتمادية النفاذية (T) على عرض الخلية والتركيز معاً.

$$\log T = \log \frac{I}{I_0} = -abc$$

حيث a ثابت ويجمع (k, k')

عند حذف علامة (-) من الجزء الأيمن من المعادلة وإدخال عبارة جديدة وهي الامتصاص (A) تكتب المعادلة كالآتي:

$$A = -\log T = \log 1/T = \log I_0/I = abc$$

$$A = a \cdot b \cdot c$$

وبما أن عرض الخلية دائماً = 1

$$\therefore A = a \cdot c$$

يعرف ثابت التناسب a بمعامل الامتصاص absorptivity وهو مميز للمادة عند طول الموجة λ_{\max} ويعتمد على:

طبيعة المادة و طول الموجة و مسار الأشعة داخل المحلول (عرض الخلية) و نوع المذيب. وحدة عرض الخلية b بالسـم ، و وحدة التركيز c والتي تعتمد على نوع التركيز المستخدم.

عند استخدام المولارية للتعبير عن التركيز فإن معامل الامتصاص a يسمى في هذه الحالة بمعامل الامتصاص المولاري molar absorptivity ويرمز له بالرمز ϵ ووحدته $\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$ وتصبح

معلومات إضافية مهمة :

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

$$\frac{I_0}{I} \times \%T = 100$$

$$\frac{I_0}{I} = \frac{100}{\%T}$$

$$\log \frac{I_0}{I} = \log 100 - \log \%T$$

$$A = 2 - \log \%T$$

أمثلة على قانون بير - لامبرت :

١. أحسب امتصاص محلول إذا عرفت أن النسبة المئوية للنفذية (%T) عند 450nm

يساوي:

80% (i)

100% (ii)

الحل:

(i)

$$A = 2 - \log \%T$$

$$A = 2 - \log 80 = .09$$

(ii)

$$A = 2 - \log 100 = zero$$

٢. احسب معامل الامتصاص "a" absorptivity لمحلول تركيزه 5.0 mg/l ، وامتصاصه $= 0.4$ علماً بأن عرض الخلية $b = 2 \text{ cm}$

الحل:

$$A = abc$$

$$a = \frac{A}{bc}$$

$$= \frac{0.4}{(2.0 \text{ cm}) \times 5.0 \text{ mg/l}}$$

$$= 4.0 \times 10^{-2} \text{ l mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

٣. احسب تركيز محلول الكوبالت $\text{Co (H}_2\text{O)}_6^{2+}$ علماً بأن امتصاصه 0.2 في الطول الموجي 530 nm ومعامل الامتصاص الجزيئي $10 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ وعرض الخلية 1 cm

الحل:-

من قانون بيير- لامبرت يمكن ترتيب العلاقة كالآتي:

$$c = \frac{A}{\epsilon b}$$

وبالتعويض:

$$= \frac{0.2}{(10 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.00 \text{ cm})} = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$$

٤. لديك محلولاً للبرمنجنات مجهول التركيز " c_u " ويعطي امتصاصاً $A_u = 0.05$ عند 525 nm وباستخدام وعاء عينة ذي مسار مجهول ، فإذا عرفت أن محلولاً آخر للبرمنجنات ذي تركيز $c_s = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ يعطي امتصاصاً $A = 0.20$ عند 525 nm وباستخدام نفس الوعاء السابق فاحسب التركيز المولاري للمجهول.

الحل:

$$\frac{A_u}{A_c} = \frac{\varepsilon b c_u}{\varepsilon b c_s}$$

$$\frac{A_u}{A_s} = \frac{c_u}{c_s} \quad c_u = \frac{A_u}{A_s} c_s$$

$$C_u = \frac{0.5}{0.2} \times 1.0 \times 10^{-4} M = 2.5 \times 10^{-4} M$$

مكونات أجهزة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية:

توجد مجموعة مختلفة من الأجهزة والتي تختلف عن بعضها في التصميم منها الفوتوميتر و الاسبكتروفوتوميتر وهذه الأجهزة تتكون أساساً من أربعة أجزاء رئيسية وهي المصدر source ، وحدة التحكم في الأطوال الموجية (الجهاز البصري) monochromator ، وحدة العينات (الخلايا) cells ، الكشف أو المقدر detectors .

١. المصدر source :

هذا يعطي أشعة في المجال المطلوب، فمثلا في المجال المرئي يستخدم مصباح التجستون بينما يستخدم الديوتيريوم D2 أحد نظائر الهيدروجين في المجال فوق البنفسجي، بعض الأجهزة تحتوي على المصدرين ففي هذه الحالة يسمى الجهاز بجهاز الأشعة المرئية وفوق البنفسجية .U.V/Visible

٢. وحدة التحكم في الأطوال الموجية (الجهاز البصري) Monochromator :

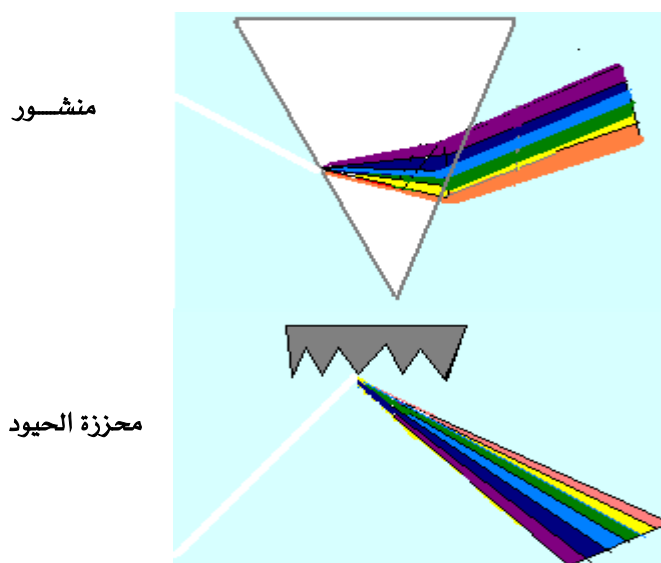
باستخدام الجهاز البصري يمكن للمحلل أن يتحصل على طيف المادة ومن ثم اختيار الطول الموجي المناسب λ_{max} للتحليل، ولتحقيق ذلك توجد طريقتان رئيسيتان وهما:

(i) المرشح Filter:

و هو عبارة عن زجاج ملون أو مواد جلاتينية ملونة قوة تفريقها للأشعة ضعيفة وتستخدم في الحالات التي لا توجد بها تداخلات طيفية ويسمى الجهاز في هذه الحالة فوتوميتر. علماً بأن الأطوال الموجية المتاحة تكون في حدود ٣ - ٦ أطوال موجية.

(ii) المنشور ومحززة الحيود Prism and Diffraction Grating:

هذان النوعان شكل رقم (8) لهما قوة تفريقية عالية حيث يقوم المنشور مثلاً بتفريق الضوء الأبيض لجميع مكوناته من 380-800 nm ويتغير زاوية المنشور واستخدام الفتحات الضوئية يمكن الحصول على طول موجي أحادي للتحليل. علماً بأن الأجهزة التي تستخدم المنشور أو محززة الحيود تسمى الأسبكتروفوتوميتر.



الشكل رقم (8) : المنشور و محززة الحيود و قدرتهما على تفريق الضوء.

الأشعة المفصولة عن طريق الجهاز البصري توجه لمحلول المادة عن طريق عدسات وفتحات ضوئية ومرايا خاصة حيث يمتص جزء منها والباقي ينفذ للمقدر.

٣. وحدة وعاء العينة (الخلية) cell :

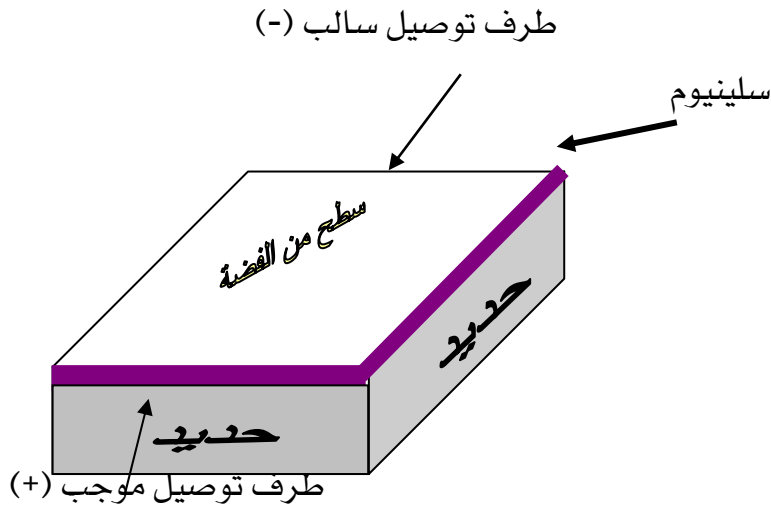
هذه تستخدم لحمل العينة المراد تحليلها أمام الأشعة الآتية من المصدر، ففي حالة المجال المرئي يستخدم خلايا شفافة مصنوعة من الزجاج أو البلاستيك، ونسبة لأن الزجاج يمتص الأشعة فوق البنفسجية لذا يستخدم الكوارتز في هذا المجال ويمكن استخدام الكوارتز في المجالين.

٤. الكاشف أو المقدر Detector :

وظيفة هذا الجهاز هو قياس طاقة الأشعة ، أي تحويلها من طاقة ضوئية إلى طاقة كهربائية يمكن تكبيرها والحصول على قيم الامتصاص أو النفاذية، وهناك عدة أنواع، منها خلية الطبقة الحاجزة ، الخلية الضوئية والخلية الضوئية المضاعفة.

أ. خلية الطبقة الحاجزة Barrier Layer cell :

و يتكون من قطب مستو من الحديد والذي يرسب عليه طبقة من مادة شبه موصلة مثل السلينيوم ثم طبقة أخرى من الفضة والتي تعمل كقطب ثان (جامع) شكل رقم (9).

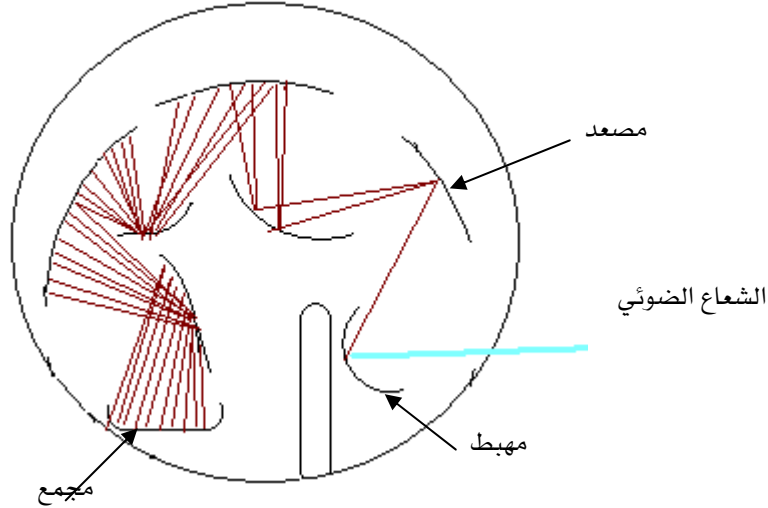


الشكل رقم (9): خلية الطبقة الحاجزة.

ب. الخلية الضوئية (Photocell (phototube).

ج. الخلية الضوئية المضاعفة Photomultiplier tube :

و يعتبر الكاشف الأكثر استعمالا لتمييزه بالدرجة العالية من الحساسية والاستجابة السريعة.

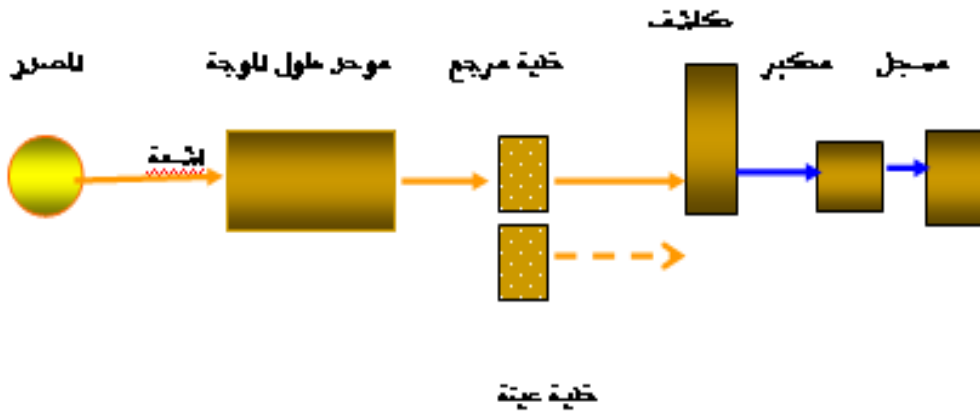


الشكل رقم (10): الخلية الضوئية المضاعفة.

تصميم أجهزة القياس:

أجهزة الامتصاص في المجال المرئي وفوق البنفسجي يمكن تصميمها طبقا لنظام أحادي الحزمة أو ثنائي الحزمة.

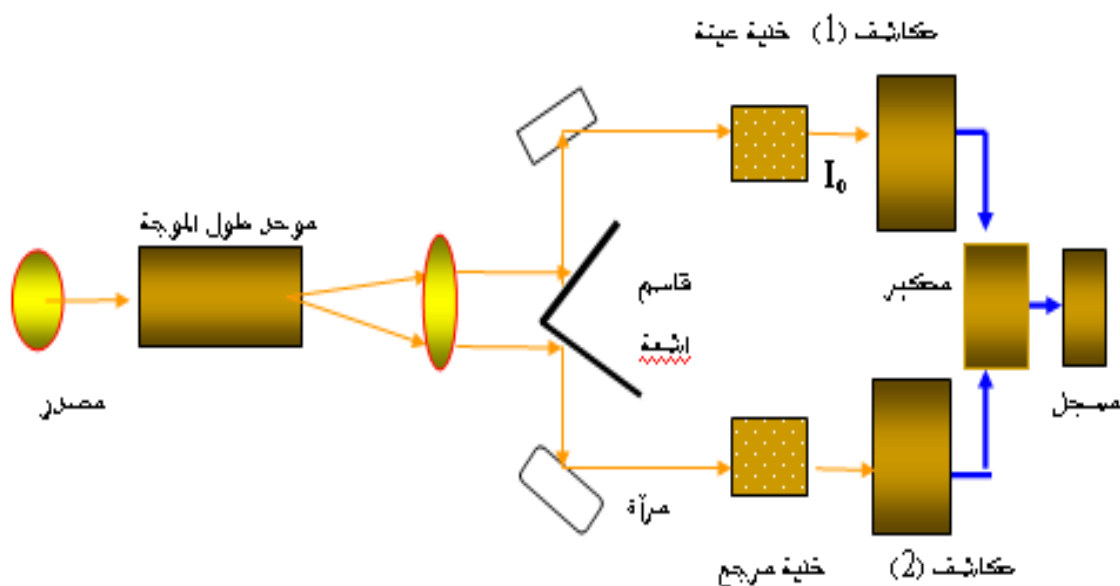
١. النظام أحادي الحزمة Single beam :



الشكل رقم (11) : النظام أحادي الحزمة.

تسير الأشعة من المصدر إلى الكاشف عبر مسار واحد. هذا النظام يقيس مجموعة الأشعة المفقودة (بالانعكاس وامتصاص المحلول الخالي) وليس فقط الأشعة الممتصة بواسطة المادة المراد تحليلها، بالإضافة إلى ذلك فإن الخطأ الناتج من عدم ثبات المصدر لا يمكن تلافيه باستخدام هذا النظام.

٢. النظام ثنائي الحزمة Double beam :



الشكل رقم (12) : النظام ثنائي الحزمة.

تقسم أشعة المصدر بواسطة قاسم الأشعة (مرآة على شكل حرف V) إلى حزمتين ذات شدة متساوية، واحدة تمر خلال المحلول المرجع (الخالي) إلى الكاشف رقم (1) والثانية تعبر خلال العينة في نفس الوقت إلى الكاشف رقم (2). الخارج من الكاشفين يتم تكبيرهما. ونظراً لأن جزء الأشعة المفقودة عن طريق الانعكاس أو امتصاص المذيب سيكون متساوياً في كلا المسارين لذا فإن الفرق بين شدة الحزمتين يعبر عن امتصاص المادة المراد تقديرها فقط.

التحليل الكمي:

قبل إجراء التحليل الكمي يجب أولاً تحديد الظروف المناسبة والتي تشمل : تحضير المحاليل القياسية للمادة المراد تحليلها. اختيار الطول الموجي المناسب λ_{max} . معرفة العوامل التي قد تؤثر على الامتصاص وتقليل تأثيرها إلى أقل حد ممكن ومن هذه العوامل طبيعة المذيب، الرقم الهيدروجيني

اختيار الطول الموجي λ_{max} :

يتم اختيار الطول الموجي بحيث يقع في المنطقة التي تمثل أعلى امتصاص للمركب المراد تحليله لأنه تحت هذه الظروف فقط تكون العلاقة خطية بين الامتصاص والتركيز ويمكن تعريف λ_{max} بصورة أوضح بأنه: "الطول الموجي الذي يقابل أعلى امتصاص ويتم اختيار λ_{max} باستخدام المحلول القياسي ذي التركيز الأعلى و بعد معرفة λ_{max} يتم تعيين التركيز بعدة طرق منها :

(أ) استخدام محلول قياسي واحد:

يتم قياس الامتصاص للمجهول و محلول قياسي واحد في نفس ظروف التجربة ثم يتم إيجاد تركيز المجهول من العلاقة التالية:

$$\frac{C_1}{C_x} = \frac{A_1}{A_x}$$

$$C_1 = \text{تركيز المحلول القياسي}$$

$$C_x = \text{تركيز المحلول المجهول}$$

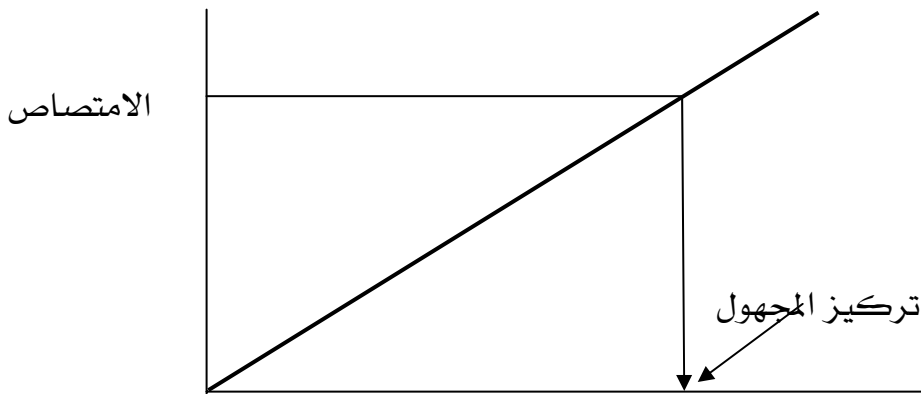
$$A_1 = \text{امتصاص المحلول القياسي}$$

$$C_x = \text{امتصاص المحلول المجهول}$$

(ب) استخدام عدة محاليل قياسية (منحنى التغير القياسي):

يتم قياس الامتصاص لعدة محاليل قياسية (حوالي ٥) وكذلك يتم قياس امتصاص المجهول.

ثم يتم تحديد تركيز المجهول كما في شكل رقم (13).



تركيز المحاليل القياسية

شكل رقم (13) : منحى التعبير القياسي.

تطبيقات المجال المرئي وفوق البنفسجي :

تعتبر طرق التحليل الكمي في المجالين المرئي وفوق البنفسجي ذات أهمية كبيرة في تحليل العديد من المواد العضوية وغير العضوية في محاليلها، بينما نجد أن التحليل النوعي ذات أهمية ثانوية إذا ما قورن بطرق أخرى مثل الأشعة تحت الحمراء IR و طيف الرنين النووي المغناطيسي NMR و طيف الكتلة MS. و فيما يلي بعض من التطبيقات في هذين المجالين.

(١) تعيين تركيز مجهول واحد في عينة ماء :

يتم إتباع الخطوات التالية لإيجاد التركيز.

- أ- تحضير محاليل قياسية للمادة
- ب- باستخدام المحلول ذي التركيز الأعلى يتم تحديد λ_{max}
- ج- يثبت λ_{max} ويتم قياس امتصاص المحاليل القياسية والمجهول.
- د- إيجاد تركيز المجهول بالرجوع لمنحنى التدرج القياسي

(٢) تحليل مخلوط مكون مادتين :

تحديد النقاوة Assay :

تستخدم بصورة خاصة للمواد الصيدلانية لتحديد النسبة المئوية للنقاوة % purity

فلمادة نقية من حمض *isonicotonic* له معامل امتصاص مولاري $\epsilon = 360$

- تؤخذ عينة تجارية من نفس المادة (تركيز 10^{-3} مولار) ثم يقاس امتصاصه و كان مثلاً

$$A = 0.0355 \text{ بعد ذلك نحسب قيمة } \epsilon \text{ من العلاقة } \epsilon = \frac{A}{c}$$

$$\epsilon = \frac{0.355}{10^3} = 355$$

$$\text{Assay}(\% \text{ purity}) = \frac{355}{360} \times 100 = 98.6\%$$

(٣) تعيين الوزن الجزيئي :

المركب المراد تقدير وزنه الجزيئي يجب أن يكون مشتقات بلورية مع كاشف له امتصاص قوي في طول موجي لا يمتص فيه المركب، كما يجب أن يكون معامل الامتصاص المولاري ϵ للمشتق المتكون مساويا للكاشف

(٤) تعيين نسبة معدن إلى مركب مخليبي في متراكب :

يمكن الاستفادة من ظاهرة امتصاص المتراكبات (المركبات المعقدة) في المجال المرئي وفوق البنفسجي في تعيين نسبة $M : L$ في المتراكب الناتج ، علما بأن $M \equiv$ المعدن $L \equiv$ مركب مخليبي (ليجنر) .

الفصل الثالث : طرق التحليل الطيفي في مجال الأشعة تحت الحمراء**Infra – red Spectroscopy****المبدأ :**

- يؤدي امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية إلى حركة الكترونية (انتقال الكتروني) بينما يؤدي امتصاص الأشعة تحت الحمراء إلى حركة اهتزازية للذرات المكونة للجزيء.

- ينشأ عن الحركة الاهتزازية للذرات بالنسبة لبعضها البعض تغير دوري في:

(أ) طول الروابط الكيميائية.

(ب) الزوايا بين هذه الروابط.

- تتوقف طاقة الأشعة الممتصة لأي من الحركات الاهتزازية في الجزيء على:

(أ) نوع الذرات

(ب) طبيعة الروابط الكيميائية المتضمنة في الحركة الاهتزازية.

وعلى ذلك فإنه بتحليل طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء فإنه يمكن معرفة طاقة الامتصاص ومنها يمكن معرفة نوع الذرات والروابط الموجودة في الجزيء (المجموعات الوظيفية) وعليه يعتبر طيف الأشعة تحت الحمراء أحد الوسائل المألوفة لتشخيص المجاميع الوظيفية (تحليل نوعي)

ولكن التعرف الكامل على عينة ما لا يمكن الوصول إليه إلا بمساعدة طرق أخرى مثل طيف الكتلة mass spectroscopy وطيف الأشعة فوق البنفسجية وطيف الرنين النووي المغناطيسي N.M.R.

تقاس أطيايف الأشعة تحت الحمراء عن طريق معرفة طول موجة الأشعة λ التي تمتصها مادة ما ويعتبر الميكرون μm وحدة قياس الطول الموجي. كما يمكن قياس هذه الأطيايف بواسطة وحدات التردد التي يعبر عنها عند دراسة الأشعة تحت الحمراء، بالعدد الموجي cm^{-1} و العدد الموجي يعني عدد الموجات التي تقع في السم الواحد.

مناطق مجال الأشعة تحت الحمراء

مجال الأشعة تحت الحمراء تشمل المنطقة من 14 ألف ← 20 عدد موجي (cm^{-1}) ويقسم إلى ثلاث مناطق كما في الجدول رقم (3).

العدد الموجي cm^{-1}	٦٥٠ - ٢٠	٤٠٠٠ - ٦٥٠	١٤٠٠٠ - ٤٠٠٠
الطول الموجي μm	١٥ - ٥٠٠	٢,٥ - ١٥	٢,٥ - ٠,٧٣

جدول رقم (3) : مناطق الأشعة تحت الحمراء

تعتبر المنطقة الوسطى (٦٥٠ - ٤٠٠٠ cm^{-1}) هي المنطقة المفيدة لأن الكيميائي يجد فيها كفايته من المعلومات الدالة على بنية معظم المركبات العضوية.

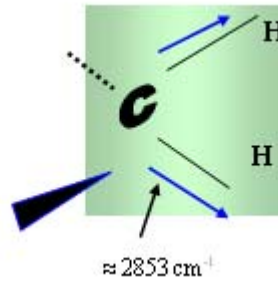
أنواع الحركات الاهتزازية:

يمكن تقسيم الاهتزازات إلى نوعين:

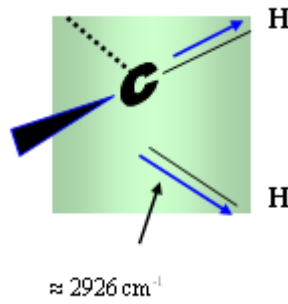
اهتزازات الشد stretching vibrations :

ويشمل هذا التغير الدوري للمسافة بين الذرات على طول محور الرابطة وتشمل :

١. اهتزازات الشد المتناظرة:



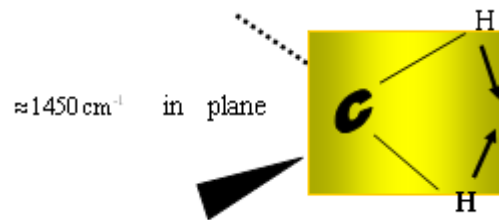
٢. اهتزازات الشد غير المتناظرة:



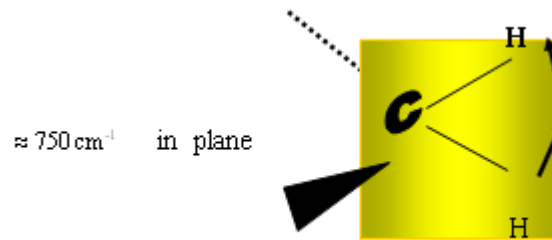
(٢) اهتزازات الشد:

ويشمل هذا التغير الدوري في الزاوية بين رابطتين وتشمل:

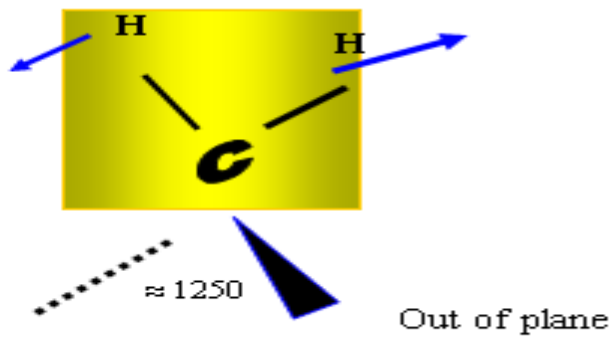
١. الاهتزازات المقصية:



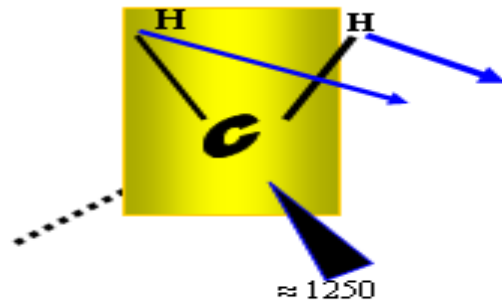
٢. الاهتزازات التآرجحية:



٤. الاهتزازات الالتوائية:



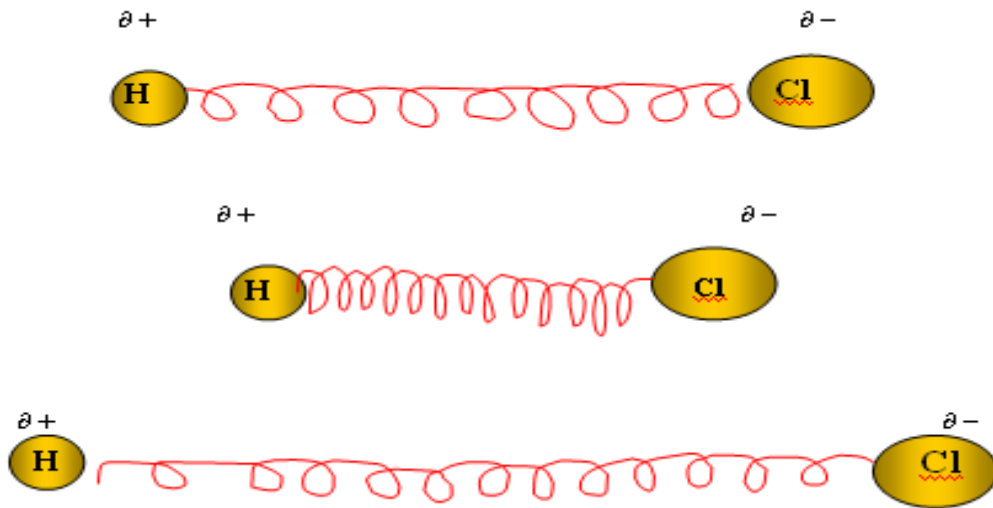
٣. الاهتزازات المركبة:



- يجب ملاحظة أن الطاقة اللازمة للشد أعلى من الطاقة اللازمة للشدني.

شدة حزم الأشعة تحت الحمراء:

لنأخذ مثلاً جزيء HCl ويمكن تمثيله بكرتين مربوطتين بسلك حلزوني.



شدة التردد تعتمد على :

١. طبيعة الروابط بين الذرات المكونة للجزيء (أحادي ، ثنائي ، ثلاثي).

٢. وزن الذرتين المشتملة في الجزيء.

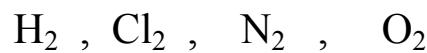
• يجب ملاحظة أن المركبات العضوية تمتص الأشعة تحت الحمراء عندما يكون:

تردد اهتزازات روابط هذه الجزيئات مساوياً لتردد الأشعة الساقطة.

- يجب ملاحظة أن كل الجزيئات لا تمتص الأشعة تحت الحمراء، ولكي يتم الامتصاص يجب

أن يكون هنالك ، تغير في طبيعة الجزء عن تغير طول الرابطة.

- الجزيئات التالية لا تمتص الأشعة تحت الحمراء (أي أنها غير نشطة في هذا المجال) وهي:



أما في حالة HCl :

نجد أن الجزيء يشبه قطعة مغناطيسية صغيرة جداً، لذا يعتبر نشطاً في هذا المجال وهذا هو الحال لجميع المركبات العضوية.

المناطق المختلفة لامتصاصات الأشعة تحت الحمراء:

الجدول التالي يوضح المناطق التقريبية لامتصاص الروابط العامة والناجمة عن اهتزازات الشد.

4000 (cm-1) 2500 2000 1800 1650 1550
650

O - H C - H H	C ≡ C C ≡ N X = C = Y (C, O, N, S)	روابط قليلة جداً	C=O	C = N C = C N = O N = O	C - Cl C - O C - N C - C
---------------------	---	------------------	-----	----------------------------------	-----------------------------------

الجدول رقم (4) : امتصاصات الروابط.

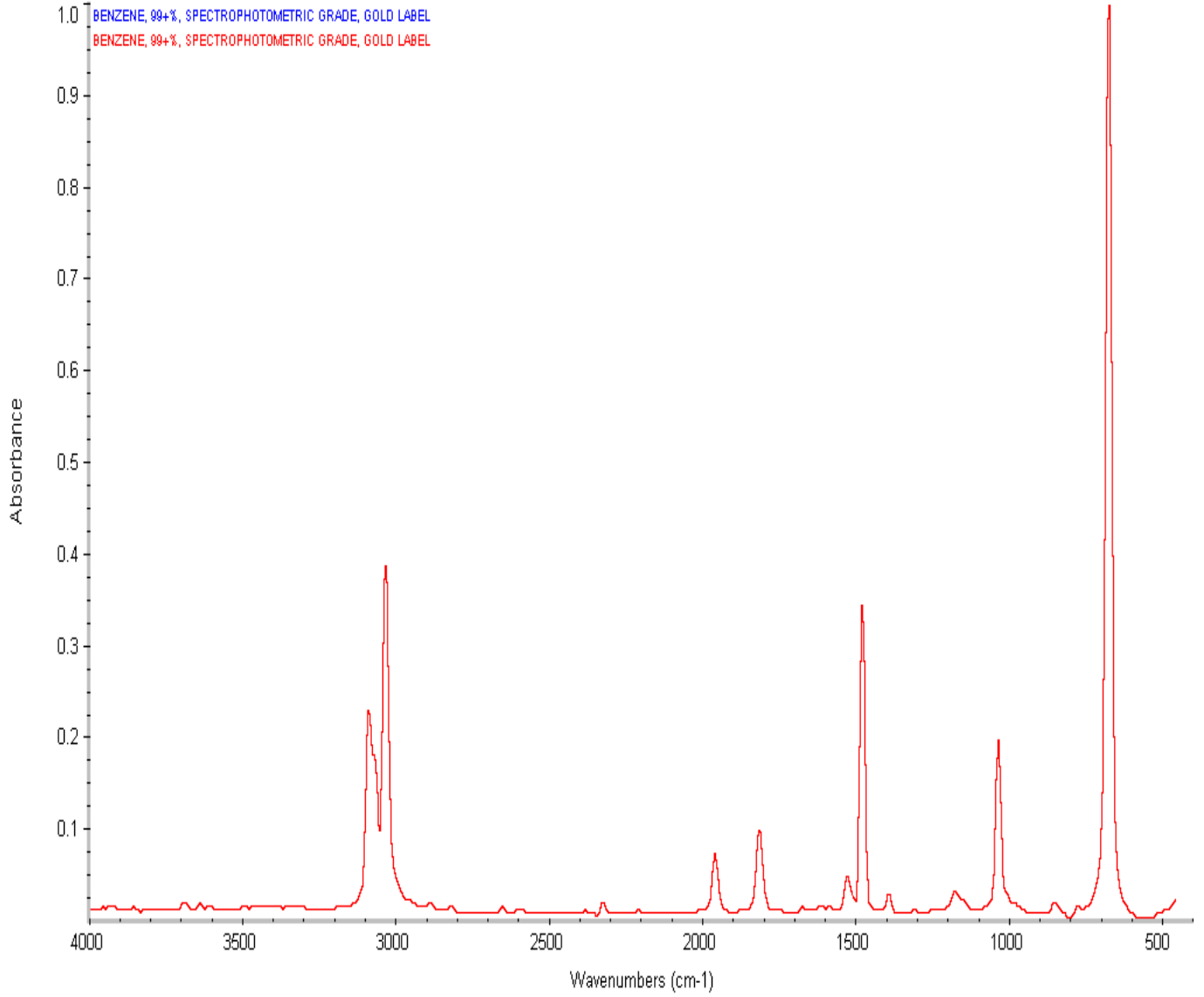
و يحتاج الكيميائي بعد تحليل المادة في مجال الأشعة تحت الحمراء الرجوع للجدول رقم (5) للتعرف على المجاميع الوظيفية عن طريق دراسة مواقع الامتصاص للروابط الأساسية .

مواقع الامتصاص عدد موجي cm ⁻¹	
-	C - H
-	()
-	()
{ - }	
-	C = C

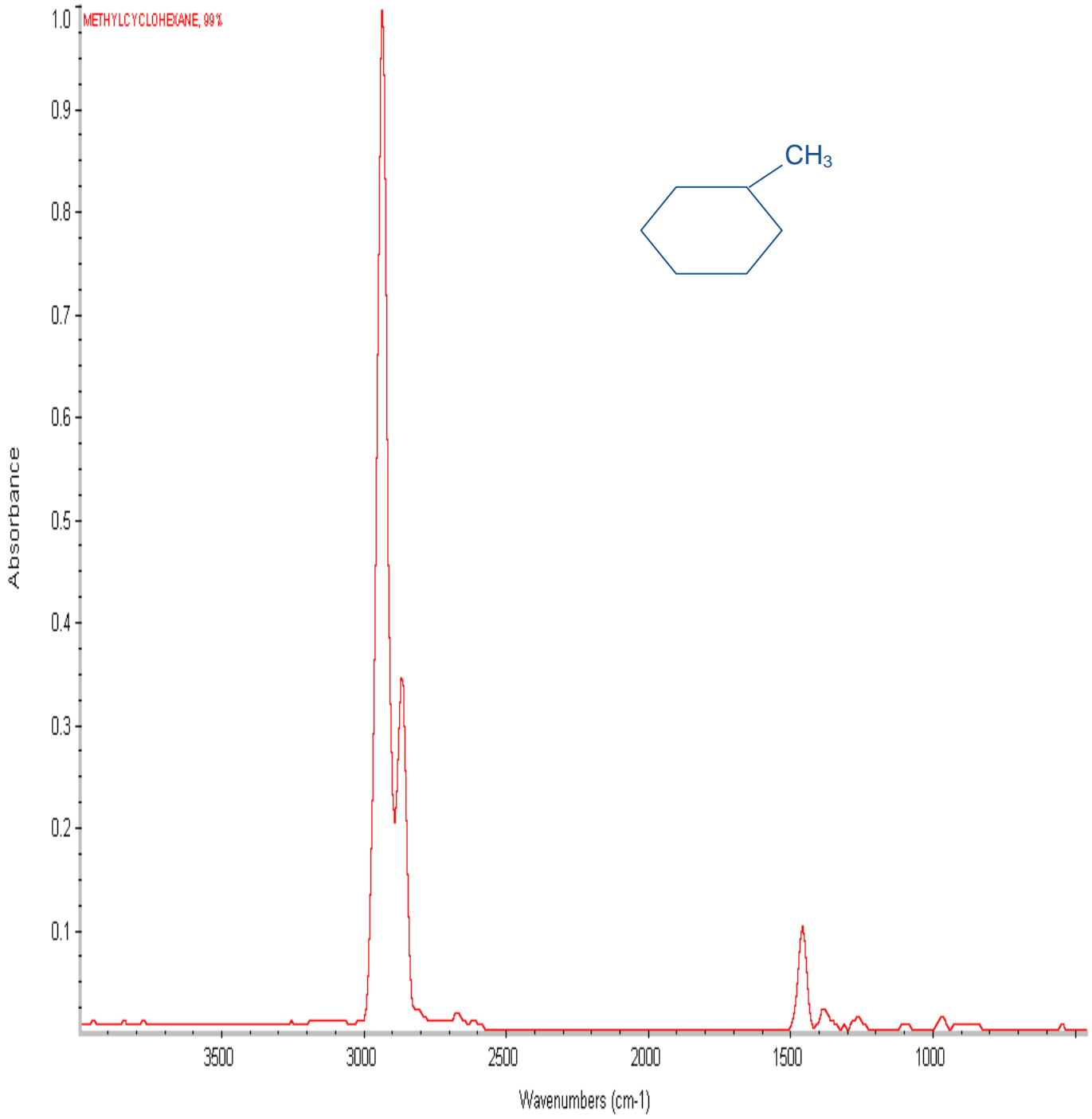
-	$C \equiv C$
-	$C = O$
-	
-	
-	
-	
-	$C - O$ سترات ، احماض كربوكسليه وأنهيدريدات
-	$O - H$
-	
-	$N - H$
-	
-	$C - N$
-	$C = N$
-	$C \equiv N$
-	$N = O$
-	$= C - x$
-	=
-	=

جدول رقم (5) : مواقع الإمتصاصات للروابط الرئيسية في طيف الأشعة تحت الحمراء.

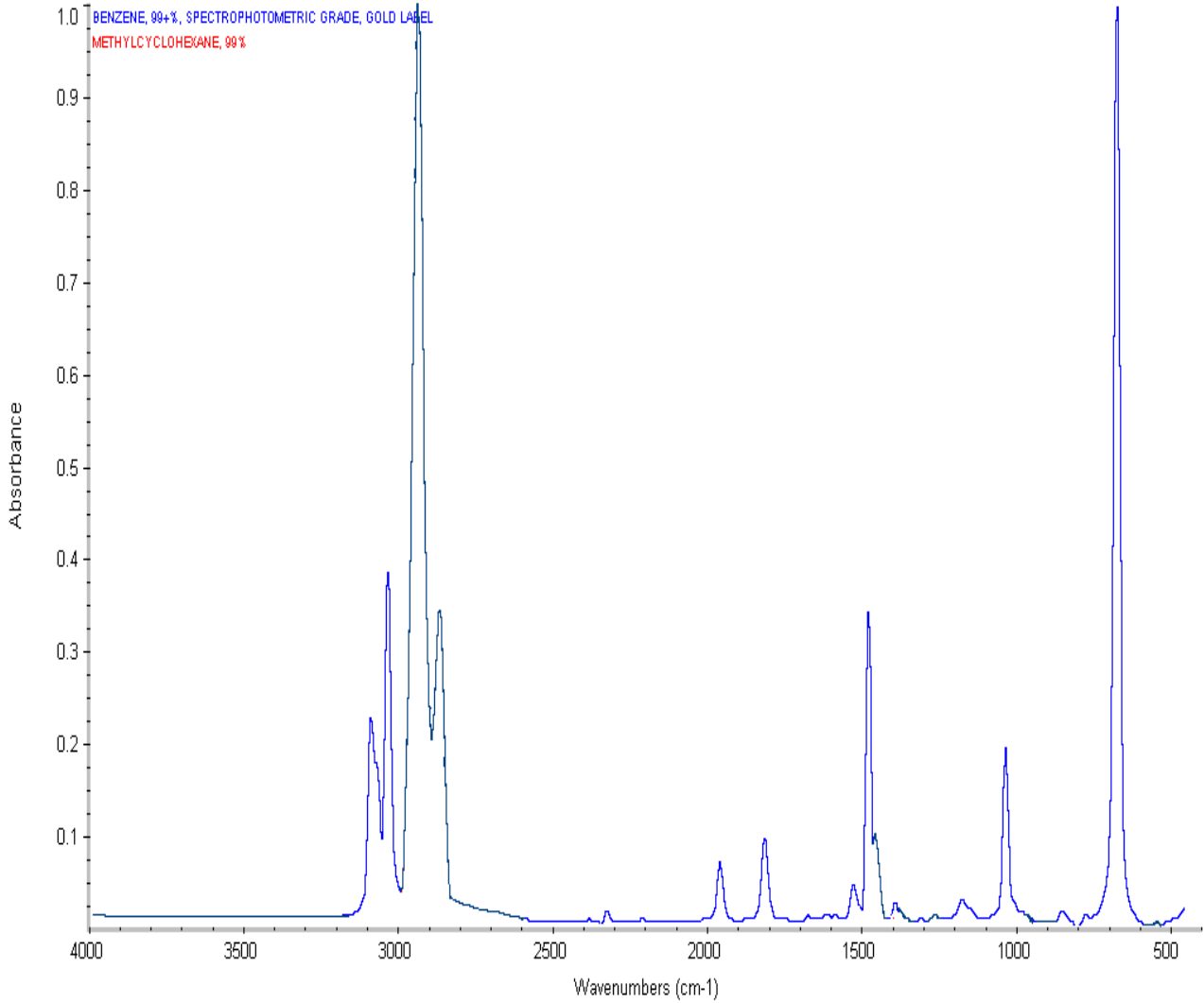
الأشكال أرقام (14) ، (15) ، (16) توضح طيف الأشعة تحت الحمراء لمركبات البنزين وميثيل الهكسان الحلقي وخليط من المركبين .



شكل رقم (15): طيف الأشعة تحت الحمراء للبنزين



شكل رقم (14): طيف الأشعة تحت الحمراء لميثيل الهكسان الحلقي

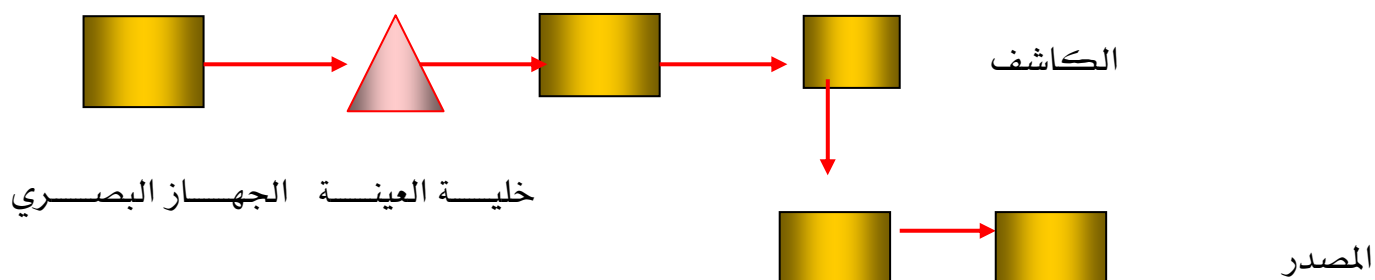


wavenumber cm^{-1}

شكل رقم (16): طيف الأشعة تحت الحمراء لخليط من البنزين وميثيل الهكسان الحلقي

مكونات جهاز الأشعة تحت الحمراء:

يتكون هذا الجهاز كما هو موضح في الشكل رقم (17)



مسجل المكبر

الشكل رقم (17) : مكونات جهاز الأشعة تحت الحمراء.

المصدر:

هنالك أنواع عديدة منها ، مصباح نيرنست المتوهج ومصباح جلوبير المتوهج.

الجهاز البصري و خلايا العينة:

بما أن الزجاج يمتص في هذا المجال لذا لا يمكن استخدامه وعليه فإن النوافذ الضوئية و خلية العينة والمنشور فيجب أن تصنع من مادة بلورية كأملح الهاليدات مثل KBr.

المقدر (الكاشف):

أكثر الكواشف استعمالاً في جهاز الأشعة تحت الحمراء هي:

- مقياس الطاقة الحرارية

- المقاوم الحراري.

- المزدوج الحراري

- كشاف جولي..

- كاشف المزدوج الحراري:

و يصنع هذا من سلكين معدنيين مختلفين متصلين عند أطرافهما ، فإذا أصبحت إحدى نقطتي الاتصال أكثر حرارة (تسمى نقطة الاتصال الحارة) من نقطة الاتصال الأخرى (تسمى نقطة الاتصال الباردة) فإنه سيحدث فرق جهد بسيط بين نقطتي الاتصال. يتناسب مع شدة الأشعة الساقطة على نقطة الاتصال الحارة.

تجهيز العينات:

يستعمل طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للتعرف على المركبات في حالتها الصلبة والسائلة والغازية. ويتم تجهيز العينات حسب حالتها الفيزيائية كما يلي:

أ) عينة سائلة:

الطريقة المتبعة في هذه الحالة بسيطة تقوم على أخذ نقطة صغيرة من السائل ووضعها على قرص من كلوريد الصوديوم أو بروميد البوتاسيوم ثم يوضع قرص آخر فوق هذه النقطة فينتشر السائل على هيئة غشاء رقيق، ثم يثبت هذان القرصان على حامل معدني ويوضع في مسار الأشعة .

ب. عينة صلبة:

١. طريقة المحلول:

تتم إذابة المادة الصلبة بمذيب مناسب والمذيب المستخدم يجب أن يكون شفافا لكن لا يوجد في الواقع أي مذيب يحقق هذا الشرط ولهذا فإن الأجهزة المستخدمة مصممة بنظام ثنائي الحزمة ويقوم الجهاز بطريقة إلكترونية بطرح امتصاص المذيب من الطيف وأكثر المذيبات استخداما هو رابع كلوريد الكربون وكبريتيد الكربون.

٢. طريق المعلق:

في هذه الطريقة يسحق مقدار معين من المادة مع قطرة زيت معدني (زيت البرافين) ثم يوضع المعلق بين القرصين كما في حالة السائل.

٣. طريقة أقراص KBr :

تسحق كمية من المادة (١ - ٢ ملجم) مع مادة KBr (١٠٠ - ٤٠٠ جم) ثم يحول المسحوق على هيئة قرص بمكبس خاص ويثبت القرص الناتج في حامل خاص ويوضع في مسار الأشعة .

ج) عينة غازية:

يستخدم لهذا خلايا خاصة محكمة السد على هيئة أنبوب زجاجي مزودة بنوافذ من مادة كلوريد الصوديوم أو بروميد الصوديوم.

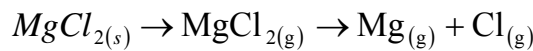
الفصل الرابع: طرق الانبعاث الذري**الانبعاث الذري اللهب Flame Photometer****مقدمة:**

تقنية الانبعاث الذري اللهب تمثل إمتداداً لاختبار اللهب (تحليل نوعي لعناصر مثل الصوديوم و البوتاسيوم) ولكن تحت ظروف محكمة ليستفاد منه في التحليل الكمي. ويعرف الجهاز الخاص بالانبعاث الذري اللهب بصورة عامة بمطياف الانبعاث باللهب و هذه التقنية شائعة الاستعمال لدى الكيميائيين الذين يعملون في مجال التحاليل الطبية والمياه ومستخلصات الأغذية والتربة. حيث تمتاز أجهزة الانبعاث بسهولة تشغيلها وتستخدم بكثرة في تقدير عناصر الصوديوم و البوتاسيوم و الليثيوم والكالسيوم و الماغنسيوم وذلك لسهولة إثارة هذه العناصر بواسطة طاقة اللهب.

المبدأ:

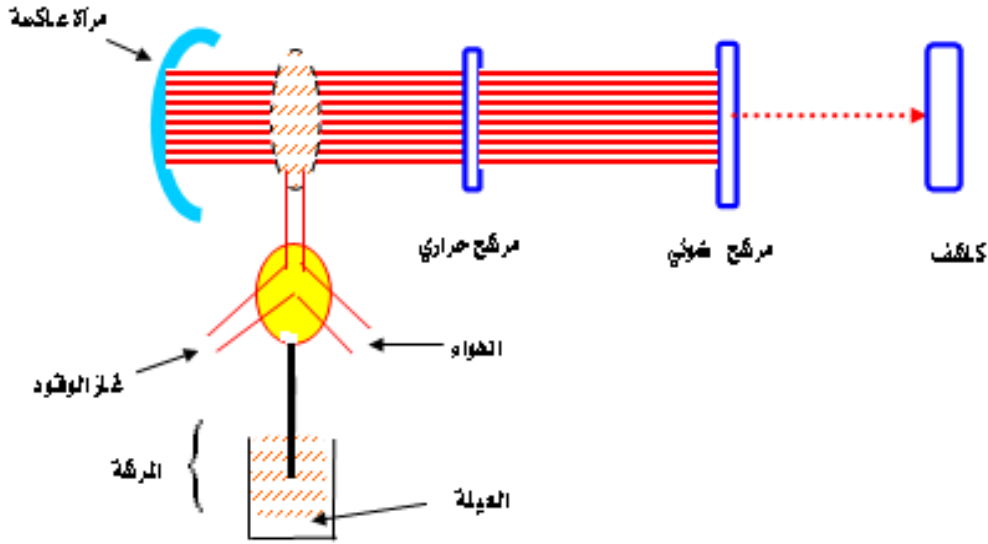
عند تمرير العينة في شكل رذاذ عن طريق المرشحة إلى داخل اللهب تحدث الخطوات التالية بتتابع سريع.

- تبخر المذيب أو احتراقه مخلفاً جسيمات صلبة من المركبات المذابة في المحلول.
- تتبخر أو تنصهر الجسيمات الصلبة وتتحول جزئياً إلى ذرات مستقرة في الحالة الغازية كما يلي:



- يُثار جزء قليل جداً من هذه الذرات الحرة المستقرة بواسطة الطاقة الحرارية ولأنها غير مستقرة فإنها تعود بسرعة إلى حالة الاستقرار بفقد طاقتها المكتسبة على هيئة انبعاث أشعة مرئية أو فوق بنفسجية مميزة لكل عنصر. و شدة الأشعة المنبعثة تتناسب طردياً مع عدد الذرات وبالتالي مع التركيز (تحليل كمي). ويبين الشكل (18) رسماً تخطيطياً لجهاز الانبعاث الذري اللهب.

الجهاز المستخدم ومكوناته :



الشكل رقم (18) : مكونات جهاز الانبعاث الذري

و يتكون الجهاز من الوحدات الرئيسية التالية :

- منظم لضغط الغاز.
- المرشحة.
- اللهب والمواقد.
- الجهاز البصري.
- المقدر (الكاشف).

١. منظم ضغط الغاز:

للحصول على خصائص اللهب المناسبة للتحليل يجب خلط الغازات وتغذيتها للموقد بنسب صحيحة وبمعدل سريان ثابت و يتم الحصول على هذا بمساعدة صمامات ومنظمات الضغط ومقياس السريان.

٢. المرشحة:

الغرض منها تحويل العينة إلى رذاذ وإدخالها إلى اللهب بمعدل ثابت وامتطابق ويجب أن تكون ذات مقاومة للصدأ وسهلة التنظيف.

٣. اللهب والمواقد:**(أ) اللهب**

يستخدم اللهب في هذه الحالة لـ:

- تحويل العينة من الصورة السائلة إلى الصورة الغازية.
- تفكيك المادة وتحويلها إلى ذرات حرة مستقرة.
- تحويل الذرات المستقرة إلى ذرات مثارة.

من السمات المطلوبة للهب إعطاء نتائج متطابقة للتركيز المعين. يعتمد نوع اللهب على نوع الغازات. ويتكون اللهب من خليط غازين أحدهما غاز الوقود مثل الهيدروجين أو الإستيلين والثاني يدعى الغاز المؤكسد مثل الهواء أو الأوكسجين أو أكسيد النيتروز، أما درجة حرارة اللهب فتعتمد على نوع ونسبة الغاز المؤكسد وغاز الوقود المستخدم.

(ب) المواقد:

يجب أن تكون ذات لهب ثابت ومتطابق (أي غير متغير) ويجب أن يكون هنالك حاجز واقى للموقد لحماية اللهب من التيار الهوائي .

٤. وحدة فصل الأطوال الموجية (الجهاز البصري):

الغرض من هذا هو فصل أشعة الانبعاث للمادة المراد تحليلها من أشعة مختلف الذرات المثارة الموجودة في اللهب وتوجيهها إلى الكاشف، هناك نوعان من الجهاز البصري وهما:

(i) مرشح ضوئي (فلتر) Filter:**(ii) منشور أو محززة الحيود:****٥. وحدة قياس الأشعة (الكاشف):**

يقوم الكاشف بتحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية ويستفاد من هذه الطاقة الكهربائية في تسجيل شدة الانبعاث الناتج.

هنالك أنواع عديدة من هذه الكواشف منها ، خلية الطبقة الحاجزة والخلية الضوئية والخلية الضوئية المضاعفة.

العوامل التي تؤثر على شدة الأشعة :

هنالك عدة عوامل تؤثر على شدة الأشعة المنبعثة من الذرات المثارة منها:

أ- حرارة اللهب.

لا بد من وجود طاقة حرارية كافية للارتقاء بالإلكترونات من مستوى الاستقرار إلى مستوى الإثارة إلا أن درجة حرارة اللهب العالية جداً قد يؤدي إلى ظاهرة التآين مما يؤثر على شدة الأشعة المنبعثة (تأثير سلبي).

ب- استعمال المذيبات العضوية:

المذيبات العضوية أو خليط مذيبات عضوية / ماء بدلاً من الماء فقط تزيد من الحساسية.

ج- تأثير الأنيونات:

تقل الحساسية دائماً عند وجود تراكيز عالية من الأحماض وأملاحها وبالأخص الأحماض المؤكسدة وذلك لتكوين مركبات ذات درجة انصهار عالية.

التطبيقات:

تستخدم هذه التقنية بصفة عامة لتحليل العناصر السهلة الإثارة مثل الصوديوم و البوتاسيوم و الليثيوم في المياه ومستخلصات التربة والأغذية وفي التحاليل الطبية. كما ويمكن تحليل عناصر الفلزات الأرضية النادرة في مخاليطها دون الحاجة إلى فصلها.

ثانياً: الانبعاث الذري في البلازما

المبدأ:

تعتبر تقنية إثارة ذرات العناصر باستخدام الحرارة المولدة كهربائياً (بلازما) من التقنيات الحديثة ولها الكثير من المزايا على تقنية الانبعاث الذري اللهب.

يمكن تعريف البلازما بأنه خليط من غازات يحتوي على تراكيز عالية من الكاتيونات والالكترونات والذي يمتاز بالتوصيلية العالية للكهرباء. فمثلاً في حالة بلازما الأرجون والذي يستخدم في تقنية الانبعاث نجد أن أيونات الأرجون والالكترونات هي المسؤولة عن التوصيل الكهربائي وتشارك في ذلك أيضاً كاتيونات العينة المراد تحليلها.

بمجرد تكون أيونات الأرجون في البلازما فإنها تمتص قدر كبير من الطاقة من مصدر خارجي للحفاظ على درجة حرارة عالية والتي يحدث فيها المزيد من التأين للحصول على بلازما ثابتة بدرجة حرارة في حدود 10000K.

التطبيقات:

- يمكن تقدير معظم العناصر في الجدول الدوري (قارن بالانبعاث الذري للهب).
- يمكن تحليل العناصر التي تكون أكاسيد صعبة التفكك مثل البورون واليورانيوم والتنجستون وكذلك العناصر الصعبة الإثارة مثل الكاديوم والخاصين.
- الأجهزة الحديثة تعمل بطريقة آلية ويتم تحليل مجموعة كبيرة من العناصر (حوالي ٤٠) بطريقة متزامنة (في وقت واحد) *simultaneously* وذلك باستخدام العديد من كواشف الخلايا الضوئية والتي توضع في مستوى بؤري.
- في حالة استخدام كاشف واحد فقط يتم تحليل العناصر بطريقة متتابعة *sequentially*. ويجب الإشارة هنا أيضاً إلى أن درجة الحرارة العالية تجعل التداخلات الكيميائية (مثل تداخل الفوسفات في تقدير الكالسيوم) معدومة.

الفصل الخامس : الامتصاص الذري

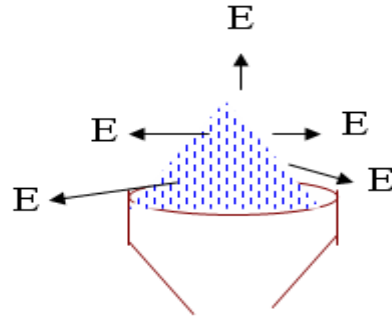
مقدمة :

الامتصاص الذري Atomic Absorption والذي يعرف اختصاراً بـ "AA" من الطرق التحليلية المعتمدة على امتصاص أشعة فوق بنفسجية أو مرئية بواسطة ذرات المادة في الحالة الغازية، يتم تحويل العينة إلى ذرات بواسطة بخ محلول العينة إلى اللهب، هذه الذرات المتكونة تمتص أشعة آتية من مصدر مصباح الكاثود المجوف..يعتبر جهاز الامتصاص الذري من أكثر الأجهزة استخداماً في المختبرات في مجال التحليل الطيفي الذري وذلك بسبب سهولته والحساسية العالية التي تصل إلى جزء في البليون p.p.b

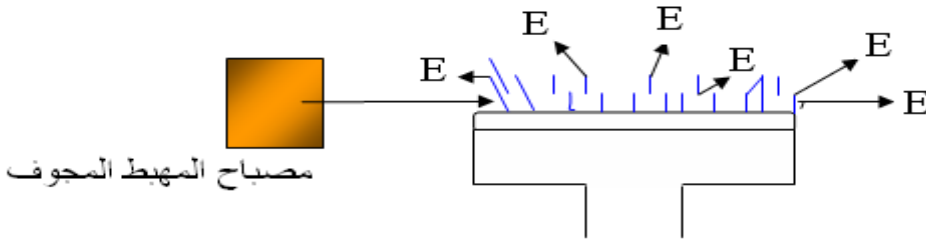
المبدأ :

عند سحب محلول العينة إلى داخل اللهب بواسطة المرشحة، يتبخر أو يحترق المذيب تاركاً العينة والتي بدورها تتفكك بواسطة الطاقة الحرارية إلى ذرات . الجزء الأكبر من هذه الذرات يكون في حالة الاستقرار، وجزء يسير منها يثار ويبعث أشعة (في شكل خطوط) مميزة للعنصر (طريقة الانبعاث الذري). أما الذرات المستقرة فتمتص أشعة خاصة بها آتية من مصباح كاثود المجوف (الكاثود مصنوع من المادة المراد تحليلها). الامتصاص الناتج يتناسب طردياً مع عدد الذرات والذي بدوره يتناسب طردياً مع التركيز، إذاً تحليل كمي.

يمكن تمثيل الطريقتين كما يلي:



(أ) انبعاث ذري



(ب) امتصاص ذري:

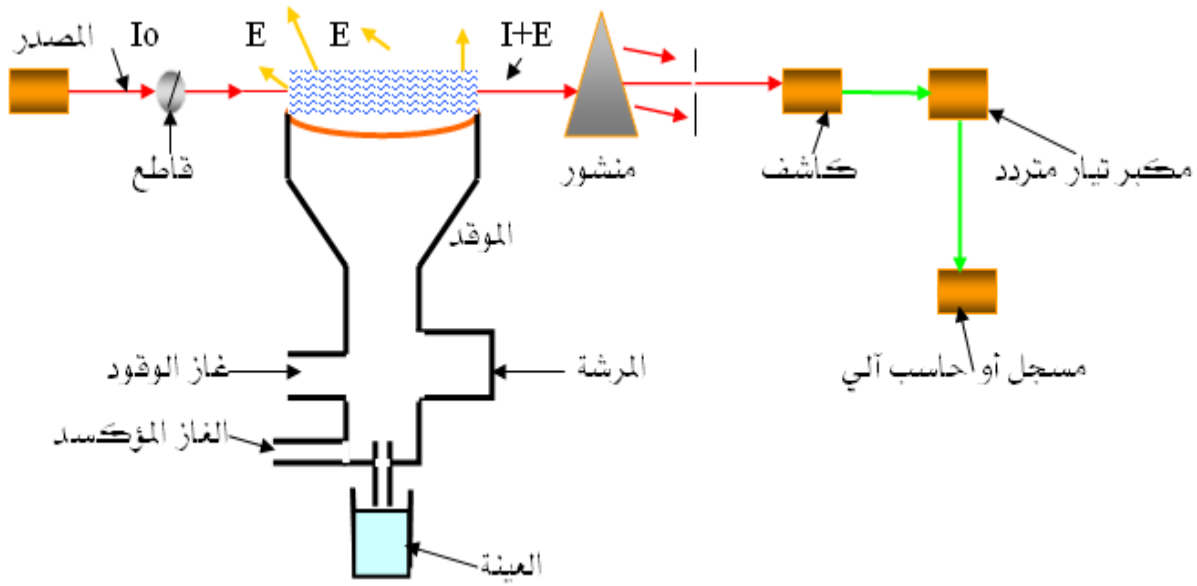
الشكل رقم (19) : طريقة الانبعاث الذري (أ) و طريقة الامتصاص الذري (ب).

نلاحظ أن الانبعاث يحدث في طريقة الامتصاص الذري أيضا ولكن لتفادي هذه الظاهرة والتأكد من أن الامتصاص فقط هو الذي يقاس يتم إخضاع الجهاز إلى عملية تعديل modulation

مكونات جهاز الامتصاص:

يتكون الجهاز من الأجزاء الرئيسية التالية كما في الشكل رقم (٢٠) :

- مصدر خطي لإصدار الأشعة .
- وسيله لتحويل المادة إلى ذرات حرة.
- الجهاز البصري.
- الكاشف (المقدر).



شكل رقم (٢٠) : مكونات جهاز الامتصاص الذري.

المصدر:

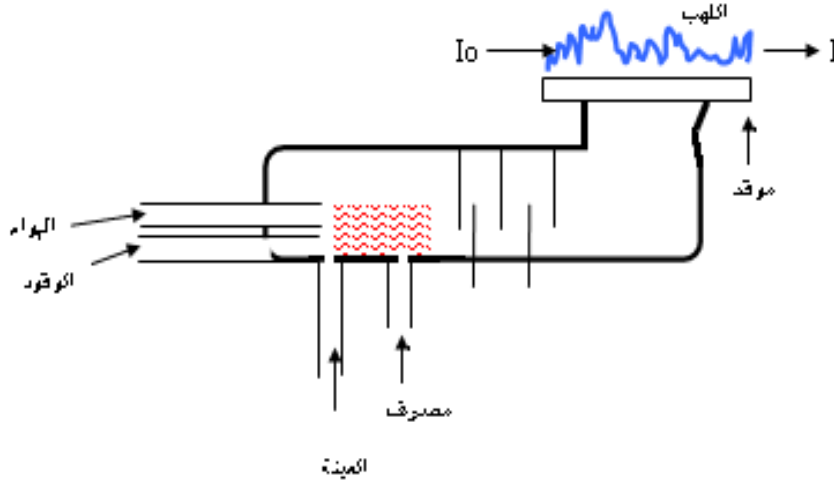
المصدر المستخدم هو مصباح كاثود المجوف hollow cathode lamp ، وهو مصدر يعطي خطأً حاداً ويُشع أطوال موجية معينة خاصة.

طرق تحويل المادة إلى ذرات:

أ) استخدام اللهب كمذرع:

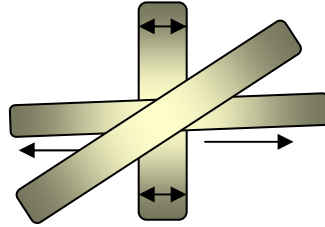
دور اللهب في الامتصاص الذري هو فقط تحويل المادة إلى ذرات حرة مستقرة وحمل هذه الذرات أمام الأشعة الآتية من المصدر (قارن بدور اللهب في طريقة الانبعاث الذري). اللهب هنا يُماثل وعاء التحليل الزجاجي في جهاز الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لذا لا بد من ثباتية اللهب حتى لا يتغير عرض اللهب ويؤثر على عدد الذرات وبالتالي على دقة الجهاز.

الموقد المستخدم في طريقة الامتصاص الذري هو الموقد ذو الاختلاط المبكر شكل رقم (٢١).



شكل رقم (٢١) : الموقد ذو الاختلاط المبكر

لاحظ أن الموقد بشكل طولي ويمكن تدويره كما في الشكل رقم (٢٢) بحيث نحصل على عرض مختلف للهب وبالتالي يمكن التحكم في طول مسار الأشعة خلال اللهب ، وهذا يساعد على التحكم في الامتصاص للمحاليل المركزة بدلاً من تخفيفه.



شكل رقم (٢٢) يوضح كيفية تدوير الموقد والحصول على مسارات مختلفة

ب) المذرات الكهروحرارية:

يعتبر اللهب من أسهل المذرات لإنتاج الذرات، إلا أنه غير ملائم في حالات.

- عدم توفر حجم كافٍ من العينة المراد تحليلها.
- أن يكون المطلوب تحليل المادة في الحالة الصلبة.
- كفاءة اللهب منخفضة في تحويل المادة إلى ذرات حرة لعناصر مثل الخارصين والرصاص .

- إذا كان التركيز منخفضاً جداً.

من أمثلة المذرات الكهروحرارية:

(i) فرن ماسمان Massman furnace:

يتكون هذا الفرن من أنبوبة أسطوانية من الجرافيت ويوضع بدلاً من اللهب في مسار الأشعة الآتية من المصدر بحيث تمر هذه الأشعة بمحور الأسطوانة.

(ii) فرن لفوف L'vov:

توضع العينة على الجزء العلوي من قطب متحرك ثم يتم رفع القطب إلى أعلى حتى يكون جزءاً من الأنبوب الجرافيتي وبالتالي يتم سريان التيار والحصول على درجات الحرارة اللازمة للتبخير والحرق والتذير كما في حالة فرن ماسمان.

أوجه الشبه والاختلاف بين الامتصاص الذري والانبعث الذري:

- الحساسية وإمكانية استعادة نتائج متطابقة:

العامل الرئيسي هو عدد الذرات التي تبعث أو تمتص الأشعة ، نسبة الذرات المثارة والتي تبعث أشعة في جهاز الانبعث الذري قليلة جداً في درجات الحرارة المنخفضة وبالأخص للعناصر الثقيلة مثل الخارصين، هذه النسبة الضئيلة حساسة جداً للتغيرات في درجة حرارة اللهب مما يؤدي إلى تغير طيف الانبعث وبالتالي على الحساسية..

أما في جهاز الامتصاص الذري نسبة الذرات التي تمتص عالية جداً لذلك لا تتأثر بصورة كبيرة بتغيرات درجة حرارة اللهب وبالتالي تظل الحساسية ثابتة.

- في الامتصاص الذري المصدر (مصباح كاثود المجوف) ثابت ويُمكن التحكم فيه بالمقارنة مع اللهب (المصدر) في الانبعث الذري.

- في الامتصاص الذري يمكن زيادة الحساسية بزيادة طول المسار (استخدام موقد مستطيل) أما في الانبعث الذري لا يمكن زيادة طول المسار لأنه يؤدي إلى زيادة كبيرة في الامتصاص الذاتي وبالتالي انخفاض في الأشعة المنبعثة.

- من عيوب الامتصاص الذري استخدام مصدر خاص لكل عنصر بينما في الانبعث الذري.

التطبيقات:

- يمكن تقدير أكثر من ثمانين عنصراً بواسطة الامتصاص الذري شريطة توفر مصدر لكل عنصر.
- يصلح جهاز الامتصاص الذري لتحليل العناصر العادية والثقيلة في التحاليل الطبية ومستخلصات التربة والنباتات والمواد الغذائية وفي تحليل المياه...إلخ.
- في حالة اللافلزات يلجأ للطرق غير المباشرة لأن اللافلزات تمتص في مجال أوكسجين الهواء، فمثلاً يستخدم كمية زائدة من الباريوم في حالة تقدير الكبريتات وبعد الترشيح يتم قياس امتصاص الباريوم في الراسب بعد إذابته
- الأجهزة الحديثة مزودة بنظام التوليد البخاري مهمتها معالجة عناصر مثل الانتموني والبزموت كيميائياً لتحويلها إلى هيدريداتها المتطايرة عن طريق مفاعلها بهيدريد البورون في وسط حمضي.

الامتحان الذاتي رقم (1)

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي:

١. عرف الطيف؟
٢. عرف الأشعة الإلكترونية ومغناطيسية؟
٣. كيف يمكن وصف خصائص الأشعة الإلكترونية ومغناطيسية؟
٤. متى تمتص الذرة أو الجزيء الأشعة ؟
٥. متى توصف الذرة أو الجزيء بأنه في حالة إثارة؟

الامتحان الذاتي رقم (2)

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي:

ضع علامة (✓) للعبارة الصحيحة وعلامة (X) للعبارة الخاطئة.

١. الأشعة فوق البنفسجية عندما يتعرض لها الجلد فإنها تؤدي إلى سرطان الجلد () .
٢. موجات الأشعة الإلكترومغناطيسية تحتاج إلى وسط للانتقال من خلاله () .
٣. الطول الموجي يمكن تعريفه بأنه عبارة عن مسافة دورة واحدة أو المسافة بين قمتين أو قاعين متتاليين () .
٤. طاقة الأشعة تحت الحمراء أعلى من طاقة الأشعة فوق البنفسجية () .
٥. شدة الأشعة النافذة من محلول ما أقوى من شدة الأشعة الساقطة () .
٦. طيف الجزيئي أكثر تعقيداً من طيف الذرة () .

الامتحان الذاتي رقم 3

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي:

١. على ماذا تعتمد طرق التحليل الطيفي الجزيئي في مجال الأشعة المرئية وفوق البنفسجية؟
٢. على ماذا ينص قانون لامبرت؟
٣. احسب امتصاص محلول إذا عرفت أن النسبة المئوية للنفاذية تساوي ٥٠٪؟
٤. اذكر أكثر الكواشف استخداماً في أجهزة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية؟
٥. كيف تحدد تركيز المجهول بطريقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية؟
٦. اذكر أمثلة لجزيئات تمتص في الأشعة تحت الحمراء وأخرى لا تمتص؟

الامتحان الذاتي رقم 4

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي:

ضع علامة (√) للعبارة الصحيحة وعلامة (X) للعبارة الخاطئة.

١. إذا بدت المادة بيضاء فإنها عكست أو نفذت كل ألوان الضوء المرئي بالتساوي () .
٢. طبيعة وطريقة ترتيب الإلكترونات في الجزيء هي المسئولة عن إمكانية امتصاص الجزيء في المجال المرئي وفوق البنفسجي () .
٣. قانون بير ينص على أنه في حالة مرور ضوء أحادي الموجة خلال محلول ذات تركيز ثابت فإن الامتصاص يتناسب طردياً مع عرض الخلية () .

الامتحان الذاتي رقم (٥)

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي:

١. على ماذا يعتمد مبدأ التحليل في طريقة الانبعاث الذري اللهبى؟
٢. ما هو دور اللهب في طريقة الانبعاث الذري؟
٣. عرف البلازما؟
٤. كيف تتكون وتثار ذرات العناصر في طرق الانبعاث الذري في البلازما؟
٥. اذكر الفرق الأساسي بين طريقتي الانبعاث والامتصاص الذري من حيث مكونات الجهازين.
٦. على ماذا يعتمد مبدأ التحليل في طريقة الامتصاص الذري؟

الامتحان الذاتي رقم (٦)

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي:

علل لما يلي:

١. يتم إخضاع مصدر الامتصاص الذري إلى التعديل.
٢. لا يستخدم موقد الاختلاط المبكر في طريقة الانبعاث الذري.
٣. استخدام مرشح حراري لجهاز الانبعاث الذري.
٤. لا بد من استخدام لهب ثابت وغير متغير في طرق التحليل الطيفي الذري.
٥. الموقد المستخدم في طريقة الامتصاص الذري هو موقد الاختلاط المبكر.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (1)

١. الطيف عبارة عن الضوء أو الإشعاع بعد تحليلها إلى مكوناتها من الأطوال الموجية.
٢. هي نوع من أنواع الطاقة التي تنتقل عبر الفضاء بسرعات مختلفة.
٣. يمكن وصفها باعتبار أنها موجات إلا أن وصف الأشعة بالموجات قد لا يفسر ظواهر مثل الامتصاص لذا توصف في هذه الحالة بكونها تحمل خصائص الجسيمات.
٤. تمتص الذرة أو الجزيء عندما تكون طاقة الفوتون الساقط تساوي بالضبط الفرق في الطاقة بين مستوى طاقة الاستقرار و أحد مستويات الطاقة الأعلى.
٥. عندما تتسبب الطاقة الممتصة في نقل الإلكترون الموجود في مستوى طاقة الاستقرار إلى مستوى طاقة أعلى.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (2)

١. الأشعة فوق البنفسجية عندما يتعرض لها الجلد فإنها تؤدي إلى سرطان الجلد (✓).
٢. موجات الأشعة الإلكترونية مغناطيسية تحتاج إلى وسط للانتقال من خلاله (X).
٣. الطول الموجي يمكن تعريفه بأنه عبارة عن مسافة دورة واحدة أو المسافة بين قمتين أو قاعين متتاليين (✓).
٤. طاقة الأشعة تحت الحمراء أعلى من طاقة الأشعة فوق البنفسجية (X).
٥. شدة الأشعة النافذة من محلول ما أقوى من شدة الأشعة الساقطة (X).
٦. طيف الجزيئي أكثر تعقيداً من طيف الذرة (✓).

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٣)

١. يعتمد على امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية بواسطة جزيئات المادة.
٢. ينص على أنه في حالة مرور ضوء أحادي الموجة خلال محلول ذي تركيز ثابت فإن الامتصاص يتناسب طردياً مع عرض الخلية المحتوية على العينة.
٣. $A = 2 - \log \%T = 2 - \log 50 = 0.3$
٤. كاشف الخلية الضوئية المضاعفة.
٥. يتم تحديد تركيز المجهول بمقارنة امتصاصه بمحلول قياسي واحد أو عدة محاليل قياسية (منحنى التعبير القياسي) أو طريقة الإضافة القياسية.
٦. الجزيئات التي تمتص مثل الاستيون و HCl والتي لا تمتص مثل H_2 و N_2 .

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٤)

١. إذا بدت المادة بيضاء فإنها عكست أو نفذت كل ألوان الضوء المرئي بالتساوي (√).
٢. طبيعة وطريقة ترتيب الإلكترونات في الجزيء هي المسؤولة عن إمكانية امتصاص الجزيء في المجال المرئي وفوق البنفسجي (√).
٣. قانون بير ينص على أنه في حالة مرور ضوء أحادي الموجة خلال محلول ذي تركيز ثابت فإن الامتصاص يتناسب طردياً مع عرض الخلية (X).

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٥)

١. يعتمد على مبدأ إثارة الذرات المتكونة في اللهب والإشعاع الناتج نتيجة عودة هذه الذرات المثارة إلى حالة الاستقرار.
٢. لا يوجد مصدر مثل مصباح الكاثود المجوف في جهاز الانبعاث باللهب وإنما يقوم اللهب بهذا الدور حيث يتم: .
 - أ. تحويل العينة من الصورة السائلة للصورة الغازية .
 - ب. تفكيك الروابط الكيميائية في الجزيئات وتحويلها إلى ذرات.
 - ت. تحويل الذرات في حالتها الغازية (حالة الاستقرار) إلى الحالة المثارة.
٣. البلازما خليط من غازات يحتوي على تراكيز عالية من الكاتيونات والالكترونات والذي يمتاز بالتوصيلية العالية للكهرباء.
٤. تتكون وتثار الذرات باستخدام لهب مولد كهربائياً بدلاً من اللهب الغازي.
٥. لامتماص الذري يحتاج إلى مصدر للأشعة والانبعاث الذري لا يحتاج إلى مصدر للأشعة .
٦. يعتمد مبدأ التحليل في طريقة الامتماص الذري على أن الذرات التي في حالة الاستقرار تمتص أشعة آتية من مصدر مصباح الكاثود المجوف.

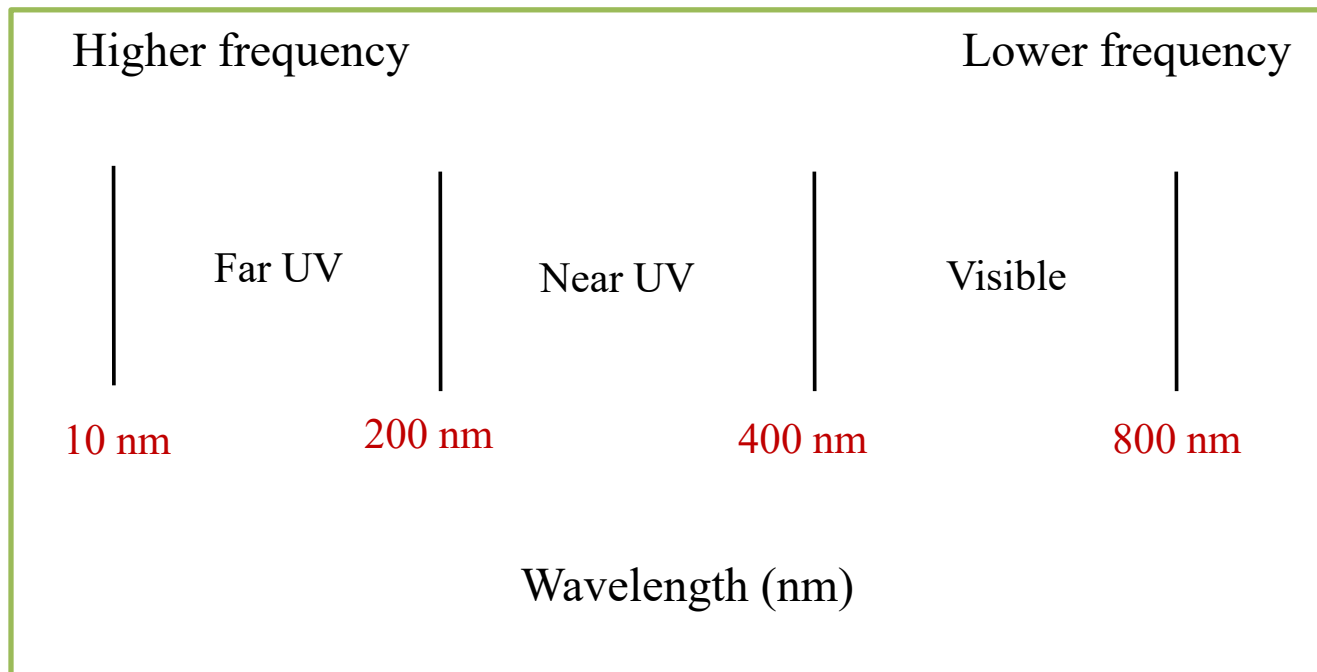
إجابة الامتحان الذاتي رقم (٦)

١. وذلك لتفادي الأشعة المنبعثة من اللهب حتى لا يتداخل مع قياسات الامتماص.
٢. لأن هذا الموقد شكله طولي مما قد يتسبب في ظاهرة الامتماص الذاتي ويؤثر سلباً على شدة الأشعة المنبعثة.
٣. لحماية الكاشف (المقدر) من الطاقة الحرارية الناتجة من اللهب
٤. لأن اللهب يماثل وعاء خلية التحليل في أجهزة الأشعة المرئية وأي تغيير في عرض اللهب وثباتيته يؤثر على عدد الذرات وبالتالي على دقة الجهاز.
٥. لأن هذا الموقد في شكل طولي لذا يمكن تدويره وبالتالي التحكم في طول مسار الأشعة الآتية من المصدر خلال اللهب وهذا يساعد على التحكم في الامتماص للمحاليل المركزة بدلاً من تخفيفها.

Ultraviolet and Visible Spectroscopy

تشخيص المركبات بواسطة الأشعة فوق البنفسجية
إ.د سناء عبد الصاحب عبد الكريم
جامعة بغداد-كلية العلوم للبنات -قسم الكيمياء

The Ultraviolet and Visible Spectrum



Ultraviolet and Visible Spectroscopy

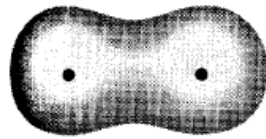
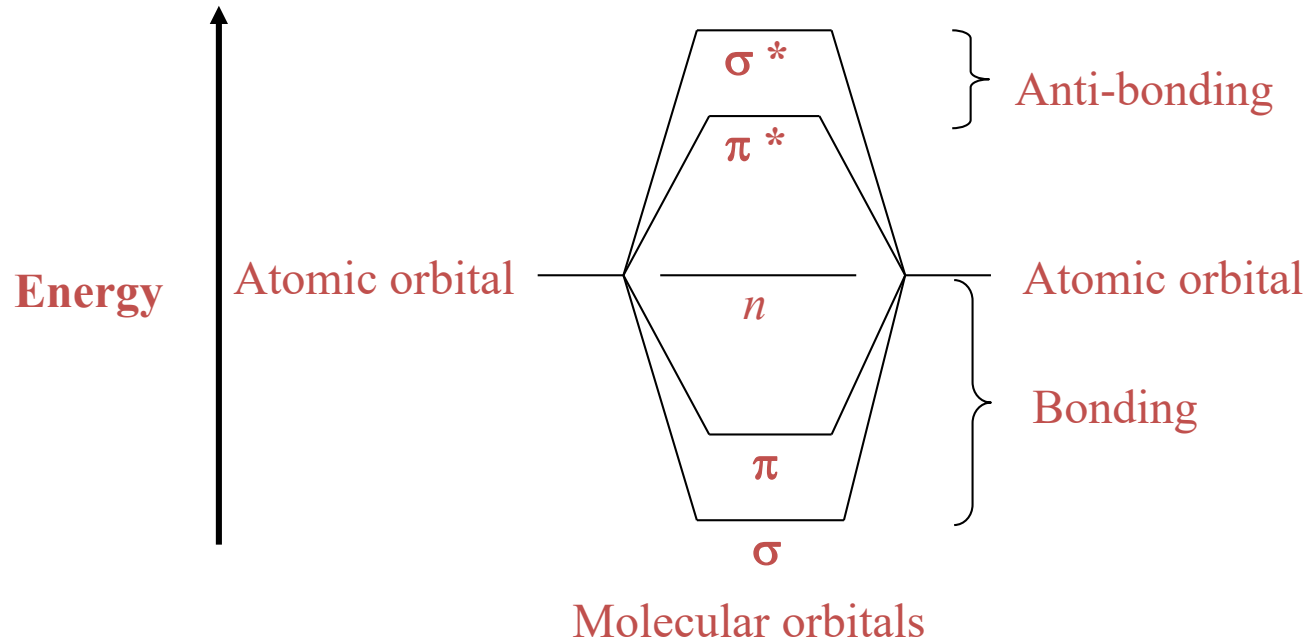
- ❑ The absorption of ultraviolet and visible radiation by molecules is dependent upon the electronic structure of the molecule.
- ❑ So the ultraviolet and visible spectrum is called:

Electronic Spectrum

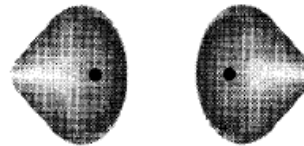
- ❑ The absorption of light energy by organic compounds in the visible and ultraviolet region involves the promotion of electrons in σ , π , and n-orbitals from the ground state to higher energy states. This is also called

Energy Transition

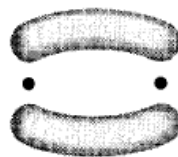
Electron Transitions



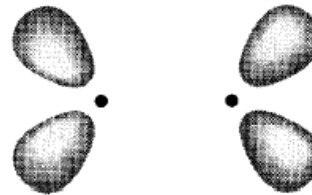
(a) σ orbital



(c) σ^* orbital

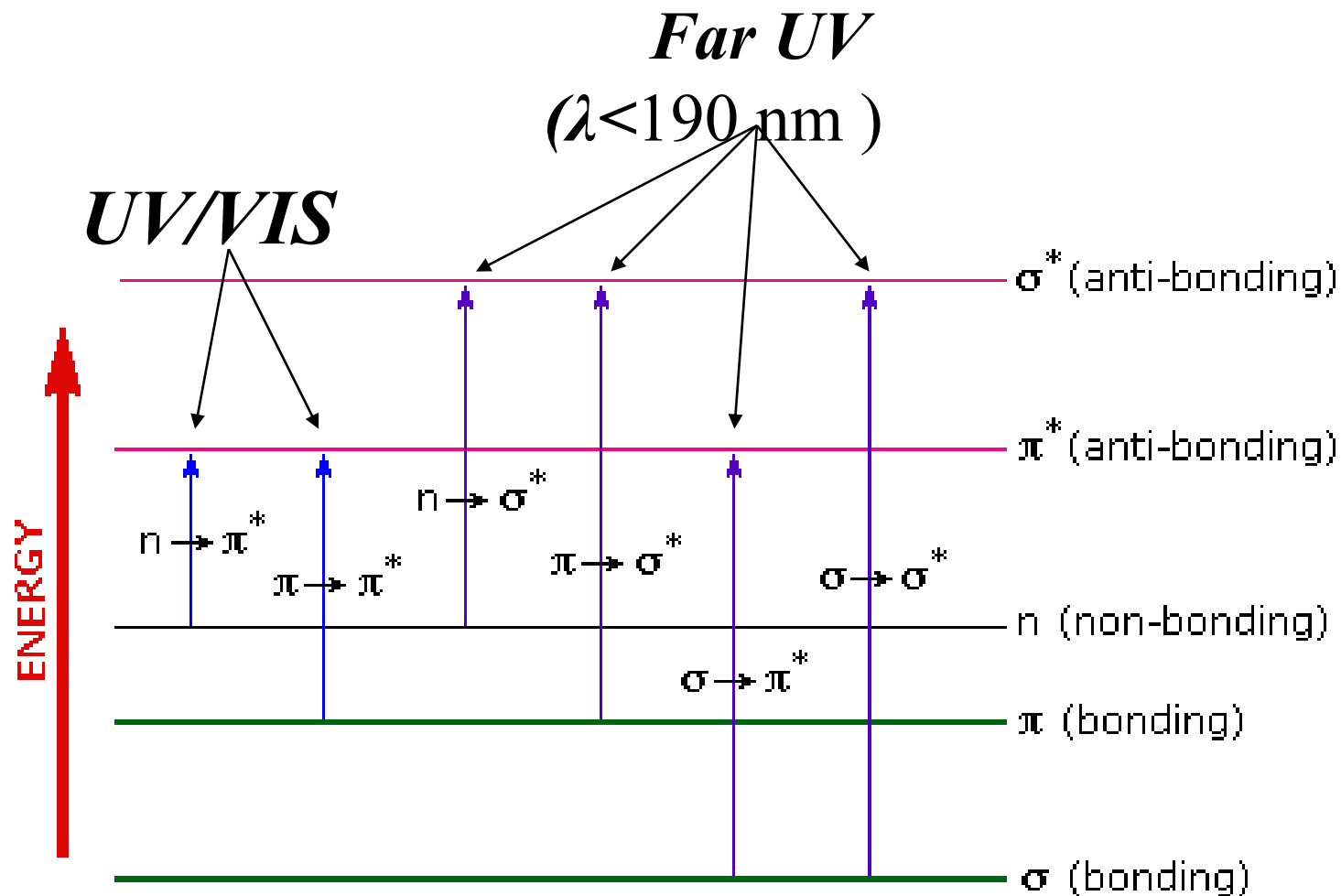


(b) π orbital

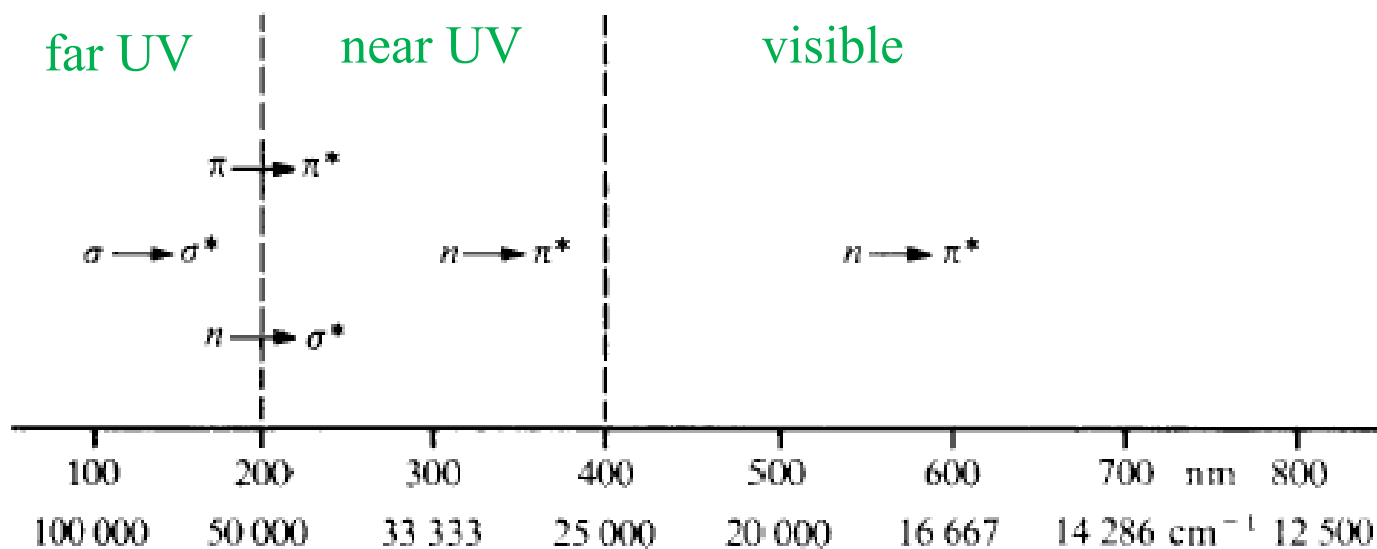


(d) π^* orbital

Electron transitions



The region of the electronic spectrum and the type of transitions that occur in each.



Some of the most important transitions:

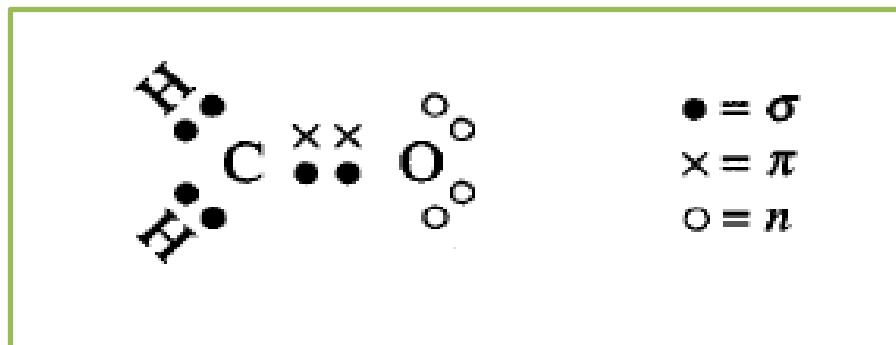
$\sigma \longrightarrow \sigma^*$ In alkanes

$\sigma \longrightarrow \pi^*$ In carbonyl compounds

$\pi \longrightarrow \pi^*$ In unsaturated compounds

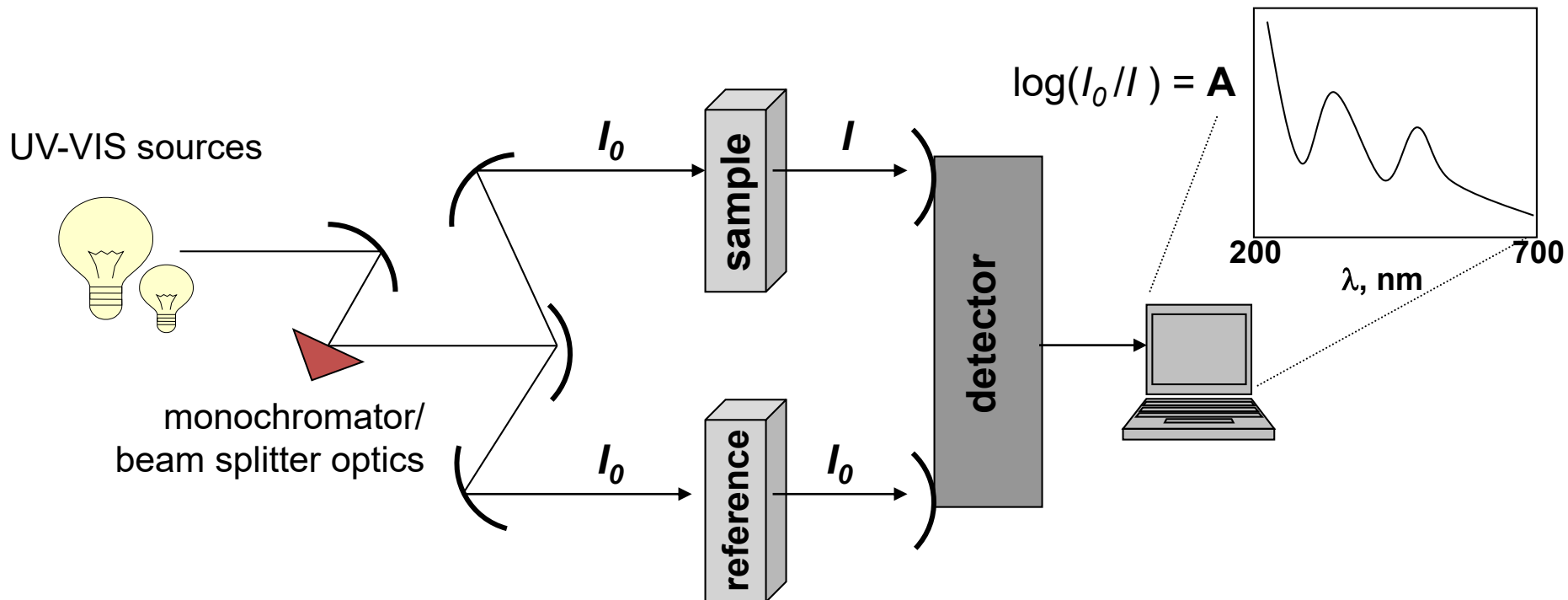
$n \longrightarrow \sigma^*$ In O, N, S and halogen compounds

$n \longrightarrow \pi^*$ In carbonyl compounds



Spectrometer

An instrument which can measure the absorbance of a sample at any wavelength.



Absorption laws

Beer – Lambert Law

$$\text{Absorbance (A)} = \text{Log} \frac{I_0}{I}$$

$$A = ECL$$

I_0 = Original light intensity

I = Transmitted light intensity

E = Molar Extinction Coefficient

C = Concentration (moles/L)

L = Length of sample cell (cm)


Solvents

Common solvents :

solvent	λ nm
acetonitrile	190
chloroform	240
cyclohexane	195
1,4-dioxane	215
95% ethanol	205
n-hexane	201
methanol	205
isooctane	195
water	190

Terms describing UV absorptions

1. Chromophores: functional groups that give electronic transitions.

Group	Structure	nm
Carbonyl	$> \text{C} = \text{O}$	280
Azo	$-\text{N} = \text{N}-$	262
Nitro	$-\text{N}=\text{O}$	270
Thioketone	$-\text{C} = \text{S}$	330
Nitrite	$-\text{NO}_2$	230
Conjugated Diene	$-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$	233
Conjugated Triene	$-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$	268
Conjugated Tetraene	$-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$	315
11 Benzene		261

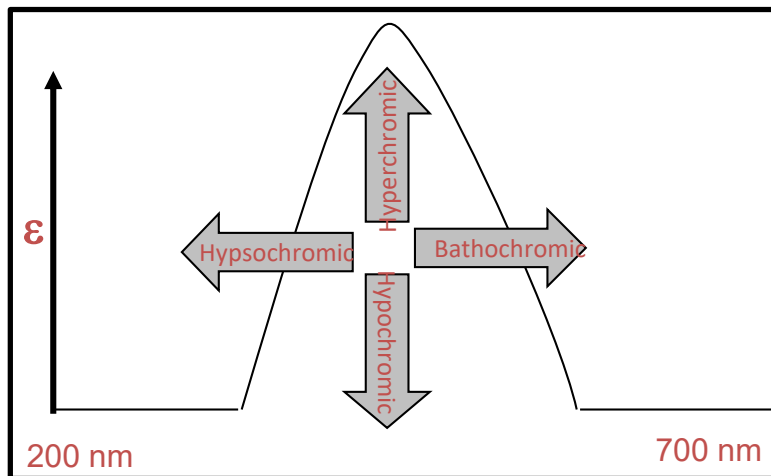
2. Auxochromes: substituents with unshared pairs like OH, NH, SH ..., when attached to π chromophore they generally move the absorption max. to **longer λ** .

3. Bathochromic shift: shift to **longer λ** , also called **red shift**.

4. Hypsochromic shift: shift to **shorter λ** , also called **blue shift**.

5. Hyperchromic effect: increase in absorption intensity.

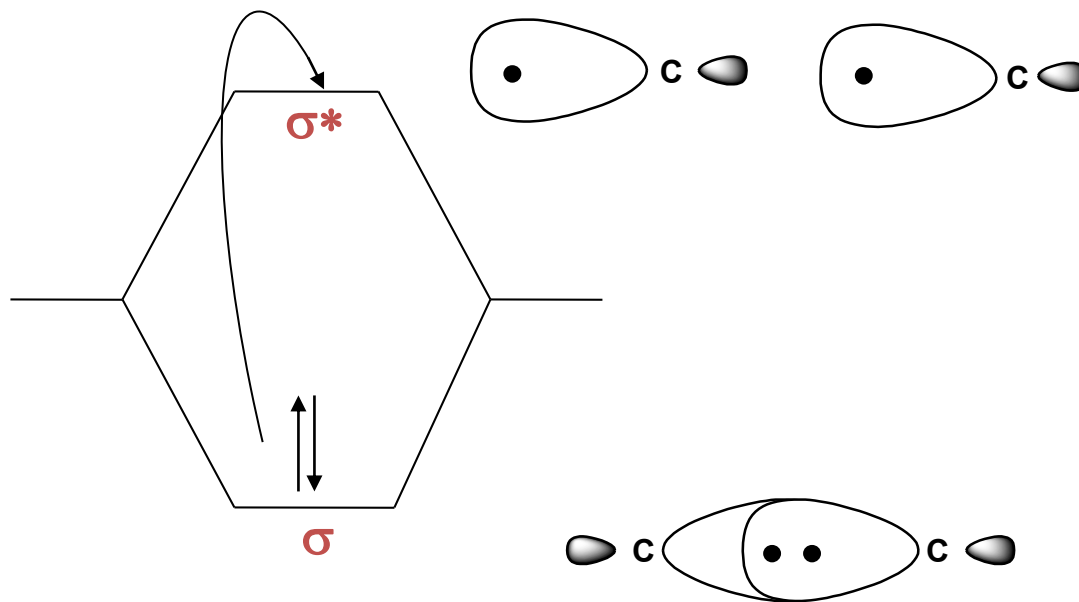
6. Hypochromic effect: decrease in absorption intensity.



Absorption of Ultraviolet and Visible Radiation in Organic Compounds

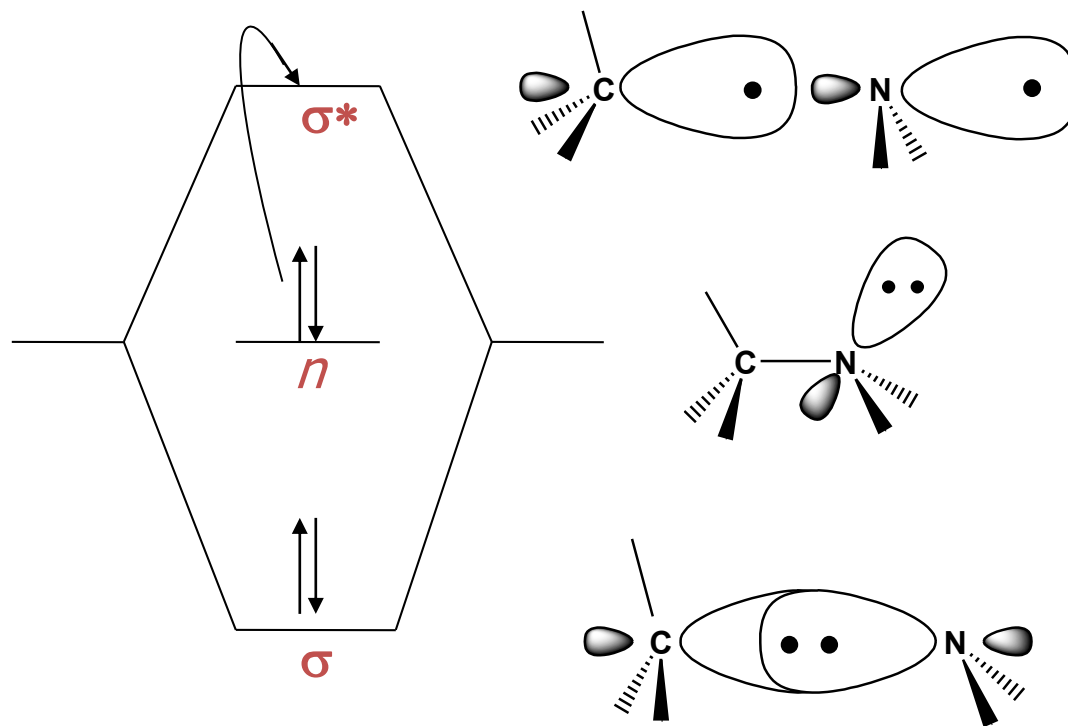
1- Saturated compounds

Alkanes – only possess σ -bonds and no lone pairs of electrons, so only the high energy $\sigma \rightarrow \sigma^*$ transition is observed in the far UV.



2. Saturated compounds with unshared e⁻

Alcohols, ethers, amines and sulfur compounds – in the cases of simple, aliphatic examples of these compounds the $n \rightarrow \sigma^*$ is the most often observed transition; like the alkane $\sigma \rightarrow \sigma^*$ it is most often at shorter λ than 200 nm.

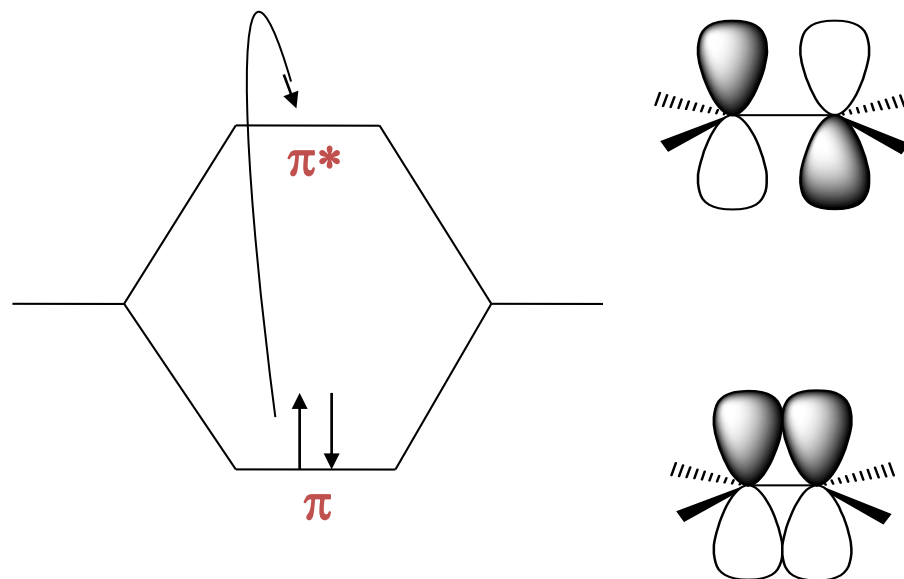


3. Unsaturated compounds

- Alkenes— in the case of isolated examples of these compounds the $\pi \rightarrow \pi^*$ is observed at 175 nm.

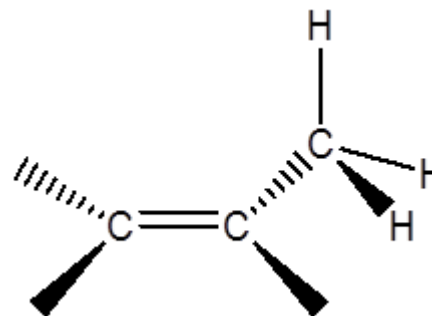


- Even though this transition is of lower energy than $\sigma \rightarrow \sigma^*$, it is still in the far UV – however, the transition energy is sensitive to substitution.



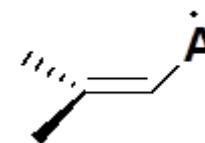
Substituent Effects

$\text{CH}_2=\text{CHR}$	at 180 nm
<i>cis</i> $\text{CHR}=\text{CHR}$	at 183 nm
<i>trans</i> $\text{CHR}=\text{CHR}$	at 180 nm
$\text{CR}_2=\text{CR}_2$	at 200 nm

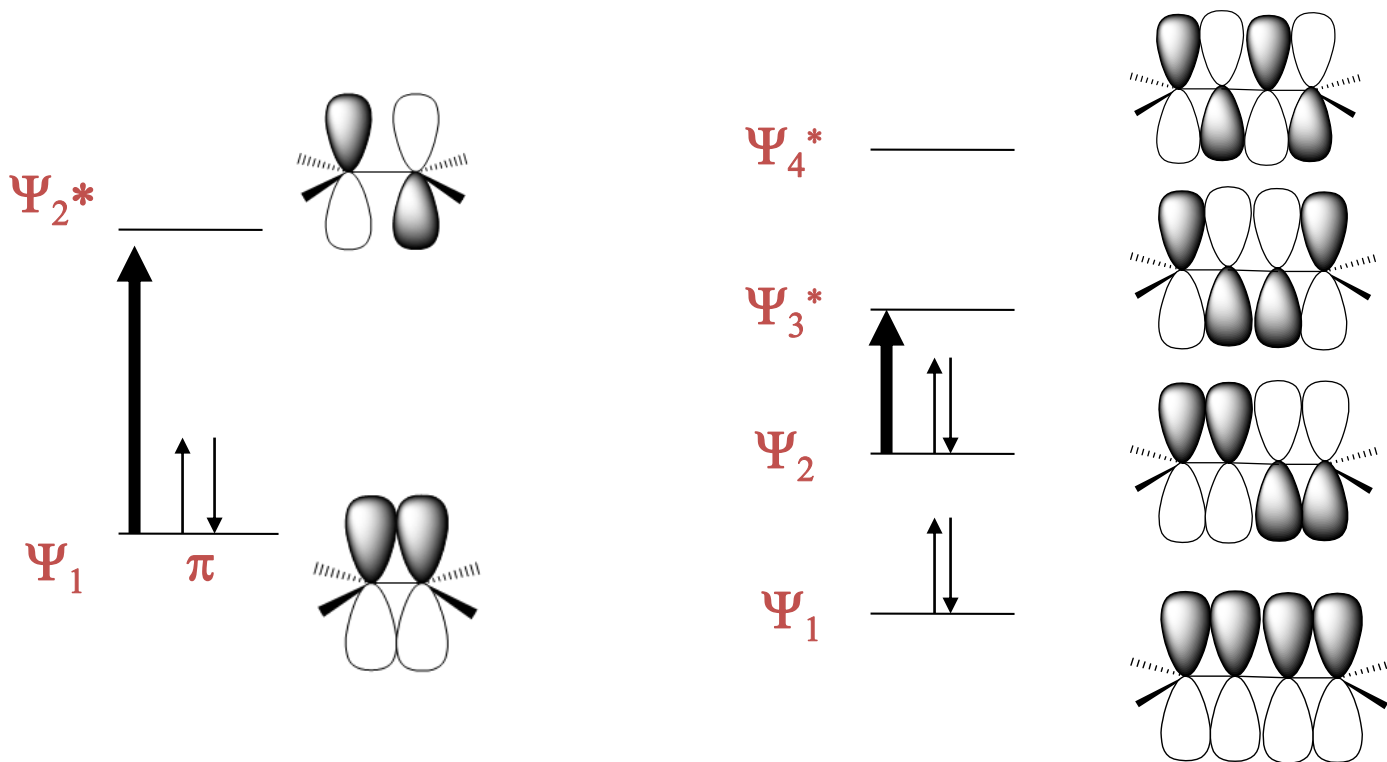


- This effect is thought to be through what is termed “**hyperconjugated**” or sigma bond resonance
- Similarly, the lone pairs of electrons on N, O, S, X can extend conjugated systems

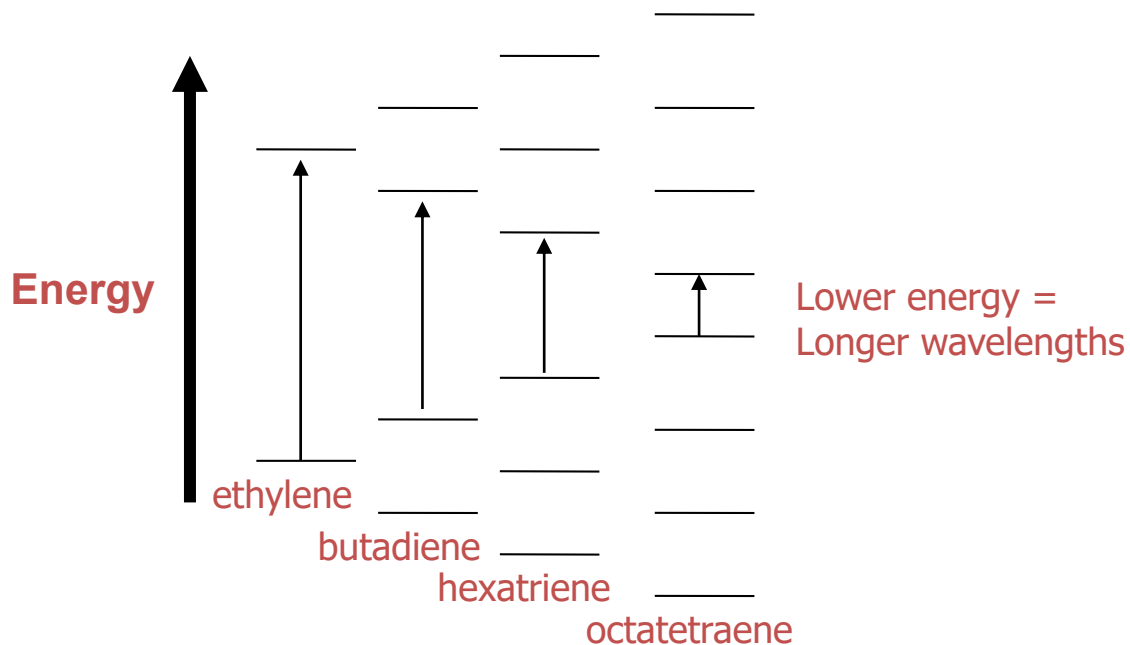
Substituent	Increment of Substituent
-SR	45
-NR ₂	40
-OR	30
-Cl	5



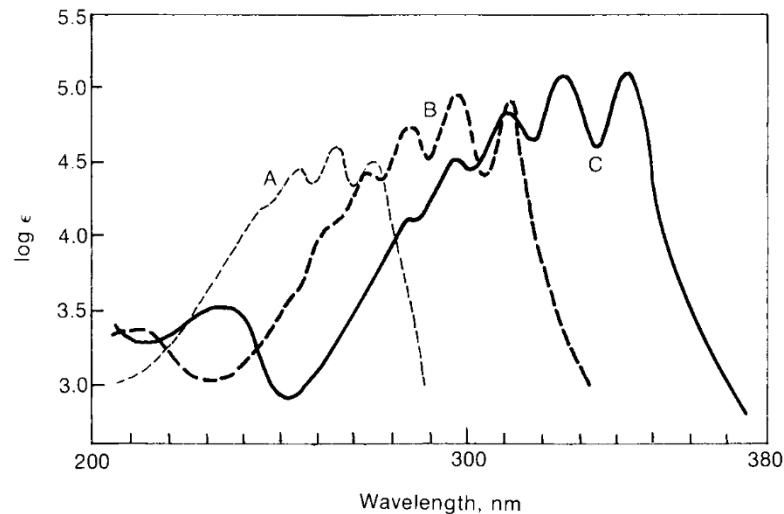
- **Dienes**— in the case of isolated examples of these compounds the $\pi \rightarrow \pi^*$ is observed in the far UV.
- **Conjugated dienes**—The observed shifts from conjugation imply that an increase in conjugation decreases the energy required for electronic excitation.



- Extending this effect out to longer conjugated systems the energy gap becomes progressively smaller.

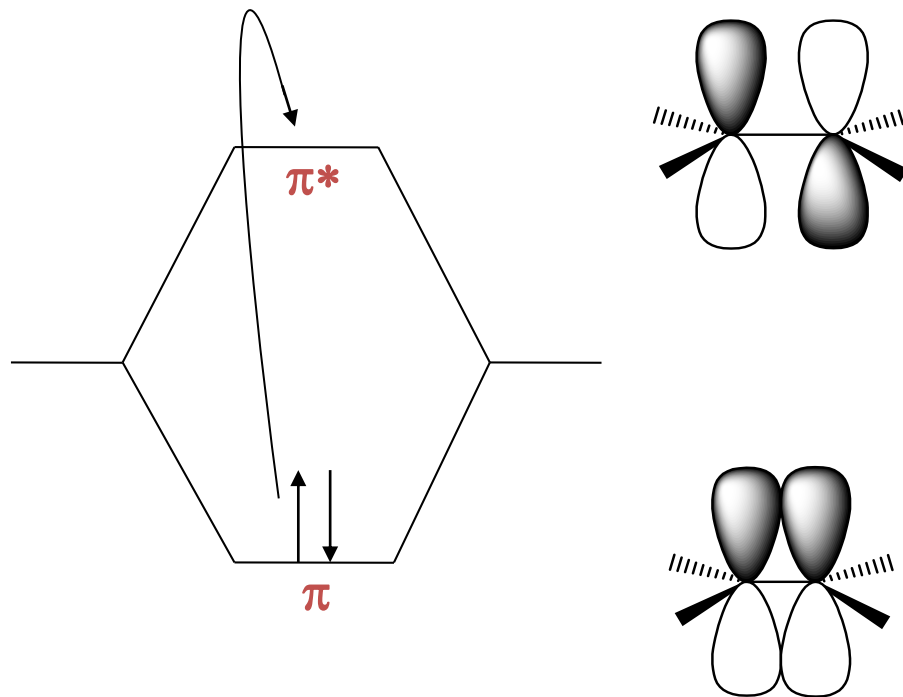


$\pi \rightarrow \pi^*$ is observed in the region from 217 to 245 nm.

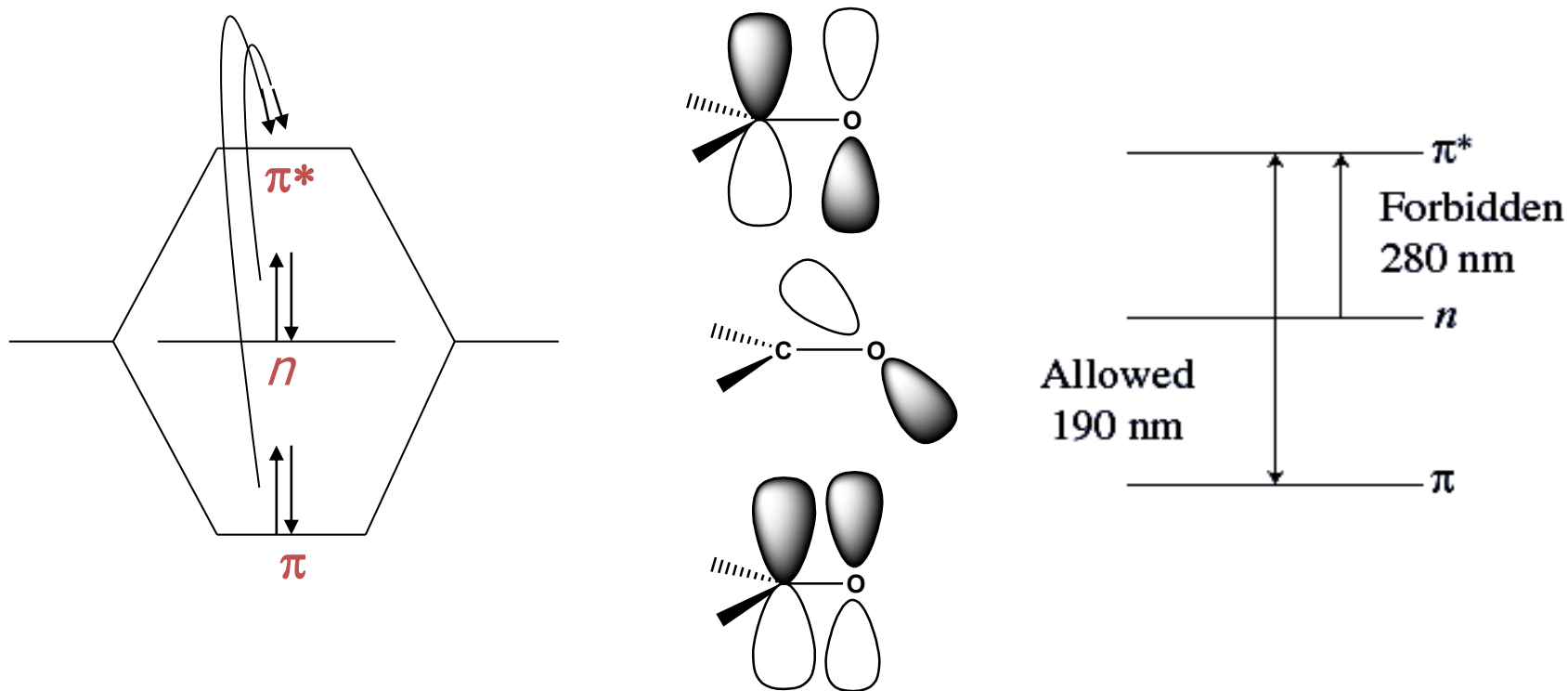


- **Alkynes**– in the case of isolated examples of these compounds the $\pi \rightarrow \pi^*$ is observed in the far UV.

$\text{CH}\equiv\text{CH}$ at 170 nm

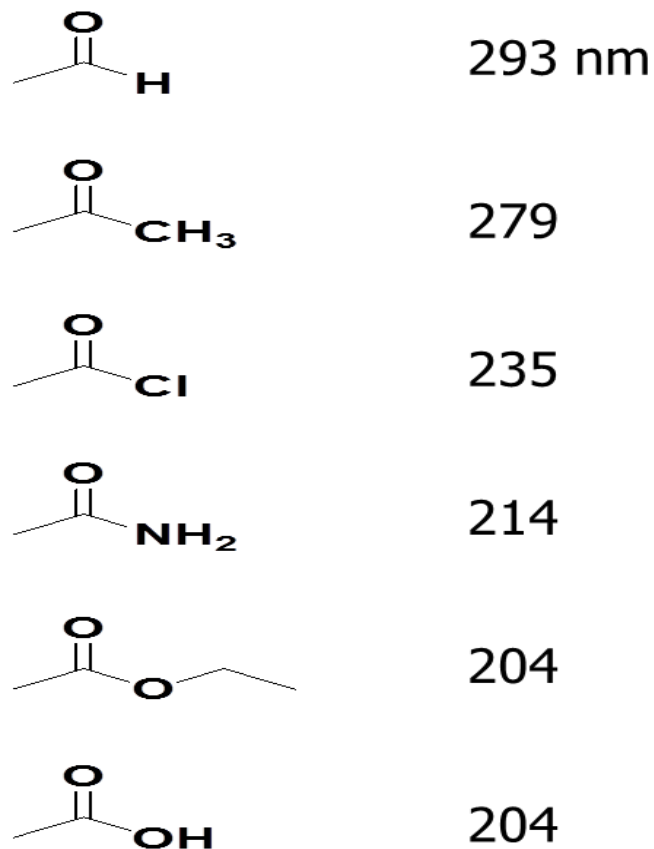


- Carbonyl compounds** – unsaturated systems incorporating N or O can undergo $n \rightarrow \pi^*$ transition (~ 280 nm) in addition to $\pi \rightarrow \pi^*$ transition (190 nm). Most $n \rightarrow \pi^*$ transitions are forbidden and hence are of low intensity.

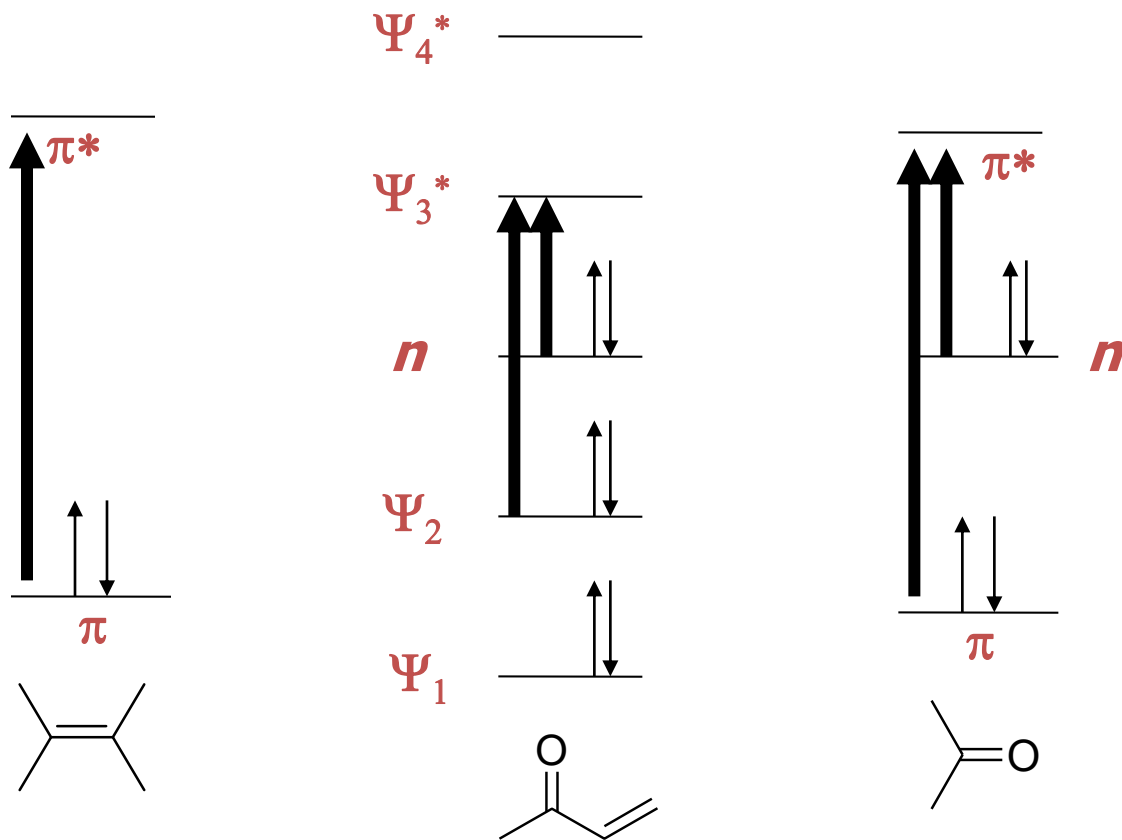


- For auxochromic substitution on the carbonyl, such as $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{X}$, gives a pronounced **hypsochromic effect** on the $n \rightarrow \pi^*$ transition and a lesser **bathochromic effect** on the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition.

Hypsochromic effect on the $n \rightarrow \pi^*$ transition

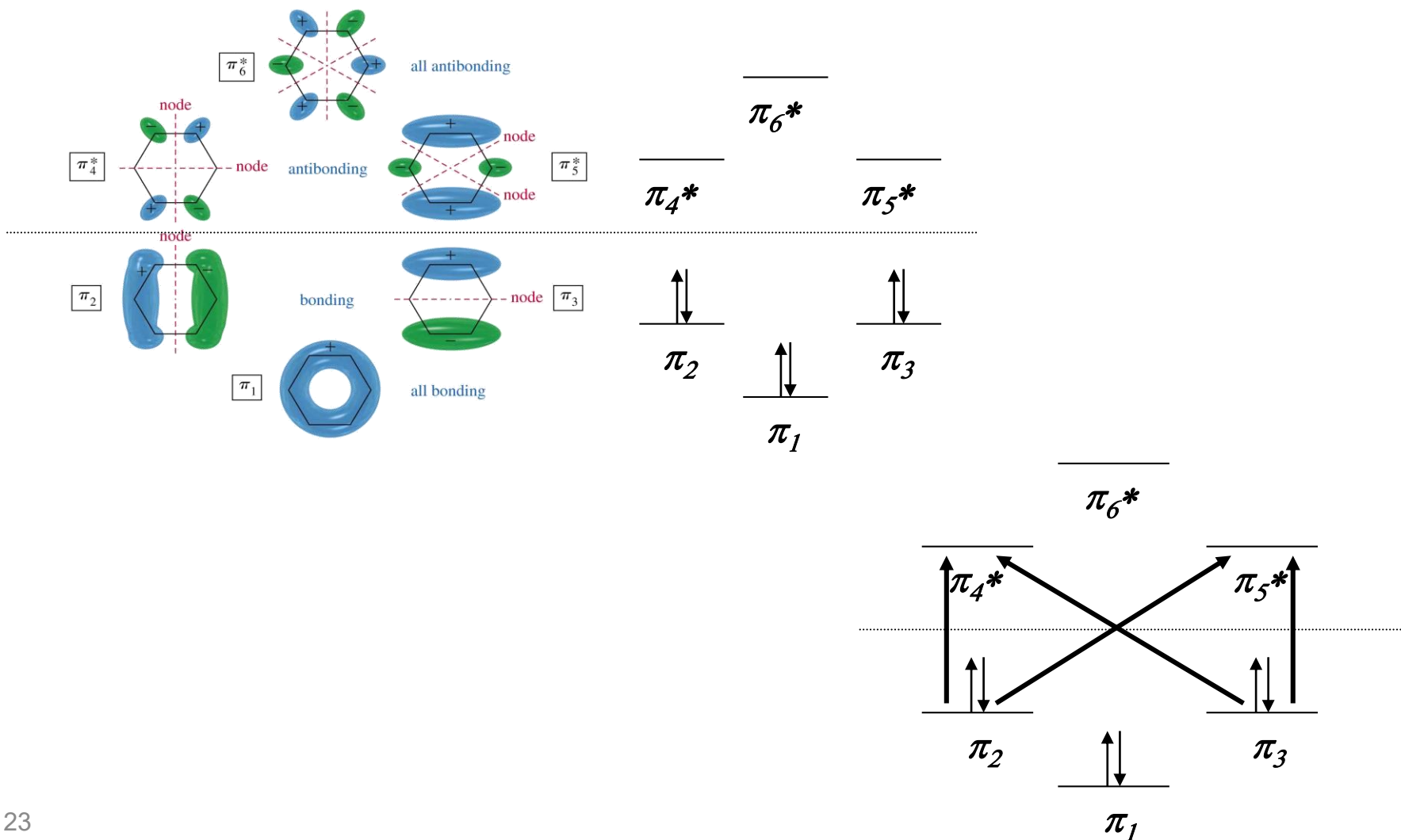


- Enones compounds – Conversely, if the C=O system is conjugated both the $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ bands are bathochromically shifted.

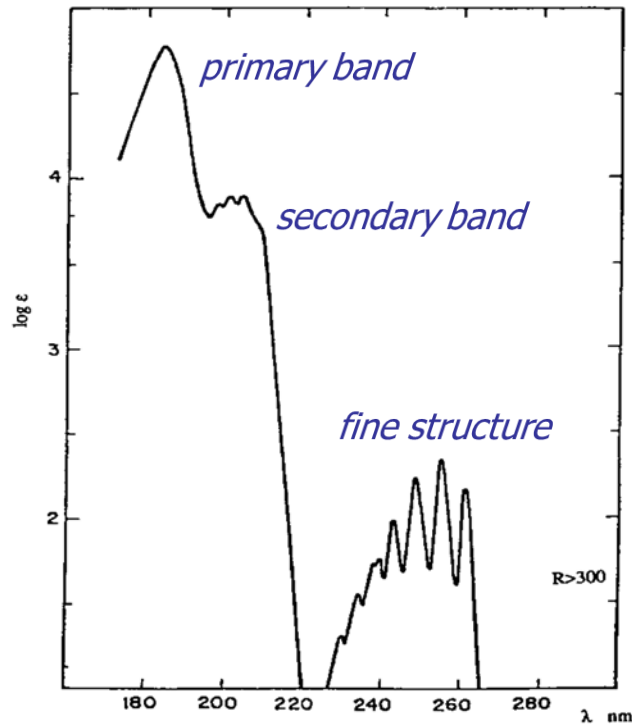


4. Aromatic Compounds

- On first inspection, benzene has six π -MOs, 3 filled π , 3 unfilled π^*



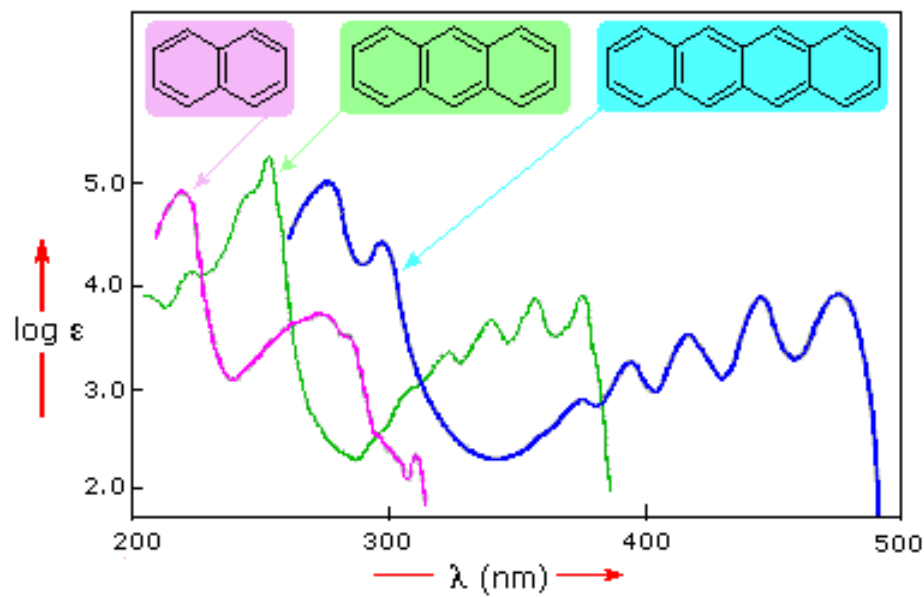
- The spectrum of Benzene has two bands at 204, 254 nm and transition is fleetingly allowed due to the disruption of symmetry by the vibrational energy states, the overlap of which is observed in what is called **fine structure**



■ Substituent Effects

- Polynuclear aromatics

- When the number of fused aromatic rings increases, the λ for the primary and secondary bands also increase



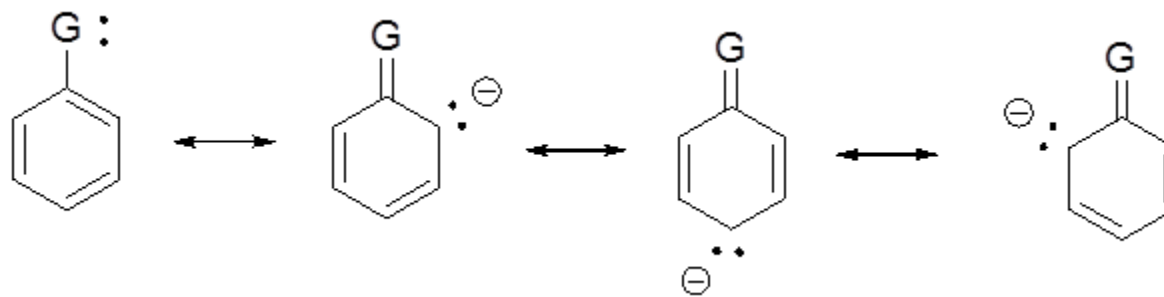
■ Substituent Effects

• Substituents with Unshared Electrons

- If the group attached to the ring bears n electrons, they can induce a shift in the primary and secondary absorption bands.

- Non-bonding electrons extend the π -system through resonance – lowering the energy of transition $\pi \rightarrow \pi^*$

- More available n-pairs of electrons give greater shifts.



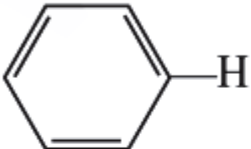
■ Substituent Effects

- Electron-donating and electron-withdrawing effects

	Substituent	<i>Primary</i>		<i>Secondary</i>	
		λ_{max}	ϵ	λ_{max}	ϵ
Electron donating	-H	203.5	7,400	254	204
	-CH ₃	207	7,000	261	225
	-Cl	210	7,400	264	190
	-Br	210	7,900	261	192
	-OH	211	6,200	270	1,450
	-OCH ₃	217	6,400	269	1,480
	-NH ₂	230	8,600	280	1,430
Electron withdrawing	-CN	224	13,000	271	1,000
	C(O)OH	230	11,600	273	970
	-C(O)H	250	11,400		
	-C(O)CH ₃	224	9,800		
	-NO ₂	269	7,800		

■ Substituent Effects

- pH effects

Substituent	<i>Primary</i>		<i>Secondary</i>	
	λ (nm)	ϵ	λ (nm)	ϵ
	203.5	7,400	254	204
-OH	210.5	6,200	270	1,450
-O ⁻	235	9,400	287	2,600
-NH ₂	230	8,600	280	1,430
-NH ₃ ⁺	203	7,500	254	169
-COOH	230	11,600	273	970
-COO ⁻	224	8,700	268	560

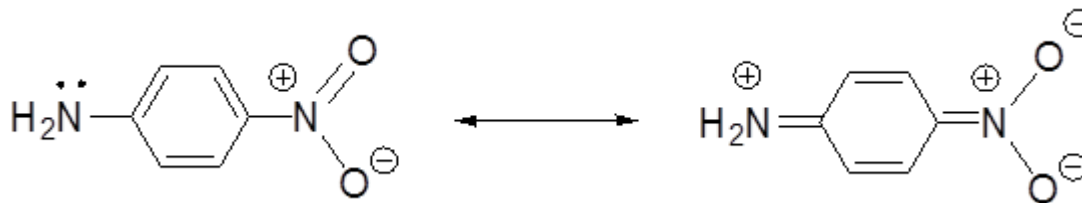
■ Substituent Effects

• Di-substituted and multiple group effects

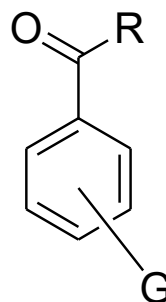
• If the two electronically dissimilar groups are ortho- or meta- to one another, the effect is usually the sum of the two individual effects (meta- no resonance; ortho-steric hind).

• If both groups are electron donating or withdrawing, the effect is similar to the effect of the stronger of the two groups as if it were a mono-substituted ring.

• If one group is electron withdrawing and one group electron donating and they are para- to one another, the magnitude of the shift is greater than the sum of both the group effects



Parent Chromophore	λ_{\max}
R = alkyl or ring residue	246
R = H	250
R = OH or O-Alkyl	230



G	Substituent increment		
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
Alkyl or ring residue	3	3	10
-O-Alkyl, -OH, -O-Ring	7	7	25
-O ⁻	11	20	78
-Cl	0	0	10
-Br	2	2	15
-NH ₂	13	13	58
-NHC(O)CH ₃	20	20	45
-NHCH ₃			73
-N(CH ₃) ₂	20	20	85

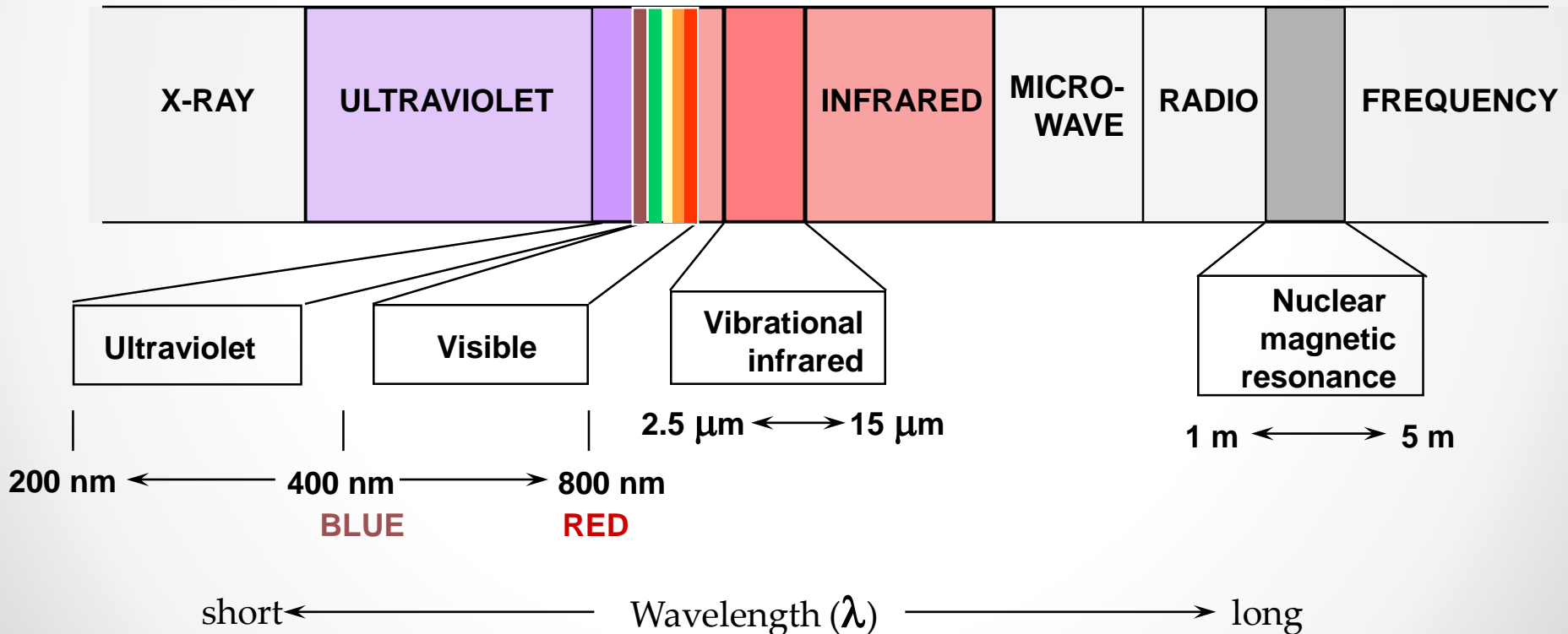
Infrared Spectroscopy

تشخيص المركبات بالأشعة تحت الحمراء FT-IR

- ا.د سناء عبد الصاحب عبد الكريم
- جامعه بغداد – كلية العلوم للبنات – قسم الكيمياء

The Electromagnetic Spectrum

high ← Frequency (ν) → low
high ← Energy → low



- **Infrared spectroscopy (IR)** measures the bond vibration frequencies in a molecule and is used to determine the functional group.
- **The IR region** is divided into three regions:
 1. The near IR (12500-4000 cm^{-1}) (overtone region)
 2. The mid IR (4000-200 cm^{-1})
 3. The far IR (200-10 cm^{-1})
- **The mid IR** region is of greatest practical use to the organic compounds.

The unit used on an IR spectrum is

Wavenumbers $\bar{\nu}$

$$\bar{\nu} = \text{wavenumbers (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{\lambda}$$

wavelength (cm)

$$\nu = \text{frequency} = \bar{\nu} C$$

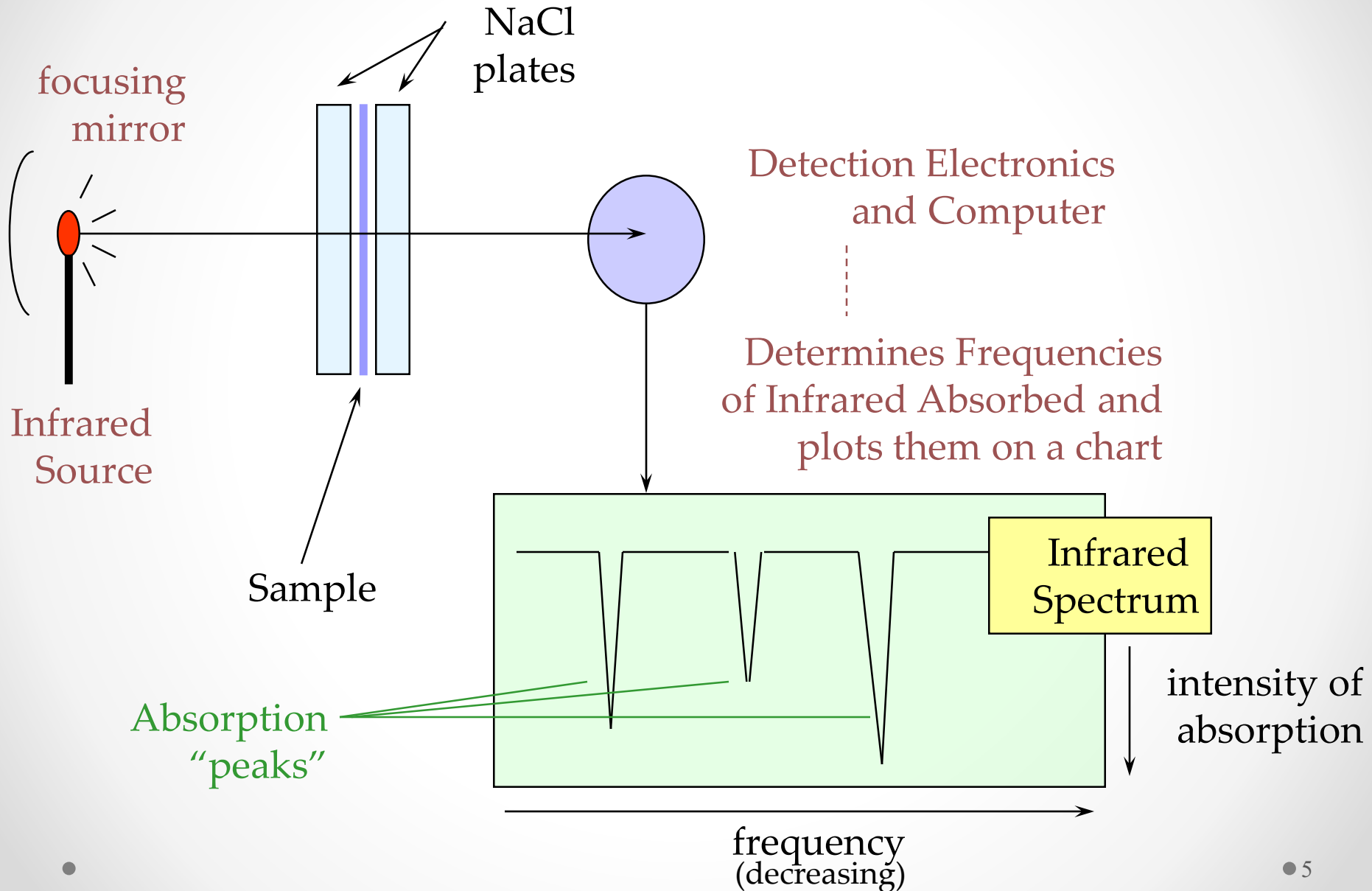
$$C = \text{speed of light}$$
$$= 3 \times 10^{10} \text{ cm/sec}$$

or

$$\nu = \left(\frac{1}{\lambda} \right) C = \frac{C}{\lambda}$$
$$\frac{\text{cm/sec}}{\text{cm}} = \frac{1}{\text{sec}}$$

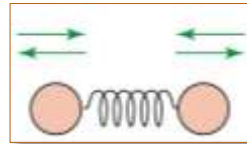
wavenumbers are directly proportional to frequency

Simplified Infrared Spectrophotometer



Molecular Vibrations

- Molecules are made up of atoms linked by chemical bonds. The movement of atoms and chemical bonds like spring and balls (vibration).

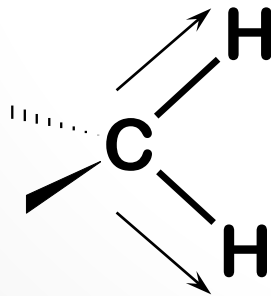


- There are two main vibrational modes :
 - 1- **Stretching** - change in bond length (higher frequency)

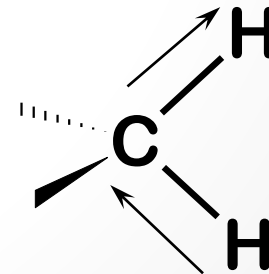
Stretching Types:



in-phase



out-of-phase

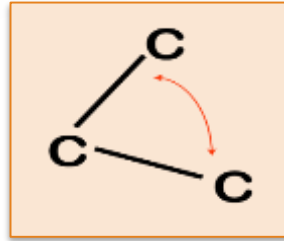


• Symmetric Stretch

Asymmetric Stretch • 6

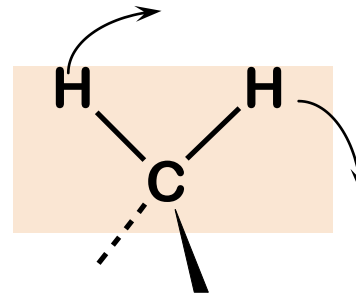
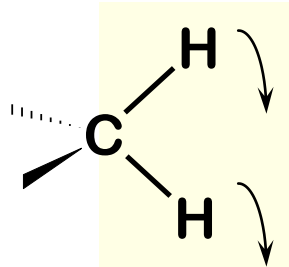
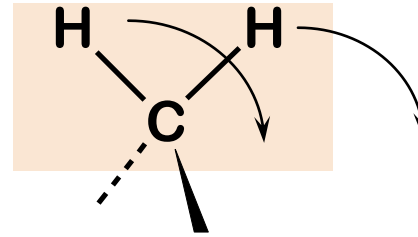
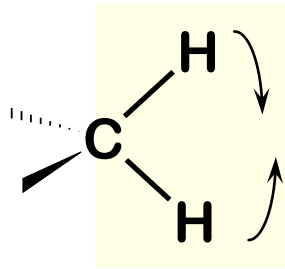
2- Bending - change in bond angle (lower frequency)

Bending Types:



Scissoring

Wagging



Rocking

Twisting

in-plane

out-of-plane

3- Fingerprints

Dipole Moments

Only bonds which have significant dipole moments will absorb infrared radiation.

Factors that influence in determining the locations of the spectrum peaks various

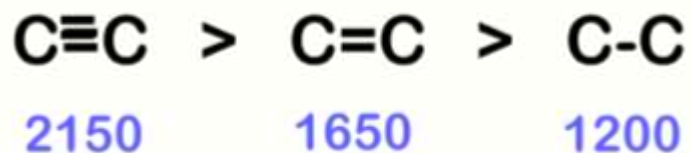
1. Atomic Masses

Frequency decreases with increasing atomic mass.

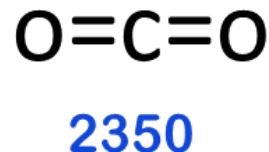
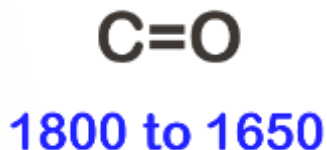


2. Bond Strength

Frequency increases with increasing bond energy.



3. The coupling between bonds different groups.



4. stereochemistry effects.

5. Solvents, Temperature and Sample state.

Samples

1. **Solid** :- KBr disk (1 mg solid sample + 100 mg KBr pressed into a disk)
 - Mull (1 mg solid sample suspended in Nujol (heavy liquid hydrocarbon))
2. **Liquid** : Thin film of liquid between two NaCl plates solution in CCl_4 and put in special NaCl cells.
3. **Gas** IR spectrum is obtained directly by permitting the sample to expand into an evacuated special cells.

Solvents

1. Must be transparent in the region studied: no single solvent is transparent throughout the entire IR region.
2. Water and alcohols are seldom employed to avoid O-H band of water.
3. Must be chemically inert (does not react with substance or cell holder).
 CCl_4 , CS_2 , or CHCl_3 ; may be used but we should consider its IR spectrum.

Describing IR Absorptions

IR absorptions are described by their frequency and appearance.

- *Frequency* (ν) is given in wavenumbers (cm^{-1})
- *Appearance* is qualitative: intensity and shape
- conventional abbreviations:

vs	very strong
s	strong
m	medium
w	weak
br	broad
sh	sharp or shoulder

Index of Hydrogen Deficiency

The index is the sum of the number of ring, the number of double bonds and twice the number of triple bonds.

$$\text{Index} = \text{carbons} - \frac{1}{2} \text{ hydrogens} - \frac{1}{2} \text{ halogens} + \frac{1}{2} \text{ nitrogens} + 1$$

Example:



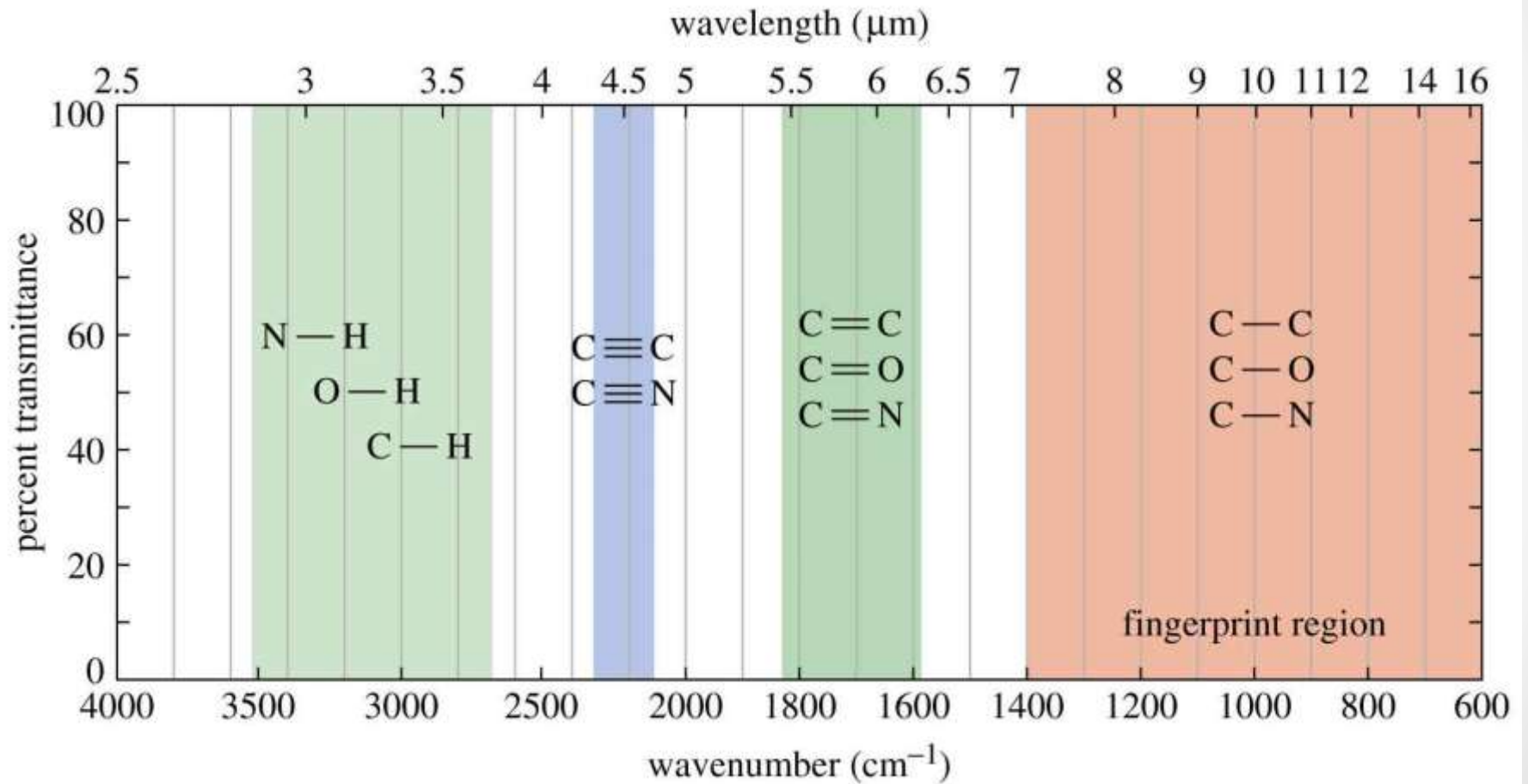
$$\begin{aligned} \text{Index} &= 6 - \frac{1}{2} (14) - \frac{1}{2} (0) + \frac{1}{2} (0) + 1 \\ &= 6 - 7 + 0 + 1 \\ &= 0 \end{aligned}$$

IR Absorption Regions

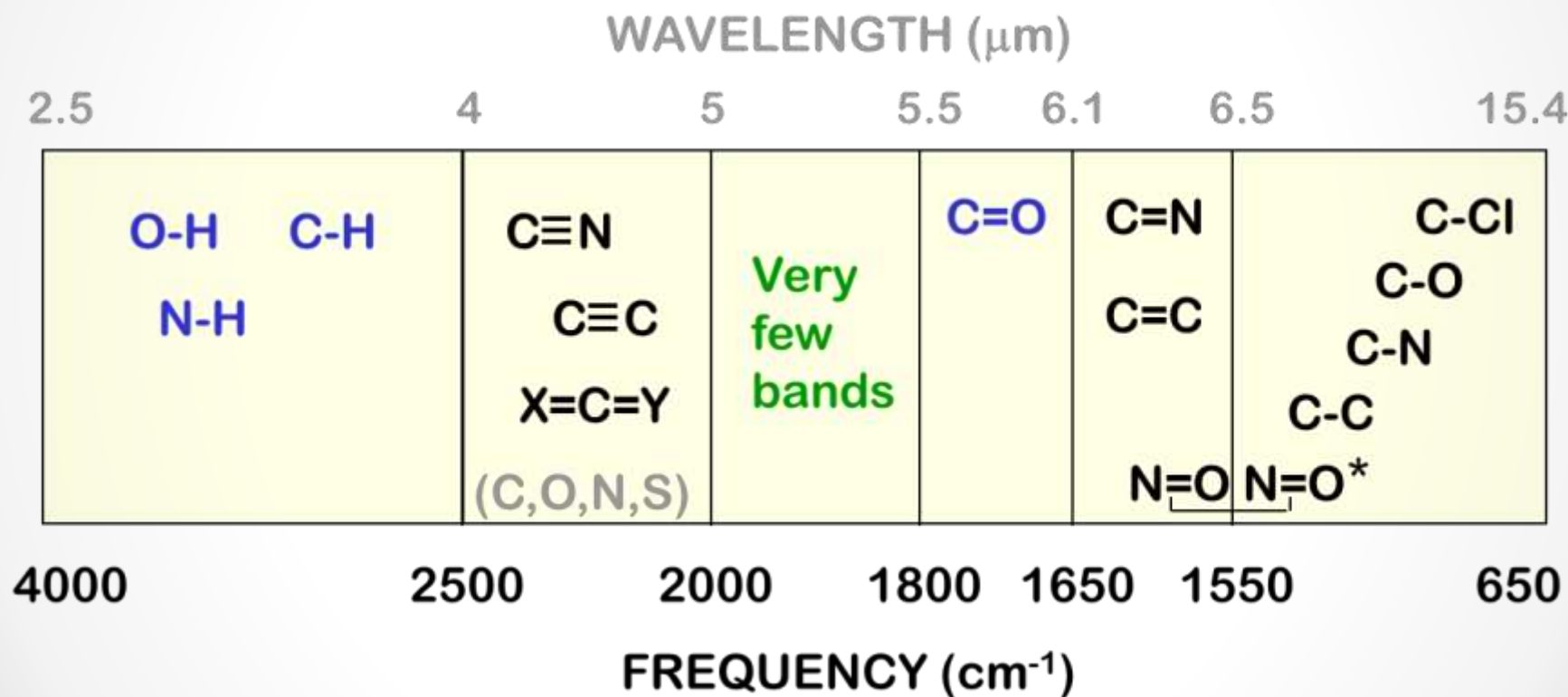
In general, the IR spectrum can be split into four regions for interpretation:

- **4000 – 2500 cm^{-1}** : Absorption of single bonds formed by hydrogen and other elements e.g. O–H, N–H, C–H
- **2500 – 2000 cm^{-1}** : Absorption of triple bonds e.g. $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$
- **2000 – 1500 cm^{-1}** : Absorption of double bonds e.g. $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$
- **1500 – 400 cm^{-1}** : This region often consists of many different, complicated bands, called the **fingerprint region**. It is rarely used for identification of particular functional groups.

Summary of IR Absorptions



Typical IR Absorption Regions



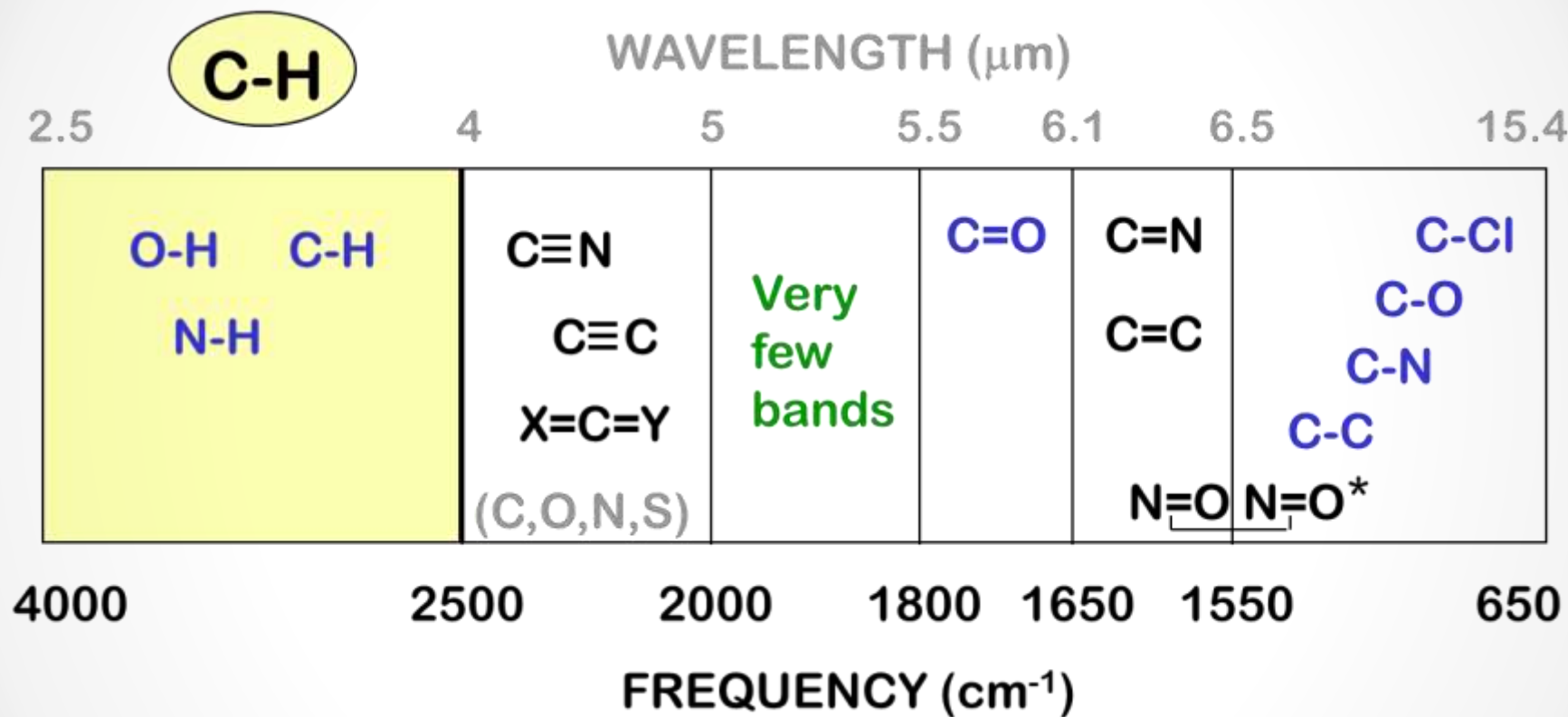
Base Values ($\pm 10 \text{ cm}^{-1}$)

O-H	3600
N-H	3400
C-H	3000
C≡N	2250
C≡C	2150
C=O	1715
C=C	1650
C-O	~1100

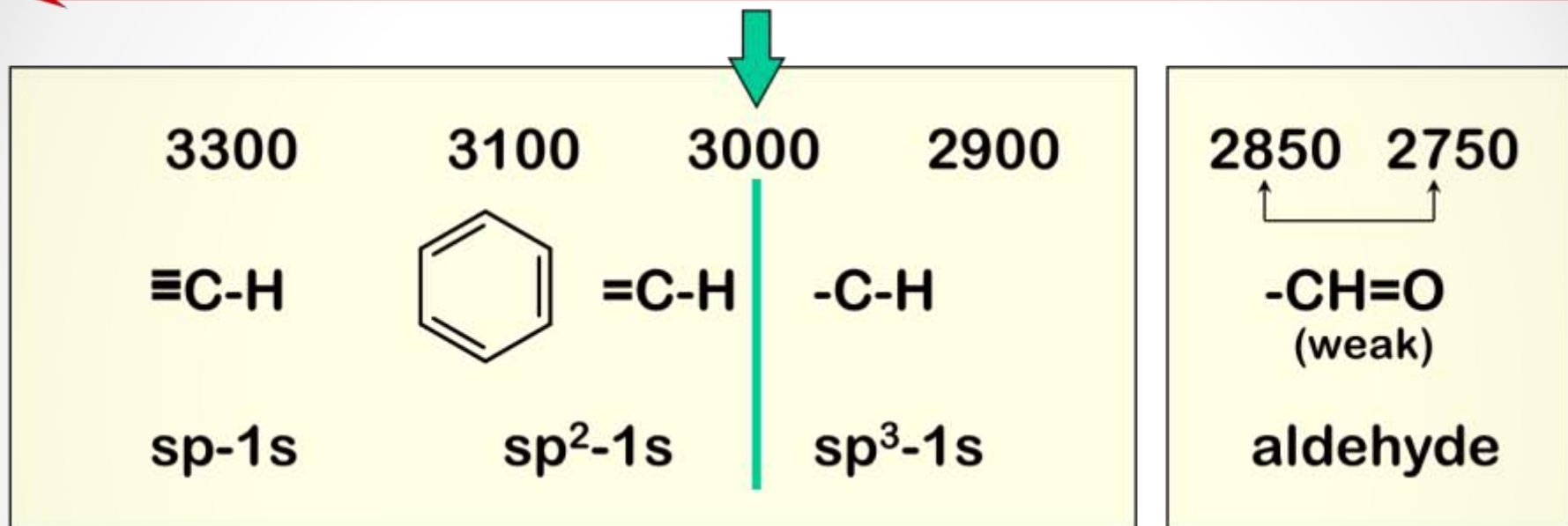
— large range

The C-H Stretching Region

Base Value = 3000 cm^{-1}



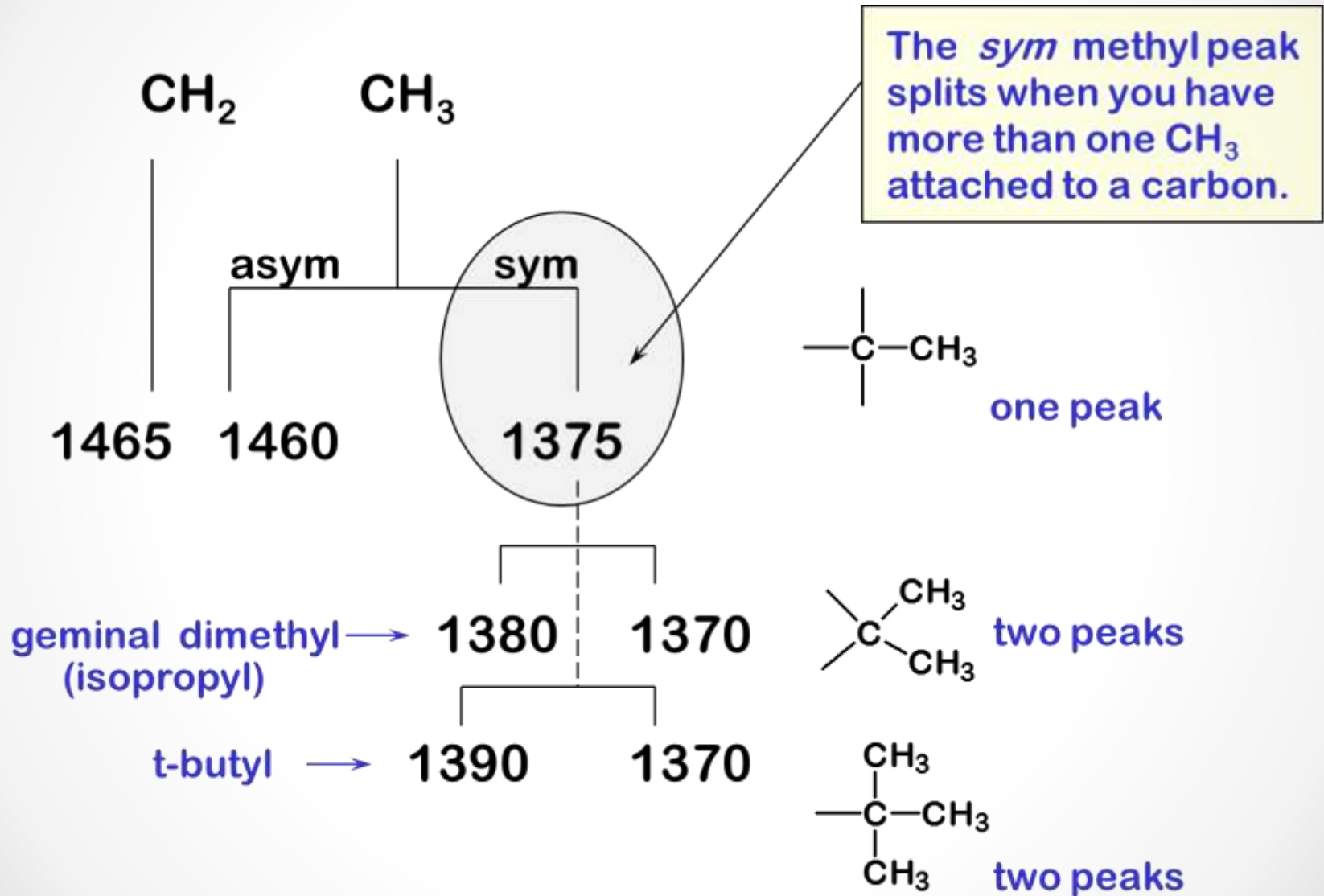
increasing frequency (cm^{-1})



increasing s character in bond

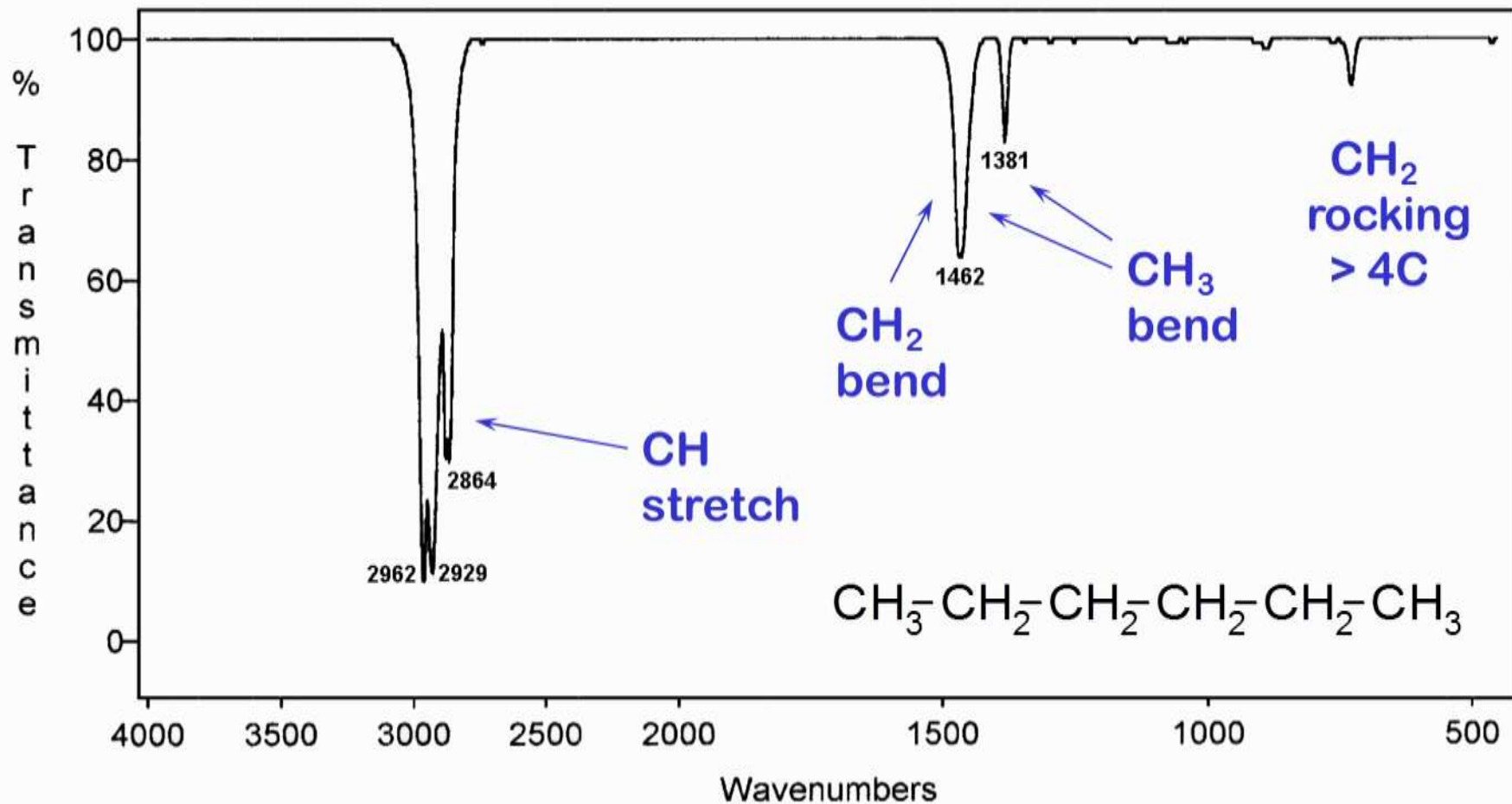
increasing CH Bond Strength

The C-H Bending Region



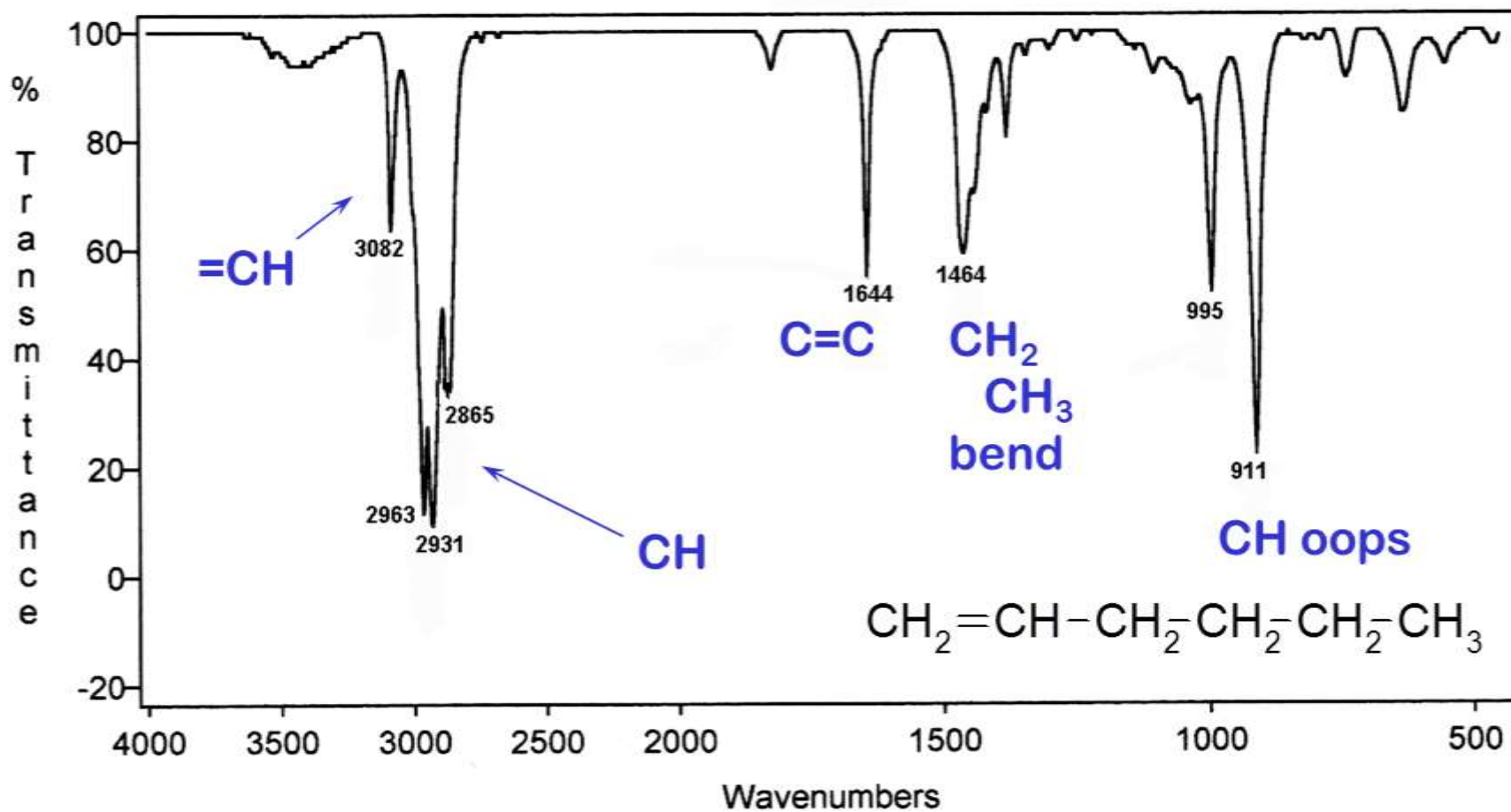
Alkane

Hexane



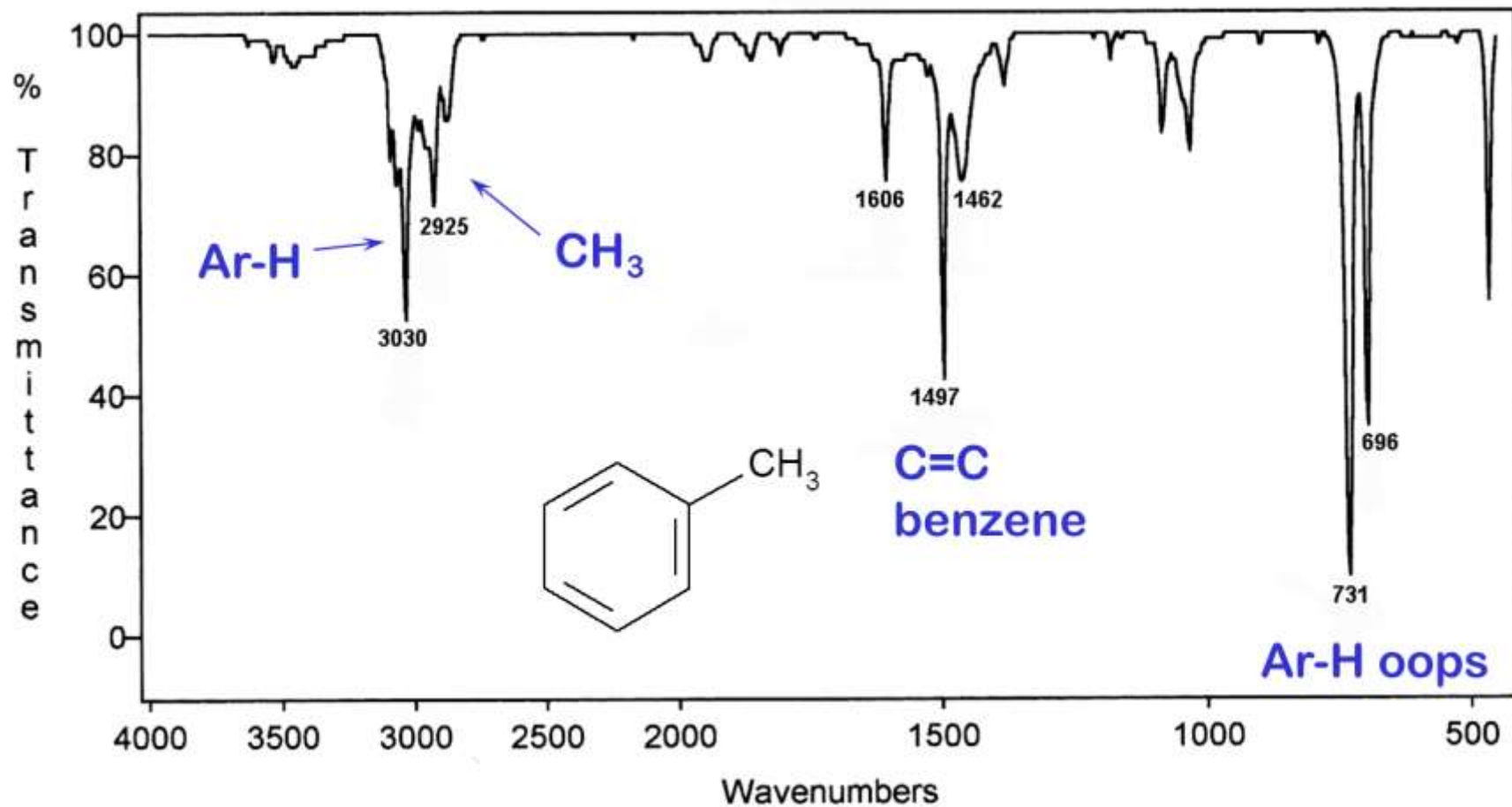
Alkene

1-Hexene



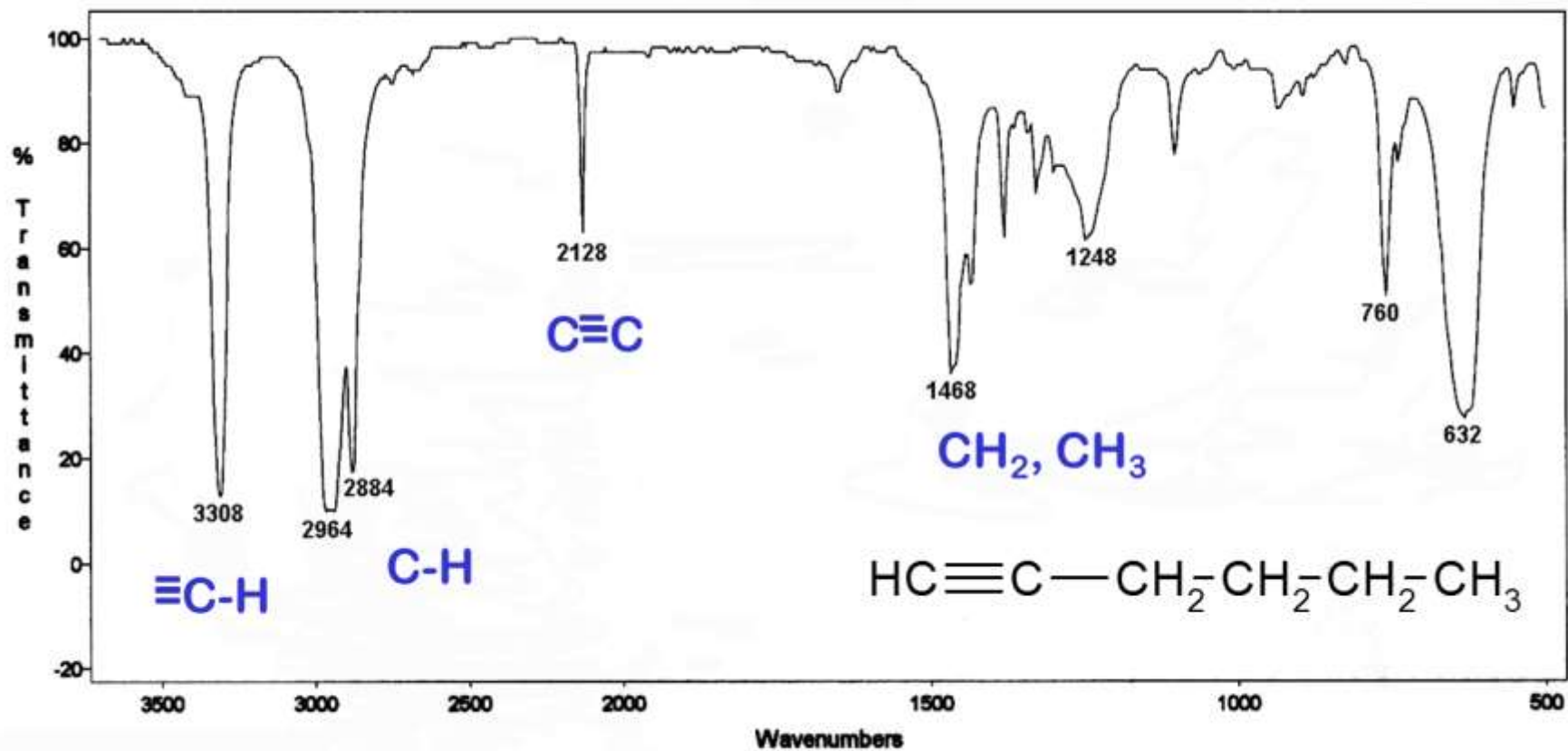
Aromatic

Toluene



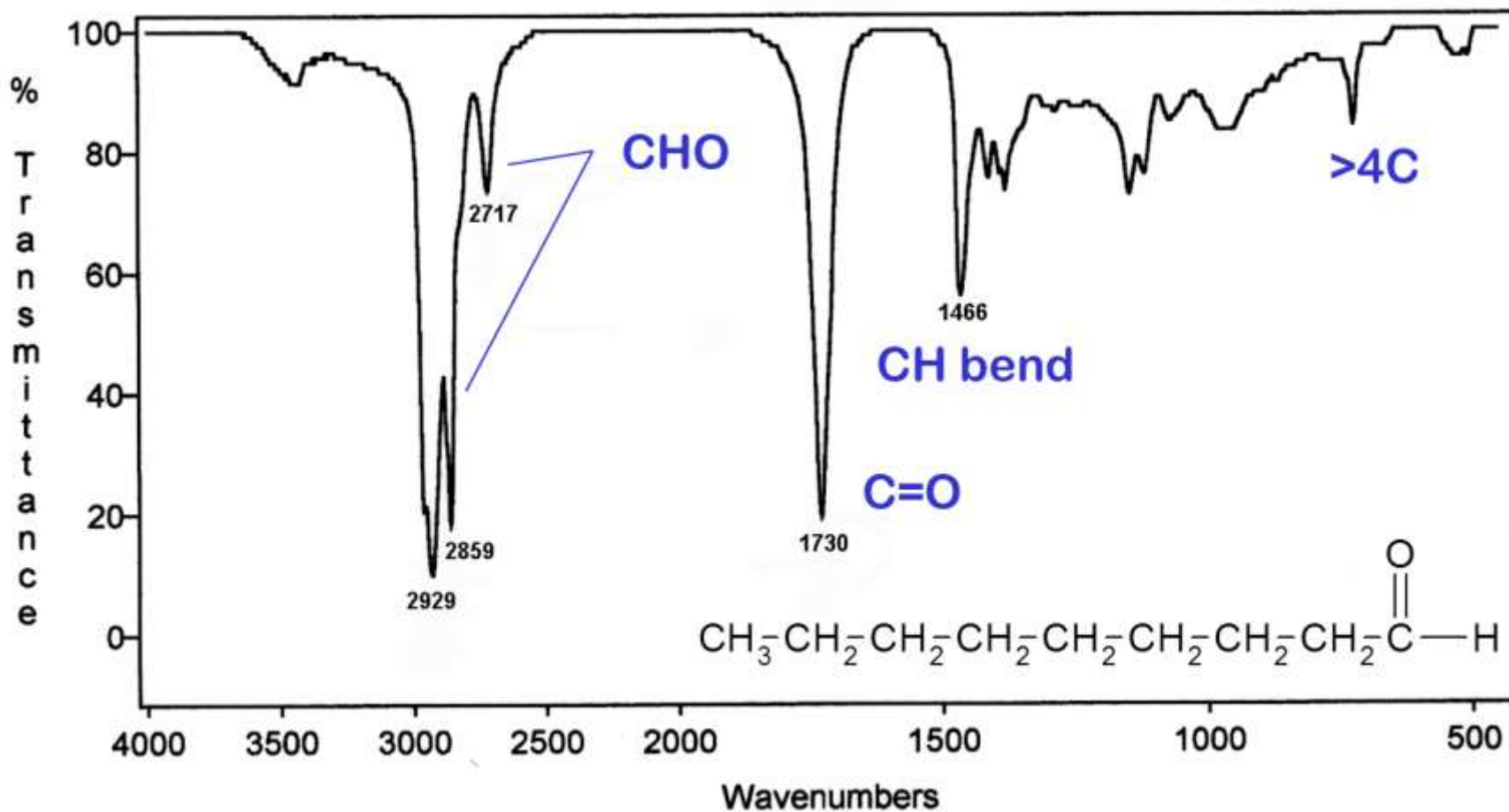
Alkyne

1-Hexyne

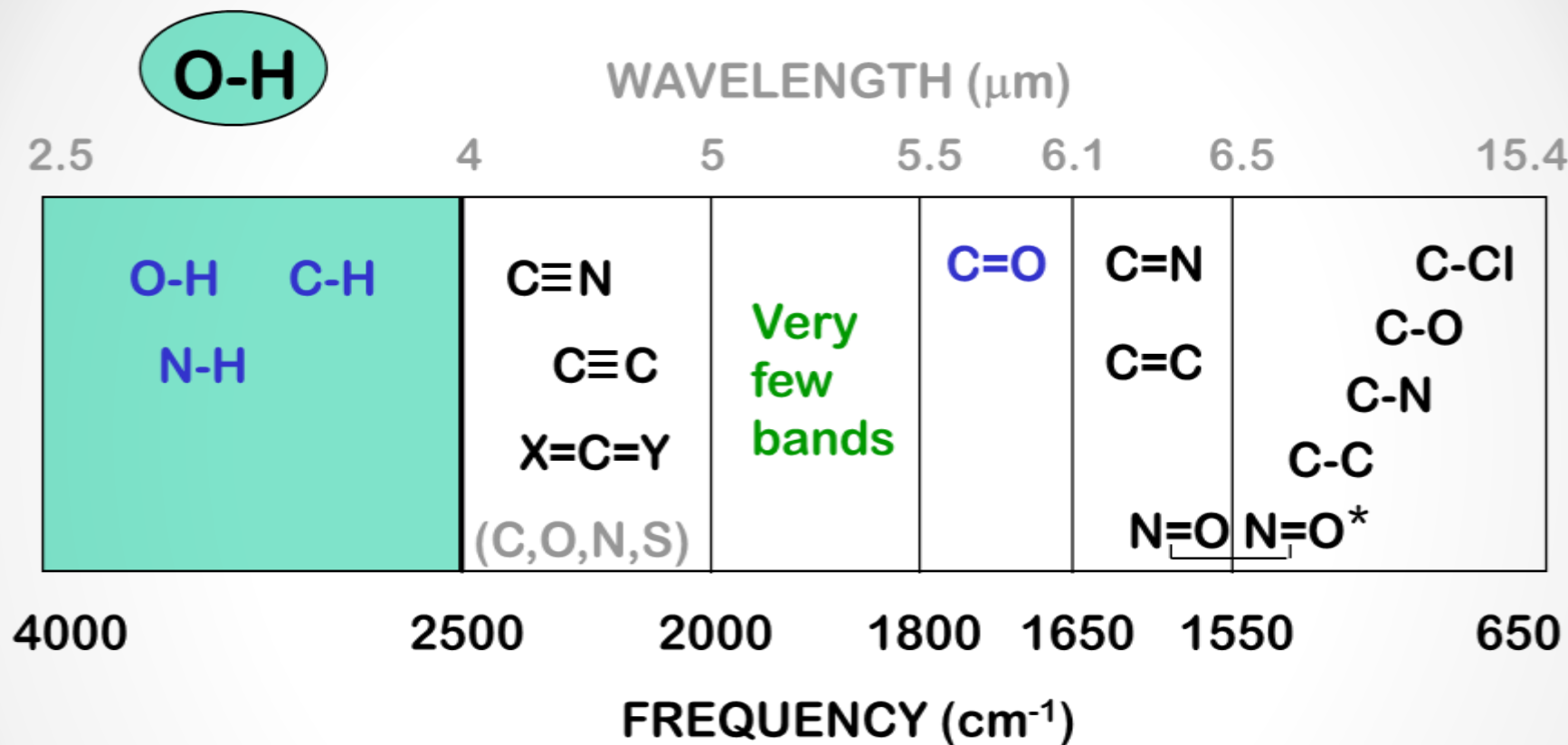


Aldehyde

Nonanal



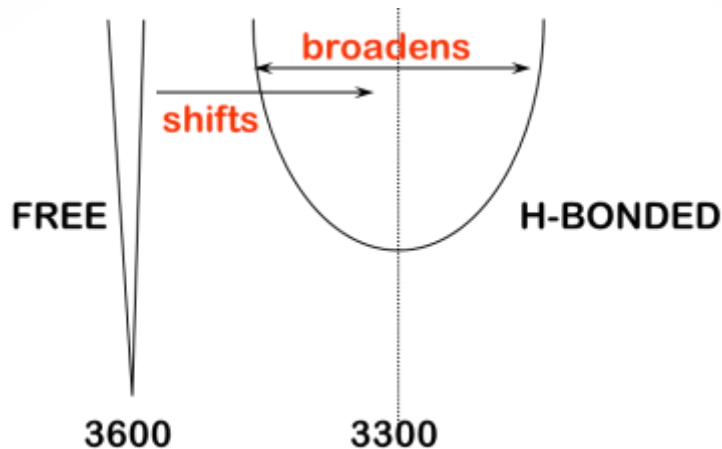
The O-H Stretching Region



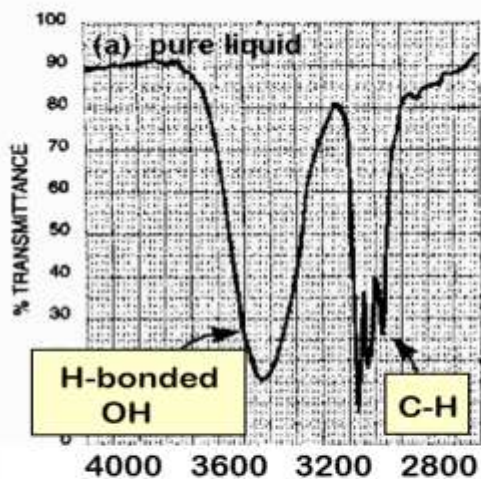
- O-H 3600 cm^{-1} (alcohol, free)

- ▪ O-H 3300 cm^{-1} (alcohols & acids, H-bonding)

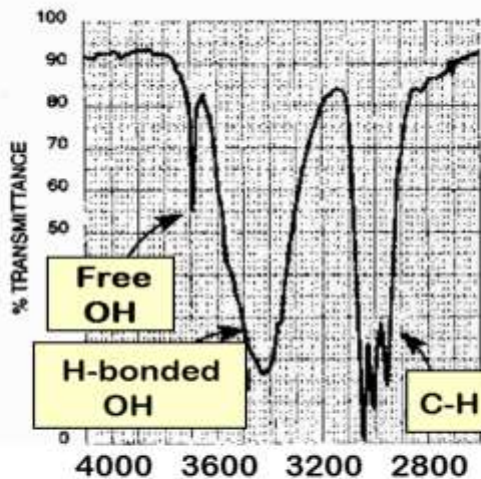
Effect of Hydrogen-Bonding on O-H Stretching



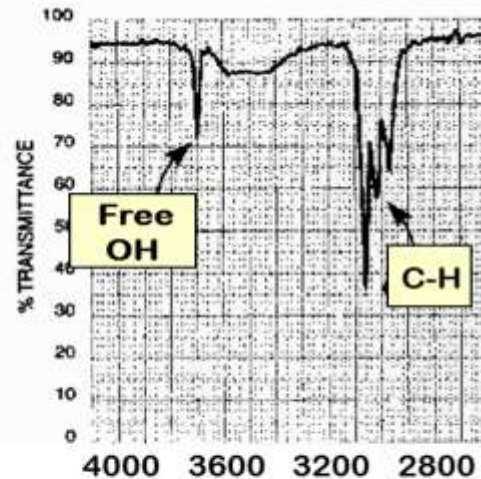
1-Butanol



(a) Pure Liquid



(b) Dilute Solution

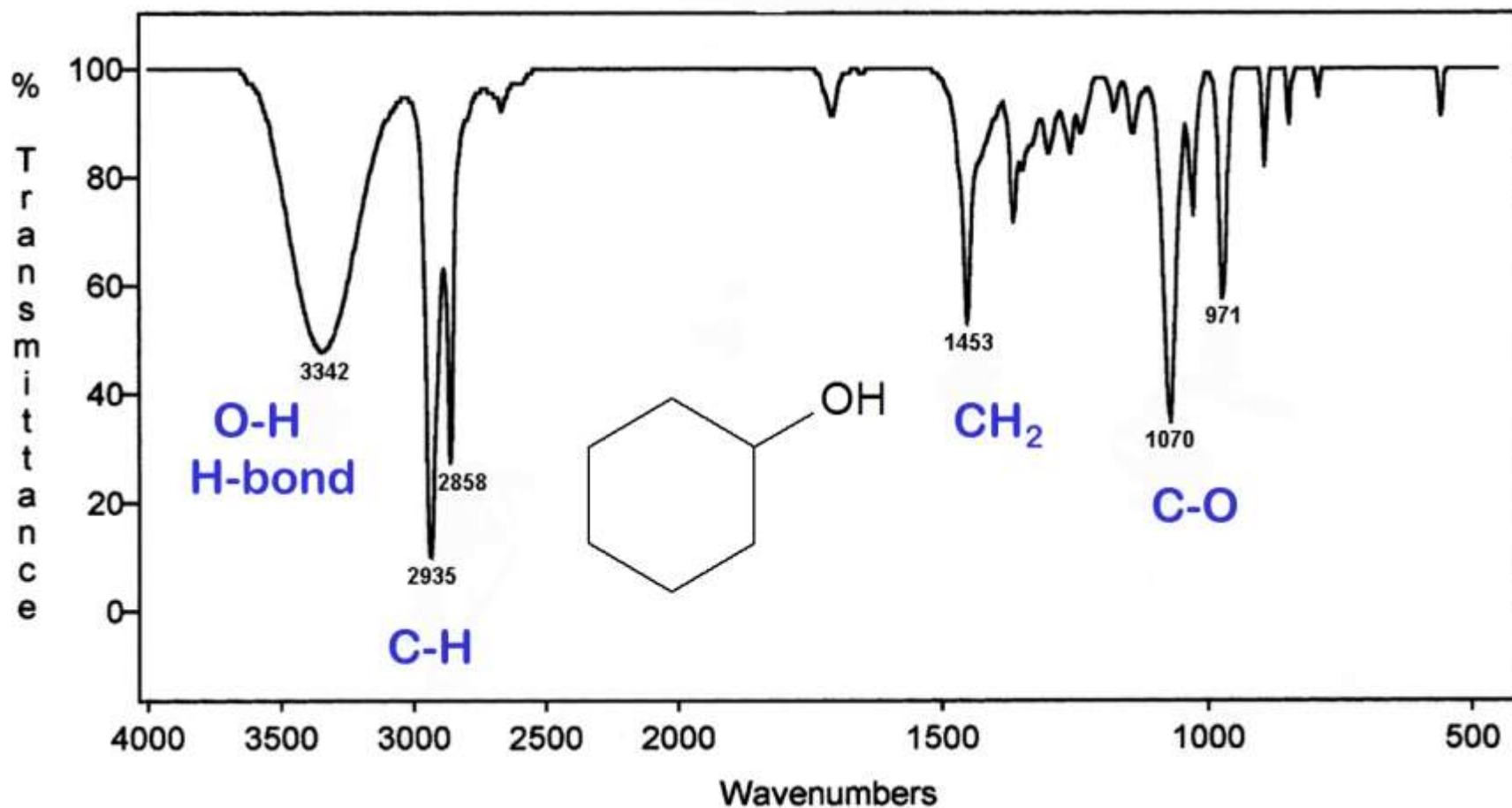


(c) Very Dilute Solution

Alcohol

Cyclohexanol

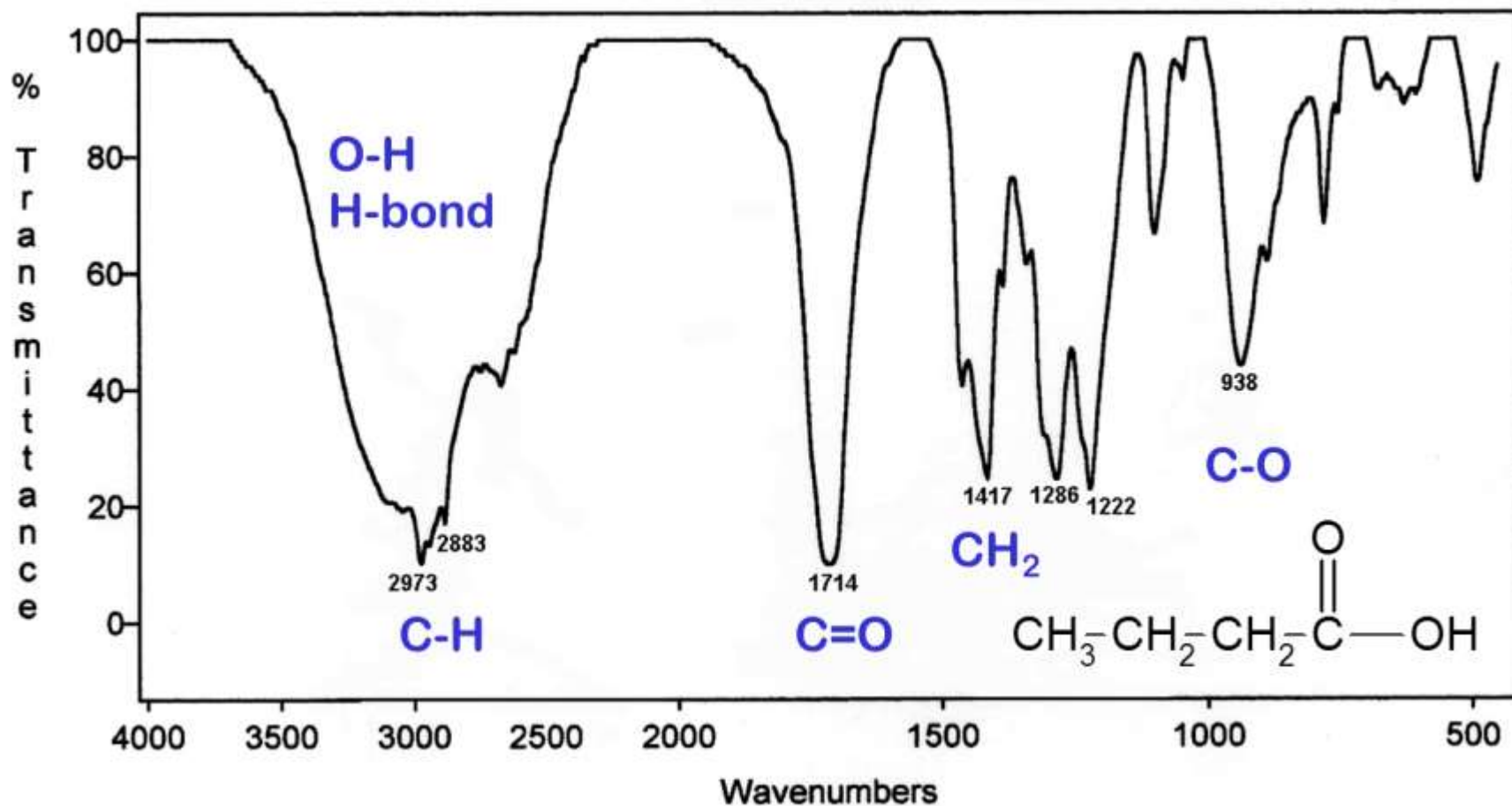
pure solution



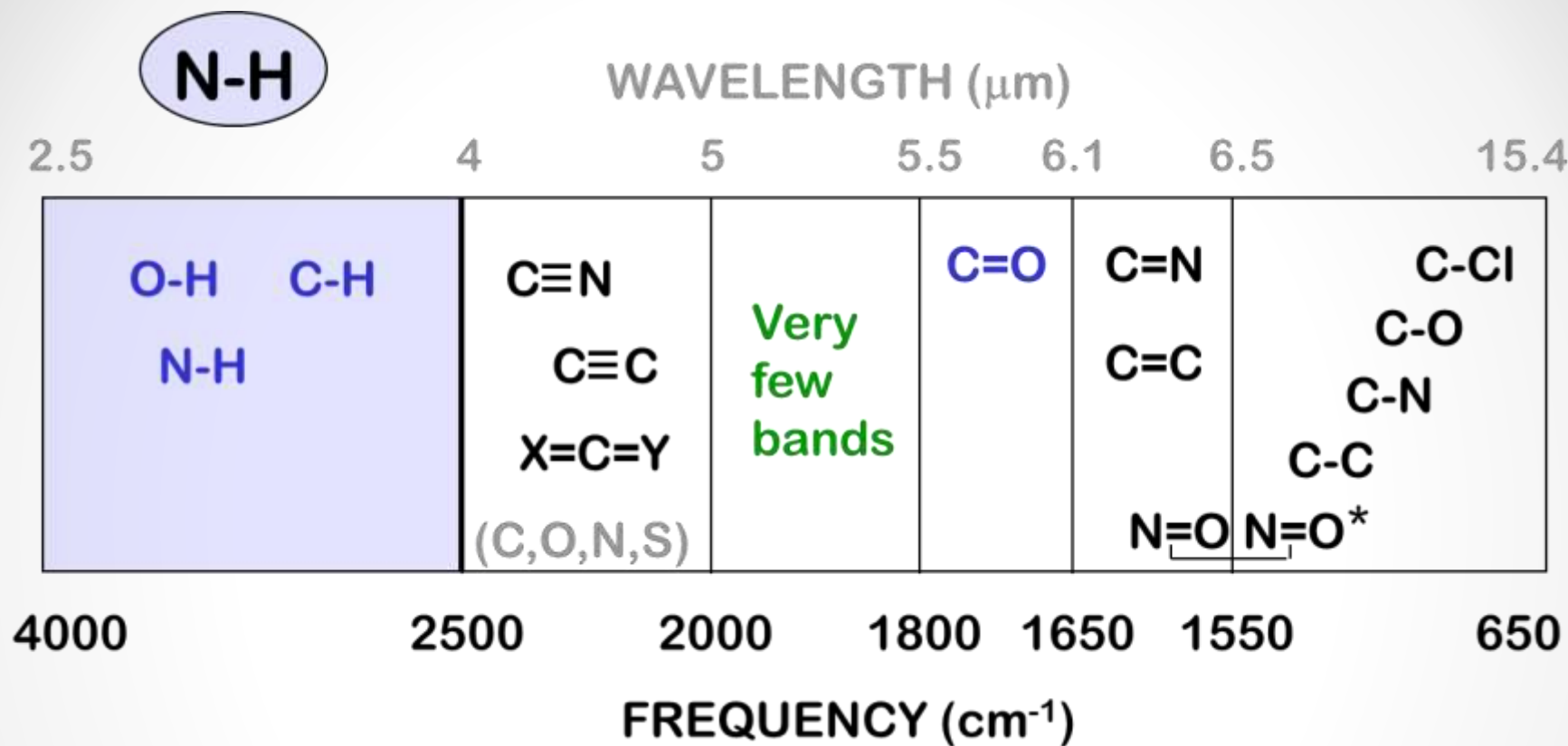
Carboxylic acid

Butanoic Acid

pure solution



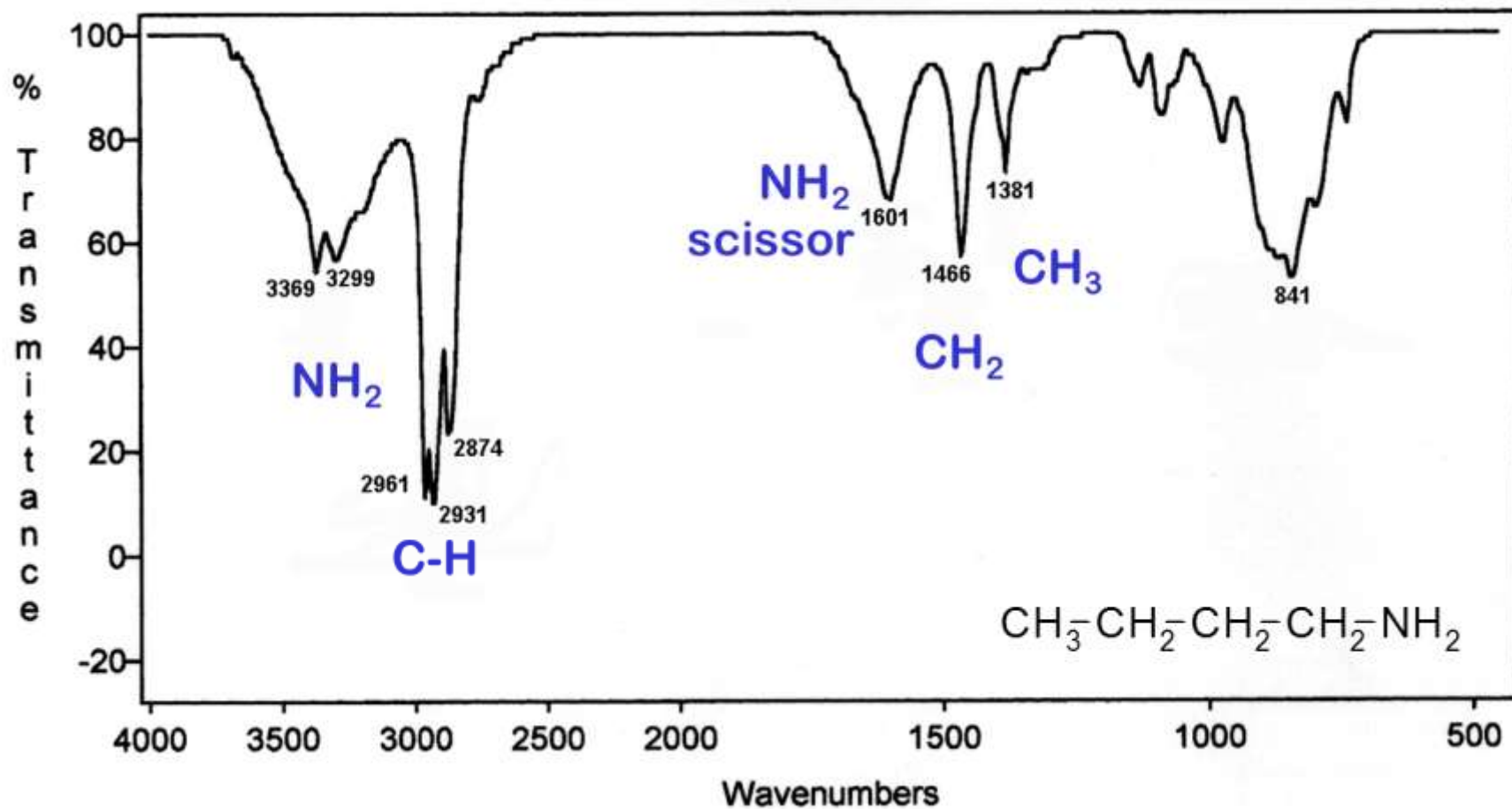
The N-H Stretching Region



- N-H 3300 - 3400 cm^{-1}
- Primary amines give two peaks
- Secondary amines give one peak
- Tertiary amines give no peak

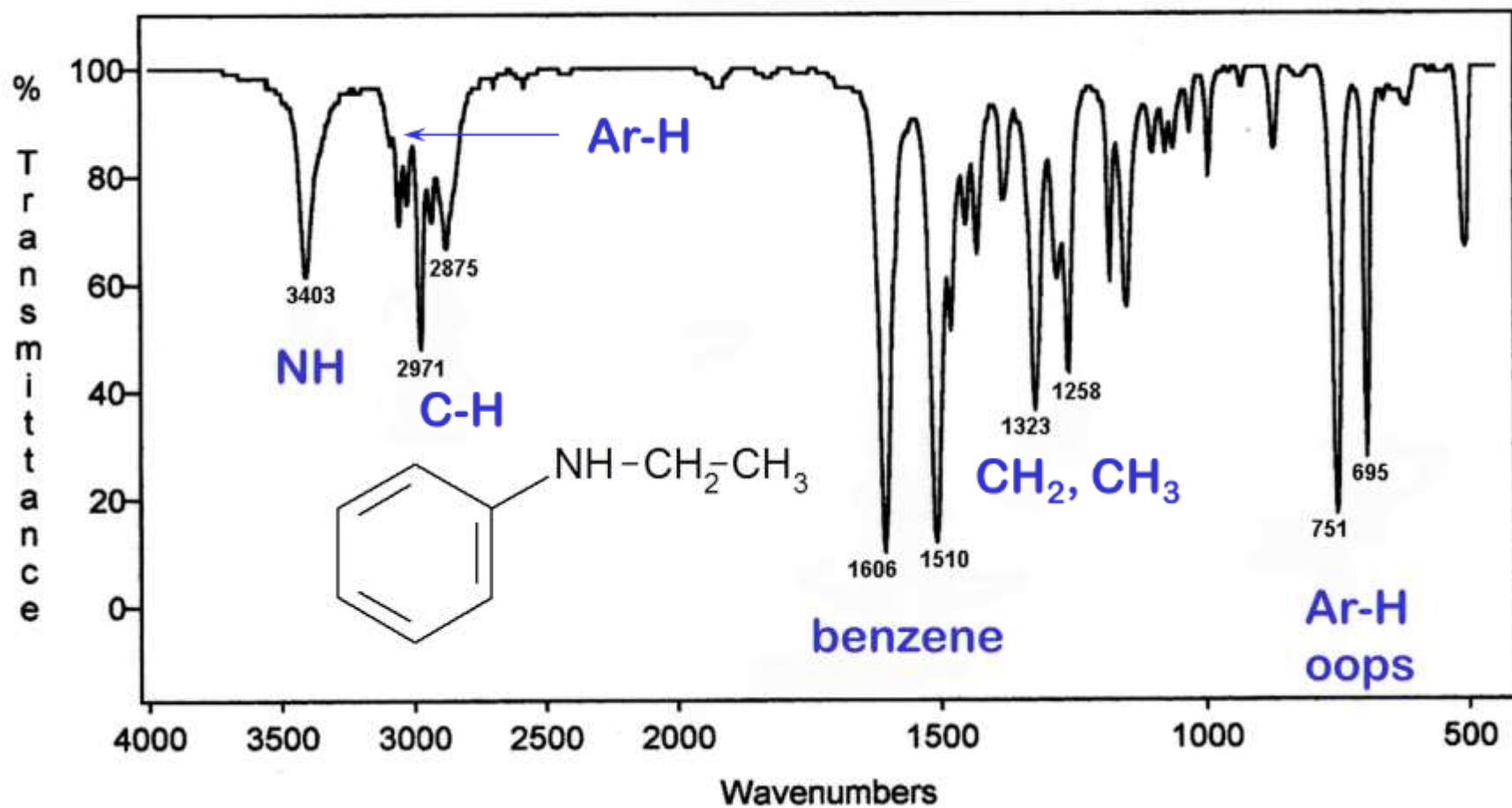
Primary amine

1-Butanamine



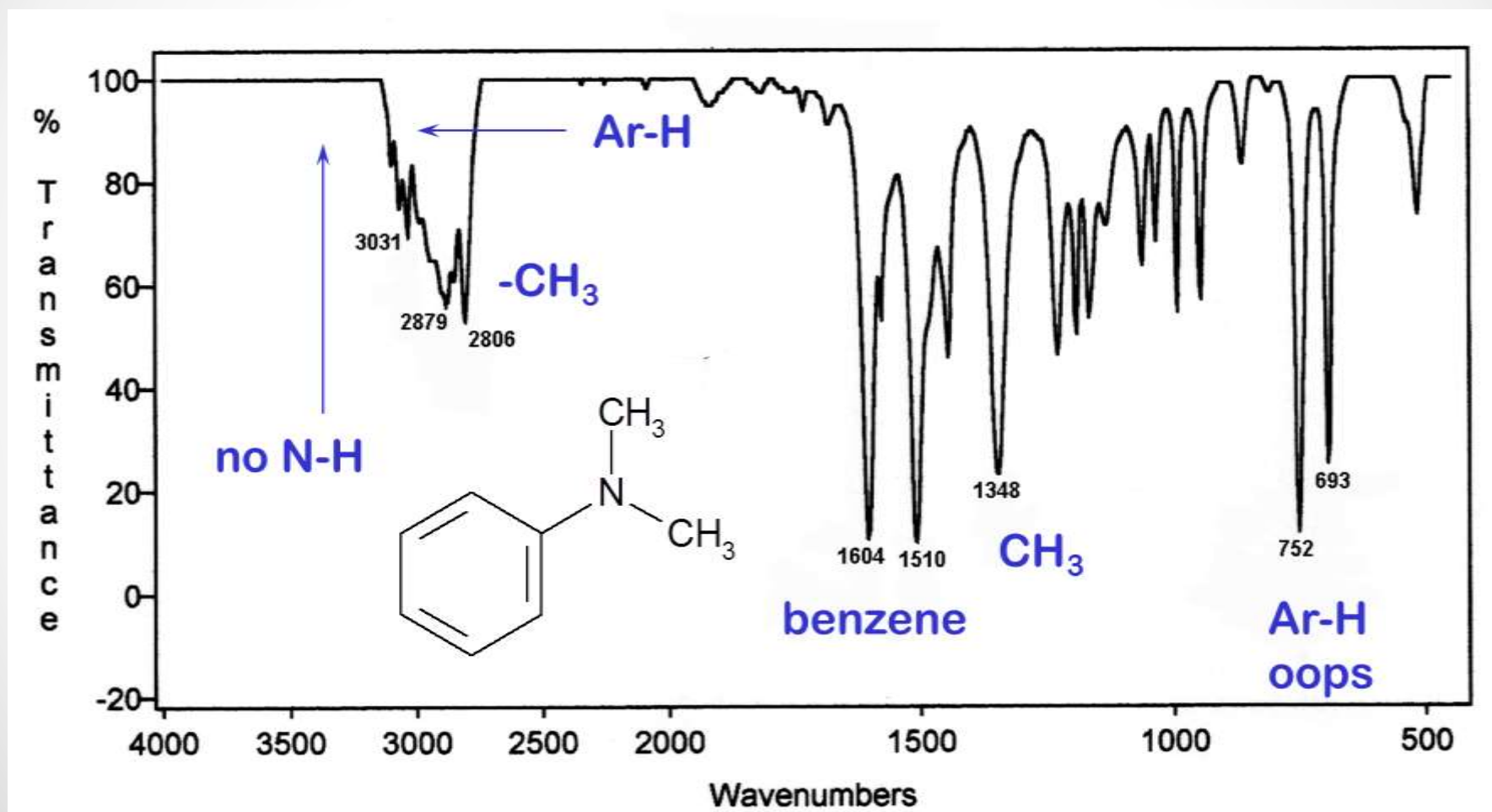
Secondary amine

N-Ethylbenzenamine

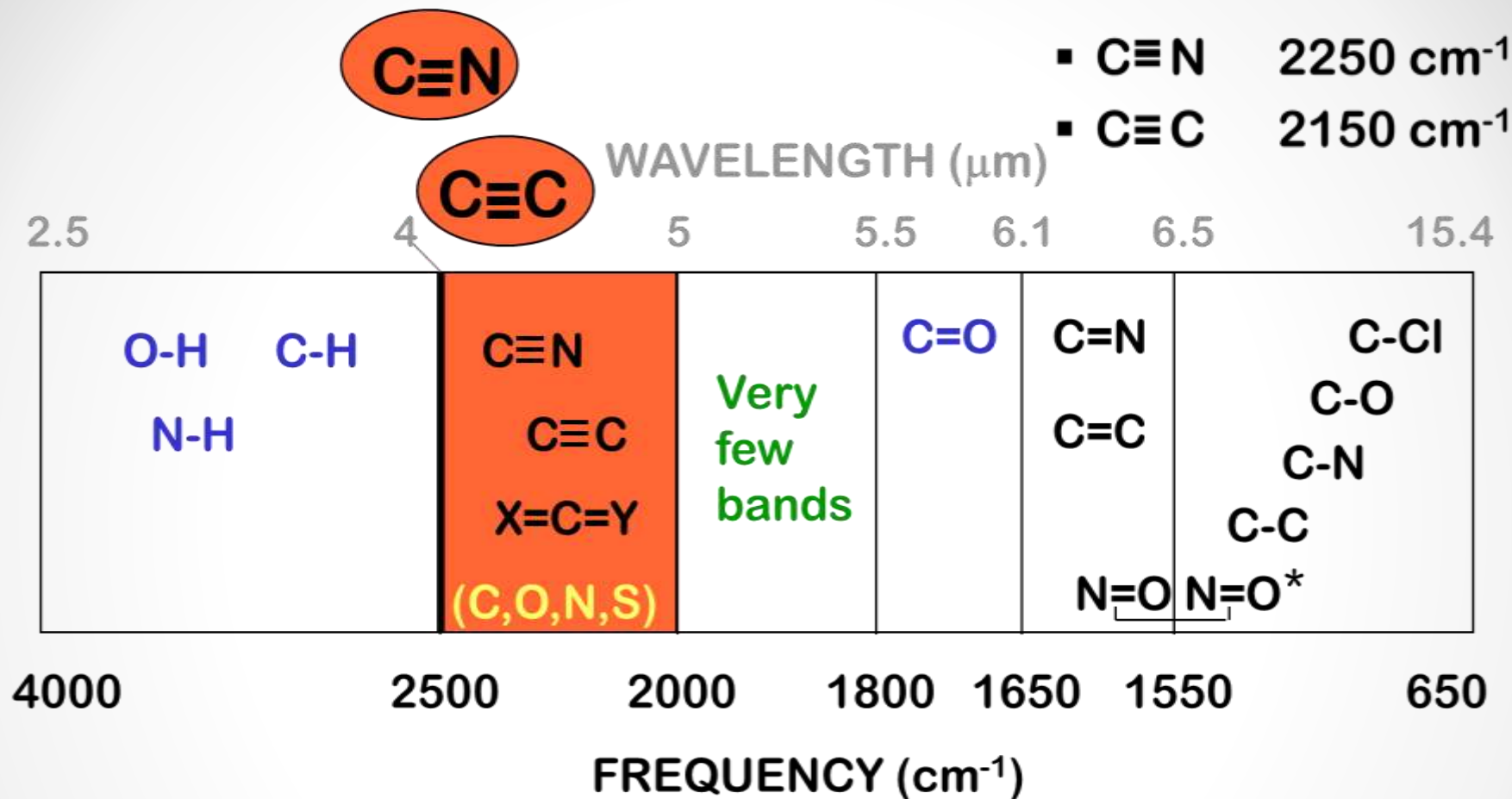


Tertiary amine

N,N-Dimethylaniline



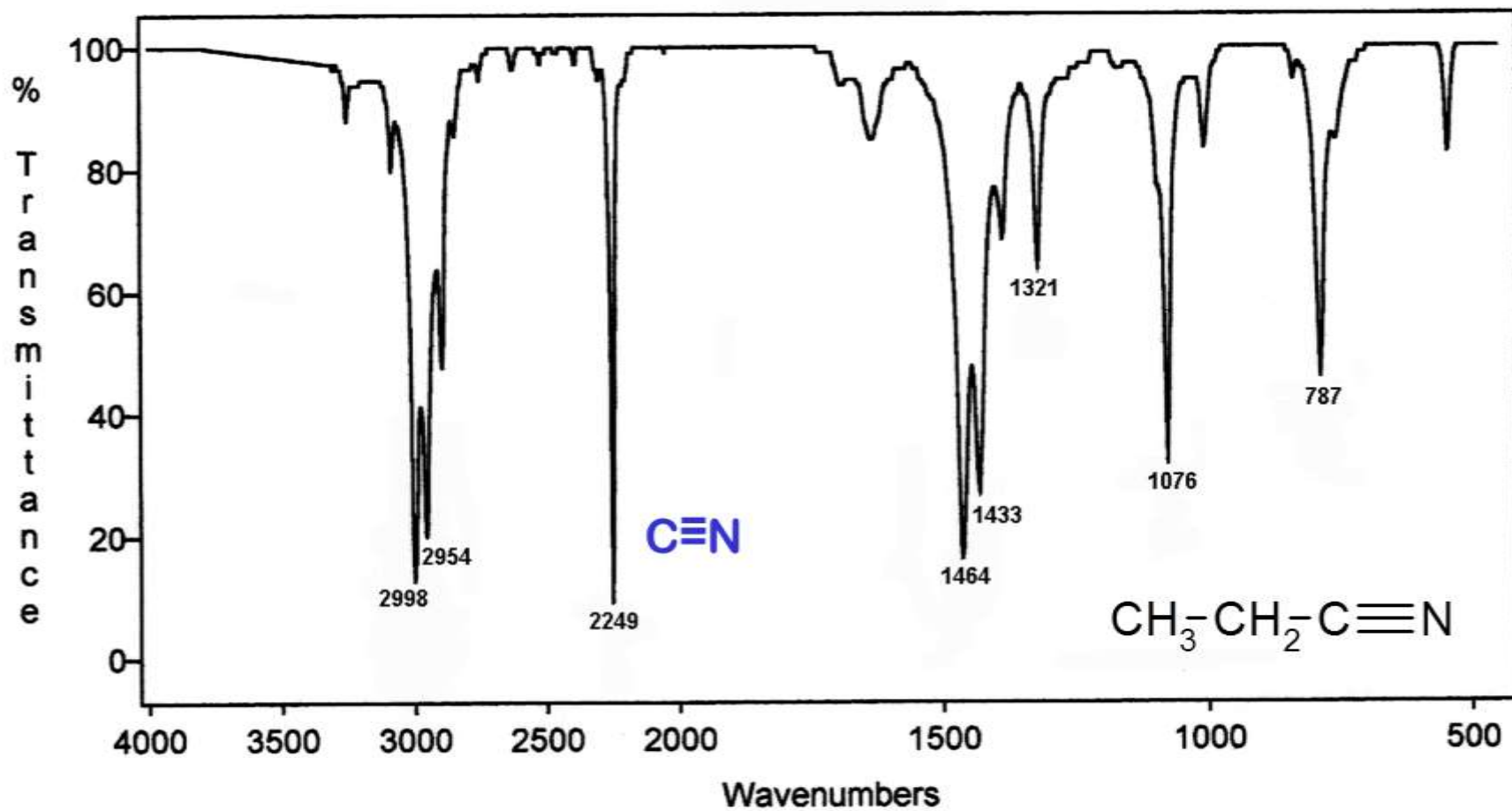
The Triple Bond Stretching Region



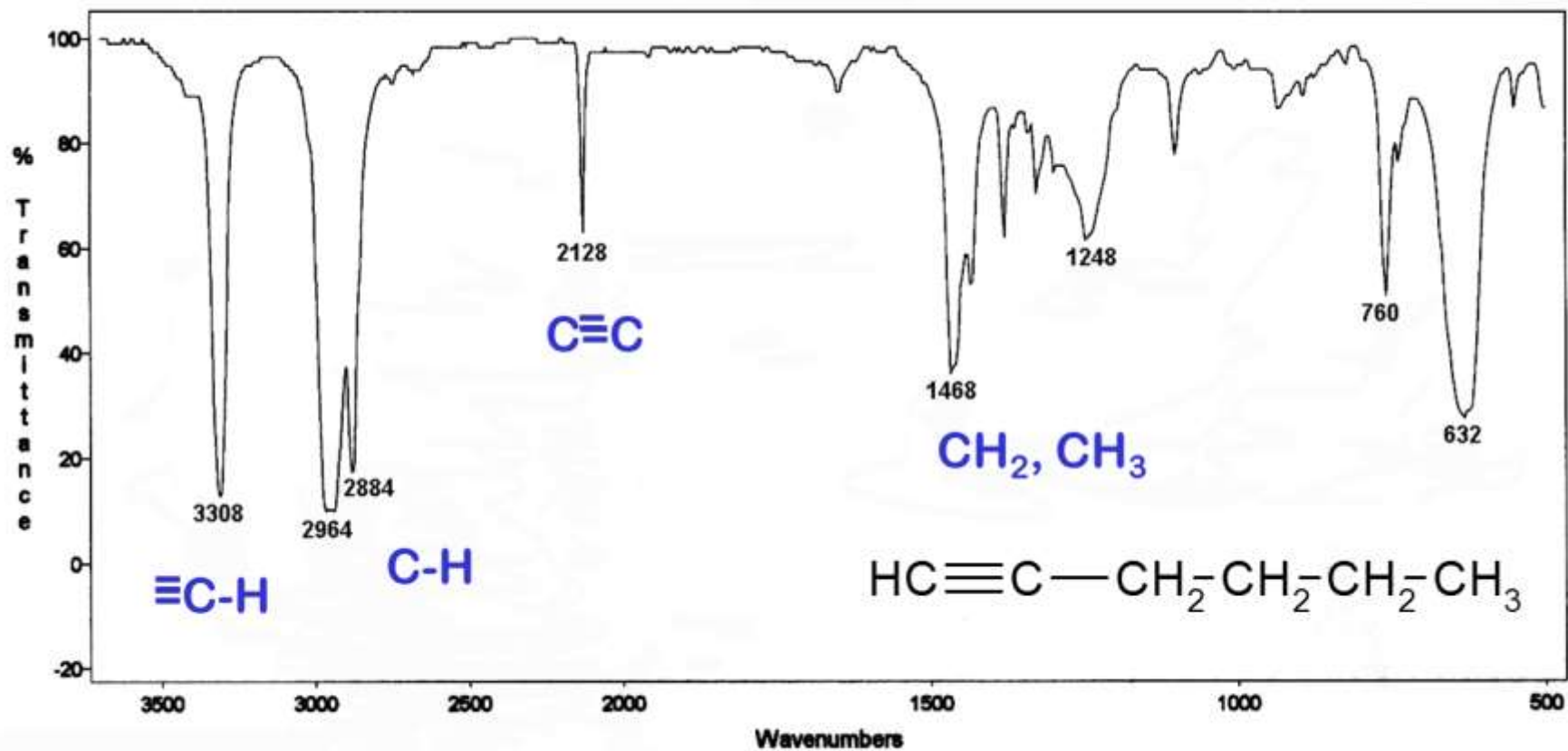
- C≡N 2250 cm^{-1}
- C≡C 2150 cm^{-1}

- The cyano group often gives a strong, sharp peak due to its large dipole moment.
- The carbon-carbon triple bond gives a sharp peak, but it is often weak due to a lack of a dipole.

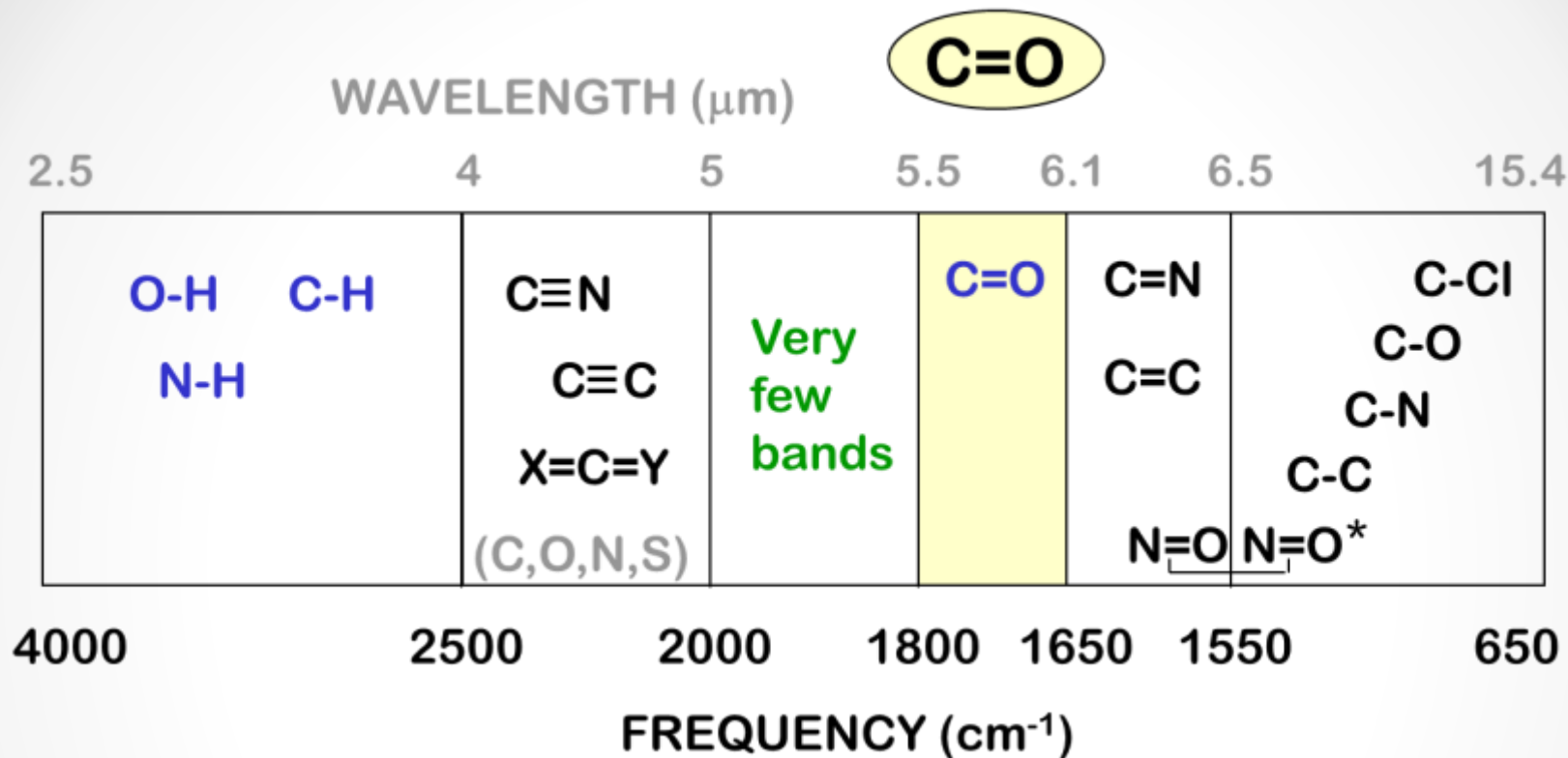
Propanenitrile



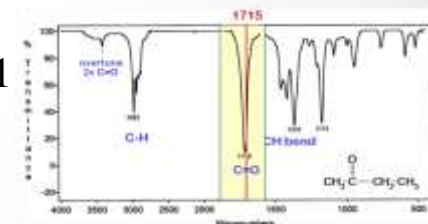
1-Hexyne



The Carbonyl Stretching Region

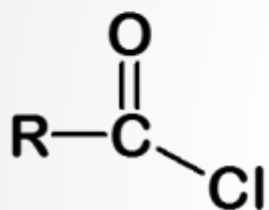


- This region stretches from about 1800 to 1650 cm^{-1}
- The **base value is 1715** cm^{-1} (ketone).
- The bands are very strong !!! due to the large C=O dipole moment.
- C=O is often one of the strongest peaks in the spectrum.



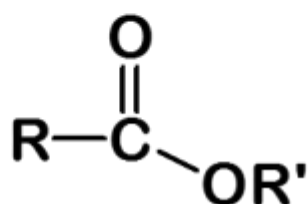
C=O is sensitive to its environment.

acid
chloride



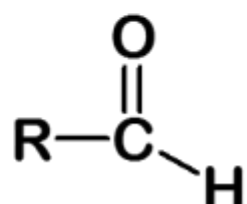
1800

ester



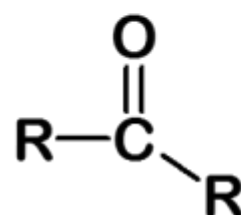
1735

aldehyde



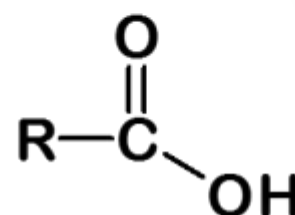
1725

ketone



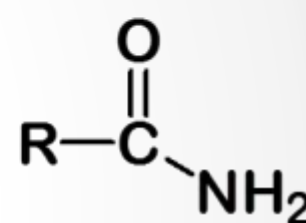
1715

carboxylic
acid



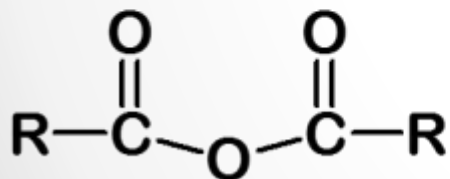
1710

amide



1690

anhydride



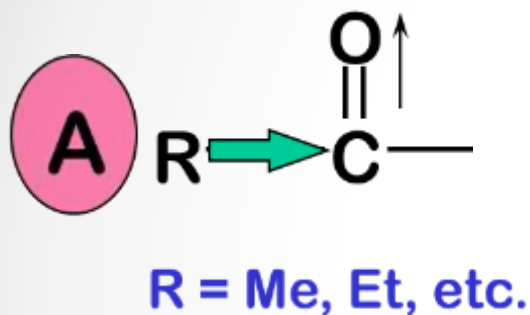
1810 and 1760

(two peaks)

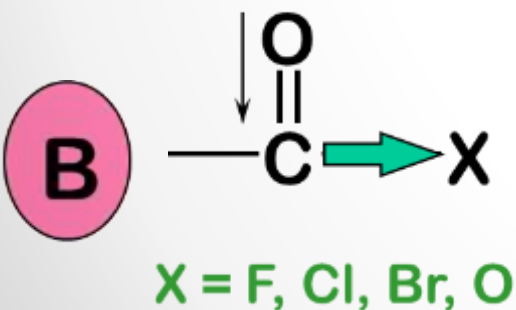


Factors that influence the C=O absorption

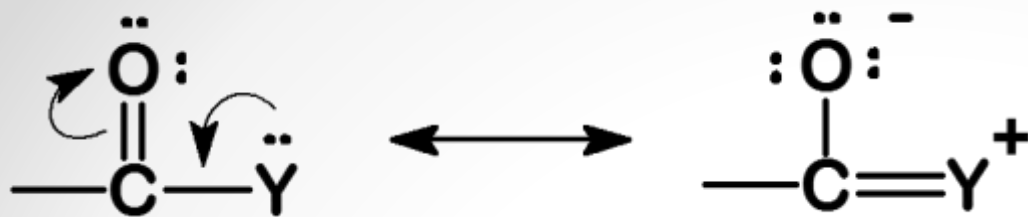
Inductive and Resonance effects on the Carbonyl Frequency



Electron-donating groups
weaken the carbonyl and
lower its absorption frequency



Electron-withdrawing groups
strengthen the carbonyl and
raise its absorption frequency



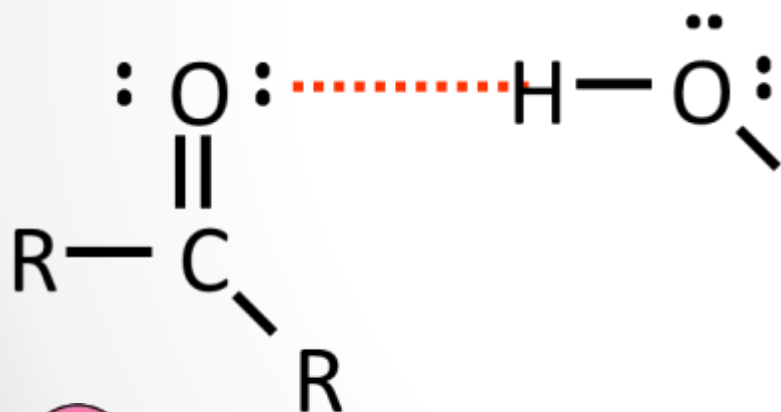
C

Y = N, O, or C=C

Resonance

weakens the carbonyl and

lowers its absorption frequency



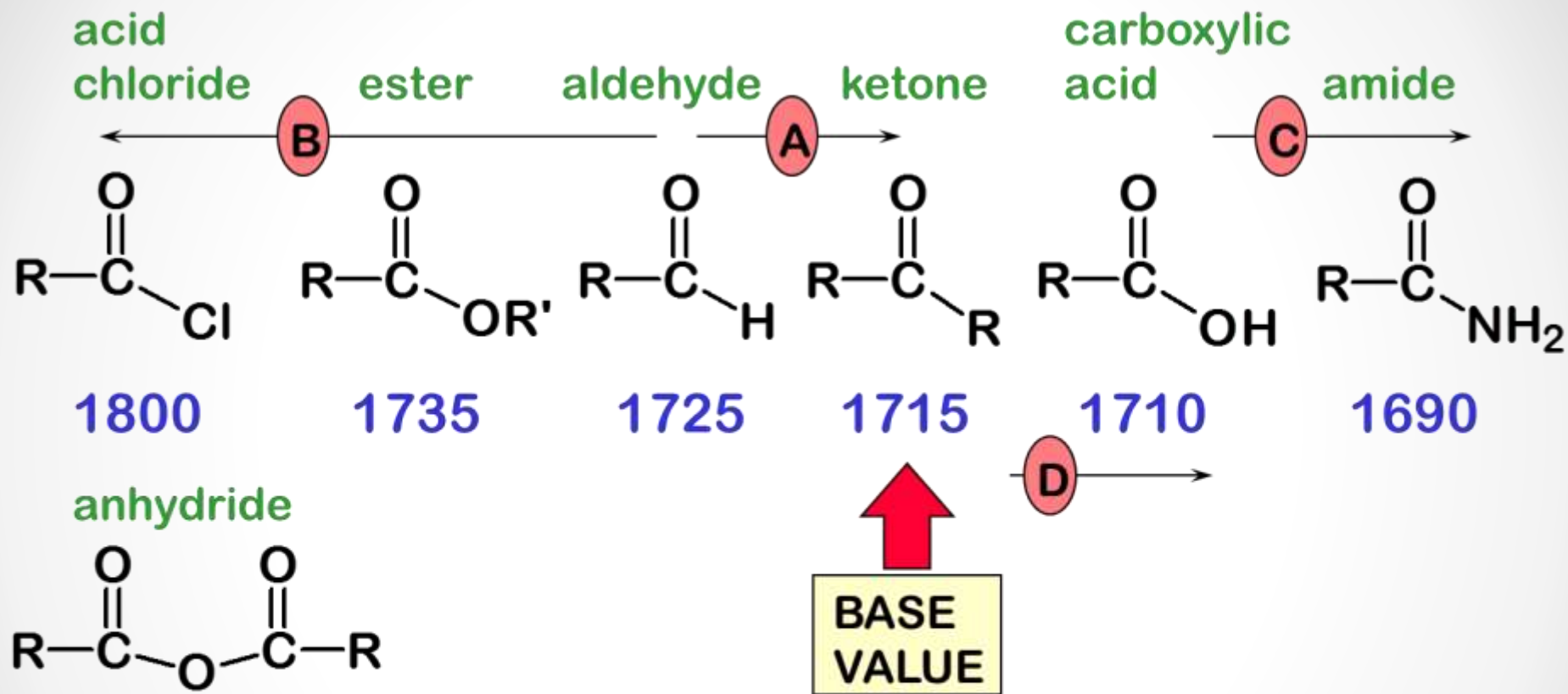
D

Hydrogen bonding

lengthens and weakens
the C=O bond and

lowers its absorption frequency

How the Factors affect C=O

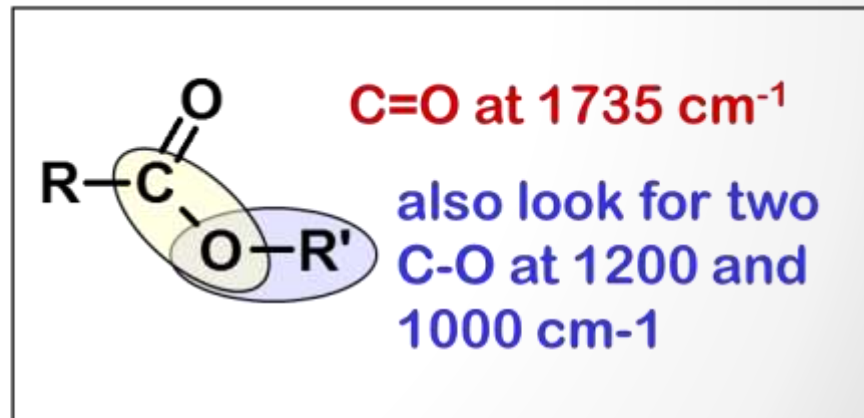
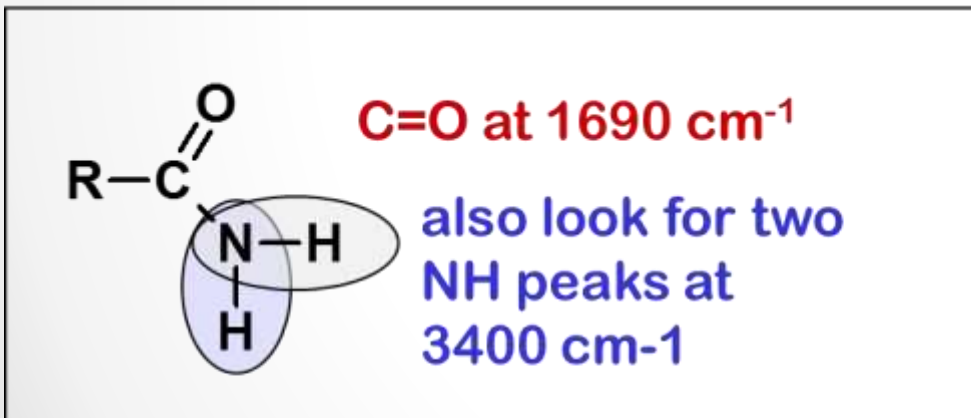
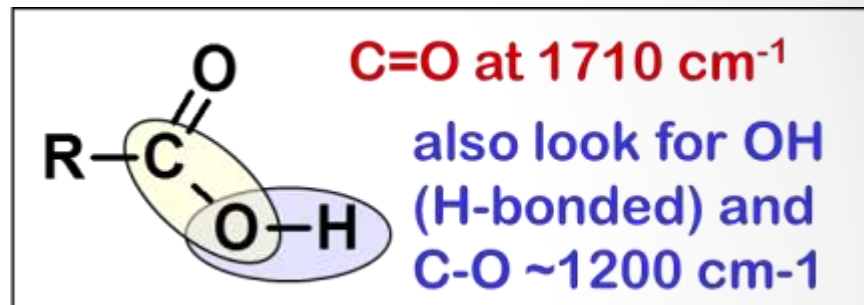
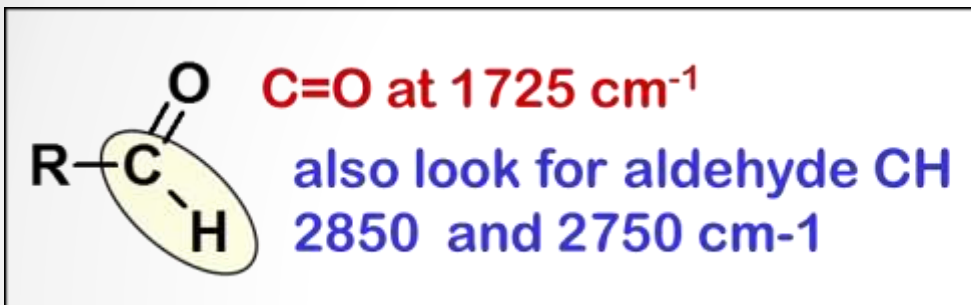


1810 and 1760
(two peaks)

- A E-donating ↓
- B E-withdrawing ↑
- C Resonance ↓
- D H-bonding ↓

Confirmation of Functional group

- Every type of carbonyl compound has other places you can look to confirm your conclusion based on frequency alone.



Ketones have **C=O at 1715 cm⁻¹** and **no NH, OH, C-O or -CHO**

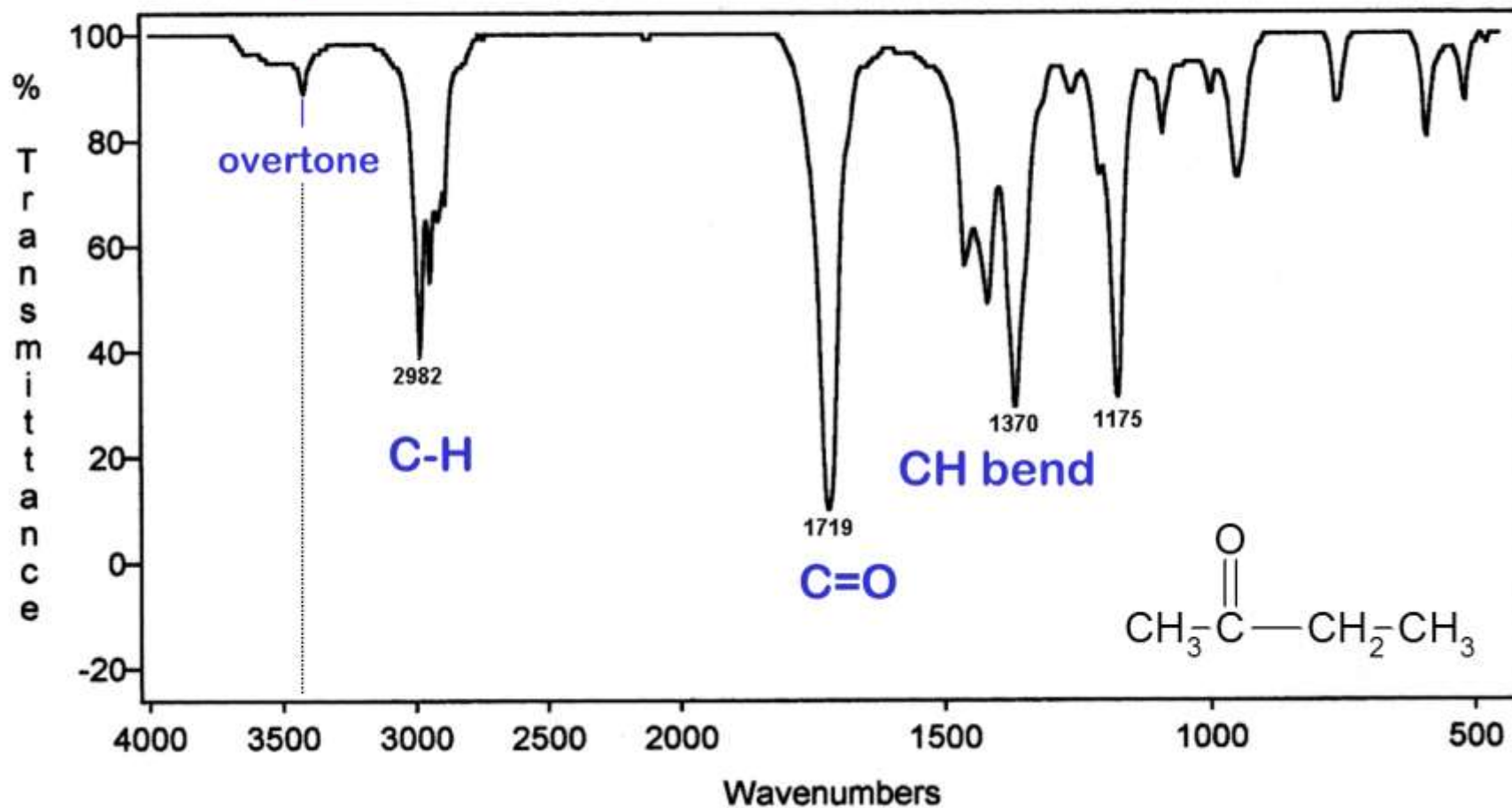
Anhydrides have **two C=O peaks near 1800 cm⁻¹** and **two C-O**

overtone of strong C=O peak
 $1719 \times 2 = 3438$

Ketone

Base = 1715

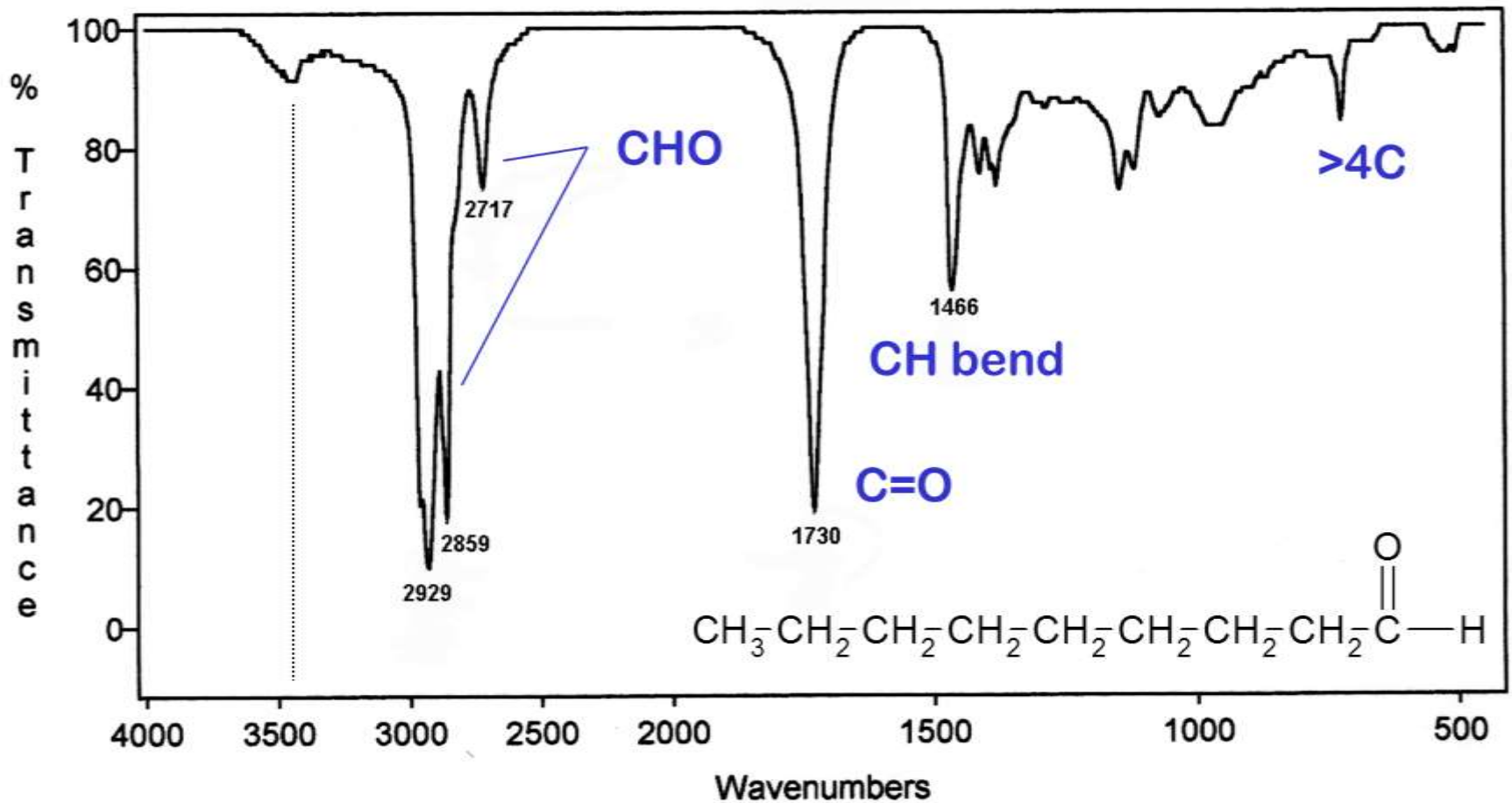
2-Butanone



3438

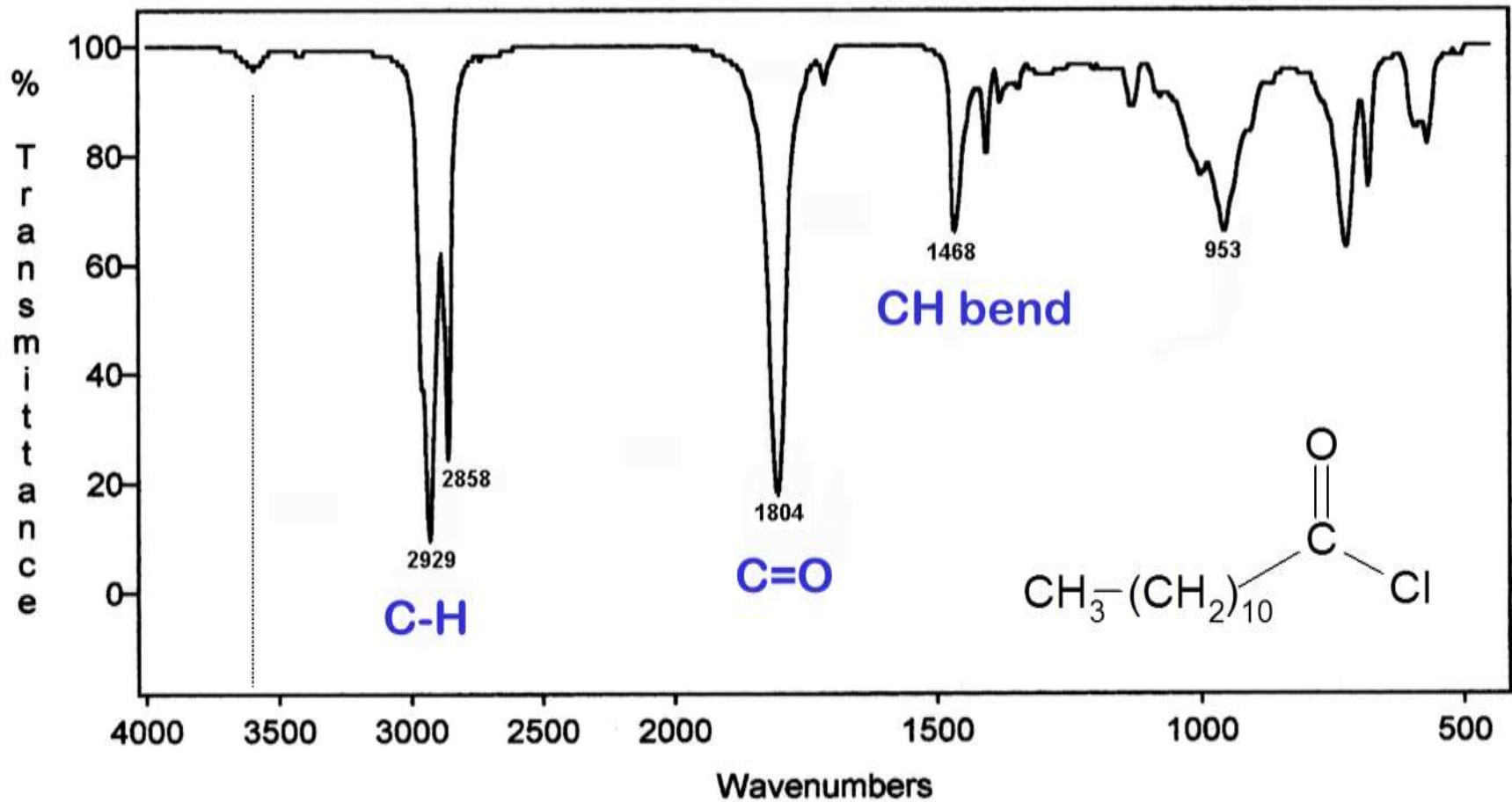
Aldehyde
Base = 1725

Nonanal



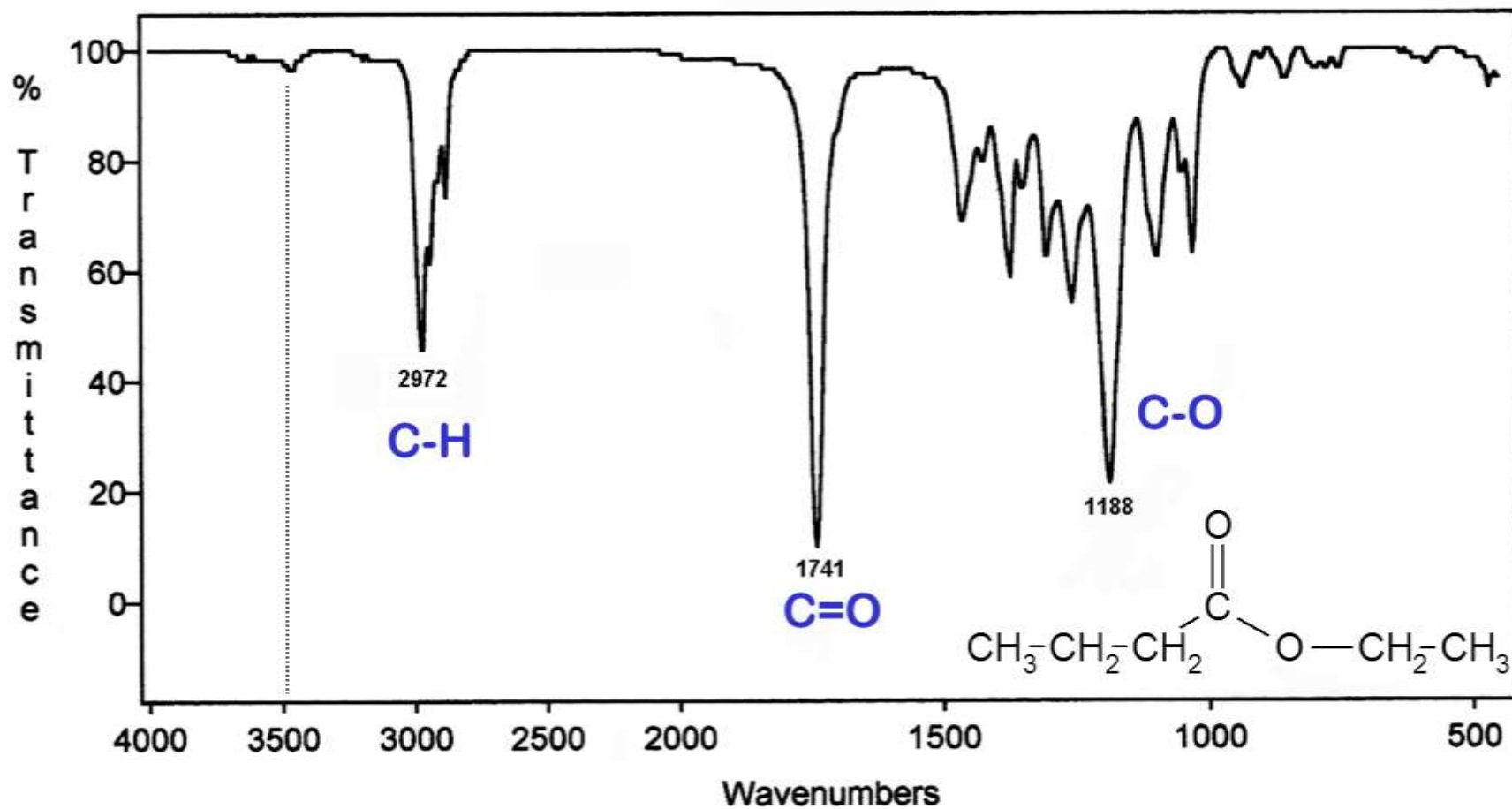
Acid Chloride
Base = 1800

Dodecanoyl Chloride



Ester
Base = 1735

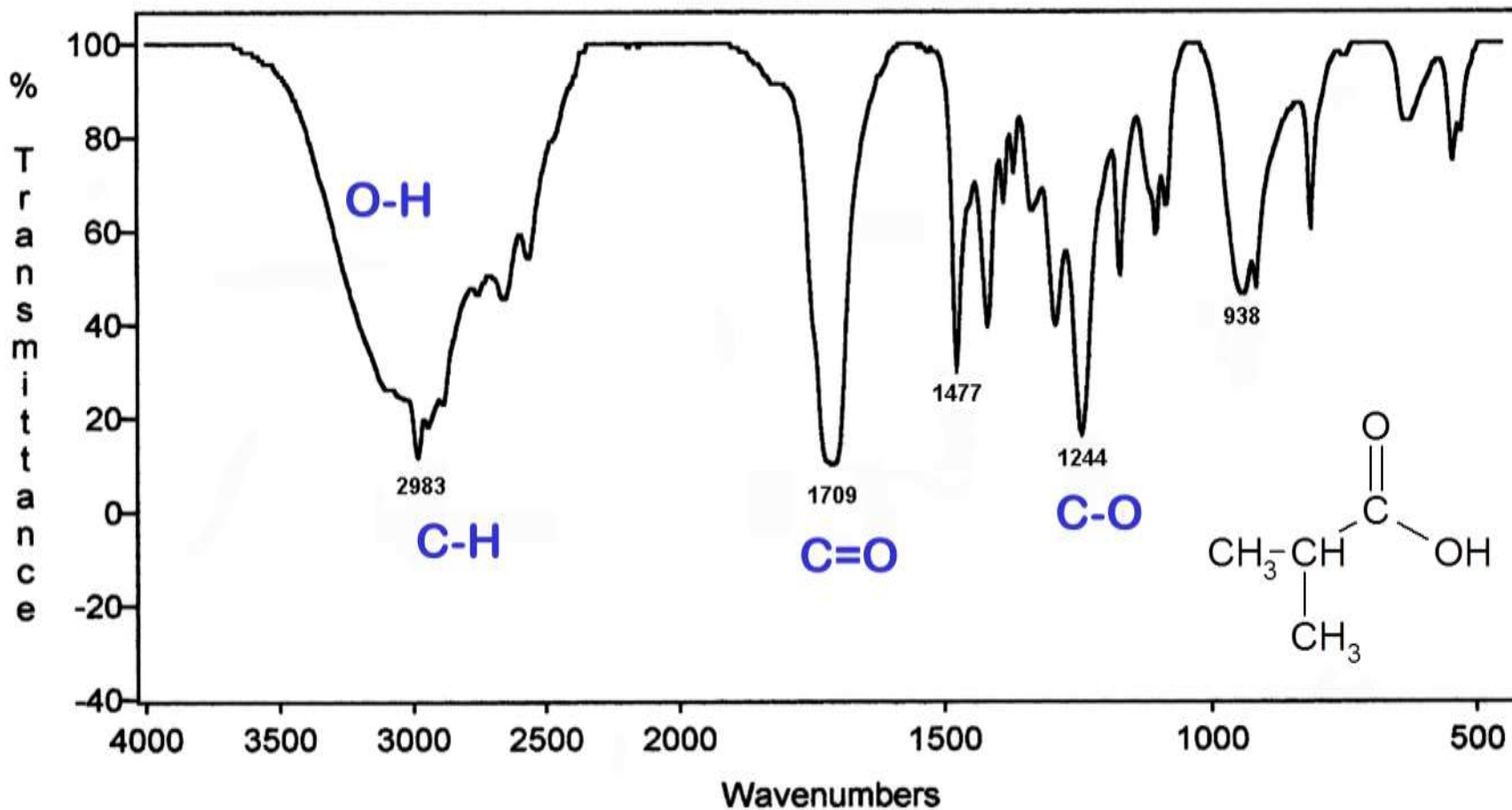
Ethyl Butanoate



Carboxylic acid

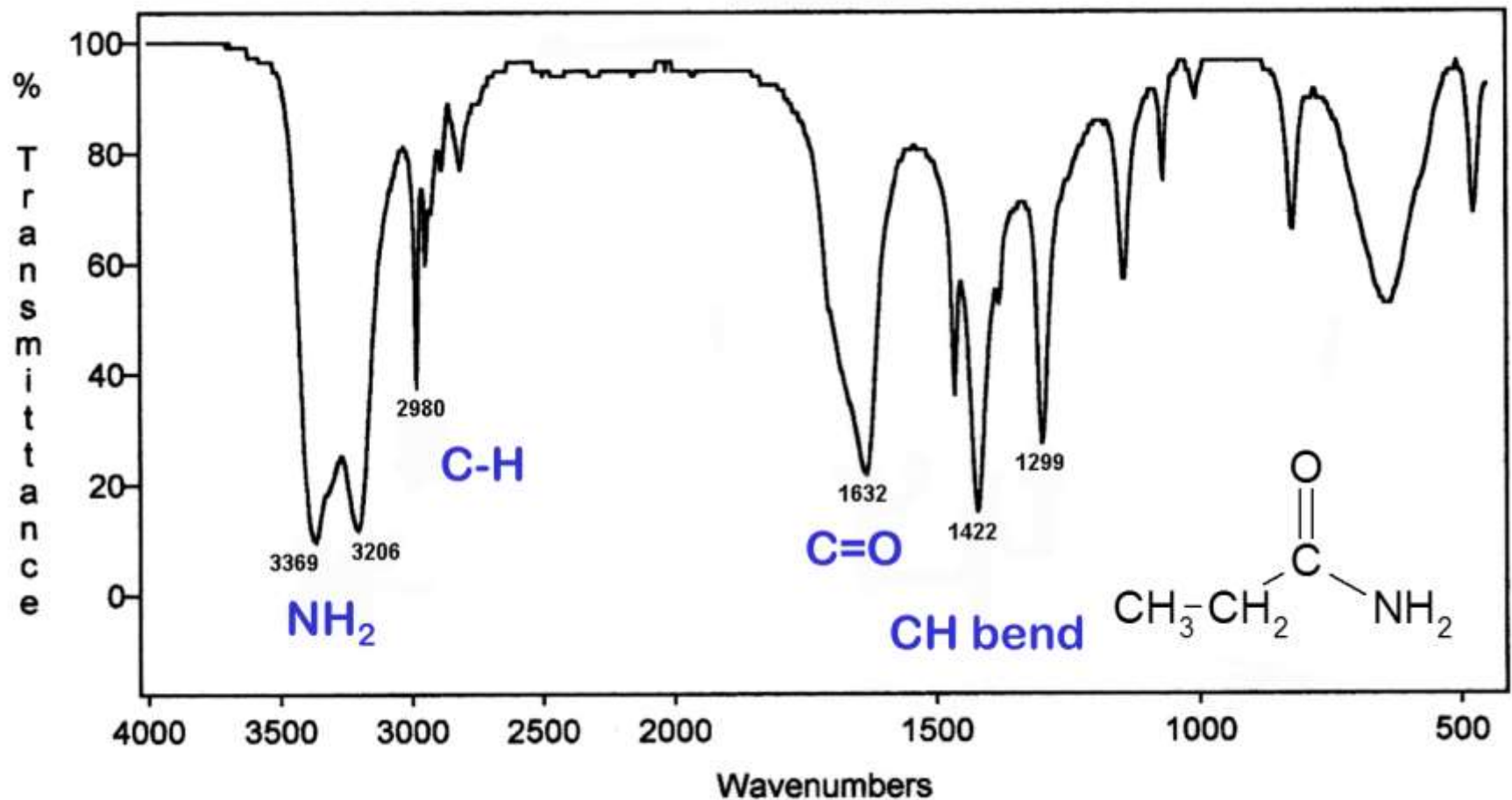
Base = 1710

2-Methylpropanoic Acid



Amide
Base = 1690

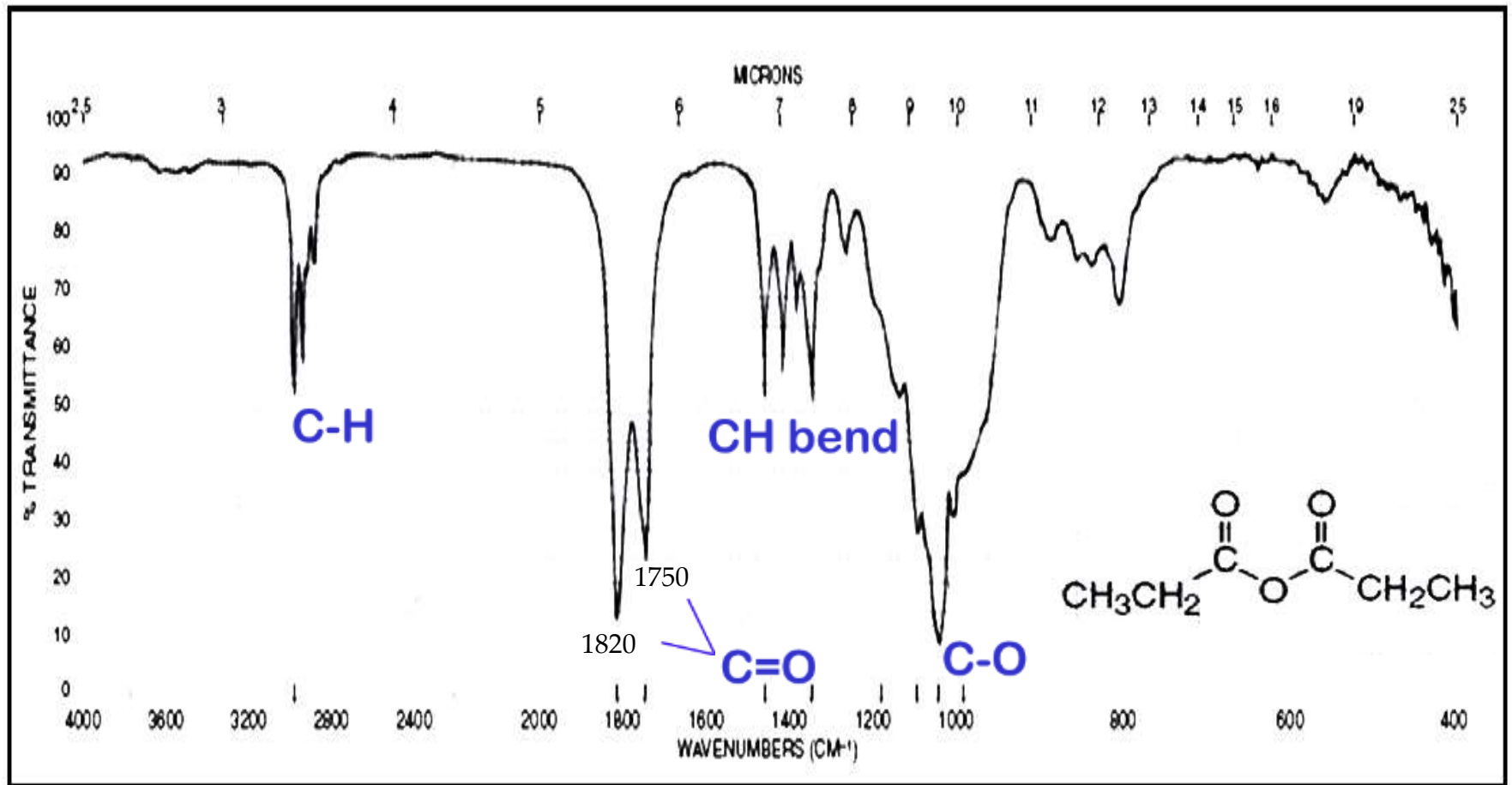
Propanamide



Anhydride

Base = 1810 and 1760

Propionic anhydride

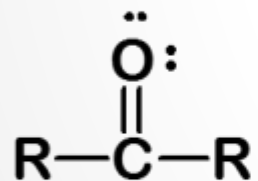
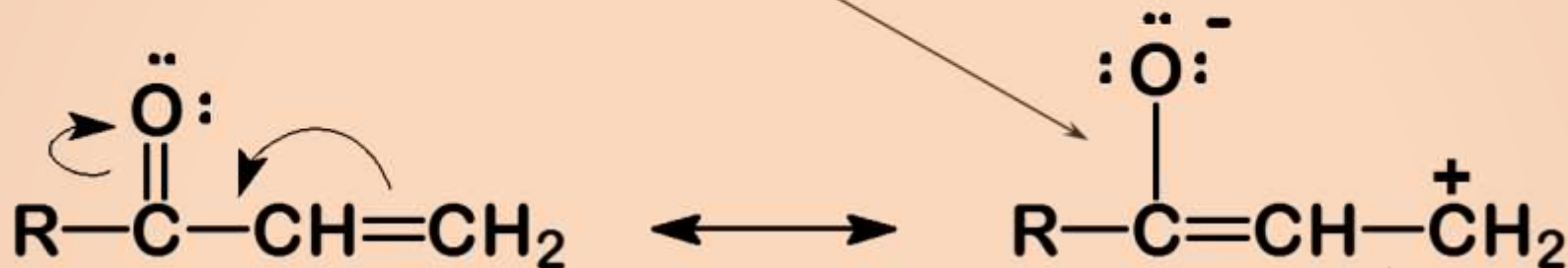


Conjugation of C=O with C=C

C=O	1715
C=C	1650

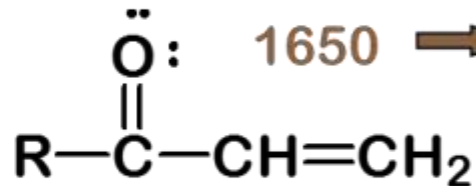
- Conjugation of a carbonyl with a C=C bond shifts values to lower frequencies.
- For aldehydes, ketones and esters, subtract about 25-30 cm^{-1} for conjugation with C=O.
- Conjugated ketone = 1690 to 1680 cm^{-1}
- Conjugated ester = 1710 to 1700 cm^{-1}
- C=C becomes quite strong!!

resonance lengthens
(weakens) C=O



1715

lowered



1690 cm^{-1}

1650 \Rightarrow 1625 cm^{-1}

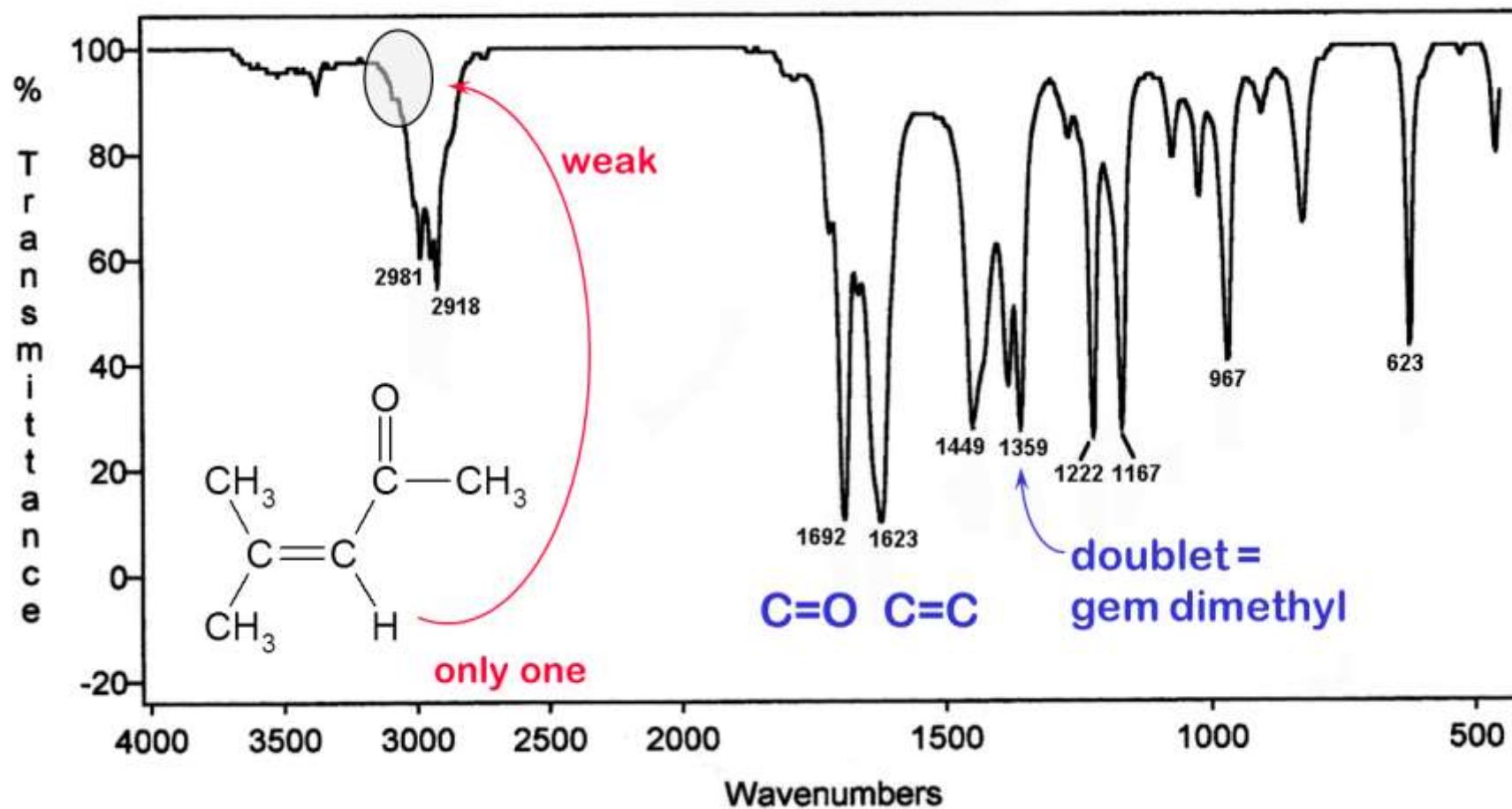
C=C is also
lengthened
(weakened)
..... and
polarized !

C=O : $1715 - 30 = 1685$

C=C : $1650 - 25 = 1625$

Ketone conjugated

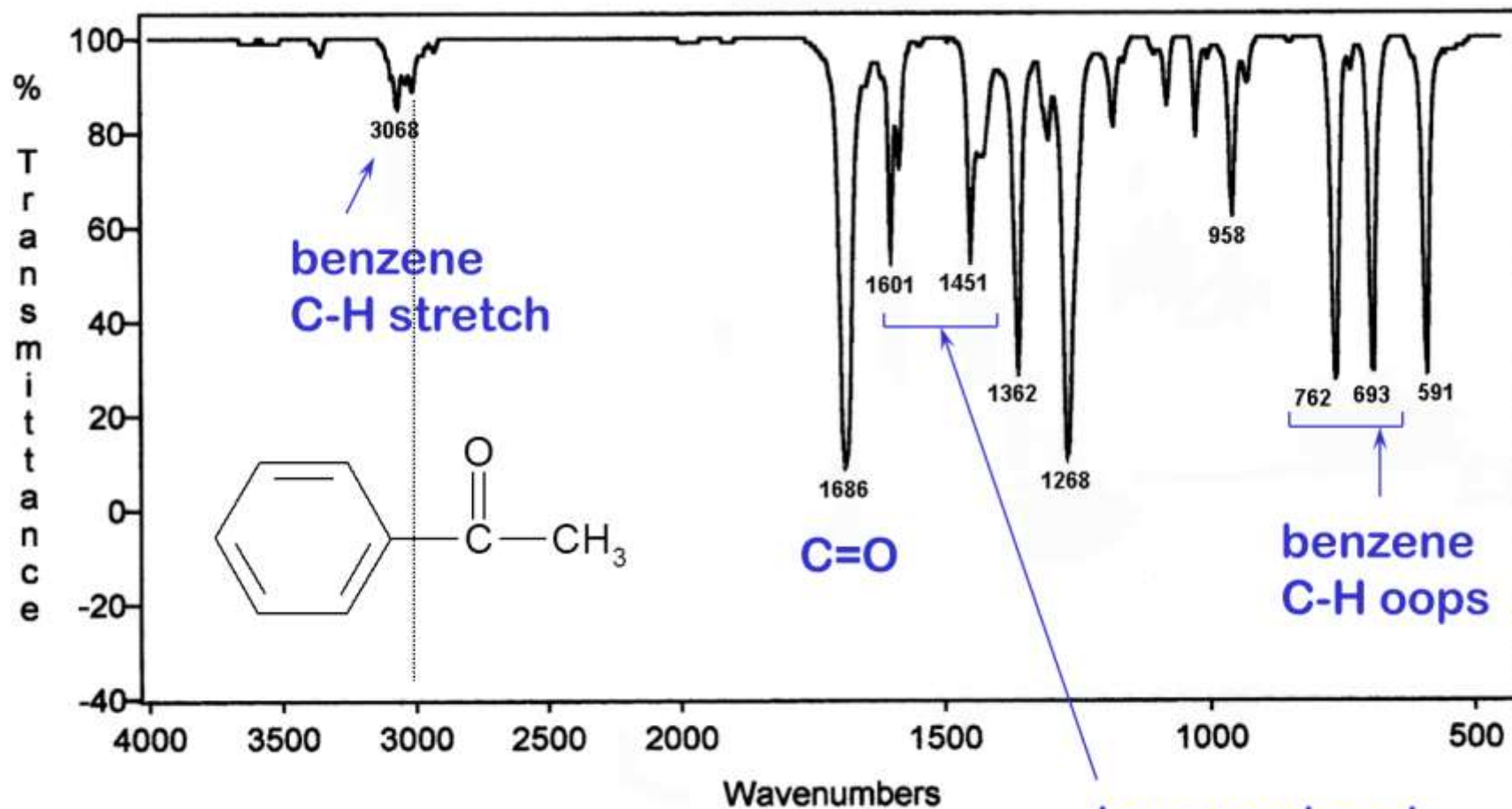
4-Methyl-3-penten-2-one



$C=O : 1715 - 30 = 1685$

Aromatic Ketone conjugated

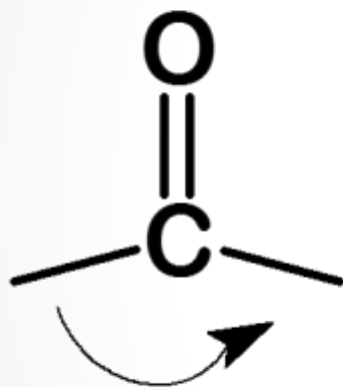
Acetophenone



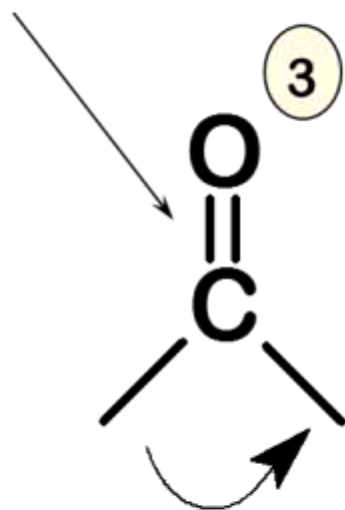
benzene bonds
1400 - 1600

Angle Strain raises The Carbonyl Frequency

- 2 In response to more p character in the ring bonds, there is more s character in the bonds to C=O.



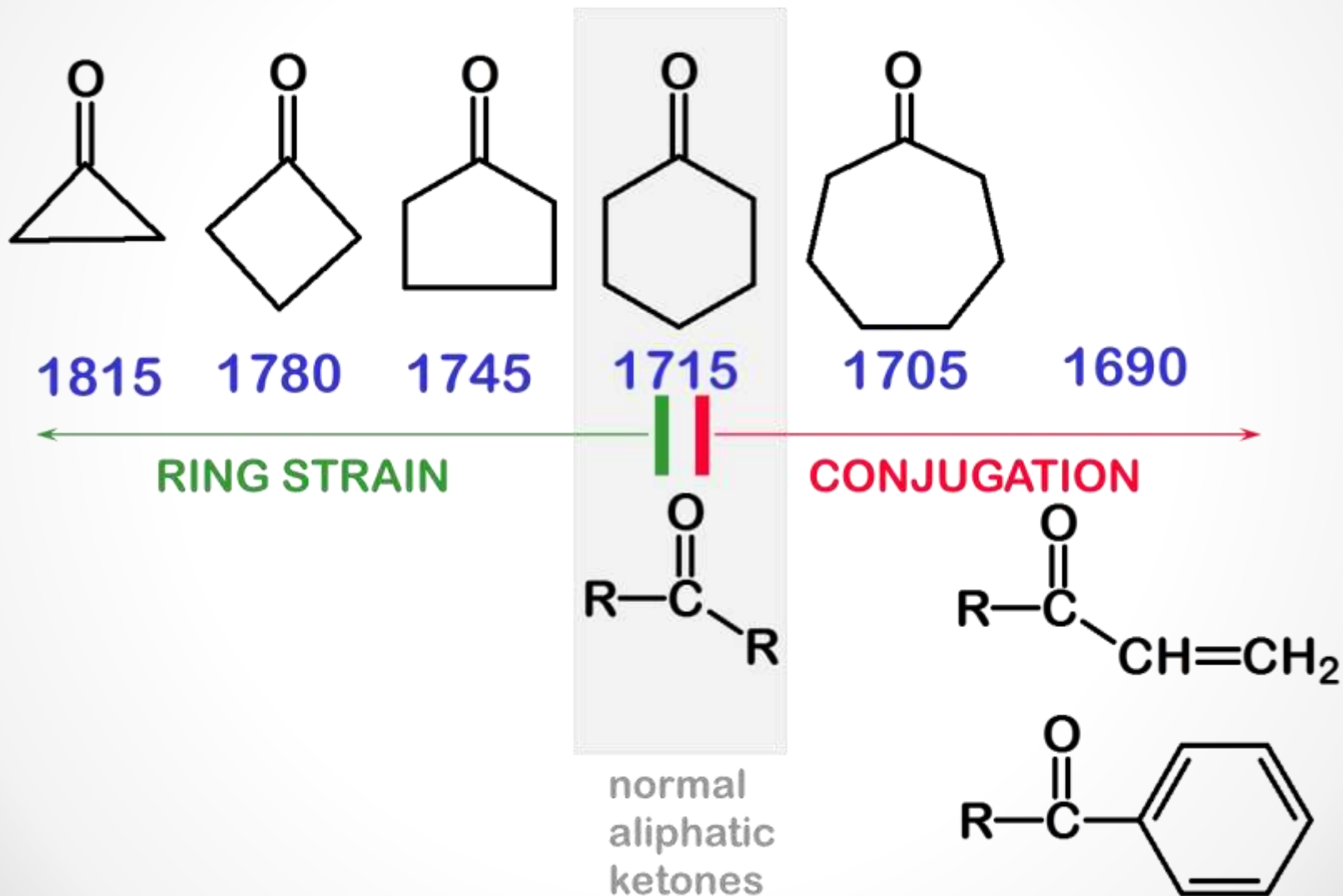
120° angle
is normal



More s character
leads to a shorter and
stronger bond and a
higher frequency.

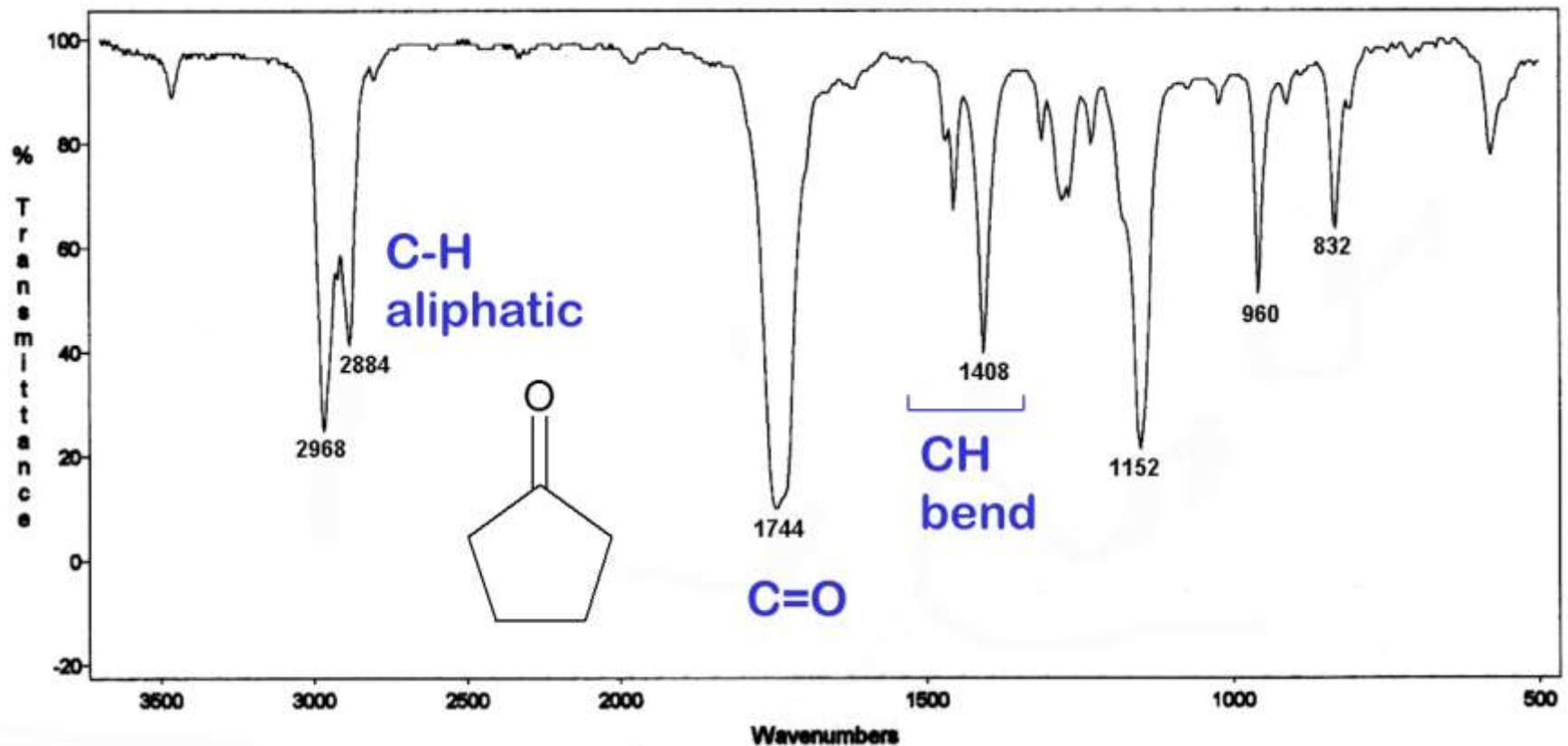
- 1 A smaller angle requires more p character in the hybrids forming the ring.

Conjugation and Ring Size Effects

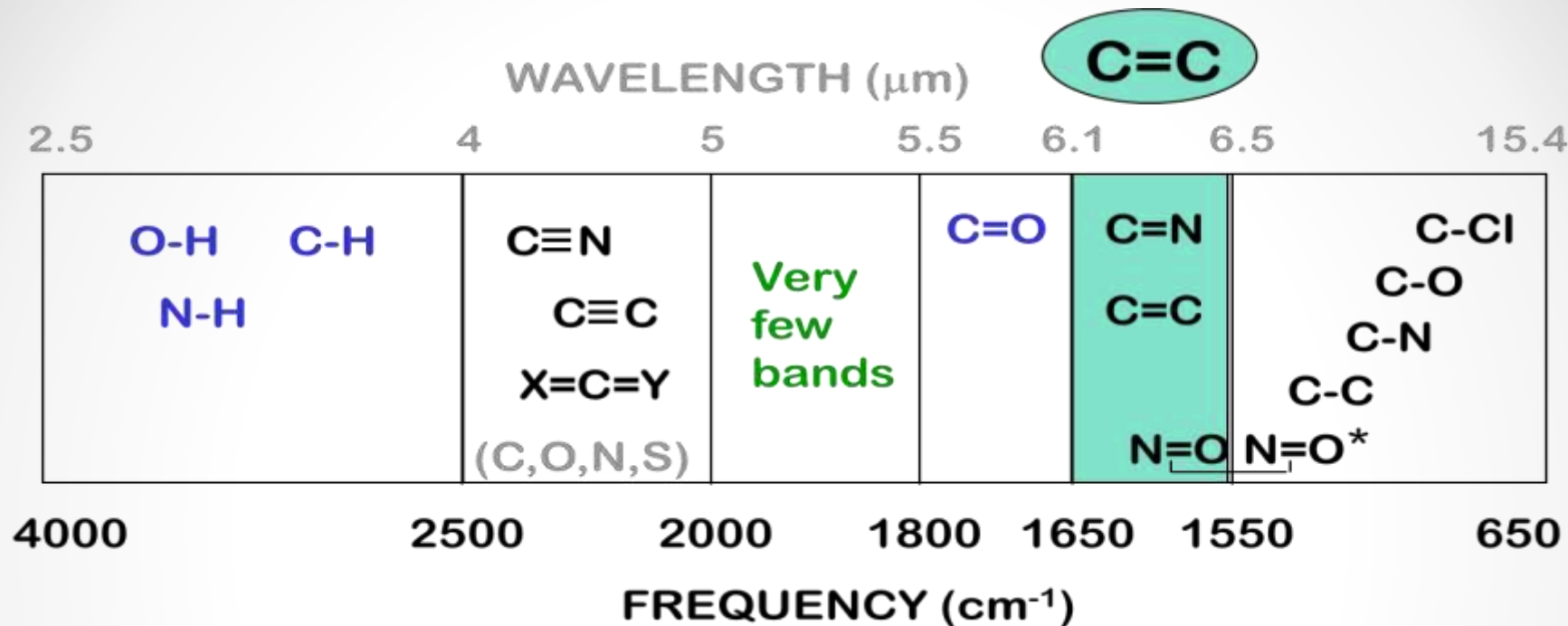


Cyclic Ketone 5-ring

Cyclopentanone



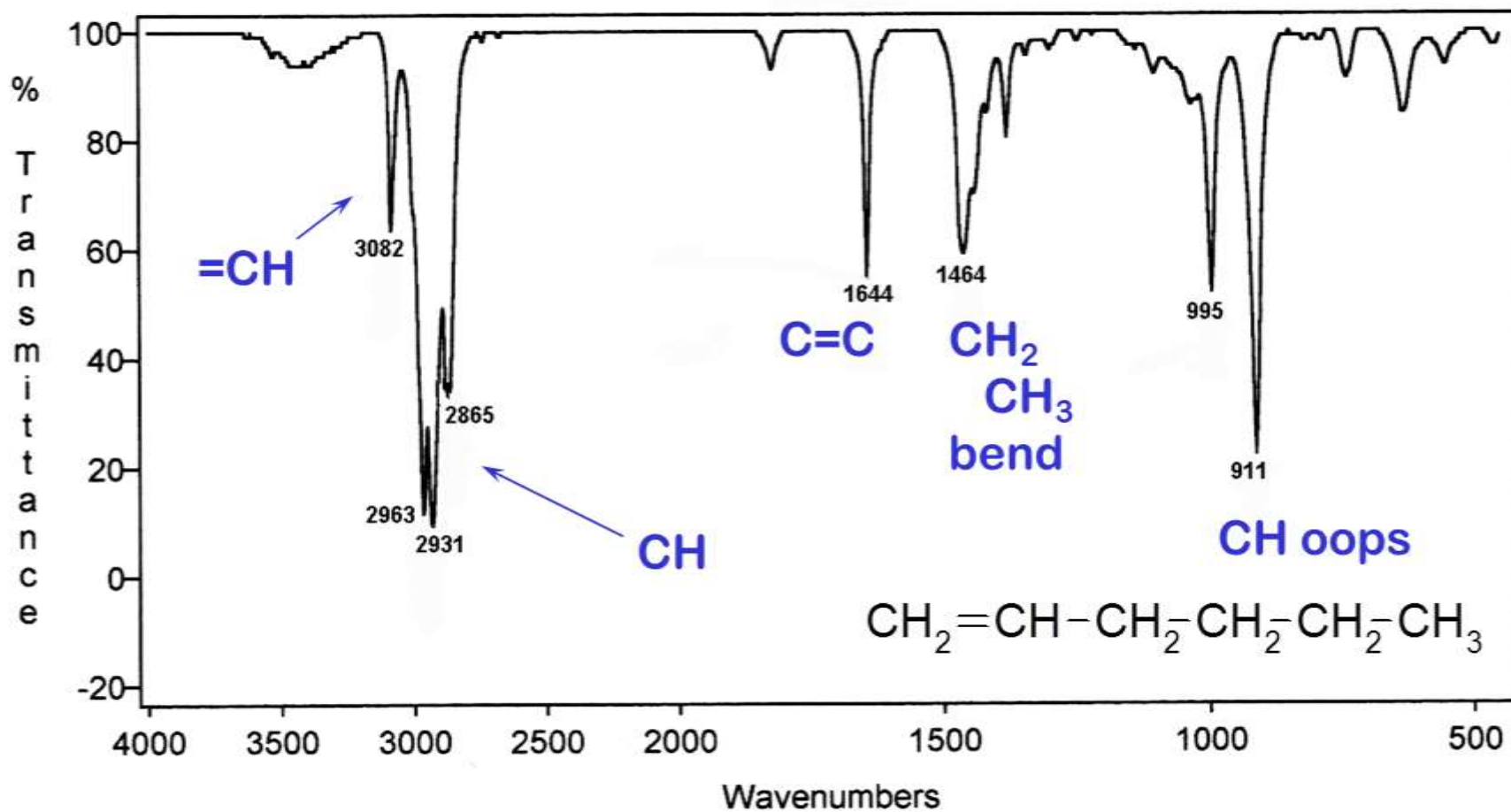
The C=C stretching region



- C=C double bond at **1650 cm⁻¹** is often weak or not even seen.
- C=C benzene ring shows peak(s) near **1600 and 1475 cm⁻¹**, one or two at each value - **Conjugation lowers the value.**
- When C=C is conjugated with C=O it is stronger and comes at a lower frequency.

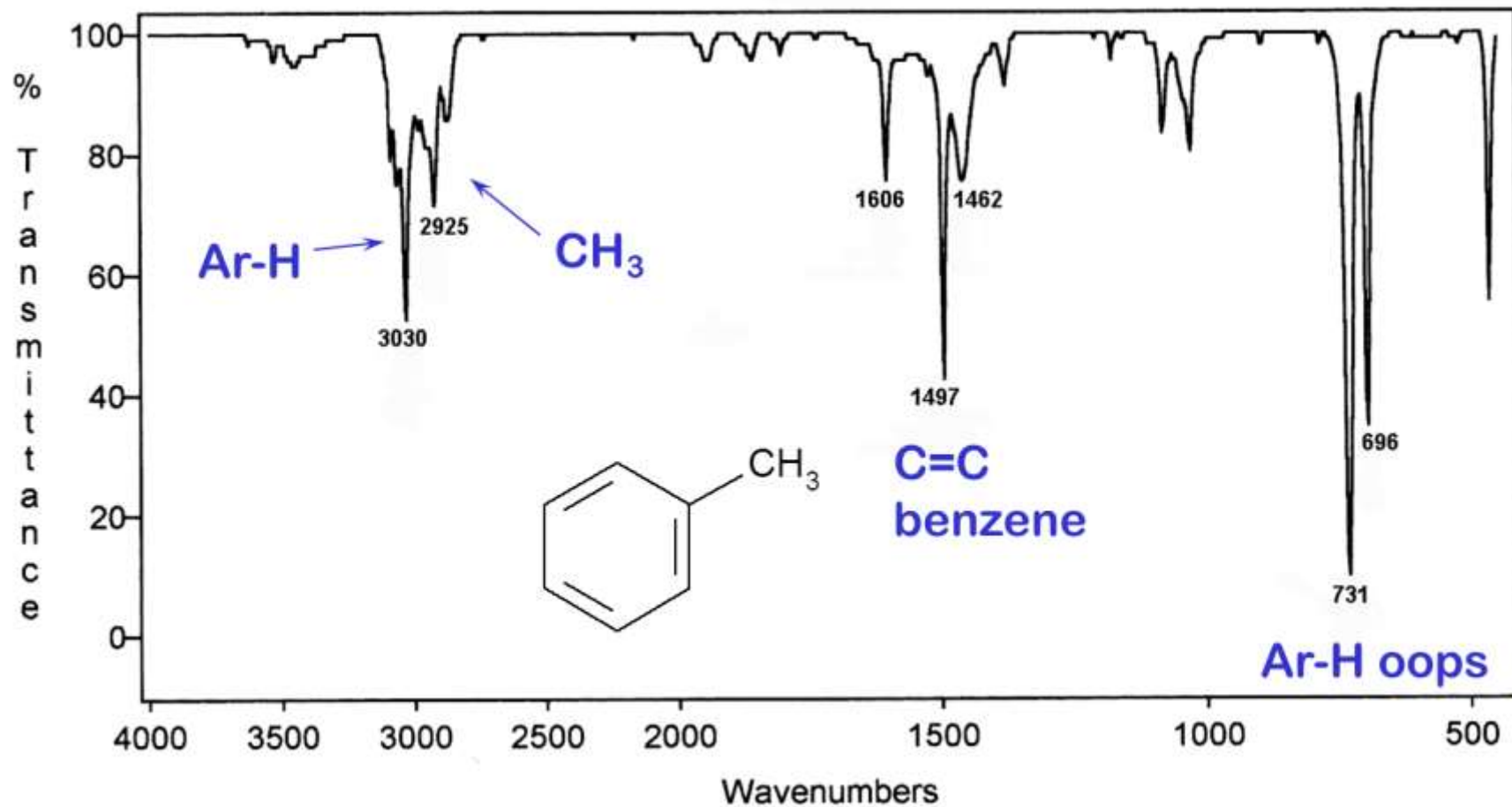
Alkene

1-Hexene

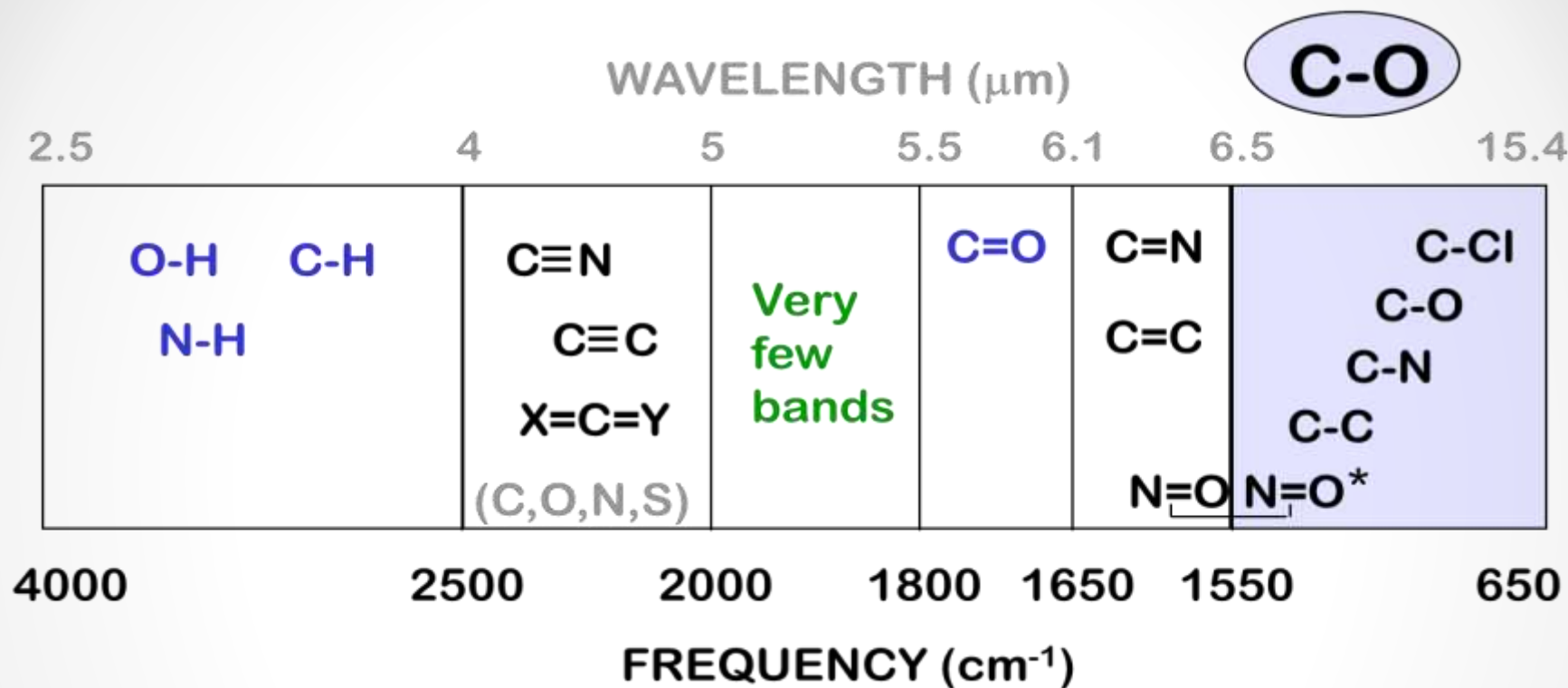


Aromatic

Toluene



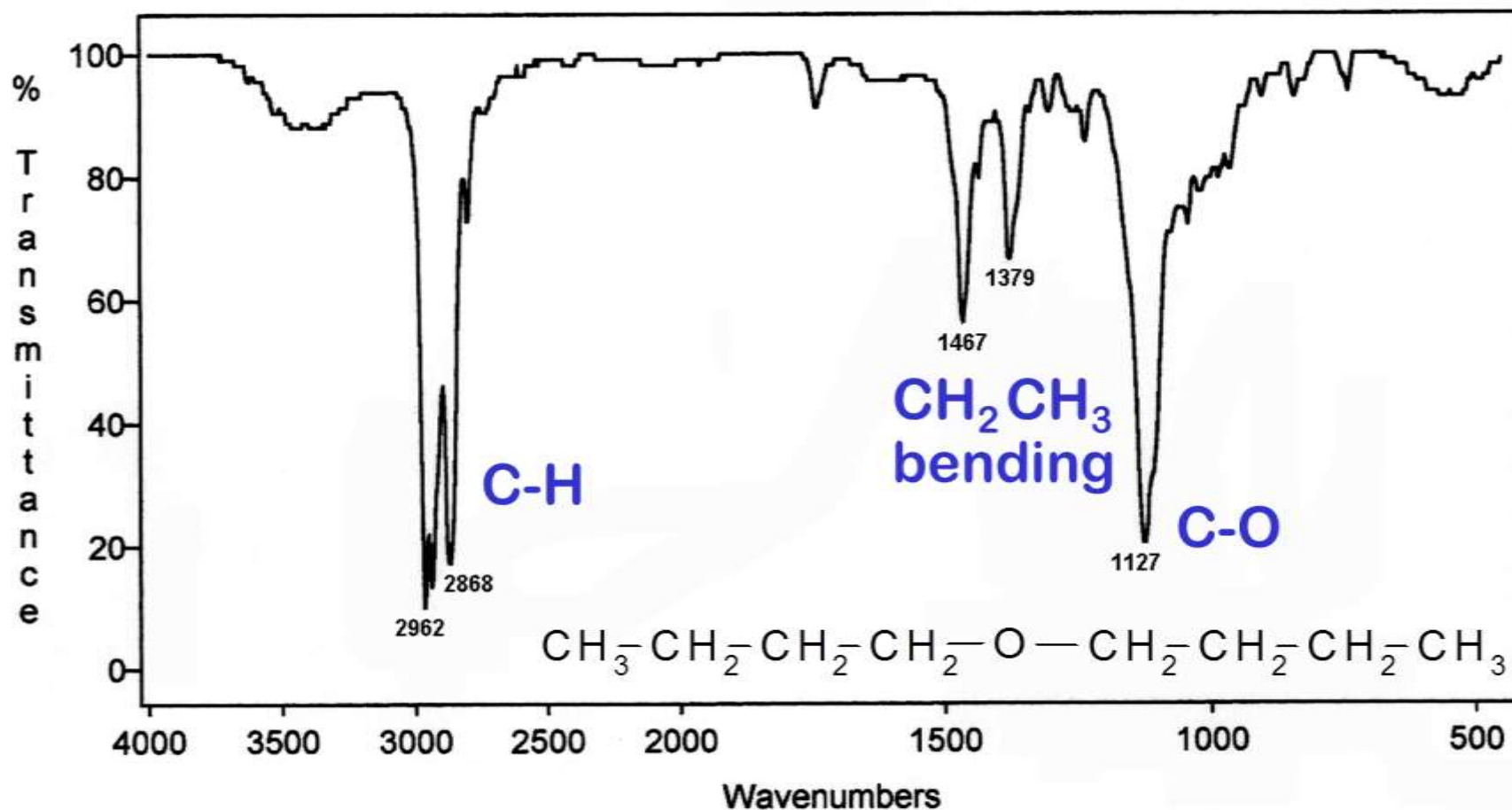
The C-O stretching region



- The C-O band appears in the range of **1300 to 1000 cm⁻¹**.
- Look for one or more strong bands appearing in this range!
- Ethers, alcohols, esters and carboxylic acids have C-O bands.

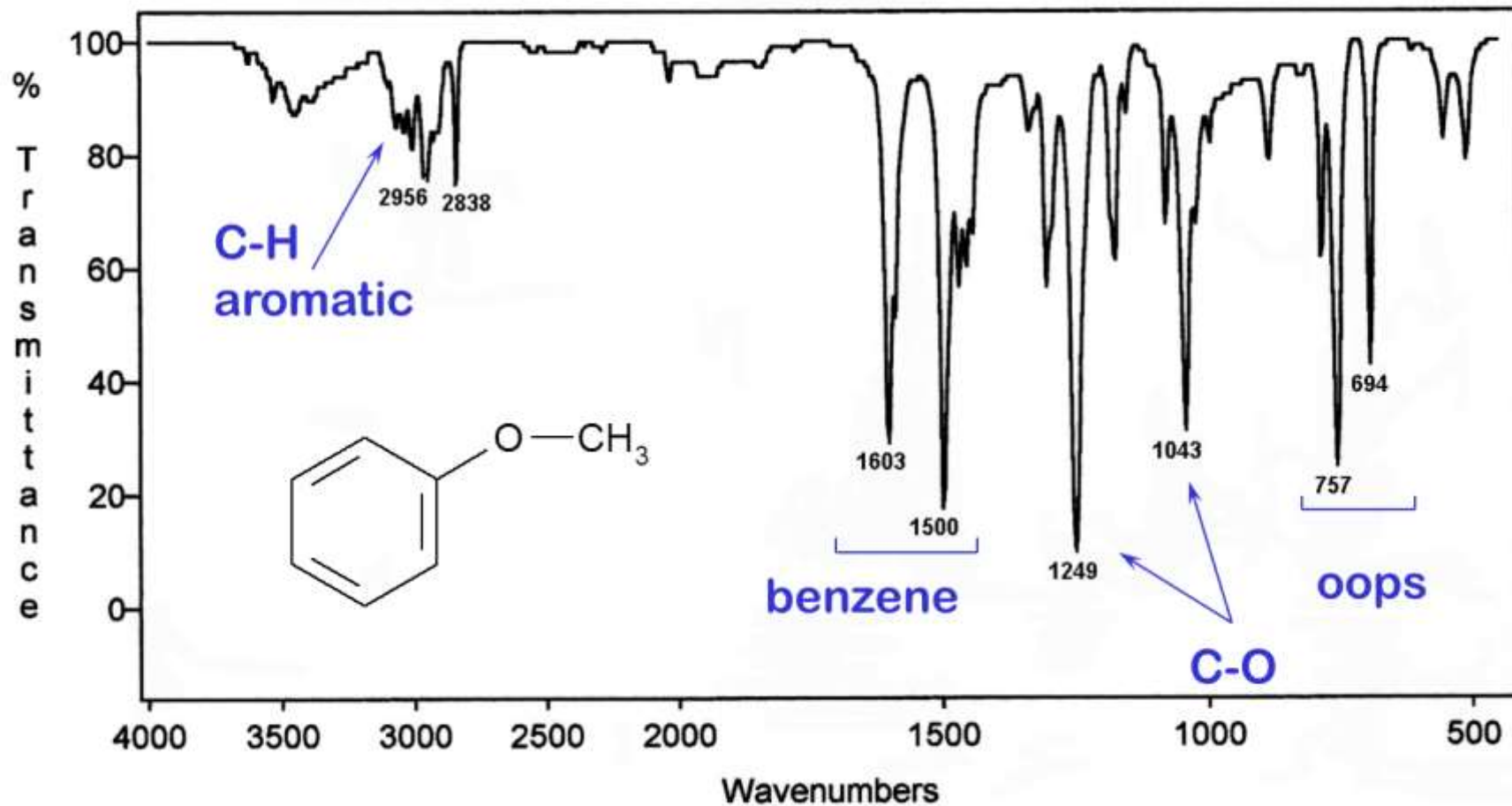
Ether
Base = 1100

Dibutyl Ether



Aromatic Ether Base = 1100

Anisole

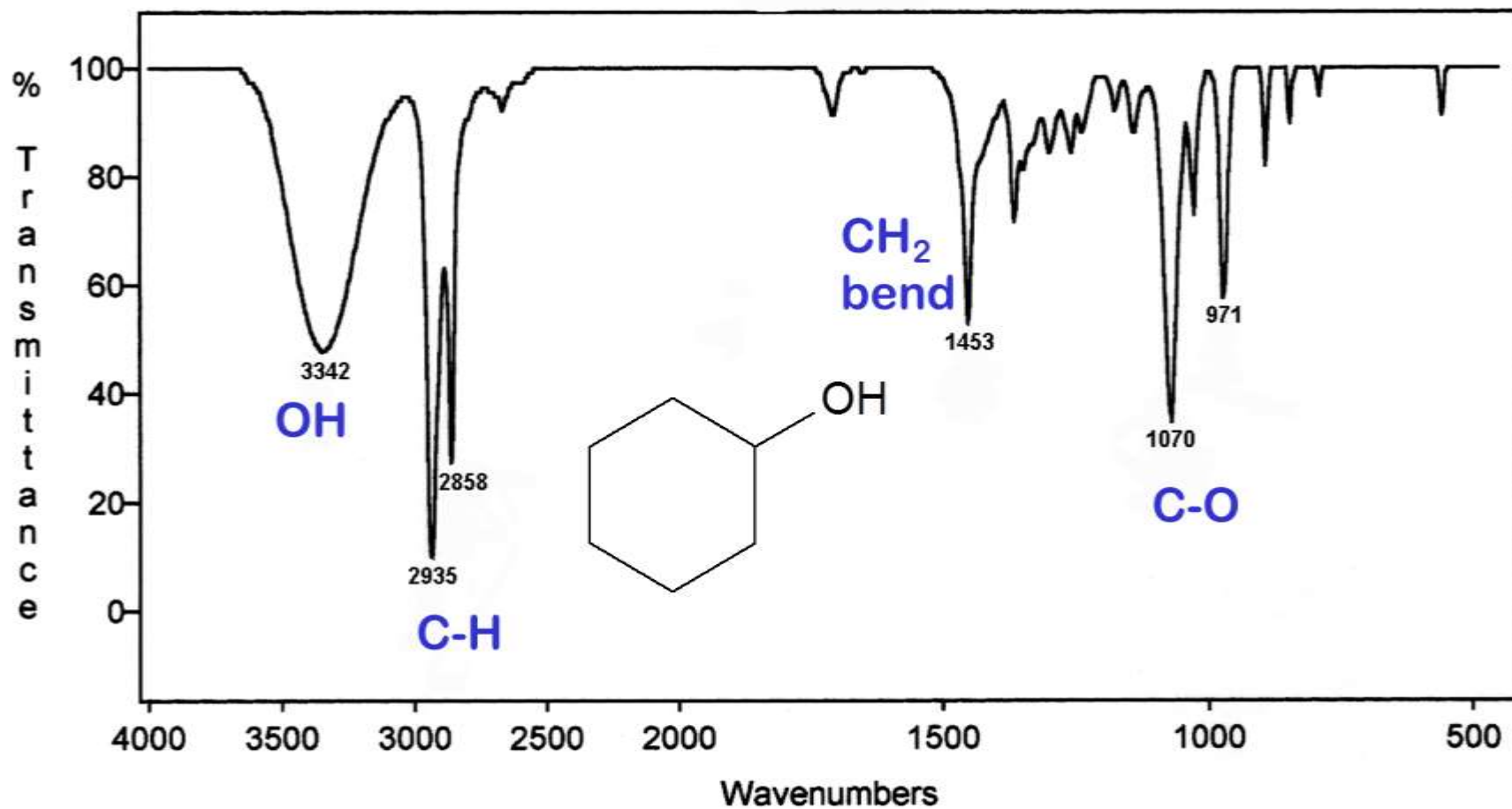


Alcohol

Base = 3600

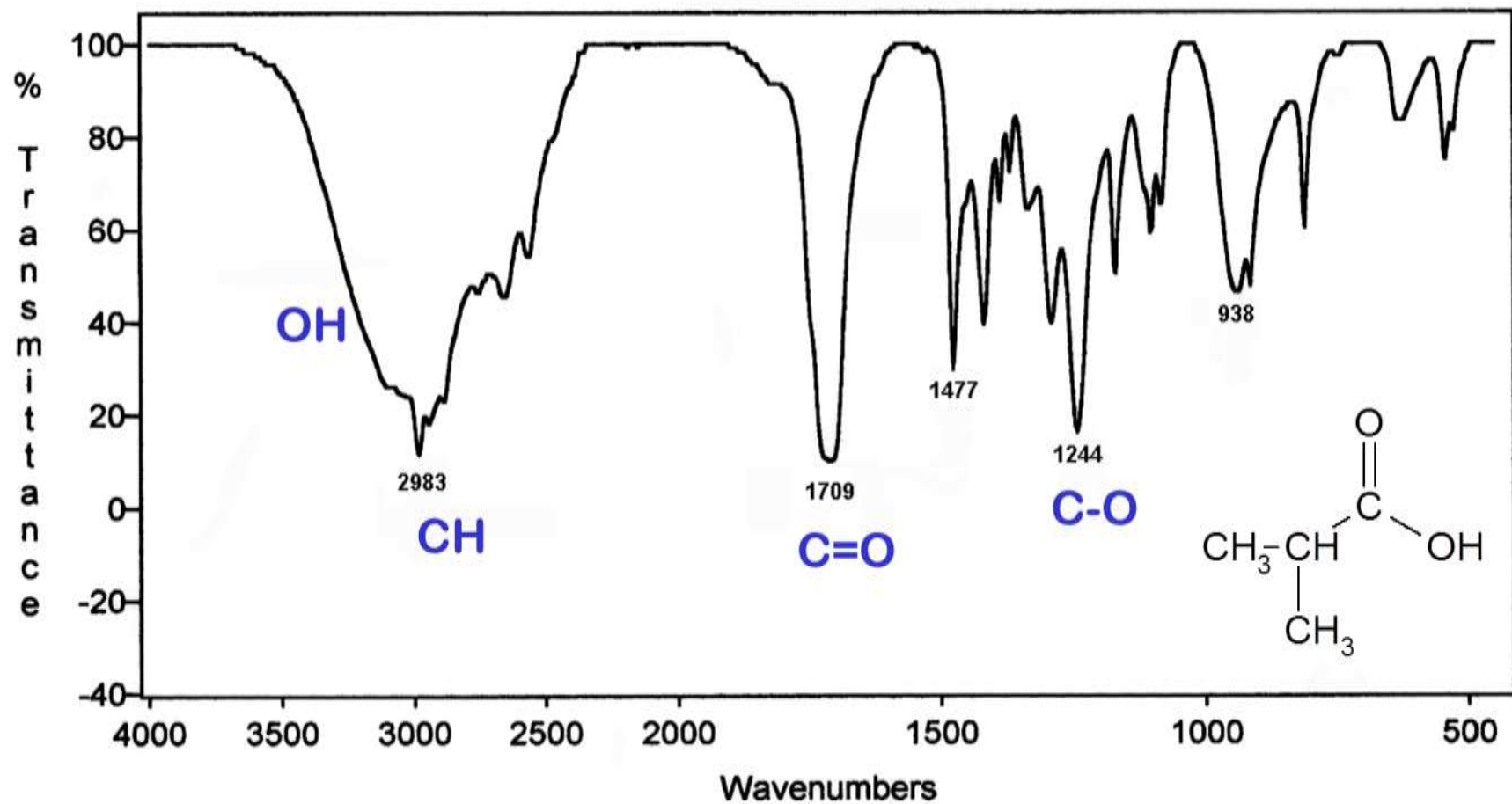
Base = 1100

Cyclohexanol



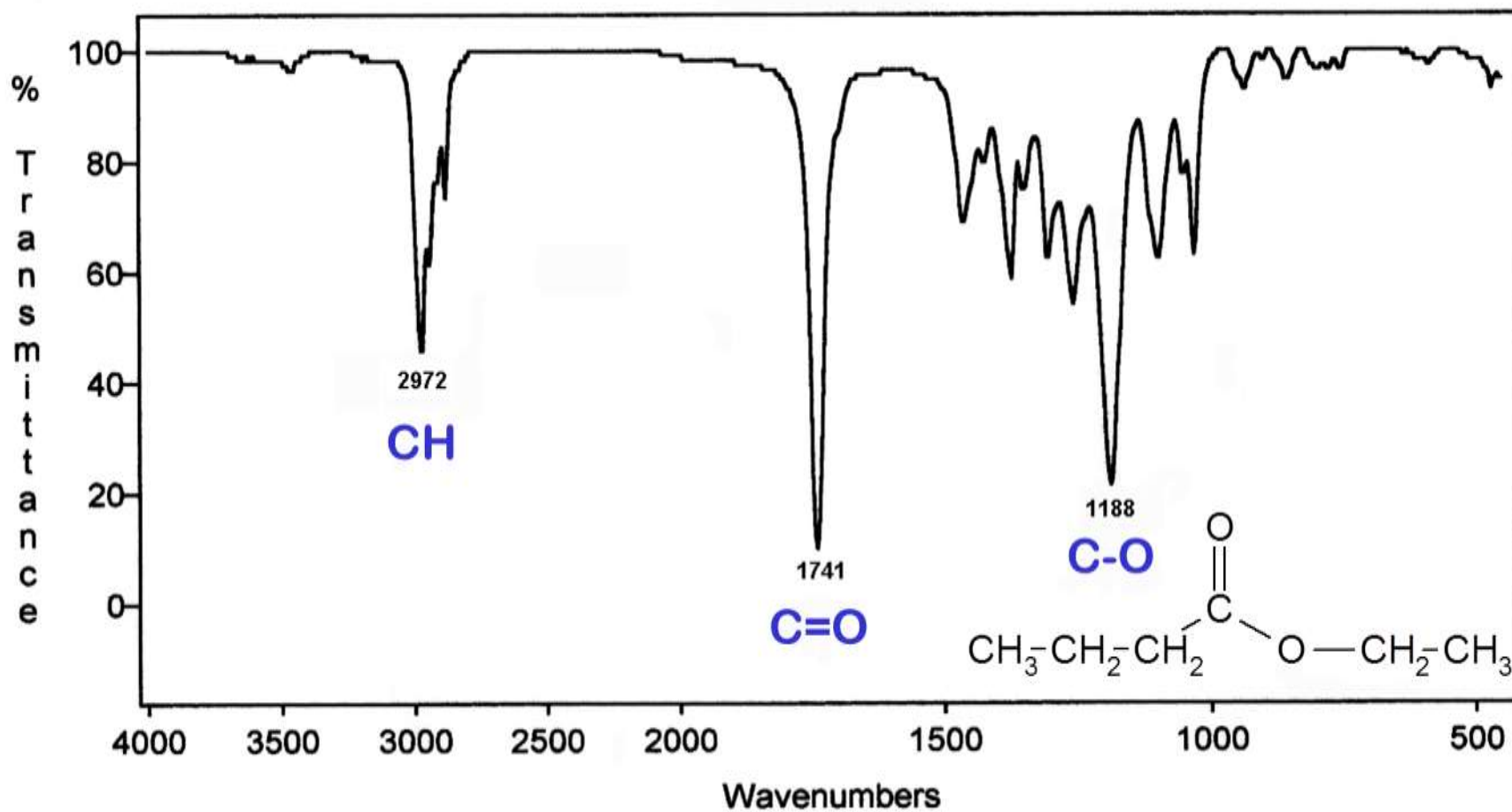
Carboxylic acid

2-Methylpropanoic Acid

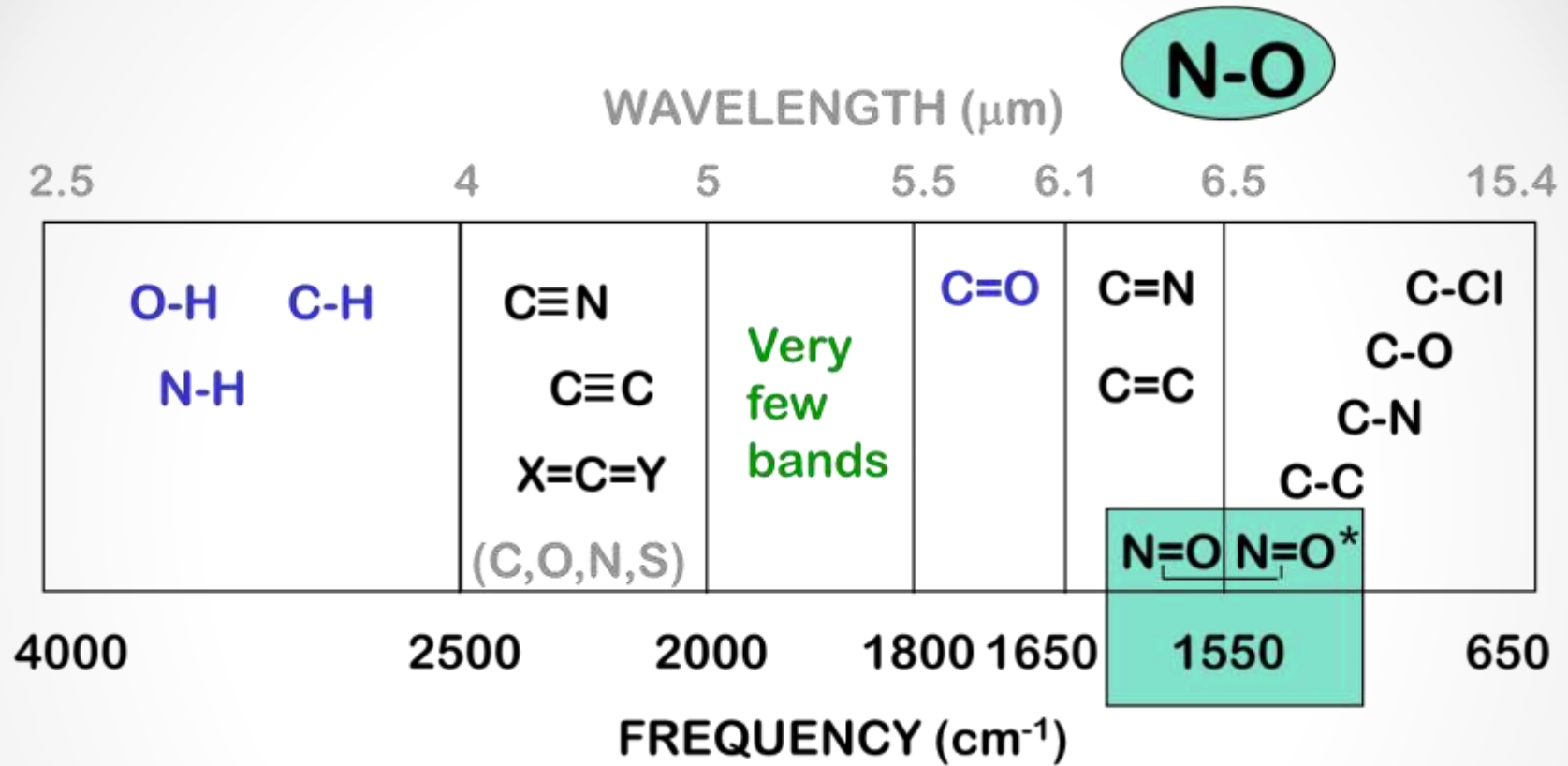


Ester

Ethyl Butanoate



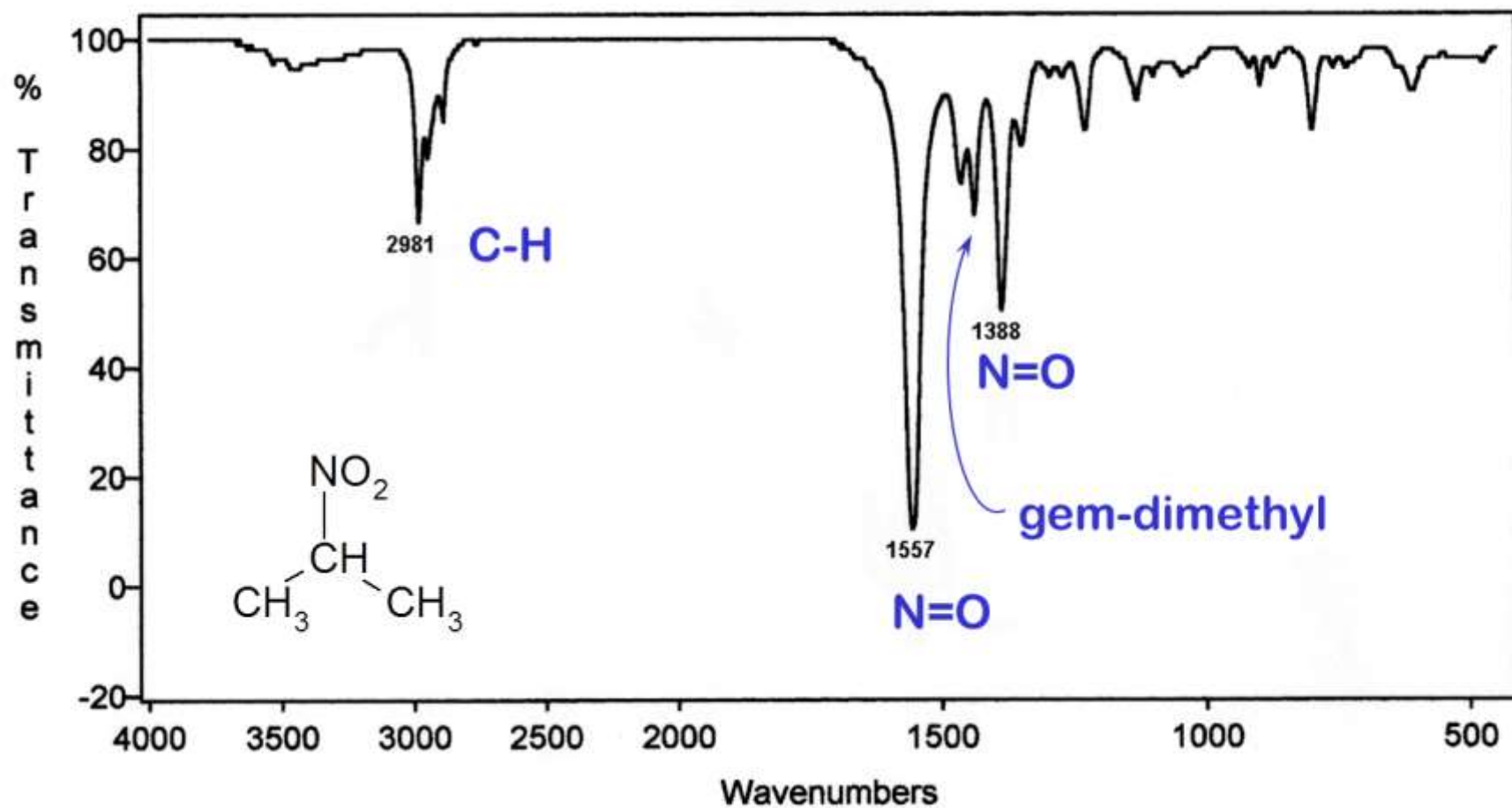
The N=O stretching region



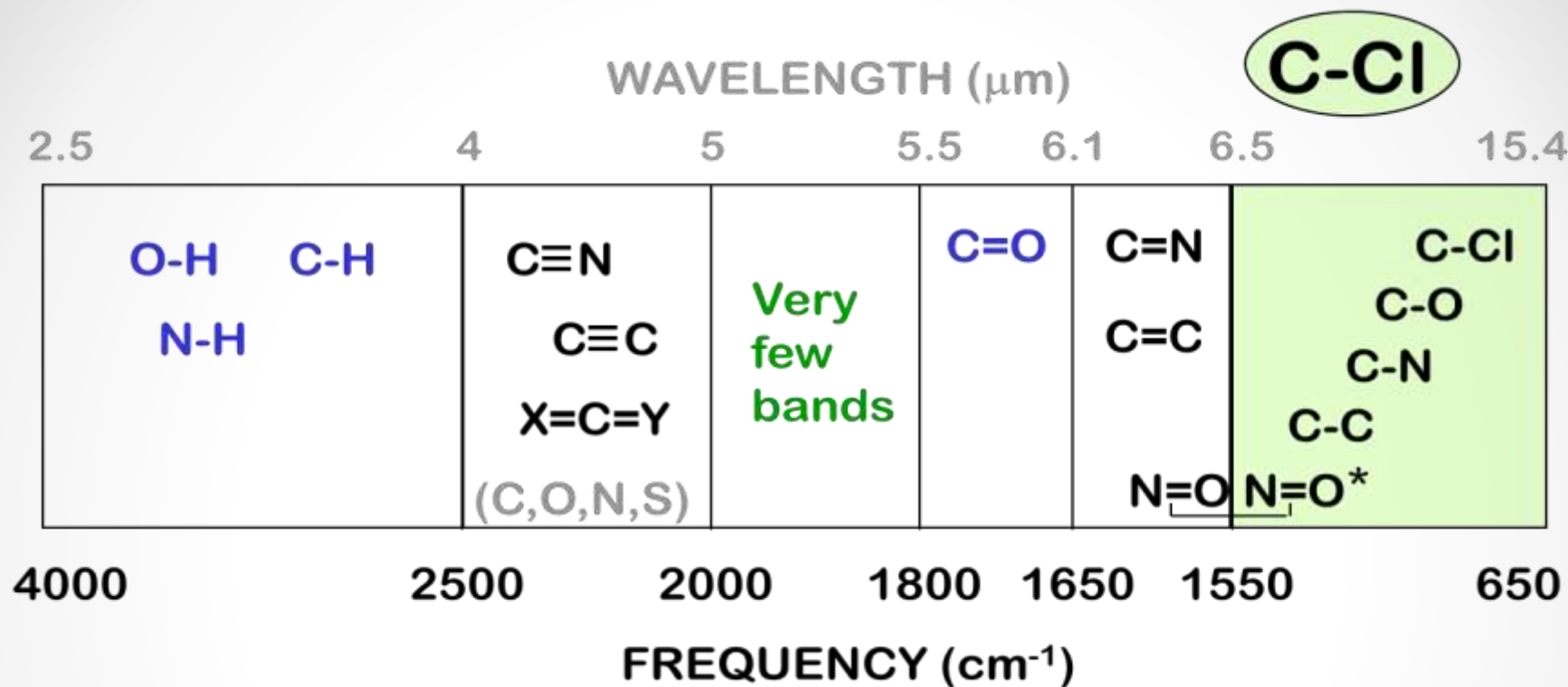
- N=O stretching : 1550 and 1350 cm^{-1} asymmetric and symmetric stretching.
- Often the 1550 cm^{-1} peak is stronger than the other one.

Nitroalkane

2-Nitropropane

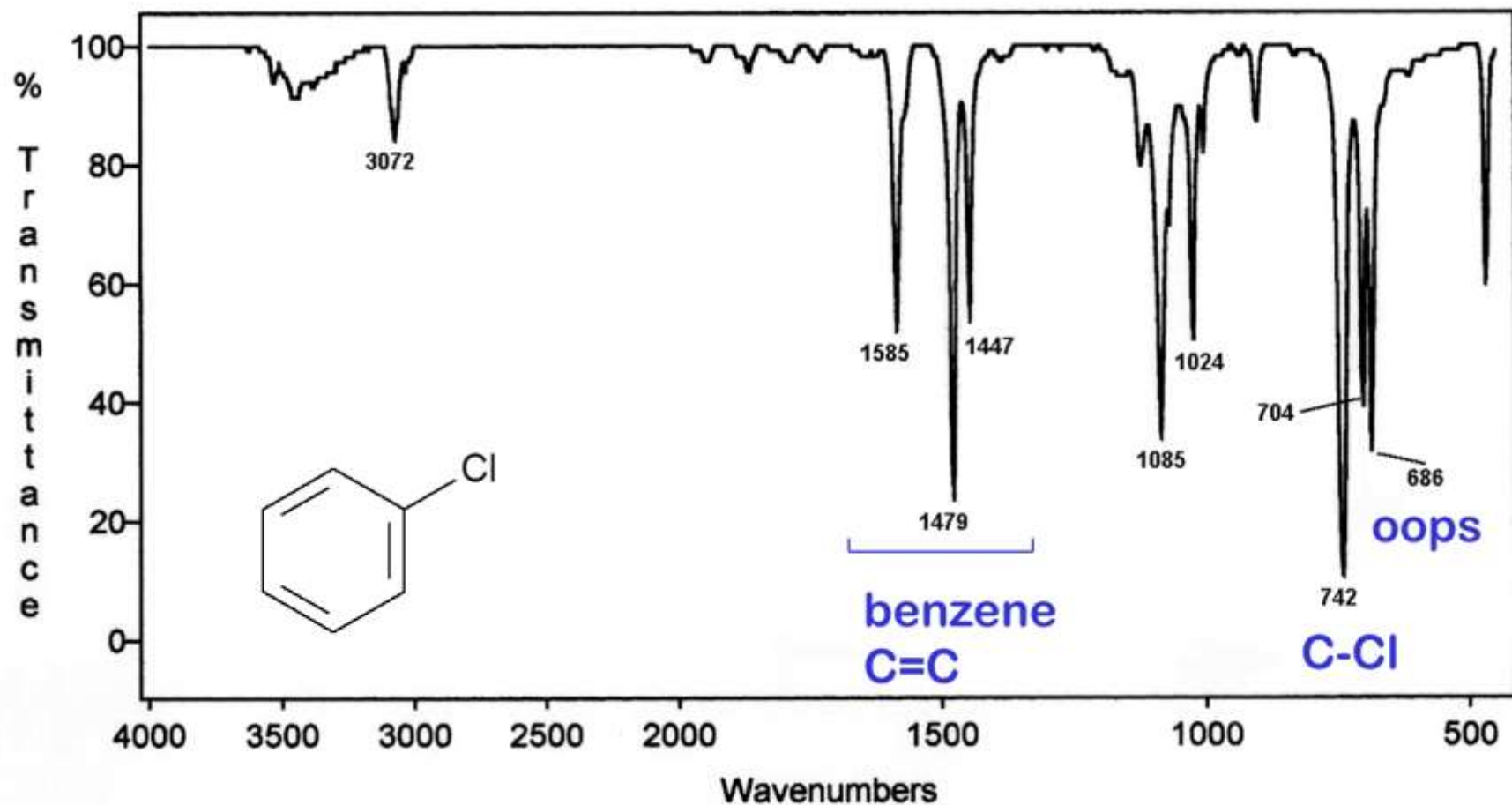


The C-X stretching region

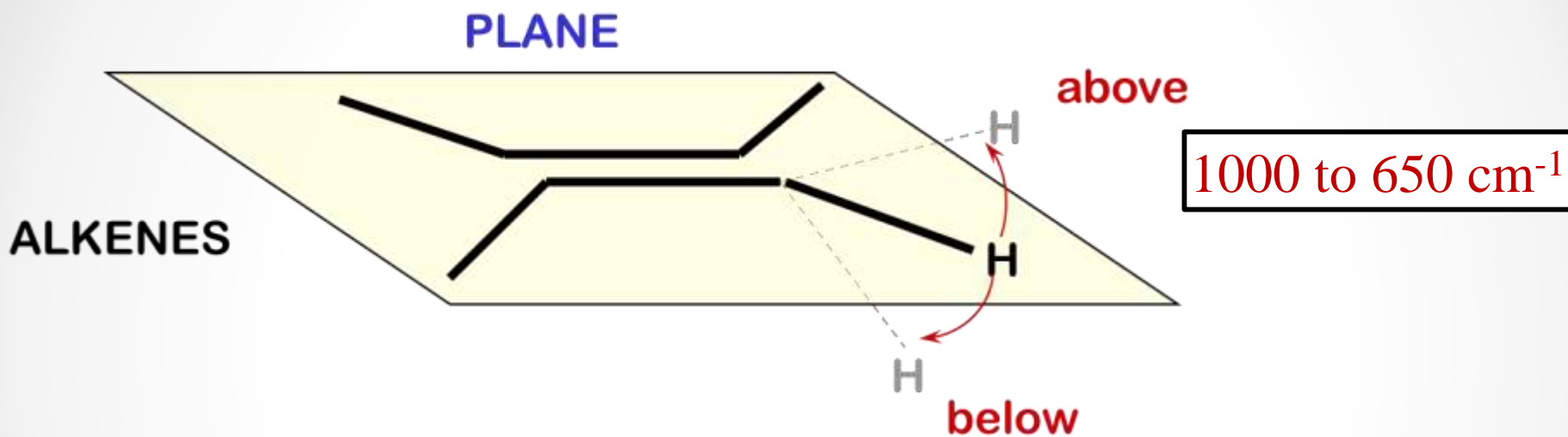


- C-Cl 785 to 540 cm^{-1} , often hard to find amongst the fingerprint bands!!
- C-Br and C-I appear outside the useful range of infrared spectroscopy.
- C-F bonds can be found easily, but are not that common.

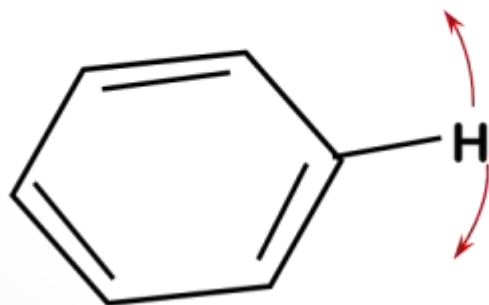
Chlorobenzene



C-H Out-of-Plane Bending (OOPS)



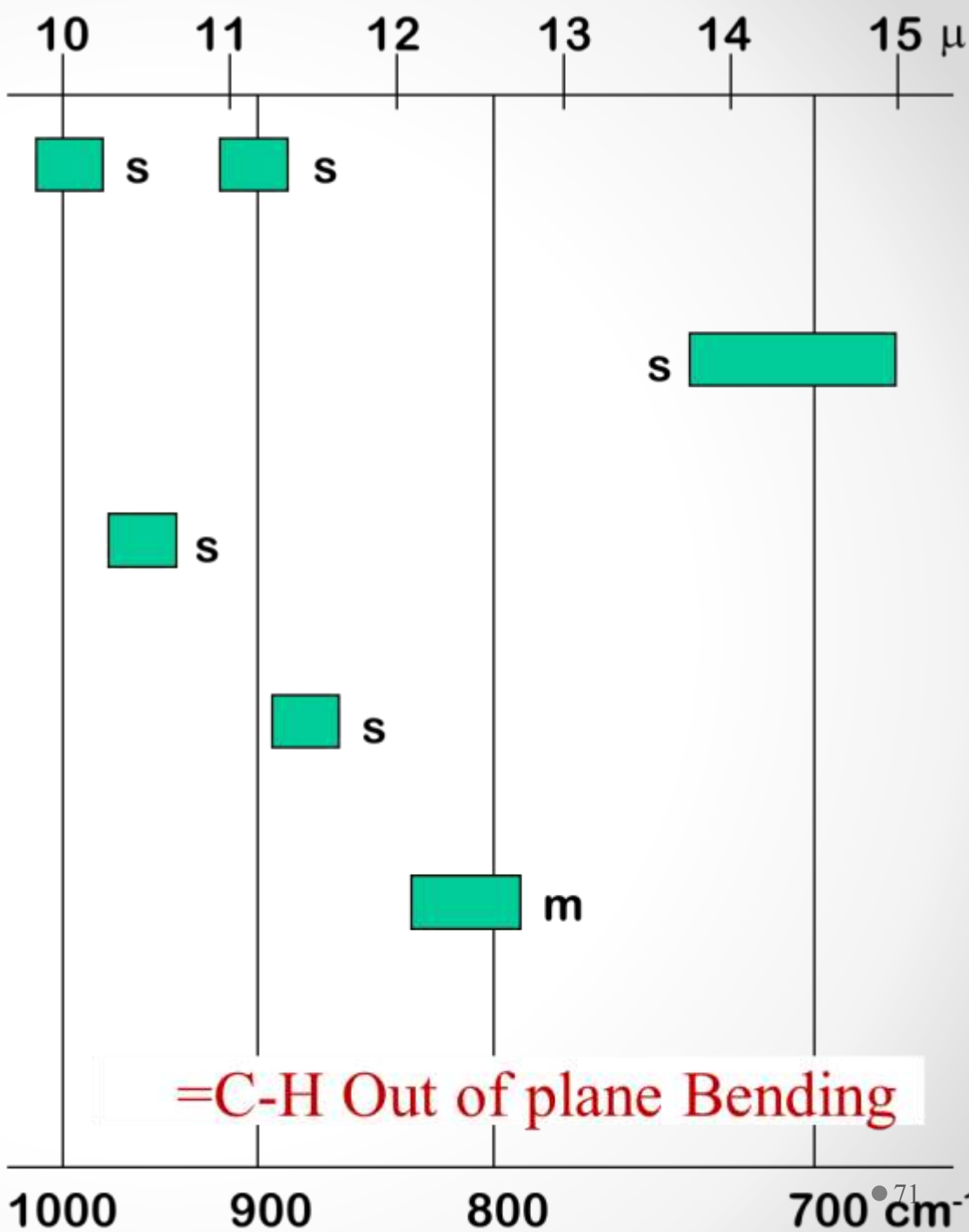
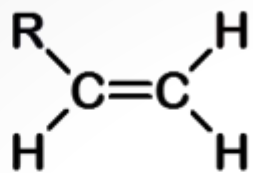
**also with
BENZENES**



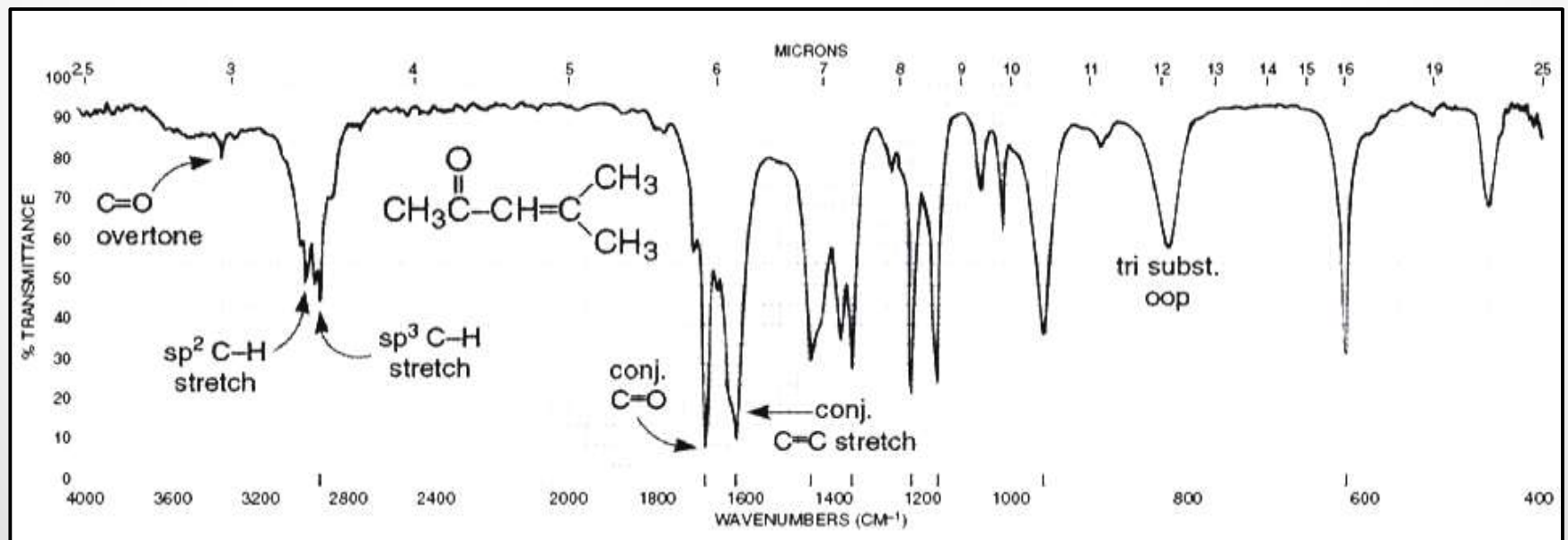
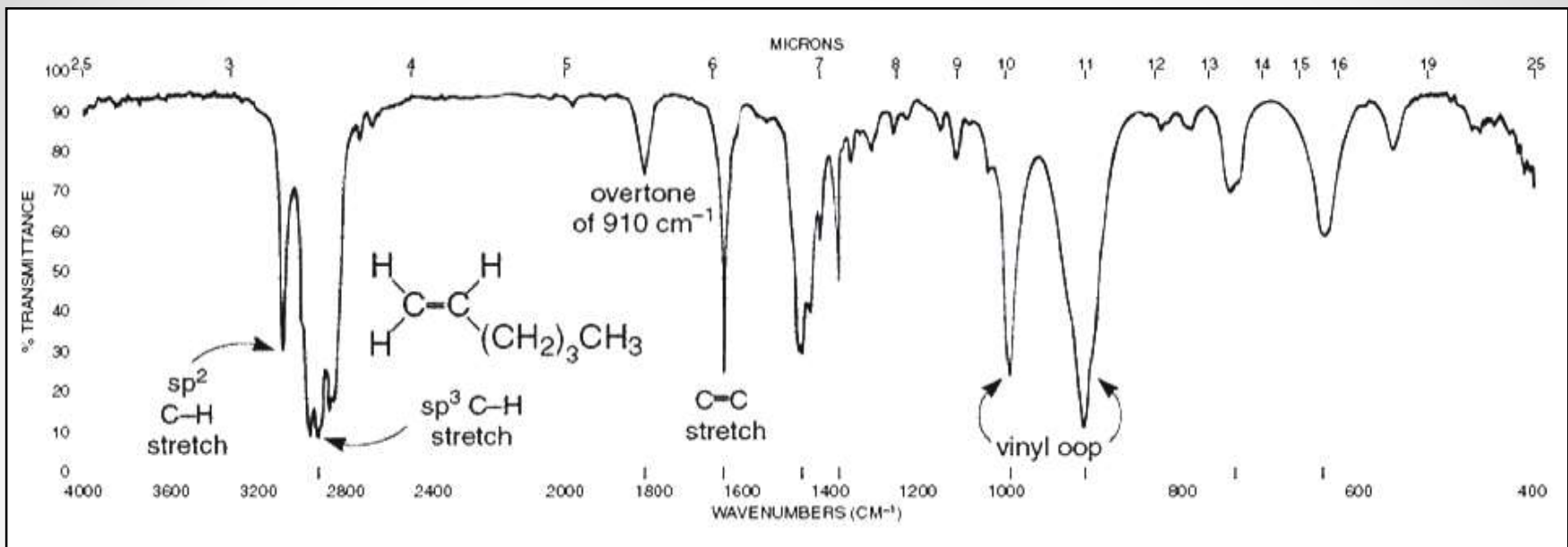
900 to 690 cm^{-1}

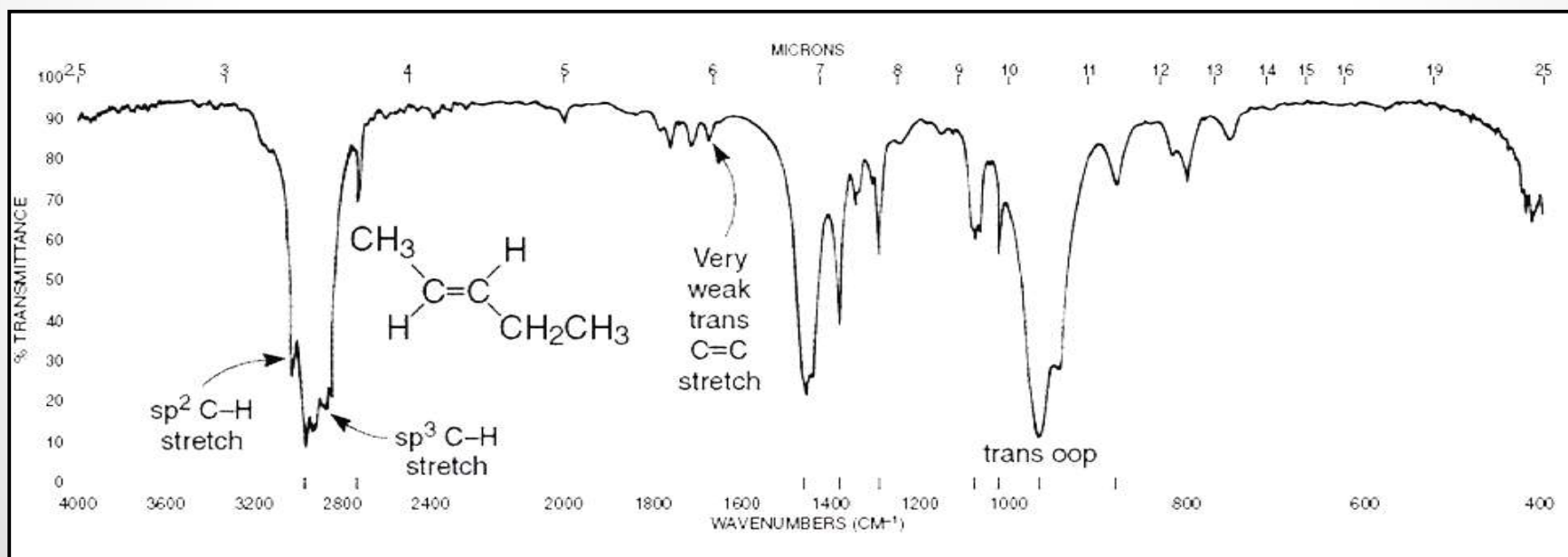
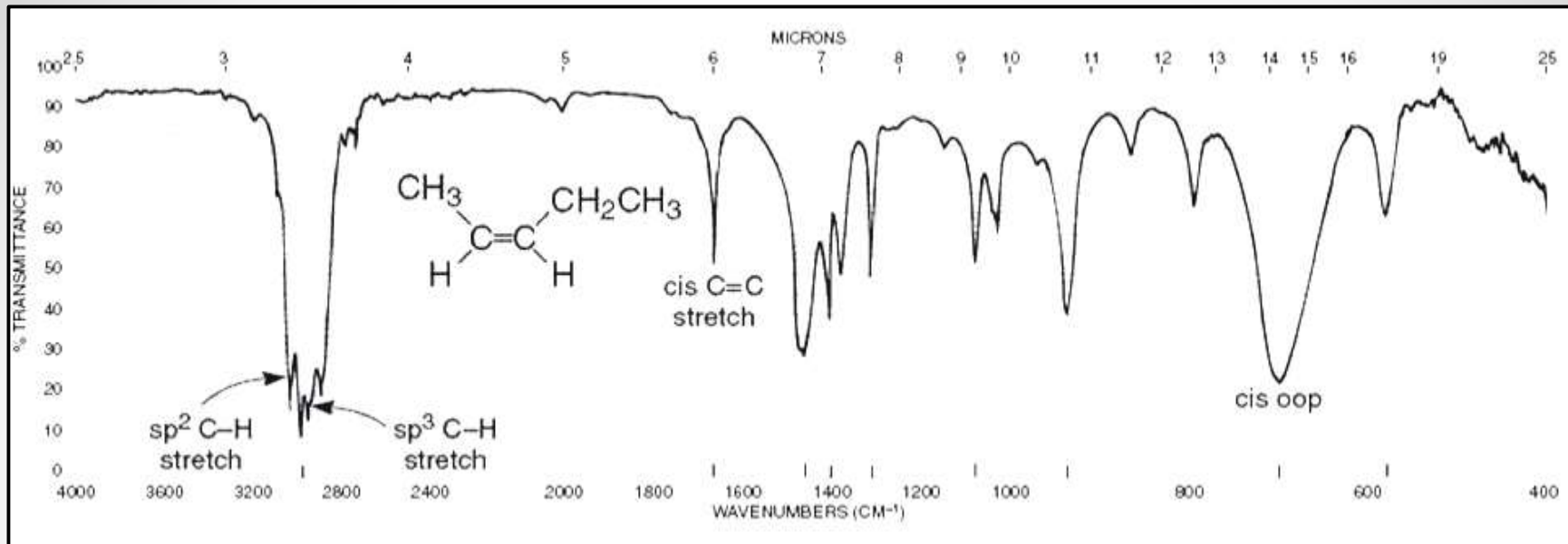
Alkenes

Monosubstituted



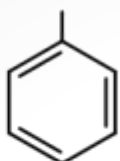
=C-H Out of plane Bending





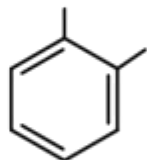
Benzenes

Monosubstituted

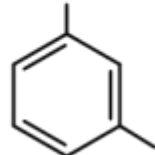


Disubstituted

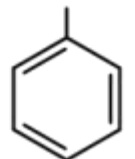
ortho



meta

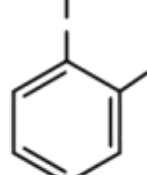


para

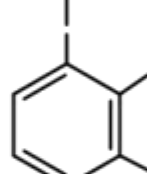


Trisubstituted

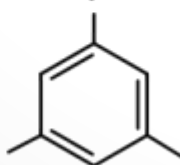
1,2,4



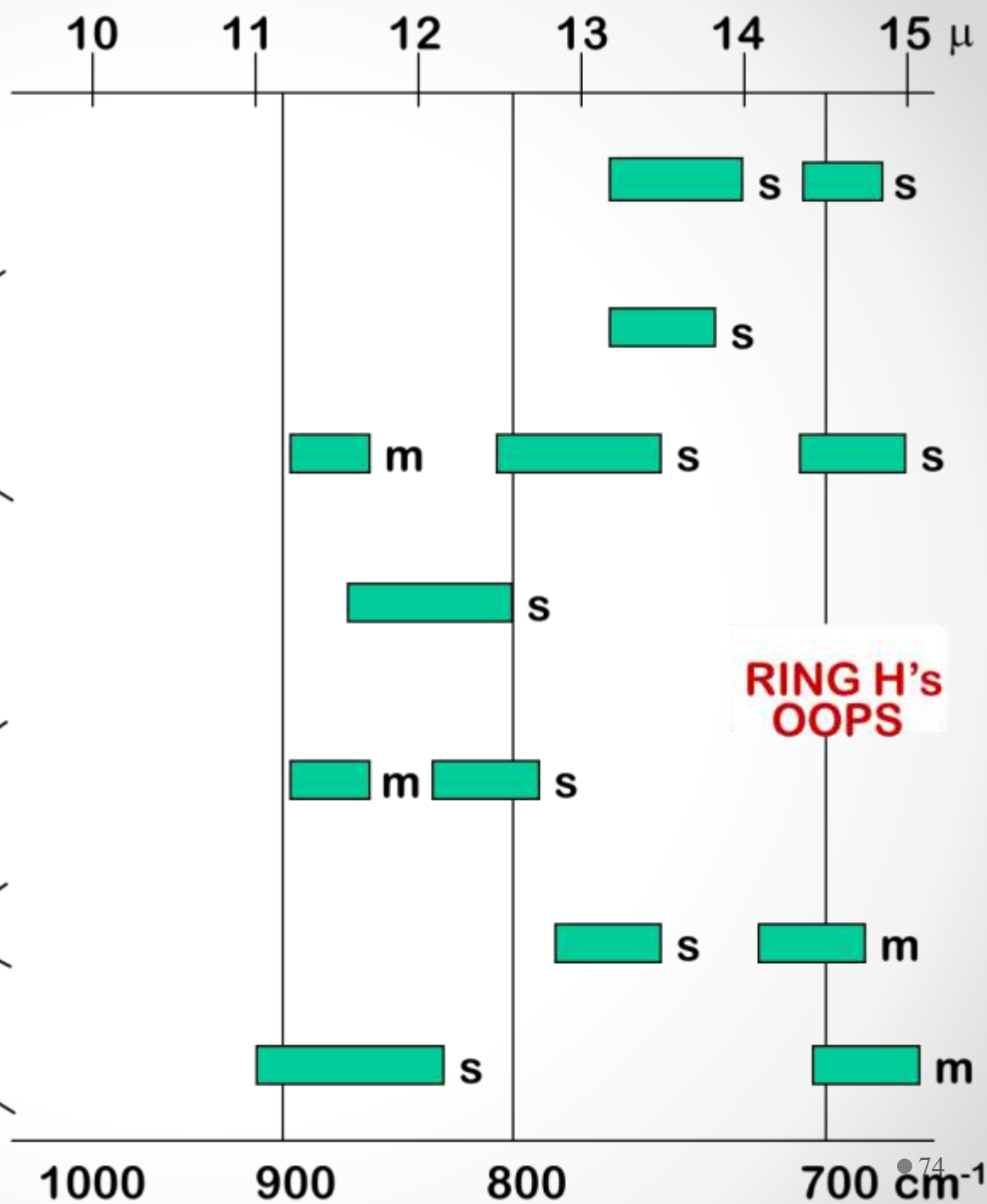
1,2,3

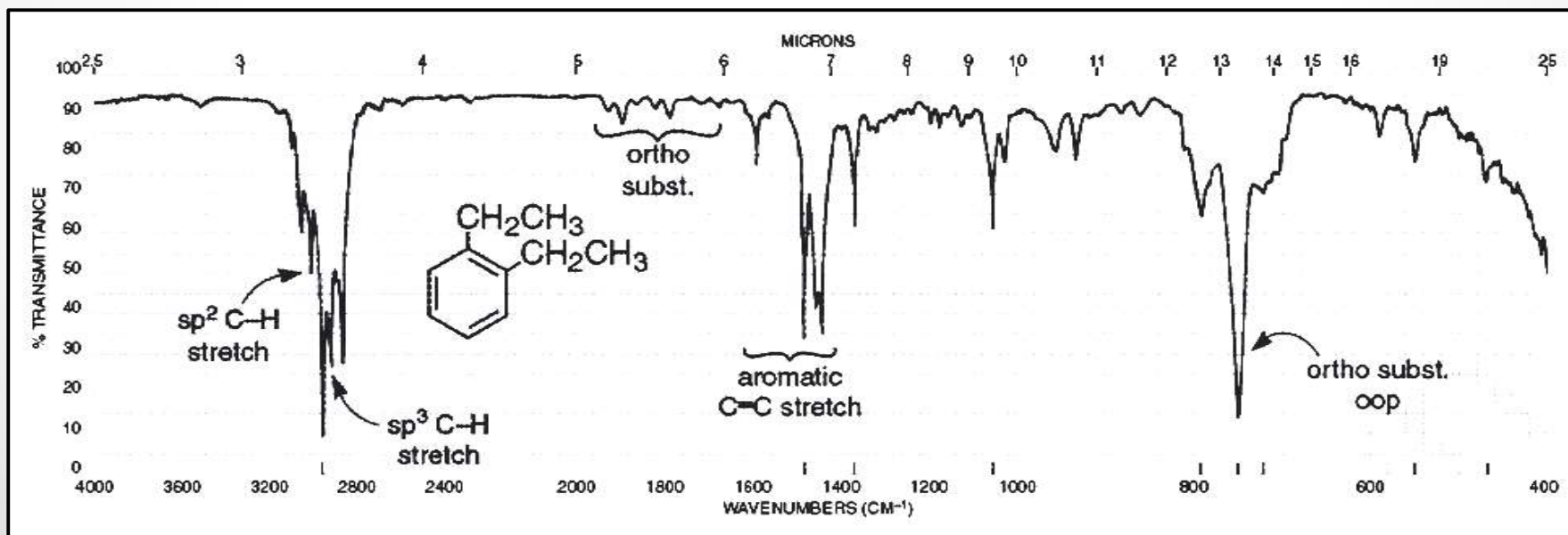
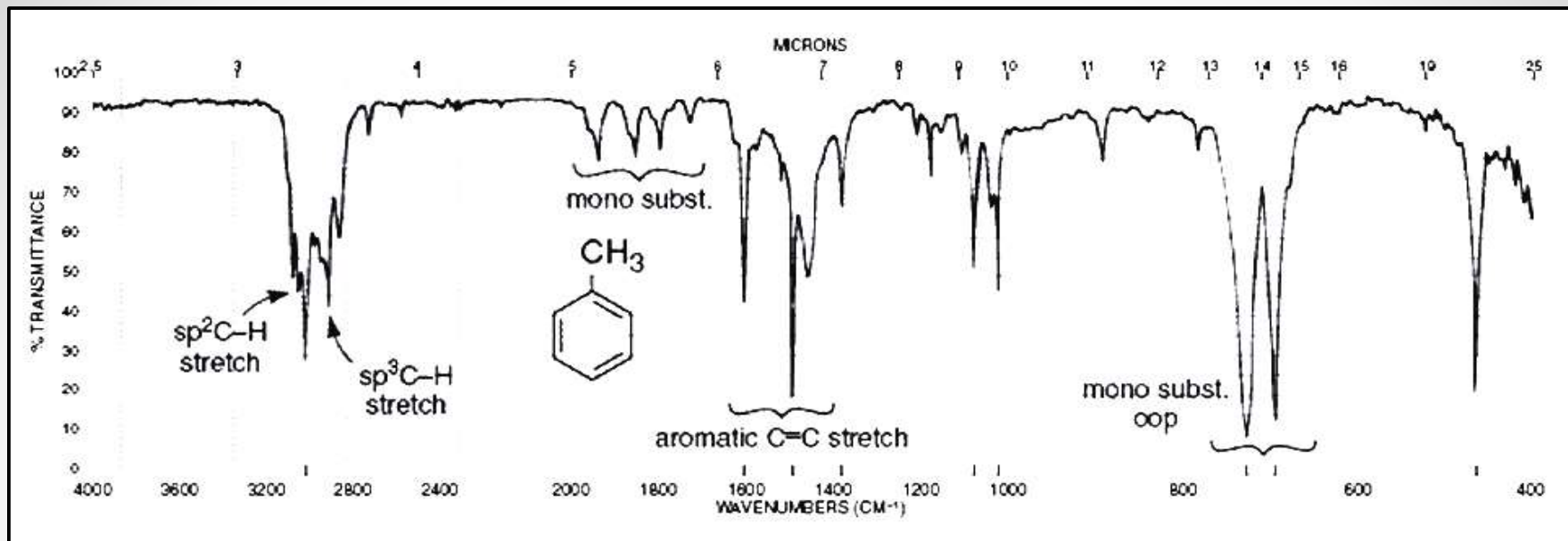


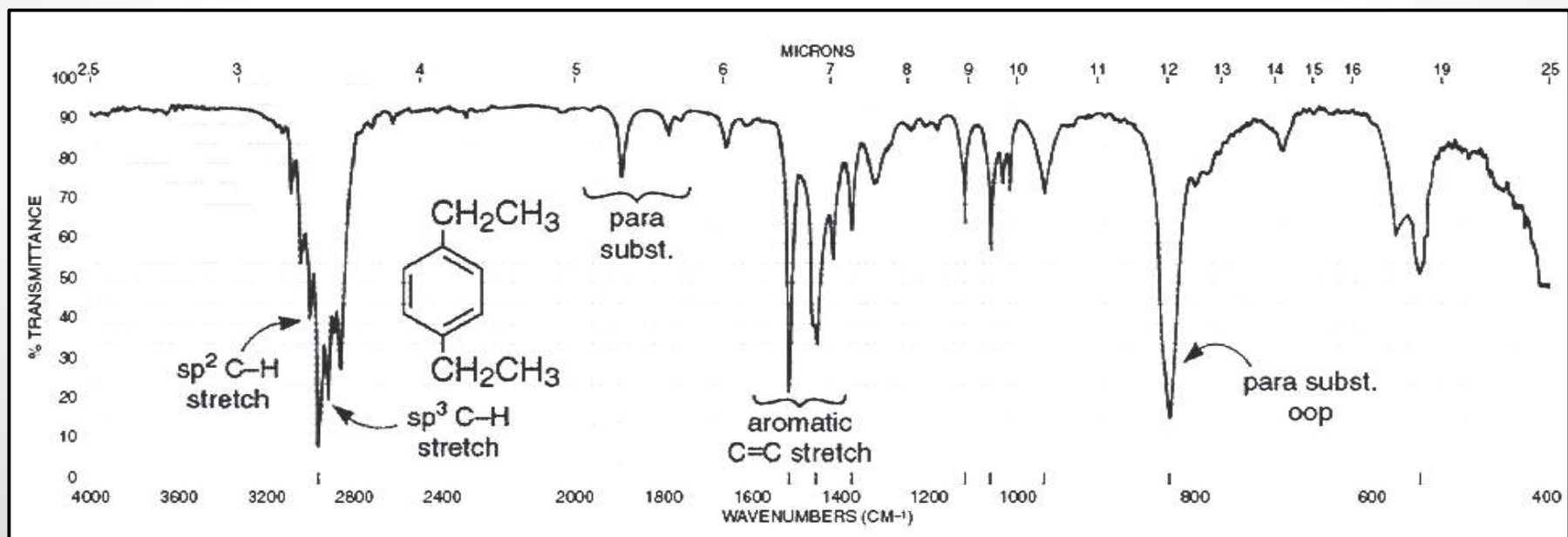
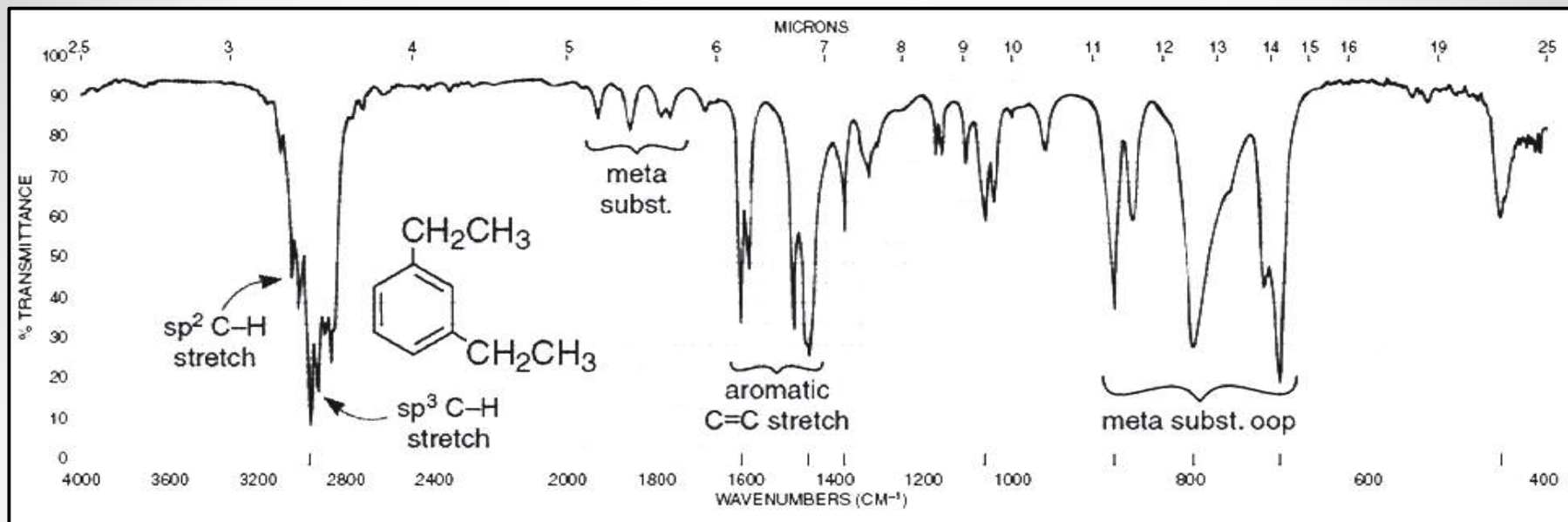
1,3,5



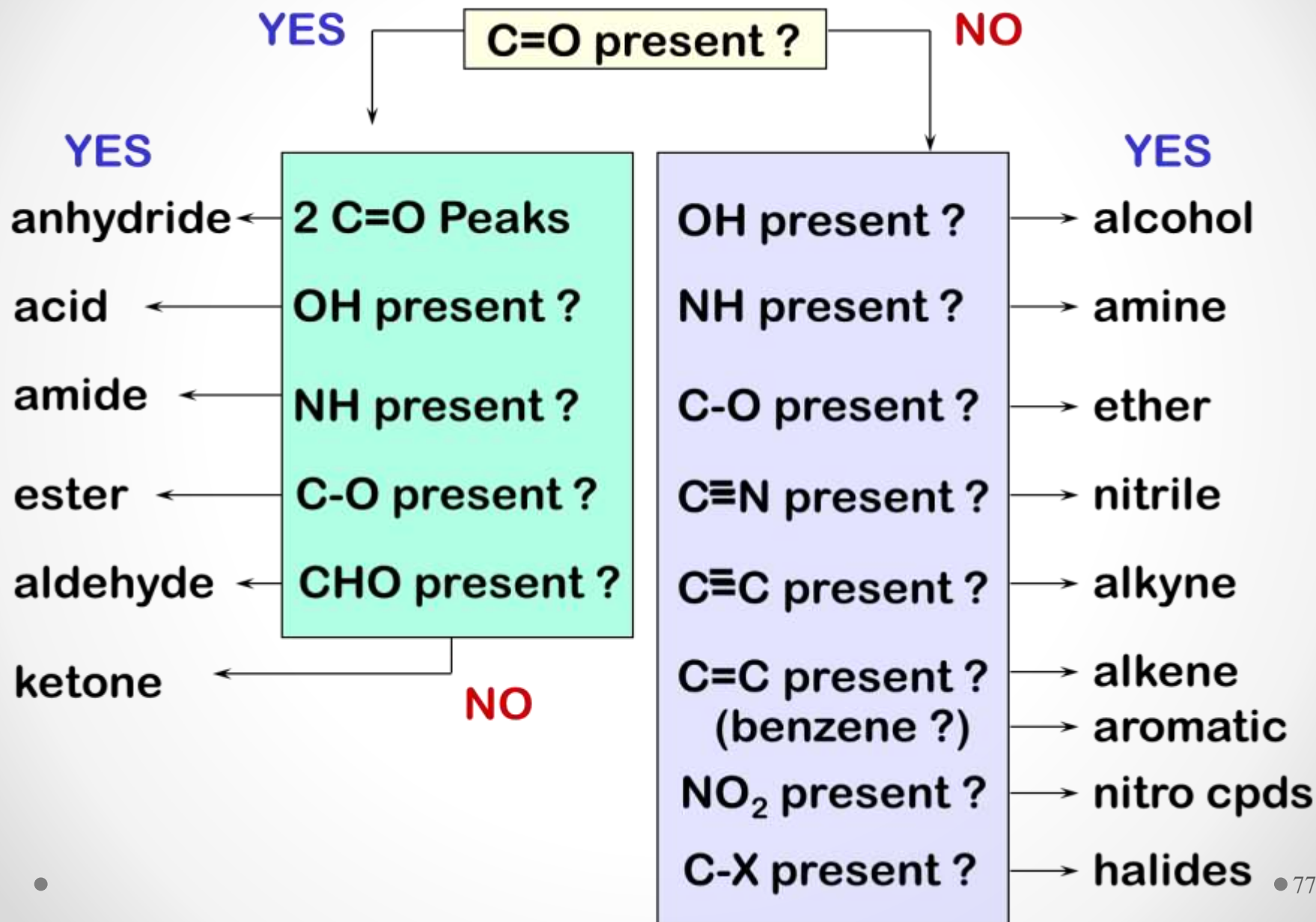
combination bands







Final Summary



The minimum you need to know

BASE VALUES	
OH	3600
NH	3400
CH	3000
C≡N	2250
C≡C	2150
C=O	1715
C=C	1650
C-O	1100

EXPANDED CH			
		3000	
3300	3100	2900	2850
≡C-H	=C-H	-C-H	2750
			-CHO

CH₂ and CH₃ bend : 1465 and 1365

1800	1735	1725	1715	1710	1690
		aldehyde		acid	
acid chloride	ester		ketone		amide
anhydride : 1810 and 1760					
EXPANDED C=O					

benzene C=C : between 1400 and 1600

Know also the effects of H-bonding, conjugation and ring size.

تشخيص المركبات بواسطة طيف الرنين النووي للبرتون H-NMR

1

ا.د سناء عبد الصاحب عبد الكريم
جامعه بغداد – كلية العلوم للبنات
– قسم الكيمياء

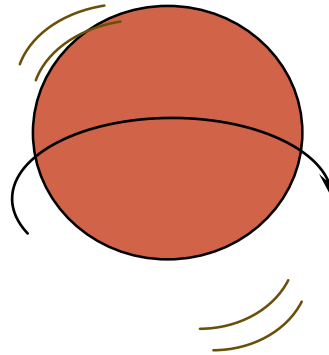
Introduction

- NMR is the most powerful tool available for organic structure determination.

- It is used to study a wide variety of nuclei:
 - ^1H
 - ^{13}C
 - ^{15}N
 - ^{19}F
 - ^{31}P

Nuclear Spin

The nuclei of some atoms have a property called “Spin”.



- Elements with either odd mass or odd atomic number have the property of nuclear “spin”.
- Each spin-active nucleus has a number of spins defined by its spin quantum number, **I**
- The number of spin states is **$2I + 1$**

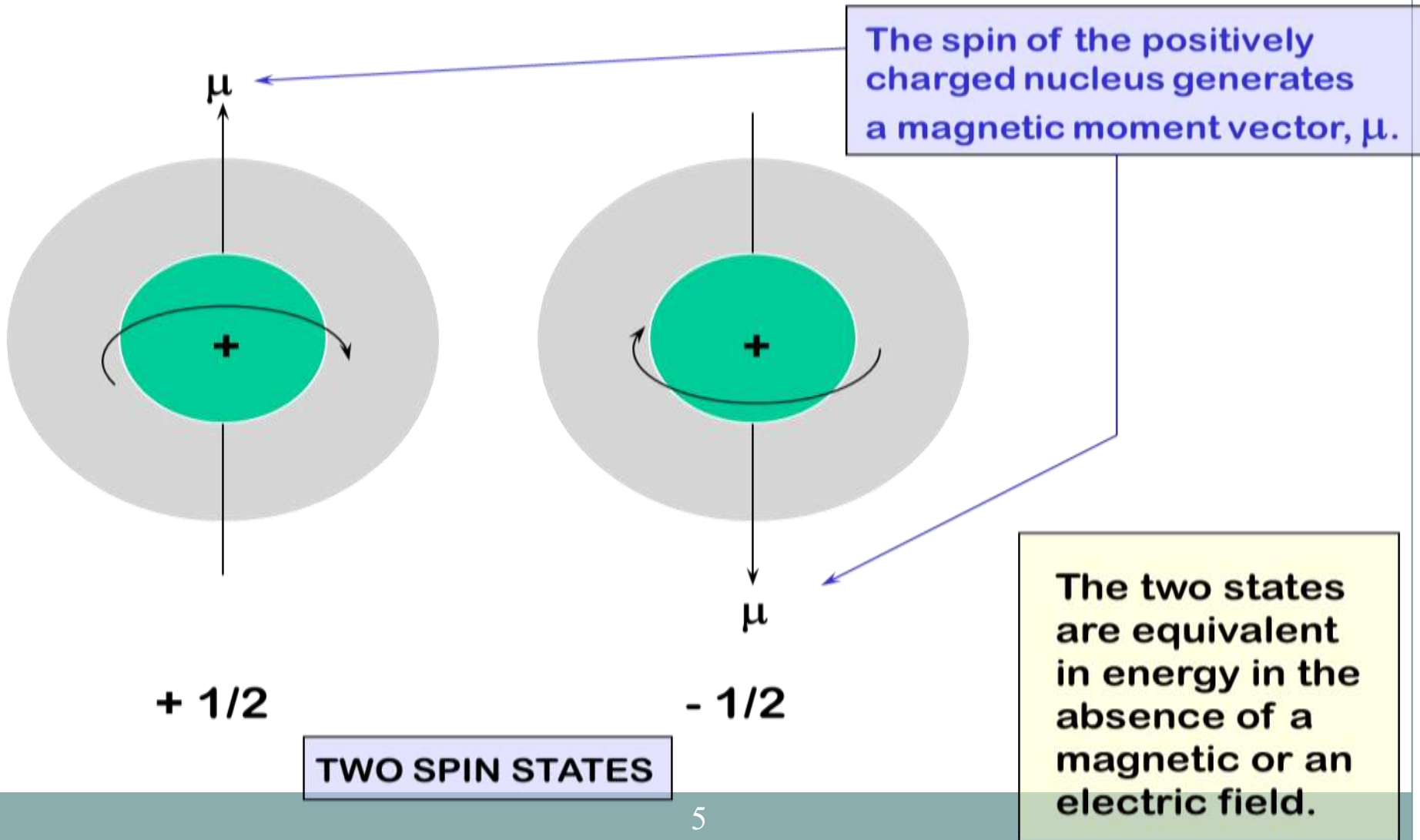
Spin Quantum Numbers of Some Common Nuclei

Mass No	Atomic No	I
Odd	Odd or Even	$1/2, 3/2, 5/2$
Even	Even	0
Even	Odd	1, 2, 3

Element	^1H	^2H	^{12}C	^{13}C	^{14}N	^{16}O	^{17}O	^{19}F	^{31}P
Nuclear Spin Quantum No (I)	$1/2$	1	0	$1/2$	1	0	$5/2$	$1/2$	$1/2$
No. of Spin States	2	3	0	2	3	0	6	2	2

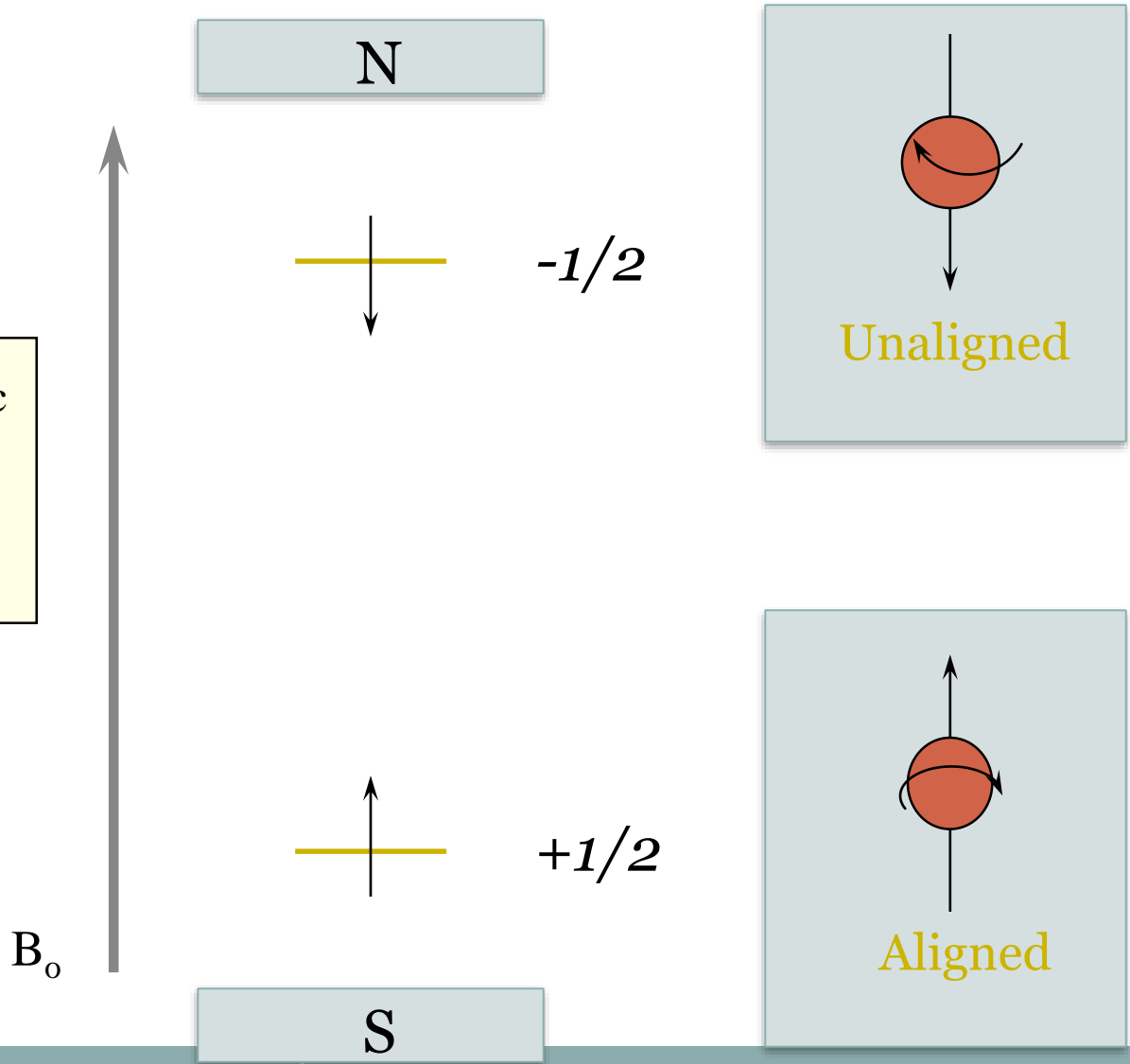
The Proton

Nuclear Spin States - Hydrogen Nucleus

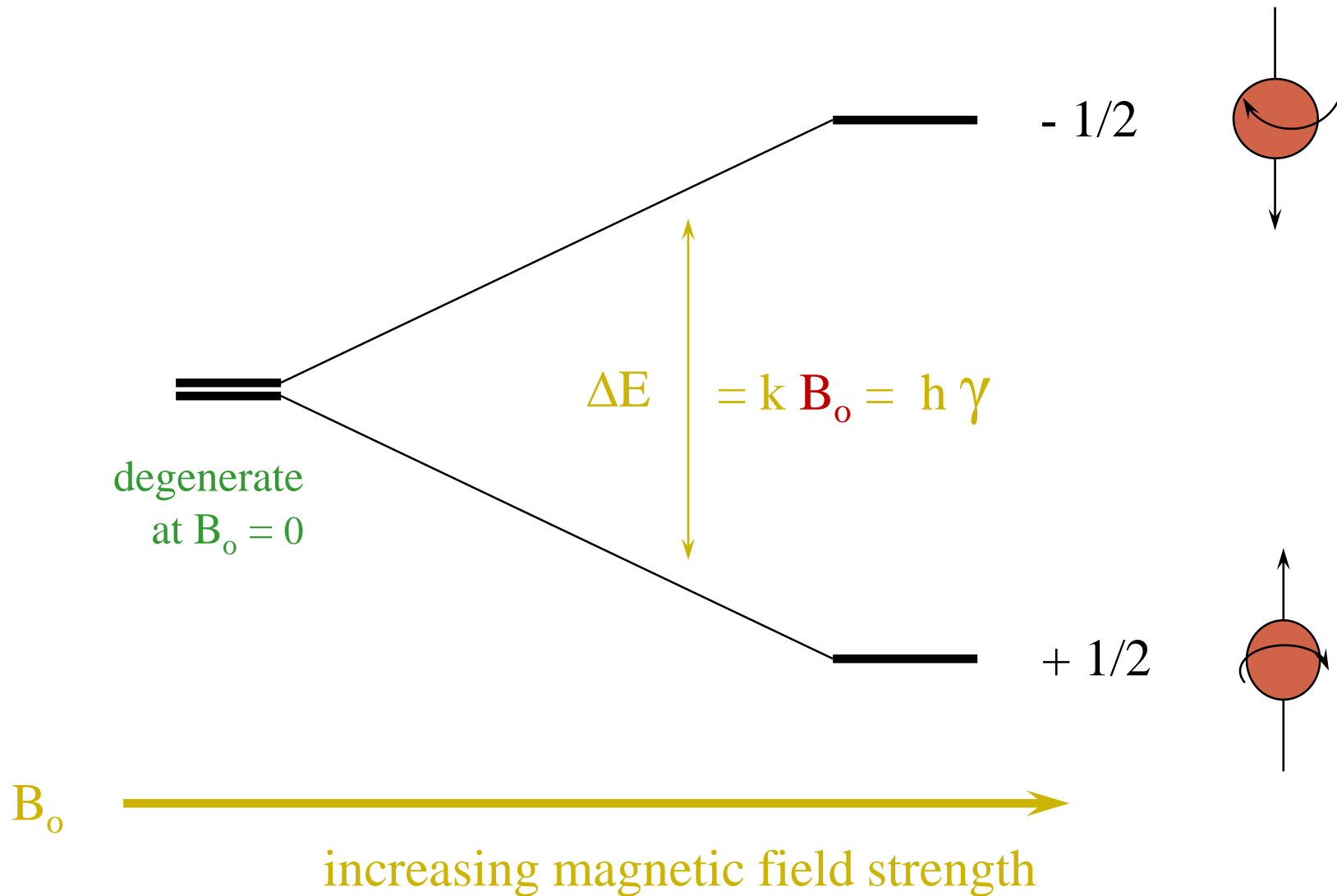


Nuclear Spin Energy Levels

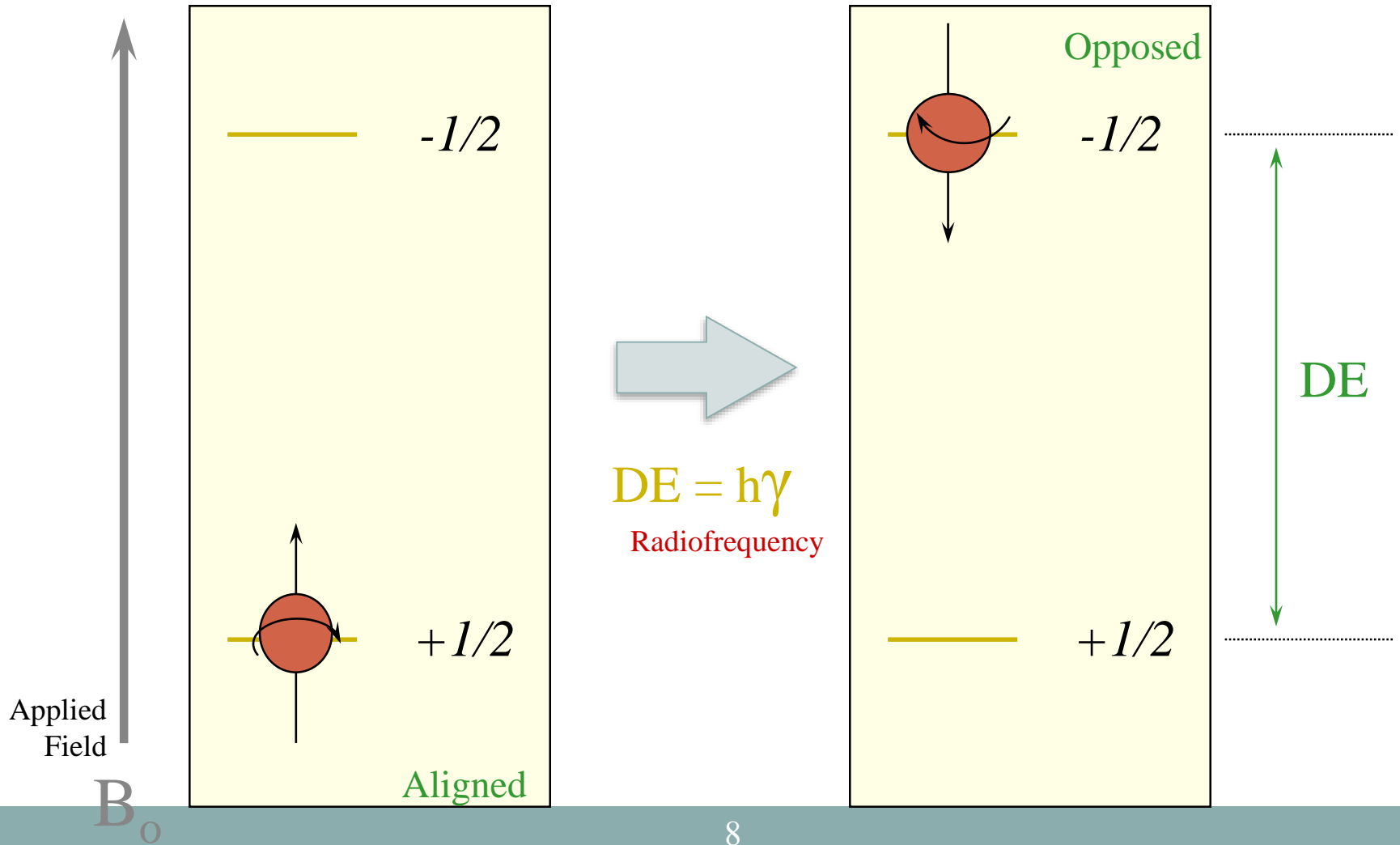
In a strong magnetic field (B_0) the two spin states differ in energy.



The Energy Separation Depends on B_0



Absorption of Energy



The Larmor Equation!!!

$$\Delta E = kB_0 = h\nu$$

can be transformed into

frequency of
the incoming
radiation that
will cause a
transition

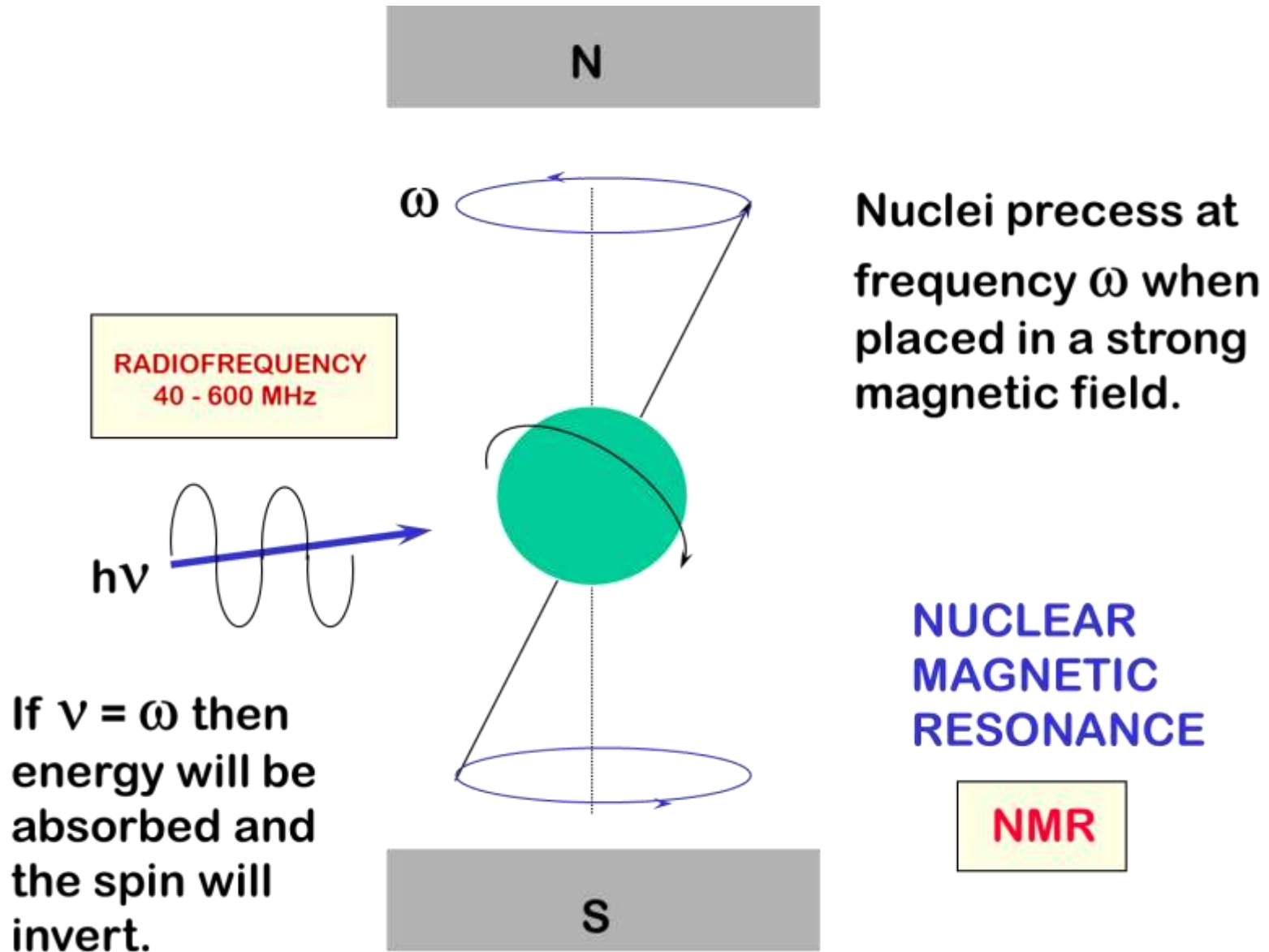
$$\nu = \left(\frac{\gamma}{2\pi} \right) B_0$$

gyromagnetic
ratio γ

strength of the
magnetic field

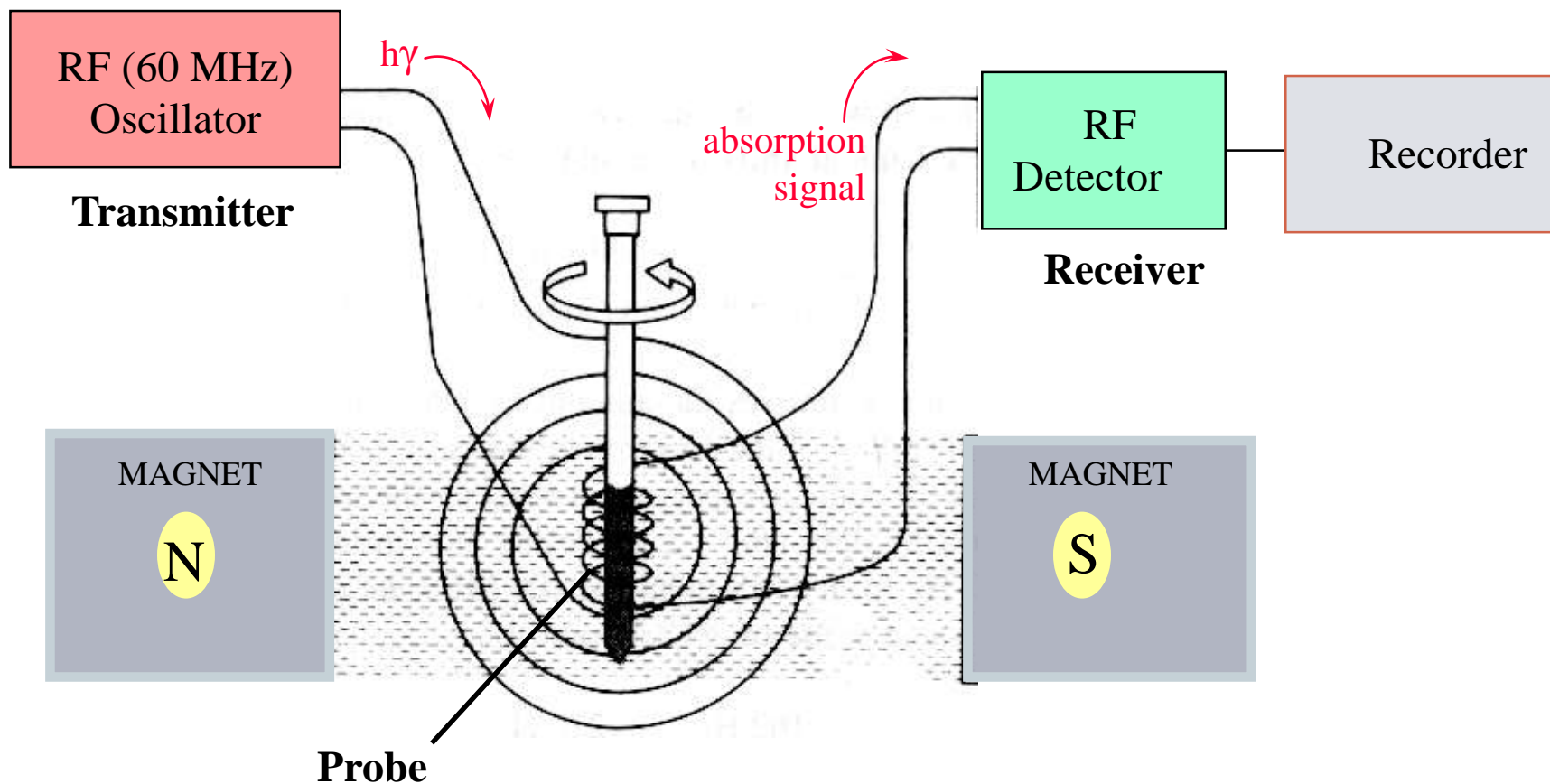
γ is a constant which is different for
each atomic nucleus (H, C, N, etc)

The “Resonance” Phenomenon



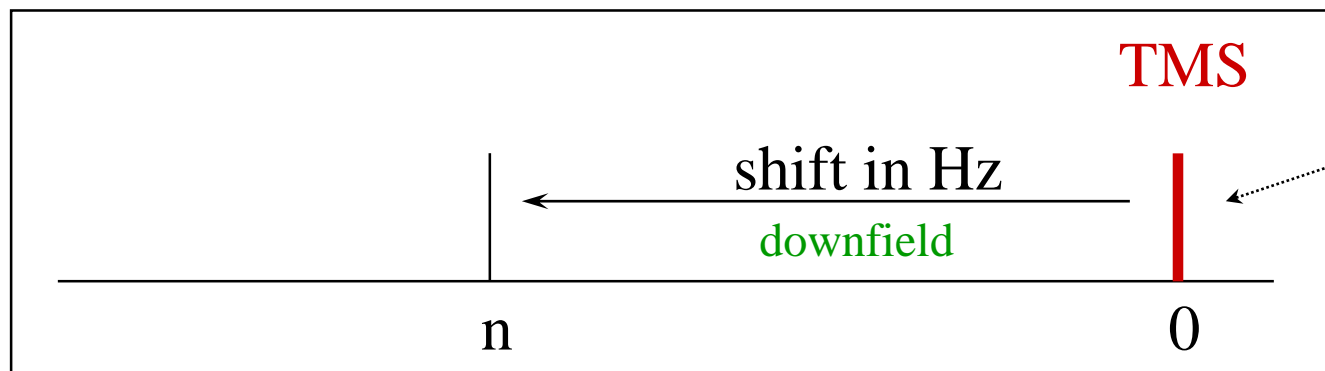
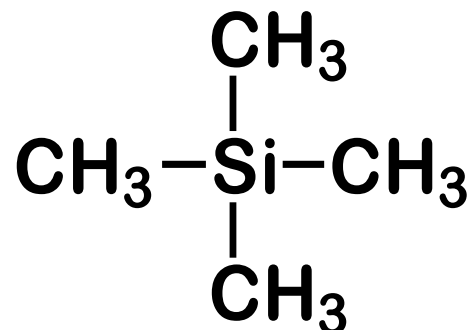
NMR Spectrometers

1- The Continuous-Wave (CW) Instruments



Peaks are Measured Relative to TMS (Tetramethylsilane)

Reference compound



Chemists originally thought no other compound would come at a higher field than TMS.

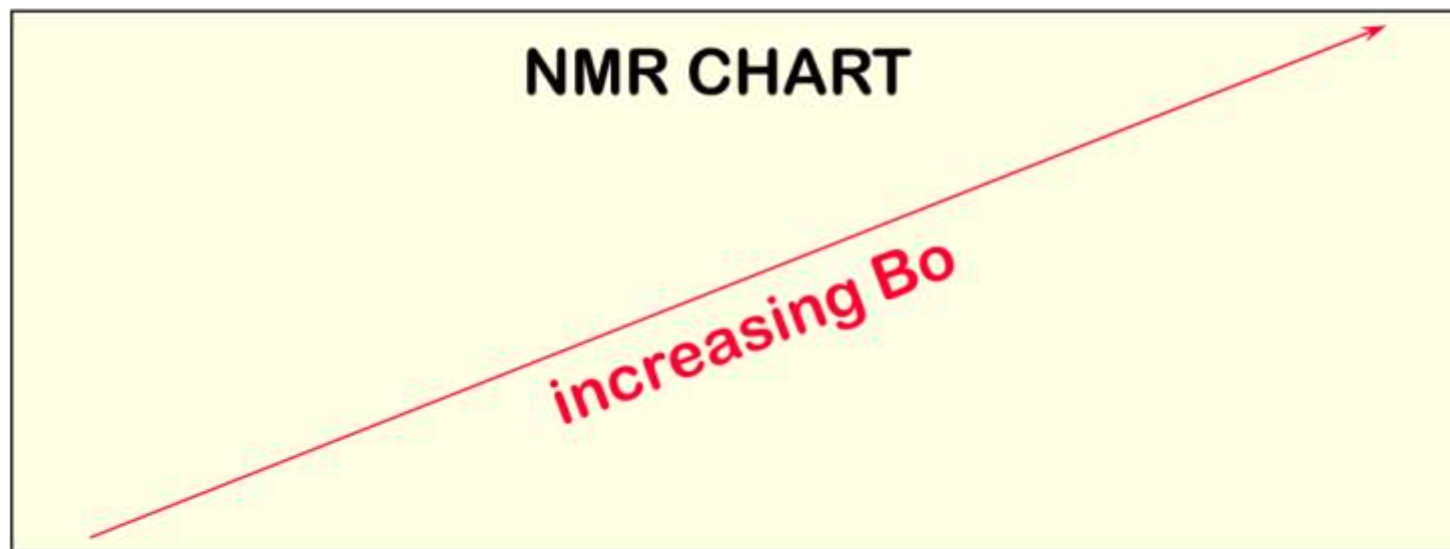
Solvents

Solvent		δ value
Tetrachlorocarbon	CCl_4	-
Carbon disulfide	CS_2	-
Acetone	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	2.0
Dimethylsulfoxide	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	2.0
Acetonitrile	CD_3CN	2.0
Water	D_2O	5.0
Chloroform	CDCl_3	7.2
Benzene	C_6D_6	7.3

IN THE CLASSICAL NMR EXPERIMENT THE INSTRUMENT SCANS FROM “LOW FIELD” TO “HIGH FIELD”

LOW
FIELD

HIGH
FIELD



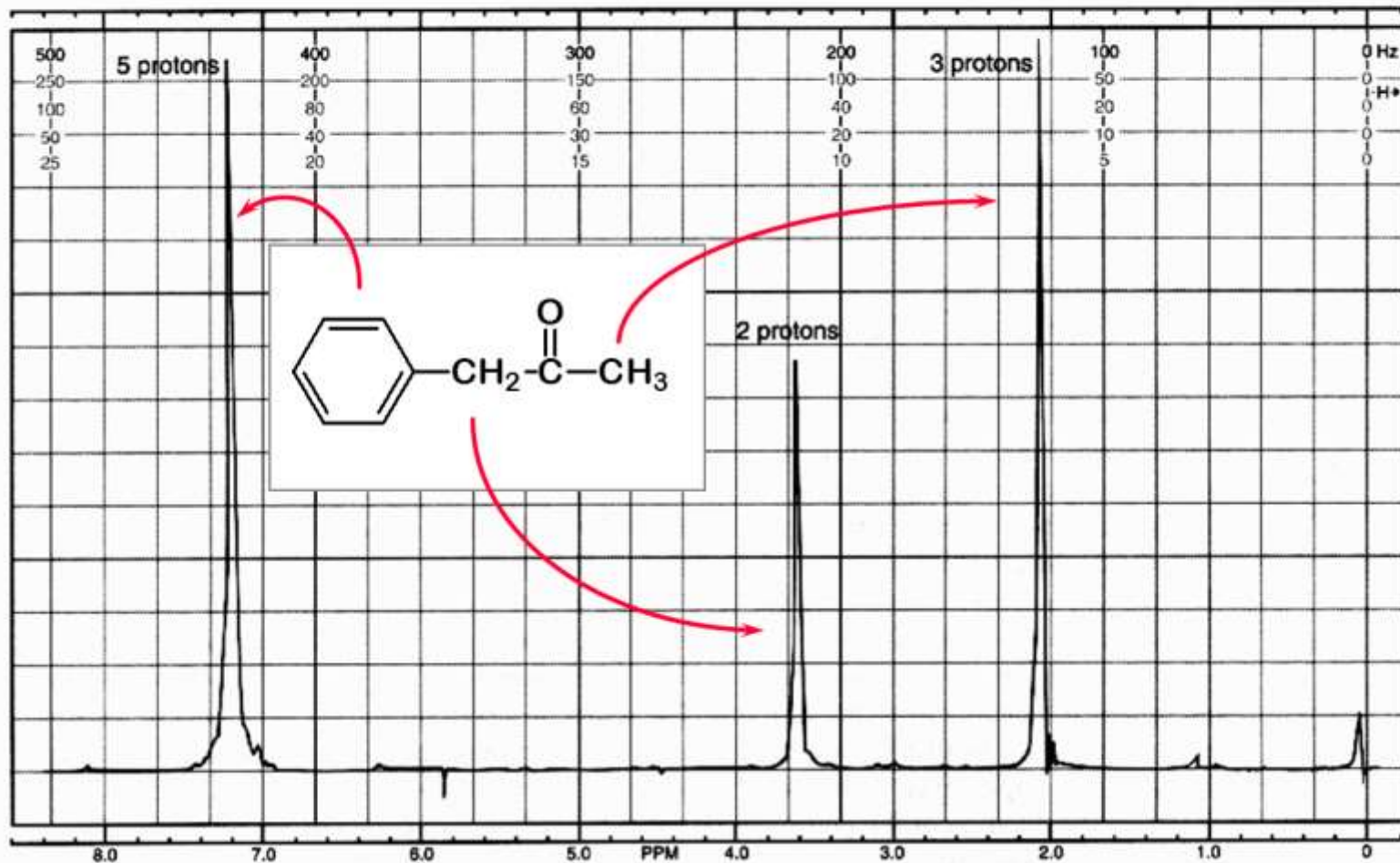
DOWNFIELD

UPFIELD



scan

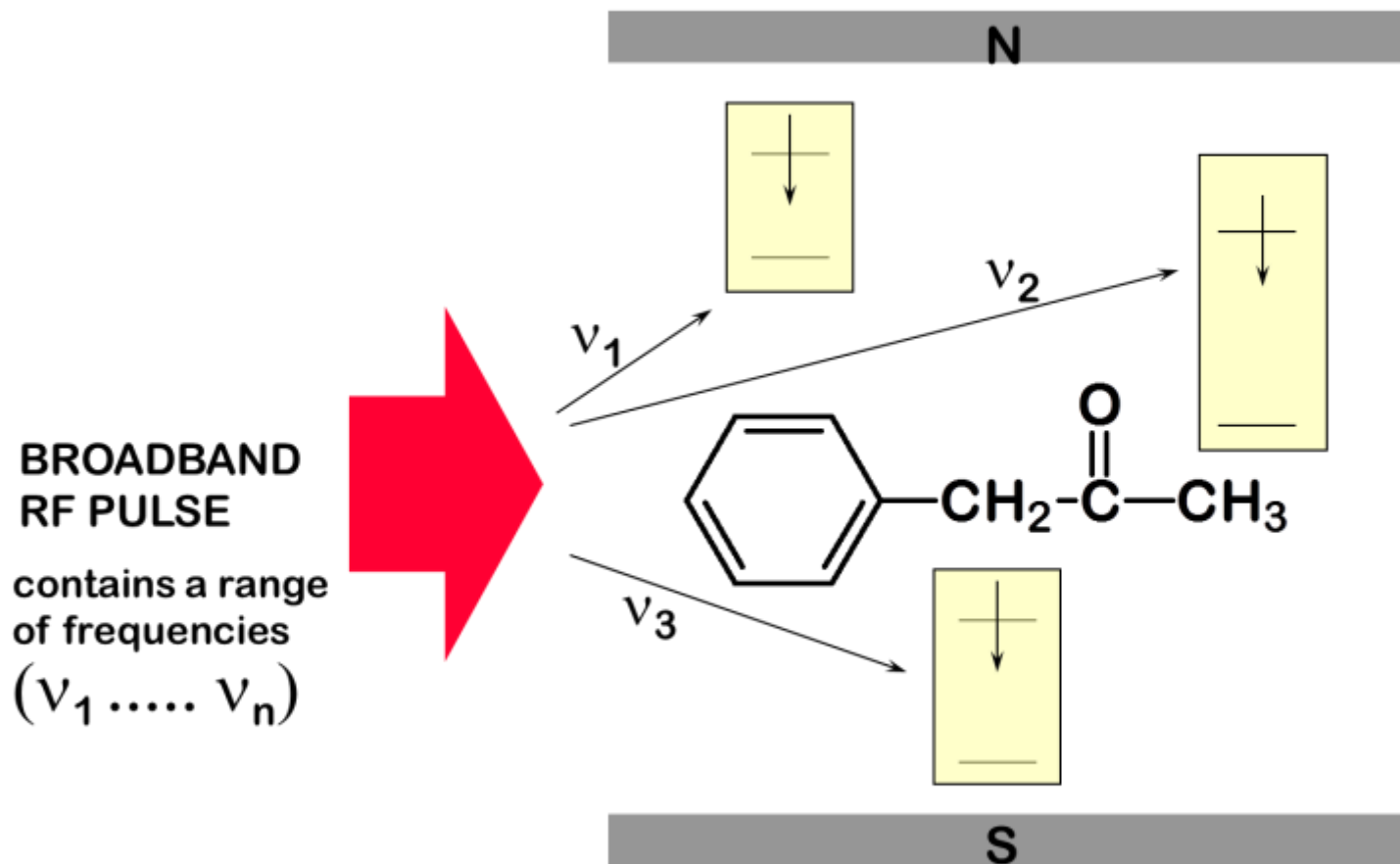
NMR Spectrum of Phenylacetone



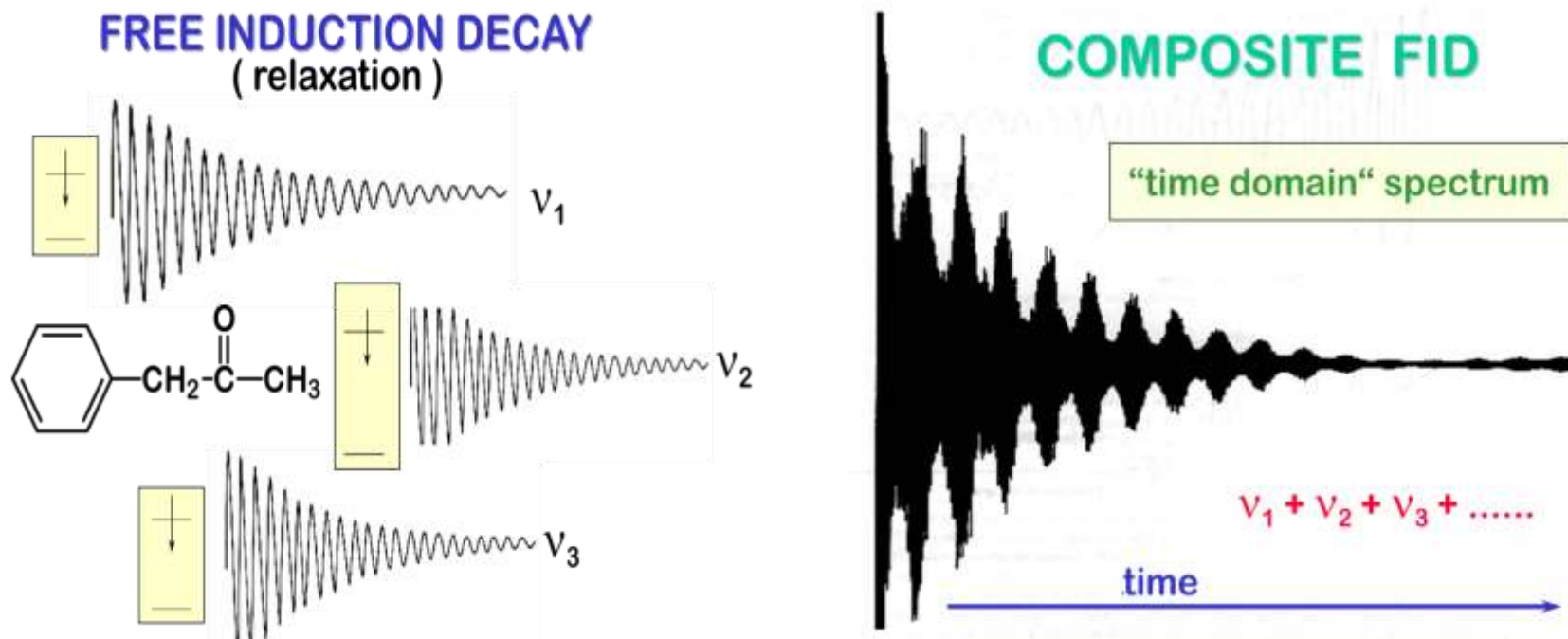
NMR Spectrometers

2- Fourier Transform (FT) Instruments

PULSED EXCITATION



All types of hydrogen are excited simultaneously with the single RF pulse.



A mathematical technique that resolves a complex FID signal into the individual frequencies that add together to make it.



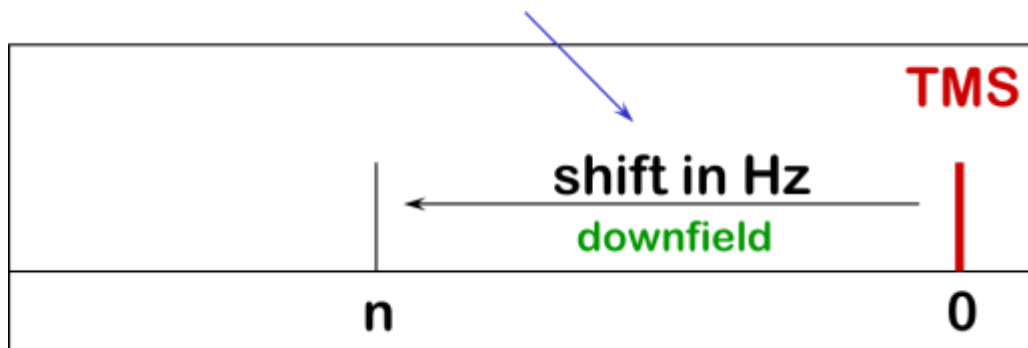
NMR—The Spectrum

There are three kinds each of which we will consider each of these separately:

- Position of Signals (Chemical shift)
- Integrations
- Coupling constant

1- Position of Signals (Chemical shift)

- The shift observed for a given proton in Hz also depends on the frequency of the instrument used.



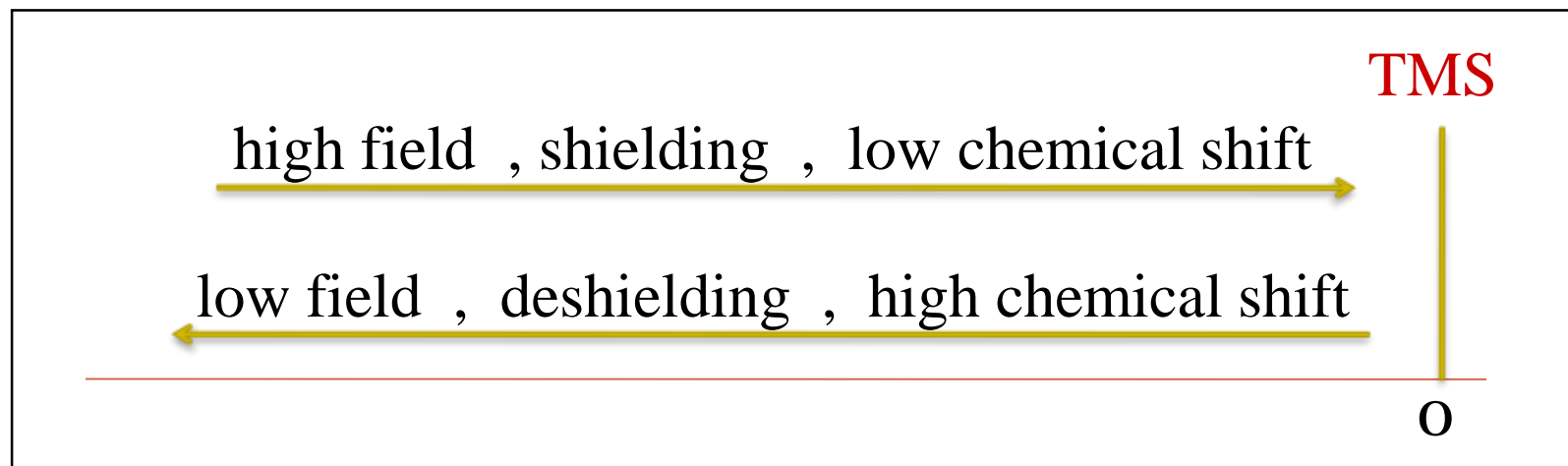
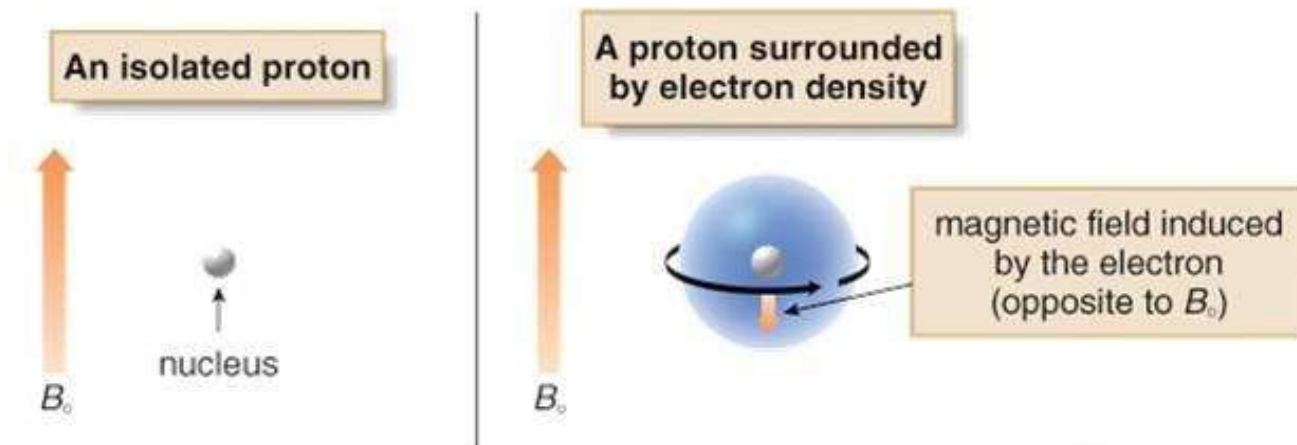
Higher frequencies = larger shifts in Hz.

- We can adjust the shift to a field-independent value, the “chemical shift” in the following way:

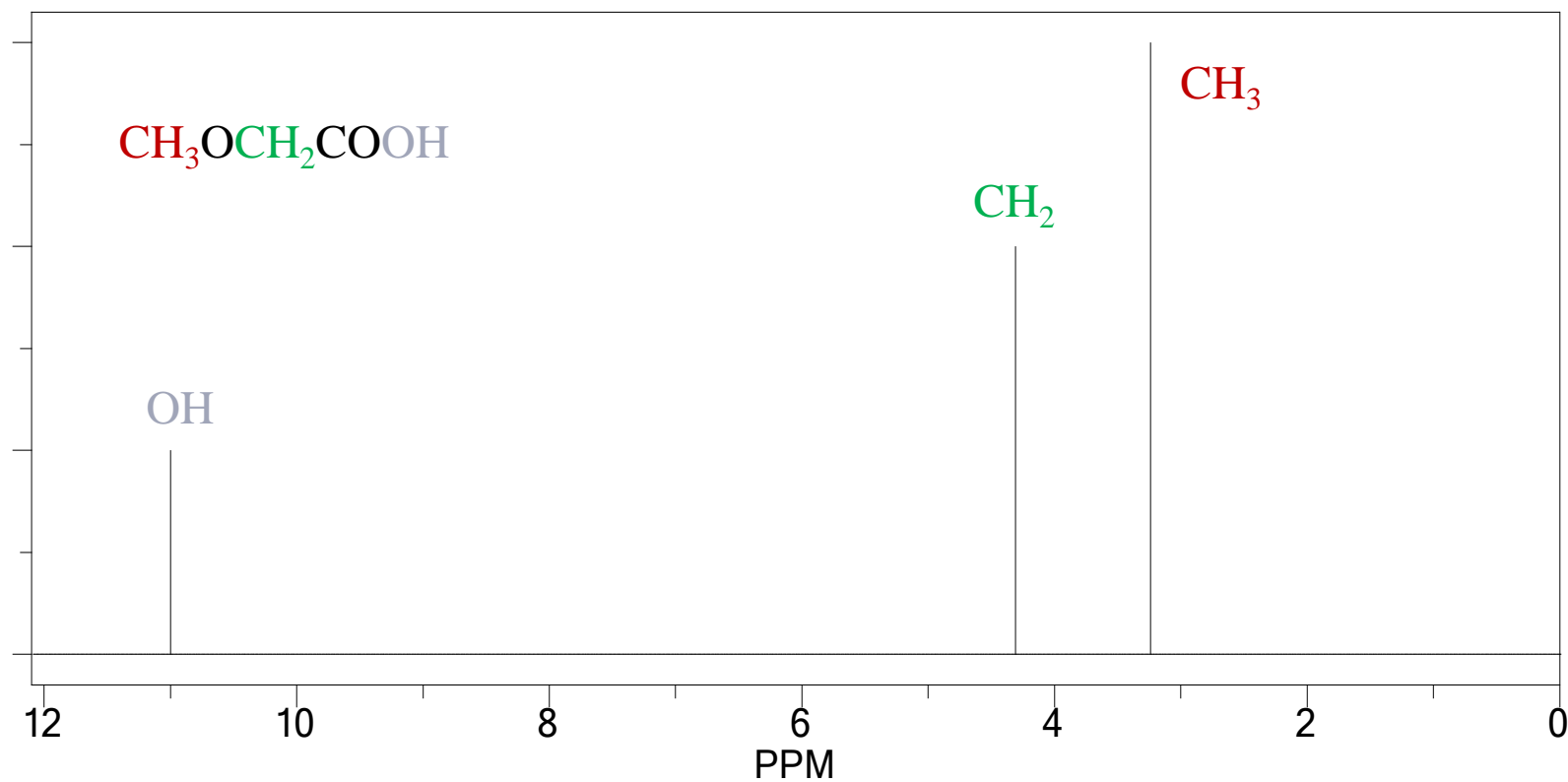
$$\text{Chemical shift} = \delta = \frac{\text{shift in Hz}}{\text{spectrometer frequency in MHz}} = \text{ppm}$$

Protons Differ in Their Shielding

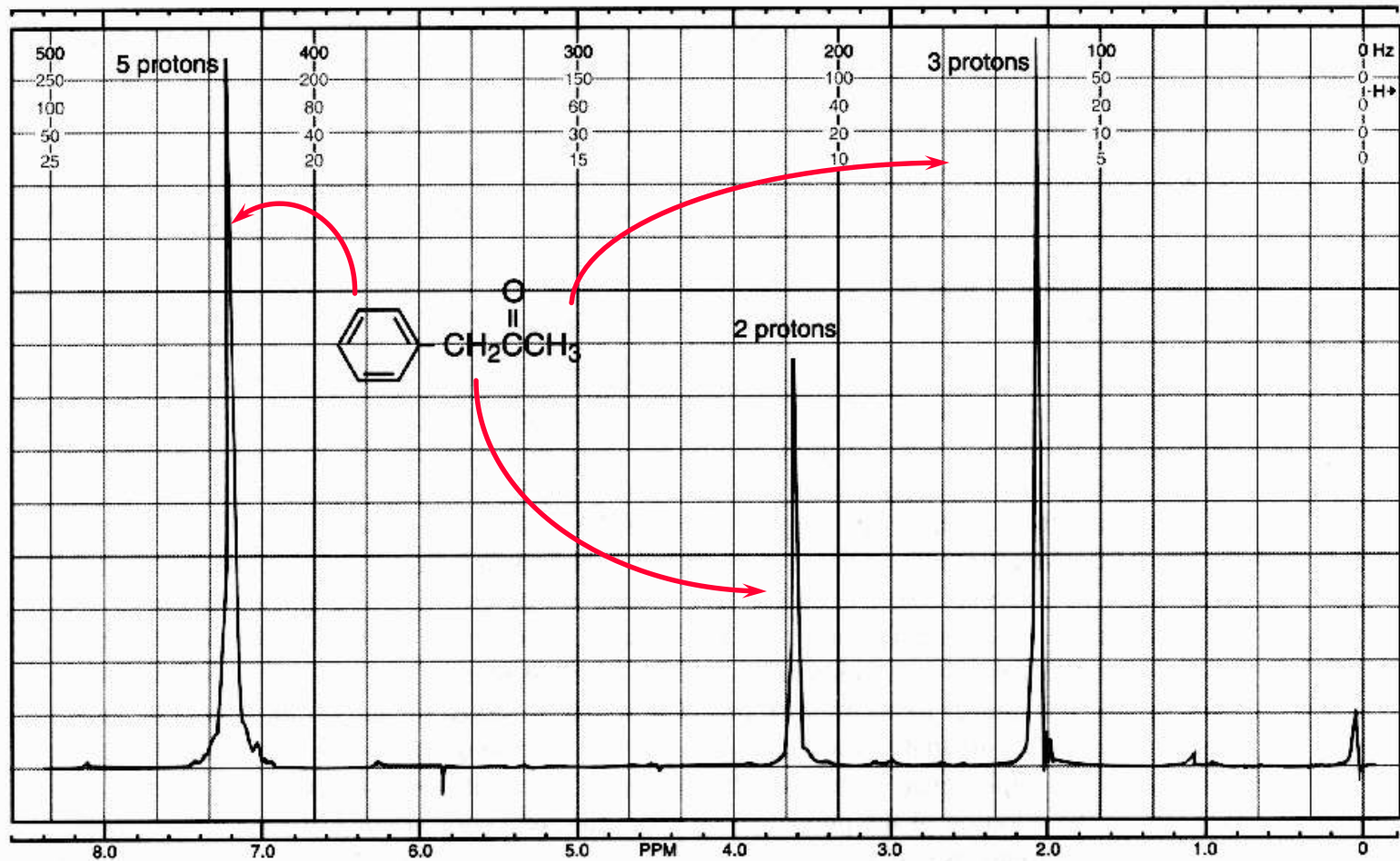
- All different types of protons in a molecule have a different amounts of shielding.
- They all respond differently to the applied magnetic field and appear at different places in the spectrum.
- This is why an NMR spectrum contains useful information (different types of protons appear in predictable places).



NMR Spectrum of Methylacetic acid



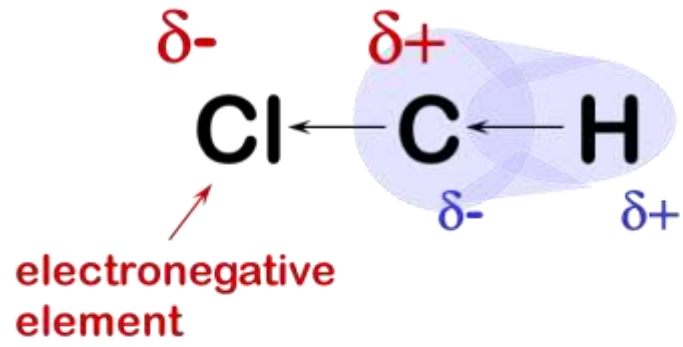
NMR Spectrum of Phenylacetone



Factors Influencing Chemical Shifts

- Three major factors account for the resonance positions (on the ppm scale) of most protons.
 1. Deshielding by electronegative elements.
 2. Anisotropic fields usually due to pi-bonded electrons in the molecule.
 3. Deshielding due to hydrogen bonding.

1. Deshielding by electronegative elements.



Chlorine “deshields” the proton, that is, it takes valence electron density away from carbon, which in turn takes more density from hydrogen deshielding the proton.

NMR CHART



← deshielding moves proton resonance to lower field

Electronegativity Dependence of Chemical Shift

Dependence of the Chemical Shift of CH_3X on the Element X

Compound CH_3X	CH_3F	CH_3OH	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I	CH_4	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$
Element X	F	O	Cl	Br	I	H	Si
Electronegativity of X	4.0	3.5	3.1	2.8	2.5	2.1	1.8
Chemical shift δ	4.26	3.40	3.05	2.68	2.16	0.23	0

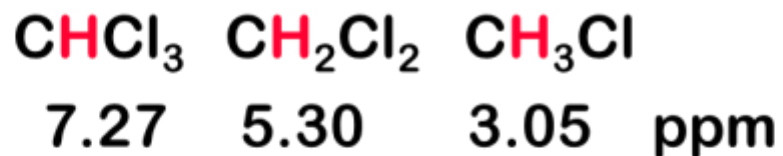
most
deshielded

← TMS

deshielding increases with the
electronegativity of atom X

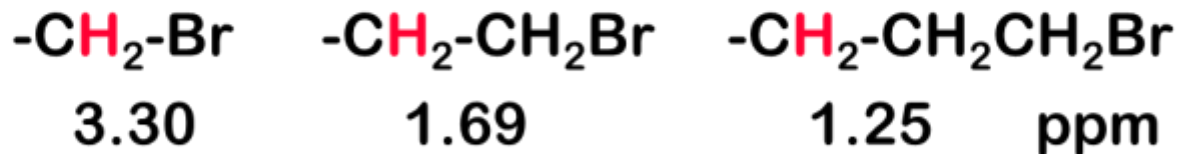
Substitution Effects on Chemical Shift

most
deshielded



The effect increases with greater numbers of electronegative atoms.

most
deshielded

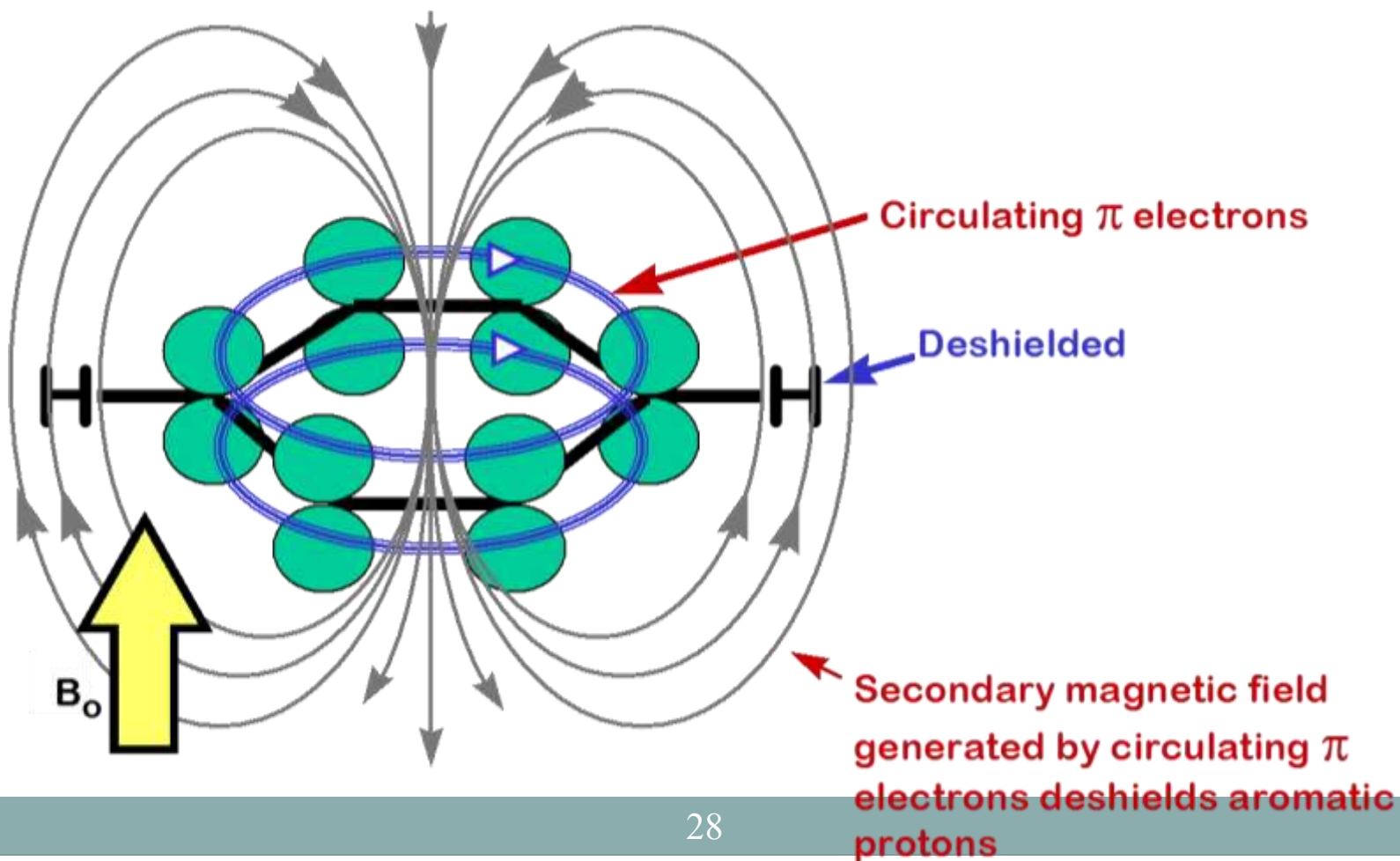


The effect decreases with increasing distance.

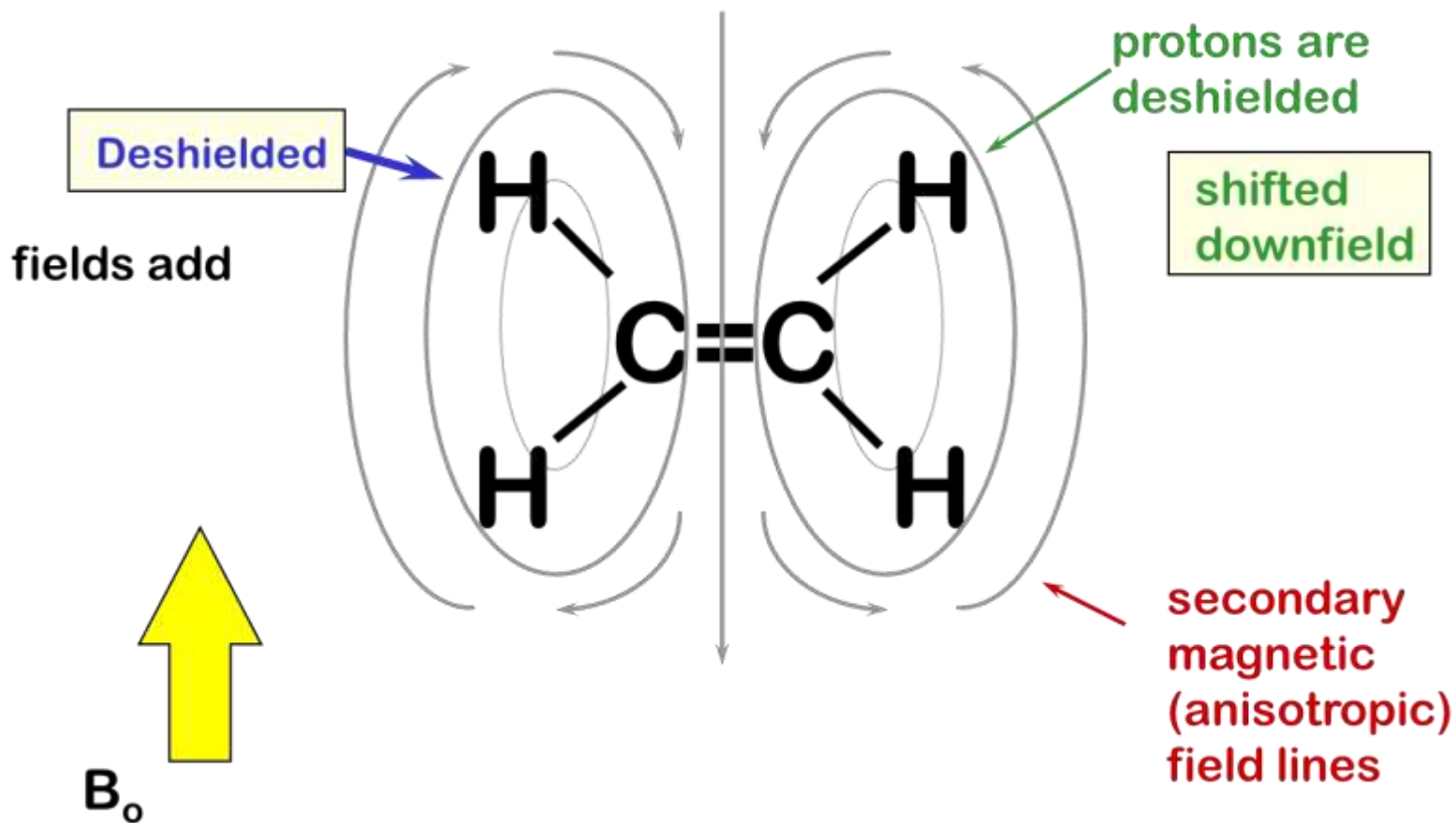
2. Anisotropic fields

The presence of a nearby pi bond or pi system greatly affects the chemical shift.

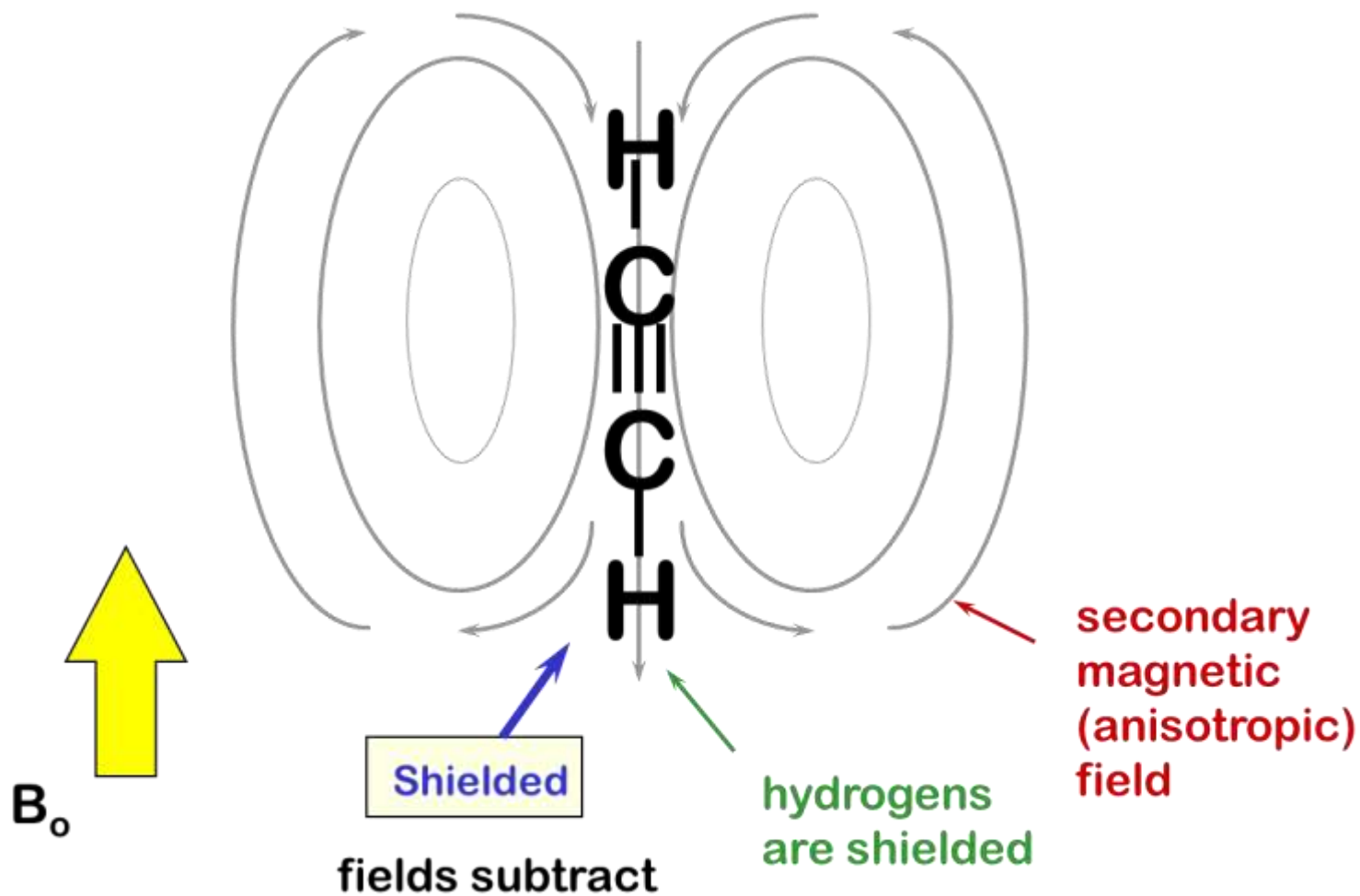
Benzene rings have the greatest effect



Anisotropic fields in an Alkene



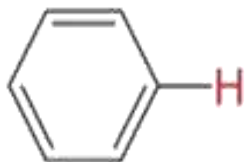
Anisotropic fields in an Alkyne



Proton type

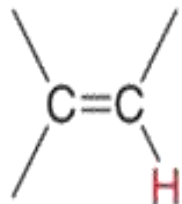
Effect

Chemical shift (ppm)



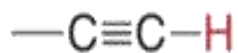
highly deshielded

6.5–8



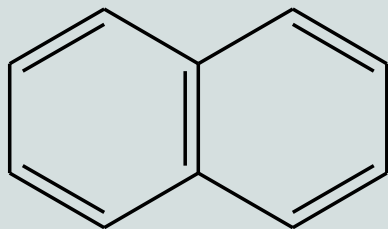
deshielded

4.5–6



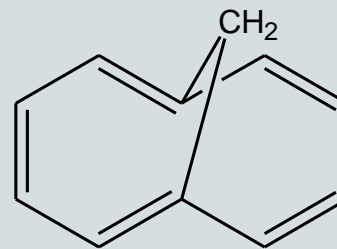
shielded

~2.5



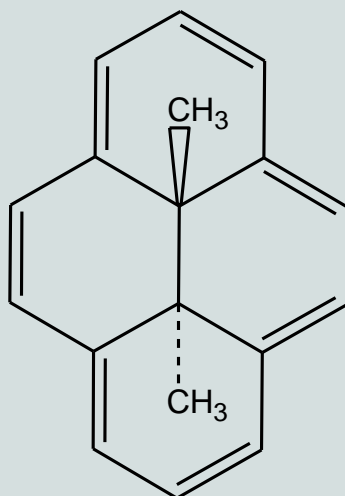
Naphthalene

$>7.27\delta$



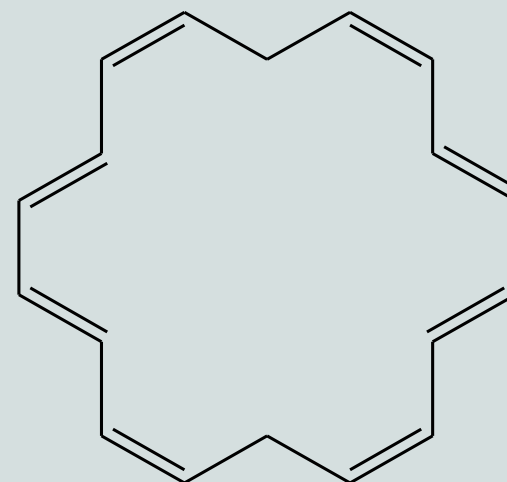
Bicyclo[4.4.1]undeca-1(10),2,4,6,8-pentaene

CH_2 at $\sim -1.2\delta$



10b,10c-Dimethyl-10b,10c-dihydro-pyrene

2CH_3 at $\sim -4.2\delta$



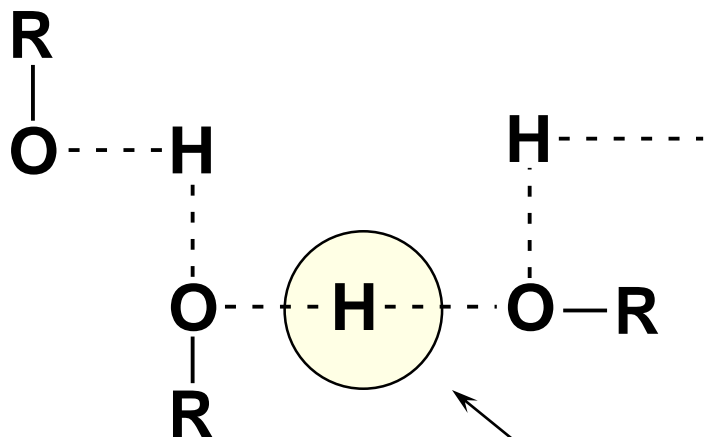
Cyclooctadecanonaene

Inner hydrogens $\sim -1.8\delta$
Outer hydrogens ~ 8.9

δ

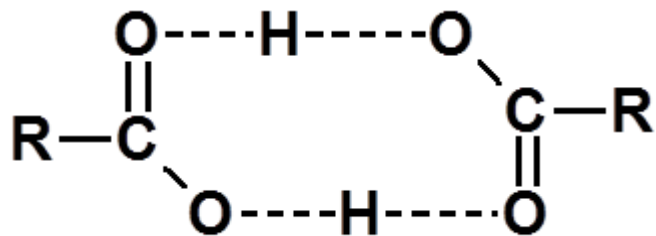
3. Deshielding due to hydrogen bonding

The chemical shift depends on how much hydrogen bonding is taking place.



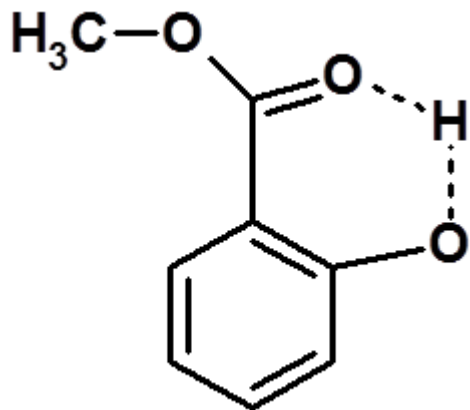
Alcohols vary in chemical shift from 0.5 ppm (free OH) to about 5.0 ppm (lots of H bonding).

Hydrogen bonding lengthens the O-H bond and reduces the valence electron density around the proton - it is deshielded and shifted downfield in the NMR spectrum.



Carboxylic acids have strong hydrogen bonding – they form dimers.

With carboxylic acids the O-H absorptions are found between 10 and 12 ppm very far downfield



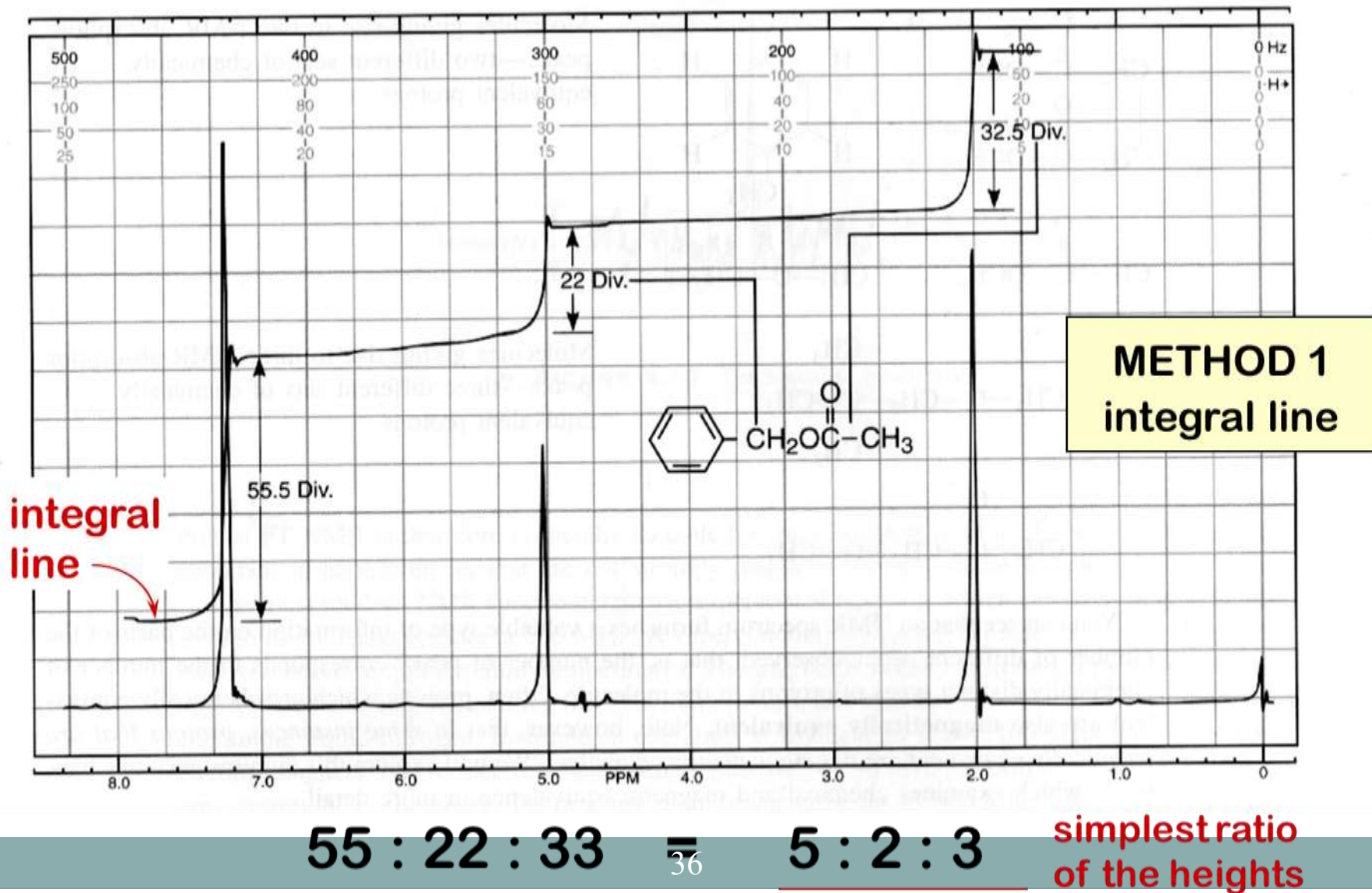
In methyl salicylate, which has strong internal hydrogen bonding, the NMR absorption for O-H is at about 14 ppm, very far downfield.

2- Integration of Peak

- The NMR spectrum can also tell the relative numbers of each type of hydrogen by a process called **Integration**.

Integration = determination of the area under a peak

The integral line rises an amount proportional to the number of H in each peak



Modern instruments FT-NMR report the integral as a number

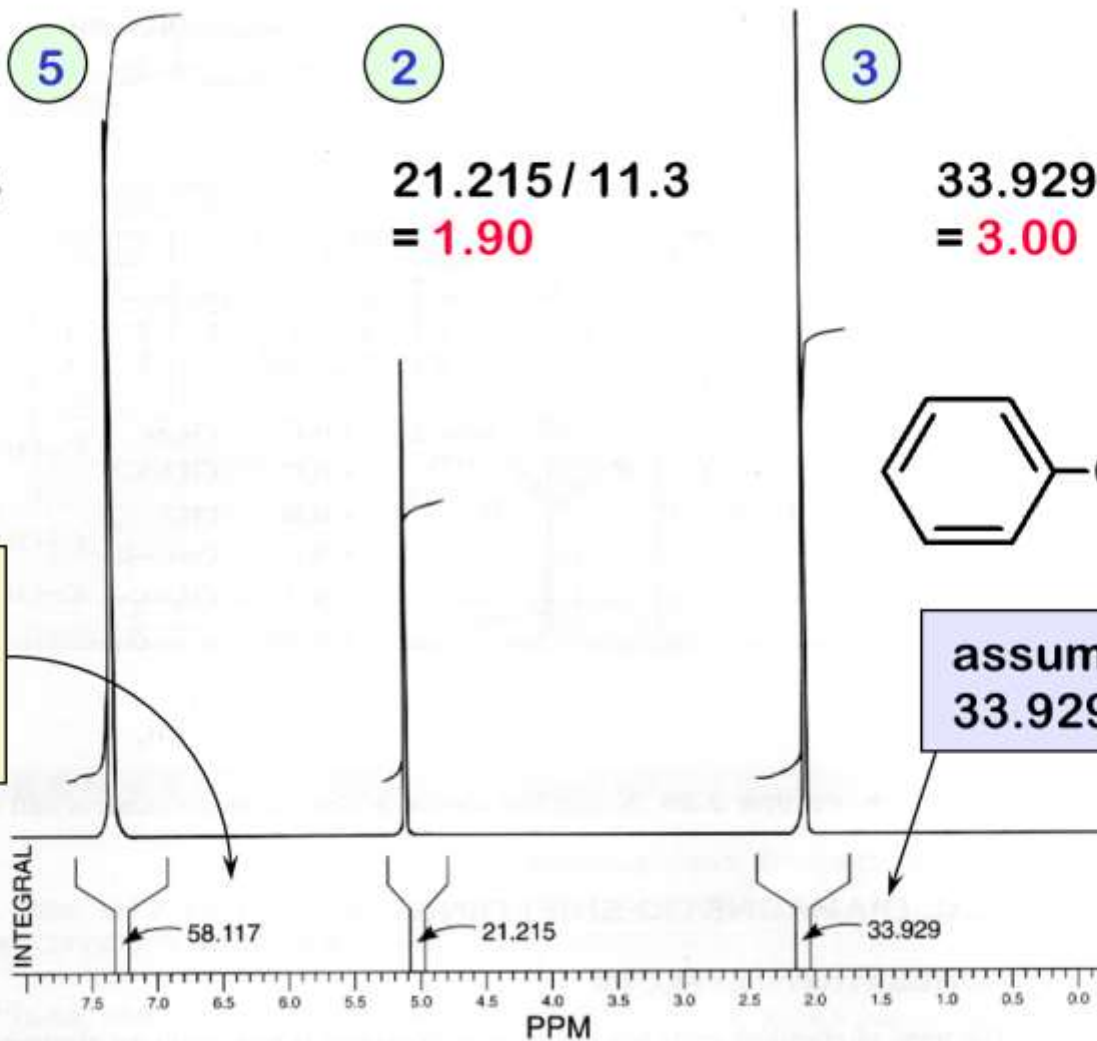
Actually :

$$58.117 / 11.3 = 5.14$$

$$21.215 / 11.3 = 1.90$$

$$33.929 / 11.3 = 3.00$$

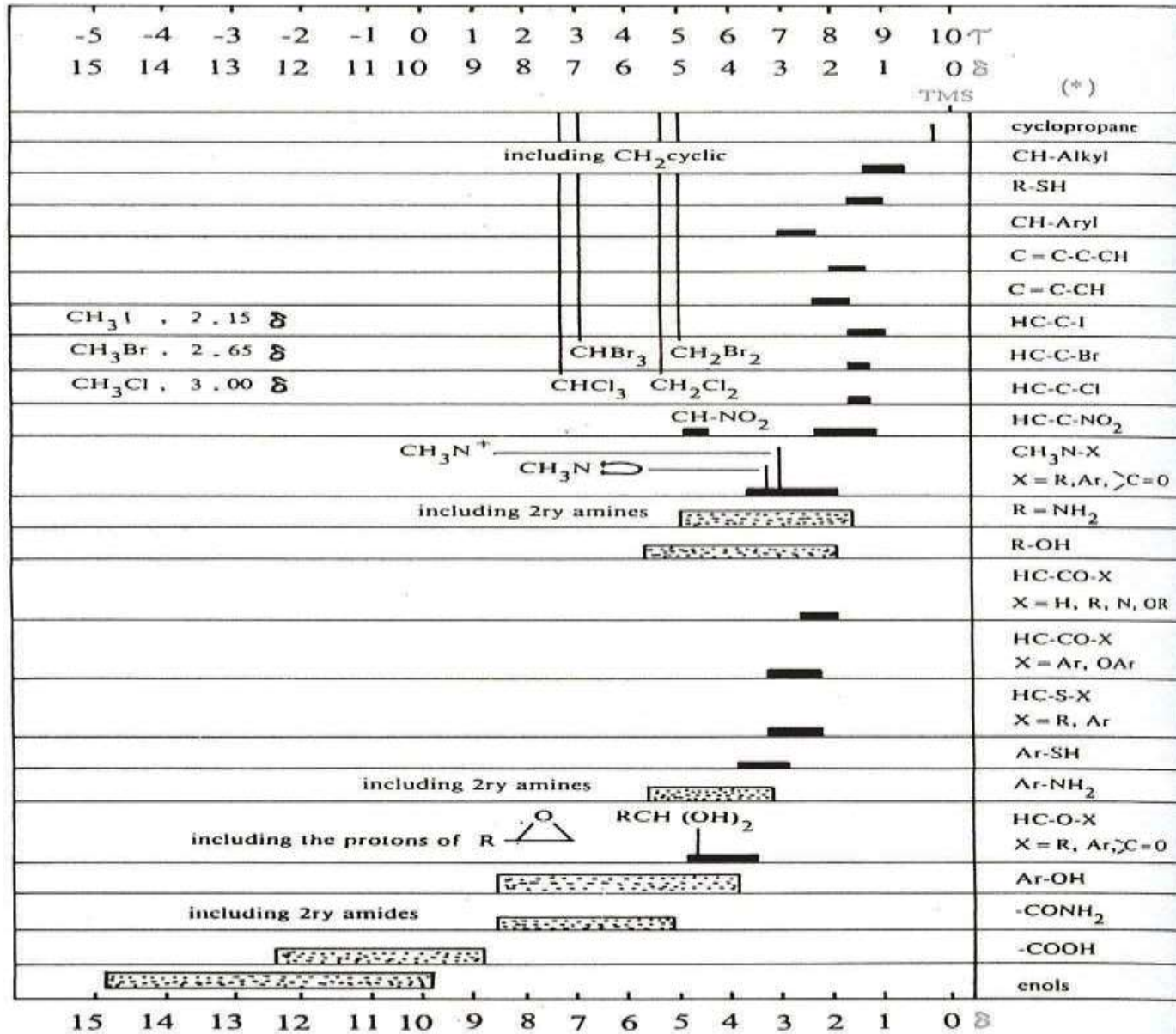
METHOD 2
digital
integration



Integrals are good to about 10% accuracy.

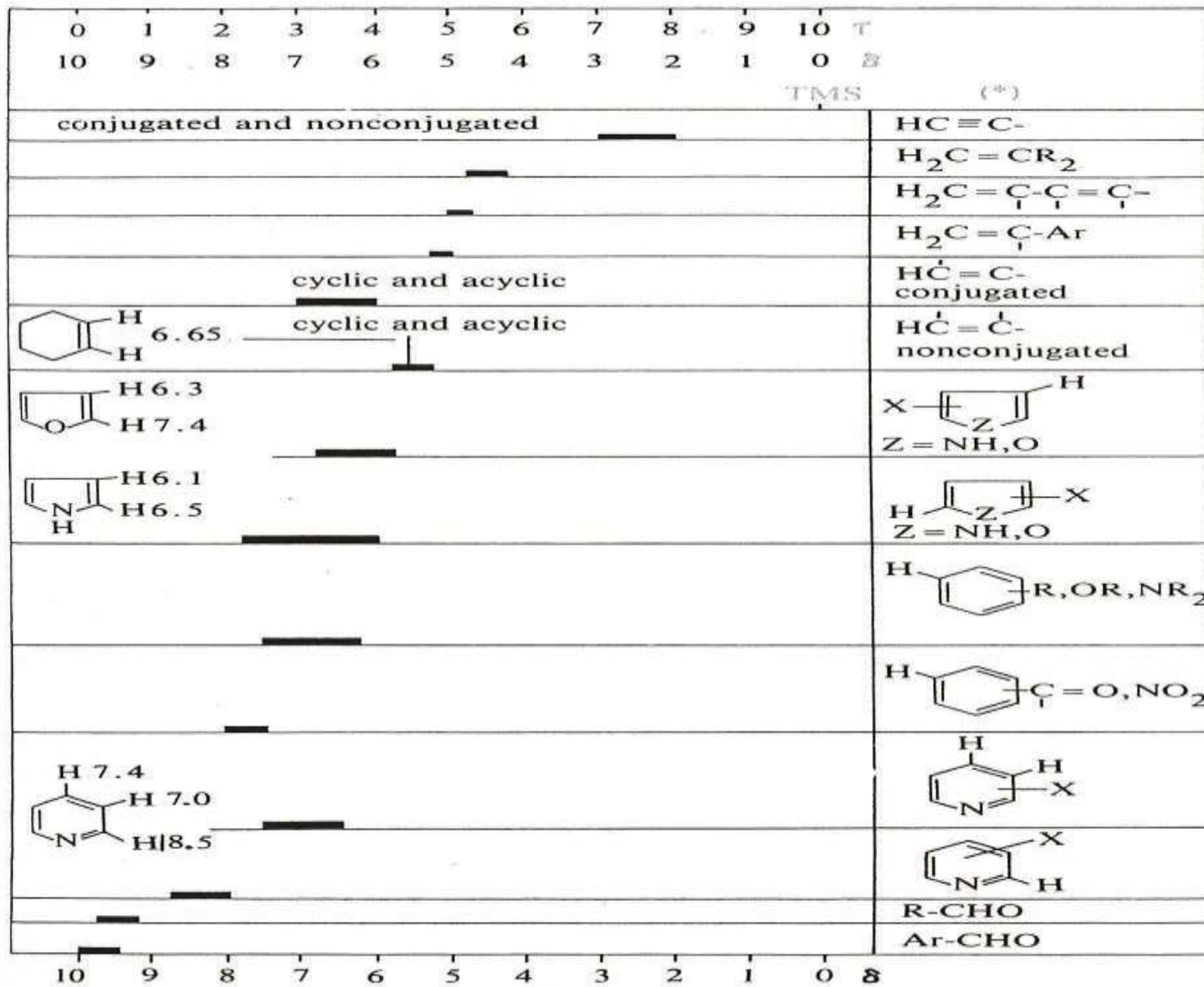
NMR - Position of Signals (Chemical shift values)

Chart .1 Chemical shifts of Protons



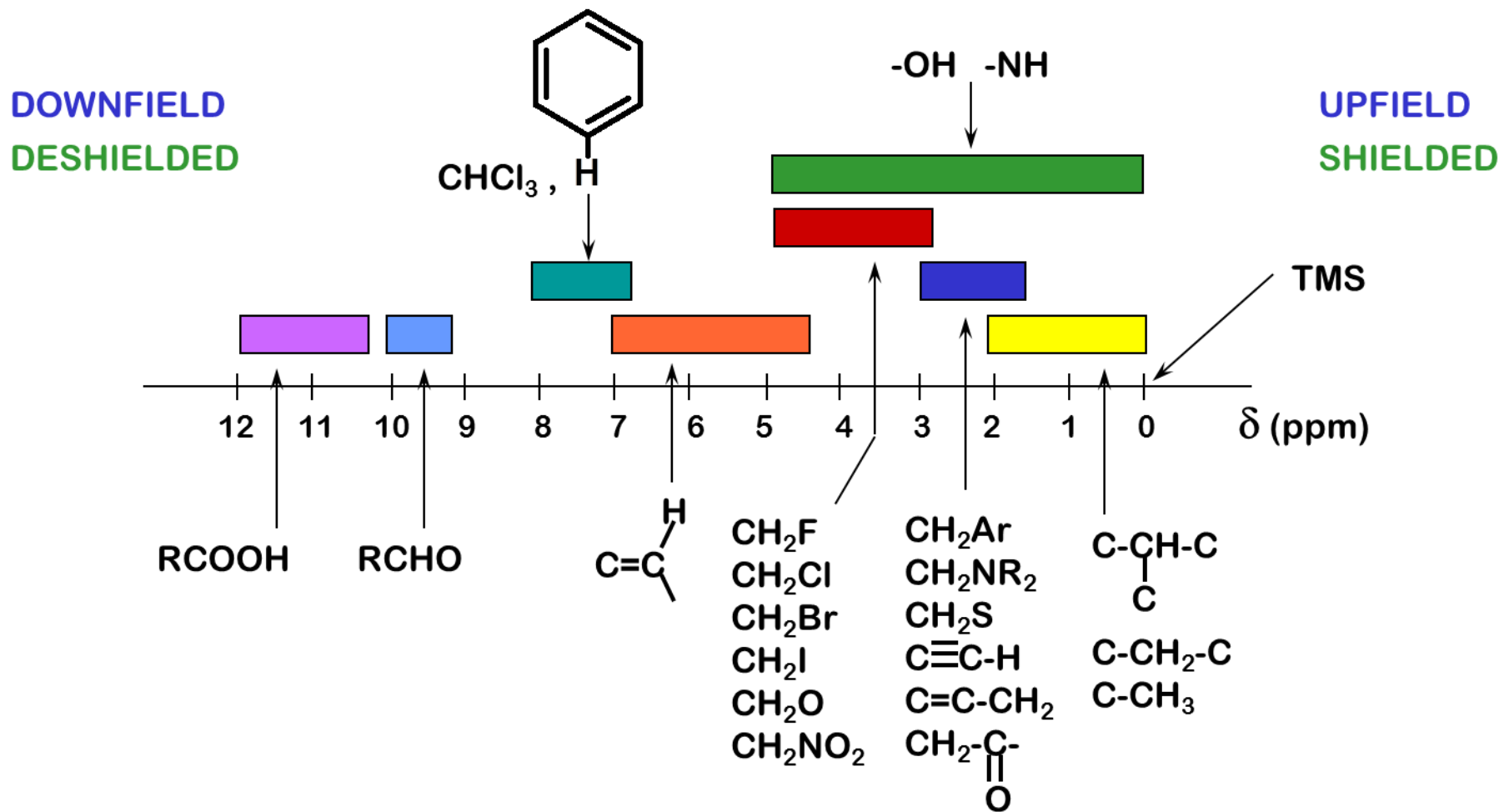
(*) R = Alkyl, Ar = Aryl

Chart .2 Chemical shifts of Protons



(*) X = Common Group, R = Alkyl, Ar = Aryl

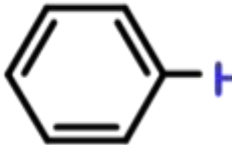
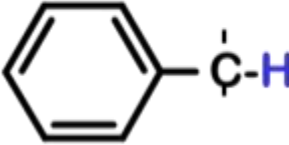
NMR Correlation Chart



It is usually sufficient to know what types of Hydrogens come in selected areas of the NMR Chart.

acid COOH	aldehyde CHO	benzene CH	alkene =C-H	C-H where C is attached to an electronega- tive atom X-C-H	CH on C next to pi bonds X=C-C-H	aliphatic C-H		
12	10	9	7	6	4	3	2	0

Approximate Chemical Shift Ranges (ppm) for Selected Types of Protons.

$R-CH_3$	0.7 - 1.3	$R-N-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	2.2 - 2.9	$R-\overset{ }{\underset{ }{C}}=\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	4.5 - 6.5
$R-CH_2-R$	1.2 - 1.4	$R-S-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	2.0 - 3.0		6.5 - 8.0
R_3CH	1.4 - 1.7	$I-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	2.0 - 4.0	$R-\overset{O}{\parallel}{C}-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	2.1 - 2.4
$R-\overset{ }{\underset{ }{C}}=\overset{ }{\underset{ }{C}}-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	1.6 - 2.6	$Br-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	2.7 - 4.1	$RO-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	3.2 - 3.8
$R-\overset{O}{\parallel}{C}-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	2.1 - 2.4	$Cl-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	3.1 - 4.1	$HO-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	3.2 - 3.8
$RO-\overset{O}{\parallel}{C}-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	2.1 - 2.5	$RO-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	3.2 - 3.8	$R-\overset{O}{\parallel}{C}-N-H$	5.0 - 9.0
$HO-\overset{O}{\parallel}{C}-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	2.1 - 2.5	$HO-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	3.2 - 3.8	$R-\overset{O}{\parallel}{C}-H$	9.0 - 10.0
$N\equiv C-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	2.1 - 3.0	$R-\overset{O}{\parallel}{C}-O-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	3.5 - 4.8	$R-\overset{O}{\parallel}{C}-O-H$	10.0 - 12.0
$R-C\equiv C-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	2.1 - 3.0	$O_2N-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	4.1 - 4.3		
	2.3 - 2.7	$F-\overset{ }{\underset{ }{C}}-H$	4.2 - 4.8		
$R-C\equiv C-H$	1.7 - 2.7	$R-N-H$	0.5 - 4.0	$Ar-N-H$	3.0 - 5.0
		$R-O-H$	0.5 - 5.0	$Ar-O-H$	4.0 - 7.0
				$R-S-H$	1.0 - 4.0

Spin-Spin Splitting

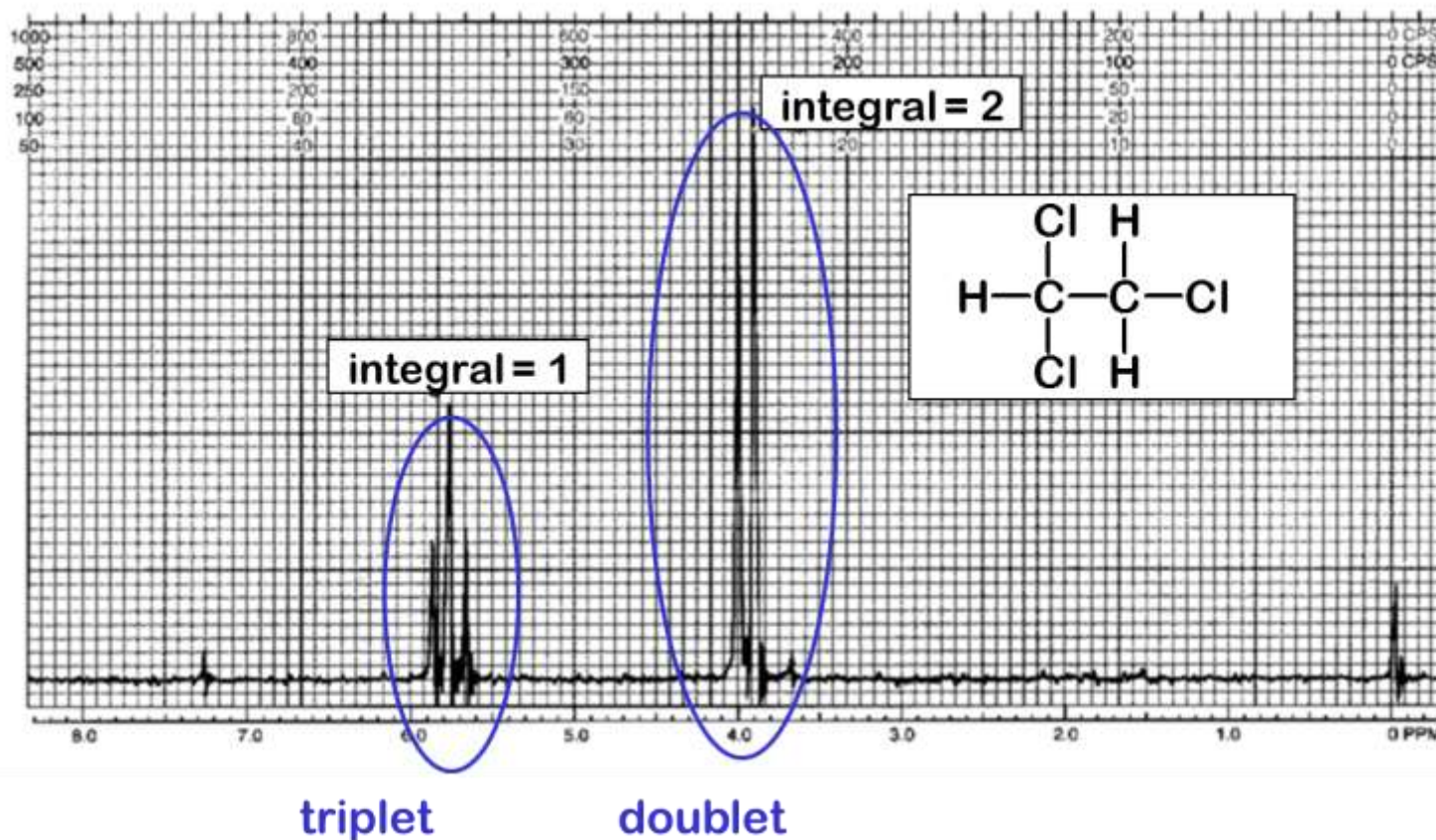
- Often a group of hydrogens will appear as a multiplet rather than as a single peak.
- Multiplets are named as follows:

Single	Sextet
Doublet	Septet
Triplet	Octet
Quartet	Nonet
Quintet	

- This happens because of interaction with neighboring hydrogens and is called **Spin-Spin Splitting**

1,1,2-Trichloroethane

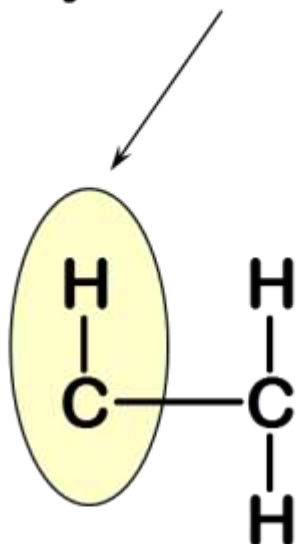
The two kinds of hydrogens do not appear as single peaks, rather there is a “triplet” and a “doublet”.



The subpeaks are due to spin-spin splitting and are predicted by the **n+1 rule**.

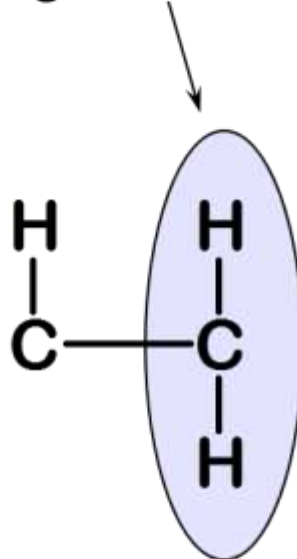
$n + 1$ Rule

this hydrogen's peak
is split by its two neighbors



two neighbors
 $n+1 = 3$
triplet

these hydrogens are
split by their single
neighbor



one neighbor
 $n+1 = 2$
doublet

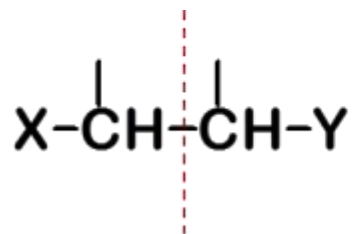
Multiplets

singlet
doublet
triplet
quartet
quintet
sextet
septet

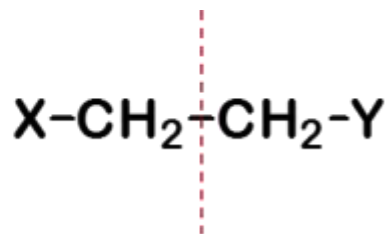
Exceptions to the n+1 Rule

IMPORTANT !

1) Protons that are equivalent by symmetry usually do not split one another.

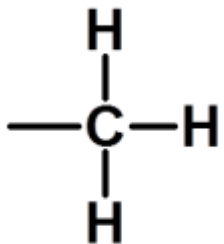


no splitting if $x=y$

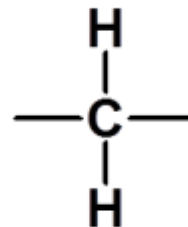


no splitting if $x=y$

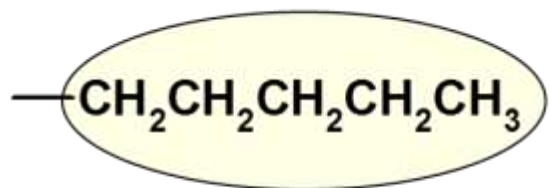
2) Protons in the same group usually do not split one another.



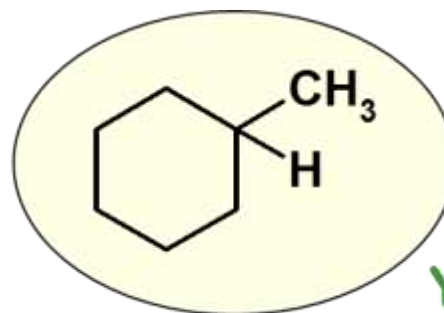
or



3) The n+1 rule applies principally to protons in aliphatic (saturated) chains or on saturated rings.



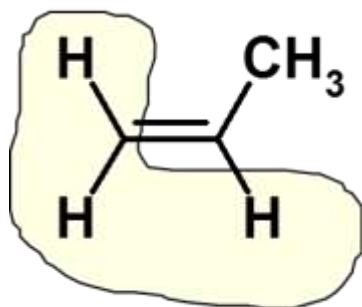
or



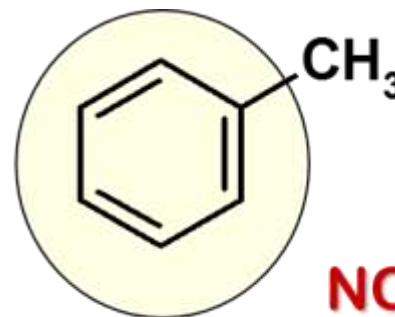
YES

YES

but does not apply (in the simple way shown here) to protons on double bonds or on benzene rings.

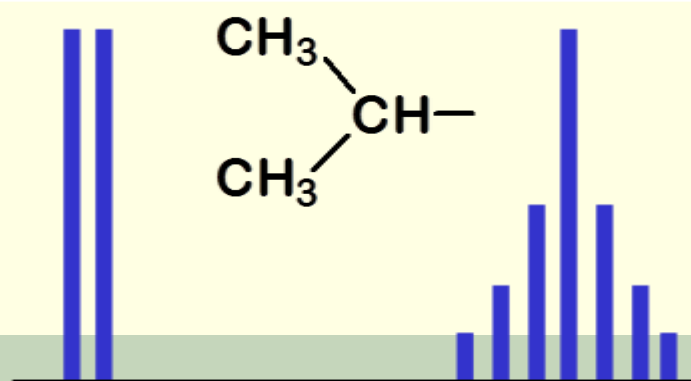
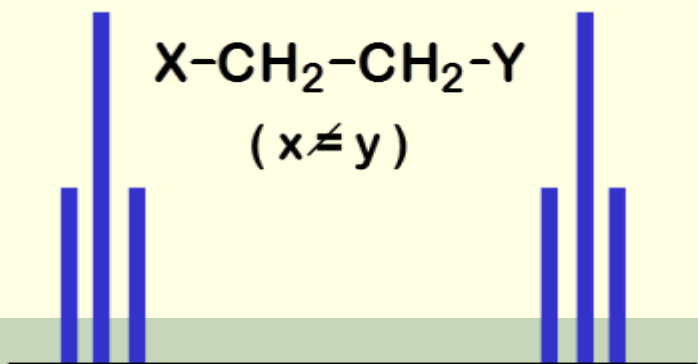
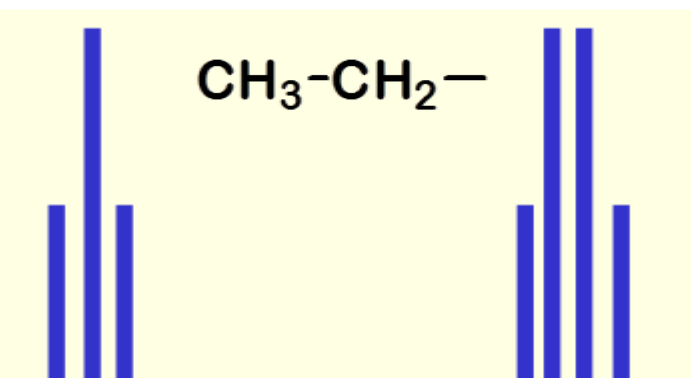
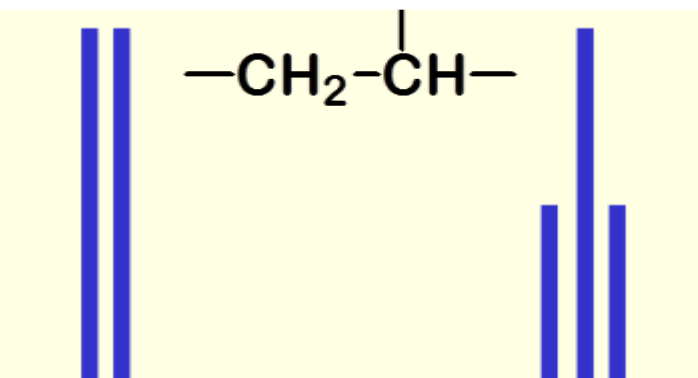
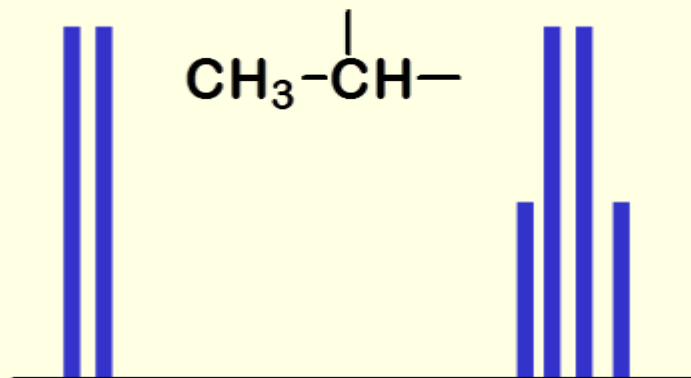
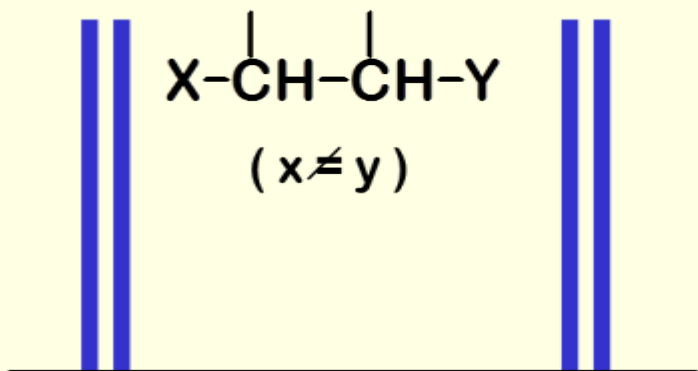


NO



NO

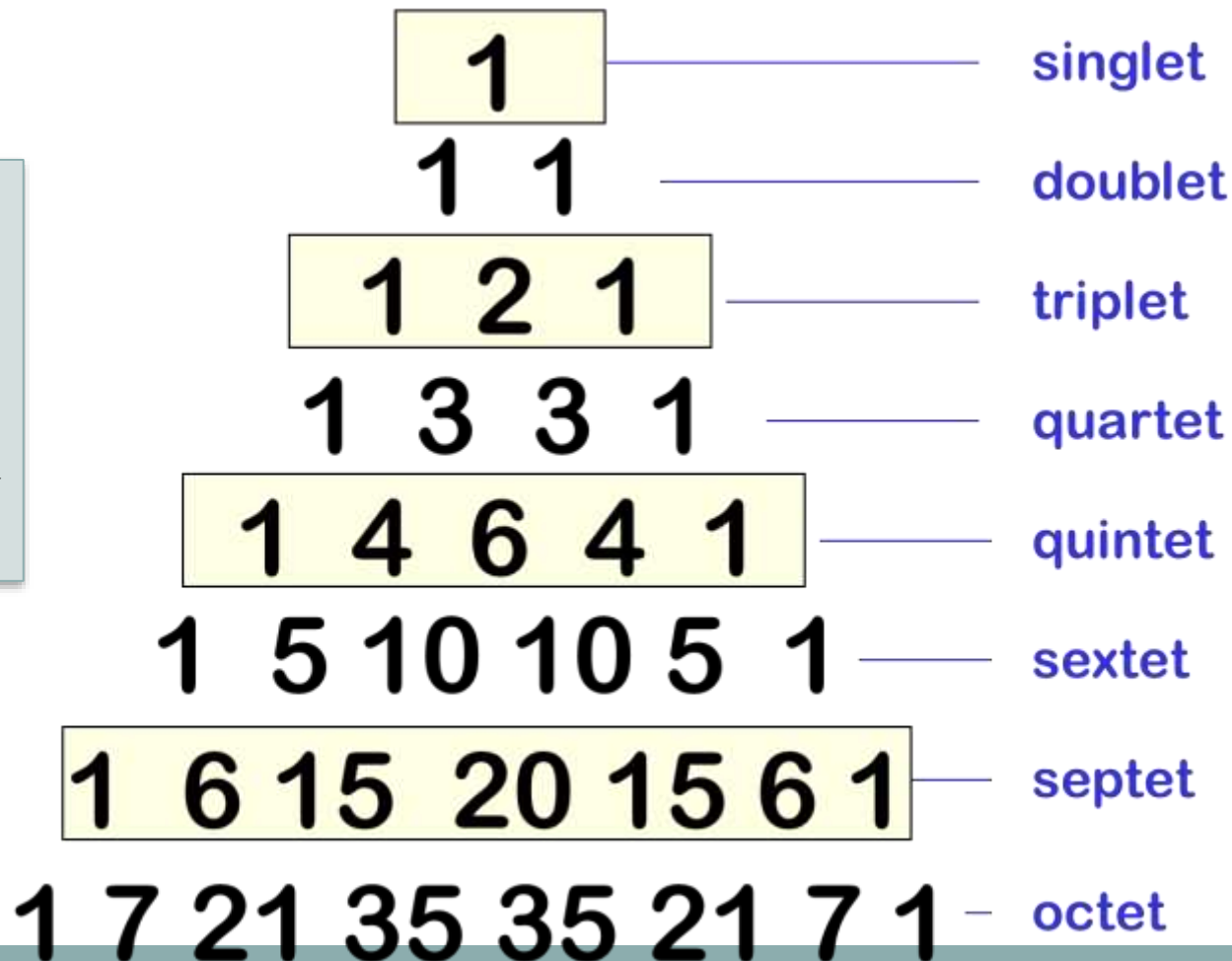
Some Common Splitting Patterns



Intensities of multiplet peaks

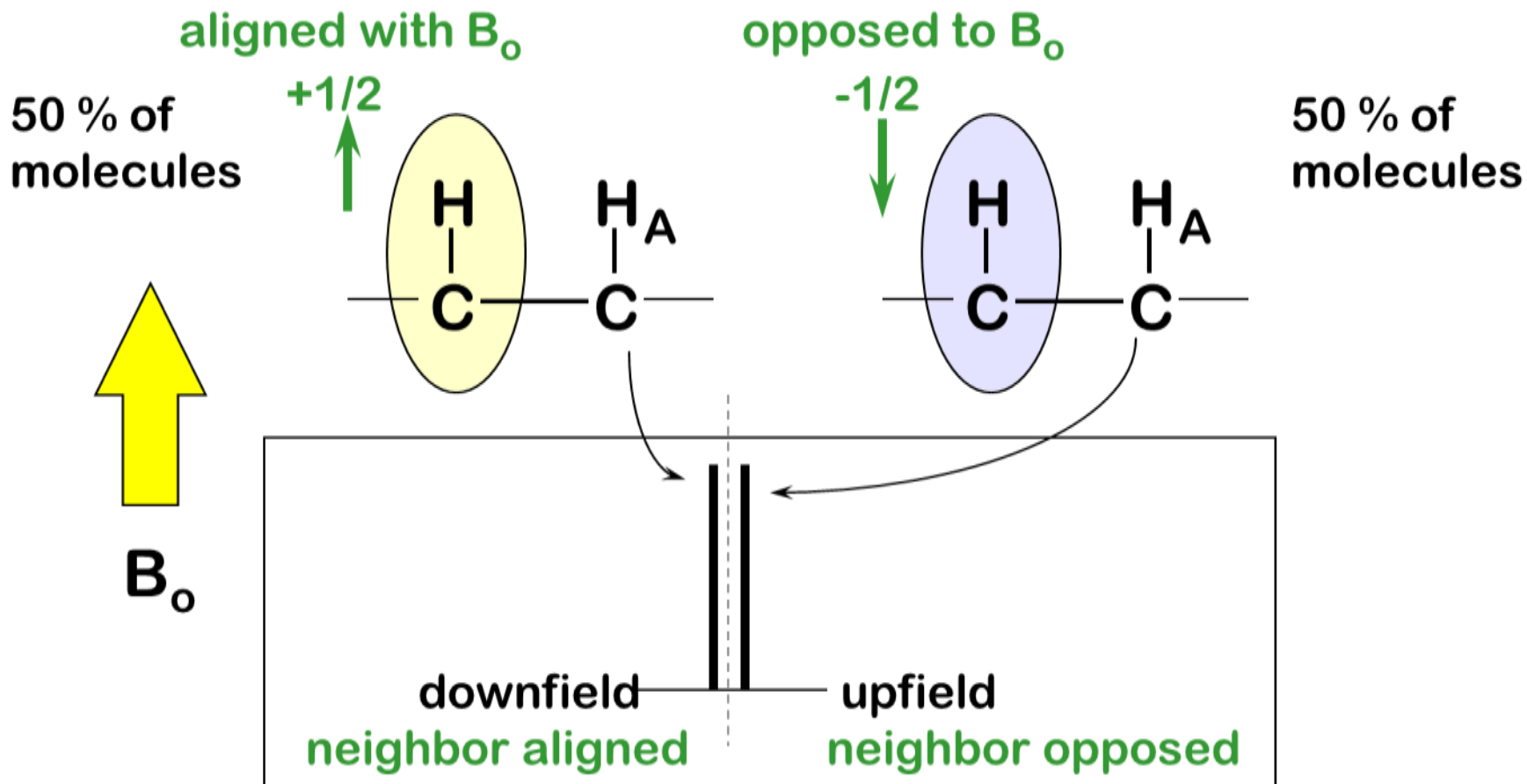
PASCAL'S TRIANGLE

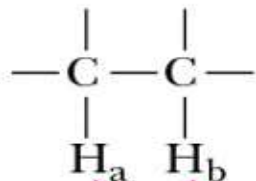
The interior entries are the sums of the two numbers immediately above.



The Origin of ^1H NMR—Spin-Spin Splitting

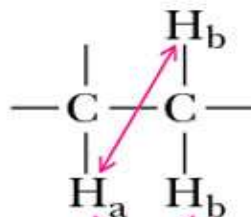
The Chemical Shift of Proton H_A is affected by the Spin of its Neighbors.





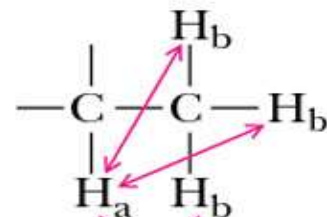
Spin-spin coupling

One H_b atom



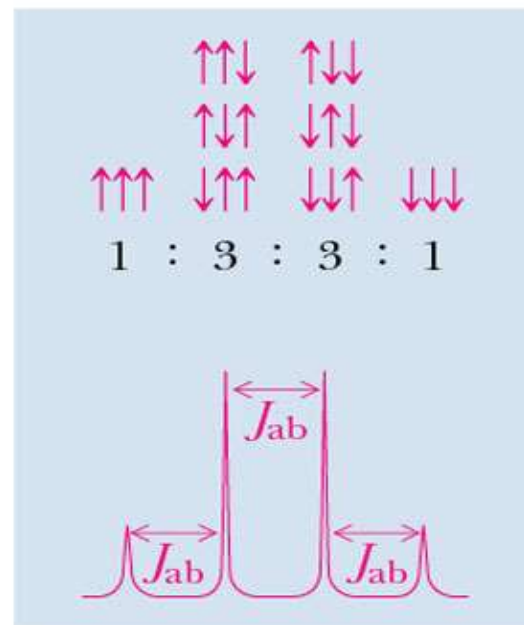
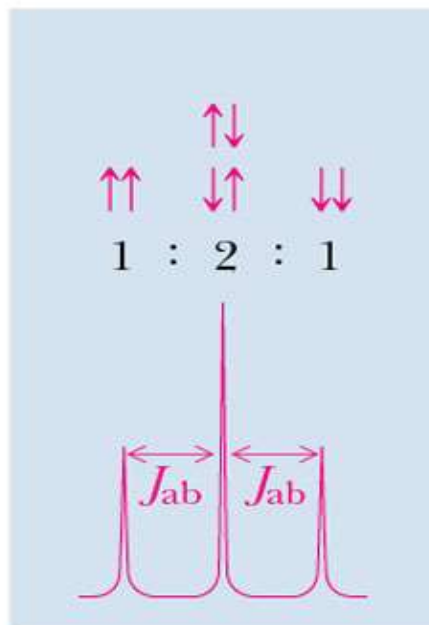
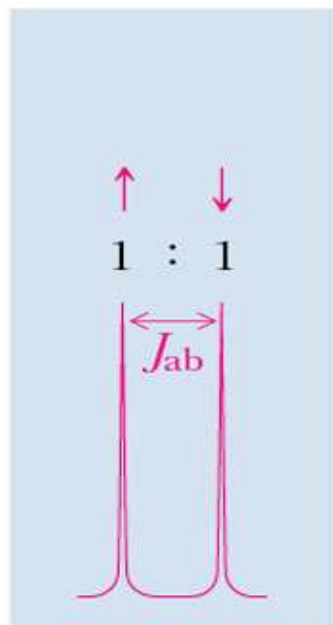
Spin-spin coupling

Two equivalent H_b atoms



Spin-spin coupling

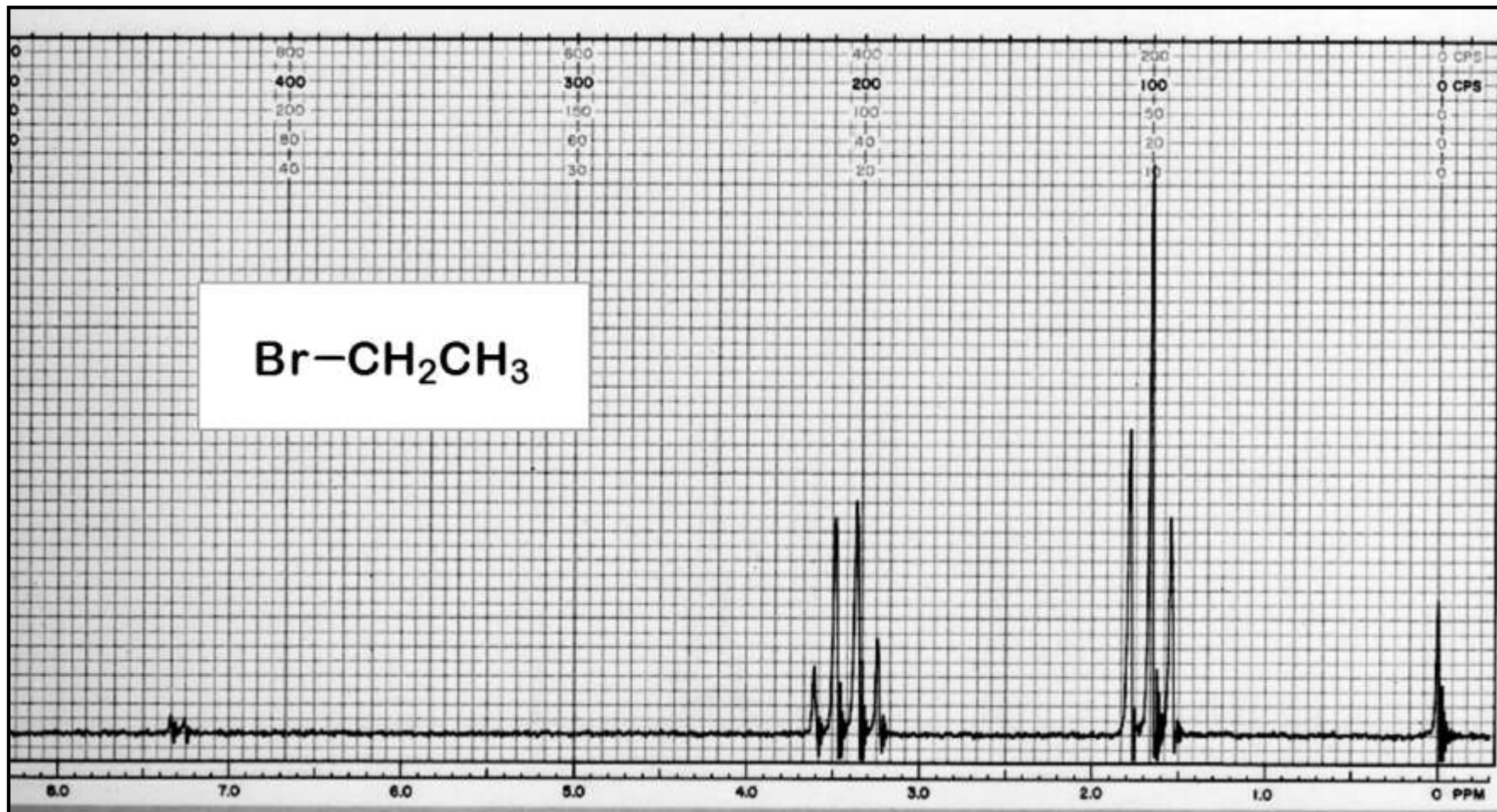
Three equivalent H_b atoms



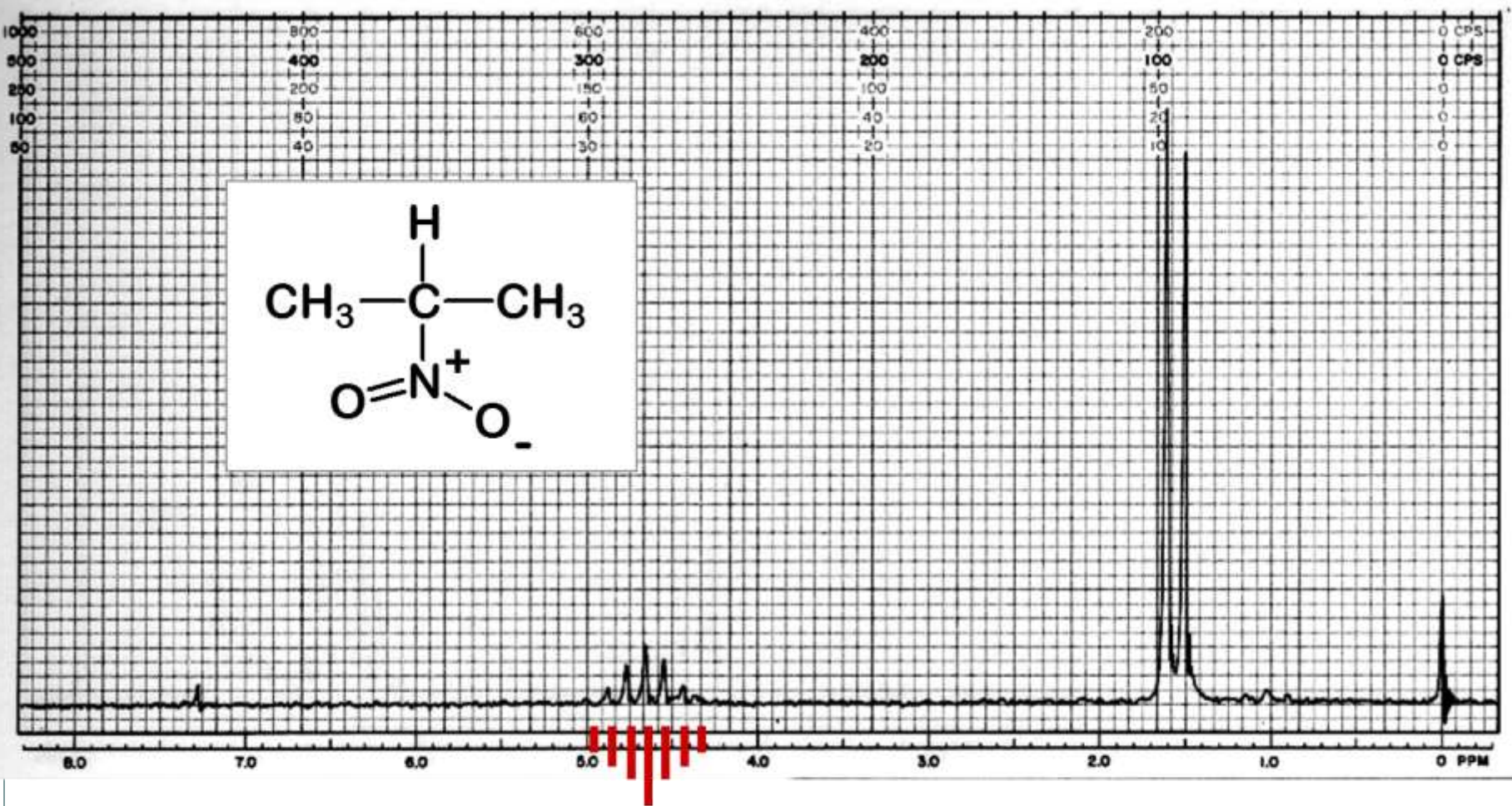
Observed splitting in signal of H_a

Some Example Spectra with Splitting

NMR Spectrum of Bromoethane



NMR Spectrum of 2-Nitropropane

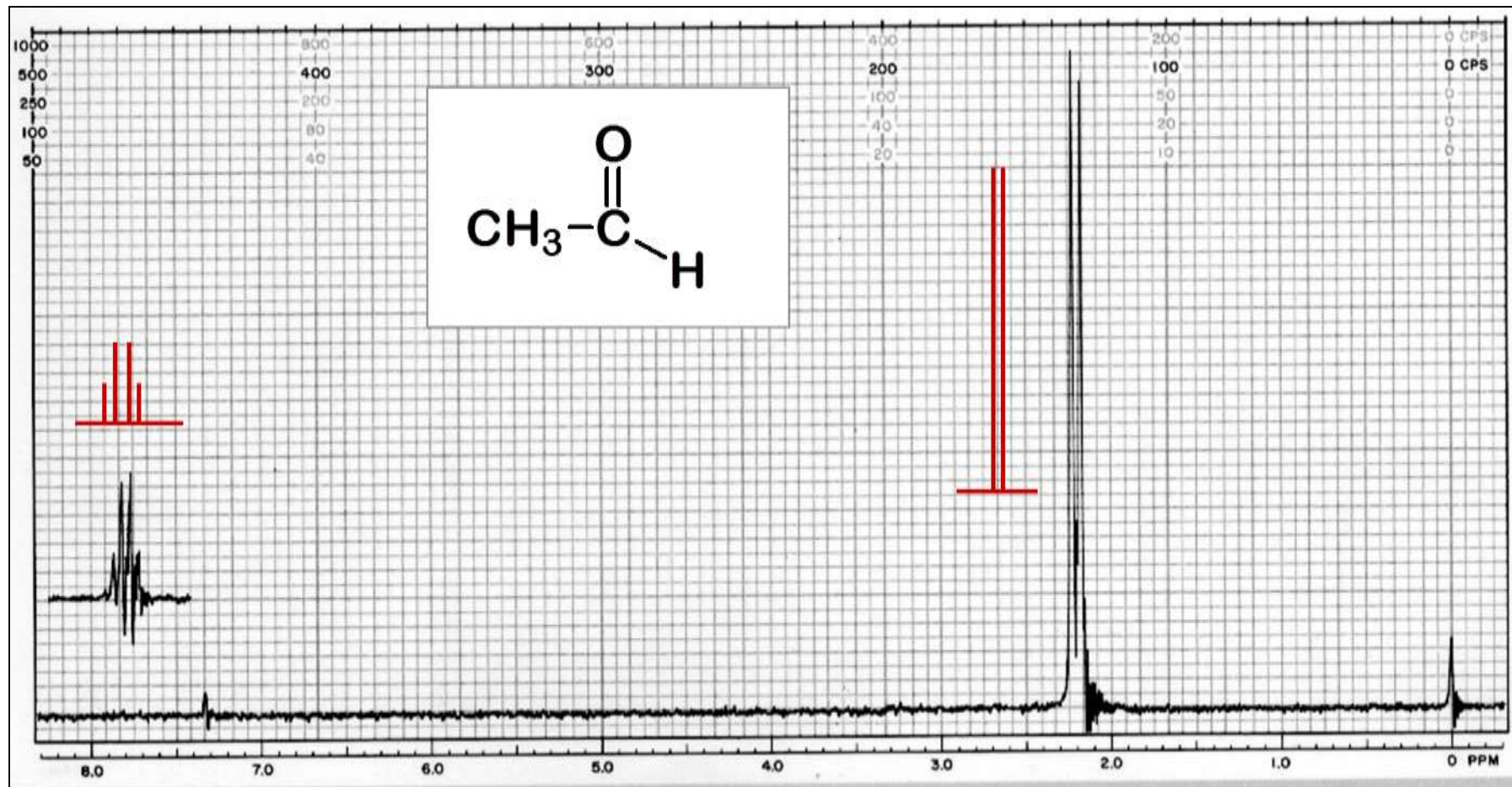


1:6:15:20:16:6:1

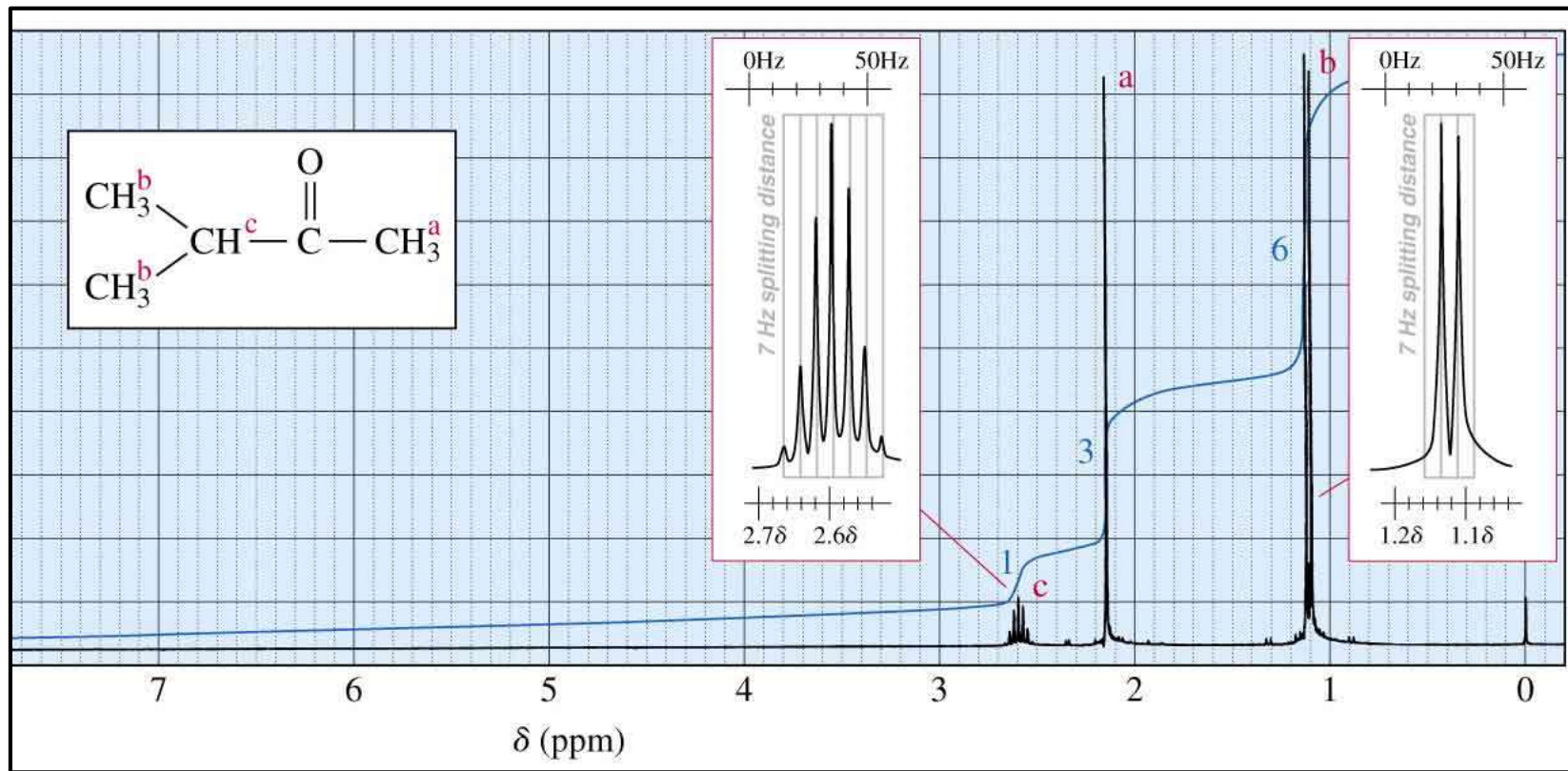
54

in higher multiplets the outer peaks are often nearly lost in the baseline

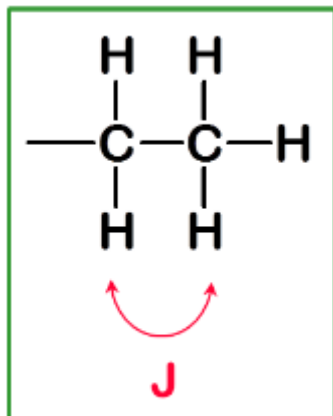
NMR Spectrum of Acetaldehyde



NMR Spectrum of 3-Methyl-butan-2-one

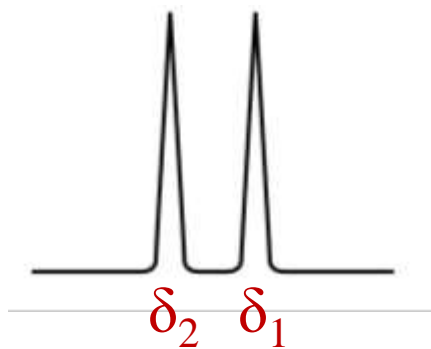


Coupling Constants



- Distance between the peaks of multiplet
- Measured in Hz
- J is a measure of the amount of interaction between the two sets of hydrogens creating the multiplet.
- Not dependent on strength of the external field

How to count J from spectrum:

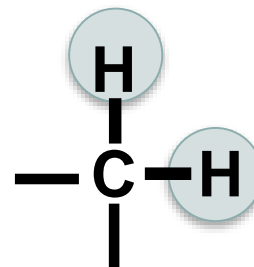


$$J = (\delta_2 - \delta_1) \times \text{spectrometer frequency} \quad \text{Hz}$$

Types of Coupling Constants

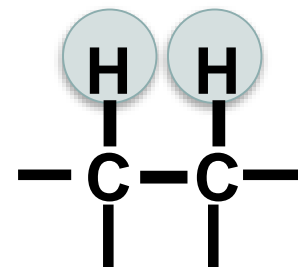
1. 2J or geminal coupling

It is designated 2J since two bonds intervene between the two hydrogens but the two hydrogens are not equivalent



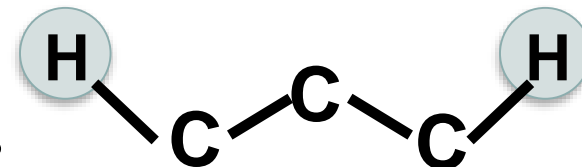
2. 3J or vicinal coupling

It is designated 3J since three bonds intervene between the two hydrogens

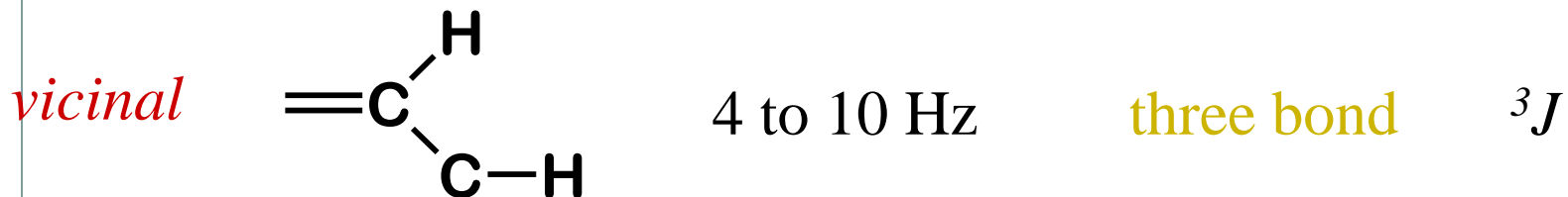
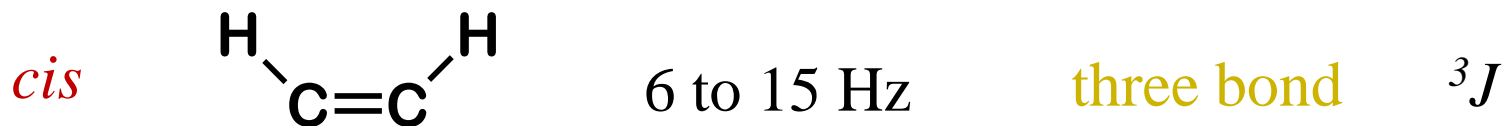
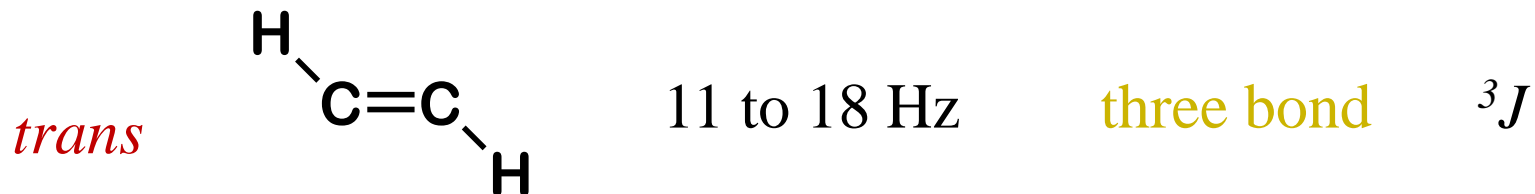
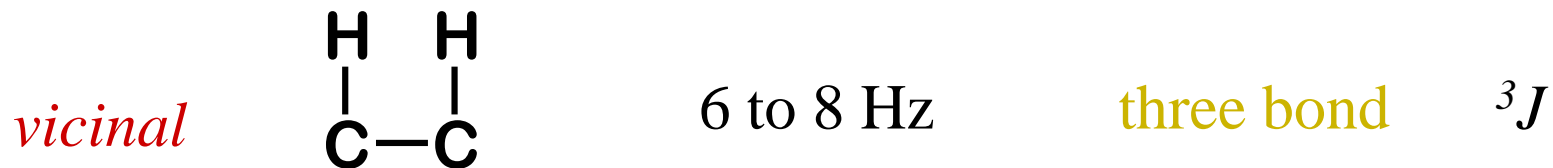
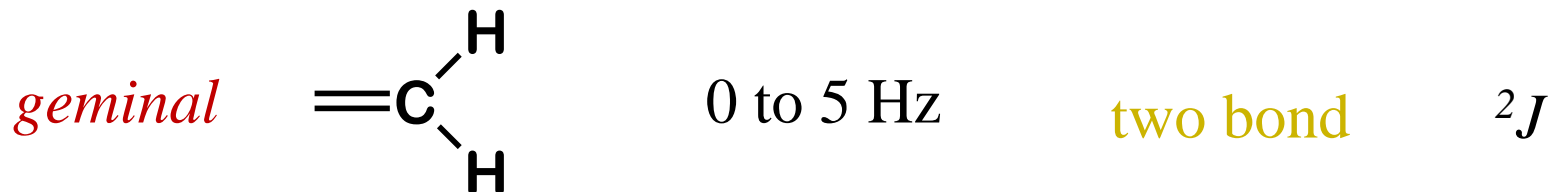


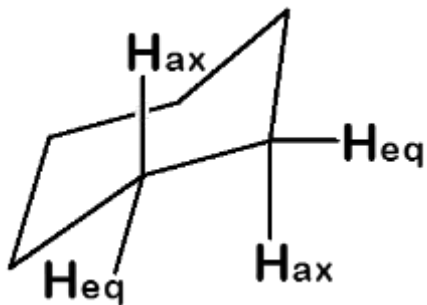
3. 4J - nJ or Long Range Coupling

Couplings larger than 3J since more than three bonds intervene between the two hydrogens



Some Representative Coupling Constants

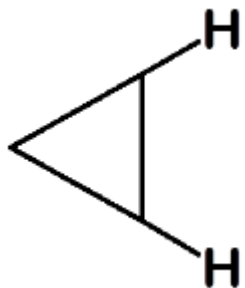




Hax , Hax = 8 to 14

Hax , Heq = 0 to 7 **three bond** 3J

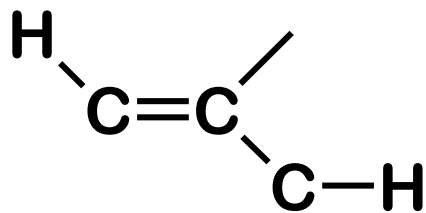
Heq , Heq = 0 to 5



cis 6 to 12 Hz

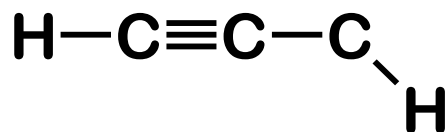
three bond 3J

trans 4 to 8 Hz



0 to 3 Hz

four bond 4J



0 to 3 Hz

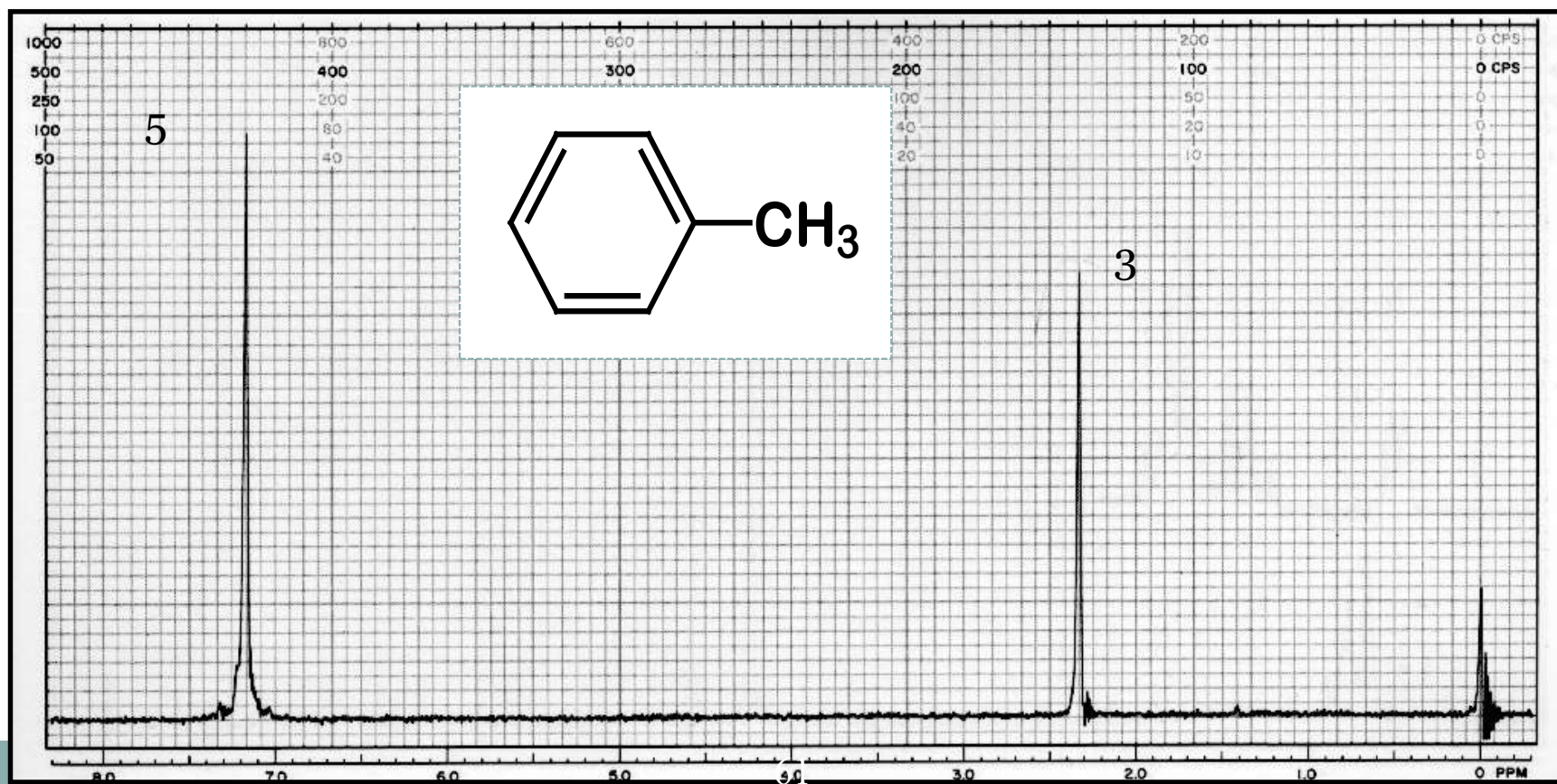
four bond 4J

Spectra of Aromatic Compounds

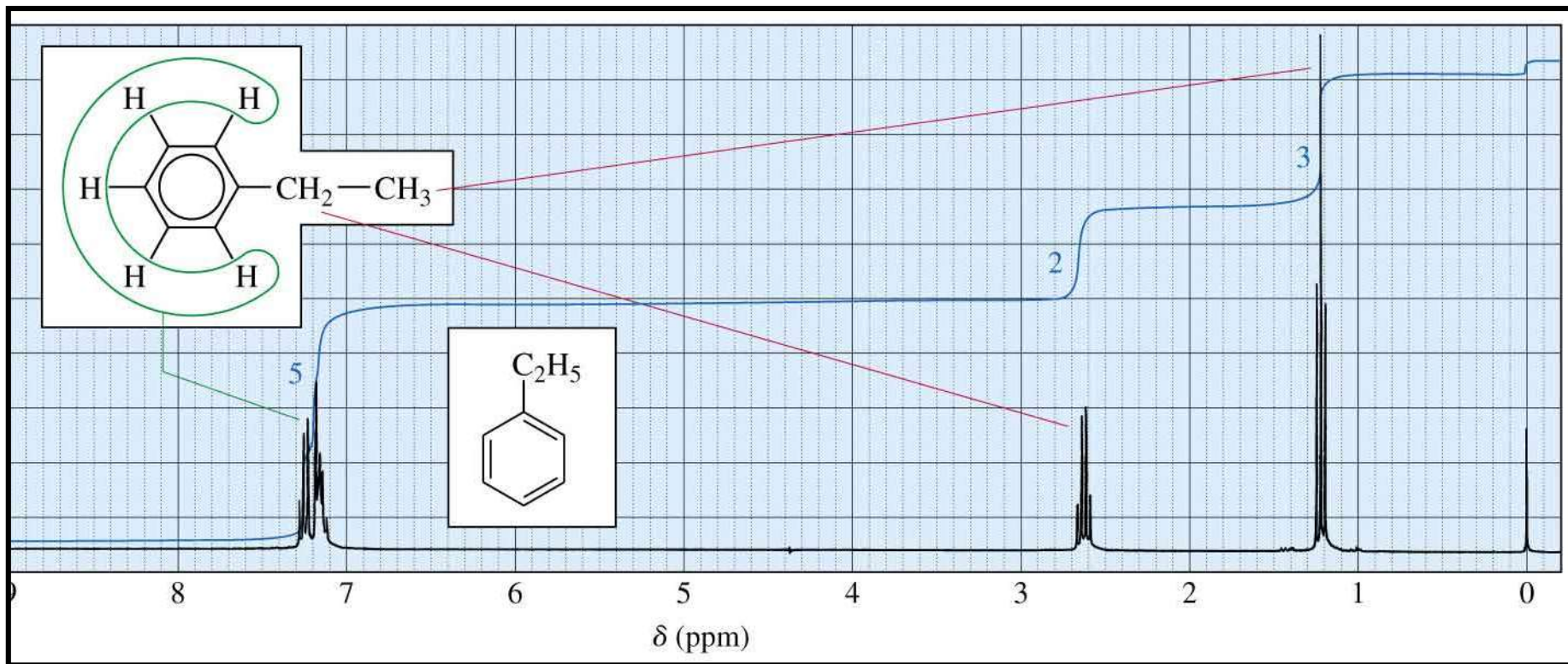
The *mono*-substituted Pattern

Alkyl - Substituted Rings

NMR Spectrum of Toluene

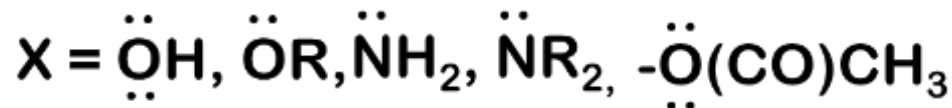
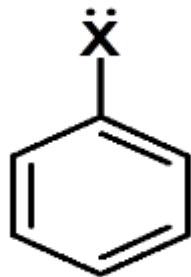


NMR Spectrum of Ethyl-benzene

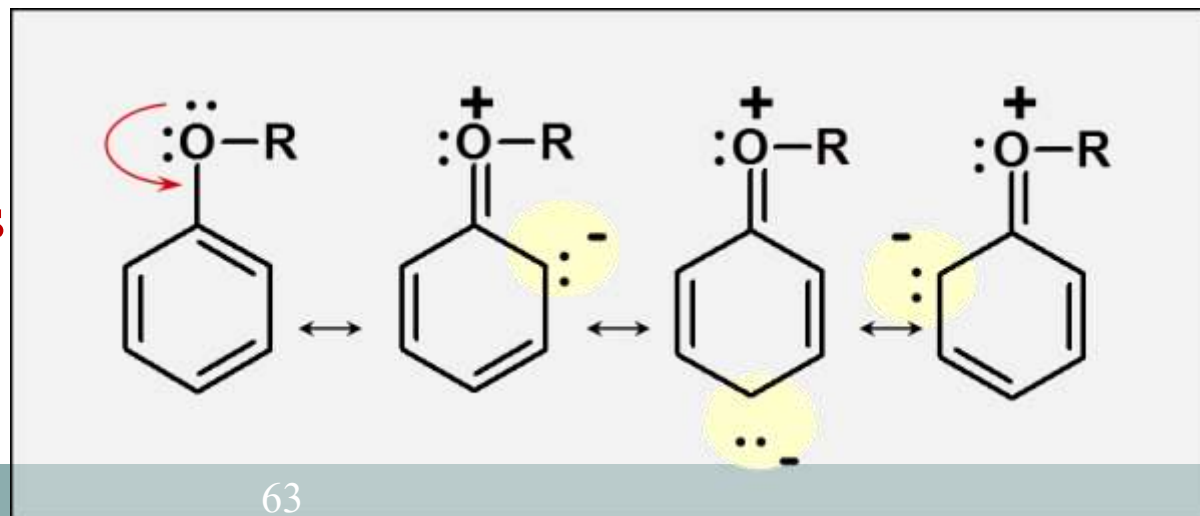


Substituents with Unshared Pairs

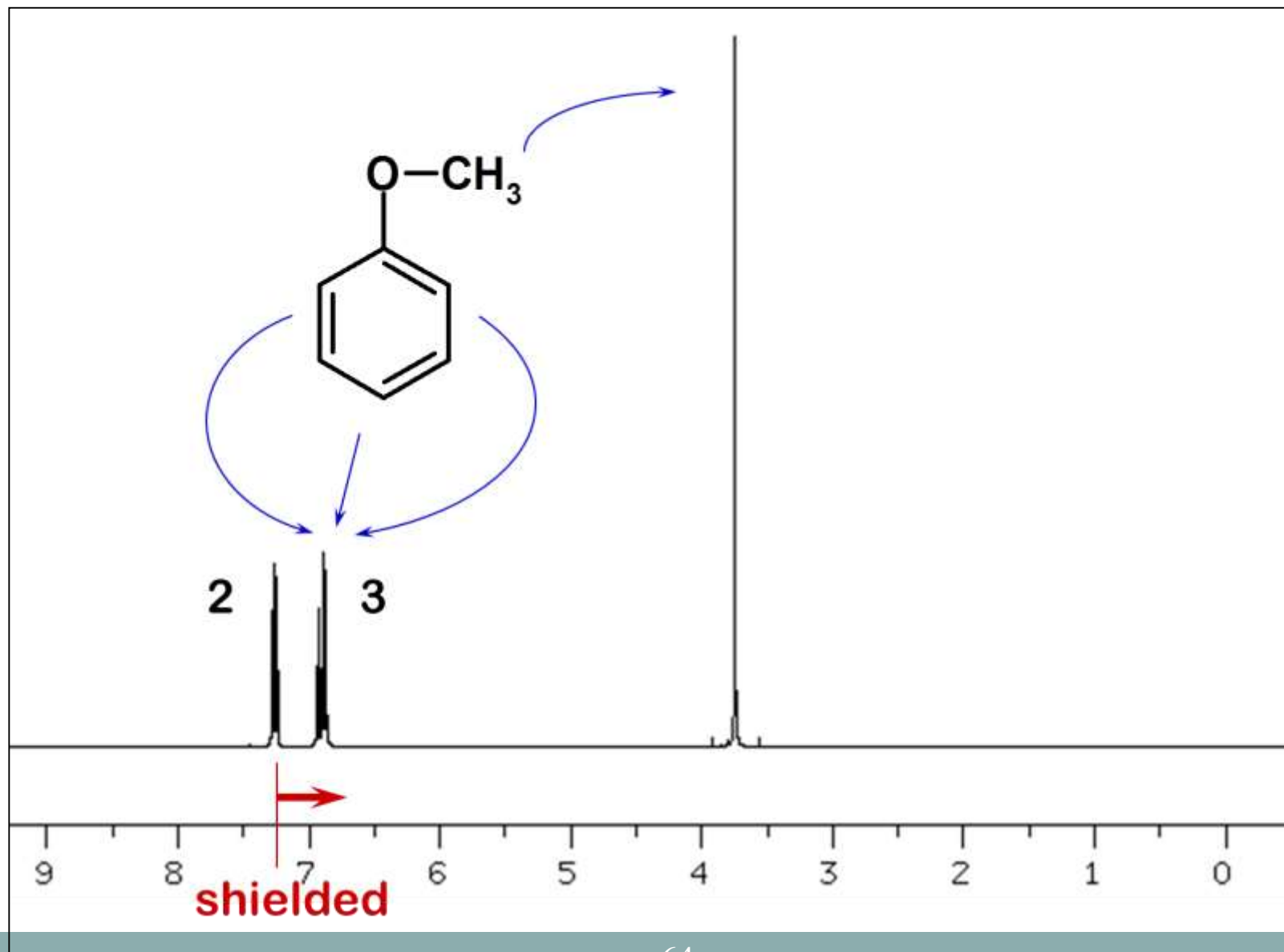
- Electronegative elements with unshared pairs shield the *o*- and *p*- ring positions



Electron-donating groups shield the *o*-, *p*- positions due to resonance

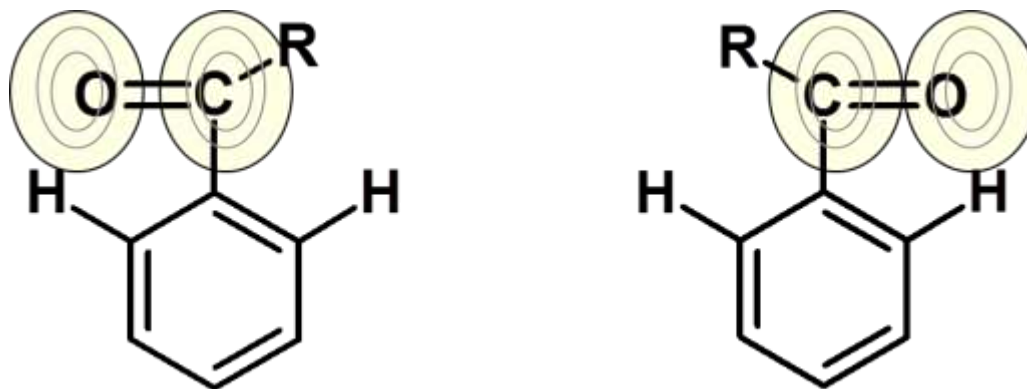


NMR Spectrum of Anisole



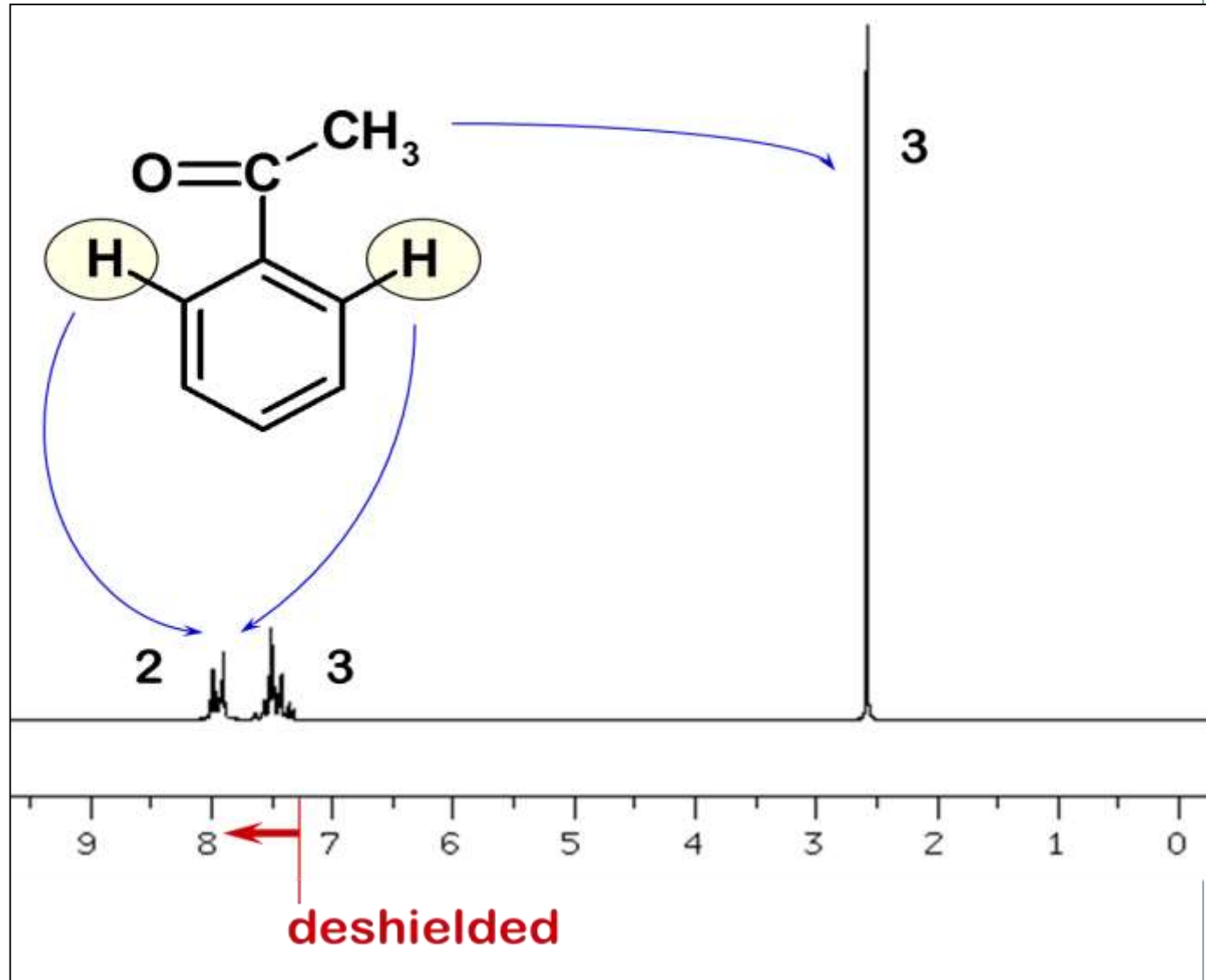
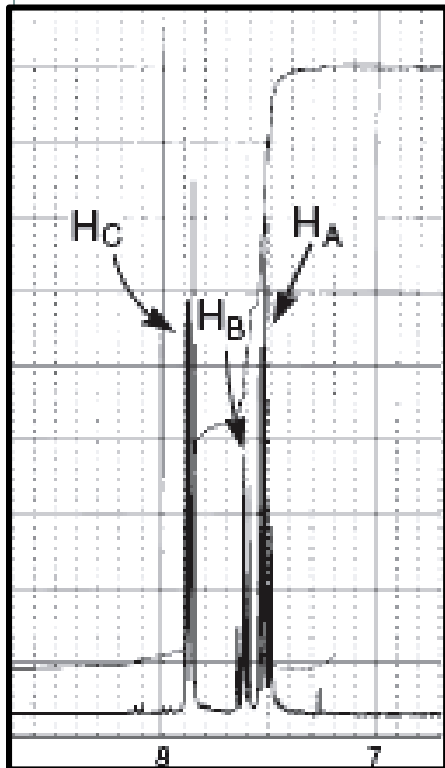
The Effect of Carbonyl Substituents

- When a carbonyl group is attached to the ring the *o*- and *p*- protons are deshielded by the anisotropic field of C=O

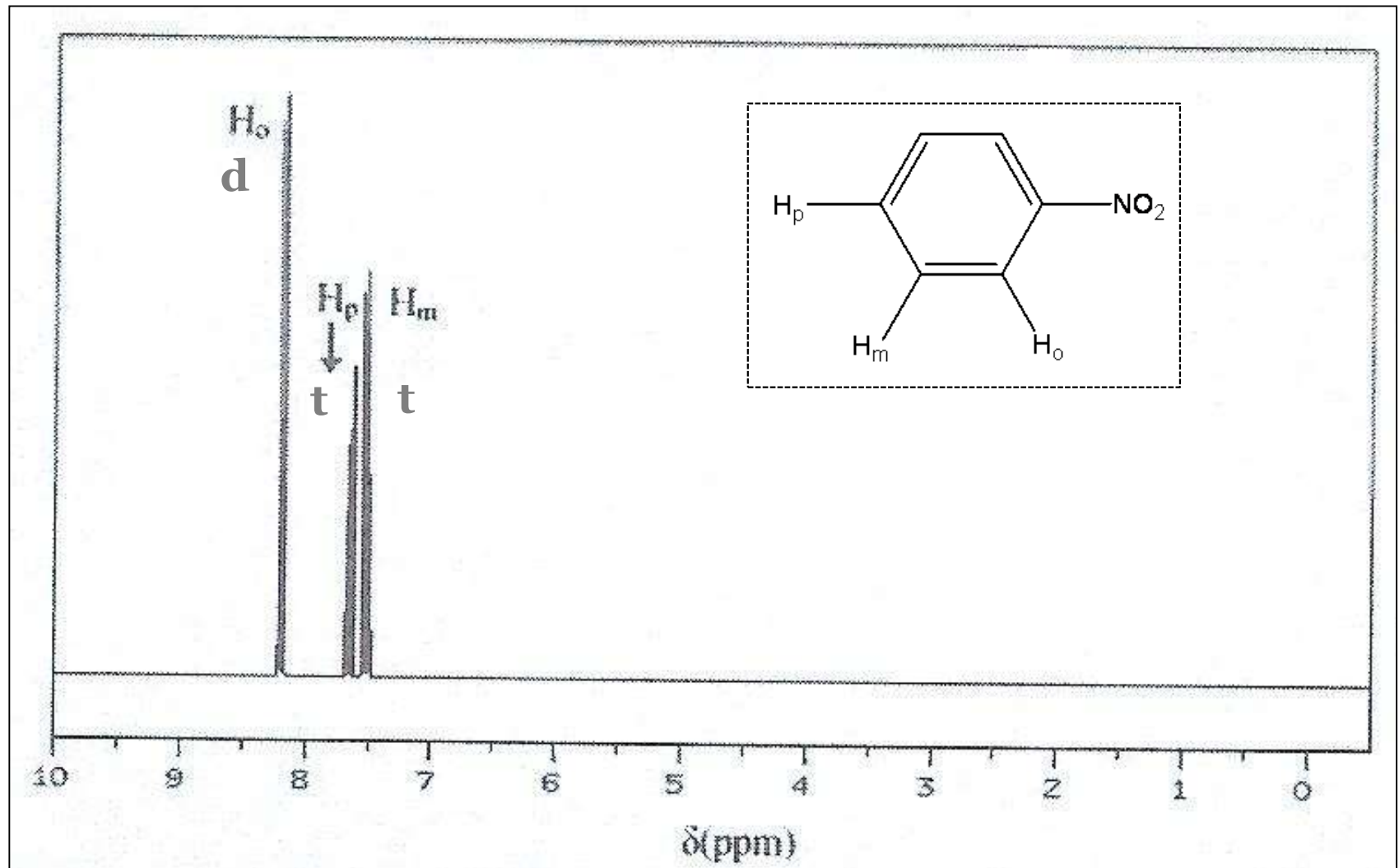


- The same effect is sometimes seen with C=C bonds.

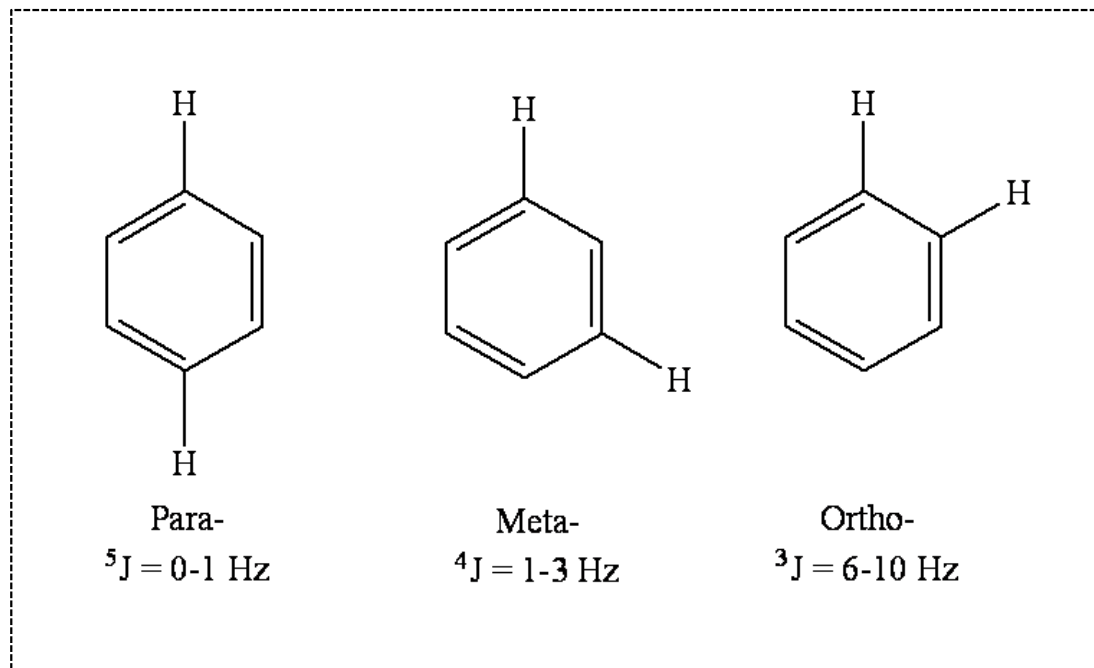
NMR Spectrum of Acetophenone



NMR Spectrum of Nitrobenzene

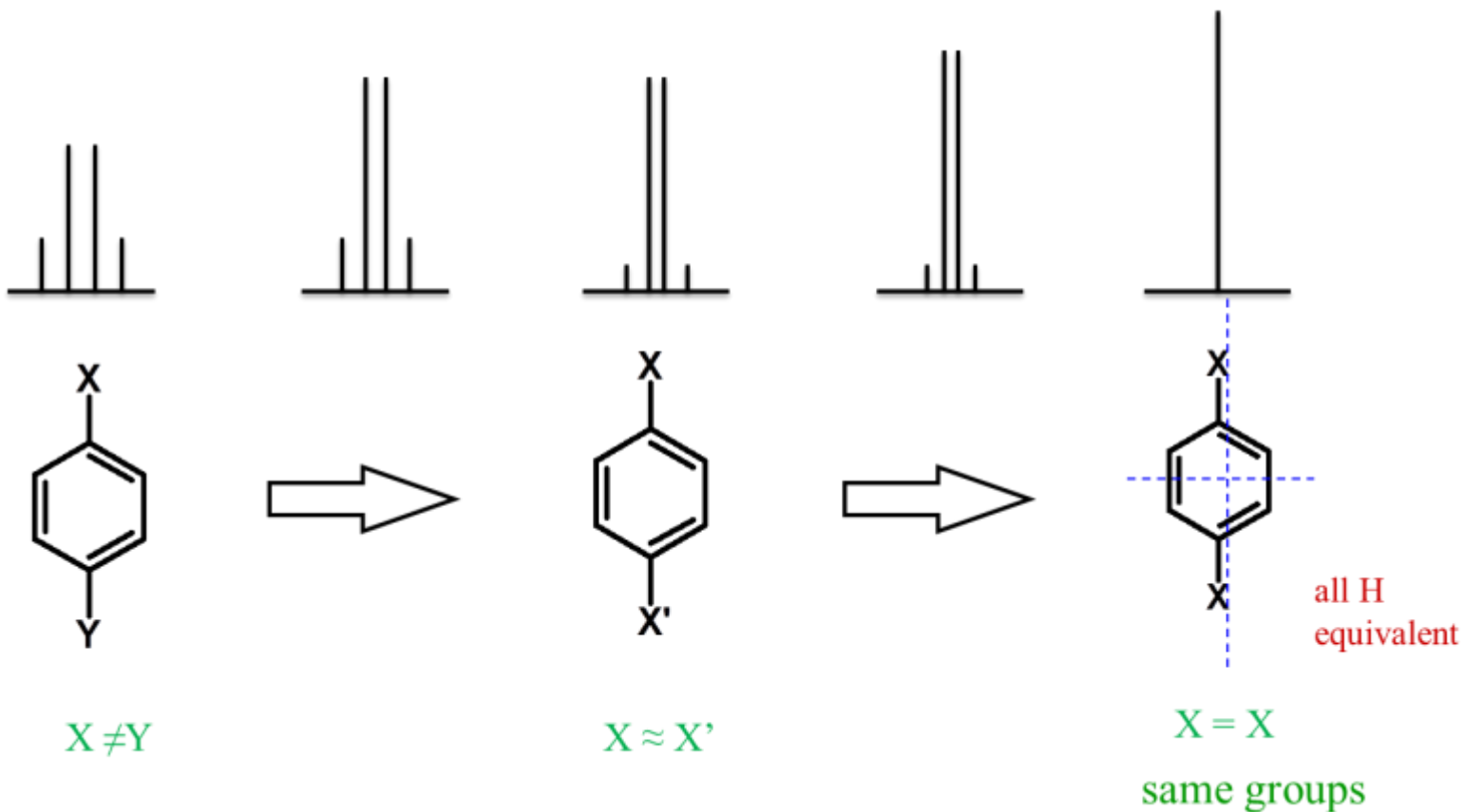
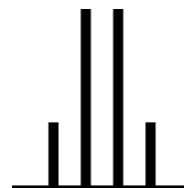


Coupling Constants in Aromatic Rings

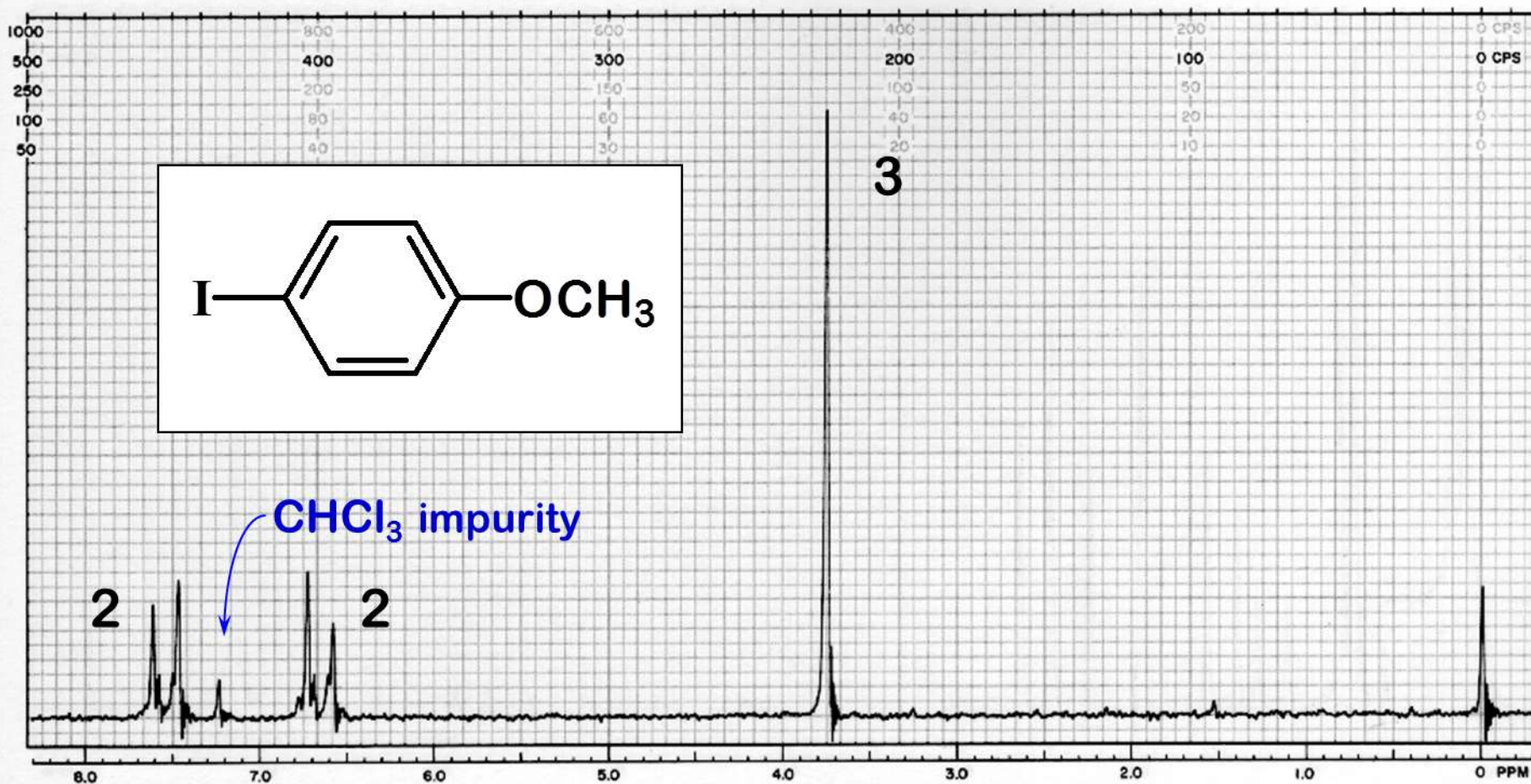


The *p*-Disubstituted Rings

1,4-Disubstituted benzene rings will show a pair of doublets, when the two groups on the ring are very different

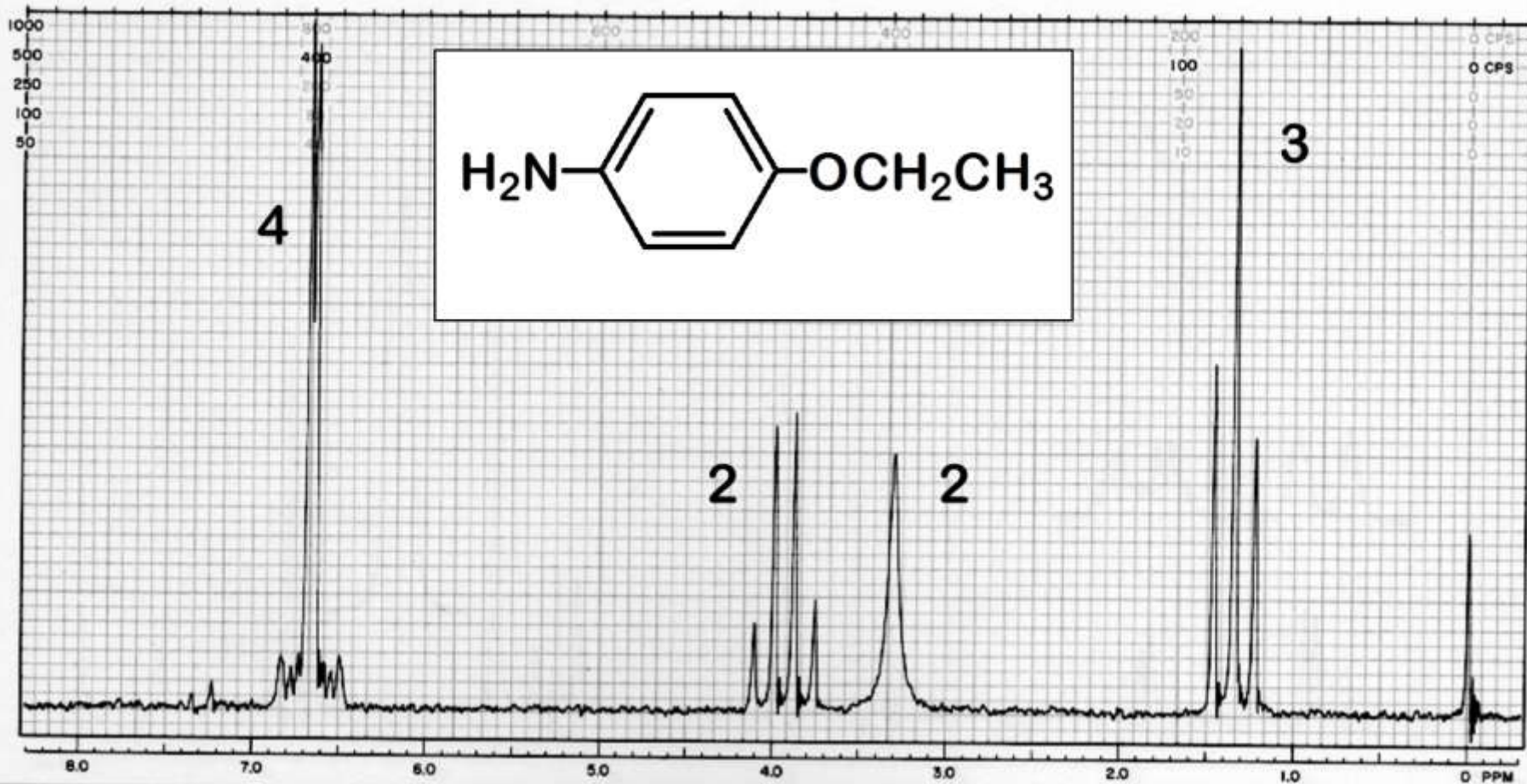


NMR Spectrum of 1-iodo-4-methoxybenzene

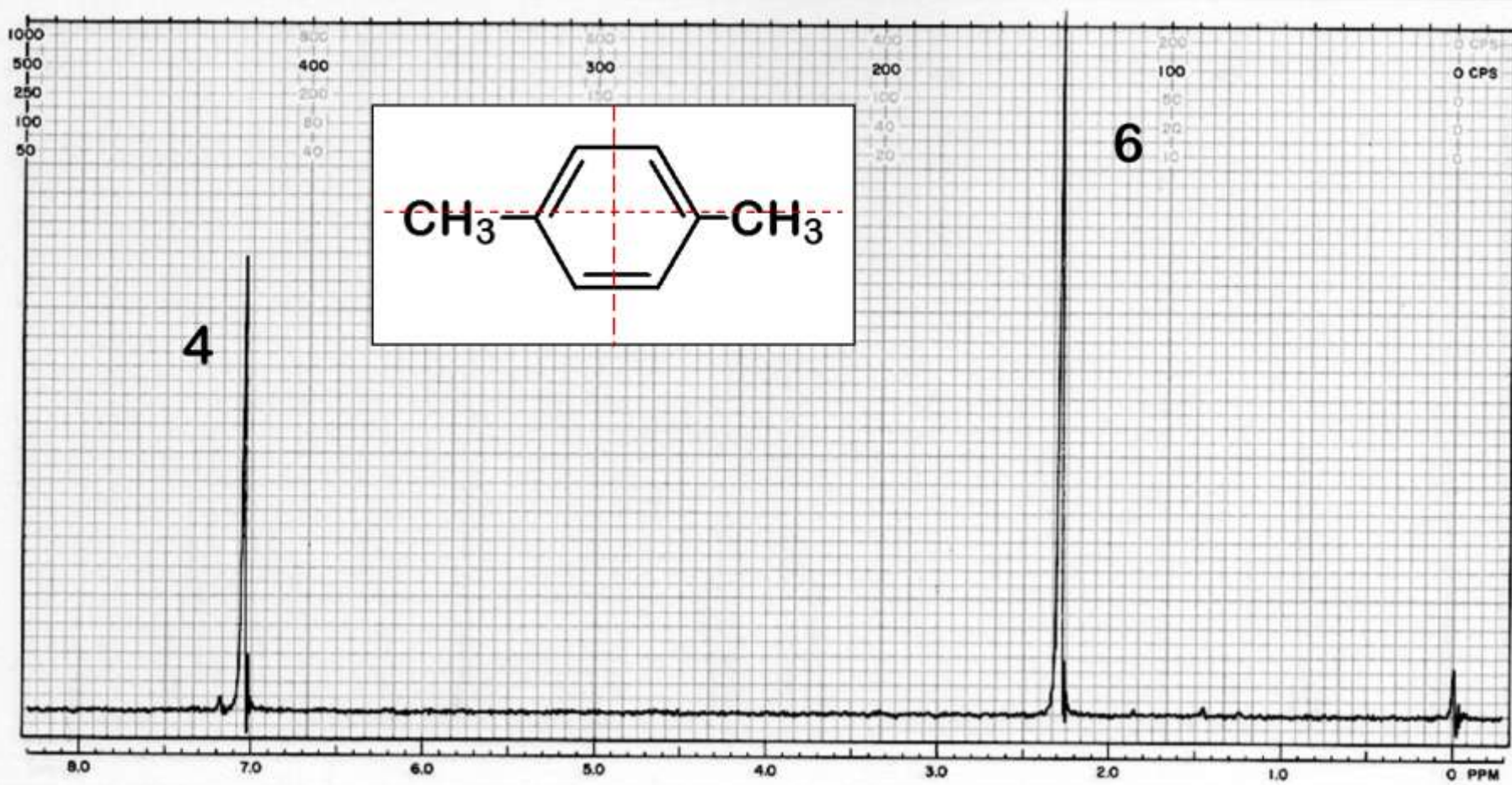


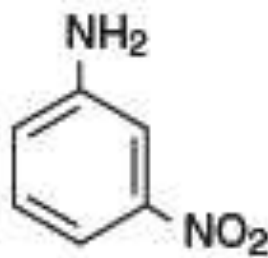
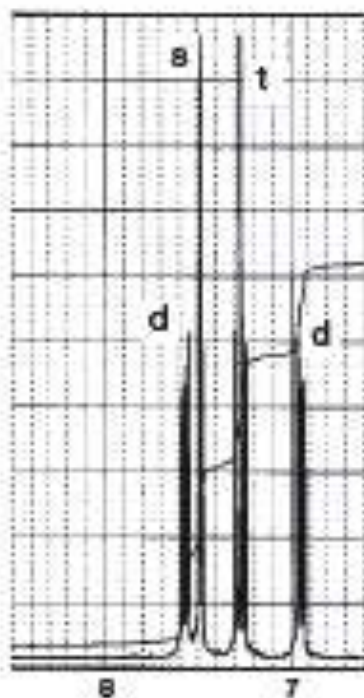
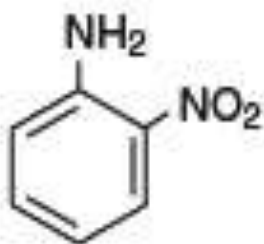
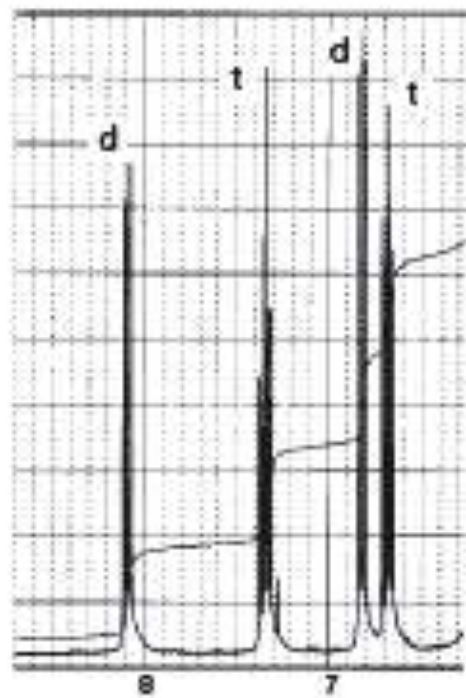
AA'BB' pattern

NMR Spectrum of 1-amino-4-ethoxybenzene

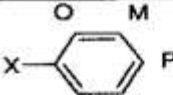


NMR Spectrum of *p*-Xylene (1,4-dimethylbenzene)





Estimation of Proton Chemical shifts in Substituted Benzene

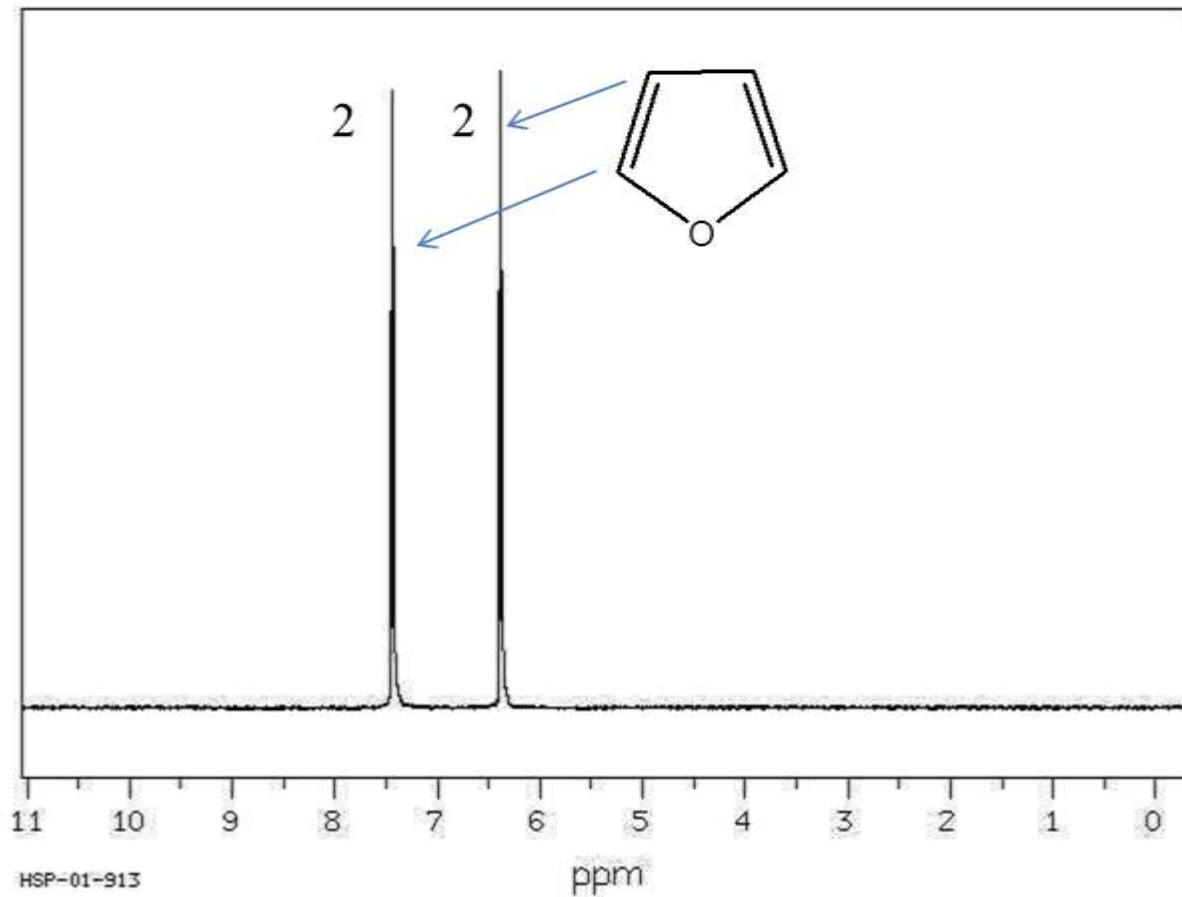


$$\delta_{H} = 7.27 + \sum Z_i$$

حيث Z ثابت الحجب
للمجموعة X

Z_{para}	Z_{meta}	Z_{ortho}	المجموعة X	
-0.17	-0.06	-0.14	R	1
-0.07	-0.07	-0.07	-CH ₂ OH, -CH ₂ NH ₂	2
0.20	0.14	0.32	-CF ₃	3
0.10	0.13	0.64	-CCl ₃	4
-0.10	-0.03	0.06	-C=C	5
0.10	0.20	0.37	-Ph	6
0.29	0.22	0.56	-CHO	7
0.21	0.14	0.62	-COR	8
0.17	0.10	0.61	-CONH ₂	9
0.27	0.18	0.85	-COOH	10
0.21	0.10	0.71	-COOR	11
-0.01	-0.02	0.15	-C≡C	12
0.28	0.18	0.36	-C≡N	13
-0.65	-0.25	-0.75	-NH ₂	14
-0.67	-0.18	-0.66	-NR ₂	15
-0.28	-0.07	0.12	-NHCOR	16
0.38	0.26	0.95	-NO ₂	17
-0.45	-0.12	-0.56	-OH	18
-0.44	-0.09	-0.48	-OR	19
-0.13	0.03	-0.25	-OCOR	20
-0.04	0.00	-0.26	-F	21
-0.09	-0.02	0.03	-Cl	22
-0.04	-0.08	0.18	-Br	23
0.00	-0.21	0.39	-I	24
0.10	0.20	0.37	-SR	25

NMR Spectrum of Furan

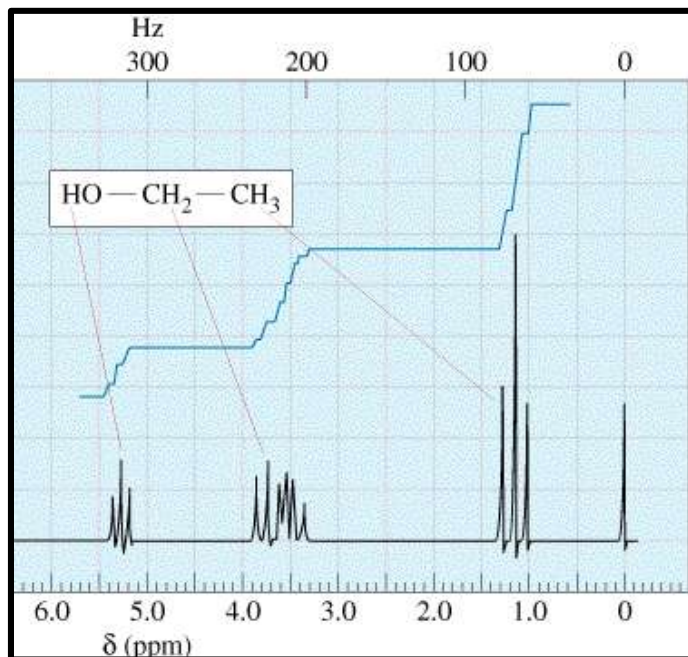


Hydroxyl and Amino Protons

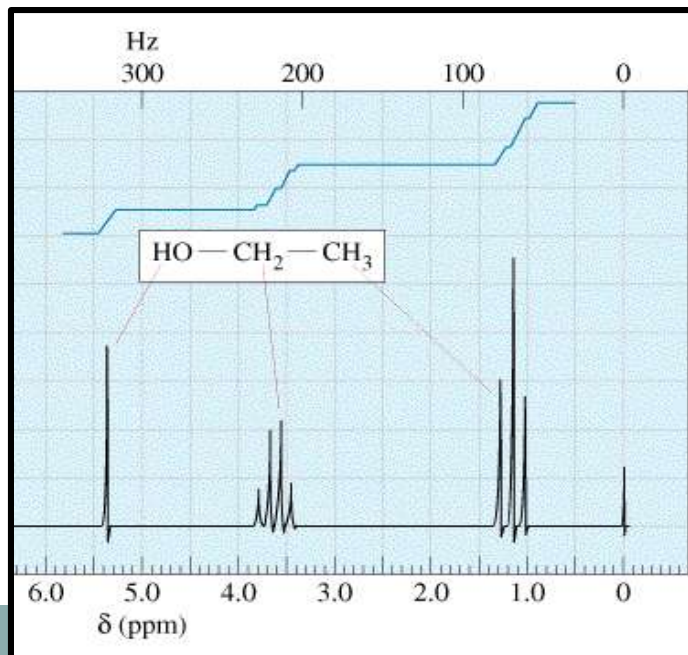
- Hydroxyl and amino protons can appear almost anywhere in the spectrum (H-bonding).
- These absorptions are usually **broader than other proton peaks** and can often be identified because of this fact.
- Carboxylic acid protons generally appear far downfield near 10 to 12 ppm.

O-H Proton

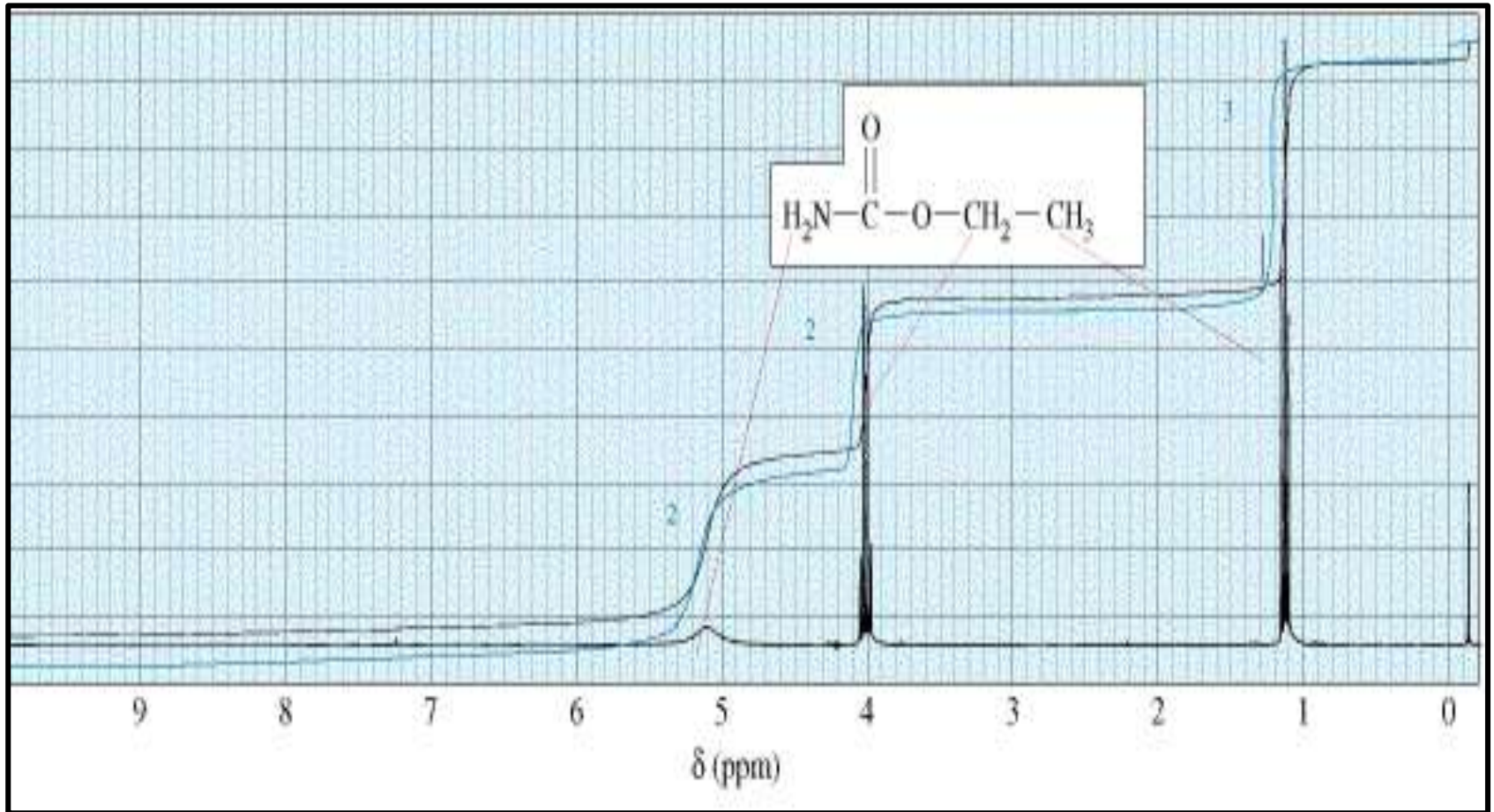
Ultrapure samples of ethanol show splitting.



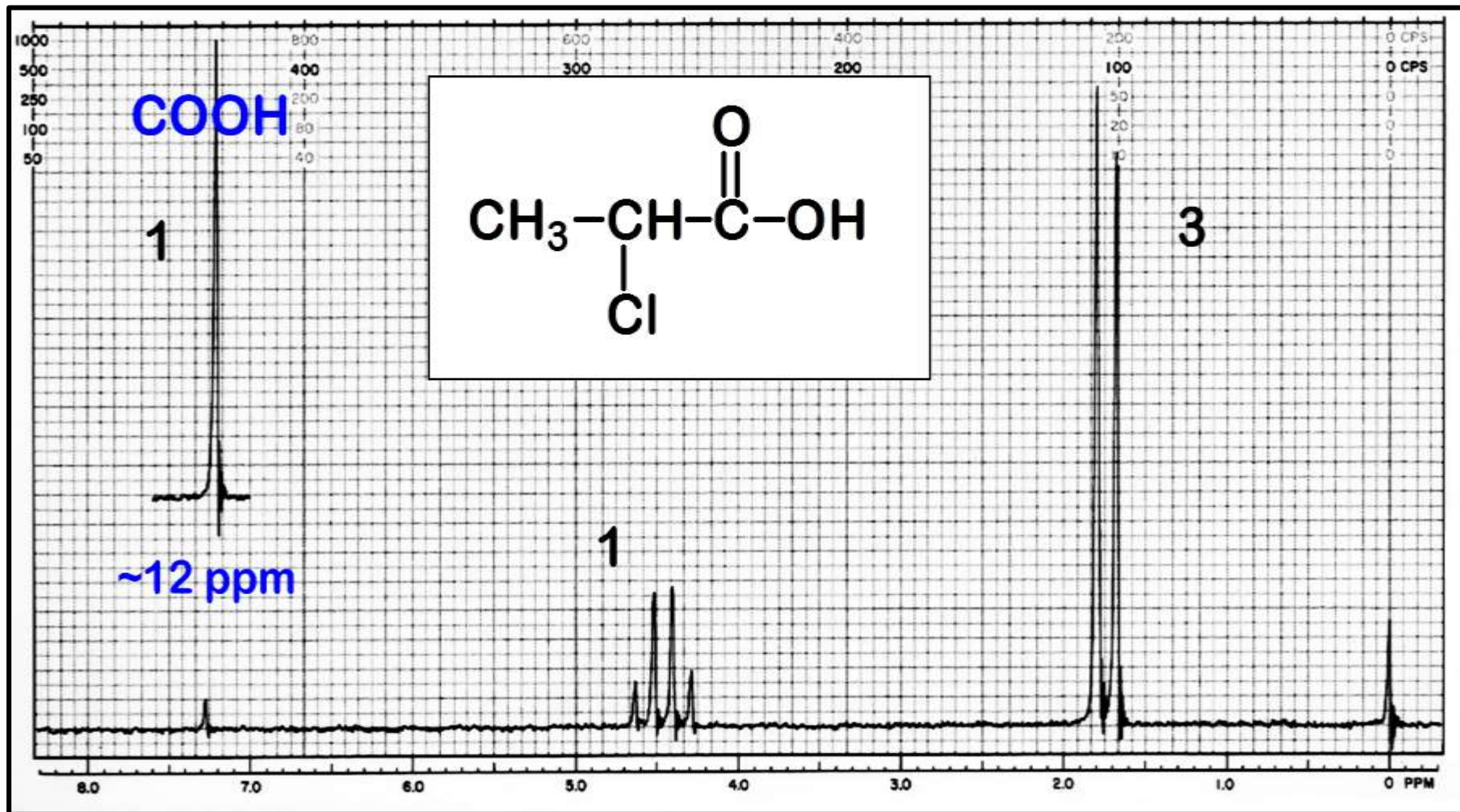
Ethanol with a small amount of acidic or basic impurities will not show splitting.



N-H Proton



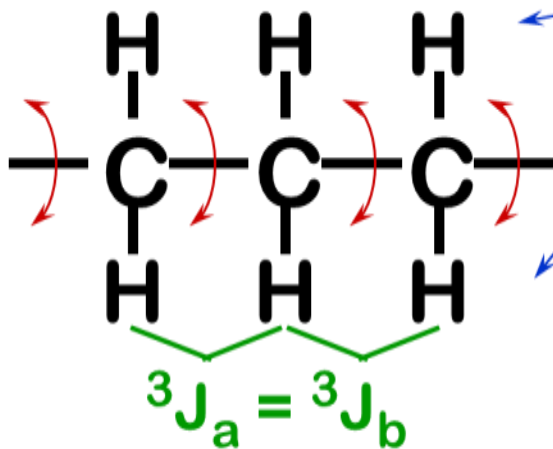
NMR Spectrum of 2-Chloropropanoic Acid



Unequal Coupling Tree Diagrams

Splitting Diagrams aka “Tree Diagrams”

The Typical Situation where the $n+1$ Rule Applies



Hydrogens can interchange their positions by rotations about the C-C bonds.

This makes all the hydrogens on each of the carbon atoms equivalent.

All the couplings along the chain have the same J value.

The n+1 rule is followed

LEVEL ONE
Splitting from
hydrogens on
the left



$$n+1 = (4 + 1) = 5$$

LEVEL TWO
Splitting from
hydrogens on
the right

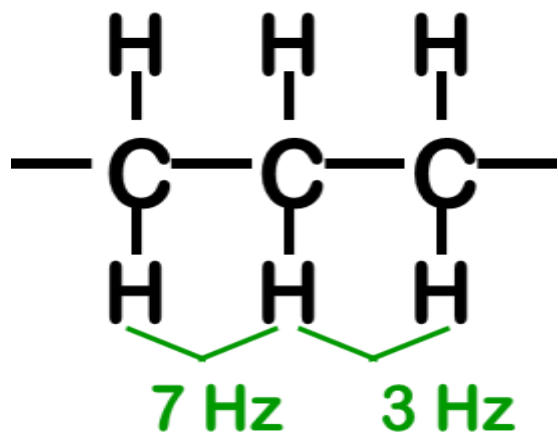
Splittings
overlap

..... because of overlapping legs.
You get the quintet predicted by
the n+1 rule.

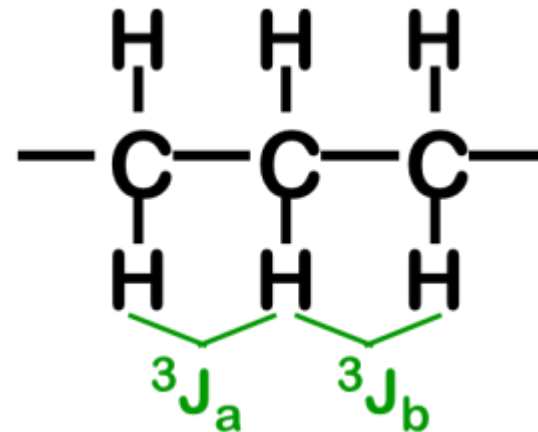
INTENSITIES

	1:2:1
	1:2:1
	1:2:1
+	1:2:1
<hr/>	
	1:4:6:4:1

What happens when the J values are not equal ?

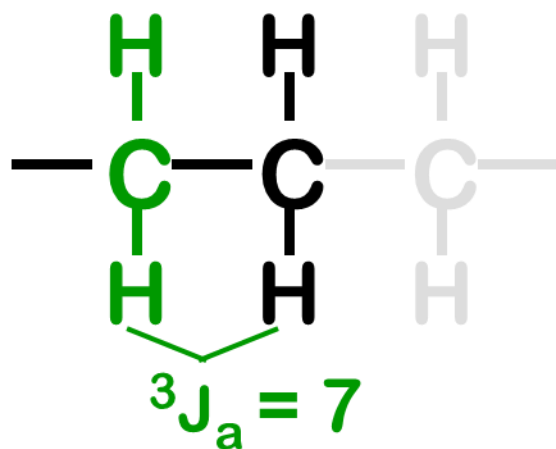


$${}^3J_a \neq {}^3J_b$$



A “ Splitting Tree ” is constructed

SPLITTING FROM
HYDROGENS TO THE LEFT



LEVEL ONE

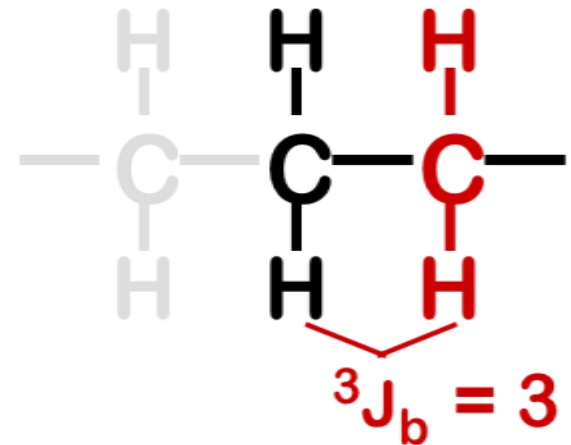
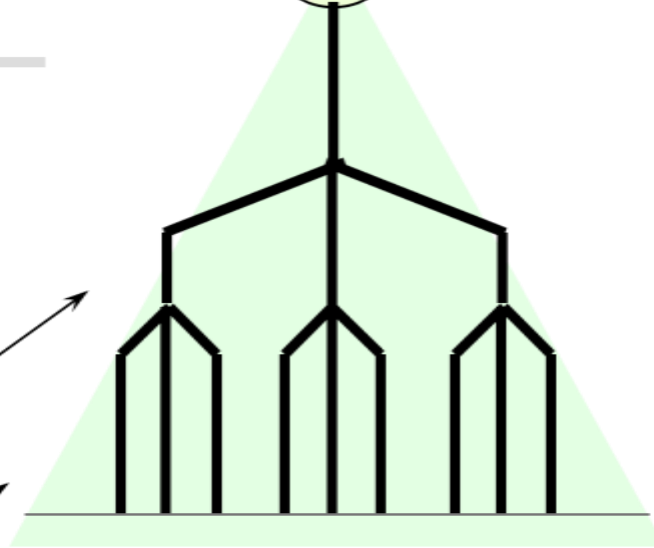
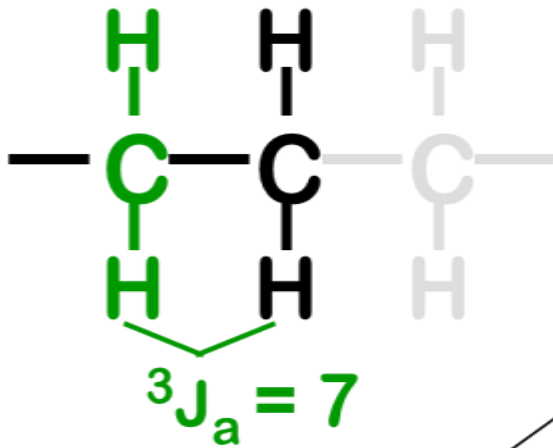
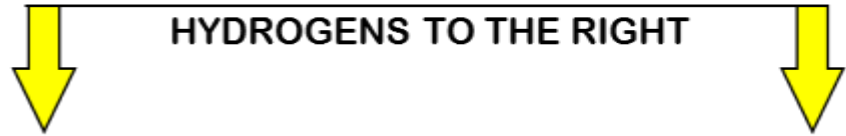
The largest J value is usually used first.

Two neighbors gives a triplet.

The next splittings will be added to each leg of the first splitting.

Each level of the splitting uses the n+1 rule.

ADD SPLITTING FROM
HYDROGENS TO THE RIGHT



FIRST LEVEL

SECOND LEVEL

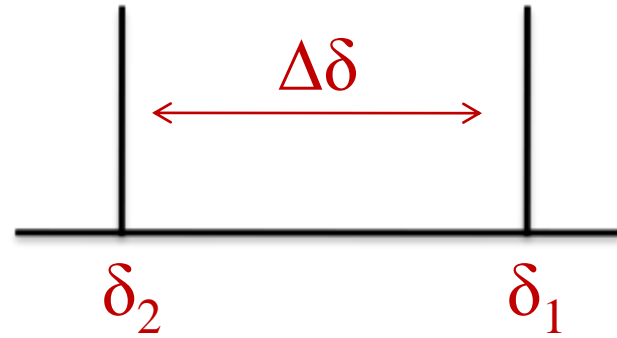
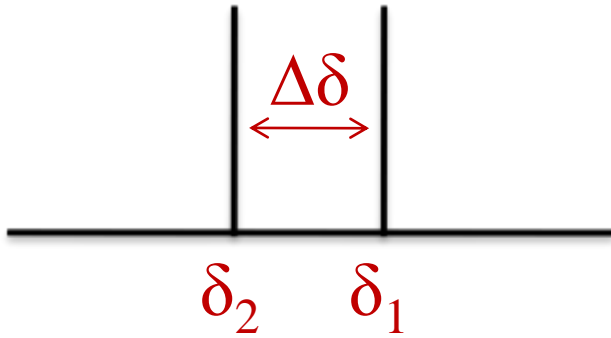
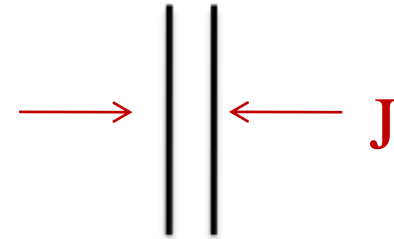
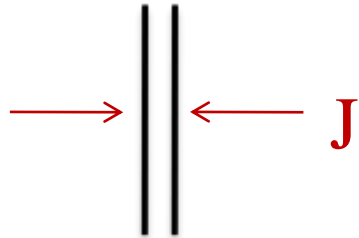
triplet of triplets

LEVEL TWO

The smaller splitting
is used second.

It is also a triplet.

Simple and Complex Spectra



$\Delta\delta/J < 10$
Second-order spectra

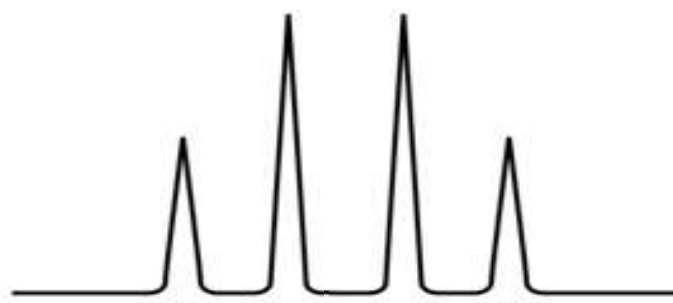
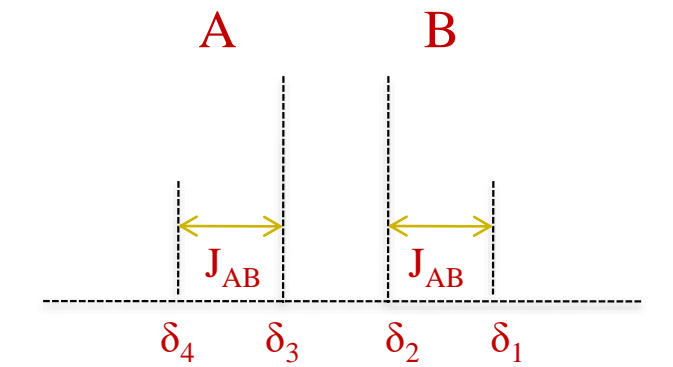
$\Delta\delta/J > 10$
First-order spectra

Classification of splitting systems

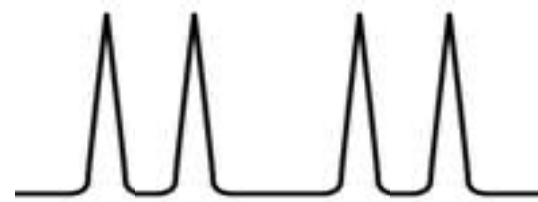
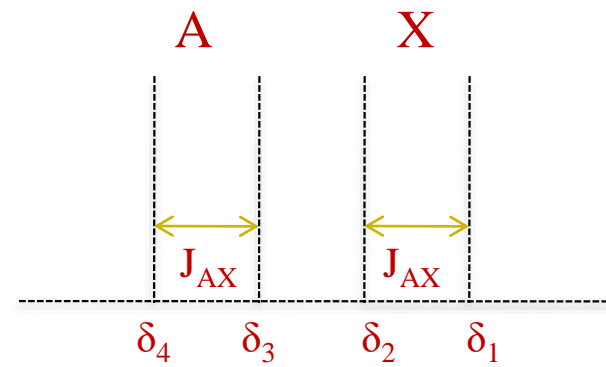
- AB pattern
- AX pattern
- ABC pattern
- ABX pattern
- AMX pattern

AB and AX patterns

$$\Delta\delta \approx J$$

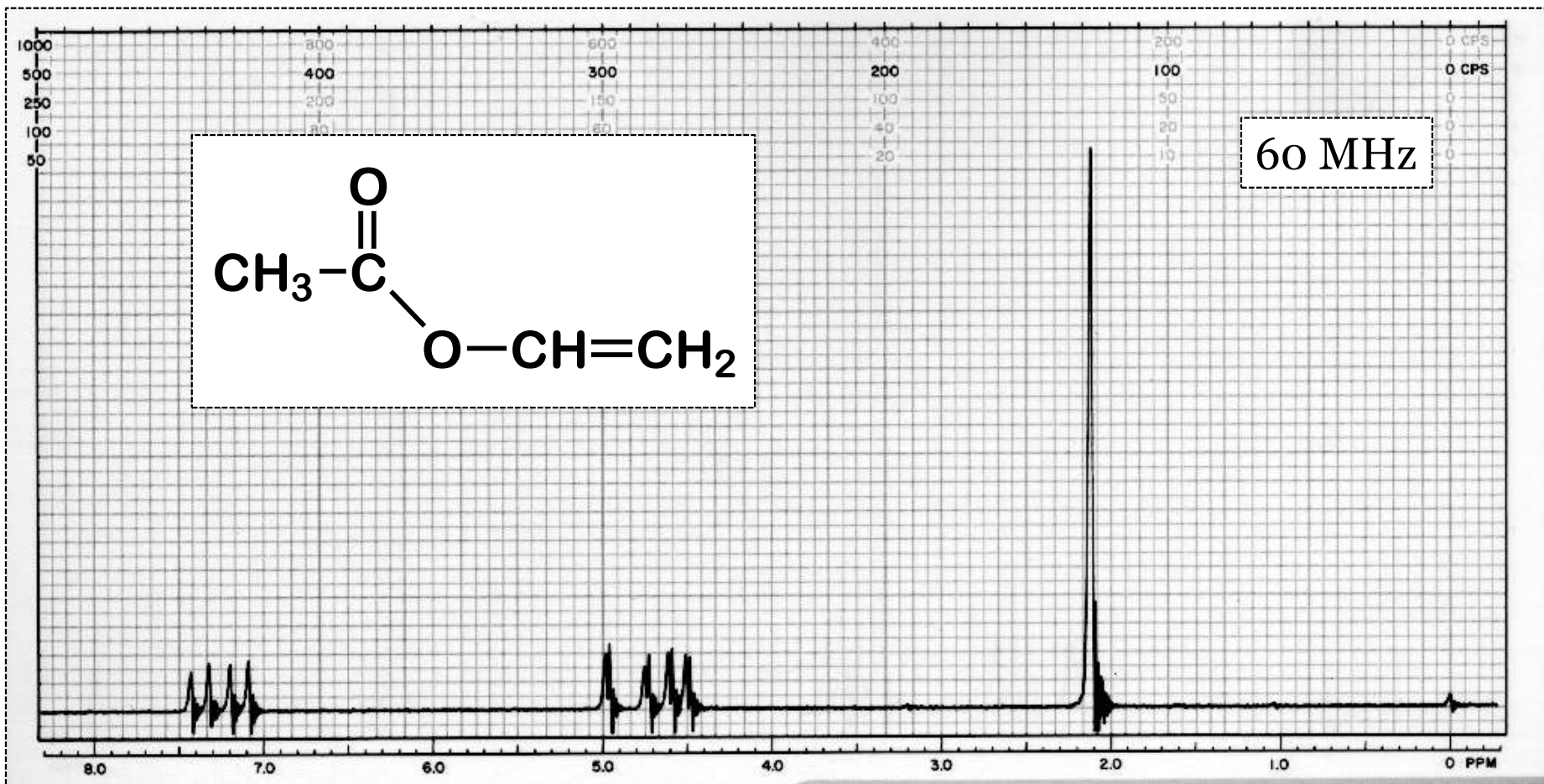


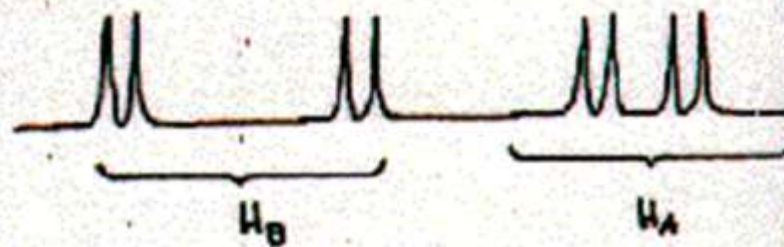
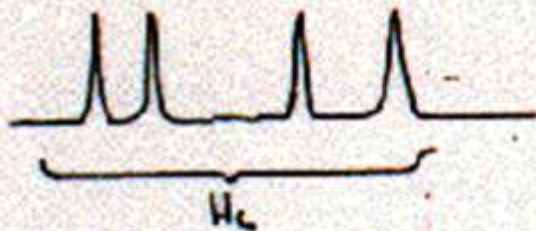
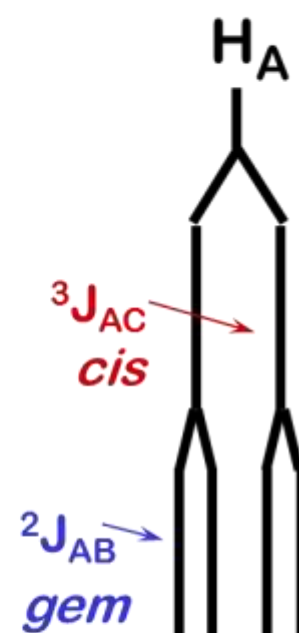
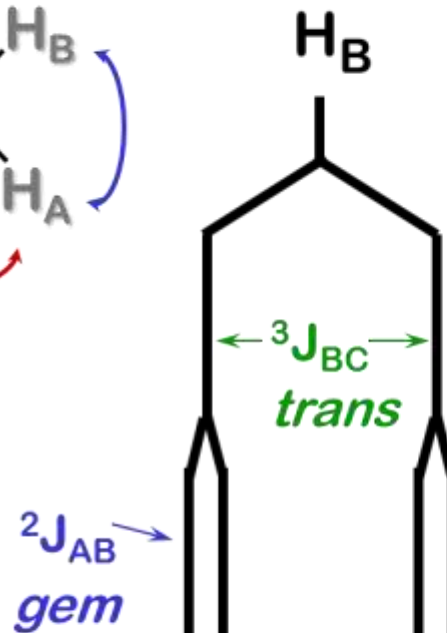
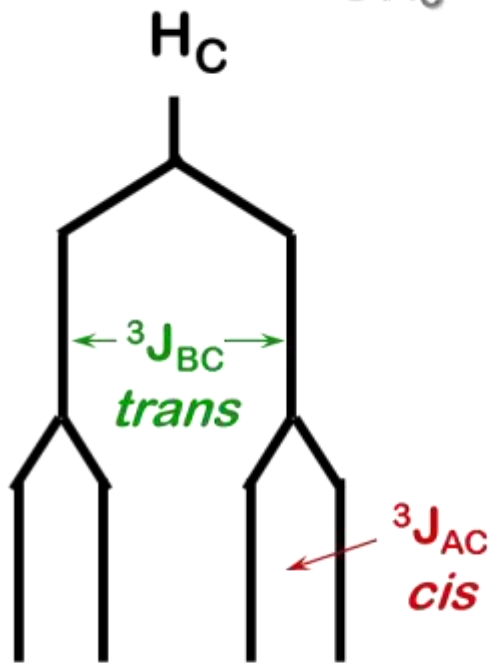
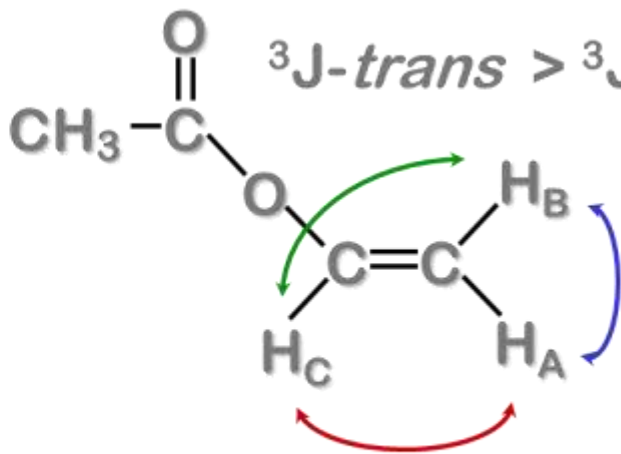
$$\Delta\delta > J$$



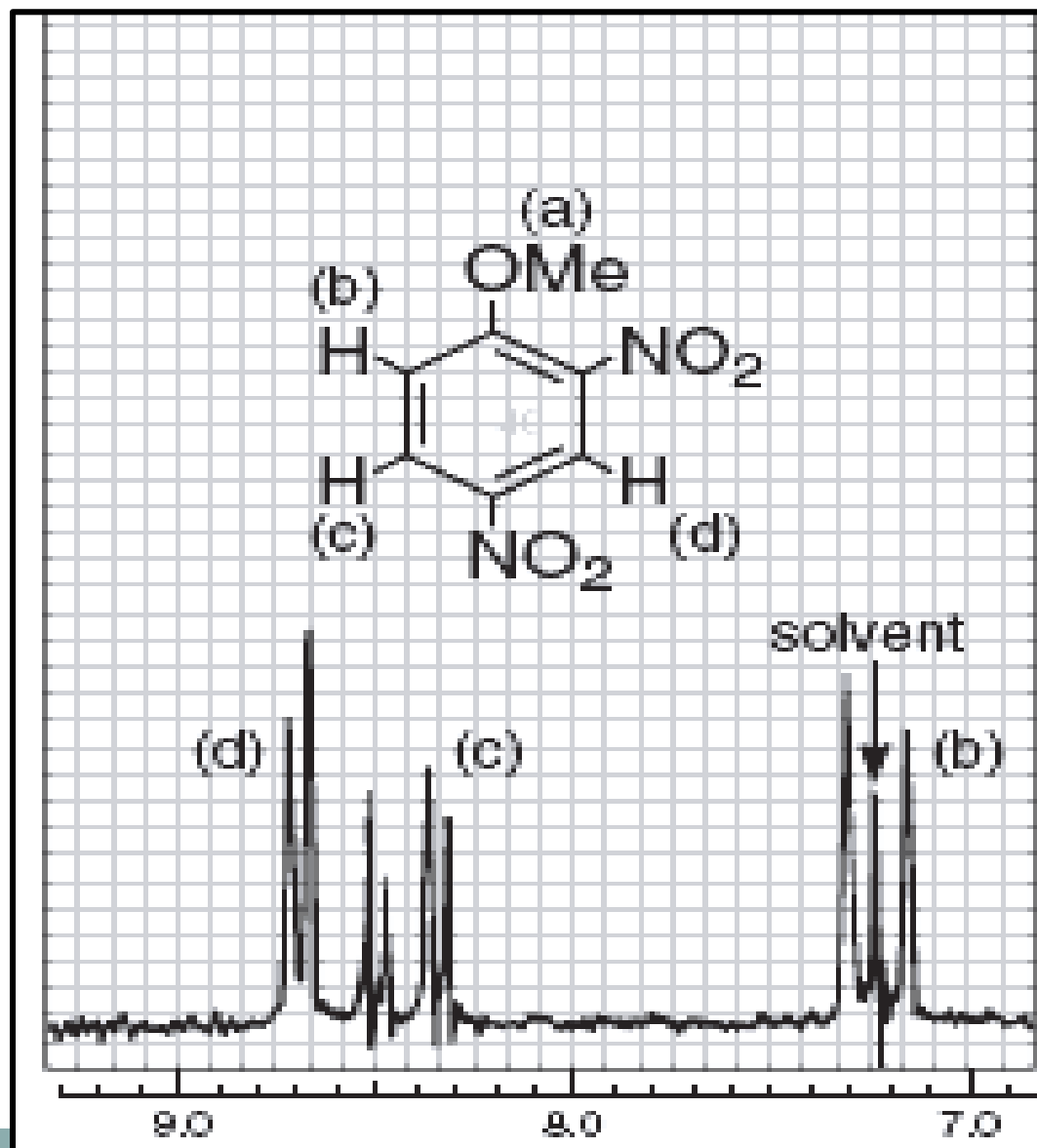
AMX pattern

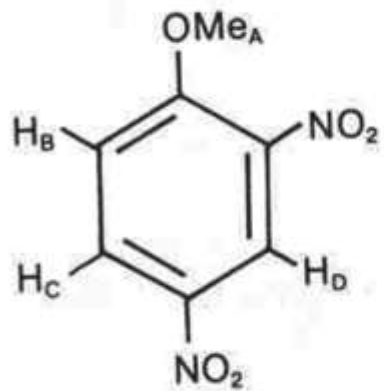
NMR Spectrum of Vinyl Acetate



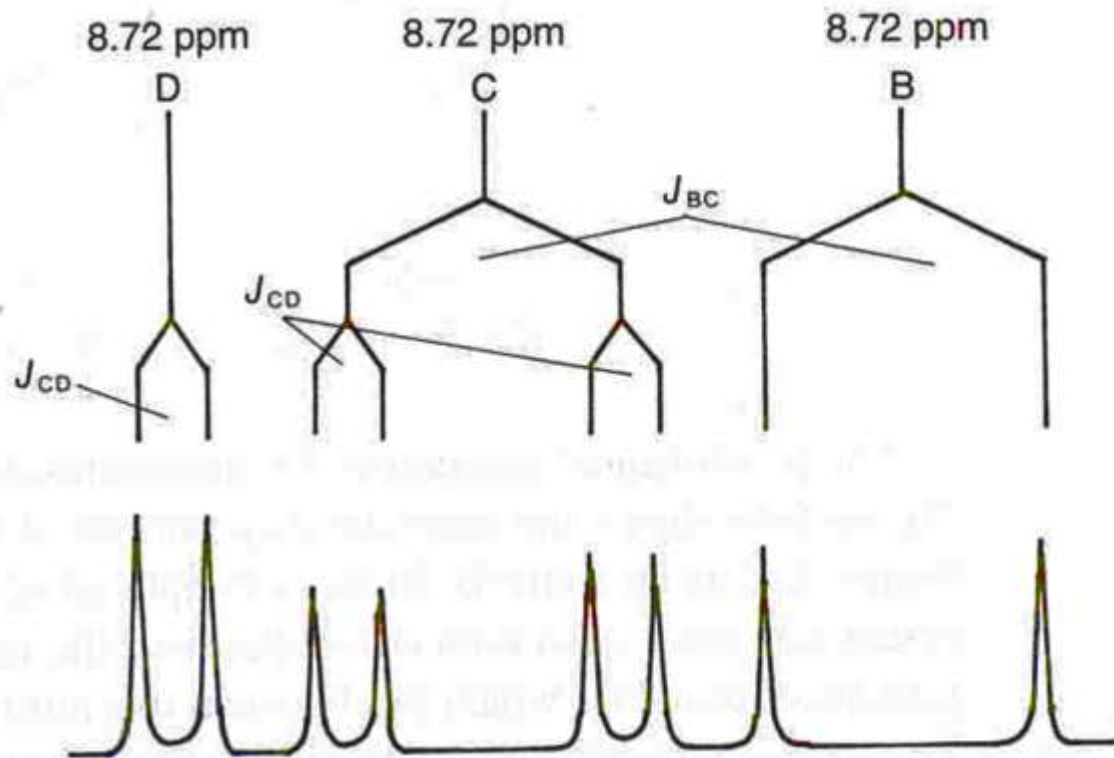


2,4-Dinitroanisole





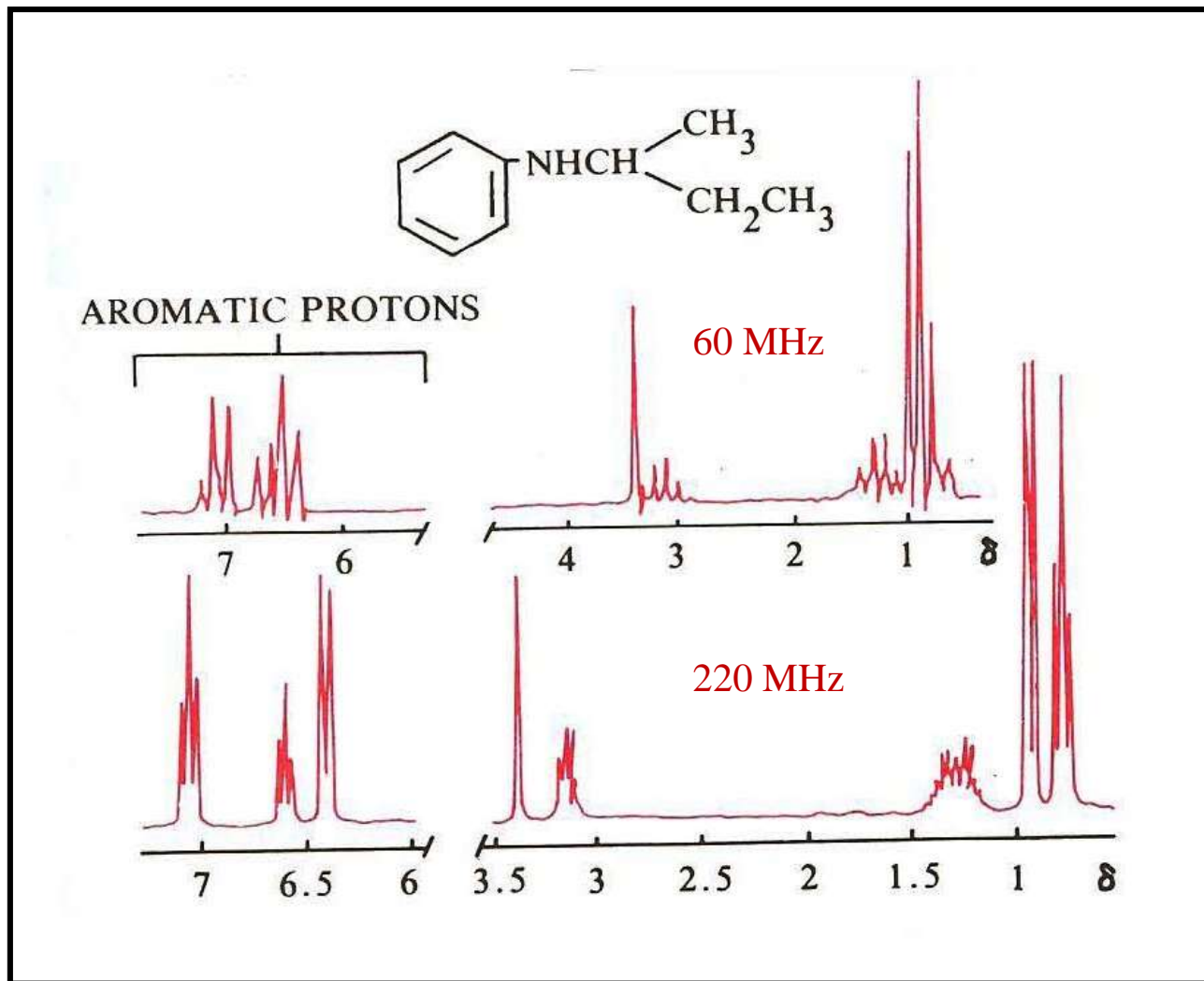
${}^3J_{BC} \sim 8$ ortho
 ${}^4J_{CD} \sim 2$ meta
 ${}^5J_{BD} \sim 0$ para



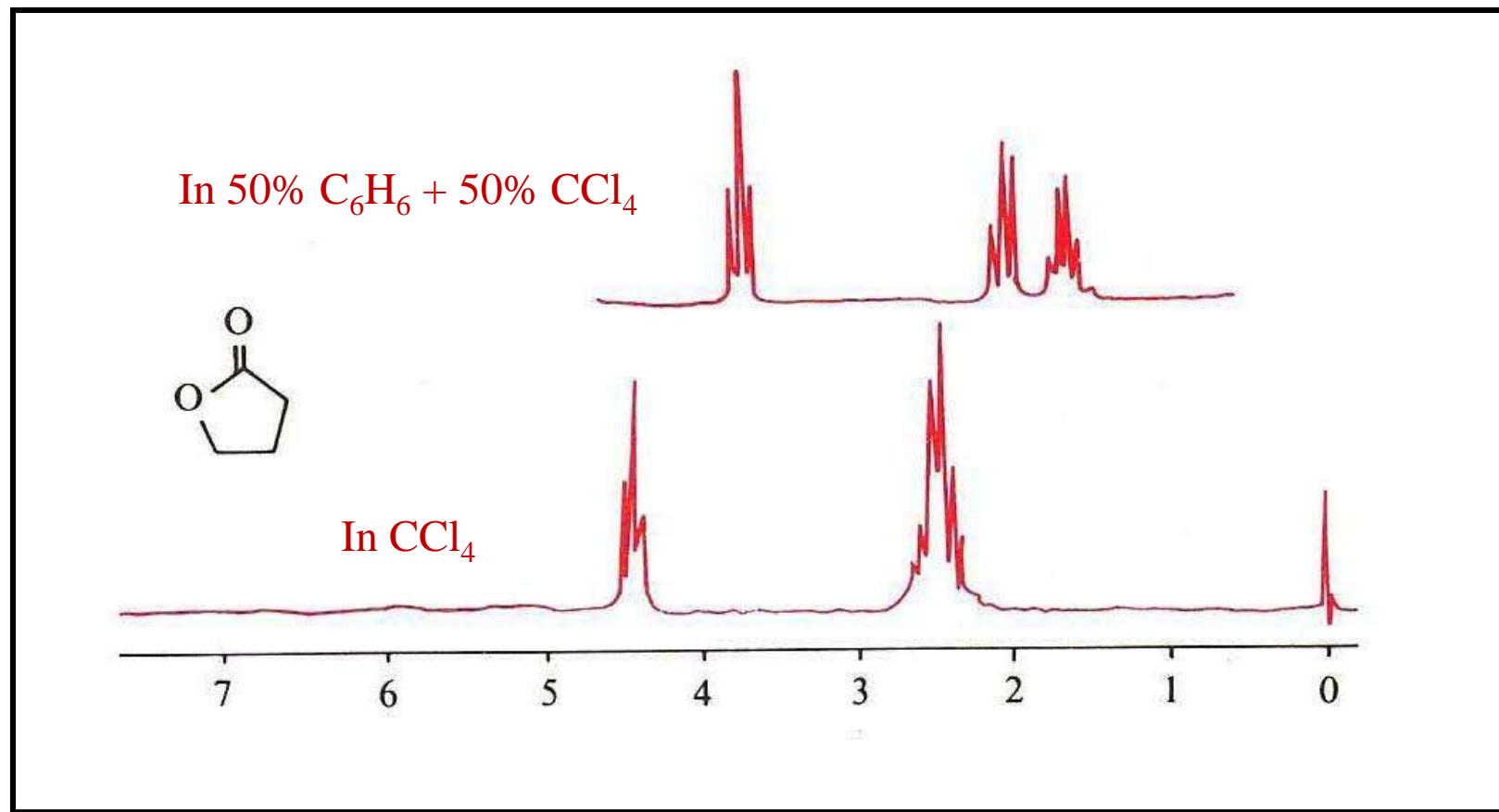
Simplification of Complex ^1H -NMR Spectra

- Increasing the Frequency of the Instrument
- Deuteration
- Change the Solvent
- Double resonance
- Shift reagents

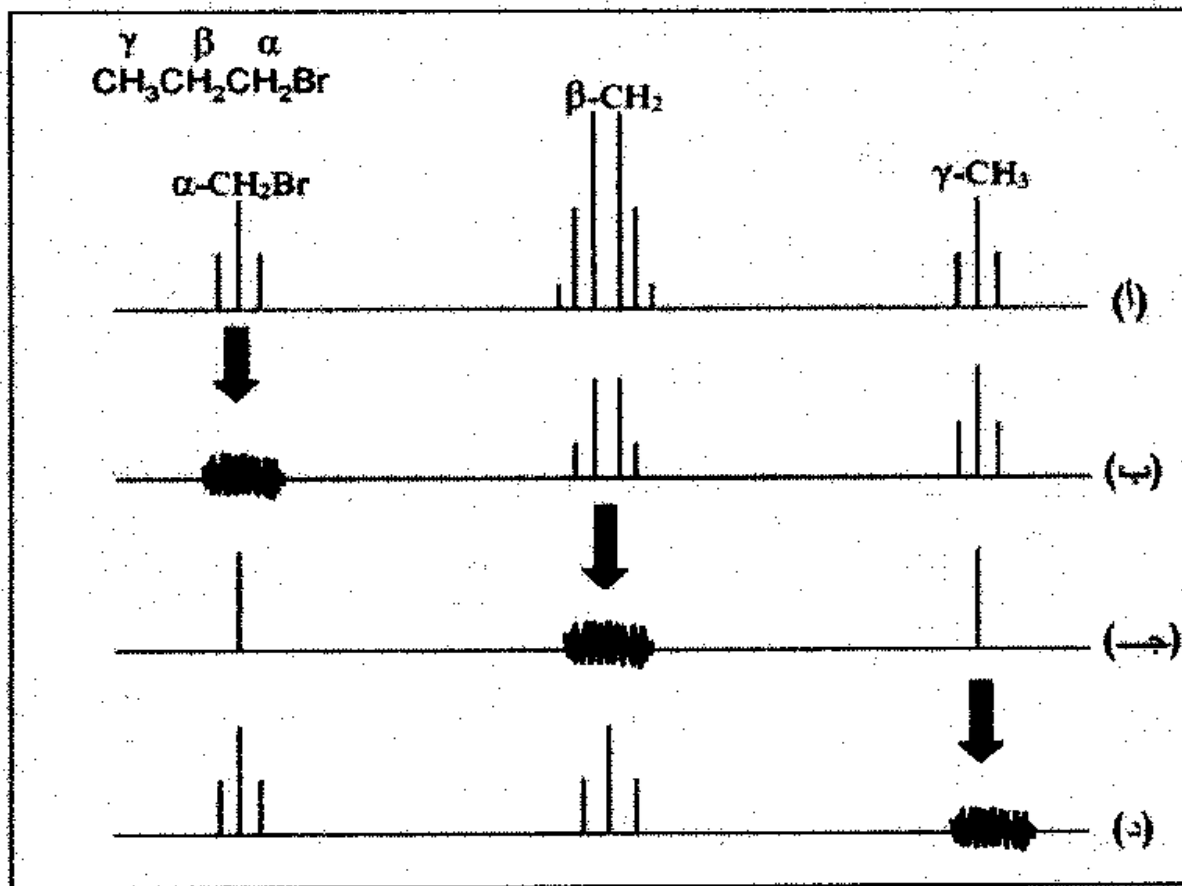
Increasing the Frequency of the Instrument



Change the Solvent



Double resonance

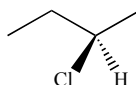


Stereochemistry Tutorials: Assigning *R/S* and *E/Z*

Definitions for vocabulary words can be found in the *Illustrated Glossary of Organic Chemistry*, available at the course web site.

Discussion: Every organic compound needs an unambiguous name that clearly delineates all structural features of the molecule. The same is true for stereocenters. Because a stereocenter can exist in only two absolute configurations, IUPAC nomenclature is easily modified to name stereocenters. To name a stereocenter, we assign priority to the groups attached to the stereocenter, and then apply a label based upon the direction in which priorities decrease. Priorities are determined based on atomic number. The system was devised by Robert S. Cahn (Royal Institute of Chemistry, London), Christopher K. Ingold (University College, London), and Vladimir Prelog (Swiss Federal Institute of Technology, Zurich) in the 1950's, and is thus called the Cahn-Ingold-Prelog convention. (Vladimir Prelog was awarded the 1975 Nobel Prize in chemistry for his work on organic stereochemistry.)

The procedure for using the Cahn-Ingold-Prelog convention for a given stereocenter is illustrated using one enantiomer of 2-chlorobutane shown below. *It is extremely useful to use molecular models for this process.*

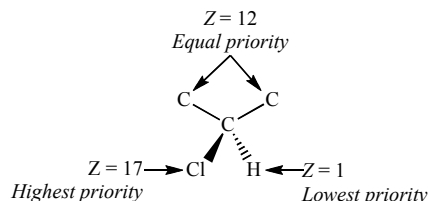


2-Chlorobutane

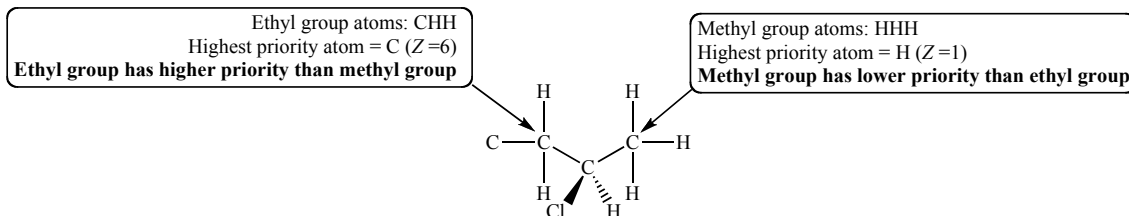
Procedure:

Step 1: Build a model! This process is much easier if you use a model.

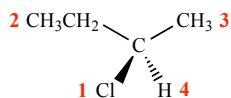
Step 2: All groups attached to the stereocenter are assigned a priority. Identify the atoms attached to the stereocenter, and arrange these atoms in order of increasing atomic number (*Z*).



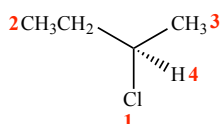
When atoms have the same priority, move one atom further out from the stereocenter until you find a difference. In this case, the two carbon atoms have the same priority, so we move further out. The methyl carbon is attached to three hydrogens, whereas the ethyl carbon is attached to two hydrogens and a carbon. Select the highest priority atom in each set and compare their priorities. The highest priority group has the highest priority atom. In this case we compare HHH on the CH₃ versus CHH on the ethyl. Hydrogen is lower atomic number and therefore lower priority than carbon, so the methyl group has lower priority than the ethyl group.



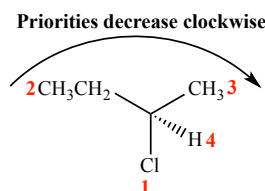
Thus the order of priorities is: Cl (1; highest priority) > C–C > C–H > H (4; lowest priority). **There is no fixed convention or general agreement how you indicate highest or lowest priority. You can label highest priority as 4 and lowest as 1, or highest as 1 or lowest as 4, or even highest as cat and lowest as dog.** In this case we use increasing numbers for decreasing priority, so the highest priority attachment (the chlorine atom) is **1**, and the lowest priority attachment (H) is **4**.



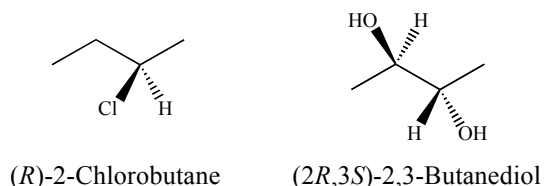
Step 3: Change your view of the molecule so that you are looking along the bond between the stereocenter and the lowest priority group, with the lowest priority group facing away from you. If you are using molecular models, use the bond between the stereocenter and the lowest priority group as a handle to hold the molecule. From this perspective, the molecule looks like this:



Step 4: Note the direction in which the priorities decrease. When the priorities decrease in a clockwise manner, we label the stereocenter as *R* (Latin: rectus, right). When the priorities decrease in a counterclockwise manner, we label the stereocenter as *S* (Latin: sinister, left). (A useful mnemonic: At the top of the molecule, draw a curved arrow showing the direction in which priorities decrease. If that arrow points to the right (clockwise), then the stereocenter is *R*.) In the example, the priorities decrease in a clockwise manner (as shown by the curved arrow), so the stereocenter has the *R* configuration.

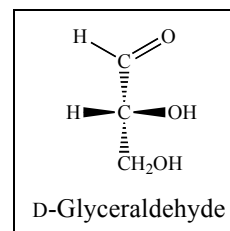


To provide the full name for the molecule, *R* or *S* is added in parenthesis in front of the name. Thus, this molecule is (*R*)-2-chlorobutane. If there is more than one stereocenter, each *R* or *S* is numbered with its position on the molecular skeleton. Example: (*2R,3S*)-2,3-butanediol.



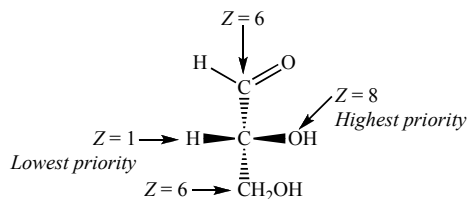
There are ways to assign absolute configuration without using models, but it's too easy to make mistakes. It's worth investing the time to build the model in order to get the right (exam) answer.

Let's learn how we handle priority assignments for double and triple bonds by working another example. Determine the absolute stereochemistry for the stereocenter of D-glyceraldehyde.

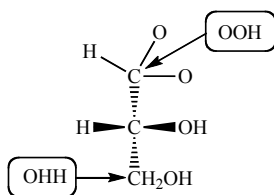


Solution:

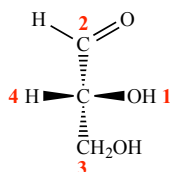
Assign priorities to the groups attached to the stereocenter. The four atoms directly attached to the stereocenter are hydrogen, carbon, carbon, and oxygen. Oxygen ($Z = 8$) has highest priority and hydrogen ($Z = 1$) has lowest priority. The two carbons ($Z = 6$) are tied in priority, so we move out to the next set of atoms attached to these carbons.



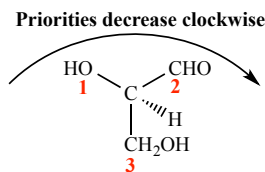
The C=O is treated as if the carbon is attached to two oxygens, by adding 'phantom atoms.'



With the phantom atoms in place, we use the usual procedure, and compare the OOH atom set (from the aldehyde) with the OHH atom set from the alcohol. OOH has priority over OHH (the oxygens cancel), so the aldehyde has priority over the alcohol.



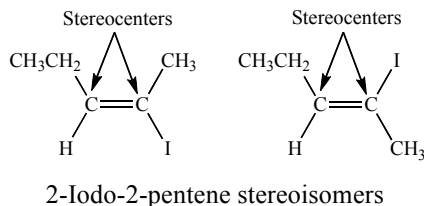
With all four priorities determined, we change the perspective to put the lowest priority group in the back (use a model!). The priorities decrease in a clockwise order so the stereocenter has the *R* absolute configuration.



Caution! From this one example you have concluded that double bonds always get priority over single bonds. This is not true! Consider the case of a carboxylic acid ($-\text{COOH}$) versus a thiol ($-\text{CH}_2\text{SH}$). The thiol gets priority because sulfur has a higher atomic number than oxygen, despite the fact that there are three oxygen atoms (including phantoms) but only one sulfur atom.

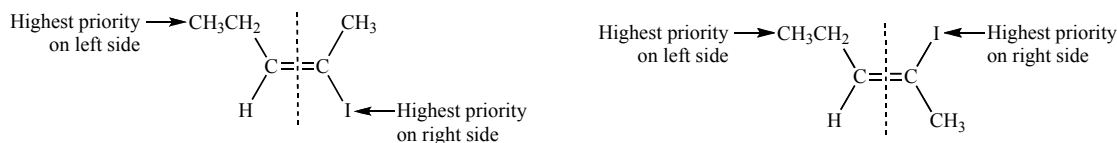
Labeling Alkene Stereochemistry

Tetrahedral carbons are not the only atoms that can be stereocenters. Alkene carbons are stereocenters when each alkene carbon has three different attachments. Convince yourself that the two isomers of 2-iodo-2-pentene show below are, in fact, stereoisomers.



We label the alkene stereochemistry by comparing the relative positions of the highest priority groups on the alkene carbons.

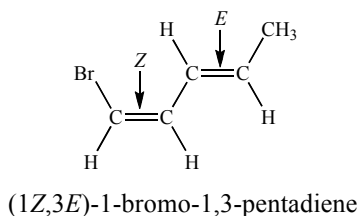
Step 1: Determine the Cahn-Ingold-Prelog priorities for the two groups attached to each alkene carbon. On the left, ethyl has higher priority than hydrogen. On the right, iodine has higher priority than methyl.



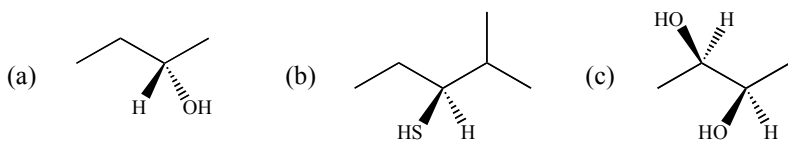
Step 2: When the highest priority groups are on the opposite alkene faces, the alkene is *E* (from German entgagen; opposite). When the highest priority groups are on the same face, the alkene is *Z* (from German zusammen; together).

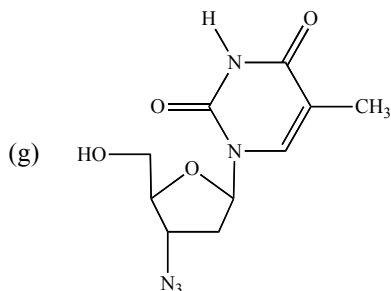
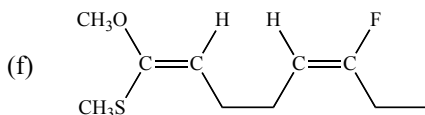
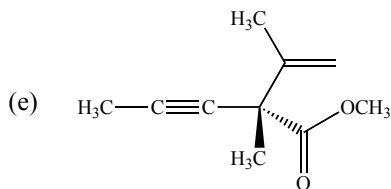
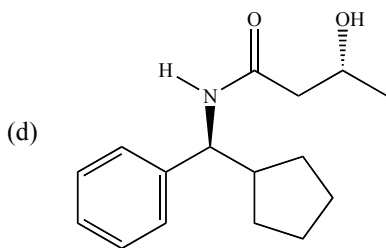


When more than one alkene is present, each alkene is labeled as *E* or *Z*.



Exercises: Label each sp^3 stereocenter as *R* or *S*, and each alkene as *E* or *Z*.





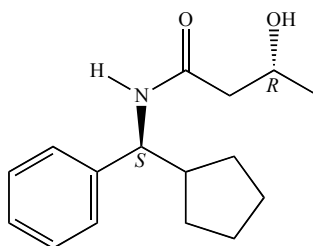
Exercise Solutions

(a) Priority of groups at stereocenter: $\text{HO} > \text{CH}_3\text{CH}_2 > \text{CH}_3 > \text{H}$. This stereocenter is *S*.

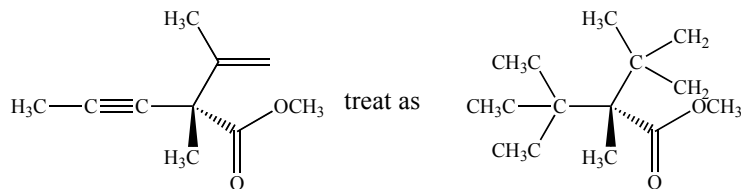
(b) Priority of groups at stereocenter: $\text{HS} > \text{CH}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_2\text{CH}_3 > \text{H}$. This stereocenter is *S*.

(c) Priority of groups at stereocenters: $\text{HO} > \text{CHOH} > \text{CH}_3 > \text{H}$. Both stereocenters are *R*.

(d) Priority of groups at amine stereocenter: $\text{NH} > \text{HC}=\text{C} > \text{CH}(\text{CH}_2)_2 > \text{H}$. This stereocenter is *S*. Priority of groups at alcohol stereocenter: $\text{HO} > \text{CH}_2\text{C}=\text{O} > \text{CH}_3 > \text{H}$. This stereocenter is *R*.

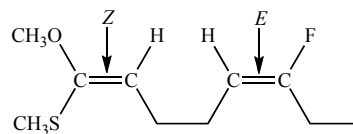


(e) Recall that an alkene carbon is treated as being attached to two carbons, and an alkyne carbon is treated as being attached to three carbons. In this case the sp^2 and sp carbons bonded to the stereocenter carbon both count as having three carbons attached, so we must move out one carbon further. The far carbon of the alkyne has four carbons attached (one for the methyl and three for the alkyne). The far carbon of the alkene has two hydrogens and two carbons (from the alkene) attached. Thus the alkyne has higher priority than the alkene.



Priority of groups at stereocenter: Ester > alkyne > alkene > methyl. This stereocenter is *S*. The alkene does not have stereoisomers, so it cannot be labeled as *E* or *Z*.

- (f) Left alkene: $\text{CH}_3\text{S} > \text{CH}_3\text{O}$ and $\text{CH}_2\text{CH}_2 > \text{H}$. This alkene is *Z*. Right alkene: $\text{CH}_2\text{CH}_2 > \text{H}$ and $\text{F} > \text{CH}_2\text{CH}_3$. This alkene is *E*.



- (g) **Assigning absolute configuration for stereocenters in a molecule of this complexity is best attempted with a molecular model.** Remember to view the molecule with the lowest priority group in the back when assigning *R* or *S* for each stereocenter. C=C within rings are usually not assigned as *E* or *Z* because the stereoisomer not shown usually has very high strain and probably cannot exist.

