سلسلة منظومة الكيمياء السعودية

المنظومة الفكرية في الكيمياء العضوية الفيزيائية

المنهج النظري

خاص بطلاب مرحلتي البكالوريوس والدراسات العليا
تنمية قدرات أبنائنا وبناتنا الفكرية في التعليم والتعلم

تأليف وإعداد

أ.د. حسـن بن عبدالقادر حسن البـار
أستاذ الكيمياء العضوية الفيزيائية

2016

الطبعة الأولى - 2016

حقوق الطبع والملكية الفكرية للمؤلف

غير مسموح بطبع أي جزء من هذا الكتاب أو خزنه في أي نظام لحفظ المعلومات أو استرجاعها أو نقله على أية هيئة أو بأية وسيلة سواء كانت إلكترونية أو شرائط ممغنطة أو ميكانيكية ، أو استنساخا أو تسجيلاً أو غيرها إلا بإذن كتابي من المؤلف

© حسن بن عبد القادر حسن محمد البار، 1437هـ

فهرسة مكتبة الملك فهد الوطنية أثناء النشر

البار، حســن عبد القادر حسن محمد

المنظومة الفكرية في الكيمياء العضوية الفيزيائية – المنهج النظري/ حسن عبد القادر البار – جدة، 1437هـ.

326 ص ؛ 25 سم x 17 سم

ردمك: 978-603-00-1873-8

١- الكيمياء – كتب دراسية ٢- كيمياء – طرق تدريس ٣- التعليم الجامعي أ. العنوان

ديوي 540,712 1436/8751

رقم الإيداع: 1437/8751

ردمك: 978-603-00-1873-8

مقدمة

نبدأ بـ" **بسم الله الرحمن الرحيم** " ثم الصلاة والسلام على حبيبنا ورسولنا وسيدنا محمد بن عبد الله صلى الله عليه وعلى آله وسلم ، وبعد ...

يهدف هذا الكتاب لتنمية قدرات أبنائنا وبناتنا الطلاب والطالبات الفكرية لمرحلتي البكالوريوس والدراسات العليا على السواء في كيفية التعرف على آلية التفاعلات العضوية من واقع نتائج الدراسات البحثية التي نتحصل عليها من العديد من التقنيات العلمية. وذلك عن طريق التفكير والأمل الفكري المنظومي في ربط الحقائق العلمية للوصول لآلية معقولة للتفاعل الكيميائي العضوي.

حيث يشتمل هذا الكتاب على المنهج النظري المعتمد أكاديمياً ودولياً، موزع على إثنى عشر باباً. حيث يشتمل **الباب الأول** على معلومات عامة في مبادئ الكيمياء – الروابط الكيميائية – التهجين والتسمية. **والباب الثاني** باب التشكلات ويحتوي على: التشكلات البنائية – التشكلات الفراغية – التشكلات الضوئية لتركيبات مركبات عضوية معينة. **والباب الثالث** باب التأثيرات الإلكترونية على آلية التفاعل العضوي، **والباب الرابع** باب تقنيات التعرف على آليات التفاعلات العضوية ويشتمل على: أنواع التفاعلات العضوية – النيوكليوفيلات والإلكتروفيلات – أسماء التفاعلات العضوية حسب كواشفها – الدراسة الحركية وعلاقتها بآليات التفاعلات العضوية – نظرية الحالة الانتقالية – طرق التعرف على وسطاء التفاعلات – الكيمياء الفراغية – الكيمياء الطيفية – تأثير المذيب على آلية التفاعل العضوية – تأثير وسط التفاعل على آلية التفاعل العضوي، **والباب الخامس** باب تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي الأليفاتي ويشمل على: آليات التفاعلات المختلفة ومسار الطاقة لها – المسار الفراغي حسب نوع آلية التفاعل – تأثير المجموعة المجاورة – إعادة الترتيب لمجموعة الألكايل – التأثير الإلكتروني – تأثير المذيب – ثباتية وسطاء الكربوكاتيون – تاثير المجموعة المغادرة – تأثير النيوكليوفيل. **والباب السادس** باب تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي الآروماتي ويشمل على: تفاعلات الإضافة ثم الحذف – تفاعلات الحذف ثم الإضافة – تفاعلات تسير عن طريق وسيط الفينونيوم. **والباب السابع** باب تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي على مجمـوعة الكربونيل

ويشتمل على: أنواع تفاعلات تميء الاسترات وآلياتها المختلفة – تفاعلات تسير عن طريق وسيط الهرم الرباعي بآلية $A_{AC}2$ و $B_{AC}2$ – تفاعلات تسير عن طريق وسيط الأسايلم بآلية $A_{AC}1$ – تكاثف الاسترات لكليزن. **والباب الثامن** باب الاستبدال الإلكتروفيلي الآروماتي ويشتمل على: آليات الاستبدال الإلكتروفيلي الأروماتي المتنوعة – الفعالية النسبية للمواقع أرثو وميتا وبارا في مشتقات البنزين – التوجيه – التأثير الفراغي ونسبة الاستبدال عند الموضعين أورثو وبارا – أنواع تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية الآروماتية

(الألكة والأسيلة والهلجنة والنيترة والسلفنه). **والباب التاسع** باب تفاعلات الحذف وتشتمل على أنواع التفاعلات وآلياتها واتجاه الحذف والمسار الفراغي للحذف والحذف الداخل جزيئي (الحذف المتقابل). **أما الباب العاشر** باب تفاعلات الإضافة الإلكتروفيلية ويشمل على تفاعلات إضافة الهالوجينات – تفاعلات إضافة هاليدات الهيدروجين – تفاعلات إضافة الماء (هيدرة الألكينات) – تفاعلات إضافة هيدريد البورون. وتشتمل محتويات كتاب تمارين فكرية في الكيمياء العضوية الفيزيائية على نفس ترتيب هذا الكتاب، من منطلق ان يتدرب الدارس على حل العديد من التمارين لكل باب على حده.

والأهداف المراد تحقيقها من هذا الكتاب في مجال منهجية الكيمياء العضوية الفيزيائية لمرحلتي البكالوريوس والدراسات العليا هي على النحو التالي:

(١) التعرف على التقنيات المختلفة في علم الكيمياء والتي لها علاقة بالتفاعلات العضوية.

(٢) كيفية تفسير نتائج التقنيات وترجمتها على هيئة آليات للتفاعلات العضوية.

(٣) عند إفتراض آلية لتفاعل عضوي يفضل التقيد بمبادئ الكيمياء العامة والعضوية على السواء على النحو التالي:

a. التأكد بتطبيق قانون بقاء المادة على أن تكون انواع وعدد وكتلة ذرات المتفاعل تساوي أنواع وعدد وكتلة النواتج.
b. تكون الآلية تتكون من عدة خطوات بسيطة وتوضح مراحل كسر وتكون الروابط في خطوات بسيطة.
c. توضح الخطوة البطيئة والخطوات السريعة استناداً لرتبة التفاعل التي تزودنا بها الدراسة الحركية.
d. مراعاة خطوة البروتنة والتي يجب ان تكون خطوة عكوس وتحدث في الوسط الحمضي في حالة أحتواء المتفاعل على ذرة غير ذرات الهيدروجين والكربون.
e. عدم كسر جميع الروابط في المتفاعلات وتحويلها لذرات ثم إرتباطها ببعض حسب ما يرغب الدارس، فهذا مخالف لمبادئ الكيمياء العامة والعضوية وخاصة ديناميكية مسار التفاعل الكيميائي.
f. مراعاة التفاعلات العكوس عند إفتراض آلياتها على إمكانية حدوث إنتقال بروتون من موقع 1 إلي موقع 3 ، وخاصة في حالة وسيط الهرم الرباعي كمثال.

(٤) الاستفادة من معرفة آليات التفاعلات العضوية في فهم وإدارك وإستيعاب كيفية إكمال التفاعلات العضوية من منطلق معرفة استراتيجيات آليات التفاعلات العضوية والتي سيتدرب الدارس علىها خلال دراستهُ لمقرر الكيمياء العضوية الفيزيائية.

والإستفادة من دراسة آليات التفاعلات الكيميائية تتركز في:

(١) لتحسين ظروف التفاعلات العضوية وذلك للحصول على محصلة ناتج عالية

(٢) تحسين ورفع الإنتاج الصناعي المعتمد على التفاعلات العضوية والذي ينعكس بطبيعة الحال على تكلفة المنتج الصناعي وعلى الدراسة الاقتصادية الصناعية.

(٣) التأكد من عدم حدوث تفاعلات جانبية تنتج مواد أخرى (وقد تكون ضارة)، وخاصة خلال مسار تفاعلات الأدوية الكيميائية العضوية الحيوية في جسم الكائن الحي.

(٤) دراسة أليات الاحتراق للمواد العضوية، وذلك لتفادي المنتجات السامة والضار على البيئة والكائن الحي مثل احتراق السلع البلاستيكية المختلفة والمنتجات البترولية.

وندعو الله أن يوفقنا في تدريب أبنائنا وبناتنا الطلاب والطالبات على إستيعاب موضوعات المنهج وتنمية قدراتهم العلمية الفكرية وكيفية تسخيرها في المجالات التطبيقية السلمية.

والله الموفق

المؤلف

محتويات الكتاب

الملكية الفكرية وحقوق الطبع	2
مقدمة	3
المحتويات	7
الباب الأول: معلومات عامة في مبادئ الكيمياء	**9**
1.1 بعض خواص المركبات الكيميائية	11
2.1 الروابط الكيميائية	17
3.1 التهجين وكيفية الارتباط بين ذرات الكربون	19
4.1 تسمية المركبات العضوية	25
الباب الثاني: التشكلات	**35**
1.2 التشكلات البنائية	39
2.2 التشكلات الفراغية	43
الباب الرابع: تقنيات التعرف على آليات التفاعلات العضوية	**97**
1.4 أنواع التفاعلات العضوية	103
2.4 النيوكليوفيلات والإلكتروفيلات	107
3.4 أسماء التفاعلات العضوية حسب كواشفها	109
4.4 الدراسة الحركية وعلاقتها بآليات التفاعلات العضوية	113
5.4 نظرية الحالة الانتقالية	123
6.4 طرق التعرف على وسطاء التفاعلات	125
7.4 الكيمياء الفراغية	133
8.4 الكيمياء الطيفية	133
9.4 تأثير المذيب على آلية التفاعل العضوي	135
10.4 تأثير وسط التفاعل على آلية التفاعل العضوي	135
الباب الخامس: تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي الأليفاتي	**137**
1.5 آليات التفاعلات المختلفة ومسار الطاقة لها	143
2.5 ثباتية وسطاء الكربوكاتيون	151
3.5 المسار الفراغي حسب نوع آلية التفاعل	153
4.5 تأثير المجموعة المجاورة	153
5.5 إعادة الترتيب لمجموعة الألكايل	155
6.5 التأثير الإلكتروني	157
7.5 تأثير المذيب	159
8.5 تاثير المجموعة المغادرة	161
9.5 تأثير النيوكليوفيل	163

الباب السادس: تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي الآروماتي **171**
1.6 تفاعلات الإضافة ثم الحذف 177
2.6 تفاعلات الحذف ثم الإضافة 181
3.6 تفاعلات تسير عن طريق وسيط الفينونيوم 187

الباب السابع: تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي على مجموعة الكربونيل **193**
1.7 أنواع تفاعلات تميء الاسترات وآلياتها المختلفة 199
2.7 تفاعلات تسير عن طريق وسيط الهرم الرباعي بآلية $A_{AC}2$ و $B_{AC}2$ 201
3.7 تفاعلات تسير عن طريق وسيط الأسايلم بآلية $A_{AC}1$ 211
4.7 تكاثف الاسترات لكليزن 213
5.7 مراجعة لجزء هام من تفاعلات تشييد متعدد الخطوات في منهج مباديء الكيمياء العضوية chem232 217

الباب الثامن: الاستبدال الإلكتروفيلي الآروماتي **231**
1.8 آليات الاستبدال الإلكتروفيلي الأروماتي 237
2.8 الفعالية النسبية للمواقع أرثو وميتا وبارا في مشتقات البنزين 245
3.8 التوجيه 249
4.8 التأثير الفراغي ونسبة الاستبدال عند الموضعين أورثو وبارا 253
5.8 أنواع تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية الآروماتية (الألكة والأسيلة والهلجنة والنيترة والسلفنه) 255

الباب التاسع: باب الحذف **267**
1.9 أنواع التفاعلات وآلياتها 271
2.9 اتجاه الحذف 277
3.9 المسار الفراغي للحذف 285
4.9 الحذف الداخل جزيئي (الحذف المتقابل - بيتا) 291

الباب العاشر: تفاعلات الإضافة الإلكتروفيلية **293**
1.10 تفاعلات إضافة الهالوجينات 299
2.10 تفاعلات إضافة هاليدات الهيدروجين 304
3.10 تفاعلات إضافة الماء (هيدرة الألكينات) 309
4.10 تفاعلات إضافة هيدريد البورون 313

الباب الحادي عشر: مسائل للمراجعة في الكيمياء العضوية الفيزيائية **313**
المراجع 323