الدكتور
وفائي حقي

الدكتور
يحيى قدسي

الكيمياء العضوية ـ ٤

المطيافية العضوية والاصطناع الكيماوي

ديوان المطبوعات الجامعية

1-547-14-4/5

الدكتور
وفائي حقي
الأستاذ في كلية العلوم
جامعة دمشق

الأستاذ في كلية العلوم
جامعة دمشق

وزارة الجامعات
المكتبة المركزية
جامعة البليدة

الكيمياء العضويّة – ٤

المطيافية العضويّة والاصطناع الكيماوي

ديوان المطبوعات الجامعية
الساحة المركزية - بن عكنون - الجزائر

الفهرس

تقديم ٣

القسم الاول ـ الاصطناع الكيماوي

الفصل الاول ـ الاصطناع الكيماوي للمركبات العضوية تبعا للزمرة الوظيفية ٥

١ ـ طرائق اصطناع الالكنات ٦

٢ ـ طرائق اصطناع الالكينات ١٤

٣ ـ طرائق اصطناع هاليدات الالكيلات ١٦

٤ ـ طرائق اصطناع هاليدات الڤينيل ٢١

٥ ـ طرائق اصطناع هاليدات الاريل ٢٢

٦ ـ طرائق اصطناع الاغوال ٢٤

٧ ـ طرائق اصطناع الفنولات ٣٩

٨ ـ طرائق اصطناع الايترات ٤٢

٩ ـ طرائق اصطناع الايبوكسيدات ٤٦

١٠ـ طرائق اصطناع الالدهيدات ٤٨

١١ـ طرائق اصطناع الكيتونات ٥٤

١٢ـ طرائق اصطناع الحموض ٦٢

١٣ـ طرائق اصطناع مشتقات الحموض الكربوكسيلية ٧١

١٤ـ طرائق اصطناع المركبات التي تحتوي على آزوت في زمرها الوظيفية ٧٦

١٥ـ طرائق اصطناع الالكانات والالكانات الحلقية ٩٤

الفصل الثاني ـ طرائـق تشكل بعـض الروابـط البسيطة والمضاعفـة في المركبات العضوية

تمهيـد ١٠١

طرائق تشكل الرابطة كربون ـ معدن ١٠٦

١ ـ الحصول على الرابطة كربون ـ معدن انطلاقا من التبادل معدن ـ معدن ١٠٦

٢ ـ تشكل الرابطة كربون ـ معدن من التبادل معدن ـ هيدروجين ١٠٧

٣ ـ تشكل الرابطة كربون ـ معدن انطلاقا من التبادل معدن ـ هيدروجين (باستخدام معدن أو الكيل المعدن) ١٠٨

طرائق تشكل الرابطة كربون ـ هالوجين ١١٠

١ ـ التبادل هالوجين ـ هيدروجين ١١٠

١ـ١ التفاعلات الجذرية ١١١

١ـ٢ تفاعلات التبادل الالكتروفيلي ١١٢

٢ ـ التبادل هالوجين ـ زمرة وظيفية ١١٣

٣ ـ التفـاعلات ١١٧

طرائق تشكل الرابطة كربون ـ هيدروجين ١٢٦

١ ـ تفاعـلات التشظية ١٢٦

٢ ـ التفاعلات باستخدام المرجعات ١٢٧

٢ـ١ تفاعلات الارجاع بالمعادن ١٢٨

٢ـ٢ تفاعلات الارجاع بالهيدروجين الجزيئي ١٢٨

٢ـ٣ تفاعلات الارجاع بالهيدريدات ١٢٩

٣ ـ تفاعلات الرابطة كربون ـ هيدروجين (بواسطة المرجعات) ١٣٣

طرائق تشكل الرابطة الثلاثية كربون ـ آزوت ١٤٤

١ ـ تفاعلات تشكل الرابطة الثلاثية كربون ـ آزوت ١٤٤

طرائق تشكل الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون ١٤٦

١ ـ الطـرائق ١٤٦

١ـ١ طريقة الشرجبة البروتونية ١٤٦

١ـ٢ تفاعلات الحذف المؤكسدة (نزع الهيدروجين) ١٤٦

١ـ٣ الحذف دون تعديل درجة الاكسدة ١٤٧

١ـ٤ تفاعلات الحذف الارجاعية ١٤٨

١ـ٥ تفاعلات التفكك او التشظية ١٤٨

١ـ٦ تفاعلات التكـاثف ١٤٩

٢ ـ التفـاعلات ١٥٠
طرائق تشكل الرابطة المزدوجة كربون ـ اكسجين ١٥٦
١ ـ الطـرائق ١٥٦
١ـ١ التبادل اكسجين ـ هيدروجين ١٥٦
١ـ٢ التبادل اكسجين ـ (هيدروجين + مجموعة واحدة) ١٥٦
١ـ٣ التبادل اكسجين ـ مجموعتين توأميتين ١٥٦
١ـ٤ ضم زمرة الهيدروكسيل الى الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون ١٥٧
٢ ـ التفـاعلات ١٥٧
طرائق تشكل الرابطة المزدوجة كربون ـ كبريت ١٦٥
١ ـ تفاعلات تشكل الرابطة المزدوجة كربون ـ كبريت ١٦٥

الفصل الثالث ـ الاصطناع الكيماوي العضوي الكلي

المقـدمة ١٦٧
١ ـ الاصطناعات التي تعتمد على تبدلات الزمر الوظيفية في المركبات الاليفاتيـة ١٧٠
المثال ـ١ تحويل حمض الزبد الى ن ـ بوتيل الامين ١٧٠
المثال ـ٢ تحويل ن بوتيل الامين الى البوتين ـ١ ١٧٢
المثال ـ٣ تحويل ٢ ـ بروم البوتان الى ١،٢،٣ ثلاثي بروم البوتان ١٧٢
المثال ـ٤ تحويل البوتين الدهيد الى البوتانون ـ٢ ١٧٣
المثال ـ٥ تحويل حلقي الهكسن الى حلقي الهكسن ـ١ ـ d ١٧٤
٢ ـ الاصطناعات التي تعتمد على طرائق تطـويل وتقصـير السلاسل الكربونية بذرة واحدة من الكربون ١٧٦
٢ـ١ اصطناع الحموض بطريقة غرينيار ١٧٦
٢ـ٢ اصطناع الحموض بطريقة النتريل ١٧٦
٢ـ٣ اصطناع الحموض بطريقة ارندت ـ ايزرت ١٧٧
٢ـ٤ خسف الهالوفورم ١٧٧
٢ـ٥ خسف الحمض الى امين ١٧٧
المثال ـ١ تحويل حلقي الهكسن الى حمض كربوكسي حلقي الهكسـان ١٧٧
المثال ـ٢ تحويل مركب ميلين حلقي البنتان الى ٢ ـ حلقـي بنتيل اتيل الامين ١٧٨

المثال ـ٣ تحويل ٤،٤ ثنائي متيل حلقي هكسيل الميتانول الى ٤،٤ ـ ثنائي متيل حلقي الهكسن ١٧٩
٣ ـ الاصطناعات التي تعتمد على استخدام المجموعات الواقية ١٨٠
المثال ـ١ تحويل مركب ٥ـ اوكسو هكسانوات المتيل الى ٦ـ هيدروكسي ـ٦ـ متيل الهبتانون ـ٢ ١٨٣
المثال ـ٢ تحويل ١١ـبروم الانديكانول ـ١ الى ١٤ـاسيتوكسي التترا ديكانون ـ٣ ١٨٣
٤ ـ طرائق الاصطناع التي تعتمد على التحولات البسيطة في زمر المركبات العطرية ١٨٥
المثال ـ١ تحويل التولوين الى حمض ميتا امينو البنزويك وحمض بارا امينو البنزويك ١٨٦
المثال ـ٢ تحويل البنزن الى ١،٣،٥ ـ ثلاثي بروم البنزن ١٨٧
المثال ـ٣ تحويل بارا التولويدين الى ميتا ـ التولويدين ١٨٨
المثال ـ٤ تحويل البنزن الى ١ـ نترو ـ٤ـ بروبيل البنزن ١٩٠
المثال ـ٥ اصطناع صباغ آزو البرتقالي ـ٢ من البنزن والنفتالين ١٩١
المثال ـ٦ اصطناع بارا يود الفنول من البنزن ١٩٢
المثال ـ٧ اصطناع بارا ـ ثنائي يود البنزن من البنزن ١٩٣
المثال ـ٨ اصطناع ميتا ـ نيترو الانيلين وميتا ـ امينو الفنول ١٩٣
المثال ـ٩ اصطناع ميتا يود الفنول من البنزن ١٩٤
المثال ـ١٠ اصطناع ميتا ـ تولويدين من التولوين ١٩٤
المثال ـ١١ اصطناع أورثو ـ نيترو الانيلين من البنزن ١٩٥
المثال ـ١٢ اصطناع أورثو ـ بروم الفينول من الفينول ١٩٥
المثال ـ١٣ اصطناع ٢،٤ ـ ثنائي امينو الفينول من البنزن ١٩٦
٥ ـ الاصطناعات التي تعتمد على تطويل السلسلة الكربونية باستخدام الكربانيون الوسطي ١٩٦
الكلة الكربانيون (الازاحة بواسطة الكربانيون) ١٩٦
المثال ـ١ تحويل الستيرين الى بنتيل البنزن ١٩٨
المثال ـ٢ طريقة اصطناع ٢،٧ ـ ثنائي متيل الاوكتانون ـ ٤ من مركبات لا يحتوي كل منها على اكثر من ٤ ذرات كربونية ١٩٨
المثال ـ٣ اصطناع حمض الهكسانويك بطريقة استر المالونيك ٢٠٠
المثال ـ٤ اصطناع ٢ ـ اتيل البوتانون ـ١ من استر المالونيك ومركبات اخرى تحتوي على اربع ذرات من الكربون او اقل ٢٠١

المثال ـ٥ اصطناع متيل بنتيل الكيتون من استر استيل الخل ومركبات اخرى لا تحتوي على اكثر من اربع ذرات من الكربون ٢٠٢
٦ ـ الاصطناع باستخدام تفاعلات اضافة الكربانيون ٢٠٣
٦ـ١ اضافة الكربانيون الى مجموعات الكربونيل ٢٠٣
المثال ـ١ اصطناع ١،١ ـ ثنائي فنيل الايتان من البنزن ٢٠٤
المثال ـ٢ تحويل غول الايزوبوتيل الى ٣ـمتيل البوتانون ـ١ ٢٠٥
المثال ـ٣ تحويل غول ن ـ البوتيل الى ٣ـمتيل الهكسانول ـ٣ ٢٠٦
المثال ـ٤ اصطناع ٢ـ بوتيل ـ١ـ متيلين حلقي الهكسان من حلقي الهكسانون ٢٠٠
المثال ـ٥ تحويل الاسيتون الى ٣ـ متيل البوتن ـ٢ـ ول ـ١ ٢١١
المثال ـ٦ اصطناع ٤ـ متيل الهبتن ـ٦ـ ون ـ٣ من مركبات لايحتوي اي منها على اكثر من ثلاث ذرات من الكربون ٢١٢
٦ـ٢ اضافة الكربانيون للرابطة الثنائية المنشطة : ضم ميكائيل ٢١٣
المثال ـ٧ اصطناع حمض البروبان ـ١،٢،٣ ـ ثلاثي الكربوكسيليك من حمض الفورماريك ٢١٥
المثال ـ٨ اصطناع حمض ٣،٥ ـ ثنائي فنيل البنتانويك من مركبات اولية بسيطة ورخيصة الثمن ٢١٦
٧ ـ تكوين الحلقات الكربونية ٢١٧
٧ـ١ الحلقات الصغيرة التي تتألف من ثلاث او اربع ذرات ٢٢٢
المثال ـ١ اصطناع ١ ـ متيل ثنائي حلقي[٤ـ١ـ٠]الهبتان من مركبات بسيطة ومتوفرة ٢٢٣
المثال ـ٢ اصطناع حمض لولبي هبتان الكربوكسيليك من مركبات بسيطة ومتوفرة ٢٢٤
٧ـ٢ المركبات الحلقية المألوفة التي تتألف من ٥و٦و٧ ذرات كربونية ٢٢٥
١ ـ تفاعل اسيلة فريدل ـ كرافت الجزيئي الداخلي ٢٢٥
٢ ـ اصطناع ديكمان ٢٢٧
٣ ـ التفاعلات الالدولية الجزيئية الداخلية ٢٢٧
٧ـ٣ الاصطناعات الخاصة للمركبات التي تحتوي على حلقة سداسية ٢٢٨
المثال ـ٣ اصطناع الاندانون ـ٢ من اورتو الكزيلين ٢٣٠
المثال ـ٤ اصطناع ٧ ـ ايزو بروبيل ـ١ـ متيل النفتالين من مشتق لمركب البنزن رخيص الثمن ٢٣١

المثال ـ٥ تحويل ٢ـ متيل حلقي الهكسان الى مشتق الدكالون ٢٣٣
المثال ـ٦ اصطناع مركب نترو غير مشبع في الموقع الفا وبيتا من مركبات بسيطة متوفرة تجاريا ٢٣٤
المثال ـ٧ اصطناع مركب هيدروكربوني حلقي من مركبات بسيطة متوفرة ٢٣٤
مسائل وتمارين ٢٣٦ـ٢٤٨

القسم الثاني

الفصل الاول ـ المدخل الى المطيافية العضوية

المقدمة ٢٥١
التحليل البنيوي العضوي ٢٥٣
الطرائق التحليلية ٢٥٤
أنماط التحاليل الكيماوية ٢٥٥
أهمية المطيافية العضوية بالنسبة للتحاليل التقليدية ٢٥٦
مميزات طرائق التحليل الطيفي ٢٥٧

الفصل الثاني ـ المبادىء الاساسية للمطيافية العضوية

كوانتم الطاقة والطيف الكهرطيسي ٢٥٩
امتصاص الضوء واللون ٢٦١
حذف اشعاعات بعض الاطوال الموجية ٢٦٢
المطيافية ـ مطيافية الامتصاص ـ طيف الاصدار ٢٦٣
طيف الامتصاص ـ أنواع الاطياف ٢٦٤
حالات الطاقة في الجزيئات ٢٦٥
السبين النووي ٢٦٦
الطاقات النسبة للحالتين α و β ٢٦٨
عدد النوى في كل حالة من حالات الطاقة ـ التجمهر النسبي لحالات الطاقة α و β ٢٧٠
مسألة الاتساع ٢٧١
شكل الخطوط الطيفية ٢٧٤

احتمال الانتقالات ٢٧٥
عدد الخطوط الطيفية ٢٧٦
الواحدات المستعملة ٢٧٧

الفصل الثالث ـ بعض الجوانب النظرية للطنين المغناطيسي النووي والالكتروني

أولا ـ تزاوج العزوم المغناطيسية ٢٧٩
الانتقالات الممكنة ما بين حالات الطاقة الاربع ٢٨١
الطنين النووي المغناطيسي للجذور ٢٨٣
ثانيا ـ التأثير المتبادل سبين ـ سبين في الطنين النووي المغناطيسي ٢٨٦
ثوابت التزاوج المباشر ٢٨٦
ثوابت التزاوج غير المباشر ٢٨٧
ثوابت التزاوج بحسب نمط الرابطة ٢٨٩
اشارة ثوابت التزاوج غير المباشر ـ ثوابت التزاوج التوامية ٢٩٢
ثوابت التزاوج التجاورية ٢٩٤

الفصل الرابع ـ الجوانب العملية في تسجيل اطياف الطنين النووي المغناطيسي

أولا ـ الاجزاء الرئيسة لجهاز مطيافية الطنين النووي المغناطيسي ٢٩٧
معلومات عامة ٢٩٧
جهاز NMR ٢٩٩
مطيافية الطنين البارا مغناطيسي الالكتروني ٣٠٢
ثانيا ـ تسجيل طيف الطنين المغناطيسي النووي ٣٠٣
المذيبات ٣٠٣
تحضير العينة والانابيب المستخدمة في NMR ٣٠٨
مسح الطيف ٣٠٩
البروتونات المرتبطة بذرات غير متجانسة (البروتونال القابلة للاستبدال) ٣١٢
عملية التشعيع (حذف التزاوج) ٣١٥
تأثير التغيرات الحرارية على اطياف الطنين المغناطيسي النووي ٣١٦
ثالثا ـ الانزياحات الكيماوية ٣١٨
مسألة المعيار في قياس الانزياح الكيماوي ٣١٩
المعايير الداخلية المستخدمة في تسجيل طيوف NMR ٣٢٠
قياس الانزياح الكيماوي ٣٢٠

رابعا ـ الافعال المتبادلة للف الذاتي ٣٢٢
الافعال المتبادلة للف الذاتي (سبين ـ سبين) من المرتبة الاولى ٣٢٢
الافعال المتبادلة للف الذاتي (سبين ـ سبين) من المرتبة الثانية ٣٢٤
خامسا ـ البروتونات المتكافئة وغير المتكافئة ٣٢٥

الفصل الخامس ـ تطبيقات الطنين المغناطيسي النووي

اهمية وملاحظة الانزياح الكيماوي ٣٢٩
اهمية وملاحظة تزاوج اللفوف الذاتية ٣٣١
تكامل سطوح الاشارات ٣٣٧
استخدام اطياف الطنين المغناطيسي النووي في تحديد بنية الجزيئات ٣٣٨
استخدام الطنين المغناطيسي النووي في تحديد التشاكيل ٣٣٩
الكيمياء الفراغية التحريكية (التبادل البطيء) ٣٤٣
تأثير المذيب في دراسات الطنين النووي المغناطيسي ٣٤٦
استخدام الطنين النووي المغناطيسي في التحليل الامتثالي ٣٥١
التحليل الامتثالي ودراسة الاطياف بدرجات منخفضة من الحرارة ٣٥٢
تأثير الكهرسلبية على الانزياحات الكيماوية ٣٥٣
استخدام اطياف الطنين النووي المغناطيسي في التحاليل الكمية ٣٥٥

الفصل السادس ـ مطيافية ما فوق البنفسجي

المقدمة ٣٥٨
الشكل العام لطيف الامتصاص في ما فوق البنفسجي ٣٥٨
المميزات الاساسية لعصابة الامتصاص في منطقة ما فوق البنفسجي ٣٥٩
التعاريف العامة ٣٦٠
انماط الالكترونات ٣٦٢
المركبات التي تحتوي على الكترونات باي ٣٦٥
آ ـ المركبات التي تحتوي على كروموفور واحد ٣٦٥
ب ـ المركبات التي تحتوي على عدد من الكروموفورات ٣٦٥
أولا ـ الدبينات المترافقة ٣٦٩
ثانيا ـ المركبات الكربونيلية غير المشبعة ٣٧١
بعض التمارين في مطيافية ما فوق البنفسجي ٣٧٢

الفصل السابع ـ تطبيقات مطيافية ما تحت الاحمر

المقدمة ٣٧٨
الاستخدامات المختلفة للطيف تحت الاحمر ٣٧٩
انماط الاهتزاز والانحناء ٣٨٠
الجوانب المختلفة في دراسة طيف ما تحت الاحمر ٣٨٢
مطياف ما تحت الاحمر ٣٨٤
ملاحظة وتفسير اطياف ما تحت الاحمر ٣٨٦
اطياف ما تحت الاحمر تبعا للزمر الوظيفية ٣٩١
١ ـ الفحوم الهيدروجينية ٣٩١
(الالكانات ـ الالكنات ـ الالكينات)
٢ ـ الحلقات العطرية ٤٠١
٣ ـ الاغوال والفينولات ٤٠٤
٤ ـ الايترات ٤٠٨
٥ ـ المركبات الكربونيلية ٤١٠
٦ ـ الامينات ٤٢٥

رقم الجرد :
رقم الفاتورة : BL N= 227.
التاريخ : 23.05.93.
الأصل : A/10.P.V.

الفصل الثامن ـ تطبيقات مطيافية الكتلة

١ ـ المدخل ٤٢٧
٢ ـ المبدأ العام لمطيافية الكتلة ٤٢٨
٣ ـ الاجزاء الاساسية ٤٣١
٤ ـ طيف الكتلة في الحالة الخاصة ٤٣٢
٥ ـ طيف الكتلة في الحالة العامة ٤٣٢
٦ ـ شروط تسجيل طيف الكتلة ٤٣٥
٧ ـ تطبيقات مطيافية الكتلة في الكيمياء العضوية ٤٣٥

الفصل التاسع ـ التحليل البنيوي العضوي ، وتحديد بنى المركبات المجهولة ٤٥٥

الملحق ٤٥٨
معجم المصطلحات ٥٠٧
المراجع ٥١٨
الفهرس ٥٢٠

أنجز طبعه على مطابع
ديوان المطبوعات الجامعية
الساحة المركزية ـ بن عكنون
الجزائر