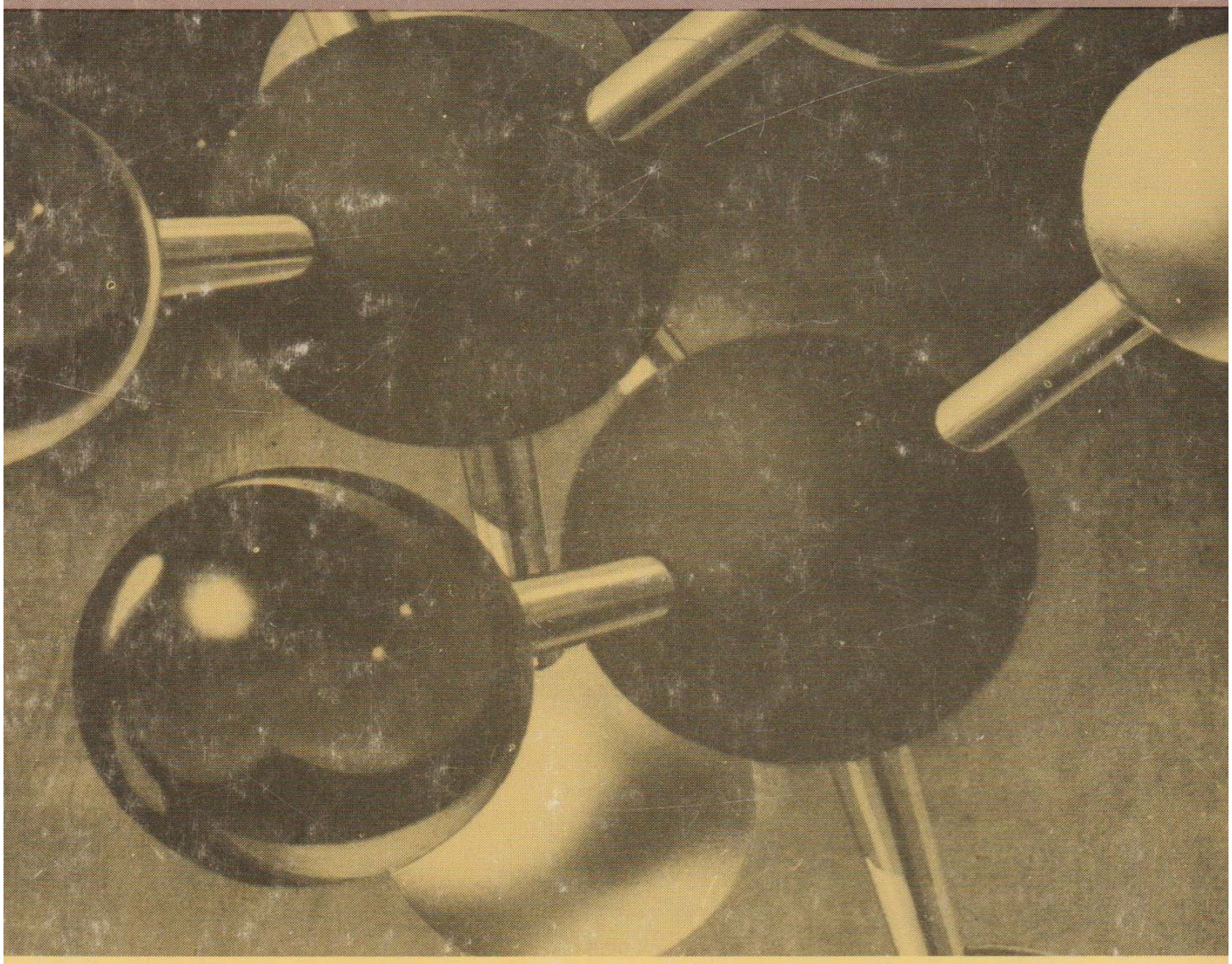
ت . و . جراهام سولومونز

الكيمياء العضوية



الجزء الأول

مركز الكتب الأردني

الكيمياء العضوية

الجزء الأول

تأليف

الأستاذ الدكتور ت. و. جراهام سولومونز

جامعة فلوريدا الجنوبية

ترجمة

الدكتور عادل أحمد جرار

مركز الكتب الأردني

١٩٩١

المحتويات *

1 مركبات الكربون والروابط الكيميائية .

1.1	مقدمة	1
1.2	تطور علم الكيمياء العضوية	2
1.3	النظرية البنائية في الكيمياء العضوية	3
1.4	التشكل : المتشكلات البنائية	5
1.5	الصورة الهرمية للميثان	5
1.6	الروابط الكيميائية	5
1.7	الايونات المحتوية على روابط تساهمية – الشحنة التقديرية	8
1.8	الطنين	12
1.9	الروابط التساهمية القطبية	14
1.10	اشكال الجزيئات : النموذج المبني على تنافر الكترونات مستويات التكافؤ	15
1.11	الجزيئات القطبية وغير القطبية	18
1.12	تمثيل الصيغ البنائية	20
1.13	ميكانيكا الكم	22
1.14	الأفلاك الذرية	24
1.15	الأفلاك الجزيئية	27
1.16	تهجين الأفلاك ، وبناء الميثان – تهجين sp3	30
1.17	تهجين الأفلاك وبناء ثلاثي فلوريد البورون – تهجين sp2	35
1.18	تهجين الأفلاك وبناء هيدريد البريليوم – تهجين sp	37
1.19	ملخص للمبادىء الرئيسية المشتقة من ميكانيكا الكم .	38

2 بعض مركبات الكربون

2.1	الرابطة التساهمية كربون – كربون	41
2.2	الميثان والايثان : مثلان لمجموعة الالكانات	42
2.3	روابط سيجما والدوران حول الروابط	43
2.4	تغيرات الطاقة	47
2.5	الالكينات : مركبات فيها رابطة كربون – كربون مزدوجة – ايثين وبروبين	49
2.6	الالكاينات : مركبات فيها رابطة كربون ثلاثية – ايثاين وبروباين	52
2.7	البنزين : هيدروكربون اروماتي	53
2.8	المجموعات الوظيفية	54
2.9	الكحولات	56
2.10	الايثرات	58
2.11	الامينات	58

2.12 الالدهيدات والكيتونات 60
2.13 الاحماض الكربوكسيلية والاسترات والاميدات 61
2.14 تفاعلات حامض – قاعدة : نظرية برونستد – لوري للاحماض والقواعد 62
2.15 نظرية لويس للاحماض والقواعد 67
2.16 الخواص الفيزيائية والبناء الجزيئي 67

3 الالكانات والسايكلو الكانات

3.1 مقدمة 78
3.2 اشكال الالكانات 79
3.3 تسمية الالكانات 82
3.4 تسمية السايكلو الكانات 86
3.5 الخواص الفيزيائية للالكانات والسايكلو الكانات 89
3.6 تحليل الهيئة للبيوتان 92
3.7 الثبات النسبي للسايكلو الكانات : الاجهاد الحلقي 94
3.8 مصدر الاجهاد الحلقي في سايكلوبروبان وسايكلوبيوتان : الاجهاد الزاوي واجهاد اللي 96
3.9 سايكلوبنتان 97
3.10 هيئات سايكلوهكسان 97
3.11 هيئات الالكانات الحلقية الأعلى 100
3.12 السايكلو الكانات المستبدلة : الهيدروجين المحوري والاستوائي 101
3.13 السايكلو الكانات ثنائية الاستبدال : تشكل م – ض 103
3.14 المركبات الحلقية المندغمة 107
3.15 مصادر الالكانات 110
3.16 اصطناع الالكانات والسايكلو الكانات 111
3.17 الصيغ الأولية والصيغ الجزيئية 114

4 الفاعلية الكيميائية I : تفاعلات الالكانات والسايكلوالكانات

4.1 مقدمة : الانشطار المتعادل والانشطار غير المتعادل للروابط التساهمية 123
4.2 الكيانات المتوسطة النشطة في الكيمياء العضوية 124
4.3 طاقة تفكك الرابطة 125
4.4 تفاعلات الالكانات 129
4.5 تفاعلات الالكانات مع الهالوجينات : تفاعلات الاحلال 130
4.6 هلجنة الميثان : ميكانيكية التفاعل 133
4.7 كلورة الميثان : تغيرات الطاقة 135
4.8 سرعة التفاعل : نظرية التصادم 136
4.9 العلاقات الديناميكية الحرارية والحركية في تفاعلات الميثان مع الهالوجينات 147
4.10 هلجنة الالكانات العليا 149
4.11 بعض تفاعلات الجذور الحرة المتسلسلة المهمة 154
4.12 تفاعلات الالكانات مع الاحماض الفائقة 155
4.13 بناء الكاتيونات الكربونية والجذور الحرة : تهجين sp2 156

4.14 ثبات الكاتيونات الكربونية 158
4.15 تفاعلات السايكلو الكانات : تفاعلات فتح الحلقة في سايكلوبروبان 159

5 الفاعلية الكيميائية II : تفاعلات الاحلال والحذف في هاليدات الكيل

5.1 أهمية هاليدات الكيل في الاصطناع الكيميائي 165
5.2 تفاعلات الاحلال النيوكليوفيلي 165
5.3 الاحلال النيوكليوفيلي : حركيات التفاعل 168
5.4 حركيات تفاعلات الاحلال النيوكليوفيلي 170
5.5 ميكانيكية تفاعل $ان_2$ 172
5.6 ميكانيكية تفاعل $ان_1$ 174
5.7 العوامل المؤثرة في معدلات تفاعلات $ان_1$ $ان_2$ 176
5.8 هاليدات ڤاينيل وعدم فاعليتها 184
5.9 تفاعلات الحذف في هاليدات الكيل 184
5.10 تفاعل $ح_2$ 186
5.11 تفاعل $ح_1$ 187
5.12 الاحلال مقابل الحذف 188
5.13 تفاعل احلال نيوكليوفيلي بيولوجي . 191

6 الالكينات بناؤها واصطناعها

6.1 مقدمة 197
6.2 تسمية الالكينات والسايكلو الكينات 197
6.3 تهجين الافلاك وبناء الالكينات 199
6.4 هدرجة الالكينات 203
6.5 الصيغ الجزيئية للهيدروكربونات : معامل النقص الهيدروجيني 203
6.6 حرارات الهدرجة : ثبات الالكينات 205
6.7 السايكلو الكينات 208
6.8 اصطناع الالكينات بتفاعلات الحذف 209
6.9 ازالة هاليد هيدروجين : وضع الرابطة المزدوجة 209
6.10 اصطناع الالكينات بازالة الماء من الكحولات 211
6.11 ثبات الكاتيونات الكربونية والحالة الانتقالية 215
6.12 ثبات الكاتيونات الكربونية واعادة الترتيب الجزيئي 216
6.13 اصطناع الالكينات بازالة البروم من البروميدات الثنائية الجوارية 219
6.14 الهدرجة وازالة الهيدروجين : وظيفة الحفاز 221
6.15 ملخص لطرق اصطناع الالكينات 223

7 تفاعلات الالكينات : تفاعلات الاضافة على الرابطة المزدوجة

7.1 مقدمة 231
7.2 اضافة هاليدات الهيدروجين للالكينات : قاعدة ماركونيكوف 233

7.3 التفاعلات الانتقائية 238
7.4 اضافة الماء للالكينات – التميه المحفز بالحامض 238
7.5 اضافة حامض الكبريتيك للالكينات 240
7.6 تضاعف الالكينات – الكلة الالكينات بالكاتيونات الكربونية 241
7.7 الكحولات من الالكينات : استخدام اسيتات الزئبق والماء 244
7.8 التفاعل مع ثنائي بوران – الاكسدة 247
7.9 اضافة الهالوجينات للالكينات 251
7.10 اضافة الهالوجينات لجانبين 254
7.11 تكون هالوهيدرين 254
7.12 الايبوكسيدات 255
7.13 اكسدة الالكينات 258
7.14 الاضافة للالكينات بالجذور الحرة : اضافة بروميد الهيدروجين بعكس قاعدة ماركونيكوف 261
7.15 تحول بيولوجي غريب 264
7.16 ملخص تفاعلات الاضافة في الالكينات 265

8 الكيمياء المجسمة

8.1 مقدمة 276
8.2 التشكل : المتشكلات البنائية والمتشكلات الفراغية 276
8.3 الانانتيومرات والجزيئات الكيرالية 277
8.4 عناصر التماثل : مستويات التماثل 283
8.5 تسمية الانداد : نظام S–R 284
8.6 خواص الانداد : الفاعلية الضوئية 287
8.7 مصدر النشاط الضوئي 291
8.8 اصطناع الانداد 294
8.9 جزيئات تحتوي على أكثر من ذرة كربون كيرالية 296
8.10 التفاعلات ذات الخصوصية المجسامية 303
8.11 تفاعلات الجزيئات الكيرالية 308
8.12 التفاعلات التي لا تكسر فيها روابط تصل ذرة الكربون الكيرالية 309
8.13 الترتيبات النسبية والمطلقة 310
8.14 التفاعلات التي تكسر فيها رابطة متصلة بذرة الكربون الكيرالية 313
8.15 تفاعلات بانقلاب الترتيب 313
8.16 التفاعلات التي تشمل الرسمزة 314
8.17 التفاعلات التي تحدث مع الاحتفاظ بالترتيب 315
8.18 فصل الانداد – التفريق 316
8.19 مركبات بها مراكز كيرالية عدا الكربون 318
8.20 الجزيئات الكيرالية التي لا تحتوي على ذرة كيرالية 319
8.21 نظام Z–E لتصنيف دياستيريومرات الالكينات 320

موضوع خاص أ: بلمرة الالكينات مبلمرات الاضافة 328
موضوع خاص ب: مركبات الكربون الثنائي التكافؤ – الكربينات 335

9 الالكاينات

9.1 مقدمة 344
9.2 تسمية الالكاينات 344
9.3 الكربون المهجن بطريقة sp: بناء الاسيتلين 346
9.4 حامضية الاسيتلين والالكاينات الطرفية 348
9.5 اهمية الاسيتلين في الصناعة 350
9.6 تفاعلات الالكاينات 351
9.7 اضافة الهيدروجين 352
9.8 اضافة الهالوجينات 353
9.9 اضافة هاليدات الهيدروجين 354
9.10 اضافة الماء 355
9.11 استبدال الهيدرجين الاسيتليني في الالكاينات الطرفية 358
9.12 اسيتليدات فلزات أخرى 360
9.13 تفاعلات الالكاينات الطرفية بالازدواج 361
9.14 اصطناع الالكاينات 362
9.15 الخواص الفيزيائية للالكاينات 364
9.16 إنشطار الالكاينات بالتأكسد 365
9.17 التحليل الكيميائي للالكانات والالكينات والالكاينات وهاليدات الكيل والكحولات 365
9.18 ملخص كيمياء الالكاينات 371

10 النظم غير المشبعة المقترنة: الاطياف المرئية وفوق البنفسجية

10.1 مقدمة 380
10.2 احلال الليل وجذر الليل 380
10.3 ثبات جذر الليل 383
10.4 كاتيون الليل 387
10.5 الالكادبينات والهيدروكربونات ذات عدم الاشباع المتعدد 388
10.6 3,1 – بوتاديين: نشر الالكترونات 390
10.7 ثبات الدبينات المقترنة 393
10.8 الهجوم الالكتروفيلي على الدبينات المقترنة 394
10.9 تلخيص قواعد الطنين 398
10.10 تفاعل ديلز – الدر: تفاعل اضافة – 4,1 حلقية في الدبينات 402
10.11 المطيافية المرئية وفوق البنفسيجية 407

11 المركبات الاروماتية والظاهرة الاروماتية

11.1 مقدمة 418

11.2 تفاعلات البنزين 420
11.3 بناء كيكوله للبنزين 421
11.4 ثبات البنزين 423
11.5 النظريات الحديثة لبناء البنزين 425
11.6 قاعدة هوكل 427
11.7 مركبات اروماتية أخرى 435
11.8 تسمية مشتقات البنزين 439
11.9 المركبات الحلقية غير المتجانسة الاروماتية 442
11.10 المركبات الاروماتية في الكيمياء الحيوية 444
11.11 اطياف المركبات الاروماتية فوق البنفسجية – المرئية 446

12 تفاعلات المركبات الاروماتية مع الالكتروفيلات

12.1 تفاعلات الاحلال الاروماتية الالكتروفيلية 453
12.2 ميكانيكية عامة لتفاعل الاحلال الاروماتي الالكتروفيلي : ايونات أرينيوم 453
12.3 هلجنة البنزين 456
12.4 نترتة البنزين 458
12.5 سلفنة البنزين 459
12.6 ألكلة فريدل – كرافت 460
12.7 أسيلة فريدل – كرافت 462
12.8 اثر المجموعات البديلة : الفاعلية والتوجيه 464
12.9 نظرية الاحلال الالكتروفيلي الاروماتي 469
12.10 تفاعلات السلسلة الجانبية في مشتقات الكيل للبنزين 482
12.11 مشتقات الكينيل للبنزين 488
12.12 التطبيقات الاصطناعية 492

13 الطرق الفيزيائية للتعيين :
مطيافية الطنين النووي المغناطيسي ، المطيافية تحت الحمراء

13.1 مطيافية الطنين النووي المغناطيسي 508
13.2 الغزل النووي : منشأ الامتصاص 511
13.3 حجب البروتونات وكشفها 513
13.4 الانزياح الكيميائي 515
13.5 البروتونات المتكافئة وغير المتكافئة في الانزياح الكيميائي 517
13.6 انشطار عصابات الامتصاص : الازدواجُ الغزلي 520
13.7 اطياف الطنين النووي المغناطيسي لمركبات تحتوي على الديوتيريوم والفلور 532
13.8 اطياف الطنين النووي المغناطيسي ومعدلات التغير 532
13.9 اطياف nmr البروتونية للكاتيونات الكربونية 536
13.10 مطيافية nmr لكربون – 13 537
13.11 مطيافية الاشعة تحت الحمراء 540

موضوع خاص ج : مطيافية الكتلة 558

إجابات لبعض الأسئلة المختارة (الجزء الأول) أ ١٠

قائمة بالمصطلحات والأسماء (حسب الأبجدية الانجليزية) ب ١٠

كشاف ألفبائي مرقم جـ ١٠