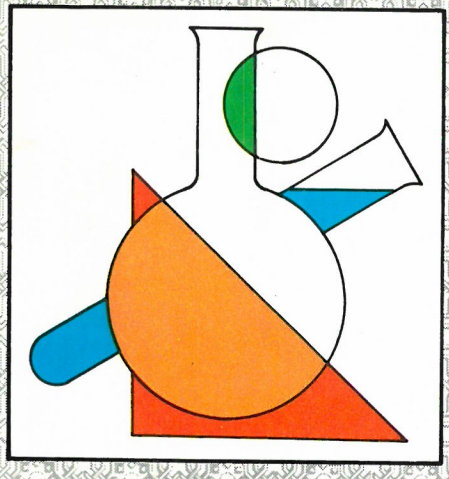
مؤسسة الكويت للتقدم العلمي
إدارة التأليف والترجمة

موسوعة الكويت العلمية للكيمياء



مدير الموسوعة
د. يوسف يعقوب السلطان

نائب مدير الموسوعة
د. مصطفى محمود حلمي

الأعضاء
د. نزار رباح الريس
د. نجيب محمد موسى
د. علي حسن قطريب

الجزء الأول / حرف ؟
من ابتناء إلى الألياف

الطبعة الأولى / ١٩٨٦
الكويت

موسوعة الكويت العلمية

للكيمياء

مؤسسة الكويت للتقدم العلمي
إدارة التأليف والترجمة

موسوعة الكويت العلمية
للكيمياء

مدير الموسوعة
د. يوسف يعقوب السلطان

نائب مدير الموسوعة
د. مصطفى محمود حلمي

الأعضاء
د. نزار رباح الريّس
د. نجيب محمد موسى
د. علي حسن قطريب

الطبعة الأولى / ١٩٨٦
الكويت



حضرة صاحب السمو الشيخ جابر الأحمد الجابر الصباح
أمير دولة الكويت



سمو الشيخ سعد العبدالله السالم الصباح
ولي العهد رئيس مجلس الوزراء



﴿ءَاتُونِي زُبَرَ ٱلْحَدِيدِ ۖ حَتَّىٰٓ إِذَا سَاوَىٰ بَيْنَ ٱلصَّدَفَيْنِ قَالَ ٱنفُخُوا۟ ۖ حَتَّىٰٓ إِذَا جَعَلَهُۥ نَارًا قَالَ ءَاتُونِيٓ أُفْرِغْ عَلَيْهِ قِطْرًا﴾

«صدق الله العظيم»

﴿سورة الكهف: آية ٩٦﴾

تقديم

إن صدور موسوعة علمية باللغة العربية هو حدث جلل في التاريخ العلمي والتقني للوطن العربي، يؤكد قيم المعاصرة ومواكبة تقدم العصر، كما يؤرخ للمرحلة الراهنة من مراحل النضج العلمي والتكنولوجي والثقافي للأمة العربية، ويكشف عن الإمكانات المتطورة والنامية للغة العربية وقدرتها على التلاحم المصيري مع حضارة العصر، وتمثل هذه الموسوعة على أفضل الآمال جسراً حقيقياً للعقل العربي نحو الحضارة العلمية الحديثة، أو هو على الأقل يوفر على المشتغلين في مجال الكيمياء أن لا يعوقهم التفكير في اللغة عن التفكير في العلم ذاته، وإذ يسعدني أن أقدم هذا الإنجاز العربي الضخم آمل أن يكشف عن الجهود التي تكرست من أجله، وأن يجد مكانة بين قراء العربية ويحتل مكانه بين المؤلفات العلمية العالمية..

والله الموفق.

مدير عام مؤسسة الكويت للتقدم العلمي



الدكتور علي عبدالله الشملان

مقـدّمـة

انطلاقاً من تمكين اللغة العربية في تملك ناصية التعبير عن العلوم والمبتكرات العلمية المستحدثة ، ويقيناً من قدرتها على استيعاب كافة الحضارات ، وتأكيـدا لسبيلها في تقديم العلم الميسر بوضوح وسهولة في إطار عربي صميم وبلفاظ تتفق في معانيها مع العلم ، وتتسق في مبانيها مع لغة العقل العربي ، تبنت مؤسسة الكويت للتقدم العلمي مشروع موسوعة الكويت العلمية بتخصصاتها المختلفة ، وتقدم ثاني إنتاجها في هذه الأجزاء الذي يتناول « الكيمياء » لاحقاً لموسوعة الرياضيات .

ومهما قيل في تدبير دراسة العلوم باللغات الأجنبية ، فإنه لايمكن نكـران الحقيقة الأساسية وهي أن تفهم المعلومات وهضمها لايتحققان تربوياً إلا عن طريق اللغة القومية ، وما أجدرنا أن نعكف على هذا الحشد الهائل من تراثنـا العلمي العربي ، لتأخذ لغتنا العربية مكانها ، وتحتل مكانتها ، وما أحرانا أن نترسم خطا السلف في نقل العلوم وثقافات الأمم ، ومبتكرات العقول وإنجازات العصر إلى لغتنا العربية ، وما أحوجنا إلى بذل الجهود وشحذ الهمم في سبيل تجميع المجهودات المتناثرة ، وتنسيق الترجمات المتنافرة ، في عمل منظم يفتح السبيل إلى المصطلح الموحَّد بين المقابلات ، والموحِّد بين الأقطار والألسنة .

وقد جاءت تجربة الكتابة في أول موسوعة عربية متخصصة في العالم العربي تجربة مثلت تحدياً كبيراً وتطلبت جهداً أكبر يشهد عليه أجزاء هذه الموسوعة بمدخلاتها التي فاقت الستمائة .

وقد جاء تحديد المدخلات وتقييمها بالقياس للمراجع المنشورة في مجال الموسوعة وبالموسوعات الأجنبية المتاحة . ومرت مراحل الكتابة والمراجعة والطباعة والصياغة والتدقيق والتجميع بصورة جماعية شاملة شارك كل من أعضاء الفريق فيها بجهده وخبرته حتى خرج هذا العمل الذي نأمل أن يقترب من الكمال أو أن يكون خطوة ولو صغيرة على طريق نهضة علمية عربية قلباً وقالباً .

وإذ ننتهز هذه الفرصة لنعتذر عن إغفال بعض المدخلات أو دمج موضوعات قد لا تتفق في مضامينها ، إلا أن هذا هو اجتهاد من جانبنا نأمل أن نكون قد وفقنا به ، وإلا فلكل مجتهد نصيب ، أما ثبت المراجع فيرجع تضخمه إلى تضمينه المراجع التي رجع إليها الفريق مباشرة وهذه أشير إليها بالنجمة ، أما تلك المراجع التي تم اقتباسها من مراجع أصلية فقد ورد المرجع الأساسي بين أقواس في نهاية سرده بالثبت .

وقد حاولنا ـ قدر جهدنا أن نضمن موسوعتنا تراث الأجداد ، وإنجازات العرب والمسلمين في مجالات الكيمياء وما يقاربها من تخصصات ، إلا أن مشاكل التأريخ حالت دون الإسهاب في سرد المعلومات أو ذكر الإنجازات ، فقد تحاشينا مواطن الاختلاف ونقاط التعارض وأوردنا ما تم اتفاق المؤرخين عليه ، دون تدخل شخصي أو تحيز مدرسي أو انتماء مذهبي .

لذا ففي مرحلة المراجعة والتدقيق التزمنا بقواعد المجامع اللغوية ، واستقينا

من جهود من سبقونا بالترجمة ، ونهلنا من رواد الترجمة وأصحاب المعاجم قديماً وحديثا ، ولهم منا جزيل الشكر ، لسخاء العطاء ، كما أن فكرة المشروع ما كانت ليكتب لها الوجود لولا رعاية مجلس إدارة مؤسسة الكويت للتقدم العلمي وعلى رأسهم سمو أمير البلاد الشيخ جابر الأحمد الصباح ـ حفظه الله . ولا مراء في أن مجهودات الحسَّاب الآلي في وزارة التخطيط قد ساهمت في تطوير العمل وإبرازه في صورته القائمة ، وأخيراً وليس آخراً فإننا نتقدم بوافر الشكر والتقدير لكل من اشترك في أعمال المعاونة والفرز والتحقيق والتدقيق والمراجعة ، فلهم كل الفضل في إنجاز هذا العمل ـ الذي نتمنى أن يضيف إلى المكتبة العربية ما نصبو إليه من ثراء وذخيرة علمية .

مدير الموسوعة

الدكتور يوسف يعقوب السلطان

جدول المحتويات

مسلسل	العنوان	الصفحة

الجزء الأول / حرف ا
من ابتناء إلى الألياف

١ ـ	ابتناء (ايض البناء) Anabolism	1
٢ ـ	اثير Ether	2
٣ ـ	أجار ـ أجار Agar Agar	12
٤ ـ	أجسام جولجي Golgi-bodies	12
٥ ـ	أجسام مضادة Anti-bodies	13
٦ ـ	احتراق المتفجرات الفجائي Explosive Deflaration	17
٧ ـ	الأحماض Acids	19
٨ ـ	قوة الحمض Acid Strength	24
٩ ـ	الأحماض الأمينية Amino Acids	33
١٠ ـ	أحماض الريبوز النووية (ح ر ن) Ribonuclcic Acids (RNA)	41
١١ ـ	الأحماض الريبوزية النووية الصغيرة Small Nuclear RNAs	57
١٢ ـ	الأحماض الكربوكسيلية Carboxylic Acids	60
١٣ ـ	الأدرينالين والنورادرينالين Adrenaline & Nor-Adrenaline	70
١٤ ـ	الأدنين Adenine	74
١٥ ـ	أدوات الجلخ والصقل Grinding and Polishing Agents	77
١٦ ـ	أرجنين Argenine	86
١٧ ـ	الأرجون Argon	89

مسلسل	العنوان	الصفحة

١٨ ــ الأرقام الكمية Quantiun Numbers 91

١٩ ــ الأروماتية Aromaticity 94

٢٠ ــ الازدواجية أو الأمفوتيرية Amphitropic or Amphoteric 102

٢١ ــ الأزموزية Osmometry 104

٢٢ ــ الأزيدات Azides 106

٢٣ ــ الأزيدات العضوية Organic Azides 110

٢٤ ــ الأس الهيدروجيني pH 111

٢٥ ــ الأستاتين Astatine 115

٢٦ ــ الإستر Ester 117

٢٧ ــ استعمال أشعة الليزر في الكيمياء Laser in Chemistry 126

٢٨ ــ استيل كولين Acetyl Choline 131

٢٩ ــ الاسفلت Asphalt 135

٣٠ ــ الأسلحة النووية Nuclear Weapons 142

٣١ ــ أبو إسماعيل الحسين بن علي بن محمد Abu Ismail bin Ali 145

٣٢ــ الاسمنت Cement 146

٣٣ ــ استيات (خلات)Acetates 150

٣٤ ــ استيالدهيد (ايثانال) Acetaldehyde (Ethanal) 155

٣٥ ــ اسيتون Acetone 157

٣٦ ــ أستيل كوانزيم (أ) Acetyl Co-enzyme 161

٣٧ ــ أسيتلين Acetylene 163

٣٨ ــ الاستيلينات Acetylenes 166

٣٩ ــ أشعة الجسم الأسود Black Body Radiation 176

٤٠ ــ الكم الطاقي The Quantum of Energy 178

٤١ ــ الأشعة الكهرطيسية Electromagnetic Radiation 180

مسلسل	العنوان	الصفحة

٤٢ ـ الأصباغ Dyes 189
٤٣ ـ اصطفن السكندري Istafine Al-Sikandari 210
٤٤ ـ الاصطناع العضوي Organic Synthesis 210
٤٥ ـ الاصلاح Reforming 223
٤٦ ـ أدوية أمراض القلب والأوعية الدموية Drugs for heart and blood vessels 226
٤٧ ـ أفيدين Avidin 238
٤٨ ـ أقسام البروتين Proteins 239
٤٩ ـ أقسام الدهون Lipids 245
٥٠ ـ الأقطاب الكهربائية Electrodes 255
٥١ ـ الأكسدة والاختزال Oxidation and Reduction 162
٥٢ ـ عوامل الأكسدة Oxidizing Agents 266
٥٣ ـ الأكسيدو ردكتيز Oxidoreductase 271
٥٤ ـ البيومين Albumin 175
٥٥ ـ ألدستيرون Aldosterone 277
٥٦ ـ ألدهيد Aldehyde 279
٥٧ ـ ألفا ـ ألانين ∝ Alanine 288
٥٨ ـ الألفة الألكترونية Electron Affinity 292
٥٩ ـ الالكانات (البرافينات) Alkanes (Paraffins) 295
٦٠ ـ ألكانات الديازو Diazoalkanes 307
٦١ ـ الالكتروليتات Electrolytes 313
٦٢ ـ الالكترون Electron 325
٦٣ ـ ألكسان Alloxan 330
٦٤ ـ ألكلة Alklation 330
٦٥ ـ ألكينات Alkenes 333

مسلسل	العنوان	الصفحة
٦٦	الألمنيوم Aluminium	352
٦٧	ألوبيورينول Allopurinol	354
٦٨	الألياف Fibers	356

الجزء الثاني ـ حرف: ا ـ ب
من آليه ... إلى البول الكيتوني

٦٩ ـ آلية اقتطاع الحمض الريبوزي النووي الرسول Mechanism of Splicing m-RNA . 393

٧٠ ـ الامتزاز أو الادمصاص Adsorption 398

٧١ ـ الأمراض الفيروسية Viral Diseases 404

٧٢ ـ الأمريسيوم Americium 408

٧٣ ـ أملاح حمض البركلوريك Perchlorates 410

٧٤ ـ أملاح الصفراء Bile Salts 413

٧٥ ـ الأمونيا Ammonia 416

٧٦ ـ أميد Amid 423

٧٧ ـ أميلوز Amylose 433

٧٨ ـ أميليزيس Amylases 434

٧٩ ـ أمينات أروماتية أولية Primary Aromatic Amines 435

٨٠ ـ أمينات أروماتية ثالثية Tertiary Aromatic Amines 438

٨١ ـ أمينات أروماتية ثانوية Secondary Aromatic Amines 440

٨٢ ـ أمينات أليفاتية Aliphatic Amines 441

٨٣ ـ أمينات أروماتية Aromatic Amines 449

٨٤ ـ أنتروبية التبخر ، قاعدة تراوتون Entropy of Vaporization, Trouton's rule . . . 450

٨٥ ـ الانتشار Diffusion 453

٨٦ ـ الانتقال الميسر Facilitated Transport 455

مسلسل	العنوان	الصفحة

٨٧ ــ الانتقال الأميني Transamination 459

٨٨ ــ انتقال الكتلة Mass Trasfer 461

٨٩ ــ الانتشار الجزيئي Molecular Diffusion 463

٩٠ ــ الانتقال النشط Active Transport 466

٩١ ــ الانتيمون ومركباته Antimone and its Compounds 472

٩٢ ــ الانحلال الذاتي Autolysis 478

٩٣ ــ الأندروجينات Androgens 479

٩٤ ــ الاندماج (الانصهار النووي) Nuclear Fusion 482

٩٥ ــ اندول Indole 487

٩٦ ــ انزيم الأستيل كولين استريز Acetyl choline esterase enzyme 496

٩٧ ــ الأنزيم المبلمر لحمض دي أوكسي ريبوز النووي (DNA) Ploymerase 498

٩٨ ــ الانزيم النازع للهيدروجين من الكحول Alcohol Dehydrogenase 503

٩٩ ــ الأنزيمات Enzymes 507

١٠٠ ــ الأنزيمات الفلزية Metalloenzymes 517

١٠١ ــ الأنزيمات المقيدة Restriction Enzymes 520

١٠٢ ــ الأنسولين Insulin 524

١٠٣ ــ الانشطار النووي Nuclear Fission 532

١٠٤ ــ أنواع التفاعلات الكيماوية Types of Reactions 541

١٠٥ ــ أنيلين Aniline 549

١٠٦ ــ أورثو وبارا هيدروجين Ortho and Para-Hydrogen 554

١٠٧ ــ أورنثين Ornithine 555

١٠٨ ــ أوكسيم Oxime 556

١٠٩ ــ أول أكسيد الكربون Carbon Monoxide 559

١١٠ ــ ايثر ثنائي الأثيل (الأيثر) Diethyl Ether 563

مسلسل	العنوان	الصفحة

١١١ ــ ايدمر بن علي بن ايدرم عز الدين الجلدكي Idmer Bin Ali Algaldaki 565

١١٢ ــ الأيزوميريزيس أو الأنزيمات التجازئية Isomerases 565

١١٣ ــ أيسوليوسين Isoleucine 567

١١٤ ــ أيض الأمونيا (النشادر) Amonia Metabolism 571

١١٥ ــ أيض الجليكوجين Metabolism of Glycogen 574

١١٦ ــ أيض الحمض الدهني (أكسدته) Fatty Acid Metabolism (Oxidation) 580

١١٧ ــ الأيض القاعدي أو (الأساسي) Basal Metabolism 588

١١٨ ــ أيض الكحول (الأثيلي) Alcohol Metabolism 590

١١٩ ــ أيميدات Imides 594

١٢٠ ــ الأينامينات Enamines 596

١٢١ ــ اينشتاينوم Einsteinum 603

١٢٢ ــ الاينوسيتول في الجسم Inositol in the body 603

١٢٣ ــ أيون الكربونيوم Corbonium Ion 605

١٢٤ ــ الكربانيونات Carbanions 609

١٢٥ ــ الباريوم Barium 611

١٢٦ ــ بال ـ ٣١٣١ Bal-3131 617

١٢٧ ــ البربيتورات Barbiturates 619

١٢٨ ــ بركليوم Berkelium 623

١٢٩ ــ البروتون Proton 625

١٣٠ ــ البروتينات Proteins 628

١٣١ ــ البرولين والهيدروكسي برولين Proline and Hydroxyproline 630

١٣٢ ــ البرومات أو أملاح حمض البروميك Bromates 633

١٣٣ ــ البرومينات ومركباتها Bromine and its Compounds 634

١٣٤ ــ البريليوم Bereluim 639

مسلسل	العنوان	الصفحة

١٣٥ ــ البزموث Bismuth 649

١٣٦ ــ البغدادي Al-Baghdadi 652

١٣٧ ــ البكترياسين Bacteriacin 655

١٣٨ ــ البلاماءات (انهيدريدات) Anhydrids 655

١٣٩ ــ بلاماء الخل Acetic Anhydride 660

١٤٠ ــ بلاماء فثاليك Phthalic Anhydride 662

١٤١ ــ بلازميدات Plasmids 663

١٤٢ ــ البلمرات الاصطناعية Synthetic Polymers 669

١٤٣ ــ بلمر إسهامي Co-Polymer 690

١٤٤ ــ البلمرات الأيونية Ionic Polymers 697

١٤٥ ــ البلمرة المشاركة Co-polymerization 700

١٤٦ ــ التماكب في البلمرة الكاتيونية
Isomerization in Cationic Polymerization 705

١٤٧ ــ البلمر المشارك المطعم والمتلاصق Block and Graft Copolymer 706

١٤٨ ــ البلمرات وتقويمها Evaluation of Polymers 717

١٤٩ ــ البلوتونيوم Plutonium 731

١٥٠ ــ البلورة Crystallinity 733

١٥١ ــ البليروبين Bilirubin 736

١٥٢ ــ البنتونايت Bentonite 739

١٥٣ ــ البوتاسيوم Potassium 739

١٥٤ ــ البورات (أملاح حمض البوريك) Borates 743

١٥٥ ــ البورون Boron 746

١٥٦ ــ البورون ومركباته Boron and its Compounds 749

١٥٧ ــ البوريدات Boridates 753

مسلسل	العنوان	الصفحة

١٥٨ ــ البول السكري Diabetes Mellitus 759

١٥٩ ــ البول الكيتوني Alkaptonuria 764

الجزء الثالث ـ حرف: ب ـ جـ
من بولينج لينيوس إلى الجلدكي

١٦٠ ــ بولينج ، لينيوس Linus C., Pauling 767

١٦١ ــ بيتان Betaine 767

١٦٢ ــ البيرول Pyrrole 769

١٦٣ ــ البيروني Al-Bironi 773

١٦٤ ــ بيريدوكسين Pyridoxine 781

١٦٥ ــ ابن البيطار Ibn El-Bitar 785

١٦٦ ــ بيلة حمض الهوموجنتسيك (بيلة القابتون) Alkaptonuria 788

١٦٧ ــ بيلة سكر الفركتوز الأساسية Essential Fructosuria 792

١٦٨ ــ البيوتين في الجسم Biotin in the Body 792

١٦٩ ــ البيومين Albumin 794

١٧٠ ــ ت ٤ (ح د ن) بوليميريز T_4 DNA Polymerase 797

١٧١ ــ التأثير الفسيولوجي للكحول الأثيلي Physioligical Effect of Ethyl Alcohol . . . 799

١٧٢ ــ التأثير الفوتو الكتروني Photoelectric Effect 801

١٧٣ ــ تاريخ الكيمياء History of Chemistry 804

١٧٤ ــ تاريخ الكيمياء عند العرب Arab History of Chemistry 804

١٧٥ ــ التآكل Corrosion 815

١٧٦ ــ التبخر Evaporation 823

١٧٧ ــ التبلور Crystallization 827

١٧٨ ــ التجفيف والزموهة (إزالة الماء من مركب) Drying & Dehydration 835

مسلسل	العنوان	الصفحة
١٧٩	التحليل الفوتو الكتروني Photoelectron Spectroscopy	836
١٨٠	التحليل الكهربائي Electrolysis	843
١٨١	تحلية المياه Water Desalination	849
١٨٢	تحويل الصفات الطبيعية للبروتينات Denaturation	853
١٨٣	الترافق Conjugation	854
١٨٤	ترانسفيريزيس (انزيمات ناقلة) Transferases	857
١٨٥	تربتوفان Tryptophan	861
١٨٦	الترجمة العربية للكيمياء Translation of Chemistry into Arabic	867
١٨٧	الترسيب الكهربائي Electrodeposition	869
١٨٨	تركيب لويس (قاعدة الثمانية) Lewis Structure (The Octet Rule)	871
١٨٩	التركيب اللولبي المزدوج لحمض دي أوكسي ريبوز النووي (حدن) Double helical Structure of DNA	874
١٩٠	التركيب الجزيئي الغرامي الوزني Molality	878
١٩١	التريتيوم Tritium	879
١٩٢	التسامي Sublimation	881
١٩٣	التسمية الكيميائية Chemical Nomenelature	881
١٩٤	التصبن Saponification	891
١٩٥	التعدد الجزيئي ودرجة التفاعل Molccularity and Order Reaction	895
١٩٦	تعدل الدوران Mutarotation	907
١٩٧	تعريف علم الكيمياء عند العرب الأوائل ودورهم في تقدمه Arab Pioneers in Chemistry	910
١٩٨	التعليب Canning	928
١٩٩	تعيين تتابع القواعد في قطعة (حدن) بطريقة ماكسام ـ جلبرت (الطريقة الكيماوية) Maxam-Gilbert Sequential Method for DNA	929

مسلسل	العنوان	الصفحة

٢٠٠ ـ تعيين تتابع القواعد النيتروجينية في حمض الدي اكسي ريبوز النووي (حدن)
Determination of Sequence of Nitrogenous Basis in DNA 936

٢٠١ ـ التفاصل Fractionation 947

٢٠٢ ـ تفاعل ريفورماتسكي Reformatsky Reaction 948

٢٠٣ ـ تفاعل كليمنسون Clemmenson Reaction 950

٢٠٤ ـ تفاعلات جرينيارد Grignard Reaction 952

٢٠٥ ـ التفاعلات السلسلية Chain Reactions 960

٢٠٦ ـ تفاعلات فريدل ـ كرافتس Friedel-Crafts Reactions 970

٢٠٧ ـ التفاعلات العضوية Organic Reactions 974

٢٠٨ ـ التفسفر Phosphorescence 979

٢٠٩ ـ التفلور Fluorescence 983

٢١٠ ـ التقطير Distillation 988

٢١١ ـ التقطير الهدام Destructive Distillation 996

٢١٢ ـ التغذية بالبروتينات Nutrition by Proteins 996

٢١٣ ـ التكسير Cracking 998

٢١٤ ـ تكوين الجلوكوز المستجد Gluconeogenesis 1002

٢١٥ ـ ابن التلميذ Ibn'l Telmieth 1010

٢١٦ ـ تلوث الهواء Air Pollution 1011

٢١٧ ـ التماكب النزوحي (التوتوميري)Tautomerism 1044

٢١٨ ـ التميمي Al-Tamemi 1048

٢١٩ ـ التميؤ Hydrolysis 1049

٢٢٠ ـ التوازن الكيميائي وعلم الحركة الحرارية
Chemical Equilibrium and Thermodynamics 1055

٢٢١ ـ التوتر السطحي Surface Tension 1060

مسلسل	العنوان	الصفحة

٢٢٢ ــ التوزيع الالكتروني للذرات The Electron Configurations of the Atoms . . . 1063

٢٢٣ ــ التيفاشي Al-Tifashi 1085

٢٢٤ ــ ثابت بن قرة Thabitt Ibn-Quorra 1091

٢٢٥ ــ ثنائي هيدروكسي الاسيتون Dihydroxy Acetone 1093

٢٢٦ ــ ثنائي هيدروكسي فنيل الانين (دوبا) Dihydroxy Phenyl Alanine (DOPA) . . 1094

٢٢٧ ــ الثيامين أو فيتامين (ب١) Thiamin- Vitamin (B_1) 1095

٢٢٨ ــ الثيامين ومرض البري بري Thiamin and Beri-Beri 1101

٢٢٩ ــ جابر بن حيان Gaber Bin Hayan 1107

٢٣٠ ــ جابر الكاذب The False Gaber 1116

٢٣١ ــ الجازولين Gasoline 1117

٢٣٢ ــ جاسترين Gastrin 1123

٢٣٣ ــ جالكتوز Galactose 1125

٢٣٤ ــ الجذور الحرة Free Radicals 1128

٢٣٥ ــ أبو جعفر أحمد بن محمد الغافقي Abu Gafar Alghafqui 1138

٢٣٦ ــ الجلدكي Al-Galdaki 1138

الجزء الرابع ـ حرف: ج ـ ز
من جلسونايت إلى الزيوت الأساسية

٢٣٧ ــ جلسونايت Gilsonite 1139

٢٣٨ ــ جلوتاثيون Glutathione 1143

٢٣٩ ــ جلوكاجون Glucagon 1149

٢٤٠ ــ الجيلاني Al-Gillani 1151

٢٤١ ــ الجليسرول Glycerol 1151

٢٤٢ ــ جليسين Glycine 1153

مسلسل	العنوان	الصفحة

٢٤٣ ــ جليكوجين سنثتيز Glycogen Synthetase 1156

٢٤٤ ــ الجليكوجين (النشا الحيواني)Glycogen 1159

٢٤٥ ــ جهد القطب الكهربائي Electrode Potential 1161

٢٤٦ ــ الجوينيثيدين Guanethidine 1168

٢٤٧ ــ الجيلاتين Gelatin 1169

٢٤٨ ــ الألجين Algin 1172

٢٤٩ ــ أبو الحاكم محمد بن عبدالملك الصالحي الخوارزمي الطائي

Abu al Hakim Alsalhi Altai 1173

٢٥٠ ــ الحالة السائلة Liquid State 1173

٢٥١ ــ حمض الهيدرازويك Hydrazoic Acid 1179

٢٥٢ ــ الحديد Iron 1179

٢٥٣ ــ الحرارات المنخفضة جدا Cryogenics 1185

٢٥٤ ــ الحركة الحرارية الكيميائية Chemical Thermodynamics 1189

٢٥٥ ــ التغيرات الحرارية التي ترافق التفاعلات الكيميائية Thermal Changes with

Chemical Reactions 1199

٢٥٦ ــ الإنتالبيا أو المحتوى الحراري Enthalpy 1200

٢٥٧ ــ التبعثر أو الفوضى (الانتروبي) Entropy 1205

٢٥٨ ــ القانون الثاني في علم الحركة الحرارية The Second Law of Thermodynamics 1205

٢٥٩ ــ القانون الثالث في علم الحركة الحرارية The Thirs Law of Thermodynamics . . 1214

٢٦٠ ــ حركيات الأنزيم (كنينتيكا الأنزيم) Enzyme Kineties 1219

٢٦١ ــ الحروق Burns 1224

٢٦٢ ــ حفظ الأطعمة بطريق التجمد Food Freezing 1224

٢٦٣ ــ أبو حليقة Abu Halika 1226

٢٦٤ ــ حمض أحادي كلور الخل Monochloroacelic Acid 1227

مسلسل	العنوان	الصفحة

٢٦٥ ـ حمض الأسبارتيك Aspartic Acid 1228

٢٦٦ ـ حمض أكريليك (حمض بروبينويك) Acrylic Acid 1229

٢٦٧ ـ حمض الأسكوربيك (فيتامين ج)Ascrobic Acid (Vitamin c) 1231

٢٦٨ ـ حمض الأكساليك (حمض الحماض) Oxalic Acid 1241

٢٦٩ ـ حمض البارا أمينو بنزويك Para - Amino Benzoic Acid 1243

٢٧٠ ـ حمض ايثاكونيك Ithaconic Acid 1243

٢٧١ ـ حمض البانتوثينيك Pantothenic Acid 1246

٢٧٢ ـ حمض الخل (حمض الاسيتيك) Acetic Acid 1248

٢٧٣ ـ حمض الدي اوكسي ريبوز النووي (حدن) Deoxyribonulcic Acid (DNA) . . . 1253

٢٧٤ ـ حمض الزيت Oleic Acid 1253

٢٧٥ ـ حمض الساكسنيك Succinic Acid 1260

٢٧٦ ـ حمض الفوليك Folic Acid 1265

٢٧٧ ـ حمض القنب linolenic Acid 1278

٢٧٨ ـ حمض الكتان Linoleic 1678

٢٧٩ ـ حمض الكوريسميك Chorismic Acid 1678

٢٨٠ ـ حمض الليبويك Lipoic Acid 1280

٢٨١ ـ حمض المالونيك Malonic Acid 1283

٢٨٢ ـ ميثايونين Methionine 1286

٢٨٣ ـ الهوموسيستين Homocistine 1287

٢٨٤ ـ حمض النمل Formic Acid 1289

٢٨٥ ـ حمض جلوتاميك Glutamic Acid 1292

٢٨٦ ـ حمض كروتون وحمض ايسوكروتون Crotonic And Isocrotonie Acids 1295

٢٨٧ ـ حمض ميثاكريل Metharcylie 1296

٢٨٨ ـ الحموض غير المشبعة وحيدة الكربوكسيل Unsaturated Monocarboxylic Acids 1298

مسلسل	العنوان	الصفحة

٢٨٩ ــ الحموض ثنائية الكربوكسيل Dicarboxylic Acids 1304

٢٩٠ ــ الحموض المشبعة وحيدة الكربوكسيل
المهلجنة Saturated Monocarboxylic Acids 1309

٢٩١ ــ الخارصين Zinc 1319

٢٩٢ ــ خاصية السريان أو المائعية Fluidity 1323

٢٩٣ ــ خضاب الزهور Flower Pigments 1323

٢٩٤ ــ الخلية الجلفانية الفولتية Galvanic (Voltaic) cell 1326

٢٩٥ ــ خواص الغازات Properties of Gases 1334

٢٩٦ ــ الخواص الموحدة (المترابطة) Colligative Properties 1350

٢٩٧ ــ تعريف الخيمياء Alchemica 1351

٢٩٨ ــ الدباغة المعدنية (بالكروم) Mineral (Chromium) Tanning 1355

٢٩٩ ــ درجات الحرارة Temperature 1356

٣٠٠ ــ درجة حرارة الانتقال الزجاجي Glass Transition Temperature 1357

٣٠١ ــ درجة (نقطة) الغليان Boiling Point 1359

٣٠٢ ــ دساتير الأدوية Pharmacopoeia 1361

٣٠٣ ــ الدسترة (تكوين أملاح الديازونيوم) Diazotization 1362

٣٠٤ ــ الدقائق الاشعاعية Radioactive Parlicles 1369

٣٠٥ ــ الدم الجالكتوزي Galactosemia 1371

٣٠٦ ــ الدهان Paint 1374

٣٠٧ ــ الدهون Lipids 1382

٣٠٨ ــ الدواسر Propellants 1385

٣٠٩ ــ الدوتيريوم Deuterium 1389

٣١٠ ــ دورة حمض الستريك Citric Acid Cycle 1391

٣١١ ــ دورة اليوريا Urea Cycle 1403

مسلسل	العنوان	الصفحة

٣١٢ ــ الدوليز Aldolase 1406

٣١٣ ــ الديلزة الكهربائية Electrical Dialysis 1408

٣١٤ ــ الذرات Atoms 1413

٣١٥ ــ الرابطة الأيونية Ionic Bond 1419

٣١٦ ــ الرابطة التساهمية Covalent Bond 1423

٣١٧ ــ راتنجان آ . ب . س Abs Resins 1427

٣١٨ ــ راتنجات الأسيتال Acetal Resins 1429

٣١٩ ــ راتنجات الاكريليك Acrylic Resins 1434

٣٢٠ ــ راتنجات الكايد Alkyde Resins 1440

٣٢١ ــ راتنجات الأليل Allyl Resins 1444

٣٢٢ ــ راتنجات الأمينوبلاست Aminoplast Resins 1447

٣٢٣ ــ الراتنجات المقاومة للكهربية الساكنة Antistatic Resins 1452

٣٢٤ ــ الراديوم Radium 1455

٣٢٥ ــ الرازي Alrazi 1459

٣٢٦ ــ الربط التعارضي للبلمرات Crosslinking of Polymers 1467

٣٢٧ ــ الرَنين Resonance 1472

٣٢٨ ــ الروابط التجمعية Association Bonds 1478

٣٢٩ ــ الريبوسوم The Ribosome 1481

٣٣٠ ــ الريبوفلافين ــ أو فيتامين ب٢ Riboflavin — Vit. B_2 1485

٣٣١ ــ الزجاج Glasses 1491

٣٣٢ ــ الزهراوي AlZahrawi 1506

٣٣٣ ــ زين الدين عبدالرحمن عمر الدمشقي الجويري Al-Goueri 1506

٣٣٤ ــ الزيوت الأساسية Essential Oils 1506

مسلسل	العنوان	الصفحة

الجُزء الخامسّ ـ حرف : ز ـ ع

من زيوت التزليق إلى عنصر النيوبيوم ومركباته

٣٣٥ ــ زيوت التزليق Lubricating Oils 1509

٣٣٦ ــ السعة الحرارية Heat Capacity 1515

٣٣٧ ــ السكر Sugar 1521

٣٣٨ ــ السكريات الأحادية Monosaccharides 1523

٣٣٩ ــ السكريات الثنائية Disaccharides 1534

٣٤٠ ــ السكريات العديدة Polysaccharides 1536

٣٤١ ــ كبريتات الكالسيوم اللامائية Anhydrous Calcium Sulfate 1537

٣٤٢ ــ السلفنة Sulfonation 1538

٣٤٣ ــ السيليكات القلوية Alkaline Silicate 1539

٣٤٤ ــ السموم أو (الذيفان) Venoms 1543

٣٤٥ ــ سموم الأفاعي Snake Venoms 1545

٣٤٦ ــ السموم البحرية Marine Poisons 1550

٣٤٧ ــ سموم الحيوانات المفصلية Arthropod Venoms 1555

٣٤٨ ــ السموم التنفسية Respiratory Poisons 1557

٣٤٩ ــ السوائل البلورية Liquid Crystals 1558

٣٥٠ ــ السيانيدات Cyanides 1566

٣٥١ ــ السيروتونين Serotonin 1567

٣٥٢ ــ السيرين Serine 1569

٣٥٣ ــ السيلينيوم Selenium 1571

٣٥٤ ــ ابن سينا Avicennal 1573

٣٥٥ ــ الشبكة الاندوبلازمية Endoplasmic Reticulum 1579

٣٥٦ ــ شحوم التزليق Lubricating Greases 1581

مسلسل	العنوان	الصفحة

٣٥٧ ـ الشعلات وتركيب الشعلة (اللهب) Flames and Flame Structure 1585

٣٥٨ ـ الشكل الهندسي (الفراغي) للجزيئات Molecular Geometry 1592

٣٥٩ ـ الشموع Waxes 1609

٣٦٠ ـ الصابون Soaps 1613

٣٦١ ـ الصباغة Dyeing 1616

٣٦٢ ـ الصخور والمعادن Rocks and Minerals 1627

٣٦٣ ـ أبو الصلت أمين بن عبد العزيز

ابن أبي الصلت الأندلسي Abu Al Salt Al Andalousi 1653

٣٦٤ ـ الصوديوم Sodium 1653

٣٦٥ ـ الصيغة الجزيئية Molecular Formula 1660

٣٦٦ ـ ضغط البخار Vapor Pressure 1663

٣٦٧ ـ الطاقات الجزيئية Molecular Energies 1673

٣٦٨ ـ طاقة التأين Ionization Energy 1687

٣٦٩ ـ الطاقة الحيوية Bioenergy 1693

٣٧٠ ـ طاقة الرابطة (الكيميائية) Bond Energy 1701

٣٧١ ـ طاقة الربط في النواة Nucleus Binding Energy 1705

٣٧٢ ـ طبقات الصفائح Lamellar Composites 1707

٣٧٣ ـ طرق حفظ المواد الغذائية Food preservation Methods 1010

٣٧٤ ـ الطغرائي Al-Tighra'i 1711

٣٧٥ ـ الطفرات Mutations 1712

٣٧٦ ـ الطلاء بالكهرباء Electroplating 1716

٣٧٧ ـ طلاء المعادن بالألومنيوم Metal Plating by Aluminium 1721

٣٧٨ ـ الطمي (الطين) Clays 1722

٣٧٩ ـ طيف رنين التفاف الالكترون Electron Spin Resonance Spectroscopy 1726

مسلسل	العنوان	الصفحة

٣٨٠ ـ طيف الرنين النووي المغناطيسي Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy 1732

٣٨١ ـ الطيف الفوتو الكتروني باستخدام الأشعة فوق البنفسجية

Ultra Violet Photoelectron Spectroscopy (UPS) 1742

٣٨٢ ـ طيف الكتلة Mass Spectroscopy 1762

٣٨٣ ـ ظاهرة التلازن Agglutination 1783

٣٨٤ ـ ظاهرة دوبلر أو أثر دوبلر Doppler Effect Or Phenomenon 1786

٣٨٥ ـ أبو العباس أحمد بن يوسف شهاب الدين التيفاشي Abu Al Abbas Altifashi . . 1789

٣٨٦ ـ عدد التأكسد Oxidation Numbers 1789

٣٨٧ ـ عدد الحمض Acid Number 1791

٣٨٨ ـ العراقي Al-Iraki 1792

٣٨٩ ـ العرق Sweat 1792

٣٩٠ ـ عزم ثنائي القطب Dipole Momentum 1795

٣٩١ ـ العطور Perfumes 1799

٣٩٢ ـ علم البلوريات Crystal Science (Crystallography) 1803

٣٩٣ ـ علم الطيف Spectroscopy 1838

٣٩٤ ـ علم طيف الأشعة دون الحمراء Infrared Spectrscopy 1845

٣٩٥ ـ علم الكيمياء عند العرب Arabian Chemistry 1861

٣٩٦ ـ عملية فيشر ـ تروبش Fischer Tropsch Process 1866

٣٩٧ ـ عناصر ما وراء اليورانيوم Transuranium Elements 1869

٣٩٨ ـ العناصر المعدنية في جسم الانسان Minerals in the Human Body 1870

٣٩٩ ـ الفلور ومركباته Fluroine and its Compounds 1871

٤٠٠ ـ عنصر النيوبيوم ومركباته Nibium and Its Compounds 1878

مسلسل	العنوان	الصفحة

الجزء السادس ـ حرف : ع ـ ك

من عوامل الحفز إلى الكلورال

٤٠١ ــ عوامل الحفز Catalysts 1883

٤٠٢ ــ العوامل المضادة للتلوث Anti Pollutants 1898

٤٠٣ ــ عوامل منع التجمد Antifreeze Agents 1903

٤٠٤ ــ العيارية أو النظامية Normality 1908

٤٠٥ ــ عيدان الثقاب (الكبريت) Matches 1912

٤٠٦ ــ الغاز الطبيعي Natural Gas 1917

٤٠٧ ــ الغازات الحربية War Gases 1919

٤٠٨ ــ الغازات النبيلة أو النادرة Nobel of Rare Gases 1925

٤٠٩ ــ الغبار الصناعي Industrial Dust 1927

٤١٠ ــ الغرافيت (الرصاص الأسود) Graphite 1931

٤١١ ــ الغروانيات (أشباه الغروانيات) Colloids 1933

٤١٢ ــ الفارابي Al Farabi 1941

٤١٣ ــ فاسوبريسين Vasopressin 1944

٤١٤ ــ فالين Valine 1945

٤١٥ ــ فترة نصف الحياة Half Life Period 1948

٤١٦ ــ الفحم الحجري أو فحم الكوك Charcoal 1949

٤١٧ ــ الفحمائيات (الكربوهيدرات) الغذائية Carbohydrates 1953

٤١٨ ــ الفركتوز Fructose 1968

٤١٩ ــ الفرميوم Fermium 1971

٤٢٠ ــ الفصل الكروماتوغرافي Chromatography 1971

٤٢١ ــ الفلافونات Flavones 1979

٤٢٢ ــ الفلور Fluroine 1982

مسلسل	العنوان	الصفحة

٤٢٣ ــ الفلوروكربونات الأروماتية Aromatic Flurocarbons 1985

٤٢٤ ــ فنيل ألانين Phenyl Alanine 1990

٤٢٥ ــ فورم الدهيد (ميثانال) Formaldehyde (Methanl) 1994

٤٢٦ ــ فوسفاتيديل أثانول أمين أو السفالين Phosphatidyl Ethanolamine or Cephlin 1997

٤٢٧ ــ الفسفور Phosphorous 2002

٤٢٨ ــ فيتامين (أ) Vitamin (A) 2008

٤٢٩ ــ فيتامين (ب) في الجسم Vitamin (B) in the Body 2015

٤٣٠ ــ فيتامين (ج) Ascorbic Acid(Vitamin C) 2015

٤٣١ ــ فيتامين (د) في الجسم Calciferol - Vitamin (D) in the body 2023

٤٣٢ ــ فيتامين (ك) في الجسم Vitamin (K) in the body 2026

٤٣٣ ــ فيتامين (هـ) Vitamin (E) 2031

٤٣٤ ــ الفيتامينات Vitamins 2032

٤٣٥ ــ الفيتامينات التي تذوب في الماء Water Soluble Vitamins 2036

٤٣٦ ــ الفينولات Phenols 2037

٤٣٧ ــ أبو القاسم عبدالله بن علي بن محمد بن أبي طاهر Abu Al Kasim Bin Abi Taher 2051

٤٣٨ ــ أبو القاسم محمد بن أحمد السيماوي العراقي Abu Al Kasim Al Iraki 2051

٤٣٩ ــ قاعدة الطَور Phase Rule 2051

٤٤٠ ــ قانون هيس Hess's Law 2059

٤٤١ ــ القلوانيات Alkaloids 2061

٤٤٢ ــ القواعد Bases 2073

٤٤٣ ــ قوى القواعد Bases Strenghts 2078

٤٤٤ ــ قوانين الغازات Gas Law 2081

٤٤٥ ــ القوى النووية Nuclear Forces 1093

٤٤٦ ــ قوى التجاذب بين الجزيئات Inter Molecular Forces 1095

مسلسل	العنوان	الصفحة
٤٤٧	قوى فاندر فالس Vander Waals' Forces	2101
٤٤٨	قياس الألوان Colorimetry	2103
٤٤٩	قياس الحرارة Calorimetry	2107
٤٥٠	الكاديوم في الجسم Cadmium in the body	2113
٤٥١	الكاكاو والشوكولاتة Cocoa and Chocolate	2113
٤٥٢	الكالسيوم ومركباته Calcium and Its Compounds	2124
٤٥٣	كاليفورنيوم Califronium	2132
٤٥٤	الكبدين Heparin	2133
٤٥٥	الكبريت في الجسم Sulphur in the Body	2136
٤٥٦	الكحولات (الأغوال) Alcohols	2140
٤٥٧	الكحولات الأليفاتية المشبعة (أحادية الهيدروكسيل) Monohydric Alcohols	2141
٤٥٨	الكحولات ثنائية الهيدروكسيل (الجلايكولات) Dihydric Alcohols (Glycols)	2169
٤٥٩	ايثيلين جلايكول Ethylene Glycol	2171
٤٦٠	الكحولات عديدة الهيدروكسيل Polyhydric Alcohols	2173
٤٦١	الكحولات الأروماتية Aromatic Alcohols	2182
٤٦٢	الكربونات العضوية Organic Carbonates	2183
٤٦٣	الكربورينات Carborinates	2186
٤٦٤	الكربوهيدرات Carbohydrates	2190
٤٦٥	الكربينات Carbenes	2191
٤٦٦	الكروم في الجسم Chromium in the Body	2197
٤٦٧	الكروماتوغرافيا Chromatography	2198
٤٦٨	كرياتين Creatine	2227
٤٦٩	الكشف عن الاشعاع وقياسه Radiation Detection and Measurement	2231

مسلسل	العنوان	الصفحة

٤٧٠ ــ الكلور Chlorine 2245

٤٧١ ــ الكلورال Chloral 2248

الجزء السابع ـ حرف: ك ـ م
من كلوروفورم إلى مركبات الشوائيرات

٤٧٢ ــ الكلوروفورم Chloroform 2249

٤٧٣ ــ الكلوروهيدرين Chlorohydrine 2252

٤٧٤ ــ الكهرسلبية Electronegativity 2258

٤٧٥ ــ الكوابح (الموانع) Inhibitors 2262

٤٧٦ ــ الكوبالامين Cobalamin 2267

٤٧٧ ــ الكوبلت Cobalt 2268

٤٧٨ ــ الكورشتوفيوم Kurchatovium 2275

٤٧٩ ــ الكوريوم Curium 2276

٤٨٠ ــ الكوليستيرول Cholesterol 2277

٤٨١ ــ الكولين Choline 2288

٤٨٢ ــ الكومين Cumene 2289

٤٨٣ ــ الكيتين Chitin 2291

٤٨٤ ــ الكيتينات Ketenes 2292

٤٨٥ ــ الكيراتين Keratine 2303

٤٨٦ ــ الكيمياء Chemistry 2305

٤٨٧ ــ كيمياء الآثار القديمة Archaeological Chemistry 2308

٤٨٨ ــ الكيمياء الإشعاعية Radiation Chemistry 2311

٤٩٠ ــ الكيمياء التحليلية Analytical Chemistry 2334

٤٩١ ــ الكيمياء الحرارية Thermo Chemistry 2343

مسلسل	العنوان	الصفحة
٤٩٢	الكيمياء الحركية Chemical Kinetics	2346
٤٩٣	الكيمياء الصيدلية عند العرب Arabian Pharmaceutical Chemistry	2350
٤٩٤	الكيمياء الضوئية Photochemistry	2352
٤٩٥	الكيمياء الضوئية العضوية Photo Organic Chemistry	2364
٤٩٦	الكيمياء العضوية Organic Chemistry	2373
٤٩٧	كيمياء الغروانيات Colloid Chemistry	2382
٤٩٨	الكيمياء الفراغية Stereochemistry	2387
٤٩٩	الكيمياء القانونية Legal Chemistry	2409
٥٠٠	الكيمياء القديمة والتنجيم Ancient Chemistry and Astrology	2414
٥٠١	الكيمياء الكهربائية Electrochemistry	2416
٥٠٢	الكيمياء الكهربائية النظرية Theoretical Electrochemistry	2420
٥٠٣	الكيمياء النووية Nuclear Chemistry	2422
٥٠٤	كيمياء الهيدروجين Hydrogen Chemistry	2443
٥٠٥	اللاصقات (المواد اللاصقة) Adhesives	2451
٥٠٦	اللزوجة Viscosity	2458
٥٠٧	اللعاب Saliva	2467
٥٠٨	اللورانسيوم Lawrencium	2469
٥٠٩	الليسين Lysine	2470
٥١٠	ليوسين Leucine	2474
٥١١	ليجيزيس (انزيمات التخليق) Ligases (Synthetases)	2477
٥١٢	ليزيس Lyases	2478
٥١٣	الماء Water	2481
٥١٤	المبادلات الأيونية Ion Exchangers	2490

مسلسل	العنوان	الصفحة
٥١٥	مبدأ الريبة أو عدم اليقين Uncertainty Principle	2505
٥١٦	المبيدات الحشرية Insecticides	2505
٥١٧	المجريطي Al-Majriti	2506
٥١٨	المجففات Driers	2507
٥١٩	المحفزات Promoters	2511
٥٢٠	المخدر (البنج) Anesthetic	2517
٥٢١	المحلول المنظم أو المخمد Buffer Solution	2526
٥٢٢	مخطط (منحنى) الطاقة Energy Diagram Curve	2532
٥٢٣	مخططات الطور Phase Diagrams	2534
٥٢٤	المدارات الجزيئية Molecular Orbitals	2541
٥٢٥	المدارات الهيجينية Hybrid Orbitals	2557
٥٢٦	مرض الاسقربوط Scorbut	2567
٥٢٧	المركبات الأروماتية Aromtic Compounds	2568
٥٢٨	مركبات الكبريت العضوية Organic Sulphur Compounds	2594
٥٢٩	المركبتانات Mercaptans	2596
٥٣٠	مركبات الثيواثيرات Thioether Compounds	2599

الجزء الثامن ـ حرف : م ـ ي
من المركبات الأليفاتية إلى يودوفورم

٥٣١	المركبات الأليفاتية Aliphatic Compounds	2601
٥٣٢	المركبات الحلقية، الحلقية ـ الأليفاتية Alicylic and Cyclic Compounds	2605
٥٣٣	المركبات الحلقية غير المتجانسة Heletrocyclic Compounds	2613
٥٣٤	مركبات الديانين Dianin Compounds	2645

مسلسل	العنوان	الصفحة

٥٣٥ ـ المركبات الكربونيلية (الألدهيدات والكيتونات)
Carbonyl Compounds (Aldehydes and Ketones) 2646

٥٣٦ ـ المركز النشط للأنزيم Active Site of the enzyme 2669

٥٣٧ ـ المزلقات الاصطناعية Synthetic Lubricants 2672

٥٣٨ ـ المسار الأيضي للبنتوز الفوسفاتي Pentose Phosphate Pathway 2676

٥٣٩ ـ مساعدات الأنزيمات Coenzymes 2682

٥٤٠ ـ مستحضرات التجميل Cosmetics 2685

٥٤١ ـ المسرعات النووية Nuclear Accelerators 2691

٥٤٢ ـ مصادر البروتين Protein Sources 2701

٥٤٣ ـ مصادر الدهون Lipid Sources 2703

٥٤٤ ـ مصادر الفحمائيات الغذائية Carbohydrate Sources 2706

٥٤٥ ـ مصادر الفوتونات Photon Sources 2714

٥٤٦ ـ مضادات الأوزونات Antiozones 2717

٥٤٧ ـ مضادات الهيستامين Antihistamines 2721

٥٤٨ ـ المطاط الطبيعي والاصطناعي Nutural and Synthetic Rubber 2724

٥٤٩ ـ المظهرات Developers 2728

٥٥٠ ـ المعاجلات (المسرعات) Accelerators 2733

٥٥١ ـ معادلة نرنست Nernst Equation 2741

٥٥٢ ـ معاملات منع تلبد الصوف Anti Felt Treatment of Wool 2748

٥٥٣ ـ المعادن Metals 2763

٥٥٤ ـ معالجة ماء الشرب بمركبات الفلور Fluoridation of Potable water 2778

٥٥٥ ـ المعايرة (الروز ـ التحاليل المخصصة لتقدير النقاوة) Titration 2781

٥٥٦ ـ معدل التفاعل The Rate of Reaction 2783

مسلسل	العنوان	الصفحة

٥٥٧ ــ ثابت معدل سرعة التفاعل Rate Constant of Reaction 2792

٥٥٨ ــ المعدن المغلف بالبلاستيك Metal in Plastic 2793

٥٥٩ ــ المعززات Promoters 2494

٥٦٠ ــ معين الأحماض الأمينية Amino Acids Pod 2798

٥٦١ ــ المغنسيوم Magnesium 2799

٥٦٢ ــ المفاعلات النووية Nuclear Reactors 2806

٥٦٣ ــ مقاومات الأوزون Antiozonants 2811

٥٦٤ ــ مقاومات التأكسد Anti Oxidants 2814

٥٦٥ ــ مقاييس درجة الحرارة Temperature Scales 2817

٥٦٦ ــ مقاييس الفلورية Fluorimetry 2820

٥٦٧ ــ المنغنيز ـ المنجنيز Manganese 2820

٥٦٨ ــ المندليفيوم Mendelevium 2825

٥٦٩ ــ منشأ كلمة الأنزيم Origin of the term Enzyme 2825

٥٧٠ ــ المنصور الذهبي Al-Mansour Al-Dahabi 2827

٥٧١ ــ المنظفات الاصطناعية Synthetic Detergents Surfactants 2827

٥٧٢ ــ المهق Albinism 2847

٥٧٣ ــ المواد الحاكة Abrasives 2849

٥٧٤ ــ المواد العازلة (غير الناقلة كهربائيا) Dielectric Materials 2855

٥٧٥ ــ المواد القابلة للاشتعال والمتلهبة Flammables 2858

٥٧٦ ــ المواد الكهربائية (الكتروليت) Electrolytes 2861

٥٧٧ ــ المواد المتفجرة Explosives 2866

٥٧٨ ــ المواد المستأصلة Getters 2879

٥٧٩ ــ المواد المصهورة Fluxes 2886

مسلسل	العنوان	الصفحة
٥٨٠	المواد المنكهة والمواد الأخرى التي تضاف إلى الطعام Food-Flavour Additives	2887
٥٨١	موانع الخبط Antiknock Agents	2900
٥٨٢	موجية الالكترون Wave Electron	2904
٥٨٣	المول (الجزيء الغرامي) Mole	2905
٥٨٤	الموليبدنيوم Molebdenum	2907
٥٨٥	المونومرات (الوحدات البنائية) Monomers	2907
٥٨٦	الميتوكندرات (الأجسام الخيطية ـ الأجسام السبحية) Mitochandria	2909
٥٨٧	ميثان Methane	2915
٥٨٨	ميثايونين Methionine	2917
٥٨٩	النابالم Napalm	2921
٥٩٠	الناقلية الكهربائية Electrical Transferance	2924
٥٩١	النبتونيوم Neptunium	2929
٥٩٢	النترون Neutron	2930
٥٩٣	النحاس ومركباته Copper and its Compounds	2932
٥٩٤	نسخ حمض دي أوكسي ريبوز النووي DNA Replication	2941
٥٩٥	النشاط الأنزيمي Enzyme Activity	2948
٥٩٦	نظرية الألوان The Theory of Colours	2949
٥٩٧	نظرية التصادم Collission Theory	2953
٥٩٨	النظرية الحركية الجزئية للغازات الكاملة The Kinetic - Molecular Theory of Ideal Gases	2957
٥٩٩	نظرية ديباي وهيكل Debye - Huckel Theory	2966
٦٠٠	نظرية سومرفيلد لاعداد الكم الثانوية Sommerfield Theory of Secondary Quantum numbers	2970

مسلسل	العنوان	الصفحة
٦٠١	نظرية ماكسويل الكهرومغناطيسية Maxwell's Electromagnetic Theory	2971
٦٠٢	نظرية مجال المجموعات (المجموعة) المجاورة Ligand Field Theory	2972
٦٠٣	النفايات الصلبة Waste Disposals	2981
٦٠٤	النفط (البترول) Petroleum	2985
٦٠٥	ابن النفيس Ibn Alnafis	2997
٦٠٦	النقرس Gout	2997
٦٠٧	نقطة التجمد Freezing Point	3002
٦٠٨	النواتج الطبيعية Natural Products	3005
٦٠٩	النوبيليوم Nobelium	3010
٦١٠	نورثورب ، جون هوارد Northrup, John Howard	3011
٦١١	النياسين Niacin	3011
٦١٢	النيكل Nickel	3015
٦١٣	نيكوتين أميد ثنائي النيوكليوتيد ونيكوتين أميد أدنين ثنائي النيولكيوتيد الفوسفاتي Nictone Amide Adenine, Dinucleotide Nicotine Amid Adenine Dinucleotide	3018
٦١٤	الهافنيوم Hafnium	3027
٦١٥	الهاليدات العضوية Organic Halides	3030
٦١٦	الهاهنيوم Hahenium	3042
٦١٧	الهباء (ايروسول) Aerosols	3042
٦١٨	الهدرجة Hydrogenation	3044
٦١٩	الهستونات Histones	3049
٦٢٠	الهضم Digestion	3052
٦٢١	الهندسة الكيميائية Chemical Engineering	3059

مسلسل	العنوان	الصفحة

٦٢٢ ــ الهواء Air 3063

٦٢٣ ــ فريدريك جولاند هوبكنز Fredrick Gowland Hopkins 3065

٦٢٤ ــ الهيدروجين Hydrogen 3066

٦٢٥ ــ الهيدروكينون Hydroquinone 3071

٦٢٦ ــ هيدروليزيس Hydrolases 3076

٦٢٧ ــ هيدريدات ـ ايدريدات ـ يدريدات Hydrides 3078

٦٢٨ ــ هيستدين Histidin 3080

٦٢٩ ــ ابن وحشية Ibn-Wahshieh 3085

٦٣٠ ــ المورثات أو الجينات المتحركة Movable Genes 3086

٦٣١ ــ الورقPaper 3091

٦٣٢ ــ الوصف الوضعي لحمض دي اكس ريبوز النووي (ح د ن) Topology of (DNA) 3096

٦٣٣ ــ الوقود النفطية Petroleum Fuels 3100

٦٣٤ ــ ابن يزيد Ibn Yazid 3107

٦٣٥ ــ اليود Iodine 3107

٦٣٦ ــ يودوفورم Iodoform 3110

الجزء التاسع ـ الجداول القياسية والمراجع

٦٣٧ ــ الجداول التجميعية والقياسية Standard Tables 3111

٦٣٨ ــ مراجع الموسوعة References 3235

الجداول التجميعية والقياسية

جدول رقم	عنـوان الجـدول	صفحة رقم
١	الأبجدية الإغريقية.	3116
٢	الأحماض الدهنية المكونة لدهون جسم الإنسان.	3118
٣	الأعداد الالكترونية في مستويات الطاقة المختلفة.	3119
٤	أحماض المخ الأمينية.	3120
٥	أعمدة الفصل في الكروموتوغرافيا.	3121
٦	أوزان الأنسجة والأعضاء في جسم رجل يبلغ وزنه حوالي ٧٠ كجم.	3127
٧	تحليل الهواء.	3128
٨	تحويل المقاييس الأساسية.	3129
٩	تحويل لمقاييس الطاقة.	3131
١٠	تحويل وحدات الطاقة.	3132
١١	التركيب التقريبي لبعض منتجات الألبان.	3133
١٢	التركيب التقريبي للمعادن المكونة للحليب ورماده.	3134
١٣	تركيب السبائك.	3135
١٤	تركيز الأحماض والقواعد والأملاح.	3136
١٥	التصنيف التحليلي للمعادن.	3141
١٦	التكوين العنصري التقريبي للجسم على أساس الوزن الجاف.	3142
١٧	ثابت التفكك لقواعد البيورنات والبيريميدنات.	3143
١٨	ثوابت التأين لأحماض وقواعد.	3144
١٩	ثوابت التفكك للأيونات المعقدة.	3147
٢٠	الثوابت الطبيعية الرئيسية.	3148
٢١	ثوابت عدم الاستقرار لبعض الأيونات المعقدة.	3151
٢٢	ثوابت نتاج الذوبانية.	3152
٢٣	الجهد القياسي للأقطاب الكهربائية عند درجة ٢٥ مئوية.	3157

* الجداول القياسية والتجميعية مرتبة أبجدياً وأردفت بمراجعها حيث يلزم.

جدول رقم	عنـوان الجـدول	صفحة رقم
٢٤	حجوم الجزيئات.	3158
٢٥	حرارة التبخر للبخار المشبع.	3159
٢٦	الحركة الحرارية القياسية لمركبات غير عضوية.	3160
٢٧	درجات حرارية مهمة مبينة بمقاييس الحرارة المختلفة.	3180
٢٨	الرطوبة النسبية المئوية.	3181
٢٩	الشوائب الكيميائية لبعض الدهون الشائعة.	3182
٣٠	ضغط البخار المتزن للماء عند درجات حرارة مختلفة.	3183
٣١	ضغط بخار الهواء.	3184
٣٢	الطاقة الحرة للعناصر الصلبة والسائلة عند درجات حرارة مختلفة.	3185
٣٣	الطاقة الحرة للعناصر الغازية عند درجات حرارة مختلفة.	3187
٣٤	الطاقة الحرة لمركبات الكربون الغازية.	3190
٣٥	طاقة تفكك الروابط الكيميائية.	3192
٣٦	طيف الإشعاع الكهرومغناطيسي.	3193
٣٧	العناصر الكيميائية.	3194
٣٨	القواعد النظرية للتحاليل النوعية.	200
٣٩	قيم الأس الهيدروجيني لمختلف المواد.	3201
٤٠	القيم السعرية الحرارية لبعض المواد.	3202
٤١	القيم الطبيعية لمكونات الدم ذات الأهمية السريرية.	3203
٤٢	القيم المختلفة لثابت الغاز المثالي.	3205
٤٣	العوامل المختزلة الشائعة.	3206
٤٤	الكثافة النسبية وحجم الماء عند درجات حرارة مختلفة.	3207
٤٥	الكثافة والأوزان النوعية للغازات.	3209
٤٦	كثافة بعض المركبات الكيميائية.	3210
٤٧	الكميات الطبيعية ووحداتها.	3212
٤٨	الكواشف الحمضية القاعدية.	3214
٤٩	المجموعات الحركيكهربائية.	3215
٥٠	المحتوى التقريبي للثيامين والريبوفلافين.	3216
٥١	المخزون الطبيعي أو الاحتياطي في جسم الإنسان.	3217

جدول رقم	عنـوان الجـدول	صفحة رقم
٥٢	المدى الطيفي للأشعة دون الحمراء والاهتزازية النووية المغناطيسية.	3218
٥٣	المذيبات المألوفة لقياس أطياف الأشعة فوق البنفسجية وأماكن امتصاصها.	3219
٥٤	المضاعفات والأجزاء العشرية.	3220
٥٥	معامل التمدد الخطي لبعض المعادن.	3221
٥٦	معدل الأيض القاعدي حسب الوزن والجنس.	3222
٥٧	معدل استهلاك الطاقة لمختلف الأنشطة.	3224
٥٨	معدلات أيض باسال حسب الوزن والجنس.	3225
٥٩	مقارنة بين المكونات التقريبية لحليب الإنسان وحليب البقر.	3227
٦٠	مكونات البول.	3228
٦١	مكونات البول خلال الصيام.	3230
٦٢	مكونات العصارة الصفراوية في الإنسان.	3231
٦٣	مكونات المينا والعاج لسن الإنسان.	3232
٦٤	مواقع حزم امتصاص الأطياف الالكترونية.	3233
٦٥	ناتج التأين للماء في درجات حرارة مختلفة.	3234



ابْتِنَاءٌ (أيْض البناء) ANABOLISM

يعتبر الابتناء أحد نوعين من الأيض (وهو مصطلح يشمل معناه كل التحولات الكمياوية، وتحولات الطاقة العديدة التي تتم في الخلية الحية)، ويَرْمُزُ إلى العمليات التي يتم فيها تخليق الجزيئات العملاقة من المواد الغذائية البسيطة. فالابتناء إذا يُغاير عمليات الأيض الهدمي أو الانتقاض (Catabolism)، والذي يشمل عمليات الهدم للجزيئات العملاقة لتتحول إلى جزيئات أصغر. ومن عمليات الابتناء تخليق البروتين والذي عادة يتطلب طاقة تتيسر في الخلايا على شكل طاقة كيماوية مخزونة في مركبات الفوسفات ذات الطاقة العالية، والتي تتكون بدورها نتيجة للطاقة المنطلقة خلال الأيض الهدمي في عمليات انحلال سكر الجلوكوز ودورة كربس والأكسدة الفوسفورية.

وتشاهد حالات اتزان بين الأيض الابتنائي والانتقاض في الخلايا غير النامية لتصبح الخلية في حالة ثبات، إلّا أنها بعيدة عن حالة الاتزان الكيماوي.

أما في حالة الخلايا النامية فإن عمليات الابتناء تسود على عمليات الانتقاض، وإن كانتا نشطتين كل على حدة.

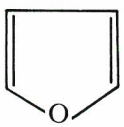
أما في حالة موت الخلية أو الكائن فإن عمليات الابتناء تتوقف تماماً غير أن بعض عمليات الانتقاض قد تستمر (تحلل ذاتي).

الإثيرات مركبات مشتقة من الماء بإحلال مجموعتي ألكيل محل ذرتي الهيدروجين، أو مشتقة من الكحولات بإحلال مجموعة ألكيل محل ذرة الهيدروجين الموجودة في مجموعة الهيدروكسيل. والصيغة العامة لها هي: $(C_nH_{2n+2}O)$

$H - O - H$	$R' - O - R$	$R' - O - H$
ماء	إثير	كحول

والإثير إما أن يكون **بسيطاً** وهو الذي تكون فيه مجموعتا الألكيل متشابهتين مثل إثير ثنائي ـ إثيل، أو **مختلطاً** وهو الذي يحتوي على مجموعتي ألكيل مختلفتين مثل إثير مثيل إثيل. وهناك أمثلة من الإثيرات الحلقية مثل الفوران، ١، ٤ ـ داي أوكسان وأكسيد الإثيلين وغيرها:

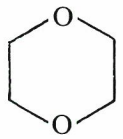
$CH_3 - CH_2 - O - CH_2 - CH_3$	$CH_3 - O - CH_2CH_3$
إثير ثنائي ـ إثيل	إثير مثيل إثيل



فوران



أكسيد الإيثيلين



١، ٤ ـ داي أوكسان

وتتواجد الإثيرات في الطبيعة في بعض النواتج الطبيعية مثل الفانيلين، والسابونين والفلاڤون والمورفين والتيربين والسكر والنشا والسليلوز وغيرها.

● **التسميـــة:**

١ ـ **النمط الشائع**: كثيراً ما تسمى الإثيرات بأسماء شائعة، وذلك لسهولة اشتقاق مثل هذا الاسم، والذي يتم عادة بتسمية المجموعتين المرتبطتين بذرة الأكسجين وإتباعها بكَلمة إثير (عند التسمية باللغة العربية يفضل أن تسبق كلمة إثير أسماء مجموعات الألكيل المشار إليها).

$C_2H_5 - O - C_2H_5$

إثير ثنائي ــ إثيل

$CH_3 - O - C_2H_5$

إثير إثيل ــ مثيل

$CH_2 = CH - O - CH = CH_2$

إثير ثنائي فنيل

$$C_6H_5 - O - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CH_3$$

إثير فنيل ــ ثلاثي بوتيل

٢ ــ نمط جنيف: نادراً ما يستخدم نمط جنيف في تسمية الإثيرات البسيطة. ولكن هذاالنمط ذو فائدة في الإثيرات المعقدة، وحينما يكون هناك أكثر من رابطة إثيرية واحدة. وتعتبر الإثيرات في هـذا النمط مشتقات الكوكسي للألكانات أو الألكينات أو الأرينات.

$CH_3-O-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H_2-OCH_3$

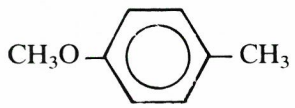
٢،١ ــ ثنائي ميثوكسي إيثان

$$\overset{1}{C}H_3 - \underset{\displaystyle OCH_3}{\overset{\displaystyle 2}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}H - \overset{3}{C}H_2 - \overset{4}{C}H_2 - \overset{5}{C}H_3$$

٢ ــ ميثوكسي ــ بنتان

$CH_3 - O - \overset{1}{C}H = \overset{2}{C}H - \overset{3}{C}H_3$

١ ــ ميثوكسي ــ ١ ــ بروبين



١ ــ ميثوكسي ــ ٤ ــ مثيل بنزين

● **الخـواص الطبيعيـة:**

تغلي الإثيرات في درجات حرارة أقل من درجة غليان الكحولات التي اشتقت منها أو تلك التي تقاربها في الوزن الجزيئي. وهي تماثل الألكانات المقابلة لها في الوزن الجزيئي من حيث درجة غليانها. وعلى سبيل المثال فإننا نجد أن درجة غليان إثير ثنائي ــ الإثيل هي ٣٤,٥١°م، أما البنتان العادي فهو يغلي

عند ٣٦,٠٧°م (الوزن الجزيئي لكليهما ٧٤,١٢). ويرجع ذلك إلى أن الإثيرات مثل الألكانات، مواد بسيطة وغير متضاعفة في الحالة السائلة، بعكس الكحولات التي توجد على هيئة جزيئات متجمعة بينها روابط هيدروجينية.

● **الخواص الكيميائية:**

الإثيرات مركبات خاملة من حيث قدرتها على التفاعلات الكيميائية إذا ما قورنت بالكحولات. وهي تقارب الألكانات في هذا الصدد، إذ انها لا تتفاعل مع فلز الصوديوم، كما أنها لا تتأثر تحت الظروف العادية بالأحماض المركزة أو القلويات، وهي تقاوم فعل العوامل المؤكسدة.

١ ـ كسر الرابطة الإثيرية:

(أ) بواسطة الأحماض الهالوجينية: عند تسخين الإثير مع الأحماض الهالوجينية وخاصة مع كمية زائدة من حمض الهيدرويوديك، يتفكك إلى جزيئين من هاليد الألكيل. أما إذا استخدم مكافىء واحد من حمض الهيدرويوديك تحت ظروف معتدلة، فإن الإثير يعطى خليطاً من هاليد الألكيل والكحول، فإذا كانت إحدى المجموعتين المتصلتين بالأكسجين هي مجموعة مثيل والأخرى مجموعة ألكيل أعلا منها بحيث لا تكون مجموعة ثالثة فإن الناتج يحتوي على خليط من الكحول ويوديد المثيل.

$$CH_3 - O - CH_3 + 2HI \rightarrow 2CH_3I + H_2O$$

$$CH_3 - O - CH_2 - CH_2 - CH_3 + HI \rightarrow CH_3I + HO - CH_2 - CH_2CH_3$$

● **طريقة تزايسل:**

ويستخدم هذا التفاعل في التقدير الكمي لمجموعة المثوكسيل الموجودة في الإثيرات الأروماتية وتعرف هذه الطريقة باسم مكتشفها «تزايسل Zeisel» وتعتمد هذه الطريقة على تسخين وزن معلوم من المادة مع كمية زائدة من حمض الهيدرويوديك. ويُستقبل يوديد المثيل (درجة غليانه ٤٤°م) الناتج في محلول

كحولي من نترات الفضة، ثم يُقدر وزن هاليد الفضة المترسب، ومنه تحسب النسبة المئوية لمجموعة المثوكسيل في الإثير.

(ب) **بواسطة هاليدات الفوسفور**: ويمكن كذلك كسر الرابطة الإثيرية بتفاعل هذه المركبات مع هاليدات الفسفور عند درجة حرارة مرتفعة في أنبوبة مقفلة، حيث تتحلل إلى كلوريدات الألكيل

$$C_2H_5 - O - C_2H_5 + PCl_5 \rightarrow 2C_2H_5Cl + POCl_3$$

٢ ـ تتفاعل الإثيرات مع خامس كبريتيد الفسفور لتعطي مركبات تعرف بالثيواثيرات

$$5\ C_2H_5 - O - C_2H_5 + P_2S_5 \longrightarrow 5\ C_2H_5 - S - C_2H_5 + P_2O_5$$

٣ ـ **الخواص القاعدية للإثيرات**: تعتبر هذه المركبات قاعدية من حيث قدرتها على الاتحاد مع الأحماض المعدنية القوية وذلك لأن ذرة الأكسجين فيها تلعب دور قاعدة لويس، وتكون حينئذ أملاح أكزونيوم (Oxonium)، وهذه يمكن مقارنتها بأملاح الأمونيوم.

وتكون أملاح الأكزونيوم ثابتة فقط في وسط حمضي قوي،

$$CH_3 - O - CH_3 + HCl \rightarrow CH_3 - \overset{\oplus}{\underset{\underset{H}{\vdots}}{O}} - CH_3\ Cl^{\ominus}$$

ولكنها تتحول بالماء إلى مكوناتها، ويُعزى ذوبان مركبات جرينيارد في الأثير إلى تكون مثل هذه المركبات:

$$C_2H_5 - \ddot{O} - C_2H_5$$

$$R - Mg - X$$

$$C_2H_5 - \ddot{O} - C_2H_5$$

● **طـرق التحضيـر:**

١ ــ نزع الماء من الكحول:

(أ) طريقة وليمسون المستمرة: (Williamson Continuous Method)، يتفاعل حمض الكبريتيك المركز مع كمية زائدة من الكحول الإثيلي عند درجة حرارة ١٤٠°م، وتتكون أولاً كبريتات الإثيل الهيدروجينية، وهذه تتفـاعل بدورها مع الكمية الزائدة من الكحول عند التسخين لتعطي الإثير وحمض الكبريتيك.

$$CH_3CH_2OH + H_2SO_4 \rightarrow CH_3CH_2 \cdot OSO_2OH + H_2O$$

$$\downarrow \quad CH_3CH_2OH,\ 140^{o}$$

$$H_2SO_4 + CH_3CH_2 - O - CH_2CH_3$$

إثير

يلاحظ من هذه المعادلات أن حمض الكبريتيك، يتكون ثانية كأحد نواتج هذا التفاعل ويتفاعل مرة أخرى مع كمية جديدة من الكحول، ومن هنا أطلق على هذه الطريقة بأنها مستمرة. ولكن من الناحية العملية، لا بد وأن نلاحظ بأن تركيز الحمض المستخدم يقل تدريجياً وذلك من أثر الماء الناتج من الخطوة الأولى والذي يؤدي إلى تخفيف هذا الحمض وتقليل فعاليته.

ولا تستخدم هذه الطريقة في معظم الكحولات ذات درجات الغليان المرتفعة وخاصة إذا كانت كحولات ثانوية أو ثالثية، وذلك لقابليتها العالية لفقد جزيئة ماء وتكوين الألكين المقابل.

(ب) باستخدام أكسيد الألومنيوم الساخن: يمكن أن ينزع الماء بإمرار بخار الكحول على أكسيد الألومنيوم الذي يوضع في أنبوبة حرارتها ٣٦٠°م، ليتكون الإثير. ويلاحظ أن رفع درجة الحرارة أكثر من هذا المقدار يؤدي إلى تكوين الإثيلين بدلاً من الإثير.

٢ ــ اصطناع وليمسون: (Williamson's Synthesis)

تستخدم هذه الطريقة في تحضير الإثيرات البسيطة والمختلطة في حالتها

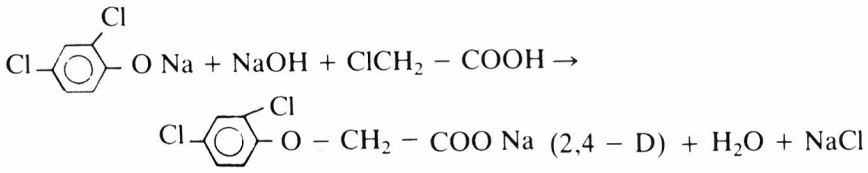
النقية. وتعتمد على تفاعل هاليدات الألكيل مع الكوكسيد الصوديوم، وبهذا يمكن تحضير إثير ثنائي ـ الاثيل مثلاً بتسخين محلول إيثوكسيد الصوديوم في الكحول مع يوديد الاثيل.

$$R - O\,Na + R' - X \rightarrow R - O - R' + NaX$$

$$C_2H_5O\,Na + C_2H_5\,I \rightarrow C_2H_5 - O - C_2H_5 + NaI$$

إثير يوديد الإثيل إيثوكسيد الصوديوم

وتستخدم هذه الطريقة كذلك في تحضير بعض الإثيرات الفينولية، ومن أمثلتها تحضير قاتل الأعشاب الضارة (٢، ٤ ـ د).



ويمكن استخدام هاليدات الأريل المنشطة مثل ٢، ٤ ـ ثنائي نيترو ـ كلوروبنزين أو حتى الكلوروبنزين نفسه رغم قلة فعاليته كمشتق هاليدي. ويستخدم الأخير مع الفينول في تحضير إثير ثنائي ـ الفنيل (درجة غليانه ٢٥٩°م) والذي يستخدم كوسط ناقل للحرارة.

٣ ـ تميّوه الألكينات:

تعتبر طريقة تميوه الألكينات في وجود حفّاز (Catalyst)، هي أكثر الطرق استخداماً لتحضير الإثيرات صناعياً، وينتج من هذه الطريقة الكحول والإثير

$$3C_nH_{2n} + 2H_2SO_4 \rightarrow (C_nH_{2n+1})\,HSO_4 + (C_nH_{2n+1})_2SO_4$$

(A) (B)

ألكين كبريتات الألكيل الهيدروجينية (A) كبريتات ثنائي الألكيل (B)

$$(A) \text{ or } (B) + H_2O \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + H_2SO_4$$

كحول

$$(A) \text{ or } (B) + (C_nH_{2n+1})OH \rightarrow (C_nH_{2n+1})_2O + H_2SO_4$$

كحول إثير

ويمكن التحكم في ظروف التفاعل لزيادة كمية الإثير الناتج. هذا وتستخدم هذه الطريقة في صناعة الإثيرات البسيطة والمختلطة، وتعتبر أرخص الطرق لتحضير أنواع متعددة من الإثيرات لاستخدامها في أغراض مختلفة. ويزيد من أهمية هذه الطريقة اعتمادها على الألكينات التي يمكن الحصول عليها من الغاز الطبيعي أو النفثا بعد نزع الهيدروجين منها.

● **استخدامات الإثيرات:**

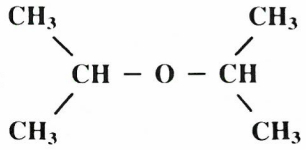
هناك العديد من الاستخدامات لهذه المجموعة من المركبات، ولكن أهم هذه الاستخدامات هو استخدامها كمذيب عضوي، سواء كان ذلك أثناء إجراء التفاعل، أو الاستخلاص أو غيرها. ولهذا فإن ما يراعى عند صناعتها هي مسألة التكاليف أكثر من موضوع النقاوة. ويتركز الإنتاج في هذه المجموعة على الإثيرات الألكيلية البسيطة. ويمكن التحكم في قدرتها على الإذابة بتنويع مجموعات الألكيل. وهناك، الإثيرات المكلورة و«السيلوزولف» و«الكاربيتول». وتستخدم الإثيرات أحياناً في حماية بعض الزمر الفعالة أثناء التفاعلات، وكذلك في الطب وصناعة العقاقير، مثل استخدامها كمخدر. ويعتبر الكودايين هو إثير المثيل المشتق من المورفين.

١ ـ إثير المثيل: (Methyl Ether : $CH_3 - O - CH_3$)

درجة غليانه ($-٢٤°$م)، ويشحن كغاز مضغوط ويستخدم بشكل رئيسي كدافع للرذاذ وكذلك كمادة مجمدة، يمكن لها أن تؤدي إلى تجمد المأكولات مباشرة. ويمكن التعرف على هذا المركب في طيف الأشعة دون الحمراء بمشاهدة التردد عند «١٤٦٥ سم$^{-١}$» الناتج عن الانحناء المتناسق للحركة الاهتزازية للكربون والهيدروجين، وكذلك بمشاهدة حركة اهتزازية عند (١١٠٠ سم$^{-١}$) للكربون والاكسجين، كما أنه يمكن الاستدلال على هذا المركب من طيف الرنين النووي المغناطيسي وذلك بالتعرف على اهتزازة مجموعة المثيل

والملاصقة للاكسجين في منطقة بين دلتا (٣ ــ ٤) جزء من المليون وذلك لأن ذرة الاكسجين تجذب المدارات تجاهها مما يزيد من تعرية هذه البروتونات (De-shielding) فيتطلب الأمر طاقة أقل لاحداث اهتزازة مجموعة المثيل.

٢ ــ اثير أيزو بروبيل: (Isopropyl Ether):



مركب كيميائي يغلي عند ٦٩°م وينصهر عند (ــ ٦٠°م) ويحضر هذا المركب كناتج جانبي من صناعة كحول الايزوبروبيل ويستخدم كمذيب رخيص وكذلك في عمليات الاستخلاص (Extraction) كما يستخدم لتقليل خاصية الطرق في الوقود حيث يتم ذلك بخلطه مع الوقود لزيادة الرقم الأوكتيني. ويمكن الاستدلال على هذا المركب من طيف الأشعة دون الحمراء بمشاهدة تردد قوي آخر في المنطقة (٢٨٠٠ ــ ٣٠٠٠ سم$^{-1}$) ناتج عن الحركة الاهتزازية المتناظرة للكربون والهيدروجين، وتردد قوي آخر في المنطقة (٣٣٥٦ سم$^{-1}$) ناتج عن الحركة الاهتزازية غير المتناظرة للكربون والهيدروجين، وكذلك مشاهدة حركة اهتزازية للانحناء المتناسق للكربون والهيدروجين. أما فيما يتعلق بطيف الرنين النووي المغنطيسي فبالامكان مشاهدة اهتزازة مجموعة المثيل في منطقة دلتا (٣ ــ ٤) جزء من المليون كما أوضحنا في المركب أعلاه.

٣ ــ جلايكول ثنائي الايثيلين: (Diethylene Glycol)

$$HO - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - OH$$

يغلي هذا المركب عند درجة ٢٤٥°م، ويذوب في الماء ولا يذوب في الهيدروكربونات ويستخدم كمذيب (Solvent) للأصباغ والسيليلوز ويتم تحضيره بتسخين الجلايكول مع حمض الفوسفوريك.

إن الاستدلال على هذا المركب بطيف الأشعة دون الحمراء يتم بمشاهدة تردد قوي في المنطقة (٢٨٠٠ ــ ٣٠٠٠ سم$^{-1}$) ناجم عن الحركة الاهتزازية المتناسقة (Symmetrical) للكربون والهيدروجين واهتزازة بين المنطقة (٣٣٠٠ ــ

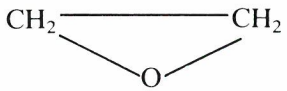
٣٤٠٠ سم$^{-1}$) ناتجة عن الحركة الاهتزازية غير المتناسقة (Asymmetrical) للكربون والهيدروجين مع مشاهدة إشارة عند (١٤٠٠ ــ ١٤٨٠ سم$^{-1}$) نتيجة للانحناء المتناسق الناتج عن الحركة الاهتزازية للكربون والهيدروجين، كما يشاهد تردد في المنطقة (١٠٠٠ ــ ١٢٠٠ سم$^{-1}$) نتيجة للحركة الاهتزازية غير المتناسقة للكربون والاكسجين. كذلك لوجود ترددات ناجمة عن ذرتي الاكسجين والهيدروجين في المنطقة فوق (٣٠٠٠ سم$^{-1}$).

أما فيما يتعلق بطيف الرنين النووي المغناطيسي فيلاحظ تواجد ترددين لمجموعتي الاثيل في منطقة دلتا (٤ ــ ٥) جزء من المليون بحيث يكون للتردد الأول أربع إشارات ناتجة عن تقسيم المجموعة الأولى من ذرات الهيدروجين للمجموعة الثانية وذرة الهيدروجين الملاصقة للاكسجين طبقاً للقانون: عدد التقسيم = عدد ذرات الهيدروجين + ١ = ٣ + ١ = ٤، أما بالنسبة للمجموعة الثانية فتتأثر فقط بالهيدروجين الملاصق لها ويكون تأثير الهيدروجين الملاصق قليلاً فنجد لها تردداً مكوناً من ثلاث إشارات طبقاً للقانون ٢ + ١ = ٣. ويشاهد كذلك تردد في منطقة دلتا (٦ ــ ٧) جزء من المليون ناجمة عن بروتون مجموعة الهيدروكسيل.

● **إثيرات حلقية:**

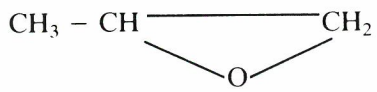
(أ) أكسيد الإثيلين، ودرجة غليانه ١٣ ــ ١٤°م،

Ethylene Oxide (epoxyethane)



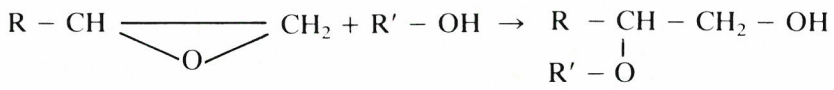
(ب) أكسيد البروبيلين، ودرجة غليانه ٣٤°م،

Propylene Oxide
[epoxypropane]



هذان الإثيران لا لون لهما، وسريعا التطاير وشديدا الاشتعال، ويفوق إنتاجهما إنتاج أي إثير آخر. وعلى خلاف الاثيرات العادية والتي تتميز بقلة فعاليتها

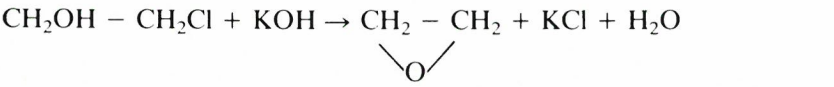
الكيميائية، فإن هذه الإثيرات تحتوي على حلقة ثلاثية مشدودة، لذا فإن لهذه الإثيرات ميلاً كبيراً للتفاعلات التي تؤدي إلى فتح هذه الحلقة وإراحتها من الشد الذي تعاني منه. لذا نجدها تتفاعل بسهولة مع الكحولات والأمينات والكثير من الكواشف النيوكليوفيلية.



وتستخدم هذه الأكاسيد كمواد مبخرة أو مدخنة، ويعود ذلك لقدرتها على قتل بعض الكائنات الحية.

وتجدر الإشارة هنا إلى أنه عندما ترتبط ذرة أكسجين بذرتي كربون في سلسلة فإن هذه المركبات يسبقها عادة المقدمة (Epoxy).

ويحضر أكسيد الاثيلين، مثلاً، كما يلي:



ويستخدم أكسيد الاثيلين في الصناعة لتحضير مركبات عديدة مثل الجلايكول والكحول وبعض البلمرات.

ويمكن الاستدلال على نمط هذه المركبات بطيف الأشعة دون الحمراء بمشاهدة تردد في المنطقة (١١٠٠ ــ ١٢٠٠ سم$^{-1}$) ناجم عن الحركة الاهتزازية غير المتناسقة (Asymmetrical) لذرتي الكربون والاكسجين، ومشاهدة حركات اهتزازية متناسقة وغير متناسقة في المنطقة (٢٨٠٠ ــ ٣٤٠٠ سم$^{-1}$) لرابطة الهيدروجين والكربون.

أما في طيف الرنين النووي المغناطيسي فنشاهد تردداً في المنطقة (٤ ــ ٥) جزء من المليون نتيجة لملاصقة الاكسجين للمجموعات الهيدروكاربونية.

أجار ــ أجار (غذاء هلامي لاستنبات البكتريا) AGAR AGAR

يطلق عليه الآن اسم أغار. وهو مادة هلامية تحضر من أصناف مختلفة من الطحالب الحمراء التي تنبت في المياه الآسيوية. إن الناتج المحضر يظهر على شكل أقراص، حبيبات خشنة، شظايا طويلة أو طبقات خفيفة. تستعمل هذه المادة إما وحدها أو باتحادها مع مختلف المواد المغذية كوسيط لعملية زرع البكتريا ومختلف الفطريات.

أجسام جولجي GOLGI-BODIES

توجد هذه الأجسام في الخلايا النباتية والحيوانية. وتظهر تحت المجهر الإلكتروني على شكل قطع شبيهة بالشبكة الإندوبلازمية الملساء وتكون متلاصقة مع بعضها البعض بقرب النواة.

وتظهر هذه الأجسام بشكل جلي في الخلايا ذات النشاط الإفرازي، إذ تعمل أجسام جولجي على خزن مستهلات الإنزيمات غير النشطة لحين الحاجة إليها. ويتم تخليق تلك الانزيمات غير النشطة في الشبكة الإندوبلازمية الملساء ومن ثم تنتقل إلى أجسام جولجي. ومنها تفرز خارج الخلية حيث يحدث لها بعض التحورات لتتحول بعدها إلى إنزيمات نشطة. فمثلاً نجد أن التربسينوجين (البروتين المولد للتربسين)، والكيموتربسينوجين (البروتين المولد لإنزيم الكيموتربسين) تخلق في الشبكة الإندوبلازمية الملساء وتخزن في أجسام جولجي بخلايا البنكرياس حتى تفرز في الإثني عشر عند الحاجة إليها.

كما يعتقد كثير من العلماء بأن تخليق السكريات العديدة من السكريات الأحادية إنما يأخذ مكانه أول الأمر في أجسام جولجي.

وقد دلت الأبحاث على وجود إنزيمات خاصة بأجسام جولجي تختلف عن الإنزيمات الموجودة في الشبكة الإندوبلازمية.

الأجسـام المضادة أو **جلوبيـولينات المنـاعة**، هي بـروتينات تصنعهـا الخلايا الليمفاوية استجابة لوجود جزيئات غريبة عمـلاقة تسمى **مولدات المضاد** أو **مولدات المناعة**.

وتعـد البروتينات وعديد السكريات والأحماض النووية من مولدات المضاد المؤثرة. ويوجه التميز النوعي للأجسام المضادة إلى مركز خاص على مولدات المضاد يسمى **بمحدد مولدات المضاد**.

ولا تستطيع الجزيئات الغريبة الصغيرة أن تحث الخلايا اللمفاوية على تكوين أجسام مضادة. غير أن الوضع يختلف تماماً إذا ما ارتبطت هذه الجزيئات الصغيرة بأخرى عملاقة فإنها تستطيع حينئذ حث الخلايا اللمفاوية على تكوين الأجسام المضادة، وتعد الجزيئات العملاقة في هذه الحالة الحاملة للمجموعات الكيميائية ويطلق حينئذ عليها اسم **مولدات المضاد الجزئي المحدد**. أما ما تحمله من جزيئات صغيرة فتسمى **مولدات المضاد الجزئي** وتفرز الأجسام المضادة من خلايا البلازما الناتجة عن خلايا بيتا الليمفاوية.

ويوجد في مصل الثدييات ثلاثة أنواع من البروتينات تعمل كأجسام مضادة. وفي عام **١٩٦٤** تمت الموافقة الدولية على تبسيط المصطلحات القديمة التي كانت تسمى بها وأن يطلق عليها الأسـماء التاليـة: (I.g.G.)، (I.g.M.) و (I.g.A.).

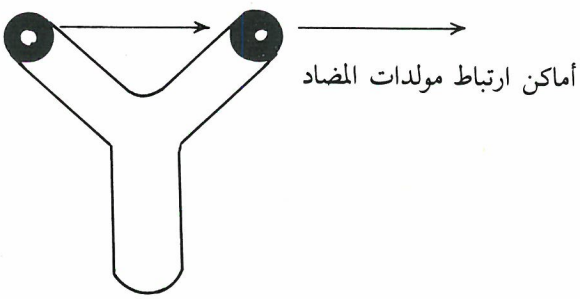
والنوع الأول: (I.g.G.) هو نوع تقليدي من الأجسام المضادة الذي يعطى لحيوان مثل الأرنب مثلاً إذا أردنا تحصينه ضد بروتين بسيط مثل البيومين مصل العجول أو ضد فيروس الأنلفونزا. ولهذا النوع من الأجسام المضادة وزن جزئي يقدر بحوالي **١٦٠,٠٠٠** وقد عرف الكثير عن تركيبه أكثر مما يعرف عن النوعين الآخرين A, M.

أما النوع الثاني (I.g.M.) فله حجم جزئي أكبر ووزنه الجزئي يقدر بحوالي **١٠٠٠,٠٠٠** وهو خاص بالأجسام الغريبة (مولدات المضاد) المتكونة عادة من عديد السكريات.

وقد وجد أنه عند حقن حيوان بمولدات المضاد ويكون عادة بروتيناً نقياً جداً، فإن الجسم سرعان ما يستجيب ويبدأ في تكوين الأجسام المضادة، وقد وجد أن الأجسام المضادة المتكونة في الأيام الأولى عقب الحقن تنتمي إلى الأجسام المضادة من النوع (I.g.M.) وبعد مرور عشرة أيام تقريباً من حقن الحيوان بمولدات المضاد تقل كمية الأجسام المضادة من النوع (M) ويظهر النوع (I.g.G.) ويظل تكوين الأجسام المضادة من النوع (G) في ازدياد حتى يصل إلى أعلى تركيز له في خلال ثلاثة أسابيع.

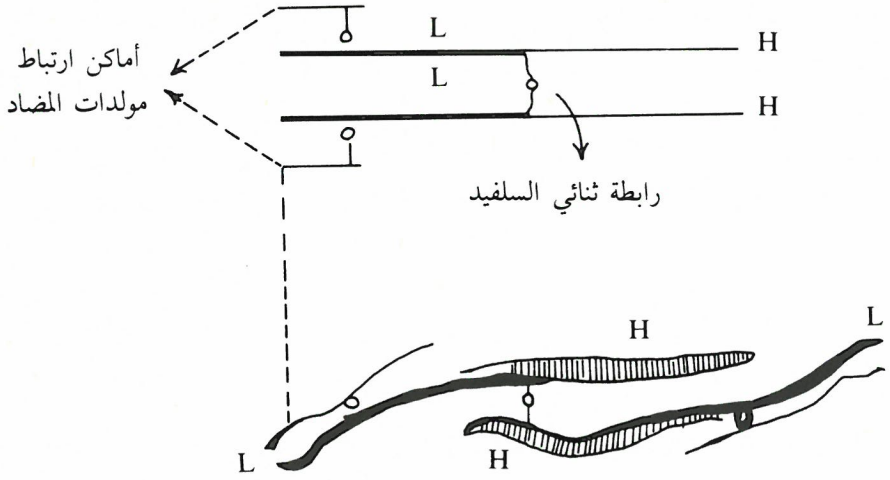
وإذا حقن الحيوان بجرعة أخرى منشطة من مولدات المضاد فإن تركيز الأجسام المضادة يزداد في المصل. وقد أطلق على هذا النوع من الأجسام المضادة اسم جاما جلوبيولين (γ) وهما نوعان (γ^2, $^{75}\gamma$).

وكما ذكرنا أن الوزن الجزيئي لجاما جلوبيولين يقدر بحوالى ١٦٠,٠٠٠ وهو يتكون من ١٤٨٥ فضالة حمض أميني بجانب متراكب صغير من عديد السكريات يكافىء ثلاث عشرة وحدة سكرية. وقد عرفت الأحماض الأمينية المكونة له كذلك أنواع السكريات، إلاّ أن ترتيب تسلسل الأحماض لم يتم معرفته بعد. وقد بينت الدراسات الميكروسكوبية الإلكترونية التي قام بها العالمان روبين فالنتين، ميشيل جرين أن للجسم المضاد (G) شكلاً يشبه الحرف الانجليزي (Y) وأن مولدات المضاد ترتبط بهذه الأجسام عند طرفيها المتشعبين في أماكن خاصة كما هو موضح بالشكل.



كما بين العالم بُورْتَرْ أن (γG) يتكون من أربع سلاسل ببتيدية منفصلة. سلسلتان منهما خفيفتان ويطلق عليهما اسم (L) والسلسلتان الأخريان ثقيلتان

ويطلق عليهما اسم (H)، الوزن الجزيئي للسلسلة الخفيفة (L) ٢٥,٠٠٠، أما الثقيلة فوزنها الجزيئي ٥٥,٠٠٠ والشكل التالي يوضح شكل وارتباط السلاسل.



ومن ارتباط السلاسل الخفيفة والثقيلة أمكن التعرف على أربعة أنواع مختلفة (I.g.D.)، (I.g.E.)، (I.g.A.) و (I.g.M.) والاختلاف فيما بينها يكون في السلسلة الثقيلة (H) وقد وجد النوع (I.g.A.) في الإفرازات مثل اللعاب والدموع ومخاط الشعيبات الهوائية ومخاط الأمعاء، أي أنه يقوم بأول خط دفاع عن الجسم ضد البكتريا والفيروسات، وارتباط الجسم المضاد بمولدات المضاد يشبه ارتباط المادة المتفاعلة مع الانزيم في المركز النشط. وتقدر الطاقة الحرة للربط بحوالي ٦ــ١٥ كيلو سعر حراري لكل جزيء وهو نفس الطاقة اللازمة لارتباط الانزيم والمادة المتفاعلة والروابط المتكونة ضعيفة لاتكافئية فهي عبارة عن ارتباط كهربي ساكن أو روابط هيدروجينية أو قوى فان دير فالس.

● **كيفية تكوين الأجسام المضادة:**

هناك نظريتان لتفسير كيفية تكوين الأجسام المضادة:

□ **النظرية الأولى، وتسمى (النظرية الموجّهة أو المرشدة):** وقد وضعها العالم لينيس بولينج في عام ١٩٤٠ (Linus Pauling) حين افترض بأن مولدات المضاد

تدخل الخلايا الليمفاوية حيث تعمل سطوحها كقوالب تقوم بتوجيه أو طوي السلسلة الببتيدية للجسم المضاد المخلق حديثاً. أي أن الخلية الليمفاوية تصنّع الجسم المضاد على شكل سلسلة ببتيدية ثم يأتي المولد للمضاد ويوجهها ويحورها شكلاً بحيث يكوّن لها مراكز ارتباط خاصة متممة للمراكز الموجودة على سطح مولد المضاد بحيث يسهل الارتباط.

إذن فالجسم المضاد يعتمد في تكوينه النهائي على وجود مولدات المضاد. وإذا ما أفرزت الخلايا الليمفاوية هذه الأجسام المضادة فإنها تستطيع أن ترتبط بمولدات المضاد إذا ما صادفتها في بلازما الدم.

إذن فالنظرية المرشدة تنبىء بأن الجسم المضاد لا يمكن تكوينه في غياب مولدات المضاد.

□ **النظرية الثانية، وتسمى النظرية الاختيارية:** وقد وضعها العالمان ماكفارلين بيرْنِتْ ونيلزْ جِيرْن (Macfarlane Burnet, Niels Jerne) في الخمسينات من هذا القرن.

وقد افترضا أن الأجسام الغريبة أو مولدات المضاد تقوم بتنظيم كمية الأجسام المضادة الناتجة بمعنى أن الأجسام المضادة ومراكز ارتباطها تكون موجودة أصلاً في غياب مولدات المضاد. وكل عمل الأخير هو التحكم في تكوين الكمية اللازمة من الأجسام المضادة.

وقد فسّر العلماء نيلز جيرن (Niels Jerne)، ماكفارلين بيرنت (Macfarlane Burnet)، دافيد تالماج (David Talmage)، وجوشا ليدربرج (Josha Lederberg) نظرية الاختيار على النحو التالي:

أولاً: الخلايا المكونة للأجسام المضادة لها ترتيب فريد للقواعد النيتروجينية المكونة لحمضها النووي (حدن DNA) والذي ينعكس على ترتيب الأحماض الأمينية المكونة للسلسلة الببتيدية للجسم المضاد. أي أن نوعية الجسم المضاد تتحدد بترتيب وضع الأحماض الأمينية في سلسلته وتظل هذه الخلية مرغمة على صناعته.

ثانياً: الخلية الواحدة تنتج أجساماً مضادة من نوع واحد ويحدد هذا النوع من الأجسام المضادة حتى في غياب الجسم مولد المضاد وإذا دخل مولد المضاد إلى الجسم فإنه يُحمل إلى العقد الليمفاوية حيث تلقف جزءاً منه الخلايا اللاقمة للجراثيم والباقي يقابل الخلايا الليمفاوية في الإنقسام بسرعة ليتكون من ٨ ــ ١٠ أجيال جديدة، وبينما هي تنقسم يحدث بعض التغيرات في تكوينها السيتوبلازمي إذ تظهر الشبكة الاندوبلازمية أكثر كثافة. إذ انها مكان تصنيع الأجسام المضادة ومتى اكتملت الشبكة الإندوبلازمية فيكون هناك خلية بلازمية قادرة على تصنيع وإفراز حوالي ٢٠٠ جزيء من الأجسام المضادة في الثانية الواحدة. هذه المئات من الخلايا الناتجة من الخلية المثارة تكون ما يعرف بالكولون (Clone). ويستطيع كل كولون أن يصنع نفس الأجسام المضادة.

وهناك بعض جزيئات الأجسام المضادة التي توجد محمولة على أسطح الخلايا المولدة للأجسام المضادة. وتوزع الأجسام المضادة على أسطح الخلايا الليمفاوية توزيعاً عشوائياً حراً. فإذا ما تواجد الجسم المولد للمضاد فإنه يرتبط مع الجسم المضاد المكمل له ويتكون نتيجة هذا الارتباط ما يسمى بالقلنسوة والتي تحث الخلية على تكوين أجسام مضادة.

احتراق المتفجرات الفجائي EXPLOSIVE DEFLARATION

تتصف المتفجرات الخفيفة (Low Explosives) بمعدل تفاعل يتزايد بصورة طردية تقريباً مع الضغط (كنتيجة لتأثير الضغط على درجة حرارة السطح)، ولكن هذا المعدل يبقى دائمًا أقل بمرتبة أو اثنتين من المتفجرات القوية (Detonating Explosive)، ويتحدد المعدل النهائي للتفاعل والضغط في المتفجرات الخفيفة الحبيبية أو المسماة بالمتفجرات المسيِّرة (Low Explosive) بسطح الاشتعال الفعال وبالحد الأعلى لدرجة حرارة السطح. ويظهر على منحنى الضغط ــ الزمن (ض ــ ز) للمتفجرات المسيِّرة (Propellant) نهاية عظمى وتظهر هذه النهاية عادة عند ضغط أقل من ٥٠٠٠ رطل لكل بوصة مربعة.

وإذا ما تمكنا من تنظيم هندسة المتفجر المسير وحجمه فإنه بالمستطاع التحكم ـ وإلى حد بعيد ـ في طبيعة منحنى الضغط ـ الزمن (ض ـ ز) المصحوب بانفجار هذا النوع من المتفجرات. وهذه في الحقيقة من أهم المشكلات في تكنولوجيا المتفجرات المسيِّرة (Propellant Technology).

وفي المتفجرات الخفيفة نرى أن المعدلات المنخفضة نسبياً لتزايد ضغطها ولتزايد ضغوطها الذروية إضافة إلى استخدامها في المدافع والصواريخ تكسبها أثراً ناسفاً يستخدم في تعدين الفحم وفي عمليات تفجير تجارية أخرى حيث يكون الأثر الانتفاضي (Heaving Action) أو الضغط المتداوم (Sustained Pressure) والتجزئة المنظمة (Controlled Fragmentation) أموراً مرغوباً فيها.

لقد كان ملح البارود (خليط يتآلف من نترات الصوديوم أو البوتاسيوم والفحم النباتي والكبريت) ولعدة قرون هو المصدر الوحيد للمسحوق المتفجر في كل من المجالين العسكري والتجاري، وقد بقي مستخدماً كمتفجر ناسف بسبب مفعوله القوي في هذا النوع من التفجير. ولسوء الحظ فإنه متفجر خطر جداً بسبب حساسيته الشديدة تجاه مصادر الاشتعال الأولية وخاصة الشرارة واللهب بالاضافة إلى فترة تفاعله الطويلة نسبياً التي تجعل منه متفجراً خطراً لاستخدامه في غبار متفجر أو وسط غازي. مثال ذلك مناجم الفحم الغازية والمغبرة. وفي الوقت الحاضر فإن استخدامه الرئيسي يقتصر على المجال العسكري ـ كمشغل أو كمنصهر ـ وذلك لسهولة اشتعاله ومصاحبة ذلك بلهب حار طوال فترة الاشتعال.

إن مساحيق المتفجرات المسيِّرة اللادخانية والتي شاع استعمالها بجانب المتفجرات الخفيفة، هي متفجرات لا يستغنى عنها في المجال العسكري، إلا أن ارتفاع ثمنها يقلل من قيمتها التجارية. وقد كثر استعمال الفائض لدى الحكومات من المتفجرات اللادخانية لاثارة حساسية المتفجرات السائلة (Slurry Explosives) المستخدمة في التفجيرات التجارية. كما تعد المساحيق

اللادخانية أساس عمل معظم سلاح المدافع والأسلحة الصغيرة وذخيرة الصواريخ. ويوجد من المساحيق اللادخانية ثلاثة أنواع عامة:

١ ـ المساحيق أحادية الجزء الرئيسي، وفيها يعتبر النيتروقطن المكون الرئيسي.
٢ ـ المساحيق ثنائية الجزء الرئيسي، ويعتبر النيتروقطن في المقام الأول الجزء الرئيسي ثم النيتروجلسرين.
٣ ـ المساحيق ثلاثية الجزء الرئيسي، وتتكون بصورة رئيسية من النيتروجوانيين والنيتروجليسرين والنيتروسللوز.

الأحماض ACIDS

الأحماض مواد عضوية أو غير عضوية تتميز بطعم حمضي في محلول مائي. كما أنها تغير لون ورق عباد الشمس الأزرق إلى الأحمر، وتصدر غاز الهيدروجين عند تفاعلها مع بعض المعادن النشطة كالخارصين والمغنزيوم. من أهم خصائص الأحماض أنها تتفاعل مع المواد القلوية لتنتج مواد محايدة. وتتميز قوة الأحماض بإعطاء ألوان مختلفة للمؤشرات (Indicators)، كذلك يعرف الحمض بأنه المادة التي تؤدي إلى زيادة تركيز أيونات الهيدروجين (H^+) أو أيونات الهيدروجين المائية (H_3O^+) في محلول مائي.

مثال: $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

كما نجد أحياناً أن بعض الأحماض لا تحتوي على هيدروجين، كما هي الحال في غاز ثاني أكسيد الكربون

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$$

حمض الكربون

$$H_2CO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$$

ويوجد في السوق التجارية عدد كبير من الأحماض، وهي تحضر بطرق مختلفة نذكر منها على سبيل المثال:

١ ــ تفاعل ملح مع حمض ذي درجة غليان أعلى من الحمض المراد تحضيره. فمن المعلوم أن درجة غليان حمض كلور الماء أقل من درجة غليان حمض الكبريتيك. لذلك فعندما يتفاعل حمض الكبريتيك مع ملح الطعام ينتج حمض كلور الماء وفقاً للتفاعل التالي:

$$H_2SO_4 + NaCl \rightarrow HCl + NaHSO_4$$

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

٢ ــ إضافة الماء إلى أكسيد غير معدني مما يؤدي إلى حمض غير مائي (Acid Anhydride):

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

٣ ــ طرق خاصة. هناك العديد من الطرق الخاصة التي يمكن بواسطتها تحضير الأحماض. فمثلاً يمكن تحضير حمض النتريك بأكسدة غاز الأمونيا باستعمال العوامل الحافزة. كذلك يمكن الحصول على حمض كلور الماء كناتج ثانوي نتيجة تفاعل المركبات الهيدروكربونية مع الكلور.

يمكن تصنيف الأحماض على أساس أحماض معدنية وأحماض عضوية:

١ ــ **الأحماض المعدنية**: وتشمل حمض النتريك HNO_3، وحمض الكبريتيك H_2SO_4، وحمض كلور الماء أو الهيدروكلوريك HCl، وحمض الفوسفور H_3PO_4، وغيرها من الأحماض.

٢ ــ **الأحماض العضوية**: تحتوي الأحماض العضوية على ذرة أو عدة ذرات من الكربون إلى جانب جذر أو عدة جذور كربوكسيلية $-COOH$، لذلك فإنها تسمى بالأحماض الكربوكسيلية.

نذكر من هذه الأحماض، حمض النمل (Formic acid) HCOOH، وحمض الخل (Acetic acid) CH_3COOH، وحمض البروبانويك (Propionic acid) C_2H_5COOH.

وتسمى الأحماض التي تحتوي على عدد كبير من ذرات الكربون بالأحماض الدهنية، وهي تشتق عادة من الشحوم والزيوت. نذكر على سبيل المثال حمض النخـل (Palmitic acid) $C_{15}H_{31}$ COOH، وحمض الـشمـع (Stearic acid) $C_{17}H_{35}COOH$.

وهناك بعض الأحماض العضوية التي تحتوي على جذر كربوكسيلي واحد وتكون غير مشبعة. نذكر منها على سبيل المثال:

حمض الأكريليك (Acrylic acid) $CH_2 = CH\ COOH$

وحمض الأوليك (Oleic acid) $CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7COOH$

من جهة أخرى نجد هناك بعض الأحماض التي تحتوي على جذري كربوكسيل، نجد منها:

حمض الاكساليك (Oxalic aicd) $COOH \cdot COOH$

وحمض المالونيك (Malonic acid) $COOH \cdot CH_2\ COOH$

وتسمى الأحماض العضوية التي تحتوي على البنزين بالأحماض العطرية، مثل حمض البنزويك (Benzoic acid) C_6H_5COOH والموجود في التـوت البري والذي يستعمل كحافظ للمواد الغذائية.

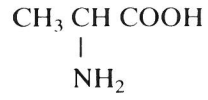
يعتبر الفينول C_6H_5OH حمضاً عضوياً حيث يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم ليشكل فينوكسيد الصوديوم

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

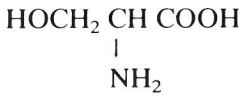
تسمى الأحماض التي تحتوي على النتروجين بالأحماض الأمينية وعددها لا يقل عن ٢١ حمضاً تنجم عن تفكك البروتينات المعقدة وتحتوي جميعها على جذر كربوكسيلي واحد على الأقل، نذكر منها:

جلايسين (glycine) $NH_2\ CH_2\ COOH$

ألانين (alanine)



سيرين (serine)



● **النظريات المختلفة المتعلقة بتعريف الأحماض:**

١ ــ **نظرية أرينوس: (Arrhenius Concept)**، لقد عرّف أرينوس الحمض على أنه أي مادة تؤدي إلى زيادة تركيز أيون الهيدروجين في المحلول المائي H_3O^+:

$$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$$

كذلك فإن الأكاسيد المعدنية تؤدي عند انحلالها في الماء إلى محلول حمضي:

$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$ حمض الكبريتات

$H_2SO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HSO_3^-$

٢ ــ **نظرية برونستد ــ لوري: (Bronsted-Lowry)**، لقد عرف برونستد ولوري الحمض على أنه أي مادة تعطي بروتوناً أوعدة بروتونات إلى مادة أخرى:

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

وتسمى المادة التي تأخذ البروتون بالمادة القلوية.

يعتبر مفهوم برونستد ولوري للأحماض أكثر شمولاً من تعريف أرينوس، حيث أنه ليس من المفروض أن يكون الحمض في محلول مائي كماهي الحال في تفاعل غازات كلور الهيدروجين والأمونيا:

$$HCl + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

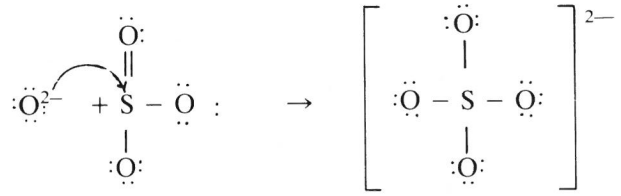
وبناء على ذلك، فإنّ غازالأمونيا يعتبر قلوياً.

٣ ـ نظرية لويس: (Lewis)، على الرغم من شمولية مفهوم برونستد ولوري للعدد الأعظم من الأحماض، إلا أنه يبقى مقتصراً على إعطاء البروتون مادة أخرى، بينما نجد أن هناك تفاعلات كيميائية لا تحتوي على بروتونات. لذلك فقد قدّم لويس مفهوماً أكثر شمولاً لتعريف الحمض على أنه «المادة التي تقبل زوجاً من الالكترونات من مادة أخرى لتشكيل رابطة كيميائية».

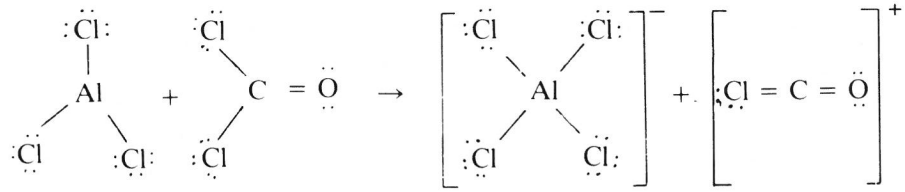
مثلاً:

$$H_3N: + BF_3 \rightarrow H_3N:BF_3$$

في هذا التفاعل فإن ثلاثي فلور البورون يعتبر حمضاً، كذلك نجد في التفاعل التالي:



إن SO_3 يعتبر حمضاً نظراً لأخذه زوجاً من الالكترونات من أيون الأكسجين O^{2-}. بناء على ذلك فإنه يمكن تعريف الحمض على أنه المادة التي تحب الالكترونات (Electrophilic).



نجد في هذا التفاعل أن ثلاثي كلور الألمنيوم $AlCl_3$ يعتبر حمضاً بسبب قبوله زوجاً من الالكترونات من ذرة الكلور الناتجة عن الفوسجين. ويمكن كتابة التفاعل كما يلي:

$$AlCl_3 + COCl_2 \rightarrow COCl^+ + AlCl_4^-$$

٤ ـ **نظرية المذيب: (Solvent Approach)**، يعتمد هذا المفهوم على استخدام الماء كمذيب وهو المتوفر بغزارة في الطبيعة، وبناءعلى ذلك فإنه يُعرف الحمض على أنه المادة التي تزيد من تركيز الأيون الموجب (Cation) H_3O^+ في الماء:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

وهناك مذيب آخر يشبه في خصائصه الماء إلى حد ما وهو الأمونيا السائلة NH_3، حيث نجد:

$$NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

● **التحليل الطيفي للأحماض:**

تتميز الأحماض العضوية بوجود مجموعتين مهمتين وهما الكاربونيل (C=O) والهيدروكسيل (OH). حيث تعطي المجموعة الأولى خطوط طيفية ناتجة عن الحركة الاهتزازية لتمدد رابطة الاكسجين والكربون في المنطقة حول ١٧٠٠ سم$^{-1}$، أما بالنسبة للمجموعة الثانية فيمكن الاستدلال عليها بمشاهدة قوية وعريضة في المنطقة (٢٥٠٠ ـ ٣٠٠٠ سم$^{-1}$) ناجمة عن الحركة الاهتزازية لتمدد رابطة الاكسجين والهيدروجين.

قـوة الحمـض — ACID STRENGTH

تعرف قوة الحمض بناء على مفهوم برونستد ولوري بقدرة الحمض على إعطاء بروتون أو عدة بروتونات لمادة أخرى بسهولة نسبية. فإذا أردنا مقارنة قوة حمض الهيدروكلوريك والهيدروفلوريك في تفاعلهما مع الماء، نجد أن حمض الهيدروكلوريك يتأين كلية وفقاً للتفاعل

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

بينما HF يتأين جزئياً:

$$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$$

أي أنّ نسبة إعطاء البروتونات هي أقل مما هو في حمض الهيدروكلوريك.

لذلك فإن حمض الهيدروكلوريك يعتبر أكثر قوة من فلوريد الهيدروجين في تفاعلهما مع الماء، إلا أن هناك بعض الحالات يصعب معها التفريق بين قوة الأحماض كما هي الحال بالنسبة للأحماض: الكلوريد، النتريك وفوق الكلوريك حيث أنها تتفاعل كلية (١٠٠٪) مع الماء. لذلك يلزم في هذه الحالة اختيار مادة أخرى كحمض الخل، والذي يعتبر قلوياً مقارنة مع هذه الأحماض، مما ينتج عنه التفاعلات التالية:

$$HClO_4 + HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons H_2C_2H_3O_2^+ + ClO_4^- \quad (1)$$

$$HCl + HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons H_2C_2H_3O_2^+ + Cl^- \quad (2)$$

$$HNO_3 + HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons H_2C_2H_3O_2^+ + NO_3^- \quad (3)$$

ونجد من هذه التفاعلات أن التفاعل الأول يتم بصورة أكثر من الثاني ومن ثم الثالث، لذلك فإنه يمكن ترتيب قوة هذه الأحماض كالتالي:

$$HClO_4 > HCl > HNO_3$$

● **العوامل التي تؤثر في قوة الحمض:**

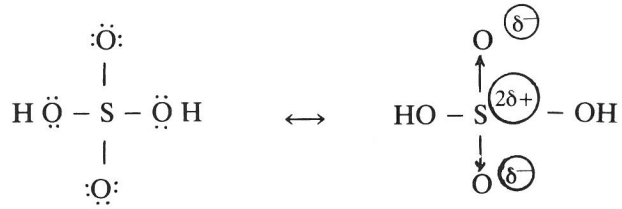
لمعرفة العوامل التي تؤثر في قوة حمض ما، نأخذ مثلا الحمضين: الكبريتات (H_2SO_3) والكبريتيك (H_2SO_4)، فإننا نجد في تفاعلهما مع الماء أن حمض الكبريتيك يتفكك كلية:

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$$

بينما نجد أن حمض الكبريتات H_2SO_3 يتفكك جزئياً بنسبة ١١٪ في محلول نظامي مولي:

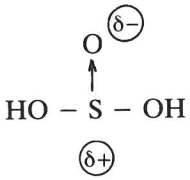
$$H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_3^-$$

ويمكن تفسير قوة حمض الكبريتيك كما يلي:



وذلك لأن ذرة الأكسجين أكثر كهرسلبية (جذباً للالكترونات) من ذرة الكبريت، مما يؤدي إلى وجود شحنة موجبة على ذرة الكبريت قدرها $+2\delta$. إن وجود هذه الشحنة على ذرة الكبريت يؤدي إلى جذب الشحنة السالبة من الهيدروجين إلى ذرة الكبريت عبر ذرة الأكسجين في جذر الهيدروكسيل حيث يؤدي ذلك إلى كشف البروتون في حمض الكبريتيك وبالتالي إمكانية نزعه من جزيء حمض الكبريتيك.

ومن جهة أخرى، فإن الشحنة الموجبة على ذرة الكبريت في حمض الكبريتات هي $+\delta$، كما هو موضح أدناه

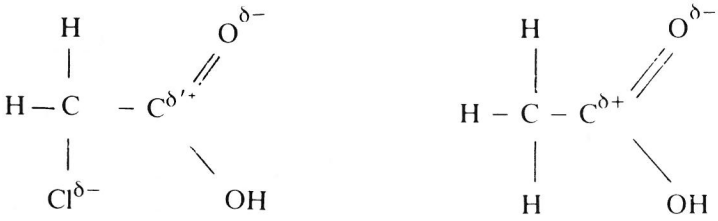


وبالتالي فإن قدرة انتقال الالكترونات من الهيدروجين إلى ذرة الكبريت عبر ذرة الأكسجين في جذر الهيدروكسيل تكون أقل منها في حمض الكبريتيك، وبالتالي فإن الشحنة الموجبة تكون أقل. لذلك فإن نزع الهيدروجين (البروتون) في حمض الكبريتات يكون أكثر صعوبة منه في حمض الكبريتيك، وهكذا فإن حمض الكبريتيك يعتبر حمضاً أقوى من حمض الكبريتات.

ويمكن الاعتماد على نفس المنطق في شرح قوة الأحماض الكلورية التالية والتي تختلف عن بعضها في عدد ذرات الأكسجين فقط:

$$HClO_4 > HClO_3 > HClO_2 > HClO$$

مما سبق يمكن القول إن قوة الحمض تزداد بازدياد عدد ذرات الأكسجين في الحمض. كذلك يمكن شرح قدرة حمض الخل الكلوري (Chloroacetic acid) على إعطاء بروتون بطريقة أسهل في حمض الخل بسبب وجود شحنة موجبة متوضعة على ذرة الكربون في مجموعة الكربوكسيل في حمض الخل الكلوري أعلى منها في حمض الخل



حيث $\delta' + > \delta +$

وبالتالي، فإن $CH_2ClCOOH > CH_3COOH$

وبطريقة مماثلة يمكن شرح الخصائص الحمضية للأملاح المعدنية المذابة، حيث ان أيون المعدن يستقطب جزيئات الماء حوله، كما هي الحال في ملح الألمنيوم في الماء. فقد تبين أن أيون الألمنيوم (Al^{3+}) محاط بستة جزيئات مائية، لذلك فإنه عندما يتفاعل مع الماء فإنه يعطي بروتوناً واحداً وفقاً للتفاعل التالي:

$$Al(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Al(H_2O)_5\,OH^{2+}$$

أو باختصار

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons H^+ + AlOH^{2+}$$

ويسمى هذا التفاعل بالتميؤ (Hydrolysis).

يمكن الاستنتاج مما سبق، أن قوة الحمض MOH– تعتمد على الشحنة الموجبة المتوضعة على الذرة (M)، أو بمعنى آخر عدد الأكسدة، حيث أن عدد الأكسدة لذرة الكبريت في حمض الكبريتيك هو +٦، بينما عدد الأكسدة في حمض الكبريتات هو +٤، وبناء على ذلك فيمكن الاستنتاج أن حمض كلوريد الحديديك $FeCl_3$ هو أكثر قوة من حمض الحديدوز $FeCl_2$.

ومن جهة أخرى، فإذا أخذنا مجموعة أحماض متشابهة فيما بينها حيث تمثل (M) الذرات التي تقع في عمود واحد في الجدول الدوري للعناصر، كما هي الحال في الأحماض H_2TeO_4 و H_2SeO_4 و H_2SO_4 نجد أن قوة الحمض تزداد كما يلي:

$$H_2SO_4 > H_2SeO_4 > H_2TeO_4$$

والسبب يعود إلى أن ذرة الكبريت الأكثر سلبية ذات حجم أصغر من السيلينيوم أو التليريوم مما يمكنها من استقطاب الشحنة الالكترونية من مجموعة الهيدروكسيل.

أما في حال الأحماض ثنائية الذرات مثل HI و HCl و HBr و HF فإننا نجد أن قوة الحمض تزداد كما يلي:

$$HI > HBr > HCl > HF$$

والسبب يعود إلى وجود عاملين متعاكسين يؤثران في قوة الحمض وهما قوة قطبية الجزيء والمرتبطة بكهرسلبية الذرة (M)، وقوة الرابطة الكيميائية (M – H). ففي حال الحمض HF، فإن الفلور أكثر كهرسلبية من جميع الذرات الأخرى، وبالتالي فإن جزيء (HF) أكثر قطبية من الجزيئات الأخرى، مما يؤدي إلى كشف البروتون في الجزيء. وفي نفس الوقت، فإن الرابطة الكيميائية (H – F) تعتبر قوية بحيث يصعب نزع البروتون من الجزيء. أما في حال الحمض (H – I)، فإنه على الرغم من القطبية لهذا الجزيء، فإن الرابطة (H – I) ضعيفة نتيجة كبر حجم ذرة اليود وتوزع الشحنة عليها، مما يسهل كسر الرابطة وإعطاء البروتون مادة أخرى. لذا، فإن العامل الأخير والذي يتعلق بقوة الرابطة الكيميائية في هذا النوع من الأحماض يحدد قوة الحمض.

وبطريقة مماثلة يمكن شرح قوة الأحماض التالية:

$$H_2Te > H_2Se > H_2S > H_2O$$

من جهة أخرى، إذا أخذنا مركبات هيدروجينية تقع في نفس الصف من الجدول الدوري مثل NH_3 و H_2O و HF فإننا نجد أن قوة الحمض تزداد من

اليسار إلى اليمين كما يلي:

$$HF > H_2O > NH_3$$

ويعود السبب في ذلك إلى أن العامل المؤثر هو كهرسلبية الذرة (M) أو بمعنى آخر قطبية الجزيء، إذ أن حجم الذرة (M) لا يتغير كثيراً.

وبصورة عامة، فإن قوة الحمض ترتبط بصورة مباشرة بتركيز أيونات الهيدروجين $[H^+]$ أو أيونات الهيدروجين المائية $[H_3O^+]$ في المحلول. وتقاس قوة الحمض بمقياس الأس الهيدروجيني (pH) والذي يعطى بالعلاقة:

$$pH = - \log [H^+]$$

وحيث أن قيم هذا الأس هي أقل من سبعة ($pH < 7$) بالنسبة للأحماض، فكلما قلت قيمة الـ (pH) كان الحمض قوياً. ويمكن حساب تركيز أيونات الهيدروجين المائية من خلال معادلة التوازن العامة للتفاعل التالي:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

حيث:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

حيث ان القيم داخل القوسين [ ] ترمز إلى تركيز المادة في المحلول (مول/ليتر) والقوى a و b و c و d ترمز إلى عدد المولات في التفاعل المتوازن.

كما أن قيمة ثابت التأين K_c لتفاعل ما تكون ثابتة تحت شروط ثابتة من درجة الحرارة والضغط.

مثال: معادلة توازن الماء

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^{\oplus} + OH^{\ominus}$$

لذا، فإن ثابت التأين

$$K_c = \frac{[H_3O^+] [OH^-]}{[H_2O] [H_2O]}$$

ويمكن كتابة المعادلة كما يلي، باعتبار أن تركيز الماء $[H_2O]$ ثابت:

$$K_c [H_2O]^2 = [H_3O^+] [OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

إن القيمتين $[OH^-]$ و $[H_3O^+]$ متساويتان، لذلك يمكن استنتاج أن

$$[H_3O^+] = 1 \times 10^{-7}$$

أو

$$pH = - \log [H_3O^+] = 7$$

إن القيمة pH = ٧ ترمز إلى محلول متعادل. فإذا زادت عن ٧، تكون المادة قلوية لأن $[OH^-]$ تكون مرتفعة، وإذا كانت قيمة الأس الهيدروجيني أقل من سبعة يكون المحلول حمضياً.

ويمكن التعبير كذلك عن قوة الحمض من قيم ثابت التفكك أو التأين K_a حيث:

$$pK_a = - \log K_a$$

مثال (١):

$$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$$

$$K_a = \frac{[H^+] [F^-]}{[HF]} = 6.5 \times 10^{-4}$$

$$pK_a = - \log K_a = 3.19$$

مثال (٢):

$$HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons H^+ + C_2H_3O_2^-$$

$$k_a = \frac{[H^+] [C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$pK_a = - \log K_a = 4.74$$

وهنا نجد أن قيم pK_a مرتبطة مباشرة بتركيز أيونات الهيدروجين في المحلول، فكلما قلت قيمة pK_a ازدادت قوة الحمض.

جـدول يوضح الأس الهيدروجيني ـ pH لبعض المواد المستعملة بكثرة

المـادة	pH
الخل	٣,٠
التفاح	٣,٢
الطماطم	٤,٢
الجزر	٥,٠
اللّعاب	٦,٥ ـ ٧,٥
الحليب	٦,٦
ماء البحر	٨,٣
٠,١ معيار بيكربونات الصوديوم	٨,٤
هيدروكسيد المغنزيوم	١٠,٥
٠,١ معيار أمونيا	١١,٢
هيدروكسيد الكالسيوم	١٢,٤

جـدول ثابت التأين لبعض الأحماض الضعيفة

الحمض	التأيـن		K_a	pK_a
حمض الخل الكلوري	$HC_2H_3O_2Cl$	$H^+ + C_2H_3O_2Cl^-$	$١,٤ \times ١٠^{-٣}$	٢,٨٥
حمض فلور الماء	HF	$H^+ + F^-$	$٦,٥ \times ١٠^{-٤}$	٣,١٩
حمض النتروز	HNO_2	$H^+ + NO_2^-$	$٤,٥ \times ١٠^{-٤}$	٣,٣٥
حمض النمل	$HCHO_2$	$H^+ + CHO_2^-$	$١,٨ \times ١٠^{-٤}$	٣,٧٤
حمض اللبن	$HC_3H_5O_3$	$H^+ + C_3H_5O_3^-$	$١,٣٨ \times ١٠^{-٤}$	٣,٨٦
حمض البنزين	$HC_7H_5O_2$	$H^+ + C_7H_5O_2^-$	$٦,٥ \times ١٠^{-٥}$	٤,١٩
حمض الخل	$HC_2H_3O_2$	$H^+ + C_2H_3O_2^-$	$١,٨ \times ١٠^{-٥}$	٤,٧٤
حمض البتريك	$HC_4H_7O_2$	$H^+ + C_4H_7O_2^-$	$١,٥ \times ١٠^{-٥}$	٤,٨٢
حمض النيكوتين	$HC_6H_4NO_2$	$H^+ + C_6H_4NO_2^-$	$١,٤ \times ١٠^{-٥}$	٤,٨٥
حمض البروبان	$HC_3H_5O_2$	$H^+ + C_3H_5O_2^-$	$١,٤ \times ١٠^{-٥}$	٤,٨٥
حمض البربيتورات	$HC_4H_3N_2O_3$	$H^+ + C_4H_3N_2O_3^-$	١×١٠^{-٥}	٥,٠
حمض تحت الكلورين	HOCl	$H^+ + OCl^-$	$٣,١ \times ١٠^{-٨}$	٧,٥١
حمض السيانيك	HCN	$H^+ + CN^-$	$٤,٩ \times ١٠^{-١٠}$	٩,٣١

● **الأحماض متعددة البروتونات:**

عندما يحتوي حمض ما على أكثر من ذرة هيدروجين ويمكن أن يعطيها لمادة أخرى في المحلول فيسمى حينئذ حمضاً متعدد البروتونات (Polyprotic).

مثال:

H_2SO_4 ، H_2S ، H_3PO_4

إن عملية تأين هذه الأحماض (إعطاء بروتونات) تتم على مراحل متتابعة وليس دفعة واحدة كما يمكن أن نرى.

(1) $H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \; ; \; K_{a1} = \dfrac{[H^+]\,[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.5 \times 10^{-3}$

$pK_{a1} = 2.13$

(2) $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \; ; \; K_{a_2} = 6.2 \times 10^{-8} \; , \; pK_{a_2} = 7.21$

(3) $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \; ; \; K_{a_3} = 2.2 \times 10^{-12} \; , \; pK_{a_3} = 11.66$

نجد أن تركيز الهيدروجين في المرحلة الأولى نتيجة إعطاء الحمض لبروتون واحد أكثر منه في المرحلة الثانية والثالثة، ويعود السبب إلى أنه من السهولة بالنسبة للحمض إعطاء بروتون واحد في المرحلة الأولى. ولكن سيكون ذلك صعباً لنزع بروتون من الأيون السالب $H_2PO_4^-$ و HPO_4^{2-}، لذلك فإنه يمكن الاستنتاج من قيم pK_a أن قوة الأحماض هي كالتالي:

$H_3PO_4 > H_2PO_4^- > HPO_4^{2-}$

نجد أن قيم pK_a مرتبطة مباشرة بتركيز أيونات الهيدروجين في المحلول فكلما قلت قيمة pK_a ازدادت قوة الحمض.

ويوضح الجدول التالي ثابت التأين لبعض الأحماض:

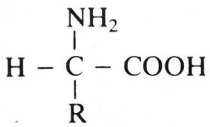
جـدول

درجات التأين للأحماض متعددة البروتونات عند درجة ٢٥°م

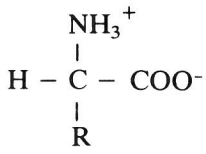
الحمض	مراحل التأين	ثابت التأين	pK_a
الفوسفوري	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	$K_{a_1} = 7.5 \times 10^{-3}$	٢,١٣
	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	$K_{a_2} = 6.2 \times 10^{-8}$	٧,٢١
	$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	$K_{a_3} = 2.2 \times 10^{-12}$	١١,٦٦
الكبريتي	$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$	K_{a_1} = كبير جداً	أصغر من الصفر
	$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	$K_{a_2} = 1.2 \times 10^{-2}$	١,٩٢
الكبريتات	$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$	$K_{a_1} = 1.5 \times 10^{-2}$	١,٨٢
	$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}$	$K_{a_2} = 1.0 \times 10^{-7}$	٧,٠
كبريت الهيدروجين	$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	$K_{a_1} = 1.1 \times 10^{-7}$	٦,٩٦
	$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	$K_{a_2} = 1.0 \times 10^{-14}$	١٤,٠
الكربوني	$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	$K_{a_1} = 4.3 \times 10^{-7}$	٦,٣٧
	$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$K_{a_2} = 5.6 \times 10^{-11}$	١٠,٢٦
الأسكوربيك	$H_2C_6H_6O_6 \rightleftharpoons H^+ + HC_6H_6O_6^-$	$K_{a_1} = 7.9 \times 10^{-5}$	٤,١٠
(فيتامين جـ)	$HC_6H_6O_6^- \rightleftharpoons H^+ + C_6H_6O_6O_6^{2-}$	$K_{a_2} = 1.6 \times 10^{-12}$	١١,٧٩

الأحمـاض الأمينيـة AMINO ACIDS

تُكوَّن الأحماض الأمينية الوحدات البنائية الأساسية للبروتينات. وهي مـركبـات عضـويـة. ويحتـوي الحمض الأميني عـلى مجمـوعـة أمينيـة ومجموعةكربوكسيلية نشطة وفعالة بجانب ذرة هيدروجين وسلسلة جانبية مميزة (R) ترتبط بذرة كربون يطلق عليها ذرة الكربون ألفا،



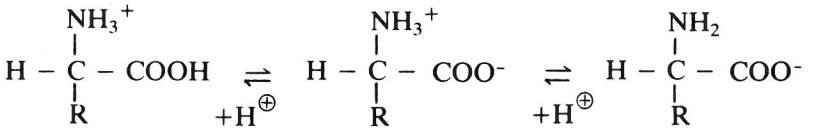
وبما أن الحمض الأميني يحتوي على المجموعة الأمينية القاعدية ومجموعة الكربوكسيل الحمضية لذلك فهي مركبات مترددة، وتتواجد في محاليلها على شكل أيونات مزدوجة القطب أو أيونات هجينة. ويسود الأيون الهجين في المحاليل عند الأس الهيدروجيني المتعادل والذي عنده تكتسب المجموعة الأمينية بروتوناً بينما تتأين المجموعة الكربوكسيلية فاقدة للبروتون.



حمض أميني مزدوج القطب
(الأيون الهجين)

وتختلف الحالة الأيونية للأحماض الأمينية باختلاف الأس الهيدروجيني، ففي المحاليل الحمضية (أُس هيدروجيني ـ ١ ـ مثلاً) نجد أن المجموعة الكربوكسيلية لا تتأين وتظل (COOH –) بينما نجد أن المجموعة الأمينية متأينة ($-NH_3^+$).

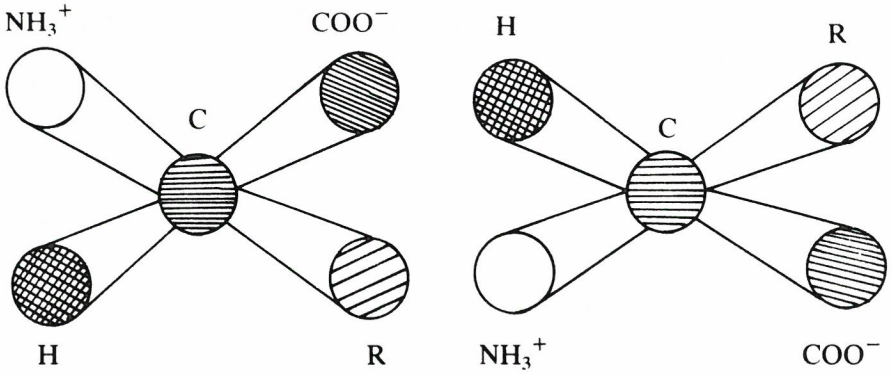
أما في المحاليل القلوية (أُس هيدروجيني ١١ مثلاً) فنجد أن المجموعة الكربوكسيلية متأينة وتصبح ($-COO^-$) بينما نجد أن المجموعة الأمينية غير متأينة ($-NH_2$).



الشكل السائد عند الأس الهيدروجيني ١ | الشكل السائد عند الأس الهيدروجيني ٧ | الشكل السائد عند الأس الهيدروجيني ١١

وتوجد الأحماض الأمينية في الطبيعة إما على حالة حرة أو متحدة لتكون البروتينات. ويمنح النظام الرباعي للسطوح للمجموعات المختلفة حول ذرة الكربون ألفا نشاطاً ضوئياً للحمض الأميني. لذلك نجد أنَّ لكل حمض أميني

شكلين معاكسين هما: المتجازىء اليساري ويرمز له بالرمز (L)، والمتجازىء اليميني ويرمز له بالرمز (D) ما عدا الحمض الأميني جليسين. وفيه تتكون البروتينات من المتجازئات (L) فقط.

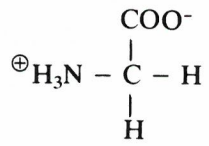


المتجازىء اليساري (L)　　المتجازىء اليميني (D)

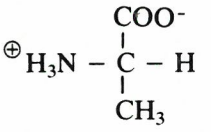
ويوجد عشرون سلسلة جانبية مختلفة في الحجم والشكل والشحنات وقابليتها للرباط الهيدروجيني والنشاط الكيماوي في الأحماض الأمينية المختلفة المكونة للبروتينات. فكل البروتينات في الأجناس المختلفة ابتداء من البكتريا حتى تصل الإنسان تتكون من نفس المجموعة المكونة من عشرين حمضاً أمينياً. وما اختلاف الوظائف المتعددة للبروتينات إلا نتيجة لاختلاف وتعدد الأشكال العشرين للوحدات البنائية التي هي الأحماض الأمينية.

والأحماض الأمينية هي:

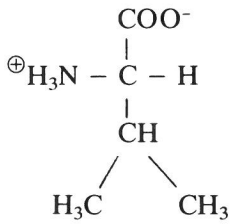
جليسين: ويحتوي على ذرة هيدروجين التي تمثل السلسلة الجانبية (R)



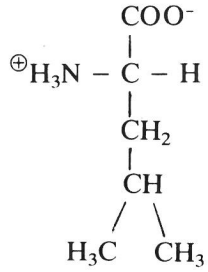
ألانين: وسلسلته الجانبية مجموعة مثيل



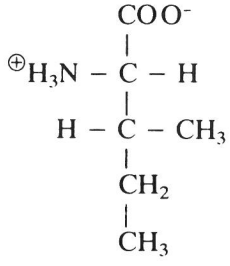
الأحماض الأمينية والتي لها سلسلة جانبية مكوّنة من هيدروكربونات هي : الڤالين، الليوسين، الأيسوليوسين والبرولين



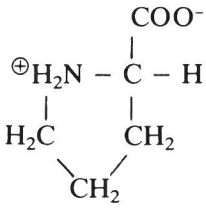
ڤالين



ليوسين



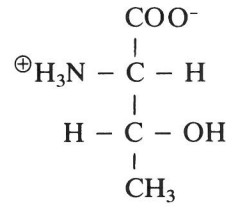
أيسوليوسين



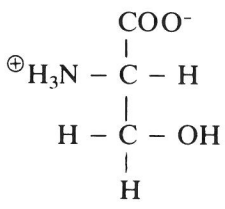
برولين

غير أن البرولين يختلف عن الأحماض الأمينية الأخرى في كونه يحتوي على مجموعة أمينية ثانوية، لذلك فيمكن القول بأن حمض البرولين حمض إميني وليس أميني. إذ ان السلسلة الجانبية ترتبط بكل من ذرة الكربون ألفا والمجموعة الأمينية لينتج مركباً حلقياً.

الحمضان الأمينيان: سَيرِينْ وثرِيُونِينْ يحتويان على مجموعة هيدروكسيلية أليفاتية في السلسلة الجانبية:

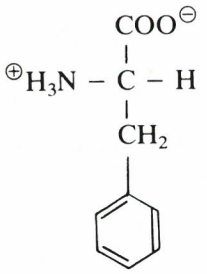


ثريونين

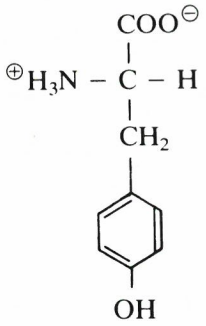


سيرين

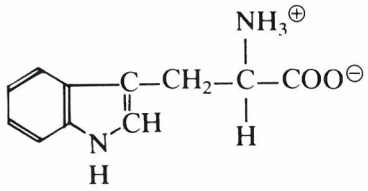
وهناك ثلاثة أحماض أمينية أروماتية هي : فنيل ألانين، تيروسين وتربتوفان



فنيل ألانين



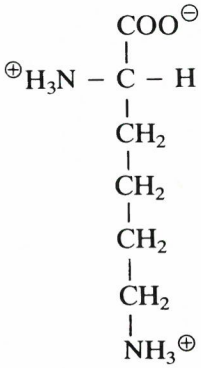
تيروسين



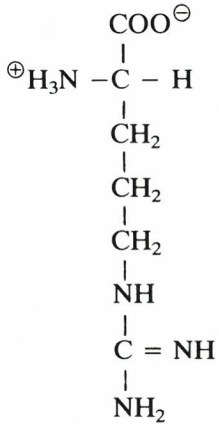
تربتوفان

ونجد أن السلسلة الجانبية لهذه الأحماض الثلاثة لا تحمل أي شحنة كهربية عند الأس الهيدروجيني الفسيولوجي.

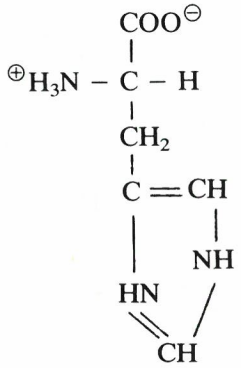
وهنالك أحماض على سلاسلها الجانبية شحنات موجبة عند الأس الهيدروجيني المتعادل مثل الليسين والأرجنين. إذ نجد أن على سلاسلها شحنات موجبة ويكون هذان الحمضان مع حمض الهستدين الأحماض الأمينية القلوية.



ليسين

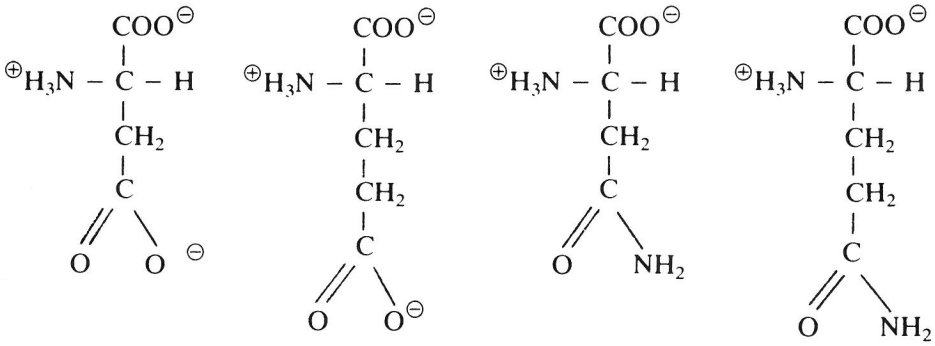


أرجنين



هستدين

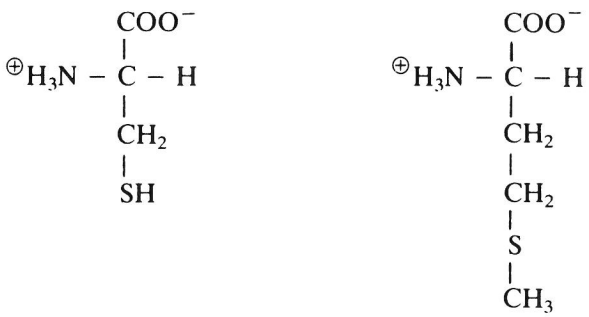
أما حمض الجلوتاميك والأسبارتك فتحمل السلسلة الجانبية لكل منهما شحنة كهربية سالبة، ولذلك يطلق عليها اسم الجلوتامات والاسبرتات، لتبيان أنهما يحملان شحنات سالبة عند الأس الهيدروجيني المتعادل. ومشتقات هذين الحمضين لا يحملان شحنات كهربية، ويطلق عليها اسم الجلوتامين والأسبارجين، ويحتويان على مجموعة أميد طرفية بدلاً من مجموعة الكربوكسيل.



جلوتامين — اسبارجين — جلوتامات — اسبارتات

● **حمضا الميثايونين والسيستين:**

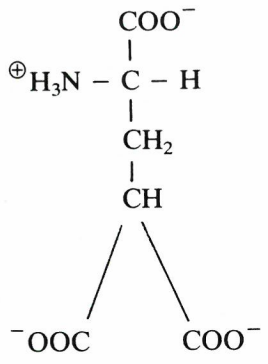
وتحمل السلاسل الجانبية لهذين الحمضين الأمينية ذرة كبريت.



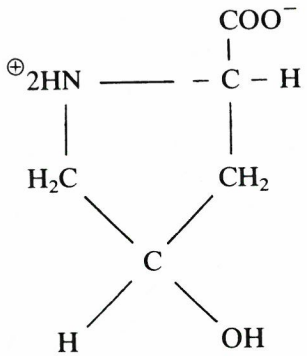
ميثايونين — سيستين

تحتوي بعض البروتينات على أحماض أمينية خاصة تتكون نتيجة لبعض التحورات التي تطرأ على الحمض الأميني بعد التحامه بسلسلة عديدة الببتيد من أمثلة ذلك، نجد أن الكولاجين يحتوي على الحمض الأميني هيدروكسي برولين الذي نشأ نتيجة إضافة مجموعة هيدروكسيلية للحمض الأميني برولين. هذه المجموعة تحافظ على توازن ألياف الكولاجين. ففي حالة مرض الاسقربوط نشاهد تشققاً في ألياف الكولاجين، والسبب في ذلك يرجع إلى قلة في تحول البرولين إلى هيدروكسي برولين.

كما أن حمض جاما ـ كربوكسي جلوتامات يوجد في البروثرمبين وهو إحدى مشتقات حمض الجلوتاميك، وإن قلة هذا الحمض في البروثرمبين ينتج عنه نزف الدم.

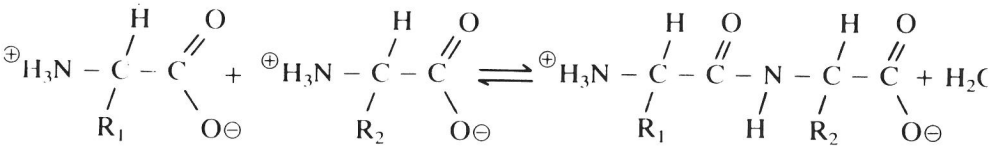


جاما كربوكسي جلوتاميك

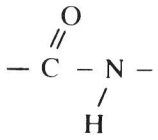


هيدروكسي برولين

وتتحد الأحماض الأمينية ببعضها البعض عبر روابط ببتيدية، تتكون من ارتباط المجموعة الأمينية ألفا ـ مع المجموعة الكربوكسيلية ألفا للحمض الأميني الآخر بعد انتزاع جزيء ماء. ونجد من تكون الرابطة الببتيدية أن الاتزان يفضل التحلل المائي أكثر من تكوين الرابطة، لذلك فإن تكوين الرابطة الببتيدية يتطلب طاقة.



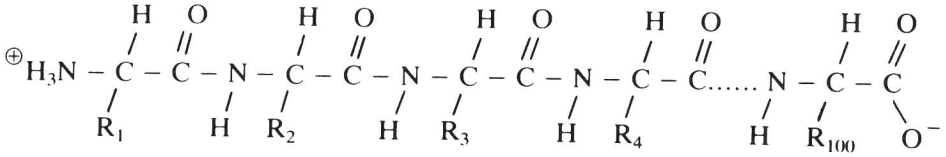
حمضي أميني　　حمضي أميني　　ثنائي الببتيد



رابطة ببتيدية

أما إذا زاد عدد الأحماض الأمينية عن المائة في سلسلة سميت السلسلة حينئذ بعديدة الببتيد، وكل حمض أميني في هذه السلسلة يسمى (الفُضَالَة).

ولكل سلسلة عديدة الببتيد اتجاه حيث إن الوحدات البنائية لها أطراف مختلفة (مجموعة ألفا الأمينية ومجموعة ألفا الكربوكسيلية، وقد اصطلح على أن يكون الطرف الأميني هو بداية السلسلة عديدة الببتيد).



الطرف الأميني　　الطرف الكربوكسيلي

● **التحليل الطيفي للأحماض الأمينية:**

تتميز هذه المجموعة من المركبات الكيميائية باحتوائها على مجموعة أمينية ومجموعة كربوكسيلية إلى جانب ذرة هيدروجين، ولذلك فإن تحليل هذه المركبات بطيف الأشعة دون الحمراء سوف ينتج عنه ما يلي:

حزمة تردد في المنطقة (٣٢٥٠ ـ ٣٣٥٠ سم) ناجمة عن الحركة الاهتزازية لتمدد رابطة الهيدروجين والنيتروجين.

تردد في المنطقة ١٠٨٥ سم ناتج عن الحركة الاهتزازية لرابطة الكربون والنيتروجين.

تردد في المنطقة (١٧٦٠ سم) ناتج عن الحركة الاهتزازية لتمدد رابطة الكربون والأكسجين.

أحماض الريبوز النووية (ح ر ن) RIBONUCLEIC ACIDS (RNA)

تتكون المورثات من حمض الدي اكسي ريبوز النووي (ح د ن)، وتحمل الصفات الوراثية. غير أن إظهار تلك الصفات الوراثية والتعبير عن وجودها في شكل مركبات أو جزيئات تخلّق داخل الخلية، إنما يتم عن طريق جزيئات خاصة تسمى أحماض الريبوز النووية (ح ر ن).

فمثلاً تحمل بعض المورثات صفات خاصة لإنتاج أنواع من البروتينات تخلّق داخل الخلية، غير أن هذه المورثات لا تستطيع أن تعمل كقوالب مباشرة في تصنيع هذه البروتينات إنما تقوم بذلك أحماض الريبوز النووية.

ويمكن تلخيص تتابع انتقال المعلومات الوراثية في الخلايا بما يلي:

(ح د ن) ← (عملية نسخ) (ح ر ن) ← (عملية ترجمة) بروتين

وقد بينت نتائج الأبحاث بأدلة قاطعة على وجود نوع خاص من جزيئات (ح ر ن) تعمل كوسيط في نقل المعلومات الوراثية أثناء عملية تخليق البروتينات، إذ يتم تخليق جزيئات (ح ر ن) في شكل قالب خاص بناء على تعليمات خاصة يمليها (ح د ن) المكونة للورثة. ويطلق على تلك الخطوة بعملية النسخ والتي يتبعها خطوة أخرى يطلق عليها اسم عملية الترجمة، إذ يتم ترجمة الرسالة التي

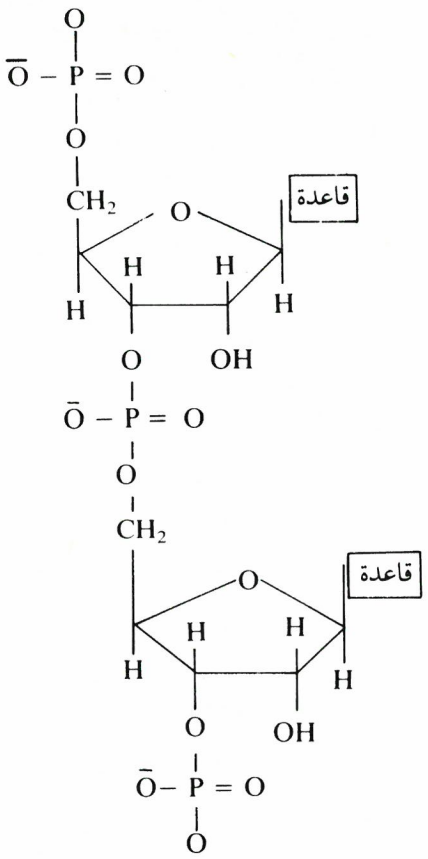
يحملها جزيء (ح ر ن) في تركيبه لتخليق جزيء معين من البروتين وبذلك فإن جزيء (ح ر ن) عمل كقالب لصنع البروتين.

ففي الثلاثينات من هذا القرن تمكن العلماء من معرفة أن (ح د ن)، يحمل بين تركيبه الصفات الوراثية. وفي عام ١٩٤٠ توصل العلماء إلى معرفة أن (ح ر ن) إنما يشارك في عملية تخليق البروتينات في الخلية. فقد تمكن العالم كاسبرسون (Caspersson) من بيان توزيع كل من (ح د ن)، (ح ر ن) داخل الخلية، وذلك باستخدام الميكروسكوب الضوئي مستعيناً بقدرة كل من الحمضين لامتصاص الأشعة فوق البنفسجية عند طول موجة يقدر بحوالي (٢٦٠) بينما ينفرد (ح د ن) بقدرته على أن يصبغ بصبغة فولجن (Feulgen) وبذلك فقد وجد كاسبرسون أن معظم (ح د ن) يتواجد في النواة بينما يتواجد معظم (ح ر ن) في السيتوبلازم.

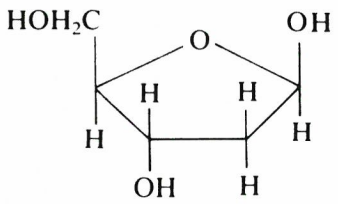
وجاء جين براخت (Jean Brachet) ليؤكد ما توصل إليه كاسبرسون ولكن عن طريق تجربة أخرى. فقد قام براخت بفصل مكونات الخلية إلى جزيئين أحدهما نووي والآخر سيتوبلازمي، وبتحليل كل جزيء كيماوياً للكشف عن وجود كل من الحمضين، وقد أكد وجود (ح ر ن) في الجزء السيتوبلازمي على شكل جزيئات مرتبطة بجزيئات من البروتينات. وقد استدل فيما بعد على أن ما قد وجده براخت ما هو إلا الريبوسومات (مواضع تخليق البروتينات).

● **تركيب الحمض الريبوزي النووي (ح ر ن):**

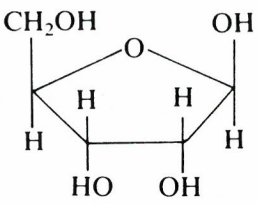
ويشبه حمض الريبوز النووي (ح ر ن)، حمض الدي اكسي ريبوز (ح د ن) في كونه جزيئاً عملاقاً، طويلاً، غير متفرع. ويتكون من وحدات بنائية يطلق عليها اسم النيوكليوتيدات، ترتبط ببعضها بواسطة رابطة استرية ثنائية الفوسفات أحد طرفيها يتصل بذرة الكربون رقم ٣′ في جزيء سكر الريبوز في نيوكليوتيد وذرة الكربون رقم ٥′ في جزيء سكر الريبوز للنيوكليوتيد المجاور كما هو موضح في الشكل التالي:



وتتراوح أعداد النيوكليوتيدات في جزيء (ح ر ن) من خمسة وسبعين نيوكليوتيد إلى عدة آلاف. كما يختلف (ح ر ن) في التركيب عن (ح د ن). فبينما يحتوي (ح ر ن) على جزيء سكر الريبوز نجد أن (ح د ن) يحتوي على جزيء سكر دي اكسي ريبوز.

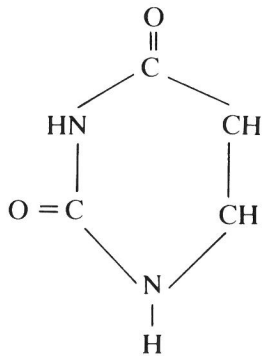


سكر دي اكسي ريبوز

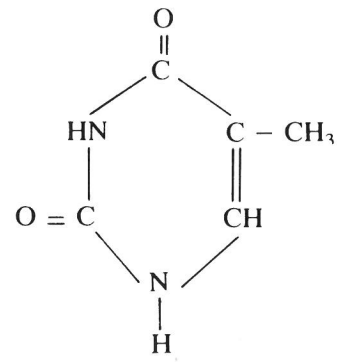


سكر ريبوز

كما يوجد اختلاف آخر بين الحمضين. إذ يحتوي (ح ر ن) على قاعدة نيتروجينية هي اليوراسيل بينما يحتوي حمض (ح د ن) على قاعدة مقابلة هي الثايمين:



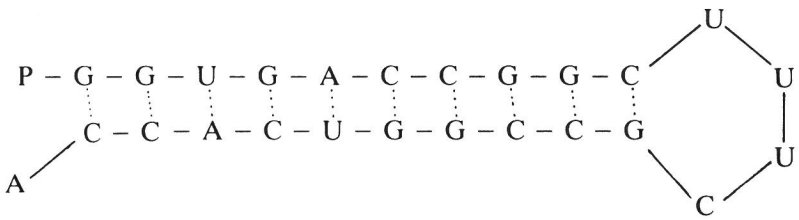
يوراسيل



الثايمين

وتتشابه قاعدة اليوراسيل مع قاعدة الثايمين في قدرتها على الارتباط بقاعدة الأدنين بواسطة روابط هيدروجينية لتكون زوجاً من القواعد.

ويتواجد (ح ر ن) على شكل ليفة فردية باستثناء بعض الفيروسات، لذلك فإن جزيء (ح ر ن) لا يحتوي نسباً قاعدية مكملة، بمعنى أن نسبة قواعد الأدنين تختلف عن نسبة وجود قواعد اليوراسيل كما تختلف كمية قواعد الجوانين عن مكملتها من قواعد السيتوزين. وعلى الرغم من ذلك فإننا نجد أن جزيئات (ح ر ن) تحتوي في أجزاء منها على شكل لولبي مزدوج يشبه العروة والأنشوطة كما في الشكل التالي:



وكما يتضح من الشكل السابق نجد أنه بالمناطق اللولبية المزدوجة يتم التزاوج بين كل من القواعد (A) أي الأدنين والقواعد (U) أي اليوراسيل وبين الجوانين (G) والسيتوزين(C)، وقد وجد أن نسبة وجود الأجزاء اللولبية المزدوجة قد تصل إلى ٥٠٪ من الجزيء في كثير من أنواع (ح ر ن).

وتحتوي الخلايا على ثلاثة أنواع من الحمض الريبوزي النووي (ح ر ن)، فالحمض الريبوزي النووي الحامل للشفرة أو الرسالة (m-RNA) (الرسول) يعتبر القالب في عملية تصنيع البروتينات. إذ يوجد جزيء من ذلك النوع من الأحماض النووية مقابل كل جين أو مورثة أو مجموعة من الجينات أو المورثات. ويحمل هذا الجزيء كل المعلومات الوراثية الموجودة أصلاً على جزيء (ح د ن) أو الورثة ليقوم بنقلها إلى مكان تصنيع البروتينات في الخلية.

لذلك فإننا نجد أن الحمض النووي الحامل للشفرة أو الرسالة (الرسول) يتواجد على شكل جزيئات غير متجانسة. كل حسب الرسالة التي يحملها فمثلاً نجد في بكتريا الايشيريشياكولاي أن متوسط طول ذلك النوع من الحمض النووي يبلغ حوالي ١,٢ كيلوقاعدة أو ١٢٠٠ قاعدة نيتروجينية.

أما النوع الثاني من هذه الأحماض الريبوزية النووية فهي الحمض الريبوزي النووي الناقل (t-RNA) والذي يقوم بنقل الأحماض الأمينية المنشّطة إلى الريبوسومات حتى يتم تكوين روابط ببتيدية بين الأحماض الأمينية المنقولة، وذلك في تتابع خاص يحدده الحمض النووي الحامل للشفرة أو الرسالة (الرسول). ويوجد في كل خلية حمض ريبوزي نووي ناقل واحد على الأقل لكل حمض أميني من الأحماض الأمينية العشرين.

ويتكون الحمض الريبوزي النووي الناقل (t-RNA) من حوالي ٧٥ نيوكليوتيدات. ويبلغ وزنه الجزيئي حوالي ٢٥ كيلودالتن. مما يجعل هذا النوع من الأحماض النووية أصغرها إذا قورن بالأنواع الأخرى.

أما النوع الثالث فهو الحمض الريبوزي النووي الريبوسومي (r-RNA)

والذي يشكل معظم مكونات الريبوسومات. ففي بكتريا ايشيريشيا كولاي يتواجد ثلاثة أنواع من هذا الحمض النووي، ويستدل عليها بمعدل انفصالها الترسيبي عن بعضها البعض تحت تأثير قوى الطرد المركزية لمحلول لها وقد أعطيت هذه الأنواع الثلاثة قيماً حسب معدل ترسيبها هي (٢٣) (أس)، ١٦ (أس)، ٥ (أس) و (أس) هي وحدة يطلق عليها اسم وحدة سفيدبرج(*) وهي معدل الترسيب لجزيء بيولوجي عملاق وقيمة (أس) تقدر بـ ١٠$^{-١٣}$ ثانية. ويوجد جزيء من كل نوع من هذه الأنواع الثلاثة في كل ريبوسومة في الخلية البكترية.

والحمض الريبوزي النووي الريبوسومي هو أكثر الأنواع شيوعاً بين الأحماض الريبوزية النووية الثلاثة ـ يليه الحمض النووي الناقل يليه الحمض النووي الحامل للشفرة والذي يكوّن حوالي ٥٪ من جملة الأحماض الريبوزية النووية.

والجدول التالي يبين بعض صفات هذه الأحماض:

نوع الحمض النووي	نسبة وجوده في الخلية	معدل الترسيب (أس)	الوزن الجزيئي كيلو (دالتن)	عدد النيوكليو ـ تيدات المكونة له
(r-RNA) الحمض النووي الريبوسومي	٨٠٪	٢٣	١,٢ × ١٠^{٣}	٣٧٠٠
		١٦	,٥٥ × ١٠^{٣}	١٧٠٠
		٥	٣,٦ × ١٠	١٢٠
(r-RNA) الحمض النووي الناقل	١٥٪	٤	٢,٥ × ١٠	٧٥
(m-RNA) الحمض النووي الحامل للشفرة (الرسول)	٥٪	غير متجانس		

(*) سفيدبرج (Svedberg): عالم سويدي المخترع لآلة الطرد المركزية.

كان فرانسيس جاكوب (Francis Jacob) وجاكس مونو (Jacques Monod) أول من بينا مدلول الحمض الريبوزي النووي الرسول (الحامل للشفرة) وذلك في بحث نشر لهما عام ١٩٦١.

فحيث أن تصنيع البروتينات يتم في سيتوبلازم الخلية وليس في نواتها، إذن فلا بد من وجود وسيط كيمياوي يعيّنه الجين أو المورثة. وقد أطلقا على ذلك الوسيط اسم «حامل الرسالة التركيبي». وقد بيّنا ما سيكون عليه طبيعة هذا المركب وذلك نتيجة لدراستهم لعملية تنظيم تصنيع البروتين في بكتريا الكولاي.

ففي دراستهما لبعض الأنزيمات في بكتريا الكولاي خاصة الأنزيمات التي تعمل على سكر اللاكتوز في الخلية البكتيرية، وجدا أن هذه الأنزيمات يمكن الحث في إنتاجها بمعنى زيادة إنتاج الخلية لها بمقدار ألف مرة عن تركيزها المعتاد بالخلية وذلك لوضع محث في مستنبتات البكتريا، مثل إضافة مركب ايزوبروبيل ثيوجالكتوسيد (Isopropyl thiogalactoside) الذي يحث الخلايا البكتيرية على إنتاج انزيم اللاكتيز في فترة لا تتعدى الدقائق من إضافته إلى مستنبتات البكتريا. كما لاحظا أنه إذا انتزعت هذه المادة من المستنبت فإن عملية إنتاج الأنزيم سرعان ما تتوقف في وقت قصير لاحق.

ومن هذه المشاهدات استطاعا أن يتصوّرا ويستدلا على وجود وسيط حامل للشفرة أو ناقل للرسالة وأن لهذا الوسيط فترة حياة قصيرة وله من الصفات ما يلي:

١ ــ لا بد وأن يكون مكوناً من عديد من النيوكليوتيدات.

٢ ــ لا بد وأن تكون نيوكليوتيدات هذا الوسيط مكملة لنيوكليوتيدات (ح د ن).

٣ ــ لا بد وأن يكون هذا الوسيط غير متجانس في الطول والحجم إذ أنه مكمل للورثات وبما أن المورثات تختلف في الطول والحجم فلا بد إذن أن تكون حال هذا الوسيط مشابهة لها.

٤ ــ افترضا أن كل ثلاثة نيوكليوتيدات في هذا الوسيط إنما تكون شفرة خاصة لحمض أميني خاص. وبالتالي فإن الوزن الجزيئي لهذا الوسيط الناقل يجب أن يكون حوالي نصف مليون دالتن على الأقل.

٥ ــ لا بد لهذا الوسيط من الاتحاد مع الريبوسومات ولو لفترة وجيزة إذ ان الريبوسومات هي أماكن تصنيع البروتينات.

٦ ــ لا بد وأن تكون فترة حياة هذا الوسيط قصيرة بمعنى أن يتم تصنيعه في فترة قصيرة كما يتم تكسيره في فترة وجيزة أيضاً. أدى ذلك إلى إشعال حماس كثير من العلماء لدراسة فترة الحياة لهذا الوسيط المشارك في تصنيع البروتينات. فقام كل من العالمين سدني بريـنر (Sedney Brenner) وماثيـو ميسلسون (Matthew Meselson) بإجراء تجربة تتلخص في التالي:

غزو بكتريا ايشيريشياكولاي بواسطة ملتهم الجراثيم أو العاثية (ت٢) (Bacteriophage T_2).

وقد لاحظا أن البكتريا قامت فقط بتصنيع بروتين العاثية، كما لاحظا وجود جزيء صغير من الحمض النووي يتميز بقصر فترة الحياة وذلك عقب غزو البكتريا بالعاثية، كما وجدوا أن النيوكليوتيدات المكونة لهـذا الحمض مكملة لنيوكليوتيدات العاثية.

وكانت نتائج هذه التجربة مفيدة في دراسة فرضية وجود وسيط نووي ناقل للرسالة، إذ حدث تغيير مفاجىء في نوع البروتينات المصنعة بالخلية، كما بيّنت أن كلاً من الحمضين النوويين الآخرين وهما الحمض النووي الريبوسومي (r-RNA) والحمض النووي الناقل (t-RNA) لا يصنعا عقب العدوى أو الغزو بواسطة العاثية، إذن فلا بد وأن يكونا موجودين أصلاً في السيتوبلازم الخلوي.

أما لماذا حدث التغيير المفاجىء في تصنيع أنواع جديدة من البروتينات تختلف عن تلك البروتينات التي كانت تصنّعها الخلية البكترية قبل العدوى بالعاثية. فقد أجابا على ذلك بقولهما أن هناك احتمالاً بأن (ح د ن) المكون

للعاثية قد اختار مجموعة معينة من الريبوسومات لتقوم بتصنيع بروتينها. وأن هذه الريبوسومات تختلف عن الريبوسومات التي يصنّع عليها بروتينات البكتريا. وبذلك يمكن القول أن كل مورّثه تنظم عملية تصنيع الريبوسومات الخاصة بها. بمعنى أن كل مجموعة من الريبوسومات تختص بتصنيع نوع واحد من البروتينات.

لم تَلْقَ هذه الفرضية استحساناً لدى العالمين مونو وجاكوب إذ افترضا عكس ذلك تماماً، إذ افترضا عدم وجود ريبوسومات متخصصة، فالريبوسومات هي مكان تصنيع البروتينات، والذي يحدد نوع البروتين المصنع هو الحمض الريبوزي النووي الرسول، وللتحقيق لمعرفة أي الفرضين يمثل الواقع قام كل من جاكوب، مانو، برينر ونسيلسون (Jacob, Monod, Brenner, Meselson) بتصميم تجربة جديدة لدراسة ومعرفة إن كانت الخلية البكترية تقوم بتصنيع ريبوسومات جديدة بعد غزوها بالعاثية، أم أن الحمض النووي الرسول يلتحم بالريبوسومات الموجودة أصلاً في الخلية. فقاموا باستنبات البكتريا في وسط يحتوي على النيتروجين الثقيل أو نظيري النيتروجين والكربون الثقيلين (N^{15})، (C^{13}) (ن١٥)، (ك١٣) ومن ثم تم الغزو لخلايا البكتريا بالعاثية. بعدها مباشرة تم نقل البكتريا إلى وسط جديد يحتوي على النيتروجين والكربون (ك١٢)، (ن١٤).

وبذلك أمكن فصل المكونات التي تم تصنيعها في الخلية البكترية قبل وبعد الغزو بالعاثية وذلك باستخدام آلة الطرد المركزية واستخدام تقنية اختلاف الكثافة بين النظيرين الخفيف والثقيل لكل من النيتروجين والكربون. كما أنهما أضافوا النظير الفوسفوري الثقيل (^{32}P) (فو٣٢) لدمغ الحمض النووي (ح د ن) والكبريت الثقيل (^{35}S) (كب٣٥) لدمغ البروتين المتكون وكانت نتائج التجربة ما يلي:

١ ــ وجدوا أن الريبوسومات لا تصنع في الخلية البكترية بعد غزوها بالعاثية وذلك لوجود الريبوسومات الثقيلة المحتوية على كل من النظيرين الثقيلين لكل من النيتروجين والكربون وعدم وجود ريبوسومات خفيفة.

٢ ـ تم تصنيع (ح ر ن) بعد غزو البكتريا بالعاثية، وأمكن التعرف على ذلك بوجود النظير الفوسفوري الثقيل في تركيب الحمض النووي والذي وجد ملتحمًا بالريبوسومات الثقيلة.

إذن فالحمض النووي المتكون قد التحم بالريبوسومات التي كانت موجودة أصلاً في الخلية قبل العدوى، كما لاحظوا اختفاء الحمض النووي (ح ر ن) أثناء نمو العاثية.

كما لاحظوا وجود النظير الكبريتي الثقيل (كب^{٣٥}) في الريبوسومات مما بين تصنيع بروتين جديد على الريبوسومات القديمة الموجودة أصلاً بالخلية أدت هذه النتائج إلى استخلاص أن الريبوسومات ما هي إلا تراكيب غير متخصصة، تقوم بتصنيع البروتينات كما يملي عليها من الورثة بواسطة الحمض النووي الرسول والذي يتلحم معها لبدء عملية تصنيع البروتينات الخلوية.

وفي عام ١٩٦١م استحدث العالم سول سبيجلمان (Sol Spiegelman) تقنية جديدة أطلق عليها التهجين (Hybridization) لتجيب على أسئلة كثيرة في أذهان الباحثين مثل:

هل تتابع القواعد النيتروجينية في الحمض النووي الرسول والذي تم تصنيعه بعد غزو البكتريا بالعاثية مكمـلٌ لتتابع القواعد في حمض (ح د ن) للعاثية؟

كان معروفاً نتيجة أبحاث قام بها العالمان جولياس مامر (Julius Marmur) وبول دوتي (Payl Doty) واللذان بيّنا أنـه عند تسخين التركيب اللولبـي المزدوج لـ (ح د ن) فوق درجة حرارة الانصهار ينتج عنه انفصال الليفتين المكونتين (ح د ن) وتكوين ليفتين منفردتين. كما يمكن إعادة الليفتين المنفردتين إلى طبيعتهما الأولى، وتكون اللولب المزدوج إذا ما أعيد تبريدهما ببطء.

وأوحت هذه الملاحظة لسبيجلمان بإمكانية تهجين إحدى الليفتين المنفردتين مع ليفة منفردة من (ح ر ن)، ليتكون هجين من الحمضين النوويين (ح ر ن،

ح د ن) وذلك في حالة ما إذا كان تتابع القواعد في كل منهما مكملاً لتتابع القواعد في الآخر. وقد صمم تجربة رائعة كما يلي:

فصل كل من (ح ر ن) المتكون بعد عدوى البكتريا بالعاثية، والذي يحتوي على الفوسفور المشع (فو^{٣٢})، كما قام بفصل (ح د ن) التابع للعاثية والذي يحتوي على الهيدروجين الثقيل (يد^{٣})، ثم قام بتسخين خليط الحمضين إلى درجة ١٠٠°م، مما أدى إلى فصل الليفتين في (ح د ن) إلى ألياف منفردة، ثم ترك الخليط ليبرد ببطء حتى يصل إلى درجة حرارة الغرفة. ومن ثم قام بتحليل الخليط البارد بواسطة آلة الطرد المركزية. وفي نهاية الفترة أحدث ثقباً في أسفل الأنبوبة البلاستيكية المحتوية على الخليط. وقام بجمع القطرات التي تخرج من الثقب للتحليل فحصل بذلك على ثلاثة أنواع من الأحماض النووية:

النوع الأول ويتكون من الحمض النووي الريبوزي (ح ر ن) وحيد الليفة.

أما النوع الثاني فقد وجده يتكون من الحمض النووي (ح د ن) ذي التركيب اللولبي المزدوج.

أما النوع الثالث فقد كان يتكون من ليفة من (ح د ن) وأخرى من (ح ر ن) تم تهجينهما.

وقد حاول تهجين (ح ر ن) الرسول الخاص بالعاثية لجزيء (ح د ن) الخاص بالبكتريا أو لجزيء (ح د ن) لعاثية أخرى، ولكن وجد أن عملية التهجين لا تتم، فاستدل من ذلك على أن تتابع القواعد النيتروجينية في (ح ر ن) الرسول لا بد وأن تكون مكملة لتتابع القواعد في (ح د ن) العاثية التابعين لها.

وكان لنجاح تقنية التهجين تطبيقات عملية كثيرة، كما فتحت مجالات أخرى في البحث العلمي، فباستخدام تقنية التهجين أمكن معرفة أن كلاً من الحمضين النوويين الناقل (r-RNA) والريبوسومي (r-RNA) يتم تصنيعهما عن طريق قالب خاص بـ (ح د ن) مع (ح ر ن) باستخدام طريقة الترشيح وهي

طريقة حساسة وسريعة، ويتم ذلك بإمرار خليط من الحمضين خلال مرشح من النيتروسليلوز فيمر (ح ر ن) وحيد الليفة، بينما يمنع المرشح مرور كل من (ح د ن) اللولبي المزدوج والهجين من (ح د ن) و (ح ر ن)، فإذا كان (ح ر ن) قد سبق دمغه بالفوسفور المشع (فو^{٣٢}) فإنه من السهل الاستدلال على مكان الهجين على المرشح.

وقد أجريت هذه التجربة على كل من (ح ر ن) الناقل و(ح ر ن) الريبوسومي، وأمكن الاستدلال على هجين لكل منهما يتكون من الحمض الريبوزي النووي وقطع من (ح د ن) الجيني مما دلّ على أنه لكل حمض نووي ريبوزي جيناً أو ورثة خاصة به على الكروموسومات، كما أن النيوكليوتيدات المكونة لكل منهما مكملة للأخرى.

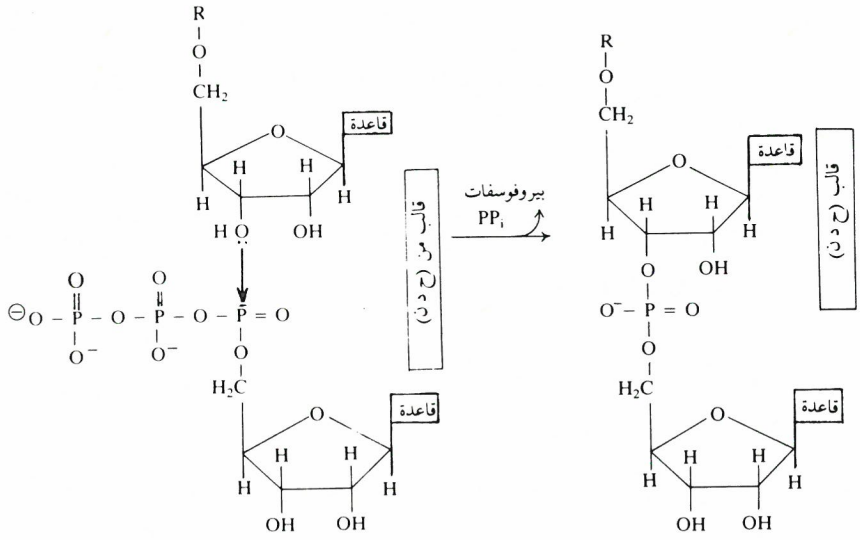
● **تصنيع الحمض في الخلية:**

في عام ١٩٦٠ تم اكتشاف انزيم يحفز التفاعلات الحيوية اللازمة لتصنيع الأحماض الريبوزية النووية. وكان المكتشفان لهذا الانزيم هما العالمين جرارد هيرفيتز (Jerard Hurwitz) وصامويل قيس (Samuel Weiss)، وقد أطلقا على هذا الانزيم اسم انزيم (ح ر ن) بوليميريز (أي الانزيم المبلمر لحمض الريبوز النووي). وقد وصلا إلى معرفة طبيعة عمل هذا الانزيم فهو يتطلب وجود قالب من حمض الذي أكسي ريبوز النووي (ح د ن) على شكل ليفتين مزدوجتين، وإن كان يمكنه أن يعمل على ليفة واحدة من (ح د ن) وقد تم اختبار عمل الانزيم في وجود قالب من (ح ر ن) أو هجين من (ح ر ن) و(ح د ن) إلا أنه وجد أنه لا يحفز أي تفاعل في وجودها بديلاً عن (ح د ن). كما استدل على ضرورة وجود النيوكليوتيدات الأربع والتي هي (ATP)، (GTP)، (CTP) و(UTP) بجانب وجود أيون مثل الماغنسيوم أو المنجنيز.

وأشارا إلى كيفية عمل الأنزيم بالمعادلة التالية:

(ح ر ن)$_{ن}$ + نيوكليوتيد ثلاثية الفوسفات $\xleftarrow{\text{الانزيم}}$ (ح ر ن)$_{ن+١}$ + بيروفوسفات

ويرمز الحرف (ن) إلى عدد النيوكليوتيدات في (ح ر ن) والتي تزداد بواحدة لتصبح (ن + ١) في نتاج التفاعل.



كما يتضح من التفاعل فإن هناك تفاعلاً نيوكلوفيلياً (محباً للنواة) بين مجموعة الهيدروكسيل المتصلة بذرة الكربون رقم ٣′ في جزيء سكر الريبوز والفوسفات الداخلية في جزيء ثلاثي فوسفات النيوكليوتيد. ومما يساعد على إتمام ذلك التفاعل تحلل البيروفوسفات المائي.

ويختلف تصنيع (ح ر ن) في الخلية عن (ح د ن) في كون تصنيع (ح ر ن) لا يتطلب وجود بادئة (Primer) كما هي الحال في تصنيع (ح دن)، كما أن نشاط وعمل انزيم البوليميريز يختصر على إضافة النيوكليوتيدات فقط. ويتم تخليق وتصنيع الأنواع الثلاثة من (ح ر ن) وهي (ح ر ن) الرسول و(ح ر ن) الناقل و(ح ر ن) الريبوسومي بواسطة هذا الانزيم في الخلية البكتيرية، ويستعين هذا الانزيم بالشفرة الوراثية التي يمليها عليه جزيء (ح د ن) القالب. والدلالة على ذلك أن تتابع النيوكليوتيدات الموجودة على جزيء (ح ر ن) المصنّع تكمّل تماماً تتابع النيوكليوتيدات الموجودة على جزيء (ح د ن) القالب، فإذا ما استخدم

قالب صناعي من (ح د ن) وليتكون مثلاً من العديد من دي أكسي ثايمين فإننا نحصل على سلسلة تتكون من عديد النيوكليوتيدات التي تحتوي على قاعدة الأدنين فقط (rA).

والشكل التالي يبين تتابع النيوكليوتيدات في (ح ر ن) الرسول وتتابع النيوكليوتيدات في (ح د ن) القالب:

(ح ر ن الرسول) ٥′ ـ G C GGCAGUUAAUCCC ٣′

(ح د ن القالب) ٣′ C G CCGTCAATT AGGG ٥′
٥′ G C GGCAGTTAATCCC ٣′

من الشكل السابق يتضح أن عملية تخليق (ح ر ن) إنما تتم عن طريق نسخ فتيلة واحدة من جزيء (ح د ن) المزدوج الفتيلة. وقد استدل العلماء على ذلك من دراستهم في عملية التهجين فعند غزو العاثية ($\phi \times 174$) (لخلايا البكتريا ايشيريشياكولاي) والتي تتكون من فتيلة واحدة من (ح د ن) ويطلق عليها الفتيلة الموجبة (+) فسرعان ما تكوّن داخل الخلية البكترية فتيلة أخرى من (ح د ن) مكملة تماماً من حيث القواعد النيتروجينية لفتيلة العاثية الموجبة. وأطلق على هذه الفتيلة الجديدة اسم الفتيلة السالبة (−). تتحد الفتيلتان الموجبة والسالبة لتكون الشكل اللولبي ثنائي الفتيلة. ومن ثم تبدأ الخلية البكتيرية في تكوين (ح ر ن) الرسول لتصنيع بروتين خاص بالفيروس.

وقد وجد العلماء أنه بإضافة الفوسفور المشع في الوسط الذي تعيش فيه البكتريا يمكن الحصول على (ح ر ن) الرسول المشع وذلك لوجود الفوسفور المشع ($فو^{٣٢}$) ضمن مكوناته. وقد تم فصل الفتيلتين الموجبة والسالبة من بعضهما البعض وتم خلطهما مع (ح ر ن) الرسول المشع. فتكون هجين من (ح د ن) و(ح ر ن) الرسول. وقد أمكن فصل هذا الهجين باستخدام مرشح النيتروسليلوز.

وقد استدل على تتابع النيوكليوتيدات في الفتيلة السالبة والتي تكمل النيوكليوتيدات في الفتيلة الموجبة كذلك في (ح ر ن) الرسول، ومن هذه النتائج

استدل على أن فتيلة واحدة فقط من فتيلتي (ح د ن) يتم نسخها في الخلية لتصنيع (ح ر ن) الرسول.

● **مكونات انزيم (ح ر ن) بوليميريز : (RNA Polymerase)**

يتكون هذا الانزيم من جزيء عملاق معقد التركيب وزنه الجزيئي يقدر بحوالي ٥٠٠ كيلو دالتن. ويتكون من تحت وحدات يمكن فصلها عن بعضها البعض باستخدام محلول مركز من اليوريا وهذه تحت الوحدات هي : ألفا٢ ــ بيتا، بيتا′ وسجما ($\alpha_2\beta\beta'\sigma$). أما تحت الوحدة (سجما σ) فإنها تنفصل عن الأنزيم النشط لحظة بدء تصنيع (ح ر ن)، لتتبقى الثلاثة تحت الوحدات وهي ($\alpha_2\beta\beta'$)، ويطلق عليها اسم جوهر الأنزيم، ويحتوي على المركز النشط للانزيم. وتقوم تحت الوحدة (β′) بربط الانزيم بحمض الدي اكسي ريبوز (ح د ن) القالب. أما (β) بيتا فتقوم بربط النيوكليوتيدات ببعضها البعض. أما تحت الوحدة سجما (σ) فإنها تحدد اختيار مكان بدء نسخ (ح د ن) القالب، أي بدء الرسالة. لذلك فإن لحظة بدء تصنيع الحمض النووي الرسول تكون لحظة انتهاء وظيفة تحت الوحدة هذه.

ويمكن تلخيص عملية تصنيع (ح ر ن) الرسول في الخطوات التالية :

١ ــ عملية بدء التصنيع.

٢ ــ عملية إطالة الحمض النووي.

٣ ــ عملية إنهاء التصنيع.

ويبدأ تصنيع (ح ر ن) عند مكان خاص يسمى المحرض أو المحفز (Promoter) ويوجد على قالب (ح د ن).

ويمكن التعرف على ذلك المكان بعزل الجزيء من (ح د ن) الذي يحميه انزيم (ح ر ن) بوليميريز عند الالتحام به، ثم تحليل نيوكلوتيداته والتعرف على تتابع النيوكليوتيدات فيه.

كما أن هناك طريقة أخرى وتتلخص في تحليل بعض المطفرات ذات المعدل السريع أو البطيء في نسخ جينات خاصة. وقد ساعد ذلك في معرفة

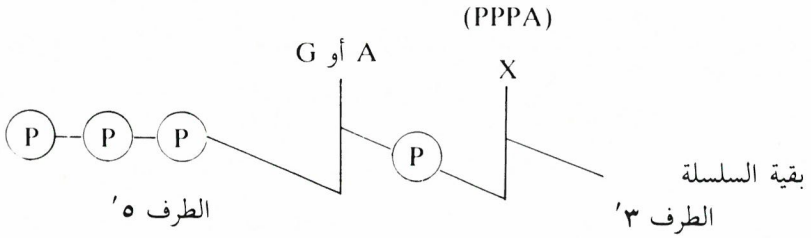
تراكيب المحفزات. وقد وجد أن المحفز يتكون من حوالي أربعين زوج من القواعد النيتروجينية، أي أنه يشكل جزءاً من جزيء (ح د ن) يقدر طوله بحوالي ١٤٠ أنجستروم، وبتحليل عدة محفزات في بكتريا ايشيريشياكولاي وبعض الفيروسات وجد أن هناك عشر قواعد نيتروجينية تسبق نقطة بدء تصنيع (ح ر ن) الرسول. تتوسط عشر القواعد هذه سبعة منها تعبر عن شارة لبدء الرسالة. ويلتحم انزيم (ح ر ن) بوليميريز بجزيء (ح د ن) عند القاعدة ٣٥ من بدء تصنيع (ح ر ن) الرسول.

● **أهمية تحت الوحدة سيجما (σ) في انزيم (ح ر ن) بوليميريز:**

دلت نتائج الأبحاث على عدم قدرة جوهر الأنزيم المكون من ثلاث تحت الوحدات ($\alpha_2\beta\beta'$) (ألفا٢، بيتا، بيتا′) من تحفيز تفاعلات عملية نسخ (ح ر ن) عند المحرضات. أما إذا تواجدت تحت الوحدة سيجما مع الجوهر فإن عملية النسخ لتصنيع (ح ر ن) الرسول، سرعان ما تبدأ لتتم عملية النسخ، وقد استدل على أن تحت الوحدة سيجما إنما تعمل على التقليل من قابلية الانزيم من الالتحام بأي جزء من جزيء (ح د ن) ما عدا المحفز، كما أنها تساعد الانزيم ليتعرف على تتابع القواعد في المحفز بالاضافة إلى اشتراكها في فك تشابك الفتيلتين في جزيء (ح د ن) حتى تتاح الفرصة لفتيلة واحدة ليتم نسخها، وبذلك يمكن القول أن الانزيم الكامل يقوم باختيار المكان الصحيح لبدء نسخ الرسالة ومن ثم تنفصل عنه تحت الوحدة سيجما (σ) ليتبقى الانزيم الجوهر الذي يستطيع حينئذ إكمال النسخ وتكملة الرسالة.

أما تحت الوحدة سيجما المنفصلة عنه فإنها تقوم بالاتحاد مع جوهر انزيم آخر ليتكامل هذا الانزيم ويستطيع القيام بعمله في نسخ رسالة أخرى خاصة به وهكذا...

ويبدأ تكوين (ح ر ن) الرسول من الطرف المسمى (خمسة تحمل شرطة فوقها ٥′) ويستمر حتى ينتهي بالطرف المسمى (ثلاثة تحمل شرطة فوقها ٣′). وقد وجد أن الطرف ٥′ يتميز دائمًا بثلاث مجموعات فوسفات وجوانين (PPPG) أو ثلاث فوسفات وأدنين (PPPA).



وكما رأينا فإن بدء الرسالة ونسخها إنما يتم تحت شروط خاصة وبانضباط معين. كذلك الحال نجد أن إنهاء الرسالة بعد إتمام نسخها إنما يقع تحت رقابة عالية. إذ نجد أن جزيء (ح د ن) القالب يحتوي على إشارات توقف. فقبل إنهاء الرسالة يلاحظ وجود منطقة (ح د ن) غنية بقواعد الجوانين والسيتوزين. يعقبها منطقة أخرى غنية بتتابع القواعد أدنين وثايمين كما هو واضح بالشكل التالي:

GGGTGTCGGCGGTCAAGGCGACCGCGTAAAATTC
CCCACAGCCGCCAGTTCCGCTGGGCGGCATTTTAAG

منطقة غنية بالأدنين والثايمين — منطقة غنية بالستيوزين والجوانين

رسم يمثل جزءاً من قالب (ح د ن) قبيل إشارات توقف النسخ

وتنتهي الرسالة عادة بعدة قواعد من اليوراسيل (U) التي تقابل قاعدة الأدنين (A) في قالب (ح د ن) وذلك في الجزء الغني بالقواعد (TA) وعند هذه البقعة ينسلخ انزيم (ح د ن) بوليميريز عن القالب.

الأحماض الريبوزية النووية الصغيرة SMALL NUCLEAR RNAS

لاحظ العلماء حديثاً وجود أحماض ريبوزية نووية جديدة داخل أنوية الخلايا ويقع معدل انفصالها الترسيبي في محلول سكر متدرج التركيز ما بين ٤ وحدات سفيدبرج و ٨ وحدات (٤ أس)، (٨ أس)، كما لاحظوا أن هذا

النوع من الأحماض يختلف في تركيب وتتابع قواعده النيتروجينية عن تتابع القواعد في (ح ر ن) الريبوزمي كذلك (ح ر ن) الناقل.

وبجانب ذلك نوحظ أن هذا النوع الجديد يحتوي على كمية كبيرة من القواعد النيتروجينية البريميدنية خاصة اليوراسيل. وقد اعتقد في بادىء الأمر أن هذا النوع من الأحماض النووية إنما هو نتيجة تكسير جزيء الحمض النووي الريبوزي العملاق ذي الوزن الجزيئي العالي.

وفي عام ١٩٦٨ استطاع العالم (بين ــ Pene) استخلاص حمض جديد معدل انفصاله الترسيبي يقدر بحوالي ٥,٨ وحدة سفيدبرج كذلك أحماض أخرى صغيرة. أطلق عليها عامة الأحماض النووية الصغيرة وقد أسبقوا الاسم بحرف (U) نسبة إلى وجود كمية كبيرة من اليوراسيل في مكوناتها. وبذلك فقد قسمت إلى الأحماض الريبوزية النووية ($_1U$، $_2U$، $_3U$) وهكذا...

وقد وجد أن الحمض (ح ر ن $_3U$) إنما يوجد داخل النويات بداخل النواة. وتأكد العلماء بأن هذه الأنواع إنما هي أنواع متميزة خاصة تصنعها الخلية وليست نتيجة تكسير الجزيئات العالية العملاقة.

ودلت الأبحاث فيما بعد على وجود هذه الأحماض في الخلايا البكتيرية والفيروسات وفي أنوية خلايا الإنسان والفئران بل في أنوية خلايا كل الفقاريات واللافقاريات.

كما وجد أن معدل سريان هذه الأحماض الموجودة في اللافقاريات على الجيلاتين تحت تأثير تيار كهربائي عالي الجهد يختلف تماماً عن سريان نظيرها المستخلص من الفقاريات.

وتتميز الأحماض الريبوزية النووية الصغيرة بأحجام تتراوح بين ٩٠ ــ ٤٠٠ نيولكيوتيد. وتتواجد هذه الأحماض في الأنوية بنسب مختلفة فيوجد حوالي مليون جزيء من النوع $_1U$ في كل خلية وحوالي $١ \times ١٠^{٤} - ١ \times ١٠^{٥}$ جزيء من الأنواع الأخرى.

وتظل الأحماض النووية الصغيرة هذه مستقرة في الخلية خلال دورة حياتها. وتتواجد الأنواع (U_1، U_2، U_4، U_5، U_6) في السيتوبلازم النووي بينما يتواجد النوع (U_3) في النويات. كما تتميز الأنواع من (U_1) إلى (U_6) بوجود قلنسوة عند طرفها رقم ٥′. والقلنسوة الموجودة في الأنواع من (U_1 ــ U_5) تتكون من القاعدة جوانين تحمل ثلاث مجموعات مثيل في المواضع (٢ ــ ٢ ــ ٧)، أما النوع (U_6) فله قلنسوة مختلفة، والجدول التالي يبين بعض صفات هذه الأنواع:

الحمض النووي RNA (ح ر ن)	مكونات الطرف رقم ٥′	طول السلسلة
U_1	٣ م ج ــ فو ــ فو ــ فو أ ــ م ــ يو ــ م ــ أ	١٦٥ نيوكليوتيد
U_2	٣ م ج فو فو فو أ م ــ يو ــ م ــ س	١٨٨ ــ ١٨٩
U_3	٣ م ج فو فو فو أ م أ ج	٢١٠ ــ ٢١٤
U_4	٣ م ج فو فو فو أ م ج م س	١٤٢ ــ ١٤٦
U_5	٣ م ج فو فو فو أ م يو م أ	١١٦ ــ ١١٨
U_6	× فو فو فو ج يو ج	١٠٧ ــ ١٠٨

م = تمثل مجموعة مثيل　　يو = يوراسيل
فو = تمثل مجموعة فوسفات　　ج = جوانين
أ = أدنين　　س = سيتوزين

ويعتقد العلماء بأن الأحماض الريبوزية النووية الصغيرة من النوعان (U_1، U_2) إنما كانت أصلاً وحدات منسوخة عن ورثة تتكون من ٥٠٠٠ نيوكليوتيد وبعد انسلاخها عن الورثة انفلق الجزيء عند الطرف ٣′ لينتج النوعان (U_1، U_2) وتفسير ذلك أن الطرف ٥′ يحتوي على قلنسوة فلا بد إذن وأن يكون تكسير الجزيء قد تم عند الطرف ٣′.

وقد تم فعلاً عزل الجينات الخاصة بالنوعين (U_1، U_2) وتم معرفة تتابع

القواعد البيورينية والبيرميدينية في النوع (U١). وقد وجد أن جميع أنواع الأحماض الريبوسية النووية الصغيرة ذات القلنسوة في الطرف ٥′ إنما يتم تصنيعها بواسطة الانزيم (ح ر ن) بوليميريز رقم (٢). أما الأنواع الأخرى الصغيرة فيتم تصنيعها بواسطة انزيم (ح ر ن) بوليميريز رقم (٣).

ويعتقد العلماء أن هذه الأنواع من الأحماض النووية الصغيرة تعمل على شطر الأحماض الريبوزية النووية غير المتجانسة (hu-RNA) كما تساعد في تصنيع أمهات الأحماض النووية الناقلة والريبوزومية كما تسهم في عمليات النقل خلال النواة والسيتوبلازم. كما يظن أنها تسهم في تنظيم الجينات وتقوم بتنظيم وضبط عملية النسخ بجانب مساهمتها في انقسام الخلية.

الأحمـاض الكربوكسيليـة CARBOXYLIC ACIDS

● **الأحماض الأليفاتية المشبعة أحادية الكربوكسيل:**

«الأحماض الدهنية المشبعة»: Saturated Fatty Acids

تعرف الأحماض الأليفاتية المشبعة أحادية الكربوكسيل باسم «الأحماض الدهنية المشبعة» نظراً لوجود عدد كبير منها في الدهون على هيئة إسترات. وجميع هذه الأحماض ــ باستثناء حمض النمل (الفورميك) ــ تشتمل على مجموعة كربوكسيل ($HO - C = O$) متصلة بشق الكيل، لذا فإنه يرمز إليها بالصيغة ($R - COOH$)، وصيغتها الجزيئية العامة ($C_nH_{2n}O_2$). وتجدر الإشارة إلى أن اسم الكربوكسيل الذي أطلق على هذه المجموعة ($- COOH$) قد اشتق من كلمتي كربونيل وهيدروكسيل وهما المجموعتان المكونتان لهذه المجموعة (أي أن الاسم مكون من المقطع الأول لكلمة **كربونيل** والمقطع الأخير لكلمة **هيدروكسيل**).

● **تسمية الأحماض:**

تشتق أسماء الأحماض إما تبعاً لمصدرها الطبيعي، أو تبعاً لنظام جنيف، حيث يشتق اسم الحمض من اسم البرافين المقابل بعد إضافة المقطع ويك إلى

نهاية الاسم. ويوضح الجدول التالي أسماء بعض الأحماض تبعاً للطريقتين السابق ذكرهما.

اسم الحمض تبعاً لمصدره الطبيعي	اسم الحمض تبعا لنظام جنيف	الصيغة	المصدر في الطبيعة
فورميك	ميثانويك	$H \cdot COOH$	Formica (النمل)
(اسيتيك) خليك	ايثانويك	$CH_3 \cdot COOH$	Acetum (الخل)
بوتيريك	بوتانويك	$CH_3(CH_2)_2COOH$	Butter (الزبدة)
فاليريك	بنتانويك	$CH_3(CH_2)_3COOH$	Valeriana (اسم نبات)
باليتيك	هكساديكانويك	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	Palm oil (زيت النخيل)

ويلاحظ أنه ابتداء من حمض البوتيريك قد تكون السلسلة الكربونية المشتمل عليها الحمض مستقيمة أو متفرعة، لذا نجد أن لحمض البوتيريك متماكبين وهما حمض نظامي ــ بوتيريك ($CH_3CH_2CH_2COOH$) وحمض أيسو ــ بوتيريك ($CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - COOH$). ولتحديد موضع المشتقات في هذه الأحماض تستخدم إحدى طريقتين، أولها أن يرمز للمشتقات بالأحرف الاغريقية (γ, β, α). . الخ، حيث يبدأ بالترقيم من ذرة الكربون الملاصقة لمجموعة الكربوكسيل. ومثال ذلك الحمض ($CH_3\underset{\underset{Br}{|}}{CH} - COOH$) يسمى حمض α ــ برومو ــ بروبيونيك. أما الطريقة الأخرى فيرمز للمشتقات بالأرقام، حيث تأخذ ذرة الكربون في مجموعة الكربوكسيل رقم (١)، وبذلك يسمى الحمض السابق ٢ ــ برومو ــ بروبيونيك.

● **طرق التحضير:**

هناك العديد من الطرق المستخدمة في تحضير هذه الأحماض نوجزها فيما يلي:

١ ـ **أكسدة الكحولات الأولية أو الألدهيدات**: يتم ذلك بفعل كمية زائدة من العوامل المؤكسدة القوية مثل محلول برمنجنات البوتاسيوم أو محلول ثاني كرومات الصوديوم في حمض الكبريتيك المخفف، لتتكون الأحماض المقابلة التي تحتوي على نفس العـدد من ذرات الكربون. مثال ذلك تحضير حمض الخل من كحول الإثيل وحمض البروبيونيك من كحول نظامي بروبين.

$$R - CH_2OH \xrightarrow{(O)} R - CHO \xrightarrow{(O)} R - COOH$$

أما حمض النمل [الفورميك] فلا يحضر بهذه الطريقة، لأنه عند تكوينه يتأكسد بفعل العوامل المؤكسدة إلى ثاني أكسيد الكربون والماء.

٢ ـ **أكسدة الأوليفينات أو الأسيتيلينات**: تتكون الأحماض الدهنية من أكسدة الأوليفينات والأسيتيلينات ـ وتشتمل هذه الأحماض على عدد من ذرات الكربون أقل من الألكينات أو الألكاينات المستخدمة في تحضيرها. وتجدر الإشارة إلى أن الإيثيلين والأسيتيلين لا يصلحان للاستخدام في هذه الطريقة نظراً لأنهما يكونان ثاني أكسيد الكربون عند أكسدتهما.

$$CH_2 = CH_2 + 2\,(O) \rightarrow 2\,CH_2O \xrightarrow{4(O)} 2CO_2 + 2H_2O$$

$$R - CH = CH_2 + 5(O) \rightarrow R - COOH + CO_2 + H_2O$$

٣ ـ **الكيتونات المشتملة على مجموعة CH_3CO**: تتفاعـل مثل هـذه الكيتونات مع هيبوكلوريت الصوديوم لتعطي أحماضاً مشتملة على عدد من ذرات الكربون أقل من العدد الموجود بالكيتون المستخدم، ويعرف هذا التفاعل باسم (تفاعل الهالوفورم).

$$R - COCH_3 \xrightarrow{NaOCl} R - COOH + CHCl_3$$

٤ ـ تفاعل أول أكسيد الكربون مع الكوكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم: يمكن بهذه الطريقة تحضير حمض الخل صناعياً من تفاعل مسحوق ميثوكسيد الصوديوم مع أول أكسيد الكربون عند درجة حرارة ١٨٠°م ثم تقطير الناتج مع حمض معدني.

$$R \cdot ONa + CO \rightarrow R - COONa \xrightarrow{HCl} R - COOH$$

$$CH_3ONa + CO \rightarrow CH_3COONa \xrightarrow{H^+} CH_3COOH$$

ولتحضير حمض النمل يستخدم مسحوق هيدروكسيد الصوديوم ويتم التفاعل عند درجة ١٠٠°م

$$NaOH + CO \rightarrow HCOONa \rightarrow H \cdot COOH$$

٥ ـ حلمأة ثلاثي الهاليدات التوأمية: تتحلل هذه الهاليدات في وجود قلوي لتعطي الأحماض الدهنية، لذا يمكن تحضير حمض النمل بحلمأة الكلوروفوم أو اليودوفورم أو البروموفورم، وكذلك حمض الخل من حلمأة ١،١،١ ـ ثلاثي كلورو ـ إيثان.

$$R - CCl_3 + 3H \cdot OH \rightarrow R - C(OH)_3 \rightarrow R - COOH + H_2O + 3HCl$$

٦ ـ من هاليدات الألكيل: ويتم ذلك بإحدى طريقتين:

(أ) تحويل هاليد الألكيل إلى سيانيد الألكيل وذلك بتسخينه مع محلول كحولي أو مائي لسيانيد الصوديوم أو البوتاسيوم، ثم تعريض سيانيد الألكيل الناتج للحلمأة بواسطة حمض أو قاعدة. وتتم الحلمأة على مرحلتين، تؤدي أولاهما إلى تكوين أميدات الأحماض، والثانية إلى تحلل هذه الأميدات إلى أملاح الأمونيوم

$$R - X + KCN \rightarrow R - CN + KX$$

$$R - C \equiv N + H.OH \rightarrow R - \overset{OH}{\overset{|}{C}} = NH \rightarrow R - CO\,NH_2$$

$$\downarrow H.OH$$

$$R - \overset{\ominus\ \oplus}{COO\,NH_4}$$

وإذا تمت الحلمأة بواسطة حمض معدني مثل حمض الهيدروكلوريك، فإن ملح الأمونيوم الناتج يتحلل إلى الحمض الكربوكسيلي مباشرة. أما إذا تمت الحلمأة بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم فينتج الملح الصوديومي أو البوتاسيومي للحمض، وللحصول على الحمض الكربوكسيلي يجب تحميض المحلول بحمض معدني.

(ب) تحويل هاليدات الألكيل إلى مركبات جرينيارد، ثم معالجة محلولها في الإيثير بتيار من غاز ثاني أكسيد الكربون الجاف، أو بإضافتها إلى ثاني أكسيد الكربون الجامد (الثلج الجاف). ولا تصلح هذه الطريقة لتحضير حمض النمل

$$\overset{\ominus}{R} - \overset{\oplus}{MgX} + \overset{\ominus}{O} - \overset{\oplus}{C} = O \rightarrow X - Mg - O - \overset{R}{\overset{|}{C}} = O$$

$$\xrightarrow{H.OH} R.COOH + MgX\,(OH)$$

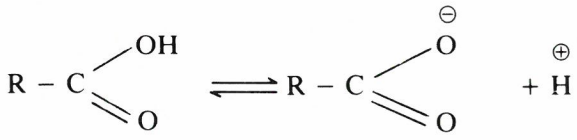
٧ ـ **حلمأة الإسترات**: توجد بعض الأحماض الدهنية في الطبيعة على شكل إسترات تعرف بالجليسيريدات، مثل جليسيريدات أحماض اللوريك والبميتيك والستياريك، حيث أنها المصدر الرئيسي لتحضير هذه الأحماض وذلك عن طريق حلمأتها بواسطة القواعد أو الأحماض المعدنية.

$$R.COOR' + H.OH \rightleftharpoons R.COOH + R' - OH$$

● **الخواص الطبيعية**:

الأحماض الثلاثة الأولى في هذه المجموعة وهي أحماض النمل والخل والبروبيونيك سوائل كاوية لها رائحة نفاذة وتمتزج امتزاجاً تاماً بالماء، أما الأحماض التالية فسوائل زيتية القوام شحيحة الذوبان في الماء، لها رائحة الزبد

الفاسد أو العـرق. وترتفع درجة غليان هذه الأحماض وتقل قابليتها للذوبان في الماء، وتختفي رائحتها النفاذة بازدياد الوزن الجزيئي، وتتحول إلى مادة جامدة ابتداء من حمض اللوريك الذي يحتوي على اثنتي عشرة ذرة من ذرات الكربون. وعند ذوبان هذه الأحماض في الماء فإن ما يذوب منها يعطي محاليل حمضية نتيجة لتأين مجموعة الكربوكسيل، وتقل هذه الخاصية بازدياد الوزن الجزيئي.

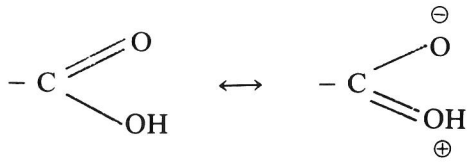


وفيما يلي سرداً لخصائص بعض من الأحماض الكربوكسيلية:

الحمض	الصيغة الكيماوية	درجةالانصهار (مئوية)	درجة الغليان
فورميك Formic (ميثانويك)	$HCOOH$	٨	١٠٠,٥
الخل Acetic (ايثانويك)	CH_3COOH	١٦,٦	١١٨
بروبيونيك Propionic (بروبانويك	CH_3CH_2COOH	٢٢ -	١٤١
بوتيريك Butyric (بوتانويك)	$CH_3(CH_2)_2COOH$	٦ -	١٦٤
فاليريك Valeric	$CH_3(CH_2)_3COOH$	٣٤ -	١٨٧
لاوريك Lauric	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	٤٤	٢٢٥
بالمتيك Palmitic (النخل)	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	٦٣	٢٦٩
بنزويك Benzoic	C_6H_5COOH	١٢٢	٢٥٠
سلسيليسك Salicylic	$o - OH - C_6H_4 - COOH$	١٥٩	–
انثرانيليك Anthranilic	$o - H_2NC_6H_4COOH$	١٤٦	–
فثاليك Phthalic	$o - C_6H_4(COOH)_2$	٢٣١	–

● **الخواص الكيميائية:**

تحتوي الأحماض الدهنية على مجموعة فعالة واحدة هي مجموعة الكربوكسيل، وهذه تختلف كثيراً في خواصها عن مجموعة الكربونيل، حيث أنها لا تستجيب لتفاعلات الإضافة النيوكليوفيلية أو التكاثف. ويعزى ذلك إلى أن اتصال مجموعة الهيدروكسيل بمجموعة الكربونيل في مجموعة الكربوكسيل يغير من طبيعتها. ذلك أن الخواص الكيميائية المميزة لمجموعة الكربونيل تعزى إلى الشحنة الموجبة عل ذرة الكربون، وهذه ضعيفة جداً في حالة مجموعة الكربوكسيل نتيجة للرنين الالكتروني



ويمكن إجمال تفاعلات الأحماض الدهنية في أنواع ثلاثة.

١ ــ **تفاعلات مجموعة الهيدروكسيل:** وتشبه هذه التفاعلات، تلك الخاصة بمجموعة الهيدروكسيل في الكحولات، مع الأخذ في الاعتبار بأن مجموعة الهيدروكسيل في الأحماض أكثر حمضية نتيجة إتصالها بمجموعة الكربونيل مما ينتج عنه وجود شحنة موجبة جزئية على الأكسجين نتيجة الرنين الالكتروني، وهذه تساعد على طرد الهيدروجين الموجب، أي أنها تزيد الحمضية. ويمكن تصوير فعالية هذه المجموعة بالتفاعلات التالية:

(أ) تفاعل الأحماض مع هيدروكسيدات أو كربونات الفلزات، لتتكون الأملاح:

$$R - COOH + NaOH \rightarrow R - \overset{\ominus}{C}OO\ \overset{\oplus}{Na} + H_2O$$

$$R - COOH + Na_2CO_3 \rightarrow R - \overset{\ominus}{C}OO\ \overset{\oplus}{Na} + CO_2 + H_2O$$

وفي هذه الحالة يتم استبدال ذرة الهيدروجين الحامضية بذرة معدنية.

(ب) **تفاعلات الإبدال النيوكيوفيلي**: ويتم في هذه التفاعلات استبدال مجموعة الهيدروكسيل بذرة أو مجموعة جديدة، ومن أمثلة ذلك تفاعل الأحماض الدهنية مع هاليدات الفوسفور لتعطي هاليدات الأحماض أو مع كلوريد الثيونيل لتعطي كلوريدات الأحماض.

$$\underset{\text{حمض كربوكسيلي}}{RCOOH} + \underset{\text{خامس كلوريد الفوسفور}}{PCl_5} \rightarrow \underset{\text{كلوريد الحمض}}{RCOCl} + \underset{\text{أوكسي كلوريد الفوسفور}}{POCl_3} + HCl$$

$$\underset{\text{حمض كربوكسيلي}}{RCOOH} + \underset{\text{كلوريد الثيونيل}}{SOCl_2} \rightarrow \underset{\text{كلوريد الحمض}}{RCOCl} + \underset{\text{ثاني أكسيد الكبريت}}{SO_2} + HCl$$

كما تتفاعل الأحماض كذلك مع الكحولات في وجود عوامل نزع الماء لتعطى إسترات:

$$R - COOH + HOR' \rightleftharpoons R - COOR' + H_2O$$

ويلاحظ أن هذا التفاعل عكوس، مما يستوجب إضافة أحد عوامل نزع الماء إلى التفاعل مع حمض الكبريتيك المركز لدفع التفاعل في اتجاه تكوين الإستر.

وهناك العديد من التفاعلات الشبيهة والتي تؤدي إلى تكوين مشتقات الأحماض مثل البلاماءات (أنهيدريدات) والأميدات وغيرها.

٢ ـ **تفاعلات مجموعة الكربوكسيل**: هناك تفاعلات تختص بها مجموعة الكربوكسيل.

(أ) **انتزاع مجموعة الكربوكسيل لتكوين الألكان**: يفقد الحمض الدهني مجموعة الكربوكسيل عند تسخين ملحه الصوديومي أو البوتاسيومي مع جير الصودا أو هيدروكسيد الصوديوم أو الباريوم ليعطي الألكان المقابل المحتوي على ذرة كربون واحدة أقل من الحمض

$$R - COONa + NaOH \rightarrow R.H + Na_2CO_3$$

ويمكن كذلك تحويل الحمض إلى ألكان به نفس العدد من ذرات الكربون أو عدد أكبر وذلك بالتحلل الكهربي لمحلول ملحه الصوديومي أو البوتاسيومي (اصطناع كولب)

$$2 - RCOOK \xrightarrow[\text{تحلل كهربي}]{2H_2O} R - R + 2CO_2 + 2KOH + H_2$$

ويستثنى من هذه التفاعلات حمض النمل الذي يكون غاز الهيدروجين.

(ب) **تحويل الأحماض إلى الدهيدات وكيتونات**: عند اختزال كلوريد الحمض بالهيدروجين في وجود عامل حفز مثل البلاديوم يتكون الألدهيد المحتوي على نفس العدد من ذرات الكربون

$$\underset{\text{كلوريد الحمض}}{R - COCl} \xrightarrow{H_2 / Pd} \underset{\text{الدهيد}}{R - CHO} + HCl$$

(ج) **اختزال الأحماض إلى كحولات**: يمكن اختزال الأحماض بسهولة إلى كحولات أولية باستخدام هيدريد الليثيوم والألومنيوم.

$$R - COOH + 4(H) \xrightarrow{LiAlH_4} R - CH_2OH + H_2O$$

٣ ـ **تفاعلات خاصة بمجموعة الألكيل**: يمكن لمجموعة الألكيل في الأحماض الدهنية أن تتعرض لتفاعلات الإبدال التي تتم في الألكانات، فهي تتفاعل مع الكلور والبروم في وجود العوامل الحفازة لتعطي المشتقات الهالوجينية، ويتم الإبدال في مجموعة الميثيلين المتصلة اتصالاً مباشراً بمجموعة الكربوكسيل (الوضع ألفا) حيث أنها أكثر فعالية من غيرها. ويعزى ذلك إلى إمكانية تكون الشكل الأينولي الذي يضيف جزيئاً من الهالوجين، ويتبع ذلك انتزاع جزيء من هاليد الهيدروجين. ويتم التفاعل على مراحل، بحيث تستبدل في كل مرحلة

ذرة هيدروجين بذرة هالوجين. وعلى سبيل المثال يتفاعل حمض الخل مع الكلور في وجود كمية ضئيلة من اليود ليعطي حمض أحادي ـ كلور ـ الخل ثم حمض ثنائي ـ كلور ـ الخل وأخيراً ثلاثي كلور ـ الخل. وتجدر الإشارة إلى أن ذرات الهيدروجين في الوضع بيتا أو الأوضاع الأخرى (باستثناء الوضع ألفا) لا تستبدل بالهالوجينات بسهولة، لذلك فإن الإحماض التي لا تشتمل على ذرة هيدروجين في الوضع ألفا مثل حمض ثلاثي ميثيل الخل لا تتفاعل مع الهالوجينات.

● **التحليل الطيفي للأحماض الكربوكسيلية:**

تتميز هذه الأحماض باحتوائها على مجموعة الكاربونيل (C = O) ومجموعة الهيدروكسيل (OH) حيث نرى وجود حزمة تردد عريضة في المنطقة (٢٥٠٠ ـ ٣٠٠٠ سم$^{-1}$) في طيف الأشعة دون الحمراء، نتيجة للحركة الاهتزازية لتمدد رابطة الأكسجين والهيدروجين في مجموعة الهيدروكسيل. وفي نفس الوقت نشاهد حزمة تردد قوية في المنطقة (١٦٠٠ ـ ١٧٠٠ سم$^{-1}$) ناجمة عن الحركة الاهتزازية لتمدد رابطة الأكسجين والكربون في مجموعة الكربونيل. كذلك نشاهد حزمة تمدد ناتجة عن رابطة (C – O) في المنطقة (١٢٥٠ سم$^{-1}$).

أما فيما يتعلق بطيف الرنين النووي المغناطيسي فإن هذه الأحماض تمتص في منطقة دلتا (١٠,٥ ـ ١٢) جزء من المليون نتيجة لرنين البروتون في مجموعة الهيدروكسيل.

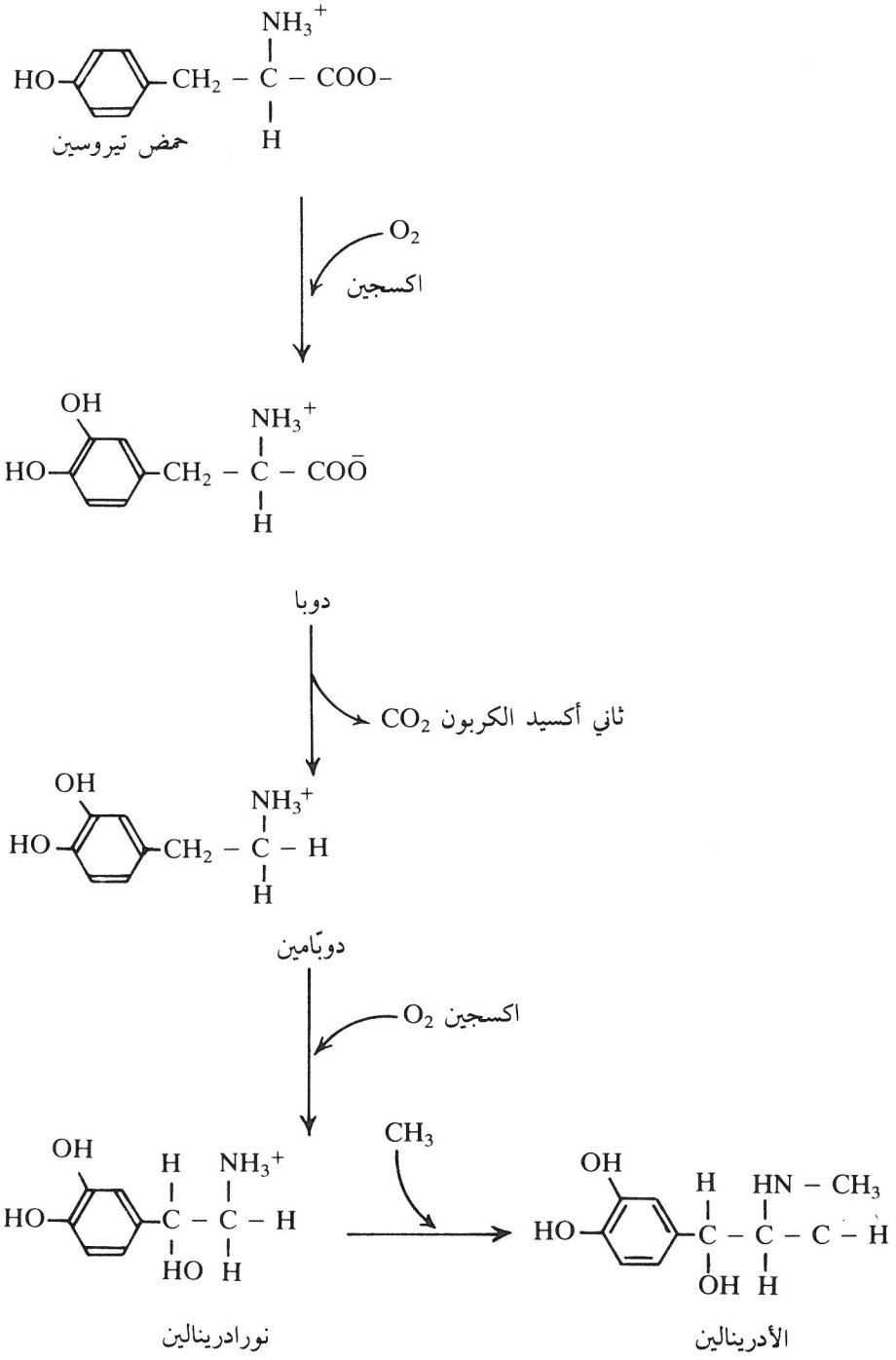
يكون الأدرينالين أو (الإبينفرين) والمادة المتشكّلة منها وهي النورأدرينالين أو (النورإبينفرين) الهرمونين الأساسيين لنخاع الغدة الجاركلوية في الإنسان البالغ.

ويعتبر النورأدرينالين المادة المرسلة الأساسية عند اتصال المنجز العصبي السمبثاوي أو الأدرينالييني بالعضلات الملساء، وذلك مغاير للأستيل كولين الذي يعتبر المرسل الأساسي عند اتصال المنجز العصبي الباراسمبثاوي.

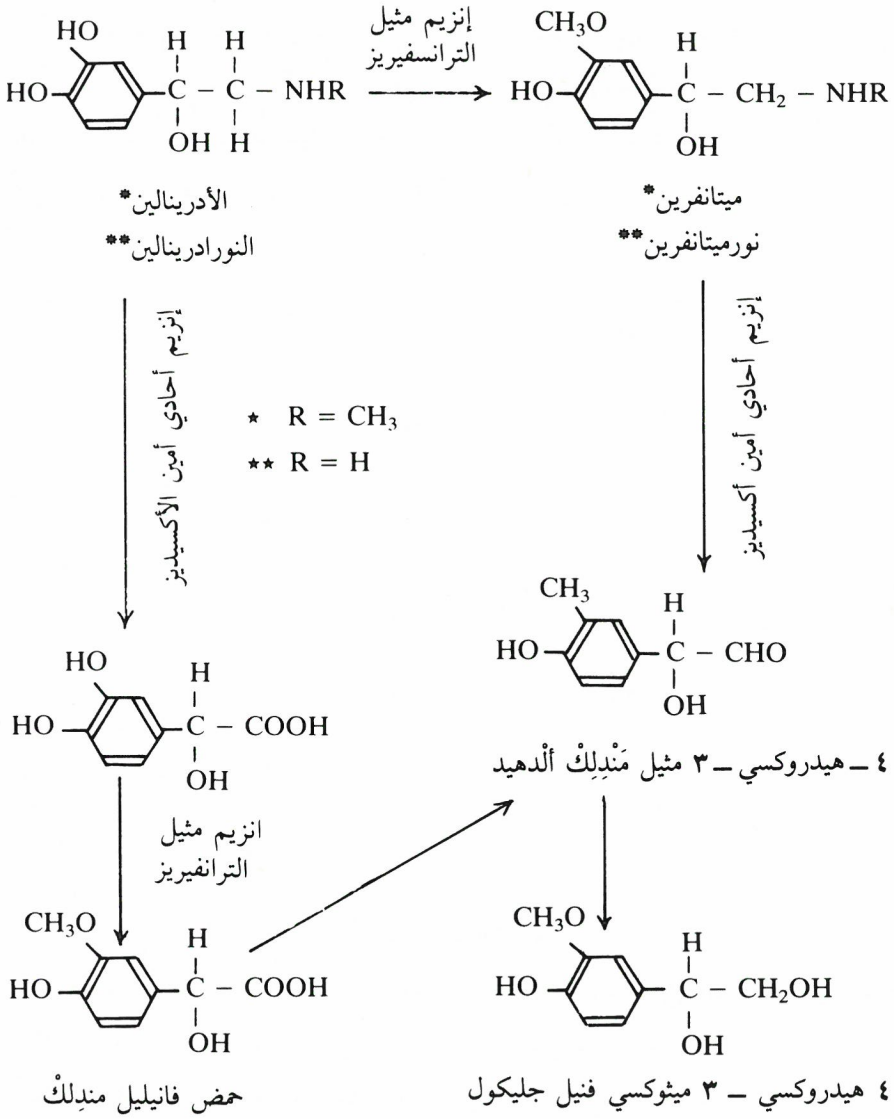
ويفرز الأدرينالين والنورأدرينالين استجابة لنقص معدل سكر الجلوكوز بالدم، حيث يحثان على تعبئة وتحريك النشا الحيواني والدهون في الكبد والعضلات والأنسجة الدهنية، وذلك عن طريق تنشيط سلسلة من التفاعلات البادئة بتكوين مركب أحادي فوسفات الأدينوزين الحلقي وذلك بتنشيط الأدرينالين لإنزيم الأدنيل سيكليز الذي يحول ثلاثي فوسفات الأدينوزين إلى أحادي فوسفات الأدينوزين الحلقي، والذي بدوره يحول إنزيم البروتين كينيز غير النشط إلى الإنزيم النشط الذي بدوره يحول إنزيم الفوسفيرليز كينيز غير النشط إلى الشكل النشط، والذي يحول إنزيم فوسفريلز (باء) إلى فوسفريلز (ألف) الذي يحفّز التحليل الفوسفوري للنشا الحيواني منتجاً: ١ ــ فوسفات الجلولكوز الذي يترك خلايا الكبد إلى الدم. كذلك فإن الأدرينالين يقلل من امتصاص الخلايا العضلية لسكر الجلوكوز، وفي هذه الحالة فإن الأحماض الدهنية المتحررة من الأنسجة الدهنية تستخدم كوقود بدلاً من الجلوكوز. كما ينبه الأدرينالين خلايا (ألفا) البنكرياسية لإفراز هرمون الجلوكاجون، وفي ذات الوقت يُثبّط من إفراز هرمون الإنسيولين، وبذلك يمكن القول أن الأدرينالين يزيد من تحرر كميات كبيرة من سكر الجلوكوز إلى الدم من الكبد، ويقلل من استخدامه بواسطة العضلات، كما يساعد الأدرينالين على تنبيه القلب، كذلك النورأدرينالين ولكن بدرجة أقل. ويسبب الأدرينالين في استرخاء العضلات الملساء للمعدة

والأمعاء والشعيبات بينما يتسبب في انقباض العضلة العاصرة للمعدة والمثانة البولية.

ويزيد الأدرينالين من معدل الأيض الأساسي وذلك بتأثره على تكسير النشا الحيواني وتحريك وإطلاق الأحماض الدهنية من النسيج الدهني فتزداد الأحماض الدهنية في الدم، ويقوم النورأدرينالين بنفس التأثير ولكن بدرجة أقل. والنورأدرينالين قابض للأوعية الدموية عامة، بينما يقتصر تأثير الأدرينالين القابض على الشرايين في الجلد والغشاء المخاطي والأحشاء، ويسبب الأدرينالين والنورأدرينالين بذلك ارتفاع ضغط الدم. ويصنّع الأدرينالين والنورأدرينالين من حمض أميني يسمى تيروسين في المسار الأيضي التالي:

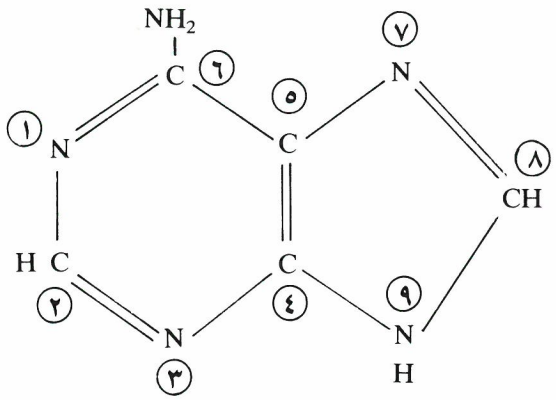

حمض تيروسين
اكسجين
دوبا
ثاني أكسيد الكربون
دوبّامين
اكسجين
نورادرينالين
الأدرينالين

ولتثبيط نشاط الأدرينالين والنورأدرينالين بالجسم فإنه يتبع المسار الأيضي التالي:



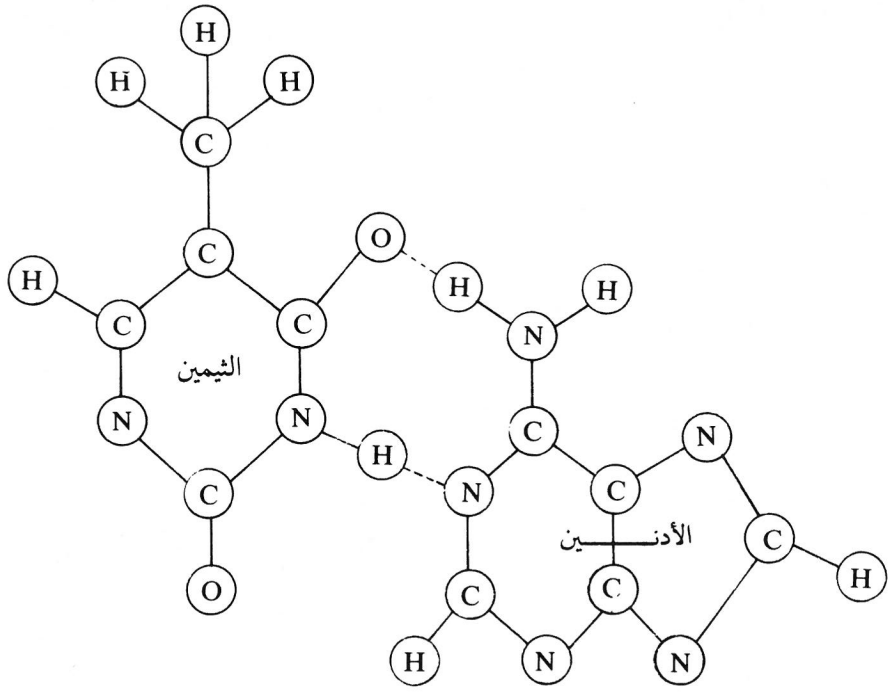
وتوجد هذه المركبات إما حرة أو مرتبطة مع حمض الجلوكيورونيك أو مع الكبريتات، ويتم الارتباط في الكبد ويتخلص الجسم من نواتج الأيض عن طريق إخراجها في البول.

أحد مشتقات البيورينات التي توجد في الطبيعة في الأحماض النووية مثل حمض (ح ر ن) الريبونيوكليك وحمض دي أُكسي ريبونيوكليك (حمض ح د ن) كذلك يوجد في النيوكليوسيدات مثل الأدينوزين وفي النيوكليوتيدات مثل حمض الأدينيليك ويرتبط السكر الخماسي مع الأدنين بذرة النيتروجين رقم ٩.



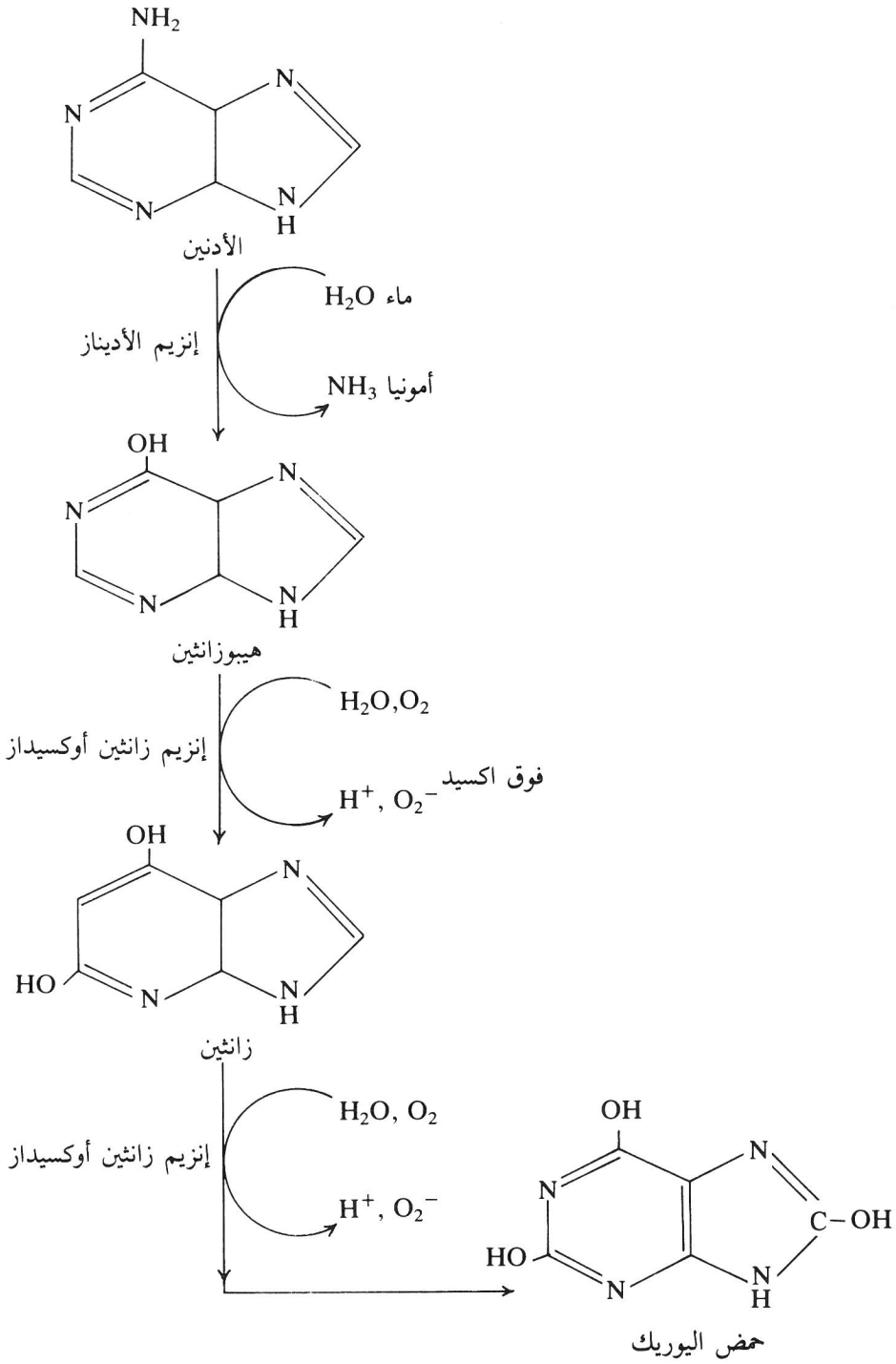
الأدنين أو ٦ ــ أمينوبيورين

وجزيء الأدنين يكاد يكون مسطحاً مع قليل من التغضن، وللأدنين القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع قواعد البيرمدين مثل الثيمين ولهذه الخاصية أهمية كبرى ترتبط بوظيفة الأحماض النووية، والمجموعات الفعالة التي تستخدم في تكوين الروابط الهيدروجينية في الأدنين هما المجموعة الأمينية المتصلة بذرة الكربون رقم ٦ ومجموعة (NH) التابعة لحلقة البيريميدين عند الوضع رقم ١. والأدنين لا يذوب في الماء وهو مركب قلوي ضعيف ويمكن التعرف على وجود الأدنين بخاصية امتصاصه للأشعة فوق البنفسجية عند التردد الخاص به.



شكل يبين الروابط الهيدروجينية
بين الأدنين والثيمين لتكوين القواعد الزوجية

وتم عملية هدم الأدنين في جسم الإنسان ليتحول إلى حمض اليوريك، إذ يحول إنزيم الأديناز الأدنين إلى هيبوزانثين الذي يتحول بدوره إلى الزانثين بفعل إنزيم الزانثين أوكسيداز الذي يحول الزانثين إلى حمض اليوريك.


NH2
N
N
N
N
H
الأدنين
ماء H2O
إنزيم الأدينياز
أمونيا NH3
OH
N
N
N
N
H
هيبوزانثين
H2O,O2
إنزيم زانثين أوكسيداز
فوق اكسيد
H+, O2−
OH
N
HO
N
N
H
زانثين
H2O, O2
إنزيم زانثين أوكسيداز
H+, O2−
OH
N
N
C−OH
HO
N
N
H
حمض اليوريك

تحتوي أدوات الجلخ والصقل بشكل رئيسي على المواد الحاكة في أحد أشكالها. والمادة الحاكة هي مادة صلبة لها قابلية على تغيير شكل السطح، وقد تؤدي المادة الحاكة عملاً سلبياً كما في حالة رواسب الحصى والرمل الموجودة في زيت التزليق والتي تؤدي إلى تآكل المحرك. ويمكن أن يؤدي المحك عملاً إيجابياً كالموجود في خامات منتجات الحك المختلفة والتي تتراوح من ورق الصنفرة (Sandpaper) إلى عجلات التجليخ.

وتقسم المحكات إلى صنفين رئيسيين هما:

١ ـ **المحكات الطبيعية**: مثل الكوارتز والألماس والياقوت والفارنيت.

٢ ـ **المحكات الإصطناعية**: كأكسيد الألمنيوم المنصهر وكربيد السليكون ونتريد البورون، وكذلك المحكات المعدنية والألماس الاصطناعي.

وقد استعمل الكوارتز والفارنيت في بلدان شرق البحر المتوسط في عصور ما قبل التاريخ، كما استعمل الألماس الطبيعي في الهند حوالي سنة ٨٠٠ ق.م. وقد ظهرت أول آلات السن في فرنسا في حوالي سنة ١٣٠٠م، وظهرت أول محركات الترابط باللصق في الهند في حوالي سنة ١٨٢٥م وأول آلة جلخ أسطوانية صنعت في الولايات المتحدة في سنة ١٨٦٠، أما المواد الحاكة ذات الترابط بالتزجج فقد ظهرت في الولايات المتحدة الأميركية سنة ١٨٧٢، واستعمل أكسيد الألمنيوم المنصهر والسليكون في الولايات المتحدة الأميركية في سنة١٩٠١، وفي بلجيكا استعمل ل. بيكلاند المحكات ذات الترابط الراتنجاتي وذلك في سنة ١٩٢٣. وفي سنة ١٩٢٣ ظهرت مجملات الألماس ذات الترابط المعدني واستعملت المحكات الألماسية ونتريد البورون المكعب خلال (١٩٥٥ ـ ١٩٧٥).

وبالإضافة إلى استعمالها في جلخ وصقل السطوح يمكن أن تستغل

خواص المواد الحاكة في عمليات أخرى وأهمها في المواد الحرارية (الصامدة للصهر)، وفي السطوح المقاومة للتآكل والحشوات البرجية.

ويبين الجدول التالي ميزات المحكات الطبيعية والاصطناعية:

جـدول

الصفات العامة للمحكات

المحك	التكوين	الاسم التجاري	الصلابة	درجة الانصهار	الوزن النوعي	الاستهلاك السنوي في الولايات المتحدة الأميركية (طن)
كوارتز	SiO_2	الصوان flint	٨٢٠	١,٧٠٠	٢,٦٥	١,٨٠٠,٠٠٠
السنباذج	imp Al_2O_3	السنباذج	٢٠٠٠	١,٩٠٠	٤,٠٠	٨,٠٠٠
الياقوت		الياقوت	٢٠٠٠		٣,٩٥	٨,٠٠٠
الفارنيت		الفارنيت	١٣٦٠	١,٢٠٠	٤,٢٥	١٥,٠٠٠
تريبولي	98% SiO_2	روتنستون	٨٢٠	١,٧٠٠	٢,٥٠	٧٠,٠٠٠
الدياتوميت	89% SiO_2	التراب الدياتوميتي	٨٢٠	١,٧٠٠	٢,٥٠	—
الخفاف	70% SiO_2 + Oxides	الرماد الأسود Black Ash	—	—	٢,٥٠	١٤,٠٠٠
الألماس	C	الألماس	١٥٠٠	١,٠٠٠	٣,٥١ قيراط	٢٢٠٠٠,٠٠٠
أوكسيد الألمنيوم المنصهر	97% Al_2O_3	الوكسيت Alundum, Alxite	٢٠٠٠	٢,٠٥٠	٣,٩٥	٣٥٠,٠٠٠
كربيد السليكون	SiC	الكاربورندم	٢٤٥٠	٢,٤٠٠	٣,٠٢٠	١٨٠,٠٠٠
نتريد البورون المكعب	BN	بورازون	٤٧٠٠	٢,٠٠٠		—

أما المحكات الطبيعية فهي تلك التي تستخرج من الرواسب الطبيعية والتي تستعمل بعد عمليات الفرز والتفتيت والتغرية وأهمها:

● **الكــوارتز:**

ويعرف بالحجر الرملي أو رمل السليكا أو حجر الصوان. وهو أول محك عرف استعماله ولا يزال يستعمل حتى الآن وبشكل واسع لانخفاض ثمنه، ويستعمل بشكل أساسي بشكله المسحوق في جلخ أو طحن الزجاج والأحجار وفي عملية تفجير المعادن بواسطة الضغط. أما في شكله المتماسك فأهم استعمالاته هو ورق الصنفرة التي تستعمل للأعمال النهائية للخشب وبسبب فقر صفاته كمحك وارتفاع كلفة العمل فقد استبدل به كربيد السليكون وأوكسيد الألمنيوم، كما وأن استعماله في شحذ الزجاج اللوحي قد قل أيضاً وذلك بسبب التطور التكنولوجي في هذا المجال.

● **السنبــاذج:**

وهو مادة تظهر بشكل طبيعي وتتكون من الياقوت غير النقي. والشوائب الأساسية فيه هي أكسيد الحديد المغناطيسي وخام بلوري معدني، ومصدر السنباذج الرئيسي هو المناجم ذات البئر المفتوحة في اليونان وفي تركيا وأهم استعمالاته في الوقت الحاضر في الأرضيات الانزلاقية وفي المحكات المغلقة بيد أن استعماله الآن في تقلص مستمر.

● **الياقــوت:**

يظهر بكميات تجارية في جنوب أفريقيا وروديسيا فقط، وقد كانت استعمالاته سابقاً في عجلات الشحذ، أما الآن فيكاد يقتصر استعماله في شكله المنفصل لشحذ الزجاج المستعمل للنظارات.

● **الفــارنيت:**

ويظهر بنوعين مختلفين، ويستعمل بشكل أساسي في المحكات المغلفة المستعملة للأعمال النهائية للخشب. أما الفارنيت الرسوبي فيفتقر للصفات الجيدة للمحك ويحصل عليه كإنتاج جانبي لعمليات التعدين التي تتم بغسل الراسب الغريني ويستعمل في عمليات التفجير بواسطة الضغط.

● **التراب الطرابيلي: (Tripoli)**

وهي سليكا ممتازة تظهر بشكل طبيعي. ويمكن تمييزها عن الطرابيلات المعدنية التي تشبهها وتستعمل في عمليات صقل مختلفة بشكل مسحوق لتلميع وصقل المعادن الناعمة والخشب والزجاج.

● **التراب الدياتومي:**

يتكون على هياكل سليكونية لكائنات بحرية تسمى الدياتومات ويوجد بكثرة بشكل رواسب. ويستخدم بشكل أساسي لغير عملية الحك حيث يستعمل كمادة ماصة أو كمساعد للتصفية أو كعامل مساعد، أما استعماله كمحك فهو مشابه لاستعمال التراب الطرابيلي.

● **الخفاف:**

وهو زجاج بركاني يعدن في الولايات المتحدة وألمانيا وإيطاليا ويستعمل عادة بشكله المسحوق لعمليات صقل السطوح المرسومة والمعادن وأحجار الطباعة، إلا أن استعماله كمحك عملية في طريقها إلى الزوال.

● **الألماس:**

وهو أكثر المحكات صلابة وقد عرفه الإنسان قبل ٨٠٠ ق.م.، وأول اكتشافاته كانت من بلورات وجدت في رواسب طينية في الهند وصوماترا وبورنيو وأخيراً في البرازيل.

وقد اكتشفت أول مناجم له في جنوب أفريقيا عام ١٨٥٥ وبقيت الفريدة من نوعها في أهميتها التجارية. والمناجم أنابيب بركانية مملوءة بـ (Micaceous olivine) وبما يسمى الأرض الزرقاء (Blue Ground) حيث يوجد الألماس بتركيز جزءين / المليون أو أقل.

ويوجد الألماس الطبيعي في أشكال متنوعة وأهم الأصناف هي:

١ ـ **الألماس المستعمل كجواهر:** وهو عديم اللون بلوري خالي الشقوق والشوائب.

٢ ـ **الألماس الصناعي**: وهو بلورات تامة ذات لون يجعلها غير صالحة كمجوهرات وتستعمل في دبابيس الحفر وفي ماسات التقويم وآلات الخراطة.

٣ ـ **الألماس غير النقي**: (Bort)، وتشتمل على أصناف الألماس التي لا تكون صالحة كجواهر وغير الصناعية.

أما النوع المعروف من الألماس غير النقي فهو تقريباً عديم اللون ومزدوج، ومشقق أو مثلث. أما الأصناف الأخرى فتحتوي على الألماس المتعدد البلورات ذات اللون الأكمد، وغالباً ما يكون ملوناً ويسمى شوت بورت (Shot bort)، حجر هيل (Hail stone)، فراميسيت (Framesite)، كاربانـدو (Carbonado). والأخير ذو لون أسود، غير نقي متعدد البلورات وله صلابة كبيرة.

أما المصدر الرئيسي للألماس المستعمل كجواهر فهو مناجم جنوب أفريقيا وتنزانيا. ويوجد بكميات أقل في الرواسب الطينية على ضفاف نهري فآل وأورنج، وعلى السواحل الجنوبية الغربية لافريقيا. أما الألماس غير النقـي والمستعمل كمحك فيوجد في الرواسب الطينية لغرب أفريقيا الوسطى ويُستخرج بكميات أقل من المناجم.

● **المحكات الاصطناعية**:

وهي المحكات التي تصنع تجارياً من المواد غير الحاكة وقد ظهرت عدة أنواع منذ سنة ١٩٠٠ من أجل تحسين نوعية المحكات ومن أجـل تجانس المحكات الطبيعية المتوفرة وأهمها هي:

● **أكسيـد الألمنيوم المنصهر**:

وأول من طور استعماله هو جـاكوبس (C.B. Jacobs) سنـة ١٩٠١. ويصنع الآن بأشكال مختلفة حيث أساسها كلها من البوكسيت ويعرف البوكسيت بأنه كل حجر يحتوي بكثرة على هيدروكسيد الألمنيوم وهو كثير الانتشار وذو نوعية جيدة، ويحتوي على أكسيد الألمنيوم بكثرة والقليل من السليكا واليتانيا، والتحليل المثـالي للمـواد المكلسـة هـو: TiO_2 — 4%، Fe_2O_3 — 8%، SiO_2 — 8% و Al_2O_3 — 80%.

وأفضل مصدر حالي للبوكسيت هو سورينام. ويوجد أوكسيد الألمنيوم في البوكسيت كما هو في المعادن التالية:

البوهميت $Al_2O_3 \cdot H_2O$

وكذلك البجبسيت $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$

وأكثر أنواع أكاسيد المنيوم المنصهر استعمالاً تصنع بواسطة الصهر المباشر للبوكسيت في فرن كهربائي مع إضافة كمية كافية من الحديد وفحم الكوك مع إضافة الحديد، وهكذا تركد المواد غير النقية في قعر الفرن بشكل سبيكة من الحديد والسليكون. ويتكون الفرن من هيكل فولاذي مخروطي الشكل مقطوع ومفتوح من الأعلى ويقوم الماء بعملية التبريد من الجوانب، وهناك ترفع القوة من خلال أقطاب عمودية من الجرافيت المغمورة في المزيج الخام. ويبدأ الانصهار بمساعدة جسر من مسحوق فحم الكوك بين الأقطاب. أما أكسيد الألمنيوم فإما يُصب بشكل كتل أو يبرد في الفرن. وتقطع المواد المتصلبة وتسحق وتفرز حسب حجمها لاستعمالها في الحك ويكون المنتوج بني اللون أو أزرق مائلاً للون البني ويحتوي على ٩٣ ـ ٩٧٪ من أكسيد الحديد وذا حجم بلوري (٤٠٠ ـ ١,٢٠٠ ميكروميتر). وهذا هو الحجم الاعتيادي، وفي عملية التعديل يضاف ثاني كبريتيد الحديد (Pyrite) إلى الخليط الخام، وفي هذه الحالة تتبلور الألومينا (أوكسيد الألمنيوم) من الخليط المنصهر بشكل بلورات منفصلة في قالب قابل للانحلال. وينمو حجم البلورات إلى الجسم المطلوب للحك ولا تحتاج إلى تفتيت قبل الاستعمال ويكون الناتج في هذه الحالة مائلاً للون الأبيض مع لون رمادي خفيف أو وردي.

وفي طريقة أخرى يعامل البوكسيت قبل الانصهار مع هيدروكسيد الصوديوم وتذاب الألومينا ثم تصفى من الشوائب غير القابلة للذوبان ويعاد ترسيب الألومينا ثم تغسل وتجفف وتكلس لاعطاء الألومينا والتي تكون نسبة الشوائب فيها فقط ٠,٤٪ من أكسيد الصوديوم Na_2O.

وتصنع محكات الألومينا من البوكسيت بدون عملية الصهر حيث يفرز

البوكسيت في هذه الطريقة إلى أحجام دون الميكروميتر ثم تضغط وتحبيت وتفرز حسب حجمها ثم تحرق لإنتاج حبوب حك قوية ومكثفة. ويتصف هذا النوع من المحك بصلابته، ويكون مناسباً لاستعماله في عجلات الجلخ بطيئة التآكل والتي تكون مناسبة لعمليات مصانع الفولاذ ويسمى هذا النوع بالألومينا اللبدة.

وقد تم تجارياً تداول المحكات ذات الشكل السبيكي لأكسيد الألمنيوم المنصهر، وأكثرها نجاحاً كان التركيب التصلبي الناتج من انصهار الألمنيوم مع ٢٠ ــ ٤٠٪ من أكسيد الزركونيوم، وتمتاز هذه المحكات بصلابتها وملاءمتها للعمليات الثقيلة.

● **كربيد السليكون:**

وهو محك اصطناعي يلي الألومينا المنصهرة أهمية، وقد اكتشفه آشستون (E.G. Acheston) حيث صنعه في فرن من اختراعه والذي ما يزال يوفر الطلب الكلي وقد سماه الكاربوراندم وهو يتكون من فحم الكوك والرمل عن طريق التفاعل التالي:

$$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO$$

وأثناء العملية يتراكم المزيج الخام حول مقاوم قضيبي من الجرافيت أفقي الشكل. وتعمل الطاقة من خلال المقاوم على تسخين المزيج إلى (٢٠٠٠ ــ ٢٢٠٠ °م) لإتمام التفاعل المذكور أعلاه، وعند التبريد تفصل المادة الحاكة المدرجة الموجودة في النطاق المركزي عن النطاق الخارجي للخليط المتفاعل جزئياً. ثم تنظف وتكسر ثم تصنف حسب القياس للاستعمال. ثم يعاد دوران النطاق الخارجي ويكون الناتج ذا لون أخضر مسود، ويعتمد اللون على نقاء المواد المبتدأ بها. ويصنع كربيد السليكون الأخضر من مواد مخلوطة جديدة، بينما يصنع الرمادي منه والأسود من الدورات التي تحتوي على مواد قد عوملت سابقاً.

ويصنع الألماس الاصطناعي ذو صفة الحك بسعر ينافس الألماس الطبيعي بواسطة تسخين جرافيت وعامل مساعد معدني إلى درجة (١٥٠٠ ــ ٢٠٠٠°م)

تحت ضغط (٦٥ ــ ٩٠ كيلوبار). والمعدن الذي يعمل كعامل مساعد يشكل كربيدات تذوب في نطاق التشغيل، ويستخدم عادة النيكل كعامل مساعد. وبواسطة المعالجة بالحرارة والضغط يتنوع الحجم والشكل البلوري حتى يصبح مناسباً لاستخدامها كمحك في استعمالات مختلفة.

ويصنع نتريد البورون الاصطناعي ذو النوعيات المكعبة لهدف الحك أيضاً. والعملية تتم بواسطة الضغط تحت ظروف هي (٨٠ كيلوبار) وبحرارة (٢٠٠٠°م)، والمادة المبتدأ بها هي نتريد البورون السداسي. وقد يُستعمل الليثيوم أو نتريد الليثيوم كعوامل مساعدة. ويكون هذا المحك أقل صلابة من الألماس ولكنه أكثر مقاومة للتأكسد حيث يبدي مقاومة كبيرة عند شحذ آلات القطع السريع.

وتصنع أيضاً المحكات الأخرى الأقل أهمية وتستعمل للصقل وتشمل أكسيد الحديد الأحمر وكذا أكسيد الزركونيوم وأكسيد القصدير وأكسيد السيريوم، وتشمل عملية التصنيع عملية الترسيب والتكليس للكربونات والهيدروكسيدات.

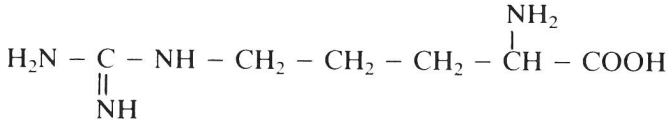
● **تهيئة ومعالجة ومعايرة المحكات:**

يتم أولاً اختزال المحكات الخام في الأفران الكهربائية إلى كتل بواسطة مطرقات ثقيلة، وتكون بهذا الشكل ذا تبلور رديء وتطرح المواد غير تامة التفاعل، ثم توضع الكتل في كسارة ذات فك حيث تصغر إلى الحجم المناسب لإحكام الاسطوانة، أو الكسارة الصدمية التي ينتج عنها نتاج مرتفع لمادة منتفخة، بينما الناتج من الأسطوانة يميل إلى الشكل اللولبي. وهذه العمليات تحتاج إلى مهارة كبيرة وذلك لزيادة المنتوج من الأحجام الحبيبية والتي يكثر عليها الطلب. ويستمر التكسير حتى يمر كل المنتوج من خلال مصفاة شبكية قياس ٨ مش، ثم يفصل بواسطة سبيكات هزازة ــ حسب الأحكام المبينة في الجدول التالي:

جـدول الحجم المتوسط لحبة المحك المستعملة في عجلات الطحن

حجم الحبة	بوصة	ميكروميترات
٨	,١٨١٧	٢,٦٢٠
١٠	,١٣٦٦	٣,٤٦٠
١٢	,١٠٠٣	٢,٥٥٠
١٤	,٠٨٣٠	٢,١٠٠
١٦	,٠٦٥٥	١,٦٦٠
٢٠	,٠٥٢٨	١,٣٤٠
٢٤	,٠٤٠٨	١,٠٣٥
٣٠	,٠٣٦٥	٩٣٠
٣٦	,٢٠٨٠	٧١٠
٤٦	,٠٢٠٠	٥٠٨
٥٤	,٠١٧٠	٤٣٠
٦٠	,٠١٦٠	٤٠٦
٧٠	,٠١٣١	٣٢٨
٨٠	,٠١٠٥	٢٦٦
٩٠	,٠٠٨٥	٢١٦
١٠٠	,٠٠٦٨	١٧٣
١٢٠	,٠٠٥٦	١٤٢
١٥٠	,٠٠٤٨	١٢٢
١٨٠	,٠٠٣٤	٨٦
٢٢٠	,٠٠٢٦	٦٦
٢٤٠	,٠٠٢٤٨	٦٣
٢٨٠	,٠٠١٧٥	٤٤
٣٢٠	,٠٠١٢٨	٣٢
٤٠٠	,٠٠٠٩٠	٢٣
٥٠٠	,٠٠٠٦٥	١٦
٦٠٠	,٠٠٠٣٣	٨

حمض (١ ــ أمينو جوانيدينو فاليريك)



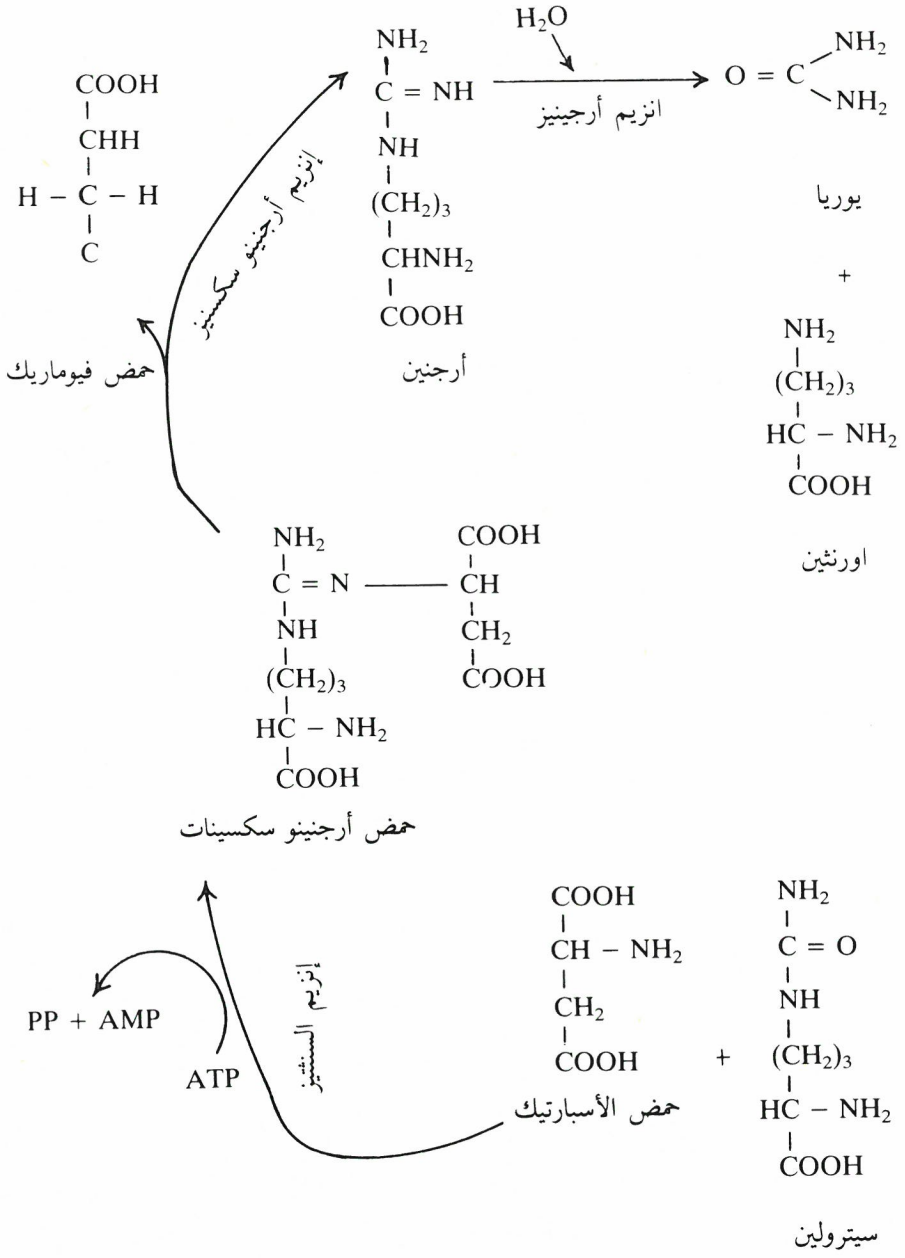
وزنه الجزئي (١٧٤,٢١) يذوب في الماء ولا يذوب في الكحول ولا الإثير.

التدوير النوعي [α] = + ١٢,١ درجة ٢٠°م ضوء الصوديوم (الحمض اليساري). وقد فصله شولز (Schulze) واستيجر (Steiger) من خلاصة لبذور الترمس في عام ١٨٨٦. وقد وجد درشسيل (Drechsel) حمض الأرجنين في متميىء أو منحل الكازين وكان ذلك في عام ١٨٩٠، واستطاع هيدين (Hedin) فصل ملح نترات الفضة لحمض الأرجنين من مُنْحل القرون وبذلك أكّد وجود حمض الأرجنين في متحلّل البروتين.

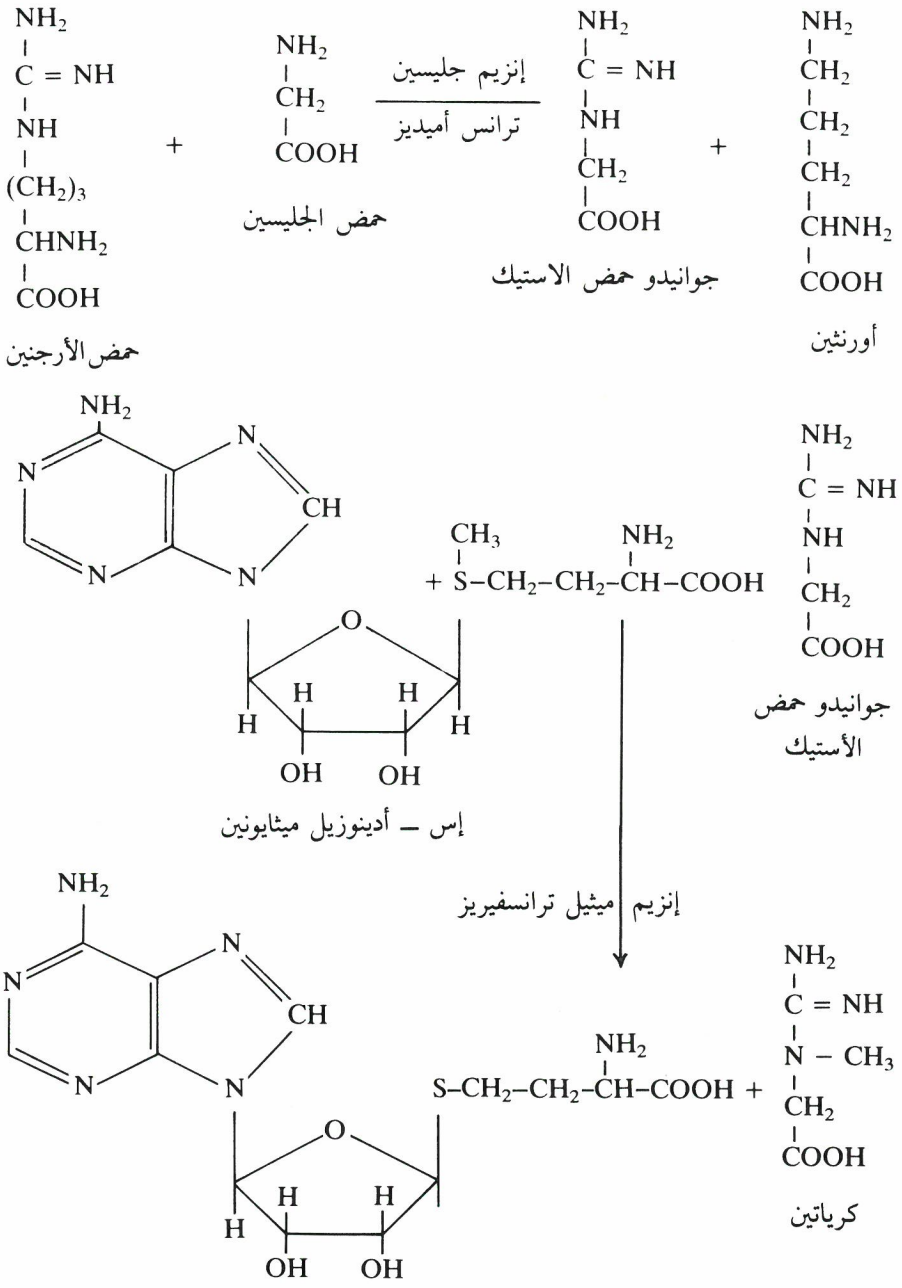
وقد صنّعه سورنسن (Sörenson) في عام ١٩١٠ من بنزويل الأورنثين، ويمكن عزل الأرجنين من المنحل الحمضي للبروتينات مثل الشعر أو الجيلاتين، غير أن البروتين القلوي سَالْمِينْ يعتبر أغنى المصادر الطبيعية له إذ يحتوي على حوالي ٨٥٪ من مكوناته كحمض الأرجنين. والبروتين سَالْمِينْ من البروتينات النووية التي يطلق عليها اسم هيستونات، والهيستونات قلوية لاحتوائها على أحماض أمينية قلوية مثل الأرجنين واللّيسين ويُعتقد أن وظيفة الهيستونات هي التحكم في تصنيع حمض الريبونيوكليك الرسول وذلك عن طريق ارتباطه عكوسياً مع حمض الدي اكسي ريبوز النووي (ح د ن) القَالَبْ.

والأرجنين حمض أميني غير جوهري ولا يُتطلب وجوده في غذاء الإنسان، إذ يستطيع الجسم تصنيعه وإن كان بقدر ضئيل. غير أن الفئران تتطلب وجود هذا الحمض في غذائها كعامل نمو بينما يعتبر الأرجنين حمضاً جوهرياً في حالة صغار الدجاج.

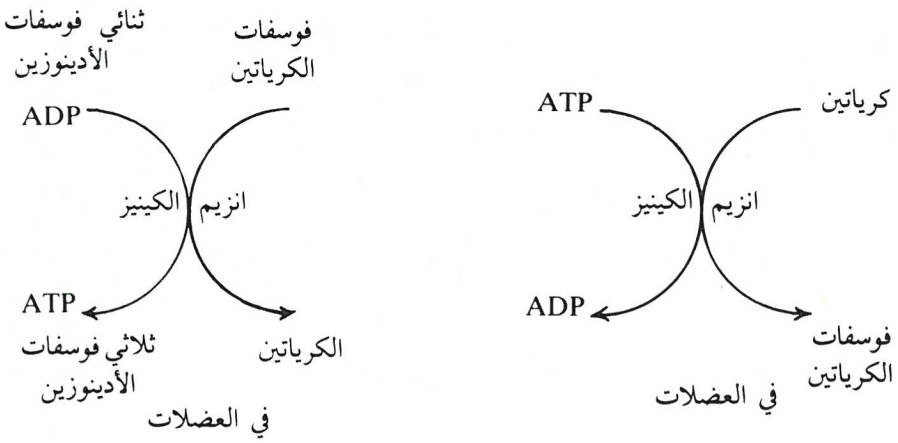
وتعتبر اليوريا الناتج النهائي الأساسي لعملية أيض نيتروجين البروتين والتي تصنّع عن طريق دورة اليوريا. ولحمض الأرجنين دور مهم في هذه الدورة.



كما يستخدم حمض الأرجنين في تخليق الكرياتين:



وللكرياتين أهمية كبيرة إذا ما تحوّل إلى مركب الكرياتين فوسفات الذي يعتبر مخزناً للطاقة في العضلات. فإذا ما احتاجت العضلات للطاقة وقل تركيز مركب ثلاثي فوسفات الأدينوزين وارتفع تركيز ثنائي فوسفات الأدينوزين فإن الكرياتين فوسفات يعطي فوسفاته إلى ثنائي فوسفات الأدينوزين ليتحول مرة أخرى إلى ثلاثي فوسفات الأدينوزين.



شكـــل يوضح تحويل الكرياتين إلى فوسفات الكرياتين الذي يحول (ADP) إلى (ATP) في العضلات

الأرجـــون ARGON

هو عنصر غازي نادر رمزه (جو) ورقمه الذري (١٨) ووزنه الذري (٣٩,٩٤٨)، وهـو أحد أهم العنـاصر الستـة (الهليوم والنيـون والأرجـون والكريبتون والزينون والرادون) التي تكون المجموعة الصفـرية في الجـدول الدوري. وتوجد في شكل غاز عديم اللون والطعم والرائحة في الحالات أو الظروف العادية.

ويحتوي الجو العادي المشتمل عليه الغلاف الجوي على (٠,٩٤ ٪) من الأرجون، ولكن ذلك يكون في شكل نظائر له ثابتة في طبيعتها وبالاضافة إلى

خمسة نظائر غير ثابتة في طبيعتها، ويتم إنتاج تلك النظائر الخمسة بصورة تركيبية صناعية.

ولقد شك هنري كافنديش في عام ١٨٧٥ في إمكانية اكتشاف أن هناك كسوراً من صغيرة من الأرجون تكون في الغالب أقل من ($\frac{1}{2}$) وتكون متواجدة في الهواء الجوي. وبعد فترة قاربت من القرن توصل السيد ويليام رامزي إلى استخدام طريقة تعد إلى حد ما مشابهة مع تلك الطريقة التي قام هنري كافنديش باتباعها، وتأتت تلك الطريقة بتجديد الغاز أحادي الذري في وزن ذري يبلغ مقداره (٤٠). ولقد استمد مصطلح الأرجون من المصطلح الاغريقي الذي يعني لغوياً غير نشط أو خاملاً.

وفي عام ١٨٩٨ تم التعرف على أربعة مكونات أخرى غازية وهي على التوالي الهليوم والتيون والزينون والكريبتون وجميعها متواجدة في الغلاف الجوي ليكتمل التحديد العنصري في المعمل بتجارب رامزي لتكون من حوالي جزء من كل مليون.

وتبلغ درجة غليان الأرجون في الجو (١٨٥,٧) درجة مئوية، حيث يأتي ترتيبه تبعاً لذلك فوق النيتروجين وتحت الأكسجين أي أن درجة غليانه متوسطة بينهما. أما درجة تجمده فهي (٢ . ١٨٩°م) ومستوى الضغط يبلغ (٤٨,٠). أما الكثافة فتبلغ ٠,٥٣١ وتبلغ الاحتمالات الأيونية مستوى مقداري (١٥,٧ فولت).

ويتم الحصول على الأرجون من الغلاف الجوي وذلك بأسلوب التجزئة أو التقطير الجزئي من السوائل وعلى هذا الأساس يتم تسويقه أو توريده للأسواق بغية الأغراض التجارية، حيث يتم استخدامه في اللمبات ذات اللون المتوهج أو اللامع.

تحدد الأرقام الكمية أو الأعداد الكمية الأربعة وضع الالكترون وطاقته في الذرات على النحو التالي:

● **الرقم الكمي الرئيسي (n): (Principal Quantum Number)**

يشير هذا الرقم على المدار الذي يتواجد فيه الالكترون، حيث يأخذ هذا الرقم القيم (١ ، ٢ ، ٣، . . .). أما كميته فهي بمثابة مقياس أوّلي لطاقة المدار وحجمه. ومما يجدر ذكره بأن طاقة المدار الأول وحجمه أقل من طاقة المدار الثاني، وتقل طاقة وحجم المدار الثاني عن مثيلتها من الثالث وهلم جرا.

ويتم الإشارة إلى المدارات الرئيسية بأرقام وأحرف على النحو التالي:

. . . N M L K

. . . ٤ ٣ ٢ ١ = n

● **الرقم الكمي الثانوي أو المداري (l):**

(Secondary or Angular Quantum Number)

يدل مقياس كمية هذا الرقم على الحركة الزاوية للالكترون ويرمز لها بالحرف (l) الذي يأخذ القيم (صفر، ١ ، ٢ ، . . . ، n – 1)، ويمثل المدارات الفرعية أو الثانوية للمدارات الرئيسية.

ويحوي كل مدار رئيسي عدداً من المدارات الفرعية تساويه عددياً، بمعنى أن لكل مدار رئيسي مداراً فرعياً واحداً. أما المدار الرئيسي الثاني فيحتوي على مدارين فرعيين وهلم جرا. ويعبر عن هذه المدارات الفرعية بحروف ورموز تدل عليها كما يلي:

l = صفر، ١ ، ٢ ، ٣ ، . . . (n – 1)

. . . ، f ، d ، p ، s

ومما يجدر ذكره أن حروف المدارات الفرعية هذه قد اشتقت من مصطلحات دراسات الطيف التي تصف خطوط الطيف التي تنشأ عن انتقال الالكترون ضمن المدارات، على النحو التالي:

(s) من (Sharp)

(p) من (Principal)

(d) من (Diffuse)

(f) من (Fundamental).

كذلك تدل الرموز على أشكال المدارات الفرعية الفراغية حيث أن المدار (s) ذو شكل كروي والمدار (p) يشبه بالونين يلتقيان في نقطة.

● **الرقم الكمي المغناطيسي (m_l): (Magnetic Quantum Number)**

ويمثل هذا الرقم مقدار الاتجاهات المحتملة للمدارات الفرعية في وجود مجال مغناطيسي (Magnetic Field). ويتمثل هذا الرقم بالقيم (+ ١، صفر، - ١). بالنسبة للمدار (p). ولقد لاحظ العالِم زيمان (Zeeman) أن خطوط الطيف تتجزأ عند تعرضها لمجال مغناطيسي إلى أعداد فرعية من الخطوط، حيث يدل ذلك على تواجد اتجاهات محددة ومعينة تتخذها المدارات الفرعية بقيمة تساوي (2l + 1).

ومما يجدر ذكره بأن المدار (s) لا يتأثر بالمجال المغناطيسي، بينما يتفرع المدار (p) إلى ثلاثة مستويات متعامدة باتجاه المحاور، ويتفرع المدار (d) إلى خمسة اتجاهات فراغية. أما المدار (f) فيتفرع إلى سبعة إتجاهات فراغية، وهكذا.

● **الرقم الكمي المغزلي أو الدوري: (Spin Quantum Number)**

عندما يتحرك الالكترون السالب حول النواة ذات الشحنة الموجبة يدور حول نفسه بصورة مغزلية تشابه دوران الأرض حول نفسها. لذا، فإن الالكترون يبدو وكأنه مغناطيس صغير يتجه باتجاه المجال المغناطيسي المؤثر أو يعاكسه. ولقد لاحظ العالمان اوتوشتيرن وغيرلاخ (Ottostern & Gerlach)

مثل هذه الظاهرة في عام ١٩٢١م وذلك عندما مررا حزمة من ذرات الفضة بين قطبي مغناطيس فوجدا أن هذه الذرات تنقسم إلى قسمين متساويين.

ويرمز لهذا الرقم (m_s) ويعبر عنه بالرقمين ($+\frac{1}{2}$ ، $-\frac{1}{2}$).

ويحتوي المدار (K) على الكترونين، بينما يحتوي المدار (L) على ثمانية الكترونات، والمدار (M) على ثمانية عشر الكتروناً. أما المدار (N) فيحتوي على (٣٢) الكتروناً.

علمًا بأن تعبئة المدارات لمختلف الذرات في حالتها الطبيعية (Ground State) تخضع للأسس التالية:

١ ـ **مبدأ الطاقة الأقل**: تملأ المدارات تبعاً لطاقتها إذ تملأ المدارات الأقرب من النواة لاحتوائها على طاقة أقل.

٢ ـ **قاعدة هوند**: لا تتم عملية ازدواج الالكترونات في المدارات الفرعية المتساوية في طاقتها ما لم يكن في كل مستوى من مستويات المدار الفرعي الكترون واحد.

٣ ـ **مبدأ باولي**: لا يمكن أن يكون لالكترونين في ذرة واحدة نفس قيم الأرقام الكمية الأربعة.

٤ ـ **مبدأ ثبات المدارات الممتلئة ونصف الممتلئة**: إن للمدارات الممتلئة ونصف الممتلئة بالالكترونات ثباتاً زائداً حيث أن هذا الوضع مفضل عن غيره.

٥ ـ **قاعدة مثمن الالكترون**: يكون المدار السطحي والمحتوي على ثمانية الكترونات في وضع تشبع مكسباً للذرة مزيداً من الثبات.

هي خاصية تتميز بها مجموعة من المركبات العضوية الحلقية غير المشبعة والتي أطلق عليها اسم «المركبات الأروماتية»، وذلك لتميزها برائحة عطرية. ولقد اشتق الاسم من الكلمة الإغريقية اروما (Aroma)، أي الرائحة الزكية (العطرية). وقد أمكن الحصول على هذه المركبات في الأصل من بعض النباتات (مثل البلاسم والصموغ والزيوت العطرية مثل زيت اللوز المر وزيت التربنتينة وزيت القرنفل وغيرها). وتشتمل الهيدروكربونات الأروماتية على نسبة من الكربون أعلى من الألكانات المقابلة. فمثلاً يشتمل البنزين (C_6H_6)، وهو أبسط المركبات الأروماتية، على (٩٢,٣٪) كربون، في حين أن الهكسان الحلقي (C_6H_{12}) يشتمل على (٨٥,٧٪) كربون.

ولقد دلت التجارب الكيميائية على أن المركبات التي تحتوي على حلقة واحدة بها روابط مزدوجة متبادلة وتحتوي على عدد محدد من الالكترونات باي ــ Pi ولها درجة ثبات عالية. ويمكن في مثل هذه المركبات تطبيق قانون هوكل عليها، والذي يمكن تمثيله على النحو التالي:

عدد الالكترونات باي = ٤ ن + ٢

حيث تساوي (ن) دائمًا عدداً صحيحاً. ويعتبر البنزين (البنزول) الذي يحتوي على ستة الكترونات باي هو أول المركبات التي لها الخاصية الأروماتية. ولقد توصلت الأبحاث الحديثة إلى أن الجزيئات أو الشقوق التي تحتوي على عدد من الالكترونات باي يساوي (٤ن + ١) أو (٤ن + ٣) لها قابلية قوية لتكوين نظم أكثر ثباتاً من خلال اكتسابها أو فقدها لالكترون واحد، لتكون في النهاية صورة جديدة بها (٤ن + ٢) من الالكترونات. ومن الناحية المظهرية فإن المركب الأروماتي هو ذلك الذي يمكن تمثيله بشكلين متكافئين على الأقل، وله مستوى واحد، وتكون الروابط بين ذرات الكربون فيها ذات طول متساو، وأن طولها هذا يكون وسطاً بين طول الرابطة الأحادية والرابطة المزدوجة. أما من ناحية النشاط الكيميائي فإن المركبات الأروماتية تتميز بتفاعلات الإحلال وليس

بتفاعلات الإضافة. والتعريف الأساسي الحديث للأروماتية يتمثل في «**التوزيع الكامل للإلكترونات وتكافؤ الروابط ممثلة بالقدرة على تثبيت أو تقوية تيار مغناطيسي حلقي مُستَحَثّ**». ويمكن تعيين هذه الخاصية بواسطة قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي. ورغم أن التحقق من الثبات غير العادي للمركبات المشتملة على الكترونات باي، قد تم عن طريق التجربة، إلا أن ذلك يمكن إثباته نظرياً باستخدام نظرية المدار الجزيئي. ويمكن أن نفهم قانون هوكل (٤ن + ٢)، كما أمكن استنباطه، في إطار نظرية الجمع بين المدارات الذرية والجزيئية المستوية.

عند تهجين الكربون إلى حالته المثلثية (sp^2)، فإنها تكون ثلاث روابط سيجما متكافئة، تاركة مدار (p) واحد، يحتوي على الكترون وحيد عمودياً على مستوى الروابط سيجما الثلاثة. إن تشابك هذا المدار (p) في ذرة كربون مع مدار شبيه له من ذرة كربون أخرى يؤدي إلى تكون رابطة باي.

إن النظام المترافق يتكون من سلسلة من ذرات الكربون المهجنة على النحو (sp^2) والمرتبطة مع بعضها برابطة سيجما ــ σ والمرتبة على أساس أن تكون جميع المدارات (p) عمودية على مستوى الجزيء. وتكون الإلكترونات (p) حرة في الحركة فوق جميع السلسلة الكربونية. إن عدم الثبات الالكتروني هذا، يؤدي إلى تقليل الطاقة الالكترونية، بالمقارنة مع الحالات التي تكون فيها الالكترونات ثابتة ومحددة الإرتباط مع ذرة كربون معينة أو مع زوج من ذرات الكربون.

وإذا اعتبرنا نظاماً حلقياً مستوياً فيه ذرات الكربون (sp^2) مرتبطة بروابط سيجما، نجد أن الالكترون المنفرد في المدار (p) على ذرة كربون حراً في الحركة خلال المجال المنتظر للحلقة الكربونية. وإذا اتبعنا طريقة هوكل الخاصة بالجمع بين المدارات الذرية والجزيئية المستوية، فإننا نجد أن طاقة المدارات الجزيئية باي للجزيئات الحلقية المكونة من (٣ ــ ١٠) ذرات كربون مرتبطة بروابط سيجما، يمكن حسابها واعتبارها على أساس من الوحدات الكاملة المعتمدة على الملاحظة والاختبار (β).

كما هو موضح في الجدول التالي:

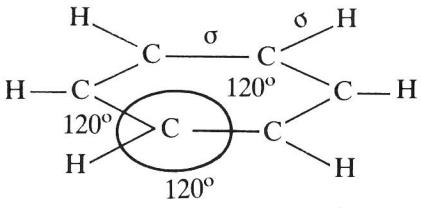
جـــدول الالكترونات باي في المدارات الجزيئية
للحلقات الأحادية للبوليينات المترافقة

		عدد ذرات الكربون في الجزيء							
		3	4	5	6	7	8	9	10
مضادة للربط / غير رابطة	الطاقة كوحدات من β: + 2.0		—		—		—	— —	—
	+ 1.5			— —		— —	— —		— —
	+ 1.0	— ↑			— —			— —	
	+ 0.5				↑ —				— —
رابطة / رابطة	− 0		↑ ↑				↑ ↑		
	0.5			↑↓ ↑				↑↓ ↑	↑↓ ↑↓
	1.0				↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	
	1.5								↑↓ ↑↓
	2.0	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
عدد الالكترونات باي		4n+3	4n	4n+1	4n+2	4n+3	4n	4n+1	4n+2
ن =		0	1	1	1	1	2	2	2
عدد الالكترونات التي تكون ٤ن + ٢		تخسر 1	تكسب أو تخسر 2	تكسب 1	0	تخسر 1	تكسب أو تخسر 2	تكسب 1	0

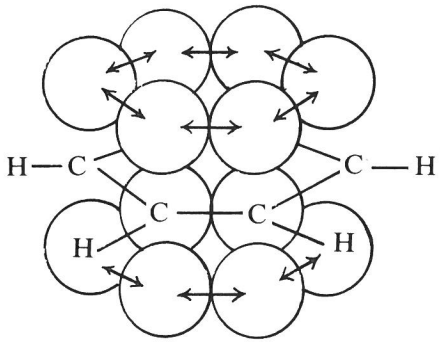
إن عدد المدارات الجزيئية التي نحصل عليها يساوي عدد ذرات الكربون المكونة للجزيء. كما أن مقياس الطاقة يزداد في الاتجاه إلى أعلى، لذا فإن الطاقة الإيجابية هي طاقة ارتباط (Bonding)، حيث تكون (β) لها قيمة سالبة، وتنطلق الطاقة عند تكوين رابطة. أما مستويات الطاقة السالبة فلا تؤدي إلى الارتباط،

أي أنها طاقة مضادة للربط (Anti-bonding)، ذلك لأن الالكترون في مدار الطاقة السالبة يخفض الطاقة المكتسبة من خلال عدم ثبات الالكترونات. وعندما يكون الالكترون في المدار صفر، فإنه لا يزيد ولا ينقص من قيمة طاقة الالكترون باي، ومثل هذا المدار يعرف بالمدار غير الرابط (Non-bonding). وإذا أخذنا مبدأ باولي الاستبعادي (Pauli exclusion principle) في الاعتبار فإننا نجد أن كل مدار يحتوي على الكترونين كحد أقصى. وفي الجدول السابق تتمثل هذه الالكترونات بأسهم، يشير كل منها إلى اتجاه دوران الالكترون. ويمكن أن نحصل على الطاقة الكلية للاكترونات باي في الجزيء بوضع جميع الالكترونات (واحد من كل ذرة كربون) في أقل المدارات الجزيئية طاقة، إلى الحد الذي لا يتبقى فيه الكترونات. إن الطاقة باي الكلية هي مجموع الطاقات الناجمة من المدارات الممتلئة مضروبة في عدد الالكترونات في كل مدار.

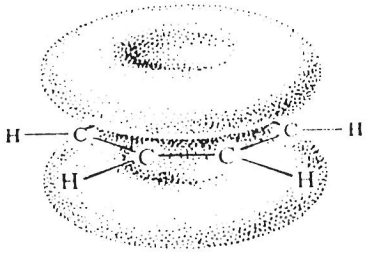
وإذا نظرنا أولاً إلى الجزيء المحتوي على ست ذرات من الكربون، وهو البنزين، فإننا نجد أن الالكترونات باي الستة يمكن احتواؤها في مدارات الارتباط، ونلاحظ أيضاً أن كل الكترون منها قد تزاوج، وبعبارة أخرى فإن كل مدار يحتوي على زوج من الالكترونات، لذا فإن البنزين يوجد على الحالة الثابتة الأحادية ذات الغلاف المقفل. أما إذا نظرنا إلى الحلقات الخماسية أو السباعية، والتي تتمثل بشقوق حلقي بنتاداييناييل وحلقي هبتاتراييناييل، فإننا نجد أن كلاً منها تحتوي على الكترون غير متزاوج. إن الخاصية الجديرة بالملاحظة هي أنه في الحلقات الخماسية يكون الالكترون المنفرد أو غير المتزاوج في مدار ترابط. إن أدنى مدار يتسع لإضافة الكترون آخر هو هذا المدار الترابطي، لذا فإن إضافة الكترون آخر إلى هذه المنظومة يزيد الطاقة الكلية للالكترونات باي المترابطة، وفي نفس الوقت يكون منظومة إلكترونية بها (٤ن + ٢) من الالكترونات. إن هذا الأمر يفسر الثبات غير العادي الخاص لأنيون حلقي بنتاداين. وفي الحلقات السباعية يكون الالكترون غير المترابط في مدار لا ترابطي. لذا فإن فقدان هذا الإلكترون يزيد من طاقة الارتباط باي، مكوناً أيضاً منظومة الكترونية بها (٤ن + ٢) إلكترون.



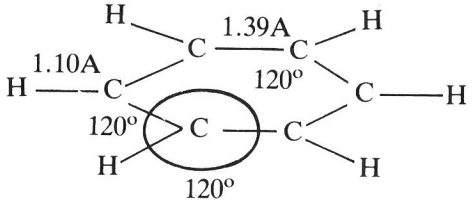
روابط سيجما (σ)



كيفية تشابك مدارات بـي (p)
لتكون روابط باي (π)



سحابات من الالكترونات باي
فوق وتحت مستوى الحلقة



شكل وحجم جزيء البنزين

ومن هذا المنطلق يمكننا أن نفهم الثبات الكبير الذي نلاحظه في كاتيون حلقي هبتا ــ ترايين. ويلاحظ أنه في المنظومة الالكترونية (٤ن + ٢) تكون جميع مدارات الارتباط ممتلئة وكل إلكترون فيها متزاوج مع الكترون آخر ذي دوران عكسي. أما الحلقات الثلاثية أو التساعية فإنها لها نفس السلوك، حيث يؤدي اكتساب الكترون في مدار ارتباطي خالٍ، أو فقدان الكترون من مدار مضاد للترابط (Antibonding) إلى تكون الأنيون أو الكاتيون الأكثر ثباتاً والذي يحتوي

على العدد المفضل من الالكترونات (٤ن + ٢). أما الحلقة العَشرية التي تحتوي على العدد اللازم من الالكترونات لملء جميع مدارات ارتباطها الجزيئية فإن لها حالة ثابتة أحادية ذات غلاف مقفل. ومثل هذا الجزيء لم يتم تحضيره للآن، ويتوقع أن يتأثر ثبات هذا الجزيء من الاصطدام الفراغي لذرات الهيدروجين الداخلية.

إن المفهوم الذي ينبغي ألا يغيب عن الذهن هو أن الالكترونات باي في المدارات الجزيئية في الجزيئيات المترافقة ذات الحلقة الواحدة تختلف باختلاف عدد ذرات الكربون بحيث أن عدد (٤ن + ٢) من الالكترونات عليها أن تملأ مدارات الارتباط الجزيئية بحيث ينتج عنها أيضاً أكبر قدر ممكن من طاقة الانتشار الالكتروني (أو طاقة الرنين).

أما الحلقات الرباعية، والثمانية، فإن كُلاًّ منها يحتوي على (٤ن) من الالكترونات باي. وكما سبق فإنه يمكن وضع الالكترونات (p) المتوفرة في المدارات الجزيئية باي. وتكون النتيجة هي أن المدارات ذات الطاقة الدنيا، جميعها مشغولة بزوج من الالكترونات. أما المدارات المشغولة ذات الطاقة العليا، والتي هي في هذه الحالة المدارات المنحرفة وغير الارتباطية، فإن بإمكانها إحتواء أربع الكترونات، ولكن هناك إلكترونين فقط متبقيان لشغل مستويي الطاقة المذكورين. ويكون التوزيع الأكثر انسجاماً هو وضع إلكترون واحد في كل مدار بحيث يكون دورانهما متوازياً، أي بحيث يكون في الحالة الثلاثية. وهناك ثلاث حالات أحادية ذات طاقة متقاربة، إحداها حينما تكون الالكترونات متواجدة في مدارات مختلفة ولها دوران تعاكسي. أما الحالتان الأخريان فإن الالكترونات تكون في نفس المدار ولكن يكون لها دوران متعاكس. إن النتيجة الحتمية لهذه الحالات الإلكترونية الأربعة المتقاربة تكون في أن الجزيئات (٤ن) ليس لها حالة أساسية ذات فلك مقفل (كامل) في شكلها المستوي وغير الأساسي. ومن المعلوم أن الجزيئات التي ليس لها حالة أساسية بغلاف مقفل تكون شديدة النشاط أو تكون غير ثابتة.

إن هذه الجزيئات التي تشتمل على إلكترونات باي (٤ن) يمكن تثبيتها إما بفقدان زوج من الإلكترونات، لينتج بذلك الكاتيون الثنائي، أو باكتساب زوج من الالكترونات لينتج عن ذلك الأنيون الثنائي. وبهذه الطريقة فإنها تكون فلكاً مقفلاً ويصبح لها شكلاً محتوياً على (٤ن + ٢).

وإذا اعتبرنا حلقي البوتادايين حلقة رباعية، فإننا نجد أن هذا المركب لم يتم تحضيره حتى الآن. ولقد أثبتت الحسابات النظرية الدقيقة والشاملة بأن هذا المركب، في حالة تحضيره، سيكون على شكل مستطيل متعامد له روابط أحادية وزوجية متتابعة. وبعبارة أخرى فإنه سيحتوي على إلكترونات باي ثابتة. وسوف تكون حالته الالكترونية المنفصلة الأولى على شكل رباعي في الحالة الثلاثية. ونظراً لوجود الحالات المنفصلة الدنيا وغير المنتظمة فإن الجزيئات (٤ن) يُنتظر أن تتشوه أو تنحرف بطريقة غير منتظمة لتكون غير ثابتة من ناحية خاصية الذبذبة. لذا فإن حلقي البوتادايين يمكن أن يتكون فقط في الحالات الانتقالية للحالات المنفصلة. ولقد أمكن بالتجربة العملية إثبات التوقع النظري لثبات مركبات حلقي البوتادايين التراكبية مع المعادن الانتقالية، وذلك بفصل العديدمن هذه المركبات بعد تحضيرها.

لقد بحث العالم كريج (Craig) النظرية الأساسية للجزيئات (٤ن). وتوصل إلى أنه في هذه الجزيئات «شبه الأروماتية» فإن مفهوم الرنين ليس له أهمية تذكر، وأنها تحتوي على خاصية عدم التشبع وأن روابطها لها أطوال مختلفة.

إن الثبات القوي لجزيئات (٤ن + ٢) لا يستمر بلا حدود مع زيادة حجم الحلقة، وحينما يصبح حجم الحلقة كبيراً جداً فإن شكلها الأكثر ثباتاً هو ذلك الذي تكون فيه أطوال الروابط مترددة، بغض النظر عن عدد الالكترونات باي. ولقد أمكن تحضير مركبات وحيدة الحلقة وتحتوي على عدد كبير من الروابط المزدوجة مثل $C_{18}H_{18}$ (والتي بها ٤ن + ٢ الكترون). ووجد أن لها خاصية أروماتية من حيث أن روابطها متساوية وأن لها ثباتاً حلقياً ولكن ليس لها درجة ثبات عالية.

وبإيجاز، فإن حسابات الالكترونات باي في المدارات الجزيئية للأوليفينات العديدة المتبادلة ذات الحلقة الواحدة المستوية، تعطي تفسيراً للملاحظة التي أشير إليها وهي أن عدد الالكترونات باي حينما يكون (٤ن + ٢) تكون جزيئات أروماتية لها درجة ثبات عالية. إن الثبات الأروماتي ينتج في الجزيء حينما تكون مداراته الترابطية ممتلئة تماماً، بحيث تشكل حالة ثابتة ذات فلك مقفل. أما الجزيئات التي تحتوي على عدد فردي من الالكترونات (مثل الشقوق الحرة)، والتي ليس لها هذا العدد من الالكترونات (٤ن + ٢) فإنها تتجه نحو تثبيت نفسها من خلال اكتساب أو فقدان الالكترونات حتى تصل إلى عدد الالكترونات (٤ن + ٢)، الذي يحدث عنه تكون الفلك المقفل وأعلى طاقة رنين باي. أما في الجزيئات التي بها عدد من الالكترونات باي مساوياً (٤ن)، فإن عدم الثبات الالكتروني يؤدي إلى تكون الحالة الثابتة المنحرفة أو غير السوية وبذلك يؤدي إلى عدم الثبات. إن أفضل شكل جزيئي لجزيئات (٤ن) هو ذلك الذي يحتوي على روابط مزدوجة غير مترافقة ومترددة.

ويمكن إجمال الخواص الأساسية للمركبات الأروماتية فيما يلي:

١ ــ يمكن تطبيق قانون هوكل عليها حيث يكون عدد الالكترونات باي = ٤ن + ٢.

٢ ــ لها طاقة ثبات ناتجة عن الرنين.

٣ ــ أطوال الروابط بين ذرات الكربون المكونة للحلقة الأروماتية متساوية، وهي وسط بين أطوال الروابط الأحادية والمضاعفة.

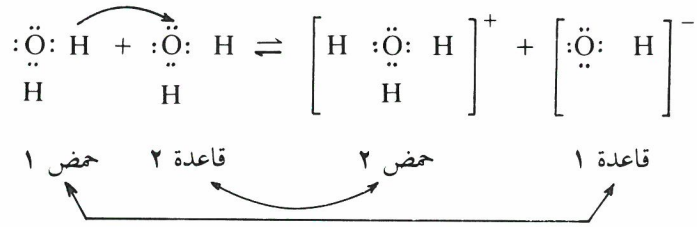
٤ ــ أهم تفاعلاتها الكيميائية هو تفاعل الاستبدال الالكتروفيلي.

٥ ــ لها خواص طيفية متميزة يمكن التعرف عليها، من خلال طيف الأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية وطيف الرنين النووي المغناطيسي. حيث انها على سبيل المثال تعطى حزمة تردد متوسطة في المنطقة (٣٠٥٠ سم) في طيف الأشعة دون الحمراء نتيجة للحركة الاهتزازية للهيدروجين الأروماتي. وتعطى هذه المركبات كذلك تردداً عند دلتا (٧ ــ ٨) جزء من المليون في طيف الرنين النووي المغناطيسي.

AMPHIPROTIC OR AMPHOTERIC الازدواجية، أو الأمفوتيرية

كلمة الادزواجية أو الأمفوتيرية مشتقة من الكلمة اليونانية (Ampho) وتعني «كلاهما» (Both). لقد أطلقت هذه الكلمة أو الخاصية على بعض المواد الكيميائية التي تتصرف أحياناً كحمض وأخرى كقاعدة وفقاً لظروف التفاعل.

مثال:



وهناك مواد أخرى لها نفس خاصة الإزدواجية هذه مثل حمض الخل والأمونيا كما نرى:

$$HC_2H_3O_2 + HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons H_2C_2H_3O_2^+ + C_2H_3O_2^-$$

$$NH_{3\,(\ell)} + NH_{3\,(\ell)} \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

كذلك فإذا أخذنا أيون ثاني الكربونات (HCO_3^-) وأضفنا إليه حمضا فينتج حمض ثاني الكربونات.

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3$$

وإذا أضفنا إليه قاعدة فيعطى أيون الكربونات

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow H_2O + CO_3^{2-}$$

أي أنه يتصرف كقاعدة في التفاعل الأول وكحمض في التفاعل الثاني.

ومن تفاعل نترات الألمنيوم مع هيدروكسيد الصوديوم فإن الناتج راسب أبيض هو هيدروكسيد الألمنيوم ما يلبث أن ينحل عند إضافة كمية زائدة

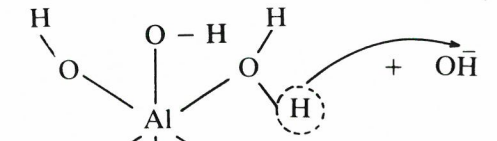
من هيدروكسيد الصوديوم. ويعني ذلك أن هيدروكسيد الصوديوم يلعب دوراً ازدواجياً كحمض وقاعدة كما يوضح:

$$Al(OH)_3(H_2O)_{(s)} + OH^- \rightarrow Al(OH)_4(H_2O)_2^- + H_2O \qquad (1)$$

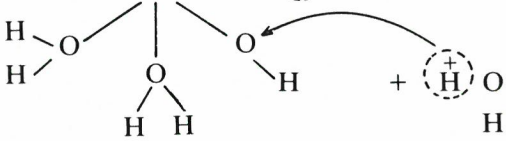
$$Al(OH)_3(H_2O)_{3(s)} + 3H_2O^+ \rightarrow Al(H_2O)_6^{3+} + 3H_2O \qquad (2)$$

وبتوضيح الشكل الفراغي لهذين التفاعلين:

التفاعل الأول:



التفاعل الثاني:



وهنا يتصرف هيدروكسيد الألمنيوم كحمض في التفاعل الأول وكقاعدة في التفاعل الثاني.

كما توجد مركبات أخرى لها خاصة الازدواجية هذه مثل هيدروكسيد الرصاص $Pb(OH)_2$ وهيدروكسيد الخارصين $(Zn(OH)_2)$ وهيدروكسيد الكروم $(Cr(OH)_3)$.

وتفترض خاصية الازدواجية أو ما يسمى بالتأين الذاتي وجود الأيونين (OH^-) و (H_3O^+) بالنسبة للماء، فإذا كان تركيز كلا الأيونين متساويين كان المحلول متعادلاً، أما إذا زاد (OH^-) فيكون المحلول قاعدياً أو قلوياً، وإذا زاد تركيز (H_3O^+) كان المحلول حمضياً:

$[H_3O^+] = [OH^-]$	المحلول متعادل
$[H_3O^+] > [OH^-]$	المحلول حمضي
$[H_3O^+] < [OH^-]$	المحلول قاعدي

ويميز ثابت التأين للماء عند درجة ٢٥°م بالعلاقة:

$$K_w = [H_3O]^+ [OH^-] = X\ 10^{-14}$$

و $pK_w = -\log K_w = 14$

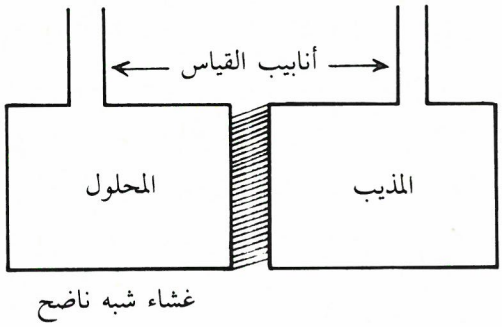
وعليه، فإن أي زيادة تركيز القاعدة أو الحمض يكون على حساب الآخر، بحيث تبقى (pK_w) ثابتة وتساوي ١٤، عند درجة الحرارة ٢٥°م.

ويجدر الإشارة هنا إلى أن هيدروكسيدات العناصر التي تقع قرب الخط الفاصل بين المعادن واللامعادن في الجدول الدوري للعناصر تكون عادة أمفوتيرية.

الأزموزية OSMOMETRY

يعد قياس الأزموزية أكثر مناسباً لتعيين المتوسط العددي للوزن الجزيئي من الكراسكوبي والايبوليمتري. فعندما يفصل المذيب النقي عن المحلول بواسطة حاجز يسمح لمرور المذيب دون جزيئات المذاب، يمر المذيب خلال الحاجز حتى يحصل الضغط الهيدروستاتيكي (Hydrostatic Pressure) وعنده لا يسمح بمرور المذيب، أي بمعنى آخر حصول حالة التوازن. ويسمى هذا الضغط بالضغط الأزموزي (Osmotic Pressure) ويدعى الحاجز المستعمل غشاء شبه ناضح (Semi-Permeable Membrane). ويبين الشكل أدناه مخططاً توضيحياً لجهاز قياس الأزموزية (الأزموميتر)، حيث يتكون الغشاء شبه الناضح من مواد بوليمرية مثل المطاط، النتروسيللوز، والبولي (كلوريد الفاينيل)، ويمكن قياس الضغط الأزموزي بواسطة قياس فرق الارتفاع الهيدروستاتيكي. ويشار إلى هذه الطريقة بطريقة التوازن المستقر (Static equilibrium method). وهنالك بديل آخر يستخدم فيه ضغط محسوب يربط بالأنبوب المتصل بحاوي المحلول وذلك لمنع مرور المذيب خلال الحاجز ويعمل على تساوي ارتفاع السائل في أنبوبي

القياس. وتسمى هذه بطريقة التوازن الديناميكي. وتفضل هذه الطريقة على السابقة وذلك لسرعة القياس بينما تحتاج طريقة التوازن المستقر إلى وقت طويل لحصول التوازن.



يرتبط الضغط الأزموزي مع الوزن الجزيئي حسب معادلة هوف (Hoff) والتي تتحقق عندما يكون التركيز مساوياً صفراً:

$$(\frac{\pi}{C})_{c=0} = \frac{RT}{\bar{M}n}$$

حيث:

الضغط الأزموزي = π

التركيز = C

معامل الغاز = R

درجة الحرارة = T

متوسط الوزن الجزيئي = $\bar{M}n$.

الأزيدات مجموعة من المركبات الكيميائية ذات الصيغة العامة $R(N_3)_x$ ويمكن أن يكون الشق (R) أياً من الذرات المعدنية، أو ذرة هيدروجين، أو هالوجين، أو شق الأمونيوم، أو المتراكب $[CO(NH_3)_6]$، أو $[Hg(CN)_2M]$، حيث تكون (M) مساوية لذرة من النحاس أو الزنك أو الكوبالت أو النيكل. ومن ناحية أخرى فإن الشق (R) يمكن أن يكون شقاً عضوياً مثل المثيل، والفنيل، نيتروفنيل، ثنائي نيتروفينيل، بارا ـ نيتروبنزايل، نيترات الإثيل وغير ذلك من المجموعات أو الشقوق العضوية. ولقد وجد أن الأزيدات غير العضوية وكذلك العضوية لها شكل السلسلة المفتوحة (N = N = N) وليس شكلاً حلقياً. وتعتبر جميع أزيدات المعادن الثقيلة، وأزيد الهيدروجين ومعظم أزيدات المعادن الخفيفة، مواد قابلة للانفجار. ووجد كذلك أن العديد من الأزيدات العضوية هي مواد متفجرة، وخاصة تلك التي تحتوي على مجموعة نيترو بالاضافة إلى مجموعة الأزيد. ولقد وجد أن أقل الأزيدات قابلية للانفجار هي أزيدات المعادن القلوية وكذلك معادن الأرض القلوية. وعلى سبيل المثال فإن أزيد الباريوم $Ba(N_3)_2$، وكذلك أزيد الصوديوم (NaN_3) غير قادرين على الانفجار حينما يتعرضا لشحنة تفجير صغيرة، ولكن قابليتهما للانفجار تزداد حينما يتعرضان لشحنة تفجير كبيرة.

● **أزيد الهيدروجين: (Hydrogen Azide HN_3)**

إن الصفات الكيميائية لأزيد الهيدروجين تمثل الصفات الكيميائية العامة للأزيدات. وهو مادة متفجرة شديدة الحساسية لها حرارة انفجار تتراوح بين (١٤٠٠ ـ ١٥٥٠ كجم ـ كالوري / كجم). ويمكن مقارنة حرارة الانفجار هذه بتلك الخاصة بالمتفجرات القوية مثل (RDX)، أو السيكلونايت $(CH_2 — N — NO_2)_3$، و (PETN) خماسي إريثريتول رباعي نترات $C(CH_2ONO_2)_4$، وكذلك نيترو جلسرين.

إن أزيد الهيدروجين سائل لا لون له وشديد التطاير ودرجة غليانه (٣٧°م) ودرجة انصهاره (- ٨٠°م). وهو يشبه هيدروجين السيانيد في كونه مادة سامة تؤثر في البروتوبلازم. وأزيد الهيدروجين يذوب في الماء والكحولات والإثير، ويشكل في حد ذاته مذيباً للعديد من المواد الأخرى. وحينما يكون في حالته النقية فإن له خاصية التكسر البطيء عند درجات الحرارة العادية حيث يتم ذلك بعد أربعة إلى خمسة أيام. وحينما يذوب في الماء (حيث يتكون حمض الهيدرازويك) يكون ثابتاً، ولكنه يمكن أن يتكسر إلى الأمونيا والنتروجين في وجود حافز مثل النيكل النشيط.

● **حمض الهيدرازويك: (Hydrazoic Acid HN_3)**

هو حمض أحادي القاعدية له خواص تشبه خواص الأحماض الهالوجينية، ويتفاعل مع الأحماض حيث ينطلق النيتروجين وتتكون مركبات أخرى. ويتكسر بالتحليل الكهربي ليتصاعد النيتروجين والهيدروجين، ويمكن أن يشكل $(N_3)_2$ في هذا التفاعل مادة بينية محتملة. ويتفاعل بسهولة مع المواد المؤكسدة ليعطي العديد من النواتج التي من بينها النيتروجين. ويمكن اختزاله باستخدام الكواشف المختزلة ليكون ثلاثي الأزين (H_3N_3)، وثلاثي الأزان $[(H_2N)_2NH]$، التي تتحول إلى الهيدرازين $(NH_2 \cdot NH_2)$ وأخيراً تتكون الأمونيا. ويمكن كذلك أن يتكون رباعي الأزين (N_4H_4) عند اختزال حمض الهيدرازويك. ويعتبر هذا الحمض مادة مؤكسدة وكذلك مادة قادرة على نترجة المركبات الأخرى. ويتم تحضير هذا الحمض باختزال هيدرازين بواسطة حامض النتروز:

$$N_2H_4 + HNO_2 \rightarrow HN_3 + 2H_2O$$

● **أزيد الصوديوم: (Sodium Azide NaN_3)**

هذا الأزيد له أهمية خاصة في تحضير أزيدات المعادن الثقيلة وبخاصة أزيد الرصاص. ويمكن تحضيره بالعديد من الطرق والتي من أهمها تفاعل أكسيد النيتروز وأميد الصوديوم:

$$N_2O + NaNH_2 \rightarrow NaN_3 + H_2O$$

وكذلك اصطناع نيتريد الألكايل ـ هيدرازين. وتستخدم كلا الطريقتين في تحضير أزيد الصوديوم في المختبر وكذلك في الصناعة. وتتفاعل محاليل أزيد الصوديوم من خلال تبادل مزدوج مع أملاح النحاس، والفضة، والرصاص، والزئبق (I)، والثاليوم (I) الذائبة، ليترسب الأزيد المقابل غير القابل للذوبان. أما أزيدات المعادن القابلة للذوبان فيمكن الحصول عليها من حمض الهيدرازويك بالتبادل المزدوج لأزيد الباريوم مع الكبريتات الذائبة، أو إيثيل الأمونيوم أو ثنائي إثيل الأمونيوم بتفاعل محاليل أزيد الهيدروجين في الإثير مع القواعد اللامائية المقابلة الذائبة في الإثير أو الكحول.

وبعض أزيدات المعادن بما فيها أزيدات الفضة والزئبق (والزئبقوز) والرصاص والصوديوم لها حساسية للضوء المرئي، وكذلك للأشعة فوق البنفسجية، وهي في هذا تشبه هاليدات الفضة، ونتيجة لذلك فإنها تتكسر في الضوء لتكون المعدن المقابل والنيتروجين. وتتميز جميع أزيدات المعادن بخاصية عدم الثبات الحراري عند درجات حرارة تتراوح بين (١٠٠ ـ ٢٠٠°م)، حسب نوع الأزيد، وعند درجات حرارة أعلى من ذلك فإن أزيدات المعادن الثقيلة تنفجر بشدة، والقليل من أزيدات المعادن تبقى ثابتة عند درجة انصهارها. ويعتبر التكسر الحراري لأزيدات المعادن الثقيلة ذاتي الحفز، حيث يتم ذلك بواسطة النواة المعدنية التي تتكون أثناء التكسر أو من خلال أثر الضوء، الذي له طول موجة معينة، وذلك بواسطة ميكانيكية تشبه تلك التي تحدث في إظهار مستحلبات التصوير. ولقد استخدمت خاصية التكسر الحراري لأزيدات المعادن في تحضير هذه المعادن في صورتها النقية، إلا أن هذه الطريقة لا تستخدم في تحضير المعادن القلوية نظراً للثبات النسبي الذي تتميز به النيتريدات القلوية.

وبشكل عام فإن الأزيدات القابلة للانفجار، وبشكل خاص أزيدات المعادن الثقيلة، هي مواد شديدة الحساسية ويمكن تفجيرها مباشرة عن طريق الصدمة، أو الاحتكاك أو الحرارة، أو باستخدام شحنة كهربية، أو أي مصدر آخر للطاقة. ومن هنا فلا بد عند تحضيرها أو التعامل معها من الحرص الشديد

خوفاً من انفجارها. لذا فإن عمليات شحنها وتخزينها لها قواعد خاصة للأمان والسلامة.

● **أزيد الرصاص: (Lead Azide PbN_6)**

يعتبر أزيد الرصاص أكثر أزيدات المعادن أهمية من الناحية التجارية. ويستخدم بكثرة كمفجر أولي في الصواعق التجارية والعسكرية. وأزيد الرصاص واحد من أهم المفجرات الأولية وأكثرها فعالية والتي تستخدم في الصواعق المركبة، التي تحتوي على عدة عناصر خاصة، مثل سلك القنطرة، وعامل التفجير، ومفجر أولي، وشحنة أساسية. وعند استخدام كمية كافية من التيار فإنه يسخن أو يذيب سلك القنطرة، ويشعل عنصر الاشتعال الذي يرسل لهباً حاراً ومكثفاً إلى المتفجر الأولي. وينتقل تفاعل الاحتراق الأولي بشكل مفاجىء إلى المفجر الأولي. وتتعاظم موجة الصاعق، التي تتكون في المفجر الأولي، في الشحنة الأساسية.

● **فلمنات الزئبق: (Mercury Fulminate $Hg(ONC)_2$)**

لقد بقيت فلمنات الزئبق لسنوات عديدة أكثر المفجرات الأولية استخداماً في الصواعق، وأسهلها إشعالاً وتشكل كمية أكبر من الضغط أو النبض الأولي من تلك التي تحدث من أزيد الرصاص. ولكن عملية التحول من مرحلة احتراق المتفجر الفجائي إلى التفجير الفعلي تتم في أزيد الرصاص بشكل أسهل منها في فلمنات الزئبق.

أما الأزيدات الأخرى فلقد وجد أنها كثيرة الحساسية والتكاليف مثل أزيد الفضة والكادميوم والنحاس. أو أنها قليلة الحساسية مثل أزيدات القلويات والقلويات الأرضية، مما يجعلها غير مناسبة لتحل محل أزيد الرصاص في المفجر الأولي الموجود في «الصاعق المركب». ولكن هذا لا يعني أن أزيد الرصاص ليس له عيوبه، والتي منها قدرته على التفاعل مع النحاس، والنحاس الأصفر، ليكون أزيد النحاسوز شديد الحساسية. لذا فإن الصواعق الحديثة والتي تحتوي على أزيد الرصاص قد صممت بطريقة يمكن من خلالها التغلب على مثل هذه العيوب.

يمكن تحضير هذه الأزيدات بإحدى الطرق التالية:

١ ــ معاملة الهيدرازين أحادي الاستبدال بحمض النتروز:

$$R - NH - NH_2 + HONO \rightarrow R - N = \overset{\oplus}{N} = \overset{\ominus}{N} + H_2O$$

٢ ــ تفاعل أزيد الصوديوم مع هاليد الأسيل، أو هاليد الألكيل من خلال ميكانيكية الإحلال النيوكليوفيلي ثنائي الجزيء:

$$R - Br + NaN_3 \xrightarrow[CH_3OH]{SN_2} R - N = \overset{\oplus}{N} = \overset{\ominus}{N}$$

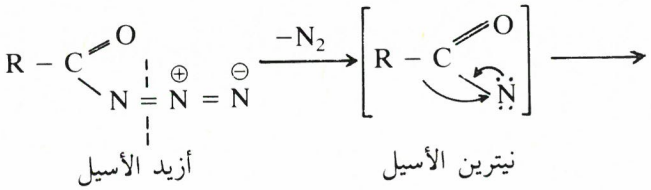
ويلاحظ أن الأزيدات العضوية ذات الوزن الجزيئي الصغير لها قابلية غير متوقعة للانفجار، لذا يحسن استخدامها على شكل محاليل. وهي كسائر الأزيدات الأخرى يكون جزيئها على شكل سلسلة مفتوحة من ذرات النتروجين.

● **التفاعلات:**

١ ــ يمكن اختزال أزيد الألكيل إلى الأمين، باستخدام هيدريد ليثيوم الألومنيوم، وهذا التفاعل يعطي نتائج منافسة، أو أفضل من تلك التي تنتج عن إصطناع جابرييل.

$$\underset{\text{هاليد الكيل}}{R - Br} + NaN_3 \xrightarrow{CH_3OH} \underset{\text{أزيد الكيل}}{R - N = \overset{\oplus}{N} = \overset{\ominus}{N}} \xrightarrow{LiAlH_4} \underset{\text{أمين أولي}}{R - NH_2} + N_2$$

٢ ــ تَعدُّل كورتيوس (Curtius Rearrangement)، ويتم في هذا التفاعل تحضير الأمين الأولي من أزيد الأسيل على النحو التالي:



أزيد الأسيل　　نيترين الأسيل

$$R - N = C = O \xrightarrow{H_2O} R - NH_2 + CO_2$$

أيسوسيانات　　أمين أولي

الأس الهيـــدروجيني　　pH

من الممكن تعريف حمضية أو قاعدية المحلول المائي بصورة كمية، وذلك بتحديد كمية أيونات الهيدروجين (H^+) في المحلول، فمن المعروف أن الماء النقي يتأين ذاتياً كما في التفاعل التالي:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

أو بشكل مختصر　　$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

حيث أن ثابت تأين الماء　　$K_w = [H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$

ومن معادلة تفكك الماء، فإنه من الملاحظ أن كل جزيء ماء يعطي عدداً متساوياً من أيونات الهيدروكسيل $[OH^-]$ والهيدروجين $[H^+]$. لذلك نجد

$$[OH^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7}$$

وفي عام **١٩٠٩م** اقترح العالم (Sörensen) طريقة محددة لقياس تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول من خلال العلاقة:

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} = -\log [H^+]$$

فـإذا كان المحلول متعادلاً، فإن تـركيـز أيـون الهيـدروجـين وأيـون

الهيدروكسيل يكون مساوياً إلى (10^{-7}) وعليه فإن الأس الهيدروجيني للمحلول المتعادل =

$$pH = -\log (10^{-7}) = 7$$

أما إذا زاد تركيز أيون الهيدروجين عن تركيز أيون الهيدروكسيل في المحلول، فإن المحلول يكون حمضياً ويكون الأس الهيدروجيني أقل من ٧.

أما إذا زاد تركيز أيون الهيدروكسيل عن أيون الهيدروجين، فإن المحلول يكون قاعدياً، وبالتالي فإن الأس الهيدروجيني للمحلول يكون أكبر من ٧، كما هو واضح في الجدول التالي:

المحلول	$[H^+]$	$[OH]^-$	pH	pOH
حمضي	$> ^{-٧}١٠$	$< ^{-٧}١٠$	< ٧	> ٧
متعادل	$^{-٧}١٠$	$^{-٧}١٠$	٧	٧
قاعدي	$< ^{-٧}١٠$	$> ^{-٧}١٠$	> ٧	< ٧

حيث $pOH = -\log [OH^-]$

وعليه فإنه يمكن تعريف pK_w كما يلي:

$$pK_w = -\log K_w$$

$$K_w = [H^+]\,[OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$pK_w = pH + pOH = 14$$

ومما يجب ذكره، أن الأس الهيدروجيني للمحلول المتعادل $[H^+]$ يتغير بتغير درجة الحرارة، بحيث يساوي ٧,٢ عند درجة ١٥ م، و٧ عند درجة ٢٥ م، و٦,٨ عند درجة ٣٥ م.

وهناك طرق مختلفة لقياس الأس الهيدروجيني للمحلول، منها استعمال الكواشف العضوية والتي يتغير لونها من الأحمر الغامق في المحلول الحمضي القوي

إلى اللون الأزرق الغامق في حالة المحلول القاعدي القوي، كذلك تستعمل شرائط أوراق كاشفة بحيث يتغير لونها بشكل محدد عند قيم محددة للأس الهيدروجيني.

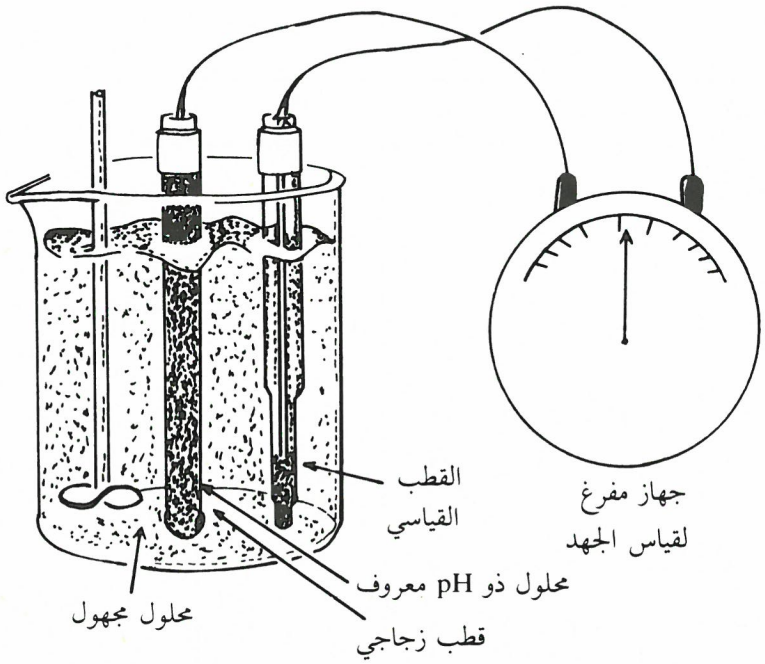
ويستعمل حالياً جهاز لقياس الأس الهيدروجيني للمحلول بصورة دقيقة، وذلك بالاعتماد على معادلة أرنست لقياس تركيز أيونات الهيدروجين في الخلية الكهربائية. وتتكون الأجزاء الرئيسية لهذا الجهاز مما يلي:

١ ـ أنبوب مفرغ لقياس فرق الجهد بما لا يقل عن $\pm$ ٠,١ فولت.

٢ ـ نصف خلية قياسية ذات جهد معروف.

٣ ـ نصف الخلية الآخر والتي يعتمد جهدها على تركيز أيونات الهيدروجين.

كما هو موضح في الشكل:



جهاز لقياس الأس الهيدروجيني pH لمحلول مجهول

حيث يتكون نصف الخلية هذه من قطب معدني مغمور في محلول ذي أس هيدروجيني معروف ويفصله عن المحلول المجهول غشاء زجاجي هش. ويعتمد فرق الجهد عبر هذا الغشاء الزجاجي، وبالتالي عبر الخلية ككل، بصورة خطية على قيمة الأس الهيدروجيني خارج الغشاء. فإذا تم تصميم الخلية بصورة مناسبة، فإنه من الممكن قياس تركيز أي أيون سالب أو موجب في المحلول المائي. وتمكن حساسية هذه الطريقة لتركيز الأيونات القليلة من قياس ثوابت التأين للأحماض الضعيفة، والأيونات المعقدة، ونواتج الذوبان للأملاح ضعيفة الانحلال.

وتتغير قيم الأس الهيدروجيني من صفر بالنسبة لمحلول (1M) من حمض الهيدروكلوريك إلى (14) بالنسبة لمحلول قاعدي قوي من (1M) من هيدروكسيد الصوديوم.

ويوضح الجدول التالي قيم الأس الهيدروجيني والأس الهيدروكسي لبعض المركبات.

مثال	$[H^+]$	pH	$[^-OH]$	pOH
محلول NaOH (1M)	١×١٠^{-١٤}	١٤	$١ \times ١٠^{\text{صفر}}$	صفر
	١×١٠^{-١٣}	١٣	١×١٠^{-١}	١
محلول الأمونيا للتنظيف	١×١٠^{-١٢}	١٢	١×١٠^{-٢}	٢
	١×١٠^{-١١}	١١	١×١٠^{-٣}	٣
الماء الكلسي (الجير)	١×١٠^{-١٠}	١٠	١×١٠^{-٤}	٤
	١×١٠^{-٩}	٩	١×١٠^{-٥}	٥
	١×١٠^{-٨}	٨	١×١٠^{-٦}	٦
الدم	١×١٠^{-٧}	٧	١×١٠^{-٧}	٧
الحليب	١×١٠^{-٦}	٦	١×١٠^{-٨}	٨
القهوة السوداء	١×١٠^{-٥}	٥	١×١٠^{-٩}	٩

مثال	$[H^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH
عصير الطماطم	١×١٠^{-٤}	٤	١×١٠^{-١٠}	١٠
	١×١٠^{-٣}	٣	١×١٠^{-١١}	١١
عصير الليمون	١×١٠^{-٢}	٢	١×١٠^{-١٢}	١٢
	١×١٠^{-١}	١	١×١٠^{-١٣}	١٣
محلول HCl (1M)	١×١٠^{-صفر}	صفر	١×١٠^{-١٤}	١٤

الأستـــاتين ASTATINE

هو عنصر كيمياوي رمزه (At)، رقمه الذري ٨٥، ووزنه الذري ٢١٠ (رقم الكتلة لمعظم النظائر المستقرة)، ويقع في مجموعة pV في الجدول الدوري، ويصنف في النظام الدوري كهالوجين، نقطة انصهاره ٣٠٢°م، ودرجة غليانه ٣٣٧°م وجميع نظائره تكون مشعة. يوجد هذا العنصر في الطبيعة بكميات دقيقة فقط وذلك كنتيجة للتفرع الثانوي في سلسلة ألفا القابلة للانحلال والموجودة في الطبيعة.

هو عضـو رئيسي لسلسلة الفيتانيوم (٤ن + ١)، حيث ان جميع الأعضاء من تلك المجموعة والتي توجد فقط بتلك الدرجة والتي منها: النيتونيوم ^{٢٣٧}NP تنتج بواسطة النيوترونات البطيئة والموجودة طبيعياً في اليورانيوم.

واكتشف الاستـاتين (^{٢١١}At) بـواسطة كـارسون (Carson) ومـاكنزي (Mackenzie) وسجري (Segre) بواسطة قذف البزموث بجسيمات ألفا من سيكلوترون ـ ٦٠ بوصة في مسارع مداري للبروتونات في بركلي بالولايات المتحدة الأميركية عام ١٩٤٠م. ويعبر عن تفاعل البزموث كما يلي:

$$^{٢٠٩}_{٨٣}Bi\,(\alpha,\,2n) \rightarrow {}^{٢١١}_{٨٥}At$$

وطول عمر الاستاتين (^{211}At) ٧,٢ ساعة حيث يبث الإشعاع خلالها بأسلوبين ٦٠٪ منه بواسطة التقاف الالكترونات K و ٤٠٪ بواسطة انبعاث جسيمات ألفا. أما النظير الأطول عمراً فهو الأستاتين ٢١٠ (^{210}At) (طول نصف عمره = ٨,٣ ساعة)، وهناك نظائر أخرى لها أطوال نصف عمرها أطول من الساعة وهي: ٢٠٦، ٢٠٧، ٢٠٨، ٢٠٩، وتختلف سلاسل القوة الإشعاعية الإضافية بينها، وتحتوي تفاعلات القنبلة على نظائر استاتين أخرى مثل (^{214}At) و (^{216}At).

ويجب أن يكون المجموع الكلي للنظائر على الأقل تسعةعشر، بما فيه نواتج التفاعلات النووية وكذلك تفاعلات القنبلة. وتضم نظيرين لهما حياة قصيرة هما (^{215}At) و ^{218}At) وهذه توضع بكميات صغيرة من أجل تحطيم بيتا المتفرع.

وتعين كميات الاستاتين عن طريق تقنيات التتبع. والخواص الحمضية للاستاتين أقل تمييزاً من تلك الموجودة في عنصر اليود، بينما خاصيته الفلزية (الشحنة الكهربائية الموجبة Electro positive) تكون مميزة أكثر كما هي في اليود. وبعد اختزاله بواسطة ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) أو فلز الخارصين يحمل نشاط الأستاتين على يودية الفضة أو يودية الثاليوم، إذ غالباً ما تتكون أملاح الثاليوم والفضة عديمة الذوبان، ويمثل عنصر الأستاتين في الحالة الأحادية التكافؤ، وعلى كل حال فالاستاتين يتأكسد بسرعة بواسطة البروم وأيونات الحديديك. ولو أنه لا يوجد دليل من تجارب الارتحال على وجود أيونات موجبة في المحلول، فالأستاتين يترسب على المهبط (Cathode) وكذلك على المصعد (Anode) في عملية التحليل الكهربائي للمحاليل المؤكسدة. ويستطيع عنصر الاستاتين أن يتطاير ولو أنه ليس بسرعة تطاير عنصر اليود، كما أن له ألفة نوعية (Specific affinity) لفلز الفضة.

وكما هي الحال بالنسبة لعنصر اليود، فإن الاستاتين يتركز في الغدد الدرقية للحيوانات.

ومما يجدر ذكره بأن كلمة استاتين تعني باللغة الإغريقية «غير ثابت» حيث أنه كان يوجد فراغ في إحدى مجموعات جدول مندليف للعناصر ليتم ملؤه بعنصر له رقم ذري (٨٥)، فكان اكتشاف هذا العنصر الذي أطلق عليه أيضاً اسم شبيه اليود.

الإستـــر ESTER $R - COO - R'$

تعتبر الاسترات مشتقات للأحماض، وتتكون بأن يستبدل بذرة الهيدروجين في الحمض جذر ألكيلي، أو أروماتي، أو حلقي متجانس أو غير متجانس. وتوحي كلمة إستر بأن هذه المادة قد تم تحضيرها من حمض كربوكسيلي وكحول أو مركب فينولي، يرمز لمثل هذه الإسترات العضوية بالصيغة العامة $R - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - O - R$. ويشتق اسم الإستر من اسمي الحمض والكحول المكونين له. وحسب نمط جنيف فإن هذا يتم باستبدال النهاية (أويك) في إسم الحمض بالنهاية (أوات)، ثم ذكر اسم الجذر الألكيلي للكحول الذي كون الإستر.

إيثانوات الإثيل	$CH_3 - COOC_2H_5$
بروبانوات المثيل	$CH_3 - CH_2COOCH_3$

وإذا كان هناك متبادلات في جزيء الإستر، رُقمت ذرات الكربون فيه، بقصد الدلالة على نقاط التبادل، بحيث يبدأ الترقيم بذرة الكربون الحاملة لذرة الأكسجين (مجموعة الكربونيل).

٢ ــ مثيل بروبانوات ١ ــ مثيل بوتيل

$$\underset{(٣)}{CH_3} - \underset{(٢)}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}} - \underset{(١)}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}} - O - \underset{(١)}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}} - \underset{(٢)}{CH_2} - \underset{(٣)}{CH_2} - \underset{(٤)}{CH_3}$$

أما التسمية الشائعة للإسترات فإنها تشبه أسماء نمط جنيف، ولكن تستبدل هنا الوسمة (أيك) في الاسم الشائع للحمض بالوسمة (آت)، ويسمى الجذر الكحولي باسمه الشائع:

أسيتات الإثيل	$CH_3COOC_2H_5$
بروبانوات المثيل	$CH_3 - CH_2 - COOCH_3$

● **الخواص الطبيعية:**

الإسترات لا تذوب في الماء، ولكنها تذوب في معظم المذيبات العضوية. والإسترات الأليفاتية البسيطة أقل كثافة من الماء، ويمكن تمييز الإسترات بقدرتها على الامتصاص لطيف الأشعة تحت الحمراء، حيث تتميز بحزمة امتصاص في المنطقة (١٧٣٥ ــ ١٧٥٠ سم$^{-1}$)، والتي تعزى لمجموعة الكربونيل، والإسترات الدنيا عديمة اللون وهي سوائل طيارة ولها رائحة مستحبة، وتحتوي معظم الفواكه على العديد من الإسترات التي تسبب طعمها المميز. ولقد أمكن فصل ١٥٠ مكوناً من مكونات زيت القرنفل، وكان من ضمنها ٤٢ إستراً. وهناك بعض الإسترات الموجودة في الطبيعة والمستخدمة كمنكهات، مثل: أسيتات الميثايل الموجودة في زيت النعناع، وبنزوات الميثايل الموجودة في زيت الفراولة. وباستثناء حالات قليلة فإن الإسترات الدنيا ليس لها تأثير بيولوجي محدد. وترتفع درجة غليان الإسترات بارتفاع وزنها الجزيئي إلا أن درجة غليانها (خاصة إسترات الميثيل والإثيل) أقل من درجة غليان الأحماض المقابلة، ويرجع ذلك إلى أن الأحماض لها خاصية التجمع، نتيجة لوجود روابط هيدروجينية بين مجموعات الكربوكسيل.

الإسترات العليا أجسام صلبة متبلورة ليس لها رائحة، أو لها رائحة ضعيفة. وتعرف الإسترات العليا المكونة من الأحماض الكربوكسيلية الأحادية والكحول الأحادية أو الكحول المنتمية إلى عائلة الستيرول بالشموع. والكحولات الأليفاتية المشاركة في تكوين الشموع الطبيعية تحتوي على عدد زوجي من الكربون يتراوح بين (١٦ ــ ٣٦) ذرة كربون. أما الدهون فإنها

تختلف عن الشموع في أن الجليسرين يحل محل الكحولات العليا المكونة للشموع. ويعرف الإستر الذي يدخل الجليسرين في تركيبه «بثلاثي الجليسرايد». وتتكون الدهون والزيوت الدهنية من خليط من ثلاثي الجيسرايد. وهناك تشكيلة من الإسترات العليا تمثل عائلة الجليسرايد، أو الدهون المحتوية على الفسفور، تعتبر مركبات ذات نشاط بيولوجي.

ويوضح الجدول التالي بعضاً من أسترات أحماض الكربوكسيليك.

الأستر	درجة الذوبان (°م)	درجة الغليان (°م)
أسيتات المثيل	- ٩٨	٥٧,٥
أسيتات الأثيل	- ٨٤	٧٧
أسيتات البروبيل المستقيمة	- ٩٢	١٠٢
أسيتات البوتيل المستقيمة	- ٧٧	١٢٦
أسيتات البنتيل المستقيمة	—	١٤٨
أسيتات الفنيل	—	١٩٦
فورمات الأثيل	- ٨٠	٥٤
ستياريت الأثيل	—	٢٢٦
بنزوات الأثيل	- ٣٥	٢١٣

● **الخواص الكيميائية:**

تحتوي الإسترات على مجموعة كربونيل متصلة بمجموعة الكوكسيد، وتعتبر معظم تفاعلات الإسترات أمثلة لتفاعلات الإحلال النيوكليوفيلي، مثل التحلل المائي والنشادري والكحولي. وتتميز كذلك بعض التفاعلات الخاصة بمجموعة الكربونيل مثل إضافة مركبات جرينيارد والاختزال، ومن أمثلة هذه التفاعلات ما يلي:

١ ــ الحلمأة (التحلل المائي):

تنحل الإسترات مائياً عند تسخينها مع محلول مائي أو كحولي للقلويات،

وحيث أن هذا التفاعل انعكاسي، فإن القلوي يعمل على الاتحاد بالحمض المتكون محولاً إياه إلى ملحه الصوديومي مثلاً، فتختل بذلك حالة الاتزان، ويتم تحلل الإستر إلى الحمض والكحول. ويعرف هذا التفاعل بـ«التصبّن»، وذلك لأنه يستخدم في صناعة الصابون من الدهون أو الزيوت.

$$R - COOR' + H \bullet OH \overset{KOH^-}{\rightleftharpoons} R - COO^- K^+ + R' - OH$$

ويستخدم هذا التفاعل في تعيين الوزن المكافىء للإستر ويعرف هذا «بمكافىء التصبّن». ويمكن أن تتم الحلمأة في وسط حمضي، إلا أن سرعتها بهذه الطريقة أقل من الطريقة الأولى، لذا يقتصر استخدامها على الحالات التي يتحلل فيها الحمض الناتج عند تسخينه مع القلويات.

٢ ـ الغوْلَلَة (الكحللة ـ التحلل الكحولي):

تتم هذه العملية بغلي إستر المثيل (مثلاً) مع كمية كبيرة من كحول الإثيل، المحتوي على نسبة بسيطة من كلوريد الهيدروجين، أو حمض الكبريتيك، أو الكوكسيد الصوديوم. وينتج عن ذلك تكون إستر الإثيل، وتعتمد نسبة التحول على كمية كحول المثيل أو الإثيل الطليقة أو المتحدة.

$$R - COOCH_3 + C_2H_5OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R - COOC_2H_5 + CH_3OH$$

٣ ـ التحلل النشادري (الحل الأمونيومي):

تتحول الإسترات عند تفاعلها مع الأمونيا إلى أميدات، وهي مشتقات متعادلة للأحماض. ويتم هذا التفاعل باستخدام الأمونيا الكحولية أو المائية في

$$R - CO\boxed{OR' + H} - NH_2 \rightarrow R - CO - NH_2 + R' - OH$$

إستر أمونيا أميد كحول

درجات الحرارة العادية، وأحياناً يبرد المخلوط لمنع تفاعل مجموعة أخرى فعّالة وموجودة

في الجزيء. وتتفاعل بعض مشتقات الأمونيا مع الإسترات بطريقة مشابهة، فمثلا يتفاعل الهيدرازين ومشتقاته مع الإسترات لتعطي الهيدرازيدات المقابلة:

$$CH_3 - CO - OC_2H_5 + H_2N - NH_2 \rightarrow CH_3 - CO - NH - NH_2 + C_2H_5OH$$

أسيت هيدرازايد هيدرازين خلات إثيل

وعند تفاعل الإستر مع أمين هيدروكسيل تتكون أحماض الهيدروكساميك. وهذا التفاعل يشكل أساس الطريقة المتبعة للكشف عن الإسترات بطريقة قياس الألوان، حيث تكون الأحماض المتكونة مع كلوريد الحديد متراكبات هيدروكسامات الحديد ذات اللون الأزرق المحمر، والتي يمكن الكشف عنها بالطرق الطيفية، وتعرف هذه الطريقة «باختبار حمض الهيدروكساميك».

$$R - CO - OR' + H_2N - OH \rightarrow R - CO - NH \bullet OH + R' - OH$$

حمض هيدروكساميك

٤ ـ الاختزال:

يمكن أن يتم اختزال الإسترات في وجود الحفاز أو بالطرق الكيميائية لينتج عن ذلك كحول أولي. ويستخدم لهذا الغرض خليط من أكاسيد النحاس والكروم في درجات حرارة بين (٢٥٠ ـ ٣٥٠°م) في وجود الهيدروجين. وعادة ما يكون ذلك في غياب المذيب. وتستخدم هذه الطريقة في تحضير الكحولات ذات السلسلة الكربونية العالية من الجليسيريدات وذلك لاستخدامها في بعض أنواع المنظفات الصناعية. أما الاختزال الكيميائي فيتم باستخدام هيدريد ليثيوم الألومنيوم وبورهيدريد الليثيوم أو الصوديوم والكحول.

$$R - COOR' + 4(H) \rightarrow R - CH_2OH + R'OH$$

٥ ـ التفاعل مع مركبات جرينيارد:

تتفاعل الإسترات مع مركبات جرينيارد لتعطي كحولات ثالثية، كناتج نهائي. ويتم هذا التفاعل على مرحلتين، تؤدي أولاهما إلى تكوين الكيتون الذي

يتفاعل بدوره بسرعة مع الزيادة من مركب جرينيارد ليعطي الكحول الثالثي، ويعزى عدم توقف التفاعل عند المرحلة الأولى إلى نشاط الناتج (الكيتون) وقابليته العالية للتفاعل مع مركبات جرينيارد.

$$R-\underset{\underset{OR}{|}}{C}=O + R''-Mg-X \rightarrow R-\underset{\underset{R''}{|}}{C}=O$$

إستر مركب جرينيارد كيتون

$$R-\underset{\underset{R''}{|}}{C}=O + R''-Mg-X \rightarrow R-\underset{\underset{R''}{|}}{\overset{\overset{R''}{|}}{C}}-OH$$

كيتون مركب جرينيارد كحول ثالثي

٦ ـ تكاثف الإسترات:

تتكاثف الاسترات المحتوية على ذرة هيدروجين حمضية في الوضع ألفا (بالنسبة لمجموعة الكربونيل)، وتتكون روابط كربونية جديدة. ويتم هذا التكاثف عادة في وسط قاعدي، حيث يفقد الإستر ذرة هيدروجين حمضية ليكون شاردة كربونية سالبة أو كربانيون (Carbanione)، والتي تتفاعل مع جزيئة إستر أخرى وتتكون بذلك رابطة كربونية جديدة. ومثال ذلك ما يحدث من أسيتات الإثيل التي تتفاعل مع نفسها في وسط قاعدي لتكون أسيتوأسيتات الإثيل.

$$H-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 \xrightleftharpoons{NaOC_2H_5} \overset{\ominus}{\ddot{C}}H_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$$

كربانيون (شاردة سالبة)

$$CH_3 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - OC_2H_5 + \overset{\ominus}{\ddot{C}}H_2 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - OC_2H_5 \longrightarrow$$

أسيتات الإثيل

$$CH_3 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - CH_2 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - OC_2H_5 + C_2H_5OH$$

أسيتو أسيتات الإثيل إيثانول

● **التحضيـــر:**

١ ــ أسترة فيشر:

يحضر الإستر بهذه الطريقة بغلي مخلوط من الحمض والكحـول مـع ٣٪ من كلوريد الهيدروجين الجاف أو حمض الكبريتيك المركز. وتختلف سرعة اتحاد الحمض بالكحول باختلاف طبيعة الحمض والكحول، وهي أسرع ما تكون في حالة الكحولات الثالثية.

$$R - CH_2COOH + HOR' \rightarrow R - CH_2 - COOR' + H_2O$$

ولقـد أمكن التوصـل لميكانيكيـة هذا التفـاعـل بـاستخـدام كحـول مشتمل على ذرة أكسجين ثقيلة (O^{18}). ووجد عند أسترة حمض البنزويك مع الكحول المثيلي المحتوي على الأكسجين الثقيل (O^{18}) في وجود غاز كلوريد الهيدروجين الجاف، أن الماء المتكون يشتمل على الأكسجين العادي، مما يدل على أن مصدر أكسجين الماء هو حمض البنزويك، وبذلك يمكن القول بأن الماء الناتج من هذا التفاعل تكوَّن بانتزاع مجموعة هيدروكسيل من الحمض مع ذرة هيدروجين من الكحول.

$$C_6H_5 - CO - \boxed{OH + H} - O^{18} - CH_3 \rightarrow C_6H_5 - COO^{18}CH_3 + H_2O$$

٢ ــ تفاعل كلوريد أو بلا ماء الحمض مع الكحولات:

تتفاعل الكحولات مع كلوريدات أو بلا مـاء الأحماض (أنهيـدريدات

الأحماض) بشدة وبسرعة أعلى من تفاعلها مع الأحماض ذاتها، ويتم التفاعل دون الحاجة إلى عوامل مساعدة، لأن التفاعل غير عكوس.

$$R - CO - Cl + HOR' \rightarrow R - COOR' + HCl$$

كلوريد الحمض كحول إستر

$$R - CO - O - CO - R + HOR' \rightarrow R - COOR' + R - COOH$$

حمض إستر كحول بلا ماء الحمض

٣ ـ المثلنة بواسطة الديازو ـ ميثان لتحضير إسترات المثيل:

وتشتمل على معاملة الحمض بمخلوط الديازوميثان في الاثير. والديازوميثان هو غاز أصفر سام قابل للانفجار، ويحضر على هيئة محلوله في الإثير. عند إضافة هذا المحلول بكميات صغيرة إلى محلول الحمض في الإثير في درجة الحرارة العادية، يتصاعد غاز النيتروجين في الحال ويزول اللون الأصفر. ووجود اللون الأصفر في المحلول يدل على وجود كمية زائدة من الديازوميثان في المحلول. ويمكن التخلص من هذه الكمية الزائدة بتسخين المحلول على حمام مائي لطرد الكمية الزائدة من الغاز أو معالجته بمحلول حمض مخفف.

$$R - COOH + CH_2N_2 \rightarrow R - COOCH_3 + N_2$$

● **الاستخدامات:**

للاسترات استخدامات عديدة، يمكن إيجازها فيما يلي:

تستخدم الإسترات الدنيا مثل أسيتات الإثيل أو أسيتات البوتيل كمذيبات لمواد الدهان والطلاء وورنيش اللك، ويوجد لبعض الإسترات الأروماتية أهمية في الصناعة الصيدلانية. وإذا أخذنا كمية الإنتاج كمقياس للأهمية نجد أن إسترات حمض السليسيليك هي الأكثر أهمية. ويعتبر الاسبرين، وهو أسيتيل حمض السليسيليك، أكثر المواد المسكنة استخداماً وشيوعاً في العالم. وتستخدم ساليسالات المثيل كمادة منكهة في صناعة بعض العقاقير، وكذلك في صناعة

بعض المراهم المستخدمة لعلاج العضلات. وتستخدم إسترات حمض بارا أمينو ـ بنزويك بشكل مكثف كمخدرات موضعية مثل بروكايين وبنزوكايين.

وهناك استخدامات ذات أهمية اقتصادية للإسترات، مثل استخدامها في صناعات أدوات التجميل، والعطور، وبعض أنواع الصابون والمنظفات الصناعية. وتستخدم إسترات الأمينو ذات الوزن الجزيئي العالي كمنظفات صناعية قليلة الرغوة وغير أيونية. وتعتبر الإسترات الناتجة من سكر القصب والأحماض الدهنية مهمة من حيث استخدامها في صناعة المنظفات الصناعية القابلة للتكسير بالبكتريا والمستحلبات.

وتستخدم الإسترات الدنيا البسيطة تجارياً في صناعة منكهات الأغذية، وعلى سبيل المثال يستخدم فورمات الإثيل كمنكه صناعي للخوخ والفراولة، أما أسيتات الإثيل فيستخدم في تنكيه التفاح والأجاص والفراولة والخوخ. أما أسيتات الإميل فيستخدم في تنكيه الموز والتفاح.

وهناك استخدام رئيسي آخر للإسترات العليا، حيث ينتج سنوياً ملايين الكيلوات منها مثل فثالات ثنائي (٢ ـ إيثيل ـ هيكسايل)، والتي تستخدم كملدّن في صناعة البلمرات مثل بلمر الستايرين وكلوريد الفينيل. وهناك استخدامات أخرى للبلمرات العالية في مجال التزليق (شحم التزليق) والتشحيم وغيرها.

إن بلمرة بعض الإسترات تنتج مركبات مفيدة، وعلى سبيل المثال فإن بلمرة ميثاكريلات المثيل تؤدي إلى تكوين لدْن حراري قوي. وهذا يعرف باسم «لوسايت» أو «بليكسي جلاس» ويستخدم مكان الزجاج، وفي لحام الأجسام المنفذة للضوء. ولقد استخدمت صناعة السيارات طلاء جديداً يصنع من ربط بلمر ميثاكريلات المثيل مع الميلامين بواسطة التسخين، وهذا النوع من الطلاء لا يحتاج إلى تلميع عند استخدامه. وعلاوة على ما تقدم فإن بلمرات إستر الأكريلك تستخدم في صناعة الأسنان وفي حشو فجوات الأسنان. ولقدوجدت بلمرات الإستر استخدامات متعددة وذلك في صناعة الألياف الصناعية والأفلام والصفائح وبلمرات اليوريثان، ومن أمثلة هذه البلمرات الداكرون (Dacron)،

بلمرتيريفثالات الإيثيلين، والكوديل (Kodel)، بلمر تيريفثالات ١،٤ ـ حلقي هكسان ثنائي ميثيلين والليكسان (Lexan) وبلمر كربونات بيس فينول أي.

● **التحليل الطيفي لمركبات الإستر:**

تتميز هذه المركبات بوجود نوعين من الروابط بين الأكسجين والكربون أحدهما أحادي (C – O) والآخر ثنائي (C = O).

ويوجد في طيف الأشعة فوق الحمراء لهذه المركبات ثلاث حزم تردد قوية حيث تقع حزمتان في المنطقة (١١٠٠ ـ ١٣٠٠ سم$^{-١}$) وهي ناتجة عن الحركة الاهتزازية لتمدد (C – O)، والحزمة الأخرى تقع في المنطقة (١٦٥٠ ـ ١٧٥٠ سم$^{-١}$) وهي ناتجة عن الحركة الاهتزازية لتمدد (C = O).

استعمال أشعة الليزر في الكيمياء LASER IN CHEMISTRY

إن كلمة ليزر هي كلمة مركبة من الحرف الأول لكل من الكلمات التالية:

[Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation]

والتي تعني الضوء المضخم الناتج عن إصدار الأشعة المحفزة (المنبهة). ولقد أدى اكتشاف هذه الأشعة ذات الطاقة الواحدة والكثافة المرتفعة جداً إلى استعمالها في مجالات عديدة من الكيمياء. فيما يلي بعض الخصائص الرئيسية لأشعة الليزر والتي يجب أخذها بعين الاعتبار عند استعمال هذه الأشعة:

١ ـ **وحيدة الطاقة: (Monochromatic)**، مما ساعد على اختيار مستويات امتصاص الطاقة في الجزيئات، ومن التحكم بنزع الطاقة.

٢ ـ **محتوي الطاقة المرتفع**: حيث أننا نجد أن أشعة الليزر هي الوحيدة التي تحتوي على طاقة مرتفعة في جميع الترددات. كما تتميز بكثافة تدفق مرتفعة جداً، بحيث يمكنها إحداث التغيرات أو التحولات الكيميائية. كذلك فإن أشعة الليزر تساعد على ملء مستويات الطاقة التي يتعذر الانتقال إليها بما في ذلك إنتقال العديد من الفوتونات. كذلك فإنها تساعد على تحويل المواد المتفاعلة إلى مواد ناتجة في تفاعل كيميائي.

٣ ـ **وجود نبضات قصيرة جداً**: وفي مجال النانو ثانية (10^{-9} ثانية) وبيكوثانية (10^{-12} ثانية) وأجزائها.

٤ ـ **نوعية حزمة الأشعة الجيدة**: والتي من شأنها أن تضمن الاتجاهات المحددة.

لذا فمن الممكن الحفاظ على خط سير هذه الأشعة لمسافات بعيدة، وكذلك القدرة على تركيزها بأكبر نسبة.

تستعمل أشعة الليزر في المجالات التالية:

١ ـ التفاعلات بين الجزيئات:

إذا أخذنا التفاعلات الآتية:

$$A + BC \xrightarrow{h\nu\ (\text{ليزر})} AB + C$$

أو

$$AB + CD \xrightarrow{h\nu\ (\text{ليزر})} AC + BD$$

فإنه من الممكن استعمال أشعة الليزر لاختيار بعض الحالات أو المستويات الداخلية للمواد المتفاعلة والناتجة. كما أنه من الممكن استخدام الليزر لمعرفة سرعة تشكل المواد المنتجة. ويمكن أيضاً الحصول على سرعة المعدل للتفاعل (K) أي:

$$A(n) + BC(m.) \rightarrow AB(n') + C(m')$$

عند معرفة الحالات الداخلية والطاقة الكلية لكل أجزاء التفاعل، من ذلك يمكن الاستنتاج بأن الاسترخاء الدوراني (Rotational relaxation) سريع جداً.

٢ ـ دراسات الحزم الجزيئية: (Molecular beam studies)

إن خير مثال للتفاعلات التي تتم بواسطة الليزر، تفاعل الحزم المتقاطعة

$$K + HCl \rightarrow KCl + H \qquad \Delta E = K\ cal / mole$$

فلقد أمكن الحصول على كلوريد البوتاسيوم، عند اصطدام حزمة من ذرات البوتاسيوم مع حزمة من جزيئات كلوريد الهيدروجين في مستوى الطاقة الاهتزازية المهيجة الأولى (V = 1) HCl، والتي من شأنها أن تزيد معدل إنتاج KCl بكمية مضاعفة، عما لو كان HCl في الحالة الاهتزازية المستقرة (V = 0). كما أمكن الفصل الدوراني لثابت المعدل K وقياسه باستعمال الليزر.

٣ ـ التفاعلات في الوسط أو الحجم الكبير:

إن أبسط هذه التفاعلات هي من النوع

$$A + BC \rightarrow AB + C$$

كما هي الحال في تفاعل الهيدروجين

$$H' + H_2 \rightarrow H'H + H$$

وبما أن سطح جهد الطاقة (Potential energy surface) لهذا التفاعل معروف، فإن ذلك يعتبر مثالياً لمقارنة النتائج التجريبية مع النظرية. ومما يجدر ذكره أن مستويات الطاقة الاهتزازية تعتبر مهمة في هذا المجال، وكذلك التبديل النظائري الذي يساعد على مراقبة وتتبع التفاعل مثل:

$$D + H_2(V = 1) \rightarrow HD(V = 1,0) + H$$

لقد تمت مراقبة هذا التفاعل من خلال الكشف عن ذرات الهيدروجين باستعمال رنين امتصاص ليمان (α). وتبين أن هناك زيادة في المعدل بمقدار (٤×١٠^{٤}) مقارنة مع الحالة المستقرة، إلا أن هذه النتائج التجريبية تكون مخالفة تماماً للحسابات النظرية، على أساس الميكانيك الكمي، والتي تتوقع معدلاً صغيراً نسبياً.

كما تستعمل أشعة الليزر للحصول على معلومات عن آلية أو حركية المركبات المعقدة وتفاعلها، وذلك عن طريق استخدام النظائر كما هو موضح في التفاعل التالي:

$$^{37}Cl + H^{35,}Cl\ (V = 0) \rightarrow H^{37}Cl\ (V = 0) + {}^{35,}Cl$$

والذي يكون بطيئاً حيث نجد أن المعدل K يساوي :

$$K \simeq 1.7 \times 10^{-15}\ cm^3\ molecule^{-1}\ S^{-1}\ (T = 300K)$$

وطاقة التنشيط E_a تساوي : $E_a \simeq 5$ K Cal / mole .

وهذا يدل على وجود حاجز طاقة كبير في سطح طاقة الجهد. أما إذا تم تهييج الجزيء إلى مستوى طاقة اهتزازية أعلى (V = 1) بواسطة استخدام الليزر، فإن معدل سرعة التفاعل يزداد بنسبة كبيرة.

● **التهييج الإلكتروني للجزيئات متعددة الذرات :**

تحدث الانتقالات الإلكترونية (Electronic transitions) للجزيئات متعددة الذرات في مجال الأشعة المرئية وفوق البنفسجية. فإذا تم تنشيط الجزيء نتيجة امتصاص فوتون واحد (كم طاقة)، فإنه من الممكن التغلب على حاجز الطاقة، وبالتالي إمكانية حدوث التفاعل الكيميائي. هذا وتستعمل التحولات الكيميائية، نتيجة امتصاص الطاقة على شكل فوتونات، والتي تسمى بالتحولات الكيميائية الفوتونية في العديد من التفاعلات الكيميائية. ومن الممكن استخدام أشعة الليزر في هذا المجال والتي تؤدي إلى تهييج الجزيء إلى إحدى الحالات الثلاثة التالية :

١ ـ التفكك الفوتوني : (Photodissociation)

حيث يؤدي إلى انقسام أو تفكك الجزيء نتيجة امتصاصه للفوتون وانتقاله إلى الحالة الجزيئية النافرة (Repulsive level).

٢ ـ التهييج الفوتوني إلى مرحلة ما قبل التفكك : (Photopredissociation)

وتتمثل هذه الحالة بتهييج الجزيء إلى حالة يكون فيها المستوى الرابط (Bound level) متقاطعاً مع المستوى النافر (Repulsive level).

٣ ـ التهييج الفوتوني إلى مستوى مستقر رابط :

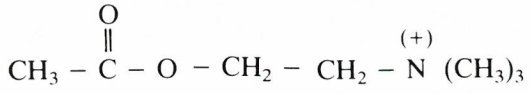
تلعب طرق استخدام أشعة الليزر دوراً رئيسياً في إيضاح العمليات الفوتوفيزيائية والفوتوكيميائية، التي تتعرض لها الجزيئات، ويعود السبب في ذلك

إلى العدد الكبير من الجزيئات المهيجة نتيجة الكثافة المرتفعة للأشعة مع تحديد الطاقة التي تشملها هذه التغيرات، مما يجدر ذكره في هذا المجال بأن أشعة الليزر تعتبر الوحيدة التي تمتلك صفات النقاوة (وحدة الطاقة)، والكثافة العالية، إلى جانب قوة الفصل الكبيرة. ولقد أدى استعمال الليزر الصبغي (Dye laser) والذي يمكن الحصول عليه بطاقة محددة تتناسب تماماً مع الطاقة اللازمة لتهييج بعض الجزيئات، من إجراء تفاعلات محددة تحت ضغط منخفض في مجال الكيمياء الفوتونية للتفاعلات الغازية. كما ساعد ذلك على التعرف على تفاعلات جزيئات وحيدة، وتستعمل أشعة الليزر أيضاً كمصدر للطاقة في طيوف رامان (Raman) وبريون (Brillouin) حيث أمكن دراسة كمية قليلة من المادة لا تتجاوز عدة ملليغرامات. ففي حالة طيف رامان، فإن احتمال الانتقالات الالكترونية يكون ضعيفاً في الحالات العادية، ولكن استخدام أشعة الليزر أدى إلى زيادة شدة الطيف، وكذلك أمكن قياس التغيرات البسيطة التي تنجم عن الترددات الضعيفة. كذلك فقد أصبح من الممكن الكشف عن مؤثر رامان غير العادي (Hyper-Raman effects) نتيجة استخدام نبضات الليزر وكاشف الفوتونات متعدد الأقنية (Multil-channel detector).

وتستعمل أشعة الليزر الكثيفة جداً في مجال التحكم في تفاعلات الانصهار (الإندماج) النووية، والحصول على وسط أيوني، كذلك يستعمل الليزر في دراسة تلوث الهواء والكشف عن المواد أو الغازات الموجودة والمسببة للتلوث مثل SO_2 و H_2S و CH_4 و CO و NO.

ويحد من استعمال أشعة الليزر ما يرافقها من الأخطار. لذلك فإنه يجب معرفة الأخطار وتجنبها مثل طلي اليدين بمراهم معينة لتجنب الحروق، وعدم التعرض لانعكاس هذه الأشعة عبر المرايا أو أي من السطوح العاكسة ووضع نظارات واقية، كذلك فإن أشعة الليزر تسبب تبخر العديد من المركبات الكيميائية نتيجة تكسيرها وبالتالي تلويث الهواء بهذه المواد. هذا واتخاذ وسائل السلامة والوقاية المختلفة ضروري جداً عند العمل في أشعة الليزر.

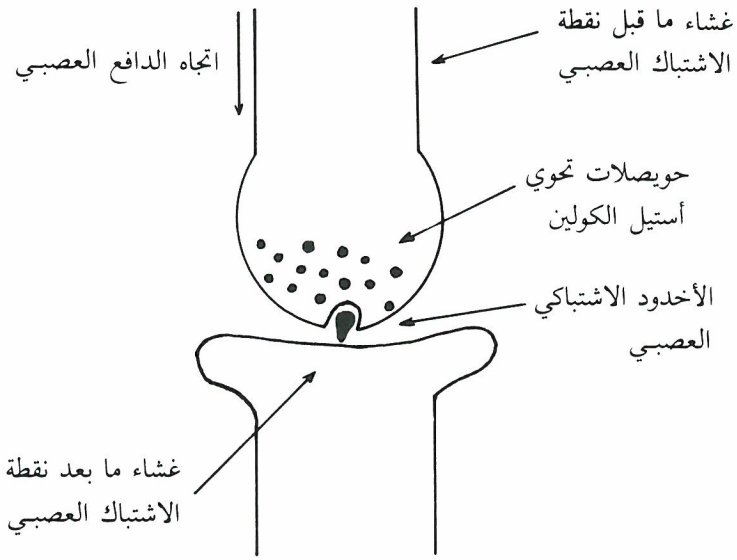
مركب عضوي صيغته التركيبية



وللأستيل كولين دور أساسي في سريان الدوافع العصبية في أعصاب خاصة، لإحداث تغيرات وظيفية في الأعضاء المتصلة بها. وقد أطلق العالم ديل (Dale) على هذه الأعصاب اسم «الأعصاب المنشطة بالكولين». وعندما تحث أو تثار هذه الأعصاب فإنها تطلق أستيل الكولين الذي يعمل على زيادة النشاط العضلي أو الغدي للعضلات أو الغدد المتصلة بها.

كذلك يعمل أستيل الكولين كناقل كيميائي للدوافع العصبية في العقد العصبية، التي تعمل كمحطات ترحيل لنقل الدوافع العصبية من عصب إلى آخر في سلسلة مستقلة، أو يقوم بنفس الدور في سريان الدوافع العصبية من عصب إلى آخر في المخ. ولانطلاق أستيل الكولين بشكل ثابت من الأعصاب المنشطة به الفضل في استمرارية النشاط الطبيعي لأعضاء مختلفة مثل الأمعاء، والعضلات الملساء والهيكلية، والقلب، والمثانة والتي يشار إلى نشاطها هذا بالتناغم الطبيعي لهذه التراكيب.

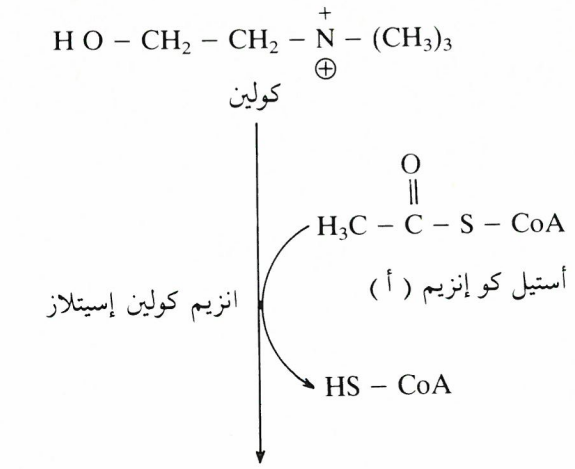
وتتفاعل الخلايا العصبية مع بعضها البعض عبر نقطة اتصال تسمى نقطة الاشتباك العصبي. وتنتقل الدوافع العصبية خلال نقطة الاشتباك العصبي بواسطة مرسلات كيمائية، والتي تكون على شكل جزيئات صغيرة سهلة الانتشار، مثل أستيل الكولين. وتتكون نقطة الاشتباك العصبي من غشاءين أحدهما يسمى غشاء ما قبل نقطة الاشتباك العصبي، والآخر يسمى غشاء ما بعد نقطة الاشتباك العصبي، ويفصل بينهما أخدود صغير سعته ٥٠٠ أنجستروم، يسمى بالأخدود الاشتباكي العصبي.

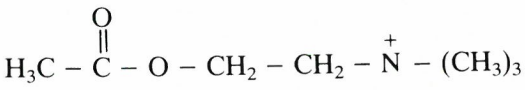


يمتلىء المحور العصبي عند نهايته أي عند تلامسه بالأخدود الاشتباكي العصبي بحويصلات تحوي على أستيل الكولين. ويحدث عند إثارة العصب انطلاق أستيل الكولين في الأخدود، حيث ينتشر إلى غشاء ما بعد نقطة الاشتباك، حيث يتحد أستيل الكولين مع جزيئات مستقبلة، ويؤدي ذلك إلى إزالة الاستقطاب المنتشر على هذا الغشاء، والذي يواصل تأثيره حتى يصل إلى أغشية الخلية العصبية الأخرى.

بعد انطلاق أستيل الكولين وإتمام مهمته في سريان الدوافع العصبية، فإنه سرعان ما يفقد نشاطه، ويتحلل إلى الأسيتات والكولين، وذلك بفعل إنزيم يسمى أستيل كولين إستيراز، وبذلك يعود الإستقطاب في أغشية نقطة الاشتباك العصبي مرة أخرى، ويمكنها بذلك استقبال دافع عصبي جديد.

يُصَنّع أستيل الكولين بانتقال مجموعة أستيل من أستيل كوإنزيم (أ) إلى الكولين، وذلك بواسطة إنزيم كولين إسيتلاز كما يلي:

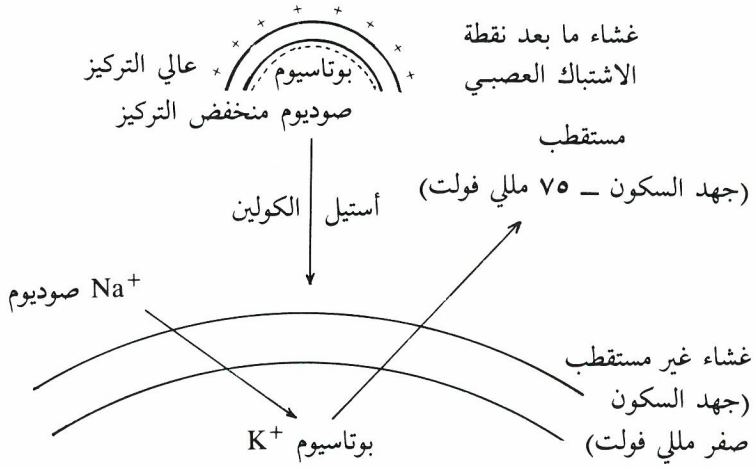




أستيل الكولين

ويخزن أستيل الكولين بعد تصنيعه في حويصلات، ويبلغ قطر الحويصلة حوالي ٤٠٠ أنجستروم، وتحتوي كل حويصلة على حوالي ١٠,٠٠٠ جزيء من أستيل الكولين.

إن جهد السكون لغشاء ما بعد نقطة الاشتباك العصبي يقدر بحوالي (- ٧٥) مللي فولت كجهد سالب. وعندانطلاق أستيل الكولين من الحويصلات إلى الأخدود الاشتباكي العصبي واتحاده مع المستقبلات، يحدث تغيرات كبيرة في نفاذية الأغشية فتزداد المواصلة لكل من أيون الصوديوم والبوتاسيوم في خلال ٠١, من الثانية، مع ازدياد في دخول الصوديوم وقلة في خروج أيون البوتاسيوم. وينتج عن دخول أيون الصوديوم إزالة للاستقطاب الموجود على غشاء ما بعد نقطة الاشتباك العصبي. ويمتد انبعاث هذا التأثير حتى يصل إلى المحور العصبي للخلية المجاورة. وبذلك يمكن القول أن أستيل الكولين يفتح مجرى كاتيونياً (مهبطياً) لنفاذية أيونات الصوديوم والبوتاسيوم.



بعد سريان الدافع العصبي خلال نقطة الاشتباك العصبي وإزالة الاستقطاب الغشائي، فإن عودة الحالة الابتدائية لهذه المنطقة بسرعة لها أهميتها لإعداد نقطة الاشتباك العصبي لاستقبال دافع عصبي جديد.

ويتم ذلك بتحليل أستيل الكولين إلى أسيتات وكولين، بواسطة إنزيم خاص يسمى أستيل كولين استيراز، وقد وُجد أن بعض المركبات العضوية الفوسفورية والتي أطلق عليها اسم «سموم العصب» أو «غاز الأعصاب» لها القدرة على الاتحاد بالمركز النشط لهذا الإنزيم ومن ثم تثبيطه وإيقاف نشاطه الإنزيمي. ولذا فقد استخدمت كمبيدات حشرية، ومن هذه المركبات ما يعرف باسم باراثيون ومالاثيون ويسببان تثبيطاً عكسياً لنشاط الإنزيم مما يترتب عليه تراكم أستيل الكولين الذي يؤدي إلى مؤثرات عنيفة على تراكيب عديدة في الجسم وقتل الحشرات، غير أن جرعات كبيرة من هذه المواد قد تقتل الإنسان نفسه، والحيوانات الأليفة التي يستخدمها.

والتعرض لجرعات كبيرة من هذه المواد يُؤدي إلى أعراض تسممية في شكل تقلصات في القصبات الهوائية، إفراز عرق غزير، إفراز لعاب غزير، مع إفراز غدي عام بشكل غير عادي، وذلك من تأثير تراكم أستيل الكولين وتصطحب الأعراض بقلة الرغبة في تناول الطعام وإغماء وقيء مع إسهال،

كما قد يلاحظ انتفاضات عضلية، وتشنجات ومن ثم شلل في الجهاز التنفسي حيث قد يؤدي ذلك إلى الموت ما لم يحقن المصاب بالأتروبين الذي يوقف عمل أستيل الكولين.

وقد صنع أستيل الكولين أول مرة في عام ١٨٦٧، وإن لم يكن أحد على علم بتأثيره الفسيولوجي، حتى جاء العالم هنت (Hunt) عام ١٨٩٩ والذي بين وجود الكولين في خلاصة الغدد الجاركلوية، واقترح أن يكون لبعض مشتقات الكولين القدرة على خفض ضغط الدم. وكان لتقريره هذا أكبر الأثر في حث بعض المهتمين بدراسة تأثير مشتقات الكولين الفسيولوجية. وفي عام ١٩٠٦ وجد العالمان هنت (Hunt) وتافيو (Teveau) أن أستيل الكولين يفوق عمل الكولين بمقدار ١٠٠,٠٠٠ مرة في خفض ضغط الدم، وتوالت الأبحاث بعد ذلك حول مصادر أستيل الكولين وفصله حتى عام ١٩٢١، حينما بيّن العالِم لوي (Loewi) ولأول مرة أنه أثناء إثارة العصب الحائر لقلب الضفدعة قد لاحظ ظهور مادة في محلول رنجر المستخدم في عملية القلب السَّيِّب. هذه المادة لها قوة إبطاء قلب ضفدعة منعزل، وهذا يشابه التأثير الناتج من إثارة العصب. وبيّن أن هذه المادة هي أستيل الكولين.

الأسفلت ASPHALT

يتكون الأسفلت من خليط أسود أو بني داكن من المركبات البرافينية والنافيثينية والأروماتية والحلقية غير المتجانسة، والتي تحتوي على الكبريت والنتروجين والأكسجين وكميات قليلة من الفلزات. ولقد وجد أن الوزن الجزيئي لهذا الخليط يتراوح بين (٣٠٠ ــ ٥٠٠٠) مع وجود كمية قليلة من المكونات ذات الوزن الجزيئي الأقل من ذلك. ويستخدم الأسفلت في العديد من المجالات التي يستفاد فيها من صفاته المميزة، مثل قدرته على الالتصاق، ومقاومته لنفاذ الماء وعدم قابليته النسبية للتفاعلات الكيميائية، وكذلك لزوجته العالية في درجات الحرارة العادية.

يلاحظ أن الغالبية العظمى من الأسفلت المستخدم يتم إنتاجه من البترول بعد عمليات التقطير المختلفة، وهناك نسبة بسيطة من الأسفلت يتم الحصول عليها كناتج طبيعي على شكل رواسب أرضية في مناطق مختلفة.

● **الإنتاج والاستخدامات الرئيسية:**

هناك بعض الإحصائيات حول إنتاج واستخدام الأسفلت في الولايات المتحدة الأميركية، إذ ان حوالي ٣٤ مليون طن (حوالي ١٦٤ مليون برميل) من الأسفلت قد تم استهلاكها عام ١٩٧٠. وأن حوالي ٧٢٪ من الأسفلت الناتج من البترول هو من النوع النيوتوني اللزج ويستخدم في رصف الطرقات ومدارج المطارات. وهناك ١٩٪ من الأسفلت المستخدم يتم إنتاجه عن طريق نفخ الهواء (Air Blowing) في الأسفلت لتحويله إلى مادة غير نيوتونية، حيث يستخدم في عمليات رصف الأسطح وتغطية الأرضيات. أما النسبة الباقية والتي تتراوح بين (٩ ــ ١٠ ٪) فيتم معاملتها بطرق خاصة وذلك لاستخدامها في الإنشاءات المائية، مثل: القنوات والسدود وفي صناعة الطلاء، والعوازل الكهربائية، وإنتاج الورق المقاوم لنفاذ الماء، وأشياء أخرى عديدة. ويلاحظ أن حوالي نصف كمية الأسفلت المستخدم في رصف الطرقات يحتاج إلى تسخين حتى يمكن خلطه مع المواد الأخرى التي تضاف إليه. أما النصف الآخر فإنه يخلط مع كمية من النفثا أو الكيروسين، لنحصل على مادة قليلة اللزوجة، يمكن استخدامها دون الحاجة إلى التسخين.

● **التركيب الكيميائي:**

أفادت الدراسات الكيميائية بأن الأسفلت يتكون عادة من (٧٠ ــ ٨٥٪) من الكربون، (٧ ــ ١٢٪) من الهيدروجين، (صفر ــ ١٪) من النيتروجين، (١ ــ ٧٪) كبريت، (صفر ــ ٥٪) أكسجين، وكميات قليلة من الفلزات المختلفة، التي يوجد بعضها على شكل أكاسيد أو أملاح، وبعضها الآخر يوجد في مركبات البورفيرين. ويلاحظ أن نسبة العناصر الأخرى، غير الكربون والهيدروجين، تختلف جذرياً باختلاف مصدر الزيت الخام الذي نتج منه الأسفلت. ويتكون الأسفلت بشكل عام من مركبات ذات درجة غليان مرتفعة.

ولقد أمكن تجزئة الأسفلت بواسطة التقطير التجزيئي تحت ضغط منخفض جداً، وعن طريق تسخين لفترات قصيرة عند درجات حرارة مرتفعة. وأمكن بهذه الطريقة فصل أجزاء منه، ذات وزن جزيئي يصل إلى حوالي (١٥٠٠). ولقد وجد أن لون هذه الأجزاء يبدأ من اللون الأصفر الباهت إلى الأخضر إلى البني ثم الأخضر الداكن فالأسود. أما الجزء الصلب المتبقى من عمليات التقطير فإن وزنه الجزيئي يتراوح بين (١٥٠٠ ــ ٣٠٠٠).

وأمكن التعمق في دراسة تركيب الأجزاء التي تم فصلها بالتقطير، وذلك باستخدام الكروماتوجرافيا لفصلها إلى مكونات أكثر تحديداً. ويتم ذلك باستخدام مادة السيليكا لعملية الفصل، حيث يمكن الحصول على ثلاث عائلات مختلفة، وهي:

١ ــ الهيدرووكربونات المشبعة.

٢ ــ الهيدروكربونات الأروماتية.

٣ ــ المركبات الحلقية غير المتجانسة المحتوية على الكبريت والنتروجين والأكسجين والتي تسمى عادة بـ «الراتنجات».

وبشكل عام فإن الهيدروكربونات المشبعة يكون لونها أبيض إلى أصفر خفيف، ويمكن أن تشكل حوالي ٣٥٪ من القطاع ذي الوزن الجزيئي المنخفض، وتقل هذه النسبة باطراد زيادة الوزن الجزيئي. وعند إذابة هذه الهيدروكربونات المشبعة في الأسيتون وتبريدها الشديد، فإنه يمكن فصل مادة شمعية صلبة تتكون أساساً من البرافينات العادية، بالإضافة إلى بعض مشتقات النفثينات. ويمكن فصل البرافينات العادية من الشمع باستخدام طريقة اليوريا حيث تبقى هذه البرافينات داخل كهوف اليوريا، وتنفصل البرافينات المتشعبة وكذلك النافثينات.

أما الهيدروكربونات الأروماتية فإنها تشكل حوالي ٥٠٪ من القطاع ذي الوزن الجزيئي المنخفض وتزداد هذه النسبة مع زيادة الوزن الجزيئي. ويمكن فصل المركبات الأروماتية إلى احادية الحلقية أو ثنائية الحلقة، وذلك باستخدام

الألومينا في كروماتوجرافيا العمود. ولقد وُجد أن مثل هذه المركبات هي مشتقات مختلفة للبنزين والنفثالين. ولقد أثبتت دراسات طيف الأشعة فوق البنفسجية أن هناك نسبة قليلة فقط من المركبات الأروماتية التي تحتوي على ثلاث حلقات بنزين أو أكثر (مركبات عديدة النوى).

أما قطاع الراتنجات فإنه يزداد بزيادة الوزن الجزيئي للأسفلت، وفي الحالات التي يكون الأسفلت له وزن جزيئي مرتفع جداً نجد أن كل جزيء منه يحتوي على أكثر من ذرة غير متجانسة. ولقد وُجد أن الكبريت يتواجد أساساً في جزيئات الثيوفين والبنزوثيوفين، والتي يمكن فصلها بأكسدتها تحت ظروف معتدلة إلى الأكاسيد المقابلة، التي يمكن امتصاصها بواسطة السيليكا عند فصل مكونات الخليط الناتج من الأكسدة. ونتيجة لتعقيد التركيب في الأسفلت فإن المعلومات المتوفرة حول طبيعة المركبات المحتوية على الأكسجين لا تزال قليلة، ولكننا نعرف أن الأكسجين يوجد في مجموعات الهيدروكسيل والكربونيل والإستر. أما النيتروجين فإنه يتواجد على شكل نتروجين قاعدي أو لاقاعدي. ولكنه يتواجد بشكل رئيسي في حلقات البيريدين والبيرول. ويعتبر وجود حلقات البيرول ذا أهمية من حيث علاقتها بوجود عناصر المغنيسيوم والحديد والنيكل والفانيديوم وغيرها. ويمكن لأربع حلقات من البيرول متصلة بواسطة قناطر من مجموعات الميثيلين أن تشكل حلقة البورفيرين المحتوية على أيونات الفلزات. ويعزى وجود مثل هذه المركبات إلى الأصل العضوي للبترول، حيث توجد حلقات البورفيرين في هيمين دم الحيوانات أو الكلوروفيل الموجود في النباتات. هذا ويعزى النشاط السطحي للأسفلت وبالتالي قدرته على الالتصاق إلى وجود المركبات الحلقية غير المتجانسة وغيرها من المركبات القطبية.

أما الجزء من الأسفلت الذي لا يذوب في الهكسان فإنه يعرف «بالأسفلتين»، ويتميز بوزنه الجزيئي المرتفع (أكثر من ١٥٠٠). وليس هناك معلومات كثيرة متوفرة حول تركيبه الكيميائي. ولكن التحاليل الكيميائية وطيف الكتلة دلت على أنه يتكون من مركبات ذات وزن جزيئي مرتفع وتحتوي على جزيئات أروماتية أو حلقية غير متجانسة. ولقد أكدت الدراسات استخدام

النابذة فائقة السرعة (Ultracentrifuge) بأن الجزيئات في قطاع الأسفلتين لها وزن جزيئي لا يتعدى عدة آلاف.

● **النشاط الكيميائي:**

إن التركيب المعقد للأسفلت يجعل دراسة خواصه الكيميائية عملية صعبة أو غير ممكنة. ومع ذلك فلقد أمكن دراسة أثر العديد من التفاعلات الكيميائية على خواص الأسفلت الميكانيكية، أو قدرته على الذوبان في المذيبات العضوية. ويمكن القول بأن الأسفلت يستطيع مقاومة العديد من التفاعلات الكيميائية مما يجعله صالحاً للاستخدام في التغليف الوقائي.

(أ) الأكسـدة:

تعتبر قابلية الأسفلت للتفاعل مع الأكسجين تحت ظروف مختلفة واحدة من أهم خواصه الكيميائية. إن حوالي (٢٥ ـ ٣٠٪) من جميع النواتج الأسفلتية يتم إنتاجها عن طريق نفخ الهواء في مخلفات تقطير البترول عند درجة حرارة تتراوح بين (١٥٠ ـ ٢٦٠°م). وتؤدي معاملة الأسفلت بالهواء إلى زيادة صلابته فيتحول بذلك من مادة نيوتونية لها خواص السائل اللزج، إلى مادة غير نيوتونية تحمل صفات بلاستيكية. ويتم خلال عملية نفخ الهواء تفاعلات أكسدة ونزع هيدروجين، يتبعها نزع الماء وثاني أكسيد الكربون مما يؤدي في النهاية إلى إزالة معظم الأكسجين الذي تفاعل مع الأسفلت على شكل ماء وثاني أكسيد الكربون وبعض المركبات الكربونيلية التي لها درجات غليان منخفضة. ويتبقى فقط نسبة بسيطة من الأكسجين في الأسفلت على شكل مجموعة كربوكسيل أو هيدروكسيل أو إستر. وعند استخدام درجات حرارة منخفضة في تفاعل الأكسجين مع الأسفلت يلاحظ أن كمية الأكسجين التي تفاعلت وتبقت في ناتج التفاعل قد ازدادت. ويؤدي تفاعل الأكسجين مع الأسفلت إلى تكوين جزيئات لها وزن جزيئي مرتفع، وذلك من خلال تكون روابط جديدة بين ذرات الكربون في الجزيئات المختلفة. ويحدث ذلك عند نزع ذرات الهيدروجين وتفاعلها مع الأكسجين. هذا ويتحكم عدد وحجم وشكل ومكان المجموعات الموجودة على الحلقات في مدى أكسدة المركبات الأروماتية، وكذلك النافثينية، وكذلك في

قابلية نواتج الأكسدة للذوبان. كما يلاحظ أن وجود كمية قليلة من المواد الأروماتية والفينولية والأمينية غير المستبدلة يعطل إلى درجة كبيرة أكسدة النافثينات والبرافينات، لذا فليس من الغريب أن يكون تجاوب أنواع الأسفلت المختلفة مع عملية الأكسدة مختلفاً، وذلك نتيجة طبيعية لاختلاف التركيب.

ومن الجدير بالذكر أن أكسدة الأسفلت عند درجة حرارة الغرفة لها أهمية في مجالين من مجالات الاستخدام، والتي تختلف فيما إذا كان الأسفلت أثناء الأكسدة معرضاً للضوء أم لا. وعند تعريض الأسفلت للهواء عند درجة حرارة الغرفة وفي الظلام، فإن الأكسدة تتم على السطح ليتكون بذلك طبقة رقيقة ذات لزوجة عالية، تشكل عازلاً فعالاً يمنع نفاذ مزيد من الأكسجين في الأسفلت حيث يتم بذلك التحكم الكامل في عملية الأكسدة من خلال النفاذ القليل جداً للأكسجين، وهذا يفسر المقاومة الممتازة للأسفلت تجاه الأكسدة في الظلام.

أما أكسدة الأسفلت، عند درجة حرارة الغرفة، وفي وجود الضوء فإنها تتم بشكل أسرع كثيراً من الأكسدة في الظلام، ويكون من بين نواتج التفاعل فوق الأكاسيد والألدهيدات والأحماض الكيتونية. وبالإضافة لذلك فإن كمية أكبر من الأكسجين تبقى مرتبطة بالأسفلت نتيجة هذه الأكسدة، وذلك مقارنة بالأكسدة عند درجات حرارة مرتفعة. ويصبح السطح المؤكسد أكثر هيدروفيلية، أي أكثر قابلية للذوبان في الماء، وأكثر قابلية للذوبان في المذيبات المحتوية على الأكسجين. ونتيجة للأكسدة السريعة التي تتم في وجود الضوء فإن بعض التوتر الميكانيكي يحدث في السطح، مما يؤدي إلى تكسر الطبقة السطحية الأكثر صلابة، فيتعرض بذلك الأسفلت غير المتفاعل للأكسدة. إن عملية التكسير المتعاقبة يمكن إيقافها بتغطية طبقة الأسفلت الرقيقة بحبيبات صخرية أو بإضافة مواد معينة للأسفلت يكون لها القدرة على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية، مما يعطل مفعول الضوء. ولقد لوحظ أن قابلية تفاعل المكونات المختلفة للأسفلت مع الأكسجين تقل من الأسفلتين إلى الراتنجات إلى المركبات الأروماتية إلى المركبات المشبعة. وزيادة صلابة الأسفلت المستخدم في رصف الطرقات أثناء

الإستخدام قد تمت دراستها من حيث علاقتها بحرارة الخلط، والمحتوى الهوائي للخليط، وسماكة طبقة الرصف وكذلك الطبيعة الكيميائية للأسفلت. وهناك طريقة معملية بسيطة وسريعة لتحديد تصلب الأسفلت نتيجة الأكسدة. فيمكن باستخدام جهاز صغير لقياس اللزوجة على سطح متحرك تحديد ذلك بدقة كبيرة وتقدير ما سيحدث لهذا الأسفلت بعد سنوات من إستخدامه في رصف الطرقات.

(ب) مفعول الأحماض عند درجات الحرارة العادية:

لا يتأثر الأسفلت بحمض الكبريتيك المخفف أو حمض الهيدروكلوريك، ولكنه يتأثر بحمضي الكبريتيك والنتريك المركزين وبكل درجات التركيز. فيحول حمض الكبريتيك المركز المركبات الأروماتية والأروماتية غير المتجانسة، إلى مشتقات حمض السلفونيك القابلة للذوبان في الماء. ويؤدي الأثر المؤكسد والمنترت لحمض النيتريك إلى تكون نواتج تحوي النتروجين يحتمل أن تكون مركبات أروماتية منترتة. أما البرافينات والنفثينات فإنها لا تتأثر بحمض الكبريتيك. كما أن إمرار غاز كلوريد الهيدروجين في الأسفلت يؤدي إلى تصلب كبير، وتعتمد درجة التصلب على كمية القواعد النتروجينية التي تتحول إلى بلمرات أو أملاح هيدروكلوريدية.

(ج) مفعول القلويات:

لا يتأثر الأسفلت بالقلويات المركزة عند درجات الحرارة العادية، ولكن المحاليل القلوية المخففة تتفاعل مع المكونات الحمضية في الأسفلت لتكون الأملاح، مثل أملاح نفثانات الصوديوم التي تلعب دوراً مهماً في الأسفلت كمادة مستحلبة. ويلاحظ أن درجة التوتر السطحي بين الأسفلت والماء تكون عادة منخفضة جداً عندما ترتفع درجة تركيز الأس الهيدروجيني (pH).

(د) مفعول الكبريت:

يتم التفاعل بين الكبريت والأسفلت عند درجة حرارة أعلى من ١٨٠°م، وينتج عن ذلك مركبات لها وزن جزيئي مرتفع وذوبانية قليلة. وهذا التفاعل

لا يشبه تماماً «فلكنة» المطاط، وذلك لانعدام وجود الألكينات في الأسفلت، ولكن هذا التفاعل يشبه إلى حد ما تفاعل الأكسدة، من حيث أن معظم الكبريت المستخدم يخرج من التفاعل على شكل كبريتيد الهيدروجين، وما يتبقى منه في الأسفلت هو جزء يسير فقط. ويمكن القول هنا، كما في الأكسدة، بأن ما يحدث هو عمليات إزالة للهيدروجين، يتبعها عمليات تزاوج بين ذرات الكربون في الجزيئات المختلفة، ليتكون بذلك روابط كربونية جديدة، ينتج عنها زيادة في الوزن الجزيئي.

(هـ) مفعول الهالوجين:

إن نشاط الهالوجينات والمركبات المهلجنة تجاه الأسفلت يقل من الكلورين إلى البرومين إلى اليود. وتؤدي كلورة الأسفلت عند درجة حرارة حوالي ٩٠°م إلى تكوين مواد ذات وزن جزيئي مرتفع وذوبانية منخفضة، ويلاحظ أن تسخين هذه المواد يؤدي إلى انطلاق غاز كلوريد الهيدروجين. وإذا ما تمت الكلورة عند درجة حرارة حوالي (٢٠٠ ــ ٢٥٠°م)، فإن قليلاً من الكلور يتبقى في الأسفلت، ويخرج معظمه على شكل كلوريد الهيدروجين. ولقد وجد أن المعاملة بالكلور عند درجات الحرارة المرتفعة تكون نواتج تشبه تلك الناتجة عن الأكسدة بالهواء عند نفس درجات الحرارة. هذا وان معالجة الأسفلت بواسطة بعض المذيبات المكلورة، تؤدي إلى فقدان المذيب لبعض الهالوجين وإلى تصلب الأسفلت.

الأسلحة النووية NUCLEAR WEAPONS

يوجد نوعان من القنبلة النووية، وهما القنبلة الانشطارية النووية لنظيري (^{235}U) أو (^{239}Pu) وتسمى القنبلة الذرية أو النووية، والأخرى هي القنبلة الحرارية النووية (الاندماجية) وتسمى بالقنبلة الهيدروجينية.

تحتوي القنبلة النووية على جهاز لمنع الفصل السريع لمنتجات الانشطار

النووي، كذلك يوجد عاكس للنترونات ومظلة تسمح بحدوث الانفجار النووي عند ارتفاع محدد.

لقد تم تقدير القدرة التفجيرية للقنبلة النووية التي ألقيت علي هيروشيما (^{235}U) وناغازاكي (^{239}Pu) عام ١٩٤٥ بحدود ٢٠ كيلوطن من ت.ن.ت. (TNT). فإذا افترضنا أن الفعالية التفجيرية لهذه القنبلة بحدود ٢٠٪، فهذا يعني أن الكتلة التفجيرية بحدود ٥٠ كغ، وبالتالي فإن وزن القنبلة يساوي عدة أطنان والآن تم الحصول على قنابل نووية أكثر فعالية، وأقل وزناً.

يعتمد مبدأ القنبلة الهيدروجينية على تحرر الطاقة في المفاعل النووي الحراري نتيجة اندماج نواة ذرتين للحصول على نواة واحدة أثقل من كل منهما على حدة، ولكن أقل من مجموع كتلتيهما. ويوجد نوعان للقنبلة الهيدروجينية، حيث يعتمد النوع الأول على اندماج نواتي التريتيوم والديتيريوم السائلين وفق التفاعل التالي:

$$^{2}_{1}D + ^{3}_{1}T \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n + 17.57\ MeV\ (10^{8}\ K\ Cal\ /\ mol)$$

علمًا بأن هذا التفاعل يكون مصحوباً بالتفاعلات التالية:

$$^{2}D + ^{2}D \rightarrow ^{1}H + ^{3}T + 4.03\ MeV$$

$$^{2}D + ^{2}D \rightarrow ^{3}He + ^{1}n + 3.27\ MeV$$

$$^{2}D + ^{2}D \rightarrow ^{4}_{2}He + 28.83\ MeV$$

$$^{3}T + ^{3}T \rightarrow ^{4}He + 2^{1}_{0}n + 11.32\ MeV$$

حيث أن جميع هذه التفاعلات النووية الاندماجية (Fusion) تعطى طاقة عالية.

يتكون النوع الثاني من القنبلة الهيدروجينية من اندماج الليثيوم ^{6}Li و ^{7}Li مع الدتيريوم.

$$^{6}Li + ^{2}D \rightarrow 2^{4}He + 22.3\ MeV\ (5.1 \times 10^{8}\ K\ Cal\ /\ mol)$$

$$^{7}Li + {}^{2}D \rightarrow 2^{4}He + 15.1\ MeV\ (3.5 \times 10^{8}\ K\ Cal / mol)$$

إن اجراء هذه التفاعلات يتطلب الحصول على درجة حرارة مرتفعة جداً، لهذا السبب تستخدم القنبلة الذرية من اليورانيوم (^{235}U) أو البلوتونيوم (^{239}Pu) كمصدر لهذه الطاقة لبداية التفاعل بتكثيف نوى الذرات وإحداث التفاعل عند درجة الحرارة المرتفعة.

وتساوي القوة التدميرية للقنبلة الهيدروجينية ٥٠ ميغاطن من ت.ن.ت.، وهي أقوى بمقدار ٢٥٠٠ مرة من القنبلة الذرية التي ألقيت على هيروشيما.

ومما يجدر ذكره كذلك أن القنبلة الهيدروجينية لا تعطى أشعة عند حدوثها بصورة مباشرة. ولكن النترونات التي تنجم عن هذه التفاعلات لها طاقة كافية للدخول في تفاعلات نووية $^{14}_{7}N(n,p)^{14}_{6}C$ حيث يتحول النيتروجين إلى كربون في الهواء.

ولقد أشارت الدراسات إلى أن إحدى القنابل الهيدروجينية الأميركية التي فجرت في المحيط الباسيفكي هي قنبلة ذرية (^{235}U أو ^{239}Pu) كشرارة، محاط بها (LiD) وحوله طبقة كثيفة من اليورانيوم. يستغرق حدوث الانفجار النووي، أجزاء من الألف من الثانية، وتكون درجة الحرارة في مركز الانفجار بين ١٠ و ٢٠ مليون درجة مئوية، ويتميز الانفجار بوجود كرة نارية لماعة، تكبر بسرعة وتغير لونها، ثم تتحول إلى ضبابة هائلة تنتشر في السماء على شكل الفطر الذي قد يرتفع إلى ١٠ أو ١٥ كم.

وتكمن القوة التدميرية لهذه القنبلة في التأثير الميكانيكي الناجم عن الأمواج الاهتزازية. إلى جانب الأمواج الحرارية الهائلة ويصل مدى تأثير القنبلة الهيدروجينية إلى ستة عشر كيلومتراً. ولهذا السبب فقد اختفت جزيرة إيليكولاب (Elugelab) عند تفجير القنبلة الهيدروجينية الأميركية في المحيط الباسفيكي عام ١٩٥٢. أما قطر الكرة النارية فيساوي ٥ كم، وتترك حفرة بحدود ٣ كم في

الأرض وعلى عمق مئات الأمتار. ويؤدي ذلك إلى نزع مئات الآلاف من أطنان الأتربة التي تصبح على شكل غبار في السماء، يذهب قسم منه في أعالي السماء، ويقع الباقي على مكان الانفجار وأماكن أخرى يتحدد مكانها باتجاه الريح، وتكون على شكل غبار ناعم يستغرق سقوطه أشهر أو سنوات.

وهناك اعتقاد كبير بأن الانفجارات النووية لها تأثيرات على الطقس بسبب ارتفاع درجة حرارة الهواء بما يزيد عن ١٠٠٠٠ درجة مئوية. كذلك إمكانية تفاعل النيتروجين مع الأكسجين ليعطى حوالي ٥٠٠٠٠ كغ من غاز أكسيد النيتروجين NO والذي يتأكسد بدوره ليعطي NO_2، ومن ثم HNO_2، وهذا بدوره يؤدي إلى تكثيف بخار الماء حول الأرض. كذلك تحدث تغيرات كهربائية في الجو نتيجة تأثير الأشعة المؤينة على الغازات والجزيئات المختلفة التي تحيط بسطح الأرض. ويلاحظ أن تأثير الأشعة على المواد العضوية كبير جداً بسبب الطاقة المرتفعة التي تؤدي إلى تأين وتكسير الجزيئات وحدوث تفاعلات كيميائية مختلفة، مما يسبب حدوث أضرار جسيمة لا حدود لها.

أبو إسماعيل الحسين بن علي بن محمد ABU ISMAIL BIN ALI

الملقب عميد الدولة، أو فخر الكتاب، أو مؤيد الدين، ولكنه معروف على وجه العموم بنسبته الطغرائي أي كاتب الطغري أو وزير القلم، وكان وزيراً للسلطان السلجوقي مسعود بن محمد بالموصل، وأعدم في حدود ٥١٣ هـ (١١١٩م) بتهمة الإلحاد، وكان فارسي الأصل ولكنه كان يكتب بالعربية واشتهر عند مؤرخي الأدب بشعره وصنف كتباً كثيرة في الصنعة، منها كتاب الجوهر النضير في صناعة الاكسير وجامع الأسرار، وتراكيب الأكوار، ومفاتيح الرحمة ومصابيح الحكمة.

● **الاسمنت البورتلندي: (Portland Cement)**

ينسب تطور الاسمنت البورتلندي إلى جوزيف اسبدين (Joseph Aspdin) صانع الطوب في ليدز بانكلترا، والذي حصل على براءة اختـراع لتصنيع الاسمنت البورتلندي في عام ١٨٢٤م، وقد أطلق أسبدين هذا الاسم على اكتشافه لأنه يشبه نوعاً من الأحجار الطبيعية في جزيرة بورتلاند، ويجدر بالذكر أن تصنيع الاسمنت البورتلندي لم يدخل الولايات المتحدة إلا في عام ١٨٧٢م، ولكنه يعتبر الآن ثاني مادة انشائية أهميةً بعد الحديد الصلب.

وتشمل عملية تصنيع الإسمنت البورتلندي مراحل متعددة مثل التقليع والتكسير والتخزين والطحن والخلط والتحميص، ثم التبريد وسحق الخبث الذي يعرف باسم الكلنكر، وإضافة المثبطات كالجبس الخام ــ لتأخير زمن الشك (التصلب)، ثم التعبئة في الأكياس.

ويتكون الكلنكر المطحون أساساً من سيليكات الكالسيوم التي تنشأ عند تحميص المواد الخام حتى درجة الانصهار الأولى في أفران دائرية، والنسب التقريبية لمكونات الكلنكر هي: الجير ٦٠ ــ ٦٥٪، السيليكا ٢٠ ــ ٢٥٪، وأكسيد الحديد مع الألومينا ٧ ــ ١٢٪، مع ملاحظة أن نسبة أكسيد المغنسيوم يجب أن لا تتعدى ٥٪، أما المواد الخام الأساسية لصنع الاسمنت فهي في العادة الحجر الجيري والطفل أو الطين، ويستخدم في ولايتي بنسلفـانيا ونيـويورك الأميركية الحجر الجيري، والحجر الجيري الطيني الذي يعرف باسم الاسمنت الصخري بكثرة. ويشكل الحجر الجيري مع مخلفات خبث الأفران عالية الحرارة مجموعة أخرى من المواد التي يمكن استعمـالها لصنـع الاسمنت، كما يمكن أن يستبدل بالحجر الجيري طين جيري أو صلصال، ويعتبر الطين الجيري مصدراً رئيسياً للجير في بريطانيا وبقية دول أوروبا الغربية.

● **التربة الإسمنتية : (Cement Soil)**

التربة الإسمنتية هي خليط من التربة والإسمنت، وتستخدم كقاعدة لمواد رصف الطرق، ويجب استخدام كميات كافية من الإسمنت البورتلندي في هذا الخليط للحصول على المستوى المناسب من قابلية الخليط للعمل والاستخدام، ومقاومته للعوامل الجوية بالإضافة إلى قوته.

وتؤدي إضافة الإسمنت إلى التربة إلى زيادة خواصها التماسكية، ويجعل منها جسمًا شبه صلب لا توازي صلابته الإسمنت الكونكريتي المحتوي على الحصى، كما أن الخواص الكيميائية ـ السطحية للإسمنت تؤدي إلى تقليل قابلية التربة الطينية للرطوبة. وهناك اختبارات لتحديد الكمية المناسبة من الماء التي يجب إضافتها إلى التربة الإسمنتية، وهذه الكمية تخلط بالتساوي ثم يتم دك الخليط حتى يصل للكثافة المقررة، ويلي ذلك معالجته المتواصلة بالماء حتى ينتهي تفاعله مع الإسمنت.

وهناك أنواع عديدة من التربة في ظروف مناخية مختلفة قدمت نتائج مرضية عند استعمالها كتربة إسمنتية، ولكن معظم الأنواع المستخدمة تمر جميع حبيباتها من فتحات غربال ذات قطر ٣ بوصات، كما أن ٥٥ بالمائة من وزنها على الأقل تمرر من فتحات الغربال $\frac{٣}{١٦}$ بوصات، والخلطات المصممة جيداً يتراوح مستواها من الاسمنت بين ٥ إلى ١٨ بالمائة من وزن التربة الجافة، وتستخدم النسبة الأقل من محتوى الاسمنت مع التربة الرملية ذات الحصى الكبير، أما النسبة الأعلى من مستوى الاسمنت فهي أنسب للتربة الطينية والغرينية. وبالنسبة لكثافات خلطات التربة الاسمنتية المعدة بطرق الدك القياسية في المختبر فهي تبلغ ١٣٥ رطلاً على القدم المكعب للتربة الرملية ذات الحصى، بينما ترتفع هذه الكثافة إلى ٩٠ رطلاً على القدم المكعب للتربة الطينية والغرينية، ويتراوح محتوى الرطوبة الذي يعطي أعلى كثافة من ٦٪ من وزن الخليط فأكثر مع ملاحظة أن التربة الرملية تتطلب قدراً أقل من الرطوبة.

وهناك تجارب معملية لتقدير الحد الأدنى المطلوب من المحتوى الاسمنتي

لنوع معين من التربة، بحيث يعطي تربة اسمنتية صلبة وقادرة على التحمل وتصلح لتكون قاعدة لمواد رصف الطرق، وهذه التجارب تشمل مستوى الرطوبة الأمثل والحد الأعلى للكثافة في حالتي البلل ثم الجفاف، والتجمد ثم السيحان.

ففي اختبار الرطوبة ـ الكثافة تضاف نسب معلومة من الماء ثم تخلط مع التربة الإسمنتية وتشكل لتكوين عينات بواسطة استعمال مدك وتقاس الكثافة الناتجة عن كل محتوى رطوبة معلوم.

وبالنسبة لعينات اختباري البلل ـ الجفاف، والتجمد ـ السيحان فيتم تشكيلها عند الحد الأمثل من مستوى الرطوبة مع الحد الأعلى من الكثافة، وتحفظ العينة المحضرة بالرطوبة لمدة سبعة أيام ثم تعرض ١٢ دورة من البلل والجفاف، أو ١٢ دورة من التجمد والسيحان، وبعد كل دورة تنظف أسطح العينة بفرشاة سلكية وتحسب كمية المواد الناتجة من التنظيف كنسبة مئوية من فقدان وزن العينة، والنتائج التي نحصل عليها من هذين الاختبارين تدل على قدرة الاسمنت على لصق حبيبات التربة ببعضها، وعلى مقاومة التربة الاسمنتية للتفتت، والحد الأقصى المسموح به في نقص وزن العينة يصل إلى ١٤٪ في حالة التربة الرملية بينما لا يزيد عن ٧٪ في حالة التربة الطينية.

وتشمل عمليات إنشاء قواعد التربة الإسمنتية على الطرق المراحل التالية: الخلط والفرش والدك ثم المعالجة بالماء، وهناك طريقتان مختلفتان لإعداد التربة الإسمنتية على الطريق.

وتعرف الطريقة الأولى باسم المعالجة السيّارة ويكون فيها الخلط والفرش باستخدام مجموعة من المحاريث والمسويات والحفارات والخلاطات الرحوية بالتناوب، وتعرف الطريقة الثانية باسم تثبيت التربة دفعة واحدة حيث تقوم آلة بسحب التربة والاسمنت من جانب وتضيف لهما الماء وتخلطهما جيداً ثم تطرد الخليط من جانب آخر ويكون معداً للفرش والدك، ويكون الدك باستعمال مدكات أرجل الماشية أو باستعمال مراجل العجلات، أو المراجل التقليدية

الثقيلة، ويلي ذلك مرحلة المحافظة على الرطوبة أو المعالجة بالماء عن طريق التغطية بنوع عازل من الـورق أو بالقـش المبلل أو بمادة بيتيومينية تحفظ الرطوبة.

● **أنواع الاسمنت: (Classification of Cement)**

* أسمنت بورسلاني: (Procelain Cement)، أسمنت لـربط بورسـلان مع بورسلان مثل خليط جوتا برشا والشيلاك.

* أسمنت بيروكلسين: (Pyroxylin Cement)، محلول نتروسليولوز في مذيب كيميائي يتم تركيبه مع راتنج أو تلدينه بصمـغ يجف بتبخر المذيب.

* أسمنت ترابـي: (Soil Cement)، خليط مدمج من تراب وأسمنت وماء يستعمل فرشة أساس، أو فَرشة سطحية للطرق، ولرصف المطارات.

* أسمنت جيري: (Grappier Cement)، أسمنت مركب من كتل مطحونة جيداً من دقاق الجير المطفأ المتبقي غير تام الحرق أو زائد الحرق.

* أسمنت حراري: (Refractory Cement)، مادة حرارية تتصلد عند درجة حرارة عالية بواسطة رابط خزفي.

* أسمنت حراري هيدرولي: (Hydraulic Refractory Cement)، مادة حرارية تحتوي على أسمنت هيدرولي مقاوم للحرارة مما يكفل حدوث الشك والتصلد عند درجة حرارة الغرفة.

* أسمنت راتنجي: (Resinous Cement)، أسمنت مقاوم للأحماض أساسه راتنج إصطناعي.

* أسمنت طبيعي: (Natural Cement)، أسمنت هيدرولي يتكون من حجر جيري مسحوق ومسخن ويحتوي على طنفال ومغنسيا حديد.

* أسمنت لـدن: (PlasticCement)، مادة لـدنة تستعمـل لمـلء الفتحـات والثغرات الضيقة في المباني.

* أسمنت مارتن: (Martin's Cement)، أسمنت جبسي يصبغ بـاستعمال كربونات البوتاسيوم بدلاً من الشب.

* أسمنت ماك: (Mack's Cement)، أسمنت مصنوع من جبس منزوع منه الماء مع مقدار صغير من كبريتات البوتاسيوم وكبريتات الصوديوم المحمصة.

* أسمنت هواء محتبس: (Air-Entrained Cement)، أسمنت محسن الجودة نتيجة لإدخال فقاعات الهواء في تركيبه.

* أسمنت وصلات: (Jointing Cement)، مادة حرارية ذات حبيبات مطحونة طحناً دقيقاً تستخدم بصفة عامة بعد إضافة الماء إليها في رص وربط الطوب، تتوقف مكوناته الحرارية على نوع الطوب الذي يستخدم في وصله.

* أسمنت يتصلد في الهواء: (Air-Hardening Refractory Cement)، مادة حرارية تحتوي على عوامل كيميائية تكفل حدوث التصلد عند درجات حرارة تكون أقل من درجات حرارة الترابط الخزفي من درجة حرارة الغرفة.

* أسمنت يشك بالهواء: (Air-Setting Cement)، مادة حرارية تحتوي على عوامل كيميائية تتضمن حدوث التصلد عند درجة حرارة الغرفة.

أسيتات (خَلَّات) ACETATES R – COOR′

الأسيتات أو الخلات مركبات مشتقة من حمض الخل (CH_3COOH) وذلك باستبدال ذرة الهيدروجين الحامضية بذرة أو مجموعة أخرى. والأسيتات غير العضوية هي الأملاح المعدنية لحمض الخل، بينما الأسيتات العضوية هي استرات.

● **الأسيتات غير العضوية: (Inorganic Acetates)**

الأسيتات غير العضوية لها – بشكل عام – قابلية للذوبان في الماء، وتستخدم بكثرة في عمليات المعادلة، أو كعوامل منظمة في التفاعلات الكيميائية في الصناعة. ومن بين الأسيتات غير العضوية المتوفرة تجارياً: أسيتات الألومنيوم، والأمونيوم، والباريوم، والكالسيوم، والنحاس، والحديد، والصوديوم، والرصاص، والقصدير. وهي تستخدم كمادة مثبتة في صناعة الأصباغ، وفي

التصوير، ودباغة جلود الحيوانات. أما أسيتات الرصاص والقصدير فلها استخدامات محددة في مجال العقاقير.

● **الأسيتات العضوية: (Organic Acetates)**

هناك بعض الأسيتات العضوية المتوفرة تجارياً والمشتقة من كحولات الإيثيل، والبروبيل، والأيزوبروبيل، والبوتيل، والأيزوبوتيل، والأميل وكذلك البنزيل. ويتوفر كذلك أحادي، وثنائي، وثلاثي إستر الجليسرين، وجميع هذه الاسترات هي سوائل، ومعظمها لها درجة غليان وسمّية منخفضتان. ونظراً لرخص سعرها فإنها تستخدم بكثرة كمذيبات عضوية في المعاملات الكيميائية الصناعية وكذلك في بعض المنتجات الاستهلاكية، مثل: الدهان، ومزيلات الدهون، وورنيش اللك. وتتميز الأسيتات ذات الوزن الجزيئي القليل برائحتها الطيبة التي تشبه رائحة الفواكه، مما يؤدي إلى استخدامها في العطور والمنكّهات.

وتنتج هذه الإسترات بواسطة الأسترة المباشرة للكحول مع حمض الخل باستخدام حمض قوي، مثل حمض الكبريتيك، كعامل مساعد. ولما كان تفاعل الأسترة من التفاعلات المتوازنة، لذا فإن التفاعل يتم بإضافة كمية زائدة من الكحول، وفصل الإستر الناتج وكذلك الماء المتكون كناتج جانبي. وفي حالة أسيتات الإيثيل فإن هذا يتم بواسطة التقطير الأزيوتروبي، ليعطي مزيجاً من الإستر (٨٢,٢٪)، والكحول (٨,٤٪)، والماء (٩٪). ويفصل الكحول عن الإستر بغسله عدة مرات بالماء، الذي يمكن التخلص منه بواسطة عمود التقطير التجزيئي.

● **أسيتات السيليلوز: (Cellulose Acetate)**

يعتبر هذا الإستر أكثر الأسيتات استخداماً، حيث يصنع منه خيوط النسيج، والأفلام، وورنيش اللك والأشكال، أو القوالب البلاستيكية. ويصنع هذا الإستر من السيليلوز النقي وبلا ماء (أنهيدريد) حمض الخل، وذلك بتسخين السيليلوز مع حمض الخل حيث تنتفخ الخيوط وتزداد قابليتها للتفاعل مع بلا ماء

حمض الخل. وبعد ذلك تخلط العجينة التي سبق تسخينها مع حمض الخل، وكمية زائدة من بلا ماء حمض الخل، وكمية بسيطة من حمض الكبريتيك المركز كعامل مساعد. ويستمر التفاعل لعدة ساعات حيث تصبح خلالها العجينة أكثر ذوباناً في حمض الخل وتستمر في ذلك حتى تذوب نهائياً لنحصل على محلول رائق لزج لثلاثي الأسيتات. وعند هذه المرحلة، يمكن فصل ثلاثي الأسيتات، بمعادلة حمض الكبريتيك حيث تترسب الأسيتات من حمض الخل المخفف، ثم تغسل بالماء وتجفف. إلا أن معظم الأسيتات التجارية المستخدمة، لا تتكون من ثلاثي الإستر، ولكنها مادة تسمى «الأسيتات الثانوية»، وهي سليلوز تم أسترة ٨٣ ـ ٨٦٪ من مجموعات الهيدروكسيل التي يحتويها. وهذا المركب أكثر ذوبانية في المذيبات العادية، وبالذات في الأسيتون، من ثلاثي الإستر. ويتم إنتاج «الأسيتات الثانوية» بإضافة الماء، على شكل حمض الخل المخفف، لخليط الأستلة المحتوي على السيليلوز كامل الأستلة. وعندما تتم عملية تميؤ الإستر إلى الدرجة المطلوبة، يعادل العامل المساعد بإضافة أسيتات الصوديوم، وبعدها ترسب «الأسيتات الثانوية» بحمض الخل المخفف. ويلي ذلك غسل الراسب ومعادلته وتجفيفه.

ومن أجل غزله في خيوط، فإن الأسيتات يذاب في الأسيتون المحتوي على قليل من الماء، لزيادة الذوبانية، إلى حوالي ٢٥٪ بالوزن. وتدفع «عجينة الغزل» من خلال ثقوب دقيقة في لوح معدني يسمى «المغزال»، إلى غرفة تحتوي على هواء حار حيث يتبخر الأسيتون، ويترك الأسيتات على شكل خيوط متصلة يتم لفها على البكرات. وتكتسب خيوط الأسيتات أهميتها من ملمسها الجوخي وقدرتها على اكتساب الصبغات الناصعة.

وتصنع الأفلام من أسيتات السليلوز عن طريق طلاء طبلة دوّارة بعجينة الأسيتات، ثم تبخير المذيب وسحب الفيلم. وتستخدم هذه الأفلام في التصوير ولأجهزة الفيديو والتسجيل، وفي أغراض أخرى متعددة.

وتصنع أسيتات السليلوز، عند استخدامها كمادة لدنة عادية، بخلط

الإستر مع مواد ملدنة وأخرى ملونة. والمواد الملدنة هي إسترات خاملة وذات درجة غليان مرتفعة، وتعمل على التقليل من الاحتكاك الجزيئي وتساعد في تحويل المادة إلى قوالب وأشكال محددة.

وخلال الأعوام الأخيرة تراجع استخدام أسيتات السليلوز في مجال القولبة والأفلام، حيث تفوق عليه نوع من إستر السليلوز المخلوط، والذي يحتوي بالإضافة إلى الأسيتات، إسترات أحماض البروبيونيك والبوتريك. وتصنع هذه بنفس الطريقة السابق ذكرها، باستثناء إضافة الأحماض السابق ذكرها، إلى خليط الأستلة. ويمكن بواسطة التحكم في تركيب الإستر الناتج، إكسابه خواص متعددة ومختلفة من أجل استخدامه في مجالات مختلفة. وتعتبر لدائن أسيتات السليلوز من أقوى أنواع اللدائن المستخدمة. وتستخدم في إنتاج نوعيات مختلفة من المواد مثل اللعب، ومقابض الأدوات، وهياكل أجهزة الراديو وغيرها.

● **أسيتات الثنيل:** $CH_2 = CH - O - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_3$ **(Vinyl Acetate)**

تعتبر هذه واحدة من أهم أنواع الأسيتات ولها أهمية تجارية كبيرة. وعلى خلاف أسيتات السليلوز، فإن أسيتات الثنيل نادراً ما تستخدم بمفردها، ولكنها تستخدم كمادة أولية لإنتاج عديد أسيتات الثنيل، وعديد كحول الثنيل وكذلك البلمرات المكونة من خليط من أسيتات الثنيل مع مركبات ثنيل أخرى.

وتصنع أسيتات الثنيل في هذه الأيام بتفاعل الأسيتيلين في الطور البخاري مع حمض الخل. ويتم ذلك بإمرار غاز الأسيتيلين خلال حمض الخل الساخن، ثم تسخن الأبخرة المختلفة إلى حوالي ١٧٠°س، وتمرر فوق عامل مساعد يتكون من الفحم المشبع بخلات الزنك. وبعدها تكثف نواتج التفاعل وتنقى بواسطة التقطير. وهناك تطور حديث في هذا المجال حيث تصنع أسيتات الثنيل من الإثيلين. ويعتبر الأخير أقل كلفة من الأسيتيلين، لذا فلقد بدأت هذه الطريقة تحل تدريجياً محل الطريقة السابقة.

إن أسيتات الڤنيل هي سائل رائق شفاف متطاير وذو سمّية منخفضة. ويمكن بلمرته بواسطة الضوء، أو باستخدام أي من العوامل المساعدة على تنشيط البلمرة عن طريق الجذور الحرة، مثل بيروكسيد البنزويل. وأهم طريقة للبلمرة هي بلمرة المستحلب. وبهذه الطريقة نحصل على بوليمر أسيتات الڤنيل ذي الوزن الجزيئي المرتفع، على شكل مستحلب مائي أو عصارة. وتعتبر هذه العصارة هي الأساس في صناعة بعض أنواع الطلاء والمواد اللاصقة. وتشكل هذه النواتج أهم استخدامات أسيتات الڤنيل.

● **التحليل الطيفي للأسيتات:**

تتميز هذه المركبات بما يلي:

وجود مجموعة هيدروكربونية وهيدروجين أو مجموعتين هيدروكاربونيتين متشابهتين أو مختلفتين: (R′, H, R)

مجموعة الكربونيل: (C = O)

والمجموعة (C – O)

وعند تعرض هذه المركبات لطيف الأشعة دون الحمراء فسوف نجد حزم امتصاص طيفية في المجال (٢٨٠٠ ــ ٣٥٠٠ سم$^{-1}$) ناتجة عن حركة الاهتزازة المتجانسة وغير المتجانسة لتمدد ذرتي الكربون والهيدروجين، وحزم امتصاص أخرى في المجال (١٣٨٠ ــ ١٤٨٠ سم$^{-1}$) ناتجة عن الحركة الاهتزازية المتناسقة وغير المتناسقة لحركة الثني للكربون والهيدروجين. كما سنلاحظ وجود حزمة امتصاص قوية قرب (١٧٠٠ سم$^{-1}$) ناتجة عن الحركو الاهتزازية لتمدد مجموعة الكربونيل وحزمة امتصاص قوية في المجال (١١٠٠ ــ ١٣٠٠ سم$^{-1}$) ناتجة عن الحركة الاهتزازية لتمدد المجموعة (C – O). أما فيما يتعلق بطيف الرنين النووي المغناطيسي فسنلاحظ وجود حزم متعددة تعتمد على نوع المجموعات (R, R′) بيد أنه سيكون هنالك حزمة طيفية عند دلتا [٤ ــ ٥] جزء من المليون ناتجة عن طيف البروتون الملاصق لذرتي الأكسجين.

يعتبر هذا الألدهيد من الناحية التجارية ثاني أهم الألدهيدات التي تنتج صناعياً، وهو سائـل ذو رائحة نفـاذة، يغلي عنـد درجة ٢٠°س، وينصهر عند (-١٢١°س)، لذا يجب حفظه دائمًا عند درجات حرارة منخفضة. ويتم إنتاجه صناعياً في الوقت الحالي بأكسدة الإيثيلين، بدلاً من الطريقة القديمة التي كانت تعتمد على إضافة الماء للأسيتيلين. ويمكن تحضيره كـذلك بـأكسدة الإيثانول.

$$\underset{\text{اسيتيلين}}{H - C \equiv C - H} \xrightarrow{H_2O,\ H_2SO_4,\ HgSO_4} \underset{\text{اسيتالدهيد كحول الڤينيل}}{CH_2 = CHOH} + CH_3CHO$$

$$\underset{\text{إيثانول}}{CH_3CH_2OH} \xrightarrow[250 - 300^oC]{Cu} \underset{\text{أسيتالدهيد}}{CH_3CHO} + H_2$$

$$\underset{\text{إيثيلين}}{CH_2 = CH_2} \xrightarrow{{}^1/_2\ O_2} \underset{\text{أسيتالدهيد}}{CH_3CHO}$$

ويتكاثف الأسيتالدهيد بسهولة، وهو في هذا يشبه الفورمالدهيد. وفي وجود حمض الكبريتيك يتكون متكاثف ثلاثي حلقي يعرف باسم بارالدهيد $(CH_3CHO)_3$، ويمكن، عند درجة حرارة منخفضة، أن يتكون متكاثف صلب غير ثابت يعرف باسم «ميتالدهيد، ولكن هذا يعود ويتكسر عند درجة حرارة الغرفة ليعطي البارالدهيد والأسيتالدهيد.

ويستخدم الأسيتالدهيد بشكل رئيسي كوسيط في إنتاج مركبات عضوية أخرى، مثل حمض الخل، وبلا ماء حمض الخل، وإثيل أسيتات، وفينل أسيتات

وغيرها. وهناك استخدام مهم آخر للأسيتالدهيد في إنتاج مركب يعرف ب«الألدول» اسيتالدول وهذا المركب يسهل فصم جزيئة ماء منه ليعطي مركب كروتونالدهيد (٢ ــ بوتينال) والذي يمكن هدرجته ليعطي بوتير الدهيد (بوتانال ــ ١)، أو كحول البوتيل (بوتانول ــ ١). وهناك استخدامات أخرى للأسيتالدهيد مثل استخدامه في حفظ الفواكه، وفي تقسية الجلود، والمنتجات البروتينية الأخرى، وكذلك في اصطناع العديد من المركبات العضوية، وفي إنتاج بعض أنواع اللدائن والأصباغ.

$$2CH_3CHO \xrightarrow{OH^{\ominus}} \underset{\text{الدول}}{CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CHO} \xrightarrow{-H_2O}$$

اسيتالدهيد

$$CH_3 - CH = CH - CHO \xrightarrow{H_2} CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHO$$

كروتونالدهيد — بوتيرالدهيد

- **التحليل الطيفي للأسيتالدهيد:**

يتميز هذا المركب بوجود مجموعتي المثيل (CH_3) والكربونيل ($C = O$).

وعند تحليل طيف الأشعة دون الحمراء لهذا المركب نجد حزم التردد التالية:

(١٦٥٠ ــ ١٧٥٠ سم$^{-١}$) نتيجة للحركة الاهتزازية المنتظمة لذرتي الكربون والهيدروجين في مجموعة الألدهيد.

(٢٩٦٠ سم$^{-١}$): نتيجة للحركة الاهتزازية المنتظمة لتمدد ذرتي الكربون والهيدروجين في المثيل.

(٢٨٨٠ سم$^{-١}$): نتيجة للحركة الاهتزازية غير المتناسقة لتمدد ذرتي الكربون والهيدروجين في المثيل.

(١٤٧٥ سم$^{-١}$): نتيجة للحركة الاهتزازية غير المتناسقة لثني ذرتي الكربون والهيدروجين في المثيل.

(١٣٨٠ سم$^{-١}$): نتيجة للحركة الاهتزازية المتناسقة لثني ذرتي الكربون والهيدروجين في المثيل.

أما بالنسبة لطيف الرنين النووي المغناطيسي فبالامكان مشاهدة حزمة تردد عند دلتا (٩ ــ ١٠) جزء من المليون نتيجة للتردد النووي لبروتون مجموعة الألدهيد، كما أنه بالإمكان مشاهدة حزمة عند دلتا (٣ ــ ٤) جزء من المليون نتيجة لرنين بروتون المثيل، وقد يشاهد بعض من الانشقاق في هاتين الحزمتين نتيجة لتزاوج بروتونات المجموعتين، حيث نشاهد حزمتين لمجموعة المثيل نتيجة لتزاوجها مع بروتون الألدهيد (١ + ١ = ٢)، وأربع حزم لمجموعة الألدهيد نتيجة لتزاوج بروتونها مع بروتونات المثيل (٣ + ١ = ٤).

وفي طيف الأشعة فوق البنفسجية نشاهد حزمة امتصاص في المنطقة (٢٧٠ ــ ٣٠٠ مايكروميتر) نتيجة لامتصاص مجموعة الكربونيل في هذا المدى.

أسيتــون ACETONE

الأسيتون أو البروبانون هو أول أفراد زمرة الكيتونات، ويوجد في الدم والبول عند بعض المرضى وخاصة مرضى السكر. وهو سائل عديم اللون له رائحة خاصة مميزة وطعم لاذع يغلي عند درجة (٥٦,٣°م) ويذوب عند (- ٩٤°م) وكثافته عند درجة الصفر المئوية تبلغ ٠,٨١٢ .

يذوب الأسيتون بشدة في الماء والكحول الإثيلي والإيثير، وهو من خير المذيبات للمواد الدهنية والزيوت والراتنجات وخلات أو نترات السليلوز.

يكتسب الأسيتون خواصه الكيميائية الأساسية من مجموعة الكربونيل، ويتفاعل كسائر الكيتونات. ويتميز كذلك بأنه يُكوِّن، مثل سائر الميثل كيتونات، مركبات مبلورة مع ثاني كبريتيت الصوديوم، ويعطي كذلك تفاعل اليودوفورم، حيث يتفاعل مع أملاح يود المعادن القلوية بحضور تحت الكلوريتات، فتستبدل بثلاث ذرات من الهيدروجين (في مجموعة المثيل) ثلاث ذرات من اليود ليتكون ثلاثي يود البروبانون (CH_3COCI_3)، الذي يتفكك بفعل القلويات الكاوية إلى اليودوفورم وخلات المعدن القلوي.

$$\underset{\text{ثلاثي يود البروبانون}}{CH_3COCI_3} + \underset{\text{هيدروكسيد البوتاسيوم}}{KOH} \longrightarrow \underset{\text{يودوفورم}}{CHI_3} + \underset{\text{خلات البوتاسيوم}}{CH_3COOK}$$

ويمكن بالمثل تحضير الكلوروفورم أو البروموفورم.

ومن تفاعلات الأسيتون المميزة، أنه يعطي تفاعل «الألدلة» ــ تكاثف الدول ــ في وجود عامل مساعد قاعدي ليعطي كيتوناً كحولياً. ويفقد هذا، بحضور غاز كلور الهيدروجين جزيئاً من الماء ليعطي أكسيد الميزيتيل. ويمكن للأخير أن يتكاثف مع جزيئة أخرى من الأسيتون ليعطي الفورون.

$$\underset{\text{أسيتون}}{2CH_3COCH_3} \rightarrow (\overset{⑤}{C}H_3)_2 - \overset{④}{C}(OH) - \overset{③}{C}H_2 - \overset{②}{C}(=O) - \overset{①}{C}H_3$$

٤ ــ هيدروكسي ــ ٤ ميثيل ــ ٢ بنتانون (كحول كيتوني)

$$\xrightarrow{-H_2O} CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

⑤ ④ ③ ② ①

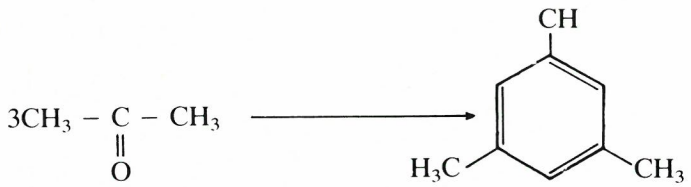
٤ ميثل ـ ٣ ـ بنتين ـ ٢ ـ أون (أكسيد الميزيتيل)

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH_3$$

⑦ ⑥ ⑤ ④ ③ ② ①

٦،٢ ـ ثنائي ميثل ـ ٥،٢ ـ هبتاديين ـ ٤ ـ اون (الفورون)

وفي وجود حمض الكبريتيك المركز، يعطي الأسيتون مركباً حلقياً هو ثلاثي ميثل البنزين، أو الميزيتيلين.



أسيتون ميزيتيلين

ويتكسر الأسيتون بالحرارة عند درجة ٧٠٠°م ليعطي الميثان والكيتين [وهو أحد أفراد مجموعة الكيتينات التي تحتوي على الزمرة الوظيفية $>C=C=O$]

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \rightarrow CH_2=C=O + CH_4$$

اسيتون الكيتين ميثان

وهناك العديد من الطرق التي يمكن بواسطتها تحضير الأسيتون. وأهم الطرق الصناعية لتحضيره تعتمد على المنتجات البترولية، ونذكر منها ما يلي:

١ ــ إمرار مزيج من الأسيتيلين وبخار الماء والأكسجين على عامل مؤكسد كوسيط

$$C_2H_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO \xrightarrow{O} CH_3COOH \rightarrow CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3$$

أسيتيلين　　أسيتالدهيد　　حمض خل　　أسيتون

٢ ــ أكسدة كحول أيزوبروبيل الناتج من البترول

$$CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_3 + O \rightarrow CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3 + H_2O$$

كحول ايزوبروبيل　　أسيتون

٢ ــ إمرار أبخرة كحول أيزوبروبيل على النحاس عند درجة حرارة ٣٠٠°م

$$CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_3 \xrightarrow[٣٠٠°م]{Cu} CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3 + H_2$$

ويستخدم الأسيتون كمذيب لأسيتات السليلوز، ونترات السليلوز أسيتيلين، والبلاستيك وكطلاء للأظافر ومزيل للأصباغ ولتلميع الأظافر.

كما يستخدم كمذيب في صناعة الأدوية والمواد الكيماوية وفي صناعة متفجرات الكورديت.

● **التحليل الطيفي للأسيتون:**

يتكون هذا المركب من مجموعتي مثيل (CH_3) ومجموعة كربونيل ($C = O$). ونشاهد في طيف الأشعة دون الحمراء الحزم التالية:

(١٦٥٠ ــ ١٧٥٠ سم$^{-١}$): نتيجة للحركة الاهتزازية لتمدد مجموعة الكربونيل.

(٢٩٦٠ سم$^{-١}$): نتيجة للحركة الاهتزازية المنتظمة لتمدد ذرتي الكربون والهيدروجين في المثيل.

(٢٨٨٠ سم$^{-١}$): نتيجة للحركة الاهتزازية غير المنتظمة لتمدد ذرتي الكربون والهيدروجين في المثيل.

(١٤٧٥ سم$^{-١}$): نتيجة للحركة الاهتزازية غير المنتظمة لثني ذرتي الكربون والهيدروجين في المثيل.

(١٣٨٠ سم$^{-١}$): نتيجة للحركة الاهتزازية المتناسقة لثني ذرتي الكربون والهيدروجين في المثيل.

وفي طيف الأشعة فوق البنفسجية نشاهد حزمة امتصاص عند (٢٨٠ مايكروميتر) نتيجة لامتصاص مجموعة الكربونيل.

ويعطي طيف الرنين النووي المغناطيسي حزمة واحدة فقط لمجموعتي المثيل المتماثلتين عند دلتا (٣ ــ ٤) جزء من المليون.

أستيل كو إنزيم (أ) (أستيل مساعد الانزيم أ) ACETYL CO-ENZYME

مركب أيضي مهم يتكون نتيجة عملية أكسدة حمض البيروفيك، كذلك من أكسدة الأحماض الدهنية وهدم بعض الأحماض الأمينية.

$$\begin{array}{l} \mathrm{COOH} \\ | \\ \mathrm{C = O} \\ | \\ \mathrm{CH_3} \end{array} + \mathrm{NAD^{\oplus}} + \mathrm{HSCOA} \rightarrow \mathrm{CH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - SCOA} + \mathrm{NADH + H^{\ominus}} + \mathrm{CO_2}$$

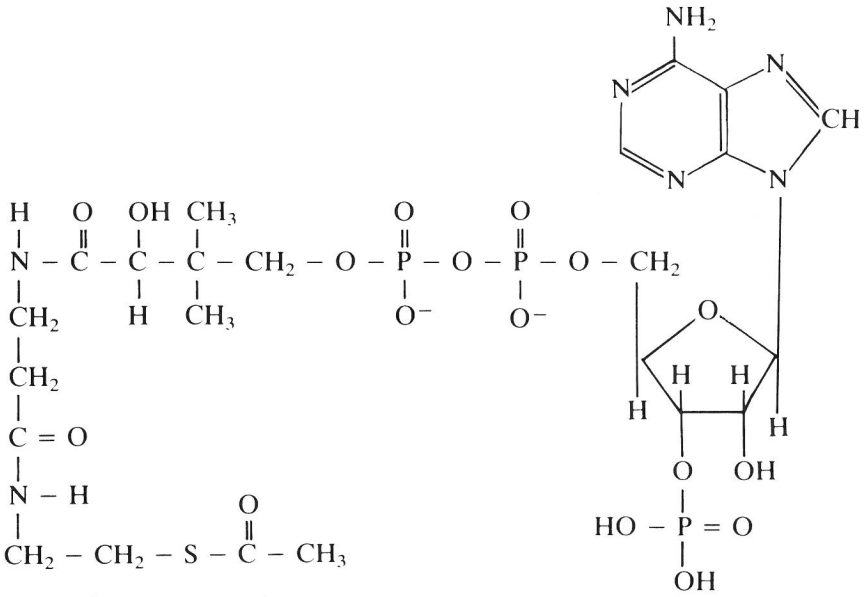
حمض البيروفيك — كوإنزيم (أ) — أستيل كوإنزيم (أ)

مساعد الانزيم (أ) — أستيل مساعد الانزيم

$$\text{أسيتات} + \mathrm{ATP} \underset{\text{انزيم}}{\rightleftharpoons} \text{(إنزيم ــ أستيل ــ أدينلات)} + \mathrm{PP}$$

متراكب — بيرو فوسفات

وتوجد الأسيتات المتصلة بجزيء كوإنزيم (أ) في مركب أستيل كوإنزيم (أ) على حالة نشطة. لذلك فإنه يستخدم في كثير من تفاعلات التخليق:



أستيل كوإنزيم (أ)

ويرتبط أستيل كوإنزيم (أ) بعملية تخليق الأحماض الدهنية والتي تبدأ بإضافة ثاني أكسيد الكربون إلى أستيل كوإنزيم (أ) ليتكون مركب مالونيل كوإنزيم (أ) الذي يتفاعل ثانية مع جزيء آخر من أستيل كوإنزيم (أ) ليتكون أسيتوأستيل كوإنزيم (أ) والذي يدخل في سلسلة من التفاعلات ليكون الحمض الدهني.

$$CH_3 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} \sim SCOA + CO_2 + ATP \rightleftharpoons$$

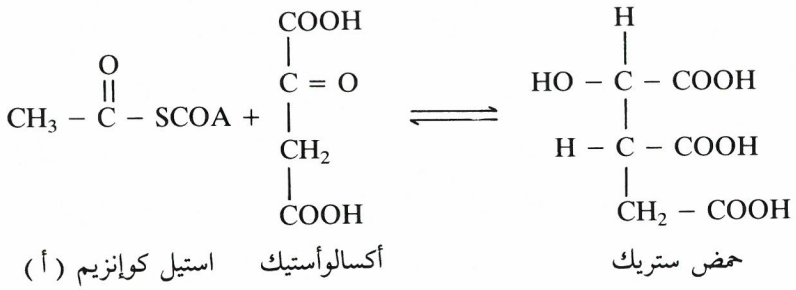
استيل كوإنزيم (أ)

$$HOOH - CH_2 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - SCOA + ADP + Pi$$

مالونيل كوإنزيم (أ)

كذلك يعتبر أستيل كوإنزيم (أ) اللبنة الأولى في تخليق الكوليستيرول كما يرتبط بكثير من تفاعلات الأستلة مثل أستلة الكولين إلى أستيل‌كولين، وقد استخلص لينين ومساعدوه أستيل كوإنزيم (أ) من الخميرة عام١٩٥١، وتوجد الأسيتات مرتبطة إلى مجموعة هيدروكبريتية على شكل إستر كبريتي وتقدر طاقة جِبْسْ القياسية لهذه الرابطة بحوالي - ٧,٥ كيلوسعر / جزيء، وهي بذلك شبيهة بطاقة مركب ثلاثي فوسفات الأدينوزين (ATP) ويتحول حوالي ⅔ ثلثي ذرات كربون الكربوهيدرات وكل ذرات كربون الأحماض الدهنية إلى مركب أستيل كوإنزيم (أ) قبل دخولها دورة كربس. كذلك فإن حوالي نصف ذرات كربون الأحماض الأمينية تتحول أيضاً إلى أستيل كوإنزيم (أ) الذي يتكثف مع حمض الأكسالوأسيتيك ليتكون حمض الستريك [أول مركب في دورة كربس].

كذلك يستخدم أستيل كوإنزيم (أ) في إطالة السلسلة في الأحماض الدهنية كما يلي:



استيل كوإنزيم (أ) أكسالوأستيك حمض ستريك

أسيتيلـــين ACETYLENE

الأسيتيلين أو الايثاين غاز عـديم اللون وزنه الجـزيئي (٢٦,٠٤)، ودرجة انصهاره (- ١٨,٨°م) عند ضغط (٨٩٠ ملم زئبق)، ودرجة غليانه (- ٨٤°م) وثقله النـوعي (٠,٩١) (الهـواء = ١)، وهـو أول أفـراد عـائلة الألكاينات أو الأسيتلينات المحتوية على الرابطة الثلاثية. ويختلف الأسيتيلين عن الهيدروكربونات الأخرى بكونه ذا قابلية عالية لامتصاص الحرارة وأنه يمكن أن

يحضر من الهيدروكربونات الأخرى عند درجة حرارة عالية (أكثر من ١٢٠٠°م). وعلاوة على ذلك فإن طاقة تكوينه الحرة تنقص مع ارتفاع الحرارة حسب المعادلة التالية

$$\triangle F \text{ (Cal/g - mole)} = 54{,}900 - 13.9\ T^{\circ}K$$

● **إنتاج الأسيتيلين:**

إن أقدم طريقة لصناعة الأسيتيلين، والتي لا تزال أكثر الطرق استخداماً حتى الآن، تعتمد على تفاعل الماء مع كربيد الكالسيوم

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow CH \equiv CH + Ca(OH)_2$$

كربيد الكالسيوم — اسيتيلين

وينتج من الأسيتيلين بهذه الطريقة ٦٠٪ من مجموع ما ينتج من هذه المادة، أما ما تبقى والذي يشكل ٤٠٪ من الإنتاج فإنه يتم بالتكسير الحراري للهيدروكربونات الأخرى، وذلك بواسطة الأكسدة الجزئية والقوس الكهربائي والتسخين الاسترجاعي لدرجة حرارة عالية ثم التسخين والتبريد السريعين من أجل تقليل التفاعلات الجانبية أو تكسير الأسيتيلين المتكون. ويستخدم في هذه الطريقة الغاز الطبيعي كمادة أولية وكذلك غازات أو سوائل هيدروكربونية أخرى.

إن طريقة الأكسدة الجزئية (**طريقة شركة BASF**) تعتمد على الأكسدة السريعة بالهواء أو الأكسجين لجزء من الهيدروكربون الذي سبق تسخينه. أما طريقة القوس الكهربائي (طريقة شركة **Hüls**) فتعتمد على الإمرار السريع للهيدروكربون خلال قوس كهربائي في فرن مصمم بطريقة تجعله قادراً على التسخين السريع والمرور من خلال القوس وكذلك التبريد السريع للنواتج. إن الطاقة اللازمة تتراوح بين ٤ ــ ٥ كيلووات ــ ساعة / رطل أسيتيلين. ويلاحظ أنه عند استخدام الميثان كمادة أولية فإنه يحتاج لكمية الطاقة الأعلى، أما عند استخدام هيدروكربونات أعلى من الميثان فإنها تحتاج لكمية الطاقة الأدنى. وإذا فحصنا نموذجاً للناتج من تكسير الغاز فإننا نجد أنه يتكون من ١٢ ــ ١٦ مول / أسيتيلين وكذلك ٧ ــ ١٠ مول / إيثيلين. أما طريقة الاسترجاع (طريقة Wulf)

فإنها تستخدم فرناً لإحراق الوقود الذي يسخن هذا الفرن. أما الفرن الآخر فيمر فيه الغاز الخام عند درجة حرارة (١٠٠٠ ــ ١٣٠٠°م)، وتكون مدة التماس حوالي ٠,١ ثانية. ويلاحظ أن استخدام الهيدروكربونات كمادة أولية لإنتاج الأسيتيلين يؤدي إلى تكوين نواتج جانبية مثل الكربون والهيدروجين والألْيفينات والأسيتيلينات ذات التركيب الجزيئي المرتفع. ويتم فصل الأسيتيلين عن هذه النواتج بواسطة امتصاصه في مذيبات خاصة. وتجدر الإشارة إلى أن طريقة كربيد الكالسيوم تنتج أسيتيلين نقياً.

● **استخدام الأسيتيلين:**

يستخدم حوالي ٨٥٪ ــ ٩٠٪ من الأسيتيلين المنتج في الصناعات الكيماوية، وما تبقى فإنه يستخدم في إنتاج لهب الأوكسي أسيتيلين الذي يستخدم في لحام المعادن وقطعها وصقلها. ويرجع ذلك إلى أن درجة حرارة هذا اللهب تبلغ حوالي ٣٣٠٠°م (٦٠٠٠° فهرنهيت). وتعتبر هذه أعلى درجة حرارة يمكن الحصول عليها من إحراق مادة كربونية.

وفي الصناعة الكيماوية فإن ٣٠٪ من كمية الأسيتيلين المستخدمة تذهب في إنتاج كلوريد الڤنيل، وحوالي ٢٥٪ في إنتاج النيوبرين، ويستخدم حوالي ١٥٪ في إنتاج أكريلونيتريل، وكذلك حوالي ١٠٪ لصناعة أسيتات الڤنيل. وما تبقى يستخدم في صناعات أخرى مثل الأكريلات، وبيركلوروإيثيلين، وإستر الڤنيل، والأسيتالدهيد، واللدائن، والمطاط والنسيج المصنع وفي صناعة كحول الأثيل أيضاً.

● **التحليل الطيفي للأسيتيلين:**

عند تعرض الأسيتيلين لطيف الأشعة دون الحمراء، ينتج عن ذلك الحزم التالية:

(٣٣٠٠ ــ ٣٣٠٠ سم$^{-1}$) نتيجة للحركة الاهتزازية لتمدد ذرتي الكربون والهيدروجين.

(٢١٠٠ ــ ٢١٤٠ سم$^{-1}$) نتيجة للحركة الاهتزازية لتمدد ذرتي الكربون ــ كربون. ويعتبر هذا الامتصاص مميزاً للرابطة الثلاثية في الأسيتيلين.

أما في طيف الرنين النووي المغناطيسي فيشاهد حزمة عند دلتا (٢ ــ ٣) جزء من المليون نتيجة لتردد البروتون في (– CH –) المجاورة للرابطة الثلاثية.

الأسيتيلينات ACETYLENES

تصنف الأسيتيلينات أو الألكاينات كهيدروكربونات غير مشبعة تحوي الزمرة الوظيفية (– C ≡ C –) المعروفة باسم الرابطة الأسيتيلينية، حيث ترتبط ذرتا الكربون في الزمرة الوظيفية بثلاثة أزواج من الإلكترونات المشتركة. تشتق الأسيتيلينات من الألكانات المقابلة بنزع أربع ذرات من الهيدروجين من ذرتي كربون متجاورتين. وتمثل هذه الفئة من الهيدروكربونات غير المشبعة والوحيدة الزمرة الوظيفية بالصيغة العامة (C_nH_{2n-2}).

● **التماكب في الأسيتيلينات:**

تحوي هذه السلسلة من المركبات على مماكبات سلسلية ومماكبات موضعية، إلا أن عددها الكلي هنا أقل منه في الأوليفينات، وذلك لأن المركبات التي لا تحتوي على ذرات كربون أولية أو ثانوية لا تعطي روابط ثلاثية، لذا لا يعرف سوى بوتينين اثنين هما: ($CH_3 - CH_2 - C \equiv CH$) و ($CH_3 - C \equiv C - CH_3$)، مع العلم أن هناك ثلاثة بوتيلينات.

● **تسمية الأسيتيلينات:**

لا تستعمل في هذه الفئة من المركبات أسماء شائعة، وتقتصر التسمية على نمط جنيف وعلى نمط التسمية كنواتج تبادل في الأسيتيلين.

١ ــ التسمية كنواتج تبادل في الأسيتيلين:

تطبق هذه الطريقة على الأقران الدنيا، وفيها يعتبر الأسيتيلين (وهو أبسط

أفراد هذه العائلة) الهيكل الأساسي الذي يكمّل بأسماء الجذر أو الجذور المتبادلة وأمثلة ذلك ما يلي:

$CH_3 - C \equiv C - H$ ميثيل أسيتيلين

$CH_3 - C \equiv C - CH_2 - CH_3$ ميثيل إيثيل أسيتيلين

$CH_3 - C \equiv C - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_3$ ميثيل أيزوبروبيل أسيتيلين

٢ ــ نمط جنيف:

يشار إلى الأسيتيلينات في هذا النمط من التسمية بالاستعاضة عن الوسمة (آن) في الألكان المقابل بالوسمة (اين). وهكذا يدعى الاسيتيلين (ايثاين). أما عندما تحتوي سلسلة الألكاين على أكثر من ثلاث ذرات كربون فيشار بعدد إلى ذرة الكربون التي ترتبط بالرابطة الثلاثية وهكذا يدعى المركب:

$\overset{\displaystyle ١}{CH_3} - \overset{\displaystyle ٢}{C} \equiv \overset{\displaystyle ٣}{C} - \overset{\displaystyle ٤}{CH_3}$ بالاسم (٢ ــ بوتاين) أو (بوتاين ــ ٢)

ويدعى المركب:

$\overset{\displaystyle ١}{CH_3} - \overset{\displaystyle ٢}{C} \equiv \overset{\displaystyle ٣}{C} - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle ٤}{CH_2}}} - \overset{\displaystyle ٥}{CH_3}$ بالاسم (٤ ــ ميثيل بنتاين ــ ٢)

وإذا حوت الجزيئة على أكثر من رابطة ثلاثية فيشار إلى الألكاين باسم الألكان بعد الاستعاضة عن الحرف (ن) في اسم الألكان الموافق بالوسمة (داي آين) أو (تراي آين) أو (بحسب عددها) بعد الإشارة إلى موقعها بأعداد. وهكذا يدعى المركبان التاليان:

$\overset{\displaystyle ١}{CH_3} - \overset{\displaystyle ٢}{C} \equiv \overset{\displaystyle ٣}{C} - \overset{\displaystyle ٤}{C} \equiv \overset{\displaystyle ٥}{C} - \overset{\displaystyle ٦}{CH_3}$ ٢، ٤ ــ هكساداي ــ آين

$\overset{\displaystyle ١}{CH_3} - \overset{\displaystyle ٢}{C} \equiv \overset{\displaystyle ٣}{C} - \overset{\displaystyle ٤}{C} \equiv \overset{\displaystyle ٥}{C} - \overset{\displaystyle ٦}{C} \equiv \overset{\displaystyle ٧}{C} - \overset{\displaystyle ٨}{CH_3}$ ٢، ٤، ٦ ــ اوكتاتراي ــ آين

وإذا وجدت زمرة أوليفينية بالإضافة إلى الزمرة الأسيتيلينية فيشار إلى مواقع الزمر غير المشبعة بأرقام يعطى أصغرها إلى الزمرة الأوليفينية، وهكذا يدعى المركب التالي:

$CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$ بالإسم هبتا ـ ٢ ـ إين ـ ٦ ـ آين

● **تركيب وخواص الرابطة الثلاثية:**

ترتبط ذرتا الكربون في جزيئة الأيثيلين برابطة مضاعفة تتكون من رابطة سيجما ورابطة باي. أما في الأسيتيلين فإن الرابطة الثلاثية تتكون من رابطتي باي بالإضافة إلى رابطة سيجما. ويحدث في الأسيتيلين في كل من ذرتي الكربون تهجين بين إلكترون من تحت المستوى (2s) وإلكترون من تحت المستوى (2p) لتكوين فلكين (sp) متكافئين في الطاقة، ويبقى في تحت المستوى (2p) الكترونان نقيان في الفلكين ($2p_y$) و ($2p_z$) لا يحدث لهما تهجين. يكون أحد الإلكترونين من (sp) في كل من ذرتي الكربون رابطة سيجما مع ذرة الهيدروجين؛، أما الألكترونان الآخران في (sp) من ذرتي الكربون فيتداخلان ويكوّنان رابطة سيجما بين هاتين الذرتين. أما الإلكترونات النقية في الأفلاك ($2p_y$) و ($2p_z$) لذرتي الكربون فيتداخلان لتكوين رابطتي باي (π) وينتج عن هذا تكون الرابطة الثلاثية بين ذرتي الكربون في الأسيتيلين. إن هذا الأمر يزيد من ثبات هذه الجزيئة ويؤدي إلى تقصير المسافة بين ذرتي الكربون لتصبح ١,٢ أنجستروم، وبالإضافة لذلك تأخذ الذرات الأربع المكونة للجزيئة شكلاً خطياً. ويلاحظ أن الرابطة الثلاثية أقوى من الرابطة المضاعفة (في الألكينات)، حيث يمكن للرابطة الثلاثية أن تتواجد عند درجات حرارة تؤدي عادة إلى تكسير الرابطة المضاعفة أو الرابطة الأحادية.

إن الرابطة الثلاثية بشكل عام أكثر نشاطاً تجاه الكواشف النيوكليوفيلية مثل الماء والكحول والأمينات وغيرها، من الرابطة المضاعفة. والعكس صحيح فيما يتعلق الكواشف الإلكتروفيلية مثل الهالوجينات وفوق الأحماض والأوزون

وغيرها. ويمكن تفسير ذلك إذا أخذنا في الاعتبار أن الإلكترونات باي (π) للرابطة الثلاثية تتركز تقريباً في وسط المسافة بين ذرتي الكربون. إن هذا الأمر يفسر السبب في حامضية ذرة الهيدروجين في الأسيتيلين. وبسبب الشكل المستوي والمتكافىء للرابطة الثلاثية فإن الإلكترونات باي (π) لا تستقطب بالدرجة التي يمكن أن تستقطب به مثيلتها في الرابطة المضاعفة.

إن الرابطة الثلاثية تشبه حلقة البنزين من حيث قدرتها على سحب الإلكترونات، وبعبارة أخرى فإنها تشكل «بالوعة الكترونات». ومن هنا فإن الأحماض الكربوكسيلية الأسيتيلينية مثل حمض بروبيوليك تعتبر أحماضاً قوية جداً. ولقد وجد أن قوة التأين لهذا الحمض ($pK_a = ١,٤ \times ١٠^{-٢}$) تعادل تقريباً مثيلتها في حمض كلور الخل، ولكنها تكبر مثيلتها في حمض الأكريليك (المحتوي على رابطة مضاعفة) **٢٥٠** مرة.

ويوضح الجدول الآتي بعض الخواص الفيزيائية لعدد من المركبات الأسيتيلينية المهمة:

المركب	الصيغة الكيميائية	درجة الانصهار س	درجة الغليان س	الكثافة عند ٢٠°س
الأسيتيلين (الايثاين)	$CH \equiv CH$	٨٢ -	٧٥ -	—
بروباين	$CH \equiv C - CH_3$	١٠١,٥ ×	٢٣ -	—
١ ــ هيكساين	$CH \equiv C\,(CH_2)_3 - CH_3$	١٢٤ -	٧٢	٠,٧١٩
١ ــ أوكتاين	$CH \equiv C(CH_2)_5 - CH_3$	٧٠ -	١٢٦	٠,٧٤٧
١ ــ نوناين	$CH \equiv C(CH_2)_6 - CH_3$	٦٥ -	١٥١	٠,٧٦٣
٢ ــ بوتاين	$CH_3 - C \equiv C - CH_3$	٢٤ -	٢٧	٠,٦٩٤
٥ ــ ديكاين	$CH_3(CH_2)_3 - C \equiv$ $C\,(CH_2)_3 - CH_3$	—	١٧٥	٠,٧٦٩

● **تحضير مركبات الأسيتيلين بتفاعلات الإزالة:**

تحضر بعض المركبات الأسيتيلينية باستخدام تفاعلات الإزالة، ويعتبر تفاعل إزالة جزيئات هاليد الهيدروجين أهم هذه التفاعلات وأكثرها استخداماً. ويستعمل في هذه التفاعلات هيدروكسيد البوتاسيوم أو الصوديوم كقاعدة. إن مركبات الأسيتيلين التي تحضر بتفاعلات الإزالة تشتمل على: الأسيتيلينات الأروماتية، ثنائي الأسيتيلين، ألفا ـ كيتون أسيتيلين، ألفا ـ حمض أسيتيليني، ألفا ـ إيثير أسيتيليني وغيرها. ولقد أمكن في الآونة الأخيرة تحضير العديد من المركبات الأسيتيلينية الجديدة والمهمة. وعلى سبيل المثال تعتبر مركبات آين أمين من ضمن هذه المركبات والتي تستخدم في عمليات إزالة الماء من المركبات العضوية. فعند إضافتها مثلاً إلى حمض الخل عند درجة حرارة الغرفة فإنه يتحول إلى بلا ماء حمض الخل (أنهيدريد الخل).

● **تفاعلات الإحلال في الأسيتيلينات الطرفية:**

الأسيتيلينات المحتوية على ذرة هيدروجين أسيتيلينية واحدة على الأقل، تستطيع أن تستبدل بهذه الذرة الحامضية ذرة عنصر آخر. وتتفاعل العناصر القلوية، والقلوية الأرضية مع هذه المركبات لتعطي مشتقات فلزية. ويستطيع كذلك أميد الفلز أن يتفاعل بنفس الطريقة. ويلاحظ أن استخدام الفلز مباشرة يؤدي أحياناً إلى اختزال جزء من الرابطة الثلاثية، لذا فإن استخدام أميد الفلز في استبدال ذرة الهيدروجين أكثر انتشاراً. ويمكن تحضير مركب أسيتيلايد الصوديوم النقي بتفاعل الأسيتيلين النقي مع الصوديوم المفتت، وفي هذه الحالة فإن كمية الاختزال التي تحدث للرابطة الثلاثية تكون قليلة جداً. ويمكن كذلك تفاعل أملاح وأكاسيد المجموعة الأولى (ب) من عناصر الجدول الدوري لتكون الأسيتيلايدات المقابلة. لذا فإن أسيتيلايد النحاس (I) والنحاس (II) والزئبق والفضة والذهب تتكون بسهولة في وسط قلوي أو متعادل، ويراعى أن جميع هذه المركبات قابلة للانفجار، ولكن يمكن استخدامها بأمان تحت ظروف معينة. ويعتبر أسيتيلايد النحاس (I) من أهم المركبات حيث استخدم من قبل العالم «ريبي» كعامل مساعد في عمليات الأستلة. ويتفاعل هذا المركب مع مركبات

اليود الأروماتية ليكون الأسيتيلينات الأروماتية بناتج مرتفع. ويمكن كذلك تكوين مركبات «جرينيارد» من الأسيتيلينات وهي تشبه اسيتيليدات القلويات الأرضية في تفاعلات عديدة. ولقد أمكن كذلك تحضير مشتقات فلزية للأسيتيلين تحتوي على عدة روابط ثلاثية $-M-(-C\equiv C-)_n-$ ويمكن أن يكون العنصر (M) هو الزنك، والكادميوم، والبورون، والألومنيوم، والجاليام، والسيليكون، والجرمانيوم، والقصدير، والأرزين، والبزموث، والأنتيمون، والرصاص، والنتروجين أو الفسفور.

● **تزاوج الأستيلينات الطرفية:**

إن قدرة الأسيتيلينات الطرفية على التزاوج أو الارتباط مع بعضها تحت ظروف معتدلة تشكل واحدة من أهم خواصها وأكثرها فائدة، وهي تكون حينذاك البولي أسيتيلين المترافق. ولقد ازداد الاهتمام حديثاً بالبولي أسيتيلينات الناتجة طبيعياً وكذلك بتلك التي تكون من حلقات كبيرة، الأمر الذي نشط البحث في طرق تزاوج هذه الأسيتيلينات. هذا وبالإمكان كذلك اصطناع البولي أسيتيلينات الخطية. وأفضل طريقتين لذلك هما:

١ ــ **التزاوج بالأكسدة** (ويعرف بتزاوج جليزر)؛

ويساعد على هذا التفاعل مركبات النحاس (I) وينتج بولي أسيتيلين خطي أو حلقي.

٢ ــ **تزاوج شوديفيتش ــ كاديوت؛**

وحسب هذه الطريقة يتفاعل أسيتيلايد النحاسوز مع ١ ــ بروم الأسيتيلين. ويمكن للنواتج الحلقية أن تتماكب لتنتج البولينيات الحلقية المعروفة «بالأينولين» أو لتنتج الألينات الحلقية.

● **تماكب الروابط الأسيتيلينية:**

يمكن أن تتماكب المركبات الأسيتيلينية إلى الأوليفينات الثنائية المترافقة، وذلك باستخدام العناصر القلوية. لذا فإن الأسيتيلين يتفاعل مع الفورمالين وثنائي ميثيل الأمين في وجود كلوريد النحاسوز ليعطي ١،٤ ــ ثنائي (ثنائي

ميثل الأمين) ٢ ــ بوتاين الذي يتحول عند معاملته بالصوديوم إلى ١، ٤ ــ ثنائي (ثنائي ميثل الأمين) ١، ٣ ــ بوتادايين. كذلك يمكن للروابط الأسيتيلينية أن تتماكب إلى روابط اللينية (مثل بروباين ــ أللين). ويعتبر تعديل بروبارجيّلك ــ اللينك وسيلة اصطناع عملية ومفيدة. ويمكن كذلك للروابط الأسيتيلينية المتواجدة في وسط المركب أن تتماكب لتصبح روابط طرفية وذلك بعد معاملتها بقلوي.

● **تفاعلات الإضافة في الرابطة الثلاثية:**

($-\overset{\delta^+}{C}\equiv\overset{\delta^-}{C}-$) تعود هذه الخاصية إلى قطبية الرابطة الأسيتيلينية لذلك تعطي الألكاينات نواتج إضافة مع أغلب الكواشف كما يحدث في الألكينات، إذ ان هذين الهيدروكربونين متشابهان من حيث عدم الإشباع ولا خلاف بينهما سوى أن باستطاعة الألكاين أن يضيف ضعف كمية الكاشف التي يضيفها الألكين. ومن الكواشف التي يمكن إضافتها الهيدروجين، والهالوجينات، والحموض الهالوجينية الهيدروجينية، والماء، وسيانيد الهيدروجين، والأكريلات، وإستر الكربونات، ويمكن للهالوجينات والحموض الهالوجينية الهيدروجينية أن تضاف دون استخدام عامل مساعد، ولكن أفضل النتائج تكون عند استخدام عوامل مساعدة، ويقوم العامل المساعد بتنشيط أو استقطاب الأسيتيلين، ومن أهم النواتج التي تتكون من هذه التفاعلات هي ثالث كلوريد الإيثيلين، وكلوريد الفينيل، والأستيدالدهيد، والأسيتون وكذلك الأكريلونيتريل (سيانيد الڤينيل).

● **إضافة الماء: (Hydration)**

ويتم ذلك باستخدام حمض الكبريت المحتوي على قليل من كبريتات الزئبق كعامل مساعد، ليعطي حسب قاعدة مركونيكوف كحولاً ڤينيلياً غير ثابت يتحول إلى المركب الكربونيلي الموافق، ويتم ذلك بهجرة ذرة الهيدروجين المتصلة بالأكسجين إلى الكربون غير المشبع المجاور.

$$R - C \equiv C - R' + H \bullet OH \xrightarrow{H_2SO_4 \bullet Hg^{++}} [R - CH = \underset{\underset{OH}{|}}{C} - R'] \rightarrow$$

كحول ڤينيلي

$$R - CH_2CO - R'$$

ويكون المركب الكربونيلي في جميع الحالات كيتوناً ما عدا حالة الأسيتيلين حيث ينتج الألدهيد الإيثيلي.

$$HC \equiv CH + H \bullet OH \xrightarrow{H_2SO_4 \bullet Hg^{++}} [CH = CH \bullet OH] \rightarrow CH_3CHO$$

إلا أن الطبيعة الحقيقية لمتراكب الأسيتيلين والعامل المساعد الوسطي غير معروفة.

● **الهدرجة : (Hydrogenation)**

يمكن أن تتم عملية الهدرجة على خطوات، وذلك عند اختيار الوسيط المناسب ويستخدم الباليديوم «المسمم» لتحويل الأسيتيلين إلى أُليفين، عند درجة حرارة وضغط معتدلين. ويمكن أن تحدث الهدرجة الكاملة عند استخدام النيكل أو الحديد أو البلاتين كعوامل مساعدة وعند ظروف تشغيل أقسى. ويعتبر تفاعل الأسيتيلين مع الهيدروبوران من أهم التفاعلات الخاصة به، ويرجع ذلك إلى أن هذا التفاعل متعدد الاستخدامات ويمكن أن يؤدي إلى نواتج عديدة مما يجعله أداة اصطناع قوية في الكيمياء العضوية.

● **تفاعل ديلز ــ ألدر : (Diel's Alder Reaction)**

لا يحدث تفاعل ديلز ــ ألدر مع الأسيتيلينات إلا إذا كانت الرابطة الثلاثية مستقطبة وذلك كنتيجة لارتباطها بمجموعة مجاورة. ففي المركبات كيتون بروبيل إيثينايل وبروبيولات الإثيل مثلاً، نجد أن الرابطة الثلاثية تلعب دور المحب للدايين (Dienophile)، وعلى سبيل المثال فإن الكيتون المذكور يتفاعل مع البوتادايين عند درجة حرارة ١٢٠°م ليكون (٢، ٥ ــ ثنائي هيدروجين بوتيرفينون).

وفي المركبات التي تحتوي على روابط أوليفينية وأسيتيلينية مترافقة، فإن الرابطة الأسيتيلينية يمكنها أن تسهم في تفاعل ديلز ـ ألدر كجزء من نظام الدايين. هذا ويستخدم تفاعل ديلز ـ ألدر في إنتاج بلمرات مختلفة.

● **إضافة المواد العضوية ذات الهيدروجين الفعال: (Vinylation)**

تتفاعل الأسيتيلينات مع الكحولات والجلايكولات والمركبتانات والأمينات والأميدات والحموض، الخ، وذلك بهجرة الهيدروجين الفعال الزلوق إلى الجزيئة الألكاينية حسب قاعدة مركوني كوف، بحيث تبقى الزمرة الفينيلية الباقية متحدة مع البقية الكربونية للذرة غير المتجانسة، ففي التفاعل مع الكحول:

$$CH \equiv CH + H - OR \rightarrow CH_2 = CH - OR$$

حيث ينتج ڤينيل الإثير، الذي يستخدم في صناعة اللدائن.

● **تفاعلات التضاعف (البلمرة): (Polymerization)**

يتم في هذه التفاعلات ضم جزيئات الألكاينات إلى بعضها، ليحدث تضاعف حلقي أو خطي.

ويكون التضاعف حلقياً عند إمرار الألكاين خلال أنبوب ساخن، ويعتمد الناتج على الألكاين المستخدم، لذا فإن تضاعف ثلاث جزيئات من الأسيتيلين يعطي جزيئة بنزين، في حين أن تضاعف أربع جزيئات منه يؤدي إلى تكوين أوكتاتترا ـ إين.

ويكون التضاعف خطياً في حالة الأسيتيلين عندما يمرر في محلول كلور النحاس.

$$2HC \equiv CH \xrightarrow{Cu_2Cl_2} HC \equiv C - CH = CH_2 \xrightarrow{C_2H_2}$$

ڤينل أسيتيلين

$$CH_2 = CH - C \equiv C - CH = CH_2$$

ثنائي ڤينل أسيتيلين

ويعتبر فينل الأسيتيلين مادة أولية في صناعة المطاط الاصطناعي المعروف باسم النيوبرين، حيث يضم كلور الهيدروجين معطياً الكلوروبرين وهي المادة الأولية في صناعة النيوبرين:

$$CH_2 = CH - C \equiv CH + HCl \rightarrow CH_2 = CH - CH - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}} = CH_2$$

الكلوروبرين

ويلاحظ من هذا التفاعل أن الرابطة الثلاثية أكثر فعالية من الرابطة الثنائية، عندما تكونان في نفس الجزيئة، إذ أنها هي التي تبدأ التفاعل حسب قاعدة مركوني كوف.

- **التحليل الطيفي للأسيتيلينات:**

تتميز هذه المركبات بوجود رابطة ثلاثية بين ذرتي الكربون [C ≡ C] وبوجود مجموعتين هيدروكربونيتين على جانبي ذرتي الكربون. وعند قياس طيف هذه المركبات في جهاز الأشعة دون الحمراء نلاحظ وجود ثلاث حزم تردد كما يلي:

(١٣٠٠ سم$^{-1}$): حزمة ضعيفة ناتجة عن الحركة الاهتزازية التشويهية (Deformation) لرابطة الكربون والهيدروجين.

(٢١٥٠ ــ ٢٢٥٠ سم$^{-1}$): حزمة تردد ضعيفة إلى متوسطة ناتجة عن الحركة الاهتزازية لتمدد الرابطة بين ذرتي الكربون.

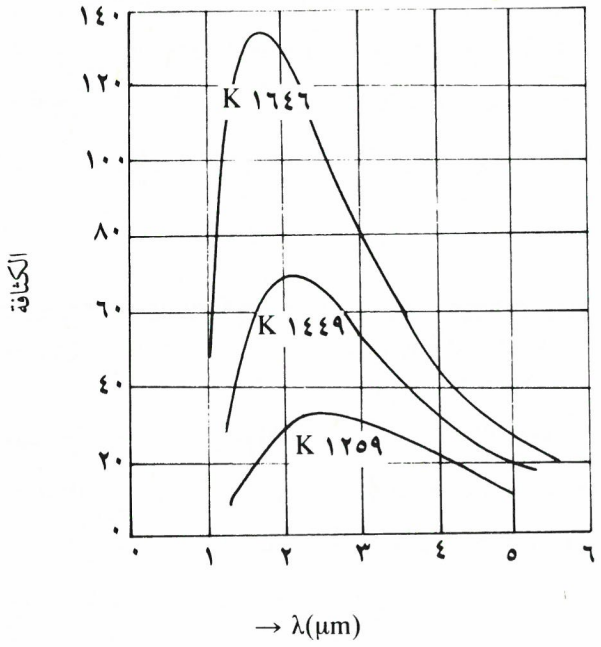
(٣٣١٠ سم$^{-1}$): حزمة تردد متوسطة ناتجة عن الحركة الاهتزازية لتمدد الرابطة بين ذرتي الكربون والهيدروجين.

أما فيما يتعلق بطيف الرنين النووي المغناطيسي فيشاهد وجود حزمة طيف في مدى دلتا (٢ ــ ٣) جزء من المليون تعود إلى ذرة الهيدروجين الأسيتيلينية.

إن أول فشل حقيقي للنظرية التقليدية (ميكانيك نيوتن) للضوء ظهر عند دراسة أشعة الجسم الأسود. إن جميع الأجسام تمتص وتصدر الأشعة باستمرار، وتختلف قدرة امتصاص وإصدار الأشعة من جسم لآخر، حيث نجد أن اللوح الزجاجي في نافذة لا يمتص الأشعة المرئية ولكنه يمتص الأشعة فوق البنفجسية، بينما نجد أن بعض الصفائح المعدنية تمتص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية. يكون الجسم في حالة توازن مع محيطه عندما تكون الأشعة الممتصة تساوي الأشعة الصادرة في طاقتها وطول موجتها. كذلك يمكن تعريف الجسم الأسود المثالي على أنه الجسم الذي يمتص جميع الأشعة إلّا أن ذلك غير ممكن، حيث أنه لا يوجد جسم يمتص بصورة كاملة جميع الأشعة المعروفة ولا يصدر أي شيء. لقد تم بناء تجويف (وعاء) (Cavity) له ثقب صغير بحيث تكون جدرانه معزولة تماماً وذات درجة حرارة معينة (T).

فعندما يتم تسخين التجويف، فإن الأشعة الصادرة عن الثقب الصغير تعتبر عينة جيدة عن طبيعة الأشعة الموجودة داخل التجويف، والقريبة من الجسم الأسود المثالي. ومما يجب ملاحظته أن هناك بعض الشبه بين الأشعة في التجويف والغازات المثالية الموجودة في وعاء مغلق حيث ان كلا الأشعة والغازات لهما كثافة وضغط على جدران الوعاء، والفرق الرئيسي بينهما هو أن كثافة الغاز ترتبط بحجم الوعاء ودرجة الحرارة، بينما كثافة الأشعة ترتبط بدرجة الحرارة فقط. كما أنه وُجد أن توزيع سرعات جزئيات الغاز عند درجة حرارة معينة يتبع قانون ماكسويل ـ بولتزمان (Maxwell-Boltzmann distribution). بناء على ذلك فقد قام العالمان لمر (Lummer) وبرنغشايم (Pringsheim) في الفترة (١٨٧٧ ـ ١٩٠٠م) بإجراء تجارب على توزيع الأشعة الطيفي تبعاً لترددها (Frequency) عند درجة حرارة ثابتة، حيث وجدا أن كثافة الأشعة تزداد بازدياد تردد الأشعة ثم تنخفض بصورة مفاجئة عند تواتر معين. كذلك وجدا أن النهاية العظمى في منحنى توزيع كثافة الأشعة وفق ترددها تزداد بازدياد التوتر

(أو نقصاً في طول الموجة) عند درجات الحرارة العالية كما هو موضح في الشكل التالي:



النتائج التجريبية للمر وبرنغشايم حول توزيع الطاقة لأشعة الجسم الأسود تبعاً لطول الموجة (λ) أو التردد (ν) عند درجات حرارة مختلفة

ويشاهد أن هذه المنحنيات تشابه إلى حد كبير قانون التوزيع لماكسويل وبولتزمان. ولقد جرت محاولات عديدة لتفسير المنحنى التجريبي للمر وبرغنشايم على أساس النظرية القديمة للضوء التي تعتمد على ميكانيك نيوتن والتي تعطى كثافة الأشعة تبعاً لترددها في العلاقة:

$$dn = \frac{4\pi V}{C^3}\ \nu^2\ d\nu$$

وكذلك مبدأ التوزيع المتساوي للطاقة (Equipartition of energy) إلا أنها باءت جميعها بالفشل، حيث ان هذه النظريات تتوقع أن شدة أشعة الجسم

الأسود يجب أن تزداد بصورة مستمرة بازدياد التردد، وهذا على عكس ما وجد لمر وبرنغشايم تجريبياً. ويرجع التناقض الرئيسي بين النظريات التقليدية والنتائج التجريبية لأشعة الجسم الأسود المثالي عند انخفاض شدة الأشعة بعكس ما هو متوقع عندما يكون تردد الأشعة هو في مجال الأشعة فوق البنفسجية. وأمام حيرة العلماء وعجزهم في ذلك الوقت عن تفسيرهم هذه الحقيقة والتي تهدد مبادىء الميكانيك التقليدي وما بني عليه لذلك فقد سميت بكارثة الأشعة فوق البنفسجية.

THE QUANTUM OF ENERGY — الكـــم الطـــاقي

لقد استطاع العالم الألماني ماكس بلانك (Max Planck) في عام ١٩٠٠م إيجاد العلاقة الرياضية التي تفسر توزيع الطاقة بالنسبة لترددها بتقديم ثابت فيزيائي جديد (h) سمي ثابت بلانك. لقد اعتمد بلانك خلال محاولته تفسير النتائج التجريبية للمر وبرنغشايم وبالتالي إيجاد الثابت الجديد على النظرية الذرية (Atomic theory)، بدلاً من نظرية الحركية الحرارية (Thermodynamic).

ولقد رفض بلانك مفهوم الطاقة في الميكانيك التقليدي (نيوتن) والذي ينص على أن الطبيعة لا تقوم بقفزات، ولذلك فإن الهزاز يأخذ الطاقة على شكل دفعات مستمرة (Continuous)، أي أن الطاقة مستمرة، بينما تكون المادة على شكل ذرات (كميات متقطعة). لقد اعتبر بلانك أن الهزاز (Oscillator) يأخذ الطاقة على شكل دفعات متقطعة تسمى كمات (Quanta)، ومنه قدم بلانك مفهومه الجديد للطاقة على أنها متقطعة وليست مستمرة (Discrete)، وأن كم (Quantum) الطاقة (E) يرتبط بتردد الأشعة وفقاً للعلاقة

$$E = h\nu$$

حيث h هو ثابت بلانك ويساوي في نظام الوحدات العالمي (SI)

$$h = (6.6262 \pm 0.0001) \times 10^{-34}\ J.S$$

وتتشابه أبعاد ثابت بلانك (طـاقة ــ زمن) مـع أبعاد العـزم الزاوي (Angular momentum).

وبناء على ذلك فقد استطاع بلانك تفسير نتائج لمر وبرنغشايم مستخدماً علاقة بولتزمان

$$N_i = N_o e^{-\epsilon i/kT}$$

حيث تمثل ϵ_i طاقة الهزاز

k ثابت بولتزمان

T درجة الحرارة

N_i عدد الهزازات

وباعتبار أن طاقة الهزازات (الأشعة) في الجسم الأسود هي عدد صحيح من $(h\nu)$،

$$0, h\nu, 2h\nu, 3h\nu, 4h\nu, \ldots, nh\nu$$

وبناءعلى ذلك استطاع إيجاد العلاقة التي تعطي كثافة الطاقة $(E(\nu)d\nu)$ تبعاً لتردد الأشعة في العلاقة

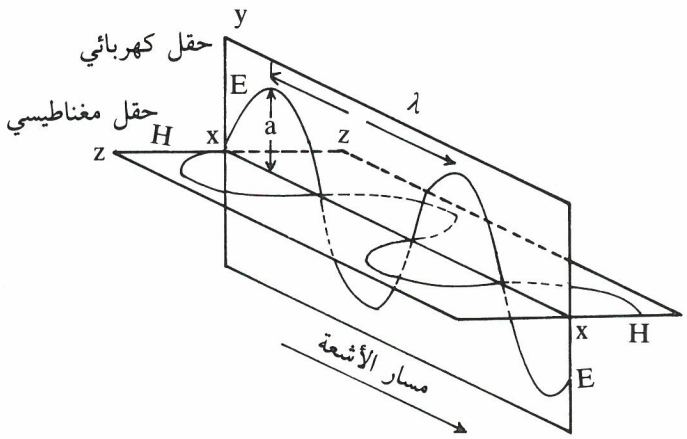
$$E(\nu)d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{C^3} \quad \frac{d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

والتي تتطابق تماماً مع النتائج التجريبية للمر وبرنغشايم. وهكذا حققت النظرية الكمية أول نجاح لها.

برهن العالم الفيزيائي ماكسويل عام ١٨٦٤ على أن الضوء هو أمواج ذات طبيعة مغناطيسية وكهربائية (كهرطيسية) بحيث أن أي تشويش كهربائي أو مغناطيسي يتحرك أثره مع الموجة بسرعة معينة. ولقد استطاع إيجاد سرعة الأمواج الكهرطيسية ووجد أنها ثابتة وتساوي في الفراغ (vacuum):

$$C = 2.9979 \times 10^8 \frac{m}{sec}$$

وبعد فترة من الزمن استطاع العالم الفيزيائي هرتز (Hertz) إحداث التشوشات الكهرطيسية باستعمال شرارة كهربائية ذات ذبذبة عالية، وبذلك تمكن أن يبرهن على أن الأمواج الكهرطيسية لها خصائص عديدة مثل الانعكاس والانكسار والاستقطاب وغيرها من الصفات التي يتصف بها الضوء بصورة عامة. وأوضح أن الحقول المغناطيسية والكهربية التي تشكل الموجة الكهرطيسية (كهربائية ــ مغنطيسية) تتحرك في مستويين متعامدين وهما بدورهما عموديان على اتجاه مسار الأشعة كما هو موضح في الشكل التالي:



شـكل

يوضح اتجاه مسار الأشعة بشكل عمودي على الموجة (الحقل) الكهربائي (E) والمغناطيسي (H) حيث تمثل (λ) طول موجة الأشعة و (a) سعتها

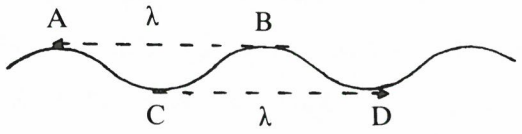
حيث ان قيمة الحقل الكهربائي المستقطب (Polarized) على المحور (Z) تساوي:

$$E = E_o \cos 2\pi\nu \left(t - \frac{Z}{C}\right)$$

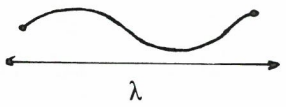
وتتميز الأشعة الكهرطيسية بطول موجة يرمز له (λ) وتردد (ν) بحيث يكون:

$$\lambda\nu = C$$

حيث إن طول الموجة هو المسافة بين قمتين متتاليتين (AB) أو قعرين متتالين (CD)



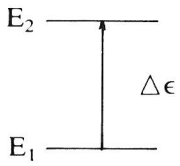
ويمكن أن يرمز لطول الموجة كما يلي:



وتعطي قيمة طول الموجة في نظام الوحدات العالمي (SI) بالمتر أو أجزائه، وغالباً ما تستعمل وحدة النانومتر (nm) = 10^{-9} متر. أما التردد فيميز بواحدات $\frac{1}{\text{ثانية}}$ (s^{-1}) ووحدته الهرتز (Hz). ويمكن تعريف التردد (ν) «على أنه عدد الأمواج أو الاهتزازات التي تمر في نقطة ما في الثانية»، وبناء على ذلك فإنه من الممكن وصف الأشعة بناء على طول موجتها أو ترددها.

إلا أنه تبين فيما بعد، عند اكتشاف الالكترون، بأن الأشعة الكهرطيسية تنتج من جراء انتقال الالكترون في الذرة من مستوى طاقة إلى مستوى آخر. ولقد برهن العالم بلانك (Planck) بأن الفرق بين مستويي الطاقة $\Delta\epsilon$ التي ينتقل بينهما الالكترون في الذرة هو كم الطاقة ويساوي:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$



حيث (ν) التردد (S^{-1})

حيث (h) ثابت بلانك وتساوي: ٦,٦٢٦ × ١٠$^{-٣٤}$ جول.ثانية

كذا فإن انتقال الالكترون داخل الذرة من المستوى الأقل طاقة (E_1) إلى المستوى ذي الطاقة الأعلى (E_2) يتم بواسطة امتصاص كم الطاقة ($\Delta E = h\nu$) والذي يسمى بالفوتون (Photon). أما إذا نزل الإلكترون من المستوى (E_2) إلى المستوى (E_1) فإنه يؤدي إلى إصدار فوتون ذي طاقة ($h\nu$). ومما سبق، فإنه من الممكن الاستنتاج بأن الأشعة الكهرطيسية هي وحدات (كميات) من الطاقة تسير بسرعة (C) على شكل أمواج كهرطيسية ذات تردد (ν) وطول موجة (λ). ويستعمل في هذا المجال كذلك العدد الموجي ($\bar{\nu}$) والذي يعبر عن الطاقة بحيث تعبر ($\bar{\nu}$) عن عدد الأمواج في السنتيمتر أو المتر

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \ (m^{-1})$$

وهناك العديد من الأشعة الكهرطيسية كأشعة الراديو والضوء المرئي والأشعة تحت الحمراء والأشعة السينية وحتى الأشعة الكونية (Cosmic) والتي تختلف عن بعضها في طول الموجة والتردد.

وفيما يلي جدول بقيم طول الموجة (λ) بوحدات النانومتر (1nm = 10A (Angstrom)) وطاقتها بالإلكترون فولت أو السعر الحراري في المول، كذلك يبين الجدول بعض الاستخدامات لهذه الأشعة في المجالات الطيفية (Spectroscopy) ومصدرها.

جـدول
طيف الأشعة الكهرطيسية

نوع الأشعة	طول موجة الأشعة λ			العدد الموجي	التردد (هرتز)	الطاقة	
	°A = 0.1 nm	μ	cm	$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$	$\nu = \frac{C}{\lambda}$	eV	cal/mole
الراديو	١٤١٠	١٠١٠	٦١٠	٦-١٠	٤١٠×٣	١٠-١٠	٦-١٠
	١٢١٠	٨١٠	٤١٠	٤-١٠	٦١٠×٣	٨-١٠	٤-١٠
التلفزيون	١٠١٠	٦١٠	٢١٠	٢-١٠	٨١٠×٣	٦-١٠	٢-١٠
الرادار	٨١٠	٤١٠	١	١	١٠١٠ ×٣	٤-١٠	٢,٨٥
الأمواج الدقيقة	٧١٠	٣١٠	١-١٠	١٠	١١١٠×٣	٣-١٠	٢٨,٥ (الدوران)
تحت الحمراء البعيدة	٦١٠	٢١٠	٢-١٠	٢١٠	١٢١٠×٣	٢-١٠	٢٨٥
تحت الحمراء القريبة المرئية	٤١٠	١	٤-١٠	٤١٠	١٤١٠×٣	١,٢٤	٢٨,٥ كيلو (الاهتزاز)
أحمر	A° ٣١٠×٨			٤١٠×١,٢	١٤١٠×٣,٧	١,٥٥	٣٥,٧كيلو (مدار)
بنفسجي	A° ٣١٠×٤			٤١٠×٢,٤	١٤١٠×٧,٥	٣,١٠	٧١,٤كيلو (التعادل)
فوق البنفسجي	A° ٣١٠×٣			٤١٠×٣,٢	١٥١٠×١	٤,١	٩٦كيلو (المدار)
أشعة سينية	١	١٠-٤	٨-١٠	٨١٠	١٨١٠×٣	٤١٠	٨١٠ (الداخلي)
أشعة جاما	١٠-٢	١٠-٦	١٠-١٠	١٠١٠	٢٠١٠×٣	٦١٠	١٠١٠ (الانتقالات النووية)
أشعة كونية	١٠-٤	١٠-٨	١٢-١٠	١٢١٠	٢٢١٠×٣	٨١٠	١٤١٠

التحركات التجزيئية: الدوران، الاهتزاز

الانتقالات الالكترونية: مدار، التعادل، المدار، الداخلي

اللف الذاتي

● **تفاعل الأشعة مع المادة:**

يتفاعل المتجه (الشعاع) الكهربائي (Electrical Vector) مع الذرة أو الجزيء الذي يشكل المادة أو الوسط. وتعتمد طبيعة التفاعل على خصائص المادة، بناء على ذلك فإن الأشعة يمكن أن تنفذ أو تمتص أو تنعكس أو تتبعثر.

١ ـ نفاذية الأشعة: (Transmission of Radiation)

تتلخص عملية تفاعل الأشعة مع المادة في حالة نفاذية هذه الأشعة بتغير حقلها الكهربائي والذي يؤدي إلى تغير في الحركة الموجية للإلكترونات المربوطة في الذرة أو الجزيء. وبناء على ذلك فإنه ينجم استقطاب دوري للجزيء تتراوح مدته بين $١٠^{-١٤}$ إلى $١٠^{-١٥}$ من الثانية، يعود بعدها الجزيء أو الذرة إلى الحالة المستقرة (Ground State).

ولا تؤدي عملية نفاذية الأشعة إلى نقل الطاقة إلى المادة بصورة دائمة، وبالتالي فإن تردد الأشعة لا يتغير قبل وبعد مرورها من المادة. وإنما يؤدي إلى تباطؤ الأشعة داخل المادة، وعلى هذا الأساس يمكن اعتبار نفاذية الأشعة عبر مادة ما على أنها عملية تتضمن ذرات أو أيونات أو جزيئات في حالة اهتزازية تمر عبرها الأشعة. في هذا المجال يمكن تعريف معامل أو قرينة الانكسار (Refractive index) الوسط على أنه قياس لتفاعل الأشعة النافذة مع هذه المادة:

$$n_i = \frac{c}{v_i}$$

حيث تمثل n_i قرينة انكسار المادة (i)

v_i سرعة الأشعة في المادة (i)

c سرعة الأشعة في الفراغ.

وبناء على ما سبق، فإنه من المتوقع أن تمر الأشعة من المادة المستقطبة وتتبعثر في جميع الاتجاهات، ولكن من الملاحظ أنه بسبب تداخل الأشعة وعندما تكون جزيئات المادة صغيرة، فإنه لا يحدث أي تبعثر للأشعة. أما في حالة

الجزيئات الكبيرة للمادة (بوليمرات ـ Polymers) فإن جزءاً من الأشعة يتبعثر نتيجة تفاعله مع المادة.

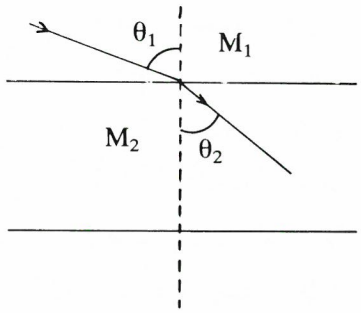
٢ ـ تبعثر الأشعة: (Dispersion of Racdiation)

إن عملية تبعثر الأشعة هي تغير قرينة الانكسار بتغير تردد أو طول موجة الأشعة. وبصورة عامة، يتم التبعثر العادي عندما تزداد قرينة الانكسار بازدياد تردد الأشعة، عند تردد معين للأشعة.

وتعتبر عملية تبعثر الأشعة مهمة جداً عند اختيار المواد التي تستخدم في الأجهزة الضوئية، حيث إنه من المفضل أن يكون التبعثر عادياً في مجال معين من التردد، بحيث لا تمتص المادة أي جزء من الأشعة الواردة، خاصة في صناعة العدسات الضوئية، حيث إنه من المفضل أن تكون قرينة الانكسار ثابتة بقدر الإمكان. ومن جهة أخرى، فإنه يفضل استخدام المادة ذات قرينة الانكسار المرتفعة والتي تعتمد على تردد الأشعة في صناعة المواشير (Prisms).

٣ ـ انكسار الأشعة: (Refraction of Radiation)

عندما تمر الأشعة من وسط ذي كثافة معينة إلى وسط آخر ذي كثافة مختلفة، يحدث تغير مفاجىء في مسار هذه الأشعة نتيجة سرعة انتشارها المختلف في الوسطين، وتسمى هذه العملية بانكسار الأشعة كما هي موضحة في الشكل التالي:



والعلاقة التي تصف مسار الأشعة في وسطين مختلفين هي:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{v_1}{v_2}$$

حيث تمثل: θ_1 زاوية ورود الأشعة

θ_2 زاوية صدور الأشعة

n_1 قرينة انكسار الوسط M_1

n_2 قرينة انكسار الوسط M_2

v_1 سرعة انتشار الأشعة في الوسط M_1

v_2 سرعة انتشار الأشعة في الوسط M_2

فإذا كان الوسط الأول هو الفراغ (Vacuum)، بحيث $n_1 = 1$ و $v_1 = c$ فإن:

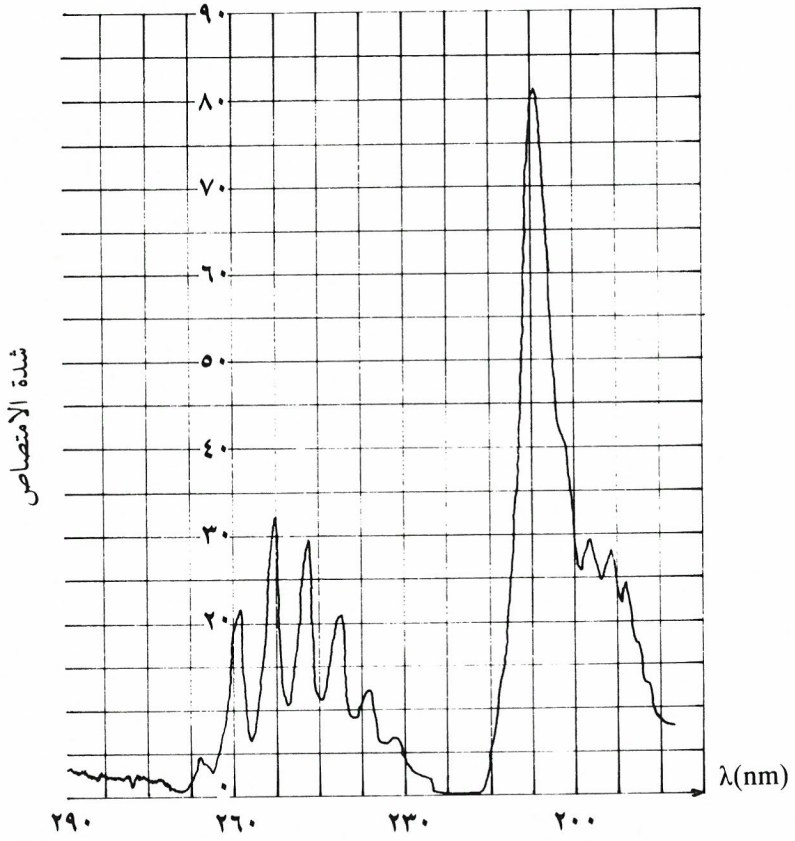
$$n_2 = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2}$$

٤ ـ امتصاص الأشعة:

عندما تمر الأشعة متعددة التردد في طبقة شفافة من المادة في إحدى الحالات الغازية أو السائلة أو الصلبة، فإن هذه المادة تمتص جزءاً من هذه الأشعة ذات التردد المعين. ويحدث امتصاص الأشعة من قِبَل الذرة أو الجزيء الذي يشكل المادة إذا كان فرق الطاقة بين مستويات طاقة الالكترونات الخارجية في الذرة أو الجزيئات مساوياً إلى طاقة الأشعة ($\triangle E = h\nu$). بناء على ذلك، فإن الذرة أو الجزيء تصبح في الحالة المهيجة (Excited state) بعد امتصاصه للأشعة، ومن ثم تعود إلى حالتها المستقرة (Ground state) بعد فترة قصيرة من الزمن تقدر بحوالي $١٠^{-٨}$ ثانية أو أقل، وتصدر الأشعة ثانية على شكل حرارة، أو ينجم عنها حدوث تغيرات أو تفاعلات كيميائية تسمى بالتفاعلات الفوتوكيميائية (Photochemical reaction). وأحياناً يكون طول الأشعة الصادرة عن عملية الامتصاص أطول من الأشعة الممتصة (طاقة أقل) كما في عمليات الفلورة (Fluorescence) أو التفسفر (Phosphorescence).

وحيث تعتبر مستويات الطاقة والفرق بينها من خصائص الذرة أو الجزيء، لذا فإن عملية امتصاص الأشعة تؤدي إلى الحصول على معلومات

مهمة عن خصائص المادة والذرات المكونة لها وطبيعتها، حيث يتم قياس امتصاص مادة ما للأشعة برسم المنحنى البياني الذي يعطي شدة الأشعة الممتصة تبعاً لتغير طول موجتها بوحدات النانومتر (١ ن م = ١٠$^{-٩}$ م) ويسمى بطيف الامتصاص (Absorption spectrum). ويوضح الشكل أدناه طيف امتصاص البنزين في مجال الأشعة البنفسجية (Ultra violet).



شـــكل
طيف امتصاص البنزين

ويعتمد طيف الامتصاص بصورة عامة على تركيب الجزيء، وحالته الفيزيائية والوسط المحيط به في حالة وجود روابط كيميائية أو قوى الكترونية بين جزيئات المادة، لذا يمكن تحديد نوعين من طيفي الامتصاص:

١ ـ الامتصاص الذري: (Atomic Absorption)

عندما تتعرض مادة تكون في حالتها الذرية مثل الصوديوم أو الزئبق لأشعة متعددة التردد في مجال فوق البنفسجي والمرئي، فإن المادة لا تمتص إلا جزءاً صغيراً من هذه الأشعة بسبب العدد المحدود من مستويات الطاقة الذرية التي تسمح بامتصاص الأشعة. ويحدث الامتصاص عندما ينقل الالكترون الخارجي، مثل الالكترون (3s) في ذرة الصوديوم، إلى مستوى طاقة أعلى نتيجة امتصاصه كم طاقة (فوتون) مساوياً لفرق الطاقة بين المدار المستقر والمدار الفارغ الذي ينتقل إليه الالكترون مثل (3p)، ويكون العدد الموجي في هذه الحالة مساوياً: ١,٦٩٧ × ١٠^٤ سم^-١. وبناء على ذلك، فإن بخار الصوديوم يعطي طيف امتصاصي في اللون الأصفر البراق عند قيمة (٥٨٩,٣ نم) نظراً لكون فرق الطاقة بين المدار الخارجي المملوء (Homo) والمدار الفارغ (Lumo) يقع في مجال الأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية، وتستخدم هذه الأشعة بصورة عامة في دراسة طيف امتصاص الذرات أو الجزيئات.

وتكون طاقة الأشعة السينية مرتفعة بشكل يؤدي إلى تأين الذرات أو الجزيئات نتيجة نزع الالكترونات الخارجية كلية.

٢ ـ الامتصاص الجزيئي: (Molecular Absorption)

بصورة عامة، فإن الامتصاص الجزيئي يكون أكثر تعقيداً من طيف الامتصاص الذري بسبب وجود العديد من مستويات الطاقة الجزيئية التي يمكن أن ينتقل إليها الالكترون ويصبح الجزيء بحالة مهيجة، حيث تتألف طاقة الجزيء الكلية من الطاقة الالكترونية ($E_{electronic}$) والطاقة الاهتزازية ($E_{vibrational}$) وطاقة الدوران ($E_{rotational}$)، حيث أن مجموع الطاقة (E_T) = يساوي

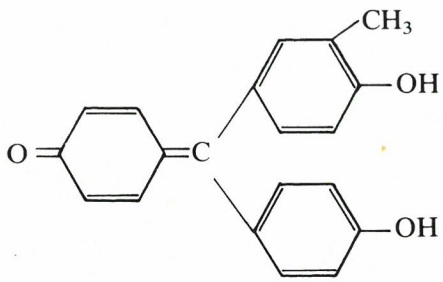
$$E_T = E_{elect.} + E_{vib.} + E_{rot.}$$

ويساوي فرق الطاقة بين مستويين الكترونيين ألف مرة فرق الطاقة بين مستويين اهتزازيين ومليون مرة تقريباً فرق الطاقة بين مستويين دورانيين، لذلك فإننا نجد العديد من مستويات الطاقة الاهتزازية والدورانية بين مستويين للطاقة

الالكترونية. هذا مع العلم بأنه في حالة الذرات فإن مستويات الطاقة تكون كلها إلكترونية، حيث لا توجد طاقة اهتزازية أو دورانية. ويلزم لتهييج الجزيء من مستوى طاقة إلكتروني إلى آخر، ويلزم استعمال الأشعة فوق البنفسجية أو الأشعة المرئية، بينما في حالة مستويات الطاقة الاهتزازية فإنه يلزم استعمال الأشعة تحت الحمراء بحدود من ١٠٠٠ إلى ١٥٠٠٠ نانومتر، بينما يلزم استعمال الأشعة الموجية الدقيقة (Microwave) والتي يتراوح طولها من 10^{4} إلى 10^{5} نانومتر لدراسة مستويات الطاقة الدورانية.

الأصبـــاغ DYES

لقد اهتم الإنسان منذ قديم الزمان بالمواد الملونة الموجودة في الطبيعة، وسعى إلى استخلاصها واستخدامها في حاجاته المختلفة. وحيث أن معظم الأصباغ الطبيعية لا يمكن استخدامها مباشرة لصباغة المنسوجات المختلفة، فلقد استخدمت بعض المثبتات من أجل هذا الغرض. وعلى سبيل المثال فلقد استخدمت الأملاح المعدنية كمثبتات منذ ألفي عام قبل الميلاد. وخلال تلك الفترة كان صبغ الإنديجو معروفاً في بلاد الهند ومصر، والعديد من البلدان الأخرى. وكان هذا الصبغ يستخرج من أوراق عائلة نباتية تعرف باسم إنديجوفيرا. ولقد ازدهرت صناعة استخلاص الأصباغ من المصادر الطبيعية حتى أواخر القرن التاسع عشر حيث بدأ اصطناع الأصباغ بكميات كبيرة. ويعتبر حمض الروزاليك واحداً من أوائل الأصباغ الاصطناعية الذي تم تحضيره بواسطة العالِم رانج عام ١٨٣٤، وذلك عن طريق أكسدة حمض الكاربوليك.



صبغ الروزاليك

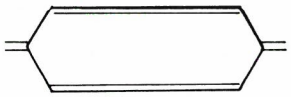
ولكن البداية الحقيقية لصناعة الأصباغ تؤرخ بعام ١٨٥٦ حين استطاع العالم الانجليزي ويليام هنري بيركن إنتاج أول صبغ صناعي وهو «الموفين». وتبع ذلك اصطناع العديد من الأصباغ الاصطناعية، وتم عام ١٨٦٥ إنتاج أول صبغ آزو مهم وهو صبغ «بُني بسمارك» (Bismark Brown).

ويُعرف الصبغ بأنه مادة ملونة يمكن استخدامها في المحاليل أو كمعلق لإضفاء لون على مادة أخرى، والتي غالباً ما تكون نسيجاً أو أليافاً نباتية، ولكن يمكن أن تكون ورقاً أو جلداً أو شعراً أو فروا أو مادة لدنة أو شمعاً أو طعاماً.

وهناك علاقة أساسية بين التركيب الكيميائي للصبغ ولونه وتعرف هذه العلاقة «بنظرية اللون والتكوين». ولقد بدأت تباشير هذه النظرية تتضح حينما لاحظ كل من العالِمين الألمانيين جريبي وليبرمان (Graebe and Liebermann) عام ١٨٦٨، بأن جميع الأصباغ المعروفة آنذاك تفقد لونها بعد اختزالها، ومن هنا فلقد ربط هذان العالمان بين اللون ووجود روابط غير مشبعة في جزيئات الصبغ. ولقد طور العالم ويت (Witt) عام ١٨٧٦ هذه الملاحظة بأن أوضح بأن اللون في المركبات العضوية يرتبط بوجود مجموعات معينة في جزيئاته أطلق عليها اسم «حاملة اللون» (Chromophores). ومن أمثلة هذه المجموعات، مجموعات النيترو، والنيتروز، والآزو، والإيثيلين والكربونيل، وجميعها تحتوي على روابط غير مشبعة. ولقد أطلق ويت اسم «مُولّد الصبغ» (Chromogene) على المركبات المحتوية على هذه المجموعات. ولقد أوضح كذلك بأن هذه المركبات رغم أنها ملونة، إلا أنها لا تصلح للاستخدام كأصباغ إلا إذا احتوت على مجموعة أخرى قاعدية أو حمضية مثل مجموعات الأمينو، وأحادي ألكيل الأمينو، وثنائي ألكيل الأمينو والهيدروكسيل والميثوكسيل، والتي تزيد من قوة اللون في المركب. لذا أطلق على هذه المجموعات اسم «مُعَمِقات اللون» (Auxochromes). ويلاحظ أن العامل المشترك بين هذه المجموعات كلها هو احتواؤها على زوج طليق من الالكترونات على ذرة النتروجين أو الأكسجين.

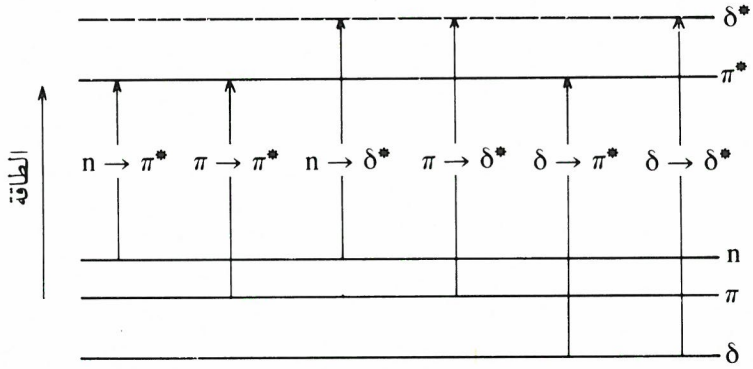
ولقد كان التطور الرئيسي التالي في هذه النظرية هو ما أسماه العالِـم

آرمسترونج (Armstrong) عام ١٨٨٨ «بنظرية الكينونويد»، حيث أوضح أن معظم الأصباغ يمكن أن تكون على شكل كينونويد، وأن هذا الشكل هو المسؤول عن اللون، ويلاحظ أن مثل هذا الشكل يوجد في حمض الروزاليك الذي سبق الإشارة إليه. ولقد تم بعد ذلك الكثير من المحاولات للإضافة لهذه



شكل كينونويد

النظرية، ولكن بقيت المحاولات مبعثرة ومبنية على الملاحظة، إلى أن بدأ استخدام «نظرية المدارات الجزيئية» والتي يمكن إيجازها على النحو التالي: إن أي جزيء يحتوي على مجموعة من مستويات الطاقة، وبإمكانه أن يكتسب الطاقة أو يفقدها على خطوات تقابل الفروق في مستويات الطاقة فيه. وحسب قوانين ميكانيكية الكم، فإن طاقة الإلكترون يمكن أن يكون لها قيم محددة تتناسب مع المدارات التي يشغلها. ويتكون المدار الجزيئي من تشابك المدارات الخارجية للذرات المكونة له، ويلاحظ أن هناك أنواعاً مختلفة من هذه المدارات الجزيئية، لكل منها شكل وحجم وطاقة مميزة. ويعبر عن هذه الأنواع بالرموز سيجما (δ)، سيجما* (δ^*)، وباي (π) وباي* (π^*). أما المدارات الذرية غير القادرة على الترابط فإنها تعرف بالمدارات غير المترابطة ويرمز لها بالرمز (n). ويمكن تمثيل مستويات الطاقة الالكترونية في الجزيئات البسيطة على النحو التالي:



ترتيب مستويات الطاقة الالكترونية

وحين تمتص الذرات طاقة محددة من الضوء لها طول موجة معينة، فإن الالكترونات تنتقل من مدار إلى آخر، نظراً لاكتسابها كمية من الطاقة. ويلاحظ أن الانتقال من المدار (n) إلى المدار (π^*) يؤدي لظهور حزم امتصاص طيفية عند طول موجة أعلى من الانتقال من المدار (π) إلى المدار (π^*) أو من المدار (δ) إلى المدار (δ^*). إن مثل هذا الأمر يصبح أكثر تعقيداً عند النظر إلى جزيئات الأصباغ التي تحتوي على العديد من الروابط غير المشبعة والإلكترونات الطليقة وغير المرتبطة. ويمكن التعبير عن العلاقة بين كمية الطاقة التي يمتصها الجزيء وطول الموجة للضوء الممتص كما يلي:

$$\triangle E = \frac{hc}{\lambda}$$

($\triangle\epsilon$) = فرق الطاقة بين مدارين جزيئين

h = ثابت بلانك

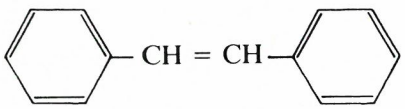
c = سرعة الضوء

λ = طول موجة الإشعاع المسبب للانتقال.

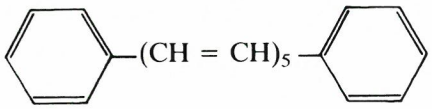
ومن الناحية التجريبية، فلقد وُجد أن كمية الطاقة اللازمة لإثارة الإلكترونات غير المرتبطة أقل من تلك اللازمة لإثارة الإلكترونات في رابطة باي (π)، وهذه بدورها أقل من الطاقة اللازمة لإثارة إلكترونات في رابطة سيجما (δ). من هنا يمكن القول أن نظرية ويت الخاصة «بحامل اللون ومعمق اللون» في الأصباغ، يمكن تفسيرها على أساس من نظرية المدارات الجزيئية، حيث يحتوي «حامل اللون» على روابطة مزدوجة بها إلكترونات باي، ويحتوي «معمق اللون» على زوج أو أكثر من الالكترونات غير المرتبطة (n)، وكلا هذين النوعين من الإلكترونات يمكن إثارتهما بسهولة عند امتصاص الطاقة من الضوء.

بالإضافة للنظرية السابقة هناك إمكانية لتفسير العلاقة بين اللون والتركيب الكيميائي على أساس مفهوم «الرنين». فلقد لوحظ أن بعض المركبات تمتص في منطقة الأشعة فوق البنفسجية، وأن زيادة عدد الروابط المزدوجة

المترافقة تؤدي إلى ظهور لون للمركبات، مما يدل على أنها أصبحت تمتص في منطقة الضوء المرئي. وبشكل عام فإن زيادة عدد هذه الروابط المزدوجة والمترافقة تؤدي إلى نقصان الفرق بين طاقة الإلكترونات في حالتها المستقرة وطاقتها في حالتها المثارة. ويعزى ذلك إلى أن هذه الجزيئات تكتسب ثباتاً من خلال «الرنين». لذا فإن درجة الثبات تزداد بزيادة طول النظام غير المشبع المترافق.

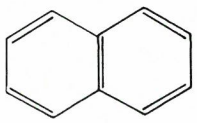


لا لـون له
(λ = 319 nm)

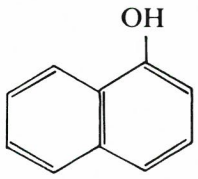


برتقـالي
(λ = 424 nm)

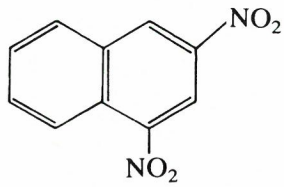
وهناك أهمية خاصة لدراسة أثر المستبدلات على لون المركبات المحتوية على نظام مترافق، وخاصة في مجال الأصباغ. ويمكن إيضاح ذلك من خلال ملاحظة بعض المـركبـات. فعـلى سبيـل المثـال فـإن المـركب (٢، ٤ ـ ثنـائي نيترو ـ ١ ـ نفثول) يعتبر صبغاً جيداً للصوف والحرير ويسمى صبغ «أصفر مارتيوس».



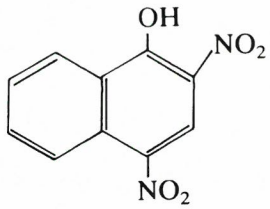
نفثالين
لا لون له



١ ـ نفثول
لا لون له

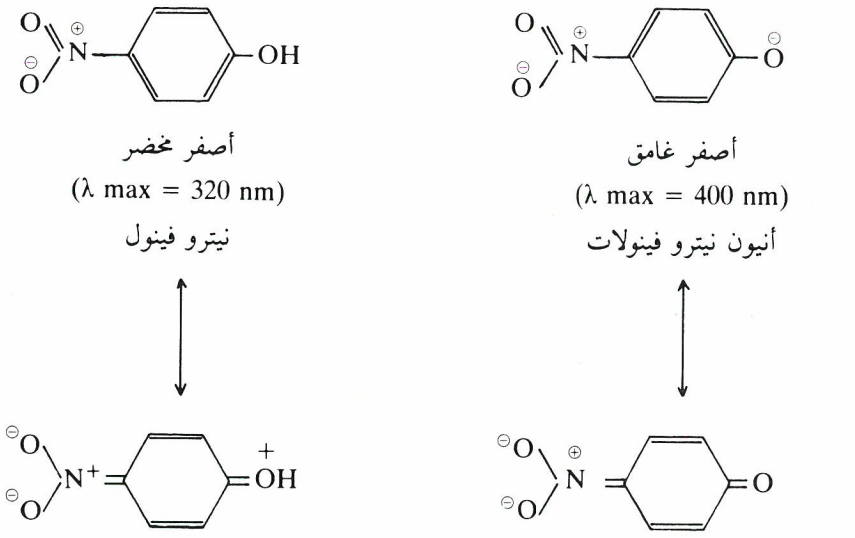


٢، ٤ ـ ثنائي نيترو ـ نفثالين
أصفر باهت



أصفر مارتيوس

ويلاحظ هنا أن جزيء النفثالين نفسه وكذلك جزيء (١ ــ نفثول) لا لون لهما، حيث يمتصان فقط في منطقة الأشعة فوق البنفسجية. أما المركب (٢، ٤ ــ ثنائي نيترونفثالين) فلونه أصفر باهت حيث بدأ الامتصاص في أول منطقة الأشعة المرئية. أما أصفر مارتيوس فيمتص في منطقة الأشعة المرئية، وهو صبغ حقيقي. وإذا أمعنا النظر في هذه المركبات المختلفة وجدنا أن الاختلاف بينها هو في وجود المستبدلات أو عدم وجودها، وكذلك في نوعية هذه المستبدلات. ويمكن القول أن جزيء النفثالين وكذلك مجموعتي النيترو هي من «حملة اللون» وأن مجموعة الهيدروكسيل هي «معمقة اللون»، وأن اجتماعها في جزيء واحد أدى إلى تلونه. ويمكن تفسير ذلك بأن وجود هذه المجموعات المحتوية على روابط مزدوجة أو أزواج من الإلكترونات غير المرتبطة يمكن أن يؤدي إلى زيادة في ظاهرة الرنين في الجزيء المحتوي عليها. ويظهر هذا الأثر في أوضح صوره عند تواجد مجموعة مانحة للإلكترونات وأخرى جاذبة لها على نفس الجزيء. ولإيضاح ذلك يمكن سياق المثل التالي:



ويتضح من هذا المثال أن وجود مجموعة النيترو (الساحبة للإلكترونات) ومجموعة الهيدروكسيل (المانحة للإلكترونات) يؤدي إلى ظهور لون في جزيء

(بارا ـ نيتروفينول)، وأن هذا اللون يزداد وضوحاً في (أنيون بارا نيتروفينولات)، وذلك لأن هذا الأنيون له قدرة أكبر على الرنين من الجزيء المتعادل نفسه، نظراً لسهولة انسياب الإلكترونات في حالة الأنيون.

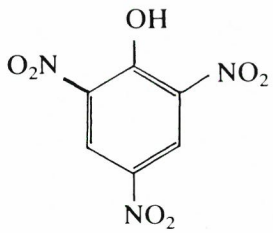
● **تقسيم الأصباغ:**

هناك طريقتان لتقسيم الأصباغ بهدف دراستها وهما:

أولاً ـ التقسيم على أساس التركيب الكيميائي:

١ ـ أصباغ النيترو: (Nitro Dyes)

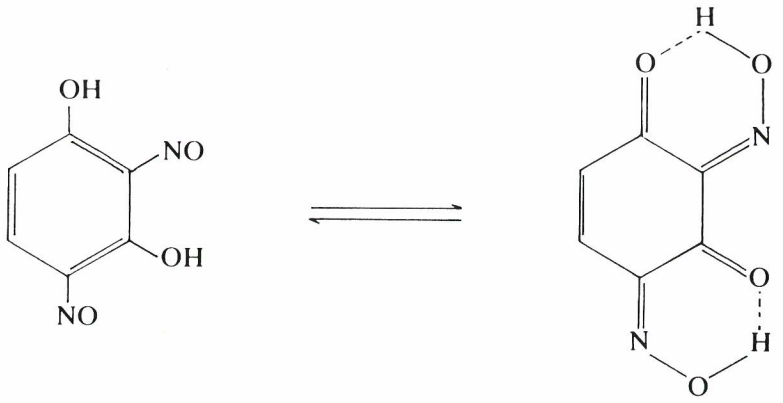
وهي تحتوي على مجموعة النيترو التي تكون «حامل اللون»، ومجموعة الهيدروكسيل التي تلعب دور «معمق اللون». ومن أمثلة هذه المجموعة حمض البكريك:



حمض البكريك

٢ ـ أصباغ النيتروزو: (Nitroso Dyes)

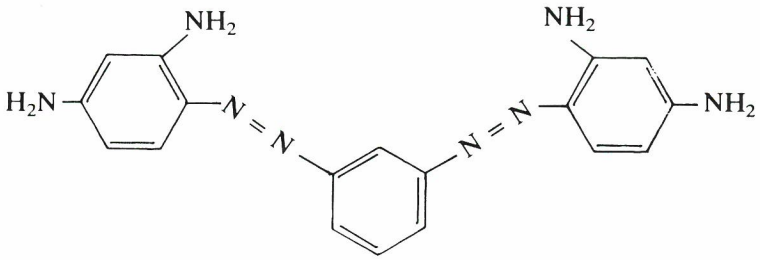
ويكون هناك حامل اللون هو مجموعة النيتروزو، أما معمق اللون فهو مجموعة الهيدروكسيل. ومن أمثلتها صبغ أخضر ثابت ـ صفر (Fast Green-0):



٣ ـ أصباغ آزو: (Azo Dyes)

ويعتبر هذا القسم أكبر أنواع الأصباغ على الإطلاق وأكثرها استخداماً وإنتاجاً حيث يشكل حوالي (٦٠٪) من كمية الأصباغ الكلية المنتجة صناعياً. ويتميز باحتوائه على مجموعة آزو واحدة على الأقل كحامل للون بالإضافة إلى معمق اللون الذي يتمثل في واحدة أو أكثر من مجموعات الأمينو والألكيل أمينو والهيدروكسيل والألكوكسيل. ويمكن تقسيم أصباغ آزو إلى الأنواع التالية:

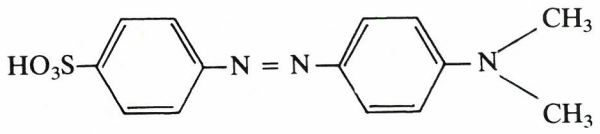
(أ) **أصباغ آزو القاعدية: (Basic azo dyes)**: وتحتوي على مجموعات الأمينو أو ألكيل الأمينو كمعمق للون. ومن أمثلتها «بُني بسمارك» (Bismark Brown G):



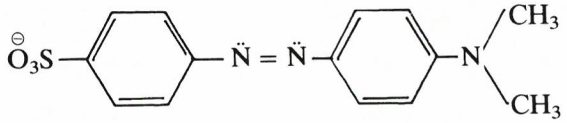
بني بسمارك

(ب) **أصباغ آزو الحمضية: (Acidic azo dyes)**: وتحتوي على واحدة

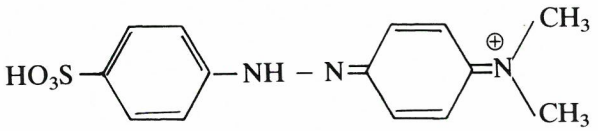
أو أكثر من مجموعة حمض سلفونيك، ومن أمثلتها صبغ الميثيل البرتقالي، والذي يستخدم كدليل في عمليات المعايرة، حيث يكون برتقالي اللون في الوسط القلوي وأحمر اللون في الوسط الحمضي، وذلك نظراً لاختلاف تركيبه في كل من الوسطين.



الميثيل البرتقالي

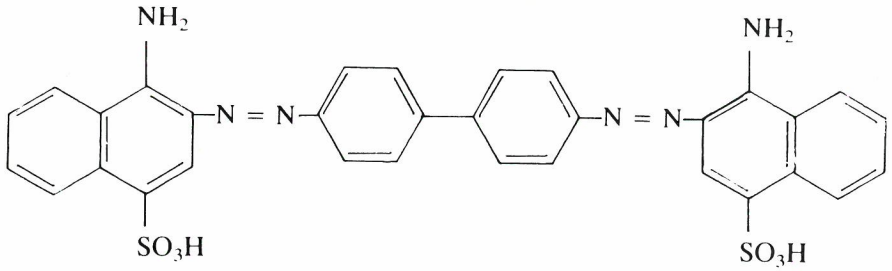


الميثيل البرتقالي في الوسط القلوي (برتقالي)



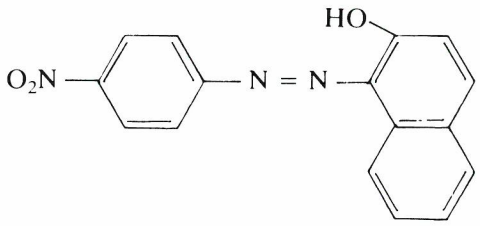
المثيل البرتقالي في الوسط الحمضي (أحمر)

(جـ) أصباغ آزو المباشرة: (Direct azo dyes): وتتميز هذه الأصباغ بقابليتها لصباغة الأنسجة مباشرة دون استخدام مثبتات. ومن أمثلتها أحمر كونجو (Gongo Red)، والذي يتميز بأن له جزيئاً به قدر كبير من الترافق في نظامه، ويحتوي على مثبتات للون بعضها قاعدية وبعضها حمضية، وتشكل الأخيرة الجزء الذي يساعد على ذوبان الصبغ في الماء في وسط قلوي، حيث تتكون أملاح السلفونيك القابلة للذوبان.



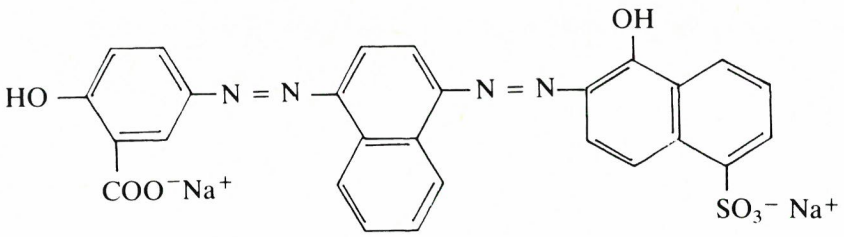
أحمر كونجو

(د) أصباغ آزو المتأصلة (إنجرين): (Ingrain azo dyes) وهي فصيلة من أصباغ آزو التي لا تذوب في الماء وتعرف أيضاً بأصباغ أزويك. ونظراً لعدم قابليتها للذوبان في الماء، يتم تحضيرها على القماش أو الألياف المراد صبغها مباشرة، وعندها تبقى مثبتة على هذا القماش نظراً لعدم إمكانية غسلها بالماء. ويتم هذا التحضير بغمس القماش المراد صبغه في مكونات هذا الصبغ على التوالي:



انجرين

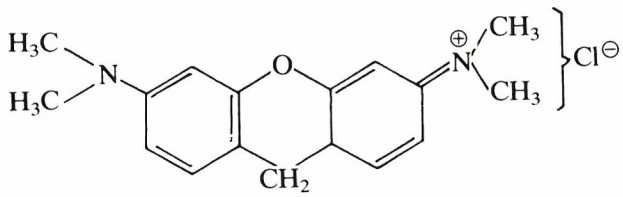
(هـ) أصباغ آزو المرسخة: (Mordant azo dyes) عند استخدام هذا النوع من الأصباغ يتم ترسيخها باستخدام بعض المرسخات الكيميائية والتي من أشهرها معدن الكروم، الذي يشكل قنطرة تربط بين جزيئات المادة التي يراد صبغها وجزيئات الصبغ، وذلك بهدف تثبيت الصبغ على النسيج أو الألياف. ومن أمثلة هذا النوع صبغ «الجوهرة السوداء» (Diamond Black F):



الجوهرة السوداء

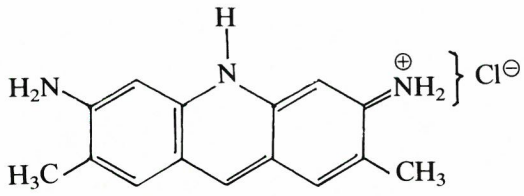
٤ ـ أصباغ كاتيونية : **(Cationic dyes)**

(أ) أصباغ زانثين : تعتبر مادة الزانثين نفسها هي الممثل المثالي لهذه الفئة من الأصباغ، والتي عند أكسدتها تكون الزانثون، ومن أمثلة هذه الفئة صبغ بايرونين (Pyronine G) :



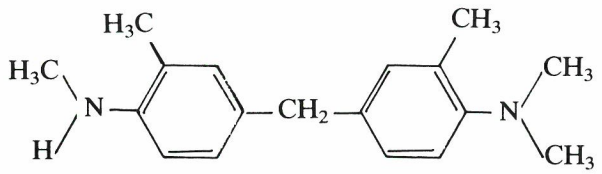
بايرونين

(ب) الأصباغ الحلقية غير المتجانسة : (Heterocyclic dyes) : تشتمل هذه المجموعة على عدد كبير من الأصباغ، ومن أمثلتها تلك التي تحتوي على مجموعة الأكريدين، التي تتميز بلونها الأصفر البرتقالي. وهي أصباغ قاعدية تستخدم في صباغة الأنسجة القطنية والحريرية والجلود، ومن أمثلتها صبغ أصفر الأكريدين (Acridine Yellow) :



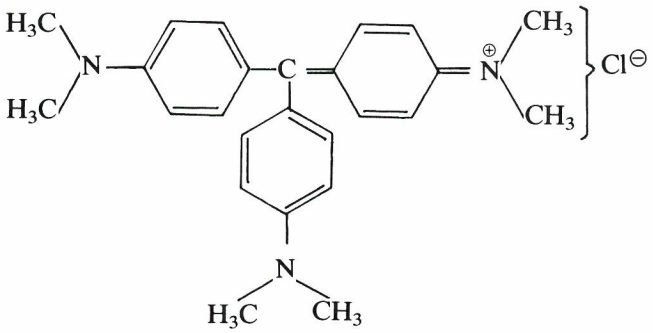
أصفر الأكريدين

(جـ) أصباغ ثنائي فنيل الميثان: (Diphebyl methane dyes) ومن أمثلتها صبغ أُورامين ــ ج (Auramine G):



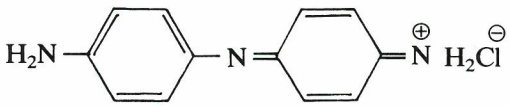
أورامين ج ــ (Auramine G)

(د) أصباغ ثلاثي فنيل الميثان: (Triphenyl methane dyes) ويمثل هذه المجموعة صبغ كريستال البنفسجي (Crystal violet):



كريستال البنفسجي

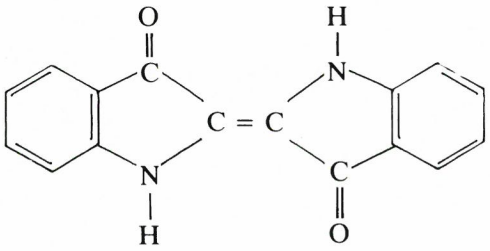
(هـ) أصباغ ثنائي فنيل الأمين (Diphenyl amine dyes) ومن أمثلة هذه المجموعة صبغ أزرق الفينيلين (Phenylene Blue):



أزرق الفينيلين

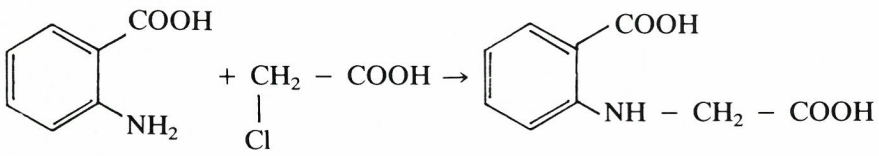
٥ ـ أصباغ الراقود: (Vat Dyes)

ويعتبر صبغ الإنديجو واحداً من أمثلة هذه المجموعة المهمة من الأصباغ والتي تتميز بثباتها وعدم ذوبانها في الماء. وعند استخدامها في الصباغة تحول إلى الحالة القابلة للذوبان في الماء، ويصبغ فيها النسيج، ثم تعرض للهواء فتتأكسد وتتحول إلى التركيب غير القابل للذوبان. وكان صبغ الإنديجو يحضر عن طريق إستخلاصه من بعض النباتات مثل الإنديجوفيرا، ولكنه أمكن بعد ذلك تحضيره اصطناعياً بطرق مختلفة.

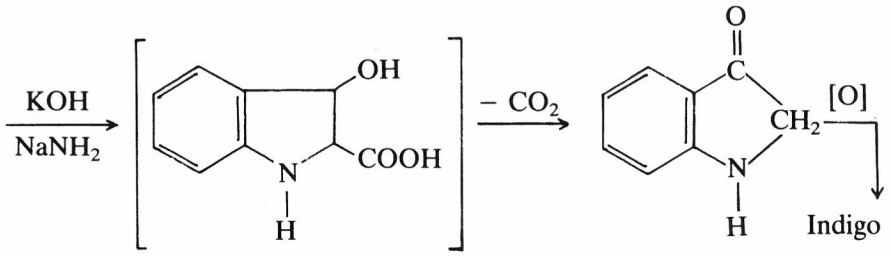


صبغ الانديجو

● **طريقة لتحضير الإنديجو:**



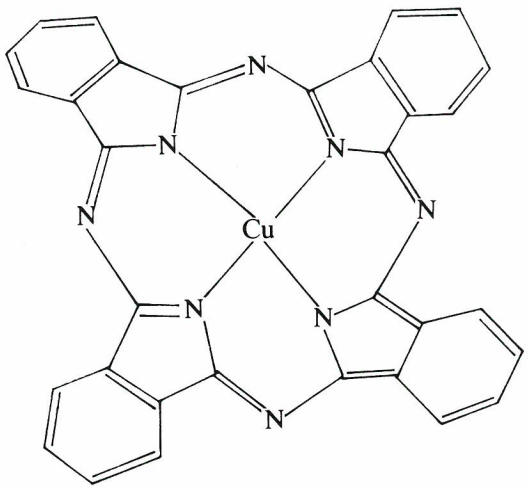
حمض انثرانيليك ألفا ـ كلور حمض الخل فنيل جلايسين ـ أورثو ـ حمض كربوكسيليك



حمض اندوكسيليك اندوكسيل انديجو

٦ ـ أصباغ الفثالوسيانين: (Phthalocyanine Dyes)

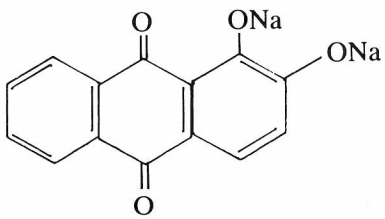
تعتبر نواة رباعي بنزوبورفيرازين واحدة من أحدث «حاملات اللون»، وتشكل الأساس لمركبات الفثاليوسيانين. ولقد أمكن بواسطة هذه الأصباغ الحصول على أكثر ألوان الأزرق والأخضر بريقاً. ويلاحظ أن العديد من مركبات الفثالوسيانين قد تم معدنتها مثل صبغ أزرق ١٥ (CI Pigment Blue 15) أو فثالوسيانين النحاس. ولقد تمكن الكيميائيون من اصطناع العديد من أصباغ الفثالوسيانين ذات الاستخدامات المختلفة.



فثالوسيانين النحاس

٧ ـ أصباغ الانثراكينويد: (Anthraquinoid Dyes)

وهي أصباغ تتميز باحتوائها على جزيء الأنثراكينون ومن أشهر أمثلتها صبغ الأليزارين



الأليزارين

ثانياً ـ التقسيم على أساس طريقة الاستخدام:

١ ـ الأصباغ القاعدية: (Basic Dyes)

وهي أملاح ملونة لقواعد عضوية لها قابلية للذوبان في الماء، وليس لها قابلية عالية للثبات على الأنسجة القطنية، ومن أجل ذلك يعامل النسيج القطني بمادة لها القدرة على الإمساك بهذا الصبغ وتثبيته على ألياف النسيج، وتسمى هذه المواد بالمثبتات، وتتميز هذه المجموعة من الأصباغ بمظهرها البراق وقلة ثباتها للضوء.

٢ ـ الأصباغ الحمضية: (Acid Dyes)

وهي مركبات ملونة قابلة للذوبان في الماء، وذلك بسبب وجودها على شكل أملاح حمض السلفونيك، ولها ميل لصباغة الألياف البروتينية في حوض ضعيف الحموضة، وتشتمل على العديد من أنواع الأصباغ التي سبق ذكرها مثل أصباغ آزو وانثراكينون وغيرها. ويلاحظ أنها لا تستخدم بشكل عام لصباغة الألياف السيليلوزية.

٣ ـ الأصباغ المتعدنة: (Mordant-premetallized-dyes)

هناك العديد من الأصباغ الحمضية التي يمكن أن تكون متراكبات مع بعض العناصر مثل الكروم. ويمكن إدخال هذا المعدن أثناء عملية الصباغة ليربط ما بين الصبغ والألياف، أو أن يكون المعدن قد ربط مع الصبغ قبل الصباغة. وهناك الآن الكثير من الأصباغ المحضرة كمتراكبات مع بعض المعادن التي من أهمها الكروم والنحاس والكوبالت، والتي يمكن استخدامها مباشرة لصباغة الألياف. وتتميز هذه الأصباغ المعدنية بأنها تزيد من مقاومة الألياف المصبوغة للتبلل. ولا تقتصر هذه الأصباغ المعدنية على بعض أنواع الأصباغ الحمضية بل تتعداها أيضاً إلى الأصباغ القاعدية والتي تستخدم في صباغة الألياف السليلوزية. ونظراً لوجود المعدن الذي يربط بين الصبغ والألياف سميت هذه بالأصباغ غير المباشرة.

٤ ـ الأصباغ المباشرة: (Direct dyes)

وهي الأصباغ التي يمكن استخدامها لصباغة الألياف القطنية مباشرة ودون الحاجة لاستخدام أي معدن تثبيت، وهي في هذا تختلف عن الأصباغ غير المباشرة أو المعدنة والتي سبق الإشارة إليها. وتنتمي أفراد هذه العائلة إلى مجموعة أصباغ آزو ذات الوزن الجزيئي العالي، والمحتوية على مجموعات حمض السلفونيك، التي تساعد على الذوبان في الماء. وتعتبر هذه المجموعة من أهم أنواع الأصباغ المستخدمة في صباغة الألياف القطنية، ولأفرادها مدى واسع من الألوان والخواص ودرجات الثبات، ومن أهم أفراد هذه المجموعة صبغ أحمر الكونجو.

٥ ـ أصباغ النفثول (آزويك): (Naphthol / Azoic dyes)

هي مركبات آزوية يتم تكوينها على الألياف، وذلك بمعالجة هذه الألياف في محلول مائي قلوي من المركب الفينولي (النفثولي)، ومن ثم غمسه في حوض آخر به محلول ملح الديازونيوم، وبذلك يتم التزاوج بين المركب الفينولي وملح الديازونيوم على الألياف نفسها وتبقى ثابتة عليها، ولا يمكن غسلها نظراً لعدم احتوائها على المجموعات التي تساعد على الذوبان في الماء.

٦ ـ أصباغ الكبريت: (Sulfur / Sulfide dyes)

تحضر هذه الأصباغ عن طريق صهر الكبريت أو كبريتيد الصوديوم مع مشتقات الهيدروكربونات الحلقية الأمينية أو المحتوية على مجموعة نيترو. ويمكن استخدام هذه الأصباغ في محاليل قلوية مختزلة لصباغة الألياف السيليلوزية. لذا يستخدم كبريتيد الصوديوم للقيام بعملية الاختزال. ومن هنا يمكن تشبيه هذه المجموعة من الأصباغ بأصباغ الراقود من حيث أنها تستخدم عن طريق عملية أكسدة واختزال.

٧ ـ الأصباغ المنتشرة أو المنبثة: (Disperse dyes)

هي واحدة من مجموعات الأصباغ المهمة المستخدمة في صباغة الألياف الاصطناعية ونصف الاصطناعية مثل بولي ستايرين وأسيتات السليلوز. ويلاحظ

أن هذه الأصباغ لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في الألياف. ويتم ذلك عن طريق انتشارها ودخولها إلى الألياف عن طريق الفتحات الجدارية، حيث تتجمع داخل الألياف وتذوب في مادتها. ويعتمد مقدار الانبثاث على حجم الفتحات الجدارية للألياف.

٨ ـ أصباغ الراقود: (Vat dyes)

هي مركبات غير قابلة للذوبان في الماء، يمكن تحويلها بواسطة مادة مختزلة إلى مادة قابلة للذوبان في الماء، ولها قابلية لصباغة السيليلوز. ويمثل الإنديجو هذه المجموعة حيث يمكن اختزاله في وسط قلوي ليتحول إلى «المركب الأبيض»، الذائب في الماء، حيث يمكن معاملة ألياف السيليلوز بهذا المركب الذائب في أحواض كبيرة، وعند إخراج هذه الألياف من الأحواض وتعريضها للهواء يتم أكسدة المركب الأبيض مرة أخرى إلى صبغ الإنديجو الأزرق غير القابل للذوبان في الماء.

٩ ـ الأصباغ المتفاعلة: (Reactive dyes)

يلاحظ أن جميع الأصباغ التي ورد ذكرها آنفاً ترتبط بالألياف أو الأنسجة بروابط فيزيائية تساعد على تثبيتها على جزيئات هذه الألياف، وتمنحها بذلك درجات متفاوتة من الثبات. من هنا كان حلم الكيميائيين الدائم هو التوصل إلى أصباغ يمكن تثبيتها على الألياف من خلال تفاعل كيميائي، ينتج عنه تكوين رابطة حقيقية بين جزيئات الصبغ والألياف. ولقد تحقق هذا الحلم باصطناع مجموعة من الأصباغ تعرف الآن باسم الأصباغ المتفاعلة، والتي لها القدرة على التفاعل مع جزيئات الألياف النباتية والحيوانية والاصطناعية لتكوين روابط حقيقية، ويمكن لهذه الروابط أن تتكون عن طريق تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي أو الإضافة النيوكليوفيلية. ويمكن الإشارة إلى أهم أنواع هذه الأصباغ المتفاعلة فيما يلي:

(أ) أصباغ بروسيون (شركة I.C.I. عام ١٩٥٤) (Procion Dyes)

(ب) أصباغ سيباكرون (شركة سيبا ١٩٥٧) (Cibacron Dyes)

(جـ) أصباغ ريمازول (شركة هوكست ١٩٥٨) (Remazol Dyes)

(د) أصباغ دريمارين (شركة ساندوز ١٩٦٠) (Drimarine Dyes)

(هـ) أصباغ ريآكتون (شركة جايجي ١٩٦٠) (Reacton Dyes)

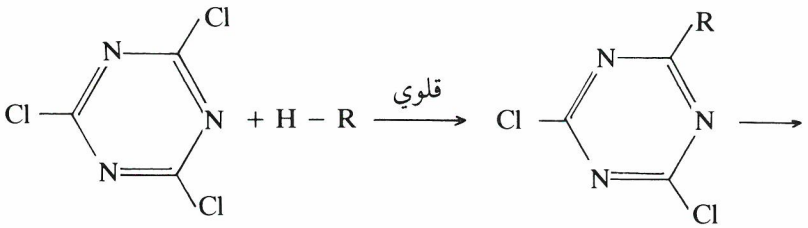
(و) أصباغ ليفافيكس (شركة باير ١٩٦١) (Levafix Dyes)

(ز) أصباغ بريمازين (شركة باسف ١٩٦٢) (Primazine Dyes)

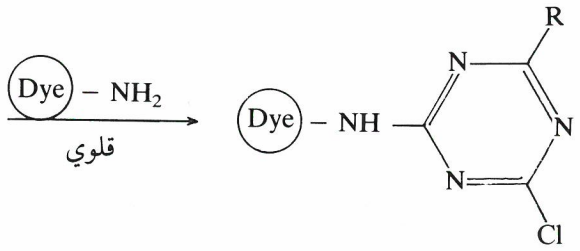
ويلاحظ أن هذه الأنواع المختلفة من الأصباغ المتفاعلة تحتوي على أنواع مختلفة من المجموعات المتفاعلة القادرة على تكوين روابط حقيقية مع جزيئات الألياف أو النسيج، ويمكن إيضاح ذلك فيما يلي:

أولاً ـ تكوين الرابطة التساهمية عن طريق تفاعل الإحلال النيوكليوفيلي:

(أ) يعتبر ثلاثي كلوروثلاثي أزين أول مجموعة استخدمت لهذا الغرض، حيث تم مفاعلتها مع صبغ حقيقي من جهة ثم مع السليلوز من جهة أخرى، وذلك على النحو التالي:

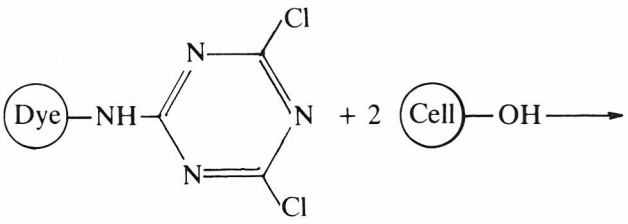


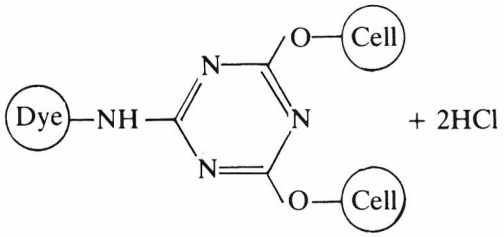
ثلاثي كلورو ثلاثي أزين



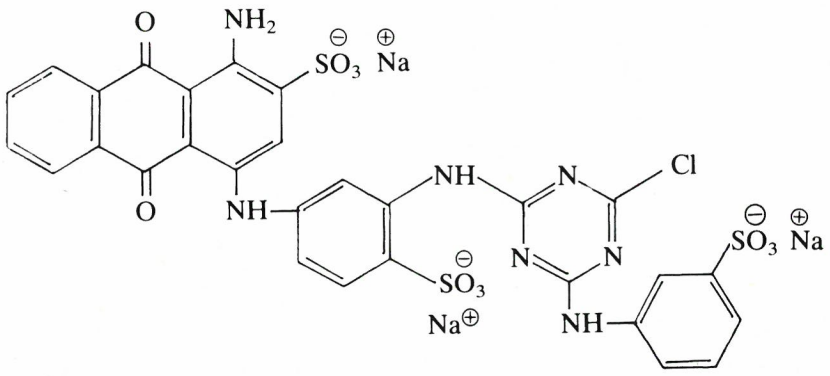
صبغ أحادي كلورو ثلاثي أزين
(صبغ متفاعل)

يلاحظ أن هذا الصبغ المتفاعل يحتوي على ذرة كلور (أو ذرتين) قابلة للاستبدال، وبالتالي فإنه يستطيع التفاعل مع جزيئات السيليلوز المحتوية على مجموعة الهيدروكسيل لتتكون رابطة إثيرية.



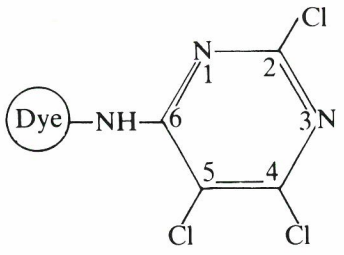


ومن أمثلة هذا الفصيل صبغ سيباكرون أزرق متألق ب.ر.



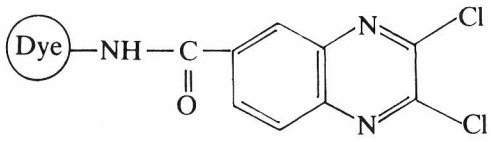
Cibacron Brilliant Blue BR

(ب) وهناك مجموعة متفاعلة أخرى مثل (٢، ٤، ٥، ـ ثلاثي كلوروبيريميدين)، والتي أدخلت من قبل شركتي جايجي وساندوز تحت أسماء ريئاكتون ودريمارين.



صبغ دريمارين

(جـ) وهناك مجموعة فعالة أدخلت من قبل شركة باير عام ١٩٦٢، وهي (١، ٣ ـ ثنائي كلورو كينوكسالين)، والتي ترتبط بجزيء الصبغ عن طريق مجموعة كربونيل. وتعرف هذه الفصيلة باسم ليفافيكس. آي.



صبغ ليڤافيكس

وبالاضافة لهذه المجموعات فهناك العديد من المجموعات المتفاعلة الأخرى، التي تستطيع التفاعل مع جزيئات الألياف السيليلوزية أو البروتينية، لتكون رابطة تساهمية من خلال تفاعل إحلال نيوكليوفيلي.

ثانياً ـ تكوين الرابطة التساهمية

عن طريق الإضافة النيوكليوفيلية:

في عام ١٩٥٠ تمكنت شركة هوكست في ألمانيا الاتحادية من اصطناع أصباغ متفاعلة جديدة لها القدرة على تكوين رابطة تساهمية مع جزيئات الألياف

الطبيعية أو الاصطناعية عن طريقة تفاعل الإضافة النيوكليوفيلية. وتعزى قدرة هذه الأصباغ على القيام بهذا التفاعل إلى احتوائها على مجموعات ڤنيل سلفون، سلفاتو إثيل سلفون، كلوروإثيل سلفون، ويطلق على هذا الفصيل من الأصباغ اسم «ريمالان».

ڤنيل سلفون — $\text{Dye} - SO_2 - CH = CH_2$

سلفاتو إثيل سلفون — $\text{Dye} - SO_2CH_2CH_2OSO_3^{\ominus}Na^{\oplus}$

بيتا ـ كلورو إثيل سلفون — $\text{Dye} - CH_2 - CH_2 - Cl$

ويمكن إيضاح التفاعل بين الصبغ وجزيئات الألياف على النحو التالي:

1. $\text{Dye} - SO_2 - CH_2 - CH_2 \cdot OSO_3^{\ominus}Na^{\oplus} \xrightarrow{\text{قلوي}}$

$$\text{Dye} - SO_2 - CH = CH_2 + Na_2SO_4 + H_2O$$

2. $\text{Dye} - SO_2 - CH = CH_2 + HO - \text{cell} \longrightarrow$

$$\text{Dye} - SO_2 - CH_2 - CH_2 - O - \text{Cell}$$

يتضح من هذا التفاعل أن المجموعة الفعالة الحقيقية هي مجموعة فنيل سلفون، التي يمكن لجزيء السيليلوز أن يضيف عليها إضافةنيوكليوفيلية، لتتكون رابطة إثيرية حقيقية بين الصبغ وجزيئات الألياف.

اصطفن السكنـــدري ISTAFINE AL-SIKANDARI

فيلسوف ومترجم وطبيب مصري. عاش في القرن الأول الهجري (التاسع الميلادي).

كان من الجيل الثاني لفلاسفة الإسكندرية الذي انتقلت فلسفة المدينة على أيديهم إلى المسلمين في الشام، كما في بغداد، وقد ترجم اصطفن، قيل لخالد بن يزيد، بعض كتاب ديوسقوريدس «الأدوية المفردة».

الاصطنـــاع العضـــوي OGRANIC SYNTHESIS

يمكن تعريف الاصطناع الكيميائي العضوي بأنه «**تكوين مركبات عضوية من خلال تفاعلات مواد بسيطة، أو من تفاعل العناصر**»، ويستخدم هذا الاصطلاح أحياناً للإشارة إلى تكوين مركبات معينة عن طريق تكسير مركبات أخرى أكثر تعقيداً، وفي هذه الحالة يمكن تسمية هذه العملية أيضاً بالانحلال. ويلاحظ أن عملية الاصطناع العضوي تعامل بشكل مستقل عن الاصطناع غير العضوي. ويعزى ذلك إلى أن المركبات العضوية تتميز بدرجات انصهار وغليان منخفضة إذا ما قورنت بالمركبات غير العضوية. إضافة إلى أن المركبات العضوية تتكسر بالحرارة عند درجات أقل من تلك اللازمة لتكسير المركبات غير العضوية، وهناك اختلاف ظاهر في قابليتها للذوبان، لكن المواد غير العضوية يذوب معظمها في الماء. وعلى النقيض من المركبات غير العضوية، فإن ظاهرة التماكب بين المركبات العضوية منتشرة بشكل واضح. هذا وتتم التفاعلات غير العضوية الرئيسية بشكل سريع، أما التفاعلات العضوية فتتم عادة بشكل بطيء. أما الروابط في المركبات العضوية فهي روابط تساهمية في حين أن روابط المركبات غير العضوية تكون عادة أيونية، وبينما بالإمكان تحضير المركبات غير العضوية من أي من عناصر الجدول الدوري، فإننا نجد أن المركبات العضوية تحتوي عادة على عناصر الكربون والهيدروجين إضافة إلى الأكسجين والنيتروجين والهالوجينات والكبريت، وقد تشتمل في حالات خاصة على عناصر أخرى.

تتميز ذرات الكربون بقدرتها على الارتباط ببعضها البعض لتكون سلاسل أو حلقات، والتي تشكل بدورها العمود الفقري للمركبات العضوية. كما أن قدرة ذرة الكربون على تكوين رابطة تساهمية مع ذرات الكربون الأخرى تعتبر مسؤولة عن العدد الكبير من المركبات العضوية التي أمكن تحضيرها، وهذا أيضاً هو السبب في وجود المماكبات المختلفة. فإذا أخذنا هذه الفروقات بين المركبات العضوية وغير العضوية في الاعتبار أمكن تفهم حقيقة الخلاف بينهما، وكذلك لجوء العاملين في مجال الكيمياء العضوية إلى استخدام طرق وتقنيات تختلف جذرياً عن تلك المستخدمة في مجال الكيمياء غير العضوية.

ولقد ظن الكيميائيون في مرحلة تاريخية معينة أنه يستحيل تحضير المركبات العضوية في المختبرات، ولكن انهيار هذا الاعتقاد جاء على يد العالِم الألماني فريدريك فوهلر «Wöhler» الذي استطاع عام ١٨٢٨ أن يحضر المركب العضوي المعروف باسم يوريا من مركب غير عضوي هو أيزوسيانات الأمونيوم.

$$(NH_4)OCN \rightarrow H_2N - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - NH_2$$

ولقد كان هذاالأمر نقطة تحول تاريخية في مجال الكيمياء، وتغيراً جذرياً في الفكر الكيميائي، لدرجة أن فوهلر أعاد هذا التفاعل مرات عديدة قبل أن يعلن عنه. ولقد واجه فوهلر في بادىء الأمر معارضة شديدة لأفكاره من أنصار نظرية (القوة الحيوية)، ولكن التجربة العملية أثبتت صحة ما ذهب إليه، فكان هذا التفاعل هو حجر الأساس في مجال الاصطناع العضوي. وبعد سنوات من اكتشاف فوهلر تمكن العالم كولب من تكوين حمض الخل، وهو مادة عضوية، من مركبات غير عضوية. ومن هنا بدأ سيل الاكتشافات في هذا المجال وانفتح الباب على مصراعيه ليبدأ عصر الكيمياء العضوية الاصطناعية، والتي يمكن القول أن حضارتنا الحالية مدينة لها بالشيء الكثير، بل إنه ما كان لهذه الحضارة أن تزدهر أو تستمر في غياب المواد الكيميائية العضوية الاصطناعية.

وأثناء مزاولتنا للاصطناع العضوي، لا بد لنا من أن نتذكر أن الغالبية

العظمى للمركبات العضوية قابلة للاشتعال، لذا لا بد من تجنيب مواد التفاعل التعرض للهب أو لشرارة كهربية. ومعظم المركبات العضوية سامة بطريقة أو بأخرى، ولا بد للكيميائي من تجنب استنشاق أبخرة هذه المواد أو لمسها باليد. ومن أجل اصطناع مركب ما، يمكن البحث في المراجع الكيميائية للحصول على الطريقة المستخدمة في اصطناعه، فإن لم توجد يمكن اللجوء إلى طريقة تستخدم لتحضير مركبات قريبة من المركب المطلوب.

ويتم إجراء معظم تجارب الاصطناع العضوي في أجهزة زجاجية وخاصة من نوع (بايركس) الذي يفي بمعظم الاشتراطات اللازمة، وفي حالة إستخدام درجات حرارة عالية جداً يمكن استخدام زجاج (فايكور) أو الكوارتز. أما التفاعلات التي يحتاج إجراؤها لضغط مرتفع، فيتم عملها في إناء معدني مصنوع من الحديد الذي لا يصدأ (أوتوكلاف). هذا ويستخدم في الإنتاج الصناعي أوعية معدنية لإجراء التفاعلات المختلفة. ويؤدي هذا إلى أن تصبح مشكلة التآكل أحد هموم الصناعة العضوية، مما يدفع إلى استخدام أشابة الصلب، أو الصلب المبطن بالزجاج أو الخزف أو معادن أخرى أكثر مقاومة مثل التيتانيوم وغيره.

وهناك العديد من التفاعلات الكيميائية التي تجري في وجود المذيب. وتؤثر قطبية المذيب في سير التفاعل، ويلاحظ أن بعض التفاعلات يضاف لها مواد مخففة وذلك بهدف تهدئة التفاعل، أو بهدف منع حدوث تفاعلات جانبية. وهناك العديد من التفاعلات التي تجري بإضافة مواد التفاعل إلى كمية من المذيب ثم غلي الخليط. وفي هذه الحالة تكون درجة غليان المذيب هي الدرجة المناسبة لإجراء هذا التفاعل، لذا يمكن اختيار المذيب المناسب الذي يغلي عند الدرجة المطلوبة. ومن أهم المذيبات المستخدمة الميثانول والإيثانول والإثير والأسيتون وإثير البترول وأسيتات الإثيل والبنزين والتولوين ورابع كلوريد الكربون وثاني كبرتيد الكربون، ويمكن استخدام خليط من هذه المذيبات لإجراء تفاعل ما.

ويتم إجراء التفاعل بإضافة المواد المتفاعلة إلى المذيب ثم غلي الخليط للمدة المطلوبة، وأحياناً يتم إضافة أحد المواد المتفاعلة ببطء إلى خليط التفاعل، ومعظم التفاعلات تتم ببطء شديد عند درجة الحرارة العادية، وذلك لأن معدل التفاعل يزداد عادة بزيادة الحرارة. ولتسخين خليط التفاعل، يوجد العديد من الأجهزة التي يمكن استخدامها لها الغرض. ومن أمثلتها شبكة التسخين الكهربائية وحمام الزيت وحمام الرمل والبخار وحمام الماء أو حمامات الشبائك ذات درجة الانصهار المنخفضة، وأحياناً يستخدم اللهب نفسه. أما في الصناعة فيستخدم غالباً البخار المحمص، وهناك العديد من التفاعلات العضوية الطاردة للحرارة، والتي تنتج كمية كبيرة منها يمكن أن تكون بديلاً لجهاز التسخين الخارجي. لذا تصمم أجهزة التسخين بحيث يمكن التحكم فيها وقفلها عندما يبدأ التفاعل في إطلاق حرارته الذاتية، ويستخدم في الاصطناع العضوي العديد من الحوافز المتجانسة وغير المتجانسة، ولكن بكميات قليلة. وهناك حوافز عضوية وغير عضوية، بالإضافة إلى بعض الحوافز البيولوجية مثل الإنزيمات والبكتريا والخميرة وغيرها. إن سرعة التفاعل الكيميائي يمكن أن تزداد كثيراً عند استخدام الحافز المناسب. ومن المفيد أيضاً تحريك خليط التفاعل أثناء عملية الاصطناع، وخاصة في النظم غير المتجانسة، حيث يؤدي التحريك إلى تلامس جزيئات المواد المتفاعلة وبالتالي تسهيل تفاعلها.

وتعتبر حالة الاتزان غير مناسبة للعديد من التفاعلات الكيميائية العضوية، لذا يستخدم كمية زائدة من إحدى المواد المتفاعلة لدفع التفاعل إلى الأمام، وعادة يزاد المادة الأرخص والأكثر توفراً. إن سحب الناتج من التفاعل يؤدي أحياناً إلى زيادة الناتج الكلي. وفي الحالات التي يكون فيها إحدى المواد المتفاعلة غازاً، مثل عملية الهدرجة، فإنه من المستحب العمل تحت ضغط معين. وتجدر الإشارة إلى أن هذه العوامل والعمليات تدفع بتوازن التفاعلات في الاتجاه الصحيح.

وعندما يتم التفاعل فإن الناتج الخام يخضع لعملية التنقية، حيث يتم التخلص من الحوافز والمواد غير المتفاعلة والنواتج الجانبية غير المرغوب فيها والمذيب.

هذا وتستخدم المجففات غير العضوية للتخلص من الماء. ومن أمثلتها كلوريد الكالسيوم وكبريتات الصوديوم وكبريتات المغنسيوم وفوق كلورات المغنسيوم وأكسيد الكالسيوم. وهناك أيضاً طريقة التقطير الأزيوتروبي التي تستخدم لإزالة الماء من النواتج.

وتعتمد الخطوة الأخيرة في عمليات التنقية على الخواص الطبيعية والكيميائية للنواتج المطلوب فصلها وتنقيتها، أما المواد الصلبة ذات درجة الانصهار المنخفضة وكذلك السوائل فيمكن تقطيرها، وإذا كان هناك احتمال تكسر أحد هذه النواتج عند درجة غليانه، فإننا نلجأ إلى التقطير تحت ضغط منخفض، حيث تنخفض درجة غليان المادة كثيراً عند الضغط المنخفض. ولقد تم تطوير أعمدة التقطير بشكل كبير، بحيث يمكن بواسطتها فصل المواد التي لها درجات غليان متقاربة. ويستخدم أحياناً كخطوة تنقية بينية، عملية التقطير باستخدام بخار الماء، حيث يمرر البخار أو البخار المحمص خلال خليط التفاعل، فيتبخر المركب المراد فصله ويتم استقباله في إناء آخر، حيث يكون مختلطاً مع الماء، فيتم فصله عنه وتجفيفه.

أما المواد الصلبة النموذجية فيمكن تنقيتها بواسطة عملية التبلور، وهنا يلعب المذيب المستخدم دوراً مهماً في هذه العملية. وينبغي أن تكون المادة المراد تنقيتها أقل أو أكثر ذوبانية من الشوائب المصاحبة. وقد نضطر لإعادة عملية التبلور عدة مرات، وخاصة إذا كانت الشوائب شبيهة بالناتج الرئيسي. ويمكن استخدام خليط من المذيبات في عملية التبلور، أو يمكن بلورة المادة في مذيبات مختلفة. أما اللون المصاحب للمادة فيمكن التخلص منه بادمصاصه على سطح أنواع خاصة من الفحم. وهناك مواد يصعب تنقيتها بالطرق التقليدية فيتم تنقيتها بطرق الكروماتوجرافيا المختلفة، والتي تشتمل على عمليات ادمصاص وإرجاع للمكونات المختلفة للخليط، وذلك على مادة ادمصاص خاصة مثل الألومينا أو السيليكا. وهناك طريقة أخرى حديثة لفصل المواد ذات الخواص المتقاربة وهي طريقة النفاذ الحراري.

وكدليل على نقاوة المركب العضوي يمكن مقارنة خواصه الفيزيائية والكيميائية مع تلك الخاصة بهذا المركب، والمدونة في المراجع العلمية. أما في حالة اصطناع مواد جديدة، فإنه يتم تنقيتها عدة مرات، حتى تثبت خواصها الفيزيائية، ومن الخواص الدالة على نقاوة المركب درجة الانصهار ودرجة الغليان ودليل الانكسار وتحليل العناصر والوزن الجزيئي، بالإضافة إلى الخواص الطيفية المختلفة، مثل طيف الأشعة فوق النبفسجية ودون الحمراء، والرنين النووي المغناطيسي وطيف رامان وطيف الكتلة. ومن الناحية النظرية فإن كلاً من درجة الانصهار ودرجة الغليان تحدث عند درجة حرارة معينة وثابتة، وإذا لا حظنا أن هذا يحدث خلال مدى معين وليس عند درجة معينة، فهذا يشير إلى عدم نقاوة المركب. ولا بد من إجراء معايرة لمقياس الحرارة (الترمومتر) المستخدم في قياس درجات الانصهار والغليان، للتأكد من صحة القراءة. ومن أفضل الطرق المستخدمة حديثاً لتحديد نقاوة مركب ما هي كروماتوجرافيا الغاز، حيث تحتاج لاستخدام كميات بسيطة جداً من المادة المراد اختبارها وحيث يمكن الكشف عن أبسط الكميات من الشوائب في المادة.

ويحدث أحياناً أن يكون لمادتين نفس درجة الانصهار، مع احتمال أن تكونا مختلفتين. وللكشف عن ذلك يجري تحديد ما يسمى (بدرجة الإنصهار المختلطة)، ويتم ذلك بخلط عينتين من المادتين خلطاً جيداً ثم تحديد درجة إنصهار الخليط، وفي حالة ظهور إنخفاض في درجة انصهار الخليط، دل ذلك على أن المادتين مختلفتان. ويعتبر دليل الانكسار كبير الفائدة في تحديد النقاوة، ولكن يجب تحديده عند درجة حرارة محددة وباستخدام ضوء له طول موجة معينة. ويمكن الحصول على تحليل العناصر لمادة ما بواسطة إحراقها، ولا بد أن تكون النتائج مطابقة للحسابات النظرية في حدود ٠,٣٪ بالنسبة للكربون، ٠,٢٪ بالنسبة للهيدروجين. ويمكن اللجوء أحياناً إلى الكشف عن المجموعات الفعالة في المركب، ومن أمثلة ذلك تحديد مكافىء التعادل للأحماض والقواعد العضوية، أو مكافىء التصبن للإسترات، وحينما تتواجد مماكبات للمركب في خليط التفاعل، يصبح التحليل الطيفي ذا أهمية خاصة، حيث ان معظم الخواص

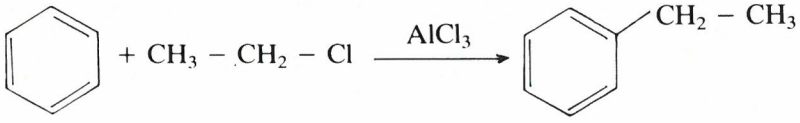
الأخرى للمماكبات تكون متطابقة ويصعب التمييز بينها. وفي هذا المجال يلعب طيف الرنين النووي المغناطيسي دوراً مهماً، ومن خلال هذه التقنية يمكن تعيين نسب الأنواع المختلفة من الهيدروجين.

وهناك عدد كبير من عمليات الاصطناع العضوي المهمة، لذا فإن اختيار أمثلة لهذا الاصطناع يكون على أساس عشوائي. ومن التفاعلات التجارية المهمة اصطناع الميثانول والذي يتم على أساس من المعادلة التالية:

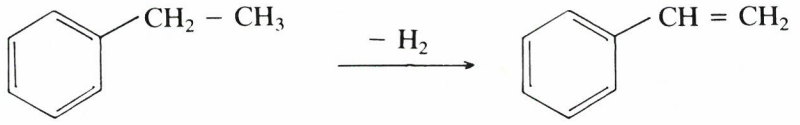
$$CO + 2H_2 \xrightarrow[\text{حافز}]{\text{ضغط}} CH_3OH$$

ولما كان هناك انخفاض في حجم الناتج، قياساً لحجم المواد المتفاعلة، يصبح لزاماً علينا استخدام الضغط لدفع التفاعل في الاتجاه الصحيح. ولقد حَلَّت هذه الطريقة بشكل كامل مكان الطريقة القديمة المستخدمة في تحضير الميثانول والتي تعتمد على التقطير الإتلافي للخشب. إن للميثانول أهمية خاصة كمذيب وكمادة خام، حيث إن إزالة الماء منه تؤدي إلى تكون الفورمالدهيد وهو ناتج مهم. وهناك الفينول أيضاً والذي يتمتع بأهمية خاصة. ويمكن تحضيره بطرق مختلفة، أولها الطريقة الكلاسيكية التي تعتمد على صهر حمض بنزين سلفونيك مع قلوي مثل هيدروكسيد الصوديوم، ويبدأ هذا الاصطناع بسلفنة حلقة البنزين ليتكون حمض بنزين سلفونيك، وهو تفاعل له أهمية صناعية كبرى. وهناك العديد من الأصباغ والعقاقير التي يعتمد اصطناعها على الأنيلين، ويمكن تحضير هذا الأنيلين في خطوتين، أولهما نترتة البنزين ليتكون نيتروبنزين ثم اختزال الأخير ليتكون الأنيلين. وكِلا هذان التفاعلان لهما أهمية فائقة في الاصطناع العضوي.

أما الستايرين فهو مركب عضوي له أهمية خاصة كمادة خام في صناعة اللدائن والمطاط الصناعي. وأول خطوة في اصطناعه هي ألكلة البنزين، وهو تفاعل كثير النفع في كيمياء البترول. ويمكن اتباع الألكلة بعملية إزالة للهيدروجين ليتكون الستايرين.



اثيل بنزين



ستايرين (ڤينيل بنزين)

ويعتبر الستايرين والبوتادايين هما أساس صناعة البونا ـ أس (Buna S) وهو مطاط صناعي مهم، هذا ويحضر البوتادايين من خلال إزالة الهيدروجين من البوتان.

وهناك عملية إضافة الهيدروجين إلى أحد المركبات، وتعرف بعملية (الهدرجة)، وهي تتمتع بأهمية صناعية كبيرة. ويتم بواسطة هذه الهدرجة تحويل الدهون النباتية السائلة إلى دهون صلبة، ويمكن التعبير عن ذلك على النحو التالي:

$$-CH=CH- \xrightarrow[Ni]{H_2} -CH_2-CH_2-$$

أما الألياف الاصطناعية، فلقد خطت خطوات واسعة في السنوات الأخيرة، وكان أول ما أنتج في هذا المضمار هي الألياف المشتقة من السيليلوز. ومن أهم أمثلتها النايلون الذي انتشر انتشاراً واسعاً وهو من الناحية الكيميائية عبارة عن بولي أميد. ومن أمثلته نايلون ٦٦ الذي يصنع من تكاثف حمض أديبك وسداسي ميثيلين ثنائي أمين.

$$xHOOC(CH_2)_4COOH + xH_2N-(CH_2)_6-NH_2 \longrightarrow$$

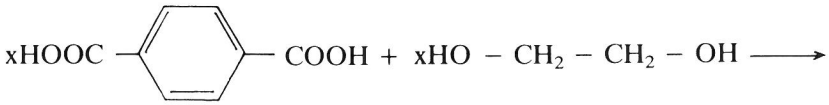
$$-NH[CO(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH]_xCO-$$

نايلون ٦٦

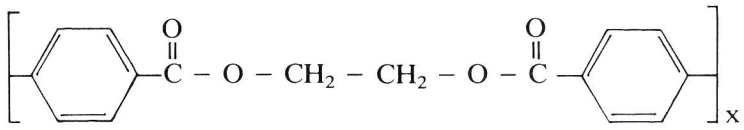
أما ألياف الداكرون فهي بولي إستر، تصنع من تكاثف حمض تيريفثاليك وجلايكول الإيثيلين. هذا ويمكن الحصول على الحمض من أكسدة بارا ــ زايلين وهو ناتج بترولي، أما الجلايكول فنحصل عليه من أكسدة الإيثلين إلى أكسيد الإيثيلين ثم معاملته بالماء.

$$CH_2 = CH_2 \xrightarrow[O_2]{Ag} CH_2 - CH_2 \xrightarrow{H_2O} HO - CH_2 - CH_2 - OH$$

ويلاحظ أن للجلايكول استخدامات عديدة في مجال الاصطناع العضوي:



حمض تيريفثاليك — جلايكول الإيثيلين



داكرون

والإيثيلين نفسه هو المادة الأساسية لانتاج البوليثيلين، وهو مادة لدنة مهمة واسعة الانتشار ومتعددة الاستخدامات.

$$xCH_2 = CH_2 \xrightarrow{\text{ضغط}} [- CH_2 - CH_2]_x -$$

ويشكل هذا التفاعل مثلاً نموذجياً لعملية البلمرة. وهناك العديد من البلمرات الأخرى التي تجد لنفسها استخدامات متعددة وواسعة ومنها أكريلونيتريل، مثيل أكريلات، مثيل ميثاكريلات وغيرها كثير.

أما التفاعلات التي يتم فيها إدخال الهالوجينات إلى الجزيء، فتسمى

تفاعلات الهلجنة. ويمكن إدخال الهالوجين بواسطة تفاعل الإضافة أو الإبدال. إن تكوين ثنائي بروميد الإيثيلين هو أحد أمثلة الهلجنة بالإضافة. ويستخدم هذا الناتج كمادة تضاف إلى وقود المحركات لتحسين خواصها. ويعتبر هذا التفاعل مثالاً لتفاعلات الإضافة في الجزيئات غير المشبعة (الألكينات والألكاينات).

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \rightarrow Br - CH_2 - CH_2 - Br$$

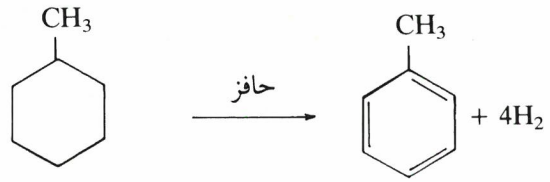
أما كلورة خليط من البنتانات لإنتاج كلوريدات الأميل فهو مثال للهلجنة بالإبدال. ومثل هذه التفاعلات تتم عادة بآلية الشق الطليق.

$$C_5H_{12} + Cl_2 \rightarrow C_5H_{11}Cl + HCl$$

وتستخدم كلوريدات الأميل كمواد ابتدائية لاصطناع كحولات الأميل والتي تستخدم كمذيبات وملدنات. ويعتبر تكونها مثالاً لتفاعلات الحلمأة.

$$C_5H_{11}Cl \xrightarrow{NaOH} C_5H_{11}OH$$

كما يعتبر البنزين والتولوين والزايلين مكونات مهمة من مكونات قطران الفحم. ولكن هذه المواد تنتج حالياً وبشكل رئيسي من منتجات النفط بواسطة عملية الإصلاح (Reforming). ويمكن تمثيل ذلك من تحضير التولوين:

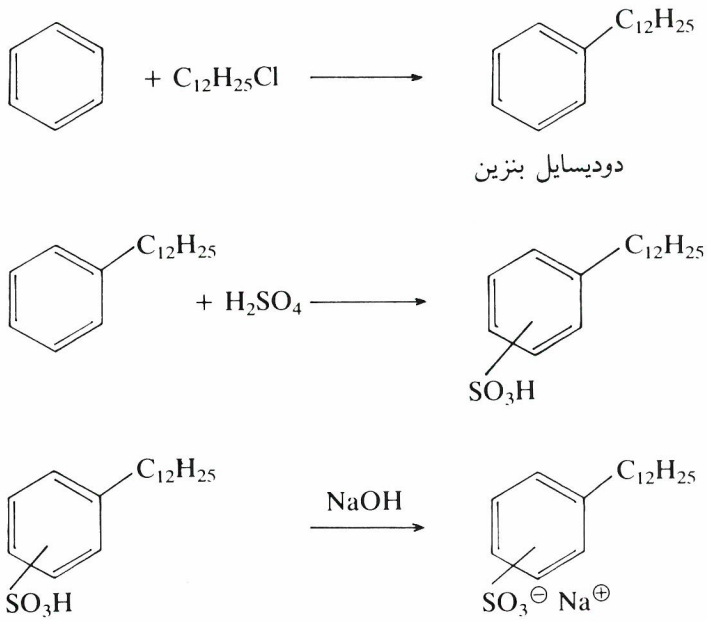


مثيل حلقي هكسان　　تولوين

وبالإضافة لأهمية هذه المواد في الصناعات الكيماوية المختلفة، فإنها تعتبر إضافات مهمة لبنزين السيارات بهدف رفع رقم الأوكتان. لذا فإن عملية الإصلاح هذه تتم على نطاق واسع جداً في مجال صناعة النفط.

ويمكن تحويل كلا من أورثو ـ زايلين والنفثالين إلى بلا ماء الفثاليك، ويتم إنتاج هذه المادة على نطاق واسع لإستخدامها في صناعة الملدنات، هذا ويعتبر إنتاج بلا ماء الفثاليك مثلاً من أمثلة تفاعلات الأكسدة.

أما المنظفات الصناعية فلقد حلت إلى حد كبير محل الصابون، وتمتاز هذه المنظفات بعدم حاجتها إلى الماء اليسر عند استخدامها. ومن أمثلة هذه العائلة ألكيلات سلفونات الأريل مثل (دوديسايل سلفونات البنزين)، الذي يصنع من ألكلة البنزين بواسطة كلوريد الدوديسايل (تفاعل فريدل كرافتس) ثم سلفنة الناتج بحمض الكبريتيك.



دوديسايل بنزين

سلفونات دوديسايل بنزين

وهناك العديد من عائلات المنظفات الاصطناعية منها الأيونية (كاتيونية وأنيونية) وغير الأيونية والأمفوليتية وأمثلتها عديدة. ومن مشاكل هذه المنظفات عملية التخلص من بقاياها، لذا فقد نشط البحث نحو اصطناع منظفات

اصطناعية قابلة للتكسر البكتيري حتى يتم التخلص طبيعياً من بقاياها، فلا تسبب تلوثاً للبيئة.

وأمكن إنتاج الهيدروكربونات، في البلاد الفقيرة في البترول مثل ألمانيا، بطريقة اصطناعية باستخدام عملية فيشر ــ تروبش. وفي هذه العملية يتم مفاعلة أول أكسيد الكربون والهيدروجين لإنتاج الهيدروكربون المطلوب:

$$nCO + (2n + 1)\, H_2 \xrightarrow{\text{حافز}} C_nH_{2n+2} + n\, H_2O$$

وفي عملية أخرى تسمى عملية بيرجيوس (Bergius) تتم هدرجة دقائق الفحم المعلقة في زيت ثقيل لإنتاج الهيدروكربون. أما عملية اوكسو (Oxo-process) فهي امتداد لعملية فيشر ــ تروبش وهي تستخدم حالياً لإنتاج الكحولات والألدهيدات:

$$R - CH = CH_2 + CO + 2H_2 \xrightarrow[\text{ضغط}]{\text{حافز}} R \rightarrow CH_2 - CH_2 - CH_2 \bullet OH$$

وهناك عدد كبير من الكيماويات يمكن إنتاجها من الأسيتيلين ومنها كلوريد الفنيل وأكريلونيتريل، وكلاهما يستخدمان بكثافة في صناعة البلمرات:

$$N \equiv C - CH = CH_2 \xleftarrow{HCN} H - C \equiv C - H \xrightarrow{HCl} CH_2 = CH - Cl$$

أكريلونيتريل (سيانيد ڤنيل) اسيتيلين كلوريد ڤنيل

ويلاحظ أن معظم الأمثلة السابقة تصور تفاعلات لاصطناع نواتج مهمة على أسس صناعية، وهناك أيضاً تفاعلات أخرى لا تصلح للإنتاج على مستوى صناعي، ولكنها تستخدم في المختبرات وعلى مستوى محدود. ومن أمثلة ذلك تفاعلات اصطناع جرنييارد المختلفة، وكذلك تفاعلات الاختزال باستخدام هيدريد ليثيوم ألومنيوم:

$$R - COOH \xrightarrow{LiAlH_4} R - CH_2OH$$

لقد بذل الباحثون جهداً مضنياً في سبيل فهم تركيب ودور الستيرويدات وهرمونات الجنس. وهناك الكثير منها يمكن تحضيره حالياً في المختبرات، وذلك باستخدام طرق اصطناع شديدة التعقيد ولا مجال لذكرها هنا. وإضافة لذلك فلقد أمكن اصطناع عدد كبير آخر من النواتج الطبيعية مثل الأحماض الأمينية والسكريات والقلوانيات وغيرها. ومن أشهر هذه الأمثلة اصطناع المورفين والكينين، أما الفيتامينات فجميعها متوفر حالياً على نطاق تجاري.

أما في مجال العقاقير فقد تمت اكتشافات أساسية ومهمة ومتعددة، وأكثر هذه العقاقير إنتاجاً هو الأسبرين، أما عقاقير السلفا فلقد أنقذت عدداً لا يحصى من الأرواح منذ اكتشافها، لما لها من أثر ضد الالتهابات البكتيرية. والكورتيزون يلعب دوراً مهدئاً في حالة مرض الملوك وأمراض أخرى كثيرة. وهناك عقاقير تستخدم ضد الملاريا وهي كثيرة ومتعددة، أما المعاناة من الحساسية فقد أمكن علاجها أو تخفيضها بمضادات الهستامين، وفي مجال التهدئة أو التنويم فهناك العديد من العقاقير والتي من أهمها الباربيتيورات، من أمثلتها الفيرونال والباربيتال. والعديد من المضادات الحيوية لها أصل ميكروبولوجي ومن أشهرها البنسلين والستربتومايسين والتتراسايكلين وغيرها.

وأخيراً فلا بد من الملاحظة أن المجال لا يتسع لذكر كل أمثلة الاصطناع العضوي، ولكن ما سبق ذكره هو محاولة لإيضاح أهمية هذا المجال واتساعه. إن الأمثلة التي سبق إيرادها تدل بوضوح على أن عملية الاصطناع العضوي تلعب دوراً رئيسياً في حياتنا اليومية حيث تشتمل على صناعة الدواء والغذاء والكساء وسائر أمور حياتنا.

إن الآفاق مفتوحة أمام عملية الاصطناع العضوي وتبشر بالخير الكثير، وتشكل بارقة من الأمل لحل مشاكل الإنسان المختلفة وخاصة مشاكل التغذية وزيادة الإنتاج الزراعي والتغلب على الأمراض بمختلف أنواعها. وسيبقى هذا

المجال العلمي الهام حامياً لحضارة الإنسان ودافعاً لها نحو الأمام لتحقيق مزيد من النجاحات والانتصارات.

الإصـــلاح REFORMING

الإصلاح أو التهذيب عملية تجارية واسعة الانتشار تستخدم لتحويل الجازولين الذي له رقم أوكتان منخفض إلى مادة مقاومة للخبط (Antiknocking) أو لها رقم أوكتان مرتفع. وكانت هذه العملية تتم عن طريق التهذيب الحراري، أي في غياب الحافز وعند درجات حرارة مرتفعة (٥٠٠ ـ ٥٥٠°م) وضغط عالي (٣٠٠ ـ ١٠٠٠ رطل / بوصة مربعة). هذا ويعتبر التهذيب الحراري في الحقيقة تكسيراً حرارياً للنفثا الثقيلة ذات رقم الأوكتان المنخفض. ويزداد رقم الأوكتان من خلال تكوين الأوليفينات والمركبات الأروماتية وتحويل الألكانات الثقيلة إلى ألكانات بسيطة مقاومة للخبط.

والإصلاح الحراري عملية قليلة التكاليف، إلا أن نواتجها لا تتمتع برقم أوكتان مرتفع بدرجة كافية، مما أثر في استمرار استخدام هذه العملية. ودليل ذلك أن هذه العملية كانت تستخدم في إصلاح ٧٥ ألف برميل يومياً في الولايات المتحدة في عام ١٩٦٥، ولكن هذا الرقم انخفض إلى ٥٠ ألف برميل يومياً عام ١٩٧٠.

وخلال العقود الثلاثة الماضية تم تطوير طريقة أخرى للإصلاح تستخدم فيها الحوافز، ففي بداية الأربعينات والخمسينات تم تطوير عمليات تستخدم فيها حوافز من الفلزات غير النبيلة مثل الموليبدينا والكروميا والألومينا. أما في الوقت الحاضر فإن أهم الحوافز المستخدمة هو البلاتين الذي استخدم على مستوى تجاري لأول مرة في عام ١٩٤٩.

أما التفاعلات الرئيسية التي تتم في عملية الإصلاح باستخدام البلاتين فهي:

١ ــ إزالة الهيدروجين من الحلقات السداسية في النفثا (حلقي هكسان) لتكون الحلقات الأروماتية ذات رقم الأوكتان المرتفع.

٢ ــ إزالة الهيدروجين وتحلق بعض البرافينات إلى المركبات الأروماتية.

٣ ــ تماكب النفثينات خماسية الحلقة (مثل حلقي بنتان) إلى النفيثنات سداسية الحلقة (مثل حلقي هكسان)، ثم إزالة الهيدروجين منها لتكون مركبات أروماتية.

٤ ــ تماكب البرافينات مما يؤدي إلى تكون ألكانات متفرعة، تتمتع بقدرة عالية على مقاومة الخبط.

٥ ــ التكسير الذي يؤدي لزيادة رقم الأكتان، عن طريق إزالة البرافينات من مدى الجازولين. هذا ولا بد من التحكم في هذا التفاعل الأخير وتقليله بقدر الإمكان نظراً لأنه يؤدي إلى تقليل نسبة الهيدروكربونات السائلة.

هذا ويتكون الحافز المستخدم في الإصلاح البلاتيني من جزأين أولهما معدن البلاتين الذي يؤدي إلى حدوث الهدرجة ــ وإزالة الهيدروجين، بالإضافة إلى السيليكا ــ ألومينا أو الألومينا المهلجنة التي توفر النشاط الحمضي. وهناك عدد من التفاعلات التي تم الإشارة لها أعلاه تستفيد من هاتين الصفتين للحافز. وعلى سبيل المثال فإنه عند تحويل مثيل حلقي بنتان إلى البنزين، فإن حلقي البنتان يعاني أولاً من إزالة الهيدروجين ليتكون مثيل حلقي بنتين على نقطة ارتكاز بلاتينية. وبعدها يهاجر هذا الناتج في الطور الغازي إلى نقطة ارتكاز حمضية حيث يجرى له تعديل ليكون حلقي هكسين، وبعدها يتم إزالة الهيدروجين من حلقي هكسين ليتكون البنزين وذلك على نقطة ارتكاز بلاتينية.

وتتأثر الديناميكا الحرارية لتفاعلي إزالة الهيدروجين من حلقي هكسان وإزالة الهيدروجين وتحليق البرافينات إيجابياً بالحرارة العالية وضغط الهيدروجين المنخفض. لكن ظروف التفاعل في وجود البلاتين تؤدي إلى تكون نواتج جانبية

مثل تكوين الفحم وترسبه على الحافز، مما يؤدي إلى إتلاف سريع لهذا الحافز أو تقليل لنشاطه. ولمقاومة هذا الأمر يُدفع الهيدروجين تحت ضغط مرتفع يتراوح بين (١٥٠ ــ ٦٠٠ رطل / بوصة مربعة). أما درجة حرارة هذه العملية فتتراوح بين (٤٨٠ ــ ٥٤٠°م)، ويلاحظ أنه تحت هذه الظروف، فإن تكوين الفحم وترسبه يقل بنسبة كبيرة.

ويوجد حالياً نوعان من عمليات الإصلاح باستخدام البلاتين، وكلاهما يستخدم عدداً يتراوح بين (٣ ــ ٥) من المفاعلات ذات السرير الثابت الأديباتيكي. أما في الإصلاح الذي يتم فيه إعادة تنشيط جزئية فإن الوحدة يتم تشغيلها حتى ينتهي نشاط الحافز أو انتقائيته (وهي نسبة تكون النواتج الغازية إلى السائلة) كلياً، لدرجة يصبح فيها استمرار التشغيل غير ممكن أو تصبح العملية غير اقتصادية. وعندها يوقف العمل في هذه الوحدة بهدف إعادة تنشيط الحافز. أما في الإصلاح الدوار فهناك أنابيب وصمامات مناسبة تكون في الوحدة ويمكن من خلالها إعادة تنشيط أي مفاعل أثناء إجراء عملية التهذيب.

وهناك اتجاه إلى تخفيف الضغط أثناء إجراء عملية التهذيب، وذلك بهدف زيادة رقم الأوكتان للناتج، هذا ومع انخفاض محتوى الرصاص أو انعدام وجوده في الجازولين فقد أصبح التهذيب عند ضغط منخفض ذا أهمية خاصة.

ولقد جرى تحسين رئيسي في عمليات الإصلاح عام ١٩٦٨ وذلك باستخدام حافز يحتوي على خليط من البلاتين والرينيوم، بهدف إجراء عملية الهدرجة وإزالة الهيدروجين. وأثبتت هذه الحوافز ثنائية الفلز قدرة أعلى في الحفاظ على درجة عالية من النشاط والانتقائية خلال فترة زمنية معينة، أكثر من قدرة حافز البلاتين منفرداً. ونظراً لزيادة الثبات فإن هذه الحوافز ثنائية الفلز أصبحت مهمة في الإصلاح الذي يحدث فيه شبه إعادة تنشيط، والذي يكون فيه إعادة التنشيط المتكرر غير ممكن.

وكما أسلفنا فإن عملية التكسير هي تفاعل غير مرغوب في عملية الإصلاح

نظراً لما يؤدي إليه من خسارة في الألكانات السائلة. وبالإضافة فإن الأجزاء الحمضية في الحافز المستخدم، تساعد على تكسير الجزيئات المتشعبة، بشكل أكبر من تكسير الجزئيات العادية. لذا فقد تم إدخال عملية «التهذيب الانتقائي» عام ١٩٦٨ كعملية مكملة للتهذيب باستخدام حافز البلاتين. ويتم في هذه العملية أخذ الجازولين الناتج من وحدة التهذيب بالبلاتين ورفع رقمه الأوكتاني، وذلك باستخدام حافز زيوليت (انتقائي للشكل) والذي يقوم بتكسير الألكانات العادية دون التعرض للألكانات المتشعبة.

DRUGS FOR HEART & BLOOD VESSELS	أدوية أمراض القلب والأوعية الدموية

● **ادالات: ADALAT (Nifed plane)** $C_{17}H_{18}N_2O_6$

الوزن الجزيئي: ٣٤٦,٣٤

نسبة أوازن العناصر:

- الكربون: ٥٨,٩٥٪
- الهيدروجين: ٥,٢٤٪
- النيتروجين: ٨,٠٩٪
- الأكسجين: ٢٧,٧٢٪

درجة الانصهار: ١٧٢ ـ ١٧٤°م

يتكون هذا العقار من بلورات صفراء تذوب بشدة في الأسيتون والكلوروفورم، كما تذوب بقلة في الأثينول ولا تذوب في الماء.

والأدالات عقار مضاد للكلسيوم يستخدم كدواء موسع للشرايين التاجية (Coronary Arteries) والشرايين الأخرى. كما يستخدم لحالات الخناق الصدري (Angina Pectoris) وخاصة فيما يتعلق في التشنج التاجي. كما يتم استعمال هذا الدواء في بعض حالات القصور في القلب (Heart Failure). وقد يسبب تعاطي

هذا الدواء آلاماً في الرأس، مصحوباً بحرارة في الجسم وورم في الرجلين، ويتم تعاطي هذا الدواء بالفم أو تحت اللسان.

● **أدرينالين: ADRENALIN (Epine Phrine) $C_9H_{13}NO_3$**

الوزن الجزيئي: ١٨٣,٢٠

نسبة أوزان العناصر:

- الكربون: ٥٩,٠٠٪
- الهيدروجين: ٧,١٧٪
- النيتروجين: ٧,٦٥٪
- الأكسجين: ٢٦,٢٪

يذوب العقار بشدة في الماء والكحول، وهو عقار سائل مقوى للقلب حيث يساعد على رفع الضغط ويوسع القصبات الهوائية، ويستخدم في حالات الصدمة العامة ــ نتيجة لحساسية دواء ما ــ أو الصدمة القلبية. كما يتم تعاطي هذا الدواء في أزمة الربو الحادة (Severe Asthme) وبالإمكان تناول هذا العقار بالحقن في القلب مباشرة في حالة توقف القلب المفاجىء تمهيداً لإنعاشه، أو بالحقن والنقط.

● **الأسبرين: ASPIRIN $C_9H_8O_4$**

الوزن الجزيئي: ١٨٠,١٥

نسبة أوزان العناصر:

- الكربون: ٦٠,٠٠٪
- الهيدروجين: ٤,٤٨٪
- الأكسجين: ٣٥,٥٣٪

درجة الانصهار: ١٣٥°م

يتحلل الأسبرين بالماء الساخن وفي محاليل هيدروكسيد الغلومات والكاربونات.

يعتبر من الأدوية المضادة للألم والحرارة (Fever & Temperature) ولقد أشارت بعض الدراسات إلى أنه بالإمكان استخدامه كدواء مضاد للصفائح (Antiplatelets)، بيد أن تناول الأسبرين قد يسبب جرح غشاء المعدة، ويتم تناوله بالفم أو بالحقن.

● **الداكتون: ALDACTONE $C_{24}H_{32}O_4S$**

الوزن الجزيئي: ٤١٦,٥٩

نسبة أوزان العناصر:

- الكربون: ٦٩,٢٠٪
- الهيدروجين: ٧,٧٤٪
- الأكسجين: ١٥,٣٦٪
- الكبريت: ٧,٧٪

درجة الغليان: ١٣٥°م

يذوب الداكتون في المذيبات العضوية ولا يذوب في الماء.

من الأدوية المدرة للبول وتساعد على خزن البوتاسيوم في الجسم. يستخدم في قصور القلب المزمن (Chronic Heart Failure) والضغط العالي، ويعطى للمريض عن طريق الفم.

● **الدوميت: ALDOMET (Methyldopa) $C_{10}H_{13}NO_4$**

الوزن الجزيئي: ٢١١,٢١

نسبة أوزان العناصر:

- الكربون: ٥٦,٨٦٪
- الهيدروجين: ٦,٢٠٪
- النيتروجين: ٦,٦٣٪
- الأكسجين: ٣٠,٣٠٪

يذوب هذا العقار في الماء عندما يكون أسه الحمضي ٢ ــ ٧. ويعتبر من العقاقير المخفضة لضغط الدم، وقد يسبب انحطاطاً عاماً أو حرارة، وأحياناً قد يسبب نوعاً من فقر الدم، ويتم تعاطيه بالفم والحقن.

● **انديرال: INDERAL (Propranalol) $C_{16}H_{12}NO_2$**

الوزن الجزيئي: ٢٥٩,٣٤

نسبة أوزان العناصر:

- الكربون: ٧٤,١٪
- الهيدروجين: ٨,١٦٪
- النيتروجين: ٥,٤٠٪
- الأكسجين: ١٢,٣٤٪

يذوب في الإثير والبنزين.

وهو دواء مضاد لمستقبلات بيتا (Beta Blockers)، ويستخدم لخفض قدرة القلب على التقلص، وما يتبع ذلك من انخفاض في ضربات القلب وانخفاض الضغط الدموي. ويتعاطى هذا الدواء في حالات الخناق الصدري الثابت والمتغير، وفي بعض حالات الذبحة القلبية أو اضطرابات النظم والضغط العالي. ولا يجوز استخدام هذا الدواء في حالات الربـو (Asthma) وقصور القلب (Heart Failure). ولهذا الدواء تأثير جانبـي إذ قد يسبب انحطاطاً عاماً وأحلاماً مزعجة. ويتم تعاطيه بواسطة الفم والحقن.

● **ايزوبتين: ISOPINE (Verapamil) $C_{27}H_{38}N_2O_4$**

الوزن الجزيئي: ٤٥٤,٥٩

نسبة أوزان العناصر:

- الكربون: ٣٠,٥٢٪
- الهيدروجين: ٣,٤١٪
- النيتروجين: ١١,٨٦٪

ـ الأكسجين: ٥٤,٢٪

درجة الانصهار: ٧٠°م.

يذوب في المذيبات العضوية وشحيح الذوبان في الماء.

يعتبر من الأدوية الموسعة للشرايين التاجية في القلب وللأوعية الدموية كلها حيث يساعد على خفض الضغط الدموي. ويستخدم هذا الدواء في حالات الخناق الصدري (Angina Pectoris) الثابت والمتغير وحالات قصور القلب. له مفعول سريع إذا تم تناوله تحت اللسان حيث يدوم حوالي الساعتين، بيد أن تعاطيه قد يؤدي إلى آلام في الرأس ويتم تناوله بالفم.

● **برسانتين: PERSANTIN (Dipyridamole)** $C_{24}O_{40}N_8O_4$

الوزن الجزيئي: ٥٠٤,٦٢

نسبة أوزان العناصر:

ـ الكربون: ٥٧,١٢٪

ـ الهيدروجين: ٧,٩٩٪

ـ النيتروجين: ٢٢,٢١٪

ـ الأكسجين: ١٢,٦٨٪

درجة الانصهار: ١٦٣°م

يذوب في الأحماض المخففة عند الأس الهيدروجيني ٣,٣ أو أقل، كما يذوب في الميثانول والايثانول والكحول، قليل الذوبان في الماء ولا يذوب في البنزين.

ويعتبر البرسانتين من العقاقير المضادة للصفائح في الدم في محاولة لتسييل الدم، كما يقوم بتوسعة الشرايين وبالأخص الشرايين التاجية. ويتعاطى هذا العقار في حالات الخناق الصدري (Angina Pectoris) وبعض من حالات التروية الدماغية، ويتم إعطاء الدواء كذلك لبعض مرضى الشرايين التاجية أو من أجري لهم تغيير الصمام، ويتم تعاطيه إما بالفم أو بالحقن.

● **برونستيل : $C_{13}H_{22}ClN_3O$ PRONESTYL (Procainamide)**

الوزن الجزيئي : ٢٧١,٧٩

نسبة أوزان العناصر :

- الكـربون : ٥٧,٤٥٪
- الهيدروجين : ٨,١٦٪
- الكلور : ١٣,٠٥٪
- النيتروجين : ١٥,٤٦٪
- الأكسجين : ٥,٨٩٪

درجة الإنصهار : ١٦٥ ـ ١٦٩°م

لا يذوب في الماء أو الكحول.

عقار مضاد لاضطراب النظم. يستعمل في حالات الخوارج للضربات غير المنتظمة وخاصة البـطينيـة منهـا، وفي التسرع البـطيني والرجفـان البطيني. كما يستخدم في حالات الذبحة القلبية (Myocardial Infraction) للوقاية من اضطراب النظم والذي قد يسبب الموت المفاجىء. يتعاطى في الفم أو بالحقن.

● **بكسيد : $C_{19}H_{35}N$ PEXID (Perhexiline)**

الوزن الجزيئي : ٢٧٧,٥

نسبة أوزان العناصر :

- الكـربون : ٨٢,٢٤٪
- الهيدروجين : ١٢,٧١٪
- النيتروجين : ٥,٠٥٪

عقار مضاد للكالسيوم يساعد عـلى توسـع الشرايـين التاجيـة للقلب (Coronary Acteries). يستخدم في حالات الخنّاق الصدري (Angina Pectoris) قد يسبب تعاطيه آلاماً في الساقين أو بعض الضعف. يتناول بالفم.

● **ديجوكسين ـ لانوكسين: $C_{41}H_{64}O_{14}$ DIGOXIN-LANOXIN**

الوزن الجزيئي: ٧٨٠,٩٢

نسبة أوزان العناصر:

ـ الكربون: ٦٣,٠٦٪

ـ الهيدروجين: ٨,٢٦٪

ـ الأكسجين: ٢٨,٦٩٪

درجة الانصهار: ٢٣٠ ـ ٢٦٥°م.

يـذوب في الكحـول المخففـة، البيريـدين، خليط من الكحـول والكلوروفورم، ولا يذوب في الايثير أو الأسيتون.

وهو عقار مقوّ لعضل القلب، يعطى في حالات القصور في القلب (Heart Failure) الحاد منه أو المزمن وبعض حالات اضطراب النظم حيث يعطى مرة واحدة في اليوم، وذلك لتجنب ارتفاع نسبته في الدم مسبباً نوعاً من التسمم، يتم إعطاء هذا العقار كحبوب أو حقن أو نقط.

● **سيجونتين: $C_{24}H_{27}N$ SEGONTEN**

الوزن الجزيئي: ٣٢٩,٤٦

نسبة أوزان العناصر:

ـ الكـربـون: ٨٧,٤٩٪

ـ الهيدروجين: ٨,٢٦٪

ـ النيتروجين: ٤,٢٥٪

درجة الانصهار: ٣٦°م

يذوب في المذيبات العضوية.

دواء مضاد للكسيوم ذو تأثير مركزي على الدماغ ويوسع الشرايين التاجية للقلب (Coronary Arteries)، كما يساعد على تخفيف الضغط وضربات القلب، ويستعمل كذلك في حالات الخناق الصدري (Angina Pectoris) الثابت والمتغير

وحالات الذبحة القلبية (Myocardial Infraction) قد يسبب تناوله آلاماً في الرأس وارتخاء وانحطاطاً عاماً. يتم تناوله بالفم.

● **فاسوتريت: VASOTRATE $C_6H_8N_2O_8$**

الوزن الجزيئي: ٢٣٦,١٤

نسبة أوزان العناصر:

- الكربون: ٣٠,٥٢٪
- الهيدروجين: ٣,٤١٪
- النيتروجين: ١١,٨٦٪
- الأكسجين: ٥٤,٢٥٪

درجة الانصهار: ٧٠°م

يذوب في المذيبات العضوية.

يساعد هذا العقار على توسيع الشرايين التاجية (Coronary Arteries) وتخفيض ضغط الدم، كما يستعمل في حالات الخناق الصدري (Angina Pectories) الثابت والمتغير وفي حالات الذبحة القلبية (Myocardial Infraction) وقصور القلب (Heart Failure). لهذا العقار مفعول سريع تحت اللسان يدوم زهاء الساعتين، بيد أنه قد يسبب آلاماً في الرأس يتم تناوله تحت اللسان وبالفم.

● **كسايلوكايين: XYLOCAINE $C_{14}H_{22}N_2O$**

الوزن الجزيئي: ٢٣٤,٣٣

نسبة أوزان العناصر:

- الكربون: ٧١,٧٥٪
- الهيدروجين: ٩,٤٦٪
- النيتروجين: ١١,٩٦٪
- الأكسجين: ٦,٨٣٪

درجة الانصهار: ٦٩°م

يذوب في الكحول، الايثير، البنزين، الكلوروفورم والزيوت.

عقار مضاد لاضطرابات النظم (Arrythmias) حيث يستخدم في حالات الخوارج والضربات غير المنتظمة (Extrasystals) في التسرع البطيني وفي الذبحة القلبية (Myocardial Infraction) وذلك للوقاية من اضطراب النظم والذي قد يسبب الموت المفاجىء (Sudden Death) يتم تناول هذا الدواء بالحقن.

● **كلينوم: CLINIUM $C_{30}H_{35}F_2N_3O$**

الوزن الجزيئي: ٤٩١,٦٣

نسبة أوزان العناصر:

- الكربون: ٧٣,٢٩٪
- الهيدروجين: ٧,١٨٪
- الفلورين: ٧,٧٣٪
- النيتروجين: ٨,٥٥٪
- الأكسجين: ٣,٢٥٪

درجة الانصهار: ١٦٠°م

يذوب في الكلوروفورم ولا يذوب في الماء أو المذيبات الأخرى.

وهو دواء مضاد للكالسيوم يساعد على توسعة الشرايين التاجية ويخفف الضغط الشرياني (Coronary Pressure)، يستخدم في حالات الخناق الصدري (Angina Pectoris) والتشنج التاجي (Coronary Spasm) يتم تعاطيه بالفم.

● **كوردارون: CORDARONE $C_{25}H_{29}I_2NO_3$**

الوزن الجزيئي: ٦٤٥,٣٢

نسبة أوزان العناصر:

- الكربون: ٤٦,٥٣٪
- الهيدروجين: ٤,٥٣٪

ـ الأكسجين: ٢٠,٧٦٪

درجة الانصهار: ١٦١°م

يذوب في الأسيتون والديوكسان، شحيح الذوبان في الميثانول والإيثانول والأسوبروبانول وبعض الدهون.

وهو من العقاقير المسيلة للدم، يتم تعاطيه في حالات تخثر الدم كالتهاب الوريد في الساق والجلطة الرئوية (Pulmonary Artery) وللوقاية من الجلطات الشريانية (Artery Embolus) ولحالات التليف الأذيني (Artial Fibrillation) وحالات أم الدم البطينية (Ventricular Aneurysm) وحالات النقص في التروية الدماغية.

● **كوينيدين: QUINIDINE $C_{20}H_{24}N_2O_2$**

الوزن الجزيئي: ٣٢٤,٤١

نسبة أوزان العناصر:

ـ الكربون: ٧٤,٠٤٪

ـ الهيدروجين: ٧,٤٦٪

ـ النيتروجين: ٨,٦٤٪

ـ الأكسجين: ٩,٨٦٪

درجة الانصهار: ١٧٥°م

شديد الذوبان في الميثانول، متفاوت الذوبان في الماء، لا يذوب في الاثير البترولي، عقار مضاد لاضطراب النظم. يستخدم في حالات الخوارج ـ الضربات غير المنتظمة ـ في التسرع البطيني (Extrasystols)، الرجفان البطيني (Atrial Flutter) والرجفان الأذيني (Atrial Flutter) وكذلك لحالات التليف الأذيني (Atrial Fibrillation). وقد يسبب تعاطيه اضطراباً في النظم وخاصة إذا تم تعاطيه مع عقار الديجوكسين (Digoxin). يعطى عن طريق الفم أو بالحقن.

● **لازيكس : LASIX**

عقار مدر للبول يستخدم في حالات القصور في القلب (Heart Failure) وحالات الضغط العالي (High Blood Pressure). يتعاطى بالفم أو بالحقن.

● **موديرتيك : $C_6H_8ClN_7O$ MODURETIC**

الوزن الجزيئي : ٢٢٩,٦٥

نسبة أوزان العناصر:

- الكربون : ٣١,٣٨٪
- الهيدروجين : ٣,٥١٪
- الكلور : ١٥,٤٤٪
- النيتروجين : ٤٢,٧٪
- الأكسجين : ٦,٩٧٪

درجة الانصهار : ٢٤٠°م

يذوب في الماء.

دواء مدر للبول ومخفض للضغط الدموي. يتم تعاطيه بالفم لحالات قصور القلب المزمن (Chronic Heart Failure) والضغط العالي (High Blood Pressure). قد يسبب تعاطي هذا العقار بعض من الانحطاط العام.

● **ميكسيتيل : $C_{11}H_{17}NO$ MEXITIL**

الوزن الجزيئي : ١٧٩,٢٧

نسبة أوزان العناصر:

- الكربون : ٧٩,٧٪
- الهيدروجين : ٩,٥٦٪
- النيتروجين : ٧,٨١٪

- الأكسجين: ٨,٩٣٪

درجة الانصهار: ٢٠٣ ـ ٢٠٥°م

عقار مضاد لاضطراب النظم (Arrythmias) حيث يستخدم في حالات الخوارج العديدة، يتعاطى بالفم.

● **نيتروكليسيرين: NITRGIYCERINE $C_3H_5N_3O_9$**

الوزن الجزيئي: ٢٢٧,٠٩

نسبة أوزان العناصر:

- الكربون: ١٥,٨٧٪
- الهيدروجين: ٢,٢٢٪
- النيتروجين: ١٨,٥٠٪
- الأكسجين: ٦٣,٤١٪

درجة الانصهار: ٥٠ ـ ٦٠ مم

يذوب في الماء والإيثانول، شحيح الذوبان في الإثير البترولي.

عقار يستخدم لتوسعة شرايين القلب التاجية (Coronary Arteries) والأوعية الدموية بمجملها، ذو مفعول سريع لا يدوم أكثر من ١٥ دقيقة. يساعد على خفض ضغط الدم، كما يتعاطى لحالات الخناق الصدري (Angina Pectoris) ولحالات القصور في القلب الحاد والمزمن (Acute and Chronic Heart Failure). يتعاطى تحت اللسان أو بالفم أو بالحقن في العرق، وقد يسبب تناوله ألماً في الرأس.

يُكوّن البروتين المسمى «أفيدين» جـزيئاً ضئيلاً من بـروتين البيضـة (البياض)، إذ تقدر كميته بحوالي ٠,٢٪ من كمية البروتين الشامل. وللأفيدين خاصية فريدة في قدرته على الارتباط وبقوة مع مركب «البيوتين» إذ يقدر ثابت تفكك متراكب الأفيدين ــ بيوتين بحوالي $١٠^{-١٥}$ مولار، أي أنه متراكب ثابت ومستقر جداً. وبذلك فإن الفرد الذي يتناول بياض البيض النيىء بكثرة يعاني من نقص في البيوتين لعدم قدرة الأمعاء على امتصاصه وذلك لارتباط البيوتين بالأفيدين، ولعدم مقدرة الأنزيمات الخاصة بتحليل البروتينات على تحليل المتراكب المتكون. وقد اكتشفت هذه الخاصية بملاحظة الحيوانات التي تطعم غذاء يحتوي على كميات كبيرة من البيض النيىء وقد عانت ما يسمى بالإصابـة «ببياض البيض» والتي ثبتت فيما بعد كونها حالة من نقص البيوتين.

وإذا سخن الأفيدين فإنه يفقد قدرته على الارتباط بالبيوتين، لذلك فإن أكل البيض الناضج لا يسبب أي نقص في البيوتين لمتناوله.

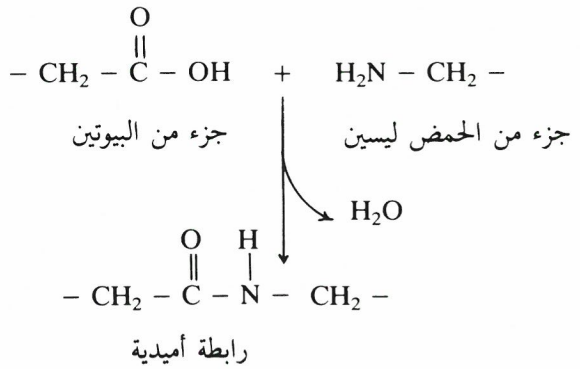
ويقدر الوزن الجزيئي للأفيدين بحوالي ٧٠٠,٠٠٠ دالتون، ويتكون من أربع تحت وحدات وباستطاعة كل وحدة أن ترتبط بجزيء بيوتين. كما تحتوي كل تحت وحدة على ١٢٨ فضالة حمض أميني.

وحتى وقت قريب، كان يُظن أن الأفيدين لا يتواجد إلا في بروتين بيض الطيور إلا أنه وجد أن بروتين مخلق بواسطة ستبرتوميسيتس له القدرة على الارتباط بالبيوتين، كما أنه يشترك والأفيدين في كثير من الصفات الكيمـاوية والفيزيائية، ولذا فقد أطلق عليه اسم استربتاڤيدين.

وحتى الوقت الحاضر فإنه لا يعرف وظيفة حيوية للبروتين أفيدين إلا أنه يعتبر وسيلة مهمة لمعرفة دور البيوتين في التفاعلات الإنزيمية التي تتطلب وجود البيوتين كمساعد أو قرين للإنزيم.

كما تبين أن البيوتين يختلف ومساعدي الإنزيمات الأخرى في كونه يرتبط

برباط تساهمي أميدي مع الإنزيم التابع له، وذلك عن طريق تكوين رابطة أميدية بين المجموعة الكربوكسيلية في البيوتين ومجموعة إبسلون الأمينية للحمض الأميني ليسين. وبذلك فإنه لا يمكن انتزاع البيوتين من إنزيمه إلا بتفسخ كلي للجزيء.



كما وجد أن الأفيدين يمكنه الارتباط بالبيوتين المرتبط بالإنزيم مما ينتج عنه تثبيط فعل الإنزيم، وبهذه الطريقة أمكن معرفة إن كان إنزيم ما يعتمد في نشاطه على وجود البيوتين كمساعد للإنزيم أو لا.

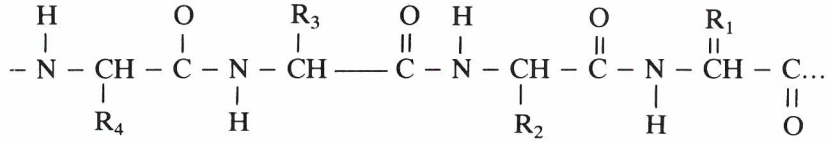
أقسام البروتين PROTEINS

تتكون البروتينات من مجموعة من الأحماض الأمينية مرتبط بعضها ببعض بواسطة رباط ببتيدي، وسميت بالأحماض الأمينية (Amino Acids) لاحتوائها على مجموعة الأمين (NH_2) ومجموعة الكربوكسيل (COOH). وقد أمكن التعرف على مكونات البروتين بتحليله مائياً بواسطة الإنزيمات أو الأحماض والقلويات.

وقد حاول البعض تقسيم الأحماض الأمينية إلى مجموعات بعد عزلها من بروتينات نقية، وبعد التأكد من أماكن تحضيرها بطرق معملية للتأكد من صحة تركيبها، غير أنه وجد فيما بعد أن الأحماض الأمينية المعزولة من البروتين لا تتعدى ٧٠٪ من وزن البروتين الأصلي، وهذا بالإضافة إلى أن بعض

الأحماض الأمينية كالبيتا ألانين (β-alanine) والكانافين وحمض الدجنوكوليك لم يتم العثور عليها إلى اليوم.

والأحماض الأمينية هي حجر الأساس في تكوين البروتينات التي تقوم بدورها بتكوين المادة الأساسية في بروتوبلازم الخلايا. ولو أن محتوى البروتوبلازم في الخلية يختلف من حيث نوعية البروتين، وشكله وحجمه وجزيئاته، وبعض خواصه، وفعله الإنزيمي أو الحيوي، إلا أن وحداتها الأساسية جميعاً هي الأحماض الأمينية التي يبلغ عددها عشرين حمضاً، تنفرد عند تحلل البروتين بفعل الإنزيم أو الحمض، كما أنها ترتبط ببعضها في البروتين بواسطة رابطة ببتيدية حيث تتصل مجموعة الأمين في حمض مع مجموعة (الكربوكسيل). أما هيكل جزيء البروتين فقد يبدو كما يأتي:



حيث تكون R_1، R_2، R_3 و R_4 ممثلة لبقية الحمض الأميني، فتعبر عنه في الجليسين، و (CH_3) في الألانين وهكذا.

أما الصيغة العامة لتركيب الحمض الأميني هي $R - CHNH_2COOH$ وتختلف هذه الأحماض عن بعضها البعض في طبيعة الـ (R) المرتبطة بالجزيء ($CH.NH_2.COOH$) وأبسطها هو الجليسين ($R = H$). هذا، ولقد تم تقسيم الأحماض الأمينية إلى:

أولاً ـ مستقيمة:

(أ) ذات مجموعة كربوكسيلية واحدة ومجموعة أمينية واحدة هي الجليسين والألانين وسيرين، وثريونين والفالين، وليوسين والأيسوليوسين.

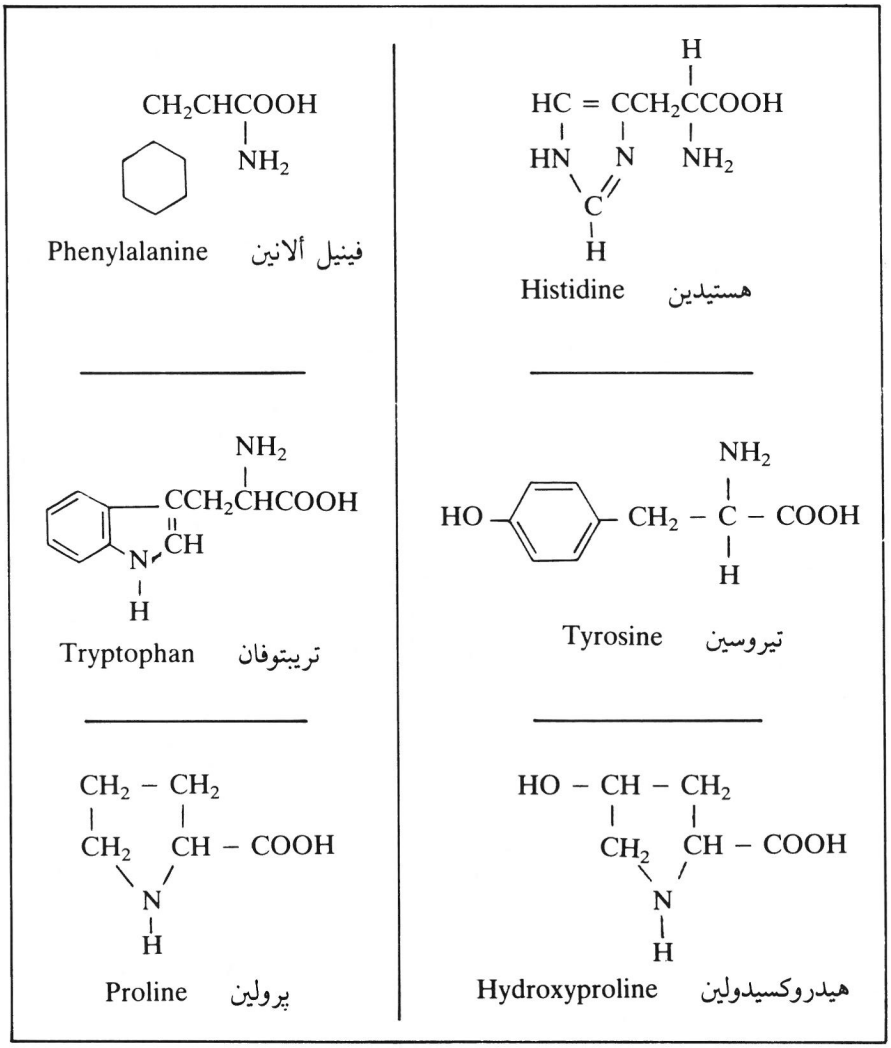
(ب) ذات مجموعتين كربوكسيليتين ومجموعة أمينية واحدة، مثل حمض الأسبرتيك وحمض الجلوتاميك.

(جـ) ذات مجموعة كربوكسيلية واحدة ومجموعتين أمينيتين ومنها الأرجنين.

(د) أحماض أمينية محتوية على كبريت وهي السيستين والميثايونين.

ثانياً ـ حلقية:

وهي الفينيل ألانين والتيروسين والهستيدين والتربتوفان والبرولين والهيدروكس برولين، كما في الشكل أدناه:



شـكل يبين التركيب الكيميائي لبعض الأحماض الأمينية

والأحماض الأمينية في صورتها النقية بللورات بيضاء، تختلف في الطعم والمذاق، بعضها حلو مثل الجليسين والألانين والسيرين، وبعضها عديم الطعم مثل التربتوفان واللوسين، وبعضها مر مثل الأرجنين، (وهو من الأحماض الأمينية التي توجد في النباتات). ولكن يفتقر البروتين النباتي في الكانافانين وسترللين والهوموسستين وثيروكزين وحمض الجنوكوليك والفينيل ألانين الايدروكسيل والأورنثيين.

وبجانب هذه التقسيمة الكيميائية للأحماض الأمينية، أمكن التوصل إلى فهم حاجة الجسم لهذه الأحماض، وبناء على مداها يمكن اطلاق تسمية أحماض أمينية أساسية، وغير أساسية، بالنسبة لحاجة الجسم إليها. وقد أمكن التوصل من دراسات وليام روز (١٩٢٤ ـ ١٩٣٨) (William Rose) إلى تشخيص ٩ أحماض أمينية لا يمكن الاستغناء عنها لنمو الجسم، وسميت على هذا الأساس أحماضاً أساسية، وهي ذات قيمة حيوية عالية وأما بعضها الآخر فأطلق عليه أحماض أمينية يمكن تكوينها بالجسم ـ أي غير أساسية.

جدول يبين المقررات اليومية من الأحماض الأمينية الأساسية

الحمض الأميني	الطفل الرضيع ملليجم/كجم	الطفل جم/اليوم	المرأة ملليجم/اليوم	الرجل ملليجم/اليوم
هستدين	٣٤	—	—	—
ايسولوسين	١٢٦	٩٠٠ ـ ١٠٠٠	٤٥٠	٧٠٠
لوسين	١٥٠	١٠٠٠ ـ ١٥٠٠	٦٢٠	١١٠٠
لايسين	١٠٣	١٢٠٠ ـ ١٦٠٠	٥٠٠	٨٠٠
ميثايونين، سيستين	٤٥	٤٠٠ ـ ٨٠٠	٥٥٠	١١٠٠
فينيل ألانين، تيروسين	٩٠	٤٠٠ ـ ٨٠٠	١١٢٠	١١٠٠
ثريونين	٨٧	٨٠٠ ـ ١٠٠٠	٣١٠	٥٠٠
تربتوفان	٢٢	٦٠ ـ ١٢٠	١٦٠	٢٥٠
ڤالين	١٠٥	٦٠٠ ـ ٩٠٠	٦٥٠	٨٠٠

وتختلف حاجة الجسم للأحماض الأمينية طبقاً لحالته كما تتفاوت تبعاً

لنوعيتها، فالأحماض الأساسية لا يمكن للجسم تخزينها للاستفادة منها فيما بعد، بل إنه إما أن يدخل في عمليات الأيض أو يخرجه الإنسان خارج الجسم كما أوضحت تجارب براين وستامرز (١٩٥١) (Brian and Stammers). وبالنسبة للشخص البالغ فيحتاج إلى الأيسوليوسين والليوسين واللايسين والميثايونين والفينيل ألانين والتربونين والتريبتوفان والفالين. أما الأطفال فيحتاجون إلى هستدين بالإضافة إلى الأرجنين، وهناك من يعتبر التيروسين والستين من الأحماض نصف الأساسية، إذ يمكن للجسم تحويل الفينيل ألانين إلى تيروسين، أو الميثايونين إلى سيستين، ويمكن التيروسين أن يحل محل ٥٠٪ من مقررات الفينيل ألانين ويحل أيضاً محل ٣٠٪ من الميثايونين.

أما الأحماض غير الأساسية فهي التي يحتاجها الجسم بشدة إذ تكون ٤٠٪ من بروتينه، بحيث يمكن له أن يصنعها، [كما أفاد فورست (١٩٥٩) (Forst)] من نواتج أيض الفحمائيات أو الدهون، وإضافة المجموعة الأمينية التي يستمدها من الأمونيا أو حمض أميني آخر.

وتختلف قيمة المواد الغذائية بمقدار عدد الأحماض الأمينية التي تحتوي عليها وعلى نوعها، فالنوع الجيد أو الممتاز منها هو الذي يحتوي على أكبر عدد من الأحماض الأمينية اللازمة للجسم. ولذا تسمى مواد بروتينية من الدرجة الأولى أو مواد بروتينية كاملة، مثل اللحم والجبن والبيض. والنوع غير الممتاز منها يعد في الدرجة الثانية أو يعد مواد بروتينية غير كاملة، وهو الذي يحتوي على قليل من الأحماض الأمينية، أو على الكثير منها دون اتزان فيما بينها، مثل القمح والشعير والخضر والأذرة والبقول، فيما عدا فول الصويا الذي يختلف عن باقي البقول لاحتوائه على كل الأحماض الأمينية الضرورية للبنية، ولذلك يعد مادة بروتينية كاملة من الدرجة الأولى، وهو ما حدا بالبعض بالبحث عن استعماله في تصنيع لبن الأطفال والهمبورجر.

وتتوقف استفادة الجسم من الأحماض الأمينية على وجود جميع هذه الأحماض الضرورية معاً في وقت واحد، فإذا نقص أحدها فإن ذلك قد يؤدي إلى عدم استطاعة الجسم تمثيل الباقي منها.

وبناء على ما سبق قسمت البروتينات تبعاً لمقدرتها على بناء الجسم، ومواصلة النمو الطبيعي ومتابعة الحياة إلى:

١ ـ **بروتينات كاملة**، أو ذات قيمة حيوية تامة (Complete Proteins) وهي اللازمة لصيانة الحياة وزيادة النمو الطبيعي عند إضافتها كبروتين وحيد في الغذاء. ومن أمثلتها بروتينات اللبن والبيض وفول الصويا (Glycinin)، وبروتين اللحم والأسماك والذرة (Glutelin)، وبروتين اللوز البرازيلي (Excelsim)، والقمح (Glutenin).

٢ ـ **بروتينات نصف كاملة**، أو ذات قيمة حيوية محدودة (Partially Complete) وهي التي يمكن بها للجسم مواصلة الحياة، دون زيادة في النمو الطبيعي، ومن أمثلتها بعض بروتين القمح (Gliadin)، والشعير (Prolamin) والشوفان.

٣ ـ **بروتينات غير كاملة**، أو ذات قيمة حيوية ناقصة (Incomplte)، وبالرغم من أهميتها في التغذية، إلا أنه إذا تناولها شخص بمفردها دون أنواع أخرى من البروتينات، فلا يمكن صيانة الحياة، أو إعطاء أي نمو ولا زيادة في الوزن، مثل الجيلاتين (Gelatine)، ومعظم بروتينات الخضروات والذرة.

أما البروتينات البسيطة فهي التي تتحلل تحللاً تاماً مائياً وتعطي أحماضاً أمينية، ومن أمثلتها البروتينات الموجودة في الألبيومين (Albumin) بالبيض، وزين (Zein) الأذرة، وكيراتين الشعر، وجلوبين (Globulin) هيموجلوبين الدم، والجلوتينات (Glutelins)، والبرولامينات (Prolamins) والبروتامينات (Protamins).

والبروتينات المركبة هي بروتينات يوجد متحد معها جزيئات غير عضوية أو أحد العناصر الأخرى، مثل هيموجلوبين الدم (هيم + جلوبين)، وكزايين اللبن (بروتين + حمض الفوسفوريك)، والليبوبروتين (بروتين + دهون) في بلازما الدم.

وتعتبر البروتينات المشتقة تلك المركبات التي تنتج عن تحلل البروتينات تحللاً جزئياً نتيجة لفعل الحرارة، أو نتيجة لفعل قوى أخرى، أو عوامل محللة، ومن أمثلتها الببتونات والببتيدات، وكلها خليط من سلاسل من الأحماض الأمينية.

ويمكن تقسيم البروتينات الحيوانية حسب طبيعتها إلى بروتينات ليفية (Fibrous)، من سلسلة ببتيديةملفوفة، حيث ترتبط الأحماض الأمينية برابطة ببتيدية، وتوجد في الأنسجة الواقية والدعامية، مثل الجلد والشعر والريش والحراشيف، وأهميتها في التصنيع تنحصر في استخراج بعض المركبات النيتروجينية مثل الجيلاتين. والقسم الثاني من هذه البروتينات هي البروتينات الكروية (Globular)، وتوجد هذه البروتينات في سوائل الخلايا، حيث توجد في محلول إما حقيقي أو غروي، ومن أنواعها كازينوجين اللبن (Casein)، والبيومين البيض (Albumin).

أقسام الدهون LIPIDS

● **الدهون البسيطة: (Simple Lipids)**

وهي استرات أحماض دهنية مع كحول، وتشمل الدهون المتعادلة والشموع، وكلاهما له وزن جزيئي مرتفع.

● **الدهون المتعادلة: (Neutral Fats)**

وتشمل الدهون والزيوت (Fats and Oils)، وتتكون من تفاعل حمض أو أحماض دهنية مع الجلسرين، والاسترات المتكونة جلسريدات (Glycerides) مثل ثلاثي الاستيارين (Triglyceride)، الذي يوجد في دهن العجل، يتكون من اتحاد ثلاثة جزيئات من حمض الاستياريك مع جزيء من الجلسرين.

جلسرين + حمض الاستياريك ← ثلاثي الاستيارين + ماء

ويوجد ثلاثي الجلسريد في الدم بمعدل ١٤٢ ملليجرام لكل ١٠٠ ملليلتر دم.

وقد يكون الجلسريد ناتجاً من اتحاد ثلاثة جزيئات من حمض واحد مع الجلسرين، أو قد ينشأ من اتحاد ثلاثة جزيئات لأحماض مختلفة مع جزيء الجلسرين، أو جزيئين لحمض وجزيء لحمض ثان، وفي كلتا الحالتين يسمى الاستر، «جلسريد مختلط» مثل:

جلسريد + حمض الاستياريك + ٢ حمض أوليك ← أحادي الاستيارين ثنائي الأوليك + ماء

وطبيعة الدهون والزيوت تختلف حسب اختلاف الأحماض الدهنية المكونة للجلسرين، فإذا كانت الأحماض الدهنية غير مشبعة، كانت المادة الدهنية سائلة في درجة الحرارة العادية وسميت زيتاً، وكانت ذات درجة انصهار منخفضة. أما إذا كانت الأحماض الدهنية المستخدمة كلها أو جزء منها مشبعاً، ارتفعت درجة انصهارها وكانت صلبة في درجة الحرارة العادية وسميت دهناً.

وثلاثيات الجلسريدات هي أكثر الدهون انتشاراً في جسم الإنسان وخصوصاً في أنسجة تخزين الدهن (Adipose Tissue)، وتحت الجلد وحول الأعضاء الداخلية، وتطلق كلمة دهون هنا على كل من الدهون الصلبة مثل دهون الحيوان والزبد، وكذا الدهون السائلة مثل الزيوت. وتختلف الدهون في تركيبها بين الأنواع المختلفة، وحتى في الأنسجة المختلفة للنوع الواحد فمثلاً نجد أن دهن الجاموس ينصهر في درجة ٤٦°م والغنم في درجة ٥١°م، والخنزير في درجة ٢٥°م. كما أن الدهن المحيط بالكلى يكون أكثر صلابة من دهن الأجزاء الأخرى، وذلك لحماية هذا العضو من الصدمات وكوسادة الوقاية من الارتجاج، في حين أن الدهن المخزون في العضلات يكون ليناً وذلك لسهولة أكسدته عند الحاجة إليه.

وعادة تختلف صفات الدهون باختلاف الأحماض الدهنية المتحدة مع الجلسرول من حيث طول السلسلة الهيدروكربونية للحمض، ومن حيث درجة

التشبع (Degree of Saturation)، وتحتوي الدهون على نسبة أعلى من الأحماض الدهنية المشبعة (Saturated Fatty Acid) ونسبة أقل من الأحماض الدهنية غير المشبعة (Unsaturated Fatty Acid).

والجلسريدات التي توجد في النباتات تكون غالباً زيتاً، أي من أحماض دهنية غير مشبعة ولذا فإنها سريعة التزنخ، وإنما يعيق ذلك في الطبيعة وجود مضادات للأكسدة (Antioxidants)، مثل فيتامين ي ـ E الذي يؤخر من أكسدة هذه الأربطة.

وتزنخ الدهون والزيوت عند تخزينها يكون نتيجة لتحللها إلى مكوناتها، أو لتأكسد المحتوى منها على رابطة ثنائية. وعادة يضاف هيدروجين للزيوت (Hydrogenation) مثل زيت بذرة القطن وزيت فول الصويا وزيت الذرة وزيت الجوز، لانتاج زيوت ذات درجة انصهار مناسبة لأغراض الطهي.

● **الشموع: (Waxes)**

وهي استرات حمضية من أحماض دهنية مع كحولات أخرى غير الجلسرين أحادية (Monohydric alcohols)، أو ذوات وزن جزيئي عال ثنائية، وتضم استرات ستيرولات (Sterols) مثل استرات الكولستيرول (Cholesterol) مع الأحماض الدهنية، كما تضم استرات غير ستيرولية (Non sterols) مثل استرات فيتامين (أ) وفيتامين (د). وأهمية الشموع في النبات ترجع إلى أنها تغطي طبقة البشرة في النباتات، خاصة في البيئة الحارة أو الصحراوية، لتقليل النتح الأدمي (Cuticular Transpiration)، كما أن الكيوتين والسوبرين (Cutin & Suberin) هي مواد شبيهة بالشموع، وتوجد في طبقة البشرة وفي الأندودرمس لمنع حركة الماء والذائبات خلال جدر الخلايا.

● **الدهون المركبة: (Compound Lipids)**

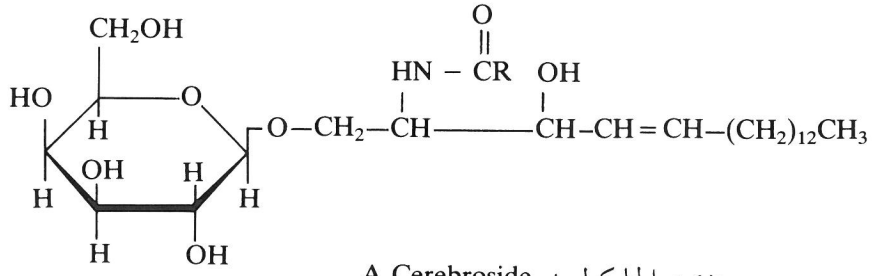
وهي استرات أحماض دهنية مع كحولات، ومتحد معها مواد أخرى تبعاً لنوعيتها، وتنقسم الدهون المركبة إلى:

(أ) الفوسفوليبيدات : (Phospholipids)

وتحتوي على حمض فوسفوريك وقاعدة نيتروجين، وتتميز بوجود جزيء ارثوفوسفات (Orthophosphate). وهي واسعة الانتشار بالجسم في أنسجته والدم، وتوجد بنسبة بسيطة في أنسجة تخزين الدهن، والفوسفوليبيدات تدخل في بناء جدار الخلايا، ولها دور مهم في نقل الدهون في جسم الإنسان، وتوجد في بلازما الدم بمعدل ٢١٥ ملليجرام لكل ١٠٠ ملليلتر دم، ومنها الليسيثين (Lecithin, Phosphatidyl Choline) ويتكون من فوسفو جلسرول وحمضين دهنيين وكولين، وهو أكثر الفوسفوليبيدات انتشاراً في خلايا جسم الإنسان، ويلعب دوراً هاماً في أيض الدهون بالكبد. أما السيفالين (Cephalin, Phophatidyl Ethanolamine)، فيحل فيه الايثانولامين محل الكولين، وأخيراً البلازمالوجين (Plasmalogen) والسفنجوميلين (Sphingomyeline) التي تنتشر في المخ تبلغ نسبة الأولى حوالي ١٠٪ من فوسفيليبيداته، والعضلات، والأنسجة العصبية، وتتكون الأخيرة من حمض دهني وحمض الفوسفوريك (كولين وكحول أميني) ولا تحوي جلسرول. وبإزالة المركب النيتروجيني من الفوسفوليبيدات يتكون أحماض الفوسفتيديك (Phosphatidic Acid).

(ب) الجليكوليبيدات : (Glycolipids)

وهي دهون محتوية على فحمائيات (كما هو في الشكل) ومنها السربروسيدات (Cerebrosides) التي تحوي جزيئاً من الجالاكتوز أو الجلوكوز



جزيء الجليكوليبيد A Cerebroside

وحمضاً دهنياً ذا وزن جزيئي عالٍ وسفنجول (Sphingol). وأمكن الكشف

عنها في المخ وأنسجة أخرى، ومنها أيضاً الجانجليوسيدات (Gangliosides) التي ترتبط بالأولى عادة، وتوجد في العقد العصبية (ومنها التسمية)، والطحال وخلايا الدم الحمراء وبعض جدر الخلايا، وتلعب دوراً حيوياً في انتقال الأيونات، وهي تحوي سفنجوسين (Sphingosine) وحمضاً دهنياً طويل السلسلة و(جالاكتوز أو جلوكوز).

(جـ) الليبوبروتينات: (Lipoproteins)

وهي ليبيدات متحدة مع بروتين وتوجد في بلازما الدم.

● **الليبيدات المشتقة: (Derived Lipids)**

وهي المواد الناتجة من الليبيدات بعد تحليلها، وتشمل الأحماض الدهنية والجلسرول والكحوليات والسترولات والمواد الهيدروكربونية، وتوجد في جميع خلايا الجسم، ومثالها الليسثين الذي يوجد في البيض والمخ والكبد بتركيز مرتفع نوعاً. وهو مصدر مهم لحمض الفوسفوريك بالدم كما أنه الصورة التي ينتقل بها الدهن في الدم.

والسيفالين منتشر جداً وفي أغلب الأحوال يوجد مع الليسثين، أما الاسفنجوميلين فأقلها أهمية.

والاستيرودات والستيرولات والكحوليات (Sterols, Steroids, & Alcohols) هي مركبات حلقية، بعضها له مجموعة كحولية حرة تسمى الستيرولات ومنها الكوليسترول (Cholesterol) والأرجوستيرول (Ergosterol)، ويلعب الكوليسترول أكثر الستيرولات انتشاراً في الأنسجة الحيوانية، دوراً مهماً في التغذية حيث يوجد في الدم ويقوم بنقل الأحماض الدهنية في جسم الإنسان وهو غني في البيض. أما الأرجوسيترول فيتوفر في الأنسجة النباتية، وفي الخميرة وهو مولدة لفيتامين (د)، وبتأثير أشعة الشمس فوق البنفسجية يتحول إلى فيتامين (د). ومن الهرمونات الجنسية وأحماض الصفراء وفيتامين (د) ما ينتمي إلى السيترودات، ومن الكحوليات ذات السلسلة المستقيمة كحول استيل

(Acetyl C_6) وستاريل (Stearyl C_{18})، وتوجد أيضاً كحوليات بها حلقة ثنائي الأيونين (B-ionone)، وتتضمن فيتامين (أ).

أما المركبات الهيدروكربونية (Hydrocarbons)، فهي خالية من المجموعة الكحولية القابلة للذوبان في الماء ومنها الكاروتينات (Carotenoids)، والسكوالين (Squalene)، الذي يعتبر مرحلة وسيطة في تكوين الكوليسترول، ويوجد في زيوت بعض الأسماك (Shark).

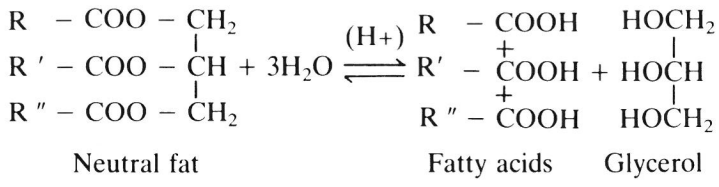
● **الأحماض الدهنية : (Fatty Acids)**

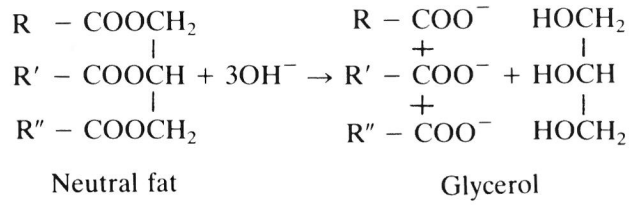
وتتكون من الكربون والهيدروجين والاكسجين، وتوجد في الدهون البسيطة والمركبة، وأبسطها حمض الخليك، وهو الذي يضفي على الخل طعمه، وحمض البيوتريك، وهو الذي يعطي الزبد رائحته الخاصة.

وبعض الأحماض الدهنية حلقي، وبعضها يحوي مجاميع هيدروكسيلية، وأغلبها في سلسلة تعتبر قصيرة [إذا كان طول الكربون فيها أقل من ١٢ ذرة]، وطويلة [إذا زاد عن ١٦ ــ ١٨ ذرة مكربون]، وهناك بعض الأحماض الدهنية التي يزيد طولها عن ٢٠ ذرة كربون. والأحماض الدهنية قابلة للذوبان في المذيبات العضوية أكثر من قابليتها للذوبان في الماء، ويحوي الحمض الدهني في أحد أطرافه مجموعة كربوكسيلية (Carboxyl Group)، وهي قابلة للذوبان في الماء. أما الطرف الآخر فهو هيدروكربوني، لا يذوب إلا في المذيبات العضوية. وتتوقف درجة ذوبان الحمض الدهني على طوله فكلما قصر طول الحمض زادت درجة ذوبانه في الماء والأحماض الدهنية الموجودة في الأغذية أغلبها من النوع ذي السلسلة الطويلة.

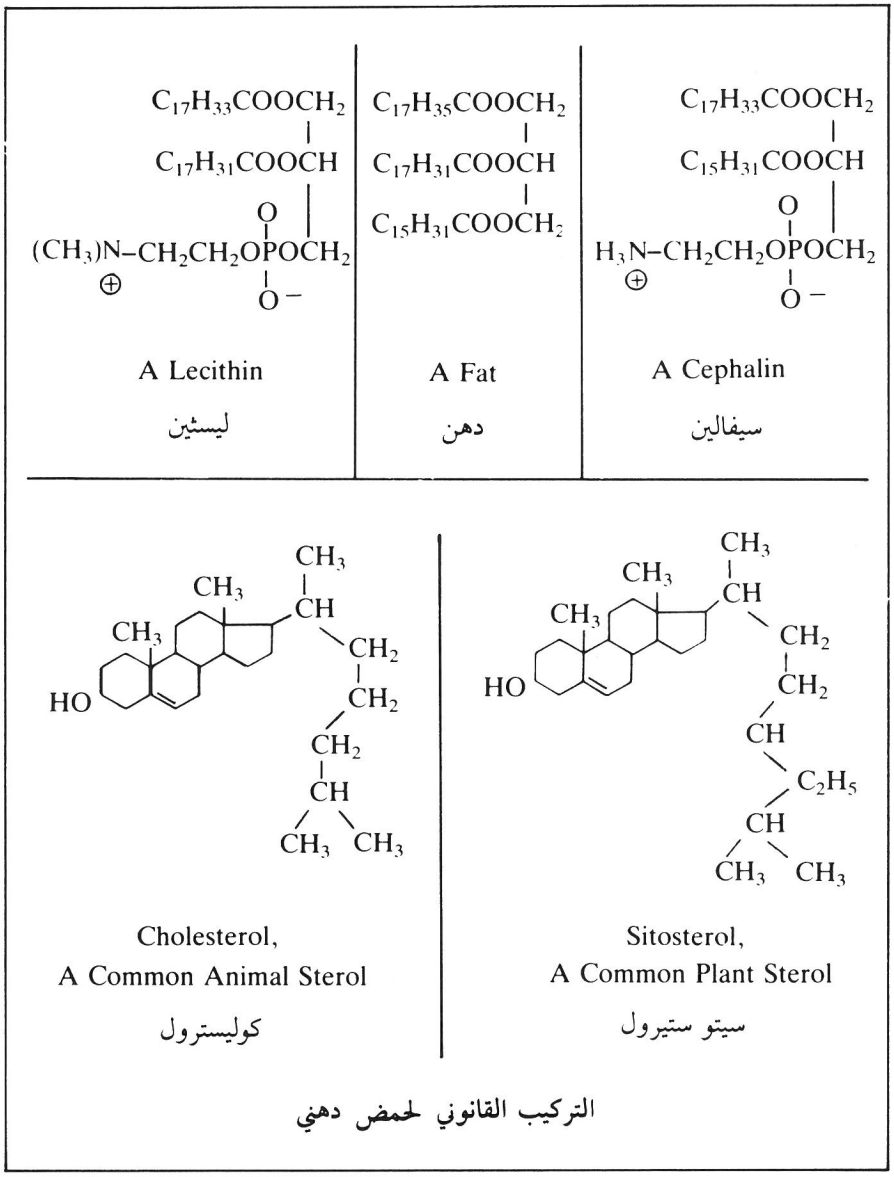
وتنقسم الأحماض الدهنية من حيث درجة التشبع إلى أحماض دهنية مشبعة (Saturated)، وأحماض دهنية غير مشبعة بها رابطة واحدة تفتقر إلى التشبع (Mono-unsaturated)، وأحماض دهنية غير مشبعة بها أكثر من رابطة غير مشبعة (Poly-unsaturated).

وتبنى الأحماض الدهنية المشبعة من حمض الخليك Acetic Acid, (CH_3COOH) الذي يعتبر أقصر الأحماض الدهنية قاطبة، على أساس من التركيب القانوني ($C_nH_{2n+1}COOH$)، كما يتضح من الشكل أدناه.





التركيب القانوني لحمض دهني مشبع



التركيب القانوني لحمض دهني

والأحماض الدهنية الطيارة هي التي تحوي عديداً من ذرات الكربون يتراوح من ٤ ــ ١٠، أي البيوتريك والكابرويك والكابريليك، كما هو مبين في الجدول التالي:

جـدول يبين محتوى الأغذية من الأحماض الدهنية

الحمـض	عدد ذرات الكربون	طول سلسلة الكربون	النوع	الأطعمة المتوفرة بها
حمض الخليك (Acetic)	٢	قصيرة	مشبع	الخل
البيوتريك (Buteric)	٤	قصيرة	مشبع	الزبد
الكبرونيك (Capronic)	٦	قصيرة	مشبع	الزبد
الكبرليك (Caprylic)	٨	قصيرة	مشبع	جوز الهند
كابريك (Capric)	١٠	قصيرة	غير مشبع	دهون نباتية
لوريك (Lauric)	١٢	قصيرة	غير مشبع	دهون نباتية
مرستيك (Myristic)	١٤	طويلة	غير مشبع	جوزة الطيب والشمع
البالمتيك (Palmitic)	١٦	طويلة	مشبع	دهن الخنزير وزيت النخيل
الاستياريك (Stearic)	١٨	طويلة	مشبع	دهن البقر
الأوليك (Oleic)	١٨	طويلة	غير مشبع	زيت الزيتون
اللينوليك (Linoleic)	١٨	طويلة	غير مشبع	زيت الذرة
الكلوباندونيك(Clupandolonic)	٢٢	فائقة الطول	غير مشبع	زيت السمك
لجنوسريك (Lignoceric)	٤٤	طويلة	غير مشبع	سبيروسيدات

أما الأحماض الدهنية عديدة الروابط غير المشبعة، فإنها تعرف بالأحماض الدهنية الأساسية (Essential Fatty Acid)، وهي الأحماض لينولينك اراهيدونيك ولينوليك (Linolenic Archidonic Linoleic)، ولو أن هناك اعتقاداً بأن الأخير هو الحمض الدهني الأساسي فقط، والذي نتج عن حرمان الفئران منه حدوث زوائد جلدية (برر وبرن ١٩٢٩ Burr & Burn). ويوجد تماكب هندسي (Geometric Isomers). للأحماض الدهنية غير المشبعة دور في خفض ليبوبروتينات الدم إذا كانت تحتوي التركيب المقرون أما إذا كانت بتركيب مفروق فإنها لا تمتلك هذه المقدرة. ويلاحظ أن الكائنات المائية من نبات أو حيوان في المياه

العذبة، تعتبر غنية بالأحماض الدهنية غير المشبعة ($C_{16} - C_{18} - C_{20}$). أما الكائنات البحرية فهي غنية بالأحماض غير المشبعة.

جـدول يبين الأحماض الدهنية المشبعة

الاسم العلمي	درجة الانصهار	الرمز	بعض المصادر
الخليك	سائل		الخل
البيوتريك	سائل		الزبد
الكابرويك	سائل		الزبد
الكابريليك	١٦		جوز الهند
الكابريك	٣١		دهن النبات
اللاوريك	٤٤		دهن النبات
المرستيك	٥٤		جوزة الطيب والشمع
الباليتيك	٥٣		دهن نباتي وحيواني
الستياريك	٧٠		دهن نباتي وحيواني
الارشيديك	٧٦		زيت الأراشيد
اللجنوسيريك	٨٦		سبيرسيدات

جـدول يبين الأحماض الدهنية غير المشبعة

الاسم العلمي	درجة	عدد ذرات	عدد الروابط	الرمز	بعض المصادر
باليتوليك	سائل	١٦	١		نباتي
أوليك	سائل	١٨	١		زيت الزيتون
لينوليك	سائل	١٨	٢		نباتي
لينوليك	سائل	١٨	٣		زيت الذرة
اراهيدونيك	سائل	٢٠	٤		نباتي

ويلاحظ أن حمض الأوليك والباليتيك متوافران في الحيوانات البرية والثدييات، إذ قد تبلغ نسبتيهما ٢٠ ــ ٢٥٪ من الأحماض الدهنية المكونة للدهن المختزن في الأنسجة، وإلى هذا تعزى صلابة الدهن، وفي الحيوانات المجترة يحل حمض الستياريك محل الأوليك. ويحوي اللبن أحماضاً دهنية قصيرة ($C_{20} - C_{22}$).

وتتميز دهون النبات بأن درجة التفاوت فيها أقل منه في حالة دهون الحيوانات، كما يكثر في دهون النباتات حمض الأوليك والبالمتيك ولينوليك ولينولينك. ويتميز زيت الزيتون باحتوائه على حمض الأولييك بنسبة كبيرة.

الأقطاب الكهربائية ELECTRODES

إن قياس الأكسدة والاختزال، أو بصورة عامة نشاط الأيونات في المحلول الإلكتروليتي يتم بواسطة أقطاب كهربائية مختلفة. كما أن قدرة القطب الكهربائي على قياس نشاط الأيونات في المحلول تختلف من نوع لآخر. وفيما يلي دراسة لبعض الأقطاب الكهربائية التي تستعمل بصورة عامة في مجالات الكيمياء الكهربائية المختلفة.

- **الكيمياء الكهربائية العضوية:**

تختلف مقاومة المركبات العضوية للتغير الإلكتروني الناجم عن أكسدة أو اختزال هذه المركبات. ومن المعلوم أن الطاقة اللازمة لأكسدة مجموعة الألدهيد إلى حمض أو مجموعة كربوكسيلية، أقل بكثير من الطاقة اللازمة لأكسدة مجموعة الميثيل أو الكربوكسيل. بطريقة مماثلة، فإننا نجد في عمليات الاختزال أن الطاقة اللازمة مثلاً لاختزال مجموعة الألدهيد أو الكيتون إلى الكحول المرافق، أقل من الطاقة اللازمة لاختزال الألدهيد أو الكيتون إلى الكحول الثنائي (بيناكول). ونظراً للتغير في الطاقة اللازمة لعملية الأكسدة أو الاختزال، فإنه يتعين اختيار مادة القطب الكهربائي ذات الجهد العادي أو الجهد المرتفع (Overpotential) اللازمة لهذا التفاعل. ورغم أن اختيار القطب الكهربائي بالنسبة للتفاعلات الكيميائية ذات مركز التبديل الوحيد (ناتج واحد)، لا يسبب أي مشكلة، إلا أنه إذا كان هناك أكثر من مركز تبديل (عدة نواتج ممكنة) فإن اختيار القطب الكهربائي اللازم لعملية الاختزال الجزئية في هذه الحالة يكون محدوداً.

حيث نجد على سبيل المثال، بأنه لتحويل (N-Methylphthalimide) إلى (Hydroxy Phtalimide) يستوجب استخدام قطب نحاسي، بينما يلزم لإجراء

عملية الإختزال الكلية للحصول على مركب (Isoindoline) قطب كهربائي ذي جهد مرتفع مثل الرصاص أو الزئبق.

وفيما يلي جدول ببعض الأقطاب الكهربائية التي تستعمل في عمليات الأكسدة والاختزال مرتبة وفق ازدياد نشاطها:

أقطاب الاختزال	أقطاب الأكسدة	
الحديد	النيكل	
البلاتين الناعم	الحديد	
الفضة والنيكل	الرصاص	فعالية
النحاس	الفضة	الأقطاب
الكاديوم	الكاديوم	
القصدير	البالاديوم	
الرصاص	البلاتين الناعم	
الزنك	الذهب	
الزئبق		

ويعتبر عدد الأقطاب الكهربائية التي تستعمل في عمليات الأكسدة محدوداً، نظراً لصعوبة إيجاد المادة التي تلعب دور المصعد (الأنود) ذا جهد مرتفع وثابت بسبب وجود المركبات القابلة للأكسدة، حيث إن الجهد يرتفع بصورة عامة من قيمته عند انحلال المصعد إلى قيمة مرتفعة نتيجة عدم فعاليته (سلبيته) وانطلاق غاز الأكسجين. وعلى الرغم من ذلك، فإنه من الممكن استعمال البلاتين وبعض العناصر الأخرى في الحصول على درجات مختلفة من الجهد الكهربائي نتيجة سلبيتها الدائمة تقريباً، لذلك فإنه من غير الممكن وضع قواعد أو أسس فيما يتعلق بكفاءة القطب الكهربائي بالنسبة لعملية الأكسدة، حيث انه من غير المعلوم إذا كانت الأكسدة تحصل نتيجة تحرر غاز الأكسجين عند المصعد أو بسبب أُكسيد مادة القطب الكهربائي نفسها، كما هي الحال في أكسدة الأيودات إلى فوق الأيودات باستعمال ثاني أكسيد الرصاص أو المصعد المطلي بالبلاتين، إذ يعتبر الجهد المرتفع للقطب الكهربائي دليلاً على قدرته بالنسبة

للأكسدة أو الاختزال، ومع ذلك فإن تغير الجهد لا يظهر بسبب الدور الحافز الذي تلعبه بعض الأقطاب في التفاعلات الكيميائية في هذه الحالة، فمن الممكن استعمال قطب ذي جهد منخفض ويكون له دور فعال أكثر من الجهد المرتفع.

من جهة أخرى، فلقد تبين أن الأقطاب الكهربائية المصنوعة من السبائك تكون أكثر فعالية، حيث نجد على سبيل المثال بأن كفاءة القطب في اختزال النيتروبنزين إلى محلول كحولي قلوي تزيد من ٥٨٪ إلى ٧٢٪ في حالة إضافة ١٢٪ من الحديد إلى المهبط المصنوع من النيكل. يستدل من ذلك بأن دور سطح القطب في عملية الأكسدة والاختزال دور مهم، ويجب أخذه بعين الاعتبار.

ونظراً للاهتمام الكبير في المعطيات الكيميائية الكهربائية للتحولات البيولوجية، فإنه يجب اختيار الأقطاب الكهربائية بعناية فائقة من حيث عدم فعاليتها كيميائياً عند إجراء هذه الدراسات ومن أهم ميزات هذه الأقطاب ما يلي:

١ ـ **البلاتين**: وهو عنصر خامل في معظم الحالات عند استعماله على شكل سطح لماع أو سلك، بحيث يشكل الاختيار المفضل لأكثر الباحثين. ومما يجدر ذكره بأن البلاتين يتأثر عند وجود الهالوجين، لذلك يجب إضافة ١٪ من الإيريديوم لتجنب تفاعله مع المواد الأخرى.

٢ ـ **الذهب**: يستعمل الذهب من قبل العديد من الباحثين، ولكن المشكلة الرئيسية التي تواجه استعماله هي عدم الحصول على نفس النتائج عند إعادة التجربة.

٣ ـ **الإيريديوم**: يستعمل الإيريديوم في الكثير من التفاعلات البيولوجية ومع ذلك فإنه ليس له مزايا تذكر عن البلاتين.

● **الأقطاب الكهربائية الزجاجية:**

عندما يتم غمر غشاء زجاجي في سائل معين فإنه ينجم عن ذلك وجود جهد كهربائي مرتبط بصورة مباشرة عن نشاط الأيونات الموجودة في السائل.

فإذا تمت معالجة الأقطاب الكهربائية الزجاجية بطريقة خاصة، فإنه من الممكن الحصول على تركيز أنواع معينة من الأيونات في المحلول، وهذا يضفي ميزة مهمة جداً من الناحية التحليلية والكيفية والكمية على هذه الأقطاب الكهربائية. ويختلف شكل الأقطاب الكهربائية الزجاجية من نوع لآخر، ولكنها بصورة عامة تتشابه في نهايتها التي تكون على شكل كروي أو بصيلي مغلق، وتحتوي في أغلب الأحيان على محلول منظم ذي تركيب ثابت، وموصول مع القطب الكهربائي المرجع ليعطي جهداً كهربائياً ثابتاً داخل القطب الكهربائي. ويعتبر فرق الجهد بين خارج القطب وداخله قياساً لنوع وتركيز الأيونات في المحلول.

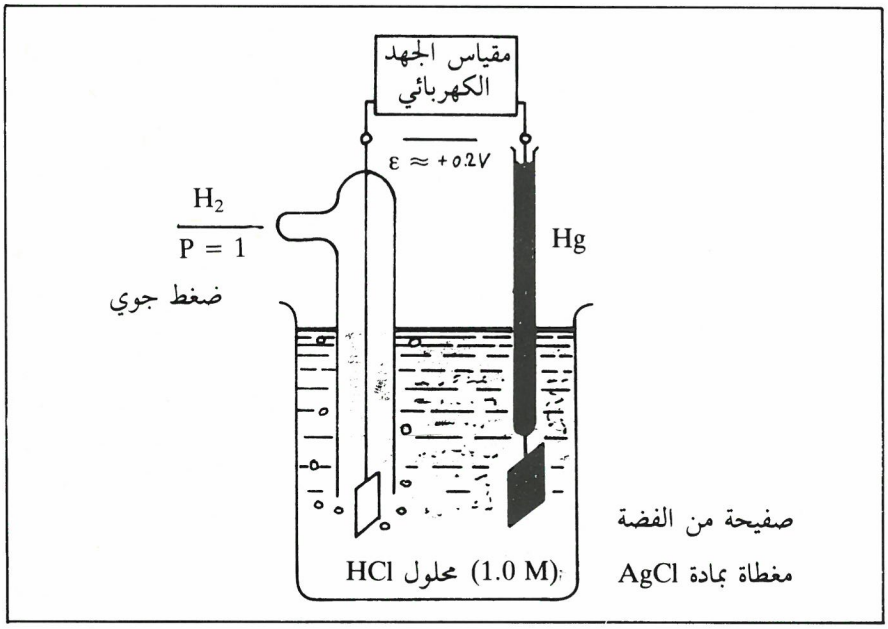
ونظراً لاختلاف أنواع الأيونات، فإنه يتم خلط نسب معينة للمواد لصنع القطب الكهربائي الزجاجي الذي يستطيع قياس هذه الأيونات، نذكر من هذه المواد الصوديوم والألمنيوم وثاني أكسيد السيليكون بحيث يكون الزجاج الناتج قابلاً للحلمأة وقوياً ومقاوماً لتأثير المواد الكيميائية. لقد استعمل لسنوات عديدة الزجاج المشتمل على ٢٢٪ أكسيد الصوديوم (Na_2O) و ٦٪ أكسيد الكالسيوم (CaO) و ٧٢٪ أكسيد السيليكون (SiO_2) لقياس الأس الهيدروجيني (pH) بكفاءة عالية حتى ($pH = 9$). وللحصول على هذه التركيبات فإن معاملة الزجاج تتم على مراحل عديدة تصل إلى اثنتي عشرة حالة في أغلب الأحيان.

وتستعمل معظم الأقطاب الكهربائية الزجاجية لقياس تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول، ولكن ظهر في الآونة الأخيرة إمكانية استخدام هذه الأقطاب في تمييز الأيونات عن بعضها البعض وتقدير تركيزها النسبي، مما أدى إلى اهتمام الكثير من الباحثين في استعمالها وتطويرها في مجالات كثيرة. ولقد تم تصميم الأقطاب الكهربائية الزجاجية التي تقيس أيونات المعادن القلوية وذلك نتيجة إضافة الألمنيوم إلى تركيب الزجاج لاستقطاب الأيونات الموجبة.

وكانت كيفية عمل الأقطاب الكهربائية الزجاجية تعتبر لغزاً، وأصبح من شبه المؤكد الآن بأنه عند غمر القطب الكهربائي الزجاجي في المحلول. فإنه ينجم سطح زجاجي مائي منفوخ بحيث يمكن للأيونات أن تسير على هذا

السطح بسرعة متوسطة بين سرعة الأيونات داخل القطب الزجاجي أو في المحلول.

ويتم تشكل الطبقة الزجاجية المائية، وبالتالي مرور الأيونات إلى داخل القطب الزجاجي أثناء تبليل القطب الكهربائي الزجاجي قبل غمره بالمحلول. وتساعد عملية التبليل لغشاء القطب الزجاجي على السماح لأيونات المحلول بالتبادل السريع، ويؤدي ذلك إلى وجود جهد كهربائي على سطح القطب الزجاجي. ولقياس الأس الهيدروجيني يستعمل القطب الزئبقي كمرجع كما هو موضح في الشكل التالي:



شـــكل

يوضح خلية كهربائية

Pt | H_2 (1 atm) | (HCl (1.0M) | AgCl | Ag

والآن تستعمل الأقطاب الكهربائية الزجاجية على نطاق واسع في الكيمياء والكيمياء الحيوية، حيث أمكن قياس درجة ملوحة الدم بها، وكذلك في إجراء التحاليل السريرية.

وبناء على ذلك فإن استعمال الأقطاب الكهربائية الزجاجية الذي أصبح على نطاق واسع يرجع لألفة الباحثين والعاملين في دراسة المحاليل الأيونية والعلوم الحياتية على سهولة استعمال الأقطاب الكهربائية الزجاجية.

● **الأقطاب الكهربائية من الأجسام الصلبة:**

يكون الغشاء في هذه الأقطاب عبارة عن بلورة وحيدة أو مادة صلبة للتبادل الأيوني.

حيث نجد أنه لدراسة أيونات الهالوجين، فإن الغشاء يكون عبارة عن ملح الفضة، وبالتالي فإن فرق الجهد يعطى بالعلاقة:

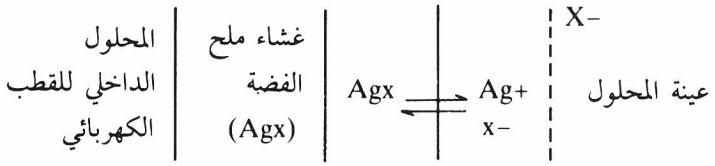
$$E = E^{o} + \frac{2.303\ RT}{F} \log a_{Ag^+}$$

حيث تمثل: E^{o} جهد القطب القياسي

و F فارادي

$\log a_{Ag^+}$ لوغاريتم تركيز أيونات الفضة.

ويبرز على سطح الغشاء نشاط أيونات الفضة، والتي ترتبط بنشاط أيونات الفضة في المحلول كما هو موضح في المخطط التالي:



ويمكن التعبير عن نشاط أيونات الفضة بعلاقة الذوبانية لمحلول هالوجين الفضة

$$a_{Ag^+} = \frac{K_{Agx}}{a_{x^-}}$$

حيث K_{Agx} ثابت الذوبان لمحلول ملح الفضة.

وينجم عما سبق ثابت جديد (K) حيث

$$E = K - \frac{2.303}{F} \frac{RT}{} \log a_x^-$$

● **قطب الزرنيخ:**

يتشكل قطب الزرنيخ نتيجة تأكسد الزرنيخ وتشكيل طبقة سطحية من الأكسيد التي تسمح بمرور أيونات الهيدروجين في المحلول:

$$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Sb + 3H_2O$$

وعلى الرغم من الاستعمال المحدود لهذا القطب الكهربائي، خاصة وأنه تجب معايرته قبل دراسة أي محلول، فإنه يستعمل في الصناعة لقياس ومعرفة التركيز الهيدروجيني (pH) في المصنع، وهذا يتطلب قساوة معينة لإجراء هذه التجارب أثناء عمل الجهاز.

OXIDATION AND REDUCTION الأكسدة والاختزال

يمكن تعريف التفاعلات الكيميائية على أنها أكسدة واختزال للمواد المتفاعلة، لذلك يتوجب التحدث عنهما سوية.

تعرف الأكسدة على أنها فقد الالكترونات..

وعملية الاختزال على أنها كسب الإلكترونات.

ففي تفاعل الصوديوم مع الفلور

$$Na^{\bullet} + \cdot\ddot{F}: \rightarrow Na^+ + (:\ddot{F}:)^-$$

نجد أن ذرة الصوديوم فقدت إلكتروناً، وبالتالي فإنها تأكسدت، بينما ذرة الفلور كسبت إلكتروناً وبالتالي فإنها اختزلت. كذلك في التفاعل التالي:

$$Mg + O \rightarrow Mg^{2+} + O^{2-}$$

حيث ان ذرة المغنسيوم تتأكسد لفقدها زوجاً من الالكترونات، بينما اختزلت ذرة الأكسجين نظراً لكسبها الكترونين.

مما سبق، يمكن ملاحظة أن الأكسدة والاختزال يحدثا سوياً، بحيث أن ذرة العنصر التي تفقد الالكترونات (أكسدة) تكسبها ذرة العنصر الآخر في التفاعل (اختزال)، حيث تحدث عملية الأكسدة والاختزال كنتيجة لفقد وكسب ذرات العناصر المختلفة في الجزيئات للالكترونات. من جهة أخرى، فإنه قد لا يتم نقل الالكترونات كلية من ذرة لأخرى ضمن جزيء مثل (HF)، بحيث أن الالكترون من الهيدروجين يشترك في رابطة تساهمية مع الفلور في هذا الجزيء، ولا يتم انتقال الإلكترون كلية من الهيدروجين إلى الفلور، وإنما بصورة نسبية لأن ذرة الفلور أكثر كهرسلبية من ذرة الهيدروجين.

● **عدد الأكسدة:**

إن عدد الأكسدة هو الشحنة الموجودة على ذرة في جزيء. فعدد الأكسدة لذرة الفلور في جزيء (HF) هو (−١)، وعدد الأكسدة لذرة الهيدروجين هو (+١)، بينما في جزيء الماء (H_2O) عدد الأكسدة للأوكسجين هو (−٢) بينما للهيدروجين هو (+١). ومن جهة أخرى، فإن عدد الأكسدة للهيدروجين هو (−١) في الجزيء (NaH) و (+١) لذرة الصوديوم. أما في حالة الرابطة التساهمية غير القطبية مثل (F_2) فإن عدد الأكسدة لذرة الفلور هو صفر. كذلك يمكن لذرة عنصر ما أن يكون لها أكثر من عدد أكسدة واحد.

مثال: XeF_6 , XeF_4 , XeF_2

حيث عدد الأكسدة لذرة الزينون (Xe) هو (+٢) و (+٤) و (+٦) في هذه المركبات على التوالي.

وهذه بعض القواعد التي يمكن الإستعانة بها لتحديد عدد الأكسدة لذرة عنصر ما في جزيء:

١ ــ عدد الأكسدة لعنصر ما في حالته العنصرية هو الصفر؛

مثال: أعداد الأكسدة لجميع العناصر في المركبات التالية:
S_8, P_4, O_2, F_2, Ne هو الصفر.

٢ ــ عدد الأكسدة لعنصر في أيون وحيد الذرة هو الشحنة الموجودة على الأيون. ففي حال مركب كلوريد الصوديوم يوجد الأيونان (Na^+) و (Cl^-)، لذلك فإن عدد الأكسدة للصوديوم هو (+١) والكلور هو (−١). وبالنسبة لأكسيد الألمنيوم Al_2O_3 (Al^{3+}, O^{2-}) نجد عدد الأكسدة للألمنيوم هو (+٣) و (−٢) بالنسبة للأكسجين.

٣ ــ مجموع أعداد الأكسدة للذرات في جزيء عديم الشحنة هو الصفر، ويساوي الشحنة الموجودة على الأيون. مثال: في الجزيء (Na_2O) أعداد الأكسدة للصوديوم هي (+١) والأكسجين (−٢)، وبالتالي فمجموع أعداد الأكسدة هو (٢ × (+١) − ٢ = ٠)، أما في أيون البرمنجنات $(MnO_4)^-$ فنجد عدد الأكسدة للأكسجين هو (−٢) والمنغنيز هو (+٧). لذلك نجد مجموع أعداد الأكسدة في هذا الأيون هو (٤ × (−٢) + ٧ = − ١) وهي الشحنة الموجودة على الأيون.

٤ ــ هناك بعض الخصائص التي تتميز بها بعض العناصر فيما يتعلق بعدد الأكسدة:

(أ) العناصر (1A) في الجدول الدوري للعناصر تكون على شكل أيوني موجب ذي عدد أكسدة (+١). مثال: (Na^+, Li^+).

(ب) للعناصر (2A) من الجدول الدوري والتي تكون على شكل أيوني موجب ثنائي الشحنة في مركباتها، عدد الأكسدة (+٢). مثال: (Mg^{2+}) و (Ba^{2+}).

(جـ) يكون للعناصر (VIIA) الموجـودة في مركبات ثنائية العنصر (X_nY_m) عدد الأكسدة (-١). مثال: (NaCl) و ($FeCl_2$) و ($FeCl_3$)، حيث ان عدد الأكسدة للكلور في هذه المركبات هو (-١).

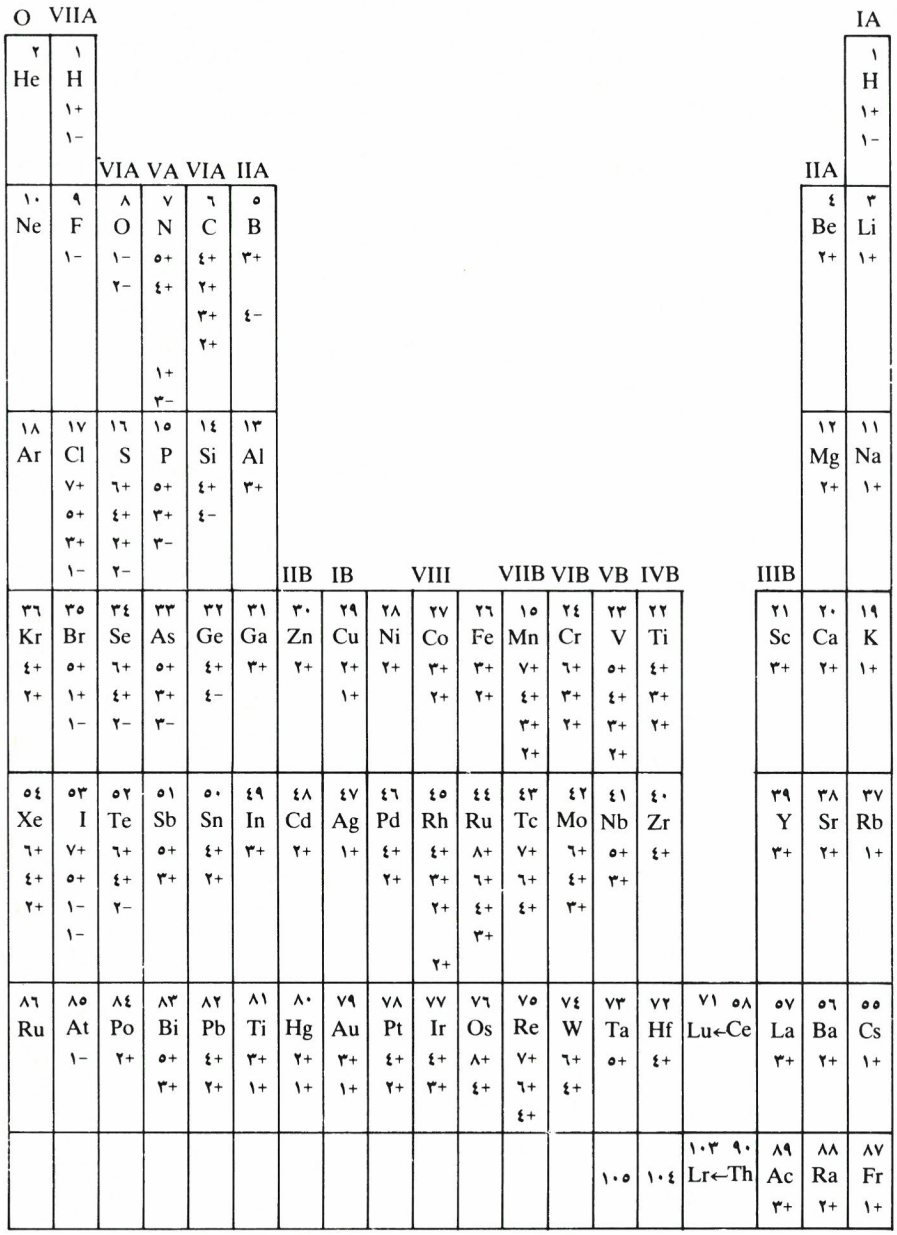
(د) لعنصر الأكسجين بصورة عامة عدد أكسدة يساوي (-٢)، ما عدا حالات ثلاث وهي: في مركباته مع الفلورين الأكثر كهرسلبية، بحيث يكون للأكسجين عدد أكسدة موجب، كذلك في المركبات الأكسجينيـة المرتفعـة مثل (H_2O_2) (فـوق الأكاسيـد Peroxide) و (KO_2) (فوق الأكاسيد المرتفعة Superoxide)، بحيث يصبح عدد الأكسدة للأكسجين هو (-١) في (H_2O_2)، و ($-\frac{1}{2}$) في (KO_2).

(هـ) عدد الأكسدة للهيدروجين هو (+١)، ما عدا في المركبات الثنائية مع المعادن فيكون (-١). مثال: CaH_2, NaH.

ومما يجدر الإشارة إليه هـو أن القـواعـد التي تمت منـاقشتهـا هي خطوط عريضة لإيجاد عدد الأكسدة لعنصر ما، خاصة وأن أكثر الجزيئـات لا تكون على شكل أيونات وإنما جزيئات معتدلة ترتبط الذرات فيما بينها بروابط تساهمية، لذلك فذرة العنصر الأكثر كهرسلبية في الجزيء يكون لها عـدد الأكسدة السالب.

وفيمايلي أعداد الأكسدة لمختلف العناصر في الجدول الدوري:

المجمـوعـات



حالات الأكسدة للعناصر المختلفة

كل مادة تكسب إلكترونات في تفاعل كيميائي تسمى عاملاً مؤكسداً، بينما الذرة التي تعطي الكترونات تسمى عاملاً مختزلاً. وهناك العديد من المواد التي تتصرف كعامل أكسدة أو اختزال معتمدة على نوع التفاعل.

مثال: ماء الأكسجين (H_2O_2) يكون بصورة عامة عامل مؤكسد

$$H_2O_2 + Mn^{++} + 2OH^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

ولكن مع فوق المنجنات فإنه يتصرف كعامل مختزل

$$5\ H_2O_2 + 6H^+ + 2MnO_4^- \rightarrow 2Mn^{++} + 5O_2 + 8H_2O$$

يعتمد اختيار عامل الأكسدة على معدل التفاعل، وكذلك تكاليفه وسهولة التعامل به. فالأزون (O_3) يعتبر أقوى عامل مؤكسد في الطبيعة. أما الماء الأكسجيني (H_2O_2) وبرمنجنات البوتاسيوم فتعتمد قوتها على أس المحلول الهيدروجيني (pH)، كذلك فإن الكلور ومركباته المختلفة ($NaCl, HOCl, Cl_2$) تستعمل كعامل مؤكسد، إلى جانب المركبات الهالوجينية الحمضية، وأكاسيد المعادن مثل أكسيد الرصاص، والمنجنيز والزئبق وحمض الكروم، وبعض الأحماض العضوية.

● **توازن تفاعلات الأكسدة والاختزال:**

مما سبق يمكن تعريف الأكسدة على أنهازيادة في عدد الأكسدة وعلى هذا الأساس فإن الاختزال يعني نقصان عدد الأكسدة. لذلك فإنه في أي تفاعل كيميائي هناك زيادة ونقصان في عدد الأكسدة، أو تفاعل أكسدة واختزال.

مثال: $2Al\ (s) + 3Cl_2\ (g) \rightarrow 2\ AlCl_3\ (s)$

حيث ان تغير عدد الأكسدة من المواد المتفاعلة إلى الناتجة

$$Al\ (0 \rightarrow +3)$$

$$Cl\ (0 \rightarrow -1)$$

حيث تأكسد الألمنيوم بينما اختزل الكلور.

ويمكن الاستفادة من مفهوم عدد الأكسدة لتوازن التفاعلات الكيميائية. فهناك بعض التفاعلات التي يمكن توازنها بسهولة مثل

$$Fe\ (s) + Cl_2\ (g) \rightarrow FeCl_3\ (s)$$

وهنا نسبة عدد ذرات الكلور في المركب الناتج، إلى عدد ذرات الحديد (٣) إلى (١)، لذا فإن التفاعل يكون

$$2\ Fe\ (s) + 3\ Cl_2 \rightarrow 2\ FeCl_3\ (s)$$

بينما لو أخذنا التفاعل

$$MnO_4^-\ (aq.) + Cl^-\ (aq.) \rightarrow Mn^{2+}\ (aq.) + Cl_2\ (g)$$

فإنه ليس من السهل بمجرد النظر إلى المواد المتفاعلة والناتجة توازن هذا التفاعل. لذلك فإنه يلزم أسلوب علمي يجب اتباعه لتوازن تفاعلات الأكسدة والاختزال، وفي هذا المجال توجد طريقتان:

أولاً ـ طريقة نصف التفاعل:

(أ) وتعتمد هذه الطريقة على قسم التفاعل إلى نصفين، تفاعل الأكسدة وتفاعل الاختزال. فمن مجرد حساب أعداد الأكسدة نجد أن عدد الأكسدة للكلور يتغير من (-١) إلى(صفر) وهو تفاعل أكسدة. بينما عدد ذرة المنجنيز يتغير من (+٧) إلى (+٢) وهو تفاعل اختزال. لذلك يمكن كتابة نصفي التفاعل:

تفاعل أكسدة $Cl^-\ (aq.) \rightarrow Cl_2\ (g)$

تفاعل اختزال $MnO_4^-\ (aq.) \rightarrow Mn^{2+}\ (aq.)$

(ب) يُوازن كل نصف تفاعل، وذلك بالنسبة لعدد الذرات، ومن ثم الشحنات

$$2Cl^-\ (aq.) \rightarrow Cl_2\ (g)$$

وبالنسبة للشحنة

$$2\ Cl^-\ (aq.) \rightarrow Cl_2\ (g) + 2\bar{e} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (١)$$

أما بالنسبة لنصف التفاعل الآخر، فإنه يجب توازن ذرات المنجنيز في جانبي المعادلة، وفي حال وجود الأكسجين في جهة المواد المتفاعلة، فإنه يلزم إضافة جزيئات الماء في المواد الناتجة. فإذا كان الوسط حمضياً، فإنه يجب موازنة عدد ذرات الهيدروجين الموجودة في جزيئات الماء، وذلك بإضافة العدد المناسب من أيونات الهيدروجين (H^+) في جهة المواد المتفاعلة. عندئذ يتم توازن الشحنات.

$$MnO_4^- (aq.) \rightarrow Mn^{2+} (aq.) + 4H_2O$$

$$MnO_4^- (aq.) + 8H^+ (aq.) \rightarrow Mn^{2+} (aq.) + 4H_2O$$

وأخيراً:

$$MnO_4^- (aq.) + 8H^+ + (aq.) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} (aq.) + 4H_2O \ .....$$

وفي المرحلة الأخيرة، يراعى أن يكون عدد الالكترونات في نصفي التفاعل متساوياً في جهتي المواد المتفاعلة والناتجة. ومن الملاحظ أن عدد الإلكترونات في جهة المواد الناتجة من النصف الأول (١) للتفاعل هو إلكترونان، بينما هناك خمسة إلكترونات في جهة المواد المتفاعلة من النصف الثاني للتفاعل (٢). والقاسم المشترك لهذين العددين هو عشرة. لذلك يتم ضرب نصف التفاعل الأول بخمسة ونصف التفاعل الثاني باثنين ثم يتم جمعهما.

$$10\ Cl^- (aq.) \rightarrow 5Cl_2 (g) + 10e^-$$

$$2MnO_4^- (aq.) + 16H^+ (aq.) + 10e^- \rightarrow 2Mn^{2+} (aq.) + 8H_2O$$

$$10Cl^- (aq) + 2MnO_4^- (aq.) + 16H^+ (aq.) \rightarrow 5Cl_2 (g) + 2Mn^{2+} (aq.) + 8H_2O$$

ويمكن إضافة الماء و (H^+) إلى التفاعل بسبب وجودهما في المحلول المائي بكميات كبيرة (خاصة بالنسبة للأيون (H^+) إذا كان المحلول حمضي). كذلك فإنه لا يوجد أي دليل على انطلاق غاز الأكسجين من جراء التفاعل، وإلا لتمت كتابته في التفاعل مثل الكلورين.

أما إذا كان وسط التفاعل قاعدياً، فإن ذلك يؤدي إلى ظهور المجموعة (OH^-) في التفاعل. ولتوازن مثل هذا التفاعل، فإنه يلزم في المرحلة الأخيرة إضافة عدد مساو من مجموعة الهيدروكسيل (OH^-) إلى عدد أيونات الهيدروجين (H^+) في جهتي التفاعل لتعادلها، وتعطي جزيئات مائية (H_2O).

مثال:

محلول قاعدي $\quad MnO_4^- \ (aq\ ) + I^- \ (aq.) \rightarrow I_2(aq.) + MnO_2(s)$

ولتوازن هذا التفاعل يتم اتباع نفس الخطوات في التفاعل السابق

تفاعل أكسدة $\quad I^- \ (aq.) \rightarrow I_2 \ (aq.)$

$2I^- \ (aq.) \rightarrow I_2 \ (aq.)$

$2I^- \ (aq.) \rightarrow I_2 \ (aq.) + 2e^-$ ..... (١)

أما بالنسبة للنصف الآخر

تفاعل إختزال $\quad MnO_4^- \ (aq.) \rightarrow MnO_2 \ (s)$

$MnO_4^- \ (aq.) + 4H^+ \ (aq.) \rightarrow MnO_2 \ (s) + 2H_2O$

$MnO_4^- \ (aq.) + 4H^+ \ (aq.) + 3e^- \rightarrow MnO_2 \ (s) + 2H_2O$ (٢)

عندئذ يضاف عدد مساوٍ من (OH^-) للأيونات (H^+) بحيث تصبح:

$$+ 4OH^- \ (aq.) \rightarrow + 4OH^- \ (aq.)$$

$$MnO_4^- \ (aq.) + 4H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O + 4OH^- \ (aq.)$$

وباختصار عدد جزيئات الماء من جهتي التفاعل:

$$MnO_4^- \ (aq.) + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 \ (s) + 4OH^- \ (aq.)$$

بتوحيد عدد الالكترونات في نصفي التفاعل (١) و (٢)، نجد أن القاسم المشترك هو العدد ستة، وينتج بعد ضرب النصف الأول بثلاثة، والنصف الثاني باثنين:

$$6I^- (aq.) \rightarrow 3I_2 (aq.) + 6e^-$$

$$2MnO_4^- (aq.) + 4H_2O + 6e^- \rightarrow 2MnO_2 (s) + 8OH^- (aq.)$$

$$6I^-(aq) + 2MnO_4^-(aq) + 4H_2O \rightarrow 3I_2(aq) + 2MnO_2(s) + 8OH^-(aq)$$

وذلك بعد حذف الالكترونات من جهتي التفاعل.

ثانياً ـ طريقة عدد الأكسدة:

تستخدم طريقة عدد الأكسدة على نطاق واسع لتوازن تفاعلات الأكسدة والاختزال، وتعتمد هذه الطريقة على الخطوات التالية:

(أ) معرفة عدد الأكسدة لكل عنصر في جهتي التفاعل.

(ب) توازن عدد ذرات العناصر المؤكسدة والمختزلة بحيث يكون عدد الزيادة في عدد الأكسدة في جانب التأكسد مساوياً لنقصان عدد الأكسدة في جانب الاختزال.

(جـ) توازن الذرات الأخرى كما في المثال التالي:

$$MnO_4^- (aq.) + Cl^- (aq.) + H^+ (aq.) \rightarrow Mn^{2+} (aq.) + Cl_2(g) + H_2O$$

ولمعرفة أعداد الأكسدة للعناصر في جهتي التفاعل، نرتبها في الجدول التالي:

التفاعل	عدد الأكسدة (المواد الناتجة)	عدد الأكسدة (المواد المتفاعلة)	العنصر
اختزال	٢+	٧+	Mn
لم يتغير	٢-	٢-	O
أكسدة	٠	١-	Cl
لم يتغير	١+	١+	H

من هنا نجد أن عدد الأكسدة لكل ذرة منجنيز ينقص بمقدار خمسة كنتيجة للاختزال، بينما يزيد عدد الأكسدة لذرة الكلور في التأكسد بمقدار واحد، ولتوازن هذين العددين يجب ضرب عدد ذرات الكلور بمقدار خمسة.

$$MnO_4^- (aq.) + 5Cl^- (aq.) + H^+ (aq.) \rightarrow Mn^{2+} (aq.) + {}^5/_2\, Cl_2 (g) + H_2O$$

للتخلص من العدد الكسري ($^5/_2$) في الكلور، يمكن ضرب المعادلة كلها باثنين بحيث يصبح:

$$2MnO_4^- (aq.) + 10Cl^- (aq.) + 2H^+ (aq.) \rightarrow 2Mn^{2+} (aq.) + 5Cl_2 (g) + 2H_2O$$

ولتوازن المعادلة نجد أن عدد ذرات الأكسجين في جهة المواد المتفاعلة يساوي ثمانية، مما يلزم أن يكون عدد جزيئات الماء في جهة المواد الناتجة مساوياً لثمانية، وبالتالي فإن عدد ذرات الهيدروجين يكون مساوياً إلى ١٦ في كل جهة من التفاعل. وهكذا يمكن كتابة التفاعل على الشكل التالي:

$$2MnO_4^- (aq.) + 10Cl^- (aq.) + 16H^+ (aq.) \rightarrow 2Mn^{2+} (aq.) + 5Cl_2 (g) + 8H_2O$$

ويمكن أيضاً استعمال التفاعل المتوازن لحساب كميات المواد المتفاعلة والناتجة في التفاعل.

الأكسيدوردكتيز (إنزيمات تأكسد واختزال) OXIDOREDUCTASE

تحفّز هذه الإنزيمات تفاعلات الأكسدة والاختزال الحيوية.

ويشمل هذا القسم إنزيمات دي هيدروجينيز (أي النازعة للهيدروجين) والأكسيديز، والبيروكسيديز، التي تستخدم فوق أكسيد الهيدروجين كمؤكسد والهيدروكسيليز، تلك الإنزيمات التي تدخل مجموعة

الهيدروكسيل على المادة المتفاعلة، والأكسيجينيز التي تدخل الأكسجين الجزيئي مكان الرابطة الثنائية في المادة المتفاعلة.

وقد صُنفت الإنزيمات على أن تكون بالترتيب التالي:

(المعطي : المستقبل : اكسيدوردكتيز)

أي بدء باسم المعطي، يليه اسم المستقبل، ثم إضافة كلمة أكسيدوردكتيز.

مثال:

ريبيتول: إنْ : إيه : دي : أكسيدوردكتيز

بريدوكسين: إن : إيه : دي : بي أكسيدوردكتيز.

وقد صنفت هذه الإنزيمات تحت القسم الأول من الأقسام الستة في تصنيف وتسمية الانزيمات.

وحيث ان لكل إنزيم أربعة أرقام شفرية، فنرى أن **الرقم الأول** والذي يبين أيًّا من الأقسام الست الرئيسية ينتمى الانزيم إليها، وقد أعطيت إنزيمات الأكسيدوردكتيز الرقم (١).

أما **الرقم الثاني** والذي يدل على تحت ـ القسم، ففي حالة إنزيمات الأكسيدوردكتيز يبين هذا الرقم نوع المجموعة في المركب المعطى للهيدروجين والتي تتأكسد. والمجموعات المعطية كثيرة مثل مجموعة (– CHOH –) وقد أعطيت الرقم الشفري (١) لتحت القسم، أما مجموعتا الألدهيد والكيتون فقد أعطيت الرقم (٢) لتحت القسم وهكذا..

أما **الرقم الثالث** والذي يدل على تحت ـ تحت ـ القسم فيدل على نوع المستقبل، فإذا كان المستقبل مساعدي الإنزيم أميد النيكوتين أدنين ثنائي النيوكليوتيد (إن : إيه : دي) (NAD) أو أميد النيكوتين أدنين ثنائي النيوكليوتيد، أو نيكوتين أميد أدنين داي نيوكليوتيد (إن : إيه : دي) فوسفات (إن : إيه : دي : بي) (NADP) فيعطى الرقم (١) لتحت ـ تحت ـ القسم،

ويعطى رقم (٢) لتحت ـ تحت ـ القسم إذا كان المستقبل سيتوكروم، أما إذا كان المستقبل الأكسجين فيعطى الرقم (٣) لتحت ـ تحت ـ القسم.

فالأرقام الثلاثة إذن تُبين بوضوح طبيعة الإنزيم. فمثلاً (١ ـ ٢ ـ ٣) تبين أن الإنزيم من قسم الاكسيدوردكتيز، وأن المجموعة المعطية هي مجموعة الألدهيد، وأن الأكسجين الجزيئي هو المستقبل.

والرقم الرابع يدل على الرقم المسلسل للإنزيم تحت ـ تحت القسم التابع له.

ولإيضاح الأرقام الشفرية فإن المفتاح التالي يبين أرقام التصنيف والترقيم لإنزيمات القسم الأول.

١ ـ **إنزيمات الأكسيدوردكتيز**

١ ـ ١ **إنزيمات تختص بانتزاع الهيدروجين من مجموعة (– CHOH –) المعطية له**

١ ـ ١ ـ ١ المستقبل للهيدروجين مساعدي الإنزيم (إن : إيه : دي) (NAD) أو (إن : إيه : دي : بي) (NADP)

١ ـ ١ ـ ٢ المستقبل: السيتوكروم

١ ـ ١ ـ ٣ المستقبل: الأكسجين الجزيئي

١ ـ ٢ **إنزيمات تختص بمجموعة الألدهيد أو الكيتون (المعطية)**

١ ـ ٢ ـ ١ المستقبل: (إن : إيه : دي) أو (إن : إيه : دي : بي)

١ ـ ٢ ـ ٢ المستقبل: السيتوكروم

١ ـ ٢ ـ ٣ المستقبل: الأكسجين الجزيئي

١ ـ ٢ ـ ٤ المستقبل: الليبوات

١ ـ ٣ **إنزيمات تختص بانتزاع الهيدروجين من مجموعة (– CH – CH –) المعطية له**

١ ـ ٣ ـ ١ المستقبل: (إن : إيه : دي) أو (إن : إيه : دي : بي)

١ ـ ٣ ـ ٢ المستقبل: السيتوكروم

١ ـ ٣ ـ ٣ المستقبل: الأكسجين الجزيئي

١ ـ ٤ **إنزيمات تختص بانتزاع الهيدروجين من ($– CH – NH_2$) (كمعطي)**

١ ـ ٤ ـ ١ المستقبل: (إن : إيه : دي) أو (إن : إيه : دي : بي)

١ ـ ٤ ـ ٢ المستقبل: السيتوكروم

١ ـ ٤ ـ ٣ المستقبل: الأكسجين الجزيئي

١ ــ ٥	**إنزيمات تختص بانتزاع الهيدروجين من (– C – NH –)**
١ ــ ٥ ــ ١	المستقبل: (إن : إيه : دي) أو (إن : إيه : دي : بـي)
١ ــ ٥ ــ ٣	المستقبل: الأكسجين الجزيئي
١ ــ ٦	**إنزيمات تختص بانتزاع الهيدروجين من (NADH, NADPH)**
١ ــ ٦ ــ ١	المستقبل: (إن : إيه : دي) أو (إن : إيه : دي : بـي)
١ ــ ٦ ــ ٢	المستقبل: السيتوكروم
١ ــ ٦ ــ ٤	المستقبل: ثنائي السلفيد
١ ــ ٦ ــ ٥	المستقبل: الكوينون
١ ــ ٦ ــ ٦	المستقبل: المجموعات النيتروجينية
١ ــ ٧	**إنزيمات تختص بالمركبات النيتروجينية المعطية**
١ ــ ٧ ــ ٣	المستقبل: الأكسجين الجزيئي
١ ــ ٨	**إنزيمات تختص بمجموعات الكبريت**
١ ــ ٩	**إنزيمات تختص بمجموعات الهيم**
١ ــ ١٠	**إنزيمات تختص بثنائي الفينول كمعطي**
١ ــ ١١	**إنزيمات تختص بفوق أكسيد الهيدروجين كمعطي**
١ ــ ٩٨	**إنزيمات تستخدم الهيدروجين الجزيئي كعامل للإختزال**
١ ــ ٩٩	**إنزيمات تستخدم الأكسجين الجزيئي كعامل للأكسدة**
١ ــ ٩٩ ــ ١	إنزيمات الهيدروكسيليزيز
١ ــ ٩٩ ــ ٢	الأكسيجينزيز

يتضح من مفتاح الشفرة الرقمية أن تحت القسم (١ ــ ١) مثلاً يحتوي على إنزيمات تحول المجموعة (– CH – OH) إلى مجموعة (– C = O)، في كثير من الكحولات وكحولات السكريات والأحماض الهيدروكسيلية والسكريات والإستريدات الهيدروكسيلية.

أما تحت القسم (١ ــ ٢) فيشمل إنزيمات مؤكسدة للألدهيدات، كذلك يشمل إنزيمات تختص باستخدامات الطاقة، إذ ترتبط عملية الأكسدة بتكوين مركبات غنية بالطاقة مثل مركبات الثيوإسترات والأنهيدريدات المخلوطة.

أما تحت القسم (١ ــ ٣) فيشمل إنزيمات تحفّز عملية إنتزاع ذرتي الهيدروجين من مجموعة (– CH – CH –) لينتج مجموعة (– C = C –).

أما تحت القسم (١ ــ ٥) فيشمل إنزيمات تحفز أكسدة الأمينات بدون انتزاع الأمونيا وهكذا.

● **البيروكسيديزس ١ ــ ١١ :**

يشتمل تحت القسم على مجموعة إنزيمات تستخدم فوق أكسيد الهيدروجين كمادة مؤكسدة، مثل إنزيم البيروكسيديز (١ ــ ١١ ــ ١ ــ ٧)؛ إنزيم هيموبروتيني (يحتوي على الهيم) يستخدم فوق الأكاسيد كمادة مؤكسدة بجانب مواد أخرى كثيرة كمعطيات. يحفز إنزيم (الكتاليز ١ ــ ١١ ــ ١ ــ ٦) تكسير فوق أكسيد الهيدروجين.

● **الهيدروكسيليزيز والأكسيجينيزيز :**

تحت القسم (١ ــ ٩٩) ويشمل على إنزيمات عديدة تحفز إدخال الأكسجين الذري (مستخدمة في ذلك الأكسجين الجزيئي) في المادة المتفاعلة، وتتطلب الهيدروكسيليزيز بخلاف الاكسيجينيزيز وجود مساعد إنزيم مختزل والذي يتأكسد بالأكسجين الجزيئي في عملية الحفز. وللهيدروكسيليزيز أهمية كبيرة في أيض الاستيريدات. أما الاكسيجينيزيز فإنها تحفز إدخال الأكسجين الجزيئي مكان الرابطة الثنائية في المادة المتفاعلة.

البيــومين ALBUMIN

بروتين بسيط، غير مقترن، يذوب في الماء، ويتخثر بالحرارة، ويكون عادة ناقصاً في حمض الجليسين ويترسب بكبريتات الأمونيوم.

ومن الألبيومينات التي درست وعرف عنها الكثير، البيومينات البلازما، والتي تكون أهم بروتينات البلازما. وبالتحليل الاستشرادي الكهربائي للمصل لعشرة أنواع مختلفة من الثدييات، تبين أن مكونات الألبيومين تتراوح بين (٣٠ ــ ٦٠٪) من بروتينات المصل الكلية.

وقد وجد أن الوزن الجزيئي لألبيومين المصل في الإنسان يقدر بحوالي

(٦٩,٠٠٠)، وفي البقر بحوالي (٦٧,٠٠٠)، والخيول بحوالي (٧٠,٠٠٠) وجزيء الألبيومين بيضي الشكل، أبعاده (١٥٠ × ٣٨ أنجستروم)، ويتكون من سلسلة ببتيدية واحدة تتكون من (٥٥٠ ــ ٦٠٠) حمض أميني. ويبدأ طرفها الأميني بحمض الأسبارتيك، بينما الطرف الكربوكسيلي ينتهي بحمض الليوسين في حالة الإنسان، والكلب والأرنب، أو بحمض الألانين أو الفالين في الأجناس الأخرى.

وبعيارية جزيء الألبيومين أمكن التعرف على وجود (١٠٠) مجموعة كربوكسيلية، و(٥٨) مجموعة أمينية، و(١٦) مجموعة أميدازول، و(١٩) مجموعة فينول، و(٢٢) مجموعة جوانيدين، ونظراً لوجود هذه المجموعات النشطة في جزيء الألبيومين فإنه قد اكتسب خاصية الاتحاد عكسياً مع مجموعة كثيرة من الأنيونات والكاتيونات، مثل أنيونات الألكيل سلفونيك، والأحماض الدهنية، وأحماض كربوكسيلية أروماتية، وأحماض أمينية وغيرها.

ويوجد الألبيومين في الفراغات الخارجية للأوعية الدموية، وفي الليمف وسائل النخط (أو الرّهل) أو السائل الأميني. كذلك في العصارة الصفراوية والعصارة المعدية والعرق، والدموع وفي البول في الحالات المرضية، ويصنّع الألبيومين في الكبد، إذ يتكون ما بين (١٢ ــ ١٤) جرام ألبيومين يومياً. ونصف حياة جزيء الألبيومين (٢٠) يوماً. ويحث الكروتيزون وهرمونات الغدة الدرقية الكبد على تكوين الألبيومين.

وتتلخص وظائف الألبيومين في ما يلي:

١ ــ الحفاظ على الضغط الأسموزي للبلازما؛ وذلك لوجوده بكميات كبيرة، كما أن كل جرام ألبيومين يستطيع الاحتفاظ بحوالي (١٨) سم^3 من سوائل الدم. ففي حالات النّفروز وهوداء كلوي، يفقد الجسم كثيراً من الألبيومين في البول، فيقل ألبيومين البلازما، مما يؤدي إلى خلل في الضغط الأسموزي لها، وحدوث الذمّة أو الأوديما. وتحدث الأوديما عادة إذا وصل تركيز الألبيومين إلى أقل من ٢,٥٪، والبروتين الكلي إلى أقل من ٥,٥٪.

٢ ــ يقوم الألبيومين بنقل الدهون والهرمونات، أيونات الفلزات، البليروبين والإنزيمات من نسيج إلى آخر، كما يقوم بحمل المواد المراد التخلص منها إلى الكليتين مثل العقاقير ــ كمشتقات السلفا التي ترتبط به.

ويمكن فصل الألبيومينات بكبريتات الأمونيوم.

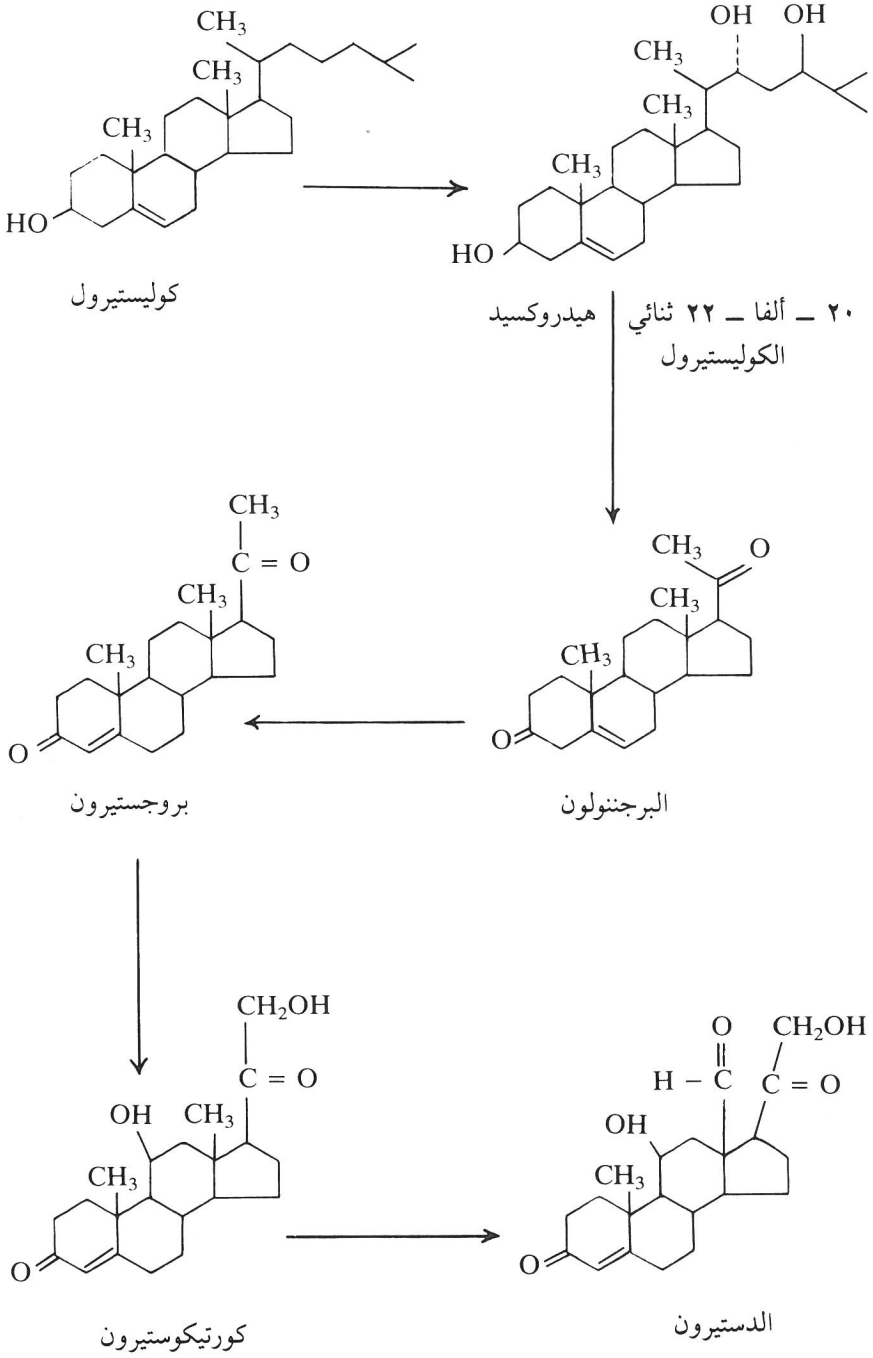
ألـــدستيـــرون ALDOSTERONE

هرمون استيرودي يحتوي على ٢١ ذرة كربون. يصنع في الجسم من الكوليستيرول الذي يحتوي على ٢٧ ذرة كربون، وذلك بانتزاع ست ذرات كربون من السلسلة الجانبية، ليتكون البرجننولون، ويتم ذلك بإضافة مجموعة هيدروكسيل عند ذرة الكربون ٢٠، ثم أخرى عند ذرة الكربون ٢٢، يتبع ذلك تحطيم الرابطة بين ذرة الكربون ٢٠ و٢٢، ويتم ذلك بواسطة إنزيم ديسمورليز وتتطلب التفاعلات الثلاثة السابقة وجود الأكسجين.

ثم تتأكسد مجموعة الهيدروكسيل رقم (٣) في البرجننولون إلى مجموعة كيتونية وأيسمرة الرابطة الثنائية ($\triangle^{5}$) إلى الرابطة الثنائية ($\triangle^{4}$) ليتكون البروجستيرون، الذي يضاف إليه مجموعة هيدروكسيل عند ذرة الكربون رقم (٢١)، وإضافة مجموعة أخرى عند ذرة الكربون رقم ١١، يلي ذلك أكسدة مجموعة المثيل رقم (١٨) إلى مجموعة ألدهيد، ليتكون في النهاية الألدوستيرون.

وهرمون الدوستيرون تفرزه قشرة الغدة الجاركلوية تحت تأثير حجم السوائل المحيطة بالخلايا وحجم الدم.

كما أن نقص صوديوم البلازما أو الزيادة في بوتاسيوم البلازما زيد من إنتاج وإفراز الدوستيرون. كما أن إنزيم رِنِيْن الذي تفرزه خلايا الجهاز الكبيبي في الكلية يحفّز تحويل بروتين بلازمي يسمى أنجيوتنسينوجين إلى أنجيوتنسين (١)، والذي بدوره يتحول إلى أنجيوتنسين (٢)، وهذا الأخير يحث على إفراز وتكوين الألدوستيرون، ويتأثر إفراز الألدوستيرون بالمحتوى الصوديومي للغذاء. وتقدر


كوليستيرول
هيدروكسيد ٢٠ ـ ألفا ـ ٢٢ ثنائي
الكوليستيرول
البرجننولون
بروجستيرون
الدستيرون
كورتيكوستيرون

كمية الهرمون المفرزة يومياً بحوالي (٠,٩ ــ ٣ ميكرومول / ٢٤ ساعة)، إذا كان الشخص مراقباً في كمية الملح المعطاة له، ومن (صفر ــ ٠,٤ ميكرومول / ٢٤ ساعة) إذا كانت كمية الملح المعطاة عالية. وينظم ويتحكم هذا الهرمون في امتصاص الصوديوم بواسطة الأنابيب البعيدة وخلايا القنوات الجامعة في الكلية. فعندما يصل تركيز الصوديوم والضغط الأسموزي للبلازما إلى مستوى أقل من التركيز الطبيعي، فإن قشرة الغدة الجاركلوية تقوم بإفراز المزيد من الهرمون، الذي يحث على امتصاص الصوديوم وبذلك يعود التركيز إلى الوضع الطبيعي، كذلك الضغط الأسموزي. أما في حالة ارتفاع كل من تركيز الصوديوم والضغط الأسموزي في البلازما فإن الغدة الجاركلوية تقلل من إفرازها لهذا الهرمون وبذلك يقل امتصاص الكلية للصوديوم حيث يخرج في البول، وبذلك يقل تركيزه في البلازما ليعود إلى التركيز الطبيعي.

وفي حالة مرض أديسون يقل إفراز الغدة الجاركلوية بدرجة كبيرة، مما ينتج عنه إخفاق الكلية في امتصاص أملاح الصوديوم، الذي يفقد معظمه في البول، مما يؤدي إلى خلل في حجم سوائل الجسم ويقل ضغط الدم وتسرع ضربات القلب.

ألـــدهيـــد ALDEHYDE

تنتمي الألدهيدات إلى مجموعة من المركبات العضوية التي تحتوي على مجموعة كربونيل (C = O). ولقد اشتق اسم هذه المركبات من الكحولات بعد أن يتم إزالة جزيئة هيدروجين منها بتفاعلات الإزالة أو الأكسدة. ويدل هذا على أن هذه المركبات هي وسط بين الكحولات والأحماض، حيث أن الأخيرة تتكون من أكسدة الألدهيدات. وتعتبر الألدهيدات شديدة القرب من مجموعة الكيتونات والتي تحتوي أيضاً على مجموعة الكربونيل والفرق بينها يكمن في أن مجموعة الكربونيل للألدهيد ترتبط بذرة هيدروجين واحدة على الأقل،

وبـذلك تعـطي جـذر الفـورميـل ($-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O$) (الجـذر الـوظيفي المميـز للألدهيدات). وإذا أشبعت بعد ذلك تكافؤها الثاني بجذر الهيكل أعطت الألدهيدات ذات الصيغة العامة ($R-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O$)، ويشذ عن ذلك الفورم الدهيد أو ألدهيد النمل، الذي تحمل فيه مجموعة الكربونيل ذرتي هيدروجين. أما إذا أشبعت مجموعة الكربونيل تكافؤيها الحرين بجذرين الكيليين، فإنها تعطي الكيتونات ذات الصيغة العامة ($R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'$). ومن الملاحظ بأن الزمرة الوظيفية ($-CHO$) في الألدهيدات، تشغل دائمًا نهاية السلسلة لتمتعها بتكافؤ حر وحيد. أما الزمرة الوظيفية ($-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$) في الكيتونات فتشغل أماكن داخلية لتمتعها بتكافؤين حرين.

● **الخواص الفيزيائية:**

الحـدان الأولان في الألدهيدات (الميثانال والإيثانال) غازان في الدرجة العادية من الحرارة، أما الحدود التالية حتى الأونديكانال ($C_{10}H_{21}CHO$) فسوائل في الـدرجة ذاتهـا، وتبدأ الألـدهيدات الصلبـة اعتبـاراً من الـدوديكـانـال ($C_{11}H_{23}CHO$). ويلاحظ أن الحدود الأولى للألدهيدات لها رائحة غير مقبولة، أما الحدود الأخرى فلها رائحة عطرية كرائحة الزهور، لذا فإن الحدود التي تحتوي على ثماني إلى اثنتي عشرة ذرة كربون فإنها تستخدم في صناعة العطور. أما عن الذوبانية في الماء، فلقد وجد أن الحدين الأولين يذوبان في الماء، ولكن هذه الذوبانية تقل بزيادة الوزن الجزيئي للألدهيد. ويوضح الجدول التالي بعض من خصائص بعض الألدهيدات المهمة:

المركب	درجة الانصهار م	درجة الغليان م	الذوبانية جم / ١٠٠ جم ماء
فورمالدهيد (ميثانال)	- ٩٢	- ٢١	عالية
أسيتالدهيد (ايثانال)	- ١٢١	٢٠	ما لا نهاية
بروبيون الدهيد (بروبانال)	- ٨١	٤٩	١٦
هبتانال	- ٤٢	١٥٥	٠,١
فنيل أسيتالدهيد	—	١٩٤	قليلة
بنزالدهيد	- ٢٦	١٧٨	٠,٣
انيسالدهيد	٣	٢٤٨	٠,٢
ساليسالدهيد	٢	١٩٧	١,٧

● **تسمية الألدهيدات:**

هناك ثلاثة أنماط من التسمية هي:

١ ــ نمط جنيف:

عند استخدام هذا النمط، تدعى الألدهيدات باسم الهيدروكربون الرئيسي المشتقة منه بعد وسمه بالنهاية النوعية (آل). وفي هذه الحالة يختار الهيدروكربون الموافق لأطول سلسلة تحوي الزمرة الوظيفية الألدهيدية. ويشار بأعداد إلى مواضع الفروع الجانبية أو المتبادلات بحيث يوافق الرقم (١) الزمرة الوظيفية الألدهيدية، ويمكن حذف هذا الرقم إذا كانت هذه الزمرة هي الزمرة الوظيفية الوحيدة في المركب.

$CH_3 - CHO$ إيثانال

$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}} - CHO$ ٢ ــ ميثل بروبانال

$CH_3\,CH_2\,\underset{\displaystyle CHO}{\overset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}} - CH_2 - CH_3$ ٢ ــ إيثل ــ ٣ ــ ميثل ــ بنتانال

٢ ـ نمط التسمية الشائعة:

يستخدم عادة، في هذا النمط الاسم الشائع للحمض الذي تعطيه عند أكسدتها بعد وسمه بكلمة ألدهيد.

$H \bullet CHO$	فورم ألدهيد (ألدهيد النمل)
$CH_3 - CHO$	أسيت الدهيد (ألدهيد الخل)
$CH_3CH_2CH_2CHO$	بوتير الدهيد (ألدهيد الزبدة)

ويشار إلى مواضع الفروع الجانبية أو المتبادلات بحروف يونانية على اعتبار أن الكربون المجاور لزمرة الألدهيد هو الكربون ألفا (α).

$\overset{\gamma}{CH_3}\ \overset{\beta}{\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}} - \overset{\alpha}{CH_2}\ CHO$	β ـ هيدروكسي بوتير الدهيد

٣ ـ نمط التسمية على أنها مشتقة من الأسيت ألدهيد

يعتبر الأسيتد الدهيد في هذه الحالة هو الأصل، وتعتبر الألدهيدات الأخرى مشتقات منه.

$CH_3 - CH_2 - CHO$	ميثل أسيت ألدهيد
$CH_3CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CHO$	إيثل ميثل أسيت الدهيد

● **تحضير الألدهيدات:**

يمكن تحضير الألدهيدات في المختبر بالعديد من الطرق، وبعض هذه الطرق يصلح لتحضير الألدهيدات الأليفاتية والأروماتية. ولكن طرق التحضير الصناعية لهذه المركبات تختلف عن الطرق المعملية، ويتم اختيار الطريقة المناسبة للتحضير حسب نوع الألدهيد المطلوب تحضيره.

(أ) **التحضير بالأكسدة:**

١ ــ **ويكون ذلك بأكسدة الكحولات الأولية:** يكتنف إجراء هذه العملية بعض الصعوبة، ذلك أن الألدهيد الناتج عن أكسدة الكحول له قابلية عالية للأكسدة أيضاً ليعطي الحمض الكربوكسيلي. إلّا أن إمكانية استخدام هذا التفاعل تعود لكون الألدهيد له درجة غليان أقل من الكحول المستخدم أو الحمض الناتج عن الأكسدة مما يسهل عملية فصل الألدهيد من هذا الخليط.

$$\underset{\text{كحول أولي}}{R - CH_2OH} \xrightarrow{\text{أكسدة}} \underset{\text{ألدهيد}}{R - CHO}$$

ونظراً للمحاذير التي تكتنف هذه الطريقة، اعتمدت طريقة نزع الهيدروجين من الكحول المرافق، وذلك بإمرار الكحول خلال وسيط مناسب (نحاس أو نيكل أو بالاديوم) في درجة حرارة تتراوح بين (٢٠٠ ــ ٤٠٠°م)

$$R - CH_2OH \xrightarrow[\text{٣٠٠°م}]{Cu} R - CHO + H_2$$

وتتم عملية التجريد بآلية مشابهة لآلية الأكسدة، يلعب فيها الوسيط دور المجرد، وقد اشتقت من هذه العملية الكلمة ألدهيد (Aldehyde)، منحوتة من العبارة (ALcohol DEHYDrogented) والتي تعني «كحول مجرد من الهيدروجين».

٢ ــ أكسدة الألكينات بالأوزون وكسر الأوزونيد المتكون بالهدرجة أو الحلمأة ليعطي الألدهيد.

$$CH_3-CH=CH-CH_3 \xrightarrow{O_3} CH_3-CH\underset{O-O}{\overset{O}{\diagdown\diagup}}CH-CH_3 \xrightarrow{\text{ماء}} 2CH_3CHO + H_2O_2$$

(ب) الحلمأة (التميؤ): (Hydrolysis)

تنتج الألدهيدات بحلمأة المشتقات ثنائية الهالوجين التوأمية، بحيث تكون ذرتا الهالوجين مرتبطتين بذرةكربون أولية، ويستخدم لهذا الغرض محاليل القلويات المائية.

$$R - CHX_2 + H_2O \xrightarrow{NaOH} R - CHO + 2HX$$

(جـ) التحضير بالإرجاع (الاختزال):

تنتج الألدهيدات عن طريق إرجاع مركبات كلور الأسيل بالهيدروجين بحضور هيدروكسيد البالاديوم المرسب على كبريتات الباريوم كوسيط. وتلعب كبريتات الباريوم هنا دور السم الذي يمنع الإرجاع اللاحق للألدهيد الناتج، ويدعى هذا التفاعل بإرجاع روزنموند (Rosenmund)

$$R - COCl \xrightarrow[\text{وسيط}]{H_2} RCHO + HCl$$

(د) التحضير بالتفكك الحراري النازع لغاز الكربون:

تنتج الألدهيدات بتسخين خليط من ملحي الكالسيوم لحمض النمل وأحد أقرانه العليا

$$\begin{matrix} O - CO - CH_3 \\ Ba \\ O - CO\,CH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} H - CO - O \\ Ba \\ H - CO - O \end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{ألدهيد الخل}}{2CH_3CHO} + \underset{\text{كربونات الباريوم}}{2Ba\,CO_3}$$

(هـ) التحضير بإماهة الأسيتيلين:

ينتج عن إماهة الأسيتيلين بوجود حمض الكبريتيك وكبريتات الزئبق الألدهيد الإيثيلي.

$$HC \equiv CH + H - OH \xrightarrow[H_2SO_4]{HgSO_4} (CH_2 = CHOH) \dashrightarrow CH_3CHO$$

(و) التحضير بكربلة الألكينات (تفاعل أوكسو):

تتفاعل الألكينات مع غاز الماء وأول أكسيد الكربون في وجود عامل وسيط لتعطي الألدهيدات

$$R - CH = CH_2 + CO + H_2O \xrightarrow{\text{حافز}}$$

$$R - CH_2CH_2CHO \quad + \quad R - \underset{\underset{CHO}{|}}{CH} - CH_3$$

(الناتج الرئيسي) (الناتج الثانوي)

● **الخواصّ الكيميائية:**

١ ــ تفاعلات الأكسدة:

تتأكسد الألدهيدات بسهولة كبيرة إلى الحموض الموافقة، لذلك تعمل الألدهيدات كمرجعات، ويعبر عن تأكسدها في وسط قلوي حسب فيلاند (Wiland) بالمعادلة:

$$R - CH\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} \xrightarrow{O} R - COOH + H_2O$$

وفي هذه العملية يتم تجريد الألدهيد من الهيدروجين، ويقوم الأكسجين وبعض العوامل المساعدة الأخرى مثل البالاديوم والكينون بدور المجرد. ونظراً لسهولة تأكسد الألدهيدات فإن هذا يتم في وسط قلوي بعوامل أكسدة ضعيفة جداً مثل كاتيونات الفضة (+Ag)، والنحاس (++Cu) والبيزموث (+++Bi)، لذا فإنه يستخدم في الكشف عنها تفاعلات الإرجاع التالية:

١ ــ **كاشف تولانز**: (Tollens)، أو محلول نترات الفضة النشادري، مرسبة مرآة لماعة من الفضة المعدنية حسب المعادلة:

$$RCHO + 2AgOH + NH_4OH \longrightarrow RCOONH_4 + 2Ag\downarrow + 2H_2O$$

٢ ــ **كاشف فهلنج**: (Fehling)، أو محلول كبريتات النحاس وطرطرات الصوديوم والبوتاسيوم القلوي، مرسبة أكسيد النحاس الأحمر عند درجة الغليان.

$$RCHO + 2Cu(OH)_2 + NaOH \xrightarrow{\triangle} R - COO - Na + CuO\downarrow + 3H_2O$$

٣ ــ **كاشف نيلاندر**: (Nylander)، أو محلول نترات البيزموث وطرطرات الصوديوم والبوتاسيوم القلوي، مرسبة معدن البيزموث البني اللون.

$$3RCHO + 2Bi(OH)_3 + 3NaOH \longrightarrow 3RCOONa + 2Bi\downarrow + 6H_2O$$

٢ ــ الاختـــزال:

يمكن اختزال الألدهيدات باستخدام عوامل مساعدة أو كواشف اختزال ضعيفة لتعطي الكحولات الموافقة. ويعتبر تفاعل كانيزارو (Cannizzaro) مثالاً لتفاعل أكسدة ــ اختزال بين جزيأين، ويقتصر هذا التفاعل على الألدهيدات التي لا تحتوي على ذرة هيدروجين في المكان ألفا (بالنسبة لمجموعة ألدهيد). وبذلك يتفاعل جزيأن من الألدهيد في وجود هيدروكسيد الصوديوم لينتج الكحول والحمض.

٣ ــ تفاعلات الإضافة أو الضم:

نظراً لأن مجموعة الكربونيل في الألـدهيدات تحـوي رابطة مضـاعفة ($\rightleftharpoons C = O$) تتميز بقطبيتها الناتجة عن الانزياح الالكتروني بين عنصري مجموعة

الكربونيل مختلفي الكهرسلبية، لذا فإن لدى هذه المجموعة قابلية لإضافة الكواشف النيوكليوفيلية. ويعتبر هذا التفاعل مميزاً لمجموعة الكربونيل.

وهناك أمثلة كثيرة على هذه الإضافة النيوكليوفيلية مثل: إضافة كبريتيت الصوديوم الحامضة، ويعتبر هذا التفاعل عاماً بالنسبة للألدهيدات، ويستخدم في تنقية الألدهيدات، وكذلك إضافة الماء والنشادر ومركب سيان الهيدروجين وكواشف جرينيارد وتفاعلات الألدلة وغيرها.

تستخدم مركبات الألدهيدات في صناعة الراتنج ومرايا الفضة وكمطهرات لإبادة الجراثيم، كما تستخدم في صناعة الأصباغ والمطاط الصناعي.

● **التحليل الطيفي لمركبات الألدهيد:**

تتميز هذه الزمرة من المركبات بوجود مجموعة الكربونيل (C = O) ومجموعة هيدروكربونية بالإضافة إلى الهيدروجين؟

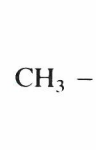
وعند تعرض هذه المركبات لطيف الأشعة دون الحمراء، تظهر الحزم الطيفية التالية:

ـ **حزمة قوية في المنطقة** (١٧٢٠ ـ ١٧٤٠ سم$^{-١}$) ناتجة عن الحركة الاهتزازية لتمدد الرابطة في مجموعة الكربونيل.

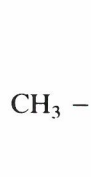
ـ **حزمة ضعيفة في المجال** (٢٦٠٠ ـ ٢٨٠٠ سم$^{-١}$) ناتجة عن الحركة الاهتزازية لتمدد الرابطة بين ذرتي الهيدروجين والكربون.

أما فيما يتعلق بطيف الرنين النووي المغناطيسي فتظهر حزمة طيفية في منطقة دلتا (٩ ـ ١٠) جزء من المليون ناتجة عن تردد البروتون في مجموعة الألدهيد. وإذا احتوى الألدهيد على مجموعة المثيل فتظهر حزمة في المنطقة (٢ ـ ٣) جزء من المليون ناتجة عن تردد بروتون المثيل المجاور لمجموعة الكربونيل.

أو حمض ألفا ــ أمينوبروبيونيك. نشط ضوئياً مثل بقية الأحماض الأمينية النشطةويوجد على شكل الحمض اليساري في البروتينات. ويصنع في الجسم، لذلك فهو حمض أميني غير جوهري. وهو حمض محدث لسكر الجلوكوز وذلك يتطلب انتزاع مجموعة الأمونيا من ألانين ليتحول إلى حمض البيروفيك الذي يتحول خلال مسار أيضي إلى سكر الجلوكوز ومنه إلى النشا الحيواني.

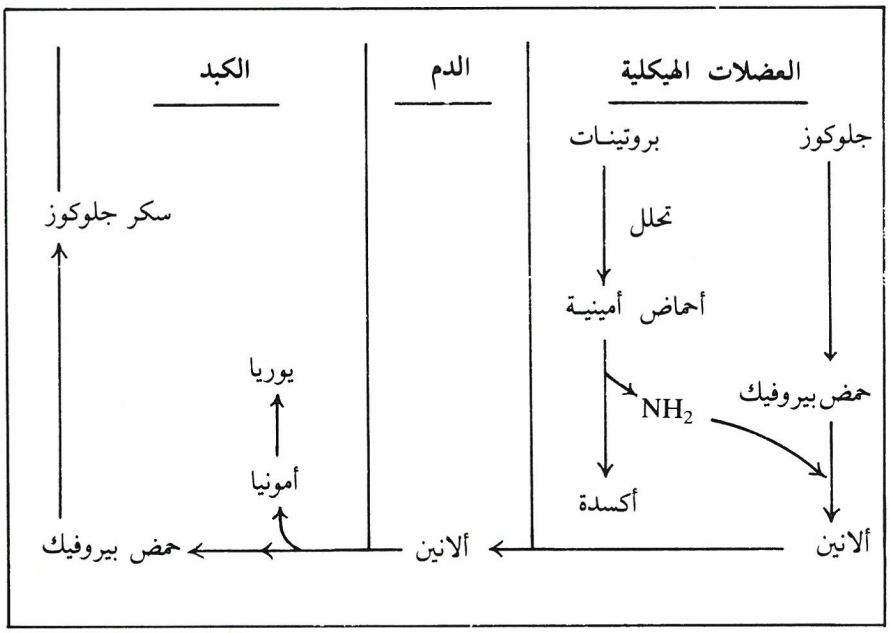

صيغته البنائية

غير أنه يوجد على شكل أيون هجين عند الأس الهيدروجيني (٦,٠٢)، ووزنه الجزيئي (٨٩.٠٩) وبلوراته على شكل المعين، ويذوب بشدة في الماء وبقلة في الكحول، ولا يذوب في الأسيتون ولا الإثير، تـدويره(*) النـوعي $[\alpha] = \oplus$ ٣,١، حيث يدير الضوء المستقطب جهة اليمين ويقاس تدويره النـوعي عنـد خط الـزئبق (الأصفـر المخضـر)، الـذي طـول مـوجتـه (٥٤٦١) أنجستروم. ويتحلل الحمض عند درجة (٢٩٧°م)، وألانين أحـد الأحماض المكونة لجدران خلايا البكتريا، إذ يتصل الألانين اليساري عن طريق مجموعته الأمينية بحمض إنْ ــ أستيل ميوراميك ومجموعته الكربوكسيلية بحمض الأيسوجلوتاميك اليميني.


الأيون الهجين

(*) قوة التدوير النوعي لمركب ما، تساوي عدد الدرجات الدورانية التي يدورها مستوى الضوء المستقطب بإمراره خلال أنبوبة طولها ١٠ سم مملوءة بمحلول يحتوي على جرام واحد من المادة المذابة في كل سنتيمتر مربع من المحلول.

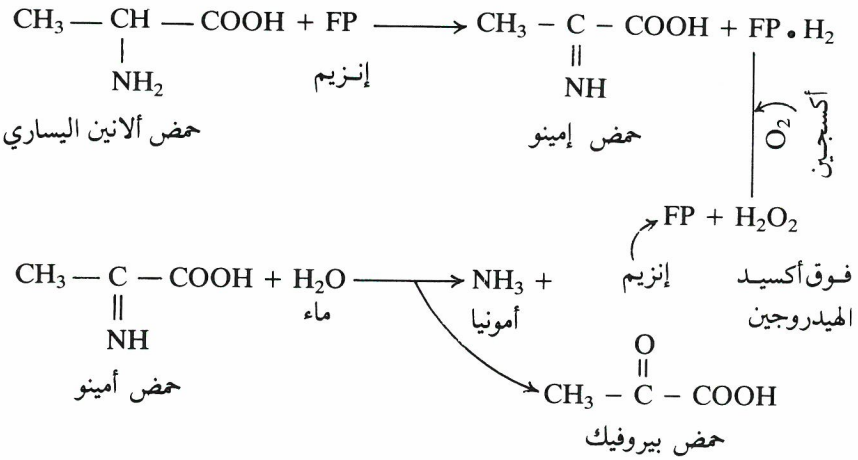
عندما يستريح الإنسان يستهلك المخ حوالي ثلثي جلوكوز الدم، أما معظم الثلث الباقي فيستهلك بواسطة الخلايا الحمراء والعضلات الهيكلية، وفي حالات المجاعة يحصل الجسم على احتياجه من السكر بتحلل بروتينات العضلات إلى أحماض أمينية والتي تستخدم في صناعة السكر، وبالأخص حمض ألانين الذي يطلق من بروتينات العضلات، ويحمل بواسطة الدم إلى الكبد والكليتين، حيث يتحول إلى سكر الجلوكوز، وتسمى هذه العملية بدورة الألانين. وفي الكبد تنتزع مجموعة الأمونيا لتتحول إلى يوريا ويبقى حمض البيروفيك الذي يتحول إلى سكر الجلوكوز.



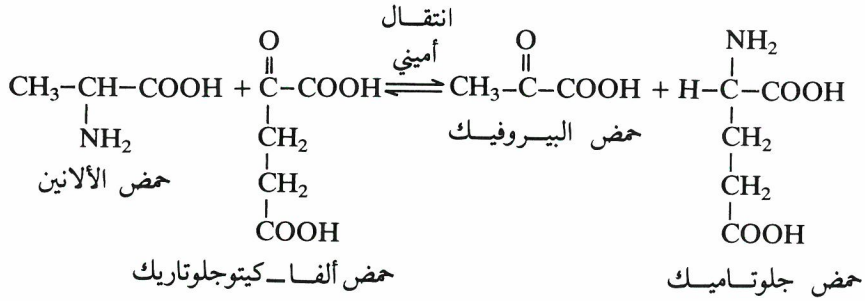
(دورة ألانين)

وتتم عملية تحويل ألانين إلى حمض البيروفيك بطريقتين:

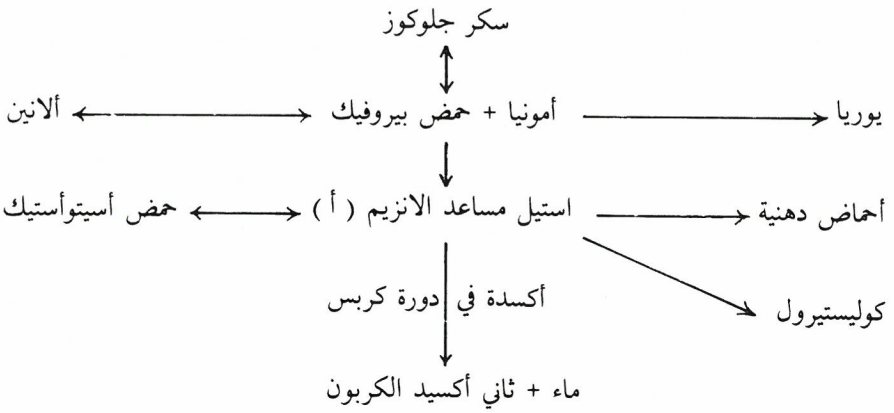
١ ـ **انتزاع الأمونيا**، ويحفز هذا التفاعل إنزيم الأكسيديز الأميني اليساري



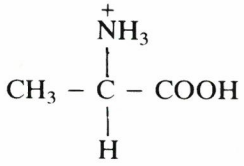
٢ ـ **تنتزع المجموعة الأمينية**، ويحفز هذا التفاعل إنزيم الترانس أمينيز، الذي يتطلب ـ ٥ ـ فوسفات البيريدوكسال كمساعد انزيم ويتطلب التفاعل وجود حمض كيتوني. حيث يتم انتقال المجموعة الأمينية من الألانين إلى الحمض الكيتوني ليتحول إلى حمض أميني ويتحول الألانين إلى حمض بيروفيك.



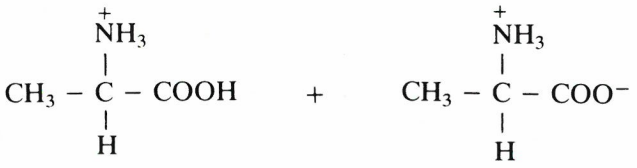
وعكوس هذا التفاعل يؤدي إلى تصنيع حمض الألانين من حمض البيروفيك، والشكل التالي يبين علاقة الألانين الأيضية.



ويوجد حمض الألانين على شكل أيون موجب عن الأس الهيدروجيني ١ (وحدة)

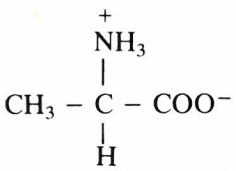


وإذا عومل بإضافة قلوي فنجده على شكل أيون هجيني وأيون موجب (كميتان متساويتان) وذلك عند الأس الهيدروجيني (٢,٣٤):

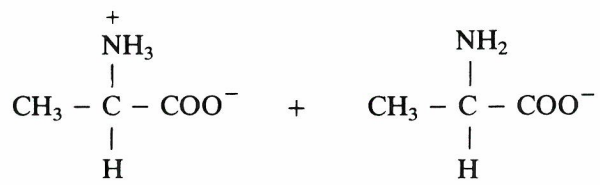


أيون موجب　　أيون هجين

وعند الأس الهيدروجيني (٦,٠٢) يوجد على شكل أيون هجيني:

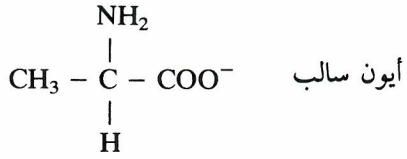


وعند الأس الهيدروجيني (٩,٦٩) يوجد على شكل أيون سالب وأيون هجيني (كميتان متساويتان):



أيون هجين　　أيون سالب

وإذا كان الأس الهيدروجيني لمحلول الحمض أعلى من (٩,٦٩)، فإننا نجد الألانين على شكل أيون سالب:



أيون سالب

ومصادر حمض الألانين هي البروتينات، إذ بتحليلها مائياً يمكن الحصول عليه، غير أن أفضل مصدر بروتيني له هو فيبروين الحرير الطبيعي، إذ يشكل الحمض حوالي ٣٠٪ من مكوناته وزناً.

الألفة الإلكترونية　ELECTRON AFFINITY

من الممكن لذرة أو جزيء أو أيون كسب الكترون إضافي، لينجم عن ذلك تحرر (انطلاق) طاقة وتسمى هذه العملية بالألفة الالكترونية.

$$X + \bar{e} \rightarrow X^- \ , \ \Delta H = \text{سالبة}$$

وتكون إشارة الطاقة المتحررة سالبة على عكس طاقة التأين الموجبة. وتعتبر الألفة الألكترونية من خواص الذرة أو الجزيء المهمة، لما لذلك من أثر

على قدرة هذه الذرة أو الجزيء على جذب الإلكترونات في التفاعلات الكيميائية المختلفة. كذلك اعتمد ميليكان على مفهوم الألفة الإلكترونية لتعريف الكهرسلبية للذرات، والتي اعتبرها على أنها متوسط طاقة التأين وطاقة الألفة الالكترونية. فعند إضافة الكترون ثانٍ إلى الذرة أو الجزيء أو الأيون فإنه يجب إعطاء طاقة، وبالتالي فإن إشارة الطاقة في هذه الحالة تكون موجبة، كما هي الحال بالنسبة لأيونات الأكسجين والكبريت، كما يوضح في التفاعلات الكيميائية الحرارية التالية:

	△H (KJ/mole)	△E (eV)
$O(g) + e^- \longrightarrow O^-(g)$	− 142	− 1.47
$O^-(g) + e^- \longrightarrow O^{2-}(g)$	844	8.75
		أو:
$O(g) + 2e^- \longrightarrow O^{2-}(g)$	702	7.22
$S(g) + e^- \longrightarrow S^-(g)$	− 200	−2.07
$S^-(g) + e^- \longrightarrow S^{2-}(g)$	532	5.51
$S(g) + 2e^- \longrightarrow S^{2-}(g)$	332	أو: 3.44

وفيما يلي جدول بقيم الألفة الإلكترونية لذرات العناصر المحتلفة في الجدول الدوري معطاة بوحدات الكيلوجول / مول أو الإلكترون فولت.

جدول يوضح قيم الألفة الالكترونية لبعض الذرات بوحدات كيلوجول/مول

$X + e^- \rightarrow X^-$

H − 73							
Li − 57	Be + 100	B − 27	C − 121	N + 9	O − 142	F − 333	He + 54
Na − 53	Mg + 30	Al − 44	Si − 135	P − 72	S − 200	Cl − 348	Ne + 99
K − 48		Ga − 30	Ge − 120	As − 77	Se − 195	Br − 324	
Rb − 47		In − 30	Sn − 121	Sb − 101	Te − 190	I − 295	
Cs − 45		Tl − 30	Pb − 110	Bi − 110	Po − 183	At − 270	

ومن الملاحظ أن قيم الألفة الإلكترونية للعناصر الهالوجينية هي الأعلى مقارنة بالعناصر الأخرى، والسبب في ذلك يعود إلى نقص المدار بالطبقة الخارجية لإلكترون واحد، وبالتالي يظهر ذلك حاجة العنصر الهالوجيني الكبيرة لكسب إلكترون إضافي ليصبح بحالة مستقرة، ويحرر الطاقة الكبيرةنسبياً. من جهة أخرى، نجد أن قيم طاقات الألفة الالكترونية لذرات العناصر النادرة (الخاملة)، وبعض العناصر الأخرى مثل (N, Mg, Be) موجبة، على عكس ما هو بالنسبة للعناصر الأخرى. ويعود السبب في ذلك إلى أنه في حالة العناصر النادرة، فإن الطبقة الإلكترونية الخارجية في الذرةمشبعة، بحيث أن الذرة لا ترغب في كسب إلكترون إضافي، وبالتالي فإنه يجب إعطاء طاقة لهذه الذرة عند إضافة إلكترون إليها لتصبح أيوناً سالباً.

أما بالنسبة لعنصر البيريليوم والمغنسيوم، فإننا نجد أن المدار الإلكتروني الأخير يحتوي على الكترونين في المدار (S^2)، ومن ثم فإنه عند إضافة إلكترون

آخر لهذه الذرة فإنه سيكون معزولاً تماماً عن النواة بواسطة الإلكترونات (S^2)، أي أن نواة الذرة لا تقوم بأي جهد جاذب لهذا الإلكترون الإضافي، بالتالي فإنه يجب إعطاء طاقة للذرة لقبول الإلكترون.

أما بالنسبة لذرة النيتروجين، فإن الحالة الإلكترونية المستقرة لها تتمثل بوجود المدار (2p) نصف ممتلىء ($2s^2\ ep_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$) فعند إضافة إلكترون آخر، فإنه سيقابل بقوة تنافر من قبل الإلكترون الموجود في المدار (2p) نصف الممتلىء. وهذا يظهر عدم رغبة الذرة في قبول إلكترون إضافي لتصبح أيوناً سالباً.

الألكانات (البرافينات) ALKANES (PARAFFINS)

الألكانات هي الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة، والتي تتكون من الكربون والهيدروجين، وتكون فيها جميع تكافؤات الكربون مشبعة بالهيدروجين. وتسمى أيضاً بالبرافينات أو الفحوم الهيدروجينية المشبعة. وكلمة برافينات مشتقة من الأصل اللاتيني (Parfum affinis)، أي ليس لها قابلية كافية للتفاعل. وأبسط أفراد هذه المجموعة هو الميثان ذو الصيغة (CH_4)، حيث تشبع بالهيدروجين جميع تكافؤات الكربون بروابط مشتركة. ويمكن من هذا الألكان، اشتقاق جميع الألكانات الأخرى ذات التركيب المفتوح، مراعين تكافؤ الكربون الرباعي. ويلاحظ أن كل فرد من أفراد هذه المجموعة يشتمل على مجموعة مثيلين (CH_2) واحدة، أكثر من الفرد السابق له (انظر الجدول).

وتكون هذه المجموعة ما يسمى بالسلسلة القرينة (Homologous series) ولجميع هذه الهيدروكربونات صيغة عامةواحدة هي (C_nH_{2n+2}).

الألكـانـات

إسم الألكان النظامي	صيغته المجملة	درجة انصهاره	درجة غليانه (٧٦٠ مم زئبق)	كثافته وهو سائل	حالته الطبيعية تحت الضغط الجوي
ميثان	CH_4	- ١٨٢,٦°م	- ١٦١,٥°م	٠,٤٢٤٠	غاز
إيثان	C_2H_6	- ١٨٣,٥	- ٨٨,٦	٠,٥٤٦٢	غاز
بروبان	C_3H_8	- ١٨٨	- ٤٣,٣	٠,٥٨٢٤	غاز
بوتان	C_4H_{10}	- ١٣٨,٥	- ٠,٥	٠,٥٧٨٨	غاز
بنتان	C_5H_{12}	- ١٢٩	٣٦,١	٠,٦٢٦٤	سائل
هكسان	C_6H_{14}	- ٩٥,٣	٦٨,٧	٠,٦٥٩٤	سائل
هبتان	C_7H_{16}	- ٩٠,٦	٩٨,٤	٠,٦٨٣٧	سائل
أوكتان	C_8H_{18}	- ٥٦,٨	١٢٥,٧	٠,٧٠٢٨	سائل
نونان	C_9H_{20}	- ٥٣,٥	١٥٠,٨	٠,٧١٧٩	سائل
ديكان	$C_{10}H_{22}$	- ٢٩,٦	١٧٤,١	٠,٧٢٩٨	سائل
أونديكان	$C_{11}H_{24}$	- ٢٥,٦	١٩٥,٩	٠,٧٤٠٤	سائل
دوديكان	$C_{12}H_{26}$	- ٩,٦	٢١٦,٣	٠,٧٤٩٣	سائل
تراي ديكان	$C_{13}H_{28}$	- ٥,٣	٢٣٥,٥	٠,٧٥٦٨	سائل
تترا ديكان	$C_{14}H_{30}$	+ ٦,٢	٢٥٣,٦	٠,٧٦٣٦	سائل
بنتاديكان	$C_{15}H_{32}$	٩,٩	٢٧٠	٠,٧٦٨٨	سائل
هكساديكان	$C_{16}H_{34}$	١٨,٢	٢٨٦,٥	٠,٧٧٤٩	سائل
هبتاديكان	$C_{17}H_{36}$	٢١,٨	٣٠٢,٥°م	٠,٦٦٧٦	سائل
أوكتاديكان	$C_{18}H_{38}$	٢٨	٣١٧,٣	٠,٧٧٦٧	صلب
نونا ديكان	$C_{19}H_{40}$	٣١,٤	٣٣١,٥	٠,٧٧٦٧	صلب
إيكوزان	$C_{20}H_{42}$	٣٦,٦	٣٤٥,٤	٠,٧٧٧٧	صلب
أون ايكوزان	$C_{21}H_{44}$	٤٠,٤	....	٠,٧٧٨٢	صلب
دو كوزان	$C_{22}H_{46}$	٤٤,١	....	٠,٧٧٧٨	صلب
تراي كوزان	$C_{23}H_{48}$	٤٧	....	٠,٧٧٩٧	صلب
تترا كوزان	$C_{24}H_{50}$	٥٠,٦	....	٠,٧٧٨٦	صلب
بنتاكوزان	$C_{25}H_{52}$	٥٣,٣	....	....	صلب
تريا كونتان	$C_{30}H_{62}$	٦٥,٧	....	....	صلب
بنتاتريا كونتان	$C_{35}H_{72}$	٧٥	....	٠,٧٨١٤	صلب

تترا كونتان	$C_{40}H_{82}$	٨٠,٧	....	....	صلب
بنتا كونتان	$C_{50}H_{102}$	٩٣,١	....	٠,٧٩٤٠	صلب
هكسا كونتان	$C_{60}H_{122}$	٩٨,٩	....	....	صلب
دوهكسا كونتان	$C_{62}H_{126}$	١٠٠,٥	....	....	صلب
تتراهكسا كونتان	$C_{64}H_{130}$	١٠٢,٦	....	....	صلب
هبتا كونتان	$C_{70}H_{142}$	١٠٥,٣	....	....	صلب

تسميـــة الألكـانـات NOMENCLATURE

هناك ثلاثة أنماط مستعملة لتسمية الألكانات، وفيها جميعاً ينتهي اسم الألكان بالوسمة المميزة «آن» (ane) وهذه الأنماط هي:

أولاً ـ النمط الشائع:

(أ) يشار في هذا النمط إلى مركبات السلسلة الخطية دائمًا كمركبات نـظاميـة بـالحـرف (ن): (n)، أمـا إذا احتوى المـركب عـلى المجمـوعـة $CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-$ فإنه يُعرَّف على أنه مركب (آيزو) (iso)، وإذا احتوى المركب على المجموعة $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-$ فإنه يُعرَّف على أنه مركب نيو (neo).

(ب) ويلاحظ أن الألكانات الأربعة الأوائل في هذه السلسلة تسمى بأسماء خاصة تعود إلى تاريخها، أما الألكانات التي تليها فيستعمل في تسميتها أعداد ترتيبية لاتينية أو يونانية تشير إلى عدد ذرات الكربون في المركب، وبذلك يصبح اسم الألكان عبارة عن «بادئة» تشير إلى عدد ذرات الكربون فيه، وخاتمة هي دائماً «آن» كما في الجدول السابق.

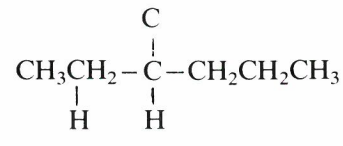
(جـ) عند حذف ذرة هيدروجين من جزيئة الألكان تعطى جذر أو زمرة ألكيل. وتسمى هذه الزمر بإبدال النهاية «آن» في اسم الألكان الأساسي بالنهاية «إيل»:

الألكـان	الجـذر	صيغة الجذر
ميثان	ميثيل	CH_3-
إيثان	إيثيل	C_2H_5-
بروبان	نظامي البروبيل	$CH_3-CH_2-CH_2$
	أيزو البروبيل	$CH_3-CH-CH_3$
بوتان	نظامي البوتيل	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$
	ثانوي البوتيل	$CH_3-\underset{\displaystyle |}{CH}-CH_2-CH_3$
	أيزو البوتيل	$(CH_3)_2-\underset{\displaystyle |}{CH}-CH_2$
	ثالثي البوتيل	$(CH_3)_3-\underset{\displaystyle |}{C}-$

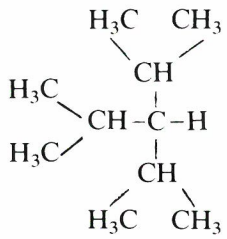
وفي حالة البنتان، فيسمى الجذر المشتق باسم بنتيل أو أميل، وجاء الاسم الأخير من اسم الكحول الأميلي ($C_5H_{11}OH$)، والذي تم الحصول عليه لأول مرة من النشا، الذي يسمى في اللاتينية (Amylum)، ويستعمل عادة الرمز (R) لتمثيل الجذر الألكيلي غير المحدد والوحيد التكافؤ، وبذلك يرمز لـلألكان بالصيغة (RH).

ثانياً ــ نمط التسمية كنواتج تبادل في الميثان:

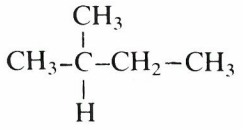
في هذا النمط من التسمية يشار إلى الألكان ــ فيما عدا المركب النظامي ــ كناتج تبادل في الميثان. ويشار إلى ذرة الكربون الأكثر تفرعاً في المركب كنواة الميثان. وتسمى الزمرة الألكيلية المتحدة بذرة الكربون هذه بحسب الترتيب المتزايد لوزنها الجزيئي (أو بحسب الترتيب الهجائي الـلاتيني)، فإذا تمتعت مجموعتان بنفس الوزن الجزيئي سمى أبسطها قبل أعقدها، فيأتي البروبيل النظامي مثلاً قبل أيزوبروبيل:



إيثيل ــ بروبيل ــ ميثان



ثلاثي أيزوبروبيل ميثان



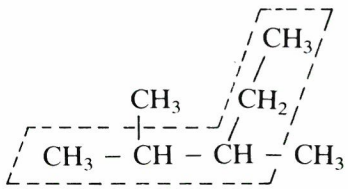
ثنائي ميثيل ــ إثيل ــ ميثان

وترتب المتبادلات المتماكبة بحسب الترتيب التالي للتعريفات التي تسبقها كما يلي: نظامي ــ أيزو ــ ثانوي ــ ثالثي.

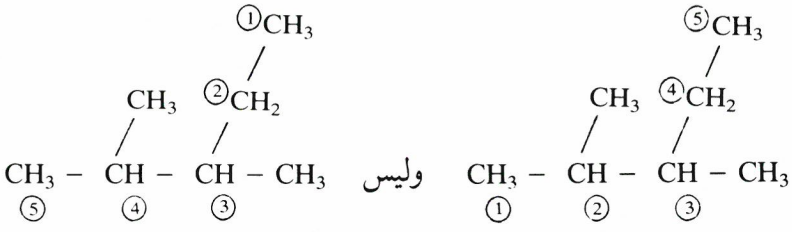
ثالثاً ــ نمط جنيف أو التسمية حسب قوانين الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية: (International Union of Pure and Applied Chemistry: IUPAC)

عند تسمية الألكانات حسب نمط جنيف تراعى القوانين التالية:

(أ) تؤخذ أطول سلسلة ممكنة من ذرات الكربون في المركب على أنها أساس للتسمية، وتعتبر المجموعات الأخرى فروعاً عليها. وبذلك يعتبر المركب أدناه أحد مشتقات البنتان وليس البوتان، وذلك لأن أطول سلسلة كربونية فيه تحتوي على خمس ذرات من الكربون.



(ب) ترقم السلسلة الكربونية من أحد طرفيها، ويشار إلى مواضع الفروع الجانبية التي عليها بأعداد، ويتم اختيار نقطة بدء التعداد عادة بحيث يكون مجموع الأعداد المستعملة لتسمية المركب أصغرياً. وبذلك نسمي المركب أدناه كما يلي:

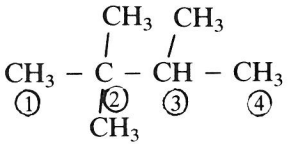


٣،٢ ثنائي ميثيل بنتان

وليس

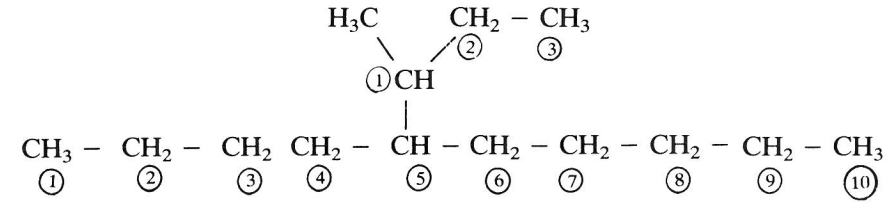
٤،٣ ثنائي ميثيل بنتان

(جـ) إذا وجد فرعان جانبيان على نفس ذرة الكربون فإننا نشير لكل منهما بنفس الرقم:



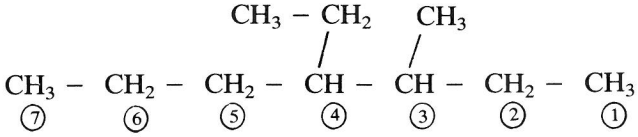
٢، ٢، ٣ ــ ثلاثي ميثيل بوتان

(د) إذا كان الفرع الجانبي نفسه متفرعاً، فإنه يرقم أيضاً بنفس الطريقة السابقة بحيث تأخذ أطول سلسلة كربونية كأساس لاسم هذا الفرع:



٥ ــ (١ ــ ميثيل بروبيل) ــ ديكان

(هـ) إذا تواجد اثنان أو أكثر من الفروع الجانبية المختلفة على السلسلة الكربونية، فترتب أسماء هذه الفروع حسب الترتيب الهجائي اللاتيني. وبذلك تأتي مجموعة إيثيل قبل ميثيل قبل بروبيل:



٤ ــ ايثيل ــ ٣ ــ مثيل ــ هبتان

ويلاحظ أن هذا النمط هو الأكثر استخداماً في الوقت الحاضر، وهو أفضل من النمطين السابقين، لأنه يسمح بتسمية جميع المركبات مهما زاد

تعقيد تركيبها. في حين أن استخدام النمطين السابقين في تسمية المركبات المعقدة يكون مستحيلاً.

● **طرق تحضير الألكانات:**

يعتبر الغاز الطبيعي والبترول أهم مصدرين للحصول على الألكانات حيث يمكن من الغاز الطبيعي أن نحصل على الألكانات الغازية وهي الميثان والإيثان والبروبان البوتان وذلك بواسطة عملية «الإسالة التجزيئية». ويمكن الحصول على جميع الألكانات السائلة والصلبة من البترول، وذلك باستخدام طرق الفصل المختلفة، وبالإضافة لذلك فهناك طرق أخرى لتحضير هذه المركبات في المختبر نذكر منها ما يلي:

(أ) طرق الإرجاع الكيميائي:

١ ــ إشباع الألكينات (الأوليفينات) والألكاينات (الأستيلينات)، وذلك بمعالجتها بغاز الهيدروجين المضغوط في وجود مسحوق البلاتين أو النيكل كوسيط.

$$\underset{\text{ألكين}}{R - CH = CH - R' + H_2} \xrightarrow{\text{(Pt) أو (Ni)}} \underset{\text{ألكان}}{R - CH_2 - CH_2 - R'}$$

٢ ــ إزاحة ذرة الهالوجين في الألكانات المهلجنة، ويمكن أن يتم ذلك مباشرة بمعالجتها بالهيدروجين الوليد:

$$CH_3I + Zn + H^+ \longrightarrow CH_4 + Zn^{++} + I^-$$

٣ ــ إرجاع الزُمُر الكربونيلية مباشرة إلى زُمرة ميثيلين؛ ومثال ذلك إرجاع كلمنسن (Clemenson)

$$\underset{\text{مركب كربونيلي}}{R - CO - R'} \xrightarrow{2n\,(Hg) + H^+} \underset{\text{ألكان}}{R - CH_2 - R' + H_2O}$$

(ب) إزالة غاز ثاني أكسيد الكربون من الحموض العضوية مباشرة عن طريق تسخينها:

$$\underset{\text{حمض عضوي}}{R - COOH} \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{ألكان}}{RH} + CO_2$$

(جـ) ربط الجذور الألكيلية حسب أحد الاصطناعات التالية:

١ ـ اصطناع فورتز (Würtz)

$$2RX + 2Na \rightarrow R - R + 2NaX$$

٢ ـ اصطناع كولب (Kolbe)

$$RCO_2K + R'CO_2K + 2H_2O \rightarrow R - R' + 2CO_2 + H_2 + 2KOH$$

٣ ـ اصطناع جرينيارد (Grignard)

$$RX + Mg \rightarrow RMgX \xrightarrow{H_2O} RH$$

● **الخـــواص الفيزيائية:**

الأفراد الأربعة الأولى من عائلة الألكانات، غازات عديمة اللون في درجة الحرارة العادية، وهي: الميثان والإيثان والبروبان والبوتان. أما أفراد العائلة من البنتان إلى الهبتاديكان فهي سوائل عديمة اللون، وباقي أفراد هذه العائلة أجسام صلبة عديمة اللون، وهي ما تعرف بشمع البرافين. تزداد درجة غليان كل فرد نظامي، عن سابقه المباشر، والذي يزيد عنه بزمرة ميثيلين، بمقدار ١٠ درجات مئوية، وهناك بعض الانحرافات عن هذه القيمة في الأفراد الصغرى والكبرى. ويلاحظ أن الألكانات ذات السلسلة المتفرعة تغلي في درجة حرارة أقل من مماكباتها النظامية.

تزداد درجات الانصهار واللزوجة تدريجياً من فرد إلى آخر بشكل مماثل لدرجات الغليان، ولجميع الألكانات كثافة أقل من الواحد، لذا فهي أخف من الماء. وجزيئاتها ذات طبيعة لاقطبية، وروابط ذراتها ذات طبيعة تساهمية

نموذجية. تذوب الألكانات في المذيبات اللاقطبية مثل الإيثير وكبريت الكربون، ولا تذوب في المذيبات القطبية مثل الماء. وتعتبر الألكانات السائلة مذيبات جيدة لكثير من المواد العضوية مثل الدهون والراتنجات وأشباه القلويات.

● **الخواص الكيميائية:**

تتميز الألكانات بشكل عام «بقلة الفعالية» (Parum Affinis)، وعدم قابليتها للتفاعل في الظروف الطبيعية. ولكنها تتفاعل في ظروف خاصة وتحت شروط ملائمة، ومن أنماط تفاعلاتها ما يلي:

(أ) تفاعلات التبادل:

١ ــ أهم أمثلتها الهلجنة، التي تتم بفعل الضوء أو الحرارة في وجود الهالوجين. ويتم هذا التفاعل عن طريق آلية الجذور الحرة، حيث يؤثر الضوء أو الحرارة في جزيئة الكلور مثلاً، ليعطي اثنين من جذور الكلور الحرة، حيث يقوم أحدها باستخلاص ذرة هيدروجين من الألكان المشبع لتبدأ التفاعل المتسلسل، الذي يقود إلى الكلورة حسب المراحل التالية:

(أ) تفاعل المبادرة

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\bullet}$$

(ب) تفاعل الانتشار

$$\left.\begin{aligned} Cl^{\bullet} + RH &\rightarrow R^{\bullet} + HCl \\ R^{\bullet} + Cl_2 &\rightarrow R - Cl + Cl^{\bullet} \end{aligned}\right\}$$

(جـ) تفاعل النهاية

$$\left.\begin{aligned} 2Cl^{\bullet} &\rightarrow Cl_2 \\ 2R^{\bullet} &\rightarrow R - R \\ Cl\bullet + R^{\bullet} &\rightarrow R \cdots Cl \end{aligned}\right\}$$

ويلاحظ أن عملية الكلورة تؤدي إلى تكون خليط من جميع المماكبات وحيدة الكلور، بكميات غير متساوية. ويعزى ذلك إلى اختلاف فعالية ذرات الهيدروجين الأولية والثانوية والثالثية، وبالتالي قابليتها للانتزاع بواسطة الجذر

الحر ــ للكلور. وقد اكتشف العالم الروسي ماركونيكوف (Markownikoff) بأن ترتيب سهولة التبادل بين الهالوجين والهيدروجين هو:

الهيدروجين الثالثي > الهيدروجين الثانوي > الهيدروجين الأولي

وتجدر الإشارة إلى أن عملية «الفلورة» تتم تحت ظروف خاصة، وذلك لأنها عملية سريعة ومتفجرة. أما «البرومة» فتتم بشكل مشابه للكلورة غير أنها أكثر بطئاً وأقل عنفاً. وتحتاج «اليوددة» لعامل مؤكسد نظراً لبطئها الشديد، ولذلك فهي تحضر بطريقة غير مباشرة عن طريق معالجة المشتقات المكلورة بمركب يود الصوديوم المنحل في الكحول الميثيلي أو الأسيتون

$$R - Cl + NaI \rightarrow RI + NaCl$$

٢ ــ ومن أمثلتها أيضاً «النترجة» (أو النترتة) وذلك بتفاعلها مع حمض النيتريك وتتم نترجة الألكانات في الطور البخاري بين (١٥٠ ــ ٤٧٥°م) لتعطي خليطاً معقداً من وحيدات نترو الألكانات بالإضافة إلى المشتقات المنترجة الناتجة بعد انكسار سلسلة الألكان، ومثال ذلك نترجة البروبان:

$$CH_3 - CH_2 - CH_3 \xrightarrow[HNO_3]{٤٠٠^\circ م} CH_3-CH_2-CH_2-NO_2 + CH_3-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

$$+ CH_3 - CH_2 - NO_2 + CH_3 - NO_2$$

٣ ــ تتم السلفنة (Sulfonation) باستبدال زمرة حمض السلفون ($-SO_3H$) بذرة هيدروجين، وذلك عند معالجة الألكانات السائلة والصلبة بحمض الكبريت المدخن (الأوليوم). وقد وجد أن سهولة التبادل مع الهيدروجين تكون حسب الترتيب التالي:

الهيدروجين الثالثي >> الهيدروجين الثانوي >> الهيدروجين الأولي

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_3 - C - CH_3 \\ | \\ H \end{array} \xrightarrow{H_2SO_4/SO_3} \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_3 - C - CH_3 \\ | \\ SO_3H \end{array} + H_2SO_4$$

(ب) تفاعلات الأكسدة:

تحترق الألكانات في وجود الأكسجين لتعطي ثاني أكسيد الكربون والماء كنواتج نهائية لعملية الأكسدة، وينطلق من هذا التفاعل طاقة حرارية:

$$C_4H_{10} + {}^{13}/_{2}\ O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O + \text{طاقة حرارية}$$

وتتفاعل الألكانات كذلك مع العوامل المؤكسدة مثل برمنجنات البوتاسيوم أو حمض الكروم، وفي هذه الحالة تتأكسد ذرة الهيدروجين الثالثية بسهولة إلى زمرة هيدروكسيل، وهكذا يتأكسد ثالثي البوتان إلى ثالثي البوتانول

$$(CH_3)_3CH + O \xrightarrow{KMnO_4} (CH_3)_3C - OH$$

أما الأكسدة باستخدام العوامل الوسيطة، فتؤدي في حالة الميثان مثلاً إلى تكون الميثانول والفورمالدهيد. أما الأقران العليا للألكانات فإنها تعطي في هذه الحالة حموضاً ذات سلاسل طويلة.

(جـ) تفاعلات التكسير الحراري: (Thermal Cracking)

يتم تفاعل التكسير الحراري بتأثير الحرارة المرتفعة، عن طريق آلية الجذور الحرة. ذلك لأن الحرارة العالية تتسبب في كسر رابطة الكربون والهيدروجين، أو رابطة الكربون مع كربون أخرى، وفي جميع الحالات تتكون جذور حرة تعطي في النهاية خليطاً من الألكينات. وهكذا يتكسر الأوكتان مثلاً معطياً نواتج عديدة.

$$C_8H_{18} \xrightarrow{\Delta} \begin{cases} C_6H_{14} + C_2H_4 & \text{هكسان} \quad \text{إيثين} \\ C_4H_{10} + CH_4 + C_2H_4 + C & \text{بوتان} \quad \text{ميثان} \quad \text{إيثين} \quad \text{كربون} \\ C_8H_{16} + H_2 & \text{هكسين} \quad \text{هيدروجين} \end{cases}$$

التماكب في الألكانات:

بينما لا يعرف في هذه السلسلة سوى ميثان واحد (CH_4)، وإيثان واحد (C_2H_6)، وبروبان واحد (C_3H_8)، نجد أن هناك الكانين يوافقان الصيغة (C_4H_{10})، وثلاثة ألكانات (C_5H_{12})، وخمسة ألكانات (C_6H_{14}) وهكذا على التتابع. ويبين الجدول التالي عدد المماكبات في الألكانات:

عدد ذرات الكربون	عدد المماكبات	عدد ذرات الكربون	عدد المماكبات
١	١	١٠	٧٣
٢	١	١١	١٥٩
٣	١	١٢	٣٥٥
٤	٢	١٣	٨٠٢
٥	٣	١٤	١٨٥٨
٦	٥	١٥	٤٣٤٧
٧	٩	٢٠	٣٦٦٣١٩
٨	١٨	٢٥	$٣,٦٨ \times ١٠^{٧}$
٩	٣٥	٤٠	$٦,٢٥ \times ١٠^{١٣}$

ويلاحظ أنه عندما يتم استبدال مجموعة ميثيل في البروبان بذرة هيدروجين، ينتج عن ذلك تكون مماكبان للبوتان وذلك حسب انتماء الهيدروجين المستبدل في البروبان إلى كربون أولي أو ثانوي. وهذان الألكانان الحاصلان هما متماكبان سلسليان.

بروبان $CH_3 - CH_2 - CH_3$

بوتان $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

بوتان

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH_3$$

ولا تنطبق الصيغة التركيبية الهيكلية المستوية لأحدهما على الآخر، إذ يحوي الأول ذرتي كربون أوليتين واثنتين ثانويتين، أما الثاني فله ثلاث ذرات أولية وواحدة ثالثية.

ألكانات الديازو (الكانات ثنائي الآزوت) DIAZOALKANES

تشتمل ألكانات الديازو على مجموعة من المركبات لها الصيغة العامة (R_2CN_2)، حيث يمكن أن تكون (R) ذرة هيدروجين أو مجموعة ألكيل، أريل، أسيل أو كربو الكوكسيل... الخ. وأهمية ألكانات الديازو من الناحية النظرية تعود إلى طبيعة تركيبها الخطي (Linear)، أما أهميتها العملية فتُعزى إلى استخداماتها كمواد أولية في اصطناع المركبات العضوية. ويمكن تمثيل الأشكال الرنانة لتركيبها كما يلي:

$$R_2C^- - \overset{+}{N} \equiv N \longleftrightarrow R_2C^+ - N = \bar{N} \longleftrightarrow R_2C = \overset{+}{N} = \bar{N}$$

وتختلف مركبات الديازو الأليفاتية (ألكانات الديازو) في خواصها الكيميائية عن مركبات الديازو الأروماتية والمتوفرة أساساً على شكل أملاح ديازونيوم.

وتوجد ألكانات الديازو ذات الوزن الجزيئي القليل على شكل غازات عند درجة الحرارة العادية، أما ذات الوزن الجزيئي الكبير فتوجد على شكل سوائل أو مواد صلبة، وجميعها مواد ملونة يتراوح لونها بين الأصفر الباهت إلى الأرجواني الداكن، ومعظمها قابل للانفجار عند تسخينه بسرعة. وأول مثال في هذه المجموعة هو ميثان الديازو (ميثان ثنائي الآزوت) وهو غاز أصفر يغلي عند درجة حرارة (- ٢٣°س)، وينصهر عند درجة حرارة (- ١٤٥°س)، وفي حالته الغازية يكون له قابلية عالية للانفجار، إلا أنه يمكن استخدامه بسهولة وأمان عندما يكون ذائباً في أحد السوائل. ورغم كل المحاذير من حيث كونه مادة قابلة للانفجار أو كونه مادة سامة، فإنه كاشف كثير الاستخدام. ويمكن إيضاح هذه الاستخدامات من خلال المجالات التالية:

(أ) مثلنة المركبات المحتوية على هيدروجين نشط:

يمكن استبدال ذرة الهيدروجين الحمضية بمجموعة مثيل وذلك باستخدام ميثان الديازو، وتعود سهولة تفاعل الاستبدال إلى حمضية الهيدروجين المستبدلة. لذا يمكن تحويل الأحماض الكربوكسيلية بسرعة ويسر إلى إسترات المثيل المقابلة. وهذا التفاعل له أهمية خاصة في تحضير الإستر من الأحماض التي تعاني من المنع الفراغي، أما الفينولات فإنها تعطي إثيرات الميثل المقابلة عند تفاعلها مع ميثان الديازو وبشكل كمي، ويمكن لألكانات الديازو الأخرى أن تتفاعل مع الأحماض والفينولات بنفس الطريقة لتعطي النواتج المقابلة. وتعتمد كمية الناتج على طبيعة المواد المتفاعلة.

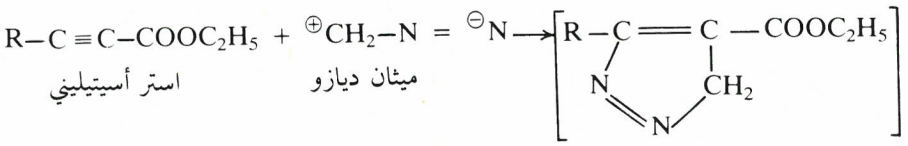
(ب) التفاعل مع المركبات غير المشبعة:

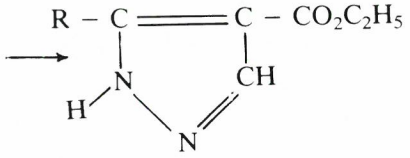
ألكانات الديازو تتمتع بقابلية للتفاعل مع معظم أنواع المركبات غير المشبعة. ويتفاعل ميثان الديازو مع الرابطة المزدوجة بين ذرتي كربون، أو بين ذرة كربون وذرة أكسجين على النحو التالي:

١ ــ **الرابطة غير المشبعة بين ذرتي كربون:** يتفاعل ميثان الديازو مع الروابط الثنائية أو الثلاثية المنفصلة ليتكون البيرازولين والبيرازول على التوالي، ويتم هذا التفاعل بشكل أكثر سهولة حينما تكون الرابطة غير المشبعة مترافقة مع مجموعة أخرى ساحبة للإلكترونات مثل مجموعة الكربونيل في مركبات مثل:

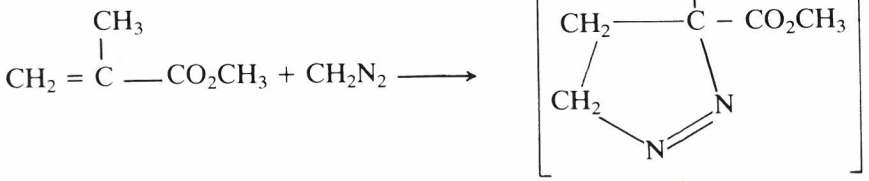
$CH_3 - CH = CH - COOC_2H_5$ استر غير مشبع (α,β)

والبيرازولين المتكون له أهمية خاصة من حيث كونه مادة وسطية في الاصطناع الكيميائي، وذلك لقدرتها على فقد النيتروجين عند تسخينها، لتكوِّن البروبان الحلقي والأليفينات:

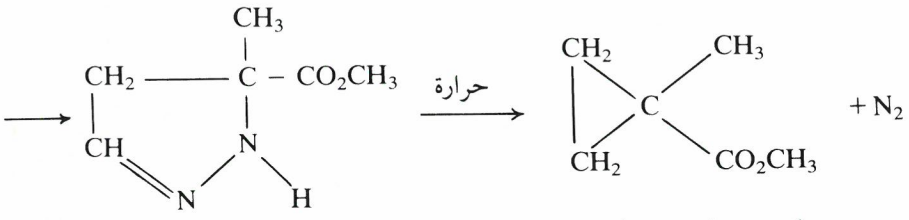




بيرازول



١ ــ بيرازولين



حلقي بروبان مستبدل

٢ ــ بيرازولين

٢ ــ الرابطة غير المشبعة بين ذرتي كربون وأكسجين: تتفاعل مجموعة الكربونيل النشطة في الألدهيدات والكيتونات وكلوريدات الأحماض مع ميثان الديازو. وتُنتج الألدهيدات والكيتونات بشكل عام خليطاً من الأكسيد ومركبات كربونيلية أخرى، وتعتمد نسبة هذه النواتج لبعضها على تركيب المركب الكربونيلي المتفاعل وعلى ظروف التفاعل. وتتفاعل مركبات الكربونيل الحلقية بشكل مشابه، وتكون النواتج في هذه الحالة حلقات كربونيلية أخرى ذات حجم أكبر. ولقد وُجد أن هذه التفاعلات يمكن أن تحفز باستخدام الكحولات

أو أحماض لويس. أما كلوريدات الأحماض فتتفاعل بطريقة مختلفة، حيث تعطي كيتون الديازو، وذلك عند استخدام كمية كبيرة من ميثان الديازو. وتعتبر كيتونات الديازو ذات أهمية خاصة كمواد وسطية في عمليات الاصطناع، حيث يمكن تحويلها بالتسخين إلى مشتقات حلقي البروبان، أو تتفاعل مع الهالوجينات لتكون ألفا، بيتا ـ ثنائي هالوجين الكيتون، وتتفاعل مع الأحماض الهالوجينية لتكون ألفا ـ هالوجين الكيتون، أو تتفاعل كذلك مع الأحماض العضوية لتكون إسترات ألفا ـ كيتول، ومع الماء تكون الكيتول نفسه. ويمكن لها أن تعيد ترتيب نفسها في وجود بعض الحوافز لتنتج بذلك الأحماض الأعلى أو مشتقاتها. ويعتبر التفاعل الأخير هو أحد أفضل الطرق المستخدمة لإطالة السلسلة الكربونية في حمض عضوي وذلك بإضافة مجموعة ميثيلين، ويشار عادة لهذه الطريقة **باصطناع آرندت ـ آيسترت (Arndt-Eistert Synthesis)**، وفي هذا الاصطناع يمكن تحويل هاليد الحمض العضوي إلى حمض عضوي يحتوي على ذرة كربون إضافية. ويمكن إيضاح هذا التفاعل بالمعادلات التالية:

1. $RCO - X + CH_2N_2 \rightarrow R - CO - CHN_2 + HX$

هاليد حمض — ميثان ديازو — كيتون ديازو

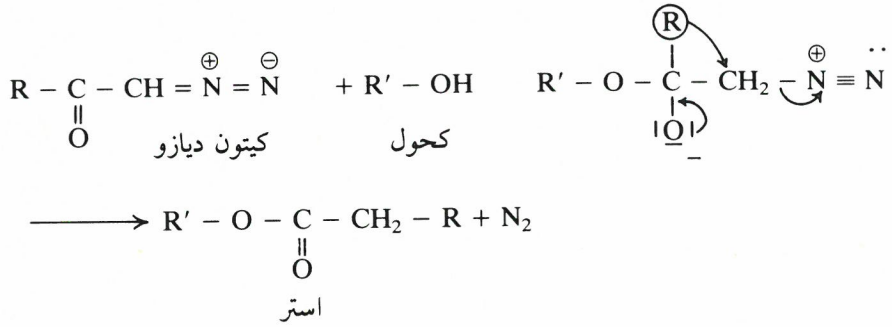
ويتم في التفاعل بين كيتون الديازو والماء، عملية إعادة توزيع في الجزيء وتعرف هذه العملية بتعدُّل ولف (Wolff rearrangement) والذي يتم من خلال تكوين الكاربين الذي يجري فيه التعدل ليتكون الكيتين الذي له القدرة على التفاعل مع الماء ليعطي الحمض المقابل، أو مع الكحول ليكون الإستر المقابل أو مع الأمونيا لينتج الأميد. ويمكن تمثيل هذه الميكانيكية كما يلي:

2. $R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH \overset{\oplus}{=} \overset{\ominus}{N} = N \xrightarrow{-N_2} \underset{\underset{O}{\|}}{C} - \ddot{C}H \rightarrow C = CH - R$

كيتون ديازو — كربين — كيتين

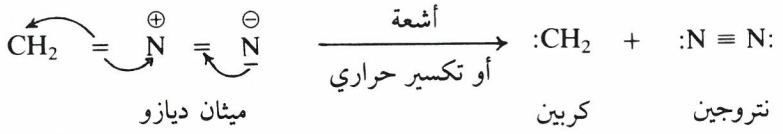
$\xrightarrow{H \bullet OH} R - CH_2 - COOH$ حمض عضوي

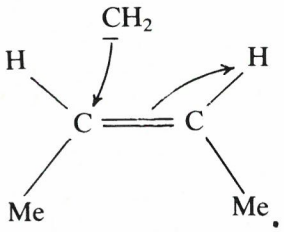
وهناك ميكانيكية أخرى لهذا التحول لا تعتمد على تكوين الكربين والكيتين، بل يتفاعل فيها الكحول مثلاً مباشرة مع كيتون الديازو ليكون الإستر المقابل.

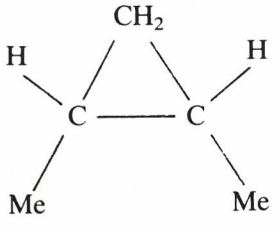


(جـ) التكسير إلى الكاربينات:

عند تسخين ألكانات الديازو أو معاملتها بالأشعة أو الحوافز مثل النحاس وأملاحه، فإنها تفقد النتروجين لتكون وحدة ثنائية التكافؤ تسمى «الكاربين» ورمزها (R – C̈ – R).







وتعتبر الكاربينات وحدات ذات قابلية عالية للتفاعل ولكن فصلها أو اصطيادها لا يتم إلا تحت ظروف خاصة. وتتفاعل مع الروابط المزدوجة

أو الثلاثية لتكون البروبان الحلقي والبروبين الحلقي على التوالي، وتتفاعل كذلك مع البنزين لتعطي حلقات أكبر وهي الهبتاترايين الحلقي. ويمكن لهذه الكربينات أن تتفاعل حتى مع الرابطة التي تصل بين الكربون والهيدروجين. وعلى سبيل المثال فإن معاملة ميثان الديازو مع حلقي الهكسان بالأشعة يعطي خليطاً من ثنائي حلقي (١،٤، صفر) ـ هبتان إلى جانب ناتج الاندماج مع رابطة الكربون والهيدروجين، والتي تكون ١ ـ ميثيل حلقي هكسين، ٣ ـ مثيل حلقي هكسين، ٤ ـ مثيل حلقي هكسين. وهناك أنواع أخرى من الروابط التي يمكن أن تتفاعل مع الكاربينات الناتجة من ألكانات الديازو.

(د) أنواع أخرى من التفاعلات:

يتفاعل ميثان الديازو مع كواشف جرينيارد ليكون مشتقات الهيدرازين، ومع ثلاثي فينل الميثان ليكون سداسي فينل بروبان، ومع الهالوجينات لتعطي ثنائي هالوجين الميثيلين، ومع هالوجينات الأحماض لتكون الأحماض. وتتفاعل مشتقات ميثان الديازو الألكيلية أو الأريلية، في معظم الأحوال، كما يتفاعل ميثان الديازو نفسه. أما مشتقات الأسيل (كيتونات الديازو) فإنها تظهر نشاطاً منخفضاً تجاه بعض التفاعلات مما يظهرها وكأنها مختلفة في خواصها. ويمكن تنظيم الأنواع المختلفة لألكانات الديازو على النحو التالي ـ على أساس من زيادة ثباتها الحراري ونقصان قابليتها للتفاعل مع الأحماض:

$$R_2CN_2 > Ar - CH\,N_2 > (RCO)_2\,CN_2 > (Ar\,CO)_2\,CN_2$$

أمثلة على التفاعلات:

التفاعل مع هالوجينات الأحماض:

$$\underset{\text{هاليد الحمض}}{R - CO - X} + \underset{\text{ميثان ديازو}}{CH_2\,N_2} \longrightarrow \underset{\text{كيتون ديازو}}{R - CO - CH\,N_2}$$

$$CH\,(C_6H_5)_3 + CH_2N_2 \longrightarrow C_6H_5 - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle C_6H_5}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle C_6H_5}{CH}} - C_6H_5$$

ثلاثي فنيل الميثان

أدت مشاهدة الأساس التجريبي إلى أن الفكرة المألوفة حالياً وهي أن الإلكترونات، (أي الأحماض والقواعدوالأملاح)، تتفكك في المحاليل إلى أيونات والتي تعمل إلى حد ما كجسيمات حرة ومستقلة. ويعتبر هذا التفسير للمحاليل المائية للإلكترونات مماثلاً لنظرية الحركة الجزيئية للغازات المثالية.

● **الأيونات في المحلول المائي: (Ions in Aquesous Solution)**

١ ـ التوصل الكهربائي للمحاليل: (Electrical Conductivity of Solutions)

يعتبر توصيل المحاليل المائية لبعض المواد المعروفة بالإلكتروليتات للتيار الكهربائي أكبر دليل مباشر على وجود الأيونات الحرة والمستقلة. وسيوفر لنا المزيد من الدراسات التفصيلية للتوصيل الكهربائي لمثل هذه المحاليل معلومات عن العدد وعن استقلالية هذه الأيونات.

ويمكن إجراء قياسات التوصيل للمحاليل المائية باستخدام خلية التوصيل ودائرة كهربائية. فحين يستخدم التيار الكهربائي المتغير يمنع تراكم شحنات مضادة بالقرب من سطح التطبيق إلى الحد الذي يجعل المقاومة الكهربائية صغيرة عند سطح الاتصال بين الغاز والمحلول. ونجد أن خلية التوصيل تتبع قانون أوم أي تتناسب شدة التيار المار خلال الخلية مع الجهد المؤثر عبر الخلية. لذلك يمكن تقدير مقاومة مثل هذه الخلية بعدة أومات تماماً كما نحدد مقاومة موصل معدني. ومع ذلك فإنه يكون أكثر ملاءمة أن نركز اهتمامنا على مواصلة المحلول الإلكتروليتي بدلاً من الحديث عن مقاومته والعلاقة بين هاتين الكميتين علاقة عكسية. ويمكن حساب الموصل (R) من قيمة المقاومة المقيسة (L) كما يلي:

$$L = \frac{I}{R}$$

حيث تمثل (R) المقاومة، ويعبر عنها بالأومات والتي يرمز لها بالرمز (Ω). ولذلك يعبر عن (L) بمعكوس الأومات ويرمز لها (Ω^{-1}). وكما هي الحال في الموصلات المعدنية، تعتمد المقاومة وبالتالي الموصلة على مساحة المقطع (A) وعلى طول خلية التوصيل أي على المنطقة بين القطبين. وكما هو بالنسبة لموصل معدني فإن:

$$R = P \frac{I}{A}$$

حيث تمثل (P) المقاومة النوعية وهي معامل التناسب المقابل لمقاومة خلية توصيل مساحة مقطعها الوحدة وطولها الوحدة ويمكن أن تكتب:

$$L = K \frac{A}{I}$$

حيث تدل (K) على المواصلة النوعية (Specific Conductance) والتي يمكن أن نتصورها على أنها المواصلة الفعلية لمحلول الكتروليتي مكعب الشكل أبعاده الوحدة.

ويمكن، من حيث المبدأ، الحصول على المواصلة النوعية من القيمة المقيسة (R) طبقاً للعلاقة (L = 1/R) ومن قيم (I و A) لخلية التوصيل. ومن الناحية العملية يكون أكثر ملاءمة أن نستنتج قيمة (I و A) أو ما يسمى بثابت الخلية وهو يساوي (I/A) من القيم المقيسة عملياً للمواصلة (L) عندما تكون الخلية مملوءة بمحلول مواصلته النوعية معلومة بدقة. وبمجرد معرفة قيمة هذا الثابت الهندسي للخلية يمكن استخدامه لاستنتاج قيم (K) لأي محلول غير معلوم من قيمة (L) المقيسة وباستخدام المعادلة السابقة.

وعلى الرغم من أن المواصلة النوعية تعتبر مقياساً لسهولة سريان التيار الكهربائي خلال مكعب أبعاده الوحدة إلا أنها ليست كمية مناسبة لاستخدامها في مناقشة عملية التوصيل الكهربائي للمحاليل الالكترونية فالمحاليل ذات

درجات التركيز المختلفة، مثلاً، يكون لها مواصلات نوعية مختلفة جداً، حيث ان حجمًا معلوماً من المحاليل المختلفة يحتوي على كميات مختلفة من الإلكتروليت. ونظراً لأنه من الأمور المهمة أن تقارن مقدرة حمل التيار بعدد معلوم من شحنات الإلكتروليت عند درجات تركيز مختلفة لذلك يكون مفيداً أن ندخل مقياساً آخر للتوصيل الكهربائي.

٢ ـ المواصلة المكافئة:

(Equivalent Conductance)

الكتلة المكافئة لإلكتروليت هي تلك الكمية التي تؤدي عند التفكك الكامل إلى أيونات ذات شحنات كلية موجبة وسالبة مقدارهما ($+ e\mu$ and $- e\mu$) حيث (e) هي شحنة الإلكترون، فمثلاً الكتلة المكافئة للإلكتروليت (NaCl) تعطي عدد أفوجادرو من أيونات الصوديوم (Na^+) وعدد أفوجادرو من أيونات (Cl^-). ومكافىء من الكتروليت ($MgSO_4$) يعطي نصف عدد أفوجادرو من كل من أيونات (Mg^{2+}) وأيونات (SO_4^{2-})، وهلم جرا. ويعطي مكافىء أي الكتروليت عند التفكك الكامل نفس العدد الفعل للشحنات التي تحملها الجسيمات، ولذلك تكون المواصلة التي يكون من المناسب مناقشتها هي المواصلة التي يجب أن تعطي من خلية توصيل لها الكترودان متقابلان، المسافة بينهما الوحدة ومساحة مقطع كل الكترود كبيرة بالقدر الكافي كي تتمكن الخلية من احتواء الحجم الكلي للمحلول الذي يحتوي على مكافىء واحد من الالكتروليت بين الكترودیها. وتعرف هذه المواصلة بالمواصلة المكافئة (Equivalent Conductance) ويرمز لها بالرمز وهي مقياس لقدرة حمل التيار الكهربائي بواسطة مكافىء واحد من المذاب.

إن حجم المحلول الذي له درجة تركيز ($c\ equiv\ liter^{-1}$) أي (c) مكافىء في ($١٠^{-٣}$متر^٣)، والذي يحتوي على مكافىء واحد هو (I/C) من اللترات أو ($10^{-3}/cm^3$). وخلية بهذا الحجم والكترودیها تفصلهما مسافة مقدارها متر وأن تكون متكافئة لعدد ($10^{-3}/c$) من خلايا الوحدة المتراصة جنباً إلى جنب وبذلك

تكون المواصلة الكهربائية والتي هي في الحقيقة مواصلة المكافئة تحت هذه الظروف معطاة بالعلاقة

$$A = \frac{10^{-3}}{c} k$$

وتعرف هذه العلاقة بالمواصلة المكافئة بدلالة المواصلة النوعية. وقد أدخلت فكرة هذه الخلية الخيالية والتي تملأ بحجم المحلول الذي يحتوي على مكافىء واحد أي ($10^{-3}/cm^3$) لغرض اقتراح التعريف بالمعادلة أعلاه. ويجب أن ندرك أنه من الناحية التجريبية يمكن استخدام أي خلية توصيل مناسبة الحجم ثم تقاس قيمة (R) ومنها تحسب قيمة (L) طبقاً للعلاقة (L = 1/R). ومن هذه المعلومة نحصل على [κ = (cell Const)L] وأخيراً نحسب قيمة (A) باستخدام المعادلة أعلاه.

ولقد أجرى كولراوش (Friderick Kohlrausch) ومساعدوه فيما بين عام (١٨٦٠ ــ ١٨٧٠م) قياسات دقيقة مستفيضة للمواصلات المكافئة لبعض الالكتروليتات.

وعلى أساس هذه البيانات، وفي غيبة نظرية مرضية عن طبيعة التوصيل في هذه المحاليل استنتجت بعض علاقات تجريبية مهمة. فقد أدرك أنه في حالة بعض الإلكتروليتات إذا رسمت قيمة المواصلة المكافئة لالكتروليت عند درجة حرارة ثابتة مقابل الجذر التربيعي لدرجة التركيز أدت إلى رسومات بيانية تطابق إلى حد بعيد. عند درجات التركيز المنخفض.

وهناك علاقة مهمة يمكن استنتاجها من استكمالات المنحنيات في حالة الإلكتروليتات القوية إلى درجة التخفيف اللانهائية لتعطي ما هو معروف بالمواصلة المكافئة المحدودة (Limiting equivalent conductances)، هذه المواصلات ــ والتي يرمز لها بالرمز (A_0) ــ هي الأساس لقانون كولراوش للهجرة المستقلة للأيونات (Endependent migration of ions)، وإذا ما توقعنا بعض الأفكار اللاحقة يمكننا أن نذكر هذا القانون بطريقة أسهل نصاً وأكثر إدراكاً،

وهي أنه يعامل المواصلة المكافئة لالكتروليت عند التخفيف اللانهائي على أنها مجموع إسهامات الأيونات المستقلة للإلكروليت. وبهذه الطريقة يمكننا أن ندخل ما يعرف المواصلة الأيونية المكافئة (Equivalent ionic Conductances) ويكتب في حالة حد التخفيف اللانهائي.

ويقترح قانون كولراوش الآن أنه عند التخفيف اللانهائي تعتمد المواصلة المكافئة لإلكتروليت (NaCl) مثلاً على إسهامات مستقلة من الأيونات (Cl^- , Na^+)، ويمكن الحكم على استقلالية تلك الإسهامات من مقارنة أزواج من الإلكتروليتات المحتوية على أيون مشترك. فمثلاً الفرق بين قيمتي المواصلة عند التخفيف اللانهائي لمحلول (KCl, LiCl) يساوي الفرق بين قيمتي مواصلة محلولي ($KClO_4$, $LiClO_4$) أيضاً الفرق بين مواصلتي محلولي ($LiNO_3$, LiCl) يساوي الفرق بين مواصلتي محلولي (KNO_3, KCl) وهكذا يمكن تفسير كل فرق على أنه قيمة ($\lambda_{0K^+} - \lambda_{0Li^+}$) و ($\lambda^{Cl} - \lambda_0^{NO3}$) على الترتيب. وأن هذه الفروق مستقلة ولا تعتمد على النوعية الأيونية الأخرى. ويلاحظ أن قانون كولراوش لا يعطي طريقاً لاستنتاج إسهامات الأيونات المستقلة.

والتطبيق العملي المباشر لفكرة استقلالية إسهام الأيونات عند التخفيف اللانهائي هو طريقة استنتاج التوصيل المكافىء اللانهائي للالكتروليتات الضعيفة فمثلاً في حالة حمض الخليك يمكن كتابة

$$\Lambda_0(HAc) = \Lambda_0(NaAc) + \Lambda_0(HCl) - \Lambda_0(NaCl)$$

وبهذه الطريقة تكون قيمة $\Lambda_0(HAc)$ عند درجة الحرارة (25°C) هي:

$$\Lambda_0(HAc) = 0.00910 + 0.04262 - 0.01265 = 0.03907$$

إن وفرة قيم المواصلة المكافئة اللانهائية لجميع أنواع الالكتروليتات وإتاحتها كان الشرط الأساسي والمطلب الرئيسي لتطوير نظرية طبيعة الإلكتروليتات في المحلول.

٣ ـ نظرية ارهينيوس للتفكك: (The Arrhenius Theory of Dissociations)

قبل أن يضع أرهينيوس نظريته المهمة للتفكك الإلكتروليتي في عام (١٨٨٧م) ظهر عدد من المقترحات لتفسير حقيقة أن المحاليل الإلكتروليتية موصلة للكهرباء. وأنه لمن الصعب على الطالب العصري الذي تثقف بفكرة أن الأملاح والقواعد والأحماض القوية كاملة التأين في الماء أن يقدر الصعوبات التي حدثت في بادىء الأمر في إدراك أن مثل هذه المحاليل الأيونية قد تحدث. وفي القرن التاسع عشر كان لدى الكيميائيين انطباع قوي عن صعوبة تكسير الجزيئات الثابتة إلى أجزاء وأنهم لم يتقبلوا فكرة أن جزيئاً مثل (HCl) يمكن أن يتفكك إلا عند درجات الحرارة العالية. كما يجب أيضاً أن نتذكر أنه في ذلك الوقت لم يكن معلوماً أن الأملاح الجامدة قد تتمثل بأيونات مرتبة في نظام هندسي محدد في الشبكة البلورية.

وكان أرهينيوس هو الذي وضع نظريته والتي افترض فيها أن ذوبان مادة الكتروليتية في محلول مائي يؤدي إلى التفكك الإلكتروليتي، وحتى عند درجات الحرارة العادية يتفكك جزء من جزيئات الإلكتروليت إلى أيونات حرة. وكان التعضيد لهذه النظرية هو التفسير الذي أعطاه أرهينيوس للتغيرات المشاهدة في التوصيل الكهربائي مع درجة التركيز. فقد عزا أرهينيوس الزيادة في التوصيل المكافىء مع نقص درجة التركيز المشاهد في المحاليل المخففة لجميع الإلكتروليتات إلى أنه راجع ـ إلى حد كبير ـ إلى الزيادة في درجة تفكك الإلكتروليت مع التخفيف. وتؤدي حالة الاتزان الكيميائي القائم بين جزيئات الإلكتروليت غير المتفكك وبين الأيونات التي نتجت عن التفكك، إلى زيادة في درجة التفكك في حالة المحاليل الأكثر تخفيفاً. ونظراً لأن التوصيل الكهربائي يعتمد على وجود نوعيات مشحونة فإن تفسيراً وصفياً لتغير المواصلة المكافئة الناشئة عن التغير في درجة التركيز قد أمكن الوصول إليه.

وقد أدت هذه الأفكار إلى طريقة لحساب درجة تفكك الكتروليت من بيانات التوصيل الكهربائي. ويتضمن افتراض اتزان تفكك، أنه عند التخفيف

اللانهائي تكون جميع الإلكتروليتات كاملة التفكك. لذلك فإن مقارنة المواصلة المكافئة عند درجة تركيز ما مع المواصلة عند التخفيف اللانهائي يعطي مقياساً للجزء من الإلكتروليت الذي تفكك عند درجة التركيز الأعلى ويمكن أن ندخل المصطلح (a) رمزاً لدرجة التفكك:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

وبهذه الطريقة يمكن حساب قيم درجة التفكك. ولقد عامل أرهينيوس الإلكتروليتات القوية والضعيفة بنفس الأسلوب، وأنه قد فسر الاختلاف الواضح بين السلوكين بأنه راجع إلى مجرد اختلاف في درجة التفكك نفسها.

ولقد استقبلت نظرية أرهينيوس ودرجات التفكك المستنتجة بشيء من الحذر والشك كما ظل الاعتقاد بصفة عامة أن مجرد ذوبان الكتروليت يحدث تفككاً للجزيئات إلى أيونات منفصلة أمر بعيد الاحتمال. وظل الوضع كذلك حتى ظهرت نتائج (فانت هوف) للخواص المشتركة للمحاليل المخففة وأصبحت متاحة. وقد أدى تفسير هذه النتائج بواسطة نظرية التفكك لأرهينيوس إلى الترجيح في الرأي نحو التعضيد الكامل تقريباً لهذه النظرية.

٤ ـ الخواص المشتركة لمحاليل الإلكتروليتات المائية:

(Colligative Properties of Aqueous Solutions of Electroyltes)

إن الخواص المشتركة الأربعة للمحاليل المخففة تعتمد على المولالية فقط، والتي تعتبر مقياساً لعدد جسيمات المذاب في كمية معلومة من المذيب. هذه الخواص المشتركة يمكن استخدامها في «عد» جسيمات المذاب في محلول. وقد سبق أن استخدم هذا المدخل الكيميائي الهولندي فانت هوف في حالة محاليل الإلكتروليتات.

ويمكن التعبير عن المولالية المعطاة بقياس الخواص المشتركة للمحاليل المخففة بدلالة المولالية (m) المتوقعة على أساس الصيغة الكيميائية للإلكتروليت. لذلك أدخل فانت هوف المعامل (i) وعبر عن المولالية المعطاة من الخواص

المشتركة للمحاليل المخففة بالمقدار (im) وعندئذ في حالة محاليل الإلكتروليتات يمكن أن تكتب

$$\triangle T_{bp} = (im)K_{bp} \quad \triangle T_{fp} = -(im)K_{fp} \quad \prod = i\prod_0$$

ويوضح معامل فانت هوف (i) صراحة التأييد للخواص المشتركة للمحاليل المخففة التي تقابلها بسبب الإلكتروليتات. ويعطي الانخفاض في نقطة التجمد قيم المعاملات (i). وبصورة واضحة نجد أن معاملات فانت هوف (i) هذه مطابقة بصورة وصفية لوجهة النظر أن الإلكتروليتات تكون تقريباً متفككة في المحلول. ونظراً لأنه في حالة جسيمات مذاب غير متفاعل تبادلي مع بعضه البعض، تعطى قياسات الخواص المشتركة للمحاليل عدد الجسيمات في المحلول، فإنه في حالة الإلكتروليتات القوية يكون واضحاً أنها تسلك كأنها تحتوي على عدد من الجسيمات حوالي (٢) أو (٣) أو (٤) مضاعفات عدد الجسيمات الذي قد نتوقعه. وعلاوة على ذلك فإن هذه المضاعفات تكون مطابقة لعدد الأيونات الذي ينتج من تفكك جزيء من الإلكتروليت. لذلك يبدو أن نتائج الخواص المشتركة للمحاليل المخففة المعطاة بواسطة فانت هوف تعطي برهاناً لفكرة أرهينيوس للتفكك المحسوس قدرة للإلكتروليتات في المحاليل المائية.

ومع ذلك فإنه من الضروري أن ننظر بدقة أكثر على النتائج وأن نرى إلى أي مدى يمكن أن تعطي نظرية أرهينيوس تفسيراً لحقيقة أن قيمة المعاملات (i) تكون أقل من الأعداد الصحيحة المقابلة لحالة التفكك الكامل. ويمكن محاولة تفسير هذه الظاهرة كمياً على أساس التفكك غير الكامل.

ولنفرض الكتروليتاً في الصورة العامة (A_aB_b) والذي يمكن أن يتفكك كاملاً ليعطي عدد (a) من أيونات موجبة وعدد (b) من أيونات سالبة وفقاً للمعادلة:

$$A_aB_b \rightleftharpoons aA(+) + bB(-)$$

حيث نرمز بالقوسين إلى مضاعفات للشحنة. ومن الضروري حساب العدد النهائي للجسيمات الناتجة من درجة تفكك (a). فإذا كانت مولالية الإلكتروليت (m) ودرجة تفككه (a) فإن درجة تركيز الإلكتروليت غير المتفكك $(m - am = m(1 - \alpha) - a)$. وبالإضافة إلى ذلك فإن درجة التركيز $(B^{(-)}, A^{(+)})$ تكون (bam, aam) على التوالي. لذا، تكون درجات تركيز الجسيمات بغض النظر عن نوعياتها:

$$m(1 - \alpha) + a\alpha m + b\alpha m$$

والعادة المتبعة أن يرمز للعدد الكلي للأيونات الناتجة من التفكك الكامل للجزيء بالرمز (v) أي:

$$v = a + b$$

وبهذه الرموز تكون مولالية الجسيمات للتفكك الإلكتروليتي الجزيئي هي:

$$m(1 - \alpha) + \alpha vm$$

بدلاً من قيمة (m) المتوقعة في حالة عدم التفكك.

ويوضح تعريف معامل فانت هوف بأنه يمكن تحديده بالنسبة

$$i = \frac{m(1 - \alpha) + \alpha vm}{m} = 1 - \alpha + \alpha v$$

ومن هذا التفسير لمعامل (i) نحصل على العلاقة:

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1}$$

وتعطي هذه المعادلة طريقة بديلة للطريقة المعطاة بالمعادلة السابقة لحساب درجة تفكك الكتروليت.

وقد أدت الطريقتان لحساب درجة التفكك (a) إلى اتفاق مناسب وقد أخذ هذا الاتفاق في بادىء الأمر على أنه تعضيد لتفسير البيانات عن التوصيل

الكهربائي وعن معامل (i) على أساس التفكك غير الكامل. ولكن النظرة الحديثة لا تقبل فكرة التفكك بالإلكتروليتي الجزيئي في حالة الإلكتروليتات القوية تحت هذه الظروف.

فإذا كانت حالة الاتزان، التي افترضها أرهينيوس قائمة في الحقيقة وإذاكانت هذه هي الخاصية الوحيدة للمحاليل الأيونية المطلوب اعتبارها فإنه من الممكن حساب ثابت اتزان حقيقي من قيم درجات التفكك المستنتجة.

٥ ـ ثوابت التفكك: (Dissociation Equilibria)

تعطى الإلكتروليتات التي صنفت على أنها ضعيفة، على أساس الاعتماد القوي الملحوظ للتوصل الكهربائي على التركيز، مقادير ثابتة تماماً وغير معتمدة على التركيز لثوابت تفككها المقدرة على أساس قيم ( ) المحسوبة من قياسات التوصيل أو الخواص المشتركة للمحاليل المخففة. لذلك فإن التفكك الجزئي يكون أهم عامل في تقدير خواص محاليل الإلكتروليتات الضعيفة.

أما في حالة الإلكتروليتات القوية فإنه لا يوجد مثل هذا التعضيد من ثوابت التفكك المحسوبة على أساس التفكك الجزئي. لذلك لا بد وأن يعزى اعتماد التوصيل الكهربائي إلى درجة التركيز واعتماد معامل فانت هوف على درجة التركيز إلى تأثير عوامل أخرى.

٦ ـ التحلل الكهربائي وعملية القطب (الالكترود):
(Electrolysis and the Electrode Process)

يمكن الحصول على معلومات إضافية كثيرة عن خواص الأيونات في محلول مائي من دراسات عن سريان التيار الكهربائي المستمر خلال خلية محتوية على محلول إلكتروليتي. وتتضمن تجارب التيار الكهربائي المستمر تفاعلات كيميائية عند الإلكترودات، ظاهرة نتجنب حدوثها في دراسات التوصيل الكهربائي وذلك باستخدام التيار الكهربائي المتغير. لذلك فإنه من الضروري أولاً أن نصف ونصنف تلك العمليات التي تحدث عند الإلكترودات.

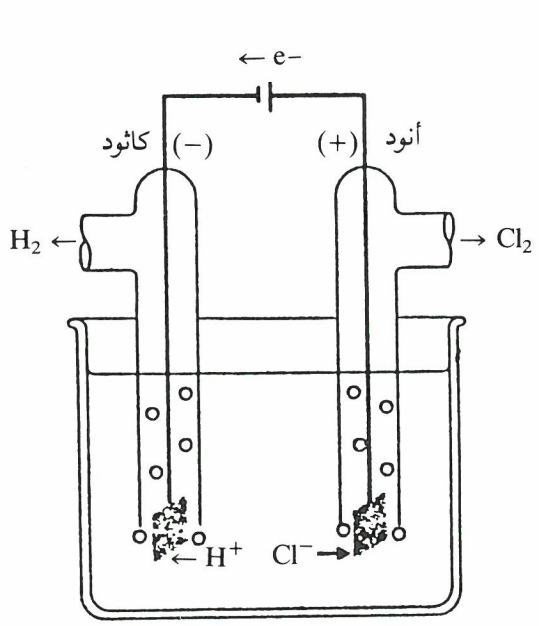
فعندما يغمر الكترودان في محلول الكتروليتي ويؤثر عليهما بجهد كهربائي خارجي مقداره عدة فولتات مثلاً، نشاهد حدوث تفاعلات كيميائية عند الإلكترودات. ويقال إن تحللاً كهربائياً قد حدث. وأن الالكترود الذي يشحن بشحنة موجبة أي عنده نقص في الإلكترونات نتيجة للجهد المؤثر يسمى الأنود أو المصعد (Anode)، والذي يشحن بشحنة سالبة أي عنده وفرة من الإلكترونات يسمى الكاثود أو المهبط (Cathode). وتتكون الإلكترودات من الموصلات التي تقدم المصدر والبالوعة للإلكترونات في المحلول. وعند تصنيف التفاعلات التي تحدث نتيجة لهذه الإلكترودات المشحونة يكون من الملائم أن نميز بين الإلكترودات الخاملة (Inert) ــ عادة سلك من البلاتين ــ والذي يقتصر دوره فقط على إيجاد الاتصال الكهربائي لنقل الإلكترونات من وإلى المحلول وبين الإلكترودات المتفاعلة (Reacting) والتي تشارك في تفاعل الإلكترود أو بمعنى آخر الإلكترود المتفاعل هو الفلز الذي إما أن يزود المحلول بأيونات الفلز أو يتقبل من المحلول أيونات الفلز المفرغة من شحنتها.

ويوضح الشكل التالي النوعين الرئيسيين من تفاعلات الإلكترود التي تحدث في خلية التحلل الكهربائي، فبالطبع، يمكن بناء خلايا تتضمن تجميعات متنوعة من نوعيات تلك التفاعلات ومتمشية مع المتطلب الأساسي وهو أنه عند الكاثود تضاف الكترونات بواسطة الدائرة الخارجية أو تحدث عملية اختزال بينما تزال الإلكترونات وتحدث عملية تأكسد عند الأنود.

وتحدث أحياناً تفاعلات الكترود أكثر تعقيداً ولكننا سنكتفي في هذا الباب بدراسة خواص المحاليل الإلكتروليتية التي يمكن معالجتها على أساس هذه الأنواع القياسية البسيطة من تفاعلات الإلكترود.

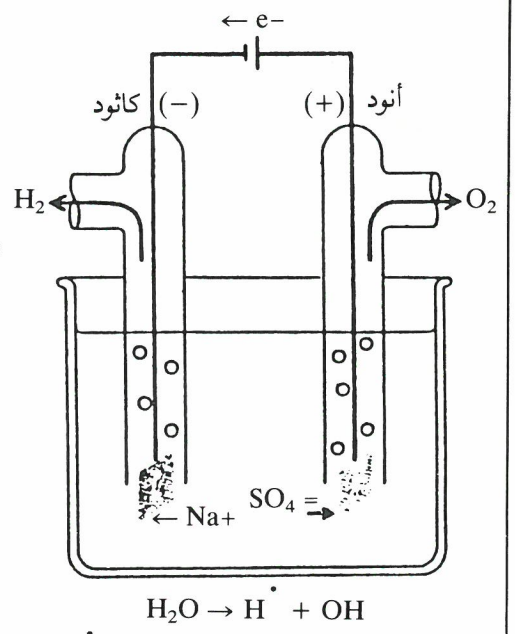
ولقد درس مايكل فاراداي (Michael Faraday) التحلل الكهربائي من النوع القياسي وبشمولية في عام ١٨٢٠م، ولقد توصل إلى الاستنتاج المهم التالي: للحصول على مكافىء جرامي من أي نواتج تحلل كهربائي يلزم إمرار ٩٦٤٩٠ كولمب من الشحنة الكهربائية، والتي تعادل ١ فارادي، وهذه الكمية من

الكهرباء تمثل شحنة مول واحد من الإلكترونات. وهذه النتيجة تعني أن إضافة أو إزالة عدد أفوجادرو عن الإلكترونات من مادة سوف تنتج مكافئاً جرامياً من الناتج.



(a) $H^- + e^- \rightarrow {}^1/_2\, H_2$

$Cl^- \rightarrow {}^1/_2\, Cl_2 + e$



$H_2O \rightarrow H^{\bullet} + OH$

(b) $2H^{\bullet} + 2e \rightarrow H_2$

$2OH \rightarrow H_2O + {}^1/_2O_2 + 2e$

أنواع التفاعلات الإلكترودية للتحلل الكهربائي:

(أ) الأيونات الحاملة للتيار الكهربائي تفقد شحنتها عند الالكترود.

(ب) الكاتيونات والأنيونات التي تفقد شحنتها بصعوبة تسمح بتحلل الماء واستهلاك (H^+) و (OH^-).

كتلة الإلكترون (m_e)	=	٩,١٠٩٥٥٨ × ١٠$^{-٣١}$ كغ.
كتلة الإلكترون	=	٠,٠٠٠٥٤٩ وحدة كتلة ذرية.
شحنة الالكترون (e)	=	١,٦٠٢١٩١٧ × ١٠$^{-١٩}$ كولومب.
شحنة الإلكترون	=	٤,٨٠٣٢٥١ × ١٠$^{-١٠}$ وحدة كهربائية راكدة.
شحنة الإلكترون	=	-١ وحدة الشحنة.
قطر الإلكترون	=	١٠$^{-١٤}$ م.

إن اسم الإلكترون مشتق من الكلمة اليونانية (Elecktron) والتي تعني الكهرمان، بناءعلى اقتراح من العالِـم جونستون ستوني في عام ١٨٩١، وتعود أول دراسة علمية عن علاقة التيار الكهربائي بوجود المادة إلى العالِـم ميخائيل فـارادي (M. Faraday) في الفتـرة ١٨٣٢م، حيث استنتـج عنـد دراستـه للتفاعلات الكيميائية بواسطة التحليل الكهربائي بأن كمية المادة المتحررة عند القطب الكهربائي تتناسب مباشرة مع كمية الكهرباء التي تمر خلال الدائرة الكهربائية. بناء على ذلك فقد وجد فارادي بأن الشحنة الكهربائية الناتجة عن مرور عدد أفوكادرو من الإلكتـرونات تسـاوي (٩٦٤٨٧) كولب، وسميت بفارادي (Faraday [F]). ويمكن تعريف الكولب كما يلي:

«كمية الشحنة الكهربائية التي تمر من نقطة في دائرة كهربائية خلال ثانية واحدة، إذا كانت شدة التيار تساوي أمبيراً واحداً».

وقد نتجت معظم المعلومات عن الالكترون من الأشعة المهبطيـة التي اكتشفها جوليوس بلكر (J. Plücker) في عام ١٨٥٩، وذلك عند تمرير تيار كهربائي عال بين قطبين معدنيين وموجودين داخل أنبوب مفرغ من الهواء. لقد تبين أن هناك أشعة تصدر من القطب الكهربائي السالب (Cathode) وتتجمع على القطب الموجب (Anode) ويعود اكتشاف الإلكترون كجزيئة رئيسية إلى

العالِـم جوزيف طومبسون (J.J. Thompson) في عام ١٨٩٧ من خلال دراسته تـأثير الأشعـة السينيـة في الغـازات، حيث استـطاع قيـاس نسبـة شحنـة الإلكترون إلى كتلته وذلك بإخضاع[1] الإلكترونات إلى حقل كهربائي أثناء مسارها مما يؤدي إلى انحرافها. ولقد وجد طومبسون أن:

$$\frac{e}{m_e} = -1.7589 \times 10^8 \text{ Coulomb/g}$$

$$= -5.273 \times 10^{17} \text{ esu/g}$$

وتعرف وحدة الشحنة الكهربائية الراكدة ((Electrostatic Unit (esu) على أنها الشحنة الكهربائية (q) التي تتنافر مع مثيلتها وتفصلهما مسافة (d) تساوي سنتيمتراً واحداً.

$$F = \frac{q_1 q_2}{D\, d^2}$$

حيث (D) ثابت العزل الكهربائي ويساوي واحداً في الفراغ.

وبعد ذلك، استـطاع العالِـم روبـرت ميليكان (R.A. Mullikan) في عام١٩٠٩م قياس شحنة الإلكترون. وذلك من خلال تجربته الشهيرة والتي تصطدم فيها الأشعة السينية بذرات الهواء مما يؤدي إلى صدور الإلكترونات التي تتوضح على قطرات من الزيت الصغيرة. ولقد تبين عند قياس معدل سقوط هـذه القطرات بـين قـطبـين كهـربـائيـين أنها تحمـل شحنـات كهـربـائيـة سالبة تساوي (٤,٧٧٤ × ١٠$^{-١٠}$ وحدة كهربائية راكدة أو أضعافها، واستنتج من ذلك أن هذه القيمة تساوي شحنة الإلكترون). وفيما بعد تبين أن اختلاف قيمة ميليكان عن القيمة الحقيقية (٤,٨٠٣٢٥١ × ١٠$^{-١٠}$ وحـدة كهربـائية راكدة)، يعود ذلك لإستعماله قيم غير صحيحة عن لزوجة الهواء.

توجد الإلكترونات في الحالة الاعتيادية في مداراتها الرئيسية المستقرة في الذرات، وبما أن عدد الالكترونات يساوي عدد البروتونات في ذرة ما فإن شحنة الذرة تساوي صفراً.

إذا أعطيت لذرة ما طاقة كافية، فإن الإلكترون ينتقل من مداره المستقر إلى مدار أعلى، وتصبح الذرة في حالة مهيجة، ولكن ما يلبث الإلكترون أن يعود إلى حالته المستقرة بأقل من $١٠^{-١٢}$ ثانية، مصدراً الطاقة التي امتصها. وإذا كانت الطاقة ($E = h\nu$) المعطاة للذرة كبيرة كما هي الحال في الأشعة فوق البنفسجية والسينية فإن الإلكترون يخرج من الذرة أو الجزيء (A) كلية وتصبح الذرة في حالة أيون موجب (A^+):

$$A + h\nu \longrightarrow A^+ + e^-$$

وهذه الحالة الأيونية غير مستقرة، بحيث يمسك الأيون الموجب بالكترون حر ويصبح متعادلاً.

وتحتوي الذرة لعنصر ما على عدد صحيح من الإلكترونات (Z) موزعة على مدارات مستقرة وتعرف بالأعداد الكمية الأربعة: (M_s, m, ℓ, n) حيث:

n: العدد الكمي الرئيسي ويرمز له بالأعداد: (1,2,3,4,5,6,...)

ℓ: العدد الكمي السمتي ويأخذ الأعداد التالية لكل قيمة $(n - 1)$:

$(\ell = 0,1,2,...)$

m: العدد الكمي المغناطيسي ويأخذ الأعداد التالية لكل قيمة لـ (n):

$$m = -l, -l + 1, . -, 0., \ldots -1,$$

أو

$$(2\ell + 1)$$

m_s: عدد كم الالتفاف الذاتي ويأخذ إحدى القيمتين $+ ^1/_2$ أو $- ^1/_2$.

لقد أوجدت الأعداد الكمية الثلاثة الأولى من جراء حل معادلة شرودينغر لذرة الهيدروجين، في حين وجد العدد الكمي الرابع (m_s) العالِم أرثر كومبتون (A. Compton). عندما اقترح في عام ١٩٢١، بأنه من الممكن أن يكون للالكترون عزم التفاف ذاتي بحيث يدور حول نفسه وبالتالي يتصرف كمغناطيس صغير. كما أيد العالِم باولي هذه الخاصية في عام ١٩٢٥م من خلال دراسته لطيف ذرات المعادن القلوية، والتي تظهر خطي انتقال بالنسبة للالكترون الأخير بدلاً من خط، كما هو متوقع من نظرية بور. إن خَطَّي الطيف

هما نتيجة للجهد الالتفافي الذاتي للالكترون والذي له القيمتان ($+ \frac{1}{2}\frac{1}{\pi}$, $- \frac{1}{2}\frac{1}{\pi}$) كما برهن على ذلك العالمان أوهلنبك (G.E. Uhlenbeck) وجود سميث (S. Goudsmith).

أما بالنسبة لعلاقة الالكترونات فيما بينها في ذرة ما، فلقد برهن العالِم باولي على أنه «لا يمكن لالكترونين في ذرة واحدة أن يكون لهما نفس الأعداد الكمية الأربعة» وهذا ما يعرف بمبدأ الاستثناء لباولي. ويعتبر هذا المبدأ الحجر الرئيسي في بناء التركيب الالكتروني للذرات.

ونجد أن الأعداد الكمية لذرتي الهيدروجين والهليوم مثلاً هي:

	n	l	m	m_s
H(1)	1	0	0	$+\frac{1}{2}$
He(2)	1	0	0	$+\frac{1}{2}$
	1	0	0	$-\frac{1}{2}$

وهكذا نجد أن الالكترونين في الهليوم يختلفان عن بعضهما في العدد الكمي (m_s)، أي أن عدد الإلكترونات التي لها نفس العدد الكمي الرئيسي (n) هو ($2n^2$) إلكترون، وبما أن الإلكترون له شحنة سالبة ويدور حل نفسه وفي مداره، فإن له عزماً مغناطيسياً، وقيمة مغنطون بور (μ_B) للإلكترون هي التي تعطى كما في العلاقة التالية:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.2732 \times 10^{-24} \quad \text{J.T.}^{-1}$$
$$= 9.2732 \times 10^{-21} \quad \text{erg. G}^{-1}$$

ولقد برهن العالم الفرنسي لوي دوبروي (Louis de Broglie) بأن للالكترون، أو أي جسم في حالة حركة تمثل بالسرعة (v) طبيعة موجية، أو ما يسمى بالطبيعة المضاعفة (مادة ــ موجة) بحيث يكون طول الموجة (λ):

$$\lambda = \frac{h}{m_e v}$$

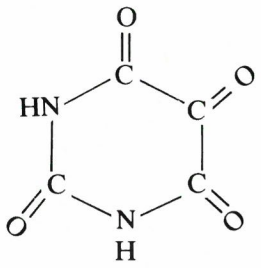
حيث: h ثابت بلانك

m_e كتلة الالكترون.

لقد أثبت العلماء دافيسون (Davisson) وجرمر (Germer) في الولايات المتحدة، وتومبسون (G.P. Thompson) وريد (A. Reid) في سكوتلندا، الطبيعة الموجية للالكترونات باستخدامهم الإلكترونات ذات الطاقة الحركية العالية في دراسات الانعراج في البلورات والتي لها نفس طبيعة الأشعة السينية، وهكذا فإن دراسة التركيب الالكتروني وقياس طاقة الالكترونات في الذرات والجزيئات تتم بصورة عملية بواسطة التحليل الطيفي الفوتو إلكتروني (Photoelectron Spectroscopy)، وذلك باستخدام الأشعة فوق البنفسجية أو السينية لتأيين الذرات أو الجزيئات. رغم ذلك فإن الدراسات النظرية لا تزال متأخرة نسبياً في هذا المجال، مقارنة مع الناحية العملية، بسبب صعوبة معرفة قيم كافة القوى التي يتأثر بها الكترون ما في ذرة.

ألّكســان ALLOXAN

مركب عضوي مشتق من البريميدينات وصيغته البنائية



بلوراته على شكل معيني ينصهر عند درجة (٢٥٦°م)، وزنه الجزيئي (١٤٢,٠٧)، ويذوب بشدة في الماء، وبقلة في كل من الكحول والأسيتون والإثير. يستخدم في تدمير خلايا بيتا البنكرياسية التي تقوم بإفراز هرمون

الإنسيولين. لذلك فإن ألّكسان يحدث حالة من مرض البول السكري غير الطبيعي أو حالة قصور في إفراز الإنسيولين.

ألكلـــة ALKYLATION

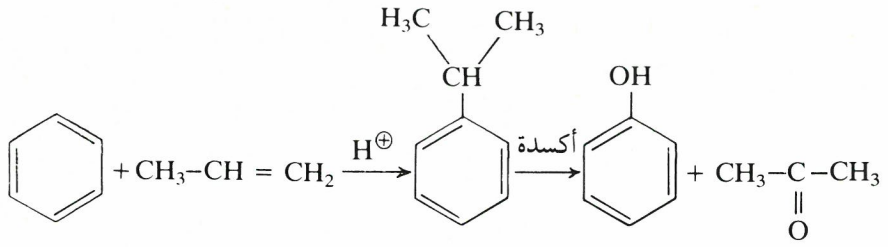
الألكلة بمعناها الواسع هي إدخال جذر ألكيل عن طريق تفاعلات الإضافة أو الإحلال، في مركب عضوي. ويمكن تصنيف الألكلة بناء على نوع الرابطة التي تكونت مع جذر الألكيل. لذا فهناك ألكلة تؤدي إلى تكون رابطة بين جذر الألكيل وذرة الأكسجين أو النيتروجين أو الكربون أو الكبريت أو مع ذرة فلز، وذلك كما هي الحال في الإثير وألكيل الأمين والأيزوبارافين والمركبتان وكاشف جرينيارد على التوالي. وهناك عدة كواشف تستخدم في عملية الألكلة وأهمها هاليدات الألكيل والألكينات وكواشف جرينيارد والكحولات وغيرها.

وتعـد عملية الألكلة واحدة من أهم التفاعلات في الاصطناع الكيميائي العضوي، وخاصة تلك التي تؤدي إلى تكون رابطة بين ذرتي كربون. وهناك مئات التفاعلات المختلفة التي تؤدي إلى تكوين رابطة جديدة بين ذرتي كربون، وبالتالي تكوين مركب جديد، ومن أشهر هذه التفاعلات تكاثف الدول، وتكاثف شتوب، وتفاعل ميخائيل، وتفاعلات جرينيارد وفريدل ــ كرافت وغيرها كثير.

وفي صناعة البترول تشير الألكلة بشكل عام إلى تفاعل الألكين مع الألكان أو مع مركب أروماتي أو مركب حلقي آخر، لينتج عن ذلك مركب جديد يحتوي على عدد من ذرات الكربون مساوياً لمجموع ذرات الكربون في الألكين والمركب الذي تفاعل معه.

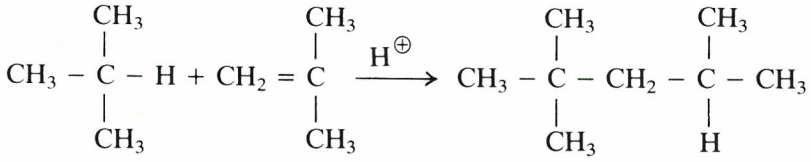
ولقد لعبت تفاعلات الألكلة دوراً مهماً في الحرب العالمية الثانية، في إنتاج أيزو برافينات ذات رقم أوكتان مرتفع وكذلك في إنتاج الكُمِّين (Cumene)،

أو أيزوبروبيل بنزين، الذي يستخدم في إنتاج الفينول والأسيتون، وكذلك في إنتاج رابع إثيل الرصاص لاستخدامه في بنزين (جازولين) الطائرات.



بنزين　　بروبين　　أيزوبروبيل بنزين (الكُمِّين)　　فينول　　أسيتون

ولقد استخدم التفاعل كذلك في إنتاج إثيل بنزين الذي يعد مادة أولية لصناعة الستايرين (Styrene) المستخدم في صناعة المطاط الصناعي والبلاستيك. واستخدم تفاعل الألكلة كذلك في إنتاج أيزو الأوكتان (٢،٢،٤ ثلاثي مثيل بنتان) الذي له رقم الأوكتان (١٠٠)، والذي يعد معياراً لقياس رقم الأوكتان للهيدروكربونات الأخرى. ويتم إنتاج هذا الأوكتان بتفاعل الأيزوبوتان مع الأيزوبوتين



أيزوبوتان　　أيزوبوتين　　أيزوأوكتان

(٢،٢،٤ ــ ثلاثي مثيل ــ بنتان)

إن ألكلة البارافين يمكن أن تتم حرارياً عند درجات حرارة وضغط مرتفعين (حوالي ٩٠٠ فهرنهيت، وعند ضغط ٣٠٠٠ ــ ٨٠٠٠ رطل/ بوصة مربعة)، أو عند درجات حرارة وضغط منخفضين في وجود حفّاز حمضي. وفي

هذه الحالات لا بد من استخدام نسبة بارافين ـ أوليفين عالية لنمنع عملية بلمرة الأوليفين، وبناء على ذلك فإن تفاعل أيزوبوتان مع الإيثيلين يكون نيوهكسان (٢،٢ ـ ثنائي مثيل ـ بوتان) كناتج أساسي.

أما ألكلة أيزوبارافين بواسطة الأوليفينات، فإنها تتم في الطور السائل وعند درجة حرارة منخفضة وباستخدام عامل حفّاز، مثل حمض الكبريتيك أو فلوريد الهيدروجين أو كلوريد الألومنيوم أو ثلاثي فلوريد البورون وغيرها. لذا فإن ألكلة أيزوبوتان بواسطة الإيثيلين في وجود كلوريد الألومنيوم يكون ثنائي أيزوبروبيل، أو ٢،٣ ـ ثنائي مثيل ـ بوتان. ويتم ذلك تجارياً باستخدام حمض الكبريتيك أو فلوريد الهيدروجين كعوامل حفازة. وفي طريقة حمض الكبريتيك، فإن الأوليفينات مثل البروبلين والبوتينات والبنتينات تتفاعل مع ايزوبوتان باستخدام حمض كبريتيك تركيزه ٩٨٪، وعند درجة حرارة (٣٠ ـ ٧٠) درجة فهرنهيت وضغط (١٠٠ ـ ١٥٠) رطل/ بوصة مربعة. ويخلط ما بين ٣ ـ ٨ أجزاء من أيزوبوتان مع كل جزء من الأوليفين وذلك لمنع بلمرة الأخير. وبذلك يتفاعل جميع الأوليفين المضاف، أما باقي أيزوبوتان فإنه يعاد ضخه مرة ثانية للتفاعل. وتعادل كمية الحمض المستهلك في هذا التفاعل من نصف إلى واحد رطل حمض لكل جالون من الناتج.

وتعتبر طريقة حمض فلوريد الهيدروجين شبيهة إلى حد ما بالطريقة السابقة، حيث تكون درجة الحرارة (٧٠ ـ ١١٥ درجة فهرنهيت)، والضغط المستخدم يتراوح بين (١٢٥ ـ ١٧٥ رطل/ بوصة مربعة). أما كمية الحمض المستهلكة في هذا التفاعل فهي أقل من السابقة مما يجعل استخدامه اقتصادياً رغم ارتفاع سعره.

إن جميع الأمثلة السابقة لعملية الألكلة تؤدي إلى تكوين رابطة بين ذرتي كربون. وهناك أمثلة أخرى لهذه العملية في الصناعة مثل إنتاج الأمينات الأليفاتية، والتي تنتج من تفاعل هاليد الألكيل مع الأمونيا في وسط كحولي. وكذلك إنتاج الإيثيرات مثل «سيلوزولف» (Cellosolve)، وكذلك «كاربيتول»

(Carbitol)، اللذين يستخدما كمذيبات. هذا ويعتبر الأول ألكايل أثير أحادي مشتق جليكـول الإيثيلين، ومن أمثلته مثيـل سيلوزولف. أما الكـاربيتـول فهو مشتق ألكيلي من جليكول ثنائي الإيثيلين ومن أمثلته بوتيل كاربيتول

$C_4H_9-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$

بوتيل كاربيتول
(درجة غليانه ٢٣١°س)

$CH_3-O-CH_2-CH_2-OH$

مثيل سيلوزولف
(درجة غليانه ١٢٤°س)

أما إيثيل سيلولوز فإنه يتكون من تفاعل هاليد الإيثيل مع السيلولوز القلوي. وهذا يستخدم في صناعة البلاستيك والأغلفة المستخدمة للوقاية.

ألكينـــات ALKENES

الألكينات أو الأوليفينات أو الأثيلينات هي هيدروكربونات مفتوحة غير مشبعة تشتمل على رابطة مضاعفة (ثنائية) واحدة على الأقل بين ذرتي كربون. والألكينات ذات الرابـطة المضاعفـة الواحـدة تحتوي عـلى عدد من ذرات الهيدروجين يقل ذرتين عن العدد الموجود في الألكانات المقابلة. ولذلك فإن لأفراد هذه العائلة الصيغة العامة (C_nH_{2n}). وقد سميت بالأوليفينيات نظراً لأن الغازات من هذه الأوليفينيات تتحد مع الهالوجين بسهولة متحولة إلى سوائل زيتية القوام. وأبسط أفراد هذه العـائلة هو الإيثـين أو الإيثيلين ذو الصيغة ($CH_2 = CH_2$)، والذي يشتق من الإيثان بنزع ذرتي هيدروجين من الأخير. وتشتق باقي الأفراد النـظامية لهـذه العائلة من الإيثيلين بتبـادلات متتابعـة للهيدروجين بجذور مثيل ($-CH_3$) كما هي الحال في الألكانات.

وإذا احتوى الألكين على رابطتين مضاعفتـين تصبح صيغتـه العامـة (C_nH_{2n-2})، وتعرف هذه المركبات بالألكاديينات (Alkadienes) أو اختصاراً بالدينيات. وتدعى الألكينات ثلاثية الرابطة المضاعفة بالترينيات (Trienes)،

وتلك المحتوية على عدة روابط مضاعفة بمتعددات الإنات أو البوليينات (Polyenes).

● **التماكب في الألكينات: (Isomerisation of Alkenes)**

إن عدد المماكبات في الألكينات أكبر من عددها في الألكانات، لأنه يوجد بالإضافة إلى المماكبات السلسلية نوعان آخران من المماكبات:

١ ـ المماكبات الموضعية: (Position Isomers)

وتتوقف هذه المماكبات على موضع الرابطة المضاعفة. ولإيضاح ذلك نجد أن البوتان له مماكبان فقط، في حين أن البوتين له ثلاثة مماكبات هي:

$CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$ ١ ـ بوتين

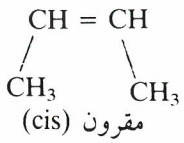
$CH_3 - CH = CH - CH_3$ ٢ ـ بوتين

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH_2$$

أيزوبوتين

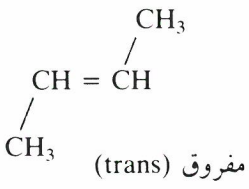
٢ ـ المماكبات الهندسية: (Geometrical Isomers)

ويعتمد هذا التماكب على الترتيب الهندسي لبعض الذرات والزمر. لذا فإننا نعرف أن للبوتين مماكبين يختلفان اختلافاً يسيراً في درجتي غليانهما واختلافاً ملحوظاً في درجتي انصهارهما. ويعرف أحد هذين المماكبين باسم مقرون (cis)، وذلك عندما تكون مجموعتا الميثيل في نفس الجهة، ويعرف الآخر باسم مفروق (trans)، وذلك عندما تكون مجموعتا الميثيل في جهتين متعاكستين:



مقرون (cis)

مقرون ـ ٢ ـ بوتين



مفروق (trans)

مفروق ـ ٢ ـ بوتين

● **تسمية الألكينات:**

هناك ثلاثة أنماط لتسمية الألكينات وهي:

١ ــ النمط الشائع:

(أ) في هذا النمط يسمى الألكين باسم الألكان المقابل، بعد استبدال الخاتمة (يلين) في الألكين بالخاتمة (آن) في الألكان، كما في الميثيلين، والإثيلين والبروبيلين، وبذلك تسمى أفراد هذه المجموعة «ألكيلين».

(ب) يشار إلى موقع الرابطة المضاعفة بحروف يونانية أو أعداد، حيث يشار إلى هذه الرابطة بالعدد الأصغر، الذي يحدد أولى ذرتي الكربون المشكلتين للرابطة المضاعفة ومثال ذلك:

$$\overset{\alpha}{\underset{①}{CH_2}} = \overset{\beta}{\underset{②}{CH}} - \underset{③}{CH_2} - \underset{④}{CH_3}$$

α ــ بوتيلين أو بوتيلين ــ ١

$$\overset{\alpha}{\underset{①}{CH_3}} - \overset{\beta}{\underset{②}{CH}} = \underset{③}{CH} - \underset{④}{CH_3}$$

β ــ بوتيلين أو بوتيلين ــ ٢

$$(CH_3)_2C = CH_2$$

أيزو بوتيلين

$$(CH_3)_2 - \overset{\beta}{C} = \overset{\alpha}{CH} - CH_3$$

β ــ أيزو اميلين أو أيزو بنتيلين

٢ ــ نمط التسمية كنواتج تبادل في الإيثيلين:

تعد الألكينات في هذا النمط مشتقات من الإثيلين، فإذا كان المركب مشتقاً وحيد التبادل فلا صعوبة في تسميته، أما إذا كان مشتقاً ثنائي التبادل، فهناك مجال للتماكب، وذلك لأن زمرتي الألكيل قد تكونا مرتبطتين بنفس ذرة الكربون، أو بذرتي كربون مختلفتين. ويعرف الألكين الذي يحتوي على زمرتين متحدتين بنفس ذرة الكربون بأنه مركب غير متناظر (Unsymetrical)، أما إذا كانت الزمرتان متحدتين بذرتي كربون مختلفتين فيكوِّن الألكين مركباً متناظراً (Symetrical).

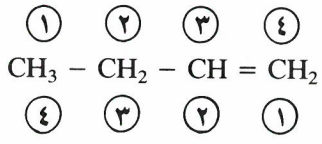
$CH_3 - CH = CH_2$	ميثيل إثيلين
$CH_3 - CH = CH - CH_3$	متناظر ثنائي ميثيل إثيلين
$(CH_3)_2 - C = CH_2$	غير متناظر ثنائي ميثيل إثيلين

٣ ــ نمط جنيف أو التسمية حسب قوانين الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC):

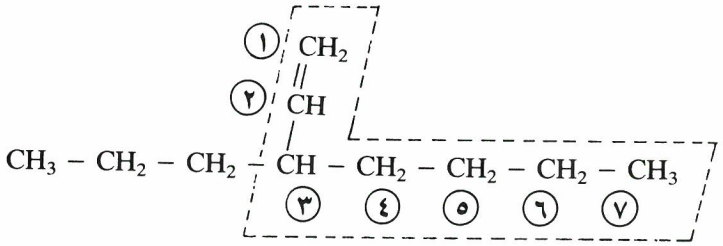
يتم تسمية هذه المركبات على أساس من القواعد التالية:

١ ــ نختار أطول سلسلة كربونية في المركب تحتوي على الرابطة المضاعفة، ونعتبرها أساساً للتسمية، فتعطى إسم الألكان المقابل بعد تغيير الخاتمة (آن) إلى (ين) والتي تلفظ إيْن.

٢ ــ يحدد موقع الرابطة المزدوجة بالترقيم، بحيث تأخذ أول ذرة كربون في الرابطة المضاعفة أقل عدد ممكن.



١ ــ بوتين وليس ٣ ــ بوتين



٣ ــ بروبيل ــ ١ ــ هيبتين

٣ ــ يشتق اسم الجذر المحتوي على الرابطة المضاعفة من اسم الألكين المقابل بعد استبدال الخاتمة (يل) في نهاية الاسم اللاتيني بحرف (e)، وبذلك يكون اسم هذه الجذور العام «الكينيل».

$CH_3 - CH = CH_2$	$CH_3 - CH = CH -$
بروبين	بروبينيل
$CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$	$CH_3 - CH_2 - CH = CH -$
١ ــ بوتين	١ ــ بوتينيل
$CH_2 = CH_2$	$CH_2 = CH -$
إيثين	إيثينيل
	ويعرف أيضاً باسم ڤنيل

● **الخواص الفيزيائية:**

الأقران الثلاثة الأولى من الألكينات غازية، والألكينات ذات السلسلة النظامية والتي تتكون من (٤ ــ ١٨) ذرة كربون سائلة، أما باقي أفراد هذه العائلة فهي صلبة. وهي في حالتها النقية، عديمة اللون والطعم والرائحة، وتغلي في درجات حرارة أعلى قليلاً من درجات غليان الألكانات المقابلة وذات التركيب المشابه. ونلاحظ أن درجات انصهار الأقران ذات العدد الفردي من ذرات الكربون أقل مما نتوقع، وأن المماكبات المتفرعة تغلي بصورة عامة عند درجات حرارة أقل من مماكباتها النظامية، كما هي الحال في الألكانات. ولقد وجد أن الأقران الأولى منها قابلة بعض الشيء للذوبان في الماء، أما بقية الأقران فلا تنحل إلا في المذيبات القطبية، والمركبات غير المشبعة أكثر سميّة من المركبات المشبعة المقابلة، وتستعمل حدودها أو أقرانها الأولى كمواد مخدرة، وتزداد خاصية التخدير في المركب بازدياد درجة عدم الإشباع فيه، لذلك تكون الألكينات أشد تخديراً من الألكانات.

ويوضح الجدول التالي خواص بعض من الأوليفينات المهمة:

الأوليفينات وحيدة الرابطة المضاعفة

الصيغة	تسمية الاتحاد الدولي	التسمية الشائعة	درجة الانصهار °م	درجة الغليان °م
$CH_2 = CH_2$	الإيثين	إثيلين	- ١٧٠	- ١٠٤
$CH_2 = CHCH_3$	بروبين	بروبيلين	- ١٨٥	-٤٧
$CH_2 = CHCH_2CH_3$	بوتين ــ ١	بوتيلين ــ ١	- ١٣٠	- ٥
$CH_3 - \underset{\underset{H}{\vert}}{C} = \underset{\underset{H}{\vert}}{C} - CH_3$	مقرون بوتين ــ ٢	مقرون بوتيلين ــ ٢	- ١٤٠	+ ٤
$CH_3 - \underset{\underset{H}{\vert}}{C} = \overset{\overset{H}{\vert}}{C} - CH_3$	مفروق بوتين ــ ٢	مفروق بوتيلين ــ ٢	- ١٠٦	+ ١
$CH_2 = C(CH_3)_2$	٢ ــ ميثيل بروبين	ايزوبوتيلين	- ١٤١	- ٦
$CH_2 = CHCH_2CH_2CH_3$	بنتين ــ ١	أميلين	- ١٣٨	+ ٣٠
$CH_2 = CHCH(CH_3)_2$	٣ ــ ميثيل-بوتين- ١	ايزو أميلين	- ١٣٥	+ ٢٥
$CH_2 = CH(CH_2)_3CH_3$	هكسين ــ ١	هكسيلين	- ٩٨	+ ٦٤
$CH_2 = CH(CH_2)_4CH_3$	هبتين ــ ١	هبتيلين	- ١٢٠	+ ٩٥

● **طرق تحضير الألكينات:**

أهم الطرق الصناعية لتحضير الألكينات هي التكسير (الحراري أو باستخدام الوسيط) لمكونات الغاز الطبيعي أو البترول. لذا فإن تحضير الحدود الثلاثة الأولى (الإيثين، البروبين، البوتين) يتم بتكسير مكونات الغاز الطبيعي المقابلة وهي الإيثان والبروبان والبوتان. ويمكن كذلك الحصول على الألكينات المتقدمة بتكسير مكونات النفثا المشتقة من البترول.

وتحضر الألكينات في المختبر بطرق مختلفة تؤدي إلى تكوين الرابطة المضاعفة، ومثال ذلك ما يلي:

١ ــ بلمهة الكحولات (نزع ماء الكحولات):

تنتج الألكينات من الكحولات بنزع مائها، ونجد أن الكحولات الثالثية

تفقد الماء بمجرد تسخينها تسخيناً خفيفاً، أما الكحولات الثانوية والأولية فتحتاج إلى عوامل نازعة للماء (مُبَلْمِهَة)، مثل حمض الكبريت أو حمض الفسفور أو أكسيد الألومنيوم اللامائي. وتستخدم أحياناً عوامل وساطية لنزع الماء (مثل اكسيد الألومنيوم)

$$R - CH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - R' \xrightarrow[٣٥٠ - ٤٠٠م]{Al_2O_3} R - CH = CH - R' + H_2O$$

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_3 \xrightarrow[١٦٠م]{\text{حمض كبريت مركز}} \underset{\text{٢ ــ بوتين}}{CH_3 - CH = CH - CH_3} \quad (\text{٨٠٪})$$

$$\underset{\text{١ ــ بوتين}}{CH_2 = CH - CH_2 - CH_3} \quad (\text{٢٠٪})$$

٢ ــ التحضير من المشتقات الهالوجينية للألكانات:

(أ) من المشتقات الوحيدة الهالوجين بنزع جزيء من هاليد الهيدروجين، وذلك بتسخينها عند درجة حرارة حوالي ١٥٠°م، مع محلول كحولي للبوتاس، ويجري التفاعل بمردود حسن مع مركبات يود الألكيل أكثر من برومها، ومع هذه أكثر من كلورها، وكقاعدة عامة: تخرج ذرة الهيدروجين من الموقع المجاور لذرة الكربون الحاوية على ذرة الهالوجين. وعادة تخرج ذرة الهيدروجين الثانوية بصورة أسهل من الأولية.

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - \underset{\underset{I}{|}}{CH} - CH_3 \xrightarrow[\text{(كحول)}]{KOH} CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CH - CH_3 + KI + H_2O$$

٢ ــ ميثيل ــ بوتين ــ ٢ ٣ ــ ميثيل ــ ٢ ــ يود ــ بوتان

(ب) **من المشتقات ثنائية الهالوجين المتجاورة بنزع ذرتي الهالوجين**، ويتم ذلك بتسخينها بحضور مسحوق التوتياء (الزنك) وتُعطي هذه الطريقة ألكيناً واحداً وليس خليطاً من الألكينات، ولكن هذه الطريقة ليس لها أهمية عملية

$$R - \underset{\underset{X}{|}}{CH} = \underset{\underset{X}{|}}{CH} - R' + Zn \longrightarrow R - CH = CH - R' + ZnX_2$$

(جـ) **التحضير من المشتقات ثنائية الهالوجين التوأمية بنزع ذرتي الهالوجين**، عند تفاعل المشتقات ثنائية الهالوجين التوأمية مع الصوديوم، تتكون الجذور المقابلة والتي تعطي عند تزاوجها الألكين.

$$2R - \underset{\underset{Cl}{|}}{CH} - Cl + 4Na \rightarrow R - CH = CH - R + 4NaCl$$

٣ ـ الإرجاع (الاختزال) الجزئي للأسيتيلينات:

وذلك بإضافة جزيء من الهيدروجين إلى جزيء الأسيتيلين:

$$R - C \equiv C - R' + H_2 \rightarrow R - CH = CH - R'$$

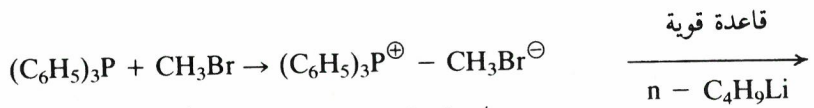
٤ ـ اصطناع كولب: (Kolb's Synthesis)

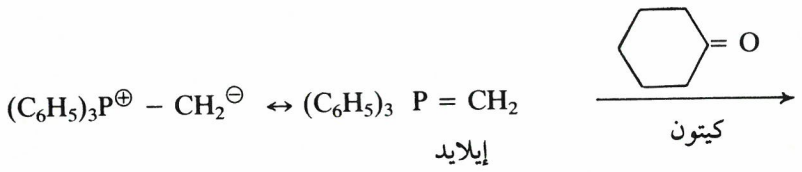
تتلخص هذه الطريقة في تحليل المحاليل المركزة للأملاح القلوية للحموض المشبعة ثنائية الكربوكسيل، تحليلاً كهربائياً. ومثال ذلك تكون الإيثين من التحليل الكهربائي لساكسينات البوتاسيوم:

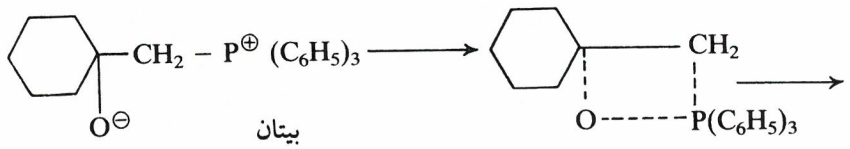
$$\begin{array}{l} CH_2 - COO\overset{\ominus\oplus}{K} \\ | \\ CH_2 - COO\overset{\ominus\oplus}{K} \end{array} \xrightarrow[2H_2O]{\text{تحليل كهربائي}} CH_2 = CH_2 + 2CO_2 + 2KOH + H_2$$

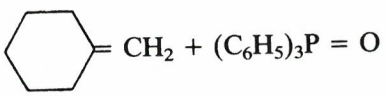
٥ ـ تفاعل فيتيج : (Wittig Reaction)

هو تفاعل فوسفين ثالثي (عادة ثلاثي فنيل الفوسفين) مع هاليد الألكيل لينتج ملح فوسفونيوم، الذي يحتوي على ذرة هيدروجين حمضية، يمكن انتزاعها بقاعدة قوية ليتكون مركب يعرف باسم «أيلايد». وعندما يتفاعل الأخير مع المركبات الكربونيلية (الألدهيد أو الكيتون) يتكون ناتج وسطي يعرف باسم «بيتان»، الذي يعطي بدوره الألكين المقابل. وتتميز هذه الطريقة بأنها تنتج ألكينات ذات رابطة مزدوجة محددة الموقع ولا مجال للخطأ في مكانها، مما يكسب هذه الطريقة أهمية في عمليات الاصطناع العضوي







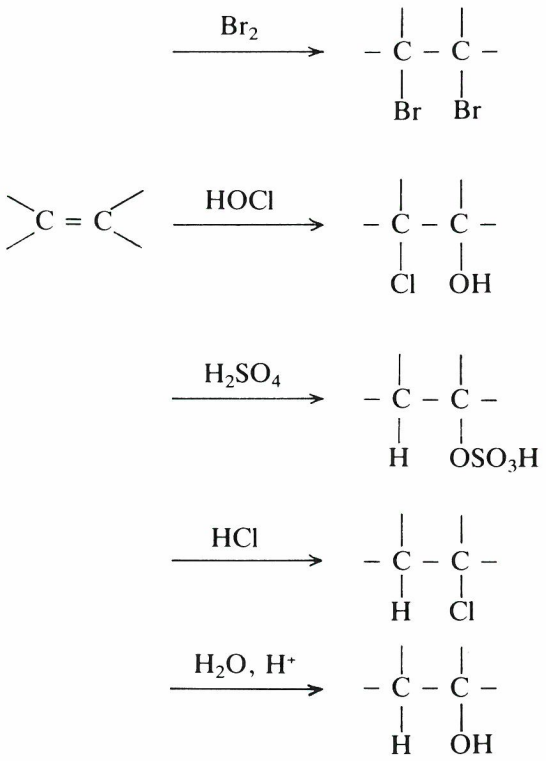


الخـواص الكيميائيـة

تتميز الألكينات بتفاعلات الإضافة نظراً لاحتوائها على الرابطة المضاعفة أو غير المشبعة. وتضيف الألكينـات بالاضـافة إلى الالكتـروفيلات (محبـات الالكترون) كلاً من الجذور الحرة والنيوكليوفيلات (مُحبات النواة). لكن النوع الأول من الاضافة هو أكثرها أهمية وشيوعاً.

١ ـ الإضافة الالكتروفيلية:

هناك العديد من الكواشف الكيميائية التي تضيف نفسها إلى الرابطة المضاعفة، لتتكون بذلك نواتج جديدة مشبعة، ومن أمثلتها:

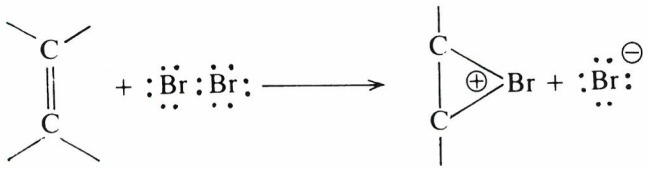


ويلاحظ أن كلاً من هذه التفاعلات يشكل طريقة هامة لتحضير بعض

المركبات العضوية الهامة. وهكذا فإن إضافة الماء تكون الكحولات، وإضافة الهالوجينات تنتج الهاليدات الثنائية، أما إضافة الأحماض الهالوجينية فتؤدي إلى تكون هاليدات الألكيل.

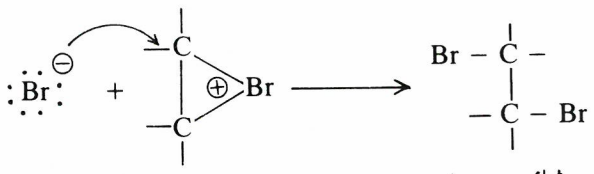
ولقد وجد أن إضافة البروم مثلاً، تتم بطريقة انتقائية فراغية بحيث تؤدي دائماً إلى تكون ناتج الإضافة المفروق (trans). ويمكن تصوير آلية البرومة كما يلي:

١ ـ الخطوة الأولى:



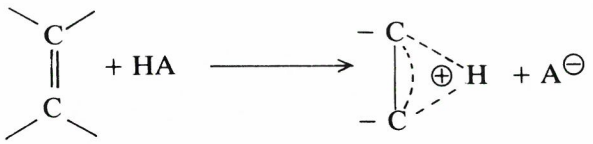
كاتيون برومونيوم حلقي

٢ ـ الخطوة الثانية:

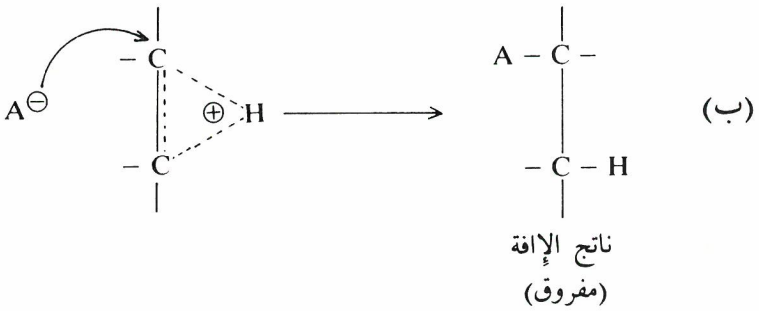


ثنائي بروميد
(مفروق)

ويمكن أن نستخدم نفس هذه الآلية في تفسير إضافة الأحماض الهالوجينية إلى الألكينات بطريقة انتقائية فراغية، ليتكون الناتج المفروق.



أيون بروتونيوم حلقي



(ب)

التوجيه في الإضافة للألكينات:

إن إضافة مادة غير متماثلة مثل HX إلى ألكين غير متماثل، تؤدي من الناحية النظرية إلى تكون ناتجين مختلفين هما (أ، ب):

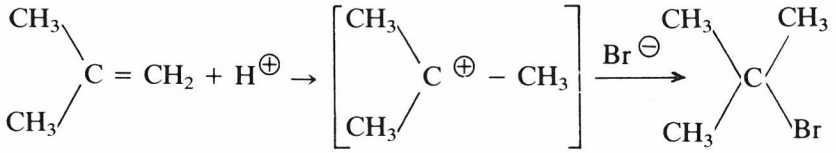
$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH_2 + HX \longrightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle X}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CH_3 \qquad (أ)$$

$$CH_3 - \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - \underset{\displaystyle X}{\overset{\displaystyle |}{\underset{|}{CH_2}}} \qquad (ب)$$

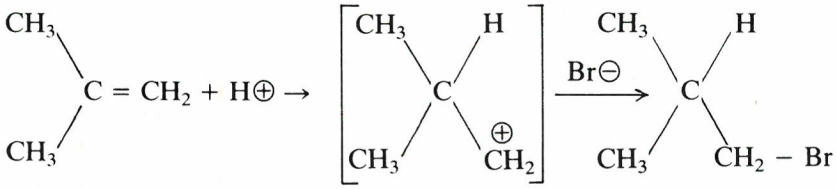
لقد وجد أن مثل هذه الإضافة تتم حسب قاعدة ماركوني كوف (١٨٧٠) (Markownikoff's rule) والتي تنص على ما يلي: «عند إضافة هاليد الهيدروجين إلى ألكين غير متماثل، فإن ذرة الهيدروجين تضيف نفسها إلى ذرة كربون الرابطة المضاعفة التي يتصل بها أكبر عدد من ذرات الهيدروجين». وهكذا فإن الناتج (أ) هو الذي يتكون حسب هذه القاعدة.

ويمكن فهم هذه القاعدة إذا أخذنا في الاعتبار آلية هذا التفاعل وثبات المكونات البينية. إن إضافة ذرة الهيدروجين على الرابطة المضاعفة يمكن أن يؤدي

إلى تكوين أيون كربونيوم ثلاثي أو أيون كربونيوم أحادي. ويلاحظ أن أيـون الكربونيوم الثلاثي هو الأوفر حظاً في التكون وذلك نظراً لدرجة ثباته العالية مقارنة بثبات أيون الكربونيوم الأولي.



أيون كربونيوم ثالثي — بروميدبوتيل ثالثي



أيون كربونيوم أولي — بروميد ايسوبوتيل

وإذا كانت الآلية السابقة توضح نواتج الاضافة الأيونية للألكينات حسب قاعدة ماركوني كوف، إلا أن هناك ظروف تفاعل أخرى يمكن أن تؤثر على توجيه الإضافة. فلقد وجد كل من كاراش ومايو (١٩٣٣) أن إضافة هاليد الهيدروجين إلى الألكين غير المتناظر في وجود فوق الأكسيد تتم عكس قانون ماركوني كوف بآلية الجذور الحرة، ويمكن مقارنة النواتج في الحالتين من المثال التالي:

$$CH_3 - CH = CH_2 + HBr \xrightarrow{\text{إضافة أيونية}} CH_3 - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} - CH_3$$

(قاعدة ماركوني كوف)

$$CH_3 - CH = CH_2 + HBr \xrightarrow[\text{جذور حرة}]{\text{إضافة}} CH_3 - CH_2 - CH_2Br$$

(قاعدة كاراش ومايو)

ولقد وجد أن آلية الجذور الحرة يمكن تمثيلها بالخطوات التالية:

١ –

$$R - O - O - R \rightarrow 2\,R - O^{\bullet}$$

فوق الأكسيد جذور حرة

٢ –

$$R - O^{\bullet} + HBr \rightarrow R - OH + Br^{\bullet}$$

جذر حر هاليد هيدروجين كحول جذر بروم حر

٣ –

$$CH_3 - CH = CH_2 + Br^{\bullet} \rightarrow CH_3 - {}^{\bullet}CH - CH_2 - Br$$

٤ –

$$CH_3 - {}^{\bullet}CH - CH_2 - Br + HBr \rightarrow CH_3 - CH_3 - CH_2 - Br + Br^{\bullet}$$

إضافة هيدريد البورون: (تفاعل هيدرو بَوْرَنة Hydroboration)

تؤدي إضافة هيدريد البورون إلى الألكينات إلى تكوين ثلاثي ألكيل البورون، والتي يمكن أكسدتها بفوق الأكاسيد لتتكون الكحولات المقابلة:

(أ) تكوين ثلاثي ألكيل بوران:

$$2CH_2 = CH_2 + B_2H_6 \longrightarrow 2\,CH_3CH_2BH_2$$

ايثين ثنائي بوران أحادي ألكيل بوران

$$CH_2 = CH_2 + CH_3CH_2BH_2 \longrightarrow (CH_3CH_2)_2BH$$

ثنائي ألكيل بوران

$$CH_2 = CH_2 + (CH_3CH_2)_2BH \longrightarrow (CH_3CH_2)_3B$$

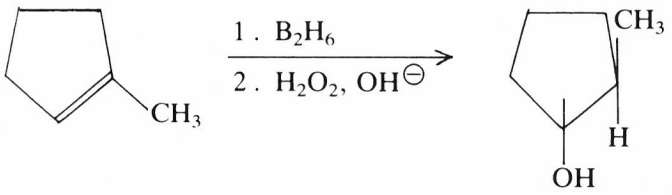
ثلاثي ألكيل بوران

(ب) الأكسدة:

$$(CH_3CH_2)_3B + H_2O_2 \xrightarrow[OH^{\ominus}]{H^{\oplus}} 3CH_3 - CH_2 - OH + 3B(OH)_3$$

فوق أكسيد الهيدروجين — كحول أولي (ايثانول)

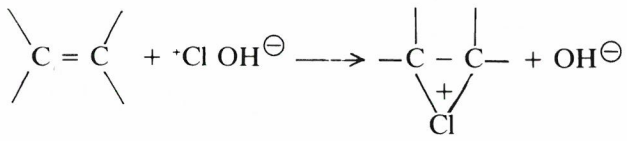
وتجدر الاشارة إلى أنه في حالة الألكينات غير المتناظرة، فإن هيدريد البورون يضيف نفسه بحيث تتصل ذرة البورون بذرة الكربون التي تتصل بعدد أقل من ذرات الكربون الأخرى. لذا يمكن النظر إلى محصلة هذا التفاعل وكأنها إضافة ماء إلى الألكين بآلية مضادة لقانون ماركوني كوف.

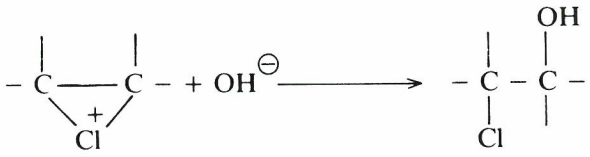


١ ــ مثيل حلقي بنتين — ٢ ــ مثيل حلقي بنتانول

إضافة الهيبوكلوريت:

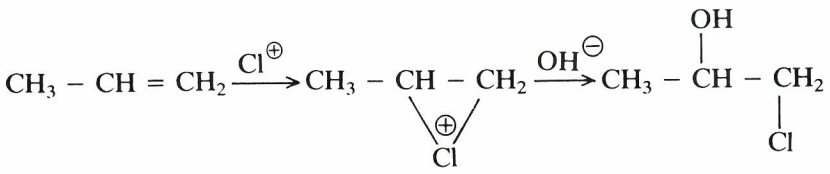
يضيف الهيبوكلوريت نفسه إلى الاثيلين مثلاً مكوناً إثيلين كلورهيدروين. ولقد وجد أن هذا التفاعل يتم بآلية الاضافة الالكتروفيلية، حيث يضيف أولاً أيون الكلور الموجب مكوناً أيوناً بينياً موجباً، وهذا يضيف بدوره أيون الهيدروكسيد السالب.





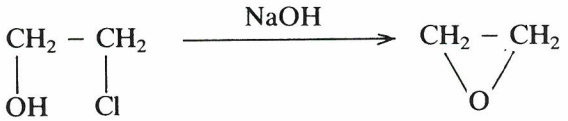
كلورهيدرين

ولقد وجد أن الكلور يضيف نفسه إلى ذرة الكربون الغنية بالهيدروجين في الألكين غير المتماثل مثل البروبين، في حين يضيف أيون الهيدروكسيد نفسه إلى ذرة الكربون الفقيرة في الهيدروجين.

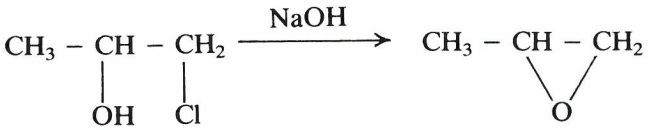


بروبيلين كلوروهيدرين

وتستخدم هذه الكلورهيدرينات في تحضير الايبوكسيدات وذلك عند معالجتها بالقلويات المركزة.



أكسيد ايثيلين



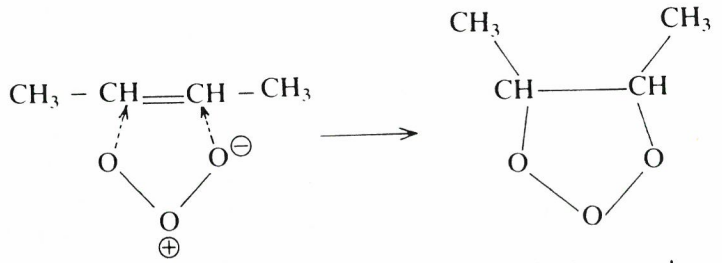
أكسيد بروبيلين

أكسدة الألكينات :

(أ) الأوزنة : (Ozoniation)

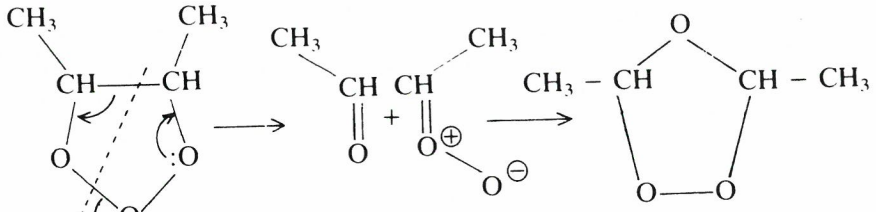
تتفاعل معظم الألكينات مع الأوزون وينجم عن ذلك كسر الرابطة المضاعفة وتكون الأزونيد الحلقي، الذي يتحلمأ في وجود الماء ليكون مركبات كربونيلية. وتتمثل آلية هذه التفاعلات من المعادلات التالية :

1.



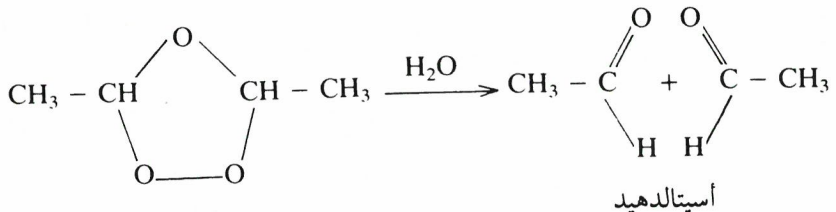
مولوزونيد (غير ثابت)
(molozonide)

2.



اوزونيد

3.

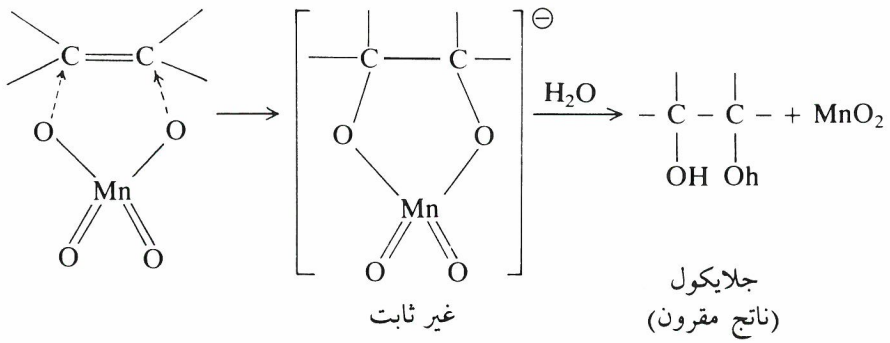


أسيتالدهيد

(ب) الأكسدة بالبرمنجنات :

يمكن أكسدة الألكينات باستخدام البرمنجنات أو رابع أكسيد الأزميوم في

ظروف تفاعل معتدلة، وينجم عن ذلك إضافة مجموعتي هيدروكسيل بشكل مقرون على الرابطة المضاعفة.



غير ثابت

جلايكول
(ناتج مقرون)

تفاعلات البلمرة:

تتفاعل جزيئات الألكينات مع بعضها البعض لتكون البلمرات المختلفة، وهي جزيئات عملاقة تعتمد في خواصها واستخداماتها على موادها الأولية. وهكذا يمكن لجزيئات الاثيلين أن تتحد مع بعضها لتكون بلمر «البوليثين»، وتكون جزيئات البروبيلين بلمر البولي بروبيلين وهكذا.

وتتم هذه البلمرة بآليات مختلفة مثل آلية الجذور الحرة أو الآلية الكاتيونية أو الأنيونية

$$n\ CH_2 = CH_2 \rightarrow \{CH_2 - CH_2\}_n$$

بلمر الايثيلين

$$n\ CH_3 - CH = CH_2 \rightarrow \{CH_3 - CH - CH_2\}_n$$

بلمر البروبيلين

الهدرجة

يتفاعل الهيدروجين مع الألكينات في وجود عامل مساعد لتتكون الألكانات المشبعة. ومن أهم العوامل الحفازة نيكل راني (Raney nickel) وأكسيد البلاتين وأكسيد البلاديوم. ويعتمد هذا التفاعل على امتزاز كل من الهيدروجين والألكين على السطح النشط للعامل الحفاز.

ويوضح الجدول التالي كمية حرارة هدرجة بعض الألكينات المهمة

المركب	حرارة الهدرجة (كيلوكالوري/مول)
أثيلين	٣٢,٨
بروبيلين	٣٠,١
١ ــ بيوتين	٣٠,٣
١ ــ بينتين	٣٠,١
١ ــ هيبتين	٣٠,١
٣ ــ ميثيل ــ ١ ــ بيوتين	٣٠,٣
٣،٣ ــ ثنائي ميثيل ــ ١ ــ بيوتين	٣٠,٣
٤،٤ ــ ثنائي ميثيل ــ ١ ــ بينتين	٢٩,٥
مقرون ــ ٢ ــ بيوتين	٢٨,٦
مفروق ــ ٢ ــ بيوتين	٢٧,٦
مماكب البيوتيلين	٢٨,٤
مقرون ــ ٢ ــ بينتين	٢٨,٦
مفروق ــ ٢ ــ بينتين	٢٧,٦
٢ ــ ميثيل ــ ١ ــ بيوتين	٢٨,٥
٢،٣ ــ ثنائي ميثيل ــ ٢ ــ بيوتين	٢٦,٦

● **الخواص الطيفية للألكينات:**

تتميز هذه المركبات بوجود رابطة مزدوجة (أوليفينية) للكربون (C = C)، ورابطة هيدروكربونية (= C – H) بالإضافة إلى مجموعات هيدروكربونية مختلفة وعند قياس طيف هذه المركبات بالأشعة دون الحمراء تظهر حزم تردد طيفية في المجالات التالية:

(١٦٠٠ ــ ١٦٥٠ سم$^{-١}$): حزمة متوسطة الشدة نتيجة للحركة الاهتزازية لتمدد الرابطة المزدوجة للكربون.

(٣٠٠٠ ــ ٣٠٥٠ سم$^{-١}$): حزمة متوسطة الشدة نتيجة للحركة الاهتزازية لذرة الكربون والهيدروجين في المجموعة (CH =)

(٢٩٠٠ ــ ٢٩٥٠ سم$^{-١}$): حزمة متوسطة الشدة نتيجة للحركة الاهتزازية لتمدد ذرتي الكربون والهيدروجين لمجموعتي (CH_3 و CH_2).

(٧٠٠ ــ ٩٠٠ سم$^{-١}$): حزمة متوسط الشدة نتيجة للتوشيه الشكلي (Deformation) للمجموعة (CH =) في المركبات المقرونة (cis).

وعند دراسة طيف الرنين النووي المغناطيسي لهذه المركبات نجد عدة حزم في دلتا (١ ــ ٣) جزء من المليون لبروتونات المجموعتين (CH_2 , CH_3) ولكن السمة الواضحة لهذه المركبات هو ظهور حزمة في منطقة دلتا (٥ ــ ٦) جزء من المليون نتيجة لتردد البروتونات الملاصقة للرابطة الأوليفينية.

ALUMINIUM (Symbol Al) الألمنيوم

العدد الذري = ١٣، الوزن الذري = ٢٦,٩٨١٥٤ وحدة ذرية، التركيب الالكتروني = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.

عدد الكترونات التعادل = ٣، الكثافة = ٢,٢٦٩٨٩ غ/سم^٣

درجة الانصهار = ٦٦٠,٣٧° مئوية، درجة الغليان = ٢٤٦٧° مئوية، نصف قطر الذرة = ١٠٤٣ أنغستروم.

يعد الألمنيوم من أكثر العناصر غزارة بعد الأكسجين والسيليكون في القشرة الأرضية بنسبة قدرها ٨,١٪. ولا يوجد عنصر الألمنيوم في الطبيعة بصورة حرة وإنما على شكل مركبات وفلزات مختلفة.

ولقد استعمله قدماء اليونان والرومان كعامل قابض في مجال الطب، وكمادة كاوية في مجال صناعة الأصبغة. ويعتبر العالِم أورستد أول من قام

بتحضير الألمنيوم بصورة غير نقية في عام ١٨٢٤م، وفي عام ١٨٢٧م تمكن العالِـم ثوهلي من فصله بشكل نقي.

وفي عام ١٨٨٦م تم تحضير الألمنيوم من إحدى مركباته التي تسمى كريولايت (Na_3AlF_6) بواسطة التحليل الكهربائي. أما حالياً فيحضر من فلزة البوكسيت بطريقة باير، حيث ان البوكسيت يحتوي على ٤٠ ــ ٦٠٪ أوكسيد الألمنيوم إلى جانب أكاسيد معدنية أخرى كالحديد والسيليكون والتيتانيوم.

ويمكن استخلاص الألمنيوم من أكسيد الألمنيوم (Al_2O_3) بطريقة هال ــ هيرولت والتي تعتمد على التحليل الكهربائي باستخدام أقطاب من الفحم كما يلي:

$$2\ Al_2O_3 + 3C \rightarrow 4\ Al + 3\ CO_2$$

وأهم مركبات الألمنيوم في الطبيعة هي أكسيد الألمنيوم وكبريتات الألمنيوم. يوجد أكسيد الألمنيوم في الطبيعة على شكل فلزات بلورية كالياقوت والصفير أو الياقوت الأزرق.

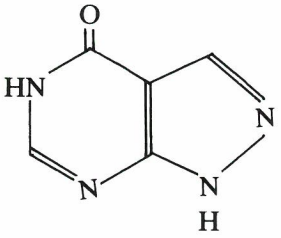
يتمتع الألمنيوم بلدانة عالية وفعالية كيميائية قوية (ثلاثي التكافؤ Al^{3+})، وبتوصيله الجيد للحرارة، إلى جانب خفة وزنه، بينما توصيله للكهرباء لا يتعدى ٦٠٪ مقارنة مع توصيل النحاس. كما يتميز الألمنيوم النقي بلون فضي مائل للبياض، وليس له أي تأثير ضار على صحة الإنسان. ويمتاز المعدن النقي بعدم صلابته، ولكن خلائطه مع المعادن المختلفة كالنحاس والسيليكون والمنجنيز أو غيرها تتميز بصلابتها، ومن أهم ميزاته مقاومته للتآكل.

كل ذلك أدى إلى استعمال الألمنيوم في مجالات عديدة في الحياة العامة. فيستخدم في الأدوات المنزلية وأدوات الزينة، والألعاب والعلب المختلفة، وورق التغليف. وإذاما تم تبخير الألمنيوم في الفراغ فإنه يشكل سطحاً عاكساً (مرآة) للأشعة المرئية والحرارية، مما أدى إلى استعماله في المرايا والمجاهر وكذلك في أجهزة الليزر. كما أنه يستعمل على نطاق واسع في البناء على شكل أبواب ونوافذ

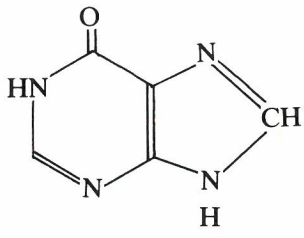
وغيرها. وتستعمل خلائط الألمنيوم المختلفة في صناعة مركبات الفضاء والطائرات والصواريخ نظراً لخفتها وصلابتها. إضافة إلى أن تفاعل الألمنيوم السريع مع الأكسجين ليشكل طبقة رقيقة من أكسيد الألمنيوم تؤدي إلى حماية الألمنيوم وعدم تأثره بالعوامل الخارجية، مما أعطى الألمنيوم خاصية هامة ومميزة تتصف بمقاومته الكبيرة لعوامل التآكل. ويستعمل أكسيد الألمنيوم في صناعة العوامل الحافزة ومضادات الأحماض وفي صناعة الأصباغ والخزف، وكذلك في صناعة المركبات العضوية.

ألّـوبيـورينـول ALLOPURINOL

هذا العقار يشبه في تركيبه مركب الهيبوزانثين

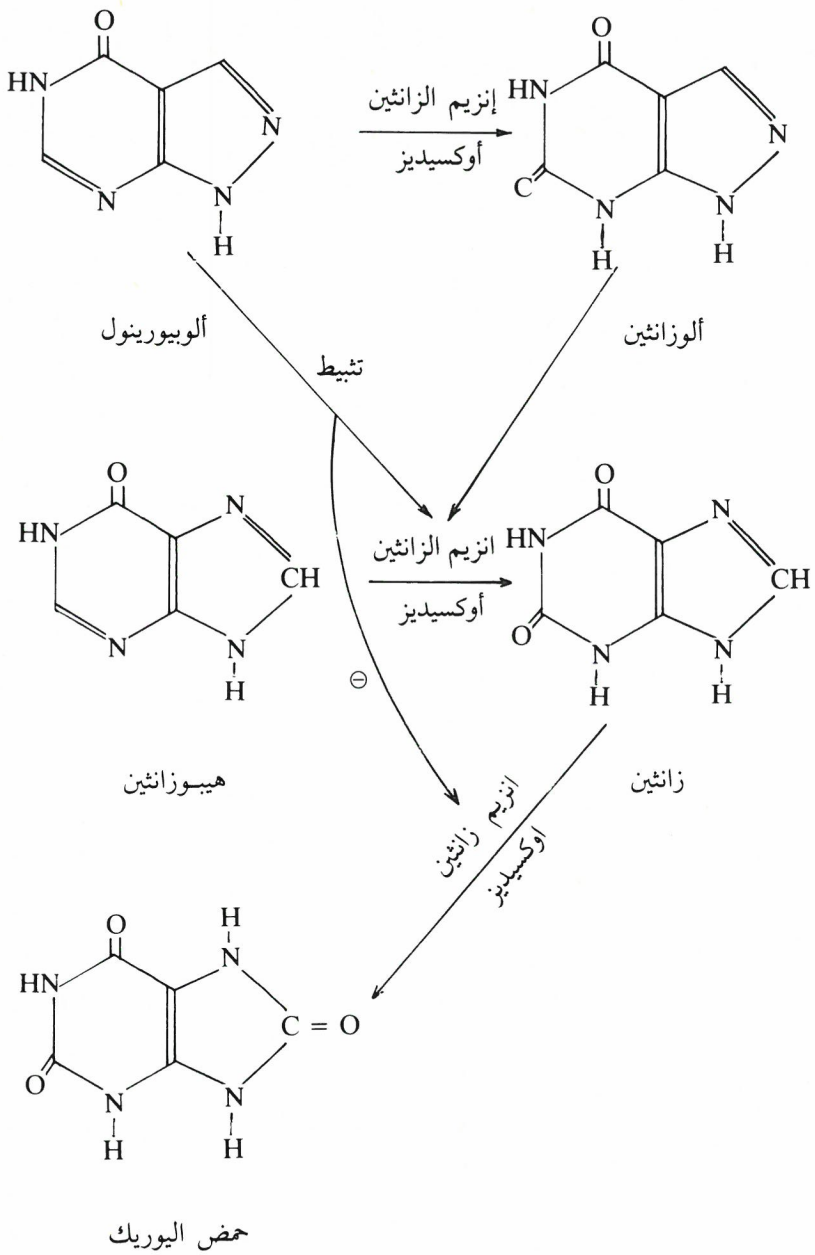


ألّوبيورينول



هيبوزانثين

لذلك فإنه يثبط إنزيم الزانثين أوكسيديز، وبذلك يقلل من تكوين مركب الزانثين وحمض اليوريك. وببطء يقوم إنزيم الزانثين أكسيديز بأكسدة ألوبيورينول إلى مركب اللوزانثين (اكسي بيورينول)، والذي بدوره يعمل كمثبط لإنزيم الزانثين أكسيديز فيقل تكوين حمض اليوريك، والمعادلات التالية توضح ذلك



كذلك فإن ألوبيرينول يتحول إلى الوبيورينول ريبونيوكليوتيد، وهذا يؤدي إلى نقص في إنتاج حمض اليوريك، وذلك بتخفيض تخليق البيورينات عن طريق

استهلاك مركب فوسفور ريبوسيل بيروفسوفات، الذي يستخدم في تخليق البيورينات. كذلك فإن تكوين ألوبيورينول ريبونيوكليوتيد، يؤدي إلى تثبيط الإنزيم الذي يحفز تفاعل نقل الأميد إلى مركب فوسفوريبوسيل بيروفوسفات، وهو أول إنزيم في مسار تخليق البيورينات.

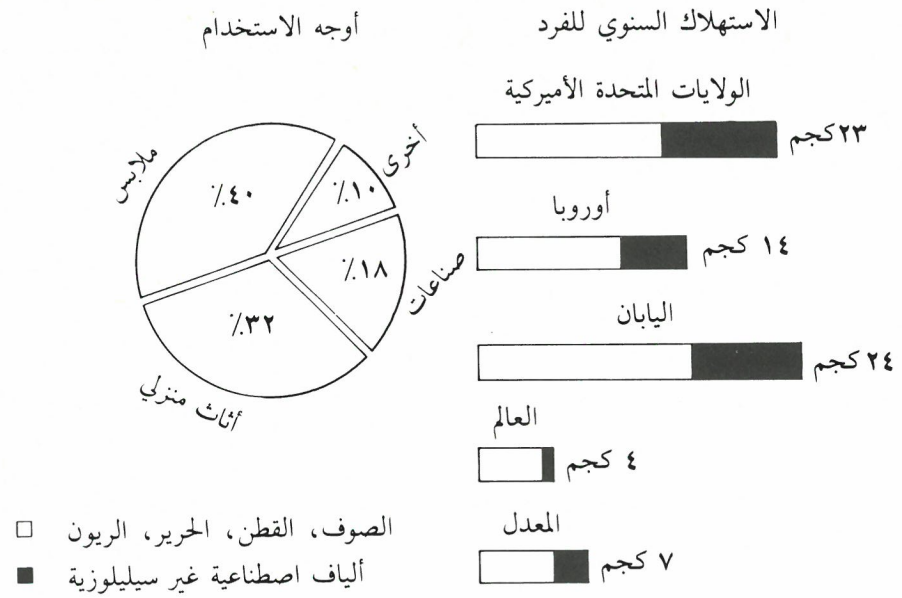
الألياف FIBERS

هي شعيرات أو خيوط رقيقة يمكن غزلها أو نسجها واستخدامها في العديد من الأغراض والصناعات مثل صناعة الغزل والنسيج والحبال وغيرها.

ولقد عرف الإنسان الألياف الطبيعية منذ قديم الزمان، واستخدمها في صناعة الملابس وبعض الصناعات الأخرى. وأهم الألياف الطبيعية، الألياف النباتية مثل القطن والكتان وغيرها، والألياف الحيوانية مثل الصوف والحرير. ونظراً للزيادة الهائلة في عدد السكان في العالم، وما تبعها من زيادة في حاجاتهم للمنسوجات مثلاً ــ فلم تعد المصادر الطبيعية لهذه الألياف قادرة على تغطية حاجة الإنسان منها. ومن هنا اتجه الكيماويون لابتكار أنواع جديدة من الألياف الاصطناعية، والتي يمكن تحضيرها من مواد كيماوية بسيطة تعود في أصولها إلى مشتقات البترول. ولقد أمكن من هذا الطريق سد حاجة الإنسان للألياف، فظهرت بذلك ألياف النايلون المختلفة، وكذلك ألياف البولي إستر وغيرها. ويمكن القول إن الإنسان سوف يعتمد مستقبلاً وبشكل رئيسي على هذه الألياف الاصطناعية لسد حاجاته المختلفة.

● **الألياف الطبيعية:**

يمكن تقسيم الألياف الطبيعية إلى ثلاثة أقسام، هي: الحيوانية، والنباتية، والمعدنية. ويتمثل كل من هذه الأقسام في العديد من الأمثلة. ويوجد لبعض هذه الألياف أهمية تجارية، وبعضها الآخر له أهمية أكاديمية فقط.



(أ) الألياف الحيوانية:

تكون الألياف الحيوانية من الصوف والشعر والفراء. ومن بين هذه الأنواع يعتبر صوف الماشية أهم الألياف الحيوانية من الناحية التجارية. ويتم غزل هذه الألياف إلى خيوط تنسج لتكون القماش. وهناك ألياف حيوانية أخرى يتم استخدامها في العادة، مثل: الأنجورا وشعر الجمل والكشمير واللاما والموهير وفراء الأرانب ووبر الفيكونا وغيرها. ويتحكم في تكاليف هذه الألياف مقدار تواجدها ونوعيتها. وأكثر الأنواع ثمناً هي أندرها وأكثرها نعومة وفخامة مثل الكشمير والفيكونا.

ونحصل على هذه الألياف عن طريق جز الحيوانات، وجمع الناتج في بالات من الألياف التي يتراوح طولها بين (نصف ــ ١٥ بوصة). ويبلغ عرض ألياف صوف الخراف (١٠ ــ ٧٠ ميكرون)، وطولها (١,٥ ــ ١٥ بوصة)، وهي اسطوانية الشكل تقريباً فيما عدا أطرافها. والمقطع العرضي منها يكون مستديراً أو بيضاوياً. وسطح ألياف الصوف مغطاة بحراشيف متراكبة على بعضها كقشر

السمك، والأطراف الطليقة من هذه الحراشيف تتجه إلى أعلى وتشير إلى قمة الشعرة. ومن هنا فإنها تعطي سطح الألياف مظهراً يشبه جذع النخلة.

وهناك أنواع أخرى من الألياف الحيوانية ذات الجودة الأقل مثل شعر البقر والمعز والحصان وشعر الجمل الخشن. وتستخدم هذه الأنواع في حشو المراتب والمساند وفي تنجيد بعض الأثاث.

أما دودة القز فإنها تقوم بإفراز ألياف طويلة، وتقوم بعد ذلك بعمل شرنقتها من هذه الخيوط. وعند تجهيز خيوط الحرير فإن هذه الشرنقة توضع في ماء دافىء حيث يتم فك هذه الخيوط ولفها. والحرير هو الخيط الوحيد المتصل الذي لا حد لطوله، وهو في هذا يختلف عن باقي الألياف الحيوانية ذات الطول المحدود. ويستخدم الحرير غالباً في صناعة خيوط ناعمة ومستوية وذلك لصنع الأنسجة الناعمة والفاخرة المزخرفة. هذا ويمكن تقطيع خيوط الحرير إلى أي طول مرغوب وإعادة غزلها إلى خيوط مناسبة.

(ب) الألياف النباتية:

يمكن تقسيم الألياف النباتية إلى ثلاثة أقسام وهي:

١ ــ **ألياف شعر البذور والفواكه:** وأهم أفراد هذه العائلة وأكثرها شيوعاً واستخداماً هو القطن، وألياف القطن هي نمو لبذرة القطن وحيد الخلية مستطيل. ولو فحصنا أحد هذه الألياف التي تم نضجها نجد شكلها أنبوبياً مسطحاً، به ثنيات مميزة، وفي وسطه قناة تمتد بامتداد طوله. والقطاع المستعرض فيه له شكل حبة الفول، وقد يكون له أشكال أخرى تتراوح بين الشكل الهلالي إلى الشكل الدائري، وهذا أمر يعتمد على درجة نضجه.

والألياف النباتية المختلفة المصدر تختلف كثيراً في طولها ونعومتها. فالألياف قصيرة التيلة يصل طولها إلى نصف بوصة، ولكن الألياف طويلة التيلة قد يصل طولها إلى بوصتين. أما معدل عرض هذه الألياف فيتراوح بين (١٢ ــ ٢٥) ميكرون. وهناك أنواع مختلفة من الأقطان مثل الأميركي والبيروني والمصري وغيرها. وتستخدم الأنسجة القطنية في العديد من الأغراض.

٢ ـ **ألياف اللحاء**: تستخرج ألياف اللحاء من سيقان النباتات ذات البذور ثنائية الفلقة، وهي تتواجد تحت القشرة مباشرة على شكل حزم مترابطة مع بعضها بواسطة غشاء خلوي وأصماغ وشموع. وهناك أكثر من ١٠٠ نوع من النباتات التي يمكن أن تشكل مصدراً لهذه الألياف، ولكن أكثرها قيمة تجارية هو نبات الكتان الذي يستخرج منه ألياف الكتان، ونبات القنب الذي يصنع منه ألياف الحبال والأكياس، ونبات الجوت والرامي أو قنب وسيام ونبات التيل وغيرها. ومن ضمن هذه يعتبر الجوت أوسعها انتشاراً وأكثرها استخداماً. أما الكتان فاستخدامه محدود حيث يستخدم أساساً لصناعة الأقمشة المستخدمة في الكساء، ويستخدم كذلك في أغطية المناضد والملاءات والفوط وغيرها. أما قنب سيام أو الرامي فإنه يستخدم في صناعة الأقمشة المستخدمة في صناعة الملابس والمرتفعة الثمينة.

٣ ـ **ألياف الأوراق**: ويطلق على هذا النوع من الألياف اسم «الألياف القاسية»، لأن معظمها أقسى وأخشن من ألياف الكتان. وأهم مصدرين لها هما قنب مانيليا (Abaca, (Musa Textiles ونبات السيزال (Sisal, Agava Sisalana). ويعتبر قنب مانيليا أكثرها استخداماً، ويمثل أفضل المصادر لصناعة الحبال المتينة. ويصل طول التيلة في هذا النوع إلى ما يقرب من اثني عشر قدماً. ويمكن تحويلها إلى حبال باستخدام آلات خاصة. وهناك أنواع أخرى من النباتات التي تشكل أوراقها مصدراً مناسباً لصناعة الحبال مثل الصبار الأميركي (الأغاف)، والإستل (نبات أميركي استوائي)، والسيزال والأناناس واليكه (نبات من الفصيلة الزنبقية) وغيرها. هذا وتستخدم ألياف سعف النخيل في صناعة الفراش والمكانس.

(جـ) الألياف المعدنية:

ومن أمثلة هذه العائلة ألياف إسبست الزبرجد والزيتوني (Chorcidolite)، ويوجد إسبست الزبرجد في كندا وروسيا، حيث يتواجد مع سليكات المغنسيوم، أما الآخر فيوجد في أستراليا وجنوب أفريقيا ويوجد مع سليكات

الحديد. وتستعمل ألياف الإسبست في الظروف التي نحتاج فيها أليافاً، لها قدرة على مقاومة اللهب والحرارة. ونظراً لقابلية الإسبست للتكسر، فإن حبال الإسبست المستخدمة تصنع من الإسبست بعد خلطها بحوالي ٢٠٪ من القطن، لينتج عن ذلك نوع ممتاز من الحبال التي لها قدرة على مقاومة الحرارة.

● **الخواص الكيميائية:**

(أ) الألياف الحيوانية:

يشار عادة إلى هذه الألياف بالكيراتين، ويتكون الصوف، وجميع الألياف الحيوانية الأخرى من مجموعة من الأحماض الأمينية والتي من أهمها الحمض الأميني سيستين:

$$H_2N - \underset{\underset{COOH}{|}}{CH} - CH_2 - S - S - CH_2 - \underset{\underset{COOH}{|}}{CH} - NH_2$$

ولقد أمكن فصل ١٨ حمضاً أمينياً من الصوف، وهذه تشتمل على الجلايسين والألانين والتيروسين والهستيدين وحمض اسبارتيك وجلوتاميك والأرجنينين والليسين وغيرها. وتتكون السلسلة الجزيئية الرئيسية من وحدات أحماض أمينية (بولي بيبتيد) تتصل ببعضها من خلال روابط كبريتية (– S – S –) ثابتة، وكذلك من خلال روابط ملحية أقل ثباتاً، ومشتقة من المجموعة الحمضية في حمض أسبارتيك وجلوتاميك، والمجموعة القاعدية في الأرجينين والليسين. وتلعب الروابط الكبريتية دوراً مهماً في قدرة ألياف الصوف على التجعد، وذلك من خلال قدرتها على التقلص والتمدد، مما يتسبب في ثبات شكلها، وتعتبر المجموعات الحمضية والقاعدية على جوانب السلسلة مسؤولة عن الخواص الأمفوتيرية من حيث قدرتها على الاتحاد مع الأحماض والقلويات، وبشكل خاص مع الأصباغ الحمضية والقاعدية. ويحتوي الصوف على (٣ ــ ٤٪) من الكبريت، وعلى (١٣٪) من الحمض الأميني سبستين بالإضافة إلى (١٦٪) نتروجين، وكذلك (٢, ٠٪) رماد. وجزيئاته لا تشتمل على درجة

عالية من الصفة البلورية، وليست منسقة بشكل جيد. ويعتبر تركيبه الجزيئي غير بلوري إلى حد ما، إذا ما قورن بالحرير والرامي والكتان والقطن.

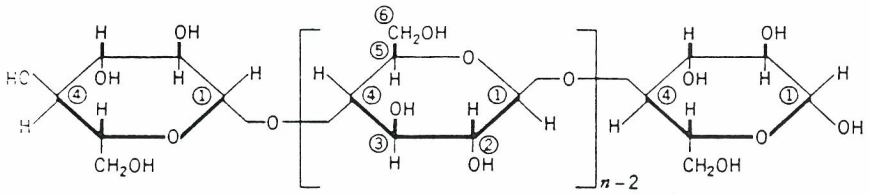
ويعتبر الحرير شبيهاً بالصوف من حيث كونه بروتيناً طبيعياً، يتكون أساساً من الفايبرون (وهو الجزء الأساسي من الألياف) بالإضافة إلى السيريسين، وهو صمغ طبيعي يغلف جديلتي الفايبرون. وهذا الصمغ سهل الذوبان في محلول قلوي مائي مخفف دافىء. والحرير يتكون أساساً من أحماض أمينية بسيطة مثل الجلايسين، ألانين وبعض التايروسين. وهو لا يشتمل على روابط السيستين الكبريتية، أو على سلاسل جانبية أخرى. لذا فإن سلاسل البولي ببتيد يمكنها أن تكون شكلاً منظمًا ومتراصاً. وسلاسل الحرير لا تستطيع أن تنثني وتنفرد، كما هي الحال في الصوف، ومع ذلك فإن الحرير إذا تعرض لعمليات شد بسيط فإن له القدرة على استعادة شكله الأصلي.

(ب) الألياف السليلوزية:

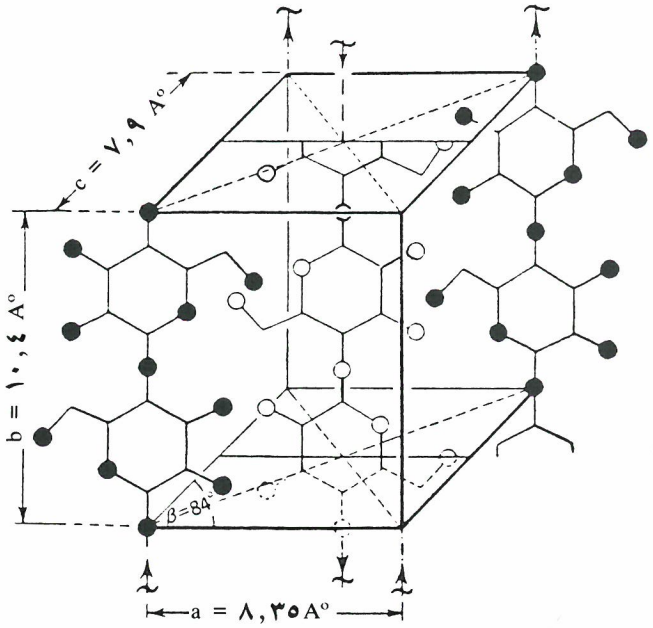
تتكون هذه الألياف، بعد تنقيتها، من الشموع الطبيعية والبكتينية واللجنية وأساساً من السليلوز ذي الصيغة العامة $(C_6H_{10}O_5)_x$. وإذا تعرض السليلوز لعملية حلمأة فإن الناتج النهائي هو الجلوكوز. ويتكون جزيء السليلوز من سلاسل طويلة من وحدتي بيتا ـ جلوكوز تسميان سيلوبيوز، متحدتان مع بعضهما برابطة ١، ٤ ـ بيتا جلوكوزيديه. وتتكون سلاسل السليلوز المبلمرة من اتحاد وحدات السيلوبيوز مع بعضها، وإزالة جزيء من الماء من مجموعتي الهيدروكسيل اللتين على ذرتي الكربون رقم ١ في إحدى وحدات السيلوبيوز ورقم ٤ في الوحدة الثانية، الأمر الذي يؤدي إلى تكون روابط إثيرية أو قناطر أكسجينية.

وهناك أنواع أخرى من الألياف السليلوزية مثل القنب والرامي، والتي تحتاج إلى قدر كبير من المعاملة والجهد، من أجل فصل الألياف من هذه النباتات. وعندما تتم مثل هذه العملية ميكانيكياً، كما هي الحال في الرامي، فإن هذه العملية تعرف بـ (النَزْلحة)، أو نزع اللحاء من القشرة، حيث يتم فصل

الألياف الدقيقة الطويلة عن باقي أجزاء النبات. وعندما تتم هذه العملية كيميائياً كماهي الحال في القنب فإن هذه العملية تعرف بـ (التعطين)، وتتم بغمس السيقان في ماء النهر الراكد، حيث تهاجم الكائنات الدقيقة القشرة، مما يتسبب في تعرية اللحاء ويسمح باستخراج الألياف.



جزيء السيليلوز المكون من وحدات جلوكوبيرانوز



أبعاد خلية السيليلوز

(جـ) ألياف الورق:

تستخدم هذه الألياف عادة في الصناعة على حالتها الطبيعية وبدون تنقية، وذلك في الحالات التي لا تحتاج فيها الأنسجة أو الغطاءات إلى مظهر أنيق، لذا فإن ألياف قنب مانيلا تستعمل مباشرة في صناعة الحبال دون فصل المكونات السليلوزية من اللجنين المرافق.

● **الخواص الفيزيائية:**

* **الصـــوف:**

تعـد ألياف الصوف من الألياف الضعيفة نسبياً، ولكنها تتميز بقدرة عالية على الإمتداد (المط). وتبلغ قدرتها عل الشد (القوة اللازمة لقطع وحدة وزن لكل وحدة طول) ١ ــ ٢ جرام لكل دينيير وهي أقل من القطن الذي قيمة شده (٣ ــ ٦ جرام لكل دينيير)، أو النايلون الذي قيمة شده (٤ ــ ٩ جرام لكل دينيير). (واحد دينيير يساوي طولاً معيناً من الخيط وزنه جرام واحد). وتبلغ قيمة إستطالة التمزق في الصوف (٢٠ ــ ٥٠٪) من الطول الأصلي، معتمداً على نوعية الصوف، ويتميز الصوف كذلك بقدرته على امتصاص الطاقة المستعملة في شده، وذلك نظراً لقدرته على إعادة التشكل بعد زوال المؤثر عنه، حيث يعود إلى وضعه الأول. إن هذا المزيج من الصفات يمنح الصوف خواص مميزة مثل القدرة العالية على التخلص من التجعيد، ومقاومة الالتواء والاحتكاك وثبات القوام. والصوف له قدرة على امتصاص بخار الماء حيث يحتفظ بحوالي ١٥٪ من الرطوبة عند ظروف معتدلة (٦٥٪ رطوبة نسبية، ٧٠° فهرنهيت). وعند غمسه في الماء فإن مساحة القطاع العرضي من الليف تزداد بنسبة ٣٥٪. ونظراً لقدرته على امتصاص الرطوبة، فلقد أصبحت ألياف الصوف ذات أهمية في صناعة الأقمشة المستخدمة في صناعة الملابس.

ويمتاز الصوف كذلك بقدرته على مقاومة الأحماض الضعيفة والقوية، ولكنه يتأثر كثيراً بمفعول القلويات. وهو لا يتأثر من معظم المذيبات المستخدمة في عمليات التنظيف الجاف. وعند تعريضه طويلاً للحرارة أو أشعة الشمس فإنه

يميل للاصفرار ويفقد جزءاً من قوته. وهو عرضة لهجوم عثة الملابس والعفن الفطري، الذي يتكون عند زيادة نسبة الرطوبة في الصوف وارتفاع درجات الحرارة. والصوف ليس لدن حراري، وهو لا يذوب في درجات الحرارة العالية ولكنه يتفحم ويتكسر. وبينما يشتعل الصوف عند تعرضه المباشر للهب إلا أنه لا يساعد على اشتعال النيران، ولذا فهو يعتبر من الألياف التي لها قدرة معقولة على مقاومة خطر الحريق.

أما الخاصية البارزة لألياف الصوف فهي قدرتها على التلبد، ويعود ذلك إلى وجود الحراشيف على سطح الألياف حيث تتماسك هذه الحراشيف نتيجة احتكاك الألياف وخاصة في الماء. وتتميز هذه الحراشيف بمعامل احتكاك مختلف حسب الاتجاه، أي من القمة للقاعدة أو من القاعدة للقمة. ويعتبر «أثر الاحتكاك التفاضلي» بالاضافة إلى قدرة الألياف المبللة على المط والتقلص سبباً في تجمع هذه الألياف والتصاقها ببعضها، وذلك عند تعرضها للحركة الميكانيكية في وجود الحرارة والرطوبة. إن التصاق هذه الألياف ببعضها يغني عن عملية النسيج، لذا فإن هذه الطريقة تستخدم في صناعة اللباد. ومن ناحية أخرى فإن عملية التلبد تعد أحد عيوب الألياف والأنسجة الصوفية، وذلك لميلها للتلبد عند غسيلها وتنظيفها بالماء، لذا فلقد ظهرت طرق مختلفة لتخليص الصوف من هذه الخاصية، وبهدف مقاومة عملية التلبد والتقليل منها أو منعها. ومن أهم المعاملات المستخدمة في هذا السبيل ما يلي:

(أ) مقاومة التلبد بالتفاعلات الكيميائية:

١ ــ **عملية الأكسدة:** حيث يتم فيها أكسدة الصوف الجاف أو المبتل بواسطة الكلور أو البروم وكذلك باستخدام البرمنجنات وفوق الأكاسيد.

٢ ــ **عملية الحلمأة:** وذلك باستخدام القلويات في محاليل مائية أو كحولية وكذلك بعض أنواع الإنزيمات.

وتجدر الإشارة أن هذه التفاعلات الكيميائية التي تتم على سطح الألياف الصوفية تؤدي إلى تقليل كمية الحراشيف التي تحيط بهذه الألياف، ومن ثم تقلل من عملية التلبد.

(ب) مقاومة التلبد بالطرق الفيزيائية:

وتعتمد هذه الطريقة على تغليف الألياف الصوفية بطبقة رقيقة من النايلون مثلاً، بما يؤدي إلى إبطال قدرة الحراشيف على التلبد. وهناك العديد من المواد التي تستخدم في عمليات التغليف مثل أنواع النايلون أو البولي أميدات المختلفة وأفضل هذه الأنواع هو نايلون ٦/١٠ والذي يحضر من تفاعل سداسي ميثيلين ـ ثنائي الأمين مع ثنائي كلور حمض السيباسيك ـ هذا وتستخدم أيضاً ميلامين ـ فورمالدهيد والبلمرات الفينيلية والأكريليكية. وتعد هذه الوسيلة في مقاومة التلبد أفضل من المعاملات الكيميائية نظراً لأنها لا تؤثر في تركيبة الصف الكيميائي، فلا تفقده أياً من خواصه الفيزيائية المهمة أو تقلل منها. بالإضافة إلى أن هذه المعاملة تزيد من وزن الصوف الذي تمت معاملته بدلاً من إنقاصها كما يحدث في المعاملات الكيميائية.

*** الحـريـر:**

تبلغ قدرة الحرير على الشد (٣ ـ ٦ جرام/دينير). وألياف الحرير ليست لدناً حرارياً، ولها قدرة على الإحتفاظ بحوالي ½ ٩ من وزنها من الرطوبة، في الظروف المعتادة (في جو تبلغ نسبة الرطوبة فيه ٦٥٪)، وهذا يبلغ ثلاثة أضعاف قدرة النايلون. لذا فإن الحرير يعد أفضل من النايلون والألياف الاصطناعية الأخرى غير المحبة للماء من ناحية إستخدامه في أقمشة الكساء وصناعة الملابس. ولكن الحرير لا يتمتع بقدرة عالية على مقاومة أشعة الشمس عند التعرض الطويل لها. وهو أكثر مقاومة للعثة من الصوف ولكنه قابل للتأثر بها. وهو بشكل عام يتمتع بقدرة عالية على مقاومة الميكروبات، ولكنه قد يفقد لونه من مفعول فطر العفن. وهو لا يتميز بقدرة على مقاومة الأحماض كما هي الحال في الصوف بالإضافة لكونه شديد التأثر بالقلويات.

* القــطن:

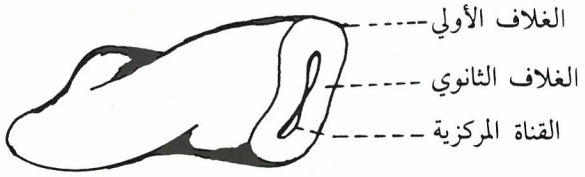
تتراوح قدرة القطن على الشد بين (٣ ــ ٦ جرام/دينير)، وتبلغ قوة القطن المبلول (١١٠ ــ ١٣٠٪) من القوة الجافة، وتبلغ استطالة التمزق (٣ ــ ٧٪) من طوله. وإذا قورن القطن بالصوف والحرير فإن له قدرة شد أعلى ولكنه هش نسبياً. وتعود قدرته العالية على امتصاص الطاقة إلى قوته وليس لقدرته على المط، والقطن لا يتميز بقدرة جيدة على استعادة وضعه بعد الإجهاد، والقطن البكر أو غير المعامل ضعيف القدرة على التخلص من الكرمشة أو التجعد. ولقد أمكن حديثاً ابتكار طرق مختلفة لمعالجة القطن من أجل منحه صفات خاصة كقدرته على عدم التجعد، وبالتالي عدم الحاجة إلى كي الملابس القطنية، وذلك باستخدام بعض المواد الكيميائية الراتنجية. وتتفاعل هذه المواد مع القطن لتكون روابطة متعارضة. ومن أمثلتها ثنائي ميثيلول إيثيلين اليوريا (DMEU)، وكذلك ثنائي هيدروكسي ــ ثنائي ميثيلول إيثيلين اليوريا (DHDMEU) بالإضافة إلى العديد من مشتقات الترايازون. وتجدر الإشارة إلى أن مثل هذه المعاملات التي تؤدي إلى مقاومة الكرمشة تؤدي أيضاً إلى تكسير جزئي للقطن وبالتالي إضعافه، وتقليل مقاومته للاحتكاك إلى درجة كبيرة. ومن أجل التغلب على هذه المشكلة فإن القطن حالياً يخلط مع ألياف صناعية وخاصة البولي إسترات، مثل: «الداكرون» و«الفورتريل» و«الكودل»، ثم يعامل هذا الخليط المعاملات اللازمة لمنحه القدرة على عدم الكرمشة، وبذلك أمكن التغلب على المشاكل التي تنجم عن معاملة القطن لوحده بمثل هذه المواد الكيميائية.

من هنا فلقد أصبح استخدام خليط من القطن والبولي إستر كثير الانتشار لما لذلك من فوائد مختلفة وكذلك للخواص الجيدة التي يتمتع بها هذا الخليط.

وهناك خاصية مميزة للقطن، وهي أن قوة خيوطه المبلولة أعلى من قوة الخيوط الجافة، وهذا ينسحب أيضاً على أليافه وأنسجته. وتبرز أهمية هذه الخاصية في الحالات التي يلزم فيها غسل الملابس القطنية، حيث أن عملية الغسيل هذه لا تؤثر كثيراً في قوته. ومثل هذه الخاصية تساعد على انتشار

استخدام الأقمشة القطنية في كل الأغراض التي تحتاج إلى غسيل متكرر مثل الملابس الداخلية وملاءات السرير والفوط والمناشف وغيرها كثير. وبالإضافة لذلك فإن القطن يمكن تعقيمه مما يسهل استخدامه في غرف العمليات الجراحية، وأغراض طبية أخرى.

يشتعل القطن بسهولة إذا ما تعرض للهب المباشر، وهو لايذوب بأثر الحرارة ولكنه يتفحم ويتكسر. وهناك معاملات خاصة يمكن إجراؤها فتكسب القطن قدرة على مقاومة اللهب، ومثل هذه المعاملة تستطيع مقاومة الغسيل في الماء والغسيل الجاف. وأكثر الكيماويات انتشاراً واستخداماً في هذا المجال هو رباعي هيدروكسي ميثيل كلوريد الفوسفونيوم (THPC)، وثلاثي ـ ١ ـ أزيريدينال أكسيد الفورسفين (APO).



رسـم يوضح شكل ليف القطن الناضج

*** الكتان والرامي:**

إن معظم الخواص التي ذكرت للقطن يمكن أن تنطبق على الكتان والرامي، وتتميز هذه الألياف بأنها أكثر انتظاماً من القطن. وأنها أكثر قوة وأقل قدرة على الاستطالة، ونظراً لارتفاع تكاليفهما فإن استخدامهما أقل من القطن في مجال الملابس ومجالات الصناعة المختلفة.

*** الألياف القاسية:**

إن ألياف قنب مانيليا، أو الأبق والسنسفيرية (وهي عشبة ذات أوراق سيفية الشكل وألياف متينة)، والسيزال، لها قوة على الشد مقدارها

(٤,٥، ٥، ٦,٥) جم/دينيير على التوالي. واستطالة التمزق لهذه الألياف تبلغ ٣٪. ويتميز الأبق بأن له أعلى نسبة من القوة إلى الوزن. لذا فإنه يصنع منه أقوى أنواع الحبال.

وهذه الألياف لها قطر ودينيير أعلى من الألياف الأخرى العادية مثل الصوف والقطن والريون. ويبلغ الدينيير للأبق (٣٠٠ ــ ٥٠٠) بينما السنسفيرية (٧٥ ــ ١٠٠)، وهذا يختلف عن الصوف والقطن حيث تبلغ قيمة الدنيبر لهما (٣ ــ ١٠).

ونظراً لكبر حجم هذه الألياف نجدها أكثر قوة وغلاظة، وهي لا تستخدم في صناعة الملابس والأغطية، بل يقتصر استخدامها على صناعة الحبال وما شاكلها. ولقد حلت في السنوات الأخيرة الألياف الصناعية محل هذه الألياف في العديد من الاستخدامات.

● **الألياف الاصطناعية: (Synthetic Fibers)**

وهي ألياف يتم تحضير مادتها الخام من مواد كيمائية تحضر في معظم الأحيان من البترول أو الغاز الطبيعي، لذا فإن العديد من هذه الألياف يعتبر مواد بتروكيماوية. ويمكن للألياف الاصطناعية أن تحل مشكلة الكساء عند الإنسان بعد أن أصبحت الألياف الطبيعية عاجزة عن ذلك نظراً لقلة مصادرها، مقارنة بالزيادة المضطردة في عدد سكان العالم.

ويتم إنتاج هذه الألياف عادة على شكل خيوط أو تيل، هذا ويؤثر شكل الناتج على خواصه الفيزيائية والكيميائية مثل معدل ومدى قدرته على امتصاص الأصباغ، ويلاحظ أن الخيوط تتمتع بدرجة أكبر من التوجيه والانتظام في الشكل.

ويختلف شكل المقطع العرضي للألياف الاصطناعية باختلاف طريقة الغزل المستخدمة، كالغزل بعد الإذابة أو الغزل الجاف والغزل المبتل، وكذلك على شكل الفتحات في المغزل المستخدم. هذا ويحضر أحياناً نفس النوع

من الألياف بأنواع مختلفة من المقاطع العرضية وذلك حسب الاستخدام المطلوب.

*** الألياف غير العضوية: (Inorganic Fibers)**

ألياف الزجاج: يتم إنتاج الألياف الزجاجية على شكل خيوط أو تيل وهي من أكثر الألياف الإصطناعية إنتاجاً، ولها أهمية خاصة حيث تستخدم في العزل الحراري والكهربائي، وصناعة الستائر المقاومة للاشتعال والأنسجة المستخدمة في تصفية المواد الكيميائية وكذلك الصفائح البلاستيكية. ويتمتع خيط الزجاج بقوة متانة عالية تبلغ (٥٠٠,٠٠٠ باوند/ بوصة مربعة)، وهذا يعادل قوة شد تبلغ (١٥ جم/دينير)[١]. وألياف الزجاج لها قوة على الامتداد لا تتجاوز (٣ ــ ٤٪) من طولها. ولقد أدت التطورات الحديثة في صناعة الألياف إلى النجاح في عمليات إنتاج الألياف المختلطة. لذا فإن لصق المطاط بالزجاج أدى إلى إنتاج خيوط ذات خواص محسنة، ويمكن استخدامها في إنتاج بعض الأنسجة الصناعية، وفي صناعة خيوط عجلات المطاط. ويمكن صباغة الألياف الزجاجية باستخدام الخضب في صباغة النسيج أو الخيوط. وتتمتع الألياف الزجاجية بقوة عالية سواء كانت جافة أو مبتلة، ودرجة انصهار مرتفعة وعدم قابلية للاحتراق، وثباتاً في الشكل، ومقاومة للكهرباء، وللمواد الكيميائية والعفن والحرارة والرطوبة وأشعة الشمس، مما يجعل استخدامها كثيراً ومستقبلها زاهراً.

*** ألياف المواد البنائية: (Fibers for Structural Composites)**

إن التطور السريع في تكنولوجيا الفضاء قد أدى إلى الحاجة لمواد بنائية جديدة ذات صفات محددة مثل الثقل النوعي المنخفض والقوة الهائلة والقدرة على مقاومة درجات الحرارة المرتفعةجداً. ولقد أمكن صناعة مثل هذه المواد وذلك بإنتاج مركبات من ألياف مقواة. وهناك أنواع عديدة من الألياف الزجاجية ذات الخواص المحسنة مثل الزجاج ــ س، قد تم إنتاجها وكذلك تم

(*) تعرف المتانة بأنها حمل التمزق / الكثافة الخيطية. أما الـ (Denier) فهو وزن ٩٠٠٠ متر من الألياف أو الغزل مقدراً بالجرامات.

إنتاج ألياف الكوارتز أو المرو. ومن أجل الحصول على خواص أفضل فلقد تم دراسة أنواع عديدة وغريبة من الألياف. ومن ضمن هذه الأنواع ألياف الكربون والجرافيت التي تم تحضيرها بالتكسير الحراري لخيوط الريون أو الإكريليك، وكذلك الألياف التي تم تحضيرها بتكثيف بخار كربيد السليكون أو البورون على سلك من التانجستن. وهناك أيضاً ألياف السفير ذات البلورة الواحدة والتي يتم تحضيرها بالسحب المستمر لبلورة النواة من مصهور الألومينا من خلال وسط ثابت الحرارة. وهناك أنواع أخرى من المواد المستخدمة في صناعة مثل هذه النوعية من الألياف مثل البيريليوم، نتريد البورون، كربيد البورون، ثنائي بوريد التيتانيوم، الخزف، والإشابات المعدنية، والشعيرات المكونة من نمو البلورة الوحيدة في الطور البخاري. ومن هنا فلقد أمكن صناعة ألياف تتمتع بخواص متميزة وطبيعي أن تكون تكاليف مثل هذه الألياف باهظة. هذا ويمكن تحمل مثل هذه النفقات الباهظة في إنتاج هذه الألياف نظراً لأن استخداماتها تكون في أمور خاصة جداً ومرتفعة التكاليف مثل الطائرات النفاثة ومركبات الفضاء.

*** الألياف المعدنية: (Metal Fibers)**

لقد تم تطوير العديد من الألياف المعدنية المصنوعة من أنواع مختلفة من الإشابات بقصد استخدامها على الأرض أو في الفضاء، ومثل هذه الألياف تعمل عادة بواسطة السحب المتتالي من خلال ثقوب دقيقة في أقراص من الماس أو التنجستون، بحيث يكون قطر هذه الألياف حوالي (٠٠٢, سم)، ولقد انتشر الآن استخدام الحبال المعدنية المصنوعة من الصلب في صناعة الإطارات في أوروبا، وذلك بهدف تقويتها، ولقد انتقل هذا أيضاً إلى صناعة الإطارات بأنواعها المختلفة في أميركا، ولقد تم ابتكار سلك دقيق جداً من الصلب الذي لا يصدأ وذلك بهدف تفريغ الشحنات الستاتيكية من قطع السجاد، ولقد أثبت هذا صلاحية ــ وذلك عند خلطه بكميات بسيطة جداً مع الأنواع الأخرى من الخيوط المستخدمة ــ في صناعة السجاد. وبالإضافة لهذا النوع من الألياف المعدنية الذي يؤدي دوراً محدداً عند استخدامه، فهناك ما يسمى أيضاً بالألياف المعدنية

والتي تصنع من لفائف معدنية دقيقة مع طبقات رقيقة من البلمر مثل السيلوفان والبولي إستر وأسيتات السيليلوز. ومثل هذا النوع من الألياف يستخدم في أغراض الزينة وذلك في الأربطة والأنسجةالمحبوكة والأقمشة المنسوجة.

* **الألياف العضوية المعدلة: (Regenerated Organic Fibers)**

ريون الفيزكوز: (Viscose Rayon)، تتم عملية تعديل الألياف القطنية، أو عملية الفيزكوز، من خلال الخطوات التالية:

١ ــ إذابة لب الخشب أو نسالة القطن في محلول هيدروكسيد الصوديوم لتكوين السليلوز القلوي.

٢ ــ ترك السليلوز القلوي لفترة في هذا المحلول وذلك لتقليل درجة البلمرة أي تكسير الروابط في جزيء السليلوز ــ إلى أقل درجة ممكنة لغزله بعد ذلك.

٣ ــ تكوين زانثات السليلوز وذلك بتفاعل السليلوز مع ثاني كبرتيد الكربون.

٤ ــ إذابة الزانثات في محلول مخفف من هيدروكسيد الصوديوم.

٥ ــ تخمير وتصفية محلول الزانثات ثم تخليصه من الهواء الذائب.

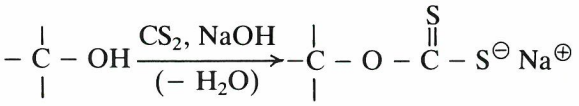
٦ ــ سحب الزانثات من خلال مغازل متعددة الفتحات إلى حمام التجميع والتعديل، وهذا الحمام هو محلول حمضي لأحد الأملاح المعدنية وبعدها يتم سحب الخيوط لإنتاج الأشكال المطلوبة.

٧ ــ غسل الخيوط المتكونة وتخليصها من الكبريت ثم تجفيفها.

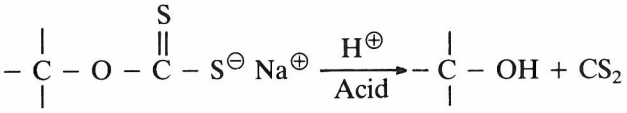
وينتج عن هذه المعاملات السليلوز المعدل على شكل خيوط أو ألياف أو رقائق والتي يمكن كسرها وتقطيعها إلى الأحجام المطلوبة.

ويختلف فيزكوز ريون السليلوز عن السليلوز الطبيعي أساساً في أن درجة البلمرة في الأول أقل كثيراً، وكذلك درجة التبلور، بالإضافة إلى أن الخلية فيه قد حدث لها تغيرات، وبديهي أن تكون مورفولوجيا ملامح الألياف الطبيعية قد تغيرت تماماً نتيجة لهذه المعاملة.

ويمكن تمثيل هذه المعاملات بالمعادلات الآتية:



سليلوز　　زانثات السليلوز



ريون الفيزكوز
(سليلوز معدل)

ريون الفيزكوز له قدرة على امتصاص الماء، حيث يمتص ما يقرب من ١٣٪ من وزنه، وذلك عند درجة رطوبة نسبية مقدارها ٦٥٪، ودرجة حرارة قدرها ٢٠°م. لذلك يمكن صباغته دون أية صعوبة باستخدام طرق مختلفة في الصباغة، (وهو لا يشكل أية مشاكل فيما يختص بتوليد كهربية ستاتيكية أو لراحة الجسم). وهناك نوع من الفيزكوز ذو قوة الشد العادية، الذي لا يشتمل على خواص مميزة، حيث تبلغ قوة الشد الجافة له (١,٥ ــ ٢,٦ جرام/دينير)، أما المبلولة فهي (٧, ــ ١,٨ جم/دينير). وتبلغ درجة الاستطالة للخيط الجاف (١٥ ــ ٣٠٪)، أما المبلول فتصل إلى (٢٠ ــ ٤٠٪). ويلاحظ أن الفيزكوز ينتفخ كثيراً في الماء، ولقد لوحظ أنه ينكمش نتيجة لعمليات غسله المتكررة. ورغم كل هذه المحاذير فلقد بقي الفيزكوز واحداً من أهم الألياف الاصطناعية.

ولقد حدث تحول كبير بالنسبة للفيزكوز مع بداية استخدامه في صناعة الإطارات المطاطية. ونظراً للصفات الخاصة التي تتطلبها مثل هذه الصناعة، فلقد تم إنتاج نوع جديد من الفيزكوز (ذي قوة الشد العالية) والذي تبلغ قوة شده (٣ ــ ٦ جرام/دينير). ولقد استطاع هذا النوع من الفيزكوز أن يحل محل القطن في هذه الصناعة.

وهناك تطور حديث ومهم في صناعة الريون. حدث بإنتاج الريـون ذي معامل الابتلال العالي. وفي هذا النوع حدث تطوير في الشكل البلوري الدقيق للجزيئات ليعطي زيادة واضحة في القسـوة عند درجـات الإجهاد البسيطة، سواء كان ذلك في الحالة الجافة أو المبتلة. ومثل هذه الألياف لها قدرة أعلى وميلٌ أقل للانتفاخ في الماء، بـالإضافة إلى أن لها درجة بلمرة أعلى، وأن مقطعها العرضي دائري الشكل. وتعود مقاومة هذا النوع للانكماش عند الغسيل إلى معامل ابتلاله العالي، الأمر الذي يجعله في هذه الصفة قريباً من القطن، ولقد حظي هذا النوع من الريون بقبول كبير وحاز انتشاراً واسعاً في الاستخدامات المختلفة، مما جعل مستقبله مضموناً لسنين طويلة.

*** ريون النحاس الأمونيومي: (Cuprammonium Rayon)**

يعرف هذا السليلوز المعدل أحياناً باسم الكوبرا (Cupra)، أو ريون بيمبرج (Bemberg Rayon). ويتم إنتاجه عن طريق إذابة السليلوز في محلول هيدروكسيد النحاس الأمونيومي ودفعه إلى حوض من الماء، ويتلو ذلك تقسيته في جو حمضـي. وتكون الألياف الناتجة عن هذه المعاملة شبيهة جداً من الناحية الكيميائية برون الفيزكوز. ولكنها ذات مقطع عرضي دائري، ويمكن أن ينتج منها ألياف رفيعة جداً. ويحتل هذاالنوع من الريون مكانة ضئيلة بالمقارنة مع ريون الفيزكوز، ولكنه لا زال ينتج لاستخدامه في مجالات متعددة مثـل الملابس المنسوجة والمشغولة، وأقمشة الزينة وفي صناعة التنجيد.

$$(C_6H_{10}O_5)x + Cu(OH)_2 + NH_3 + H_2O \rightarrow \text{Solution of Cellulose} \quad (1)$$

سيليلوز — محلول السليلوز

$$\text{Cellulose Solution} + NaOH\ (5\%) \rightarrow \text{Partly coagulated Cellulose} \quad (2)$$

سليلوز متجمع جزئياً

$$\text{Partly coagulated Cellulose} + H_2SO_4\ (1^1/_2\%) \rightarrow (C_6H_{10}O_5)x \quad (3)$$

ريون النحاس الأمونيومي

* **ألياف الاشتقاق: (Derivative Fibers)**

أسيتات السليلوز: (Cellulose Acetate)، تعتبر أسيتات السليلوز من أكثر أنواع الألياف الإصطناعية استهلاكاً، وهي تحضر حسب الخطوات التالية:

١ ــ يتم أستلة لب الخشب أو نسالة القطن عن طريق غمسها في حمض الخل الثلجي.

٢ ــ تكوين ثلاثي أسيتات السيليلوز، وذلك عن طريق تفاعلها مع بلا ماء حمض الخل في وجود حفاز حمضي.

٣ ــ حلمأة ثلاثي الأسيتات في حمض الخل.

٤ ــ ترسيب الأسيتات الثانوي المتكون في الماء.

٥ ــ غسل وتجفيف الرقائق المتكونة.

وتمثل المعادلة التالية كيفية تحضير أسيتات السيليلوز

$$[C_6H_7O_2 \cdot (OH)_3]_x + 3x(CH_3CO)_2O \longrightarrow$$

سليلوز — بلا ماء حمض الخل

$$[C_6H_7O_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3]x + 3xCH_3COOH$$

أسيتات السليلوز — حمض الخل

وتبلغ درجة الإحلال في الأسيتات الثانوي حوالي ٢,٣ بالمقارنة إلى درجة الإحلال النظرية والتي تبلغ ٣. ويذاب هذا الأسيتات في الأسيتون وذلك لتكوين سائل الغـزل الذي يمرر في المغزل إلى أسفل ليمر على عمود من الهواء الساخن حيث يتم التبخير السريع للأسيتون فتتكون الألياف بذلك تحت قوة الجاذبية. ويمكن إنتاج الألياف المستمرة أو الألياف ذات التيلة المحددة.

وتعتبـر هـذه الأسيتـات السلف الأول لـلألياـف التي لا تحب المـاء (الهيدروفوبية) وذلك نظراً لكونها لدناً حرارياً، وتتميز بملمس أكثر حيوية من شبيهه الفيزكوز. وتقف الأسيتات على الخط الفاصل بين الألياف المحبة للماء

(الهيدروفيلك) والألياف التي لا تحب الماء (الهيدروفوبيك)، حيث انها تمتص فقط ٦٪ تحت ظروف معتمدة، وهي ألياف غير قوية. والأنواع العادية لها قوة شد جافة تبلغ (١,٣ ــ ١,٥ جرام/دينيير) وقوة شد مبتلة تتراوح بين (٠,٨ ــ ١,٢ جرام/دينير). وتبلغ درجة امتدادها القصوى ٥٠٪ في حالتها الجافة وكذلك ٤٠٪ في الحالة المبتلة.

وتقترب الأسيتات من الصوف في بعض خواصها الميكانيكية، حيث تتميز بقدرة عالية على التخلص من الكرمشة. وهي لا يمكن صبغها بالطرق الإعتيادية، ولكن أمكن ابتكار نوع خاص من الأصباغ لاستخدامه في عملية صباغتها، ويعرف هذا النوع بالأصباغ المنتشرة (Dispersed dyes)، وهذه الصباغة تعطي ألواناً تكون عرضة للتأثر بالعوامل الجوية، الأمر الذي أدى إلى ابتكار تقنية جديدة لصباغتها تعرف بصباغة الدمام (Dope-dyeing)، حيث يتم وضع المادة الملونة في حوض الغزل. وتعاني الأسيتات من عدة نقاط ضعف بسيطة منها أنها تذوب في الأسيتون، وتكون شحنات كهربية ستاتيكية ولها درجة ليونة منخفضة، ولكنها في نفس الوقت تتمتع بمزايامتعددة تجب هذه المساوىء. ونظراً لأنها قليلة التكاليف فسوف تبقى ذات أهمية كبيرة في مجال الكساء. بالإضافة إلى أن كميات كبيرة منها تستخدم في صناعة مصفاة (فلتر) السجائر.

*** ثلاثي أسيتات السيليلوز: (Cellulose Triacetate)**

تتميز ألياف ثلاثي أسيتات السليلوز بأنها غير محبة للماء بدرجة كبيرة، وهي في ذلك تفوق الأسيتات العادية، بالإضافة إلى أن درجة حرارة تليفها أعلى. لذا فإن لها خاصية ثبات الشكل التي تتميز بها الألياف الأخرى غير المحبة للماء أو (الهيدروفوبية) مثل البولي أميد والأكريليك والبولي إستر، مع أنها أرخص كثيراً في تكاليف إنتاجها. ويمكن أن تصبغ بنفس الأصباغ المستخدمة في الأسيتات العادية. وتتميز هذه الألياف بأنها لا تتأثر بالغسيل، وأنه يمكن تثنيتها بشكل دائم. كما يمكن كيها عند درجات حرارة أعلى. ويعتبر تحملها لعمليات الغسيل والاستعمال مرضياً تماماً، رغم أنها لا تبلغ مستوى البولي إستر في هذا المجال.

● الألياف الاصطناعية العضوية: (Organic Synthetic Fibers)

١ ـ ألياف البولي أميد: (Polyamide Fibers)

تتكون ألياف البولي أميد، أو النايلون من وحدات متشابهة أو مختلفة تربطها ببعضها البعض روابط أميدية أو بيبتيدية. ولقد كان النايلون ٦/٦(*) هو أول أنواع هذه الألياف التي لاقت نجاحاً في استخدامها. ويحضر هذا النايلون من تفاعل سداسي ميثلين ثنائي أميد مع حمض الأديبيك. ويصهر الناتج ويغزل على شكل خيوط مستمرة ويشكل على الساخن أو البارد. وتبلغ درجة الشد في هذا النايلون حينما يكون شديد الإنتظام (٦ ـ ٩ جم/دنيير)، بالإضافة إلى أن له قدرة عالية على المط، ومعاملاً منخفضاً عند الإجهاد المنخفض، وخاصية المرونة فيه جيدة، رغم أن الإرتداد إلى وضعه الطبيعي بعد الإجهاد الكبير يأخذ وقتاً كبيراً. وتبلغ درجة إنصهاره ٢٦٤°م. وهو لا يتأثر بالقلويات ولكنه يتكسر بالأحماض، ويمتص ٤٪ من وزنه من الرطوبة عند درجة الرطوبة النسبية ٦٥٪، ودرجة الحرارة ٢٠°م. ويتميز هذا النايلون بقوة عالية وقدرة كبيرة على امتصاص الطاقة، مما أكسبه أهمية صناعية وجعله مناسباً للعديد من الاستخدامات العسكرية. ولقد أكسبه طول خيوطه صفة مناسبة لإستخدامه في صناعة جوارب السيدات حيث حل محل الحرير، وهو يستخدم كذلك في حبال الإطارات والسجاد وقماش التفتة والمركزيت (قماش رقيق مشبك)، وملابس النساء الداخلية. إن الناتج الخام من نايلون ٦/٦ يصنع بحيث يكون ذو تيلة أقل انتظاماً، لذا فإن قوة شده تكون أيضاً قليلة، ويمكن أن يجعد بعدة طرق، وهو يخلط مع الألياف الأخرى ويغزل مع القطن أو الصوف. ولا يملأ فراغاً كثيراً مثل باقي الألياف الأخرى، رغم أن وزنه النوعي يبلغ

(*) يلاحظ أن الرقم الذي يتلو كلمة نايلون يشير إلى عدد ذرات الكربون الموجودة في كل مكون من مكوناته. لذا نجد أن نايلون ٦/٦ يتكون من وحدتين هما سداسي ميثيلين ثنائي أمين وكذلك حمض الأديبيك. ويحتوي جزيء كل منهما على ٦ ذرات كربون. أما نايلون ٦ مثلاً فنجده يتكون من بلمرة الكابرولاكتام فقط، والذي يحتوي على ٦ ذرات كربون. أما نايلون ١٠/٦، فيتكون من بلمرة وحدتين إحداها بها ١٠ ذرات من الكربون، الأخرى بها ٦ ذرات من الكربون، وهكذا باقي أنواع الأخرى.

(١٠١٤)، وذلك لأن له مقطع عرضي دائري مميز للألياف التي يتم غزلها وهي في حالة الإنصهار. هذا ويمكن أن يتم التحكم في شكل المقطع العرضي للألياف بحيث ينتج أفضل الخيوط المستخدمة في صناعة الجساد.

ويمكن تحضير المواد الأولية المستخدمة في صناعة هذا النايلون كما يلي:

(أ) تحضير سداسي ميثيلين ثنائي أمين:

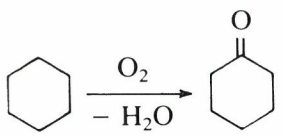
$$CH_2 = CH - CH = CH_2 \xrightarrow{Cl_2} \underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2} - CH = CH - \underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2} \xrightarrow[-\ 2NaCl]{2NaCN}$$

بوتاداين — ١،٤ ـ ثنائي كلور ـ بوتين ـ ٢

$$\underset{\underset{CN}{|}}{CH_2} - CH = CH - \underset{\underset{CN}{|}}{CH_2} \xrightarrow[H_2/catalyst]{\text{اختزال}} H_2N - (CH_2)_6 - NH_2$$

١،٤ ـ ثنائي سيانو ـ بوتين ـ ٢ — سداسي ميثيلين ـ ثنائي أمين

(ب) تحضير حمض الأدبيك



$$\xrightarrow[-\ H_2O]{O_2} \qquad \xrightarrow{3/2\ O_2} HOOC - (CH_2)_4 - COOH$$

هكسان حلقي — هكسانون حلقي — حمض أديبيك

(ج) تحضير نايلون ٦٦

$$n\ HOOC - (CH_2)_4 - COOH + n\ H_2N - (CH_2)_6 - NH_2 \xrightarrow{280^\circ}$$

$$[\overset{\overset{O}{\|}}{C} - (CH_2)_4 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - \underset{\underset{H}{|}}{N} - (CH_2)_6 - \underset{\underset{H}{|}}{N} -]_n$$

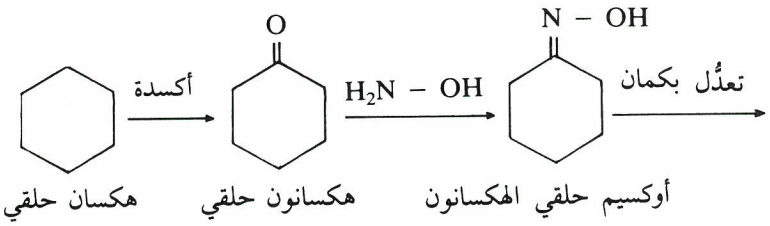
نايلون ٦/٦

وهناك نوع آخر من البولي أميد الذي أنتج في ألمانيا وهو نايلون ٦ والذي يعرف بالبرلون، ويعتبر واحد من أهم أنواع النايلون وأكثرها استخداماً. ويحضر هذا النايلون من بلمرة الكابرولاكتام، حيث يتم تحويله إلى حمض أمينوكابرويك الذي يتبلمر إلى نايلون ٦. وتجدر الإشارة إلى أن تكاليف إنتاج هذا النايلون أقل من تكاليف إنتاج النايلون ٦/٦.

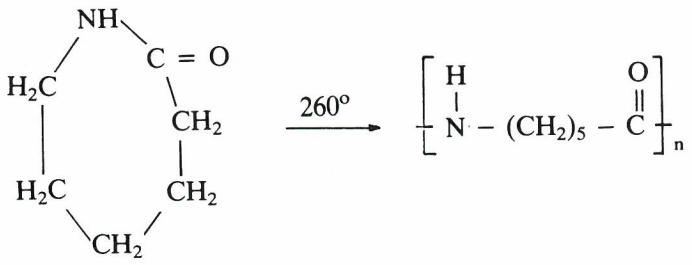
وتبلغ درجة إنصهاره ٢٢٣°س، ولكن صفاته الكيميائية والفيزيائية الأخرى

كثيرة الشبه بنايلون ٦/٦. ويتم إنتاج هذا النايلون في العديد من المصانع الأميركية والأوروبية، وله استخدامات كثيرة ناجحة، تتراوح بين صناعة الملابس وصناعة حبال الإطارات.

ويتم تحضير نايلون ٦ حسب المعادلات التالية:

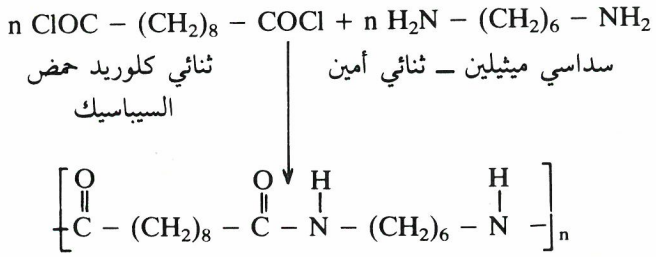


هكسان حلقي — هكسانون حلقي — أوكسيم حلقي الهكسانون



كابرولكتام — نايلون ٦

وهناك أنواع أخرى كثيرة من النايلون والتي بدأ استخدامها في العديد من الأغراض المختلفة. ومثال ذلك نـايلون ١٠/٦ والذي يتكـون من تكاثف سداسي ميثيلين ثنائي أمين وثنائي كلوريد حمض السيباسيك، ويستخدم في إنتاج الألياف الخشنة. وكذلك في معاملات الصوف لمنعه من التجعد. ويحضر هذا النايلون حسب التفاعلات التالية:

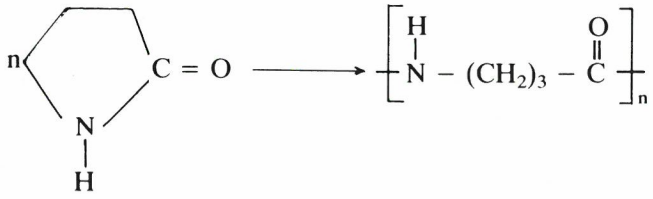


ثنائي كلوريد حمض السيباسيك — سداسي ميثيلين ــ ثنائي أمين

نايلون ١٠/٦

وهناك أيضاً نايلون ٧ ونايلون ٩، وهما ينتجان في الاتحاد السوفياتي، ونايلون ١١ وينتج في فرنسا وإيطاليا والبرازيل، ونايلون ٩/١ وينتج في اليابان.

أما النايلون ٤ والذي يتكون من بلمرة ٢ ــ بيروليدون، فقد تم ظهوره للسوق عام ١٩٧٠ ويتميز عن باقي أنواع النايلون في قدرته على الاحتفاظ بنسبة عالية من الرطوبة تبلغ ٩٪، وكذلك إمكانية صباغته بالأصباغ المستخدمة للألياف القطنية.



٢ ــ بيريليدون　　نايلون ٤

أما النومكس (Nomex) فهو بولي أميد أروماتي خالص، ويعتقد بأنه يحضر من بلمرة ميتا ــ فينيلين ــ أيزوفثال أميد. وهذا النايلون يحضر على شكل تيلة محدودة الطول أو في ألياف طويلة. وهو لا ينصهر ويشتعل بصعوبة مكوناً مادة فحمية عند درجة حرارة أعلى من ٣٧٠°م. لذا فإن قدرته العالية على الثبات الحراري، وقوته الكبيرة، ومقاومته للاحتكاك والانحناء وعدم تأثره بالمواد الكيميائية أضفت عليه أهمية كبيرة نظراً لإمكانية استخدامه في المصافي والملابس الواقية من النيران، وكذلك في الأقمشة المستخدمة داخل الطائرات.

وهناك نوع جديد أيضاً من البولي أميد يسمى كيانا (Qiana)، وهو عبارة عن بولي أميد لا حلقي، وله جميع الخواص المتميزة التي للحرير بالإضافة إلى كل خواص نايلون ٦/٦.

٢ ــ ألياف الأكريليك: (Acrylic Fibers)

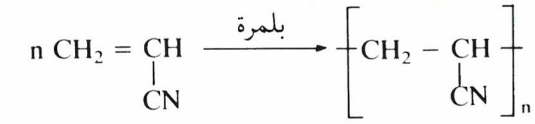
يعتبر نيتريل الأكريليك (أكريلونيتريل) أساساً لإنتاج معظم أنواع ألياف الأكريليك التي أصبحت تحضر بكميات كبيرة. وتحضر ألياف الأكريليك على

شكل تيلة بواسطة (الغزل الجاف)، وذلك بدفع البلمر الذائب في فتحات صغيرة وإمرار الخيوط الناتجة في غرفة محماة لتبخير المذيب، وهناك أيضاً (الغزل المبلل) وذلك بدفع البلمر الذائب في الفتحات الصغيرة ثم إمراره في حمام تجميع. وهناك العديد من المذيبات التي تستخدم في هذا المضمار، والتي من أهمها ثنائي ميثيل فورماميد. ويعتبر الأورلون (Orlon) الذي تنتجه شركة دو بونت الأميركية (Dupont) واحداً من أهم أمثلة هذه العائلة، حيث كان يصنع بشكل أساسي من بلمر الأكريلونتريل، ولكن دخلت بعض التعديلات على صناعته، وذلك نتيجة لبعض الصعوبات في الصباغة، فأصبح الآن يتكون من بلمر الأكريلونتريل بنسبة ٨٥٪ بالإضافة إلى بلمر آخر. وهذا البلمر الآخر يعتبر من أسرار صناعة الأورلون وأمثاله. ومن الأمثلة المعروفة لهذا البلمر الإضافي (ڤينيل البريدين) و(ميثيل ميتاكريلات)، وهناك أيضاً بلمر الزفران (Zefran) الذي يختلف عن الأكريلات الأخرى من حيث أنه يشار إليه باسم «أشابه النتريل»، ويتميز هذا البلمر بقوة شد عالية جداً تبلغ (٣,٣ ــ ٤,٢ جرام/دينير) مقارنة بقيمة الشد في ألياف الأكريليك الأخرى والتي تبلغ (٢ ــ ٣ جرام /دنيير). وبالإضافة إلى أن لهذا البلمر خواص مميزة بصباغته. أما في ألمانيا فينتج من هذه العائلة ألياف الدرالون (Dralon) من شركة باير، وفي انجلترا ألياف الكورتل (Courtelle). وألياف الإكريليك غير محبة للماء وقدرتها على امتصاصه تتراوح بين (١,٥ ــ ٢,٥٪). هذا ويتميز هذا البلمر بقدرة عالية على ملء حيز كبير، سواء كان لوحده أو كان مختلطاً مع نوع آخر من الألياف. وألياف الأكريليك لا تكون قشوراً على سطحها لذا فهي مناسبة لعمل المنسوجات المشغولة أو المنسوجة. وهناك خلطة من ألياف الإكريليك التي تشبه الصوف إلى حد كبير وتصلح لصناعة السترات الصوفية الغليظة، بالإضافة إلى أن لها استخداماً واسعاً في مجال صناعة البطانيات والسجاد.

ويحضر البولي أكريلونتريل على النحو التالي:

$$HC \equiv CH + HCN \longrightarrow CH_2 = CH - CN$$

سيانيد الهيدروجين أسيتيلين — سيانيد الڤينيل (أكريلو نتريل)



بولي أكريلونتريل

٣ ـ ألياف الأكريليك المعدلة : (Modacrylics)

يطلق هذا الاسم العام على الياف التي تتكون من الأكريلونتريل بنسبة تتراوح بين (٣٥ ـ ٨٥٪)، ولقد تبنى هذا الإسم لجنة التجارة الفيدرالية في الولايات المتحدة. وهناك نوعان فقط من هذه الفصيلة تنتج في الولايات المتحدة وهما داينل (Dynel)، وهو خليط من الأكريلونتريل وكلوريد الڤنيل بنسبة(٤٠/٦٠)، أما الفيرل (Verel) فهو يتكون من الأكريلونتريل وكلوريد الڤينيلدين. ويتميز الداينل وهو أول مثال لهذه النوعية من الألياف، بقوة شد تبلغ (٣,٥ جرام/دنير)، بالإضافة إلى قدرة منخفضة على امتصاص الماء (٠,٤٪ في الظروف المعتمدة)، وكذلك درجة لين منخفضة. وكلا النوعين السابقين يتميزان بمقاومتهما للاحتراق وكذلك للمواد الكيميائية. ويمكن صباغتهما بالأصباغ المنتشرة بدون استخدام وسائط مساعدة، هذا ويمكن كذلك استخدام الأصباغ الكاتيونية. ولقد استخدمت هذه الألياف في صناعة الأقمشة المستخدمة للعمال والسجاد والفرو الصناعي، والأقمشة المقاومة للاشتعال والمستخدمة في صناعة الملابس الفضفاضة. هذا ويكثر استخدام الداينل في صناعة الأقمشة الخشنة الشبيهة بالخيش.

٤ ـ ألياف البولي ڤينيل : (Polyvinyl Fibers)

لقد تم تطوير عدد كبير من ألياف البولي ڤينيل في كل من الولايات المتحدة وأوروبا واليابان، ومعظمها يعتمد في تركيبه على بلمر كلوريد الڤينيل. ورغم كثرة عددها، إلا أن عدداً محدوداً منها فقط هو الذي تجاوز المراحل التجريبية وخرج إلى حيز الإنتاج الفعلي والاستخدام الصناعي، وذلك نتيجة لبعض العيوب في خواصه، مثل ضعف الألياف وقلة تماسك شكله وانخفاض

درجة لينه. ومن أنواع ألياف هاليد الفينيل المستخدمة حالياً الروفيل (Rhovyl) الفرنسي والبي. سي. (Pe.ce.) الألماني والفينيون إتش. اتش. (Vinyon H.H.) الذي يتكون من كلوريد الڤينيل، ومثينيل الأسيتات بنسبة (١٤/٨٦)، وهو الوحيد من هذه النوعية من البلمرات الذي لا يزال يستخدم في الولايات المتحدة.

وتختلف الصورة تماماً إذاما انتقلنا إلى بلمر كحول الڤينيل، الذي تم تطويره في اليابان، وتجدر الإشارة إلى أن هذا البلمر قابل للذوبان في الماء، ويمكن جعل هذه البلمرات غير قابلة للذوبان وذلك بتفاعلها مع الفورمالدهيد. ويمكن تحضير ألياف لها قوة شد تصل إلى (٩ جرام/دينير) ومقاومة جيدة للاحتكاك. ولكن الإستطالة المطلقة لهذه الألياف منخفضة نوعاً ما حيث تبلغ (١٠ ــ ٢٠٪). وتبلغ درجة الانصهار (٢١٠ ــ ٢٣٢°س). ويمكن صباغة هذه الألياف صباغة ممتازة وثابتة باستخدام أصباغ الأحواض. هذا وتشبه تيلة هذه الألياف مثيلتها في القطن من حيث ملمسها، أما الخيوط فتشبه ملمس خيوط الحرير.

يحضر كلوريد البولي ڤينيل على النحو التالي:

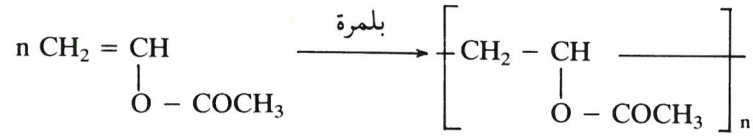
$$HC \equiv CH + HCl \longrightarrow CH_2 = CH - Cl$$

أسيتيلين — كلوريد الڤينيل

$$n\,CH_2 = \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}} \xrightarrow{\text{بلمرة}} \left[CH_2 - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} \right]_n$$

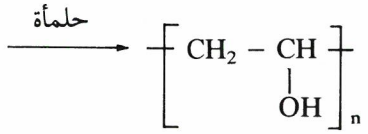
كلوريد البولي ڤينيل

أما كحول البولي ڤينيل فلا يحضر من وحدته البنائية وهي كحول الڤينيل، وذلك بسبب عدم ثبات الأخير. لذا فإنه يحضر من بلمرة أسيتات الڤينيل ثم حلمأة الناتج.



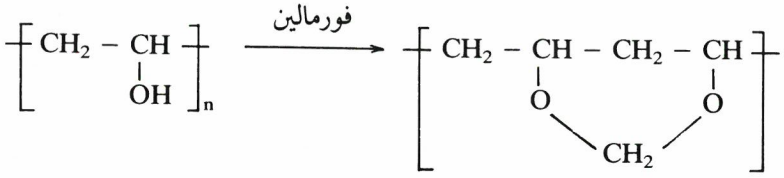
أسيتات الڤينيل

أسيتات البولي ڤينيل



كحول البولي ڤينيل

وتتم معاملة كحول البولي ڤينيل بالفورمالدهيد لينتج ما يسمى بالڤينيلون، الذي لا يذوب في الماء.



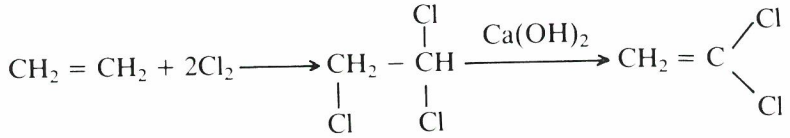
ڤينيلون

٥ ـ ألياف البولي ڤينيليدين: (Polyvinylidene Fibers)

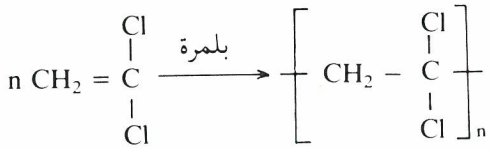
هناك أنواع عديدة من الألياف التي تعتمد في صناعتها على كلوريد الفينيلدين والتي تحتوي على نسبة بسيطة من كلوريد الڤينيل. والذي تنبع أهمية إضافته من أنه يضفي خواصّ كيميائية وفيزيائية مناسبة إلى هذا البلمر. ويذكر أن كمية الإنتاج من هذه النوعية من الألياف محدودة، ومن أنواعها الساران (Saran)، والروفانا (Rovana) الـذين ينتجان في الولايات المتحدة، ويتميزان بقلة قابليتهما لامتصاص الماء، وقدرتهما على مقاومة المواد الكيميائية، بالإضافة إلى قوتهما النسبية (٢,٥ جرام/دينير). ويتركز الاستخدام الرئيسي لهما في صناعة

الألياف التي تستخدم في صناعة غطاء المقاعد في وسائل النقل، وستائر النوافذ وصناعة السجاد وغيرها. وتجدر الإشارة إلى أن صباغة هذه الألياف عملية صعبة.

ويتم تحضير بلمر بولي كلوريد الفينيلدين على النحو التالي:



إيثين — ١،١،٢ ـ ثلاثي كلوريد الإيثان — كلوريد الفينيلدين



٦ ـ ألياف البولي إستر: (Polyester Fibers)

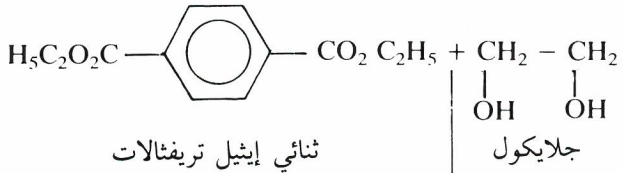
لقد تم تطوير أول مثال من هذه الألياف في انجلترا عام ١٩٤١، وظهرت أول براءة اختراع خاصة بهذه الألياف في الولايات المتحدة عام ١٩٤٦، وكانت تخص ألياف البولي إستر المعروفة باسم (داكرون (Dacron). وهي تتكون من تيريفثالات البولي إيثيلين والتي تتكون من الأسترة المباشرة لجلايكول الإيثيلين، أو بالتبادل الإستري المحفز بين جلايكول الإيثيلين وثنائي ميثيل التريفثالات. ويتم غزل هذه الألياف في حالتها المنصهرة ثم تسحب عند درجة حرارة عالية. وتبلغ درجة انصهارها ٢٦٤°م وقدرتها على امتصاص الرطوبة عند الظروف المعتمدة ٠,٤٪. ويتم إنتاجها على شكل خيوط أو نسالة أو تيل. وتبلغ قوة الشد في هذه التيل من (٢,٢ ـ ٤ جرام/دينير) وذلك سواء كانت مبتلة أو جافة.

ويمكن أن تصل قوة الشد هذه إلى (٩,٥ جرام/دينيير) في أنواع معينة من الخيوط المتصلة. وأهم خواص هذه الألياف هي المرونة العالية في الحالة المبلولة، وعند مزجها مع الصوف فإن البولي إستر يضيف ميزات مهمة مثل عدم الكرمشة والتخلص من التجاعيد، ويصبح المزيج هذا فيما يتعلق بهذه الخواص أفضل من الصوف الخالص. وعند خلط البولي إستر مع القطن أو الريون فإن النسيج الناتج عن ذلك لا يحتاج إلى الكي (Durable Press)، ولا يحتاج إلى جهد كبير في العناية به (Minimum-Care). ومثل هذه الصفات حظيت بنجاح كبير عند المستهلكين. وخلافاً لمثيلها من الأنسجة القطنية التي لا تحتاج إلى كي، فإن خليط البولي استر والقطن لا يعاني من قلة قوته أو انخفاض مقاومته للاحتكاك، وبدلاً من ذلك فإن البولي إستر يضفي تحسينات إلى خواص النسيج الداخل في تركيبه.

ولقد أمكن حل المشاكل المتعلقة بقابلية البولي إستر للتقشر، أو تكوين الكهربية الساكنة، والصباغة التي تتميز بها كل الألياف الهيدروفوبية. ويمكن القول إن دخول هذه الألياف في صناعة أقمشة الكساء تعتبر فجراً جديداً في صناعة النسيج. إن خيوط البولي استر المتصلة لاقت نجاحاً في العديد من الصناعات.

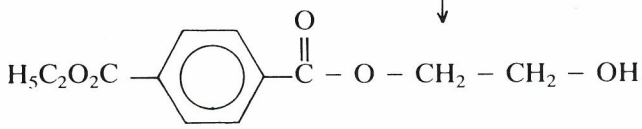
ولقد دلت الخبرات الحديثة على نجاح استخدامه في صناعة حبال الإطارات، مما يجعلها مرشحة لتحل محل خيوط النايلون في هذا المجال المهم. ويتم إنتاج هذا البولي إستر في الكثير من بلدان العالم نظراً لأهميته، ويعرف في ألمانيا باسم (التريفيرا)، وفي فرنسا باسم (ترجال)، وفي انجلترا باسم (تيريلين)، وفي إيطاليا (تريتال) وهكذا.

ويمكن تحضير الداكرون، وهو أحد أنواع البولي إستر، على النحو التالي:



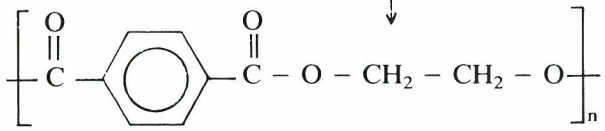
ثنائي إيثيل تريفثالات

جلايكول



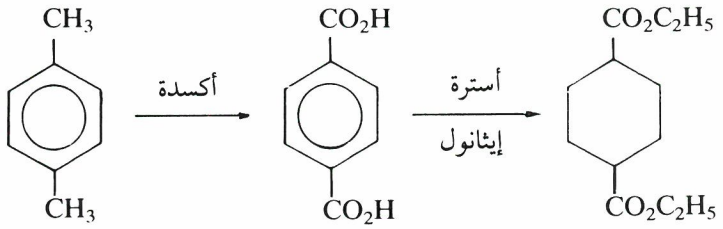
جلايكول التريفثالات

بلمرة



داكرون

هذا ويمكن تحضير إستر التريفثاليك كما يلي:

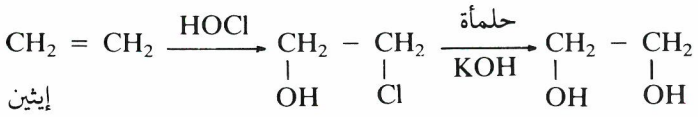


بارا ــ زايلين

حمض تريفثاليك

ثنائي إيثل التريفثاليك

أما الجلايكول فيتم تحضيره على النحو التالي:



إيثين

جلايكول

٧ ـ ألياف البولي أوليفين: (Polyolefin Fibers)

لم يلاقِ (البولي إيثيلين) ذو الكثافة المنخفضة نجاحاً ملموساً في مجال صناعة الألياف، حيث إن الألياف الناتجة كانت ضعيفة ولا يمكن صباغتها، ولها درجة إنصهار منخفضة، وضعيفة المقاومة لضوء الشمس. ثم اختلفت الصورة إلى حد كبير مع ظهور البولي إيثيلين ذي الكثافة العالية، والذي يحضر عند ضغط منخفض باستخدام الحفاز. فزادت إحتمالات استخدام البولي إيثيلين في صناعة الألياف، ولكنها كانت زيادة محدودة في صناعة ألياف على شكل خيوط أحادية. ويمكن إنتاج هذه الخيوط بألوان مختلفة، وقدرة عالية أو منخفضة على الانكماش الحراري. هذا وتعتبر حرارة لينة المنخفضة، وملمسه الشمعي، عاملين مؤثرين في عدم استخدامه في إنتاج أنسجة الكساء. لكن مقاومته الكبيرة لفعل الكيماويات ورخص تكاليف إنتاجه شجع استخدامه في مجالات محدودة ومتخصصة.

ولم يكن (البولي بروبلين) أفضل حالاً من البولي إيثيلين في مجال الاستخدام في صناعة الألياف، إلى أن تمكن العالمان زيجلر الألماني وناتا الإيطالي من اكتشاف الحفاز الخاص ببلمرة البروبلين، ليكون نوعاً خاصاً من البلمر ذي التنظيم النوعي، والمعروف باسم البولي بروبيلين ذي النظام المتماثل (Isotactic Polypropylene)، والذي تكون فيه جميع مجموعات الميثيل على ناحية واحدة، والذي أمكن صناعة ألياف منه تتميز بدرجة انصهار عالية وقوة كبيرة. ونظراً لرخص تكاليف إنتاج البولي بروبيلين، فلقد اهتم الصناعيون وخاصة في الولايات المتحدة بإنتاج الألياف والأفلام منه، وقاموا ببذل مجهود خارق ورصدوا مبالغ طائلة لإنتاج بولي بروبيلين ذي نظام متماثل، وذلك بهدف تحويله إلى الألياف والأفلام. وهناك العديد من المصانع الأميركية التي تنتج هذه الألياف على أشكال مختلفة وفي صور متعددة. ولقد استخدمت هذه الألياف في صناعة الحبال الرفيعة والغليظة، وأنسجة البطانيات، وأغطية مقاعد السيارات، وكذلك في صناعة السجاد.

إن ثقله النوعي المنخفض (٠,٩٠) يعد ميزة في العديد من الاستخدامات البحرية، وإذا أخذ في الاعتبار أيضاً قلة تكاليف إنتاجه، فإن هذا يجعله جذاباً في استخدامه في صناعة الأنسجة الرخيصة. وتبلغ قوة الشد في الألياف التجارية

(٤,٥ ــ ٨ جرام/دينيير) بالنسبة للألياف المتعددة، وكذلك (٣ ــ ٦ جرام/دينيير) للتيلة والنسالة.

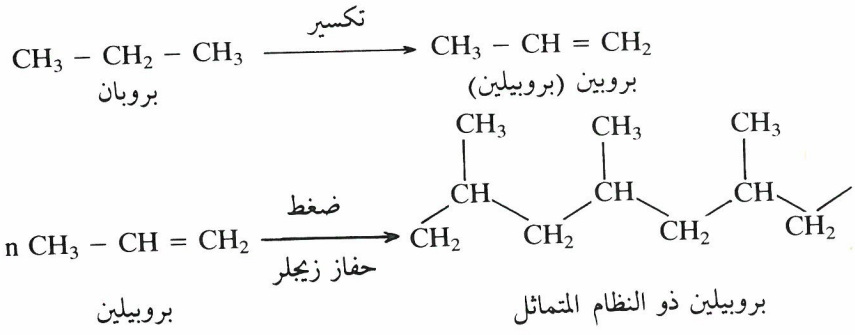
ولهذه الألياف قدرة على استعادة شكلها الطبيعي بعد زوال المؤثر عنها، وذلك عند درجات الحرارة العادية.

وتجدر ملاحظة أن مثل هذه الخواص تقل مع ارتفاع درجات الحرارة، وأن هذا النوع من البولي بروبيلين يذوب عند ١٦٥°م، وأنه ينكمش بمقدار ٤٪ عند درجة حرارة ١٠٠°م. ويعتمد مستقبل البولي بوربيلين في استخدامه في صناعة النسيج على عاملين هما:

١ ــ إمكانية احتفاظه بخواصه الميكانيكية الجيدة بعد إجراء التعديل اللازم عليه، بهدف التمكن من صباغته.

٢ ــ الدور الذي تلعبه درجتا انصهاره، ولينه المنخفضتين نسبياً، وأثر ذلك في استخداماته المختلفة.

يتم تحضير البولي بروبيلين ذي النظام المتماثل على النحو التالي:

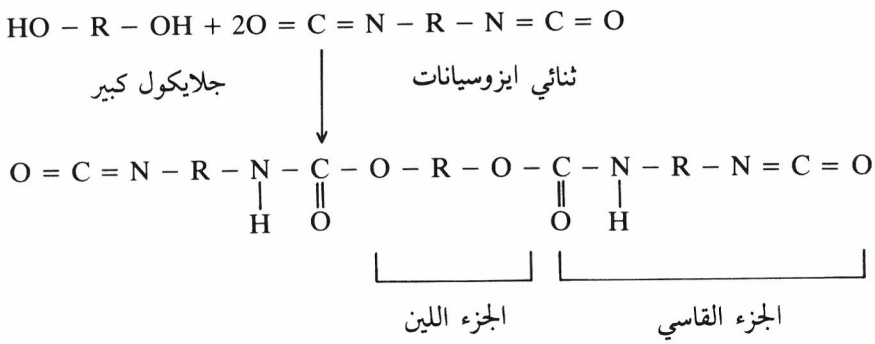


٨ ــ ألياف البولي يوريثان: (Polyurethane Fibers)

لقد بدأ إنتاج البولي يوريثان منذ عام ١٩٣٧، ولكن معظم تلك الأنواع كانت ذات أهمية قليلة. ومثال لهذه الفصيلة هو ناتج تفاعل ١،٤ ــ بوتان ــ ثنائي ــ أول مع سداسي ميثيلين ثنائي أيزوسيانات. ولقد كانت الألياف تحضر منه عن طريق غزل الخامة المصهورة. وله درجة انصهار تبلغ (١٧٨°م)، مقارنة بشبيهه نايلون ٦٦ الذي تبلغ درجة انصهاره (٢٦٤°م).

أما في الوقت الحالي فلقد تمكنت ألياف البولي يوريثان ذات الخواص المرنة أن تتخذ لنفسها مكاناً بارزاً وتكتسب أهمية خاصة في صناعة الألياف واستخداماتها. وللحقيقة فإن المكانة الخاصة التي شغلها المطاط، بما له من خواص مرنة وما يضفيه من خواص عند استخدامه مع الألياف الأخرى، قد أصبحت مهددة من قبل ألياف البولي يوريثان التي يمكن بالإضافة لخواصها الأخرى، أن تصبغ بسهولة، ولقد صنفت هذه الألياف من قبل لجنة التجارة الفيدرالية الأميركية تحت اسم ألياف سباندكس (Spandex)، ويعتبر البولي بوريثان المتقطع واحداً من أمثلة ألياف السباندكس، حيث أن له قدرة على الاستطالة تبلغ ٦٠٠٪ من طوله الأصلي مما يعكس مقدار مرونته، بالإضافة إلى قوة شد معقولة تبلغ (٦, ــ ٨ رجم/دينير). ومن الواضح أن تقييم الألياف المرنة يعتمد بشكل رئيسي على قدرتها على استعادة شكلها الطبيعي بعد شدها، وثابت الزمن اللازم لذلك. وتمتاز ألياف السباندكس عن المطاط في مقاومتها لضوء الشمس والاحتكاك والتأكسد والزيوت والمواد الكيماوية، بالإضافة إلى أنها تتمتع بفترة أطول من المرونة والليونة، وأن بالإمكان صباغتها بالعديد من الألوان، علاوة على إنتاجها في ألياف دقيقة جداً.

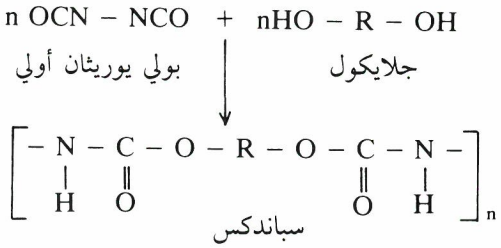
تتكون ألياف سباندكس من جزء قاس وجزء آخر لين (انظر الشكل القادم) ويتكون الجزء القاسي من جزيئات ثنائي أيزوسيانات، أما الجزء اللين فيتكون من جزيئات الجلايكول الكبيرة، ويمكن إيضاح ذلك بالمعادلات التالية:



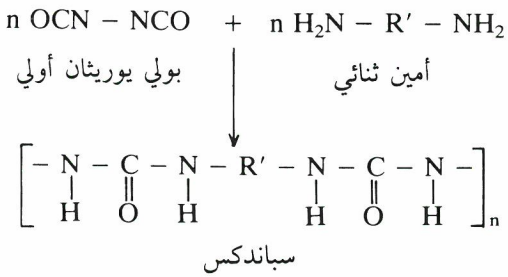
بولي يوريثان (سباندكس) الأولي

ويلاحظ أن البولي يوريثان المتكون يحتوي على مجموعتي أيزوسيانات في طرفيه، مما يجعله قادراً على التفاعل مع جلايكولات أخرى صغيرة، أو مركبات ثنائية الأمين أو حتى الماء، ليتكون الناتج النهائي وذلك على النحو التالي:

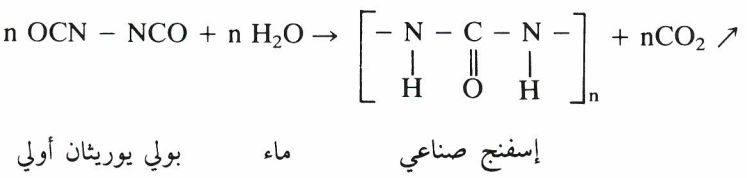
(أ) التفاعل مع جزيئات جلايكول صغيرة:



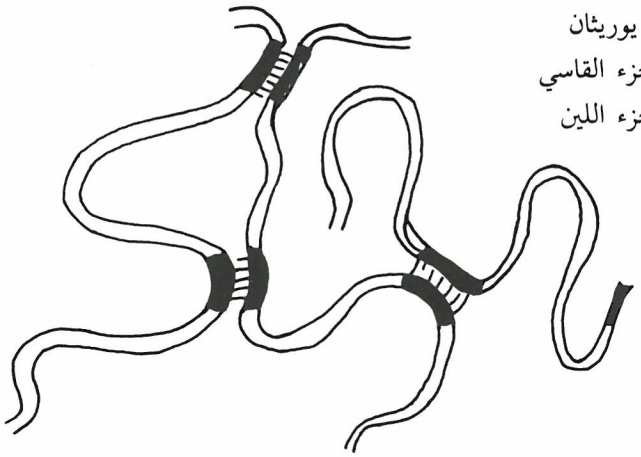
(ب) التفاعل مع ثنائي أمين:



(جـ) التفاعل مع الماء:



ويلاحظ أن التفاعل الأخير يستخدم في تحضير الإسفنج الصناعي.



٩ ــ ألياف أنيدكس: (Anidex Fibers)

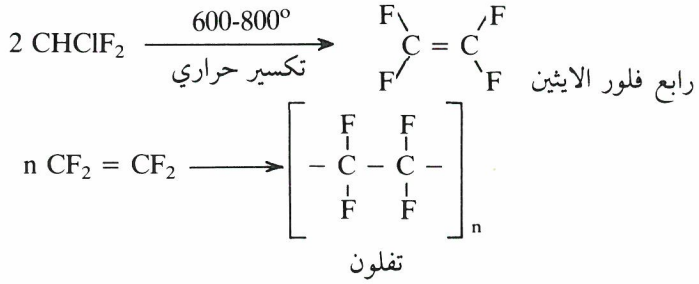
أطلق هذا الاسم العام من قبل لجنة التجارة الفيدرالية في الولايات المتحدة الأميركية عام ١٩٦٩ على الألياف التي تتكون من حوالي ٥٠٪ وزناً) من واحد أو أكثر من إسترات الكحولات أحادية الهيدروكسيل بالإضافة إلى حمض الأكريليك. ولقد كان أول مثال لهذه الألياف المرنة هو البولي أكريلات الذي تم ربطه تعارضياً عن طريق التفاعلات الكيميائية، والذي يتم تقويته بمادة عضوية بلورية. وتنتج هذه الألياف على شكل خيوط أحادية لها قطر دائري وتغزل من معلق بطريقة خاصة. وهو شبيه بألياف السباندكس من ناحية قدرته على الإستطالة ولكنه يتميز عنه في ثباته الكيميائي ومقاومته للضوء والغازات الجوية وعدم تغير شكله عند غسيله. ويعتقد أنصار هذا النوع من الألياف أنه سوف يعيد الإهتمام مرة أخرى إلى الأنسجة المرنة المستخدمة في أقمشة الكساء.

١٠ ــ ألياف التفلون: (Teflon Fibers)

تتكون هذه الألياف من بلمرة رابع فلور الإيثيلين، ويتكون من خيوط دقيقة تبلغ درجة انصهارها (٢٢٨°م). ويمكن تحضير هذا البلمر على النحو التالي:

$$CHCl_3 + 2HF \longrightarrow CHClF_2 + 2HCl$$

كلوروفورم — كلوروثنائي فلورو ميثان



يتميز هذا البلمر بقدرة عالية على مقاومة المواد الكيمياوية ويعود ذلك إلى قوة الرابطة بين ذرات الفلور والكربون بالإضافة إلى أن ذرات الفلور تحيط بذرات الكربون بشكل كامل يمنع أي شيء من الوصول إلى السلسلة الكربونية. إن تشابه وانتظام الجزيئات في هذا البلمر يسمح لها بأن تلتصق ببعضها البعض وأن تكون متراصة إلى درجة كبيرة، مما يزيد من فاعلية قوى فان دارفال، والتي رغم ضعفها، إلا أن عددها الكبير يجعلها فاعلة، ويؤدي إلى رفع درجة انصهار هذه المادة. وتعتبر الجزيئات متعادلة من الناحية الكهربية، ولا يوجد بها قوى قطبية، كما هي الحال في أليـاف النايلون والتيريلين والسليلوز. إن التصاق جزيئات البلمر ببعضها وتراصها يعتبر أيضاً السبب في ارتفاع الكثافة النوعية للتفلون والتي تبلغ ٢,٢، أما قوة شده فتبلغ (١,٥ جم/ دينيير)، وهو لا يمتص الماء مطلقاً. والتفلون له مقاومة عالية للحرارة حيث يتكسر عند ٤٠٥°م، ولكنه يبدأ في إطلاق غازات سامة بعد تسخينه إلى درجة ٢٠٠°م. وهو برافيني الملمس ويتمتع بأقل قدر من معامل الاحتكاك الديناميكي بين البلمرات المختلفة، وهو غير قابل للاشتعال. أما عن مقاومته للمواد الكيميائية المختلفة فهو غير قابل للذوبان في أي من المذيبات العضوية العادية، ويذوب فقط في مركبات الفلور ذات المحتوى العالي من الفلور، وهو يصمد حتى للغلي مع الماء الملكي أو هيدروكسيد الصوديوم. والتفلون غير قابل للصباغة بالطرق المعروفة، لذا فهو لا يستخدم في صناعة النسيج. ونتيجة لهذه الخواص فإنه يستخدم في صناعة المضخات وركائز المحركات وأغلفتها الداخلية بالإضافة إلى كونه عازلاً حرارياً ممتازاً، وفي مجال الطب يستخدم في صناعة الأوردة الصناعية.