الفصل الاول

الكيمياء العضوية

الكيمياء العضوية هي دراسة المركبات التى تحتوى على الكربون (الفحم) واطلقت كلمة عضوي عليها عندما لوحظ أن الكثير من المركبات الحاوية على الكربون ينتجها الحيوان والنبات . وتعتبر المركبات العضوية هي مادة الحياة على الارض ، فهي تشمل مركبًا مثل DNA الذي يختزن في جزيئاته العملاقة كل الخصائص الوراثية للكائنات الحية.

و البروتينات الموجودة في الجلد والعضلات والإنزيمات التي تحفز التفاعلات داخل الجسم والفيتامينات والكربوهيدرات والدهنيات التي تحتوي عليها الأغذية التي نتناولها والتى تتحد مع الأكسجين الذى نتنفسة وتمدنا بالطاقة . وبالإضافة إلى بناء أجسامنا من المركبات العضوية واعتمادنا عليها في الغذاء ، فإن هذه المركبات تدخل في تكوين العديد من المركبات التي نستخدمها في حياتنا اليومية ، فالملابس التى نرتديها والمواد التى نستخدمها في البناء والوقود المحرك للسيارات والطائرات والمنازل والعقاقير التى تساعدنا في مقاومة الأمراض ومبيدات الآفات التى تسبب في نشر الأمراض في النباتات والحيوانات كلها مركبات عضوية . وهكذا فإن الكيمياء العضوية مرتبطة تقريبًا بكافة أنشطة حياتنا , وسميت بالعضوية وذلك نسبة الى organisms المصدر القديم للمركبات العضوية وهو انسجة الكائنات الحية

وعرفت الكيمياء العضوية حديثا على انها كيمياء مركبات الكاربون وان اهم ما تقدمه هوتحديد التركيب البنائي وكيفية تحضير المركبات العضوية ودراسة ميكانيكية التفاعل , والمركبات العضوية هي تلك المركبات التي تحتوي على الكربون بصورة رئيسية وتحتوي على الهيدروجين بالدرجة الثانية (كما قد تحتوي على عناصر اخرى) وتهتم الكيمياء العضوية ايضا بالاواصر التساهمية التي تربط ذرات الكربون مع بعضها , ومن اهم مصادر المركبات

العضويه هي النفط والفحم الحجري حيث يتم الحصول فيها على المركبات العضوية البسيطه والتي تستخدم لبناء وتحضير المركبات الاكثر تعقيدا.

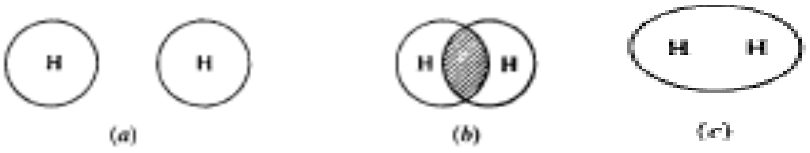
مقارنة المركبات العضوية بالمركبات غير العضوية : يوضح الجدول التالي أهم الصفات التي ميزت المركبات العضوية عن المركبات غير العضوية

	المركبات العضوية	المركبات غير العضوية
ـ درجة الانصهار	ـ منخفضة لمعظمها .	ـ مرتفعة لمعظمها .
ـ الاشتعال	ـ قابلة للاشتعال .	ـ غير قابلة للاشتعال .
ـ الرائحة	ـ لمعظمها رائحة مميزة .	ـ القليل منها له رائحة .
ـ التأين	ـ لا تتأين (روابط تساهمية) .	ـ قابلة للتأين (روابط أيونية) .
ـ سرعة التفاعل	ـ بطيئة .	ـ سريعة .
ـ نواتج التفاعلات	ـ ينتج خليط من النواتج غالبا .	ـ عادة يتكون ناتج واحد .
ـ البلمرة (صـ[110].)	ـ لها المقدرة على البلمرة .	ـ غير قابلة للبلمرة .
ـ التشكل (صـ[47].)	ـ تتميز بخاصية التشكل .	ـ لا توجد فيها هذه الخاصية .
ـ توصيل الكهرباء	ـ ضعيفة أو لا توصل .	ـ جيدة التوصيل للكهرباء .

بعض الاساسيات المهمة في الكيمياء العضويه

المجال الالكتروني (الاوربيتالات الذريه) :- وهي المجالات التي نتوقع وجود الالكترون فيها, اذن المنطقة في الفراغ (حول الذرة) والمحتمل تواجد الالكترون فيه يسمى اوربيتال .

وبصورة عامة تتكون الاواصر من تتطابق الاوربيتالات الذرية لتنتج الاوربيتالات الجزيئية.



الروابط الكيميائية Chemical bonds :هي القوة التي تربط الذرات لتكوين جزيئات أقل طاقة وأكثر استقرارا .

الرابطة الأيونية Ionic bond : ينتج الترابط الأيوني بسبب الانتقال الكامل لإلكترون أو أكثر بين ذرتين مختلفتين في الكهروسالبية بمقدار 2 فما فوق حيث يكون لإحدى الذرتين جذب قوي للإلكترونات والأخرى جذب ضعيف للإلكترونات .

الكهروسالبية Electronegativity : هي قدرة النواة على جذب إلكترونات التكافؤ ـ إلكترونات الرابطة ـ نحوها حيث تزداد في الدورة الواحدة من اليسار إلى اليمين نتيجة لزيادة عدد الإلكترونات وثبات غلاف التكافؤ وتتناقص في المجموعة الواحدة من أعلى إلى أسفل بسبب كبر حجم الذرة .
تميل الفلزات ـ تحتوي على أقل من 4 إلكترونات في غلاف التكافؤ ـ إلى فقد إلكترونات التكافؤ بسبب كهروسالبيتها المنخفضة بينما تميل اللافلزات ـ تحتوي على أكثر من 4 إلكترونات في غلاف التكافؤ ـ لاكتساب الإلكترونات بسبب كهروسالبيتها العالية وبالتالي تنشأ الرابطة الأيونية بين فلز ولا فلز ليصل كل منهما للتركيب الإلكتروني لأقرب غاز الخامل (نبيل) ns^2np^6 وهو ما يعرف بقاعدة الثمانية .

تعرف الرابطة الأيونية على أنها عبارة عن تجاذب إلكتروستاتيكي Electrostatic attraction بين أيون موجب الشحنة وأيون سالب الشحنة .

الجدول التالي يوضح قيم الكهروسالبية لبعض العناصر الشائعة في الكيمياء العضوية

H						
2.1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.6	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca					Br
0.8	1.0					2.8
						I
						2.5

الرابطة التساهمية Covalent bond : هي رابطة تنشأ عن طريق مشاركة الذرات بإلكترونات التكافؤ للوصول إلى قاعدة الثمانية وتصنف على حسب ما يلي :-

أ ـ تصنيف يعتمد على رتبة الرابطة وينقسم إلى ثلاثة أنواع هي :

1. **الرابطة الأحادية Single bond** : فيها تساهم الذرات المشاركة في تكوينها بإلكترون واحد من كل ذرة مما ينتج عنه زوج مشترك من الإلكترونات لكل ذرة وتسمى رابطة سيجما Sigma ويرمز لها بالرمز σ
2. **الرابطة الزوجية Double bond** : تساهم كل ذرة مشتركة في تكوينها بإلكترونين مما ينتج عنه زوجين من الإلكترونات وتتكون من رابطة σ ورابطة تسمى باي Pi ويرمز لها بالرمز π
3. **الرابطة الثلاثية Triple bond** : تساهم كل ذرة بثلاثة إلكترونات فينتج ثلاثة أزواج من الإلكترونات وتتكون من رابطة σ ورابطتين π

ب ـ تصنيف يعتمد على قطبية الرابطة وينقسم إلى نوعين هما :

1. **رابطة تساهمية نقية Pure covalent bond** : هي الرابطة التي تنشأ بين ذرتين متشابهتين أو متقاربتين جدا في قيم الكهروسالبية فتكون السحابة الإلكترونية موزعة بالتساوي بين الذرتين .

2. **رابطة تساهمية قطبية Polar covalent bond** : هي الرابطة التي تنشأ بين ذرتين مختلفتين في قيم الكهروسالبية بمقدار أقل من 2 حيث تستقطب الذرة الأعلى كهروسالبية إلكترونات الرابطة نحوها فتحمل شحنة سالبة جزئيا δ- partial negative والذرة الأقل كهروسالبية تحمل شحنة موجبة جزئيا δ+ partial positive

ملاحظة

- *في الرابطة التساهمية يصبح زوج الإلكترونات المشترك جزء من الغلاف الخارجي للذرتين .*
- *الرابطة التساهمية هي السائدة في المركبات العضوية نظرا لتقارب كهروسالبية الكربون مع الهيدروجين والهالوجينات والأكسجين والنيتروجين .*
- ***الصفة الأيونية** Ionic character : تزداد الصفة الأيونية كلما ازدادت قطبية الرابطة وبناءا عليه تكون الرابطة الأيونية أكثر قطبية من الرابطة التساهمية القطبية والأخيرة أكثر قطبية من الرابطة التساهمية النقية .*

Y = O , N , Cl , Br , I M = Mg , Li

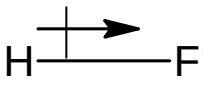
متى تكون الاصرة التساهمية قطبية ومتى تكون غير قطبية ؟

تكون الاصرة التساهميه قطبية عندما تكون بين ذرتين مختلفتين في الكهروسالبية و تكون الاصرة التساهميه غير قطبية عندما تكون بين ذرتين متشابهتين او متقاربتين في الكهروسالبية

these molecules have polar bonds and are polar molecules

Water
μ = 1.85D

Ammonia
μ = 1.47D



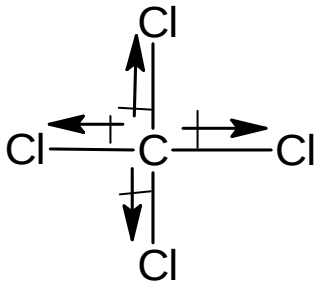
مركب قطبي

الجزيئات القطبية والجزيئات غير القطبيه

عرفنا متى تكون الاصرة قطبيه ولكن ليس شرط اذا كانت اواصر المركب قطبية ان يكون المركب قطبي, اذن متى يكون المركب قطبي؟ يكون المركب او الجزيئة قطبية اذا كان مركز الشحنة السالبة غير مطابق مع مركز الشحنة الموجبة وتكون مثل هذه الجزيئة ثنائية القطب اي لها شحنتين متساويتين متعاكستين وتنفصل في الفراغ ويرمز لثنائي القطب بالرمز ⟶ حيث يتجه السهم من الموجب الى السالب

وكما قلنا ليس كل مركب يمتلك اواصر قطبيه يكون قطبي بل يجب ان يكون المركب ثنائي القطب (له نهاية موجبة وسالبة) اي له عزم ثنائي القطب μ فمثلا رباعي كلوريد الكربون جميع اواصره قطبيه لانها بين ذرتين مختلفتين بالسالبيه الكهربائيه ولكن مع ذلك تعتبر الجزيئة غير قطبيه لان محصلة عزم ثنائي القطب هو صفر حيث ان كل ذرة كلور تسحب الالكترونات بنفس المقدار بعكس اتجاه الاخرى فتلغي احداهما الاخرى

مركب غير قطبي لان محصلة العزم تساوي صفر



*عزم ثنائي القطبμ هو محصلة عزوم الاواصر فقد تكون الجريئة لها اواصرقطبية كاصرة مفردة الا ان عزم الاواصر كمجموع للجريئة يساوي صفر فتكون الجزيئه غير قطبيه

تأثير قطبية الجزيء على خواصه الفيزيائيه

وجود ظاهرة القطبيه او عدمها يدل على الخواص الفيزيائيه للجزيء مثل درجة الانصهار والغليان والذوبانيه .

- كلما زادت القطبيه كلما زادت درجات الغليان والانصهار للجزيئات وذلك للتجاذب الكبير بين الاقطاب مختلفة الشحنه في الجزيء .

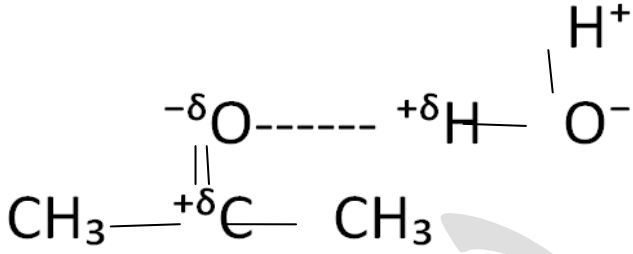
ان الجزيئات غير القطبيه تذوب فى المذيبات غير القطبيه (الشبيه يذيب الشبيه)

الاصرة الهيدروجينية

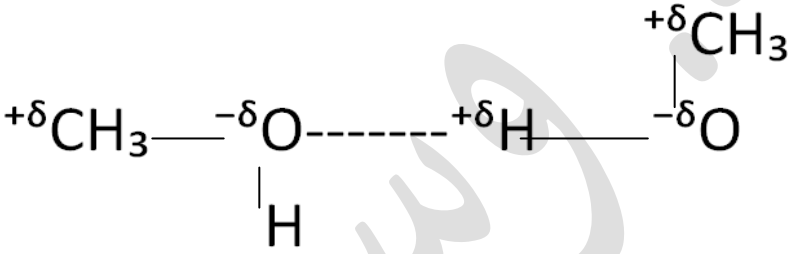
- الاصرة الهيدروجينية عامل آخر يؤثر على الخواص الفيزيائيه للجزيئات وتستخدم فيها ذرة الهيدروجين كجسر بين ذرتين سالبتين يرتبط بأحداها بأصرة تساهمية ويمسك بالاخرى بواسطة قوى الكتروستاتيكيه

- ما هوشرط تكوين الرابطه الهيدروجينيه؟

- هو وجود ذرة الهيدروجين مرتبطه بذره لها سالبيه كهربيه عاليه مثل الاوكسجين والنيتروجين والهالوجين فى احد الجزيئات على الاقل وان يوجد فى الجزيء الثاني ذرات لها سالبيه كهربيه عاليه (قد يتوفر هذا الشرط في الجزيء نفسه) وان يكون حجم الذرات ذات الكهروسالبيه العالية صغير,كما يمكن ان حدث الروابط الهيدروجينيه بين جزيئات المركب الواحد نفسه اذا توفرت الشروط السابقه.

- -رابط هيدروجينيه بين جزيء ماء وجزيء اسيتون .
- 
-

2-رابطه هيدروجينيه بين جزيئين ميثانول .



وان اهم تأثيرات الاصرة الهدروجينية هي الذوبانية لبعض المواد والتأثير في درجات الغليان المفروض بزيادة الوزن الجزيئي تزداد درجة الغليان ومع ذلك نلاحظ زيادة درجة غليان الماء عن المركب الاخر رغم قلة وزنة الجزيئي وذلك بسبب وجود الآصرة الهيدروجينية بين جزيئاته والتي تزيد درجات الغليان

	$\underline{H_2O}$	$\underline{C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5}$
الوزن الجزيئي	18	74
درجة الغليان	100 ^oC	34 ^oC

الذوبانية Solubility

عند ذوبان مادة صلبة او سائلة في مذيب فأن الوحدات البنائية (ايونات او جزيئات) للمركب المذيب تصبح مفصولة عن بعضها البعض والمسافات بينها تصبح محتلة بواسطة جزيئات المذيب

ولكن لغرض فصل جزيئات المادة المذابة عن بعضها يجب التجهيز بطاقة كافية لفصل هذة الجزيئات او الايونات للمادة المذابة عن بعض والتغلب على القوى الايونية او الجزئية التي ترتبطها الى بعضها . فمن اين تاتي هذة الطاقة ؟

الطاقة اللازمة لكسر ترابط مكونات المادة المذابة تجهز من تكوين ترابطات (اواصر) بين دقائق المادة المذابة وجزيئات المذيب , فقوى التجاذب القديمة تحل محلها قوة تجاذب جديدة

وعموما فالمذيبات القطبية تذيب المركبات الايونية القطبية والمذيبات اللاقطبيه تذيب المركبات اللاقطبيه

التفاعل الكيميائي وطاقة التفاعلات الكيميائية

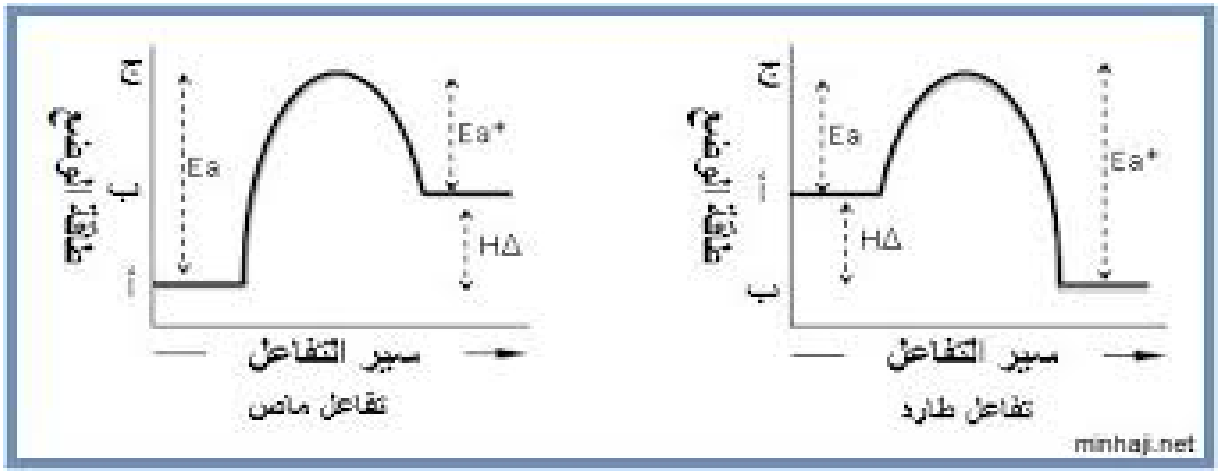
كيف يحدث التفاعل الكيميائي او ماهي الشروط الاساسية الواجب توفرها لكي يحدث التفاعل الكيميائي

1-يجب ان يحدث تصادم منتج بين الجزيئات (لان ليس كل التصادمات منتجة)

2-يجب ان تملك الجزيئات المتصادمة الطاقة اللازمة لحصول التفاعل (الطاقة النشطة)

3-العامل الفراغي والحجمي للجزيئات

$H\Delta$ عندما تكون سالبه يعني ان التفاعل باعث (طارد) للحرارة ويجب ان تكون طاقة المواد الناتجة اقل من طاقة المواد المتفاعلة ليكون الناتج مستقر, $H\Delta$ عندما تكون موجبه يعني ان التفاعل ماص للحرارة ويجب ان تكون طاقة المواد الناتجة اعلى من طاقة المواد المتفاعلة



التفاعلات العكسيه وغير العكسيه

عندما تكون الطاقة المتحررة قليلة (أي ان الفرق بين طاقة المواد وطاقة المواد الناتجة قليلة) يكون التفاعل عكسي reversible reaction اما عندما تكون الطاقة المتحررة كبيرة يعني ان المواد الناتجة تكون قد وصلت الى حالة اكثر استقرارا من المواد المتفاعلة يكون التفاعل غيرعكسيه in reversible reaction

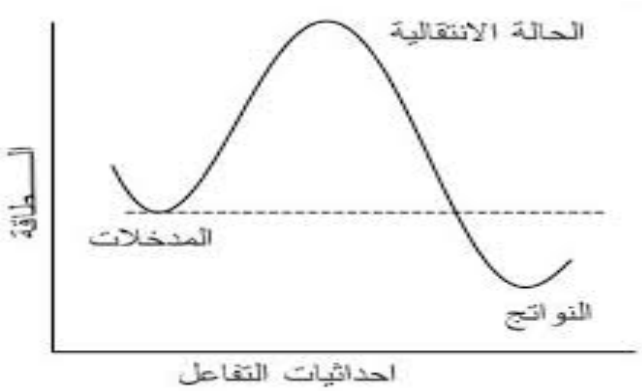
المرحلة الوسطيه Intermediate stage

اغلب التفاعلات في الكيمياء العضويه تمر بالمرحلة الوسطيه وهي عبارة عن مركبات وسطيه تنتج خلال التفاعل ومن هذه المركبات الكاربكتايون carbcation, الكابأنيون Carbanion

,الكاربين Carbene والبنزاين Benzyne

اذن المرحلة الوسطية هي حالة موجودة في التفاعل وليس شرط ان تكون متشابهه في الاستقراريه وتكون فترة حياتها قصيرة ونتمكن من البرهنة على وجودها بواسطة بعض التقنيات مثل الاطياف .

Transition state هي حاله انتقاليه وليست مرحلة وسطيه (مركب وسطي) يتم الوصول اليها عند امتلاك المواد المتفاعلة طاقة التنشيط اللازمه لحصول التفاعل حيث منها يتم تحويل المواد المتفاعلة الى المرحلة الوسطيه او النواتج وكل التفاعلات تمر بالحالة الانتقالية

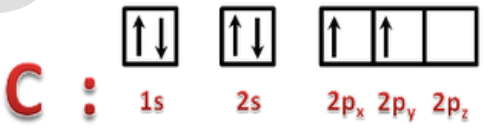


تهجين المدارات الذريه في ذرة الكربون

- التهجين يعنى مزج او تداخل بين المدارات الذريه لكى تعطى مدارات هجينيه .
- **انواع التهجين فى ذرة الكربون**
- **التهجين SP^3 : (حالة ذرة كربون مرتبطة بأربع ذرات أخرى)**
- **التهجين SP^2 : (حالة ذرة كربون مرتبطة بثلاث ذرات أخرى)**

التهجين SP: (حالة ذرة الكربون مرتبط بذرتين أخريين)

- **التوزيع الإلكتروني لذرة الكربون :**
- ـ العدد الذري للكربون (Z=6) و التوزيع الإلكتروني له في الحالة الأساسية(المستقره) هو :



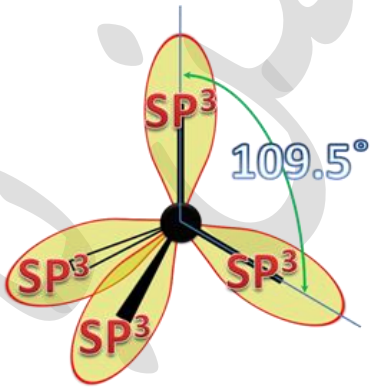
- ـ لذلك يكون الكربون في هذه الحالة ثنائي التكافؤ .

- ـ وعندما تثار ذرة الكربون بإعطائها مقدار من الطاقة فإن التوزيع الإلكتروني يصبح على النحو :

- ـ لذلك يكون الكربون رباعي التكافؤ أي ان ذرة الكربون تصل للاستقرار الكيميائي عندما تشكل أربع أزواج إلكترونية مشتركة مع ذرات أخرى .

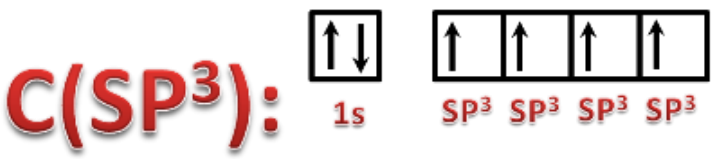
التهجين SP^3

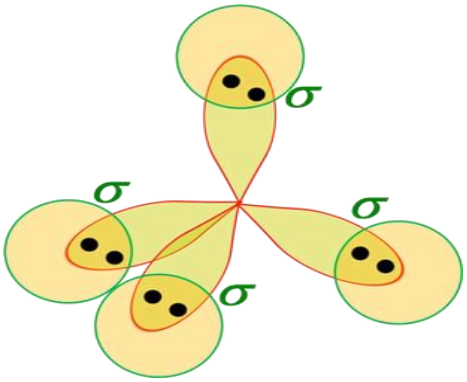
- ينتج عن مزج او تداخل بين مدار 2S ومدارات 2P الثلاث مشكلة اربعه مدارات هجينيه متساوية فى الطاقه يرمزلها بالرمز SP^3

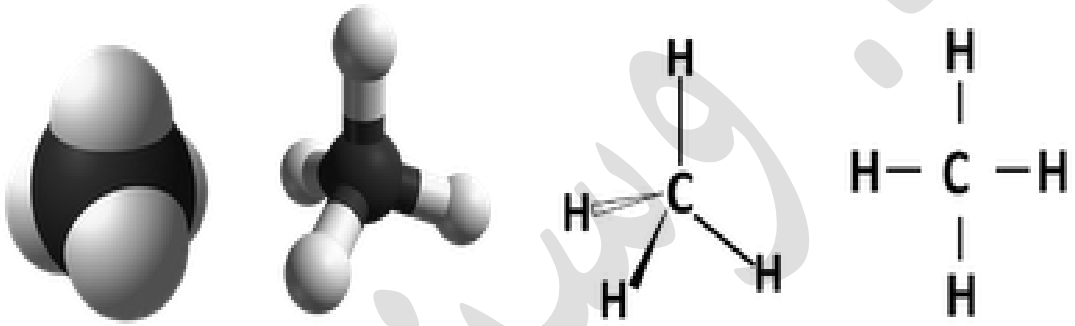


مثال تشكل جزيء الميثان

فيه تتكون اربعه روابط (σ) متساويه فى الطاقه بين ذرة الكربون واربع ذرات هيدروجين , يساهم فى كل منها الكترون من مدار 1s من احدى ذرات الهيدروجين الاربع وإلكترون من احدى مدارات sp^3 الاربعه للكربون .وقد وجد عملياً ان زوايا الروابط متساويه وتساوي زاوية هرم رباعي السطوح اى 109,5°

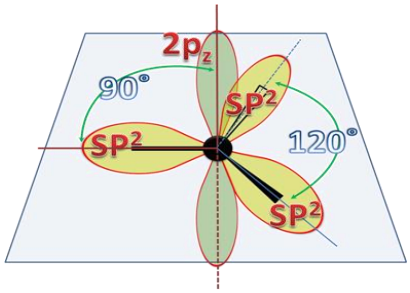




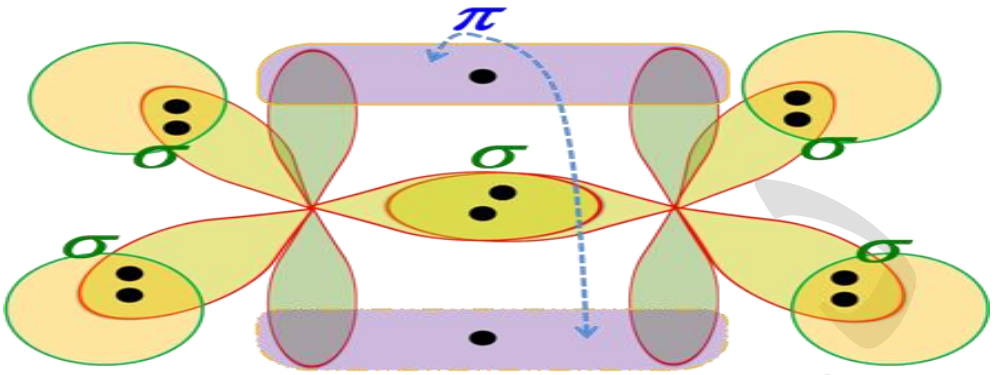


التهجين SP^2 : (حالة ذرة كربون مرتبطة بثلاث ذرات أخرى)

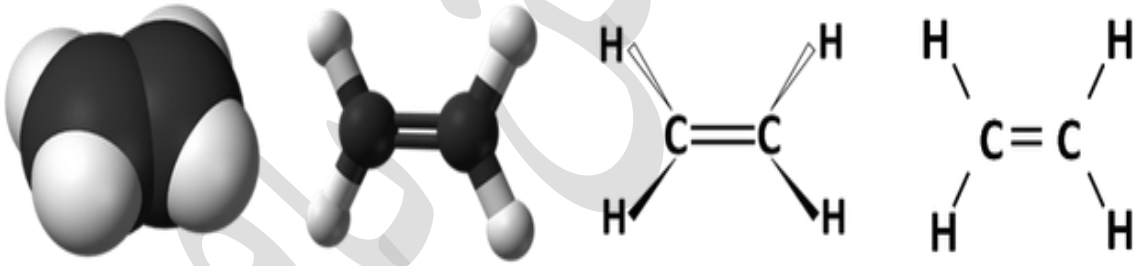
- يحدث فيه مزج بين مدار 2S ومدارين فقط من مدارات 2P وينتج عن ذلك ثلاث مدارات متكافئة من SP^2 ومدار مختلف غير مهجن هو مدار $2p_z$ وهذا المدار يعامد المستوى الذى يحوي المدارات الهجينيه الثلاث التى تقع فى مستوى واحد وتتوجه نحو بعضها بزاويه تساوي 120°. يتداخل مداري $2p_z$ على ذرتي الكربون فيكون رابطه جديده تسمى رابطة باي(π) وهى متعامده على مستوى روبط سيجما



مثال للتهجين sp^2 : تشكل جزيء الإيثيلن



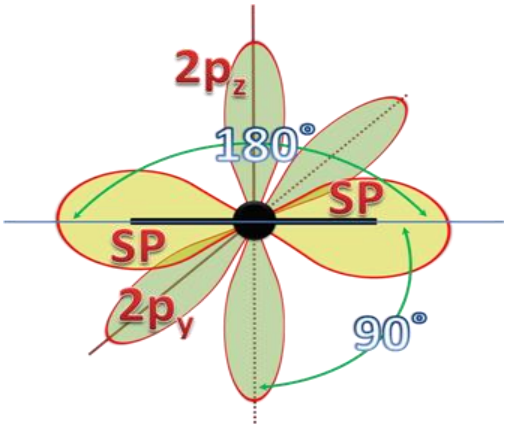
رابطة باى متعامده على مستوى جزيء الايثيلين وبذلك فإن جزيء الايثيلين يحتوى على نوعين من الروابط بين ذرتي الكربون احدهما من النوع سيجما والثانيه من النوع باي



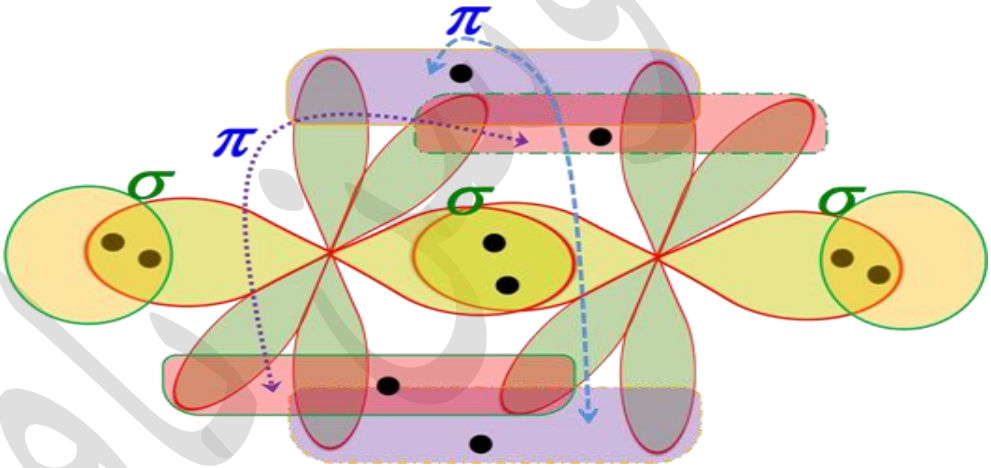
التهجين SP (حالة ذرة الكربون مرتبط بذرتين أخريين)

- يحصل تهجين بين مدار 2s ومدار فقط من مدارات 2p وينتج عن ذلك مدارين متكافئين من sp ومدارين غير داخله في المدارات الهجينيه هما $2p_z$, $2p_y$ متعامدين على بعضهما البعض .

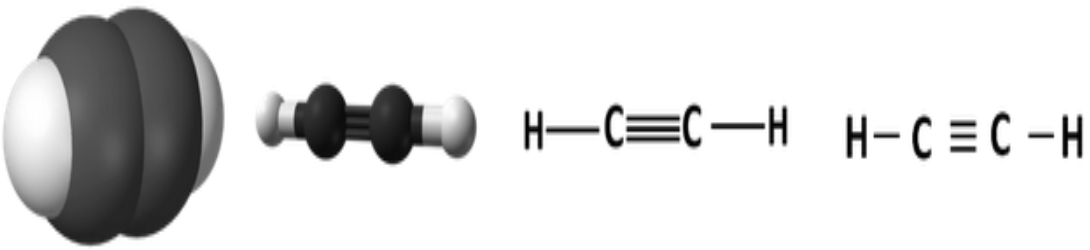
- يتداخل مداري $2p_z$ **على ذرتي الكربون ليكون رابطة باي كما يتداخل مداري $2p_y$ على ذرتي الكربون ليكون رابطة باي اخرى. وتكون تلك الرابطتين متعامدتين على بعضهما البعض .**



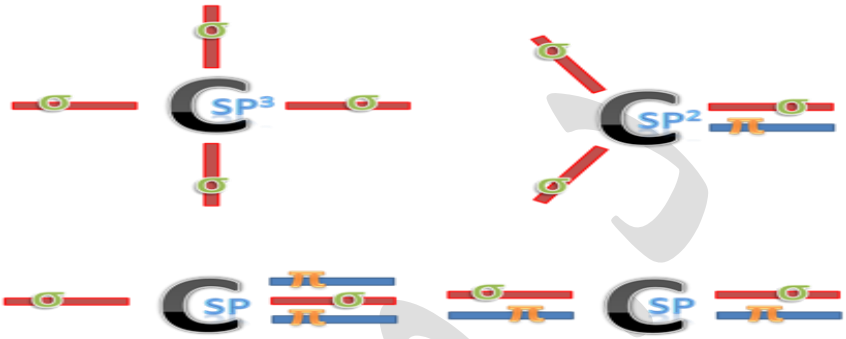
مثال: تشكل جزيء الأستيلين



- ان ذرة الكربون ترتبط مع ذرتين احدهما ذرة هيدروجين والاخرى ذرة كربون , كما ان القياسات التجريبيه اثبتت ان تلك الذرات تقع على خط واحد وان زاوية الرابطه H-C- (C-H)تساوي 180° .



ونوجز أنماط الروابط بحسب التهجين و عدد الذرات المترابطة مع ذرات الكربون :



التاثيرات الالكترونية والفراغية على التفاعلات العضويه

وجد بان مركب معين يعاني تفاعل معين وان المركبات ذات التركيب المتشابهه تعاني نفس التفاعل ولكن بسرعة اكبر اقل او مع الحصول على حالة التوازن الى اليمين او اليسار .

اذن ما الذي يجعل المركب يدخل في هذا التفاعل وما الذي جعل المركبات ذات التركيب المتشابة تدخل في هذا التفاعل ولكن بسرعه اقل او اكثر او ما الذي يوثر على فعالية هذه المركبات.

للإجابة على هذه الاسئلة يجب اولا تحليل الجزيئة حيث تعتبر الجزيئة مكونة من جزئين وكما يلي :-

1- تعتبر الجزيئة مكونه من مركز تفاعل Reaction center
2- ترتبط بمركز التفاعل المعوضات المختلفة Substituent's

طبيعة مركز التفاعل تحدد نوع التفاعل الذي يحدث , اما المعوضات فتحدد الفعالية وسرعة التفاعل.

R-CO-R , R-OH , R-C=C-R , R-NH_2

حيث ان في المركبات اعلاه مركز التفاعل مؤشر اسفل منه وان Rهي المجاميع المعوضه على مركز التفاعل والتي تزيد او تقلل من سرعة التفاعل.

كيف توثر المعوضات على الفعالية ؟

تؤثر المعوضات على الفعالية بطريقتين :-

1-بواسطة تأثيراتها الالكترونية By its electronic effect

ويعني هذا ان المعوض يؤثر على مدى توفر او عدم توفر الالكترونات على مركز التفاعل.

2-بواسطة تأثيراتها الفراغية By its steric effect

ويحدث هذا من خلال تأثير المعوض على التزاحم في الجريئة.

وبما ان الهيدروجين هو العنصر الشائع ارتباطه مع الكربون لذلك يعتبر كمرجع قياسي وكل ما يستبدل به هو معوض يرمز له بالرمز G وقد يكون Gذرة او مجموعه من الذرات والتي ترتبط الى الكربون بدل الهيدروجين H-C ⟹ G-C

التأثيرات الالكترونية للمعوضات

ان بعض المعوضات تدفع الالكترونات Release electronsالى ذرة الكربون المرتبطة بها (C ⟵ G) وبذلك تزيد من الكثافة الالكترونيه على مركز التفاعل.

كما ان بعض المعوضات تسحب الالكترونات withdraw electronsالى ذرة الكربون المرتبطة بها (C ⟶ G) وبذلك تقلل من الكثافة الالكترونيه على مركز التفاعل.

ان المعوضات الساحبة والدافعة للالكترونات تؤثر على الجريئة بواسطة عاملين :-

أ-التأثير الحاث Inductive effect:- ويرمز له بالرمز (I) ويعتمد هذا التأثير على كهروسالبية الذرة المرتبطة الى مركز التفاعل.

ويرمز له I+ عند دفع الالكترونات الى مركز التفاعل , ويرمز له I - عند سحب الالكترونات من مركز التفاعل

*يقل التأثير عند ابتعاد المجموعة المعوضه المؤثرة على مركز التفاعل

ب- التأثير الرزونانسي Resonance effect

ويتضمن هذا التأثير عدم تمركز (delocalization) الالكترونات في مكان محدد ويشمل هذا الكترونات باي π للاواصر غير المشبعه

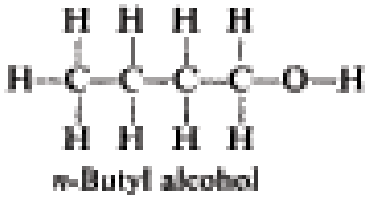
اذا المحصلة في جزيئة N_2O عدم تمركز الالكترونات في مكان واحد وانما تبقى متنقلة بين الاوكسجين والنتروجين لذلك يرمز للاصرة بخطوط متقطعه .

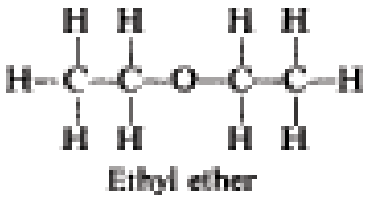
اذن الصيغة التركيبيه لا يمكن تمثيلها بشكل من الاشكال وانما جميع الصيغ التي يمكن كتابتها والتي لا تختلف الواحدة عن الاخرى الا بالتوزيع الالكتروني وفي مثل هذه المركبات يمكن القول ان هناك حالة رزونانسيه

الايزومريه Isomerism

ان المركبات المختلفة والتي تمتلك نفس الصيغه الجزيئية ولكن تختلف في الصيغة التركيبيه تعرف بالايزومرات

فمثلا الصيغة $C_4H_{10}O$ هي صيغة جزيئية قد تكون الى نورمال بيوتيل الكحول او لثنائي اثيل ايثر حيث ان كلاهما له نفس الصيغه الجزيئية اعلاه ولكن تختلف في التركيب


n-Butyl alcohol


Ethyl ether

انشطار الرابطة التساهمية : تنشطر الروابط التساهمية في التفاعلات الكيميائية لتكوين روابط جديدة مكونه بذلك النواتج ويكون هذا الانشطار أما متجانس أو غير متجانس .

الانشطار المتجانس Homolytic cleavage : يحدث عندما تنشطر الرابطة التساهمية بحيث يحتفظ كل جزء ناتج بإلكترون من إلكترونات الرابطة ويسمى بالجذر الحر Free radical

$$A\cdot B \longrightarrow A\cdot + B\cdot$$

الانشطار غير المتجانس Heterolytic cleavage : يحدث عندما تنشطر الرابطة التساهمية بحيث يحتفظ أحد الجزئين الناتجين بإلكتروني الرابطة ويسمى كل جزء بالأيون Ion

$$A{:}B \rightarrow A{:}^{-} + B^{+}$$
$$A{:}B \rightarrow A^{+} + B{:}^{-}$$

الوسيطات النشطة Reactive intermediates : في التفاعلات الكيميائية التي تتم على عدة خطوات تتكون وسيطات نشطة نتيجة لانشطار الروابط التساهمية .

1. **الجذر الكربوني الحر** فقير للإلكترونات فهو يحتوي على سبعة إلكترونات في غلاف التكافؤ لذا يتفاعل كإلكتروفيل Electrophile أي الباحث عن الإلكترونات .

$$CH_4 \longrightarrow \cdot CH_3 + \cdot H$$

2. **الكاتيون الكربوني** Carbocation : هو الاسم الأحدث لأيون الكربونيوم Carbonium ion وهو أيضا فقير للإلكترونات حيث يحتوي على ستة إلكترونات فقط في غلاف التكافؤ ويتفاعل كإلكتروفيل .

3. **الأنيون الكربوني** Carbanion : غني بالإلكترونات فهو قادر على منح زوج من الإلكترونات لذلك يتفاعل كنيوكلوفيل Nucleophile أي الباحث عن الشحنة الموجبة .

4. **الكربين** Carbene : ينشأ نتيجة الانشطار غير المتجانس لرابطتين على نفس ذرة الكربون ويحتوي على ستة إلكترونات في غلاف التكافؤ .

انواع الكواشف في التفاعلات العضويه :

أن جميع التفاعلات تحدث عند مراكز الشحنات لذا يطلق على هذه المراكز بالكواشف حيث لها القدرة بالهجوم على روابط الجزيئات العضوية والذي ينتج عنه تكوين روابط جديدة ، تتصف هذه الكواشف بإنها شديدة الفعالية .

أنواعها :

الكاشف الالكتروفيلي:

هو الكاشف الذي لديه استعداد لتقبل الالكترونات أي تكون محبة للالكترونات (يفتقر للشحنة السالبة) .

أي أنه حمض لويس يمكن أن يكون موجبا أو متعادلاً

مثل : H^+ , Br^+ , $NO_2{}^+$, BF_3 , $AlCl_3$

الكاشف النيوكلوفيلي :

هو الكاشف الذي لديه القدرة على إعطاء الالكترونات (غني بالالكترونات)

أي أنه قاعدة لويس . يمكن أن يكون سالباً أو متعادلاً تحوي ذرات فيها فيض من الالكترونات غير المتاصرة والقابلة للتاصر مثل :

HO^- , RO^- , RS^- , CN , H_2O , R_2N^-

وهناك ثلاثة أنواع رئيسية من التفاعلات العضوية وهي:

1) تفاعلات الإحلال أو الاستبدال " Substitution

يحدث بازاحة ذرة أو مجموعة مرتبطة بذرة الكربون ويحل محلها ذرة أو مجموعة أخرى .

$$CH_3CH_2OH + HBr \longrightarrow CH_3CH_2Br + H_2O$$

2) تفاعلات الإضافة " Addition

يحدث في هذا التفاعل زيادة عدد المجموعات المرتبطة بذرات الكربون حيث يصبح الجزئ مشبعاً .

$$CH_2=CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br\ CH_2Br$$

3) تفاعلات الإنتزاع او الحذف Elimination

يشتمل على نقصان عدد المجموعات المرتبطة بذرات الكربون حيث يصبح الجزئ غير مشبع

$$CH_3CH_2Br + NaOH \longrightarrow CH_2=CH_2 + H_2O + NaBr$$

الفصل الثاني

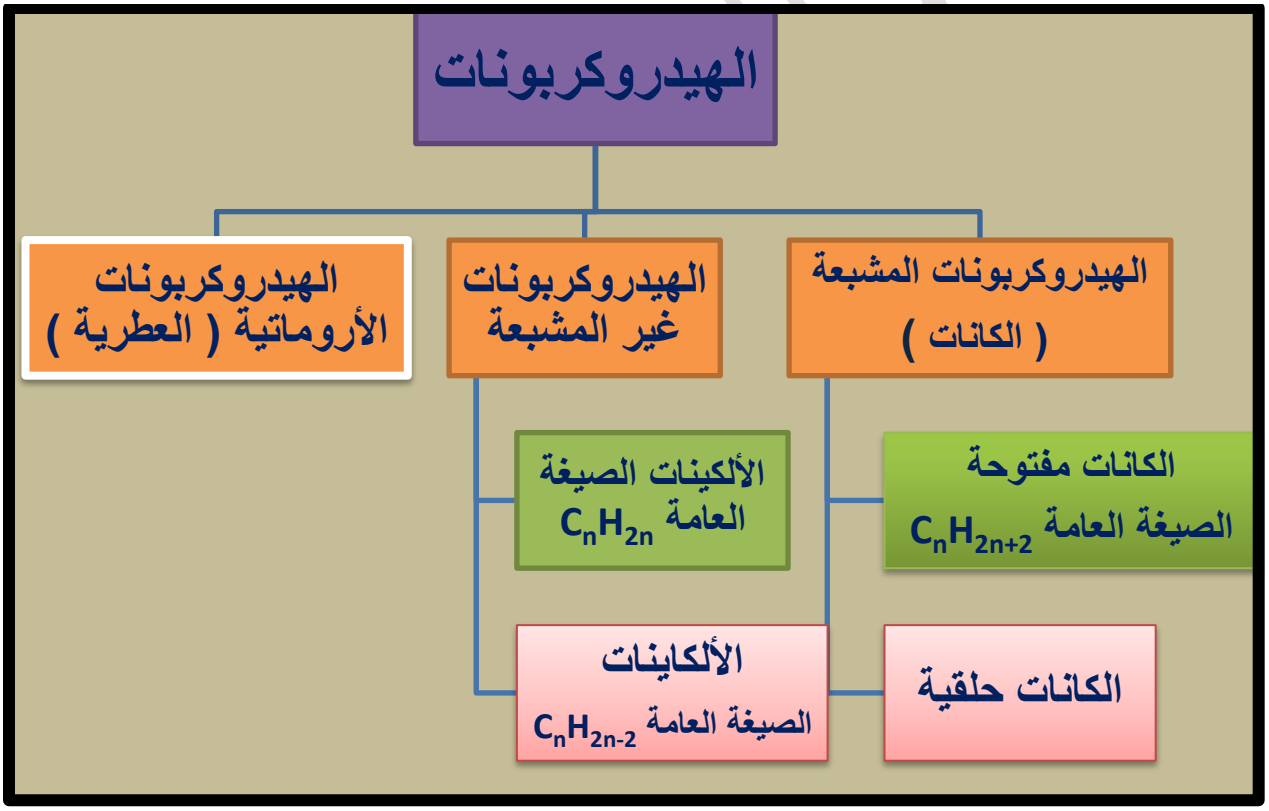
الميثان methane

الهيدروكربونات Hydrocarbons

المركبات العضويه التي تتكون من عنصري الكربون والهيدروجين فقط تسمى بالهيدروكربونات , وعلى اساس التركيب تقسم الهيدروكربونات الى قسمين رئيسين :-

1- المركبات الهيدروكربونيه الاليفاتيه Aliphatic Hydrocarbon
2- المركبات الهيدروكربونيه الاروماتيه Aromatic Hydrocarbon

وتقسم الهيدروكربونيه الاليفاتيه الى عوائل اخرى وهي الالكانات ,الالكينات , الالكاينات والمركبات الحلقية الاليفاتيه التي تشمل الالكانات الحلقيه والالكينات الحلقية



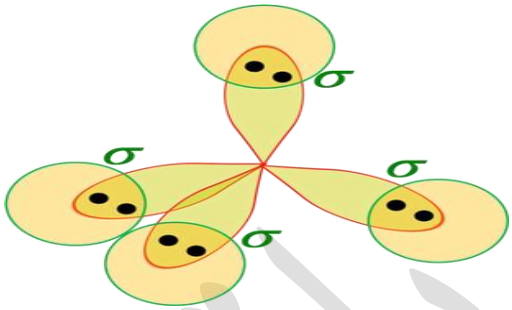
ابسط فرد في عائلة الالكانات بل وابسط مركب عضوي هو الميثان وسوف يدرس هذا المركب منفردا وما ينطبق عليه ممكن ان ينطبق على بقية الالكانات مع بعض التفاوت النسبي

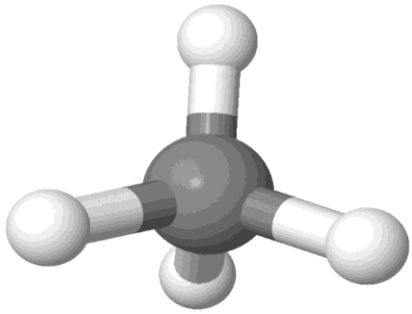
تهجين الميثان

كما مر سابقا المفروض ان يكون الكربون ثنائي التكافؤ ولكن في الحقيقه ان الكربون هو رباعي التكافؤ ونرى ذلك من طريقة التهجين حيث يتم انتقال الكترون من 2S الى2P

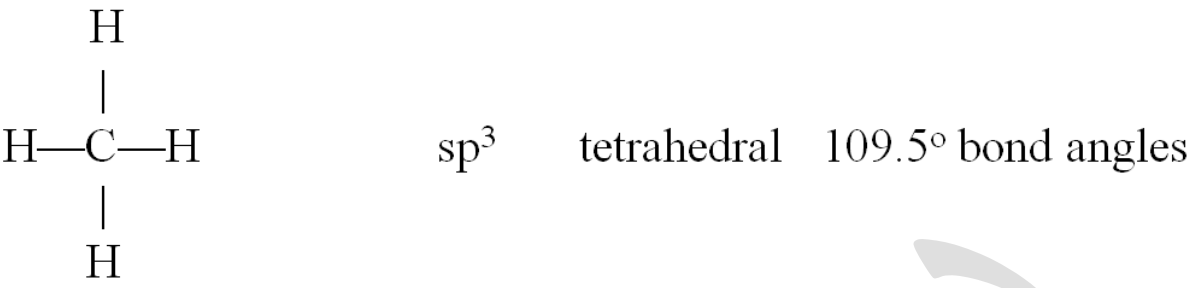
اذن الكربون يكون رباعي التكافؤ ويرتبط بأربعة اواصر. ويرتبط في الميثان مع اربع ذرات هيدروجين والشكل التركيبي للميثان هو رباعي السطوح والتهجين SP^3.

تكون الاصرة المتكونه بين الكربون والهيدروجين هي اصرة سكما وتقع على الخط الوهمي الذي يربط الذرتين. اذن الاصرة سكما هي الاصرة المتكونه من تطابق اوربيتالين على الخط الوهمي الذي يربط الذرتين لذلك تكون الاصرة سكما قويه





Methane = CH_4



Non-polar – van der Waals (London forces)

Gas at room temperature mp = -183°C bp = -161.5°C

Water insoluble

Colorless and odorless gas

"swamp gas" ; fossil fuel found with petroleum & coal

Important fuel/organic raw material

توزيع الالكترونات على جزيئة الميثان يكون منتظم ومتساوي لذلك يكون مركب غير قطبي ولا يكون اواصر هيدروجينيه ويكون الميثان غاز والقوى التي تربط بين جزيئاته هي قوى فاندرفالز

مصادر الميثان

1- الغاز الطبيعي والذي يحتوي على اكثر من 97 % ميثان
2- التقطير الاتلافي للفحم الحجري

- والميثان هو غاز المستنقعات والذي يظهر بشكل فقاعات على سطح المستنقع

تفاعلات الميثان

1-الاكسده (الاحتراق) Oxidation

ان احتراق المركبات العضويه الى ماء وثاني اوكسيد الكربون هي من التفاعلات المميزة لها . ويستفاد من هذه التفاعلات تحت ظروف خاصة في تعيين محتوى الكربون والهيدروجين في المركبات العضويه, فاحتراق الميثان هو التفاعل المبدئي الذي يحدث عند حرق الغاز الطبيعي. ويستفاد من حرق الالكانات بالحصول على الطاقة حيث تعتبر الالكانات من اهم مصادر الطاقة .

فعند حرق مول واحد من الميثان حرق تام يتم الحصول على 213kcal وبذلك تعتبر عملية الاكسده من اهم استعمالات الميثان

***اكسدة تامه (احتراق تام)**

$$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{\text{flam}} CO_2 + 2H_2O + \text{heat} \quad 213\ \text{Kcal}$$

***ألآكسده الجزئيه (احتراق جزئي)**

$$6CH_4 + O_2 \xrightarrow{1500\,^{\circ}C} 2C_2H_2 + 2CO + 10H_2$$

ان الاكسدة الجزئيه للميثان تحت حرارة عالية تعطي الاستيلين واحادي اوكسيد الكربون والهيدروجين, والهيدروجين مهم في تحضير الامونيا , والهيدروجين واحادي اوكسيد الكربون مهم في تحضير الميثانول والاستيلين مهم في تحضير العديد من المركبات العضوية.

***تفاعل الميثان مع الماء :-** يتفاعل الميثان مع الماء بوجود العامل المساعد وتحت درجات الحرارة العاليه (وهي من تفاعلات الاكسده)

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{850\ C,\ Ni} CO + 3H_2$$

اذن تفاعلات الاكسدة للميثان مهمه في

1- تعطي طاقة 2- تحضير الكثير من المركبات المهمة صناعيا

2-هلجنة الميثان Halogenation of methane

وهي من تفاعلات التعويض وتحتاج تفاعلات الهلجنة للميثان والالكانات الى حرارة او ضوء

$$CH_4 \xrightarrow{X2} CH_3X + HX$$

$$CH_3X \xrightarrow{X2} CH_2X_2 + HX$$

$$CH_2X_2 \xrightarrow{X2} CHX_3 + HX$$

$$CHX_3 \xrightarrow{X2} CX_4 + HX$$

$X_2 = F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2$

الفعالية النسبية Relative reactivity

وهي قياس معدل سرعة التفاعل لمعرفة الفعالية لمجموعة مواد مع مادة معينة تحت نفس الظروف من حرارة وتركيز وغيرها.

لقد وجد ان فعالية الهالوجينات مع الميثان هي

$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$

حيث وجد ان اليود I_2 لا يتفاعل مع الالكانات اما تفاعل الفلور مع الميثان والالكانات فسريع جدا ويحرر حرارة عالية ويتفاعل الفلور مع الميثان دون الحاجة الى حرارة او ضوء بل يتفاعل حتى في الظلام وفي درجة حرارة الغرفة لذلك لا يفضل اجراء الهلجنة بالفلور , لذلك تفضل الهلجنة بالكلور والبروم

$$CH_4 + Cl_2, hv \rightarrow CH_3Cl + HCl$$

methyl chloride

chloromethane

$$CH_3Cl + Cl_2, hv \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$

methylene chloride

dichloromethane

$$CH_2Cl_2 + Cl_2, hv \rightarrow CCl_3H + HCl$$

chloroform

trichloromethane

$$CCl_3H + Cl_2, hv \rightarrow CCl_4 + HCl$$

carbon tetrachloride

tetrachloromethane

ويمكن التحكم بنوع الناتج النهائي من خلال التحكم بكمية الكلور المضافة فعند تفاعل كمية متساوية من الميثان والكلور نحصل على الكلوروميثان وعند زيادة كمية الكلور نحصل على بقية النواتج .

$$CH_4 + Br_2, hv \rightarrow CH_3Br + HBr$$

methyl bromide

bromomethane

$$CH_3Br + Br_2, hv \rightarrow CH_2Br_2 + HBr$$

methylene bromide

dibromomethane

$$CH_2Br_2 + Br_2, hv \rightarrow CBr_3H + HBr$$

bromoform

tribromomethane

$$CBr_3H + Br_2, hv \rightarrow CBr_4 + HBr$$

carbon tetrabromide

tetrabromomethane

ميكانيكية التفاعلات الكيميائيه

ليس مهما فقط معرفة ماذا ينتج في التفاعل الكيميائي ولكن من المهم ايضا معرفة كيف يحدث التفاعل الكيميائي , فمثلا يتفاعل الميثان والكلور بوجود حرارة او ضوء ليعطي كلوريد المثيل وكلوريد الهيدروجين , ولكن كيف يحدث هذا التفاعل .

اذن التفاصيل خطوة بخطوة والتي تصف او تبين التفاعل الكيميائي تدعى بالميكانيكية Mechanism

ميكانيكية هلجنة الميثان

في البداية يحدث كسر متجانس للاصرة بواسطة الطاقة المستخدمة والناتج هو جذر حر وتسمى الخطوة الاولى بخطوة البدء او الاثارة Initiation step وان تفاعلات الجذور الحرة هي تفاعلات متسلسلة Chain reaction

initiating step:

1) $Cl_2 \rightarrow 2\ Cl\bullet$

propagating steps:

2) $Cl\bullet + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3\bullet$

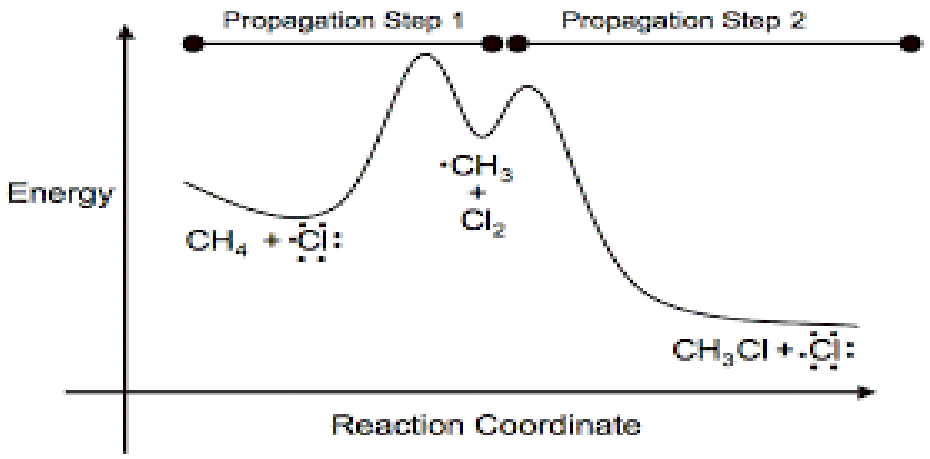
3) $CH_3\bullet + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl\bullet$

terminating steps:

4) $Cl\bullet + Cl\bullet \rightarrow Cl_2$

5) $Cl\bullet + CH_3\bullet \rightarrow CH_3Cl$

6) $CH_3\bullet + CH_3\bullet \rightarrow CH_3CH_3$



اذن تجري تفاعلات الهلجنة بثلاثة مراحل بتفاعلات الجذور الحرة المتسلسلة

1- خطوة البدء او الاثارة Chain Initiating step
2- خطوة النمو او التكاثر Chain Propagating step
3- خطوة الانتهاء Chain terminating step

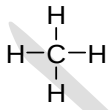
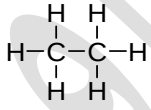
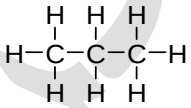
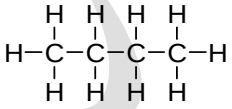
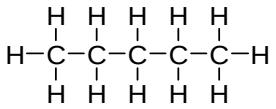
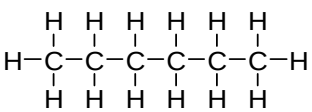
الفصل الثالث (ج 1)
الالكانات Alkanes

وهي اول عائلة في سلسلة المركبات الهيدروكربونية التابعة للمركبات العضوية, والألكان في الكيمياء العضوية هو هيدروكربون متشبع مؤلف من سلسلة مفتوحة مشبعة (ترتبط جميع ذرات الكربون فيها بروابط أحادية –روابط سيجما-) .

الألكانات تعرف أيض بإسم بارافينات, مشتق من اللاتينية ويعني غير النشطة كيميائيا . وتمتلك مركباتها الصيغة العامة C_nH_{2n+2}

فاذا كان n=1 يكون المركب الناتج هو الميثان $C_1H_{2\times1}+2= CH_4$

فاذا كان n=2 يكون المركب الناتج هو الايثان $C_2H_{2\times2}+2 = C_2H_6$

n	Molecular Formula	Structural formula	Name	Condensed structural formula
1	CH_4		methane	CH_4
2	C_2H_6		ethane	CH_3CH_3
3	C_3H_8		propane	$CH_3CH_2CH_3$
4	C_4H_{10}		butane	$CH_3CH_2CH_2CH_3$
5	C_5H_{12}		pentane	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$
6	C_6H_{14}		hexane	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

Further members of the series

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ Heptane

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ Octane

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ Nonane

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ Decane

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ Undecane

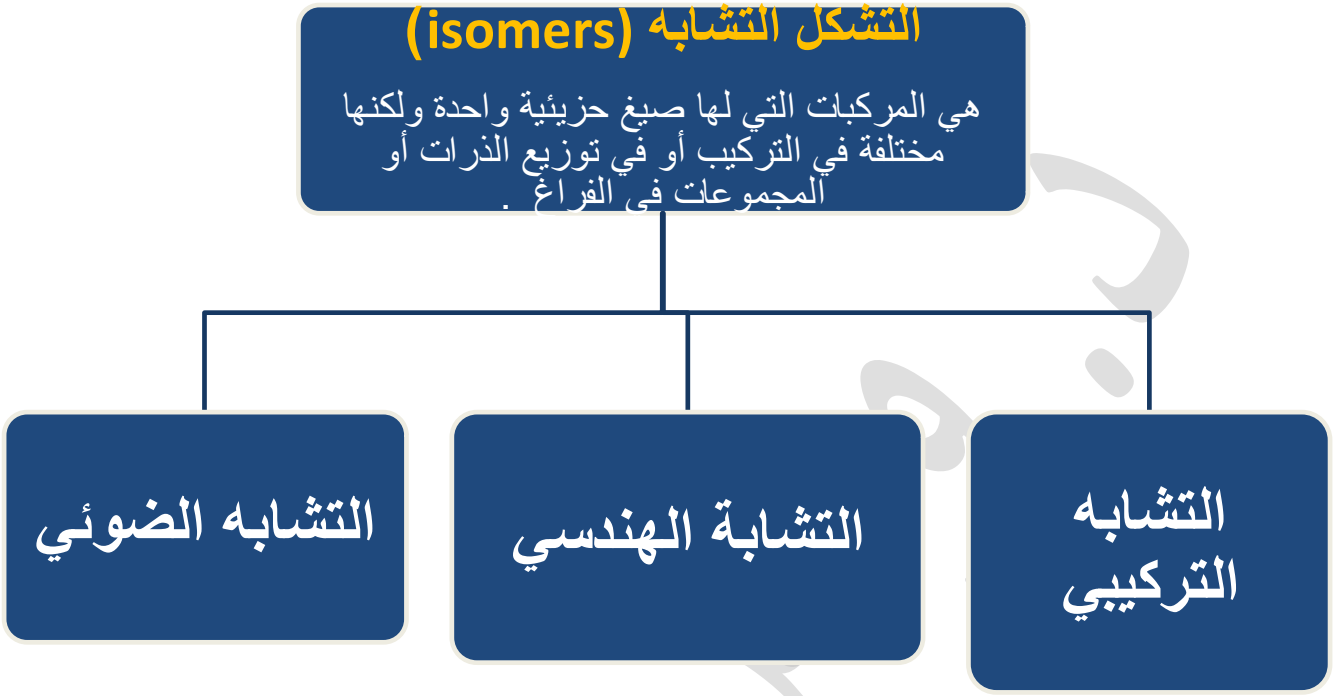
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ Dodecane

Etc., etc.

د.وسن باقر

ظاهرة التشابة في المركبات العضوية

تتميز المركبات العضوية بوجود أنواع من التشابة

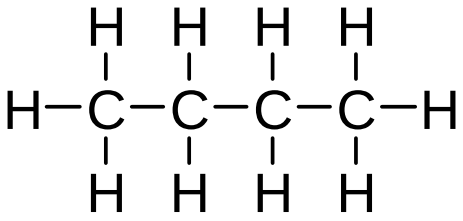


التشابه التركيبي في الألكانات

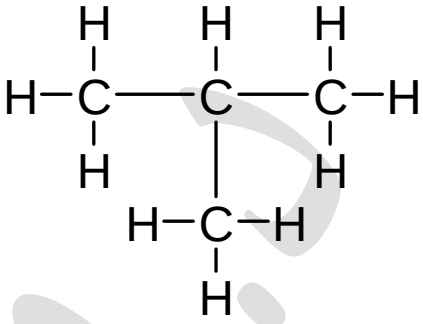
أولاً التشكل التركيبي : هي المركبات التي لها نفس الصيغة الجزيئية وتختلف في صيغتها البنائية أي تختلف في طريقة ارتباط الذرات مع بعضها .

تتميز بأنها تتماثل في خواصها الكيميائية وتختلف في خواصها الفيزيائية

مثال
C4H10



Butane (C_4H_{10})



Isobutane (C_4H_{10})

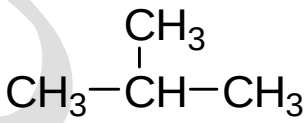
Structural isomers

Structural isomers: different physical properties•

CH_3-CH_2-CH_2-CH_3

n-butane

b.p. - 0.5°C



isobutane

b.p. - 12.0°C

البيوتان العادي يدل الحرف n على أن ذرات الكربون مرتبة في سلسلة مستمرة

الايزو بيوتان يدل أن ذرات الكربون على سلسلة هيدركربونية متفرعة

Pentane C_5H_{12}

3 structural isomers

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

penntane

$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$

Isopentane

$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$

Neo pentane

Note

$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_3 = CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3 = CH_3-CH_2-C(CH_3)_2$ etc.

التشكل الوظيفي

ثانيا التشكل الوظيفي : هي المركبات التي لها نفس الصيغة الجزيئية وتختلف هذة المركبات في صفاتها الكيميائية الفيزيائية لاختلاف المجموعات الوظيفية

C2H6O

Methyl ether

Ethyl alcohol

C3H6O

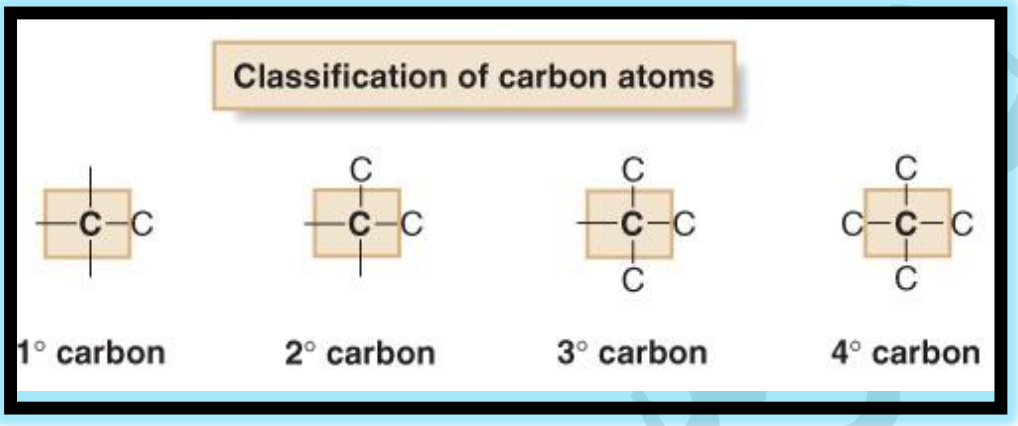
Acetone

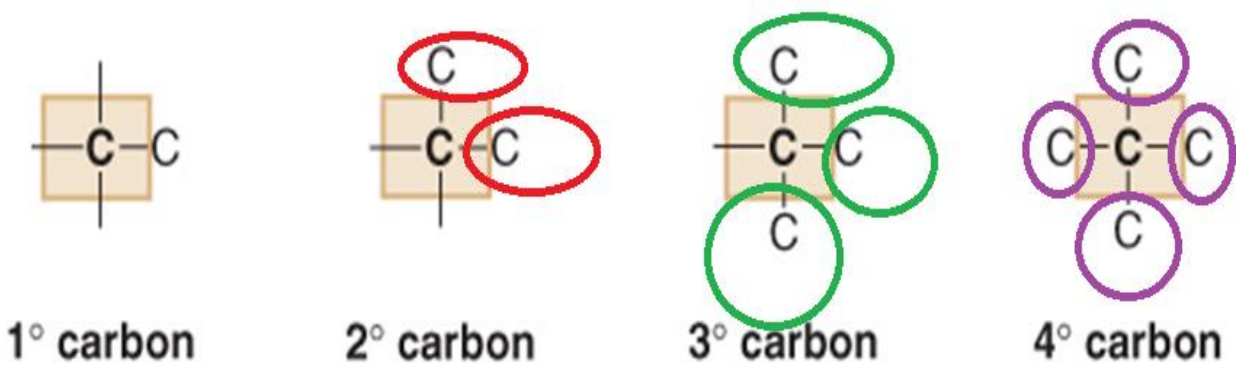
Propionaldehyde

CYCLO propanal

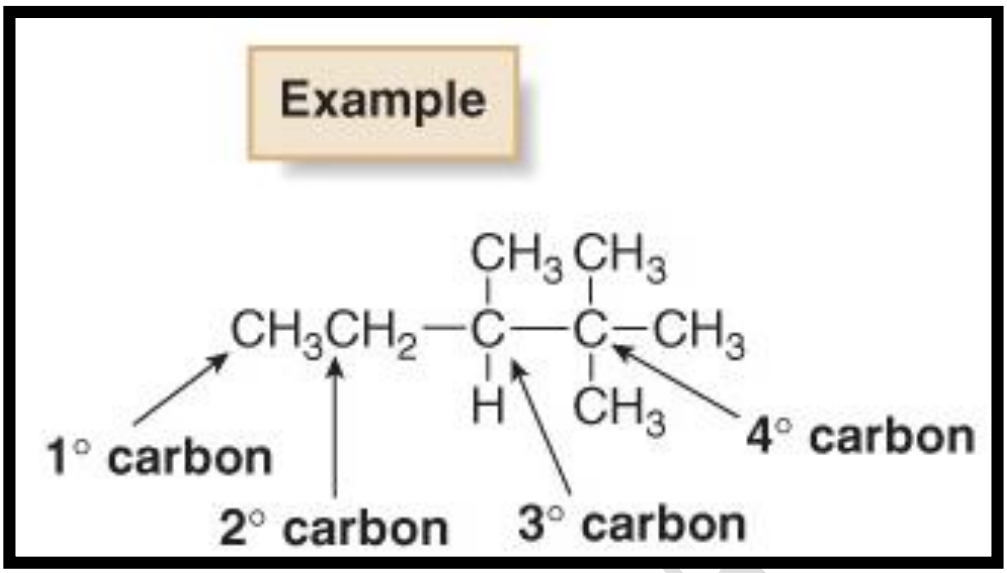
أنواع ذرات الكربون والهيدروجين

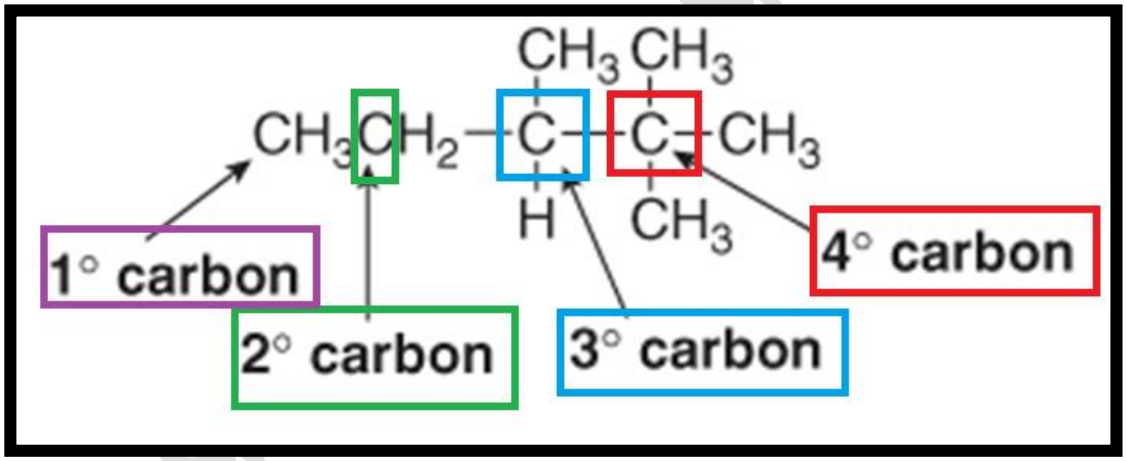
تعتمد نوعية كل ذرة كربون على عدد ذرات الكربون المتصلة بها





- A *primary carbon* (1° carbon) is bonded to *one* other C atom.
- A *secondary carbon* (2° carbon) is bonded to *two* other C atoms.
- A *tertiary carbon* (3° carbon) is bonded to *three* other C atoms.
- A *quaternary carbon* (4° carbon) is bonded to *four* other C atoms.

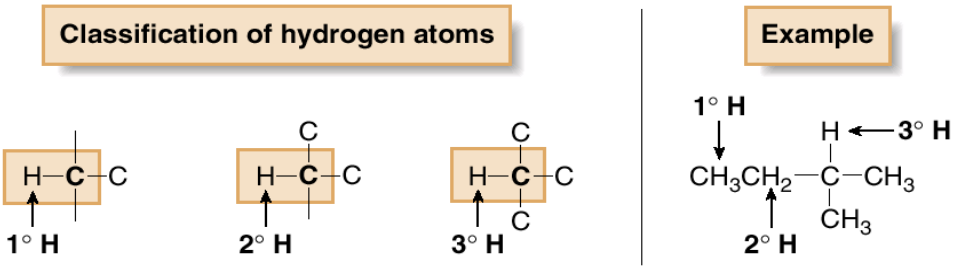

Example
CH3 CH3
CH3CH2—C—C—CH3
H CH3
1° carbon
2° carbon
3° carbon
4° carbon


CH3 CH3
CH3CH2—C—C—CH3
H CH3
1° carbon
2° carbon
3° carbon
4° carbon

أنواع ذرات الهيدروجين

تتبع ذرة الهيدروجين ذرة الكربون نفسها المرتبطة بها فتصبح ذرة هيدروجين .....و.....و..... تبعا لذرة الكربون .....و.....و.....

- A *primary hydrogen* (1° H) is on a C bonded to one other C atom.
- A *secondary hydrogen* (2° H) is on a C bonded to two other C atoms.
- A *tertiary hydrogen* (3° H) is on a C bonded to three other C atoms.



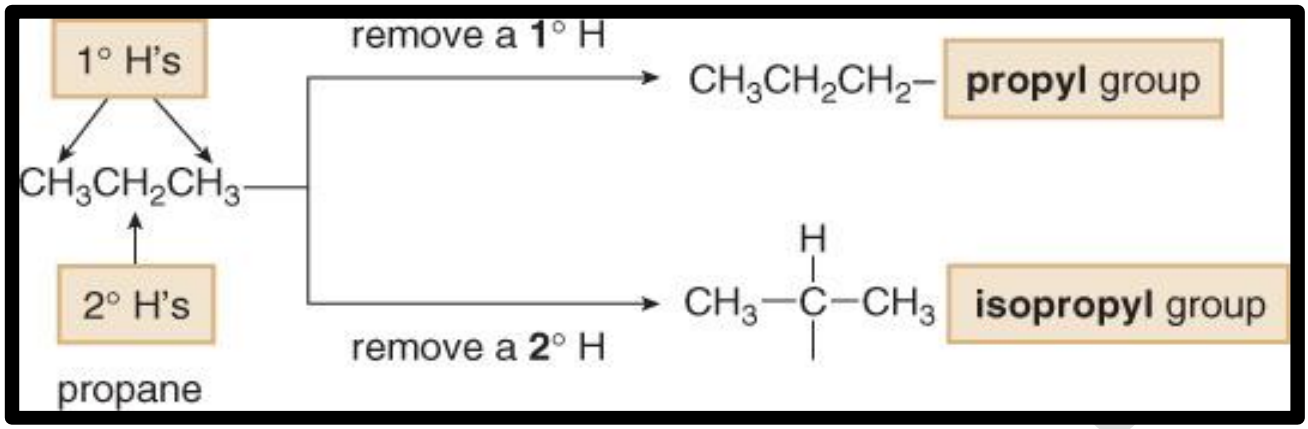
المجاميع الألكيلية :

المجموعة الألكيلية (الجذور) هي وحدة كيميائية تتكون من عدة ذرات، وتنتج نظرياً عن انتزاع ذرة هيدروجين من أحد الألكانات، لذلك يتشكل جذر حر و نشط له ميل للتفاعل مع الذرات أو المجموعات الأخرى ، و يؤخذ اسم الجذر من الألكان المشتق منه بعد تعويض النهاية (ane) بالنهاية (yl)

اسماء بعض المجاميع الالكيلية

Thus, methane (CH_4) becomes methyl (CH_3-) and ethane (CH_3CH_3) becomes ethyl (CH_3CH_2-).

radical	name
CH_3—	Methyl group
CH_3CH_2—	Ethyl group



Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

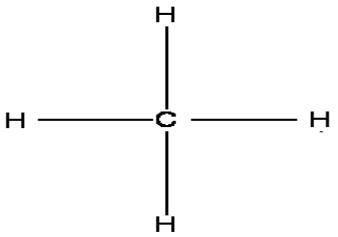
TABLE 10.5 Names and Formulas of the First Five Continuous-Chain Alkyl Groups

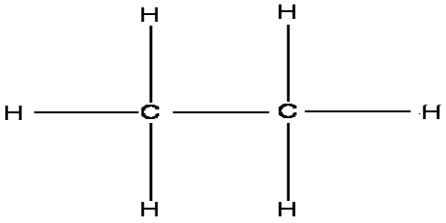
Alkyl Group Structure	Name
CH_3—	Methyl
CH_3CH_2—	Ethyl
$CH_3CH_2CH_2$—	Propyl
$CH_3CH_2CH_2CH_2$—	Butyl
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2$—	Pentyl

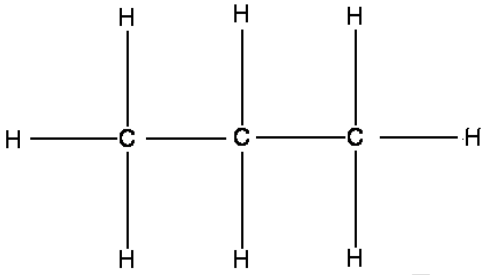
تسمية الالكانات

1-التسمية الشائعة (الاعتيادية)

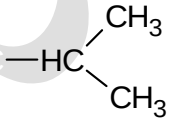
اول مركب في الالكانات هو الميثان ويكتب بصيغة واحدة CH_4 والايثان كذلك له صيغه واحدة C_2H_6







البروبان C_3H_8

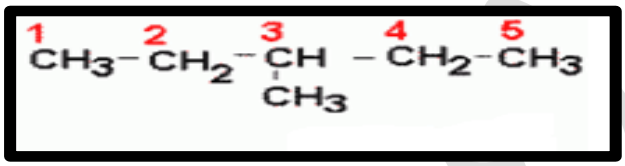


ولكن عند وجود مجموعة يسمى المركب ايزو Iso كما مر سابقا في الايزوبيوتان

2-التسميه حسب نظام IUPAC

يتم حسب الجمعية الدولية للكيمياء البحتة و التطبيقية
International Union of Pure and Applied Chemistry
يوجد نوعان من الهيدروكربونات المفتوحة :

1- هيدروكربونات ذات سلسلة غير متفرعة : حيث لاترتبط ذرة الكربون الواحدة بأكثر من ذرتين من الكربون أي أن جميع ذرات الكربون في خط متصل وتسمى هيدروكربونات مستقيمة أوعادية مثل $CH_3CH_2CH_2CH_3$
2- هيدروكربونات ذات سلاسل متفرعة : فيها يمكن أن يتصل بذرة الكربون الواحد أكثر من ذرتين كربون مثل



3-methyl pentane

الألكانات الأربعة الأولى ليس لها أسماء منتظمة أو سلسلة أما التي تحتوي على أكثر من أربع ذرات كربون فإنها تسمى بطريقة منتظمة بأسماء أغريقية تدل على ذرات الكربون الموجودة في المركب

المركب C_5H_{12}غير المتفرع $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ يسمى Pentane،

حيث المقطع Pentهو من اللغة اللاتينية القديمة ويعني خمسة أما أحرف النهاية ane

فتدل على عائلة هذا المركب وهي عائلة الهيدروكربونات المشبعة.وتسمى الألكانات ذات السلسلة المستقيمة

أو النظامية (غير المتفرعة) كما في الجدول .

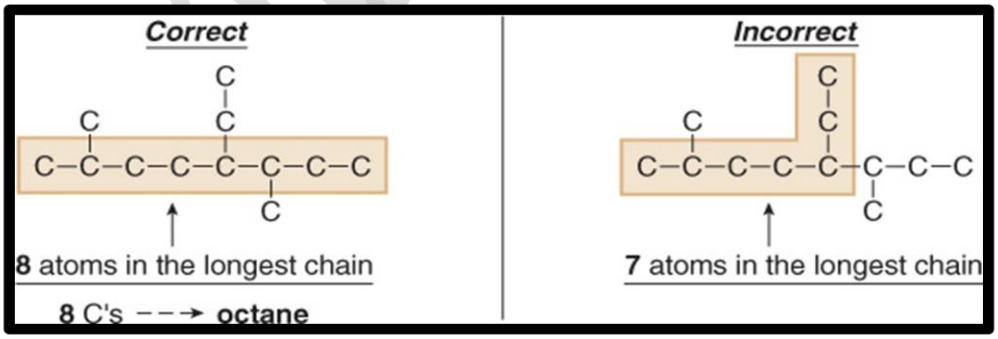
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

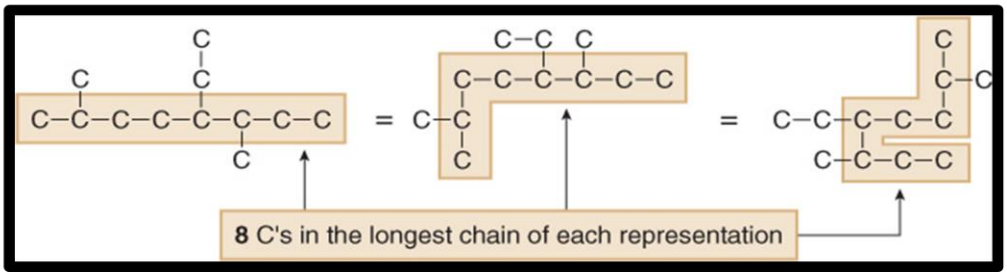
Table 4.1 Summary: Straight-Chain Alkanes

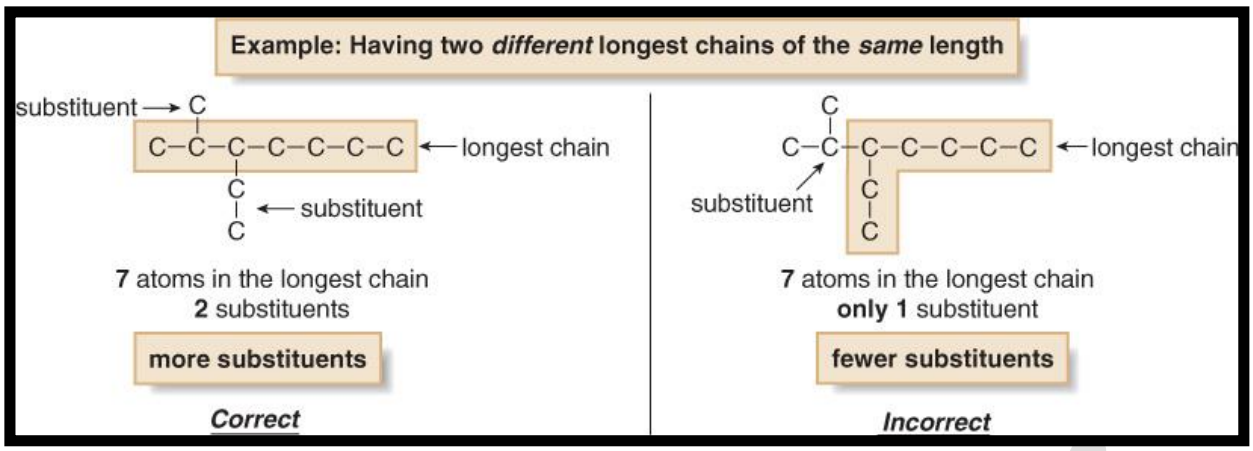
Number of C atoms	Molecular formula	Name (*n*-alkane)	Number of constitutional isomers
1	CH_4	methane	—
2	C_2H_6	ethane	—
3	C_3H_8	propane	—
4	C_4H_{10}	butane	2
5	C_5H_{12}	pentane	3
6	C_6H_{14}	hexane	5
7	C_7H_{16}	heptane	9
8	C_8H_{18}	octane	18
9	C_9H_{20}	nonane	35
10	$C_{10}H_{22}$	decane	75
20	$C_{20}H_{42}$	eicosane	366,319

قواعد IUPACفي تسمية الالكانات

1- نحدد أطول سلسلة مستمرة (غير متفرعة)، من المركب الكيميائي ونعتبرها المركب الأساس ،اما المجموعات الألكيلية الجانبية فتعد فروعا نحسب عدد ذرات الكربون .

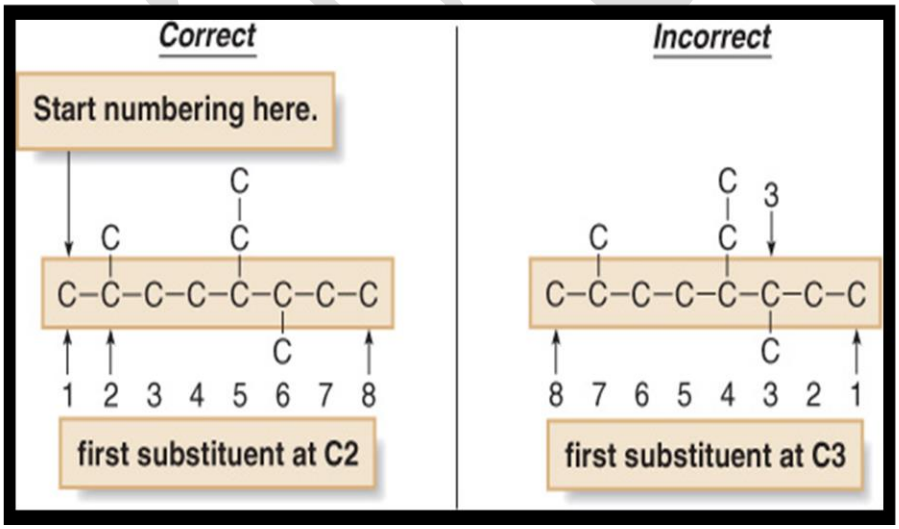


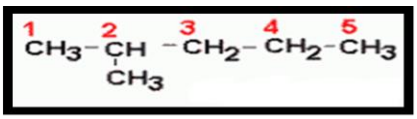


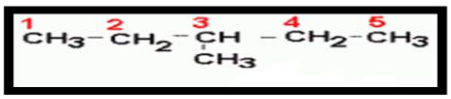


2- نرقم من السلسلة الرئيسة مبتدئا من الطرف الأقرب إلى الاستبدال حيث يأخذ الفرع اقل الأرقام , ويتم البدء في كتابى الاسم بوضع الرقم الدال على الفرع متبوعا بخط (-) ثم يلية اسم الفرع البديل وأخير اسم المركب الأساس ويختم الاسم بالمقطعane ليدل أن المركب مشبع اما الفروع الألكلية فكل منها يختم بالمقطع yl

مثال:



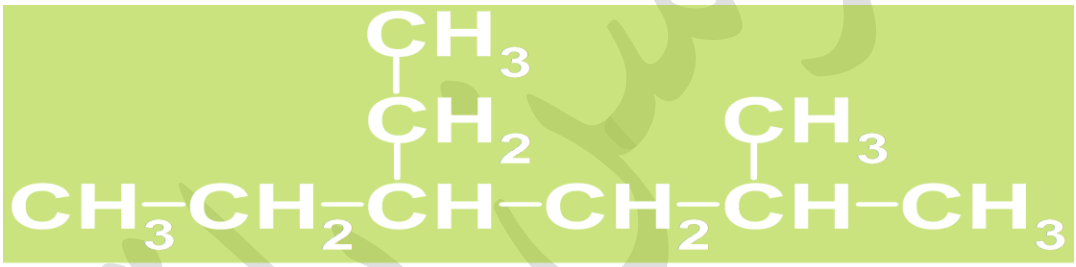




2-methyl pentane **3-methyl pentane**

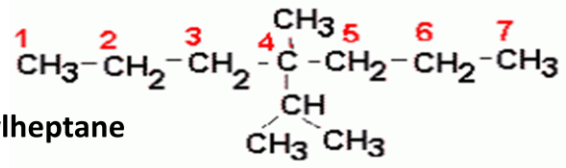
3- إذا وجدت مجموعتان ألكيليتان أو أكثر في السلسلة الواحدة،نحاول أن نحدد موقع كل مجموعة منها بإعطائها رقم ذرة الكربون التي ترتبط بها مراعيا أن تأخذ هذه الجذور أرقاما صغيرة وعند كتابة الأسم يكتب الجذر أولاً مع إشارة لذرة الكربون المتصل بها مجموعة الالكيل وذلك حسب الترتيب الابجدي الانجليزي .

مثال:



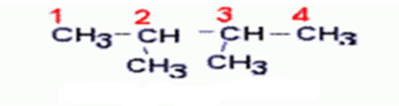
Name : 4-ethyl-2-methylhexane

4- عند وجود مجموعتين الكيليتين على نفس ذرة الكربون، أي في نفس الموقع، يذكر الرقم مرتين مع الالتزام بما ورد في القاعدة 3 مثال

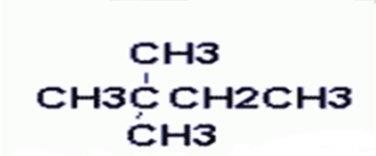


4- isopropyl -4- methylheptane

5- عند وجود المجموعة الألكيلية نفسها في أكثر من موقع على السلسلة، يشار إلى عددها بالمقاطع اللاتينية التالية:
للعدد 2 نستعمل المقطع - diبالعربية ثنائي
للعدد 3 نستعمل المقطع - triبالعربية ثلاثي
للعدد 4 نستعمل المقطع - tetraبالعربية رباعي
للعدد 5 نستعمل المقطع - pentaبالعربية خماسي
وللفصل بين رقم وآخر يجب استخدام الفواصل

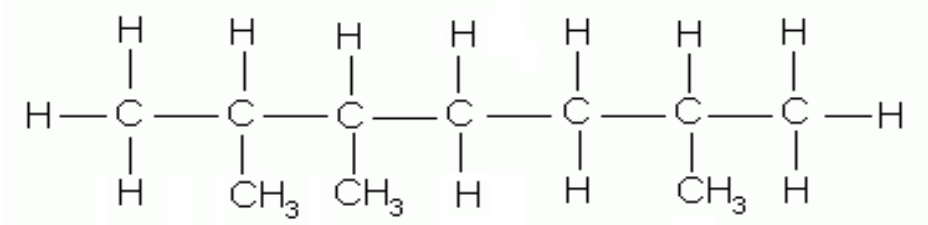


2,3-dimethyl Butane



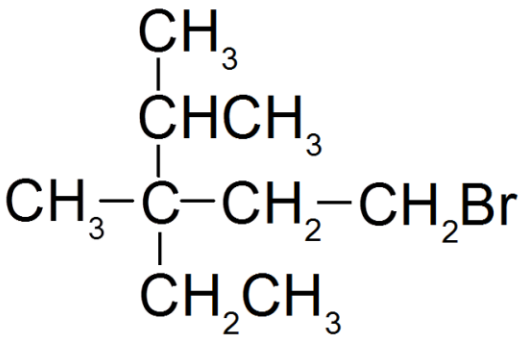
2,2-dimethyl Butane

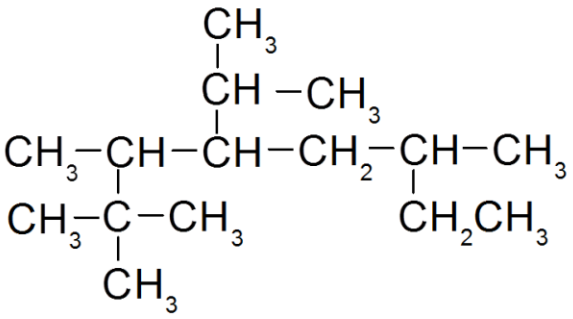
6- إذا وجدت مجموعتا ألكايل على المسافة نفسها من ناحيتي السلسلة الأكبر ينظر لأيهما تعطي رقما أقل لمجموعة الألكيل الفرعية التالية على السلسلة .



2,3,6-trimethylheptane

Example: Name the following compounds:





Example: Write the condensed structure for the following compounds:

3,3-dimethylpentane

2-methyl-4-sec-butyloctane

1,2-dichloro-3-methylheptane

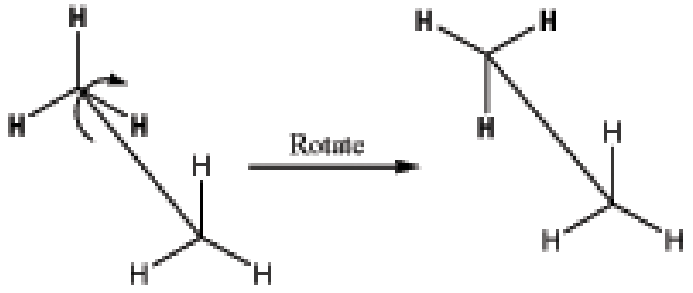
الفصل الثالث (ج 2)

التشكل الفراغي في الألكانات Stereochemistry of Alkanes : التشكل الفراغي هو فرع من فروع الكيمياء الذي يهتم بدراسة الشكل ثلاثي الأبعاد للجزيئات " Three-dimensional " الناتج عن وضع الجزئ في الفراغ .

الهيئات Conformations : توجد في الألكانات غير الحلقية حيث يكون الدوران حول روابط C-C دوران حر أي غير مقيد free rotation بمعنى أن ذرات الهيدروجين أو المجموعات المتصلة بذرات الكربون تكون في حالة تبادل مستمر بين الهيئات الممكنة بسرعة كبيرة ولا تمثل هذه الهيئات متشكلات وذلك بسبب صعوبة فصلها .

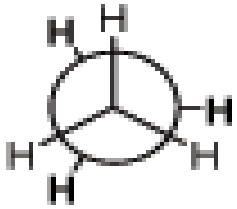
هيئات الإيثان conformation of ethane

يعرف هذا التمثيل للهيئات بهيئة الحصان **Sawhorse representations** وفيه تظهر الرابطة **C-C** بزاوية منحرفة وروابط **C-H** بوضوح كبير على ذرتي الكربون .

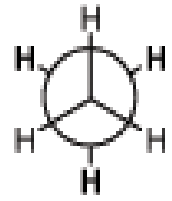


أن هذه الهيئات الناتجة من الدوران حول الرابطة C-C لا حصر لها وهي غير متساوية في الطاقة وبالتالي غير متساوية في الثبات وتسمى كل واحدة منها Conformer والتي اشتقت من كلمتي (**conformational isomer**) وهناك هيئتان رئيسيتان هما :-

1 ـ هيئة الخسوف Eclipsed conformation : هي أقل الهيئات ثباتا وأعلاها طاقة لأن التنافر بين أزواج الإلكترونات الرابطة يكون أعلى ما يمكن بسبب قرب روابط C-H من بعضها .



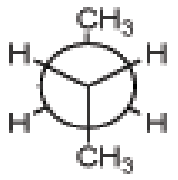
2 ـ هيئة الانفراج Staggered conformation : هي أكثر الهيئات ثباتا لأنها أقل طاقة بسبب بعد الذرات أو المجموعات عن بعضها .



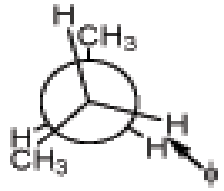
يوجد بين هاتين الهيئتين عدد لا حصر له من الهيئات تسمى Skew conformation

تحليل الهيئة Conformational analysis : هو عبارة عن دراسة تغيرات الطاقة المرافقة لدوران المجموعات حول رابطة أحادية .

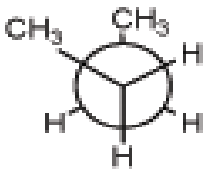
تحليل هيئة البيوتان (الدوران حول الرابطة C_2-C_3) : CH_3-CH_2-CH_2-CH_3



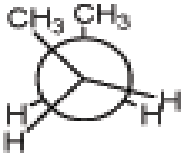
(I) Anti



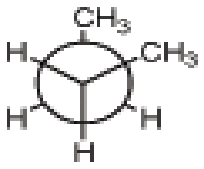
(II) Eclipsed



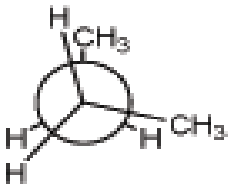
(III) Gauche



(IV) Eclipsed



(V) Gauche



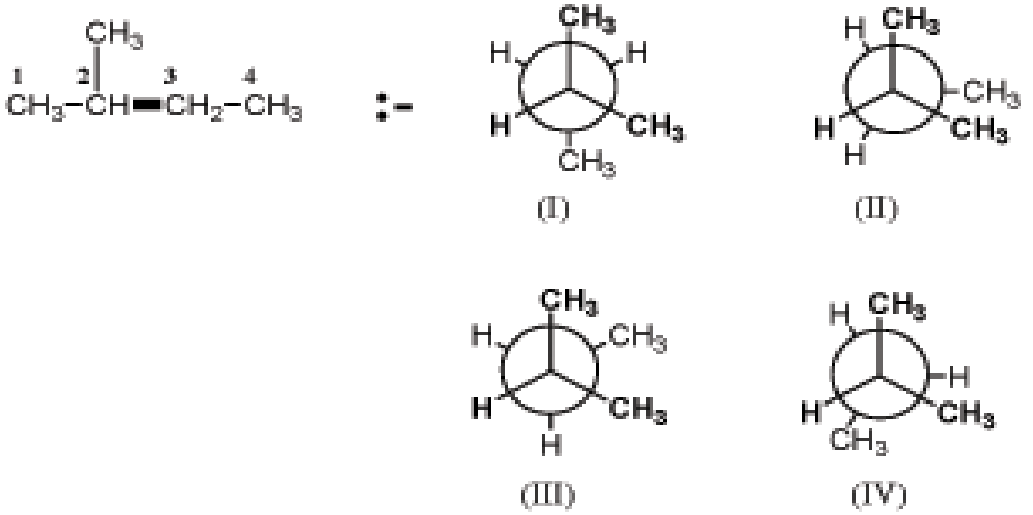
(VI) Eclipsed

الهيئة المتعاكسة Anti : هي الهيئة التي تكون فيها مجموعتي المثيل متعاكستين تماما وبناءا عليه تكون هي الهيئة الأكثر استقرارا .

الهيئة المائلة Gauche :هي الهيئة التي تكون فيها مجموعتي الميثيل متقاربتان من بعضهما أكثر من أنصاف أقطار فاندرفال مما يجعل قوى فاندرفال قوة تنافر (بسبب قرب السحب الإلكترونية في المجموعتين) وبالتالي تكون هذه الهيئة أعلى في الطاقة من الهيئة المتعاكسة وأقل ثباتا .

هيئة الخسوف Eclipsed : هي الهيئة التي تكون فيها المجموعات أو الذرات في وضع متطابق أو متقابل ويوجد بها إجهاد التوائي بالإضافة إلى قوة التنافر بين المجموعات أو الذرات وبالتالي تكون الهيئة (IV) أعلى الهيئات طاقة وأقلها ثباتا .

7-2 ارسم بإسقاط نيومان هيئات المركب 2-Methyl butane للدوران حول الرابطة C_2-C_3 ؟ وهل محصلة العزم القطبي لها تساوي صفرا أم لا ؟ ثم وضح أي الهيئات تكون الأكثر ثباتا ؟



الهيئة الأكثر استقرارا هي رقم (I) . ومحصلة العزم القطبي لها لا تساوي صفرا .

الصفات الفيزياويه Physical properties

ان الصفات الفيزياويه للالكانات تتبع نفس الاساس فيالميثان , ان جزيئة الالكان تمسكمع بعضها بأواصرتساهميه . وهذه الاواصر اما تربط ذرتين من نفس النوع (C-C) وهنا تكون غيرقطبيه او تربط ذرتين ذات فرق قليل جدا بالسالبيه الكهربائيه (C-H) وهنا تكون قطبيه قليلا فقط والاكثر من هذا الاواصر تتوزع بطريقه متماثلة جدا .لذلك القطبيات للاواصر تميل لان تلغى وكنتيجة لذلك فجزيئة الالكان اما غير قطبية اوقطبية قليلة جدا .

وكما هومعلوم ان القوى التي تربط بين الجزيئات غير القطبية مع بعضها هي قوى فاندرفالز. وتزداد درجات انصهار وغليان الالكانات بازدياد عدد ذرات الكربون في الجزيئات بسبب زيادة قوى الترابط بين الجزيئات كلما تصبح الجزيئة اكبر, الزيادة في درجات الانصهار ليس منتظما تماما حيث ان قوى الترابط بين الجزيئات في البلورة تعتمد ليس فقط على حجم

الجزيئات ولكن ايضا على كيف ترتبط الى الشبكة البلورية .ان اول خمس الكانات اعتيادية تكون غازات ,ولكن كنتيجة لارتفاع درجات الغليان والانصهار مع زيادةطول السلسلة تكون الالكانات من (C_5-C_{17}) ,والتي تكون 18 ذرة كربون او اكثر تكون صلبة.

وتمتلك الالكانات المتفرعه درجات غليان اقل من المستقيمة السلسله . ان تاثير التفرع على درجات الغليان لوحظ ايضا خلال جميع عوائل المركبات العضويه والسبب يعود الى ان التفرعات تجعل الجزيئة اكثر تراصا واقل مساحه سطحيه وعلية تصبح قوى الترابط بين الجزيئات اضعف . الالكانات تكون ذائبة في المذيبات غير القطبية مثل البنزين والايثر والكلورفورم حسب مبدا (like dissolves like) وتكون غير ذائبة في الماء والمذيبات العالية القطبية وتعتبر الالكانات نفسها مذيبات فالالكانات السائلة تذيب المركبات واطئة القطبية ولا تذيب المركبات عالية القطبية . وكثافة الألكانات جميعها أقل من كثافة الماء

المصدر الصناعي للالكانات

- يعتبر البترول والغازالطبيعي من أهم مصادر الألكانات .
- أما الفحم فيعتبر المصدر الثاني لهذه المركبات ويتكون الغاز الطبيعي من الالكانات ذات درجات الغليان المنخفضة حيث يشكل الميثان القسم الأكبر منه يليه الايثان والبروبان والبيوتان بشكل أقل ، ويتم فصلها بالتبريد وتحويل بعضها إلى الحالة السائلة وذلك للاختلاف الكبير بينها في درجات الغليان .

طرق تحضير الالكانات

يمكن الحصول على الالكانات الأولى من C_1إلىC_5 من التقطير التجزيئي للبترول والغاز الطبيعي إلا أن الكانات العليا يصعب الحصول عليها بصورة نقية بالطريقة السابقة ويتم الحصول عليها بطرق كيميائية مختلفة أهمها :

1 ـ هدرجة الألكينات Hydrogenation of alkenes : وتعرف بعملية إشباع الألكين وهو تفاعل إضافة الهيدروجين للرابطة الزوجية في وجود عوامل محفزة مسحوقة مثل مساحيق فلزات : النيكل Ni والبلاديوم Pd والبلاتين Pt

2. Reduction of an alkyl halide

a) hydrolysis of a Grignard reagent (two steps)

i) $R—X + Mg \rightarrow RMgX$ (Grignard reagent)

ii) $RMgX + H_2O \rightarrow RH + Mg(OH)X$

SB SA WA WB

$CH_3CH_2CH_2\text{-}Br + Mg \rightarrow CH_3CH_2CH_2\text{-}MgBr$

n-propyl bromide *n*-propyl magnesium bromide

$CH_3CH_2CH_2\text{-}MgBr + H_2O \rightarrow CH_3CH_2CH_3 + Mg(OH)Br$

propane

يتفاعل معدن المغنيسيوم مع هاليدات الالكيل ، في وجود الايثر الجاف كمذيب ، ليعطي مركبات تسمى كواشف جرينيارد .

$$R - X + Mg \xrightarrow{} RMgX$$

كاشف جرينيارد RMgX يعتبر مركب عضو معدني لاحتوائه على جزء عضوي مجموعة الكيلية R و جزء معدني Mg.
يتفاعل هذا المركب القطبي مع الماء أو مع أي مركب يحمل ذرة هيدروجين حمضية مثل الكحولات ليعطي الالكان المقابل .

b) with an active metal and an acid

R—X + metal/acid → RH

active metals = Sn, Zn, Fe, etc.

acid = HCl, etc. (H^+)

$$CH_3CH_2\underset{Cl}{CH}CH_3 + Sn/HCl \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 + SnCl_2$$

sec-butyl chloride — *n*-butane

$$CH_3CH_2\underset{Br}{\overset{CH_3}{C}}CH_3 + Zn/H^+ \rightarrow CH_3CH\overset{CH_3}{CH_3} + ZnBr_2$$

tert-butyl bromide — isobutane

3. Corey-House synthesis

$$R\text{-}X + Li \rightarrow R\text{-}Li + CuI \rightarrow R_2CuLi$$

$$R_2CuLi + R'\text{-}X \rightarrow R—R' \text{ (alkane)}$$

(R′-X should be 1° or methyl)

This synthesis is important because it affords a synthesis of a larger alkane from two smaller alkyl halides.

note: the previous equations are not balanced:

$$R\text{-}X + 2\,Li \rightarrow R\text{-}Li + LiX$$

$$2\,R\text{-}Li + CuI \rightarrow R_2CuLi + LiX$$

$$R_2CuLi = R\text{-}Cu^-, Li^+$$

(R)

$$R_2CuLi + R'X \rightarrow R\text{-}R' + RCu + LiX$$

$$CH_3CH(CH_3)\text{-}Br + Li \rightarrow CH_3CH(CH_3)\text{-}Li + CuI \rightarrow (CH_3CH(CH_3))_2\text{-}CuLi$$

isopropyl bromide

$$(CH_3CH(CH_3))_2\text{-}CuLi + CH_3CH_2CH_2\text{-}Br \rightarrow CH_3CH(CH_3)\text{-}CH_2CH_2CH_3$$

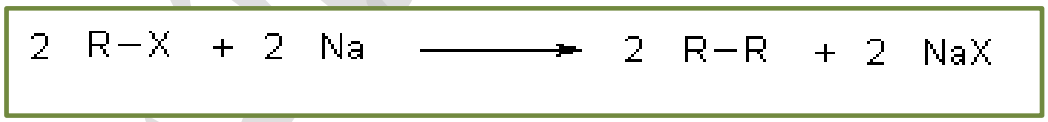
2-methylpentane
(isohexane)

Note: the R´X should be a 1° or methyl halide for the best yields of the final product.

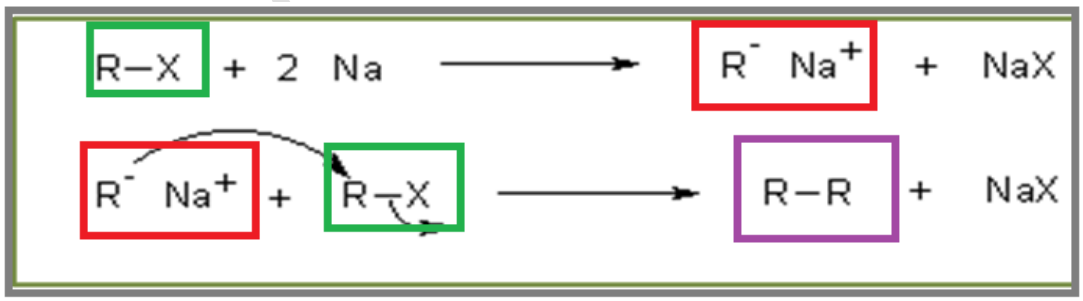
Wurtz- تفاعل وارتز

طريقة وارتز Wurtzوتعد أقدم الطرائق الاصطناعية، وهي ذات أهمية نظرية كبيرة. وذلك بتسخين هاليد الألكيل RX بوجود الصوديوم ليعطي ألكانات متماثلة (متناظرة)

.



التفاعل يتم على خطويتن



تفاعلات الالكانات

Reactions of alkanes:

alkane + H_2SO_4 → no reaction (NR)

alkane + NaOH → NR

alkane + Na → NR

alkane + $KMnO_4$ → NR

alkane + H_2,Ni → NR

alkane + Br_2 → NR

alkane + H_2O → NR

(Alkanes are typically non-reactive. They don't react with acids, bases, active metals, oxidizing agents, reducing agents, halogens, etc.)

Alkane, reactions:

1. Halogenation
2. Combustion (oxidation)
3. Pyrolysis (cracking)

2. Combustion

C_nH_{2n+2} + (xs) O_2, flame → n CO_2 + (n+1) H_2O + **heat**

gasoline, diesel, heating oil…

3. Pyrolyis (cracking)

alkane, 400-600^oC → smaller alkanes + alkenes + H_2

1. Halogenation

R-H + X_2, heat or hv → R-X + HX

a) heat or light required for reaction.

b) X_2: $Cl_2 > Br_2 \neq I_2$

c) yields **mixtures**

d) H: $3^o > 2^o > 1^o > CH_4$

e) bromine is more selective

د.وسن باقر

$$\underset{\text{ethane}}{CH_3CH_3} + Cl_2, hv \rightarrow \underset{\text{ethyl chloride}}{CH_3CH_2\text{-}Cl} + HCl$$

$$\underset{\text{propane}}{CH_3CH_2CH_3} + Cl_2, hv \rightarrow \underset{\substack{\text{}n\text{-propyl chloride} \\ 45\%}}{CH_3CH_2CH_2\text{-}Cl} + \underset{\substack{\text{isopropyl chloride} \\ 55\%}}{CH_3CHCH_3 \\ Cl}$$

$$\underset{n\text{-butane}}{CH_3CH_2CH_2CH_3} + Cl_2, hv \rightarrow \begin{matrix} \underset{n\text{-butyl chloride}}{CH_3CH_2CH_2CH_2\text{-}Cl} & 28\% \\ + & \\ \underset{\substack{Cl \\ sec\text{-butyl chloride}}}{CH_3CH_2CHCH_3} & 72\% \end{matrix}$$

$$\underset{\text{isobutane}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3CHCH_3 \end{matrix}} + Cl_2, hv \rightarrow \begin{matrix} \underset{\text{isobutyl chloride}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3CHCH_2\text{-}Cl \end{matrix}} & 64\% \\ + & \\ \underset{\substack{Cl \\ tert\text{-butyl chloride}}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3CCH_3 \end{matrix}} & 36\% \end{matrix}$$

$CH_3CH_2CH_2CH_3$ + Br_2, hv → $CH_3CH_2CH_2CH_2$-Br 2%
n-butane *n*-butyl bromide

+

$CH_3CH_2CHCH_3$ 98%
Br
sec-butyl bromide

CH_3
CH_3CHCH_3 + Br_2, hv → CH_3CHCH_2-Br <1%
isobutane isobutyl bromide

+

CH_3
CH_3CCH_3 99%
Br
tert-butyl bromide

CH_3CH_3 + Br_2, hv → CH_3CH_2-Br + HBr
ethane ethyl bromide

$CH_3CH_2CH_3$ + Br_2, hv → $CH_3CH_2CH_2$-Br + CH_3CHCH_3
propane *n*-propyl bromide Br
isopropyl bromide

3%

97%

In the reaction of alkanes with halogens, bromine is less reactive but more selective. :

initiating step:

1) X—X → 2 X•

propagating steps:

2) X• + R—H → H—X + R•

3) R• + X—X → R—X + X•

terminating steps:

4) 2 X• → X—X

5) R• + X• → R—X

6) 2 R• → R—R

chlorination of propane, mechanism:

1) Cl—Cl → 2 Cl•

2) abstraction of 1° hydrogen:

$Cl\bullet + CH_3CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH_2CH_2\bullet + HCl$

or abstraction of 2° hydrogen:

$Cl\bullet + CH_3CH_2CH_3 \rightarrow CH_3\underset{\bullet}{C}HCH_3 + HCl$

3) $CH_3CH_2CH_2\bullet + Cl_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2Cl + Cl\bullet$

or $CH_3\underset{\bullet}{C}HCH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3\underset{Cl}{C}HCH_3 + Cl\bullet$

2) abstraction of 1^o hydrogen:

$$Cl\bullet + CH_3CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH_2CH_2\bullet + HCl$$

or abstraction of 2^o hydrogen:

$$Cl\bullet + CH_3CH_2CH_3 \rightarrow CH_3\underset{\bullet}{C}HCH_3 + HCl$$

The chloride that is produced depends on which hydrogen is abstracted by the chlorine free radical in step 2. The *n*-propyl free radical gives the *n*-propyl chloride while the isopropyl free radical yields the isopropyl chloride.

The relative reactivity in chlorination:

$$H:\ 3^o : 2^o : 1^o = 5.0 : 3.8 : 1.0$$

The number of hydrogens (probability factor) may also be important.

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 + Cl_2, hv \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2\text{-}Cl + CH_3CH_2\underset{Cl}{C}HCH_3$$

n-butane

n-butyl chloride = (no of 1^o hydrogens) x (reactivity of 1^o)
= 6 x 1.0 = 6.0

sec-butyl chloride = (no of 2^o hydrogens) x (reactivity of 2^o)
= 4 x 3.8 = 15.2

% *n*-butyl chloride = 6.0/(6.0 + 15.2) x 100% = 28%

% *sec*-butyl chloride = 15.2/(6.0 + 15.2) x 100% = 72%

$$\underset{\text{isobutane}}{CH_3CHCH_3} + Cl_2, hv \rightarrow CH_3CHCH_2\text{-}Cl + CH_3\underset{Cl}{C}CH_3$$

isobutyl chloride = (no of 1° H's) x (reactivity of 1°)
= 9 x 1.0 = 9.0

tert-butyl chloride = (no of 3° H's) x (reactivity of 3°)
= 1 x 5.0 = 5.0

% isobutyl = (9.0/(9.0 + 5.0)) x 100% = 64%

Relative reactivity in bromination:

$3^o : 2^o : 1^o = 1600 : 82 : 1$

In bromination the relative reactivity differences are much greater than any probability differences.

isobutane + Br_2, hv → isobutyl bromide + *tert*-butyl bromide

isobutyl bromide = 9 H x 1 = 9

tert-butyl bromide = 1 H x 1600 = 1600

% *tert*-butyl bromide = (1600/1601) x 100% = >99%

الفصل الرابع

الهيدروكربونات غير المشبعه

اولا :- الالكينات

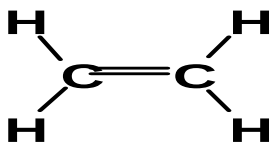
الألكينات مركبات هيدروكربونية صيغتها العامه $\mathbf{C_nH_{2n}}$ والتي تحتوي على نقص في عدد ذرات الهيدروجين عن صيغة الالكانات وللتعويض عن هذا النقص في عدد ذرات الهيدروجين يجب ان تحتوي هذه المركبات على اصرة مزدوجه.

ان المركبات التي تحتوي على عدد اقل من ذرات الهيدروجين القصوى الموجودة في الهيدروكربون المشبع تعرف بالهيدروكربونات غير المشبعة اي المركبات الحاوية على اواصر مزدوجة او ثلاثيه وتكون هذه الاواصر هي الصفة المميزة لهذه المركبات ويمكن تشبيع هذه الاواصر بكواشف اخرى غير الهيدروجين وتعرف تفاعلاتها بتفاعلات الاضافة الى الاصرة المزدوجة.

تركيب الاثيلين . (الاصرة المزدوجة كربون- كربون)

من الصيغة العامة للالكينات لا يمكن ان تكون $n=1$ لان المركب الناتج في هذه الحالة يكون CH_2 ولا يوجد مركب CH_2 ولا يحتوي على اصرة مزدوجه والمركب الالكيني يجب ان يحتوي على اصرة مزدوجة (والتي تتكون من بين ذرتي كربون) لذلك فأن n يجب ان تساوي 4,3,2.....الخ

وعلية فان ابسط مركب في عائلة الالكينات هو الاثلين C_2H_4 والذي يحتوي ذرتي كربون

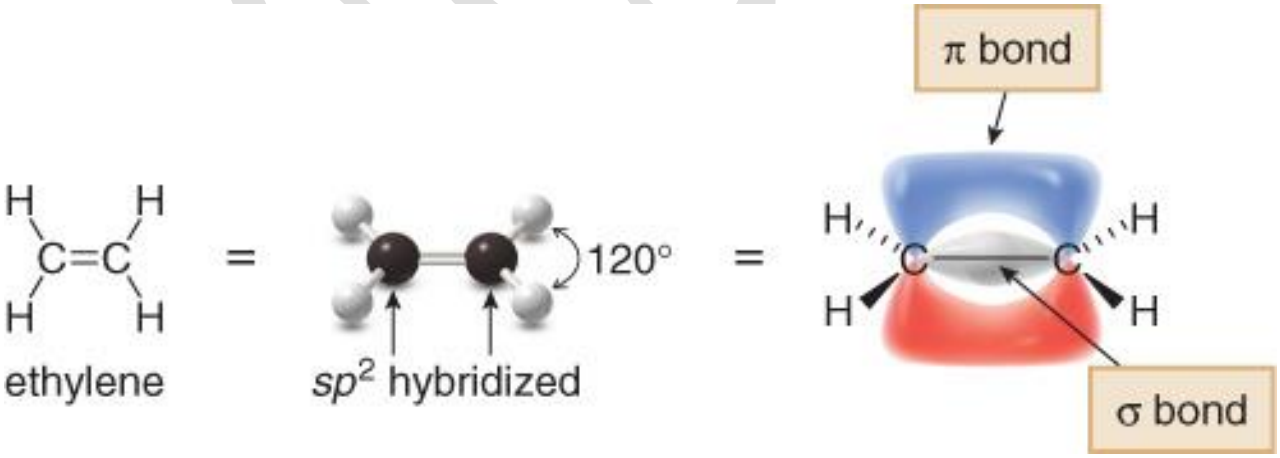


Ethene
(an alkene)

في الاثلين تتصل ذرتي الكربون باصرة تساهمية من نوع سكما σ ثم تتصل بكل ذرة كربون ذرتي هيدروجين باصرة تساهمية من نوع سكما σ ايضا.

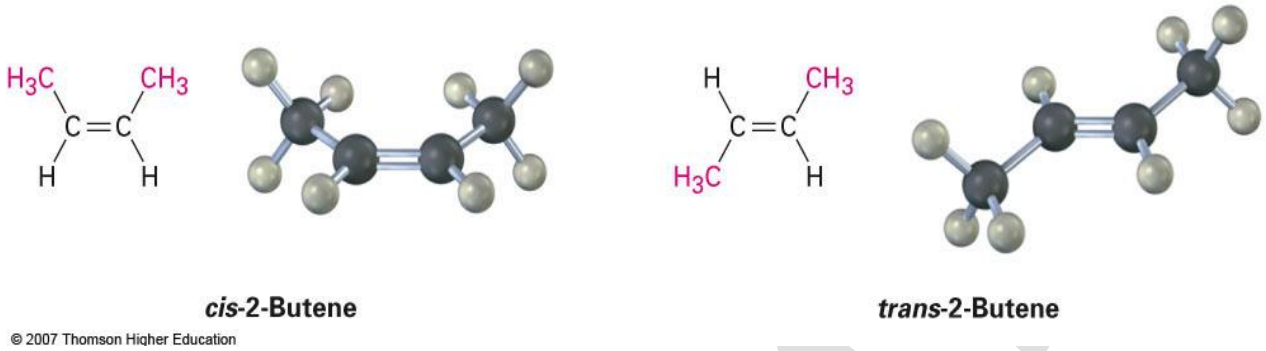
ويكون تهجين كل ذرة كربون هو SP^2 اي وجود ثلاث مجالات في مستوى واحد (مثلث مستوي) وهنا يكون كل كربون يحتوي على ستة الكترونات في غلافها التكافؤي بدلا من الثمانية المطلوبة وبذلك تحتاج كل ذرة كربون الى اضافة زوج من الالكترونات . ان في ترابط الاثلين يلاحظ وجود مجالات مهجنة في مستوى واحد ويبقى لكل ذرة كربون مجال غير مهجن يكون عمودي على المستوي ويكون محتوي على الكترون منفرد , ان الاواصر التي تربط بين ذرتي الكربون C-C والاواصر C-H تقع على الخط الوهمي الذي يربط بين نواتي الذرتين وتعرف بالاصرة سكما σ . اما المجال الالكتروني غير المهجن سوف يتداخل من اعلى واسفل المستوي وهذا الترابط يكون الاصرة باي π.

الاصرة المزدوجة كربون – كربون هي اصرة متكونة من اصرة سكما القوية واصرة باي الضعيفة . والمسافة بين C-C في الاثلين اقل من المسافه C-C في الايثان وذلك لان الاصرة المزدوجة اقصر من الاصرة المفردة



الايزومرات الهندسيه

وهي ايزومرات لها نفس التركيب البنائي ونفس الترتيب لذرات الجزيء ولكن تختلف في توزيع الذرات او المجموعات حول الاصرة المزدوجة



cis-2-Butene *trans*-2-Butene

© 2007 Thomson Higher Education

اذا الايزومرات الناتجة من اعاقة الدوران حول الاصرة المزدوجة تعرف بالاشباه الهندسيه, ولا تظهر الايزومرات الهندسية الا في حالة وجود مجموعتين مختلفتين على كل من ذرتي كربون الاصرة المزدوجة

C=C are called "vinyl" carbons

If either *vinyl* carbon is bonded to two equivalent groups, then no geometric isomerism exists.

$CH_3CH=CHCH_3$ yes

$CH_3CH_2CH=CH_2$ no

$(CH_3)_2C=CHCH_3$ no

$CH_3CH=C(CH_3)CH_2CH_3$ yes

تسمية الألكينات Nomenclature of alkenes

أولا / التسمية النظامية IUPAC system

1. يتم اختيار أطول سلسلة هيدروكربونية تحتوي على الرابطة الزوجية وتعطى الأسم الأساسي للألكان المقابل مع استبدال المقطع ane بالمقطع ene وهي نهاية كلمة alkene

2. ترقم السلسلة من أقرب كربون طرفية للرابطة الزوجية ويتم تحديد موقع الرابطة الزوجية بكتابة رقم أول ذرة كربون مكونه لها .

3. عند وجود مجموعة مستبدلة ورابطة زوجية فان أولوية الترقيم تكون للرابطة الزوجية ، أما في حال تماثل موقعها على السلسلة فأن الترقيم يبدأ من أقرب تفرع .

4. عند وجود أكثر من رابطة زوجية على السلسلة يتم استخدام : di , tri ,.. لتوضيح عددها .

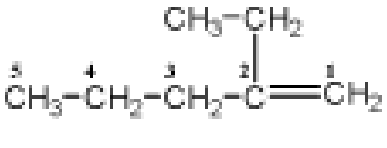
5. في الألكينات الحلقية تأخذ الرابطة الزوجية رقمي 1و2 بحيث يكون اتجاه الترقيم يعطي أقل رقم للمجموعات المستبدلة .

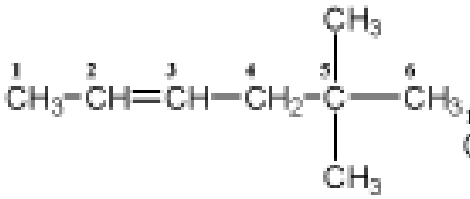
أمثلة

Propene

2-Butene

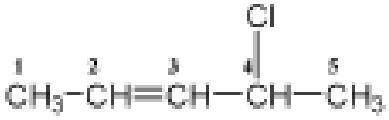
1,3-Hexadiene

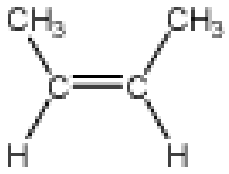

2-Ethyl-1-pentene


5,5-Dimethyl-2-hexene

2-Methyl-3-hexene

1-Methyl cyclopentene

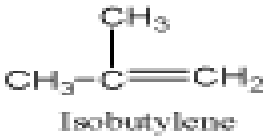

4-Chloro-2-pentene


cis-2-Butene

ثانيا / التسمية الشائعة Common names

تسمى الألكينات البسيطة بأسماء شائعة باستبدال المقطع ene بالمقطع ylene

أمثلة


Isobutylene

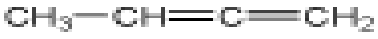
Propylene

Ethylene

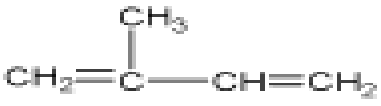
α-Butylene

β-Butylene

لبعض المركبات أسماء شائعة خاصة بها مثل :-


Methyl allene
(1,2-butadiene)

Piperylene
(1,3-Pentadiene)


Isoprene
(2-Methyl-1,3-butadiene)

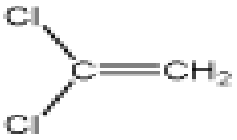
لبعض المجموعات أسماء شائعة خاصة بها مثل :-

Methylene group

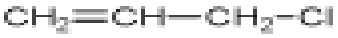
Vinyl group

Allyl group

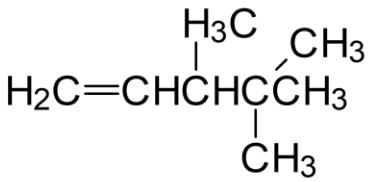
أمثلة


Dichloro vinylidene
[1,1-Dichloro ethene]

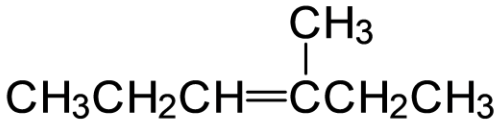
Vinyl bromide
[Bromo ethene]


Allyl chloride
(3-Chloro-1-propene)

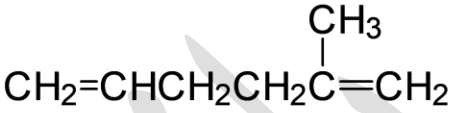
Name the following:



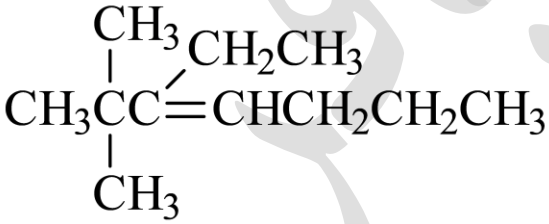
3,4,4-trimethyl-1-pentene



3-methyl-3-hexene



2-methyl-1,5-hexadiene



3-ethyl-2,2-dimethyl-3-heptene

الخواص الفيزيائية

تشبة خواص الالكانات لانها كذلك مركبات غير قطبية حيث لاتذوب في المذيبات القطبية مثل الماء ولكنها تذوب في المذيبات غيرالقطبية مثل البنزين الايثر والكلوروفورم وهي اقل كثافة من الماء. درجات غليانها مقاربة للالكانات المطابقة , وهي تزداد بزيادة الوزن الجزيئي وكما مر فان التفرع يقلل من المساحة السطحية وبالتالي تقل درجة الغليان , وتكون الالكينات قليلة القطبية ولكن بسبب وجود الكترونات باي التي يمكن ان تدفع او تسحب فان عزم ثنائي القطب لها اكبر من الالكانات ولكنه ما يزال صغيرا

المصدر الصناعي

تعد الالكانات التي يتم الحصول عليها من البترول والغاز الطبيعي هي المصدر الرئيسي للمركبات العضويه حيث بعملية التكسير للالكانات يتم الحصول على المركبات العضوية الاخرى مثل الالكينات الصغيرة كالاثلين والبروبيلين والبيوتلين.

ثبات الألكينات Stability of alkenes : يزداد ثبات الألكين بزيادة المجموعات المستبدلة على ذرتي كربون الرابطة الثنائية وبمقارنة المتشكل الموضعي لـ 1-Butene نلاحظ ما يلي :-

إن الرابطة بين ذرتي كربون sp^3-sp^2 أقوى من الرابطة بين ذرتي كربون sp^3-sp^3 (صـ^{31}-) وبالتالي فان الألكينات الأعلى استبدالا تكون عدد من روابط sp^3-sp^2 أكثر من الألكينات الأقل استبدالا حيث تعمل مجموعات الألكيل على دفع الإلكترونات نحو الرابطة الثنائية وبالتالي تلبي حاجة ذرات كربون sp^2 الجاذبة للإلكترونات .

$$R_2C{=}CR_2 > R_2C{=}CHR > \underset{\text{trans}}{RHC{=}CHR} > \underset{\text{cis}}{RHC{=}CHR} \cong R_2C{=}CH_2 > RHC{=}CH_2$$

يكون المتشكل الهندسي trans أعلى ثباتا من المتشكل الهندسي cis بسبب الإجهاد الناتج عن تزاحم مجموعتي الألكيل على نفس الجانب من الرابطة الزوجية .

تحضير الالكينات

الالكينات التي تحتوي لحد عدد ذرات كربون تساوي (4) يمكن الحصول عليها بحاله نقية من صناعة النفط . اما النماذج النقية الاكثر تعقيدا من الالكينات فيجب ان تحضر بعدة طرق. وتتضمن طرق تحضير الالكينات (الاواصر المزدوجة) ادخال اصرة مزدوجة الى جزيئات تحتوي على اصرة مفردة وتعرف هذه التفاعلات بتفاعلات الحذف والتي تتضمن حذف ذرات او مجاميع من ذرتي كربون متجاورتين.

تحضير الألكينات Synthesis of alkenes

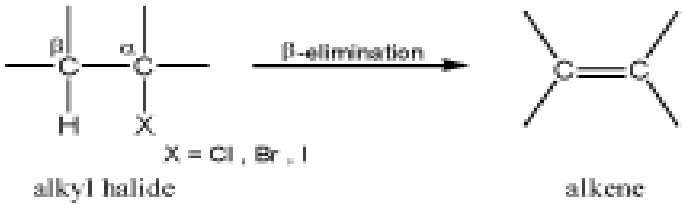
1 ـ من أكسدة الألكانات Oxidation of alkanes

$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow[\text{High temp}]{Cr_2O_3 - Al_2O_3} CH_3-CH=CH_2 + H_2$$

$$\underset{\text{n-Butane}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \xrightarrow[560\text{-}600^{\circ}C]{Cr_2O_3 - Al_2O_3} \underset{\text{1,3-Butadiene}}{CH_2=CH-CH=CH_2} + H_2 + C_4H_8$$

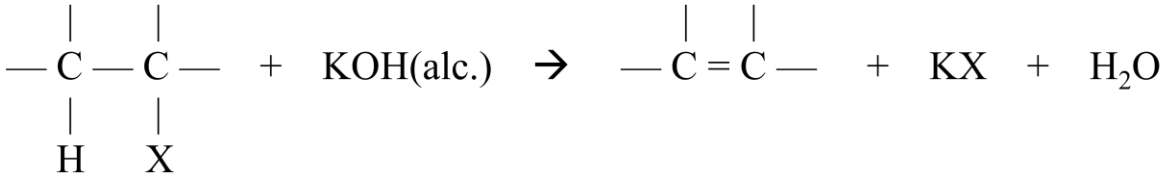
2 ـ نزع HX من هاليد الألكيل Dehydrohalogenation of alkyl halides

يحدث تفاعل حذف HX من هاليد الألكيل باستخدام قاعدة قوية في مذيب مناسب مثل الكحول وينتج الألكين المقابل ويعرف بتفاعل حذف بيتا β-elimination



قاعدية الهالوجين تجاه تفاعل الحذف I > Br > Cl

يعتبر هذا التفاعل مفضل لتحضير الألكينات عند استخدام هاليد ألكيل ثالثي يحتوي على هيدروجين بيتا مع قاعدة قوية وذلك لإمكانية التحكم في ناتج هذا التفاعل من خلال حجم القاعدة المستخدمة .



a) RX: $3^o > 2^o > 1^o$
b) no rearragement
c) may yield mixtures
d) Saytzeff orientation
e) element effect
f) rate = k [RX] [KOH]
g) Mechanism = E2

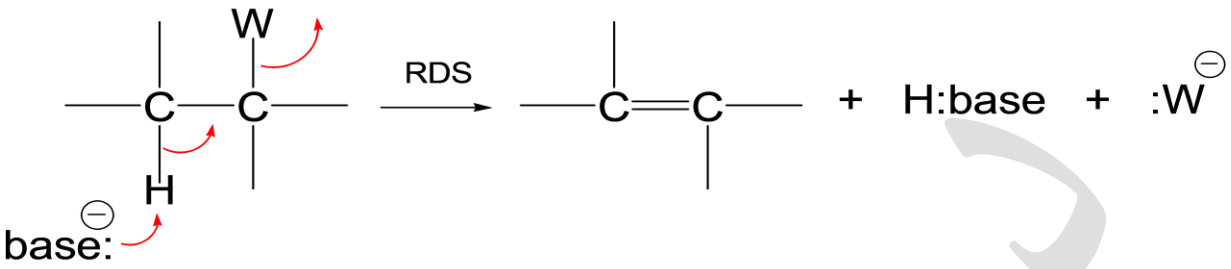
rate = k [RX] [KOH] => both RX & KOH in RDS

R-I > R-Br > R-Cl "element effect"

=> C—X broken in RDS

∴ Concerted reaction: both the C—X and C—H bonds are broken in the rate determining step.

Mechanism = elimination, bimolecular **E2**



CH_3CHCH_3 (Br) + KOH(alc) → $CH_3CH{=}CH_2$

isopropyl bromide — propylene

$CH_3CH_2CH_2CH_2$-Br + KOH(alc) → $CH_3CH_2CH{=}CH_2$

n-butyl bromide — 1-butene

$CH_3CH_2CHCH_3$ (Br) + KOH(alc) → $CH_3CH_2CH{=}CH_2$ 1-butene 19% + $CH_3CH{=}CHCH_3$ 2-butene 81%

د. وسن باقر

Saytzeff orientation:

Ease of formation of alkenes:

$R_2C=CR_2 > R_2C=CHR > R_2C=CH_2$, $RCH=CHR > RCH=CH_2 > CH_2=CH_2$

Stability of alkenes:

$R_2C=CR_2 > R_2C=CHR > R_2C=CH_2$, $RCH=CHR > RCH=CH_2 > CH_2=CH_2$

$CH_3CH_2CHCH_3$ (Br) + KOH(alc) → $CH_3CH_2CH=CH_2$ (1-butene 19%) + $CH_3CH=CHCH_3$ (2-butene 81%)

sec-butyl bromide

$RCH=CH_2$

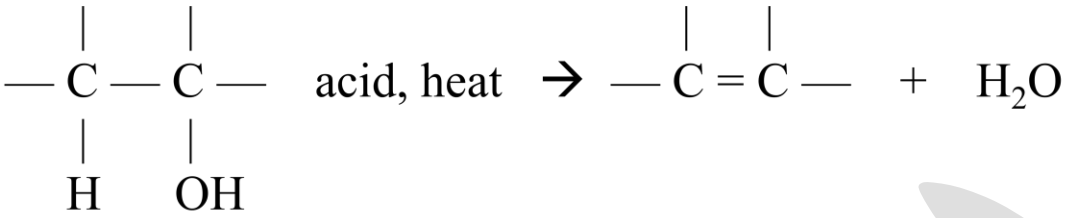
$RCH=CHR$

$$CH_3CH_2CH_2CHBrCH_3 \xrightarrow{KOH\ (alc)} CH_3CH_2CH=CHCH_3\ (71\%) + CH_3CH_2CH_2CH=CH_2\ (29\%)$$

$$CH_3CH_2\underset{Br}{\overset{CH_3}{C}}CH_3 + KOH(alc) \rightarrow \underset{71\%}{CH_3CH=\overset{CH_3}{C}CH_3} + \underset{29\%}{CH_3CH_2C=\overset{CH_3}{C}H_2}$$

$$CH_3\underset{Br}{\overset{CH_3}{C}}HCH_3 + KOH(alc) \rightarrow CH_2=CHCH\overset{CH_3}{C}H_3 + \underset{\text{major product}}{CH_3CH=\overset{CH_3}{C}CH_3}$$

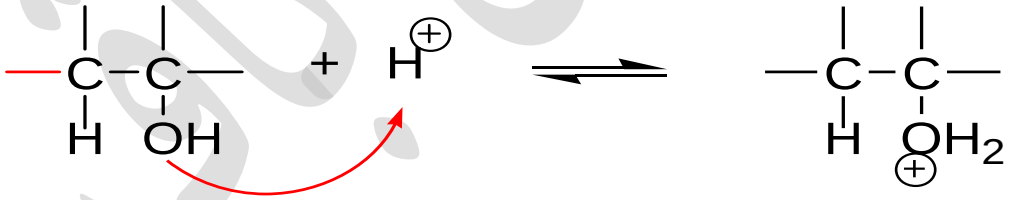
3 - dehydration of alcohols:



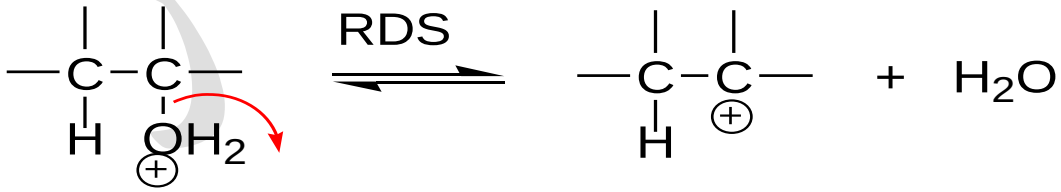
a) ROH: $3^o > 2^o > 1^o$
b) acid is a catalyst
c) rearrangements are possible
d) mixtures are possible
e) Saytzeff
f) mechanism is E1

Mechanism for dehydration of an alcohol = E1

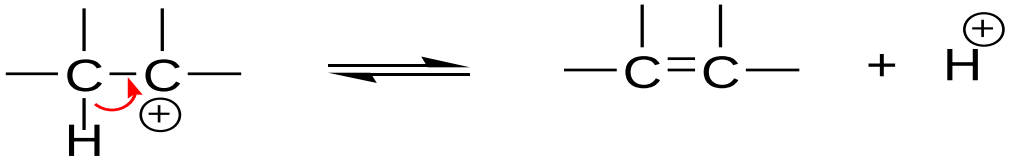
1)



2)



3)



$$CH_3CH_2\text{-}OH + 95\%\ H_2SO_4,\ 170^oC \rightarrow CH_2=CH_2$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3CCH_3 \\ OH \end{matrix} + 20\%\ H_2SO_4,\ 85\text{-}90^oC \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3C=CH_2 \end{matrix}$$

$$CH_3CH_2\underset{OH}{CH}CH_3 + 60\%\ H_2SO_4,\ 100^oC \rightarrow CH_3CH=CHCH_3 + CH_3CH_2CH=CH_2$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2\text{-}OH + H^+,\ 140^oC \rightarrow CH_3CH_2CH=CH_2 + CH_3CH=CHCH_3$$

rearrangement

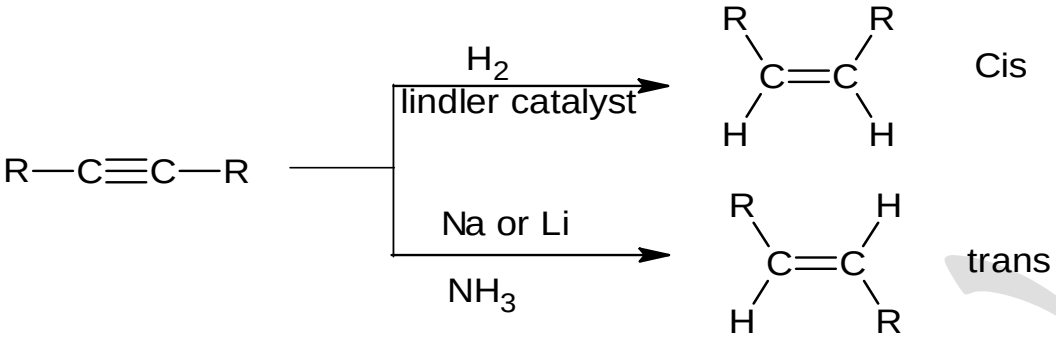
4- dehalogenation of vicinal dihalides

$$\begin{matrix} | & | \\ -C- & -C- \\ | & | \\ X & X \end{matrix} + Zn \rightarrow \begin{matrix} | & | \\ -C= & C- \end{matrix} + ZnX_2$$

eg.

$$CH_3CH_2\underset{Br\ Br}{CHCH_2} + Zn \rightarrow CH_3CH_2CH=CH_2 + ZnBr_2$$

5- Reduction of alkynes



Give the mechanism of reaction 3,3-dimethyl -2-butanol with H_2SO_4 ?

الفصل الخامس

تفاعلات الالكينات Reaction of Alkenes

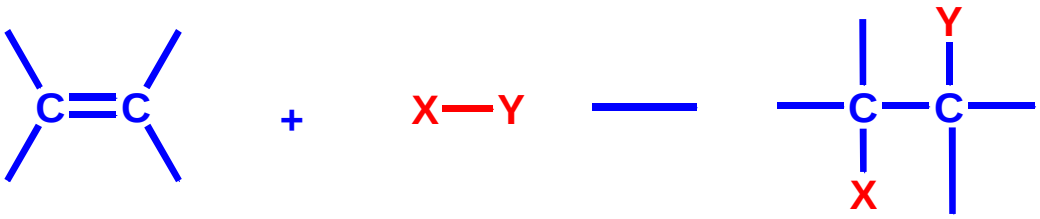
الصفة المميزة للالكينات هي احتوائها على الاصرة المزدوجة C=C وهي المجموعة الفعالة لهذه المركبات والتي تحدد التفاعلات التي تدخلها هذه المركبات . وبصورة عامه وجود الاصرة المزدوجه معناه وجود فيض من الالكترونات

ان التفاعلات التي تدخلها الالكينات على نوعين

1- تفاعلات تحدث على الاصره المزدوجه نفسها وهذه تودي الى تحطم الاصرة المزدوجة
2- تفاعلات لاتحدث على الاصرة المزدوجة ولكن على بعض المواقع التي لها علاقة مع الاصرة المزدوجة وعلى الرغم ان الاصرة لا تكون ضمن هذه التفاعلات ولكن تلعب دور اساسي في التفاعل فهي تحدد بأي سرعه يحدث التفاعل وبأي ميكانيكية .

التفاعلات على اواصر كربون –كربون المزدوجة

ان الاصرة المزدوجة ذات الكثافة الالكترونية تعاني من تفاعلات الاضافة والتي تكسر فيها الاصرة باي (الاصرة المزدوجة مؤلفة من اصرة سكما σ القوية وآصرة باي π الضعيفة) ان انكسار الاصرة باي الضعيفة يحل محلها اصرتين من نوع سكما, والتفاعلات التي فيها جزيئتان تتحد لتكوين جزيئة واحدة كناتج تدعى تفاعلات الاضافة وهي تختلف عن تفاعلات التعويض والتي فيها جزء من الكاشف يستبدل مكان جزء من المادة المتفاعلة , وتفاعلات الاضافة عكس تفاعلات الحذف والتي فيها تتكون الاواصر المضاعفة



انواع الكواشف التي تضاف الى الاواصر المزدوجة

بما ان الاصرة المزدوجه مؤلفة من اصرة سكما σ القوية وآصرة باي π الضعيفة الغير ممسوكه بقوة بين نواتي الذرتين (ذرتي الكربون) لذلك تكون هناك كثافة الكترونية تجذب الكواشف التي تبحث عن الالكترونات مثل الحوامض . والكواشف الحامضية والتي تبحث عن مزدوج الكتروني تدعى كواشف باحثه عن الالكترونات وعلية تكون تفاعلات الالكينات النظامية هي تفاعلات الاضافة الالكتروفيلية Electrophilic addition reaction .

والنوع الاخر من الكواشف التي التي تبحث عن الالكترونات هي الجذور الحرة (والتي تبحث عن الكترون منفرد) لذلك تعاني الالكينات ايضا تفاعلات الجذور الحرة Free-radical addition reaction

تفاعلات الاصرة المزدوجة هي :-

1- تفاعلات الاضافة الالكتروفيلية Electrophilic addition reaction

2- تفاعلات اضافة الجذور الحرة Free-radical addition reaction

تفاعلات الالكينات

1-اضافة الهيدروجين (الهدرجه) **1]Addition of hydrogen**

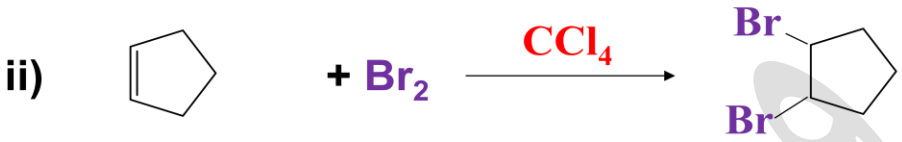
$CH_3CH=CH_2 + H_2, Pt \rightarrow CH_3CH_2CH_3$

$CH_3CH=CHCH_3 + H_2, Ni \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$

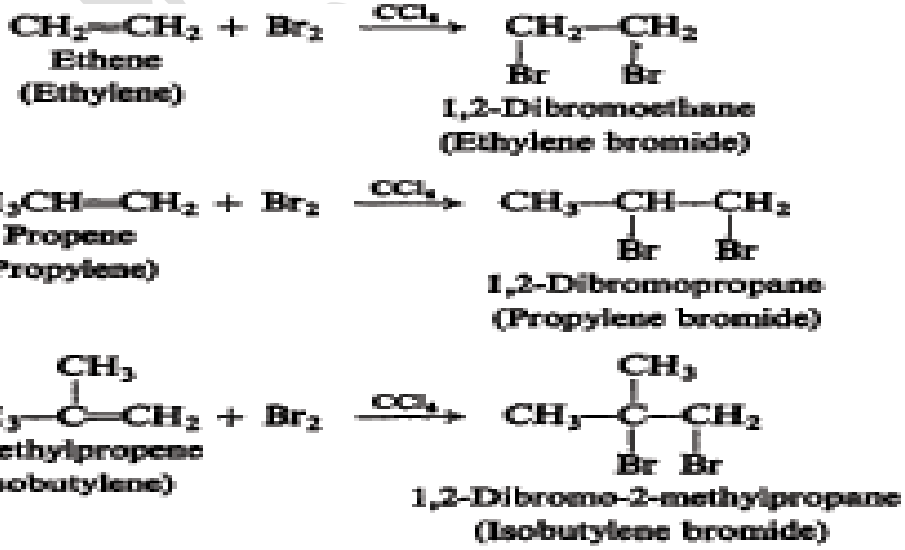
n-butane 2-butene

2] Addition of halogens (Halogenations):

General equation:

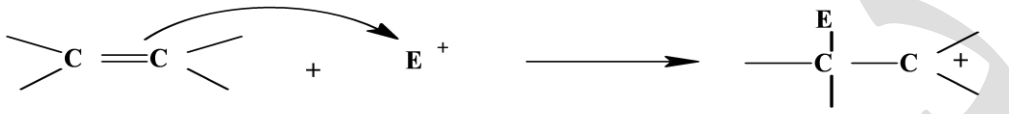


يجري التفاعل بسهوله بمزج الالكين والهالوجين وعادة نستخدم مذيب خامل مثل رباعي كلوريد الكربون CCl_4 والتفاعل يجري بسرعه وبدرجة حرارة الغرفة ولا يتطلب وجود الضوء , ويعتبر تفاعل اضافة البروم الى الالكينات هو من التفاعلات المهمه التي تستخدم للكشف عن وجو الاصرة المزدوجة حيث ان البروم في رباعي كلوريد الكربون يكون عبارة عن محلول لونه احمر وعند اضافته الى الالكين سوف يتفاعل البروم مع الاصرة المزدوجة ويختفي اللون الاحمر

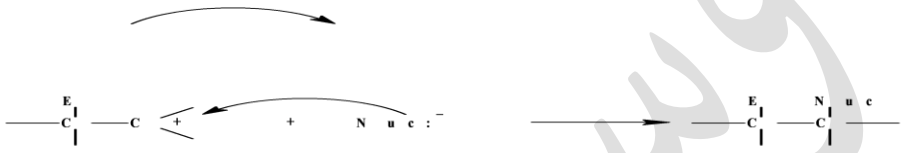


Electrophilic Addition

- Step 1: Pi electrons attack the electrophile.

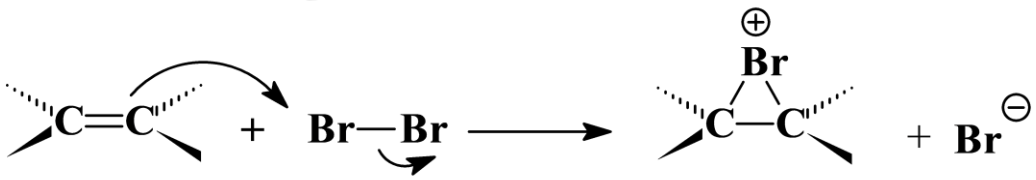


- Step 2: Nucleophile attacks the carbocation.

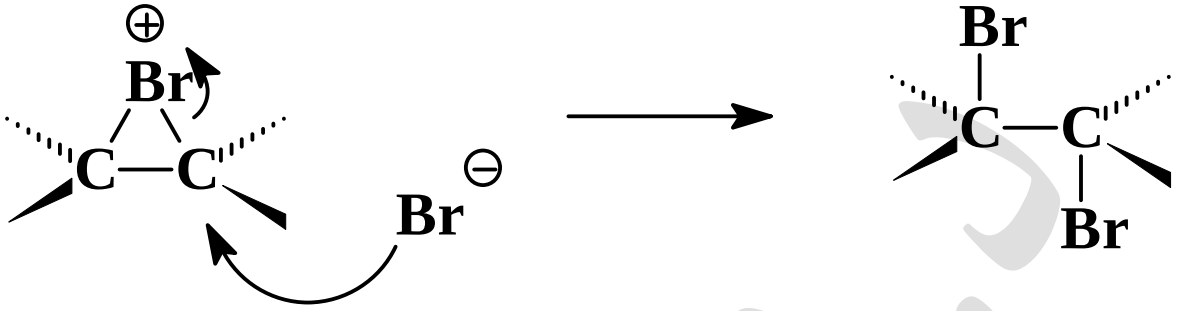


Mechanism of addition halogens

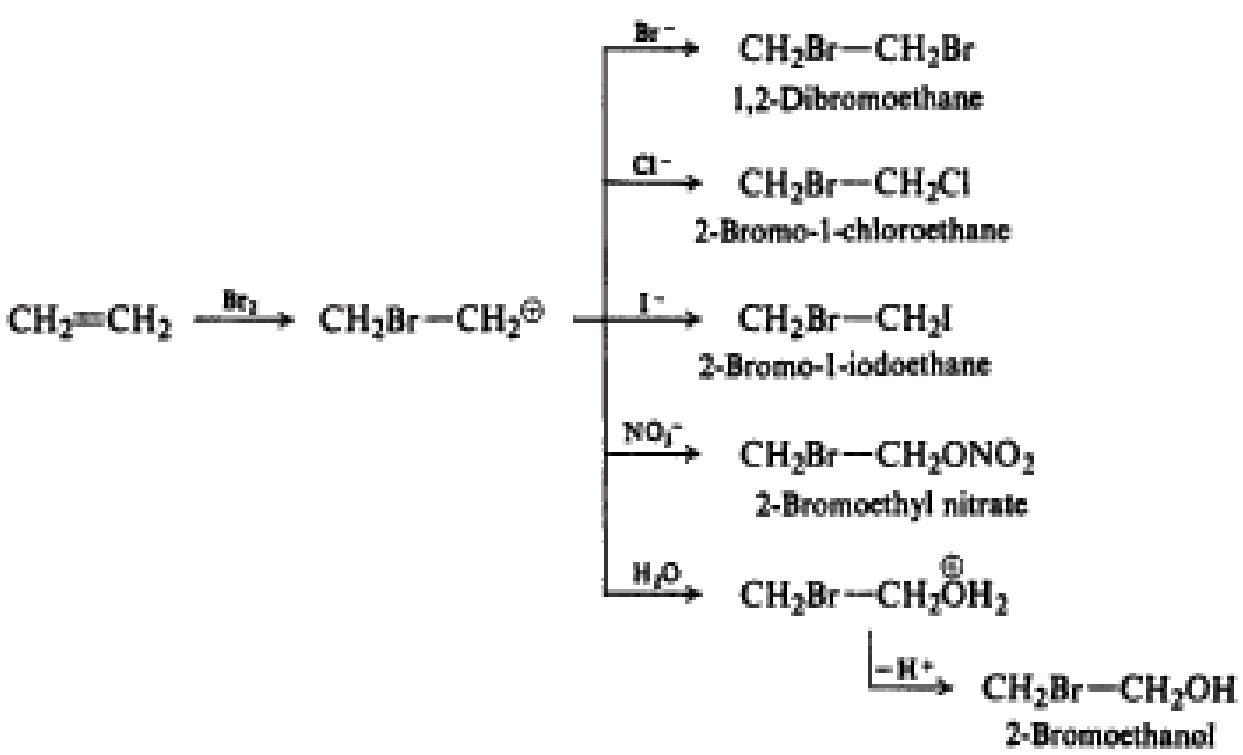
- Pi electrons attack the bromine molecule.
- A bromide ion splits off.
- Intermediate is a cyclic bromonium ion.



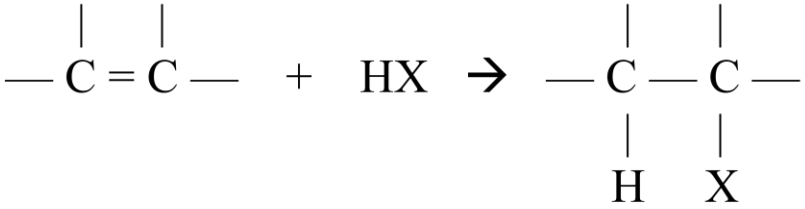
Halide ion approaches from side opposite the three-membered ring.



اثبات الميكانيكية هو عند وجود انيون اخر في المحلول سوف يضاف الى الكاتيون الوسطي المتكون ولا يتكون ثنائي البروميد فقط بل مركبات اخرى تحتوي على الانيون المضاف



3. Addition of hydrogen halides.

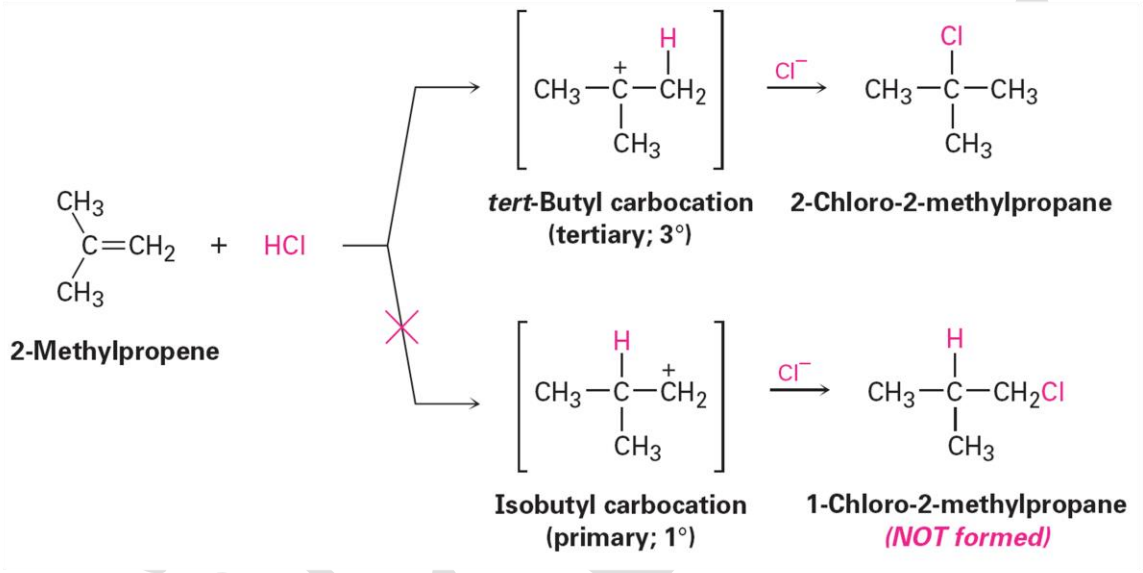


a) HX = HI, HBr, HCl
b) Markovnikov orientation

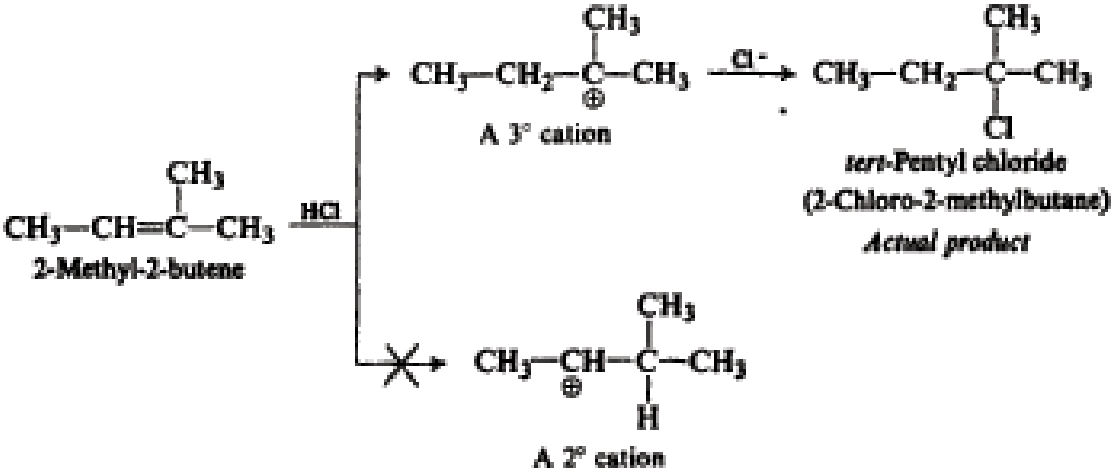
Markovnikov's Rule: When an unsymmetrically substituted alkene reacts with a hydrogen halide the hydrogen adds to the carbon that has the greater number of hydrogen substituents, and the halogen adds to the carbon that has the fewer hydrogen substituents

Markovnikov's Rule

- More highly substituted carbocation forms as intermediate rather than less highly substituted one
- Tertiary cations and associated transition states are more stable than primary cations



29



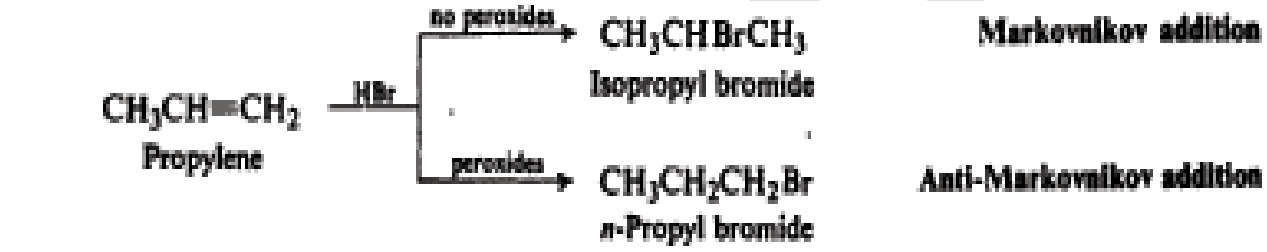
An exception to Markovikov's Rule:

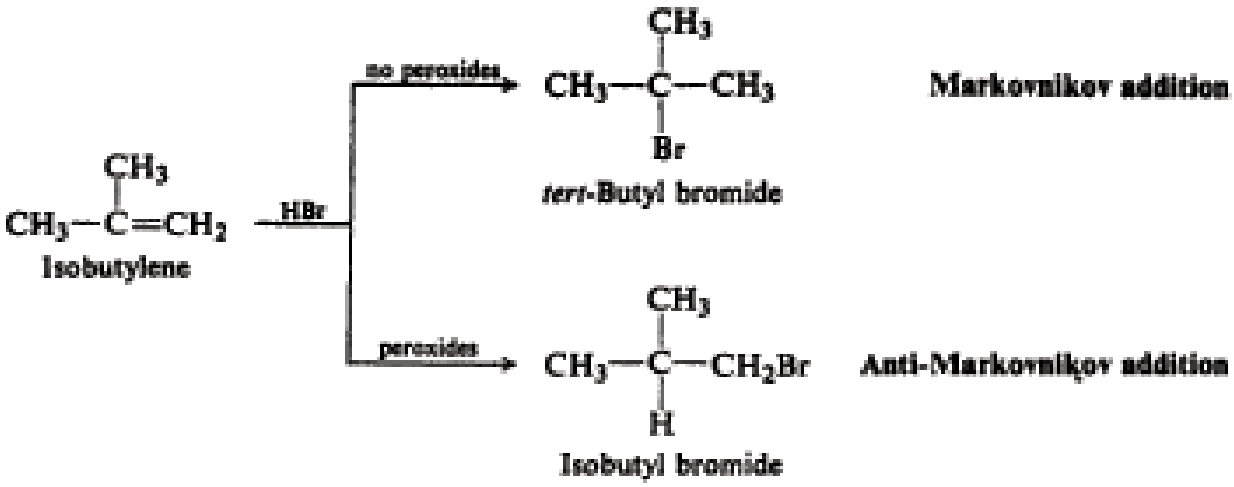
$CH_3CH=CH_2$ + HBr, peroxides → $CH_3CH_2CH_2Br$

$CH_3C(CH_3)=CH_2$ + HBr, peroxides → $CH_3CH(CH_3)CH_2Br$

"anti-Markovnikov" orientation

note: this is only for HBr.





في تفاعلات HBr بوجود البيروكسيد تكون الاضافة عكس قاعدة ماركونيكوف والسبب في ذلك هو ان ميكانيكية التفاعل هي الجذور الحرة بوجود البيروكسيد

Free Radical reaction

Chain Initiation

Step 1. $R{-}O{-}O{-}R \xrightarrow{heat} 2\ R{-}O\bullet$

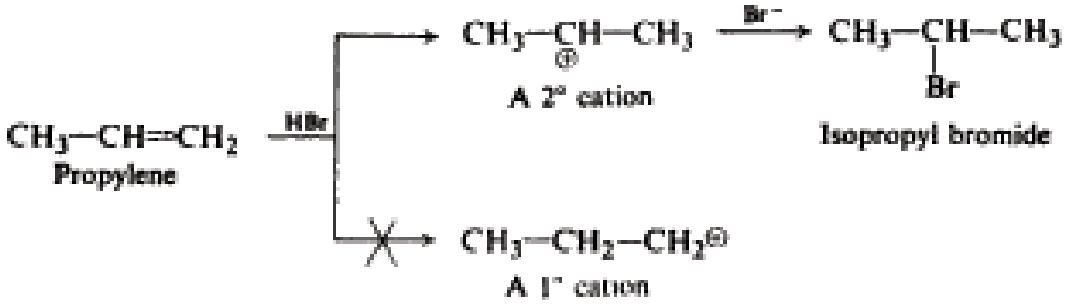
Step 2. $R{-}O\bullet + HBr \longrightarrow ROOH + Br\bullet$

Chain Propagation

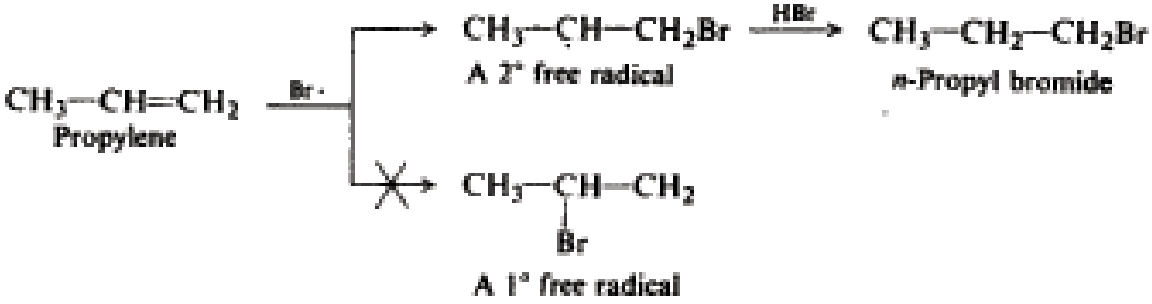
Step 3. $H_3C{-}HC{=}CH_2 + Br\bullet \longrightarrow CH_3\overset{\bullet}{C}HCH_2Br$

Step 4. $CH_3\overset{\bullet}{C}HCH_2Br + H{-}Br \longrightarrow H_3C{-}\underset{H}{\underset{|}{C}}{-}\underset{Br}{\underset{|}{C}}H{-}CH_2$

Ionic addition: *Markovnikov orientation*

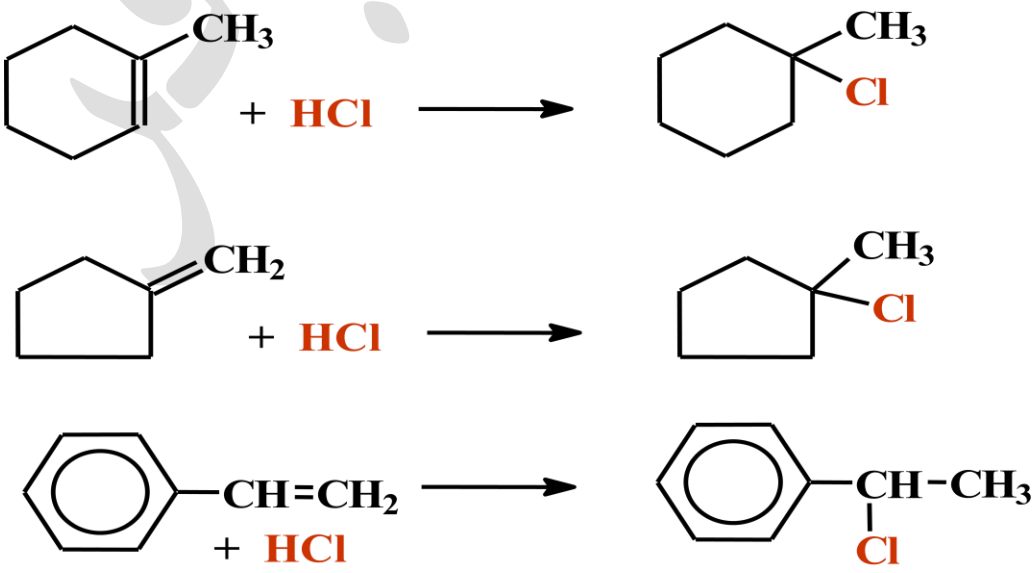


Free-radical addition: *Anti-Markovnikov orientation*



SOME ADDITIONAL EXAMPLES

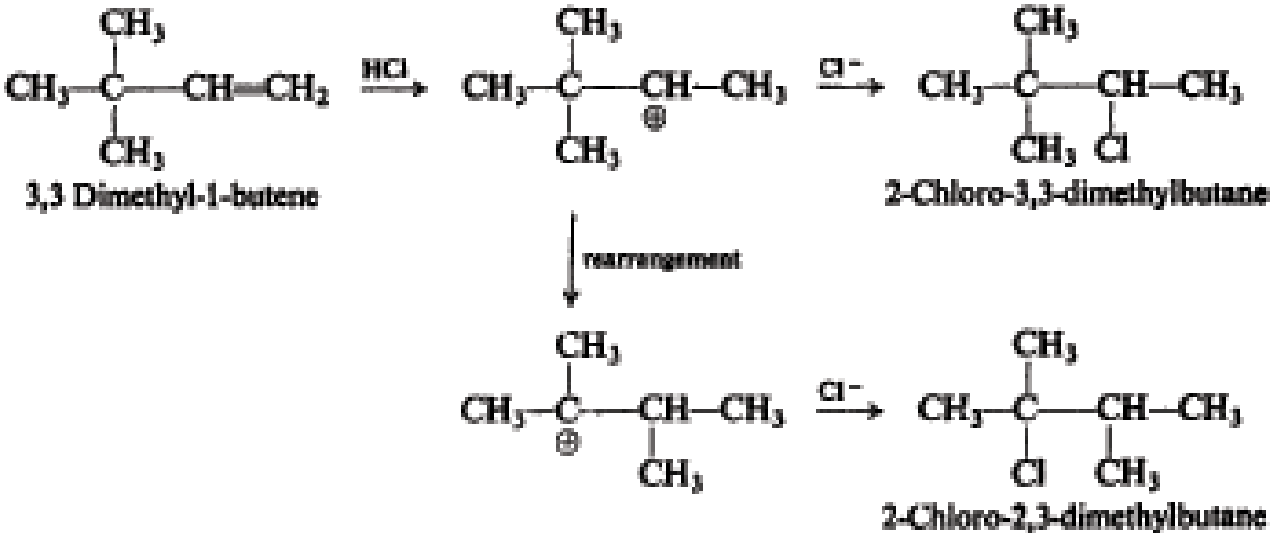
only major product is shown



Electrophilic addition : rearrangement

من الممكن ان تحدث اعادة الترتب للحصول على الكاربوكاتيون Carbocation الاكثر استقرارا

For example, addition of hydrogen chloride to 3,3-dimethyl-1-butene yields not only 2-chloro-3,3-dimethylbutane, but also 2-chloro-2,3-dimethylbutane:

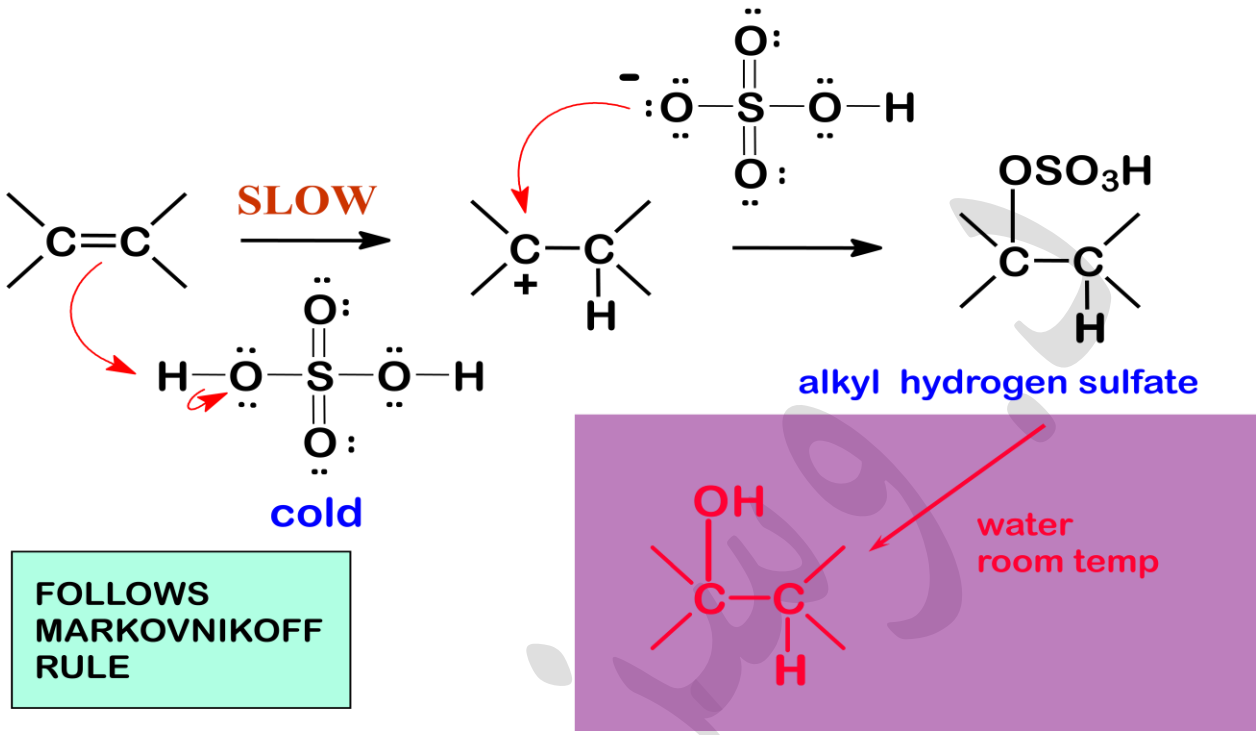


3,3 Dimethyl-1-butene

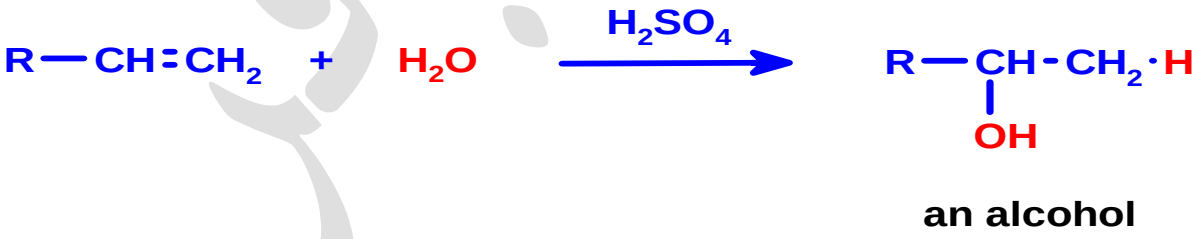
2-Chloro-3,3-dimethylbutane

2-Chloro-2,3-dimethylbutane

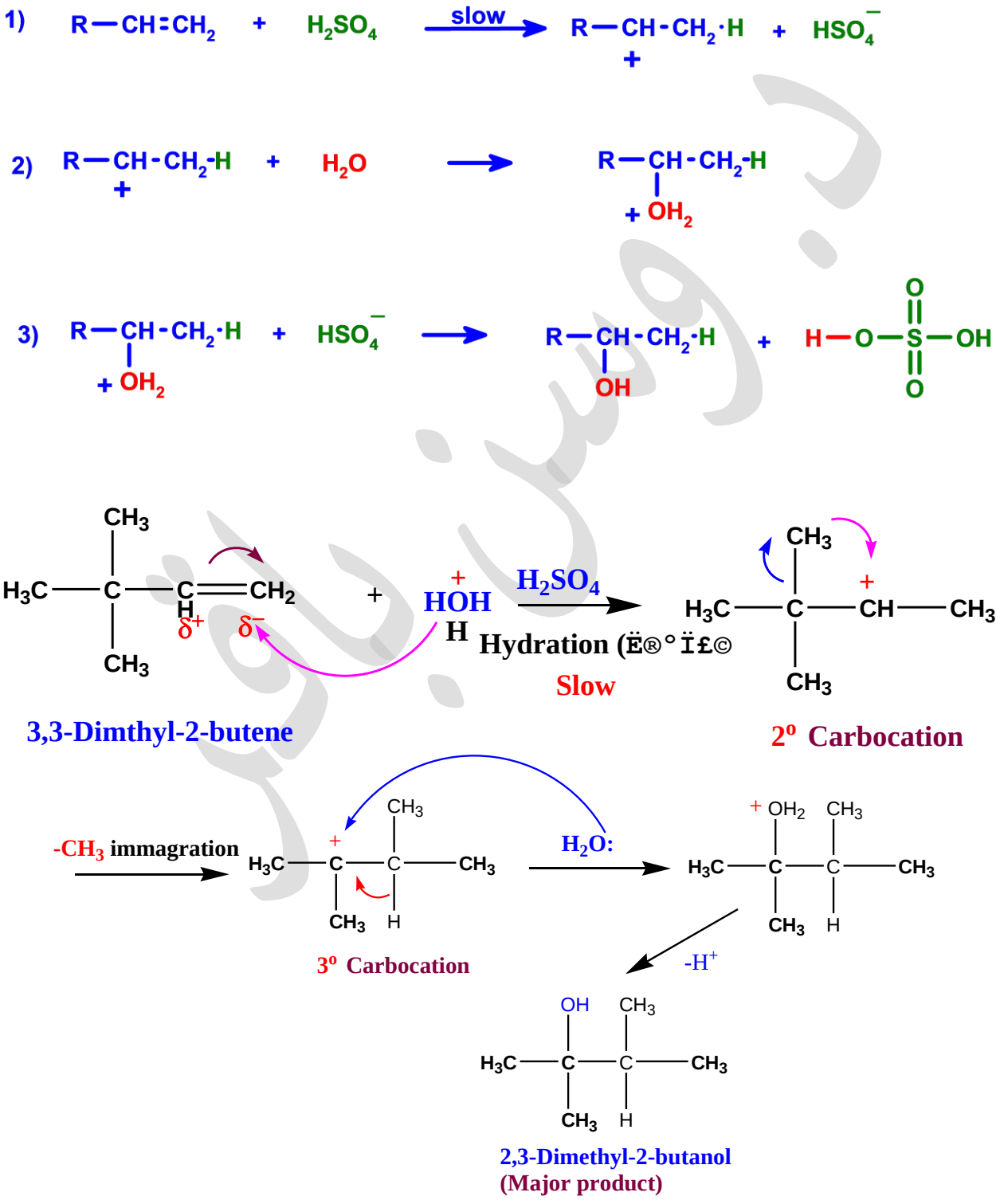
4 -Addition of Sulfuric Acid to an Alkene



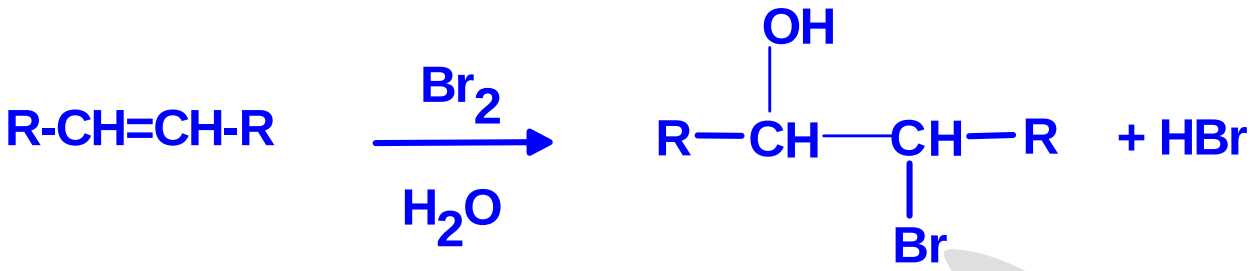
5- Addition of Water to an Alkene



Mechanism of Hydration

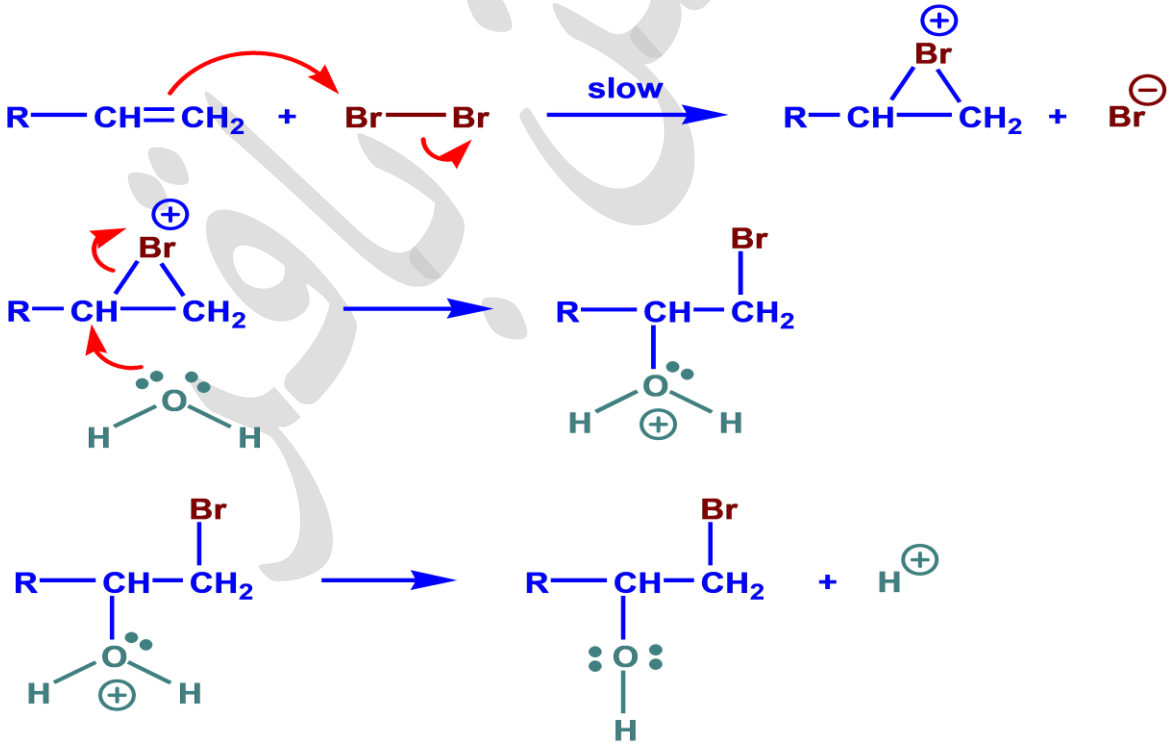


6- Halohydrin Formation



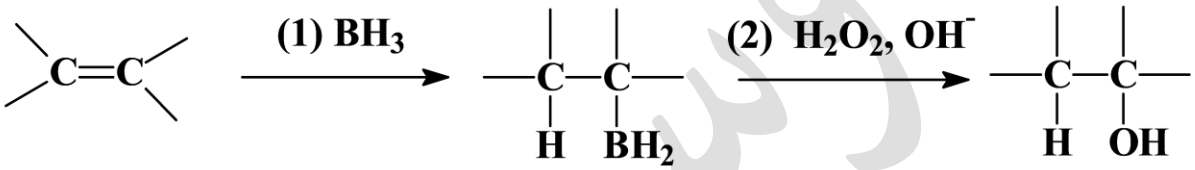
a bromohydrin

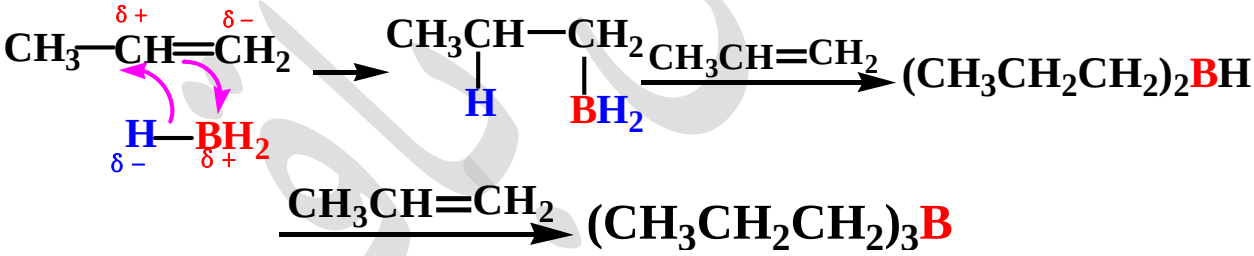
Mechanism

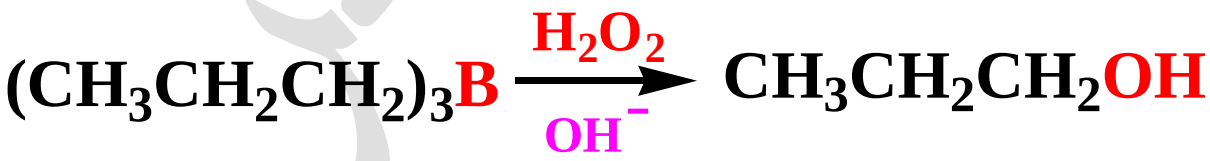


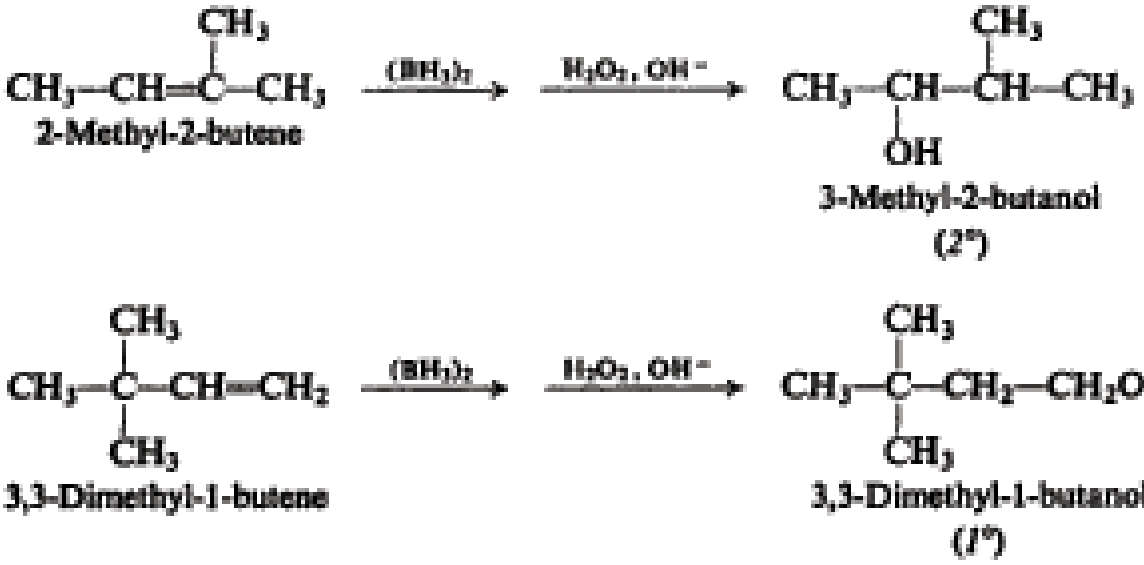
7-Hydroboration

- Borane, BH_3, adds a hydrogen to the most substituted carbon in the double bond.
- The alkylborane is then oxidized to the alcohol which is the anti-Mark product.

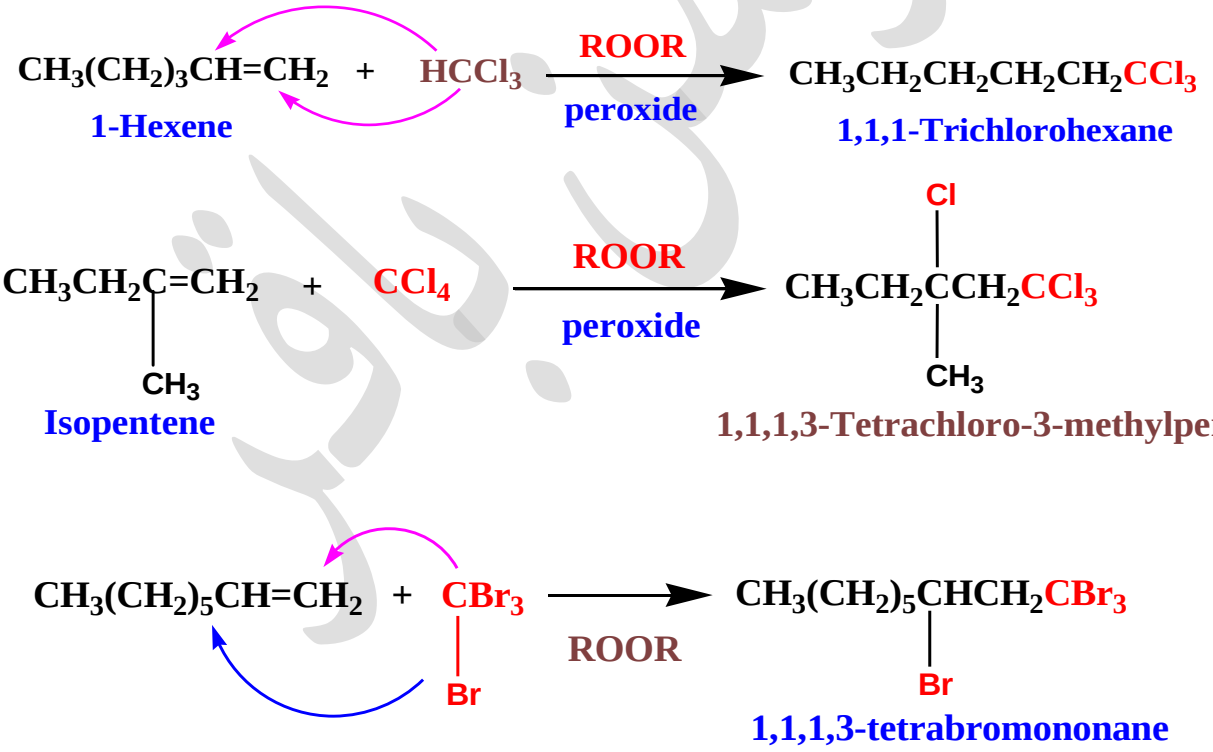








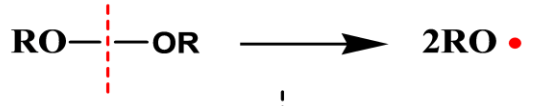
8- Addition of free radicals



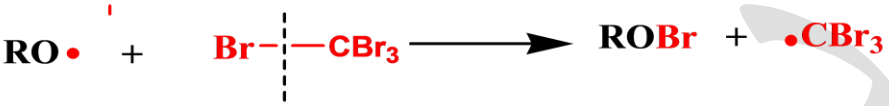
The mechanism for this reaction is as follows:

Chain Inition

Step 1

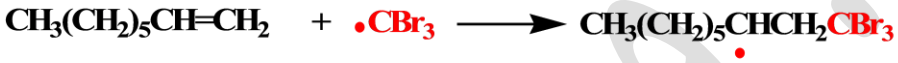


Step 2

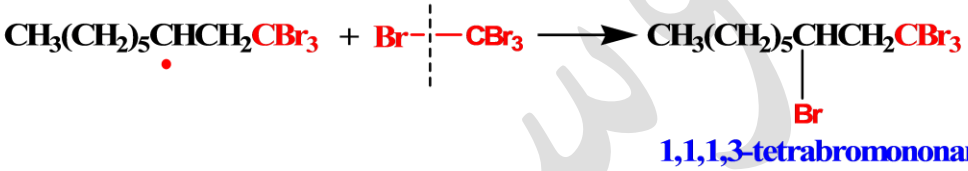


Chain Propagation

Step 3



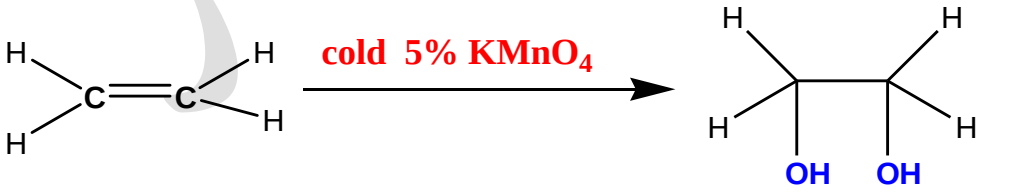
Step 4



1,1,1,3-tetrabromononane

9- Oxidations of alkenes

وهي تفاعلات الاكسدة بواسطة برمنغنات البوتاسيوم وتسمى العملية ايضا Hydroxylation حيث تتضمن العملية ادخال مجموعتي هيدروكسيل على الاصرة المزدوجة

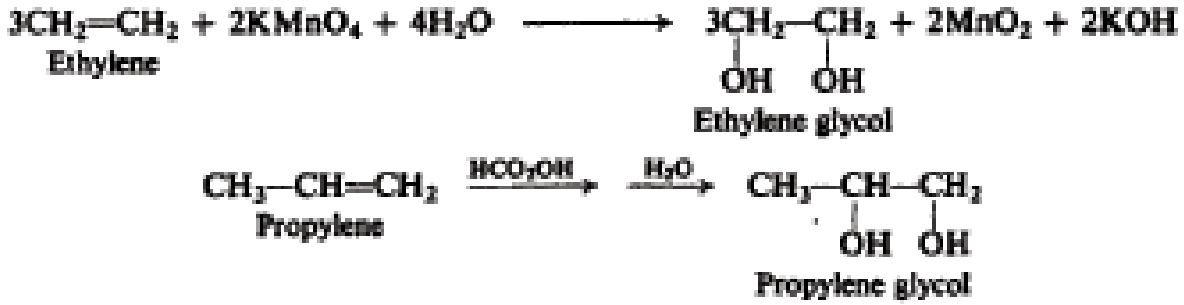


Ethene

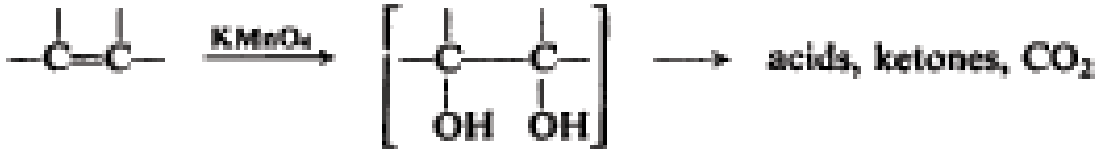
1,2-Ethanediol (ethylene glycol)

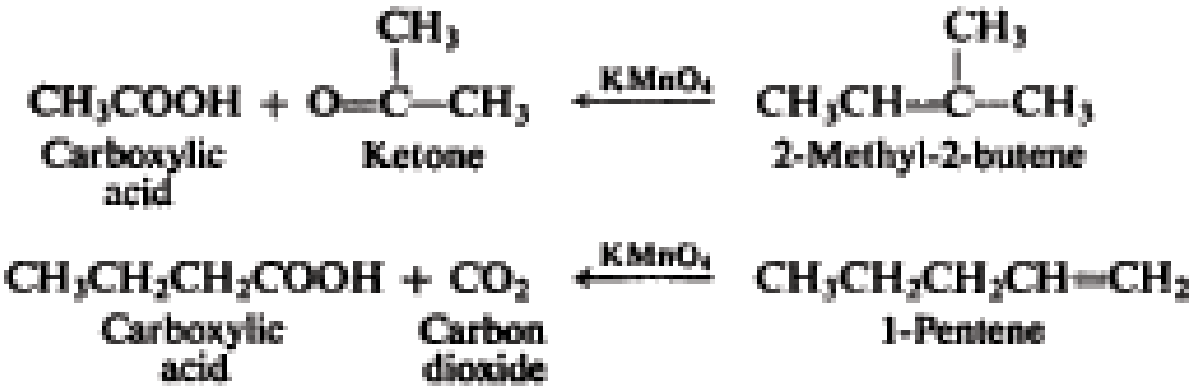
بعض عوامل الاكسدة تحول الالكينات الى مركبات 1,2-diols اي الكحولات ثنائية الهيدروكسيل اي تحتوي على مجموعتي OH على ذرتي كربون متجاورتين وتعرف مثل هذه المركبات بالكلايكولات Glycols

1-الاكسده بواسطة برمنغنات البوتاسيوم KMno4 البارد في وسط قاعدي (او استخدام HCO2OH Peroxyformic acid) وتعرف عملية الاكسدة بواسطة محلول برمنغنات البوتاسيوم المخفف البارد بكشف باير والذي يختفي فيه لون محلول البرمنغنات عند اضافته الى الالكين

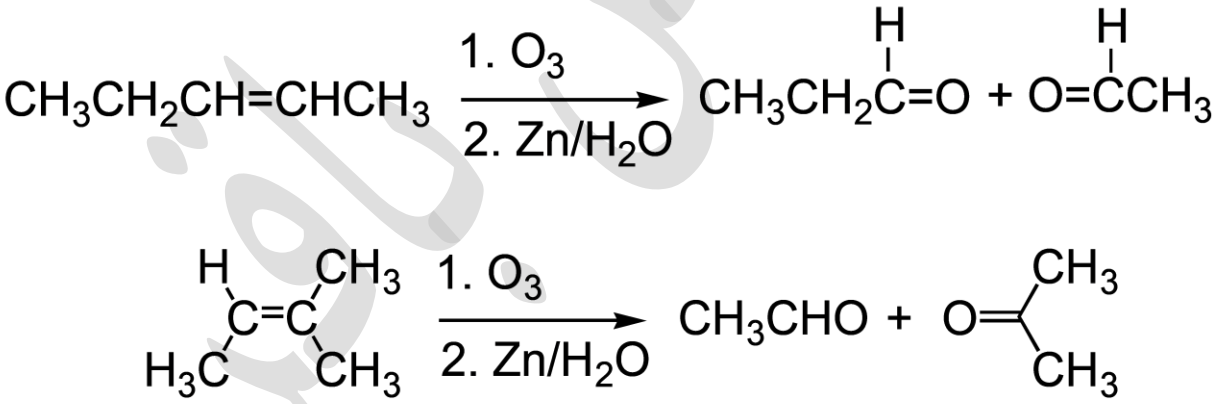


2- ان احد الطرق المستخدمه لتعين تركيب مركب مجهول هي طريقة التكسير والتي فيها يكسر المركب المجهول الى مركبات اصغر واكثر سهولة في التشخيص واحدى طرق التكسير المستخدمة في التعرف على المركبات هي الاكسدة بواسطة بيرايودات الصوديوم $NaIO_4$ بوجود كميات محفزة من البرمنغنات او باستخدام $KMno_4$ الساخن حيث تقوم البيرايودات بشطر الكلايكول المتكون الى كيتونات وحوامض وان مجموعة CH_2 الطرفية تتاكسد الى CO_2

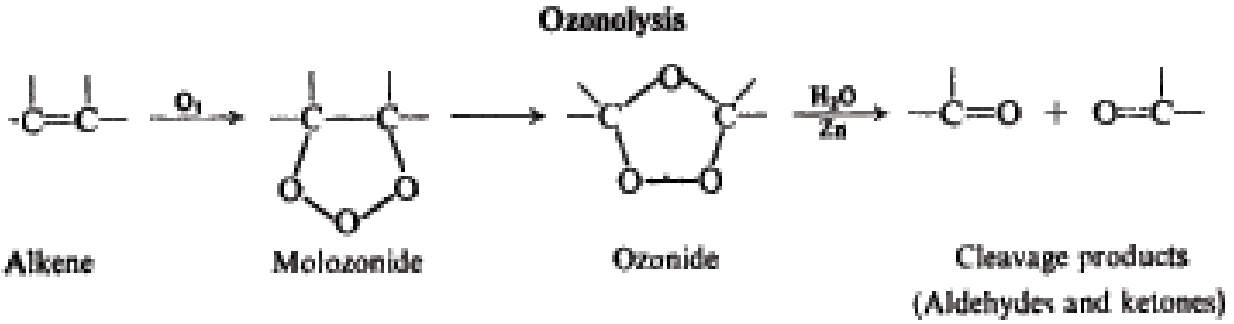




10-Ozonolysis



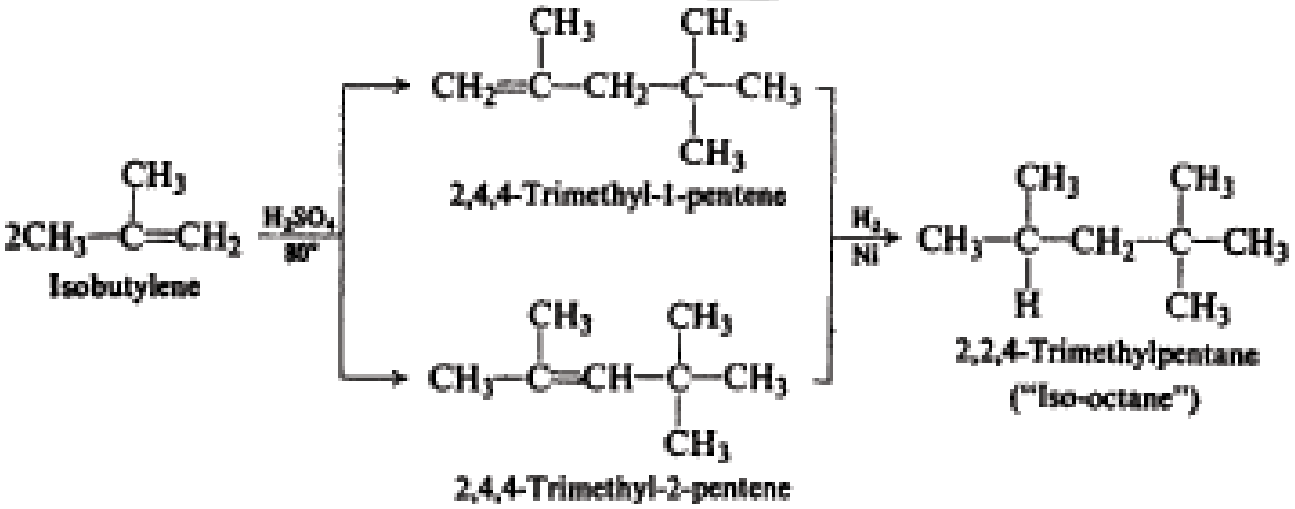
يستخدم هذا التفاعل لتعين تركيب الالكينات وتجري العملية بامرار الاوزون في محلول الالكين في مذيب خامل من CCl4 بعدها يبخر المذيب للحصول على ال Ozonideوالذي يحلل بواسطة الماء بوجود عامل مختزل Znليمنع اكسدة الالديهايد الى حامض كربوكسيلي وتكون نواتج العملية هي الديهايدات وكيتونات



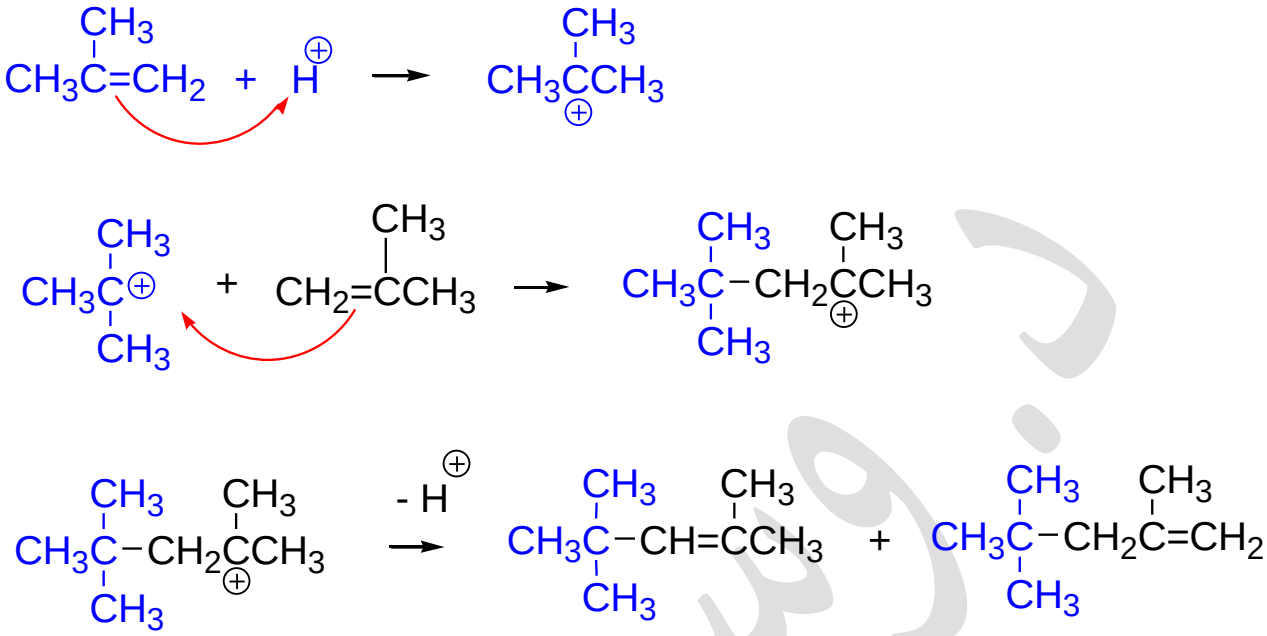
اضافة الالكينات (الازدواج) 11- **Dimerization**

تحت ظروف خاصة يتحول الايزوبيوتلين بواسطة حامض الكبريتيك او حامض الفسفوريك الى مزيج من ايزومرين صيغتها C8H16 والتي عند هدرجتها تعطي الالكان المقابل والمعروف بالايزواوكتان Isooctane

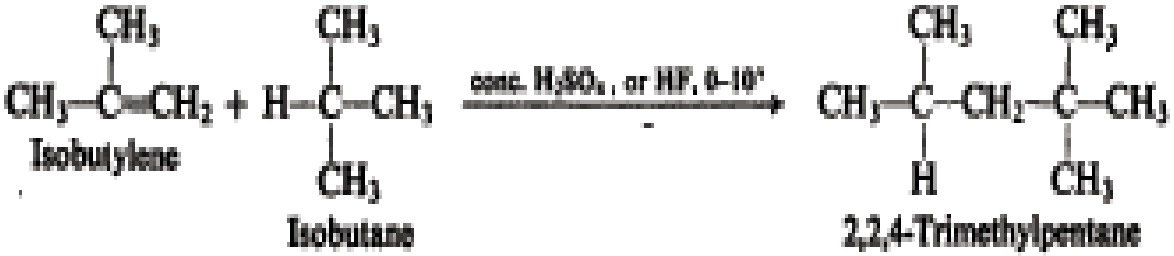
وتعرف عملية مضاعفة جزيئة مع نفسها بالازدواج **Dimerization**



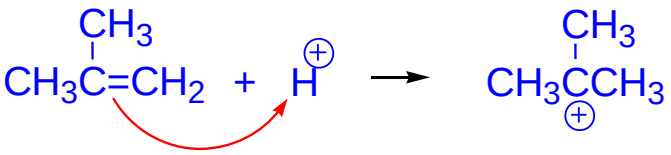
وميكانيكية التفاعل هي

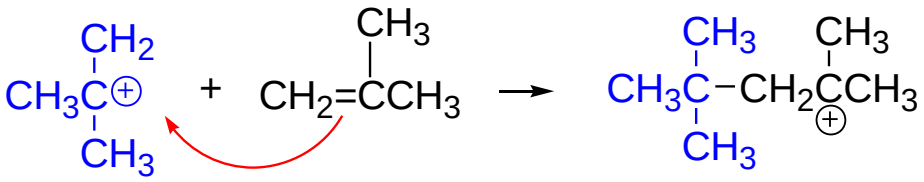


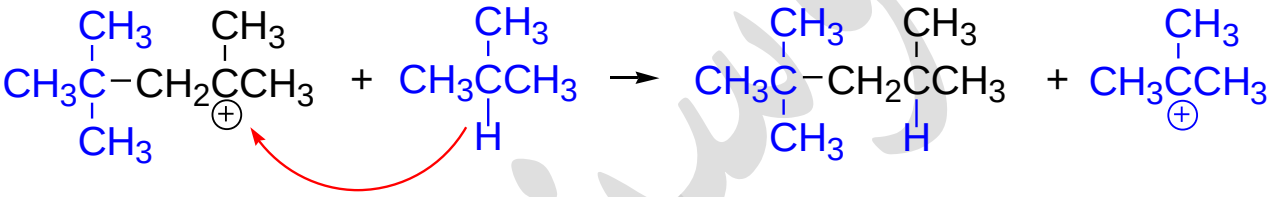
12- **Alkylation** اضافة الالكان (الالكلة)



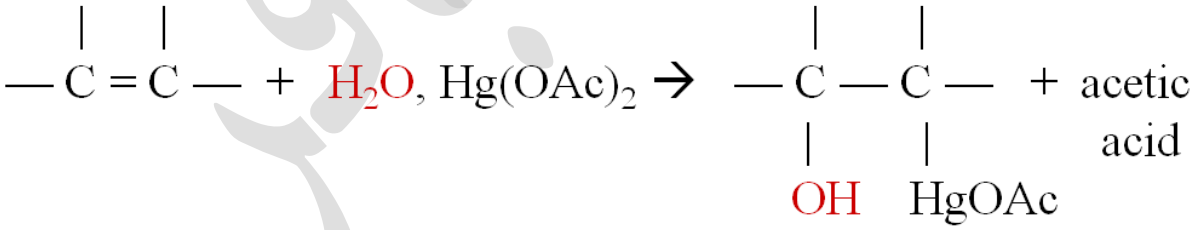
ميكانيكية التفاعل

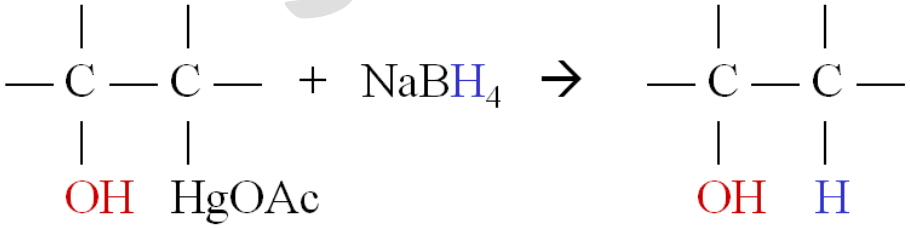






13-Oxymercuration-demercuration.





alcohol

oxymercuration-demercuration:

a) synthesis of alcohols.

b) Markovnikov orientation.

c) 100% yields.

d) no rearrangements

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 + H_2O,\ Hg(OAc)_2;\ \text{then } NaBH_4 \rightarrow CH_3CH_2CHCH_3 \quad (OH)$$

14. Epoxidation.

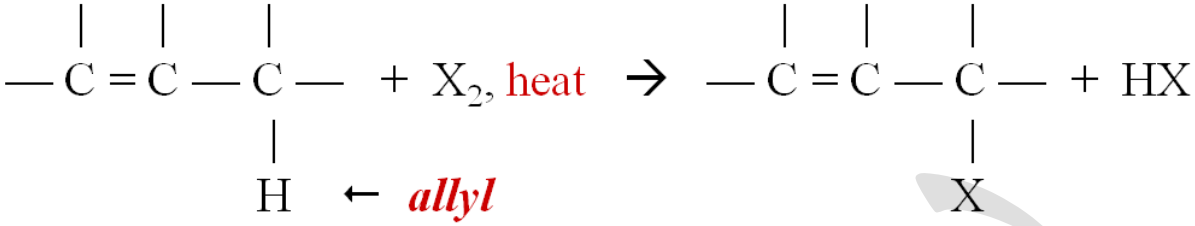
$$\text{—C=C—} + C_6H_5CO_3H\ (\text{peroxybenzoic acid}) \rightarrow \text{—C—C—}\ (O)$$

epoxide

$$H_3C{-}C(H){=}C(H){-}CH_3 + C_6H_5CO_3H \longrightarrow H_3C{-}C(H)(O){-}C(H){-}CH_3$$

2-butene peroxybenzoic acid

15-Allylic halogenation.



$CH_2=CHCH_3 + Br_2, 350^oC \rightarrow CH_2=CHCH_2Br + HBr$

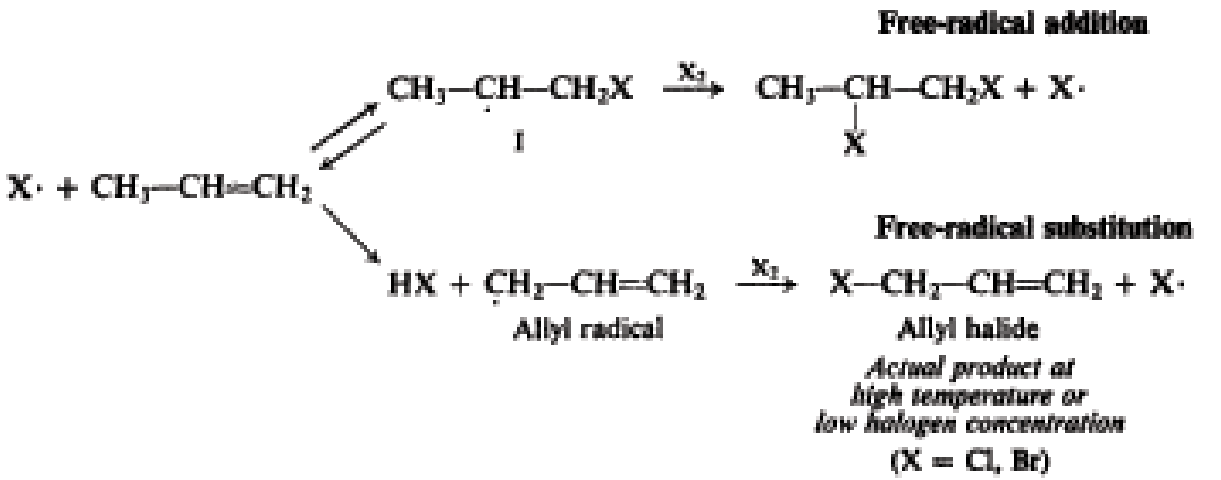
a) $X_2 = Cl_2$ or Br_2
b) or N-bromosuccinimide (NBS)

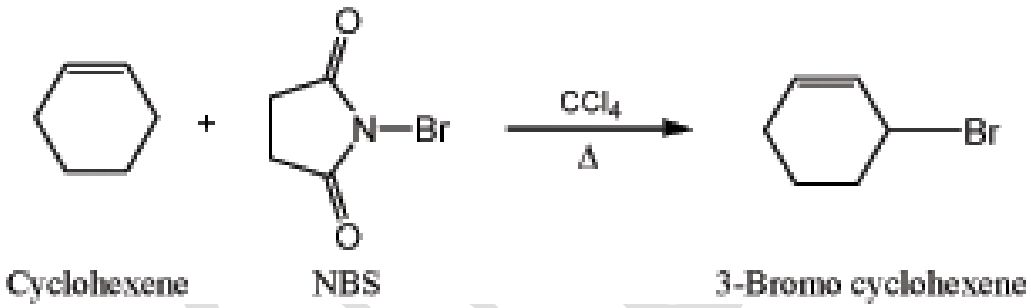
$CH_2=CHCH_3 + Br_2 \rightarrow CH_2CHCH_3$ (Br, Br)

addition

$CH_2=CHCH_3 + Br_2$, heat $\rightarrow CH_2=CHCH_2\text{-}Br + HBr$

allylic substitution


Free-radical addition
CH3—CH—CH2X
I
X2
CH3—CH—CH2X + X·
X
X· + CH3—CH=CH2
Free-radical substitution
HX + CH2—CH=CH2
Allyl radical
X2
X—CH2—CH=CH2 + X·
Allyl halide
Actual product at high temperature or low halogen concentration
(X = Cl, Br)

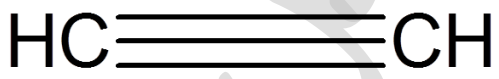

+
N—Br
CCl4
Δ
Br
Cyclohexene
NBS
3-Bromo cyclohexene

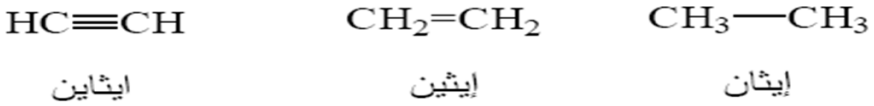
الفصل السادس

Unsaturated Hydrocarbons (Alkynes)
الهيدروكربونات الغير مشبعة – الألكاينات أو أسيتلينات

الألكاينات أو أسيتلينات

- مركبات عضوية هيدروكربونية غير مشبعة تحوي على الأقل رابطة ثلاثية واحدة بين ذرتي كربون في المركب الهيدروكربون.
- وصيغتها العامة هي C_nH_{2n-2}وتعرف الألكاينات عامة بالأسيتلينات نسبة إلى أبسط أنواع الألكاينات الاسيتيلين (ايثاين) C_2H_2 وتنقص الألكاينات ذرتين عن الألكينات
- تتكون الرابطة الثلاثية في الالكين من رابطة سيجما σ و رابطتين π



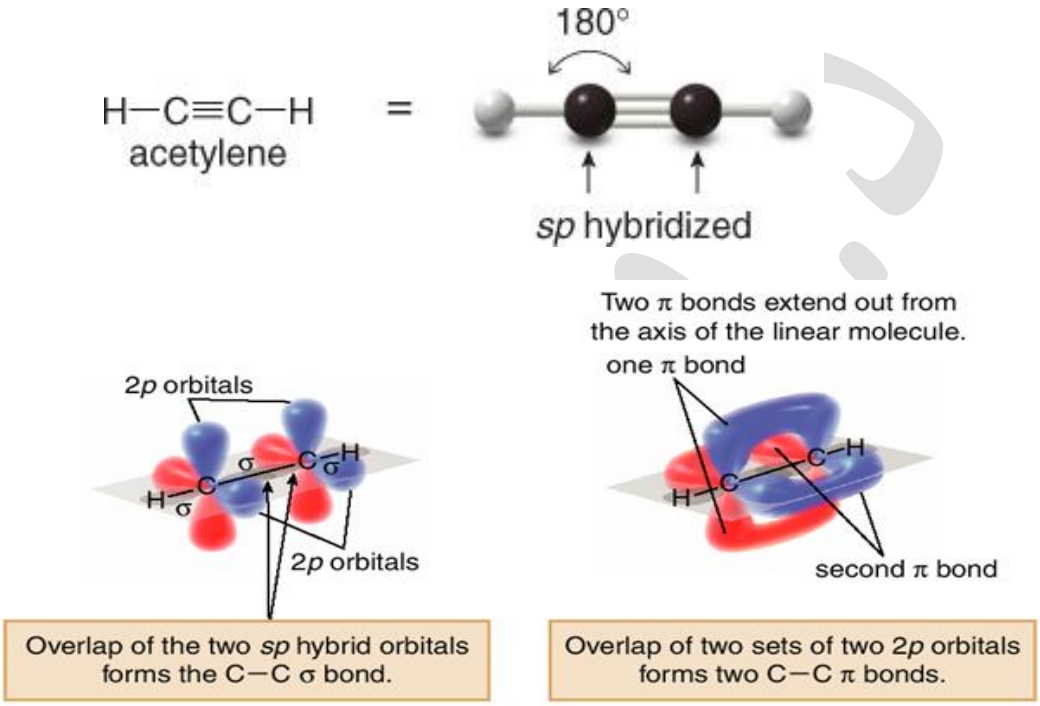


تركيب الاستيلين.الاصرة كربون كربون الثلاثية

The structure of acetylene. The carbon-carbon bond

وفي تركيبه تتشارك ذرتي الكربون C_2H_2ان ابسط مركب في عائلة الالكاينات هو الاستيلين ثلاثة ازواج من الالكترونات وهذا يعني الارتباط باصرة ثلاثية , ان اصرة كربون - كربون الثلاثية هي الصفه المميزة لتركيب الالكاين كما تكون ذرات الكربون ايضا اواصرمع ذرتين اخرتين (في الاستيلين ذرتي هيدروجين)وبذلك يستخدم الكربون اوربيتالين مهجنين متكافئين توجد SP . ان اوربيتالات P مع اوربيتال s والمتكونة من مزج اوربيتال SPنوع بوضع على طول خط مستقيم يمر خلال نوى ذرات الكربون . الزاويه بين الاوربيتالين هي

180º وهي الوضعيه الخطيه التي تسمح للاجزاء بأن تكون ابعد ما يمكن عن بعضها ,ويبقى غير مهجنين اعلى واسفل ومن جوانب كل ذرة كربون والتي تتداخل لتكوين pاوربيتالين من اصرتين من نوع π وتكون بشكل سحابة الكترونية على شكل اسطوانه تحيط بالاصرة المفردة نوع سكما σ . اذن الاستيلين مكون من ثلاثة اواصر(اصرة سكما القويه واحدة واصرتين اضعف من نوع باي



- The σ bond is formed by end-on overlap of the two *sp* hybrid orbitals.
- Each π bond is formed by side-by-side overlap of two 2*p* orbitals.

Common Nomenclature

التسمية العامة

- **Derived from acetylene** مشتقات الاسيتلين

$HC\equiv CH$

Acetylene

$HC\equiv CH$

ايثاين

$HC\equiv C\text{-}CH_3$

Methylacetylene

$CH_3\text{-}C\equiv C\text{-}CH_3$

Dimethylacetylene

$CH_3\text{-}C\equiv C\text{-}CH_2CH_3$

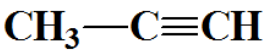
Ethylmethylacetylene

وسن باقر

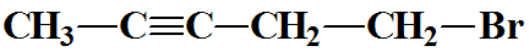
Nomenclature: تسمية الألكاينات

تسمية الألكاينات حسب نظام الأيوباك IUPAC تتبع نفس طريقة تسمية الألكاينات لكن يستبدل المقطع (ان) في الألكان بالمقطع (اين) فالايثان يصبح إيثاين

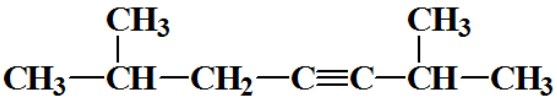
١. نختار أطول سلسلة كربونية شريطة أن تحوي الرابطة الثلاثية
٢. نرقم السلسلة الكربونية حسب الأقرب إلى الرابطة الثلاثية.
٣. ترتب الفروع أبجديا وتسبقها أرقام ذرات الكربون المتفرعة منها في السلسلة الكربونية.
٤. يكتب اسم المركب (حسب عدد ذرات الكربون في السلسلة الكربونية) وينتهي الاسم بالمقطع (اين) مسبوقا برقم أول ذرة كربون في الرابطة الثلاثية بمعنى أنه إذا كانت الرابطة الثلاثية بين ذرتي الكربون الثانية والثالثة نكتب الرقم ٢ قبل اسم المركب.



بروباين Propyne

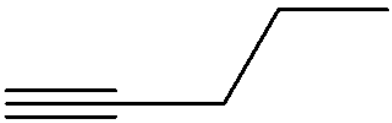


٥- برومو-٢- بنتاين
5-bromo-2-pentyne



IUPAC :2,6-Dimethyl-3-heptyne
٢، ٦- ثنائي ميثيل -٣- هبتاين

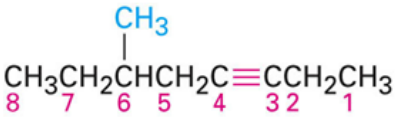
Common : Isobutylisopropylacetylene
ايزو بيوتيل بروبيل اسيتلين



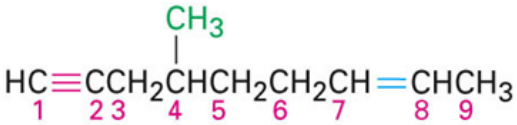
Pentyne بنتاين

2 - بنتاين

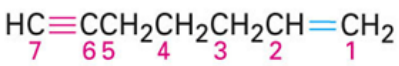
- Number nearest a multiple bond (either double or triple)
- If you have a choice, double bond lower number than triple



6-Methyl-3-octyne



4-Methyl-7-nonen-1-yne



1-Hepten-6-yne

في حالة تواجد رابطة ثنائية وثلاثية في المركب نفسه تكون التسمية (ين - آين) يعطي الترقيم الأفضلية للرابطة الثنائية في حالة وجودهم على مسافة نفسها. وأما في حالة اختلاف مواقعهم , فتعطي الأولوية للرابطة الأقرب للنهاية في الترقيم

أولا الخصائص الفيزيائية Physical Properties

- **الألكاينات مركبات غير قطبية ولها صفات فيزيائية تشبه تماما صفات الألكانات والألكينات**

١ . غير ذائبة في الماء
٢ . تذوب قليلا في المذيبات العضوية ضعيفة القطبية كالبنزين والايثر
٣ . أقل كثافة من الماء
٤ . درجات غليانها تزداد بزيادة عدد ذرات الكربون
٥ . درجات غليانها تقريبا تماثل درجات غليان الألكانات والألكينات المقابلة لها

ثانيا الخواص الكيميائية: Chemical properties

الألكاينات مركبات غير ثابتة ونشطة كيميائيا، الاسيتلين والألكاينات الطرفية (الرابطة الثلاثية في الطرف وتكون بين ذرتي الكربون رقم ١ و ٢) مركبات حمضية ولها ثابت حموضة pKa = 25 وعند تفاعلها مع القواعد القوية كفلز الصوديوم أو أميد الصوديوم أو n -بيوتيل الليثيوم أو مركب جرينارد فإن الناتج يكون أيون سالب للألكاين الطرفي (أسيتليد الفلز

Terminal alkynes, R-C≡C-H, are more acidic than hydrocarbons other.

الالكاينات الطرفية أكثر حامضية من الهيدروكربونات الأخري

طرق تحضير الالكاينات

- **١- تحضير الاستلين بتفاعل الماء مع كربيد الكالسيوم**

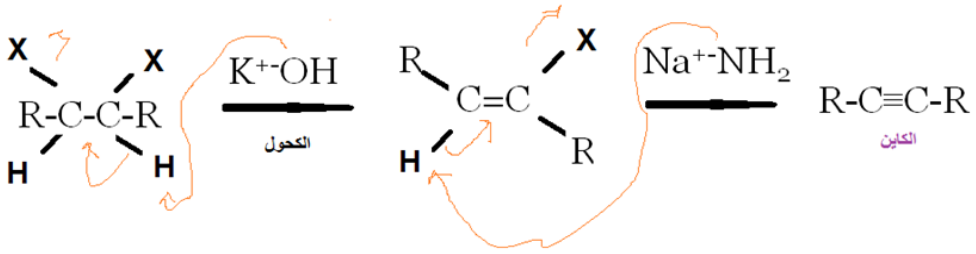
$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow \underset{\text{الاستلين}}{H\text{-}C{\equiv}C\text{-}H} + Ca(OH)_2$$

إن هذه الطريقة اقتصادية حيث يتم الحصول على كربيد الكالسيوم من مواد رخيصة الثمن ، وهي كربونات الكالسيوم و الفحم

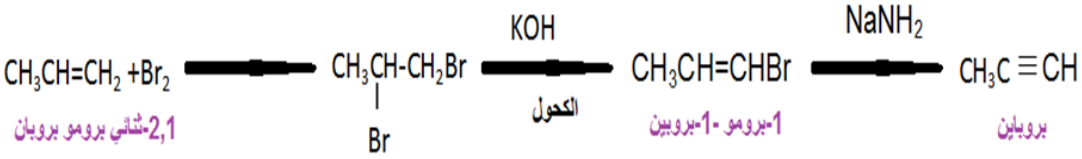
$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$$

$$3C + CaO \xrightarrow{2500^{o}} CaC_2 + CO \xrightarrow{H_2O} HC{\equiv}CH + Ca(OH)_2$$

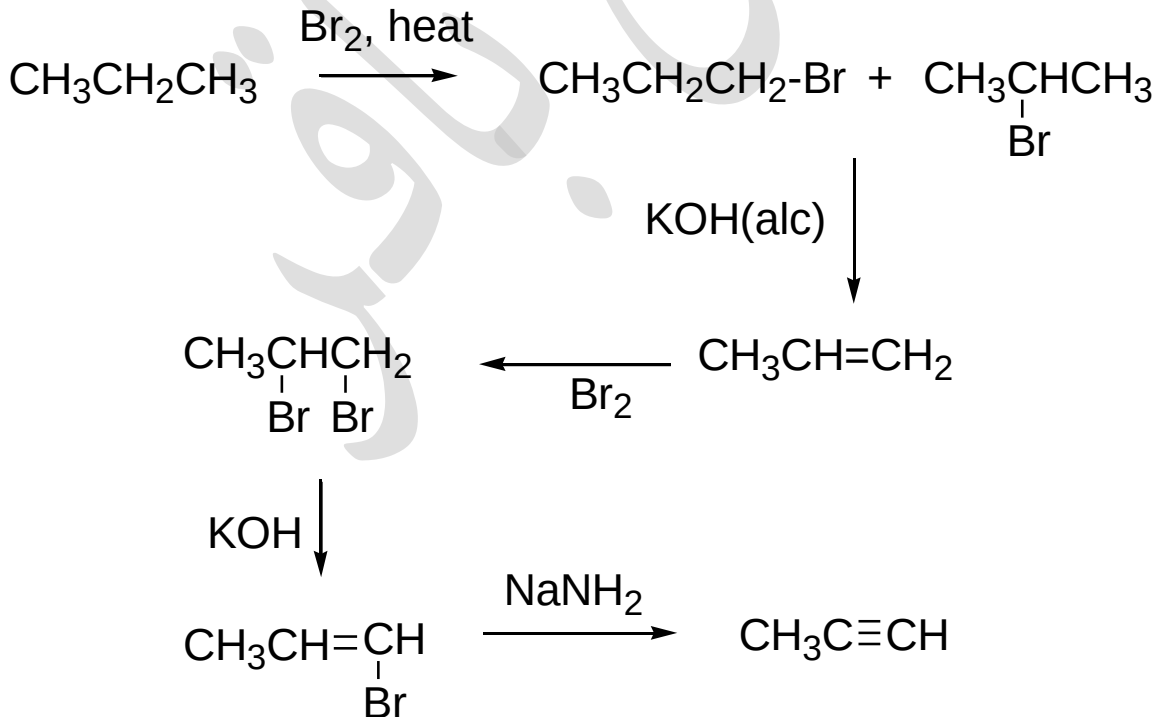
٢- من ثنائي الهاليدات المتجاورة



وترجع أهمية هذه الطريقة الى سهولة الحصول على على ثنائي الهاليدات عن طريق هلجنة الالكينات



Synthesis of propyne from propane



3- coupling of metal acetylides with 1°/CH_3 alkyl halides

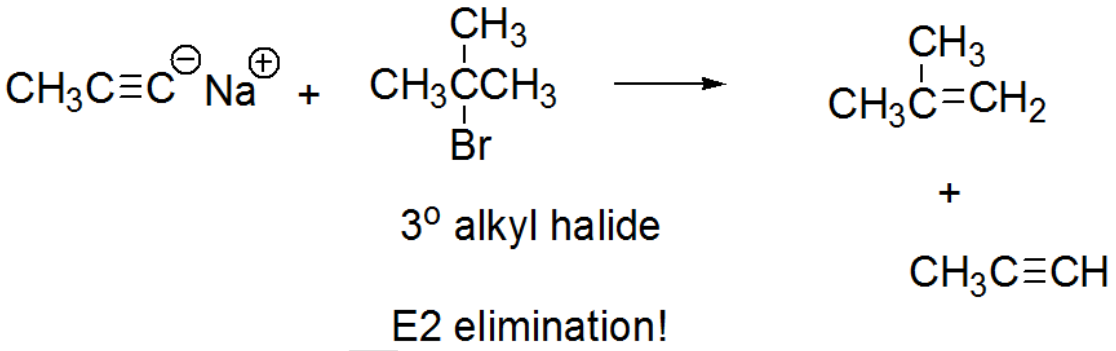
$$R\text{-}C\equiv C^{-}Na^{+} + R'X \rightarrow R\text{-}C\equiv C\text{-}R' + NaX$$

a) S_N2

b) R′X must be 1° or CH_3X

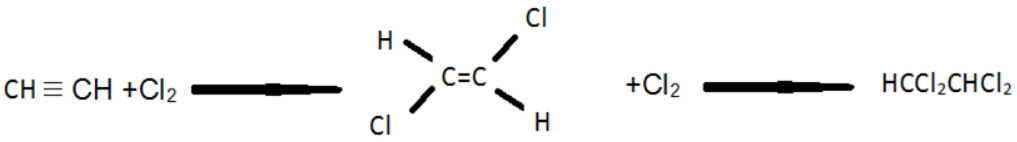
$$CH_3C\equiv C^{-}Li^{+} + CH_3CH_2\text{-}Br \rightarrow CH_3C\equiv CCH_2CH_3$$

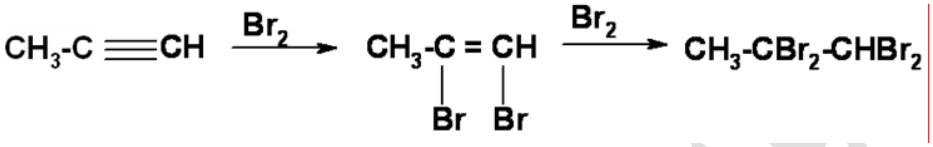
note: R-X must be 1° or CH_3 to get S_N2!



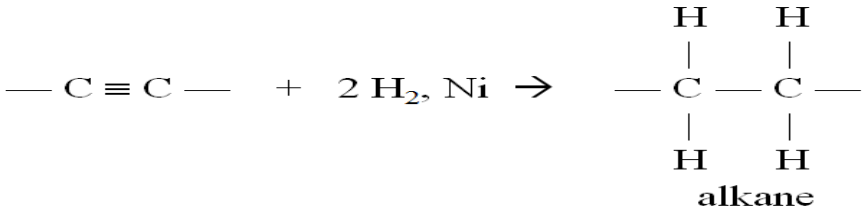
تفاعلات الألكاينات

- تتفاعل هذه المركبات عن طريق الإضافة:
- ١- الهلجنة

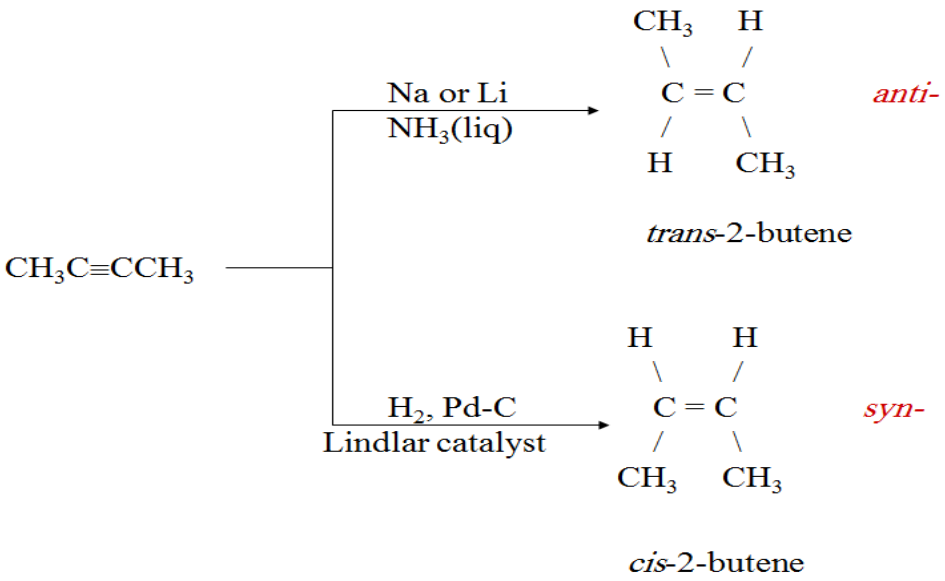




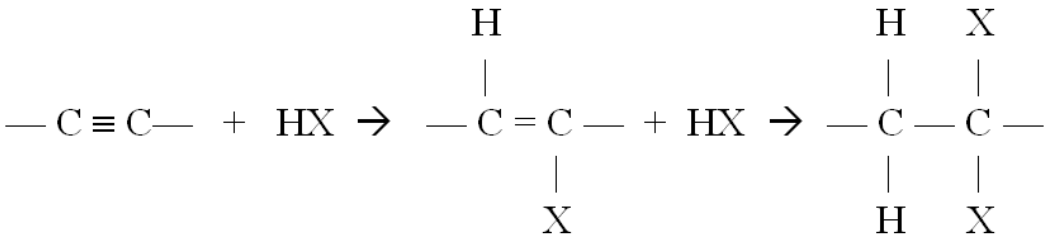
2-Addition of H_2



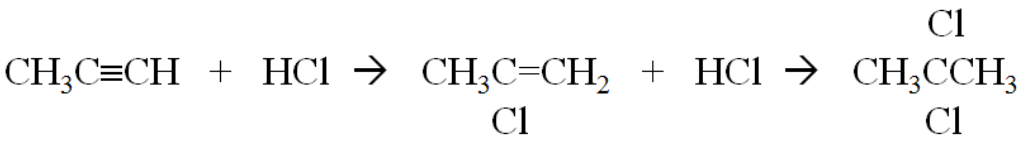
requires catalyst (Ni, Pt or Pd)



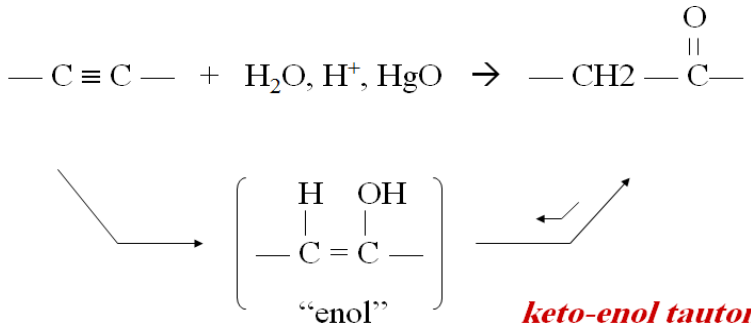
3. Addition of hydrogen halides:



a) HX = HI, HBr, HCl
b) Markovnikov orientation

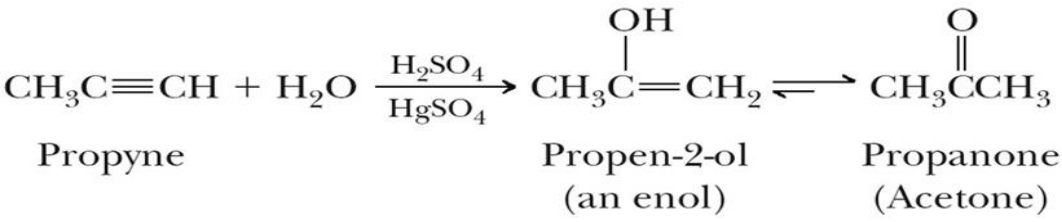


4. Addition of water. Hydration.

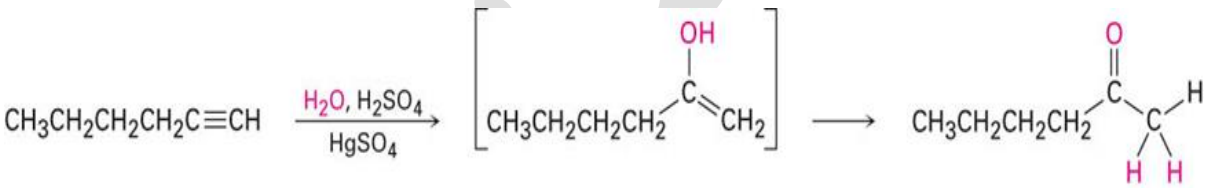


keto-enol tautomerism

Markovnikov orientation.

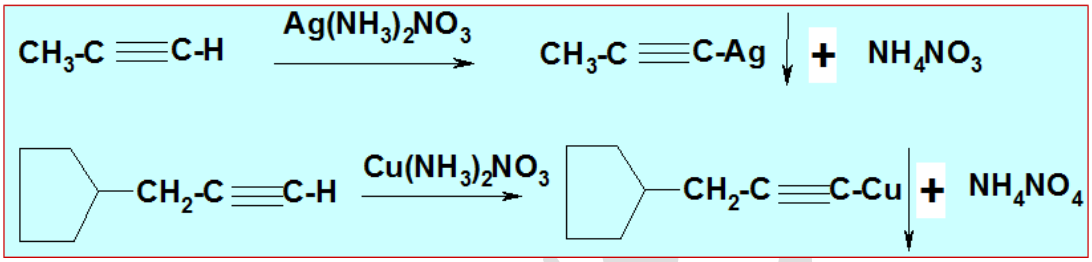


© 2006 Brooks/Cole - Thomson



5-حامضية الألكاينات الطرفية:

- أوضحت الدراسات أن ذرة الهيدوجين الأسيتسلينية حامضية التفاعل (لماذا ؟) و لذلك تتفاعل الألكاينات الطرفية كأحماض و تكون الأملاح كرواسب التي تعرف باسم أسيتيليدات عند إضافة محلول نترات الفضة النشادرى أو نترات النحاس النشادرى أليها. و يستخدم هذا التفاعل للكشف عن و تمييز الألكاينات الطرفية و الألكاينات غير الطرفية



$$CH_3CH_2C{\equiv}CH + AgNO_3 \rightarrow CH_3CH_2C{\equiv}C^-Ag^+ \downarrow$$

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 + AgNO_3 \rightarrow NR \quad (\underline{\text{not terminal}})$$

formation of a precipitate is a test for terminal alkynes.

terminal alkynes only!

a)with active metals

$$CH_3C{\equiv}CH + Na \rightarrow CH_3C{\equiv}C^-Na^+ + \tfrac{1}{2} H_2 \uparrow$$

b)with bases

$$\underset{SA}{CH_3C{\equiv}CH} + \underset{SB}{CH_3MgBr} \rightarrow \underset{WA}{CH_4} + \underset{WB}{CH_3C{\equiv}CMgBr}$$

الحامض القوي يحرر الحامض الضعيف من ملحه , يكون الاستيلين اقل حامضيه من الماء لذلك عند اضافة الماء الى الاستيليدات يتكون ايون الهيدروكسيد ومحررا الاستيلين (وبطريقه مماثلة فان الاستيلين اضعف حامضية من الكحولات ايضا)

$$\underset{SA}{HC{\equiv}CH} + \underset{SB}{LiOH} \rightleftharpoons \underset{WA}{^+H\text{-}OH} + \underset{WB}{HC{\equiv}C^-Li}$$

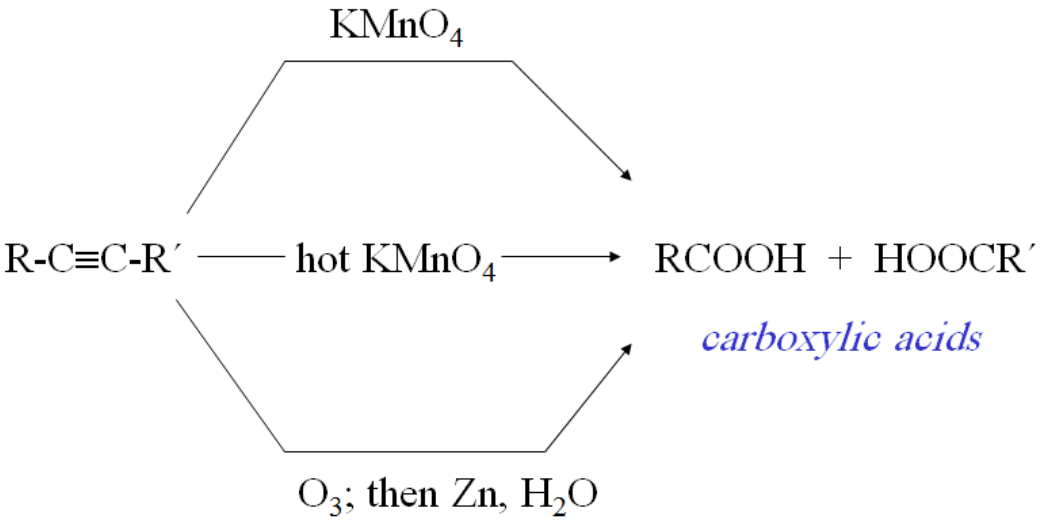
acid strength:

$$CH_4 < NH_3 < HC{\equiv}CH < ROH < H_2O < HF$$

$$HC{\equiv}CH + NaOH \rightarrow NR \qquad (H_2O = \text{stronger acid!})$$

$$\underset{SA}{CH_3CH_2C{\equiv}CH} + LiNH_2 \rightarrow \underset{WA}{NH_3} + CH_3CH_2C{\equiv}C^-Li^+$$

6-Oxidation



$CH_3CH_2C{\equiv}CCH_3 + KMnO_4 \rightarrow CH_3CH_2COOH + HOOCCH_3$

$CH_3C{\equiv}CH + \text{hot } KMnO_4 \rightarrow CH_3COOH + CO_2$

$CH_3C{\equiv}CCH_3 + O_3; \text{then Zn, } H_2O \rightarrow 2\ CH_3COOH$

الفصل السابع

الدايينات Dienes

المركبات التي تحتوي على اثنان من الاواصر المزدوجة تعرف بالدايينات Dienes

الاصرة المزدوجة في الدايينات مبدئيا تمتلك نفس صفات الاواصر المزدوجة للالكينات التي درست. ولكن في بعض الدايينات هذة الصفات تتحور بواسطة وجود الاصرة المزدوجة الثانية وسوف يتم التركيز على دراسة هذا التغير.

تقسم الدايينات الى ثلاثة انواع وفقا لترتب الاواصر المزدوجة:-

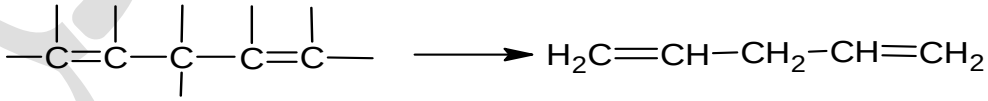
1- الدايينات المتبادلة Conjugated dienes

وهي الدايينات التي تكون فيها الاصرة المزدوجة متبادلة مع اصرة مفردة(مفصولة باصرة مفردة)

Conjugated double bonds 1,3-Butadiene

2- الدايينات المعزولة Isolated dienes

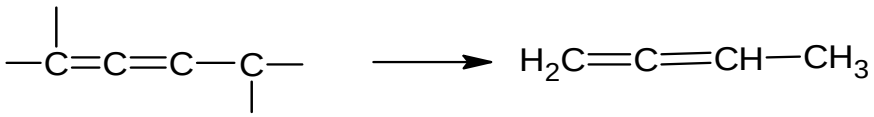
وهي الدايينات التي تكون فيها الاصرة المزدوجة مفصولة عن بعضها بأكثر من اصرة مفردة واحدة.



Isolated double bonds 1,4- Pentadiene

3- الدايينات المتراكمة Cumulated dienes

وهي الدايينات التي تكون فيها الاصرتين المزدوجتين على نفس ذرة الكاربون وتسمى ايضا allene



Cumulated double bonds 1,2- Butadiene

صفات الدايينات تعتمد على الترتيب اعلاة لاواصرها المزدوجة ,فالأواصر المعزولة تظهر تاثير قليل الواحدة على الاخرى وبذلك تشابة الالكينات وتتفاعل كل منها وكأنها وحدها في الجزيئة بأستثناء استهلاكها كميات اكثر من الكواشف. وبذلك كيميائها وصفاتها تشابة الالكينات البسيطة. اما المتراكمة صعبة ولن تدرس. والمتبادلة تكون اكثر استقرارا من المعزولة وسوف يتم التركيز عليها.

تختلف الدايينات المتبادلة عن الالكينات البسيطة بأربعة اشكال :-

1- تكون اكثر استقرارا more stable

2- تكون النواتج المفضلة لعمليات الحذف.

3- انها تعاني اضافة نوع 1,4 الالكتروفيلية والجذور الحرة.

4- تكون اكثر فعالية تجاه اضافة الجذور الحرة.

استقرارية الدايينات **Stability of dienes**

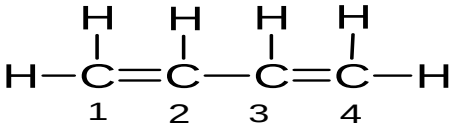
Heats of hydrogenation (Kcal/mole) for dienes:

1,4-pentadiene	60.8	*isolated*
1,5-hexadiene	60.5	*isolated*
1,3-butadiene	57.1	*conjugated*
1,3-pentadiene	54.1	*conjugated*
2-methyl-1,3-pentadiene	53.4	*conjugated*
2,3-dimethyl-1,3-butadiene	53.9	*conjugated*
1,2-propadiene (allene)	71.3	*cumulated*

Conjugated dienes are more stable

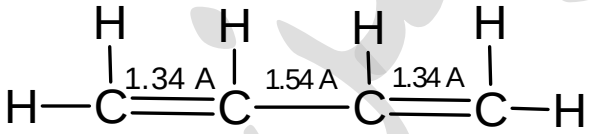
رنين الدابينات المتبادلة Resonance in conjugated dines

عند التركيز على ذرات الكربون الاربعة لأي نظام دابين فسوف نكتب اواصر مزدوجة بين ذرة الكربون رقم 1 و ذرة الكربون رقم 2 واخرى بين ذرة الكربون رقم 3 وذرة الكربون رقم 4 واصرة مفردة بين ذرة الكربون رقم 2 ذرة الكربون رقم 3



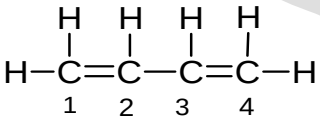
وهذا يعني ان الاصرة باي (π) تتكون من تداخل اوربيتال P لذرة الكربون رقم (1) مع اوربيتال P لذرة الكربون رقم (2) والاصرة باي(π) الثانية تتكون من تداخل اوربيتال P لذرة الكربون رقم (3) مع اوربيتال P لذرة الكربون رقم (4).

وبما ان اطوال اواصر كربون- كربون المزدوجة هي 1.34 A^o و اطوال اواصر كربون- كربون المفردة هي 1.54 A^o وعلية فان من المفروض ان تكون اطوال الاواصر كما يلي :

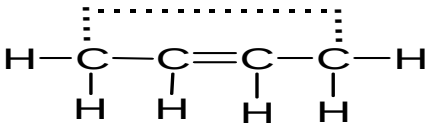


ولكن وجد ان طول الاصرة المفردة C_2-C_3 يساوي 1.48 A^o مقارنة ب 1.54 A^o

وهذا يعني انها اصرة مزدوجة جزئيا وعلية فأن الدابين المتبادل هو هجين رزونانسي Resonance hybride بين الشكلين I و Π



I



Π

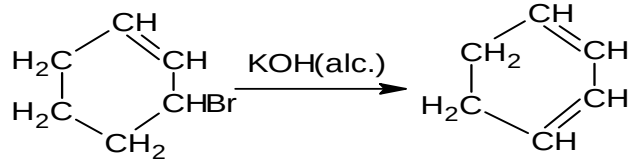
والخط المنقط في الشكل Π يمثل اصرة وهذا ببساطة يعني ان الالكترون على كاربون رقم (1) و الالكترون على كاربون رقم (4) يمتلك برم متعاكس أي يمكن القول بانها مزدوجة . الظاهرة الزونانسية:- هي حركة الالكترونات على الجزيئة دون المساس بهيكل الجزيئة.

$H_2C\cdots CH\cdots CH\cdots CH_2$

تحضير الدايينات Preparation of dienes

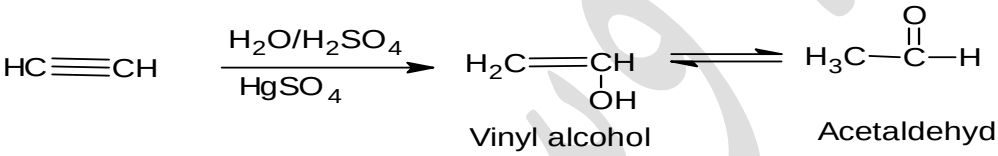
أهم التفاعلات المستخدمة لتحضير الدايينات هي تفاعلات الحذف وسهولة تكوين الدايين تعكس كبر استقرارية الدايين أي الدايين المتبادل الاكثر استقرارا هو الاكثر سهولة في التكون.

1)

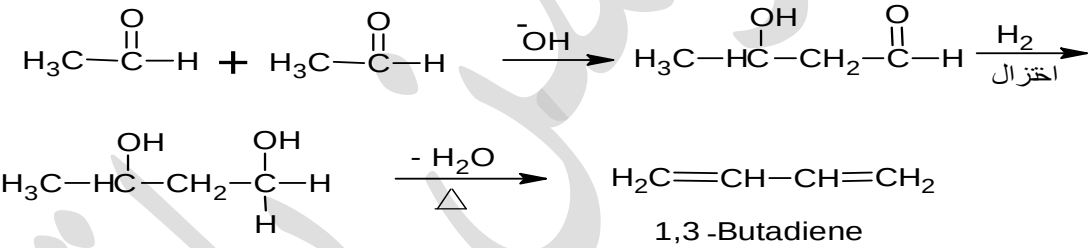


3-Bromocyclohexadiene 1,3-Cyclohexadiene

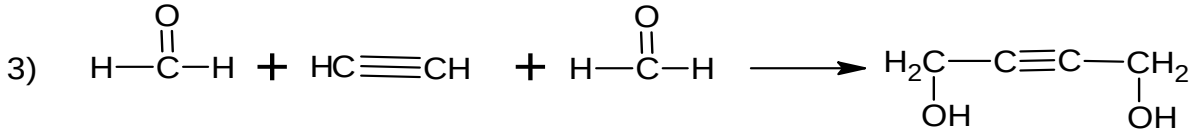
2)

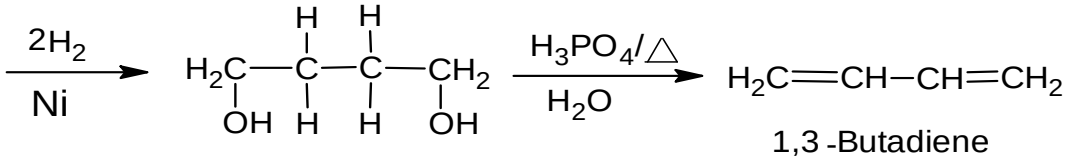


Vinyl alcohol Acetaldehyde

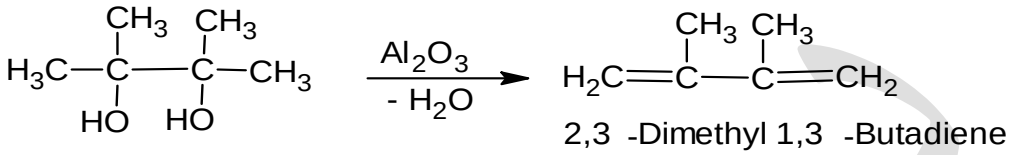


1,3 -Butadiene

3) 

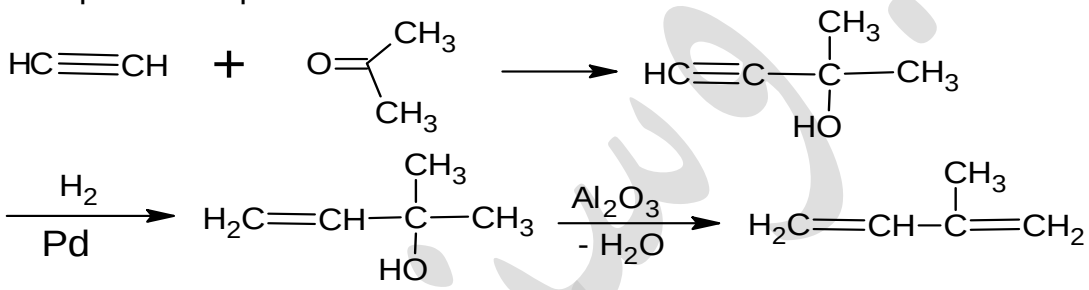


1,3 -Butadiene

4) 

2,3 -Dimethyl 1,3 -Butadiene

5) Prepare of isoprene



Isoprene

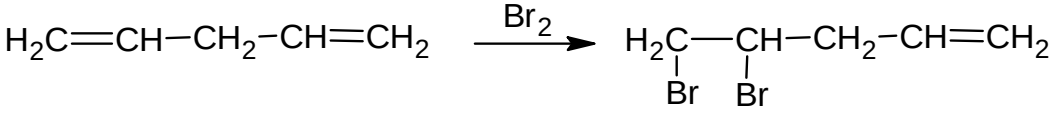
كما يتم الحصول على1,3- بيوتادايين (وهو اكثر الدايينات اهمية)صناعيا وبكميات كبيرة بواسطة عملية التكسير Cracking للهيدروكربونات.

تفاعلات الدايينات **Reaction of dienes**

تتميز الدايينات بتفاعلات الاضافة الالكتروفيلية

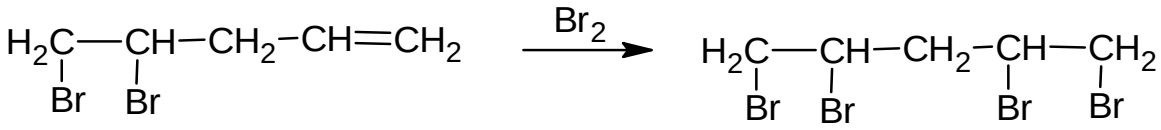
1)Electrophilic addition to conjugated dienes

عند اضافة البروم الى الدايين المعزول 1,4-Pentadiene يتكون ثنائي الهاليد



4,5 -Dibromo -1 -Pentene

وعند اضافة جزيئة بروم اخرى يتكون 1,2,4,5-tetrabromopentane



isolated dienes: (as expected) 1,5-hexadiene

$CH_2=CHCH_2CH_2CH=CH_2 + H_2, Ni \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$

$CH_2=CHCH_2CH_2CH=CH_2 + 2\,H_2, Ni \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

$CH_2=CHCH_2CH_2CH=CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2CHCH_2CH_2CH=CH_2$ (Br Br)

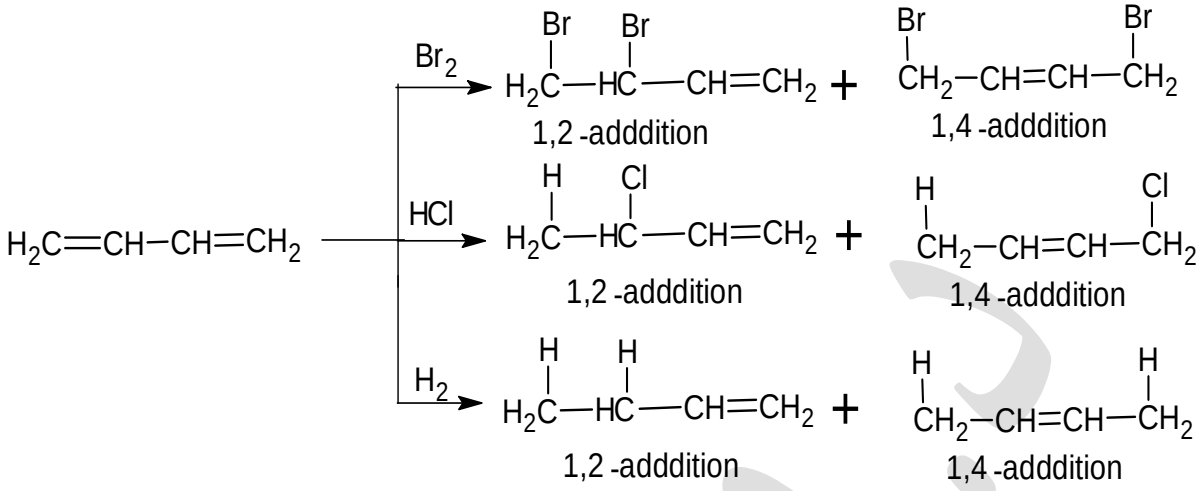
$CH_2=CHCH_2CH_2CH=CH_2 + HBr \rightarrow CH_3CHCH_2CH_2CH=CH_2$ (Br)

$CH_2=CHCH_2CH_2CH=CH_2 + 2\,HBr \rightarrow CH_3CHCH_2CH_2CHCH_3$ (Br Br)

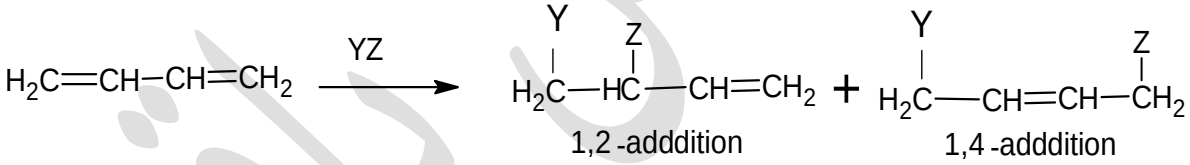
وهذا هو السلوك النظامي(الاعتيادي) للدايينات الحاوية على اواصر مزدوجة معزولة.

ولكن ماذا يحدث عند معاملة 1,3-Butadiene مع البروم تحت نفس ظروف الهلجنة (التي جرت على المركب اعلاة) ولقد لوحظ ليس فقط الحصول على المركب المتوقع 3,4-Dibromo-1-butene ولكن ايضا 1,4-Dibromo-2-butene ويحدث نفس الشي عند معاملتة مع HCl وكذلك عند الهدرجة.

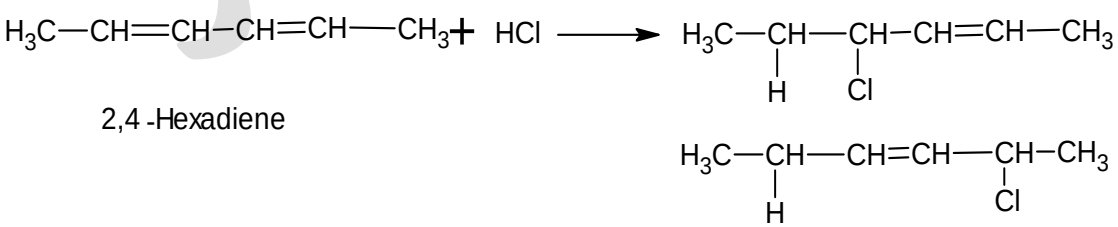
اذن من الناحية العملية لوحظ ما يلي



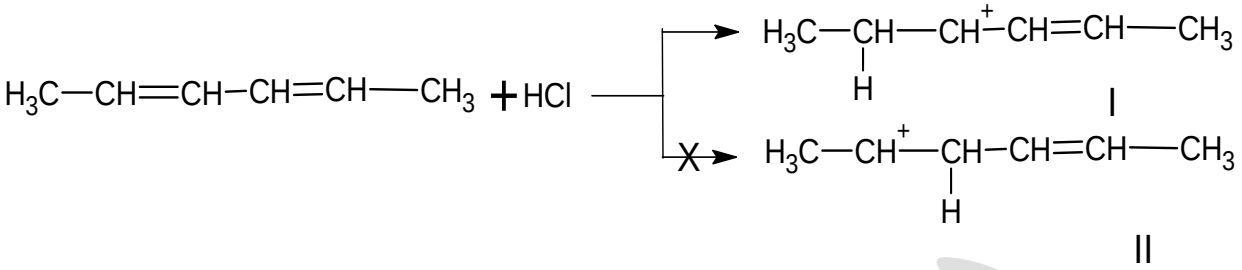
لقد تبين من دراسة الكثير من تفاعلات الاضافة الباحثة عن الالكترونات ان مثل هذا السلوك خاص بالدايينات المتبادلة حيث يستطيع الكاشف ان يربط نفسة بذرتي كاربون متجاورتين(الاضافة 1,2) او بطرفي النظام المتبادل (الاضافة 1,4) ,وغالبا ما يكون ناتج الاضافة 1,4 هو السائد:



اذن يجب ان نعرف كيف يتكون ناتج اضافة 1,4 (1,4-addition). كما لاحظنا في تفاعلات الاضافة الالكتروفيلية الى الالكينات بانها عملية من خطوتين وان الخطوة الاولى تحدث بالطريقة التي يتكون فيها الكاربكاتيون الاكثر استقرارا,وبتطبيق هذا المبدأ في اضافة HCl الى 2,4-hexadiene والذي ينتج 4-Chloro -2-hexene و 2-Chloro-3-hexene



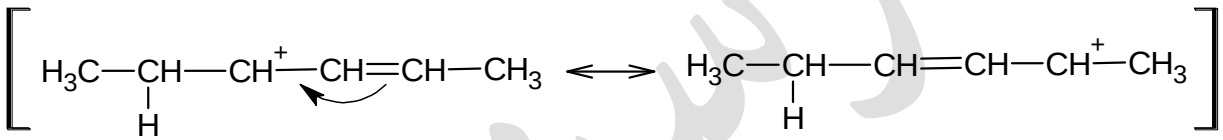
حيث يضاف الهيدروجين الى ذرة الكربون رقم 2 لينتج كاربكتايون I ولا يضاف الى ذرة الكربون رقم 3 والذي ينتج كاربكتايون**II**



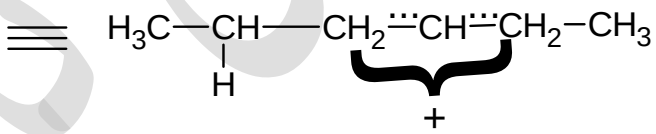
I

II

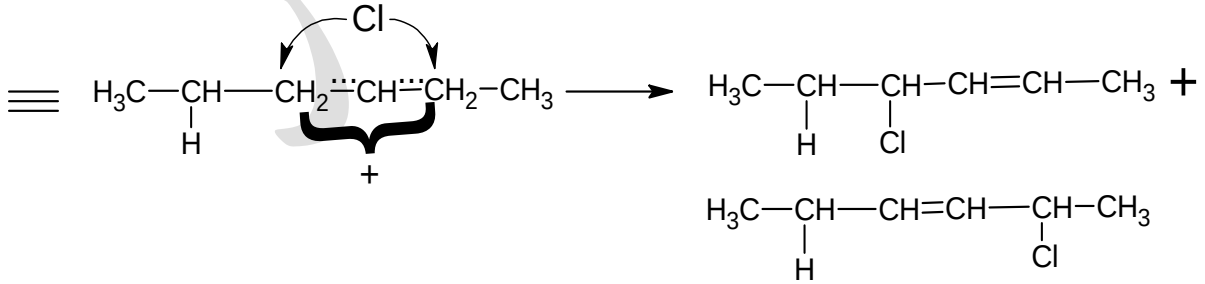
في كلا I و **II** يتكون كاربكتايون ثانوي ولكن لماذا يفضل I في التكوين على **II** والجواب هو ان الشكل واحد هو كاربكتايون اليلي allylic cation والذي فيها تكون ذرة الكربون الحاملة للشحنة الموجبة مرتبطة الى ذرة كربون الاصرة المزدوجة الاخرى, وبذلك يكون مستقر بالرنين مع الشكل III



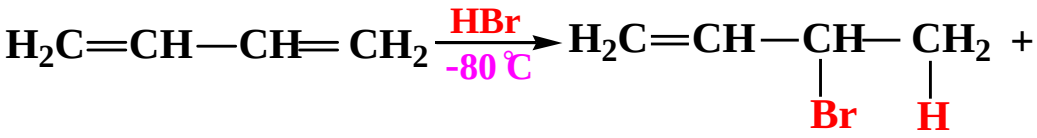
I III



وبذلك يمكن ان يضاف الجزء السالب Cl كما يلي :



Electrophilic Attack on Conjugated Dienes: 1,4-addition



3-Bromo-1-butane (81%)

1,2-addition

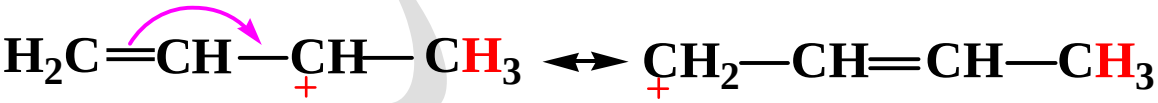
1-Bromo-2-butane (19%)

1,4-addition

Mechanism of the addition:

Step one

Secondary allylic cation(I)

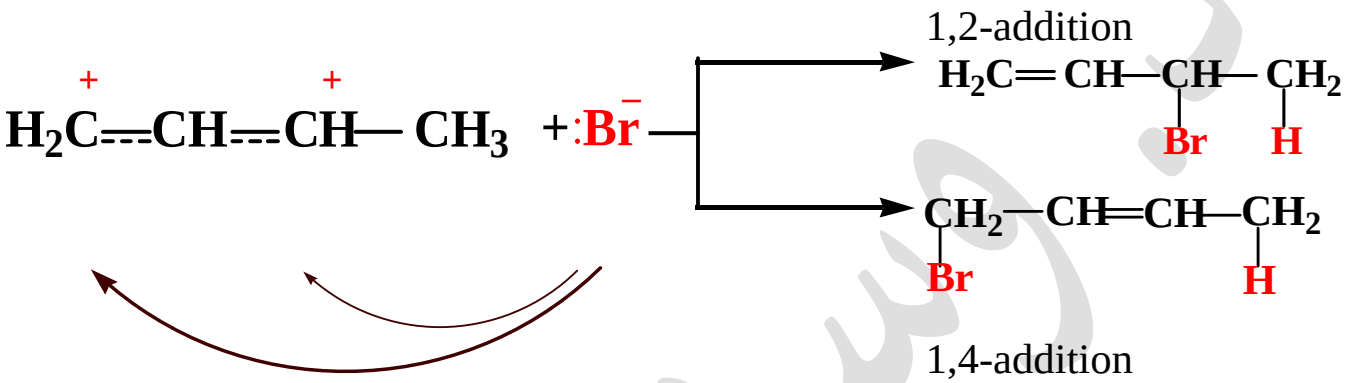


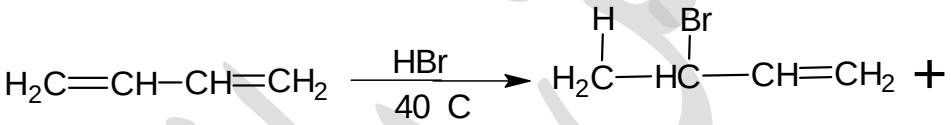
Primary Allylic cation (II)

Stability of allylic cations:

(I) > (II)

Step 2. Cation-anion combination





3-Bromo-1-butane (19%)
1,2-addition

1-Bromo-2-butane (81%)
1,4-addition

بدرجات الحرارة الواطئة (-80 م) ناتج التفاعل مزيج يحتوي 19% من 1,4 ويحتوي على 81% من ناتج 1,2 وبالعكس عند درجة حرارة 40 م.

اذن في درجات الحرارة الواطئة يكون 1,2 هو الغالب لانة يتكون اسرع من 1,4 الذي يكون هو المغلوب وبالعكس عند زيادة درجة الحرارة حيث ان 1,4 هو الاكثر استقرارا في درجات العالية. اذن في درجات الحرارة العالية معدل الثبات الحراري هو المتحكم بالناتج وفي درجات الحرارة الواطئة معدل سرعة الاضافة هو المتحكم بالناتج.

2- تفاعلات اضافة الجذور الحرة

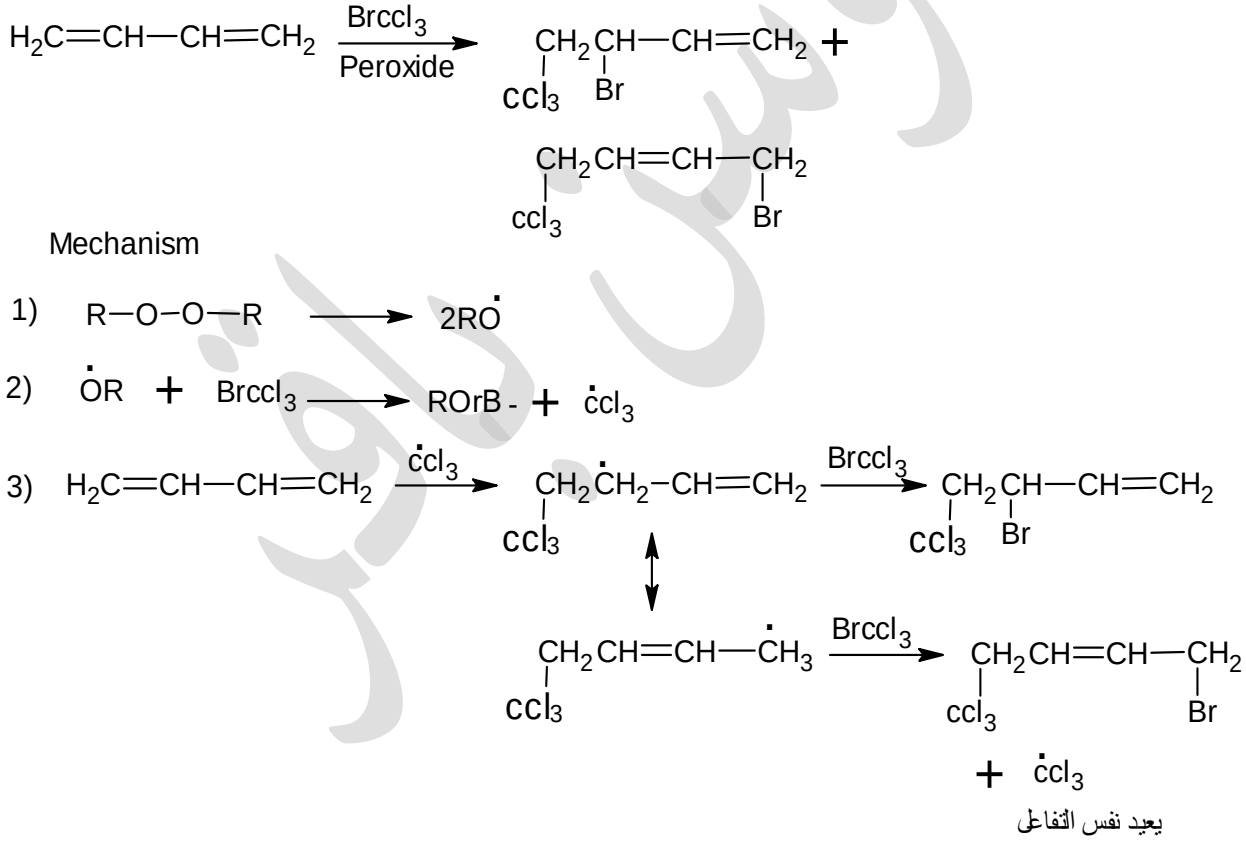
Reaction of Free-radical addition

الدايينات المتبادلة كالالكينات يمكن ان تعاني تفاعلات اضافة باحثة عن الالكترونات و تفاعلات اضافة تثيرها الجذور الحرة.وفي حالة اضافة الجذور الحرة تظهر الدايينات مايلي :

1- انها تعاني الاضافة 1,2 والاضافة 1,4 على حد سواء.

2- انها اكثرفعالية من الالكينات.

المسيطر على التفاعل هو الجذر الوسطي المتكون الاكثر استقرارا



بلمرة الدايينات Polymerization of dienes

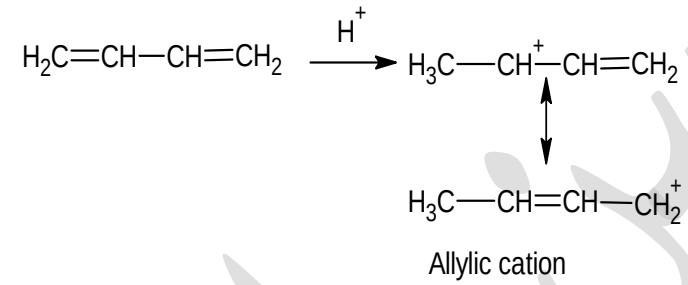
البلمرة:- تفاعل كيميائي يتميز بإضافة وحدات متشابهة او مختلفة الى بعضها. وتحدث البلمرة بثلاث عوامل:-

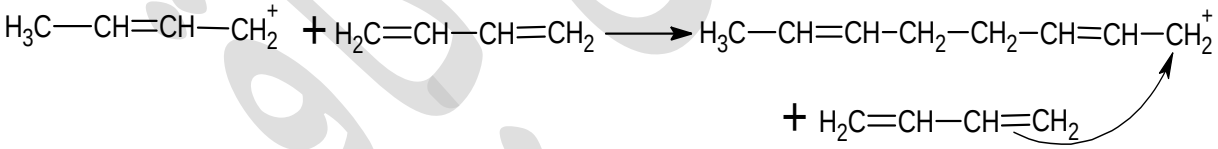
1- بالحفز الالكتروفيلي (بلمرة كاتيونية).

2- بلمرة بفعل الكواشف النكليوفيلية (بلمرة انيونية).

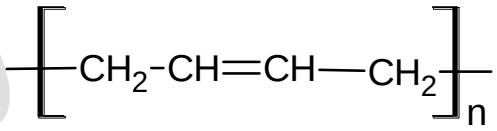
3- بلمرة الجذور الحرة.

1- البلمرة بالكواشف الالكتروفيلية





وهكذا تضاف مئات الوحدات والناتج هو بوليمر

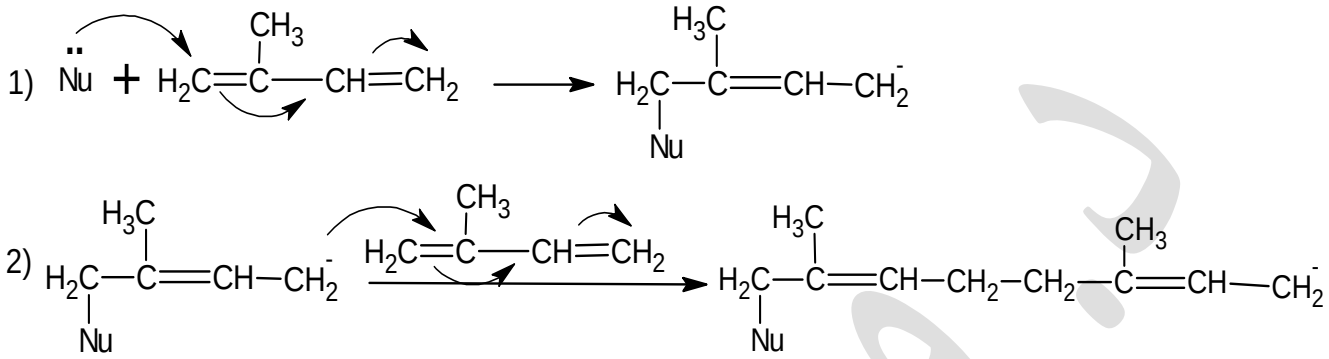


حيث n هي عدد الوحدات البنائية الداخلة في تركيب البوليمر

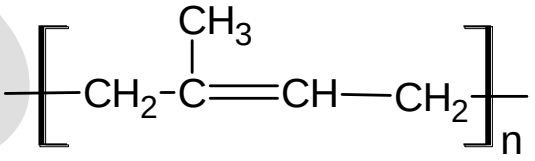
عندما تكون الوحدات البنائية مختلفة يسمى بوليمر مشترك Copolymer وعندما تكون الوحدات البنائية متشابهه يسمى بوليمر متجانس Homopolymer

2- البلمرة باستخدام الكواشف النكليوفيلية

كل القواعد كواشف نكليوفيلية مثل $NaNH_2$, $NaOH$, $NaOC_2H_5$

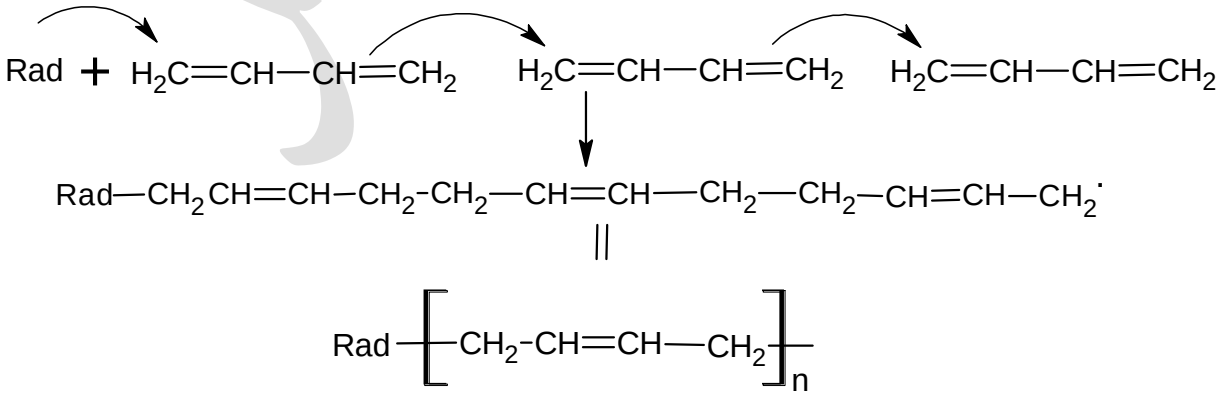


والناتج الاخير يهاجم جزيئة اخرى وبالنهاية الناتج هو

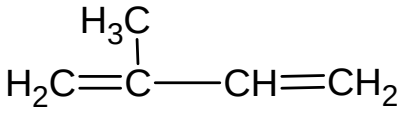


Polyisoprene

3- بلمرة الجذور الحرة



ان المطاط الطبيعي يمتلك تركيب مشابهة لتركيب البولي دايينات Polydiensويمكن اعتبارة بوليمر للدايين المتبادل 2-methyl-1,3-butadiene (الايزوبرين Isoprene).

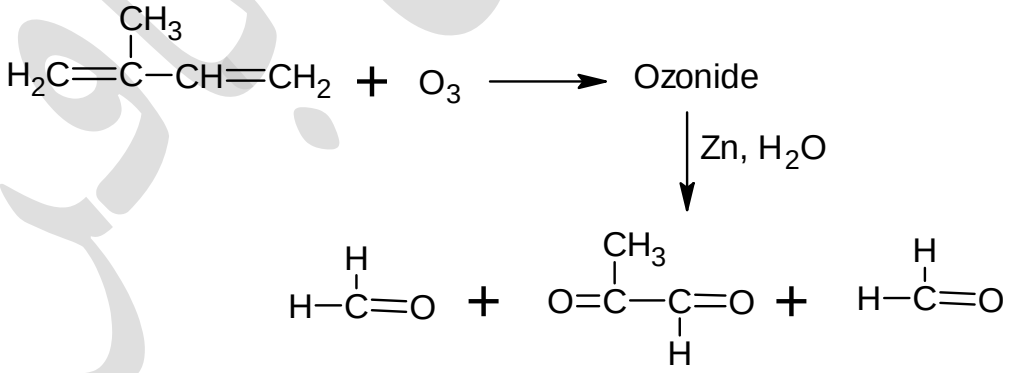


Isoprene

تحليل الدايينات **Analysis of diens**

يمكن الكشف عن الدايين بنفس الطريقة التي استعملت في الكشف عن الالكين بزوال محلول البروم في رباعي كلوريد الكربون وايضا بزوال لون محلول البرمنكنات البارد المخفف والمتعادل ,وطبيعي انها اكثر فعالية من الالكين البسيط تجاة هذة الكواشف. وكميا يمكن البرهنة على ان المركب دايين فانه يحتاج مولين من الهيدروجين عند تفاعل الهدرجة بوجود العامل المساعد أي انها تخضع للصيغة العامة C_nH_{2n-2}

ولكن يمكن تمييزها عن الالكاينات بتفاعلها مع الاوزون حيث تعطي الالديهايدات والكيتونات



المركبات الحلقية الاليفاتية

في المركبات التي درست سابقا كانت ذرات الكاربون ترتبط الى ذرات كاربون اخرى لتكوين سلاسل .هذه المركبات تدعى بالمركبات المفتوحة السلسله. وفي عدد اخر من المركبات ذرات الكاربون تترتب لتكوين حلقات وتدعى هذه المركبات بالمركبات الحلقية C_nH_{2n}

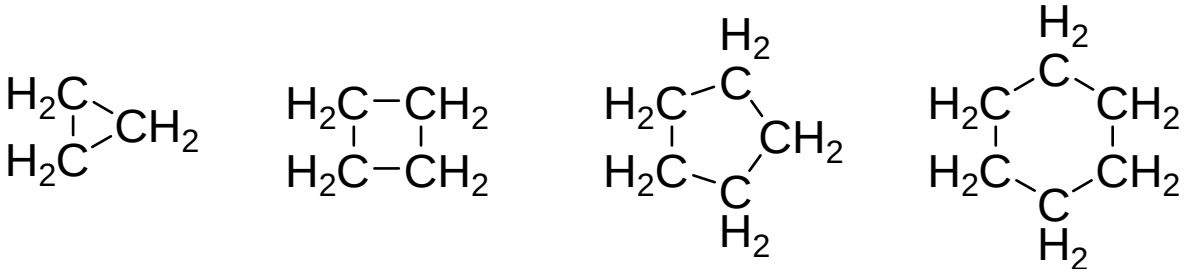
وفي هذا الفصل سيتم دراسة المركبات الحلقيه Aliphatic cyclic compounds الاليفاتية

ومعظم كيمياء هذه المركبات معروفه لانها من حيث الجوهر هي نفس كيمياء المركبات المفتوحة السلسله المقابلة فمثلا الالكانات الحلقية هي تشبة الالكانات وتعمل نفس عملها ولكن الطبيعة الحلقية لهذة المركبات يمنحها بعض الصفات الخاصة جدا بها. وان كل حجم لحلقة يمكن ان يقود الى فغالية غير معتادة , وهنا سوف نتعامل مع المركبات الحلقية المتجانسة Homocyclic compound

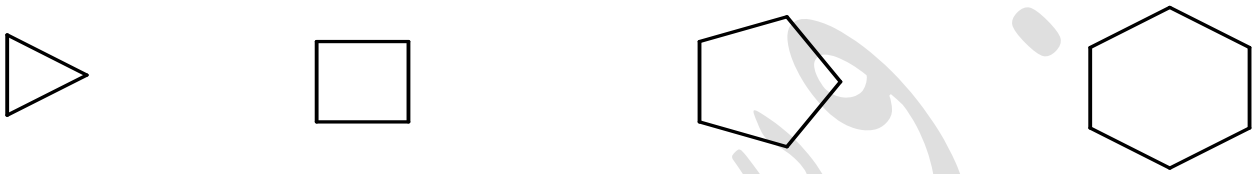
والتي تكون الحلقات فيها مكونه فقط من ذرات الكاربون والتي تختلف عن المركبات الحلقية غير المتجانسه والتي تكون الحلقات فيها مكونه من اكثر من نوع من الذرات (ذرات اخرى مع ذرات الكاربون)

تسمية الالكانات الحلقية الغير متفرعة

نفس طريقة تسمية الالكانات الغير حلقية حيث نقوم بعد الزوايا التي تدل على ذرة كربون ومن ثم نسمي الالكان على حسب عدد ذرات الكربون مع اضافة كلمة حلقي بعد اسم الالكان :



Cycl opropane cyclobutane cyclopentane cyclohexane



تسمية الألكانات الحلقية المتفرعة Nomenclature of cycloalkanes

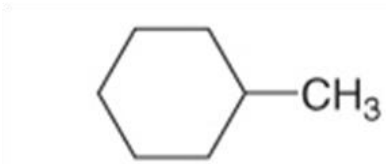
1 -يسبق الاسم الأساسي بكلمة حلقي " Cyclo "

2-عند وجود أكثر من مجموعة مستبدلة يتم تحديد مواقعها بحيث تأخذ أصغر أرقام ممكنة مع مراعاة الأبجدية

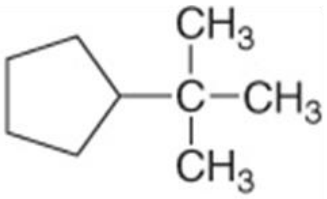
3-عند ارتباط الحلقة بسلسلة جانبية مفتوحة يعطى الاسم الأساسي على حسب عدد ذرات الكربون وكمآ يلي

i. إذا كان عدد ذرات الكربون في السلسلة أقل من أو مساوي لعددها في الحلقة تسمى السلسلة كمجموعة مستبدلة

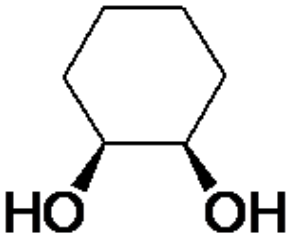
ii. إذا كان عدد ذرات الكربون في السلسلة أكثر من عددها في الحلقة تسمى الحلقة كمجموعة مستبدلة

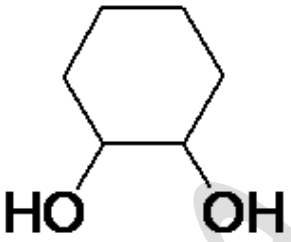


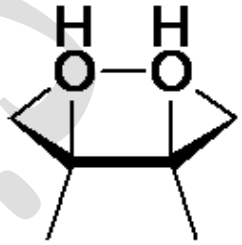
methylcyclohexane



tert-butylcyclopentane

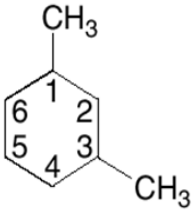






cis-1,2-cyclohexanediol

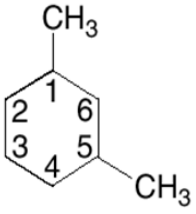
numbering clockwise



CH_3 groups at C1 and **C3**
The 2nd substituent has a lower number.

Correct: **1,3-dimethylcyclohexane**

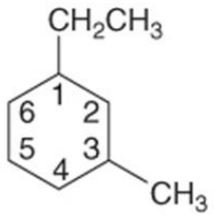
numbering counterclockwise



CH_3 groups at C1 and **C5**

Incorrect: 1,5-dimethylcyclohexane

Begin numbering at the ethyl group.

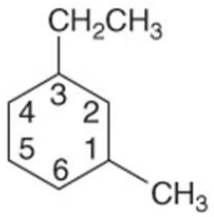


- **e**thyl group at **C1**
- **m**ethyl group at **C3**

earlier letter → lower number

Correct: **1-ethyl-3-methylcyclohexane**

Begin numbering at the methyl group.

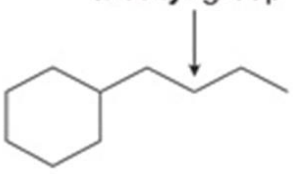


- **m**ethyl group at **C1**
- **e**thyl group at **C3**

Incorrect: 3-ethyl-1-methylcyclohexane

more carbons in the ring

4 C's in the chain — a **butyl** group



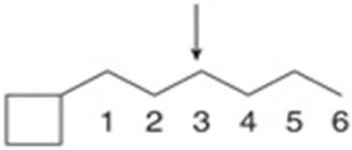
6 C's in the ring—**cyclohexane**

Name as a **cyclohexane** with a substituent.

Answer: butylcyclohexane

more carbons in the chain

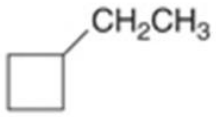
6 C's in the chain — a **hexane**



4 C's in the ring—a **cyclobutyl** group

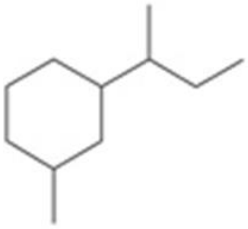
Name as a *hexane* with a substituent.

Answer: 1-cyclobutylhexane



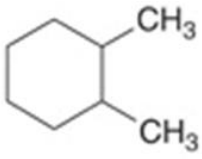
ethylcyclobutane

[No number is needed with only one substituent.]



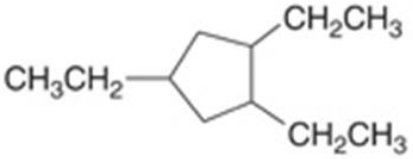
1-*sec*-butyl-3-methylcyclohexane

[Assign the lower number to the 1st substituent alphabetically: the **b** of **b**utyl before the **m** of **m**ethyl.]



1,2-dimethylcyclohexane

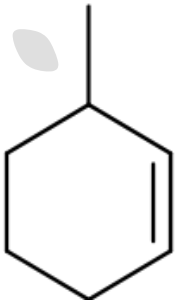
[Number to give the 2nd CH_3 group the lower number: 1,2- not 1,6-.]



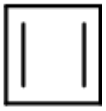
1,2,4-triethylcyclopentane

[Number to give the 2nd CH_3CH_2 group the lower number: 1,2,4- not 1,3,4- or 1,3,5-.]

cyclopentene



3-methylcyclohexene

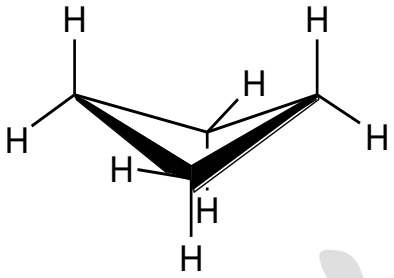


1,3-cyclobutadiene

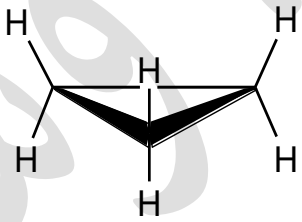
Conformation of cycloalkanes

البروبان الحلقي : تكون قيم الزوايا الداخلية 60^{o} تقريبا فيؤدي ذلك لضعف الروابط عن روابط الألكانات العادية لأن امتزاج الأفلاك يكون أقل فاعلية .

البيوتان الحلقي : الزوايا الداخلية تقريبا 88^{o} , لقد أظهرت الدراسات أن البيوتان الحلقي ليس مسطحا تماما بل منحني قليلا حيث تحيد ذرة كربون عن مستوى الذرات الثلاثة الأخرى .

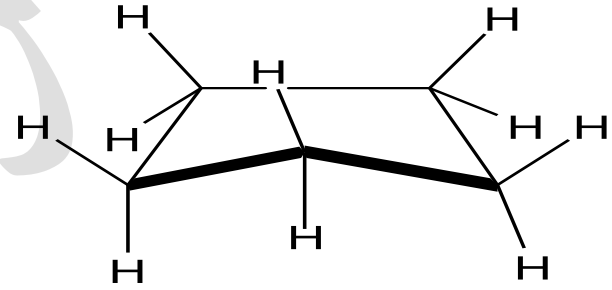


110 kJ/mol



114 kJ/mol

البنتان الحلقي : له زوايا ربط داخلية تساوي 108^{o} تقريبا فهي بذلك تقترب من زوايا الهرم الرباعي ويخلو تقريبا من الإجهاد الزاوي وهو غير مسطح بل منحني قليلا

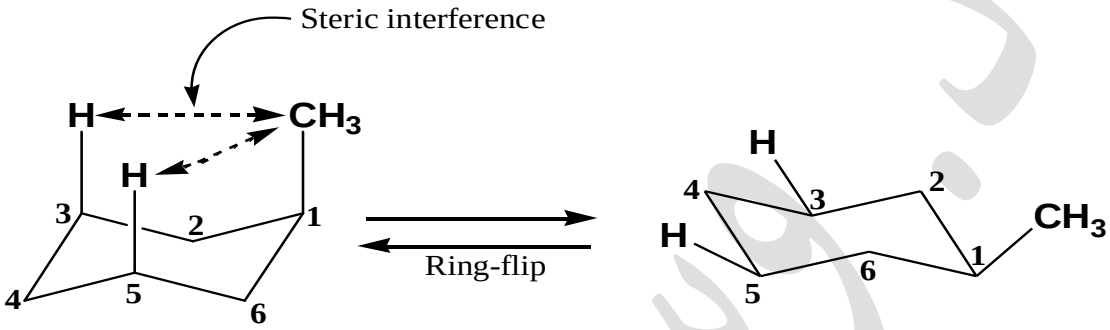


هيئات الهكسان الحلقي : يعتبر من أهم الهيدروكربونات الحلقية المشبعة حيث أنه أكثرها ثباتا ، ويوجد للهكسان الحلقي هيئتين أساسيتين هما : هيئة الكرسي Chair

وهيئة القارب Boat وفي كل من الهيئتين تكون زوايا الرابطة C-C-C 109.28^{o} تقترب من زوايا الهرم الرباعي .
هيئة الكرسي هي الهيئة الأكثر ثباتاً

هيئات الهكسان الحلقي أحادي الاستبدال Monosubstituted

مثال : Methyl cyclohexane يوجد هيئتين محتملتين لهذا المركب هما :-



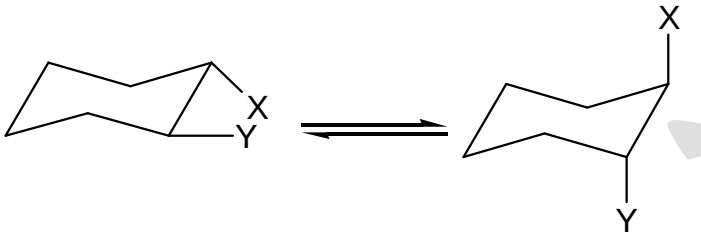
(I) axial (II) equatorial

إن الهيئة (II) هي الأكثر ثباتا حيث تكون مجموعة المثيل في وضع استوائي (**e**) والهيئة (I) هي الأقل ثباتا لأن مجموعة المثيل اقرب لذرات الهيدروجين على C_5 , C_3 فتصبح قوى فاندرفال قوى تنافر أي يعاني الجزئ من تأثير 1,3-Diaxial

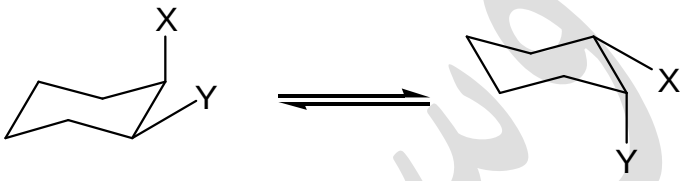
هيئات الهكسان الحلقي ثنائي الاستبدال Disubstituted

مثال : 1,2-Dimethyl cyclohexane

يوضح الشكل التالي وضعية المجموعات في متشكل cis ومتشكل trans



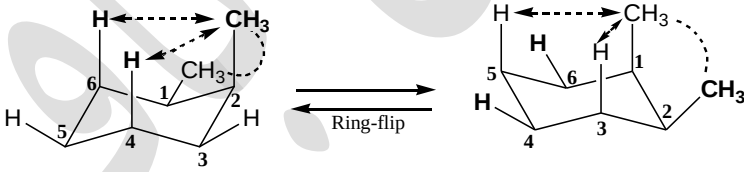
trans, diequatorial trans, diaxial



cis , equatorial Y
axial X

cis , axial Y
equatorial X

في المتشكل cis تكون المجموعتين على نفس الجانب من الحلقة ويكون هناك هيئتان مختلفتان لهيئة الكرسي كما في الشكل التالي :-

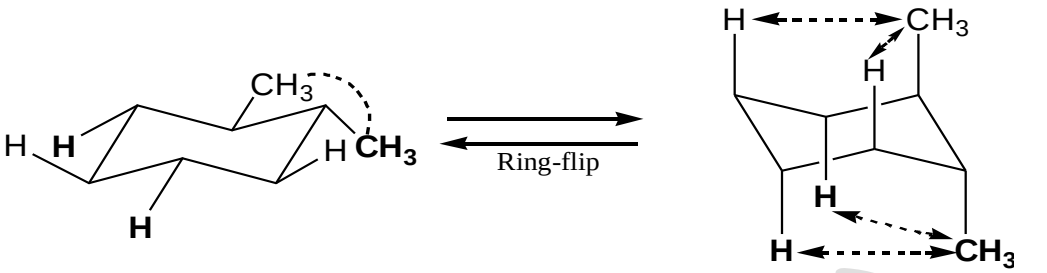


(I) (II)

الهيئة (I) : مجموعة المثيل التي على C_2 تكون في وضعية محورية وبالتالي تعاني من تأثير 1,3-diaxial مع ذرات الهيدروجين على C_6 ,C_4

الهيئة (II) : هي الهيئة الناتجة من انقلاب الحلقة وبها مجموعة المثيل على C_1 في وضعية محورية وتعاني من تأثير 1,3-diaxial مع ذرات الهيدروجين على C_5 , C_3

في المتشكل trans تكون المجموعتان على جانبي الحلقة ويوجد كذلك هيئتين هما

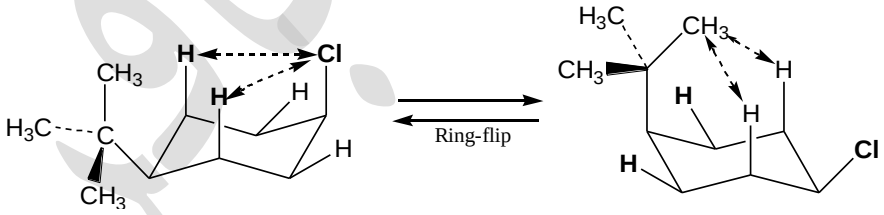


(I) (II) -:

نلاحظ من الشكل السابق أن هاتين الهيئتين تختلفان عن هيئتي متشكل cis حيث يكون في الهيئة (I) مجموعتي المثيل في وضعية استوائية ويكون التأثير الوحيد هو الناتج عن مجموعة المثيل المائلة وبالتالي تكون هي الهيئة الأكثر استقرارا .
الهيئة (II) تعاني من تأثير 1,3-diaxial على جانبي الحلقة .

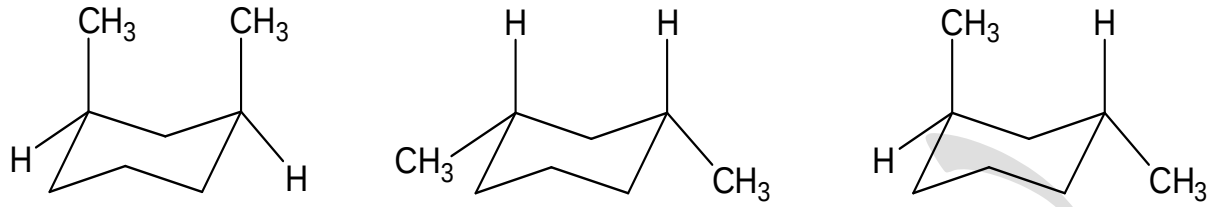
هي الهيئة الأكثر استقرارا للمركب cis-1-tert-butyl-4-chloro cyclohexane ؟

نرسم هيئة الكرسي للمركب :



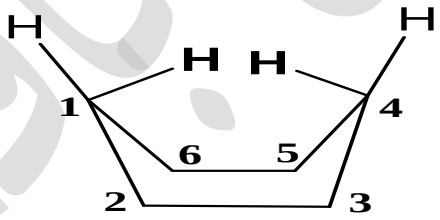
في الهيئة التي على اليسار تكون مجموعة $C(CH_3)_3$ استوائية وذرة الكلور محورية فتكون هي الهيئة الأكثر استقرارا .
الهيئة التي على اليمين تكون فيها مجموعة $C(CH_3)_3$ في وضعية محورية وذرة الكلور في وضعية استوائية فتكون اقل استقرار

وضح بالرسم هيئات المركب 1,3-Dimethyl cyclohexane بحيث تكون مجموعتي المثيل في وضعية محورية Diaxial ، وضعية استوائية diequatorial ، واحدة محورية والأخرى استوائية ؟



Diaxial Diequatorial Axial - equatorial

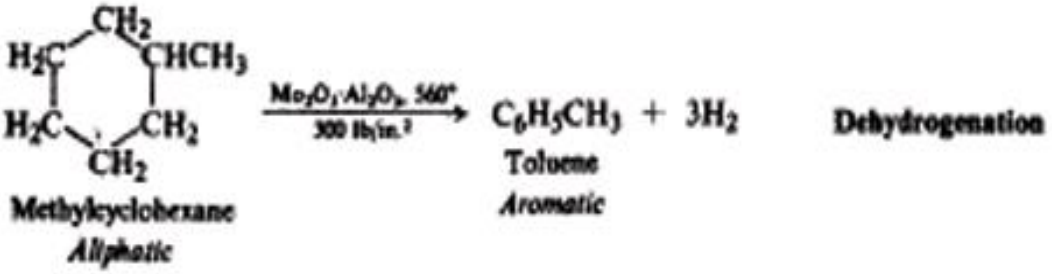
هيئة القارب Boat conformation : هي الهيئة الأعلى في الطاقة والأقل ثباتا وذلك بسبب قرب ذرتي الهيدروجين على كربون C_1 , C_4 مما يجعلهما يعانيان من تنافر فاندرفال أو ما يعرف بتأثير السارية flag pole (أو إجهاد عبر الحلقة) أو تأثير 1,4-interaction



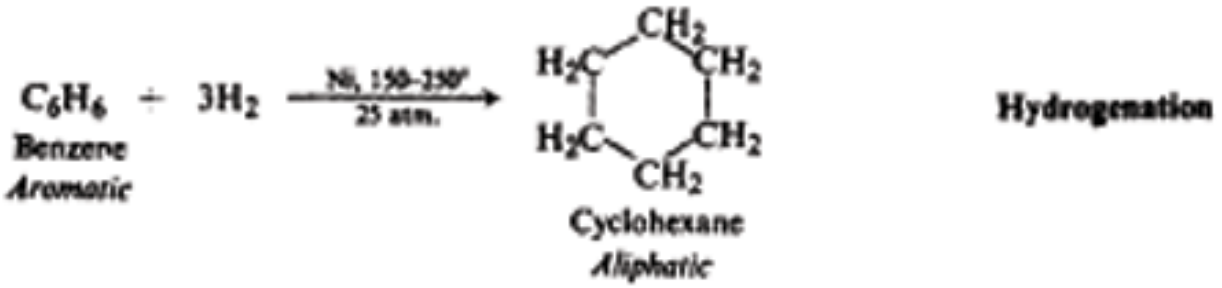
المصادر الصناعية

ان البترول المستخرج من بعض المناطق (مثل البترول المستخرج في كاليفورنيا) يكون غني بالالكانات الحلقية cycloalkans والمعروفة في صناعة النفط petroleum industry بالنفثالينات naphthalenes ومن بين هذة المركبات السايكلوهكسان cyclohexane و المثيل سايكلوهكسان methyl cyclohexane والمثيل سايكلوبنتان methylcyclopentanes وثنائي مثيل سايكلوبيتان 1,2,-dimethylcyclopentane

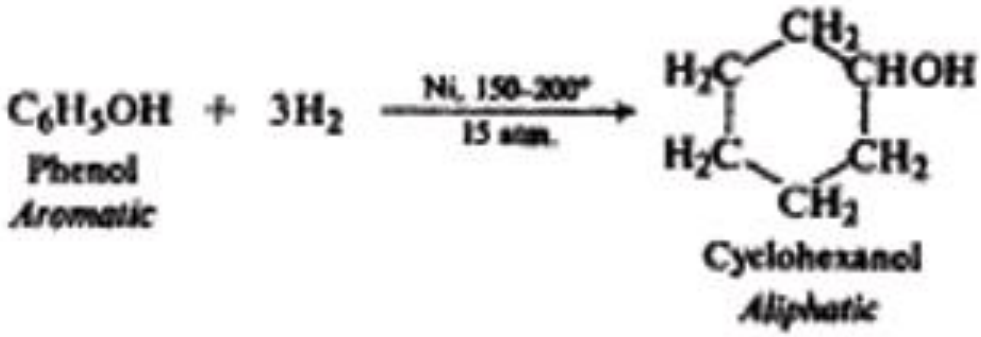
هذة المركبات الحلقية تحول بعملية التحويل المحفز catalytic reforming الى هيدروكاربونات اورماتية حيث يتم حذف هيدروجين من الجزيئات



وكما ان حذف الهيدروجين من المركبات الاليفاتية الحلقية ينتج مركبات اروماتية فأن اضافة الهيدروجين الى المركبات الاروماتية ينتج مركبات اليفاتية حلقية وخصوصا الالكانات الحلقية ومشتقاتها



hydrogenation of substituted benzenes yields substituted cyclohexanes. For example:

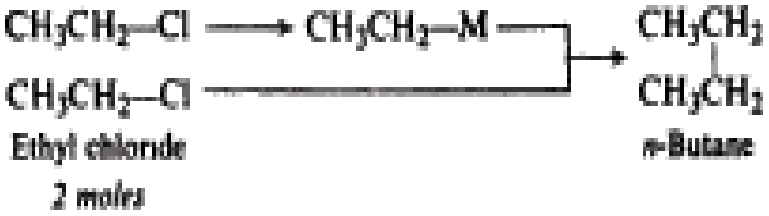


طريقة التحضير preparation

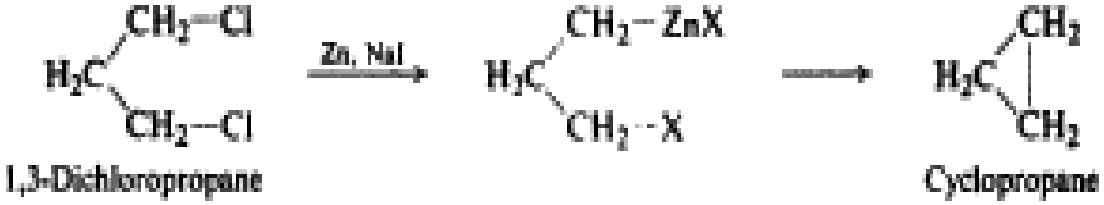
ان عملية تحضير المركبات الاليفاتية الحلقية من المركبات الاليفاتية يتضمن عموما مرحلتين

1- تحويل المركبات المفتوحة السلسلة الى حلقات والعملية تدعى تكوين الحلقة Cyclization
2- تحويل المركبات الحلقية التي تم الحصول عليها الى المركبات الحلقية التي نريدها مثل تحويل الكحول الحلقي الى هاليدات الكيل حلقيه او تحويل الالكينات الحلقية الى الالكانات الحلقية .

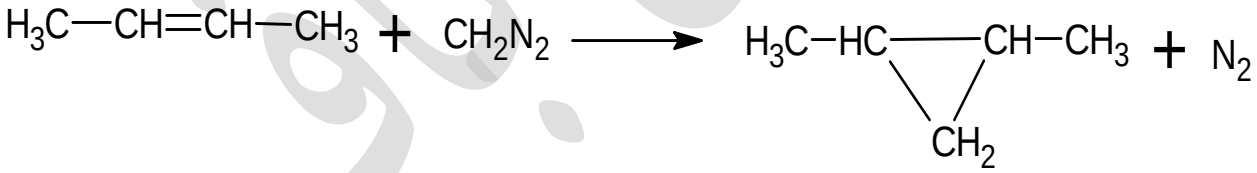
وغالبا ما نحضر المركبات الحلقية بتوظيف الطرق القياسية في التحضير لنعمل على غلق الحلقة .وكمثال مجاميع الالكيل لجزيئتين من هاليدات الالكيليمكن ان تزدوج مع بعضها من خلال تحويل احد هاليدات الالكيل الى مركب عضوي

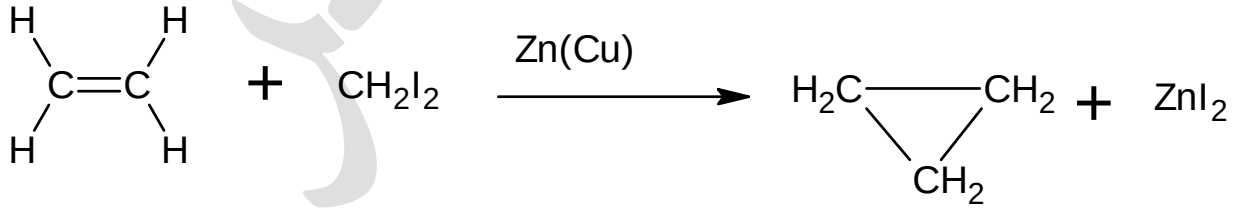


The same method applied to a *di*halide can bring about coupling between two alkyl groups *that are part of the same molecule*:



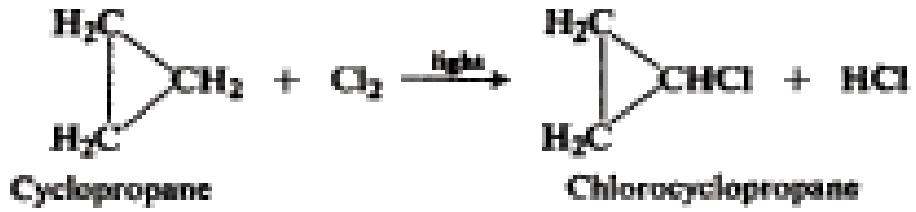
كما تحضر المركبات الحلقية بمختلف الاحجام من خلال نوع مهم من التفاعلات تدعى وهي التفاعلات والتي فيها الجزيئات تضاف مع بعضها لتكوين حلقات

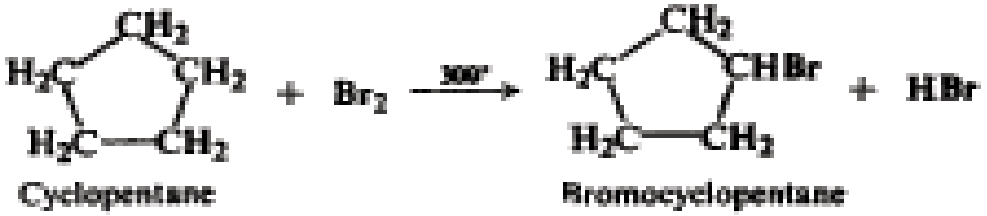




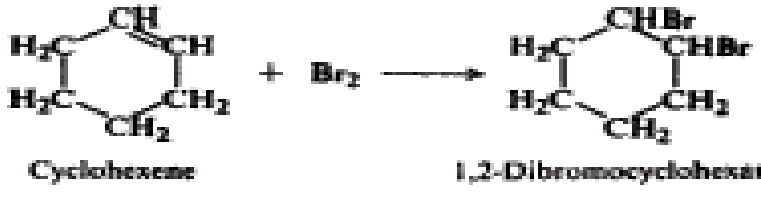
تفاعلات المركبات الحلقية الاليفاتية

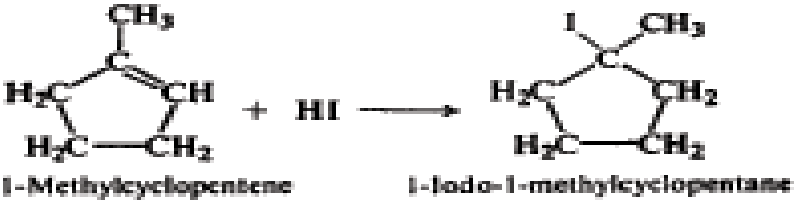
تعاني نفس تفاعلات المركبات المفتوحة السلسلة المماثلة، فالالكانات الحلقية تعاني بصورة رئيسية تفاعلات الاستبدال بالجذور الحرة

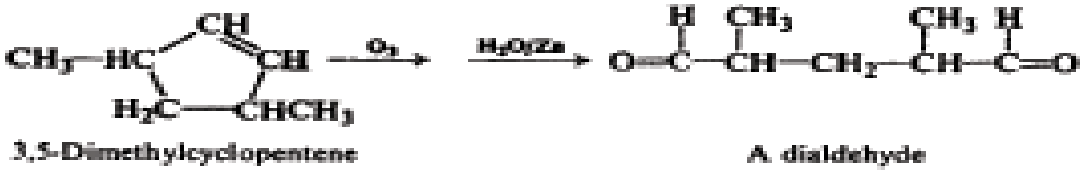




الالكينات الحلقية تعاني بصورة رئيسية تفاعلات الاضافة بنوعيها الجذور الحرة والالكتروفيلية .كما يمكن ان تعاني مثل بقية الالكينات تفاعلات الانشطار والتعويض الاليلي

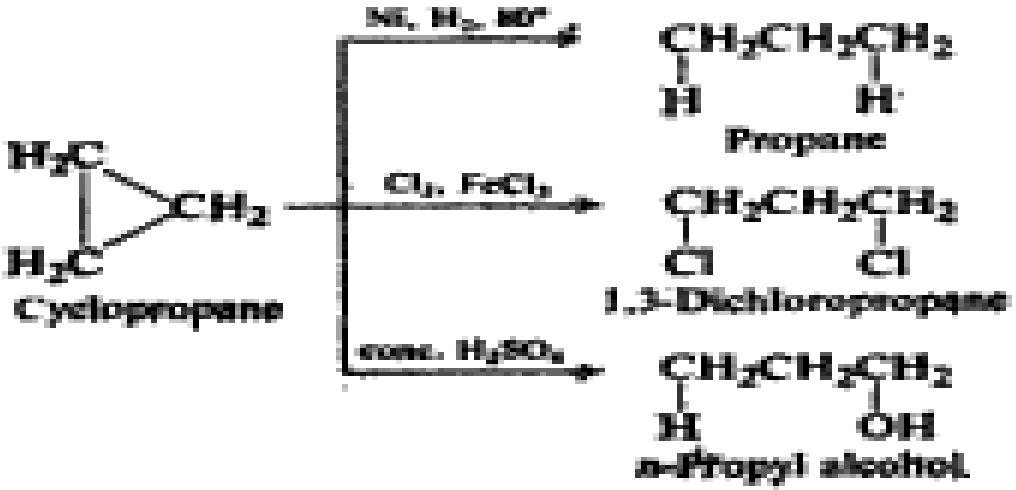




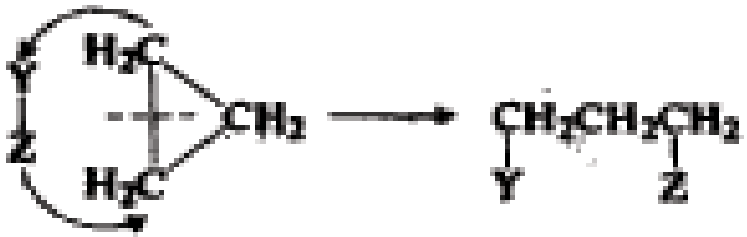


Reaction of Small-ring compounds(Cyclopropane and Cyclobutane)

بالاضافة الى تفاعلات الاستبدال بالجذور الحرة والتي تميز الالكانات والالكانات الحلقية عموما فأن البروبان الحلقي والبيوتان الحلقي تعاني بعض تفاعلات الاضافة وهذه الاضافة تحطم التركيب الحلقي لها وتكون مركبات مفتوحة السلسلة



في كل من هذه التفاعلات فأن اصرة كاربون –كاربون تنكسر وذرتي الكاشف تظهر على نهايتي سلسلة البروبان



عموما البروبان الحلقي يعاني هذه الاضافة بفاعلية اقل (بسهوله اقل) من البروبلين فمثلا الكلورة تحتاج الى حامض لويس كعامل مساعد لاستقطاب جزيئة الكلور, بأستثناء ان التفاعلات مع حامض الكبريتيك وبقية الحوامض البروتونية تحدث للسايكلوبروبان اسرع من الالكينات

البيوتان الحلقي لايعاني معظم التفاعلات التي تفتح فيها الحلقة التي يعانيها البروبان الحلقي فهو ينفتح ولكن فقط تحت ظروف قاسية اكثرمن التي تستخدم للبروبان الحلقي. كما يعاني الاضافة بسهوله اقل من البروبان الحلقي مع بعض الاستثناءات.

الايزومرات الفراغية Stereoisomerism

هي الايزومرات التي لها نفس اسلوب الربط وتنتج عن اختلاف ترتيب الذرات او المجموعات في الفراغ للجزيئات التي لها نفس تتابع الذرات او المجموعات المرتبطة تساهمياونفس المجموعة الوظيفية ولقد اشتقت كلمة من الكلمة اليونانية وتعني مجسم.

تنقسم الايزومرات الفراغية الى

1-الهيئات Conformational isomerism

2-التشكل او الايزومرات الهندسيه Geometric isomerism

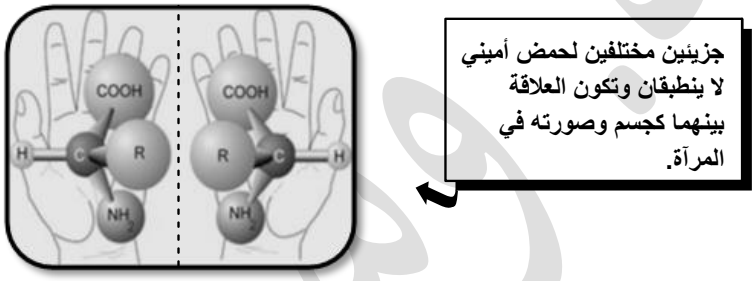
3-التشكل اوالايزومرات الضوئية Optical isomerism

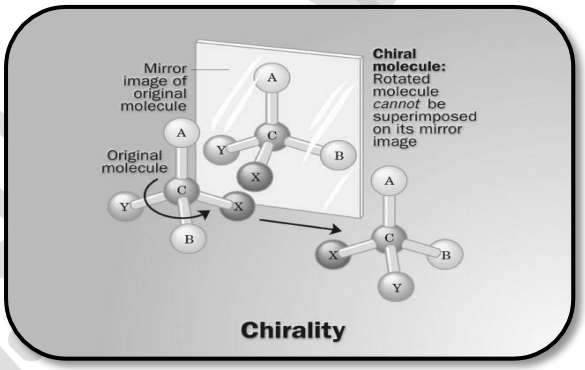
أولاً / الهيئات أو متشكلات Rotamers : هي الهيئات الناتجة عن الدوران الحر حول الرابطة C-C الأحادية وتعرف كذلك بـ conformers

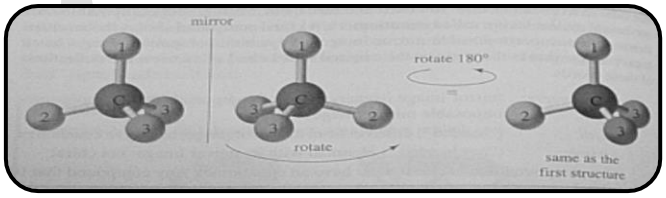
ثانياً / التشكل الهندسي / هو التشكل الذي يحدث لعدم إمكانية الدوران حول الرابطة الزوجية كما في الألكينات أو حول رابطة C-C الأحادية في الألكانات الحلقية.

ثالثاً / التشكل الضوئي Optical isomerism : من أكثر أنواع التشكل الفراغي إثارة للخيال وينشئ نتيجة التركيب الهرمي رباعي الأوجه لذرة كربون مرتبطة بأربع ذرات أومجموعات مختلفة تسمى بذرة كربون غير المتماثلة asymmetric carbon atom أو ذرة كربون كيرالية وتعرف كذلك بالاسم الشائع stereogenic carbon atom

ذرة الكربون الكيرالية Chiral carbon atom : اشتقت هذه الكلمة من اللغة اليونانية Cheir وتعني اليد وتنطق (Ky-ral) وتحدد بالعلامة (*) ترسم فوقها وتتميز هذه الجزيئات بأنها لا تتطابق مع بعضها على العكس من الجزيئات التي لا تحتوي على stereogenic فمثلاً الجزيئات CH_3X , CH_2XY تكون متطابقة مع بعضها أي ليست كعلاقة اليد اليمنى باليد اليسرى أما الجزئ CABXY فلا ينطبق مع صورته في المرآة وتسمى العلاقة بينهما بالأنداد مثل الأحماض الأمينية.





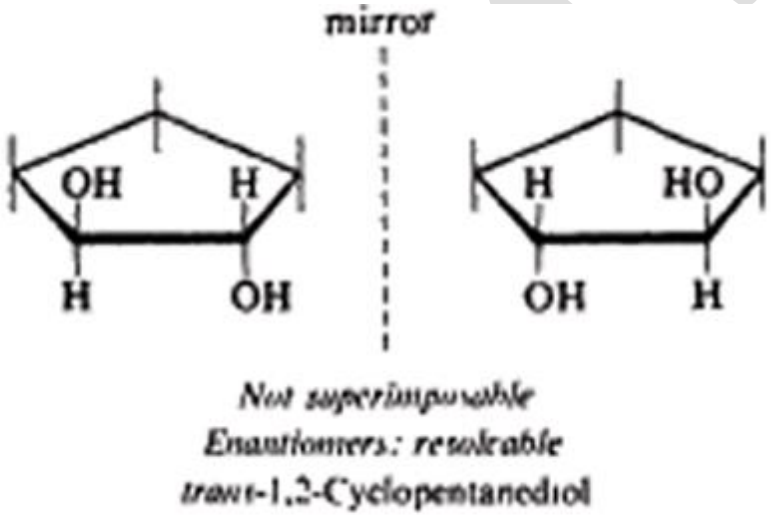


ملاحظة

- *إن ذرات الكربون في المجموعات التالية لا تمثل مركز كيرالي:-*

$-CH_2-$, $-CH_3$, $C=C$, $C\equiv C$

الأنداد (أو الأنانتيومرات) Enantiomers : هي عبارة عن جزيئان مختلفان لنفس المركب لا يتطابقان ويحتوي كل منهما على مركز كيرالي والعلاقة بينهما مثل علاقة جسم وصورته في المرآة ويكون لكل منهما نفس قيمة النشاط الضوئي ولكن بعكس الإشارة ولقد اطلق عليها اسم انانتيومر نسبة للكلمة اليونانية Enantion وتعني "المضاد أوالمقابل"

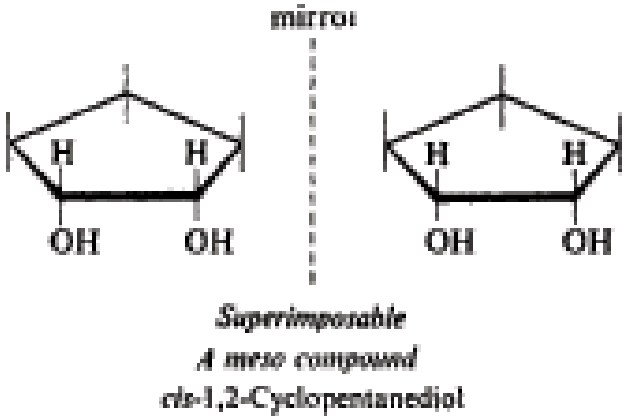


المركز الكيرالي Chiral center : هي أي ذرة لها بناء هرمي رباعي الأوجه tetrahedral (غالباً ما تكون كربون) مرتبطة بأربع مجموعات مختلفة.

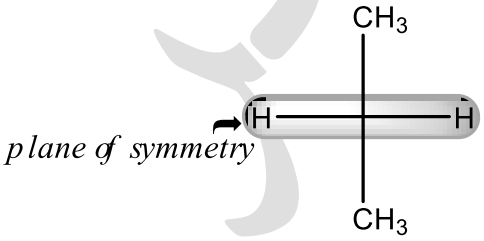
الخليط الراسيمي Racemic mixtures (Racemate) : تنطق ray-see-mic وهي مشتقة من الكلمة اللاتينية racemes وتعني "عنقود العنب" هو خليط من الأنداد متكافئ طبيعياً بنسبة 50:50 وهو غير فعال ضوئياً لأن كل ند يلغي تأثير الند الأخر ويرمز له بأحد الرموز التالية :-

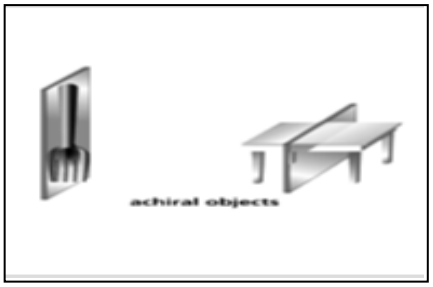
(R),(S)- أو (D,L-) أو (±)

مركب ميزو Meso compound : تنطق mee-zo وهي مشتقة من الكلمة اليونانية mesos وتعني "الوسط" وهو مركب يحتوي على ذرات كربون كيرالية وتكون جزيئاته غير فعاله ضوئياً بسبب وجود مستوى يعرف بمستوى التماثل.

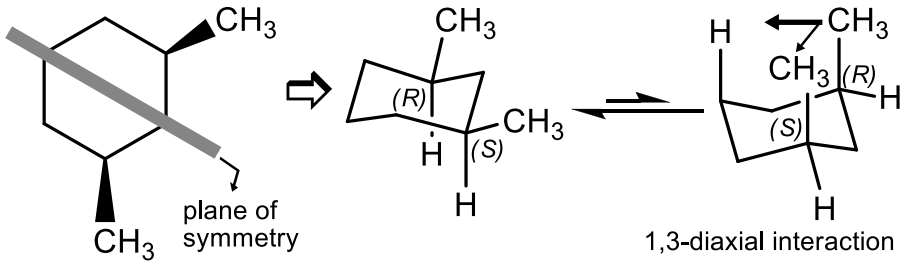


مستوى التماثل Plane of symmetry : هو مستوى تصوري يمر خلال الجسم بحيث يقسمه إلى نصفين متماثلين ويكون كل نصف صورة مرآوية للأخر ويعرف كذلك بـ mirror plane



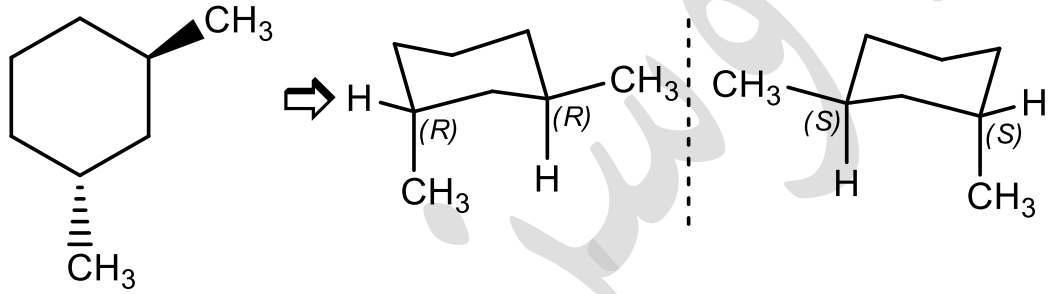


Cis-1,3-dimethylcyclohexane



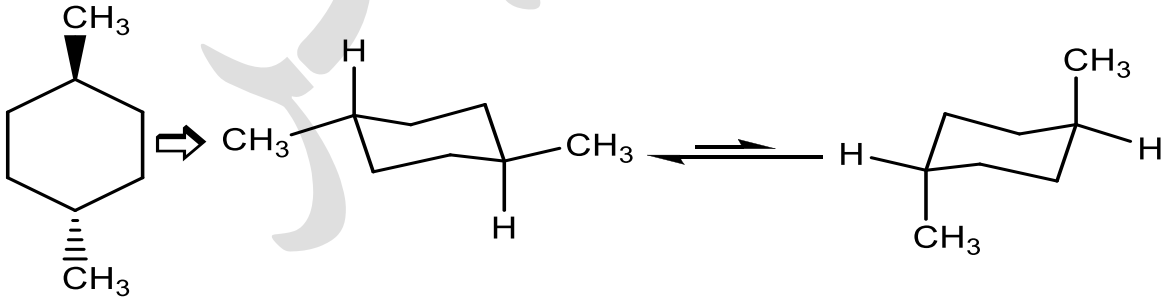
الهيئة الأولى أكثر ثباتاً بسبب التداخل بين مجموعتي الميثيل وذرة الهيدروجين وهو مركب غير نشط ضوئياً (مركب ميزو).

Trans-1,3-dimethylcyclohexane



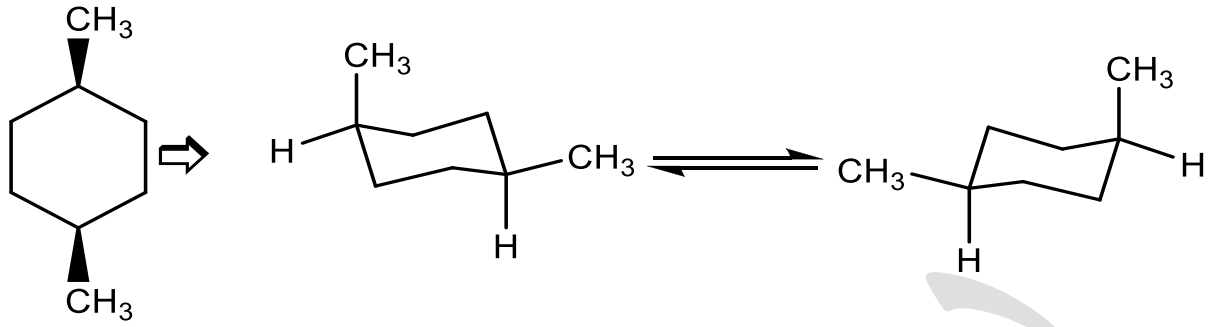
الهيئتين تمثل أنداد وهو مركب نشط ضوئياً.

Trans-1,4-dimethylcyclohexane



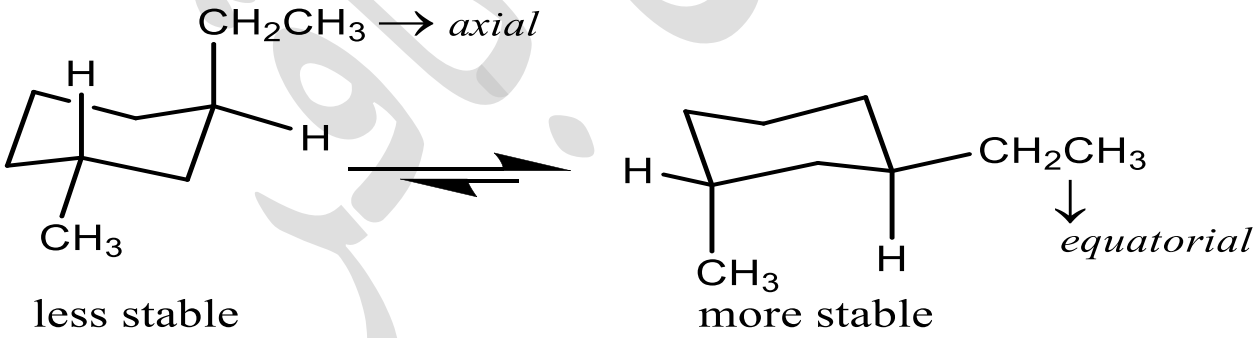
الهيئة الأولى أعلى ثباتاً وهو مركب غير فعال ضوئياً.

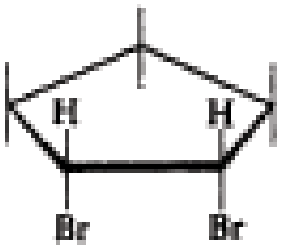
Cis-1,4-dimethylcyclohexane



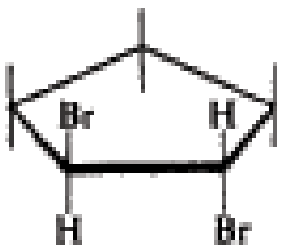
الهيئتين متساويتين في الطاقة وهو غير نشط ضوئياً لوجود مستوى تماثل.

إن هيئات الهكسان الحلقي ثنائي الاستبدال تصبح أكثر تعقيداً عندما تختلف المجموعتين البديلتين في الحجم حيث تكون مجموعات الألكيل ذات تأثير بسيط عندما تكون المجموعة الأكبر في وضعية equatorial

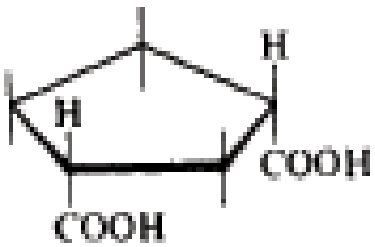




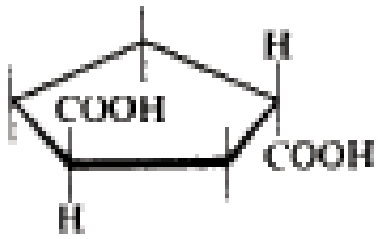
cis-1,2-Dibromocyclopentane



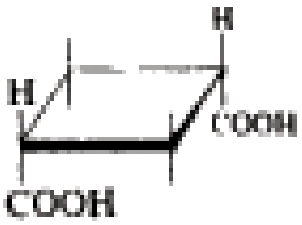
trans-1,2-Dibromocyclopentane



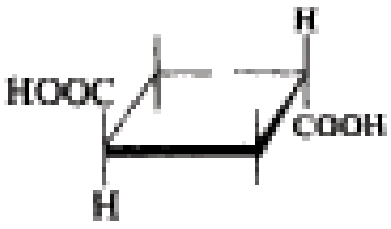
cis-1,3-Cyclopentanedicarboxylic acid



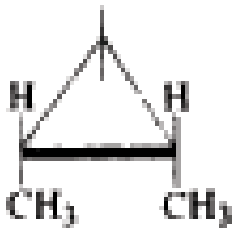
trans-1,3-Cyclopentanedicarboxylic acid



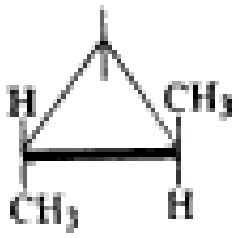
cis-1,3-Cyclobutanedicarboxylic acid



trans-1,3-Cyclobutanedicarboxylic acid



cis-1,2-Dimethylcyclopropane



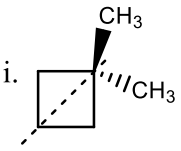
trans-1,2-Dimethylcyclopropane

12-1 أي من الجزيئات التالية قد تكون كيرالية أو غير كيرالية :-

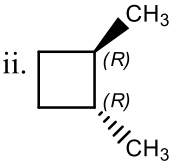
i. *1,1-dimethylcyclobutane*
ii. *trans-1,2-dimethylcyclobutane*
iii. *cis-1,2-dimethylcyclobutane*
iv. *cis-1,3-dimethylcyclobutane*
v. *cis-1,3-dichlorocyclopentane*
vi. *trans-1,3-diclorocyclopentane*
vii. *cis-1,2-dichlorocyclopentane*
viii. *trans-1,2-dichlorocyclopentane*
ix. *trans-1,2-dichlorocyclohexane*
x. *cis-1,3-dichlorocyclohexane*
xi. *trans-1,3dichlorocyclohexane*

د. وسن باقر

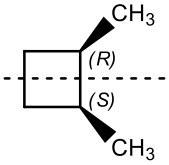
الجواب

i. 

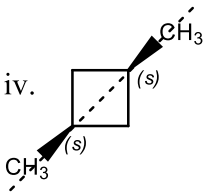
Achiral

ii. 

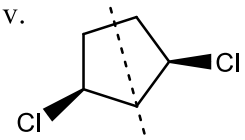
Chiral

iii. 

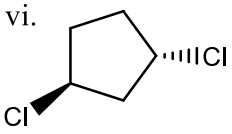
Achiral

iv. 

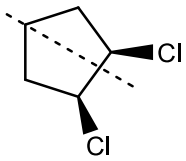
Achiral

v. 

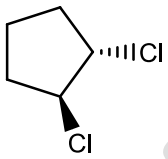
Achiral

vi. 

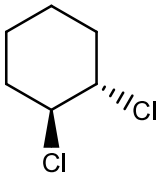
Chiral

vii. 

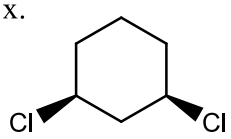
Achiral

viii. 

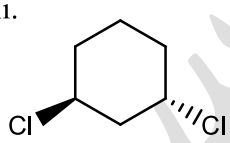
Achiral

ix. 

Chiral

x. 

Achiral

xi. 

Chiral