

# الكيمياء العضوية

أستاذ المقرر

د. جليل ضمد

العام الدراسي 2018/2017

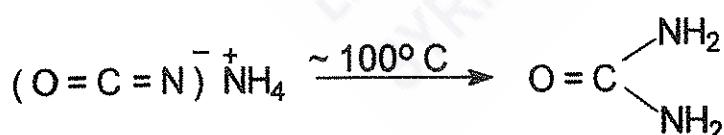


# المدخل الأول

## مدخل في الكيمياء العضوية

### ١ - ١ . تعريف الكيمياء العضوية

كان بربزيليوس Berzelius أول من أطلق الاسم ( كيمياء العضوية ) عام ١٨٠٧ على الفرع من الكيمياء الذي يتناول المركبات النباتية والحيوانية، مشبهاً أجسام النباتات والحيوانات بورشة عمل كيماوية تقوم الأعضاء المختلفة فيها بصنع منتجات جاهزة مثل ( الدم والبول أو الصموغ والسكرات ) ، وتشمل الحمض الريبي النووي المنقوص الأكسجين ( DNA ) الذي تحمل جزيئاته العلاقة الصفات الوراثية كافة للجنس المعتبر ، كما تشمل بروتينات عضلاتنا وجلدنا، والأنزيمات التي تحفز التفاعلات الجارية في أجسامنا . وكان اعتقاد الكيميائيين القدماء بوجود شيء مميز للمركبات العضوية يحول دون تحضيرها خارج العضوية الحية ، ولا يمكن أن تتشكل إلا نتيجة لقوة خفية داخل الخلية الحية ، لكن هذا المفهوم بدأ بالانحسار عام ١٨٢٨ عندما لاحظ العالم الألماني فوهرر أن تبخير محلول مائي من سباتنات الأمونيوم  $\text{NH}_4\text{OCN}$  ( ملح لاعضوي ) يؤدي إلى ظهور اليوريا ( البولة ) التي تطابق في خواصها وصفاتها اليوريا الطبيعية .



وفي عام ١٨٤٣ تمكن كولب من تحضير حمض الخل من عناصره البسيطة، واستطاع ورتنز عام ١٨٤٨ تحضير متبادلات النشار العضوية ، كما صنعت مواد أخرى عديدة ، والآن يفوق عدد المركبات العضوية الاصطناعية



الأربعة ملابس مركب . منها على سبيل المثال : المواد البلاستيكية والمطاطية والخيوط النسيجية والأصبغة العضوية والمنتجات غير النووية والعاقير والمواد الصيدلانية والإضافات الغذائية والمنظفات والمبادات الحشرية والفتيرية ومبادات الأعشاب ومسرعات النمو ....

هكذا فقدت الكيمياء العضوية تعريفها القديم ، فهي الآن كيمياء الكربون ، أو كيمياء مركبات الكربون . وقد فصل هذا التعريف ، الكيمياء العضوية عن الكيمياء اللاعضوية ، التي تهتم بدراسة مركبات بقية عناصر الجدول الدوري كلها ، رغم أننا ندرس في الكيمياء اللاعضوية ، عنصر الكربون ومركباته اللاعضوية مثل :  $\text{CO}_2$  ,  $\text{CS}_2$  ,  $\text{NaCO}_3$  ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ... إلخ . أي أن المركب العضوي يحتوي بالضرورة على عنصر الكربون ، إلا أن العكس ليس صحيحاً في الحالة العامة . تدخل بعض العناصر مع الكربون في مركباته بنسب مختلفة :

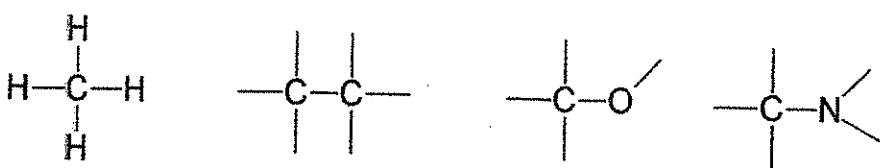
- الهيدروجين ، الأكسجين ، الأزوت .

- عناصر لامعدنية : الكلور ، البروم ، اليود ، الكبريت ، الفوسفور .

- عناصر معدنية : الصوديوم ، الليثيوم ، المغنيزيوم ، التوتيناء ، الكالسيوم .

إن موقع عنصر الكربون في الجدول الدوري وبنيته الذرية جعلت منه العنصر الوحيد في هذا الجدول قادر على تشكيل العدد الهائل من المركبات العضوية المختلفة ، وجعله العنصر الذي يلائم تطور الحياة ومراحلها المختلفة ؛ حيث إنه يتمتع بكهرسلبية ( ٢٥ ) إذا ما قورنت مع بقية العناصر ، الجدول ( ١ - ٢ ) ، لذا فهو لا يتسرد بسهولة من خلال فقد الإلكترونات أو اكتسابها ، أضيف إلى ذلك أن طبقته الإلكترونية الخارجية تحتوي على أربعة إلكترونات ، يستطيع كل منها الإشتراك بزوج إلكتروني مع ذرة أخرى مشكلاً ما يسمى بالرابطة المشتركة ويحصل الكربون نتيجة ذلك على وضع إلكتروني يشبه الغاز الخامل ( النادر ) .

ويستطيع كل من الهيدروجين والأكسجين والأزوت الارتباط مع الكربون بهذه الطريقة (أي بواسطة روابط مشتركة)، كما هو الحال في الميثان:



إلا أن الخاصية الأساسية للكربون التي تميزه عن بقية العناصر الأخرى ( عدا السيليكون ) والتي تفسر الدور الجوهري الذي يلعبه هذا العنصر في أصل وتطور الحياة ، هي مقدرة على الاشتراك بأزواج إلكترونية بين نراته مشكلاً روابط مشتركة C - C قوية ، تؤلف هذه الظاهرة البسيطة أساس الكيمياء العضوية . فهي تسمح بتشكيل عدد هائل من السلسل الكربونية الخطية أو المتفرعة أو الحلقة أو الهيكلية والتي تكون مطعمة بنرات من الهيدروجين والأكسجين والأزوت وبعض العناصر الأخرى التي تستطيع أن تساهم في تشكيل الروابط المشتركة .

نجد إلى جانب الكربون أن السيليكون هو العنصر الآخر قادر على تشكيل مثل هذه الروابط المشتركة مع ذرة سيليكون أخرى ، لكن هذه الروابط Si - Si لا تبقى وقتاً طويلاً في جو الأرض الغني بالأكسجين ، لأنها تتآكسد بسهولة متحولة إلى السيليكا  $\text{SiO}_2$  المكون الأساسي للكوارتز والرمل ؛ حيث تبلغ طاقة الرابطة Si - Si ١٧٦ كيلو جول مول<sup>-١</sup> ( ٤٢,٢ كيلو كالوري مول<sup>-١</sup> ) بينما تبلغ طاقة الرابطة C - C ٣٤٧ كيلو جول مول<sup>-١</sup> ( ٨٣ كيلو مول<sup>-١</sup> ) وهي أعلى من جميع طاقات تشكل الروابط البسيطة متجانسة النوع ما عدا الطاقة المنتشرة عند تشكيل الرابطة H-H ( وهي ٤٣٦ كيلو جول مول<sup>-١</sup> ) ، هذا ما جعل من الكربون العنصر الوحيد قادر على تشكيل هيكل الجزيئات المكونة للمادة الحية على الأرض .

## ١ - ٢. مصادر المركبات العضوية

تم باستمرار عمليات بناء المواد العضوية المختلفة في أعضاء الحيوانات والنباتات وفي العضويات الحية الدقيقة . وتصنع المركبات العضوية في النباتات

الحضراء القادر على الاستفادة من طاقة ضوء الشمس في تحويل ثنائي أكسيد الكربون إلى مركبات عضوية معقدة ، وتعرف هذه العملية باسم ( الاصطناع الضوئي ) . وما ينتج من مواد عضوية في أعضاء النباتات هي المواد الأولية لاصطناع مركبات عضوية أشد تعقيداً منها بكثير في أعضاء الحيوانات .

وفي الاصطناع العضوي ينطلق الكيميائيون في معظم الأحيان . ليس من الكربون بل من المركبات العضوية الناتجة بالتقطر الجاف للفحم الحجري والنفط والخشب . وتعد هذه المصادر أساسية في الاصطناع العضوي الصناعي . كما يعد النفط من أكثر مصادر المواد العضوية أهمية . فهو يعطي بتكريره بالإضافة إلى ضروب الوقود المختلفة غازات تستخدم في صناعة اللدائن والإيتانول والمطاط ... إلخ .

ويعد التخمر ، الذي يجري بتأثير أنواع معينة من العضويات الحية وفي شروط صناعية خاصة من الطرائق الهامة في تحضير المركبات العضوية ، إذ يتشكل الإيتانول بالتخمر الغولي للمواد السكرية كما ينتج الأستون بالتخمر الأستوني .

وقد أصبحت مسألة الأمن الغذائي - تأمين المنتجات الغذائية والبروتين الغذائي في الطبيعة - مع التزايد السكاني الهائل وتطور التربية الحيوانية مسألة حادة جداً . وتجري في الوقت الحاضر بحوث ناجحة تناولت فصل بعض قطرات النفط ، التي يمكن لبعض العضويات الدقيقة أن تعيش عليها وتنتكاثر منتجة البروتينات العلفية في أثناء عمليات نشاطها الحيوي كافة .

### ١ - ٣ . الصفات المميزة للمركبات العضوية وأهميتها

تتصف المركبات العضوية بخواص فيزيائية وكيميائية ، تميزها بشكل واضح عن المركبات اللاعضوية ، ويمكن التعرف على الصفات المميزة للمركبات العضوية إذا ما قورنت بصفات المركبات اللاعضوية ، حيث إن المركبات

اللاعضوية بشكل عام تكون على الأغلب صعبة الانصهار وقليلة التطاير ، غير قابلة للانحلال في المذيبات اللاقطبية لكنها ذواقة في الماء ، إذ أنها تمتاز بالترابط الشاردي بين ذراتها . أما المركبات العضوية فتختلف في كون الترابط بين ذراتها من نمط الروابط المشتركة عموماً . وهكذا نرى أن درجات انصهار معظم المركبات العضوية ودرجات غليانها منخفضة نسبياً ، لذا تصادف أغلب المركبات العضوية عند الدرجة العادية من الحرارة في الحالة السائلة . وتمتاز المركبات العضوية بكثافة تكون دوماً قريبة من الواحد ، وغالباً غير ذواقة في الماء ، غير أنها تذوب في المذيبات اللاقطبية مثل البنزن والهكسان والإيتر ، وإن كان هناك بعض المركبات التي تذوب في الماء مثل معظم الأغوال ، فهي قليلة ويعود سبب ذوبانها إلى قطبيتها . كما أن معظم المركبات العضوية تتفك بسهولة تحت تأثير الحرارة ، وهي قابلة للاحتراق بشكل عام .

تكون تفاعلات المركبات العضوية بطيئة نسبياً إذا ما قورنت بالتفاعلات اللاعضوية وتنعلق سرعة تفاعلاتها بدرجة الحرارة إلى حد كبير ، وتحتاج إلى حفاز ( وسيط ) في أغلب الأحيان ، أضعف إلى ذلك أن مردود التفاعل العضوي أقل من القيمة النظرية وهذا نتيجة اتجاهات جانبية للتفاعل .

تعد الصناعات البتروكيماوية، التي تتضمن تكرير النفط، من أهم فروع الصناعة الكيماوية. وهي في بعض الدول مصدر ما يزيد على نصف ما يصنع من مواد عضوية. وتأتي في مقدمتها الفحوم الهيدروجينية غير المشبعة والمشبعة ( الإيتيلين والبروبيلين والبوتاديين والميتان والبروبان .... إلخ ) والغازات الطبيعية ( الميتان أساساً ) وهي ليست فقط وقوداً عالي القيمة الحرارية وإنما هي مصدر هام لتحضير المركبات العضوية القيمة .

وتهتم صناعة فحم الكوك الكيماوية، المرتبطة بالصناعات التعدينية، بتحويل الفحم الحجري إلى فحم الكوك وراتنج الفحم الحجري وغاز الكوك،

و خاصة في حالة الجزيئات المعقّدة نوعاً ما، فينبغي والحالـة هذه استخدام النماذج الجزيئية . ومن الجدير بالذكر أن أكثر الكيميائيـين يستعينون في معظم الأحيـان بالنماذج الجزيئية لتوضـيح بعض الأمور المتعلقة بـبنية المركبات وفعـاليتها .

تمثـل الجـزيـئـات في بعض الأحيـان في مـسـتـوى الصـفـحة ؛ بـحـيث تـظـهـر لـنـا وـكـأنـها ثـلـاثـيـة الأـبعـاد . الطـرـيقـة الأـكـثـر استـخدـاماً لـهـذا الغـرض هي طـرـيقـة صـفـحة "الأوتـاد" .



حيـث تمـثل الرـوابـط الـبارـزة خـارـج مـسـتـوى الصـفـحة بوـتـد مـصـمـت ، كـما تمـثل الرـابـطة تـحـت مـسـتـوى الصـفـحة بوـتـد مـقـطـع ، أـمـا الرـوابـط الـمـوـجـودـة في مـسـتـوى الصـفـحة فـتـمـثل بـخـطـوط بـسيـطـة .

## — ١٢ . الزـمـرـ الـوـظـيفـيـة

الـزـمـرـ الـوـظـيفـيـة هي الأـجزـاء من المـرـكـبـات الـعـضـوـيـة التي لها الـقـدرـة عـلـى التـفـاعـل ، وـيمـكـن أن تكون هـذـه الزـمـرـ إـمـا ذـرـة أو مـجـمـوعـة من الذـرـات تـمـنـحـ الجـزـيءـ صـفـاتـ خـاصـةـ بـهـ ، فـجـمـيعـ المـرـكـبـات الـعـضـوـيـة التي تـمـتـلكـ الزـمـرـ الـوـظـيفـيـة نـفـسـها تـصـنـفـ ضـمـنـ مـجـمـوعـةـ وـظـيفـيـةـ وـاحـدـةـ (ـعـائـلـةـ) . بـشـكـلـ عـامـ تـسـكـ مـرـكـبـاتـ الـمـجـمـوعـةـ الـواـحـدـةـ تـفـاعـلـاتـ كـيـمـيـائـيـةـ مـتـشـابـهـةـ .

وـهـكـذا صـنـفـتـ المـرـكـبـات الـعـضـوـيـة في أـعـدـادـ مـحـدـودـةـ منـ الـمـجـمـوعـاتـ ، وـذـكـرـ وـفقـاً لـلـزـمـرـ الـوـظـيفـيـةـ التي تـمـتـلكـهاـ ، منـ الـأـمـثـلـةـ عـلـىـ تـلـكـ الزـمـرـ الـوـظـيفـيـةـ زـمـرـةـ (ـمـجـمـوعـةـ)ـ الـهـيـدـرـوكـسـيلـ OHـ -ـ الـتـيـ تـدـلـ عـلـىـ الـأـغـوـالـ (ـالـكـحـولـاتـ)ـ وـالـمـعـرـوـفـةـ بـالـصـيـغـةـ الـعـامـةـ R-OHـ .ـ وـيـجـمـعـ الـجـدـولـ (ـ١ـ -ـ ٣ـ)ـ أـهـمـ الزـمـرـ الـوـظـيفـيـةـ فـيـ الـمـرـكـبـاتـ الـعـضـوـيـةـ .

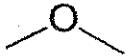
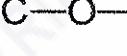
الجدير بالذكر أن أبسط المركبات العضوية ( الفحوم الهيدروجينية ) لا تحتوي أية زمرة وظيفية؛ حيث إن جزيئاتها تحوي الكربون والهيدروجين فقط. ولهذا تكون الروابط في الفحوم الهيدروجينية المشبعة منها ( الألkanات ) من أنماط الروابط المشتركة  $\sigma$  : H-C و C-C مع ذلك تدخل الألkanات في تفاعلات محدودة وفي شروط تفاعلية خاصة لأنها لا تحوي أية زمرة وظيفية .

تشكل الفحوم الهيدروجينية التي تحوي رابطة كربون - كربون ثنائية أو ثلاثية ( الألkanات و الألkenيات على الترتيب ) مجموعتين منفصلتين من المركبات ومتميزتين ؛ حيث إن لكل منها فعالية كيميائية خاصة .

تظهر الحلقة العطرية في الجدول ( ١ - ٣ ) وكأنها تحوي ثلاث روابط ثنائية كربون - كربون ، وبالرغم من ذلك سنرى أن المركبات العضوية التي تحوي مثل هذا النمط من الحلقات ، ( المعروفة بالمركبات العطرية ) تختلف نهائياً في فعاليتها الكيميائية عن الألkanات .

الجدول ( ١ - ٣ ) بعض الزمر الوظيفية

الألkanات	$R-H$	لا يوجد	$CH_4$
الألkenات			$CH_3CH = CH_2$
الحلقة العطرية			
الألkenيات	$R'-C=C-R$	$-C\equiv C-$	$CH_3-C\equiv C-CH_3$
هاليدات الألكيل	$RF, RCl, RBr, RI$	$-Br, -Cl, -Br, -I$	$CH_3Br$
الأغول	$R-OH$	$-OH$	$CH_3OH$

الإيترات	$R-O-R'$		$CH_3OCH_3$
الأمينات الأولية	$R-NH_2$		$CH_3NH_2$
الأمينات الثانوية	$R-NH-R'$		$CH_3NHCH_3$
الأمينات الثالثية	$R-N(R')_2$		$CH_3N(CH_3)_2$
التيولات	$R-SH$		$CH_3SH$
السلفيدات	$R-S-R'$		$CH_3SCH_3$
ثنائيات السلفيد	$R-S-S-R'$		$CH_3SSCH_3$
المركبات المعدنية العضوية	$RM, R_2M, R_3M$	$-M$	$CH_3Li, (CH_3)_2Mg, (CH_3)_3Al$
الألدهيدات	$R-C(=O)H$		$CH_3-C(=O)H$
الكيتونات	$R-C(=O)R'$		$CH_3-C(=O)CH_3$
الحموض الكريوكسيلية	$R-C(=O)OH$		$H-C(=O)OH$
الاستيرات	$R-C(=O)OR'$		$CH_3-C(=O)OCH_3$
الأميدات	$R-C(=O)NR'_2$		$CH_3-C(=O)NH_2$
هاليدات الأسيل	$CH_3-C(=O)Br$		$CH_3-C(=O)Br$
التنريلات	$R-C\equiv N$		$CH_3-C\equiv N$

## ١ - ١٣ . التماكب Isomerism

نقول بالتعريف : المتماكبات هي مركبات كيميائية لها نفس الصيغة المجملة ، ولكن يختلف بعضها عن بعض إما في ترتيب وتعطيل ذراتها وروابطها في الجزيء ، وإما بتوضع ذراتها في الفراغ ، ويتبعد ذلك بصورة طبيعية اختلاف في الخواص الفيزيائية والكيمائية . ولهذا كان من الضروري ( كما رأينا سابقاً ) كتابة صيغ المركبات العضوية البنوية ( المنشورة ) .

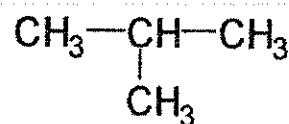
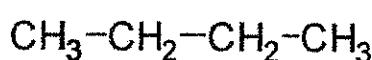
تصنف المتماكبات في مجموعتين كبيرتين : المتماكبات البنوية ويمكن تقسيمها إلى متماكبات هيكلاية ووظيفية وموضعية وتوتوميرية ، والمتماكبات الفراغية وتقسم إلى دورانية ( الامتنالات ) وموضعية ودياستيرية وهندسية .

### ١ - ١٣ - ١ . التماكب البنوي

يطلق أحياناً على المتماكبات البنوية بالمتماكبات المستوية لأن الصيغ المستوية تكفي لوصف هذا النوع من التماكب وليس من الضروري اللجوء إلى التمثيل الفراغي للجزئيات ( كما في المجموعة الثانية ) . ونصلف فيها :

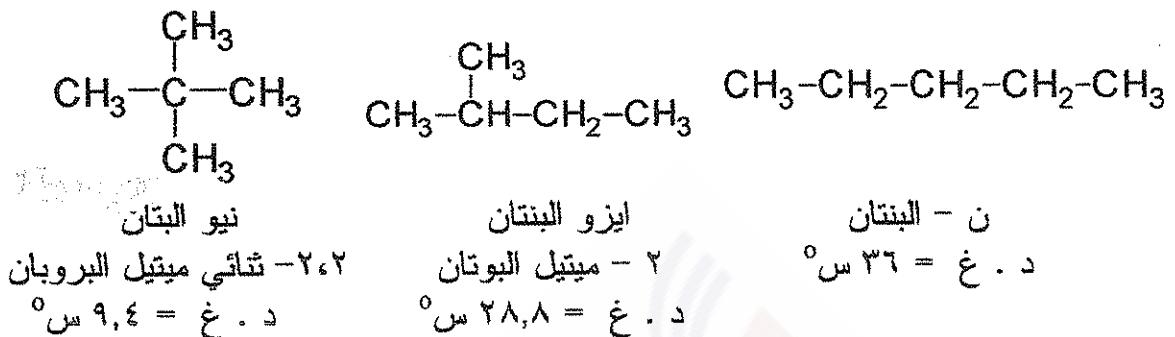
#### أ) التماكب الهيكلي أو السلسلي

تطابق الصيغ المجملة لهذه المركبات تماماً ، ويختلف بعضها عن بعض في طريقة ترتيب ارتباط ذرات كل منها ، أو في تسلسل الذرات في الجزيء . وينتج عن ذلك أن تكون خواصها الكيميائية والفيزيائية مختلفة ، فمثلاً بأخذ الصيغة  $C_4H_{10}$  ( صيغة البوتان بشكل عام ) نتمكن من كتابة الصيغتين التاليةين الموقفتين لنظامي البوتان وايزو البوتان .



ايزو البوتان ( د . غ =  $-12^{\circ}\text{C}$  ) نظامي البوتان ( د . غ =  $-1,5^{\circ}\text{C}$  )

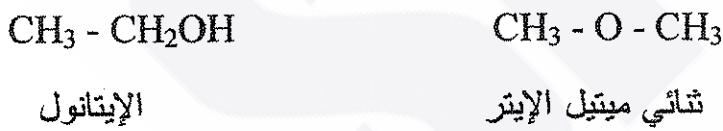
أما مركب البنتان فله ثلاثة متماكبات سلسلية هي نظامي البنتان وإيزو البنتان ونيو البنتان.



### ب) التماكب الوظيفي

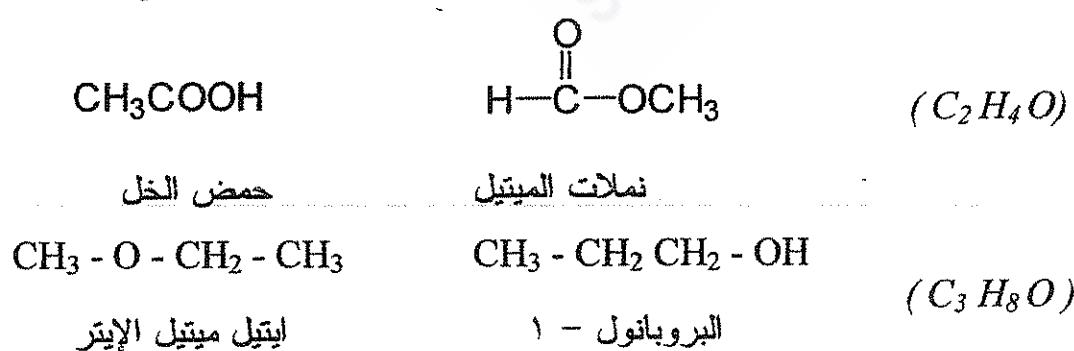
تختلف المتماكبات في هذا النمط من التماكب بعضها عن بعض بالزمرة الوظيفية الموجودة عند كل مماكب ولذلك يدعى بالتماكب الوظيفي .

يوجد الإيتانول مثلاً ( صيغته المجملة  $C_2H_6O$  ) في الحالة السائلة عند الدرجة العادية من الحرارة بينما يكون شائي ميتيل الإيتير ( صيغته المجملة أيضاً  $C_2H_6O$  ) غازاً في الشروط نفسها .



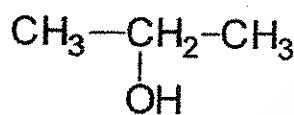
لا يقتصر الاختلاف بين المركبين بالطبع على الخواص الفيزيائية ، وإنما ينتمي كل مركب من هذين المركبين إلى مجموعة من المركبات ، لها من الفعالية الكيميائية ما يميزها . ومن الأمثلة التي يمكن أن نذكرها لهذا النمط من

### التماكب

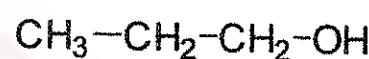


### ج ) التماكب الموضعي

تنسب المتماكبات في هذا النمط من التماكب إلى الوظيفة نفسها ، ولا تختلف إلا بموقع الزمرة الوظيفة على طول السلسلة الأم ، وتميز هذه المتماكبات بأنها تتقارب عادة بخواصها الكيميائية ، وتختلف بخواصها الفيزيائية، فمثلاً يوافق البروبانول متراكبين موضعين هما :



البروبانول - ٢



البروبانول - ١

كذلك يوافق البوتن متراكبين هما :



البوتن - ١



البوتن - ٢

### د ) التماكب النزوي ( التوتوميري )

هو نوع من التماكب البنوي التحراري ( الديناميكي ) يتحول فيه مركب ما من صنف معين إلى صنف آخر ، مع بقاء التركيب الكيفي والكمي ثابتاً دون تغير . ينتشر التماكب النزوي جداً في الطبيعة ذات الفعالية الفيزيولوجية . كالتماكب الكيتوني - الإينولي الذي يتحول فيه الغول غير المشبع أحادي الوظيفة ( الشكل الإينولي ) إلى الألدهيد الموفق ( الشكل الكيتوني ) ، فمثلاً يتحول الغول الفينيلي تلقائياً إلى الأسيت ألدهيد :

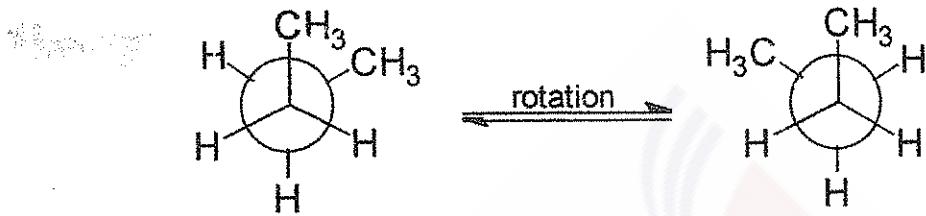


### ١ - ١٣ - ٢ . التماكب الفراغي ( التجسيمي )

هو تماكب ينشأ من اختلاف توضع ذرات الجزيئات في الفراغ مع بقاء ترتيب وسلسل الروابط بين هذه الذرات متماثلاً . ويشتمل التماكب الفراغي على ثلاثة أنواع هي :

### أ) التماكب الدوراني

ينشأ هذا النوع من التماكب نتيجة الدوران الحر حول الرابطة البسيطة كربون - كربون في درجات الحرارة العادية والأعلى منها . ويعرف باسم التماكب الفراغي الإمتالي (الفقرة ٤-١-٢)



### ب) التماكب الهندسي

يعرف هذا النوع بالتماكب المفروق - المفروق (ويسمى الآن التماكب Z و E ) ، وهو يلاحظ في المركبات العضوية ذات الرابطة المزدوجة كربون - كربون (الألكنات ) ، حيث إن التداخل المتبادل الجانبي بين المدارات المتوازية p التي تشكل الرابطة  $\pi$  عند الألكنات ، انظر الشكل ( ١ - ١٤ ) ، يؤدي إلى عدم إمكانية الدوران حول الرابطة  $\pi$  ، فإذا توضع المتبادلان المتماثلان في جهة واحدة من مستوى الرابطة المزدوجة يدعى التماكب الهندسي بالتماكب المفروق Cis في حين يدعى بالتماكب المفروق Trans عندما يتوضع المتبادلان المتماثلان في جهتين مختلفتين ، الفقرة ( ٤ - ١ ) .

### ج) التماكب الضوئي

يتوقف هذا النوع من التماكب على عدم التمازن الفراغي للمركبات العضوية . ويلاحظ التماكب الضوئي في المركبات العضوية المشبعة عند احتواها على الأقل على ذرة كربون لا متزنة أي مرتبطة بأربعة متبادلات مختلفة ، ويكون المتماكبان الضوئيان كالشيء وخاليه في مرآة مستوى غير قابلين للانطباق أحدهما على الآخر . تماماً كاليد اليمنى واليد اليسرى ، والذي توصف به هذه المتماكبات بالتماكبات اليدوية ، ( الفصل الثالث ) .

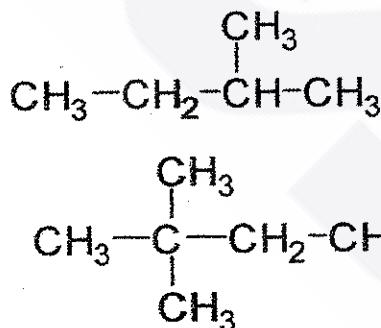
## الفصل الثاني

### الفحوم الهيدروجينية المشبعة

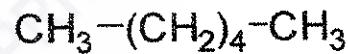
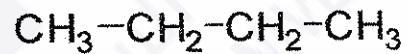
#### مقدمة :

تدعى المركبات العضوية المحتوية في بنيتها على الكربون والهيدروجين فقط بالفحوم الهيدروجينية ( الهيدروكربونات ) . وتصنف ضمن مجموعتين ( طائفتين ) رئيسيتين ، ويعتمد هذا التصنيف على الاختلاف في الفعالية الكيمائية والناتجة عن الاختلافات البنوية :

أ - الفحوم الهيدروجينية المشبعة: تكون فيها جميع الروابط كربون - كربون أحادية ( موضوع بحثا ) . وتقسم هذه المجموعة تبعاً لبنية هيكلها الكربوني ، فإما أن تكون سلسل كربونية مفتوحة ( لا حلقة ) نظامية أو متفرعة وتدعى الألكانات أو أن تكون سلسل كربونية مغلقة ( حلقة ) وتسمى الألكانات الحلقة.



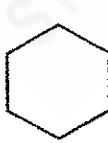
سلسل أكانية متفرعة



سلسل أكانية نظامية

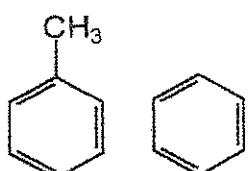


الأنابيب

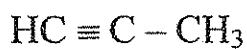


الأنابيب

ب - الفحوم الهيدروجينية غير المشبعة . يوجد في هذه المجموعة على الأقل رابطة كربون - كربون مضاعفة ( ثنائية أو ثلاثة ) ويمكن تقسيمها إلى أليفاتية ( الألكنات والألكينات ) وعطرية :



عطريات



الكينات



الكانات

## ١ - ١ . الألkanات المفتوحة

### ١ - ١ - ١ . تعريف

الألkanات المفتوحة هي مركبات عضوية ترتبط كل ذرة كربون فيها بأربع ذرات أخرى : الميتان ، الإيتان ، البروبان ، ..... الخ . ترتبط ذرات الكربون فيما بينها بروابط أحادية مشتركة بسيطة سيكما ( σ ) مستخدمة المدارات الهجينة  $\text{SP}^3$  ( أي الرابطة كربون - كربون :  $\text{SP}^3-\text{SP}^3$  ) وترتبط ذرات الكربون مع ذرات الهيدروجين بروابط ( σ ) أيضاً ، إلا أنها تتكون من المدارات  $\text{SP}^3$  و  $1\text{S}$  ( كربون هيدروجين  $1\text{S-SP}^3$  ) .

تدعى هذه المركبات في بعض الأحيان بالبارافينات ، وذلك للتذكرة بفعاليتها الضعيفة ( البارافينات كلمة مشتقة من اللاتينية : Parum تعني قليل و affinis تعني الألفة ) .

ومما يجدر ذكره هنا أنه لبناء سلاسل المركبات الهيدروكربونية ( الفحوم الهيدروجينية ) المشبعة تضاف مجموعة الميثيلين -  $\text{CH}_2$  - ( methylene ) في كل مرة ابتداءً من الإيتان ، ويدعى أفراد هذه السلسلة بسلسلة الأقران ( أو صفات الأقران ) ، ونسبة عدد ذرات الكربون إلى عدد ذرات الهيدروجين في المركب الناتج من هذه الإضافة نسبة ثابتة ، وبذلك تكون الصيغة العامة للألkanات  $\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$  ; حيث يدل  $n$  على عدد ذرات الكربون في السلسلة الكربونية ، كما هو مبين في الجدول ( ١ - ٢ ) .

تقسم الألkanات المفتوحة إلى أcanات نظامية تتالف هيكلها الكربونية من سلسلة خطية من ذرات الكربون ( نمط الكربون فيها أولي وثانوي فقط ) ولا

يعني التعبير - سلسلة خطية - أنها تجعله بشكل متدرج حتماً ، والكائنات متفرعة تحوي بالإضافة إلى السلسلة الكربونية الخطية الرئيسية على سلاسل فرعية ( يوجد على الأقل ذرة كربون من النمط الثالثي  $^3$  أو الرابع  $^4$  ) .

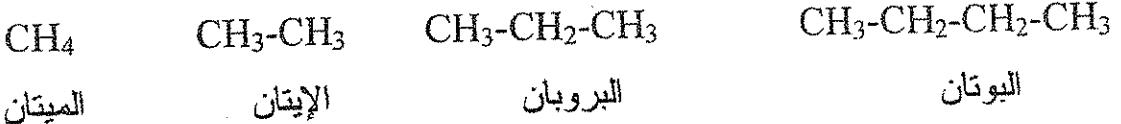
## ٢ - ١ - ٢ . تسمية الألكانات

لم تظهر التسمية النظامية للمركبات العضوية حتى نهاية القرن التاسع عشر ، قبل ذلك تم اكتشاف العديد من المركبات العضوية والتي أعطيت في معظم الأحيان أسماء تعكس طريقة تحضيرها ، أو أسماء المواد التي تحضر منها أو مصدر هذه المركبات ، مثل كلور الإيتلن Ethylene Chloride (  $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$  ) المحضر من تفاعل الكلور مع الإيتيلين ، أو البولة التي استخلصت من البول ، وأيضاً حمض الخل الذي تم الحصول عليه من الخل ، حمض النمل .... الخ . تدعى الأسماء السابقة الآن بالأسماء الشائعة . ونظراً لازدياد عدد المركبات الكيميائية وتعقيدها فقد أدى ذلك إلى تطوير قوانين التسمية من قبل المشاركين في مؤتمر الاتحاد الدولي للكيمياء البحثة والتطبيقية ( جنيف IUPAC ) عام ١٨٩٢ . تلك القوانين وما تبع ذلك من تنقية تعرف اليوم بنظام اليوباك للتسمية أو التسمية النظامية ( المنهجية ) .

غير أن كثيراً من المركبات ما زالت تعرف من قبل الكيميائيين بأسمائها الشائعة ، لذا من الضروري معرفة هذه الأسماء وسوف نتعرض لبعضها خلال دراستنا للمركبات العضوية ، إلا أن التسميات التي سوف نعتمد عليها بشكل أساسي هي التسميات النظامية ( IUPAC ) . علاوة على ذلك تستخدم الألكانات أساساً لنomenclature المركبات العضوية ، ولهذا سنستعرض طريقة تسمية الألكانات بشيء من التفصيل :

- تعد أطول سلسلة كربونية مستمرة في الصيغة البنوية هي المركب الأصل ( الأم ) ، أما المجموعات الألكيلية الجانبية فتعد متبدلات .

-٢- تسمى الحدود الأربع الأولي في سلسلة الألكانات بأسماء غير منهجية

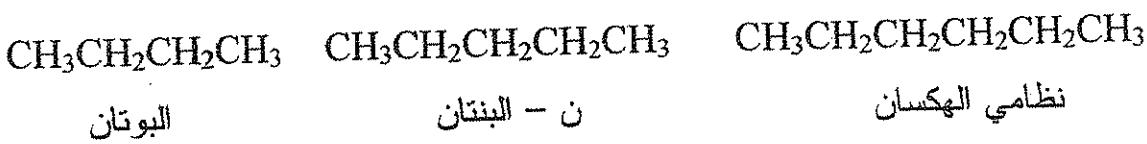


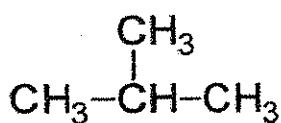
أما الأفران العليا التي تحوي جزيئاتها على أكثر من أربع ذرات كربون ، فتسمى وفقاً لعدد ذرات كربون أطول سلسلة مستمرة فيه بالأعداد اليونانية أو اللاتينية ، بنت ٥ (pent) ، هكس : ٦ (hex) ، هبت : ٧ (hept) ، أوكت: ٨ (oct) ... إلخ . وتضاف النهاية ( آن ane ) للفحوم الهيدروجينية المشبعة ، ويحوي الجدول ( ٢ - ١ ) أسماء بعض الألكانات النظامية ( غير المشبعة ) .

الجدول ( ٢ - ١ )

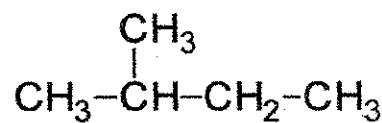
الاسم الألكان النظامي	الصيغة المعرفية	الاسم الألكان الم sistem
$\text{C}_9\text{H}_{20}$	النونان	$\text{CH}_4$
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	الديكان	$\text{C}_2\text{H}_6$
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	الا ديكان	$\text{C}_3\text{H}_8$
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	الدو دي كان	$\text{C}_4\text{H}_{10}$
$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	التراديكان	$\text{C}_5\text{H}_{12}$
$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	الترا دي كان	$\text{C}_6\text{H}_{14}$
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	الأيكوزان	$\text{C}_7\text{H}_{16}$
$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	تريا كونتان	$\text{C}_8\text{H}_{18}$

-٣- تستخدم البايئه ن ( نظامي normal ) للدلالة على أن السلسلة الألكانية غير متفرعة ، ومع ذلك تعتبر في حال غياب هذه البايئه ( نظامي ) أن الألكان غير متفرع ، وتستخدم البايئه ( ايزو iso ) قبل أسماء السلسل الألكانية التي ترتبط فيها مجموعات ميتيل بذرة كربون في بداية السلسلة الخطية. أما البايئه ( نيو neu ) فهي تستخدم للدلالة على وجود ثلاث مجموعات ميتيل على طرف السلسلة:

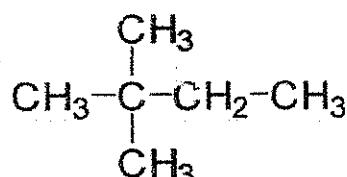




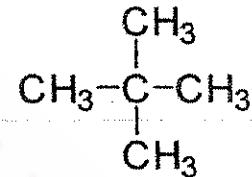
أيزو البوتان



أيزو البنتان



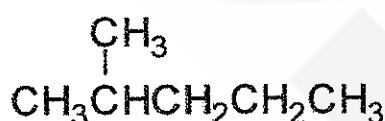
نيو الهاكسان



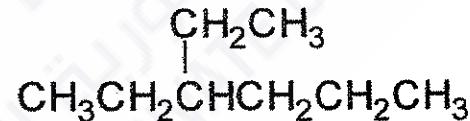
نيو البنتان

لابد من الإشارة هنا إلى أن البايئتين أيزو ونيو تستخدمان للسلسل الهيدروكربونية التي تملك ست ذرات كربون وما دون .

٤ - ترقم السلسلة الرئيسية من الطرف الأقرب إلى الفرع الجانبي بحيث تحمل المتبدلات أصغر الأرقام ، ويتم البدء في كتابة الاسم بوضع الرقم الدال على الفرع (المتبادل) متبعاً بخط قصير (-) ثم اسم المتبادل ، والذي ينتهي بالقطع ايل بدلاً من آن (yl) بدلاً من ane ) وأخيراً اسم المركب الأساسي ، ويختتم الاسم بالقطع ( آن ane ) ليدل على أن المركب مشبع كما في المثال التالي :

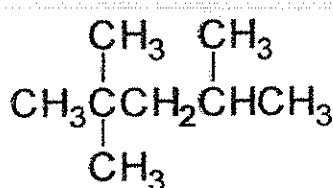


٢ - ميتيل البنتان

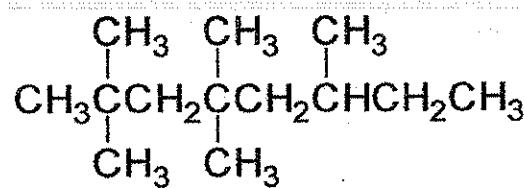


٣ - إينيل الهاكسان

٥ - إذا تعدد وجود متبدلات من نوع واحد (مجموعات الكليلية متشابهة) متفرعة من السلسلة الكربونية الرئيسية ، فإنها تستخدم المقاطع ثنائية- di- وثلاثي- tri- ورباعي- tetra- وخمساني- penta-

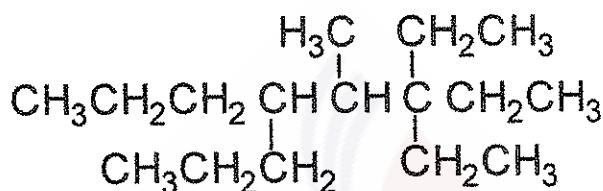


٤،٢،٢ - ثلاثي ميتيل البنتان



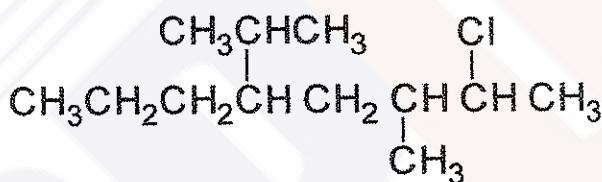
٦،٤،٤،٢،٢ - خماسي ميتيل الأكتان

٦ - إذا اتصلت عدة متبادلات الكيلية مختلفة على السلسلة الرئيسية فتتم تسميتها وفقاً لنظام الترتيب الهجائي اللاتيني ، وذلك بغض النظر عن المقاطع التالية : ثانوي - sec وثالثي tert- وثاني di- وثالث tri- ... إلخ . أما المقطوعان iso- و neo فيؤخذان بالحسبان في هذا الترتيب مثال :



3,3 - Diethyl - 4 -methyl - 5 - n - propyloctane

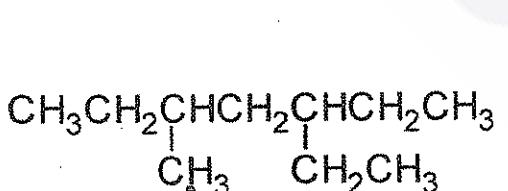
٣ ، ٣ - ثانوي إيتيل - ٤ - ميتيل - ٥ - نظامي بروبيل الاوكتان



2 - Chloro-5- isopropyl - 3 - methyloctane

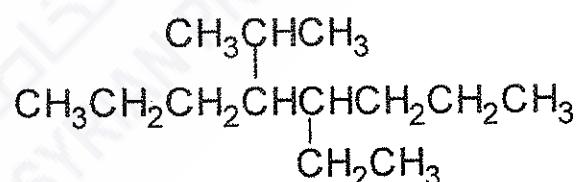
٢ - كلور - ٥ - إيزوبروبيل - ٣ - ميتيل الاوكتان

٧ - عندما تقع مجموعتان ( متبادلان ) ألكيليتان مختلفتان على بعد واحد من كلا طرفي السلسلة الرئيسية ، تصبح أولوية الترقيم للسلسلة الرئيسية من الطرف الأقرب إلى الفرع الذي يبدأ أولاً في الهجاء اللاتيني :



3 - Ethyl - 5- Methylheptane

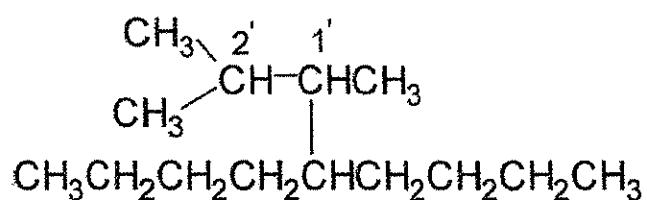
٣ - إيتيل - ٥ - ميتيل الهبتان



4 - Ethyl-5- isopropylloctane

٤ - إيتيل - ٥ - إيزوبروبيل الاوكتان

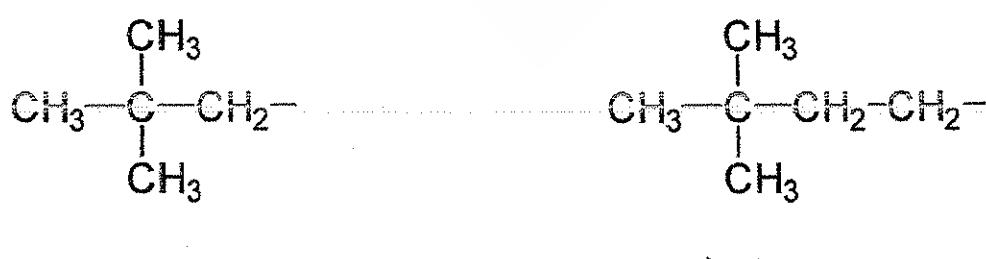
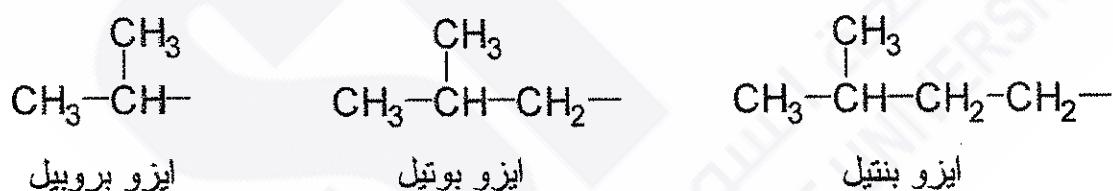
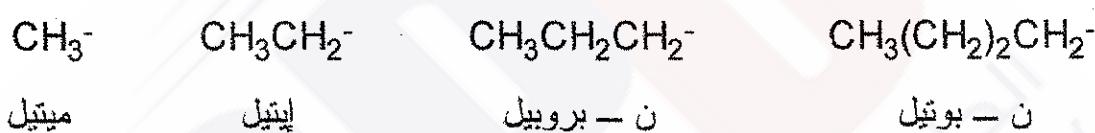
٨ - إذا كان الفرع ( المتبادل ) سلسلة ألكيلية متشعبه فإنه يتم تسميتها كما لو كانت مركباً قائماً بذاته ، إلا أنه ينتهي بالمقطع ( ايـل ) بدلاً من المقطع ( آن ) ، كما أنه يتم ترقيمته ابتداءً من ذرة الكربون التي يقع عليها الفرع المتشعب .



( ٢١ ) - شائي ميتييل بروبيل ( التونان )

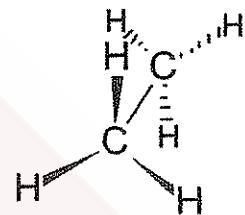
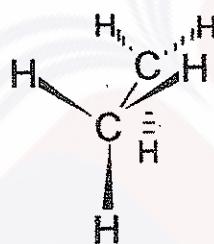
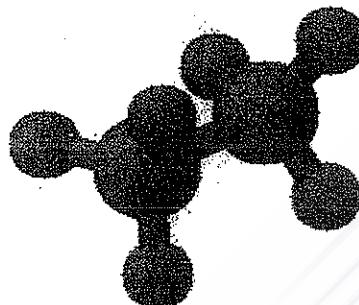
### ١ - ٣ . تسمية الجنور الألكيلية

نحصل على الجنور الألكيلية بنزع ذرة هيدروجين من الألkanات ، والتي يرمز لها بـ R . لذا تشق تسمية الجنور الألكيلية من الفحوم الهيدروجينية الموافقة ، وتأخذ أسماء تنتهي بـ " يل " yl عوضاً عن آن ane في الألkanات . وفيما يلي تسميات بعض الزمر الألكيلية .



## ٢ - ١ - ج . التحليل الامثلاني للألكانات

يطلق تعبير "امتثالات" على المتماكبات التي توافق بنية الجزيء ذاته ، وتنتج إحداها عن الأخرى بالدوران الحر للذرات حول رابطة بسيطة  $\sigma$  . يتم هذا الدوران إلى درجة يمكن معها أن نتصور أن دوران إحدى مجموعتي الميثيل في الإيتان بالنسبة للمجموعة الأخرى حول الرابطة C-C هو دوران لا يؤثر كثيراً في طاقة الجزيء .



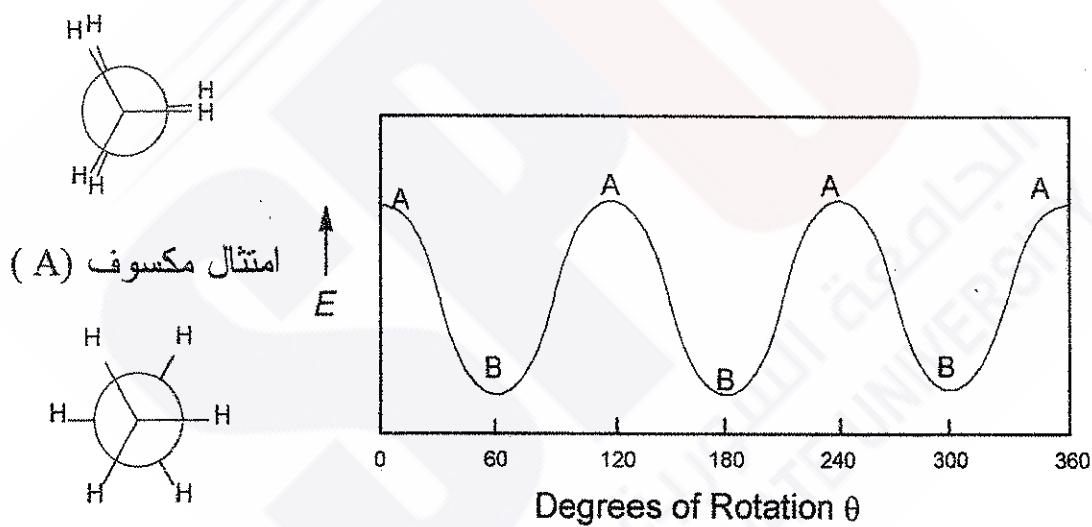
الشكل (٢ - ١) الإيتان

لقد أثبتت الملاحظات التجريبية أن الدوران حول الرابطة  $\sigma$  في الإيتان ليس حراً بشكل كامل ، بل يعد دوراناً معاكساً إلى حد ما . حيث هناك تأثيرات متبادلة تنافرية صغيرة فيما بين الروابط C-H في ذرتين الكربون المجاورتين ، وتعزز هذه التأثيرات التنافرية والتي تقييد الدوران حول الرابطة بينهما باسم توتر الفتل .

إن قيمة الطاقة التي توافق توتر الفتل ( حاجز الطاقة ) في الجزيئات البسيطة صغيرة نسبياً ، فهي أقل من  $20 \text{ كيلو جول مول}^{-1}$  . وفي الدرجة العادمة من الحرارة يتم التحول عادة من متماكب إلى متماكب آخر بسرعة كبيرة جداً ، أي الطاقة الحرارية المحيطةكافية للتغلب على توتر الفتل ، فلا يمكن حينئذ فصل هذه المتماكبات بسهولة .

تعرف المتماكبات التي توافق الجزيء نفسه ، وتنتج عن الدوران الداخلي باسم الامثالات ، كما تعرف المتماكبات التي تقابلها باسم المتماكبات الامثلالية أو الدورانية .

تسمح لنا صيغ إسقاطات نيومان ( تتضمن رسم محور الرابطة كربون - كربون بشكل عمودي على مستوى الصفحة ، فتظهر ذرة الكربون الأمامية كنقطة مركزية تبرز منها الروابط المتبقية أما ذرة الكربون الثانية فتمثل بدائرة تخرج الروابط الخلفية من محيطها ) بتتبع التغير في الشكل الهندسي للجزيء الذي يحدث أثناء الدوران حول الرابطة C - C في الإيتان ، حيث تكون طاقة الفتل في أصغر قيمة عندما تكون الرابطة C-H في مجموعة الميتيل الأولى بعد ما يمكن من روابط مجموعة الميتيل الثانية ( عند ذلك تكون قيمة الزاوية بين رابطة C-H من الكربون الأمامي ورابطة C-H من الكربون الخلفي تساوي  $60^\circ$  ) ، ويعرف هذا الامثل بالامثل المائل الصرف الشكل ( ٢ - ٢ ) .



امثال مائل (B)

الشكل ( ٢ - ٢ ) امثالا الإيتان ( إسقاطات نيومان وطاقة الدوران الموقعة لها )

عندما تدور مجموعة الميتيل بزاوية مقدارها  $60^\circ$  انطلاقاً من الوضع المائل الصرف بالنسبة لمجموعة الأخرى تخفي ذرات هيدروجين الكربون الخلفي خلف ذرات هيدروجين الكربون الأمامي تماماً ، ويسمى الوضع عندئذ بالامثل المكسوف ومن الواضح أن طاقة الفتل في الإيتان تتعلق بالزاوية الحادثة بين رابطتين ( زاوية الفتل ) ، حيث حاجز الدوران هذا يساوي ١٢ كيلو جول مول<sup>-١</sup> ( ٣ كيلو كالوري مول<sup>-١</sup> ) .

من الممكن القول إنَّ الامتثال المائل الصرف مفضل ترموديناميكياً على الامتثال المكسوف ، ومع ذلك لا يتناهى هذا مع مبدأ الدوران المعاك نسبياً حول الرابطة الأحادية C-C، ف حاجز الطاقة صغير نسبياً وتكفي الصدمات بين الجزيئات عند الدرجة العادبة من الحرارة للتغلب عليه ويصبح الدوران دائماً ولا تستطيع وبالتالي فصل الجزيئات عند امتثال معين .

## ٢ - ١ - ٥ . خواص الفيزيائية للأكالانات

تُظهر الأكالانات النظامية تدرجًا منتظمًا في خواصها الفيزيائية ( درجات غليانها ودرجات انصهارها وكثافتها ) ( الجدول ٢ - ٢ ) ، حيث توجد الحدود الأربع منها : الميتان والإيتان والبروبان والبوتان ، في الحالة الغازية عند الدرجة العادبة من الحرارة أما الأكالانات النظامية من  $C_5H_{12}$  وحتى  $C_{17}H_{36}$  فهي عبارة عن سوائل ، ومن  $C_{18}H_{38}$  فأكثر تكون صلبة شمعية ( شمع البرافين ).

يعود سبب هذا التدرج المنتظم في خواص الأكالانات إلى بنيتها ؛ حيث إن قوى التجاذب ما بين جزيئات الأكالانات تعود بشكل رئيسي إلى قوى تجاذب فاندر فالس وال المتعلقة بسطح التلامس ما بين الجزيئات الفقرة ( ١ - ١٤ - ١ ) . أي يمكننا القول إنه عند كثافة جزيئية معينة تكون درجة الغليان أخفض كلما تفرعت السلسلة ، وهكذا تتميز الأكالانات بدرجات حرارة منخفضة مقارنة مع جميع المركبات العضوية .

لا تتحل الأكالانات في الماء ، ويعود سبب ذلك إلى قطبيتها المنخفضة جداً وإلى عدم قدرتها على تشكيل روابط هيدروجينية ، بينما تمتزج الأكالانات السائلة فيما بينها بأية نسبة وتتحل في المذيبات ذات القطبية المنخفضة .

تتميز الأكالانات بأن كثافتها منخفضة نسبياً وجميعها ذات كثافة أقل من كثافة الماء ولها يطفو النفط ( وهو خليط من الهيدروكربونات التي تغلب فيها الأكالانات ) على سطح الماء .

تزداد درجة انصهار الألكانات النظامية ( ماعدا الحدود الأولى التي تتغير فيها درجة الانصهار بصورة غير منتظمة : درجة إنصهار البروبان أقل من درجة إنصهار الميتان ) مع ازدياد الكثافة الجزيئية ( ينبغي ألا ننسى أن القوى بين الجزيئات الصلبة تتعلق بالكتلة الجزيئية ، كما تتعلق أيضاً بطريقة توضع الجزيئات في الشبكة البلورية ) .

الجدول ( ٢-٢ ) الألكانات النظامية و خواصها الفيزيائية

n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	قرينة الانكسار	الكتافة غ/سم <sup>٣</sup>	د.غ س، مم <sup>٠٢٠</sup>	د.إ ° س	الأكان	n
-	١٠,٤٢٤٠	١٦٢	-	١٨٢	الميتان	١
-	١٠,٥٤٦٢	٨٨,٦	-	١٨٣,٣	الإيتان	٢
١,٣٣٩٧	١٠,٥٨٢٤	٤٢,١	-	١٨٧,١	البروبان	٣
١,٣٥٦٢	١٠,٦٠١١	٥,٥	-	١٣٨,٤	البوتان	٤
١,٣٥٧٧	٠,٦٢٦٣	٣٦,١	-	١٢٩,٧	البنتان	٥
١,٣٧٤٩	٠,٦٥٩٤	٦٨,٧	-	٩٤,٠	الهكسان	٦
١,٣٨٧٦	٠,٦٨٣٨	٩٨,٤	-	٩٠,٥	الهبتان	٧
١,٣٩٧٤	٠,٧٠٢٦	١٢٥,٧	-	٥٦,٨	الاوكتان	٨
١,٤٠٥٤	٠,٧١٧٧	١٥٠,٨	-	٥٣,٧	النونان	٩
١,٤١١٩	٠,٧٣٠١	١٧٤,١	-	٤٩,٧	الديكان	١٠
١,٤١٧٢	٠,٧٤٠٢	١٩٥,٨	-	٢٥,٦	الأنديكان	١١
١,٤٢١٦	٠,٧٤٨٧	٢١٦,٣	-	٩,٧	الدوبيكان	١٢
١,٤٢٥٦	٠,٧٥٦٣	٢٣٥,٤	-	٦,٠	التراديكان	١٣
١,٤٢٩٠	٠,٧٦٢٧	٢٥٣,٧	-	٥,٥	التراديكان	١٤
١,٤٣١٩	٠,٧٦٨٤	٢٧٠,٦	-	١٠,٠	البنتاديكان	١٥
١,٤٤٢٥	٠,٧٨٨٦	٣٤٣,٠	-	٣٦,٨	الايكوزان	٢٠

(١) عند درجة الغليان (٢) عند الدرجة صفر (٣) عند الدرجة ١٥° س

إن الألkanات شديدة الاشتعال ، كما أن الحدود الغازية منها تتشكل مع الهواء (الأكسجين) مزيجاً منفجرأً . ويسبب استنشاقها بتركيز عال فقدان الوعي فالموت . لذلك تضاف عادة مواد ذات رائحة شديدة ( المركبات مثل ) إلى غاز الوقود التجاري لتقل على تسربه في أثناء تخزينه ، حيث أن الألkanات الغازية لا رائحة لها أما الألkanات العليا فهي ذات رائحة مميزة .

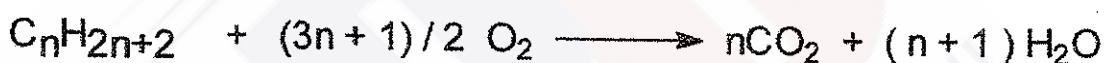
تعرف الخلائق غير الندية لنظامي البتان ونظامي الهاكسان والمماكبات التي توافق كلّاً منها باسم ايتير البترول ( ويستخدم كمنذيب ) ، كما يسمى خليط الألkanات ( البرافينات ) ذات درجات الغليان الأعلى بالغازولين ( والمعرف باسم التجاري البنزين ) ، وأما المادة الشمعية المباعة تحت اسم شمع البرافين فهي خليط صلب من الفحوم الهيدروجينية ذات الكثافة الجزيئية المرتفعة ودرجات الانصهار المنخفضة .

#### ٢ - ١ - ٦ . فعالية الألkanات

تكون الألkanات في درجات الحرارة العادية خاملة كيميائياً ، وذلك بسبب الروابط  $\sigma$  ( C-H و C-C ) القوية؛ حيث يتطلب تحطيمها درجات حرارة عالية. إضافة إلى ذلك فإن قطبية الرابطة C-H منخفضة جداً بسبب التباين البسيط في الكهرسلبية بين ذرتى الكربون والهيدروجين ، مما يؤدي إلى أن الألkanات لا تتفاعل مع الحموض أو القلوبيات المركزية ، ولا المؤكسدات القوية وبسبب الفعالية المنخفضة للألkanات فإنها دعيت قديماً بالبرافينات paraffins ( من اللاتينية Parum affinis ) والتي تعنى قليلة الإلفة - أي لا تدخل في التفاعلات ذات الآلية الألكتروفيلية أو النكروفيلية . بل تميل إلى الانقسام المتجانس لتعطي الجذور الحرة الموافقة ، وبالرغم من ذلك طورت خلال النصف الثاني من القرن الماضي صناعة كاملة تستخدم الألkanات كمواد أولية متعددة .

## ٢ - ١ - ٦ - ١ . أكسدة الألكانات

إن تفاعل احتراق (أكسدة كاملة) الهيدروكربونات : الغازية كالميتان مثلاً ومكونات البنزين (الغازولين : وقود المحركات الانفجارية ) ، وزيت الكار (الكريوسين ) ، والزيت التقليد (المازوت ) يقدم جزءاً كبيراً من الطاقة اللازمة لمعيشة الإنسان ورفاهيته وحفظ الحركة الصناعية في العالم . يعد هذا التفاعل من التفاعلات العضوية غير العادية لأن المواد المتفاعلة هي عبارة عن مزيج من الألكانات كما أن ناتج التفاعل المرغوب هو حرارته وليس منتجاته الكيماوية ، وفي الحقيقة تسبب منتجات هذا التفاعل مشاكل بيئية حقيقة . تحرق الألكانات احتراقاً كاملاً وفق المعادلة العامة التالية :



ومع ذلك لا يكون هذا الاحتراق - في معظم الأحيان - كاملاً بهذه البساطة ، وخاصة في المحركات والأفران ، حيث تضم منتجات الاحتراق أيضاً CO ومركبات عضوية أكسجينية كالألدهيدات ، وجميع هذه المنتجات تساهم في تلوث البيئة بشكل فعال .

يحدث تفاعل أكسدة الألكانات عبر آلية جذرية حررة معقدة نوعاً ما ، وأهم مافيها أنها عملية ناشرة للحرارة بشكل واضح .

حرارة الاحتراق : تعرف حرارة الاحتراق بأنها انتقالية تفاعل الأكسدة الكاملة ، ومن الممكن قياس حرارة احتراق أي ألكان نقى تجريبياً بدقة عالية ( $\pm 0.2\%$ ) وهي قيمة حرارة كيميائية هامة جداً ، تقدر مع ذلك هذه القيمة حسابياً باستخدام قيم متوسط طاقات الروابط (الملحق ١) ، حيث يمكن حساب حرارة التفاعل  $\Delta H$  بعد الأخذ في الاعتبار كمية الحرارة الممتصة لقسم الروابط  $0 > \Delta H$  والمنشرة عن تشكيل الروابط  $\Delta H < 0$  أثناء التفاعل . تكون القيم المحسوبة لحرارة التفاعل هكذا قريبة إلى حد ما (وهي مقبولة في معظم الأحيان) من القيم

المقاسة تجريبياً ، إذا ما أخذنا في الحسبان حرارة التبخير وحرارة الانصهار وحرارة الإنحلال وطاقة الطنين بينما يكون ذلك ضرورياً .

تدل الدراسات التجريبية على أن حرارة احتراق البوتان<sup>١</sup> هي :

$$\Delta H^\circ = -2656.7 \pm 0.63 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

بينما نجد أن حرارة احتراق إيزو البوتان :

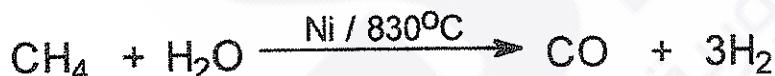
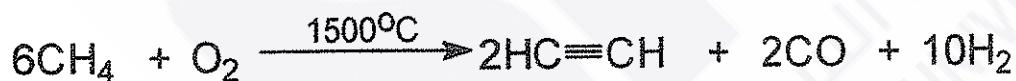
$$\Delta H^\circ = -2648.2 \pm 0.46 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

هذا ونكتب المعادلة التالية عادة لتمثيل تفاعل احتراق المتماكبين<sup>٢</sup> :



تبين مقارنة حراري احتراق البوتان وإيزو البوتان أن الألكانات المتفرعة أكثر ثباتية ترموديناميكياً من الألكانات النظامية بحدود ٨,٥ كيلو جول مول<sup>-١</sup>.

يتم تشكيل الأستلين وغاز الاصطناع (CO / H<sub>2</sub>) من الميثان بالأكسدة وفق ما يلي :

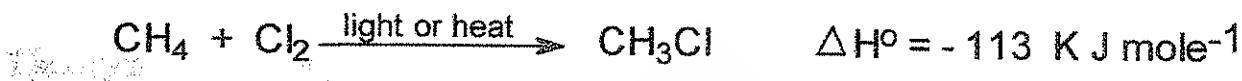


<sup>١</sup> تفاص التغيرات في الأنتربيا عندما تكون المتفاعلات والمنتجات في الحالة القياسية : في الدرجة ٢٥°C والضغط الجوي

<sup>٢</sup> تعطى قيم حرارة الاحتراق للمركبات العضوية عادة مع اعتبار الماء في الحالة السائلة H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> (حرارة الاحتراق الكلية) ، ومن الواضح أن القيم الواردة هنا موافقة للحالة التي يكون فيها الماء كناتج للتفاعل في الحالة البخارية H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> (حرارة الاحتراق الصافية) منعاً لأي التباس . ويعود الفرق في الحالتين طبعاً إلى حرارة تبخير الماء وهي ٤٣,٥ ك جول مول<sup>-١</sup>.

## ٢ - ١ - ٦ - ٢ . هجنة الألكانات

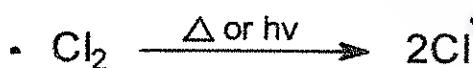
تفاعل الكلور مع الميغان عند الدرجة  $120^{\circ}\text{S}$  (أو بتأثير الضوء عند طول موجي معين) مشكلاً كلور الميغان وفق التفاعل التالي :



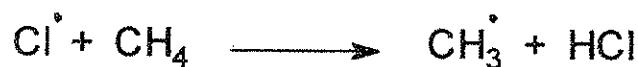
يستخدم هذا التفاعل صناعياً لتصنيع كلور الميغان ، ولكنه لا يمثل أهمية مخبرية لأنه لا يتوقف عند مرحلة إدخال ذرة كلور واحدة ، فمع زيادة تركيز المنتج تتم كلورته أيضاً مع الميغان . يحوي مزيج تفاعل الميغان مع الكلور : كلور الميغان (  $\text{CH}_3\text{Cl}$  ، د.غ. :  $23,8^{\circ}\text{S}$  ) وكلور الميغان (  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  :  $40,2^{\circ}$  ) والكلوروفورم (  $\text{CHCl}_3$  :  $51,2^{\circ}$  ) ورباعي كلور الكربون (  $\text{CCl}_4$  :  $76,8^{\circ}$  ) . هذا ويمكن التحكم إلى حد ما بدرجة الحرارة وتركيز المتفاعلات لتعديل نسب المواد الناتجة في تفاعل كلور الميغان . من الممكن طبعاً فصل مكونات المزيج التفاعلي الناتج بالتقدير التجزيئي .



يصنف تفاعل كلورة الألكانات بالطبع ضمن تفاعلات التبادل ، وهو من تفاعلات التبادل الجذرية . يبدأ التفاعل بالفصم المتجانس ( بتأثير الحرارة أو طاقة الضوء ) للرابطة كلور - كلور ( مرحلة المبادرة ) .



بالرغم من أن بعض الذرات المتشكلة في هذه المرحلة تتحدد فيما بينها لتعود إلى حالتها الجذرية ، إلا أن قسماً منها يعمل على بدء التفاعل السلسلاني التالي ( مرحلة الانتشار ) :



يتضمن هذا التفاعل فصم رابطة H - Cl ورابطة C - Cl ، حيث تساوي الطاقة اللازمة لذلك ٦٥٧ كيلو جول مول<sup>-١</sup> (٤١٤ + ٢٤٣ ) ، كما يتضمن التفاعل أيضاً تشكيل رابطة C - Cl ورابطة H - Cl وبالتالي تحرير ٧٧٠ كيلو جول مول<sup>-١</sup> (٤٣٩ + ٤٣١ ) . لذا تستقر الكلورة ( $\Delta H^\circ = ٧٧٠ - ٦٥٧ = ١١٣$ ) عبر آلية جذرية تسلسليّة تلقائياً من ابتدائه .

تفاعل الجنور الحرّة بعضها مع بعض في مرحلة توقف التفاعل متداخلة مع التفاعل الأساسي فيتوقف التفاعل بأكمله



تكلور الألkanات العالية بالطريقة ذاتها التي رأيناها في كلورة الميكان ، غير أن المزيج الناتج يكون أكثر تعقيداً . تعطي كلورة الإيتان : كلور الإيتيل و ١،١-ثنائي كلور الإيتان و ٢،١-ثنائي كلور الإيتان ، أما كلورة البروبان فإنها تعطي كلور البروبيل ( ٤٣ % ) وكلور ايزو البروبيل ( ٥٧ % ) .

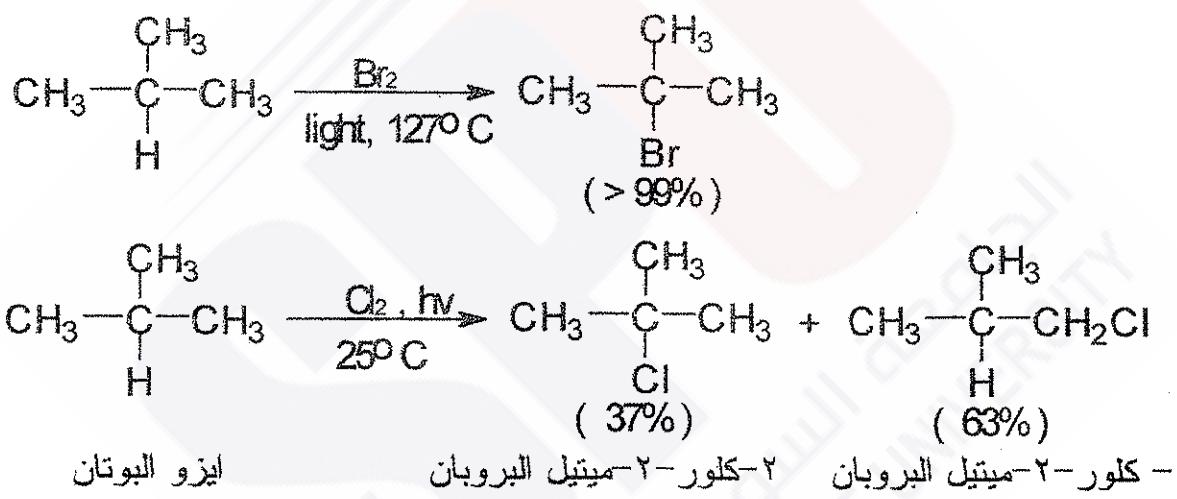
عندما تكون جميع ذرات الهيدروجين في الألkan المتقاعل متكافئة يصبح تفاعل الكلورة أكثر فائدّة مخبرياً ، حيث يمكن فصل الناتج أحادي الكلور ( ناتج رئيسي ) بسهولة عن النواتج الثانوية .

يستخدم كلور السلفوريل  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  في تفاعلات الكلورة المخبرية لأن التعامل معه أسهل من استخدام غاز الكلور ، ومع ذلك يجب أن يتضمن وسط التفاعل مولد للجذور الحرّة ( بيروكسيد مثلاً :  $\text{ROOR} \rightarrow 2\text{RO}^{\cdot}$  ) ليبدأ التفاعل السلسلي . يتفاعل مثلاً حلقي الهكسان مع  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  في حضور بيروكسيد البنزويل  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$  ، فيعطي كلور حلقي الهكسان .

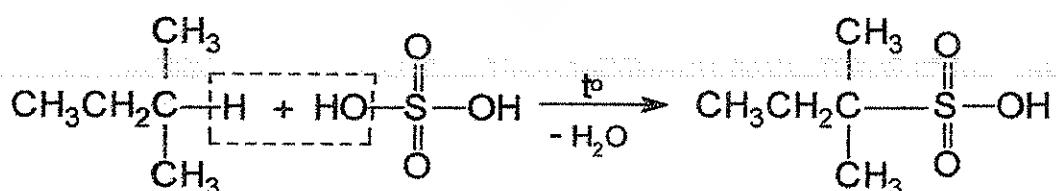
تعطي هلجنّة الألkanات بالفلور كميات كبيرة من الحرارة ( تفاعل نادر للحرارة ) كافية لكسر معظم الروابط ، ولا يمكن وبالتالي التحكم بسير التفاعل ،

أي أن المركبات العضوية الفلورية لا يمكن تحضيرها بالفلوررة المباشرة . أما تفاعل هلجنة الألكانات باليود فهو من التفاعلات البطيئة (تفاعل ماص للحرارة) ، ولا تتشكل المنتجات عنه بشكل مناسب . أي يمكن القول إن فعالية الهالوجينات اتجاه الألكانات تتناقض من الفلور إلى اليود .

لذا يتميز تفاعل هلجنة الألكانات بالبروم بأنه أكثر انتقائية لأنه يتم بسرعة أقل من سرعة تفاعل الكلور مع الألكانات . مما يسمح للجذر الحر (المركب الوسطي) أن يعيد ترتيبه منتقلاً بذلك إلى جذر حر أكثر ثباتية الفقرة (١ - ١٧ - ٣) وتوضح التفاعلات التالية ذلك .

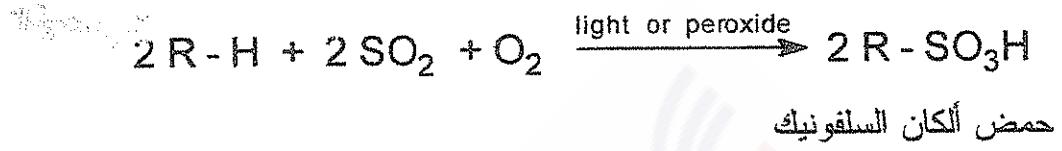


لا تتأثر الألكانات بحمض الكبريت المركز بالبارد ، لكن التسخين يؤدي إلى أكسدتها . وتم السلفنة عادة باستخدام حمض الكبريت المدخن (الأوليوم) مع الألكانات المنقرضة مشكلة حموض السلفونيك الموافقة (سلفو الألكانات) :

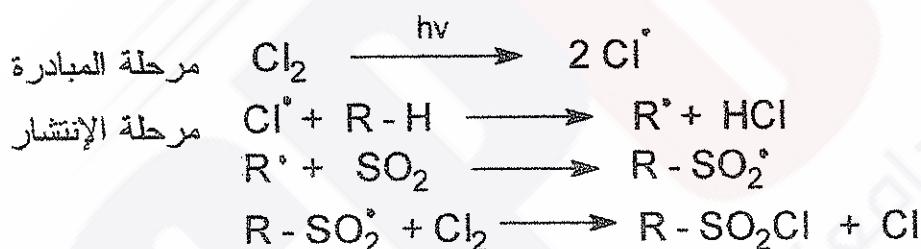


- سلفونيك - ٢- ميتيل البروتان

تفاعل الألkanات طويلة السلسل الكربونية مع مزيج من ثاني أكسيد الكبريت والأكسجين بتأثير الضوء أو بحضور مبادرات التفاعلات الجذرية (تفاعلات السلفنة المؤكسدة) ، و تؤدي إلى تشكيل حموض السلفونيك الموافقة ، التي تستخدم في صناعة المنظفات الصناعية :

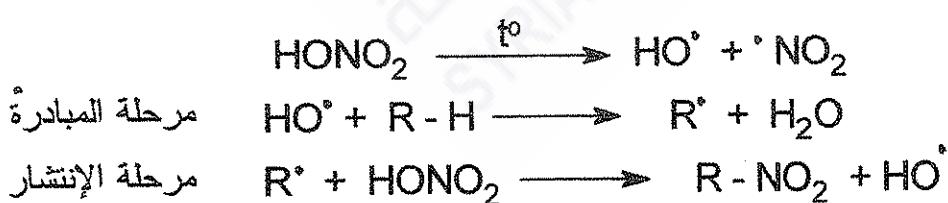


يؤدي استعمال مزيج من الكلور وثاني أكسيد الكبريت إلى تشكيل مركبات سلفوكلوريd الألkanات ، التي تستعمل في دباغة الجلود ومنتجات وسطية في اصطناع المواد الفعالة سطحياً :



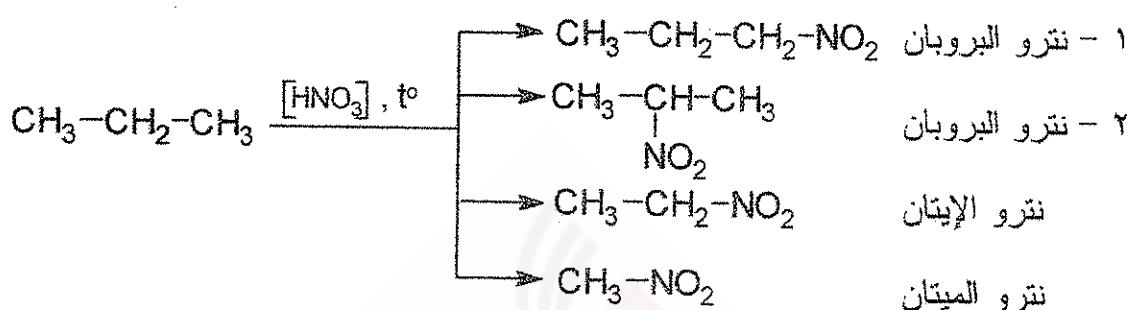
#### ٢ - ١ - ٤ . النترجة

تم نترجة الألkanات بحمض الآزوت في الطور الغازي في الدرجة ٤٠٠ س . ويجري التفاعل بآلية جذرية ، تتضمن المرحلة الأولى فيه فصماً متجانساً لحمض الآزوت :



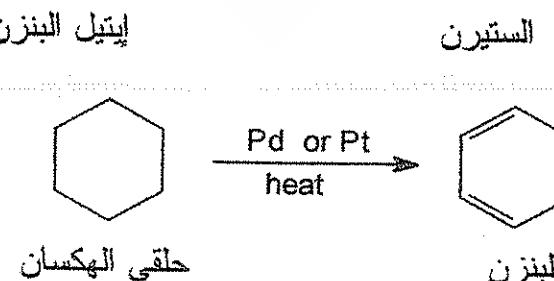
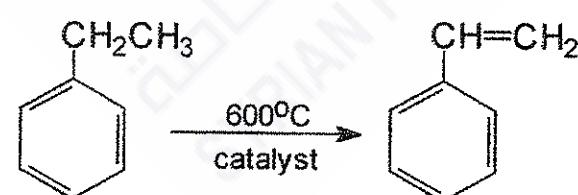
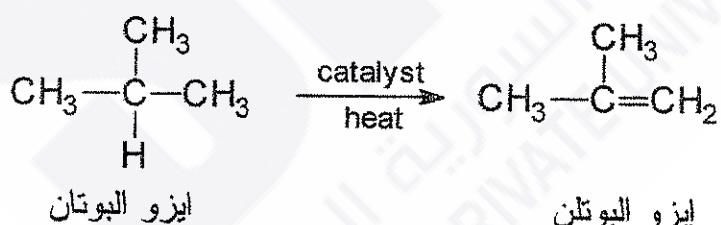
ويؤدي تفاعل النترجة إلى مزيج من المنتجات (مجموعة من مركبات نترو الألkan ) المتراكبة ، وترافقه تفاعلات أكسدة مع فصم الروابط C-C : مؤدية إلى مزيج من الأقراan الدنيا الممكنة ، وهكذا يتشكل بنتيجة نترجة البروبان

١- نترو و ٢- نترو البروبان بالإضافة إلى نترو الإيتان ونترو الميتان :



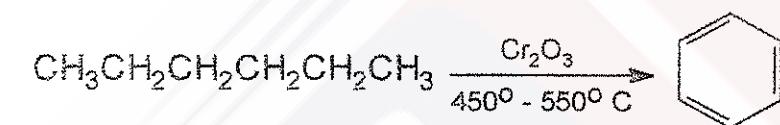
### ٣ - ٦ - ٥ . نزع الهيدروجين

بعد تفاعل نزع الهيدروجين من الألكانات والألكانات الحلقية من العمليات الصناعية المهمة جداً التي تستخدم لتحضير المركبات غير المشبعة . ينجذب هذا التفاعل عند درجات حرارة عالية وبحضور حفاز ( وسيط ) معدني ( البلاتينيوم أو البالاديوم أو بعض الأكسيد المعدنية ) ، وهو عكس تفاعل الدرجة الوساطية ( الفقرة ٤-٦-١ ) الذي يتم عادة عند درجة حرارة منخفضة نسبياً .



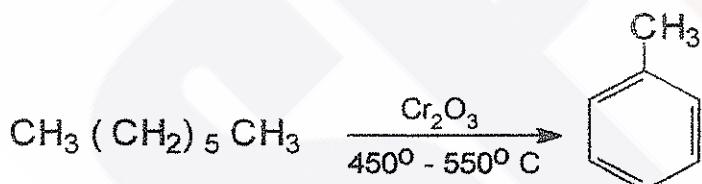
إن تقنية نزع الهيدروجين وسليباً من العمليات الصناعية المتطورة ، ولكنها حساسة جداً ، فهي تتأثر كثيراً بدرجة الحرارة وبنية الوسيط وسرعة تدفق المادة المترادفة خلال المفاعل والضغط ، وتحكم جميع هذه العوامل في مردود التفاعل والنوافذ الثانوية ، ويستخدم الأزوت أو البخار كغاز حامل لجرف المتفاعلات ونواتج التفاعل بما فيها الهيدروجين عبر الحفاز .

من الممكن أن يترافق تفاعل نزع الهيدروجين مع تحلق cyclization السلسلة الهيدروكربونية الأليفاتية وتشكل المشتقات العطرية ، حيث أن الحلقة العطرية ثباتية نسبية واضحة .



ن - الهاكسان

البنزن



ن - الهبتان

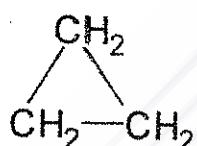
التولوين

شكل التفاعلات المذكورة الأساسية الذي تعتمده عملية التحسين الهيدروجيني hydroforming أثناء تكرير النفط . تسخن قطرات البنزين (الغازولين) بحضور حفاز بلاتيني بهدف إنتاج مزيج من الهيدروكربونات العطرية عبر تحلق الهيدروكربونات الأليفاتية ونزع الهيدروجين منها .

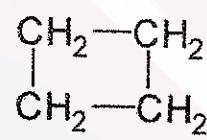
من الجدير بالذكر أن مصدر معظم كميات البنزن  $\text{C}_6\text{H}_6$  (ومشتقاته الألكيلية ) المستخدمة في المجالات الكيميائية المختلفة (صناعية ، مخبرية ) هو بعض القطعات النفطية المحسنة ، هذا ويستخدم البنزن ذاته كمادة أولية لتصنيع العديد من المركبات الأخرى عبر تفاعلات التبادل العطرية الإلكتروفيلية .

## ٢ - ٢ . الألkanات الحلقية

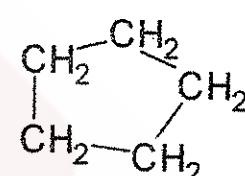
يمكن أن تشكل السلسل الکربونية حلقات صيغتها العامة  $C_nH_{2n}$  ، ترتبط فيها ذرات الكربون فيما بينها بروابط مشتركة  $\sigma$  ( $sp^3 - sp^3$ ) ، أما الروابط فهي أيضاً روابط  $\sigma$  ولكنها من النمط  $1s - sp^3$  . تصنف هذه الألkanات الحلقية ضمن الهيدروکربونات المشبعة ، ويعرف كل قرين منها باسم الألkan المقابل بإضافة البادئة حلقى (-cyclo) ، كما هو الحال في حلقى البروبان وحلقى البوتان وحلقى البنـان .



حلقى البروبان



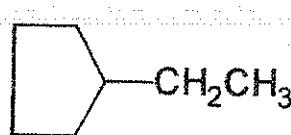
حلقى البوتان



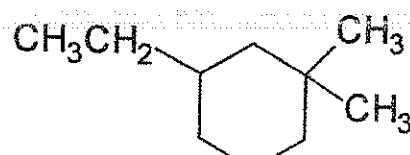
حلقى البنـان

ترسم عادة صيغ المركبات الحلقية الکربونية بأشكال هندسية بسيطة تنتج من وصل الروابط بين ذرات الكربون ، فتكون نقط التقاء الروابط (زوايا متعددة الأضلاع الناتج) هي الزمر - CH<sub>2</sub> . إن لم يحل أي متبادل محل الهيدروجين .

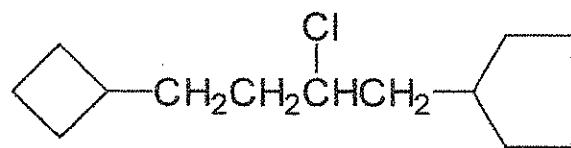
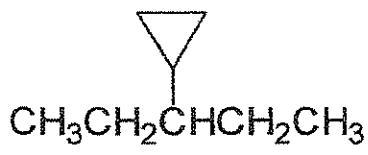
لا يوجد سوى ممـاكـب واحد لكل أـلـkanـ حـلـقـيـ مرـتـبـطـ فـيـ مـتـبـادـلـ وـاحـدـ (مجموعـةـ الـكـيـلـيـةـ ماـ،ـ أوـ أيـ مـتـبـادـلـ) . لأن ذراتـ الـهـيـدـرـوجـينـ مـنـطـاقـةـ فـيـ أيـ سـلـسلـةـ الـكـانـيـةـ حـلـقـيـةـ مـتـاظـرـةـ . وـعـنـدـماـ يـتـمـ تـبـادـلـ آـخـرـ فـيـ أـلـkanـ حـلـقـيـ يـنـبـغـيـ تـحـدـيدـ رقمـ ذـرـةـ الـكـرـبـوـنـ الـتـيـ تـحـمـلـ كـلـاـ مـنـ الـمـتـبـادـلـيـنـ ،ـ وـمـنـ الـمـمـكـنـ اـعـتـبارـ الـحـلـقـةـ أـحـيـاـنـاـ فـيـ بـعـضـ الـحـالـاتـ الـخـاصـةـ كـمـجمـوعـةـ الـكـيـلـيـةـ مـرـتـبـطـةـ بـالـسـلـسلـةـ الـكـرـبـوـنـيـةـ الـمـفـتوـحةـ .



لـيـتـيلـ حـلـقـيـ الـبـنـانـ



3 - لـيـتـيلـ - 1،1- ثـائـيـ مـيـتـيلـ حـلـقـيـ الـهـكـسانـ



٢ - كلور - ٤ - حلقي بوتيل - حلقي بنتيل البوتان      ٣ - حلقي بروبيل البنتان

يجمع الجدول (٢ - ٣) بعض الخواص الفيزيائية لبعض الألكانات الحلقة حيث تبين هذه الأرقام أن درجات غليان هذه المركبات ودرجات انصهارها أعلى قليلاً من تلك الخاصة بالسلسل المفتوحة المقابلة ، ويعود السبب في ذلك إلى تناقضها ، فهي تترافق بشكل أفضل .

الجدول (٢ - ٣) التوازت الفيزيائية لبعض الألكانات الحلقة

الأنكان الحلقي	درجة الانصهار س	درجة الغليان س، ٧٦٠ مم	الكتافة غ/سم <sup>٣</sup> (٢٠ س)	قرينة الانكسار $n_{D}^{20}$
حلقي البروبان	١٢٧,٤-	٣٢,٨ -	١٠,٦٨٨	١,٣٧٧
حلقي البوتان	٩٠,٧ -	١٢,٥	٢٠,٧٠٣٨	١,٣٧٥٢
حلقي البنتان	٣٩,٩ -	٤٩,٣	٠,٧٤٥١	١,٤٠٦٥
حلقي الهكسان	٦,٦	٨٠,٧	٠,٧٧٨٦	١,٢٦٢
حلقي الهيبتان	١٢ -	١١٨,٨	٠,٨٠٩٨	١,٤٤٥٥
حلقي الأوكتان	١٤,٨	١٥١,١	٠,٨٣٤٩	١,٤٥٧٤

(١) عند الدرجة - ٤٠ س      (٢) عند الدرجة صفر

تعتبر الألكانات والألكانات الحلقة البنية الأساسية في طائفة من المركبات العضوية تعرف تحت اسم المركبات الأليفاتية ، وبشكل عام تشبه الألكانات الحلقة في فعاليتها الكيميائية وخواصها الفيزيائية الألكانات مع بعض الاختلافات الناتجة عن الثباتية النسبية والتكونيات الامتثالية لكل منها .

## ٢ - ٢ - ١ . التحليل الامثلاني للمركبات الحلقة

تكون حرية الحركة حول الروابط الأحادية في المركبات الحلقة أقل منها في حالة السلسل المفتوحة بسبب البنى الحلقة التي تعمل على زيادة القيود البنوية في الجزيء ، والتي تعمل أحياناً على زيادة قوى التدافع بين المجموعات

غير المرتبطة فيما بينها مباشرة . يترافق الانحراف في قيم الزوايا عن القيمة  $109,5^\circ$  في البنى الحلية بتواتر إضافي يظهر في هذا النوع من الجزيئات .

## ٢ - ١ - ١ . التوتر الزاوي

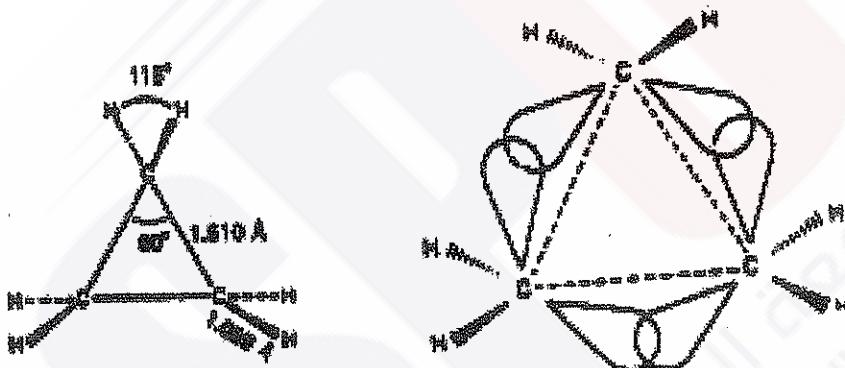
إذا افترضنا أن جزيئات الألkanات الحلية تتوضع في شكل هندسي بسيط ( مثلث متساوي الأضلاع لحقي البروبان و مربع لحقي البوتان وهذا ... ) ، فمن الطبيعي أن نستنتج أن بعض الزوايا بين الروابط ستكون غير عادية . إن ذرات الكربون الثلاث في حقي الروبان ، وهي في مستوى واحد تتطلب أن تكون الزوايا الرابطية تساوي  $60^\circ$  ، ونحن نذكر - بالطبع - أن الزاوية بين روابط الكربون  $sp^3$  هي  $28,2^\circ$  ، وأما جزء حقي البوتان فيكون على شكل مربع بزوايا  $90^\circ$  .

تفترض نظرية التوتر الزاوي أن الفرق بين قيمة الزاوية الرابطية في الكربون  $sp^3$  و قيمة الزاوية الداخلية في الألkan الحلقي يعبر عن ثباتية الجزيء ، حيث يؤدي الانضغاط المفروض على الزاوية في الألkanات الحلية إلى وجود توتر داخل الجزيء ، يعرف باسم التوتر الزاوي . ينشأ هذا التوتر في حقي البروبان مثلاً لأن المدارات  $sp^3$  تعجز عن التداخل الفعال عند تشكيل الروابط كربون - كربون بالطريقة ذاتها التي رأيناها في حالة الألkanات ذات السلسل المفتوحة ، التي يحصل فيها التداخل محورياً رأساً إلى رأس . ولما كان تداخل المدارات أقل فالروابط تكون أقل متانة ، ولذلك يفضل حقي البروبان الدخول في تفاعلات تؤدي إلى فتح الحلقة للتخلص من التوتر الداخلي ( الفقرة ٢-٢ ) .

يتاسب إذن التوتر الزاوي في حقي البروبان في ضوء ذلك مع القيمة  $49,5^\circ$  وهي الفرق بين قيم الزوايا  $109,5^\circ$  و  $100^\circ$  ، كما يعني هذا أن التوتر الزاوي في حقي البنتان ( $109,5^\circ - 108^\circ$ ) سيكون ضئيلاً . أما الألkanات الحلية الأكبر من حقي البنتان فيزداد فيها التوتر الزاوي مع ازدياد الانحراف الزاوي عن القيمة  $109,5^\circ$  . مع ذلك لا تتفق هذه النظرية مع النتائج التجريبية ، فالألkanات

الحلقية الأكبر من حلقي البنتان لا تبدي سوى زيادة بسيطة جداً في طاقة التوتر ، حتى إن بعض الجزيئات ذات الحلقات الكبيرة تكون خالية من التوتر الزاوي . ويعود السبب في ذلك إلى أن الجزيئات لا تكون في شكل هندسي منتظم متعدد الأضلاع ومستوي .

تشير النتائج البنوية الحديثة إلى أن الكثافة الكترونية للجزيء كربون - كربون في حلقي البروبان لا تتوضع على الخطوط الواقلة بين ذرات الكربون ، ولكن الالكترونات الرابطية تكون خارج خطوط المثلث بين النوى بشكل أساسى ، مما يؤدي إلى أن تكون الروابط منحنية ، وتعرف هذه الروابط باسم الروابط المنحنية ، (الشكل ٢ - ٣) .



الشكل ( ٢ - ٣ ) حلقي البروبان والروابط المنحنية فيه

يكون التوتر الزاوي في حلقي البوتان أقل منه في حلقي البروبان ، ولكن روابطه مع ذلك تتصف بأنها منحنية قليلاً ، ويوجد الجزيء في امتداد غير مستو للإقلال من تنافرات ذرات الهيدروجين المكسوفة .

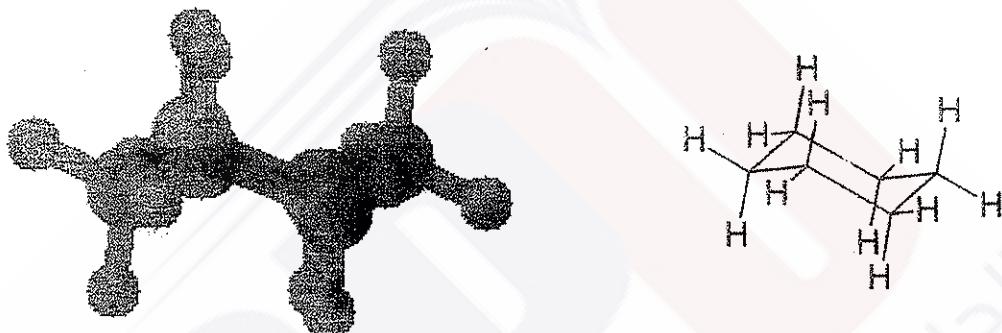


تنتوط أربع ذرات كربون في حلقي البنتان في مستو واحد تقريباً ، وأما الذرة الأخيرة فتكون منثنية قليلاً خارج المستوي ، يوصف هذا الامتداد بالمغلف .



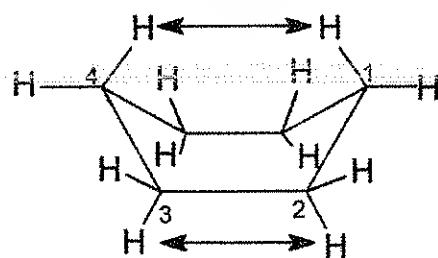
## ٢ - ١ - ٢ - حلقي الهكسان :

يعد حلقي الهكسان مقياساً للألكانات الحلقة ، إذ أن له أقل طاقة توتر زاوي . يأخذ جزيء حلقي الهكسان وضعأً أو امثالاً غير مستواً ذا طاقة امثالية دنيا ، وهو امثال الكرسي ، مما يسمح بأن تكون جميع الزوايا الرابطية  $90^\circ$  يخلو امثال الكرسي إذن من أي توتر زاوي أو توتر حنقي ، كما يتحقق توتر الفعل فيه أقل ما يمكن حيث أن جميع الذرات تكون في الوضع المائل (الشكل ٢ - ٤) .



الشكل ( ٢ - ٤ ) حلقي الهكسان في امثال الكرسي

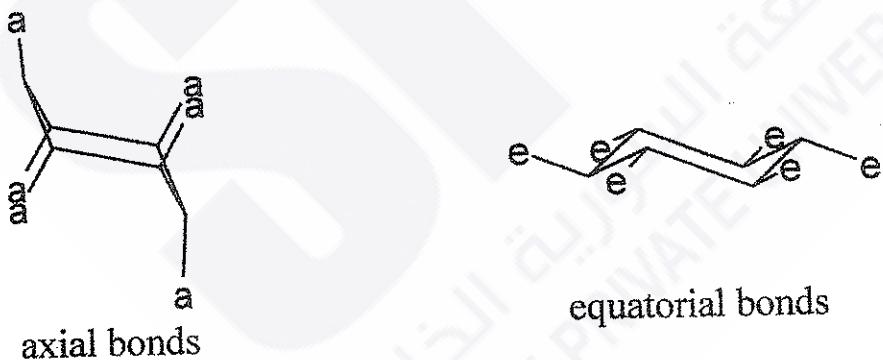
يمكن تمثيل حلقي الهكسان بصورة غير مستوية أخرى ، تعرف باسم امثال القارب ، وبالرغم من أن هذا الامثال لا يوجد فيه أي توتر زاوي ، لكن يظهر فيه بشكل واضح أن جميع ذرات الهيدروجين مكسوفة ، وأن الأفعال المتبادلة (تنافر فاندرفالس) بين  $H_1$  و  $H_4$  ،  $H_2$  و  $H_3$  ، ... واضحة جداً ، والتي تدعى بقوى التدافع الفراغي أو بالاسم العام الفعل المتبادل عبر الحلقة، (الشكل ٢ - ٥) وهذا ما يفسر بأن السوية الطاقية لامثال القارب أعلى من السوية الطاقية لامثال الكرسي بمقدار ٢٧ كيلو جول مول<sup>-١</sup> عند الدرجة ٢٥°C.



الشكل ( ٢ - ٥ ) حلقي الهكسان في امثال القارب

إن الحاجز الطاقي المنخفض ( $27 \text{ كيلو جول مول}^{-1}$ ) الذي يفصل بين امثالي الكرسي وامثال القارب غير كاف لفصل أحدهما عن الآخر عند درجة الحرارة العادية بصورة ندية ، حيث تكتسب الجزيئات عند هذه الدرجة طاقة حرارية تضمن حدوث التحول من امثال إلى آخر بصورة سريعة جداً ، ومن الطبيعي أن يكون امثال الكرسي هو الامثال السائد (أكثر من ٩٩٪) في جزيئات حلقي الهكسان في أية لحظة بسبب طاقته المنخفضة .

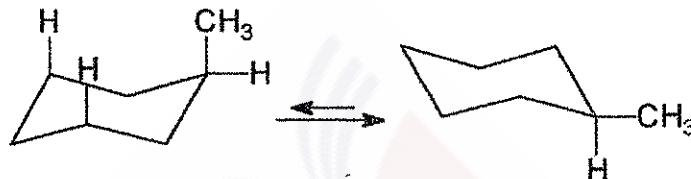
نلاحظ نوعين مختلفين من ذرات الهيدروجين في امثال الكرسي لحلقي الهكسان ، حيث يضم النمط الأول ست ذرات هيدروجين عمودية على المستوى المتوسط للحلقة ، ويضم النمط الثاني ست ذرات هيدروجين أيضاً ولكنها تتوجه مباشرة خارج الحلقة . تعرف الروابط العمودية على مستوى الجزيء باسم الروابط المحورية axial bonds ، وتدعى الروابط الممتدة خارج الحلقة بالروابط الاستوائية equatorial bonds الشكل (٢ - ٦) .



الشكل (٢ - ٦) الروابط في حلقي الهكسان

عندما نستبدل بذرة هيدروجين في حلقي الهكسان مجموعة ما يصبح الفرق بين الوضع الاستوائي والمحوري مهماً جداً ، وذلك على عكس الحال في حلقي الهكسان غير المبدل . يسبب التأثير المتبادل بين ذرات هيدروجين مجموعة الميتيل والهيدروجين المحوري عند الكربون -٣ ، الشكل (٢ - ٧) ، ازيداً في الأنترالبيتية قيمته  $3,77 \text{ كيلو جول مول}^{-1}$  ، وبما أن هناك ذرتين هيدروجين في الوضع المحوري ، فإن وجود مجموعة الميتيل في الوضع المحوري أيضاً

سيؤدي إلى أن يكون هذا الامتثال أقل ثباتية من الامتثال الذي يحوي الميتييل في الوضع الاستوائي بـ  $7,54$  كيلو جول مول<sup>-1</sup> ، وتساوي هذه القيمة الفرق بين طاقتى الامتالين تقريرياً . وهكذا يوجد ميتييل حلقي الهكسان في الوضع السائد : امتثال الكرسي تكون فيه مجموعة الميتييل في الوضع الاستوائي ( ~ ٩٥ % ) .



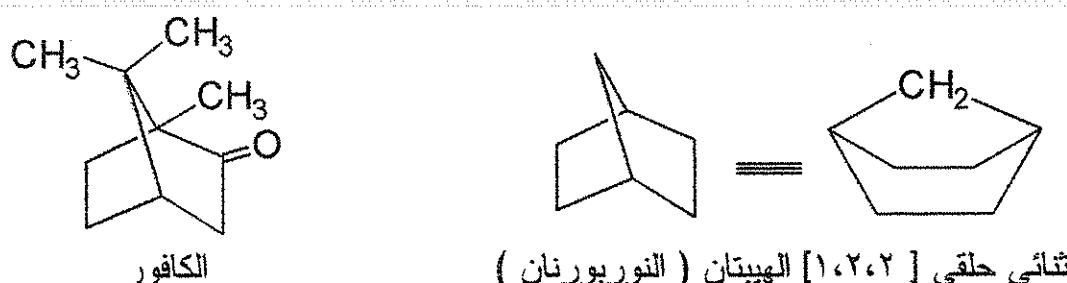
الشكل ( ٢ - ٧ ) ميتييل حلقي الهكسان

### ٤ - ١ - ٢ - ٣ . المركبات ثنائية الحلقة ومتعددة الحلقة

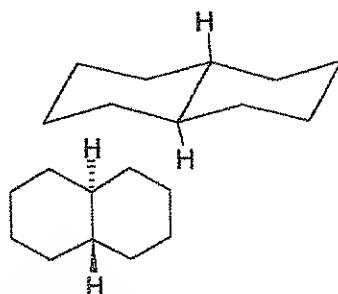
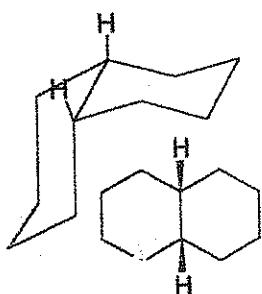
تتضمن المركبات الحلقة أحياناً جزيئات تحتوي على أكثر من حلقة ، منها ثنائية الحلقة المشتركة بذرة كربون واحدة ، وتعرف مثل هذه المركبات بالاسم العام : مركبات السبيران .



تملك أكثر المركبات متعددة الحلقات أكثر من ذرة كربون مشتركة بين حلقتين ، وتكون ذرات الكربون المشتركة هذه نقطة التقاء جسرية في بنية متعددة الحلقات ، ويعد الكافور ( مركب ذو أصل نباتي ) من الأمثلة المواقعة لهذا المركبات ، والمشابه بنويياً للنوربورنان ، الذي تتوضع الحلقة السادسية فيه تماماً في امتثال القارب .



يصادف الديكالين في التشكيلين مفروقاً ومقرضاً :



مفروق ثانوي حلقي [0,4,4] الديكان  
( مفروق الديكالين )

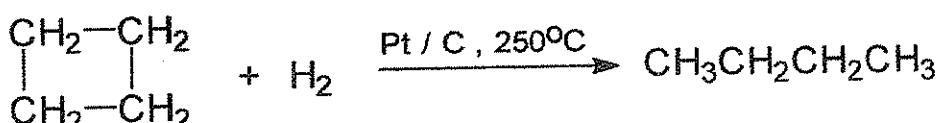
مفروق ثانوي حلقي [0,4,4] الديكان  
( مفروق - الديكالين )

### ٢ - ٢ - ٢ . الفعالية عند الألكانات الحلقية

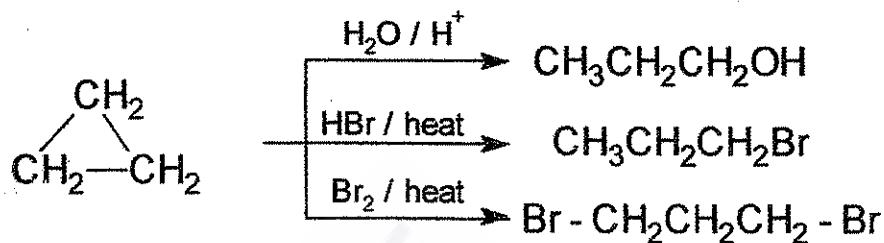
يتميز حلقي البروبان بأنه أكثر فعالية من بقية الألكانات الحلقية بسبب طاقة التوتر ، وبالرغم من أن حلقي البوتان أقل فعالية من حلقي البروبان ، إلا أنه يدخل في تفاعلات معينة لا تحدث عادة في حالات الألكانات الحلقية ذات الكتلة الجزيئية الأعلى . تشبه فعالية الألكانات الحلقية من  $C_5$  فأكثر الفعالية الكيماوية للألكانات اللاحقة ( المفتوحة ) . تنقسم الرابطة كربون - كربون في حلقي البروبان عند تسخينه مع الهيدروجين بحضور حفاز معدني ( النikel ) عند  $20^\circ\text{C}$  ، ويحدث التفاعل عند  $50^\circ\text{C}$  بحضور حفاز معدني أكثر فعالية مثل البلاتين .



في تفاعل مماثل ، ولكن عند درجة من الحرارة أعلى ، يتشكل نظامي البوتان من حلقي البوتان في حين لا تحدث هذه التفاعلات مع الألكانات الحلقية الأعلى باستثناء بعض الحالات الخاصة وفي شروط قاسية جداً .



من الممكن أن يدخل حلقي البروبان في تفاعلات عديدة خاصة بالحلقة الثالثية بوجود بعض الكواشف المناسبة ، منها على سبيل المثال :



## ٢ - ٣ . مصادر الألكانات واستعمالاتها

بعد النفط (البترول : من اللاتينية ، Petra : الصخر ، Oleum : الزيت ) المصدر الرئيس للهيدروكربونات المشبعة، وهو خليط معقد من الألكانات النظامية والمتفرعة وأيضاً من الألكانات الحلقة ، أهمها حلقي البنتان وحلقي الهكسان ومشتقانهما الألكيلية ، كما يحتوي النفط على كميات قليلة من المركبات العطرية وبعض المركبات العضوية الأكسجينية والأزوتية والكبريتية .

يوجد الغاز الطبيعي عادة تحت سطح الأرض بشكل حر أو مرافقاً للزيت الخام ، وتكون مكونات الغاز الألكانية أكثر تطايرًا أو ذات كتل جزيئية منخفضة . ويكون بصورة رئيسية من الميثان وكميات قليلة ومتناقصة تدريجياً من الإيتان والبروبان والبوتان .

تستخدم الألكانات بصورة رئيسية كمصدر للطاقة وذلك عن طريق احتراقها . وفي أيامنا هذه يزود النفط العالم بنسبة عالية من احتياجاته من الطاقة . فمعظم أنواع الوقود التي تستخدم كمصدر للطاقة ( الغاز الطبيعي ، البروبان والبوتان ، البنزين ، الكاز ، المازوت .... ) هي خلائط من الهيدروكربونات وجميعها قطرات نفطية .

إن العديد من الألكانات والألكانات الحلقة والمركبات العطرية المفصولة من النفط تستخدم كمواد أولية في الصناعات الكيميائية .

## أسئلة وتمارين

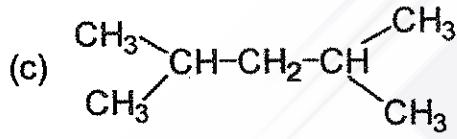
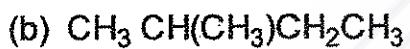
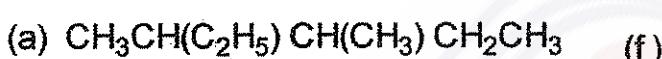
١- اكتب الصيغة المفصلة لكل من المركبات التالية :

أ) ٢- ميتيل الهكسان      ب) ٣،١-ثنائي ميتيل حلقي البنتان

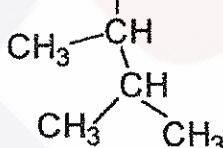
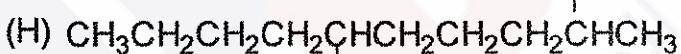
ج) ٤،٢-ثلاثي ميتيل البنتان      د) ايزوبوبيل حلقي، البوتان

هـ) ٢ - حلقي بوتيل الهبتان      و) ايزو البنتان

٢- سَمِّ كلاً من المركبات التالية حسب قواعد الاتحاد الدولي ( IUPAC ) :



(g)



٣- اكتب صيغ الهيدروكربونات المشبعة الأليفاتية ذات الصيغة المجملة  $\text{C}_6\text{H}_{14}$

( خمس صيغ ) .

٤- يحترق الإيتان بوجود الأكسجين ، فيعطي غاز ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء وكمية من الحرارة . احسب حرارة احتراق (  $\Delta H$  ) الإيتان إذا علمت أن حرارة تبخير الماء هي  $43.5$  كيلو جول مول<sup>-١</sup> ( استعن بمعطيات الملحق ١ ) .

٥- لدينا قطرة نفطية مجال درجات غليان مكوناتها بين  $80$  و  $200$  °س ، عدد الألكانات والألكانات الحلقيات التي يمكن أن توجد في هذه القطرة ، ثم اكتب الصيغة البنوية لكل منها .

## الفصل الرابع

### الألkanات والديينات

#### مقدمة

تصنف الألkanات والألkenات الحلقة ضمن الهيدروكربونات غير المشبعة لأن جزيئاتها تحوي رابطة ثنائية  $C=C$  تكون ذرتا الكربون في حالة تهجين من النوع ( $C_{SP^2} - C_{SP^2}$ ). وتدعى هذه المركبات أيضاً بالأليفينات Olefins ( أي مولدات الزيوت المشتقة من اللاتينية Oleum : زيت + Paceo مولد ) ، لأن الألkenات الغازية ( ذات الوزن الجزيئي المنخفض ) تعطي بعد معالجتها بالكلور أو البروم منتجات زيتية القوام .



تسمى المركبات التي تحوي أكثر من رابطة ثنائية كربون - كربون بمتعددات الألين . فإذا كانت السلسلة الهيدروكربونية تحوي رابطتين ثانية تعرف بالديينات Dienes ، أما إذا كانت تحوي ثلاثة روابط ثنائية فتدعى بالتربيينات Trienes . وهكذا .

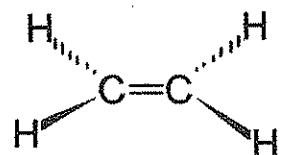
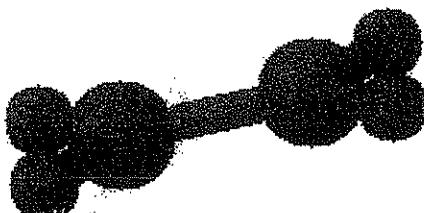
تميز الألkenات بفعالية كيميائية ملحوظة بالنسبة للهيدروكربونات المشبعة، وتفاعل بسرعة مع كثير من الكواشف الكيميائية ، رغم أن الرابطة  $C=C$  ( ٦١٠ ك جول  $^-$  ) أقوى من الرابطة الأحادية  $C-C$  ( ٣٤٧ ك جول  $^-$  ) حيث تضم الألkenات الهيدروجين إليها بسهولة متحولة إلى الألkanات المقابلة .



تتوسط ذرات جزيء الإيثان  $C_2H_4$  ، وهو أبسط حد في سلسلة الألkenات ذات

الصيغة العامة  $C_nH_{2n}$  التي تحوي جزيئاتها رابطة ثنائية  $C = C$  ، في مستوى

واحد الشكل ( ٤ - ١ )



الشكل ( ٤ - ١ ) الإيثان ( الصيغة البنوية ورسم فراغي لهذه الصيغة )

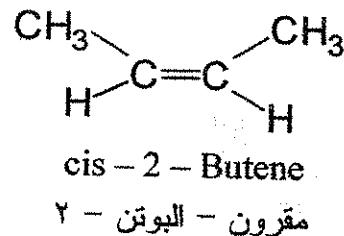
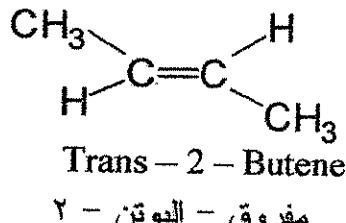
تزداد قوة الرابطة بالطبع كلما ازدادت فيها الصفة  $S$  ، بينما يتلاقص طولها ، طول الرابطة كربون - كربون في الإيثان ( ٣٣ أبيكو متر ) فهو أقصر منها مما في الإيتان ( ٥٤ أبيكومتر ) ، لأن تداخل المدارات  $p$  يزداد في سبيل تشكيل الرابطة  $\pi$  كلما اقتربت إحدى الذرتين من الأخرى .

#### ٤ - ١ . التماكب الهندسي ( مقرن - مفروق )

إن حرية الدوران النسبية المتاحة لذرات الكربون المرتبطة فيما بينها بروابط أحادية ، تصبح غير ممكنة عندما ترتبط هذه الذرات برابطة ثنائية ، وذلك بسبب التداخل المتبادل الجانبي بين المدارات المتوازية  $p$  التي تشكل الرابطة  $\pi$  ، انظر الشكل ( ٤ - ١٣ ) .

إن النتيجة الهامة لهذا الدوران المُقيَّد حول الرابطة  $\pi$  هي إمكانية فصل المماكبات التشكيلية الهندسية ، وهي من المماكبات الفراغية ، كمركبات نقية لأن الانقال من مماكب إلى آخر يتطلب التغلب على حاجز من الطاقة مرتفع جداً .

من الممكن إذن في ضوء ما نقدم فهم العلاقة بين مماكب البيوتن - ٢ ، حيث تكون مجموعتا الميتيل في جهة واحدة من الرابطة الثنائية في أحد المماكبين ، والذي يعرف باسم مقرن - البيوتن - ٢ ، بينما تقع مجموعتا الميتيل في المماكب الآخر على جانبي الرابطة الثنائية ، ولذا يدعى هذا المماكب باسم مفروق - البيوتن - ٢ .

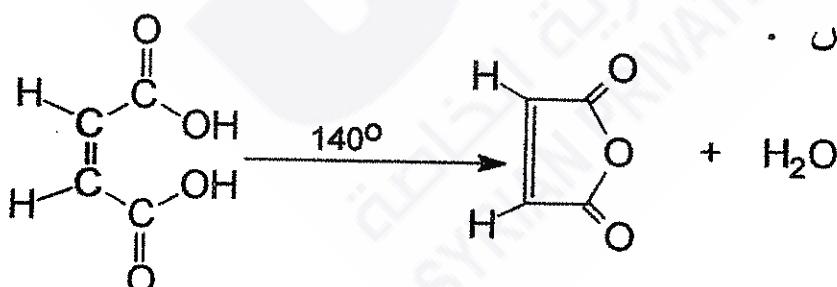


إن التماكب الهندسي مقرن<sup>١</sup> – مفرق هو أحد أنواع التماكب الفراغي (الهندسي). هذا وتخالف الخواص الفيزيائية للمتماكبات الهندسية ، لهذا يغدو من السهل أن تعزل بعضها عن بعض في الحالة الندية .

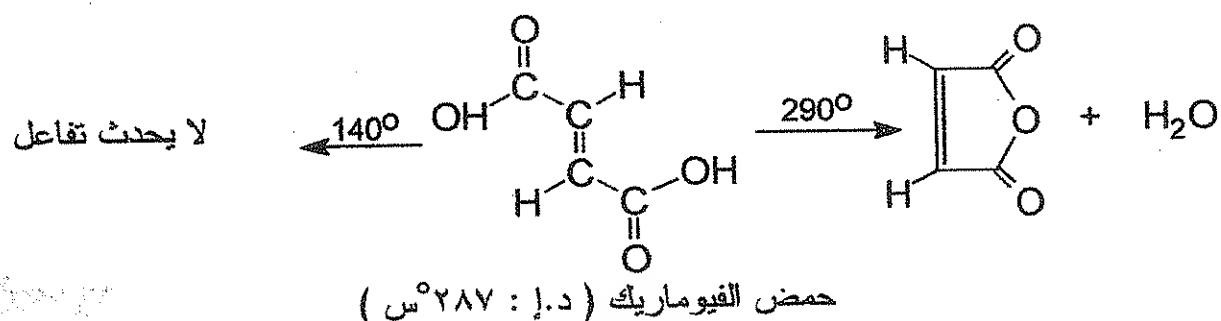
مقرن – البوتن – ٢	مفرق – البوتن – ٢	
٠,٦٠٤٢	٠,٦٢١٣	الكتافة
١,٠	٤,٠	د.غ (°س)
١٠٥,٦	١٣٩,٠-	د.إ (°س)
٠,٠	٠,٣٣	(D) μ

كما تختلف هذه المماكبات أحياناً في فعاليتها الكيمارية ، فمثلاً يوجد حمض ٢,١ – ثائي كربوكسي الإيثان في تشكيلين فراغيين مختلفين ، حيث يتحلّق المماكب المقرن المعروف باسم حمض المالبيك عند الدرجة ١٤٠°س ، بينما يتحلّق المماكب الآخر المفرق المعروف باسم حمض الفيوماريك عند

الدرجة ٢٩٠°س .

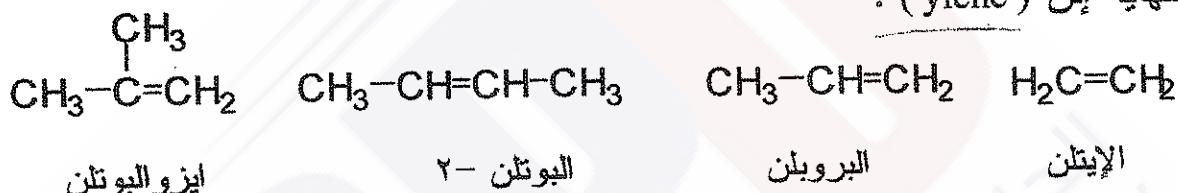


تسخدم كلمة سيس cis ( مقرن ) المجموعات المشابهة في جهة واحدة من الرابطة الثنائية أو كلمة ترانس trans ( مفرق ) المجموعات المشابهة موجودة على جهتي الرابطة الثنائية للدلالة على كلِّ من المتماكبين الهندسيين .

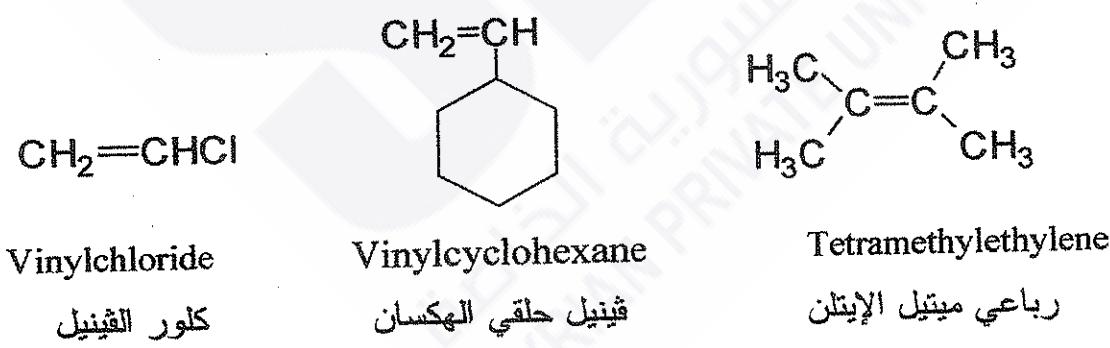


#### ٤ - ٢ . تسمية الألكنات

تستخدم التسمية الشائعة في حالة الألكانات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة وذلك باستبدال النهاية أن (ane) الموجودة في نهاية اسم المركب الألكاني بالنهاية إلن (ylene) .



تسمى المركبات الأحادية المشقة من الإيثلن بالاسم الشائع المركبات الفينيلية، حيث تأخذ ( -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- ) اسم مجموعة فينيل ( Vinyl group ) .



أما المجموعة ( -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> ) المشقة من البروبيلن فتدعى مجموعة أليل ( Allyl group ) .

كلور الأليل ( Allyl chloride )

عند ازدياد حجم الجزيئات تزداد تبعاً لذلك صعوبة تسميتها ، ولهذا فقد تم إتباع نظام التسمية المنهجية ( IUPAC ) وفق ما يلي :

١) ينتهي أطول تتابع ذري يحوي الرابطة الثنائية ، ويعطى هذا التتابع اسم الألkan المقابل مع إيدال النهاية " إن : ene " بالنهاية " آن : ane " ( البنـن ، الهـكسـن ، الـهـيـبيـن ، حـلـقـيـ الـهـكـسـن ، حـلـقـيـ الـأـوـكـتـنـ وهـكـذـا ... ) .

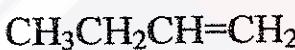
٢) ترقم ذرات كربون السلسلة ، بحيث يأخذ كربون الرابطة الثنائية الرقم الأنـى ( الـبـوتـنـ ١ـ وليسـ الـبـوتـنـ ٣ـ ، الـبـنـنـ ٢ـ وليسـ الـبـنـنـ ٣ـ )

٣) تسمى المجموعات المرتبطة بالسلسلة التي تحـوي الرابطة الثنائية ويسبق اسم كل مجموعة رقم الكربون الذي يحملها .

٤) ينبغي ألا تهمـل مشـكلـةـ التـماـكـبـ الـهـنـدـسـيـ عندـ تـسـمـيـةـ الـأـلـكـنـ .



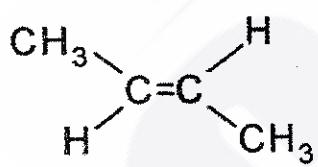
الإيتـنـ



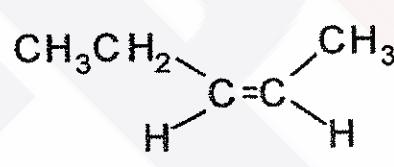
الـبـوتـنـ ١ـ



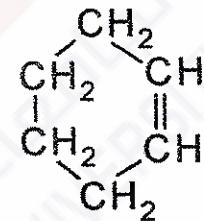
الـبـروـينـ



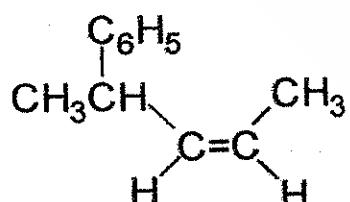
مـقـرـونـ ٢ـ



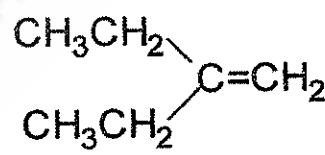
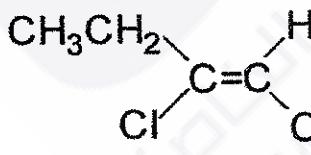
مـفـرـوقـ ٢ـ



حلـقـيـ الـهـكـسـنـ



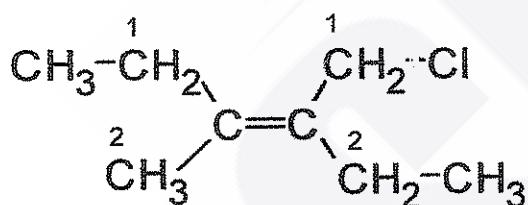
ـ ٢ـ لـيـتـيلـ الـبـوتـنـ ـ ١ـ ـ كـلـورـ ـ مـفـرـوقـ ـ الـهـكـسـنـ ـ ٣ـ ـ ـ فـيـنـيلـ ـ مـقـرـونـ ـ الـبـنـنـ ـ ٢ـ



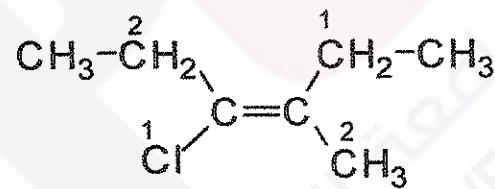
بالرغم من أن تسمية المماكبـاتـ الفـرـاغـيـةـ حولـ الرـابـطـةـ الثـانـيـةـ مـقـرـونـ وـمـفـرـوقـ وـاضـحةـ فيـ حـالـةـ الـأـلـكـنـاتـ الـبـيـطـةـ ، إلاـ أنـ بـعـضـ الصـعـوبـاتـ تـظـهـرـ أـحيـاناـ عـنـ تـسـمـيـةـ الصـيـغـ الـيـخـيـةـ تـكـونـ فـيـهاـ مـجـمـوعـاتـ الـمعـنـيـةـ مـخـلـفـةـ كـثـيرـاـ . لـهـذـاـ أـخـلـتـ طـرـيقـ جـديـدـ ، وـفـقـ قـوـاعـدـ التـسـمـيـةـ الـمـنـهـجـيـةـ "ـ الـيـوـبـاـكـ "ـ ، لـلـتـفـرـيقـ بـيـنـ هـذـاـ نـوـعـ مـنـ الـمـتـمـاكـبـاتـ مـنـعـاـ لـأـيـ التـبـاسـ . تـحدـدـ هـذـهـ الـطـرـيقـ أـولـويـةـ الـمـجـمـوعـاتـ

المرتبتين بكل ذرة من ذرتى كربون الرابطة الثنائية ، حيث تعطى إحداهما الرقم (١) والأخرى الرقم (٢) وفقاً لترتيب الأفضلية المشار إليه سابقاً (الذرات ذات العدد الذري الأعلى ترتب أولاً ) ، ثم تقارن المجموعتين صاحبتي الأولوية على الذرتين : إذا وقعت المجموعتان على الجهة نفسها من الرابطة الثنائية فالشكل حينئذ يسمى بالمعاكب Z (من الألمانية zusammen : وتعني في جهة واحدة ) . أما إذا وقعت هاتان المجموعتان على جانبي الرابطة الثنائية ، فالشكل حينئذ يسمى بالمعاكب E (من الألمانية Entgegen : وتعني متعاكس) .

تعطى الأفضلية طبعاً للذرات ذات الكتلة الذرية الأعلى ، وإذا تماشت ذرتان عند تحديد أفضلية المجموعات ، نلجم عنئذ إلى الذرات اللاحقة . يعرف إذن المعاكب مفرون - البوتن - ٢ وفق التسمية المنهجية باسم ( Z ) - البوتن - ٢ ، أما المعاكب مفروق - البوتن - ٢ فهو ( E ) - البوتن - ٢ .

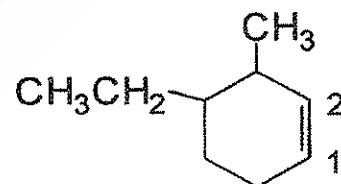
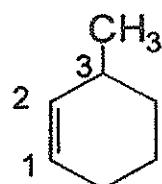
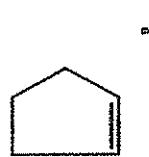


(Z)-3-Chlorometeyl-4-methylhexene-3



(E)-3-Chloro-4-meteylhexene-3

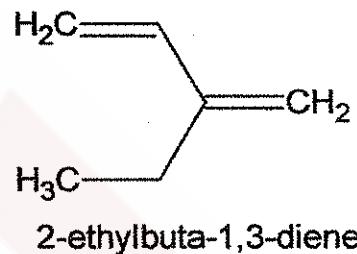
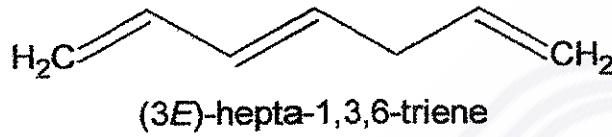
٥) تتم تسمية الألكنات الحقيقة ( صيغتها العامة (  $\text{C}_n \text{H}_{2n-2}$  ) ) ; بحيث تقع الرابطة الثنائية بين ذرة الكربون رقم ( ١ ) وذرة الكربون رقم ( ٢ ) بشكل دائم ، وعند وجود مجموعات ( متبدلات ) مرتبطة بالحلقة ، فإن الترقيم يستمر بحيث تأخذ هذه المجموعات أصغر الأرقام .



٤- إيتيل - ٣ - ميتيل حلقي الهكسن حلقي البنزن

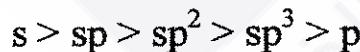
٦) في حالة وجود أكثر من رابطة ثنائية كربون - كربون في السلسلة

الكربونيلية تستخدم المقاطع دي (di) وترى (tri) ورباعي (tetra) .... للدلالة على عدد الروابط المضاعفة وذلك قبل النهاية إن (ene) مباشرة مع تحديد مكان الرابطة الثنائية في السلسلة بأقل عدد ممكن كما أشرنا إليه في حالة الرابطة الواحدة .



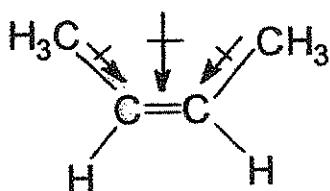
#### ٤ - ٣ . خواص الألكنات واستخداماتها

تظهر بعض الألكنات خواص قطبية ضعيفة على عكس الأكانت غير القطبية ، وبالرغم من ذلك نجد أن هذه الخواص القطبية أضعف منها مما في المشتقات الهالوجينية الألكيلية والأغوال . ويمكن إرجاع سبب هذه القطبية البسيطة إلى أن ذرة الكربون  $sp^2$  أكثر كهرسلبية من الكربون  $sp^3$  ، بسبب ازدياد الصفة s في المدار الهجين ، فكلما ازدادت الكثافة الإلكترونية s في الرابطة كانت هذه الرابطة أكثر كهرسلبية .



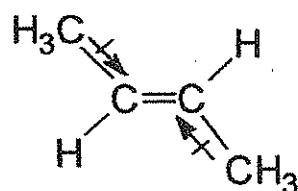
وهكذا تكون الرابطة بين مجموعة الميثيل وذرة كربون الرابطة الثنائية في جزيئات البروبان والبوتان - ٢ مثلاً قطبية نوعاً ما ، وذلك بسبب وجود انزياح إلكتروني بسيط نحو ذرة كربون الرابطة الثنائية . يحدث هذا التأثير ثائي قطب قيمته صغيرة نسبياً وتكون نهايته السالبة قرب الرابطة الثنائية ، ونهايته الموجبة بجوار مجموعة الألكيل التي تظهر وكأنها تمنح الإلكترونات (تأثير تحريضي ) عندما ترتبط بكربون غير مشبع . يساوي عزم ثائي القطب في البروبان  $R-CH=CH_2 \quad 0.35 \text{ D}$  ، وتنظر هذه القيمة عادة في بعض الألكنات -  $\alpha$  مثل

حيث R أية مجموعة الكيلية غير مجدهة .



$$\mu = 0.33 \text{ D}$$

$$\text{B.p.} = 3.7$$



$$\mu = 0 \text{ D}$$

$$\text{B.p.} = 0.9$$

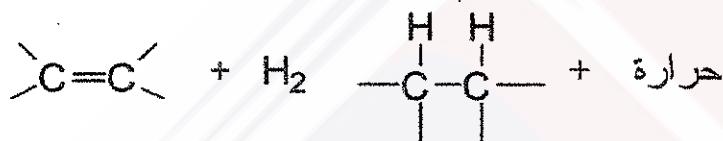
تعد الألkanات البسيطة مهمة جداً من وجهة النظر الصناعية ، وخاصة الإيثان والبروبان والبوتان ، وتنتج جميعها عن التكسير الحراري البخاري للنفط (قطفة بترولية تغلي في المجال ٥٠ - ٢٠٠° س ) . يمكن بسهولة فصل الأوليفينات الأولى منخفضة الكثافة الجزيئية بواسطة التقطر المجزأ ، وأما الحدود مرتفعة الكثافة الجزيئية فلا يمكن فصلها اقتصادياً ، ويستخدم مزيجها كمكون مهم ورئيس في الغازولين (البنزين) . تستخدم الألkanات بصورة واسعة في الصناعة الكيميائية كمركبات وسطية مهمة ، فالإيثان يصنع منه على سبيل المثال : الإيتانول وأكسيد الإيثان وإيتيل البنزن والأسيت الأديد وحمض الخل و ... ، ويستخدم البروبان للحصول على إيزو البروبانول والأكريلونتريل والأسيتون وأكسيد البروبان وحمض الأكريليك و ... إلخ .

تستهلك صناعة المنظفات الصناعية كميات كبيرة من الألkanات - ١ من  $C_8$  إلى  $C_{12}$  ، ويعد كل من ثلاثي كلور الإيثان ورباعي كلور الإيثان من المذيبات المستخدمة بصورة شائعة في التنظيف . يمكن تحويل كثير من الأوليفينات والمشتقات الأوليفينية إلى أنواع كثيرة من البلاستيك ( البولي إيثان ، التفلون ، والبولي ستيرن و ... ) وإلى أنماط كثيرة من الأنسجة الصناعية ( الأكريلان ، الاورلون و ... ) .

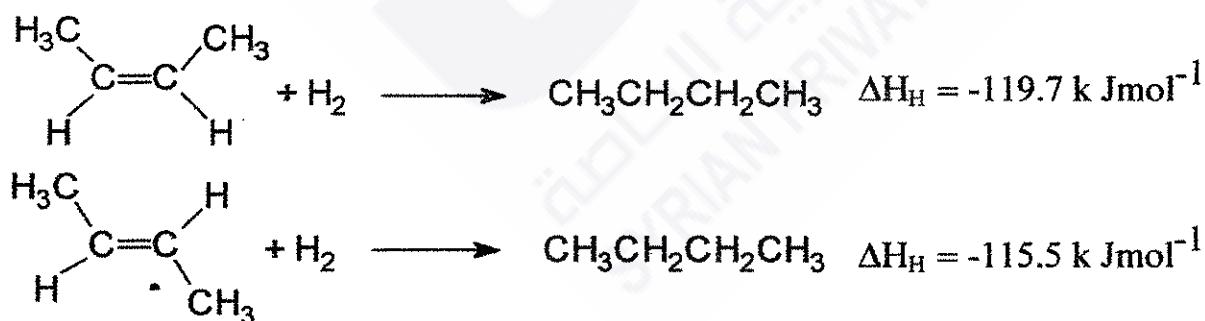
## ٤ - ٤ . الثباتية النسبية للألكنات

من الممكن تقدير التوتر الذي يعانيه الجزيء كما رأينا سابقاً بواسطة حرارة التفاعل (حرارة الهدرجة أو حرارة الاحتراق) . هناك في الحقيقة أكثر من طريقة فيزيائية دقيقة يمكن استخدامها لايجاد علاقة بين طاقة الجهد النسبي في الألكنات .

تدعى كمية الحرارة المنتشرة عن تفاعل هدرجة مول واحد من مركب غير مشبع بحرارة الهدرجة ( $\Delta H_H$ ) .

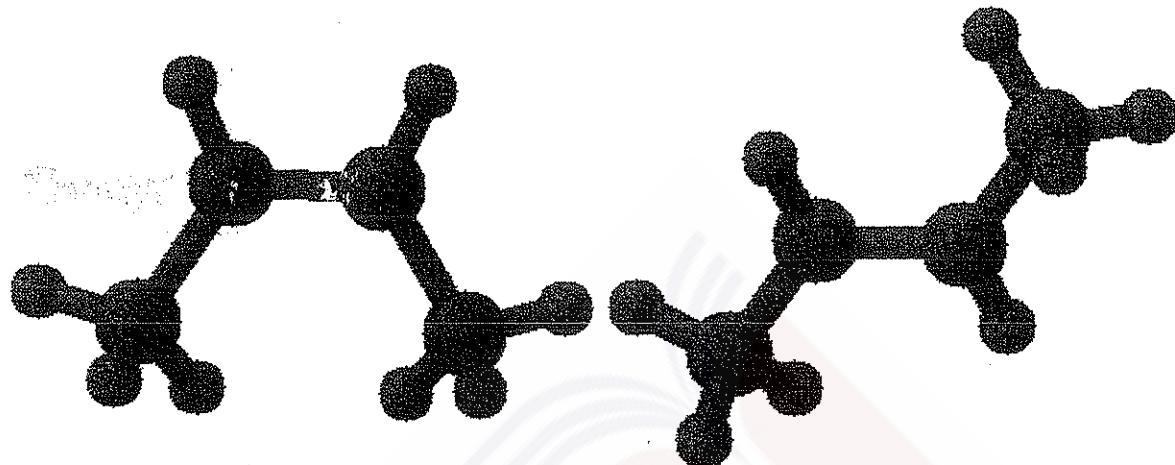


إن حرارة الهدرجة مسبوقة دائماً بإشارة سالبة حيث إن التفاعل ينشر الحرارة .  
يكون مماكب لكن ما أقل ثباتية من مماكب آخر له ، عندما تكون الطاقة الكامنة للمماكب الأول أعلى منها في المماكب الثاني . وهذا تتطرق كمية من الحرارة أكبر عند هدرجة الألكن الأقل ثباتية ، وتأخذ حرارة الهدرجة إذن قيمة سالبة أكبر . لنأخذ تفاعل هدرجة البوتن - ٢ مثلاً يوضح ما نقصده .



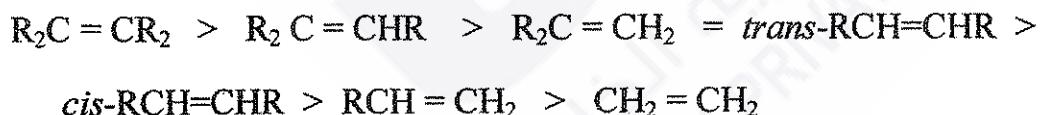
بعد الفرق بين حراري هدرجة مماكبي البوتن - ٢ مقياساً للثباتية النسبية لكل منهما ، ويبدي المماكب المقرون ثباتية أقل من المماكب المفروق ، ولذا يحرر عند هدرجته كمية من الحرارة أكبر بـ ٤,٢ كيلو جول من كمية الحرارة المنتشرة عند هدرجة مول واحد من المماكب المفروق ، ويعود الفرق في الثباتية

بين الحالتين إلى الأزدحام الفراغي للمتبادلات المرتبطة بكربوني الرابطة الثانية  
الشكل ( ٤ - ٢ ) .



الشكل ( ٤ - ٢ ) الأزدحام الفراغي في مقرنون ومفروق البوتن - ٢  
وهكذا نجد أن مفروق البوتن - ٢ و مفروق البنتن - ٢ أكثر ثباتية من المماكبات  
المقرنة المقابلة بـ ٤،٢ لك جول مول<sup>-١</sup> ، بينما يكون مفروق ٢،١ - ٣ - ثانية  
ثالثي بوتيل الإيتلن أكثر ثباتاً من المماكب المقرنون بـ ٤،٠ لك جول مول<sup>-١</sup> .

تبين الدراسات التجريبية ومعطيات حرارة الهرجة ل مختلف الألكنات  
( الأوليفينات ) أن الثباتية النسبية للأوليفين تزداد مع ازدياد الاستبدال عند ذرتى  
كربون الرابطة الثانية .

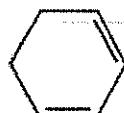


#### ٤ - ٥ . متعددات الأوليفين : الألحادينات

تضم المركبات الهيدروكربونية كثيراً من المركبات المهمة التي تحوي  
أكثر من رابطة ثانية ضمن السلسلة الكربونية ، وتعرف هذه المركبات باسم  
الديينات إذا كانت السلسلة الهيدروكربونية تحوي رابطتين ثانويتين ، وأما إذا  
كانت تحوي ثلاث روابط ثانية فتدعى بالتربيينات وهذا ...

تصنف الألحادينات في ثلاثة أقسام :

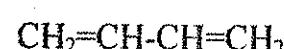
- أ) الديينات ذات الروابط الثنائية المجاورة (الألكن) كالبنتاين - ٣،٢ .
- ب) الديينات ذات الروابط الثنائية المعزلة كالبنتاين - ٤،١ .
- جـ) الديينات المترافقـة : تحـوي هذه المركـبات رـابـطة أـحادـية تـفـصل بـيـن الـرابـطـيـن التـائـيـيـن كـالـبـنـتـاـيـيـن - ١، وـلـقـيـ الـبـنـتـاـيـيـن ، وـلـقـيـ الـهـكـسـادـيـيـن - ٣،١ .



لـقـيـ الـهـكـسـادـيـيـن - ٣،١



لـقـيـ الـبـنـتـاـيـيـن

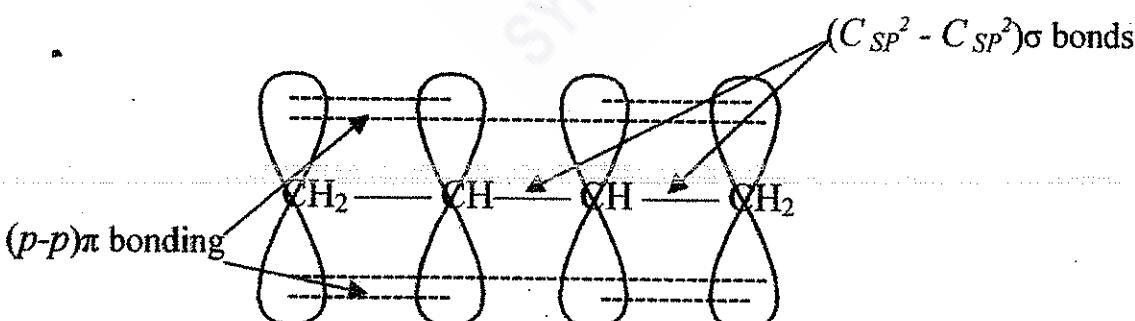


الـبـوـتـاـيـيـن - ٣،١

تـكونـ الـدـيـيـنـاتـ المـتـرـاقـفـةـ أـكـثـرـ ثـبـاتـ (ـمـنـ النـاحـيـةـ التـرـمـوـدـيـنـامـيـكـيـةـ)ـ مـنـ الـدـيـيـنـاتـ ذـاتـ الرـوـابـطـ التـنـائـيـةـ المـتـبـاعـدـةـ .ـ فـحـارـارـةـ هـدـرـجـةـ الـبـوـتـاـيـيـنـ - ٣،١ (ـ٢٣٩ـ كـ جـولـ مـولـ<sup>-١</sup>)ـ أـقـلـ مـنـ ضـعـفـيـ حـرـارـةـ هـدـرـجـةـ الـبـوـتـنـ - ١ (ـ١٢٧ـ كـ جـولـ مـولـ<sup>-١</sup>)ـ وـهـكـذـاـ يـكـونـ الـبـوـتـاـيـيـنـ أـكـثـرـ ثـبـاتـ بـ ١٥ـ كـ جـولـ مـولـ<sup>-١</sup>ـ مـنـ الـقـيـمـةـ المـتـوقـعـةـ بـالـمـقـارـنـةـ مـعـ الـبـوـتـنـ - ١ـ ،ـ وـتـسـمـحـ لـنـاـ هـذـهـ الـمـعـلـومـاتـ مـبـدـئـيـاـ أـنـ نـقـولـ :ـ إـنـ تـنـاوـبـ الـإـلـكـتروـنـاتـ  $\pi$ ـ مـعـ الـرـوـابـطـ الـأـحـادـيـةـ  $\sigma$ ـ يـؤـدـيـ إـلـىـ ثـبـاتـ إـضـافـيـ فـيـ الـجـملـةـ .ـ

إـنـ طـولـ الـرـابـطـ  $\sigma$ ـ كـربـونـ - ـكـربـونـ ،ـ الـمـرـكـزـيـةـ فـيـ الـبـوـتـاـيـيـنـ أـقـصـرـ مـنـ طـولـ الـرـابـطـ C-Cـ الـأـحـادـيـةـ فـيـ الـمـرـكـبـاتـ الـمـشـبـعـةـ .ـ

مـنـ الـمـمـكـنـ تـقـسـيرـ هـذـهـ الـاـخـتـلـافـاتـ وـتـلـكـ الـتـيـ تـلـاحـظـ فـيـ الـفـعـالـيـةـ الـكـيـمـيـائـيـةـ لـلـأـلـكـارـيـنـاتـ الـمـتـرـاقـفـةـ إـذـاـ مـاـ قـورـنـتـ مـعـ الـدـيـيـنـاتـ غـيرـ الـمـتـرـاقـفـةـ ،ـ بـمـاـ يـسـمـيـ عـدـمـ تـوـضـعـ الـإـلـكـتروـنـاتـ  $\pi$ ـ أـوـ تـرـاقـقـهاـ ،ـ الشـكـلـ (ـ٣ـ - ٣ـ)ـ .ـ



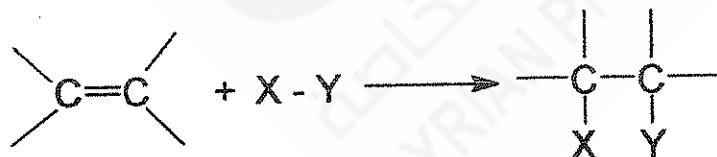
الـشـكـلـ (ـ٤ـ - ٣ـ)ـ الـمـدـارـاتـ التـرـابـطـيـةـ فـيـ الـبـوـتـاـيـيـنـ - ٣،١

تعرف الروابط الثنائية المتناوبة باسم الروابط المترافقه وتؤدي دوماً إلى تكوين مدارات جزيئية ممتدّة وغير متوضعة delocalized ، وتكون الإلكترونات  $\pi$  فيها حرّة الحركة على طول السلسلة المعنية غير المشبعة ، وتدعى الظاهرة ذاتها بالترافق . كلما ازداد عدد الروابط الثنائية المترافقه في السلسلة الكربونية ، ازداد توزّع أو عدم تجمع الإلكترونات  $\pi$  ، وازدادت في الوقت ذاته طاقة الترافق . وهذا نجد أن طاقة الترافق في الهكساتريين  $5,3,1 - 32,2$  جول مول<sup>-1</sup> ) أكبر منها في البوتاديين .

#### ٤ - ٦ . فعالية الألكنات

رأينا سابقاً كيف أن الرابطة الثنائية كربون - كربون تتكون من الرابطة القوية سيفما  $\sigma$  والرابطة  $\pi$  الضعيفة . تكون الكثافة الإلكترونية لهذه الرابطة الأخيرة موزعة فوق مستوى المستقيم الواصل بين النواتين وتحتها ، ولهذا تعد المدارات الجزيئية للروابط الثنائية كربون - كربون من المراكز الغنية نسبياً بـالإلكترونات التي يمكن أن تهاجمها الكواشف الإلكتروفيلية بسهولة .

تحدث تفاعلات هجوم الكواشف الإلكتروفيلية على الروابط المزدوجة بحيث تتضمن تحويل الرابطة  $\pi$  إلى رابطين جديدين  $\sigma$  ، و تدعى هذه التفاعلات بـتفاعلات الضم ، ويمكن تمثيلها بالمعادلة العامة التالية :



إن المجموعات والكواشف التي تبحث عن الإلكترونات (مجموعات إلكتروفilia أو حموض لويس) يمكنها أن تتضم إلى الرابطة  $\pi$  في الألكنات .

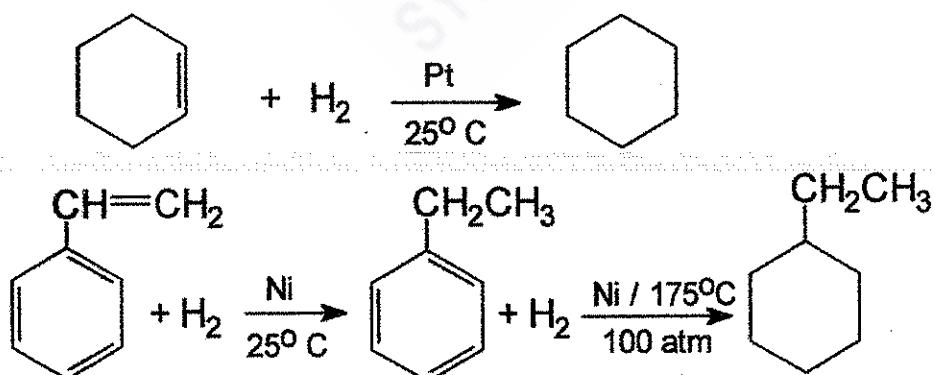
تعد هذه التفاعلات حجر الأساس في كيمياء هذه الطائفة من المركبات العضوية ، ويعد البروتون من أكثر الإلكتروفيلات الشائعة التي تظهر في

تقاعلات الضم الإلكتروفiliaية هذه ، لا تبدي الكواشف النكليوفيلية فعالية ملحوظة اتجاه الأوليفينات ، بينما تستطيع الجذور الحرة أن تتضم إلى كربون الرابطة الثانية .

### ٤ - ٦ - ١. هدرجة الألكنات (الهدرجة الحفزية )

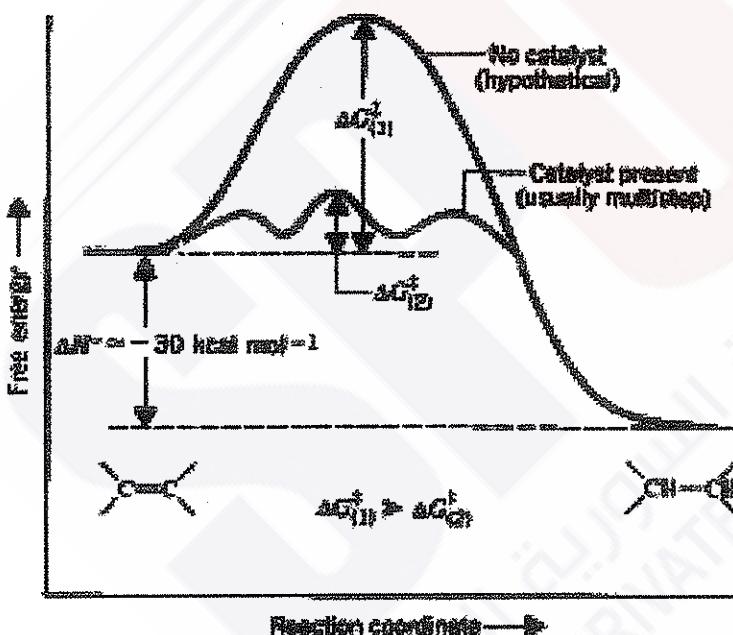
بعد هذا التفاعل في الحقيقة من التفاعلات المهمة جداً في الكيمياء العضوية ، وهو يتضمن انضمام الهيدروجين إلى الروابط الثانية كربون - كربون في الألكنات ، والذي يؤدي إلى تشكيل الألكان الموافق مع انتشار كمية من الحرارة ، ومع ذلك لا يحدث التفاعل إذا مزجنا الهيدروجين والألكن معاً ، ويعود السبب في ذلك إلى أن طاقة التشغيل لهذا التفاعل مرتفعة جداً ، وبإضافة معدن نبيل (حفاز) مثل البلاتين أو البالاديوم أو أحد أشكال النيكل المنشط (نيكل رينية ) إلى المواد المتفاعلة فإنه يلاحظ تحول هذه المواد إلى منتج التفاعل (الألكان الموافق ) . يعمل المعدن الحفاز هنا على تخفيض طاقة التشغيل للتفاعل الكلي كما هو مبين بالشكل (٤ - ٤). يسمى مثل هذا التفاعل بالهدرجة الحفزية (الواسطية ) .

لا تتأثر غالبية الزمر الوظيفية الأخرى بشروط الهرجة هذه ، ولهذا يمكن بسهولة تحويل غول غير مشبع أو سوى ذلك إلى المركبات المشبعة المقابلة . ومن الجدير بالذكر أن نشير هنا إلى أن الإلكترونات  $\pi$  في المركبات العطرية تقاوم شروط الهرجة أكثر من الروابط الثنائية البسيطة .

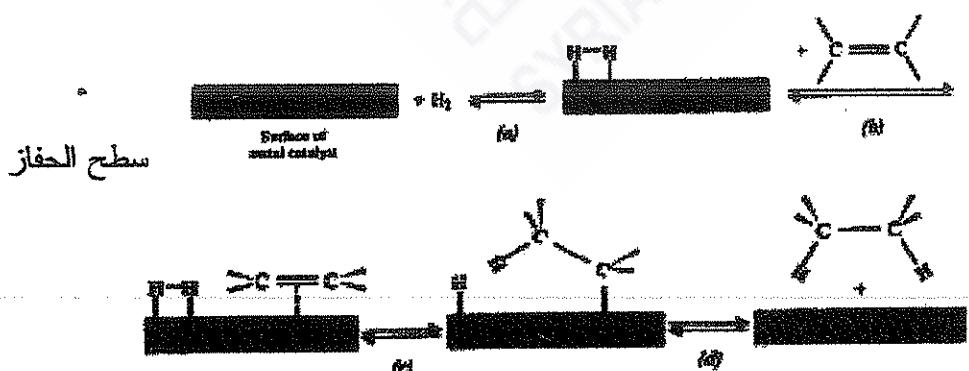


يكون الحفاز المستخدم البلاطين أو البالاديوم لإجراء تفاعل هدرجة الألكنات ، عند ضغط منخفض (١ - ٤ ضغط جوي ) وحرارة متوسطة ( ٠ - ١٠٠ °س ) ، ويمكن استخدام أحد أشكال النيكل المنشط ( النيكل رينية ) كحفاز لتفاعلاته الهدرجة تحت ضغط متوسط أو مرتفع .

يسهل الحفاز في مثل هذه التفاعلات إمكانية الالتقاء بين جزيئات الألكن وجزيئات الهيدروجين ، حيث يتم امتناع هذه الجزيئات على سطحه ( الشكل ٤ - ٥ ) ، فينتقل الهيدروجين بعد ذلك إلى ذرات الكربون غير المشبعة ، ثم يحدث ترحيل الألكان المتشكل عن سطح المعدن مباشرة .



الشكل ( ٤ - ٤ ) منحنى الطاقة لتفاعل هدرجة الألكنات

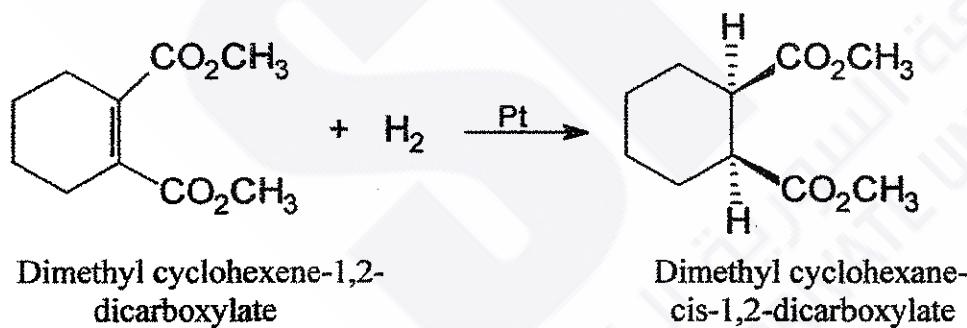


الشكل ( ٤ - ٥ ) ضم الهيدروجين في تفاعل الهدرجة الحفزية للألكنات

إن حقيقة حدوث تفاعل الهرجة على سطح حبيبات المعدن الحفاز تسمح لنا باستنتاج نقطتين مهمتين تؤيدان النتائج التجريبية المختلفة .

كلما كان عدد المجموعات المرتبطة بذرتي كربون الرابطة الثنائية أقل كان امتياز الألكن على سطح المعدن أسهل ، وتكون وبالتالي سرعة تفاعل الهرجة أعلى ، هذا وتلاحظ النتيجة ذاتها في سرعة التفاعل كلما كانت المجموعات صغيرة الحجم نسبياً . أي تتفاوت سرعة هرجة الألkanات حفزيًا في الاتجاه التالي : الإيثان < رابطة ثنائية أحادية التبادل < رابطة ثنائية ثنائية التبادل < رابطة ثنائية ثلاثة التبادل < رابطة ثنائية متبدلة كلباً . يمكن في بعض الأحيان إنجاز الهرجة الانتقامية لرابطة ثنائية واحدة في وجود روابط ثنائية أخرى .

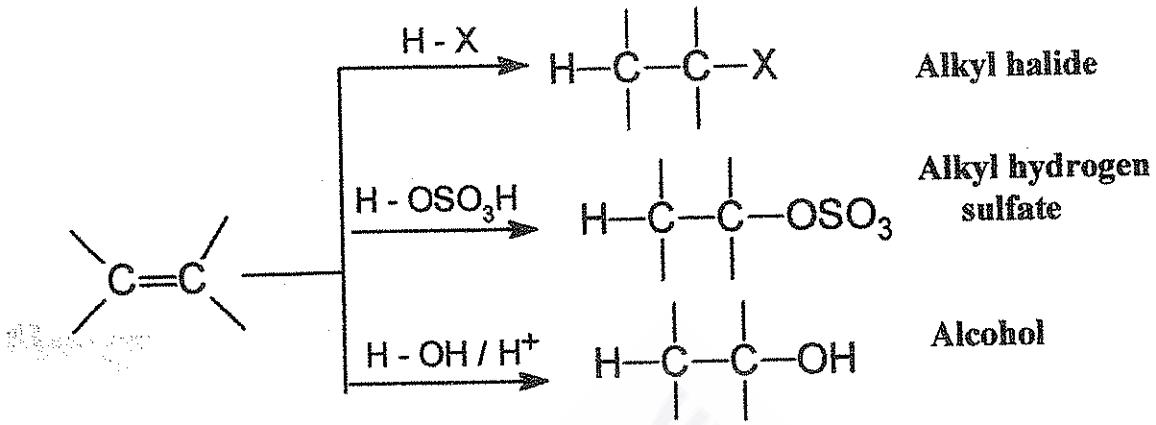
ترتبط ذرتا الهيدروجين بالألكن في جهة واحدة من الرابطة ، كما يوضح الشكل ( ٤ - ٥ ) ولهذا يسمى التفاعل بتفاعل الضم المقرن ( أو التفاعل المسابير ) .



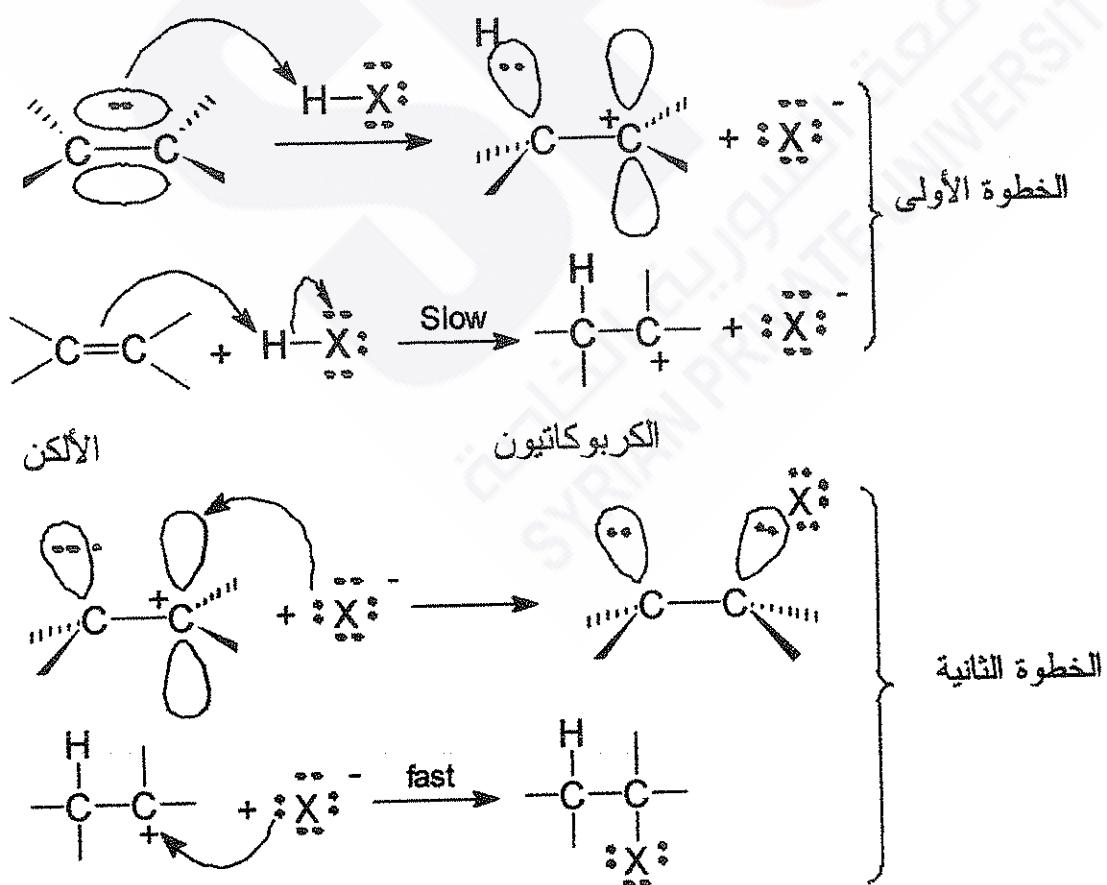
#### ٤ - ٦ - ٣ . تفاعلات الضم الإلكتروفيلية

تعد الحموض من الشكل H-Z من الكواشف الإلكتروفيلية النموذجية التي تتضم إلى الألkanات ..

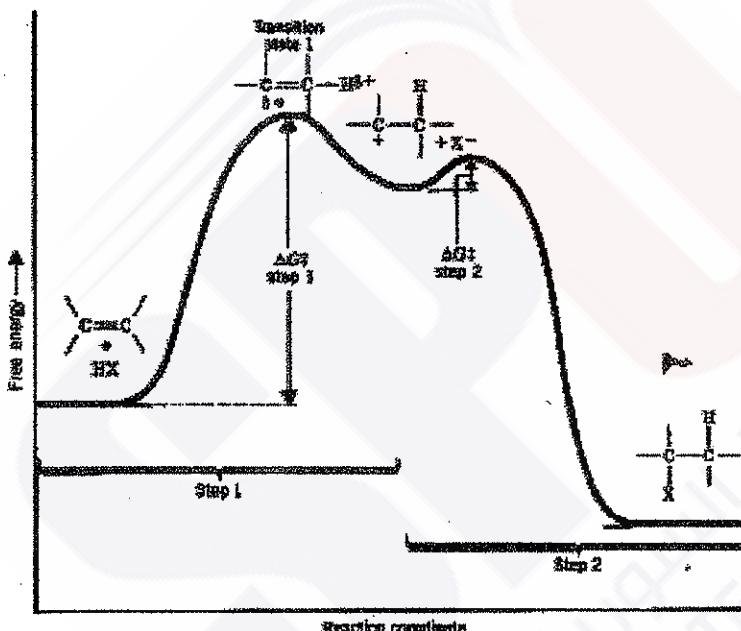
يتفاعل كل من حمض الكبريت  $\text{H}-\text{OSO}_3\text{H}$  والحموض الهالوجينية  $\text{H}-\text{Cl}$  ،  $\text{H}-\text{I}$  ،  $\text{H}-\text{Br}$  وثلاثي فلور حمض الخل  $\text{CF}_3\text{COOH}$  بسهولة مع الألkanات ، وأما الحموض الأضعف مثل الماء  $\text{H}-\text{OH}$  وحمض الخل  $\text{CH}_3\text{COO}-\text{H}$  فإنها تحتاج إلى وجود حمض قوي كحفاز حتى تتفاعل



لأخذ تفاعل ضم الحموض الهايوجينية  $HX$  إلى الألكنات لتوضيح آلية التفاعلات السابقة والتي تتتألف من خطوتين : تتضمن الخطوة الأولى إضافة البروتون (الإلكتروفيل) إلى الرابطة المضاعفة الغنية بالكتافة الإلكترونية (هذه الخطوة بطيئة وتعتبر الخطوة المحددة لسرعة التفاعل) ويشكل بنهاية ذلك الكربوكاتيون المقابل وهو يمثل كاشفاً للكتروفيلي أيضاً ، يلي ذلك ارتباط هذا الكاشف (الكربوكاتيون) بالشاردة  $X^-$  (النوكليوفيل) بخطوة سريعة .



ليس من الصعب توضيح السبب الذي يجعل الخطوة الأولى خطوة بطيئة في هذا التفاعل ، فالكربوكاتيونات ( وخاصة تلك الألكيلية البسيطة ) وحدات فعالة جداً ، ومن الطبيعي أن تكون المرحلة التي تتضمن شكل مثل هذه المركبات الوسطية ذات الطاقة العالية نسبياً ، مرحلة ماصة للحرارة مصحوبة بطاقة تشغيل عالمة ، تفاعل بطيء الشكل ( ٤ - ٦ ) . أما مرحلة تفاعل الكربوكاتيون مع النكليوفيل التي تؤدي إلى تشكيل ناتج التفاعل النهائي فهي مرحلة ناشرة للحرارة مصحوبة بطاقة تشغيل منخفضة نسبياً ، تفاعل سريع .

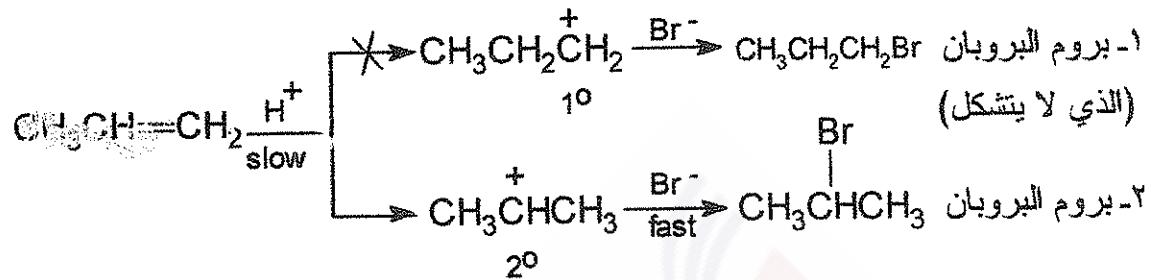


الشكل ( ٤ - ٦ ) آلية ضم  $\text{HX}$  إلى الألكنات

تنوافق آلية التفاعل المقترحة هذه تماماً مع ضرورة وجود حمض قوي في وسط التفاعل حتى يسبب انتقال البروتون إلى أحد مركزي الرابطة الثنائية . إذا حدث بعد ذلك وكان وسط التفاعل يحوي عدة مجموعات نكليوفيلية أخرى فستحدث منافسة فيما بينها للانضمام إلى الكربوكاتيون المتشكل . إذا أضفنا  $\text{H-Cl}$  إلى محلول لأنـون ما في حمض الخل ، فإن ناتج التفاعل يتكون من مزيج من كلور الألكيل وخلات الألكيل .

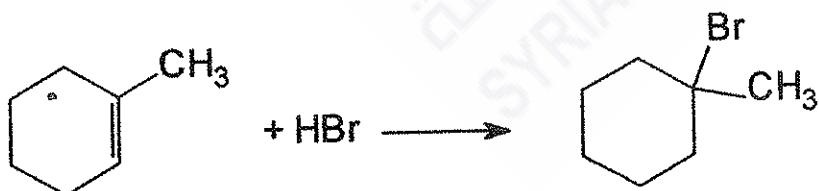
من الطبيعي أن تحدث برتبة الألكنات غير المتاظرة بحيث تؤدي إلى تشكيل

الكريبوكانيون الأكثر ثباتية ( $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$  ، الفقرة ١ - ١٧ - ١) . وفي هذه الحالة تكون الشحنة الموجبة على الكربون المرتبط بالمجموعات الألكيلية (الأكثر تبادلاً) .



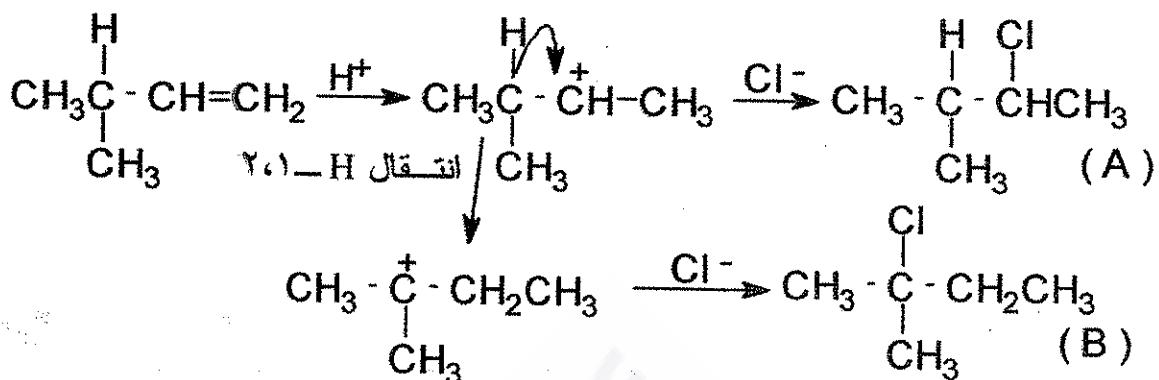
بعدها يرتبط الكريبوكانيون الناتج بالنوكليوفيل الموجود في الوسط ( وهو في هذه الحالة  $\text{Br}^-$  ) ، فيعطي ناتج التفاعل النهائي وهو ٢ - بروم البروبان .

تعرف هذه القاعدة العامة بقاعدة ماركوفنکوف ، ولقد وضعت تجريبياً من قبل العالم الروسي ماركوفنکوف قبل نطور الأفكار الخاصة بآلية التفاعل والتي وضحت تماماً هذه القاعدة بعد ذلك ، وهي تقول إن تفاعل ضم حمض ما  $\text{H-X}$  إلى رابطة ثنائية كربون - كربون غير متاظرة يتم بالشكل الذي يرتبط فيه هيدروجين الحمض بكرbon الرابطة الثنائية المرتبطة بالعدد الأكثر من ذرات الهيدروجين .



١ - بروم - ١ - ميتيل حلقي الهكسان

تؤدي إضافة حمض إلى بعض الألكنات إلى تشكيل مزيج من النواتج ، على الرغم من أنه ينبغي تشكيل ناتج واحد في ضوء المعلومات التي ذكرت .



(A) ٢ - كلور - ٣ - ميتيل البوتان ، (B) ٢ - كلور - ٢ - ميتيل البوتان

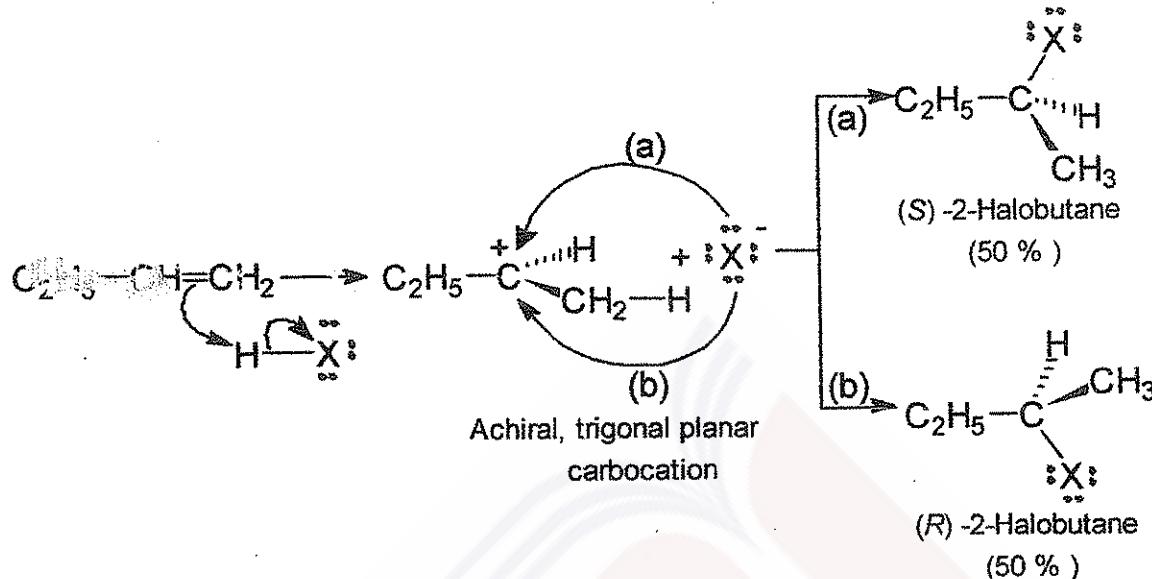
يعود السبب في ذلك إلى أن الكربوكاتيون المتشكل أولاً في هذه الحالة يخضع إلى عملية إعادة ترتيب بحيث يتحول إلى كربوكاتيون أكثر ثباتية ( انتقال هيدروجين - ٢ ) .

من الجدير ذكره أن الخطوة الأولى من تفاعل الضم القطبية تنتهي بتشكيل الكربوكاتيون ، وتكون هذه الشاردة الكربونية مستوية من الشكل  $\text{SP}^2$  ، ولذا تتوضع المجموعات الثلاث في الفراغ حول الذرة المركزية ( الحاملة للشحنة الموجبة ) بحيث تكون الزوايا فيما بينها متساوية (  $120^\circ$  ) فتحتوي الشاردة الكربونية الموجبة إذن مستوى تمازج ، وبالتالي يستطيع النكليوفيل المهاجم في الخطوة الثانية أن يقترب من الكربوكاتيون من جهتي المستوى الذي يحويه وبالاحتمال نفسه ، أي أن ناتج الضم يكون عبارة عن خليط راسيمي ( في حالة النواتج التي تحوي ذرة كربون لامتناظرة ) ، فمثلاً عند إضافة  $\text{HX}$  إلى البوتان - ١ يتشكل ٢ - هالو البوتان :



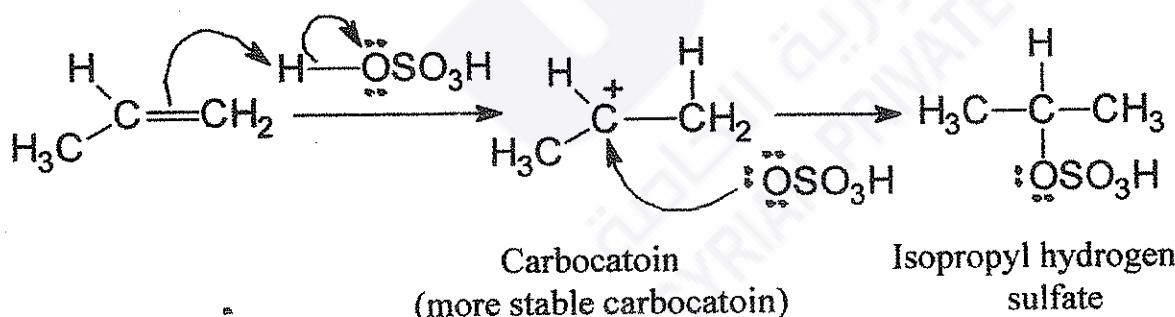
من الملاحظ أن ناتج التفاعل السابق ( ٢ - هالو البوتان ) يملك ذرة كربون غير متناظرة ، رغم ذلك هذا الناتج لا يحرف الضوء المستقطب ، لأنه عبارة

عن خليط راسيمي ويتشكل وفق الآلية التالية :

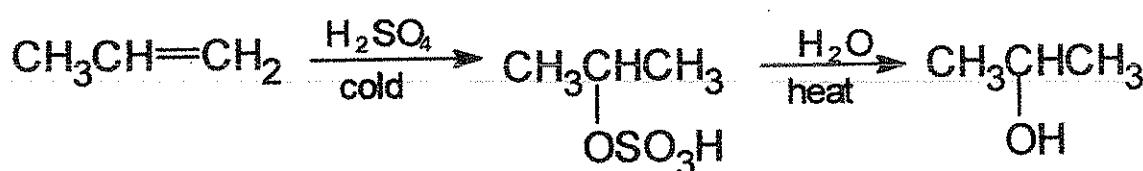


يعد تفاعل الإماهة (ضم الماء) بوجود حمض كحفاز من أهم التفاعلات السابقة من وجهة النظر الصناعية ، حيث يمكن إماهة الألكنات النشطة بسهولة، إذا ما عولجت بمحلول مخفف من حمض الكبريت أو حمض الفوسفور ، أما بالنسبة للألكنات الأقل فعالية فإن تفاعل الإماهة يحتاج إلى حمض مركز .

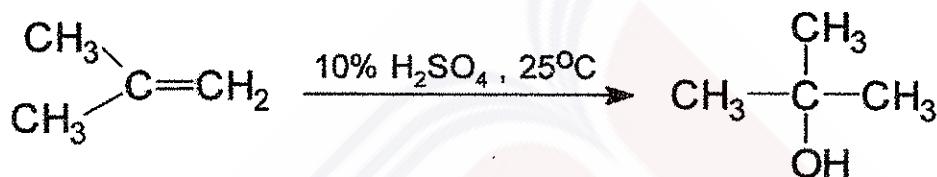
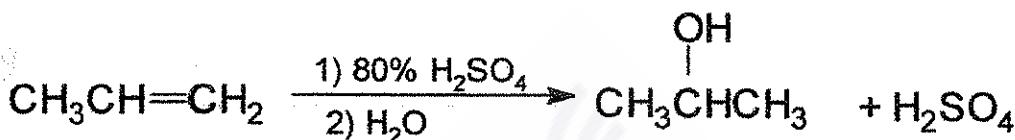
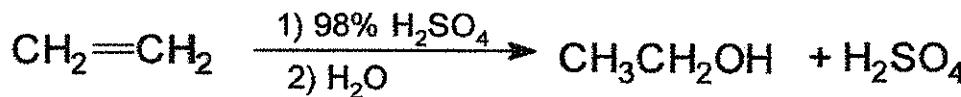
- يمزج الألكن مع حمض الكبريت المركز ، فتشكل كبريتات الألكيل الهيدروجينية .



- يحلمه ناتج الضم بسهولة بالماء عند حرارة مرتفعة نسبياً .



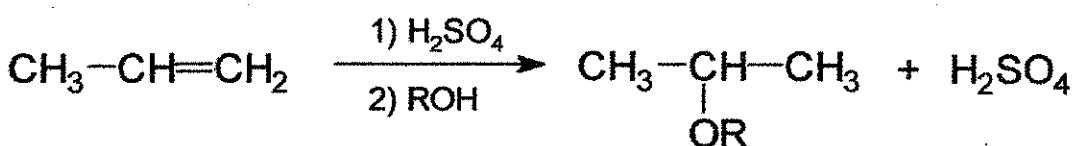
يحضر صناعياً كل من الإيتانول والبروبانول-٢ و ٢- ميتييل البروبانول - ٢ بهذه الطريقة وذلك باستخدام الألكن المناسب .



من الملاحظ أن الخطوة التفاعلية الأهم في هذا التفاعل تتضمن انتقال البروتون إلى الألكن ، بحيث يؤدي إلى تشكيل الكربوكاتيون الأكثر ثباتية . من المعروف أن الثباتية النسبية للشوارد الكربونية الموجبة تتدرج وفق الترتيب :  $(1^\circ > 2^\circ > 3^\circ)$  . لذا تختلف فعالية الألكنات المختلفة تجاه تجاه الكواشف الإلكترونيفيلة ، حيث إن هذه الفعالية تعكس حتماً الثباتية النسبية للمركيبات الوسطية للتفاعل ( الكربوكاتيونات ) .

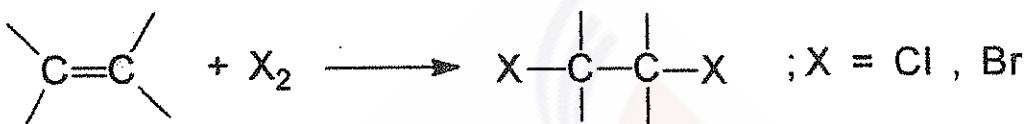


يقود التفاعل السابق إذا ما تم بحضور الأغوال  $\text{ROH}$  عوضاً عن الماء إلى تشكيل الایتيرات الموافقة :



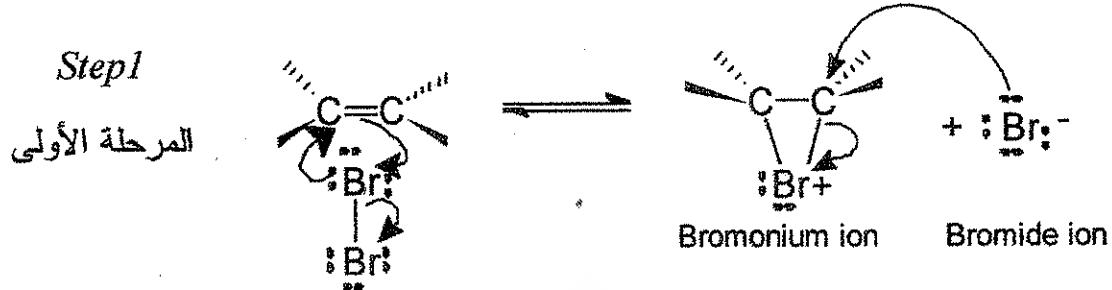
### ٤ - ٦ - ٣ . ضم الهايوجينات

تفاعل الهايوجينات ( الكلور والبروم ) مع الألكنات بسهولة ، فتشكل المشتقات ثنائية الهايوجين - ٢،١ ، وينجز التفاعل في معظم الأحيان بمزج المتفاعلات في مذيب خامل مثل رباعي كلور الكربون أو الایتر .

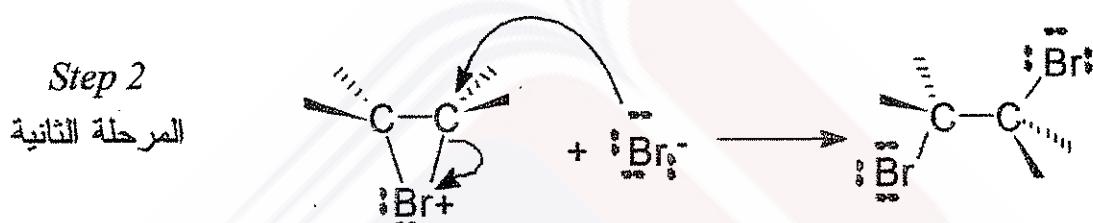


يستخدم تفاعل ضم البروم إلى الألكنات كثيراً للكشف عن وجود الرابطة الثنائية كربون - كربون في المركبات العضوية ، فإذا أضيف محلول البروم في رباعي كلور الكربون إلى المركب العضوي فإن لون هذا محلول يزول مباشرة إذا ما كان المركب المدروس يحوي روابط غير مشبعة . يحصل تفاعل الضم هذا بسهولة عند درجة حرارة الغرفة عبر آلية قطبية ، ولا يتفاعل اليود عادة مع الألكنات بهذه الطريقة .

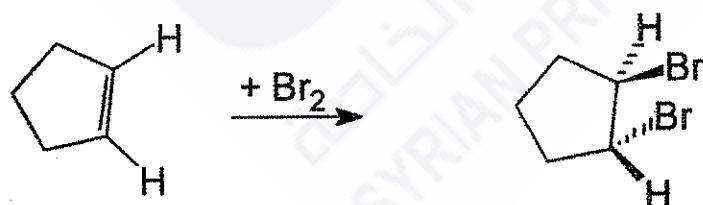
يستطيع جزء البروم أن يقوم بتفاعل ضم قطبي إلى الرابطة الثنائية ، حيث تستقطب الرابطة المشتركة بين ذرتى جزء البروم بسبب التأثيرات المتبادلة بينها وبين إلكترونات الرابطة الثنائية ، ويحدث هجوم إلكتروفيلي من البروم على الرابطة الثنائية كربون - كربون ( من الممكن اعتبار هذه الخطوة أيضاً وكأنها ازاحة نكليوفيلية من الرابطة  $\pi$  على الهايوجين وأن الشاردة X هي المجموعة الراهلة ) ، فيسبب ذلك فصماً غير متجانس للرابطة بروم - بروم ولإلكترونات الرابطة  $\pi$  ، حيث يتشكل عن هذه الخطوة التفاعلية شاردة البرومونيوم الحلقة وشريبة البروم  $\text{Br}^-$  ( الخطوة الأولى من تفاعل ضم الهايوجين إلى الألكنات :



والخطوة الثانية من هذا التفاعل تتضمن هجوم النكليوفيل  $\text{Br}^-$  على شاردة البرومونيوم وارتباطه بها ، فيؤدي هذا إلى تشكيل ناتج التفاعل النهائي .



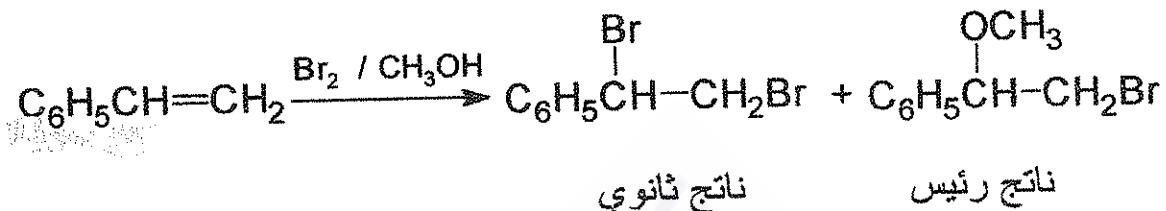
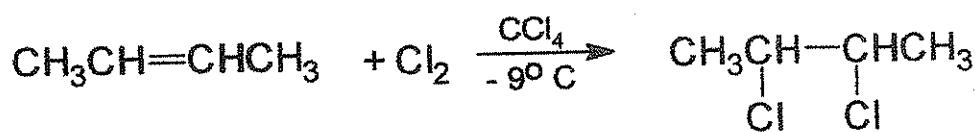
من الواضح أن الشاردة  $\text{Br}^-$  ( وهي النكليوفيل الجاهز في وسط التفاعل ) لا تستطيع الاقتراب من البرومونيوم لتشكل الناتج إلا من الجهة المعاكسة لذرة البروم الأولى . تتطلب هذه الآلية إذن أن يكون ناتج تفاعل ضم من التشكيل المفروق *trans* ( تفاعل ضم مضاد *anti* ) ، وهذا ما يحدث عملياً ، فجميع نواتج ضم البروم إلى الألكنات تكون من التشكيل المفروق حينما تكون الكيمياء الفراغية ذات تأثير في هذه المنتجات .



مفروق - $\text{C}_5\text{H}_6 + \text{Br}_2 \rightarrow$  مفروق - $\text{C}_5\text{H}_4\text{Br}_2$

عندما يتم الضم هذا في مذيب حامل مثل  $\text{CCl}_4$  ، تكون الشاردة  $\text{X}^-$  هي النكليوفيل الوحيد الموجود في الوسط ، وأما في المذيبات الهيدروكسيلية ( الأغوال مثلاً ) – وهي نكليوفيلات طبعاً – فهناك تناقض بين أكثر من

نکلیوفیل خلال الخطوة الثانية من التفاعل :



#### ٤ - ٦ - ٤ . تفاعلات ضم الجنور الحرة

يضاف بروم الهيدروجين  $\text{H}-\text{Br}$  في وسط قطبي بغياب فوق الأكسيد، إلى البروبيلن ببطء فيعطي ٢- بروم البروبان ، تتفق هذه النتيجة تماماً مع الآية القطبية ومع قاعدة مارکوفنکوف .



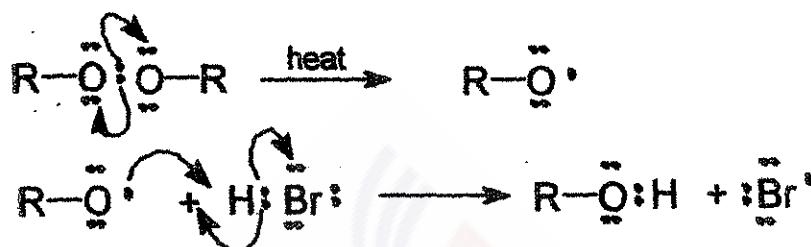
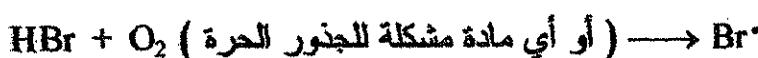
إذا ما وجد في وسط التفاعل أحد فوق الأكسيد أو الهواء أو أي مادة تعطي جنوراً حرة ، فإن تفاعل الضم يحدث بسرعة ولكنه في هذه الحالة يشكل ١- بروم البروبان . يحدث الضم في الحالة الأخيرة كما هو واضح بصورة معاكسة تماماً لذلك التي رأيناها في تفاعل الضم الإلکتروفيلي .



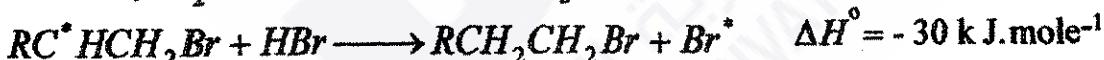
تشكل الجنور الحرة خلال مراحل تفاعل ضم بروم الهيدروجين ( ولكن ليس مع  $\text{HCl}$  أو  $\text{HI}$  ) إلى الألكنات حينما ينجز هذا التفاعل في الشروط المناسبة لتوليد هذه الجنور . يصنف هذا التفاعل إن ضمن التفاعلات الجذرية السلسلية ( الفقرة ٢-٦-١-٢ ) التي تتم عبر ثلاث مراحل :

(١) يتشكل الجذر الحر في مرحلة المبادرة ، وهو في هذه الحالة ذرة بروم ،

نتيجة لقصم الرابطة H-Br فصماً متجانساً.



(٢) تعد مرحلة الانتشار في التفاعلات الجذرية السلسلية من أهم مراحل هذه التفاعلات لأنها تؤدي إلى تشكيل الناتج النهائي ، وهي تتضمن ضم ذرة البروم إلى الرابطة الثانية ، فيؤدي ذلك إلى تشكيل جذر كربوني يتفاعل مع جزيء آخر من بروم الهيدروجين ، مشكلاً الناتج (  $RCH_2CH_2Br$  ) ومولداً جذراً بروم آخر يستطيع أن يتبع التفاعل . إذا كانت خطوات مرحلة الانتشار سريعة فإنها تحتاج إلى عدد قليل من جذور البروم لانتاج عدد كبير من جزيئات الناتج، وهذه هي الحال في تفاعل ضم بروم الهيدروجين إلى الألكنات، حيث تلزم آثار من فوق الأكسيد لإنجاز توليد جذور البروم .

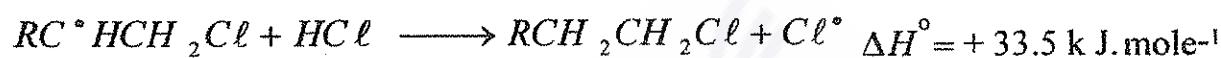
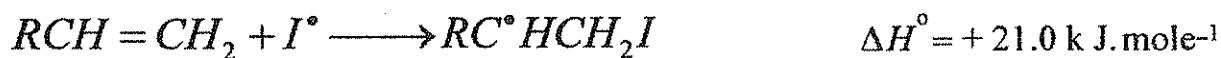


(٣) يتوقف التفاعل في مرحلة نهاية ( حين لا يبقى في وسط التفاعل آلية مادة يمكنها أن تعطي جذوراً حرة ) عندما تتفاعل الجذور الحرة المتبقية بعضها مع بعض .

من الواضح أن تفاعل ضم H-Br عبر آلية الجنور الحرة يعطي منتجات لا تنقق وقاعدة ماركوفنوكوف ، لأن إضافة ذرة البروم في مرحلة الانتشار ينبغي أن تتم بحيث تشكل جذراً حراً أكثر تبادلاً ، وهو الجذر الحر الأكثر ثباتية ( ثانية ) الجنور الحرة الأكيلية تتناقص من الثالثية إلى الثانية فالأولية .



من المفيد مقارنة قيمة  $\Delta H^\circ$  لكل من خطوتى مرحلة الانتشار في هذا التفاعل مع ما يقابلها فيما لو كان التفاعل مع  $HCl$  أو  $HI$ .



توضح هذه النتائج أن الرابطة C-I ضعيفة جداً وأن الرابطة H-Cl قوية جداً مما يؤدي لأن تكون الخطوات المقابلة ماصة للحرارة . لا تسير التفاعلات الجذرية السلسلية بشكل جيد إلا إذا كانت خطوتنا مرحلة الانتشار ناشرتين للحرارة ، حيث إن الخطوة الماصة للحرارة تكون - عادة - بطيئة وعكوسه مما يقطع التفاعل السلسلى ويوقفه .

تشترى بعض المركبات مع H-Br في تفاعلات الضم عبر الجذور الحرة إلى الرابطة  $\pi$  كربون - كربون في شروط تفاعلية مناسبة .



الأوكتن - 1    رباعي كلور الثونان - ٣،١،١،١



الأوكتن - 1    رباعي بروم الثونان - ٣،١،١،١

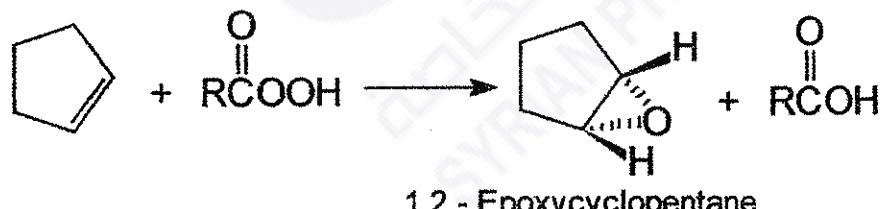
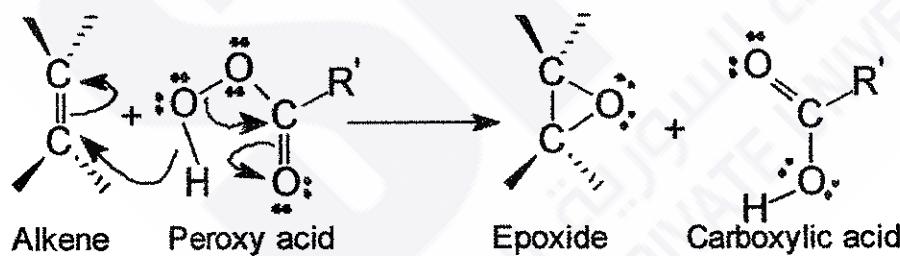
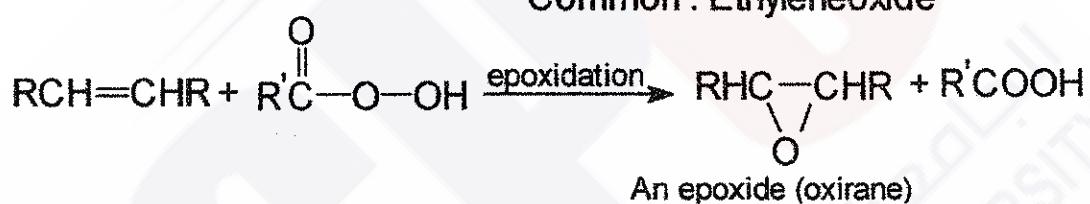
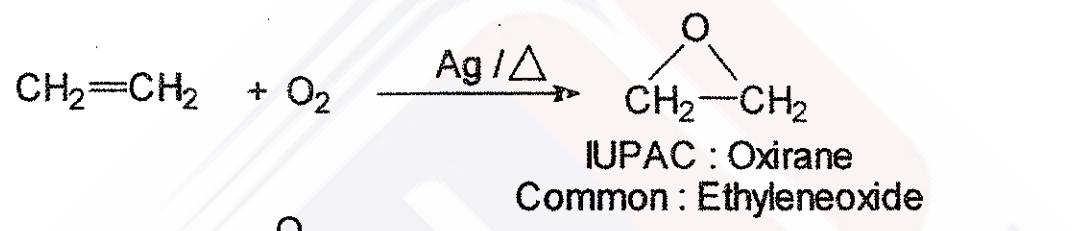
#### ٤ - ٧ - ٥ . أكسدة الألكنات

تتأثر الرابطة الثنائية في الألكنات بالعوامل المؤكسدة بشكل يميزها عن الرابطة الأحادية C-C التي تبدي مقاومة عالية لهذه المؤكسدات .

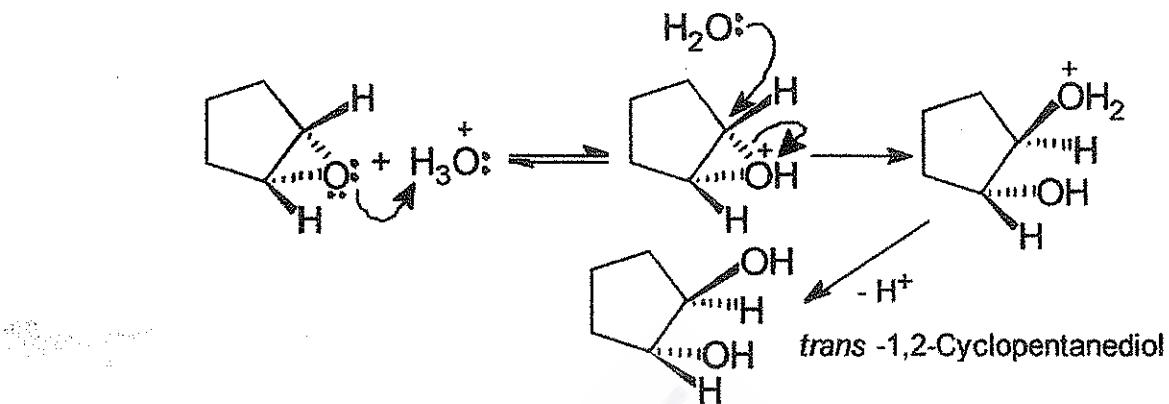
إن النتيجة النهائية لتفاعل أكسدة الأوليفينات هي الحصول على مركبات تملك أكسجينًا مرتبطاً بذرتي كربون الرابطة المضاعفة ، ويتم تفاعل الأكسدة هذا

باستخدام أنماط مختلفة من الكواشف المؤكسدة . يعتمد اختيار الكاشف المؤكسد على طبيعة المركب الناتج المطلوب ، فعند معالجة أوليفين بواسطة فوق حمض عضوي نلاحظ انفصال الرابطة  $\pi$  وتشكيل حلقة إيتيرية ثلاثة الرؤوس ، ويدعى الناتج أيبوكسيد ( أو أكسيران ) .

يعد كل من فوق حمض البنزوئيك (  $C_6H_5COOOH$  ) وفوق حمض الفنيليك (  $O-HO_2C-C_6H_4CO_3H$  ) الجيدة المستخدمة لهذا الهدف ، بالرغم من أن أكسيد الإيثلن يحضر صناعياً بالأكسدة الوساطية للإيثلن .

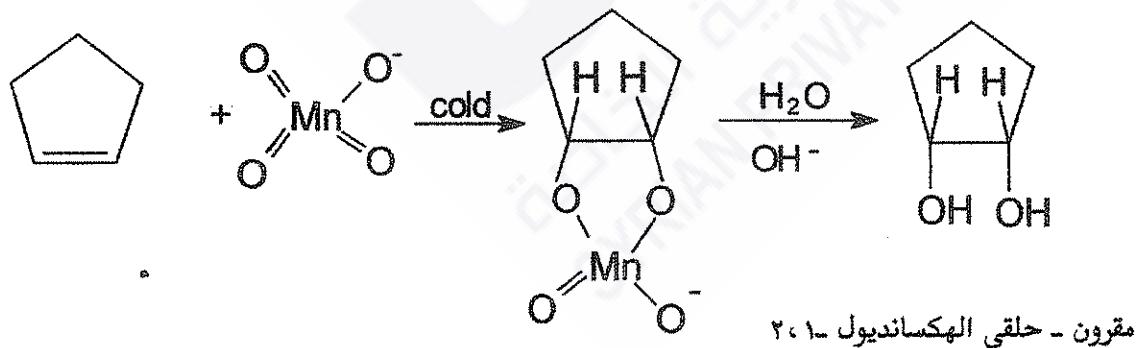
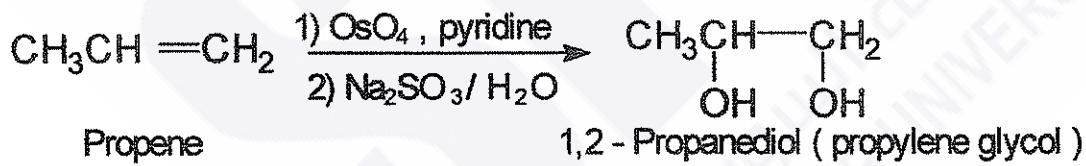
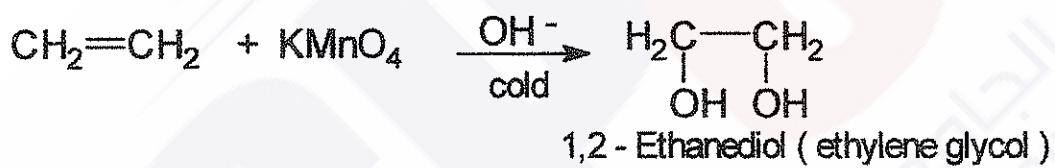


لا يقاوم الأيبوكسيد المتشكل في بعض الأحيان شروط التفاعل المطبقة أو الحمض العضوي المستخدم . ولهذا نجد أن الحلقة قد تتفتح ، وبؤدي ذلك إلى تشكيل مركب يحوي زمرة أستيرية وزمرة هيدروكسيلية ، ويعطي تفاعل حلمة هذا الناتج ديو - ٢،١ .



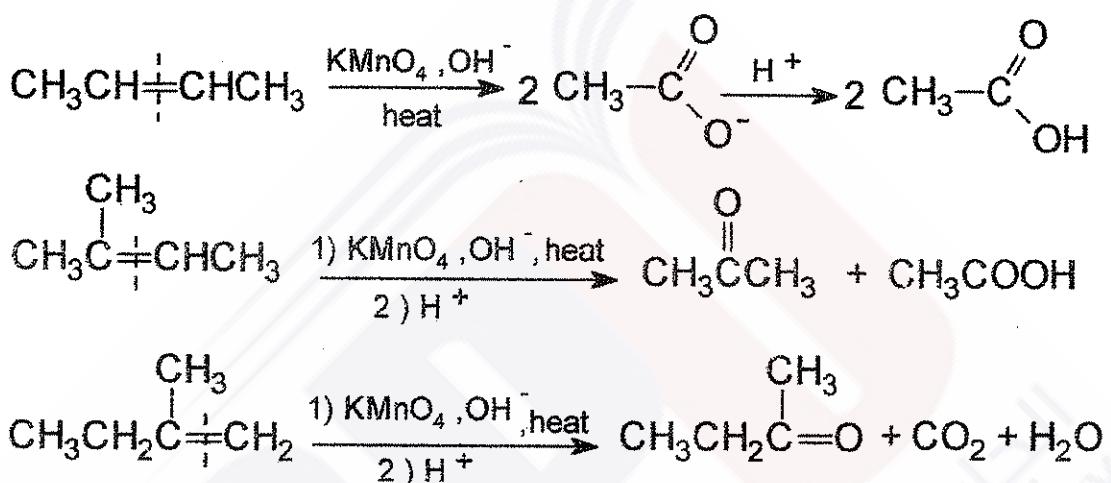
### مفرق حلقي البتانديول - ٢٦١

يمكن أكسدة الألكنات بواسطة محلول مخفف ومعتدل من فوق منغفات البوتاسيوم أو بواسطة رباعي أكسيد الاوسميوم  $\text{OsO}_4$  ( كاشف سام ومكلف كثيراً ) ، وتكون نواتج الأكسدة في هذه الحالة عبارة عن مركبات تحوي جزيئاتها زمرة هيدروكسيل ولكنها في الوضع المفروض .

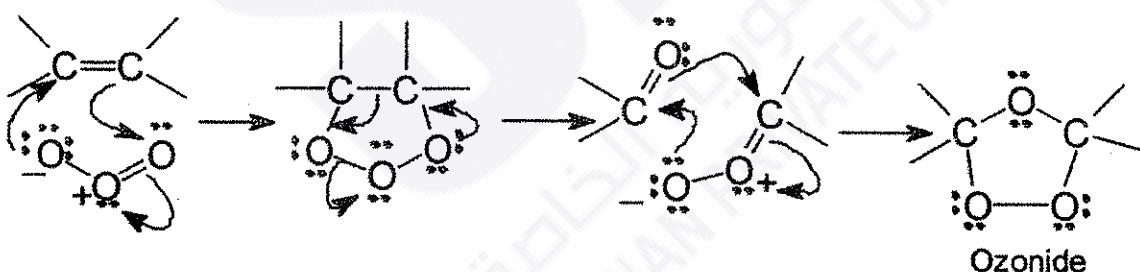


يسخدم تفاعل الأكسدة بواسطة فوق منغفات البوتاسيوم أحياناً لإثبات أو نفي وجود الرابطة الأوليفينية في الفحم الهيدروجيني المتفاعل ، حيث يرجع فوق منغفات البوتاسيوم ( ذي اللون الأرجواني ) إلى ثالثي أكسيد المنغنيز ( ذي اللون البنبي ) ، ولا تتأكسد الفحوم الهيدروجينية المشبعة إطلاقاً في هذه الشروط .

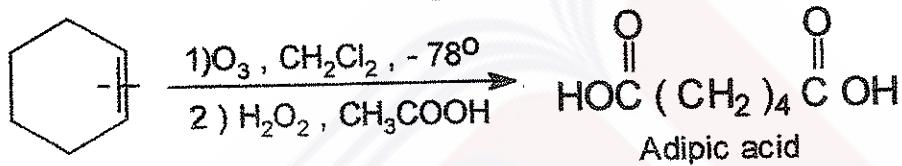
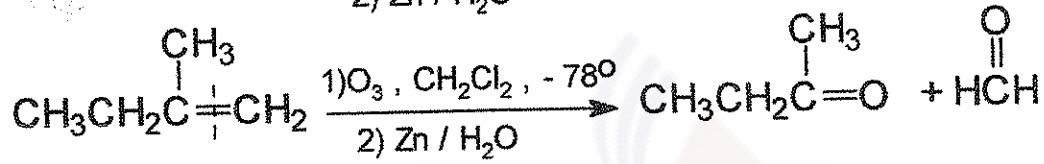
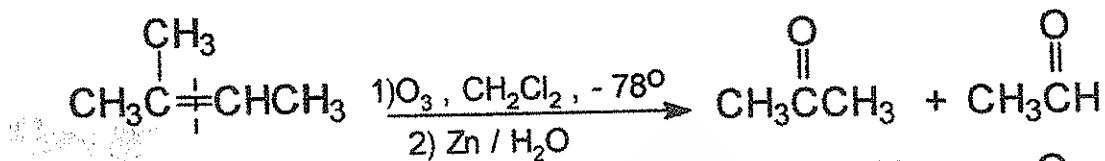
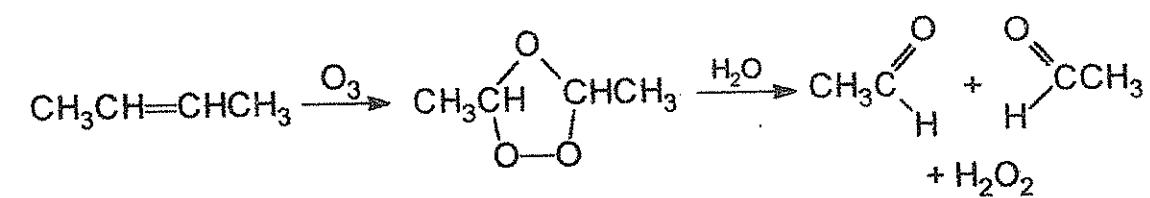
تتأكسد الديولات - ٢،١ بسهولة بواسطة محلول برمغنتات البوتاسيوم ، فتحول إلى الكيتونات أو الحموض الكربوكسيلي المواتقة ، أي تتأكسد الرابطة الثانية نهائياً يوجد مطحول مركز من فوق منغنتات البوتاسيوم أو عند درجة عالية من الحرارة ، وتشكل الكيتونات والحموض الكربوكسيلي المواتقة ، وينطلق  $\text{CO}_2$  من وسط التفاعل حينما تكون الرابطة الثانية في طرف السلسلة الكربونية ، وهكذا يفيد هذا التفاعل في تحديد مكان الرابطة الثانية في الأوليفين المتفاعل .



تفاعل الألكنات مع الأوزون  $\text{O}_3$  عند درجة منخفضة من الحرارة ،  $-80^\circ\text{S}$  فتفصل الرابطة الثانية نهائياً ، ويتحول الأوليفين إلى الأوزونيد المقابل .

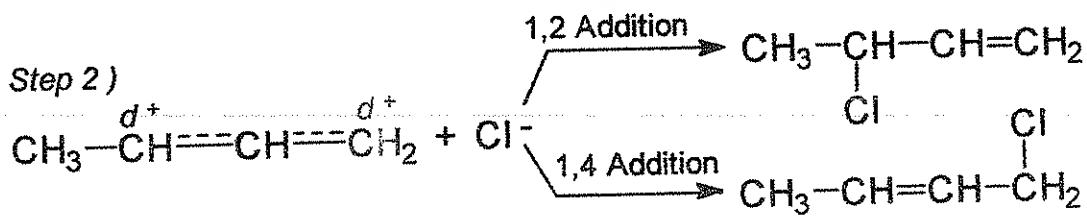
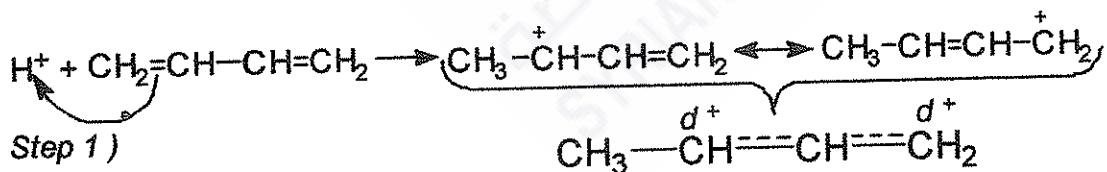


تصف الأوزونيدات بأنها مركبات غير ثابتة ، سرعان ما تتفكك بصورة انفجارية ، ولذلك لا تفصل هذه المركبات عادة ، بل تُحطَّم مباشرة في وسط التفاعل بواسطة كاشف مرجع (  $\text{NaBH}_4$  ) أو  $\text{Zn}/\text{H}_2\text{O}$  مع وسیط معدني أو لتشكيل الألدهيدات المواتقة : أو في شروط مؤكسدة ( الماء الأكسجيني في حمض الخل ) لتشكيل الحموض الكربوكسيلية .



#### ٤ - ٧ . تفاعلات الضم إلى الديينات المترافقية

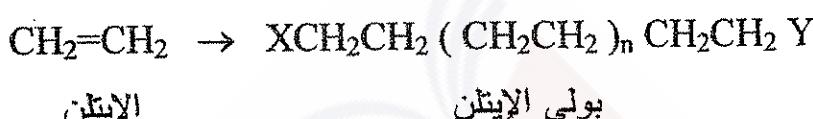
تدخل الديينات المعزولة في جميع تفاعلات الضم التي تلاحظ مع الألكنات العادية ، مثل تفاعلات الهدرجة وتفاعلات الضم الإلكتروفيلية والجذور الحرة ، ولكن الديينات المترافقية تسلك سلوكاً مختلفاً في هذه التفاعلات وذلك بسبب طبيعة التوافق في الكثافات الإلكترونية  $\pi$  بين الرابطين المتضاعفين، فعند تفاعل البوتadiين - ١، ٣ مع كلور الهيدروجين، يلاحظ تشكيل كل من ناتجي الضم - ٤، ١ - ٢، ١. وتعتمد نسبة كل من الناتجين على المذيب ودرجة الحرارة و زمن التفاعل .



## ٤ - ٨ . بلمرة ( تماثر ) الألكنات

تعد البوليميرات polymers ( المتماثرات ) من المنتجات المهمة في الصناعة الكيميائية العضوية ، وهي عبارة عن مركبات ذات كتل جزيئية مرتفعة مؤلفة من وحدات بنائية متكررة ، يدعى كل منها أحادي حد ( Monomer ) .

يتبلمر الإيتلن في شروط تفاعلية خاصة مشكلاً البولي الإيتلن .

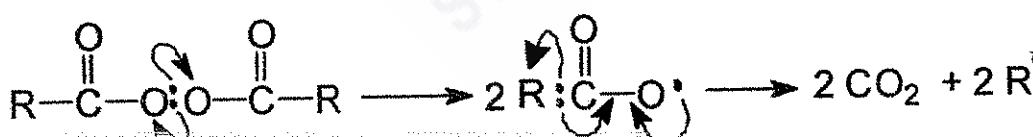


ويتكون بولي البروبيلن أيضاً من تفاعل بلمرة البروبيلن ، وهو يتألف من هيدروكربون ذي سلسلة طويلة مكونة من تتبع المجموعة  $\text{---CH}_2-\overset{\text{---CH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{---}$

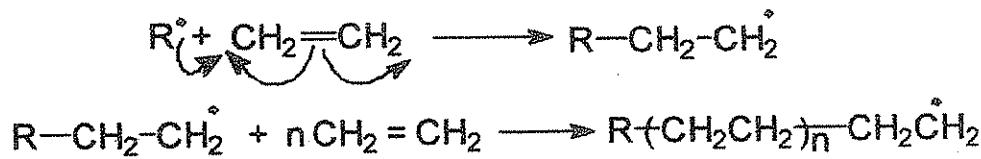
من الممكن أن تكون المركبات الوسطية لتفاعل البلمرة عبارة عن كربوكاتيونات ( بلمرة كاتيونية ) أو جذور حرة ( بلمرة جذرية ) أو كاربانيونات ( بلمرة أنيونية ) .

غير أن البلمرة الكاتيونية في معظم الأحيان لا تكون ممكناً عملياً من أجل تحضير البوليميرات ذات الأهمية، بل تؤدي إلى تشكيل ثنائي الحد أو ثلاثي الحد.

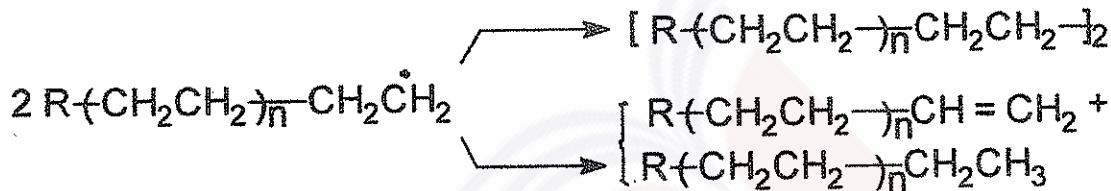
يتم تفاعل البلمرة الجذرية باستخدام كمية صغيرة من أحد المركبات الفوق أكسيد العضوية أو اللاعضوية أو أحد مركبات الأزرو أو أي مادة تستطيع أن تنتج جذوراً حرة ( عند تسخينها ) وتدعى هذه الخطوة بمرحلة المبادرة .



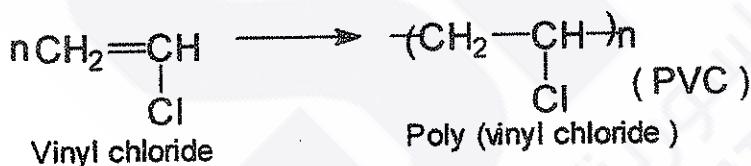
تهاجم الجذور الحرة الرابطة  $\pi$  في الأوليفين مما يؤدي إلى نمو السلسلة البولimerية تدريجياً حتى تصبح ذات كتلة جزيئية مناسبة ( مرحلة الانتشار ) فمثلاً مع الإيتلن :



يستمر التفاعل حتى مرحلة النهاية مرحلة توقف التفاعل ( انقطاع السلسلة )  
بواسطة الاتحاد بين سلسلتين أو بواسطة انتقال ذرة هيدروجين من سلسلة إلى أخرى ( أو يتم إيقاف التفاعل عند الرغبة وذلك بقتل الجذور الفعالة )



يعد البوليمر الناتج عن بلمرة كلور الفينيل  $CH_2=CHCl$  والتي تحدث بالآلية الجذور الحرارة من البوليمرات الهامة والتي تصنع باستحلاب ملح لاعضوي  $K_2S_2O_8$  كمبادر للتفاعل . يمكن أن تصل الكثافة الجزيئية للبوليمر الناتج حتى ١,٥ مليون . ويكون بولي ( متعدد ) كلور الفينيل PVC الناتج مادة قاسية تحتمل الصدمات . يستخدم هذا البوليمر في صنع الأنابيب والرفاق والألواح .



يتبلمر الستيرن  $C_6H_5CH=CH_2$  بواسطة الجذور الحرارة ويعطي بوليمرًا يعرف باسم بولي الستيرن وهو بوليمر قاس عديم اللون ذو خواص عزل كهربائية جيدة



يعرف البوليمر الناتج عن تفاعل بلمرة الأكريلونتريل باسم بولي أكريلونتريل ، والذي يمكن غزله على شكل ألياف من محلول هذا البوليمر في ثانوي مينيل الفورم أميد . تعرف الألياف الناتجة تجارياً باسم الأورلون أو الدرالون وهي تشبه الصوف إلى حد ما .

## ٤ - ٩ . الألkanات كمواد أولية للبتروكيماويات

تلعب المركبات ذات الرابطة كربون - كربون غير المشبعة دوراً هاماً في الصناعات الكيميائية ، وذلك نتيجة الفعالية الكيماوية الشديدة التي تتميز بها هذه المركبات والتي تسمح لنا بتحويلها إلى مركبات عضوية وسطية صناعية هامة جداً ، فمثلاً تستعمل في تحضير الأغوال وتحضير المنظفات الصناعية والكثير من البوليمرات ( اللدائن ) .

تستخدم نسبة كبيرة ( حوالي ٤٥ % ) من الإيثان المنتج عالمياً في تصنيع بوليمر البولي إيثان ، كما يستخدم الإيثان أيضاً لتصنيع أكسيد الإيثان وكلور الفينيل والإيتانول والستيرن ، ويستخدم الإيتانول بصورة أساسية كمادة أولية لإنتاج مركبات عضوية أخرى متعددة إضافة إلى استخدامه كمذيب .

يفصل البروبلن إلى جانب الإيثان من غازات التكسير ، ويعطي تفاعل إماهه البروبلن الغول الايزوبروبيلي ، وهو أول منتج تجاري للصناعة للبتروكيماوية . يصنع من البروبلن أيضاً بوليمر البولي بروبلن والأكريلونتريل والإيزوبرن وكلور الأليل وكيماويات أخرى .

\*\*\*\*\*

### أسئلة وتمارين

١- أعط صيغة المركب العضوي ( أو المركبات العضوية ) الناتج عن تفاعل إيتيل البنـ٢ في كل من الشروط التفاعلية التالية :

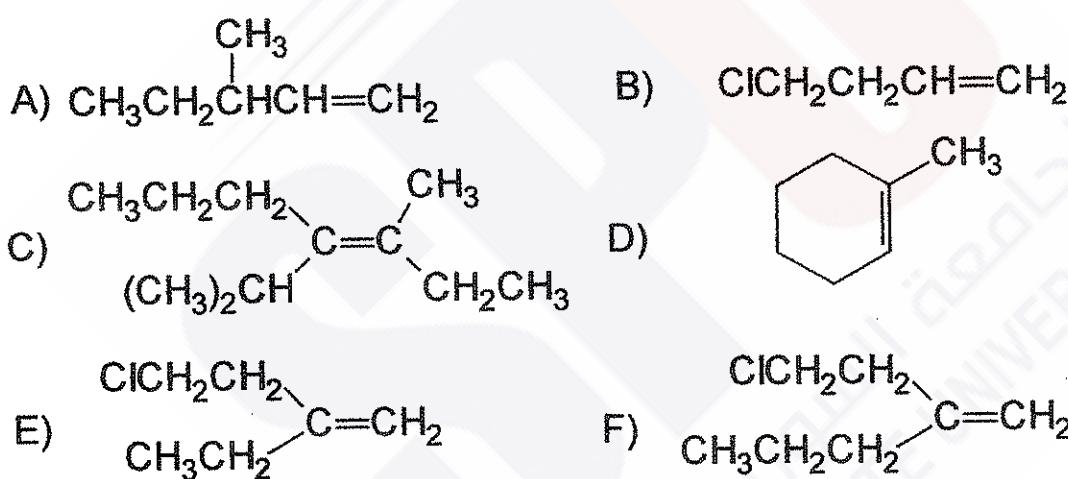
- |                                   |                                       |
|-----------------------------------|---------------------------------------|
| a) $H_2 / Pd-C$                   | b) $KMnO_4$ ( محلول مخفف )            |
| c) $Cl_2 / 0^\circ$               | d) $HBr$ ( فوق أكسيد )                |
| e) ١; $O_2$ , ٢ ; $Zn - CH_3COOH$ | f) $Br_2$ ( محلول مخفف في الميتانول ) |
| g) $C_6H_5COOOH$                  | h) $KMnO_4 / \Delta$ ( مركز )         |

٢ - اكتب الصيغة البنوية لكل من الألكنات مماثلات الصيغة  $C_5H_{10}$  ، وحدد أيها يكون مماثلاً فراغياً ، ثم اعط اسمأ لكل منها .

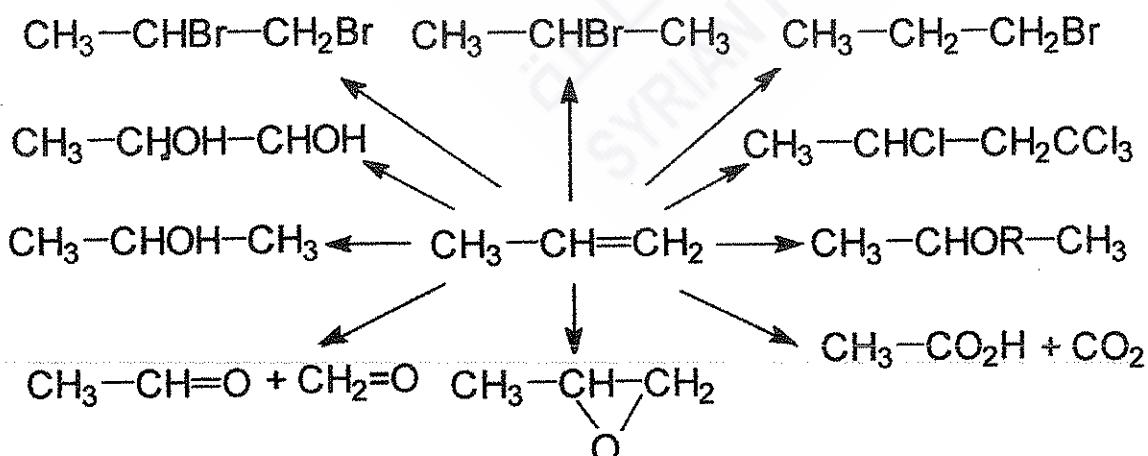
٣ - اكتب الصيغة البنوية التي تتوافق كلًّا من الأسماء التالية :

- |                              |                              |
|------------------------------|------------------------------|
| أ) مفروق - ٣،٤ -             | ب) ١-بروم حلقي الهكسن        |
| د) ٣-ميتيل البنزن - ٣ ول - ١ | ج) ٤-ميتيل البنزن - ٢ ول - ١ |
| و) ٣،٢ - ٢-بروم البنزن - ٢   | ه) (Z)- ٢ - (Z)- ٢           |
| ح) فلور الفينيل              | ز) (E)- ٣ - ميتيل الهكسن - ٤ |
| ي) حلقي الهكساديين - ٣،١     | ط) الهكساديين - ٥،١          |

٤ - أعط اسمأ (وفق التسمية النظامية) لكل من المركبات التالية :



٥ - ما هي الكواشف التي تتيح التحولات التالية :



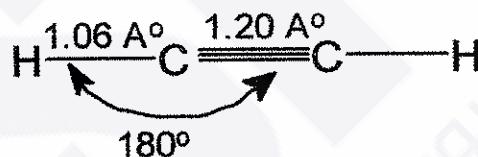
# الفصل الخامس

## الألكينات

### مقدمة

تعد الألكينات فحوماً هdroجينية أقل اشباعاً من الألكنات ، وتحدد لها الصيغة العامة  $C_nH_{2n-2}$  . وبالرغم من أن الصيغة العامة للألكينات هي الصيغة العامة نفسها للديينات نجد أن خواص المجموعتين الفيزيائية والكيميائية ووضع الترابط بين الذرات مختلف تماماً ، إذ إن لكل مجموعة زمرة وظيفية مختلفة .

تكون ذرتاً كربون الرابطة الثلاثية (-C=C-) في حالة تهجين من الشكل  $sp$  ، ويتميز الأستيلين  $C_2H_2$  (وهو الحد الأول من سلسلة الألكينات) ببنية خطية توافق الشكل التالي :



ت تكون الرابطة الثلاثية كربون - كربون من رابطة أحادية قوية  $\sigma$  ورابطتين من النوع  $\pi$  ، وتعد الرابطة الثلاثية ( ٨٣٦ ك جول مول $^{-1}$  ) ككل أقوى من الرابطة الثانية كربون - كربون ( ٦١٠ ك جول مول $^{-1}$  ) ، إذ إنها أقصر منها ( ١٢٠ بيكومتر ) ، كما أن طول الرابطة C-H في الأستيلين (  $sp-s$  ) أقصر ( ١٠٦ بيكومتر ) من طول الرابطة C-H في الإيثان ( ١٠٩ بيكومتر ) . ولقد أثبتت التجارب أن جميع الحسابات المستنيرة عن بنية الأستيلين من نظرية المدارات الجزيئية والتهجين صحيحة . بقي لنا إن نقول أن قيمة الزاوية C-C-H هي  $180^\circ$  وتساوي تماماً الزاوية H-C-C ، أي أن جزء الأستيلين يكون خطياً من الناحية الهندسية .

## ١ - تسمية الألكينات

تشكل الألكينات سلسلة من الأقران المتدرجة في الخواص ، وتسمى حدود هذه السلسلة وفق نمط اليوباك في تسمية الأكانت والألكنات مع مراعاة استخدام النهاية " ين yne " بدلًا من النهاية " آن ane " أو " إن ene " باستثناء الإيتين الذي يسمى بالاسم الشائع الأستيلين  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  ، ويسمى الحد الثاني في هذه السلسلة بالبروبين ، ومن الطبيعي أن يكون هناك مماكبان للبوتين ، وثلاثة متماكبات للصيغة  $\text{C}_5\text{H}_8$ .



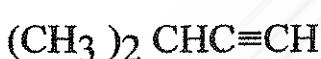
البوتين - ٢



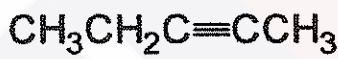
البوتين - ١



البروبين



٣ - ميتشيل البوتين -



البنتين - ٢



البنتين - ١

تسمى الألكينات أحياناً ( تسمية شائعة ) كمشتقات الكيلية للأستيلين ، ويسمى البروبين بهذه الطريقة ميتشيل الأستيلين ، ويسمى البنتين - ٢ ، ميتشيل إيتيل الأستيلين . تعرف الأستيلينات أحادية التبادل بالأستيلينات الحقيقة أو الطرفية ، ويطلق على الهيدروجين المرتبط بذرة كربون الرابطة الثلاثية اسم هيدروجين استيليني ، وتدعى الشاردة السالبة التي تتشكل بنزع الهيدروجين الاستيليني باسم شاردة الألكينيد أو شاردة الأستيليد :



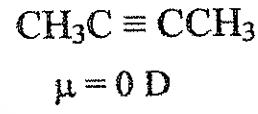
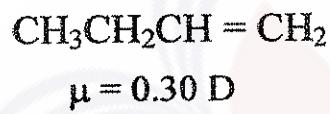
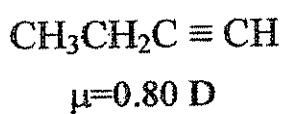
الهيدروجين الاستيليني

شاردة الألكينيد ( شاردة الأستيليد )

تسمى الجذور أحادية التكافؤ المتشكلة نتيجة لنزع ذرة هيدروجين من الألكينات باسم جذور الألكينيل ، مثل الإيتينيل (  $\text{H-C}\equiv\text{C}-$  ) أو البروبينيل - ٣ (  $\text{H-C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$  )

## ٥ - ٢ . خواص الألكينات واستخداماتها

تكون مؤشرات خواص الفيزيائية للألكينات البسيطة ( درجة الغليان ودرجة الانصهار والكتافة ) أعلى قليلاً من مؤشرات خواص الفيزيائية للأكانت والأكنت المقابلة، وتملك الألكينات - ١ خواص قطبية واضحة بالمقارنة مع الأولفينات - ٢ ، لهذا تكون قيمة عزم ثالثي التأثير في البوتين - ١ (  $\mu = 0.8 \text{ D}$  ) مرتفعة نسبياً.



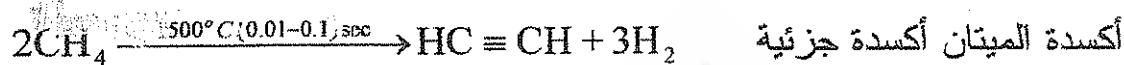
لا تحل الألكينات مع ذلك في الماء ، إلا أنها تحل جيداً في المذيبات الاقطبية أو ذات القطبية الضعيفة كالأيترو البنزن ورباعي كلور الكربون .

شكل الألكينات - ١ ، كالأكانت والأكنت - ١ ، سلسلة من الأقران العضوية المجاورة وتتغير فيها خواص الفيزيائية بصورة منتظمة عندما تزداد السلسلة الكربونية طولاً ( الجدول ٥ - ١ ) .

الجدول ( ٥ - ١ ) خواص الألكينات الفيزيائية

الكتافة ( g/cm³ )	النقطة المثلثية ( °C )	النقطة المثلثية ( °C )	الصلبة	المركب
	٨٤-	٨١-	$\text{HC} \equiv \text{CH}$	الأستيلين
	٢٣,٢-	١٢٦-	$\text{HC} \equiv \text{CCH}_3$	البروبين
٠,٧٩١	٢٧	٣٢-	$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_3$	البوتين - ١
٠,٧٩٠	٣٩,٣	٩٠-	$\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	البنتين - ١
٠,٧١٢	٥٥,٥	١٠١-	$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_3$	البنتين - ٢
٠,٧١٦	٧١	١٣٢-	$\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	الهكسين - ١
٠,٧٣١	٨٤	٩٠-	$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	الهكسين - ٢
٠,٧٢٣	٨١	١٠٣-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_3$	الهكسين - ٣
٠,٧٢٣	١٠٠	٨١-	$\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	الهيبتين - ١
٠,٧٤٦	١٢٥	٧٩-	$\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	الاوكتين - ١
٠,٧٥٧	١٥١	٥٠-	$\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	النونين - ١
٠,٧٦٦	١٧٤	٣٦-	$\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	الديكين - ١

يحضر الأستيلين تجاريًّا وهو يستخدم كمادة أولية لاصطناع كثير من المركبات العضوية المهمة وذلك إضافةً إلى استخدامه في الحملاج الأستيليني بإحدى الطرق التاليتين :



يحضر كربيد الكالسيوم من تفاعل أكسيد الكالسيوم مع الكربون عند  $2000^\circ\text{S}$  ،



إن الأستيلين يتفكك بصورة انفجارية ، فيعطي الكربون والهيدروجين تحت الضغوط المرتفعة ، وينبغي التعامل مع الأستيلين السائل ( درجة غليانه  $83^\circ\text{S}$  ) بحذر ، وهو لا يستخدم صناعيًّا تحت ضغط مرتفع ، إلا إذا كان ممزوجًا مع غاز خامل وضمن أسطوانات معدنية قوية ، تحوي أقل حجم حر ممكن ، ويستخدم الأستيلين من أجل اللحام ، وهو منحل ( تحت ضغط ) في الأسيتون (  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  ) ضمن أسطوانات تحوي مادة صلبة مسامية عديمة الفعالية . يشكل الأستيلين عندما يحترق في جو نقى من الأكسجين لهبًا ذا درجة حرارة عالية ( بحدود  $2800^\circ\text{S}$  ) ، وتستخدم كميات كبيرة منه في الحملاج الأستيليني .

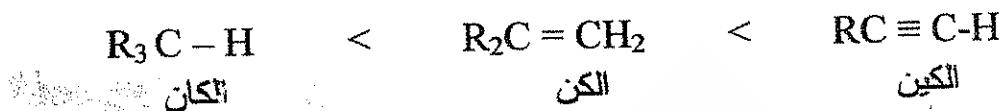
يعد الأستيلين أقل حموضة من الماء إلا أنه أكثر حموضة من النشادر، ونبين فيما يلي درجة حموضة البروبين بالنسبة إلى بعض المركبات .

$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH}$	$\text{NH}_3$	$\text{CH}_4$	$pK_a$ التقريبية
16	16	25	34	40	

$\leftarrow$  ازدياد الحموضة

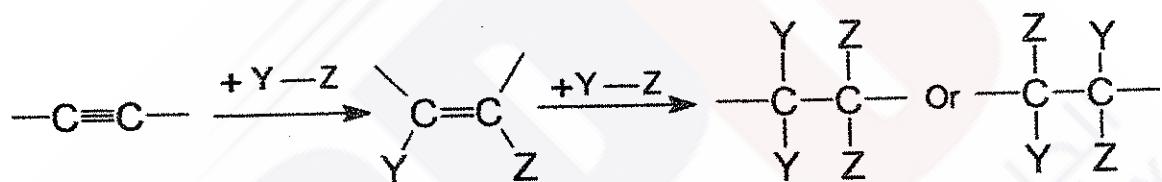
من الممكن تقسيم الأسباب التي تجعل الألكينات - ١ أكثر حموضة من الهيدوكربونات الأخرى في ضوء نظرية التهجين . فكلما ازدادت نسبة الصفة  $s$  في المدار الهجين  $sp^n$  كانت ذرة الكربون أكثر كهرسلبية ( تتناقص الكهرسلبية

وفق الترتيب التالي : كربون  $sp$  < كربون  $sp^2$  < كربون  $sp^3$  ) مما يؤدي إلى أن يكون إلكترونا الرابطة C-H أكثر قرباً من نواة الكربون ، وبالتالي يستطيع الهيدروجين الانفصال على شكل بروتون، ويكون المركب وبالتالي أكثر حموضة.



### ٥ - ٣ . تفاعلات الأكينات .

تتميز الألكينات بميلها للدخول في تفاعلات الضم والتبادل ويمكن لتفاعلات الضم أن تتم بمرحلتين متتاليتين : حيث تتشكل الألكنات أو مشتقاتها في المرحلة الأولى والأكوانات أو مشتقاتها في المرحلة الثانية :

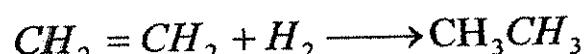
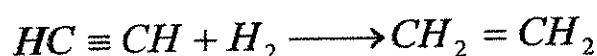
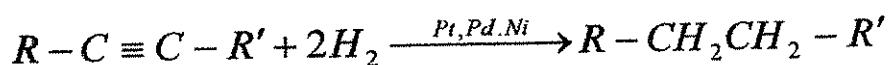


بفضل الخواص الحمضية التي يتميز بها الأستيلين ومشتقات الألكينات - ١ (  $R-C \equiv C-H$  ) ، تتفاعل هذه المركبات مع الأسس القوية ، وبذلك يمكن استبدال هيدروجين الرابطة الثلاثية :

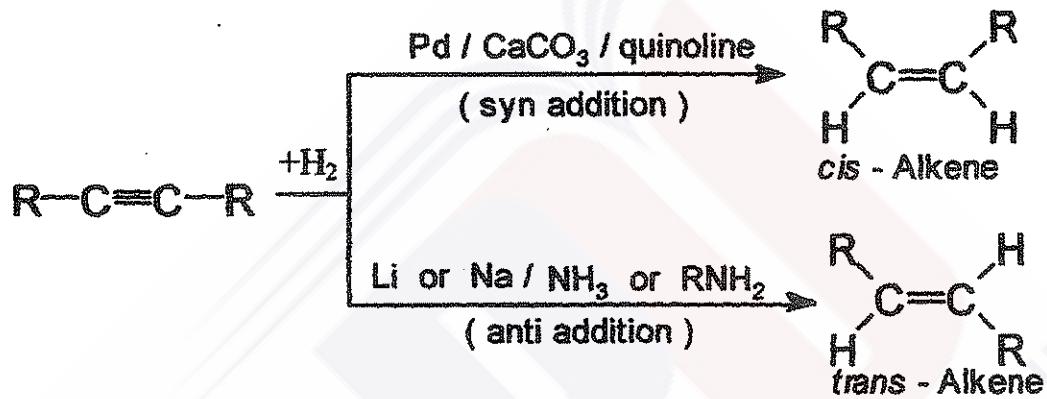


### **٥ - ٣ - ١ . هرجة الألkinات**

تحت هرجة الألكينات بسرعة متحولة إلى الألkanات المقابلة ، وذلك بحضور أحد الحفازات المعدنية المستخدمة في هرجة الألكنات ( Pt أو Pd أو Ni أو .... ) . هذا ويتم تفاعل التهرجة على مرحلتين :

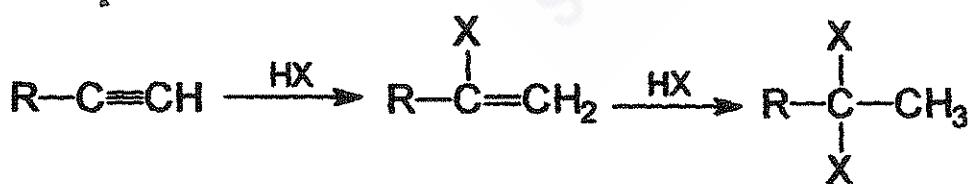


من الممكن إيقاف تفاعل الهدارة عند المرحلة الأولى باستخدام البالاديوم وكبريتات الباريوم (أو كربونات الكالسيوم) والكينولين (يحمل المركب الأخير على تثبيط نشاط الحفاز)، وتكون الألكنات الناتجة في حالة التشكيل المفروض، أما الهدارة الكيماوية (الإرجاع الكيماوي) والتي تتم بالصوديوم أو الليتيوم في النتائج السائل فتؤدي إلى تشكيل الألكنات ذات التشكيل المفروض.



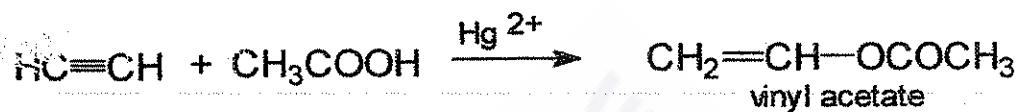
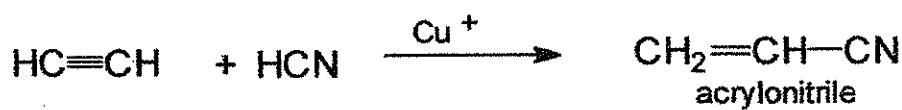
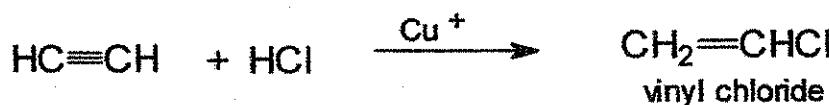
### ٥ - ٣ - ٢ . الضم الإلكتروني

تفاعل الكواشف الإلكتروفilia (HX, X<sub>2</sub>) مع الألكنات ببطء، لأنه يمكن القول بأن هذه المركبات الهيدروكربونية غير المشبعة أقل فعالية من الألكنات المناظرة تجاه الضم الإلكتروني، ويعود سبب ذلك إلى أن طول الرابطة الثلاثية (1,20 أنسستروم) أقصر من الرابطة الثانية (1,34 أنسسترون) فيسبب هذا تدالياً أفضل للسحابة الإلكترونية. يحدث تفاعل الضم الإلكتروني على مراحلتين. متبوعاً قاعدة ماركوفنوكوف.

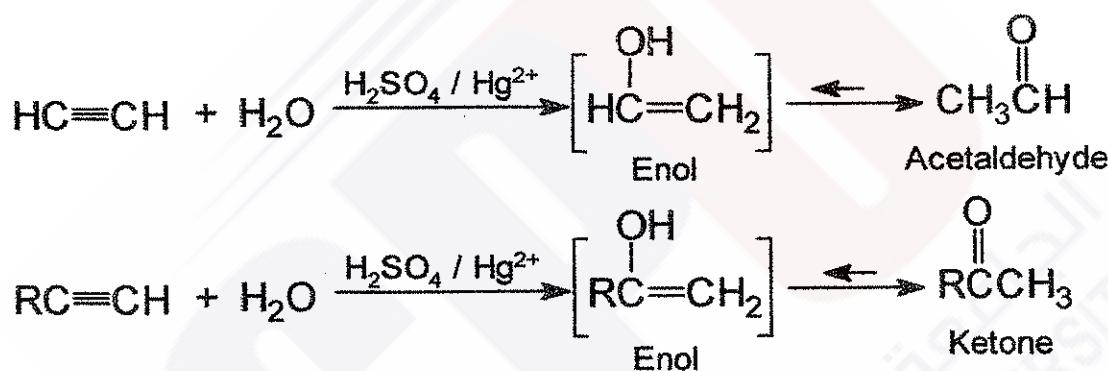


ضم الأستيلين جزيئات متعددة وينتج مشتقات ثينيلية، والتي بدورها تحول إلى بوليمرات (متماثرات أو مكاثير) متعددة: بولي (متعدد) كلور

الفينيل (PVC) ، بولي (متعدد) الأكريلونتريل ... إلخ .



ينضم الماء إلى الألكينات بحضور شاردة الزئبق  $\text{Hg}^{2+}$  وحمض قوي ، ويعطي الكيتونات ، يستثنى من ذلك الأستيلين الذي يعطى الأسيت الدهيد :



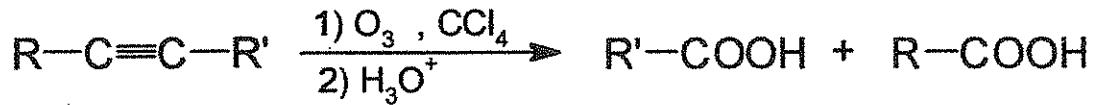
من الملاحظ أن المركب الوسطي في هذا التفاعل هو الإينول الموجود في حالة توازن مع الكيتون أو الأسيت الدهيد ، حيث أن الإينول والكيتون متماكلان نزوحيان (تونوميريان) *tautomeres* . لكن عند التوازن يسيطر الشكل الكيتوني (أو الألدهيدي في حالة الأستيلين) ، الشكل الإينولي أقل من 1% عند التوازن .

#### ٤ - أكسدة الألكينات

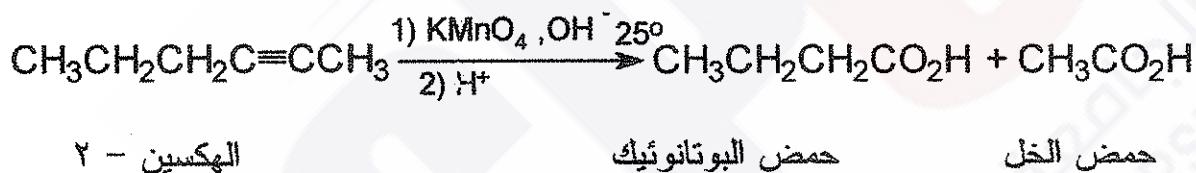
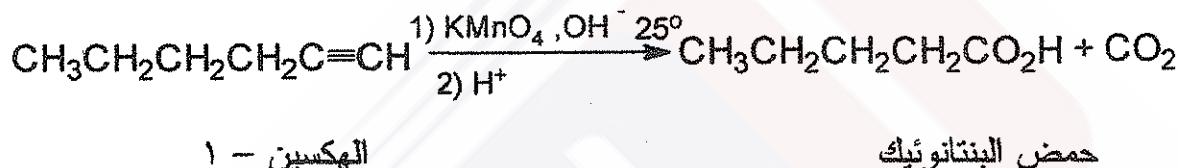
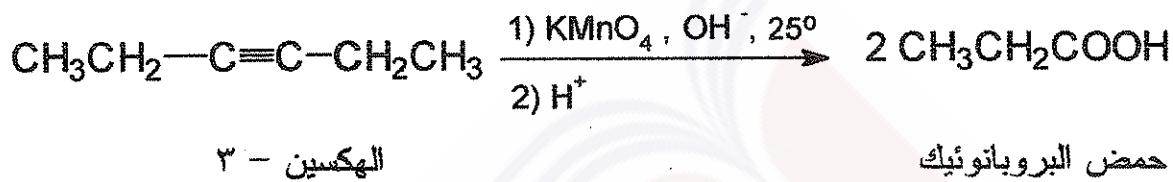
تقود أكسدة الألكينات بفوق منغفات البوتاسيوم بوجود الأس أو بالأوزون إلى فصيم الرابطة الثلاثة مشكلة الحموض الكربوكسيلية الموافقة . ويتم التفاعل في الحالة العامة وفق مايلي :



لا تتشكل الحموض الكربوكسيلية ( المنتجات النهائية ) إلا بعد تحميض وسط التفاعل .

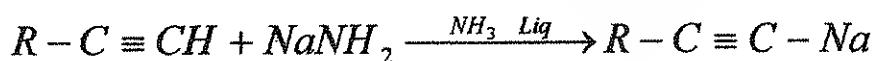


تلقي هذه التفاعلات استخداماً واسعاً في تحديد موقع الروابط الثلاثية في الألكينات ، ومن أمثلتها ما يلي :

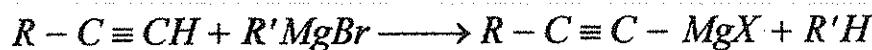


### ٥ - ٥ . تفاعلات خاصة بالألكينات - ١

- يتفاعل الأستيلين والألكينات - ١ مع الأسس القوية جداً ( تفاعل حمض أساس ) فتعطي الأملاح المقابلة ويمكن أن ينزع البروتون من الألكينات الطرفية بسهولة ، وتعد أملاح المعادن القلوية للألكينات - ١ ( الاستيليدات ) ذات أهمية خاصة ( الفقرة ٦ - ٧ ) .



الكينيد الصوديوم

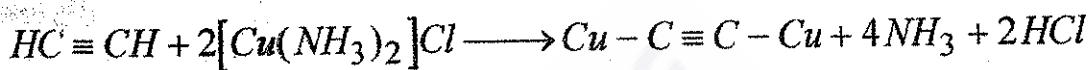


بروم مغنيزيوم الألكينيل



### الكينيل الليتيوم

وتفاعل أيضاً الألكينات - ١ مع شوارد بعض المعادن (  $Ag^+$ ,  $Cu^+$  ) مشكلة أملاحاً غير منحلة



استيليد النحاس  
كلور النحاس الشادر



بروبينيد الفضة  
هيدروكسيد الفضة الشادر

بعد التفاعل الأخيران طريقة لتمييز ( الألكينات - ١ ) الأستيلينات الطرفية ، فالملحان المشكلاً غير حلولين وهمما يترسبان في وسط التفاعل المائي ، في حين لا تعطي الأستيلينات الأخرى نتيجة إيجابية عند خصوصها لهذين الكاشفين ، ويستفاد من هذه التفاعلات في فصل الأستيلينات الطرفية التي تستحصل نقية عند معالجة هذه الأملاح بمحلول سبان الصوديوم المائي :



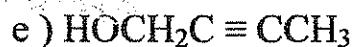
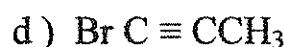
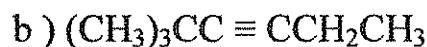
\*\*\*\*\*

## أسئلة وتمارين

١ - اكتب الصيغة التي توافق كلاً من المركبات التالية :

- ب ) ايزوبروبيل الاستيلين
- ج ) ٣ - ميتيل البنزين - ١
- ه ) فينيل الاستيلين .
- د ) ٣ - ميتوكسي البنزين - ١
- و ) الهكسادي إين - ١ ، ٥

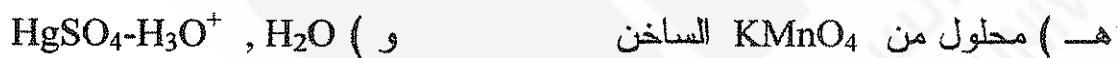
٢ - أعط اسمًا لكل من المركبات التالية :



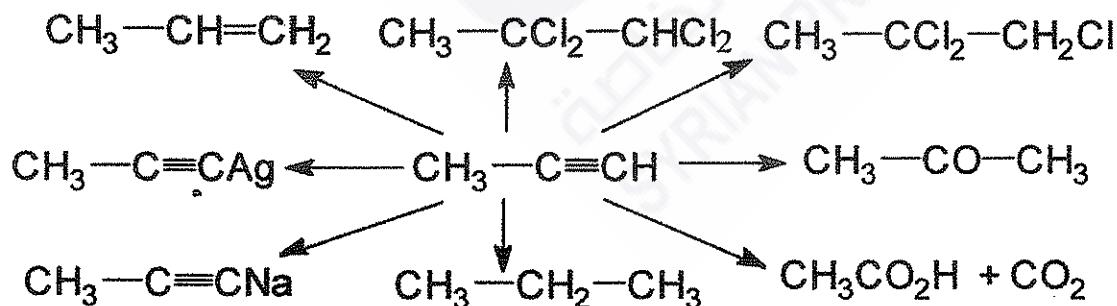
٣ - رتب المركبات التالية وفق تزايد درجة حموضتها

البروبن ، الماء ، ميتيل أمين ، الغول ثالثي البوتين ، البربين

٤ - اكتب صيغة المنتج الرئيس الناتج عن تفاعل البوتين - ٢ مع كل من الكواشف التالية ثم سم هذا الناتج ، إذا كان التفاعل لا يمكن أن يحدث ، اكتب ذلك .



٥ - ما هي الكواشف التي تسمح بالتحولات التالية :



# الفصل السادس

## المركبات العضوية الهايوجينية

### مقدمة

تعرف المركبات العضوية التي يرتبط فيها الكربون بالهايوجين بالمركبات العضوية الهايوجينية ، ويشار إليها في معظم الأحيان باسم هاليدات الألكل على الرغم من أنها ليست شاردية .

تصطنع هاليدات الألكل في المخبر وعلى نطاق صناعي واسع بسبب استخداماتها المتعددة المباشرة ( مذيبات ، مبيدات حشرية ، وفي التبريد والتخدير.... ) وغير المباشرة ( مواد أولية لتصنيع مركبات عضوية أخرى ) .

يستخدم الكيميائيون عادة الرمز R-X للإشارة إلى هذه المركبات ، علماً أنه يمكن استبدال الهايوجين بأية ذرة هيدروجين مركب هيدروكربوني . تعرف المركبات المفلورة نهائياً باسم الفحوم الفلورية ، ولهذه المواد أهمية خاصة بسبب مقاومتها العالية للحرارة .

### ٦ - ١ . بنية هاليدات الألكل وتسميتها

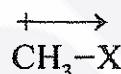
تتميز الهايوجينات بأنها ذات كهرسلبية مرتفعة ، كما أنها تحوي في طبقتها الإلكترونية الخارجية سبعة إلكترونات :  $p^5$  ،  $s^2$  . فمن المتوقع إذن أن تتشكل الهايوجينات جزيئات ثابتة بعد أن تشارك في رابطة مشتركة واحدة ( أو رابطة شاردية ) مع ذرة أخرى .

يملك الهايوجين أيضاً في مثل هذه الجزيئات مدارات خارجية لا رابطية في كل منها زوج إلكتروني ، وهكذا ستكون الهايوجينات ذات الرابطة المشتركة مع

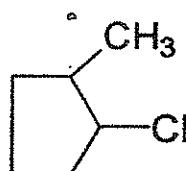
الكربون من أسس لويس .

تشكل الرابطة C-F في فلور الميتان  $\text{CH}_3\text{F}$  من تداخل المدار المهجين  $2\text{sp}^3$  من الكربون مع المدار  $2\text{p}$  من الفلور، وبتدخل شبيه بذلك للمدار  $3\text{p}$  من الكربون مع كل من المدارات  $3\text{p}$  و  $4\text{p}$  و  $5\text{p}$  من الكلور والبروم واليود على الترتيب ، تتشكل جزيئات كلور الميتان وبروم الميتان ويود الميتان . يتزايد إذن طول الرابطة كربون – هالوجين وتتناقص قوتها حين الانتقال من الفلور إلى اليود ، ويعود سبب ذلك إلى أن تداخل المدارات يكون أعلى كفاءة عندما يحدث بين المدارات المتناسبة إلى عدد الكم الرئيس ذاته ، كما تتناقص هذه الكفاءة مع ازدياد الفرق بين أعداد الكم الرئيسة التي تتسمى لها المدارات المتداخلة ( الجدول ٦ - ١ ) .

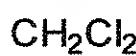
بالرغم من أن الرابطة X-C رابطة مشتركة ، إلا أنها قطبية بسبب الكهرسلبية العالية للهالوجينات بالمقارنة مع الكربون ، ولهذا تكون جزيئات هاليدات الألكيل جزيئات قطبية ( الجدول ٦ - ١ ) .



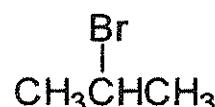
تستخدم قواعد التسمية المنهجية IUPAC في تسمية المركبات العضوية الهالوجينية ، حيث تسمى باسم الهيدروكربون الموافق مسبوقةً باسم الهالوجين، ويعطى الكربون الحامل للهالوجين أصغر رقم ممكن . تسمى المركبات العضوية الهالوجينية أحياناً بأسماء شائعة أيضاً، وفيما يلي بعض الأمثلة التي توضح ذلك .



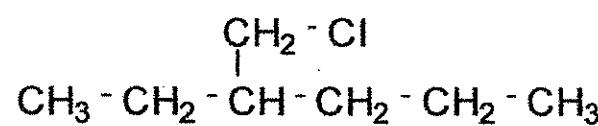
١ - كلور - ٢ - ميتيلى  
حلقى البتان



ثنائي كلور الميتان  
( كلور الميتان )

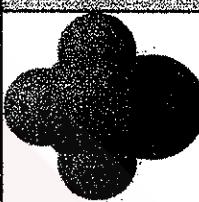
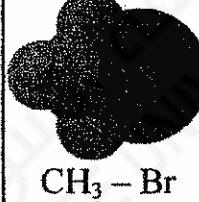
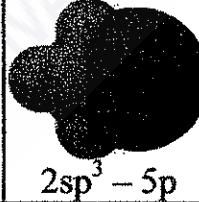


٢ - بروم البروبان  
( بروم ايزوبروبيل )



١- كلور - ٢- إيتيل البنتان

الجدول ( ٦ - ١ ) الروابط C-X في هاليدات الألكيل

المركب	الرابطة	طول الرابطة pm	طاقة الرابطة $\text{kJ mole}^{-1}$	طاقة الرابطة $\text{kcal mole}^{-1}$	حجم تثبيت $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
فلور الميكان (فلور الميتييل)	 $\text{CH}_3 - \text{F}$ $2\text{sp}^3 - 2\text{p}$	١٣٨,٥	٤٨٥	١١٦	١,٨٢
كلور الميكان (كلور الميتييل)	 $\text{CH}_3 - \text{Cl}$ $2\text{sp}^3 - 3\text{p}$	١٧٨,٤	٣٣٩	٨١	١,٩٤
بروم الميكان (بروم الميتييل)	 $\text{CH}_3 - \text{Br}$ $2\text{sp}^3 - 4\text{p}$	١٩٢,٩	٢٨٤	٦٨	١,٧٩
يود الميكان (يود الميتييل)	 $2\text{sp}^3 - 5\text{p}$	٢١٣,٩	٢١٣	٥١	١,٦٤

## ٦ - ٢ . خواص الهيدروكربونات الهالوجينية واستخداماتها .

إن درجة غليان مشتقات الألكيل الهالوجينية أعلى من درجة غليان الهيدروكربونات المقابلة وذلك بسبب قطبيتها ، تزداد درجة غليان هذه المشتقات بازدياد الكثافة الذرية للهالوجين وكذلك بازدياد طول السلسلة الألكيلية ، وعند كثافة جزيئية معينة تنخفض درجة الغليان مع ازدياد تفرع السلسلة ( الجدول ٦ - ٢ ).

تميّز هاليدات الأكيل بأنها ذات كثافة وقرينة انكسار عاليتين ( مقارنة مع الفحوم الهيدروجينية المواتفة ) وخاصة المشتقات البرومية واليوبية .

لا تتحل المشتقات الهالوجينية بالماء ، ولكنها تمتزج مع الفحوم الهيدروجينية بكل النسب ، ولهذا تستخدم بعض المركبات الهالوجينية كمنبيات جيدة لكثير من المركبات العضوية ، هذا وبعد كل من رباعي كلور الكربون  $CCl_4$  وثلاثي كلور الإيثان  $CHCl = CCl_2$  من المنبيات الجيدة للبرافينات والدهون والراتنجات والزيوت ، إن أغلب المركبات العضوية الهالوجينية سامة ، حتى وإن كانت بتراكيز ضعيفة ، وقد تسبب تلف الكبد حين التعرض لها لفترات طويلة .

الجدول ( ٦ - ٢ ) درجات غليان الألكانات النظامية ومشتقاتها الهالوجينية

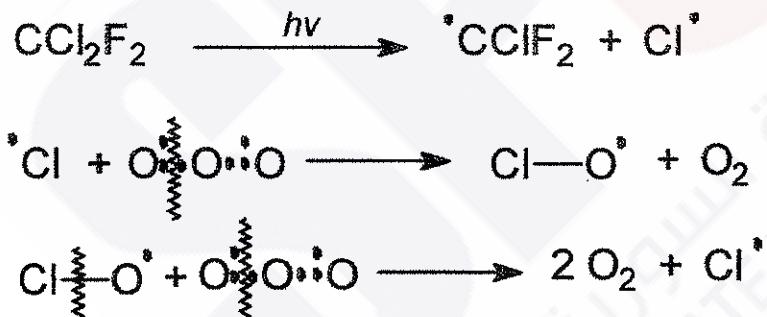
R-	H	I	Cl	Br	I
$CH_3-$	١٦١,٧-	٧٨,٤-	٢٤,٢-	٣,٦	٤٢,٤
$CH_3CH_2-$	٨٨,٦-	٣٧,٧-	١٢,٣	٣٨,٤	٧٢,٣
$CH_3CH_2CH_2-$	٤٢,١-	٢,٥-	٤٦,٦	٧١,٠	١٠٢,٥
$(CH_3)_2CH-$	٤٢,١-	٩,٤-	٣٤,٨	٥٩,٤	٨٩,٥
$CH_3CH_2CH_2CH_2-$	٠,٥-	٣٢,٥	٧٨,٤	١٠١,٦	١٣٠,٥
$(CH_3)_2CHCH_2-$	١١,٧-		٦٨,٨	٩١,٤	١١٩

تستخدم المشتقات الفلورية والكلورية للميتان أو الإيثان كغازات مبعثرة ، كما تستخدم في التبريد وفي أجهزة تكييف الهواء ، لخلوها من الرائحة والسمية ولعدم قابليتها للاشتعال ، وهي تدعى بالاسم العام الفريونات .

ثلاثي كلور فلور الميتان	١١	الفريون -	$CCl_3F$
ثنائي كلور ثانوي فلور الميتان	١٢	الفريون -	$CCl_2F_2$
كلور ثلاثي فلور الميتان	١٣	الفريون -	$CClF_3$
رباعي فلور الميتان	١٤	الفريون -	$CF_4$

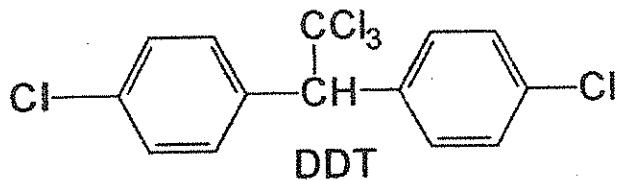
عندما تتحرر الفريونات بعد استخدامها تجد طريقها إلى الجو ، حيث تنتشر ببطء من الطبقات السفلية من الغلاف الجوي إلى الجزء العلوي من الغلاف الجوي (الستراتوسفير) ، وتتجمع هناك . تفكك هذه الفريونات تدريجياً بتأثير أشعة الشمس (الأشعة فوق البنفسجية) فتعطي ذرات من الكلور (جذور حرة). ويعتقد أن هذه الذرات من الكلور تعمل على تفكك الأوزون ، ومن المفترض أن طبقة الأوزون في أعلى الغلاف الجوي تقوم بترشيح إشعاعات ما فوق البنفسجية ذات أطوال الموجة القصيرة القادمة من الشمس ، فهي بذلك تحمي الكائنات الحية من التأثيرات الضارة لهذه الأشعة .

لقد أمكن مثلاً إثبات وجود الفريون - ۱۲ في الطبقات العليا من الغلاف الجوي ، حيث يتفكك بواسطة الطاقة العالية التي ترافق الإشعاعات ما فوق البنفسجية ( $\lambda \leq 227 \text{ nm}$ ) فيعطي ذرات من الكلور .



تعمل ذرات الكلور المتحررة إذن من الفريون على تفكك جزيئات الأوزون ، وفي التفاعل الثالث تفكك جزيئات إضافية من الأوزون مع تحرير ذرة من الكلور التي تتبع العملية .

تستخدم المركبات العضوية متعددة الكلور ( مثل الـ د. د. ث وسداسي كلور حلقي الهكسان والأدنين ) كمبيدات حشرية ، بالرغم من أن بعض الدول حرمت استخدامها لأن هذه المبيدات تملك تأثيراً ساماً تراكمياً وتساهم مساهمة ملحوظة في تلوث البيئة ، لذا توصي منظمات الصحة العالمية والإقليمية بمنع استخدام هذا النوع من المبيدات .

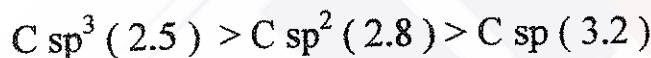
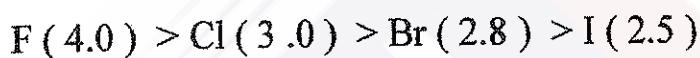


١،١،١ - ثلاثي كلور - ٢،٢ - ثانوي ( بارا - كلور فينيل ) الإيتان " د.د.ت "

يتصف التفلون  $F(CF_2)_n$  ،  $n$  عدد ضخم - بمقاومة الشديدة " حشرية " والعوامل الكيماوية ، ويمتاز بملمس زلق ، لذا يستخدم أحياناً كطلاء يحمي السطوح ، ويستخدم أيضاً في تغطية أوعية الطبخ من الداخل .

### ٦ - ٣ . فعالية المركبات العضوية الهالوجينية

إن معظم الهالوجينات أكثر كهرسلبية من الكربون ذي التهجين  $sp^3$

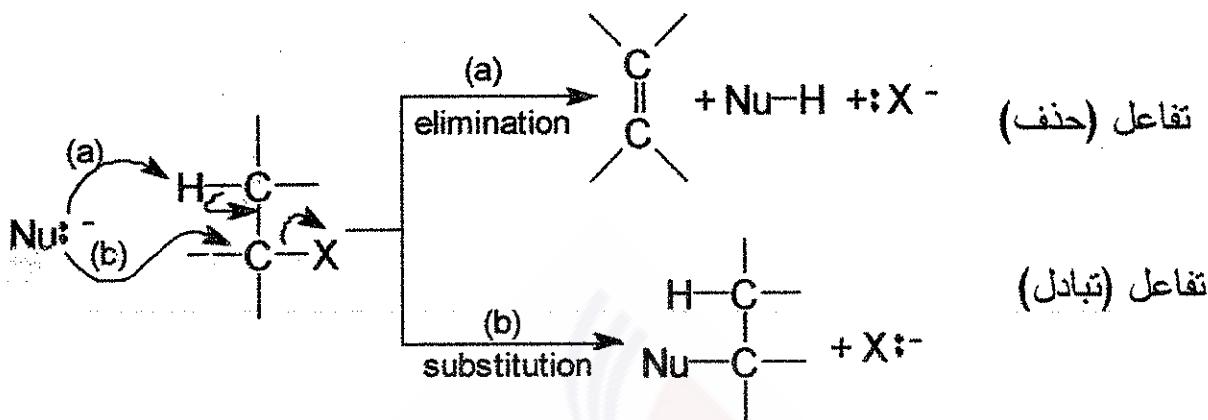


نتيجة لذلك فإن الكثافة الإلكترونية للرابطة المشتركة كربون - هالوجين تزاح إلى جهة الهالوجين ، وينتج عن ذلك عزم ثانوي القطب بحدود ٢،٢ ديباي . وهذا يؤدي إلى أن تكون ذرة الهالوجين مشحونة بشحنة سالبة جزئية ( -  $\delta$  ) ، بينما ذرة الكربون (  $\alpha$  ) المرتبط بالهالوجين تحمل شحنة موجبة جزئية ( +  $\delta$  ).

وهذا ما يفسر إمكانية هجوم الكواشف النكليوفيلية ( المحبة للنوى ) على الكربون الحامل للهالوجين ( تبادل نكليوفييلي  $S_N$  Substitution Nucleophilic ) .

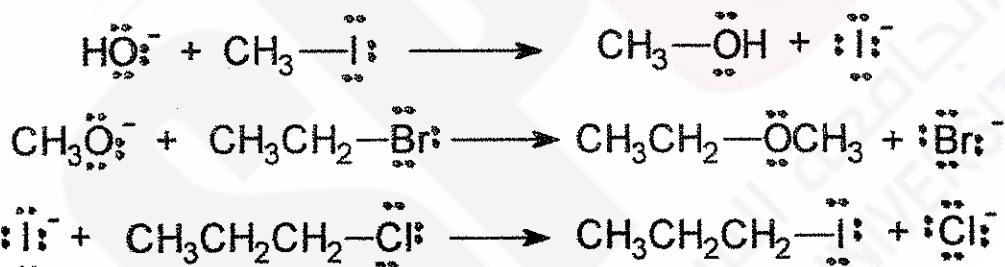
تسعى ذرة الكربون (  $\alpha$  ) لتعويض الكثافة الإلكترونية المفقودة ، وذلك بجذب الكثافة الإلكترونية من ذرة الكربون المجاورة (  $\beta$  ) ، وبذلك يصبح بالإمكان نزع البروتون  $\beta$  بفعل الأسس وتدعى هذه التفاعلات بتفاعلات الحذف E ( Elimination ) ، وسوف نرى في الفقرات القادمة أن معظم تفاعلات المركبات العضوية الهالوجينية تصنف ضمن تفاعلات التبادل النكليوفييلي وتفاعلات الحذف النكليوفييلي ، وجميعها تحدث بواسطة الأسس كما هو مبين في

المخطط التالي :



#### ٦ - ٤ . تفاعلات التبادل

تعد تفاعلات التبادل النكليوفيلي عند الكربون المشبع من التفاعلات العضوية المهمة والبسيطة ، وهي تستخدم كثيراً في العمليات الصناعية والمخبرية .



يقدم الكاشف النكليوفيلي في مثل هذه التفاعلات زوجاً من الإلكترونات للرکازة ، ليستخدم في تشكيل الرابطة الجديدة مع ذرة الكربون - a ( مركز التفاعل ) ، وتنقسم المجموعة الراحلة عن ذرة الكربون - a مع الزوج الإلكتروني الرابط .

من الممكن تحضير أكيلات اليود البسيطة بمعالجة أكيلات الكلور ( أو أكيلات البروم ) بواسطة يود الصوديوم ( أو يود البوتاسيوم ) في الأسيتون . يشكل يود الصوديوم ويود البوتاسيوم مع الأسيتون معدناً ينحل فيه ، بينما لا ينحل كلور الصوديوم ( أو بروم الصوديوم ) في الأسيتون تقريباً ، وهكذا يتربّط كلما تقدّم التفاعل .

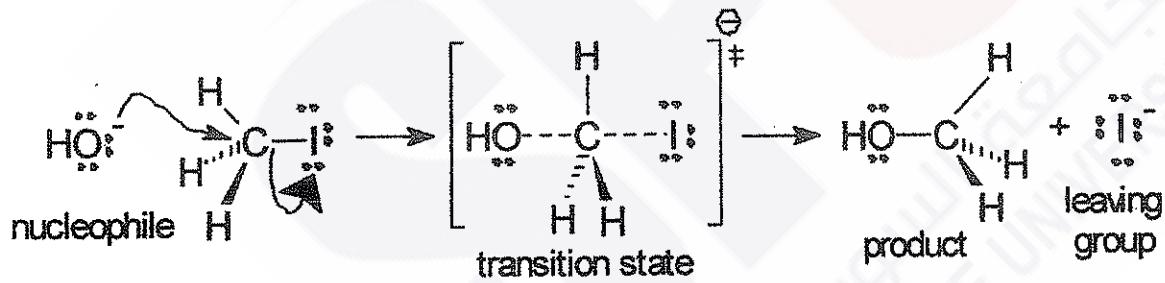
تعتمد آلية هذا التفاعل على جملة من العوامل : الركازة ( الإلكتروفيل ) ، والمجموعة الراهلة ، والنوكليوفيل ، والمذيب .... الخ .

#### ٦ - ٤ - ١ . آلية تفاعل التبادل النوكليوفيلي $S_N2$

وُجِدَ أن حركة تفاعل المشتقات الهالوجينية الأولية والثانوية مع المجموعات النوكليوفيلية هي من المرتبة الثانية ، وأن التفاعل ثانوي الجزيء . أي أن سرعة إنجاز التفاعل تتعلق بتركيز كل من المُشتق الهالوجيني والنوكليوفيل المتفاعلات :

$$k [R-X] [Nu^-] = \text{سرعة التفاعل}$$

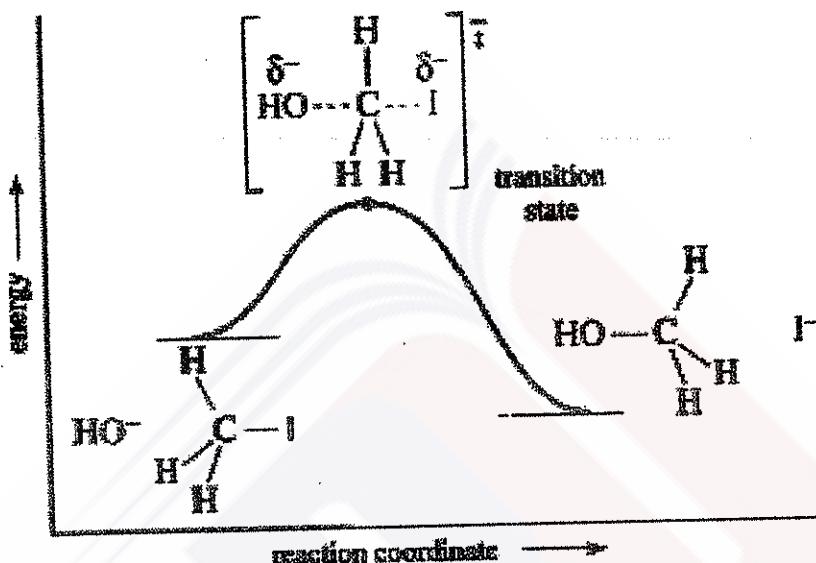
فمثلاً في تفاعل يود الميتيلى مع هيدروكسيد الصوديوم يكون شكل الرابطة  $C-OH$  متزامناً مع تفكك الرابطة  $I-C$  ، وبذلك تعمل المجموعة المهاجمة  $-OH$  على إزاحة المجموعة الراهلة  $-I$  ، وذلك وفق الآلية التالية :



إن الكربون مركز التبادل هو كربون مشبع  $sp^3$  ، ولذا لا يستطيع الدخول في هذا النمط من التفاعلات إلا إذا اقترب النوكليوفيل (  $-OH$  في مثانا ) مع زوج الإلكترونات من خلف الرابطة  $C-I$  ليتمكن اليود ( المجموعة الراهلة ) من المغادرة مع الزوج الإلكتروني الرابط عن الكربون مركز التفاعل . يترافق تدرج شكل الرابطة الجديدة  $C-OH$  بتغير مع روابط المتبادلات الثلاث ( ذرات الهيدروجين الثلاث في هذا المثل ) ويتزامن مع خروج المجموعة الراهلة . تدعى الحالة التي تصبح فيها المتبادلات الثلاثة ونرة الكربون مركز التفاعل في مستوى واحد بالحالة الانتقالية ( حيث الزاوية بين كل متبادلتين  $120^\circ$  ).

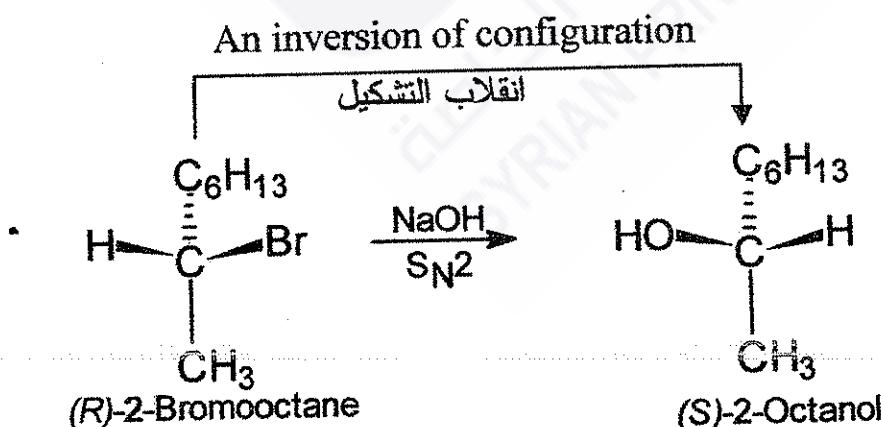
الحالة الانتقالية ( transition state ) ذات محتوى عالٍ من الطاقة ( الشكل ٦ - ١ ) ، لهذا يعرف التفاعل في هذه الحالة أنه تبادل نوكليوفيلي ثانوي

.  $S_N2$  : Bimolecular nucleophilic substitution



الشكل ( ٦ - ١ ) منحنى تغيرات الطاقة لتفاعل تبادل  $\text{OH}^-$  مع  $\text{CH}_3\text{-X}$

تشكل الحالة الانتقالية في التفاعل  $S_N2$  دون وجود مركب وسطي حقيقي ، ولهذا يلاحظ عادة انقلاب التشكيل في حالة حدوثه على ذرة كربون لا متاظرة . كما هو واضح في تفاعل حلمة (R) - ٢ - كلور الأوكتان الذي يتحول إلى (S) - الأوكتانول - ٢ .



تمرين : أكتب بطريقة مشابهة لتفاعل السابق ، تفاعل حلمة كل من (S) - ٢ - كلور البوتان ، ومقرنون - ١ - كلور - ٣ - ميتييل حلقي البتان

## ٤ - ٢ . العوامل المؤثرة في تفاعلات التبادل النكليوفيل

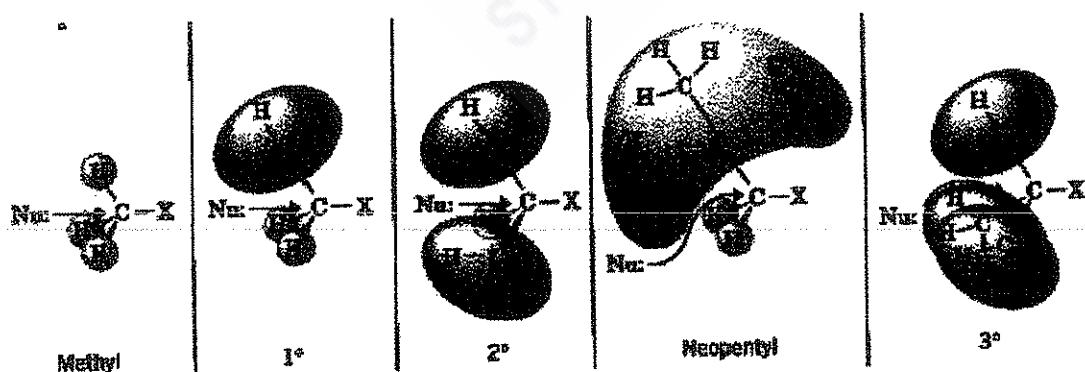
يؤثر كثير من العوامل: الركازة، النكليوفيل، المذيب، الشروط التفاعلية من حرارة وتركيز .. الخ. في سير تفاعلات التبادل النكليوفيلي عند الكربون المشبع.

**أ - الركازة :** تبين الدراسات الحركية الخاصة بتفاعلات التبادل النكليوفيلي أن ثوابت سرعة التفاعلات ذات المرتبة الثانية  $S_N2$  تتراقص بصورة ملحوظة مع ازدياد عدد المجموعات الألكيلية المرتبطة بكربيون مركز التفاعل ( أو حتى بالكريون -  $\beta$  المجاور ) ، ويعني ذلك أن هذه التفاعلات تتم بصورة أفضل عند ذرات الكربون الأولية فالثانوية فالثالثية ( الجدول ٦ - ٣ ) .

الجدول ٦ - ٣ أثر بنية الركازة في سرعة تفاعلات التبادل النكليوفيلي  $S_N2$

المتبادلات - $\beta$		المتبادلات - $\alpha$	
السرعة النسبية	هاليد الألكيل	السرعة النسبية	هاليد الألكيل
١,٠	$\text{CH}_3\text{CH}_2-$	٣٠,٠	$\text{CH}_3-$
٠,٤	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	١,٠	$\text{CH}_3\text{CH}_2-$
٠,٠٣	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$	٠,٠٢	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$
٥-١,٠	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2-$	٠,٠ ~	$(\text{CH}_3)_3-$

إن للعوامل الفراغية للركازة - إذن - أثراً مهماً في سرعة تفاعلات  $S_N2$  ، ويعود سبب ذلك إلى أن الإعاقة الفراغية ستزداد مع اقتراب الكاشف الذي يؤثر تركيزه أيضاً في سرعة التفاعل الإجمالي ، وهكذا تكون الحالة الانتقالية أكثر إعاقة كلما ازداد الازدحام حول الكريبيون مركز التفاعل ، الشكل ( ٦ - ٢ ) .



الشكل ( ٦ - ٢ ) أثر بنية الركازة في تفاعلات  $S_N2$

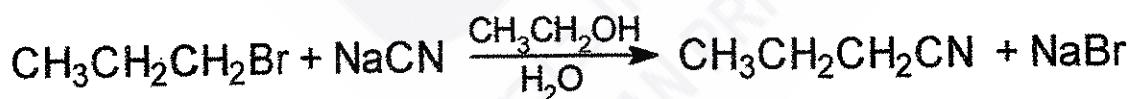
**ب - النكليوفيل وتأثيرات المذيب :** تؤثر قطبية المذيب في تفاعلات التبادل النكليوفيلي ، نتيجة لوجود شوارد مشحونة ( النكليوفيل أو المنتجات ) خلال مراحل التفاعل ، ويوضح هذا التأثير بشكل عام في الحالات التالية :

- إذا كانت المتفاعلات معندة تكون الحالة الانتقالية مشحونة ، وهذا تعمل زيادة قطبية المذيب على تسريع حدوث التفاعل .

- إذا كانت الركازة غير مشحونة وكان الكاشف مشحوناً يحدث توزع للشحنة في الحالة الانتقالية ، ويعود نقصان قطبية المذيب إلى زيادة سرعة التفاعل .

- تكون سرعة تفاعلات التبادل  $S_N^2$  أكبر في المذيبات غير القطبية عندما تكون الركازة مشحونة ويكون الكاشف مشحوناً أيضاً .

يعتبر الميتابول والإيتانول وأيضاً الأسيتونتريل  $CH_3 CN$  ، وثنائي ميتيل الفورم أميد ( DMF )  $HCON(CH_3)_2$  ، وثنائي ميتيل سلفوكسيد ( DMSO )  $CH_3 SOCH_3$  والأسيتون  $CH_3 COCH_3$  من المذيبات الجيدة لهذا النمط من التفاعلات لأن قابلية اتحال كثير من الركازات العضوية والأملاح اللاعضوية فيها جيدة ، ويمكن في بعض الأحيان إضافة قليل من الماء إلى وسط التفاعل بهدف زيادة احلالية الأملاح اللاعضوية المستخدمة كعامل إزاحة .



تلعب طبيعة النكليوفيل دوراً كبيراً في سرعة تفاعل التبادل  $S_N^2$  لأنه يساهم في إزاحة المجموعة الراهلة ، فكلما كانت نكليوفيلية النكليوفيل جيدة كانت سرعة التفاعل أكبر .

من الممكن أن نتوقع أن النكليوفيلات الجيدة هي المجموعات جيدة العطاء الإلكتروني، ويعني هذا أنها من أنس لويس الجيدة . ولذلك يمكننا إيجاد علاقة بين أساسية الكواشف ودرجة نكليوفيليتها ( حبه للنوى ) ، فكلما كان الكاشف

أكثـر أساسـية كـلـما كان حـبـه لـلنـوى ( نـكـليـوـفـيـلـيـتـه ) أـكـبـر ، إن هـذـه العـلـاقـة بـيـن نـكـليـوـفـيـلـيـة الكـاـشـف وـأـسـاسـيـتـه مـفـيـدة وـلـكـنـها لـيـسـتـ صـحـيـحةـ دائـمـاً .

تـكـونـ إـلـكـتروـنـاتـ الـذـرـاتـ الـكـبـيرـةـ مـوـزـعـةـ عـلـىـ حـجـومـ أـكـبـرـ مـنـ حـجـومـ تـوزـعـهـاـ فـيـ الـذـرـاتـ الصـغـيرـةـ .ـ أـيـ تـكـونـ إـلـكـتروـنـاتـ الـذـرـاتـ الـكـبـيرـةـ أـضـعـفـ اـرـتـبـاطـاـ مـعـ نـوـىـ ذـرـاتـهاـ مـنـ الـحـالـةـ التـيـ تـكـونـ فـيـهاـ صـغـيرـةـ .ـ وـهـكـذـاـ نـجـتـ أـنـ إـلـكـتروـنـاتـ أـكـثـرـ اـسـتـقـطـابـاـ فـيـ الـذـرـاتـ ذاتـ الـحـجـمـ الـكـبـيرـ (ـ أـكـثـرـ نـكـليـوـفـيـلـيـتـهـ)ـ مـنـ الـذـرـاتـ ذاتـ الـحـجـمـ الصـغـيرـ (ـ أـقـلـ نـكـليـوـفـيـلـيـتـهـ)ـ .ـ فـيـ تـفـاعـلـ يـوـدـ المـيـتـيلـ مـعـ النـكـليـوـفـيـلـاتـ التـالـيـةـ فـيـ الـمـيـتـانـوـلـ كـمـذـيبـ ،ـ تـتـغـيـرـ درـجـةـ النـكـليـوـفـيـلـيـتـهـ كـمـاـ يـلـيـ :



بـشـكـلـ عـامـ يـمـكـنـ تـرـتـيـبـ فـعـالـيـةـ النـكـليـوـفـيـلـاتـ فـيـ الـمـذـيـاتـ الـبـرـوـتـوـنـيـةـ (ـ الـأـغـوـالـ وـ الـمـاءـ)ـ :



جـ - المـجمـوعـةـ الـراـحـلـةـ :ـ فـيـ جـمـعـ تـفـاعـلـاتـ التـبـادـلـ النـكـليـوـفـيـلـيـ تـأخذـ المـجمـوعـةـ الـراـحـلـةـ مـعـهـاـ زـوـجـ إـلـكـتروـنـاتـ الـرـابـطـةـ التـيـ تـقـصـمـ ،ـ وـلـهـذـاـ تـكـونـ هـذـهـ المـجمـوعـاتـ مـجـمـوعـاتـ رـاحـلـةـ جـيـدةـ كـلـماـ اـسـتـطـاعـتـ التـكـيفـ أـكـثـرـ مـعـ زـوـجـ إـلـكـتروـنـيـ هـذـاـ .ـ يـمـكـنـ تـرـتـيـبـ أـهـمـ المـجمـوعـاتـ الـراـحـلـةـ الـمـتـكـرـرـةـ وـفقـ تـاقـصـ درـجـةـ رـحـيلـ كـلـ مـنـهـاـ فـيـ تـفـاعـلـاتـ التـبـادـلـ النـكـليـوـفـيـلـيـ عـلـىـ النـحـوـ التـالـيـ :

- مـجمـوعـاتـ رـاحـلـةـ جـيـدةـ (ـ I^- , Cl^- , H\_2O , Br^- )

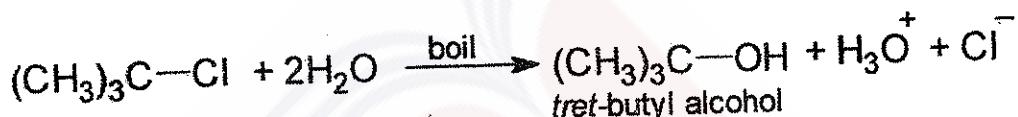
- مـجمـوعـاتـ رـاحـلـةـ مـنـاسـبـةـ (ـ RNH\_2 , C\_6H\_5O^- , NH\_3 , CN^- )

- مـجمـوعـاتـ رـاحـلـةـ ضـعـيفـةـ (ـ CH\_3O^- , HO^- ) وـضـعـيفـةـ جـداـ (ـ NH\_2^- )

### ٦ - ٤ - ٣ . آلـيـةـ تـفـاعـلـ التـبـادـلـ النـكـليـوـفـيـلـيـ S\_NI

تـدـخـلـ الـمـشـقـاتـ الـهـالـوـجـيـنـيـةـ التـيـ تـتـمـكـنـ مـنـ تـشـكـيلـ شـارـدـةـ كـرـبـوـنـيـةـ مـوجـبةـ

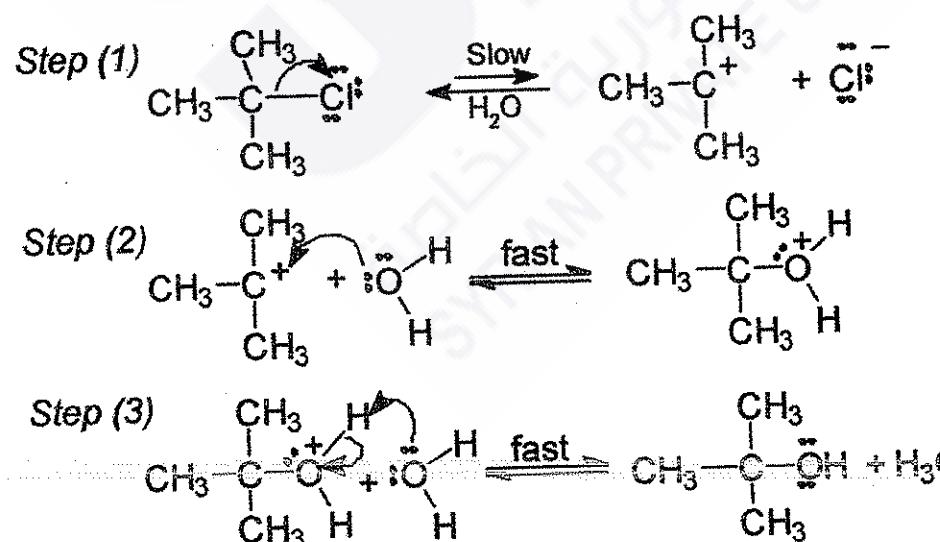
مستقرة نوعاً ما بواسطة الت shredding (مثل هالوجينات الألكيل الثالثية ، وهالوجينات الأليل ، والهالوجينات البنزيلية ) في تفاعلات التبادل النكليوفيلي ، حيث لا يقترب النكليوفيل من الكربون المشبع  $sp^3$  مركز التفاعل إلا بعد رحيل المجموعة الرابحة مع زوج إلكترونات رابطها مع الكربون ، وبالتالي لا تتطرق سرعة هذه التفاعلات بتركيز النكليوفيل المهاجم . يشكل مثلاً غول ثالثي البوتيل عندما يغلي محلول كلور ثالثي البوتيل في الماء لبضع دقائق .



تبين الدراسة التجريبية لهذا التفاعل على أن سرعته تتطرق بتركيز المشتق الهالوجيني فقط ، حيث تكون آلية التفاعل مختلفة أيضاً .

$$k_1 [t - BuCl] = \text{سرعة التفاعل}$$

يتم التفاعل هنا على مراحلتين : الأولى وهي الخطوة البطيئة تتضمن فصم الرابطة C-Cl وتشكل الكربوكاتيون ، الذي يتفاعل في المرحلة الثانية مباشرة مع المذيب أو مع أي نكليوفيل موجود بالقرب منه .

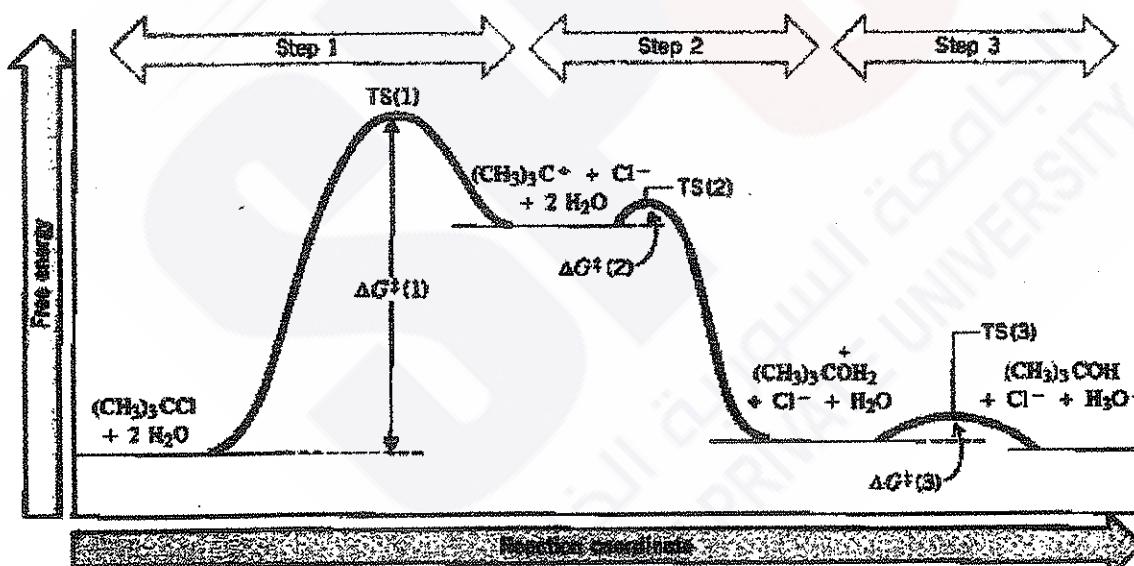


يرمز لآلية التفاعل بـ  $S_N1$  ( Unimolecular Nucleophilic Substitution) وذلك للدلالة على أنها من تفاعلات التبادل النكليوفيلي أحادي الجزيء من

المرتبة الأولى ، لأن الخطوة المحددة لسرعة التفاعل هي خطوة تشرد الركازة .

يمكن تمثيل تغير الطاقة في تفاعل التبادل  $S_N1$  بالمنحنى المبين في الشكل ( ٦ - ٣ ) حيث يشير التغير البسيط في أعلى هذا المنحنى إلى ثباتية الكربوكاتيون النسبي ، المشكّل في الخطوة البطيئة لتفاعل كلور ثالثي البوتيل (  $S_N1$  ) . تتضمن المرحلة الانتقالية الأولى إذن التفكك الجزئي لرابطة المجموعة الراهلة مع الكربون .

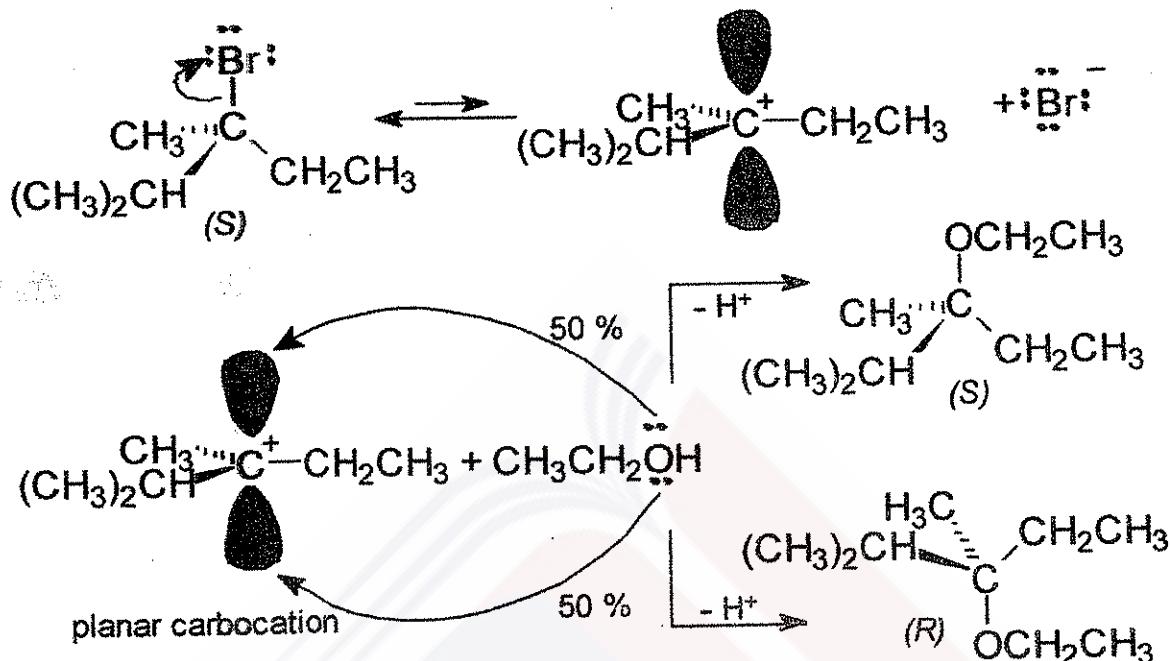
تمر المتفاعلات في جميع تفاعلات التبادل النكليوفيلية  $S_N1$  عبر مركب وسطي هو الكربوكاتيون ، وتكون هذه الشاردة الكربونية مستوية من الشكل  $sp^2$  ، ولذا تتوضع المتبادلات الثلاث في الفراغ حول الذرة المركزية في مستوى واحد ، وبحيث تكون الزوايا فيما بينها متساوية (  $120^\circ$  ) .



الشكل ( ٦ - ٣ ) منحنى تغيرات الطاقة لتفاعل كلور ثالثي البوتيل  $S_N1$

يستطيع النكليوفيل المهاجم في الخطوة الثانية من التفاعل  $S_N1$  أن يقترب من الكربوكاتيون من جهتي المستوى الذي يحويه وبالاحتمال نفسه . أي لا يبدي ناتج تفاعل التبادل  $S_N1$  في حالة المركبات الفعالة ضوئياً أية فعالية ضوئية لأنه عبارة عن خليط راسيمي ، وهكذا يقال عن تفاعل التبادل  $S_N1$  إنه يؤدي إلى الرسمزة ( ما عدا بعض الحالات الخاصة ) ، كما هو واضح في تفاعل

(S)-٣- بروم - ٢ - ثانوي ميتييل البنantan مع الإيتانول .



من المعروف أن الثباتية النسبية للكربوكاتيونات تتدرج من الكربوكاتيونات الثالثية إلى الثانوية فالأولية  $CH_3^+ < CH_3CH_2^+ < (CH_3)_2CH^+ < (CH_3)_3C^+$  لذلك لا تتفاعل الهايدرات الأل킬ية الأولية وفق  $S_N1$  إطلاقاً، ونعرض فيما يلي ملخصاً لنتائج تفاعلات التبادل النكليوفيلية وفق طبيعة الركيزة المتفاعلة :

شكل الكربوكاتيون المترافق	الصيغة الألكرية	
تبادل غير النافع	شائع	ثالثية
أحياناً	أحياناً	ثانوية
شائع	لا يحدث	أولية
شائع	لا يحدث	ميتييل

لا تؤثر نوعية النكليوفيل في سرعة تفاعلات التبادل  $S_N1$  ، لأن المرحلة التي تحدد سرعة التفاعل هي مرحلة تشكيل الكاربوكاتيون التي يتبعها حضم النكليوفيل في الخطوة الثانية بسرعة كبيرة .

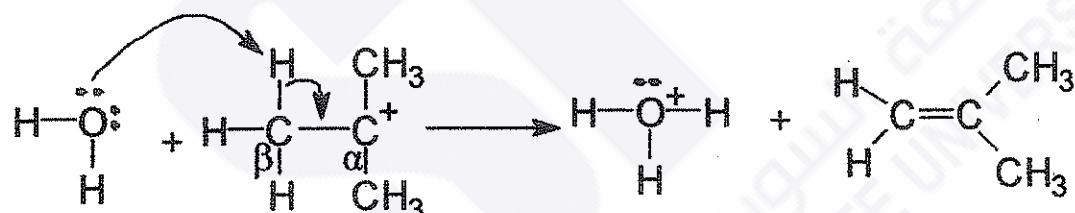
يلعب المذيب دوراً مهماً في هذا النمط من التفاعلات فالتأثيرات القطبية

المترادفة بين وسط التفاعل ومكونات الجملة التفاعلية تؤثر كثيراً في سرعة التفاعل الإجمالية . تستطيع المذيبات البروتونية أن تتكيف بشكل جيد مع الأجزاء المشحونة ، ولذا تسير تفاعلات  $S_N1$  بشكل أفضل في هذه المذيبات ، تتضاعف مثلاً سرعة حلمة بروم ثالثي البوتيل بحدود ١٠٠ مرة عند استخدام الماء عوضاً عن الإيتانول كمذيب .

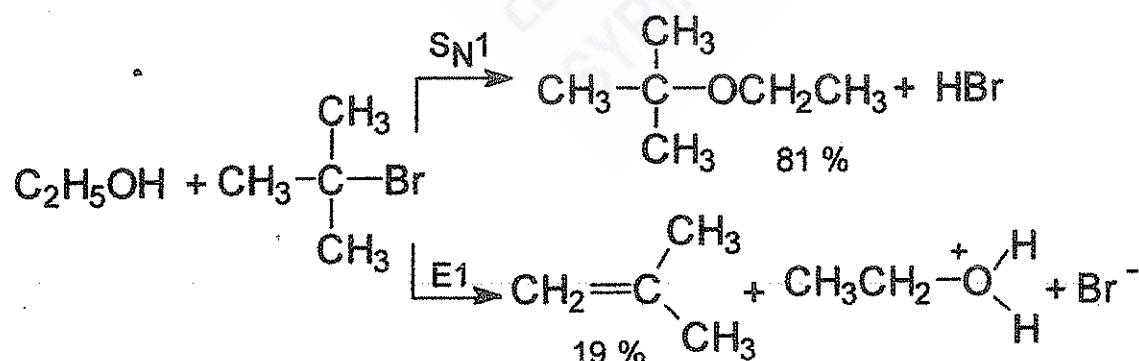
## ٦ - ٥ . تفاعلات الحذف Elimination

تصحب تفاعلات التبادل النكليوفيلي في بعض الأحيان بعض التفاعلات الجانبية ، ومن أكثر التفاعلات حدوثاً في هذا المجال تفاعلات الحذف.

تحدث تفاعلات الحذف بعدما تتشكل الشاردة الكربونية الموجبة في تفاعلات التبادل  $S_N1$  ، فقد يحدث أحياناً أن تتضمن الخطوة الثانية فقدان بروتون من الموضع  $\beta$  عوضاً عن ضم النكليوفيل المهاجم ، فيؤدي ذلك إلى تشكيل الألken المقابل إلى جانب ناتج التبادل ( تفاعل حذف E1 ) .



يتناول بروم ثالثي البوتيل في الإيتانول ، فيعطي ٨١٪ ثالثي بوتيل إيتيل الإتر (ناتج تبادل) و ١٩٪ من ٢-ميتييل البروبان (ناتج حذف) .



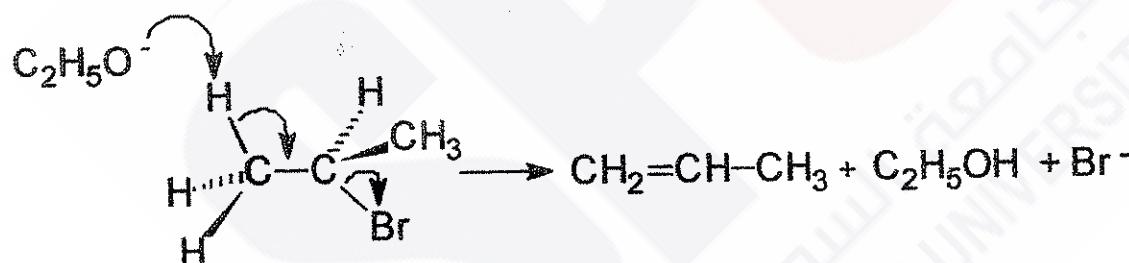
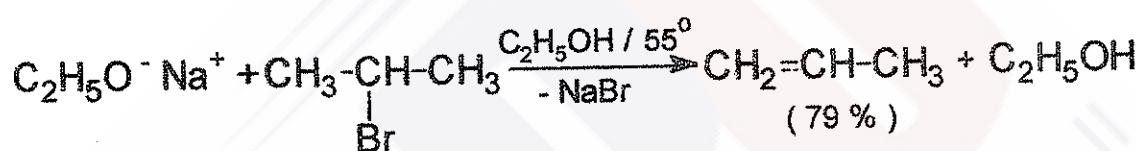
عندما يتمكن الكربوكاتيون المتشكل في الخطوة الأولى في بعض الحالات

الخاصة ، من التحول إلى شكل آخر أكثر ثباتية نتيجة هجرة إحدى الزمر من موقع إلى آخر يلاحظ أن تفاعل إعادة الترتيب هو الطريق الأكثر منافسة ، وهكذا يعطي الكاربوكاتيون المعاكس ترتيبه أيضاً ناتج تبادل وناتج حذف .

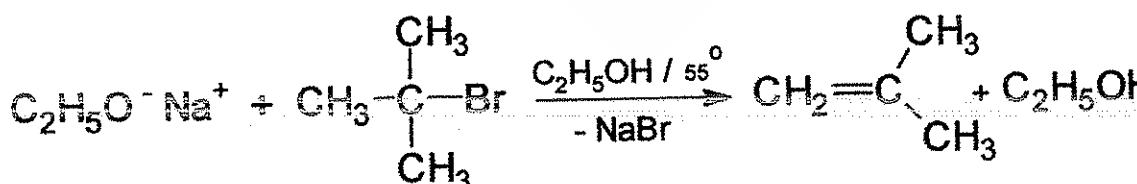
لا تظهر تفاعلات إعادة الترتيب مع تفاعلات التبادل  $S_N2$  ، إلا إنها كثيراً ما تترافق مع تفاعلات الحذف الثنائي الجزيء  $E2$  . وتلاحظ تفاعلات الحذف هذه غالباً عندما يكون النكليوفيل عبارة عن أساس قوي مثل :



يستطيع انتزاع الهيدروجين -  $\beta$  بسرعة قريبة من سرعة رحيل المجموعة الراهلة ( تفاعلات حذف  $E2$  ) .



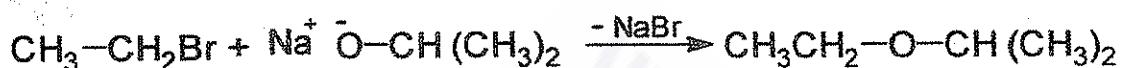
يؤدي اختيار مذيب قطبي ودرجة حرارة منخفضة وأساس ضعيف مع المشتقات ال halo-جينية الثالثية إلى حدوث تفاعل  $S_N1$  ، وأما إذا كانا نرغب أن يحدث تفاعل حذف فيجب أن نختار أساساً قوياً ومذيناً أقل قطبية ( غول مثلاً ) ودرجة حرارة مرتفعة .



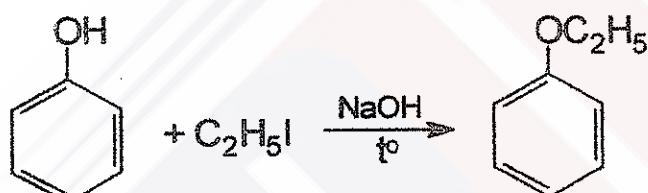
حيث تحضر الألكوكسيدات من تفاعل الأغوال الاليفانية (حموضتها ضعيفة) مع الصوديوم المعدني أو البوتاسيوم المعدني أو أساس قوي مثل ( $\text{NaH}$ ,  $\text{NaNH}_2$ ) :



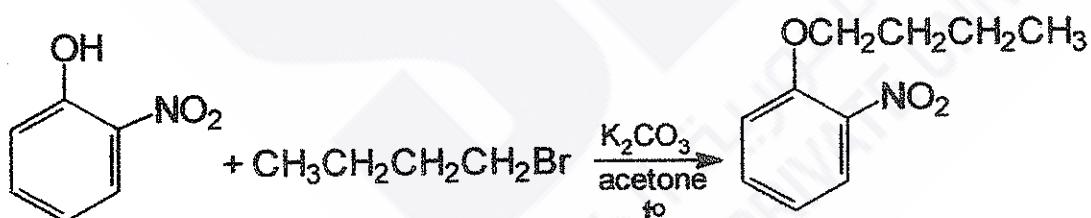
ويتفاعل مثلاً بروم الإتيل مع إيزو بروبيوكسيد الصوديوم وفق المعادلة :



ويتفاعل الفينول (أكثر حموضة من الأغوال) مع يود الإتيل في وسط قلوي (معطياً إيتيل فينيل الایتر (إيتوكسي الایتر) وفق المعادلة :

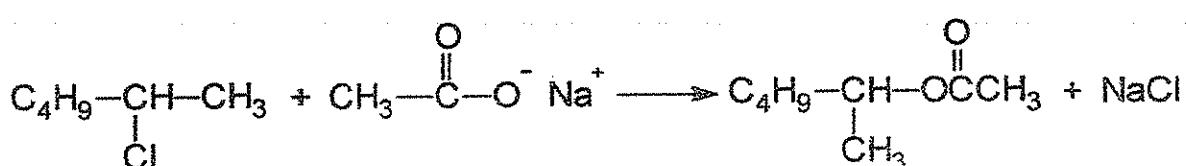


ويزداد هذا التفاعل سهولة عند حضور زمر ساحبة للإلكترونات ( $\text{NO}_2$  أو  $\text{CN}$  أو  $\text{COCH}_3$  ... إلخ) في الموقع أورتو وبارا بالنسبة للزمرة الهيدروكسيلية - OH عند الفينول ، (حيث تزداد حموضة الفينول الفقرة ٩ - ٥ ) :



### ٦ - ١ - ٣ . تشكيل الإسترات والتريلات

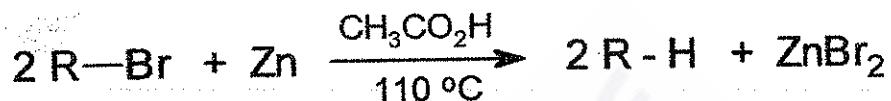
تشكل الإسترات بتفاعل مركبات هالوجين الألكيل مع أملاح الصوديوم أو الفضة للحموض الكربوكسيلية ، فمثلاً تفاعل خلات الفضة مع ٢ - كلور الهكسان مشكلاً خلات - ٢ - الهكسيل :



خلات - ٢ - الهكسيل

## ٦ - ٦ . تشكيل الفحوم الهيدروجينية

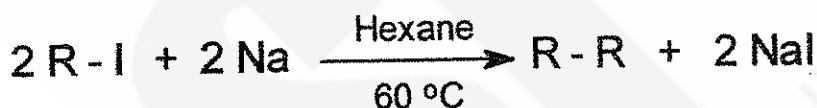
تعطي المشتقات أحادية الالوجين الفحوم الهيدروجينية بطرائق مختلفة . فمثلاً تتشكل الألkanات ، عند إرجاع مركبات الالوجين الألكيل في مذيبات قادرة على تحرير الهيدروجين الوليد :



وتتشكل الفحوم الهيدروجينية العطرية عند تفاعل مشتقات الالوجينية عطرية مع مشتق الالوجيني اليفاتي بحضور الصوديوم ( تفاعل فورتز - فيتنغ : ( Wurtz- Fittig



وعند معالجة زيادة من مشتق الالوجيني مع معدن الصوديوم ، تزدوج هذه المشتقات وتتشكل الألkanات الموافقة ( تفاعل فورتز ) ( Wurtz ) :



بينما تعطي مركبات الالوجين الأريل بحضور النحاس ، أريلات ثنائية ( تفاعل أولمان ) ( Ullmann ) :

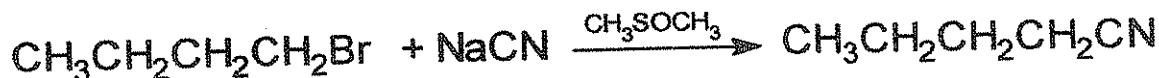


فينيل البنزن

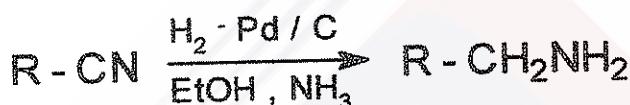
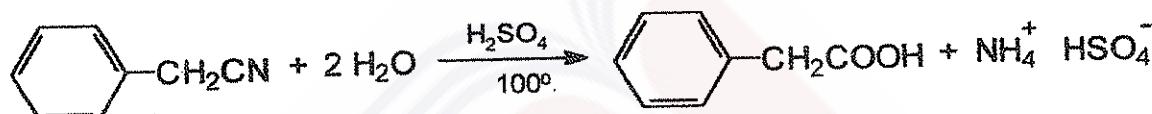
## ٦ - ٧ . المركبات المعدنية العضوية

تدعى المركبات التي تحوي روابط كربون - معدن بالمركبات المعدنية العضوية ، وتعتمد طبيعة الرابطة كربون - معدن بصورة أساسية على المعدن ذاته ، وعلى طبيعة المجموعة الألكيلية المرتبطة بالكربون إلى حد ما . تتغير الطبيعة الترابطية لمثل هذه الروابط فهي إما أن تكون قريبة إلى الرابطة

ب بينما يؤدي تفاعل أملاح السيان القلوية ( سيان الصوديوم و سيان البوتاسيوم ) مع المشتقات الهالوجينية إلى تشكيل النتريلات الموافقة :

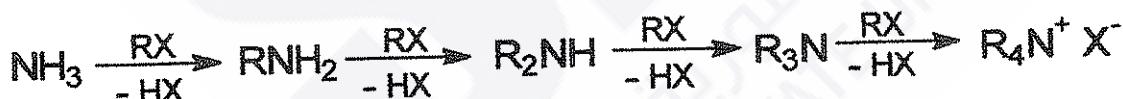


بعد هذا التفاعل تفاعلاً صناعياً هاماً إذ تؤدي حممة النتريل إلى تشكيل الحمض الكربوكسيلي الموافق ، وكذلك تؤدي درجة النتريلات التحفيزية إلى تشكيل الأمينات الموافقة :

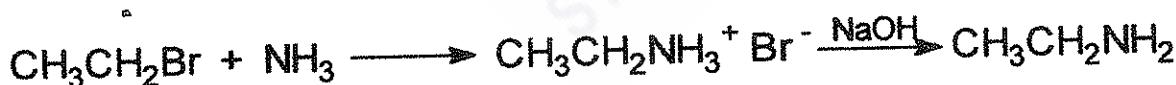


#### ٧ - ٤ . تشكيل الأمينات

يسمح فعل النشادر أو الأمينات في المشتقات أحادية الهالوجين الأليفاتية بالحصول بسهولة على الأمينات الموافقة ( تفاعل هوفمان Hofmann ) ويمكن تمثيل التفاعل بالمخطط التالي :



و عند تحضير الأمينات الأولية صناعياً من تفاعل النشادر مع هاليدات الأكيل ، ينبغي استخدام زيادة من النشادر لكسح  $\text{HX}$  المتشكل وأيضاً للتقليل من الأكلة الإضافية ( ويمكن استخدام  $\text{NaOH}$  أيضاً ) :



و إذا لم يستخدم النشادر بكميات كبيرة في هذا التفاعل ( أو هيدروكسيد الصوديوم ) يلاحظ تشكيل مزيج من الأمينات

## أسئلة وتمارين

- ١ - اكتب الصيغ البنوية لكل من المركبات التالية :
- أ ) ٣ - بروم - ٢ ، ٥ - ثاني ميتيل الهكسان .  
ب ) ٤ ، ٥ - ثاني بروم - ٢ - كلور - ٢ - ميتيل الهبتان .  
ج ) ٢ - بروم - ٣ - ميتيل البوتان .
- ٢ - أعط مثلاً نموذجياً لمركب عضوي هالوجيني يحوي أربع ذرات كربون ، ويستطيع الدخول في تفاعل تبادل  $S_N2$  . ارسم منحنى الطاقة لهذا التفاعل .
- ٣ - أعط مثلاً نموذجياً لمركب عضوي هالوجيني يحوي سبع ذرات كربون ، ويستطيع الدخول في تفاعل تبادل  $S_N1$  مع أساس ضعيف . ارسم منحنى الطاقة لهذا التفاعل .
- ٤ - أعط تفسيراً لكلِّ من الملاحظات التجريبية التالية :
- أ ) إذا عولج (+) - ٢ - بروم البنتان بواسطة يود الصوديوم في الأسيتون تختفي الفعالية الضوئية تدريجياً .
- ب ) عندما يعالج (R) - ١ - فينيل - ١ - بروم البوتان بحمض الخل عند درجة عالية من الحرارة ، يكون التشكيل الفراغي للخلات الناتجة مختلفاً عن ذلك الذي ينتج عن التفاعل حين ينجز في الأسيتون مع خلات الصوديوم .
- ٥ - اذكر شروط إنجاز تفاعل غرينيلار ، موضحاً أهمية هذه الشروط بالمعادلات ، ولماذا تستخدم في معظم الأحيان مشتقات البروم لهذه التفاعلات ؟
- ٦ - بين بالمعادلات كيف يمكن تحضير المركبات التالية ، من المركبات المشار إليها ، موضحاً الشروط التفاعلية ما أمكنك ذلك :
- أ ) ١ - يود البروبان من البروبيلن . ب ) الإيتانول من الإيتلن .  
ج ) الهكسين - ٣ من الاستيلين . د ) الهكسن - ٣ من الاستيلين .  
هـ ) الهكسان من الاستيلين . هـ ) البوتانول - ١ من الإيتلن .