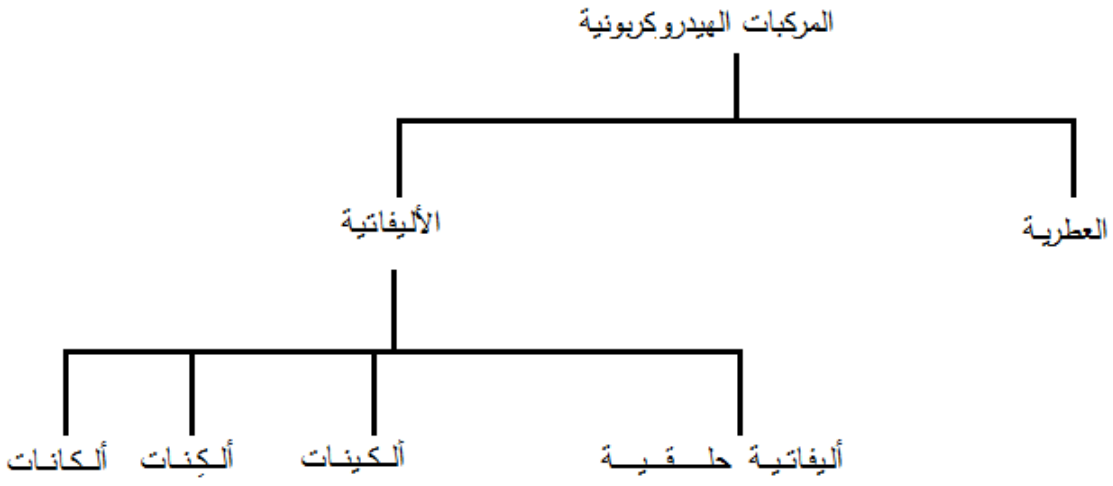
-4-

المركبات الهيدروكربونية Hydrocarbons

1-4 الهيدروكربونات Hydrocarbons : يطلق اسم الهيدروكربونات على المركبات التي تتكون من ذرات الكربون والهيدروجين فقط وتنقسم إلى هيدروكربونات أليفاتية وهيدروكربونات أروماتية (عطرية).

- **الهيدروكربونات الأليفاتية Aliphatic hydrocarbons** : وهي عبارة عن مركبات ذات سلاسل مستقيمة أو متفرعة أو حلقية وقد تكون مشبعة أو غير مشبعة ولقد اشتق اسم أليفاتية من الكمة اليونانية aleiphas وتعني الدهن fat.
- **الهيدروكربونات الأروماتية Aromatic hydrocarbons**: هي هيدروكربونات تحتوي على حلقة بنزين C_6H_6 .

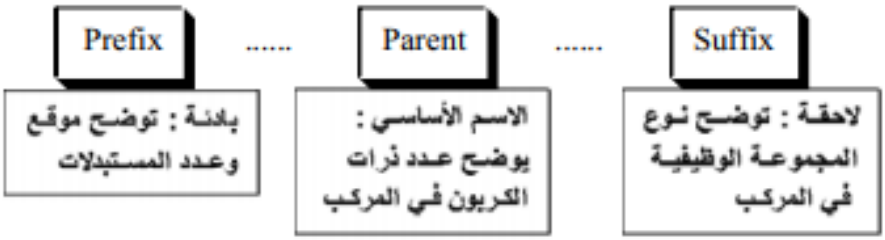


2-4 الألــكــانــات Alkanes

هو النوع الوحيد من الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة ويطلق عليها اسم البرافينات Parafins وتعني الفعالية المنخفضة وتنقسم إلى ألكانات ذات سلاسل مفتوحة لها الصيغة العامة C_nH_{2n+2} وألكانات حلقية لها الصيغة العامة C_nH_{2n} .

1-5-4 تسمية الألكانات Nomenclature of alkanes: بعد تصنيف المركبات العضوية استحدثت طريقة لتسميتها وفق نظام عالمي متفق عليه بين الكيميائيون تعرف بالتسمية النظامية.

➢ **التسمية الألكانات النظامية Systematic name:** تعرف مختصراً بنظام IUPAC وهي تمثل الأحرف الأولى من الكلمات International Union of Pure and Applied Chemistry وتعني نظام الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية ويتكون الاسم في هذا النظام من ثلاث مقاطع كما يلي :



ألكانات السلسلة المتتالية Homologous series: تتشابه في الخواص الكيميائية وتختلف في الخواص الفيزيائية والفارق بين كل مركب والذي يليه وحدة بنائية ثابتة وهي methylene CH_2 ويسمى كل مركب في هذه متتالية Homolog's وفيما يلي الأسماء الأساسية للمركبات على حسب عدد ذرات الكربون :

عدد ذرات الكربون	الاسم الأساسي	عدد ذرات الكربون	الاسم الأساسي
1	meth	9	non
2	eth	10	dec
3	prop	11	undecane
4	but	12	dodecane
5	pent	13	tridecane
6	hex	20	icosane
7	hept	21	henicosane
8	oct	30	triacontane

Table 2.1 Nomenclature and Physical Properties of Straight-Chain Alkanes

Number of carbons	Molecular formula	Name	Condensed structure	Boiling point (°C)	Melting point (°C)	Density[a] (g/mL)
1	CH_4	methane	CH_4	−167.7	−182.5	
2	C_2H_6	ethane	CH_3CH_3	−88.6	−183.3	
3	C_3H_8	propane	$CH_3CH_2CH_3$	−42.1	−187.7	
4	C_4H_{10}	butane	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	−0.5	−138.3	
5	C_5H_{12}	pentane	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	36.1	−129.8	0.5572
6	C_6H_{14}	hexane	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	68.7	−95.3	0.6603
7	C_7H_{16}	heptane	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	98.4	−90.6	0.6837
8	C_8H_{18}	octane	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	125.7	−56.8	0.7026
9	C_9H_{20}	nonane	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	150.8	−53.5	0.7177
10	$C_{10}H_{22}$	decane	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	174.0	−29.7	0.7299
11	$C_{11}H_{24}$	undecane	$CH_3(CH_2)_9CH_3$	195.8	−25.6	0.7402
12	$C_{12}H_{26}$	dodecane	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	216.3	−9.6	0.7487
13	$C_{13}H_{28}$	tridecane	$CH_3(CH_2)_{11}CH_3$	235.4	−5.5	0.7546
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
20	$C_{20}H_{42}$	eicosane	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$	343.0	36.8	0.7886
21	$C_{21}H_{44}$	heneicosane	$CH_3(CH_2)_{19}CH_3$	356.5	40.5	0.7917
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
30	$C_{30}H_{62}$	triacontane	$CH_3(CH_2)_{28}CH_3$	449.7	65.8	0.8097

[a]Density is temperature dependent. The densities given are those determined at 20°C ($d^{20°}$).

Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

✍ فكر معنا : ماهي الصيغة المجملة لمركب الإيكوسان ثم اكتب صيغته نصف المنشورة وارسم الصيغة الهيكلية .

- **قواعد تسمية الألكانات غير الحلقية :**

1- عند تسمية الألكانات غير المتفرعة straight –chain يسبق الاسم الأساسي بحرف n وهو اختصار لكلمة normal ثم تضاف اللاحقة ane وهي نهاية كلمة alkane .

2- عند تسمية الألكانات المتفرعة branched–chain يجب اختيار أطول سلسلة متصلة وتعطى الاسم الأساسي على حسب عدد ذرات الكربون فيها .

3- ترقم السلسلة من أقرب ذرة كربون طرفية للمجموعة المستبدلة ويكتب اسم هذه المجموعة قبل الاسم الأساسي مع تحديد موقعها بكتابة رقم ذرة الكربون المستبدلة عليها .

4- عند وجود سلسلتين متساويتين في الطول يجب اختيار السلسلة التي تحتوي على أكبر عدد من المستبدلات .

5- عند وجود أكثر من مجموعة مستبدلة من نفس النوع تسبق ببادئة توضح عدد هذه المجموعات فمثلاً : ثنائي di، ثلاثي tri، رباعي tetra، خماسي penta وهكذا .

6- عند وجود أكثر من مجموعة أو ذرة من نفس النوع مستبدلة على السلسلة يكرر الرقم لكل واحدة .

7- عند وجود مجموعتين مختلفتين مستبدلتين على السلسلة يتم كتابة أسماء المجموعات على حسب التسلسل الهجائي للحروف ويكون الترقيم من أقرب تفرع .

8- عند وجود مجموعتين مختلفتين مستبدلتين على السلسلة ومتكافئتين في الموقع ترقم السلسلة بحيث تأخذ المجموعة التي لها أسبقية التسمية الرقم الأصغر .

9- لا تدخل المقاطع di، tri، ..... ضمن التسلسل الهجائي عند كتابة أسماء المجموعات .

10- يجب أن يكون عدد الأرقام الظاهرة في الاسم مساوياً لعدد التفرعات أو المستبدلات في السلسلة .

ملاحظة : * لبعض التراكيب أسماء شائعة تميزها مثل التركيب $(CH_3)_2CH-R$ وإذا كانت R غير متفرعة يعد كل ذرات في المركب الكربون ويسبق بالمقطع Iso وإذا كانت R متفرعة يسمى المركب تسمية نظامية .

***يسمى التركيب $(CH_3)_4C$ عن طريق عد جميع ذرات الكربون ثم يسبق بالمقطع Neo فيصبح Neopentane.**

مجموعة الألكيل Alkyl group : هي مجموعة أحادية التكافؤ لا توجد منفردة وتشتق نظرياً من الألكان Alkane وذلك بنزع ذرة هيدروجين واحدة ويرمز لها بالرمز R ويشتق اسم مجموعة الألكيل من اسم الألكان المقابل وذلك باستبدال المقطع ane بالمقطع yl بتهاية كلمة ألكيل.

$$\underset{\text{alkane}}{C_nH_{2n+2}} \xrightarrow{-H} \underset{\text{alkyl}}{C_nH_{2n+1}}$$

Some Straight-Chain Alkyl Groups

Alkane	Name	Alkyl group	Name (abbreviation)
CH_4	Methane	$-CH_3$	Methyl (Me)
CH_3CH_3	Ethane	$-CH_2CH_3$	Ethyl (Et)
$CH_3CH_2CH_3$	Propane	$-CH_2CH_2CH_3$	Propyl (Pr)
$CH_3CH_2CH_2CH_3$	Butane	$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	Butyl (Bu)
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	Pentane	$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Pentyl, or amyl

© 2007 Thomson Higher Education

- **قواعد تسمية الألكانات الحلقية :**

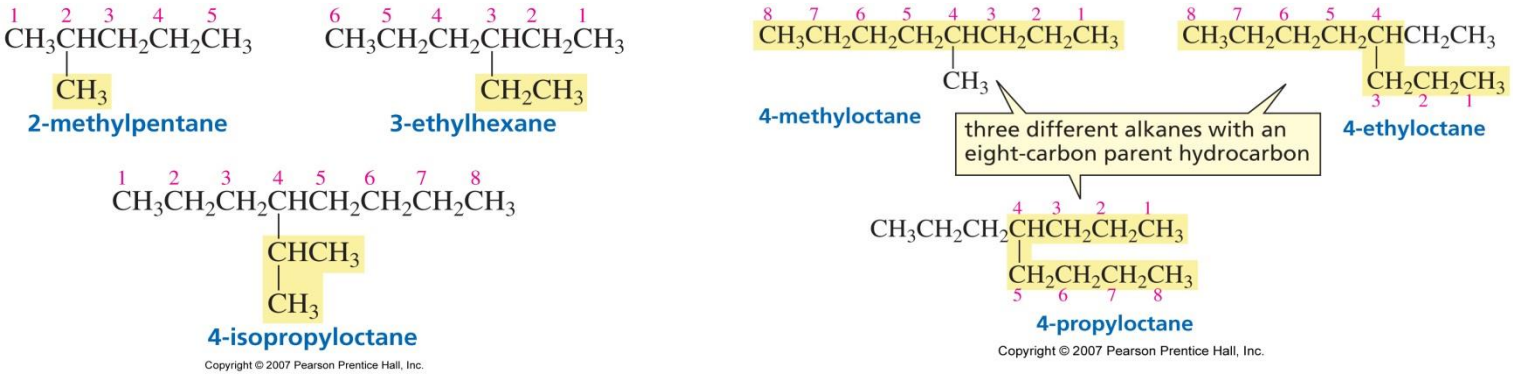
1- يسبق الاسم بكلمة Cyclo.

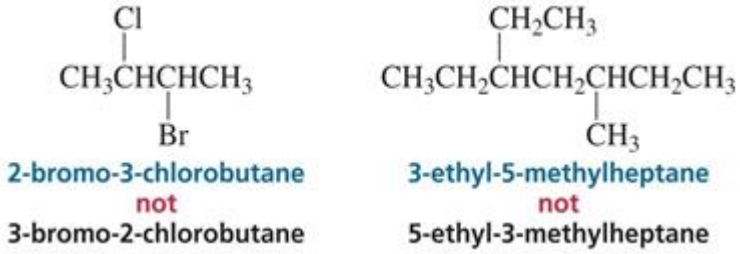
2- عند وجود أكثر من مجموعة مستبدلة يتم تحديد مواقعها بحيث تأخذ أصغر أرقام ممكنة مع مراعاة الأبجدية.

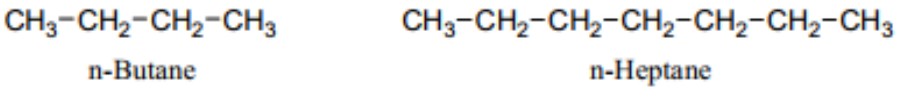
3- عند ارتباط الحلقة بسلسلة جانبية مفتوحة يعطى الاسم الأساسي على حسب عدد ذرات الكربون كمايلي:

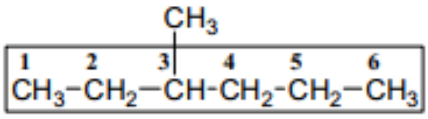
- إذا كان عدد ذرات الكربون في السلسلة أقل من أو مساوى لعددها في الحلقة تسمى السلسلة كمجموعة مستبدلة.
- إذا كان عدد ذرات الكربون في الحلقة أكثر من عددها في الحلقة تسمى الحلقة كمجموعة مستبدلة.

أمثلة على تسمية الألكانات :

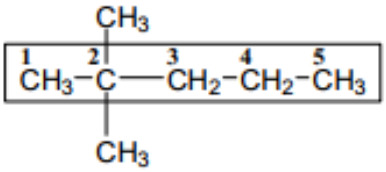




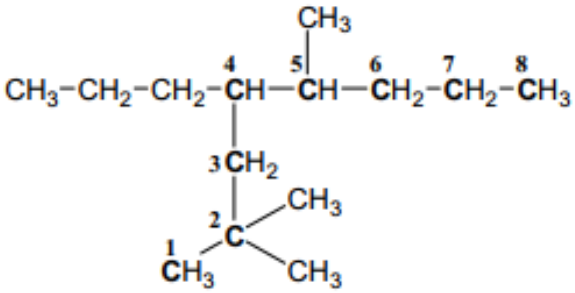




السلسلة الرئيسية ـ داخل المستطيل ـ تعطى الاسم الأساسي وأي مجموعة خارجه تكون مجموعة مستبدلة (مجموعة ألكيل)

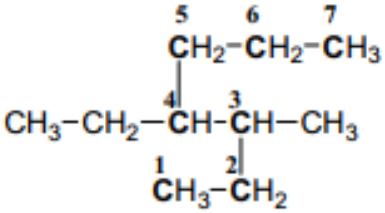


تكرار الرقم لمجموعتي الميثيل على نفس ذرة الكربون لتحديد موقعهما واستخدام البادئة **di** لتدل على عددهما (قاعدة **10**)



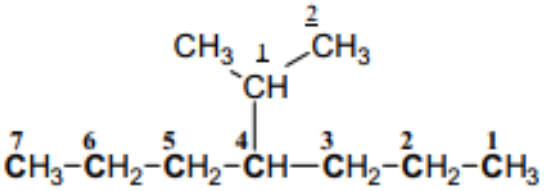
اختيار السلسلة التي تحتوي على أكبر عدد من المستبدلات (قاعدة **4** و**10**)

كتابة أسماء مجموعات الألكيل على حسب الأبجدية (قاعدة **7**)



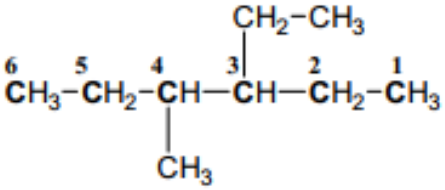
4-Ethyl-3-methyl heptane

في المثالين السابقين تسمية مجموعة مستبدلة على مجموعة ألكيل مستبدلة على السلسلة الرئيسية .



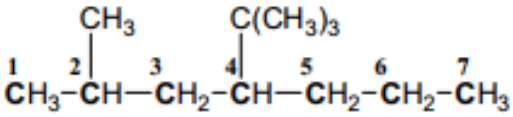
4-Isopropyl heptane
or 4-(1-methyl ethyl) heptane

المجموعة التي لها أسبقية التسمية تأخذ الرقم الأصغر (قاعدة **8**)



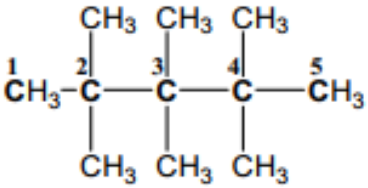
3-Ethyl- 4-methyl hexane

الترقيم من أقرب تفرع وعدم اشتراك البادئة **tert** في الترتيب الأبجدي (قاعدة **9**)

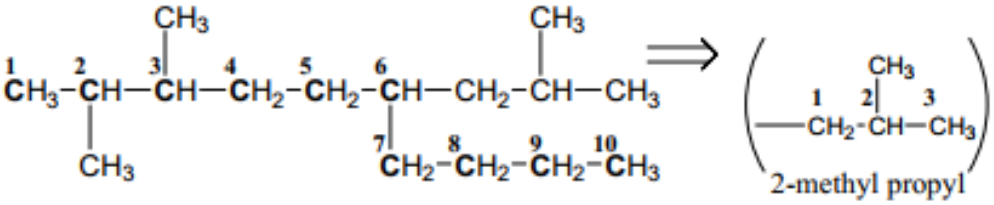


4-tert-Butyl-2-methyl heptane

استخدام البادئة **hexa** لوجود ست مجموعات مثيل وتكرار الرقم لكل مجموعتين على نفس ذرة الكربون .

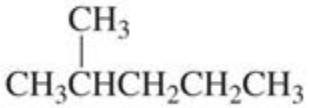


2,2,3,3,4,4-Hexa methyl pentane

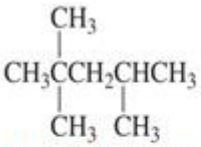


6-Isobutyl-2,3-dimethyl decane
or 2,3-Dimethyl-6-(2-methyl propyl) decane

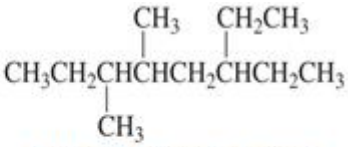
2-methyl propyl



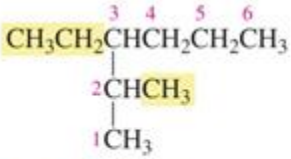
common name: isohexane
systematic name: 2-methylpentane



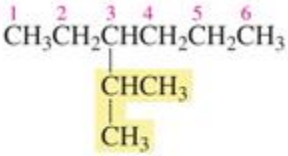
2,2,4-trimethylpentane
not
2,4,4-trimethylpentane
because 2 < 4



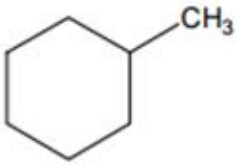
6-ethyl-3,4-dimethyloctane
not
3-ethyl-5,6-dimethyloctane
because 4 < 5



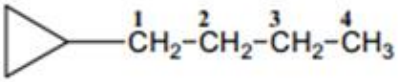
3-ethyl-2-methylhexane (two substituents)



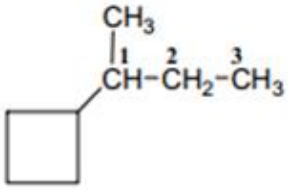
not
3-isopropylhexane (one substituent)



Methyl cyclohexane

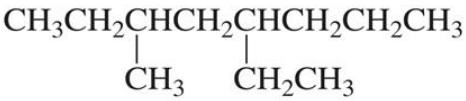


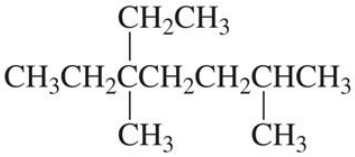
1-Cyclopropyl butane

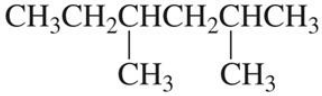


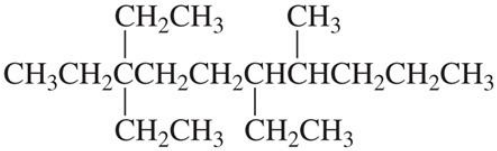
(1-Methyl propyl) cyclobutane
or sec-Butyl cyclobutane

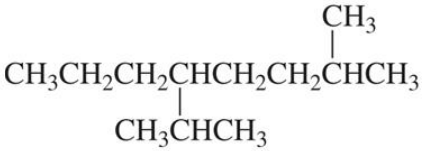
✍ فكر معنا : سمي المركبات التالية حسب نمط IUPAC:

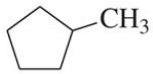


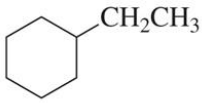


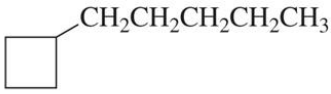


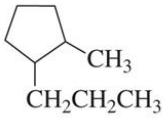


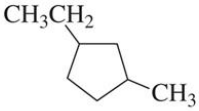


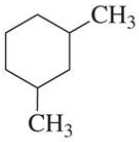


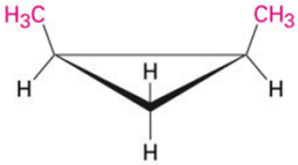


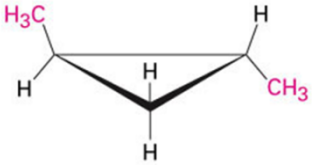


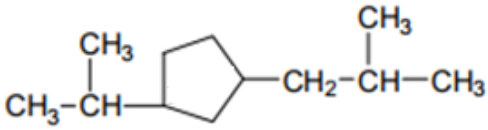


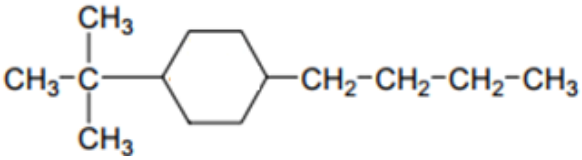












5-ethyl-3-methyloctane

5-ethyl-2,5-dimethylheptane

2,4-dimethylhexane

3,3,6-triethyl-7-methyldecane

5-isopropyl-2-methyloctane

methylcyclopentane

ethylcyclohexane

1-cyclobutylpentane

1-methyl-2-propylcyclopentane

1-ethyl-3-methylcyclopentane

1,3-dimethylcyclohexane

***cis*-1,2-Dimethylcyclopropane**

***trans*-1,2-Dimethylcyclopropane**

1-Isobutyl-3-isopropyl cyclopentane

1-n-Butyl-4-tert-butyl cyclohexane

✍ فكـر مـعنـا : ارسم الصيغة المنشورة لكل من:

- 2 ميتيل البنتان .
- 5،3 ثنائي ايتيل الهبتان.
- 6،4،2 ثلاثي ميتيل الأوكتان.
- بروبيل البنزن.
- 1 ايتيل 4 ميتيل البنزن.

2-5-4 الصفات الفيزيائية للألكانات :

1- يقتصر الترابط بين جزيئات الألكان على قوى فاندرفالس

2- تزداد كل من درجة الغليان مع زيادة طول الالكان

	CH_4	CH_3-CH_3	$CH_3-CH_2-CH_3$
b.p	-162°C	-88°C	-42°C

لكن عند التساوي في الوزن الجزيئي فإن درجة الغليان تعتمد على التركيب البنائي للجزئ كما يلي:

أ- تقل درجة الغليان بزيادة التفرع على السلسلة حيث تعمل هذه التفرعات على إبعاد الجزئيات عن بعضها فتقل بذلك قوى فاندرفال فمثلاً تكون درجات غليان متشكلات الصيغة الجزيئية C_5H_{12} هي:

	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$
b.p	36°C	28°C	9.5°C

ب- تزداد درجة الغليان بزيادة تماثل جزئ المركب بسبب انتظام شكل جزيئاته ، مثال : الصيغة الجزيئية C_6H_{14}

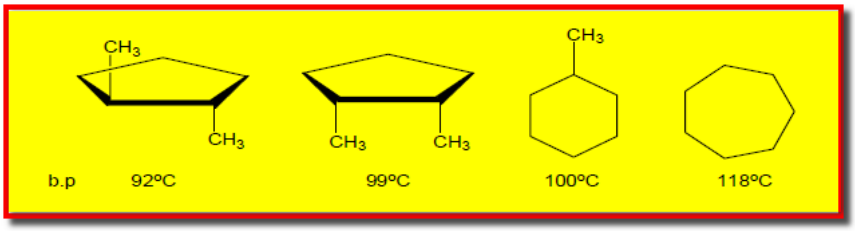
	$CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$	$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$
b.p	58°C	50°C

	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$
bp	63.3°C	60.3°C

ج- درجة غليان الألكانات الحلقية أعلى من درجة غليان الألكانات غير الحلقية

	n-Hexane	Cyclohexane
b.p	69°C	81°C

د- تقل درجة غليان الألكانات الحلقية بوجود مجموعات ألكيل مستبدلة. كما تكون درجة غليان المماكب الهندسي Cis أعلى من درجة غليان المماكب Trans، كما هو موضح بالمثال التالي



3- تزداد درجة انصهار الألكانات غير الحلقية ذات السلاسل المستقيمة بزيادة الوزن الجزيئي تزيداً غير منتظماً.

4- الألكانات الأربعة الأولى تكون في الحالة الغازية والألكانات التى تحتوي على عدد ذرات كربون من $C_5 - C_{17}$ تكون سوائل والأكثر من ذلك مواد صلبة.

5- جميع الألكانات الحلقية وغير الحلقية لا تذوب في المذيبات القطبية مثل الماء بسبب ضعف قطبيتها ولكنها تذوب فى المذيبات ذات القطبية المنخفضة البنزين ورابع كلوريد الكربون (الشبيه يذيب الشبيه) وتمتزج الألكانات السائلة فيما بينها بأى نسبة ولها ميل تجاه الدهون والزيوت بسبب احتواء الزيوت والدهون على سلسلة هيدروكربونية طويلة لذا تستخدم الألكانات في التنظيف الجاف وإزالة الدهون.

6- كثافتها أقل من كثافة الماء فهي أقل المواد العضوية كثافة.

3-5-4 الصفات الكيميائية للألكانات :

الألكانات عموماً مركبات قليلة الفعالية وذلك نظراً لتقارب ذرتي الكربون والهيدروجين في قيم الكهرسلبية مما يجعل الروابط C-H ذات قطبية منخفضة وبالتالي لا تتأثر بالأسس (القواعد)، بالإضافة لعدم وجود إلكترونات حرة في جزيئاتها فهي لا تتأثر بالحموض المعدنية المركزة في الظروف العادية، وكذلك لا تتأثر بالعوامل المؤكسدة. لذلك تحتاج التفاعلات إلى شروط قاسية ودرجات حرارة عالية جداً . وتمتاز معظم تفاعلات الألكانات بهجوم متفاعل يحوي على إلكترونات غير رابطة مثل الأوكسجين والكلور على الألكان وبدرجات حرارة عالية وشروط قاسية وسندرس فقط الاحتراق والهلجنة.

أولاً : الاحتراق: تحترق جميع الألكانات بوجود الأوكسجين معطية غاز ثنائي أكسيد الكربون وبخار الماء وتنطلق طاقة تسمى طاقة الاحتراق

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2} O_2 \longrightarrow n\,CO_2 + (n+1)\,H_2O + \text{energy}$$

$$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O + \text{energy}$$

ثانياً : الهلجنة : يتم في هذا التفاعل استبدال ذرات الهيدروجين في الألكان بذرات الهالوجين وتختلف سرعة التفاعل من هالوجين لأخر حيث يتفاعل الفلور بشدة محدثاً انفجار بسبب شدة نشاطه لذلك يخلط الألكان والفلور بغاز خامل مثل الهيليوم ليقلل من شدة التفاعل . أما اليود فلا يتفاعل بالشروط العادية لذلك يستخدم حمض الأيوديك كمؤكسد HIO_3 . أما الكلور والبروم فيتم التفاعل في درجة حرارة الغرفة بوجد الأشعة فوق البنفسجية ويعطي خليط من النواتج حيث يمتاز هذا التفاعل بالاستبدال المتكرر لأن جميع ذرات الهيدروجين في الألكان قادرة على التفاعل .

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_2Cl_2 + HCl$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CHCl_3 + HCl$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CCl_4 + HCl$$

6-4 الألـكـنِـــات Alkenes:

هي هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على روابط C=C ثنائية وتعرف باسم أوليفينات Olefins. الصيغة العامة للألكِنات غير الحلقية C_nH_{2n} والصيغة العامة للألكِنات الحلقية C_nH_{2n-2}

4-6-1 تسمية الألكِنات Nomenclature of alkenes:

➢ **قواعد تسمية الألكِنات غير الحلقية حسب IUPAK :**

1- يتم اختيار أطول سلسة هيدروكربونية تحتوي على الرابطة الزوجية وتعطي الاسم الأساسي للألكان المقابل مع استبدال المقطع ane بالمقطع ene وهي نهاية كلمة alkene.

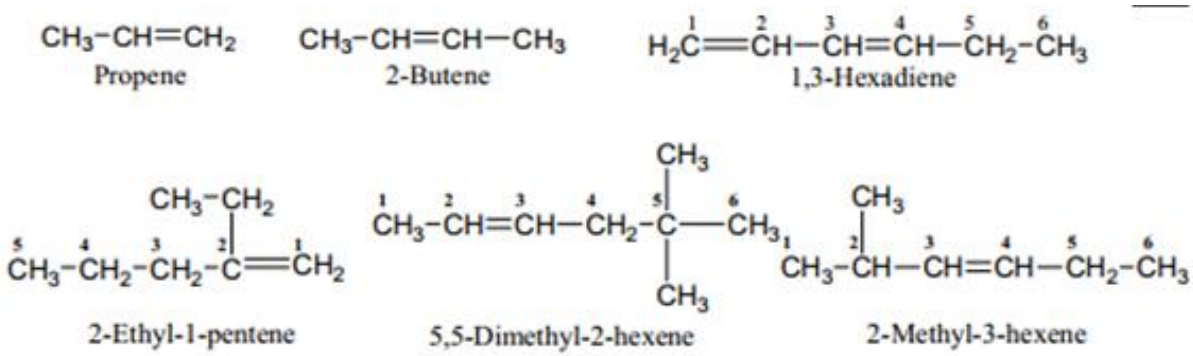
2- ترقم السلسلة من أقرب كربون طرفية للرابطة الزوجية ويتم تحديد موقع الرابطة الزوجية بكتابة رقم أول ذرة كربون مكونة لها.

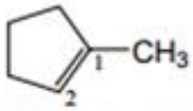
3- عند وجود مجموعة مستبدلة ورابطة زوجية فإن أولوية الترقيم تكون للرابطة الزوجية، أما في حال تماثل موقعها على السلسلة فإن الترقيم يبدأ من أقرب تفرع.

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

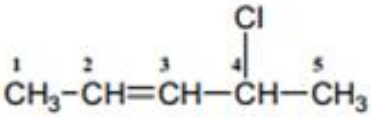
5- في الألكِنات الحلقية تأخذ الرابطة الزوجية رقمي 1و2 بحيث يكون اتجاه الترقيم يعطي أقل رقم للمجموعات المستبدلة .

أمثلة :

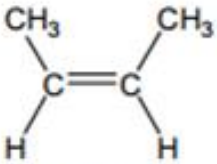




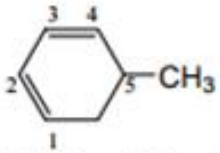
1-Methyl cyclopentene



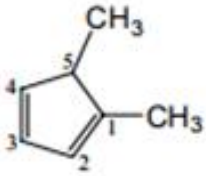
4-Chloro-2-pentene



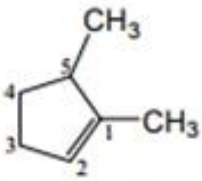
cis-2-Butene



5-Methyl-1,3-cyclohexadiene

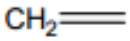


1,5-Dimethyl-1,3-cyclopentadiene

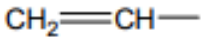


1,5-Dimethyl cyclopentene

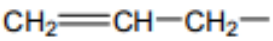
لبعض المجموعات أسماء شائعة خاصة بها مثل :



Methylene group

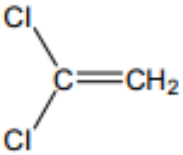


Vinyl group

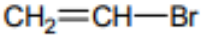


Allyl group

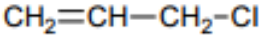
أمثلة



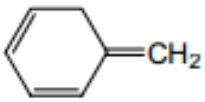
Dichloro vinylidene
[1,1-Dichloro ethene]



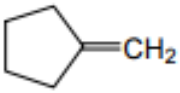
Vinyl bromide
[Bromo ethene]



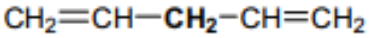
Allyl chloride
(3-Chloro-1-propene)



5-Methylene-1,3-cyclohexadiene



Methylene cyclopentane



Divinyl methane
(1,4-Pentadiene)

4-6-2 الخواص الفيزيائية للألكِنات :

- درجة الغليان : تزداد درجة الغليان بزيادة الوزن الجزيئي وتقل بزيادة التفرع . وفي الألكِنات التي يوجد بها شكل هندسي نجد أن الشكل cis له درجة غليان أعلى من الشكل trans.
- الذوبانية : الألكِنات هي مركبات ذات قطبية ضعيفة لا تذوب بالمذيبات القطبية (الماء) بيتما تذوب بالمذيبات غير القطبية أو ضعيفة القطبية مثل رباعي كلور الكربون أو دي ميتيل الايتر .

4-6-3 الخواص الكيميائية للألكِنات : تعتبر الألكِنات والألكينات أكثر تفاعلية من الألكانات بسبب الكثافة الالكترونية الموجودة في الرابطة باي ، ويمكن لهذه المركبات المشاركة في مجموعة متنوعة من التفاعلات الكيميائية سنذكر منها الاحتراق والإضافة والأكسدة (شطر الرابطة) .

أولاً : الاحتراق : تحترق الألكِنات وتعطي CO_2 و H_2O وطاقة.

ولا يستعمل هذا التفاعل كمصدر للطاقة نظراً لاستخدام الألكِنات في تفاعلات أخرى.

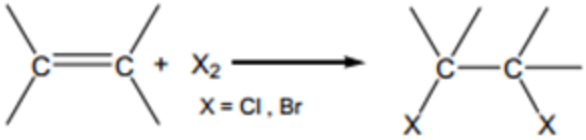
ثانياً : الإضافة : تعتمد تفاعلات الإضافة على نوع المتفاعلات (متماثلة ، غير متماثلة)

1- إضافات متماثلة : هي إضافة شقين متماثلين على الرابطة المزدوجة . مثال :

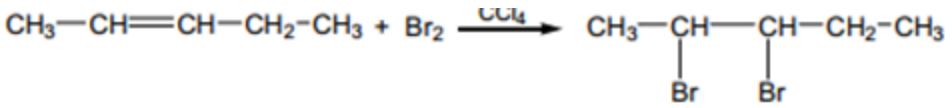
i. **إضافة الهيدروجين** (الهدرجة Hydrogenation) يضاف الهيدروجين إلى الرابطة الثنائية وينتج الألكان المقابل .

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[25^oC]{Ni\,,\,Pd\ or\ Pt} CH_3{-}CH_3$$

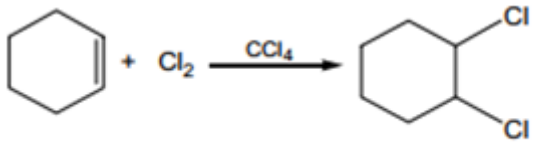
ii. **إضافة الهالوجينات** Addition of halogen



Vicinal dihalide



2,3-Dibromo pentane

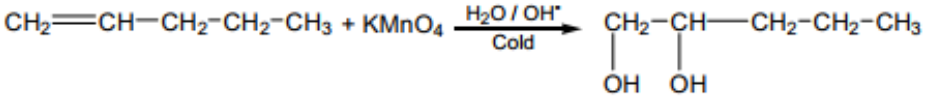


1,2-Dichloro cyclohexane

iii. Oxidation الأكسدة

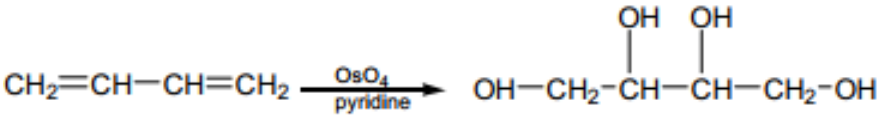
تتم الأكسدة بأحد العوامل المؤكسدة التالية وتنتج مركبات ثنائية الهيدروكسيل تسمى دايول .

Potassium permanganate $KMnO_4$
Osmium tetroxide OsO_4
Peroxy formic acid HCO_2OH



syn-Hydroxylation

✍ فــكــر مــعــنــا : ماهو الألكِن المستخدم في تحضير

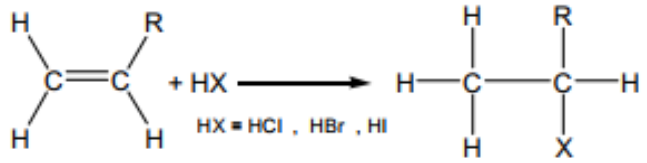


2- <u>إضافات غير متماثلة:</u> تعتمد إضافة متفاعل غير متماثل للألكِن على تماثل أوعدم تماثل الألكِن فإذا كان الألكِن غير متماثل فإن إضافة الشقين غير المتماثلين تخضع لقاعدة ماركونيكوف (عند الإضافة الأيونية لمتفاعل غير متماثل إلى ألكن غير متماثل فإن الشق الموجب يضاف إلى ذرة الكربون المتصلة بأعلى عدد من ذرات الهدروجين بينما يتجه الشق السالب لذرة الكربون المتصلة بأقل عدد من ذرات الهيدروجين) . كما يمكن أن تكون الإضافة عكس قاعدة ماركونيكوف بوجود البروكسيدات .

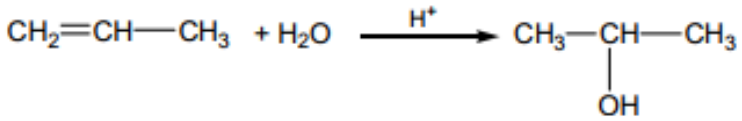
A) إضافة حسب قاعدة مركونيكوف :

i. إضافة هاليدات الهيدروجين Addition of hydrogen halides

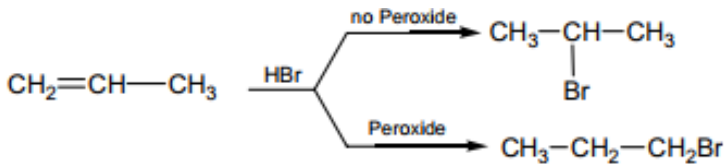
لإجراء هذا التفاعل يستخدم الهاليد الغازي بإمراره مباشرة في الألكين الذي يقوم بعمل المذيب أو عن طريق إذابة هاليد الهيدروجين في حمض الخليك ثم يخلط مع الألكين .



ii. إضافة الماء (الإماهة) Addition of water (Hydration



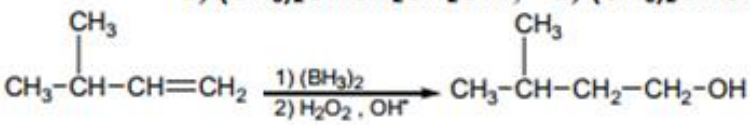
إضافة عكس قاعدة ماركونيكوف : عند إضافة هاليد الهيدروجين بوجود البيروكسيد أو عند تميه الألكِنات بالبوران بوسط قلوي بوجود البيروكسيد فأنه تتم الإضافة بإضافة الشق الموجب إلى ذرة الكربون المتصلة بأقل عدد من ذرات الهدروجين بينما يتجه الشق السالب لذرة الكربون المتصلة بأعلى عدد من ذرات الهيدروجين .



$$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow[H_2O_2/OH^-]{(BH_3)_2} CH_3CH_2CH_2OH$$

✍ فـكـر مـعـنـا :

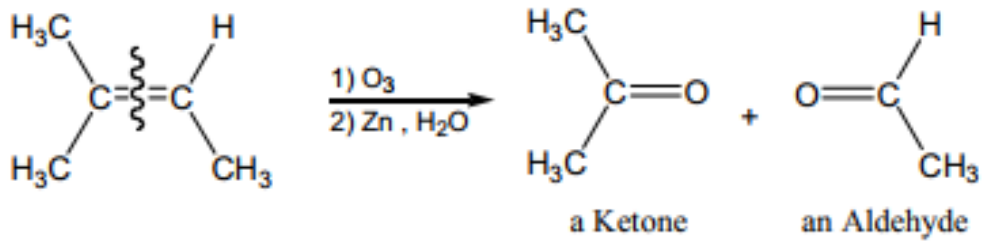
ما هي الألكينات التي يمكن أن تستخدم في تحضير الكحولات التالية عن طريق التفاعل مع ثنائي بوران و الأكسدة ؟ 1) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$, 2) $(CH_3)_2CHCHOHCH_3$

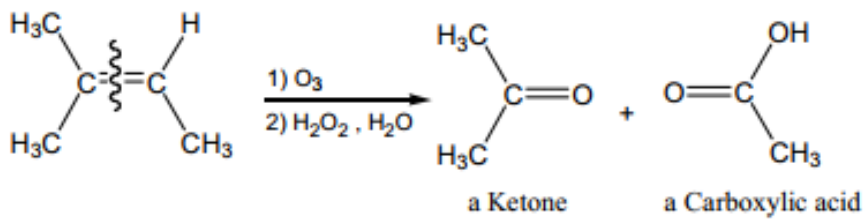
1) 

2) $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_3$

ثالثاً : تفاعلات الأكسدة :

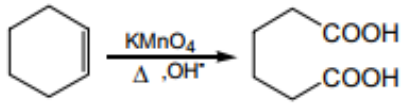
i: تفاعل الألكِنات مع الأوزون : تنشطر الرابطة المزدوجة في الألكِنات عند تفاعلها مع الأوزون معطية مركبات تسمى أوزونايد Ozonide التي يتم أكسدتها إلى ألدهيدات أو كيتونات وعند إعادة أكسدة مركبات الأوزونايد باستخدام H_2O_2 يتم تحويلها إلى أحماض كربوكسيلية .

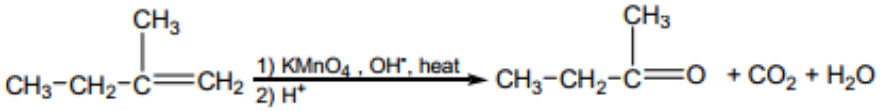




$$(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2 \xrightarrow[2)\ (CH_3)_2S]{1)\ O_3\ /\ CH_2Cl_2} 2\ (CH_3)_2C{=}O$$

ii : التفاعل مع برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$: تتفاعل الألكِنات على الساخن في محلول مركز من أيونات البرمنغنات فينتج كيتونات وأحماض كربوكسيلة وفي حال وجود مجموعة $-CH_2-$ طرفية فإنها تتأكسد إلى CO_2.





ملاحظة : مر معنا في الفقرة السابقة إضافة البرمنغنات إلى الألكِنات بوسط حمضي وعلى البارد فأعطت ديولات أما في هذه الفقرة فأعطت كيتونات وحموض كربوكسيلية بوسط قلوي وعلى الساخن ويعود ذلك لاختلاف شروط ووسط التفاعل .

4-7 الألـكاينـــات Alkynes:

تحتـوي جزيئاتهـا علـى روابـط $-C\equiv C-$ ثلاثيـة ويطلـق عليهـا اسـم اسـتلينات Acetylenes نسبة للاسم الشائع لأول وأبسط ألكاين وهو Acetylene . تعتبر الألكاينات مشتقة من الألكانات المقابلة بنزع أربع ذرات هيدروجين من جزيء الألكان وتتبع القانون العام C_nH_{2n-2} وهو نفس القانون العام للألكانات الحلقية. ولا توجد ألكاينات حلقية إلا في المركبات ذات الحلقات الكبيرة وهي في الغالب غير ثابتة.

4-7-1 تسمية الألكاينات Nomenclature of alkynes:

قواعد تسمية الألكاينات غير الحلقية حسب IUPAK :

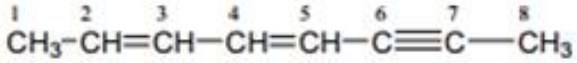
1- يشتق اسم الألكاين من اسم الألكان المقابل باستبدال المقطع ane بالمقطع yne مع تحديد موقع الرابطة الثلاثية .

2- ترقم أطول سلسلة تحوي الرابطة الثلاثية من أقرب ذرة كربون طرفية للرابطة الثلاثية بغض النظر عن المجموعات المستبدلة.

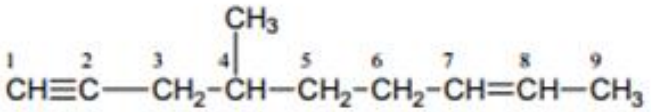
3- عند تساوي موقع الرابطة الثلاثية من طرفي السلسلة يتم الترقيم من أقرب تفرع إن وجد.

4- عند وجود رابطة ثلاثية وأخرى زوجية متماثلتان في الموقع ترقم السلسلة من أقرب كربون للرابطة المزدوجة

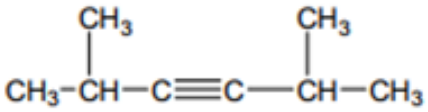
أمثلة :



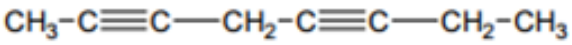
2,4-Octadiene-6-yne



4-Methyl-7-nonen-1-yne

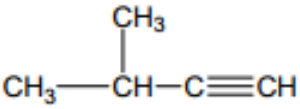


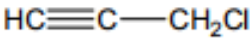
2,5-Dimethyl-3-hexyne
(Diisopropyl acetylene)

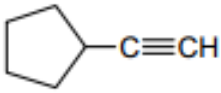


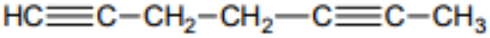
2,5-Octadiyne

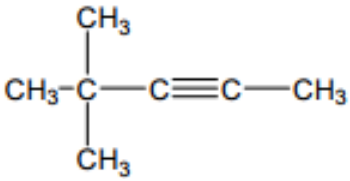
✍ فكر معنا : سم المركبات التالية حسب IUPAC











4-7-2 الخواص الفيزيائية للألكاينات :

الألكاينات منخفضة الوزن الجزيئي تكون في الحالة الغازية عند درجات الحرارة العادية وتذوب في المذيبات القطبية أو ضعيفة القطبية (الإيثر وCCl_4) وهي ضعيفة الذوبان في الماء إلا أنها أعلى من الألكانات والألكِنات ولها درجة غليان أعلى من درجات غليان الألكانات والألكِنات المقابلة نظراً للقطبية الناتجة عن الرابطة الثلاثية.

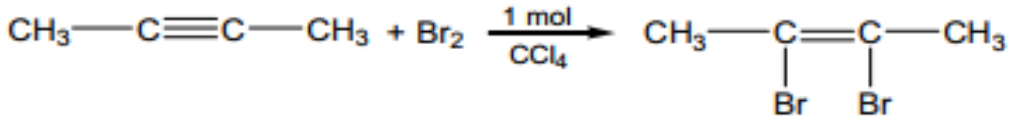
4-7-3 الخواص الكيميائية للألكاينات:

<u>تفاعلات الإضافة :</u>

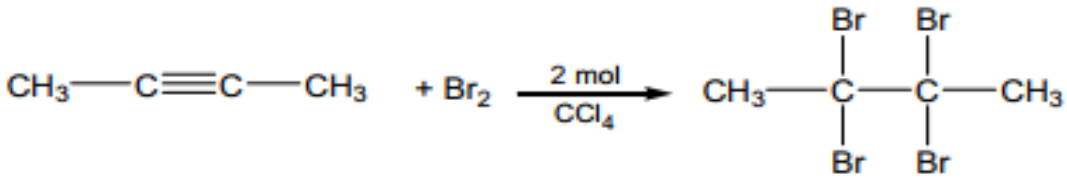
- إضافة الهيدروجين : تحتاج الألكاينات ضعف كمية الهيدروجين التي تحتاجها الألكِنات بسبب وجود الرابطة الثلاثية .

$$CH_3-C\equiv C-CH_3 + H_2\ (2mol) \xrightarrow{Pt} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$

- إضافة الهالوجينات :

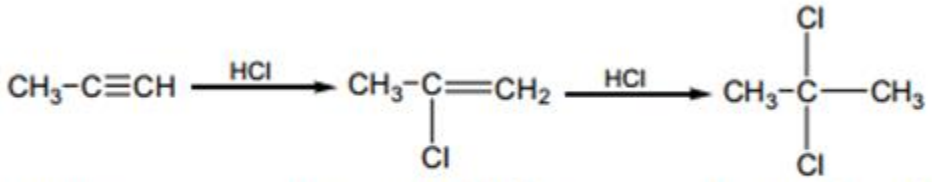


2-Butyne 2,3-Dibromo-2-butene



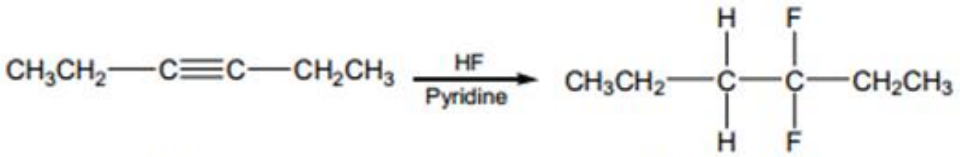
2-Butyne 2,2,3,3-Tetrabromo butane

- إضافة هاليد الهيدروجين : تتبع إضافة متفاعل غير متماثل إلى الألكاينات غير المتماثلة قاعدة ماركونيكوف .



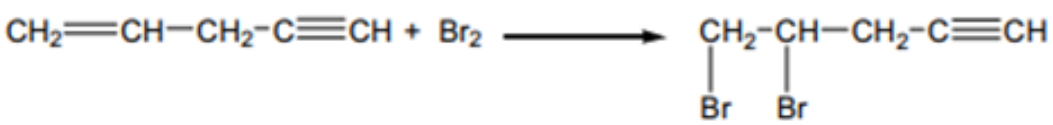
Propyne bp -23°C | Isopropenyl Chloride bp 24°C | Isopropylidene chloride bp 70°C

عند استخدام HF في وجود البيريدين مع الألكاينات المتماثلة symmetric alkynes نحصل على ألكان ثنائي فلوريد توأمي geminal



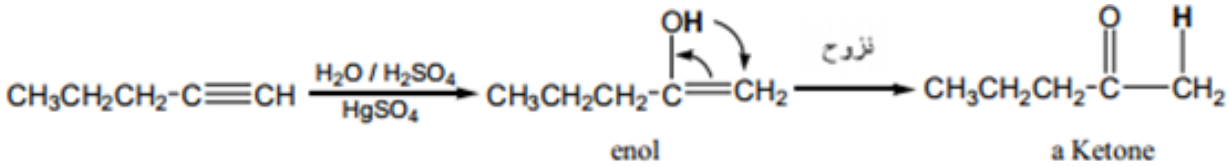
3-Hexyne 3,3-Difluoro hexane 75%

ملاحظة : عند إضافة الهالوجين لمركب يحتوي على رابطة مزدوجة وأخرى ثلاثية فإنه يمكن التحكم في ناتج الإضافة وذلك عن طريق الإضافة البطيئة للهالوجين عند درجة حرارة منخفضة فتتم الإضافة على الرابطة المزدوجة وتبقى الرابطة الثلاثية غير متأثرة في المركب .



1-Penten-4-yne 4,5-Dibromo-1-pentyne

- إضافة الماء : عند إضافة الماء للألكاينات تنتج مركبات تدعى إينول enol وهي ثابتة بسبب وجود مجموعة هيدروكسيل ورابطة مزدوجة على نفس ذرة الكربون فيحدث لها عملية إعادة ترتيب تسمى بالنزوح tautomerization ينتج عنها مركبات الكربونيل.



✍ مما سبق :

ما هي نواتج تفاعل 2-Pentyne مع كل من :-

a) $2H_2$, Pt catalyst . b) Br_2(mol) in CCl_4 . c) 2HCl .

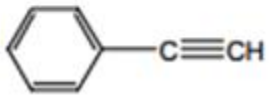
a) $CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_3 + 2H_2 \xrightarrow[\text{Catalyst}]{Pt} CH_3-(CH_2)_3-CH_3$

b) $CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_3 + Br_2(1mol) \xrightarrow{CCl_4}$ 2,3-Dibromo-2-pentene

c) $CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_3 + 2HCl \longrightarrow$ 2,2,and3,3-Dichloro pentane

- **ما هو التركيب البنائي للألكاين الذي يعطي المركبات التالية في كل مجموعة عند شطره باستخدام برمنجنات البوتاسيوم ؟**

a) Benzoic acid + CO_2 b) $CH_3CH_2CH_2COOH + HOOCCH_2CH_3$

a) 

b) $CH_3CH_2CH_2C\equiv CCH_2CH_3$

-

- **أي من المركبات التالية يعطي راسب مع $Ag(NH_3)^+_2OH^-$:**

Isopentyne , 3-Hexyne , n-Hexyl acetylene

يعطي كل من المركبين isopentyne , n-Hexyl acetylene راسب لأنها ألكاينات طرفية Terminal

✍ فـــكر مـــعـنـا:

استنتج بناء الألكاينات في التفاعلات التالية وسمها ؟

1. $C_7H_{12} \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ O_3} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOH + CH_3CH_2COOH$

2. $C_8H_{12} \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ O_3} HOOC-(CH_2)_6-COOH$

3. $C_7H_{12} \xrightarrow[Pt]{2H_2} CH_3-(CH_2)_5-CH_3$

8-4 الهيدروكربونات الأروماتية

Aromatic Hydrocarbons

الهيدروكربونات الأروماتية Aromatic hydrocarbons

يطلق على الهيدروكربونات الأروماتية اسم الأرينات Arenes وهي عبارة عن مركبات هيدروكربونية تحتوي جزيئاتها على حلقة بنزين واحدة على الأقل وهي وحدة حلقية غير مشبعة تتكون من ست ذرات كربون بها روابط زوجية وفردية متعاقبة .

شروط الأروماتية

لكي يطلق على المركب اسم أروماتي لابد وأن تتوفر فيه الشروط التالية :-

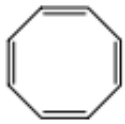
1. أن يحتوي المركب على حلقة بها روابط فردية وزوجية متعاقبة (رنين) .
2. أن يكون المركب مسطح وفي مستوى واحد .
3. لا يخضع المركب لتفاعلات الإضافة بسهولة .
4. أن يتفاعل عن طريق الاستبدال الإلكتروفيلي .
5. يجب أن تنطبق على المركب قاعدة " هوكل Huckle's rule "

قاعدة هوكل

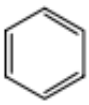
وضع الفيزيائي الألماني Erich Huckel سنة 1931م قاعدة للمركبات الأروماتية تعتمد على عدد إلكترونات بآي في المركب وأطلق عليه عدد هوكل ويساوي 4n+2 حيث n تساوي عدد صحيح (0,1,2,...) وعند التعويض بقيم n تنتج أعداد هوكل للأروماتية ولكي تنطبق القاعدة على المركب يجب أن يتساوى عدد إلكترونات بآي المتعاقبة في المركب مع أحد أعداد هوكل المحسوبة .

n =	0	1	2	3
4n+2	2	6	10	14

أمثلة :



لا تنطبق عليه قاعدة هوكل بسبب احتواءه على **8** إلكترونات بآي .



تنطبق عليه قاعدة هوكل لأنه يحتوي على **6** إلكترونات بآي وهي تتساوى مع أحد أعداد هوكل .

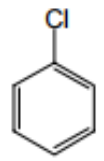
البنزن C_6H_6:

الخواص الفيزيائية للبنزين physical properties of benzene

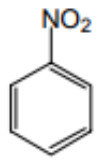
1. سائل متطاير له رائحة عطرية .
2. يغلي عند 80.1^oC ويتجمد عند 5.5^oC وكثافته $0.88\ g\ Cm^{-3}$
3. لا يمتزج مع الماء ويمتزج مع المذيبات العضوية غير القطبية مثل الإيثر .
4. مذيب جيد لكثير من المواد العضوية لذا يستخدم في التنظيف الجاف وفي إذابة الدهون .

تسمية مشتقات البنزين Nomenclature derivatives of benzene

هناك نظامان لتسمية مشتقات البنزين : في **النظام الأول** تسمى باتخاذ البنزين كاسم أساسي للمركب مثل :

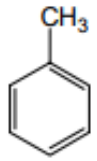


Chloro benzene

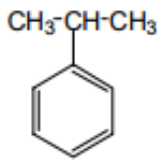


Nitro benzene

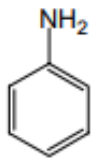
وفي **النظام الثاني** تتخذ المجموعة البديلة وحلقة البنزين أساسا للاسم مثل :



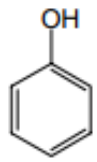
bp 111°C
Toluene



152°C
Cumene



184°C
Aniline



mp 43
Phenol

قواعد التسمية

1. **عند وجود مجموعتان مستبدلتان** على حلقة البنزين نستخدم الترقيم بحيث تأخذ ذرة الكربون التي تتصل بالمجموعة التي لها أسبقية التسمية الرقم 1 ويكون اتجاه الترقيم لأقرب مجموعة مستبدله .

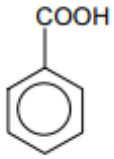
أو تستخدم المقاطع التالية لتدل على موقع المجموعتان بالنسبة لبعضهما كما يلي :-

أورثو " o " Ortho : تدل على أن المجموعتان على ذرتين كربون متجاورتين -2,1
ميتا " m " Meta : تدل على أن المجموعتان تفصل بينهما ذرة كربون واحدة -3,1
بارا " p " Para : تدل على أن المجموعتان في وضع متقابل على الحلقة -4,1

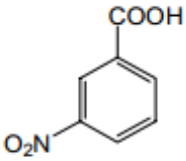
2. **عند وجود أكثر من مجموعتين مستبدلتين** على الحلقة تستخدم الأرقام لتحديد مواقعها بحيث تعطى المجموعات أقل أرقام ممكنة .

3. **عند اتصال حلقة البنزين بسلسلة هيدروكربونية طويلة** فأن حلقة البنزين تسمى كمجموعة مستبدلة حيث يطلق عليها كلمة Phenyl وتختصر بـ Ph ويرمز لها بالرمز $-C_6H_5$ بينما يطلق على المجموعة $C_6H_5CH_2$ اسم Benzyl

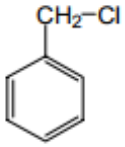
أمثلة على تسمية البنزين



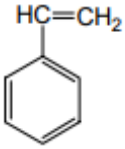
Benzoic acid



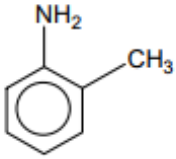
3-Nitro benzoic acid
[m-Nitro benzoic acid]



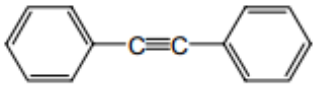
bp 179°C
Benzyl chloride



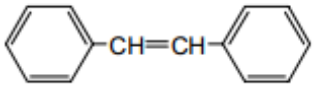
bp 145°C
Vinyl benzene
[Styrene]



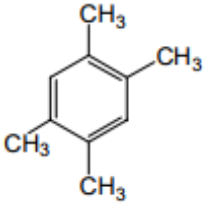
2-Methyl aniline
[o-Toluidine]



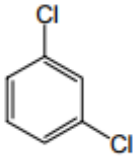
Diphenyl acetylene
[Tolan]



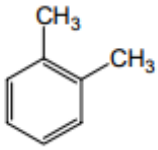
1,2-Diphenyl ethene
[Stillbene]



1,2,4,5-tetra-Methyl benzene
[Durene]



1,3-Dichloro benzene
or m-Dichloro benzene



1,2-Dimethyl benzene
[o-Xylene]

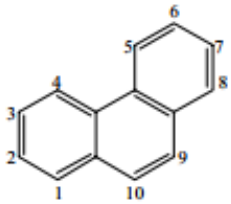
✍ فـكر مـعنـا :

أعد تسمية المركبات التالية وفقا للنظام الثاني لتسمية البنزين ؟

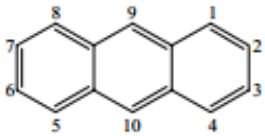
a) 1-Chloro-2-methyl benzene
b) 1-Hydroxy-4-nitro benzene
c) 3-Amino-1-ethyl benzene

a) o-Chloro toluene , b) p-Nitro phenol , c) m-Ethyl aniline

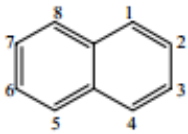
أشباه البنزين Benzenoids : هي مركبات صلبة تحتوي على حلقات بنزين مندمجة مع بعضها مثل النفثالين والأنثراسين والفنانثرين وهي ابسط مركبات هذه الفئة .



Phenanthrene
mp = 101°C

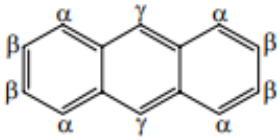


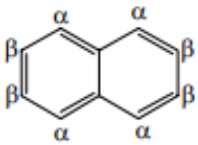
Anthracene
216°C



Naphthalene
80°C

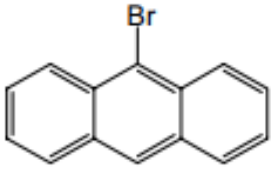
عند تسمية مشتقات أشباه البنزين يتم تحديد مواقع المجموعات المستبدلة بالأرقام الموضحة سابقاً أو تستخدم الأحرف اللاتينية في تحديد المواقع كما يلي :-



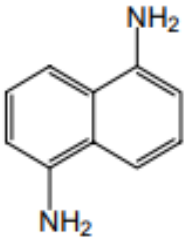


وفي حالة وجود مجموعتين مستبدلتين تستخدم المقاطع التالية كبادئة توضع موقع المجموعتين بالنسبة لبعضها

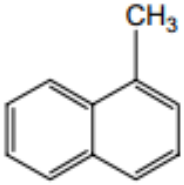
1,2→ ortho , 1,3→ meta , 1,4 → para
1,5 → ana , 1,6 → epi , 1,7 → kata
1,8 → peri , 2,6 → amphi , 2,7 → pros



9-Bromo anthracene



1,5-Diamino naphthalene
or ana-Diamino naphthalene



1-Methyl naphthalene
or α-Methyl naphthalene