كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء عضوية١

المحاضرة : الثانية/نظري/ د.سلمان نصر

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

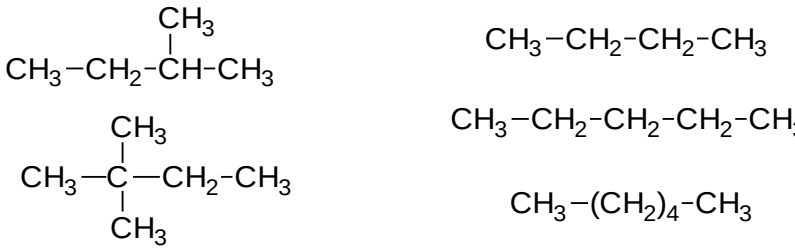
يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

الفحوم الهيدروجينية المشبعة

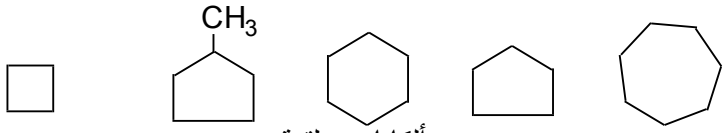
مقدمة :

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

آ – الفحوم الهيدروجينية المشبعة: تكون فيها جميع الروابط كربون – كربون أحادية وتقسم هذه المجموعة تبعاً لبنية هيكلها الكربوني ، فإما أن تكون سلاسل كربونية مفتوحة (لا حلقية) نظامية أو متفرعة وتدعى **الألكانات** أو أن تكون سلاسل كربونية مغلقة (حلقية) وتسمى **الألكانات الحلقية**.

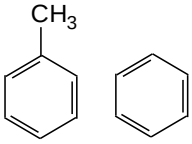


سلاسل ألكانية متفرعة سلاسل ألكانية نظامية



ألكانات حلقية

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



عطريات

$HC \equiv CH$ $CH_2 = CH_2$

$HC \equiv C - CH_3$ $CH_3 - CH = CH_2$

الكينات الكنات

2 – 1 . الألكانات المفتوحة

2 – 1 – 1 . تعريف

الألكانات 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 SP^3 (أي الرابطة كربون – كربون : SP^3–SP^3) وترتبط ذرات الكربون مع ذرات الهيدروجين بروابط (σ) أيضاً، إلا أنها تتكون من المدارات SP^3 و 1S (كربون هيدروجين $1S\text{-}SP^3$). وتدعى هذه المركبات في بعض الأحيان بالبارافينات ، وذلك للتذكرة بفعاليتها الضعيفة (البارافينات كلمة مشتقة من اللاتينية : Parum تعني قليل و affinis تعني الألفة) .

الصيغة العامة للألكانات المفتوحة $C_n H_{2n+2}$ ؛ حيث يدل n على عدد ذرات الكربون في السلسلة الكربونية ، كما هو مبين في الجدول (2 – 1) .

تقسم الألكانات المفتوحة إلى ألكانات نظامية تتألف هياكلها الكربونية من سلسلة خطية من ذرات الكربون (نمط الكربون فيها أولي وثانوي فقط) ولا يعني التعبير – سلسلة خطية – أنها تجعله بشكل متعرج حتماً ، وألكانات متفرعة تحوي بالإضافة إلى السلسلة الكربونية الخطية الرئيسة على سلاسل فرعية (يوجد على الأقل ذرة كربون من النمط الثالثي 3^o أو الرابعي 4^o) .

2 – 1 – 2 . تسمية الألكانات

نظراً لازدياد عدد المركبات الكيميائية وتعقيدها فقد أدى ذلك إلى تطوير قوانين التسمية من قبل المشاركين في مؤتمر الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (جنيف IUPAC عام 1892) تعرف اليوم بنظام اليوباك للتسمية أو التسمية النظامية (المنهجية) .

طريقة تسمية الألكانات بشيء وفق الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية :

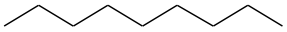
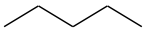
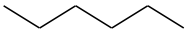
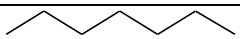
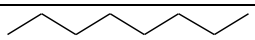
1– تعد أطول سلسلة كربونية مستمرة في الصيغة البنيوية هي المركب الأصل (الأم) ، أما المجموعات الألكيلية الجانبية فتعد متبادلات .

2– تسمى الحدود الأربعة الأولى في سلسلة الألكانات بأسماء غير منهجية

CH_4	CH_3-CH_3	CH_3-CH_2-CH_3	CH_3-CH_2-CH_2-CH_3
الميتان	الإيتان	البروبان	البوتان

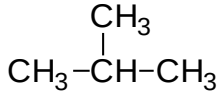
أما الأقران العليا التي تحوي جزيئاتها على أكثر من أربع ذرات كربون ، فتسمى وفقاً لعدد ذرات كربون أطول سلسلة مستمرة فيه بالأعداد اليونانية أو اللاتينية ، بنت 5 (pent) ، هكس : 6 (hex) ، هبت: 7 (hept) ، أوكت: 8 (oct) ... إلخ . وتضاف النهاية (آن **ane**) للفحوم الهيدروجينية المشبعة ، ويحوي الجدول (2 – 1) أسماء بعض الألكانات النظامية (غير المشبعة) .

الجدول (2 – 1)

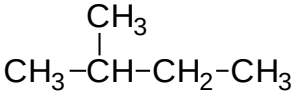
اسم الألكان النظامي	الصيغة الجزيئية	اسم الألكان النظامي	الصيغة الجزيئية
الميتان	CH_4	النونان	
الإيتان	CH_3CH_3	الديكان	$C_{10}H_{22}$
البروبان	$CH_3CH_2CH_3$	الانديكان	$C_{11}H_{24}$
البوتان	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	الدوديكان	$C_{12}H_{26}$
البنتان		التريديكان	$C_{13}H_{28}$
الهكسان		التتراديكان	$C_{14}H_{30}$
الهبتان		الأيكوزان	$C_{20}H_{42}$
الأوكتان		تریاكونتان	$C_{30}H_{62}$

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

$CH_3CH_2CH_2CH_3$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
نظامي البوتان	ن – البنتان	نظامي الهكسان



2–ميتيل بروبان

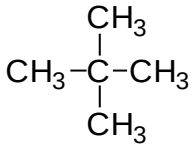


2–ميتيل البوتان

ايزو البوتان

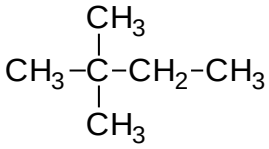
ايزو البنتان

لابد من الإشارة هنا إلى أن البادئتين إيزو ونيو تستخدمان للسلاسل الهيدروكربونية التي تملك ست ذرات كربون وما دون .



2،2–ثنائي ميتيل البروبان

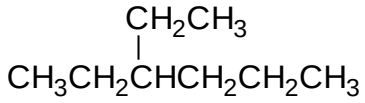
نيو البنتان



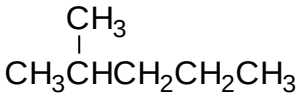
2،2– ثنائي ميتيل البوتان

نيو الهكسان

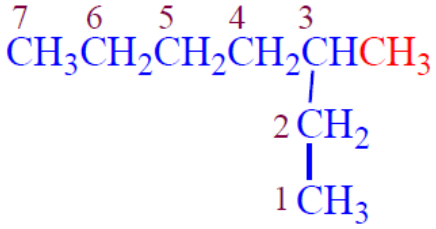
4 – ترقم السلسلة الرئيسة من الطرف الأقرب إلى الفرع الجانبي بحيث تحمل المتبادلات أصغر الأرقام، ويتم البدء في كتابة الاسم بوضع الرقم الدال على الفرع (المتبادل) متبوعاً بخط قصير (–) ثم اسم المتبادل ، والذي ينتهي بالمقطع ايل بدلاً من آن (**yl** بدلاً من **ane**) وأخيراً اسم المركب الأساسي، ويختتم الاسم بالمقطع (آن **ane**) ليدل على أن المركب مشبع كما في المثال التالي :



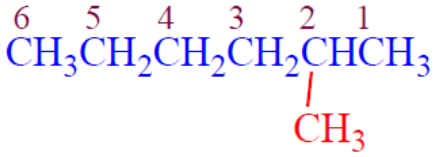
3 – إيتيل الهكسان



2 – ميتيل البنتان

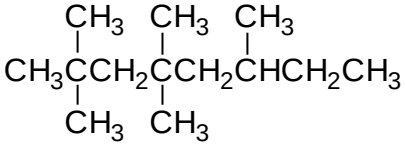


3-Methylheptane

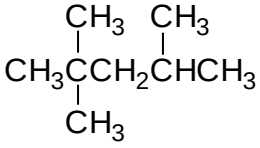


2-Methylhexane

5 – إذا تعدد وجود متبادلات من نوع واحد (مجموعات ألكيلية متشابهة) متفرعة من السلسلة الكربونية الرئيسية ، فإنها تستخدم المقاطع ثنائي -di وثلاثي -tri ورباعي -tetra وخماسي penta .

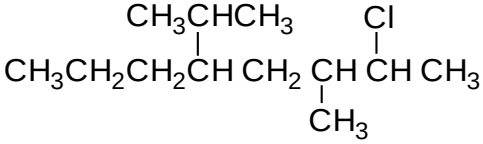


6،4،4،2،2– خماسي ميتيل الأكتان



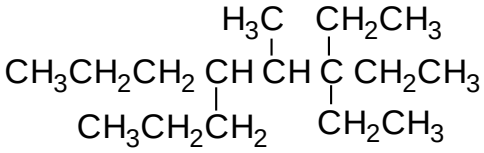
4،2،2 – ثلاثي ميتيل البنتان

6 – إذا اتصلت عدة متبادلات الكيلية مختلفة على السلسلة الرئيسة فتتم تسميتها وفقاً لنظام الترتيب الهجائي اللاتيني ، وذلك بغض النظر عن المقاطع التالية : ثانوي– sec وثالثي tert- وثنائي -di وثلاثي -tri ... إلخ . أما المقطعان iso- و neo- فيؤخذان بالحسبان في هذا الترتيب مثال :



2 - Chloro-5- isopropyl - 3 - methyloctane

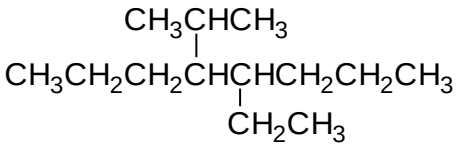
2 – كلور – 5– ايزوبروبيل – 3 – ميتيل الأوكتان



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

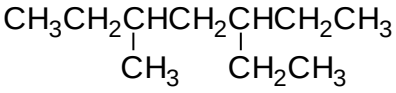
3،3– ثنائي إيتيل– 4– ميتيل– 5– نظامي بروبيل الاوكتان

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



4 -Ethyl-5- isopropyloctane

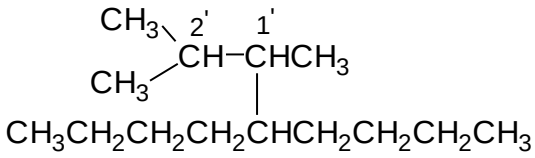
4– ايتيل – 5 – ايزوبروبيل الأوكتان



3 - Ethyl – 5- Methylheptane

3 – ايتيل – 5 – ميتيل الهبتان

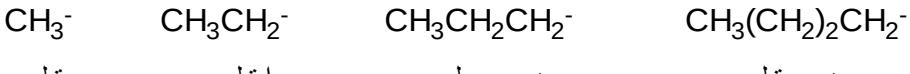
8 – إذا كان الفرع (المتبادل) سلسلة ألكيلية متشعبة فإنه تتم تسميتها كما لو كانت مركباً قائماً بذاته ، إلا أنه ينتهي بالمقطع (ايل) بدلاً من المقطع (آن) ، كما أنه يتم ترقيمه ابتداءً من ذرة الكربون التي يقع عليها الفرع المتشعب .



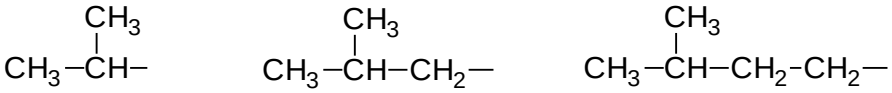
5– (1´،2´) – ثنائي ميتيل بروبيل) النونان

2 – 1 – 3 . تسمية الجذور الألكيلية

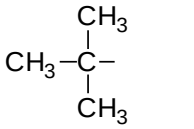
نحصل على الجذور الألكيلية بنزع ذرة هيدروجين من الألكانات ، والتي يرمز لها بـ R . لذا تشتق تسمية الجذور الألكيلية من الفحوم الهيدروجينية الموافقة ، وتأخذ أسماء تنتهي بـ " يل " **yl** عوضاً عن آن **ane** في الألكانات . وفيما يلي تسميات بعض الزمر الألكيلية .



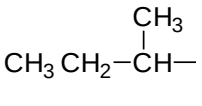
ميتيل إيتيل ن . بروبيل ن . بوتيل



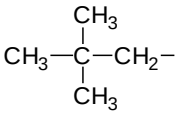
ايزو بروبيل ايزو بوتيل ايزو بنتيل



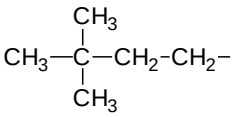
ثالثي بوتيل



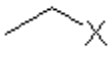
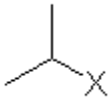
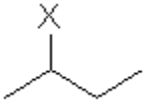
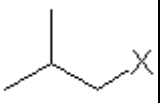
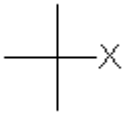
ثانوي بوتيل



نيو بنتيل



نيو هكسيل

Structural formula	Name	Generic line drawing
CH$_3$–	methyl–	
CH$_3$**C**H$_2$–	ethyl–	
CH$_3$CH$_2$**C**H$_2$–	propyl–	
(CH$_3$)$_2$**C**H–	isopropyl–	
CH$_3$CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$–	butyl–	
CH$_3$**C**HCH$_2$CH$_3$	sec–butyl– or s–butyl	
(CH$_3$)$_2$CH**C**H$_2$–	isobutyl	
(CH$_3$)$_3$**C**–	tert–butyl or t–butyl	

2 – 1 – 4 . الخواص الفيزيائية للألكانات Physical Properties

تُظهر الألكانات النظامية تدرجاً منتظماً في خواصها الفيزيائية (درجات غليانها ودرجات انصهارها وكثافتها (الجدول 2 – 2) ، حيث توجد الحدود الأربعة منها : الميتان والإيتان والبروبان والبوتان ، في الحالة الغازية عند الدرجة العادية من الحرارة أما الألكانات 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).

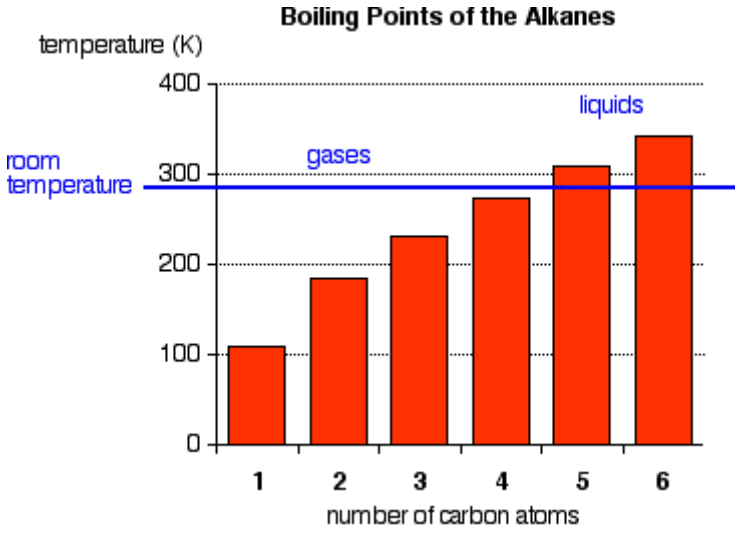
يعود سبب هذا التدرج المنتظم في خواص الألكانات إلى بنيتها ؛ **إن القوى الموجودة في حالة الألكانات هي قوى تجاذب من نوع فاندرفالس** Van der Waals **والتي تكون صغيرة في حالة الميتان وتزداد هذه القوى كلما أصبحت الجزيئة أكبر، لذا تزداد درجات غليانها وانصهارها بازدياد عدد ذرات الكربون في السلسلة. تملك الألكانات ذات السلاسل النظامية درجات غليان أعلى من مماكباتها المتفرعة التي تحوي العدد نفسه من ذرات الكربون، لأن قوى الترابط بين الجزيئات تكون أكبر، إذ أن سطح التماس أكبر .**

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

الجدول (2.2) الألكانات النظامية وخواصها الفيزيائية

n	الألكان	د.إ °س	د.غ °س،760مم	الكثافة غ/سم^3(20° س)	قرينة الانكسار n_D^{20}
1	الميتان	– 182	– 162	[1]0.4240	–
2	الإيتان	183.3–	88.6–	[1]0.5462	–
3	البروبان	187.1–	42.1–	[1]0.5824	[1]1.3397
4	البوتان	138.4–	0.5–	[2]0.6011	[3]1.3562
5	البنتان	129.7–	36.1	0.6263	1.3577
6	الهكسان	94.0–	68.7	0.6594	1.3749
7	الهبتان	90.5–	98.4	0.6838	1.3876
8	الاوكتان	56.8–	125.7	0.7026	1.3974

[1] عند درجة الغليان [2] عند الدرجة صفر [3] عند الدرجة –15° س



إن الألكانات شديدة الاشتعال ، كما أن الحدود الغازية منها تشكل مع الهواء (الأكسجين) مزيجاً منفجراً . ويسبب استنشاقها بتركيز عال فقدان الوعي فالموت . لذلك تضاف عادة مواد ذات رائحة شديدة (المركبتانات مثلاً) إلى غاز الوقود التجاري لتدل على تسربه في أثناء تخزينه ، حيث أن الألكانات الغازية لا رائحة لها أما الألكانات العليا فهي ذات رائحة مميزة .

تعرف الخلائط غير النقية لنظامي البنتان ونظامي الهكسان والمماكبات (المتصاوغات) التي توافق كلاً منهما باسم ايتير البترول (ويستخدم كمذيب) ، كما يسمى خليط الألكانات (البرافينات) ذات درجات الغليان الأعلى بالغازولين (والمعروف بالاسم التجاري البنزين) ، وأما المادة الشمعية المباعة تحت اسم شمع البرافين فهي خليط صلب من الفحوم الهيدروجينية ذات الكتلة الجزيئية المرتفعة ودرجات الانصهار المنخفضة .

يُستخرج النفط الخام من الآبار البترولية ويُنقل إلى المصافي حيث يُحول إلى وقود مفيد. والتقطير المجزأ للنفط الخام هو الخطوة الأولى التي تفصل الفئات الواسعة للهدروكربونات المختلفة إلى قطفات تكون درجات غليان الهدروكربونات فيها متشابهة. يُنجز ذلك في عمود مجزئة طويل (الشكل المقابل)

كلما كان الوزن الجزيئي للهدروكربونات منخفضاً كانت أكثر تطايراً وكان لها درجات غليان أخفض وتُجمّع قريباً من أعلى عمود التجزئة. هناك طلب كبير على هذه المركبات وبخاصة قطفة الغازولين (التي تعطي البنزين) وقطفة النفتا (التي تعطي المركبات الأولية لتحضير العديد من المواد الكيميائية في الصناعة).

يجري التقطير المجزأ للنفط الخام في عمود التجزئة. تكون درجة الحرارة أعلى العمود أدنى منها في قاعه. يدخل النفط الخام على شكل بخار وسائل. تنجذب السوائل إلى قاع العمود بينما تصعد الهدروكربونات الأكثر تطايراً نحو الأعلى. تتكثف عند مستويات مختلفة حيث تنخفض درجة الحرارة تدريجياً وتُجمع على شكل سوائل. تغادر الهدروكربونات الأكثر تطايراً والتي تكون ألكانات قصيرة السلسلة (من المتان وحتى البوتان) من أعلى العمود على شكل غازات.

الانحلالية Solubility:

جميع الألكانات لا تذوب في الماء، بسبب قطبيتها المنخفضة جداً، ولعدم قدرتها على تشكيل روابط هيدروجينية مع الماء (ذوبانية الميتان في الماء 0.033g/100ml في الدرجة 20 C^o). تذوب الألكانات في المذيبات العضوية بشكل جيد (كالكلوروفورم، البنزن، CCl_4...). للألكانات الغازية والسائلة رائحة بنزينية، أما الصلبة منها فتكون عديمة الرائحة. كثافة الألكانات هي الأدنى بين أصناف المركبات العضوية المختلفة، وتزداد بازدياد عدد ذرات الكربون في الجزيء، إلا أنها تبقى دائماً أقل من الواحد، وتتراوح ما بين ($0.5-0.85g/cm^3$). ولذلك نجد أن البترول (خليط من الهيدروكربونات تغلب فيه الألكانات) يطفو فوق الماء.

2 – 1 –5. امتثالات الألكانات conformations Alkanes

الامتثال: توجه خاص مؤقت للجزيء ينتج عن الدوران حول الروابط الاحادية σ.وتدعى الامتثالات المختلفة بالمماكبات الامتثالية .conformational isomers or conformers.

التحليل الامتثالي conformational analysis : هو تحليل التغيرات الطاقية للجزيء عندما تخضع مجموعاته الوظيفية للدوران حول الروابط الاحادية التي تربط بين مجموعة واخرى.

وتعرف المتماكبات (المتصاوغات) isomers بالمركبات التي لها نفس الصيغة المجملة ، لكن تملك ترتيب مختلف للذرات في الفراغ.وهي تختلف في خواصها الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية.

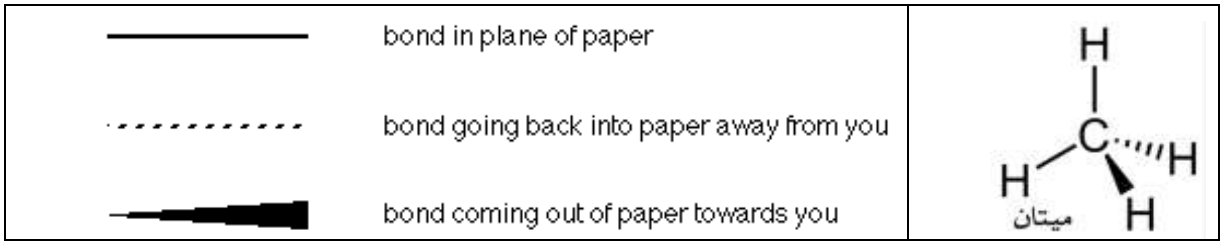
وتدعى المركبات التي تملك نفس الصيغة المجملة والتي لا تختلف عن بعضها الا بمواقع ذراتها في الفراغ اسم المتماكبات المتصاوغات الفراغية _stereoisomers

رسم وتمثيل الصيغ Drawing and Understanding Diagrams:

واسقاطات نيومان Newman Projections:

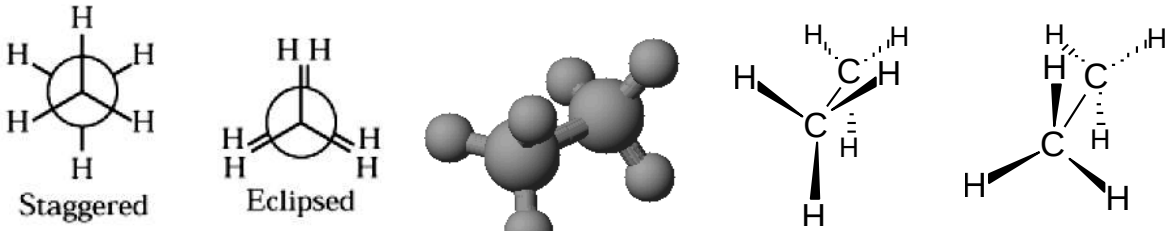
تستخدم الصيغ الفراغية ثلاثية الابعاد والتي هي إلى حد ما رسم الجزيء كما نتخيله مع الاخذ بعين الاعتبار الزوايا الكائنة بين الروابط.تستخدم رابطتين واقعتين في المستوي ورابطتين خارج المستوي (2-in-plane, 2-out-of-plane).

يعبر عن الرابطة الموجودة في المستوي بخط عادي وعن الرابطة المتجهة بعيدا بخط منقط وعن الرابطة المتجهة نحو المشاهد بخط عريض



يعتبر الايتان أبسط الجزيئات العضوية القادرة على الدوران الداخلي ، وتنشأ بنتيجة الدوران حول الرابطة-σ الواصلة بين ذرتي كربون عدد غير محدود من البنى تختلف عن بعضها من حيث التوضع النسبي لذرات الهيدروجين المتصلة بذرتي الكربون الاولى والثانية ، وتسمى الحالتان الحديتان من البنى الممكنة بالشكلين:

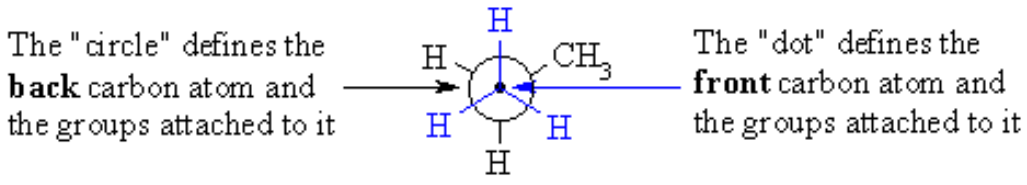
المتحاجب (المكسوف) Eclipsed والمتعارض(المائل) Steggered .



امتثال مائل امتثال مكسوف امتثال مكسوف امتثال مائل

اسقاطات نيومان Newman Projections:

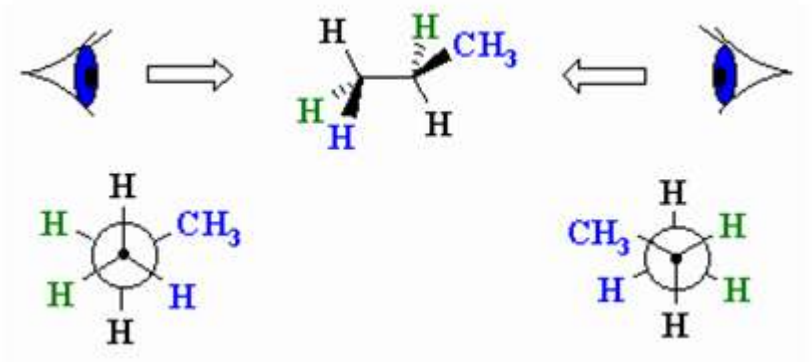
يتم الحصول على اسقاطات نيومان وذلك بالنظر وفق محور الرابطة (C-C)، حيث تمثل ذرة الكربون الامامية بنقطة تخرج منها ثلاث خطوط تمثل المجموعات الثلاث المرتبطة بها، أما ذرة الكربون الخلفية فتمثل بدائرة تخرج منها ثلاث خطوط تمثل المجموعات الثلاث المرتبطة بها.



عندما تدور مجموعة الميتيل بزاوية مقدارها 60° انطلاقاً من الوضع المائل الصرف بالنسبة للمجموعة الأخرى تختفي ذرات هيدروجين الكربون الخلفي خلف ذرات هيدروجين الكربون الأمامي تماماً ، ويسمى الوضع عندئذٍ بالامتثال المكسوف ومن الواضح أن طاقة الفتل في الإيتان تتعلق بالزاوية الحادثة بين رابطتين (زاوية الفتل) ، حيث حاجز الدوران هذا يساوي 12 كيلو جول مول$^{-1}$.

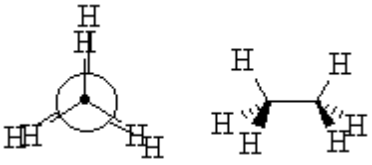
من الممكن القول إنَّ الامتثال المائل الصرف مفضل ترموديناميكياً على الامتثال المكسوف ، ومع ذلك لا يتنافى هذا مع مبدأ الدوران المعاق نسبياً حول الرابطة الأحادية C–C، فحاجز الطاقة صغير نسبياً وتكفي الصدمات بين الجزيئات عند الدرجة العادية من الحرارة للتغلب عليه ويصبح الدوران دائماً ولا نستطيع بالتالي فصل الجزيئات عند امتثال معين .

وفيما يلي مساقط نيومان حسب موقع النظر :

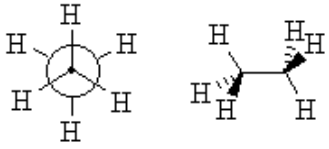


الايتان Ethane $CH_3–CH_3$:

يؤدي الدوران حول الرابطة C–C إلى تشكل أمتثالات مختلفة ، على الرغم من أن عدد لامتناه من الامتثالات يكون ممكناً ، يمكن أن نميز بينها الامتثالاين الحديين التاليين المتحاجب (المكسوف) Eclipsed والمتعارض Steggered واللذان يمثلان الاقل والأكثر ثباتاً على الترتيب. ويمكن ملاحظة الاختلاف بين هذين الامتثالين بالنظر عبر محور الرابطة C–C كما هو ملاحظ في اسقاط نيومان Newman projection :

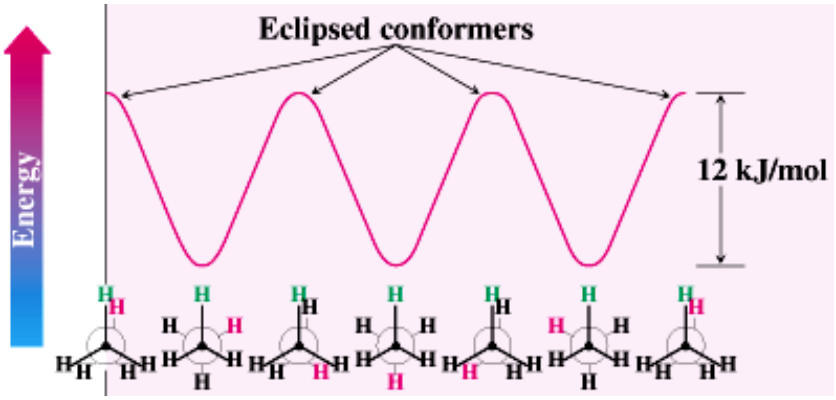


ECLIPSED
امتثال مائل



STAGGERED
امتثال مكسوف

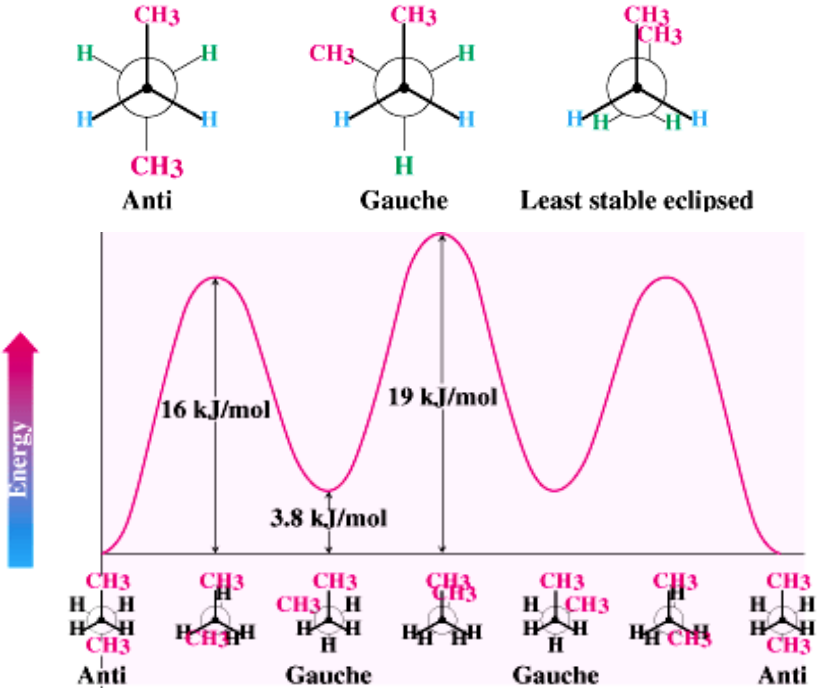
نلاحظ بأن الزاوية الرابطية H–C–H مقسومة بالرابطة C–H على ذرة الكربون المجاورة.وهذا يجعله الامتثال الأكثر ثباتاً للأيتان لأن الإجهاد الدوراني يكون أقل مايمكن torsional strain (يعزى الإجهاد الدوراني إلى التدافع بين الازواج الالكترونية للروابط C–H المكسوفة).الامتثال المتعارض Steggered يكون اكثر ثباتاً من الامتثال المكسوف Eclipsed بـ 12kJ/mol (2.9 kcal/mol).



البروبان Propane: $CH_3-CH_2-CH_3$

على الرغم من أنه توجد رابطتين C–C (2 C–C bonds) ، فهما متكافئتان ويؤدي الدوران إلى تشكل امتثالات متماثلة لتلك في الايتان ، الا أنه استبدلت فيها ذرة الهيدروجين بمجموعة الميتيل.

البوتان Butane: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$



من الممكن القول إنَّ الامتثال المائل الصرف مفضل ترموديناميكياً على الامتثال المكسوف ، وأن حاجز الطاقة صغير نسبياً وتكفي الصدمات بين الجزيئات عند الدرجة العادية من الحرارة للتغلب عليه ويصبح الدوران دائماً ولا نستطيع بالتالي فصل الجزيئات عند امتثال معين .

2 – 1 – 6 . الفعالية الكيميائية Chemical Reactivity:

تعد الألكانات بصورة عامة مركبات قليلة الفعالية الكيميائية لأنها لا تحتوي إلا على روابط أحادية σ C–H و C–C فقط، وهي لا تعطي تفاعلات ضم لأنها مشبعة، كما أنها لا تدخل في تفاعلات شاردية إلا ضمن شروط خاصة. لأن إمكانية حدوث انفصام غير متجانس للرابطة C–H ضئيل جداً بسبب كون الفرق بين كهرسلبية الكربون في حالة التهجين SP^3 (2.15) وكهرسلبية الهيدروجين (2.1) ليس كبيراً. لذا تكون تفاعلاتها:

- **الاحتراق ، والذي يؤدي إلى تحطم الجزيئة.**
- **التفاعل مع بعض الهالوجينات ، والذي يؤدي إلى تحطم الرابطة كربون–هيدروجين.**
- **تفاعل التكسير cracking ، والذي يؤدي تحطم الرابطة كربون–هيدروجين وكربون – كربون .**
- **تفاعلات النترجة والسلفنة (وتتم بآلية الجذور الحرة) ونزع الهيدروجين (وتتم بشروط تفاعلية قاسية)**

احتراق الألكانات THE COMBUSTION OF ALKANES والأكسدة اللطيفة

إن تفاعل احتراق (أكسدة كاملة) الهيدروكربونات : الغازية كالميتان مثلاً ومكونات البنزين (الغازولين : وقود المحركات الإنفجارية)، وزيت الكاز (الكيروسين) ، والزيت الثقيل (المازوت) يقدم جزءاً كبيراً من الطاقة اللازمة لمعيشة الإنسان وحفظ الحركة الصناعية في العالم .

$$C_nH_{2n+2} + (3n+1)/2\ O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$$

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

حرارة الاحتراق : تعرف حرارة الاحتراق بأنها انتالبية تفاعل الأكسدة الكاملة، ومن الممكن قياس حرارة احتراق أي ألكان نقي تجريبياً بدقة عالية (± 0.02%) وهي قيمة حرارة كيميائية هامة جداً ، تقدر مع ذلك هذه القيمة حسابياً باستخدام قيم متوسط طاقات الروابط (الملحق 1) ، حيث يمكن حساب حرارة التفاعل ΔH بعد الأخذ في الاعتبار كمية الحرارة الممتصة لفصم الروابط $\Delta H > 0$ والمنتشرة عن تشكيل الروابط $\Delta H < 0$ أثناء التفاعل .

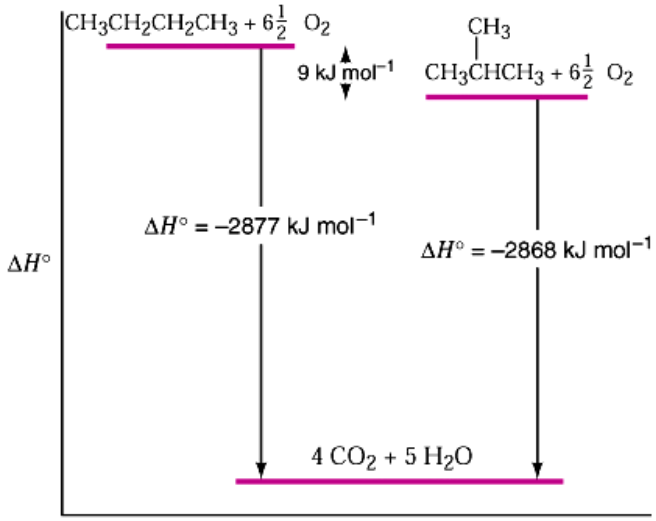
تدل الدراسات التجريبية على أن حرارة احتراق نظامي البوتان[1] ،وحيث الماء الناتج في الحالة الغازية : $\Delta H^{o} = -2659.5$ k J.mole^{-1} k J.mole^{-1} بينما نجد أن حرارة احتراق ايزو البوتان : $\Delta H^{o} = -2650.5$ k J.mole^{-1}

هذا وتُكتب المعادلة التالية عادة لتمثيل تفاعل احتراق المتماكبين[2] والماء الناتج في الحالة السائلة:

$$\underset{(C_4H_{10},\ \text{butane})}{CH_3CH_2CH_2CH_3} + 6\frac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow 4\ CO_2 + 5\ H_2O \quad \Delta H^{\circ} = -2877\ \text{kJ mol}^{-1}$$
$$-687.6\ \text{kcal mol}^{-1}$$

$$\underset{(C_4H_{10},\ \text{isobutane})}{CH_3CH(CH_3)CH_3} + 6\frac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow 4\ CO_2 + 5\ H_2O \quad \Delta H^{\circ} = -2868\ \text{kJ mol}^{-1}$$
$$-685.5\ \text{kcal mol}^{-1}$$

Heats of combustion show that isobutene is more stable than butane by 9 kJ mol $^{-1}$.



تبين مقارنة حرارتي احتراق البوتان وايزوالبوتان أن الألكانات المتفرعة أكثر ثباتية ترموديناميكياً من الألكانات النظامية بحدود 9 كيلو جول مول$^{-1}$.

---

[1] تقاس التغيرات في الانتالبية عندما تكون المتفاعلات والمنتجات في الحالة القياسية : في الدرجة 25°س والضغط الجوي العادي .

[2] تعطى قيم حرارة الاحتراق للمركبات العضوية عادة مع اعتبار الماء في الحالة السائلة $H_2O_{(\ell)}$ (حرارة الاحتراق الكلية) ، ومن الواضح أن القيم الواردة هنا موافقة للحالة التي يكون فيها الماء كناتج للتفاعل في الحالة البخارية $H_2O_{(g)}$ (حرارة الاحتراق الصافية) منعاً لأي التباس . ويعود الفرق في الحالتين طبعاً إلى حرارة تبخير الماء وهي 43.5 ك جول مول$^{-1}$.

لا تكون تفاعلات الاحتراق ، في معظم الأحيان ، كاملاً ، وخاصة في المحركات والأفران ، وجميع منتجات الاحتراق تساهم في تلوث البيئة بشكل فعال .

الاحتراق الكامل (التام)

$$C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$

$$C_4H_{10\,(g)} + 13/2\ O_{2\,(g)} \rightarrow 4\ CO_{2\,(g)} + 5\ H_2O_{\,(g)} + En$$

الاحتراق غير الكامل

$$2\ C_8H_{18} + 17\ O_2 \longrightarrow 16CO + 18\ H_2O$$

يتم تشكيل الأستلين وغاز الاصطناع (CO / H_2) من الميتان بالأكسدة وبشروط خاصة , وفق ما يلي :

$$6CH_4 + O_2 \xrightarrow{1500^oC} 2HC{\equiv}CH + 2CO + 10H_2$$

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{Ni\ /\ 830^oC} CO + 3H_2$$

2- هلجنة الألكانات THE HALOGENATION OF ALKANES:

- **التفاعل مع الفلور:** يكون التفاعل عنيفاً ومتفجراً حتى لو تم في الظلام وعلى البارد، ويؤدي إلى تشكل الكربون وفلوريد الهيدروجين **hydrogen fluoride** وليس له أي أهمية من الناحية العملية:

$$CH_4 + 2F_2 \longrightarrow C + 4HF$$

- **التفاعل مع اليود:** لا يتفاعل اليود مع الألكانات في الشروط المخبرية العادية.
- **التفاعل مع الكلور والبروم:** لايتم التفاعل في الظلام. أما بحضور اللهب فإن تفاعلاتها تشبه التفاعل مع الفلور ويتشكل الكربون وهاليد الهيدروجين، ويتناقص عنف التفاعل بالانتقال من الفلور إلى الكلور إلى البروم.

التفاعل الأكثر أهمية مع الكلور والبروم هو التفاعل الذي يتم بحضور الأشعة فوق البنفسجية **ultra-violet light** ، وهناك تفاعلات ضوئية كيميائية **photochemical reactions** تحدث في درجة حرارة الغرفة.وسندرس كمثال التفاعل مع الكلور ، علماً أن التفاعل مع البروم بشكل مشابه لكن بشكل أبطئ.

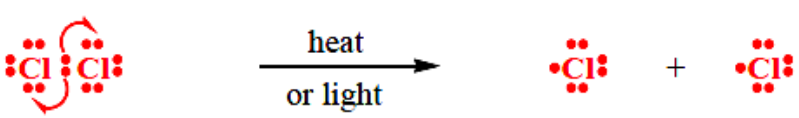
$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow[\text{or light}]{\text{heat}} CH_3Cl + HCl$$

يتم التفاعل عند الدرجة 120° س (أو بتأثير الضوء عند طول موجي معين) مشكلاً كلور ، ويستخدم هذا التفاعل صناعياً لتصنيع كلور الميتان ، ويصنف تفاعل كلورة أو برومة الألكانات من تفاعلات **التبادل الجذرية radical substitution reaction**. ويتم التفاعل بثلاث مراحل (**المبادرة ، والانتشار أو التغلغل** وأخيراً **مرحلة التوقف**).

يبدأ التفاعل بالفصم المتجانس للرابطة كلور . كلور (مرحلة المبادرة).

***Step 1* (chain-initiating step — radicals are created)**

مرحلة المبادرة

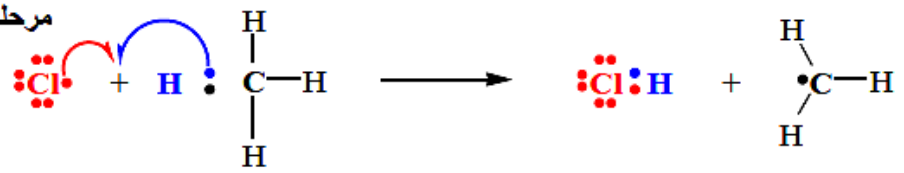


Under the influence of heat or light a molecule of chlorine dissociates; each atom takes one of the bonding electrons.

This step produces two highly reactive chlorine atoms.

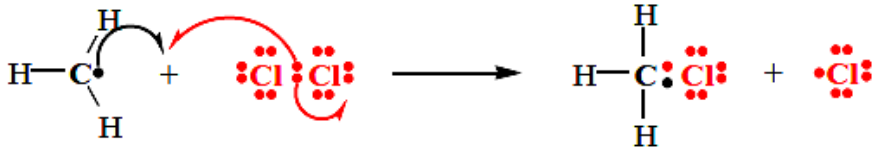
Step 2 (**chain-propagating step** — **one radical generates another**)

مرحلة الانتشار



A chlorine atom abstracts a hydrogen atom from a methane molucule.

This step produces a molecule of hydrogen chloride and a methyl radical.



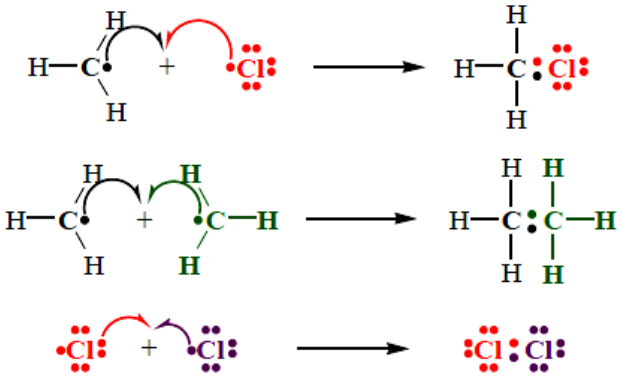
A methyl radical abstracts a chlorine atom from a chlorine molecule.

This step produces a molecule of methyl chloride and a cholrine atom. The chlorine atom can now cause a repetition of Step 2.

(***Step 3*** المرحلة الثالثة) خطوات التوقف

تتفاعل الجذور الحرة بعضها مع بعض في مرحلة توقف التفاعل ويتوقف التفاعل بأكمله

Chain-terminating steps: used up one or both radical intermediates.



يستخدم هذا التفاعل صناعياً لتصنيع كلور الميتان ولكنه لايمثل أهمية مخبرية لأنه لا يتوقف عند مرحلة إدخال ذرة كلور واحدة ، فمع زيادة تركيز المنتج تتم كلورته أيضاً مع الميتان . يحوي مزيج تفاعل الميتان مع الكلور : كلور الميتيل ($CH_3C\ell$ ، د.غ. : 23.8°س) وكلور الميتلن ($CH_2C\ell_2$: 40.2°) والكلوروفورم ($CHC\ell_3$: 51.2°) ورباعي كلور الكربون ($CC\ell_4$: 76.8°). هذا ويمكن التحكم إلى حد ما بدرجة الحرارة وتركيز المتفاعلات لتعديل نسب المواد الناتجة في تفاعل كلور الميتان. من الممكن طبعاً فصل مكونات المزيج التفاعلي الناتج بالتقطير التجزيئي.

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl \quad (+\ CH_2Cl_2,\ CHCl_3,\ \text{and}\ CCl_4)$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow CHCl_3 + HCl$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + HCl$$

وبمناقشة حرارة تفاعلات هلجنة الميتان وبعد العودة إلى جدول طاقات الروابط (آخر البحث) يمكن القول ما يلي :

يتضمن تفاعل كلورة الميتان فصم رابطة C– H ورابطة Cl – Cl ، حيث تساوي الطاقة اللازمة لذلك 678 كيلو جول مول$^{-1}$ (435+ 243) ، كما يتضمن التفاعل أيضاً تشكيل رابطة C – Cl ورابطة H– Cl وبالتالي تحرير 780 كيلو جول مول$^{-1}$ (431+349) . لذا تستمر الكلورة (ΔH^{o} = –102   (ΔH^{o} = -780 + 678 = -102) عبر آلية جذرية تسلسلية تلقائياً من ابتدائه .

1. **The heat of reaction for each individual step of the chlorination:**

Step 1 Chain Initiation

$$\underset{(\Delta H^o = 243)}{Cl{-}Cl} \longrightarrow 2\,Cl\bullet \qquad \Delta H^o = +243\ kJ\ mol^{-1}$$

Step 2 Chain Propagation

$$\underset{(\Delta H^o = 435)}{CH_3{-}H} + \bullet Cl \longrightarrow CH_3\bullet + \underset{(\Delta H^o = 431)}{H{-}Cl} \qquad \Delta H^o = +4\ kJ\ mol^{-1}$$

$$CH_3\bullet + \underset{(\Delta H^o = 243)}{Cl{-}Cl} \longrightarrow \underset{(\Delta H^o = 349)}{CH_3{-}Cl} + \bullet Cl \qquad \Delta H^o = -106\ kJ\ mol^{-1}$$

Step 3 Chain Termination

$$CH_3\bullet + \bullet Cl \longrightarrow \underset{(\Delta H^o = 349)}{CH_3{-}Cl} \qquad \Delta H^o = -349\ kJ\ mol^{-1}$$

$$CH_3\bullet + CH_3\bullet \longrightarrow \underset{(\Delta H^o = 368)}{CH_3{-}CH_3} \qquad \Delta H^o = -368\ kJ\ mol^{-1}$$

$$\bullet Cl + \bullet Cl \longrightarrow \underset{(\Delta H^o = 243)}{Cl{-}Cl} \qquad \Delta H^o = -243\ kJ\ mol^{-1}$$

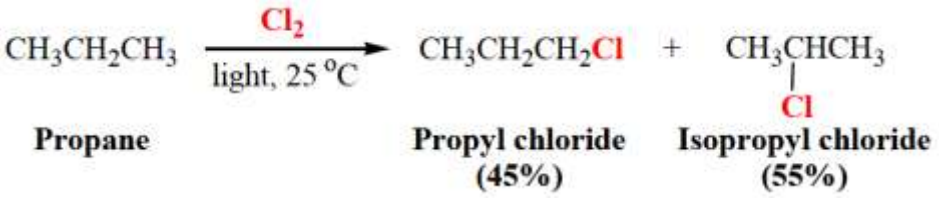
ويمكن تلخيص حرارة تفاعلات الهلجنة مع الميتان بالآتي

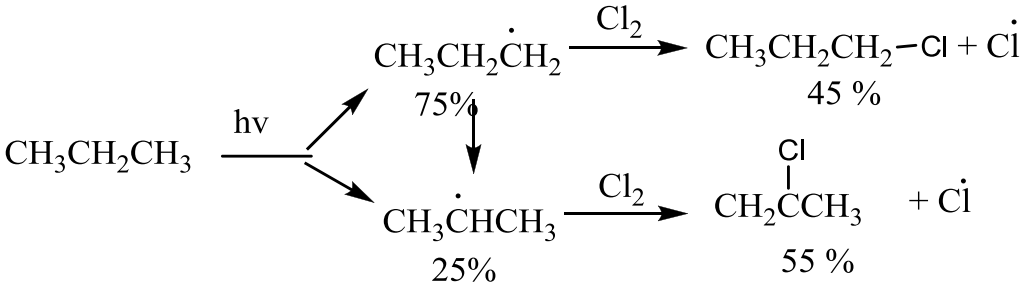
CHLORINATION:	BROMINATION:
Chain Initiation — ΔH^o (kJ mol^{-1})	***Chain Initiation*** — ΔH^o (kJ mol^{-1})
$Cl_2 \longrightarrow 2\,Cl\bullet$ + 243	$Br_2 \longrightarrow 2\,Br\bullet$ + 192
Chain Propagation	***Chain Propagation***
$Cl\bullet + CH_3{-}H \longrightarrow H{-}Cl + CH_3\bullet$ + 4	$Br\bullet + CH_3{-}H \longrightarrow H{-}Br + CH_3\bullet$ + 69
$CH_3\bullet + Cl{-}Cl \longrightarrow CH_3{-}Cl + Cl\bullet$ – 106	$CH_3\bullet + Br{-}Br \longrightarrow CH_3{-}Br + Br\bullet$ – 100
Overall ΔH^o = – 102	Overall ΔH^o = – 31
FLUORINATION:	IODINATION:
Chain Initiation — ΔH^o (kJ mol^{-1})	***Chain Initiation*** — ΔH^o (kJ mol^{-1})
$F_2 \longrightarrow 2\,F\bullet$ + 159	$I_2 \longrightarrow 2\,I\bullet$ + 151
Chain Propagation	***Chain Propagation***
$F\bullet + CH_3{-}H \longrightarrow H{-}F + CH_3\bullet$ – 134	$I\bullet + CH_3{-}H \longrightarrow H{-}I + CH_3\bullet$ + 138
$CH_3\bullet + F{-}F \longrightarrow CH_3{-}F + F\bullet$ – 293	$CH_3\bullet + I{-}I \longrightarrow CH_3{-}I + I\bullet$ – 84
Overall ΔH^o = – 427	Overall ΔH^o = + 54

من الملاحظ وفق ما سبق أن تفاعل الفلورة هو تفاعل عنيف والتفاعل مع اليود لا يحدث بالشروط التفاعلية المألوفة

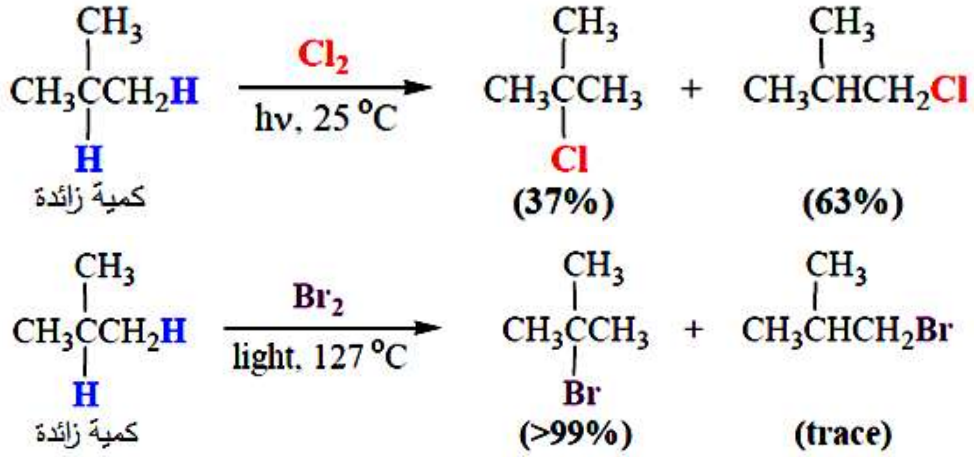
تتكلور الألكانات العالية بالطريقة ذاتها التي رأيناها في كلورة الميتان ، غير أن المزيج الناتج يكون أكثر تعقيداً . تعطي كلورة الإيتان : كلور الإيتيل و 1،1 ثنائي كلور الإيتان و 1،2 ثنائي كلور الإيتان ،

أما كلورة البروبان فمن المتوقع أن تكون كمية المركب الذي يكون فيه الكلور على طرف السلسلة أي 1-Chloropropane أكبر بثلاث مرات من المركب الذي يكون فيه الكلور داخل السلسلة 2-Chloropropane لأنه توجد ست ذرات هيدروجين على طرف السلسلة ، بينما توجد ذرتي هيدرجين داخل السلسلة. ولكن عمليا يتم الحصول على 1– كلور البروبان (كلوريد البروبيل 45%) ويكون 2– كلور البروبان (كلوريد إيزو بروبيل 55 %) .

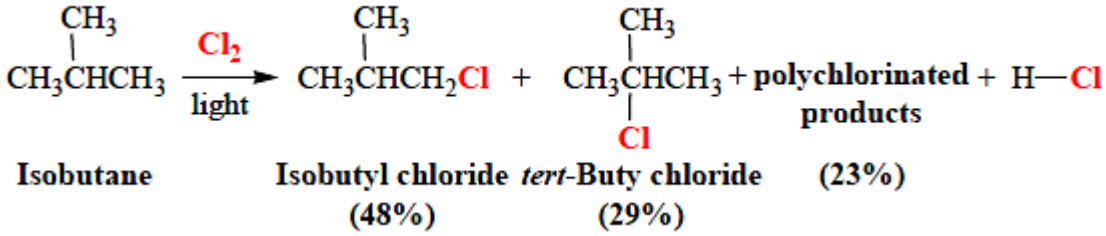




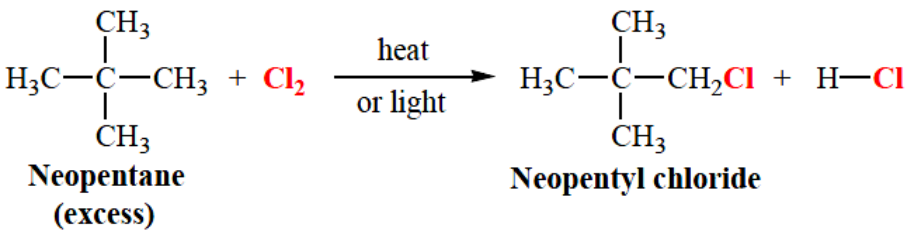
إذا استخدمنا البروم بدلاً من الكلور فإن الناتج الرئيس هو 2- كلور البروبان 2-Bromopropane والسبب يعود إلى أن البروم أقل فعالية وبذلك أكثر انتقائية والجذر الحر الثانوي أكثر ثباتية ، بينما الكلور أكثر فعالية لكنه أقل انتقائية. فمثلاً عند مفاعلة كمية زائدة من نيو البوتان مع كل من الكلور والبروم تكون نواتج التفاعلات وفق الآتي



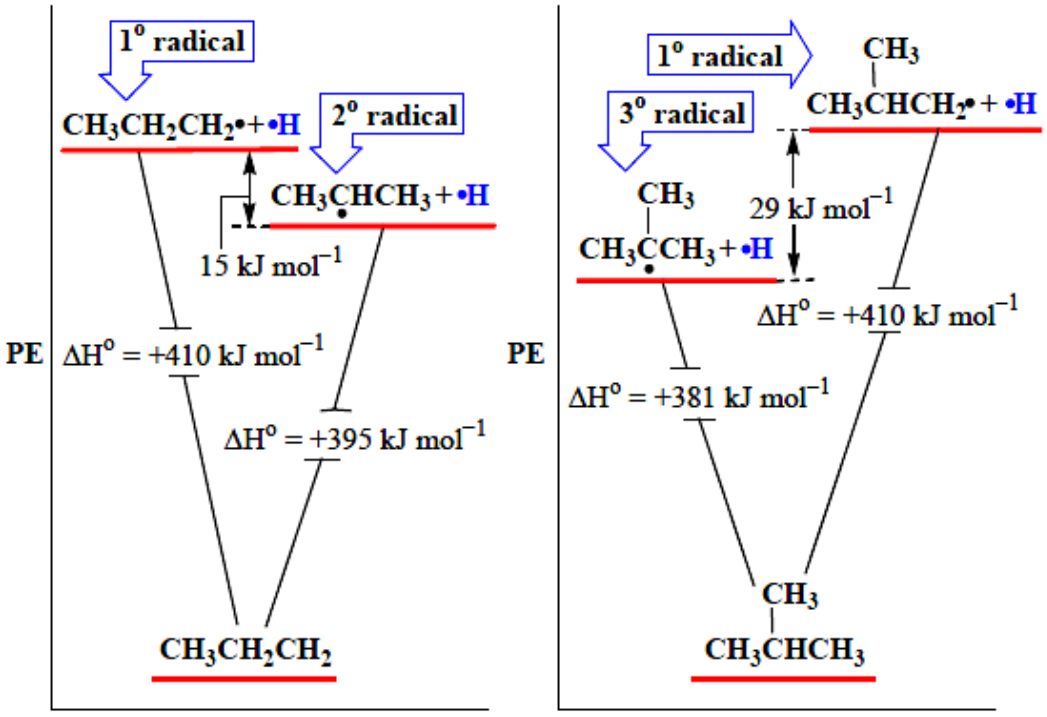
وعند انجاز التفاعل بكميات متكافئة نلاحظ تشكل نواتج متعددة الكلور



عندما تكون جميع ذرات الهيدروجين في الألكان المتفاعل متكافئة يصبح تفاعل الكلورة أكثر فائدة مخبرياً ، حيث يمكن فصل الناتج أحادي الكلور (ناتج رئيسي) بسهولة عن النواتج الثانوية في حال تشكلها (حيث يمكن التغلب على عدم تشكلها استخدام كمية زائدة من الألكان .

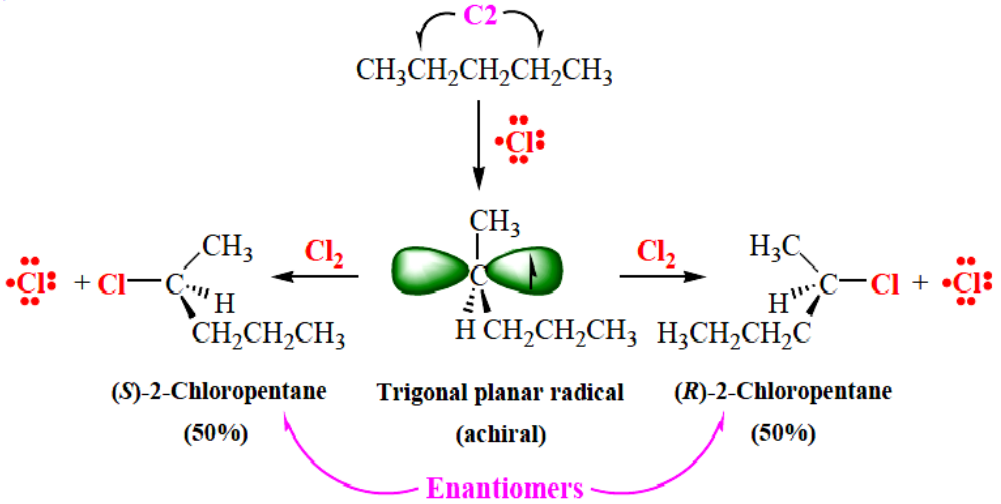


ناقش الشكلين الآتيين



(a) Comparison of the potential energies of the propyl radical (+H•) and the isopropyl radical (+H•) relative to propane. The isopropyl radical — a 2° radical — is more stable than the 1° radical by 15 kJ mole^{-1}. (b) Comparison of the potential energies of the *tert*-butyl radical (+H•) and the isobutyl radical (+H•) relative to isobutane. The 3° radical is more stable than the 1° radical by 29 kJ mole^{-1}.

The Stereochemistry of Chlorination at C2 of Pentane



Abstraction of a hydrogen atom from C2 produces a trigonal planar radical that is achiral. This radical is achiral then reacts with chlorine at either face [by path (a) or path (b)]. Because the radical is achiral the probability of reaction by either path is the same; therefore, the two enantiomers are produced in equal amounts, and a racemic form of 2-chloropentane results.

التكسير Cracking:

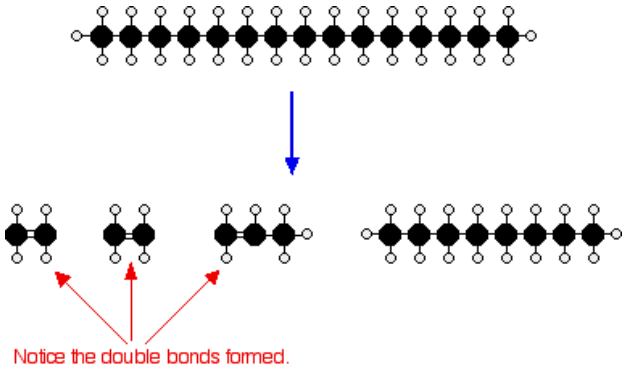
التكسير هو تحطيم جزيئات الفحوم الهيدروجينية الكبيرة وتحويلها إلى جزيئات أصغر أكثر فائدة.ويتم ذلك بدرجات حرارة مرتفعة وضغط مرتفع وبدون وسيط، أو بدرجات حرارة منخفضة وضغط منخفض وبحضور وسيط.

إن المصدر الاساسي للحصول على جزيئات الفحوم الهيدروجينية الكبيرة هي قطفة النفتا naphtha fraction وقطفة الغاز أويل gas oil fraction التي يتم الحصول عليها من التقطير المجزأ للنفط.يؤدي تفاعل التكسير إلى الحصول على مزيج من الفحوم الهيدروجينية الأصغر.

$$C_{15}H_{32} \longrightarrow 2C_2H_4 + C_3H_6 + C_8H_{18}$$

ethene propene octane

يمكن اظهار ماذا يحدث للذرات المتعددة والروابط كما واضي من الشكل الآتي.



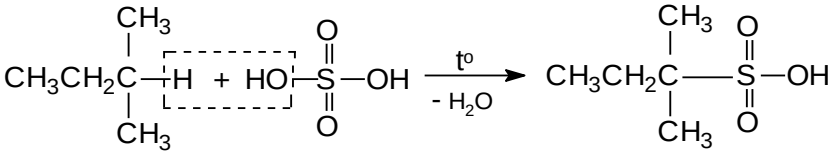
يؤدي تفاعل التكسير إلى الحصول على الـ ethane و propene التي تستخدم في الصناعة البلاستيكية وأيضاً الحصول على الـ octane الذي يوجد في الغازولين (gasoline).

التكسير الوساطي Catalytic cracking:

يستخدم التقطير الحديث الزيوليت zeolites كوسيط وهو عبارة عن مزيج معقد من الألومينوسيليكات aluminosilicates ، حيث تمر الألكانات على طبقة الوسيط بدرجة حرارة 500°C وتحت ضغط منخفض.يستخدم الزيوليت في التكسير الوساطي للألكانات للحصول فحوم هيدروجينية تحوي من (5 – 10 carbon atoms) تكون مفيدة في الحصول على الغازولين ، كما تسمح بالحصول على الألكانات المتفرعة وبعض الفحوم الهيدروجينية العطرية مثل البنزن benzene.

. السلفنة

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



2– سلفونيك – 2– ميتيل البوتان

تتفاعل الألكانات طويلة السلاسل الكربونية مع مزيج من ثنائي أكسيد الكبريت والأكسجين بتأثير الضوء أو بحضور مبادرات التفاعلات الجذرية (تفاعلات السلفنة المؤكسدة) ، وتؤدي إلى تشكل حموض السلفونيك الموافقة ، التي تستخدم في صناعة المنظفات الصناعية :

$$2\,R\text{-}H + 2\,SO_2 + O_2 \xrightarrow{\text{light or peroxide}} 2\,R\text{-}SO_3H$$

حمض ألكان السلفونيك

يؤدي استعمال مزيج من الكلور وثنائي أكسيد الكبريت إلى تشكيل مركبات سلفوكلوريد الألكانات ، التي تستعمل في دباغة الجلود ومنتجات وسطية في اصطناع المواد الفعالة سطحياً :

مرحلة المبادرة $$Cl_2 \xrightarrow{hv} 2\,Cl^{\bullet}$$

مرحلة الإنتشار
$$Cl^{\bullet} + R-H \longrightarrow R^{\bullet} + HCl$$
$$R^{\bullet} + SO_2 \longrightarrow R-SO_2^{\bullet}$$
$$R-SO_2^{\bullet} + Cl_2 \longrightarrow R-SO_2Cl + Cl$$

. النترجة

تتم نترجة الألكانات بحمض الآزوت في الطور الغازي في الدرجة 400°س . ويجري التفاعل بآلية جذرية ، تتضمن المرحلة الأولى فيه فصماً متجانساً لحمض الآزوت :

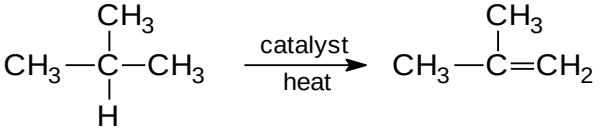
مرحلة المبادرة $$HONO_2 \xrightarrow{t^o} HO^{\bullet} + {}^{\bullet}NO_2$$

مرحلة الإنتشار
$$HO^{\bullet} + R-H \longrightarrow R^{\bullet} + H_2O$$
$$R^{\bullet} + HONO_2 \longrightarrow R-NO_2 + HO^{\bullet}$$

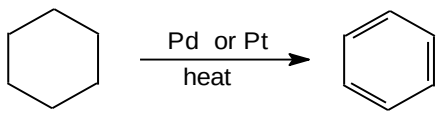
ويؤدي تفاعل النترجة إلى مزيج من المنتجات (مجموعة من مركبات نترو الألكان) المتماكبة ، وترافقه تفاعلات أكسدة مع فصم الروابط C – C : مؤدية إلى مزيج من الأقران الدنيا الممكنة ، وهكذا يتشكل بنتيجة نترجة البروبان 1− نترو و2− نترو البروبان بالإضافة إلى نترو الإيتان ونترو الميتان :

. نزع الهيدروجين

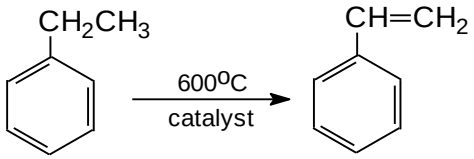
يعد تفاعل نزع الهيدروجين من الألكانات والألكانات الحلقية من العمليات الصناعية المهمة جداً التي تستخدم لتحضير المركبات غير المشبعة . ينجز هذا التفاعل عند درجات حرارة عالية وبحضور حفاز (وسيط) معدني (البلاتيوم أو البالاديوم أو بعض الأكاسيد المعدنية) ، وهو عكس تفاعل الهدرجة الوساطية والذي يتم عند درجة حرارة منخفضة نسبياً .



ايزو البوتان   إيزو البوتلن

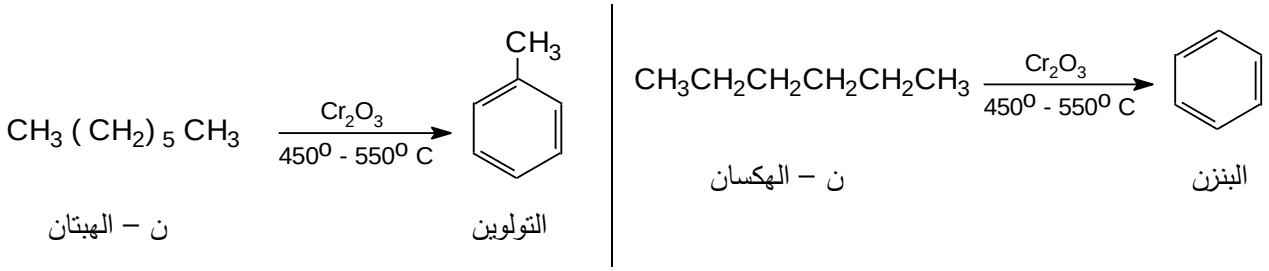


حلقي الهكسان   البنزن



إيتيل البنزن   الستيرن

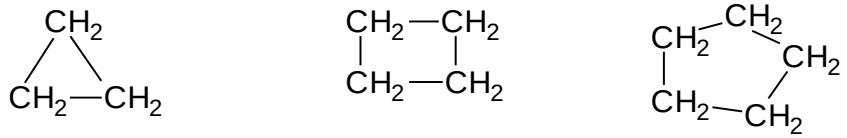
من الممكن أن يترافق تفاعل نزع الهيدروجين مع تحلق cyclization السلسلة الهيدروكربونية الأليفاتية وتتشكل المشتقات العطرية ، حيث أن للحلقة العطرية ثباتية نسبية واضحة .



من الجدير بالذكر أن مصدر معظم كميات البنزن C_6H_6 (ومشتقاته الألكيلية) المستخدمة في المجالات الكيميائية المختلفة (صناعية ، مخبرية) هو بعض القطفات النفطية المحسنة ، هذا ويستخدم البنزن ذاته كمادة أولية لتصنيع العديد من المركبات الأخرى عبر تفاعلات التبادل العطرية الإلكتروفيلية .

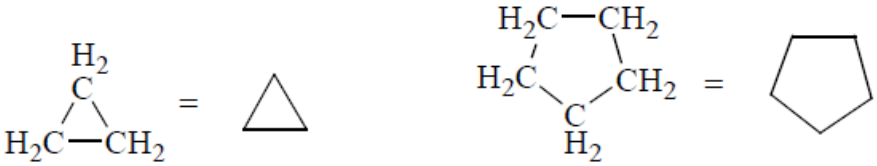
2 – 2 . الألكانات الحلقية

يمكن أن تشكل السلاسل الكربونية حلقات صيغتها العامة C_nH_{2n} ، ترتبط فيها ذرات الكربون فيما بينها بروابط مشتركة σ (sp^3- sp^3) ، أما الروابط C – H فهي أيضاً روابط σ ولكنها من النمط sp^3 – 1s . تصنف هذه الألكانات الحلقية ضمن الهيدروكربونات المشبعة ، ويعرف كل قرين منها باسم الألكان المقابل بإضافة البادئة حلقي (cyclo -) ، كما هو الحال في حلقي البروبان وحلقي البوتان وحلقي البنتان .



ترسم عادة صيغ المركبات الحلقية الكربونية بأشكال هندسية بسيطة تنتج من وصل الروابط بين ذرات الكربون ، فتكون نقط التقاء الروابط (زوايا متعددة الأضلاع الناتج) هي الزمر $-CH_2-$ إن لم يحل أي متبادل محل الهيدروجين.

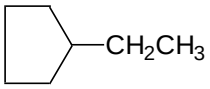
***** تسمية حلقي الألكانات NOMENCLATURE OF CYCLOALKANES:**



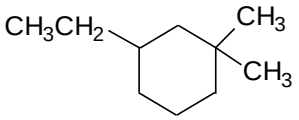
حلقي الألكانات المستبدلة alkylcycloalkanes, halocycloalkanes alkylcycloalkanols

1) ترقم ذرات الكربون في الحلقة بدءاً من ذرة الكربون التي ترتبط بالمتبادل الذي يقع اولاً بحسب الترتيب الأبجدي، وبحيث يكون رقم ذرة الكربون التي ترتبط بالمتبادل الثاني أصغر مايمكن.

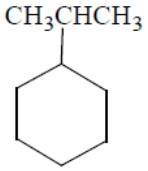
في حال وجود ثلاث متبادلات أو أكثر نبدأ الترقيم بدءاً من المتبادل بحيث يكون مجموع الأرقام أصغرياً.



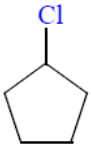
إيتيل حلقي البنتان



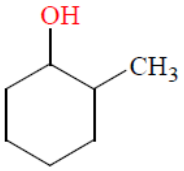
3 – إيتيل – 1،1– ثنائي ميتيل حلقي الهكسان



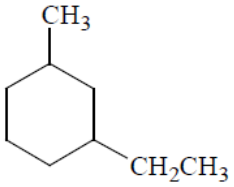
Isopropylcyclohexane



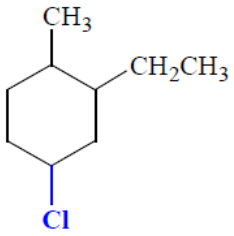
Chlorocyclopentane



2-Methylcyclohexanol

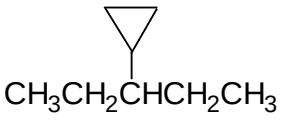


1-Ethyl-3-methylcyclohexane
(not **1-ethyl-5-methylcyclohexane**)

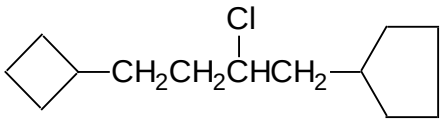


4-Chloro-2-ethyl-1-methylcyclohexane
(not **1-Chloro-3-ethyl-4-methylcyclohexane**)

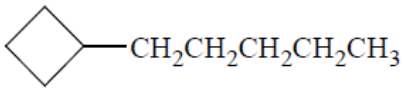
2) عندما ترتبط حلقة مفردة مع سلسلة مفردة تحوي عدد أكبر من ذرات الكربون، أو عندما ترتبط أكثر من حلقة مع سلسلة مفردة فإن السلسلة المستقيمة الأطول تكون الأساس في التسمية ، أما عندما يكون حجم الحلقة أكبر من السلسلة المستقيمة الأطول فإن الحلقة تكون الأساس في التسمية.:



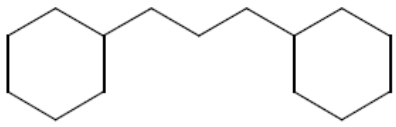
3 – حلقي بروبيل البنتان



2 – كلور – 4 – حلقي بوتيل – حلقي بنتيل البوتان



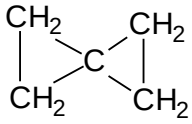
1-Cyclobutylpentane



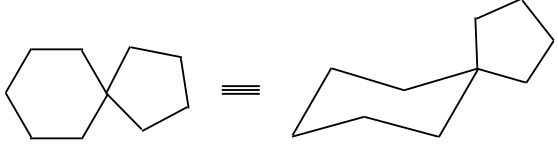
1,3-Dicyclohexylpropane

المركبات ثنائية الحلقة ومتعددة الحلقة.

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



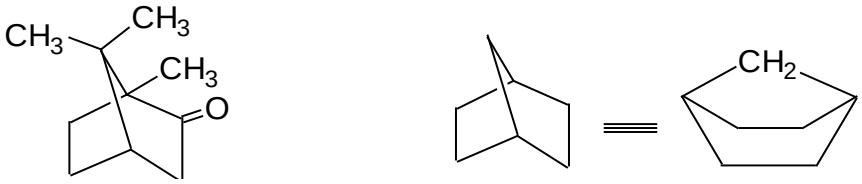
سبيرو البنتان



سبيرو [4 ، 5] الديكان

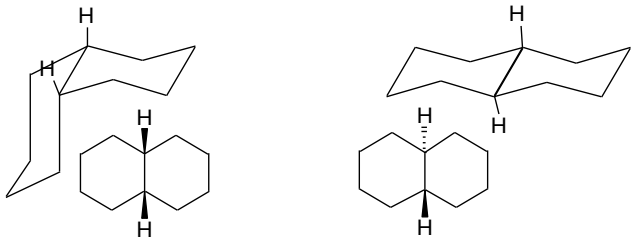
تملك أكثر المركبات متعددة الحلقات أكثر من ذرة كربون مشتركة بين حلقتين ، وتكون ذرات الكربون المشتركة هذه نقطة التقاء جسرية في بنية متعددة الحلقات، ويعد الكافور (مركب ذو أصل نباتي) من الأمثلة الموافقة لهذة المركبات ،

والمشابه بنيوياً للنوربورنان ، الذي تتوضع الحلقة السداسية فيه حتماً في امتثال القارب .



الكافور ثنائي حلقي [2،2،1] الهيبتان (النوربورنان)

يصادف الديكالين في التشكيلين مفروقاً ومقروناً :

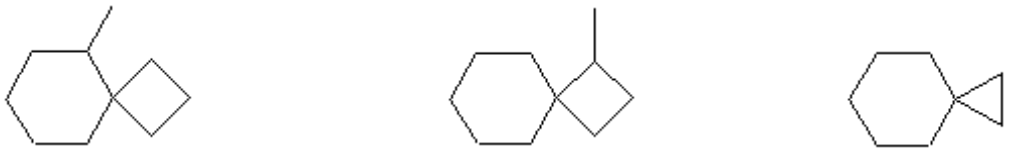


مفروق ثنائي حلقي [0,4,4] الديكان مقروق ثنائي حلقي [0,4,4] الديكان

(مفروق – الديكالين) (مقرون الديكالين)

2) مركبات السبيرو Spirocyclic alkanes:

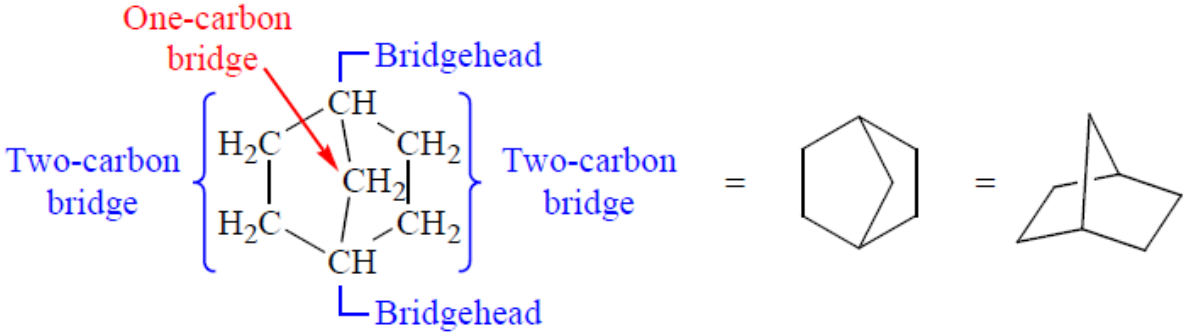
تدعى المركبات ثنائية الحلقة التي يكون ارتباط الحلقتين مع بعضهما بواسطة ذرة كربون واحدة بمركبات سبيرو. تسمى هذه المركبات بحسب العدد الكلي لذرات الكربون مسبوقاً بالبادئة Spiro وتحدد عدد ذرات الكربون في كل حلقة ضمن قوسين بعد البادئة عدا الذرة المشتركة ويبدأ الترقيم من الحلقة الأصغر بدءاً من ذرة الكربون المجاورة لذرة الكربون المشتركة.



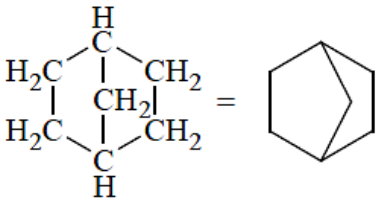
5-methylspiro[3.5]nonane 1-methylspiro[3.5]nona spiro[2.5]octane

المركبات ثنائية الحلقة BICYCLIC COMPOUNDS:

1- المركبات ثنائية الحلقة Bicycloalkanes: المركبات التي تحتوي على حلقتين متكاثفتين ترتبط مع بعضها بذرتي كربون مشتركتين أو حلقات جسرية.

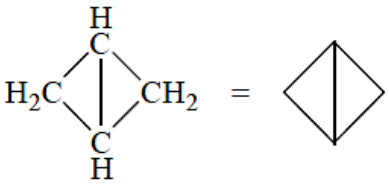


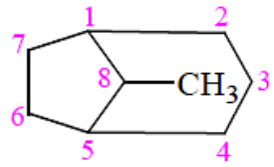
1) تسمى هذه المركبات بحسب العدد الكلي لذرات الكربون مسبوقاً بالبادئة Bicyclo (ثنائي الحلقة) وتسبق التسمية بأرقام ذرات الكربون في كل جسر ضمن قوسين بحسب تناقص طول الجسر.



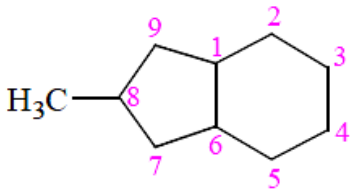
Bicyclo[1.1.0]butane

Bicyclo[2.2.1]heptane
(also called **norbornane**)





8-Methy;bicyclo[4.3.0]nonane



8-Methylbicyclo[3.2.1]octane

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

2 – 2 – 1 . التحليل الامتثالي للمركبات الحلقية

تكون حرية الحركة حول الروابط الأحادية في المركبات الحلقية أقل منها في حالة السلاسل المفتوحة بسبب البنى الحلقية التي تعمل على زيادة القيود البنيوية 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° في البنى الحلقية بتوتر إضافي يظهر في هذا النوع من الجزيئات .

2 – 2 – 1 – 1 . التوتر الزاوي

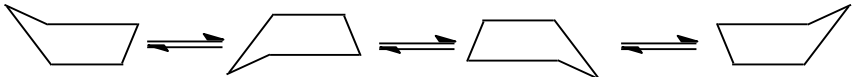
إذا افترضنا أن جزيئات الألكانات الحلقية تتوضع في شكل هندسي بسيط (مثلث متساوي الأضلاع لحلقي البروبان ومربع لحلقي البوتان وهكذا ...) ، فمن الطبيعي أن نستنتج أن بعض الزوايا بين الروابط ستكون غير عادية . إن ذرات الكربون الثلاث في حلقي الروبان ، وهي في مستو واحد تتطلب أن تكون الزوايا الرابطية تساوي 60° ، ونحن نذكر – بالطبع – أن الزاوية بين روابط الكربون sp^3 هي $109^{\circ}\ 28^{\prime}$ ، وأما جزيء حلقي البوتان فيكون على شكل مربع بزوايا 90° .

تفترض نظرية التوتر الزاوي أن الفرق بين قيمة الزاوية الرابطية في الكربون sp^3 وقيمة الزاوية الداخلية في الألكان الحلقي يعبرعن ثباتية الجزيء ، حيث يؤدي الانضغاط المفروض على الزاوية في الألكانات الحلقية إلى وجود توتر داخل الجزيء ، **يعرف باسم التوتر الزاوي** . ينشأ هذا التوتر في حلقي البروبان مثلاً لأن المدارات sp^3 تعجز عن التداخل الفعال عند تشكيل الروابط كربون – كربون بالطريقة ذاتها التي رأيناها في حالة الألكانات ذات السلاسل المفتوحة ، التي يحصل فيها التداخل محورياً رأساً إلى رأس . ولما كان تداخل المدارات أقل فالروابط تكون أقل متانة ، ولذلك يفضل حلقي البروبان الدخول في تفاعلات تؤدي إلى فتح الحلقة للتخلص من التوتر الداخلي.

يتناسب إذن التوتر الزاوي في حلقي البروبان في ضوء ذلك مع القيمة 49.5° وهي الفرق بين قيم الزوايا 109.5° و 60° ، كما يعني هذا أن التوتر الزاوي في حلقي البنتان ($109.5^{\circ} - 108^{\circ}$) سيكون ضئيلاً . أما الألكانات الحلقية الأكبر من حلقي البنتان فيزداد فيها التوتر الزاوي مع ازدياد الانحراف الزاوي عن القيمة 109.5° . مع ذلك لا تتفق هذه النظرية مع النتائج التجريبية، فالألكانات 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 .

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

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

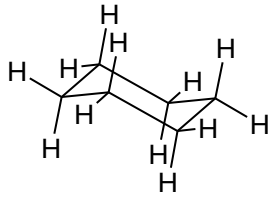


2 – 2 – 1 – 2 .حلقي الهكسان :

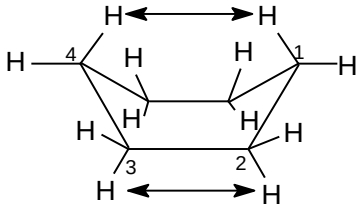
يعد حلقي الهكسان مقياساً للألكانات الحلقية ، إذ أن له أقل طاقة توتر زاوي . يأخذ جزيء حلقي الهكسان وضعاً أو امتثالاً غير مستو ذا طاقة امتثالية دنيا ، وهو امتثال الكرسي ، مما يسمح بأن تكون جميع الزوايا الرابطية 109.5°

يخلو امتثال الكرسي إذن من أي توتر زاوي أو توتر حلقي ، كما يكون توتر الفتل فيه أقل ما يمكن حيث أن جميع الذرات تكون في الوضع المائل (الشكل 2 – 4) .

يمكن تمثيل حلقي الهكسان بصورة غير مستوية أخرى ، تعرف باسم امتثال القارب ، وبالرغم من أن هذا الامتثال 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 2– 5) وهذا ما يفسر بأن السوية الطاقية لامتثال القارب أعلى من السوية الطاقية لامتثال الكرسي بمقدار 27 كيلو جول مول$^{-1}$ عند الدرجة 25°س .



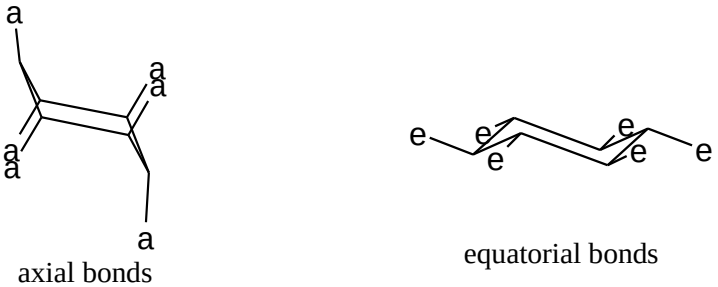
الشكل (2 – 4) حلقي الهكسان في امتثال الكرسي



الشكل (2 – 5) حلقي الهكسان في امتثال القارب

إن الحاجز الطاقي المنخفض (27 كيلو جول مول$^{-1}$) الذي يفصل بين امتثال الكرسي وامتثال القارب غير كاف لفصل أحدهما عن الآخر عند درجة الحرارة العادية بصورة نقية ، حيث تكتسب الجزيئات عند هذه الدرجة طاقة حرارية تضمن حدوث التحول من امتثال إلى آخر بصورة سريعة جداً، ومن الطبيعي أن يكون امتثال الكرسي هو الامتثال السائد (أكثر من 99%) في جزيئات حلقي الهكسان في أية لحظة بسبب طاقته المنخفضة .

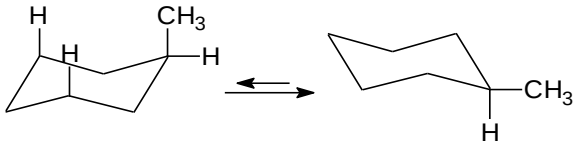
نلاحظ نوعين مختلفين من ذرات الهيدروجين في امتثال الكرسي لحلقي الهكسان ، حيث يضم النمط الأول ست ذرات هيدروجين عمودية على المستوي المتوسط للحلقة ، ويضم النمط الثاني ست ذرات هيدروجين أيضاً ولكنها تتوجه مباشرة خارج الحلقة . تعرف الروابط العمودية على مستوي الجزيء باسم الروابط المحورية axial bonds ، وتدعى الروابط الممتدة خارج الحلقة بالروابط الاستوائية equatorial bonds الشكل (2 – 6) .



axial bonds equatorial bonds

الشكل (2 – 6) الروابط في حلقي الهكسان

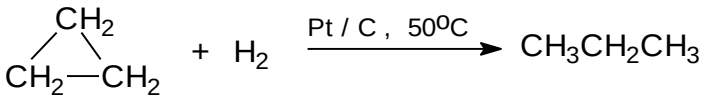
عندما نستبدل بذرة هيدروجين في حلقي الهكسان مجموعة ما يصبح الفرق بين الوضع الاستوائي والمحوري مهماً جداً ، وذلك على عكس الحال في حلقي الهكسان غير المبدل . يسبب التأثير المتبادل بين ذرات هيدروجين مجموعة الميتيل والهيدروجين المحوري عند الكربون –3 ، الشكل (2 – 7) ، ازدياداً في الأنتالبية قيمته 3.77 كيلو جول مول$^{-1}$ ، وبما أن هناك ذرتي هيدروجين في الوضع المحوري ، فإن وجود مجموعة الميتيل في الوضع المحوري أيضاً سيؤدي إلى أن يكون هذا الامتثال أقل ثباتية من الامتثال الذي يحوي الميتيل في الوضع الاستوائي بـ 7.54 كيلو جول مول$^{-1}$ ، وتساوي هذه القيمة الفرق بين طاقتي الامتثالين تقريباً . وهكذا يوجد ميتيل حلقي الهكسان في الوضع السائد : امتثال الكرسي تكون فيه مجموعة الميتيل في الوضع الاستوائي (~ 95 %) .



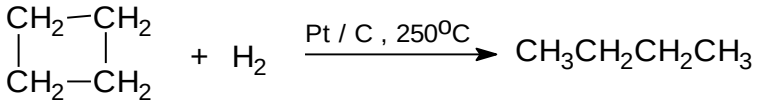
الشكل (2 – 7) ميتيل حلقي الهكسان

2 – 2 – 2 . الفعالية عند الألكانات الحلقية

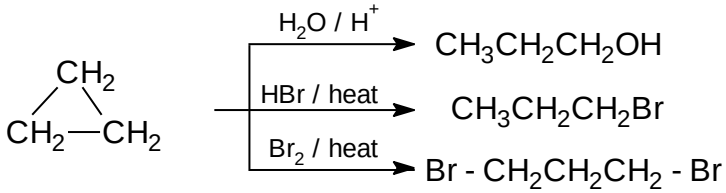
يتميز حلقي البروبان بأنه أكثر فعالية من بقية الألكانات الحلقية بسبب طاقة التوتر ، وبالرغم من أن حلقي البوتان أقل فعالية من حلقي البروبان ، إلا أنه يدخل في تفاعلات معينة لا تحدث عادة في حالات الألكانات الحلقية ذات الكتلة الجزيئية الأعلى . تشبه فعالية الألكانات الحلقية من C_5 فأكثر الفعالية الكيماوية للألكانات اللاحلقية (المفتوحة) . تنفصم الرابطة كربون – كربون في حلقي البروبان عند تسخينه مع الهيدروجين بحضور حفاز معدني (النيكل) عند 120°س ، ويحدث التفاعل عند 50° س 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 الثلاثية بوجود بعض الكواشف المناسبة ، منها على سبيل المثال :



2 – 3 . مصادر الألكانات واستعمالاتها

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

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

ملحق (1) متوسط طاقات بعض الروابط (ΔH^o عند الدرجة 25° س)

الجزيئات ثنائية الذرات

k cal mole^{-1}	k J. mole^{-1}	الرابطة	k cal mole^{-1}	k J. mole^{-1}	الرابطة
103.1	431	H—Cl	104.2	436	H—H
87.4	365	H—Br	37.5	157	F—F
71.4	299	H—I	58.0	243	Cl—Cl
119.1	498	O=O	46.3	194	Br—Br
225.9	945	N≡N	36.5	153	I—I
			135.9	568	H—F

الجزيئات متعددة الذرات

68	284	C—Br	99	414	C—H
51	213	C—I	83	347	C—C
111	464	O—H	146	610	C=C
35	146	O—O	200	836	C≡C
52	217	O—Cl	86	359	C—O
48	201	O—Br	192	803	C=O[1]
93	389	N—H	166	694	C=O[2]
39	163	N—N	176	736	C=O[3]
53	221	N—O	179	748	C=O[4]
100	418	N=N	73	305	C—N
145	606	N=O	147	615	C=N
83	339	S—H	213	890	C≡N
54	226	S—S	116	485	C—F
			81	339	C—Cl

1)ثاني أكسيد الكربون 2) الفورم ألدهيد 3) الألدهيدات 4) الكيتونات

Single-Bond Homolytic Dissociation Energies $\Delta H°$ at 25°C

A:B ⟶ A• + B•

Bond Broken (shown in red)	kJ mol^{-1}	Bond Broken (shown in red)	kJ mol^{-1}
H–H	435	$(CH_3)_2CH$–Br	285
D–D	444	$(CH_3)_2CH$–I	222
F–F	159	$(CH_3)_2CH$–OH	385
Cl–Cl	243	$(CH_3)_2CH$–OCH_3	337
Br–Br	192	$(CH_3)_2CHCH_2$–H	410
I–I	151	$(CH_3)_3C$–H	381
H–F	569	$(CH_3)_3C$–Cl	328
H–Cl	431	$(CH_3)_3C$–Br	264
H–Br	366	$(CH_3)_3C$–I	207
H–I	297	$(CH_3)_3C$–OH	379
CH_3–H	435	$(CH_3)_3C$–OCH_3	326
CH_3–F	452	$C_6H_5CH_2$–H	356
CH_3–Cl	349	CH_2=$CHCH_2$–H	356
CH_3–Br	293	CH_2=CH–H	452
CH_3–I	234	C_6H_5–H	460

مكتبة A to Z