الباب الثانى :

الألكانـــات

تراكيب بعض الهيدروكربونات المشبعة

السلسلة المتشاكلة

التسميـــة

مجاميع الألكيل البسيطة

التراتيب حول الرابطة الأحادية

الخواص الفيزيائية للألكانات

تفاعـــلات الألكانـــات

الهلجنـــة

النيتـــرة

الأكســـدة

التكسيـــر الحـــراري

تحضيـــر الألكانـــات

تفاعل فورتز

اختزال هاليد الألكيل

إثبـــات الصيـــغ

الألكانـــات الحلقيـــة

الأسئلـــة

الباب الثاني :

الألكانـــات

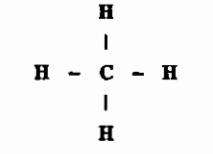
إن دراسة الكيمياء العضوية تبدأ بأبسط المركبات العضوية المحتملة وذلك من وجهة نظر تراكيبها وهي الهيدروكربونات المشبعة . وكما يتضح من اسم هذه المركبات فإنها تحتوي على عنصر الكربون والهيدروجين والتعبير مشبع يعني أن الروابط الموجودة بين الذرات في الجزئ هي روابط تساهمية أو أحادية.

ولما كانت الهيدروكربونات المشبعة تحتوي على الكربون والهيدروجين فقط. لذلك فيمكن اعتبار أن جميع المركبات العضوية المعقدة قد اشتقت منها وذلك باستبدال ذرات الهيدروجين بذرات أخرى أو مجاميع من هذه الذرات.

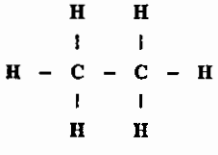
تراكيب بعض الهيدروكربونات المشبعة :

إن أبسط هيدروكربون مشبع هو الميثان وبزيادة عدد ذرات الكربون يمكن الحصول على مركبات أخرى في سلسلة الألكانات كما يلي :

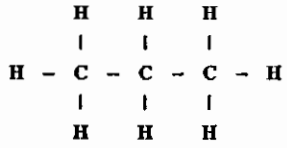
الميثان CH_4 أو



الايثان CH_3CH_3 أو

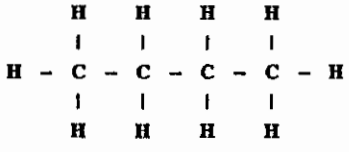


البروبان $CH_3CH_2CH_3$ أو

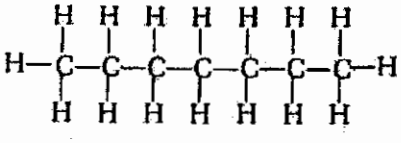


البيوتان $CH_3(CH_2)_2CH_3$ أو $CH_3CH_2CH_2CH_3$

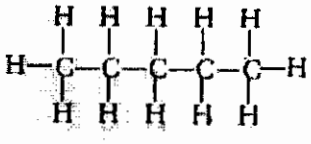
أو



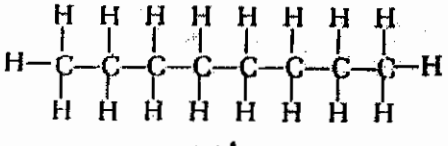
وتعرف الأفراد الأربعة الأولى بأسماء شائعة وبازدياد طول السلسلة تعطي المركبات أسماء مشتقة من عدد ذرات الكربون من الاحتفاظ بالنهاية آن (ane) كما يلي :



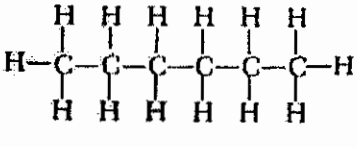
هبتان



بنتان



أوكتان



هكسان

(2) السلسلة المتشاكلة Homologous Series :

إن الصيغة العامة للهيدروكربونات المشبعة هي C_nH_{2n+2} ، حيث أن n تعني عدد ذرات الكربون في الجزئ، ويمكن إيجاد صحة هذه الصيغة بتطبيقها على المركبات المشبعة الواردة سابقًا.

وعند فحص هذه الصيغ بصورة أدق نجد أن كل مركب يختلف عن الذي يليه بمجموعة $-CH_2-$ أو ما تسمى بمجموعة المثيلين. ولهذا فإن مجموعة المركبات التي هي

متعلقة فيها بينها بهذه الطريقة تسمي بالسلسلة المتشاكلة. وأفراد هذه السلسلة عادة ما تكون متقاربة جدًا فيما بينها في كلا الخواص الكيميائية والفيزيائية.

التسميـــة :

بسبب وجود الأعداد الكبيرة والمحتملة للهيدروكربونات المشبعة، لذلك فإنه من الضروري إيجاد طريقة منظمة لتسمية هذه المركبات . ولهذا فقد اعتمد استخدام الطريقة العالمية المعروفة بالكيمياء العضوية.

ولقد تم اقتراح هذه الطريقة من قبل الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية، والذي يسمى أحيانًا بالأحرف **I.U.P.A.C** والذي يلفظ يوباك. وإن القواعد المستخدمة في طريقة يوباك قليلة وبسيطة ويمكن تلخيصها على الشكل التالي:

1- أن الاسم العام للبرافين أو الهيدروكربونات المشبعة هو الكان.

2- أما بالنسبة لسلاسل الهيدروكربونات المتفرعة فتتبع ما يلي :

(أ) أوجد أطول سلسلة متواصلة من ذرات الكربون في الجزئ الواحد واعتبرها الإطار الرئيسي لتسمية هذا المركب.

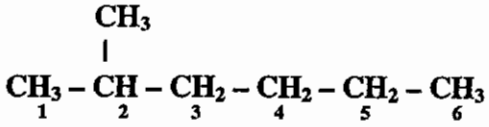
(ب) سمي هذه السلسلة على أساس الكان معتمدًا على عدد ذرات الكربون في هذا الإطار.

ولو أخذنا المثال التالي :

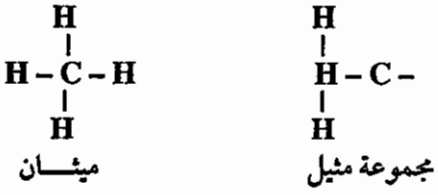
$$\begin{array}{l} \quad\quad CH_3 \\ \quad\quad | \\ CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \end{array}$$

فإن أطول سلسلة متواصلة هي عبارة عن ست ذرات من الكربون ولذلك فإن القسم الأخير من اسم هذا المركب هو هكسان.

(ج) بعد ذلك رقم ذرات الكربون في السلسلة المتواصلة بادئًا من النهاية القريبة إلى التفرع ولو طبقنا ذلك على المثال السابق فسيكون .



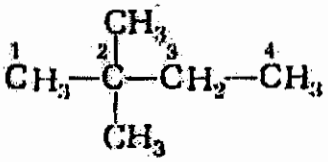
(د) تعطي بعد ذلك أرقام وأسماء للمجاميع المتصلة بالسلسلة ، علمًا بأن اسم المجموعة المستبدلة يشتق من اسم المركب المشبع والحاوي على نفس عدد ذرات الكربون مع تبديل نهاية اسم المركب من آن (ane) إلى يل (yl –) ولو طبقنا ذلك على المجموعة المتصلة في المثال السابق والتي موضحة بدائرة فإنها تحتوي على ذرة كربون واحدة، واسمها المشتق من ميثان يسمى مثيل .



علمًا بأن الرقم الذي يوضح موقع هذه المجموعة في المركب السابق هو نفس رقم ذرة الكربون المتصلة بها هذه المجموعة، تذكر بأن كل مجموعة لها اسم (مشتق من المركب المشبع الحاوي على نفس عدد ذرات الكربون) ورقمها هو نفس رقم ذرة الكربون المتصلة بها. وعلى هذا فسوف يسمى المثال السابق 2- مثيل هكسان.

(هـ) إن ترقيم السلسلة يكون بالشكل الذي يعطي أصغر الأرقام للمجموعة، فلو رقمنا المثال السابق من اليمين إلى اليسار فإن اسم المركب سيكون 5- مثيل هكسان. وهذا الاسم حسب طريقة يوباك غير صحيح لأن في 2- مثيل هكسان استخدم أصغر الأرقام 2 أصغر من 5.

والأمثلة التالية تبين التطبيقات التوضيحية للتسمية.

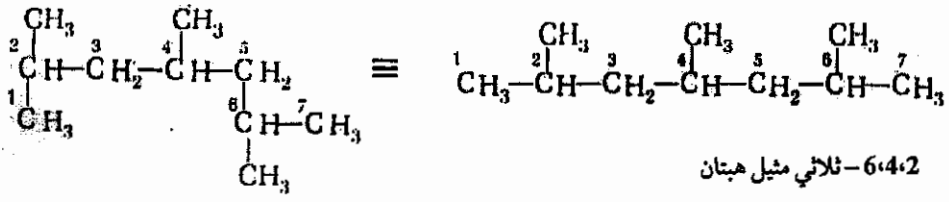


2،2 ثنائي مثيل بيوتان

أطول سلسلة هي أربع ذرات كربون ، فإن القسم الأخير من اسم هذا المركب هو بيوتان. عند ذرة الكربون رقم 2 هناك مجموعتان من مثيل متصلتان إلى نفس الذرة، وعلى هذا فإن اسم المركب يكون 2 ، 2 – ثنائي مثيل بيوتان.

والأرقام مفصولة فيما بينها بفاصلة وتوجد شرطة تفصل الأرقام عن اسم المركب ولا يوجد هناك فراغ بين اسم المجموعة المستبدلة واسم أطول سلسلة في المركب، ولهذا فإنهما يكتبان كأنهما كلمة واحدة. أما ثنائي، ثلاثي ورباعي فهي تستخدم لتوضيح وجود مجموعتين، ثلاثة أو أربعة مجاميع متشابهة .

لاحظ في بعض الأحيان أن أطول سلسلة لا تكتب على شكل خط مستقيم مثال.



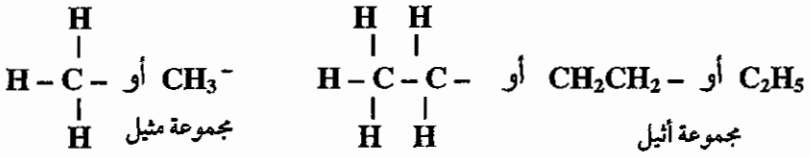
6،4،2 – ثلاثي مثيل هبتان

6،4،2 – ثلاثي مثيل هبتان

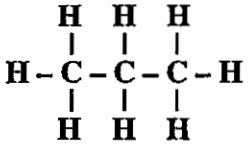
مجاميع الألكيل البسيطة :

عند توضيحنا لطريقة تسمية المركبات المشبعة باستخدام طريقة يوباك، وعند النقطة د بالذات لاحظنا عند تسمة المجاميع أو أجزاء المركبات المشبعة، أن هذه الأجزاء تدعي مجاميع الألكيل، وهي مشتقة من مركبات أصلية وذلك بحذف ذرة هيدروجين.

إن المجموعتين الأوليتين هما :

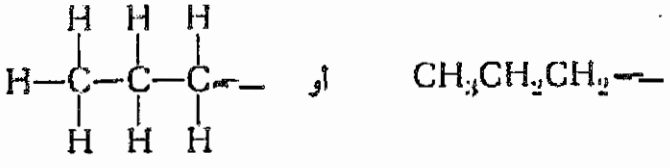


وهناك احتمالان لمجموعتين يمكن أن تشتق من بروبان، وتعتمد على نوع الهيدروجين المحذوف من المركب المشبع .

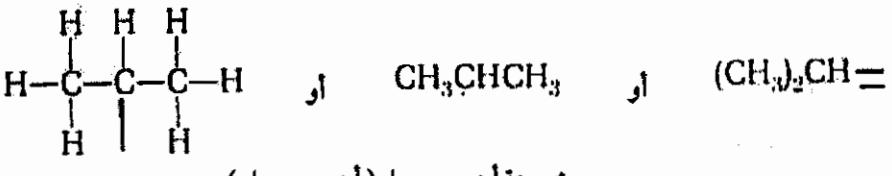


بروبان

فإذا حذفت ذرة هيدروجين الأولية فإن المجموعة الناتجة هي :

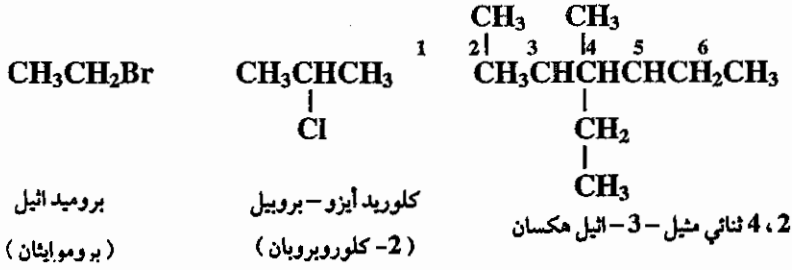


أما إذا حذفت ذرة هيدروجين ثانوية ، فإن المجموعة الناتجة تكون :



مجموعة أيزو – بروبيل (أيزو – بروبيل)

إن أسماء مجاميع الألكيل تستخدم في كل من الأسماء الشائعة والأسماء طبقًا لنظام يوباك وهذا يمكن توضيحه كما يلي :



وفي بعض الأحيان يتطلب استخدام رمز للدلالة على أي مجموعة ألكيل ولهذا الغرض يستخدم الحرف **R** وعلى هذا الأساس فإن الصيغة **R-Cl** توضح أي عضو من السلسلة المتشاكلة لكلوريدات الألكيل (كلوريد مثيل كلوريد إيثيل الخ).

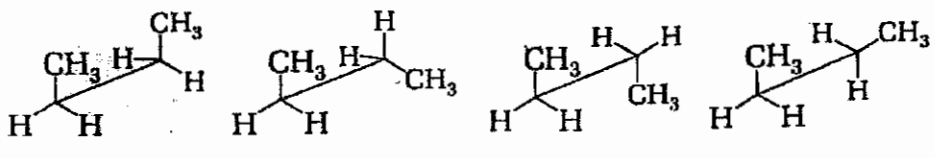
التراتيب حول الرابطة الأحادية (Conformation) :

إن طول المسافة بين ذرتي كربون مرتبطتين بزوج من الالكترونات لا يعتمد نسبيًا على تركيب باقي الجزء وعادة يكون طول المسافة حوالي 1.54 اجشتروم . وحيث أن الرابطة متماثلة حول المحور الذي يربط النواتين، فإن هناك احتمالاً للدوران حول الرابطة الأحادية.

ومن هذا يبدو أنه يمكن أن يوجد مالا نهاية من جزيئات الإيثان معتمدة على زاوية الدوران لذرة كربون واحدة بالنسبة للذرة الأخرى. وفي الحقيقة يحتمل وجود مالا نهاية من التراتيب الفراغية (**Conformations**) لجزئ الإيثان.

ولكن عند درجة الحرارة العادية فإن لجزئ الإيثان طاقة حرارية كافية لكي يتم الدوران بسهولة حول الرابطة الأحادية من ترتيب إلى آخر.

أما في الجزيئات الكبيرة فإن أعداد التراتيب الفراغية المحتملة تزداد والشكل التالي يوضح الصيغ المسماة بسرج الحصان لترتيبين أكلبسيد وترتيبين ستاجرد حول ذرة الكربون الوسطي في ء – بيوتان.



الخواص الفيزيائية للألكانات :

وجد إن الألكانات لا تذوب في الماء، والسوائل منها تكون أقل كثافة من الماء وتطفو على سطحه. وبسبب عدم وجود مجاميع قطبية، روابط متعددة أو أزواج من الالكترونات غير المشتركة فإن قوة التجاذب الموجودة بين جزيئات الألكانات تكون قليلة .

ونتيجة لذلك فإن درجات غليان الألكانات تكون أقل من درجات غليان مشتقاتها التي لها نفس الأوزان الجزيئية. علمًا بأن درجة غليان مركبات الألكان تزداد بأزدياد الوزن الجزيئي أو طول السلسلة كما بالجدول التالي :

اسم المركب	الصيغة	درجة الغليان
بنتان	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	$^{o}36$
2- مثيل بيوتان	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ | CH_3	$^{o}28$
2 . 2 ثنائي مثيل بروبان	$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CH_3$	$^{o}10$

تفاعلات الألكانات :

عادة تكون الهيدروكربونات المشبعة خاملة نسبيًا، وقليلة الميل لمعظم الكواشف الكيميائية، وهي غالبًا لا تذوب في الماء وكذلك فإنها لا تتفاعل مع المحاليل المائية للأحماض أو القواعد.

كما أنها لا تتأكسد بسهولة بواسطة أغلبية العوامل الكيميائية المؤكسدة. ولكن يمكن للهيدروكربونات المشبعة أن تتفاعل مع الهالوجينات وحمض النتريك المركز، وكذلك مع الأكسجين بالاشتعال.

ونجد إن أفراد المجاميع المتشاكلة لها خواص كيميائية متشابهة ولهذا فإن تفاعلات الإيثان C_2H_6 والبنتان C_5H_{12} متشابهة، وعلى هذا الأساس إذا درسنا الخواص الكيميائية لأي من هذه المركبات فإننا سنكون قادرين على استنتاج الخواص الكيميائية لباقي الهيدروكربونات المشبعة الأخرى .

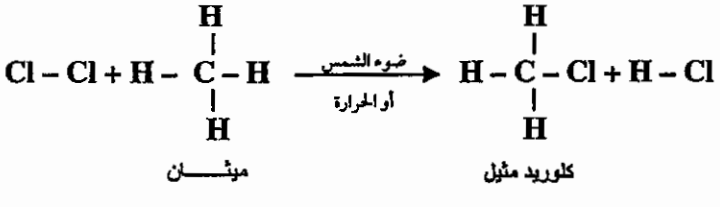
الهلجنة :

بما أن الهيدروكربونات المشبعة تحتوي على روابط تساهمية هي روابط سيجما (σ) كما أنها لا تحتوي على أزواج من الالكترونات غير المشتركة ولا تحتوي على روابط متعددة ولا على مدارات خالية قابلة للتفاعل مع الكواشف الكيميائية .

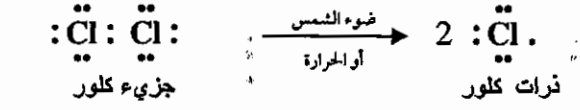
لهذا فإن تفاعل الهيدروكربونات المشبعة لا يتم إلا عن طريق تكسير روابط الكربون – هيدروجين أو روابط الكربون – كربون الأحادية.

إن خليطًا من الألكان والكلور أو البروم يمكن أن يحفظ عند درجة حرارة منخفضة وفي الظلام بدون أن يحدث أي تفاعل، ولكن عند تسليط ضوء الشمس أو حرارة عالية على الخليط فإن ذرات الهالوجين سوف تحل محل ذرات الهيدروجين في المركب الهيدروكربوني المشبع.

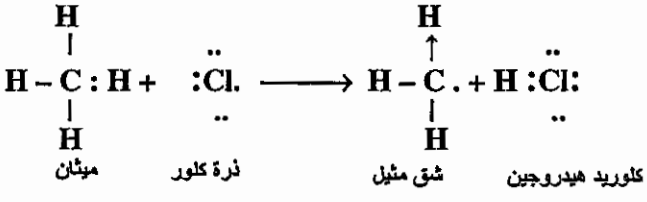
وهذا التفاعل يدعي بالهلجنة (كلورة أو برومة) ويمكن توضيح هلجنة الميثان بالمعادلات التالية :



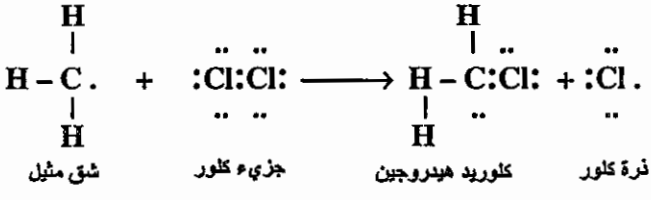
إن أضعف الروابط في المواد المتفاعلة هي الرابطة بين ذرتي كلور (في جزئ الكلور) ولذلك يبدأ التفاعل عندما يمتص جزئ الكلور طاقة وينشطر إلى ذرات الكلور النشطة جدًا كما يلي :



ولو أن بعضًا من هذه الذرات تعود وتتحد فيما بينها، إلا أن قسمًا منها يهاجم جزيئات الهيدروكربون المشبع نازعًا ذرة هيدروجين كما في المعادلة التالية. ومن هذا ينتج شق الألكيل الحر.



ولو اصطدم هذا الشق بجزئ كلور، فإنه سوف ينتزع ذرة كلور لينتج عن ذلك كلوريد الألكيل وذرة كلور أخرى كما في المعادلة التالية :



وذرة الكلور الناتجة من المعادلة الثانية يمكن لها أن تتحد مع جزئ ميثان آخر كما في المعادلة الأولى لتكرر العملية. إن هذا التفاعل يسمي تفاعل شق حر مسلسل .

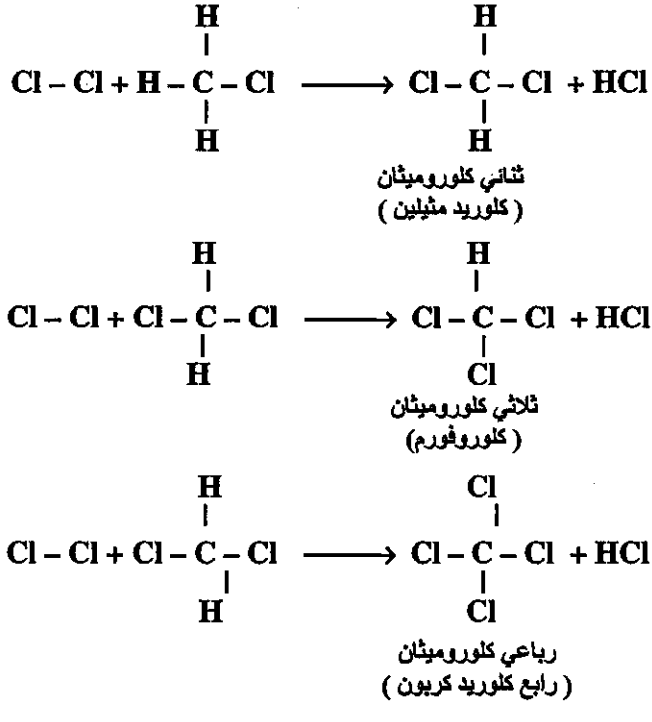
إن إتحاد الشقوق الحرة فيما بينها قليل الاحتمال لا سيما في المراحل الأولى من التفاعل ولو حدث الاتحاد بين الشقوق (فمثلاً لو اتحد شقي ميثيل لتكوين إثيان ، فإن هذا سوف ينهي التفاعل المسلسل.

ولو أعدنا النظر في التفاعل لوجدنا أنه يتضمن انكسار رابطة كربون – هيدروجين ورابطة كلور وهاتان الرابطتان تحتاجان إلى 102 ، 58 كيلو سعر لكل جزئ جرامي على التوالي وكذلك يتضمن تكوين رابطتين هما رابطة كربون – كلور ورابطة هيدروجين – كلور.

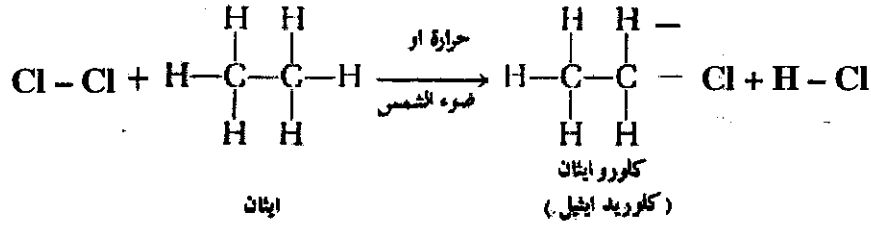
وتكوينهما سوف ينتج طاقة حرارية هي 81 ، 103 كيلو سعر لكل جزئ جرامي على التوالي. ولذا نجد أن العملية سيتوفر عنها كمية من الطاقة (طاردة للحرارة) مقادرها 24 كيلو سعر لكل جزئ جرامي وأن تفاعل الشق الحر المسلسل يستمر تلقائيًا حال ابتدائه.

كما أن نصف ذرات الكلور المستخدمة سوف ينتج في المركب العضوي كلوريد مثيل أما النصف الآخر فسوف يساهم في تكوين كلوريد هيدروجين مع الهيدروجين المنزوع من المركب العضوي.

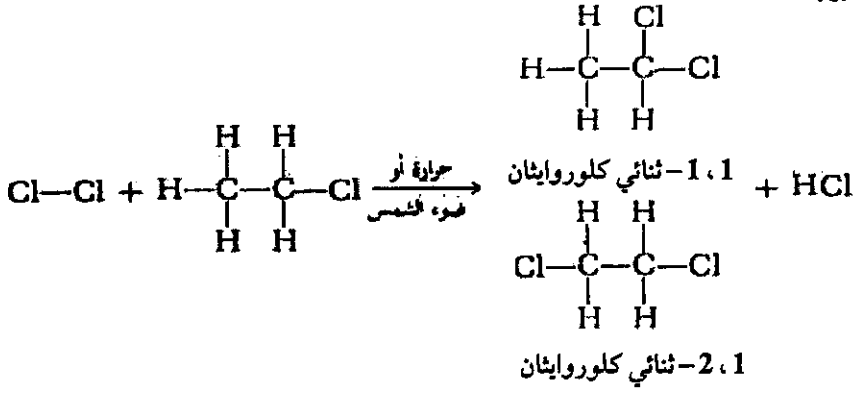
ويمكن أن يصاحب هذا التفاعل تفاعلات جانبية ونواتج ثانوية وكمثال فإن كلوريد مثيل يمكن أن يتفاعل مع الكلور ليعطي النواتج التالية :



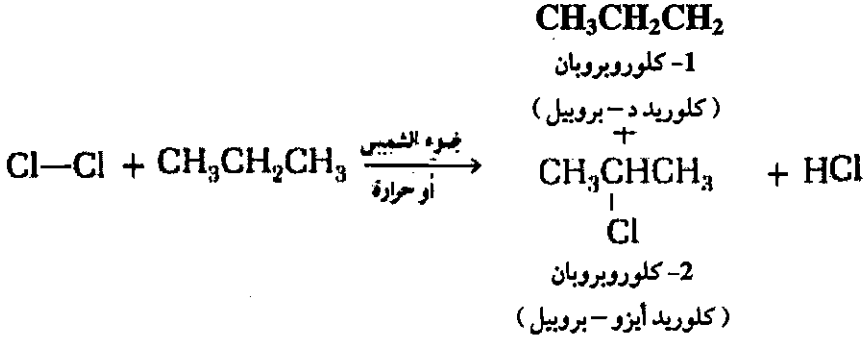
وعندما يكون الهيدروكربون حاويًا على أكثر من ذرة كربون واحدة فإن النواتج ستكون أكثر تعقيدًا، ولهذا فإن المركب الناتج من الاستبدال الأول في جزئ إيثان هو كلوريد إيثيل.



وعند استبدال ذرة كلور ثانية فهناك احتمالان للاستبدال لينتج عند ذلك خليط من مركبين هما.

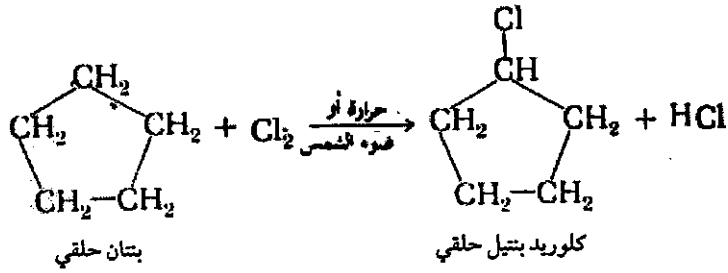


عند هلجنة البروبان ينتج عن ذلك خليط من النواتج حتى عند استبدال ذرة هيدروجين واحدة .



وبسبب تعدد المواد الناتجة فإن هلجنة الهيدروكربونات المشبعة لا يمكن أن تستخدم في

أغلب الأحيان كتفاعلات مختبرية، ولكن في حالة الهيدروكربونات الحلقية، ولسبب تماثل هذه المركبات فإنه يمكن تحويلها وبنتائج جيدة إلى مشتقات حاوية على ذرة مستبدلة واحدة كما يلي :

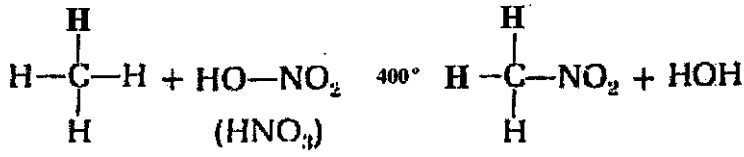


بتان حلقي — كلوريد بتيل حلقي

وفي عمليات تقطير البترول ينتج جزءًا يحتوي بصورة رئيسية على البتان و2- مثيل بيوتان وعند كلورة هذه المركبات تجاريًا ينتج عن ذلك خليط من البنتانات المكلورة، وهذه لا تفصل، ولكنها يمكن أن تستخدم بصورة مباشرة كمذيبات في صناعة مواد طلاء السيارات.

النيتـرة (Nitration) :

إن التفاعل الاستبدالي الآخر والذي يمكن استخدامه صناعيًا يتضمن تفاعل الهيدروكربونات المشبعة مع بخار حمض النتريك :



نيتروميثان

والنيترة تختلف من الهلجنة من حيث أن المركبات الناتجة تكون حاوية على مجموعة نيترو – واحدة فقط. أما في الألكانات الكبيرة فيتخلل هذا التفاعل تفكك روابط كربون – كربون وكربون – هيدروجين.

إن هذه النواتج يمكن اعتبارها من أحسن المذيبات، وقود للمحركات الحديثة، وكذلك كمركبات وسيطة في تحضير المواد العلاجية، المبيدات وأخيرًا المتفجرات.

$$\underset{\text{بروبان}}{CH_2CH_2CH_3} \xrightarrow{HONO_2}$$

$$CH_3CH_2CH_2NO_2 + CH_3\underset{\underset{NO_2}{|}}{C}HCH_3 + CH_3CH_2NO_2 + CH_3NO_2$$

1- نيتروبروبان — 2- نيتروبروبان — نيتروايثان — نيروميثان

الأكسدة :

إن أهمية الهيدروكربونات تكمن في استخدامها كوقود، فعند حرقها بوجود زيادة من الأكسجين ينتج ثاني أكسيد الكربون وماء، وهذا يصحبه تحرر كميات كبيرة من الطاقة.

$$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O + 212.8\ kcal / mole$$

$$2\,C_4H_{10} + 13\,O_2 \longrightarrow 8\,CO_2 + 10\,H_2O + 688.0\ kcal / mole$$

والتفاعلات من هذا النوع تعتبر القاعدة الأساسية في أهمية استخدام الهيدروكربونات كمصادر للحرارة أي الغاز الطبيعي وللطاقة أي الجازولين في الاختراق الداخلي للمحرك . إن ميكانيكية الاحتراق معقدة.

ولكن توجد توقعات بأن هذا التفاعل يتضمن تفاعل الشقوق الحرة المسلسلة مثل الهلجنة، ويمكن أن تكون عملية تنشيط هذا التفاعل هي الحرق بواسطة الشرارة أو اللهب. وعندما ينشط التفاعل فإنه سوف يستمر تلقائيًا وكذلك فسيكون تفاعلاً باعثًا للحرارة.

والجازولين يتكون من الهيدروكربونات التي تغلي بين 30 – 200° م° ويحتوي هذا الجزء على مركبات حاوية على 5-12 ذرة كربون لكل جزئ. كما إن معادلة الاحتراق لمثل هذه المركبات توضح بأن التفاعل سيتضمن تكوين حجوم كبيرة من الغازات وإن التمدد المفاجئ لهذه الغازات هو الذي يحرك المكبس في محرك السيارات.

أما الغاز المعبأ يتكون أساسًا من البروبان والذي بواسطة الضغط قد تحول إلى الحالة السائلة وبهذه الطريقة يخزن الغاز أو ينقل بواسطة الاسطوانات الحديدية أو البواخر وعند عدم توفر الأكسجين الكافي للاحتراق يجعل الاحتراق جزئيًا ولهذا فإن النواتج ستكون غاز

أول أكسيد الكربون وحتى عنصر الكربون .

$$2\,CH_4 + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,CO + 4\,H_2O$$

$$CH_4 + O_4 \longrightarrow C + 2\,H_2O$$

وإن تأثير عدم اكتمال الاحتراق معروفة للمختصين بذلك، والتي تكون واضحة بترسب كميات من الكربون على المكبس داخل المحرك . وكذلك تكوين الغاز السام وهو أول أكسيد الكربون مع الغازات الخارجة من المحرك .

التكسير الحراري :

الهيدروكربونات يمكن تقطيرها بدون أي تأثر أو تلف وهذا يوضح أن هذه المركبات بصورة عامة تكون ثابتة ومستقرة، ولكن عند تسخين هذه المركبات بمعزل عن الهواء وعند درجات حرارة أعلى بكثير من درجات غليانها فإنها سوف تنكسر إلى مركبات صغيرة .

وهذا يتضمن انكسار روابط كربون – كربون وكربون – هيدروجين. الهيدروكربونات العالية تعطي خليطًا من الهيدروكربونات المشبعة وغير المشبعة والتي لها أوزان جزيئية قليلة .

إن هذا التفاعل يستخدم بصورة مكثفة في الصناعات النفطية وذلك لتحويل الهيدروكربونات الحاوية على 15-18 ذرة كربون إلى جازولين المتكون من مركبات حاوية على ما معد له 5-12 ذرة كربون.

إن عملية التكسير الحراري إستطاعت أن توفر كميات كبيرة من الوقود أكثر مما يوفره النفط الخام. ولقد تم اكتشاف الكثير من العوامل المحفزة والتي تساعد على خفض درجات الحرارة والتي يمكن للتكسير أن يحدث عندها .

تحضير الألكانات :

يمكن اعتبار البترول بأنه المصدر الرئيسي للألكانات، والذي يمكن منه الحصول على هذه المركبات بالتقطير التجزيئي، وعلى كل حال، فإنه يحتاج في بعض الأحيان إلى تحضير هيدروكربون معين لغرض الأبحاث. ولعمل ذلك، فقد تم اكتشاف عدة طرق وهي:

تفاعل فورتز – Wurtz Reaction :

استطاع فورتز أن يكتشف بأنه يمكن الحصول على الإيثان عند معاملة يوديد مثيل مع فلز الصوديوم.

$$CH_3 - 1 + 2\,Na + I - CH_3 \longrightarrow CH_3 - CH_3 + 2\,Na^+\,I^-$$

هذا التفاعل يحتمل أن يمر من خلال مركبات صوديوم العضوية المتكونة كما في معادلة، وهذه يمكنها أن تتفاعل مع جزئ ثانٍ من يوديد مثيل لتعطي المركب النهائي.

$$CH_3 : \ddot{\underset{\cdot\cdot}{I}} : + 2\,Na^+ \longrightarrow CH_3 : {}^-Na^+ + Na^+ : \ddot{\underset{\cdot\cdot}{I}} :^-$$

مثيل صوديوم

$$CH_3 :^- Na^+ + CH_3 : \ddot{\underset{\cdot\cdot}{I}} : \longrightarrow CH_3 : CH_3 + Na^+ : \ddot{\underset{\cdot\cdot}{I}} :^-$$

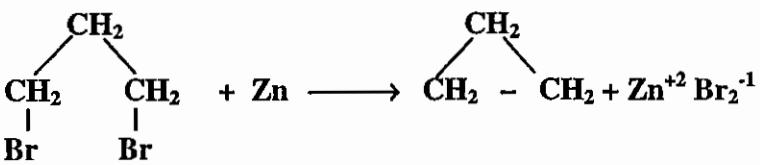
يمكن تطبيق هذا التفاعل على مركبات هاليد الألكيل الأكثر تعقيدًا، وكمثال فإن بروميد إيثيل يعطي كميات جيدة من ء – بيوتان .

$$2\,CH_3CH_2 - Br + 2\,Na \longrightarrow CH_3CH_2 - CH_2CH_3 + 2\,Na^+Br^-$$

ونلاحظ بأن الهيدروكربون المتكون متماثل ويحتوي على ضعف أعداد ذرات الكربون التي يحتويها مركب هاليد الألكيل الأصلي. إن ذرات الكربون التي سترتبط فيما بينها، هي تلك الذرات الحاملة لذرات الهالوجين.

$$R - X + 2\,Na \longrightarrow R - R + 2\,Na^+X^-$$

حيث أن R هي مجموعة الألكيل و X هي كلور، بروم أو يود. وكتطوير لتفاعل فورتز فلقد تم معاملة 1 ، 3- ثنائي هاليد مع الخارصين لتكوين بروبان حلقي (ألكان حلقي).



1،3- ثلاثي بروموبروبان بروبان حلقي

اختزال هاليد الألكيل :

يمكن تحويل المركبات الهالوجينية إلى هيدروكربونات بها نفس عدد ذرات الكربون وذلك باستخدام عوامل مختزلة عديدة والتي فيها تستبدل ذرة الهالوجين بذرة هيدروجين.

$$R-X \xrightarrow{[H]^+} R-H$$

وكمثال، فإن خليط الخارصين وحمض الخليك يعتبر كعامل مختزل في هذه العملية. ويمكن أن يكون المركب الوسيط في هذا التفاعل هو هاليد الخارصين العضوي والذي يتحلل بوجود الحمض .

$$CH_3\underset{\underset{Br}{|}}{C}HCH_3 + Zn \longrightarrow \left[CH_3\underset{\underset{Zn^+Br^-}{|}}{C}HCH_3\right] \xrightarrow{H^+} CH_3\underset{\underset{H}{|}}{C}HCH_3 + Zn^{+2} + Br^{-1}$$

وعند مفاعلة الفلز، كالخارصين أو المغنسيوم، مع هاليد الألكيل بوجود مذيب جاف (لا يحتوي على الماء) كالأثير مثلاً، فإنه ينتج عن ذلك محلول الفلز العضوي، وهذا يمكن أن يتحلل بمرحلة منفصلة. فإذا أضيف الماء الثقيل D_2O بدلاً من الماء العادي لأمكن تحضير هيدروكربونات حاوية على نظائر ، وكمثال على ذلك موضح في المعادلة التالية:

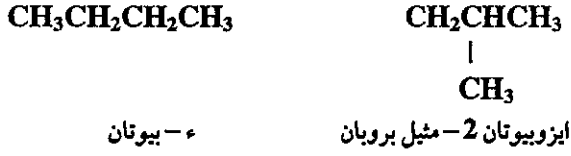
$$CH_3CH_2CH_2Br + Mg \xrightarrow{\text{الايثر جاف}} \underset{\text{بروميد ء - بروبيل مغنسيوم}}{CH_3CH_2CH_2MgBr}$$

$$\underset{\text{بروبيل مذيل}}{CH_3CH_2CH_2D} + Mg^{+2}(OD)^{-1}\,Br^{-1} \xleftarrow{D-O-D} CH_3CH_2CH_2MgBr$$

إن هاليد المغنسيوم العضوي يسمى كاشف جرينيارد (**Grignard Reagent**) وهذا الكاشف مهم ومفيد في كثير من التخليقات العضوية، كما سنرى خلال هذا الكتاب.

إثبـات الصيـغ :

يمكننا الحصول من النفط الطبيعي على اثنين من الهيدروكربونات التي لها الصيغة C_4H_{10} الأول يغلي عند درجة صفر درجة مئوية، والآخر عند -10 درجة مئوية. من اعتبارات التكافؤ، تم الوصول إلى صيغتين محتملتين .



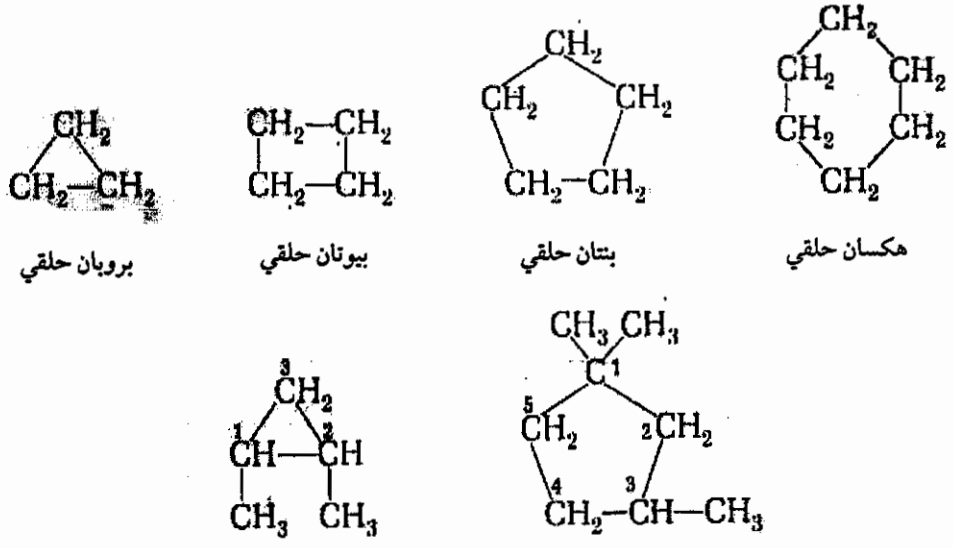
ايزوبيوتان 2 – مثيل بروبان ء – بيوتان

والإيثان يمكن أن يكون مركبًا واحدًا حاويًا على ذرة بروم واحدة، وذلك لأن ذرات الهيدروجين الست في الإيثان هي متشابهة أي استبدال البروم محل الكلور ليعطي بروميد أثيل، عند مفاعلته مع الصوديوم من خلال تفاعل فورتز، حيث يعطي ء – بيوتان .

والمركب الناتج من تفاعل فورتز وباستخدام بروميد أثيل يغلي عند درجة صفر درجة مئوية ولهذا فإن المتشابه الأيزوميري C_4H_{10} والذي يغلي عند درجة صفر مئوية يجب أن يكون ء – بيوتان والآخر الذي يغلي عند -10 درجة مئوية هو أيزو – بيوتان. وهذا مثال لإثبات التراكيب بواسطة التخليق .

الألكانـات الحلقيـة :

الألكانات الحاوية على حلقة واحدة من ذرات الكربون أو أكثر تسمي بالألكانات الحلقية. وأصغر الحلقات المحتملة تحتوي على ثلاث ذرات كربون، بروبان حلقي. أكثر أحجام الحلقات شيوعًا في المركبات المتكونة طبيعيًا هي الحاوية على خمس أو ست ذرات كربون. الحلقات الأكبر والحاوية على ثلاثين ذرة كربون أو أكثر معروفة أيضًا.



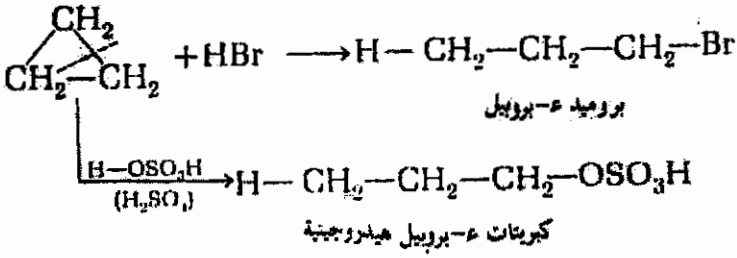
هكسان حلقي — بنتان حلقي — بيوتان حلقي — بروبان حلقي

1 ، 1 ، 3 – ثلاثي مثيل بنتان حلقي — 1 ، 2 – ثنائي مثيل بروبان حلقي

ولو أن الصيغة العامة لهذه المركبات هي C_nH_{2n} لكن تراكيبها مشابهة للهيدروكربونات المشبعة ذات السلاسل المفتوحة، كل الروابط أحادية فيما عدا الأعضاء الاثنين الأول فإن تفاعلات الهيدروكربونات الحلقية هي مشابهة تقريبًا لمثيلاتها الحاوية على سلاسل مفتوحة.

والبرونان الحلقي، جزئ مسطح (مستوى) زوايا الروابط بين الكربون -C-C-C أصغر من زوايا الهرم الرباعي العادية، ولهذا السبب فإن حلقة البروبان تكون تحت تأثير الشد أو التوتر في التفاعلات الكيميائية.

ويميل الجزئ للتخلص من هذا الشد وذلك بفتح الحلقة، ولهذا ولو أن البروبان الحلقي يمكن كلورته بوجود الأشعة فوق البنفسجية ليعطي كلوريد بروبيل حلقي، فإنه يتفاعل مع العديد من الكواشف ليعطي نواتج ناتجة من فتح الحلقة وبعض الأمثلة موضحة كما يلي :



بروميد ء–بروبيل

كبريتات ء–بروبيل هيدروجينية

الأسئلـــة

1- ارسم الصيغ التركيبية للمركبات التالية:

(أ) 3- ميثيل بنتان (ب) 3.2- ثنائي ميثيل بيوتان

(ج) 3.3- ثنائي ميثيل -4- أثيل هكسان

(د) 2- كلورو -3- ميثيل بنتان (هـ) 3.2.2 – ثلاثي ميثيل بيوتان

(و) 2- برمو بروبان (ز) 1.1–ثنائي كلورو بروبان حلقي

(ح) 3.1 – ثنائي ميثيل هكسان حلقي

(ط) 3.3.1.1 – رباعي كلورو بروبان

(ى) 5.2 – ثنائي ميثيل أوكتان

2- ارسم الصيغ المفصلة وأكتب أسماء المركبات التالية مستعملاً نظام يوباك.

(أ) $CH_3(CH_2)_3CH_3$ (و) $CH_3CCl_2CBr_3$

(ب) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$ (ز) $CF_3(CF_2)_2CF_3$

(ج) $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$ (ح) CH_2ClCH_2Br

(د) $CH_3(CH_2)_2C(CH_3)_3$ (ط) $CH_2BrCH(CH_3)CH(CH_3)_2$

(هـ) $CH_3CH_2CHBrCH_3$ (ى) $(CH_2)_5$

3- اكتب الاسم الشائع والاسم حسب نظام يوباك للمركبات التالية :

(أ) CH_3I (ز) $CHCl_3$

(ب) CH_3CH_2Cl (ح) $C_6H_{13}Br$

(ج) CH_2Cl_2 (ط) CBr_2

(د) $CHBr_3$ (ى) $CH_2-CH-Cl$ (مع CH_2-CH_2)

(و) $(CH_3)_2CHB_r$

4- في المركبات الواردة في كل من القوائم التالية بين أي من الصيغ التركيبية يمثل المواد المتطابقة.

(أ)	(ب)
(أ) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$	(أ) $(CH_3)_2CClCH_2CH_3$
(ب) $CH_3(CH_2)_2CH(CH_3)_2$	(ب) $(CH_3CH_2)_2CHCl$
(ج) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	(ج) $CH_3CH(CH_2Cl)CH_2CH_3$
(د) $(CH_3CH_2)_3CH$	(د) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2Cl$
(هـ) $CH_3CH(CH_2CH_3)CH_2CH_3$	(هـ) $CH_2ClCH(CH_3)CH_2CH_3$
(و) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_3$	(و) $CH_3CH_2CHClCH_2CH_3$
(ز) $CH_3CH_2CH(CH_2CH_3)_2$	(ز) $CH_3CH_2CH(CH_2Cl)CH_3$
(ح) $(CH_3CH_2)_2CHCH_3$	(ح) $(CH_3)_2CHCHClCH_3$

5- ارسم تركيبًا لكل من المركبات الواردة في القائمة. وضح أوجه الاعتراض على الاسم المعطي ثم أعط الاسم الصحيح في كل حالة.

(أ) 4- ميثيل بنتان
(ب) 2- أثيل بيوتان
(ج) 3.2 – ثنائي كلوروبروبان
(د) 4.1 – ثنائي ميثيل بيوتان حلقي
(هـ) 2.2 – ثنائي أثيل بيوتان
(و) 5.4 – ثنائي ميثيل هكسان
(ز) 3.1.1 – ثلاثي ميثيل بروبان
(ح) 3-برومو -2- ميثيل بروبان
(ط) 3.3.1 – ثلاثي ميثيل بنتان حلقي
(ى) 2.2.1–ثلاثي كلور ايثان

6- اكتب الصيغ التركيبية لكل الأيزوميرات (العدد موضح بين قوسين) لكل من المركبات التالية واكتب اسم كل أيزومر حسب نظام يوباك.

(أ) C_4H_{10} (2)
(ج) C_6H_{14} (5)
(هـ) $C_4H_8Cl_2$ (9)
(ب) C_4H_9Br (4)
(د) $C_3H_6Br_2$ (4)
(و) C_3H_6BrCl (5)

7- اكتب اسم الألكان الموضح وزنه الجزيئي والذي يعطي نواتج الاستبدال المبينة واكتب اسم نواتج الاستبدال.

(أ) 44 : 2 أحادي برومو (د) 72 : 1 أحادي كلورو

(ب) 58 : 2 أحادي كلورو (هـ) 72 : 4 أحادي كلورو

(ج) 42 : 1 أحادي كلورو (و) 70 : 2 أحادي كلورو

8- في الكلورة الصناعية للبنتانات بين أي من الطرق التالية نتوقع أن تعطينا أحسن حصيلة من المنتجات أحادية الكلور. علل ذلك.

(أ) $C_5H_{12} + Cl_2$ (زيادة)

(ب) $Cl_2 + C_5H_{12}$ (زيادة)

(ج) إضافة الكلور إلى البنتان

(د) إضافة إلى البنتان إلى الكلور

9- رقم التراتيب الفراغية الأربعة للبيوتان الموضحة في شكل 2-6 بالترتيب من اليسار إلى اليمين ثم رتبها حسب النقص من ثباتها ووضح أسباب اختيارك للترتيب.

10- هل نتوقع أن يكون فروق الطاقة بين الترتيب الفراغي ستاجرد واكلبسيد للبروبان أقل أو أكثر أو تساوي الفروق في الإيثان ؟ وضح ذلك.

11- رتب الهيدروكربونات التالية حسب زيادة درجات غليانها دون الاستعانة بالجداول.

(أ) 2- ميثيل هكسان (ب) ء- هبتان

(ج) 3.3- ثنائي مثيل بنتان (د) ء- هسكان

(هـ) 2- ميثيل بنتان

12- عند كلورة الميثان يمكن وجود كميات صغيرة من الإيثان والإيثات المكلورة بين النواتج. وضح هذه الملاحظة ومطابقتها بفرض ميكانيكة سلسلة الشق الحر في الكلورة.

13- باستعمال الصيغ التركيبية اكتب معادلات للتفاعلات التالية وضع أسمًا لكل ناتج عضوي، ووضح العوامل المحفزة اللازمة وظروف التفاعل.

(أ) الاحتراق الكامل للبنتان (ب) الاحتراق الكامل للبنتان الحلقي

(ج) نترتة البروبان في الحالة البخارية

(د) الكلورة الأحادية لميثيل بنتان حلقي

14- الطاقة اللازمة لكسر كل من الروابط التالية إلى الذرات القابلة (موضحة بالجدول أسفل) بالكيلو سعر لكل وزن جزيئي.

C-H	**87.3**	**H-Cl**	**102.7**	**Cl-Cl**	**75.8**
C-Cl	**66.5**	**H-Br**	**78.3**	**Br-Br**	**46.1**
C-Br	**54.0**	**H-I**	**71.4**	**I-I**	**36.2**
C-I	**45.5**	**H-O**	**110.6**	**C=O**	**192.0**
				O=O	**119.1**

هل تتوقع أن يكون تفاعل الكلور مع الميثان ليعطي كلوريد ميثان وكلوريد هيدروجين طاردًا للطاقة أم ماصًا للطاقة ؟ هل يمكنك توضيح لماذا يمكن كلورة وبرومة الميثان ولكن لا يمكن يوددته (تفاعله مع اليود).

15- باستخدام طاقات الرابطة المبينة في تمرين 14 حدد إذا ما كانت الطاقة تمتص أو تطرد عند تحويل كلورو ميثان إلى ثنائي كلورو ميثان. وثنائي كلورو ميثان إلى كلورو فورم وكلوروفورم إلى رابع كلوريد كربون. هل يحتمل أن يصحب تفاعل زيادة من الكلور مع الميثان فرقعة ؟ وضح.

16- طريقة بديلة لكلورة الميثان المعطاة في معادلة 2-3 ، 2-4 تتضمن السلسلة

$$Cl + CH_4 \rightarrow CH_3Cl + H$$
$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$$

احسب الطاقة الممتصة أو المطرودة لكل خطوة . لماذا يكون هذا التتابع أقل احتمالاً للحدوث من الطريقة المقبولة ؟

17- هل الصاروخ الذي يستعمل فيه وقود ميثان سائل وأكسجين سائل يحرق الميثان لثاني أكسيد كربون وماء يكون أكثر أو أقل كفاءة من صاروخ يستعمل ميثان سائل وكلور سائل يحول الميثان إلى رابع كلوريد كربون وغاز كلوريد هيدروجين وضح إجابتك (استعمل طاقات الرابطة المعطاة في تمرين 14 لحساب كميات الطاقة المحررة في كل تفاعل).

18- ما هيا الهيدروكربونات المتوقعة من تفاعل هاليدات ألكيل التالية مع الصوديوم (تفاعل قورتز).

(أ) ء- يوديد بروبيل (ب) 1- بروموبنتان

(ج) بروميد بنتيل حلقي (د) مخلوط من يوديدات ميثيل واثيل

19- يمكن تحضير ء – هكسان لثلاثة اتحادات مختلفة لبروميدات الكيل باستعمال تفاعل قورتز. اكتب معادلة لكل حالة ووضح أي من هذه الحالات الثلاثة مفضلة.

20- عند تفاعل بروميد الكيل مع مغنسيوم في أثير للحصول على بروميد الكيل مغنسيوم يتبعه تحلل مائي للمحلول نتج أيزوبيوتان ومعالجة بروميد الألكيل بالصوديوم (تفاعل فورتز) أعطى هيدروكربون عرف بأنه 5.2 – ثنائي .