

الدليل الثاني عشر

المركبات الحلقية الأليفاتية أو للبرافينات الحلقية

- ١ - مقدمة - التسمية .
 - ٢ - النشاط الكيماوي للبرافينات الحلقية .
 - ٣ - نظرية عدم الاستقرار الداخلي « لبائر » .
 - ٤ - نظرية ساش - مور .
 - ٥ - تحضير البرافينات الحلقية بفلق السلسلة المفتوحة .
-

الباب الثاني عشر

المركبات الحلقية الأليفاتية

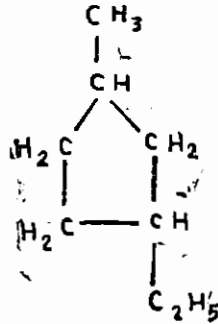
أو البارافينات الحلقية

THE CYCLOPARAFFINS

١ - مقدمة - التسمية :

توجد ذرات الكربون في البارافينات الحلقية على هيئة حلقة ولذا فإن عدد ذرات الإيدروجين فيها يقل ذرتين عن عدد ذرات الإيدروجين في شبيبتها من البارافينات ذات السلسلة المفتوحة ، بينما يزيد عدد الروابط الفردية بين ذرات الكربون برابطة واحدة ، والرمز العام لهذه البارافينات الحلقية هو $(CH_2)_n$. وطريقة تسمية هذه المركبات لا تختلف عن الطريقة المتبعة في البارافينات ذات السلسلة المفتوحة إلا أن أساس الإسم يختار بناء على عدد ذرات الكربون المكونة للحلقة بصرف النظر عن السلاسل المفتوحة المتصلة بذرات الحلقة الكربونية ، فإذا كان عدد ذرات الحلقة الكربونية ثلاثا يكون أساس الإسم البروبان الحلقي *cyclopropane* ، وإن كان أربعا يكون الإسم البيوتان الحلقي *cyclobutane* وأن كان ستة يكون أساس الاسم الهكسان الحلقي *cyclohexane* وهكذا . وفي حالة وجود مجموعات مستبدلة على ذرات الكربون في الحلقة ترقم هذه الذرات بحيث تعطى أقل رقم ممكن فمثلا المركب التالي يسمى ١ - ميثايل - ٣ - إيثايل بنتان حلقي .

تبدأ البارافينات بالبروبان الحلقي يليه البيوتان الحلقي ثم البننان الحلقي *cyclopentane* ثم الهكسان الحلقي وهكذا . ودراسة هذه المركبات له أهمية من



1 - methyl - 3 - ethyl cyclo pentane

١ - ميثايل - ٣ - ايثايل بنتان حلقى

جهة التوزيع الفراغى للذرات المكونة للحلقة وفى هذا الباب فسنناول هذه المركبات من حيث نشاطها الكيماوى وطرق تحضيرها .

٢ - النشاط الكيماوى للبرافينات الحلقية :

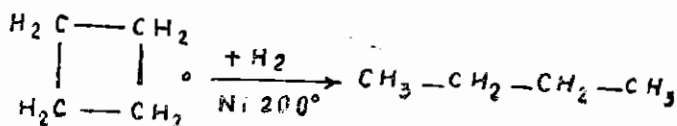
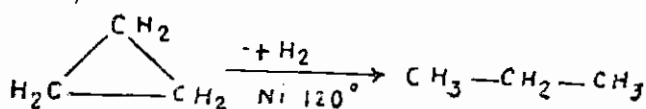
تفاوت هذه المركبات الحلقية فى درجة نشاطها الكيماوى ، فيعتبر البروبان الحلقى أشدها نشاطا من هذه الناحية يليه فى ذلك البيوتان الحلقى . أما البنتان والهكسان الحلقيان وما يليهما فانهما تسلك مسلك البارافينات المشبعة ذات السلسلة المفتوحة فى درجة النشاط الكيماوى . ومن الأمثلة على ذلك ما يأتى :

١ - يتفاعل الايدروجين فى وجود عامل مساعد catalyst (النيكل)

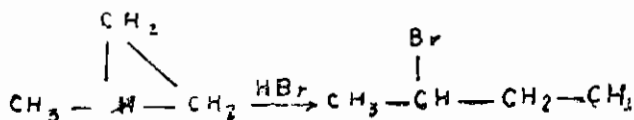
بسهولة مع البروبات الحلقى وبذا يتم فتح الحلقة ويتكون البروبان العادى . أما البيوتان الحلقى فيحتاج ظروفا أصعب لكي يتم هذا التفاعل وتفتح الحلقة ويتكون البيوتان العادى n - butane . أما البنتان والهكسان الحلقيان فهما يقاومان هذه العملية تماما (أنظر المعادلات فى الصفحة التالية) .

٢ - يتفاعل البروبان الحلقى مع بروميد الايدروجين والبروم وحمض

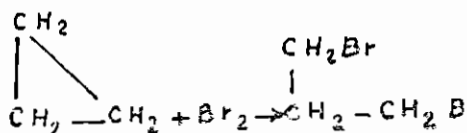
المكروتيك كما يتفاعل الايثلين تماما وبذا يتحول إلى سلسلة مفتوحة تشبه بهذه



المواد . وفي حالة مشتقات البروبان الحلقي تتم إضافة هذه الجواهر على أساس قانون ماركونيكوف المستعمل في حالة الإضافة إلى الروابط المزدوجة وتفتح الحلقة بين ذرة الكربون التي تحمل أكبر عدد من ذرات الإيدروجين وذرة الكربون التي تحمل أصغر عدد من ذرات الإيدروجين ويرتبط إيدروجين الجواهر الكشاف بأغنى الذرتين في الإيدروجين .

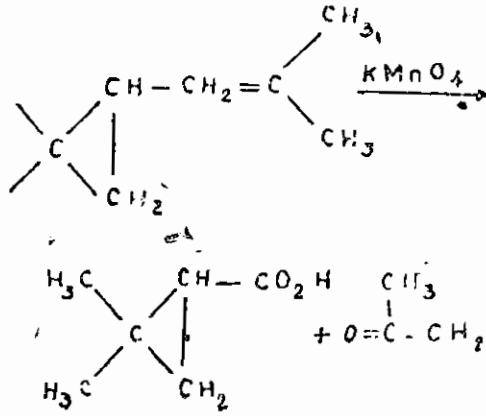


وتفاعل البروبان الحلقي مع البروم - على العكس من تفاعلات الاستبدال - تفاعل سريع ولا يصحبه تكوين بروميد إيدروجين ولا تفاعلات جانبية .



أما البارافينات الحلقية الأكبر من البروبان الحلقي فإنها تتفاعل مع البروم عن طريق الاستبدال كما تتفاعل البارافينات ذات السلاسل المفتوحة تماما مكونة خليطا من مشتقات البرومو أيدركربونات .

٣ - يختلف البروبان الحلقي عن الإيثلين في أنه لا يتأثر بمحلول برمنجنات البوتاسيوم أو بواسطة الأوزون وهذا ينطبق على المركبات الحلقية الأكبر من ذلك وبما يؤكد هذا التفاعل الآتي :



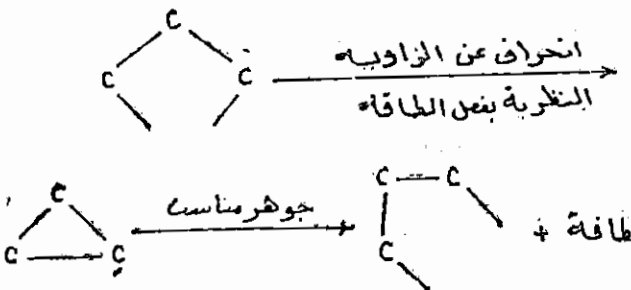
والتفاعل مع البرمنجنات يعتبر وسيلة لتمييز البروبان الحلقي من الإيثلين ووسيلة لتفعية البروبان الحلقي من المركبات الإيثيلينية .

في التفاعلات السابقة نرى أن البيوتان الحلقي لا يتأثر إلا بإدخال الإيدروجين في وجود عامل مساعد تحت ظروف عنيفة نسبيا وفيما عدا ذلك فهو يشبه البارافينات المشبعة ذات السلسلة المفتوحة . أما البنتان الحلقي والهكسان الحلقي فيشبهان البارافينات المشبعة ذات السلسلة المفتوحة في سائر التفاعلات الكيميائية كما يتضح أن البروبان الحلقي أشد نشاطا في تفاعله الكيميائية يليه البيوتان الحلقي ثم يأتي بعد ذلك البنتان والهكسان الحلقيان ،

هذا التدرج في النشاط الكيميائي جعل بعض العلماء يعتقد أن ذلك لا بد وأن يكون له علاقة بثبات الحلقة الكربونية .

٣ - نظرية عدم الاستقرار الداخلي «باير» : Baeyer Strain Theory

في سنة ١٨٨٥ ذكر باير Baeyer أنه نظرا لأن الروابط الأربعة لذرة الكربون موجبة إلى القمم الأربعة لهرم رباعي منتظم فلا بد أن تكون الزاوية بين كل رابطتين هي $28-109^\circ$ ثم أفترض أن أي انحراف عن هذه الزاوية معناه عدم الاستقرار الداخلي في الجزيء. بدرجة تتوقف على مقدار الانحراف ، وذكر أنه في حالة تكوين الرابطة المزدوجة بين ذرتي كربون لا بد وأن الزوايا بين الروابط تبعد كثيرا عن القيمة النظرية ، وفي هذا ينشأ عدم استقرار المركبات الإيشيلينية مما يحصل نشاطها الكيماوي عاليا للغاية ، وهذا ما يجعل هذه المركبات تتفاعل بشدة لتتشبع وتصبح الزوايا بين الروابط مماثلة للقيمة النظرية لتكوين حلقة كربونية من ثلاث ذرات من الكربون كما هو الحال في البروبان الحلقي ولا بد أن تنحرف الزاوية بين كل رابطتين عن القيمة النظرية $28-109^\circ$ إلى زاوية جديدة هي زاوية مثلث متساوي الأضلاع قيمتها 60° ، ويتطلب هذا الانحراف قدرا من الطاقة وبذا يمكن أن نتصور أن الجزيء إذا الحلقة الثلاثية الناتج غير مستقر داخليا كما لو كان تحت ضغط وأن هناك فرصة لفتح الحلقة تحت تأثير الجوهر المناسب :



وحسب نظرية باير فإن الانحراف عن الزاوية النظرية يقل في البيوتان

الحلقى ويكاد ينعدم في البنتان الحلقي ثم يبدأ الانحراف يزداد ثمانية في الهكسان والهبتان الحلقيان وما يليهما .

هذه النظرية التي وضعها باير تمشي مع ما وجد في تسلسل النشاط الكيماوي في الإيثيلين إلى البنتان فقط كما تمشي مع تدرج الطاقة الداخلية المستدل عليها من حرارة الاحتراق وذلك حتى البنتان الحلقي ولكنها لا تمشي فيما بعد ذلك .

جدول رقم (١)

٧	٦	٥	٤	٣	٢	
١٥٨	١٥٧	١٥٩	١٦٥,٥	١٦٨,٥	١٧٠	أ
٠,٣٢-٠,٩	٠,١٦-٠,٥	٠,٤٤+٠,١	٠,٤٤+٠,٩	٠,٤٤+٠,٣٤	٠,٤٤+٠,٥٤	ب

ملحوظة :

(أ) = حرارة الاحتراق بالكيلو سعر Kcal لكل مجموعة CH_2

(ب) = مقدار الانحراف عن الزاوية $١٠٩,٣٨^\circ$

الأرقام ٢، ٣، ٤، ٥، ٦، ٧ تدل على حجم الحلقة .

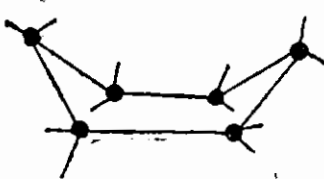
ولقد كانت حسابات باير على أساس أن للجزيء الحلقي تركيباً مسطحاً ولذلك فإنه قد لاحظ أنه إبتداءً من الهكسان الحلقي يتزايد مقدار الإنحراف عن الزاوية النظرية ، وكان من المتوقع أن يتزايد مقدار عدم الاستقرار ويزداد

بما لذلك عدم ثبات الحلقة . كان من الممكن أن يكون ذلك هو الحال لو كانت الجزئيات الحلقية مسطحة التركيب إذ أن الزوايا بين الروابط تزداد باستمرار كلما كبرت الحلقة بازدياد عدد الذرات الكربونية فيها وكان باير يعلل عدم وجود المركبات الحلقية الكبيرة في الطبيعة (في حدود الاكتشافات العملية في وقته) بأنه راجع لعدم ثباتها بسبب انحراف زواياها بشدة عن القيمة النظرية .

٤ - نظرية - ساش مور : Sachse - Mohr theory

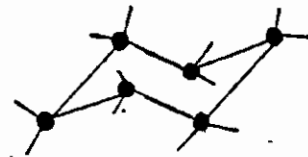
بالنظر إلى الجدول السابق نجد أن الهكسان والهبتان الحلقين لا يختلفان في طاقتها عن البنثان الحلقي وهذا دليل على التقارب الشديد في درجة الثبات في المركبات الثلاثة رغم أن الانحراف عن الزاوية النظرية يتزايد حسب ما يتوقمه باير وهذا مالا يتفق مع التفسير الذي وضعه .

وفي سنة ١٨٩٣ ذكر ساش Sachse أن باير قد أخطأ في افتراض أن الحلقات الكربونية مسطحة والحقيقة في نظر ساش أن حلقات الهكسان الحلقي والافراد الأكبر منه ليست مسطحة ولكنها تأخذ في الفراغ اتجاهات مختلفة توفر للذرات الكربونية كلها زوايا قدرها 109.5° وبهذا ينعدم عدم الاستقرار الداخلي في الجزئ . وبما لنظرية ساش لا بد أن يوجد الهكسان الحلقي مشاهجان .



شكل القارب

boat form



شكل الكرسي

chair form

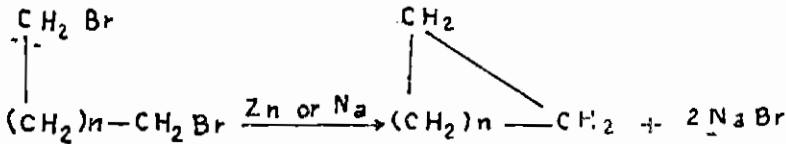
يكون لأحدهما شكل القارب أو حرف Π وللآخر شكل الكرمي أو حرف N ونظراً لأن الهكسان الحلقي لم يكن قد عرف له أى مشابهاً فى ذلك الوقت فإن نظرية ساش قد أهملت حتى سنة ١٩١٨ عندما حاول « مور mohr » أن يعيد نظرية ساش ويرد على عدم وجود مشابهاً للهكسان الحلقي يمكن عزل أحدهما عن الآخر بأن النموذجين يمكن تحوير أحدهما للآخر عن طريق الدوران الحر حول الرابطة الفردية ويترتب على ذلك انحراف ضئيل عن الزاوية النظرية أثناء عملية هذا التحوير ولذا من الممكن أن يكون المشابهاً الفعليان قريبين من بعضهما جداً فى طاقتها وأن تحويل أحدهما إلى الآخر لا يقضى إلا حاجز طاقة صغيراً ، وهذا ما ثبت فعلاً . ولقد أثبتت البحوث التى تلت ذلك صدق هذه النظرية .

• • •

تحضير البرافينات الحلقية بفتح المسلسلة المتباعدة

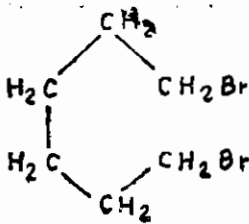
يمكن تحضير هذه المركبات بالطرق الآتية :

١ - تفاعل فرند Freund : وفيه يتفاعل الصوديوم أو الزنك مع مشتق ثانى الهاليد المناسب ويتكون نتيجة لذلك مركب حلقي :



كلما زاد طول المسلسلة الكربونية أى كلما زادت n ، كلما قلت كفاءة التفاعل بالنسبة للمنتج الحلقي ، فبينما يكون الناتج من البروبان الحلقي حوالى ٧٠ ٪ نجد أن الناتج من الهكسان الحلقي فى تفاعل الزنك أو الصوديوم مع

سادس الميثيلين ثنائي البروميد هو ٠.٤٤٪ والسبب في ذلك أنه كلما أبتعدت المراكز النشطة في السلسلة الكربونية عن بعضهما بما يزيد عن خمس أوستذرات قلت فرصة الاصطدام بين مركزي من هذه المراكز على السلسلة الواحدة و زاد عدد صور المركب الناتج من الدوران المحول الرابطة الفردية وعندئذ تزيد فرصة منافسة التفاسلات التي تعطى مركبات ذات سلاسل طويلة مفتوحة على حساب تكوين المركبات الحلقية.



cyclohexane or open chain

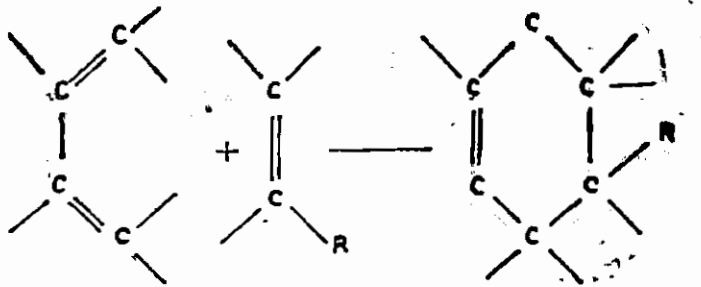
هكسان حلقي أو مركب ذو

سلسلة مفتوحة

من هذه الحقيقة رأى « زيغلر Ziegler » في سنة ١٩٣٢ أن تفاعلات غلق السلسلة المفتوحة يجب أن يتم في محاليل مخففة لكي تزداد فرصة تصادم أو التقاء طرفي جزئي واحد فتتكون الحلقة بدلا من التقاء أو تصادم أطراف جزيئات مختلفة فتتكون سلاسل مفتوحة . وهذه الفكرة هي المتبعة صناعيا اليوم في إنتاج البارافينات الحلقية الكبيرة.

(٢) تفاعل «ديلز - ألدِر» Diels - Alder Reaction

في هذا التفاعل تتكون مركبات ذات حلقات سداسية نتيجة لتفاعل وحدة أوليفينية عن طريق الإضافة إلى المركبات ذات الروابط المزدوجة المتبادلة مع الروابط الفردية في الموضعين ١ ، ٤ ويمكن تمثيل التفاعل كالآتي:



وهناك تفاعلات أخرى كثيرة ومعقدة لتحضير مركبات حلقية بخلاف البارافينات الحلقية سوف نتعرض لها في الأبواب القادمة.

* * *