

الباب الثالث

الأيدروكربونات

- ١ - مقدمة - تركيب الجزيء العضوى .
- ٢ - الأيدروكربونات .
- ٣ - الألكانات أو البرافينات .
- ٤ - طريقة التسمية .
- ٥ - مصادر واستعمالات الأيدروكربونات الأليفاتية .
- ٦ - الخصائص الطبيعية .
- ٧ - تفاعلات الأيدروكربونات الأليفاتية .
- ٨ - الطرق العامة لتحضير الأيدروكربونات المكونة الأليفاتية .

الباب الثالث

HYDROCARBONS الأيدروكربونات

١ - مقدمة تركيب الجزء العضوي

يمكن للجزء المركب العضوي أن يشتمل على :

١ - عنصرى الكربون والإيدروجين فقط كما هو الحال في الإيدروكربونات .

٢ - عنصرى الكربون والإيدروجين بجانب عنصر آخر أو أكثر كما هو الحال في المجموع العديدة للمركبات العضوية المختلفة .

ويمكن النظر إلى جميع المركبات العضوية الأخرى على أنها مشتقات للإيدروكربونات نحصل عليها باستبدال ذرة إيدروجين أو أكثر في الإيدروكربون بذرة أو أكثر من عنصر آخر بخلاف الكربون والإيدروجين . وعلى هذا الأساس يمكن اعتبار أى جزء عضوي يتركب من جزئين :

أ - الجزء الأيدروكربوني وهو يتكون من سلسلة لإيدروكربونية ينقص عدد ذرات الأيدروجين فيها ذرة واحدة أو أكثر ويعرف هذا الجزء بالمجموعة العضوية .

ب - ويتكون الجزء الآخر في الجزىء من مجموعة كيميائية نشطة أو أكثر . والمجموعة العضوية التي يمكن الحصول عليها من إيدروكربونات اليقاتية تسمى بمجموعة ألكيل "alkyl group" ، وأليك هذه الأمثلة :

Hydrocarbon	CH_4	CH_3CH_3	C_6H_6
Name	methane	ethane	benzene
Radical	CH_3^\bullet	$\text{CH}_2\text{CH}_2^\bullet$	C_6H_5
Name	methyl	ethyl	phenyl

وعلى هذا يمكن وصف تركيب المركبات الآتية كالاتى :

Methyl alcohol = methyl radical + hydroxyl group = CH_3OH

Acetic acid = methyl radical + carboxylic group = CH_3COOH

Dimethyl ether = two methyl radicals + one oxygen atom

Acetone = two methyl radicals + one carbonyl group CH_3COCH_3

Phenol = phenyl radical + hydroxyl group = $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

أما بالنسبة إلى الجواميع الكيماوية النشطة فيمكن تقسيم المركبات العضوية إلى مجموعات مختلفة حسب نوع المجموعة النشطة ، وتعرف كل مجموعة في المركبات العضوية التي تحتوى على نفس المجموعة النشطة بأعضاء السلسلة المتجانسة homologous series حيث يتزايد عدد ذرات الكربون في السلسلة من واحد إلى أى عدد . وعلى ذلك فإن المركبات العضوية التي تحتوى على مجموعة ايدروكسيل واحدة تكون السلسلة المتجانسة للكحولات . بينما تلك التي تحتوى على مجموعة الكربونيل تكون السلسلة المتجانسة للألدهيدات والسكيتونات وهكذا وسوف ندرس هذه المركبات في الأبواب القادمة بإذن الله تعالى.

٢ - الأيدروكربونات Hydrocarbons

الايديروكربونات هي المركبات العضوية التي تحتوى في تركيبها على الإيدروجين والكربون فقط ويمكن تقسيمها هي ومشتقاتها إلى ثلاثة أنواع :

١ - المركبات الأليفاتية Aliphatic والتي تسمى أحيانا بالمركبات ذات السلاسل المفتوحة .

٢ - المركبات المشبعة ذات السلاسل الحلقية Alicyclic .

٣ - الأيدروكربونات العطرية Aromatic .

ويشتمل هذا الباب على دراسة تركيب وتفاعلات الأيدروكربونات

الليفاتية (ذات السلاسل المفتوحة) التي تحتوي على:

(أ) ذرات كربون مشبعة حيث يمكن لكل ذرة أن تكون أربع روابط فردية، الزاوية بين كل رابطتين 109.5° ، زاوية الهرم الرباعي المنتظم) منشأها المزج بين مسار (2s) وبين ثلاث مسارات من مسارات (2p).

وهذا هو الحال في الأيدروكربونات المشبعة أو الألكانات *alkanes*.
(ب) ذرات كربون غير مشبعة مرتبطة بروابط مزدوجة منشأها المزج بين مسار 2s، وبين مسارين من مسارات 2p، وتتكون الرابطة المزدوجة كما سبق أن شرحنا من رابطتين فرديتين إحداهما زجما σ ، والأخرى دباي π ، وهذا هو الحال في الأيدروكربونات الأيلينية أو الأوليفينات *olefines*.

(ج) ذرات كربون غير مشبعة مرتبطة بروابط ثلاثية منشأها المزج بين مسار 2s، ومسار واحد من مسارات 2p، وتتكون الرابطة الثلاثية كما سبق أن وضعنا من رابطة واحدة زجما، ورابطتين دباي، وهذا هو الحال في الأيدروكربونات الأيسيلينية *acetylenes*.

٣ - الألكانات أو البرافينات *Alkanes or Paraffins*

هي الأيدروكربونات الليفاتية المشبعة التي تحتوي على القدر الكافي من الأيدروجين الذي يمكن لتكافؤات الكربون الأربعة أن تستوعبه ويمكن أن يرمز لها بالرمز $(C_n H_{2n+2})$ وهو يمثل سلسلة متجانسة من الأعضاء يختلف كل عضو فيها عن سابقه أو لاحقه بمجموعة ميثيلين (CH_2) . وتعرف الأيدروكربونات التي تحتوي على جميع ذرات الكربون في سلسلة مستقيمة الأيدروكربونات العادية *normal* ولا يقصد بتعبير سلسلة مستقيمة، أن جميع ذرات الكربون تقع على خط مستقيم وذلك لأن الزاوية بين كل رابطتين

١٠٩، ٣٨ ثمانية ولكن المقصود هو عدم وجود سلاسل فرعية وعلى ذلك فان السلسلة المستقيمة هي السلسلة غير المتفرعة . ولهذا فكلما التقينا بالتعبير ، سلسلة كربونية مستقيمة ، يجب أن تأخذ في الاعتبار أنه هو التعبير المرادف لكلمة سلسلة غير متفرعة .

والعشرة أعضاء الاولى في الايدروكربونات المشبعة العادية هي :

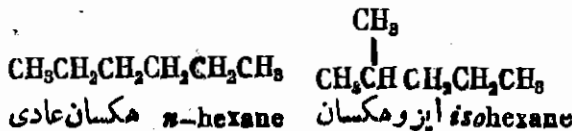
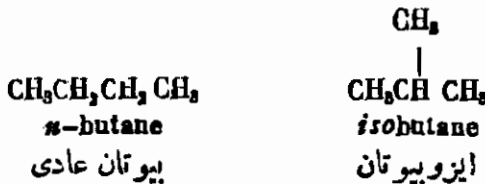
CH_4	methane	ميثان	CH_3CH_3	ethane	إيثان
C_3H_8	propane	بروبان	C_4H_{10}	<i>n</i> -butane	بيوتان
C_5H_{12}	<i>n</i> -pentane	بنتان	C_6H_{14}	<i>n</i> -hexane	هكسان
C_7H_{16}	<i>n</i> -heptane	هبتان	C_8H_{18}	<i>n</i> -octane	اكتان
C_9H_{20}	<i>n</i> -nonane	نونان	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	<i>n</i> -decane	ديكان

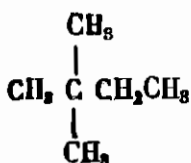
٤ - طريقة التسمية Nomenclature :

هناك طريقتان للتسمية: الطريقة القديمة والطريقة المسلسلة وهي الاحداث .

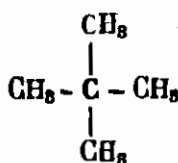
أولاً: تسمية البرافينات:

في الطريقة القديمة تستعمل كلمة «أيزو» *iso* ، لتدل على وجود تفرع واحد من نفس ذرة الكربون كما في أصل الايزوبروبيل $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ كما تستعمل كلمة «نيو» *neo* ، لتدل على وجود ذرة كربون متصلة بأربع ذرات كربون أخرى واليك بعض الامثلة الآتية:





نيوهكسان *neohexane*



نيوبنتان *neopentane*

أما الطريقة الأحدث في التسمية والتي أقرها الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) والتي يجب إتباعها خصوصا عند تسمية الجزيئات المعقدة ، ففيها يمكن اعتبار هذه الجزيئات المعقدة كشتقات لجزيئات أبسط منها . وعند استخدام هذه الطريقة في تسمية البرافينات يجب إتباع القواعد الآتية :

١ - تختار أطول سلسلة في ذرات الكربون في المركب على أنها أصل

المركب *parent structure* .

٢ - ترقم ذرات الكربون في هذه السلسلة ابتداء من الطرف القريب لاي

سلاسل فرعية .

٣ - ترقم كذلك المجاميع الأيدروكربونية الفرعية بنفس رقم ذرة الكربون

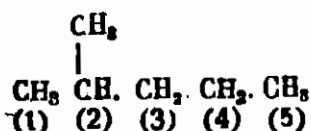
المتصلة بها في السلسلة الأصلية في المركب .

٤ - تسمى المجاميع البديلة بأسمائها مرتبة ترتيبا أبجديا وتوضع أسماؤها

قبل اسم أصل المركب مسبوقه بالرقم الدال على ذرة الكربون في السلسلة

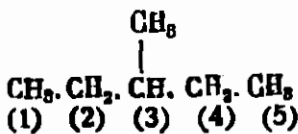
الأصلية المتصلة بهذه المجاميع أي أن تركيب الاسم يكون : رقم ، اسم المجموعة

الاستبدالية ، اسم المركب الأصلي . ومن الأمثلة على ذلك ما يأتي :



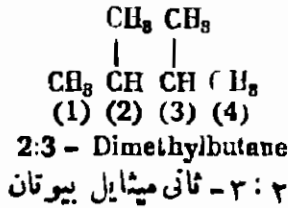
2 - Methylpentane

٢ - ميثايل بنتان



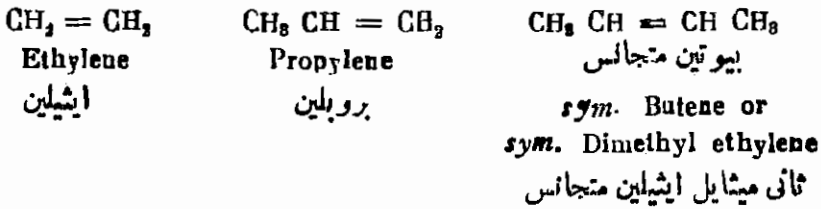
3 Methylpentane

٣ - ميثايل بنتان



ثانيا - تسمية الالكينات أو الايفينات Alkenes or Olefins :

وهي عبارة عن إيدروكربونات ذات سلاسل مفتوحة غير مشبعة أي أنها تحتوي على رابطة واحدة مزدوجة أو أكثر . والالكينات البسيطة لها أسماء جمادية مثل :



أما في الطريقة المسلسلة لتسمية الألكينات فيجب اتباع القواعد الآتية :

١ - تختار أطول سلسلة من ذرات الكربون والتي تحتوي على الرابطة المزدوجة على أنها أصل المركب .

٢ - ترقم ذرات الكربون في هذه السلسلة بحيث تأخذ ذرات الكربون المرتبطة بالرابطة المزدوجة أصغر رقم ممكن . فمثلا في السلسلة $\text{C} = \text{C} - \text{C}$

يكون الترقيم $\text{C} = \text{C} - \text{C}$ وليس $\text{C} - \text{C} = \text{C}$ ، ويسمى أصل المركب على حسب عدد ذرات الكربون ، ففي السلسلة السابقة يكون المركب الأصلي

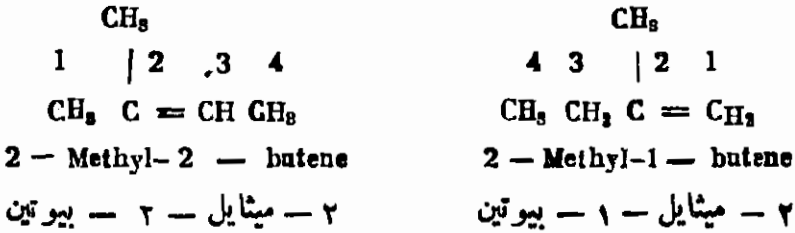
هو البروبين Propene .

٣ — الأرقام الدالة على مكان الرابطة المزدوجة يجب أن تسبق لإسم المركب

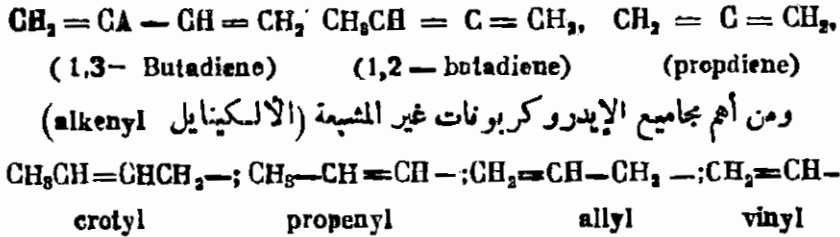
الأصلي في السلسلة السابقة يكون الاسم ١ — بروبين 1 — Propane .

٤ — المجموعات البديلة تسمى وترقم كما في تسمية الألكانات (البرافينات)

أمثلة :



الإليفينات التي تحتوي على رابطتين مزدوجتين تعرف بالمركبات ثنائية الإين diene والتي تحتوي على ثلاث روابط مزدوجة بالمركبات ثلاثية الإين triene وهكذا :



ثاماً — تسمية الأستيلينات Alkynes or Acetylenes

وهي عبارة عن إيدروكربونات غير مشبعة ذات سلاسل مفتوحة تحتوي على رابطة ثلاثية واحدة أو أكثر . وتسمى الألكينات البسيطة على أنها مشتقات للأستيلين . أما الطريقة المسلسلة لتسمية الألكينات فيتبع فيها نفس القواعد التي التي استخدمت في تسمية الألكينات (الأوليفينات) مع الأخذ في الاعتبار بأن المركب الأصلي هو ألكين alkyne وليس ألكين alkene .

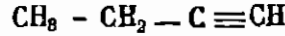


Dimethyl acetylene

ثنائي ميثايل أسيتيلين

or 2 - butyne

٢ - بيوتانين



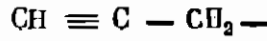
Ethyl acetylene

إيثايل أسيتاين

or 1 - butyne

١ - بيوتانين

و كذلك $\text{CH} = \text{C} -$ Ethynyl ومن أهم مجاميع الألكاينايل مجموعة الإيثاينايل



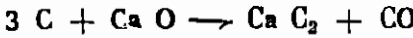
Propargyl

مجموعة البروبارجيل

د - مصادر واستعمالات الأيدروكربونات الأليفاتية :

البتروول والغاز الطبيعي هما المصدران الأساسيان لهذه الأيدروكربونات . كما أن فحم الكوك وأول أكسيد الكربون الذي يمكن الحصول عليه من الفحم يمكن تحويلها إلى إيدروكربونات اليفاتية أو عطرية .

2000°C



(Coke)

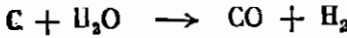
Calcium

Carbid



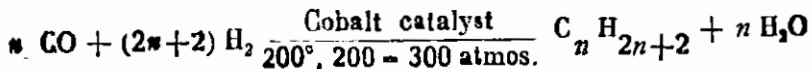
heat

acetylene



(Coke) (steam)

ويعرف الخليط من أول أكسيد الكربون والإيدروجين بغاز الماء . ويمكن أن يمرر خليط من غاز الماء وزيادة من الإيدروجين على عامل مساعد من السكوبلت الصلب عند درجة حرارة ٣٠٠ ° و ضغط ٣٠٠ - ١٠ ضغط جوى . فتحت هذه الظروف يتم التفاعل ويمكن تحضير البرافينات والأليفينات .



وجميع الإيدروكربونات تستعمل أساسا كوقود كما أنها تستخدم كمواد خام أساسية في تخليق كثير من الكيماويات العضوية بطرق مباشرة وغير مباشرة .

٦ - الخصائص الطبيعية Physical Properties

جميع الروابط في الإيدروكربونات تعاونية بحتة فلا يوجد بين جزيئات هذه المركبات تجاذب ملحوظ ، ومن ثم تتميز هذه المركبات بدرجات غليان منخفضة .

وعلى وجه العموم فإن الخواص الطبيعية للإيدروكربونات (كما هو الحال في جميع الجزيئات الأخرى للمواد) تتوقف على تركيب الجزيء وعلى الوزن الجزيئي .
ولأنه لمن الملحوظ أن درجات انصهار وغليان هذه المركبات تتغير بطريقة منتظمة بتغير عدد ذرات الكربون فيها ، فهذه الدرجات تزيد بازدياد الوزن الجزيئي ويمكن أن يفهم هذا على أساس أن الطاقة اللازمة (في صورة حرارة) لتفريق الجزيئات تزداد كلما ازداد وزن هذه الجزيئات أى كلما كبرت هذه الجزيئات .

ويعزى هذا إلى سببين : (أ) الجزيئات الكبيرة كتلتها كبيرة .

(ب) الجزيئات الكبيرة تمتلك مساحة سطحية كبيرة عن طريقها تماسك الجزيئات ببعضها .

عند درجات الحرارة العادية نجد أن البرافينات العادية التي تحتوي على أقل من أربع ذرات كربون كلها غازات بينما تلك التي تحتوي على عشرين ذرة كربون فأكثر نجدها مواد صلبة . وتتضح هذه الاختلافات في الجدول رقم (١) .

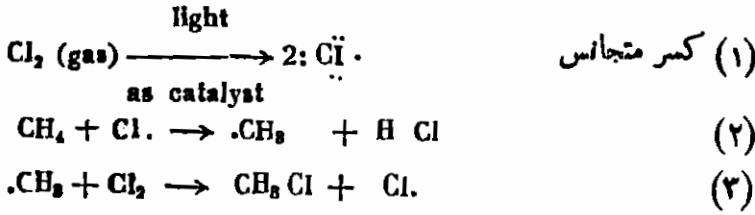
جدول رقم (١) : الخواص الطبيعية للأيديروجينات المسكربنة

اسم المركب	درجة الانصهار	درجة الغليان	حالة المادة تحت الظروف العادية
ميثان	١٨٣-	١٦٢-	غاز
إيثان	١٨٢-	٨٩ -	د
بروبان	١٨٧-	٤٢-	د
بيوتان عادي	١٢٨-	صفر	د
د	١٣٠-	٣٦	سائل
د	٩٥-	٦٩	د
د	٥٧-	١٢٦	د
د	٣٠ -	١٧٤	د
د	٦	٢٥٤	د
د	١٨	٢٨٧	د
د	٢٨	٣١٦	جسم صلب
د	٣٢	٢٣٠	د
د	٣٦	٢٤٣	د

٧ - تفاعلات الأيديروكربونات الأليفاتية

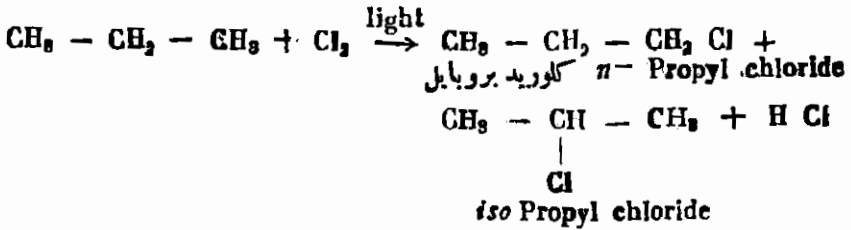
أ - تفاعلات الاستبدال Substitution Reactions

كل الأيديروكربونات يمكنها التفاعل عن طريق استبدال ذرة أو أكثر من ذرات الأيديروجين بذرة أو مجموعة من الجواهر المتفاعلة. وعلى سبيل المثال يمكن للكولور أن يتفاعل مع الأيديروكربونات الأليفاتية بطرق مختلفة . فالبرافينات تتفاعل عن طريق الاستبدال ويعتبر الهالوجين (الكلور) من الجواهر القليلة التي يمكنها كسر الرابطة الأحادية (C-H) تحت ظروف هينة ومعقولة وتفاعل الكلور مع البرافينات يعتبر من التفاعلات التي تم عن طريق الأصل الحر .



المعادلتان (٢) ، (٣) تكونان التفاعل السلسلي chain reaction حيث أن Cl₂ يستهلك في (٢) ويتكون من جديد في (٣) .

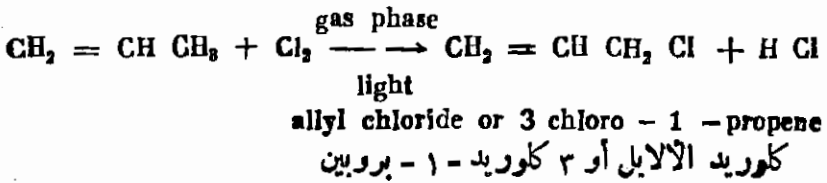
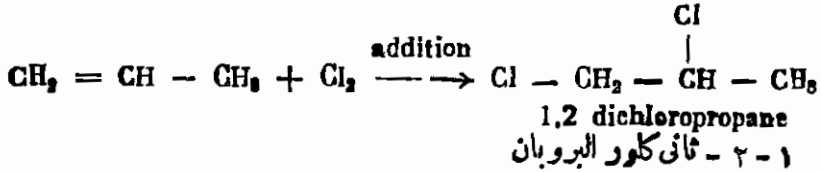
وبنفس الطريقة يتفاعل البروبان مع الكلور معطيا كلوريد البروبانيل العادي، وكلوريد أيزوبروبانيل



وفي هذا التفاعل يتضح أن نشاط مجموعة الميثايل يشابه نشاط مجموعة الميثيلين في مركب البروبان بمعنى أن كل منهما تصلح لأن تكون هي نقطة الهجوم في الجوهر المتفاعل أثناء الكلورة . وجميع مشتقات الكلور الأحادية في الأمثلة السابقة عرضه للتفاعل مع مزيد من الكلور لكي تعطى مشتقات الكلور الثنائية .

أما الألكينات (الأولييفينات) مثل البروبين فيمكنها التفاعل مع الكلور عن طريق الإضافة أو الاستبدال حسب الظروف التجريبية ، فإذا ما مررت فقائع غاز البروبين في محلول الكلور في الماء يكون التفاعل عن طريق الإضافة أما إذا ما خلط غازي البروبين والكلور في وجود عامل مساعد (الضوء) فإن التفاعل

يتم عن طريق الاستبدال لذرة من ذرات الايدروجين غير المتصلة مباشرة بموضع الرابطة المزدوجة :



ب - التفاعل مع الاوكسيجين (الاحتراق) :

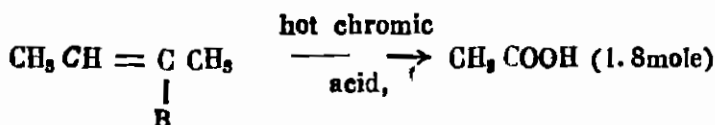
احتراق الايدروكربونات له فائدته في الامداد بالحرارة والامداد بالطاقة كما هو الحال في آلات الاحتراق الداخلي . واحتراق الايدروكربون هو عملية تحطيم كلية بالاكسدة وتحويله إلى ثنائي أكسيد كربون وماء



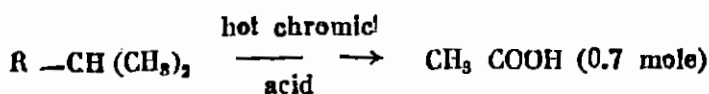
على أنه يمكن أكسدة الايدروكربونات الاليفاتية غير المشبعة بحيث تحطم جزيئاتها عند نقطة مختصرة إلى جزيئات أخرى أصغر منها . وكما هو معروف يوجد تفاعلات من تفاعلات الاكسدة للايدروكربونات تبين كيفية تحطيم الجزيء :

١ - عند تفاعل الاوزون ozone مع المركبات غير المشبعة ، نجد أن الاوزون لا يهاجم المراكز المشبعة إطلاقاً. يضاف الاوزون إلى الرابطة المزدوجة التي تنكسر وتعطى أوزونيد ozonide غير ثابت . وهذا ينقسم معطياً جزيئين جديدين بهما رابطة مزدوجة (C=O) بدلا من الرابطة الاصلية (C=C) - هذه أكسدة محادة .

٢ - وهناك أكسدة أقوى ألا وهي الأكسدة بحامض الكروميك الساخن . يتحول معظم ذرات الكربون إلى CO ، ولكن بجاميع الميثايل لا تتعرض لنفس الدرجة من الأكسدة ، ولذا ينتج حامض الخليك CH_3CO_2H من الجواميع $(-CH_2 - CH_2 -)$ وهكذا يمكن عزله بالنتظير بالبخار ومعايرته ، وهذه وسيلة تقريبية تمكننا من تقدير عدد جواميع الميثايل الطرفية . فالمركبات التي تحتوي على $(CH_3)_2C$ ، $(CH_3)_3C$ تعطى جزئياً واحداً من حامض الخليك لكل مجموعة ميثايل طرفية وعلى سبيل المثال :



أى أن عدد جواميع الميثايل الطرفية لهذا المركب هو (٢) تقريباً بينما التفاعل



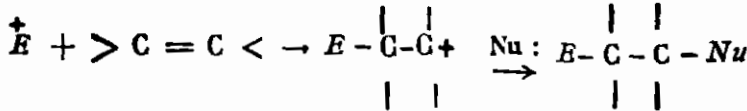
أى أن عدد جواميع الميثايل الطرفية لهذا المركب تساوى ١ تقريباً .

وظاهر من تفاعلات الأكسدة السابقة باستخدام الأوزون أو حامض الكروميك أنها تساعد في معرفة تركيب المركبات العضوية كما سيحىء بعد ذلك .

٣- تفاعلات الأضافة Addition Reactions

الألكينات والألكاينات هي التي تتفاعل عن طريق الإضافة لأنها غير مشبعة وتحتوى على رابطة باى التي تساهم في جعل هذه المركبات محبة للمراكز الموجبة وعندما تتفاعل هذه المركبات مع الجزء المحب للمراكز السالبة electrophile من الجواهر المهاجم فإن الكاتيون الناتج من هذه الخطوة يتفاعل مع الجزء المحب للمراكز الموجبة nucleophile في الجواهر المهاجم ، ويمكن توضيح ذلك كالآتى :

إذا رمزنا للجوهر المهاجم بالرمز (ENu) ، وللجزء المحب للمراكز السالبة منه بالرمز (E+) ، يكون الجزء المحب للمراكز الموجبة منه (Nu-) :



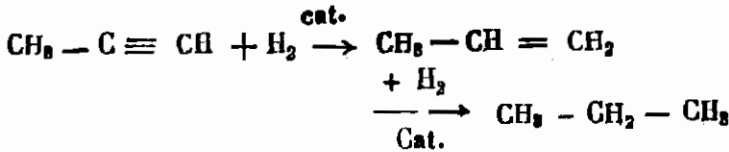
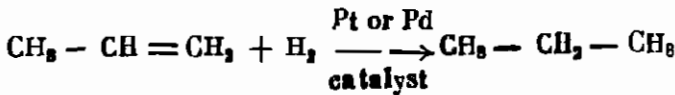
وتفاعلات الإضافة مع الألكينات (الأليفينات) أسرع منها مع الألكانات (الاسيتيلينات) ويمزى هذا إلى أن زوج الإلكترونات رابطة باى فى الرابطة الثلاثية (C ≡ C -) مرتبطة ارتباطاً أقوى منها فى الرابطة المزدوجة (> C = C <) كما أنه قصر المسافة بين نواتى ذرتى الكربون فى الرابطة الثلاثية يسمح بالتحام أكبر لمسارات د ه ، مما يقلل فرصة تعرض زوج إلكترونات رابطة باى π للجواهر المحبة للمراكز السالبة .

والمجموعات البديلة على المراكز غير المشبعة أثر كبير على سرعة تفاعلات الإضافة . فكلما كانت هذه المجموع دافعة للإلكترونات كلما زادت سرعة التفاعل وكلما كانت ساحبة للإلكترونات كلما انقصت سرعة التفاعل . ولهذا نجد أن الإيدروكربونات غير المشبعة التى تحتوى على سلاسل فرعية من مجموعات الألكيل الدافعة للإلكترونات أكثر نشاطاً فى تفاعلات الإضافة .

قاعدة ماركونيكوف Markownikoff's rule : تصه هذه القاعدة على أنه فى حالة إضافة (HX) إلى رابطة مزدوجة فان الأيدروجين (H) يرتبط بذرة الكربون المرتبطة بأكثر عدد من ذرات الأيدروجين . وعلى وجه العموم فى تفاعلات الإضافة إلى الرابطة المزدوجة نجد أن الجزء الذى له خاصية جذب الشحنة السالبة من الجوهر المضاف يهاجم ذرة الكربون غير المشبعة التى تحمل أقل عدد من ذرات الأيدروجين وهكذا نرى أن هذه القاعدة وكثيراً من امتداداتها المفيدة يمكن استنتاجها حسب ميكانيكية تفاعل الإضافة الموضحة من قبل .

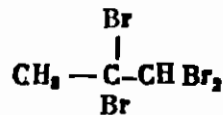
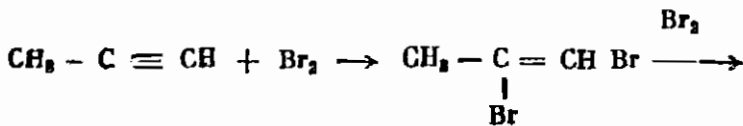
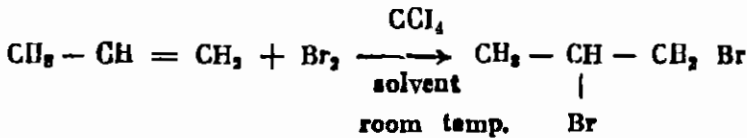
ومن أمثلة تفاعلات الإضافة إلى الأوليفينات والاسيتيلينات ما يأتي:

١ - إضافة الهيدروجين : addition of hydrogen



ويمكن التحكم في خطوتي التفاعل في حالة الاسيتيلينات بالتحكم في كمية الهيدروجين .

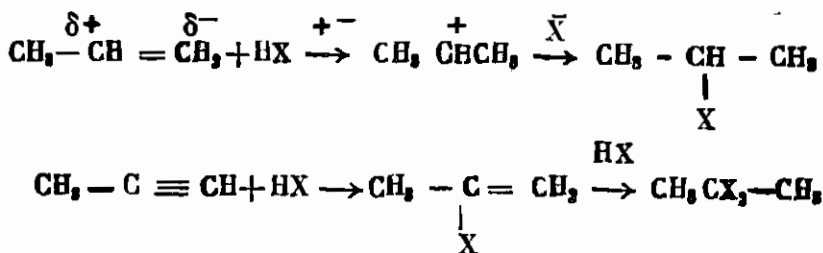
٢ - إضافة الهالوجينات : addition of halogens



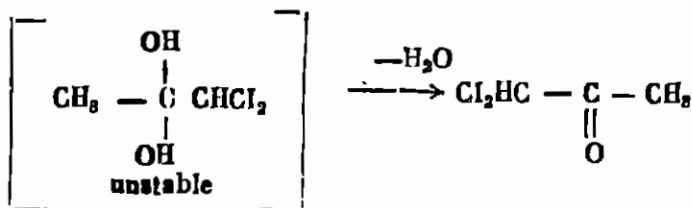
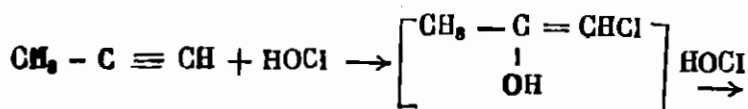
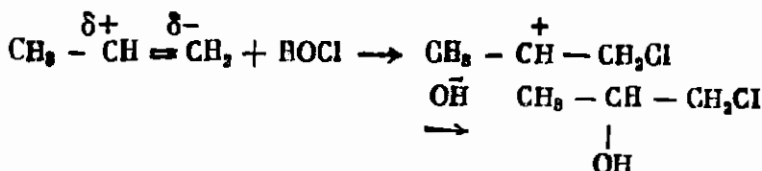
ويمكن التحكم في خطوتي التفاعل بالتحكم في كمية البروم .

٣ - إضافة الأحماض الهالوجينية : addition of halogen acids

(X يمكن أن تكون Cl ، أو Br ، أو I)



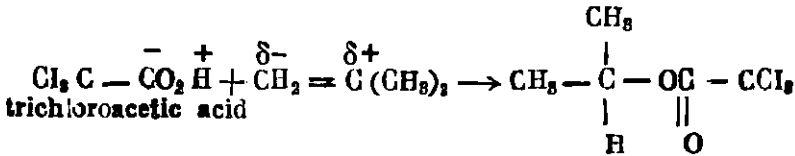
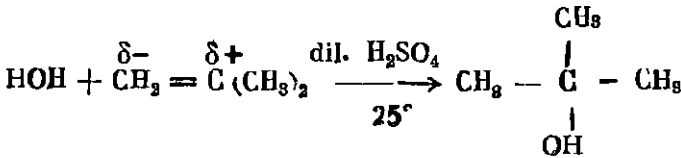
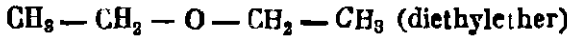
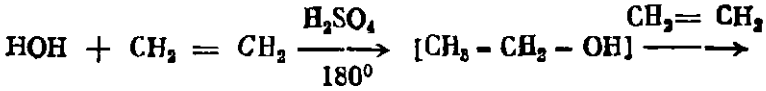
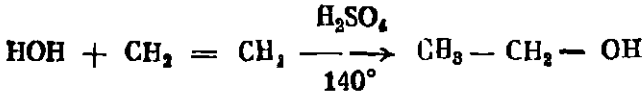
٤ - إضافة الأحماض الهيبوهالوجينية إلى الألكينات



ثاني كلورو أسيتون (dichloroacetone)

٥ - إضافة الماء (Hydration)

يمكن في الواقع للمركبات الإيدروكسيلية أن تتفاعل عن طريق الإضافة مع الألكينات في وجود البروتون (H^+). وإضافة الماء تعتبر من أهم التفاعلات المستخدمة في الصناعة لتحضير الكحول والإثير والاسترات. وتختلف ظروف التفاعل حسب تركيب الألكين الذي يزداد نشاطه الكيماوي بالمجموعات البديلة الدافعة للإلكترونات حينما تتصل بالمراكز غير المشبعة في الألكين.

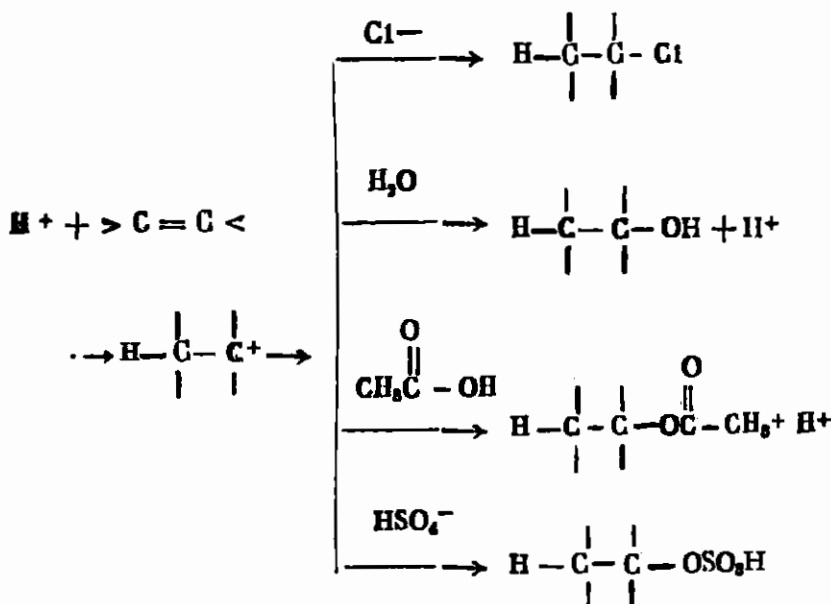


كل التفاعلات السابقة تشار مبدئيا بالبروتون وتبعب قاعدة ماركونيكوف ويتكون فيها أيون كربونيوم كمرحلة إنتقالية .

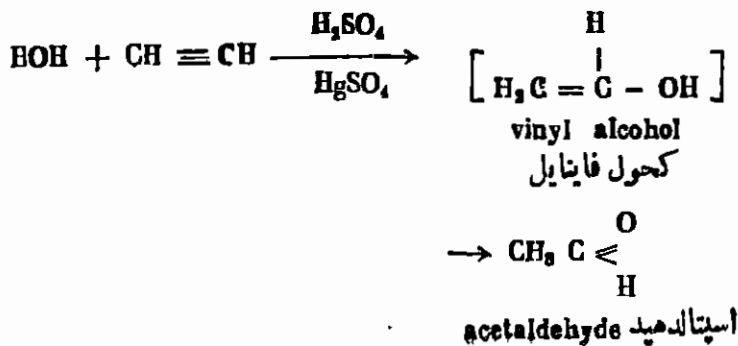
ويعتمد تصيد هذا الأيون على مدى التنافس بين الجواهر المختلفة المحبة للمراكز الموجبة الموجودة ضمن المتفاعلات. فعندما يراد مثلا إضافة جوه رعب للمراكز الموجبة بدرجة ضعيفة، لايجوز إستخدام الأحماض الهالوجينية كموامل مساعدة كصدر إمداد بالبروتون لأن الهالوجينات جواهر محبتها للمراكز الموجبة عالية، وإستخدام حامض الكبريتيك في مثل هذه الحالات هو الأنسب لأن أيونات البيكبريتات (HSO_4^-) التي تتكون ضعيفة التنافس على تصيد أيون الكربونيوم، وإلى جانب ذلك نجد أن أي كبريتات حامضية إذا ما تكونت خلال التفاعل يمكن تكسيرها بسهولة عن طريق التميؤ .

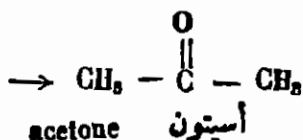
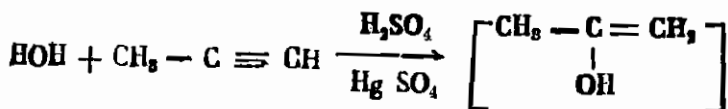
ويمكن بيان تنافس الجواهر المحبة للمراكز الموجبة nucleophilic reagents

على تصيد أيونات الكربونيوم carbonium ions في الألكين alkene في محلول حامض كالتالي :



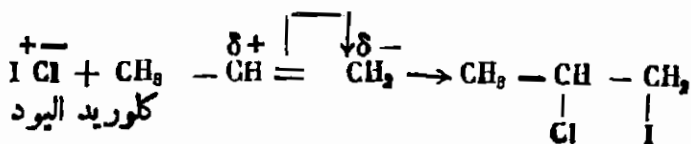
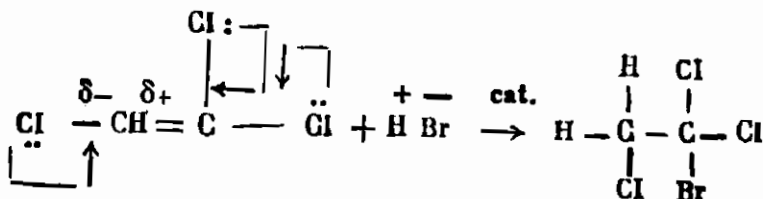
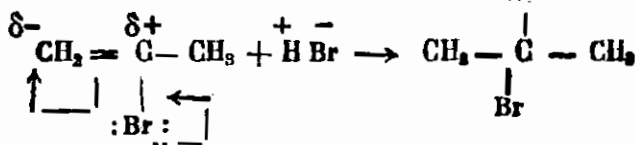
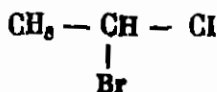
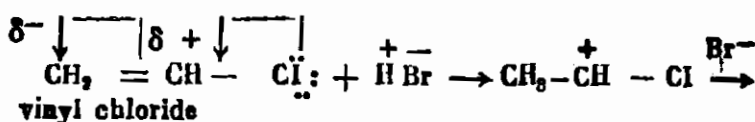
أما إضافة الماء إلى الأستيلينات (الألكينات) فينتج عنها مواد كربونية ويتم التفاعل باستخدام أملاح الزئبقيك كعامل مساعد. والنواتج النهائية للتفاعل توضح أن الخطوة الأولى تتم حسب قانون ماركونيكوف متبوعة بحدوث تشابه تآوني tautomerism :





وعلى العموم فإن إضافة الماء إلى الأستيلين تعطي أسيتالدهيد بينما بإضافة الماء إلى بقية أعضاء السلسلة المتجانسة يمكن الحصول على كيتونات .

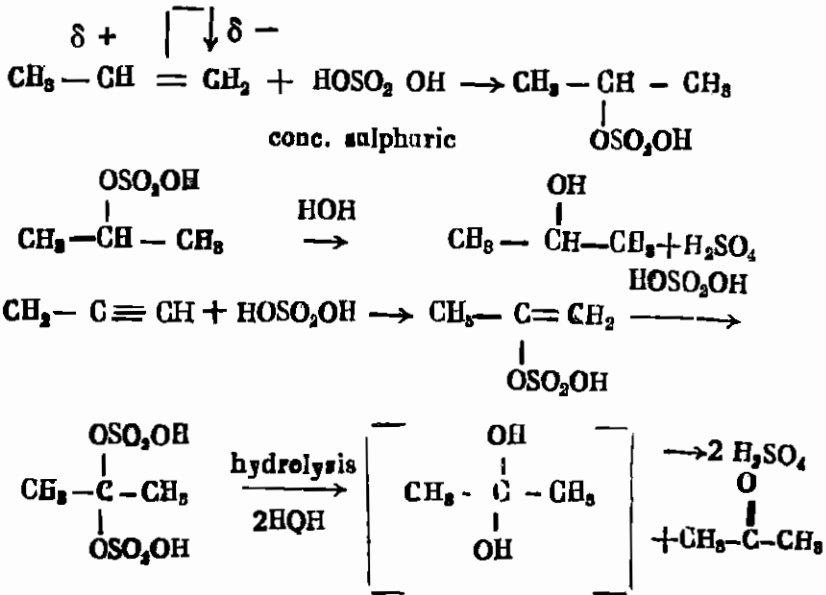
واليك هذه الأمثلة من تفاعلات الإضافة إلى الأليفينات وكلها تم وفق قاعدة ماركوفيكوف .



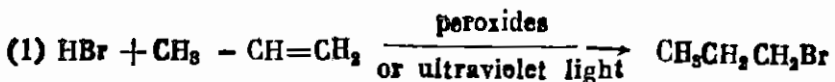
iodine monochloride

٦ - إضافة حامض الكبريتيك : Addition of sulphuric acid :

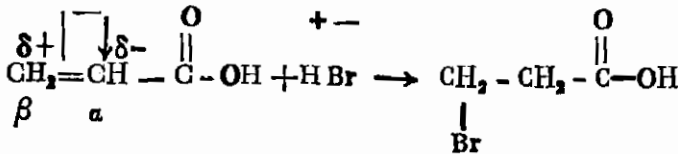
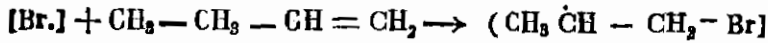
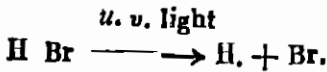
يتفاعل حامض الكبريتيك المركز مع الأوليفينات والاسيتيلينات بطريق
الإضافة مكونا بيكبريتات التي يمكن تحويلها بسهولة عن طريق التميؤ إلى مركبات
إيدروكسيلية أو كربونيلية على الترتيب :



واضح في كل تفاعلات الإضافة السابقة أنها تتم وفق قاعدة ماركونيكوف
غير أن هناك بعض تفاعلات الإضافة إلى الأوليفينات يمكن أن تتم عكس هذه
القاعدة كالمثله الآتية :



يتم مثل هذا التفاعل عن طريق الأصل الحر .

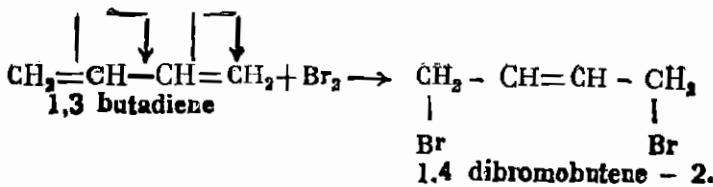


بسبب التأثير الإيجابي لمجموعة الكربوكسيل الساحبة للإلكترونات تتركز شحنة سالبة على ذرة الكربون ألفا، وشحنة موجبة على ذرة الكربون بيتا، وبناء على ذلك يهاجم أيون الإيدروجين الذرة ألفا، الحاملة لأقل عدد من ذرات الإيدروجين في المركب على عكس قاعدة ماركونيكوف .

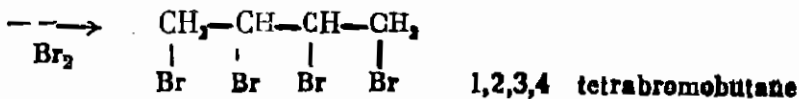
و- الإضافة إلى المركبات ثنائية الأين - المتجانسة

addition to symmetrical conjugated dienes

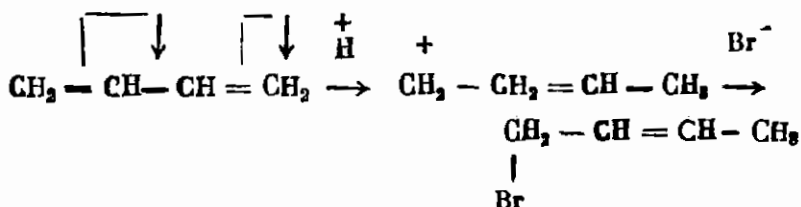
يمكن إضافة الهالوجين كالآتي :



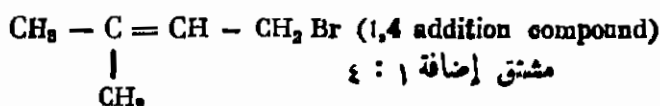
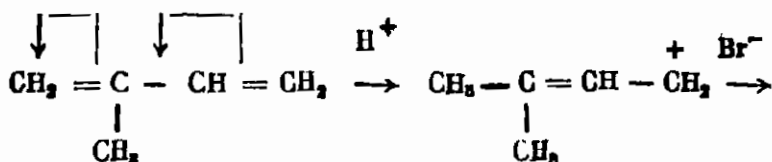
further



في حالة إضافة بروميد الإيدروجين إلى المركبات ثنائية الأين المتجانسة مثل $CH_2=CH-CH=CH_2$ نجد أن المهاجمة الأولى تكون بواسطة البروتون على إحدى الذرات الطرفية ثم يتم التفاعل معطياً مشتق الإضافة (١:١):

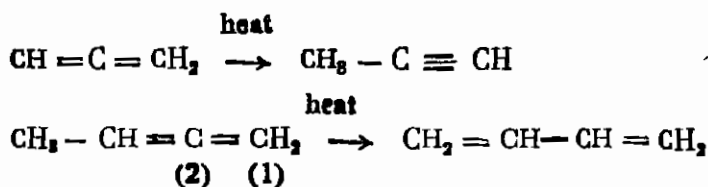


أما في حالة الإضافة إلى المركبات ثنائية الإين غير المتجانسة فإن إختيار نقطة التفاعل تتوقف على إتجاه القطبية في الجزء :



تسمى المركبات التي تحتوي على رابطتين مزدوجتين متجاورتين (C=C=C) ، (الالينات) ، لأن العضو الأول في هذه السلسلة هو الالين $\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$

وهذه المركبات صعبة التحضير لأنها نشطة جداً وغالباً ما يتغير تركيبها إلى مركبات اسيتيلينية أو مركبات ثنائية الإين المتجانسة كما أمكن ذلك :



1,2-butadiene

1,3 - butadiene

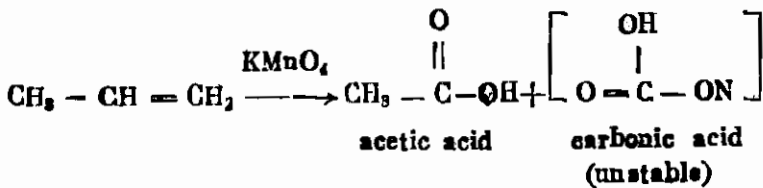
هـ- أكسدة الأوليفينات والاسيتيلينات Oxidation of olefins and acetylenes

تعتبر هذه المركبات من المركبات المحببة للبراكز الموجبة ، وبناء على ذلك يسهل مهاجمتها بالجواهر المؤكسدة التي تعتبر محبة للبراكز السالبة مثل البرمنجنات والبيكرومات والاوزون . والجواهران الأولان يستعملان دائما على هيئة محلول ساخن أما الاوزون فيخلط بالهواء ويمرر في محلول المركب الأوليفيني في مذيّب مثل الكلوروفورم . وتم أكسدة المركب الأوليفيني عند استعمال البرمنجنات كالآتي :

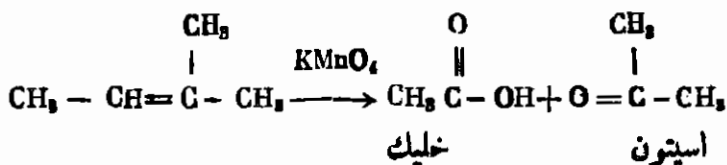
١ - ينكسر الجزىء عند الرابطة المزدوجة ويشكون مكانها بمجموعتا كربونيل (C = O) .

٢ - أى ذرة إيدروجين متصلة بذرتي الكربون المرتبطتين بالرابطة المزدوجة تتأكسد إلى مجموعة إيدروكسيل (OH-)

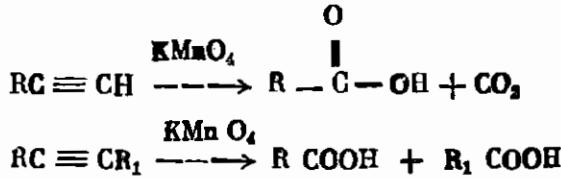
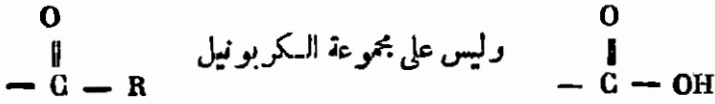
٣ - روابط الكربون الاحادية (C - C) تبقى كما هي . فمثلا :



ويتحلل حامض الكربونيك الناتج تلقائيا إلى ثاني أكسيد كربون وماء (CO₂ + H₂O) . وبالمثل فإن :-



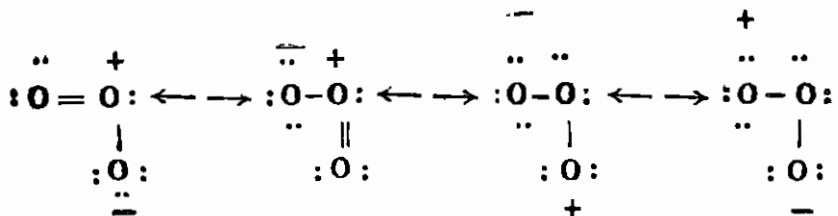
وكذلك تتأكسد الأستيلينات بنفس الطريقة وتنكسر الرابطة الثلاثية ، غير أن المركبات الناتجة عن هذا الكسر تحتوي دائماً على مجموعة الكربوكسيل



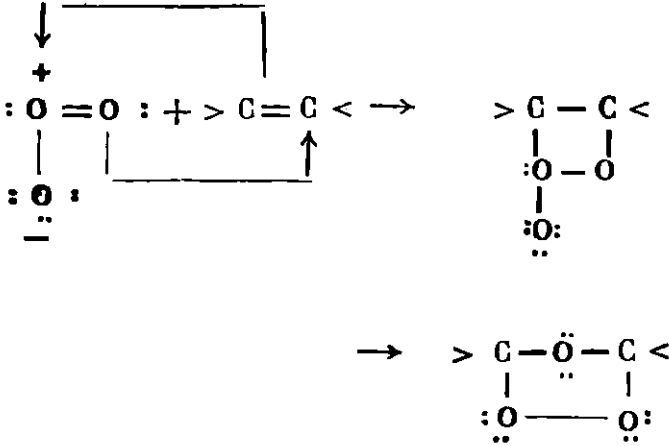
وبالتعرف على المركبات الصغيرة الناتجة في تفاعل الأكسدة يمكن معرفة مكان الرابطة غير المشبعة ومن ثم يمكن إستنتاج المركب الأصلي .

أما عند أكسدة الأوليفينات بالأوزون يبدأ التفاعل بإضافة جزيء من الأوزون لكل رابطة مزدوجة مكوناً مركبات غير ثابتة تسمى الأزيدات (فوق أكاسيد حلقيه) ، ويمكن تكسيدها تحت ظروف إختزالية (باستخدام حامض مخفف وزئبق) إلى الدهيدات أو كيتونات أو الأئينين مما .

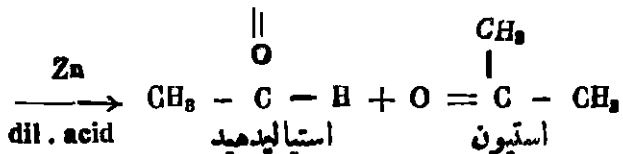
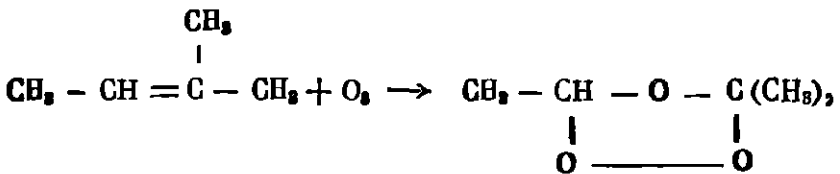
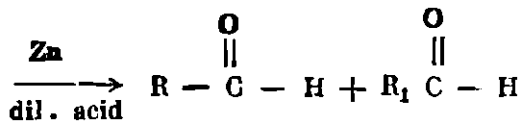
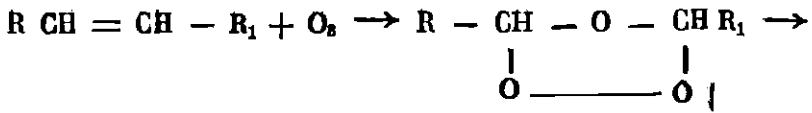
الأوزون جوهر عذب للمراكز السالبة ويمكن أستنتاج ذلك في أن كل من ذرات الأوكسيجين الثلاثة في الأوزون يمكن أن يكون لها خاصية جذب الشحن السالبة كما يتضح ذلك من صور التآرجح الآتية :



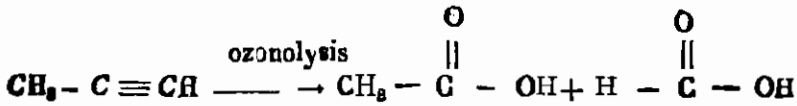
ويمكن بيان ميكانيكية التفاعل كالتالي :



وعلى سبيل المثال :

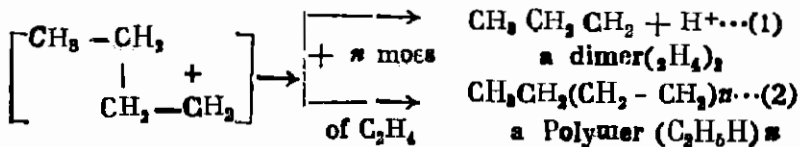
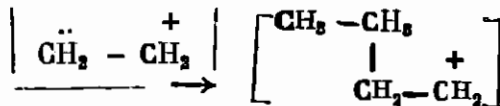
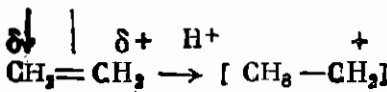


أما في حالة الأستيلينات فان النواتج النهائية للاكسدة بالأوزون متبوعة بالتكسير تحت ظروف إختزالية تتكون أساسياً من خليط من الأحماض الكربوكسيلية .



: و - التجمع Polymerization

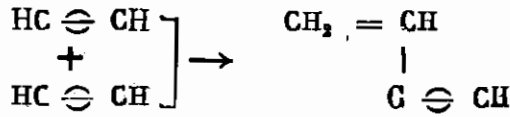
تحت ظروف معينة يمكن لجزيئات المركب الأوليفيني أن تتفاعل عن طريق التجمع ، فمثلا على درجة حراره ٤٠٠°* وتحت ضغط ١٠٠٠ رطل على البوصة المربعة يمكن لجزيئات الإيثيلين أن تتجمع كآلاتي:



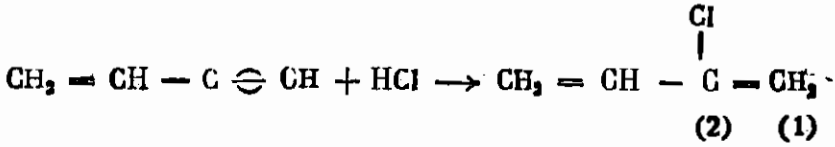
المركب (١) هو ناتج مجمع جزيئين من الإيثيلين $(\text{C}_2\text{H}_4)_2$

المركب (٢) هو ناتج مجمع (n) جزيء من الإيثيلين $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$ وعندما تكون (n) = ٤٠٠ . يعرف ناتج التجمع بالبولي إيثيلين Polyethylene وهو نوع من أنواع البلاستيك العازلة وهي متينه وقابلة للثنى .

والاستيلين كذلك يمكن أن يتفاعل عن طريق التجمع الآتي :

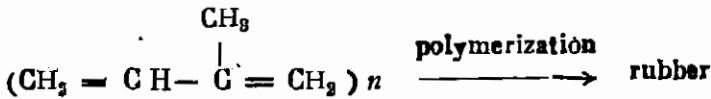
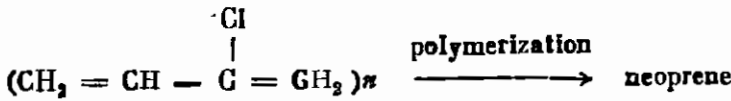


ويمكن لهذا الناتج أن يتفاعل مع HCl :



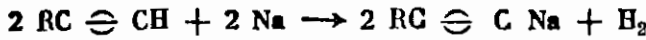
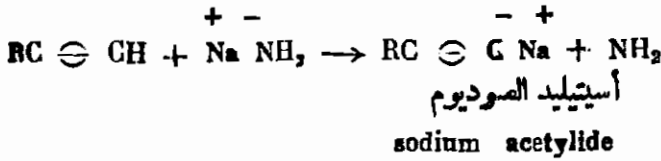
٢ - كلورو ١ - ٣ بيوت ثنائي الاين
2 - chloro - 1-3 butadiene

وهذا المشتق الأخير يمكنه أن يتجمع إلى مادة مفيدة جدا كالمطاط الطبيعي تعرف بالمطاط المخلق neoprene وتختلف عن المطاط الطبيعي rubber في أنها تحتوي على ذرة الكلور مكان مجموعة الميثيل :

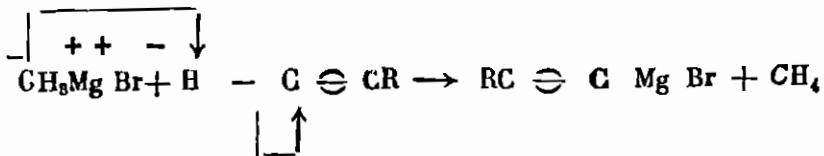
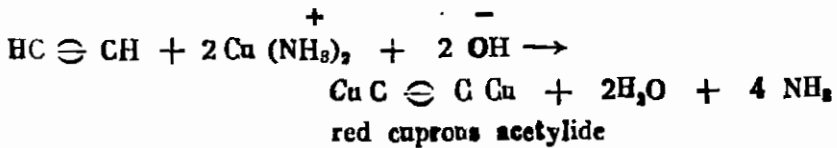
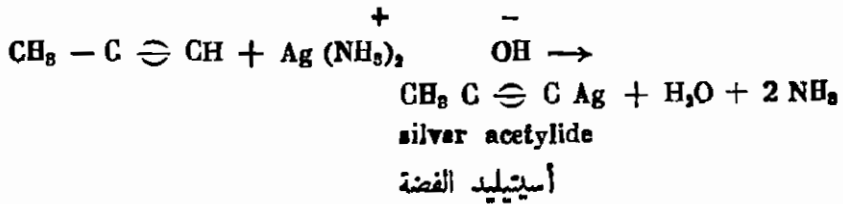


٣ - الاستيلايدات : Acetylides

من أهم الفوارق بين الأوليفينات والاستيلايدات أن ذرات الإيدروجين المتصلة بذرتي الكربون المرتبطتين بالرابعة الثلاثية في الاستيلايدات لها خاصية حامضية حتى أنه يمكن أن يحل محلها معادن الصوديوم والفضة والنيحاس مكونة أستيليدات هذه المعادن يتكون أستيليد الصوديوم بتفاعل الصوديوم أو أمييده مع الإيدروجين الطرفي في الاستيلايدات :



أما أسيتيليدات النحاس والفضة فيمكن ترسيبها بتفاعل الإيدروجين الطرفي في الأسيتيلينات مع محاليل أملاح النحاس والفضة النشادرية المعقدة . ويعتبر تكوين هذه الرواسب دليلا على وجود الإيدروجين الطرفي في الأسيتيلينات (H C ≡ C -) لأن الأسيتيلينات التي لا تحتوي على مثل هذا الإيدروجين لا تعطى أسيتيليدات .



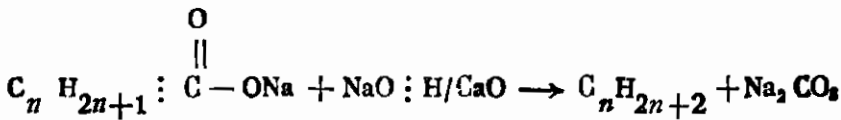
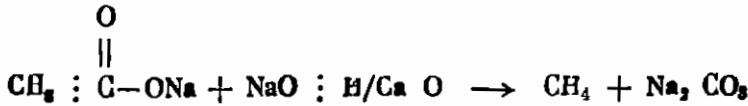
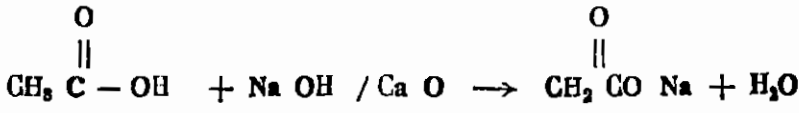
٥ - الطرق العامة لتحضير الأيدروكربونات الأليفاتية

١ - تحضير البرافينات :

يمكن تحضير البرافينات بالطرق الآتية :

١ - إحلل الإيدروجين محل مجموعة الكربوكسيل وذلك بصهر الأحماض

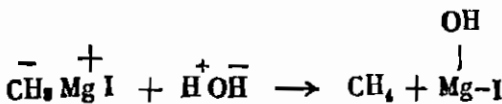
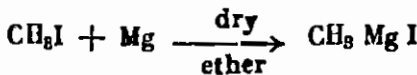
الكربوكسيلية الأليفاتية المشبعة مع الصودا الجيرية soda lime .



٢ - إحلل ذرة إيدروجين مكان ذرة هالوجين كما هو الحال في تميؤ جوهر

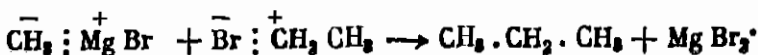
جرينار بالماء أو محلول مخفف لحامض . ويحضر جوهر جرينار من تفاعل

هاليدات الألكيل النقية مع المغنسيوم .



٣ - اتحاد مجموعتي الألكيل : (أ) بتفاعل جوهر جرينار مع

هاليد الألكيل :



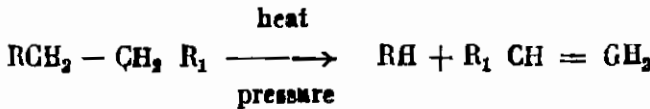
أو (ب) بتفاعل و فورتز Wurtz ، بين هاليدات الألكيل والصدوديوم :



٤ — بإضافة الإيدروجين إلى الإيدروكربونات غير المشبعة (الأليفينات

والاستيلينات) كما سبق .

٥ — تكسير البرافينات ذات السلاسل الطويلة :

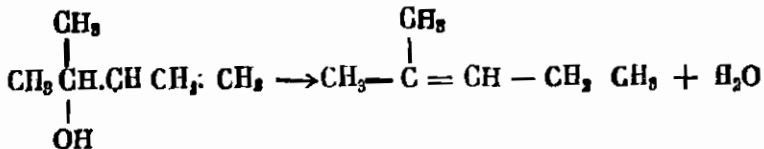
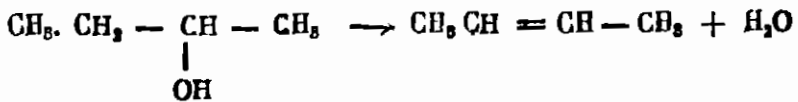
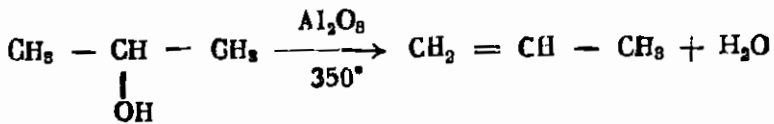


ب - تحضير الأوليفينات Preparation of olefins :

يمكن تحضير الأوليفينات بالطرق الآتية :

١ — بفقد الماء من الكحولات : الماء (أ) بتمرير بخار الكحول فوق

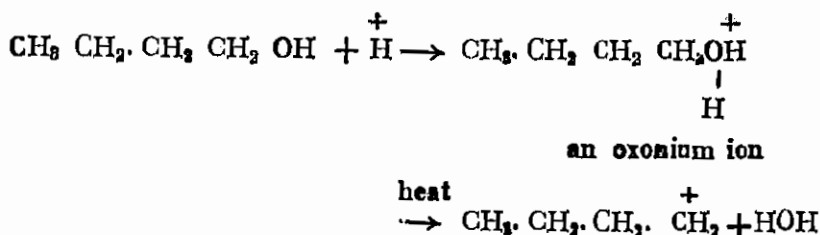
أكسيد الألومنيوم الساخن .



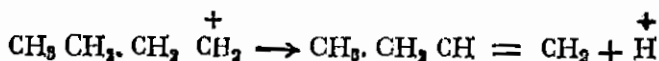
والإيدروجين اللازم الاتحاد مع (OH) ليتكون الماء يفقد من ذرة الكربون

المجاورة التي تحمل أقل عدد من ذرات الإيدروجين

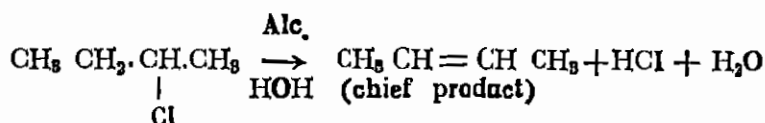
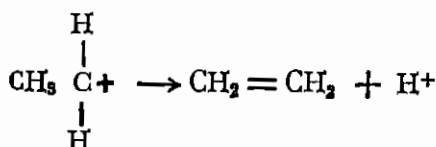
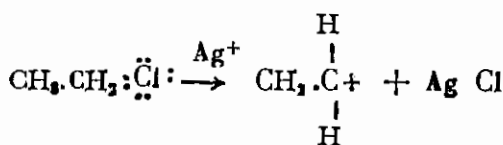
أو : (ب) بتسخين الكحول مع حامض الكبريتيك المركز .



وتحصل ذرة الكربون الموجبة في أيون الكربونيوم على زوج الإلكترونات من ذرة الكربون المجاورة لها حتى تملأ غلاف التكافؤ فيها . وفي خلال هذه العملية يتم طرد بروتون من الذرة المجاورة وتكون رابطة مزدوجة :



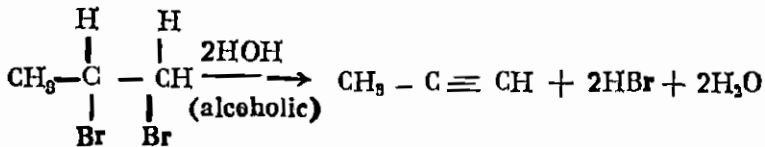
٢ - بانتزاع الحامض الهالوجيني من هاليدات الألكيل بتسخينها مع الجواهر المناسبة :



Preparation of acetylenes : تحضير الـاستيلينات :

يمكن تحضير الـاستيلينات بالطرق الآتية :

أ - بانزعاز جزيئين من الحامض الهالوجيني من مركبات ١ : ٢ - ثنائية الهاليد وذلك بتسخينها مع إيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي :



ب - يمكن تحضير أعضاء السلسلة المتجانسة الأعلى من الـاستيلين بتفاعل أستيليد الصوديوم مع هاليدات الألكيل . في هذا التفاعل نجد أن أيون الـاستيليد السالب محب للراكن الموجبة .

