Lec4

مجموعات الكيل Alkyl groups :-

إذا رجعنا الى صيغة الأيثان وقارناها بصيغة الميثان وجدنا فرقا مقداره CH_2 فهما العضوان الأولان في سلسلة تتابعية . لكننا يمكن ان ننظر الى الصيغة CH_3CH_3 على انها مشتقة من صيغة ميثان CH_4 بأستبدال المجموعة CH_3 بذرة هيدروجين . ويبدو لنا وكأن هذه المجموعة من الذرات تحافظ على كيانها من مركب لآخر ، فيمكن ان نعتبرها وحدة واحدة ، ولو لم يكن لها وجود مستقل . ونلاحظ ان نفس المجموعة من الذرات CH_3 هي ما تبقى من جزئ ميثان نزعت منه ذرة هيدروجين . لذلك ننسب هذه المجموعة للميثان ونسميها مثيل وبالأسلوب نفسه نشتق من كل الكان مجموعة نسميها مجموعة الكيل نعتبرها وحدة بنائية تساعدنا في تسمية المركبات . لكن في حالة الألكانات التي لاتكون فيها كل ذرات الهيدروجين متماثلة بأمكاننا ان نشتق اكثر من مجموعة الكيل واحدة وفي ما يلي قائمة بأهم المجموعات المشتقة من الألكانات الأربعة الأولى .

Name	Group	Alkane
Methyl	CH_3 -	Methane
Ethyl	CH_3CH_2 –	Ethane
Propyl	$CH_3CH_2CH_2$-	Propane
Iso-propyl	CH_3CHCH_3 |	
Butyl	$CH_3CH_2CH_2CH_2$——	Butane
s – Butyl	$CH_3CHCH_2CH_3$ |	
iso – Butyl	CH_3CHCH_2—— | CH_3	2-methylpropane
t - Butyl	CH_3 | CH_3CCH_3 |	

الخواص الفيزيائية للألكانات :-

بما أن جزيئات الألكانات غيرقطبية وقوى التجاذب بينها ضعيفة تكون درجات غليانها هي الأقل إذا ما قورنت مع معظم أنواع المركبات العضوية لوزن جزيئي معين وفي الظروف المعتادة توجد الألكانات الأربعة الأولى في في الحالة الغازية . اما الألكانات المحتوية على 5-17 ذرة كربون تكون بشكل سائل .

والألكانات المحتوية على 18 ذرة كربون اواكثر تكون صلبة وهذا ينطبق على الألكانات المتصلة او المتفرعة والألكانات المتفرعة تكون درجة انصهارها اعلى من الألكانات المتصلة وسبب ذلك هو الجزيئات ذات الشكل المنتظم تترتب في البلورة بصورة اكثر تقاربا وترابطا فتكون قوى التجاذب بينها اقوى . ويمكن تقطير جميع الألكانات حتى الصلبة منها في ظروف الضغط العادي . ولاتذوب الألكانات في الماء لكنها تذوب في هيدروكاربونات اخرى او مذيبات تحتوي جزيئاتها على قسم هيدروكاربوني كبير

الخواص الكيميائية للألكانات :-

تعد هذه المركبات خاملة كيميائيا لذا يطلق عليها احيانا لفظ البارافينات للدلالة على خمولها الكيميائي اما تفاعلاتها الرئيسية فهي :-

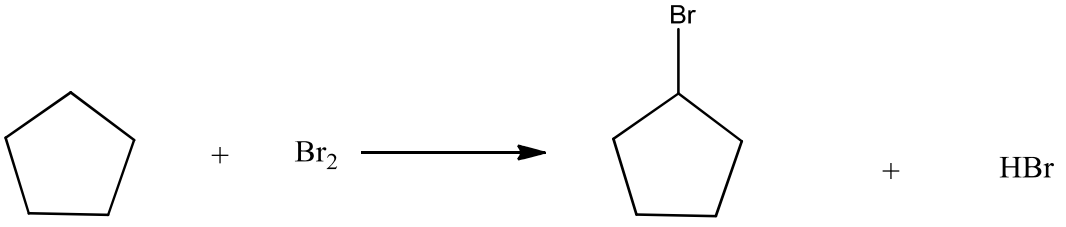
1- الأحتراق Combustion :-

تتفاعل الألكانات شأنها في ذلك شأن معظم المركبات العضوية مع كمية كافية من الأوكسجين لأعطاء ثاني أوكسيد الكاربون مع بخار الماء وقليل من الطاقة

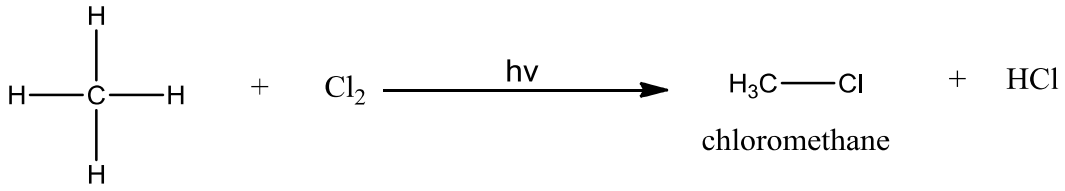
$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow \underset{(g)}{CO_2} + \underset{(g)}{2H_2o} + \text{Energy}$$

2- الهلجنة Halogenation :-

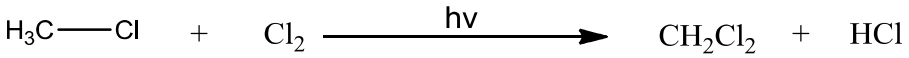
تتفاعل الألكانات (والألكانات الحلقية) مع الكلور Cl_2 والبروم Br بوجود اشعة الشمس أو بالتسخين لأعطاء هاليدات الألكيل ، إذ تستبدل واحدة أو أكثر من ذرات الهيدروجين في الألكان بذرة بروم أو كلور كما في الأمثلة



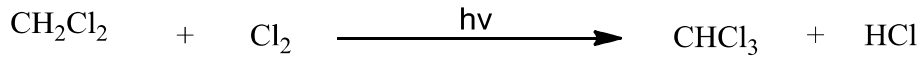
bromocyclopentane



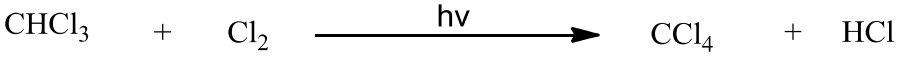
chloromethane



dichloromethane



chloroform

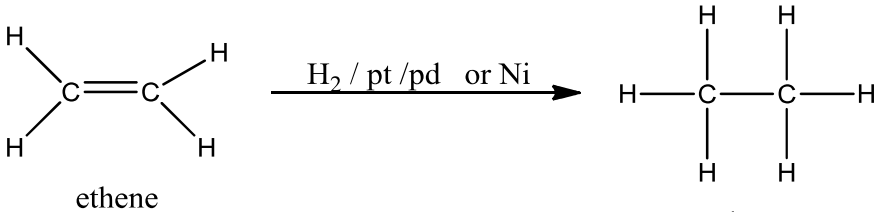


carbontetrachloride

مصادر وطرق تحضير الألكانات :-

يعد البترول والغاز الطبيعي من أهم مصادر الألكانات والهيدروكاربونات بشكل عام إذ يشكل الميثان اكثر من ٨٠% من الغازالطبيعي اما المكونات الأخرى فهي الأيثان والبروبان البيوتان اما البترول فهو مزيج معقد من مواد عضوية مختلفة ويتم فصل مكونات البترول عن بعضها بواسطة التكرير (Refining)

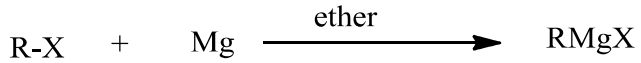
أ) إختزال (هدرجة) الألكينات



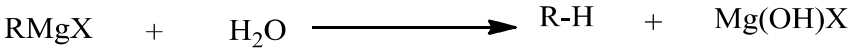
ethene ethane

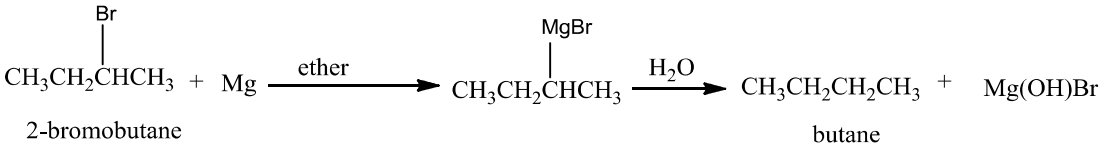
ب) تفاعل جرينارد:-

يتفاعل معدن المغنيسيوم مع هاليدات الألكيل بوجود الأبثر الجاف ليعطي مركبات تدعى كواشف جرينارد Grinard Reagents تعتبر من أهم الكواشف المفيدة في التفاعلات العضوية .



يتفاعل ذلك المركب القطبي مع الماء او أي مركب يحمل ذرة هيدروجين حامضية مثل الكحولات ليعطي الألكان المقابل





ج) تفاعل فوورتز:- يتفاعل معدن الصوديوم مع هاليد الألكيل ليعطي الكانات متناظرة

$$2R\text{-}X + 2Na \longrightarrow R\text{-}R + 2NaX$$

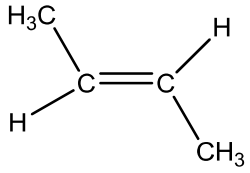
$$2CH_3CH_2Cl + 2Na \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 + 2NaCl$$

Lec5

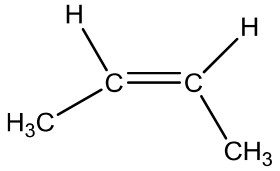
الألكينات Alkenes :-

هي هيدروكاربونات غير مشبعة تحتوي على آصرة مزدوجة وتنتهي بالمقطع (ene) ويرمز لها C_nH_{2n} حيث n= عدد صحيح

تشبه الهيدروكاربونات غير المشبعة في صفاتها الفيزيائية الألكانات المساوية لها في عدد ذرات الكربون تكون كلها غازات والألكينات و الألكاينات الأحادية (اي التي بها رابطة غير مشبعة واحدة) التي تحتوي على 5-20 ذرة كربون تكون سوائل ومازاد عن ذلك فهي صلبة ويؤدي التفرع اوتعدد الروابط غير المشيعة عادة الى احداث تغير في درجات الغليان والأنصهار والهيدروكاربونات غير المشبعة قليلة الذوبان في الماء . وأهم مايميز الألكينات عن الألكانات هو الهيئة الفراغية لها حيث يمكن لمركب الألكين ذات عدد ذرات كربون متساوية ان يتواجد على شكل هيئتين فراغية هي (cis) و (trans) ولنأخذ المركب (2-Butene) نلاحظ ان له هيئتين فراعية وكما موضح



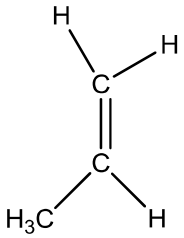
trans



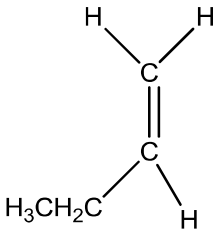
cis

ان هذين المركبين غير متشابهين بالرغم من وجود اربعة ذرات كربون وثمانية ذرات هيدروجين ولكن وجود الآصرة المزدوجة التي تكون سبب في حرية الحركة في هذه الآصرة يكون اجناس فراغية تدعى (cis , trans).

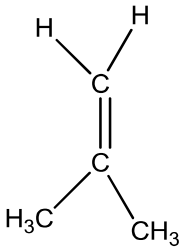
لاتوجدهذه الهيئات الفراغية في الأثلين ولا البروبلين لكنها توجد في الألكينات ذات الأربع ذرات كربون فما فوق ، ان جزيئة (2-Butene) بسبب عدم امكانية الدوران حول الآصرة المزدوجة يمكن ان تقترب ذراتها في الفراغ معطية هذه الأيزومرات وكذلك يجب تواجد مجموعتين مختلفتين على كل ذرة من ذرتي الآصرة المزدوجة . لاحظ هذه المركبات لاتحتوي على الآيزومرية (trans , cis)



1-propene

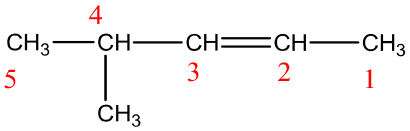


1-butene



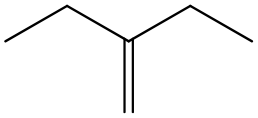
2-methyl-1-propene

التسمية :- وتعتمد تسمية الألكينات على على تحوير اسم الألكان الى الكين وذلك لتسمية أطول سلسلة تحتوي على الرابطة غير المشبعة والمجموعات البديلة ونرى فيما يلي بعض الأمثلة



4-methyl-2-pentene

Butene



2-Ethyl-1-butene

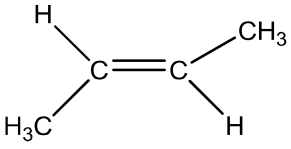
لاجظ في المثال الاول ان الترقيم اعطى الاولوية للآصرة المزدوجة فأبتدأ من الطرف الأيمن وان رقم ذرة الكربون البادئة لهذه الرابطة فقط هو الذي ظهر في الأسم . لذلك تكون التسمية حسب نظام الأتحاد العالمي للكيمياء الصرفة والتطبيقية (IUPAC) للألكينات كما يلي

1- أختيار السلسلة الطويلة الحاوية على الآصرة المزدوجة

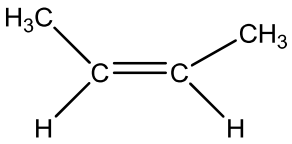
2- الترقيم بحيث تأخذ الآصرة المزدوجة أقل الأرقام

3- تسمية التفرعات نسبة الى مواقعها

مثال :- سم المركبات التالية حسب الهيئة الفراغية



(*E*) trans-2-butene



(*Z*) cis-2-butene

مثال :- ارسم التراكيب الكيميائية للمركبات التالية وهل يمكن ان تأخذ الهيئة الفراغية (trans , cis)

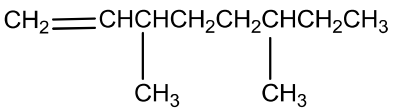
a) 3,6-dimethyl-1-octene

b) 1,2-dibromoethene

c) 1,1-dibromoethene

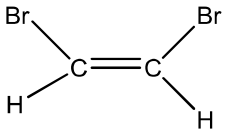
الحل /

a)

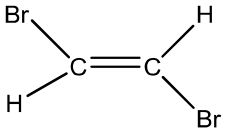


3,6-dimethyloct-1-ene

b)

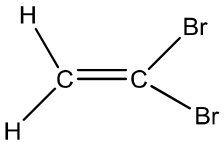


(*Z*)-1,2-dibromoethene



(*E*)-1,2-dibromoethene

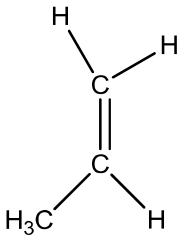
)



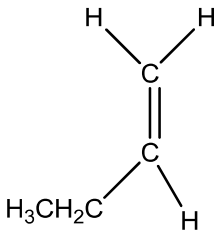
1,1-dibromoethene

ان هذين المركبين غير متشابهين بالرغم من وجود اربعة ذرات كربون وثمانية ذرات هيدروجين ولكن وجود الآصرة المزدوجة التي تكون سبب في حرية الحركة في هذه الآصرة يكون اجناس فراغية تدعى (cis , trans).

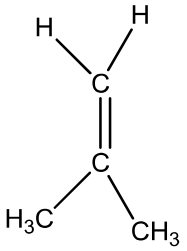
لاتوجدهذه الهيئات الفراغية في الأثلين ولا البروبلين لكنها توجد في الألكينات ذات الأربع ذرات كربون فما فوق ، ان جزيئة (2-Butene) بسبب عدم امكانية الدوران حول الآصرة المزدوجة يمكن ان تقترب ذراتها في الفراغ معطية هذه الأيزومرات وكذلك يجب تواجد مجموعتين مختلفتين على كل ذرة من ذرتي الآصرة المزدوجة . لاحظ هذه المركبات لاتحتوي على الآيزومرية (trans , cis)



prop-1-ene

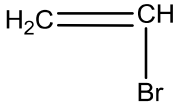


but-1-ene

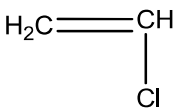


2-methylprop-1-ene

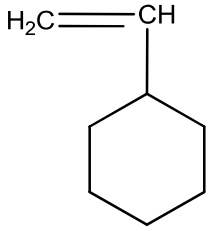
هذا ويمكن تسمية المركبات المشتق من ألأثيلين $CH_2=CH_2$ بأسماء خاصة حيث تعطى مجموع $CH_2=CH_2$- أسم مجموعة فاينيل (Vinyl group) كما يلي



(vinyl bromide)

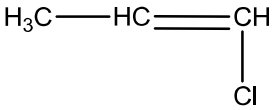


(vinyl chloride)



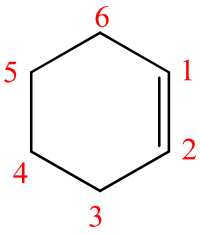
(vinyl cyclohexane)

اما المجمع المشتق من البروبلين ($CH_3CH=CH_2$) فتسمى مجموع الأليل (Allyl group) مثال :-

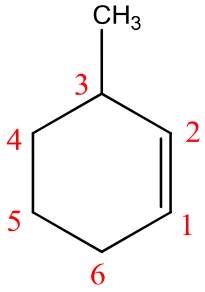


(Allyl chloride)

تتم تسمية الحلقات الألكينية بحيث تقع الرابط المزدوجة بين ذرات الكربون رقم (1) وذرة الكربون رقم (2) بصفة دائمة فلا داعي لوضع الرقم أمام ألأسم وعند وجود بدائل على الحلقة فإن الترقيم يستمر بحيث يعطي المجموع البديلة أقل الأرقام

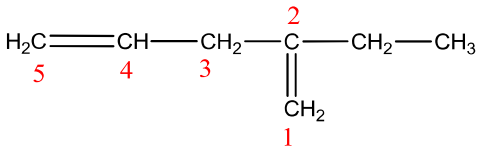


cyclohexene

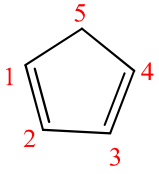


3-methylcyclohexene

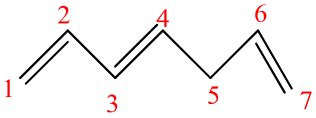
تستخدم المقاطع (di , tri , tetra) للدلالة على عدد الروابط المضاعفة وذلك قبل المقطع (ene) مباشرة مع تحديد مكان الروابط الثنائية في السلسلة بأقل عدد ممكن كما سبق ان أشرنا اليه في حال الرابط الواحدة



2-ethyl-1,4-pentadiene



1,3-pentadiene



1,3,6-heptatriene

الخواص الفيزياوية للألكينات :-

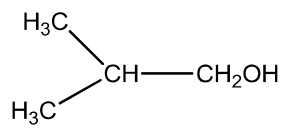
لاتختلف الألكينات في خواصها عن الألكانات فهي تشبه الألكانات المقاربة لها في الوزن الجزيئي في درجات غليانها وذائبيتها فهي كالألكانات لاتذوب في الماء بل تذوب في المركبات غير القطبية كالبنزين والأيثر ورابع كلوريد الكاربون وهي تختلف عن الألكانات في انها تذوب في حامض الكبريتيك المركز بينما الألكانات لاتذوب

طرق تحضير الألكينات (ألأوليفينات) :-

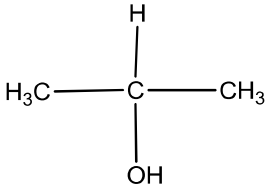
تتفق الطرق التي سنصفها هنا في انها تؤدي الى نشوء رابطة π (كربون – كربون) بحذف ذرتين اومجموعتين من ذرتي كربون متجاورتين

1- إزالة الماء من الكحول Dehydration of Alcohols:-

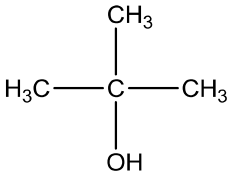
حيث يستخدم حامض الكبريتيك الساخن ان الكحولات تمتاز بوجود مجموعة الهيدروكسيل (OH^-) الفعالة وتكون الكحولات على شكل أولية أو ثانوية أو ثالثية وكما في المركبات التالية



2-methyl-1-propanol (1^o)

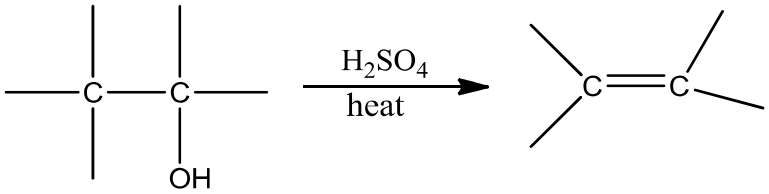


2-propanol (2^o)

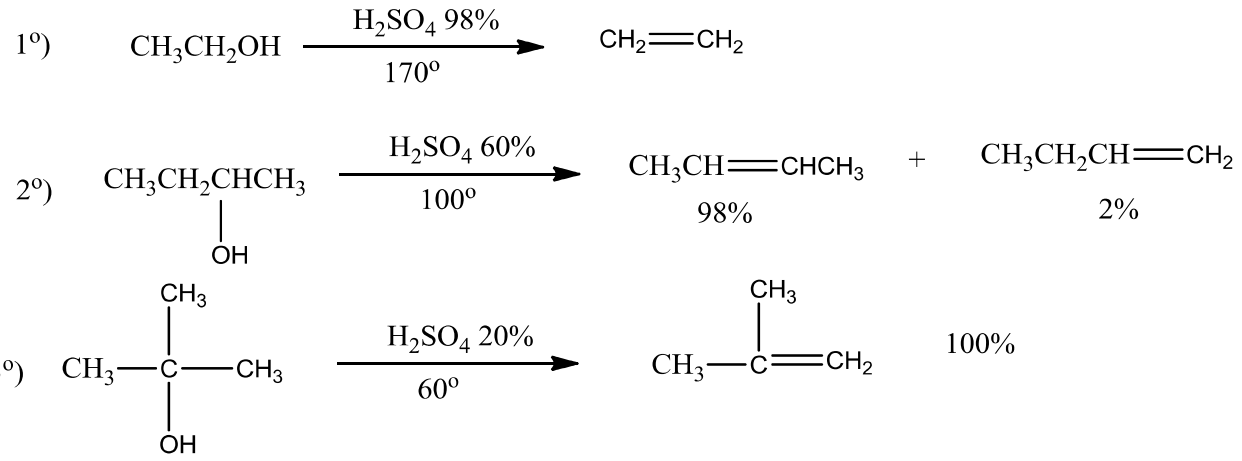


2-methyl-2-propanol (3^o)

المعادلة العامة للتفاعل



ان الكحولات تختلف عن بعضها في سهولة انتزاع جزيئة الماء منها على النحو التالي ومعتمدة على نوع الكحول وظروف التفاعل من حيث درجة الحرارة وتركيز الحامض المستخدم حيث ان الكحول الثالثي اسهل انتزاع من الثانوي ومن الأولي وكما مبين في ظروف التفاعلات التالية



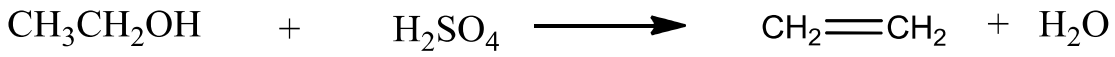
العوامل التي تؤثر على هذا التفاعل :-

1- اختلاف تركيز الحامض ودرجات الحرارة مع الكحولات المستخدمة .

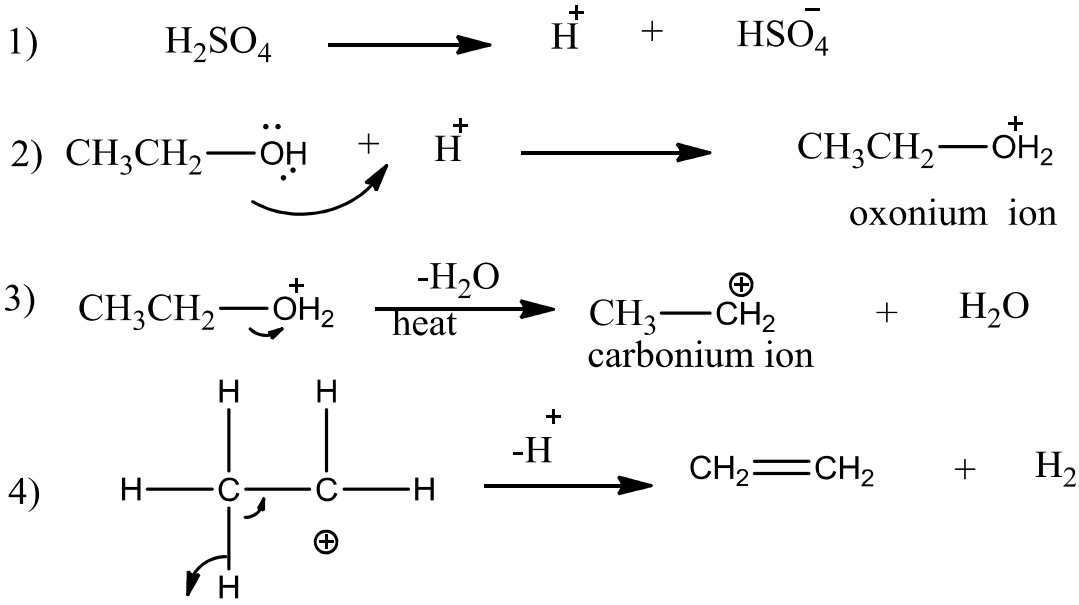
2- بعض التفاعلات تؤدي الى تكوين ناتجين

3- نوع الكحول المستخدم اي موقع مجموعة (OH) اذا كانت اولية او ثانوية او ثالثية

ميكانيكية التفاعل :-

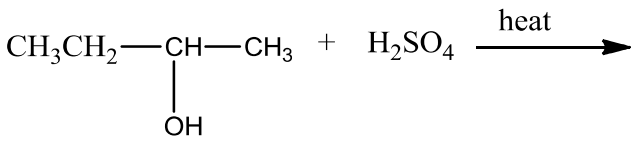


Mechansim

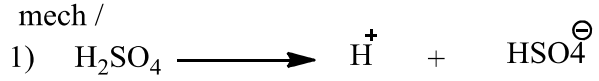


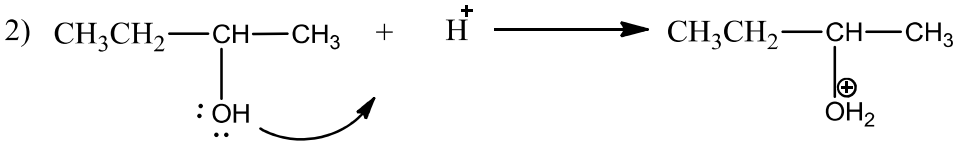
لاحظ الميكانيكية في الخطوة الأولى تضمنت تفكك حامض الكبريتيك الى بروتون وآيون HSO_4 اما الخطوة الثانية فهي برتنة الكحول وتحويل الهيدروكسيل الى آيون الأوكسونيوم بعدها في الخطوة الثالثة وبفعل التسخين يتم فقدان آيون الأوكسونيوم وتكوين آيون الكاربونيوم .

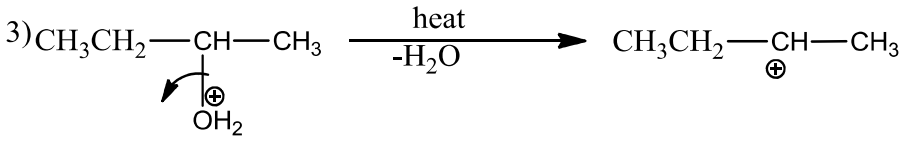
وفي الخطوة الرابعة سحب بروتون من المركب وتكوين الألكين المقابل ان حامض الكبريتيك دوره كعامل مساعد لأنه يدخل ويخرج من التفاعل دون تغير فقط يعمل على زيادة سرعة التفاعل الكيميائي . لقد تضمنت الميكانيكية برتنة الكحول وفقدان مجموعة (H_2O) وذلك لعدم امكانية مغادرة الهيدروكسيل (OH) من المركب لكونها مجموعة مغادرة صعبة لذا تم تحويلها الى (H_2O) مجموعة مغادرة جيدة .

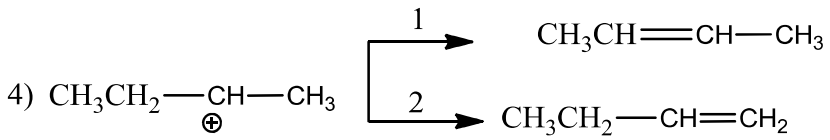


mech /

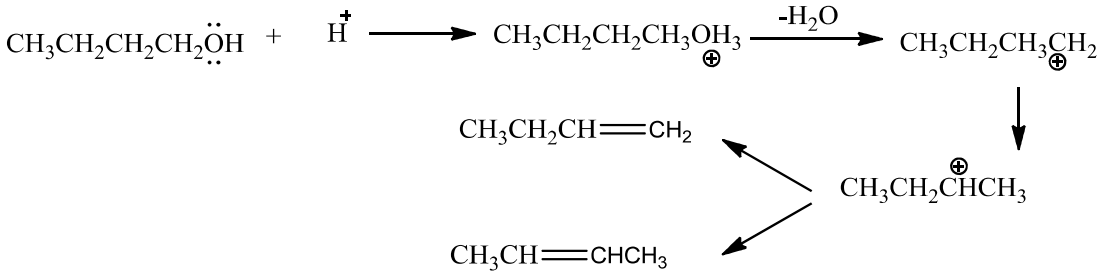








ان آيونات الكارونيوم تصنف الى أولية وثانوية وثالثية بالأعتماد على عدد ذرات الكاربون المرتبطة بذرة الكاربون الحاملة للشحنة الموجبة ويكون إستقرارآيون الكاربونيوم كالتالي $3^o > 2^o > 1^o > CH_3$ وكلما أزدادت سهولة تكوين آيون الكاربونيوم وأستقراريته كان الألكين (الأوليفين) الناتج أكثر لذا توجد بعض التفاعلات يصاحبها إعادة ترتب آيون الكاربونيوم للوصول الى الحالة الأكثر إستقرار وكما موضح في المثال التالي



س / إعط ميكانيكية التفاعلات التالية وأي النواتج أكثر أستقرار ؟

1) 2-methyl-2-butanol + H_2SO_4 $\xrightarrow{heat}$

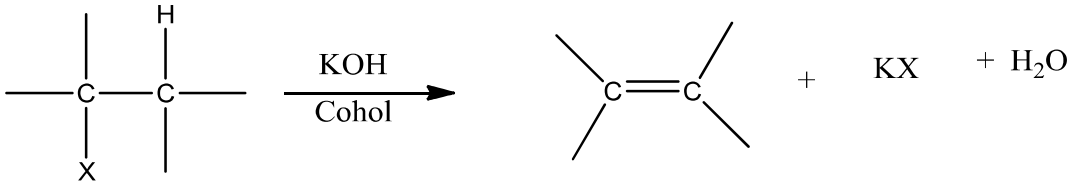
2) 3-methyl-2-butanol + H_2SO_4 $\xrightarrow{heat}$

3) 3,3-dimethyl-2-butanol + H_2SO_4 $\xrightarrow{heat}$

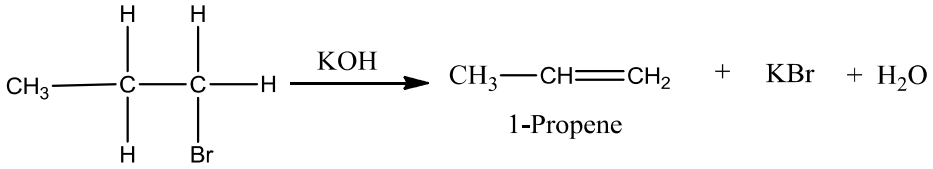
4) 3,3-dimethyl 2-pentanol + H_2SO_4 $\xrightarrow{heat}$

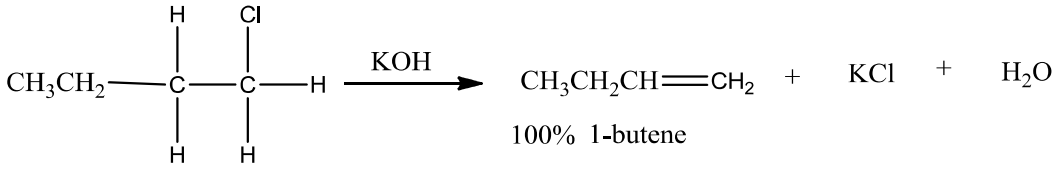
2- إنتزاع هاليد الهيدروجين من هاليد الألكيل:-

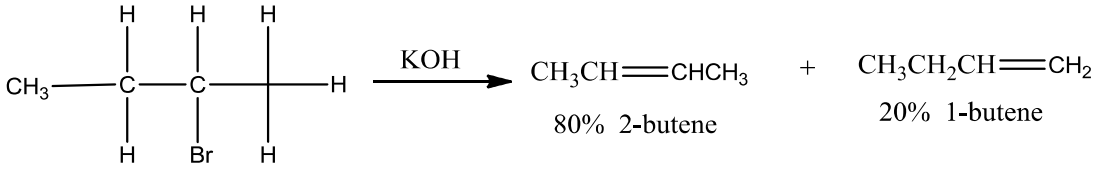
يتم نزع هاليد الألكيل HX (X = Cl , Br , I) عند تسخينه مع الكحول بوجود KOH



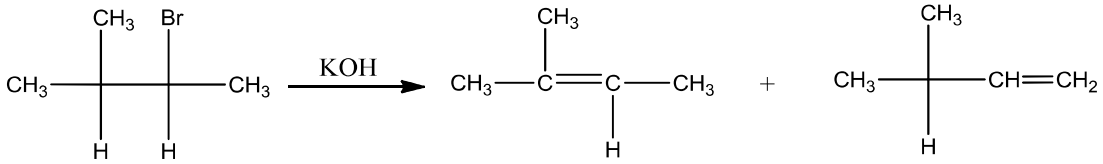
لاحظ الأمثلة التالية







قاعدة ماركونيكوف :- ان الهاليد يسحب من ذرة والهيدروجين يسحب من ذرة كاربون تحمل أقل عدد من ذرات الهيدروجين وذلك بسبب الأستقرارية اي كل مركب مستقر يحتاج لطاقة قليلة لكي يتكون اما الغير مستقر فيحتاج لطاقة أعلى



س / إعط ناتج التفاعلات التالية عند معاملتها مع هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي وأيهما أكثر أستقرار؟

1- 1-Chloroprpane
2- 2-Chloropentane
3- n-propylchloride
4- 3-Chloropentane
5- 2-bromo-2,3-dimethylbutane
6- 1-Chloro-2,2-diethylpropane