

كلية التربية للعلوم الصرفة

القسم: الكيمياء

المرحلة: الاولى

أستاذ المادة: د. محمد غنام مخلف العبيدي

اسم المادة باللغة العربية: الكيمياء العضوية

اسم المادة باللغة الإنكليزية: **Organic Chemistry**

اسم المحاضرة الخامسة باللغة العربية: الخواص الكيميائية للالكانات

اسم المحاضرة الخامسة باللغة الإنكليزية: **Chemical properties of alkanes**

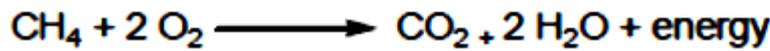
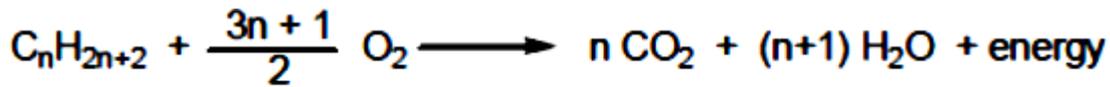
الخواص الكيميائية للألكانات *Chemical Properties*

الألكانات مركبات هيدروكربونية مشبعة قليلة الفعالية لاحتوائها على اواصر تساهمية مفردة من نوع σ القوية (C – C & C – H) .

ولهذا السبب فان الألكانات وفي الظروف الاعتيادية لا تتفاعل مع الحوامض المركزة مثل HNO_3 , H_2SO_4 ولامع القواعد القوية مثل $NaOH$ ولا مع العوامل المؤكسدة مثل $KMnO_4$ ولا مع الفلزات الفعالة مثل الصوديوم Na ولا مع محلول البروم Br_2/CCl_4 .
وفي ظروف اقوى اي عند توفر الطاقة الضرورية تستطيع الألكانات ان تدخل بعض التفاعلات مثل الاحتراق *Combustion* ، التعويض (الاستبدال) *Substitution* والتكسير الحراري *Pyrolysis (Cracking)* .

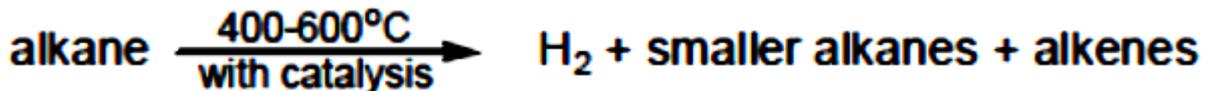
1. الاحتراق *Combustion*

تحترق الألكانات بشكل تام وتتحول الى CO_2 و H_2O مع تحرير مقدار كبير من الطاقة ، لذلك تستخدم الألكانات كوقود .

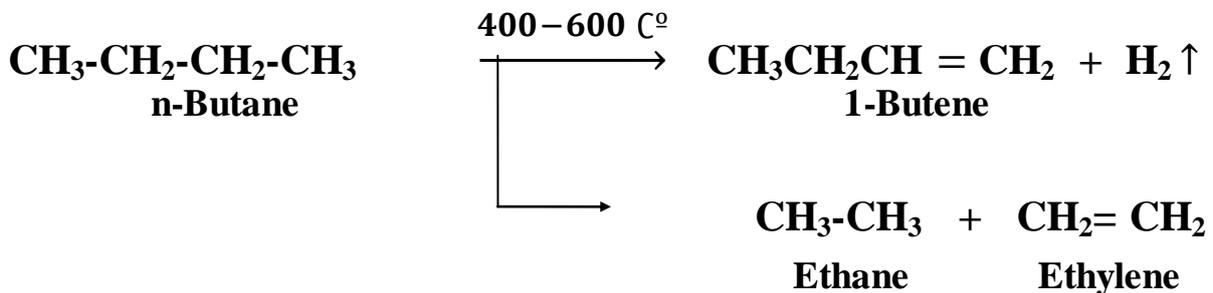


2. التكسير الحراري *Pyrolysis (Cracking)*

وهي عملية تحويل الألكانات بتأثير الحرارة العالية وبمعزل عن الهواء الى الكانات اصغر (ذات وزن جزيئي اصغر) بعد كسر السلسلة الكربونية او تحويلها الى الكينات بعد فقدانها جزيئات H_2 .



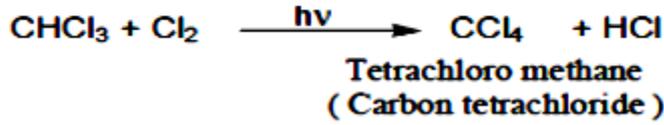
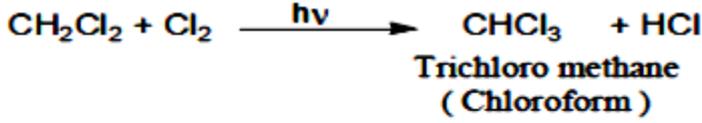
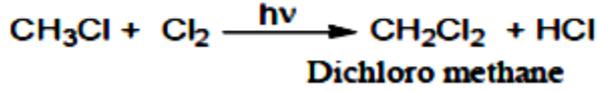
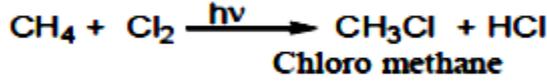
حيث تعاني اواصر (C – C & C – H) من التكسير مما ينتج عنه الكانات اصغر والكينات و H_2 . وتزداد نواتج التكسير الحراري بزيادة الوزن الجزيئي للألكان .



3. الهلجنة *Halogenations*

أهم تفاعلات الهلجنة هي الهلجنة بالكلور (الكلورة) Cl_2 وان الكلور لا يهاجم الالكان الا بعد تزويده بالطاقة اللازمة مثل الحرارة أو الاشعة فوق البنفسجية *U.V* ، حيث يتضمن التفاعل تكوين جذور حرة *Free Radicals* :

مثال : كلورة الميثان Chlorination of methane



ويمكن لهذا النوع من التفاعلات ان يتم بين أي الكان مع غازات الفلور F_2 ، الكلور Cl_2 وسائل البروم Br_2 ولا يتم مع اليود الصلب I_2 لكونه اقل فعالية .

سرعة الهلجنة لا يتفاعل $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ في الظلام

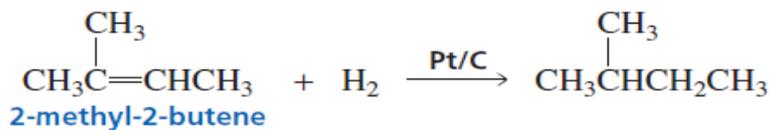
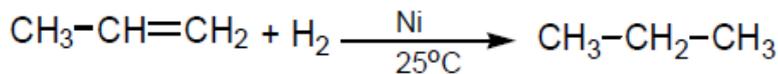
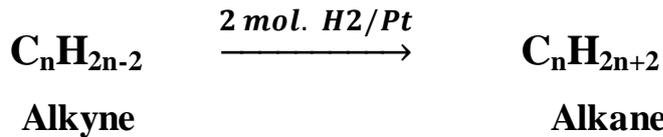
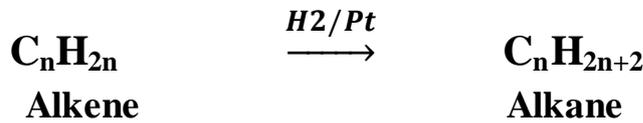
س : اكتب الصيغ التركيبية لتفاعل CH_4 مع Cl_2 و Br_2 مع النواتج (بوجود ضوء الشمس) ؟

تحضير الألكانات Synthesis

يمكن تحضير الألكانات بعدة طرق مختبرية وصناعية يمكن اجمالها بما يأتي :

1. هدرجة الألكينات و الألكاينات (الهيدروكربونات غير المشبعة) Hydrogenation

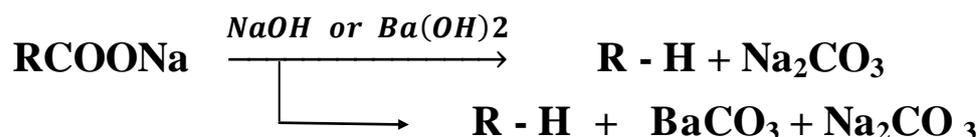
يتم اشباع الألكينات $\text{C}=\text{C}$ بجزيئة (مول واحد) H_2 في حين يتم اشباع الاستيلينات (الألكاينات) $-\text{C}\equiv\text{C}-$ بجزيئتي (مولين) H_2 لتتحول الى الالكان المقابل وهذا ما يدعى بالهدرجة Hydrogenation . (ويستعمل H_2 مع Pd , Pt أو Ni كعامل مختزل) :



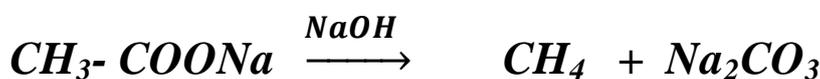
س: بين بالمعادلات كيفية تحويل غاز الاستيلين $HC \equiv CH$ الى الايثان CH_3CH_3 ؟

2. تسخين ملح الصوديوم للحامض الكربوكسيلي مع $NaOH$ او $Ba(OH)_2$.

باستخدام هذه الطريقة يتم الحصول على الكان له عدد ذرات كربون اقل بواحدة من عدد ذرات كربون ملح الحامض الكربوكسيلي (لتكون الكربونات CO_3^{-2}) ولهذا السبب لا يمكن استخدام فورمات الصوديوم $HCOONa$ بهذه الطريقة لاحتوائه على ذرة كربون واحدة .

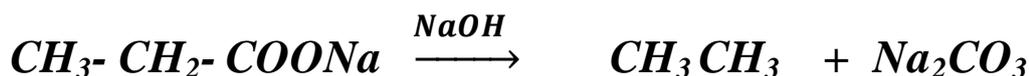


مثال على ذلك تحضير غاز الميثان CH_4 من تسخين خلات (ايثانوات) الصوديوم :-



Sod. Acetate

thane



Sod. Propanoate

Ethane

لذلك يستخدم في هذه الطريقة ملح حامض كربوكسيلي يحتوي على عدد ذرات كربون أكبر بواحدة من الالكان المطلوب تحضيره . اي انه :

• لتحضير الكان يحتوي على C_2 نستخدم ملح حامض كربوكسيلي يحتوي على C_3 واذا اردنا تحضير الكان يحتوي على C_3 نستخدم ملح حامض كربوكسيلي يحتوي على C_4 .. وهكذا.

Reduction of Alkyl Halides R-X

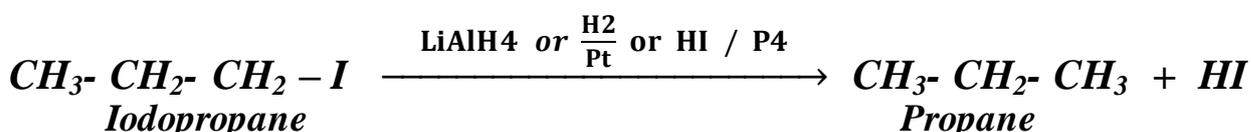
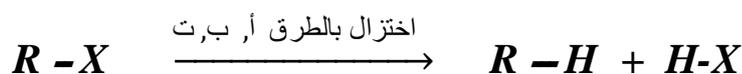
3. اختزال هاليدات الألكيل

يتم اختزال هاليدات الألكيل الى الالكان المقابل بعدة طرق وعوامل مختزلة منها :

أ- هيدريد الليثيوم الالمنيوم (مصدر H^-) $LiAlH_4$.

ب- الهدرجة باستخدام H_2/Pt or H_2/Zn .

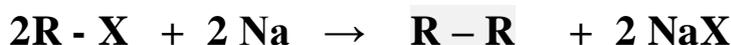
ت- حامض الهيدروبيوديك الفسفور HI / P_4



س: مبتدئاً بـ $2-Chlorobutane$ بين بالمعادلات والكواشف كيفية تحضير غاز $Butane$ ؟

4. تفاعل فورتز *Würtz Reaction*

يمكن تحضير الألكانات المتناظرة (والتي تحتوي على عدد زوجي من ذرات الكربون) بهذه الطريقة والتي تتلخص بتفاعل مولين من هاليد الألكيل $R-X$ مع فلز الصوديوم Na ، حيث يتم ازدواج مجاميع R .



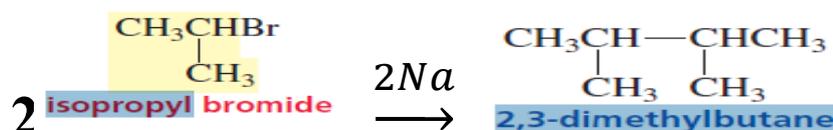
Alkyl Halide

Alkane



Chloroethane

Butane



س: بين كيفية تحضير n-Hexane مبتدئاً بالمركبين التاليين ؟

i) Propyl bromide , ii) Hexyl bromide

5. التحضير بكاشف كرينيارد *Grinard Reagent*

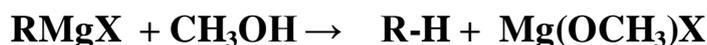
يستخدم كاشف كرينيارد $RMgX$ في تحضير الألكانات بعدة طرق ولكنه من الضروري تحضير هذا الكاشف في الايثر الجاف $Dry Ether$ وبشكل اني تجنباً لتحلله.

يحضر كاشف كرينيارد من تفاعل هاليد الألكيل $R-X$ مع فلز المغنيسيوم Mg بوجود الايثر الجاف:



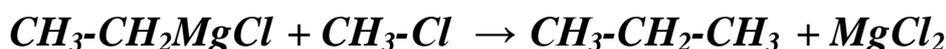
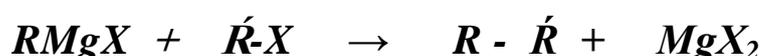
وتحضر الألكانات بطريقة كاشف كرينيارد بعدة مسارات أهمها:

أ- التحلل المائي، الكحولي أو الأمونياكي لكاشف كرينيارد فانه يتحول الى الالكان المقابل (مركز ارتباط ال- X يحل محله H):



ب- تفاعل كاشف كرينيارد $RMgX$ مع هاليد الكيل $\acute{R}-X$

يتم تحضير الالكان بعدد ذرات كربون مساوية لعدد ذرات الكربون في الكاشف والألكيل ($R + \acute{R}$)



س: مبتدئاً بـ iodomethane بين كيفية تحضير غاز Ethane وبثلاثة طرق مختلفة ؟

س: مبتدئاً بـ iodomethane بين كيفية تحضير غاز Ethane وبثلاثة طرق مختلفة دون استخدام كاشف كرينيارد ؟

س: مبتدئاً بـ iodomethane وما تحتاج من مواد بين كيفية تحضير (Ethane ، Butane ، Propane) ؟

ثانياً الهيدروكربونات الأليفاتية غير المشبعة

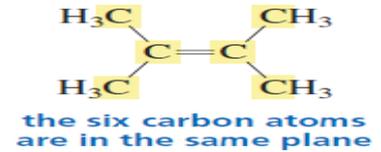
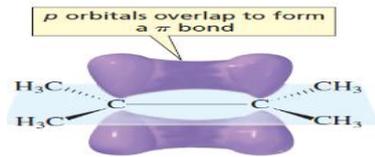
Unsaturated Aliphatic Hydrocarbons

الألكينات (الأوليفينات) Alkenes

ونهتم هنا بدراسة الهيدروكربونات الأليفاتية المفتوحة السلسلة غير المشبعة (كونها تحتوي على أصرة مزدوجة وتحتوي على ذرات كربون اقل مما هو عليه في الألكانات) وتعرف أيضاً باسم الأوليفينات Olefins وهي مشتقة من الألكانات بنزع ذرتي هيدروجين من جزيئة الألكان المقابل . وتتبع القانون العام C_nH_{2n} .

المجموعة الفعالة في الألكينات هي الأصرة المزدوجة $C = C$ التي تحتوي على أصرة σ واحدة وأصرة π واحدة وان ذرتي كربون الأصرة المزدوجة $C = C$ لها تهجين من نوع sp^2 تتكون بمزج أوربتال S مع أوربتالي P، وتقع جميع محاور أوربتالات sp^2 المهجنة في مستوى واحد وقيمة الزاوية بينها 120° وشكل الجزيئة العام مثلث مستوي Planer .

تتألف الأصرة π من جزئين متساويين احدهما فوق مستوى الذرات والاخر تحت هذا المستوى وان الأصرة π اضعف واقصر من الأصرة σ بسبب قلة التداخل بين أوربتالاتها .



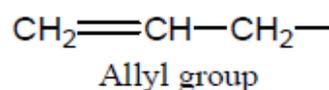
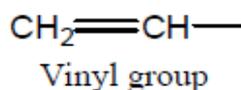
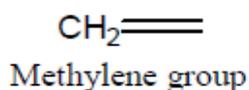
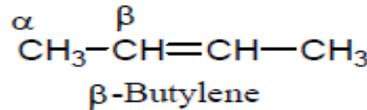
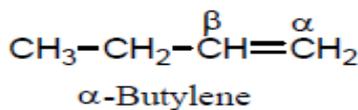
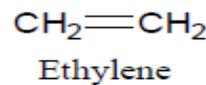
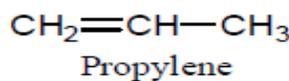
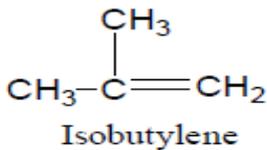
Nomenclature of Alkenes

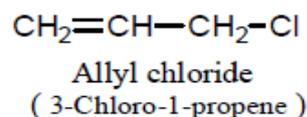
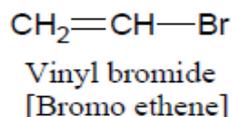
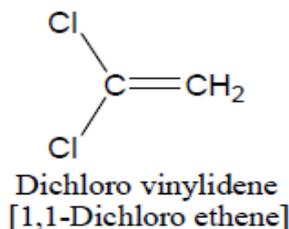
تسمية الألكينات

أولاً : التسمية الاعتيادية (الشائعة) Common Name

تسمى الألكينات البسيطة بأسماء شائعة باستبدال المقطع ene بالمقطع ylene

أمثلة

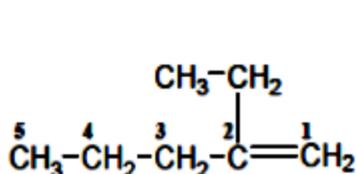
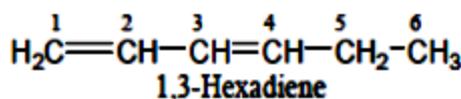
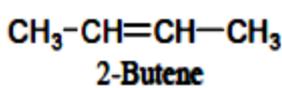
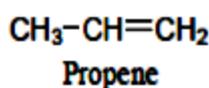




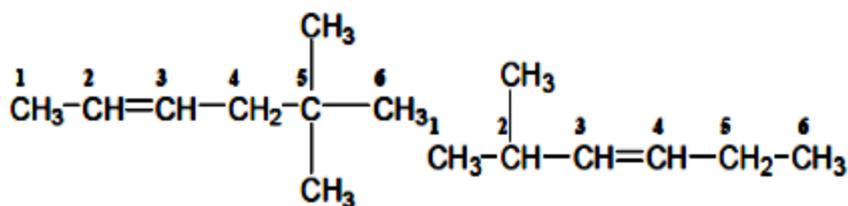
ثانياً : التسمية النظامية *IUPAC System*

1. يتم اختيار اطول سلسلة هيدروكربونية تحتوي على الأصرة المزدوجة وتعطي الاسم الاساسي للألكان المقابل مع استبدال *ane* المقطع بالمقطع *ene* وهي نهاية كلمة *alkene*.
2. ترقم السلسلة من أقرب كاربون طرفية للأصرة المزدوجة ويتم تحديد موقع الأصرة المزدوجة بحيث تأخذ ذرتي كاربون الأصرة المزدوجة أوطاً ويتم كتابة اسم المركب على أساس أوطاً رقم لذرتي كاربون الأصرة المزدوجة .
3. عند وجود مجموعة معوضة وأصرة مزدوجة فإن اولوية الترقيم تكون للأصرة المزدوجة اما في حالة تماثل موقعها على السلسلة فان الترقيم يبدأ من أقرب تفرع .
4. عند وجود أكثر من أصرة مزدوجة او مجموعة معوضة على السلسلة يتم استخدام المقاطع *di* , *tri* , *tetra* ... لتوضيح عددها.
5. في الألكينات الحلقية تأخذ الأصرة المزدوجة رقمي 1, 2 بحيث يعطي للمجموعة المعوضة أوطاً رقم .

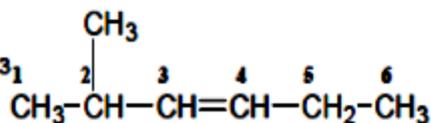
أمثلة



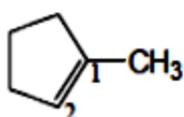
2-Ethyl-1-pentene



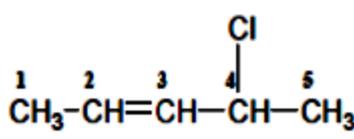
5,5-Dimethyl-2-hexene



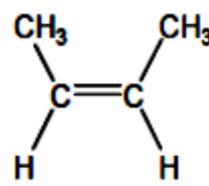
2-Methyl-3-hexene



1-Methyl cyclopentene



4-Chloro-2-pentene



cis-2-Butene

الايزوميرية (التشابه) في الألكينات *Isomerism of Alkenes*

تظهر في الألكينات ثلاثة أنواع من الايزوميرية على الاقل أهمها:

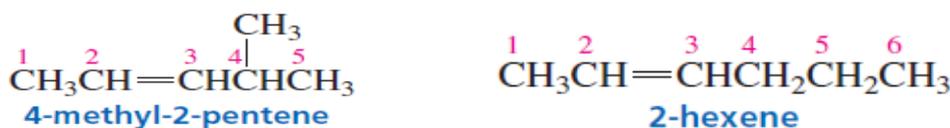
1. الايزوميرية الموضعية *Positional Isomerism*

وهي ايزوميرات تختلف عن بعضها في موقع الأصرة المزدوجة :



2. الايزوميرية الهيكلية (البنائية) *Isomerism Structural*

وهي ايزوميرات لها نفس الصيغة الجزيئية الا انه تختلف عن بعضها في موقع الأصرة المزدوجة وكذلك من حيث استمرار او تفرع السلسلة (مع ثبات عدد ذرات الكربون) .



3. الايزوميرية الهندسية *Geometrical Isomerism (trans, cis)*

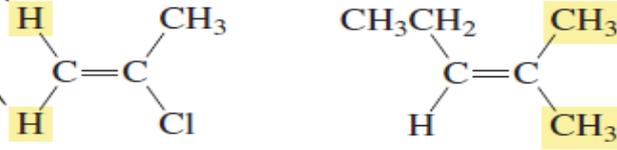
وهي نوع من الايزوميرات الفراغية *Stereo Isomers* حيث تختلف عن بعضها في ترتيب الذرات في الفراغ . وتظهر الألكينات نوعاً خاصاً من الايزوميرية يرجع الى صعوبة الدوران حول الأصرة المزدوجة $\text{C}=\text{C}$ (الا في حالة كسر الأصرة π) مما يؤدي الى ثبات الشكل الهندسي لجزيئة الالكين بعكس الأصرة $\text{C}-\text{C}$ المفردة في الألكانات ، ويطلق على هذه الايزوميرات بـ الايزوميرات الهندسية *Geometrical Isomers* .



ويطلق على ترتيب الذرات الذي يميز ايزومير هندسي عن اخر بـ التوزيع الفضائي *Configuration* ولذلك فان التوزيع الفضائي لكل من تركيب *2-Butene* يطلق عليه لفظة *cis* (وضعية التجاور) و *trans* (وضعية التقابل) .

• ان اعاقه الدوران حول الأصرة المزدوجة وحدها لا تكفي لظهور التشابه الهندسي في الجزيئة ، اذ يجب وجود مجموعتين مختلفتين على كل من ذرتي كربون الأصرة المزدوجة . فالألكينات التالية لا تظهر الايزوميرية الهندسية لان احدى ذرتي كربون الأصرة المزدوجة تحمل ذرتي هيدروجين او مجموعتي R متشابهتين :

cis and trans isomers are not possible for these compounds because two substituents on an sp^2 carbon are the same

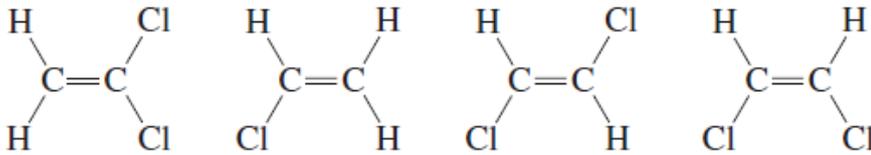


وبنفس الاتجاه هنالك مركبات اخرى (هيدروكربونات معوضة) تظهر الايزوميرية الهندسية مثل *1,2-dibromoethane* و *1,2-dichloroethane*



ومركبات اخرى لا تظهر الايزوميرية الهندسية مثل *1,1-dichloroethene* و *1,1-dibromoethene* و *Propylene* (لماذا) .

س: سمى المركبات التالية مع بيان امكانية اظهارها للايزوميرية الهندسية (*cis* و *trans*) ام لا مع ذكر السبب في كل الاحوال ؟



س: هل يمكن فصل (عزل) ايزوميرين هندسيين مثل *cis-2-Butene* عن *trans-2-Butene* ؟
ج: بما انه لا يمكن تحويل المركب الاول عن الثاني الا بعد كسر الاصرة المزدوجة لذلك يمكن عزل هذين الايزوميرين المختلفين (رغم انهما يعودان لنفس المركب الام *2-Butene*) .

الخواص الفيزيائية للألكينات *Physical Properties*

الخواص الفيزيائية للألكينات مشابهة لخواص الألكانات الفيزيائية .

1. درجة الغليان *Boiling point*

تزداد درجة الغليان بزيادة الوزن الجزيئي وتقل بزيادة التفرع و الايزومير *cis* له درجة غليان أعلى من الايزومير *trans* وذلك بسبب العزم القطبي μ الذي يزيد من قطبية الجزيئة .



2. الذوبانية *Solubility*

الألكينات مركبات ذات قطبية ضعيفة لا تنوب في الماء وتنوب في المذيبات غير القطبية او ضعيفة القطبية مثل CCl_4 ، البنزين والايثر .

3. كثافتها اقل من كثافة الماء .