

الباب الثانى
الهيدروكربونات المشبعة
[الألكانات]

الباب الثاني

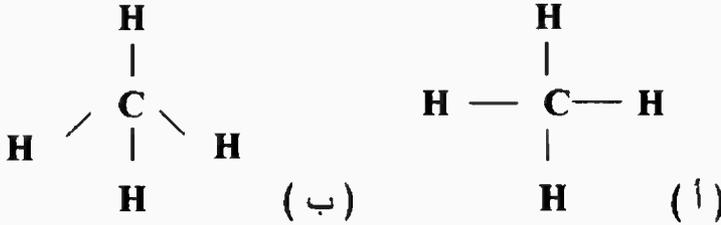
" الهيدروكربونات المشبعة "

(الألكانات ALKANES)

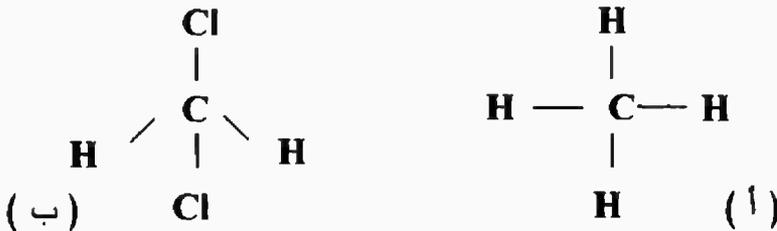
تعرف المركبات العضوية التي تتكون من كربون وهيدروجين فقط بالهيدروكربونات ، وهي مشبعة وغير مشبعة . والألكانات أو البارافينات هي هيدروكربونات مشبعة ، ويوجد العديد منها في الطبيعة مثل البترول .

الصيغة التركيبية :-

الميثان أبسط الألكانات ، صيغته الجزيئية CH_4 يمكن تمثيله بالصيغة البنائية المستوية (أ) أو بالصيغة المجسمة (ب)

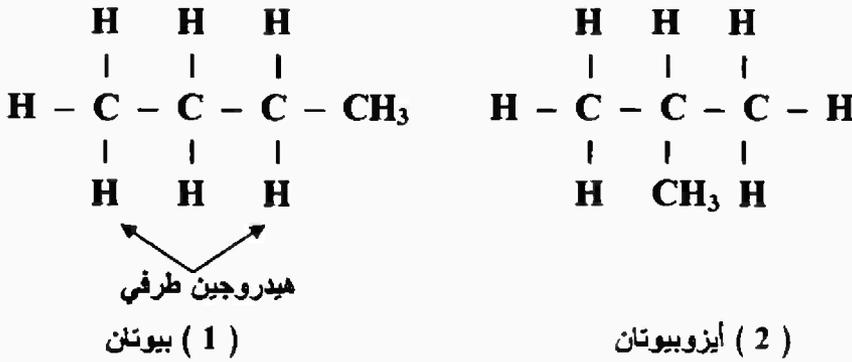


ويستدل من دراسة تفاعلات الميثان أن جميع ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرة الكربون متكافئة من حيث الموقع . فإحلال ذرة كلور محل ذرة هيدروجين في الميثان يعطي مركباً واحداً فقط صيغته CH_3Cl . كما أن إحلال ذرتي كلور محل ذرتي هيدروجين في الميثان يعطي مركباً فقط صيغته CH_2Cl_2 كما يلي :



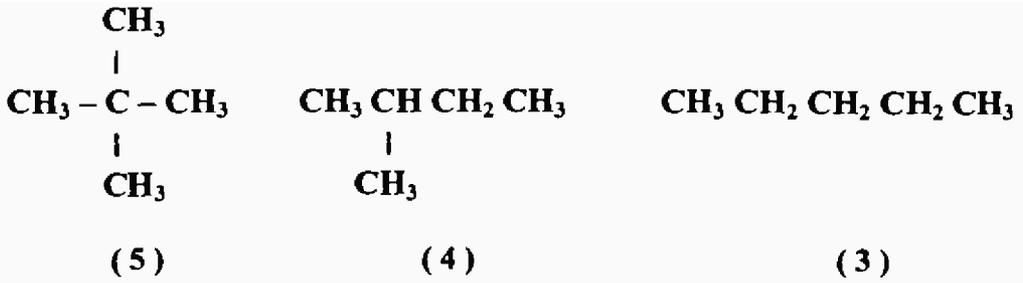
الأشياء الجزيئية (الأيزومرات) في الألكانات :-

عند استبدال ذرة هيدروجين مجموعة مثيل (CH_3) في جزيئة الميثان نحصل علي ألكان جديد : الإيثان (CH_3CH_3) . وفي حالة احتواء الألكان علي ثلاثة أو أكثر من ذرات الكربون فإن استبدال احدي ذرات الهيدروجين بمجموعة مثيل يؤدي إلي تكوين أكثر من تركيب مميز واحد . واستبدال الهيدروجين الطرفي للبروبان يعطي البيوتان (1) أما استبدال الهيدروجين الوسطي فيعطي الأيزوبيوتان (2) .



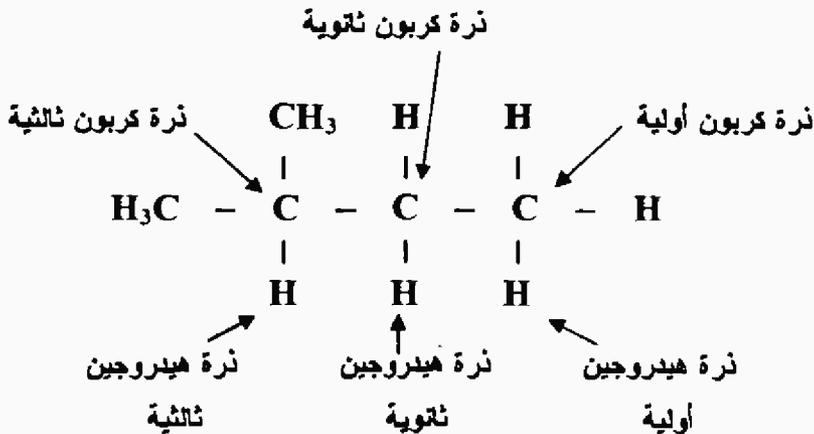
وعند مقارنة (1) و (2) نجد أن المركب (1) سلسلة كربون مستقيمة والمركب (2) سلسلة كربون متفرعة . ولهذين المركبين نفس الصيغة الجزيئية ولكنهما يختلفان في الصيغة البنائية . تعرف المركبات التي لها نفس الصيغة الجزيئية وصيغ بنائية مختلفة بالأشياء الجزيئية (isomers) .

ولو أخذنا البيوتان وأجرينا نفس الخطوات السابقة علي نجد أن في هذه الحالة ان استبدال ذرة هيدروجين في البيوتان (بنوعيه) سوف يؤدي الي حصول ثلاثة أشياء جزيئية . فإن استبدال ذرة هيدروجين طرفية في (1) يؤدي الي تكوين البنتان (3) . أما استبدال احدي ذرات هيدروجين ذرة الكربون الثانية (لا فرق إذا كانت الثانية من اليمين أو من اليسار) فإن الناتج هو الشبيه الجزيئي الأيزوبنتان (4) . أما استبدال ذرة الهيدروجين الوسطية في المركب (2) يعطي النيوبنتان (5) .



لجميع هذه المركبات الصيغة الجزيئية (C_5H_{12}) وهي مركبات حقيقية ويمكن عزلها من البترول وتختلف هذه الأشباه في درجات انصهارها وغلبيتها وكذلك في خواصها الفيزيائية الأخرى . وعند فحص هذه المركبات نجد أن ذرات الكربون فيها غير متكافئة من حيث الموقع وكذلك ذرات الهيدروجين المرتبطة بها .

وتعرف ذرة الكربون التي تحمل ثلاث ذرات هيدروجين وبنزرة كربون أولية (1°) (Primary) (أ) أما ذرة الكربون الثانوية (2°) (Secondary) ترتبط بذرتي كربون ترتسي هيدروجين . وهكذا فإن ذرة الكربون الثالثية (3°) (Tertiary) مرتبطة بثلاث ذرات كربون وبنزرة هيدروجين واحدة . أما بالنسبة لذرات الهيدروجين : فالتى تكون مرتبطة بنزرة كربون أولية ، تسمى بنزرة هيدروجين أولية (1°) والمرتبطة بنزرة كربون ثانوية تسمى بنزرة هيدروجين ثانوية (2°) وهكذا بالنسبة لذرة الهيدروجين الثالثية (3°) . وعليه فإن المركب أيزوبنتان (4) يحتوي على ثلاث ذرات كربون أولية وذرة كربون ثانوية وذرة كربون ثالثية . وفيما يلي مثال على أنواع ذرات الكربون والهيدروجين .

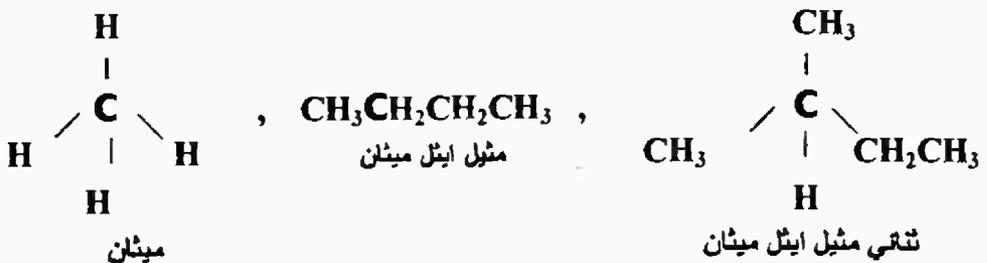


وبنفس الطريقة يمكن تصنيف ذرات الكربون والهيدروجين في بقية المركبات العضوية . أما المركب نيوبنتان (5) فإنه يحتوي علي أربعة ذرات كربون أولية مرتبطة بذرة كربون رباعية (Quaternary) (4°) . وبتعبيراً آخر ذرة كربون مرتبطة بأربع ذرات كربون أخرى . وسوف نجد عند دراستنا لصفات المركبات العضوية وفاعلية المجاميع الفعالة المرتبطة بها اختلافاً في سلوك هذه الأنواع المختلفة من ذرات الكربون والهيدروجين .

تسمية الألكانات : -

تسمية المركبات العضوية تكون علي الطريقة الرسمية (قواعد النظام العالمي) الموضوعية من قبل الاتحاد العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) وهي طريقة نظامية معتمدة علي أسس . بالإضافة الي هذه الطريقة توجد طريقتان أخريان في تسمية الألكانات . وفي جميع هذه الطرق تنتهي أسماء مركبات هذا النصف من المركبات العضوية بالمقطع أن (ane) . إن الطريقة العادية التي سبق أن ذكر تحت الأيزومرات تعتمد في التمييز بين الأشباه الجزيئية لألكان معين علي استعمال مقاطع أو حروف خاصة تسبق الاسم . فيسبق اسم الألكان غير المتفرع لفظة -n من (normal) أو - iso كما في الأيزوبيوتان أو neo كما في نيوبنتان . وتصبح هذه الطريقة صعبة التطبيق عندما يزداد عدد الأشباه الجزيئية مع ازدياد عدد ذرات الكربون في الألكان .

الطريقة الثانية في التسمية علي اعتبار الألكانات مشتقة من الميثان . ويسمي الألكان عندئذ بتسمية مجاميع الألكيل التي حلت محل ذرة هيدروجين أو أكثر في الميثان مشفوعة بلفظة ميثان كما يلي :



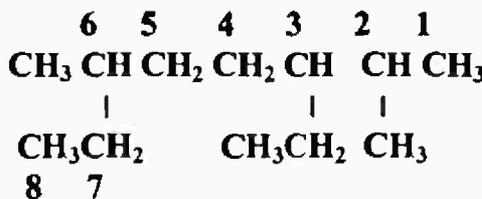
بعض أسماء مركبات الألكان غير المتفرعة :-

الصيغة التركيبية	الصيغة الجزيئية	الاسم
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	CH_4	ميثان
CH_3CH_3	C_2H_6	إيثان
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_3H_8	بروبان
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_4H_{10}	بيوتان
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	C_5H_{12}	بنتان
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	C_6H_{14}	هكسان
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	C_7H_{16}	هبتان
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	C_8H_{18}	أوكتان
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	C_9H_{20}	نونان
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	دكان
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	أوندكسان
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	دودكان

فذرة الكربون باللون الداكن تعتبر نواة المركب : ذرة كربون الميثان . وهذه الطريقة تفشل كلما ازداد عدد ذرات الكربون في مجاميع الألكيل . ولترجع السى الطريقة النظامية في تسمية الألكانات .

ويمكن اتباع القواعد التالية في التسمية :-

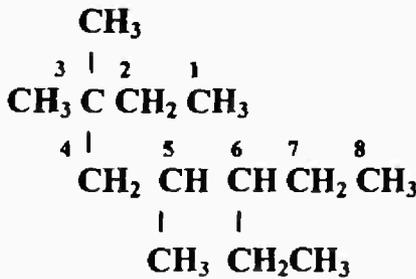
- 1- نختار أطول سلسلة مستمرة من ذرات الكربون ويعطي اسم الألكان المقابل .
- 2- ترقم هذه السلسلة من الطرف الذي يعطي المجاميع المعوضة أو الفروع أصغر الأرقام .



3- تعطي المجاميع المعوضة أسمائها وتعين مواقعها بأرقام ذرات الكربون التي تحملها علي السلسلة .

4- يستعمل المقطع ثنائي (داي - di) أو ثلاثي (تراي - tri) أو رباعي (تترا - tetra) - قبل اسم المجموعة المعوضة إذا تكرر وجودها مرتين أو ثلاث أو أربع مرات الخ .

مثال :



الحل :-

- 1- ان أطول سلسلة كربون مستمرة في المركب هي ثمانية ، ولذلك يجب أن تعطي الاسم أوكتان (Octane) .
- 2- لقد تم ترقيم السلسلة من الطرف الذي يعطي المجاميع المتفرعة أصغر الأرقام.
- 3- يعين الآن نوع المجاميع وعدد تكرارها . إن مجموعة الميثيل مكررة ثلاث مرات ومجموعة الأثيل مرة واحدة . لذا يصبح اسم المركب .

2 ، 3 ، 5 -	ثلاثي ميثيل -	6 -	اثيل -	أوكتان
ان هذه الأرقام تصف	عدد تكرار	عدد الكربون	اسم العائلة	
تصف لنا مواقع المجاميع	المجموعة	في أطول سلسلة		

وسوف نجد بعض الأمثلة في نهاية الفصل تتعلق بتسمية المركبات .

السلسلة المتناظرة :-

عند النظر الي صيغ عدد متتال من الألكانات نلاحظ أن صيغة الواحد منها تختلف عما يليه أو يسبقه بمجموعة (CH_2) كما هو واضح في سلسلة الألكانات التالية $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8, \text{C}_4\text{H}_{10}, \dots$ الخ

وتسمى المركبات التي تختلف الواحد عما يليه أو يسبقه بـ (CH_2) بالسلسلة المتناظرة وأي مركب من مركباته يدعي متشاكل . ويمكن تمثيل الألكانات بالقانون العام $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ حيث n عدد صحيح . وفيما يلي مثال يوضح هذا :

البنزين : حيث يحتوي علي خمسة ذرات كربون ، ولذلك فصيغته الجزيئية الخاص به



الخواص الفيزيائية :-

الألكانات من ($\text{C}_1 - \text{C}_4$) غازات في الظروف العادية ومن ($\text{C}_5 - \text{C}_{17}$) سوائل ومن C_{18} فما فوق مواد صلبة . ويظهر أن الزيادة في نسبة الكربون يرافقها تغير مناسب في الغليان والانصهار والكثافة واللزوجة كما يلي :

تتألف جزيئات الألكانات كما سبق ذكره من الكربون والهيدروجين ، لذلك فإنها لا تحتوي علي روابط قطبية وبالتالي فإن هذه الجزيئات لا تكون قطبية . إن القوة الوحيدة التي تربط جزيئات الألكانات هي قوي فاندرفال الضعيفة . والألكانات لا تنوب في الماء ولكنها تنوب في الأيثر . ويرجع سبب ذلك الي ان الألكانات مركبات لا قطبية ولذلك لا تنوب في المذيبات اللاقطبية مثل الأيثر والبنزين أو المذيبات الضعيفة القطبية مثل الكلوروفورم .

درجات غليان بعض الألكانات :-

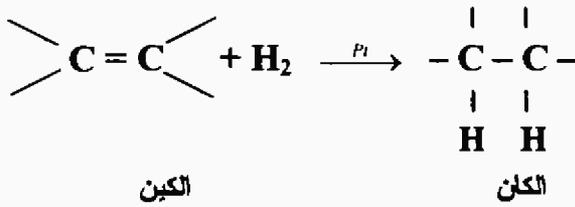
درجة الغليان	عدد ذرات الكربون	الألكان
161.7 -	1	ميثان
88.6 -	2	إيثان
42.0 -	3	بروبان
0.5 -	4	بيوتان
36.1 -	5	بنتنان
68. -	6	هكسان
98.4	7	هبتان
125.7	8	أوكتان
150.8	9	نونان
174. -	10	دركان
195. -	11	أوندكان
216. -	12	دودكان
235.4 -	13	تراي دكان

تحضير الألكانات :-

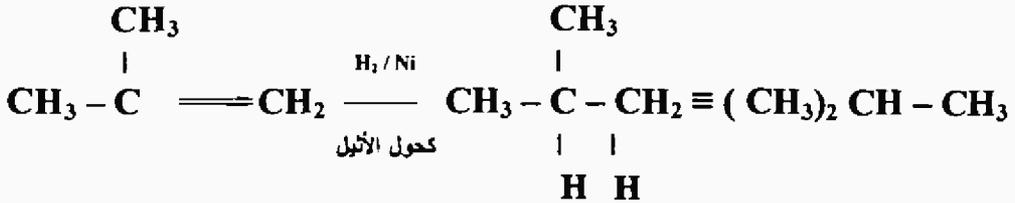
ان الوقود المستعمل للسيارات (يعرف بالبنزين) هو خليط من عدة ألكانات . ولتقارب درجات غليان هذه المركبات فإن الحصول علي مركب ألكان معين بصورة نقية من هذا الخليط يكون صعباً . لذلك وللحصول علي مركبات نقية يجب الاعتماد علي طرق التحضير التي قد تعطي المركب نقياً أو مصحوباً بنسب ضئيلة من مركبات أخرى يمكن عزلها بسهولة . وتوجد عدة طرق لتحضير الألكانات :

أ- هدرجة الألكينات :-

تتفاعل الألكينات مع الهيدروجين في وجود عامل مساعد مثل فلز النيكل أو البلاتين منتجة الألكانات .



وتجري هذه التفاعلات غالباً بإذابة الألكين أولاً في مذيب مثل الكحول ثم إضافة العامل المساعد وإمرار تيار من الهيدروجين في هذا الخليط في جهاز محكم وتحت ضغط .

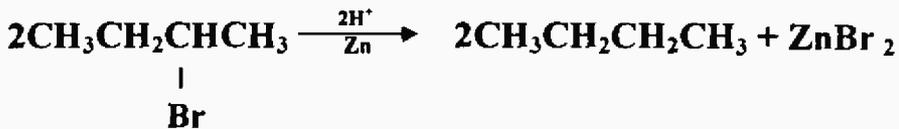
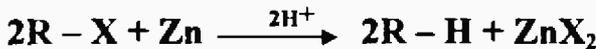


ب- اختزال هاليدات الألكيل :-

يمكن إجراء هذا التفاعل بعدة طرق :

1- الاختزال بواسطة الزنك وحامض معدني :

ان معظم هاليدات الألكيل تتفاعل مع الزنك في محلول حامضي منتجة الألكان المقابل حيث يحل الهيدروجين المتحرر من قبل الحامض في الزنك محل الهالوجين في هاليد الألكيل .



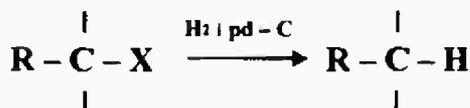
2- الاختزال بواسطة هيدرات الفلزات :-

تختزل هاليدات الألكيل الأولية والثانوية بسهولة الي الألكانات بواسطة هيدريد الليثيوم الألمونيوم (LiAlH₄) . أما بوروهيدريد الصوديوم (NaBH₄) فإنه يختزل

الهاليدات الثانوية والثالثية ولا يختزل الهاليدات الأولية . أما ثلاثي فيل القصدير (Snph₃) فإنه يختزل أنواع الهاليدات الثلاثة .

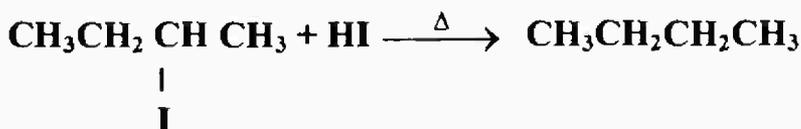
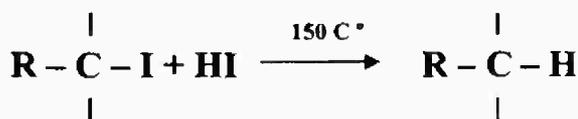
3- هدرجة هاليدات الألكيل :

تهدرج هاليدات الألكيل بوجود عامل مساعد . ومن أهمها ، فلز البالديوم علي الفحم أوريني - نيكل (Rany - Nickel) .



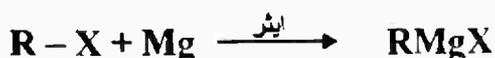
4- الاختزال بواسطة البود - حامض الهيدروكلوريك :

يمكن اختزال يوديات الألكيل وذلك بتسخينها مع حامض الهيدروكلوريك في درجة 150 ° م .



ج - استعمال كواشف جرينيارد (Grignard) :

تتفاعل هاليدات الألكيل في الأيثر الجاف مع فلز المغنسيوم مكونة كاشف جرينيارد (RMgX)

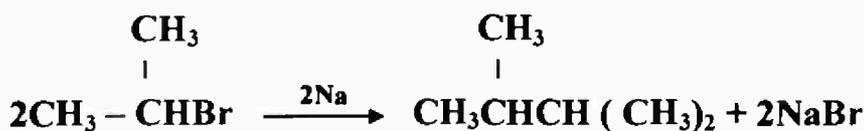
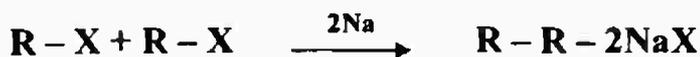


عند معاملة هذا الكاشف مع الماء أو محلول حامض مخفف فإنه يتحلل الي الألكان المقابل .



د- تفاعل فورتز (wurtz)

تتفاعل هاليدات الألكيل (وتفضل البروميديات أو اليوديدات) مع فلز الصوديوم في الأيثر منتجة ألكانات يصبح فيها عدد الكربون ضعف عددها في هاليد الألكيل المتفاعل .



أي أن الألكان الناتج سوف يحتوي دائماً علي عدد زوجي من الكربون وان الجزيئة تكون متناظرة .

ومن الممكن إجراء التفاعل بين هاليدي الكيل مختلفين وفي هذه الحالة يكون الناتج خليطاً معقداً من الألكانات إضافة الي مواد جانبية أخرى .



لذلك لا يفضل استعمال خليط من الهاليدات لهذا الغرض .

وقد أفتרכת لتفاعل فورتز الميكانيكيتين التاليين :-

1- أيونية :



2- الجزر الحر :

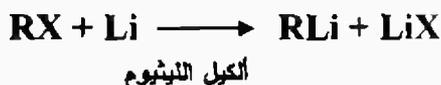


هـ - طريقة كوري - هاوس (Cory-House) :-

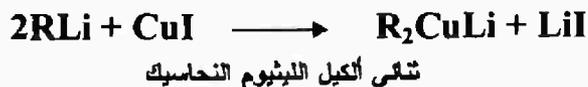
ان هذه الطريقة بمعادلتها العامة مشابهة لتفاعل فورترز الا أنها أعم اذ يمكن بهذه الطريقة تفاعل هاليدين الكيل مختلفين .



ويتم هذا الازدواج بتحويل أحد هاليدَي الألكيل الي ملح الليثيوم النحاسي (R_2CuLi) بخطوتين : أولاً مفاعلة هاليد الألكيل مع فلز الليثيوم في الأثير (قارن هذه التفاعل مع تفاعل جرينيارد)



ومن ثم يعامل الليثيوم الناتج مع يوديد النحاسوز (CuI) ليتحول الي



وعند معاملة هذا الكاشف مع هاليد الكيل آخر (R X) فإن ازدواج مجموعتي الألكيلي تأخذ طريقها في تكوين الألكان :



ومثال علي هذا التفاعل :



لهذه الطريقة تطبيقات عديدة أخرى في مجال تحضير المركبات العضوية ، وخاصة تلك التي تتطلب تكوين رابطة - كربون .

و- طريقة كولب (التحلل الكهربائي) :

ان التحلل الكهربائي لمحلول مركز لملاح الصوديوم أو البوتاسيوم لحامض كاربوكسيلي أو لخليط من حامضي كاربوكسيلي - ينتج ألكان .

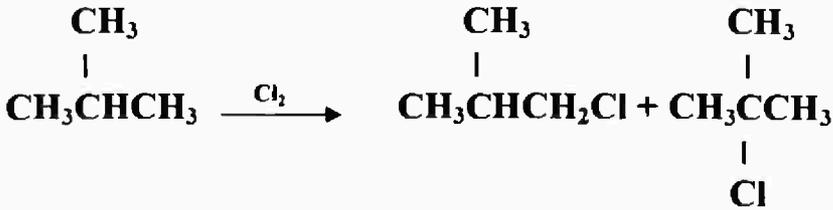


ز- ازدواج بورانات الألكيل (Alkyl boranes) :-

يمكن استعمال هذه الطريقة المفيدة لتحضير ألكانات ذات سلسلة كربون طويلة . وتعتمد هذه الطريقة علي إضافة ثنائي البوران الي الرابطة المزدوجة في الأليفينات . ثم معاملة ناتج الإضافة مع محلول نترات الفضة وهيدروكسيد الصوديوم في درجة حرارة الغرفة كما في المثال التالي :-

ويسمى التفاعل من هذا النوع - حيث تحل مجموعة أو ذرة محل مجموعة أو ذرة أخرى بتفاعل الاستبدال (Substitution reaction) . أما في الألكانات الأعلى فإن ناتج التفاعل مع وزن مكافئ واحد من الكلور (أو أي هالوجين آخر) يكون ناتج التفاعل مع وزن وكافئ واحد من الكلور (أو أي هالوجين آخر) يكون خليطاً من جميع الأشباه الجزئية (أيزومرات) أحادية الهالوجين المحتملة ، إلا أن نسب هذه الأيزومرات لا تكون متساوية ، وذلك بسبب اختلاف سرعة تفاعل الهيدروجين الأولي عن الثانوي والثالثي . وتتبع الفعالية الترتيب التالي :-

هيدروجين ثالثي (3°) < هيدروجين (2°) < هيدروجين (1°)
 فعند كلورة الأيزوبيوتان مثلاً في درجة 300 °م نحصل علي خليط من الأيزومرين أحادي الكلور هما :



وبما أن الأيزوبيوتان يحتوي علي ذرة هيدروجين ثالثية واحدة وتسعة ذرات هيدروجين أولية . فإذا حسبنا نسبة ناتجي الاستبدال علي أساس تكافؤ ذرات الهيدروجين في سرعة الاستبدال فإن الحسابات الاحصائية تظهر أن نسبة تكون (ب) الي (أ) هو (90) الي (10) ولكن النموذج الفعلي لهذا التفاعل هو 67 % من الأيزومر (ب) و 33 % من الأيزومر (أ) . وتظهر هذه النتيجة أن سرعة استبدال ذرة الهيدروجين الثالثية النسبية هي 4.5 مرة أسرع من استبدال ذرة الهيدروجين الأولية أي نسبة 4.5 : 1 ويمكننا أن نبين أن السرعة النسبية لذرات الهيدروجين الأولية : الثانوية : الثالثية هي 1 : 3.8 : 4.5 .

ب- ميكانيكية تفاعل الهلجنة (كلورة الميثان كنموذج) :-

يمكن الحصول علي عدة ملاحظات مهمة من تفاعل الميثان مع الكلور :-

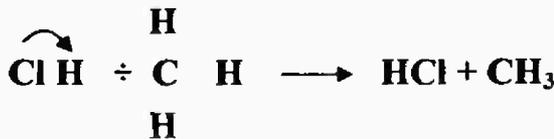
- 1- ان التفاعل يثار بواسطة الحرارة العالية أو الضوء . ان الميثان لا يتفاعل مع الكلور في درجات حرارة الغرفة (25 °) م في الظلام ولكنه يتفاعل بمجرد تعرض الخليط الي ضوء الأشعة فوق البنفسجية أو اذا سخن الخليط في الظلام الي درجات حرارة أعلى من (200 °) م .
- 2- يحدث التفاعل بكفاءة عالية بتأثير الضوء إذ أن عدداً قليلاً من فوتونات الضوء يؤدي الي تكوين عدد كبير نسبياً من المركبات الكلورة .

وتتفق الميكانيكية التالية مع هذه الملاحظات :-

- 1- تتضمن الخطوة الأولى تجزأ جزيئة الكلور بواسطة الضوء أو الحرارة الي نرتين متكافئتين (جذري كلور حر) (انشطار متجانس)
(الخطوة الأولى)



- 2- جذر الكلور الحر الناتج يكون فعالاً جداً حيث يقوم بمهاجمة جزيئة الميثان مستخلصاً ثرة هيدروجين ومولداً جذر مثيل حر .
(الخطوة الثانية)



- 3- ان جذر المثيل الحر يهاجم جزيئة كلور حيث يتكون كلوريد المثيل وجذر الكلور الحر الذي يستطيع إعادة الدورة .
(الخطوة الثالثة)



وتظهر من الخطوة الثالثة تكوين جذر الكلور مرة ثانية . وإن هذا الجذر يهاجم جزيئة ميثان أخرى (أي تكرار للخطوة الثانية) وهكذا نجد أن الخطوتين الثانية والثالثة تتكرر لحين إتمام تفاعل جميع جزيئات الميثان .

4- وفي الخطوات الأخيرة من التفاعل أو عند رفع مصدر الضوء أو نفاذ أحد المركبين المتفاعلين (الميثان أو الكلور) يتوقف التفاعل باتحاد الجذور الحرة المتخلفة كما يلي :

(الخطوة الرابعة)

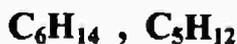


(إيقاف التفاعل)



الأسئلة

1- ارسم جميع الصيغ التركيبية للأشياء الجزئية لكل من الصيغ الجزئية التالية :



2- ارسم وضعيات أو مساقط نيومان الناتجة عن الدوران (المنفرجة والمتطابقة)

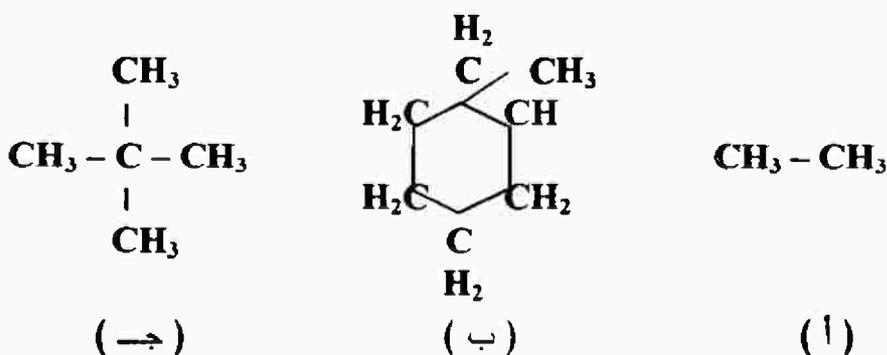
الأصرة الكربون 2 - الكربون 3 في أ - البنتان ، ب-3.2 - ثنائي مثيل بيوتان .

3- أذكر اسم كل من مجاميع الألكيل التالية :



4- أشر كل من ذرات الكربون في الجزئيات التالية بـ (1°) إذا كانت أولية وبـ

(2°) إذا كانت ثانوية وبـ (3°) إذا كانت ثالثة الخ .



5- ارسم الصيغ التركيبية لكل من المركبات التالية :

أ - 2.2 ، 4.4 - رباعي مثيل بنتان .

ب - 5.3 - ثنائي إيثيل هبتان .

ج - 6.4 - ثنائي بروبييل نونان .

6- ارسم العلاقة البيانية بين درجة غليان المركبات في الجدول وعدد ذرات الكربون في الجزيئة .

7- حضر المركبات التالية من $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

أ - البروبان ب- الهكسان

8- أذكر الأسماء النظامية للمركبات التالية :

