المحاضرة الثانية

د. صباح الخشم

الفصل الهيدروجينات المشبعة - الألكانات أو البارافينات
Saturated Hydrocabons - Alkanes or Paraffins

٣-١-: الفصل الهيدروجينات Hydrocarbons :

تتكون الفصل الهيدروجينات بكاتير تميزا من الكبريت والهيدروجين وهي تتألف من عدد كبير من المركبات تتوزع في مجموعات عدة تنتشر بشكل كبير في الطبيعة، فالغاز الطبيعي يحتوي على نسبة عالية من غاز الميثان (غاز المستنقعات)، كما يحتوي البترول على عدد غير قليل من الفصل الهيدروجينات ذات السلاسل المفتوحة. كما يعتبر قطران الفحم الحجري الذي ينتج من التقطير الإتلافي للفحم الحجري من أكثر المصادر

الفصل الثالث: مركبات الفحوم الهيدروجينية العطرية

مقدمة البترول:

يمكن تصنيف الفحوم الهيدروجينية حسب طبيعة الروابط الكيميائية بين ذرات الكربون، وحسب طبيعة التكوين البنائي لها إلى مجموعتين رئيستين:

أ-: الفحوم الهيدروجينية المشبعة وهي تشمل:

أ-: الفحوم الهيدروجينية المشبعة الأليفاتية ذات السلاسل المفتوحة والتي تسمى بالألكانات أو البارافينات Alkanes or Paraffins.

ب-: الفحوم الهيدروجينية الحلقية - البارافينات الحلقية أو السايكلو ألكانات Cycloalkanes.

ج-١: الفحوم الهيدروجينية غير المشبعة: وهي تشمل:

أ-: الفحوم الهيدروجينية غير المشبعة الحاوية على رابطة كربون-كربون ثنائية والتي تعرف بالأكينات أو الأوليفينات Alkenes or Oleffines.

ب-: الفحوم الهيدروجينية غير المشبعة الحاوية على رابطة كربون-كربون ثلاثية والتي تعرف بالأكينات أو الأستيلينات Alkyenes.

ج: الفحوم الهيدروجينية غير المشبعة الحلقية والتي تعرف بالفحوم الهيدروجينية العطرية Aromatic Hydrocarbons.

٣-٢: الفحوم الهيدروجينية المشبعة الألكانات والسيكوألكانات:

الألكانات عبارة عن مجموع هيدروكربونات مشبعة ذات

سلاسل مفتوحة (أليفاتية) تتكون فقط من الكربون

والهيدروجين ، وتتميز بامتلاكها روابط كربون كربون

أحادية صيغتها C_nH_{2n+2} ، حيث n/ عدد صحيح

من ذرات الكربون . تعرف الألكانات بتسميتها

الأولى البارافينات وهي تسمية مشتقة من الكلمتين

اللاتينيتين Parum affinis أي القليلة الألفة.

فهي لا تقبل أية إضافات أخرى ولهذا السبب سميت

بالمجموعة الهيدروكربونية المشبعة . أبسط أفراد هذه

الطائفة هو الميثان CH_4 ، ويلاحظ لدى ترتيب

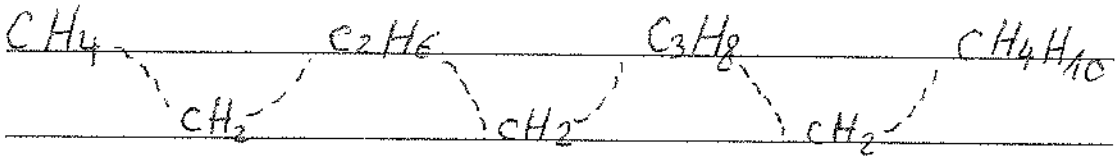
أفراد هذه المجموعة ترتيباً تصاعدياً حسب ازدياد عدد

ذرات الكربون أو كل فرد من أفرادها يحتوي على مجموعة

ميثيلية CH_2 واحدة أكثر من الفرد السابق له وبالتالي

تسمى هذه المجموعة بالسلسلة المتتابعة أو السلسلة

المفتوحة.



أما الألكانات الحلقية أو السايكلو ألكانات فهي عبارة عن

مخزم هيدروكربونية مشبعة تكون سلاسلها الكربونية مغلقة

على شكل حواتم. صيغتها العامة C_nH_{2n}. ويعد البترول المصدر

الأساسي للحصول على الألكانات الحلقية بأنواعها الغازية

والسائلة والصلبة وتتصاعد الأولى (الغازية) من

الأرض مكونة الغاز الطبيعي أو الغاز البترولي. وهناك

الكثير من المركبات والمشتقات التي يمكن استحضارها

أو استخلاصها من الفحم الطيني وبيئة الطبيعة الحقيقية

والتي لها استخدامات جليلة ذائعة في مجال الطب.

فالبترولاتم الخام استعمل قديماً في التدفئة، وسائل

البترولاتم أو الزيت المعدني هو ناتج بترولي يجمع من

القطنة التي تقطر في مجال يتراوح من 350° إلى 390°،

يستعمل هذا الزيت للحصول على مواد التجميل، ودهانات

الشعر وله استعمالات داخلية كمادة ملينة خفيفة

وكتحميمات لغسل الأمعاء.

٣-٣. تسمية الألكانات والسيكوألكانات.

Nomenclature of alkanes and cycloalkanes

تمثل أفراد مجموعة الألكانات بأسماء تنتهي باطقع (آن-):

(ane) ، مثل الميثان ، الإيثان ، البروبان والبوتان . فأسماء

الأفراد الأربعة الأولى من هذه المجموعة تسمى بأسماء

خاصة بها ، بينما تسمى بقية الأفراد الأخرى بأسماء

لاتينية تشير إلى عدد ذرات الكربون الموجودة في الفئة

الطبيعية لهيدي الجسم . فمثلاً يسمى الألكان الذي يحتوي

على خمس ذرات كربون بالبنتان (من العدد اللاتيني

Penta أي خمسة) ، وكذلك الألكان الذي يحتوي على

ست ذرات من الكربون بالهكسان (من العدد اللاتيني

hexa أي ستة) وهكذا ...

قديماً وقبل نهاية القرن التاسع عشر كانت المركبات

العضوية التي اكتشفت تطلق أسماءً تعكس أحياناً

المصدر الأساسي للمركب، ولا يزال كثير من الأسماء

القديمة اللانظامية رهن الاستعمال من قبل

الكيميائيين العضويين والشركات التي تصنع المواد

الكيميائية. وبدأت اختلفت تسميات المركبات

الكيميائية وتم وضع عقد مؤتمر الجمعيات الكيميائية

اجتماعاً في جنيف بسويسرا عام 1892 واتفقوا على

إيجاد قواعد عامة أكثر ملائمة لتسمية المركبات

العضوية وأطلق على هذه القواعد اسم طريقة جنيف.

تسمى الفحم الهيدروجينية الأبسط من طريقة

جنيف وفيها مايلي: ميثان، إيثان، بروبان،

بوتان - بنتان - هكسان - هبتان - إلخ وذلك

وفقاً للأعداد اللاتينية ، ويستمدّ اسم جميع

مشتقات الفوم الهيدروجينية الأخلاقاً من هذه

الجذور نفسها. وعند وضع تسمية تُعرّف اسم هيدروجيني

ذي سلسلة متفرعة ينظر إليه على أنه ناتج استبدال

ذرة هيدروجين. وتُعدّ أطول سلسلة لذرات الكربون

في الجزيء هي السلسلة الكربونية الأساسية لهذا

المركب ، فمثلاً يعتبر الإيزوبنتان مشتقاً من البوتان

(أطول سلسلة كربونية) ، أي أنه ينتج من استبدال

ذرة الميثيل محل ذرة هيدروجين في البوتان. ولتسمية

هذا الأخير نرقم ذرات الكربون في أطول سلسلة

يبدأ من طرف السلسلة الأقرب إلى التفرع

$CH_3-\overset{\overset{1}{CH_3}}{\underset{}{\overset{2}{CH}}}-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH_3}$ إيزو بنتان (٢-ميثل بوتان)

واعتماداً على ذلك يُسمى الإيزو بنتان هب تسمية

هيكف ٢-ميثل بوتان وكذلك الحال بالنسبة

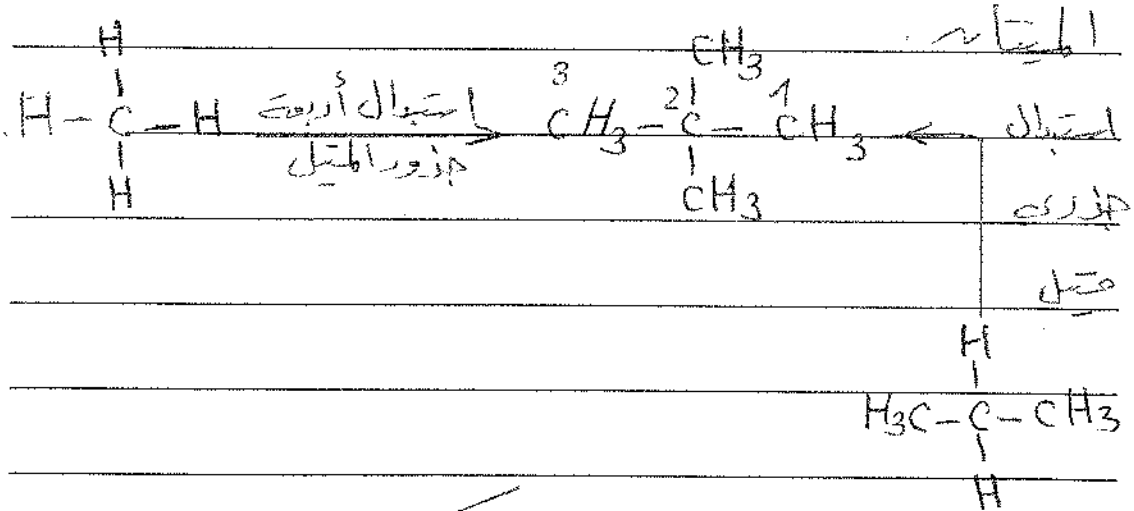
لمركب رابع ميثل-١-بيتان أو نيو بنتان الذي

ينتج من استبدال هذري الميثيل محل كل من ذري

الهيدروجين في هذري البروبان أو باستبدال أربعة

هذور ميثيل محل ذرات الهيدروجين الأربعة في مركب

البيتان.



عُدلت قواعد هيكف لتسمية المركبات العضوية عدة مرات.

وتُعرف هذه القواعد والتعديلات التي طرأت عليها

في الوقت الحاضر بنظام IUPAC في التسمية، أو

باختصار التسمية النظامية بحسب طريقة الاتحاد الدولي

للكيمياء البحتة والتطبيقية:

International Union of Pure and Applied Chemistry

استطاع ممثلو الجمعيات الكيميائية خلال اجتماعهم عام ١٩٦٥

التوصل إلى إيجاد تسمية تتطابق تطابقًا شاملًا مع

طريقة جنيف، ولكنها تتضمن بعض التعديلات.

تتبع التسمية النظامية للأحماض بعض قواعد

تسمية الأملاح ذات السلسلة IUPAC

الخطية التي لا تحتوي على مجموعة جانبية تتصل بالسلسلة

الأساسية كما هو موضح بالجدول التالي:

الاسم الإنجليزي	عدد ذرات الكربون	البنية الكيميائية
Methane	1	CH_4
Ethane	2	CH_3CH_3
Propane	3	$CH_3CH_2CH_3$
Butane	4	$CH_3(CH_2)_2CH_3$
Pentane	5	$CH_3(CH_2)_3CH_3$
Hexane	6	$CH_3(CH_2)_4CH_3$
Heptane	7	$CH_3(CH_2)_5CH_3$
Octane	8	$CH_3(CH_2)_6CH_3$
Nonane	9	$CH_3(CH_2)_7CH_3$
Decane	10	$CH_3(CH_2)_8CH_3$
undecane	11	$CH_3(CH_2)_9CH_3$
Dodecane	12	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$
Tridecane	13	$CH_3(CH_2)_{11}CH_3$
Tetradecane	14	$CH_3(CH_2)_{12}CH_3$
Pentadecane	15	$CH_3(CH_2)_{13}CH_3$
Hexadecane	16	$CH_3(CH_2)_{14}CH_3$
Heptadecane	17	$CH_3(CH_2)_{15}CH_3$
Octadecane	18	$CH_3(CH_2)_{16}CH_3$
Nonadecane	19	$CH_3(CH_2)_{17}CH_3$

اسم الألكان	عدد ذرات الكربون	البنية الكيميائية
Eicosane	20	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$
Heneicosane	21	$CH_3(CH_2)_{19}CH_3$
Docosane	22	$CH_3(CH_2)_{20}CH_3$
Tricosane	23	$CH_3(CH_2)_{21}CH_3$
Triacontane	30	$CH_3(CH_2)_{28}CH_3$
Hentriacontane	31	$CH_3(CH_2)_{29}CH_3$
Tetracontane	40	$CH_3(CH_2)_{38}CH_3$
Pentacontane	50	$CH_3(CH_2)_{48}CH_3$
Hexacontane	60	$CH_3(CH_2)_{58}CH_3$
Heptacontane	70	$CH_3(CH_2)_{68}CH_3$
Octacontane	80	$CH_3(CH_2)_{78}CH_3$
Nonacontane	90	$CH_3(CH_2)_{88}CH_3$
Hectane	100	$CH_3(CH_2)_{98}CH_3$

ولدى نزع ذرة هيدروجين من أي مركب ضم الهيدروجيني

مجيع تلتج لدينا جذور تدعى بالجذور الألكيلية ، تشتق أسماء

الجذور الألكيلية من أسماء الألكانات الموافقة باستبدال

النهاية (آن: ane) بالنهاية (يل: yl) في الألكان.

CH_4 : الميثان لدى حذف H منه يصبح $-CH_3$ جذر الميثيل.

CH_3CH_3 : الإيثان يصبح $-CH_2CH_3$ يسمى الإيثيل بعد حذف ذرة H منه.

$CH_3CH_2CH_3$: البروبان ، يسمى إيزو بروبيل $CH_3\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_3$

لدى حذف ذرة H من ذرة الكربون الثانية (الوسطى)

$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_3$ ، $CH_3\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3$ ، $CH_3\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2-$

جذر الإيزوبوتيل جذر ثانوي البوتيل جذر ثالثي البوتيل.

فبعد معرفة أسماء الألكانات ذات السلاسل الخطية وأسماء الجذور الألكيلية الطرفية، يمكن عندها تسمية أي مُركب هيدروكربوني صحيح وفقًا لقواعد التسمية النظامية IUPAC

ولتحقيق ذلك نقوم بالخطوات التالية:

أ- نعين أطول سلسلة خطية مؤلفة من ذرات الكربون

(السلسلة الأم) في الألكان المراد تسميته، وهذه

السلسلة هي التي تحدد اسم الألكان الأساسي كما في

المثال التالي: $CH_3CH_2CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_3$ ← السلسلة الأم

بما أن السلاسل الطويلة مؤلفة من ست ذرات كربون

لذا يكون هذا المركب مشتق من الهكسان. قد تظهر

السلسلة الأم بوضع أثناء كتابة الصيغة فمثلاً يحدد

المركب التالي بأن الهبتان لأنه أطول سلسلة فيه تحتوي

على سبع ذرات كربون $CH_3CH_2CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_2CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_3$

ب- نبدأ بترقيم السلسلة التي اخترناها مبتدئين

بالطرف الأقرب إلى التفرع

$\overset{7}{C}H_3\overset{6}{C}H_2\overset{5}{C}H_2\overset{4}{C}H_2\overset{3}{C}H\overset{2}{C}H_3$ (6) $CH_3CH_2CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_3$

$\underset{\displaystyle 2CH_2}{\underset{|}{}}$ $\quad$ 6 5 4 3 2 1

$\underset{\displaystyle 1CH_3}{\underset{|}{}}$

ج: نستخدم الأرقام التي حددناها عن طول السلسلة

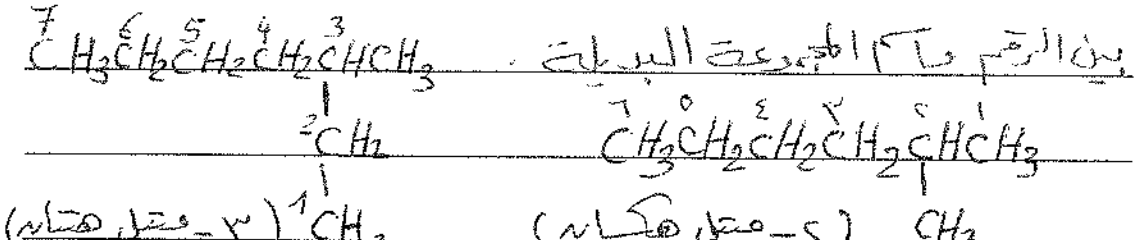
لتعيين مواضع الذرات الألكيلية أو المجموعات البديلة، وعند

تسمية المركب نضع الرقم الأساسي للكربون في النهاية

يسبقه رقم الذرة الألكيلي أو المجموعة البديلة مسبوقاً بالرقم

الذي يحدد موقعها في السلسلة على أن نضع شرطة (فاصلة)

بين الرقم ورقم المجموعة البديلة.



(٣-ميثيل هكسان) (٤-ميثيل هبتان)

ج: في حال تواجد أكثر من مجموعة بديلة واحدة أو جذر

ألكيلي واحد على السلسلة الأم، عندها نعطي لكل جذر أو

مجموعة رقماً يحدد موقعها على السلسلة الأساسية الأطول،

وعند التسمية ترتب بالبات أسماء هذه الجذور أو

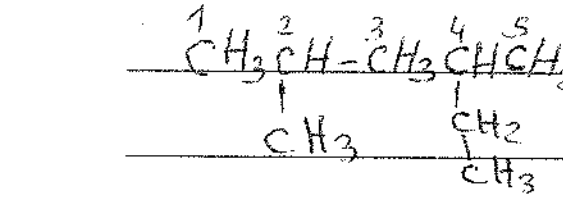
المجموعات البديلة يجب أن يتم ورودها حسب ترتيب الحروف

الهجائية الانجليزية (البوتيل قبل الإيثيل ، والإيثيل قبل

الميثيل) . هذا لا يدخل في الترتيب السابعة التي تشير إلى

العدد (ثنائي ، ثلاثي) ولا التي تشير إلى طبيعة التفرع

(أيزو ، ثانوي ، ثالثي) فمثلاً نورد أ) جذر الإيثيل قبل

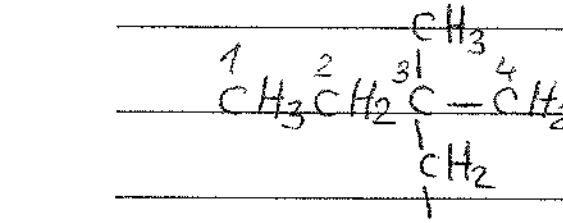


الميثيل : (٤-إيثيل-٢-ميثيل هكسان)

ب-: إذا تواجد جذران ألكيليان غير متشابهين على ذرة

ذرة الكربون في السلسلة الأم فإنهما يحملان رقم الذرة

نفسه ويكرر الرقم مع اسم جذر الكيلي فالاسم الكامل

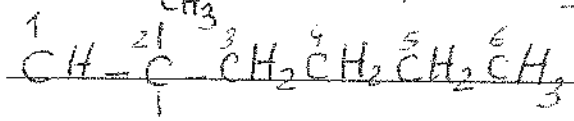


للمركب التالي :

٣-إيثيل-٣-ميثيل هكسان

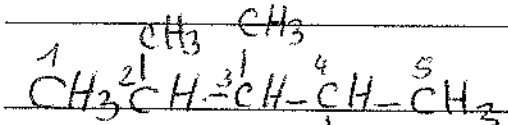
وفي حال تشابه الجذرين الألكيلين عن نفس ذرة الكربون،

فإننا يحدد رقم الذرة التي يتصلان بها



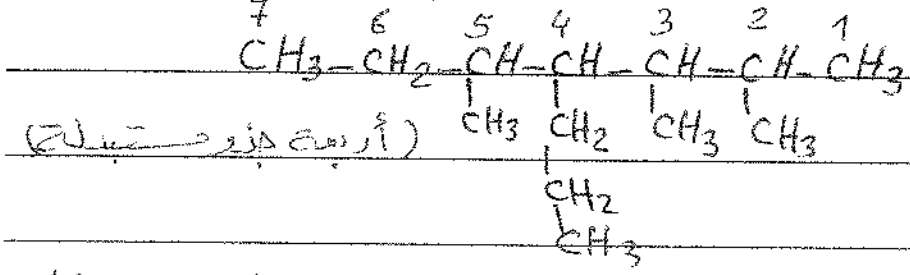
٣، ٣- ثنائي ميتل هكسان.

د- إذا ورد الجذر الألكيلي نفسه أكثر من مرة واحدة في مواقع مختلفة في السلسلة الأم فيجب أن يسبق هذا الجذر الألكيلي كلمة ثنائي أو ثلاثي أو رباعي للدلالة على عدد الجذور الألكيلية:



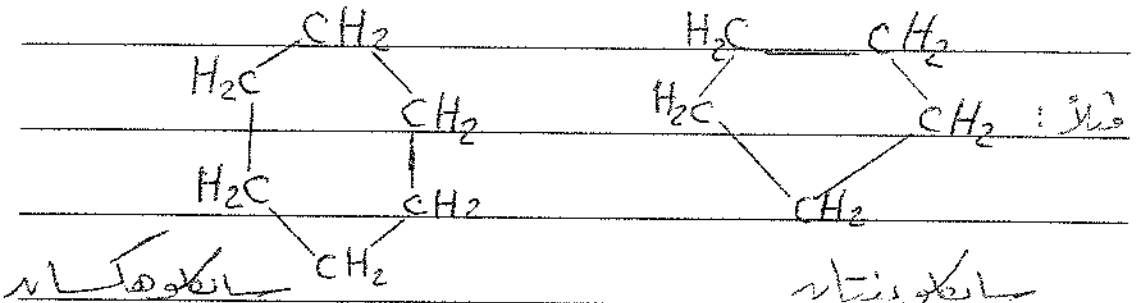
(٢، ٣، ٤- ثلاثي ميتل بنتان)

ذ- عندما تتواجد سلسلتان بنفس الطول في الألكان المراد تسميته نختار السلسلة التي تحمل أكبر عدد من الجذور الألكيلية البديلة (الأكثر استبدالاً).

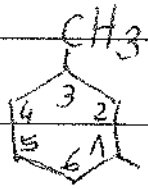


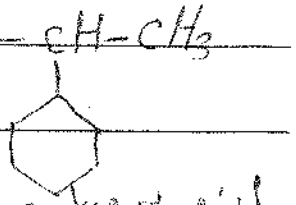
(أربعة جذور مستبدلة)

ب- تسمى الفئة الهيدروكربونية الحلقية بالألكانات الحلقية أو بالسيكلو ألكانات. في حال كونها السيكلو ألكان مكوناً من حلقة واحدة تجرى التسمية بإضافة السابقة سيكلو إلى اسم الألكان الذي يساويه في عدد ذرات الكربون



يتم تسمية الألكانات الحلقية المستبدلة كمشتقات ألكيل للسيكلو ألكانات نفسها وإذا وجد أكثر من مجموعة بديلة أو جذر ألكيلي في الحلقة فإننا نرقم الحلقة مبتدئين بأحد الجذور الألكيلية بشكل يعطي الجذر الذي يليه أقل رقم ممكن.





إيزو بروبيل سايكلو هكسان

أو إيزو بروبيل حلقي هكسان ١-إيثيل-٣-عيثيل سايكلو هكسان

أما إذا كان السايكلو ألكان مكوناً من حلقتين فتستخدم في

تسمية السابقة ثنائي سايكلو أو ثنائي حلقي قبل اسم

الألكان الذي يحتوي على نفس عدد ذرات الكربون أساساً

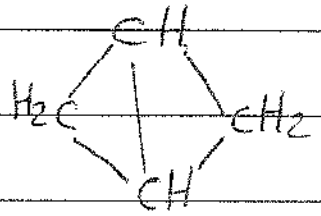
للاسم، بحيث تفصل السابقة واسم الألكان بأقواس

تضع فيها ثلاث أرقام، بين الرقمان الأول والثاني عدد

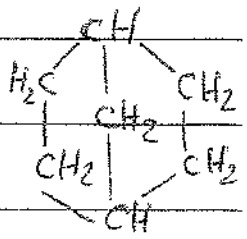
الذرات المكونة للحلقتين دون الأخذ بعين الاعتبار

الذرات المشتركة بينهما، أما الرقم الثالث فيبين عدد

ذرات الكربون التي تفصل الحلقتين كما في الأمثلة التالية:



ثنائي سايكلو (١,٣,٢) هكسان



ثنائي سايكلو (١,١,٠) بوتان

٣-٤: الخواص الفيزيائية للألكانات والسايكلوألكانات:

Physical Properties of Alkanes and Cyclo-alkanes:

أ- تكون الأفراد الأربعة الأولى في سلسلة الفحوم الهيدروجينية المشبعة العادية في الشروط النظامية عبارة عن مركبات غازية. أما الفحوم الهيدروجينية المشبعة من C_5 إلى C_{17} (البنتان إلى هبتاديكان) فهي عبارة عن سوائل، أما تلك التي تحتوي على 18 ذرة كربون وأكثر فهي مواد صلبة.

ب- جميع الألكانات غير ذوابة في الماء وذلك بسبب طبيعتها المتخفضة وعدم قدرتها على تكوين روابط هيدروجينية،

هو يعد الميثانول أكثرها ذوباناً، إذ يذوب بنسبة 0,625 مول/ل

وتنخفض قابلية الذوبان في الماء بازدياد طول السلسلة

للمركب. لكن الألكانات تذوب في المذيبات

العضوية ذات القطبية المنخفضة ومنها البنزين ورباعي

كلوريد الكربون والكلوروفورم والفحم الهيدروجينية الأخرى.

ج- تتميز جميع الألكانات ذات السلاسل الخطية والحلقية

منها بانخفاض كثافتها من بين جميع أصناف المركبات العضوية

الأخرى، فكثافتها أقل بكثير من الماء.

د- تزداد درجة غليان بازدياد عدد ذرات الكربون وهذا

يعني تزداد درجة غليان الألكانات بازدياد وزنها الجزيئي

وتنخفض درجة غليان الألكانات بزيادة التفرع. بينما

الأنكانات الخلقية (السايكلو ألكانات) بشكل عام ليس

درجات غليانها أعلى من درجات غليان الألكانات

النظامية غير المتفرعة والتي تماثلها في عدد ذرات الكربون،

حيث لا تبدي الألكانات النظامية ذات السلاسل الخطية

تزايداً في درجات الانصهار بازدياد الوزن الجزيئي لها،

ولكن بشكل عام، جميع الألكانات الحاوية على عدد أكبر من

ذرات الكربون صلبة في درجة الحرارة العادية، ولا

يوجد علاقة واضحة بين طول السلسلة الكربونية

(الوزن الجزيئي) ودرجة الانصهار للألكانات المختلفة.

ولكن يمكن القول إن درجة الانصهار تعتمد على قابلية الجزيء

للتبلور، فكلما كانت هذه القابلية أكبر

ارتفعت درجة انصهار الفحم الهيدروجيني.

٣-٥: طرائق اصطناع الألكانات Methods for Production alkanes

يمكن الحصول على الألكانات ابتداءً من الميثان وهي الطريقة المتبعة في التقطير المجزأ للمشتقات البترولية المحتفظة درجة الغليان.

أما الألكانات الأعلى فيمكن اصطناعها من مركبات عضوية أخرى بطرائق عديدة نذكر أهمها:

أ- هدرجة الفحم الهيدروجيني غير المشبعة (الألكنات والألكينات):

تتم هدرجة الألكينات والألكينات عن طريق ضم الهيدروجين إليها باستخدام وسيط (عفاز) مثل معدن البلاتين أو البالاديوم أو النيكل وينتج الألكان الموافق:

1- $R-CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt} R-CH_2-CH_3$

ألكين — ألكان

2- $R-C\equiv CH + H_2 \xrightarrow{Ni} R-CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni}$

ألكين $R-CH_2-CH_3$ ألكان

ب- إرجاع هاليدات الألكيل:

ب-1: الطريقة الوسيطية لهاليدات الألكيل:

تعطي هاليدات الألكيل لدى تفاعلها مع الهيدروجين بوجود وسيط من معدن البالاديوم وكربونات الباريوم الألكانات الموافقة:

$$R-X + H_2 \xrightarrow[BaCO_3]{Pd} R-H + HX$$

ب-2: إرجاع هاليدات الألكيل بواسطة الهيدروجين الوليد أو باستخدام مرجعات قوية:

يمكن إرجاع هاليدات الألكيل إلى الألكانات الموافقة باستخدام الهيدروجين الوليد:

$$R-X \xrightarrow{[H]} R-H + X^-$$

هيدروجين وليد

أو باستخدام مرجعات قوية مثل مقدر الصوديوم أو

باستخدام البوتاسيا وحمض كلور الماء:

1-: $R-X \xrightarrow{Na/C_2H_5OH} R-H + X^-$

2-: $R-I \xrightarrow{HI} R-H + I_2$

3-: $R-Cl \xrightarrow{Zn/HCl} R-H + Cl_2$

د-٢: إرجاع هاليدات الألكيل باستعمال معقد هيدريد الليثيوم والألمنيوم ($LiAlH_4$):

يتم تفاعل الإرجاع هذا بوجود الإيتر جاف، حيث يذوب هيدريد الليثيوم والألمنيوم فيه ليشكل أيونات الهيدريد (H^-):

1-: $4R-X + LiAlH_4 \longrightarrow 4R-H + LiX + AlX_3$

2-: $4CH_3I + LiAlH_4 \longrightarrow 4CH_4 + LiI + AlI_3$

ج-: التحلل المائي لكواشف غرينيارد:

تتفاعل هاليدات الألكيل مع معدن المغنيزيوم بوجود الإيتر

الجاف لتعطي كواشف غرينيارد ذات الصيغة العامة التالية:

$R-X + Mg \xrightarrow[\text{جاف}]{\text{إيثر}} R-MgX$: $(R-MgX)$

تتصرف كواشف غرينيارد بفعاليتها الكيميائية الحديثة نحو

تتفاعل مع الماء والأحماض لتعطي الألكانات وملح المغنيزيوم الحلدي:

1- $RMgX + HOH \longrightarrow R-H + MgXOH$

2- $RMgX + R'-OH \longrightarrow R-R' + MgXOH$

د. تفاعل وورتز Wurtz:

تتفاعل هاليدات الألكيل المذابة في الإيتر مع معدن الصوديوم

ليتشكل في البداية ألكيل الصوديوم الذي يتفاعل هو أيضاً مع

جزيئة هاليد ألكيل أخرى معطياً هاليد الصوديوم والألكان

المتماثل الذي يتكون نتيجة اتحاد راديكالات الألكيل:

$CH_3I + 2Na \longrightarrow CH_3Na + NaI$

$CH_3Na + CH_3I \longrightarrow CH_3-CH_3 + NaI$

ج : تفاعلات إرجاع المركبات الكربونيلية - إرجاع كليمنسون :

يمكن إرجاع المركبات الكربونيلية إلى الألكانات الموافقة

مروراً بالأغوال وذلك بتسخين هذه المركبات الكربونيلية

بوجود ملغمة التوتياء وحمض كلور الماء ($Zn(Hg)/HCl$).

إرجاع كليمنسون :

$$R_2C=O \xrightarrow{Zn(Hg)/HCl} R_2CH-OH \xrightarrow{Zn(Hg)/HCl} R_2CH_2 + H_2O$$

كيتون — 2(H) أو — غول — 2(H) أو

كذلك يمكن إرجاع الأغوال والمركبات الكربونيلية (الألدهيدات

والكيتونات) إلى الألكانات الموافقة بتفاعلها مع حمض يوديد

الهيدروجين بوجود وسيط من الفوسفور

1- غول $R-OH + 2HI \xrightarrow[\Delta]{P} R-H + H_2O + I_2$

2- ألدهيد $R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H + 4HI \xrightarrow[\Delta]{P} R-CH_3 + H_2O + 2I_2$

3- كيتون $R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-R + 4HI \xrightarrow[\Delta]{P} R-CH_2-R + H_2O + 2I_2$

و - : تفاعل نزع زمرة الكربوكسيل من الحموض الكربوكسيلية :

عند تسخين الأملاح القلوية للحموض الكربوكسيلية مع

الكلس الصودي (هيدروكسيد الصوديوم والكلس الحي CaO) /

يتم نزع زمرة الكربوكسيل من هذه الحموض وتشكل الألكانات

الموافقة :

1- $R-C(=O)-O^-Na^+ + NaOH \xrightarrow{CaO} R-H + Na_2CO_3$

2- $CH_3-C(=O)-O^-Na^+ + NaOH \xrightarrow{CaO} CH_4 + Na_2CO_3$

٣-٦ : التفاعلات الكيميائية للألكانات والسيكلوألكانات :

Chemical Reactions of Alkanes and Cycloalkanes:

تعد الألكانات من المركبات الخاملة كيميائياً ، فهي لا تدخل في تفاعلات

الضم لعدم احتوائها روابط الكربون في حلقتها ، لكنها وبشروط

خاصة تقوم ببعض التفاعلات البسيطة كتفاعلات الأكسدة

والاستبدال والترجمة والسلفنة وتفاعلات التكسير الحراري.

أ- تفاعلات الأكسدة :

تحترق جميع الفحوم الهيدروجينية المشبعة الأليفاتية مثل

والحلقية، شأنها في ذلك شأن كثير من المركبات العضوية

عند تسخينها إلى درجات حرارة عالية في جو من الأكسجين

ويكون نتيجة ذلك الماء وثاني أكسيد الكربون، ويكون هذا

التفاعل ناشراً للحرارة :

$$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow[\text{عالية}]{\text{حرارة}} CO_2 + 2H_2O + \Delta$$

أما إذا كانت كمية الأكسجين غير كافية، فإنه ينتج أول

أكسيد الكربون أو الكربون مع نواتج أخرى إلى جانب الماء:

$$2CH_4 + 2O_2 \longrightarrow C + HCHO + 3H_2O$$

فحم الدهيد

ولا تؤثر المؤكسدات القوية كبرمنغنات البوتاسيوم وحمض الكروم

في الألكانات في الدرجة العادية من الحرارة.

٤-: تفاعلات الاستبدال الهالجنة:

لها كان الفرق بين كهرسلبية الكربون وكهرسلبية الهيدروجين

ضئيل نسبياً فإن احتمال حدوث انفصال غير متجانس للروابط

C-H يكون غير وارد، بينما يزداد احتمال حدوث

التفاعلات وفق الآلية الراديكالية والتي تتضمن تكوين

راديكالات حرة. وتعتبر هالجنة الألكانات وفق الاستبدالات

المتسلسلة:

1-: $CH_4 + Cl_2 \longrightarrow HCl + CH_3Cl$ كلوريد الميثيل

2-: $CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow HCl + CH_2Cl_2$ كلوريد الميثيلين

3-: $CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow HCl + CHCl_3$ كلوروفورم

4-: $CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow HCl + CCl_4$ رباعي كلوريد الكربون

يتم تحريض تفاعلات الهالجنة إما بالتسخين أو التعرض

للأشعة ما فوق البنفسجية حيث يجري هذه التفاعلات

وفيها آلية الراديكالات الحرة أو الجذور الحرة والتي يمتلك

أيضا تحصل على ثلاث مراحل:

أ- مرحلة التحريض Initiation step :

في هذه المرحلة تمتص جزيئات الكلور الضوء أو الحرارة ويحدث

انفصال متجانس للرابطة بين ذرتي الكلور ويتشكل راديكال

الكلور (جذر الكلور الحر) وفيها التفاعل التالي:

$$Cl_2 \xrightarrow[\text{أو أشعة}]{\text{حرارة}} Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

ب- مرحلة النمو Propagation step :

يقوم راديكال الكلور الشديد الفعالية بمهاجمة الفحم

الهيدروجيني المشبع وينتزع منه ذرة هيدروجين لتعطي

كلوريد الهيدروجين مجذراً عضوياً حراً (راديكال حر)، الذي

يتفاعل بسرعة مع جزيئة كلور أخرى منتجاً كلوريد الميثيل

وراديكال كلور آخر كما يلي:

1- : $CH_4 + {}^{\bullet}Cl \longrightarrow {}^{\bullet}CH_3 + HCl$

2- : ${}^{\bullet}CH_3 + Cl-Cl \longrightarrow CH_3Cl + {}^{\bullet}Cl$

3- : $CH_3Cl + {}^{\bullet}Cl \xrightarrow[\text{أو أشعة}]{\text{ضوء}} {}^{\bullet}CH_2Cl + HCl$

4- : ${}^{\bullet}CH_2Cl + Cl-Cl \longrightarrow CH_2Cl_2 + {}^{\bullet}Cl$

وهكذا ... يستمر التفاعل باستمرار وجود الكلور والضوء

الهيدروجيني وتسمى مثل هذه التفاعلات بالتفاعلات

المتسلسلة.

ج. مرحلة الانقطاع والتوقف Termination step

تستمر التفاعلات في مرحلة النمو إلى أن يتم تحول بعض

المواد الداخلة في التفاعل بصورة كاملة وعندها تبدأ تفاعلات

الانقطاع والتوقف والتي تتم وفق احدى الطرق الثلاثة

التالية :

أ- تزاوج الجذور العضوية الحرة (الراديكالات الأحادية الحرة) مع بعضها البعض نتيجة انتهاء وجود الطور وتكون

فيم هيدروجيني آخر : $^{\cdot}CH_3 + {}^{\cdot}CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_3$

ب- تزاوج راديكالات الكلور بعد انتهاء وجود الفيم الهيدروجيني :

$$^{\cdot}Cl + {}^{\cdot}Cl \longrightarrow Cl_2$$

ج- تزاوج راديكالات الكلور مع راديكالات الجذور العضوية :

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot + {}^{\cdot}Cl \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-Cl$$

تُعد كثرة انتهاء وفق الآلية الراديكالية من التفاعلات

الهامة في الصناعة وتستخدم للحصول على نواتج لها استعمالات

كثيرة في الطب مثل الكلوروفورم الذي يستعمل في التخدير ورباعي

كلوريد الكربون الذي يستعمل في الصناعة كمذيب هام.

ب- تفاعلات النترجة:

يمكن نترجة الألكانات بتفاعلها مع حمض الآزوت أو مع

ثاني أوكسيد الآزوت وذلك في الطور الغازي وبدرجات

حرارة مرتفعة وتتشكل نترو ألكانات ومن الآلية الراديكالية

أيضاً: $R-H + HNO_3 \xrightarrow{400^\circ} R-NO_2 + H_2O$

ج- تفاعلات السلفنة:

لا يؤثر حمض الكبريت المركز في الألكانات عند الدرجة

العادية ومع الحرارة ولكن بالدرجات العالية يتشكل معها

الحموض السلفونية: $R-H \xrightarrow[\text{درجة حرارة عالية}]{SO_3 \text{ أو } H_2SO_4} R-SO_3H$

د- تفاعلات التحطيم الحراري - التكسير Cracking

تخضع الحموم الهيدروكربونية المشبعة لدى تسخينها إلى

درجات حرارية أعلى من 500°C لتفاعلات تحطيم ينتج

عنها تحضير هيدروجينية بارافينية أو أوليفينية

ومركبات غازية مختلفة أو مزيج منها، تسمى مثل

هذه التفاعلات بتفاعلات التكسير الحراري.

$$CH_3-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CH=CH_2 + H_2$$

$$CH_3-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_2=CH_2 + CH_4$$

يعد التكسير الحراري لمركبات الفحم الهيدروجينية

المشبعة ذات أهمية في الصناعة، إذ يمكن بطريقة

التكسير الحراري الحصول على العديد من المواد الأولية

الهامة.

د. مهيبل الكنعم