

22-2 أي مركب من كل زوج من الأزواج التالية يملك درجة غليان أعلى ولماذا؟

- a) Heptane ; 3,3-Dimethyl pentane
- b) 2,3-Dimethyl hexane ; 2,4-Dimethyl hexane
- c) n-Hexyl bromide ; n-Heptyl bromide
- d) n-Hexyl iodide ; n-Heptyl chloride
- e) 1,1-Dichloro ethane ; 1,2-Dichloro ethane
- f) 1,2-Dichloro propane ; 1,3-Dichloro propane

أقل استبدالا .	Heptane .a
السلسلة غير المستبدلة أطول .	2,3-Dimethyl hexane .b
أعلى في الوزن الجزيئي .	n-Heptyl bromide .c
أعلى في الوزن الجزيئي .	n-Hexyl iodide .d
لأن في جزيئات geminal يكون التناfar أكبر بين روابط X-C .	1,2-Dichloro ethane .e
لأن روابط C-X أبعد وتناfar أقل .	1,3-Dichloro propane .f

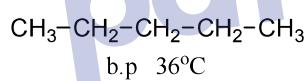
ملاحظة

درجة غليان الألكانات المستبدلة بالهالوجينات (هاليد الألكيل) أعلى من درجة غليان الألكانات المقابلة لأنها تصبح أعلى في الوزن الجزيئي وتكون جزيئاتها قطبية .

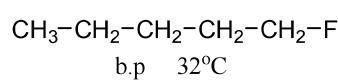
تزداد درجة غليان هاليد الألكيل مع زيادة الوزن الجزيئي لذرة الهالوجين وزيادة حجم الألكيل المستبدل .

كلما زادت السلسلة الجانبيّة للألكيل في التفرع كلما قلت درجة الغليان .

درجات غليان فلوريدات الألكيل أقل من درجات غليان الألكانات المقابلة لها في الوزن الجزيئي فمثلاً :



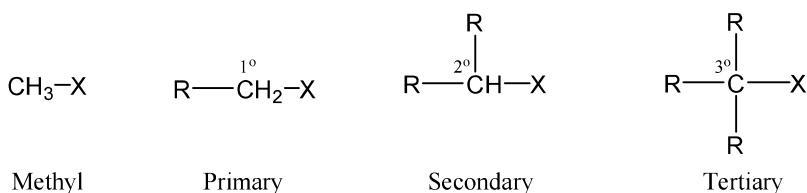
الوزن الجزيئي 72



الوزن الجزيئي 76

بسبب القطبية العالية للرابطة C-F يكون هناك تجانب قليل بين جزيئات فلوروالكان حيث تعجز هذه الروابط عن الاقتراب من بعضها نظراً للتناfar فيما بينها ومع روابط C-H .

تصنف هاليدات الألكيل على حسب نوع ذرة الكربون المتصلة بها إلى أولية وثانوية وثالثية .



أسئلة**23-2** ما هو التركيب البنائي للمركبات التالية :-

- 1) 2-Methyl-5-(1,2-dimethyl propyl) nonane
- 2) 2,2-Dimethyl-4-propyl octane
- 3) 1,3-Dibromo-5-methyl cyclohexane
- 4) Di-tert-Butyl methane
- 5) Triisobutyl methane
- 6) tert-n-Butyl methane
- 7) 3-Ethyl-6-isopropyl-4-tert-butyl nonane
- 8) 4-tert-Butyl-2,2,6,6-tetra-methyl heptane
- 9) 1-Cyclopropyl-4-isopropyl cyclohexane
- 10) 2-Bromo-4-iodo-2,4-dimethyl hexane
- 11) 4-(1,1-Dimethyl ethyl) octane

24-2 أعطي تحل الاحتراق لمركب 84.2% كربون و 15.8% هيدروجين .

- أ - ما هي الصيغة الأولية للمركب ؟
- ب - إذا علمت أن الوزن الجزيئي للمركب هو 144 فأوجد الصيغة الجزيئية ؟
- ج - ما هي الصيغة البنائية والاسم النظامي للمركب إذا علمت أن كل ذرات الهيدروجين فيه متكافئة ؟

25-2 صوب الخطأ في الأسماء النظامية للمركبات التالية :-

- | | |
|--|-------------------------------|
| 1) 2-tert-Butyl-4,5-dimethyl hexane | , 2) Isobutane |
| 3) 5-Methyl-3-ethyl heptane | , 4) 3-Methyl-2-propyl hexane |
| 5) 4,4-Dimethyl-3-ethyl pentane | , 6) 3-Dimethyl pentane |
| 7) 1-Chloro-3-ethyl-4-methyl cyclohexane | |

26-2 ما هو بناء واسم الألكان أو السايكلاولكان الذي تطبق عليه المعلومات المبينة في كل حالة :-

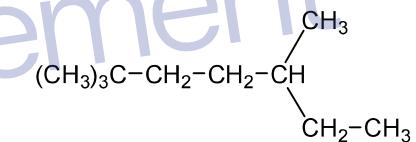
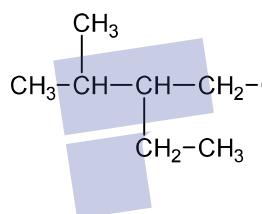
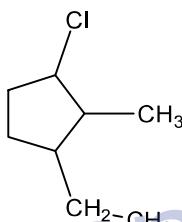
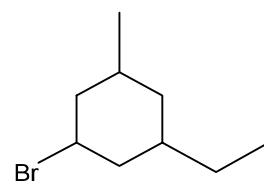
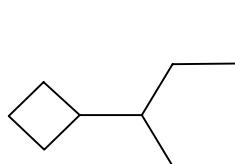
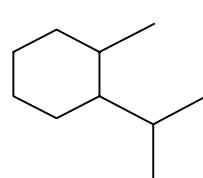
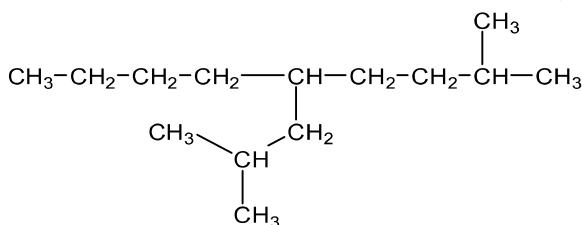
1. الصيغة C_5H_{12} فيها ذرة هيدروجين ثالثية واحدة فقط .
2. الصيغة C_5H_{12} فيها هيدروجين أولي وثانوي فقط .
3. الصيغة C_6H_{14} فيها هيدروجين أولي وثالثي فقط .
4. متشكلان لبروميد أكيل لهما الصيغة الجزيئية C_4H_9Br
5. ثلاث متشكلات لبروميد أكيل ثانوي لهما الصيغة الجزيئية $C_5H_{11}Br$

27-2 صنف صيغ الألكانات التالية إلى صيغ: - أولية - جزئية - بنائية ؟

28-2 أي مركب من كل زوج من الأزواج التالية يملك درجة غليان أعلى ولماذا؟

- a) 1,2-Dichloro butane ; 2,2-Dichloro butane
- b) 1,4-Dichloro butane ; 2,3-Dichloro butane
- c) 1,1-Dichloro propane ; 1,2-Dichloro propane
- d) Trichloro methane ; tetrachloro methane
- e) 2-Methyl heptane ; Octane
- f) 2,3-Dimethyl hexane ; 2,2,3,3-tetramethyl butane
- g) Methyl cyclopentane ; Cyclohexane

29-2 ما هو الاسم النظامي للمركبات التالية؟



30-2 ارسم هيئات الكرسي للمركبات التالية مع تحديد الهيئة الأكثر ثباتاً؟

- i) trans-1,4-dimethyl cyclohexane
- ii) trans-1,2-dichloro cyclohexane
- iii) cis-1,3-tert-butyl cyclohexane

31-2 تباً بنساب متشكلات نواتج الكلورة الأحادية للمركبات التالية؟

- i) Propane
- ii) Isobutane
- iii) 2,2,3-Trimethyl butane
- iv) 2,3-Dimethyl butane

ثانياً / الهيدروكربونات الأليفاتية غير المشبعة

الألكينات Alkenes : هي هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة $C=C$ ثنائية وتعرف باسم الأوليفينات Olefins وتعتبر مشتقة من الألكانات بنزع ذرتى هيدروجين من جزئ الألان المقابل وتنقسم إلى :

أ- الألكينات غير حلقية وتنبع القانون العام C_nH_{2n}

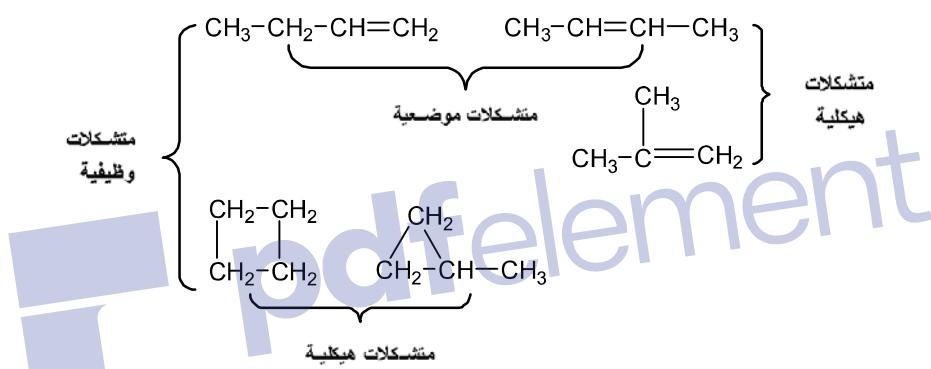
ب- الألكينات حلقية وتنبع القانون العام C_nH_{2n-2}

توجد في الألكينات ثلاثة أنواع من المتشكلات وهي : متشكلات هيكيلية وموضعية ومتشكلات وظيفية .

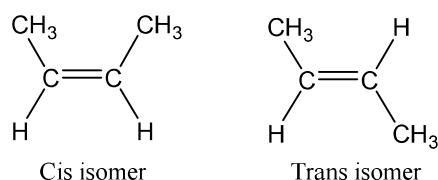
المتشكلات الوظيفية Functional isomers : هي متشكلات لها نفس الصيغة الجزيئية وتحتلت من حيث تصنيفها في المركبات العضوية .

32-2 اكتب جميع متشكلات الصيغة الجزيئية C_4H_8 ؟

ينطبق على هذه الصيغة القانون العام للألكانات الحلقة والألكينات غير الحلقة C_nH_{2n}



كما يوجد أيضاً متشكلات هندسية حول الرابطة الزوجية هي :-

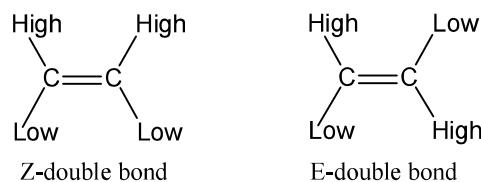


وهي متشكلات لها نفس التركيب البشري ونفس الترتيب لذرات الجزء ولكنها تختلف في توزيع الذرات أو المجموعات حول الرابطة الثنائية .

نظام تسمية Z,E

يعتمد هذا النظام على الأولوية Priorities للمجموعات أو الذرات المرتبطة بذرتى كربون الرابطة الثانية حيث وضع كل من : Cahn – Ingold – Prelog قواعد هذا النظام والتي تعرف بقواعد التسلسل Sequence Rules وتختصر في ما يلى :

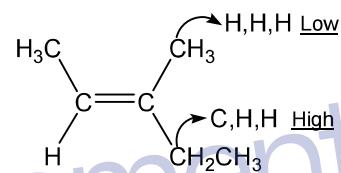
- i. إذا كانت المجموعات ذات الأولوية الأعلى في نفس الجانب من الرابطة الزوجية يسمى المركب E وإذا كانتا على جانبيين مختلفين يسمى المركب Z



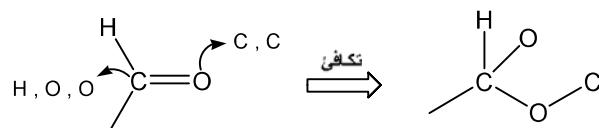
فمثلاً : $\text{Br}^{35} > \text{Cl}^{17} > \text{O}^8 > \text{N}^7 > \text{C}^6 > \text{H}^1$

- ii. عندما تتشابه الذرتين المستبدلتين على الرابطة الزوجية يتم تحديد الأولوية من خلال الذرة التي تليها فمثلاً :

تكون الأولوية الأعلى لمجموعة الإيثيل لأنها تتصل بذرة كربون وذرتى هيدروجين أما مجموعة الميثيل فتتصل بـ 3 ذرات هيدروجين .



- iii. في الذرات ذات الروابط المتعددة Multiple-bonded يتم تكرار نفس الذرة على حسب رتبة الرابطة فعند ارتباط ذرة 2 برابطة زوجية تكرر مرتين وعند ارتباطها برابطة ثلاثة تكرر ثلاث مرات والمثال التالي يوضح ذلك :



33- أي جزء في كل مجموعة يكون له الأولوية الأعلى ؟

(Br^- , Cl^-) ; ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$) ; ($-\text{CH}_2\text{OH}$; $-\text{CH}=\text{O}$)

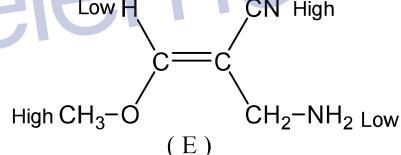
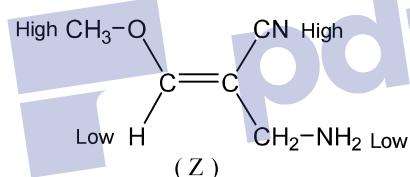
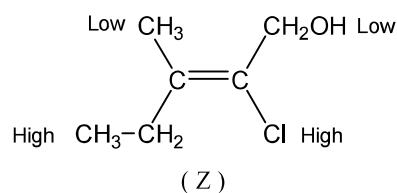
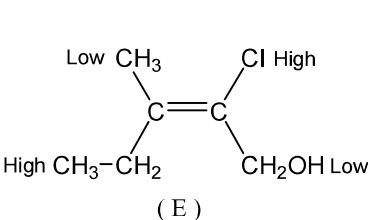
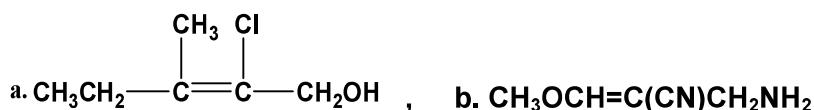
تكون الأولوية كما يلى : ($-\text{Br}$) , ($-\text{OH}$) , ($-\text{CH}=\text{O}$)

؟ 34-2 رتب المستبدلات التالية تصاعديا وفقا لقواعد : كان - انجولد - بريلوغ للأولوية في نظام Z,E

- 1 - $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{C}\equiv\text{N}$
- 2 - $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{NH}_2$



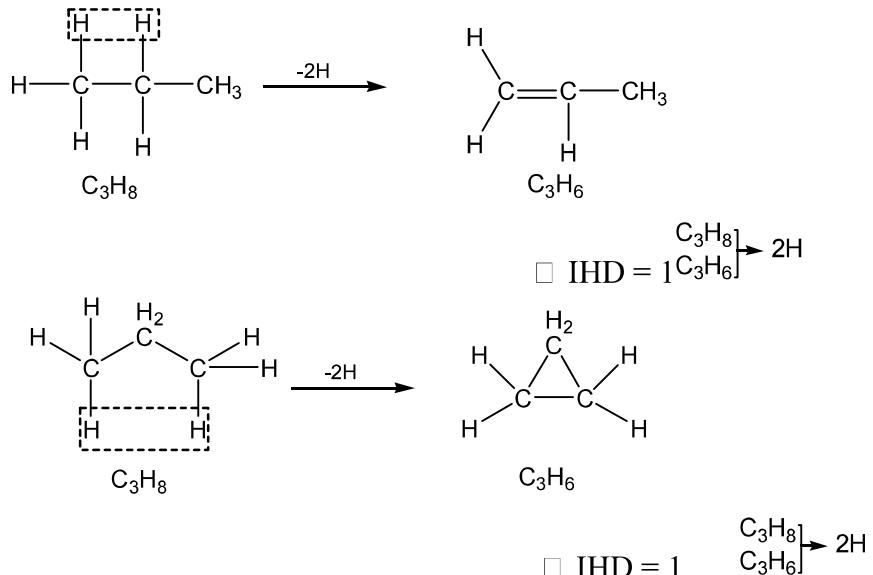
؟ 35-2 وضع توزيع Z , E للمركبات التالية ؟



معامل النقص الهيدروجيني (IHD)

هو عبارة عن عدد جزيئات الهيدروجين الناقصة من الصيغة الجزيئية للألكان المقابل C_nH_{2n+2}

مثل



نستنتج من المثال السابق أن قيمة معامل النقص الهيدروجيني عندما تساوي 1 فإن التركيب البنائي يمكن أن يكون ألكان حلقي أو الکين غير حلقي حيث تدل قيمة معامل النقص على عدد الحلقات أو الروابط المتعددة المحتملة في التراكيب البنائية للصيغة الجزيئية حيث كلما زادت قيمة IHD كلما ازداد عدد المتشكلات المحتملة .

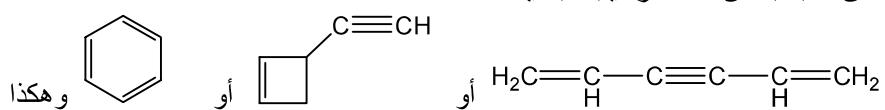
36 مستخدما IHD ما هي التراكيب البنائية المتوقعة للصيغة الجزيئية C_6H_6 ؟

نوجد الصيغة الجزيئية للألكان المقابل ثم نحسب IHD

\square الفرق في عدد ذرات الهيدروجين بين الصيغتين الجزيئيتين = 8 ذرات H

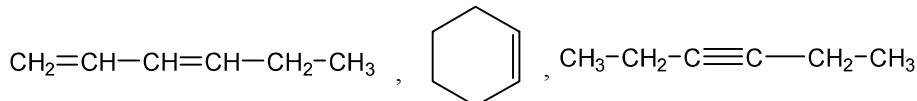
$$\square \text{IHD} = 8/2 = 4$$

يمكن أن يكون هذا النقص ناتج عن 4 روابط زوجية أو رابطتين ثلاثيتين أو حلقة و 3 روابط زوجية وبناءاً عليه يمكن كتابة بعض هذه التراكيب البنائية :-



37 ما هي الصيغة البنائية المتوقعة لمركب صيغته الجزيئية C_6H_{10} ويتفاعل مع مول واحد من الهيدروجين بنسبة 1:1 وينتج مركب مشبع؟

الصيغة الجزيئية للأكان المقابل هي C_6H_{14} وبالتالي فإن قيمة IHD هي 2 وهذا يدل على أن المركب قد يكون ألكين حلقي أو غير حلقي يحتوي على رابطتين زوجيتين أو على رابطة ثلاثة.



وبما أن المركب يتفاعل مع مول واحد من الهيدروجين وينتج مركب مشبع فيجب أن يكون المركب ألكين حلقي (لاحظ وجود أكثر من متشكل لكل صيغة بنائية).

عند إيجاد قيمة IHD لمشتقات الهيدروكربونات يجب إتباع القواعد التالية :-

(1) إذا كان المركب يحتوي على أكسجين أو كبريت يتم مقارنة الصيغة الجزيئية لمجموعة الألكيل بالصيغة الجزيئية للأكان المقابل مع إهمال الأكسجين أو الكبريت فمثلاً: الصيغة الجزيئية $C_6H_{14}O$ تعامل على أنها C_6H_{14} [تهمل ذرة الأكسجين].

(2) إذا احتوى المركب على ذرة هالوجين يتم مقارنة الصيغة الجزيئية لمجموعة الألكيل بالصيغة الجزيئية للأكان المقابل مع زيادة ذرة هيدروجين فمثلاً: الصيغة الجزيئية $C_6H_{13}Cl$ تعامل على أنها C_6H_{14} [إضافة ذرة هيدروجين مقابل ذرة الكلور].

(3) إذا احتوى المركب على ذرة نيتروجين فإنه يتم مقارنة الصيغة الجزيئية لمجموعة الألكيل بالصيغة الجزيئية للأكان المقابل مع انقصاص ذرة هيدروجين لكل ذرة نيتروجين فمثلاً: الصيغة الجزيئية C_2H_7N تعامل على أنها C_2H_6 [إنقصاص ذرة هيدروجين مقابل ذرة النيتروجين].

38 اوجد قيمة معامل النقص الهيدروجيني لكل صيغة من الصيغ الجزيئية الآتية : C_6H_6NBr , C_4H_8O , C_2H_6S , C_7H_7Br , $C_7H_{13}N$

الصيغة الجزيئية	C_6H_6NBr	C_4H_8O	C_2H_6S	C_7H_7Br	$C_7H_{13}N$
تعامل على أنها	C_6H_6	C_4H_8	C_2H_6	C_7H_8	C_7H_{12}
	C_6H_{14}	C_4H_{10}	C_2H_6	C_7H_{16}	C_7H_{16}
معامل النقص الهيدروجيني IHD	$\frac{14-6}{2}=4$	$\frac{10-8}{2}=1$	صفر	$\frac{16-8}{2}=4$	$\frac{16-12}{2}=2$

ملاحظة

■ بما أن الصيغة الجزيئية لأي مركب عضوي تحتوي على معلومات حول عدد الحلقات والروابط المتعددة في المركب فإنه يمكن حساب معامل النقص الهايدروجيني من خلال علاقة عدم التشبّع كما يلي :-

i. إذا كان المركب يحتوي على أكسجين أو كبريت نستخدم العلاقة :

$$U = \frac{2C + 2 - H}{2} = \text{number of ring} + \text{multiple bonds}$$

مثال :

$$\left. \begin{array}{l} C_2H_6S: U = \frac{2 \times 2 + 2 - 6}{2} = 0 \\ C_4H_8O: U = \frac{2 \times 4 + 2 - 8}{2} = 1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{تعمل ذرات S, O} \\ \text{كأنها غير موجودة} \end{array}$$

ii. إذا المركب يحتوي على هالوجين نستخدم العلاقة :

$$U = \frac{2C + 2 - (X + H)}{2}$$

$$C_7H_7Br: U = \frac{2 \times 7 + 2 - (1 + 7)}{2} = 4$$

مثال :

iii. إذا كان المركب يحتوي على هالوجين ونيتروجين نستخدم العلاقة :

$$U = \frac{2C + 2 + N - (X + H)}{2}$$

مثال :

$$C_6H_6NBr: U = \frac{2 \times 6 + 2 + 1 - (1 + 6)}{2} = 4$$

تسمية الألكينات Nomenclature of alkenes

أولا / التسمية النظامية IUPAC system

1. يتم اختيار أطول سلسلة هيدروكربونية تحتوي على الرابطة الزوجية وتعطى الأسم الأساسي للألكان المقابل مع استبدال المقطع ane بالقطع ene وهي نهاية كلمة alkene

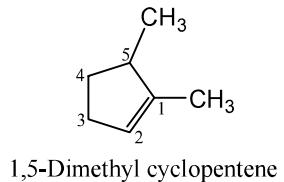
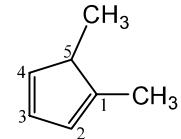
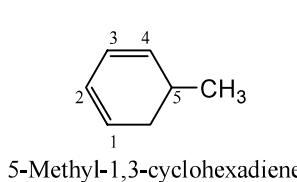
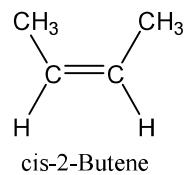
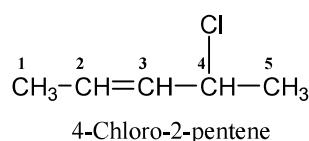
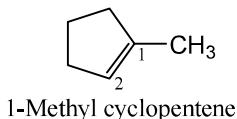
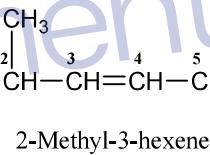
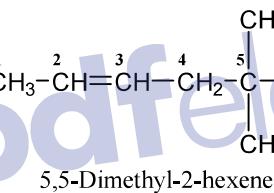
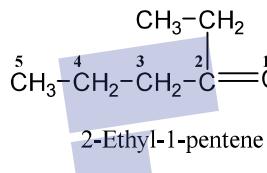
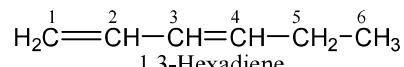
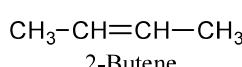
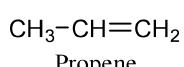
2. ترقم السلسلة من أقرب كربون طرفية للرابطة الزوجية ويتم تحديد موقع الرابطة الزوجية بكتابة رقم أول ذرة كربون مكونه لها .

3. عند وجود مجموعة مستبدلة ورابطة زوجية فإن أولوية الترقيم تكون للرابطة الزوجية ، أما في حال تماثل موقعها على السلسلة فإن الترقيم يبدأ من أقرب تفرع .

4. عند وجود أكثر من رابطة زوجية على السلسلة يتم استخدام : .. , tri , di لتوسيع عددها .

5. في الألكينات الحلقة تأخذ الرابطة الزوجية رقمي 1و2 بحيث يكون اتجاه الترقيم يعطي أقل رقم للمجموعات المستبدلة .

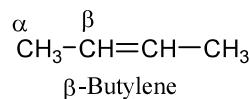
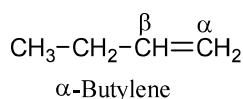
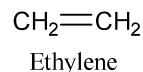
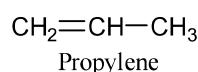
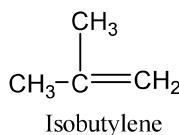
أمثلة



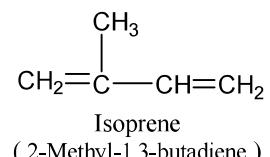
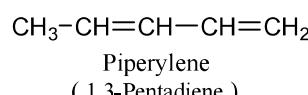
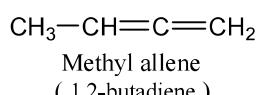
ثانياً / التسمية الشائعة Common names

تسمى الألكينات البسيطة بأسماء شائعة باستبدال المقطع ene بالمقطع ylene

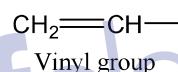
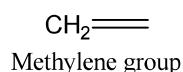
أمثلة



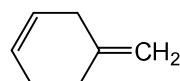
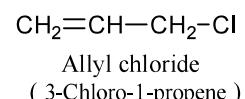
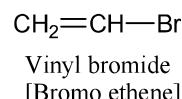
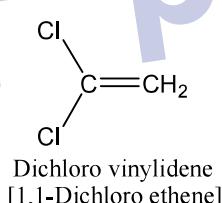
بعض المركبات أسماء شائعة خاصة بها مثل :-



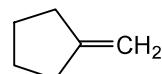
بعض المجموعات أسماء شائعة خاصة بها مثل :-



أمثلة



5-Methylene-1,3-cyclohexadiene

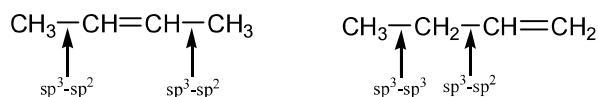


Methylene cyclopentane



Divinyl methane
(1,4-Pentadiene)

ثبات الألkinات Stability of alkenes : يزداد ثبات الألkinين بزيادة المجموعات المستبدلة على ذرتي كربون الرابطة الثنائية ومقارنة المتشكل الموضعى لـ 1-Butene 1-نلاحظ ما يلى :-



إن الرابطة بين ذرتين كربون sp^2-sp^2 أقوى من الرابطة بين ذرتين كربون sp^3-sp^3 (صـ³⁻³) وبالتالي فإن الألكينات الأعلى استبدالا تكون عدد من روابط $sp-sp^2$ أكثر من الألكينات الأقل استبدالا حيث تعمل مجموعات الأكيل على دفع الإلكترونات نحو الرابطة الثنائية وبالتالي تلبي حاجة ذرات كربون sp^2 الجاذبة للإلكترونات.



يكون المتشكل الهندسي trans أعلى ثباتاً من المتشكل الهندسي cis بسبب الإجهاد الناتج عن تزاحم مجموعتي الألكيل على نفس الجانب من الرابطة الزوجية.

المركيبات الحلقة التي تحتوي على رابطة $C=C$ ثنائية داخل الحلقة endocyclic تكون في الغالب أكثر ثباتاً من تلك التي تحتوي على رابطة $C=C$ ثنائية خارج الحلقة exocyclic وفي المثال التالي تكون درجة الاستبدال على الرابطة $C=C$ الثنائية هي نفسها ولكن اختلاف الثبات .

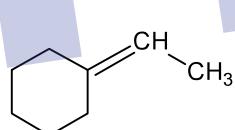


Endocyclic double bond

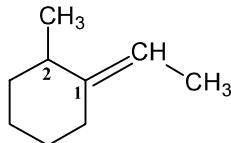
Exocyclic double bond

ملاحظة

تسمى مركبات **Exocyclic** كمشتقات للألكانات الحلقية حيث يضاف لاسم الألكين المستبدل على الحقة اللاحقة **ylidene**—باستثناء مجموعة **Methylene**



Ethyldene cyclohexane



2-Methyl-1-ethylidene cyclohexane

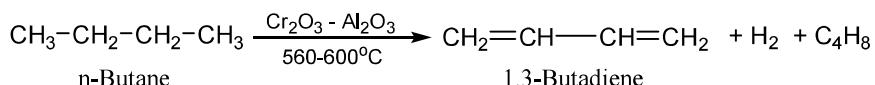
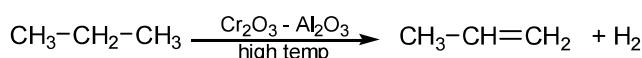
39- ما هو الألكين الأكثر ثباتا في الأزواج التالية؟

- a. 1-Butene , 2-Methyl propene
 - b. (Z)-2-Hexene , (E)-2-Hexene
 - c. 1-Methyl cyclohexene , 3-Methyl cyclohexene

(a. 2-Methyl propene . b. (E)-2-hexene . c. 1-Methyl cyclohexene)

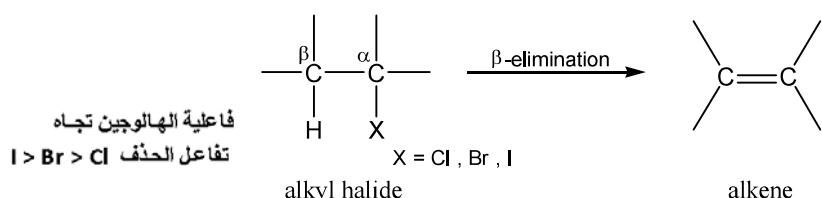
تحضير الألكينات Synthesis of alkenes

١ - من أكسدة الألكانات ١



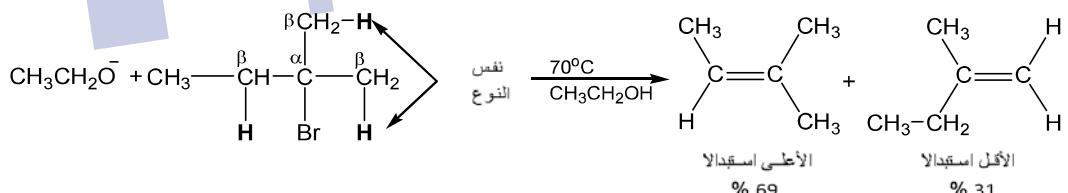
2 - نزع HX من هاليد الألكيل Dehydrohalogenation of alkyl halides

يحدث تفاعل حذف HX من هاليد الألكيل باستخدام قاعدة قوية في مذيب مناسب مثل الكحول وينتج الألكين المقابض ويعرف بتفاعل حذف بيتا- β -elimination



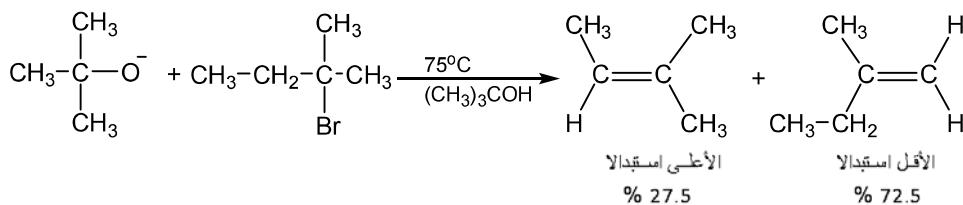
يعتبر هذا التفاعل مفضل لتحضير الألكينات عند استخدام هاليد أكيل ثالثي يحتوي على هيدروجين بيتا مع قاعدة قوية وذلك لامكانية التحكم في ناتج هذا التفاعل من خلال حجم القاعدة المستخدمة.

أ- عند استخدام قاعدة صغيرة الحجم فإن المتشكل الأعلى استبدالاً (الأعلى ثباتاً) يكون هو الناتج السائد ويقال أن ناتج التفاعل في هذه الحالة يتبع قاعدة سيتزف Zaitsev's Rule نسبة للكيميائي الروسي سيرغي فـ Alexander M. Zaitsev الذي لاحظ هذه الظاهرة سنة 1875م



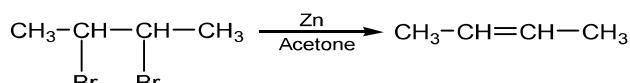
ب - عند استخدام قاعدة ضخمة الحجم يكون الناتج السائد هو الأكين الأقل استبدالاً وذلك بسبب الإعاقه المحسنه وبقال أن التفاعل يتبع قاعدة هوفمان Hofmann Rule وذلك نسبة للكيميائي الالماني هو فمان

August W. von Hofmann

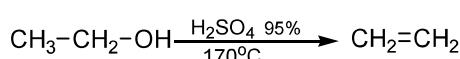
ملاحظة

- إن هاليدات الألكيل التي لا تملك هيوروجين بينما لا تخضع لهذا التفاعل .
- عند استخدام هاليدات الكيل أولية أو ثانوية فإن التفاعل يعاني من تناقض مع تفاعل الإحلال (ص ١٥٣)

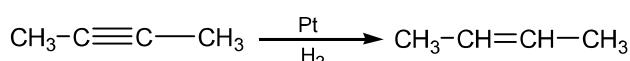
3 - من المركبات ثنائية الهايد المتجاور Dehalogenation of vicinal bromides



4 - من الكحول Dehydration of alcohols

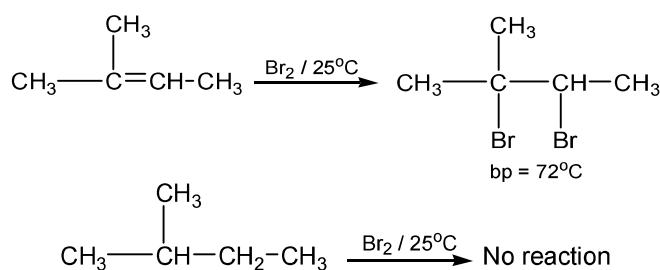


5 - من الألكينات Reduction of alkynes

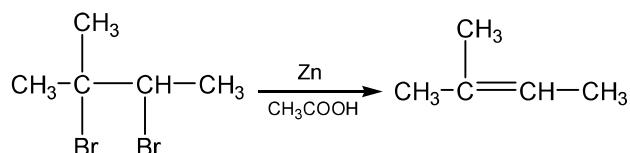


40-2 اقترح طريقة لفصل المركبين 2-Methyl-2-butene ، 2-Methyl butane بالتقشير علماً بأن درجتي غليانهما على الترتيب هي 27.9 °م و 38.6 °م ؟

يصعب فصل هذين المركبين فصلاً تاماً بالتقشير المباشر نظراً لتقارب درجتي الغليان لذلك يستخدم تفاعل إضافة البروم للخلط فيتفاعل الألكين ولا يتفاعل الألكان .

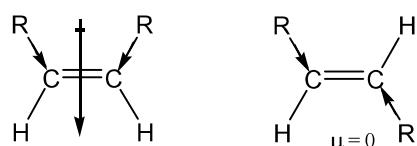


يصبح المركبان الموجودان في المخلوط مختلفان اختلافاً كبيراً في درجات الغليان فيسهل فصلهما بالتقشير ثم يستعاد الألكين بعد الفصل كما يلي :-



الخواص الفيزيائية Physical properties

1 - درجة الغليان Boiling point : تزداد درجة الغليان بزيادة الوزن الجزيئي وتقل بزيادة التفرع و في الألكينات التي يوجد بها تشكيل هندسي نجد أن متشكل cis له درجة غليان أعلى من متشكل trans وذلك بسبب العزم القطبى الذي يزيد من قطبية الجزء .



الجدول التالي يقارن بين درجات غليان الألkanات والألكينات والدايينات المقابلة :-

alkane	1-alkene	2-alkene	diene
propane -42°C	-48°C	-	allene -34°C
butane 0°C	-6.5°C	cis 4°C trans 1°C	1,2- 19°C 1,3- -4°C
pentane 36°C	30°C	cis 37°C trans 36°C	1,2- 44°C 1,3- 52°C 1,4- 26°C

