١ -٢ المقدمة

هي مركبات تحتوي على كربون وهيدروجين فقط ومن الممكن تقسيم الهيدروكربونات مبدئياً إلى صنفين رئيسيين :

أولا - هيدروكربونات اليفاتية :

وتتضمن مركبات مستقيمة السلسلة ومتفرعة وحلقية ويمكن تقسيم الهيدروكربونات الاليفاتية إلى مجموعتين ، وذلك بموجب نوعية روابط الكربون – الكربون التي تتضمنها . وهاتان المجموعتان هما :

أ. **الهيدروكربونات المشبعة** saturated ، وتحتوي على روابط كربون – كربون مفردة فقط وتسمى الكانات alkanes مثل CH_3-CH_3 Ethane

ب. **الهيدروكربونات غير مشبعة** unsaturated ، وتحتوي على روابط كربون - كربون متعددة، وتشمل:

١ - **الألكينات** alkenes ، التي تحتوي على روابط كربون – كربون مزدوجة (C=C) ، والألكاينات alkynes التي تحتوي على رابطة كربون – كربون ثلاثية ($C\equiv C$) ، والمركبات التي تحتوي على أكثر من رابطة متعدد ، سواء كان المركب مفتوح السلسلة أم حلقيا .

٢ - **الهيدروكربونات الأروماتية العطرية** Aromatic Hydrocarbons وتشمل البنزين ومشتقاته ، و الهيدروكربونات المتعددة الحلقة كالنفثالين $C_{10}H_8$ وغيرها .

٢ -٢ الألكانات Alkanes :

الألكانات مركبات هيدروكربونية مشبعة ، أي تحتوي على ذرات الكربون والهيدروجين ، وتوجد في الغاز الطبيعي والبترول ، وأول أفراد هذه المجموعة هو الميثان الذي يتكون بتحلل المواد النباتية في قاع البرك حيث لا يوجد هواء وهو يعرف بغاز المستنقعات، ويطلق على الألكانات أحيانا البرافينات .

الصيغة الجزيئية العامة

جميع المركبات الهيدروكربونية المشبعة لها الصيغة الجزيئية التالية : C_nH_{2n+2} حيث n عدد صحيح موجب (n = ١،٢،٣،٤ ،.....إلخ) ويدل (n) على عدد ذرات الكربون . وتبين الصيغة الجزيئية هذه أن هذه المركبات مشبعة ، ترتبط كل ذرة فيها بأربع روابط فردية ، بعضها يكون مع ذرة هيدروجين او أكثر وبعضها مع ذرة أو ذرات كربون .

١ -٢ -٢ تسمية الألكانات :

إن جميع الألكانات تنتهي دائما بالمقطع (-ane) ، الألكانات الأربعة الأولى لها أسماء خاصة أما ما يليها فلها أسماء مشتقة من ذرات الكربون (باللغة الإغريقية) التي في الجزيء وتنتهي بالمقطع (-ane) ، وفيما يلي جدول (٢ -١) يوضح ذلك

جدول(٢ -١) تسمية الألكينات

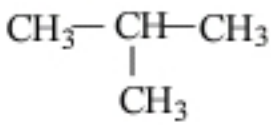
n		اسم المركب	الصيغة
1	methane	ميثان	CH_4
2	ethane	إيثان	CH_3CH_3
3	propane	بروبان	$CH_3CH_2CH_3$
4	butane	بيوتان	$CH_3CH_2CH_2CH_3$
5	pentane	بنتان	$CH_3(CH_2)_3CH_3$
6	hexane	هكسان	$CH_3(CH_2)_4CH_3$
7	heptane	هبتان	$CH_3(CH_2)_5CH_3$
8	octane	أوكتان	$CH_3(CH_2)_6CH_3$
9	nonane	نونان	$CH_3(CH_2)_7CH_3$
10	decane	ديكان	$CH_3(CH_2)_8CH_3$

واضح أن كل مركب من هذه المجموعة يزيد عن المركب السابق له زيادة ثابتة هي CH_2 وتسمى مثل هذه المجموعة ميثيلين Methylene ، ويمكن أن يكون لنفس الصيغة الجزيئية أكثر من مشابه كما يتضح من الأمثلة التالية :

المثال الأول : Butane C_4H_8

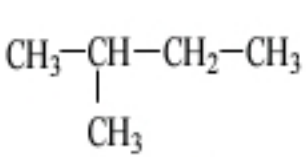
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

n-Butane بيوتان عادي



أيزو - بيوتان Isobutane

المثال الثاني : Pentane C_5H_{12}



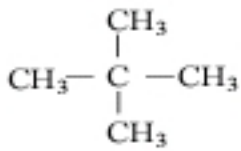
بنتان – أيزو

Isopentane

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

بنتان – عادي

N-pentane



بنتان - نيو

Neopentane

مجموعة الألكيل (R-) Alkyl Group :

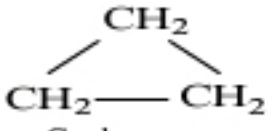
مجموعة الألكيل (R-) عبارة عن الكان أزيلت منه ذرة هيدروجين فعند إزالة ذرة هيدروجين من الميثان نحصل على مجموعة CH_3- methyl ميثيل ، وعند إزالة ذرة هيدروجين من الإيثان نحصل على مجموعة اثيل (CH_3CH_2-) Ethyl .ويبين الجدول (2-2) مجموعات الألكيل المهمة والشائعة الاستعمال في الكيمياء العضوية

الجدول رقم ٢ -١٠ أسماء مجموعات الألكيل الشائعة .

اسم مجموعة الألكيل	الصيغة البنائية لمجموعة الألكيل	الألكان
Methyl	CH_3-	Methane CH_4
Ethyl	CH_3CH_2-	Ethane CH_3CH_3
N-Propyl	$CH_3CH_2CH_2$-	Propane $CH_3CH_2CH_3$
Isopropyl n-Butyl sec- Butyl	CH_3-CH-CH_3 $CH_3CH_2CH_2CH_2$- $CH_3CHCH_2CH_3$	$CH_3CH_2CH_2CH_3$ n-Butane
Isobutyl Tert-butyl	CH_3 $CH_3CH\ CH_2-$ $CH_3C(CH_3)_2-$	CH_3 $CH_3CH\ CH_3$ Isobutane

تسمية الألكانات الحلقية Cycloalkanes

وتسمي بإضافة المقطع سايكلو أو حلقي لاسم الألكان المقابل لذرات الكربون المكونة للحلقة :



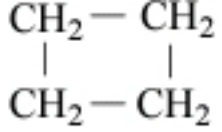
Cyclopropane

أو

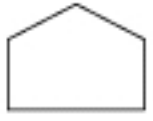
بروبان حلقي

بيوتان حلقي

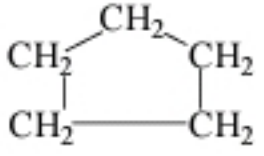
أو



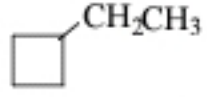
Cyclobutane



بيوتان حلقي



Cyclopentane



Ethylcyclopropane

الطريقة النظامية لتسمية الألكانات IUPAC :

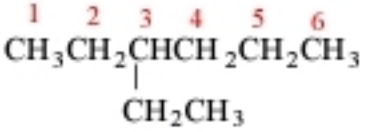
تسمى الألكانات المتفرعة والمعقدة باتباع مجموعة من القواعد التي وضعها الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة و التطبيقية ، التى تعرف بقواعد: IUPAC

International Union of Pure and Applied Chemistry.

وهذه القواعد هي :

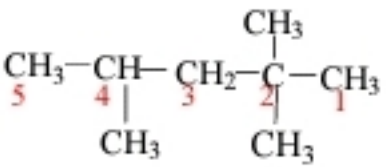
١) تُعد أطول سلسلة كربونية مستمرة في الصيغة البنائية هي المركب الأساس (الأم) أما المجموعات الألكيلية الجانبية فتعد فروعا أو بدائل .

٢) ترقم السلسلة الرئيسية من الطرف أو النهاية الأقرب إلى الفرع الجانبي بحيث يأخذ الفرع اقل عدد من الأرقام . ويتم البدء في كتابة الاسم بوضع الرقم الدال على الفرع متبوعا بخط قصير (-) ثم يليه اسم الفرع (البديل) وأخيرا اسم المركب الأساسي ، ويختم الاسم بالمقطع ane ليدل على أن المركب مشبع أما الفروع الألكيلية فكل منها يختتم بالمقطع yl كما يتضح من المثال التالي :



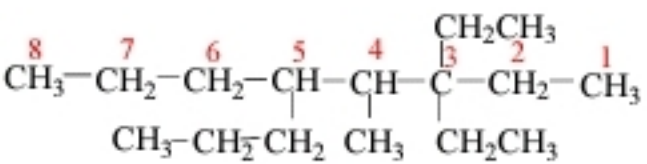
3-Ethyl hexane

إذا تعدد وجود البدائل التي هي من نوع واحد (كالمجموعات الألكيلية المتشابهة) على طول السلسلة الكربونية الرئيسية ، تستخدم المقاطع di ، tri ، tetra ، penta وهكذا تدل على التكرار أي اثنين ، ثلاثة ، أربعة أو خمسة .....إلخ وموضع هذه البدائل يدل عليها بأرقام مناسبة تفصل بينهما فاصلة ، وهكذا وإذا تكرر البديل نفسه مرتين على ذرة كربون واحدة فيتكرر الرقم مرتين كما يتضح من المثال التالي :



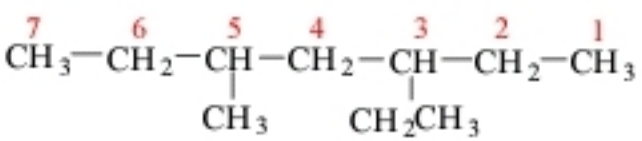
2-2-4-Trimethylpentane

إذا اتصلت عدة بدائل الكيلية مختلفة على السلسلة الرئيسية فتتم تسميتها وفقا لنظام الترتيب الأبجدي مثال :



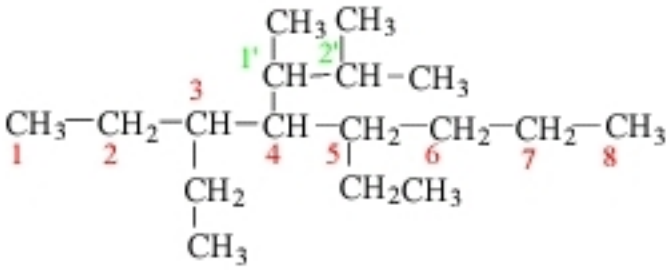
3,3-Diethyl-4-methyl-5-n-propyloctane

عندما تقع مجموعتان فرعيتان مختلفتان على بعد واحد من كلا طرفي السلسلة الرئيسية من الطرف الأقرب إلى الفرع الذي يبدأ أولا في الهجاء اللاتيني كما يلي :



3-Ethyl-5-Methylheptane

إذا كان البديل (أو الفرع) سلسلة الكيلية ذات فروع أخرى متشبعة فإنه تتم تسميتها كما لو كانت مركبا قائما بذاته ، إلا انه ينتهي بالمقطع (yl) بدل من المقطع (ane) ، كما انه يتم ترقيمه ابتداء من ذرة الكربون المتصلة بالسلسلة الأم مع مراعاة وضع الاسم بين قوسين ويسبق هذين القوسين رقم ذرة الكربون التي يقع عليها الفرع المتشعب كما يتضح من المثال التالي :

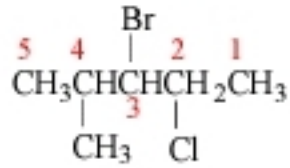


3-Ethyl-4(1',2',Dimethylpropyl) nonane

إذا وجدت بدائل أخرى على السلسلة الأم غير مجموعات الألكيل مجاميع البدائل (المجموعة) على تلك السلسلة يتم ترتيبها عن طريقة الحروف الأبجدية . ويوضح الجدول التالي أسماء لبعض البدائل المجموعة) غير الالكيلية:

F:	Fluoro	NO_2 :	Nitro
Cl :	Chloro	NH_2:	Amino
Br :	Bromo	CN :	Cyano
I :	Iodo		

مثال :



3-Bromo-2-chloro-4-methylpentane

مما يجدر ذكره أنه عند استخدام نظام الحروف الأبجدية كأساس لترتيب المجموعة فإن البادئة iso- وكذلك البادئة neo- تؤخذ أحرفها الأولى بعين الاعتبار كجزء من الحروف الهجائية عند التسمية ، أما الحروف أو البوادي tert- و sec- وكذلك di و tri فإنها لا تؤخذ بعين الاعتبار كجزء من الحروف الهجائية .

٢ -٢ -٢ الخواص الفيزيائية الألكانات :

الألكانات مركبات غير قطبية nonpolar ، تتميز بانخفاض درجات غليانها مقارنة بالمواد العضوية الأخرى ، فالألكانات من C_1 إلى C_4 غازات عند درجات الحرارة العادية ، أما الألكانات من C_5 إلى C_{17} فتكون سائلة ، بينما نجد أن الألكانات التي يزيد عدد ذرات الكربون فيها على ١٨ تكون في الحالة الصلبة . أما فيما يتعلق في الذائبية ، فإن الألكانات لا تذوب في الماء ، ولكنها تذوب في المذيبات غير القطبية ، كالبنزين والإيثر ورابع كلوريد الكربون حسب القاعدة العامة في الذائبية التي تنص على أن (المثل يذيب المثل) والألكانات اقل كثافة من الماء ، إذ تطفو الألكانات السائلة على سطح الماء عند محاولة مزجها .

٣ -٢ -٢ الخواص الكيميائية للألكانات :

تعد الألكانات مواد خاملة كيميائيا ، لذلك يطلق عليها أحيانا لفظ البرافينات للدلالة على خمولها الكيميائي أما تفاعلاتها الرئيسية فهي :

١- الاحتراق combustion :

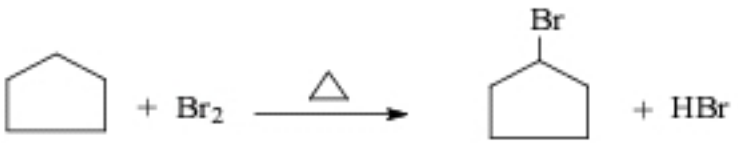
تتفاعل الألكانات شانها في ذلك شان معظم المركبات العضوية – مع كمية كافية من الأكسجين لإعطاء ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء . إضافة إلى كمية من الطاقة .

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} + \text{طاقة}$$

٢- الهلجنة Halogenation :

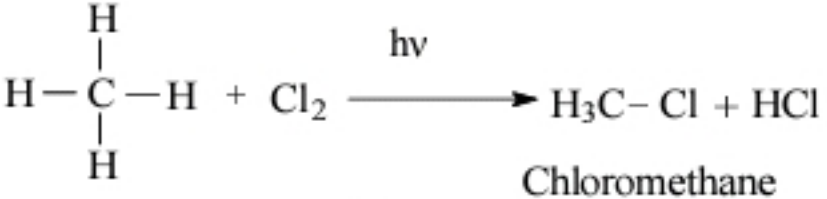
تتفاعل الألكانات (والالكانات الحلقية) مع الكلور Cl_2 والبروم Br_2 بوجود أشعة الشمس ، أو بالتسخين لإعطاء هاليدات الألكيل ، إذ تستبدل واحدة أو أكثر من ذرات الهيدروجين في الألكان بكلور أو بروم ، كما في الأمثلة التالية :

مثال (١) :



Bromocyclopentane

مثال (٢) :



Chloromethane

$$CH_3\text{–}Cl + Cl_2 \xrightarrow{hv} CH_2Cl_2 + HCl$$

Dicarbomethane

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{hv} CHCl_3 + HCl$$

Chloroform

hv

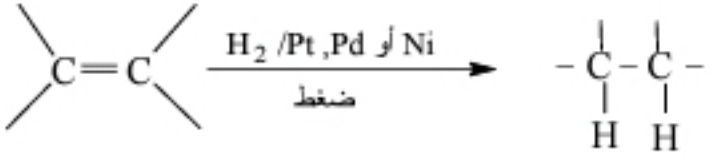
$$CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CCl_4 + HCl$$

Carbontetrachloride

ومن الصعب الحصول عليها في صورة نقية بالطريقة السابقة وذلك لتقارب درجة غليانها ، ولكن يمكن الحصول على مثل هذه المركبات وعلى درجة كبيرة من النقاوة بطرق كيميائية مختلفة أهمها :

أ. اختزال (هدرجة) الألكينات .

يمكن اختزال الألكينات بواسطة الهيدروجين في وجود عامل مساعد مثل البلاتين أو النيكل أو البلاديوم لتعطي الكانات .



Alkene Alkane

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH = CH_2 \xrightarrow[\text{ضغط}]{H_2\ ,\ Pt} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$$

1- Hexene n- Hexane

ب. تفاعل جرينارد :

يتفاعل معدن الماغنسيوم مع هاليدات الألكيل ، في وجود الإيثر الجاف كمذيب ، ليعطي مركبات تسمى كواشف جرينارد Grignard reagents . تعتبر هذه من أهم الكواشف المفيدة في التفاعلات العضوية .

$$R\text{-}X + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} RMgX$$

Alkyl halide Alkyl magnesium halide

يتفاعل ذلك المركب القطبي مع الماء أو أي مركب يحمل ذرة هيدروجين حمضية مثل الكحولات ليعطي الألكان المقابل .

$$R\text{-}MgX + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Alkane}}{RH} + Mg(OH)X$$

$$RMgX + CH_3OH \longrightarrow \underset{\text{Alkane}}{RH} + Mg(OCH_3)X$$

$$CH_3CH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_3 + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3CH_2\underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow{H_2O} Mg(OH)Br + CH_3CH_2CH_2CH_3$$

ج. تفاعل فورتز:

يتفاعل معدن الصوديوم مع هاليد الألكيل ليعطي الكانات متماثلة متناظرة .

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

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

د. استخدام مركبات النحاس والليثيوم :

في هذه الطريقة يمكن الحصول على الألكانات من جراء اتحاد سلسلتين الكيليتين متماثلين أو مختلفين وذلك بتفاعل هاليد الألكيل مع ليثيوم ثنائي الكيل النحاس ، Lithium dialkyl copper (R_2CuLi) كما يتضح من خلال التفاعلات التالية :

$$(CH_3CH_2)_2CuLi + CH_3CH_2CH_2Br \longrightarrow$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 + CH_3CH_2Cu + LiBr$$

هذا ويحضر ليثيوم ثنائي الكيل النحاس وفقا للمعادلة التالية :

$$CH_3\ CH_2\ Cl + Li \longrightarrow CH_3\ CH_2\ Li$$

$$2\ CH_3\ CH_2\ Li + CuI \longrightarrow (CH_3\ CH_2)_2\ CuLi + LiI$$

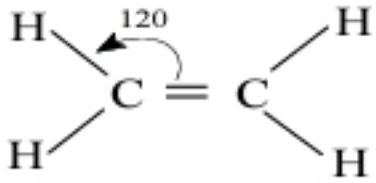
٤ -٢ -٢ مصادر الألكانات وطرق تحضيرها :

يعد البترول والغاز الطبيعي المصدرين الرئيسين للألكانات ، والهيدروكربونات بشكل عام . إذ يشكل الميثان أكثر من ٨٠٪من الغاز الطبيعي ، أما المكونات الأخرى فهي الإيثان والبروبان والبيوتان . أما البترول فهو مزيج معقد من مواد عضوية مختلفة ، وتشكل الهيدروكربونات معظمها .

ويتم فصل مكونات البترول عن بعضها عن طريق عملية التكرير Refining . إلا أن الألكانات العليا يصعب ذلك .

٢-٣ الألكينات alkenes :

الألكينات هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة كربون – كربون مزدوجة (C=C) ، وتسمى أحيانا بالاوليفينات olefins ، والصيغة العامة للألكينات غير الحلقية هي C_nH_{2n} ، وللالكينات الحلقية C_nH_{2n-2} وأبسط عضو في عائلة الألكينات هو الإثيلين C_2H_4.



١ -٣ -٢ تسمية الألكينات :

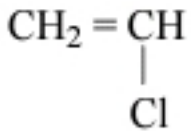
ب. التسمية الشائعة :

تستخدم التسمية الشائعة في حالة الألكينات ذات الأوزان الجزيئية الواطئة وذلك باستبدال المقطع ane– الذي يقع في نهاية اسم المركب الألكاني alkane بالمقطع ylene– ليصبح المركب الكيلين ، كما هو موضح في الجدول التالي :

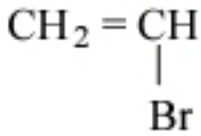
جدول (2-3-1) يوضح طريقة تسمية الألكينات الشائعة .

الألكان Alkane	الإلكين Alkene
Ethane CH_3CH_3	Ethylene $CH_2=CH_2$
Propane $CH_3CH_2CH_3$	Propylene $CH_3\text{-}CH=CH_2$
n-Butane $CH_3CH_2CH_2CH_3$	Butylene $CH_3CH_2CH=CH_2$
	B-Butylene $CH_3CH=CHCH_3$
Isobutane $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3$	Isobutylene $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}=CH_2$

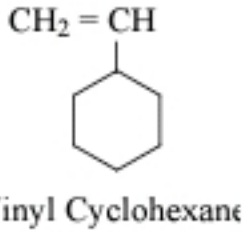
هذا ويمكن تسمية المركبات المشتقة من الأيثيلين $CH_2=CH_2$ بأسماء خاصة حيث تعطي مجموعة – $CH=CH_2$ اسم مجموعة فاينيل (Vinyl group) كما يلي :



Vinyl Chloride

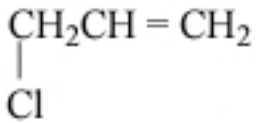


Vinyl bromide



Vinyl Cyclohexane

أما المجموعة المشتقة من البروبيلين $CH_3CH=CH_2$ فتسمى مجموعة الليل (allyl group) مثال :



Allyl Choride

ج. التسمية النظامية IUPAC :

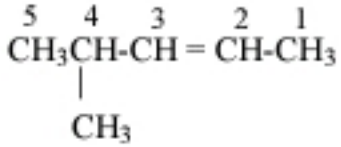
عندما يزداد حجم الجزيئات تزداد تبعا لذلك صعوبة تسميتها ، ولهذا فقد تم اتباع نظام التسمية المعروف بنظام أيوباك للتسمية **IUPAC** (التسمية النظامية) المستمد مما سبق أن درسناه في حالة الألكانات ولفهم هذه التسمية يمكن اتباع الخطوات التالية :

١) تختار أطول سلسلة تحتوي الرابطة الثنائية لتعبر عن السلسلة الأم (الأصل).

٢) لتسمية هذه السلسلة يتم استبدال النهاية ane– الموجودة في نهاية اسم المركب الألكاني بالنهاية – ene .

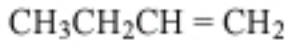
٣) ترقم السلسلة من الطرف الأقرب للرابطة الثنائية ، بغض النظر عن المجموعات الفرعية التي تسمى كالمعتاد بعد تحديد مواضعها .

حيث إن الرابطة الثنائية تربط بين ذرتي كربون برقمين مختلفين ، فإنه يتم اختيار اقل الرقمين عددا ليدل على مكان الرابطة ، كما يتضح من المثال التالي:

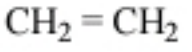


4- Methyl - 2- Pentene

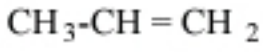
أمثلة أخرى لتوضيح القواعد السابقة :



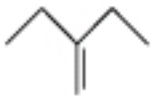
1-Butene



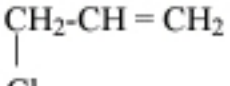
Ethene



Propene

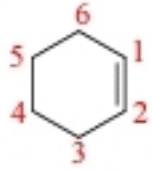


2-Ethyl-1-Butene

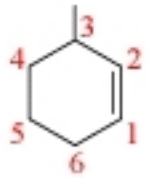


3-Chloro -1- Propene

تتم تسمية الحلقات الألكينية بحيث تقع الرابط المزدوجة بين ذرات الكربون رقم واحد وذرة الكربون رقم اثنين بصفة دائمة ، لذلك فلا داعي لوضع الرقم أمام الاسم . وعند وجود بدائل على الحلقة فإن الترقيم يستمر بحيث يعطي المجموعة البديلة أصغر الأرقام .

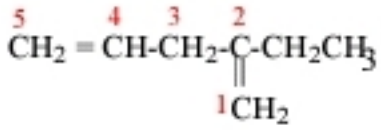


Cyclohexene
(1-Cyclohexene وليس)



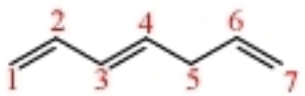
3-Methylcyclohexene
(6-Methylcyclohexene وليس)

تستخدم المقاطع di ، tri ، tetra ..... للدلالة على عدد الروابط المضاعفة وذلك قبل المقطع ene– مباشرة مع تحديد مكان الروابط الثنائية في السلسلة بأقل عدد ممكن كما سبق أن أشرنا إليه في حالة الرابطة الواحدة .



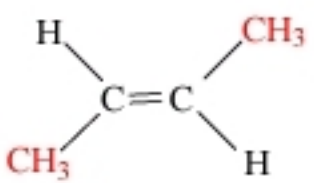
2-Ethyl,1,4-Pentadiene

1,3-Cyclopentadiene

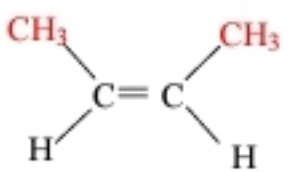


1,3,6-Heptatriene

إضافة إلى ظاهرة التشكل البنائي الموجودة في الألكينات (اختلاف مركبين أو أكثر في مكان الرابطة المزدوجة كما في 1-butene و 2-butane) تظهر في بعض الألكينات ظاهرة التشكل الهندسي ، وذلك بسبب عدم وجود حرية دوران حول الرابطة المزدوجة . فهناك متشكلان هندسيان للمركب 2-butene وهما :



trans-2-butene



Cis-2-butene

فعندما تكون المجموعتان المتماثلتان (مجموعتا المثيل أو ذرتا الهيدروجين في المثال السابق) في الاتجاه نفسه ، يسمى المركب (cis – سيس)، وعندما تكونان في اتجاهين مختلفين يسمى المركب (أو المتشكل) ترانس trans . والمتشكلان سيس وترانس مركبان مستقلان ، يختلفان عن بعض في الخواص الفيزيائية ، فدرجة غليان cis-2-butene ، على سبيل المثال ، ٣٧ مْ ودرجة غليان trans-2-butene ٠.٩ مْ .

٢ -٣ -٢ الخواص الفيزيائية للألكينات :

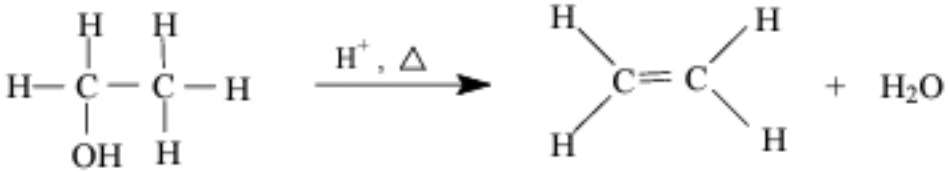
لا تختلف الألكينات كثيرا عن الألكانات في خواصها الفيزيائية فهي تشبه الألكانات المقاربة لها في الوزن الجزيئي ، في درجات غليانها وذائبيتها ، فهي كالألكانات لا تذوب في الماء ، بل تذوب في المذيبات غير القطبية كالبنزين والأيثر ورابع كالوريد الكربون ، وهناك اختلاف بين الألكينات و الألكانات ، وهو أن الألكانات تذوب في حمض الكبريتيك المركز بينما لا تذوب الألكانات في هذا الحمض .

٣ -٣ -٢ طرق تحضير الألكينات :

تحضر الألكينات بطريقتين رئيسيتين في المختبر وهما :

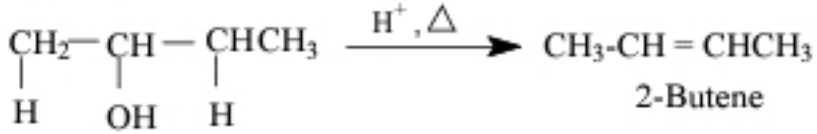
٤) انتزاع الماء من الكحول :

عند تسخين الأخير ، بوجود كمية قليلة من حمض +H ، واكثر الحموض استعمالا في هذا المضمار هي حمض الكبريت H2SO4 وحمض الفسفور H3PO4 .



كحول (ايثانول) الكين (اثيلين)

وعندما يؤدي انتزاع الماء إلى تكوين ناتجين مختلفين ، فإن الإلكين الأكثر استبدالا (الإلكين الذي تحمل فيه ذرتا كربون الرابطة المزدوجة اكبر عدد من مجموعة الألكيل) هو الناتج الرئيس ، كما المثال التالي :



2-Butanol + + H_2O

CH_3=$CHCH_2CH_3$

1-Butene

٥) انتزاع هاليد الهيدروجين من هاليد الإلكيل :

يتم نزع جزيء HX (I , Br, Cl =X) من هاليدالالكيل عند تسخينه مع الكحول في وجود KOH .

$$CH_2(H)-CH_2(Cl) \xrightarrow[\Delta]{\text{KOH / كحول}} CH_2=CH_2 + K^+ + Cl^- + H_2O$$

كلورو ايثان — اثيلين

وإذا أدى انتزاع هاليدالهيدروجين إلى تكوين ناتجين ، فإن الإلكين الأكثر استبدالا هو الناتج الرئيس ، كما في الكحولات ، والمثال التالي يوضح ذلك :

$$CH_2(H)-CH(Br)-CH(H)-CH_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{KOH / كحول}} CH_3-CH=CH-CH_3 + K^+$$

٢ - بيوتين (ناتج رئيس) — ٢ - برومو بيوتان

$$+ Br^- + H_2O$$

$$CH_2=CHCH_2CH_3$$

١ - بيوتين (ناتج فرعي)

١. **ضافة حمض الكبريتيك المركزH2SO4 البارد :**

يضاف الحمض لإعطاء كبريتات الألكيل الهيدروجينية ، بينما لا تتفاعل الألكانات مع هذا الحمض ، ويستعمل هذا التفاعل في التفريق بين الألكانات و الإلكينات. وتتبع الإضافة قاعدة ماركوفنيكوف .

$$CH_2 = CH_2 + H_2SO_4 \text{ مركز} \longrightarrow \underset{H}{\overset{|}{CH_2}} - \underset{OSO_3H}{\overset{|}{CH_2}}$$

كبريتات الايثيل الهيدروجينية

٢. البلمرة Polymerization :

تضاف جزيئات الإلكين إلى بعض – وتحت ظروف معينة – لإعطاء مركبات ذات وزن جزيئي عال تسمى مبلمرات polymers . وللمبلمرات استعمالات كثيرة جدا لا يتسع المجال للتحدث عنها ، إذ يستطيع الطالب الرجوع إلى كتب متخصصة في هذا المجال .

ثانيا : تحضير الإلكينات في الصناعة :

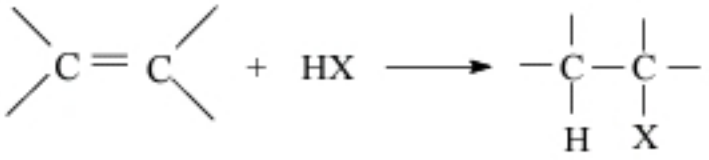
يحضر الايثيلين في الصناعة في أوروبا الغربية من جزء النفثا Naphtha fraction الناتجة من تقطير البترول ، وهكذا الجزء يحتوي على الكانات مستقيمة السلسلة تحتوي على ٤ -١٠ ذرات كربون ويمرر هذا بواسطة البخار في الأنابيب مسخنة حتى درجة حرارة ٧٠٠ -٩٠٠ مْ ، والايثيلين الناتج ينقى بواسطة التقطير التجزيئي .

يحضر الايثيلين في المصانع في الولايات المتحدة بواسطة تحويل الإيثان الناتج من الغاز الطبيعي الرطب عند درجة حرارة عالية .

يحضر البروبين من البروبان بواسطة الحرارة العالية ووجود ($Cr_2O_3 + Al_2O_3$) كعامل مساعد ، وكذلك من التقطيرالبترولي .

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[700c^{\circ}]{Cr_2O_3 + Al_2O_3} CH_2 = CHCH_3$$

إضافة هاليد الهيدروجين HX (X = Cl ,Br, I):



هاليد الكيل

$$CH_2=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3-CH_2-Cl$$

كلورو ايثان (كلوريد اثيل)

وفي حالة إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الكين غير متماثل ، فإن ذرة الهيدروجين تضاف إلى كربون الرابطة المزدوجة ، التي تحمل اكبر عدد من ذرات الهيدروجين ، وهو ما يعرف بقاعدة ماركوفنيكوف Markovnikov's Rule نسبة إلى العالم الروسي ماركوفنيكوف.

$$CH_2 = CHCH_3 + HCl \longrightarrow CH_2(H)-CH(Cl)-CH_3$$

٢ - كلوروبروبان بروبين

إضافة الماء Hydration :

يضاف الماء إلى الإلكين بوجود كمية قليلة من الحمض H^+ لإعطاء الكحول . وتتبع الإضافة قاعدة ماركوفنيكوف .

$$CH_2 = CHCH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_2(H)-CH(OH)-CH_3$$

٢ - بروبانول بروبين

٤ -٣ -٢ تفاعلات الألكينات :

التفاعل الرئيس للالكينات هو تفاعل الإضافة ، لأنها مركبات غير مشبعة . وتتم الإضافة إلى الرابطة . ومن أهم تلك التفاعلات ما يلي :

١. الهدرجة Hydrogenation :

يضاف الهيدروجين إلى الإلكين بوجود Pt أو Niأو Pd (عوامل حفازة) Catalysts لإعطاء الإلكان .

$$\underset{\text{اثيلين}}{CH_2 = CH_2} + H_2 \xrightarrow{Pt \text{ or } Ni} \underset{\text{ايثان}}{CH_3\,CH_3}$$

وفي هذا التفاعل ، تضاف ذرة هيدروجين إلى إحدى ذرتي الرابطة المزدوجة ، وتضاف ذرة الهيدروجين الأخرى إلى الطرف الأخر من الرابطة المزدوجة

٢. الهلجنة Halogenations :

يضاف الكلور أو البروم المذاب في مذيب خامل إلى الإلكين لإعطاء ثنائي كلور أو ثنائي بروموالكان .

$$\text{C}{=}\text{C} + X_2 / CCl_4 \ (X = Cl, Br) \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}- \quad (X\ X)$$

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 / CCl_4 \longrightarrow \underset{Br}{CH_2} - \underset{Br}{CH_2}$$

ويستعمل تفاعل البروم مع الإلكين عن وجود الرابطة المزدوجة (والرابطة الثلاثية –) ، ويختفي لون البروم الأحمر عند إضافته إلى الكين .

٤ -٢ الألكاينات Alkynes :

الألكاينات هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة كربون – كربون ثلاثية (- $C\equiv C$ -) . والصيغة الجزيئية للألكانات هي C_nH_{2n-2} ،وأبسط الألكاينات المعروفة هو غاز الأستيلين C_2H_2 ، الشكل الهندسي للجزي خطي ، بسبب استعمال ذرتي الكربون لأفلاك sp المهجنة ، أي أن ذرتي الكربون وذرتي الهيدروجين تقع جميعها على خط مستقيم . ويحترق غاز الأستيلين مع الأكسجين لإعطاء لهب ذي حرارة عالية جدا تصل إلى ٣٠٠٠ مْ ، ولهذا السبب يستعمل غاز الأسيتلين في أعمال اللحام.

يتم تحضير الأسيتلين صناعيا بتسخين فحم الكوك مع أكسيد الكالسيوم CaO في فرن كهربائي ، ثم معالجة كربيد الكالسيوم CaS_2 الناتج بالماء .

$$3C + CaO \xrightarrow{2500\ ^oC} CaC_2 + CO$$

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

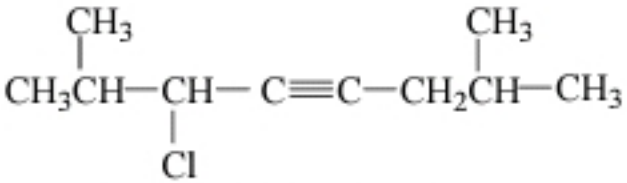
١ -٤ -٢ تسمية الألكاينات:

يمكن تسمية الألكاينات بالطريقة الشائعة أو حسب التسمية النظامية(اي نظام IUPAC) ففي التسمية الشائعة يستخدم الأسيتلين كمرجع لبعضها ، وبخاصة الجزيئات الصغيرة ، و الأسيتلين هو اسم شائع لأصغر جزيء ألكايني ، وفي التسمية النظامية تتبع قواعد التسمية نفسها للألكاينات إلا أن النهاية yne– تحل محل النهاية ene– كما يتضح من الأمثلة التالية :

$HC\equiv CH$	$CH_3C\equiv CH$	$CH_3CH_2C\equiv CH$	
Acetylene	Methyl acetylene	Ethyl acetylene	تسمية شائعة
Ethyne	Propyne	1- Butyne	تسمية نظامية

أمثلة على التسمية النظامية IUPAC :

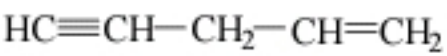
2-Butyne



3-Chloro-2,7-dimethyl-4-octyne

1,3-Butadiyne

وفي حالة وجود رابطتين إحداهما ثنائية والأخرى ثلاثية في المركب على بعدين متساويين من الطرفين ، فإن الرابطة الثنائية تأخذ اقل الأرقام وتبقى النهاية كما هي yne– مسبوقة برقم الدال على موقع الرابطة الثلاثية ،وهذا يأتي مسبوقا بالاسم الدال على وجود alkene .



1-Penten-4-yne

وفي حالة تفاوت بعد الرابطين عن الطرف يبدأ الترقيم من الطرف الأقرب لأي من الرابطتين وينتهي الاسم بالمقطع yne– بصفة دائمة .

٢ -٤ -٢ الخواص الفيزيائية للألكاينات :

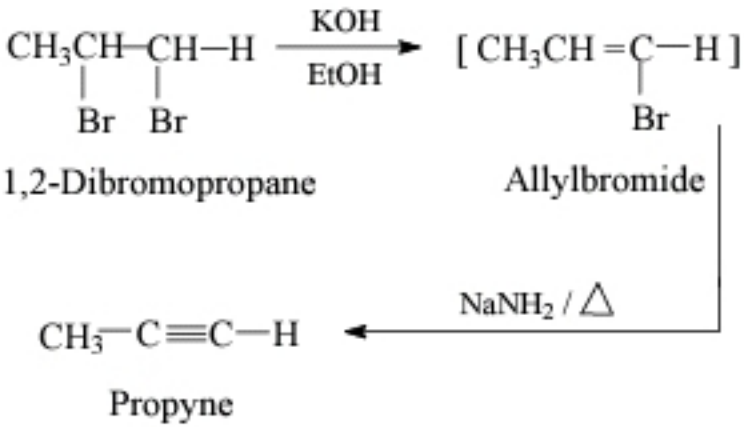
الألكاينات مركبات غير قطبية فهي لا تذوب في الماء ولكن شديدة الذوبان في المذيبات العضوية كالبنزين ورابع كلوريد الكربون . وهي تشبه الألكاينات في درجة غليانها ، فمثلا تجد أن المركبات من C_2 إلى C_4 عبارة عن غازات ، والمركبات من C_4 إلى C_{16} عبارة عن سوائل وأعلى من C_{17} تكون مواد صلبة .

٤ -٣ -٣ تحضير الألكاينات :

تحضر الألكاينات مخبريا بعدة طرق تحضيرها من هاليدات الألكيل الثنائية وتحضيرها من استيليدات الصوديوم كما يلي :

١. نزع الهيدروجين والهالوجين من الألكيل ثنائي الهاليد: Dehydrohalgenation

يتم نزع ذرتي هيدروجين وذرتي هالوجين من ذرتي كربون متجاورتين على مرحلتين كما يلي :



٢. من أستيليدات الصوديوم ومشتقاتها :

يتفاعل أستيليد الصوديوم مع هاليدات الألكيل الأولية لبناء سلاسل هيدروكربونية طويلة كما يلي :

$$HC\equiv C^{-}Na^{+} + CH_3Br \xrightarrow{liq\ NH_3} HC\equiv C-CH_3 + NaBr$$

$$HC\equiv C^{-}Na^{+} + CH_3CH_2I \xrightarrow{liq\ NH_3} HC\equiv C-CH_2CH_3 + NaI$$

$$CH_3-C\equiv C^{-}Na^{+} + CH_3CH_2Br \xrightarrow{liq\ NH_3} CH_3-C\equiv C-CH_2CH_3 + NaBr$$

Sodium propynide

ولا تصلح هذه الطريقة مع هاليدات الألكيل الثانوية او الثالثية وذلك لأن الأستيليد يعمل كقاعدة قوية تتفاعل مع الهاليدات الثانوية والثالثية وتنتج مركبات هيدروكربونية غير مشبعة.

الطرق الصناعية المستخدمة في تحضير الألكاينات :

يعتبر الأستيلين من أهم مركبات الألكاينات في الصناعة إذ يمكن استخدامه في تحضير كثير من المركبات الكيميائية ، واهم الطرق الصناعية لتحضير الأستيلين ما يلي :

١ - **طريقة التكسير الحراري للميثان :** في هذه الطريقة يسخن الميثان عند درجة حرارة عالية جدا فينتج الأستيلين مخلوطا بمواد أخرى كما يتضح من المعادلة التالية :

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow 2HC{\equiv}CH + 2CO\uparrow + 10H_2\uparrow$$

٢ - **من كربونات الكالسيوم :** يمكن الاستعاضة عن الطريقة السابقة بطريقة صناعية أخرى اقل تكلفة واكثر ملاءمة ، وفي هذه الطريقة تسخن كربونات الكالسيوم وينتج الجير الحي ، يلي ذلك تسخين الجير الحي الناتج مع الفحم (فحم الكوك) في فرن كهربائي حيث يتكون كربيد الكالسيوم ثم يضاف الماء إلى كربيد الكالسيوم وينتج الأستيلين وفقا للمعادلات التالية :

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$$

Calcium carbonate

$$CaO + 3C \xrightarrow{2500} CaC_2 + CO$$

Coke — Calcium carbide

$$CaC_2 + 2H_2O \xrightarrow{25C} HC{\equiv}CH + Ca(OH)_2$$

Acetylene

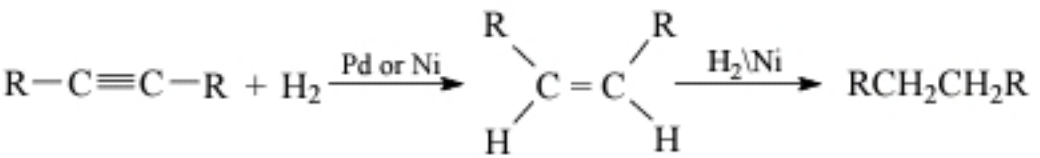
٣ -٤ -٢ تفاعلات الألكاينات :

تتم تفاعلات الاضافة على الرابطة الثلاثية في مرحلتين :

في المرحلة الأولى تتكون الألكينات ، وفي المرحلة الثانية تتكون مركبات مشبعة هي الألكانات . هذا وتتأكسد الألكاينات بالعوامل المؤكسدة المختلفة كما يتبين من خلال التفاعلات التالية :

١. إضافة الهيدروجين :

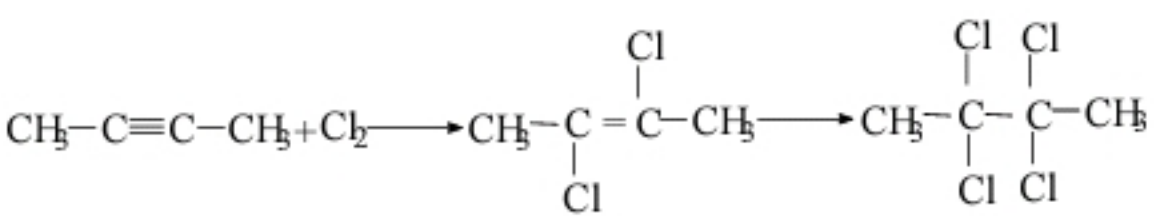
عند تمرير مولين من الهيدروجين على الألكينات بوجود عامل مساعد مثل البلاتين او البلاديوم او النيكل ، فإنه يتكون الالكان المطابق .



وللحصول على ألكين فقط فإنه يستوجب استخدام عامل مساعد صمم لتفاعل مثل النيكل بورايد-Ni B_2 او البلاديوم مع أسيتات الرصاص $Pd + Pb(OAc)_4$ أو عامل ليندلر Linders catalyst . $Pd/CaCO_3$)

٢. اضافة الهالوجين :

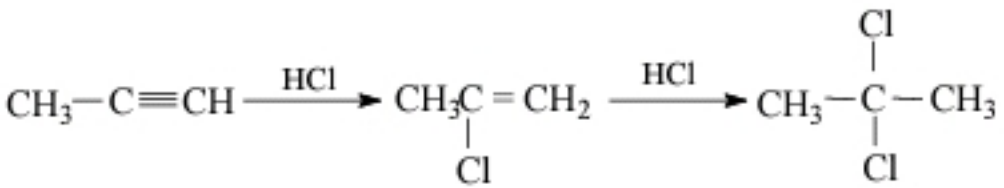
تتفاعل الألكاينات مع الهالوجينات بسهولة معطية في البداية الكينات ثنائية وباستمرار التفاعل فإنه ينتج الكانات رباعية الهاليد كما يلي :



1,1,2,2-Tetrachlorobutane

٣. إضافة هاليدات الهيدروجين :

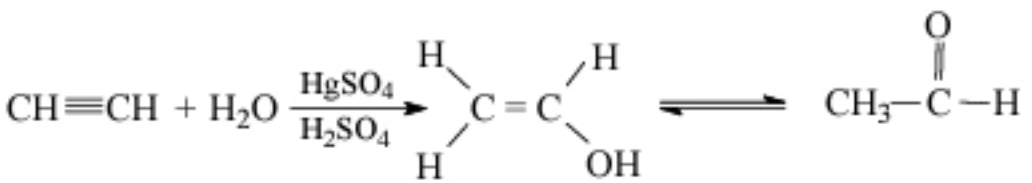
تتفاعل الألكاينات مع هاليدات الهيدروجين تفاعلات إضافة وتتبع الإضافة في هذه الحالة قاعدة ماركونيكوف ، فمثلا عند تفاعل مولين من هاليدات الهيدروجين مع الالكاين يتكون في البداية هاليد الإلكين وباستمرار التفاعل يتكون الكان يحتوي على ذرتي هيدروجين تقعا على ذرة كربون واحدة .



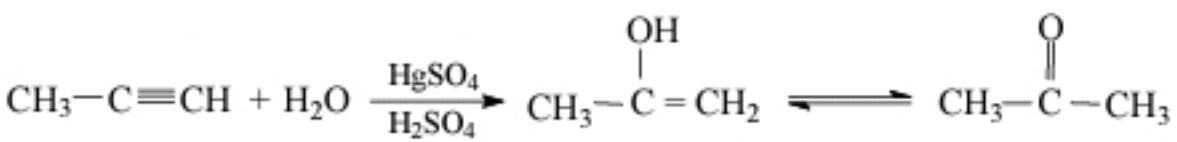
2,2-Dichloropropane

٤. إضافة الماء :

يضاف جزيء الماء إلى الألكاين حسب قاعدة ماركونيكوف ويستخدم حمض الكبريت المخفف وكبريتات الزئبق mercuric sulfate كعامل مساعد ، وعند الإضافة يتكون إينول غير ثابت لا يلبث أن يتحول إلى مركب ثابت هو الكيتون أو الألدهيد .



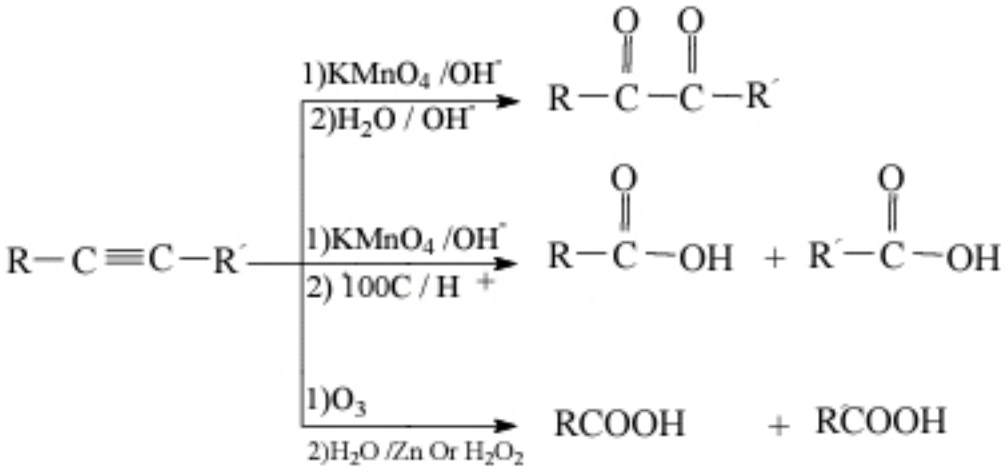
Enol Acetaldehyde



Acetone

٥. أكسدة الألكاينات :

تتأكسد الألكاينات بواسطة برمنجنات البوتاسيوم أو الأوزون أو غيرها من المؤكسدات القوية لتعطي مركبات مختلفة كما تبين من المعادلات التالية :



٤ -٤ -٢ أهمية المركبات العضوية ذات الروابط الثنائية والثلاثية

تعتبر المركبات العضوية ذات الروابط الثنائية والثلاثية على درجة كبيرة من الأهمية الصناعية والطبية . فمثلا تدخل بعض المركبات ذات الروابط الثنائية في انتاج مواد بلاستيكية عديدة كالبولي إيثلين والبولي بروبلين وبولي فاينيل كلورايد (PVC) وفي صناعة المطاط كالبولي ايزوبرين كما توجد الروابط الثنائية ضمن تركيب بعض الفيتامينات مثل فيتامين A والعقاقير الطبية كالتاموكسيفين المضاد لسرطان الثدي .

تدخل الروابط الثلاثية في تركيب كثير من العقاقير الطبية مثل حبوب منع الحمل أو العقاقير المختلفة لضغط الدم مثل باراقلين Payragyline .