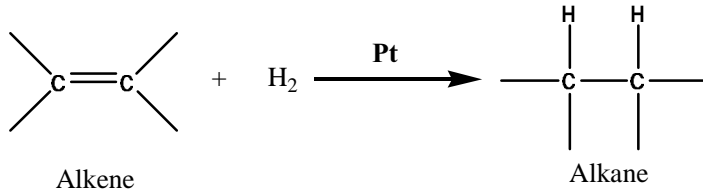


تتجمع الاجزاء المفطرة خلال انابيب حيث يرتفع الاكثر نظائرا الى الاعلى وتمر انابيب الاجزاء ذات الدرجات الغليان المتوسطة والعالية اعمدة فرييه منها لفصل اضافي.

تحضير الكانات مختبريا:

اولا: اختزال الالكينات

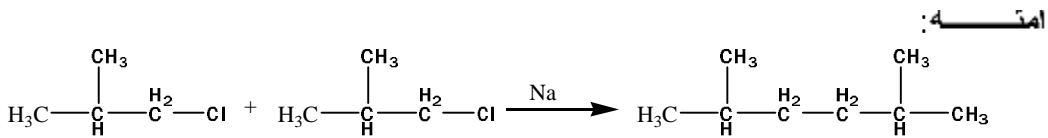
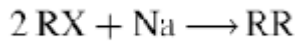
يمكن اختزال الالكينات الى الكانات بوساطة الهيدروجين وبوجود عامل مساعد هو النيكل او الكادميوم او البلاتين.



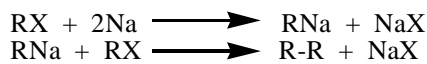
		ΔH°		
		heat of hydrogenation	kcal/mol	kJ/mol
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{CHCH}_3 \\ \text{2-methyl-2-butene} \end{array} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pt/C}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 $	26.9 kcal/mol	-26.9	-113	
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ \text{2-methyl-1-butene} \end{array} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pt/C}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 $	28.5 kcal/mol	-28.5	-119	
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}=\text{CH}_2 \\ \text{3-methyl-1-butene} \end{array} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pt/C}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 $	30.3 kcal/mol	-30.3	-127	

ثانيا: تفاعل فورتر Wurtz Reaction

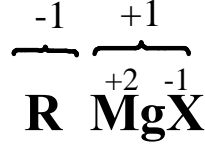
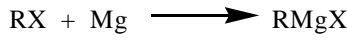
تفاعل هاليدات الالكيل RX مع فلز الصوديوم معطيا الكان متناظر.



ميكانيكيه تفاعل فورتر

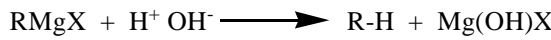


ثالثا كاشف كرينيارد: تحضير كواشف كرينيارد من تفاعل هاليد الكيلن مع فلز المغنيسيوم بوجود الايتر الجاف.

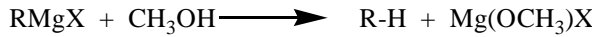
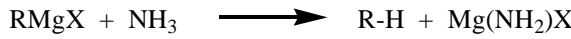


اي ان جذر هاليد الالكيل (R-) هنا سالب الشحنة.

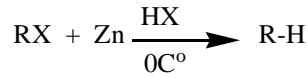
وعند تفاعل كاشف كرينيارد مع الماء نحصل على الالكان المقابل على اساس كون التفاعل ايوني.



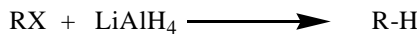
لذلك لا يمكن تحضير كاشف كرينيارد بوجود الماء (ايتر رطب) او ما او كحول لانه سوف يعطي بطبيعة الحال الكان مقابل مباشرة وكما يلي



رابعاً: اختزال هاليدات الالكيل: تختزال هاليدات الالكيل الى الالكانات المتقابلة بوساطة فلز وحامض معدني.



او بوساطة هيدريد الليثيوم الالمنيوم $LiAlH_4$ وبوجود الايتر الجاف



الخواص الفيزيائية الالكانات:

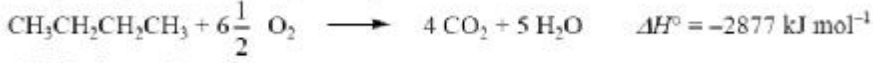
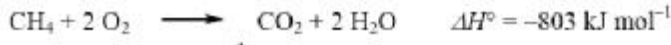
الالكانات الاربعة الاولى غازات والالكانات C_5-C_{12} مواد صلبة في درجات الحرارة الاعتيادية. نلاحظ ان لايزومرات السلاسل المتفرعة درجات غليان اقل من لايزومرات السلاسل المستقيمة لنفس الصيغة الجزئية للالكانات (اي كلما زاد التفرع قلت درجة الغليان) وذلك لان شكل الجزية المتفرع يسيل لان يكون كرويا اي ان المساحة السطحية اصغر وهذا يؤدي الى اضعاف القوى البينية وبالتالي الى درجات غليان اقل.

الخواص الكيميائية الالكانات **Chemical properties of Paraffins**:

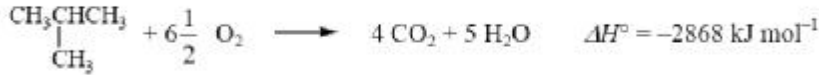
تفاعلات الالكانات Reaction of Alkane: تعتبر الالكانات (البارفينات) ذات فعالية قليلة لذلك سميت بالبارفينات (ومعناها قليلة الفعالية).

الاحتراق (الأكسدة) Compustion: تحترق (تتأكسد) الألكانات في الهواء معطيتنا

ماء وغاز ثاني اوكسيد الكربون وطافه



(C₄H₁₀, butane)



(C₄H₁₀, isobutane)

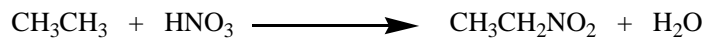
لكن في حالة اكسدة الميثان بكمية قليلة من الاوكسجين فان الناتج سيكون مختلف



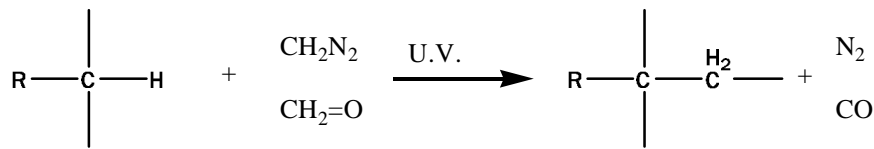
ان الناتج المهم من احتراق الألكانات هو الحرارة الناتجة وليس غاز CO₂ او

الماء وعند ما يبدأ الاحتراق فان التفاعل يحرر حرارة تكفي للمحافظة على درجه الحرارة عاليه والسماح باستمرار الاحتراق.

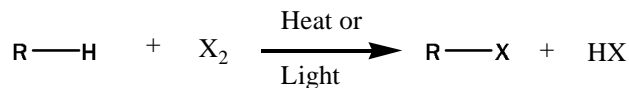
النيترة Nitration: يمكن تحويل الألكانات الى مشتقات نيترو وذلك بتسخين الألكان في الحالة الغازية مع ابخرة حامض النتريك عند درجة حرارة 420 مئوي حيث تستبدال ذره الهيدروجين بمجموعه نيترو (NO₂)



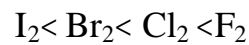
ادخال مجموعته متلين Methlyheion: تتكون مجموعته المتلين بالتحلل الضوئي للديازوميثان او الكيتين



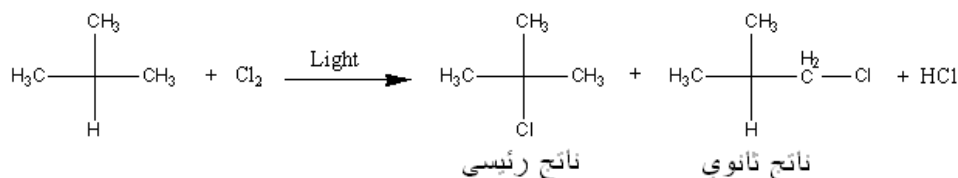
الهالجنة Halogenation: تتفاعل الهالوجينات مع البارافينات بوجود الحرارة او الضوء وبعتمت مسير التفاعل على كميته من الهالوجين المستعمل.



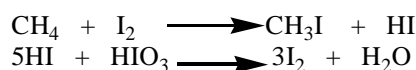
حيث ان فعالية الهالوجينات تجاه عمليه الهالجنة هي كما يلي



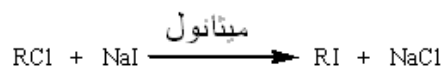
اما فعاليه الالكانات (البارفينات) فان ذرة الهيدروجين الثلاثية المرتبطة بذرة كربون ثلاثية تستبدل اسرع من ذرة الهيدروجين الثانويه وهذه اسرع عن الاوليه



الكلور اكثر فاعليه من البروم لانه اقل انتقائيه من البروم, اما اليود فيحدث تفاعلا عكسيا ولايد من وجود عامل مؤكسد HNO_3 او HIO_3 حيث يمنع تكوين حامض الهيدروبيوديك HI وبذلك يتجه التفاعل في الاتجاه المناسب.



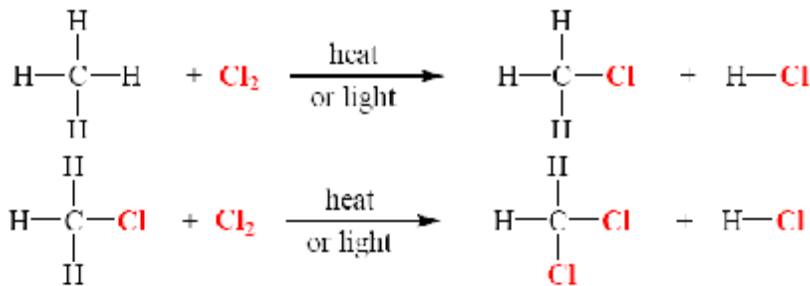
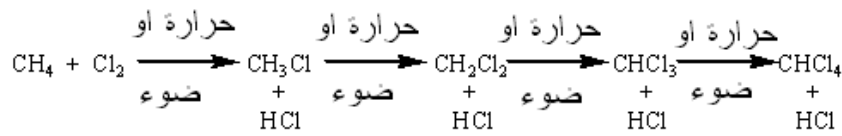
لذلك فان افضل طريقه لتحضير يودي الالكيل (RI) هي بتفاعل كلوريد الالكيل مع يوديد الصوديوم NaI بوجود الميثانول او الاستيرن كمذيب.



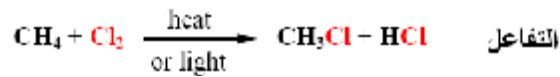
الهلجنة بالفلور تحدث بصورة شديدة جدا بحيث يجب السيطرة على التفاعل في الظلام وبدرجه حرارة الغرفة وذلك بتخفيف المواد المتفاعله بخلطها بفلز خامل تحت ضغط منخفض.

مكانيكيه الهلجنة: من الحفائق التي يمكن اخدها بنظر الاعتبار بالنسبه للهلجنة, ان التفاعل يحدث بالظلام في درجة حرارة الغرفة.

- 1: ان الميثان والكلور لايتفاعلا في الظلام في درجة حرارة الغرفة.
- 2: ان التفاعل يحدث بالظلام لكن بدرجه حرارة اكبر من 250 درجة مؤبوي او بوجود الاشعة فوق البنفسجية U.V.
- 3: عندما يتأثر التفاعل بوساطه الضوء فان الفوتون الواحد من الضوء الممتص يؤدي الى تكوين عدد كبير من جزيئات كلوريد المثيل.
- 4: ان وجود كميه قليله من الاوكسجين يبطيء التفاعل لفترة من الزمن اعتمادا كميه الاوكسجين.

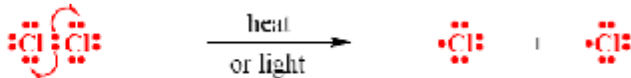


هذا التفاعل يتم وفق الميكانيكية التالية:

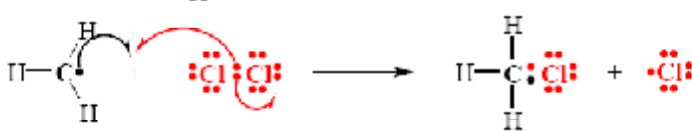


الميكانيكية

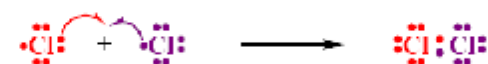
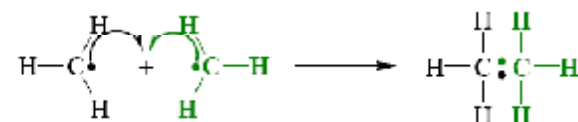
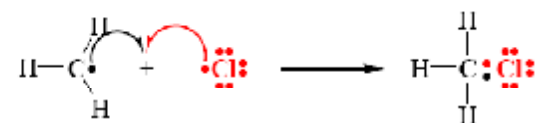
عملية البدء: تتضمن انشطار متجانس لثلاصة Cl-Cl وتكوين جذور حرة.



عملية النمو: كل جذر حر يولد جذر حر آخر



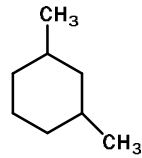
عملية الانتهاء: يتم فيها تفاعل جميع الجذور مع بعضها وايقاف التفاعل.



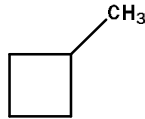
الإلكانات الحلقية Cycloalkanes:

الإلكانات التي يكون فيها الهيكل الكربوني بشكل حلقي وصيغتها العامة

C_nH_{2n+2} , وتسمى بإضافة المقطع حلقى cyclo إلى اسم الإلكان المقابل.



1,3-dimethylcyclohexane



methylcyclobutane

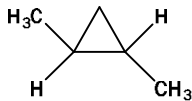


methylcyclopropane

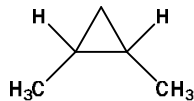
ولها كما في الإلكانات المفتوحة متشابهات (إيزومرات) أضافه التي وجود

إيزومرات من نوع آخر وهي إيزومرات السر (cis) المتجاور و إيزومرات التقابل

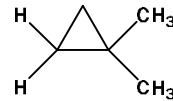
ترانس (trans).



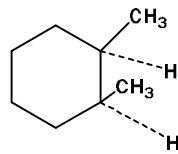
trans-1,2-dimethylcyclopropane



cis-1,2-dimethylcyclopropane



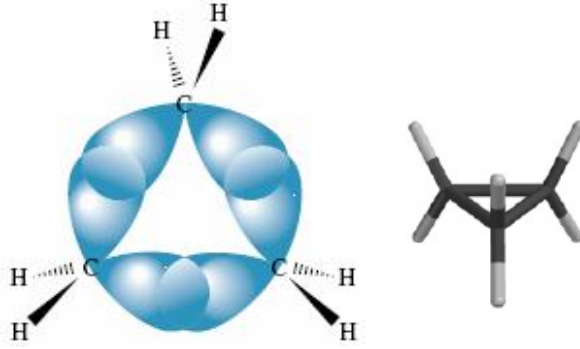
1,1-dimethylcyclopropane



cis-1,2-dimethylcyclohexane

وضعية الإلكانات الحلقية :

البروبان الحلقي: تقع الذرات الكربون الثلاثة للبروبان الحلقي في مستوى واحد وتقع ذرات الهيدروجين الستة المتصلة بها بمستويين متوازيين فوق وتحت مستوى الحلقة. يمتلك البروبان الحلقي زوايا وتشكلا مجهدا سبب استوائيه ذرات الكربون الحلقية والتحالف الناتج للهيدروجينات المتجاورة



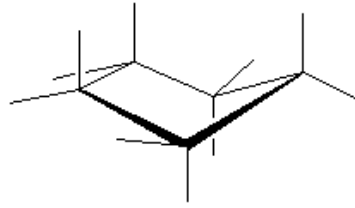
البيوتان الحلقي: تأخذ حلقة البيوتان (لأربع ذرات الكربون في مستوى واحد) وضعية جناحي الفراشة Butterfly-wing conformation.



وضعية جناحي الفراشة

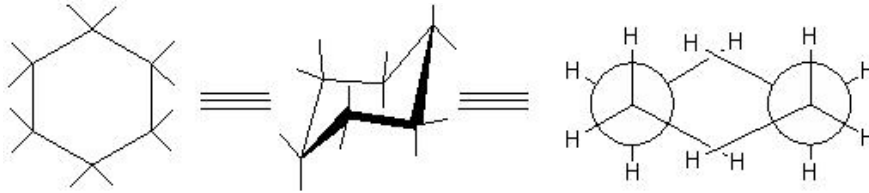
البيوتان الحلقي: ذرة كربون خارج المستوى وأربع ذرات في مستوى واحد وبذلك تشبه هذه الوضعية وضعية الطرف المفتوح Envelope conformation وتمتاز هذه الوضعية بانها أكثر استقرارا وأرضا ضافة.





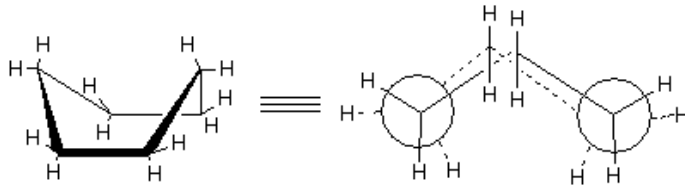
وضعية الطرف المفتوح

الهكسان الحلقي: في الهكسان الحلقي اتحاء الحلقة يمكن اني يعطي شكل الكرسي الذي يزيل بفعالية الاجهاد من الشكل والزوايا.



وضعية الكرسي Chair conformation

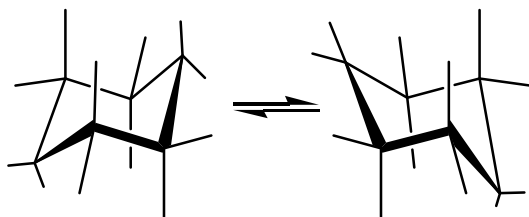
الاشكال الاخرى الممكنة كلها لا تمتلك اجهدا في الزوايا لكن لها درجات مختلفه من اجهد الشكل، شكل القارب Bout conformation مثلا يحتوي على اربع ازواج هيدروجينية متقابله.



وضعية القارب Bout conformation

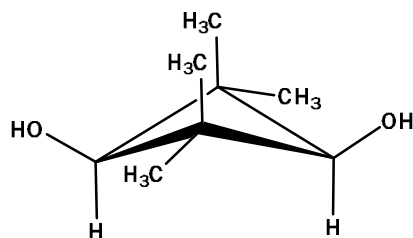
ولهذا فان الهكسان الحلقي موجود غالبا بشكل كرسي chair conformation وكنتيجه لالتواء الحلقة في الهكسان الحلقي لذلك تقع الكربونات 2,3,5,6 في مستوى واحد والكربون 1 و 4 تحت وفوق المستوى على التوالي، ان ذرتي الهيدروجين او اي مجاميع الكيل اخرى مرتبطة بهذه الكربونات فانها تتواجد نسبيا في هذا المستوى، تكون اصرة واحدة على كل ذرة كربون عمودية في الغالب على المستوى والاخرى تكون في الغالب موازية للمستوي وهذه الاواصر تدعى محورية ومدارية على التوالي، تكون ثلاث من الاواصر المحورية الستة متجهه بوضوح فوق المستوى وثلاث تحتها، للتمييز فيما بينها ترسم الاواصر تقع فوق المستوى بخط كامل وتسمى بيتا (β bond)

(, والأوصار المرسومة بخط منقط تدل على انها تقع تحت المستوى وتسمى اصرة الفا (α bond) والأوصار المدارية هي متوجهة بنفس الطريقة تحت كل كربون على الحلقة له اصرة محورية واصرة استوائية واحدة منهما هي اصرة الفا، اخرى اصري بيتا (β) ان فحص الشكل الكرسي يوضح بانه ايه المجموعتين من الأوصار الثلاثه المحورية تقع على نفس الجانب من الجزينه سوف يولد تزامنا شديدا عندما ترتبط مجموعه كبيرة الى احدهما. على الرغم من هذه الأوصار تقع بين كربون واخر غير ان انحاء الحلقة يجعل الواحد قريبا من الاخرى وبالنتيجة فارن المجاميع الموجودة على كربون 6 و2 مثلا يحدث بينهما تداخل ايضا 3 و1 المجاميع المرتبطة استوائيا تعاني اقل زحاما حتى عندما تكون متفاربة ونتيجة لذلك فان المجاميع الكبيرة المتصلة بحلقات الهكسان تكون بشكل اكثر استقرارا عندما ترتبط مع الكربون ياوصر مدارية. لرمز للموضعية السحورية axial بالرمز a وللوضعية المدارية equatorial بالرمز b فانه تحول وضعيه الكرسي للهكسان الحلقي الى وضعيه كرسي اخر وتصبح الأوصار المحورية مدارية والمدارية محورية.

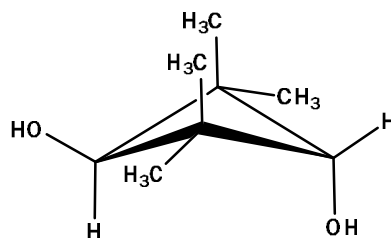


Chain-Chain interconversion

ايزومرات التجاور cis والتقابل trans هي الالكانات الحلقية: بسبب صعوبه الدوران في الالكانات الحلقية وتقييد الحركة حول الاصرة سكما تتولد نوعين من الايزومرات هما النسر والترانس فعلى سبيل المثال المركب 4, 4,2,2- رباعي ميثيل-3,1- ثنائي هيدروكسي بيوتان حلقي.



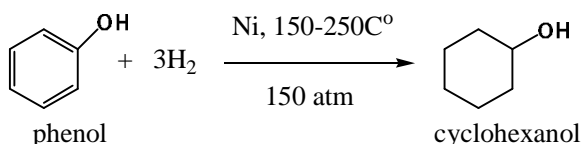
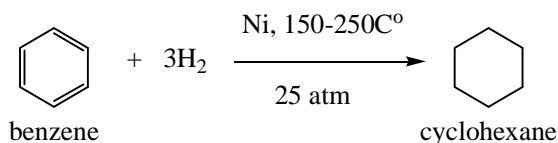
Cis (163C°)



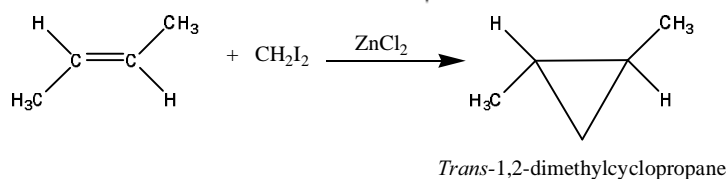
Trans (148C°)

طرائق التحضير:

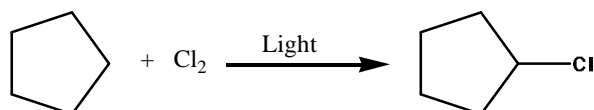
أولاً الصناعية: يمكن تحضير الهكسان الحلقي بالهدرجة تحت الضغط العالي لمشتقات البنزين



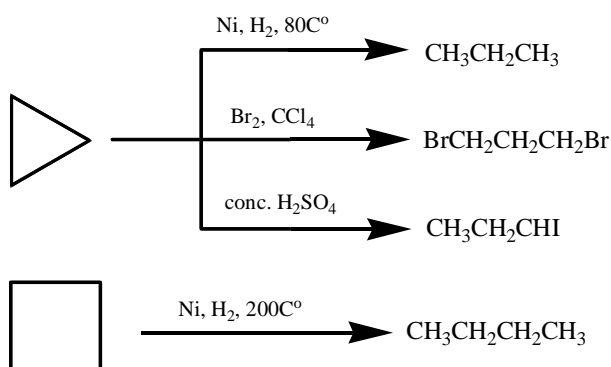
ثانياً مختبرياً: يمكن تحضير مشتقات البروبان الحلقي بطريقه سامينز- سميت (Simons - Smith) وذلك باضافة يوديد المتين الى الكين بوجود مزيج من الخارصين والنحاس عند درجة 20C° باستخدام الايتز كمذيب



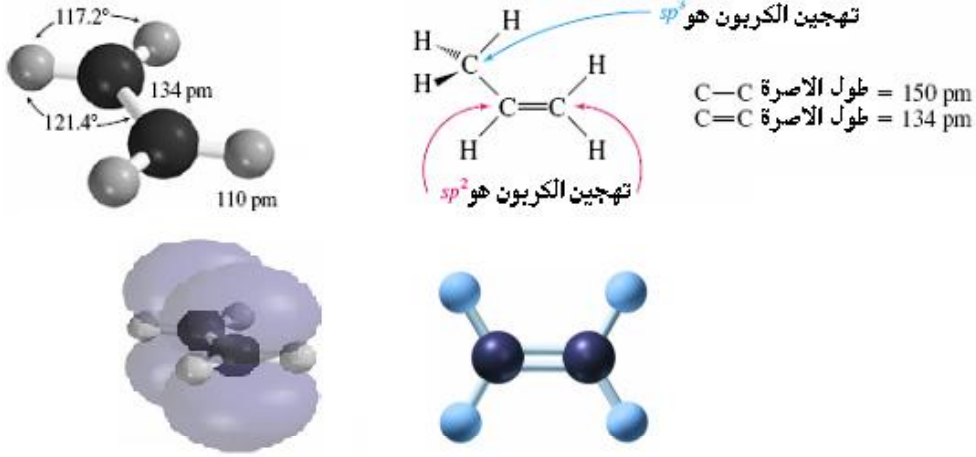
التفاعلات الإلكانات الحلقية: تفاعلات الإلكانات الحلقية مشابه لتفاعلات الإلكانات المفتوحة لذلك فهي خاملة تجاه المحاليل القاعدية والكواشف المؤكسدة إلا أنها تعاني تفاعلات استبدال بالجدور الحرة.



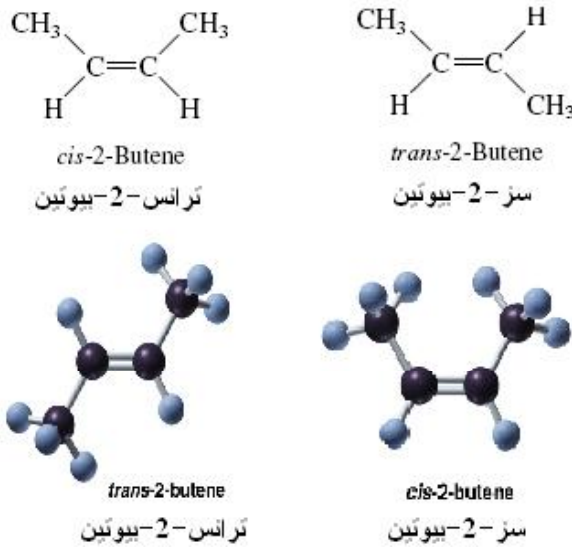
البروبان الحلقي والبيوتان الحلقي يدخلان تفاعلات التالبيه وذلك لكون الشد العالي في الحلقه.



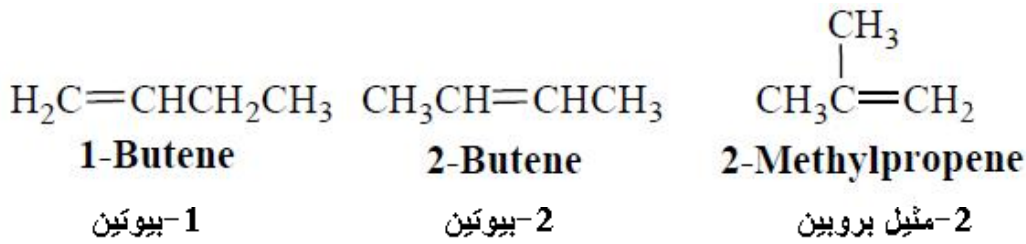
الالكينات (Alkenes) (الأوليفينات Olefins): هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على اواصر مزدوجة صيغتها العامة C_nH_{2n+2} وتهجينها sp^2 .



الايزومرات الهندسية **Geometric isomers**: الالكينات لها القدرة على تكوين ايزومرات هندسية سز وترانس وذلك لعدم قابلية ذرات الكربون على الدوران حول اصرة كربون-كربون المزدوجة. إن ضرورة تطابق اوريبتالات p لتكوين اصرة باي (π) يؤدي إلى حاجز طافه مقداره 40 كيلو سعره/مول والذي يجب التغلب عليه كي يصبح الدوران ممكنا. إن درتي الاصرة المزدوجة والمجاميع المتصلة بهما قد تثبت بالنسبة لبعضها البعض ولهذا يمكن أن توجد كايزومرات هندسية سز وترانس كما في 2 بيوتين.

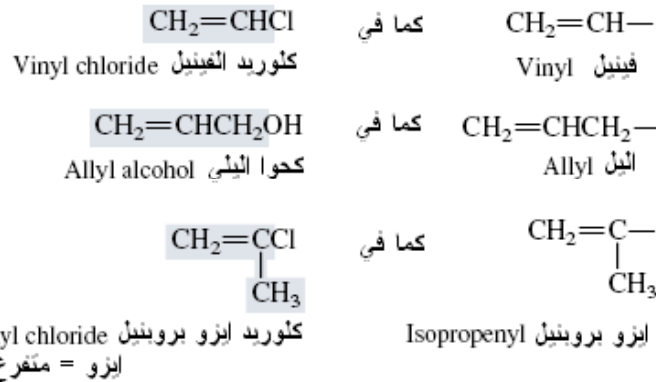
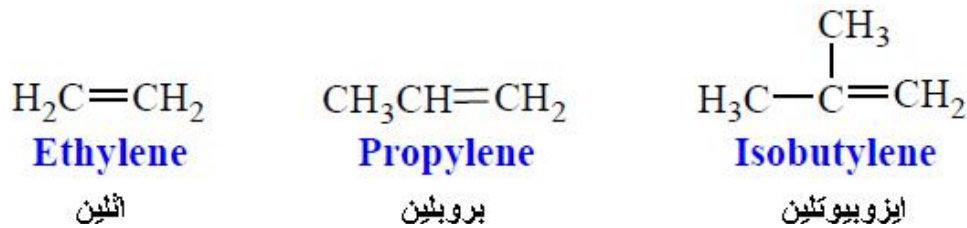


بالتالي فان ايزومرات البيوتين هي

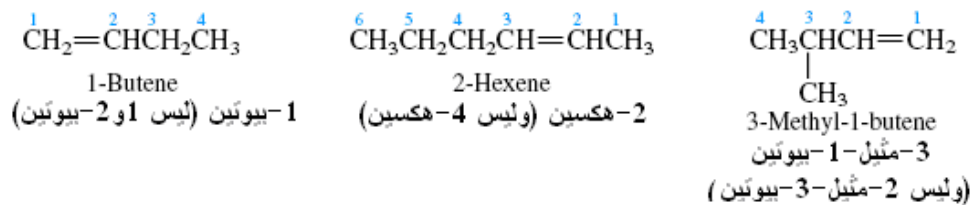


التسميه Nomenclature:

اولا نظام التسميه الاعتيادي: تسمى الافراد الاولى للولفينات بالاسماء الشائع

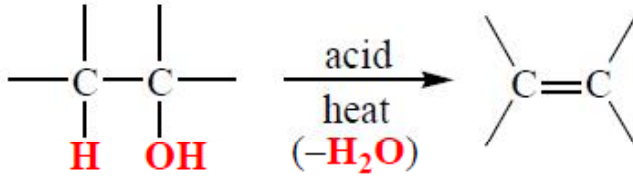


ثانيا التسميه حسب نظام التسميه العام: IUPAC: طيفا لنظام التسميه العالمي تستبدل نهاية الكان ان ane بـ ene وين يحدد اسم الالكين باطول سلسله مستمرة تحتوي على اصرة مزدوجه ونرقم من الطرف الغريب للاصرة المزدوجه.

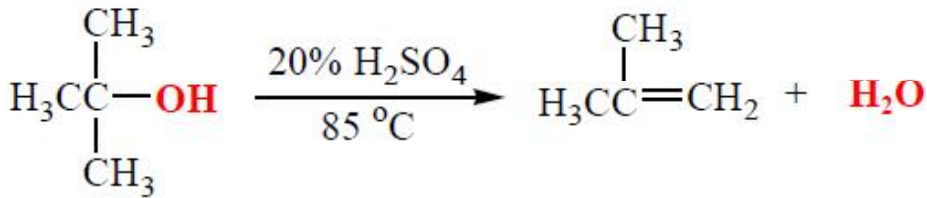
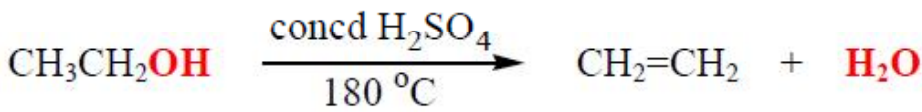


مختبرياً يمكن تحضير الألكينات بعدة طرائق...

التفاعل العام

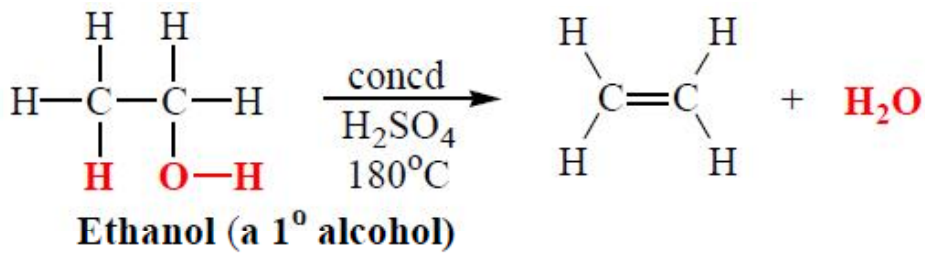


أمثلة

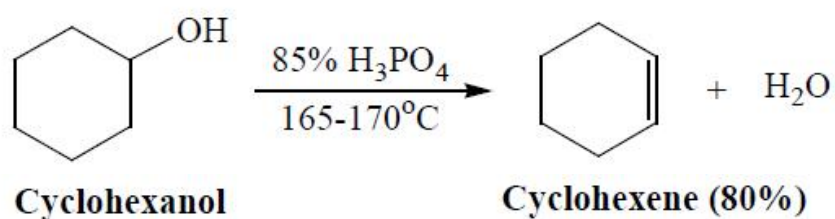


أولاً سحب جزيئة ماء من كحول Dehydration of Alcohols:

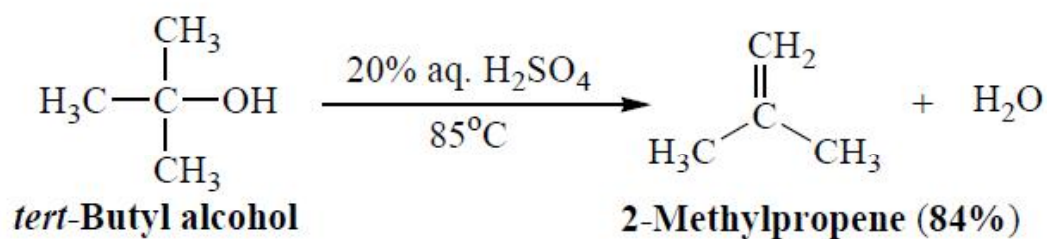
الكحولات الأولية هي الأكثر صعوبة في تحضير الألكينات



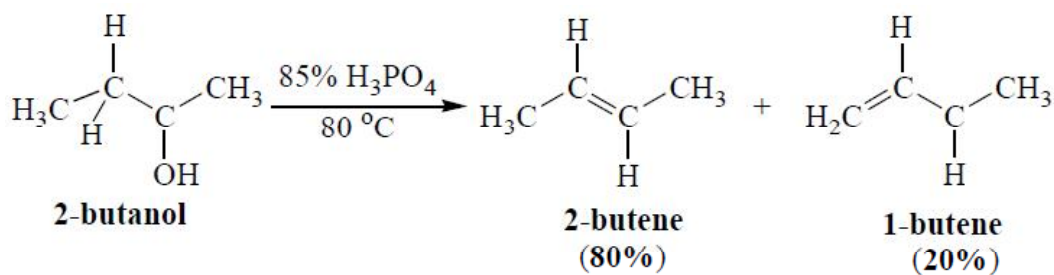
أما الثانوية فتعطي الكين لكن تحت ظروف خاصة



اما الكحولات الثالثية فتعطي الكينات بسهولة

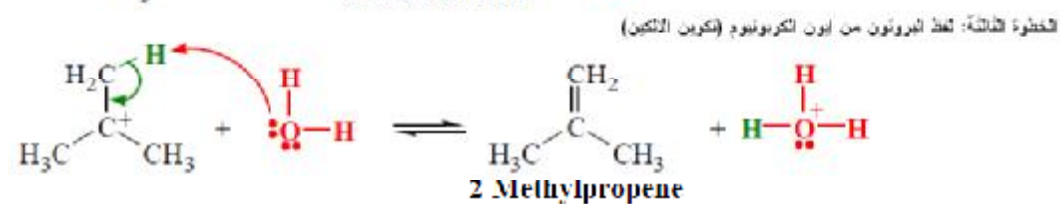
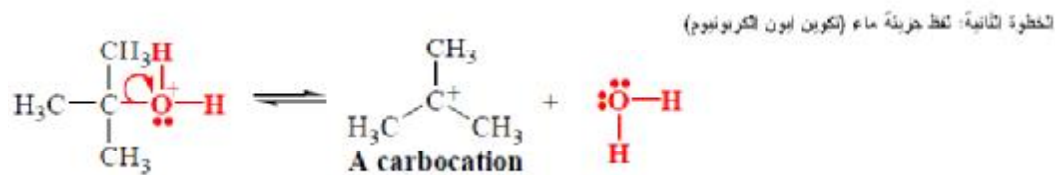
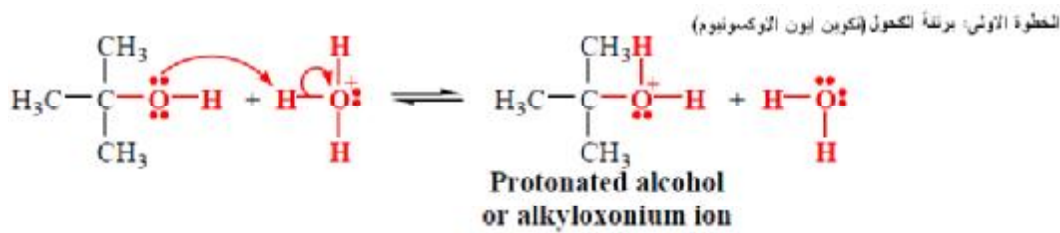


الكحولات الاولى والثانية تعاني حالات ترتب احيانا...

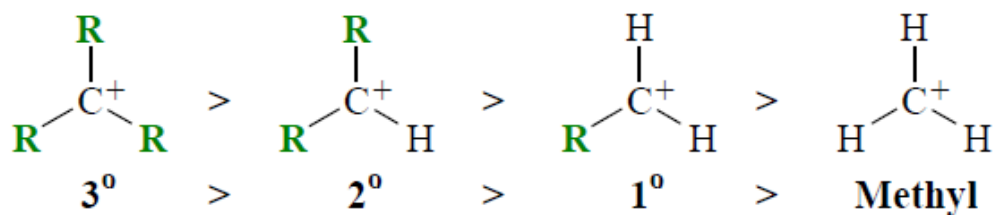


ميكانيكية سحب جرينه الماء من الكحول (هدف احادي الجزئية)

**MECHANISM OF ALCOHOL DEHYDRATION: AN E1
:REACTION**

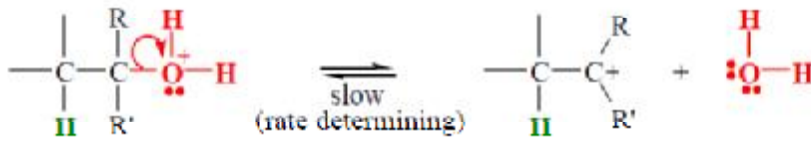
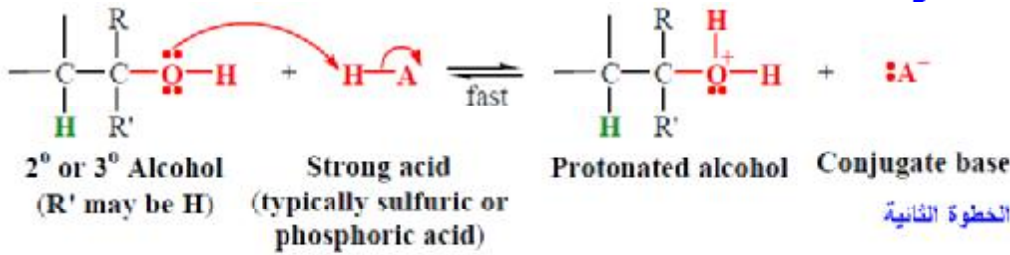


إن ايون الكربونيوم المتكون هو الذي يحدد نوع الالكين الناتج فعلى سبيل المثال سحب جزيته ماء من 2-مethyl-2-بيوتانول يعطي 2-مethyl-2-بيوتين كناتج رئيسي وليس 2-مethyl-1-بيوتين والسبب هو ايون الكربونيوم الذي كما هو معلوم نافص الكترونيا لذلك فارن وجود مجاميع الكيل مجاورة تدفع الكتروناات لتعويضه النقص الالكتروني لذلك يقال إن ايون الكربونيوم التالي اكثر استقرارا من الثانوي وهذا اكثر استقرارا من الاولي.



نفاث E1: سحب جزيئة ماء من كحول ثانوي وثالثي باستعمال عامل مساعد حامضي

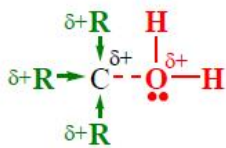
الخطوة الأولى



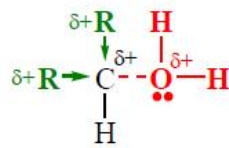
الخطوة الثالثة



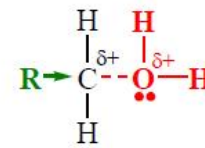
يزداد تبات اي نظام مشحون بانتشار شحنه فان اي عامل يعمل على توزيع الشحنة الموجبه لايون الكربونيوم يزيد من تباته لذلك فارن مجموعه الالكيل المرتبطه بنره الكربون المشحونه في ايون الكربونيوم تميل لدفع الالكترونات نحو الذرة المشحونه وهذا ما يخفض شحنتها الموجبه ويعملها هذا تكتسب مجموع الالكيل جزء من الشحنة الموجبه وبذلك تعمل مجموعه الالكيل على نشر الشحنة الموجبه وتزيد تبات ايون الكربونيوم وبذلك توقع ان يكون ترتيب تبات ايونات الكربونيوم بالنسبه للحولات المولدة لها هو



Transition state leading to 3° carbocation (most stable)

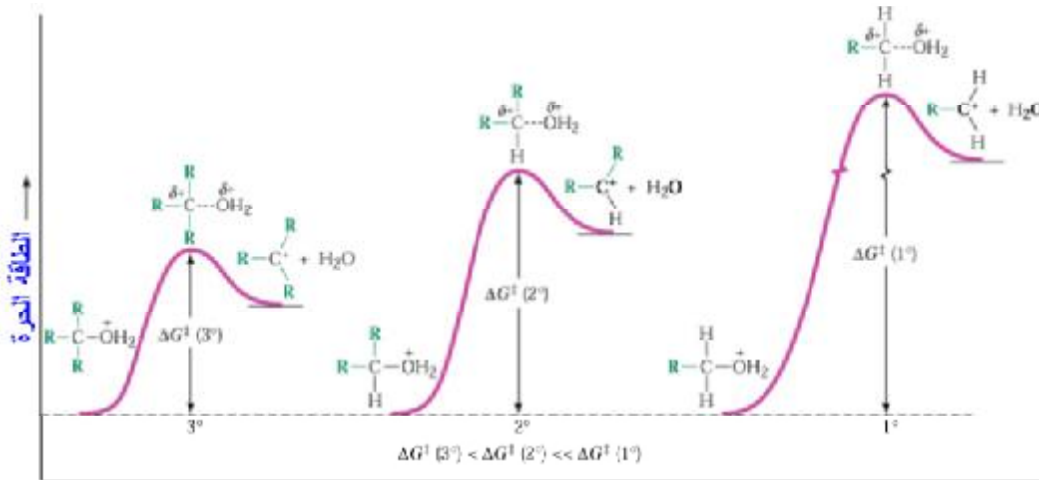


Transition state leading to 2° carbocation



Transition state leading to 1° carbocation (least stable)

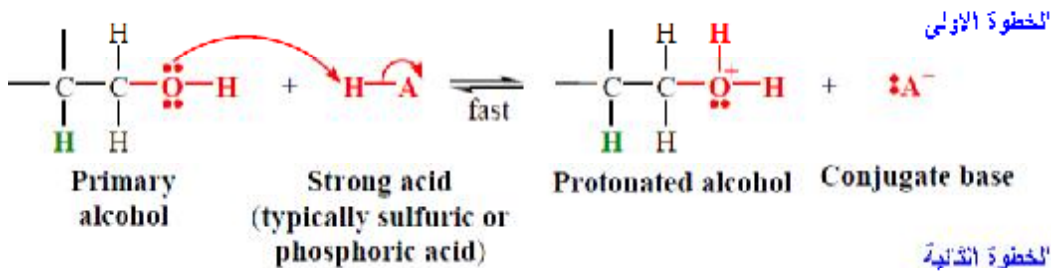
لذلك فان ايون الكربونيوم الاولي يميل لان يتحول إلى ايون كربونيوم ثانوي وهذا بدوره يميل لان يتحول إلى ايون كربونيوم ثالثي اكثر استقرارا.



محطّة الطاقة الحرة تتكوّن ايون الكربون الموجب من برتنة الكحول الثلاثي والثانوي والاولي. فعالية الطاقات الحرة النسبية هي ثالثي > ثانوي >> اولي.

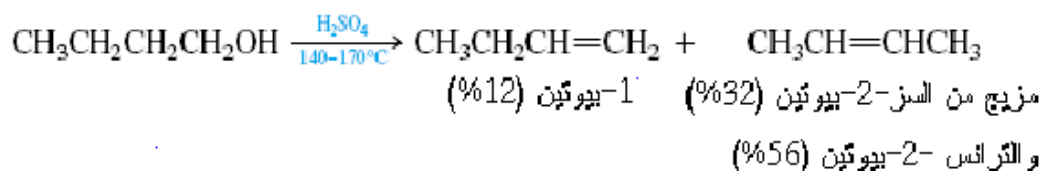
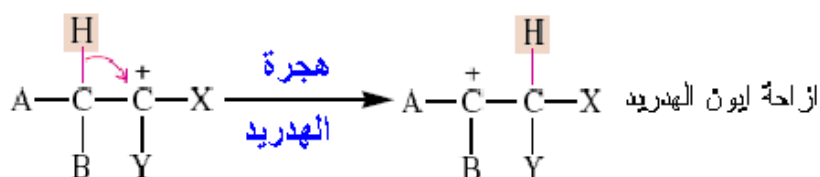
ميكانيزميه سحب جزيئه الماء من الكحول الاولي (هدف ثانوي الجزيئيه) MECHANISM FOR DEHYDRATION OF PRIMARY ALCOHOLS

تفاعل E2 لتكحولات الاولية



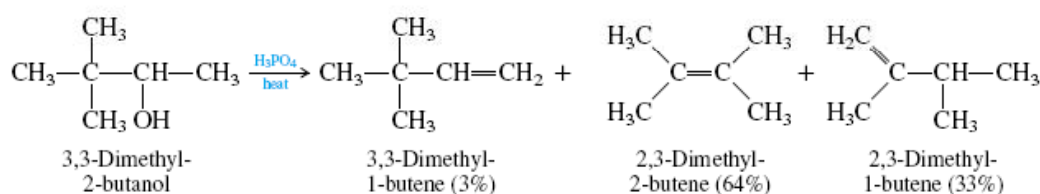
:AN E2 REACTION

لاحظ التفاعل التالي:

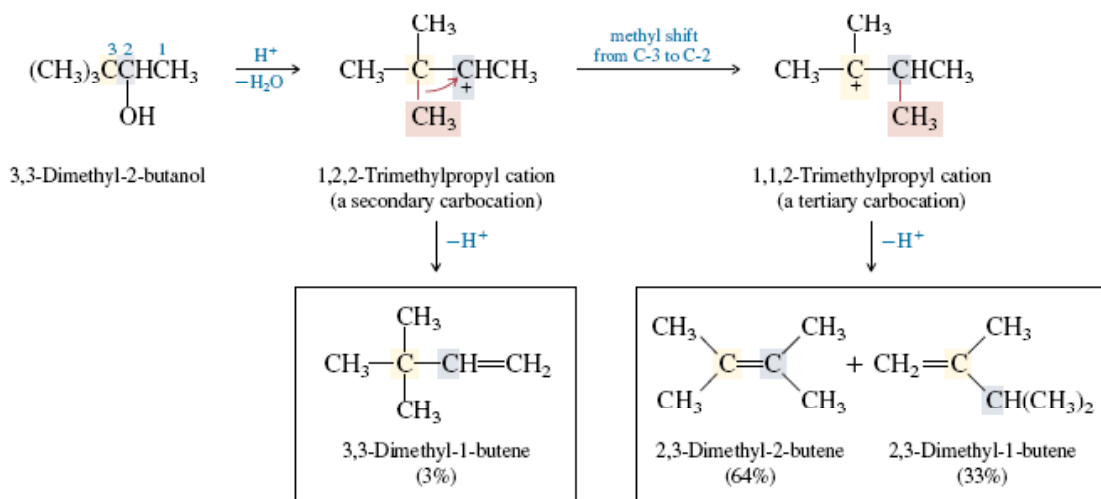
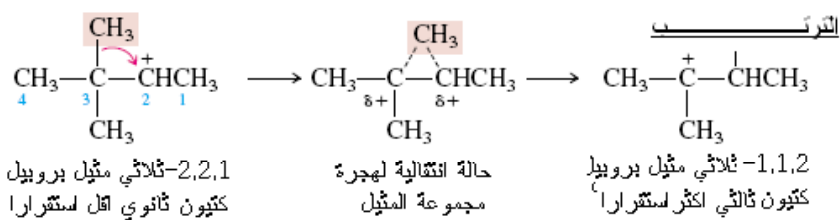


التفاعلات اعلاه لوحظ فيها انتقال الهيدروجين السالب ايون الهيدريد H^- في ايون الكربونيوم من الذرة المجاورة للذرة المشحونه وذلك لكي تتحول الجزينه من وضعيه غير مستقره الى وضعيه اكثر استقرارا وهذا التحول قد يعطي نتائج من الالكينات غير متوقعه وكما في اعلاه.

كذلك بالنسبه للتفاعل التالي: حيث يمكن ان تحدث الهجرة لمجاميع المثيل وليس فقط للهيدروجين وفي المثال التالي...



والان حسب قاعدة سيانزف للحدف فان الحدف يعطي انكين اكثر ثقرعا وكما يلي:



ثانياً سحب جزيئه هاليهيدروجين من هاليد الكيل

REACTIONS OF ALKYL HALIDES: ان تسخين هاليد الالكيل بوجود

قاعده فويه يحدث تفاعل الحذف معطياً الكين ...

