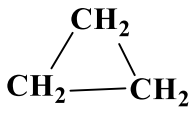
محاضرة رقم 3

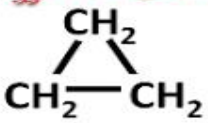
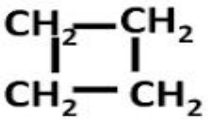
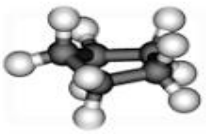
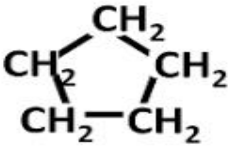
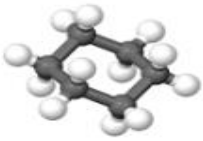
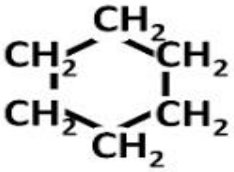
الألكانات الحلقية Cycloalkanes

القانون العام C_nH_{2n}

التهجين SP^3

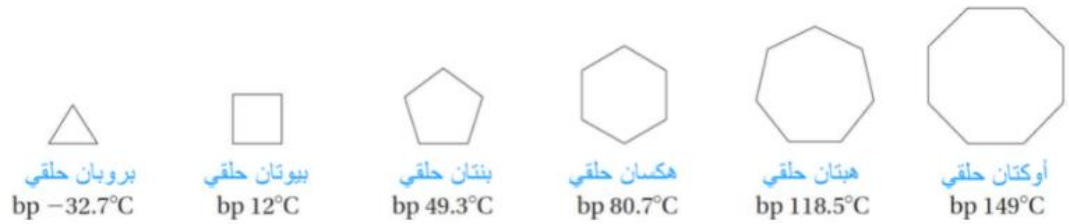
$$C_nH_{2n+2} \xrightarrow{-2H} C_nH_{2n}$$

$$CH_3 - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{-2H}$$ 

الاسم	نموذج ذري	الصيغة الهيكلية	الصيغة نصف المنشورة	الصيغة المكثفة	n
حلقي بروبان				$(CH_2)_3$	3
حلقي بوتان				$(CH_2)_4$	4
حلقي بنتان				$(CH_2)_5$	5
حلقي هكسان				$(CH_2)_6$	6

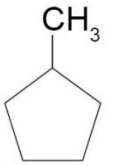
تكون درجات غليانها ودرجات انصهارها اعلى من درجات انصهار وغليان الالكانات الاعتيادية وكذلك كثافتها اعلى من كثافة الالكانات المفتوحة (السلسلة).

لا تذوب في المذيبات عالية القطبية بل تذوب في المذيبات الواطئة القطبية.

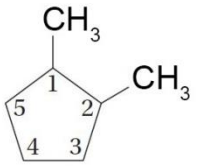


تسمية الألكانات الحلقية Cycloalkanes :-

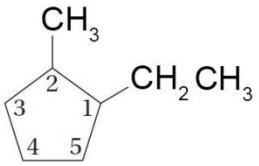
يضاف المقطع سايكلو (cyclo) الى اسم الالكان للدلالة على ان المركب حلقي



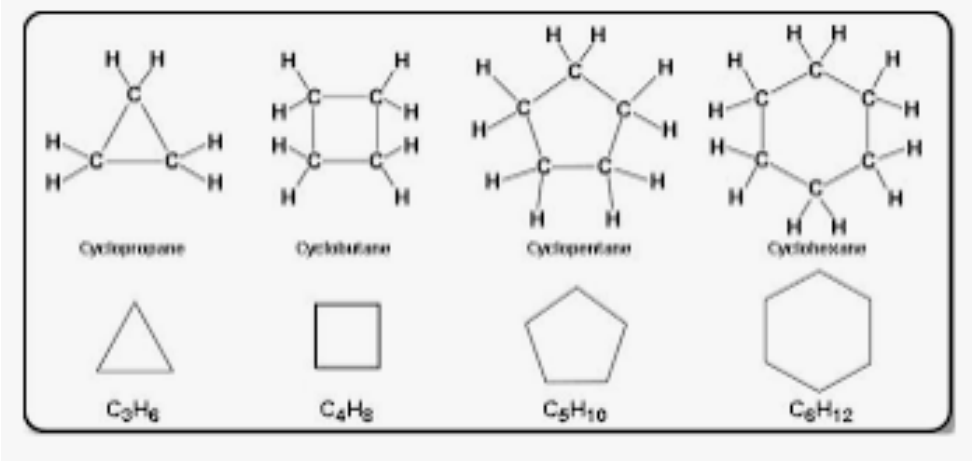
ميثيل بنتان حلقي



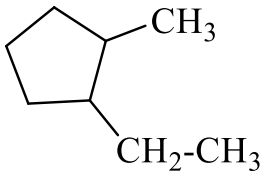
2،1 - ثنائي ميثيل بنتان حلقي



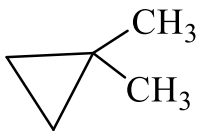
1 - إيثيل - 2 - ميثيل بنتان حلقي



اما المركبات المعوضة فيرقم المركب بحيث تعطى ذرات الكاربون الحاملة للمجاميع المعوضة اصغر الارقام

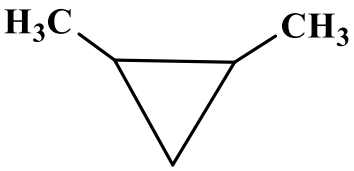


2-Ethyl-1-Methyl cyclopentan



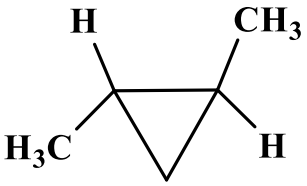
1,1-dimethylcyclopropane

اذا كانت المجاميع المعوضة على نفس الجهة فهي سس



1,2-Cis
dimethylcyclopropane

اما اذا كانت المجاميع على جهة معاكسة فهي ترانس



1,2- Trans-
dimethylcyclopropane

الوضعيات التركيبية

في الألكانات الحلقية يكون تهجين ذرات الكربون sp^3 ولكن زوايا الربط في الألكانات الحلقية الثلاثة الأولى أقل من زوايا الهرم الرباعي وبالتالي تعاني هذه الحلقات من إجهاد يعرف بالإجهاد الزاوي Angle strain

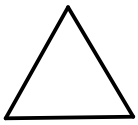
الإجهاد الزاوي كان يعرف سابقا بإجهاد بايير Baeyer strain نسبة للعالم Adolf Von Baeyer وهو الإجهاد الناتج من الضغط على الزوايا فعند انحراف الزوايا C-C-C عن القيمة المثلى للهرم الرباعي يحدث ضغط وتمدد لهذه الزوايا فينشأ هذا الإجهاد .

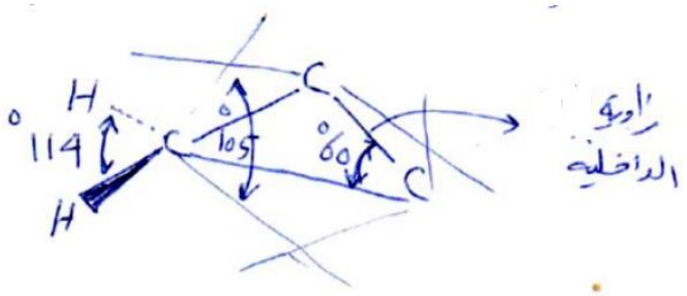
السايكلو بروبان :

يتخذ شكل مثلث بزاوية 60º وتكون الحلقة متوترة بشكل كبير وغير مستقرة (تحتوي على توتر زاوي عالي) . حيث تقع ذرات الكاربون الثلاث في مستوى واحد وذرات الهيدروجين الستة في مستويين متوازيين احدهما فوق مستوى الحلقة والاخر تحت مستوى الحلقة.

وحتى يتكون البروبان يجب جعل زوايا الاواصر من 109.5º الى 60º

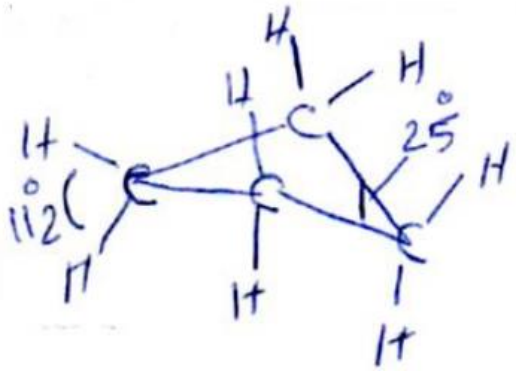
ان وجود ظاهرة الاجهاد الزاوي (Angle strain) يوجد في البروبان الحلقي لذلك فان اوربيتالات S_P3 تعجز عن الامتزاج الفعال الموجود في الالكانات لذلك يسبب في ضعف هذه الاواصر لذلك تحتوي على طاقة اعلى.





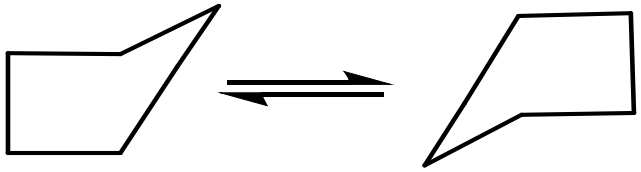
السايكلو بيوتان :

لا تقع ذرات الكاربون الاربعة في مستوى واحد بل تكون منثنيه قليلا لذلك تأخذ وضعية جناح فراشة، الزوايا الداخلية تقريبا 88º وله اجهاد زاوي اقل من البروبان الحلقي ولكنه يمتلك اجهاد التوائي اكبر وذلك بسبب احتواء الحلقة على هيدروجين اكثر وهذا يؤدي الى تساوي الاجهاد الكلي للمركبين تقريبا.



السايكلو بنتان

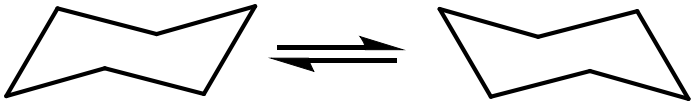
يكون البنتان الحلقي اكثر استقرار من البروبان والبيوتان الحلقية والسايكلو بنتان لا يتضمن توتر زاوي تقريبا لان زوايا الخمس الداخلية تساوي 108^{o} وبرغم ذلك لاتعد مستوية بسبب توتر الالتواء لهذا تتخذ جزيئة حلقة الكاربون الخماسية الاضلاع وضعية (شكل الظرف) حيث تكون فيه ذرات الكاربون الاربعة في مستوى واحد والذرة الخامسة تقع خارج المستوى.



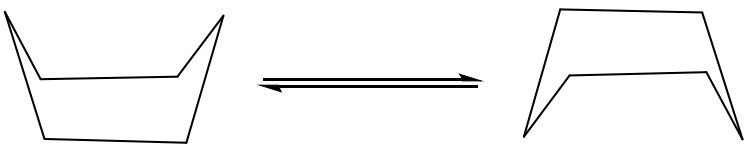
السايكلو هكسان

تكون حقلة الهكسان غير مستوية أي ان ذرات الكاربون الستة لاتقع في مستوى واحد بل منبعجة لذلك ياخذ الهكسان الحلقي وضعيتان الكرسي والقارب وفي كلا الوضعيتان تكون الزاوية 109.28^{0} تقترب من زوايا الهرم الرباعي.

تكون وضعية الكرسي اكثر هيئات الهكسان الحلقي استقرار حيث تكون ذات طاقة واطئة ويكون حر من الجهد الزاوي وجهد الالتواء واقل تنافر بين ذرات الهيدروجين.



اما هيئة القارب هي الأعلى في الطاقة والاقل ثباتا وذلك لانها تمتلك التوتر الالتوائي العالي الناتج من وضعية الخسوف لذرات الهيدروجين وكذلك قرب ذرات الهيدروجين مما يجعلهما يعانيان من تنافر فاندرفال وتكون غير مفضلة .

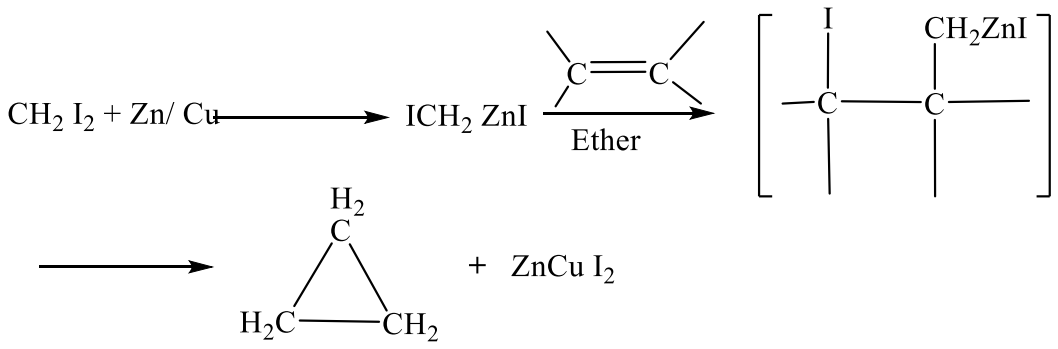


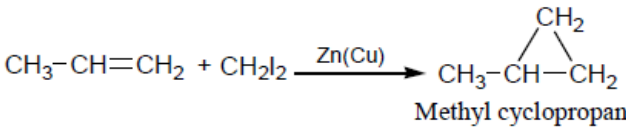
Chair **Boat**

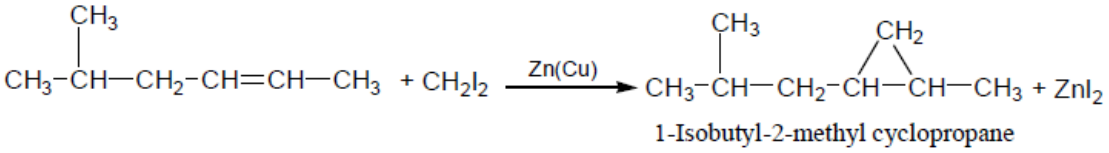
تحضير السايكلو الكان

1- تفاعل سيمون سميث Simons- Smith Reaction

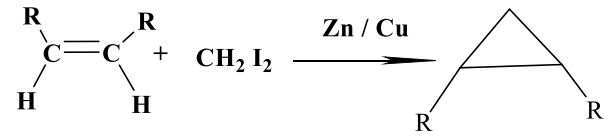
يتضمن هذا التفاعل تحضير السايكلو بروبان باضافة يوديد المثلين CH_2I_2 الى الكين بوجود Zn(Cu) تحت ظروف 20 م وفي وسط الايثر وكما موضح:

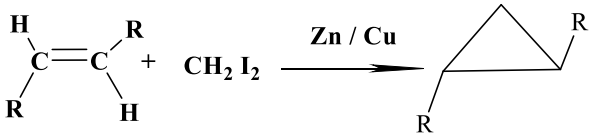


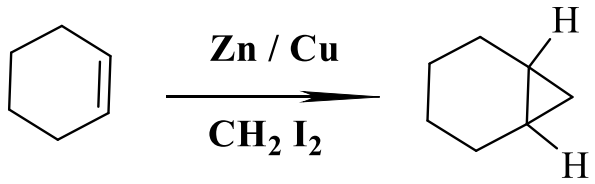




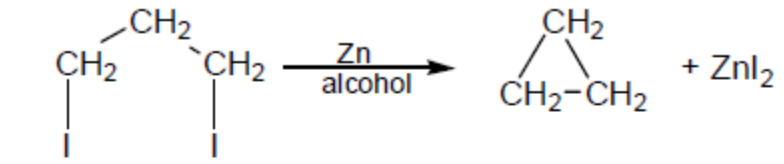
ويكون هذا التفاعل موجه فراغيا فاذا بدأنا ب (سس) الكين مع يوديد المثيلين يكون الناتج سس سايكلو الكان واذا بدأنا بترانس يكون الناتج ترانس سايكلوالكان



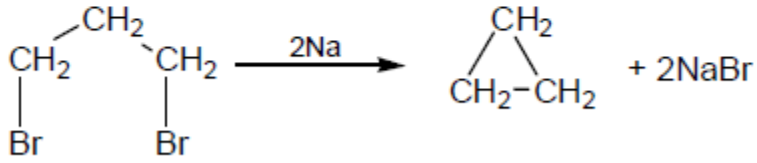




2- اختزال هاليدات الالكيل



1,3-Diiodo propane Cyclopropane

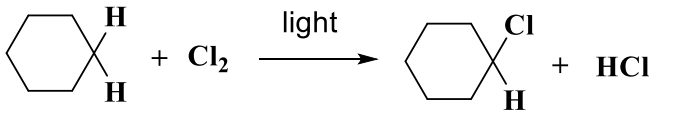


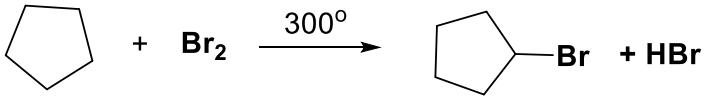
1,3-Dibromo propane Cyclopropane

تفاعلات السايكلو الكانات

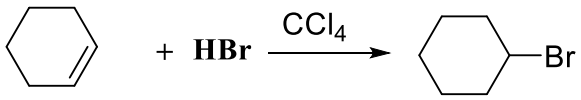
تفاعلات الالكانات الحلقية مشابة الى تفاعلات الالكانات المستقيمة خاملة اتجاه المحاليل القاعدية والكواشف المؤكسدة وانها تعاني:

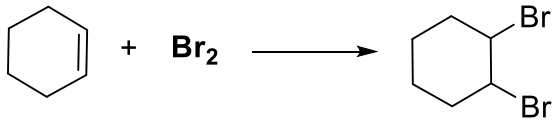
1- تفاعلات استبدال مع الهالوجين بوجود الضوء او الحرارة





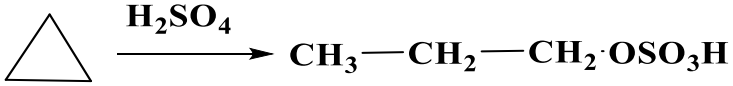
أما الالكينات الحلقية فانها تعاني تفاعلات إضافة الى الكواشف الباحثة عن الالكترونات والجذور الحرة لذلك تعاني تفاعلات انفتاح الحلقة في بعض تفاعلاتها كما موضح:



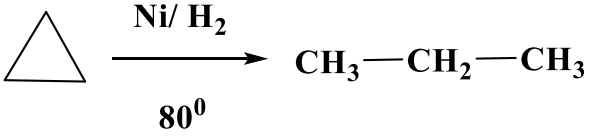


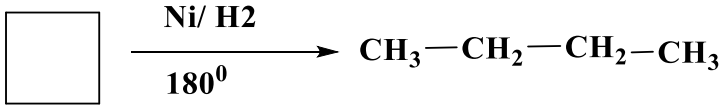
2- تفاعلات فتح الحلقة

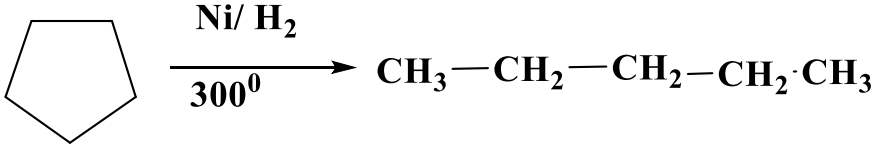
يكون للسايكلو بروبان توتر حلقي عالي لذلك يدخل في تفاعلات الانفتاح الحلقي لتخفيف هذا التوتر

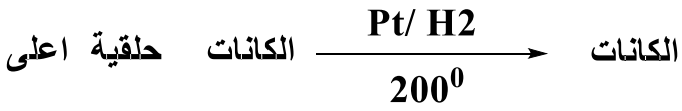


كذلك يتم فتح الحلقة بواسطة الهدرجة الحفزية للحلقات الصغيرة ولكنها تحتاج الى حرارة مرتفعة وتتطلب شروط قاسية مع ازدياد حجم الحلقة









3- الاحتراق

تحترق الالكانات الحلقية مع زيادة من الاوكسجين مكونه ثنائي اوكسيد الكاربون وماء وكمية من الحرارة (طاقة).

أسئلة:

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