



الكيمياء الاليفاتية الحلقية
الفرقة الثالثة
كلية التربية- شعبة الكيمياء
2023/2022

اعداد

د/ إبراهيم عبدالمطلب موسى

المقدمة

يتضمن هذا الكتاب دراسة للمركبات الاليفاتية و لكن في الشكل الحلقي لها و من خلاله يتم التعرف على الانواع المختلفة لهذه المركبات و طرق تسميتها و كذلك النظريات السابقة للتعرف عليها و على اشكالها في الفراغ. كما تتضمن هذه الدراسة تحضير المركبات الحلقية الاليفاتية بطرق عديدة. كذلك يتم التعرف على تحضير و تفاعلات الحلقات الصغيرة بالاضافة الى تحضير المركبات المحتوية على حلقتين بأشكالها المختلفة بطرق متنوعة.

المحتويات

الفصل الاول

- المركبات الاليفاتية الحلقية 4
- تعريف المركبات الاليفاتية الحلقية 4
- مفاهيم أساسية 4
- التسمية 4
- أ- تسمية النظام المحتوي على حلقة واحدة 4
- ب- تسمية النظام المحتوي على حلقتين 6
- نظرية باير 9

الفصل الثاني

- الكيمياء الفراغية للمركبات الاليفاتية الحلقية 11
- مفاهيم أساسية و مصطلحات 11
- انواع التشكلات في المركبات الاليفاتية الحلقية 11
- التطابق في المركبات الاليفاتية الحلقية 14
- الشكل الهندسي للحلقات 14

الفصل الثالث

- تقسيم المركبات الاليفاتية الحلقية ذات الحقة الواحدة 21
- الطرق العامة لتخليق المركبات الاليفاتية الحلقية 21
- تخليق الحلقات الصغيرة او مشتقاتها 25
- تفاعلات الحلقات الصغيرة أو مشتقاتها 28
- تخليق الحلقات الصغيرة الغير مشبعة 30
- تخليق الحلقات الخماسية و السداسية أو مشتقاتها 31
- تفاعلات الحلقات الخماسية و السداسية أو مشتقاتهما 33
- تخليق المركبات الاليفاتية الحلقية ذات الحلقتين 36
- 12- المراجع 39

الفصل الاول

الكيمياء الالفاتية الحلقية

المركب الالفاتى الحلقى

تعريفه: هو مركب عضوي أليفاتي وحلقى ويحتوى على حلقة كربونية أو أكثر والتي يمكن أن تكون مشبعة أو غير مشبعة, ولكن لا تمتلك الخاصية العطرية. ويمكن للحلقات الالفاتية أن يكون بها سلاسل أليفاتية فرعية أو لا.

مفاهيم أساسية:-

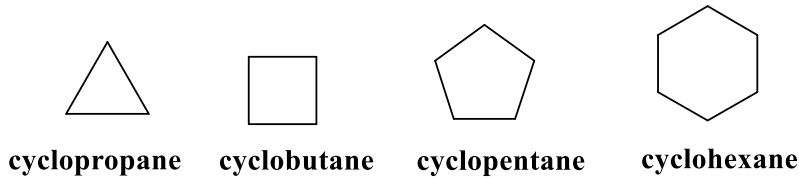
1- المركبات الالفاتية الحلقية : هي مجموعة من المركبات العضوية تتكون من حلقة واحدة أو أكثر وكل ذراتها من الكربون.

2- المصطلح (اليفاتية حلقية) تعنى ان هذه المركبات هي مركبات اليفاتية لكنها على شكل حلقة.

3- هذه المركبات تسلك فى الغالب نفس التفاعلات التي تسلكها مثيلاتها ذات السلسلة المفتوحة و التي لها نفس عدد ذرات الكربون و قليلا جدا ما تسلك نفس سلوك مثيلاتها الاروماتية.

4- صيغة هذه المركبات C_nH_{2n} و ذلك اذا كانت أحادية الحلقة اما اذا كانت لها الصيغة C_nH_{2n-2} فهي مركبات ذات حلقتين و المركبات التي بها 3 حلقات فتأخذ الصيغة C_nH_{2n-4} وهكذا.

و أبسط هذه المركبات هي



التسمية

يمكن تسميتها طبقا لنظام الايوباك كالاتى

أ- المركبات أحادية الحلقة (البسيطة):-

- المركبات المشبعة تأخذ نفس اسمها فى الحالة المفتوحة ولكن بوضع المقطع سيكلو قبل

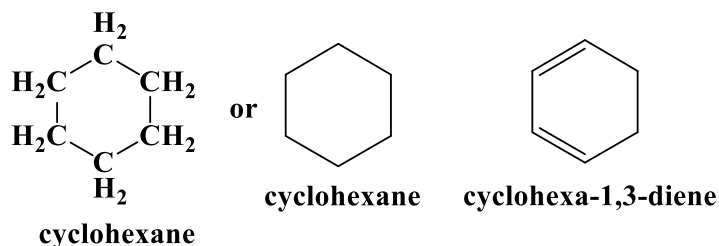
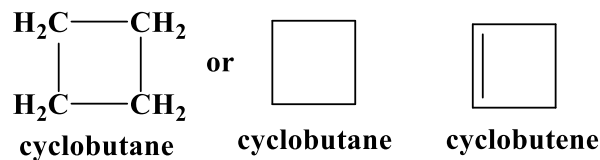
الاسم فمثلا المركب الذى يحتوى على 6 ذرات كربون يسمى فى الحالة المفتوحة هكسان

اما فى الحالة المغلقة فيسمى سيكلوهكسان اما اذا كان المركب غير مشبع فأیضا يسبق

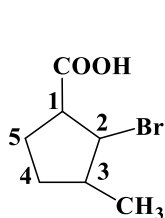
اسمه مقطع سيكلو مثل سيكلو بيوتين للمركب ذو الاربع ذرات كربون الحلقى الغير مشبع و

الذي يحتوي على رابطة واحدة مزدوجة.

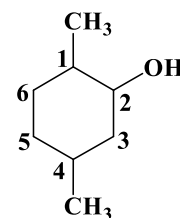
إذا احتوى المركب على رابطتين مزدوجتين فيسبق اسمه أيضا مقطع سيكلو مثل سيكلوهكساديين و ذلك للمركب سداسي ذرات الكربون المحتوى على رابطتين مزدوجتين.



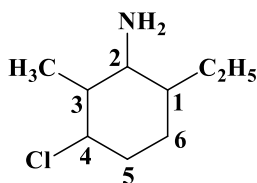
- إذا احتوى المركب احادى الحلقة على استبدالات أو سلاسل جانبية قصيرة فإنا نرقم الحلقة بحيث تأخذ هذه الاستبدالات أو السلاسل الجانبية القصيرة أقل أرقام ممكنة ثم ننسب هذه الاستبدالات أو السلاسل الى الحلقة. أما اذا كانت الاستبدالات أو السلاسل الجانبية طويلة فإنا نرقم أطول سلسلة جانبية و نسميها طبقا لنظام الايوباك ثم نعتبر المركب الحلقى كاستبدال فيها.



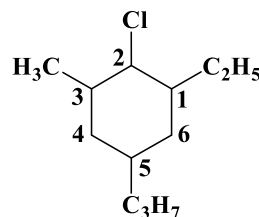
2-bromo-3-methyl-cyclopentanecarboxylic acid



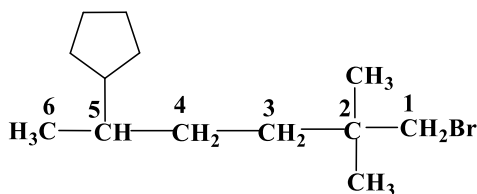
1,4-dimethyl-2-cyclohexanol



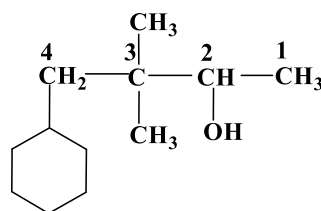
4-chloro-1-ethyl-3-methyl-2-cyclohexylamine



2-chloro-1-ethyl-3-methyl-5-propyl-cyclohexane



1-bromo-5-cyclopentyl-2,2-dimethylhexane



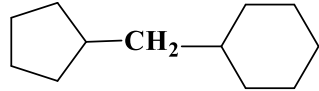
4-cyclohexyl-3,3-dimethyl-2-butanol

ب- تسمية النظام المحتوي على حلقتين:-

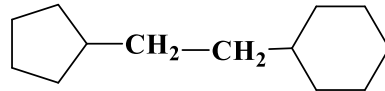
النظام المحتوي على حلقتين يمكن ان ينقسم الى:-

أ- نظام ذو حلقتين معزولتين (يفصلهما ذرة كربون أو أكثر)

- ننسب الحلقة الاصغر ثم الحلقة الاكبر للنظام الكربوني المفتوح

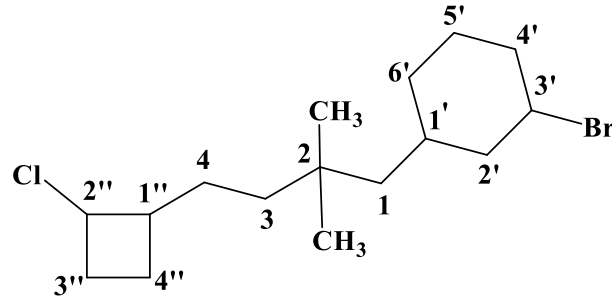


cyclopentylcyclohexylmethane

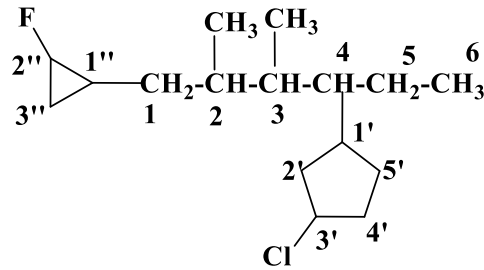


cyclopentylcyclohexylethane

- اما اذا كانت السلسلة الكربونية التي تفصل الحلقتين طويلة و بها استبدالات فاننا نرقمها أولاً ثم نرقم الحلقة الكبيرة ثم الحلقة الصغيرة.



2,2-dimethyl-1-(3'-bromocyclohexyl)-4-(2''-chlorocyclobutyl)-butane



2,3-dimethyl-4-(3'-chlorocyclopentyl)-1-(2''-fluorocyclopropyl)-hexane

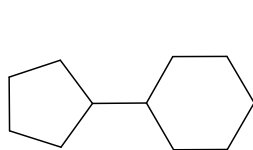
- نظام ذو حلقتين تربطهما ذرتي كربون تدخل كل منهما في تركيب الحلقة (نظام كربون

كربون)

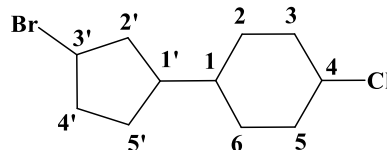
و فيه ننسب الحلقة الصغيرة للحلقة الكبيرة اذا لم تحتوي أيأ منهما على استبدالات. أما اذا

وجدت استبدالات فأننا نرقم الحلقة الكبيرة ثم الحلقة الصغيرة و نعتبر الحلقة الصغيرة

كاستبدال في الحلقة الكبيرة.

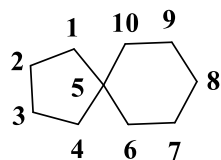


cyclopentylcyclohexane

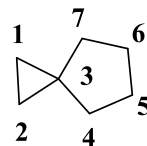


1-(3'-bromocyclopentyl)-4-chlorocyclohexane

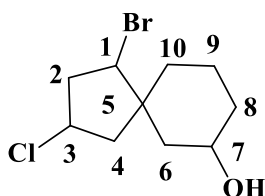
- نظام يحتوى على حلفتين متصلتان بنفس ذرة الكربون (نظام سبيرو) أو (سبيران) و هنا يبدأ الترقيم من الحلقة الصغيرة مروراً بنقطة الالتحام ثم نستمر بالترقيم الي الحلقة الكبيرة مع مراعاة ان تأخذ الاستبدالات أقل أرقام ممكنة و نعتبر الحلفتين كنظام لمركب واحد يشبه في اسمه نظيره المفتوح المساوي له في عدد ذرات الكربون و لكن يسبقه مقطع سبيرو متبوعاً بعدد ذرات الكربون في الحلقة الصغرى ثم عدد ذرات الكربون في الحلقة الكبرى.



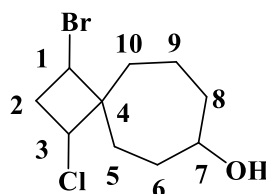
spiro[4.5]decane



spiro[2.4]heptane



1-bromo-3-chloro-spiro[4.5]decan-7-ol



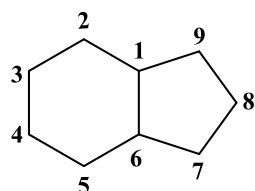
1-bromo-3-chloro-spiro[3.6]decan-7-ol

- نظام ذو حلفتين ملتحمتين عند ذرتي كربون او أكثر (نظام باي سيكلو) في هذا النظام يبدأ الترقيم من نقطة الالتحام للحلفتين مروراً بالحلقة الكبرى ثم يستمر الى الحلقة الصغرى مع مراعاة ان تأخذ الاستبدالات أقل ارقام ممكنة و يكتب اسم المركب بنفس اسمه في الشكل المفتوح المساوي له في العدد النهائي لذرات الكربون و لكن الشكل الحلقي يسبق اسمه مقطع باي سيكلو متبوعاً بعدد ذرات الكربون في الحلقة الكبرى ثم عدد ذرات الكربون في الحلقة الصغرى و يوضع صفراً اذا كان هناك نقطتي التحام بين الحلفتين أما اذا زادت نقاط الالتحام بين الحلفتين عن نقطتين فإنا نضع هذه الزيادة على هيئة رقم مع مراعاة وضع الاستبدالات طبقاً لترقيمها و ذلك قبل اسم المركب.

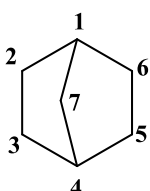
فمثلاً المركب bicyclo[4.3.0]nonane تم ترقيمه من نقطة التحام الحلفتين مروراً بالحلقة الكبرى ثم الحلقة الصغرى ولأن الحلفتين ملتحمتين بنقطتي التحام عند الموضع 1 و 6 فإنا في هذه الحالة و عند كتابة اسم المركب و ضعنا مقطع باي سيكلو ثم عدد ذرات الكربون الغير ملتحمة في الحلقة الكبرى ثم عدد ذرات الكربون الغير ملتحمة في الحلقة الصغرى ثم صفر ثم اسم المركب المطابق لعدد ذرات الكربون في الشكل المفتوح.

في المركب bicyclo [2.2.1]heptane نمر بنفس الخطوات كما في المركب السابق و لكن هنا عدد نقاط الالتحام بين الحلفتين هو ثلاث نقاط أي توجد نقطة التحام واحدة زيادة عن

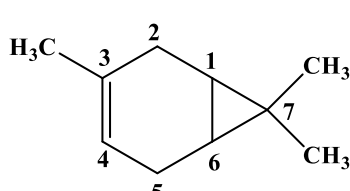
المركب السابق فنضع رقم 1 ليبدل على هذه النقطة الزائدة و هكذا كما في المركب 3,7- dichloro-4-methyl-bicyclo[4.2.2]decane نجد ان عدد نقاط الالتحام بين الحلقتين 4 نقاط لذلك و عند كتابة اسم المركب نضع رقم 2 ليبدل على أن نقاط الالتحام بين الحلقتين اكثر بمقدار ذرتين.



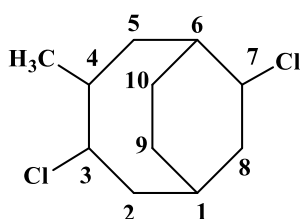
bicyclo[4.3.0]nonane



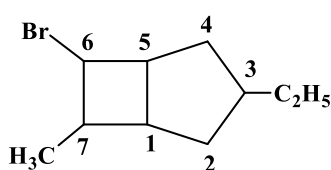
bicyclo[2.2.1]heptane



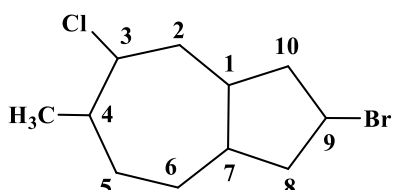
3,7,7-trimethyl-bicyclo[4.1.0]-3-heptene



3,7-dichloro-4-methyl-bicyclo[4.2.2]decane



6-bromo-3-ethyl-7-methyl-bicyclo[3.2.0]heptane

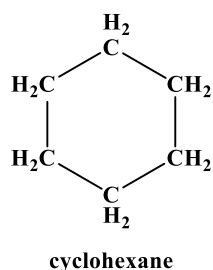
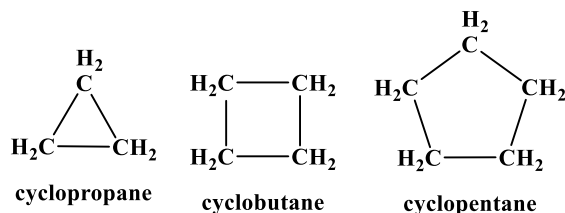


9-bromo-3-chloro-4-methyl-bicyclo[5.3.0]decane

نظرية باير للقلق

أشكال المركبات الحلقية الأليفاتية في الفراغ

هذه النظرية تفترض ان المركبات الأليفاتية الحلقية توجد على هيئة شكل مسطح أى أن كل ذراتها في نفس المستوى و على هذا فان زوايا السيكلوبروبان هي 60 درجة و 90 درجة في السيكلوبيوتان و 180 درجة في السيكلوبنتان و 120 درجة في السيكلوهكسان.



ولكن الزوايا الطبيعية بين الذرات في الحالة المستقرة هي $109^{\circ}28'$ و طبقا لنظرية باير فان التوتر يزيد في المركبات لان الزاوية بين الذرات تحيد عن الزاوية الطبيعية و بناء عليه كلما زاد الحيود عن هذه القيمة فان المركب يكون غير مستقر و عند حساب زاوية القلق (α) في المركبات وجد الاتى:-

زاوية القلق في السيكلوبروبان هي

$$(\alpha) = 1/2 (109^{\circ}28' - 60^{\circ}) = + 24^{\circ}44'$$

زاوية القلق في السيكلوبيوتان هي

$$(\alpha) = 1/2 (109^{\circ}28' - 90^{\circ}) = + 9^{\circ}44'$$

زاوية القلق في السيكلوبنتان هي

$$(\alpha) = 1/2 (109^{\circ}28' - 108^{\circ}) = + 0^{\circ}44'$$

زاوية القلق في السيكلوهكسان

$$(\alpha) = 1/2 (109^{\circ}28' - 120^{\circ}) = - 5^{\circ}44'$$

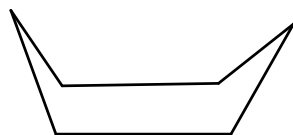
زاوية القلق في السيكلوهبتان

$$(\alpha) = 1/2 (109^{\circ}28' - 128^{\circ}24') = -9^{\circ}44'$$

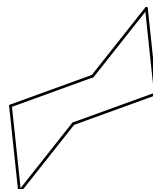
من ذلك نلاحظ انه مثلا التوتر فى السيكلوبروبان اعلى من السيكلوبيوتان لان زاوية القلق كبيرة فى الحالة الاولى.

لكن السيكلوبنتان هو الاكثر استقرارا لان زواياه تقترب من الزاوية الطبيعية فى المركبات فهى 108 درجة.

و لكن طبقا لنظرية (موهر) فان المركبات الاليفاتية الحلقية لا تكون بشكل مستوي كما كان يتوقع باير لانها فى الشكل المستوي لا تكون مستقرة و من المحتمل ان لا تكون موجودة أصلا لكن هذه المركبات موجودة فى الطبيعة و مستقرة ولذلك فاءن (موهر) فسر و جودها على اساس التوائها فى الفراغ فى الهيئة التى تسمح لزوايها أن تقترب أو تساوى الزوايا الطبيعية فى المركبات المستقرة و هى 109 درجة و 28 دقيقة و على ذلك فاءن السيكلوهكسان ياخذ فى الفراغ شكل (مركب) أو شكل (كرسى) و ليس شكل مستوي وبهذا يثبت (موهر خطأ نظرية باير)



Boat form



Chair form

الفصل الثاني

الكيمياء الفراغية للمركبات الحلقية الأليفاتية

مفاهيم أساسية و مصطلحات

- الأيزوميرات الضوئية: هي ايزوميرات تنتج من وجود مركز كيرالي او اكثر في الجزيء.
- النشاط الضوئي: هو قدرة بعض المركبات على تدوير مستوى الضوء المستقطب.
- الكيرالية: خاصية هندسة الجزيئات هي خاصية "عدم التناظر".
- ذرة الكربون الكيرالية: هي ذرة كربون تتصل بأربع ذرات مختلفين.
- المخلوط الراسيمي: مخلوط يحتوي على (50:50) من الجزيئات التي تدير الضوء بطريقتين مختلفتين و هو مخلوط غير نشيط ضوئيا لان نصف الجزيئات يلغي ما يفعله النصف الاخر.
- مركب ميزو: هو مركب يحتوي على مركزين أو أكثر غير متماثلين و لكن يمر به مستوى تماثل لذلك فهو غير نشيط ضوئيا.

يوجد تشكيلات عديدة للمركبات الحلقية الأليفاتية كالاتي

1- التشكل البنائي. 2- التشكل الفراغي.

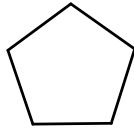
1- التشكل البنائي

و يوجد منه ثلاثة انواع

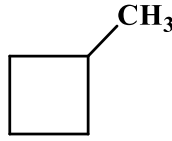
أ- تشكل ناتج عن اختلاف حجم الحلقة.

و يشمل مجموعة المركبات التي لها نفس الصيغة الجزيئية و لكنها تختلف في حجم الحلقة.

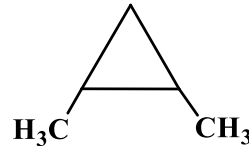
MF: C₅ H₁₀



cyclopentane



methyl-cyclobutane

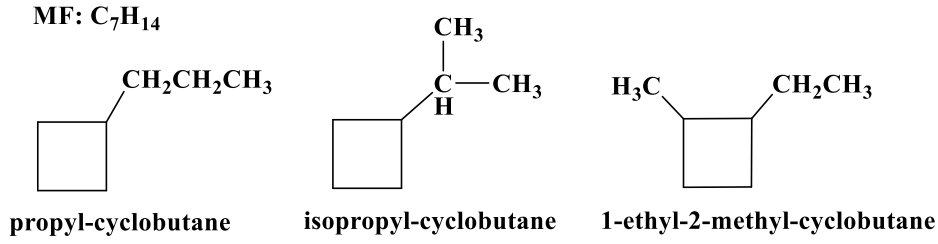


1,2-dimethyl-cyclopropane

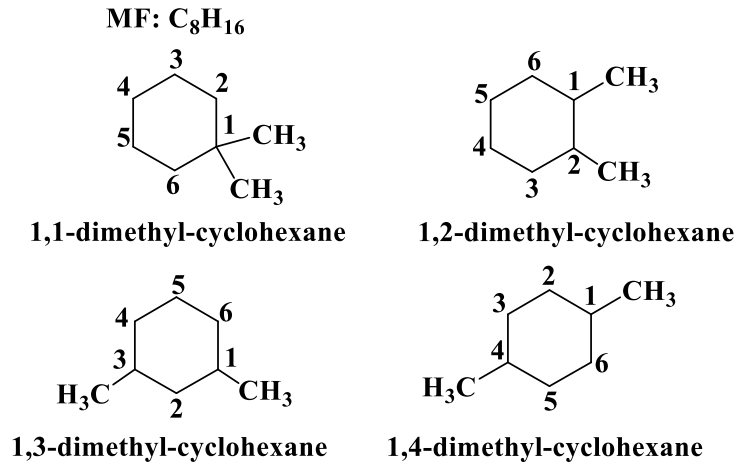
ب- تشكل ناتج عن اختلاف شكل السلسلة الجانبية.

و يشمل مجموعة المركبات التي لها نفس الصيغة الجزيئية و نفس حجم الحلقة و لكن شكل

السلاسل الجانبية مختلف.



ج - تشكل ناتج عن اختلاف موضع السلسلة الجانبية في الحلقة.
و يشمل مركبات لها نفس الصيغة الجزيئية و نفس نوع السلسلة الجانبية و لكن تختلف في موضع تلك السلسلة الجانبية في هذه المركبات.



2- التشكل الفراغي

و ينقسم الى

أ- المتشكلات التركيبية conformational isomers.

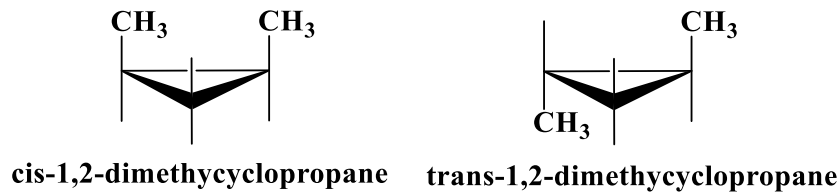
ب- متشكلات الهيئة configurational isomers.

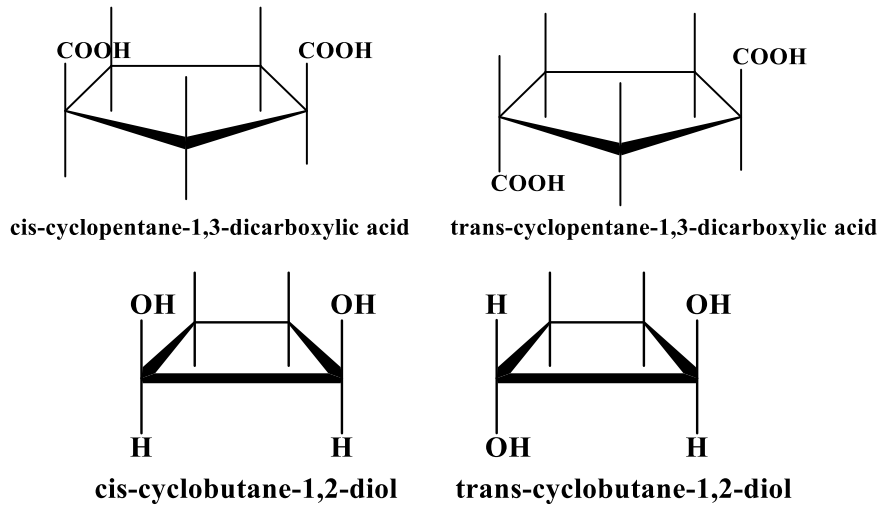
و تشمل متشكلات الهيئة

1- التشكل الهندسي

و يشمل مركبات السيس و الترانس

مركب 1 و 2- ثنائي ميثيل سيكلوبروبان و 1 و 3- سيكلو بنتانويك و سيكلو بنتان- 1 و 2- دايلول





2- الضوئي

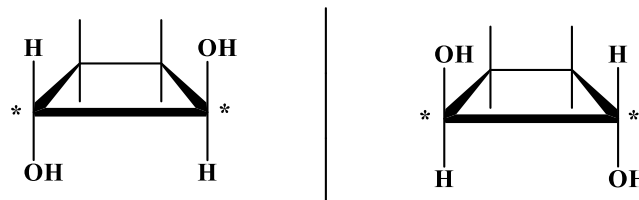
و ينقسم الى

أ- الانتيومر (متماثلان) (أي مركبان كل منهما صورة المرآة بالنسبة للاخر) **enantiomers** و يشتمل على مركبات لها نفس الصيغة البنائية والخواص الطبيعية والكيميائية لكنها تدير الضوء الساقط عليها في اتجاهين مختلفين وكل منها صورة المرآة للاخرى.

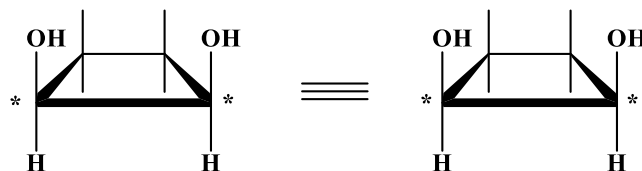
ب- دياستريوايزومر. diastereoisomers.

و فيها يكون كل مركبين لهما نفس الصيغة البنائية ولكن احدهما لا يكون صورة المرآة للاخر.

Mirror



2 enantiomers non-super imposable trans-cyclobutane-1,2-diol



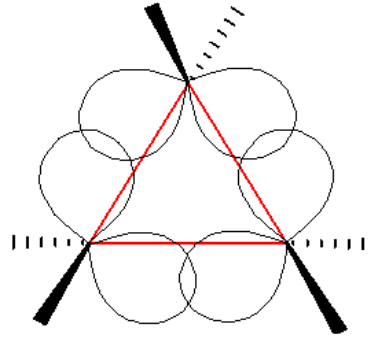
a meso-compound super imposable cis- cyclobutane-1,2-diol

* - chiral carbon atom

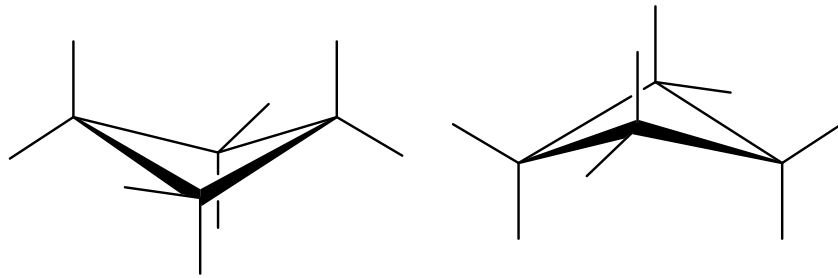
التطابق في الاكانات الحلقية

الشكل الهندسي للحلقات

أ- السيكلوبروبان: هندسيا يجب أن يكون في الشكل المستوي أي أن الثلاث ذرات كربون المكونة له تكون في نفس المستوى. تتداخل ذرات الهيدروجين المتجاورة في هذا المركب و بالاضافة الى المفاهيم الحديثة و التي تفسر أشكال المركبات الحلقية الاليفاتية في الفراغ فأن الروابط سيجما σ في هذا المركب تختلف عن الرابطة سيجما العادية كما في التهجين من النوع SP^3 و لكن تاخذ الشكل ما بين الرابطين سيجما σ و باي π و هذه الروابط تعرف باءسم الرابطة الموزة اي أن الروابط في السيكلوبروبان تنحني لتأخذ شكل ثمرة الموز. و تكون الزوايا بين ذرات الكربون 106 درجة بدلا من 60 درجة.



ب- السيكلوبيوتان: يوجد في شكل ملتوي أو متعرج بحيث تكون احدي ذرات الكربون لخارج المستوى وذلك لتقليل التوتر في الجزيء و لزيادة قيمة الزوايا بين ذرات الكربون عن 90 درجة.



puckered conformation of cyclobutane

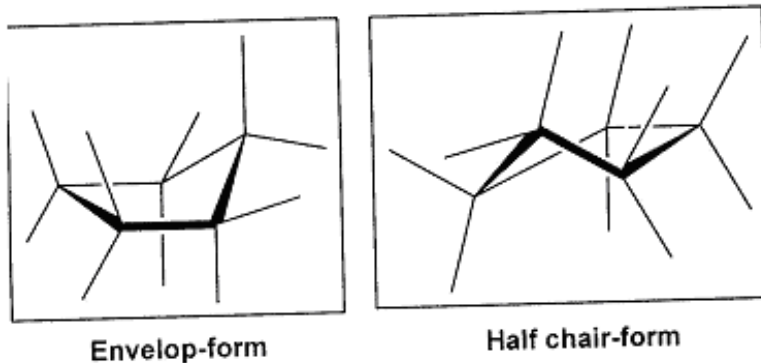


البيوتان الحلقى (شكل الفراشة)

ج - السيكلوبنتان: تقترب زواياه من الزاوية الطبيعية بين ذرات الكربون و هي 109 درجة و 28 دقيقة و لكنه أيضا يأخذ الشكل الملتوي أو المتعرج في الفراغ و هو يوجد في شكلين أحدهما يسمى شكل المظروف و الاخر يسمى شكل نصف الكرسي و هما في حالة اتزان و يتحول كل منهما للآخر.

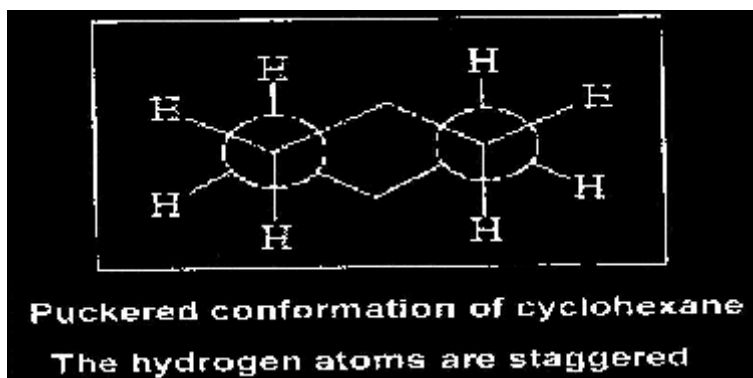


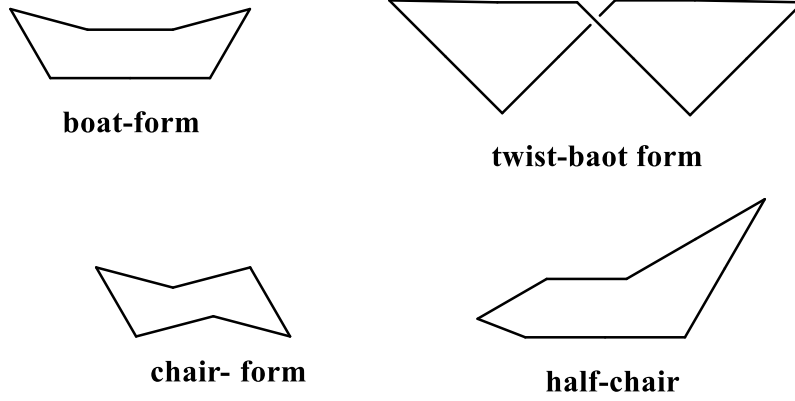
البتان الخلفي (شكل المظروف)



Envelop-, and half-chair conformations of cyclopentane

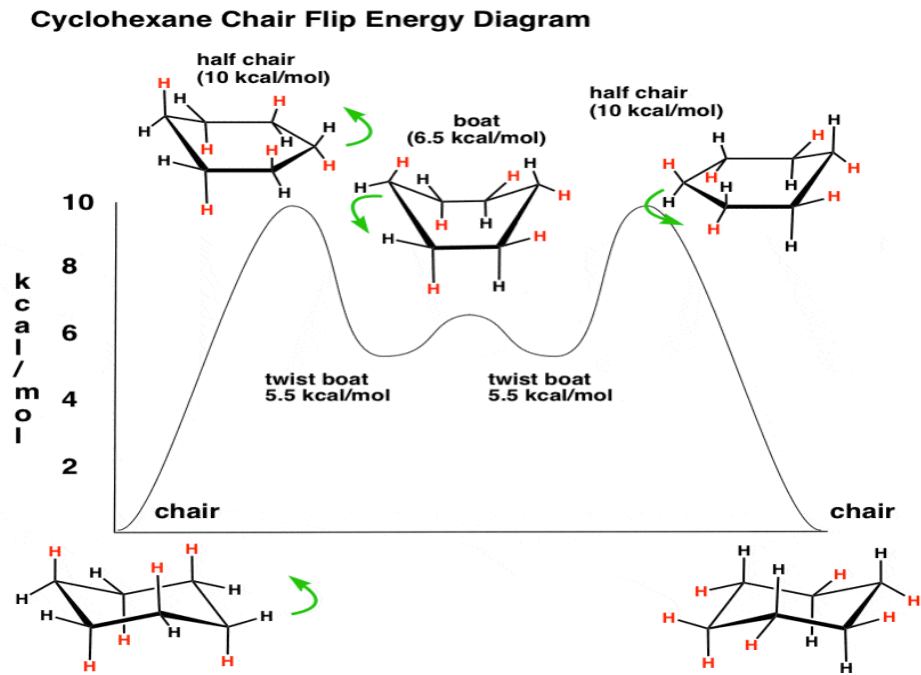
د- السيكلوهكسان: لا يكون شكل الحلقة في الشكل المستوي أو المسطح لأنه في هذه الحالة يعرض الجزيء للتوتر انما يكون يكون في الشكل الملتوي. الشكل الملتوي في السيكلوهكسان يقلل قوى التنافر بين ذرات الهيدروجين الموجودة بالجزيء و يجعل الزوايا بين ذرات الكربون مقاربة للزاوية الطبيعية. يوجد السيكلوهكسان في الفراغ على هيئة عدة صور أو أشكال هي شكل المركب و المركب الملتوي و الكرسي و نصف الكرسي.



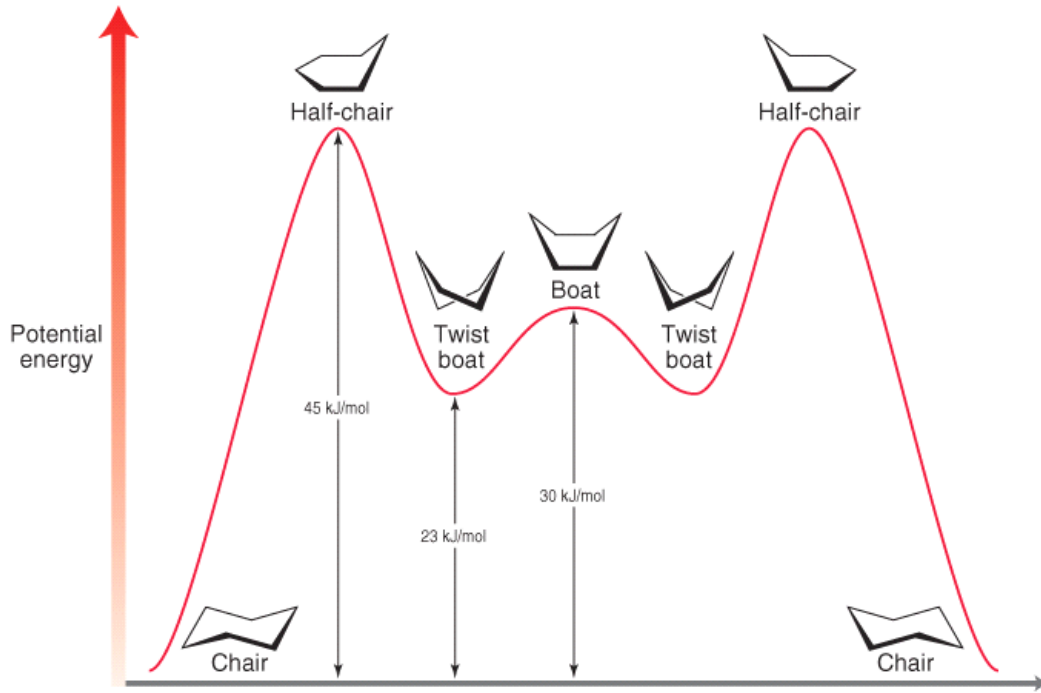


forms of cyclohexane

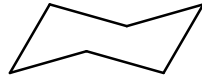
الطاقة النسبية لتحويل أشكال حلقة السيكلوهكسان من شكل لآخر يمكن توضيحها من خلال الشكل الآتي



أو الشكل



منحنى الطاقة للسيكلوهكسان يبين ان الحالة الاكثر استقرارا و يميل أن يكون فيها السيكلوهكسان بنسبة 99.9% هي شكل الكرسي.



the chair-form of cyclohexane

و يرجع ذلك الاستقرار الى

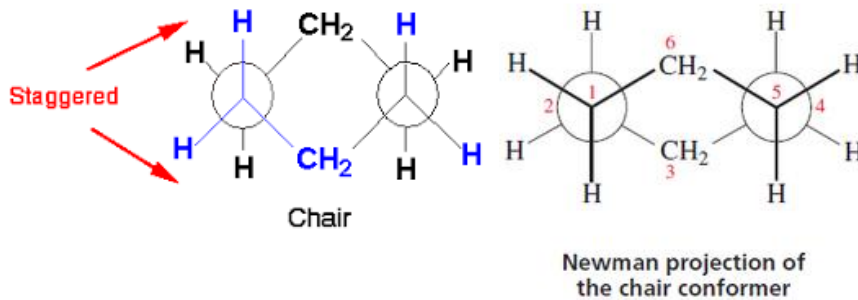
1- شكل الكرسي أقل طاقة.

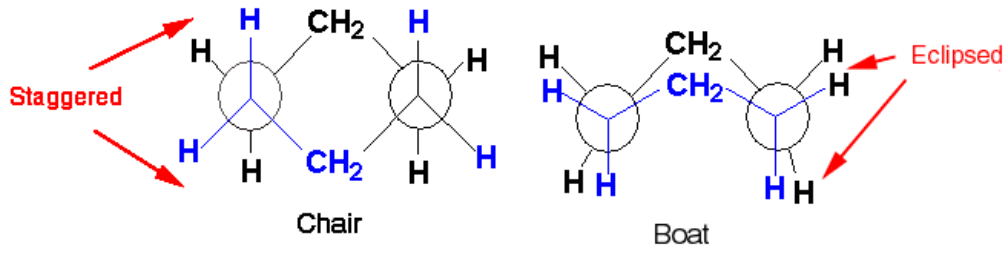
2- لا يوجد توتر بين زواياه.

3- لا توجد اعاقه فراغية بين ذرات الهيدروجين الموجودة على أربعة من ذرات الكربون في

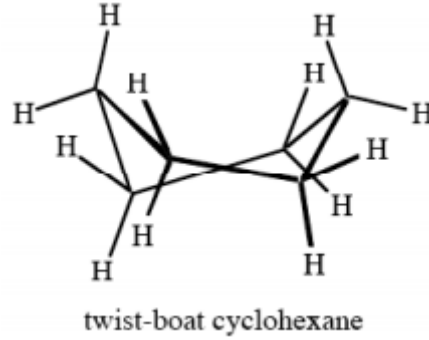
السيكلوهكسان بالمقارنة بشكل القارب الذي تتزاحم فيه ذرات الهيدروجين و تجعله اكثر

توتراً.



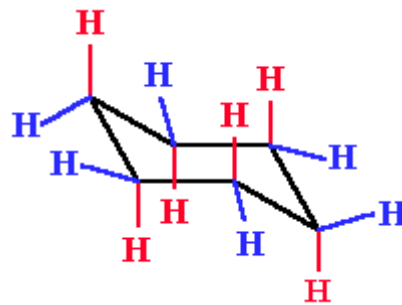


شكل المركب الملتوي في السيكلوهكسان: يكون أقل توتراً و أقل في الطاقة من شكل المركب.

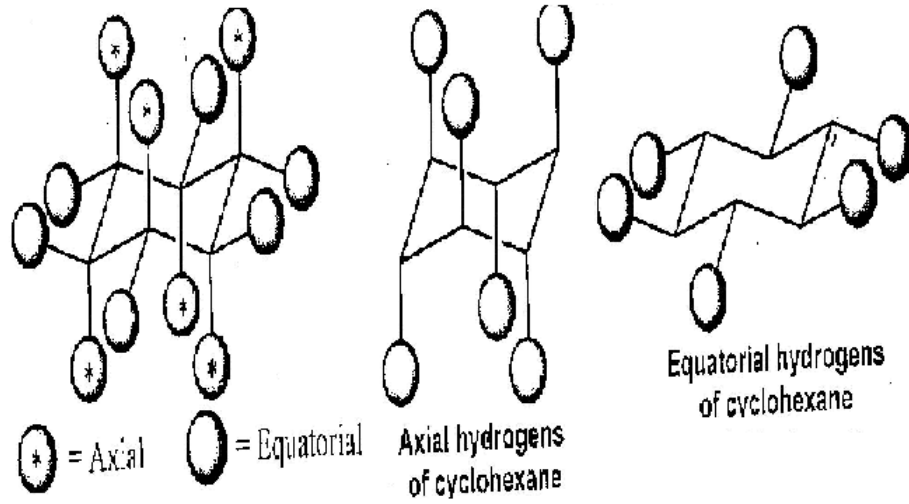


- شكل نصف الكرسي في السيكلوهكسان: وفيه يميل جزيء السيكلوهكسان الى أن يأخذ الشكل المستوي تقريباً و لذلك فهذا الشكل هو الأكثر توتراً على الاطلاق و الاعلى في الطاقة و عدم الاستقرار.

- الهيدروجين المستوي و المحوري في السيكلوهكسان: في شكل الكرسي يحتوي جزيء السيكلوهكسان على 6 ذرات هيدروجين في الوضع المستوي و 6 ذرات في الوضع المحوري. كل ذرة كربون تتصل بذرتي هيدروجين أحدهما في الوضع المستوي و الأخرى في الوضع المحوري.

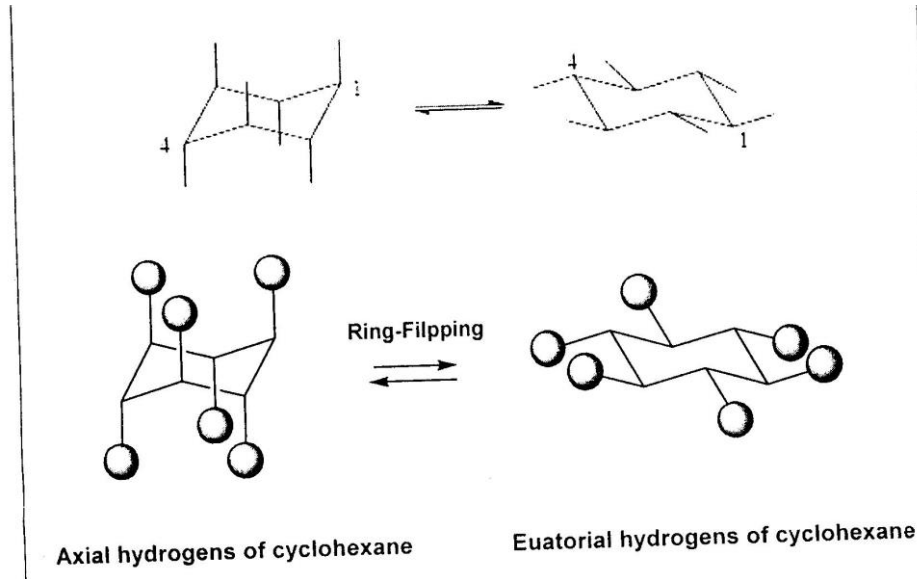


axial and equatorial hydrogen in the chair form of cyclohexane

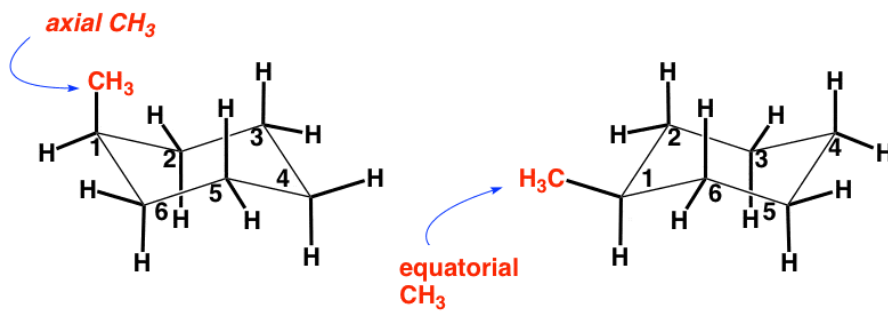


- التحول من شكل لآخر في السيكلوهكسان

في حلقة السيكلوهكسان تأخذ بعض ذرات الهيدروجين المتصلة بالكربون الشكل المستوي و بعضها يكون في الصورة المحورية و عند تحول شكل الكرسي الي نفسه أو ما يسمى التحول (كرسي-كرسي) فإذن ذرات الهيدروجين المستوية تأخذ الشكل المحوري بينما المحورية فتأخذ الشكل المستوي.



Two conformations of 1-methylcyclohexane



But there are two ways of drawing the chair cyclohexane form.
(one with CH₃ axial, one with CH₃ equatorial)

These two conformations can be converted to each other
through a cyclohexane "chair flip"

الفصل الثالث

تقسيم المركبات الاليفاتية الحلقية ذات الحلقة الواحدة

1 - حلقات صغيرة بها (3-4) ذرات كربون.

2- حلقات شائعة بها (5-7) ذرات كربون.

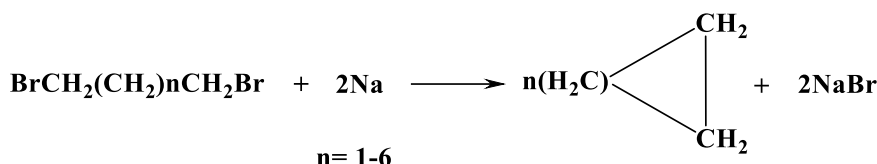
3- حلقات متوسطة بها (8-11) ذرة كربون.

4- حلقات كبيرة (> 12) ذرة كربون.

الطرق العامة لتخليق المركبات الاليفاتية الحلقية

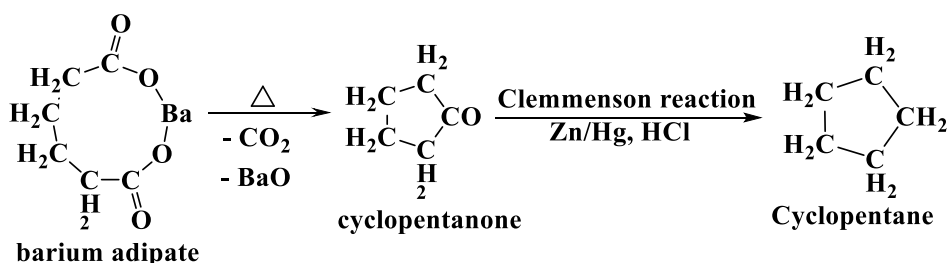
1- تفاعل فرويند

من هاليدات الالكيل مع فلز الصوديوم.



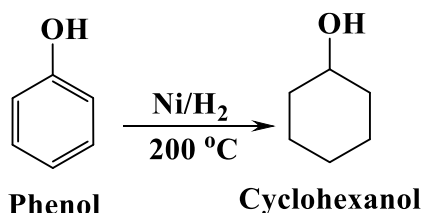
2- من التحلل الحراري لأملح الأحماض ثنائية الكربوكسيل.

تتحلل أديبات الباريوم بالحرارة و نحصل على مركب السيكلوبنتان و بـاختزال مجموعة الكربونيل بطريقة كلمنسن يعطي مركب السيكلوبنتان.



3- اختزال البنزين و مشتقاته.

بـاختزال الفينول عند درجة حرارة 200 درجة مئوية نحصل على مركب السيكلوهكسانول

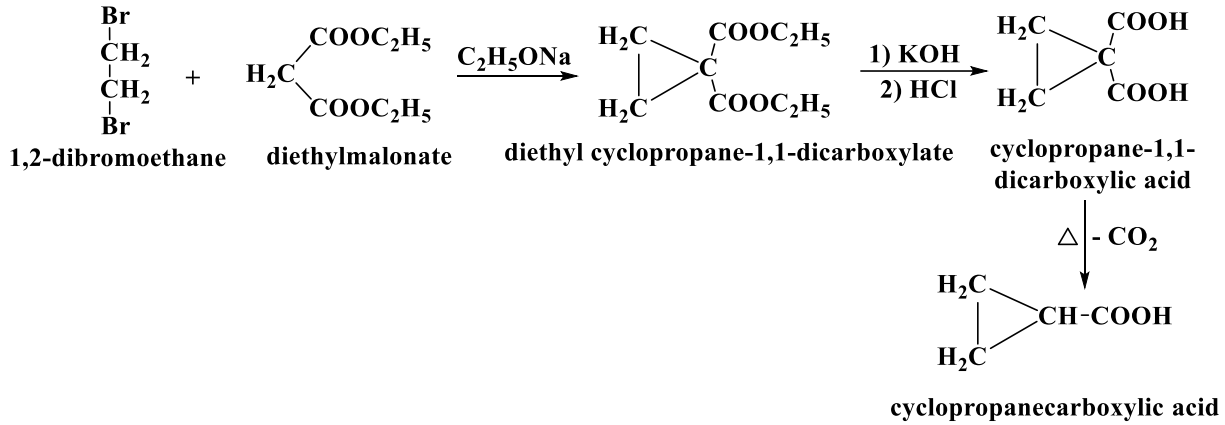


4- تفاعل بركن

تفاعل الالكيل ثنائي الهاليد مع استرات حمض المالونيك و يتم ذلك بطريقتين مختلفتين.

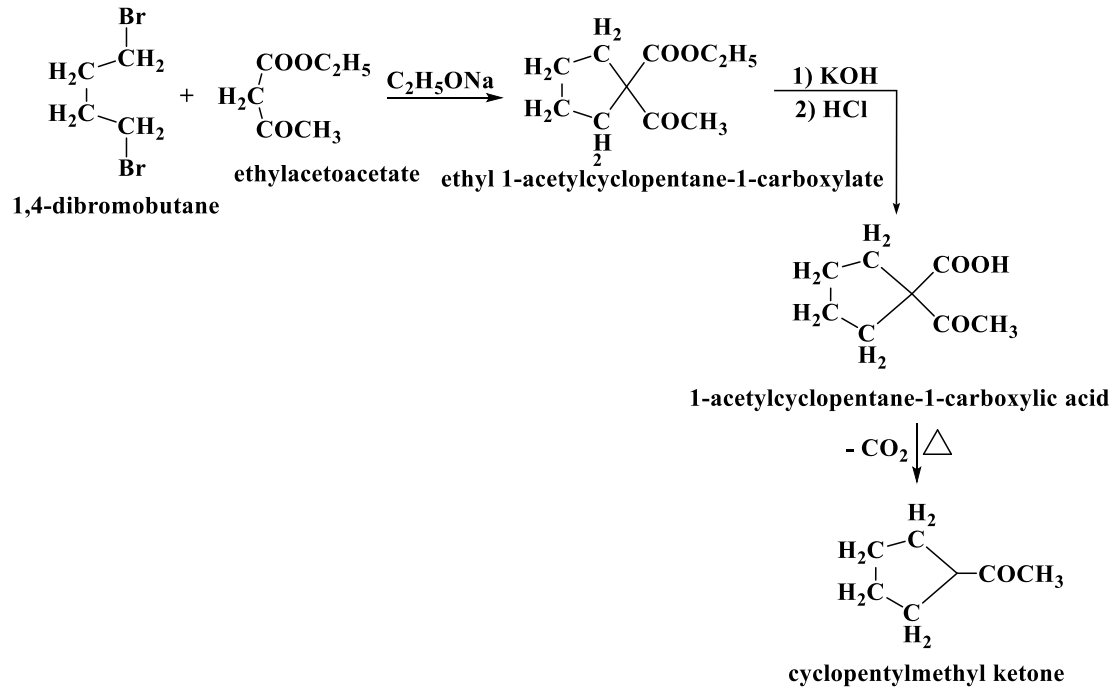
أ- الطريقة الاولى

تتم بتفاعل 1 و 2- ثنائي برموايثان مع ثنائي ايثيل مالونات في وجود صوديوم ايثوكسيد لينتج مشتق ثنائي الاستر للسيكلوبروبان والذي يتحول الي الملح البوتاسيومي للحمض المقابل باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم اولا ثم الي الحمض ثنائي الكربوكسيل للسيكلوبروبان باستخدام حمض الهيدروكلوريك و الذي عند تسخينه يفقد ثاني أكسيد الكربون و يتحول الي حمض السيكلوبروبانويك.



ب- الطريقة الثانية

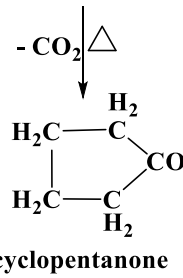
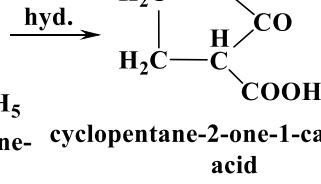
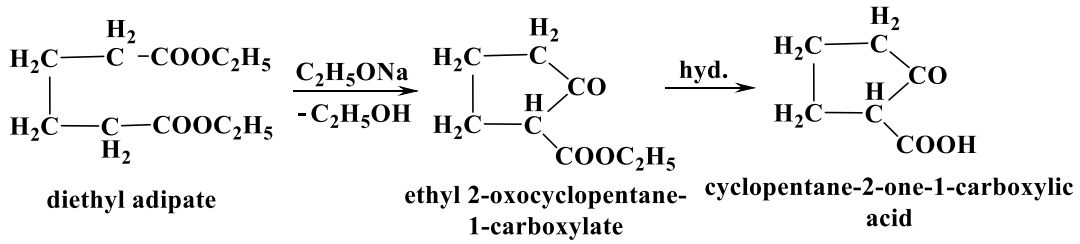
تتم بتفاعل 1 و 4- ثنائي بروموايثان مع الايثيل أسيتواسيتات في وجود صوديوم ايثوكسيد ليعطي مشتق الاستر للسيكلوبروبان و الذي بتفاعله أولا مع هيدروكسيد البوتاسيوم متبوعا بتفاعله مع حمض الهيدروكلوريك نحصل على السيكلوبنتانويك و الذي بتسخينه يفقد غاز ثاني أكسيد الكربون و يعطي مركب سيكلوبنتايل ميثيل كيتون.



5- تكاثف ديكمان

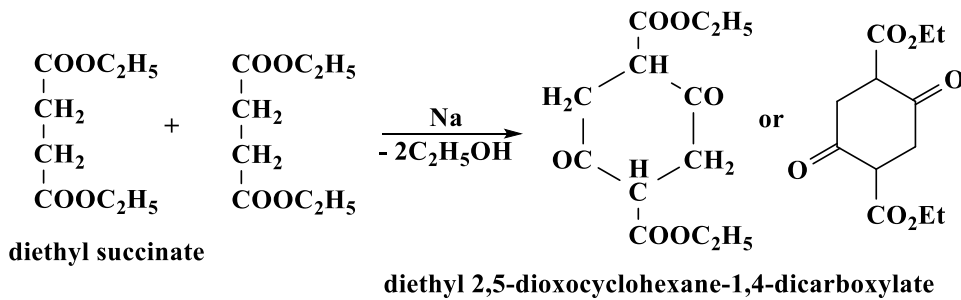
و فيه يتم الحصول على المركبات الالفاتية الحلقية من الاسترات و ذلك بثلاث طرق مختلفة
أ- الطريقة الاولى

و فيها يتم الحصول عي مركب السيكلوبنتانون و ذلك عن طريق تفاعل ثنائي اديبات الايثيل مع الصوديوم ايتوكسيد ثم تحلل الناتج بهيدروكسيد الصوديوم و حمض الهيدروكلوريك لينتج الحمض الكربوكسيلي و الذي يفقد غاز ثاني اكسيد الكربون بالتسخين و يتحول الى السيكلوبنتانون.



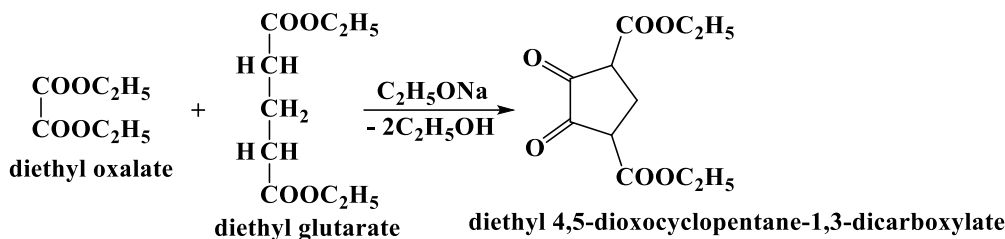
- الطريقة الثانية

يتفاعل 2 جزيء من ثنائي ايثيل حمض السكسينيك في وجود فلز الصوديوم و ينتج مشتق السيكلوهكسان.



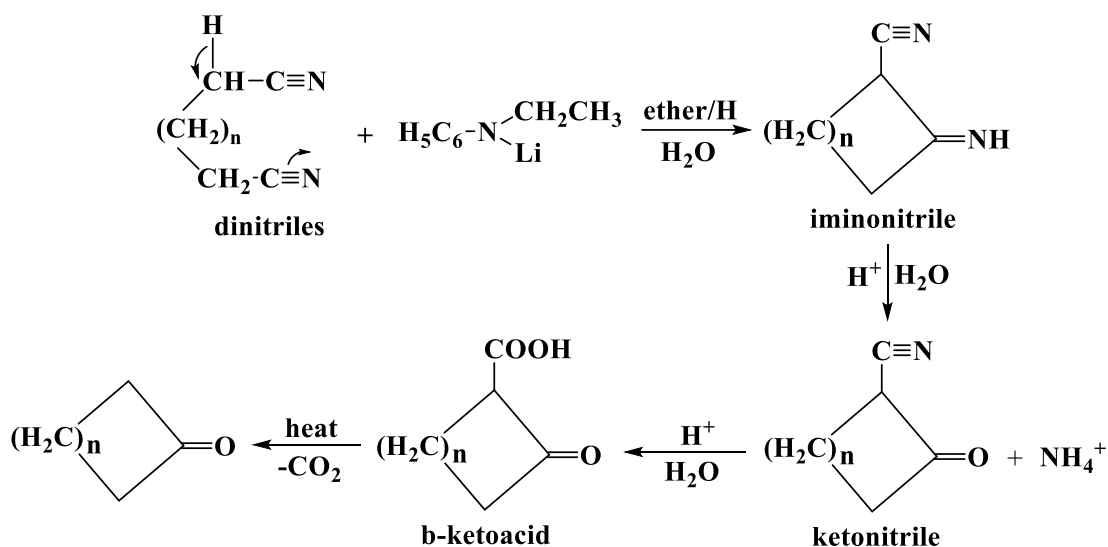
- الطريقة الثالثة

يتفاعل ثنائي حمض الاكساليك مع ثنائي ايثيل حمض الجلوتاريك في وجود الصوديوم ايتوكسيد و نحصل على مشتق السيكلوبنتان.



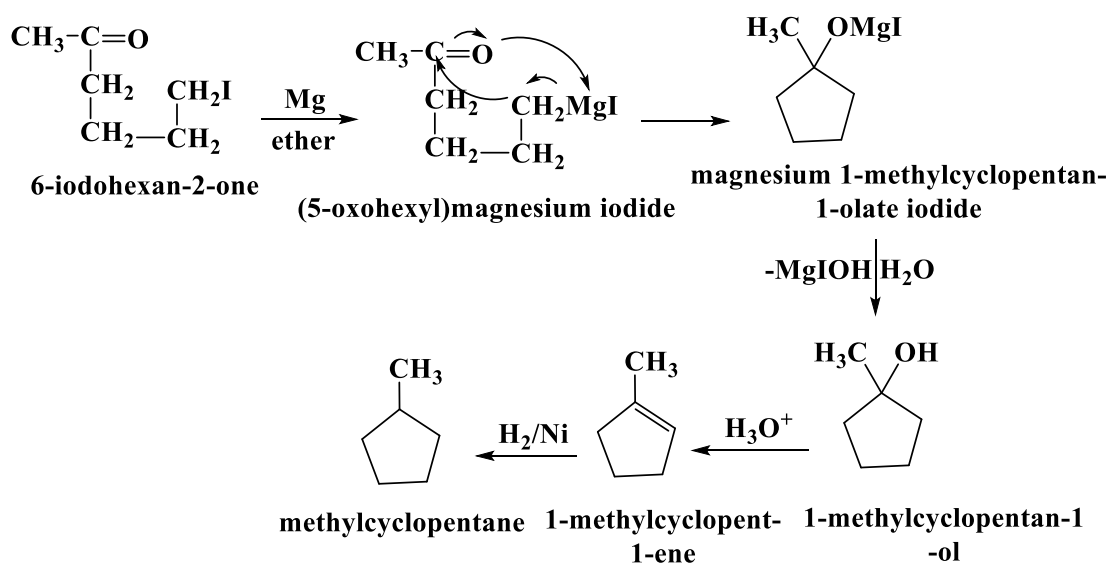
6- تفاعل زيغلر- ثورب

يمكن الحصول على مشتقات المركبات الحلقية الأليفاتية من الألكانات ثنائية النيتريل في وجود عامل حفاز.



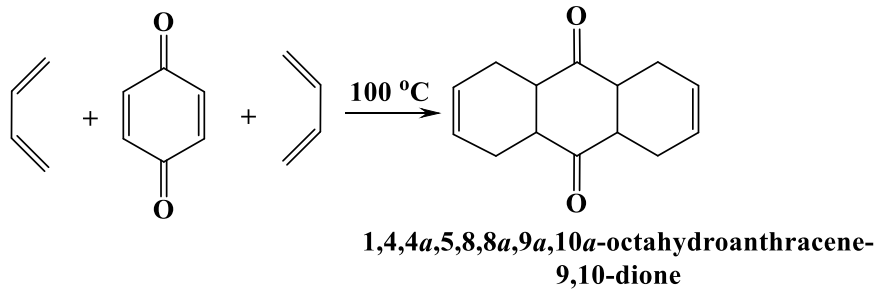
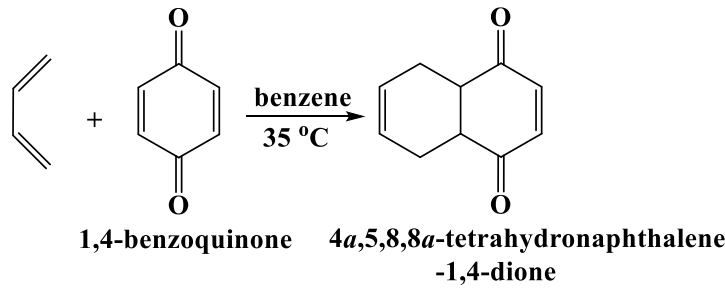
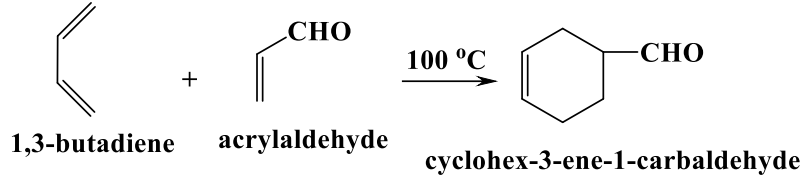
7- من مركبات جرينيارد

يتم تحضير مركب ميثيل سيكلوبنتان من هاليدات الألكيل وذلك بتفاعل مركب أيودوهكسانون مع فلز المغنسيوم في الإيثير لينتج كاشف جرينيارد والذي يتحول إلى الشكل الحلقي ليعطي بالاختزال مشتق السيكلوبنتان.



8- من تفاعل ديلز-ألدز

يمكن الحصول على المركبات الليفاتية الحلقية أحادية أو ثنائية أو ثلاثية الحلقة من تفاعل ديلز - ألدز و ذلك بتفاعل الداينينات مع الداينوفيلات في المذيبات غير القطبية مثل البنزين.

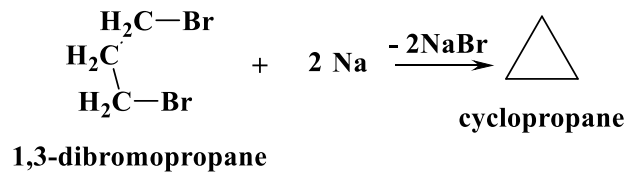


تخليق الحلقات الصغيرة أو مشتقاتها

أولا تخليق السيكلوبروبان أو مشتقاته

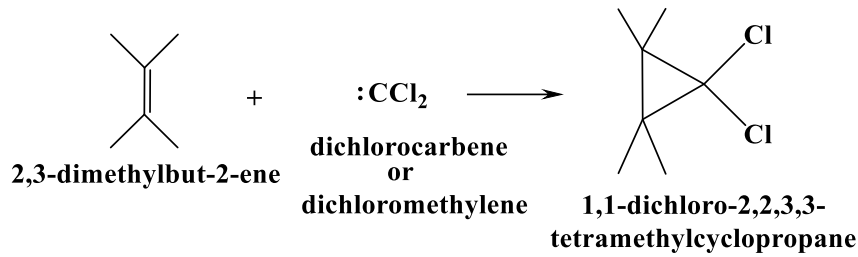
1- من الالكيل ثنائي الهاليد

و ذلك بتفاعل مركب 1 و3- ثنائي بروموبروبان مع فلز الصوديوم و يتكون السيكلوبروبان.



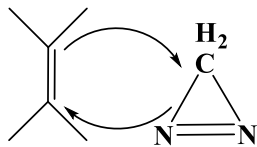
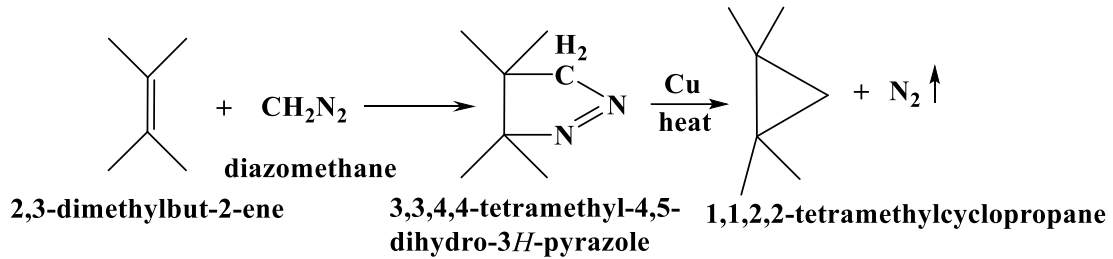
2- من الالكينات و ثنائي كلورو كربين

يمكن الحصول على مشتق السيكلوبروبان و ذلك بتفاعل الالكينات مع ثنائي كلورو كربين.



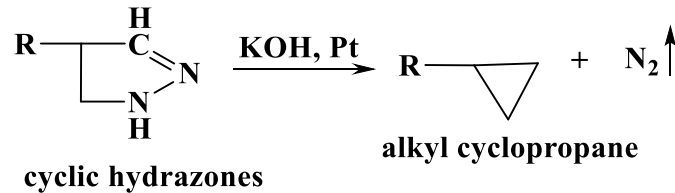
3- من الالكينات و ديازوميثان

تتفاعل الالكينات مع مركب ديازوميثان و نحصل على مركب البيرزول و الذي عند تسخينه مع النحاس يتحول الى مشتق السيكلوبروبان.



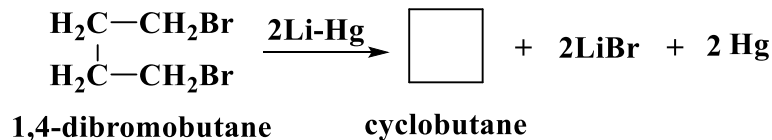
4- من التكسير الحفزي للهيدرازون

عند معالجة الهيدرازون الحلقي بهيدروكسيد البوتاسيوم ينتج مشتق السيكلوبروبان.



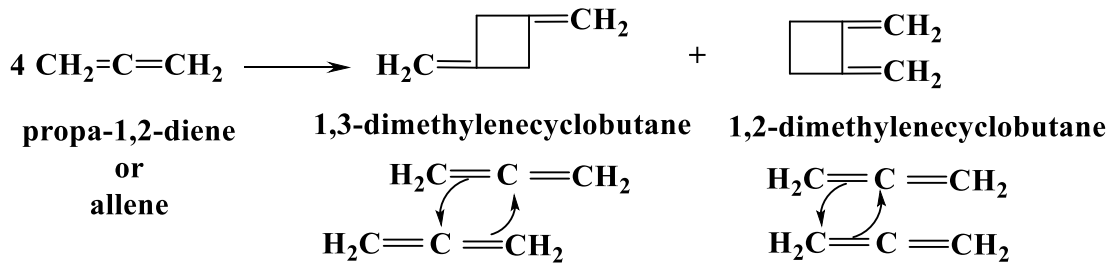
ثانيا تخليق السيكلوبيوتان أو مشتقاته

1- من الالكيل ثنائي الهاليد و ذلك باستخدام مملغم الليثيوم-زئبق لتحويل 1 و 4- ثنائي برومو بيوتان الى السيكلوبيوتان.



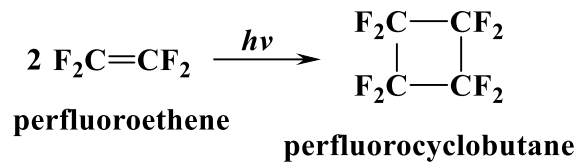
2- من ديمرة الالينات

بحدوث ديمرة لمركب الالين نحصل على مشتقين لمركب السيكلوبيوتان.



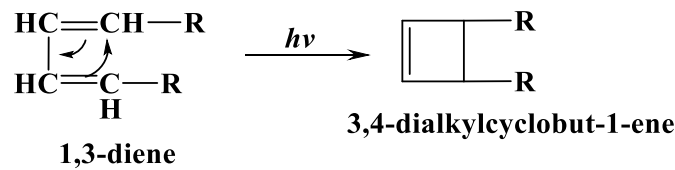
3- من ديمرة بيرفلورواولفين

حيث يمكن الحصول على مشتق السيكلوبيوتان بيرفلوروسيكلوبيوتان من اتحاد 2 جزيء من مركب بيرفلوروايثلين.



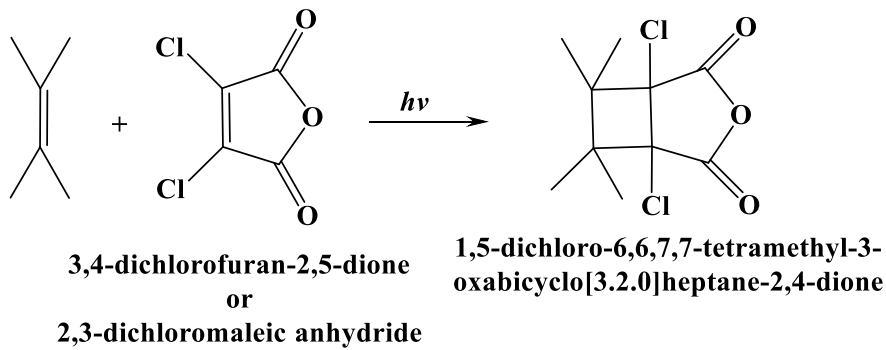
4- من 1 و 3- دايبين

يمكن الحصول على مشتق السيكلوبيوتان بتعرض 1 و 3- دايبين للطاقة.



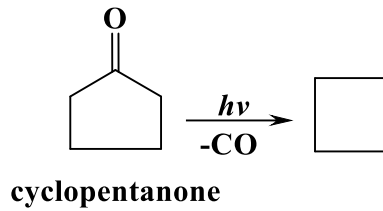
5- من الالكينات و ثنائي كلورو انهيدريد حمض الماليك

تتفاعل الالكينات مع مشتقات انهيدريد حمض الماليك و نحصل على مشتقات السيكلوبنتان.



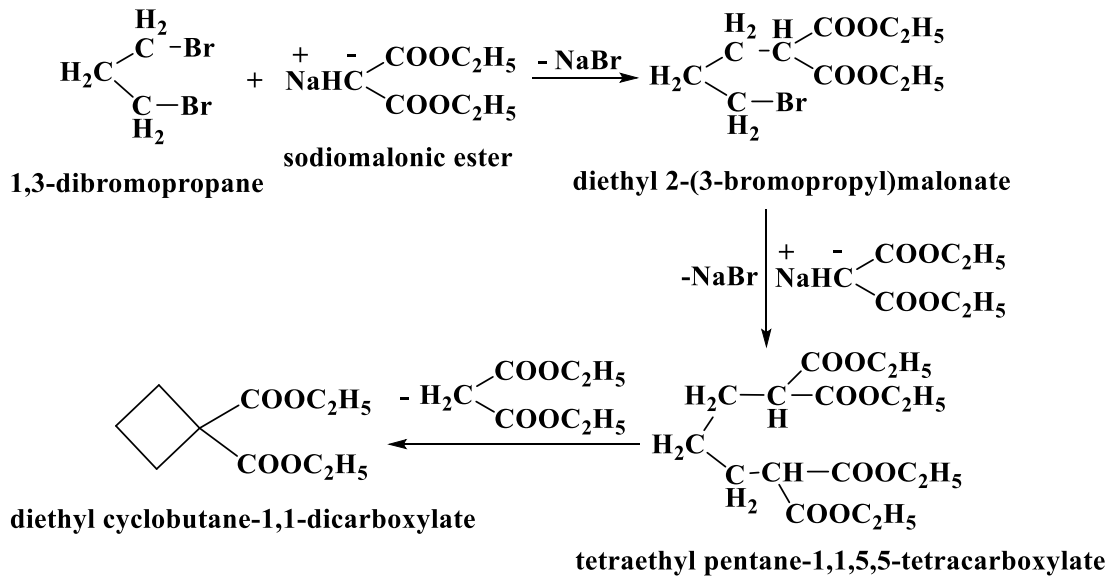
6- من السيكلوبنتان

حيث يتم الحصول على مركب السيكلوبيوتان بتعرض السيكلوبيوتان للطاقة.



7- من تفاعل بركن

يمكن الحصول على مشتق السيكلوبيوتان بتفاعل 1 و 3- ثنائي بروموبروبان مع استرات حمض المالونيك.

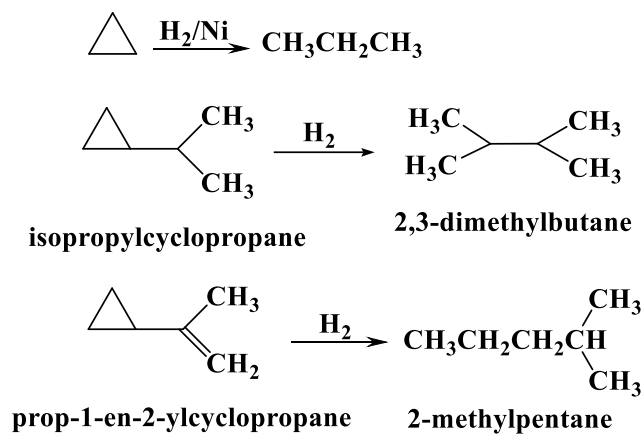


تفاعلات الحلقات الصغيرة أو مشتقاتها

أولا تفاعلات السيكلوبروبان أو مشتقاته

1- الهدرجة (اضافة الهيدروجين)

عند اضافة الهيدروجين الي السيكلوبروبان أو مشتقاته نحصل على مركبات اليفاتية مفتوحة السلسلة.



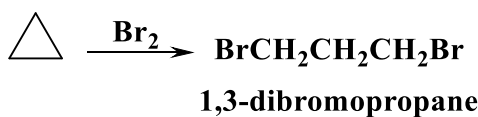
2- اضافة HBr

عند اضافة HBr الى السيكلوبروبان أو مشتقاته نحصل على مركبات اليفاتية مفتوحة السلسلة.



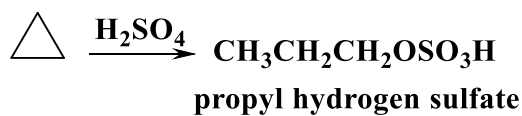
3- اضافة Br₂

بإضافة البروم الى مركب السيكلوبروبان فإنه يعطي مركب اليفاتي مفتوح السلسلة.



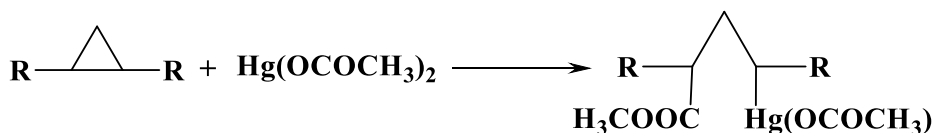
4- اضافة H₂SO₄

يتفاعل حمض الكبريتيك مع السيكلوبروبان و ينتج مركب اليفاتي مفتوح السلسلة.



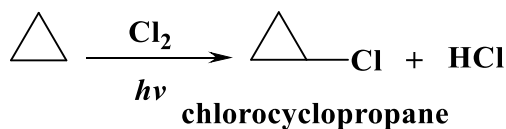
5- اضافة Hg(OCOCH₃)₂

عند اضافة اسيتات الزنبيك الى مشتقات السيكلوبروبان فإنه يعطي مركب مفتوح السلسلة.



6- اضافة الكلور (الكلورة)

يتفاعل غاز الكلور مع السيكلوبروبان و ينتج المشتق كلوروسيكلوبروبان.



ثانياً تفاعلات السيكلوبيوتان أو مشتقاته

1- الهدرجة

بإضافة الهيدروجين الى السيكلوبيوتان ينتج البيوتان العادي ذو السلسلة المفتوحة.



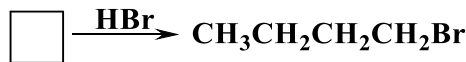
2- اضافة البروم Br_2

يتفاعل البروم مع السيكلوبيوتان و ينتج مركب اليقاتي مفتوح السلسلة.



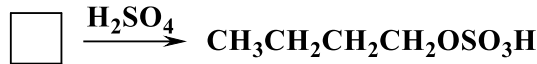
3- اضافة HBr

عند اضافة HBr الى السيكلوبيوتان ينتج مركب اليقاتي مفتوح السلسلة.



4- اضافة H_2SO_4

يتفاعل حمض الكبريتيك مع السيكلوبيوتان و ينتج مركب اليقاتي مفتوح السلسلة.



butyl hydrogen sulfate

تخليق الحلقات الصغيرة الغير مشبعة (السيكلوبروبين و السيكلوبيوتين أو

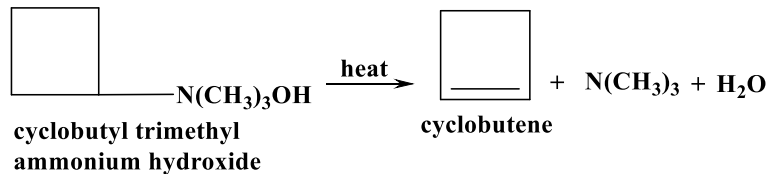
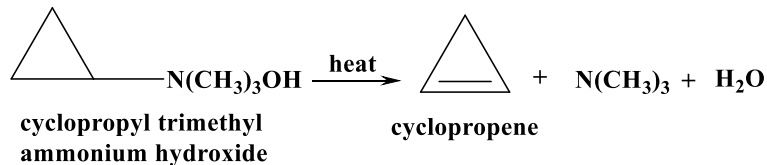
مشتقاتهما)

1- من السيكلوالكايل تراي ميثيل أمونيوم هيدروكسيد

بالحرارة فإن مركب سيكلوالكايل تراي ميثيل أمونيوم هيدروكسيد يعطي مركب

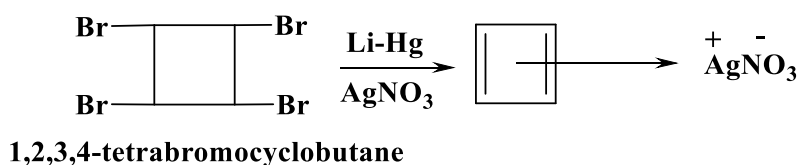
السيكلوبروبين. أما مركب سيكلوبيوتيل تراي ميثيل أمونيوم هيدروكسيد فيعطي بالحرارة

مركب السيكلوبيوتين.



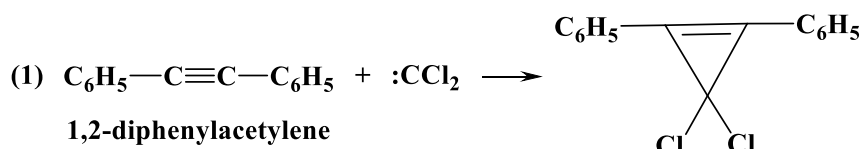
2- من المركبات الاليقاتية الحلقية المحتوية على هالوجين

في وجود نترات الفضة و مملغم الليثيوم - زئبق نحصل على مركب 1 و 3- سيكلوبيوتادين.

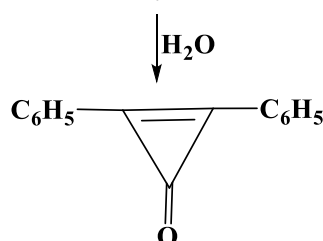


3- من مشتقات الاستيلين و الكربينات.

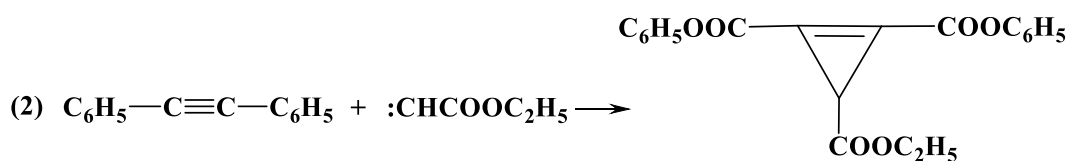
تتفاعل الاستيلينات مع الكربينات و تنتج مشتقات السيكلوبروبين.



(3,3-dichlorocycloprop-1-ene-1,2-diyl)dibenzene



2,3-diphenylcycloprop-2-en-1-one

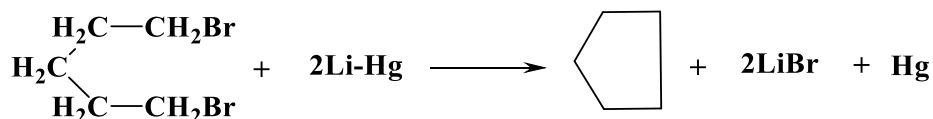


3-ethyl 1,2-diphenyl cycloprop-1-ene-1,2,3-tricarboxylate

تخليق الحلقات الخماسية و السداسية أو مشتقاتها

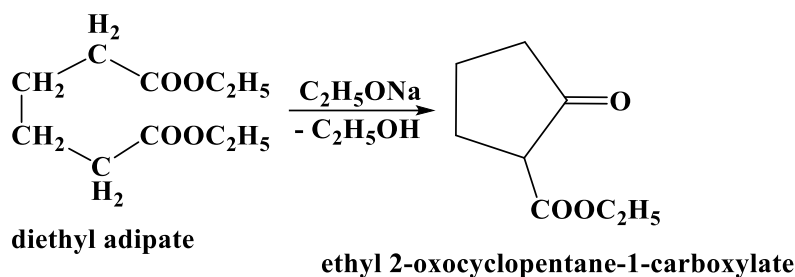
أولاً تخليق السيكلوبنتان أو مشتقاته

1- من الالكيل ثنائي الهاليد



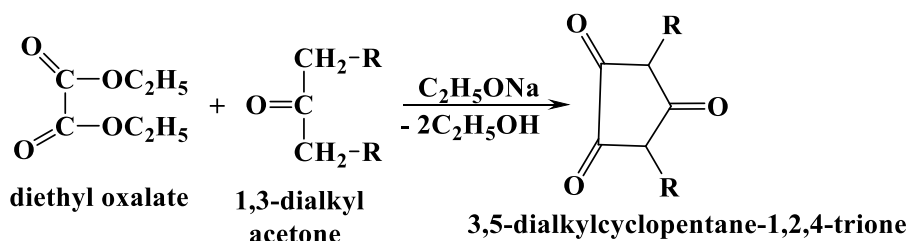
2- من تكاثف الاسترات الثنائية

يتم تحضير مشتق السيكلوبنتان باستخدام ثنائي اديبات الايثيل في وجود صوديوم ايتوكسيد.



3- من تكاثف استرات حمض الاكساليك و مشتقات الاسيتون

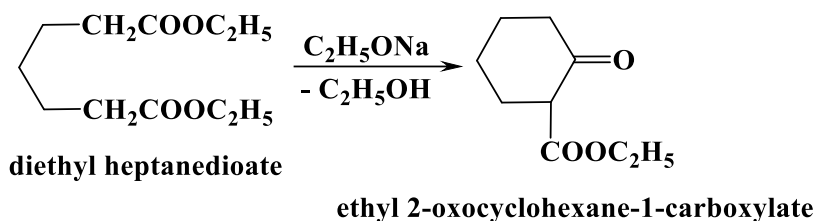
تتفاعل استرات حمض الاكساليك مع مشتقات الاسيتون في وجود صوديوم ايثوكسيد م و تنتج مشتقات السيكلوبنتان.



ثانياً تخليق السيكلوهكسان أو مشتقاته

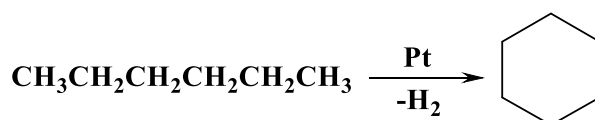
1- من الاسترات الثنائية

تتحول الاسترات الثنائية لحمض الهبتان داويك الى مشتقات السيكلوهكسان باستخدام الصوديوم ايثوكسيد.



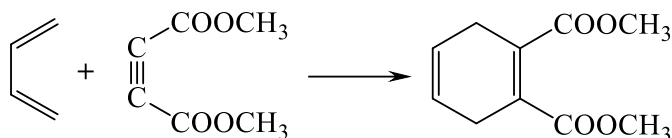
2- من الهيدروكربونات مفتوحة السلسلة

باستخدام البلاتين يتحول الهكسان ذو السلسلة المفتوحة الى السيكلوهكسان.



3- من تفاعل ديلز- ألدز

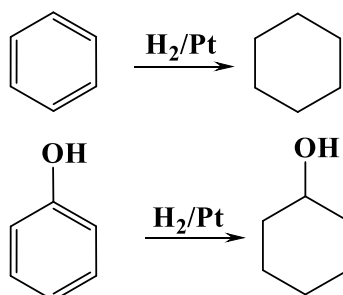
يمكن الحصول على مشتقات السيكلوهكسان بتفاعل الداينيات مع الداينوفيلات.



dimethyl but-2-yne-dioate dimethyl cyclohexa-1,4-diene-
1,2-dicarboxylate

4- من الهدرجة الحفزية للبنزين أو مشتقاته

يتم تحضير السيكلوهكسان أو مشتقاته من اختزال مشتقات البنزين أو مشتقاته.

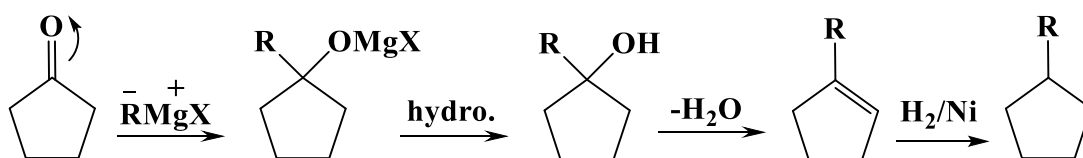


تفاعلات الحلقات الخماسية و السداسية أو مشتقاتها

أولاً تفاعلات السيكلوبنتان أو مشتقاته

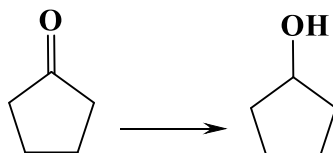
1- تفاعل جرينيارد

يتفاعل السيكلوبنتانون مع كاشف جرينيارد و يتحلل بالماء ثم يتم اختزال الناتج لنحصل على الكايل سيكلوبنتان.



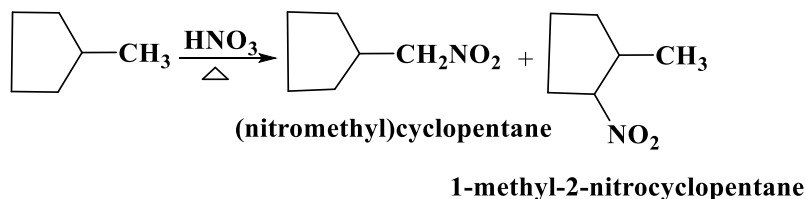
2- الاختزال

عند اختزال مركب السيكلوبنتانون نحصل على كحول السيكلوبنتانول.



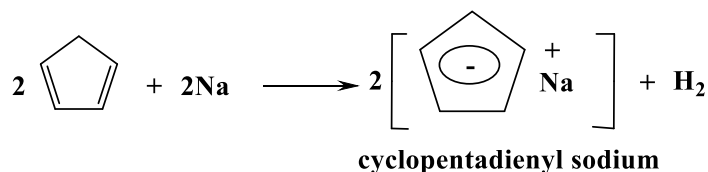
3- النيترة

عن نيترة ميثيل سيكلوبنتان نحصل مشتقين مختلفين للسيكلوبنتان.



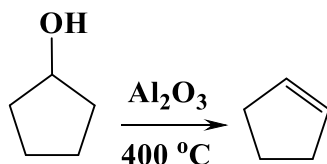
4- التفاعل مع فلز الصوديوم

في وجود فلز الصوديوم يتحول السيكلوبنتاين الى أيون حلقي بنتادايينيد.



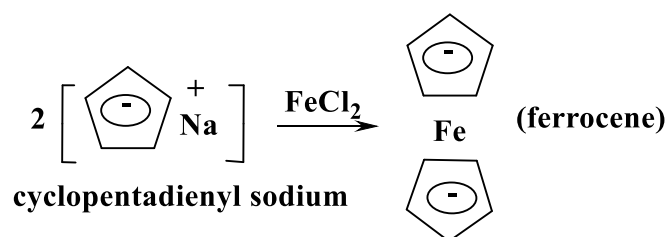
5- التفاعل مع أكسيد الالومنيوم

نحصل على السيكلوبنتين حيث يتم نزع جزيء ماء عند تفاعل السيكلوهكسانول مع الالومينا.



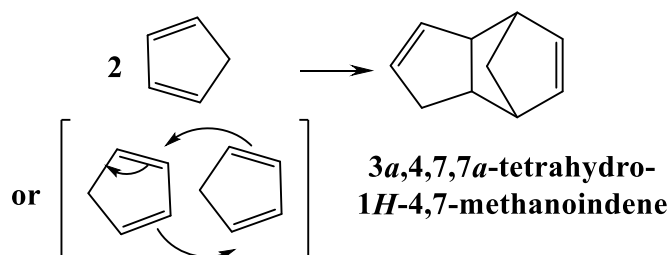
6- التفاعل مع FeCl₂

يتم تحضير الفيروسين من أيون حلقي بنتادايينيد و ذلك بتفاعله مع كلوريد الحديدوز.



7- الديمرة

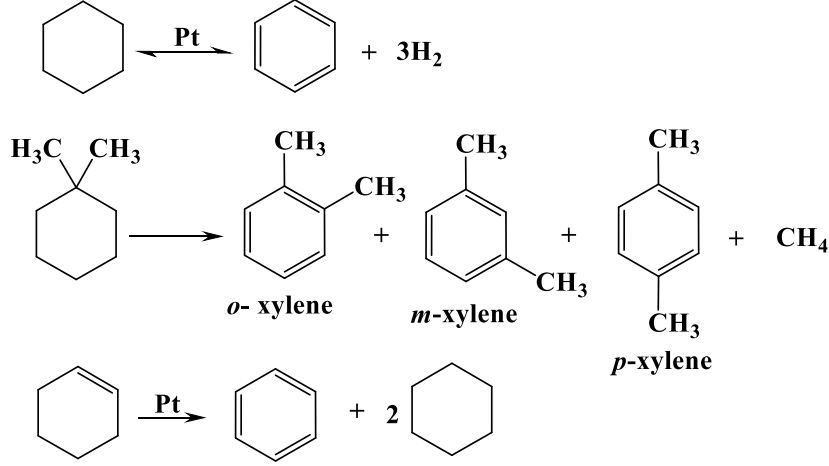
تحدث ديمرة للسيكلوبنتاين حيث يتحد كل 2 جزيء مع بعضهما البعض.



ثانياً تفاعلات السيكلوهكسان أو مشتقاته

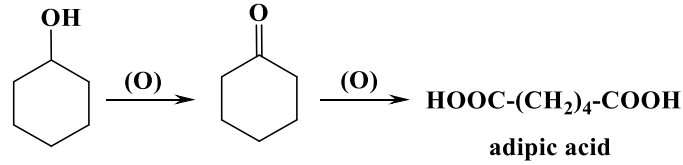
1- نزع الهيدروجين

عند نزع الهيدروجين من السيكلوهكسان أو مشتقاته فإننا نحصل على البنزين أو مشتقاته.



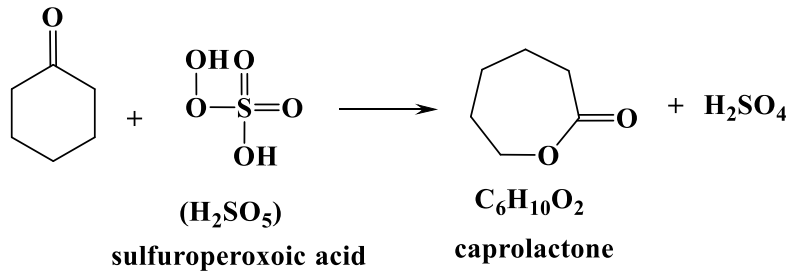
2- الاكسدة

عند أكسدة السيكلوهكسانول نحصل على السيكلوهكسانون و باستمرار عملية الاكسدة يتكون حمض الاديبيك.



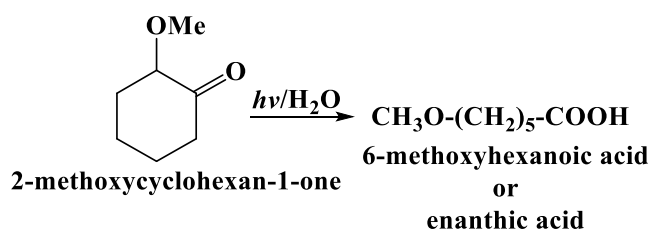
3- التفاعل مع فوق اكسيد حمض الكبريتيك H_2SO_5

أكسدة السيكلوهكسانون باستخدام فوق اكسيد حمض الكبريتيك يعطي مركب كابرولاكتام.



4- التفاعل مع الماء

تتحول حلقة السيكلوهكسانون الى الحمض الاليفاتي مفتوح السلسلة عند تعرضها للطاقة في وجود الماء.

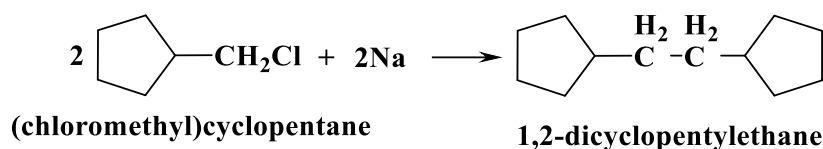


تخليق المركبات الالفاتية الحلقية ذات الحلقتين

أولاً تخليق الحلقتين المعزولتين

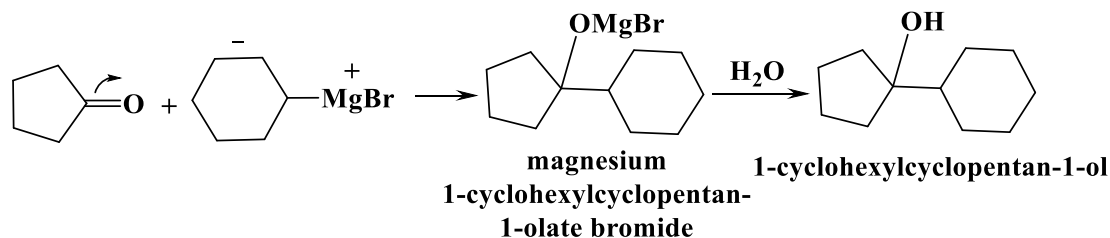
1- من تفاعل فورترز

يمكن الحصول على حلقتين معزولتين بسلسلة كربونية تفصل بينهما بواسطة تفاعل فلز الصوديوم مع 2 جزيء من هاليدات الالكيل المتصلة بحلقة.



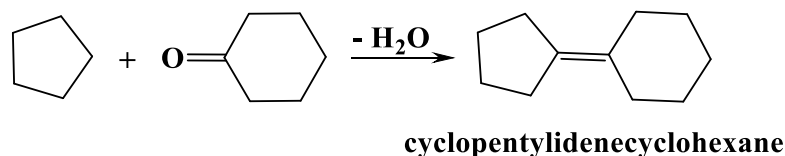
2- من المركبات الالفاتية الحلقية و مركب جرينيارد

بإضافة مركبات جرينيارد الى كيتونات المركبات الالفاتية الحلقية نحصل على مركبات اليفاتية حلقية ذات حلقتين معزولتين من النوع (كربون-كربون)



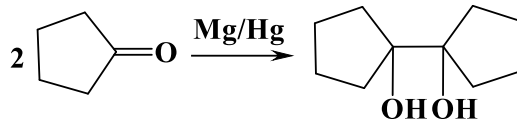
3- من تكاثف المركبات الالفاتية الحلقية مع الكيتونات الالفاتية الحلقية

يمكن أيضا الحصول على المركبات الالفاتية الحلقية ذات الحلقتين المعزولتين من تكاثف حلقتين اليفاتيتين معاً.



4- باختزال الكيتونات الالفاتية الحلقية

باختزال السيكلوبنتانون في وجود مملغم الماغنسيوم - زئبق نحصل على حلقتين معزولتين.



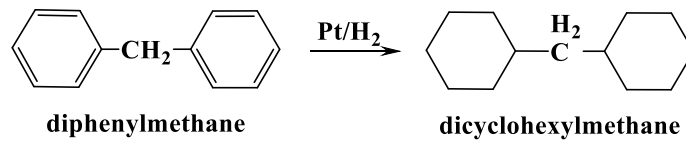
[1,1'-bi(cyclopentane)]-1,1'-diol

or

cyclic pinacol

5- باختزال المركبات الاروماتية

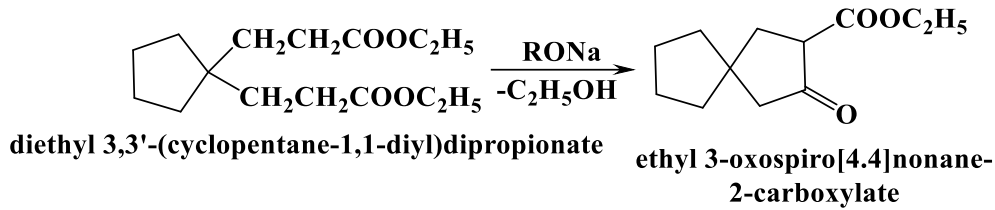
يمكن الحصول على حلقتين معزولتين باختزال المركبات الاروماتية التي تحتوي على حلقتين.



ثانياً تخليق الحلقات ذات النظام سبيرو

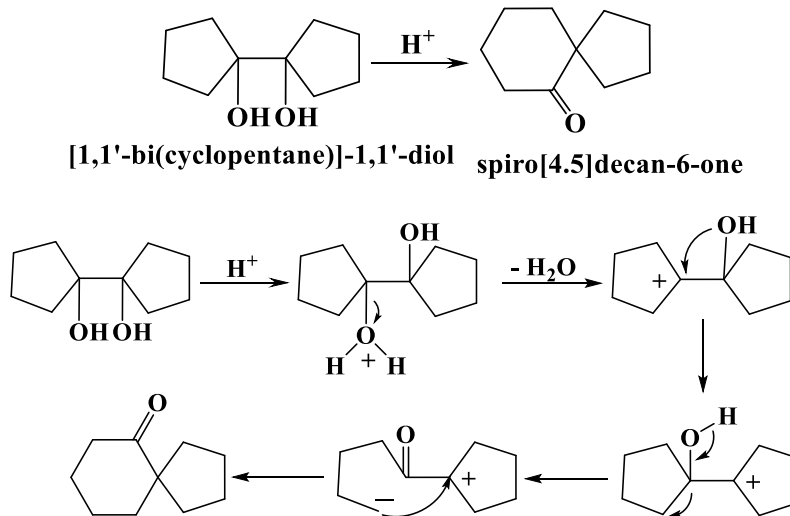
1- من الاسترات الثنائية

يمكن الحصول على الحلقات الالفاتية من النوع سبيرو وذلك من الاسترات الثنائية المتصلة بحلقة اليفاتية في وجود الالكوكسيد.



2- من البيناكول

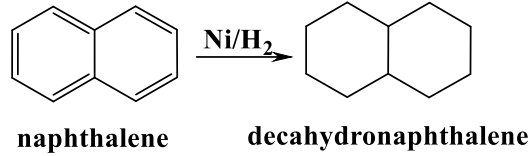
بإعادة الترتيب لمركب الدايلول في الوسط الحامضي نحصل على مركب سبيرو.



ثالثاً تخليق الحلقات الملتحمة

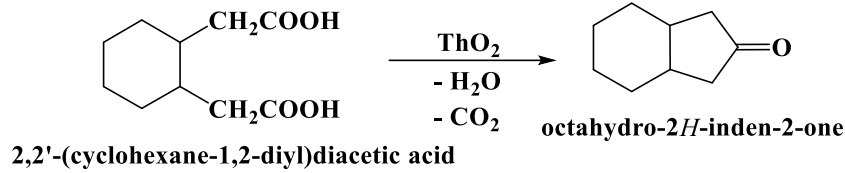
1- باختزال النفثالين

يمكن الحصول على الحلقات الالفاتية المكونة من حلقتين و التي تتبع نظام الحلقات الملتحمة و ذلك باختزال مركب النفثالين.



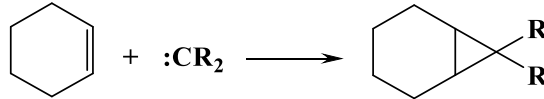
2- من الاحماض ثنائية الكربوكسيل للحلقات الالفاتية

يمكن الحصول على المركبات الالفاتية الحلقية ذات الحلقات الملتحمة و ذلك من الاحماض ثنائية الكربوكسيل المتصلة بحلقات اليفاتية.



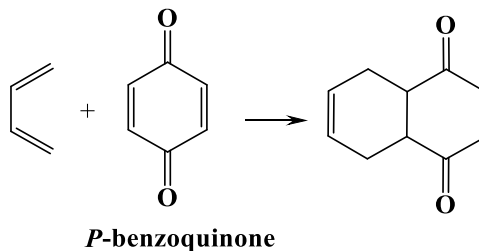
3- باضافة الكربينات الى المركبات الالفاتية الحلقية الغير مشبعة

تتفاعل الكربينات مع المركبات الالفاتية الحلقية المحتوية على روابط غير مشبعة و تتكون حلقتين ملتحمتين.



4- من الداينينات و الداينوفيلات

تفاعل ديلز- الدر بين الداينينات و الداينوفيلات ينتج عنه مركبات اليفاتية حلقية من النوع الملتحم.



المراجع

- 1- ليوبولد روزيتشكا (1932) "Third Pedler lecture. The life and work of Otto Wallach". J. Chem. Soc.: 1582. doi: 10.1039/JR9320001582
- 2- الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية - "alicyclic compounds". Compendium of Chemical Terminology Internet edition.
- 3- Christmann, M (2010). "Otto Wallach: Founder of Terpene Chemistry and Nobel Laureate 1910". Angewandte Chemie International Edition. 49:9580-9586. doi:10.1002/anie.201003155. PMID 21110354.
- 4- <http://www.chem.uiuc.edu/organic/Alkanes/AlkaneText/sec1-14/1-14.htm>
- 5- <http://www.chem.uiuc.edu/weborganic/Conformations/cyclohexane/equatorialH.htm>
- 5- <https://www.chegg.com/homework-help/questions-and-answers/chair-conformation-favorable-conformation-cyclohexane-understandably-bottom-energy-graph-b-q39810275>
- 6- <https://www.masterorganicchemistry.com/2014/05/30/the-cyclohexane-chair-flip/>
- 7- عادل شاکر الطائي و دايع عبد الحسناوي- الكيمياء العضوية الالفاتية- رقم الايداع 2042/6/2008 – الطبعة الاولى 2009.
- 8- IUPAC nomenclature for bicyclics.
- 9- www.acadlabs.com/iupac/nomenclature/79/79r_163.htm
- 10- A. Baeyer, Systematik und Nomenclatur Bicyclischer Kohlenwasserstoffe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33, 3771-3775, 1900. www.answer.com/topic/iupac/adolf-von-baeyer

11-<http://www.drugfuture.com/OrganicNameReactions/ONR146.htm>

12- [1.1.1]propellane Kathleen R. Mondanaro and William P. Dailey Organic Syntheses, Coll. Vol. 10, p.658, 2004; Vol. 75, p.98, 1998. [p%pwww.orgsynth.org/orgsyn/prep/asp?prep=v75p0098](http://www.orgsynth.org/orgsyn/prep/asp?prep=v75p0098)

13- Cyclopropylaethylene Edward G. Corley, Andrew S. Thompson, Martha Huntington Organic Syntheses, Coll. Vol. 10, p.456, 2004; Vol. 77, p.231, 2000. [p%pwww.orgsynth.org/orgsyn/prep/asp?prep=v77p0231](http://www.orgsynth.org/orgsyn/prep/asp?prep=v77p0231)

14- Bicyclo[1.1.0]butane Gary M. Lampman and James C. Aumiller Organic Syntheses, Coll. Vol. 6, p.133, 1988; Vol. 51, p.55 (1971) [6%6www.orgsynth.org/orgsyn/prep/asp?prep=cv6p0133](http://www.orgsynth.org/orgsyn/prep/asp?prep=cv6p0133)

15- Palladium-Catalyzed Ring Enlargement of Aryl-Substituted Methylenecyclopropanes to Cyclobutenes Min Shi, Le-Ping Liu, and Jie Tang J. Am. Chem. Soc.; 2006; 128(23) p. 7430 - 7431; doi:..10.1021/ja061749y.

16- [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry\(McMurry\)/04%3A_Organic_Compounds-Cycloalkanes_and_their_Stereochemistry/4.01%3A_Naming_Cycloalkanes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry(McMurry)/04%3A_Organic_Compounds-Cycloalkanes_and_their_Stereochemistry/4.01%3A_Naming_Cycloalkanes).

الفصل الخامس

الداينيات Dienes

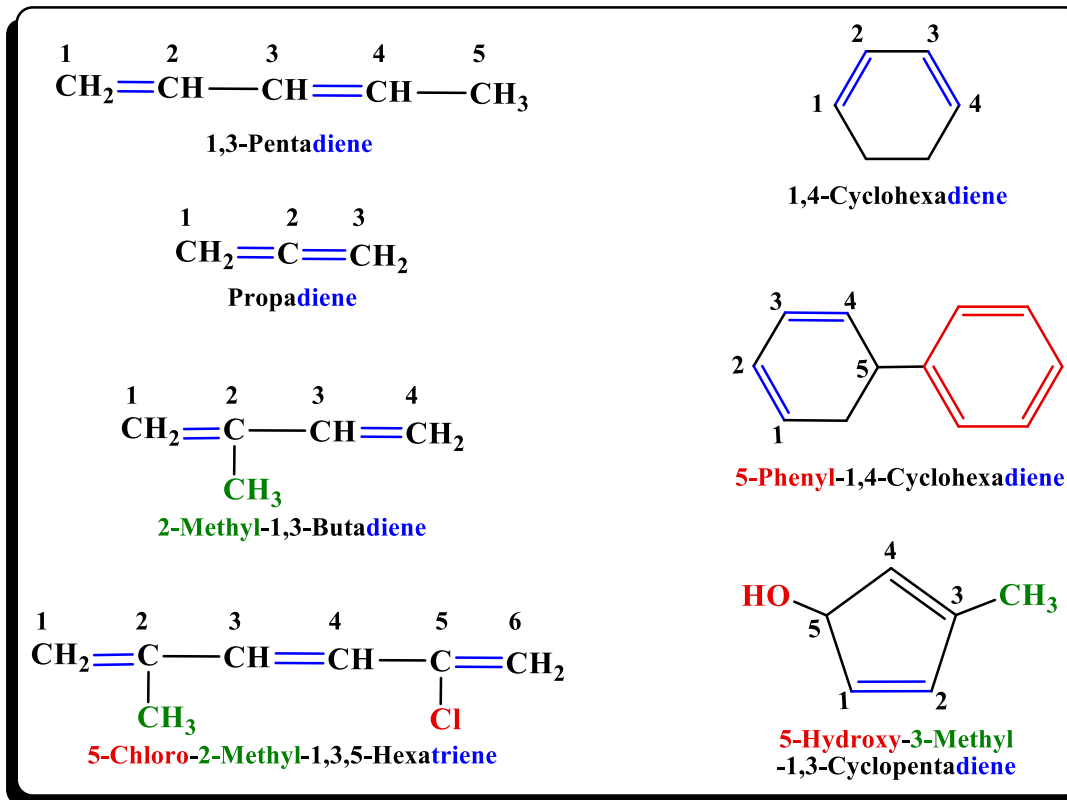
تحتوي بعض المركبات على اكثر من مجموعة فعالة في نفس الجزيئة وهذه المجاميع اما ان تكون معزولة عن بعضها بصورة كافية بحيث تمارس كل مجموعة فعالة تفاعلاتها الخاصة بصورة مستقلة عن المجموعة الثانية ، او ان تكون المجموعتين متقاربة بحيث يحصل لاموقعية للالكترونات Delocalization وفي هذه الحالة سيتأثر تفاعل (فعالية) كل مجموعة بوجود المجموعة الثانية . فالهيدروكاربونات التي تحتوي على اصرتين مزدوجة تدعى بالداينيات اما المحتوية على ثلاثة اواصر مزدوجة فتدعى بالترابينيات وهكذا ، اي ان اسم هذا النوع من المركبات والحاوي على اكثر من اصرة مزدوجة يشتق من خلال ذكر السوابق التي تدل على تعددية الاواصر المزدوجة ثم يلحق بالمقطع (ene) وعلى هذا الاساس المركبات الحاوية على اصرتين تسمى Diene والحاوية على ثلاثة Triene وهكذا . للداينيات القانون العام التالي C_nH_{2n-2} .

Dienes Nomenclature

تسمية الداينيات

تسمى الداينيات وحسب نظام IUPAC كما يلي :

- 1- اختيار اطول سلسلة مستمرة من ذرات الكربون تحتوي على الاواصر المزدوجة .
- 2- ترقيم السلسلة بالاتجاه الذي يعطي الاواصر المزدوجة اصغر الارقام .
- 3- تعطى ارقام واسماء المجاميع المعوضة ويفضل ذكر اسماء المجاميع المعوضة حسب تسلسل حروفها الابدجية .
- 4- ذكر الارقام التي تدل على مواقع الاواصر المزدوجة ويكون موضعها اما قبل ذكر اسم المركب الام او قبل المقطع diene اما اسم المركب الكامل فيشتق من خلال حذف الاحرف (ne) من اسم الالكان ويعوض بالمقطع diene والامثلة التالية توضح ذلك .



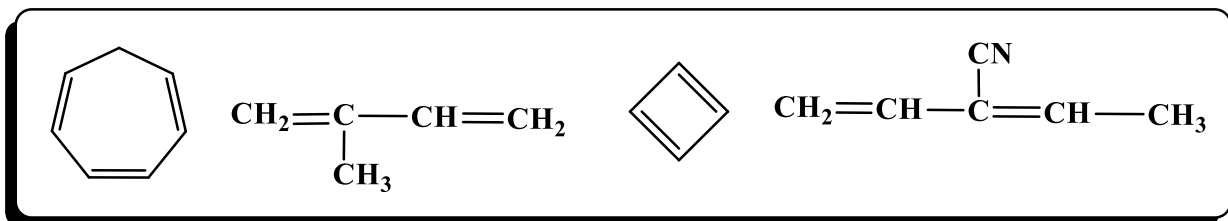
Type of Dienes

اصناف الداينيات

تقسم الداينيات حسب ترتيب الاواصر المزدوجة في السلسلة الهيدروكربونية الى ثلاثة اصناف :

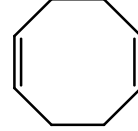
1- الداينيات المتعاقبة Conjugated dienes

وفي هذا الصنف تكون الاواصر المزدوجة متبادلة (متعاقبة) مع الاواصر المفردة اي تكون كل اصرتين مزدوجة مفصولة باصرة مفردة .



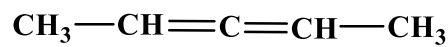
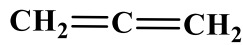
2- الداينيات المنعزلة Isolated Dienes

في هذا الصنف من الداينيات تكون الاصرتين المزدوجة مفصولة عن بعضها البعض بأكثر من اصرة مفردة وتتصرف هذه الاواصر بصورة مستقلة عن بعضها وكانها متواجدة في مركبين منفصلين .

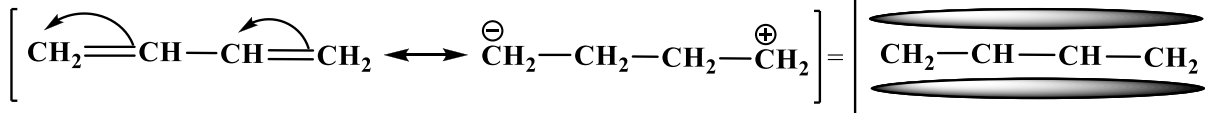


3- الداينيات المتجمعة Cumulated Dienes

في هذا النوع من الداينيات تكون الاصرتين المزدوجة مشتركة بذرة كاربون واحدة .



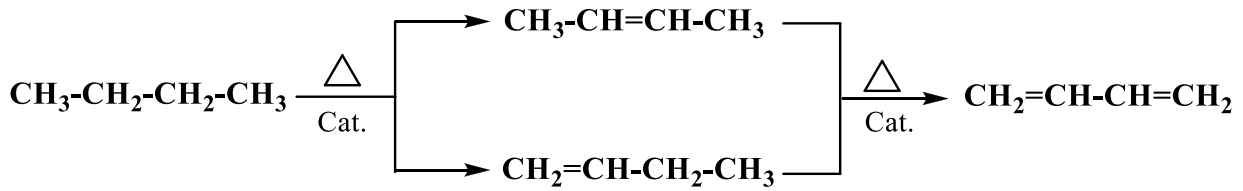
تعتبر الداينيات المتعاقبة اكثر انواع الداينيات ثباتاً وهذا يعود الى عملية الرنين التي تحصل في نظام الداينين (اواصر π)



Synthesis of Dienes

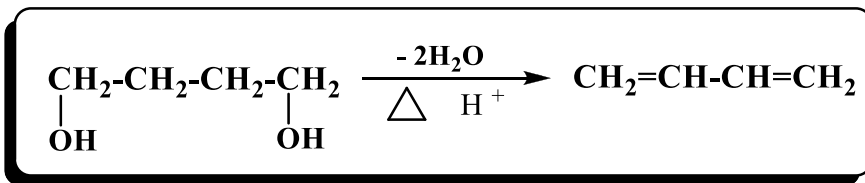
تحضير الداينيات

1- التحطيم الحراري : تعاني الالكانات من التحطيم الحراري بوجود العوامل المساعدة لتتحول في المرحلة الاولى الى الالكينات ومن ثم الى الداينيات .



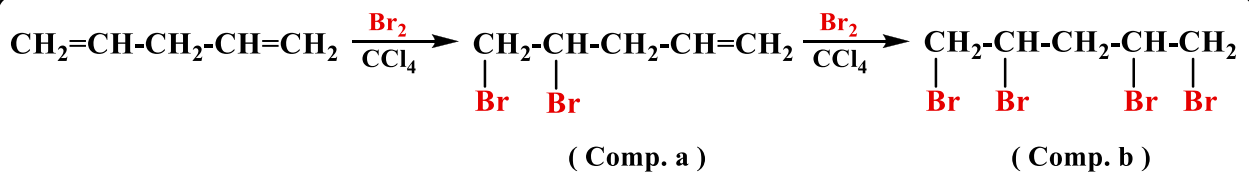
2- سحب جزيئي ماء من جزيئة محتوية على مجموعتي هيدروكسيل طرفية :

تتم العملية باستعمال حامض الكبريتيك او الفسفوريك وبميكانيكية مشابهة لميكانيكية سحب جزيئة ماء من الكحولات لتحضير الالكينات غير ان الاختلاف هنا هو مضاعفة عدد مولات الكواشف مقابل مول للمادة المتفاعلة ثنائية الهيدروكسيل .



تفاعلات الاضافة الالكتروفيلية للداينيات المنعزلة :

يتفاعل المركب 1,4-Pentadiene مع البروم تحت الظروف التي يفضل بها ناتج ثنائي الهاليد ويتم الحصول على الناتج المتوقع 4,5-dibromo-1-Pentene (المركب a) وعند معاملة الناتج a مع كمية اضافية من البروم ينتج المركب 1,2,4,5-Tetrabromopentane (المركب b)

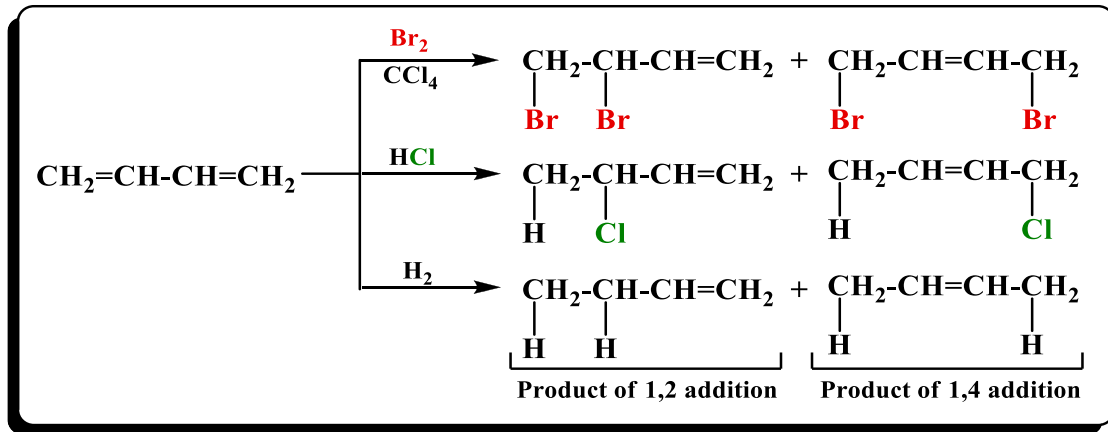


حيث تسلك الاضافة الالكتروفيلية في الداينيات المعزولة نفس خطوات ميكانيكية اضافة البروم الى الالكينات والموضحة سابقا (ميكانيكية ايون البرومونيوم) حيث تتصرف كل اصرة مزدوجة في جزيئة الداين المعزول

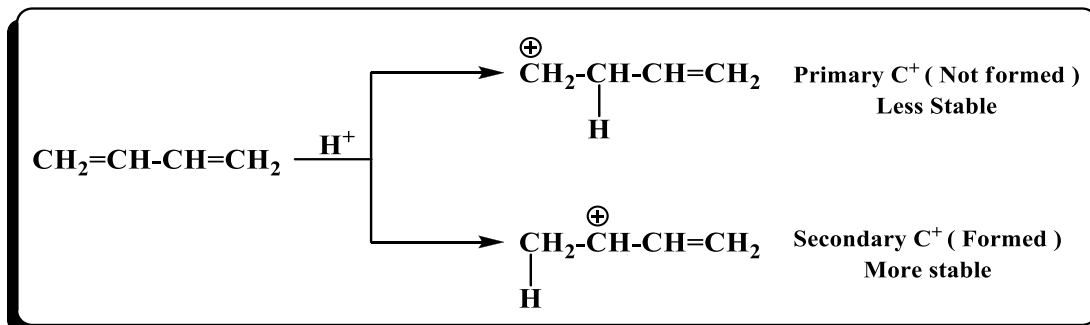
وكأنها متواجدة لوحدها في الجزيئة فلا تأثير يذكر للاصرة المزدوجة الثانية على الاولى بعكس الداينيات المتعاقبة التي تتأثر الاواصر المزدوجة الواحدة بالثانية في حالة تفاعلها مع الكواشف .

تفاعلات الاضافة الالكتروفيلية للداينيات المتعاقبة

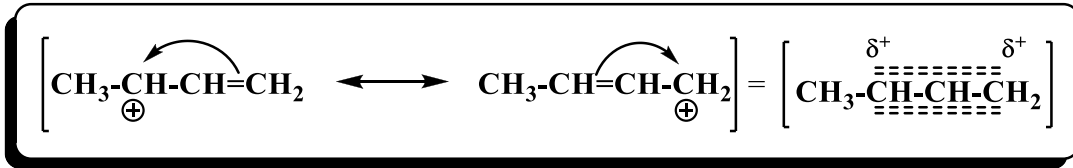
ان تفاعل المركب 1,3-Butadiene مع كمية محدودة من الكاشف الالكتروفيلي يؤدي الى تكوين ناتجين للاضافة وليس ناتج واحد كما مر معنا في حالة الاضافة الى الداينيات المعزولة وهذا السلوك يعزى الى وجود الاواصر المزدوجة في جزيئة الداينين بصورة متعاقبة ويدعى هذا السلوك بناتج الاضافة (1,2) و (1,4) حيث تدعى الاضافة (1,2) بالاضافة المباشرة اما (1,4) فتدعى بالاضافة المتعاقبة.



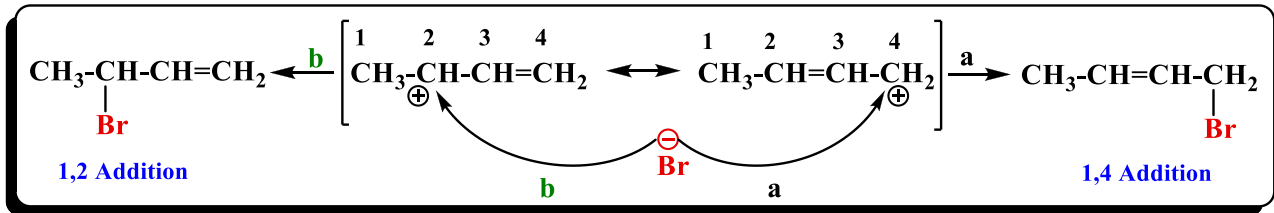
ولفهم سبب حصول ناتجين عند اضافة كمية محدودة من الكاشف الى الداينيات المتعاقبة علينا استعراض ميكانيكية التفاعل (نأخذ اضافة HBr الى 1,3-butadiene كمثال) حيث تتضمن الخطوة الاولى اضافة البروتون الى ذرة الكربون رقم 1 وتكوين ايون الكربونيوم الايلي (Allylic Carbocation) ولا يضاف البروتون الى ذرة الكربون رقم 2 لان هذه الاضافة تؤدي الى تكوين ايون كربونيوم اولي اقل استقراراً وكما يلي



ان ايون الكاربونيوم الايلي يمتلك شكلين رزنتية (اشكال واهبة رنينية) اي ان الاشارة الموجبة لا تتمركز على ذرة الكاربون 2 وانما تنتقل بين الكاربون 2 والكاربون 4 (بسبب جوارها للاصرة المزدوجة) .

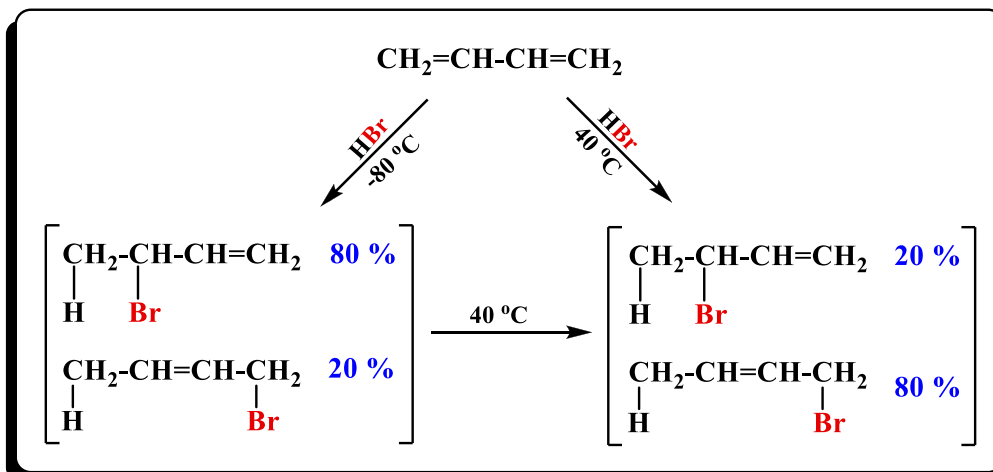


والخطوة الثانية من الميكانيكية تتضمن ما يلي :



الاضافة 1,2 ضد الاضافة 1,4

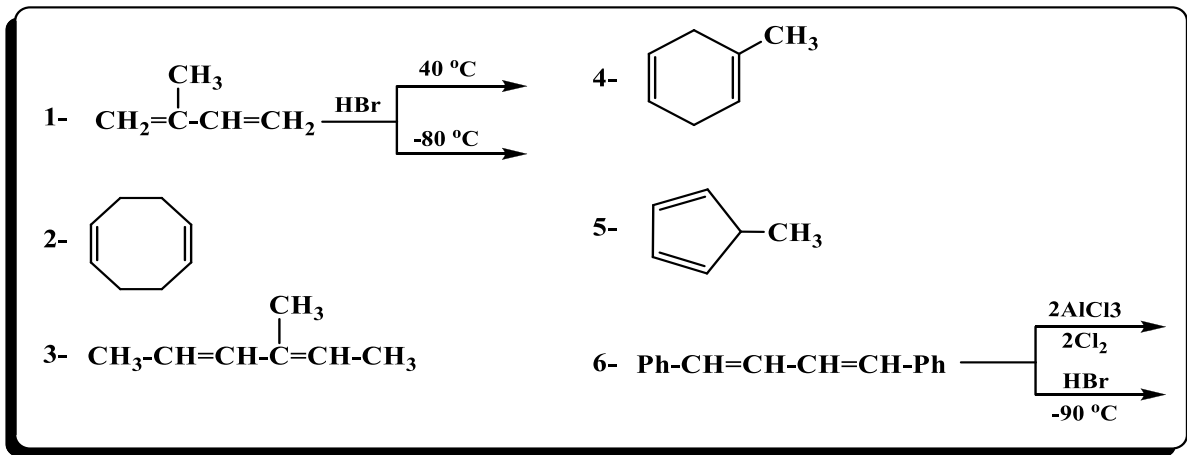
لا يمكن السيطرة او تحديد نوع الناتج المطلوب عند اضافة الكواشف الالكتروفيلية الى الداينيات المتعاقبة بصورة تامة ولكن يمكن زيادة نسبة ناتج واحد على حساب نسبة الناتج الاخر وهذه السيطرة تتم عن طريق التحكم في درجة حرارة التفاعل فعند اجراء التفاعل بدرجات حرارية منخفضة فأن ناتج الاضافة 1,2 يكون هو السائد اما عند رفع درجة الحرارة فأن ناتج الاضافة 1,4 يكون هو السائد وكما يلي



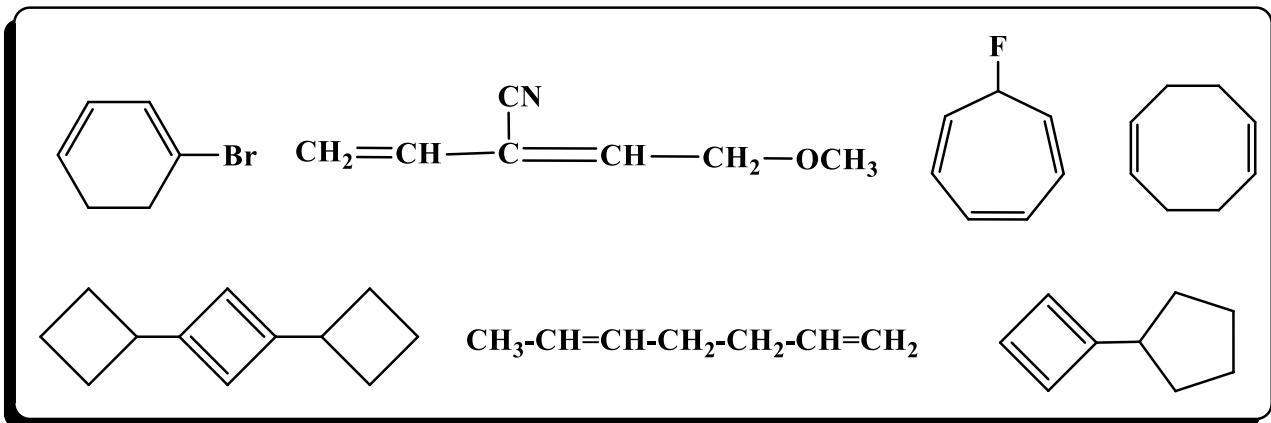
ان زيادة درجة حرارة التفاعل تؤدي الى زيادة حركة الالكترونات المكونة لاصرة باي π الثانية في جزيئة الداينين وبذلك يزداد عدم تمركزها وتدخل برنين مع ايون الكاربونيوم الايلي المتكون وبالتالي تزداد نسبة الاضافة 1,4 ، اما عند انخفاض درجة الحرارة الى ما دون الصفر المئوي فأن حركة الالكترونات تقل مما يزيد تمركز الاشارة الموجبة العائدة للكاربونيوم على ذرة الكاربون C2 اكثر من الكاربون C4 وبالتالي زيادة نسبة ناتج الاضافة 1,2

اسئلة الفصل

س/ اعط ناتج كل من التفاعلات التالية (الناتج الرئيسي فقط) .

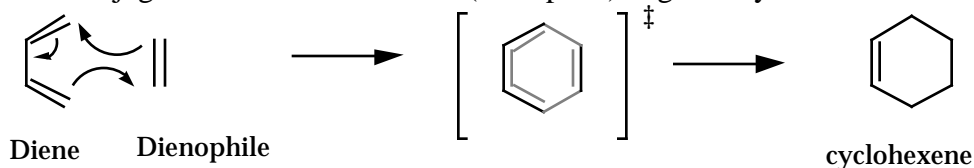


س/ اعط الاسم النظامي لكل من المركبات التالية :



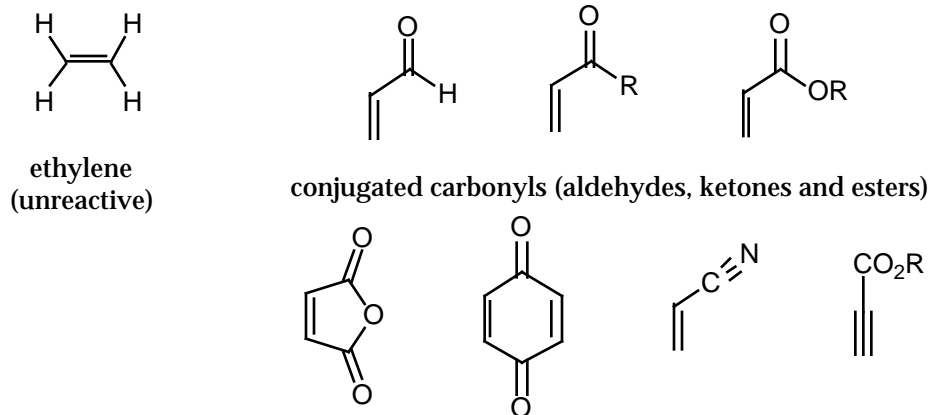
Diels-Alder Reaction (a very important reaction)

Reaction between a conjugated diene and an alkene (dienophile) to give a cyclohexene

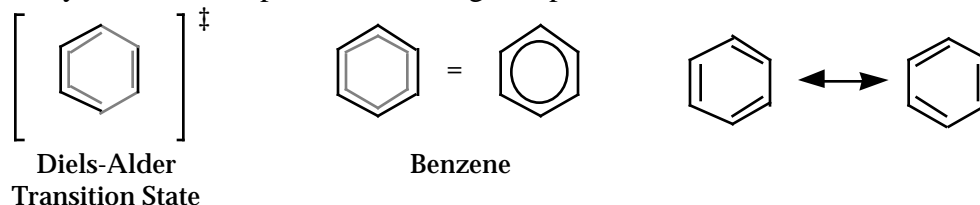


The Diels-Alder reaction is favored by electron withdrawing groups on the dienophile and electron donating groups on the diene.

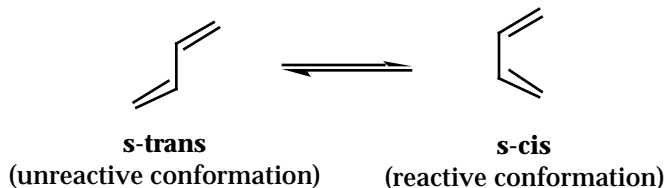
Good Dienophiles:



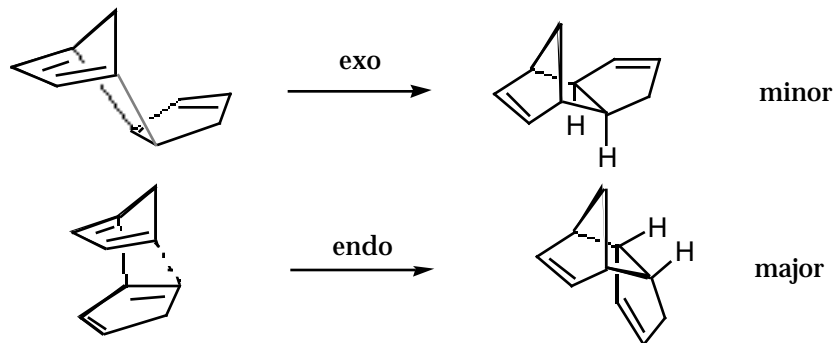
Mechanism: Pericyclic Reaction- proceeds in a single step via an "aromatic" transition state.



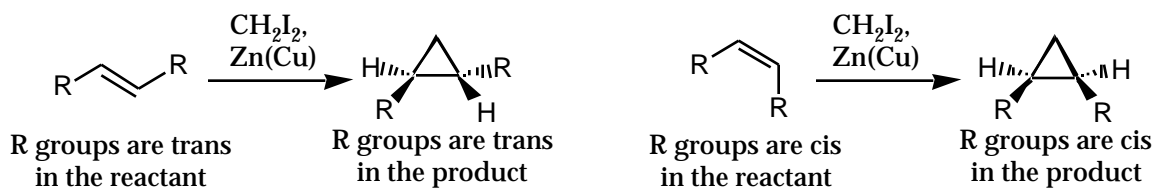
The diene must adopt an s-cis conformation to be reactive:



Endo vs. Exo Transition State: Generally, the endo transition state is favored.

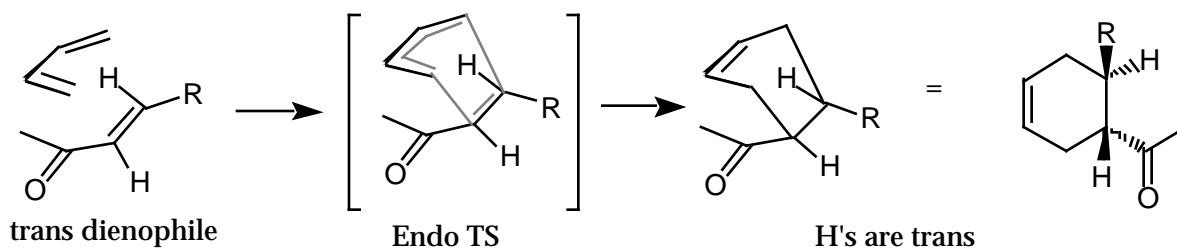
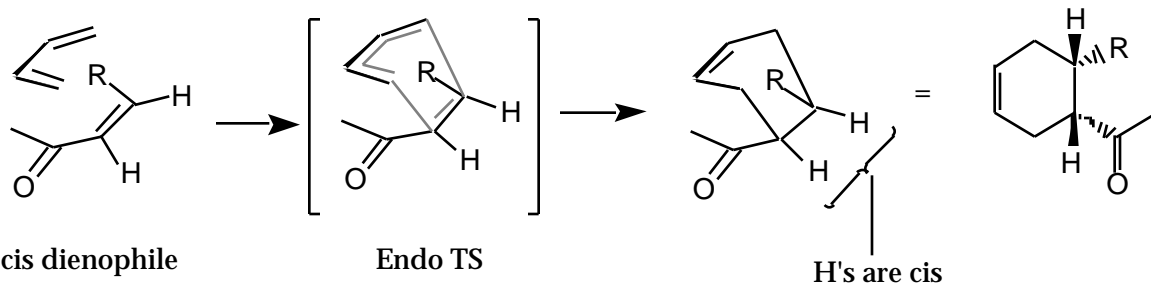


Stereochemistry: In pericyclic reactions, the stereochemistry of the reactants is preserved in the product.
Recall the cyclopropanation of alkenes by carbenes which is also a pericyclic reaction.

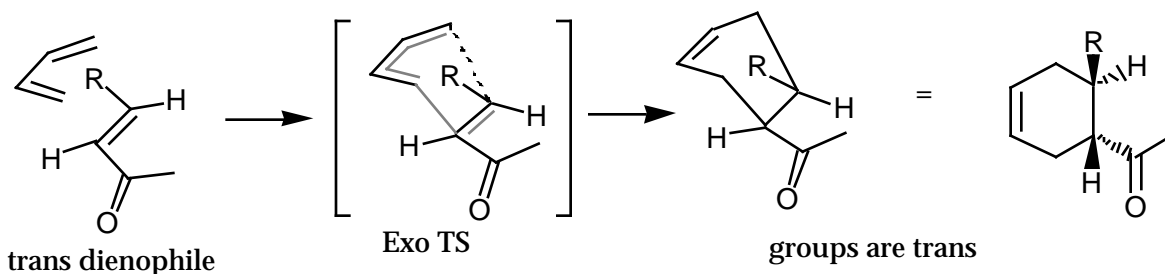
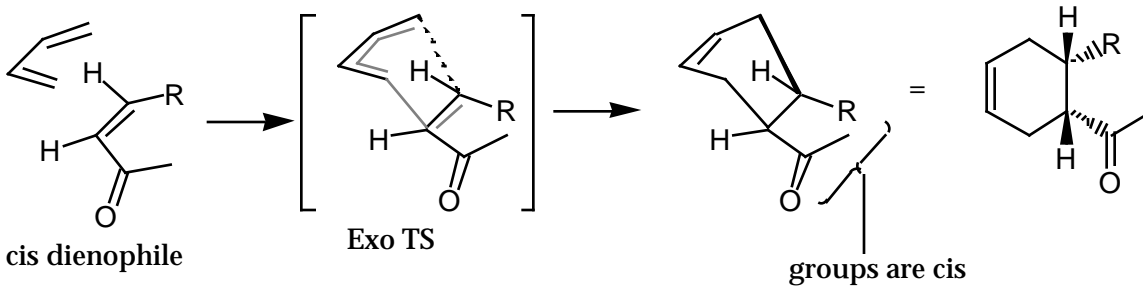


Dienophile: Groups that are cis on the dienophile will be cis in the product; groups that are trans on the dienophile will be trans in the product.

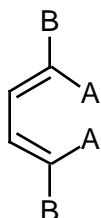
Endo TS:



Exo TS:



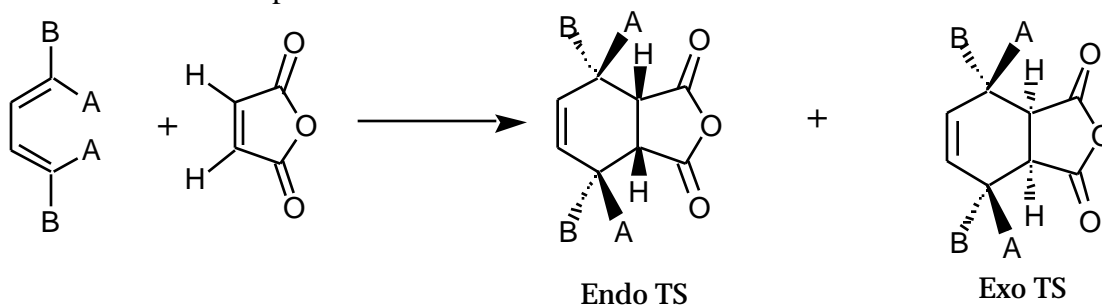
Diene:



In the s-cis conformation:

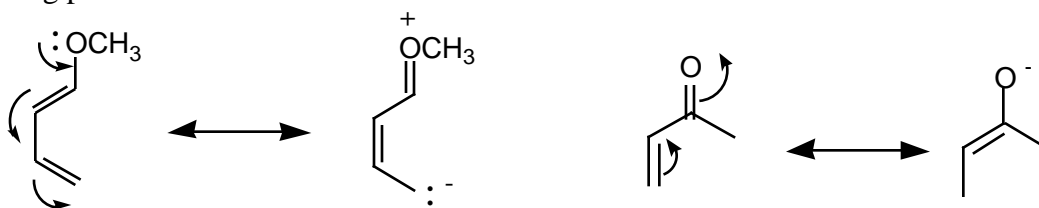
A= inner rim of diene
B= outer rim of diene

Groups on the inner rim of the diene will be cis in the product and groups on the outer rim of the diene will be cis in the product:

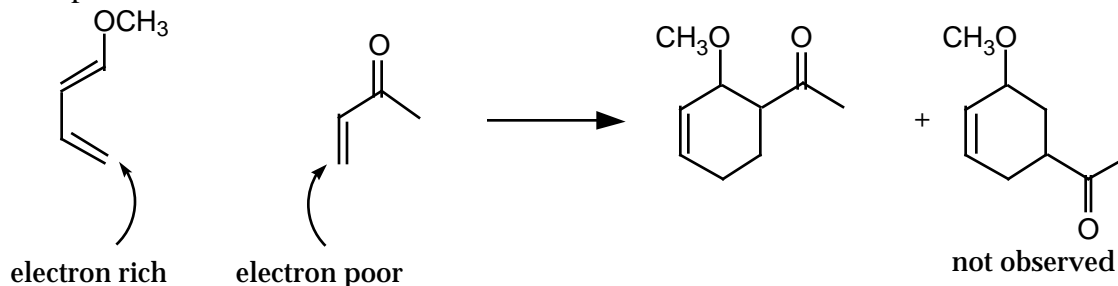


In the product, the groups of the dienophile that are endo in the transition state will be cis to the groups on the outer rim of the diene (in the s-cis conformation).

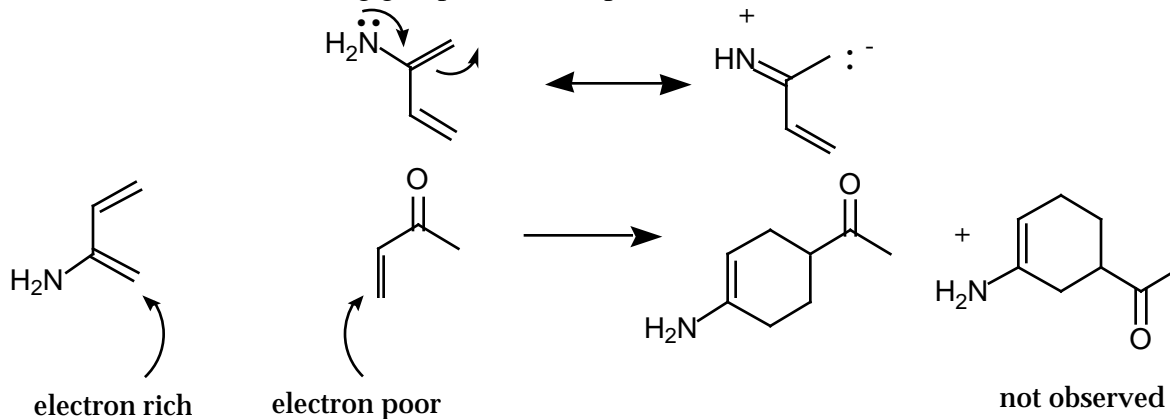
Regiochemistry: The regiochemistry of the Diels-Alder reaction is determined by the position of the electron donating groups of the diene, and is fully understood by molecular orbital theory. It may be easier to explain by simply looking at the resonance structures of the diene and dienophile. Typical electron donating groups on the diene are ethers, amines and sulfide; all have a non-bonding pair of electrons to donate.



The regiochemistry of this Diels-Alder reaction is explained by looking at the dipolar resonance structures. The electron-rich carbon of the diene forms a bond with the electron-poor carbon of the dienophile.



When the electron donating groups is at the 2-position of the diene:



الكيمياء الصناعية

أنواع البوليمرات وأساس تصنيفها

Types of Polymers and their Classification

أولاً : التصنيف المعتمد على مصادر البوليمرات

Classification Based on Sources

تصنف البوليمرات من حيث مصادرها الى ثلاثة أصناف رئيسية :

أ) البوليمرات الطبيعية المصدر (Natural Polymers)

وتنقسم هذه البوليمرات الى :

١) بوليمرات من مصدر عضوي (Organic)

تعتبر هذه البوليمرات منتجات طبيعية نباتية أو حيوانية ومن الأمثلة على ذلك :

السليولوز، النشأ، الصمغ العربي، القطن، المطاط الطبيعي، الحرير، البروتينات، الأحماض النيكولوية، الصوف، الشعر، الجلد، وغيرها. وتكون هذه البوليمرات غالية الثمن وذلك لصعوبة الحصول عليها لذلك فإن استخداماتها محدودة نسبياً.

٢) بوليمرات من مصادر غير عضوية (Inorganic)

مثل : الأسبستوس – الجرافيت – الزجاج.

ب) البوليمرات المحضرة صناعياً (البوليمرات الصناعية) Synthetic Polymers

وهذه تشمل البوليمرات التي يجري تحضيرها من مركبات كيميائية بسيطة وتمثل هذه الأغلبية العظمى من البوليمرات المهمة صناعياً. وهذه تشتمل على البلاستيكات المختلفة، المطاط الصناعي، والألياف الصناعية وغيرها.
وينقسم هذا النوع الى :

١) بوليمرات عضوية

مثل البولي أستر – البولي أميد – البولي إيثيلين – البولي أكريليك – البولي كربونات – البولي بروبيلين – وغيرها.

٢) بوليمرات غير عضوية

مثل بوليمرات البولي سيليكون.

ج) البوليمرات الطبيعية المحورة

Modified Natural Polymers

بوليمرات معاد تصنيعها من بوليمرات طبيعية

وتشتمل هذه على بعض البوليمرات الطبيعية التي تجري عليه بعض التحويلات إما بتغيير تركيبها الكيميائي كإدخال مجاميع جديدة في البوليمر، أو تغيير تركيب بعض المجاميع الفعالة الموجودة فيه أو بتطعيم بوليمر طبيعي على بوليمر صناعي والعكس.

ومن الأمثلة على البوليمرات الطبيعية المحورة : خلات السليلوز (cellulose acetate)، نترات السليلوز (cellulose nitrate)، سليلوز مرسب (فسكوز)، سلوفان، صوف صناعي، القطن المطعم بألياف الأكريليك وغيرها.

ويمكن توضيح أهمية هذه البوليمرات بأخذ خلات السليلوز كمثال. إن السليلوز بوليمر طبيعي صعب الذوبان في معظم المذيبات العضوية ولا ينصهر لذلك، فإن تصنيعه صعب جداً بشكله الطبيعي وذلك بسبب الأواصر الهيدروجينية القوية الموجودة فيه والتي تقلل من ذوبانه وانصهاره. ولكن عند تحويل عدد من مجاميع الهيدروكسيل في كل وحدة تركيبية من السليلوز إلى استر الخلات (بحدود ثلاثة مجاميع أو أقل) فإن خلات

السليولوز الناتجة تذوب في معظم المذيبات العضوية وبالنتيجة يمكن تحويل محلول البوليمر إلى ألياف صناعية أو رقوق بلاستيكية (Films) وغيرها من الإستخدامات الأخرى.

ثانياً : التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمر Classification Based on the Chemical Nature of Polymer

تصنف البوليمرات على أساس كونها بوليمرات عضوية أو غير عضوية الى ثلاثة أصناف رئيسية :

أ) البوليمرات العضوية Organic Polymers

تحضر هذه البوليمرات من مركبات عضوية (وحدات تركيبية عضوية متكررة) أو أنها ناتجة من مصدر عضوي. وهذه أكثر البوليمرات أهمية في الصناعة في الوقت الحاضر.

ب) البوليمرات غير العضوية (لا عضوية بحتة)

Pure Inorganic Polymers

وهذه البوليمرات تتكون عادة من مركبات غير عضوية. وتتكون سلسلتها الجزيئية البوليمرية عادة من السيليكون (-Si-) فقط أو النيتروجين (-N-) أو الفوسفور والنيتروجين معاً (-P-N-) أو البورون والنيتروجين (-B-N-).

وتتميز مثل هذه البوليمرات بمقاومتها العالية للحرارة ولفعال المواد الكيميائية. هنالك عدد كبير من هذه البوليمرات المحضرة من مركبات الكبريت والفوسفور والسليكون والبورون. ويبين الجدول (١) تركيب بعض أنواع البوليمرات غير العضوية وبعض خواصها الفيزيائية والكيميائية.

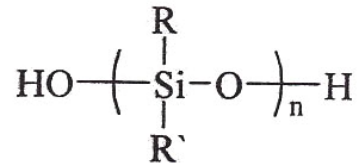
إلا أن الإستخدامات الصناعية لهذه البوليمرات محدودة في الوقت الحاضر عدا بـ بوليمرات السيليكون (silicon polymers) التي تستخدم في صناعة الألياف الزجاجية (glass fibers) والبولي سيليكات (poly silicates) وبولي أكسيد السيليكون (الزجاج) وغيرها.

جدول (١) تركيب بعض البوليمرات غير العضوية

الخواص	التركيب الكيميائي	البوليمر
	$\left(R - S_n \right)_y$	بولي كبريتيد polysulphide
	$\left(\begin{array}{c} O \\ \\ -S-O- \\ \\ O \end{array} \right)_n$	بولي (أكسيد الكبريت) poly (sulphure oxide)
	$\backslash S=N \quad S=N \quad S=N \quad S$	بولي نتريد الكبريت poly (sylphonitide)
ذو مقاومة جيدة للحرارة	$\left(\begin{array}{c} O \\ \\ -P-O- \\ \\ X \end{array} \right)$	بولي (أكسي هاليد الفوسفور) poly (oxyphosphohalide)
يتفكك فوق 350 °C	$\begin{array}{c} Cl \quad \quad Cl \\ \quad \quad \\ -P = N - P = N - \\ \\ Cl \end{array}$	بولي (كلوريد الفوسفونتريليك) poly(phosphonitrilic chloride)
مقاوم جيد للحرارة ينصهر فوق 1000 °C	$\begin{array}{c} \quad \quad \quad N- \\ \quad \quad \quad \\ Cl \quad Cl - P - Cl \\ \quad \quad \\ -P = N - P = N - \\ \quad \quad \\ Cl \quad \quad Cl \end{array}$	بولي فوسفازين polyphosphazene
	$\begin{array}{c} O \quad \quad O \quad \quad O \\ \quad \quad \quad \quad \\ -P = N - P = N - P = N - \\ \quad \quad \quad \quad \\ O \quad \quad O \quad \quad O \\ \quad \quad \quad \quad \\ -P = N - P = N - P = N - \\ \quad \quad \quad \quad \end{array}$	بولي (أوكسونتريد الفوسفور) polyphospho-oxonitride
مقاوم جيد للحرارة، يتسامى عند تسخينه فوق (1200 °C)، يكون ألياف شبيهة بألياف الاسبست.	$\begin{array}{c} \quad \quad S \quad \quad S \quad \quad S \\ \quad \quad / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \\ \quad \quad Si \quad S \quad Si \quad S \quad Si \\ \quad \quad \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \\ \quad \quad S \quad \quad S \quad \quad S \end{array}$	بولي (ثنائي كبريتيد السيليكون) poly (silicon disulphide)
بوليمر ينصهر فوق 300 °C لا يذوب في معظم المذيبات العضوية	$\begin{array}{c} \quad \quad \quad NH_2 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad H N \quad B \quad N H \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad H \quad \quad \quad H \\ \quad \quad \quad \backslash \quad \quad / \\ \quad \quad \quad N \quad \quad B \quad \quad N \\ \quad \quad \quad / \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad H \quad \quad \quad H \end{array}$	بولي (بورازول) poly borazole

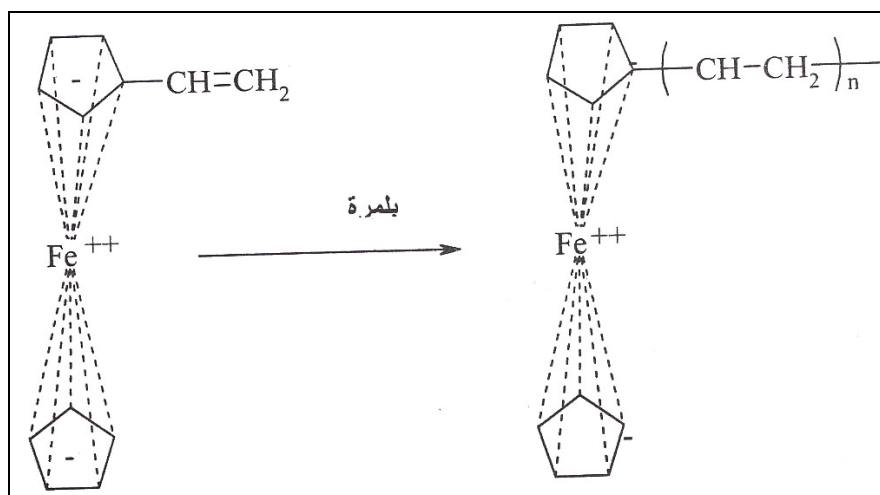
ج) البوليمرات العضوية – غير العضوية (Organic – Inorganic Polymers)

يشمل هذا الصنف على البوليمرات التي تتكون من وحدات تركيبية تحوي على بعض العناصر المعدنية إضافة إلى وجود بعض المجاميع العضوية. تمتاز هذه البوليمرات بمقاومتها الجيدة للحرارة. ومن الأمثلة على هذا الصنف بوليمرات السيليكون Silicon Polymers. وأدناه الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة في إحدى أنواع هذه البوليمرات :



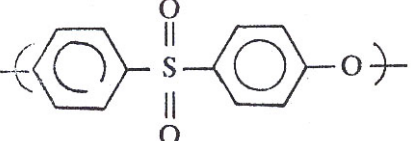
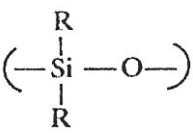
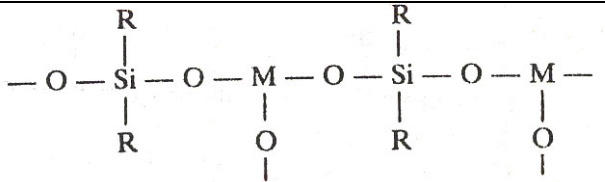
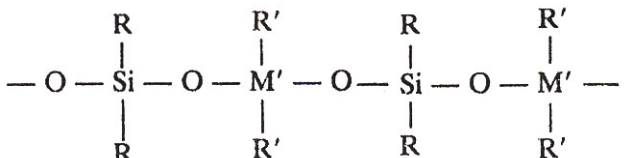
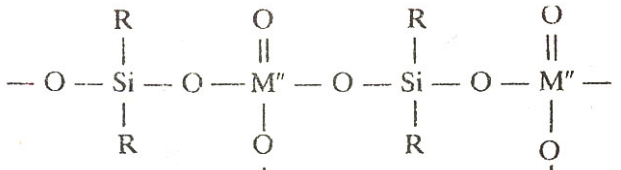
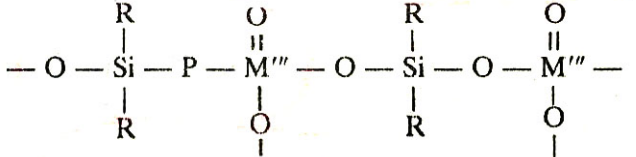
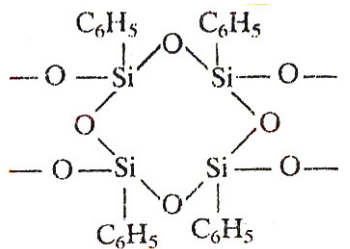
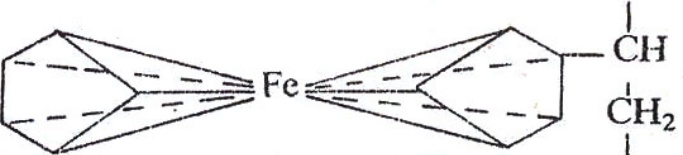
حيث (R, R') تمثل مجاميع عضوية مختلفة. ويمكن أن يصنف هذا النوع إلى بوليمرات متضمنة ارتباطات معدنية (co-ordination polymers) ويسمى في بعض المصادر بـ (metal chelate polymers) حيث يدخل أيون معدني (metal ion) ضمن السلسلة البوليمرية العضوية بحيث تكون الرابطة بين العنصر المعدني والجزء العضوي من الجزيئة هي رابطة تناسقية (co-ordination bond). ويمكن تحضير هذا النوع من البوليمرات من بلمرة مونومرات تحتوي

على الأيون المعدني، ومن الأمثلة على ذلك المونومرات الحاوية على الفيروسين (ferrocene) كما هو مبين أدناه :



ويبين الجدول (٢) بعض الأنواع الهامة من هذه البوليمرات.

جدول (٢) بعض أنواع البوليمرات العضوية - غير لعضوية

	<p>بولي سلفون Polysulphone</p>
	<p>بولي سيلوكسان Polysiloxane</p>
	<p>بولي (سيلوكسانات المعدنية) Poly (Metalosiloxane) (M = Al, B)</p>
	<p>M = Sn, Ge</p>
	<p>M'' = Ti</p>
 	<p>M''' = P, AS</p>
	<p>بولي (فينيل فيروسين) Poly (Vinylferrocene)</p>

ثالثاً : التصنيف التكنولوجي للبوليمرات

Classification of Polymers Based on Technological Aspects

تصنيف البوليمرات وفقاً لخواص البوليمر

النتائج بالنسبة لتأثيره بعملية التسخين

تصنف البوليمرات بالإعتماد على خواصها التكنولوجية واستخداماتها العملية الى الأصناف التالية :

أ) البلاستيك المطاوعة للحرارة Thermoplastics

وهي مواد بوليمرية صلبة القوام (hard) عند درجات الحرارة العادية ولكنها تلين بالحرارة (soften) وتتحول الى ما يشبه العجينة بحيث يمكن تغيير هيئتها باليد، وإذا زادت درجة الحرارة أكثر فإن المادة اللينة تنصهر وتسيل (تسمى ببوليمرات التيرمو بلاستيك (thermoplastic)، وهي تكون معظم البوليمرات التي تستخدم في صناعات البلاستيك والألياف الصناعية. وعند التبريد تمر المادة بجميع المراحل السابقة حيث تتصلب تدريجياً حتى تعود ثانية لتأخذ الحالة الصلبة ولهذا السبب تسمى هذه البوليمرات أحياناً بالبلاستيك المطاوعة للحرارة (thermoplastics). وهناك العديد من البوليمرات التجارية التي تقع ضمن هذا الصنف نذكر منها : البولي إيثيلين

(polyethylene)، البولي ستيرين (polystyrene)، البولي كربونات (polycarbonates)، البولي (كلوريد الفينيل) (poly(vinylChloride))، البولي بروبيلين (polypropylene) وغيرها.

يتضمن هذا الصنف البوليمرات التي تتغير صفاتها بتأثير درجة الحرارة، فبتأثير الحرارة تتحول إلى منصهرات. فعندما تقترب درجة الحرارة من درجة انتقالها الزجاجية تصبح مرنة ثم تزداد مرونتها بتحوله إلى منصهرات لزجة. وعند خفض درجة حرارة المنصهر تسترجع حالتها الصلبة القوية. وتستغل هذه الخاصية في تصنيع هذا الصنف المهم من البوليمرات، ويعتبر هذا الصنف من أكثر البوليمرات أهمية صناعياً. ومن الأمثلة على بوليمرات هذا الصنف: بولي إيثيلين، بولي بروبيلين، بولي ستيرين، بولي (كلوريد الفينيل) وغيرها.

ب) البوليمرات المتصلبة حرارياً (غير المطاوعة للحرارة)

Thermosetting Polymers

ويشمل هذا الصنف البوليمرات التي لا تنصهر بالتسخين ولكن يساعد التسخين على ثباتها في شكلها النهائي (تتصلب بفعل الحرارة والضغط أثناء تحويل معاجينها إلى الشكل المطلوب في

قوالب خاصة) وتسمى ببوليمرات الثيرموست (thermosetting).

تعاني هذه البوليمرات تغيرات كيميائية عند تسخينها فنتشابك فيها السلاسل البوليمرية وتصبح هذه البوليمرات بعد معاملتها الحرارية غير ذائبة وغير قابلة للانصهار رديئة التوصيل للحرارة والكهربائية. تستخدم هذه البوليمرات كمواد عازلة للحرارة والكهربائية وتدخل في العديد من الصناعات الكهربائية والمنزلية. وهي تشكل البوليمرات التي تدخل في الإستخدامات الصناعية الخاصة ومن الأمثلة على هذه البوليمرات : راتنجات الفينول فورمالدهيد، راتنجات اليوريا فورمالدهيد والإيبوكسي، وبعض البولي أسترات المتشابكة وغيرها.

صفات البوليمرات المتصلبة حرارياً (غير المطاوعة للحرارة)

وتكون هذه البوليمرات :

- معقدة التركيب ومتشابكة (crosslinked) الجزيئات.
- وتمتاز بأنها صلبة القوام (hard) وعديمة الذوبان في المذيبات الشائعة.
- وذات مقاومة عالية تجاه الحرارة (غير قابلة للانصهار بفعل الحرارة).

■ وتكون غير موصلة للحرارة والكهرباء (رديئة التوصيل)،
ولذلك تستعمل عادة في صناعة المعدات والأجزاء العازلة
للحرارة والكهرباء.

تحويل البلاستيكات المطاوعة للحرارة (Thermoplastics)

إلى بوليمرات غير مطاوعة للحرارة

ويمكن تحويل البلاستيكات المطاوعة للحرارة
(Thermoplastics) إلى البوليمرات غير المطاوعة بطرق
كيميائية أو فيزيائية.

من الطرق الكيميائية :

إضافة بعض المركبات التي تعرف بمركبات شابكة
(crosslinking agents) إلى البلاستيكات ثم تسخينها معاً
فتحدث تفاعلات التشابك بين سلاسل البوليمر مكونة بوليمر
متشابك (crosslinked polymer).

من الطرق الفيزيائية

تعريض البلاستيك إلى أشعة ذات طاقة عالية
(high energy radiation) تؤدي إلى حدوث تفاعلات
التشابك بين سلاسل البوليمر.

ج) البوليمرات المرنة المطاطية Elastomers

للبوليمرات المرنة المتمثلة بالمطاط بأنواعه صفات متميزة كالاستطالة (extensibility or elongation) بالضغط وقابليتها على التمدد والتقلص (resilience or resiliency).

إن قابلية هذا الصنف من البوليمرات لإظهار صفات المرونة تعتمد على طبيعة الجزيئات البوليمرية ذات السلاسل الطويلة المرنة الموجودة في وضعيات ملتفة على بعضها بصورة عشوائية بحيث أن معدل المسافة بين نهايتي جزيئة البوليمر أقل بكثير من المسافة عندما تكون الجزيئة في الوضعية الممتدة. وبصورة عامة تكون درجة حرارة الإنتقال الزجاجية للبوليمرات المرنة أقل من درجة الحرارة التي تستخدم فيها حيث تكون السلاسل البوليمرية حرة في الحركة الموضعية.

وتتميز البوليمرات المرنة بانخفاض درجة انتقالها الزجاجية (T_g).

هناك أنواع مختلفة من البوليمرات مستعملة صناعياً بمثابة بوليمرات مرنة ويبين الجدول (٣) أهم هذه الأنواع من البوليمرات.

جدول (٣) أهم البوليمرات المرنة (أنواع المطاط الصناعي)

تاريخ إدخال صناعته	التركيب الكيميائي	المطاط
-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \left(\right)_n$	المطاط الطبيعي بولي (سس ١، ٤ - أيزوبرين).
1931	$\left(\text{CH}_2 - \overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$	النيوبرين (بولي كلوربرين)
1937	كوبوليمرات البيوتاديين - أكريلونتريل	مطاط النتريل nitrile rubber
1937	كوبوليمرات الستيرين - بيوتاديين	مطاط س . ب (S. B. Rubber)
1934	كوبوليمرات الأيزوبيوتين - أزيوبرين (نسبة لايزوبرين 0.6 - 3.5 %)	مطاط البيوتيل butyl rubber
1961	بولي بيوتاديين (سس - ١، ٤ - ترانس - ١، ٤ و ١، ٢)	مطاط البيوتاديين (butadiene rubber)
1960	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \left(\right)_n$	البولي بيوتاديين المحتوي على نسبة عالية من الأيزومير سس
1961	سس ١، ٤ - بولي أيزوبرين الصناعي	بولي أيزوبرين
1962	كوبوليمرات الإيثيلين - بروبيلين	مطاط الإيثيلين بروبيلين
1963	كوبوليمرات الإيثيلين - بروبيلين والدايين.	مطاط الإيثيلين بروبيلين



Polymer Chemistry

rd.
3 year students Faculty of
education (Chemistry group)

**Dr/ ibrahim Abdul-Motaleb
Mousa**

2022/2023



Contents:

- **Classification of polymers**
- **Preparation of polymers**
- **Nomenclature of polymers**
- **Plastics**
- **Rubber**
- **Synthetic fibers**
- **Petrochemicals**





Definitions

- Polymer – A very long molecule composed of repeating units connected by covalent bonds
- Monomer – A repeated unit in a polymer. The reactant for the polymerization reaction.



Classifications

- Thermoplastic
- Elastomer
- Thermoset





Thermoplastics

- Linear or branched polymers which can be melted when heat is applied.
- Can be molded into any shape with processing techniques such as injection molding or extrusion.
- Most common “plastics”



Thermoplastics

- Plastics – bottles, grocery bags, water piping, rope, fishing line, car parts
- Most are recyclable
- Natural thermoplastics – silk, cellulose (proteins), polylactic acid

=====



Codes for Plastics

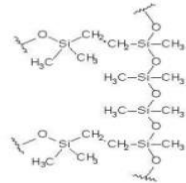


- 1 – PETE – soft drink bottles
- 2 – LDPE – plastic bags, toys
- 3 – PVC – water pipes
- 4 – HDPE – milk jugs
- 5 – PP – bottle caps
- 6 – PS – styrofoam



Elastomers

- Crosslinked (networked) rubbery polymers that can be stretched easily (3-10x original size)
- Rapidly recover original dimensions when applied stress is released.
- Low degree of crosslinking



Elastomers

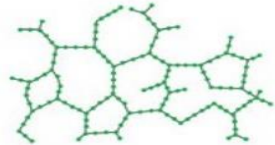
- Uses – examination gloves, rubber bands, bouncing balls
- Not recyclable
 - Degrades (burns/scorches) when heat is added
- Natural elastomers – natural rubber, latex

=====

Thermosets

- Normally are rigid materials.
- Network polymers in which chain motion is greatly restricted by a high degree of crosslinking.
- Cannot be reshaped once formed.

epoxy



Thermosets

- Uses – high temperature electrical applications, super glue, counter top laminates, epoxy resins, tires (vulcanized rubber)
- Cannot be recycled (burn/scorch with heat)
- Natural* thermosets – vulcanized rubber

=====



Polymer Chemistry

Part 2 Polymer Synthesis



Polycondensation

- Reactions in which small molecules (H_2O , HCl) are eliminated when the monomers combine.





Condensation Polymerization
Formation of polyethylene terephthalate (PET)
By Mohan Karulkar (karulkar@uiuc.edu)

NEXT



Polyaddition

- Reactions in which monomers combine without the elimination of a small molecule.
 - Usually involves the breaking of a double bond.





Polyaddition with Radicals

- Initiation – Creation of an active site (free radical).
- Propagation – Growth of polymer chain by addition of a monomer to an active site and the creation of a new active site.



Polyaddition with Radicals

- Termination – Growth of chain stops.
 - Combination – Two growing chains collide.
 - Disproportionation – A hydrogen atom is added to the end of a growing chain.

=====

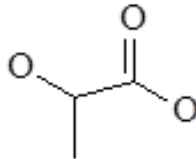
Polymeric material:

- **Up to this point we have studied the properties of small molecules. However, life is full with extremely large molecules. The basic molecules of life starch, cellulose, proteins and nucleic acids are formed of large number of repeated similar or unsimilar small molecules weight units. Such molecules are called polymers a term introduced by Berzelius in 1830. We will now look at how such polymers can be making and examine some of their characteristics then will look into molecules of nature.**

=====

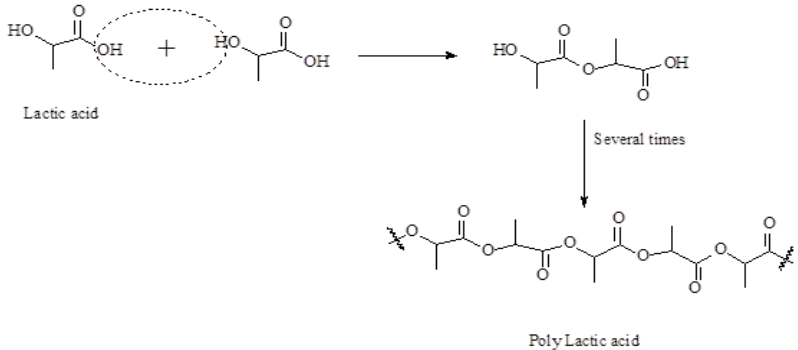
Monomers and polymers:

If we look at polymer poly lactic acid we can readily note that it is composed of units and Should have resulted from consecutive esterification of carboxylic group of that acid with its hydroxyl group.



The process by which poly lactic acid is formed from lactic acid is called polymerization. Lactic acid is thus a monomer and when self-condensed it produces a dimer and the latter when condensed with further one molecule it produces a trimer.

=====

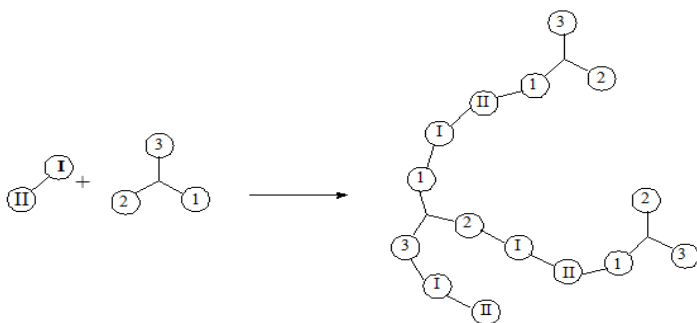


Linear and branched polymers:

1. **Linear polymers:** Derived from monomer that have only two possible attachment points.
 2. **Branched polymers:** These are polymers that has three or four attachment points
- A three dimension network of chemical bonds in a polymer

=====

generally leads to a material that is less harder and less flexible than the corresponding linear polymer with similar functional groups. Polymers can also be made from mixtures of different monomer, which one unite having three bonds and other only two:



Types of polymerization:

- The chemical transformations that result in polymers can be divided into two major classes:
- (A)- Condensation polymerization: As an example OH fraction in hydroxy acid can condense with its carboxylic group producing polyester via elimination of water.
- (B)- Addition polymerization: This results from addition of one molecule to another link can of polyethylene.

Plastics:

- Since the dawn of history, humankind has endeavoured to develop materials offering benefits not found in natural materials. The development of plastics started

=====

with the use of natural materials that had intrinsic plastic properties, such as shellac and chewing gum. The next step in the evolution of plastics involved the chemical modification of natural materials such as rubber, nitrocellulose, collagen and galalite. Finally, the wide range of completely synthetic materials that we would recognise as modern plastics started to be developed around 100 years ago:

Types of plastics:

- There are many different types of plastics, and they can be grouped into two main polymer families:
- Thermoplastics (which soften on heating and then harden again on cooling).

=====

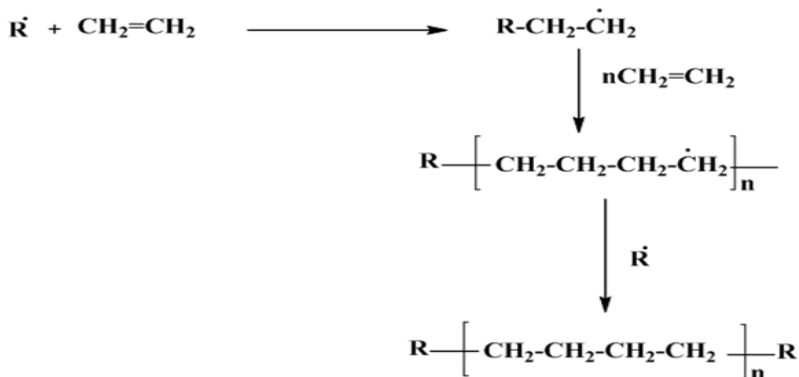
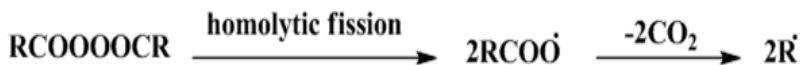
- **Thermosets (which never soften once they have been moulded).**

<p>Examples of Thermoplastics</p> <p>Acrylonitrile butadiene styrene (ABS)</p> <p>Polycarbonate (PC)</p> <p>Polyethylene (PE)</p> <p>Polyethylene terephthalate (PET)</p> <p>Polyvinyl chloride (PVC)</p> <p>Polymethyl methacrylate (PMMA)</p> <p>Polypropylene (PP)</p> <p>Polystyrene (PS)</p> <p>Expanded Polystyrene (EPS)</p>	<p>Examples of Thermosets</p> <p>Epoxide (EP)</p> <p>Phenol-formaldehyde (PF)</p> <p>Polyurethane (PUR)</p> <p>Polytetrafluoroethylene (PTFE)</p> <p>Unsaturated polyester resins (UP)</p>
---	--

Poly ethylene:



Mechanism:



Polyvinyl chloride (PVC):

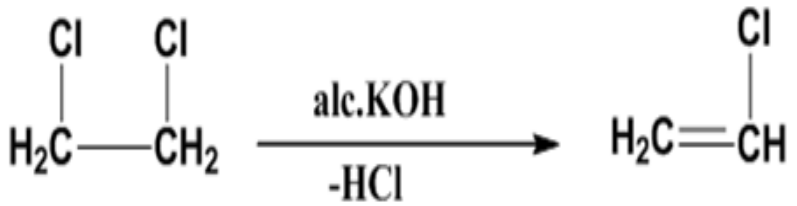
Polyvinylchloride can be prepared from:

1- From acetylene:

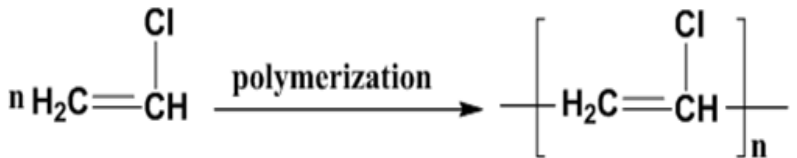


2- From dichloroethylene:

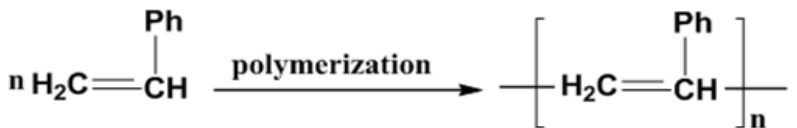
=====



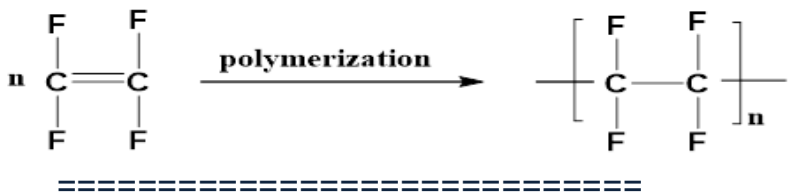
Preparation of polyvinylchloride:



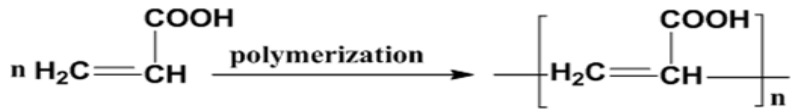
Polystyrene:



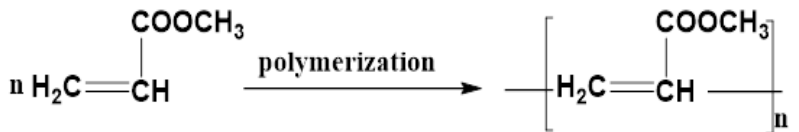
Polytetrafluoroethylene:



Polyacrylic acid:



Polymethylacrylate:



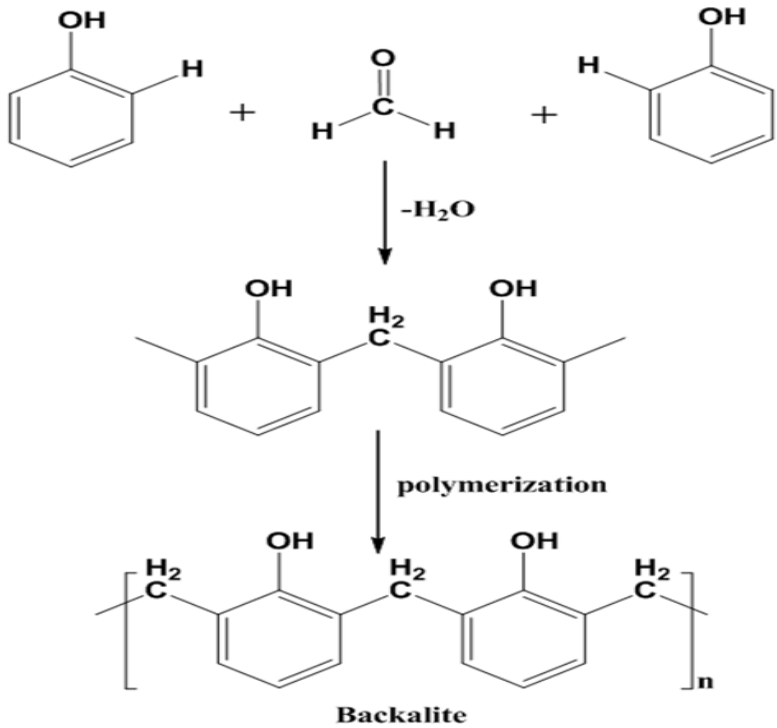
Thermosetting Plastics:

(Bakelite) (Backland 1908)

1-Phenol-aldehyde plastics:

Prepared from formaldehyde with phenol:

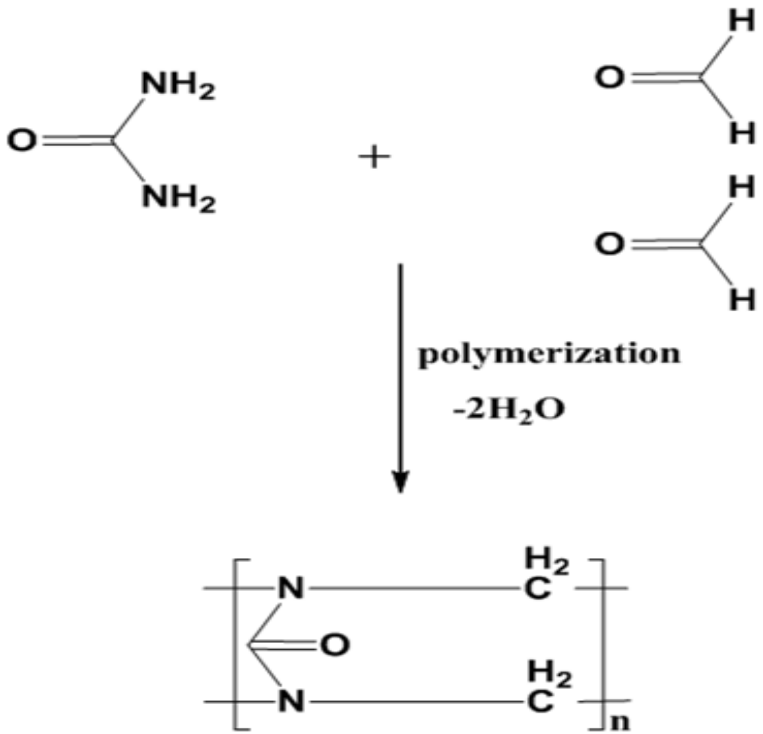




2-Urea or Amino Plastics:

Prepared from condensation of urea
with formaldehyde:





Rubber

1-Natural Rubber:

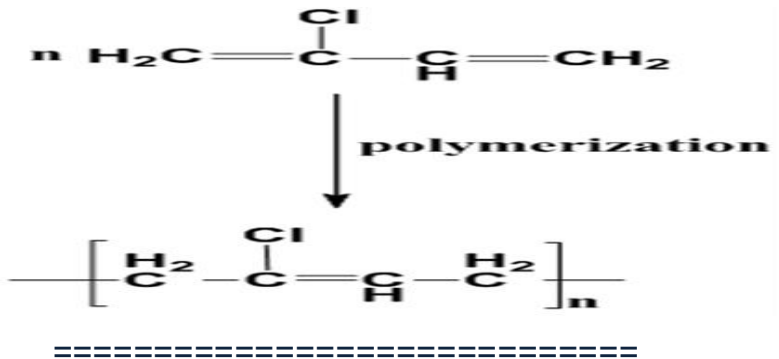
The natural rubber is formed from isoprene units (C₅H₈), so it called

polyisoprene:



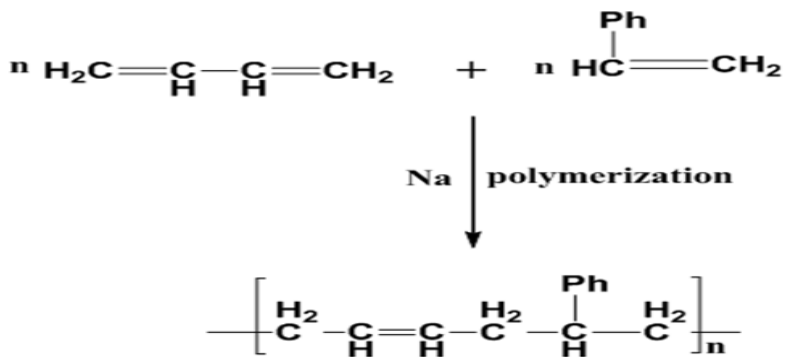
2-Synthetic Rubber:

a-Neoprene Rubber:



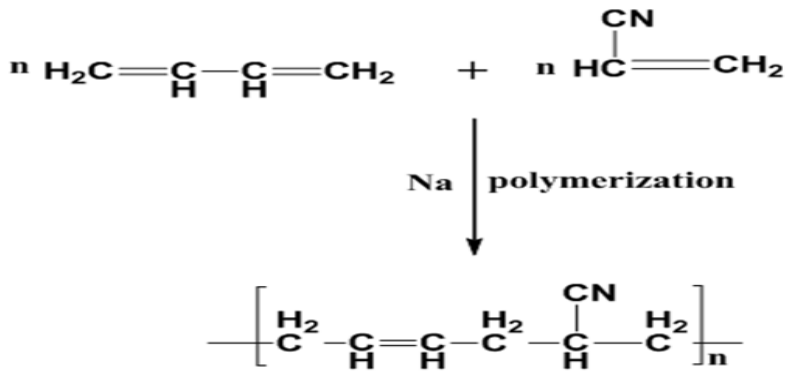
b-BuNa-s Rubber:

The BuNa-S rubber was formed by Bayer company since 1935 from the polymerization reaction between 1,3-butadiene and styrene in the presence of sodium metal as catalyst.



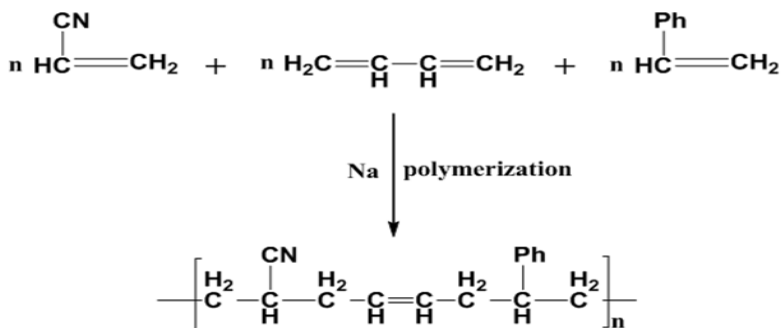
c-BuNa-N rubber:

The BuNa-N rubber was formed by the polymerization reaction between 1,3-butadiene and acrylonitrile in the presence of sodium metal as catalyst.



d- A.B.S. Rubber:

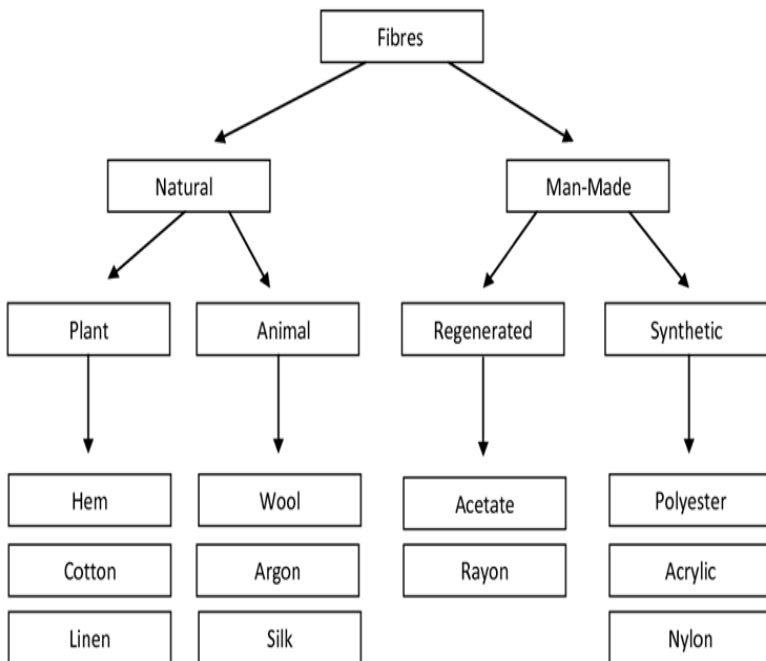
The A.B.S. rubber was formed by the polymerization reaction between acrylonitrile, 1,3-butadiene and styrene in the presence of sodium metal as catalyst.

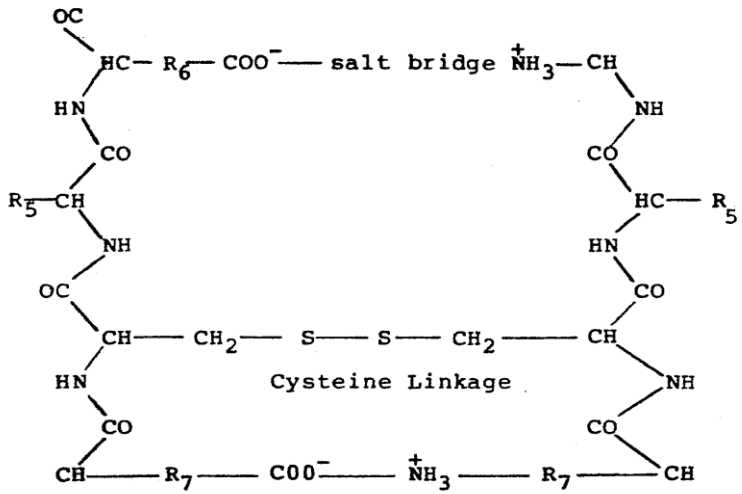
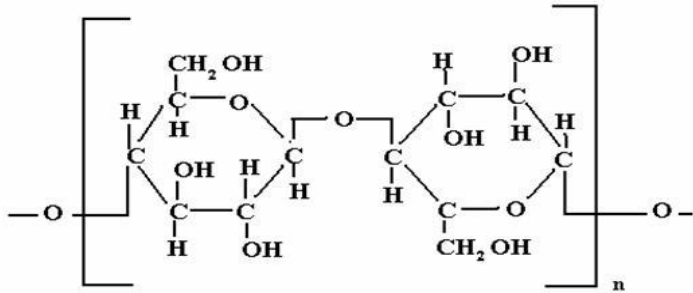


Synthetic fibers

Fibre Classification

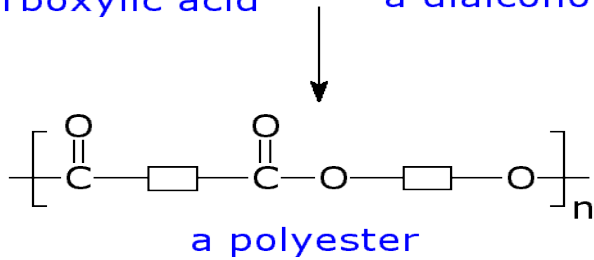
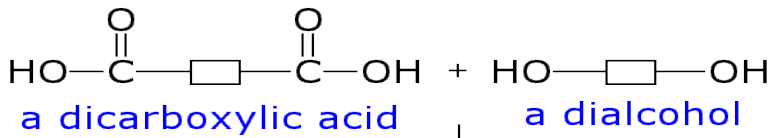
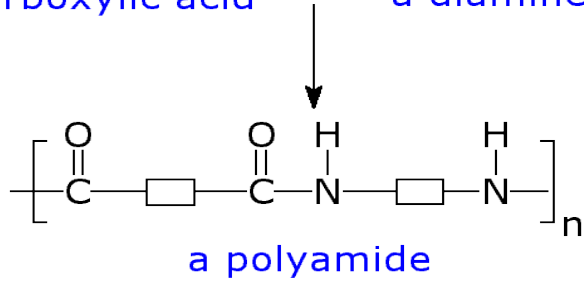
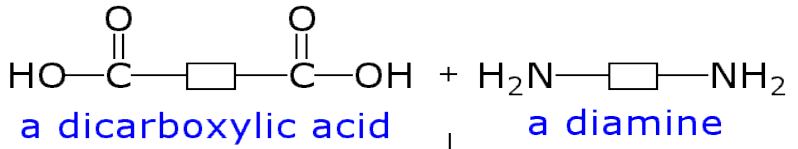
Activity 1: Complete the chart on Fibre Classification.

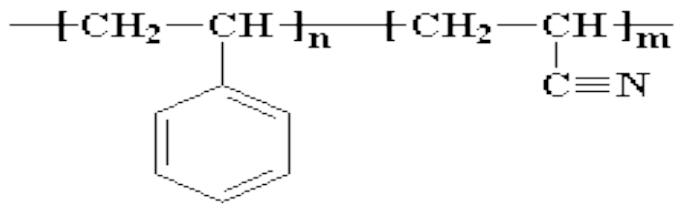
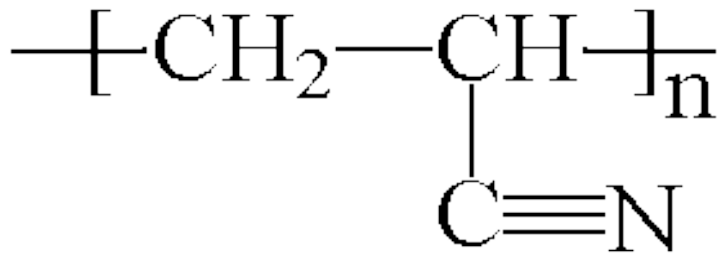




=====

Polymer chemistry

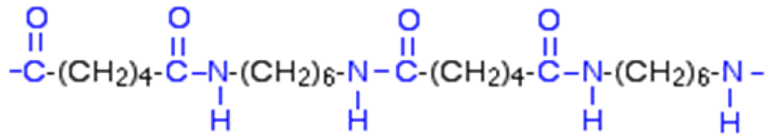
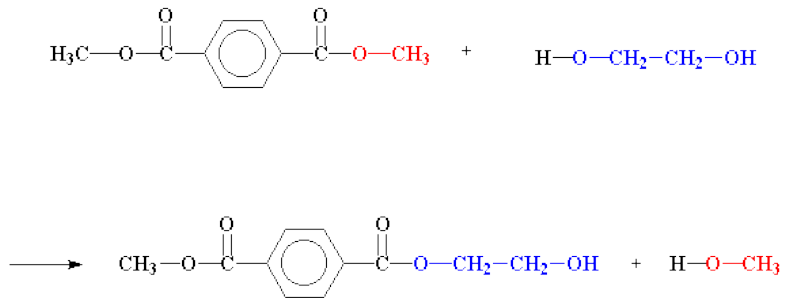




SAN



Polymer chemistry



=====

Petrochemicals

These processes which use petroleum or natural gas or its derivatives to produce many of chemical compounds are called petrochemicals.

Steps for manufacture of petrochemicals:

First step:

Convert petroleum derivatives as methane, ethane, butane and naphtha to basic petrochemicals as methanol, ammonia, ethylene, propylene, butadiene and benzene.

Second step:

Production of intermediate petrochemicals by conversion of basic petrochemicals to intermediate

=====

petrochemicals as vinyl chloride and ethylene oxide.

Third step:

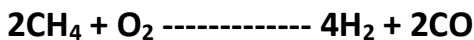
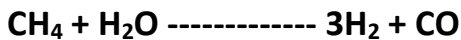
Production of final petrochemicals by conversion of intermediate petrochemicals to final petrochemicals as polyethylene, polypropylene, PVC., and polystyrene.

Fourth step:

Production of consumed materials by conversion of final petrochemicals to consumed materials as plastics and water bottles.

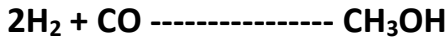
Petrochemicals from Methane:

1- Synthesis gas:

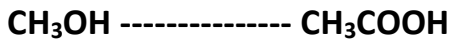
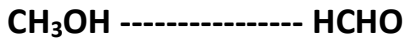


=====

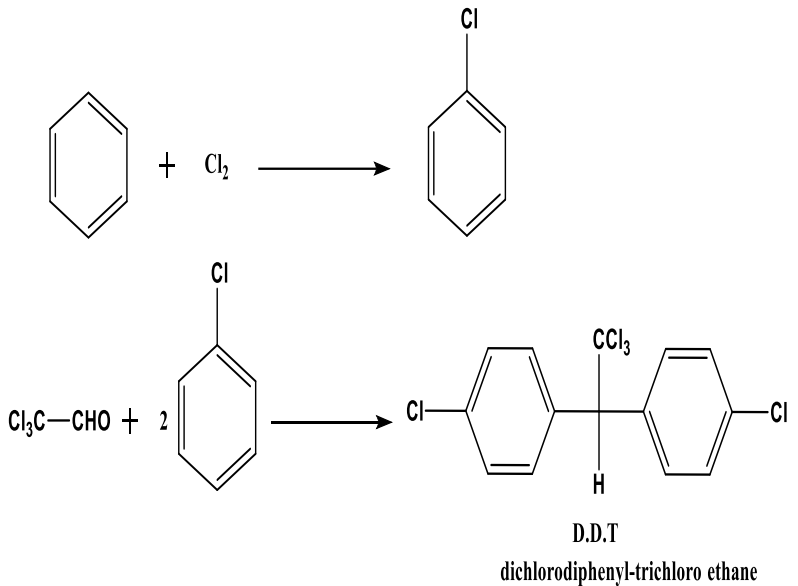
2- Methanol:



Petrochemicals from Methanol:

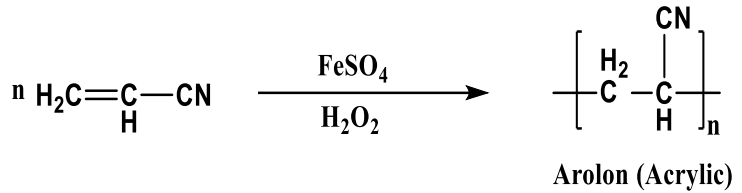


Insecticide:

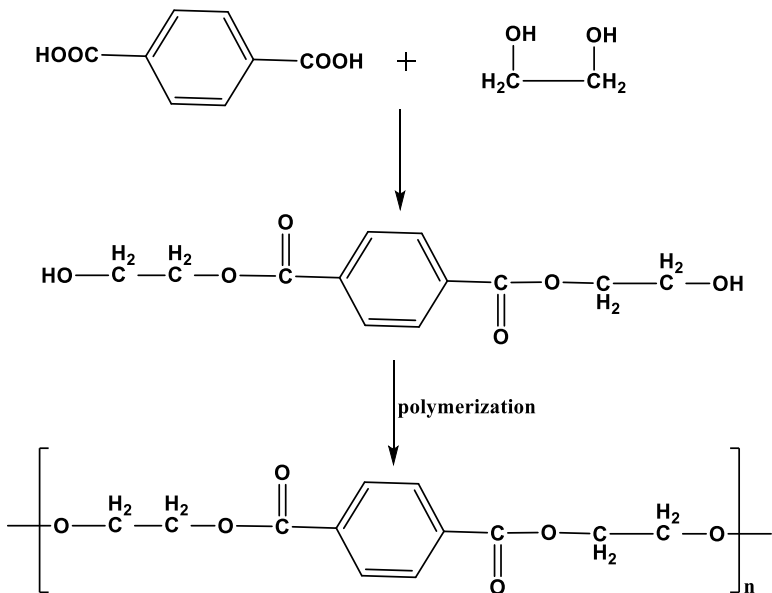


Synthetic Fibers:

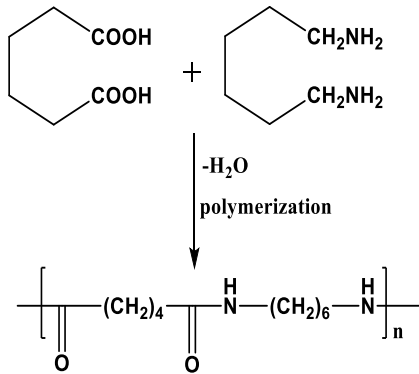
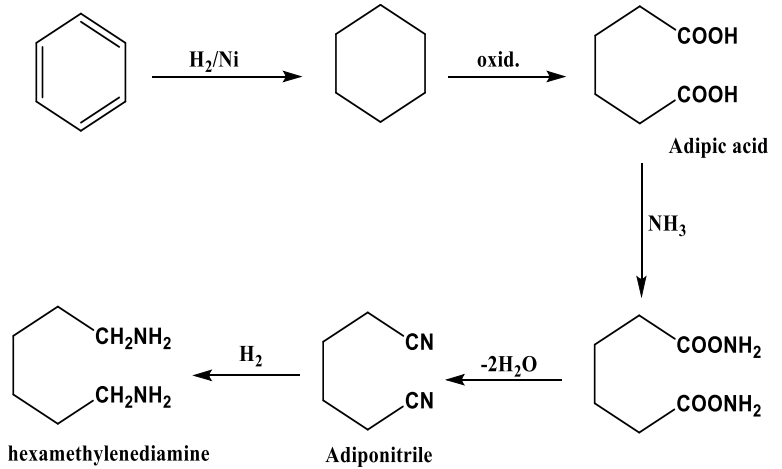
1- Acrylic fibers:



2- Polyester fibers:



3-Nylon6,6 fibers:



References:

1- General polymer chemistry lecture notes, Bo Nystrom 2011.

2- Introduction to polymer science, Hanz Geroge Elias, 1997.

3-ASM D2565-99(2008) Standard practice for xenon-arc exposure of plastics intended for outdoor applications.

4- Introduction to polymer science and technology (2015) Mustafa Akay & bookboon.com ISBN 978-87-403-0087-1.

5- Young, RJ & Lovell,PA 1991, Introduction to polymers, 2nd edn., Chapman & Hall, UK.

=====