



## البوليمرات

اعداد: ا.م.د. همت محمد دردير قليعي

كلية العلوم

قسم الكيمياء

العام الجامعي

2023/2022

## بيانات الكتاب

الكلية: التربية

الفرقة: الثالثة

التخصص: كيمياء

تاريخ النشر: 2022

عدد الصفحات: 27

## المحتوي

<u>الصفحات</u>	<u>الموضوعات</u>
1	مقدمه في علم البوليمرات
2	درجه البلمره
13-5	المفاهيم الاساسيه لكيمياء البوليمرات
14	تقسيم البوليمرات طبقا لدرجة الحرارة
15	تفاعلات البلمره
22-16	بوليمرات التكتائف
23	التصنيف المعتمد علي تجانس البوليمرات
24	المواد المضافه للبوليمرات
24	المراجع

## مقدمة عن علم البوليمرات

يعتبر علم البوليمرات احد العلوم الكيميائية الحديثه حيث ان تركيب الجزيئات العملاقه والتي سميت بالبوليمرات لم يعرف بالتحديد الا بعد عام 1920 ولقد استخدم الانسان القديم البوليمرات الطبيعيه قبل مئات السنين في صنع ملابس من القطن والصوف والحريير وجلود الحيوانات واستخدم البوليمرات في طعامه كالزيوت النباتيه والشحوم الحيوانيه واستعمل الراتنجات الطبيعيه كالصمغ العربي والاصماغ الحيوانيه والاسفلت في صنع وطلاء القوارب.

## استخدامات البوليمر في الصناعة

### 1- المطاط الطبيعي :

حيث استخدم قديما في صناعة الممحاة , وبعد اكتشاف عملية الفلكنة استخدم المطاط المفلكن في صناعة المطاط القاسي

### 2- نترات السيليلوز

عن طريق معالجة السيليلوز بحمض النيتريك ينتج نترات السيليلوز حيث يستخدم بوليمر نترات السيليلوز في صناعة الحريير الصناعي , المتفجرات , دهان السيارات (الدوكو)

## تعريف مهمة

البوليمر : polymer

هو ترجمة لكلمة لاتينية تعني متعدد الاجزاء وهي مركبات ذات وزن جزيئي عالي يتراوح ما بين 10.000 الي 1000000 تتكون من جزيئات صغيرة مرتبطة مع بعضها بروابط كيميائية وقد ترتبط هذه الجزيئات معا بشكل خطي او متفرع منتجة بوليمر خطي او بوليمر متفرع , لتكون مركب جديد يختلف في خواصه الفيزيائية والكيميائية عن المركب الاصل.

المونمر :-

وهي الجزيئات البسيطة المكونة لجزي البوليمر فاذا تم الاتحاد بين جزيئين من المونمر سمي الناتج دايمر واذا اتحد ثلاث جزيئات من المونمر سمي الناتج ترايمر واذا اتحد عدد اكبر من الجزيئات سمي الناتج بوليمر وتعرف هذه التفاعلات باسم البلمرة

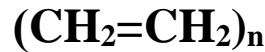
حيث  $n$  هي عدد الوحدات المتكررة من الجزي

### درجة البلمره:

ويرمز لها بالرمز (DP) وهي تمثل عدد الوحدات التركيبية المتكرره في سلسله جزي البوليمر ويعبر عنها بالعدد ( $n$ ) والتي توضع اسفل نهاية القوس الذي يحتوي علي الوحده التركيبية المتكرره وكلما ازدادت درجة البلمره لاي بوليمر كلما دل ذلك علي ان وزنه الجزيئي كبير.

مثال

البولي ايثيلين

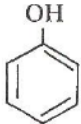
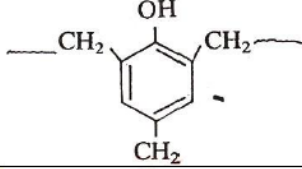
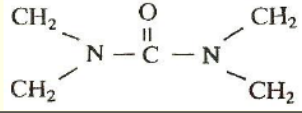
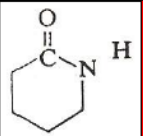
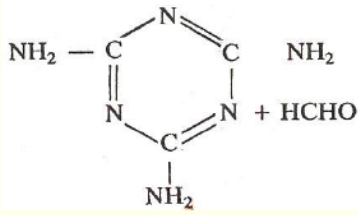
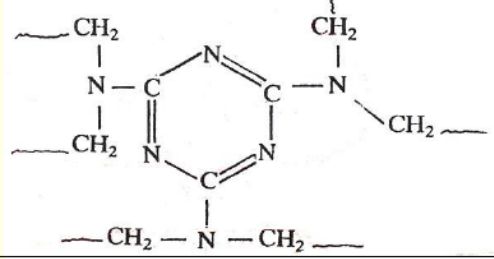
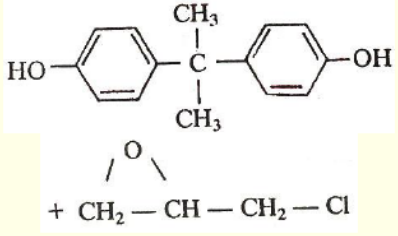
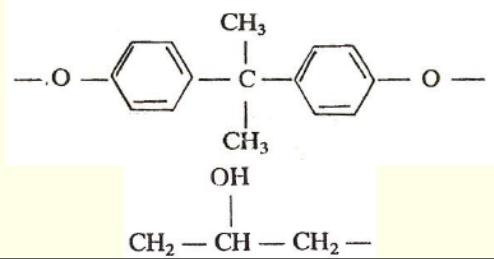
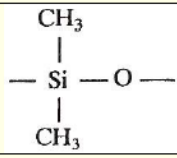


حيث  $n$  هي درجة البلمره

**جدول (1):** تركيب بعض بوليمرات الاضافه المهمه صناعيا والمونومرات المكونه له

تركيب المونومر أو المونومرات	الوحدة التركيبية	بوليمرات الإضافة
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	بولي إيثيلين
$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH} \end{array} -$	بولي بروبيلين
$\text{CH}_2 = \text{CH} \begin{array}{c}   \\ \text{Cl} \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH} \end{array} -$	بولي (كلوريد الفينيل)
$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$	$-\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{Cl} \end{array} -$	بولي (كلوريد الفينيلدين)
$\text{CH}_2 = \text{CH} \begin{array}{c}   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} -$	بولي ستيرين
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	بولي بيوتاديين
$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} -$	بولي أيزوبوتيلين
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} = \text{CH}_2 \begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{C} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	بولي أيزوبرين
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} = \text{CH}_2 \begin{array}{c}   \\ \text{Cl} \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{C} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c}   \\ \text{Cl} \end{array}$	بولي كلوروبرين
$\text{CH}_2 = \text{CH} \begin{array}{c}   \\ \text{CN} \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\   \\ \text{CN} \end{array} -$	بولي (أكريلونتريل)
$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array} -$	بولي (ميثيل ميثا أكريلات)
$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$	$-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -$	بولي (تترافلوروايثيلين)

جدول (2): تركيب بعض بوليمرات التكايف المهمة صناعيا والمونومات المكونه له

تركيب المونومر أو المونومات	الوحدة التركيبية	بوليمرات التكايف
$\text{HCHO} + $ 		راتجات الفينول فورمالدهيد
$\text{HCHO} + \text{NH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH}_2$		راتجات اليوريا فورمالدهيد
	$-(\text{CH}_2)_5 - \text{N}(\text{H}) - \text{C}(=\text{O}) -$	نايلون - 6
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	$-\text{N}(\text{H}) - (\text{CH}_2)_6 - \text{N}(\text{H}) - \text{C}(=\text{O}) - (\text{CH}_2)_4 - \text{C}(=\text{O}) -$	نايلون - 66
		راتجات الميلامين فورمالدهيد
		راتجات الإيبوكسي
$\text{HOCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH} + \text{HO} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\left( \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right)_n$ poly (ethylene terphthalate)	بولي (تيرفتالات الإيثيلين)
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$		بولي سلوكسانات

## المفاهيم الأساسية لكيمياء البوليمرات

a- علاقة درجة البلمرة مع الوزن الجزيئي للبوليمر :

إن جزيء المركب البوليمري، أو الجزيء الضخم (macromolecule) مبنى من مئات وآلاف الذرات المرتبطة مع بعضها بقوة التكافؤات الرئيسية، منها جزيء السيللوز الضخم  $[C_6H_{10}O_5]_n$  والكاوتشوك الطبيعي  $[C_5H_8]_n$ ، وبولى كلور الفينيل  $[C_2H_3Cl]_n$  وبولى أوكسيد الإيثيلين  $[C_2H_4O]_n$  ... إلخ. ولكن لا يطبق هذا المفهوم على جميع البوليمرات لذا سنضطر عند دراسة المواد ذات الجزيئات الضخمة التي تتصف ببنية أكثر تعقيداً إلى الرجوع لتعريف مفهوم "الجزيء".

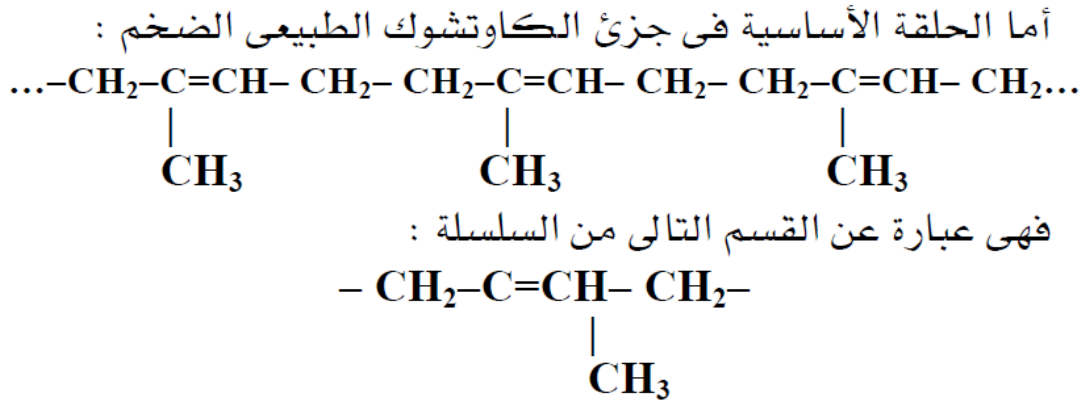
ويرتبط الانتقال من مركب ذى جزيء صغير إلى مركب ذى جزيء ضخم بالتغيرات الكيفية للخواص الناتجة عن التغيرات الكمية فى الوزن الجزيئى. إلا أنه من الخطأ وضع حد فاصل بين المركبات "الكلاسيكية" ذات الجزيئات الصغيرة وبين المركبات ذات الجزيئات الضخمة، على أساس عدد الذرات الداخلة فى تركيب الجزيء، أو على أساس مقدار الوزن الجزيئى، ذلك لأن هذه التغيرات الكمية قد تظهر فى أنواع مختلفة من المركبات ذات الوزن الجزيئى المتغاير، فمثلاً أن بعض مشتقات السكريات المعقدة (التانين الصينى والتركى) ذات الوزن الجزيئى، هى مركبات كلاسيكية ذات جزيئات صغيرة، الوزن الجزيئى ~1000، هى مركبات كلاسيكية ذات جزيئات صغيرة، فى حين تتمتع البارافينات ذات الوزن الجزيئى 1000 بجميع صفات البوليمرات.

وتتكون غالبية مركبات الجزيئات الضخمة من مجموعات من الذرات المتساوية والمتكررة تدعى بالحلقات الأساسية :





وتدعى هذه المركبات ذات الجزيئات الضخمة بالمركبات البوليمرية العالية، أو البوليمرات العالية (high polymers) أو بشكل أبسط بالبوليمرات (polymers) وذلك لتمييزها عن المونوميرات (monomers)، أى المركبات ذات الجزيئات الصغيرة التى تستخدم فى تخليق مركبات الجزيئات الضخمة.



لذا تكتب الصيغة الإجمالية للكاوتشوك بالشكل التالى  $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$  مهملين بذلك الحلقات النهائية للجزئ الضخم، التى تختلف عن الحلقات الوسطى من حيث تركيبها الكيميائى. كما يعتبر انهدريد الجلوكوز الحلقة الأساسية فى السيليلوز، لذا تكتب الصيغة الإجمالية للسيليلوز بالشكل  $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$  آخذين بعين الاعتبار ما جاء فى المثال السابق. ويذلل الرمز  $n$  فى هذه الصيغ على عدد الحلقات الأساسية الداخلة فى تركيب الجزئ الضخم، كما يعبر عن درجة البلمرة (degree of polymerization) DP للمركبات ذات الجزيئات الضخمة.

وترتبط درجة البلمرة مع الوزن الجزيئى للبوليمر (M) بالمعادلة:

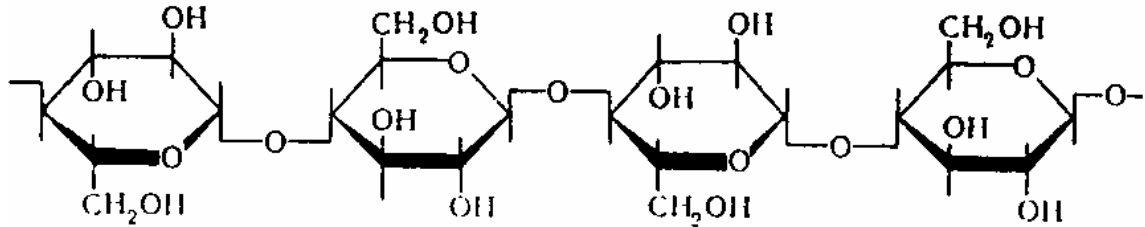
$$\text{DP} = \frac{M}{m}$$

حيث  $m$  الوزن الجزيئى للحلقة الأساسية.

ويساوى الوزن الجزيئى للبوليمر حاصل ضرب الوزن الجزيئى للحلقة الأساسية<sup>0</sup> فى درجة البلمرة:

$$M = m \times \text{DP}$$

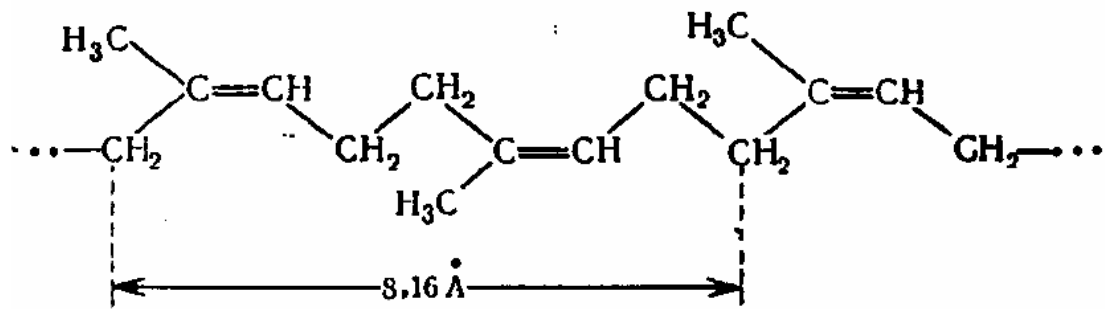
وفى بعض الحالات تختلف الحلقات الأساسية ببنيتها الفراغية علماً بأنها قد تحتوى على تركيب كيميائى واحد. فترى مثلاً أن الحلقات البيرانوزية  $\beta$ -D انهيدريد الجليكوز فى جزئ السيللوز الضخم ملتفة حول بعضها البعض بمقدار  $80^\circ$  :



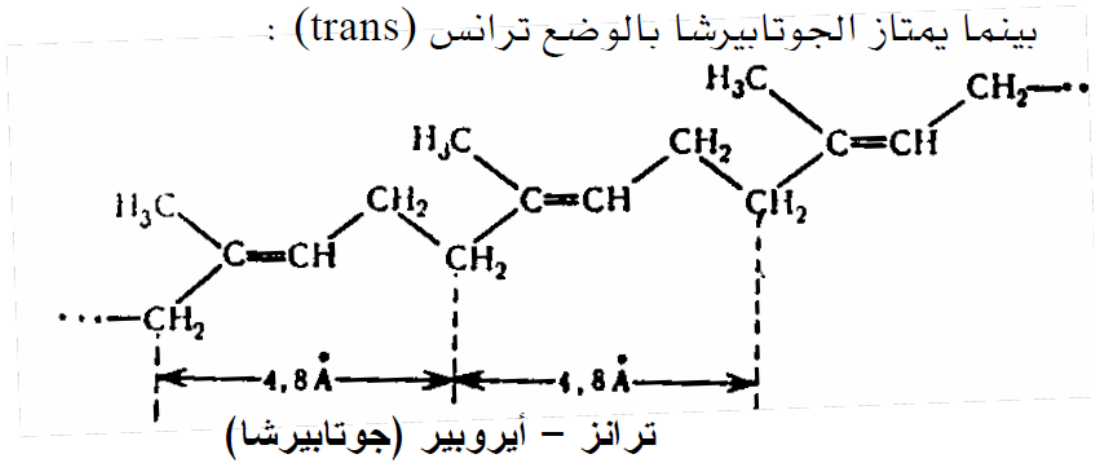
وتتألف الوحدة البنوية البسيطة فى جزئ السيللوز الضخم من حلقتين أساسيتين، كما تعين هذه الوحدة دور المطابقة. ويرتبط مفهوم دور المطابقة بالحالة البلورية للبوليمر. فيمكن أن يغير الجزئ الضخم شكله وهو فى حالة منفردة. وتدور حلقاته الأساسية حول بعضها البعض بصور مختلفة. بينما تأخذ حلقات الجزئ الضخم الأساسية وضعاً ثابتاً أثناء تبلور البوليمرات فى أقسام معينة. ولقد تبين أن السلسلة الجزيئية للبوليمر مبنية من أقسام متكررة ذات بنية فراغية واحدة. ويدعى هذا القسم من السلسلة بدور المطابقة.

#### b- الكاوتشوك الطبيعى :

ويتألف الكاوتشوك الطبيعى والجوتا - بيرشا (gutta percha) من حلقات أساسية واحدة تختلف فى وضعها الفراغى، وبالتالي تختلف فى دور المطابقة. ويمتاز الكاوتشوك بالوضع سيس (cis) لذرات الكربون الأول والرابعة من الحلقة الأساسية بالنسبة للرابطة الثنائية:

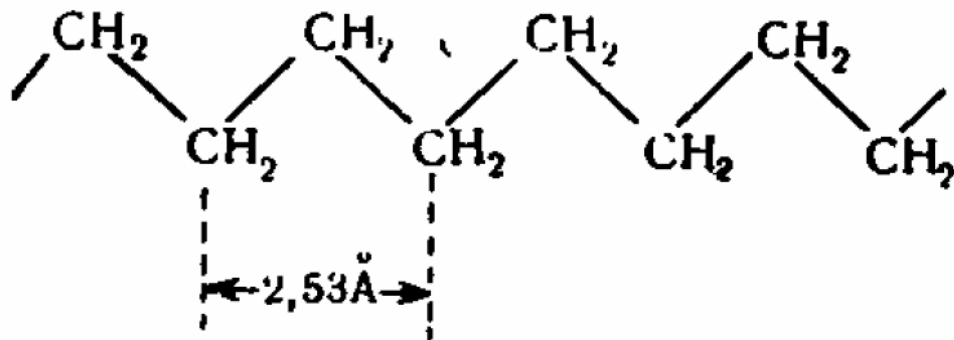


سيس - أيزومير (كاوتشوك)



وتعدل قيمة دور المطابقة في الكاوتشوك البلورى  $8.16 \text{ \AA}$  ،  
والجوتابيرشا  $4.8 \text{ \AA}$  ، ويبدو كما لو أن دور المطابقة يجب أن يزداد  
بمقدار الضعف أثناء الانتقال من الجوتا بيرشا إلى الكاوتشوك. إلا أن  
دور المطابقة يتغير من  $4.8 \text{ \AA}$  إلى  $8.16 \text{ \AA}$  ، وذلك بسبب تغير الزوايا  
التكافئية والمسافات بين الذرات.

ويتألف جزئ بولى الإيثيلين البلورى الضخم من سلسلة مستوية  
ومتعرجة من الهيدروكربونات حيث يتجدد دور المطابقة هنا بمقدار  
أحد تعرجات هذه السلسلة:



ونرى فى البوليمرات مشتقات الإيثيلين فى الوضع  $\alpha$  ذات الشكل  
( $\text{CH}_2=\text{CHR}$ )<sub>n</sub> إمكانية وضع الشقوق البديلة (substituent-  
radical) بأشكال مختلفة فى السلسلة الجزيئية، وتحدد هذه  
الأشكال المختلفة، بنظام القسم، كما تتحدد بالوضع الشكلى

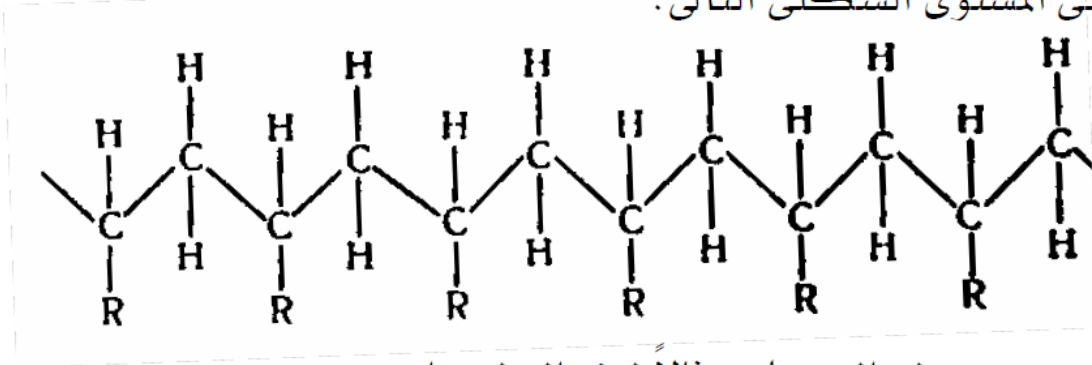
وتظهر نتيجة ذلك، الأيزوميرية الضوئية (optical isomerism) فى الحلقات الأساسية، التى تتفق توضعاتها الشكلية مع الشكلين D - و L - ويتعلق التوضع الفراغى للمجموعات المتبادلة R بتوزع هذه الأشكال فى السلسلة الجزيئية، تدعى البوليمرات التى تتناوب فيها بدون نظام الذرات غير المتناظرة ذات الأشكال D- و L- بالبوليمرات الآتاكتيكية (atactic polymers). ويمكن تمثيل هذا البوليمر فى المستوى بالشكل التالى :

وترتبط الواحدات المونوميرية فى غالبية البوليمرات الآتاكتيكية حسب الشكل  $\alpha$  ،  $\beta$  - (الرأس إلى الذنب) ولكن قد يصادف شذوذ عن هذه القاعدة.

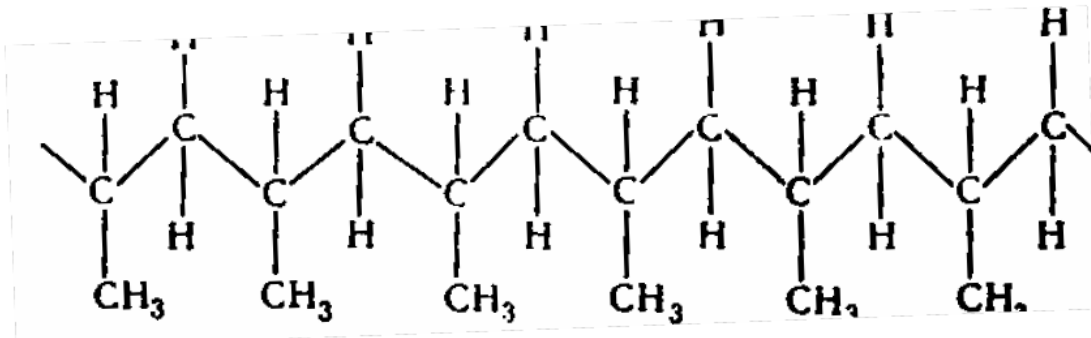
#### C- البوليمرات الأيزوتاكتيكية :

تدعى البوليمرات، التى تكون فيها ذرات الكربون غير المتناظرة ذات شكل واحد (D- أو L-) بالبوليمرات الأيزوتاكتيكية (isotactic polymers). ويمكن أن تأخذ بنية هذا البوليمر المرسومة

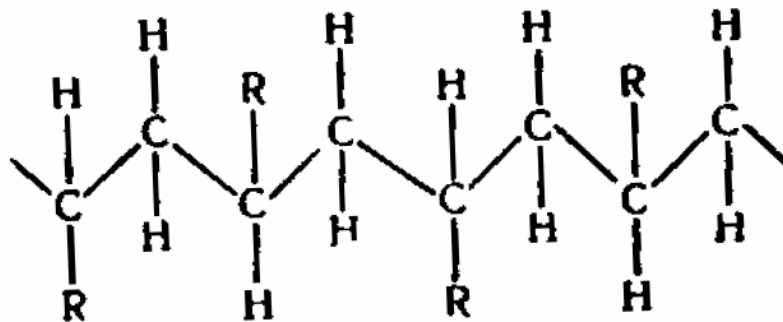
على المستوى الشكلى التالى:



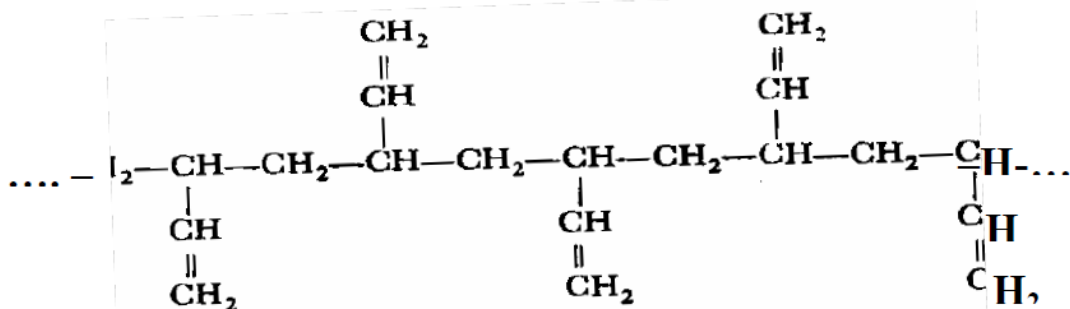
ويعتبر بولى البروبيلن مثلاً لهذه البوليمرات:



وتدعى البوليمرات التي تتناوب بانتظام فى سلسلتها الجزيئية ذات الكربون غير المتناظرة وذات الشكل -D و -L بالبوليمرات السنديوتاكتيكية (syndiotactic polymers). إذ توضع البديلات فى هذه الحالة على كلتا جهتي السلسلة:



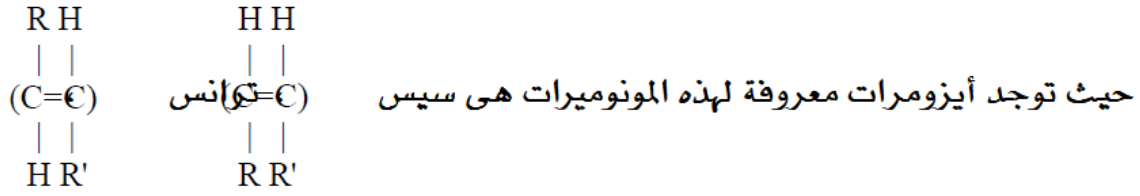
ويعتبر بول البيوتاديين - 1 ، 2 مثلاً لهذه البوليمرات :



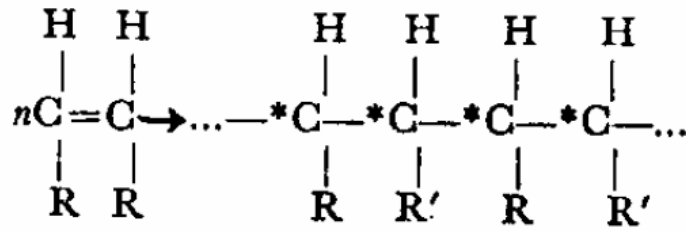
أما فى الحقيقة، فإن البنية الفراغية للبوليمرات الأيزوتاكتيكية والسينديوتاكتيكية أكثر تعقيداً، ذلك لأن جزيئاتها ملفوفة بشكل حلزونى. وتتحد البوليمرات الأيزوتاكتيكية والسينديوتاكتيكية تحت تسمية عامة واحدة، هى البوليمرات المنتظمة فراغياً: (stereoregular polymers) وتكون البوليمرات المنتظمة فراغياً مبنية دائماً وفق الشكل  $\alpha$  ،  $\beta$  - "الرأس إلى الذنب".

**d- البوليمرات المنتظمة فراغياً :**

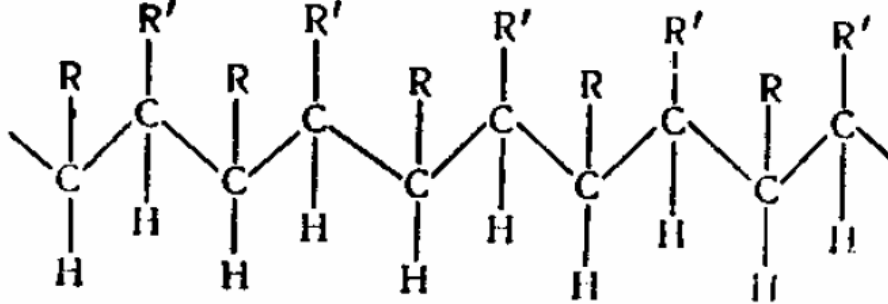
ويمكن الحصول على البوليمرات المنتظمة فراغياً من ثنائى مشتقات الإيثيلين فى الوضع  $\alpha$  ،  $\beta$  - ذات الشكل  $R-CH=CH-R'$  (البوليمرات ثنائية الأيزوتاكتيكية).



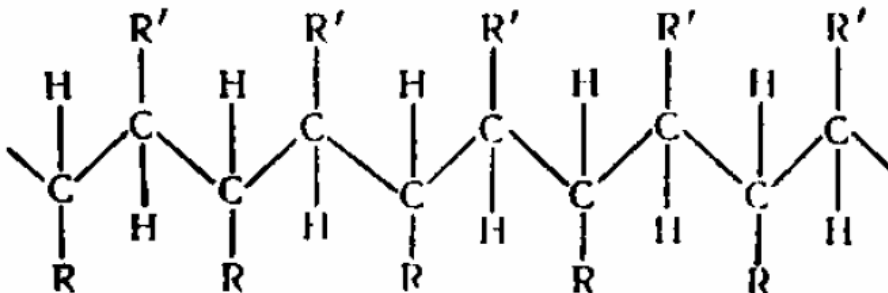
تحتوى على ذرتين كربونيتين ثلاثيتين تصبحان غير متناظرتين فى البوليمر :



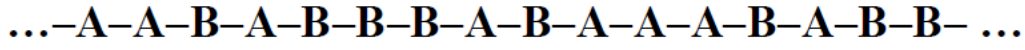
ولا تتعلق بنية بوليمرات  $\alpha, \beta$ -ثنائية مشتقات الإيثيلين بدرجة تناوب الحلقات الأساسية ذات الأشكال D- و L- فحسب. بل تتعلق أيضاً بالأيزومرية الهندسية (سيس وترانس) للمونومير الأسمى. ويتشكل من سيس أيزومير المونومير بوليمر أريترو دى أيزوتاكتيكي:



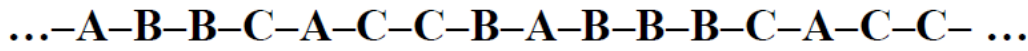
أما من ترانس أيزومير المونومير فتحصل على بوليمر تريو دى أيزوتاكتيكي ذى البنية التالية:



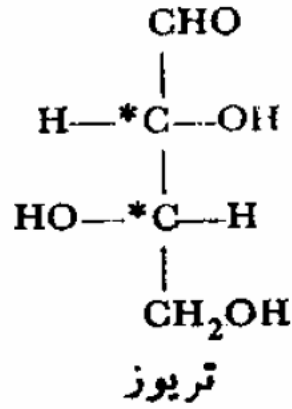
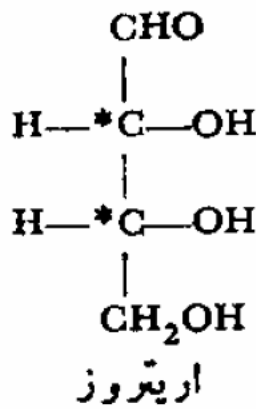
وليست كل المركبات ذات الجزيئات الضخمة مؤلفة من حلقات متناوية ذات تركيب واحد. إذ أن جزيئات بعض المركبات مبنية من عدة حلقات أساسية مختلفة بتركيبها الكيميائي بحيث إن تركيب هذه الحلقات في السلسلة الجزيئية يكون غير منتظم. مثال ذلك:



أو :

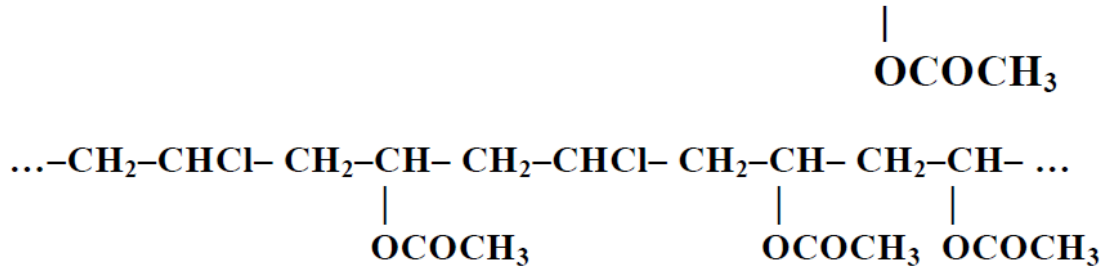


حيث A و B و C حلقات أساسية مختلفة بتركيبها الكيميائي. وتدعى مثل هذه المركبات بالبوليمرات المشتركة (copolymers). إن التعبيرين ناريترو-، وتريو-، مشتقان من تسمية السكريات - تيتروز، التي تختلف عن بعضها البعض بوضع المجموعات المتساوية عند ذرات الكربون غير المتناظرة.

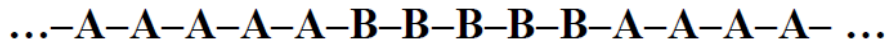


### e- البوليمرات المشتركة :

وينتمى إلى البوليمرات المشتركة العديد من البروتينات، واللجنين، والحموض النووية، وبولي السكريات المختلطة، وعدد كبير من المركبات الإصطناعية ذات الجزيئات الضخمة. فمثلاً يمكن البوليمر المشترك المؤلف من كلورو الفينيل  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  وفينيل استات  $\text{CH}_2=\text{CH}$  بالشكل التالي:



وقد تتناوب الحلقات الأساسية فى بعض البوليمرات المشتركة بشكل منتظم ولكنها تدخل فى تركيب الجزئ الضخم بشكل قوالب (بلوكات blocks) كما نرى من الشكل:



وتدعى مثل هذه البوليمرات المشتركة بالبوليمرات المشتركة القابلة (block-copolymers).

وتستخدم الأوليغوميرات (oligomers) لتخليق البوليمرات المشتركة القابلة وهى عبارة عن مواد تحتل من حيث خواصها ووزنها الجزئى مكاناً وسطاً بين البوليمرات والمونوميرات. ويتراوح الوزن الجزئى لها بين 500 و 5000 إلا أنها كقاعدة عامة، لا تتصف بصفات مركبات الجزئيات الضخمة كما لا يمكن تصنيفها ضمن المركبات ذات الجزئيات الصغيرة.

ولقد تم الحصول فى السنوات الأخيرة على عدد كبير من البوليمرات المشتركة القابلة الإصطناعية مثل البوليمر المشترك القالبى لأوكسد الإيثيلين وإيثيلين - تيرى فتالات :



حيث R - شق فينيلى.

وهناك أيضاً بعض البوليمرات الطبيعية ذات بنية شبيهة ببنية البوليمرات المشتركة القابلة.



## تصنيف البوليمرات وفقاً لخواص البوليمر الناتج بالنسبة لتأثره بعملية التسخين

### أ) البلاستيكات المطاوعة للحرارة thermoplastics

وهي مواد صلبة القوام عند درجات الحرارة العادية ولكنها تلين بالحرارة وتتحول الي ما يشبه العجينة واذا زيدت الحرارة فانها تنصهر , وهي تستخدم في صناعة البلاستيك والالياف الصناعية ومن امثلتها

بولي ايثيلين – بولي ستيرين – بولي فينيل كلوريد – بولي بروبيلين

### ب) البوليمرات المتصلبة حرارياً (غير المطاوعة للحرارة) thermosetting polymers

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 والكهرباء . تستخدم هذه البوليمرات كمواد عازلة في الصناعات الكهربائية المنزلية مثل راتنجات الفينول فورمالدهيد , راتنجات اليوريا فورمالدهيد

### تتم البلمرة عن طريق نوعين من التفاعلات

#### 1- تفاعلات الاضافة :- addition reaction

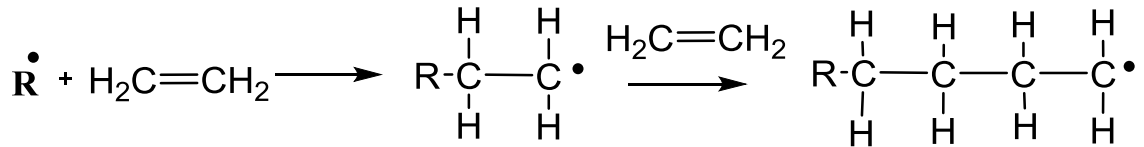
تتم علي المركبات الغير مشبعة بسرعة فائقة بطريقتين

أ- الشقوق الحرة free radical

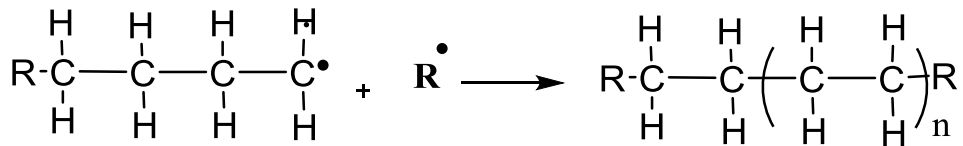
ب- البلمرة بالتاين ionic polymerization

ج- anionic- cationic C+

## بلمرة الشقوق الحرة free radical



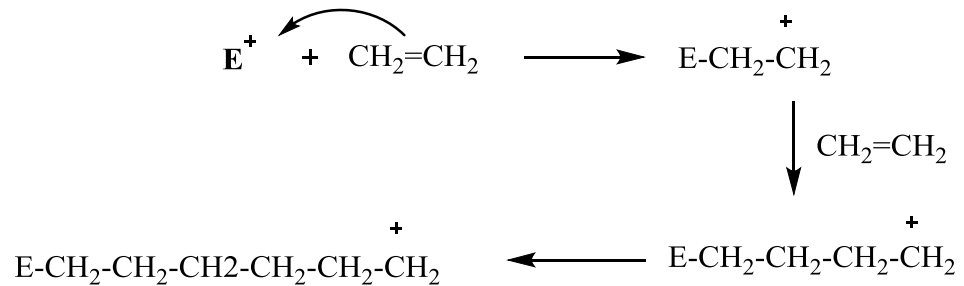
propagation step



termination step

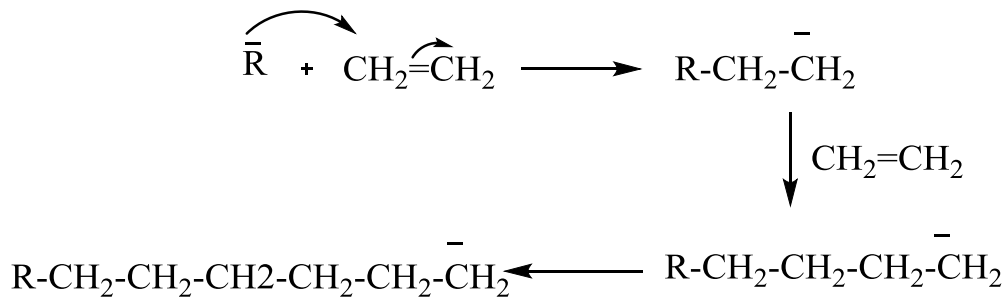
### البلمرة بالتاين

#### a-cationic polymerization



### البلمرة بالتاين

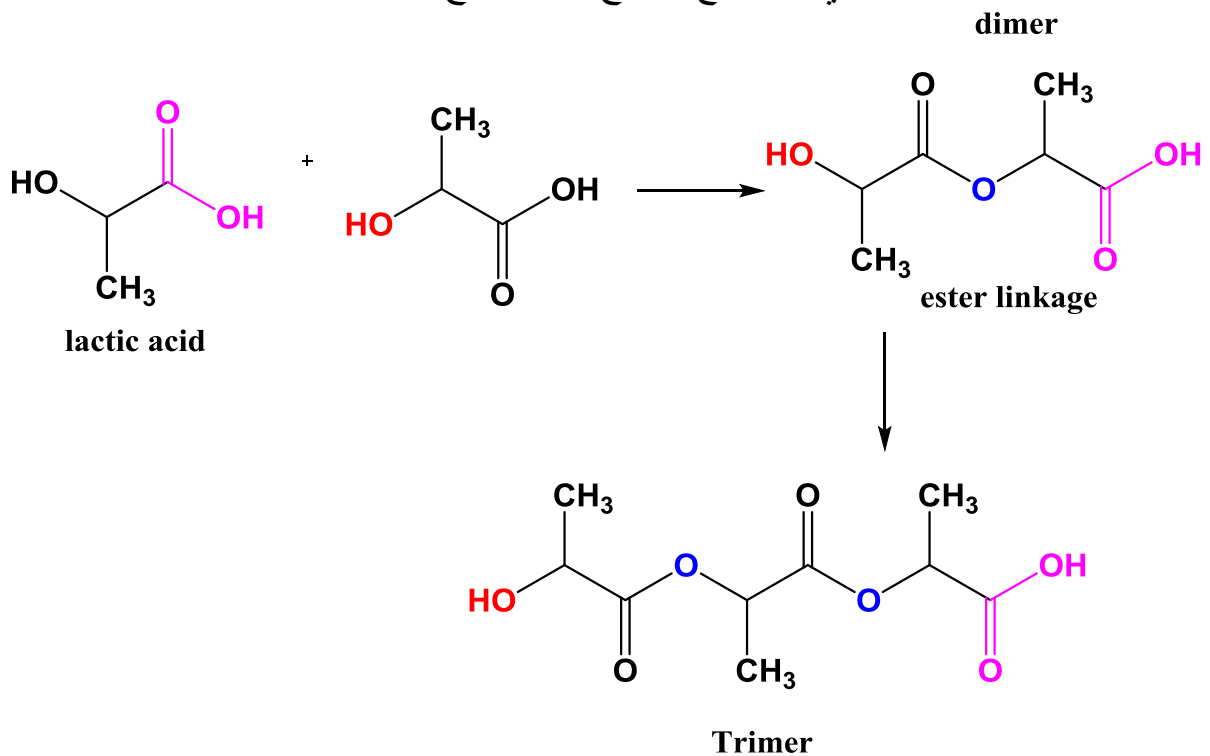
#### b- anionic polymerization

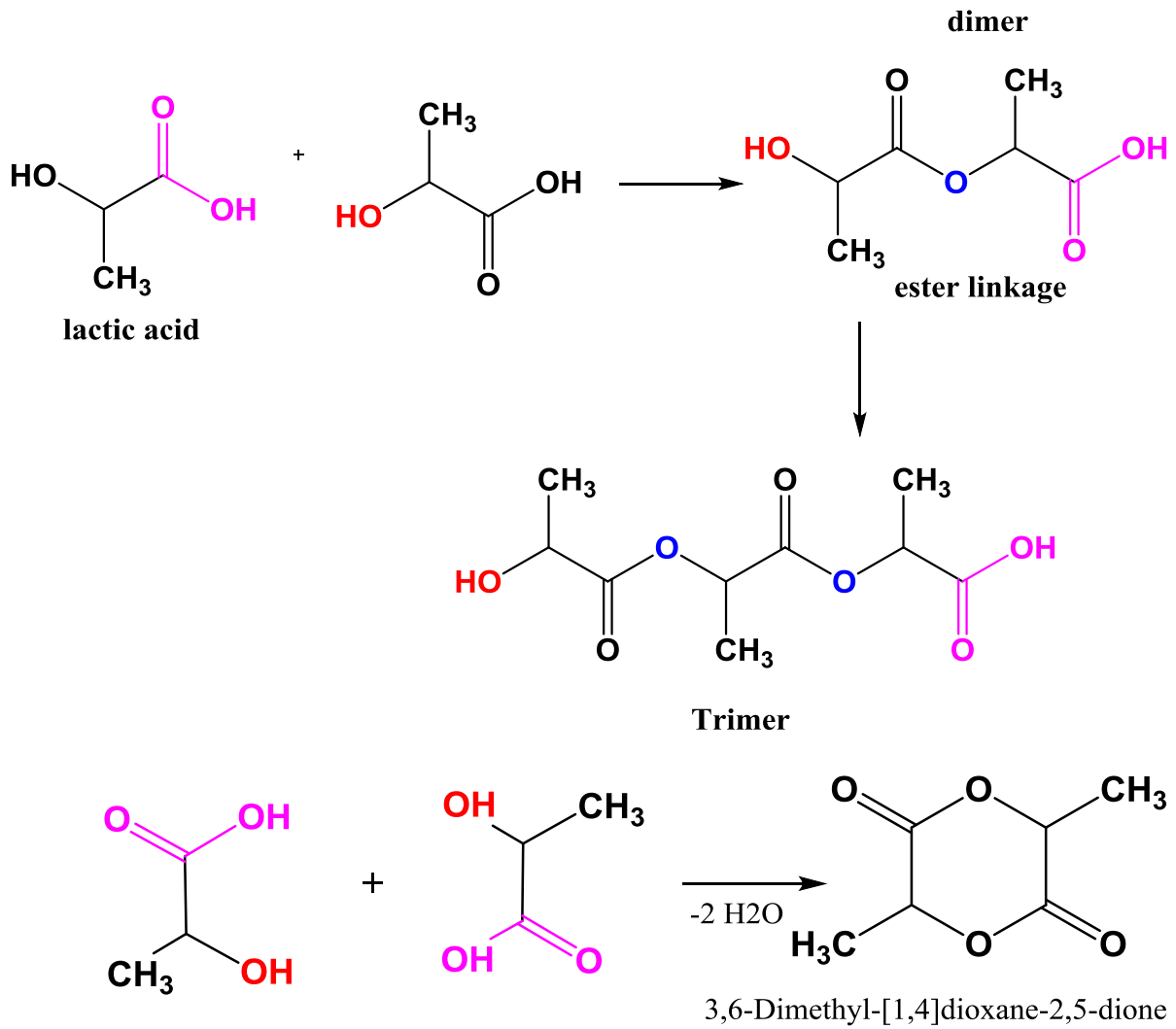


تتم البلمرة عن طريق نوعين من التفاعلات:

تفاعلات التكاثف :-

- وهي تتم عن طريق اتحاد جزيئين يحتوي كل واحد علي عدد 2 من المجموعات الفعالة لتكوين جزي واحد مع خروج احد النواتج من التفاعل مثل الماء او الامونيا





### التصنيف المعتمد على الشكل البنائي لجزيئات البوليمر

تصنف البوليمرات على أساس الشكل البنائي للجزيئات البوليمرية إلى ثلاثة أصناف رئيسية تختلف في خواصها الفيزيائية والميكانيكية وفي استخداماتها :

#### أ) البوليمرات الخطية Linear Polymers

في هذه البوليمرات تكون الوحدة التركيبية مرتبطة مع بعضها بشكل خطي متواصل، تحضر هذه البوليمرات بطرق خاصة ومن مونومرات لها نقطتين ارتباط فقط

ومن أمثلتها البولي إيثيلين عالي الكثافة  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

أكثر صلابة - أقل لزوجة عند 100 درجة

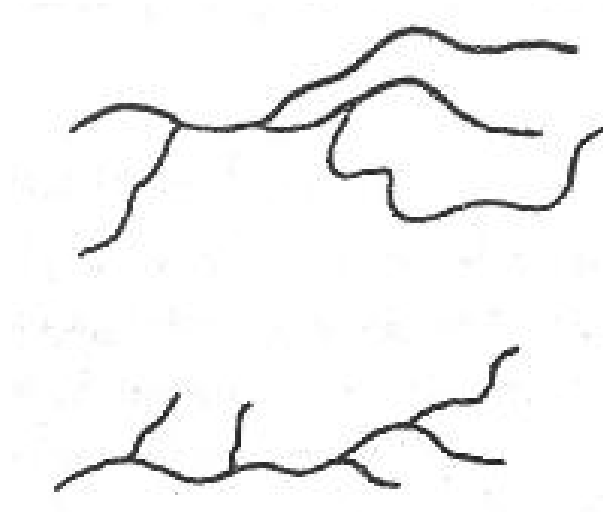
## ب- البوليمرات المتفرعة Branched polymer

تتكون البوليمرات المتفرعة إما بسبب استخدام مونومرات

متعددة المجاميع الفعالة أو بسبب حدوث بعض التفاعلات الجانبية، تكون جزيئة البوليمر بشكل متفرع ويختلف التفرع من حيث طول الفرع الجانبي وموقعه على سلسلة البوليمر

من امثلتها بولي ايثيلين منخفض الكثافة

يتميز باليونية -يفقد شكله عند 100 درجة



## ج) البوليمرات المتشابكة cross-linked polymer

تكون السلاسل البوليمرية في هذا الصنف من البوليمرات متشابكة مع بعضها ومرتبطة مع بعضها بأكثر من موقع واحد . مما يؤثر علي الخواص الفيزيائية

فبازدياد درجة التشابك :

تقل الصفات المطاطية.

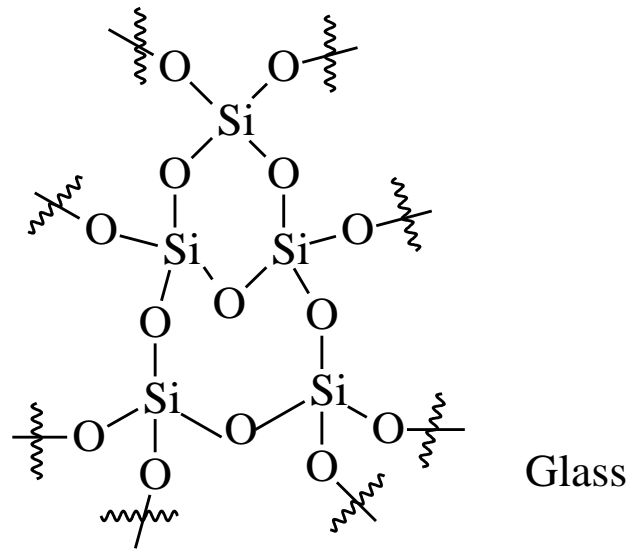
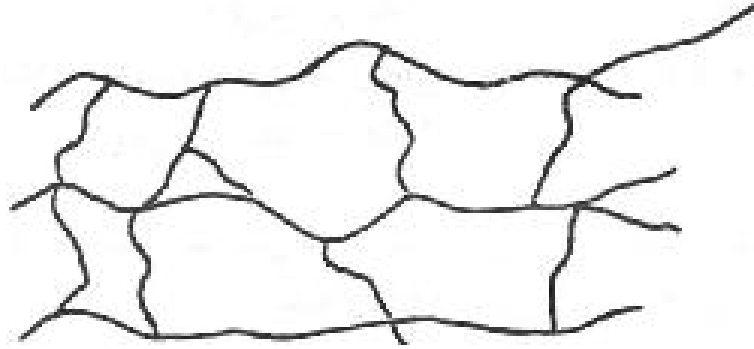
ترتفع درجة الإنصهار. عندما تكون درجة التشابك عالية يصبح البوليمر غير قابل للانصهار وغير

موصل للحرارة والكهرباء

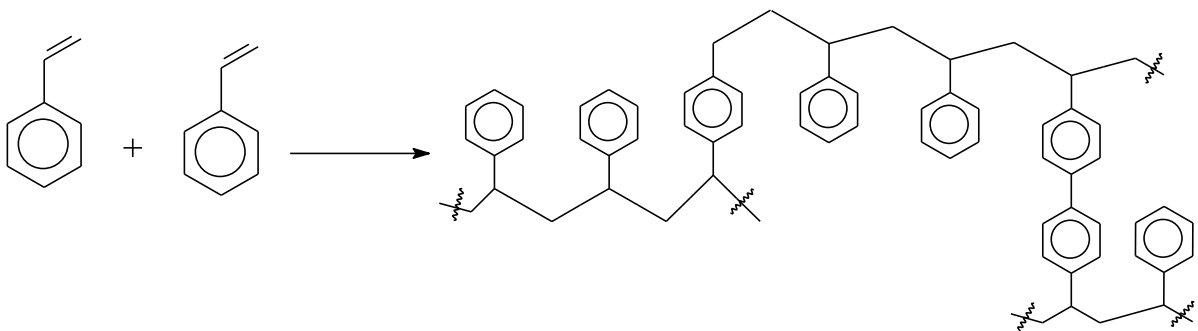
مثل (الزجاج)

راتنجات اليوريا فورمالدهيد.

الفينول فورمالدهيد وغيرها



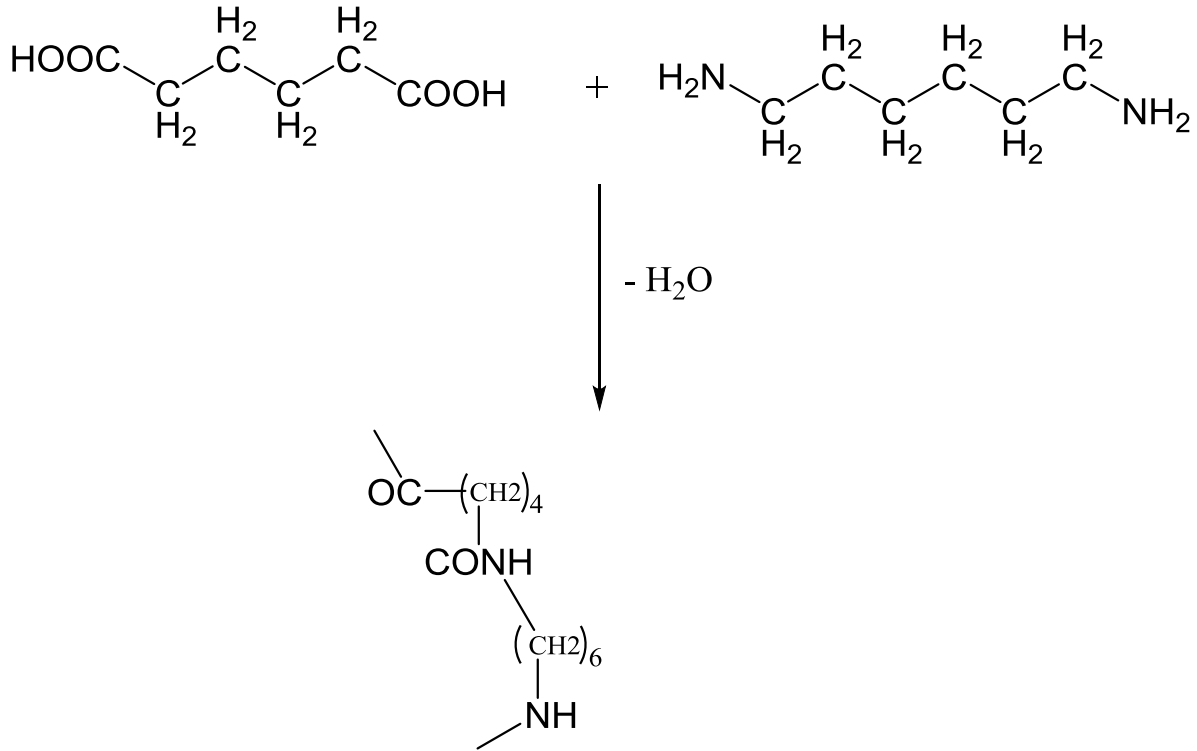
**Cross-Linking in polymers:**  
**البوليمرات المتشابكة**



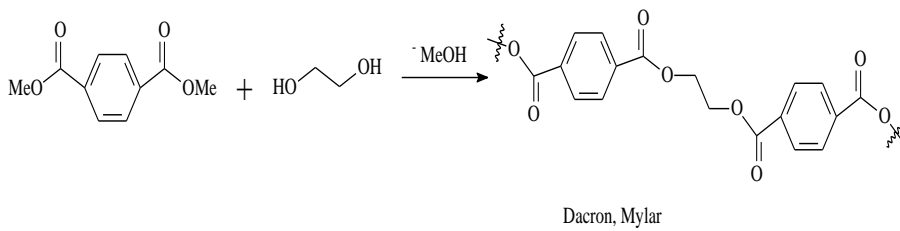
## دراسة بعض بوليمرات التكاثف

### 1- Nylon 66

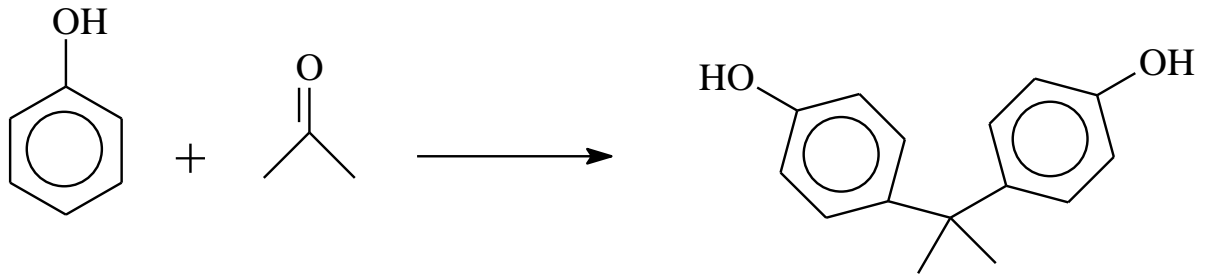
- وهو ناتج من تفاعل حمض الاديبيك adipic acid مع هيكساميثيلين داي امين hexamethylenediamine عن طريق تفاعل نزع جزي الماء



### 2-الداكرون

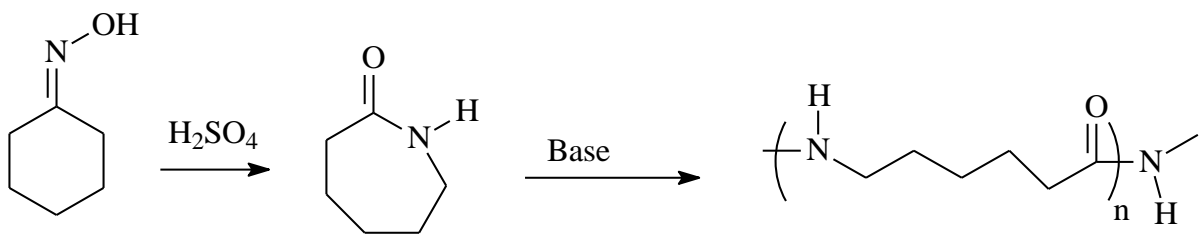


### 3-بولي كربونات



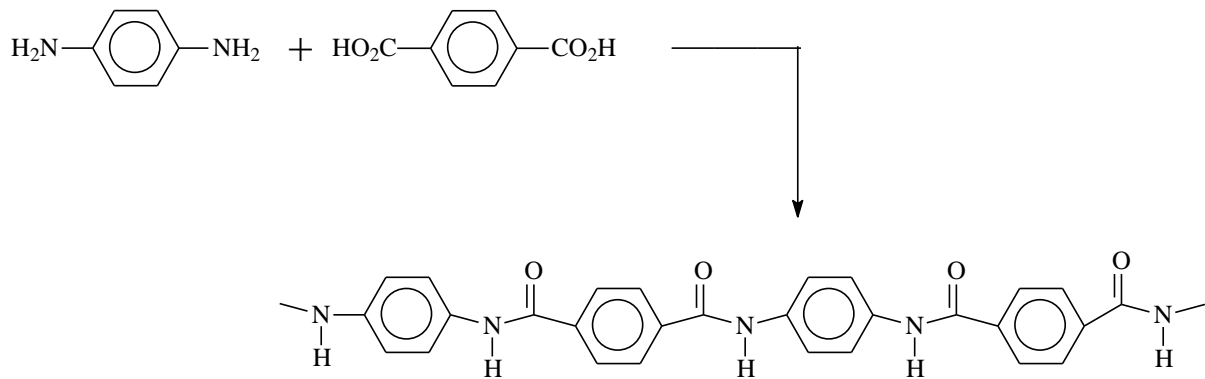
Bisphenol A

**-4 بولی ایمید**



Nylon 6

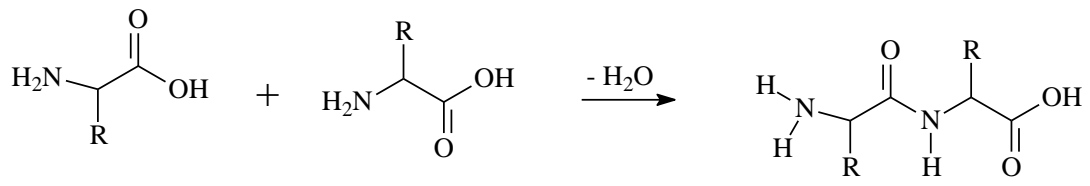
**PPTA -5**



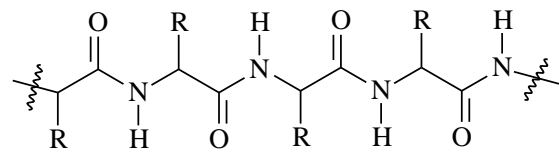
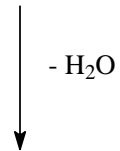
PPTA

**-6 بولی بیتید**





Dimir



Polypeptide

---

## التصنيف المعتمد على تجانس البوليمر

### ١- البوليمرات المتجانسه

■ تتكون هذه البوليمرات نتيجة لاستخدام أكثر من مونومر واحد.

■ إن تركيب الوحدات التركيبية المختلفة في سلسلة البوليمر هو الذي يحدد طبيعة وخواص الكوبوليمر الناتج.

■ تمتاز الكوبوليمرات بخواص تطبيقية مهمة، يمكن بواسطة البلمرة المشتركة (co-polymerization) تحسين العديد من خواص البوليمرات وإدخال الكثير من الخواص الجديدة في البوليمر المشترك.

### ٢- البوليمرات المركبه

■ يقصد بالبوليمرات المركبة المواد البوليمرية التي تتكون من نوعين من المكونات أو أكثر. وتكون عادة متضمنة على طورين أو أكثر أي أنها غير متجانسة (heterogeneous)

■ تتكون البوليمرات المركبة من إضافة بعض المكونات الأخرى إلى البوليمر المتجانس بغية تغيير بعض خواصه وإدخال صفات جديدة على البوليمر.

### • 3- المخاليط البوليمرية polymer blends

يتكون هذا النوع من البوليمرات عن طريق مزج نوعين من البوليمر مزجا فيزيائيا للحصول علي خواص مرغوبة , وهذا النوع من البوليمرات مشهور في مجال صناعة الالياف الصناعية عن طريق مزج القطن مع النايلون او الصوف مع الاكرليك

#### **أهم الصفات المرغوب الحصول عليها في البوليمر المركب الناتج من البوليمر المتجانس :**

(1) زيادة صلادة (stiffness) البوليمر وقوته (strength) وثبات أبعاده (dimensional stability).

(2) زيادة قوة البوليمر للتصادم (impact strength).

(3) رفع درجة حرارة التشوه (distortion temperature) للبوليمر.

(4) زيادة التضاؤل الميكانيكي للبوليمر (mechanical damping).

(5) تقليل نفاذية البوليمر للغازات والسوائل.

(6) تغيير بعض الصفات الكهربائية للبوليمر.

(7) تقليل كلفة البوليمر.

#### انواع المواد المضافة الي البوليمر لتغيير خواصة

1- المائئات fillers

هي مادة صلدة تضاف الي البوليمر من اجل زيادة صلابته

2- الملدنات plasticiser

وهي سوائل ذات درجة غليان مرتفعة تضاف من اجل تقايا الصلابة وزيادة المرونة وتقلل درجة انصهارها

3- الاصباغ dyes

#### المراجع

1- مقدمه في علم البوليمرات د عمر بن عبدالله الهزازي

2- اساسيات كيمياء البوليمرات والغروانيات دكتور محمد فكري الهادي



## الدائيات

اعداد: ا.م.د. همت محمد دردير قليعي

كلية العلوم

قسم الكيمياء

العام الجامعي

2023/2022

بيانات الكتاب

الكلية: التربية

الفرقة: الثالثه

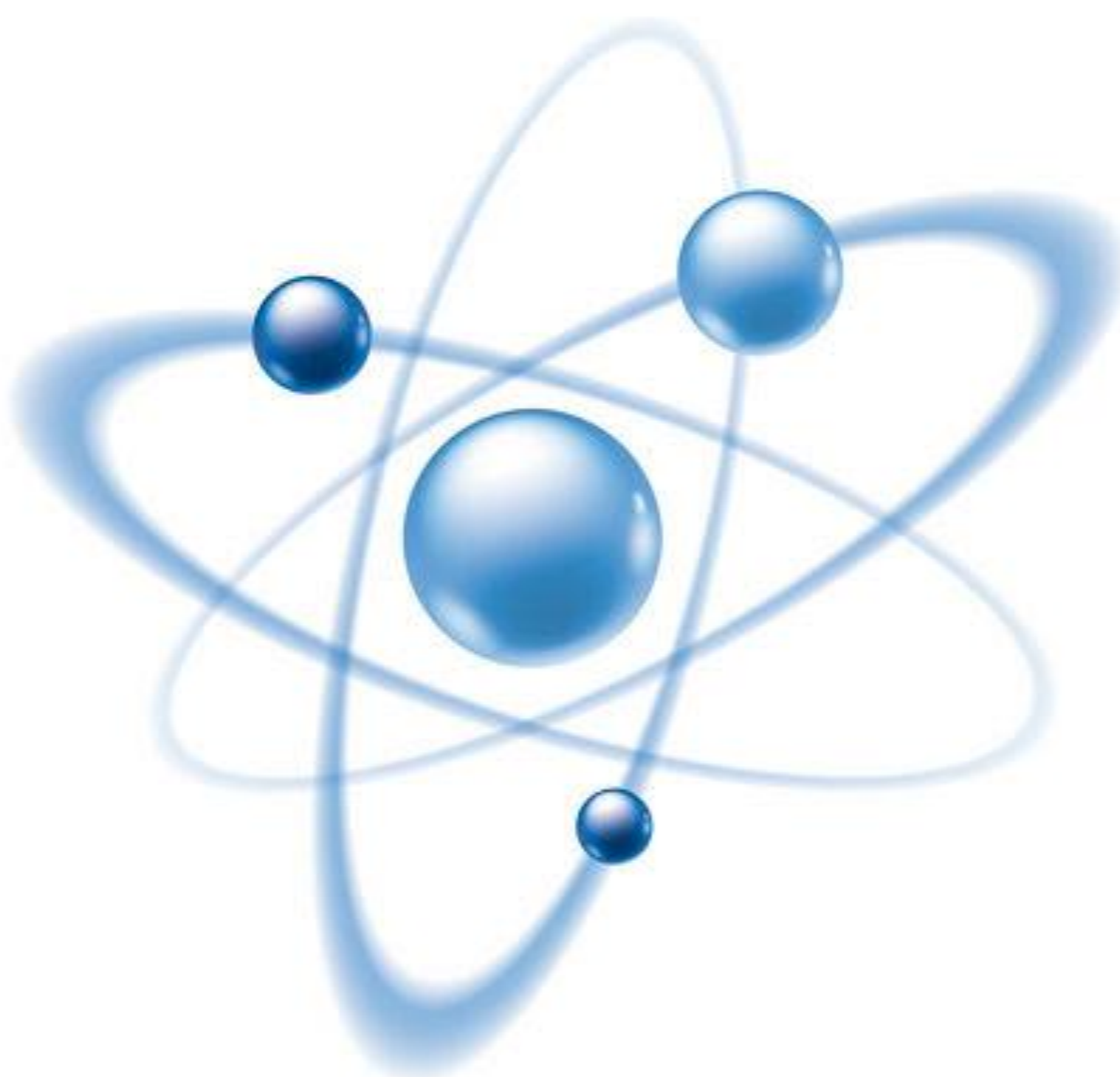
التخصص: كيمياء

تاريخ النشر: 2022

عدد الصفحات: 15

## المحتوي

<u>الصفحات</u>	<u>الموضوعات</u>
1	مقدمه عن الداينيات
2	تسمية الداينيات
3	التشكل في الداينيات
5-4	انواع الداينيات
6-5	طرق تحضير الداينيات
7	تفاعلات الداينيات
7	تفاعلات الاضافه للداينيات
11-8	تفاعل ديلز-الدر



## الدايينات 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 لالكترونات وفي هذه الحالة سيتأثر تفاعل ( فعالية ) كل مجموعة بوجود المجموعة الثانية . فالهيدروكربونات التي تحتوي على رابطتين مزدوجة تدعى بالدايينات اما المحتوية على ثلاثة روابط مزدوجة فتدعى بالترايينات وهكذا اي ان اسم هذا النوع من المركبات والحاوي على اكثر من مجموعه مزدوجة يشتق من خلال ذكر السوابق التي تدل على تعددية الروابط المزدوجة ثم يلحق بالمقطع ( ene ) وعلى هذا الاساس المركبات الحاوية على رابطتين تسمى دايين والمحتويه على ثلاثة والحاوية على ثلاثة Triene وهكذا .

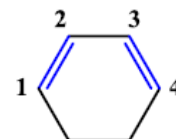
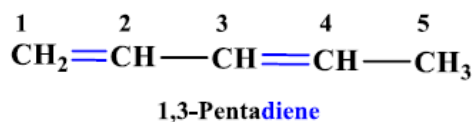
القانون العام للدايينات .  $C_nH_{2n-2}$

### تسمية الدايينات Dienes Nomenclature

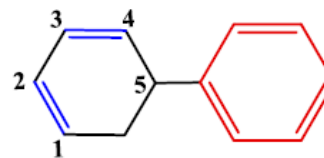
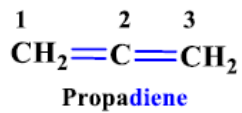
تسمى الدايينات وحسب نظام IUPAC كما يلي:

- 1-اختيار اطول سلسلة مستمرة من ذرات الكربون تحتوي على الروابط المزدوجة.
- 2-ترقم السلسلة بالاتجاه الذي يعطي الروابط المزدوجة اصغر الارقام.
- 3-تعطى ارقام واسماء المجاميع المعوضة ويفضل ذكر اسماء المجاميع المعوضة حسب تسلسل حروفها الابجدية.
- 4-ذكر الارقام التي تدل على مواقع الروابط 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

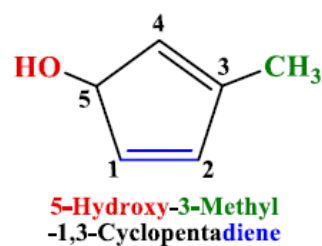
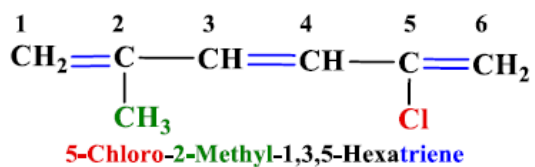
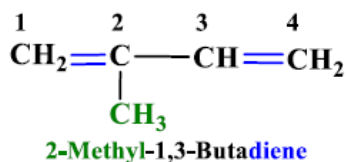




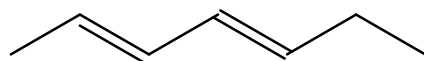
1,4-Cyclohexadiene



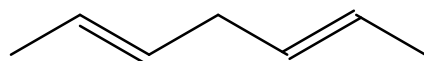
5-Phenyl-1,4-Cyclohexadiene



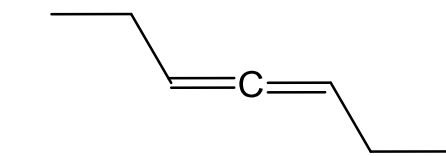
5-Hydroxy-3-Methyl-1,3-Cyclopentadiene



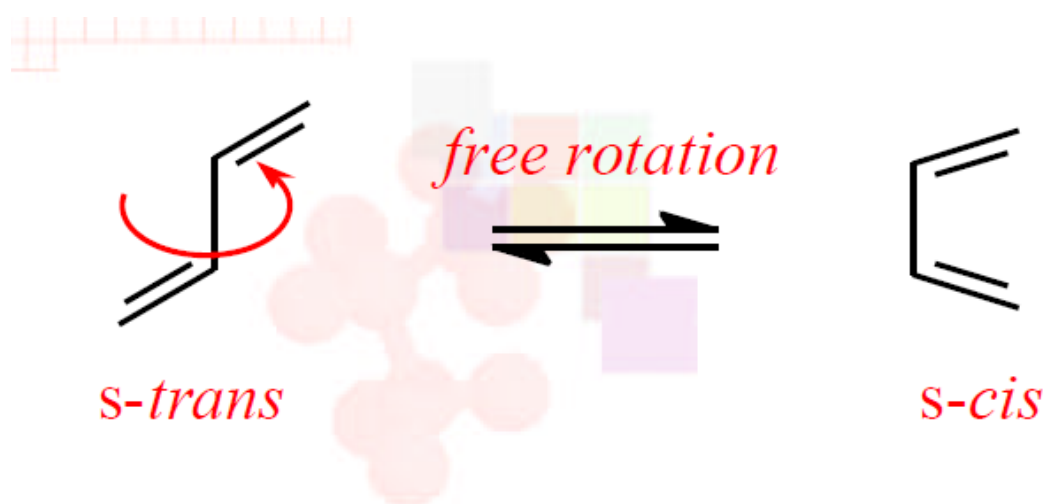
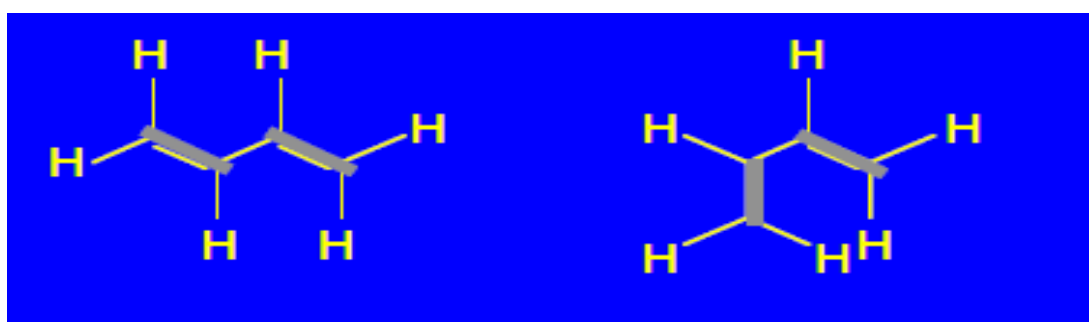
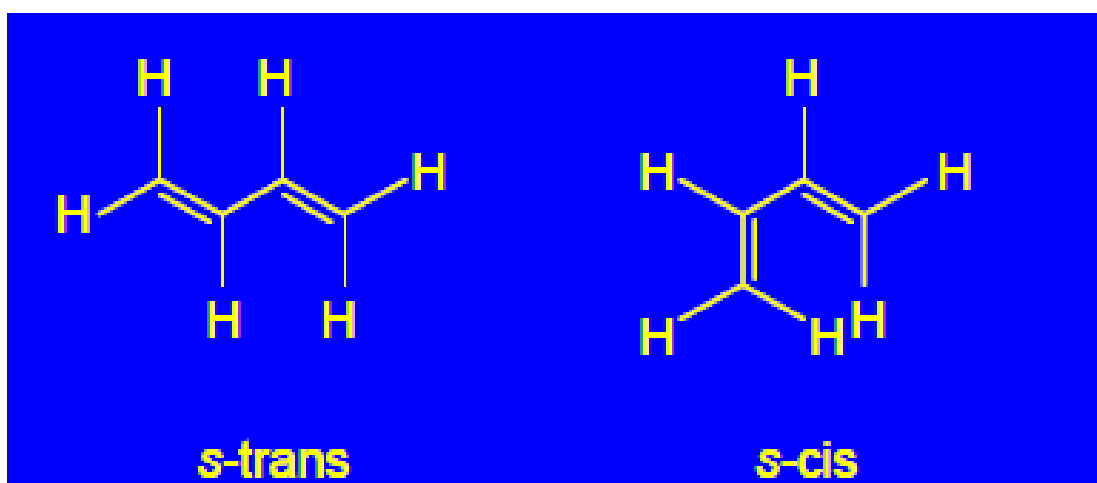
2,4-heptadiene



2,5-heptadiene



3,4-heptadiene



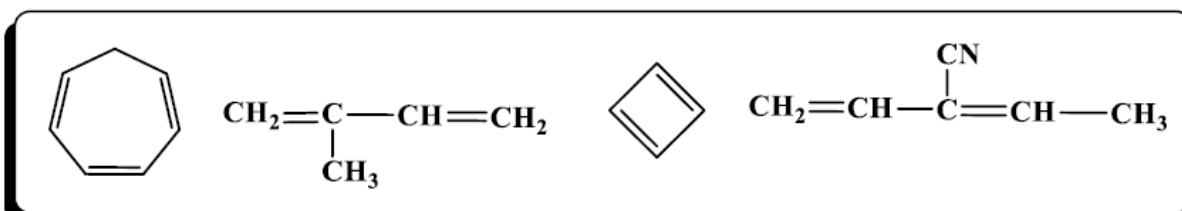
**s-cis stereochemistry is required for a 4+2 cycloaddition reaction**

## انواع الداينيات

تقسم الداينيات حسب ترتيب الروابط المزدوجة في السلسلة الهيدروكربونية الى ثلاثة انواع :

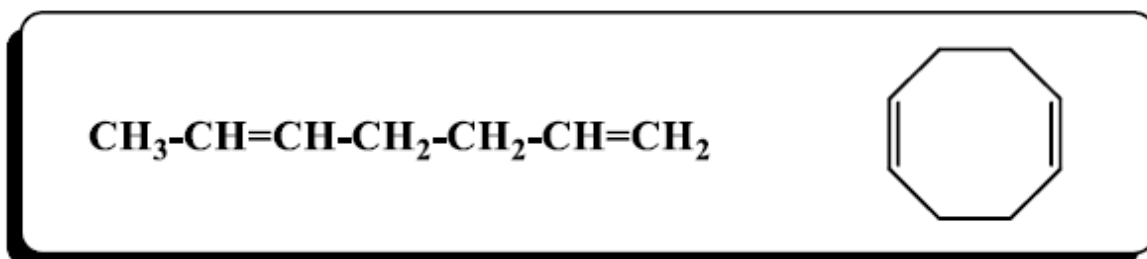
### **1- Conjugated dienes : الداينيات المتعاقبة**

وفي هذا الصنف تكون الروابط المزدوجة متبادلة متعاقبة مع الروابط المفردة اي تكون كل رابطة مزدوجة مفصولة برابطة مفردة.



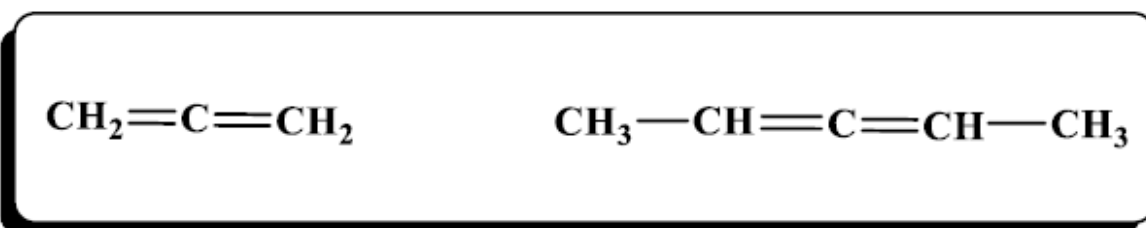
### **2-الداينيات المنعزلة**

في هذا الصنف من الداينيات تكون الرابطتين المزدوجتين مفصولة عن بعضها البعض بأكثر من رابطة مفردة وتتصرف هذه الروابط بصورة مستقلة عن بعضها وكانها متواجدة في مركبين منفصلين.

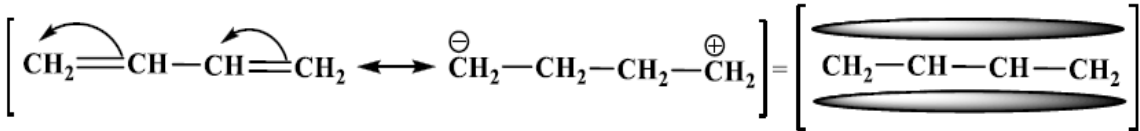


### **3-الداينيات المتجمعة**

في هذا النوع من الداينيات تكون الرابطتين المزدوجتين مشتركة بذرة كربون واحدة.

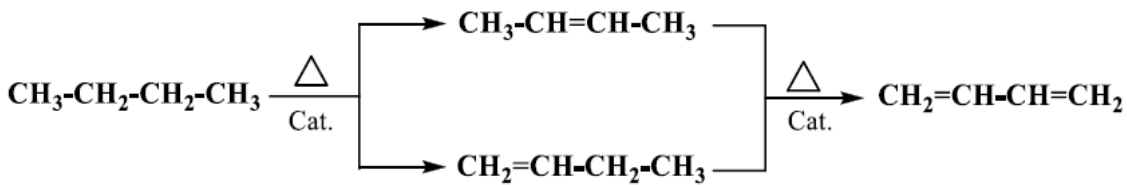


تعتبر الداينيات المتعاقبة اكثر انواع الداينيات ثباتاً وهذا يعود الى عملية الرنين التي تحصل في نظام الداينين.



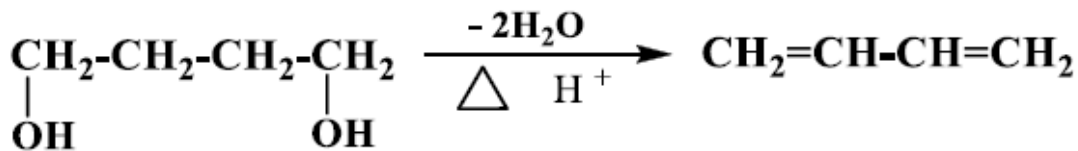
## تحضير الداينينات

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



## 2-سحب جزيئين ماء من 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.



## 3-تفاعلات الاضافة الالكتروفيلية للداينينات المنعزلة:

يتفاعل المركب [1 و4- بنتاديين مع البروم تحت الظروف التي يفضل بها ناتج ثنائي الهاليد ويتم الحصول علي الناتج المتوقع 4,5- dibromo-1-Pentene المركب a وعند معاملة الناتج مع كميه اضافيه من البروم ينتج 1,2,4,5- Tetrabromopentane

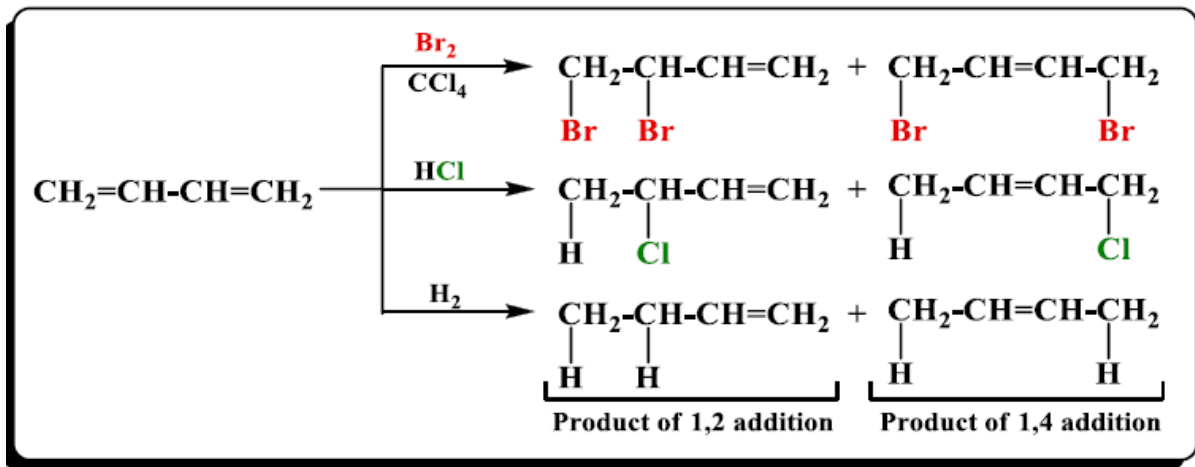


حيث تسلك الاضافة الالكتروفيلية في الداينينات المعزولة نفس خطوات ميكانيكية اضافة البروم الى الالكينات والموضحة سابقا ميكانيكية ايون البرومونيوم حيث تتصرف كل رابطته مزدوجة في جزيئة الداينين المعزول

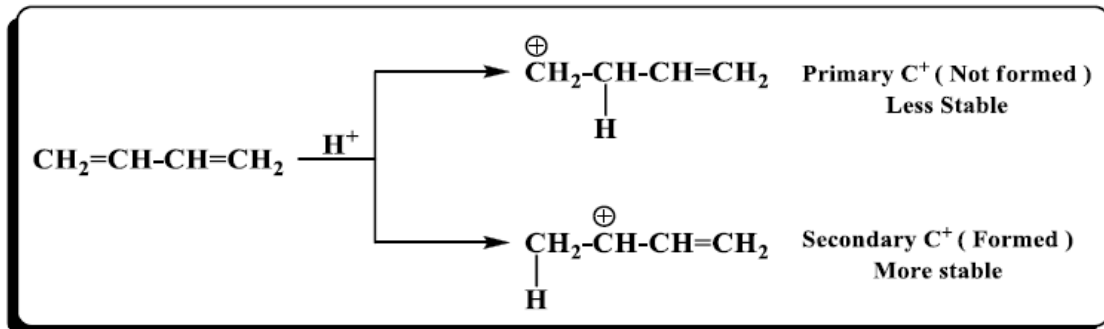
وكأنها متواجدة لوحدها في الجزيء فلا تأثير يذكر لرابطة المزدوجة الثانية على الاولى بعكس الداينيات المتعاقبة التي تتأثر الرابطة المزدوجة الواحدة بالثانية في حالة تفاعلها مع الكواشف.

### تفاعلات الاضافة الالكتروفيلية للداينيات المتعاقبة:

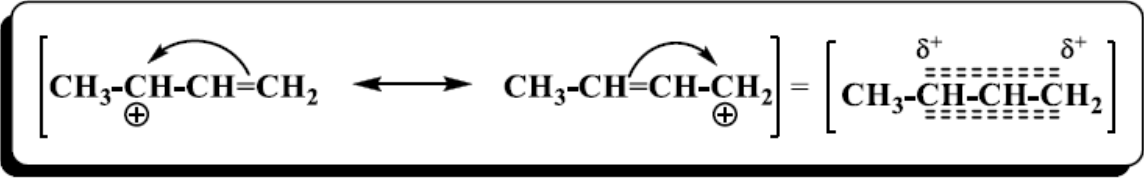
ان تفاعل المركب 1 و 3 ببيوتاديين مع كمية محدودة من الكاشف الالكتروفيلي يؤدي الى تكوين ناتجين للاضافة وليس ناتج واحد كما مر معنا في حالة الاضافة الى الداينيات المعزولة وهذا السلوك يعزى الى وجود الروابط المزدوجة في جزيء الداينين بصورة متعاقبة ويدعى هذا السلوك بناتج الاضافة (1,4) و (1,2) حيث تدعى الاضافة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



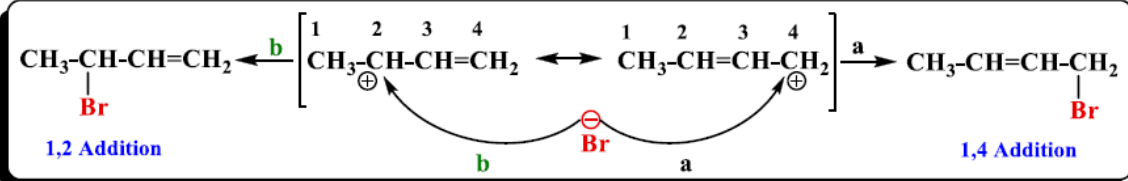
ولفهم سبب حصول ناتجين عند اضافة كمية محدودة من الكاشف الى الداينيات المتعاقبة علينا استعراض ميكانيكية التفاعل ناخذ اضافة 1 و 3-بيوتاديين الي HBr حيث تتضمن الخطوه الاولى اضافة البروتون الي ذرة الكربون رقم 1 وتكوين ايون الكاربونيوم الايلي ولا يضاف البروتون الي ذرة الكربون رقم 2 لان هذه الاضافة تؤدي الي تكوين ايون كاربونيوم اقل استقرار.



ان ايون الكاربونيوم الايلي يمتلك شكلين رنين اي ان الاشارة الموجبة لا تتمركز على ذرة الكربون 2 وانما تنتقل بين الكربون 2 والكربون 4 ( بسبب جوارها للرابطة المزدوجة. )

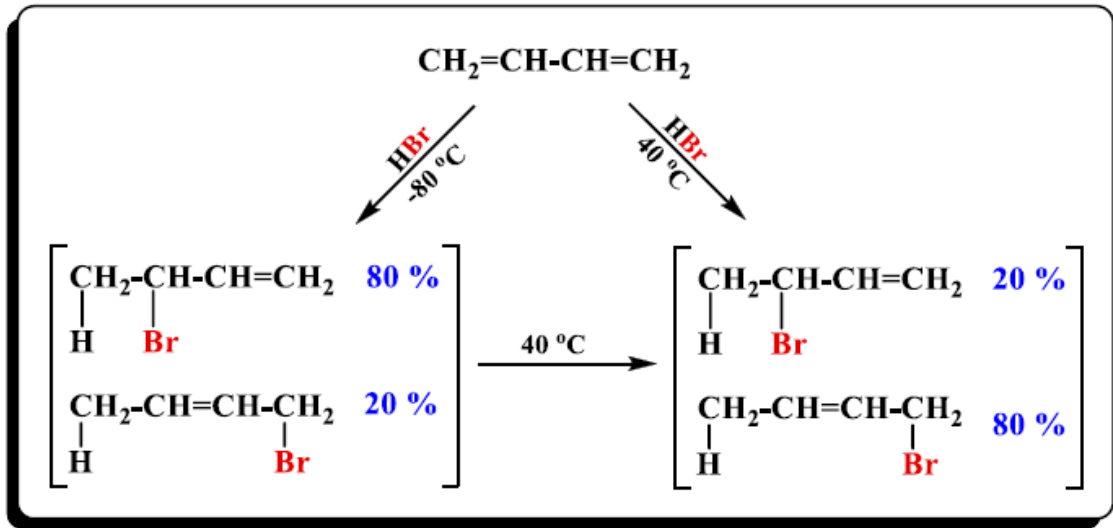


والخطوة الثانية من الميكانيكية تتضمن ما يلي:

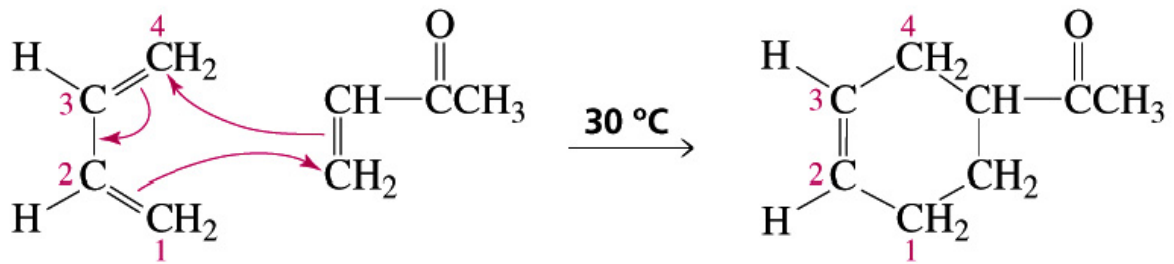


### الاضافة 1,2 ضد الازضافة 1,4

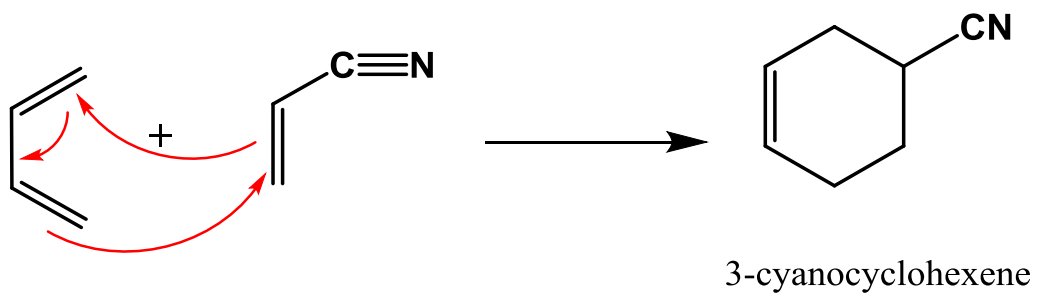
لا يمكن السيطرة او تحديد نوع الناتج المطلوب عند اضافة الكواشف الالكتروفيلية الى الداينينات المتعاقبة بصورة تامة ولكن يمكن زيادة نسبة ناتج واحد على حساب نسبة الناتج الاخر وهذه السيطرة تتم عن طريق التحكم في درجة حرارة التفاعل فعند اجراء التفاعل بدرجات حراريه منخفضة فأن ناتج الازضافة 1,2 يكون هو السائد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



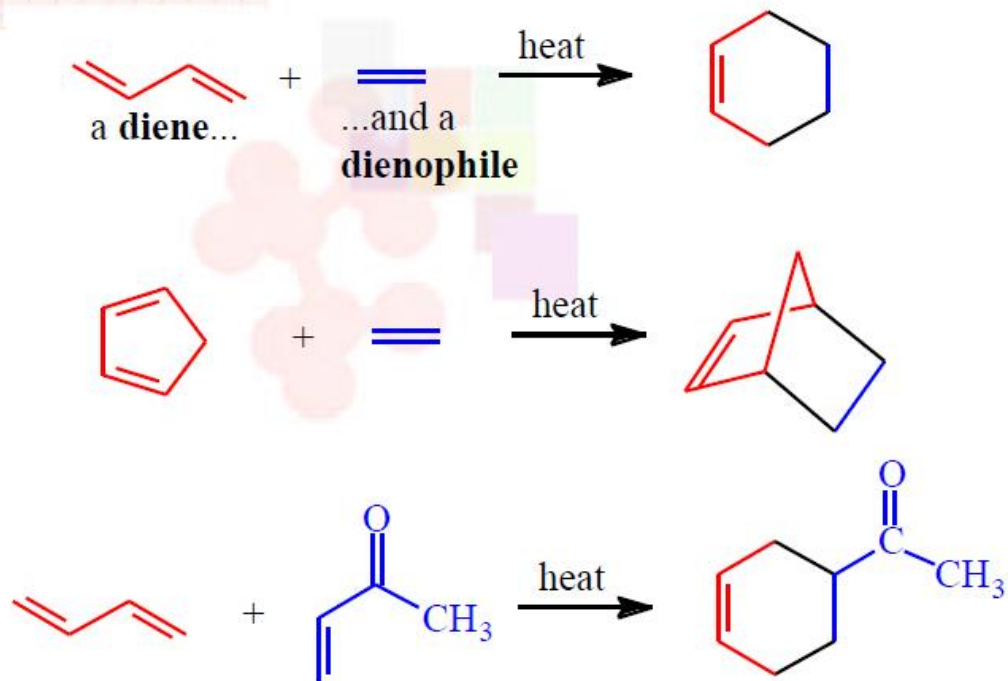
ان زيادة درجة حرارة التفاعل تؤدي الى زيادة حركة الالكترونات المكونة للرابطة باي الثانيه في جزئ الداينين ,وبذلك يزداد عدم تمركزها وتدخل برنين مع ايون الكاربونيوم الايلي المتكون وبالتالي تزداد نسبة الازضافة 1,4 اما عند انخفاض درجة الحرارة الى ما دون الصفر المئوي فأن حركة الالكترونات تقل مما يزيد تمركز الاشارة الموجبة العائده للكاربونيوم علي ذرة الكربون C 2 اكثر من الكربون C 4 وبالتالي زيادة نسبة ناتج الازضافة 1 و 2.

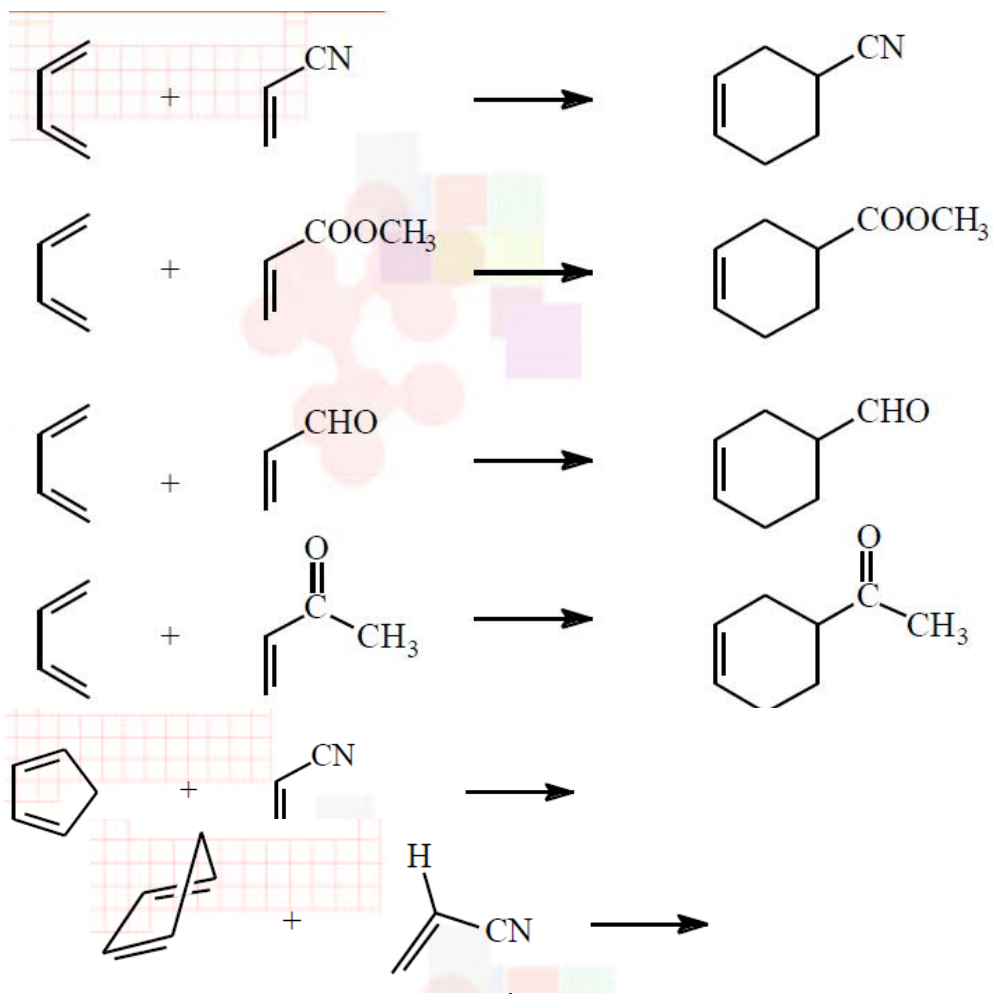
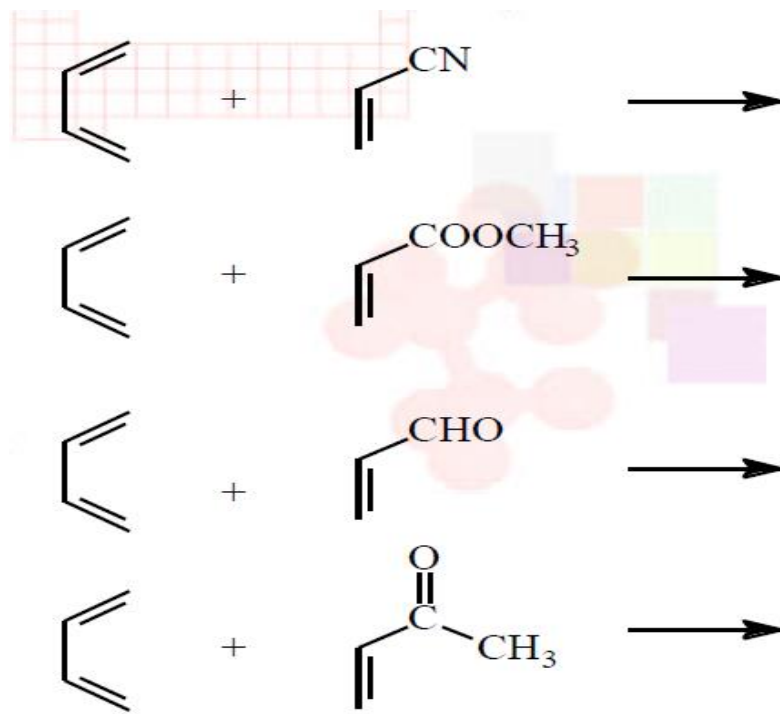


a 1,4-addition reaction to 1,3-butadiene

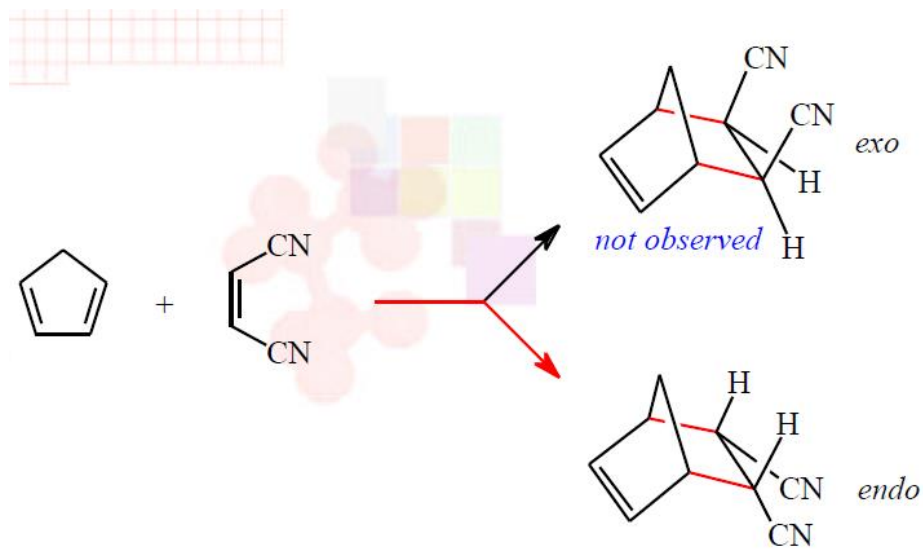
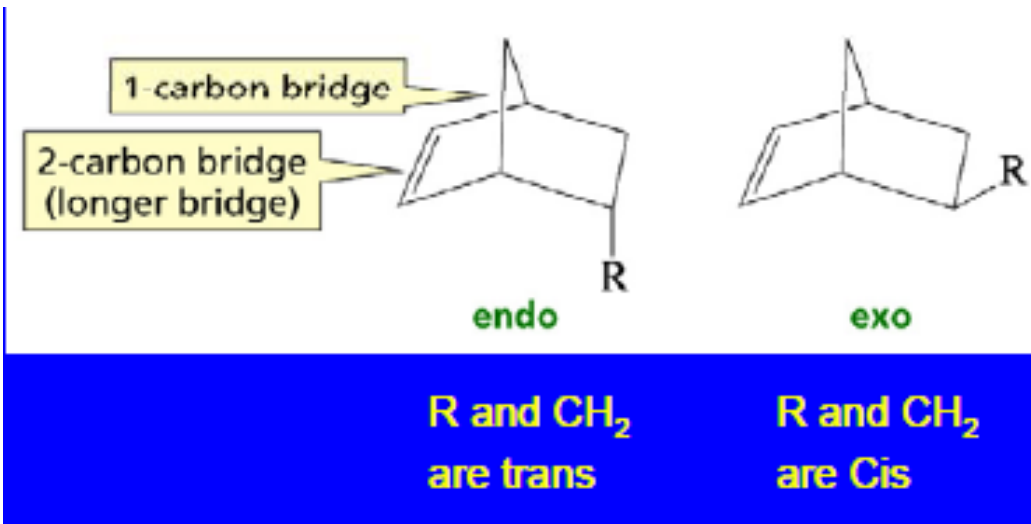


## 4 + 2 Cycloaddition Reactions

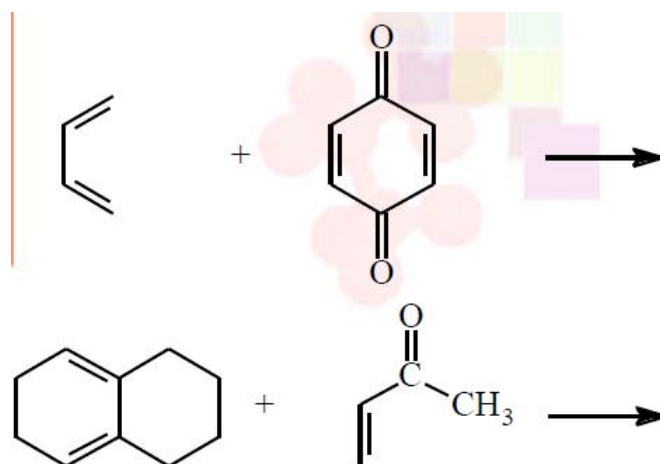


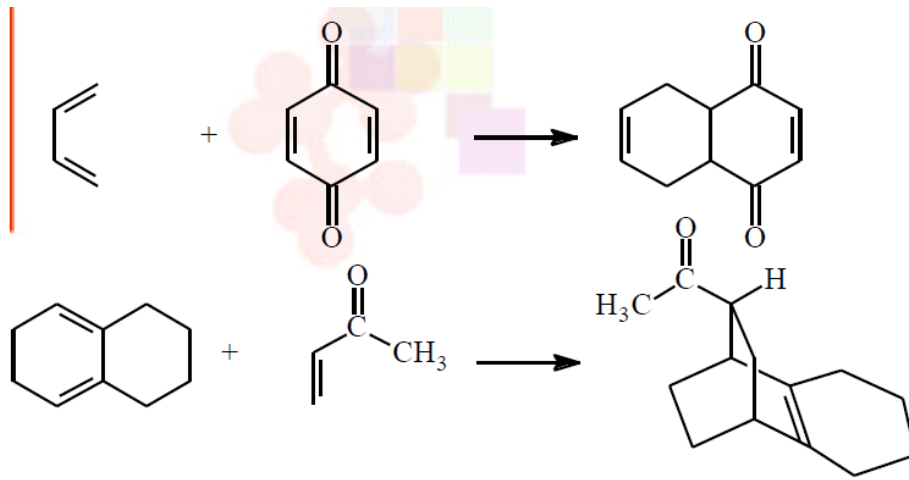






اكمل المعادلات الاتيه:





المراجع

د عبدالله حسين الكشاش- الفصل الخامس-الدائينات



**الكيمياء الاليفاتية الحلقية**  
**الفرقة الثالثة**  
**كلية التربية - شعبة الكيمياء**  
**2021/2022**  
**اعداد**  
**د/ انتصار عبد الشافي حسن**

## 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 منها بالاضافة الى تحضير المركبات المحتوية على حلقتين بأشكالها المختلفة بطرق متنوعة.

# المحتويات

## الفصل الاول

المركبات الاليفاتية الحلقية ..... 5

- تعريف المركبات الاليفاتية الحلقية ..... 5

- مفاهيم أساسية ..... 5

التسمية ..... 7

أ- تسمية النظام المحتوي على حلقة واحدة ..... 7

ب- تسمية النظام المحتوي على حلقتين ..... 10

- نظرية باير ..... 17

## الفصل الثاني

الكيمياء الفراغية للمركبات الاليفاتية الحلقية ..... 21

- مفاهيم أساسية و مصطلحات ..... 21

- أنواع التشكلات في المركبات الاليفاتية الحلقية ..... 21

- التطابق في المركبات الاليفاتية الحلقية ..... 29

- الشكل الهندسي للحلقات ..... 29

## الفصل الثالث

- تقسيم المركبات الاليفاتية الحلقية ذات الحقة الواحدة ..... 42
- الطرق العامة لتخليق المركبات الاليفاتية الحلقية ..... 42
- تخليق الحلقات الصغيرة أو مشتقاتها ..... 53
- تفاعلات الحلقات الصغيرة أو مشتقاتها ..... 60
- تخليق الحلقات الصغيرة الغير مشبعة أو مشتقاتها ..... 65
- تخليق الحلقات الخماسية و السداسية أو مشتقاتها ..... 68
- تفاعلات الحلقات الخماسية و السداسية أو مشتقاتهما ..... 72
- تخليق المركبات الاليفاتية الحلقية ذات الحلقتين ..... 78
- المراجع ..... 85

# الفصل الاول

## الكيمياء الاليفاتية الحلقية

### المركب الأليفاتي الحلقى

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

### مفاهيم أساسية:-

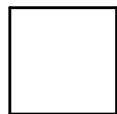
- 1- المركبات الاليفاتية الحلقية : هي مجموعة من المركبات العضوية تتكون من حلقة واحدة أو أكثر وكل ذراتها من الكربون.
- 2- المصطلح (اليفاتية حلقية) تعنى أن هذه المركبات هي مركبات اليفاتية لكنها على شكل حلقة.

3- هذه المركبات تسلك في الغالب نفس التفاعلات التي تسلكها مثيلاتها ذات السلسلة المفتوحة و التي لها نفس عدد ذرات الكربون و قليلاً جداً ما تسلك نفس سلوك مثيلاتها الاروماتية.

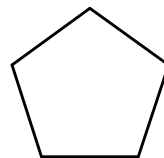
4- صيغة هذه المركبات  $C_nH_{2n}$  و ذلك اذا كانت أحادية الحلقة أما اذا كانت لها الصيغة  $C_nH_{2n-2}$  فهي مركبات ذات حلقتين و المركبات التي بها 3 حلقات فتأخذ الصيغة  $C_nH_{2n-4}$  وهكذا.  
و أبسط هذه المركبات هي



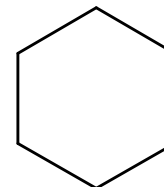
cyclopropane



cyclobutane



cyclopentane



cyclohexane

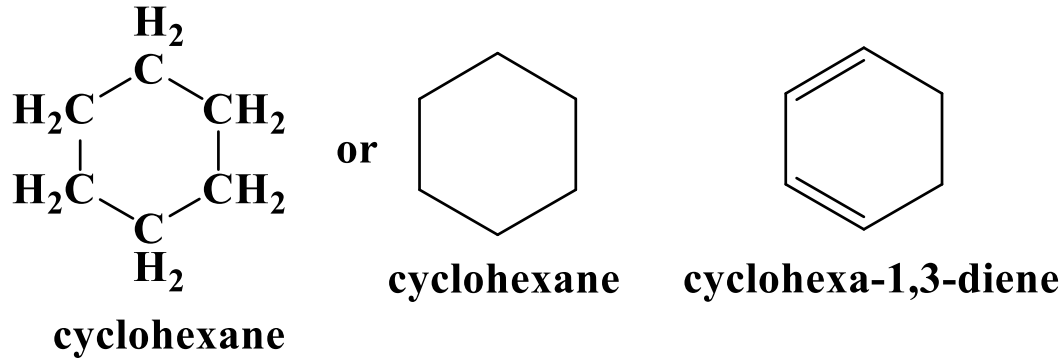
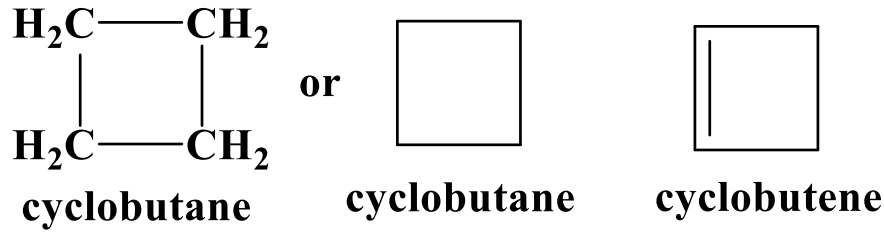


## التسمية

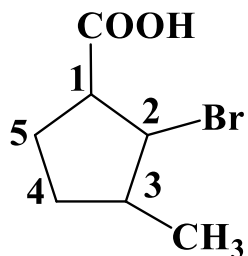
يمكن تسميتها طبقا لنظام الايوباك كالاتى

أ- المركبات أحادية الحلقة (البسيطة):-

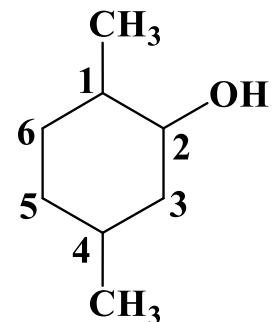
- المركبات المشبعة تاخذ نفس اسمها فى الحالة المفتوحة ولكن بوضع المقطع سيكلو قبل لاسم فمثلا المركب الذى يحتوى على 6 ذرات كربون يسمى فى الحالة المفتوحة هكسان أما فى الحالة المغلقة فيسمى سيكلوهكسان اما اذا كان المركب غير مشبع فأیضا يسبق اسمه مقطع سيكلو مثل سيكلو بيوتين للمركب ذو الاربع ذرات كربون الحلقى الغير مشبع و الذى يحتوي على رابطة واحدة مزدوجة. اذا احتوى المركب على رابطتين مزدوجتين فيسبق اسمه أيضا مقطع سيكلو مثل سيكلوهكساديين و ذلك للمركب سداسى ذرات الكربون المحتوى على رابطتين مزدوجتين.



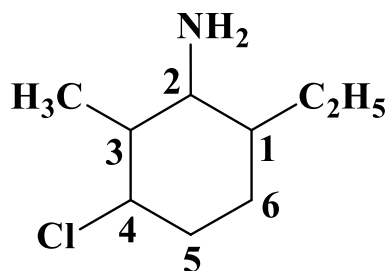
- إذا احتوى المركب احادى الحلقة على استبدالات أو سلاسل جانبية قصيرة فإننا نرقم الحلقة بحيث تأخذ هذه الاستبدالات أو السلاسل الجانبية القصيرة أقل أرقام ممكنة ثم ننسب هذه الاستبدالات أو السلاسل الى الحلقة. أما اذا كانت الاستبدالات أو السلاسل الجانبية طويلة فإننا نرقم أطول سلسلة جانبية و نسميها طبقا لنظام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



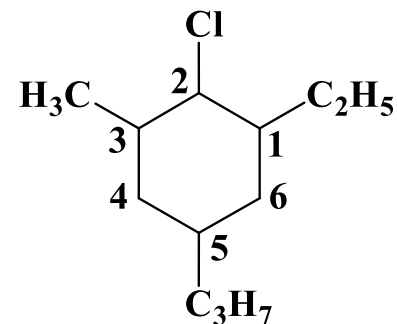
**2-bromo-3-methyl-cyclopentanecarboxylic acid**



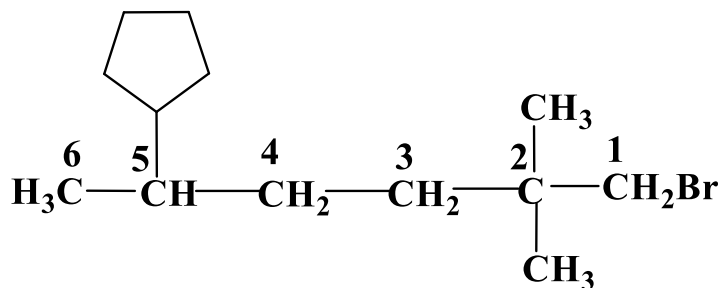
**1,4-dimethyl-2-cyclohexanol**



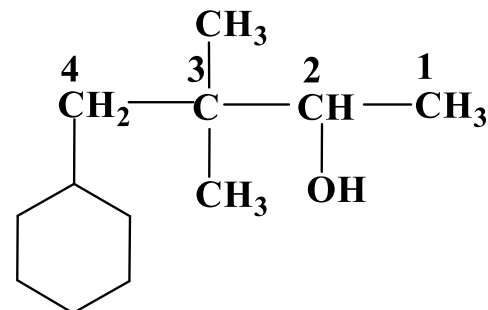
**4-chloro-1-ethyl-3-methyl-2-cyclohexylamine**



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



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



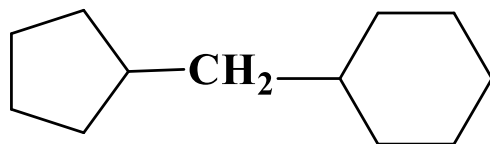
**4-cyclohexyl-3,3-dimethyl-2-butanol** 9

ب- تسمية النظام المحتوي على حلقتين:-

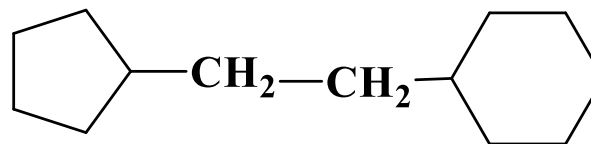
النظام المحتوي على حلقتين يمكن أن ينقسم الى:-

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

- نسب الحلقة الاصغر ثم الحلقة الاكبر للنظام الكربوني المفتوح

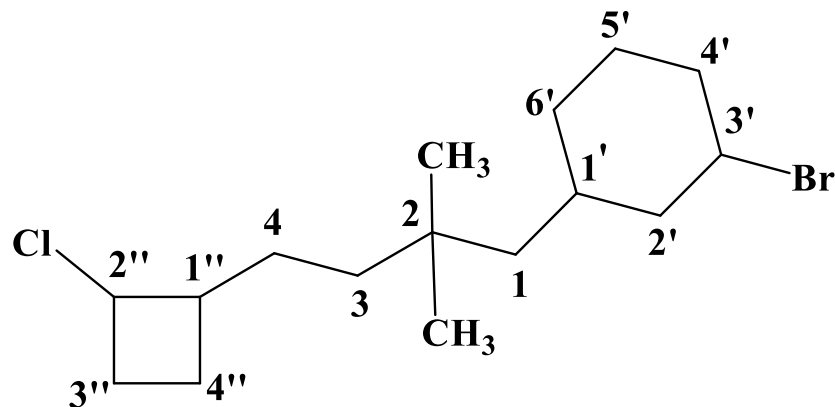


cyclopentylcyclohexylmethane

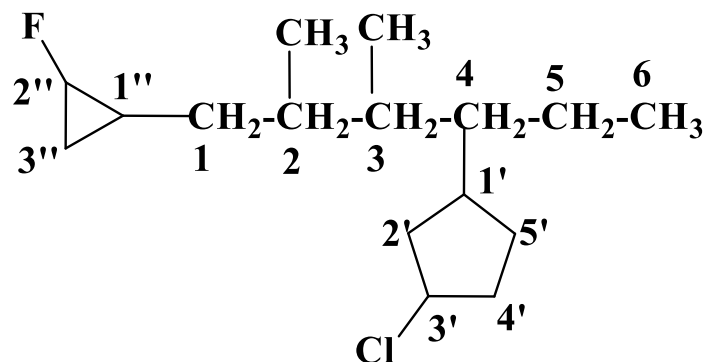


cyclopentylcyclohexylethane

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



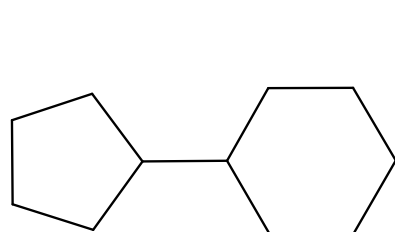
2,2-dimethyl-1-(3'-bromocyclohexyl)-4-(2''-chlorocyclobutyl)-butane



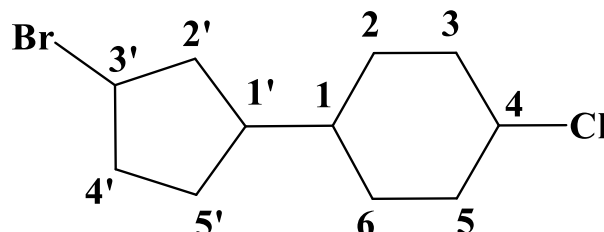
2,3-dimethyl-4-(3'-chlorocyclopentyl)-1-(2''-fluorocyclopropyl)-hexane

- نظام ذو حلقتين تربطهما ذرتى كربون تدخل كل منهما فى تركيب الحلقة (نظام كربون -كربون)

و فيه نسب الحلقة الصغيرة للحلقة الكبيرة اذا لم تحتوي اياً منهما على استبدالات.  
 أما اذا وجدت استبدالات فإننا نرقم الحلقة الكبيرة ثم الحلقة الصغيرة و نعتبر  
 الحلقة الصغيرة كاستبدال في الحلقة الكبيرة.

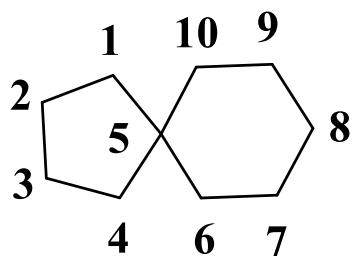


cyclopentylcyclohexane

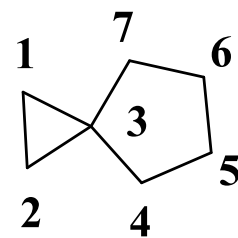


1-(3'-bromocyclopentyl)-4-chlorocyclohexane

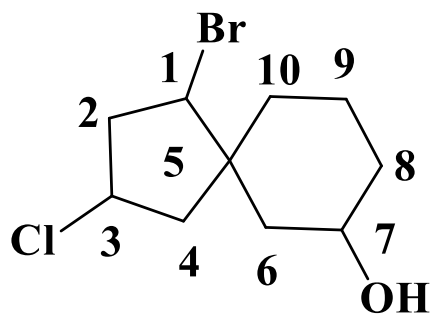
- نظام يحتوى على حلقتين متصلتان بنفس ذرة الكربون (نظام سيبرو) أو (سبيران)  
 و هنا يبدأ الترقيم من الحلقة الصغيرة مروراً بنقطة الالتحام ثم نستمر في الترقيم الي  
 الحلقة الكبيرة مع مراعاة أن تأخذ الاستبدالات أقل أرقام ممكنة و نعتبر الحلقتين  
 كنظام لمركب واحد يشبه في اسمه نظيره المفتوح المساوي له في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



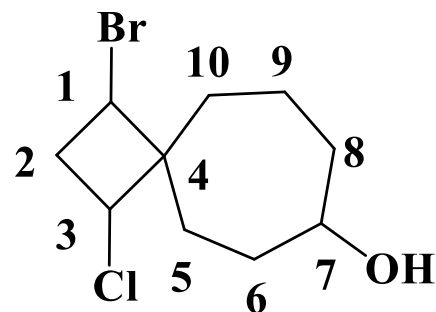
**spiro[4.5]decane**



**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 حلقتين ملتحمتن عند ذرتي كربون أو أكثر (نظام باي سيكلو) في هذا النظام يبدأ الترقيم من نقطة الالتحام للحلقتين مروراً بالحلقة الكبرى ثم يستمر الى الحلقة الصغرى مع مراعاة أن تأخذ الاستبدالات أقل أرقام 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 إذا كان هناك نقطتي التحام بين الحلقتين أما إذا زادت نقاط الالتحام بين الحلقتين عن نقطتين فإننا 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 الحلقتين مروراً بالحلقة الكبرى ثم الحلقة الصغرى ولأن الحلقتين ملتحمتين بنقطتي التحام عند الموضعين 1 و 6 فإننا 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.



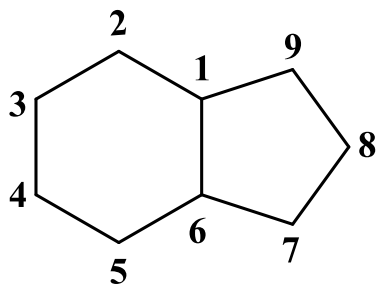
في المركب

**bicyclo [2.2.1]heptane**

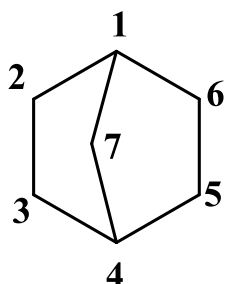
نمر بنفس الخطوات كما في المركب السابق و لكن هنا عدد نقاط الالتحام بين الحلقتين هو ثلاث نقاط أي توجد نقطة التحام واحدة زيادة عن المركب السابق فنضع رقم 1 ليبدل على هذه النقطة الزائدة و هكذا كما في المركب

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

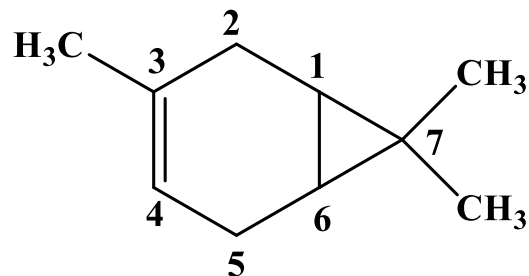
نجد أن عدد نقاط الالتحام بين الحلقتين 4 نقاط لذلك و عند كتابة اسم المركب نضع رقم 2 ليبدل على أن نقاط الالتحام بين الحلقتين أكثر بمقدار ذرتين.



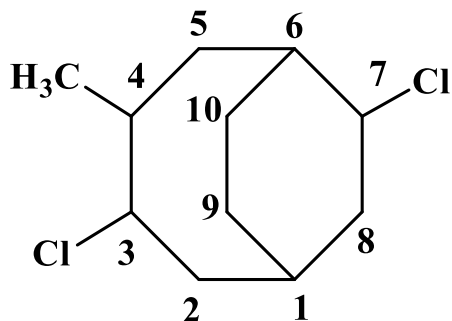
**bicyclo[4.3.0]nonane**



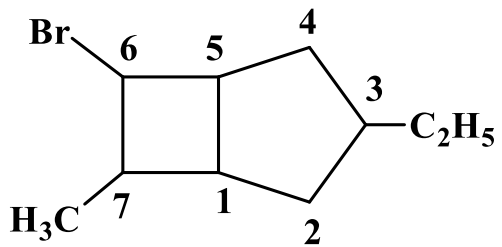
**bicyclo[2.2.1]heptane**



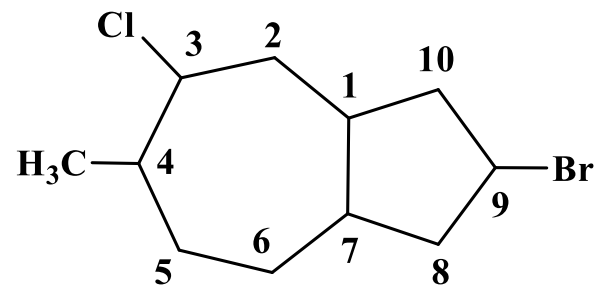
**3,7,7-trimethyl-bicyclo[4.1.0]-3-heptane**



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



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

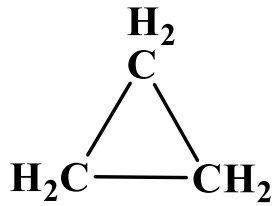


**9-bromo-3-chloro-4-methyl-bicyclo[5.3.0]decane**

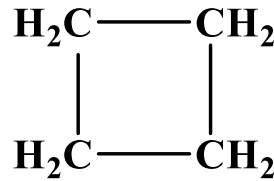
## نظرية باير للقلق

أشكال المركبات الحلقية الأليفاتية في الفراغ

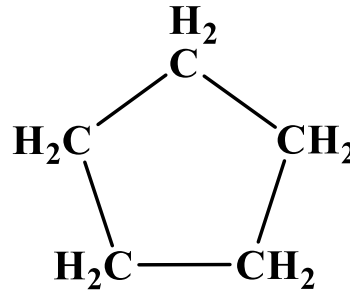
هذه النظرية تفترض أن المركبات الأليفاتية الحلقية توجد على هيئة شكل مسطح أى أن كل ذراتها في نفس المستوى و على هذا فان زوايا السيكلوبروبان هي 60 درجة و 90 درجة في السيكلوبيوتان و 180 درجة في السيكلوبنتان و 120 درجة في السيكلوهكسان.



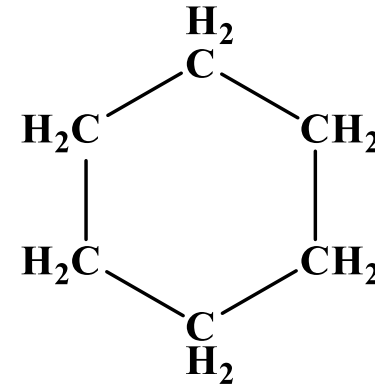
cyclopropane



cyclobutane



cyclopentane



cyclohexane

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 ( $\alpha$ ) في المركبات وجد الاتى:-

زاوية القلق في السيكلو بروبان هي

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

زاوية القلق في السيكلوبوتان 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

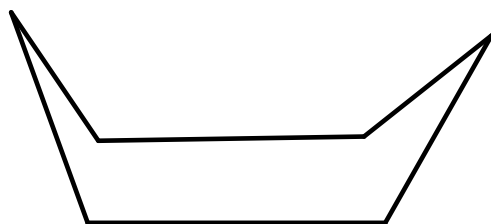
$$(\alpha) = 1/2 (109^{\circ}28' - 128^{\circ}24') = -9^{\circ}44'$$

من ذلك نلاحظ أنه مثلا التوتر في السيكلوبروبان أعلى من السيكلوبيوتان لان زاوية القلق كبيرة في الحالة الاولى.

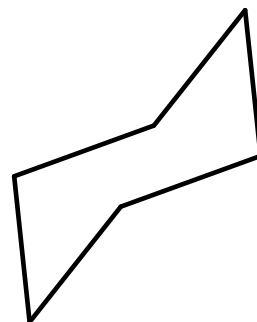
لكن السيكلوبنتان هو الاكثر استقرار لان زواياه تقترب من الزاوية الطبيعية في المركبات فهي 108 درجة.

و لكن طبقا لنظرية (موهر) فان المركبات الاليفاتية الحلقية لا تكون بشكل مستوي كما كان يتوقع باير لانها في الشكل المستوي لا تكون مستقرة و من المحتمل أن لا تكون موجودة أصلا لكن هذه المركبات موجودة في الطبيعة و مستقرة

ولذلك فإن (موهر) فسر وجودها على أساس التوائها في الفراغ في الهيئة التي تسمح لزوايها أن تقترب أو تساوى الزوايا الطبيعية في المركبات المستقرة و هي 109 درجة و 28 دقيقة و على ذلك فإن السيكلوهكسان يأخذ في الفراغ شكل (مركب) أو شكل (كرسى) و ليس شكل مستو وبهذا يثبت (موهر خطأ نظرية باير).



**Boat form**



**Chair form**

## الفصل الثاني

### الكيمياء الفراغية للمركبات الحلقية الاليفاتية

#### مفاهيم أساسية و مصطلحات

- الازميرات الضوئية: هي أيزوميرات تنتج من وجود مركز كيرالي أو أكثر في الجزيء.
  - النشاط الضوئي: هو قدرة بعض المركبات على تدوير مستوى الضوء المستقطب.
  - الكيرالية: خاصية هندسة الجزيئات و 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 الاليفاتية كالآتي
- 1- التشكل البنائي.
  - 2- التشكل الفراغي.

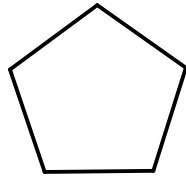
## 1- التشكل البنائي

و يوجد منه ثلاثة انواع

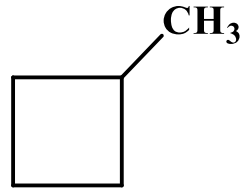
أ- تشكل ناتج عن اختلاف حجم الحلقة.

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

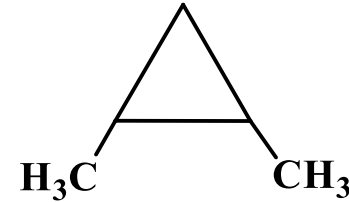
MF: C<sub>5</sub> H<sub>10</sub>



cyclopentane



methyl-cyclobutane



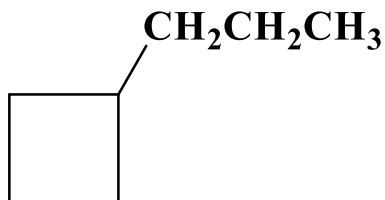
1,2-dimethyl-cyclopropane

ب- تشكل ناتج عن اختلاف شكل السلسلة الجانبية.

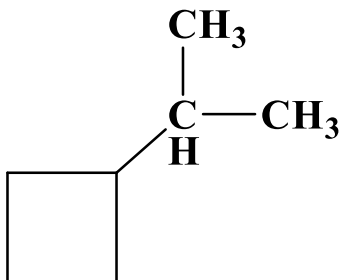
و يشمل مجموعة المركبات التي لها نفس الصيغة الجزيئية و نفس حجم الحلقة و لكن شكل السلاسل الجانبية مختلف.



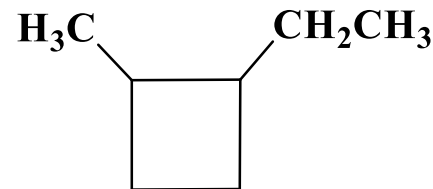
MF: C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>



propyl-cyclobutane



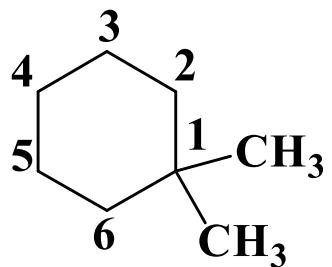
isopropyl-cyclobutane



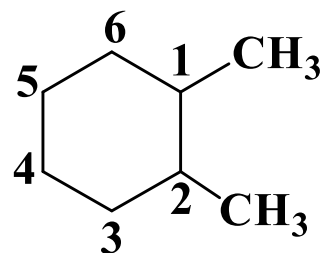
1-ethyl-2-methyl-cyclobutane

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.

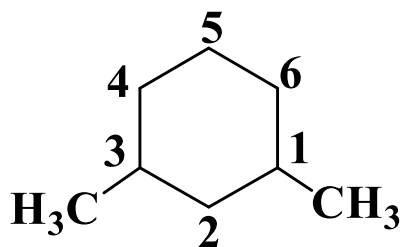
**MF: C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>**



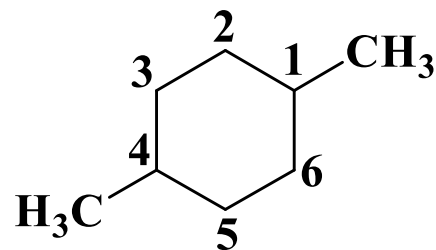
**1,1-dimethyl-cyclohexane**



**1,2-dimethyl-cyclohexane**



**1,3-dimethyl-cyclohexane**



**1,4-dimethyl-cyclohexane**

## 2- التشكل الفراغي

و ينقسم الى

أ- المتشكلات التركيبية. **conformational isomers.**

ب- متشكلات الهيئة. **configurational isomers.**

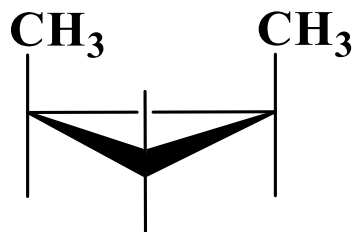
و تشمل متشكلات الهيئة

1- التشكل الهندسي

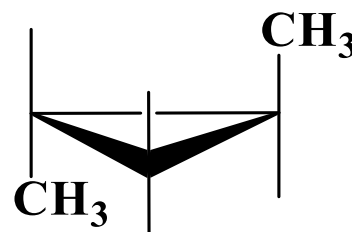
و يشمل مركبات السيس و الترانس

مركب 1 و 2- ثنائي ميثيل سيكلوبروبان و 1 و 3- سيكلو بنتانويك و سيكلوبنتان-

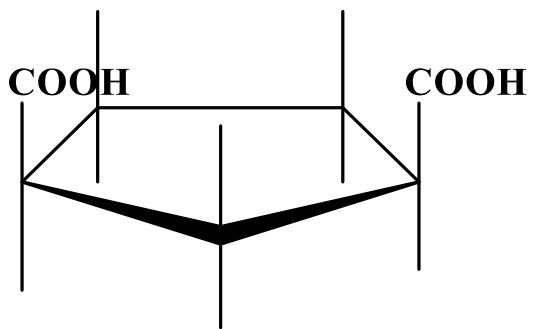
1 و 2- دايلول



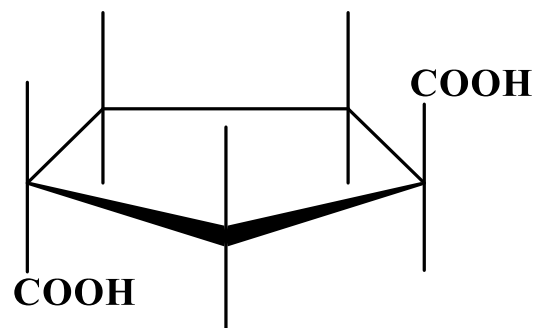
**cis-1,2-dimethylcyclopropane**



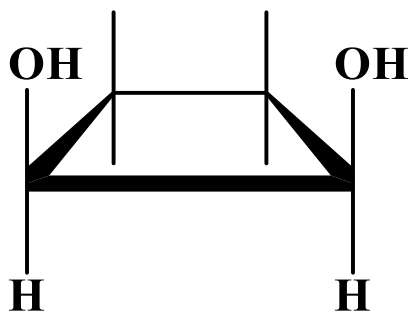
**trans-1,2-dimethylcyclopropane**



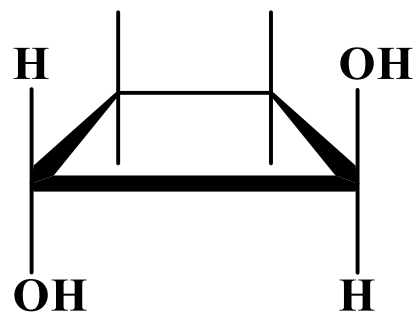
**cis-cyclopentane-1,3-dicarboxylic acid**



**trans-cyclopentane-1,3-dicarboxylic acid**



**cis-cyclobutane-1,2-diol**



**trans-cyclobutane-1,2-diol**

## 2- التشكل الضوئي

و ينقسم الى

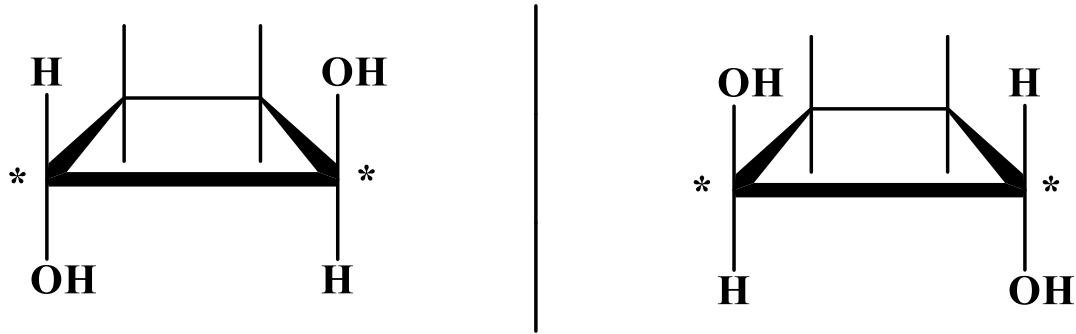
أ- الاننتيومر enantiomers (متماثلان) (أي مركبان كل منهما صورة المرآة بالنسبة للاخر)

و يشتمل على مركبات لها نفس الصيغة البنائية والخواص الطبيعية والكيميائية لكنها تدير الضوء الساقط عليها في اتجاهين مختلفين وكل منها صورة المرآة للاخرى.

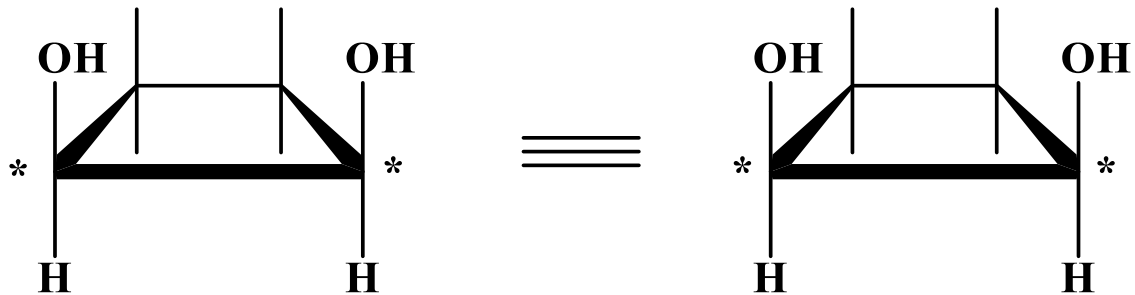
ب- دياستريوايزومر diastereoisomers.

و فيها يكون كل مركبين لهما نفس الصيغة البنائية ولكن أحدهما 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 الالكانات الحلقية

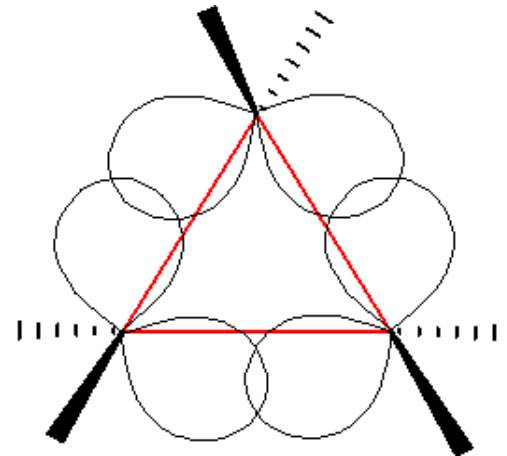
الشكل الهندسي للحلقات

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 بالإضافة الى المفاهيم الحديثة و التي تفسر أشكال المركبات الحلقية الأليفاتية في الفراغ فإن الروابط سيجمما  $\sigma$  في هذا المركب تختلف عن الرابطة سيجمما العادية كما في التهجين من النوع  $SP^3$  و لكن تأخذ الشكل ما بين الرابطين سيجمما  $\sigma$  و باي  $\pi$  و هذه الروابط تعرف بإسم الرابطة الموزة أي أن الروابط في السيكلوبروبان تنحني لتأخذ شكل ثمرة الموز. و تكون الزوايا بين ذرات الكربون 106 درجة بدلا من 60 درجة.

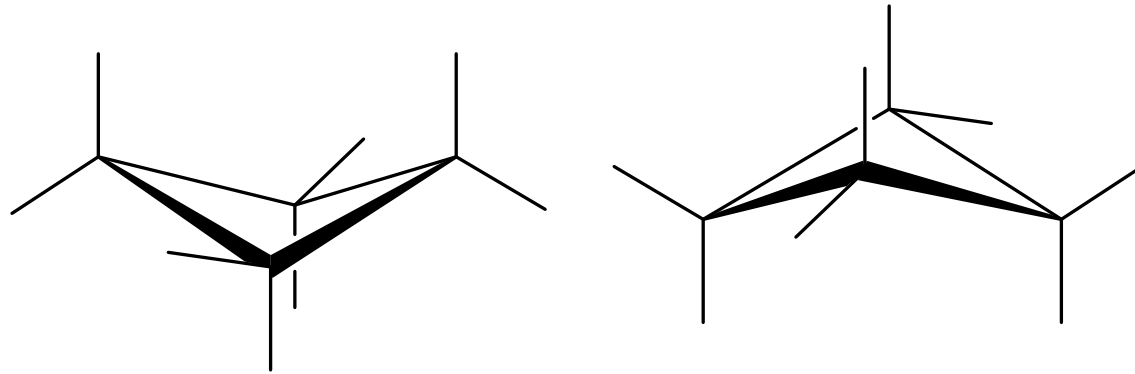


banana bonds

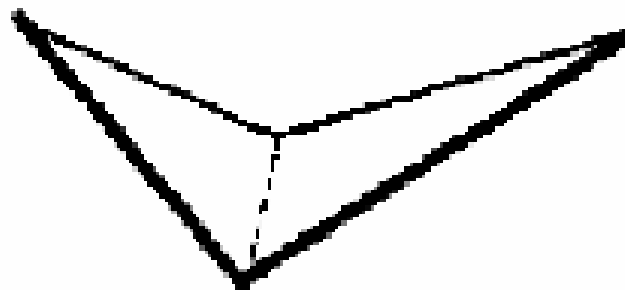


## ب- السيكلوبيوتان:

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 الحلقي (شكل الفراشة)

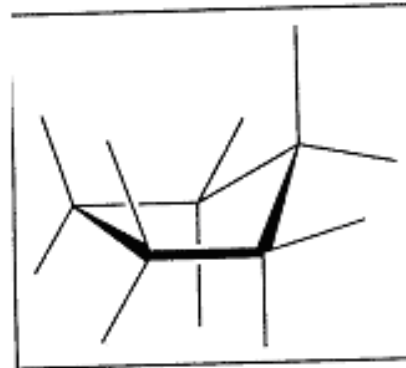


## ج - السيكلوبنتان:

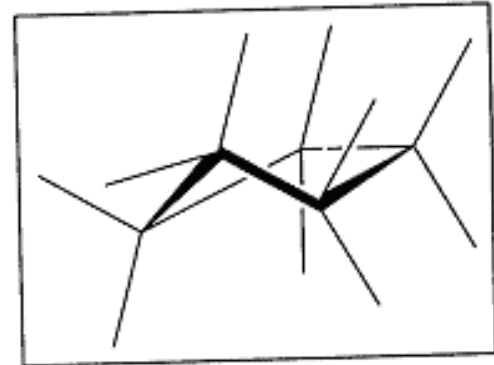
تقترب زواياه من الزاوية الطبيعية بين ذرات الكربون و هي 109 درجة و 28 دقيقة و لكنه أيضا يأخذ الشكل الملتوي أو المتعرج في الفراغ و هو يوجد في شكلين أحدهما يسمى شكل المظروف و الآخر يسمى شكل نصف الكرسي و هما في حالة اتزان و يتحول كل منهما للآخر.



البتان الحلقي (شكل المظروف)



Envelop-form

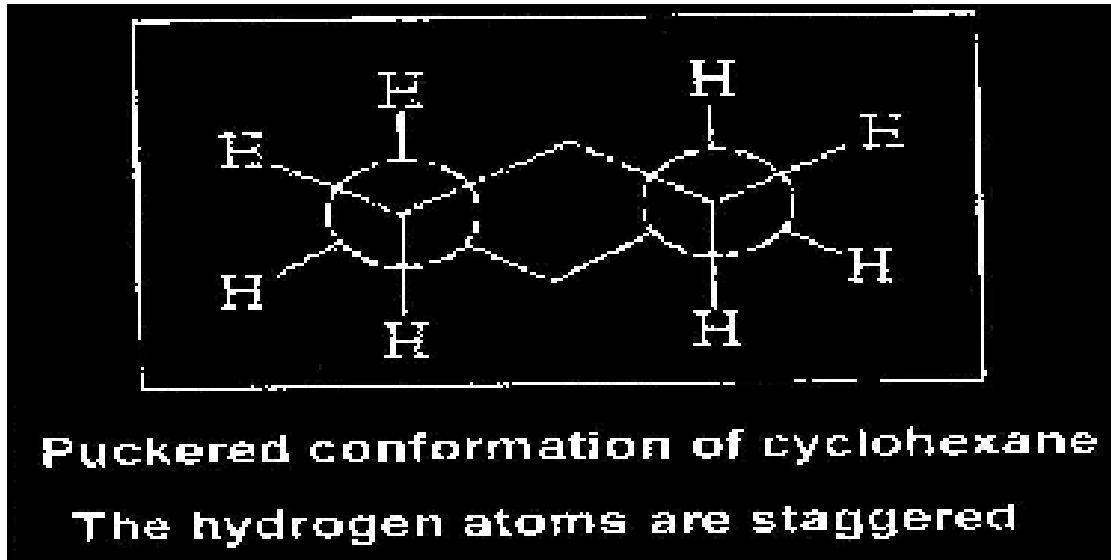


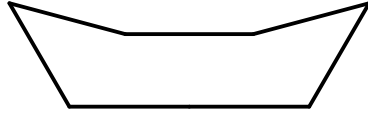
Half chair-form

Envelop-, and half-chair conformations of cyclopentane

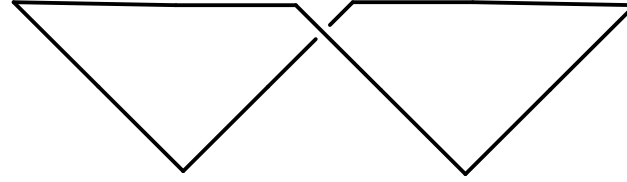
## د- السيكلوهكسان:

لا يكون شكل الحلقة في الشكل المستوي أو المسطح لأنه في هذه الحالة يعرض الجزيء للتوتر انما يكون 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.

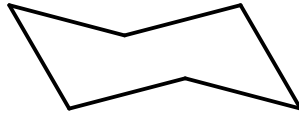




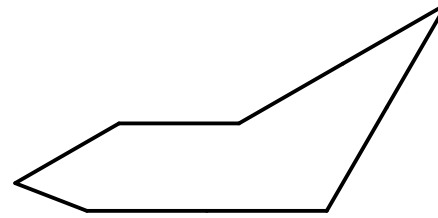
**boat-form**



**twist-boat form**



**chair- form**

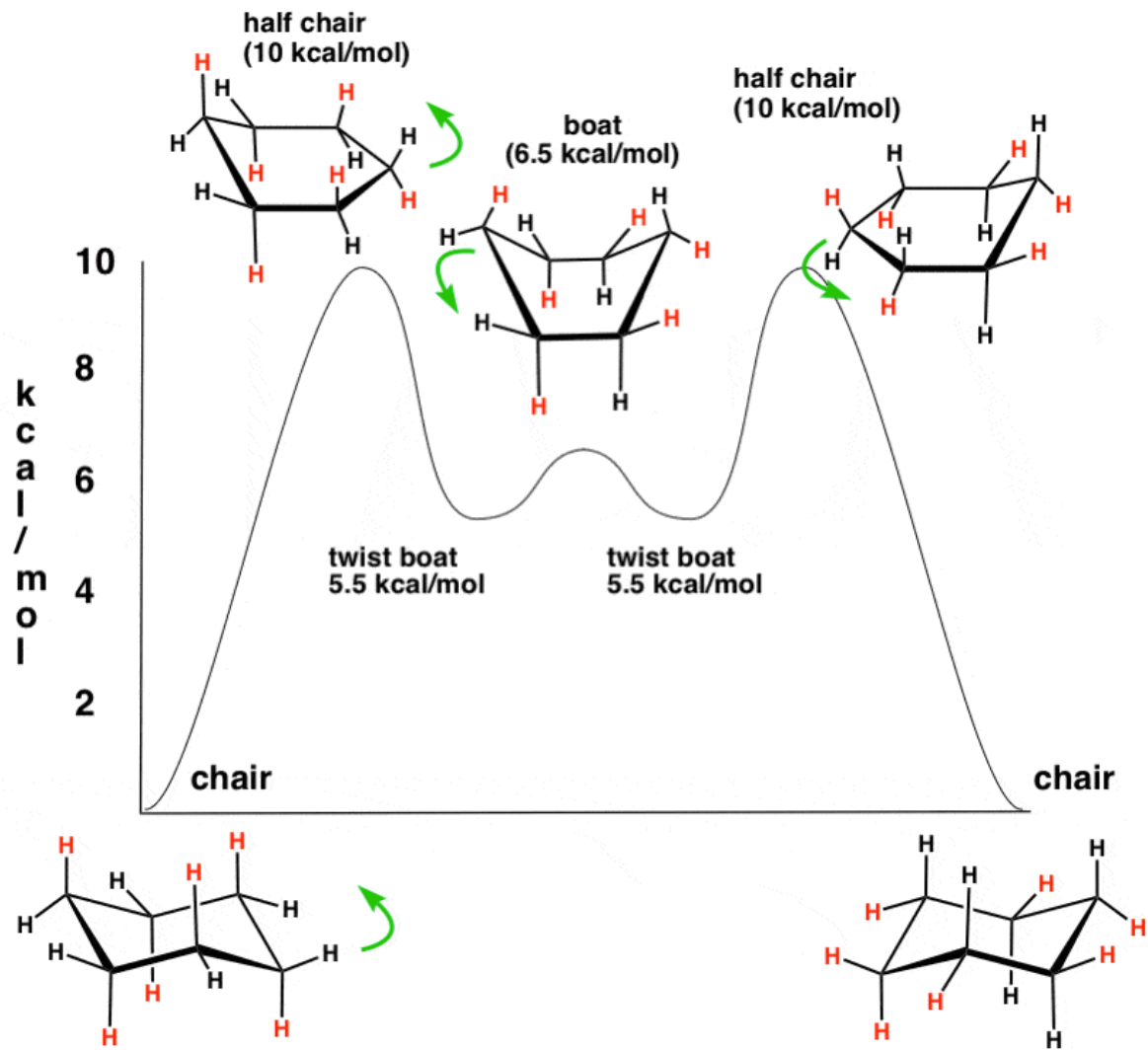


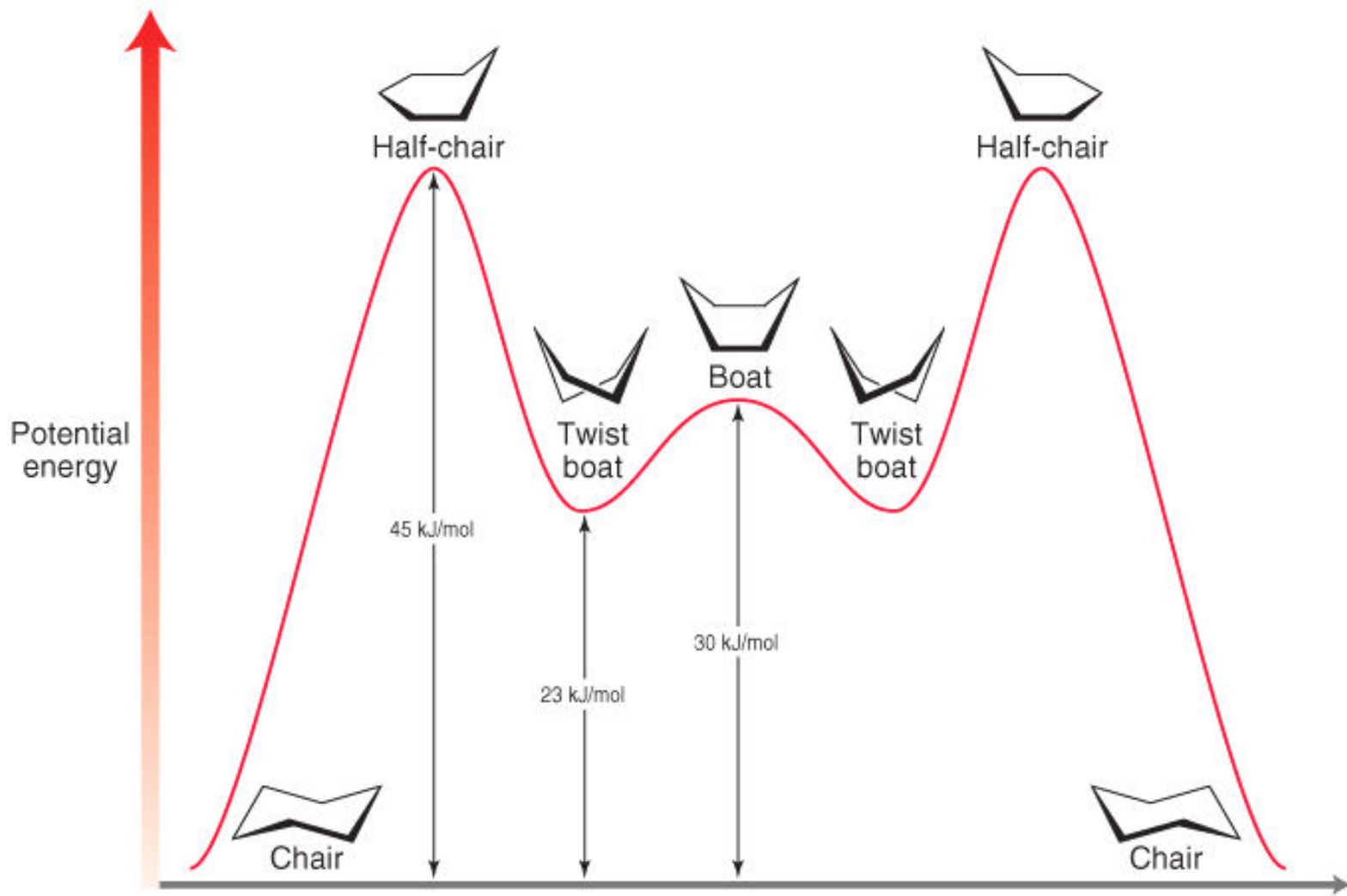
**half-chair**

**forms of cyclohexane**

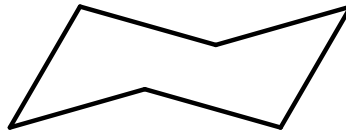
الطاقة النسبية لتحول أشكال حلقة السيكلوهكسان من شكل لآخر يمكن توضيحها من خلال الشكل الآتي

# Cyclohexane Chair Flip Energy Diagram



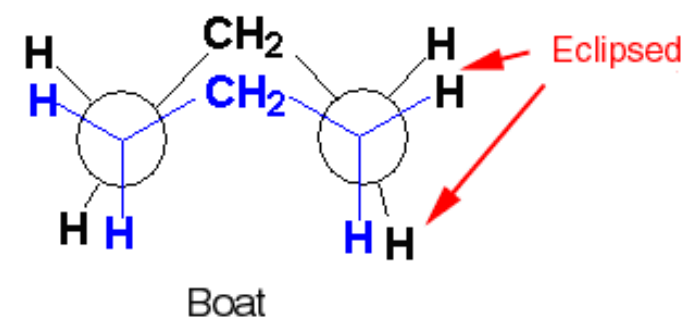
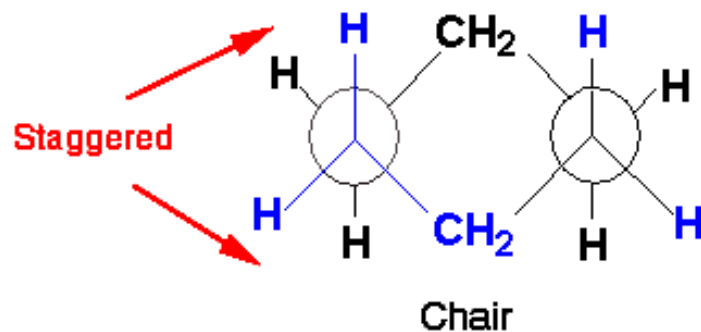
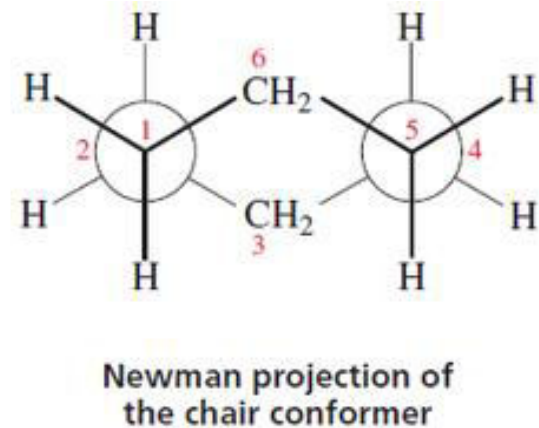
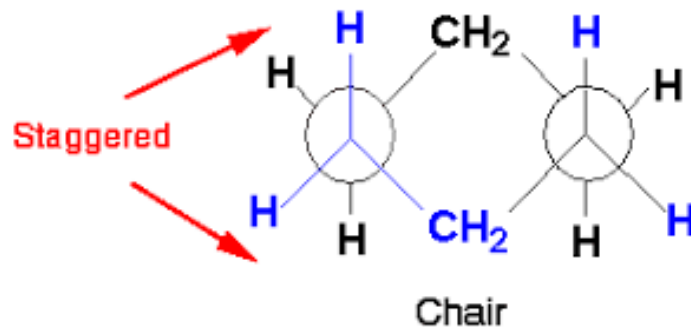


منحنى الطاقة للسيكلوهكسان يبين أن الحالة الأكثر استقراراً و يميل أن يكون فيها  
السيكلوهكسان بنسبة 99.9% هي شكل الكرسي.

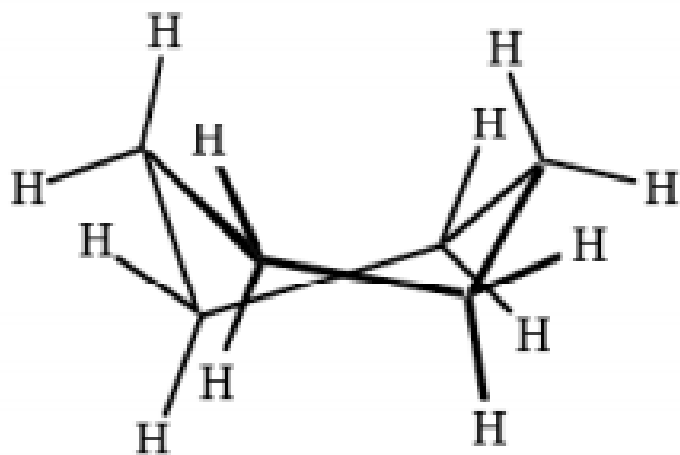


the chair-form of cyclohexane

- و يرجع ذلك الاستقرار الى
- 1- شكل الكرسي أقل طاقة.
  - 2- لا يوجد توتر بين زواياه.
  - 3- لا توجد اعاقة فراغية بين ذرات الهيدروجين الموجودة على أربعة من ذرات الكربون في السيكلوهكسان بالمقارنة بشكل القارب الذي تتزاحم فيه ذرات الهيدروجين و تجعله أكثر توتراً.



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

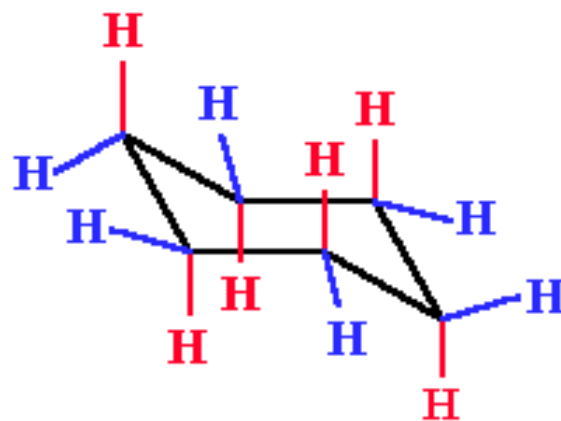


twist-boat cyclohexane

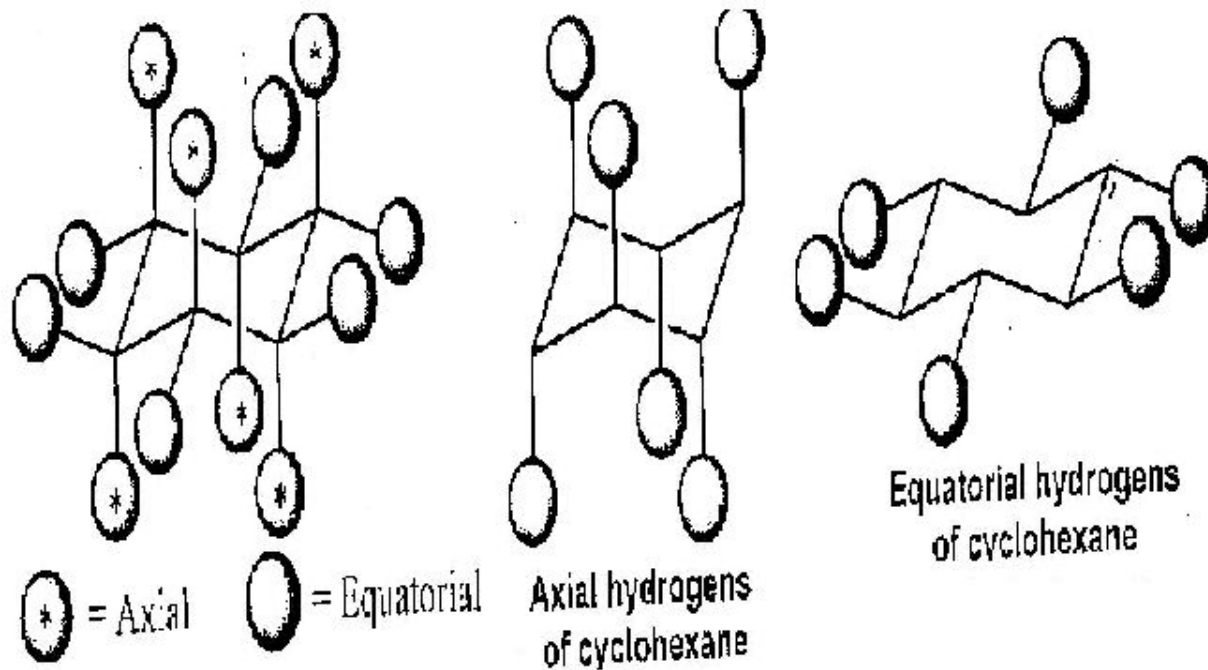
- شكل نصف الكرسي في السيكلوهكسان: و فيه يميل جزيء السيكلوهكسان الى أن يأخذ الشكل المستوي تقريبا و لذلك فهذا الشكل هو الاكثر توتراً على الاطلاق و الاعلى في الطاقة و عدم الاستقرار.

- 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 الاخرى في الوضع المحوري.



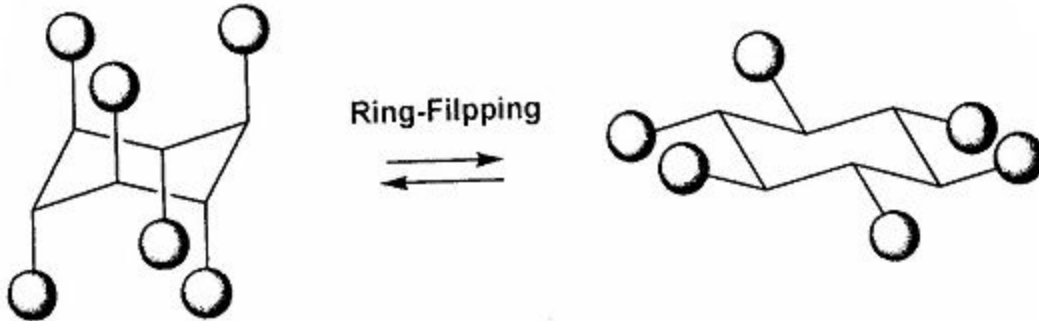


axial and equatorial hydrogen in  
the chair form of cyclohexane



## - التحول من شكل لآخر في السيكلوهكسان

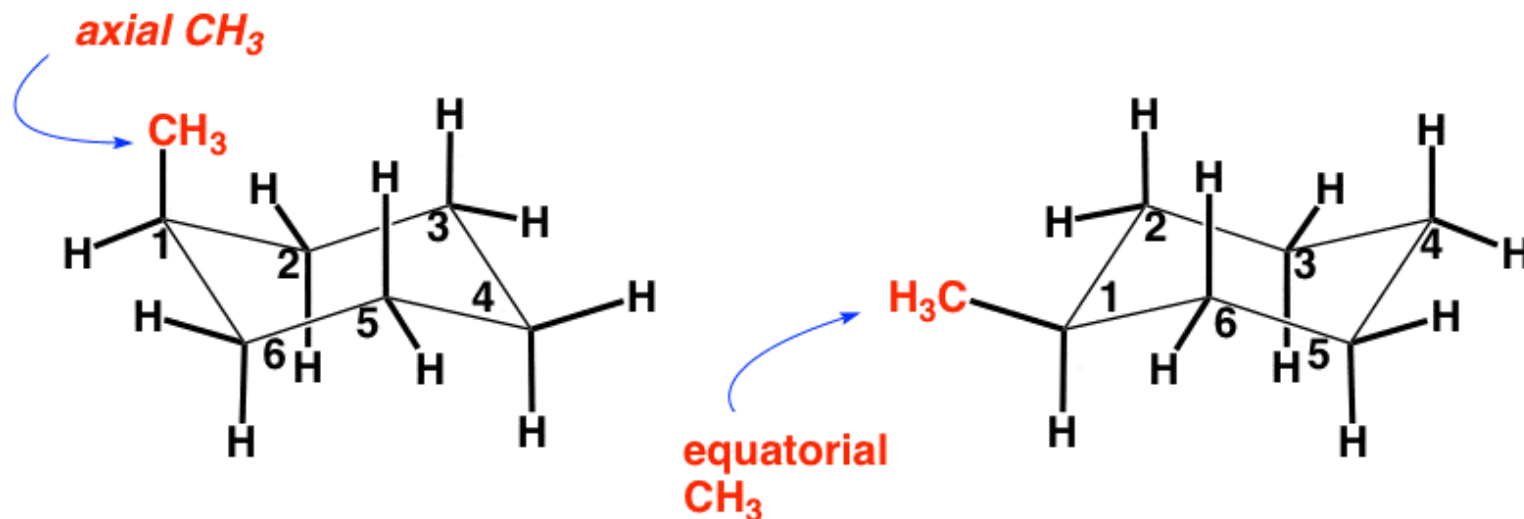
في حلقة السيكلوهكسان تأخذ بعض ذرات الهيدروجين المتصلة بالكربون الوضع المستوي و بعضها يكون في الصورة المحورية و عند تحول شكل الكرسي الي نفسه أو ما يسمى التحول (كرسي - كرسي) فإن ذرات الهيدوجين المستوية تأخذ الوضع المحوري بينما المحورية فتأخذ الوضع المستوي.



Axial hydrogens of cyclohexane

Euatorial hydrogens of cyclohexane

## Two conformations of 1-methylcyclohexane



But there are two ways of drawing the chair cyclohexane form.  
(one with  $\text{CH}_3$  axial, one with  $\text{CH}_3$  equatorial)

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

## الفصل الثالث

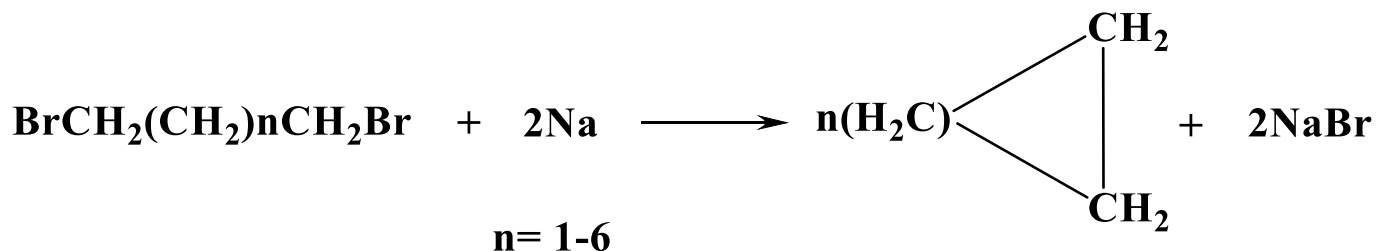
### تقسيم المركبات الأليفاتية الحلقية ذات الحلقة الواحدة

- 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 الأليفاتية الحلقية

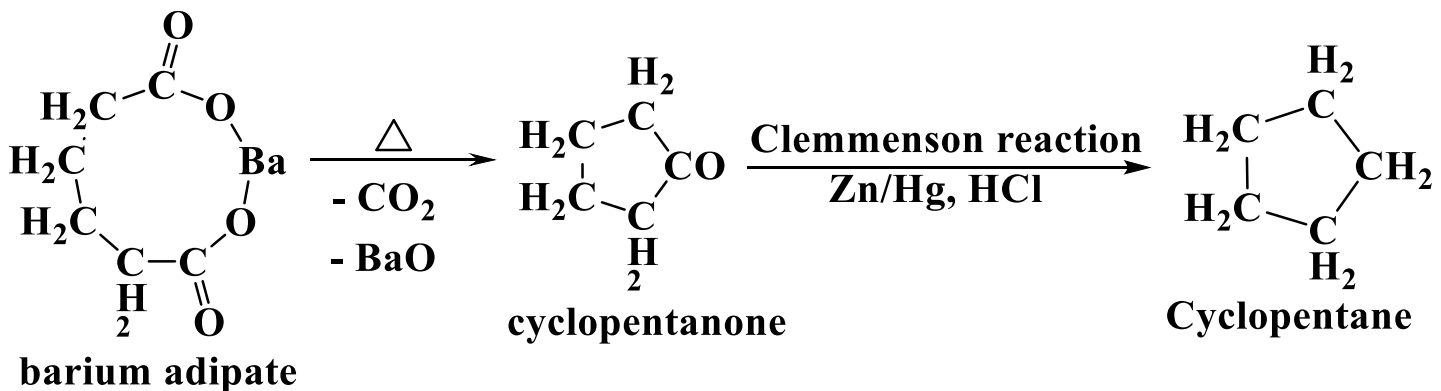
#### 1- تفاعل فرويند

من هاليدات الألكيل مع فلز الصوديوم.



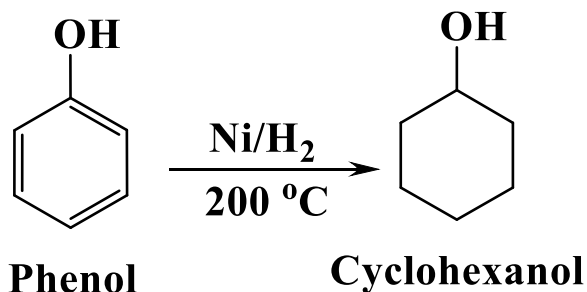
2- من التحلل الحراري لأملح الأحماض ثنائية الكربوكسيل.

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



3- اختزال البنزين و مشتقاته.

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

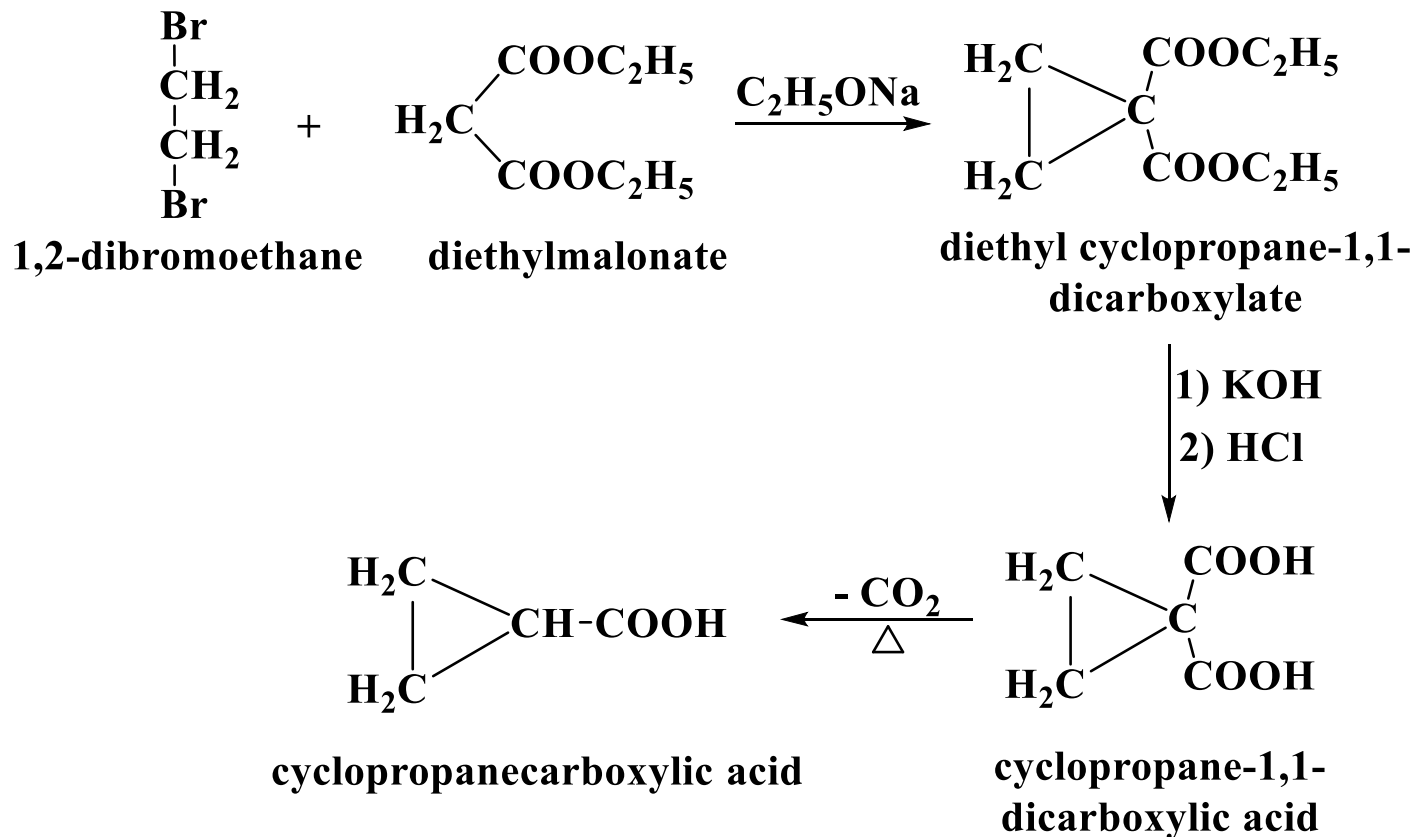


#### 4- تفاعل بركن

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

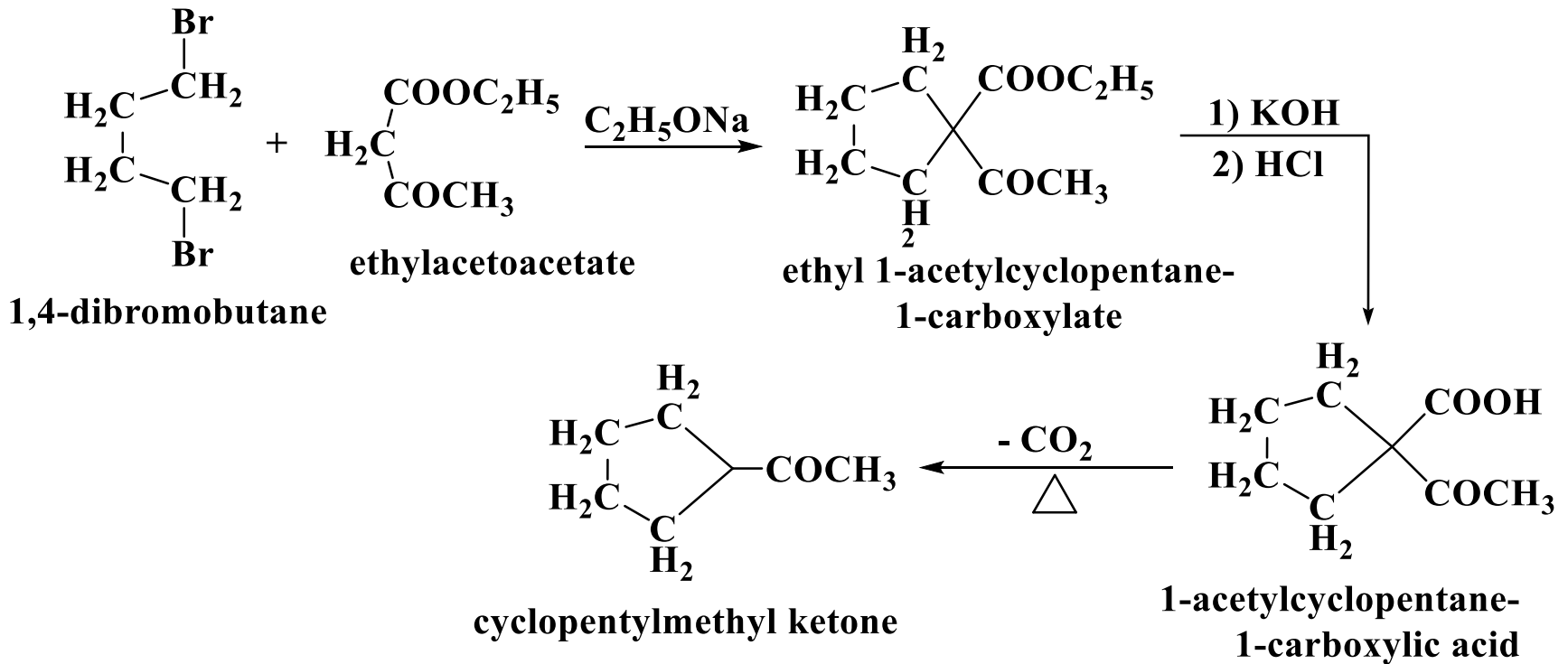
##### أ- الطريقة الاولى

تتم بتفاعل 1 و 2- ثنائي برمو ايثنان مع ثنائي ايثيل مالونات في وجود صوديوم ايثوكسيد لينتج مشتق ثنائي الاستر للسيكلوبروبان والذي يتحول الي الملح البوتاسيومي للحمض المقابل باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم أولا 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

تم بتفاعل 1 و 4- ثنائي بروموإيثان مع الإيثيل أسيتوأسيتات في وجود صوديوم إيثوكسيد ليعطي مشتق الإستر للسيكلوبروبان و الذي بتفاعله أولاً مع هيدروكسيد البوتاسيوم متبوعاً بتفاعله مع حمض الهيدوك্লوريك نحصل على السيكلوبنتانويك و الذي بتسخينه يفقد غاز ثاني أكسيد الكربون و يعطي مركب سيكلوبنتايل ميثيل كيتون.



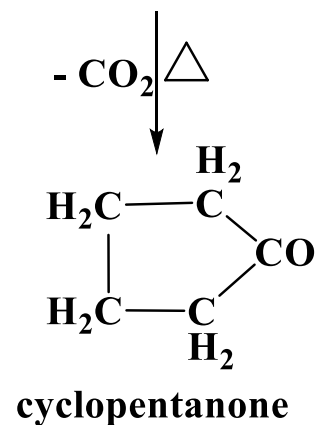
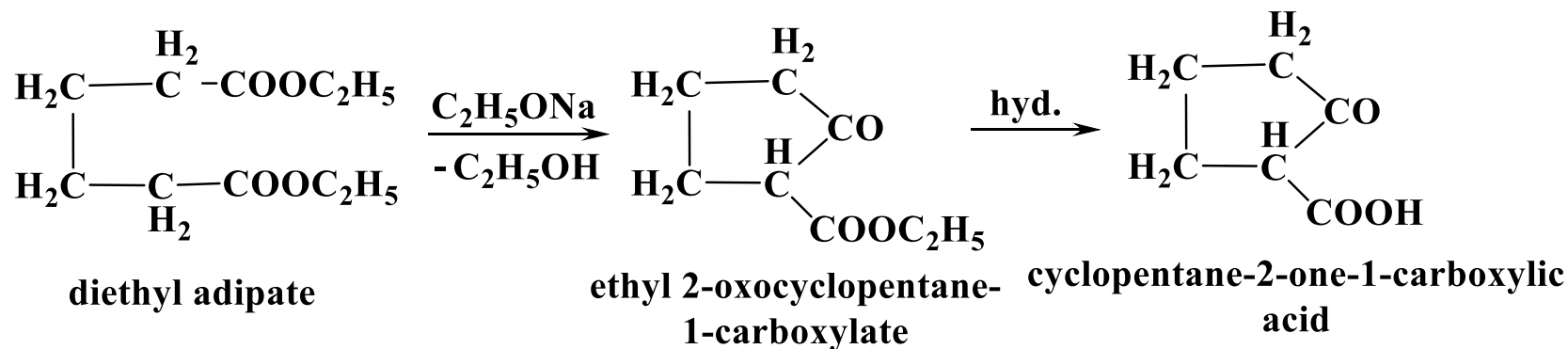
## 5- تكاثف ديكمان

و فيه يتم الحصول على المركبات الاليفاتية الحلقية من الاسترات و ذلك بثلاث طرق مختلفة



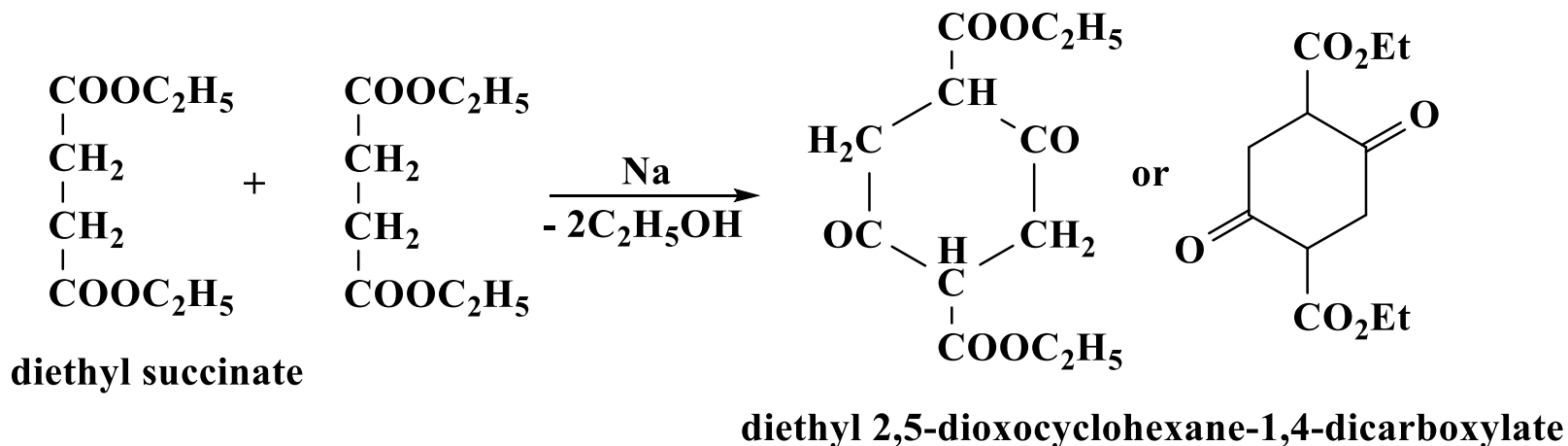
## أ- الطريقة الاولى

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



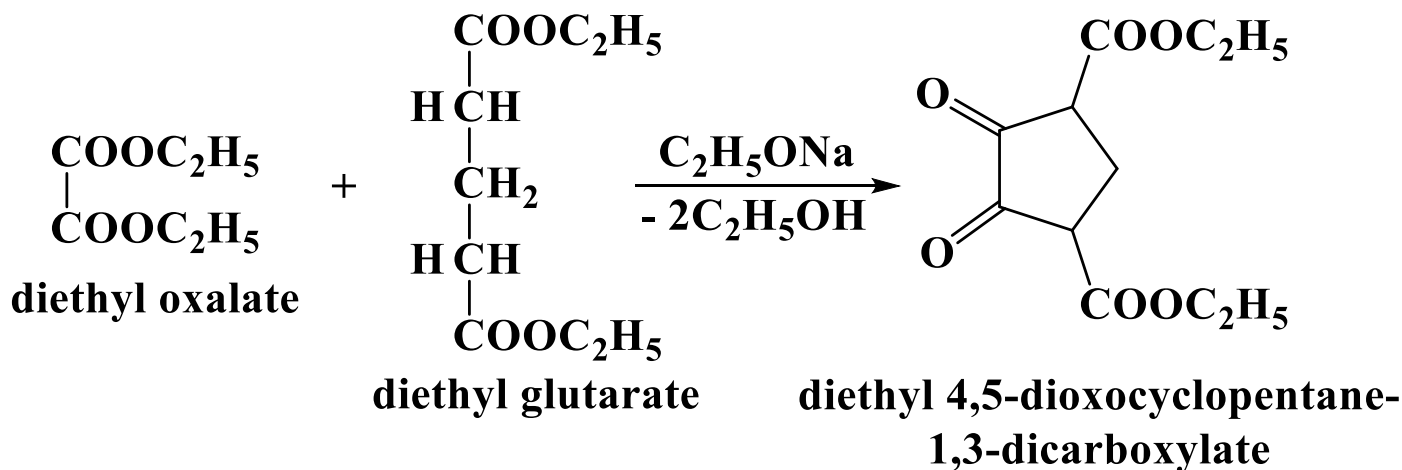
## - الطريقة الثانية

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



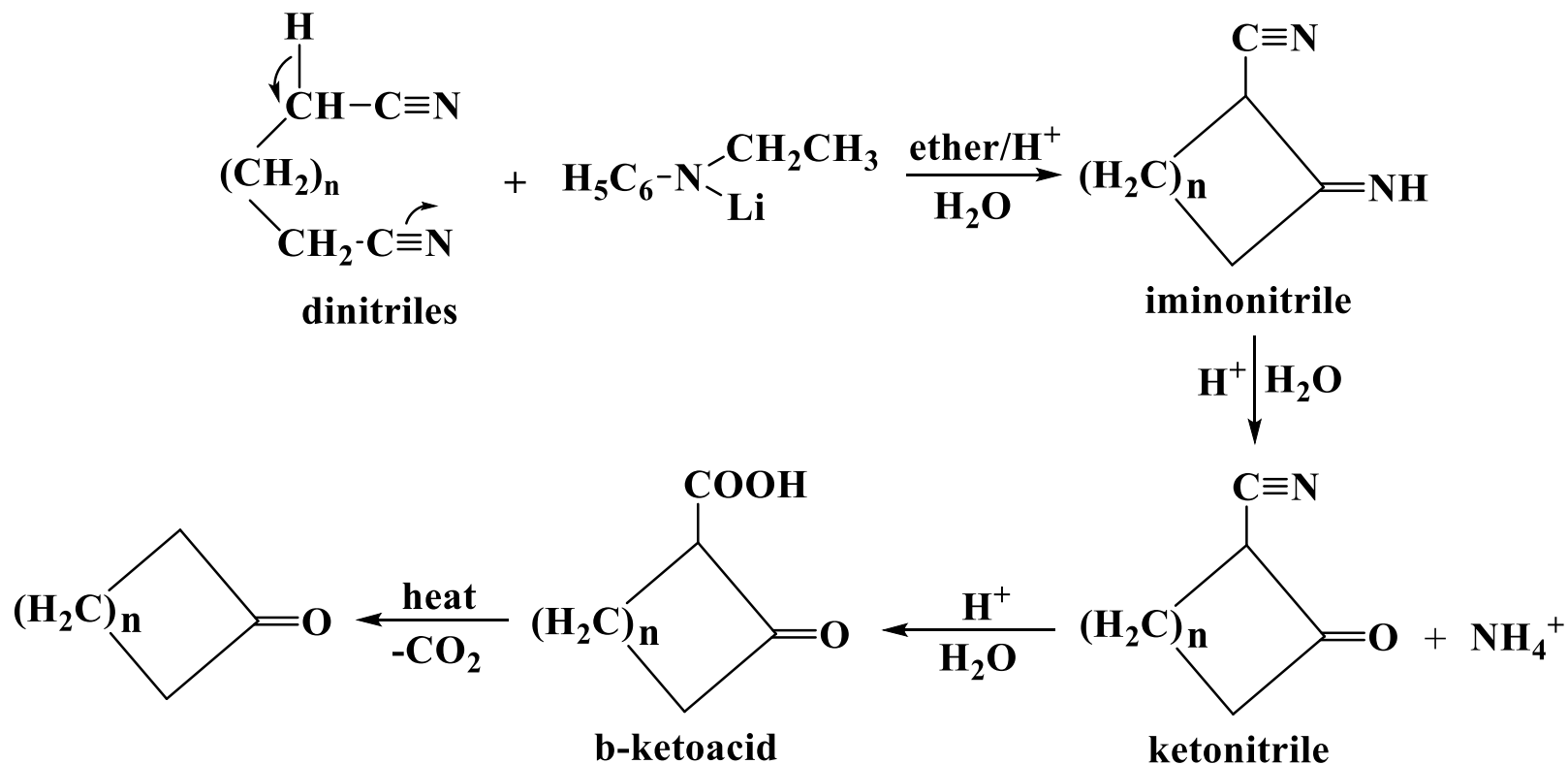
## - الطريقة الثالثة

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



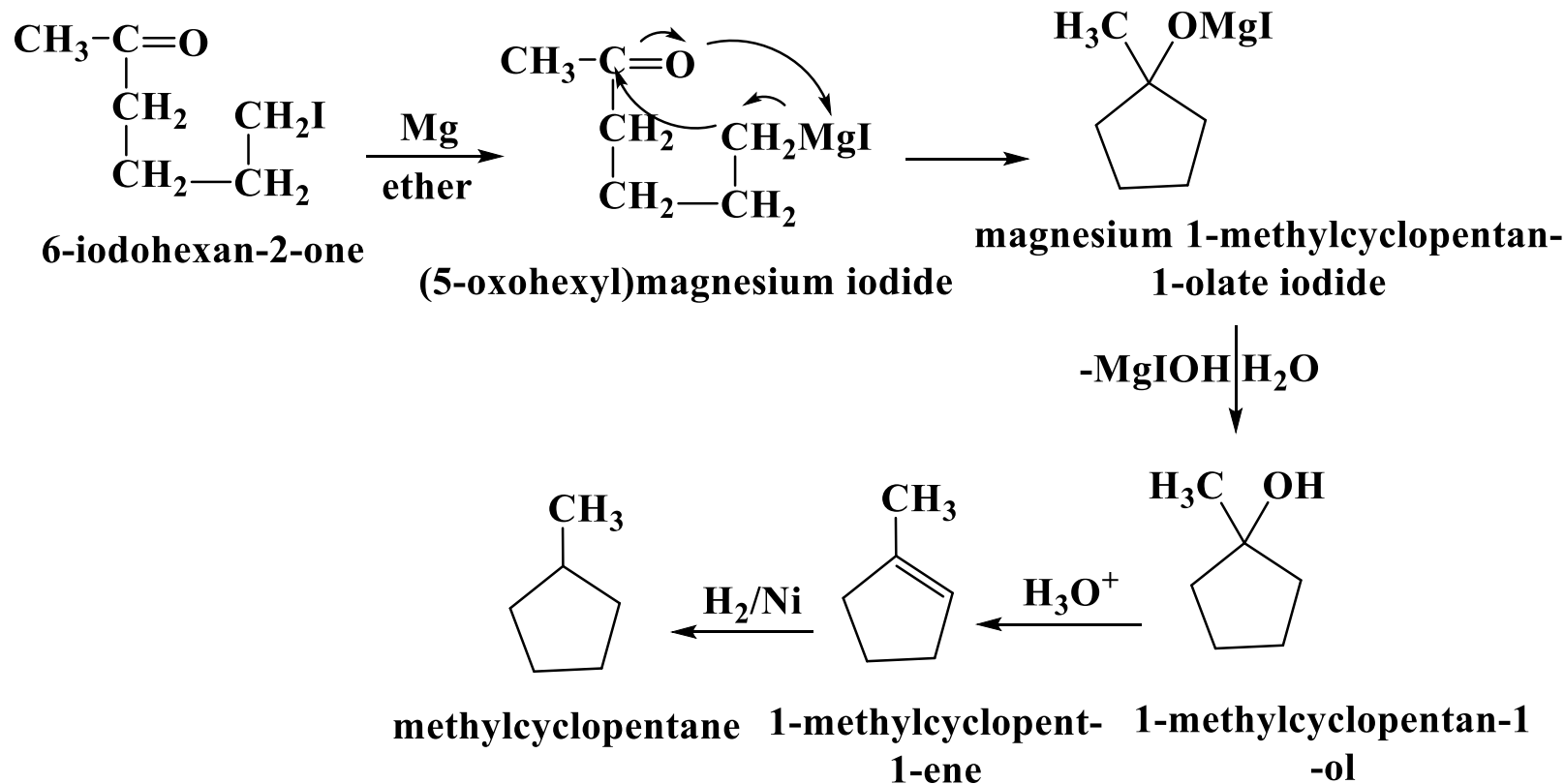
## 6- تفاعل زيغلر- ثورب

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



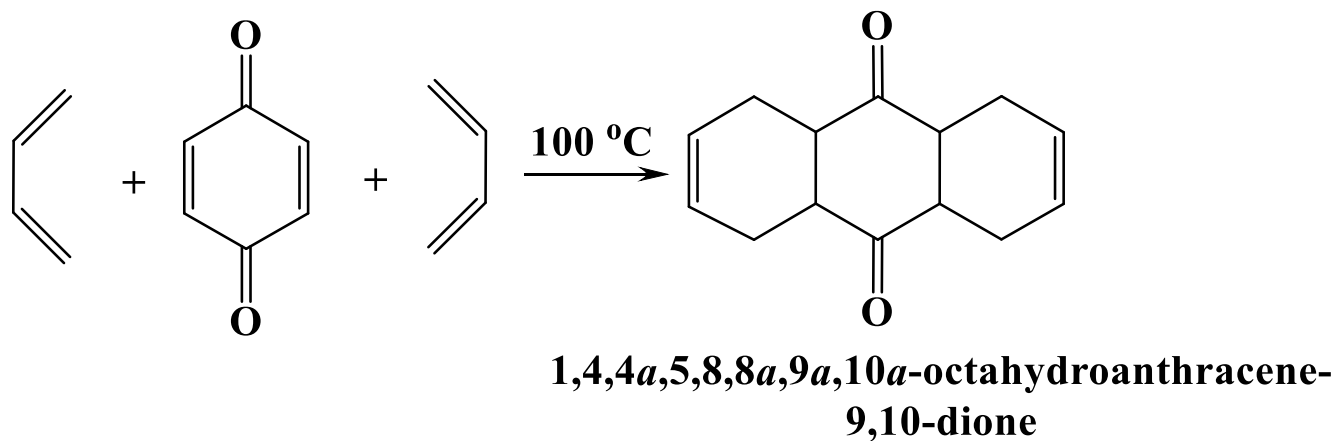
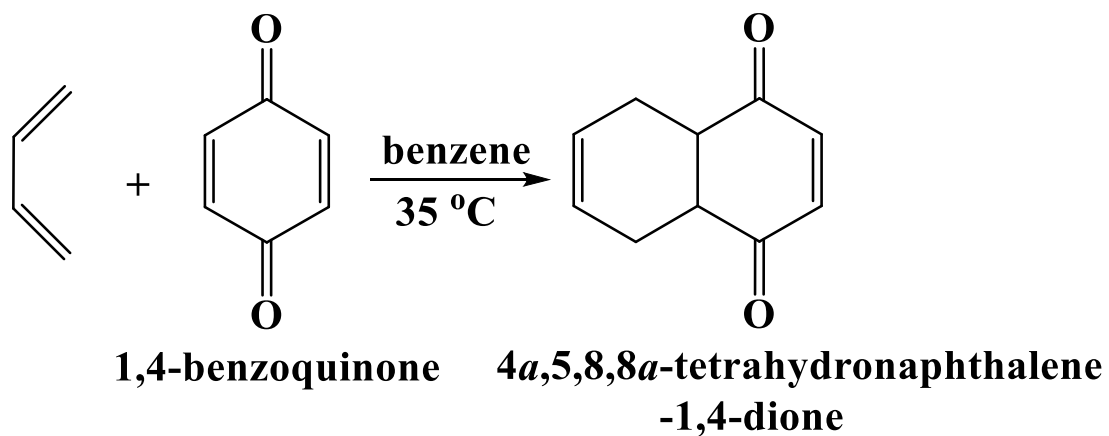
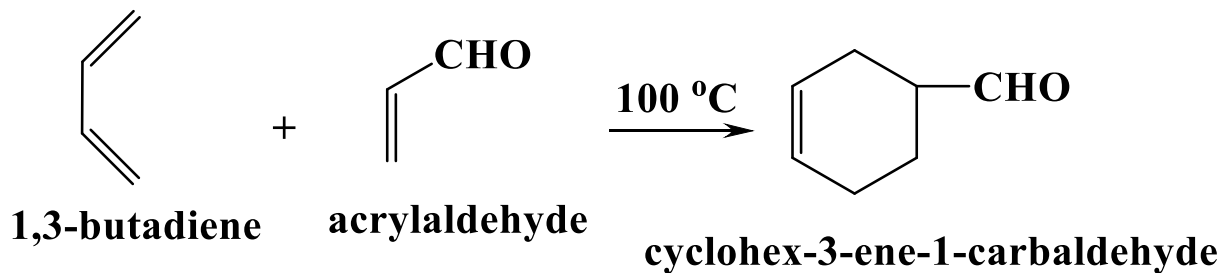
## 7- من مركبات جرينيارد

يتم تحضير مركب ميثيل سيكلوبنتان من هاليدات الألكيل و ذلك بتفاعل مركب أيودوهكساتون مع فلز المغنسيوم في الايثير لينتج كاشف جرينيارد و الذي يتحول الى الشكل الحلقي ليعطي بالاختزال مشتق السيكلوبنتان.



### 8- من تفاعل ديلز-ألدز

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

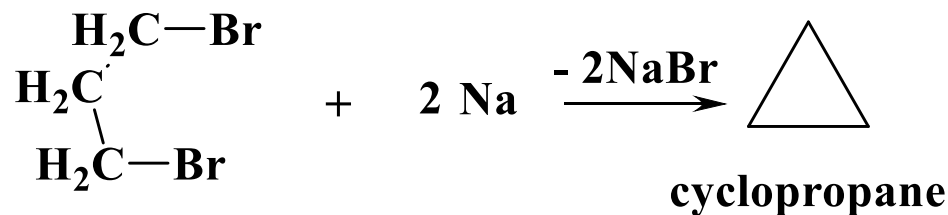


## تخليق الحلقات الصغيرة أو مشتقاتها

### أولا تخليق السيكلوبروبان أو مشتقاته

#### 1- من الالكيل ثنائي الهاليد

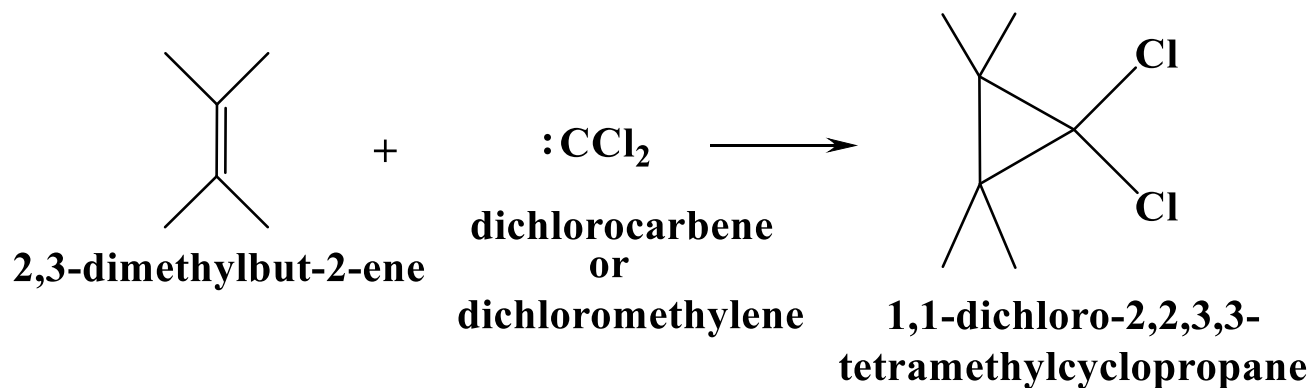
و ذلك بتفاعل مركب 1 و 3- ثنائي بروموبروبان مع فلز الصوديوم و يتكون السيكلوبروبان.



1,3-dibromopropane

#### 2- من الالكينات و ثنائي كلورو كربين

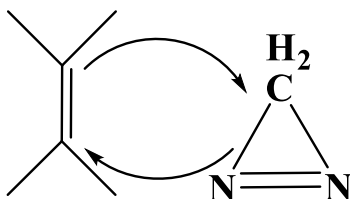
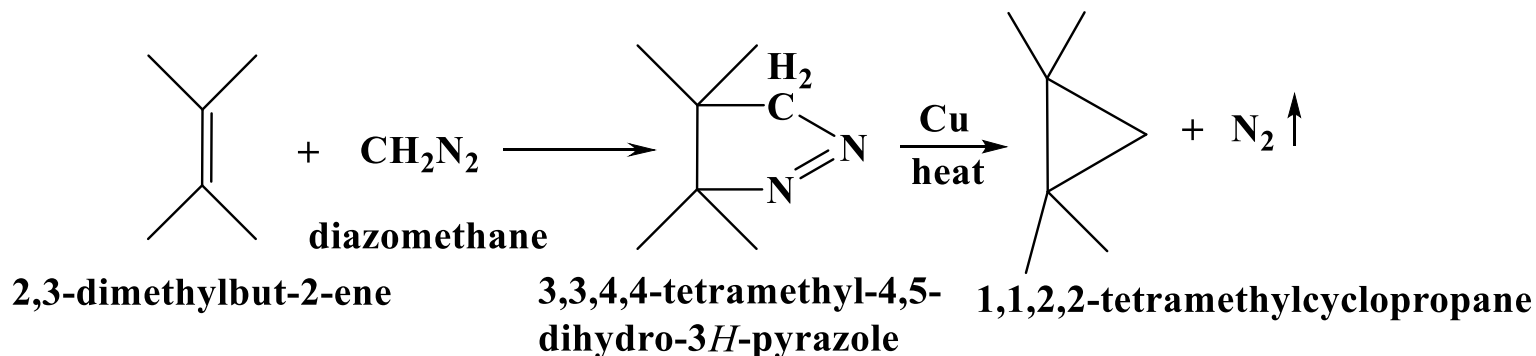
يمكن الحصول على مشتق السيكلوبروبان و ذلك بتفاعل الالكينات مع ثنائي كلورو كربين.



### 3- من الالكينات و ديازوميثان

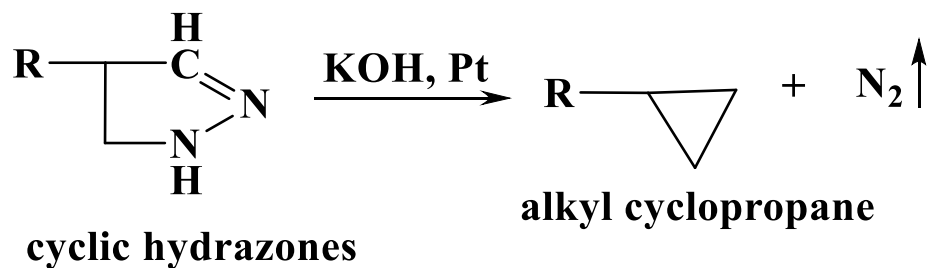
تتفاعل الالكينات مع مركب ديازوميثان و نحصل على مركب البيرازول و الذي عند تسخينه مع النحاس يتحول الى مشتق السيكلوبروبان.





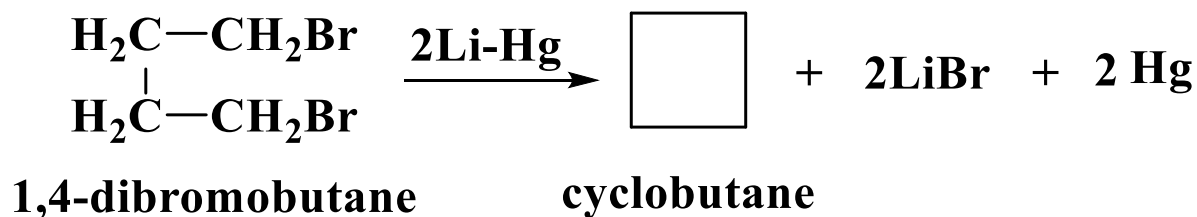
#### 4- من التفسير الحفزي للهيدرازون

عند معالجة الهيدرازون الحلقي بهيدروكسيد البوتاسيوم ينتج مشتق السيكلوبروبان.



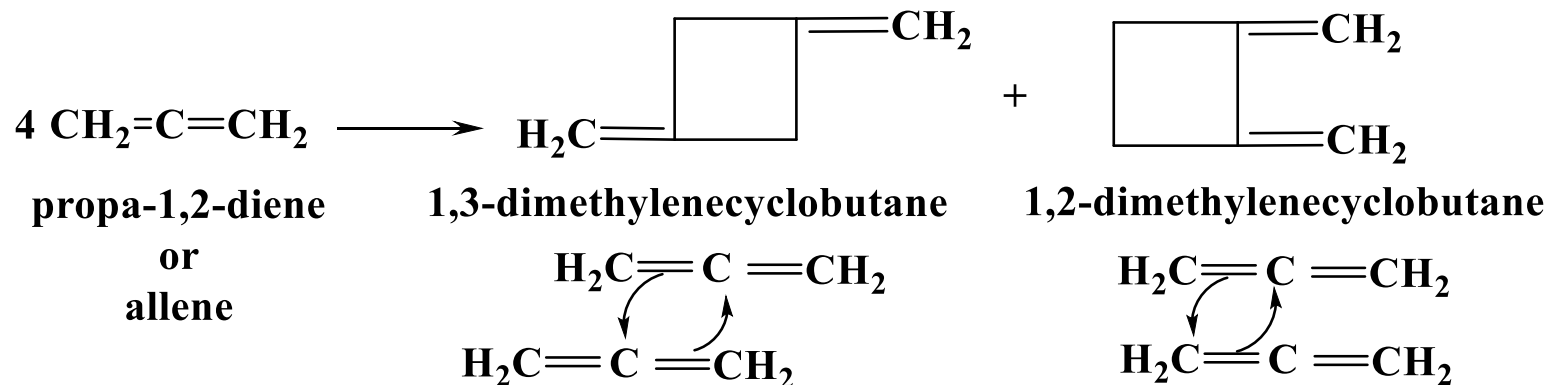
## ثانياً تخليق السيكلوبيوتان أو مشتقاته

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



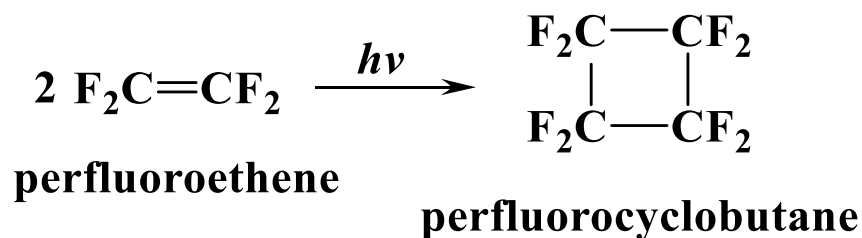
2- من ديمرة الالينات

بحدوث ديمرة لمركب الالين نحصل على مشتقين مختلفين لمركب السيكلوبيوتان.



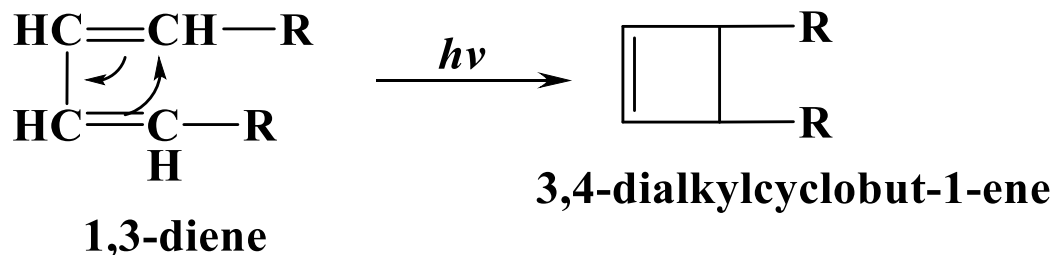
### 3- من ديمرة بيرفلورواولفين

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



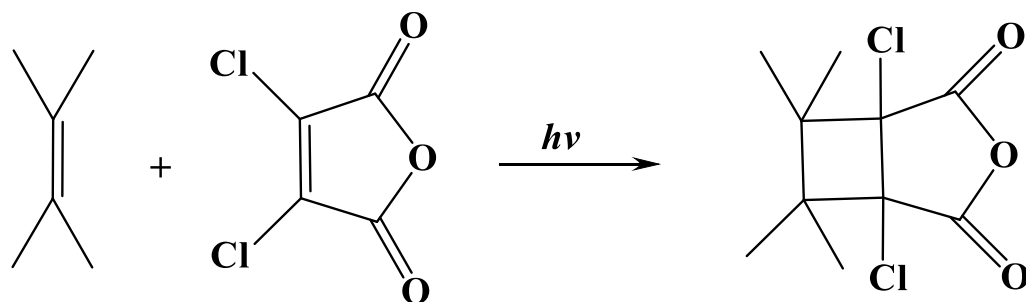
### 4- من 1 و 3- دايبين

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



## 5- من الالكينات و ثنائى كلورو أنهيدريد حمض المالىك

تتفاعل الالكينات مع مشتقات أنهيدريد حمض المالىك و نحصل على مشتقات السيكلوبنتان.

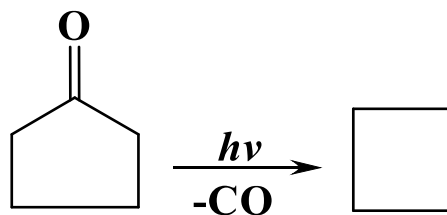


3,4-dichlorofuran-2,5-dione  
or  
2,3-dichloromaleic anhydride

1,5-dichloro-6,6,7,7-tetramethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]heptane-2,4-dione

## 6- من السيكلوبنتانون

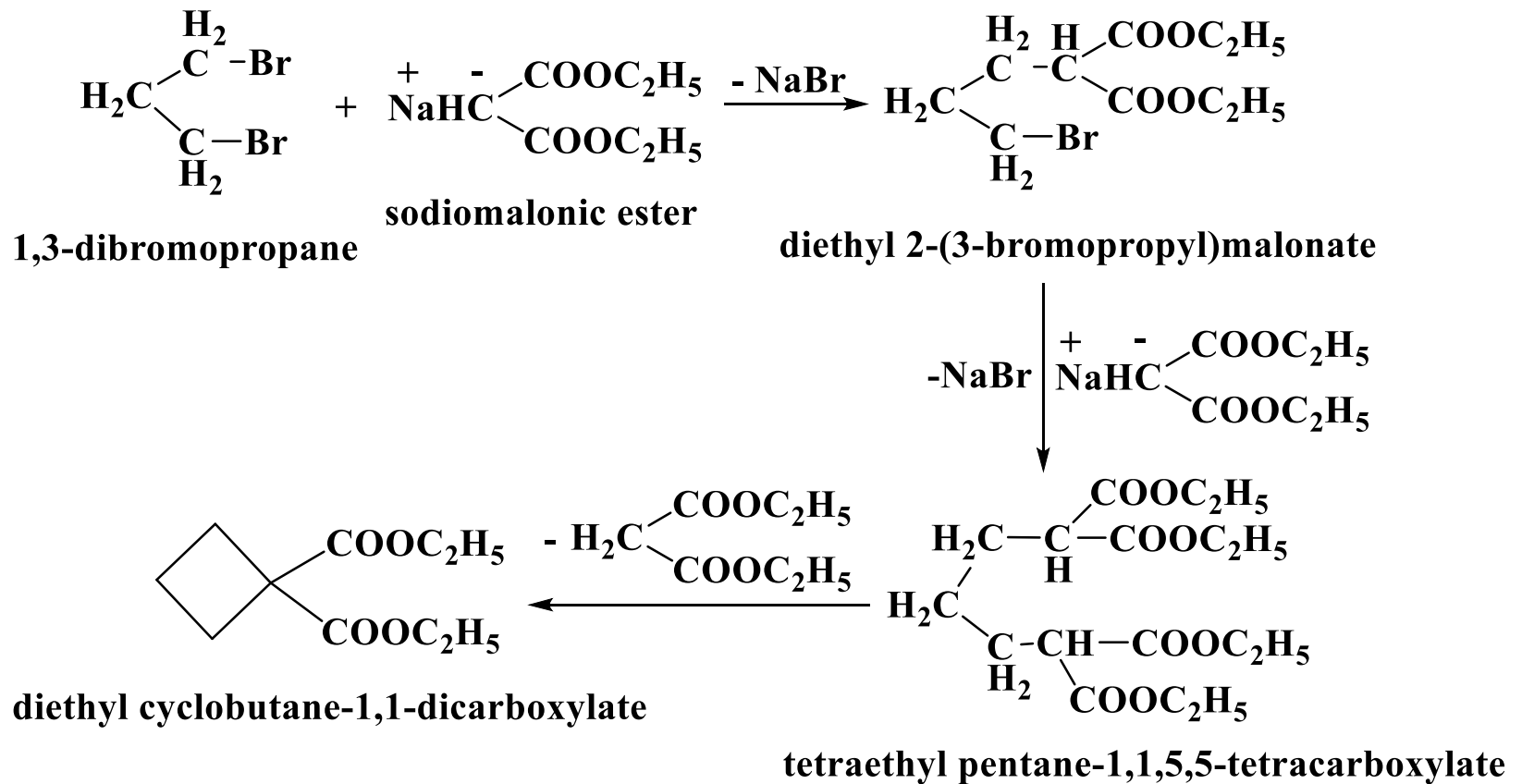
حيث يتم الحصول على مركب السيكلوبيوتان بتعرض السيكلوبيوتانون للطاقة.



cyclopentanone

## 7- من تفاعل بركن

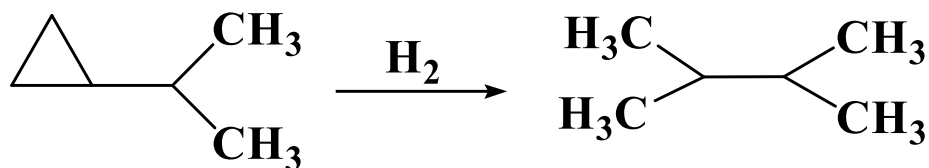
يمكن الحصول على مشتق السيكلوبيوتان بتفاعل 1 و 3- ثنائي بروموبروبان مع استرات حمض المالونيك.



تفاعلات الحلقات الصغيرة أو مشتقاتها  
أولا تفاعلات السيكلوبروبان أو مشتقاته

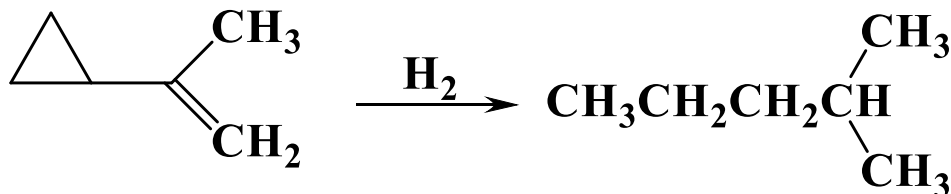
**1- الهدرجة (اضافة الهيدروجين)**

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



isopropylcyclopropane

2,3-dimethylbutane

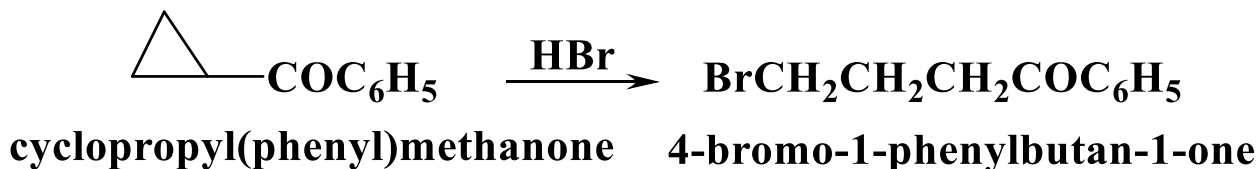


prop-1-en-2-ylcyclopropane

2-methylpentane

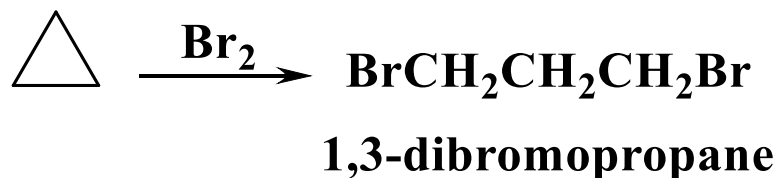
## 2- إضافة HBr

عند إضافة HBr إلى السيكلوبروبان أو مشتقاته نحصل على مركبات اليقاتية مفتوحة السلسلة.



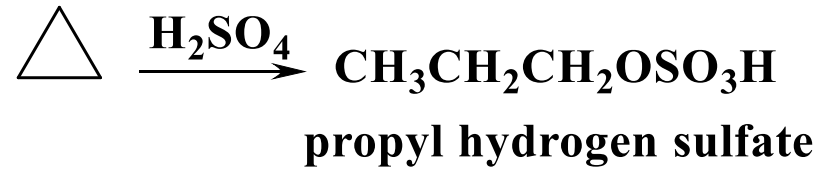
## 3- إضافة Br<sub>2</sub>

بإضافة البروم إلى مركب السيكلوبروبان فإنه يعطي مركب ثنائي الهاليد مفتوح السلسلة.



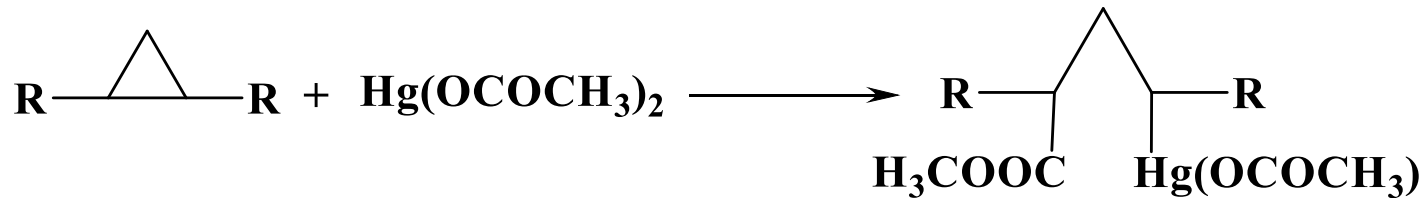
#### 4- اضافة H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

يتفاعل حمض الكبريتيك مع السيكلوبروبان و يحدث كسر للحلقة و ينتج مركب مفتوح السلسلة.



#### 5- اضافة Hg(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

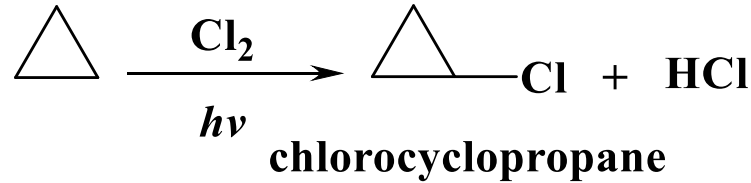
عند اضافة اسيتات الزئبقيك الى مشتقات السيكلوبروبان فإنه يعطي مشتق الزئبق مفتوح السلسلة.





## 6- اضافة الكلور (الكلورة)

يتفاعل غاز الكلور مع السيكلوبروبان و ينتج المشتق كلوروسيكلوبروبان.



ثانياً تفاعلات السيكلوبيوتان أو مشتقاته

### 1- الهدرجة

باضافة الهيدروجين الى السيكلوبيوتان ينتج البيوتان العادي ذو السلسلة المفتوحة.



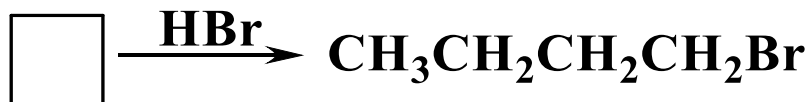
## 2- اضافة البروم $\text{Br}_2$

يتفاعل البروم مع السيكلوبيوتان و ينتج مركب ثنائي الهاليد مفتوح السلسلة.



## 3- اضافة $\text{HBr}$

عند اضافة  $\text{HBr}$  الى السيكلوبيوتان ينتج هاليد الاكيل.



## 4- اضافة $\text{H}_2\text{SO}_4$

يحدث كسر لحلقة السيكلوبيوتان و ينتج مركب اليقاتي مفتوح السلسلة.

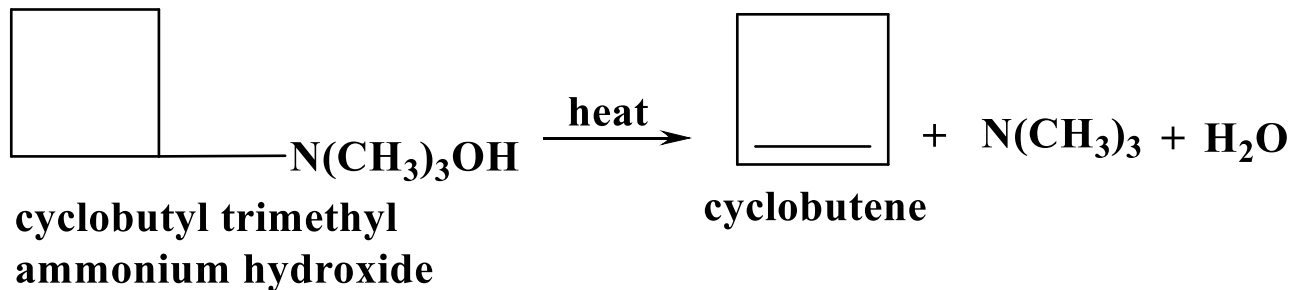
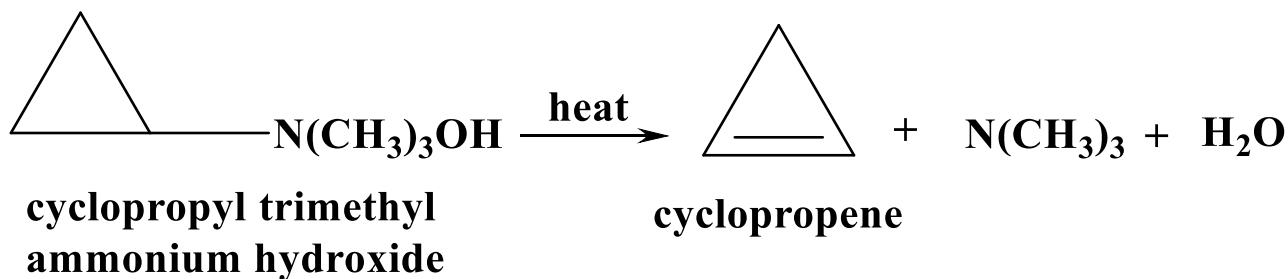


butyl hydrogen sulfate

## تخليق الحلقات الصغيرة الغير مشبعة (السيكلوبروبين و السيكلوبيوتين أو مشتقاتهما)

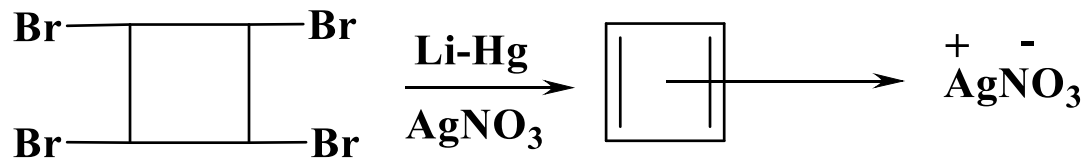
1- من السيكلوالكايل تراى ميثيل أمونيوم هيدروكسيد

بالحرارة فإن مركب سيكلوالكايل تراى ميثيل أمونيوم هيدروكسيد يعطي مركب السيكلوبروبين. أما مركب سيكلوبيوتيل تراى ميثيل أمونيوم هيدروكسيد فيعطي بالحرارة مركب السيكلوبيوتين.



2- من المركبات الاليفاتية الحلقية المحتوية على هالوجين

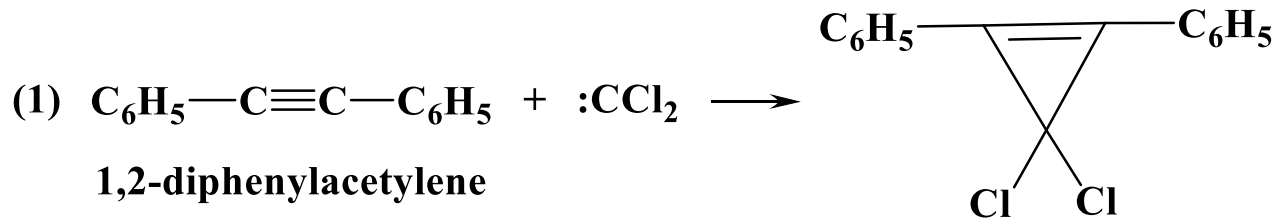
في وجود نترات الفضة و مملغم الليثيوم-زئبق نحصل على مركب 1 و 3- سيكلوبيوتادين.



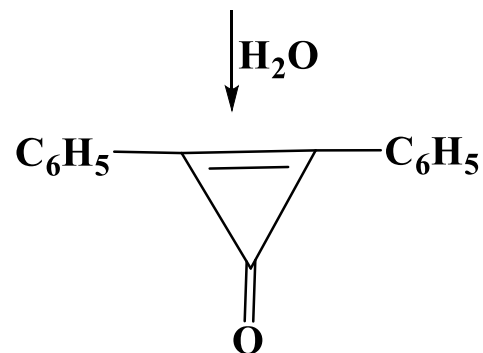
1,2,3,4-tetrabromocyclobutane

3- من مشتقات الاستيلين و الكربينات.

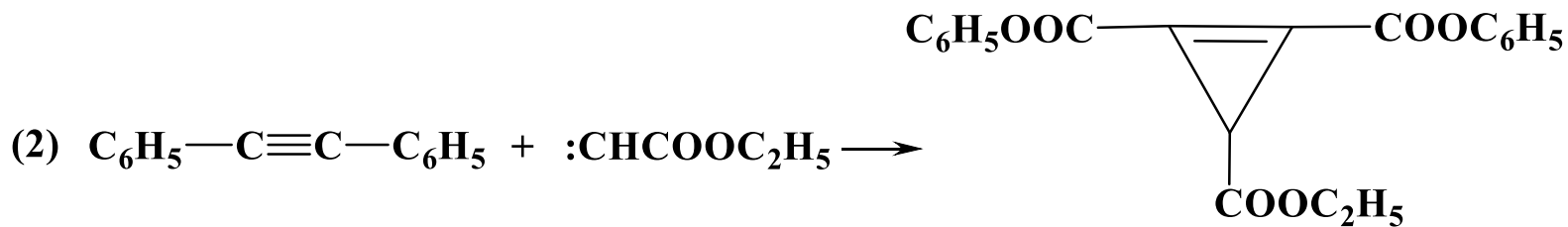
تتفاعل الاستيلينات مع الكربينات و تنتج مشتقات السيكلوبروبين.



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



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



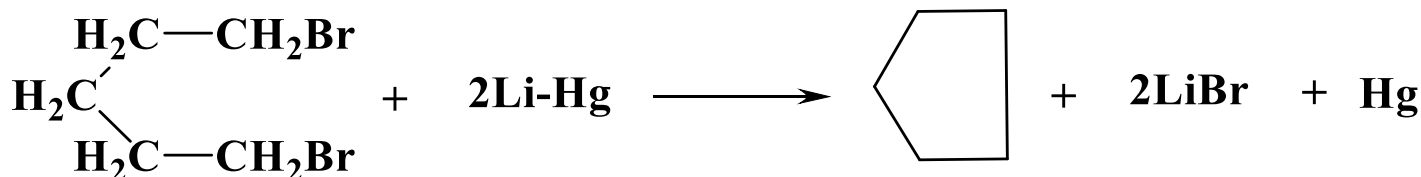
**3-ethyl 1,2-diphenyl cycloprop-1-ene-1,2,3-tricarboxylate**

## تخليق الحلقات الخماسية و السداسية أو مشتقاتها

### أولاً تخليق السيكلوبنتان أو مشتقاته

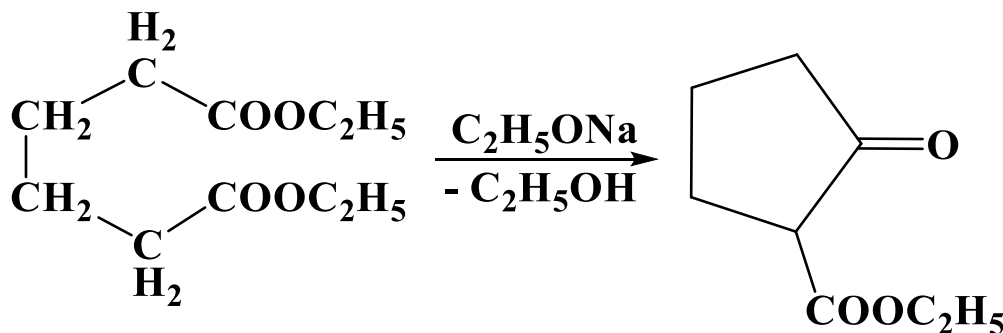
#### 1- من الالكيل ثنائي الهاليد

في وجود مملغم الليثيوم-زئبق يتحول هاليد الالكيل الي الشكل الحلقي.



#### 2- من تكاثف الاسترات الثنائية

يتم تحضير مشتق السيكلوبنتان باستخدام ثنائي أديبات الايثيل في وجود الصوديوم ايثوكسيد.

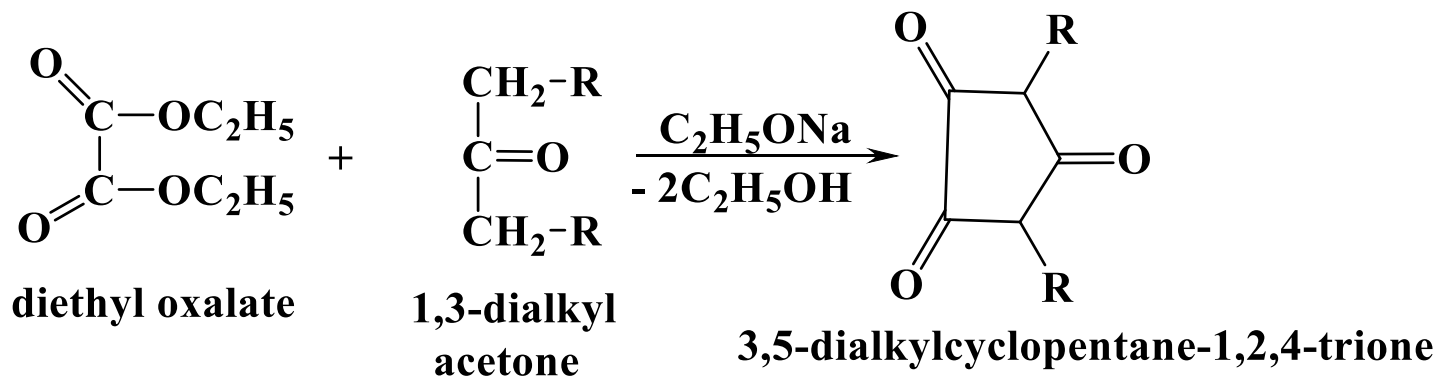


diethyl adipate

ethyl 2-oxocyclopentane-1-carboxylate

### 3- من تكاثف استرات حمض الاكساليك و مشتقات الاسيتون

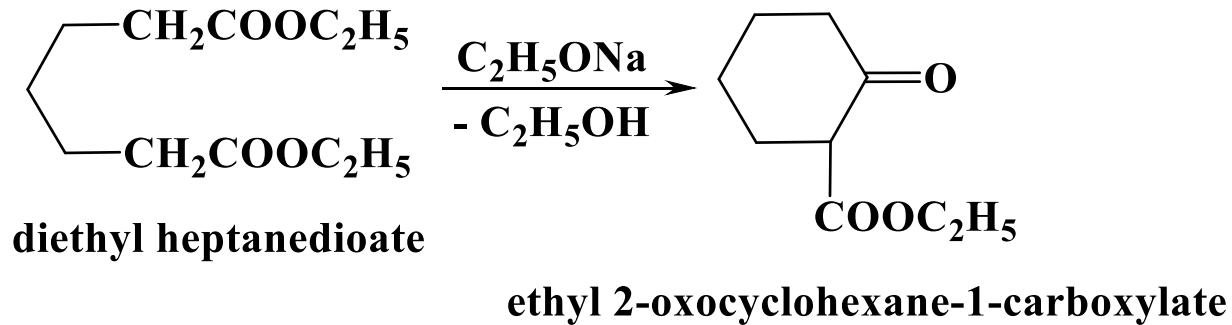
تتفاعل استرات حمض الاكساليك مع مشتقات الاسيتون في وجود صوديوم ايثوكسيد و تنتج مشتقات السيكلوبنتان.



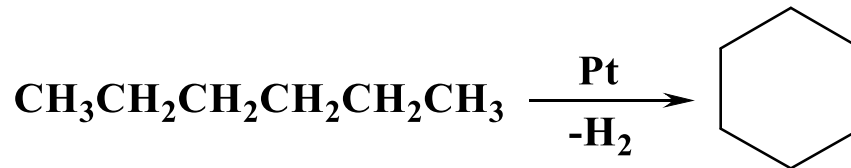
### ثانياً تخليق السيكلوهكسان أو مشتقاته

#### 1- من الاسترات الثنائية

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



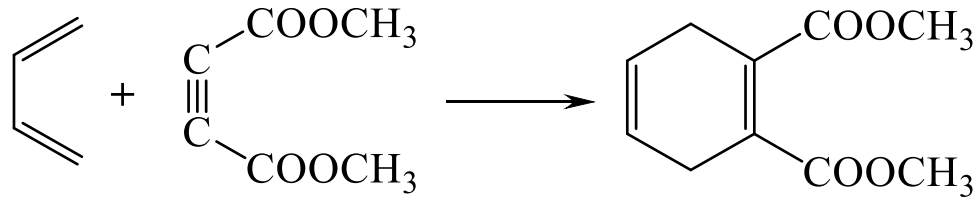
2- من الهيدروكربونات مفتوحة السلسلة باستخدام البلاطين يتحول الهكسان ذو السلسلة المفتوحة الى السيكلوهكسان.





### 3- من تفاعل ديلز- ألدز

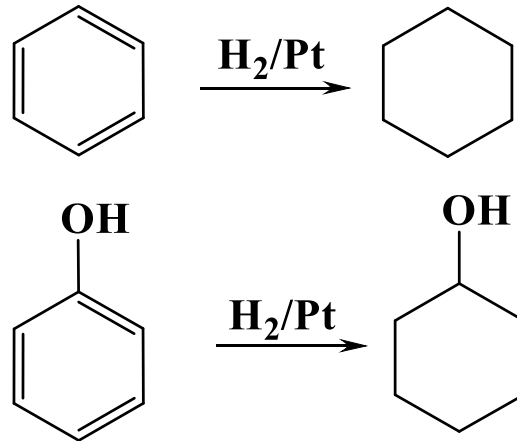
يمكن الحصول على مشتقات السيكلوهكسان بتفاعل الداينينات مع الداينوفيلات.



dimethyl but-2-yne-1,4-diolate    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.

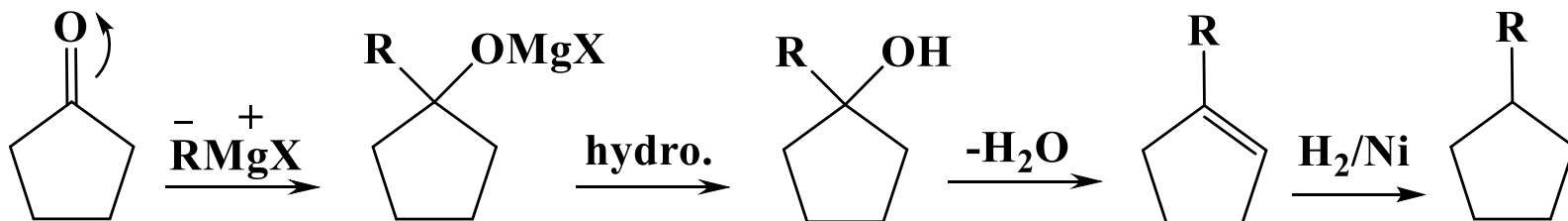


## تفاعلات الحلقات الخماسية و السداسية أو مشتقاتها

### أولاً تفاعلات السيكلوبنتان أو مشتقاته

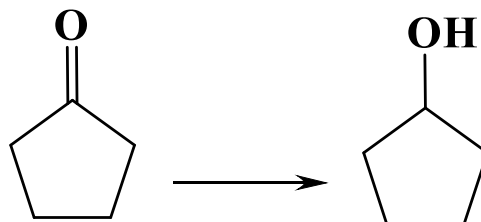
#### 1- تفاعل جرينيارد

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



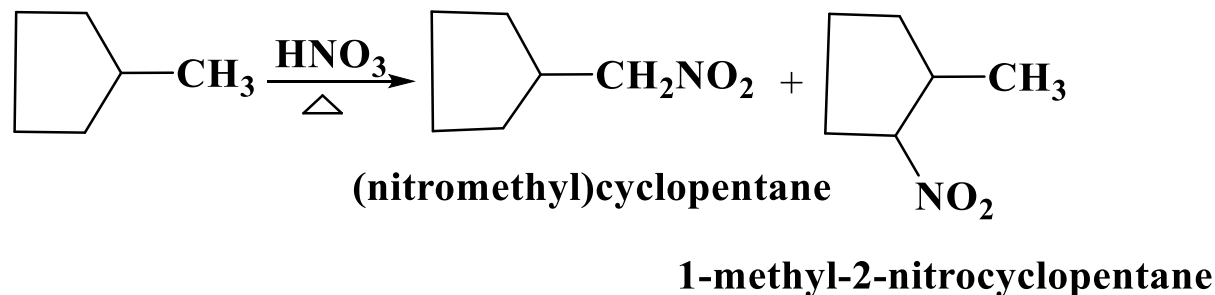
#### 2- الاختزال

عند اختزال مركب السيكلوبنتانون نحصل على كحول السيكلوبنتانول.



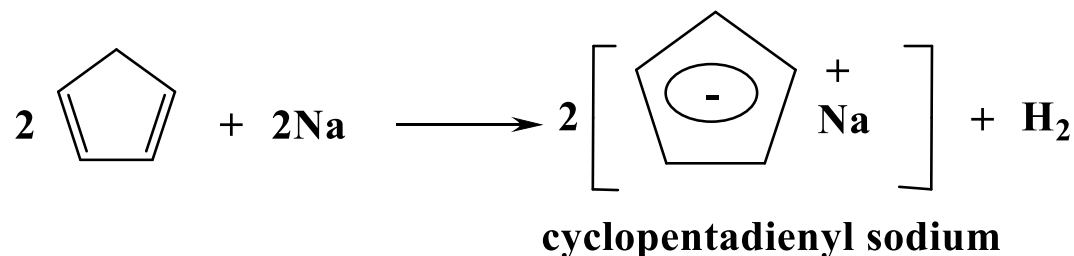
### 3- النيترة

عن نيترة ميثيل سيكلوبنتان نحصل مشتقين مختلفين للسيكلوبنتان.



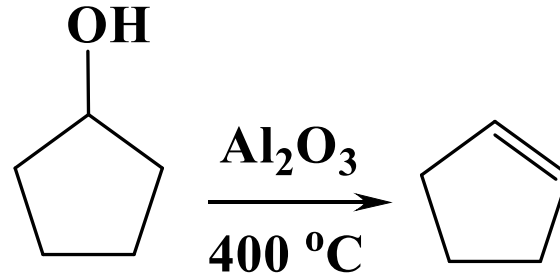
### 4- التفاعل مع فلز الصوديوم

في وجود فلز الصوديوم يتحول السيكلوبنتادايين الى أيون حلقي بنتادايينيد.



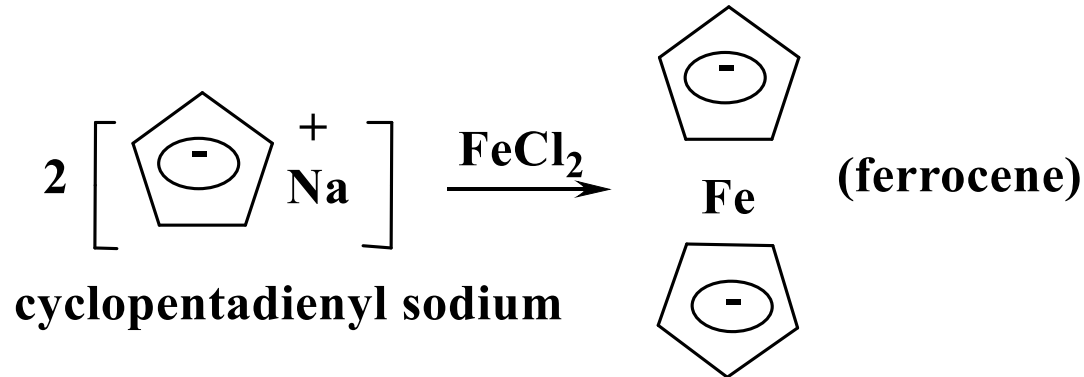
## 5- التفاعل مع أكسيد الألومنيوم

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



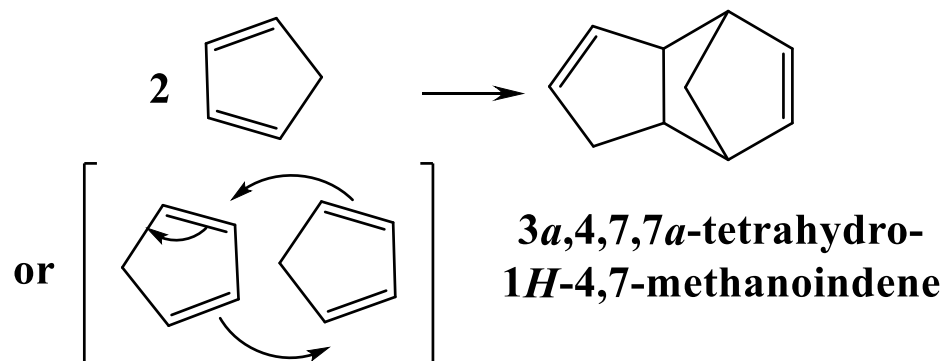
## 6- التفاعل مع $\text{FeCl}_2$

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



## 7- الديرمة

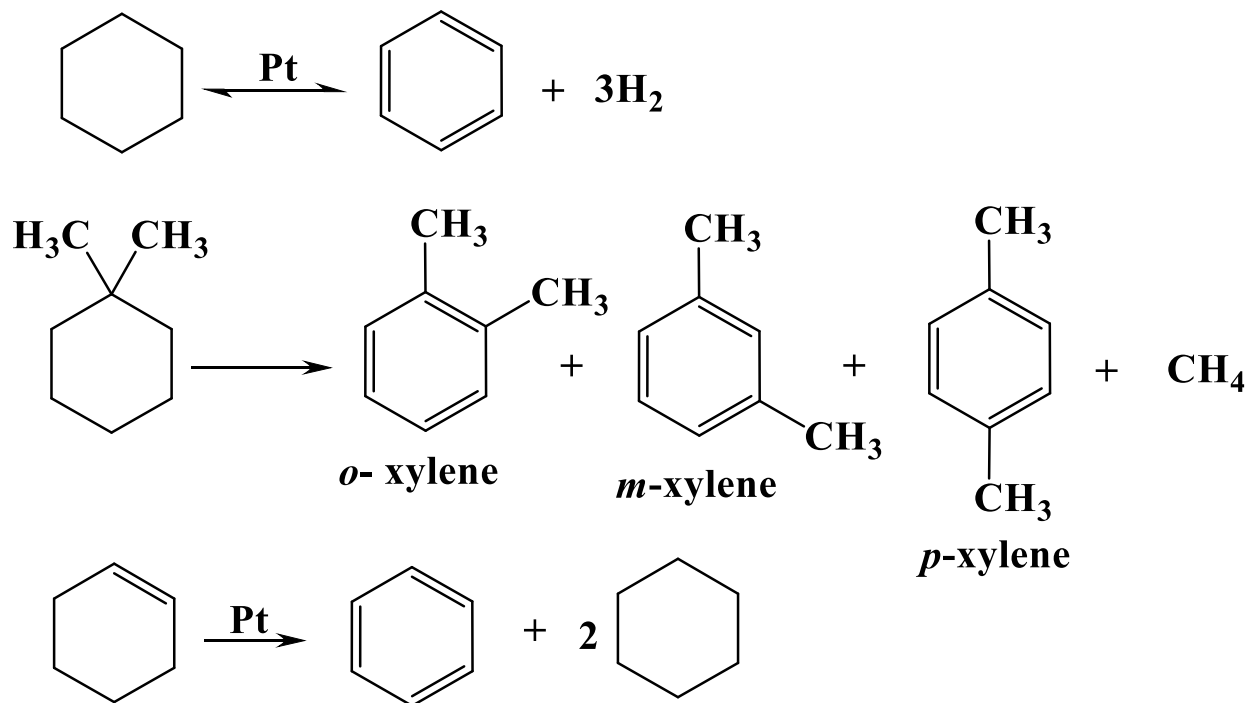
تحدث ديمرة للسيكلوبنتاديين حيث يتحد كل 2 جزيء مع بعضهما البعض.



ثانياً تفاعلات السيكلوهكسان أو مشتقاته

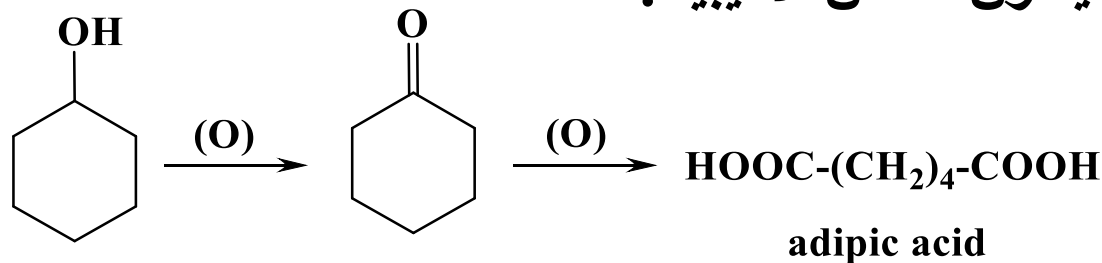
### 1- نزع الهيدروجين

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



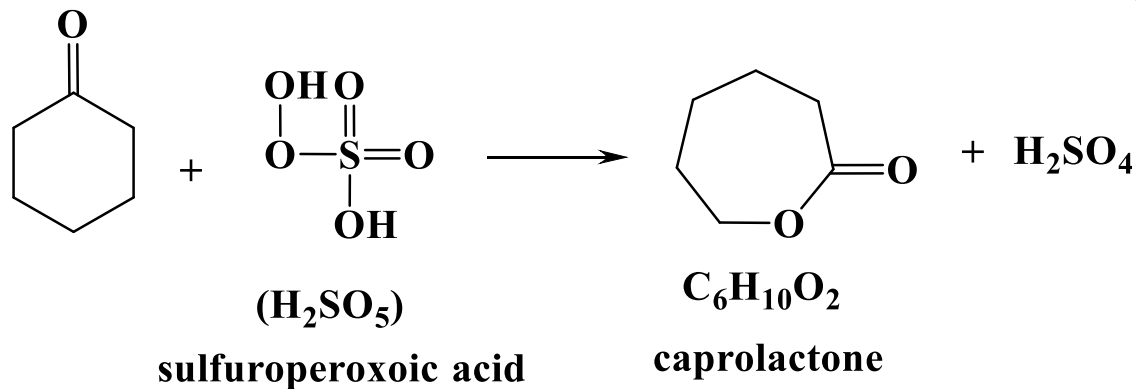
## 2-الأكسدة

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



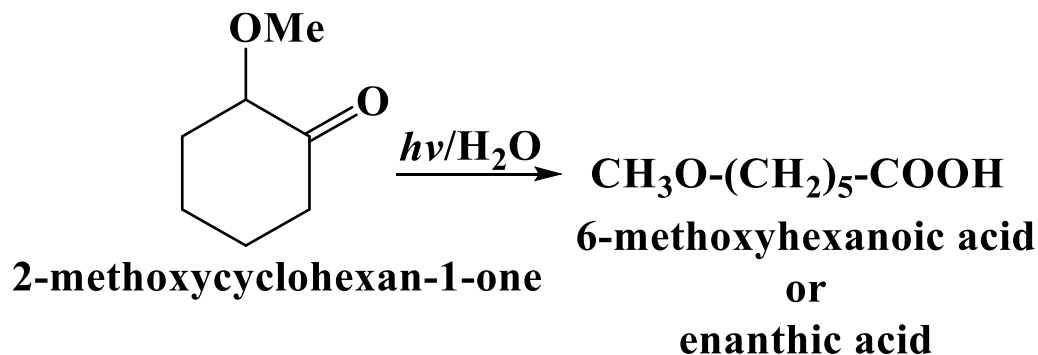
### 3- التفاعل مع فوق اكسيد حمض الكبريتيك $H_2SO_5$

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.

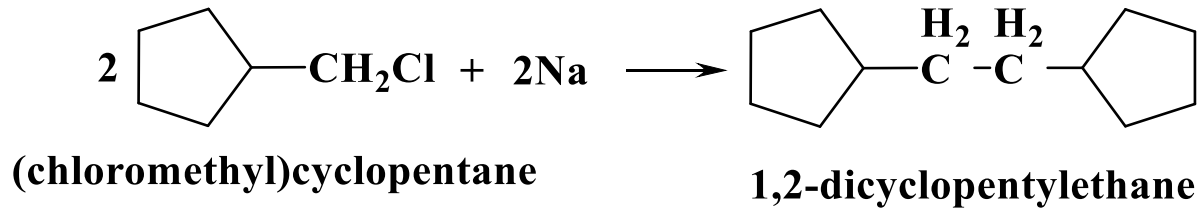


## تخليق المركبات الالفاتية الحلقية ذات الحلقتين

### أولاً تخليق الحلقتين المعزولتين

#### 1- من تفاعل فورترز

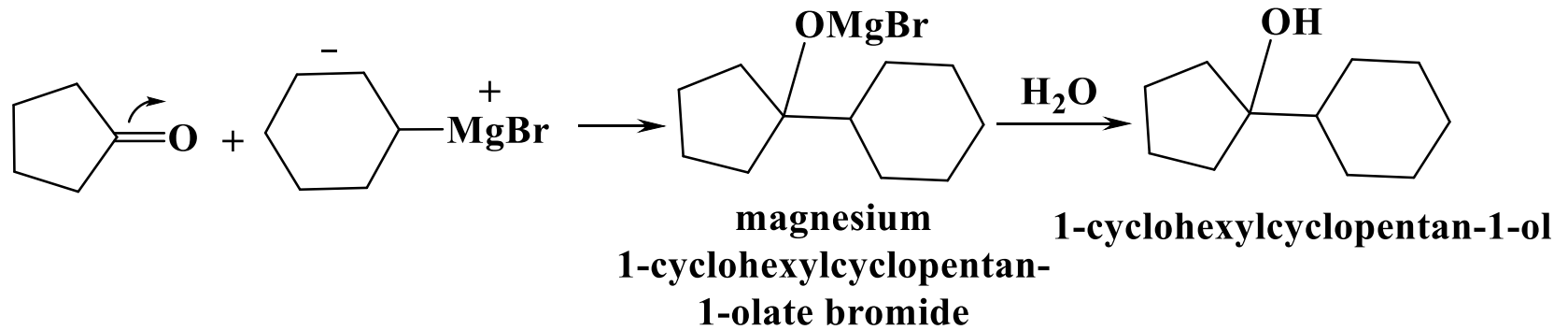
يمكن الحصول على حلقتين معزولتين بسلسلة كربونية تفصل بينهما بواسطة تفاعل فلز الصوديوم مع 2 جزيء من هاليدات الألكيل المتصلة بحلقة اليفاتية.



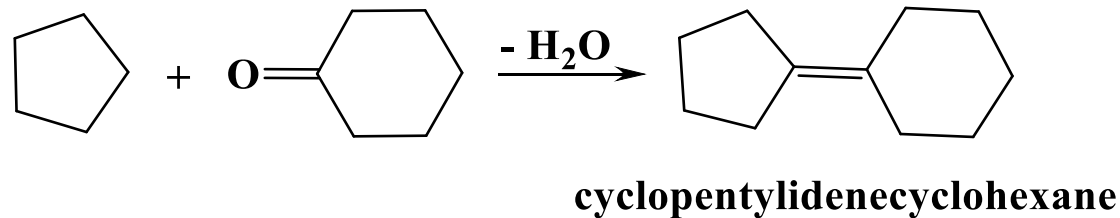
#### 2- من المركبات الالفاتية الحلقية و مركب جرينيارد

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



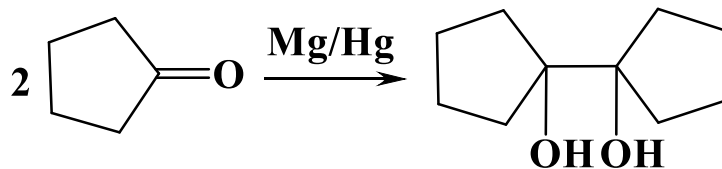


3- من تكاثف المركبات الاليفاتية الحلقية مع الكيتونات الاليفاتية الحلقية  
 يمكن أيضا الحصول على المركبات الاليفاتية الحلقية ذات الحلقيتين المعزولتين من  
 تكاثف حلقتين اليفاتيتين معاً.



#### 4- باختزال الكيتونات الالفاتية الحلقية

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



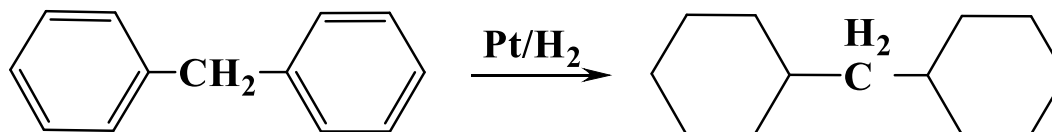
[1,1'-bi(cyclopentane)]-1,1'-diol

or

cyclic pinacol

#### 5- باختزال المركبات الاروماتية

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



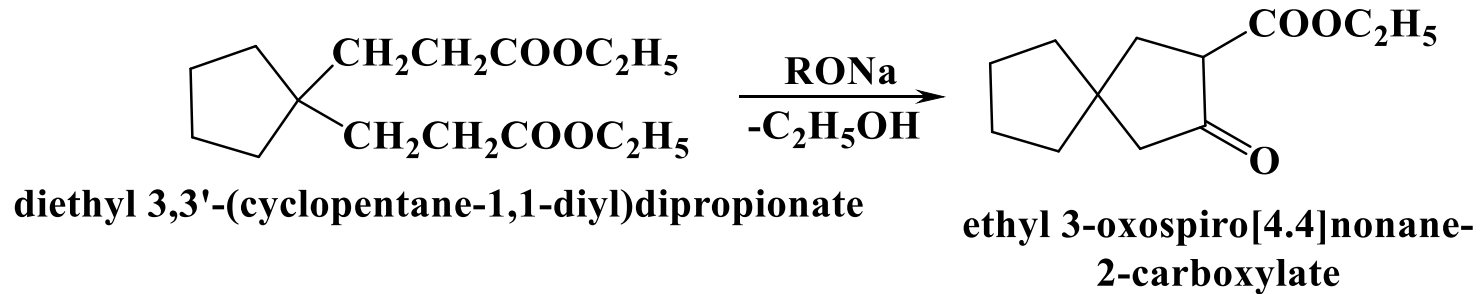
diphenylmethane

dicyclohexylmethane

## ثانياً تخليق الحلقات ذات النظام سبيرو

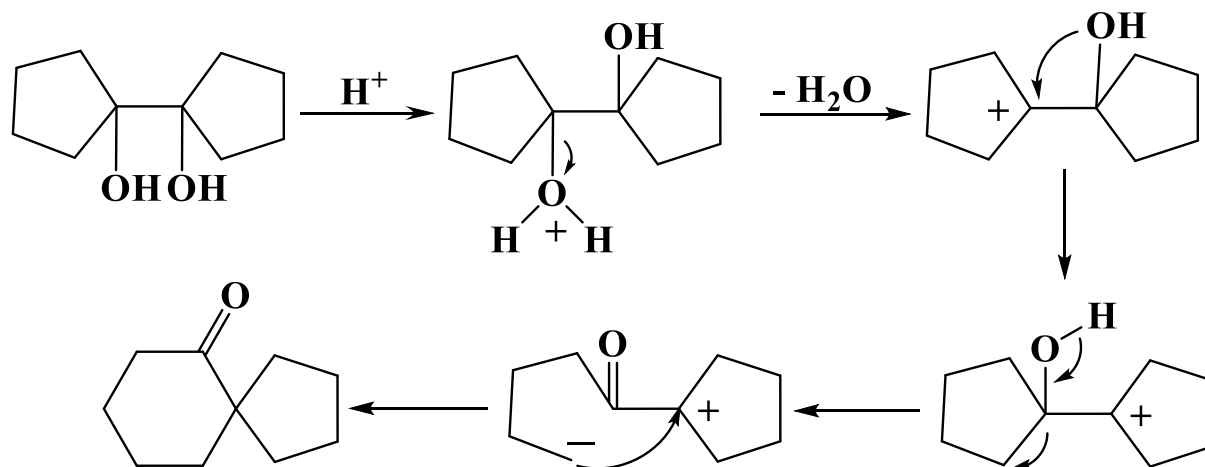
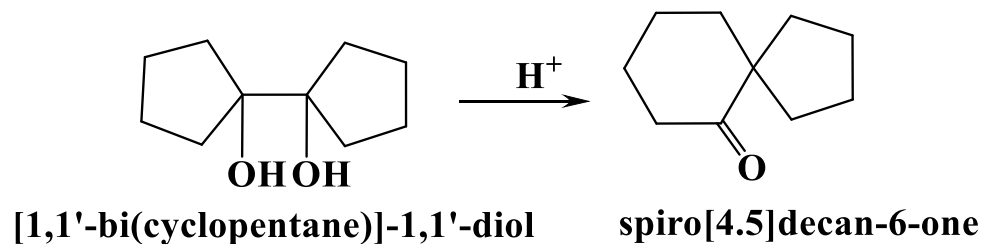
### 1- من الاسترات الثنائية

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



### 2- من البيناكول

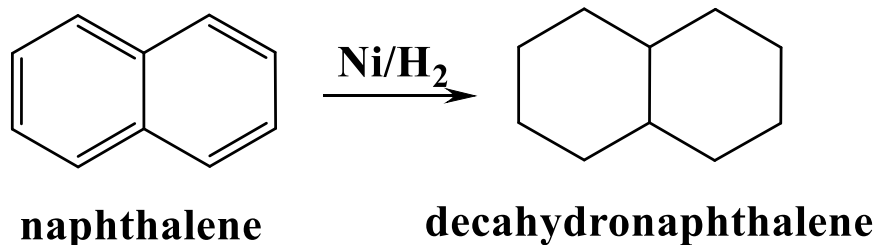
بإعادة الترتيب لمركب الدايلول في الوسط الحامضي نحصل على مركب سبيرو.



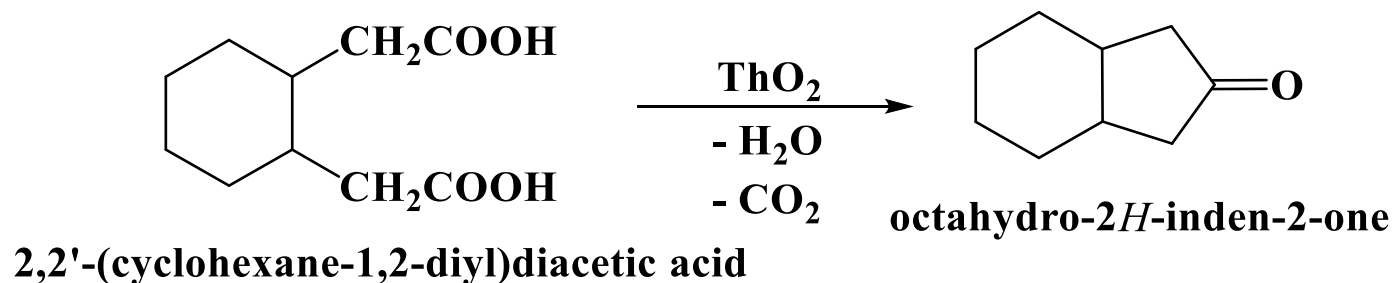
### ثالثاً تخليق الحلقات الملتحمة

#### 1- باختزال النفثالين

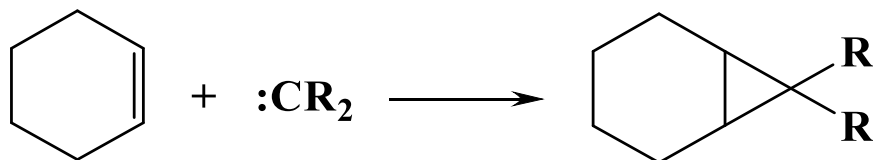
يمكن الحصول على الحلقات الاليفاتية المكونة من حلقتين و التي تتبع نظام الحلقات الملتحمة و ذلك باختزال مركب النفثالين.



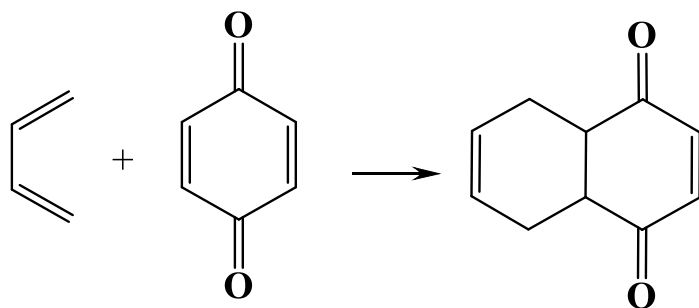
2- من الاحماض ثنائية الكربوكسيل للحلقات الاليفاتية  
 يمكن الحصول على المركبات الاليفاتية الحلقية ذات الحلقات الملتحمة و ذلك من  
 الاحماض ثنائية الكربوكسيل المتصلة بحلقات اليفاتية.



3- باضافة الكربينات الى المركبات الاليفاتية الحلقية الغير مشبعة تتفاعل الكربينات مع المركبات الاليفاتية 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.



*P*-benzoquinone

## المراجع

- 1- [روزيتشكا ليوبولد \(1932\)](#) "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>

6- <https://www.chegg.com/homework-help/questions-and-answers/chair-conformation-favorable-conformation-cyclohexane-understandably-bottom-energy-graph-b-q39810275>

7-<https://www.masterorganicchemistry.com/2014/05/30/the-cyclohexane-chair-flip/>

8- عادل شاكر الطائي و دايع عبد الحسناوي- الكيمياء العضوية الالفاتية- رقم الايداع 2008/6/2042 – الطبعة الاولى 2009.

9- [IUPAC nomenclature for bicyclics.](#)

10- [www.acadlabs.com/iupac/nomenclature/79/79r\\_163.htm](http://www.acadlabs.com/iupac/nomenclature/79/79r_163.htm)

11- [A. Baeyer](#), Systematik und Nomenclatur Bicyclischer Kohlenwasserstoffe, Ber. Dtsch.Chem. Ges. 33, 3771-3775, 1900. [www.answer.com/topic/iupac/adolfo-von-baeyer](http://www.answer.com/topic/iupac/adolfo-von-baeyer)

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



- 13-** [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.orgsyn.org/ orgsyn/ prep/ asp? prep=v75p0098](http://www.orgsyn.org/orgsyn/prep/asp?prep=v75p0098)
- 14-** Cyclopropylaethylene Edward G. Corley, Andrew S. Thompson, Martha Huntington [Organic Syntheses](#), Coll. Vol. 10, p.456, 2004; Vol. 77, p.231, 2000. p%[pwww.orgsyn.org/ orgsyn/ prep/ asp? prep= v77p0231](http://www.orgsyn.org/orgsyn/prep/asp?prep=v77p0231)
- 15-** 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.orgsyn.org/orgsyn/prep/ asp? Prep =cv6p0133](http://www.orgsyn.org/orgsyn/prep/asp?Prep=cv6p0133)
- 16-** 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](https://doi.org/10.1021/ja061749y).
- 17-**[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic Chemistry /Organic Chemistry\(McMurry\)/ 04%3A Organic CompoundsCycloalkanes 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).