الكيمياء الاليفاتية الحلقية

الفرقة الثالثة

كلية التربية - شعبة الكيمياء

2023

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 أسياسية 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 الحلقي

تعريفه: هو مركب عضوي اليفاتي و حلقي 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:-

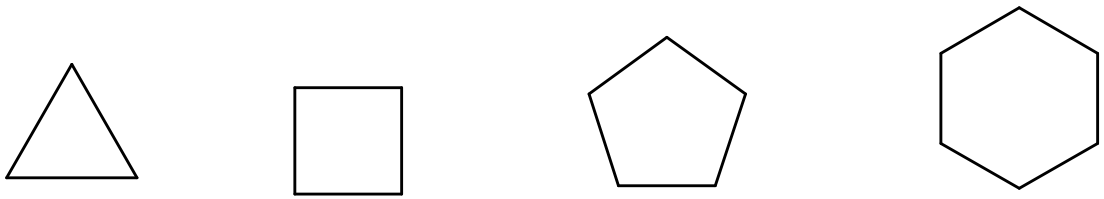
1- المركبات الاليفاتية الحلقية : هى مجموعة من المركبات العضوية تتكون من حلقة واحدة أو اكثر وكل ذراتها من الكربون.

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

3- هذه المركبات تسلك فى الغالب نفس التفاعلات التى تسلكها مثيلاتها ذات السلسلة المفتوحة و التى لها نفس عدد ذرات الكربون و قليلا 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} فهى مركبات ذات حلقتين و المركبات التى بها 3 حلقات فتاخذ الصيغة C_nH_{2n-4} وهكذا.

و أبسط هذه المركبات هى



cyclopropane cyclobutane cyclopentane cyclohexane

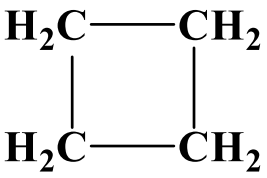
التسميـــة

يمكن تسميتها طبقا لنظام الايوباك كالاتى

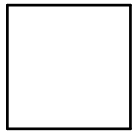
أ- المركبات أحادية الحلقة (البسيطة):-

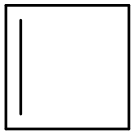
- **المركبات المشبعة تاخذ نفس اسمها فى الحالة المفتوحة ولكن بوضع المقطع سيكلو قبل لاسم فمثلا المركب الذى يحتوى على 6 ذرات كربون يسمى فى الحالة المفتوحة هكسان أما فى الحالة المغلقة فيسمى سيكلوهكسان اما اذا كان المركب غير مشبع فأيضا يسبق اسمه مقطع سيكلو مثل سيكلو بيوتين للمركب ذو الاربع ذرات كربون الحلقى الغير مشبع و الذي يحتوي على رابطة واحدة مزدوجة.**

اذا احتوى المركب على رابطتين مزدوجتين فيسبق اسمه أيضا مقطع سيكلو مثل سيكلوهكساداايين و ذلك للمركب سداسى ذرات الكربون المحتوى على رابطتين مزدوجتين.

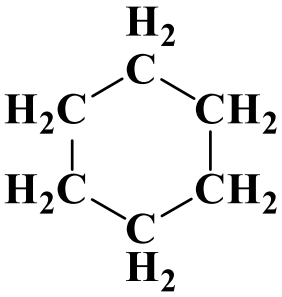


or

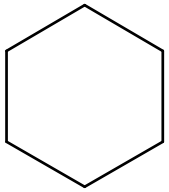


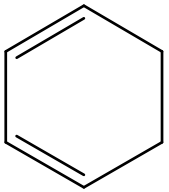


cyclobutane cyclobutane cyclobutene



or

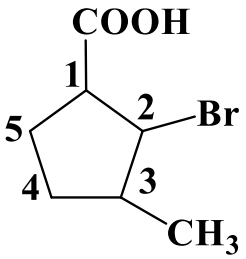




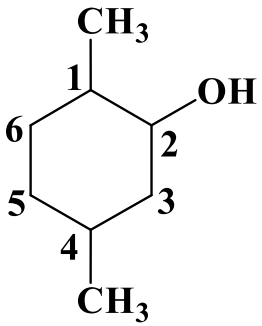
cyclohexane cyclohexa-1,3-diene

cyclohexane

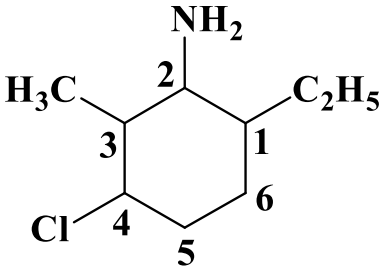
- اذا احتوى المركب احادى الحلقة على استبدالات أو سلاسل جانبية قصيرة فإننا نرقم الحلقة بحيث تاخذ هذه الاستبدالات أو السلاسل الجانبية القصيرة أقل أرقام ممكنة ثم ننسب هذه الاستبدالات أو السلاسل الى الحلقة. أما اذا كانت الاستبدالات أو السلاسل الجانبية طويلة فإننا نرقم أطول سلسلة جانبية و نسميها طبقا لنظام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



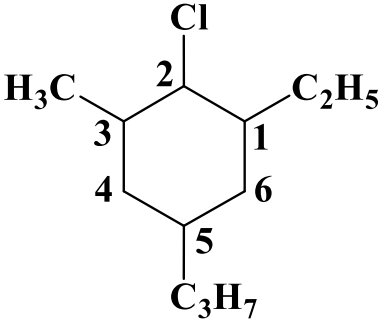
2-bromo-3-methyl-cyclopentanecarboxylic acid



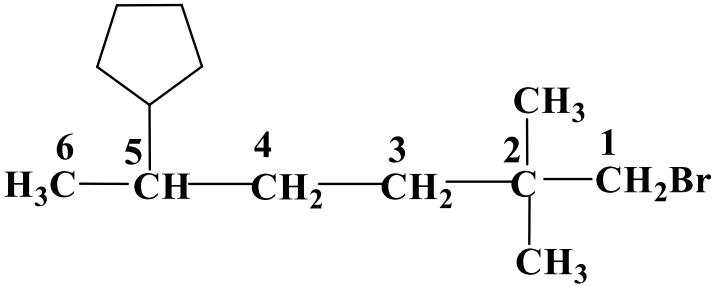
1,4-dimethyl-2-cyclohexanol



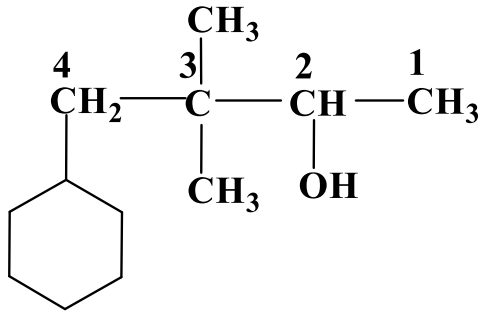
4-chloro-1-ethyl-3-methyl-2-cyclohexylamine



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



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



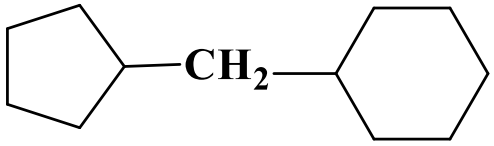
4-cyclohexyl-3,3-dimethyl-2-butanol

ب- تسمية النظام المحتوي على حلقتين:-

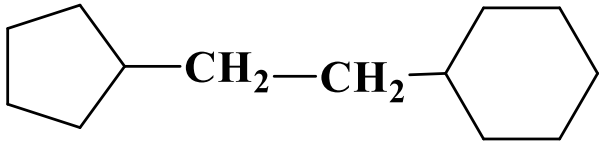
النظام المحتوي على حلقتين يمكن أن ينقسم الى:-

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

- ننسب الحلقة الاصغر ثم الحلقة الاكبر للنظام الكربوني المفتوح

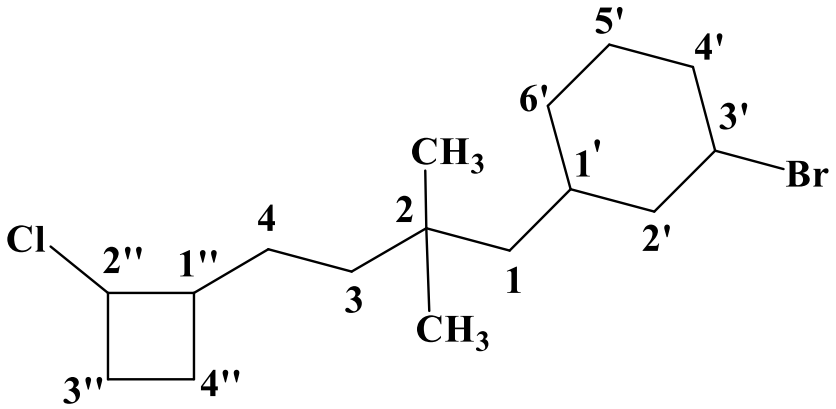


cyclopentylcyclohexylmethane

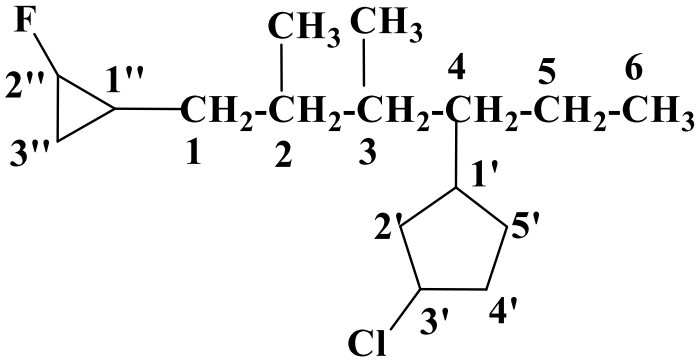


cyclopentylcyclohexylethane

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



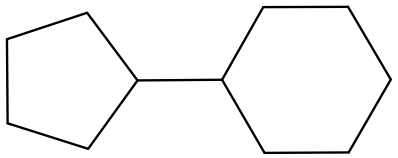
2,2-dimethyl-1-(3'-bromocyclohexyl)-4-(2''-chlorocyclobutyl)-butane



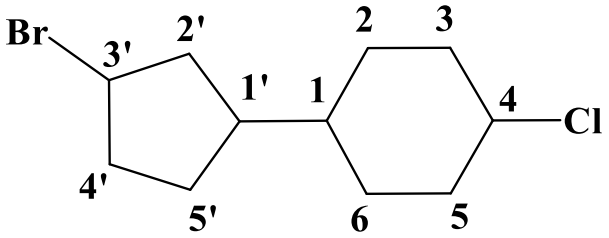
2,3-dimethyl-4-(3'-chlorocyclopentyl)-1-(2''-flourocyclopropyl)-hexane

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

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



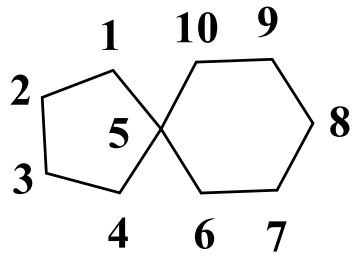
cyclopentylcyclohexane



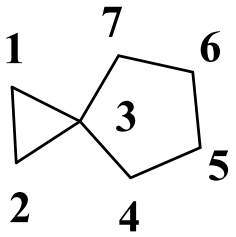
1-(3'-bromocyclopentyl)-4-chlorocyclohexane

- نظام يحتوى على حلقتين متصلتان بنفس ذرة الكربون (نظام سبيرو) أو (سبيران)

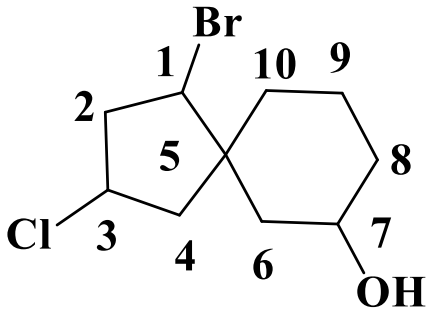
و هنا يبدأ الترقيم من الحلقة الصغيرة مروراً بنقطة الالتحام ثم نستمر في الترقيم الي الحلقة الكبيرة مع مراعاة أن تأخذ الاستبدالات أقل أرقام ممكنة و نعتبر الحلقتين كنظام لمركب واحد يشبه في اسمه نظيره المفتوح المساوي له في عدد ذرات الكربون و لكن يسبقه مقطع سبيرو متبوعاً بعدد ذرات الكربون في الحقلة الصغرى ثم عدد ذرات الكربون في الحلقة الكبرى.



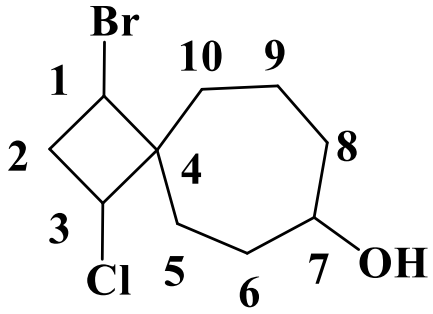
spiro[4.5]decane



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 ذرتى 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 صفراذا كان هناك نقطتي التحام بين الحلقتين أما اذا زادت نقاط الالتحام بين الحلقتين عن نقطتين فإننا نضع هذه الزيادة على هيئة رقم مع مراعاة وضع الاستبدالات طبقا لترقيمها و ذلك قبل اسم المركب.

<u>فمثلا</u>

المركب bicyclo[4.3.0]nonane تم ترقيمه من نقطة التحام الحلقتين مروراً بالحلقة الكبرى ثم الحلقة الصغري 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.

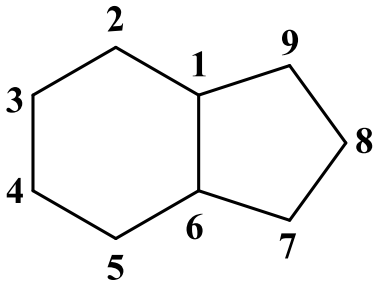
في المركب

bicyclo [2.2.1]heptane

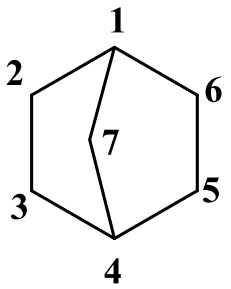
نمر بنفس الخطوات كما في المركب السابق و لكن هنا عدد نقاط الالتحام بين الحلقتين هو ثلاث نقاط أي توجد نقطة التحام واحدة زيادة عن المركب السابق فنضع رقم 1 ليدل على هذه النقطة الزائدة و هكذا كما في المركب

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

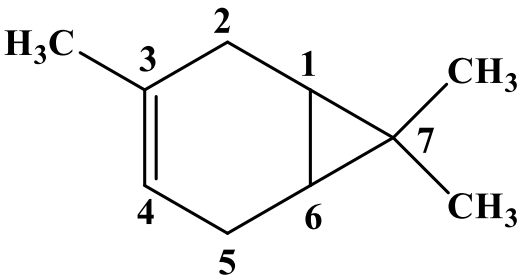
نجد أن عدد نقاط الالتحام بين الحلقتين 4 نقاط لذلك و عند كتابة اسم المركب نضع رقم 2 ليدل على أن نقاط الالتحام بين الحلقتين أكثر بمقدار ذرتين.



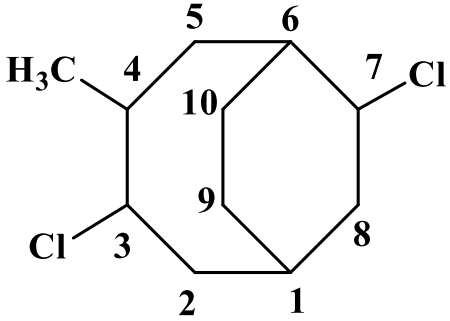
bicyclo[4. 3. 0]nonane



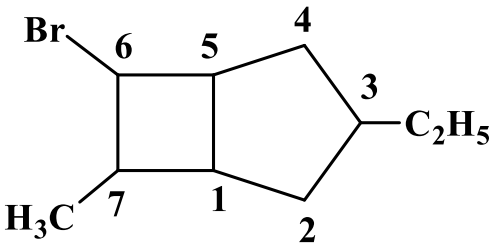
bicyclo[2. 2. 1]heptane



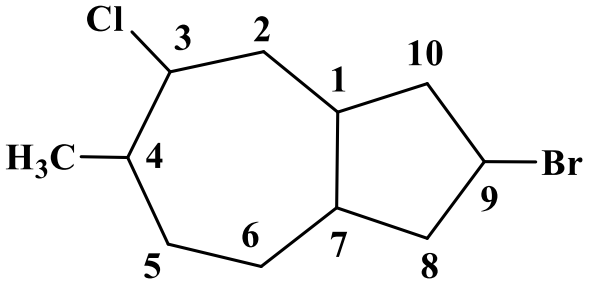
3,7,7-trimethyl-bicyclo[4.1.0]-3-heptane



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



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

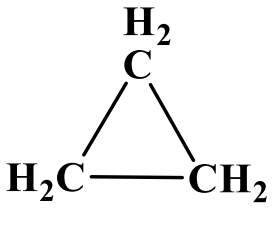


9-bromo-3-chloro-4-methyl-bicyclo[5.3.0]decane

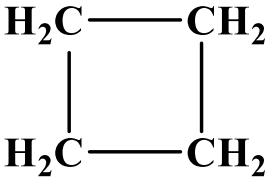
نظرية باير للقلق

أشكال المركبات الحلقية الاليفاتية فى الفراغ

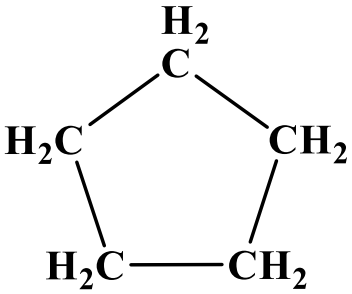
هذه النظرية تفترض أن المركبات الاليفاتية الحلقية توجد على هيئة شكل مسطح أى أن كل ذراتها فى نفس المستوى و على هذا فان زوايا السيكلوبروبان هى 60 درجة و 90 درجة فى السيكلوبيوتان و 180 درجة فى السيكلوبنتان و 120 درجة فى السيكلوهكسان.



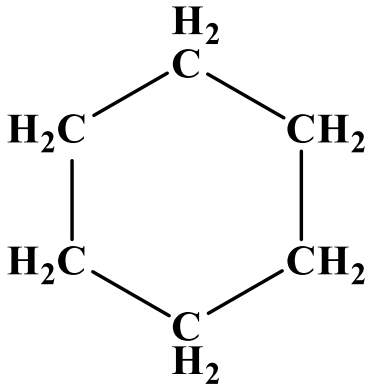
cyclopropane



cyclobutane



cyclopentane



cyclohexane

ولكن الزوايا الطبيعية بين الذرات فى الحالة المستقرة هى $109^{o}28'$

و طبقا لنظرية باير فان التوتر يزيد فى المركبات لان الزاوية بين الذرات تحيد عن الزاوية الطبيعية و بناء عليه كلما زاد الحيود عن هذه القيمة فان المركب يكون غير مستقر و عند حساب زاوية القلق (α) فى المركبات وجد الاتى:-

زاوية القلق فى السيكلو بروبان هى

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

زاوية القلق فى السيكلوبيوتان هى

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

زاوية القلق فى السيكلوبنتان هى

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

زاوية القلق فى السيكلوهكسان

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

زاوية القلق فى السيكلوهبتان

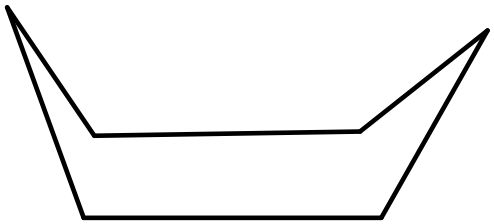
$(\alpha) = 1/2\ (109^o28' - 128^o24') = -9^o44'$

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

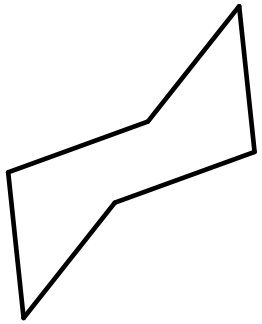
لكن السيكلوبنتان هو الاكثراستقرار لان زواياه تقترب من الزاوية الطبيعية فى المركبات فهى 108 درجة.

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

ولذلك فإن (موهر) فسر وجودها على اساس التوائها فى الفراغ فى الهيئة التى تسمح لزوايها أن تقترب أو تساوى الزوايا الطبيعية فى المركبات المستقرة و هى 109 درجة و 28 دقيقة و على ذلك فإن السيكلوهكسان يأخذ فى 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

- الايزميرات الضوئية: هي أيزوميرات تنتج من وجود مركز كيرالي أو اكثر في الجزيء.
- النشاط الضوئي: هو قدرة بعض المركبات على تدوير مستوى الضوء المستقطب.
- الكيرالية: خاصية هندسة الجزئيات 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 تشكلات عديدة للمركبات الحلقية الاليفاتية كالاتي

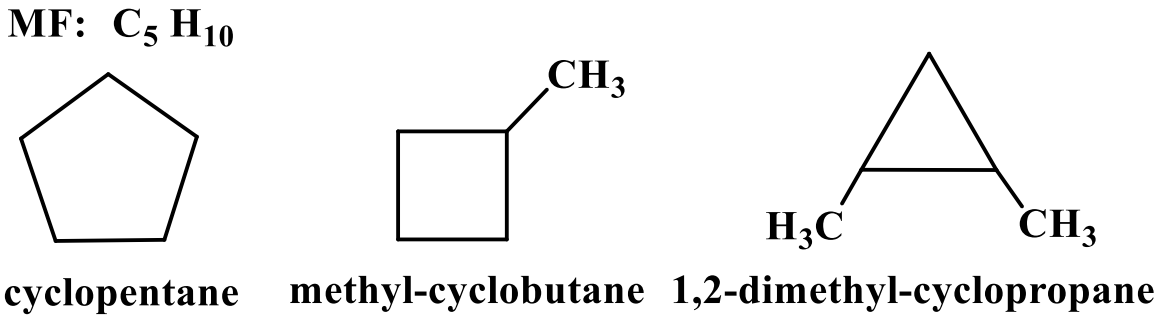
1- التشكل البنائي. 2- التشكل الفراغى.

1- التشكل البنائي

و يوجد منه ثلاثة انواع

أ- تشكل ناتج عن اختلاف حجم الحلقة.

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

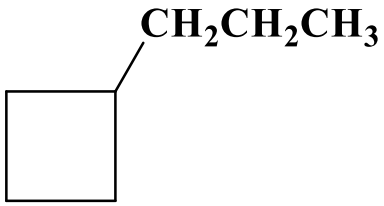


cyclopentane **methyl-cyclobutane** **1,2-dimethyl-cyclopropane**

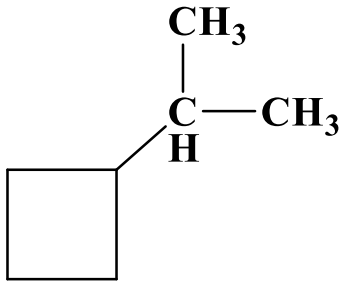
ب- تشكل ناتج عن اختلاف شكل السلسلة الجانبية.

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

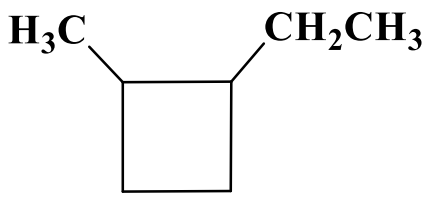
MF: C_7H_{14}



propyl-cyclobutane



isopropyl-cyclobutane

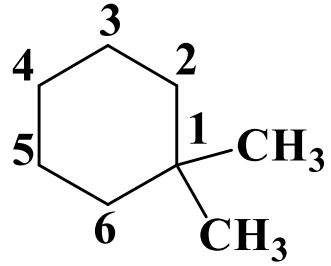


1-ethyl-2-methyl-cyclobutane

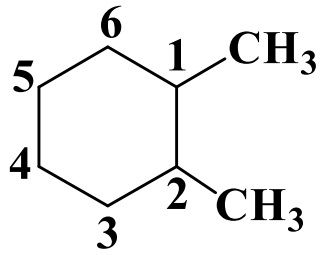
جـ ـ تشكل ناتج عن اختلاف موضع السلسلة الجانبية في الحلقة.

و يشمل مركبات لها نفس الصيغة الجزيئية و نفس نوع السلسلة الجانبية و لكن تختلف فى موضع تلك السلسلة الجانبية فى هذه المركبات.

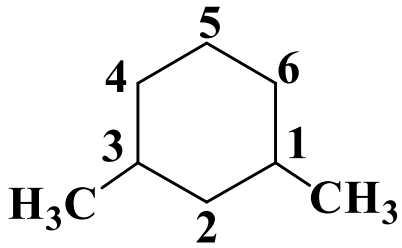
MF: C_8H_{16}



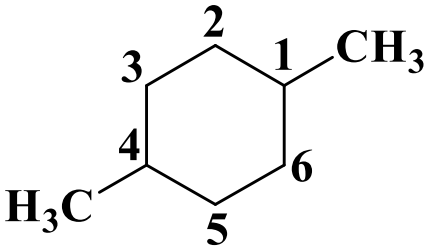
1,1-dimethyl-cyclohexane



1,2-dimethyl-cyclohexane



1,3-dimethyl-cyclohexane



1,4-dimethyl-cyclohexane

2- التشكل الفراغى

و ينقسم الى

أ- المتشكلات التركيبية conformational isomers.

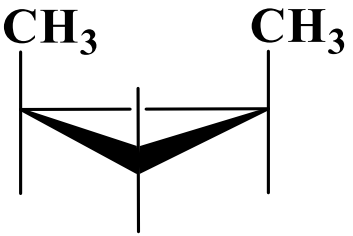
ب- متشكلات الهيئة configurational isomers.

و تشمل متشكلات الهيئة

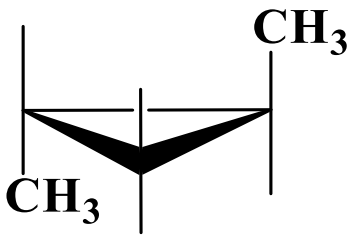
1- التشكل الهندسي

و يشمل مركبات السيس و الترانس

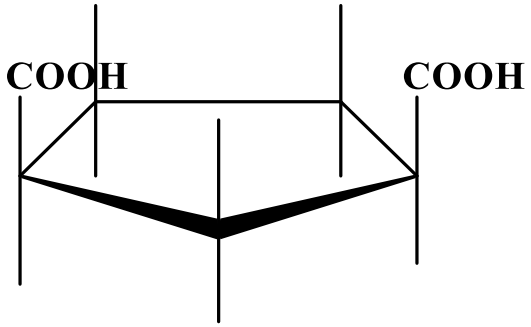
مركب 1و2- ثنائي ميثيل سيكلوبروبان و 1و3- سيكلو بنتانويك و سيكلوبنتان-1و2- دايول



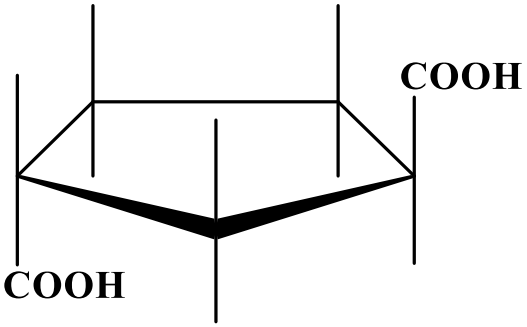
cis-1,2-dimethycyclopropane



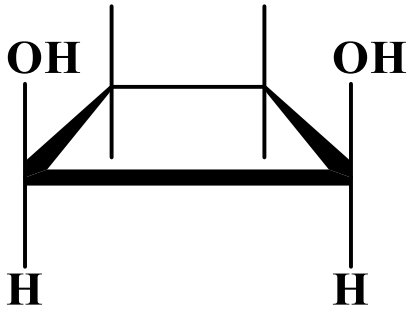
trans-1,2-dimethycyclopropane



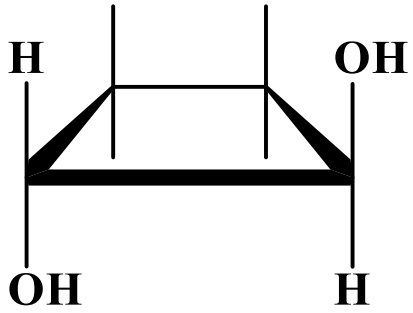
cis-cyclopentane-1,3-dicarboxylic acid



trans-cyclopentane-1,3-dicarboxylic acid



cis-cyclobutane-1,2-diol



trans-cyclobutane-1,2-diol

2- التشكل الضوئي

و ينقسم الى

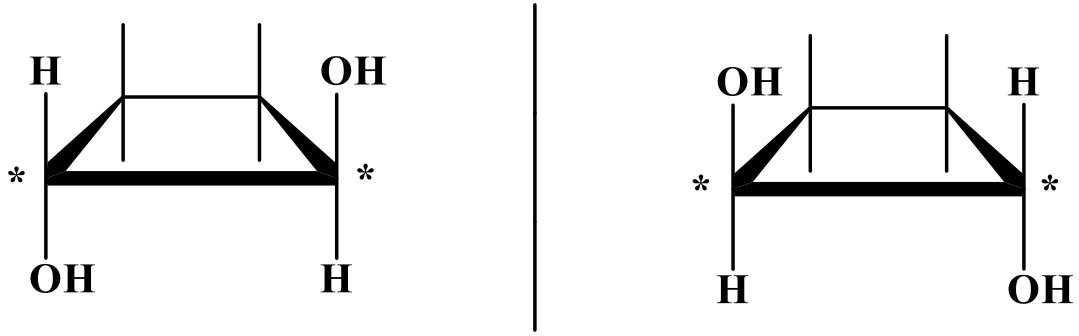
أ- الاننتيومر enantiomers (متمارثان) (أي مركبان كل منهما صورة المرأة بالنسبة للاخر)

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

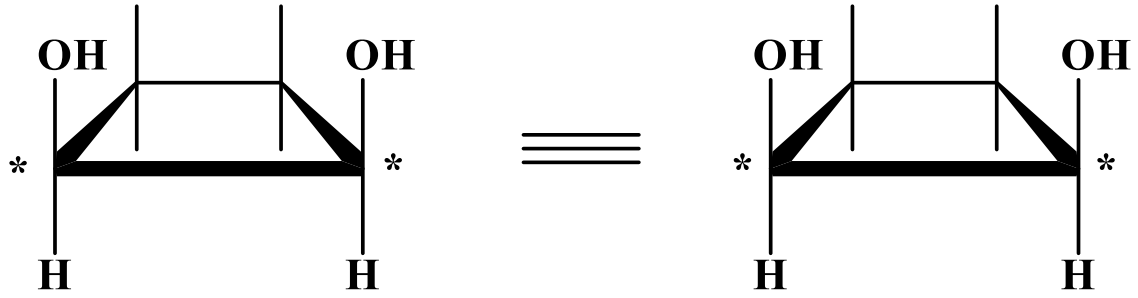
ب- دياستريوايزومر.diastereoisomers

و فيها يكون كل مركبين لهما نفس الصيغة البنائية ولكن أحدهما لا يكون صورة المرآه للاخر.

Mirror



2 enantiomers non-super imopsabletrans-cyclobutane-1,2-diol



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

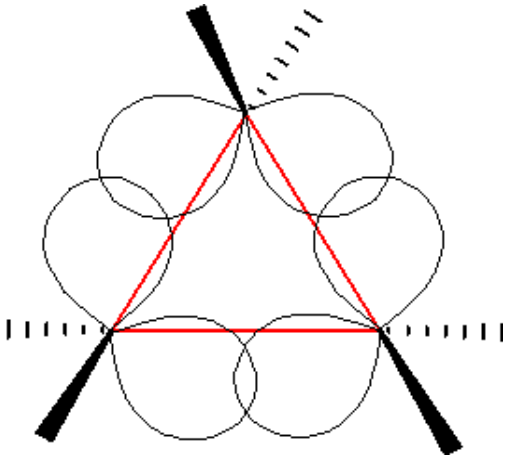
*** - chiral carbon atom**

التطابق في الالكانات الحلقية

الشكل الهندسي للحلقات

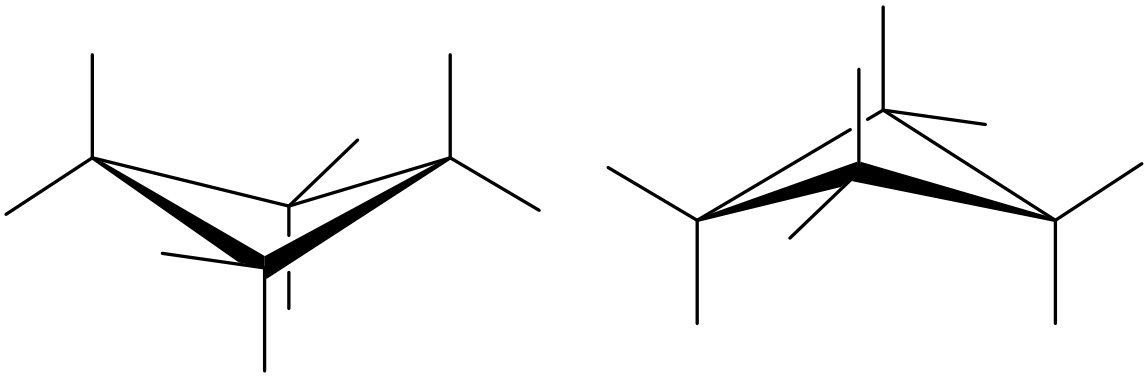
أ- السيكلوبروبان:

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 بالاضافة الى المفاهيم الحديثة و التي تفسر أشكال المركبات الحلقية الاليفاتية في الفراغ فإن الروابط سيجما σ في هذا المركب تختلف عن الرابطة سيجما العادية كما في التهجين من النوع SP^3 و لكن تاخذ الشكل ما بين الرابطتين سيجما σ و باي π و هذه الروابط تعرف بإسم الرابطة الموزة أي أن الروابط في السيكلوبروبان تنحني لتاخذ شكل ثمرة الموز. و تكون الزوايا بين ذرات الكربون 106 درجة بدلا من 60 درجة.

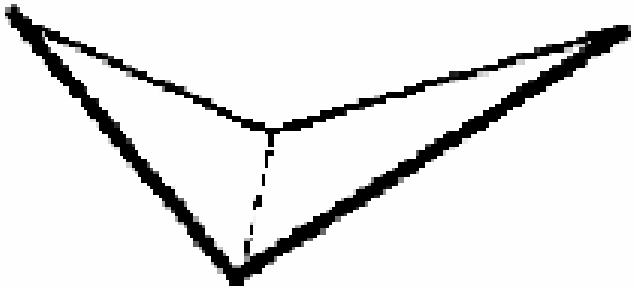


ب- السيكلوبيوتان:

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



puckered conformation of cyclobutane

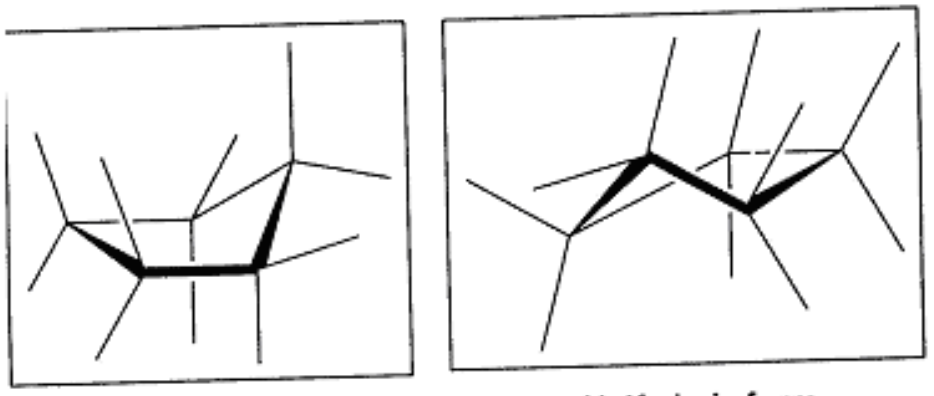


البيوتان الحلقي (شكل الفراشة)

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 الاخر يسمى شكل نصف الكرسي و هما في حالة اتزان و يتحول كل منهما للاخر.

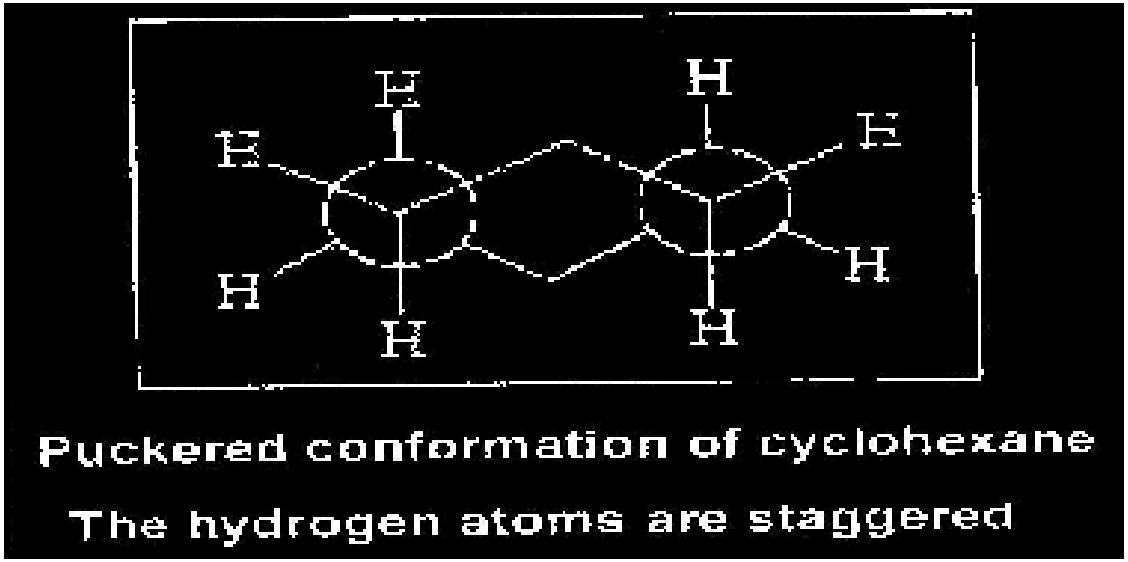
البنتان الحلقي (شكل المظروف)

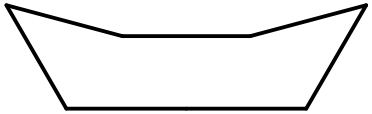


Envelop-, and half-chair conformations of cyclopentane

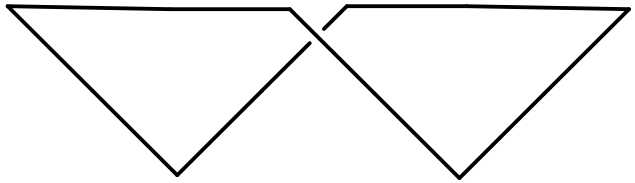
د- السيكلوهكسان:

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

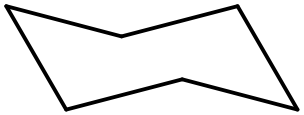




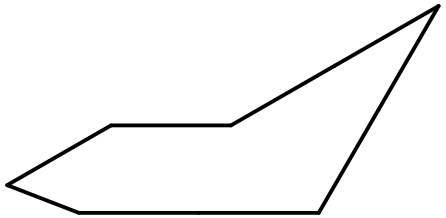
boat-form



twist-baot form



chair- form

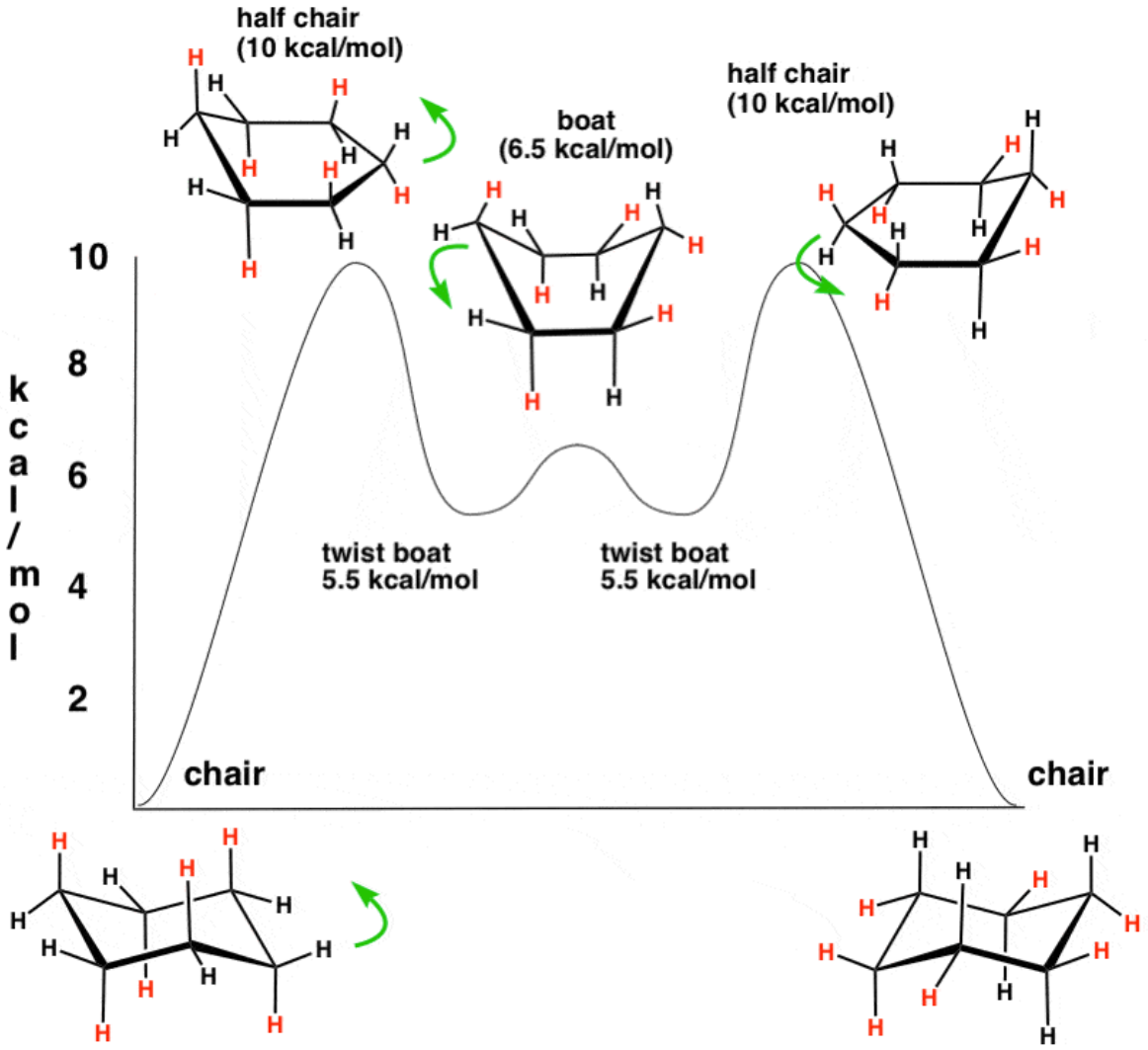


half-chair

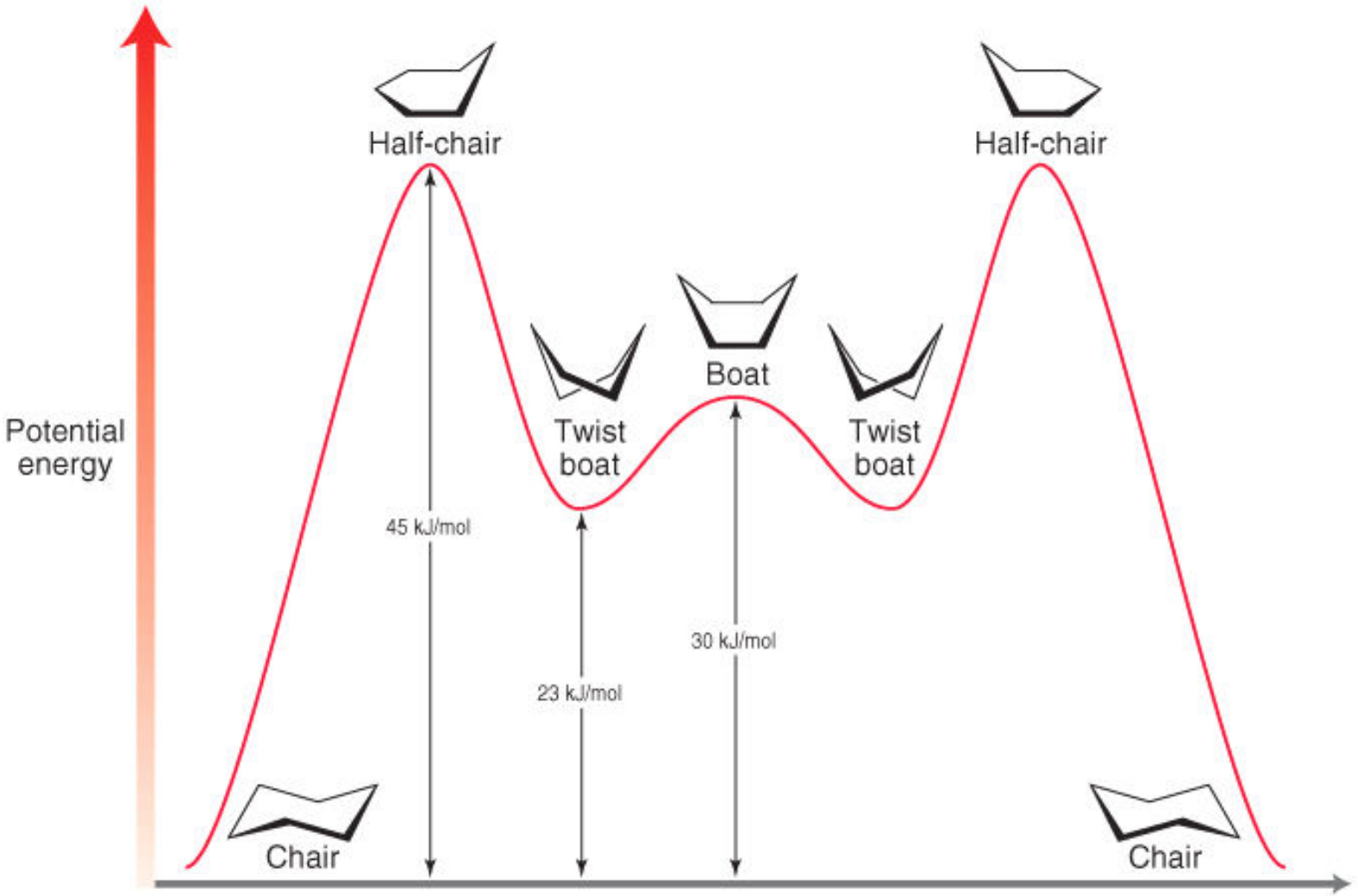
forms of cyclohexane

الطاقة النسبية لتحول أشكال حلقة السيكلوهكسان من شكل لاخر يمكن توضيحها من خلال الشكل الأتي

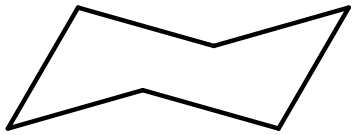
Cyclohexane Chair Flip Energy Diagram



أو الشكل


Potential energy
Half-chair
Half-chair
Twist boat
Boat
Twist boat
45 kJ/mol
23 kJ/mol
30 kJ/mol
Chair
Chair

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



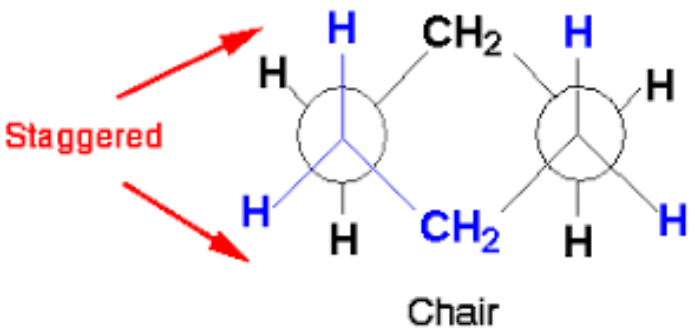
the chair-form of cyclohexane

و يرجع ذلك الاستقرار الى

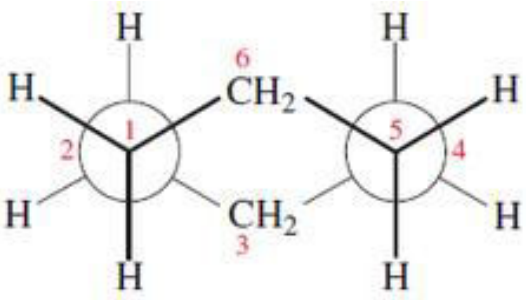
1- شكل الكرسي أقل طاقة.

2- لا يوجد توتر بين زواياه.

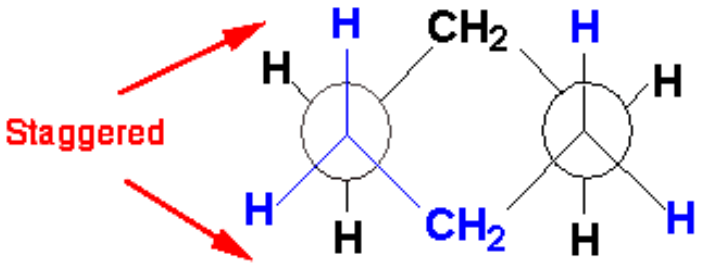
3- لا توجد اعاقة فراغية بين ذرات الهيدروجين الموجودة على أربعة من ذرات الكربون في السيكلوهكسان بالمقارنة بشكل القارب الذي تتزاحم فيه ذرات الهيدروجين و تجعله أكثر توتراً.



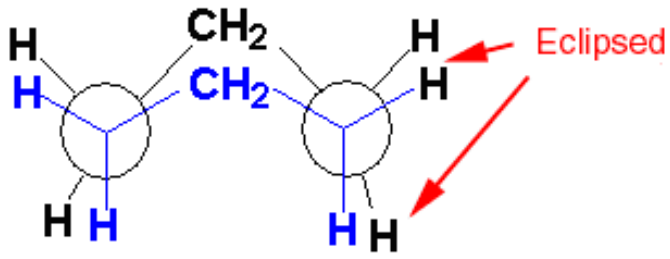
Chair



Newman projection of the chair conformer

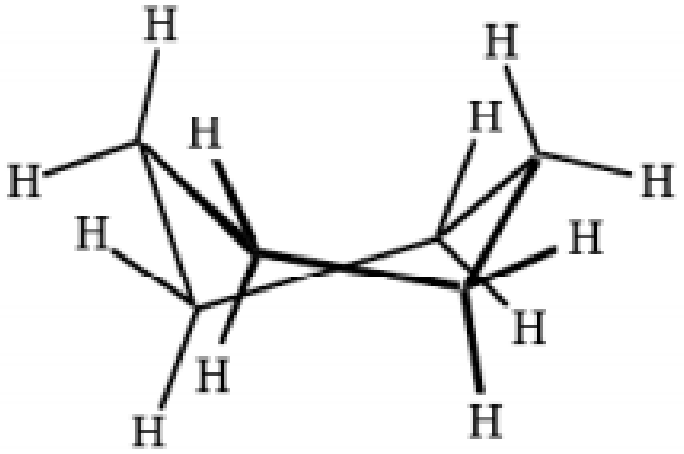


Chair



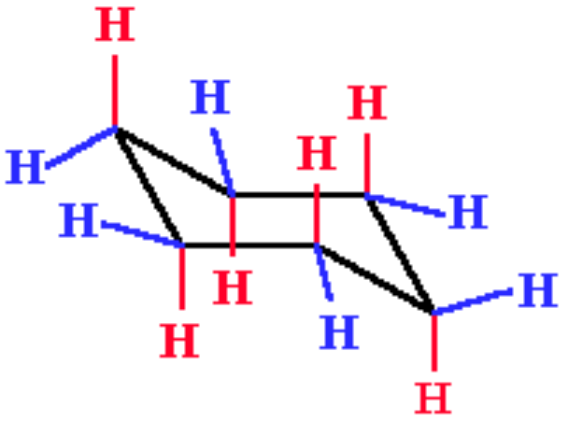
Boat

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

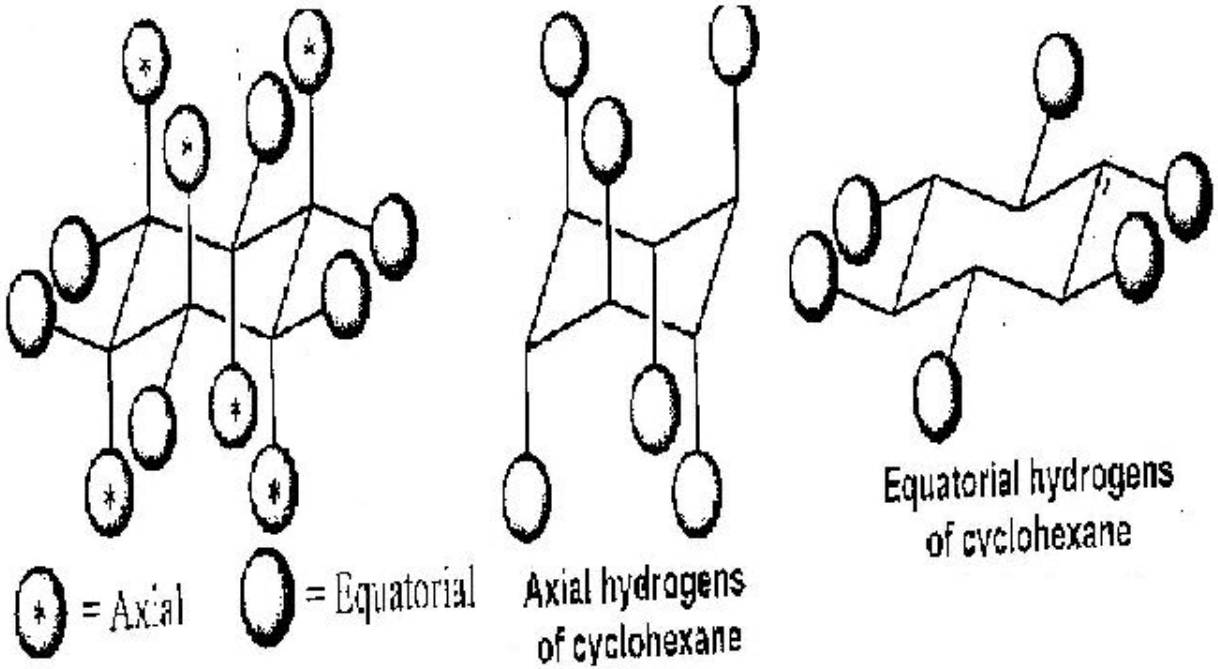


twist-boat cyclohexane

- **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.**

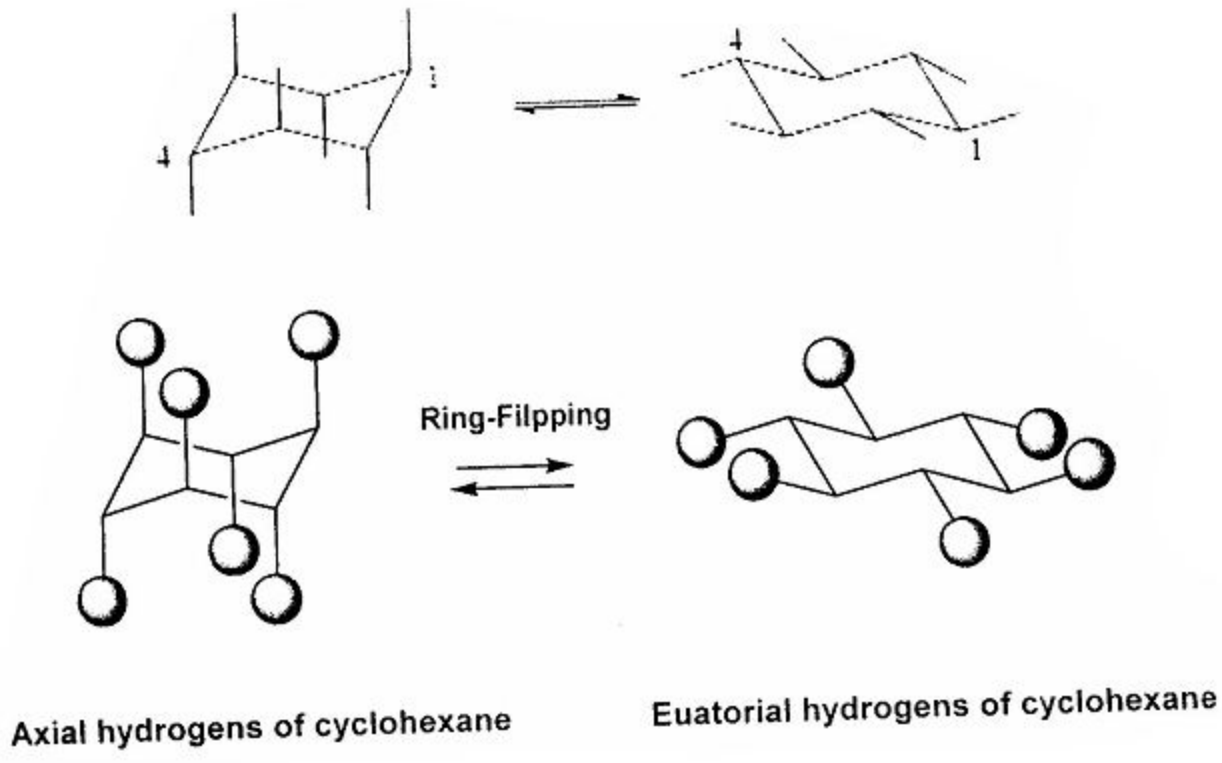


axial and equatorial hydrogen in the chair form of cyclohexane

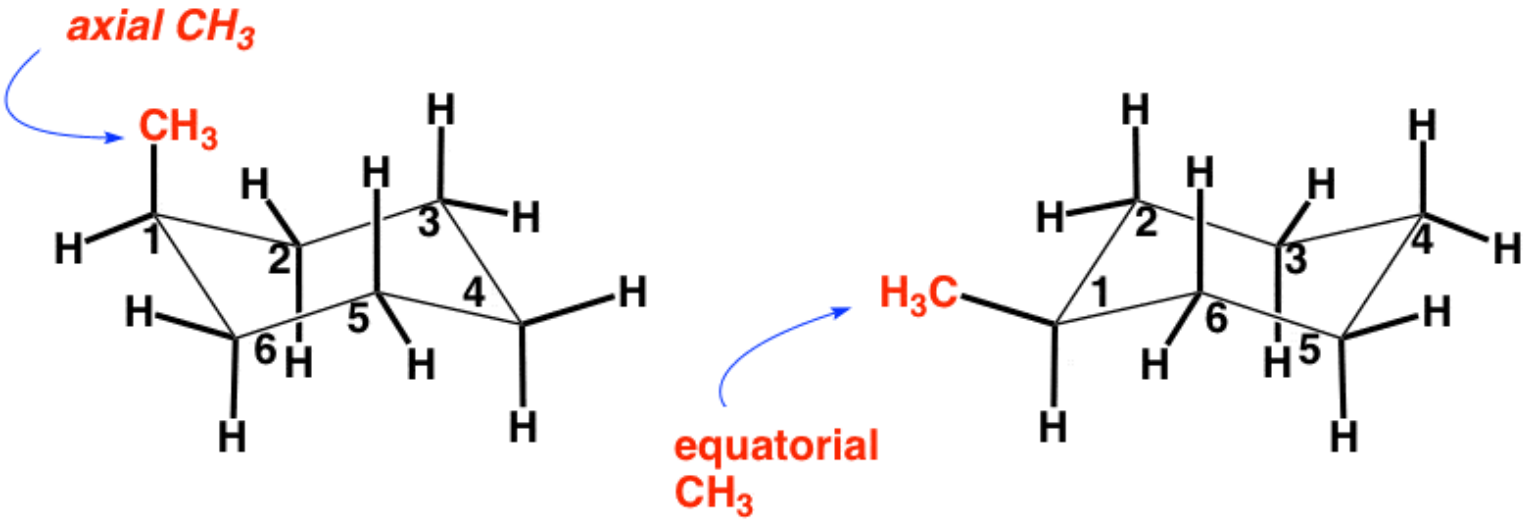


- التحول من شكل لاخر في السيكلوهكسان

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.



Two conformations of 1-methylcyclohexane



But there are two ways of drawing the chair cyclohexane form.
(one with CH_3 axial, one with CH_3 equatorial)

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

الفصل الثالث

تقسيم المركبات الاليفاتية الحلقية ذات الحلقة الواحدة

1 - حلقات صغيرة بها (3-4) ذرات كربون.

2- حلقات شائعة بها (5-7) ذرات كربون.

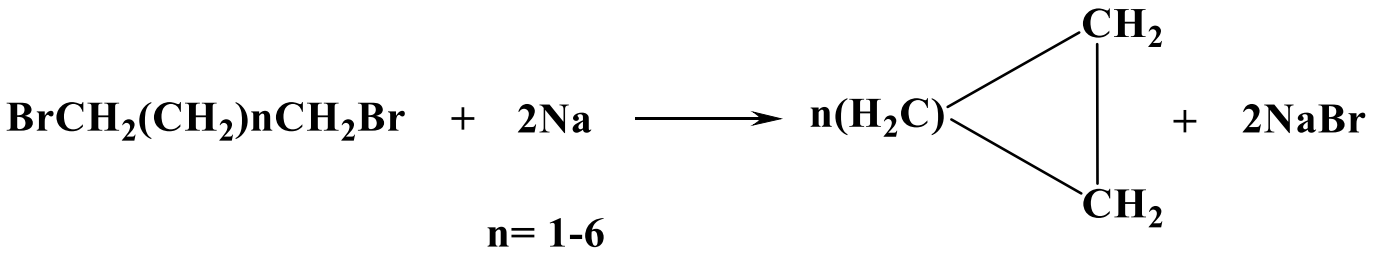
3- حلقات متوسطة بها (8-11) ذرة كربون.

4- حلقات كبيرة (> 12) ذرة كربون.

الطرق العامة لتخليق المركبات الاليفاتية الحلقية

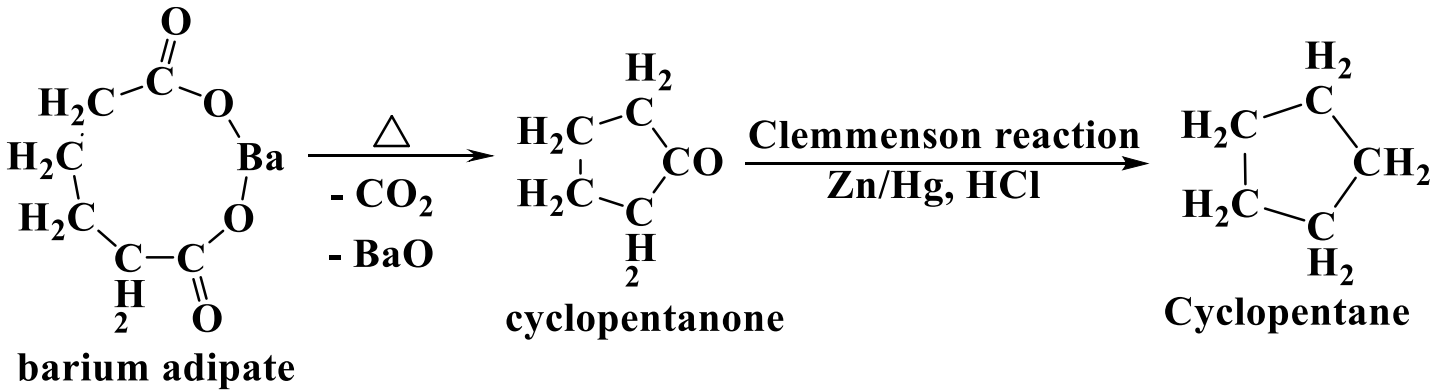
1- تفاعل فرويند

من هاليدات الالكيل مع فلز الصوديوم.



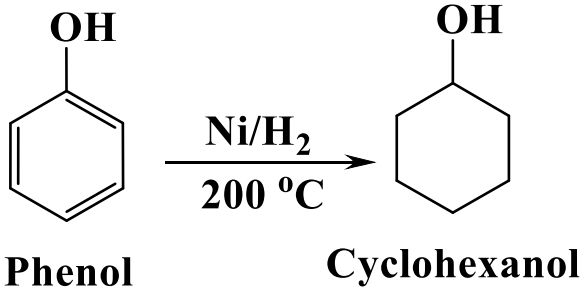
2- من التحلل الحرارى لأملاح الأحماض ثنائية الكربوكسيل.

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



3- اختزال البنزين و مشتقاته.

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

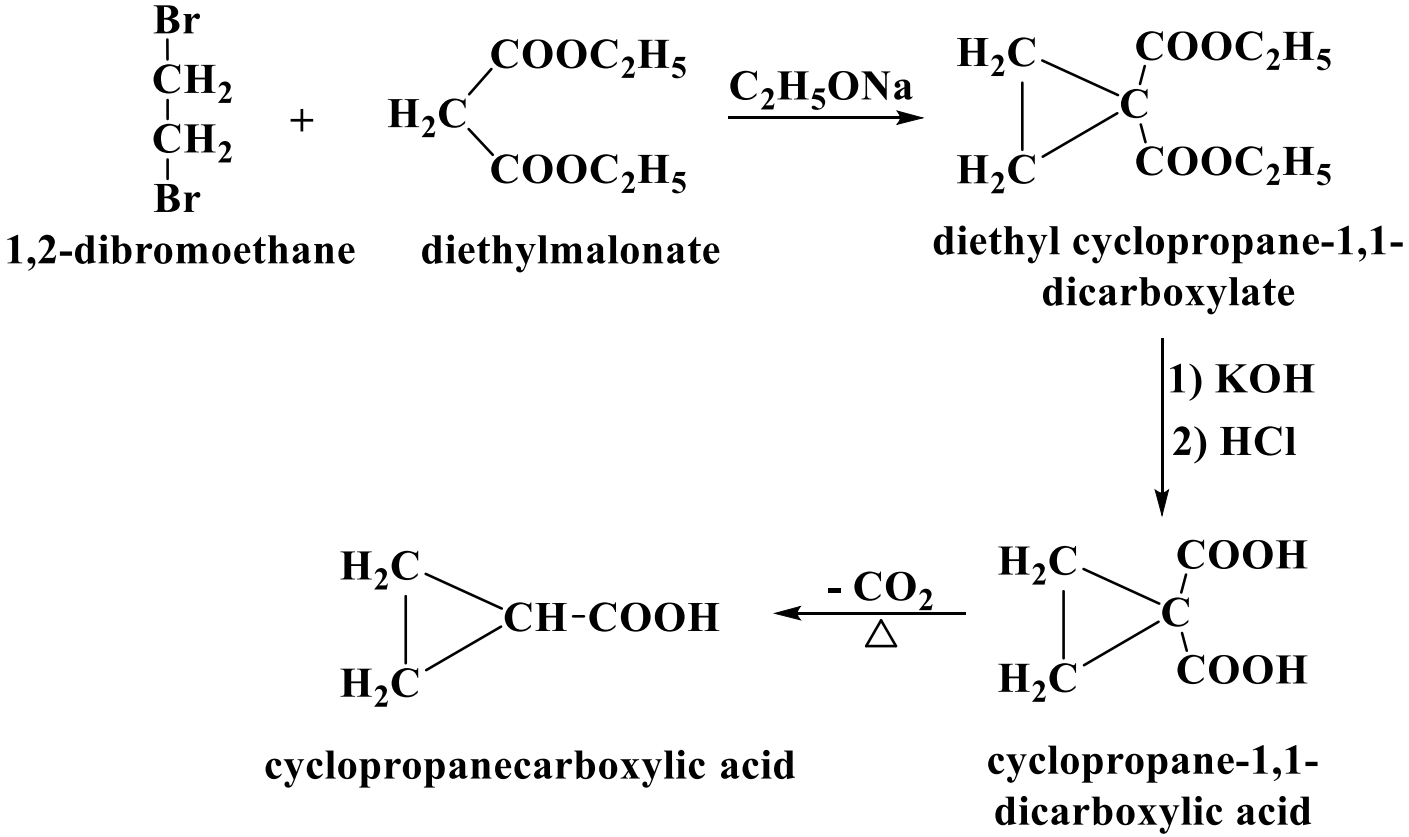


4- تفاعل بركن

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

أ- الطريقة الاولى

تتم بتفاعل 1و2- ثنائي برمو ايثان 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 تسخينة يفقد ثاني أكسيد الكربون و يتحول الى حمض السيكلوبروبانويك.

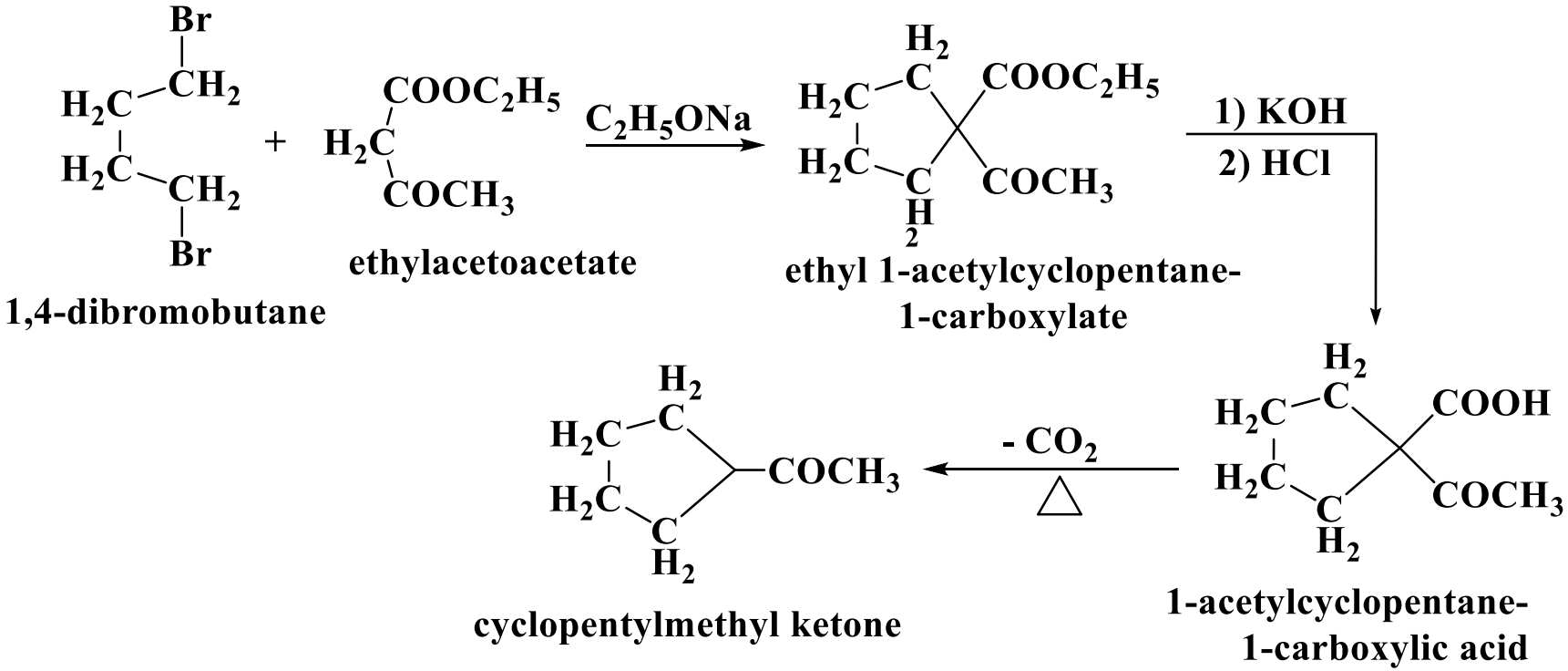


1,2-dibromoethane diethylmalonate diethyl cyclopropane-1,1-dicarboxylate

cyclopropanecarboxylic acid cyclopropane-1,1-dicarboxylic acid

ب- الطريقة الثانية

تتم بتفاعل 1و4- ثنائي بروموايثان مع الايثيل أسيتوأسيتات في وجود صوديوم ايثوكسيد ليعطي مشتق الاستر للسيكلوبروبان و الذي بتفاعله أولا مع هيدروكسيد البوتاسيوم متبوعا بتفاعله مع حمض الهيدوكلوريك نحصل على السيكلوبنتانويك و الذي بتسخينه يفقد غاز ثاني أكسيد الكربون و يعطي مركب سيكلوبنتايل ميثيل كيتون.

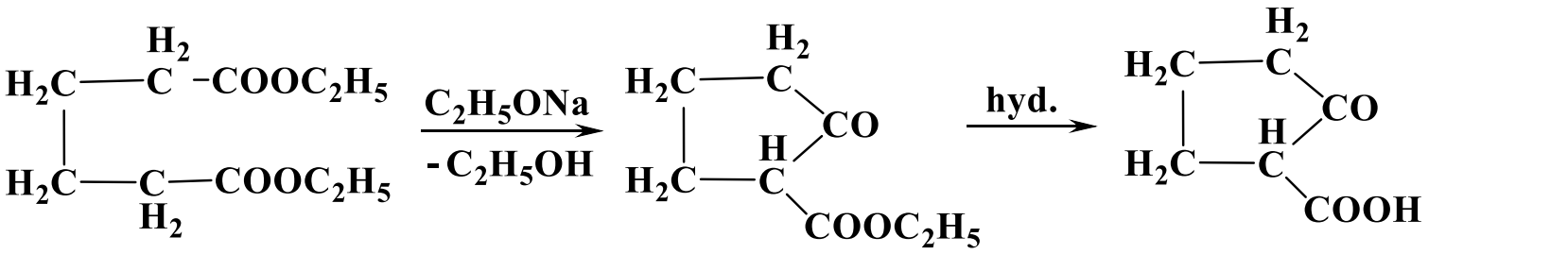


5- تكاثف ديكمان

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

أ-الطريقة الاولى

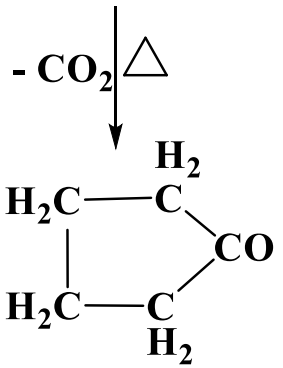
و فيها يتم الحصول علي مركب السيكلوبنتانون و ذلك عن طريق تفاعل ثنائي أديبات الايثيل مع الصوديوم ايثوكسيد ثم تحلل الناتج بهيدروكسيد الصوديوم و حمض الهيدروكلوريك لينتج الحمض الكربوكسيلي و الذي يفقد غاز ثاني اكسيد الكربون بالتسخين و يتحول الى السيلكوبنتانون.



diethyl adipate

ethyl 2-oxocyclopentane-1-carboxylate

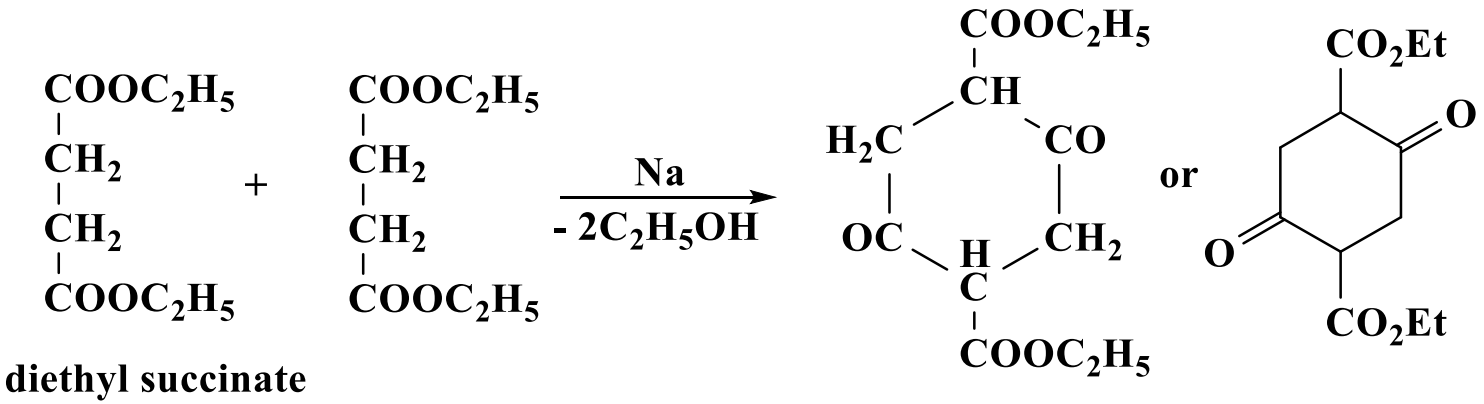
cyclopentane-2-one-1-carboxylic acid



cyclopentanone

- الطريقة الثانية

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

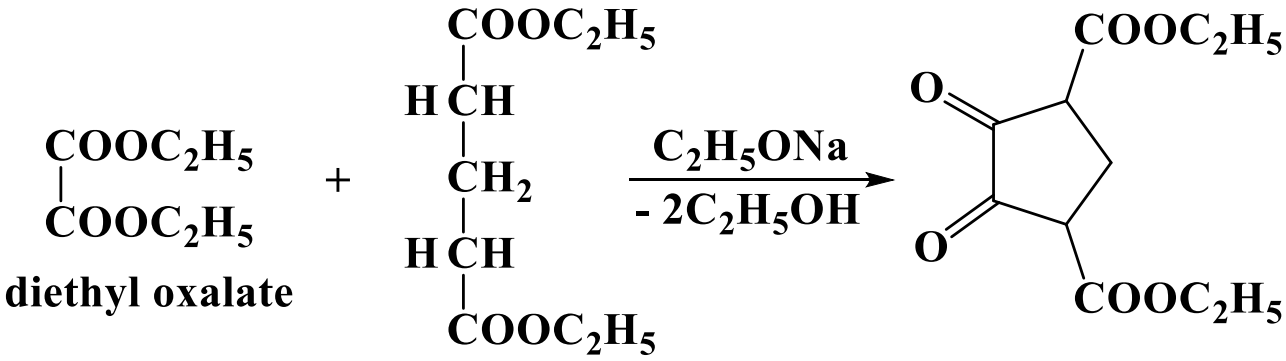


diethyl succinate

diethyl 2,5-dioxocyclohexane-1,4-dicarboxylate

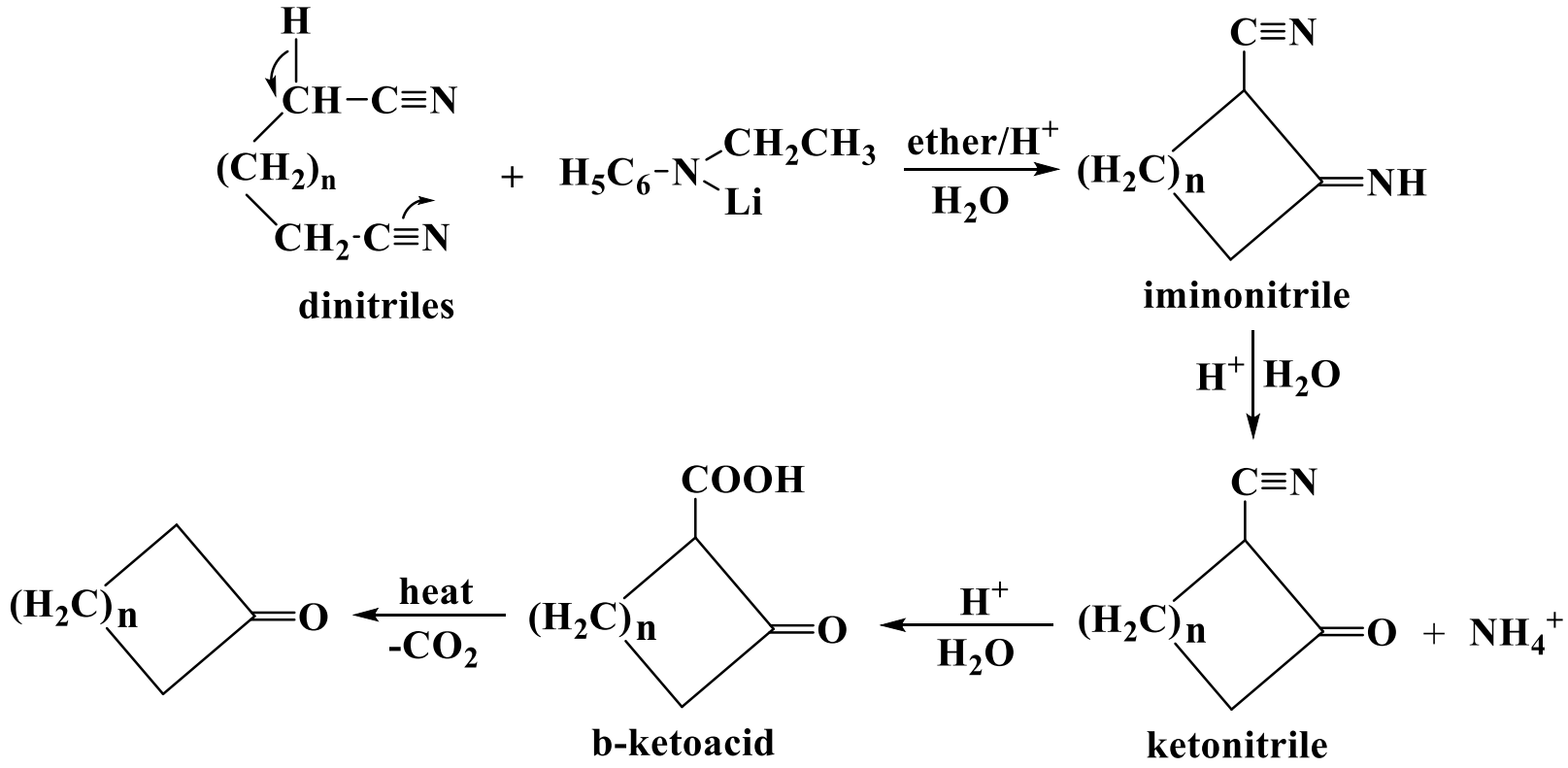
- الطريقة الثالثة

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



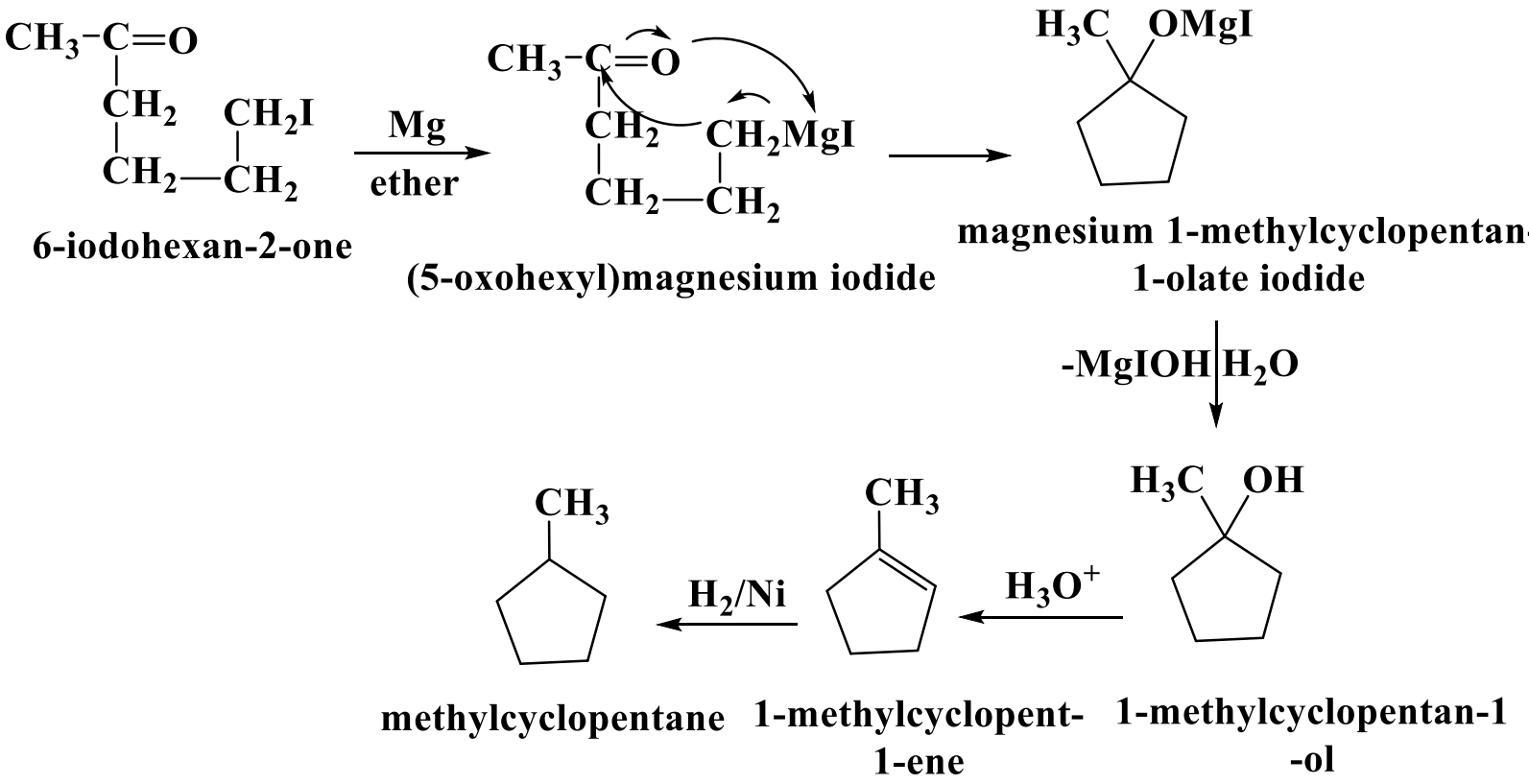
6- تفاعل زيجلر- ثورب

يمكن الحصول على مشتقات المركبات الحلقية الاليفاتية من الالكانات ثناثية النيتريل في وجود عامل حفاز.



7- من مركبات جرينيارد

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



6-iodohexan-2-one

(5-oxohexyl)magnesium iodide

magnesium 1-methylcyclopentan-1-olate iodide

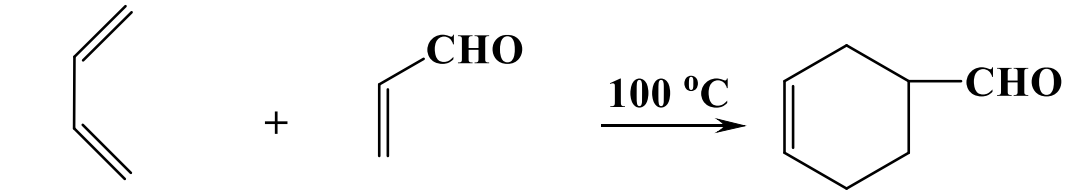
1-methylcyclopentan-1-ol

1-methylcyclopent-1-ene

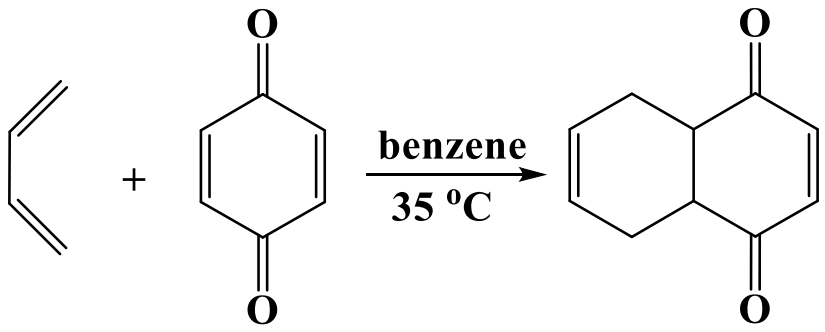
methylcyclopentane

8- من تفاعل ديلز-ألدر

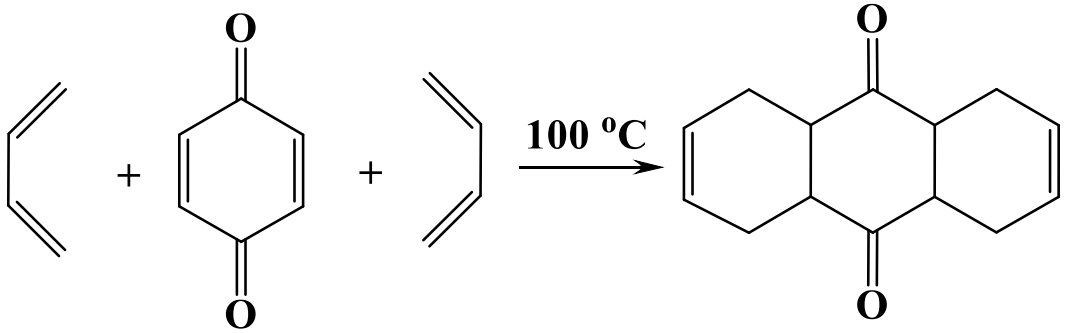
يمكن الحصول على المركبات الاليفاتية الحلقية أُحادية أو ثنائية أو ثلاثية الحلقة من تفاعل ديلز – الدر و ذلك بتفاعل الدايينات مع الدايينوفيلات في المذيبات غير القطبية مثل البنزين.



1,3-butadiene acrylaldehyde cyclohex-3-ene-1-carbaldehyde



1,4-benzoquinone 4*a*,5,8,8*a*-tetrahydronaphthalene -1,4-dione



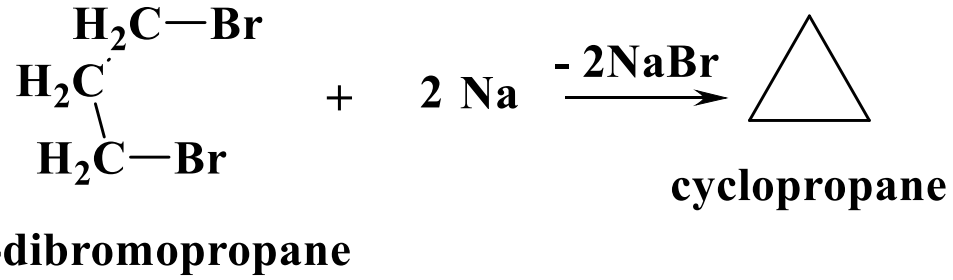
1,4,4*a*,5,8,8*a*,9*a*,10*a*-octahydroanthracene-9,10-dione

تخليق الحلقات الصغيرة أو مشتقاتها

أولا تخليق السيكلوبروبان أو مشتقاته

1- من الالكيل ثنائى الهاليد

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

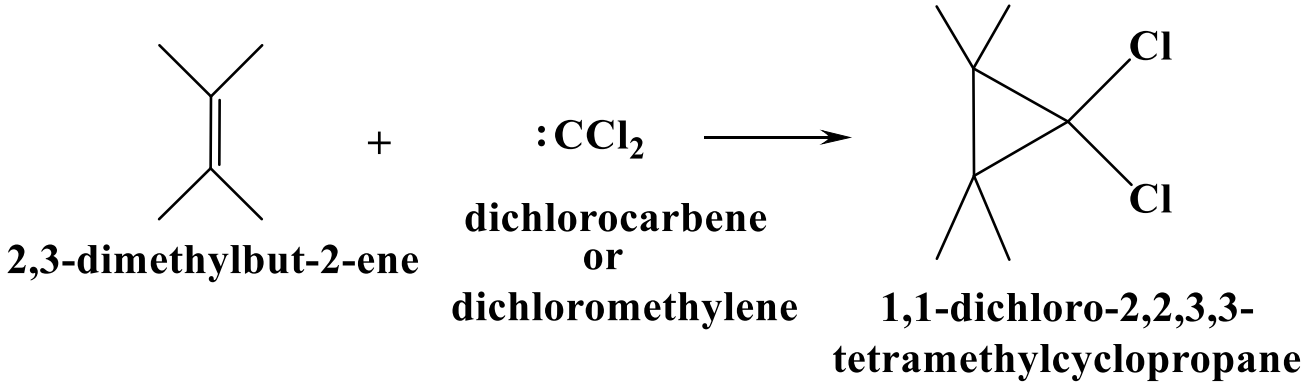


1,3-dibromopropane

cyclopropane

2- من الالكينات و ثنائى كلورو كربين

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



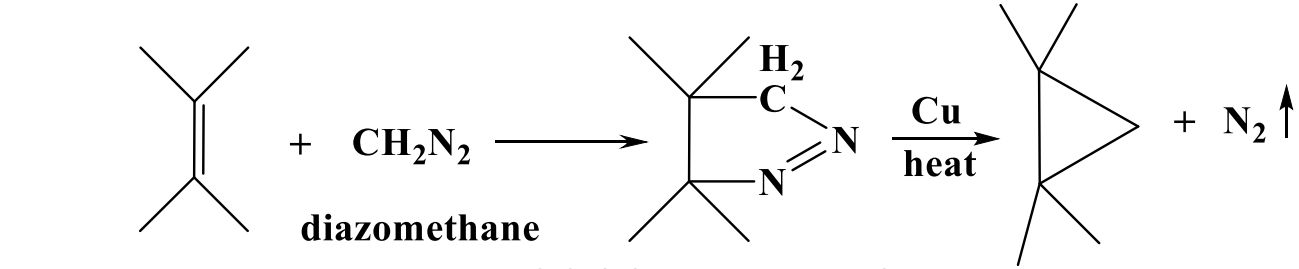
2,3-dimethylbut-2-ene

dichlorocarbene
or
dichloromethylene

1,1-dichloro-2,2,3,3-
tetramethylcyclopropane

3- من الالكينات و ديازوميثان

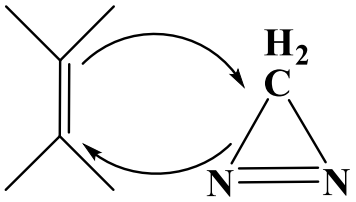
تتفاعل الالكينات مع مركب ديازوميثان و نحصل على مركب البيرازول و الذي عند تسخينه مع النحاس يتحول الى مشتق السيكلوبروبان.



2,3-dimethylbut-2-ene

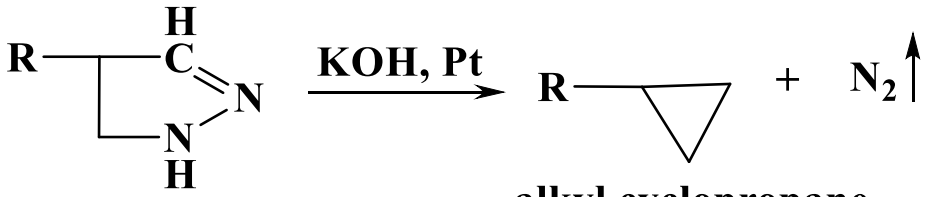
3,3,4,4-tetramethyl-4,5-dihydro-3*H*-pyrazole

1,1,2,2-tetramethylcyclopropane



4- من التكسير الحفزى للهيدرازون

عند معالجة الهيدرازون الحلقي بهيدروكسيد البوتاسيوم ينتج مشتق السيكلوبروبان.

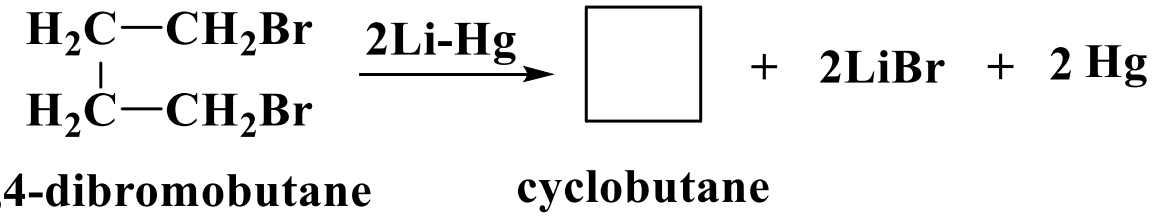


cyclic hydrazones

alkyl cyclopropane

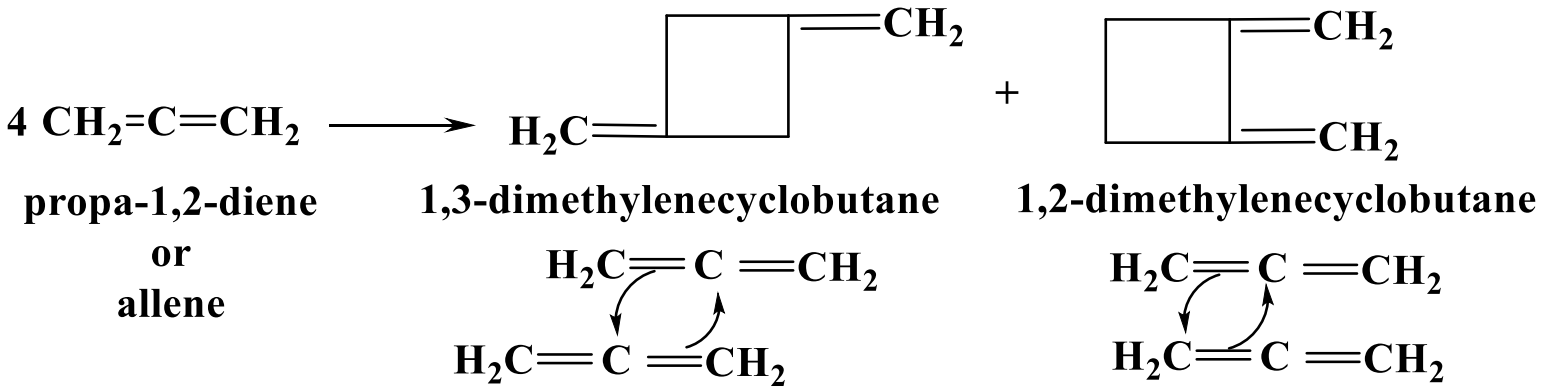
ثانيا تخليق السيكلوبيوتان أو مشتقاته

1- من الالكيل ثنائى الهاليد و ذلك باستخدام مملغم الليثيوم - زئبق لتحويل 1و4- ثنائي بروموبيوتان الى السيكلوبيوتان.



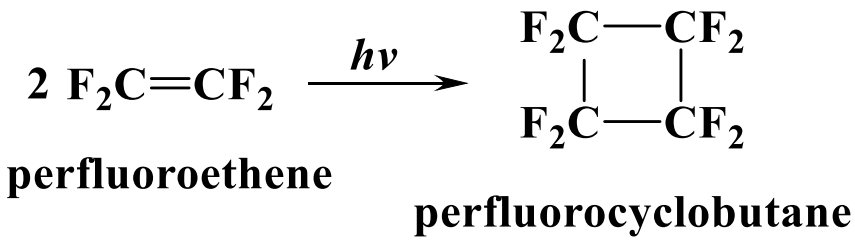
2- من ديمرة الالينات

بحدوث ديمرة لمركب الالين نحصل على مشتقين مختلفين لمركب السيكلوبيوتان.



3- من ديمرة بيرفلورواولفين

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

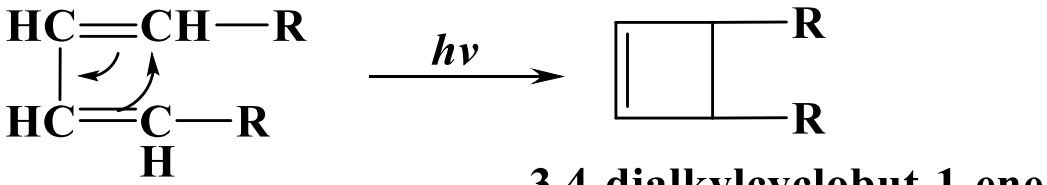


perfluoroethene

perfluorocyclobutane

4- من 1و3- دايين

يمكن الحصول على مشتق السيكلوبيوتين بتعرض 1و3 - دايين للطاقة.

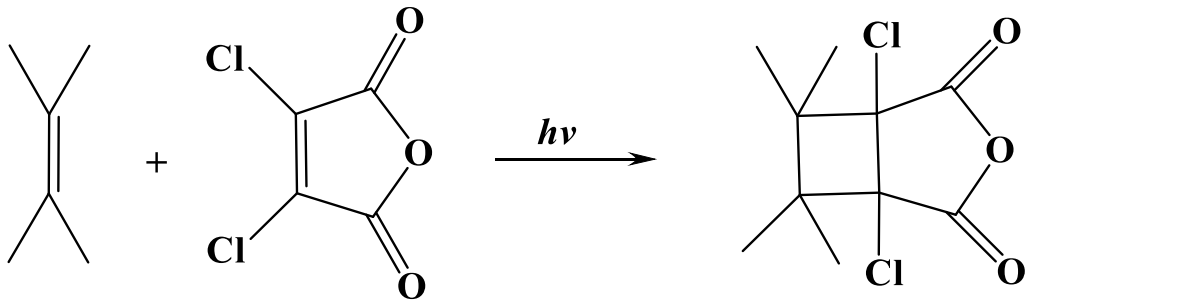


1,3-diene

3,4-dialkylcyclobut-1-ene

5- من الالكينات و ثنائى كلورو أنهيدريد حمض الماليك

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

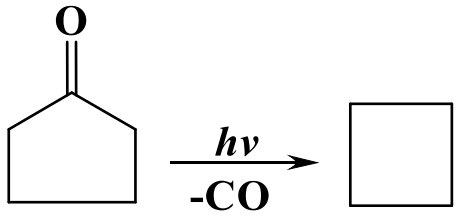


3,4-dichlorofuran-2,5-dione
or
2,3-dichloromaleic anhydride

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

6- من السيكلوبنتانون

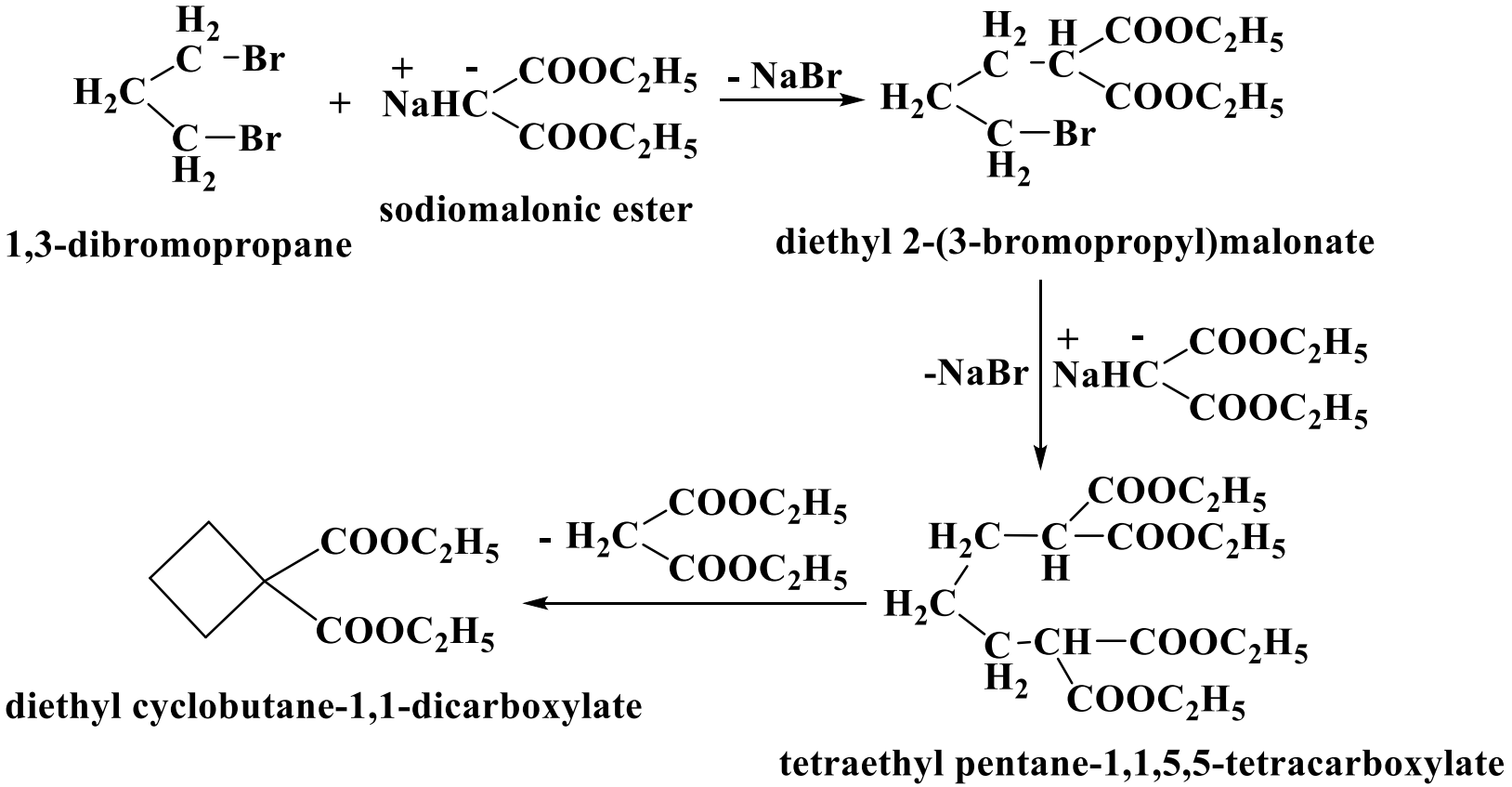
حيث يتم الحصول على مركب السيكلوبيوتان بتعرض السيكلوبيوتانون للطاقة.



cyclopentanone

7- من تفاعل بركن

يمكن الحصول على مشتق السيكلوبيوتان بتفاعل 1و3- ثنائي بروموبروبان مع استرات حمض المالونيك.

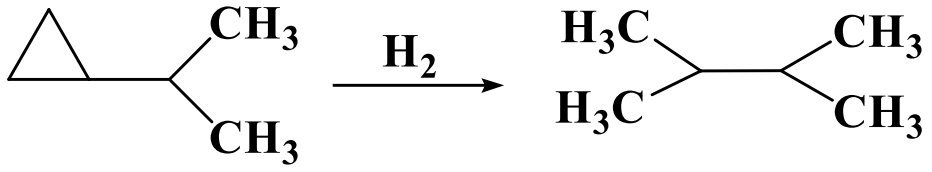


تفاعلات الحلقات الصغيرة أو مشتقاتها

أولا تفاعلات السيكلوبروبان أو مشتقاته

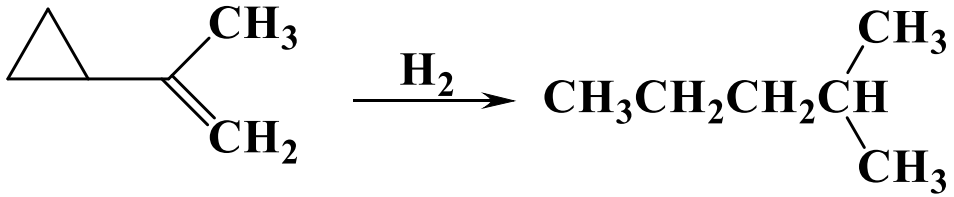
1- الهدرجة (اضافة الهيدروجين)

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



isopropylcyclopropane

2,3-dimethylbutane



prop-1-en-2-ylcyclopropane

2-methylpentane

2- اضافة HBr

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

cyclopropyl(phenyl)methanone 4-bromo-1-phenylbutan-1-one

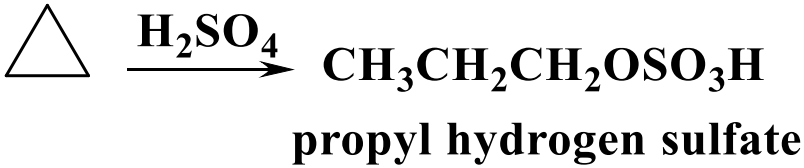
3- اضافة Br_2

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

1,3-dibromopropane

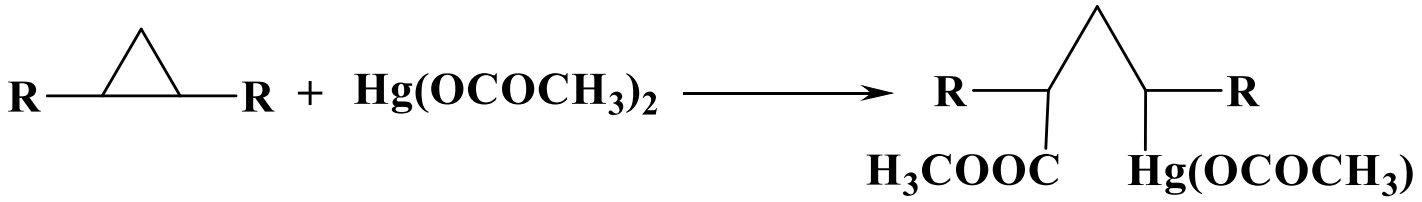
4- اضافة H_2SO_4

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



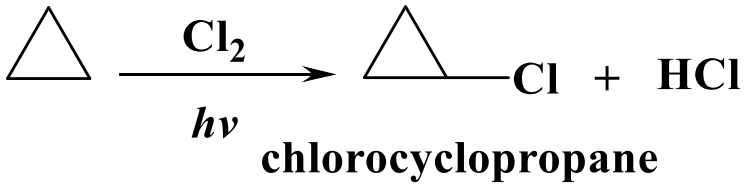
5- اضافة $Hg(OCOCH_3)_2$

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

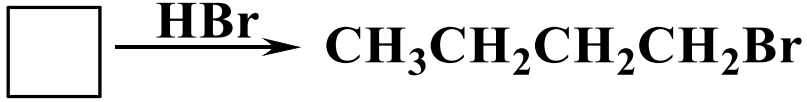
بإضافة الهيدروجين الى السيكلوبيوتان ينتج البيوتان العادي ذو السلسلة المفتوحة.

2- اضافة البروم Br_2

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

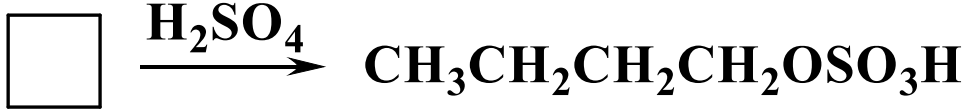
3- اضافة HBr

عند اضافة HBr الى السيكلوبيوتان ينتج هاليد الالكيل.



4- اضافة H_2SO_4

يحدث كسر لحلقة السيكلوبيوتان و ينتج مركب اليفاتي مفتوح السلسلة.

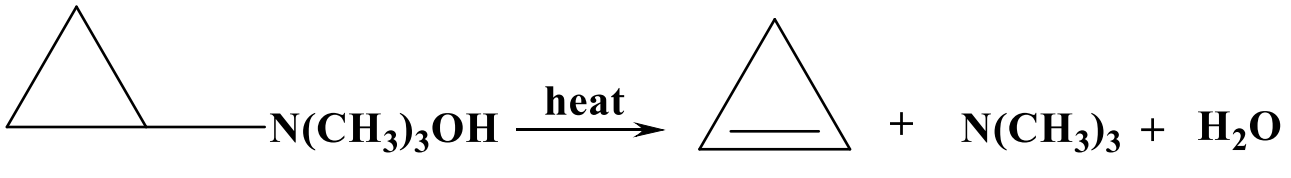


butyl hydrogen sulfate

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

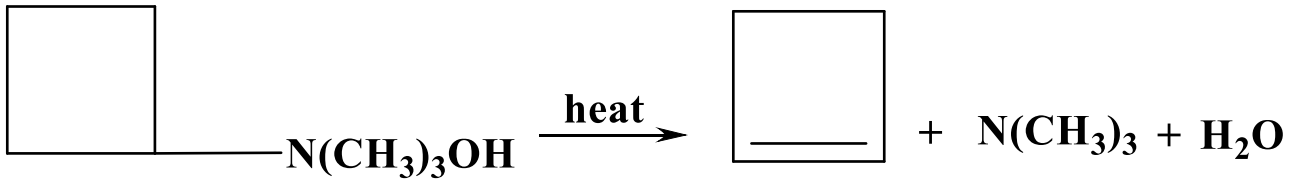
1- من السيكلوالكايل تراى ميثيل أمونيوم هيدروكسيد

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



cyclopropyl trimethyl ammonium hydroxide

cyclopropene

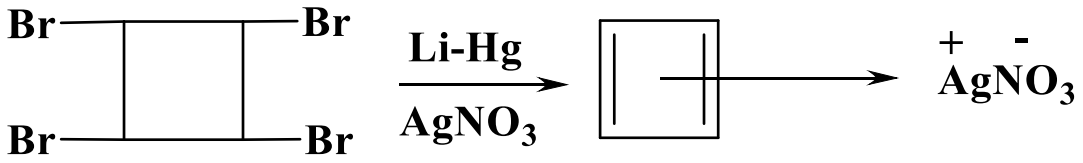


cyclobutyl trimethyl ammonium hydroxide

cyclobutene

2- من المركبات الاليفاتية الحلقية المحتوية على هالوجين

في وجود نترات الفضة و مملغم الليثيوم-زئبق نحصل على مركب 1و3-سيكلوبيوتاديين.



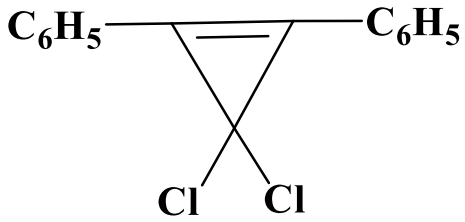
1,2,3,4-tetrabromocyclobutane

3- من مشتقات الاستيلين و الكربينات.

تتفاعل الاستيلينات مع الكربينات و تنتج مشتقات السيكلوبروبين.

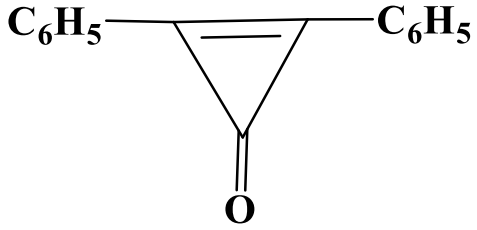
(1) $C_6H_5—C\equiv C—C_6H_5 + :CCl_2 \longrightarrow$

1,2-diphenylacetylene



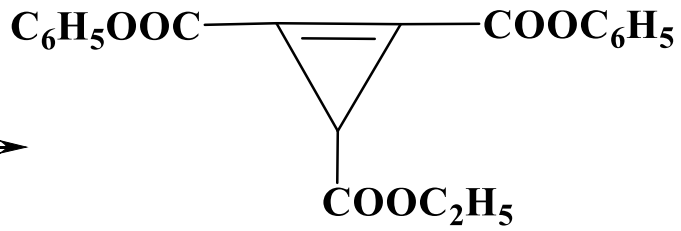
(3,3-dichlorocycloprop-1-ene-1,2-diyl)dibenzene

$\downarrow H_2O$



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

(2) $C_6H_5—C\equiv C—C_6H_5 + :CHCOOC_2H_5 \longrightarrow$



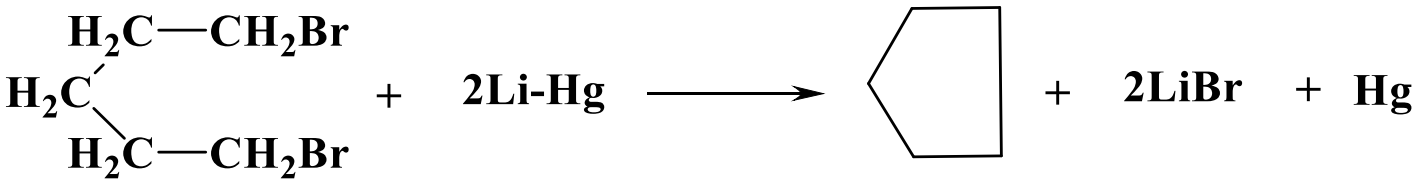
3-ethyl 1,2-diphenyl cycloprop-1-ene-1,2,3-tricarboxylate

تخليق الحلقات الخماسية و السداسية أو مشتقاتها

أولاً تخليق السيكلوبنتان أو مشتقاته

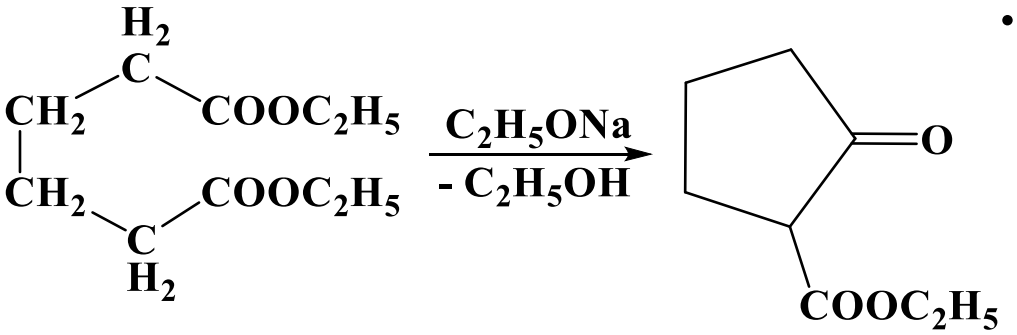
1- من الالكيل ثنائى الهاليد

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



2- من تكاثف الاسترات الثنائية

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

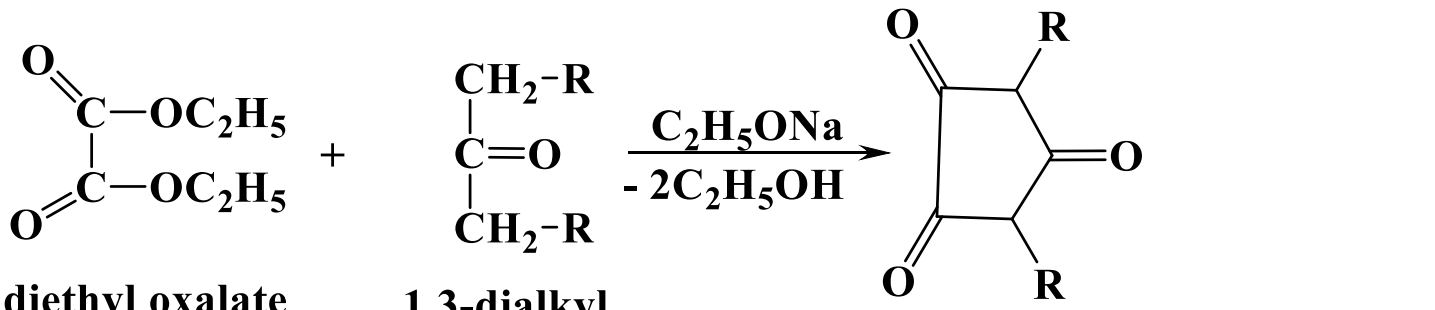


diethyl adipate

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.



diethyl oxalate

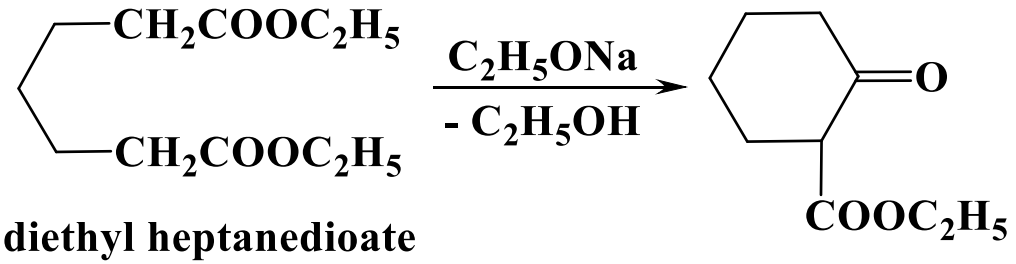
1,3-dialkyl acetone

3,5-dialkylcyclopentane-1,2,4-trione

ثانياً تخليق السيكلوهكسان أو مشتقاته

1- من الاسترات الثنائية

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

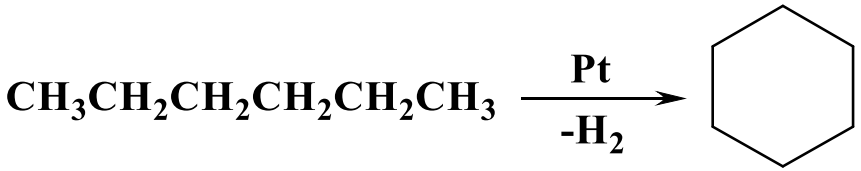


diethyl heptanedioate

ethyl 2-oxocyclohexane-1-carboxylate

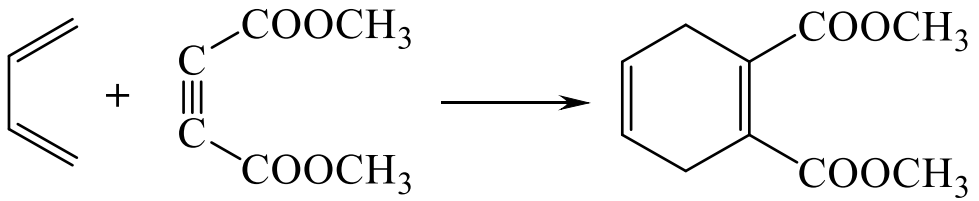
2- من الهيدروكربونات مفتوحة السلسلة

باستخدام البلاتين يتحول الهكسان ذو السلسلة المفتوحة الى السيكلوهكسان.



3- من تفاعل ديلز- ألدر

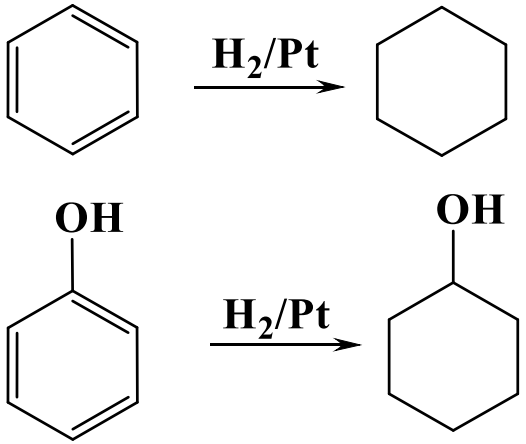
يمكن الحصول على مشتقات السيكلوهكسان بتفاعل الدايينات مع الدايينوفيلات.



dimethyl but-2-ynedioate **dimethyl cyclohexa-1,4-diene-1,2-dicarboxylate**

4- من الهدرجة الحفزية للبنزين أو مشتقاته

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

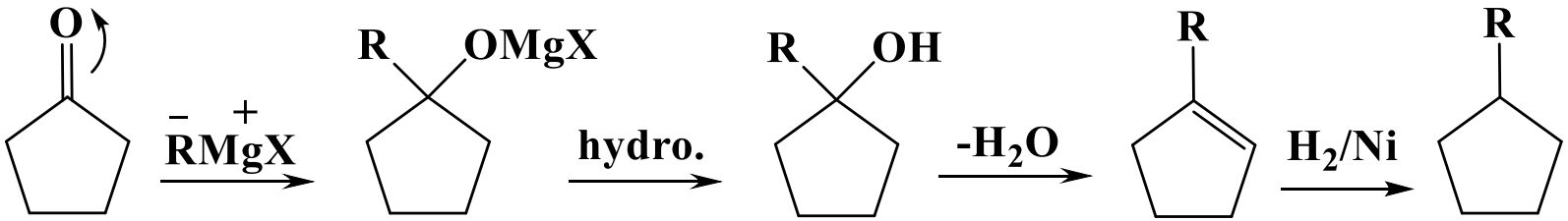


تفاعلات الحلقات الخماسية و السداسية أو مشتقاتها

أولاً تفاعلات السيكلوبنتان أو مشتقاته

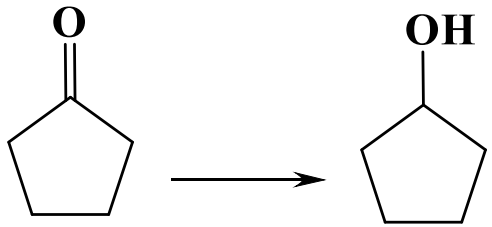
1- تفاعل جرينيارد

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



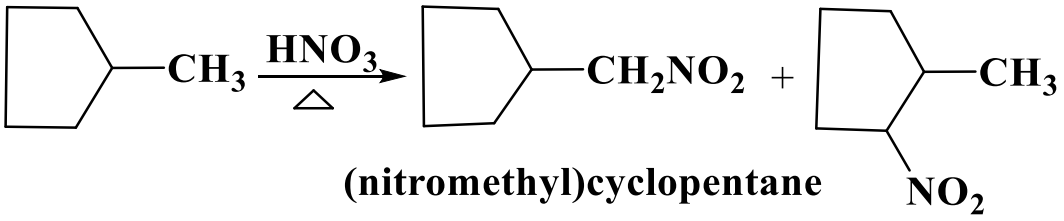
2- الاختزال

عند اختزال مركب السيكلوبنتانون نحصل على كحول السيكلوبنتانول.



3- النيترة

عن نيترة ميثيل سيكلوبنتان نحصل مشتقين مختلفين للسيكلوبنتان.

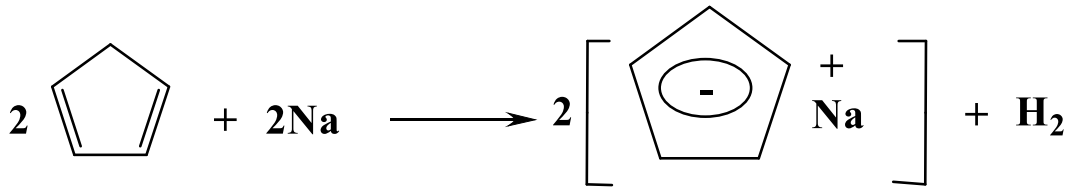


(nitromethyl)cyclopentane

1-methyl-2-nitrocyclopentane

4- التفاعل مع فلز الصوديوم

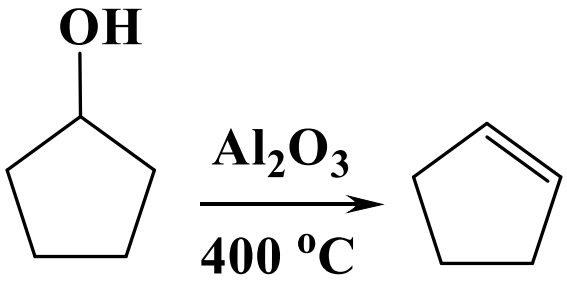
في وجود فلز الصوديوم يتحول السيكلوبنتادايين الى أيون حلقي بنتاداييند.



cyclopentadienyl sodium

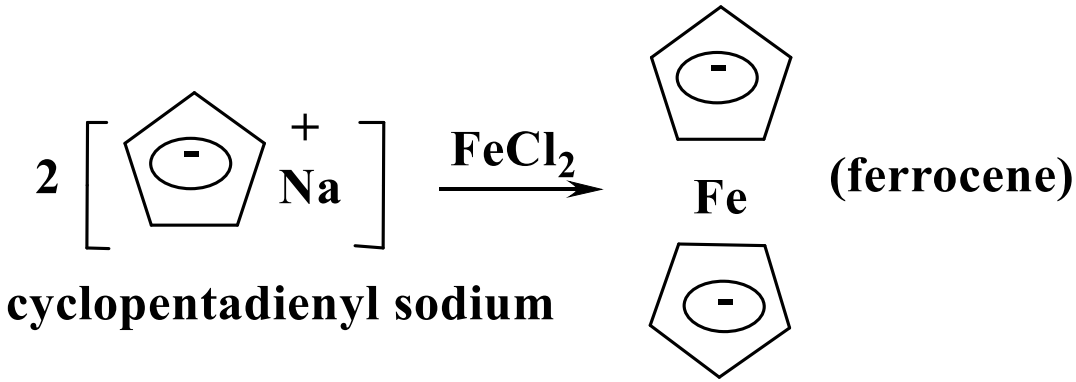
5- التفاعل مع أكسيد الالومنيوم

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



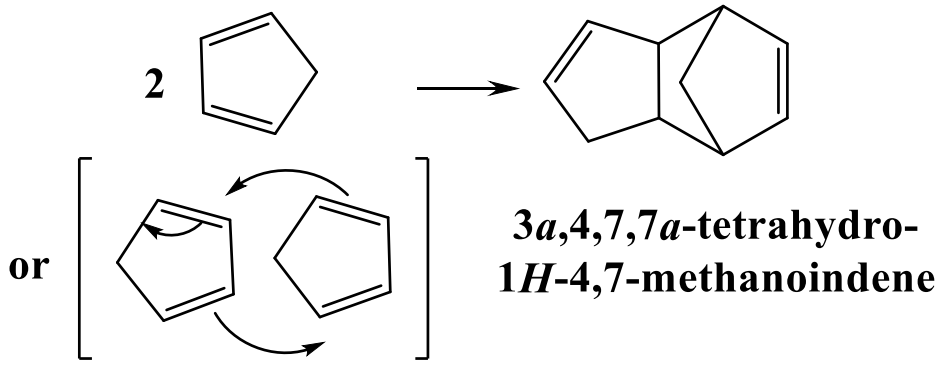
6- التفاعل مع $FeCl_2$

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



7- الديمرة

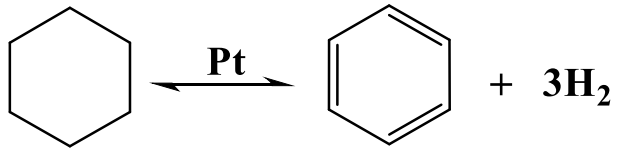
تحدث ديمرة للسيكلوبنتادايين حيث يتحد كل 2 جزىء مع بعضهما البعض.

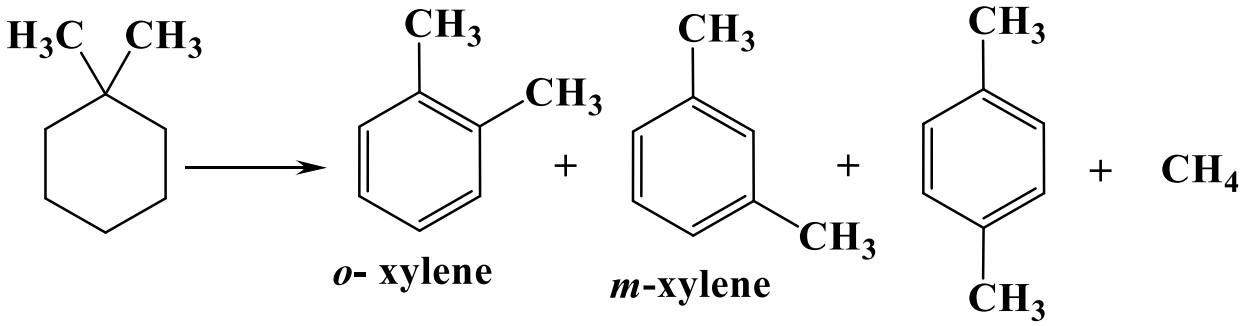


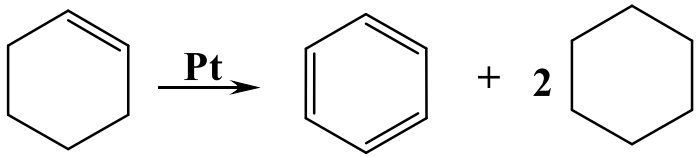
ثانياً تفاعلات السيكلوهكسان أو مشتقاته

1- نزع الهيدروجين

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

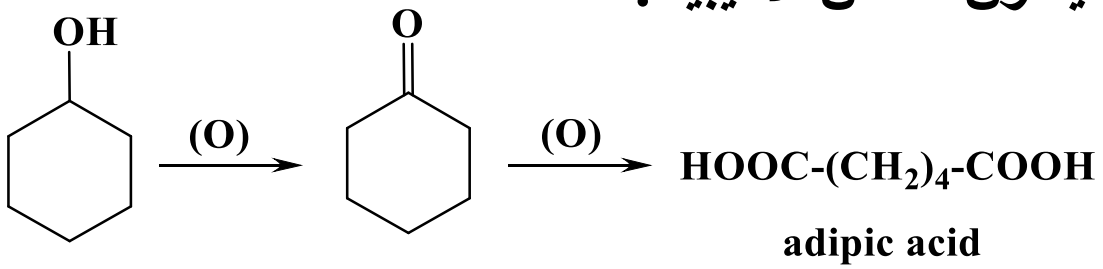






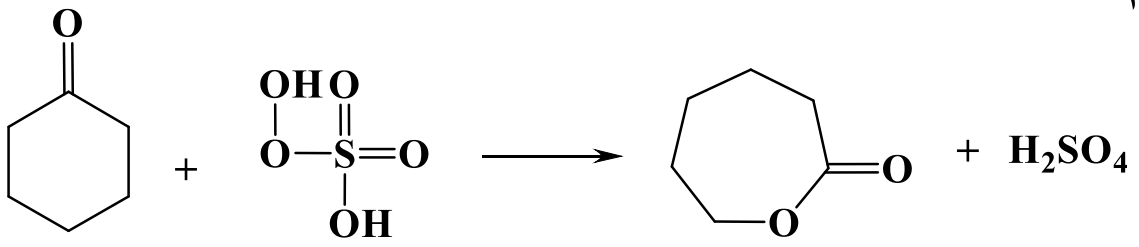
2-الاكسدة

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



3- التفاعل مع فوق اكسيد حمض الكبريتيك H_2SO_5

أكسدة السيكلوهكسانون باستخدام فوق اكسيد حمض الكبريتيك يعطي مركب كابرولاكتام.



(H_2SO_5)

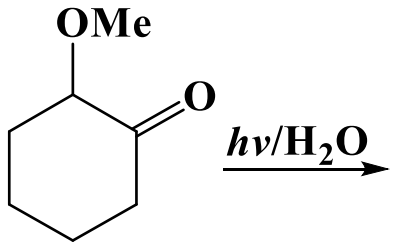
sulfuroperoxoic acid

$C_6H_{10}O_2$

caprolactone

4- التفاعل مع الماء

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



2-methoxycyclohexan-1-one

$h\nu/H_2O$

$CH_3O\text{-}(CH_2)_5\text{-}COOH$

6-methoxyhexanoic acid

or

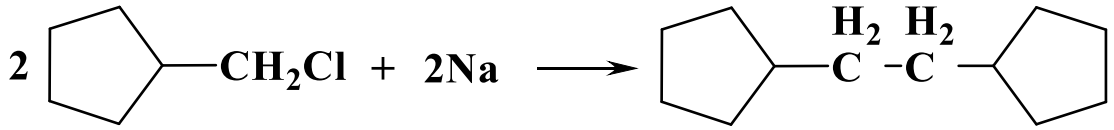
enanthic acid

تخليق المركبات الاليفاتية الحلقية ذات الحلقتين

أولاً تخليق الحلقتين المعزولتين

1- من تفاعل فورتز

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

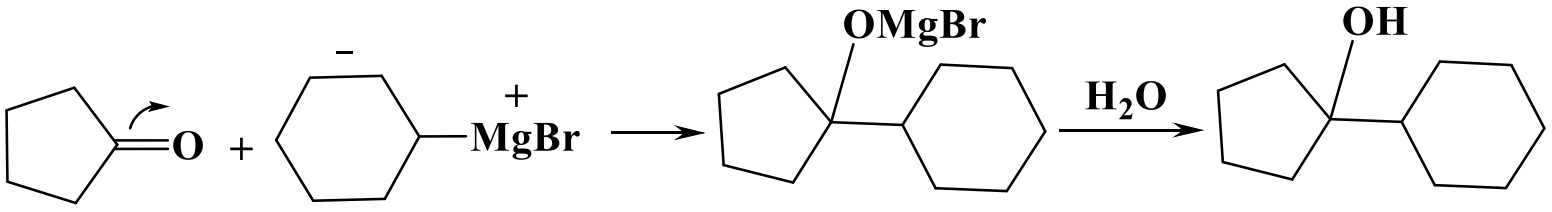


(chloromethyl)cyclopentane

1,2-dicyclopentylethane

2- من المركبات الاليفاتية الحلقية و مركب جرينيارد

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

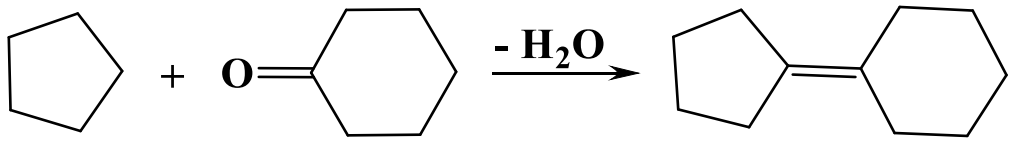


magnesium 1-cyclohexylcyclopentan-1-olate bromide

1-cyclohexylcyclopentan-1-ol

3- من تكاثف المركبات الاليفاتية الحلقية مع الكيتونات الاليفاتية الحلقية

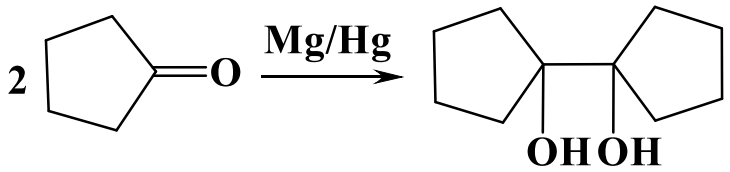
يمكن أيضا الحصول على المركبات الاليفاتية الحلقية ذات الحلقتين المعزولتين من تكاثف حلقتين اليفاتيتين معاً.



cyclopentylidenecyclohexane

4- باختزال الكيتونات الاليفاتية الحلقية

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



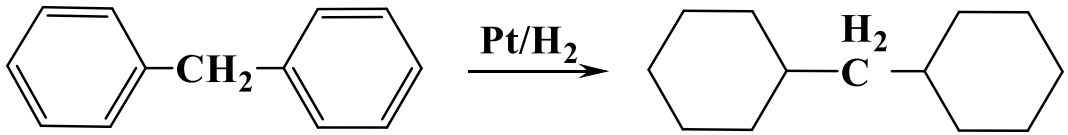
[1,1'-bi(cyclopentane)]-1,1'-diol

or

cyclic pinacol

5- باختزال المركبات الاروماتية

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

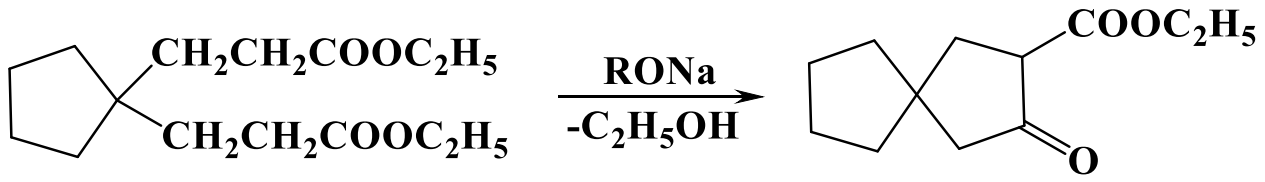


diphenylmethane **dicyclohexylmethane**

ثانياً تخليق الحلقات ذات النظام سبيرو

1- من الاسترات الثنائية

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

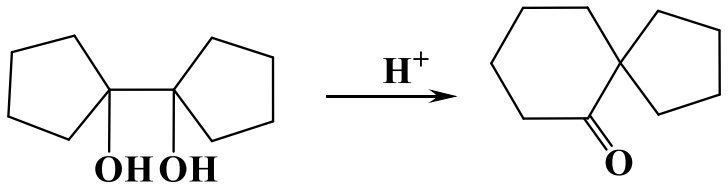


diethyl 3,3'-(cyclopentane-1,1-diyl)dipropionate

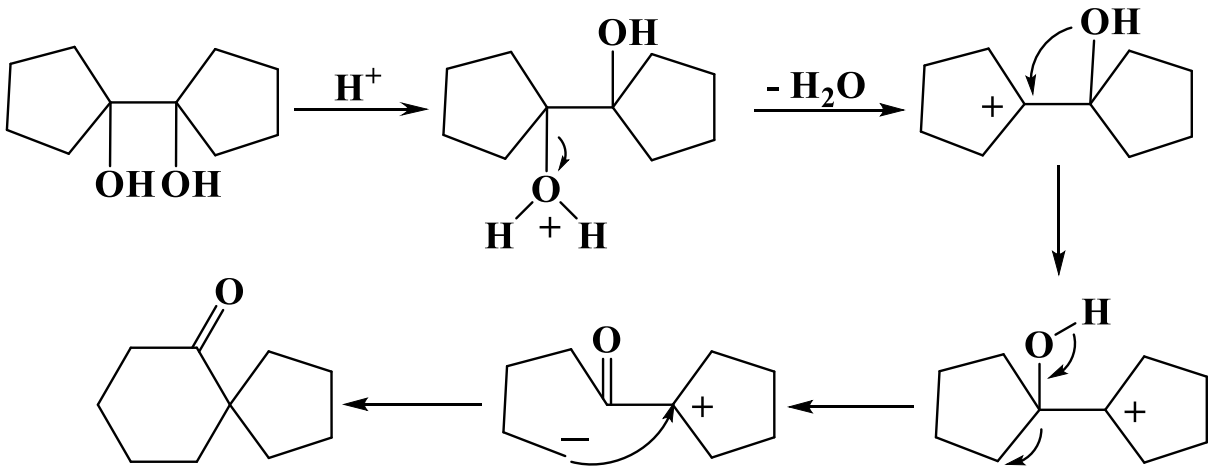
ethyl 3-oxospiro[4.4]nonane-2-carboxylate

2- من البيناكول

باعادة الترتيب لمركب الدايول في الوسط الحامضي نحصل على مركب سبيرو.



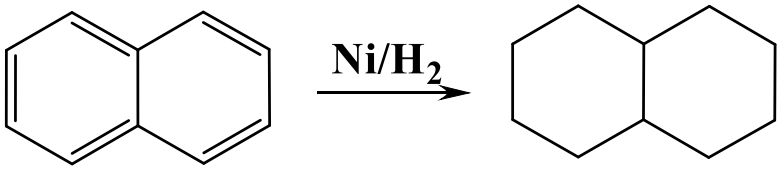
[1,1'-bi(cyclopentane)]-1,1'-diol spiro[4.5]decan-6-one



ثالثاً تخليق الحلقات الملتحمة

1- باختزال النفثالين

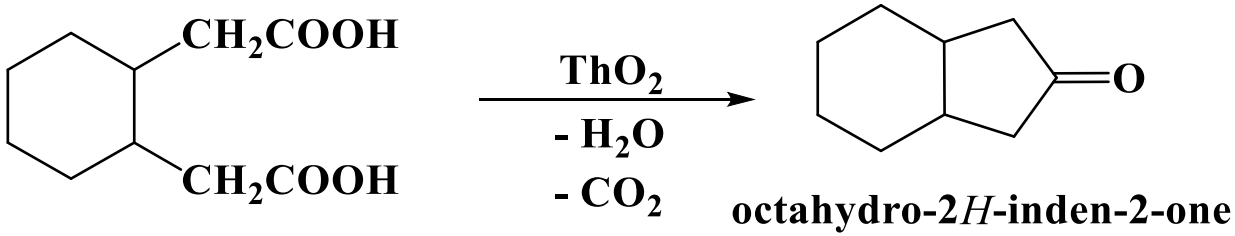
يمكن الحصول على الحلقات الاليفاتية المكونة من حلقتين و التي تتبع نظام الحلقات الملتحمة و ذلك باختزال مركب النفتالين.



naphthalene decahydronaphthalene

2- من الاحماض ثنائية الكربوكسيل للحلقات الاليفاتية

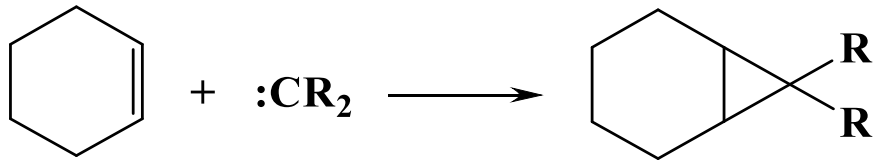
يمكن الحصول على المركبات الاليفاتية الحلقية ذات الحلقات الملتحمة و ذلك من الاحماض ثنائية الكربوكسيل المتصلة بحلقات اليفاتية.



2,2'-(cyclohexane-1,2-diyl)diacetic acid octahydro-2*H*-inden-2-one

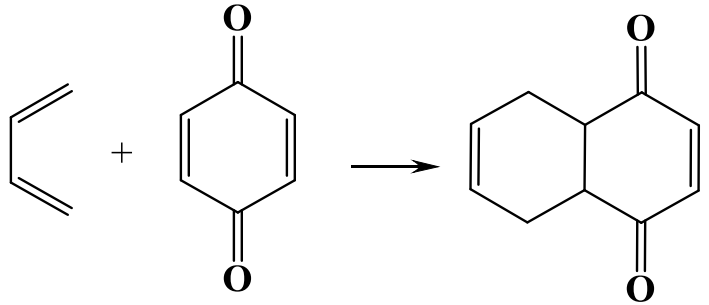
3- باضافة الكربينات الى المركبات الاليفاتية الحلقية الغير مشبعة

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



4- من الدايينات و الدايينوفيلات

تفاعل ديلز- الدر بين الدايينات 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 الدولى 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/Alkane Text/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 دايخ عبد الحسناوي- الكيمياء العضوية الاليفاتية- رقم الايداع 2008/6/2042 – الطبعة الاولى 2009.

9- IUPAC nomenclature for bicyclics.

10- 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/adolf-von-baeyer

12-http://www.drugfuture.com/OrganicName Reactions/ 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%ppwww.orgsynth.org/ orgsyn/ prep/ asp? prep=v75p0098

14- Cyclopropylaetylene Edward G. Corley, Andrew S. Thompson, Martha Huntington Organic Syntheses, Coll. Vol. 10, p.456, 2004; Vol. 77, p.231, 2000. p%ppwww. orgsynth.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.orgsynth. 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.

17-https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_ Chemistry /Organic _Chemistry(McMurry)/ 04%3A Organic CompoundsCycloalkanes_and_their_Stereochemistry/4.01 %3A_Naming_Cycloalkanes.