

الألكينات، والبوليينات

Alkenes and Polyenes

الألكينات Alkenes

1- التسمية Nomenclature

2- الخواص الفيزيائية للألكينات Physical Properties of Alkenes

3- بنية الرابطة المضاعفة

4- فعالية الرابطة المضاعفة

5- تحضير الألكينات Preparation of Alkenes

6- الخواص الكيميائية للألكينات Chemical Properties of Alkenes

البوليينات Polyenes

1- مقدمة

2- الديينات Dienes

3- تسمية الديينات

4- تفاعلات ديلز – ألدرد Diels-Alder Reactions:



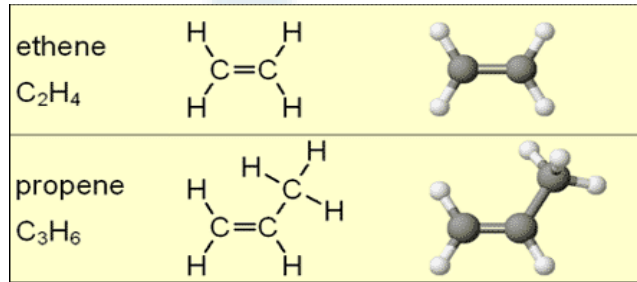
جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY

3

الألكينات، والبوليينات Alkenes and Polyenes

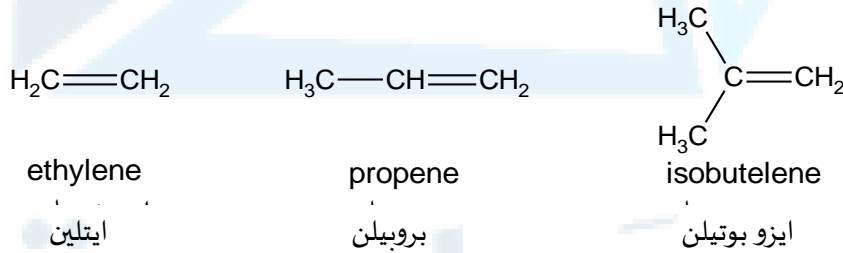
1- الألكينات Alkenes

تسمى هذه المركبات أيضا الأوليفينات Olefins، وهي فحوم هيدروجينية غير مشبعة، لها الصيغة العامة C_nH_{2n} ، وتحتوي على الرابطة المضاعفة $C=C$ ، وأبسط هذه المجموعة الإيتلين $CH_2=CH_2$.



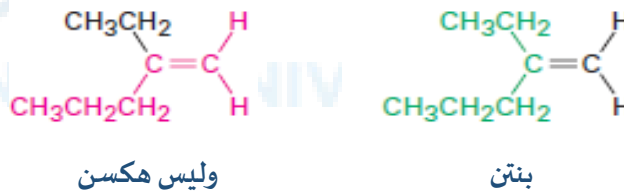
1 – 1 التسمية Nomenclature

التسمية الشائعة: وهي تسمية قديمة تستدم من أجل المركبات البسيطة، حيث تسمى الألكين باسم الألكان الموافق بعد استبدال النهاية آت (ane) بالنهاية إين (ene). أمثلة على ذلك:



التسمية العلمية IUPAC:

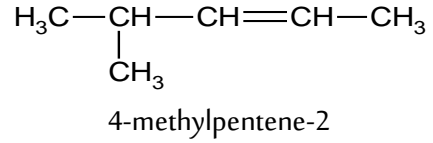
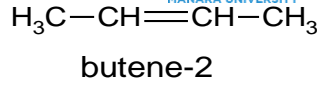
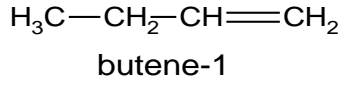
- يتم اختيار أكل سلسلة مستمرة من ذرات الكربون الحاوية على الرابطة المزدوجة.
 - يستبدل المقطع آن (ane) في الألكان بالمقطع إين (ene) في الألكين.
 - ترقم ذرات الكربون في السلسلة بدءا من الطرف الأقرب إلى الرابطة المضاعفة، ويشار إلى مكان الرابطة المضاعفة برقم بعد اسم الألكين.
 - تحدد المجموعات المرتبطة بالسلسلة، ويشار إليها بأرقام توضع قبل اسم الألكين.
- أمثلة:





جامعة
المنارة

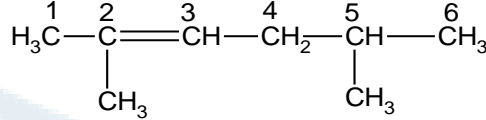
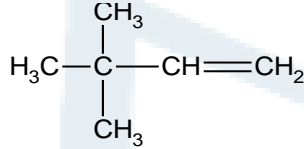
MANARA UNIVERSITY



بوتن-1

بوتن-2

4-ميثيل بنتن-2

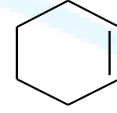
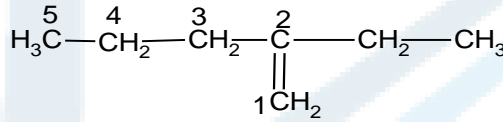


3,3-dimethylbutene-1

dimethylhexene-2

3,3-ثنائي ميثيل بوتن-1

5,2-ثنائي ميثيل هكسن-2

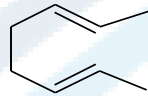


2-ethylpentene-1

cyclohexene

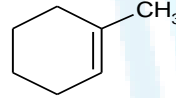
1-ايتيل بنتن-2

حلقي الهكسن



2,6-octadiene

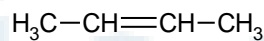
6,2-اوكتادين



1-methylcyclohexene

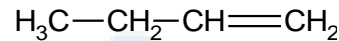
1-ميثيل حلقي الهكسن

تتعدد النظائر (متشابهات جزئية) للألكينات الوسطية، وليس الطرفية من الناحية الفراغية، وذلك بسبب استحالة دوران الرابطة المضاعفة في الظروف العادية، وتعطي نظيرين أحدهما cis والآخر trans:



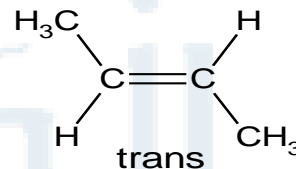
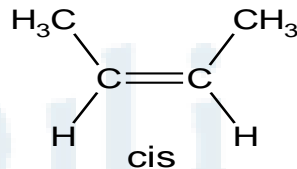
بوتن-2

ألكن وسطي له نظير أو ايزومير



بوتن-1

ألكن طرفي ليس له نظير أو ايزومير



ويكون النظيران cis و trans ل بوتن 2 مختلفين في الخواص الفيزيائية، ومتشابهين في الخواص الكيميائية.

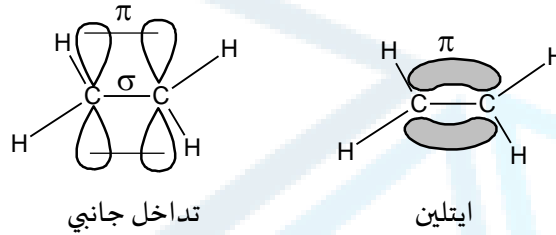
1 - 2- الخواص الفيزيائية للألكينات Physical Properties of Alkenes

تشابه الألكينات مع الألكانات في الصفات الفيزيائية، في لا تذوب في الماء، وإنما تذوب في المذيبات العضوية، وهي أقل كثافة من الماء. تزداد درجة الغليان بازدياد حجم الجزيء (بازدياد عدد ذرات الكربون). تكون درجات غليان الألكينات غير المتفرعة أعلى من الألكينات المتفرعة.

تعد الألكينات مركبات قطبية ضعيفة، في حين أن الألكانات مركبات غير قطبية، والسبب في ذلك يكمن في البنية الهندسية للرابطة المضاعفة.

1-5 - 3 بنية الرابطة المضاعفة

تقع ذرتا الكربون المرتبطتين برابطة مضاعفة في حالة تهجين من نوع sp^2 ، وتعد الرابطة المضاعفة مكونة من رابطة بسيطة من نوع σ تنتج من التداخل المحوري للمدارات الهجينية sp^2 لذرتي الكربون، ورابطة من نوع π الناتجة عن التداخل الجانبي للمدارين p_z غير الهجيين، والعائدين لذرتي الكربون:



وبسبب التداخل الأقل (نسبة إلى الرابطة σ) تكون الرابطة π أضعف من الرابطة σ ، ومن دراسة التشتت الإلكتروني، وكذلك الدراسات الطيفية تبين أن جزيء الإيتلين مستوي الشكل ذي زوايا بين الروابط قريبة من 120° ، وطول الرابطة المضاعفة $C=C$ تساوي 1.34 \AA ، مقارنة مع طول الرابطة البسيطة $C-C$ ، الذي يساوي 1.53 \AA . ولا يقتصر تشكل الرابطة π على كربون - كربون، بل يمتد إلى ذرات أخرى تتكون بالطريقة نفسها. مثل: $S=O$ ، $C=N$ ، $C=O$ وغيرها.

1-4 - 4 فعالية الرابطة المضاعفة

تعود الفعالية الكيميائية للألكينات إلى استقطاب الرابطة المضاعفة π الناتج عن عدم التوضع الإلكتروني للرابطة، لذلك تقوم بتفاعلات من نوع الضم (الإضافة) خاصة بوجود الكواشف الالكتروفيلية، وتتم بالآلية الشاردية.

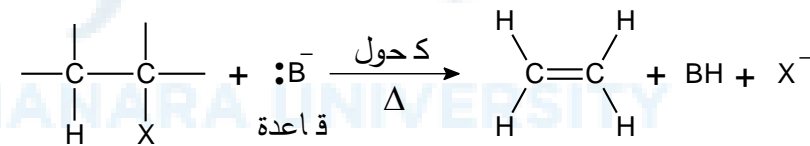
1-5 - 5 تحضير الألكينات Preparation of Alkenes

تحضر الألكينات الأولى من أفراد السلسلة من البترول الخام، أما الألكينات الأعلى، فتحضر وفق الطرائق الآتية:

1. نزع هاليد الهيدروجين من هاليدات الألكيل:

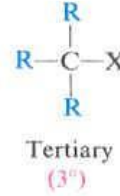
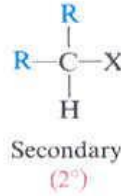
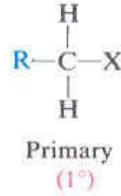
يتم نزع (حذف) HX من هاليدات الألكيل RX ، وذلك بوجود قاعدة (أساس) قوي مذابة في الكحول، ويعطي الألكن الموافق.

ويمكن تلخيص ذلك بالمعادلة العامة الآتية:



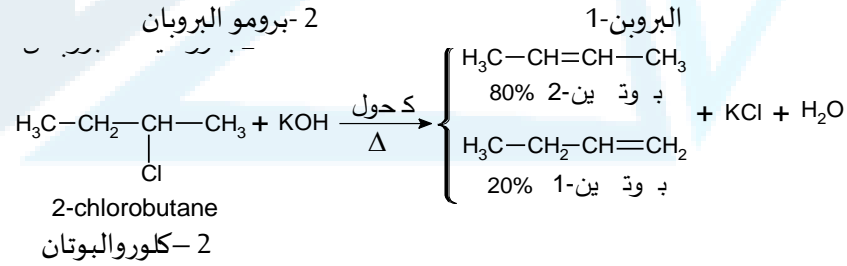
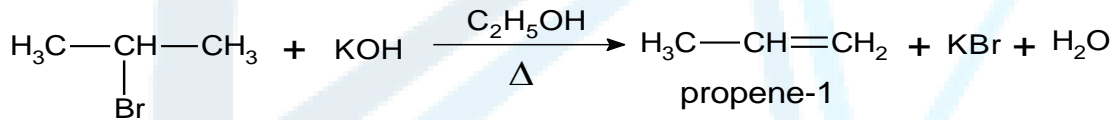
هاليد الألكيل

حيث يتضمن التفاعل فقدان ذرة هيدروجين من ذرة الكربون المجاورة لذرة الكربون التي تحمل ذرة الهالوجين، وذلك وفقا لقاعدة زايترسف (Zitsev)، التي تنص على ما يلي: يحذف الهيدروجين المرتبط بالكربون الأكثر تبادلا. ويمكن تصنيف ذرات الكربون في هاليد الألكيل حسب ارتباطها بالهاليد بالشكل الآتي:



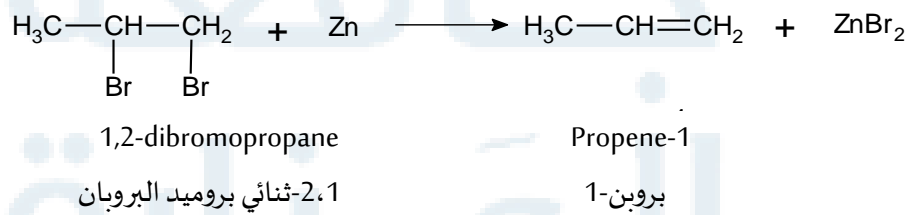
هاليد الالكيل

تسمى ذرة الكربون الحاملة للهالوجين بذرة ألفا α وذرة الكربون الحاملة للهيدروجين بذرة بيتا β . نذكر الآن بعض الأمثلة على هذا النوع من التفاعلات:



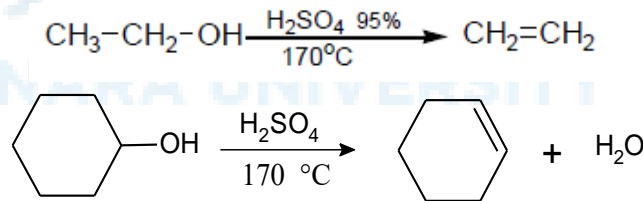
2. نزع الهالوجين من المشتقات الهالوجينية:

تم هذه العملية عند معالجة المشتقات ثنائية الهالوجين المتجاورة مع مسحوق الزنك ليعطي الألكن الموافق:



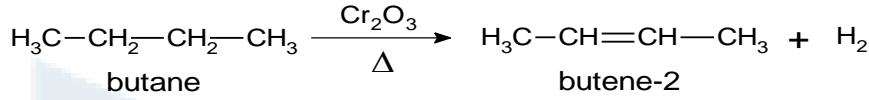
3. نزع الماء من الكحولات: Elimination of Water from Alcohols:

تستخدم الحموض القوية مثل حمض الكبريت، أو حمض الفوسفور بالتسخين بحدود 200 °C،



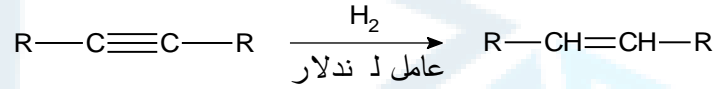
4. نزع الهيدروجين من الألكانات (الإرجاع):

تتم هذه العملية بوجود مرجع، مثل Cr_2O_3 وعند درجة حرارة مرتفعة:



5. الهدرجة الجزئية للألكينات:

تتم الهدرجة الجزئية للألكينات بوجود وسيط، يطلق عليه عامل لندلار $Pb/CaCO_3/Pb(CH_3COO)_2$ ، وهو مزيج من خلات الرصاص، وكربونات الكالسيوم، والرصاص، ليعطي الألكن الموافق:

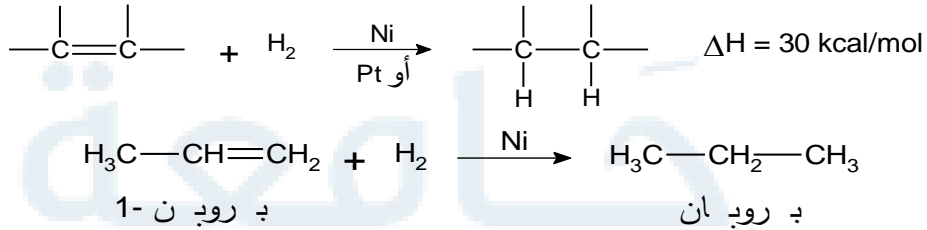


6-1 الخواص الكيميائية للألكينات Chemical Properties of Alkenes

تنصب معظم تفاعلات الألكينات حول الرابطة المضاعفة، وهي تمثل المجموعة الوظيفية الفعالة لهذا الصنف من الهيدروكربونات (الفحوم الهيدروجينية). وتعد تفاعلات الضم (الإضافة) (Addition Reaction) من التفاعلات المميزة لهذه المركبات، أي تحويل الرابطة المضاعفة إلى رابطة بسيطة، لتكوّن أصناف عضوية أخرى. كما تعاني تفاعلات استبدال (التبادل)، ولكن بشكل محدود (عند مجموعة الألكيل المتصلة). ومن أهم التفاعلات التي تتم على الرابطة المضاعفة، نذكر ما يلي:

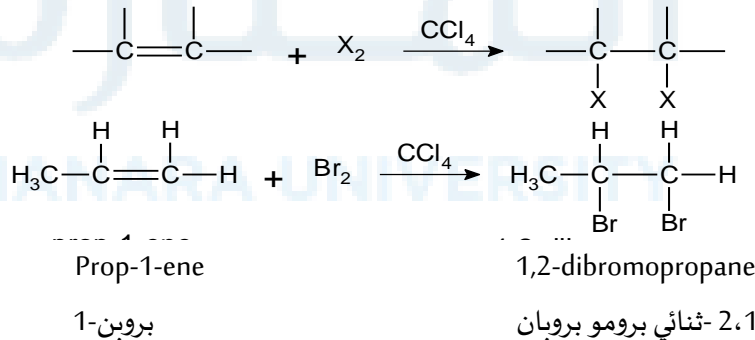
1. ضم الهيدروجين:

يضاف الهيدروجين إلى الألكن بوجود عامل مساعد (محفز)، مثل مسحوق المعادن، متحولاً إلى الألكان الموافق:



2. ضم الهالوجينات:

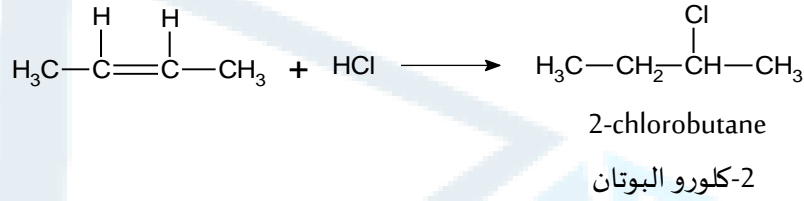
تضاف الهالوجينات (X_2) إلى الألكينات، وتتحول إلى هاليدات ثنائية متجاورة. يتم التفاعل في وسط خامل، مثل رباعي كلوريد الكربون CCl_4 :



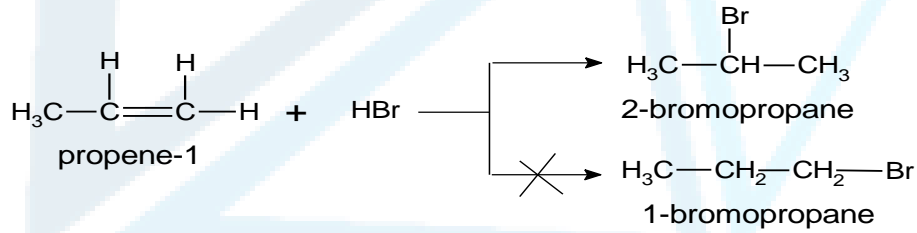
يستفاد من هذا التفاعل في الكشف عن عدد الألكينات، وتميزها عن الألكانات، إذ يختفي لون الهالوجين عندما يتفاعل مع الألكين، ولكن لا يزول مع الألكان، لأن الأخير لا يتفاعل مع الهالوجين.

3. ضم هاليدات الهيدروجين HX:

عند ضم هاليدات الهيدروجين HX (HBr, HCl) إلى الألكينات المتناظرة، مثل بوتن - 2، ينتج عن التفاعل مركب واحد:



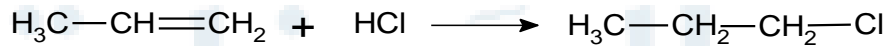
أما إذا كانت الألكينات غير متناظرة، مثل البروبين $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ ، فيحتمل تشكل ناتجين، ولكن عمليا لا يتشكل إلا ناتج واحد:



في هذه الحالة يخضع تفاعل الضم إلى القاعدة التي وضعها العالم الروسي ماركوفنيكوف (Markovnikov) عام 1869، بعد دراسته عددا من التفاعلات، وتنص قاعدة ماركوفنيكوف على ما يلي: عند إضافة HX إلى الألكين غير المتناظر، يضاف الهيدروجين إلى ذرة الكربون الحاملة لأكثر عدد من ذرات الهيدروجين، ويضاف الهالوجين X⁻ إلى ذرة الكربون الثانية الأقل عدد من ذرات الهيدروجين. وهذا ما يفسر التفاعل السابق.

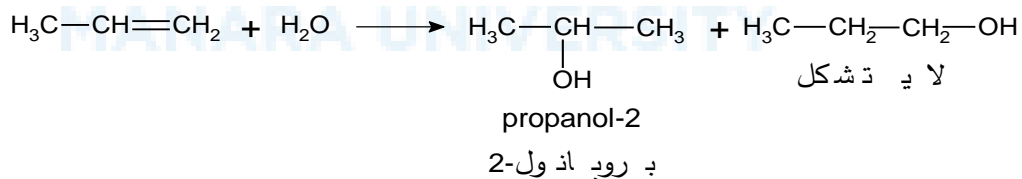
الضم الجذري Radical Addition:

هو تفاعل ضم معاكس لقاعدة ماركوفنيكوف، ويتم بوجود المبادرات مثل فوق الأكاسيد (مثال الماء الأوكسيجيني H₂O₂ كمولد جذور الحرة)



4. ضم الماء:

تتفاعل الألكينات مع الماء بوجود الحموض المعدنية (H₂SO₄, H₃PO₄)، مشكلة الكحولات، ويتم التفاعل وفق قاعدة ماركوفنيكوف:



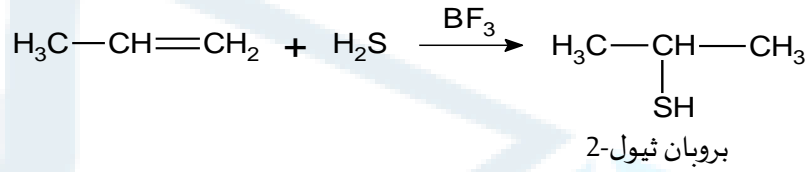
وتكون الآلية مشابهة لآلية ضم HX.

5. ضم كبريت الهالوجين H₂S:

ينضم H₂S إلى الألكن، ويكون الضم:

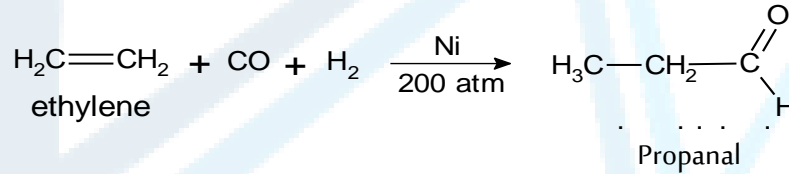
a. إما شارديا (ضم إلكتروفيلي) بحضور حمض لويس، مثل BF₃ (بحسب قاعدة ماركوفنيكوف).

b. أو جذريا (ضم جذري) بحضور فوق الأكاسيد (بحسب عكس قاعدة ماركوفنيكوف).



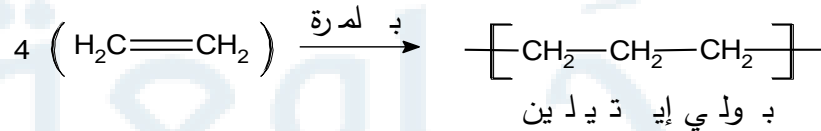
6. ضم أول أكسيد الكربون (اصطناع Oxo):

تتفاعل الألكينات مع CO بوجود H₂، ووسيط الكوبالت، وتحت ضغط عالي لتشكل الألدهيدات:



يستخدم هذا التفاعل في اصطناع الألدهيدات، والكحولات الأولية:
البلمرة:

هي العملية التي نحصل فيها على مركبات سلسلية تعرف باسم الجزيئات الضخمة (بوليميرات)، وتتم بالآلية الجذرية بحضور فوق الأكاسيد، أو بالآلية الشاردية (كاتيونية - أنيونية):



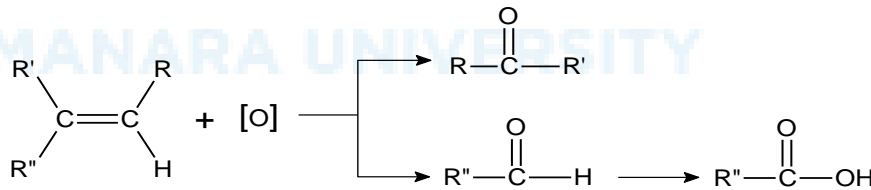
7. الأكسدة:

تتم أكسدة الألكينات بعدة وسائل، منها:

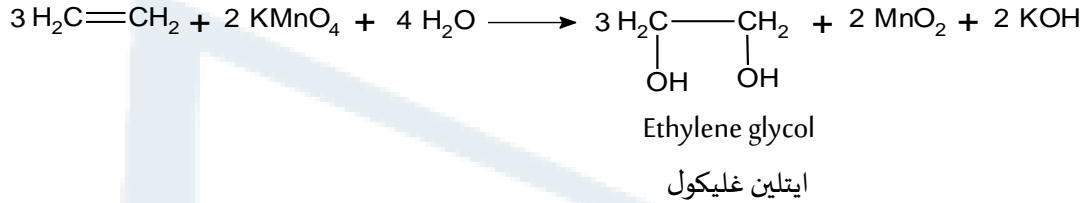
a. الأكسدة بأكسجين الهواء: تؤدي هذه الأكسدة إلى تشكل أكسيد الكربون والماء:



b. الأكسدة القلوية: وتتم بتأثير محلول مركز من برمنغنات البوتاسيوم، فتنتج الألدهيدات والكيونات:



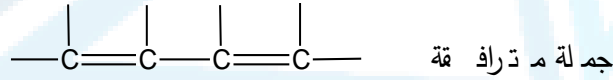
يمكن أن تقود الأكسدة اللطيفة بوجود محلول من برمنغنات البوتاسيوم أو الماء الأكسجيني إلى تشكل
الجليكولات (ثنائيات الكحول) ، ويعرف هذا التفاعل باسم تفاعل باير (Bayer Reaction):



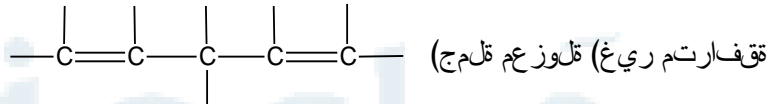
البوليينات Polyenes

تعرف البوليينات بأنها عبارة عن ألكينات تحوي رابطتين مضاعفتين أو أكثر، وتقسم هذه المركبات إلى ثلاثة أنواع:

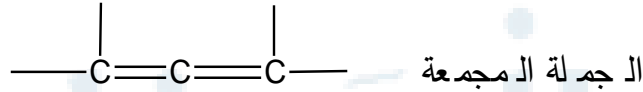
1. النوع الأول: المركبات المترافقة (conjugated)، وفيها تكون الروابط المضاعفة متناوبة مع الروابط الأحادية (البسيطة)، مثل:



2. النوع الثاني: المركبات المعزولة (غير المترافقة): وفيها تكون الروابط المضاعفة مفصولة عن بعضها بأكثر من رابطة أحادية (بسيطة):



3. النوع الثالث، الأليينات: وفيها تكون الروابط المضاعفة مجمعة (cumulated)، أي الروابط المضاعفة بجانب بعضها (غير مفصولة):



2-2-5 الديينات Dienes

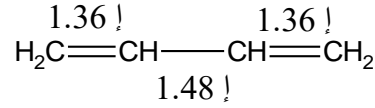
وهي مركبات مترافقة تحوي رابطتين مضاعفتين يفصل بينهما رابطة أحادية، ويعد البوتاديين أبسط أفراد هذه المجموعة:



1,3-butadiene

3,1-بوتاديين

نلاحظ في هذا المركب أن يحوي رابطتين مضاعفتين تفصل بينهما رابطة بسيطة، لذلك تكون هذه الرابطة غير متشابهة في الطول:

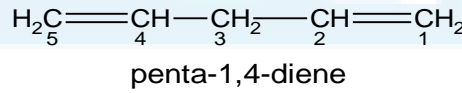
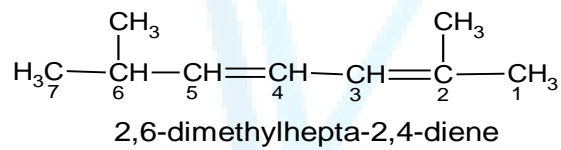
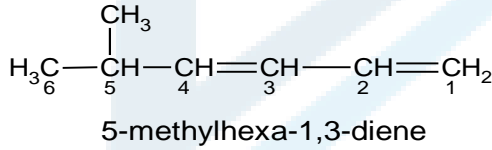
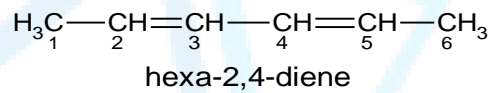
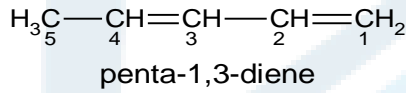


ويمكن تمثيل البوتاديين بالخطوط بالشكل الآتي:



تسمية الديينات

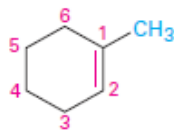
تسمى الديينات بإضافة المقطع ديين (diene) إلى الاسم الدال على عدد ذرات الكربون في المركب، ثم يسبق الاسم رقمان دالان على موقعي الرابطتين المضاعفتين.



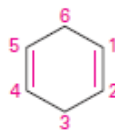
تسمية الالكينات الحلقية

تسمى الالكينات الحلقية بنفس الطريقة

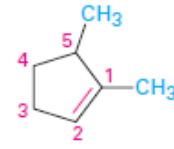
في حال وجود أكثر من رابطة مضاعفة يشار إلى موقع كل رابطة مستخدماً اللاحقة *-triene* , *diene*



1-Methylcyclohexene



1,4-Cyclohexadiene



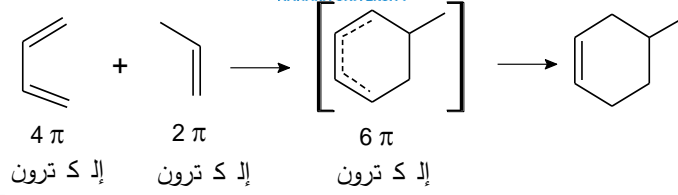
1,5-Dimethylcyclopentene

تفاعلات ديلز – ألدرد Diels-Alder Reactions:

يحصل هذا النوع من التفاعلات مروراً بحالة انتقالية حلقية دون ملاحظة ظهور جذور حرة، أو شحنات موجبة أو سالبة على المركبات الوسيطة. إذا، فالتفاعل يحصل بمرحلة واحدة. يدعى هذا التفاعل بتفاعل ضم (4+2)، إذ يضاف الإلكن إلى الديينات المترافقة:



جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY



أسئلة وتمارين

1. ارسم الصيغة التركيبية لما يأتي:

- (a) 3,2 - ثنائي ميتيل بوتن - 2
(b) 3 - كلور بروبن
(c) 6,3 - ثنائي ميتيل أوكتن - 1
(d) 6,3 - ثنائي ميتيل بنتن - 2
(e) 4,4,2 - ثلاثي ميتيل بنتن - 2
(f) 4,3-trans - ثنائي ميتيل هكسن - 3
(g) 3 - برومو بوتن - 1
(h) 4-trans - ميتيل هكسن - 2

2. اكتب الصيغة التركيبية، وأعط الاسم العام لكل مما يأتي:

(a) إيزو بوتيلين.

(b) $\text{cis} - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$

(c) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH} = \text{CH}_2$

(d) $\text{trans} - (\text{CH}_3)_2\text{CHCH} = \text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$

(e) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$

(f) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{C} = \text{CH}_2$

3. بين شكل cis و trans لكل من المركبات الآتية القادرة على إظهار التشابه الهندسي:

(a) بوتن - 1

(b) بوتن - 2

(c) 1,1 - ثنائي كلورو إيتن

(d) 2 - ميتيل بوتن - 2