

الباب الثالث

الهيدروكربونات غير المشبعة

[الألكينات]

الباب الثالث

" الهيدروكربونات غير المشبعة "

(الألكينات (ALKENES))

الألكينات هي هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي علي رابطة كربون - كربون مزدوجة (C = C) واحدة علي الأقل . وتختلف صيغتها العامة (C_nH_{2n}) بذرتي هيدروجين عن صيغة الألكانات .

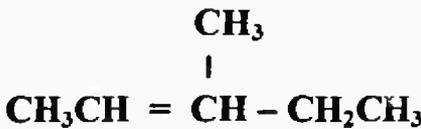
التسمية :-

تسمى الألكينات في نظام (IUPAC) حسب القواعد التالية :

1- نختار أطول سلسلة من ذرات الكربون تحتوي علي الرابطة المزدوجة وتعطي اسم الألكان المقابل .

2- يستبدل المقطع (ان) (ane) من اسم الألكان المقابل بالمقطع (ين) (ene) . وترقم السلسلة من الطرف الذي يعطي نرتي كربون الرابطة المزدوجة . أقل الأرقام : يعين موقع الرابطة المزدوجة بأصغر رقمي نرتي الكربون ويوضع الرقم قبل الاسم الغالب أو بعده .

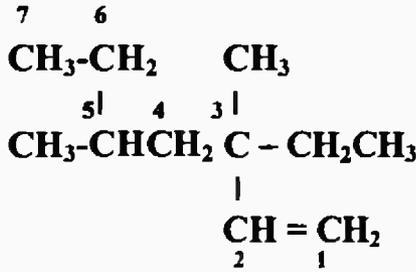
3- تعطي الفروع أو المجاميع المعوضة أسمائها وتعين مواقعها علي السلسلة بأرقام ذرات الكربون التي تحملها مثال ذلك



3- فيل - 2 - بنتين



1- بيوتين (بيوتين - 1)



3, 5 - ثنائي مثيل - 3 - ايثيل - 1 - هبتين

ملاحظة :

لسهولة التوصيل أو التشخيص أطول سلسلة كربون والتعرف علي المجاميع المتفرعة اقترح أن ترقم السلسلة أولاً ومن ثم توضح المجاميع المتفرعة في دوائر - كما مبين في المثال أعلاه - أن هذه الطريقة تساعد الطالب في التوصل إلي تسمية اسم المركب بسهولة .

الخواص الفيزيائية للألكينات :

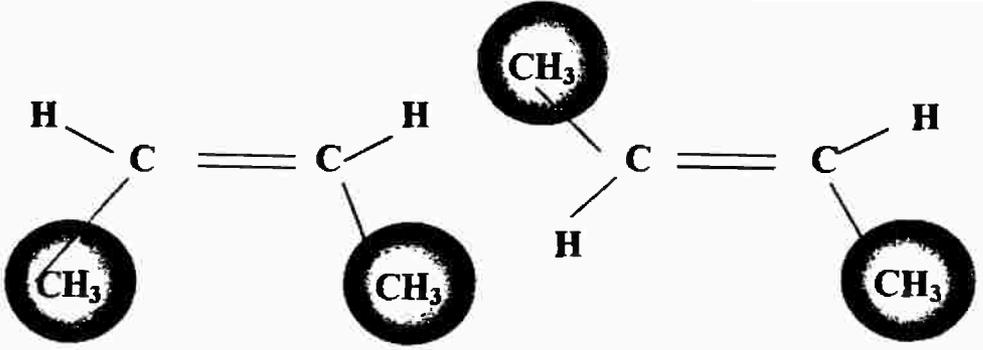
في الجدول التالي بعض الخواص الفيزيائية للألكينات . والألكينات التي تحتوي علي أقل من خمس ذرات كربون تكون غازات ، أما التي تحتوي علي أكثر من خمس ذرات كربون فهي سوائل طيارة ، والألكينات مركبات لا قطبية ولا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات اللاقطبية .

الصفات الفيزيائية لبعض من مركبات الألكينات :-

الكثافة	درجة الغليان	التركيب البنائي	الاسم
0.5193	103.7 -	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	إثلين
0.5951	47.4 -	$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$	بروبلين
0.6213	6.3 -	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	1- بيوتين
0.6042	3.7	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	سس 2- بيوتين
0.6042	0.9	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	ترانس 2- بيوتين
0.5942	6.9 -	$(\text{CH}_3)_2 - \text{C} = \text{CH}_2$	2- مثيل بروبين
0.6405	30	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	1- بنتين
0.6556	36.9	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} \text{CH}_3 \end{array}$	سس 2- بنتين
0.6482	36.4	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} = \text{C} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	ترانس 2 بنتين
0.6623	38.4	$(\text{CH}_3)_2 \text{C} = \text{CHCH}_3$	2 مثيل 2 بيوتين

الأيزومرات الهندسية :

يوجد كثير من المركبات العضوية التي تحتوي علي رابطة مزدوجة في ترتيبين فراغيين (هندسيين) يختلفان في خواصهما الفيزيائية ومعظم خواصها الكيميائية نتيجة امتناع الدوران حول الرابطة المزدوجة كما في 2- بيوتين :



سس (Cis)

ترانس (trans)

ان للأيزومرين نفس التركيب الجزيئي ولكنهما يختلفان في الترتيب الفراغي للذرات ويطلق عليهما بالأيزومرات الفراغية والأيزومرات الفراغية نوعان :

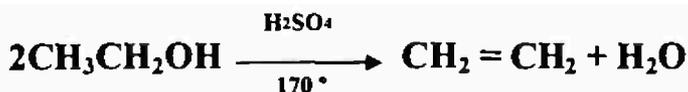
الأيزومرات الهندسية والأيزومرات الضوئية . وتنتمي أيزومرات الألكين المختلفة في الشكل الي النوع الأول . وتتميز الأيزومرات الهندسية بوجود ترتيبين مختلفين لنفس التركيب ناتجين عن وجود مجموعتين متشابهتين (من نفس النوع) علي نرتي كربون الرابطة المزدوجة ($ac = ca$) ويطلق علي الأيزومر الذي يكون فيه المجموعتان علي نفس الجانب من الرابطة المزدوجة بـ " الأيزومر سس " (Cis) . أما الأيزومر الآخر فيسمى بـ " ترانس " (Trans) (أي المجموعتان تكونان علي الجانبين المقابلتين للرابطة المزدوجة) .

تحضير الألكينات :-

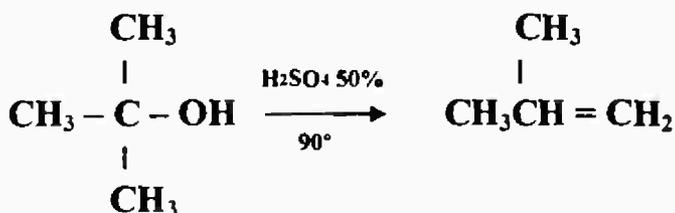
تعتمد تفاعلات الحذف في تحضير الألكينات ، ومنها الطرق المهمة المستعملة بصورة واسعة في الصناعة .

أ- حذف جزيئة ماء من الكحولات :-

يمكن تحضير الألكينات عن طريق حذف جزيئة ماء من الكحولات . ويتطلب التفاعل وجود حامض الكبريتيك المركز والتسخين الي درجات حرارة عالية . ويعمل حامض الكبريتيك هنا كعامل مساعد في حذف جزيئة الماء من الكحول .

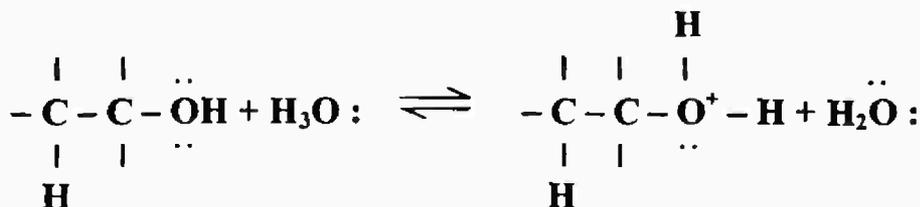


تعتمد سرعة التفاعل ونسبة تركيز الحامض المستعمل في التفاعل ودرجات حرارة التفاعل على نوع الكحول . فالكحولات الأولية (أي أن مجموعة الهيدروكسيل مرتبطة بكاربون أولي) تحتاج إلى حامض مركز ودرجات حرارة عالية (160 ° - 170 °) . أما حذف جزيئة الماء من كحول ثانوي أو ثالثي فيمكن أن يتم باستعمال حامض الكبريتيك المخفف ودرجات حرارة أقل لا تستعمل محاليل حامضية مركزة لأن الحامض المركز قد يؤدي إلى بلمرة الألكيل الناتج مثلاً ، من كحول ثالثي) . تتناقص سرعة حذف الماء من أصناف الكحولات الثلاثة حسب الترتيب التالي :-
الكحول الثالثي (3°) < الكحول الثانوي (2°) < الكحول الأولي (1°)

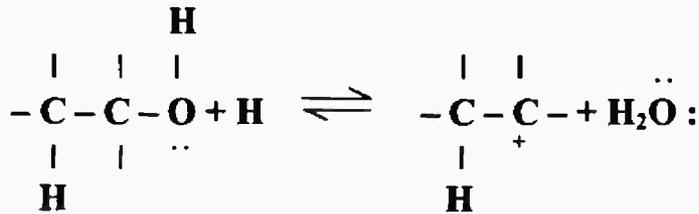


ويمكن توضيح ميكانيكية التفاعل بالخطوات التالية :

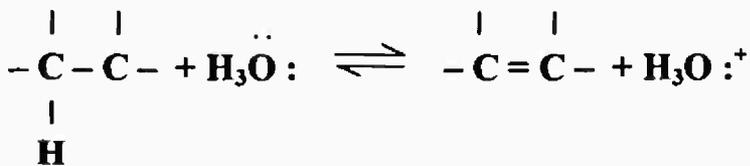
أولاً : يضاف البروتون المجهز من الحامض إلى الكترولونات غير المشتركة لأكسجين مجموعة الهيدروكسيل للكحول مكوناً أيون " الأوكسينيوم " (Oxonium) كنتاج وسطي .



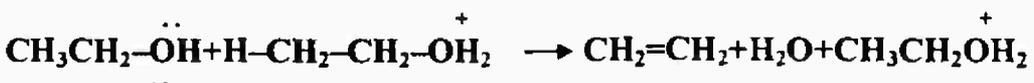
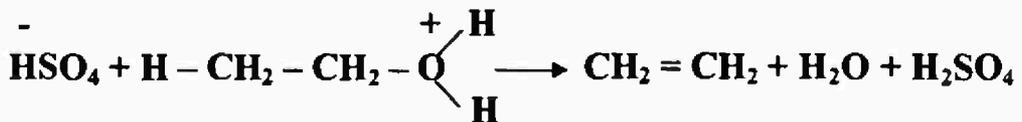
ثانياً : تتفصل جزيئة ماء من أيون الأوكسونيوم ليعطي ناتجاً وسطياً آخر هو " أيون الكربونيوم " . وتعتبر هذه خطوة - بطيئة - في سير التفاعل لذلك يطلق عليها " بالخطوة المحددة لسرعة التفاعل " .



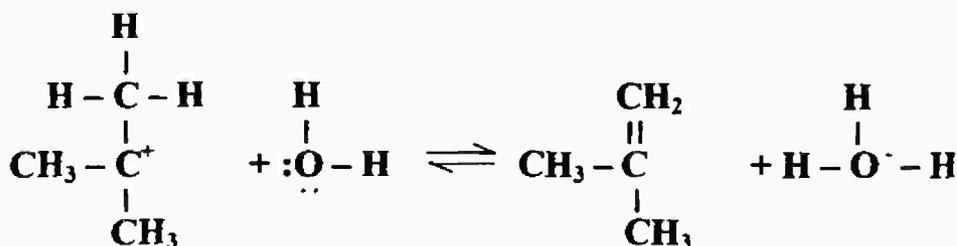
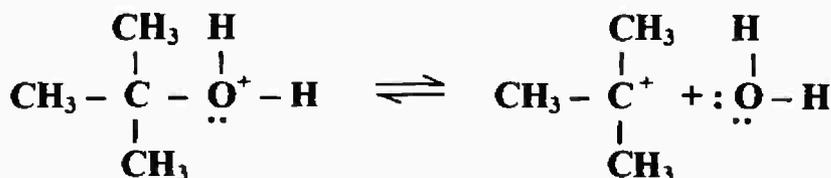
ثالثاً : لفظ بروتون من ذرة كربون مجاورة لذرة الكربون المشحونة وإزاحة زوج الالكترونات نحوها مع تكوين رابطة (π) كما يشير السهم . ويساعد علي لفظ البروتون الجزء السالب من الحامض (HSO_4^-) مكوناً الألكين . وتسمى هذه الخطوة " بخطوة تكوين الناتج " .



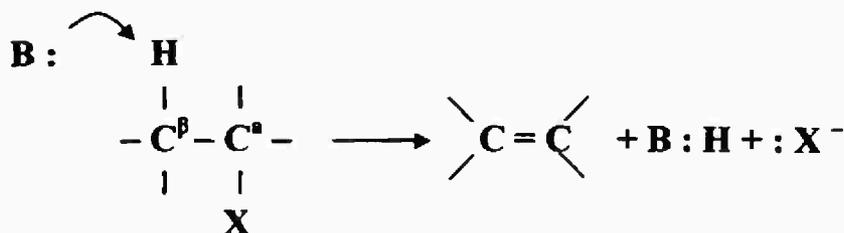
والخطوتان الثانية والثالثة تحدثان بصورة توافقية في حالة الكحولات الأولية : أي دون تكوين أيون كربونيوم .



ان جميع خطوات التفاعل هذه عكسية وتتكرر حتي يتم تحول آخر جزيئة كحول .
 ويمز لتفاعل الحذف بـ (E) . والتفاعلات هذه يمكن أن تكون من مرتبة أولي - أي
 أن الخطوة المحددة للتفاعل تعتمد علي تركيز الكحول فقط (E₁) . وتتضمن تكوين
 أيون الكربونيوم بسهولة ويتوقع ذلك في الكحولات الثانوية والثالثية :-

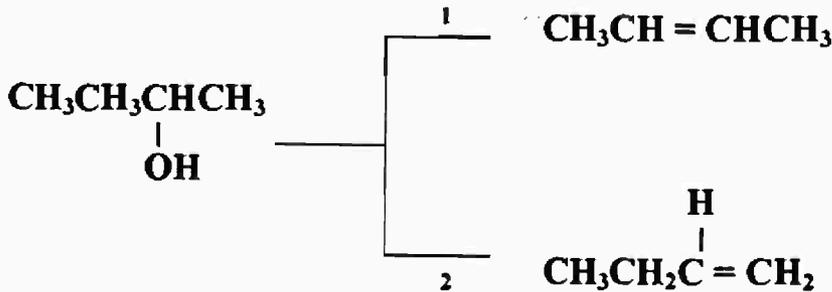


او ان تكون من المرتبة الثانية - حيث تشترك المادة المتفاعلة والكاشف في
 الخطوة المحددة لسرعة التفاعل (E₂) . (التفاعل يعامد علي كلتا الجزيئيتين) أي أن
 انتزاع البروتون من قبل الكاشف الباحث عن النواة ومغادرة المجموعة المغادرة
 (الماء) تحدثان بصورة توافقية :-



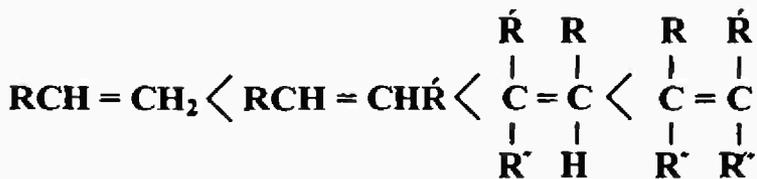
اذا تكون أكثر من ألكين واحد في تفاعل الحذف فيمكننا التنبؤ بالنتائج الرئيسي حسب
 قاعدة ستريف التي تنص علي أن " الألكين الأكثر تفرعاً أسهل وأسرع تكوناً بسبب

الاستقرار النسبي الأكبر " . لذلك فإن الأوليفينات الأكثر تفرعاً تكون النواتج الرئيسية لعملية حذف الماء من الكحولات . ففي حذف الماء من 2 - بيوتانول مثلاً يتكون 1 - بيوتين و 2 - بيوتين .

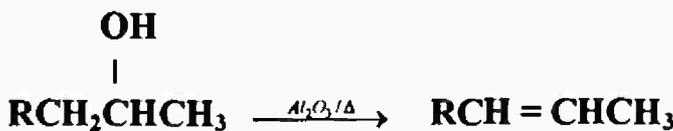


وفي هذا المثال يمكن حذف ذرة هيدروجين أولية من الكربون - 1 لتكوين 1 - بيوتين هو الأوليفين الأكثر تفرعاً فيجب أن يكون ناتج الحذف الرئيسي . وعلى هذا الأساس يمكن ترتيب الألكينات حسب استقرارها كما يلي :

الألكينات رباعية < ثلاثية < ثنائية < أحادية .



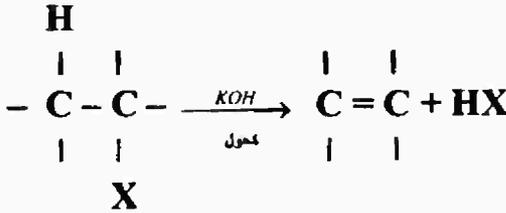
هناك طرق أخرى في حذف جزيئة الماء من الكحولات تعتمد على إمرار الكحول على سطح ساخن من الألومينا (Al_2O_3) .



ب- نزع هاليد الهيدروجين من هاليدات الألكيل :

يؤدي تفاعل هاليدات الألكيل مع القواعد القوية المذابة في الكحول الايثيلي إلى

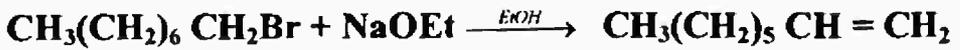
(نزع) هاليد الهيدروجين (HX) وتكوين الألكين .



ان إذابة القاعدة في الكحول ينتج قواعد أخرى تسمى بالالكوكسيد (Alkoxide) :



لذلك يمكن استعمال الألكوسيدات مباشرة في مثل هذه التفاعلات .

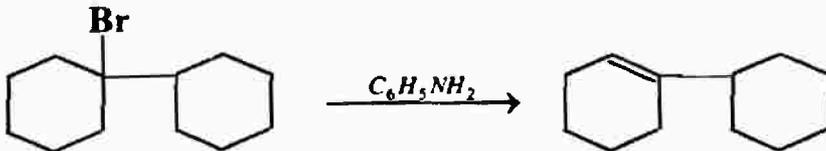


وفي بعض الحالات والإقلال من التفاعلات الجانبية التي قد تحدث باستعمال قاعدة قوية

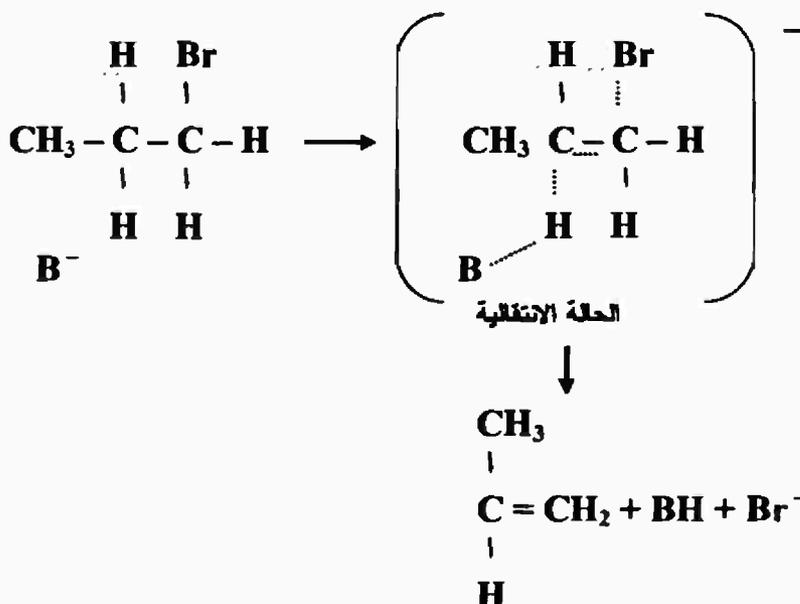
يفضل استعمال قواعد ضعيفة . وقد استخدمت الأمينات (Amine) أيضاً كقواعد

لانتزاع هاليد الهيدروجين . ان استعمال الأمينات (قواعد ضعيفة) تقلل من التفاعلات

الجانبية المنافسة :

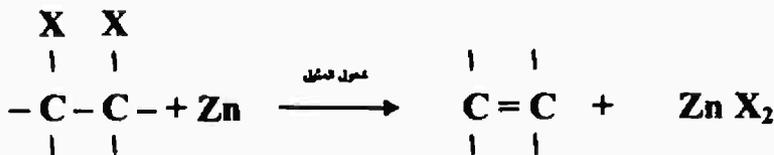
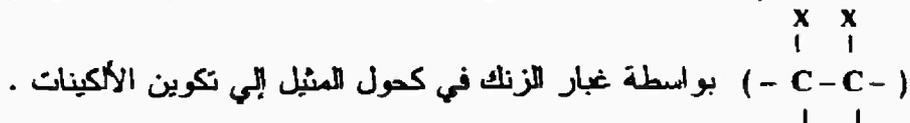


وتتنمي ميكانيكية تفاعل إزالة هاليد الهيدروجين من الهاليدات إلي النوع (E₂) حيث تتضمن خطوة التفاعل البطيئة اشتراك جزيئة الهاليد والقاعدة كما في :



حذف جزيئة هالوجين :

يؤدي حذف جزيئة هالوجين من المركبات ثنائية الهالوجين المجاورة

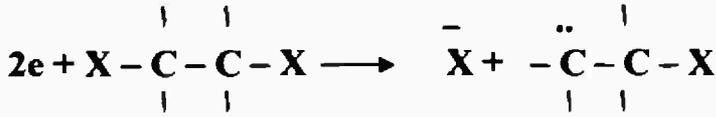


ان الميكانيكية المقترحة تتضمن :

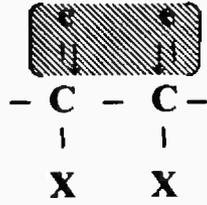
1- فقد إلكترونين من الزنك .



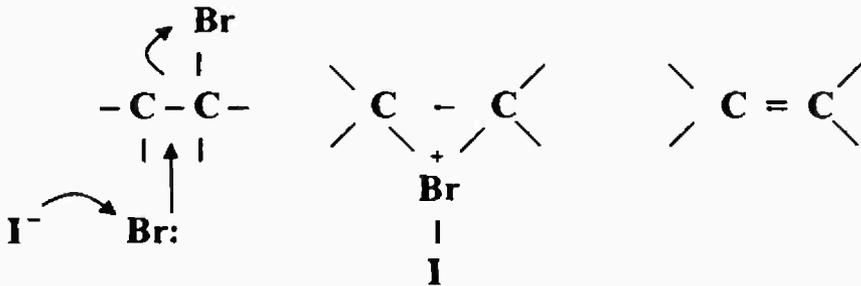
2- ويتبع ذلك تفاعل ثنائي الهاليد مع الإلكترونين :



ويمكن أن يوضح أيضاً بشكل آخر :



وفي بعض الحالات يمكن استعمال يوديد الصوديوم بدلاً من الزنك وهذه الطرق لا تعتبر عملية من ناحية التطبيق لأن مركبات ثنائية الهاليدات هذه لا يمكن الحصول عليها بسهولة . وتعتبر في أكثر الأحيان أن إضافة الهالوجينات إلي الرابطة المزدوجة هي الطريقة الأكثر شيوعاً في الحصول علي هذه المركبات .



تفاعلات الأكينيات :

ان الكتروني الرابطة π يجعلان الأكينيات مركبات فعالة وذلك لسببين :
 (1) الرابطة π يمكن اعتبارها رابطة إضافية - لأنها ليست جزءاً من هيكل الروابط σ القوية التي تربط الجزيئة مع بعضها .

2) ان الكتروني الرابطة π جاهزان لتكوين روابط تساهمية جديدة دون التأثير علي بنية σ - في الجزيئة .

أ - إضافة الكواشف المتناظرة :-

1- هدرجة الألكينات إضافة (H_2) :

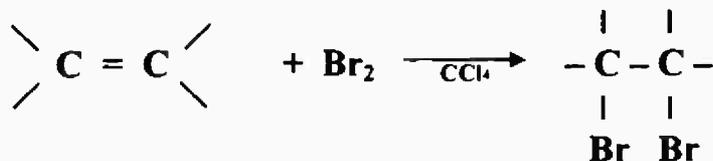
تتحول الألكينات إلي ألكانات عند معاملتها مع غاز الهيدروجين وبوجود عامل مساعد - فلز خامل ، وتسمي هذه التفاعلات " بالهدرجة " . ومن العوامل المساعدة المستعملة دقائق البلاتين ، والبلاديوم وكذلك راني - نيكل (Rany - Nickel) . وإضافة الهيدروجين تكون أسرع إلي الروابط المزدوجة الطرفية حيث تكون في وضع أقل إعاقة . فكلما زادت مجاميع الألكيل المرتبطة بالرابطة المزدوجة صعبت عملية الهدرجة .

في هذه العملية تمدص جزيئات الهيدروجين علي سطح الفلز ويتواجد بشكل ذرات ($H_2 \rightleftharpoons 2H^*$) . والألكين أيضاً يكون علي سطح الفلز أثناء التفاعل . ويعتقد أن الجانب الأقل إعاقة للألكين هو الذي يكون ممدصاً علي الفلز ويعقب هذه العملية الفيزيائية (الامصاص) وبصورة متزامنة عملية إضافة ذرات الهيدروجين . ويعتقد أن إضافة ذرتي الهيدروجين لا تحدث في آن واحد وإنما تضاف ذرة واحدة في كل مرة . والتفاعل هذا عكسي . وعلي الرغم من ذلك فإن التفاعل " انتقائي فراغي " حيث تكون إضافة ذرات الهيدروجين بشكل واضح في الجزيئات اللاحقية .

2- إضافة الهالوجين (الهلجنة) :

تضاف جزيئات الكلور والبروم بسهولة إلي رابطة الكربون - الكربون المزدوجة وذلك بامرار غاز الكلور مثلاً في الألكين السائل دون الحاجة إلي التسخين . ويجب أن نتذكر هنا أن الألكانات أيضاً تتفاعل مع الهالوجينات بوجود الضوء أو الحرارة . لذلك من الأفضل أن يغلف إناء التفاعل لمنع وصول أشعة الشمس .

ويستعمل تفاعل البروم للكشف عن الألكينات في المختبر حيث يزول لونه الأحمر البني ويعتقد أن ميكانيكية تفاعل الإضافة هذا " قطبي - أيوني " وذلك بسبب سهولة تحفيز التفاعل بالعوامل المساعدة مثل الهاليدات اللاعضوية (مثل كلوريد الألمنيوم) أو السطوح القطبية لإناء التفاعل .



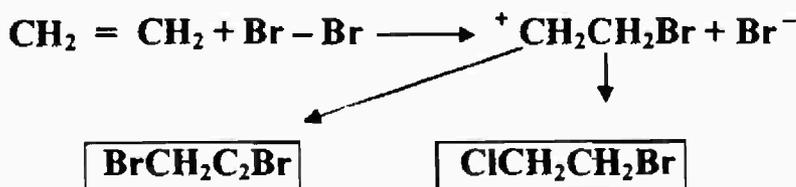
البروم (أحمر - بني)

عديم اللون

والدليل على ذلك هو عند إجراء تفاعل الألكين مع البروم مثلاً في محلول كلوريد الصوديوم فإن الناتج المتكون ليس فقط ثنائي بروميد الايثان ولكن 1 - برومو 2- كلور وايثان أيضاً .



ونستنتج من هذا أن التفاعل يتم بخطوتين : فالخطوة الأولى تفاعل البروم مع الألكين لتكوين أيون كربونيوم كنتاج وسطي (لقد وجد أن كلوريد الصوديوم لا يتفاعل مع الألكين عند غياب البروم) وثم تليها الخطوة الثانية السريعة حيث يتفاعل أيون الكربونيوم الناتج أما مع أيون البروميد أو الكلوريد .

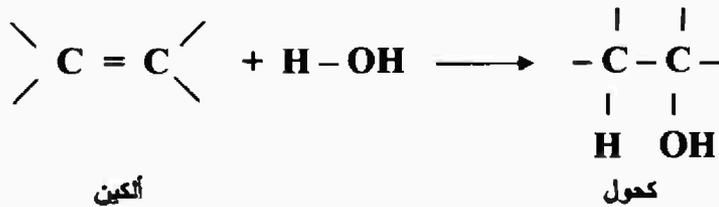
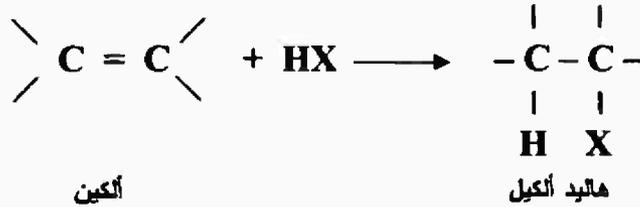


لقد وجد أن إضافة الكلور إلي الألكين تتعجل أيضاً بوجود الضوء . وقد اقترحت لمثيل هذه التفاعلات ميكانيكية الجذر - الحر :



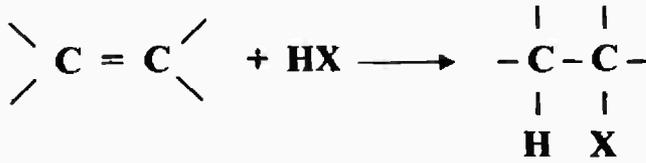
ب- إضافة الكواشف غير المتناظرة :

تضاف الحوامض HX (حيث X يمثل HO^- ، أو Br^- ، Cl^- ، NO_3^-) أو (HSO_4^-) . وتسمى هذه الكواشف بـ غير المتناظرة لاحتوائها علي مجموعتين أو أيونين مختلفين $(\text{X}^- , \text{H}^+)$. وفيما يلي أمثلة لإضافة كواشف غير متناظرة .

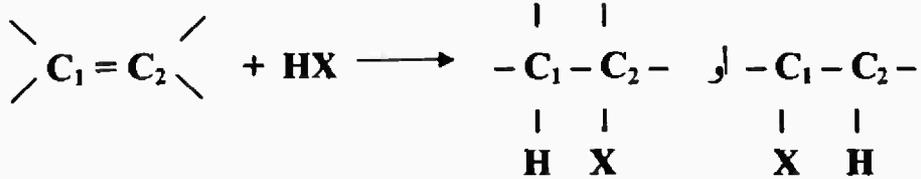


1- إضافة هاليد الهيدروجين - قاعدة ماركونيكوف :

تضاف هاليدات الهيدروجين $(\text{HI} , \text{HBr} , \text{HF} , \text{HCl})$ بسهولة الي رابطة الكربون - الكربون المزوجة .

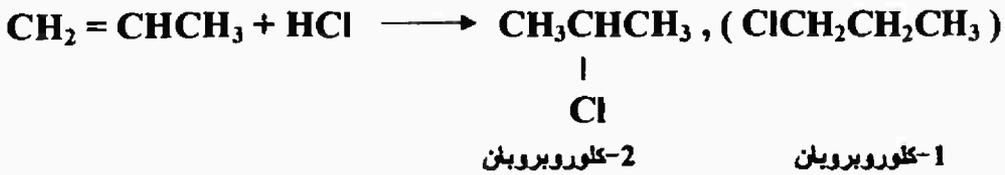


ومن الممكن أن تحدث إضافة الكواشف غير المتناظرة باتجاهين :



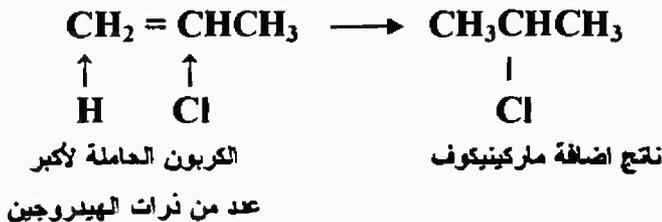
إلا أن عملياً يسود ناتج واحد فقط . فإضافة HCl إلي البروبين مثلاً نتوقع أن يؤدي إلي :

1-كلوريد بروبين و 2-كلوريد بروبين إلا أن الناتج المتكون فعلاً هو 2-كلوروبروبين فقط .

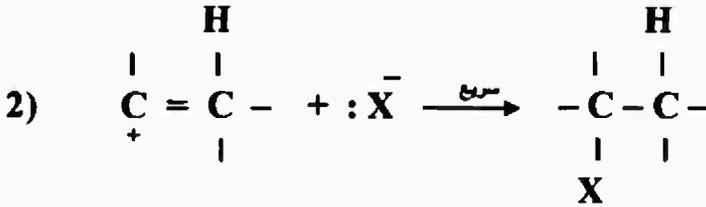
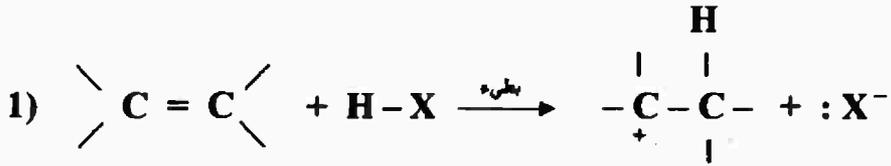


ان تراكم نتائج مماثلة لتفاعلات عديدة جعل العالم الروسي ماركونيكوف أن يضع قاعدة تعرف في الوقت الحاضر بقاعدة ماركونيكوف " وتنص :

" عند إضافة HX إلي الألكينات ، فإن الهيدروجين يضاف الي ذرة كربون الرابطة المزبوجة التي تحمل أكبر عدد من ذرات الهيدروجين " ويمكن توضيح القاعدة بالرجوع الي المثال السابق : تفاعل HCl مع البروبين .

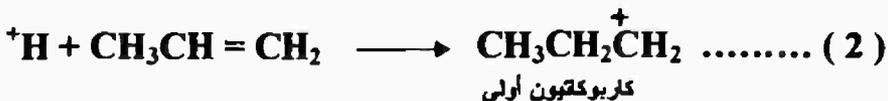
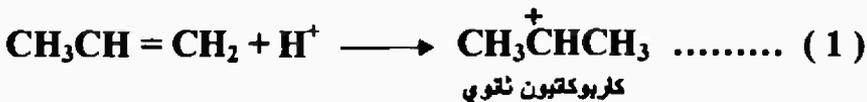


وتتضمن ميكانيكية إضافة HX إلى الألكين الخطوتين التاليتين :

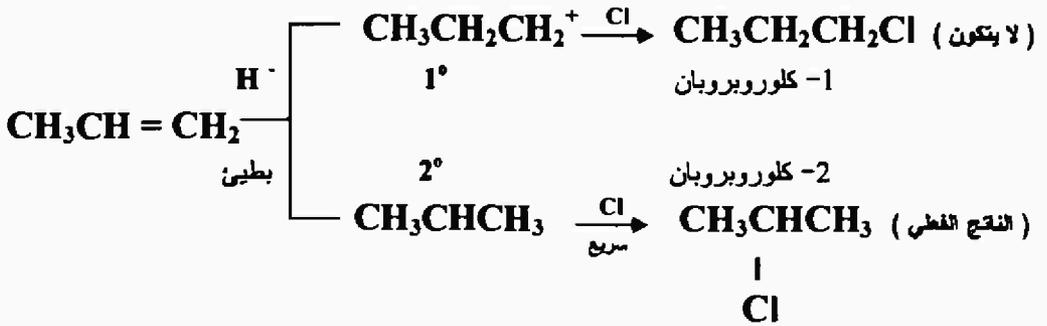


إن الخطوة الأولى هي المهمة لأنها الخطوة المحددة للتفاعل ويظهر من المعادلة أن جزئية الألكين تتقبل بروتوناً من هاليد الهيدروجين ويتكون أيون كربونيوم (وهي الخطوة البطيئة في التفاعل) .

وفي الخطوة الثانية يتحد أيون الكربونيوم مع أيون الهاليد منتجاً الألكيل ولذ فكيف نفسر ما توصل إليه ماركونيكوف علي ضوء ميكانيكية أيون الكربونيوم . المبنية علي أسس علمية . أن الألكين الذي يحتوي علي الكترونات إضافية فسي الرابطة المزدوجة بالطبع سوف يتفاعل مع أيون الهاليد السالب (X^-) ولكنه يتقبل البروتون الموجب . ونتيجة لذلك يثار التفاعل أولاً بإضافة الكاشف الباحث عن الالكترونات (H^+) ويتكون أيون الكربونيوم الفعال . ومن دراستنا السابقة وجدنا أن استقرار هذا الأيون يزداد حسب نوع ذرة الكربون المشحونة فأيون الكربونيوم الثالثي يكون أكثر استقراراً من أيون الكربونيوم الثانوي وهذا أكثر استقراراً من أيون الكربونيوم الأولي .

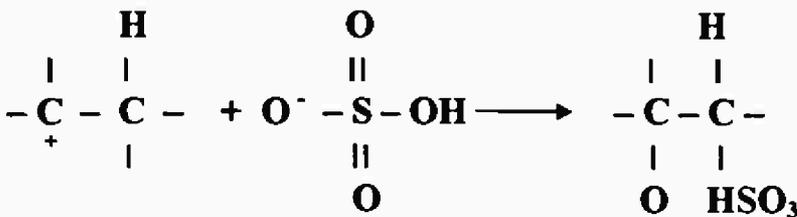
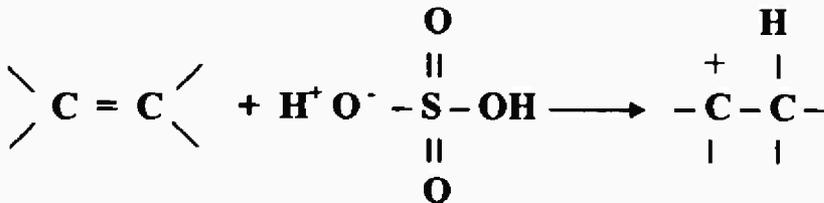


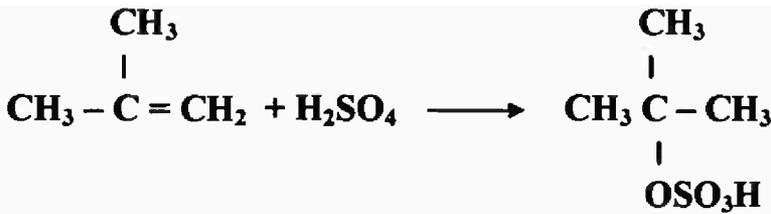
ف عند تفعيل هاليد الهيدروجين مع رابطة مزدوجة غير متناظرة فإننا نتوقع حصول نوعين من أيونات الكربونيوم . أن أيونات الكربونيوم هذه متكافئة من حيث الأستقرار النسبي . أن أيون الكربونيوم الثانوي (المعادلة 1) أكثر استقراراً ، ولذلك يكون هو الأيون الحاصل فعلاً . وتفاعله مع أيون الكلوريد يؤدي الي ناتج الاضافة الذي يتفق مع قاعدة ماركونيكوف . فإضافة HCl للبروبين مثلاً تتبع الخطوات التالية :-



2- إضافة حامض الكبريتيك :

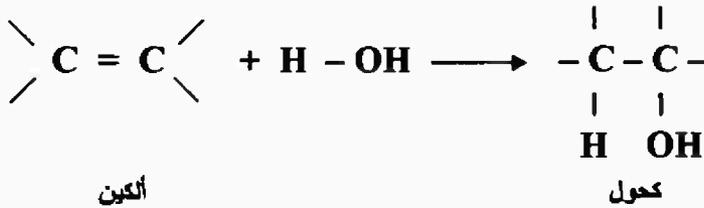
يضاف حامض الكبريتيك المركز البارد الي الألكينات وفقاً لقاعدة ماركونيكوف أو نظرية أيون الكربونيوم حيث ينتج كبريتات الألكيل الهيدروجين . وتتبع الإضافة نفس ميكانيكية إضافة HX .



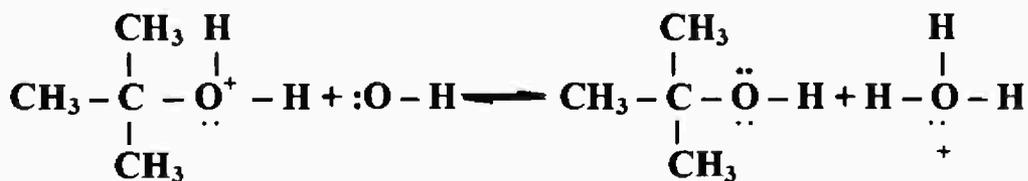
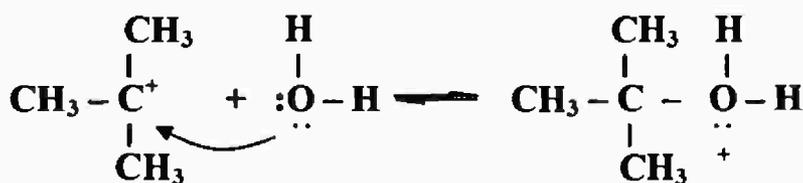
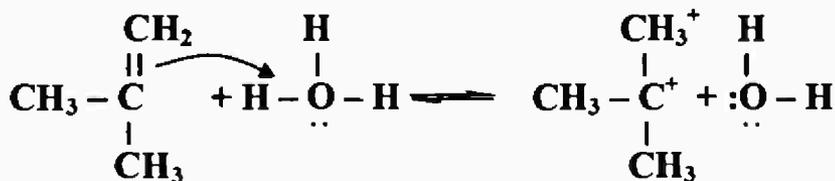
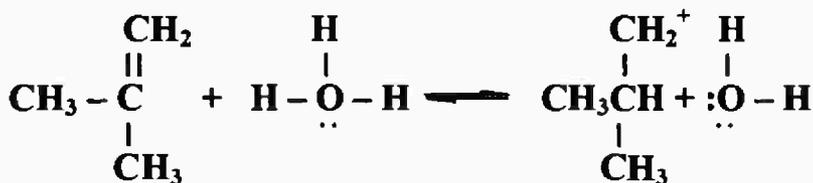


3- إضافة الماء إلى الألكينات :

يعتبر تفاعل إضافة الماء إلى الرابطة المزدوجة للألكينات بوجود حامض الكبريتيك أو الفوسفوريك - كعامل محفز - طريقة جيدة في تحضير الكحولات ذات الوزن الجزيئي المنخفض . وهذه التفاعلات تكون أيضاً انتقائية موقعية وبصورة عامة يمكن وصف التفاعل كالتالي :-



لقد وجد انه في معظم الأحوال لا تحتاج هذه التفاعلات إلى التسخين ويعتمد ذلك على فاعليته الألكين نفسه . ويمكن تصور سبب الحاجة إلى حامض محضر للتفاعل بمراجعتنا لميكانيكية الإضافة الأيونية . لقد رأينا سابقاً كيف أن تفاعلات الإضافة تبدأ أولاً بتقبل الرابطة المزدوجة للبروتون (H^+) . إن جزيئة الماء ضعيفة التأين ولا يمكنها تجهيز البروتون إلى خليط التفاعل لذلك يجب إضافة حامض قوي مثل حامض الكبريتيك أو الفوسفوريك لتجهيز أيون (H^+) حتى يبدأ التفاعل . وبالطبع فإن أيونات (H^+) تكون بشكل H_3O^+ بوجود الماء وبالتالي فإن خطوات التفاعل تكون .



وبالنظر الي هذه المعادلات نجد أنها تفاعلات عكسية . ويدل هذا علي أن تفاعل إضافة الماء إلي الألكينات وحذف الماء من الكحولات يتبعان ميكانيكيتين متعاكستين .

4- إضافة HOX :-

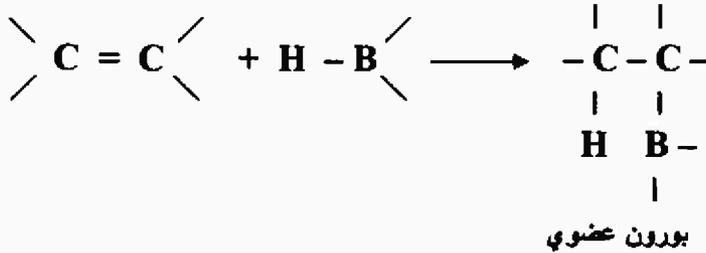
تتكون الهالوهيدريدات من إضافة HOX إلي الألكينات . ويمكن أن يتم هذا التفاعل عن طريق معاملة الألكين مع ماء الهالوجين (الكلور في الماء مثلاً) :



ويتبع الإضافة قاعدة ماركونيكوف - أي التفاعل انتقائي الموقع .

5- إضافة هيدريد البورون :-

وجد انه لإضافة هيدريد البورون إلي الألكينات تطبيقات عديدة في مجال تحضير المركبات العضوية .
ويمكن توضيح التفاعل علي النحو التالي :

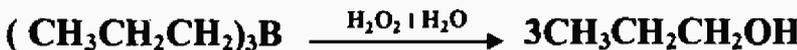


ومن الصعوبة الحصول علي هيدريد البورون بشكل BH_3 لكونه من حوامض لسويس ولكن يمكن أن يستعمل ثنائي بوران B_2H_6 في مذيب يتفكك فيه إلي BH_3 كرابع هيدروفيوران (THF) .

ولقد سبق أن ذكرنا أن للبوران العضوي الناتج تطبيقات عملية في تحضير المركبات العضوية . ومن جملة هذه التفاعلات . تحضير الكحولات أن أكسدة البوران العضوي بفوق أكسيد الهيدروجين في وسط قاعدي ومن ثم التحلل المائي له ينتج الكحول وحامض البوريك .



يتكون هذا المركب من تفاعل هيدريد البورون مع ثلاث جزيئات من الألكينات



نلاحظ أن مجموعة الهيدروكسيل تكون علي ذرة الكربون الأولي بعكس الإضافة المباشرة للماء إلي الرابطة المزدوجة .

6- إضافة بروميد الهيدروجين خلافاً لقاعدة ماركونيكوف (إضافة الجذر - الحر الي

الألكينات) : -

ان تفاعل إضافة بروميد الهيدروجين الي الألكينات قد حير الكيميائيين لفترة . لقد وجد في بعض الأحيان أن الإضافة تتبع قاعدة ماركونيكوف وفي أحيان أخرى تكون الإضافة خلافاً لقاعدة ماركونيكوف . وقد أكتشف أن السبب في هذا الاختلاف يعود إلي وجود أو عدم وجود بيروكسيدات الألكيل الناتجة من تعرض الألكينات لفترة من الزمن إلي أوكسجين الهواء (RO : OR)

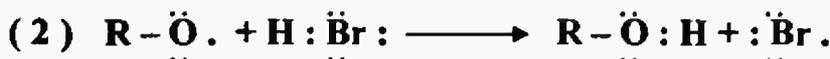
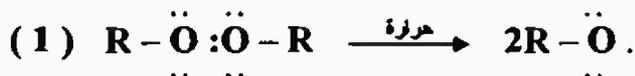


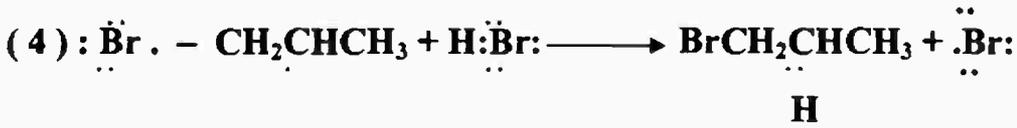
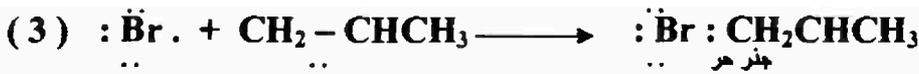
ويمكن تفسير سبب حصول التفاعل خلافاً لقاعدة ماركونيكوف بوجود البروكسيد إذا ما أخذنا باقتراح أن ميكانيكية التفاعل في هذه الحالة تتم بواسطة سلسلة تفاعل الجذر - الحر .

الخطوة الأولى والثانية : بدأ سلسلة التفاعل (تكوين الجذر الحر)

الخطوة الثالثة : استمرارية سلسلة التفاعل .

الخطوة الرابعة إكمال سلسلة التفاعل .





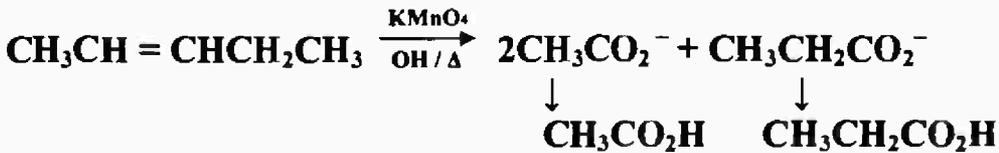
نلاحظ أن الجذر - الحر الناتج ثانوي (المعادلة - 3) ولذلك يكون أكثر استقراراً مما لو كان الجذر - الحر المتكون أولياً (فيما لو تمت إضافة البروم إلي ذرة الكربون الثانوية بدلاً من ذرة الكربون الأولية) .

ج - أكسدة الألكينات :-

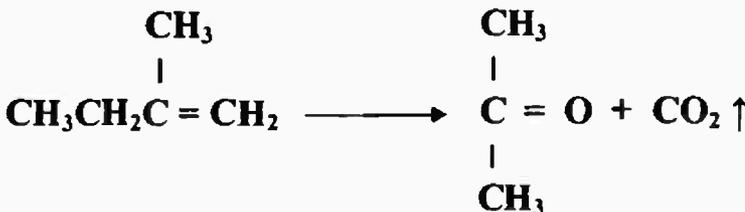
تدخل الألكينات في عدة تفاعلات أكسدة تتم فيها أكسدة رابطة الكربون - الكربون المزدوجة .

1- تنشطر الألكينات بفعل الأكسدة :

تنشطر الألكينات بالأكسدة الفورية إلي أملاح الأحماض الكربوكسيلية أو الكربونيلية بواسطة محاليل البرمنجنات الساخنة . ويمكن توضيح هذا التفاعل بالمثال التالي :-

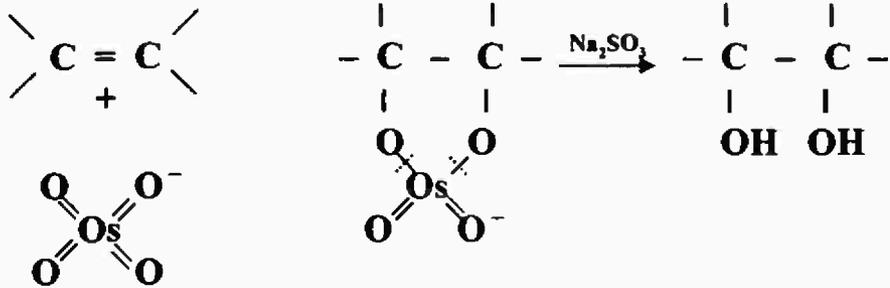
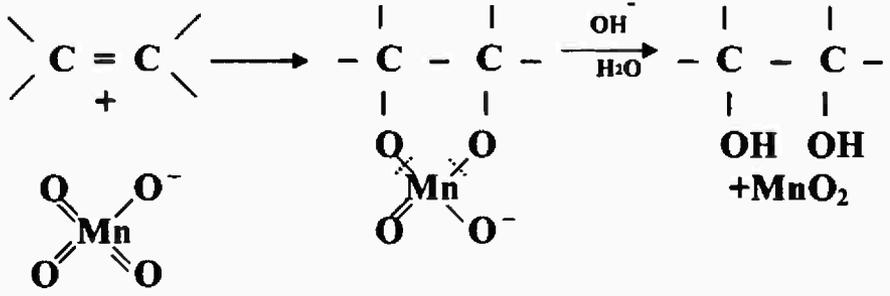


أما الرابطة المزدوجة الطرفية فإنها تتأكسد بصورة تامة إلي ثاني أكسيد الكربون . وتتأكسد ذرة كربون الرابطة المزدوجة ثنائية التعويض إلي مركب كربونيل كيتوني .



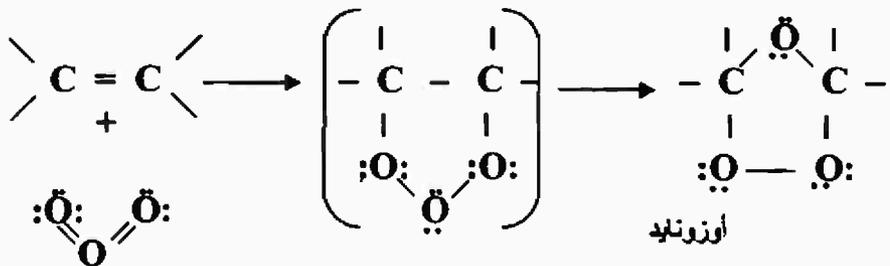
2- هيدروكسيلية الألكينات :

تتفاعل الألكينات مع محلول برمنجنات البوتاسيوم المخفف البارد (تفاعل - 1) أو رابع أكسيد الأوسميوم (تفاعل - 2) مكونة كلايكولات (Glycols). ان زوال لون البرمنجنات البنفسجي وتكوين راسب MnO_2 البني كشف وجود الرابطة المزدوجة .

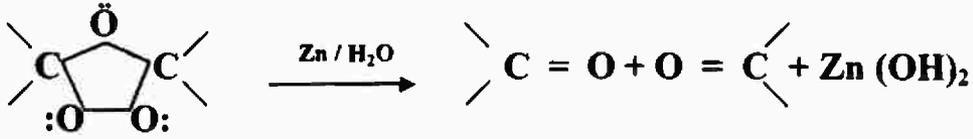


3- الأوزنة : (تفاعل الألكينات مع الأوزون) :-

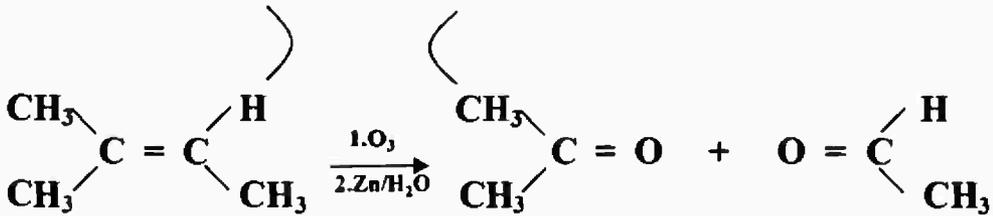
يتفاعل الأوزون بشدة مع الألكينات وتتكون مركبات غير مستقرة تسمى بالأوزونيدات (Ozonides) .



ان الأوزونيدات مركبات غير مستقرة (الأوزونيدات منخفضة الأوزن الجزيئية تتفجر بشدة) لذلك فإنها تختزل مباشرة بواسطة الزنك والماء . وينتج عن الاختزال مركبات الكربونيل .



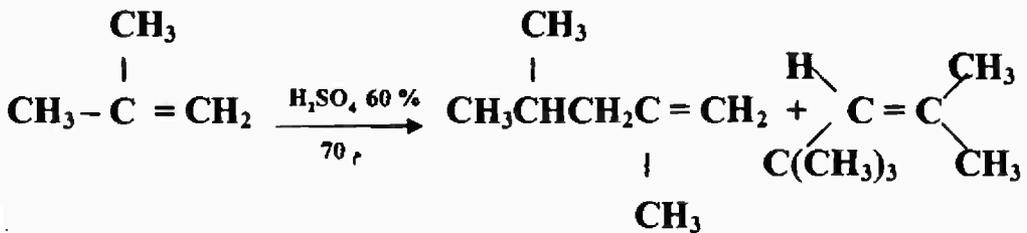
أوزونيد



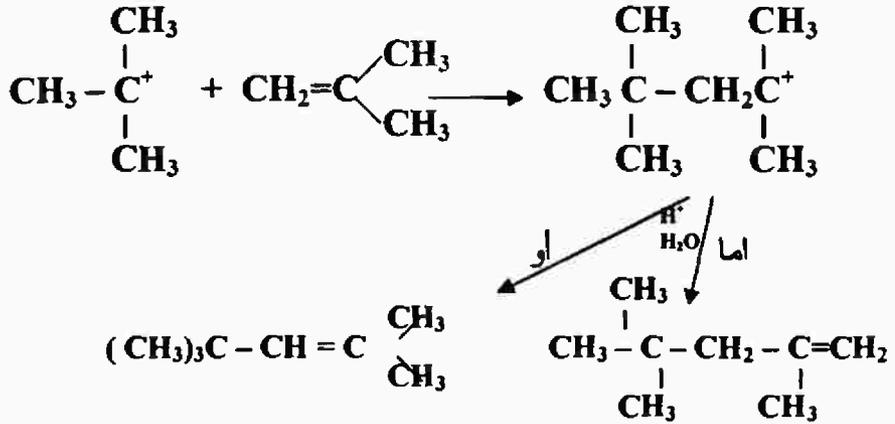
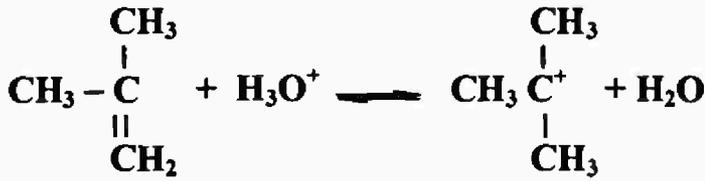
ويستفاد من هذا التفاعل في تعيين موقع الرابطة المزدوجة في الألكين ويظهر من المثال أعلاه أن انشطار الجزيئة حدث بين ذرة الكربون - 2 وذرة الكربون - 3 لذلك فإن موقع الرابطة المزدوجة يكون بين هاتين الذرتين .

د- تفاعلات الألكلة : البلمرة (Polymerisation) والدايمرة (Dimerisation)

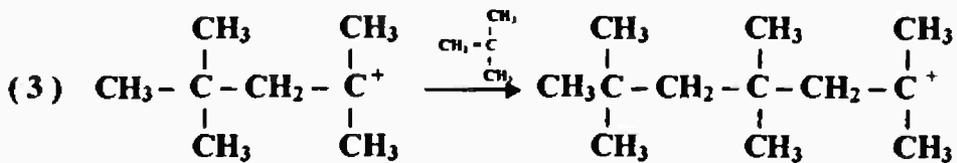
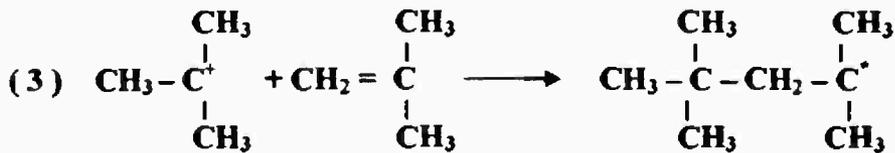
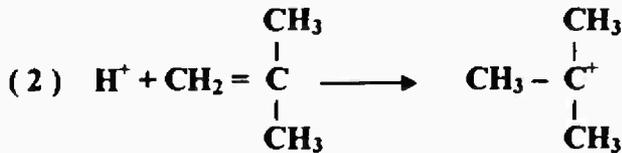
ان تسخين الأيزوبيوتين في 60 % حامض الكبريتيك في درجة 70 م يؤدي إلى تكوين مركبين أيزومرين لهما ضعف الوزن الجزيئي للمركب الأصلي .



وميكانيكية ازواج (دايمرة) الأيزوبوتيلين هي :



وبدون وجود الماء فإن التفاعل يستمر مكوناً بوليمر ويسمى التفاعل بالبلمرة .



ففي كل خطوة تضاف جزيئة جديدة من الألكين (n من الجزيئات) .

المركبات غير المشبعة التي تحتوي علي رابطتين مزدوجتين أو أكثر :-

عندما يحتوي المركب العضوي علي رابطتين مزدوجتين يسمى بالدائين (Diene) ويسمى بـ ترائين (Triene) إذا احتوي علي ثلاث روابط مزدوجة . وتختلف فاعلية هذه المركبات حسب مواقع الروابط المزدوجة فيها وعلاقة كل منها بالأخرى . وسوف نركز علي مركبات الدائين كنموذج لمركبات متعددة الروابط المزدوجة .

أ - المركبات التي تحتوي علي روابط مزدوجة " منعزلة " :-

ولها الترتيب التالي $C = CH(CH_2)_n CH = C$ حيث (n) أكبر من صفر ومثال ذلك :



وتشبه الخواص الكيميائية لهذه المركبات تماماً خواص الألكينات حيث تتفاعل كل رابطة مزدوجة بصورة مستقلة عن الأخرى .

ب - المركبات التي تحتوي علي روابط مزدوجة متراكمة " متجمعة " :-

ولها الترتيب التالي $C = C = C$ وأبسط هذه المركبات هو بروبان داينين $CH_2 = C = CH_2$ والمعروف بـ (Allene)

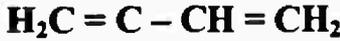
والشكل الفراغي للمركب يوضح أن الرابطتين لا تقعان في مستوى واحد وإنما تكونان في مستويين متعامدين مع بعضهما .

ج - المركبات التي تحتوي علي روابط مزدوجة متبادلة " متعاقبة " :-

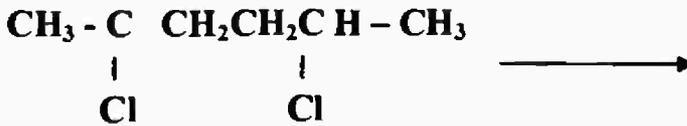
تحتوي هذه المركبات علي روابط منفردة ومزدوجة متبادلة ولها التركيب التالي :



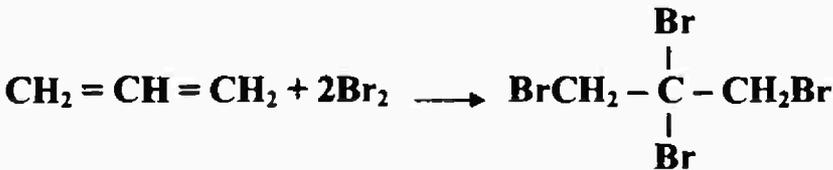
كما في 1 ، 3- بيوتا - داي - ين



ان هذه الصفة للدائنيات المتبادلة تجعلها أكثر استقراراً من الدائنيات الأخرى . وتتبع تفاعلات الدائنيات بصورة عامة تفاعلات الرابطة المزدوجة . وقد تختلف هذه المركبات بسرعة وطريقة إضافة الكواشف عليها . ففي حالة الدائنيات المنزلة تكون سرعة إضافة الكواشف مقارنة لسرعة تفاعلات الإضافة في الألكينات . وبالطبع فإننا في هذه الحالة نحتاج الي ضعف كمية الكاشف لكي تتم الإضافة إلي الرابطتين المزدوجتين .



وعند تفاعل الدائنيات المتجمعة مع جزيئي بروم مثلاً يتكون البروبان رباعي البروم .



أما الدائنيات المتبادلة فإنها ليست فقط أكثر استقراراً من الدائنيات الأخرى ولكنها تتصرف بطريقة غير اعتيادية مع الكواشف الباحثة عن الإلكترونات (HCl , HBr ... الخ) . فعند تفاعل 1 ، 3 - بيوتاين مع مول واحد من كلوريد الهيدروجين (HCl) يحصل ناتجان هما :



إن المركب (1) هو الناتج المتوقع من الإضافة المباشرة لكلوريد الهيدروجين إلى الرابطة المزدوجة . أما المركب الثاني من ناتج التفاعل فإنه مركب غير عادي نلاحظ أن الرابطة الثانية قد تحركت فيه إلى الوسط وأضيف جذر الكلور إلى ذرة الكربون - 1 . ولكي نشاهد ذلك بوضوح لنتبع ميكانيكية إضافة كلوريد الهيدروجين :

الخطوة الأولى : يضاف البروتون إلى أحدي الرابطين المزدوجتين ليعطي أيون الكربونيوم الثانوي الأكثر استقراراً .



الخطوة الثانية (المحددة للنتائج) : إن ارتباط الرابطة المزدوجة (مركز عالي الالكترونات) مع ذرة كربون تحمل شحنة موجبة (مركز منخفض الالكترونات) يؤدي إلى انتشار الشحنة الموجبة على ثلاث ذرات كربون مما يؤدي إلى زيادة استقرار أيون الكربونيوم الناتج عن طريق الرزونانس .

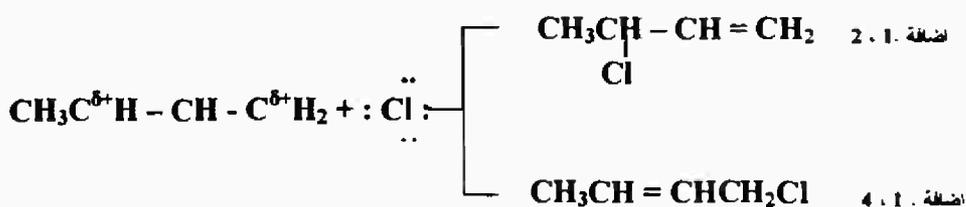


$\delta+$ كتيون لليلي بحر عنه $\delta+$

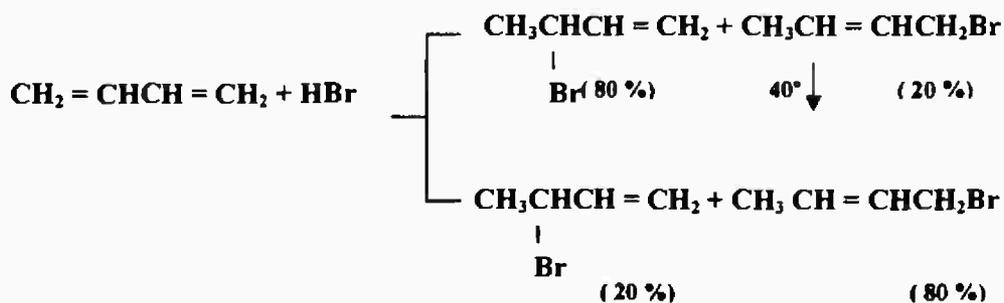


الخطوة الثالثة : ويظهر من الحالة الانتقالية هذه إن كلا من ذرة الكربون - 2 وذرة الكربون - 4 تحمل شحنة جزئية موجبة مما يتوقع أن يهاجم الكاشف الباحث عن النواة (الجذر السالب) أيًا من هذين الموقعين . وبالطبع فإن الموقع (الكربون - 2)

(كربونيوم ثانوي) يكون أكثر احتمالا (87 %) للتفاعل من الموقع (الكربون - 4)
(كربونيوم أولي) .



ان نسبة تكون المادتين الناتجتين تعتمد علي طاقة التنشيط . ففي درجات الحرارة العالية تصبح حركة الالكترونات عالية مما يزيد من نسبة الأيزومر (2) وبالعكس عند انخفاض درجة الحرارة فإن حركة الكترونات π تبطئ مما يزيد من الأيزومر (1) . وتفاعل 1 و 3 - بيوتادين مع بروميد الهيدروجين يوضح هذه النقطة .



الأسئلة

1- بين الخطأ في تسمية المركبات التالية :

مقارنة مع الطريقة النظامية (IUPAC) .

أ- 3- بنتين ، ب - 2- مثيل - 3- بنتين

ج- 3- مثيل - 5- هكسين .

2- بين لأي من الألكينات التالية أشباه جزيئية (سس وترانس) ، ثم أرسم الشكل الهندسي لكل منها .

أ- بنتين ب- 2- بيوتين ج- ثنائي مثيل - 3- بنتين

د- 2- مثيل - 3- اثيل - 2- بنتين .

3- اكتب معادلات تحضير المركبات التالية موضحاً المواد الداخلة وظروف التفاعل لها .

أ- بروبين من $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

ب- بروبين من $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ بين نواتج تفاعلات الحذف التالية

4- إذا كان الناتج يحتوي علي أكثر من ألكين اشر إلي الناتج الرئيسي

أ - حذف H_2O من $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

ب- حذف HBr من $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

ج - حذف H_2O من $\text{CH}_3\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$



د- حذف HCl من $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$

هـ- حذف HI من $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{I} \end{array}$

5- اكتب النواتج الرئيسية لإضافة الماء المحفز بالحامض إلي .

أ - 2 - مثيل - 2 بيوتين .

ب- 3- بروبييل - 2- مثيل - 3- هكسين .

6- مركب صيغته الجزيئية C_5H_8 عند درجته في 25° م تكون C_5H_{10} اكتب كافة الأشباه الجزيئية لهذا الألكين .

7- ارسم الصيغ التركيبية للأشباه الجزيئية مع ذكر أسماءها لكل من



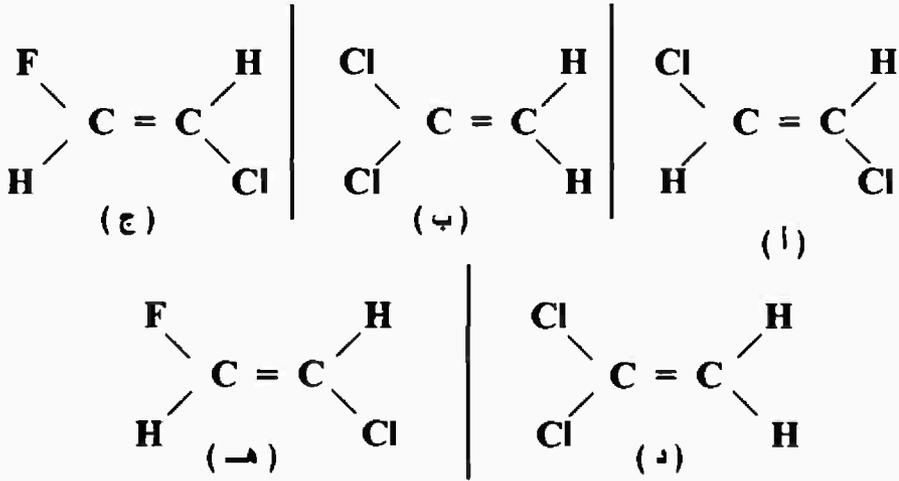
8- ارسم الصيغة التركيبية لكل من المركبات التالية .

أ - ترانس - 2- بيوتين

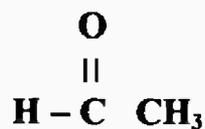
ب- 5.2 ثنائي مثيل - 2 هكسين .

ج - سس - 4.3 - ثنائي أثيل - 3 هبتين .

9- أي من المركبات التالية محصلة قطبيها تساوي صفراً موضحاً ذلك برسم متجهات ثنائيات لكل مركب .



10- مركب صيغته الجزيئية C_6H_{10} ، عند تفاعله مع H_2 و Ni تكون المركب C_6H_{12} . وتفاعله مع مول واحد من البروم ينتج $C_6H_{10}Br_2$. أما معاملته مع الأوزون ثم مع Zn والماء فإنه يعطي الناتجين التاليين .



اكتب الصيغة التركيبية للألكين وأكتب معادلات تفاعله مع O_3 , Br_2 , H_2

11- ارسم الجذور الحرة الناتجة من الإنشطار المتجانس للأواصر في كل من
الجزئيات التالية :

