

الباب السادس الأحكام

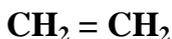
oboi.kandi.com

الباب السادس

الأكينات

يعتبر الايثيلين المركب الأول من مركبات هذه المجموعة وصيغته C_2H_4 أي أنه يحتوي على رابطة مزدوجة واحدة وهي المجموعة الوظيفية لهذه المركبات وحيث أن الأكينات تشتمل على عدد من ذات الهيدروجين يقل عن العدد الموجود في الألكانات المقابلة فإن الصيغة العامة للأكينات هي C_nH_{2n} .

ومن أمثلة الأكينات ما يلي :



إيثين



بروبين

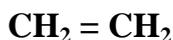


2- بيوتين

تسمية الاكينات :

تتم تسمية الأكينات طبقاً لقواعد الاتحاد الدولي للكيمياء كما يلي :

1- تختار أطول سلسلة كربونية متصلة محتوية للرابطة المزدوجة ليكون الاسم الأساسي للمركب ويتغير نهاية اسم الألكان من (أن) إلى (ين) مثل ما يلي :



إيثين



بيوتين

2- ترقيم السلسلة بحيث تكون ذرتي كربون الرابطة المزدوجة ضمن الترقيم ويبدأ الترقيم من طرف السلسلة الأقرب إلى الرابطة المزدوجة .
مثل ما يلي :

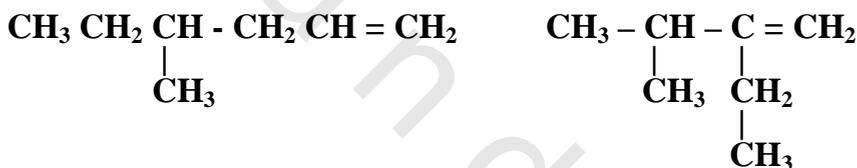


1 - بيوتين

2 - بنتين

ويوضح موقع الرابطة المزدوجة رقم ذرة الكربون الأولى الخاصة بالرابطة المزدوجة .

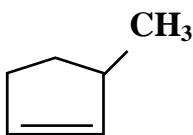
3- تعطي المجموعات المتفرعة أو البديلة أرقام ذرات الكربون المتصلة بها ضمن السلسلة .



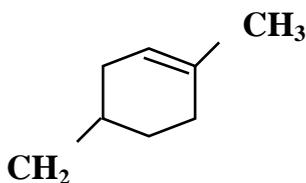
4 - 1 - ميثيل - 1 - هكسين

2 - 3 - إيثيل - 1 - بيوتين

4- وفي حالة الألكينات الحلقية (سايكلو ألكينات) تعطي ذرتي كربون الرابطة المزدوجة الرقمان 1 و 2 بحيث ينتج عنها إعطاء الأرقام الصغرى لمجموعات التفرع كما يلي :



3- ميثيل سايكلو بنتين



1 - 4 ثنائي ميثيل سايكلو هكسين

5- الألكينات التي تحتوي على رابطتين مزدوجتين أو ثلاث روابط مزدوجة تسمى ديينات وتربينات على التوالي :



3,1 - بيوتادين

5,3,1 - هكساترين

الخواص الطبيعية للألكينات :

الألكينات مركبات غير قطبية تشبه في خواصها الطبيعية الألكانات فالأفراد الأولى منها عبارة عن غازات أما تلك التي تشمل على خمس ذرات حتى خمس عشرة ذرة كربون فعبارة عن سوائل وما عدا ذلك فهي مواد صلبة عند درجة الحرارة العادية ولا تذوب الألكينات في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية . وأغلب هذه الخواص في الجدول التالي :

الكثافة عند 25°م	درجة غليان م°	درجة انصهار م°	الصيغة البنائية	الصيغة الجزيئية	الاسم
	-104	-169	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	C_2H_4	إيثين
	-48	-185	$\text{CH}_3 \text{CH} = \text{CH}_2$	C_3H_6	بروبين
	-65	-130	$\text{CH}_2 = \text{CH} \text{CH}_2 \text{CH}_3$	C_4H_8	1 - بيوتين
	-70	-140	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH}_2 \end{array}$	C_4H_8	2- ميثيل بروبين
0.641	30	-138	$\text{CH}_2 = \text{CH} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_3$	C_5H_{10}	1- بنتين
0.673	64	-141	$\text{CH}_2 = \text{CH} (\text{CH}_2)_3 \text{CH}_3$	C_6H_{12}	1- هكسين
	4	-139	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	C_4H_8	م- 2 - بيوتين
	1	-106	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	C_4H_8	ض- 2 - بيوتين
	1	-104		C_6H_{10}	سايكلو هكسين

الخواص الكيميائية :

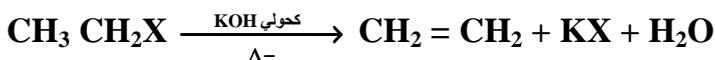
تتميز الألكينات أنها تدخل في تفاعلات كثيرة وبسهولة تامة دون الحاجة إلى عامل حفاز ويطلق على تفاعلاتها تفاعلات إضافة ومعظم الكواشف التي تتفاعل معها هي كواشف الكتروليفية متماثلة أي باحثة عن الشحنة السالبة مثل الهالوجينات ، أو غير متماثلة مثل الأحماض الهالوجينية. كما تتفاعل الألكينات مع الكواشف المؤكسدة والمختزلة ومع الماء في وجود كمية حفزية مع حمض الكبريتيك وتفسر تفاعلات الإضافة إلى الألكينات بأنها تضاف إلى الرابطة المزدوجة .

وتؤدي تفاعلات الإضافة في الألكينات الي كسر رابطة π في الألكين ورابطة σ في الكاشف وتكوين رابطتين σ في الناتج وعادة ما يكون مثل هذا التحول مقبولاً ومفضلاً أي طارداً للحرارة .

وبسبب ضعف الرابطة المزدوجة π في الألكينات وتمركز الكثافة الالكترونية العالية على مستوى الرابطة المزدوجة وحرية حركة الكترولونات الرابطة π وكذلك سهولة الوصول إليها بواسطة الكواشف الالكتروفيلية . كل هذا يسهل من كسر رابطة كربون - كربون المزدوجة وبالتالي إتمام تفاعلات الإضافة . أما تفاعلات الأكسدة في الألكينات فتؤدي إلى كسر الرابطة المزدوجة .

طرق تحضير الألكينات :

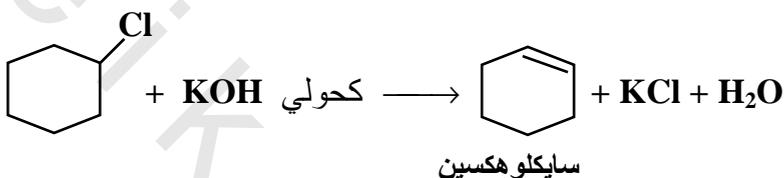
يتم الحصول على الألكينات الصغيرة ($C_1 - C_4$) نتيجة التكسير الحراري للألكانات التي يحصل عليها من البترول أما في المعامل فيمكن



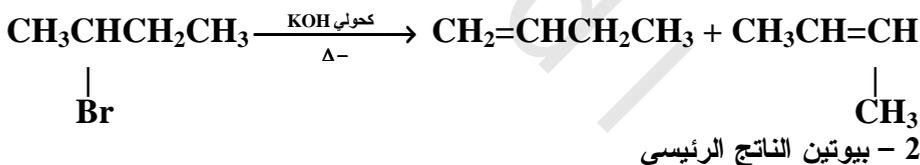
فمثلاً يؤدي تفاعل 1 - يودو بروبان أو 2 - يودوبروبان مع هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولية إلى تكون إنتاج واحد هو بروبين :



1 - بروبين



وتؤدي إزالة (HX) من هاليدات الألكيل في أحيان كثيرة إلى تكوين أكثر من ناتج واحد . فمثلاً عند تفاعل 2 - برومو بيوتان يكون الناتج الرئيس هو الألكين الأكثر تفرعاً أي الأكثر ثباتاً :



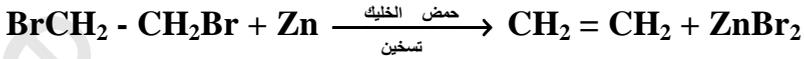
وتعتبر الهاليدات الثلثية أكثر فعالية من الهاليدات الثانوية التي بدورها تكون أكثر فعالية من الهاليدات الأولية كما تعتبر اليوديدات أكثر فاعليات من البروميديات التي تكون بدورها أكثر فعالية في الكلوريدات :



وتعتبر طريقة الألكينات من هاليدات الألكيل غير شائعة لأن هاليدات الألكيل عادة ما تحضر من الكحولات المقابلة التي يمكن تحويلها مباشرة إلى الألكينات بانتزاع جزئ ماء منها .

3- من الهاليدات الثنائية الجوارية :

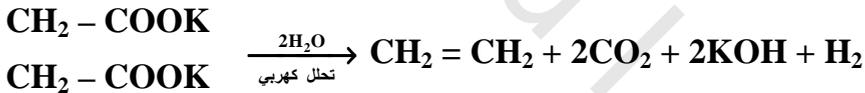
تتفاعل الهاليدات الثنائية المتجاورة مع مسحوق الخارصين في حمض الخليك أو الكحول الايثيلي أو بمحلول يوديد الصوديوم في الأسيتون لينتكون الألكين :



وتعتبر هذه الطريقة أيضاً محدودة الفائدة كون مثل هذه الهاليدات الثنائية الجوارية عادة ما تحضر من الألكينات ذاتها .

4- طريقة كولب :

يتم التحلل الكهربائي لمحلول مركز لملح البوتاسيوم أو الصوديوم لحمض مشبع ثنائي الكربوكسيل مثل سكسينات البوتاسيوم ليعطي غاز الإيثين :



الكشف عن الرابطة المزدوجة :

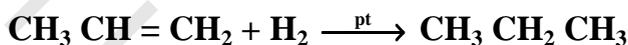
يمكن الكشف عن الرابطة المزدوجة بطرق عدة منها :

- 1- زوال لون البروم .
- 2- زوال لون محلول قلوي من برمنجنات البوتاسيوم وترسب راسب بني (MnO_2) .
- 3- أكسدة الألكينات .

تفاعلات الإضافة إلى الألكينات :

1- هدرجة الألكينات (الاختزال) :

يؤدي تفاعل الألكينات مع الهيدروجين في وجود كمية صغيرة من عامل حفاز مثل النيكل أو البلاتينيوم أو البلاديوم ، على هيئة مسحوق ناعم إلى تكوين الكان . وتفاعل الإضافة هذا (الهدرجة المحفزة) يشمل إضافة ذرة هيدروجين لكل ذرة كربون مزدوجة كما يلي :



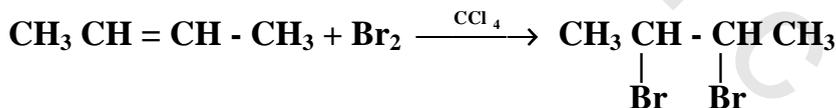
بروبين

بروبان

وتفاعلات الهدرجة طاردة للحرارة حيث تبلغ القيمة الوسطى لحرارة الهدرجة لرابطة كربون - كربون مزدوجة في حدود 30 كيلو سعر / مول .

2- إضافة الهالوجينات :

تتفاعل الألكينات بالإضافة مع الكلور أو البروم عند درجة حرارة عادية وفي مذيب رباعي كلوريد الميثان لتعطي مشتقات ثنائية الهالوجين كما يلي :



2 - بيوتين

3.2 - ثنائي برومو بيوتان

ولا يتفاعل اليود مع الألكينات لقلّة فاعليته كما يستخدم تفاعل البروم مع الألكينات للكشف عن وجود الرابطة المزدوجة في المركبات العضوية . فلون المحلول ($\text{CCl}_4 / \text{Br}_2$) أحمر برتقالي لكنه يزول إذا أُضيف إلى كمية كافية من الألكين وتضاف ذرتا الهالوجين (البروم) إلى الألكين من جانبيين مختلفين بطريقة متعاقبة .

3- إضافة الأحماض الهالوجينية :

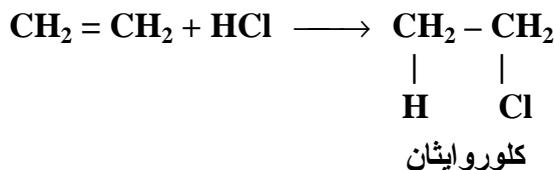
تكون إضافة الأحماض الهالوجينية أو هاليدات الهيدروجين للألكينات ذات طبيعة أيونية وتبدأ بهجوم الكتروفيلي للكشف الموجب من الكاشف المتفاعل وهو ما يسمى بالكاشف الألكتروفيلي على الكترونات الرابطة المزدوجة .

ويؤدي هذا إلى تكوين رابطة تساهمية مستخدمة الكتروني الرابطة المزدوجة لينشأ كيان وسيط يسمى كاتيون كربوني (Carbocation) أو أيون كربونيوم (Carbonium) الذي بدوره يتحد مع الشق السالب للكاشف .

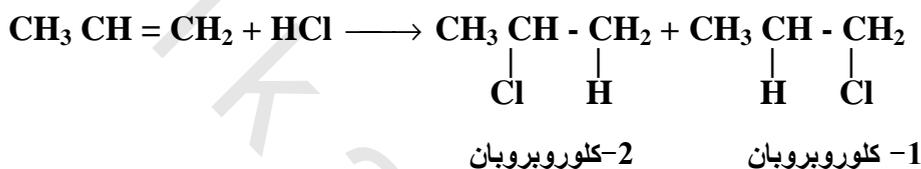
ويمكن إضافة هاليدات الهيدروجين مثل HI , HBr , HCl , HF ، بسهولة للألكينات ويتم ذلك أما بإذابة هاليدات الهيدروجين في مذيب معين ثم يخلط مع الألكين أو بإمرار هاليد الهيدروجين الغازي في الألكين بطريقة مباشرة .

ويعتبر يوديد الهيدروجين من أكثر هاليدات الهيدروجين فعالية ويليه بروميد الهيدروجين ثم كلوريد الهيدروجين . ويعود ذلك إلى أن الرابطة بين الهالوجين - الهيدروجين تضعف تنازلياً ابتداءً من الفلور وانتهاءً باليود .

وعند إضافة HX إلى ألكين متماثل مثل أيثين فذلك لا يمثل أي مشكلة حيث يتكون ناتجاً واحداً بغض النظر عن ذرة الكربون التي أضيف إليها البروتون والأخرى التي أضيف إليها الشق السالب $(\text{X})^-$:



لكن عند إضافة كاشف الكتروليفيلي غير متماثل مثل (HCl) إلى ألكين غير متماثل (مثل بروبين) فإن الإضافة يمكن أن تتم كما يلي :

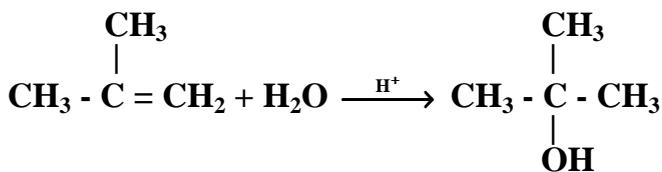


لكن النتائج العملية بينت أن ناتجاً واحداً فقط هو الذي يتكون وهو 2- كلوروبروبان كذلك فعند إضافة HI إلى 2- ميثيل بروبين يكون الناتج الوحيد 2- يودو-2- ميثيل بروبان :



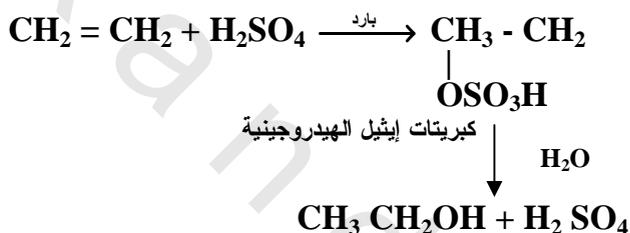
2- يودو-2- ميثيل بروبان 2- ميثيل بروبين (أيسو بيوتلين)

وقد لوحظت ظاهرة إضافة الكواشف غير المتماثلة إلى الألكينات غير المتماثلة ، حيث توصل ماركينوكوف إلى قاعدة تعرف باسمه " قاعدة ماركينوكوف " تساعدنا على التنبؤ بنواتج إضافة الكواشف الالكتروليفيلية غير المتماثلة إلى الألكينات غير المتماثلة .

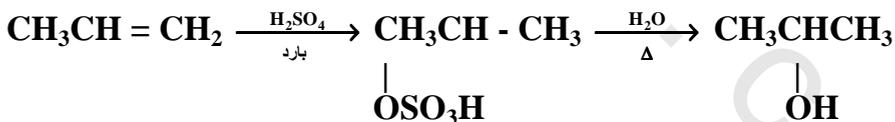


4- إضافة حمض الكبريتيك المركز :

تتفاعل الألكينات مع حمض الكبريتيك المركز البارد وتذوب فيه ، ويرتبط بروتون الحمض بإحدى ذرتي كربون الرابطة المزدوجة ويتحد الشق السالب بذرة الكربون الأخرى حسب قاعدة ماركينكوف لتعطي نواتج تعرف بكبريتات الألكيل الهيدروجينية :

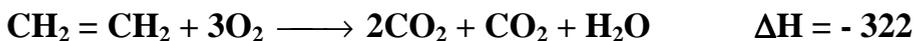


وتعتبر كبريتات ألكيل الهيدروجينية مركبات غير ثابتة سرعان ما تتمياً بواسطة الماء لتعطي كحول كنواتج نهائي .



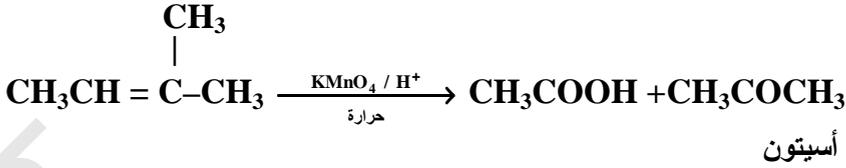
5- أكسدة الألكينات :

يمكن للألكينات أن تتأكسد في الأوكسجين أو الهواء ليتكون غاز ثاني أكسيد الكربون وماء وحرارة .

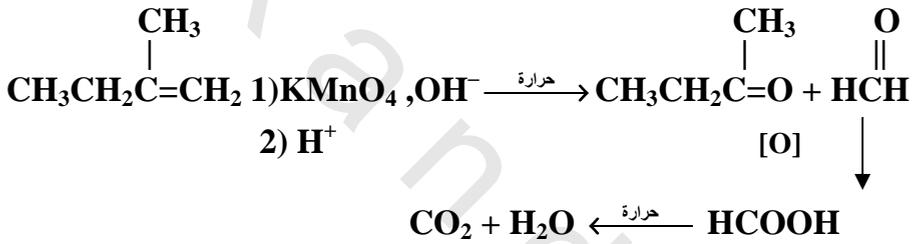


كيلو سعر لكل مول

حمض الخليك



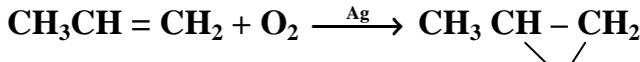
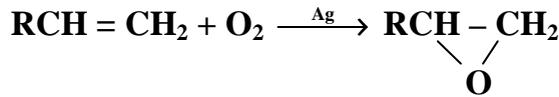
ويستفاد من هذا التفاعل للتعرف على بناء ألكين معين بتحديد نوعية الناتج . وفي حالة وجود رابطة مزدوجة طرفية مثل 1 - ألكين فإنها تتأكسد إلى CO_2 أما ذرتي كربون الرابطة المزدوجة ذات التفرع الثنائي فإنها تتحول إلى كيتون :



ويستخدم مثل هذا التفاعل لتحديد موقع الرابطة المزدوجة في الألكينات .

ج - إضافة الأوكسجين :

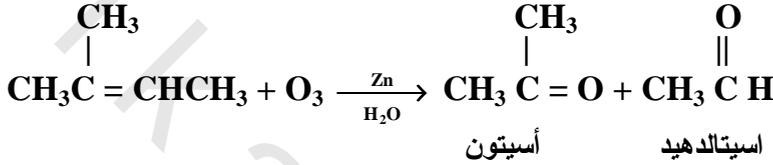
يضاف الأوكسجين في وجود فلز الفضة إلى الرابطة المزدوجة في الألكينات مكوناً ما يعرف بالايوكسيدات :



O

د- الأوكسدة بالأوزون :

يتفاعل الأوزون بقوة مع الألكينات ليعطي ناتج إضافة يسمى أوزونيد وهذه مركبات غير ثابتة لذا فإنها عادة لا تفصل بل تختزل مباشرة بمعالجتها بمسحوق الخارصين والماء لتنتج مركبات كربونية (الدهيدات و كيتونات) :

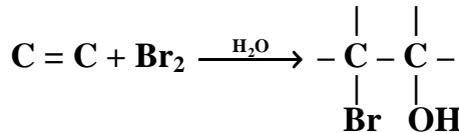


ويعتبر تفاعل الأوزنة طريقة ممتازة لتعيين وتحديد موقع الرابطة المزدوجة في الألكينات وذلك بدراسة بنية الألدهيدات والكيتونات المتكونة وبالتالي يساعد إلى الوصول إلى بناء الألكين الأصل .

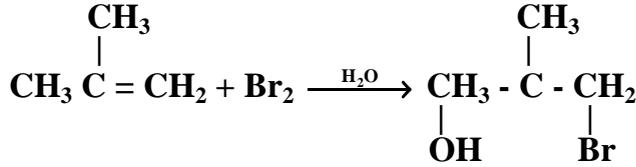
فمثلاً عند معالجة ألكين معين بالأوزون ومن ثم بالخارصين والماء تكونت الدهيدات CH_3CHO , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, ولذا نستنتج أن الألكين الأصل هو 2 - بنتين $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_3$.

6- إضافة أحماض الهيبوهالوز :

تضاف أحماض الهيبوهالوز (هالوجين في محلول مائي HOX) إلى الألكينات يكون الناتج الرئيس كحولاً هالوجينياً أو كما يسمى هالوهيدرين :



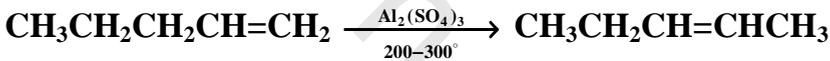
برومو اثنانول



ويتضح من الأمثلة أن الإضافة تتم على جانبي الألكين كما أنه عند وجود الألكين غير متماثل فإن ذرة الهالوجين تتصل بذرة الكربون التي تحمل العدد الأكبر من ذرات الهيدروجين في الألكين .

7- تأثير الحرارة :

عند تسخين ألكني بوجود عامل مساعد ، فإن موقع الرابطة الزوجية يتغير ليعطي ألكينا أكثر ثباتاً .



البلمرة :

تعتبر بلمرة الألكينات من التفاعلات المهمة صناعياً . ونعني بالبلمرة بناء أو تجمع وحدات أو جزيئات صغيرة تعرف بالمونمرات (Monomes) لتتحول إلى مركبات كبيرة لها أوزان جزيئية عالية تسمى البواليمرات (Polymers) .

" الأسئلة "

- (1) ارسم الصيغ البنائية لما يأتي :
- أ- 3,2 - ثنائي ميثيل - 2 - بيوتين .
ب- 3 - برومو - 2 - ميثيل بروبين .
ج- م - 2 - ميثيل - 2 - هبتين . د- 4 - ميثيل سايكلو بنتين .
هـ- ض - 4,3 - ثنائي ميثيل - 3 - هكسين .
- (2) ارسم الصيغ البنائية للمركبات التالية واكتب أسمائها :
- أ- ايسوبيوتيلين .
ب - م - 3 - هكسين .
ج- 3,3 - ثنائي ميثيل - 1 - بيوتين .
د- 5,2 - ثنائي ميثيل - 3 - هكسين .
- (3) وضح بالمعادلات كيفية تحضير بروبان من :
- أ- بروبانول . ب- بروبانول .
ج- كلورو بروبان . د- بروموبروبين . هـ- بروباين .
- (4) اكتب النواتج الرئيسية والجانبية وأسمائها المتوقعة من انتزاع هاليد هيدروجين (HX) من المركبات التالية :
- أ- 1 - بروموهكسان . ب- 2 - بروموهكسان .
ج- 1 - برومو - 2 - ميثيل نبتان .
د- 2 - برومو - 2 - ميثيل نبتان .
هـ- 3 - برومو - 2 - ميثيل نبتان .
و- 2 - برومو - 4 - ميثيل نبتان .
ز- 3 - برومو - 3,2 - ثنائي ميثيل نبتان .

(5) اكتب النواتج وأسمائها الناتجة من تفاعل ايسوبيوتلين مع :

- أ- Ni / H_2 . ب- $\text{CCl}_4 / \text{Cl}_2$.
ج- HBr . د- $\text{HBr} /$ بيروكسيد . ه- $\text{H}_2 \text{SO}_4$.
و- $\text{H} / \text{H}_2\text{O}$. ز- برمنجنات البوتاسيوم القلوية المخففة .
ح- برمنجنات البوتاسيوم الساخنة. ط- الأوزون ثم الخارصين/الماء.

(6) اكتب النواتج الرئيسية وأسمائها من إضافة بروميد الهيدروجين إلى :

- أ- 2 - بيوتين . ب- 2 - بنتين .
ج- 2 - ميثيل - 1 - بيوتين . د- 2 - ميثيل - 2 - بيوتين .
ه- 3 - ميثيل - 1 - بيوتين . و- 3,2 ثنائي ميثيل - 1 - بيوتين .
ز- 4,4,2 - ثلاثي ميثيل - 2 - بنتين .

(7) اكتب بناءات الألكينات التي عند تفاعلها مع الأوزون ثم الخارصين /

الماء تعطي المركبات التالية :

- أ- بيوتال وميثانال . ب- 4 - هيدروكسين بيوتانال .
ج- 2 - ميثيل بروبانال وايتانال . د - أسيتون .