



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية

1

المادة : كيمياء عضوية ١

المحاضرة : الثالثة/نظري / د. سلمان نصر

A to Z مکتبہ

Facebook Group : A to Z مكتبة



كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية



يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

الألكتات والدبيبات

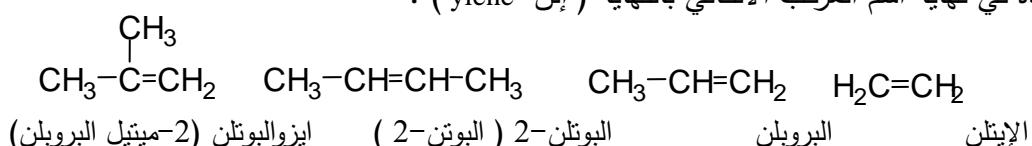
مقدمة

تصنف الألكتات والألكتات الحلقيّة ضمن الهيدروكربونات غير المشبعة لأن جزيئاتها تحوي رابطة ثنائية $C=C$ تكون ذرّتا الكربون في حالة تهجين من النوع ($C_{SP2}-C_{SP2}$) . وتدعى هذه المركبات أيضاً بالآليفينات (أي مولادات الزيوت المشتقة من اللاتينية Oleum : زيت + مولد) ، لأن الألكتات الغازية (ذات الوزن الجزيئي المنخفض) تعطى بعد معالجتها بالكلور أو البروم منتجات زيتية القوام .

تسمى المركبات التي تحوي أكثر من رابطة ثنائية كربون - كربون بمتعددات الألفين . وإذا كانت السلسلة الهيدروكربونية تحوي رابطتين شائطتين تعرف بالدبيبات Dienes ، أما إذا كانت تحوي ثلاثة روابط ثنائية فتدعى بالتربيبات Trienes . وهكذا .

3 . تسمية الألكتات

تستخدم التسمية الشائعة في حالة الألكتات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة وذلك باستبدال النهاية (ان ane) الموجودة في نهاية اسم المركب الألكاني بالنهاية (إلن ylene) .



عند ازدياد حجم الجزيئات تم إتباع نظام التسمية المنهجية (IUPAC) وفق ما يلي :

(1) ينتهي أطول تتبع ذري يحوي الرابطة الثنائية ، ويعطى اسم الألكتات المقابل مع إيدال النهاية " إن ene " بالنهاية " آن ane " (البنتن ، الهكسن ، الهبيتن ، حلقي الهكسن ، حلقي الأوكتن وهكذا ...) .

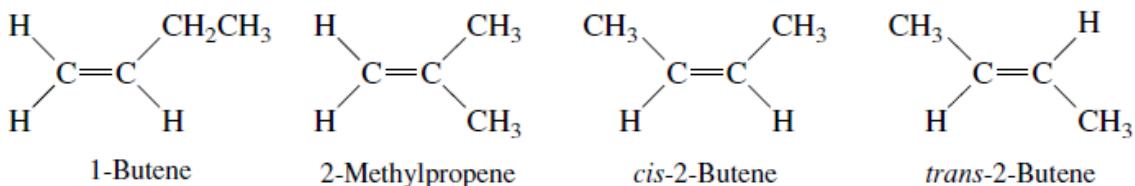
(2) ترقم ذرات كربون السلسلة ، بحيث يأخذ كربون الرابطة الثنائية الرقم الأدنى (البوتن 1. وليس البوتن 3. ، البنتن 2. وليس البنتن 3.) .

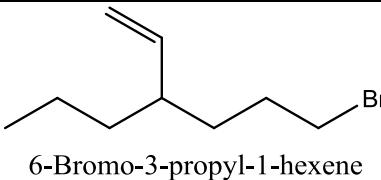
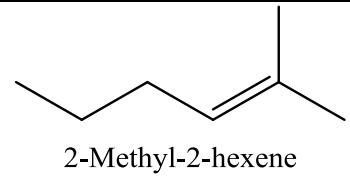
(3) تسمى المجموعات المرتبطة بالسلسلة التي تحوي الرابطة الثنائية ويسبق اسم كل مجموعة رقم الكربون الذي يحملها .

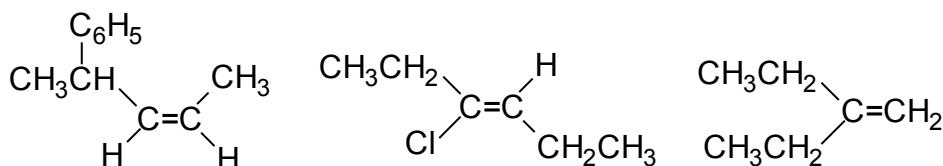
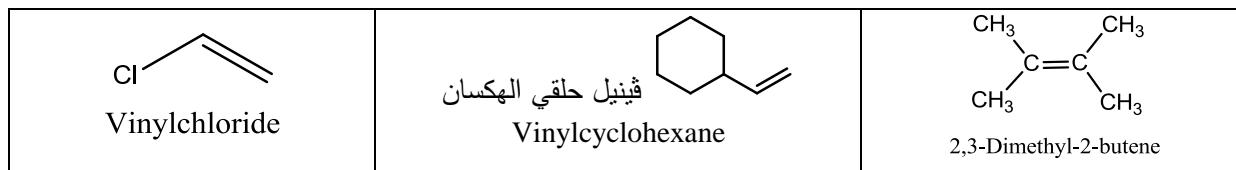
(4) تسمى المركبات الأحادية المشتقة من الإيتلن بالمركبات الفينيلية (اسم شائع) ، حيث تأخذ ($-CH_2-$) اسم مجموعة فينيل (Vinyl group) .

(5) أما المجموعة ($-CH_2-CH=CH_2$) المشتقة من البروبيلن فتدعى مجموعة أليل (Allyl group) . فمثلاً يدعى $CH_2Cl-CH=CH_2$ كلور الأليل (Allyl chloride) .

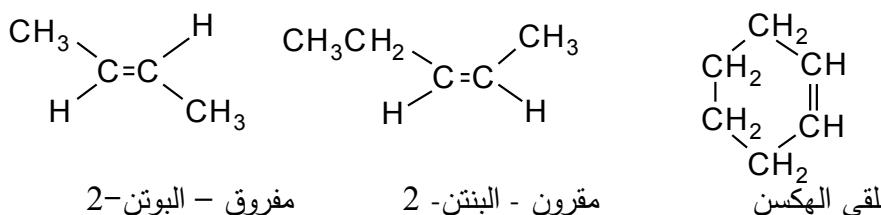
(6) ينبغي ألا تهمل مشكلة التماكب الهندسي عند تسمية الألكتات .



$CH_3CH_2CH_2CH=CHCH_3$ 2-Hexene (not 4-hexene) الهكسن-2	$CH_2=CHCH_2CH_3$ 1-Butene	$CH_3CH=CH_2$ propene Propylene	$CH_2=CH_2$ IUPAC name: ethene Common name: ethylene	
$CH_2=CHCl$ Vinylchloride كلور الفينيل (فينيل كلورايد)		6-Bromo-3-propyl-1-hexene		2-Methyl-2-hexene



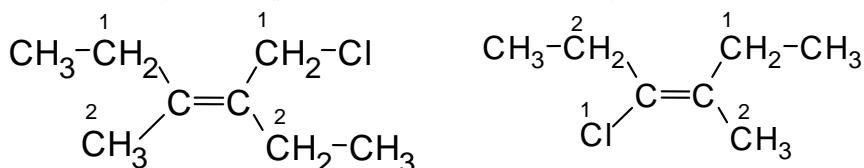
3-كلور - مفروق - الهاكسن . 4- فينيل - مفرون - البنتن - 2



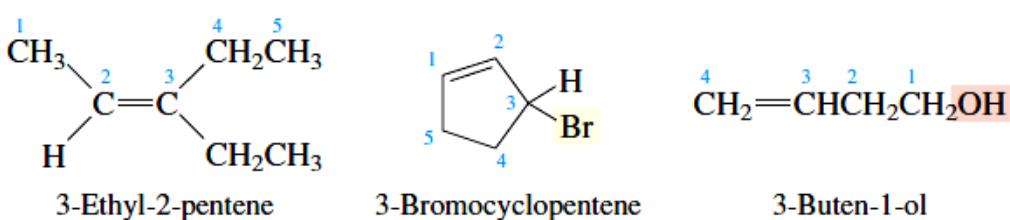
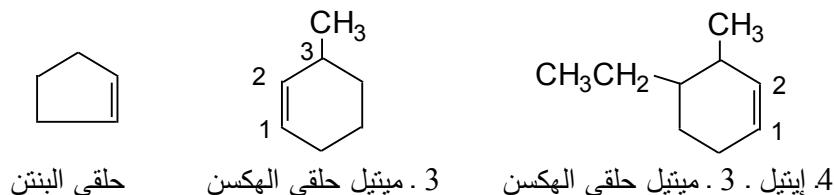
مفرون - البنتن - 2

1-إيتيل البوتن - 2

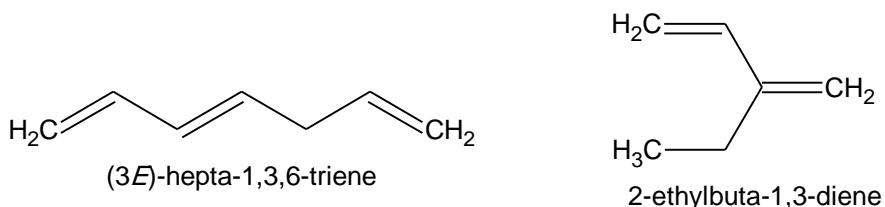
بالرغم من أن تسمية المماكبات الفراغية حول الرابطة الثانية مفرون ومفروق واضحة في حالة الألkanات البسيطة ، إلا أن بعض الصعوبات تظهر أحياناً عند تسمية الصيغ التي تكون فيها المجموعات المعنية مختلفة كثيراً . لهذا أدخلت طريقة جديدة ، وفق قواعد التسمية المنهجية " اليوباك " ، للتفريق بين هذا النوع من المماكبات منعاً لأي التباس . تحدد هذه الطريقة أولوية المجموعتين المرتبطتين بكل ذرة من ذرتي الكربون الرابطة الثانية ، حيث تعطى إحداثياً الرقم (1) والأخرى الرقم (2) وفقاً لترتيب الأفضلية (الذرات ذات العدد الذري الأعلى ترتب أولاً) ، ثم تقارن المجموعتين صاحبتي الأولوية على الذرتين : إذا وقعت المجموعتان المفضلتان على الجهة نفسها من الرابطة الثانية فالتشكيل حينئذ يسمى بالمماكب Z (من الألمانية zusammen : وتعني في جهة واحدة) . أما إذا وقعت هاتان المجموعتان على جانبي الرابطة الثانية ، فالتشكيل حينئذ يسمى بالمماكب E (من الألمانية Entgegen : وتعني متعاكش) .



(5) تتم تسمية الألkanات الحلقي (صيغتها العامة ($C_n H_{2n-2}$)) ، بحيث تقع الرابطة الثانية بين ذرة الكربون رقم (1) وذرة الكربون رقم (2) بشكل دائم ، وعند وجود مجموعات (متبدلات) مرتبطة بالحلقة ، فإن الترقيم يستمر بحيث تأخذ هذه المجموعات أصغر الأرقام .

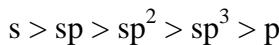


6) في حالة وجود أكثر من رابطة ثنائية كربون - كربون في السلسلة الكربونيلية تستخدم المقاطع دي (di) وترى (tri) ورباعي (tetra) للدلالة على عدد الروابط المضاعفة وذلك قبل النهاية إن (ene) مباشرة مع تحديد مكان الرابطة الثنائية في السلسلة بأقل عدد ممكن كما أشرنا إليه في حالة الرابطة الواحدة .

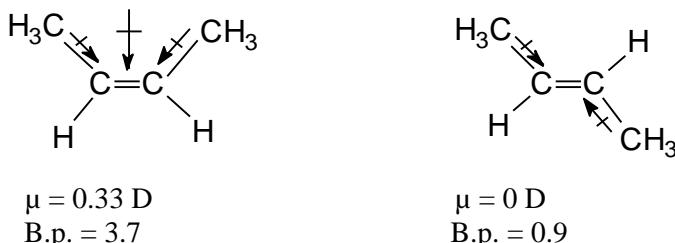


ـ خواص الألكنات واستخداماتها

تظهر بعض الألكنات خواص قطبية ضعيفة على عكس الألكنات غير القطبية ، وبالرغم من ذلك نجد أن هذه الخواص القطبية أضعف منها مما في المشتقات الهالوجينية الألكيلية والأغوال . ويمكن إرجاع سبب هذه القطبية البسيطة إلى أن ذرة الكربون sp^2 أكثر كهرسلبية من الكربون sp^3 ، بسبب ازدياد الصفة δ في المدار الهجين ، فكلما ازدادت الكثافة الإلكترونية δ في الرابطة كانت هذه الرابطة أكثر كهرسلبية .



وهكذا تكون الرابطة بين مجموعة الميثيل وذرة كربون الرابطة الثنائية في جزيئات البروبولن والبوتن - 2 مثلاً قطبية نوعاً ما ، وذلك بسبب وجود انزياح إلكتروني بسيط نحو ذرة كربون الرابطة الثنائية . يحدث هذا التأثير ثانوي قطب قيمته صغيرة نسبياً وتكون نهايته السالبة قرب الرابطة الثنائية ، ونهايته الموجبة بجوار مجموعة الألكيل التي تظهر وكأنها تمنح الإلكترونات (تأثير تحربي) عندما ترتبط بذرة كربون غير مشبّع . يساوي عزم ثانوي القطب في البروبولن 0.35 D ، وتظهر هذه القيمة عادة في بعض الألكنات - α مثل $R-\text{CH}=\text{CH}_2$ حيث R أيّة مجموعة ألكيلية غير مجدهة

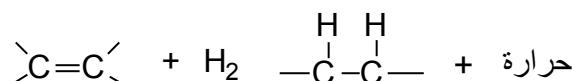


تعد الألكنات البسيطة مهمة جداً من وجهة النظر الصناعية ، وخاصة الإيتان والبروبولن والبوتنات ، وتنتج جميعها عن التكسير الحراري البخاري للفتا (قطفة بترولية تغلي في المجال $50 - 200^\circ\text{S}$) . يمكن بسهولة فصل الأوليفينات الأولى منخفضة الكثافة الجزئية بواسطة التقطر المجزأ ، وأما الحدود مرتفعة الكثافة الجزئية فلا يمكن فصلها اقتصادياً ، ويستخدم مزيجها كمكون مهم ورئيس في الغازولين (البنزين) . تستخدم الألكنات بصورة واسعة في الصناعة الكيميائية كمركيبات وسطية مهمة ، فالإيتان يصنع منه على سبيل المثال : الإيتانول وأكسيد الإيتان وإيتيل البنزين وأسيت الأسيت ألهيد وحمض الخل و ... ، ويستخدم البروبولن للحصول على أيزو البروبولن والأكريلونتريل والأسيتون وأكسيد البروبولن وحمض الأكريليك و ... إلخ .

تستهلك صناعة المنظفات الصناعية كميات كبيرة من الألكنات - α من C_8 إلى C_{12} ، وبعد كل من ثلاثي كلور الإيتان ورباعي كلور الإيتان من المذيبات المستخدمة بصورة شائعة في التقطيف . يمكن تحويل كثير من الأوليفينات والمشتقات الأوليفينية إلى أنواع كثيرة من البلاستيك (البولي إيتان ، التفلون ، والبولي ستيرن و ...) وإلى أنماط كثيرة من الأنسجة الصناعية (الأكريلان ، الاورلون و ...) .

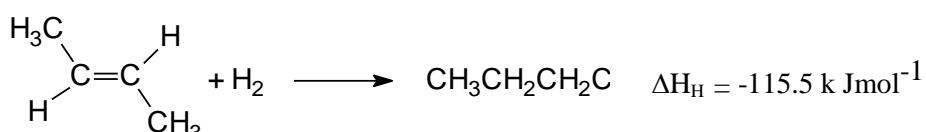
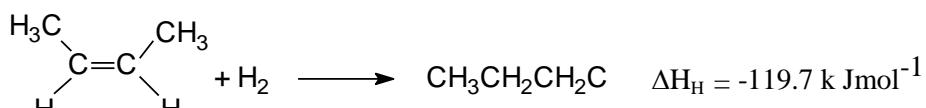
ـ الثباتية النسبية للألكنات

من الممكن تقدير التوتر الذي يعانيه الجزيء بواسطة حرارة التفاعل (حرارة الهدرجة أو حرارة الاحتراق) . هناك في الحقيقة أكثر من طريقة فيزيائية دقيقة يمكن استخدامها لايجاد علاقة بين طاقة الجهد النسبي في الألكنات . تدعى كمية الحرارة المنشرة عن تفاعل هدرجة مول واحد من مركب غير مشبّع بحرارة الهدرجة (ΔH_H) .

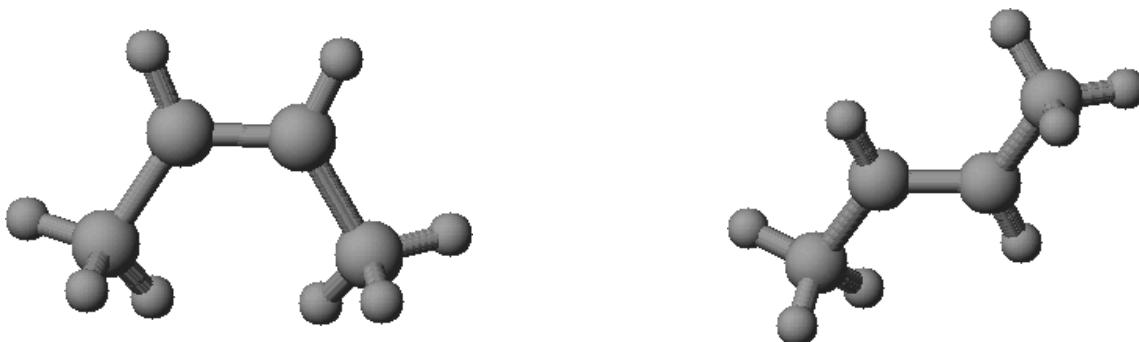


إن حرارة الهدرجة مسبوقة دائماً بإشارة سالبة حيث إن التفاعل ينشر الحرارة .

يكون مماكب الألكن ما أقل ثباتية من مماكب آخر له ، عندما تكون الطاقة الكامنة للمماكب الأولى أعلى منها في المماكب الثاني . وهكذا تتطابق كمية من الحرارة أكبر عند هدرجة الألكن الأقل ثباتية ، وتأخذ حرارة الهرجة إذن قيمة سالبة أكبر . لذا تفاعل هدرجة البوتن- 2 مثلاً يوضح ما نقصده .



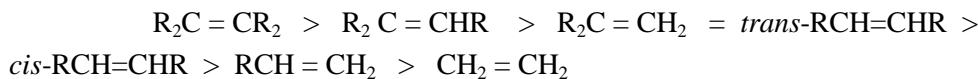
يعد الفرق بين حراري هدرجة مماكبي البوتن- 2 مقياساً للثباتية النسبية لكل منها ، ويعطي المماكب المقوون ثباتية أقل من المماكب المفروق ، ولذا يحرر عند هدرجته كمية من الحرارة أكبر بـ 4.2 كيلو جول من كمية الحرارة المنتشرة عند هدرجة مول واحد من المماكب المفروق ، ويعود الفرق في الثباتية بين الحالتين إلى الازدحام الفراغي للمتبادلات المرتبطة بكربوني الرابطة الثانية :



الازدحام الفراغي في مقوون ومفروق البوتن- 2

وهكذا نجد أن مفروق البوتن- 2 ومفروق البنتن- 2 أكثر ثباتية من المماكبات المقوونة المقابلة بـ 4.2 ك جول مول⁻¹ ، بينما يكون مفروق- 1،2- ثالثي بوتيل الإيتلن أكثر ثباتاً من المماكب المقوون بـ 40 ك جول مول⁻¹ .

تبين الدراسات التجريبية ومعطيات حرارة الهرجة لمختلف الألكنات (الأوليفينات) أن الثباتية النسبية للأوليفين تزداد مع ازدياد الاستبدال عند ذرتى كربون الرابطة الثانية .



متعددات الأوليفين : الألكادينات

تضم المركبات الهيدروكرboneية كثيراً من المركبات المهمة التي تحوي أكثر من رابطة ثنائية ضمن السلسلة الكربونية ، وتعرف هذه المركبات باسم الديينات إذا كانت السلسلة الهيدروكرboneية تحوي رابطتين ثانويتين ، وأما إذا كانت تحوي ثالث روابط ثنائية فتدعى بالتربيينات وهكذا ...

تصنف الألكادينات في ثلاثة أقسام :

أ) الديينات ذات الروابط الثنائية المتاجورة (الألكن) كالبنتاديين- 3،2 .

ب) الديينات ذات الروابط الثنائية المعزلة كالبنتاديين- 1،4 .

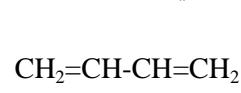
ج) الديينات المترافقه : تحوي هذه المركبات رابطة أحادية تفصل بين الرابطتين الثنائيتين كالبنتاديين- 1،3 ، وحلقي البنتاديين ، وحلقي الهاكساديين- 1،3 .



حلقي البنتاديين



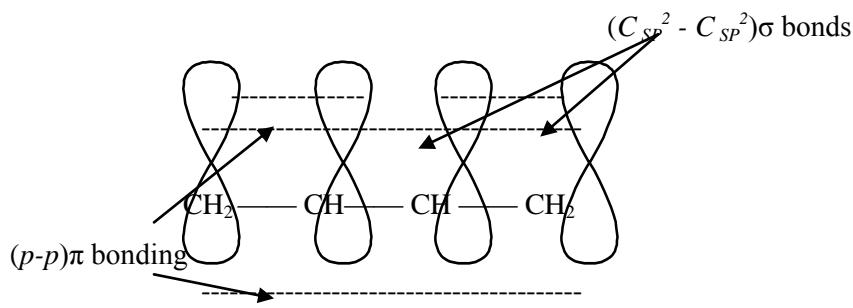
البوتاديين- 1،4



تكون الديينات المترافقه أكثر ثباتاً (من الناحية الترموديناميكية) من الديينات ذات الروابط الثنائية المتباعدة . فحرارة هدرجة البوتاديين- 1،4 (239 ك جول مول⁻¹) أقل من ضعفي حرارة هدرجة البوتن- 1 (127 ك جول مول⁻¹)

وهكذا يكون البوتاديين أكثر ثباتاً بـ 15 ك جول مول⁻¹ من القيمة المتوقعة بالمقارنة مع البوتن-1 ، وتسمح لنا هذه المعلومات مبدئياً أن نقول : إن تناوب الإلكترونات π مع الروابط الأحادية σ يؤدي إلى ثبات إضافي في الجملة . إن طول الرابطة σ كربون - كربون ، المركبة في البوتاديين أقصر من طول الرابطة C-C الأحادية في المركبات المشبعة .

من الممكن تفسير هذه الاختلافات وذلك التي تلاحظ في الفعالية الكيميائية للألكنات المترافقه إذا ما قورنت مع الديينات غير المترافقه ، بما يسمى عدم توضع الإلكترونات π أو ترافقها :



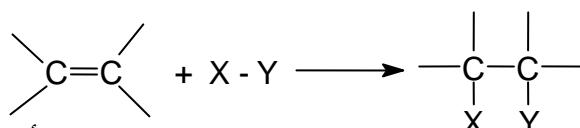
المدارات الترابطية في البوتاديين - 1،3

تعرف الروابط الثنائية المتوازية باسم الروابط المترافقه وتؤدي دوماً إلى تكوين مدارات جزيئية ممتدّة وغير متوضعة delocalized ، وتكون الإلكترونات π فيها حرّة الحركة على طول السلسلة المعنيّة غير المشبعة ، وتدعى الظاهرة ذاتها بالترافق . كلما ازداد عدد الروابط الثنائية المترافقه في السلسلة الكربونية ، ازداد توزّع أو عدم تجمع الإلكترونات π ، وازدادت في الوقت ذاته طاقة الترافق . وهكذا نجد أن طاقة الترافق في الهاكساتريين 3،1،5 (32.2 ك جول مول⁻¹) أكبر منها في البوتاديين .

فعالية الألكنات .

رأينا سابقاً كيف أن الرابطة الثنائية كربون . كربون تتكون من الرابطة القوية سيعما σ والرابطة π الضعيفة . تكون الكثافة الإلكترونية لهذه الرابطة الأخيرة موزعة فوق مستوى المستقيم الواصل بين النواتين وتحته ، ولهذا تعد المدارات الجزيئية للروابط الثنائية كربون - كربون من المراكز الغنية نسبياً بالإلكترونات التي يمكن أن تهاجمها الكواشف الإلكتروفильية بسهولة .

تحدث تفاعلات هجوم الكواشف الإلكتروفильية على الروابط المزدوجة بحيث تتضمن تحويل الرابطة π إلى رابطتين جديدتين σ ، وتدعى هذه التفاعلات بتفاعلات الضم ، ويمكن تمثيلها بالمعادلة العامة التالية :



إن المجموعات والكواشف التي تبحث عن الإلكترونات (مجموعات إلكتروفильية أو حموض لويس) يمكنها أن تتضمن إلى الرابطة π في الألكنات .

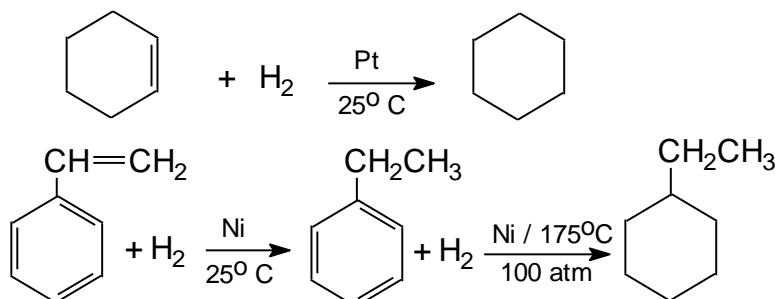
تعد هذه التفاعلات حجر الأساس في كيمياء هذه المركبات (غير المشبعة) ، ويعود البروتون من أكثر الإلكتروفيليات الشائعة التي تظهر في تفاعلات الضم الإلكتروفильية هذه ، لا تبدي الكواشف النكليوفيلية فعالية ملحوظة اتجاه الأوليفينات ، بينما تستطيع الجذور الحرّة أن تتضمن إلى كربون الرابطة الثنائية .

هرجة الألكنات (الهرجة الحفزية)

يعد هذا التفاعل في الحقيقة من التفاعلات المهمة جداً في الكيمياء العضوية ، وهو يتضمن انضمام الهيدروجين إلى الروابط الثنائية كربون - كربون في الألكنات ، والذي يؤدي إلى تشكيل الألكان المواافق مع انتشار كمية من الحرارة ، ومع ذلك لا يحدث التفاعل إذا مزجنا الهيدروجين والألكن معاً ، ويعود السبب في ذلك إلى أن طاقة التنشيط لهذا التفاعل مرتفعة جداً، وبإضافة معدن نبيل (كحفاز) مثل البلاتين أو البالاديوم أو أحد أشكال النيكل المنشط (نيكل رينية)

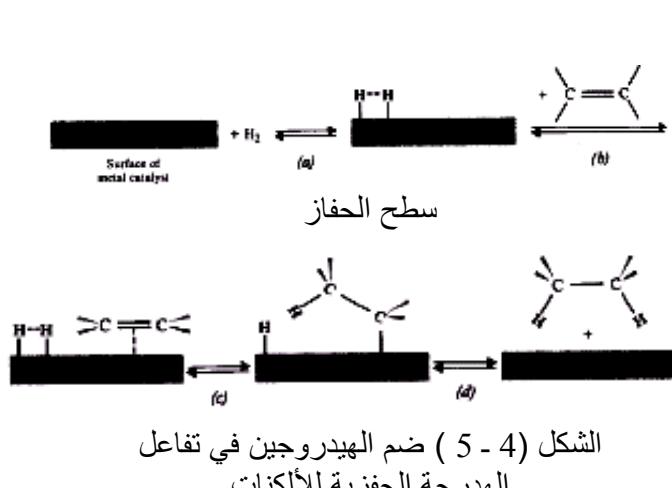
إلى المواد المتفاصلة فإنه يلاحظ تحول هذه المواد إلى منتج التفاعل (الألكان المترافق). يعمل المعدن الحفاز هنا على تخفيض طاقة التنشيط للتفاعل الكلي كما هو مبين بالشكل (4 - 4). يسمى مثل هذا التفاعل بالهدرجة الحفازية (الواسطية).

لا تتأثر غالبية الزمر الوظيفية الأخرى بشروط الهرجة هذه ، ولهذا يمكن بسهولة تحويل C_6H_6 غير مشبع أو سوى ذلك إلى المركبات المشبعة المقابلة . ومن الجدير بالذكر أن نشير هنا إلى أن الإلكترونات π في المركبات العطرية تقاوم شروط الهرجة أكثر من الروابط الثانية البسيطة .

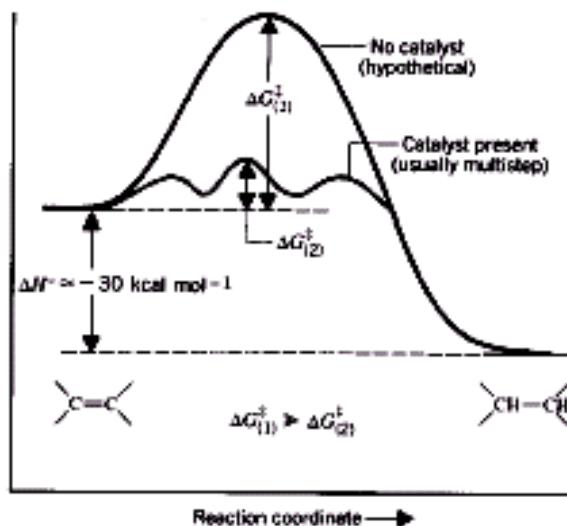


يكون الحفاز المستخدم البلاتين أو البالاديوم لإجراء تفاعل هدرجة الألكانات ، عند ضغط منخفض (4.1 ضغط جوي) وحرارة متوسطة (0-100°C) ، ويمكن استخدام أحد أشكال النيكل المنشط (النيكل رينية) كحفاز لتفاعلات الهرجة تحت ضغط متوسط أو مرتفع .

يسهل الحفاز في مثل هذه التفاعلات إمكانية الالتقاء بين جزيئات الألkan وجزيئات الهيدروجين ، حيث يتم امتصاص هذه الجزيئات على سطحه (الشكل 4 - 5) ، فيتلقى الهيدروجين بعد ذلك إلى ذرات الكربون غير المشبعة ، ثم يحدث ترحيل الألkan المتشكل عن سطح المعدن مباشرة .



الشكل (4 - 5) ضم الهيدروجين في تفاعل الهرجة الحفازية للألkanات

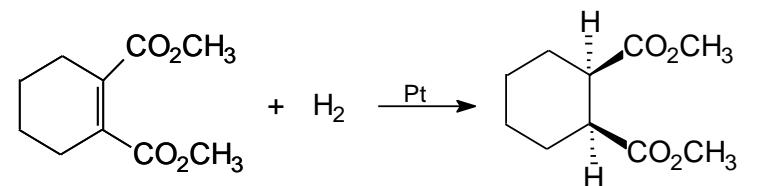


الشكل (4 - 4) منحني الطاقة لتفاعل هدرجة الألkanات

إن حقيقة حدوث تفاعل الهرجة على سطح حبيبات المعدن الحفاز تسمح لنا باستنتاج نقطتين مهمتين :

- كلما كان عدد المجموعات المرتبطة بذرتى كربون الرابطة الثانية أقل كان امتصاص الألkan على سطح المعدن أسهل ، وتكون وبالتالي سرعة تفاعل الهرجة أعلى ، هذا وتلاحظ النتيجة ذاتها في سرعة التفاعل كلما كانت المجموعات صغيرة الحجم نسبياً. أي تتناقص سرعة هدرجة الألkanات حفازياً في الاتجاه التالي : الإيتلن \rightarrow رابطة ثنائية أحادية التبادل \rightarrow رابطة ثنائية ثنائية التبادل \rightarrow رابطة ثنائية ثلاثة التبادل \rightarrow رابطة ثنائية متبدلة كلية. يمكن في بعض الأحيان إنجاز الهرجة الانتقائية لرابطة ثنائية واحدة في وجود روابط ثنائية أخرى .

- ترتبط ذرتا الهيدروجين بالألkan في جهة واحدة من الرابطة ، كما يوضح الشكل (4 - 5) ولهذا يسمى التفاعل بتفاعل الضم المقرن cis (أو التفاعل المساير Syn) .



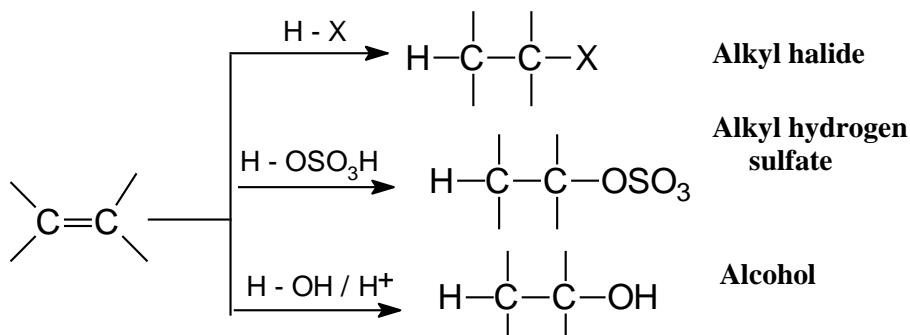
Dimethyl cyclohexene-1,2-dicarboxylate

Dimethyl cyclohexane-cis-1,2-dicarboxylate

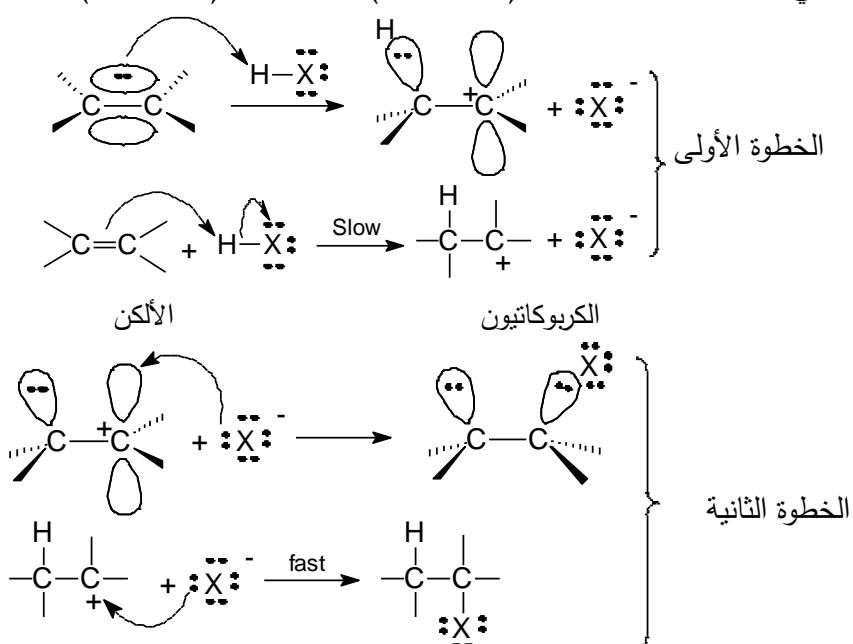
2 . تفاعلات الضم الإلكتروفيلي

تعد الحموض من الشكل $H-Z$ من الكواشف الإلكتروفيلية النموذجية التي تتضم إلى الألكنات ..

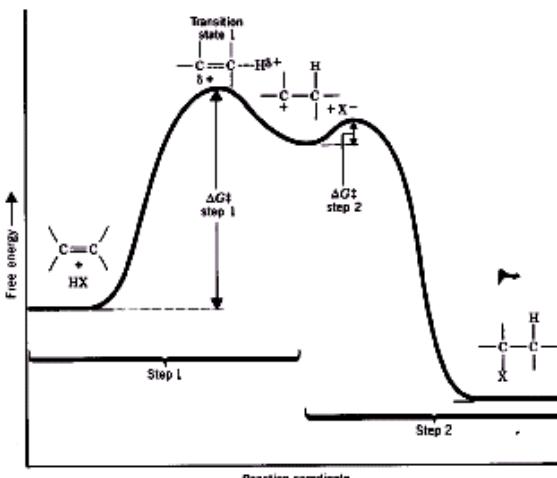
يتفاعل كل من حمض الكبريت $H-OSO_3H$ والحموض الالهالوجينية $H-Cl$ ، $H-Br$ ، $H-I$ وثلاثي فلور حمض الخل CF_3COOH بسهولة مع الألكنات ، وأما الحموض الأضعف مثل الماء $H-OH$ وحمض الخل $H-OH$ فإنها تحتاج إلى وجود حمض قوي كحفاز حتى تتفاعل



لأخذ تفاعل ضم الحموض الالهالوجينية HX إلى الألكنات لتوضيح آلية التفاعلات السابقة والتي تتتألف من خطوتين : تتضمن الخطوة الأولى إضافة البروتون (الإلكتروفيل) إلى الرابطة المضاعفة الغنية بالكتافة الإلكترونية (هذه الخطوة بطيئة وتعتبر الخطوة المحددة لسرعة التفاعل) ويشكل بنتيجة ذلك الكريوكاتيون المقابل وهو يمثل كاشفًا الكتروفيليًا أيضًا ، يلي ذلك ارتباط هذا الكاشف (الكريوكاتيون) بالشاردة X^- (النكليوفيل) بخطوة سريعة .



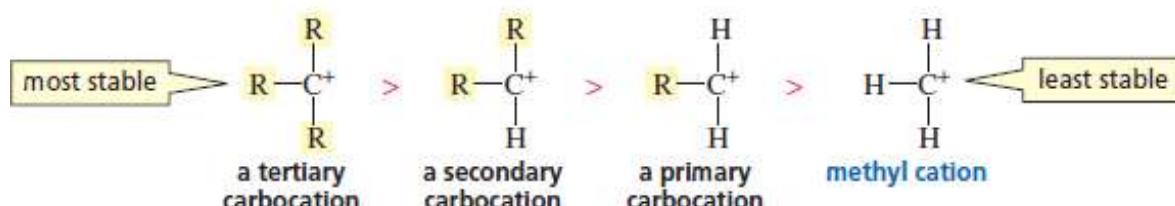
ليس من الصعب توضيح السبب الذي يجعل الخطوة الأولى خطوة بطيئة في هذا التفاعل ، فالكريوكاتيونات (وخاصة تلك الألكيلية البسيطة) وحدات فعالة جداً ، ومن الطبيعي أن تكون المرحلة التي تتضمن تشكيل مثل هذه المركبات الوسطية ذات الطاقة العالية نسبياً ، مرحلة ماصة للحرارة مصحوبة بطاقة تنشيط عالية ، تفاعل بطيء الشكل (2) . أما مرحلة تفاعل الكريوكاتيون مع النكليوفيل التي تؤدي إلى تشكيل ناتج التفاعل النهائي فهي مرحلة ناشرة للحرارة مصحوبة بطاقة تنشيط منخفضة نسبياً ، تفاعل سريع .



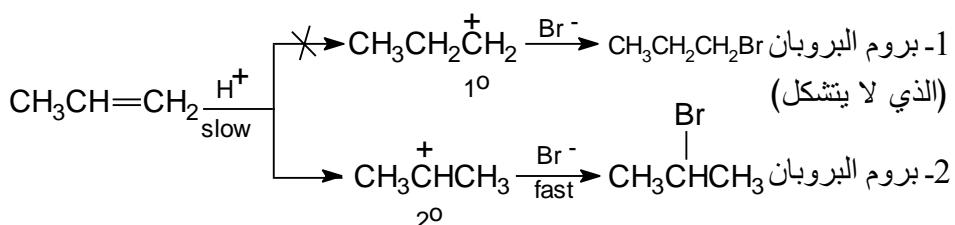
الشكل (2) آلية ضم HX إلى الألكنات

من الطبيعي أن تحدث برتة الألكنات غير المتاظرة بحيث تؤدي إلى تشكيل الكربوكاتيون الأكثر ثباتية ($3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$) . وفي هذه الحالة تكون الشحنة الموجبة على الكربون المرتبط بالمجموعات الألكيلية (الأكثر تبادلاً) .

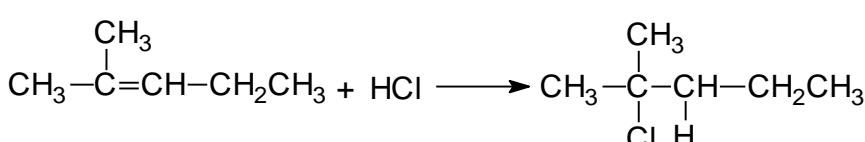
relative stabilities of carbocations



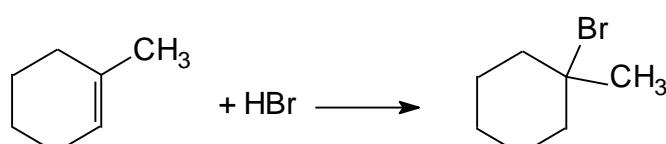
بعدها يرتبط الكربوكاتيون الناتج بالنوكليوفيل الموجود في الوسط (وهو في هذه الحالة Br^-) ، فيعطي ناتج التفاعل النهائي وهو 2 - بروم البروبان .



تعرف هذه القاعدة العامة بقاعدة ماركوفنکوف ، ولقد وضعت تجريبياً من قبل العالم الروسي ماركوفنکوف قبل تطور الأفكار الخاصة بآلية التفاعل والتي وضحت تماماً هذه القاعدة بعد ذلك ، وهي تقول إن تفاعل ضم حمض ما $\text{H}-\text{X}$ إلى رابطة ثنائية كربون - كربون غير متاظرة يتم بالشكل الذي يرتبط فيه هيدروجين الحمض بكربيون الرابطة الثنائية المرتبطة بالعدد الأكبر من ذرات الهيدروجين .



2- كلور - 2-ميتيلىوتان

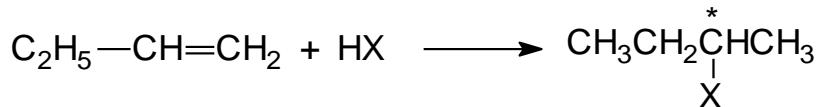


1 . ميتيلى حلقي الهكسان

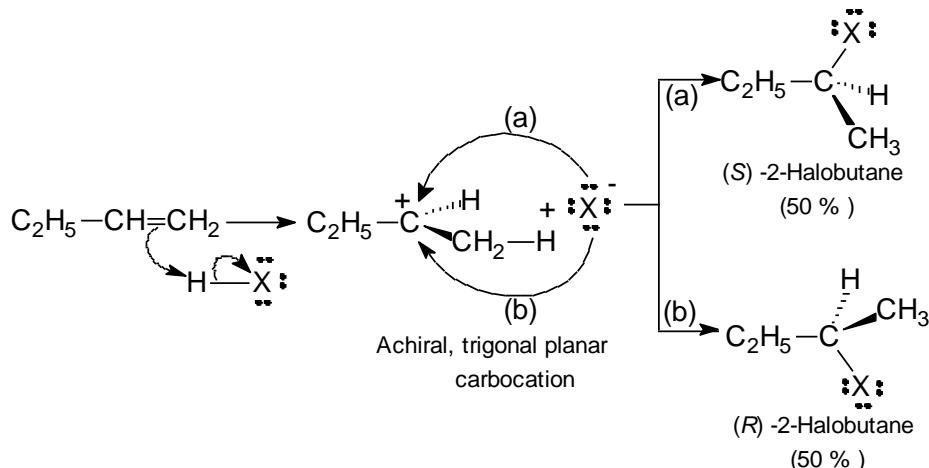
1- بروم - 1- ميتيلى حلقي الهكسان

من الجدير ذكره أن الخطوة الأولى من تفاعل الضم القطبية تنتهي بتشكيل الكربوكاتيون ، وتكون هذه الشاردة

الكريونية مستوية من الشكل SP^2 ، ولذا تتوضع المجموعات الثلاث في الفراغ حول الذرة المركزية (الحاملة للشحنة الموجبة) بحيث تكون الزوايا فيما بينها متساوية (120°) فتحوي الشاردة الكريونية الموجبة إذن مستوى تناظر ، وبالتالي يستطيع النكليوفيل المهاجم في الخطوة الثانية أن يقترب من الكريوكتيون من جهتي المستوى الذي يحويه وبالاحتمال نفسه ، أي أن ناتج الضم يكون عبارة عن خليط راسيمي (في حالة النواتج التي تحوي ذرة كربون لامتناظرة) ، فمثلاً عند إضافة HX إلى البوتان - 1 يتشكل 2 - هالو البوتان :

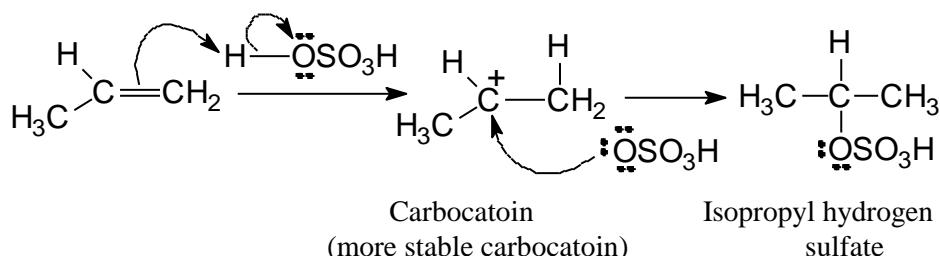


من الملاحظ أن ناتج التفاعل السابق (2 - هالو البوتان) يملك ذرة كربون غير متناظرة ، رغم ذلك هذا الناتج لا يحلف الضوء المستقطب ، لأنه عبارة عن خليط راسيمي ويتشكل وفق الآلية التالية :

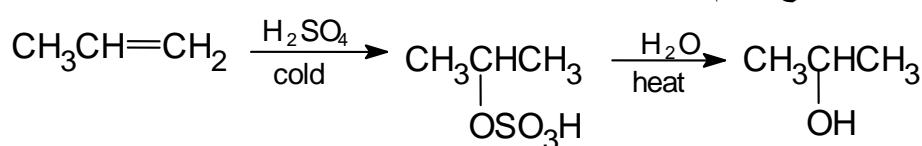


يعد تفاعل الإماهة (ضم الماء) بوجود حمض كحفاز من أهم التفاعلات السابقة من وجهة النظر الصناعية ، حيث يمكن إماهة الألكنات النشطة بسهولة ، إذا ما عولجت بمحلول مخفف من حمض الكبريت أو حمض الفوسفور ، أما بالنسبة للألكنات الأقل فعالية فإن تفاعل الإماهة يحتاج إلى حمض مركز .

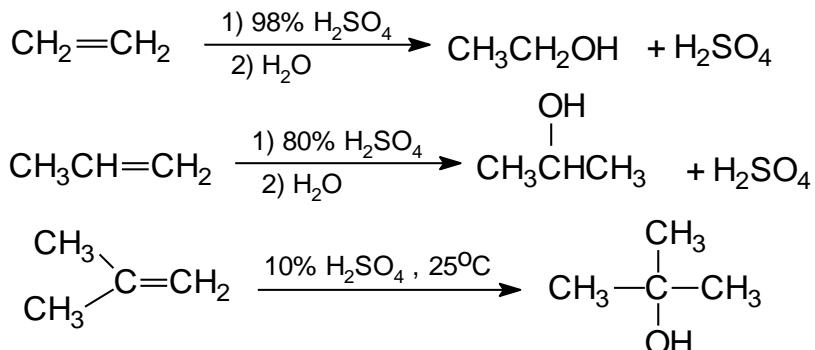
- يمزج الألكن مع حمض الكبريت المركز ، فتشكل كبريتات الألكيل الهيدروجينية .



• يحتمل ناتج الضم بسهولة بالماء عند حرارة مرتفعة نسبياً .

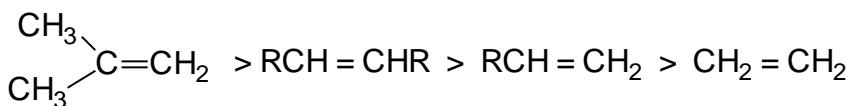


- يحضر صناعياً كل من الإيتانول والبروبانول-2 و 2- ميتيل البروبانول-2 بهذه الطريقة وذلك باستخدام الألكن المناسب .

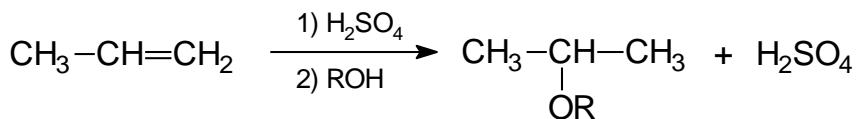


من الملاحظ أن الخطوة التفاعلية الأهم في هذا التفاعل تتضمن انتقال البروتون إلى الألкан ، بحيث يؤدي إلى تشكيل الكربوكاتيون الأكثر ثباتية .

المعروف أن الثباتية النسبية للشوارد الكربونية الموجبة تدرج وفق الترتيب : ($1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$) . لذا تختلف فعالية الألkanات المختلفة تجاه الكواشف الإلكتروفيلية ، حيث إن هذه الفعالية تعكس حتماً الثباتية النسبية للمركبات الوسطية للتفاعل (الكربوكاتيونات) .

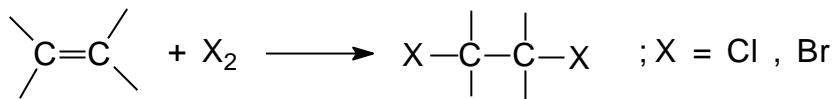


يقود التفاعل السابق إذا ما تم بحضور الأغوال ROH عوضاً عن الماء إلى تشكيل الایتيرات المواتقة :



4 - 3 . ضم الهايوجينات

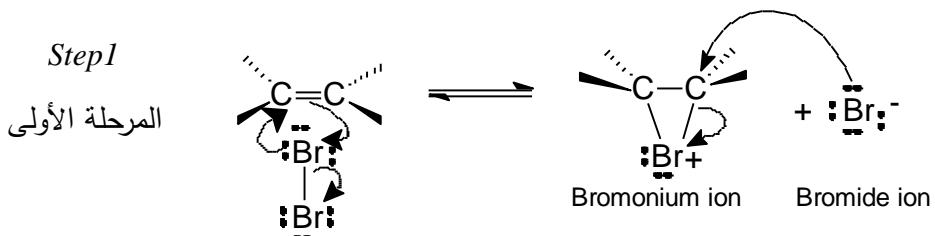
تفاعل الهايوجينات (الكلور والبروم) مع الألkanات بسهولة ، فتشكل المشتقات ثنائية الهايوجين 1،2 ، وينجز التفاعل في معظم الأحيان بمزج المتفاعلات في مذيب خامل مثل رباعي كلور الكربون أو الإيتير .



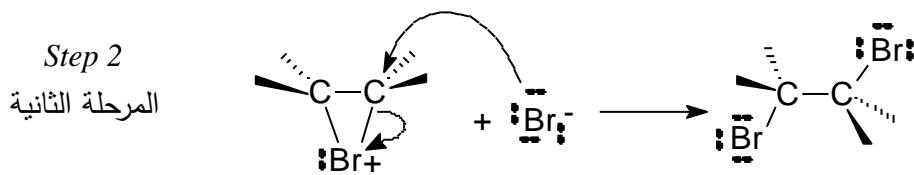
يستخدم تفاعل ضم البروم إلى الألkanات كثيراً للكشف عن وجود الرابطة الثنائية كربون . كربون في المركبات العضوية ، فإذا أضيف محلول البروم في رباعي كلور الكربون إلى المركب العضوي فإن لون هذا المحلول يزول مباشرة إذا ما كان المركب المدروس يحوي روابط غير مشبعة . يحصل تفاعل الضم هذا بسهولة عند درجة حرارة الغرفة عبر آلية قطبية ، ولا يتفاعل اليود عادة مع الألkanات بهذه الطريقة .

يستطيع جزء البروم أن يقوم بتفاعل ضم قطبي إلى الرابطة الثنائية ، حيث تستقطب الرابطة المشتركة بين ذرتي جزء البروم بسبب التأثيرات المتبادلة بينها وبين إلكترونات الرابطة الثنائية ، يحدث هجوم إلكتروفيلي من البروم على الرابطة الثنائية كربون . كربون (من الممكن اعتبار هذه الخطوة أيضاً وأنها ازاحة نوكليوفيلية من الرابطة π على الهايوجين وأن الشاردة X^- هي المجموعة الراحلة) ، فيسبب ذلك فصماً غير متجانس للرابطة بروم . بروم وإلكترونات

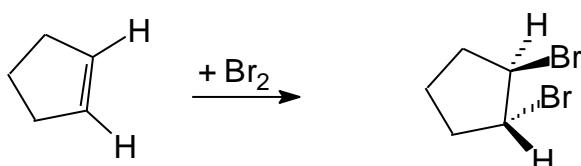
الرابطة π ، حيث يتشكل عن هذه الخطوة التفاعلية شاردة البرومونيوم الحلقي وشريحة البروم Br^- (الخطوة الأولى من تفاعل ضم الهايوجين إلى الألkanات) :



والخطوة الثانية من هذا التفاعل تتضمن هجوم النكليوفيل Br^- على شاردة البرومونيوم وارتباطه بها ، فيؤدي هذا إلى تشكيل ناتج التفاعل النهائي .

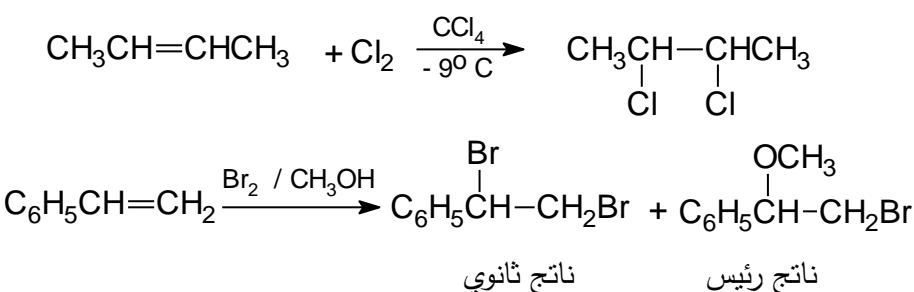


من الواضح أن الشاردة Br^- (وهي النكليوفيل الجاهز في وسط التفاعل) لا تستطيع الاقتراب من البرومونيوم لتتشكل الناتج إلا من الجهة المعاكسة لذرة البروم الأولى . تتطلب هذه الآلية إذن أن يكون ناتج تفاعل ضم من التشكيل المفروق *trans* (تفاعل ضم مضاد *anti*) ، وهذا ما يحدث عملياً ، فجميع نواتج ضم البروم إلى الألkanات تكون من التشكيل المفروق حينما تكون الكيمياء الفراغية ذات تأثير في هذه المنتجات .



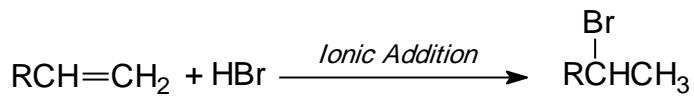
مفروق - 2،1-ثنائي بروم حلقي البنان

عندما يتم ضم هذا في مذيب خامل مثل CCl_4 ، تكون الشاردة X^- هي النكليوفيل الوحيد الموجود في الوسط ، وأما في المذيبات الهيدروكسيلية (الأغوال مثلاً) - وهي نكليوفيلات طبعاً . فهناك تناقض بين أكثر من نكليوفيل خلال الخطوة الثانية من التفاعل :



4 - 6 - 4 . تفاعلات ضم الجذور الحرة

يضاف بروم الهايوجين $\text{Br} - \text{H}$ في وسط قطبي بغياب فوق الأكسيد ، إلى البروبيلن ببطء فيعطي 2- بروم البروبان ، تتفق هذه النتيجة تماماً مع الآلية القطبية ومع قاعدة ماركوفنوكوف .

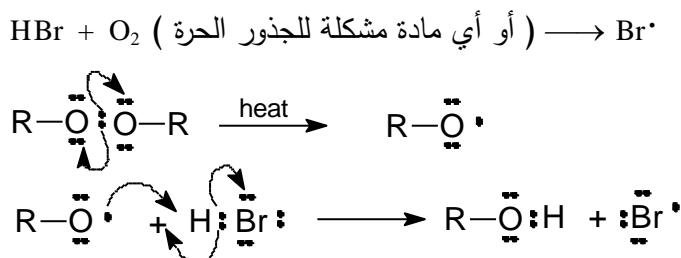


إذا ما وجد في وسط التفاعل أحد فوق الأكسيد أو الهواء أو أي مادة تعطي جذوراً حرة ، فإن تفاعل الضم يحدث بسرعة ولكنه في هذه الحالة يشكل 1- بروم البروبان . يحدث الضم في الحالة الأخيرة كما هو واضح بصورة معاكسة تماماً لتلك التي رأيناها في تفاعل الضم الإلكتروفيلي .

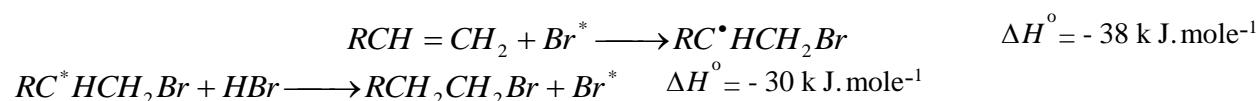


تشكل الجذور الحرة خلال مراحل تفاعل ضم بروم الهيدروجين (ولكن ليس مع HCl أو HI) إلى الألكنات حينما ينجز هذا التفاعل في الشروط المناسبة لتوليد هذه الجذور . يصنف هذا التفاعل إذن ضمن التفاعلات الجذرية السلسلية (الفقرة 2-6-1-2) التي تتم عبر ثلات مراحل:

1) يتشكل الجذر الحر في مرحلة المبادرة ، وهو في هذه الحالة ذرة البروم ، نتيجة لفصم الرابطة H-Br فصماً متجانساً .

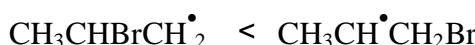


2) تعد مرحلة الانتشار في التفاعلات الجذرية السلسلية من أهم مراحل هذه التفاعلات لأنها تؤدي إلى تشكيل الناتج النهائي ، وهي تتضمن ضم ذرة البروم إلى الرابطة الشائنة ، فيؤدي ذلك إلى تشكيل جذر كربوني يتفاعل مع جزيء آخر من بروم الهيدروجين ، مشكلاً الناتج ($\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) ومولداً جذر بروم آخر يستطيع أن يتبع التفاعل . إذا كانت خطوات مرحلة الانتشار سريعة فإنها تحتاج إلى عدد قليل من جذور البروم لانتاج عدد كبير من جزيئات الناتج ، وهذه هي الحال في تفاعل ضم بروم الهيدروجين إلى الألكنات ، حيث تلزم آثار من فوق الأكسيد لإنجاز توليد جذور البروم .

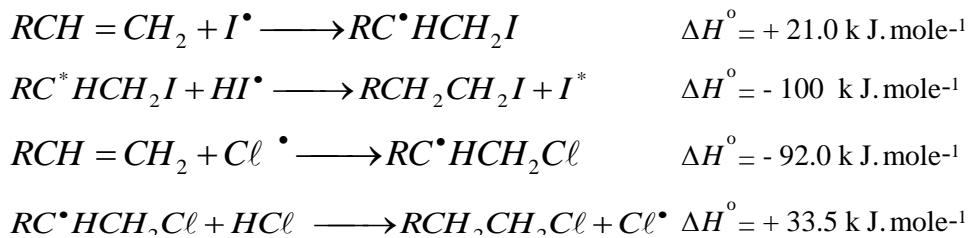


3) يتوقف التفاعل في مرحلة نهاية (حين لا يبقى في وسط التفاعل أية مادة يمكنها أن تعطي جذوراً حرة) عندما تتفاعل الجذور الحرة المتبقية بعضها مع بعض .

من الواضح أن تفاعل ضم H-Br عبر آلية الجذور الحرة يعطي منتجات لا تتفق وقاعدة ماركوفنوف ، لأن اضافة ذرة البروم في مرحلة الانتشار ينبغي أن تتم بحيث تشكل جذراً حرّاً أكثر تبادلاً ، وهو الجذر الحر الأكثر ثباتية (ثباتية الجذور الحر الألكيلية تتناقص من الثالثية إلى الثانية فالأولية .

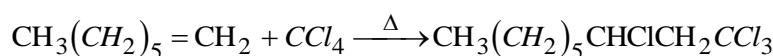


من المفيد مقارنة قيمة ΔH° لكل من خطوتي مرحلة الانتشار في هذا التفاعل مع ما يقابلها فيما لو كان التفاعل مع HI أو HCl .

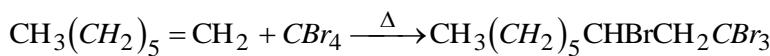


توضح هذه النتائج أن الرابطة C-I ضعيفة جداً وأن الرابطة H-Cl قوية جداً مما يؤدي لأن تكون الخطوات المقابلة ماصة للحرارة . لا تسير التفاعلات الجذرية السلسلية بشكل حيد إلا إذا كانت خطوتاً مرحلة الانتشار ناشرتين للحرارة ، حيث إن الخطوة الماصة للحرارة تكون . عادة . بطيئة وعكوسه مما يقطع التفاعل السلسلي ويوقفه .

تشترك بعض المركبات مع H-Br في تفاعلات الضم عبر الجذور الحرة إلى الرابطة π كربون . كربون في شروط تفاعلية مناسبة .



الأوكتن . 1،1،1،3 رباعي كلور التونان



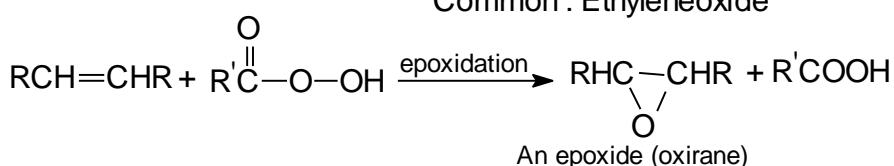
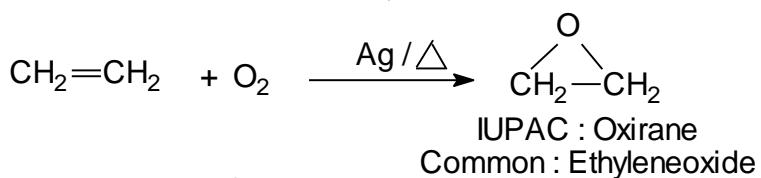
الأوكتن . 1،1،1،3 رباعي بروم التونان

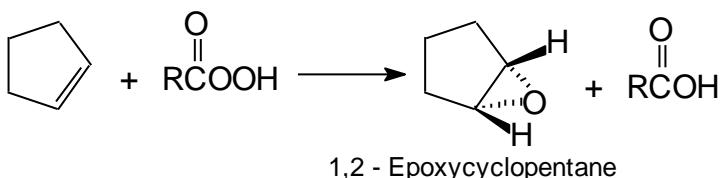
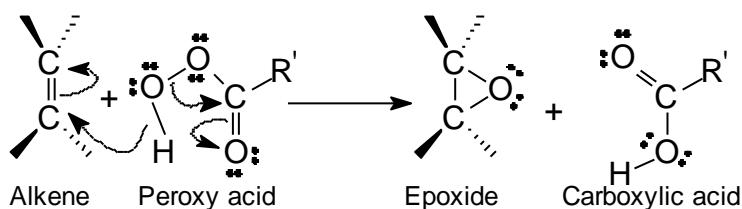
4 - 5 . أكسدة الألكتنات

تتأثر الرابطة الثنائية في الألكتنات بالعوامل المؤكسدة بشكل يميزها من الرابطة الأحادية C-C التي تبدي مقاومة عالية لهذه المؤكسدات .

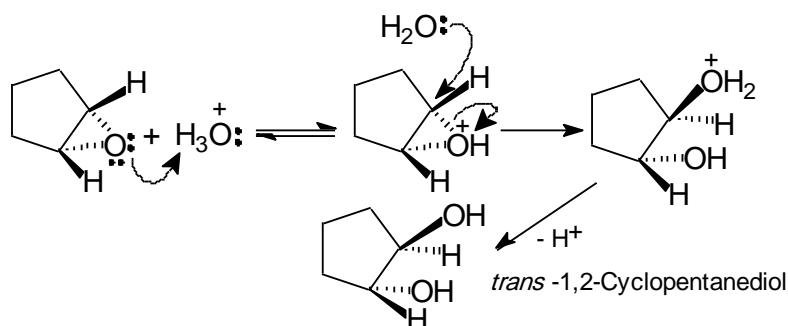
إن النتيجة النهائية لتفاعل أكسدة الأوليفينات هي الحصول على مركبات تملك أكسجين مرتبطاً بذرتى كربون الرابطة المضاعفة ، ويتم تفاعل الأكسدة هذا باستخدام أنماط مختلفة من الكواشف المؤكسدة . يعتمد اختيار الكاشف المؤكسد على طبيعة المركب الناتج المطلوب ، فعند معالجة أوليفين بواسطة فوق حمض عضوي نلاحظ انفصال الرابطة π وتشكيل حلقة إيتيرية ثلاثة الرؤوس ، ويدعى الناتج أيبوكسيد (أو أكسيران) .

يعد كل من فوق حمض البنزوئيك (C_6H_5COOOH) وفوق حمض الفتاليك ($O-C_6H_4CO_3H$) من الكواشف الجيدة المستخدمة لهذا الهدف ، بالرغم من أن أكسيد الإيتلن يحضر صناعياً بالأكسدة الوساطية للايتلن .



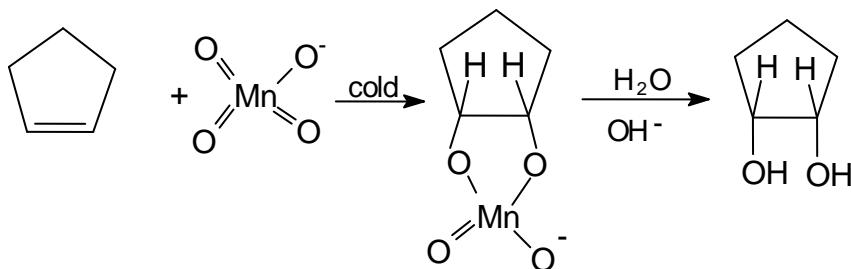
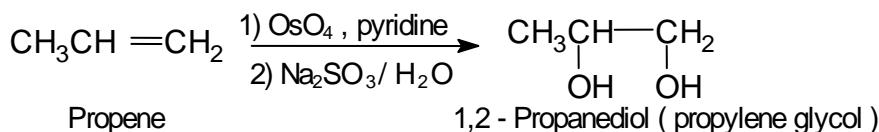
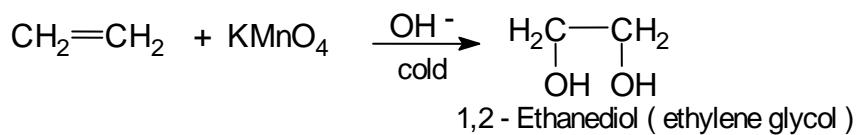


لا يقاوم الايبوكسيد المتشكل في بعض الأحيان شروط التفاعل المطبقة أو الحمض العضوي المستخدم . ولهذا نجد أن الحلقة قد تتفتح ، ويؤدي ذلك إلى تشكيل مركب يحوي زمرة أستيرية وزمرة هيدروكسيلية ، ويعطي تفاعل حلمة هذا الناتج دبول - 2،1 .



مفرق حلقي البتانديول - 2،1

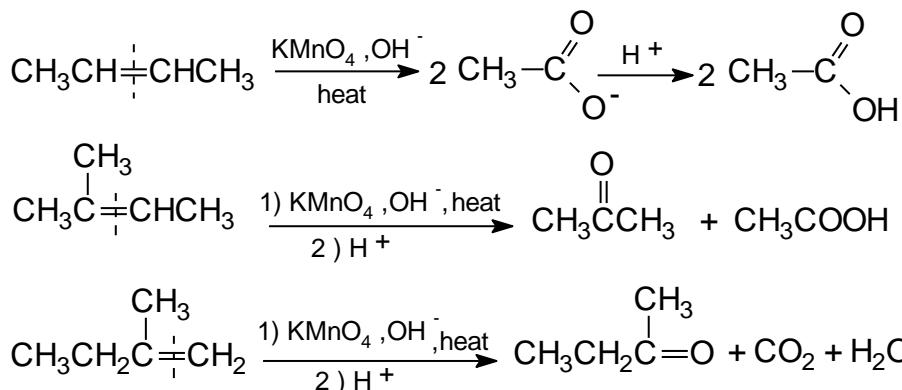
يمكن أكسدة الألkanات بواسطة محلول مخفف ومعتدل من فوق منغනات البوتاسيوم أو بواسطة رباعي أكسيد الـOsM₄ (كاشف سام ومكلف كثيراً) ، وتكون نواتج الأكسدة في هذه الحالة عبارة عن مركبات تحوي جزيئاتها زمرة هيدروكسيل ولكنها في الوضع المقرر .



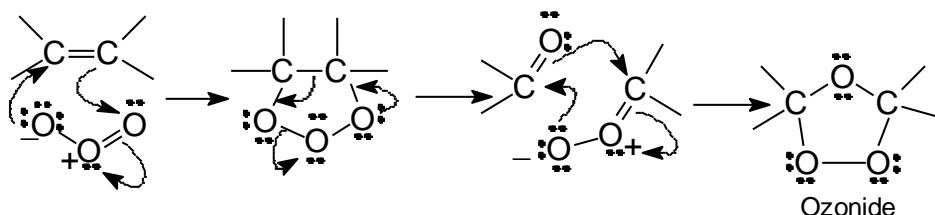
مفرق حلقي الـهكسانديول - 2،1

يستخدم تفاعل الأكسدة بواسطة فوق منغනات البوتاسيوم أحياناً لإثبات أو نفي وجود الرابطة الأوليفينية (المضاعفة) في الفحم الهيدروجيني المتفاعلي ، حيث يرجع فوق منغනات البوتاسيوم (ذي اللون الأرجواني) إلى ثانوي أكسيد المنغنيز (ذي اللون البني) ، ولا تتأكسد الفحوم الهيدروجينية المشبعة إطلاقاً في هذه الشروط .

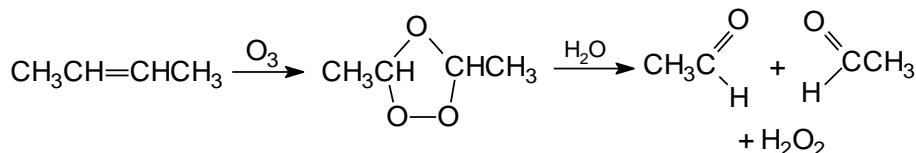
تنكسد الديولات -1،2 بسهولة بواسطة محلول بمنغنات البوتاسيوم ، فتحول إلى الكيتونات أو الحموص الكربوكسيلي المواتقة ، أي تنكسد الرابطة الثانية نهائياً بوجود محلول مركز من فوق منغنات البوتاسيوم أو عند درجة عالية من الحرارة، وتشكل الكيتونات والحمووص الكربوكسيلي المواتقة، وينطلق CO_2 من وسط التفاعل حينما تكون الرابطة الثانية في طرف السلسلة الكربونية، وهكذا يفيد هذا التفاعل في تحديد مكان الرابطة الثانية في الأوليفين المتفاعل .



تفاعل الالكتنات مع الأوزون O_3 عند درجة منخفضة من الحرارة ، -80°C فتنقسم الرابطة الثانية نهائياً ، ويتحول الأوليفين إلى الأوزونيد المقابل .

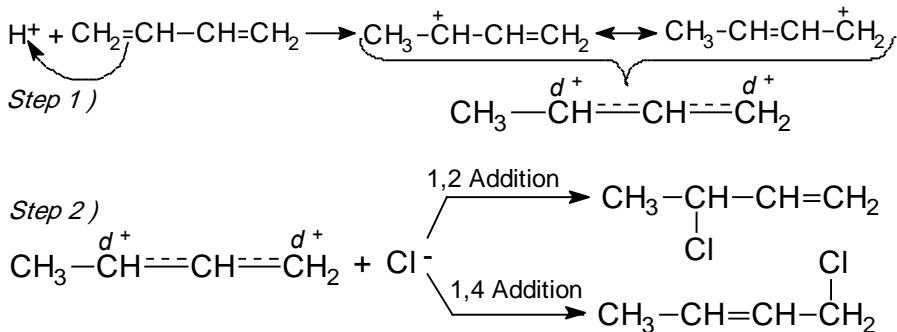


تصف الأوزونيدات بأنها مركبات غير ثابتة ، سرعان ما تتفكك بصورة انفجارية ، ولذلك لا تفصل هذه المركبات عادة ، بل تُحطم مباشرة في وسط التفاعل بواسطة كاشف مرجع (NaBH_4) أو H_2 مع وسيط معدني أو لتشكيل الألدهيدات المواتقة : أو في شروط مؤكسدة (الماء الأكسجيني في حمض الخل) لتشكيل الحموص الكربوكسيلي .



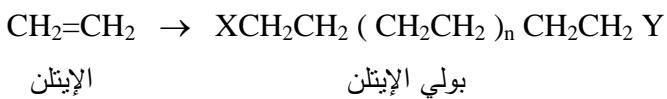
4 - 7 . تفاعلات الضم إلى الديينات المترافقية

تدخل الديينات المعزولة في جميع تفاعلات الضم التي تلاحظ مع الالكتنات العادية ، مثل تفاعلات الهدرجة وتفاعلات الضم الإلكتروفيلية والجذور الحرة ، ولكن الديينات المترافقية تسلك سلوكاً مختلفاً في هذه التفاعلات وذلك بسبب طبيعة الترافق في الكثافات الالكترونية π بين الرابطتين المتضاعفتين، فعند تفاعل البوتاديين-1،3 مع كلور الهيدروجين ، يلاحظ تشكيل كل من ناتجي الضم -1،4 و -1،2. وتعتمد نسبة كل من الناتجين على المذيب ودرجة الحرارة وזמן التفاعل .

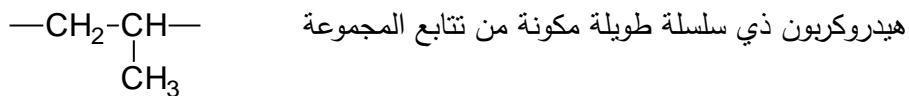


8 - بُلْمَرَةُ (تَمَاثِيرُ) الْأَلْكَنَاتُ

تعد البوليمرات (polymers) المتماثرات من المنتجات المهمة في الصناعة الكيميائية العضوية، وهي عبارة عن مركبات ذات كتل جزيئية مرتفعة مؤلفة من وحدات بنائية متكررة، يدعى كل منها أحادي حد (Monomer). يتبلمر الإيتلن في شروط تفاعلية خاصة مشكلاً البولي الإيتلن.



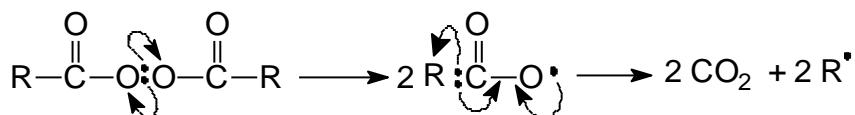
ويتكون بولي البروبيلن أيضاً من تفاعل بلمرة البروبولن ، وهو يتألف من



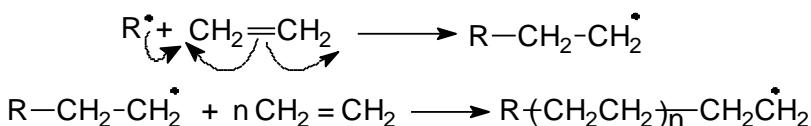
من الممكن أن تكون المركبات الوسطية لتفاعل البلمرة عبارة عن كربوكاتيونات (بلمرة كاتيونية) أو جذور حرة (بلمرة جذرية) أو كاربانيونات (بلمرة أنيونية).

غير أن البلمرة الكاتيونية في معظم الأحيان لا تكون ممكنة عملياً من أجل تحضير البوليمرات ذات الأهمية، بل تؤدي إلى تشكيل ثانوي الحد أو ثلاثي الحد.

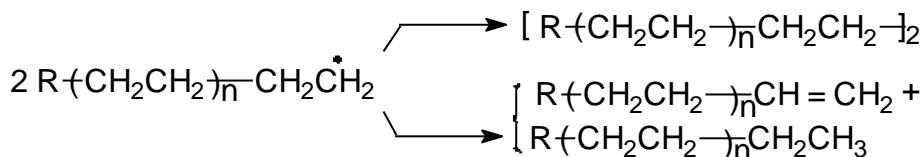
يتم تفاعل البلمرة الجذرية باستخدام كمية صغيرة من أحد المركبات الفوق أكسيد العضوية أو اللاعضوية أو أحد مركبات الأزرو أو أي مادة تستطيع أن تنتج جذوراً حرة (عند تسخينها) وتدعى هذه الخطوة بمرحلة المبادرة .



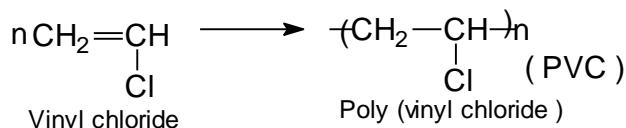
تهاجم الجذور الحرة الرابطة π في الأوليفين مما يؤدي إلى نمو السلسلة البوليميرية تدريجياً حتى تصبح ذات كتلة جزيئية مناسبة (مرحلة الانتشار) فمثلاً مع الايتان :



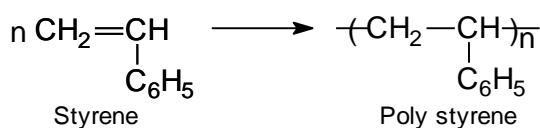
يستمر التفاعل حتى مرحلة النهاية مرحلة توقف التفاعل (انقطاع السلسلة) بواسطة الاتحاد بين سلسلتين أو بواسطة انتقال ذرة هيدروجين من سلسلة إلى أخرى (أو يتم إيقاف التفاعل عند الرغبة وذلك بقتل الجذور الفعالة)



بعد البولимер الناتج عن بلمرة كلور الفينيل $CH_2 = CHCl$ والتي تحدث بآلية الجذور الحرية من البوليمرات الهامة والتي تصنع باستحلاب ملح لاعضوي $K_2S_2O_8$ كمبادر للتفاعل . يمكن أن تصل الكتلة الجزيئية للبولимер الناتج حتى 1.5 مليون . ويكون بولي (متعدد) كلور الفينيل PVC الناتج مادة قاسية تحتمل الصدمات . يستخدم هذا البولимер في صنع الأنابيب والرقائق والألواح .



يتبلمر الستيرن $C_6H_5CH = CH_2$ بواسطة الجذور الحرية ويعطي بوليمرًا يعرف باسم بولي الستيرن وهو بوليمر قاس عديم اللون ذو خواص عزل كهربائية جيدة



يعرف البوليمر الناتج عن تفاعل بلمرة الأكريلونتريل باسم بولي اكريلونتريل، والذي يمكن غزله على شكل ألياف من محلول هذا البوليمر في ثانوي ميتيل الفورم أميد . تعرف الألياف الناتجة تجاريًا باسم الأورلون أو الدرالون وهي تشبه الصوف إلى حد ما .

4 - 9 . الألكنات كمواد أولية للبتروكيماويات

تلعب المركبات ذات الرابطة كربون . كربون غير المشبعة دوراً هاماً في الصناعات الكيميائية ، وذلك نتيجة الفعالية الكيماوية الشديدة التي تميز بها هذه المركبات والتي تسمح لنا بتحويلها إلى مركبات عضوية وسطية صناعية هامة جداً ، فمثلاً تُستعمل في تحضير الأغوال وتحضير المنظفات الصناعية والكثير من البوليميرات (اللدائن) .

تستخدم نسبة كبيرة (حوالي 45 %) من الإيتلن المنتج عالمياً في تصنيع بوليمر البولي إيتلن ، ويستخدم الإيتانول بصورة أساسية كمادة أولية لإنتاج مركبات عضوية أخرى متنوعة إضافة إلى استخدامه كمذيب .

أسئلة وتمارين

1- أعط صيغة المركب العضوي (أو المركبات العضوية) الناتج عن تفاعل 3-إيتيل البنتن - 2 في كل من الشروط التفاعلية التالية :

a)	$H_2 / Pd-C$	b)	(محلول مخفف) $KMnO_4$
c)	$Cl_2 / 0^\circ$	d)	(فوق أكسيد) HBr
e)	$1; O_2, 2; Zn - CH_3COOH$	f)	(محلول مخفف في الميتانول) Br_2
g)	C_6H_5COOOH	h)	(مركز) $KMnO_4 / \Delta$

2- اكتب الصيغة البنوية لكل من الألكنات مماكبات الصيغة C_5H_{10} ، وحدد أيها يكون مماكبًا فراغيًا ، ثم اعط اسمًا

لكل منها .

3 - اكتب الصيغة البنوية التي تتوافق كلاً من الأسماء التالية :

- آ) مفرق 3، 4 ثنائي ميتيل البنتن 2 - بروم حلقي الهكسن

ج) 4 - ميتيل البنتن - 3 ول - 1

ه) (Z) - 2 - بروم البنتن - 2

ز) (E) - 3 - ميتيل الهكسن - 2

ط) الهكساديين - 1، 5

ي) حلقي الهكساديين - 3، 1

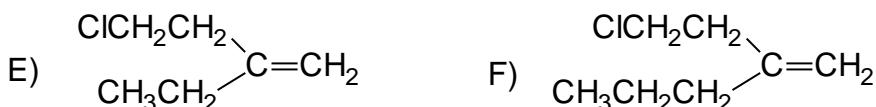
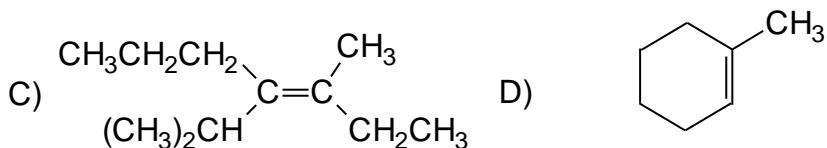
ح) فلور الفينيل

و) 2، 3 - ثنائي كلور البروبين

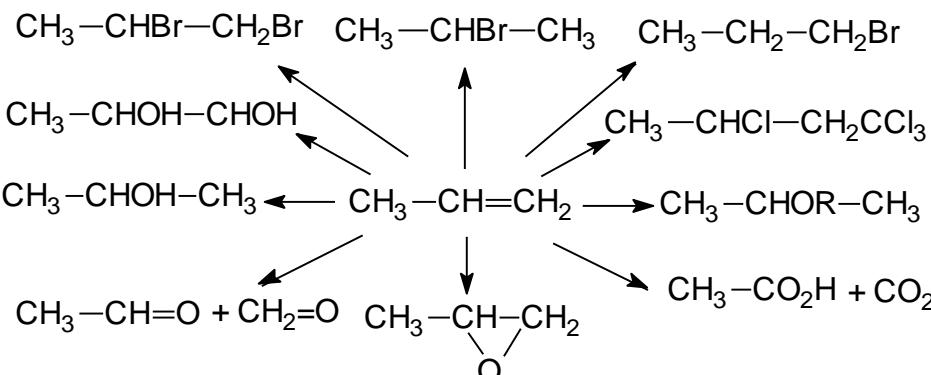
د) 3. ميتيل حلقي الهكسن

ب) 1- بروم حلقي الهكسن 2

٤ - أعط اسمًا (وفق التسمية النظامية) لكل من المركبات التالية :



5 - ماهي الكواشف التي تتيح التحولات التالية :





مكتبة
A to Z