



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية

المادة : كيمياء عضوية ١

المحاضرة : الثالثة / نظري / د. سلمان نصر

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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



الألكانات والديينات

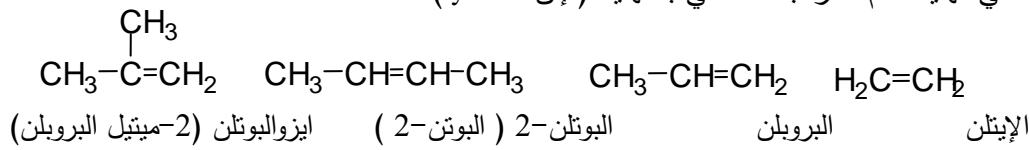
مقدمة

تصنف الألكانات والألكينات الحلقية ضمن الهيدروكربونات غير المشبعة لأن جزيئاتها تحوي رابطة ثنائية $C = C$ تكون ذرتا الكربون في حالة تهجين من النوع ($C_{sp^2} - C_{sp^2}$). وتدعى هذه المركبات أيضاً بالآليفيينات Olefins (أي مولدات الزيوت المشتقة من اللاتينية Oleum : زيت + Paceo مولد) ، لأن الألكانات الغازية (ذات الوزن الجزيئي المنخفض) تعطي بعد معالجتها بالكلور أو البروم منتجاتاً زيتية القوام .

تسمى المركبات التي تحوي أكثر من رابطة ثنائية كربون - كربون بمتعددات الألفين . وإذا كانت السلسلة الهيدروكربونية تحوي رابطتين ثنائيتين تعرف بالديينات Dienes ، أما إذا كانت تحوي ثلاث روابط ثنائية فتدعى بالتريينات Trienes . وهكذا .

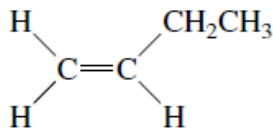
3 . تسمية الألكانات

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

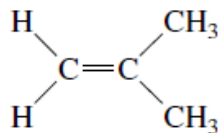


عند ازدياد حجم الجزيئات تم إتباع نظام التسمية المنهجية (IUPAC) وفق ما يلي :

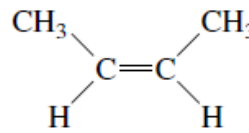
- 1) ينتقى أطول تتابع ذري يحوي الرابطة الثنائية ، ويعطى اسم الألكان المقابل مع إبدال النهاية " إن : ene " بالنهاية " آن : ane " (البنتن ، الهكسن ، الهيبتن ، حلقي الهكسن ، حلقي الأوكتن وهكذا) .
- 2) ترقم ذرات كربون السلسلة ، بحيث يأخذ كربون الرابطة الثنائية الرقم الأدنى (البوتن 1. وليس البوتن 3. ، البنتن 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 ($\text{CH}-\text{CH}_2$ -) اسم مجموعة فينيل (Vinyl group) .
- 5) أما المجموعة ($\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ -) المشتقة من البروبيلن فتدعى مجموعة أليل (Allyl group) . فمثلاً يدعى $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ بـ كلور الأليل (Allyl chloride) .
- 6) ينبغي ألا تهمل مشكلة التماكب الهندسي عند تسمية الألكن .



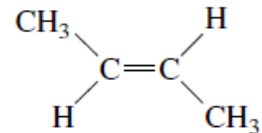
1-Butene



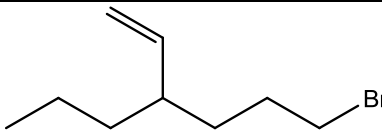
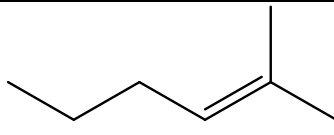
2-Methylpropene

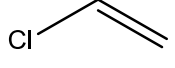
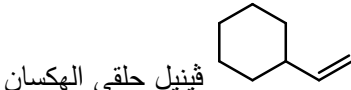
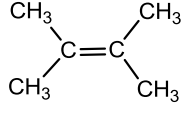


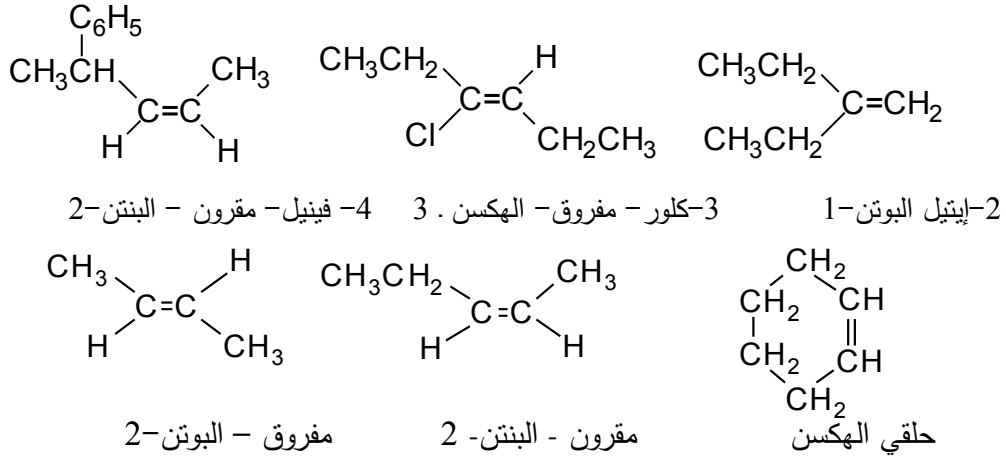
cis-2-Butene



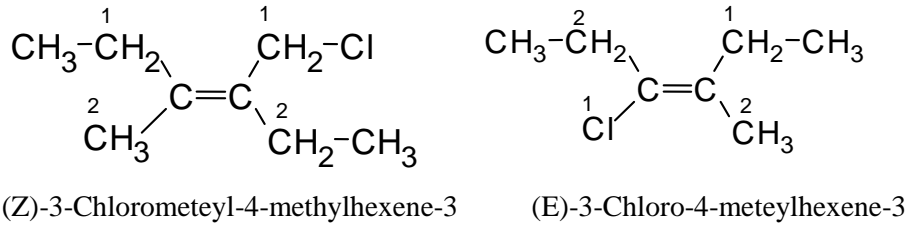
trans-2-Butene

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 2-Hexene الهكسن-2 (not 4-hexene)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ 1-Butene	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ propene Propylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ IUPAC name: ethene Common name: ethylene
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$ Vinylchloride كلور الفينيل (فينيل كلورايد)	 6-Bromo-3-propyl-1-hexene		 2-Methyl-2-hexene

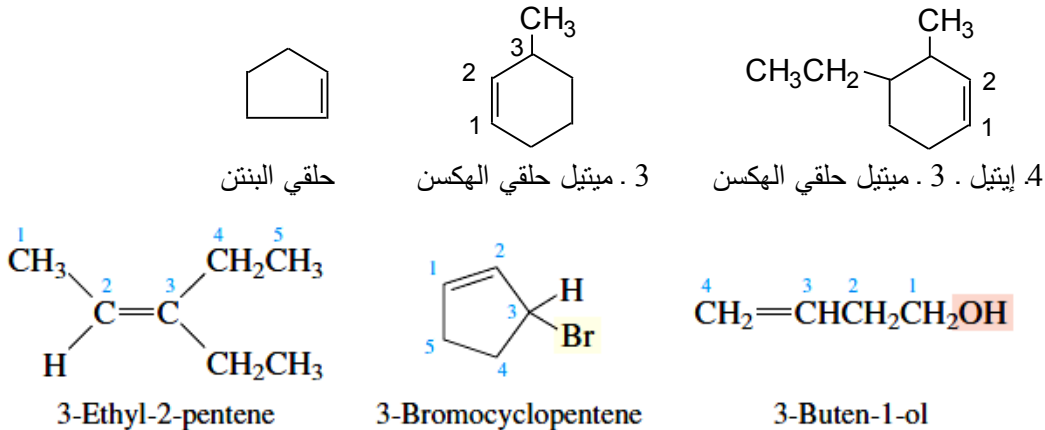
 Vinylchloride	 فينيل حلقي الهكسان Vinylcyclohexane	 2,3-Dimethyl-2-butene
----------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------



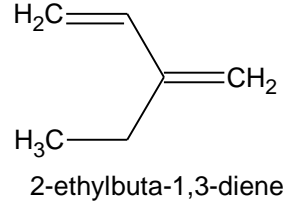
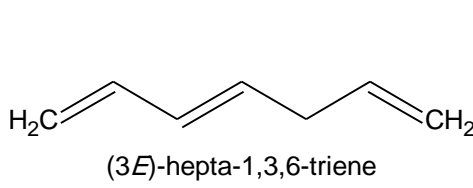
بالرغم من أن تسمية المماكبات الفراغية حول الرابطة الثنائية مقرون ومفروق واضحة في حالة الألكينات البسيطة ، إلا أن بعض الصعوبات تظهر أحياناً عند تسمية الصيغ التي تكون فيها المجموعات المعنية مختلفة كثيراً . لهذا أدخلت طريقة جديدة ، وفق قواعد التسمية المنهجية " اليويك " ، للتفريق بين هذا النوع من المماكبات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



(5) تتم تسمية الألكينات الحلقية (صيغتها العامة $C_n H_{2n-2}$) ؛ بحيث تقع الرابطة الثنائية بين ذرة الكربون رقم (1) وذرة الكربون رقم (2) بشكل دائم ، وعند وجود مجموعات (متبادلات) 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) وتري (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 .

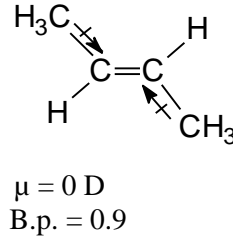
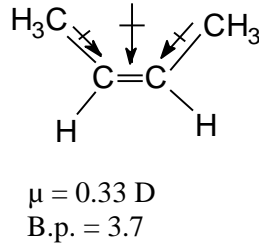


خواص الألكانات واستخداماتها .

تظهر بعض الألكانات خواص قطبية ضعيفة على عكس الألكانات 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 كهروسلبية من الكربون sp^3 ، بسبب ازدياد الصفة s في المدار الهجين ، فكلما ازدادت الكثافة الإلكترونية s في الرابطة كانت هذه الرابطة أكثر كهروسلبية .

$$s > sp > sp^2 > sp^3 > p$$

وهكذا تكون الرابطة بين مجموعة الميثيل وذرة كربون الرابطة الثنائية في جزيئات البروبيلن واليوتن -2 مثلاً قطبية نوعاً ما ، وذلك بسبب وجود انزياح إلكتروني بسيط نحو ذرة كربون الرابطة الثنائية . يحدث هذا التأثير ثنائي قطب قيمته صغيرة نسبياً وتكون نهايته سالبة قرب الرابطة الثنائية ، ونهايته الموجبة بجوار مجموعة الألكيل التي تظهر وكأنها تمنح الإلكترونات (تأثير تحريضي) عندما ترتبط بكربون غير مشبع . يساوي عزم ثنائي القطب في البروبيلن 0.35 D ، وتظهر هذه القيمة عادة في بعض الألكانات - α مثل $R-CH=CH_2$ حيث R أية مجموعة ألكيلية غير مجعدة

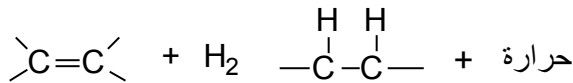


تعد الألكانات البسيطة مهمة جداً من وجهة النظر الصناعية ، وخاصة الإيثان والبروبيلن واليوتنات ، وتنتج جميعها عن التكسير الحراري البخاري للنفثا (قطفة بترولية تغلي في المجال 50 - 200 °س) . يمكن بسهولة فصل الأوليفينات الأولى منخفضة الكتلة الجزيئية بواسطة التقطير المجزأ ، وأما الحدود مرتفعة الكتلة الجزيئية فلا يمكن فصلها اقتصادياً ، ويستخدم مزيجها كمكون مهم ورئيس في الغازولين (البنزين) . تستخدم الألكانات بصورة واسعة في الصناعة الكيميائية كمركبات وسطية مهمة ، فالإيثان يصنع منه على سبيل المثال : الإيثانول وأكسيد الإيثان وإيثيل البنزن والأسيت الأدهيد وحمض الخل و ... ، ويستخدم البروبيلن للحصول على إيزو البروبانول والأكريلونتريل والأسيتون وأكسيد البروبيلن وحمض الأكريليك و ... إلخ .

تستهلك صناعة المنظفات الصناعية كميات كبيرة من الألكانات - 1 من C8 إلى C12 ، ويعد كل من ثلاثي كلور الإيثان ورباعي كلور الإيثان من المذيبات المستخدمة بصورة شائعة في التنظيف . يمكن تحويل كثير من الأوليفينات والمشتقات الأوليفينية إلى أنواع كثيرة من البلاستيك (البولي إيثيلن ، التفلون ، والبولي ستيرن و ...) وإلى أنماط كثيرة من الأنسجة الصناعية (الأكريلان ، الأورلون و ...) .

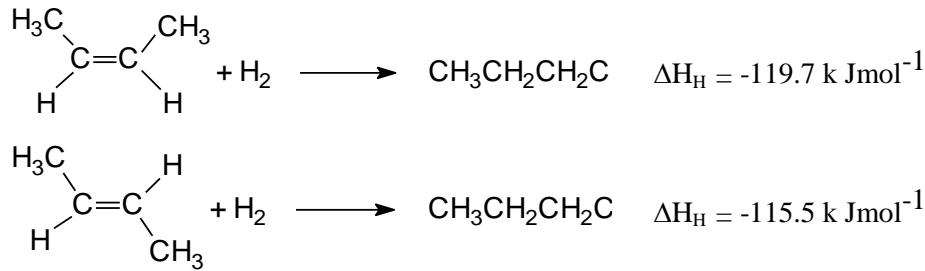
الثنائية النسبية للألكانات .

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 لإيجاد علاقة بين طاقة الجهد النسبي في الألكانات . تدعى كمية الحرارة المنتشرة عن تفاعل هدرجة مول واحد من مركب غير مشبع بحرارة الهدرجة (ΔH_H) .

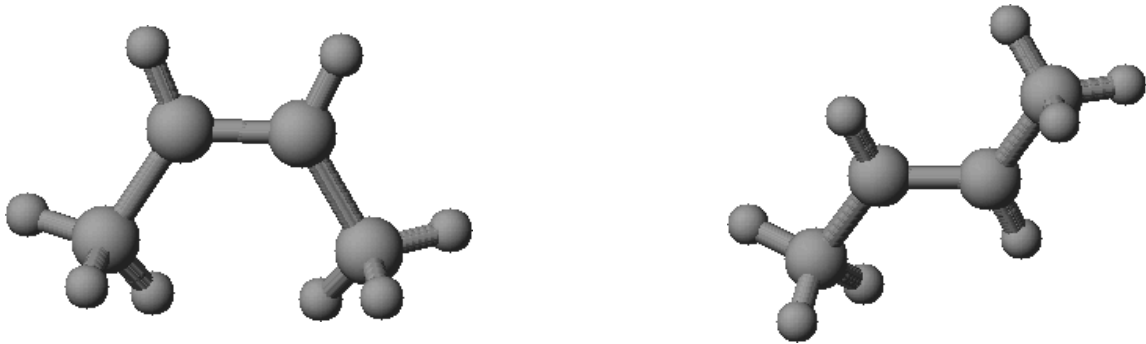


إن حرارة الهدرجة مسبوقة دائماً بإشارة سالبة حيث إن التفاعل ينشر الحرارة .

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

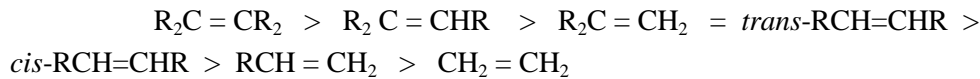


يعد الفرق بين حرارتي هدرجة مماكبي البوتن -2 مقياساً للثباتية النسبية لكل منهما ، ويبدي المماكب المقرون ثباتية أقل من المماكب المفروق ، ولذا يحرر عند هدرجته كمية من الحرارة أكبر بـ 4.2 كيلو جول من كمية الحرارة المنتشرة عند هدرجة مول واحد من المماكب المفروق ، ويعود الفرق في الثباتية بين الحالتين إلى الازدحام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



الازدحام الفراغي في مقرون ومفروق البوتن -2

وهكذا نجد أن مفروق البوتن -2 ومفروق البنتن -2 أكثر ثباتية من المماكبات المقرونة المقابلة بـ 4.2 ك جول مول⁻¹ ، بينما يكون مفروق -1، 2- ثنائي ثلاثي بوتيل الإيتلن أكثر ثباتاً من المماكب المقرون بـ 40 ك جول مول⁻¹ .
تبين الدراسات التجريبية ومعطيات حرارة الهدرجة لمختلف الألكانات (الأوليفينات) أن الثباتية النسبية للأوليفين تزداد مع ازدياد الاستبدال عند ذرتي كربون الرابطة الثنائية .

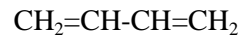
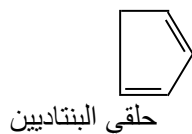
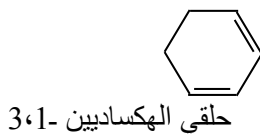


متعددات الأوليفين : الألكاينيئات

تضم المركبات الهيدروكربونية كثيراً من المركبات المهمة التي تحوي أكثر من رابطة ثنائية ضمن السلسلة الكربونية ، وتعرف هذه المركبات باسم الديينات إذا كانت السلسلة الهيدروكربونية تحوي رابطتين ثنائيتين ، وأما إذا كانت تحوي ثلاث روابط ثنائية فتدعى بالتريينات وهكذا ...

تصنف الألكاينيئات في ثلاثة أقسام :

- الديينات ذات الروابط الثنائية المتجاورة (الألكن) كالبنناديين -2، 3 .
- الديينات ذات الروابط الثنائية المعزولة كالبنناديين -1، 4 .
- الديينات المترافقة : تحوي هذه المركبات رابطة أحادية تفصل بين الرابطتين الثنائيتين كالبنناديين -1، 3 ، وحلقي البنناديين ، وحلقي الهكساديين -1، 3 .

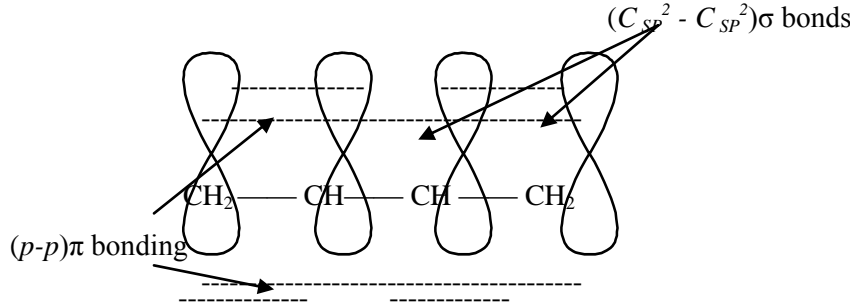


البوتاديين -1، 3

تكون الديينات المترافقة أكثر ثباتاً (من الناحية الترموديناميكية) من الديينات ذات الروابط الثنائية المتباعدة .
فحرارة هدرجة البوتاديين -1، 3 (239 ك جول مول⁻¹) أقل من ضعف حرارة هدرجة البوتن -1 (127 ك جول مول⁻¹)

وهكذا يكون البوتاديين أكثر ثباتاً ب 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 ، المركزية في البوتاديين أقصر من طول الرابطة C-C الأحادية في المركبات المشبعة .

من الممكن تفسير هذه الاختلافات وتلك التي تلاحظ في الفعالية الكيميائية للألكاديينات المترافقة إذا ما قورنت مع الديينات غير المترافقة ، بما يسمى عدم توازن الإلكترونات π أو تراقفها :



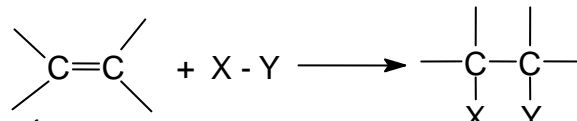
المدارات الترابطية في البوتاديين 1-3،

تعرف الروابط الثنائية المتناوبة باسم الروابط المترافقة وتؤدي دوماً إلى تكوين مدارات جزيئية ممتدة وغير متوضعة delocalized ، وتكون الإلكترونات π فيها حرة الحركة على طول السلسلة المعنية غير المشبعة ، وتدعى الظاهرة ذاتها بالتراقف . كلما ازداد عدد الروابط الثنائية المترافقة في السلسلة الكربونية ، ازداد توزع أو عدم تجمع الإلكترونات π ، وازدادت في الوقت ذاته طاقة التراقف . وهكذا نجد أن طاقة التراقف في الهكساتريين 1-3،5 (32.2) ك جول مول⁻¹ أكبر منها في البوتاديين .

فعالية الألكانات .

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

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



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

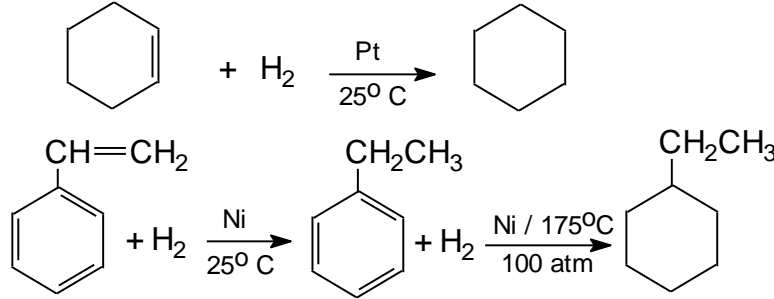
تعد هذه التفاعلات حجر الأساس في كيمياء هذه المركبات (غير المشبعة) ، ويعد البروتون من أكثر الإلكتروفيلات الشائعة التي تظهر في تفاعلات الضم الإلكترونية هذه ، لا تبدي الكواشف النكليوفيلية فعالية ملحوظة اتجاه الأوليفينات ، بينما تستطيع الجذور الحرة أن تتضمن إلى كربون الرابطة الثنائية .

هدرجة الألكانات (الهدرجة الحفزية)

يعد هذا التفاعل في الحقيقة من التفاعلات المهمة جداً في الكيمياء العضوية ، وهو يتضمن انضمام الهيدروجين إلى الروابط الثنائية كربون - كربون في الألكانات ، والذي يؤدي إلى تشكيل الألكان الموافق 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 (كحافز) مثل البلاتين أو البالاديوم أو أحد أشكال النيكل المنشط (نيكل رينية)

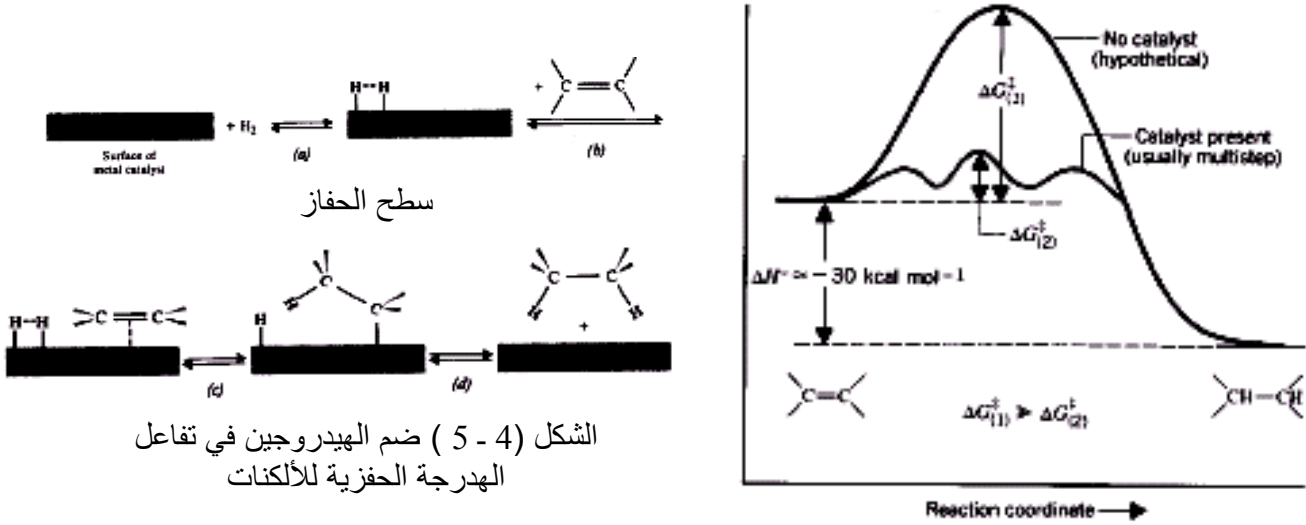
إلى المواد المتفاعلة فإنه يلاحظ تحول هذه المواد إلى منتج التفاعل (الألكان الموافق) . يعمل المعدن الحفاز هنا على تخفيض طاقة التنشيط للتفاعل الكلي كما هو مبين بالشكل (4 - 4). يسمى مثل هذا التفاعل بالهدرجة الحفزية (الوساطية) .

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



يكون الحفاز المستخدم البلاتين أو البالاديوم لإجراء تفاعل هدرجة الألكينات ، عند ضغط منخفض (1-4 ضغط جوي) وحرارة متوسطة (0-100°س) ، ويمكن استخدام أحد أشكال النيكل المنشط (النيكل رينية) كحفاز لتفاعلات الهدرجة تحت ضغط متوسط أو مرتفع .

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

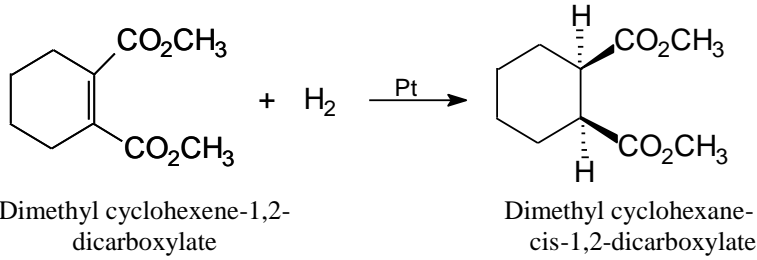


الشكل (4 - 4) منحنى الطاقة لتفاعل هدرجة الألكينات

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

- كلما كان عدد المجموعات المرتبطة بذرتي كربون الرابطة الثنائية أقل كان امتزاز الألكين على سطح المعدن أسهل ، وتكون بالتالي سرعة تفاعل الهدرجة أعلى ، وهذا وتلاحظ النتيجة ذاتها في سرعة التفاعل كلما كانت المجموعات صغيرة الحجم نسبياً. أي تتناقص سرعة هدرجة الألكانات حفزياً في الاتجاه التالي : الإيتلن < رابطة ثنائية أحادية التبادل < رابطة ثنائية ثنائية التبادل < رابطة ثنائية ثلاثية التبادل < رابطة ثنائية متبادلة كلياً. يمكن في بعض الأحيان إنجاز الهدرجة الانتقائية لرابطة ثنائية واحدة في وجود روابط ثنائية أخرى .

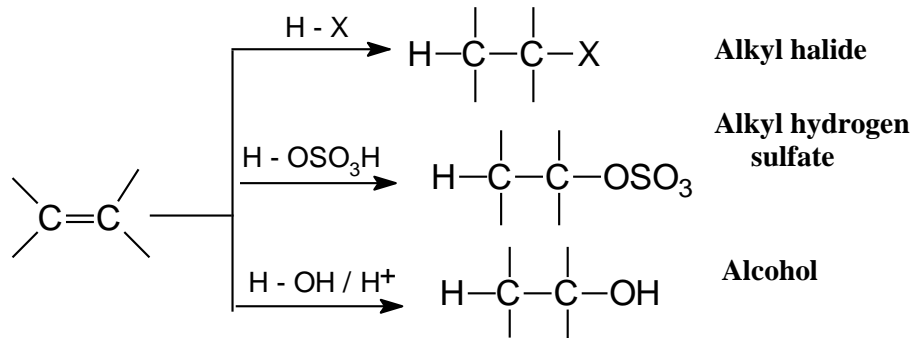
- ترتبط ذرتا الهيدروجين بالألكين في جهة واحدة من الرابطة ، كما يوضح الشكل (4 - 5) ولهذا يسمى التفاعل بتفاعل الضم المقرون cis (أو التفاعل المسير Syn) .



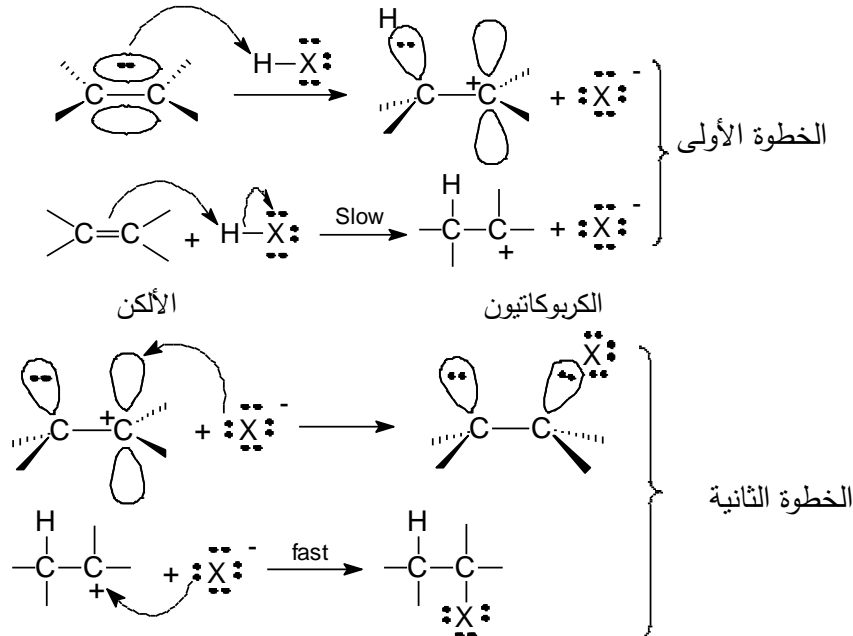
2. تفاعلات الضم الإلكتروفيلي

تعد الحموض من الشكل H-Z من الكواشف الإلكتروفيلية النموذجية التي تنضم إلى الألكانات ..

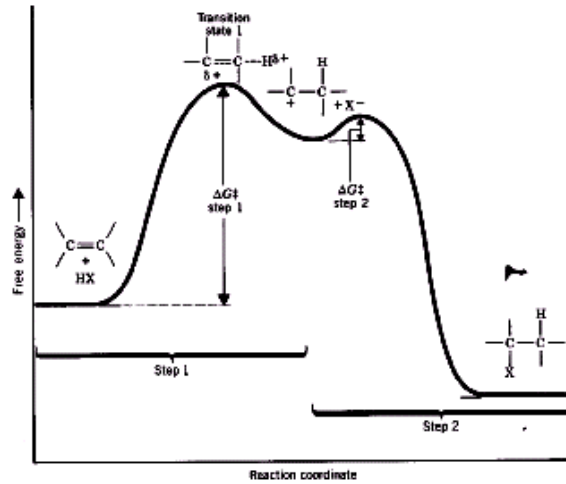
يتفاعل كل من حمض الكبريت H-OSO₃H والحموض الهالوجينية H-Cl ، H-Br ، H-I وثلاثي فلور حمض الخل CF₃COOH بسهولة مع الألكانات ، وأما الحموض الأضعف مثل الماء H-OH وحمض الخل CH₃COO-H فإنها تحتاج إلى وجود حمض قوي كحفاز حتى تتفاعل



لنأخذ تفاعل ضم الحموض الهالوجينية HX إلى الألكانات لتوضيح آلية التفاعلات السابقة والتي تتألف من خطوتين : تتضمن الخطوة الأولى إضافة البروتون (الإلكتروفيل) إلى الرابطة المضاعفة الغنية بالكثافة الإلكترونية) هذه الخطوة بطيئة وتعتبر الخطوة المحددة لسرعة التفاعل (ويتشكل بنتيجة ذلك الكربوكاتيون المقابل وهو يمثل كاشفاً الكتروليفياً أيضاً ، يلي ذلك ارتباط هذا الكاشف (الكربوكاتيون) بالشاردة X⁻ (النكليوفيل) بخطوة سريعة .



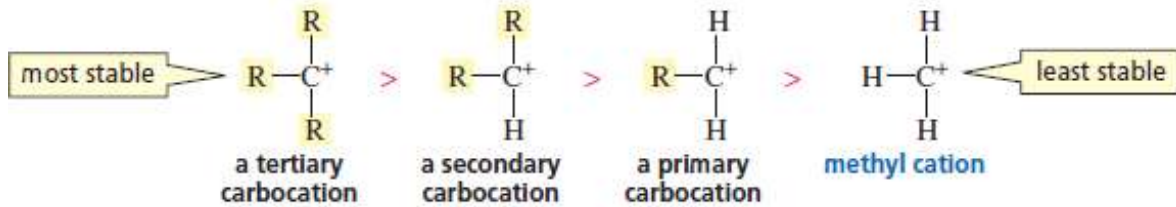
ليس من الصعب توضيح السبب الذي يجعل الخطوة الأولى خطوة بطيئة في هذا التفاعل ، فالكربوكاتيونات (وخاصة تلك الألكيلية البسيطة) وحدات فعالة جداً ، ومن الطبيعي أن تكون المرحلة التي تتضمن تشكل مثل هذه المركبات الوسيطة ذات الطاقة العالية نسبياً ، مرحلة ماصة للحرارة مصحوبة بطاقة تنشيط عالية ، تفاعل بطيء الشكل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



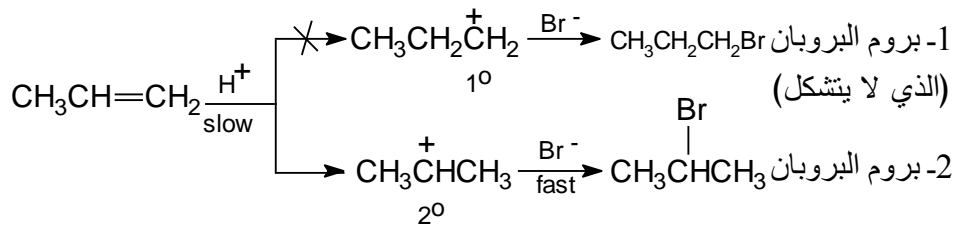
الشكل (2) آلية ضم HX إلى الألكانات

من الطبيعي أن تحدث برتنة الألكانات غير المتناظرة 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).

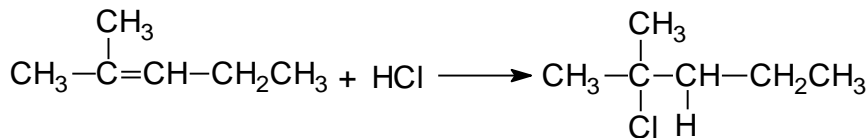
relative stabilities of carbocations



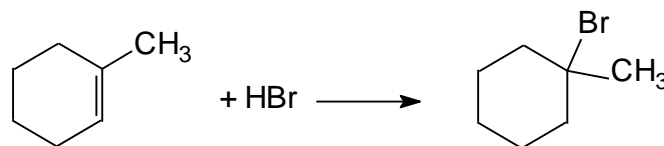
بعدها يرتبط الكربوكاتيون الناتج بالنكليوفيل الموجود في الوسط (وهو في هذه الحالة Br^-) ، فيعطي ناتج التفاعل النهائي وهو 2 - بروم البروبان .



تعرف هذه القاعدة العامة بقاعدة ماركوفنكوف ، ولقد وضعت تجريبياً من قبل العالم الروسي ماركوفنكوف 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 متناظرة يتم بالشكل الذي يرتبط فيه هيدروجين الحمض بكربون الرابطة الثنائية المرتبطة بالعدد الأكثر من ذرات الهيدروجين .



2- كلور - 2-ميتيل البوتان

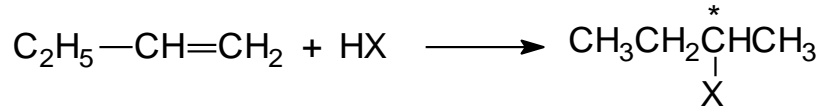


1. ميتيل حلقي الهكسن

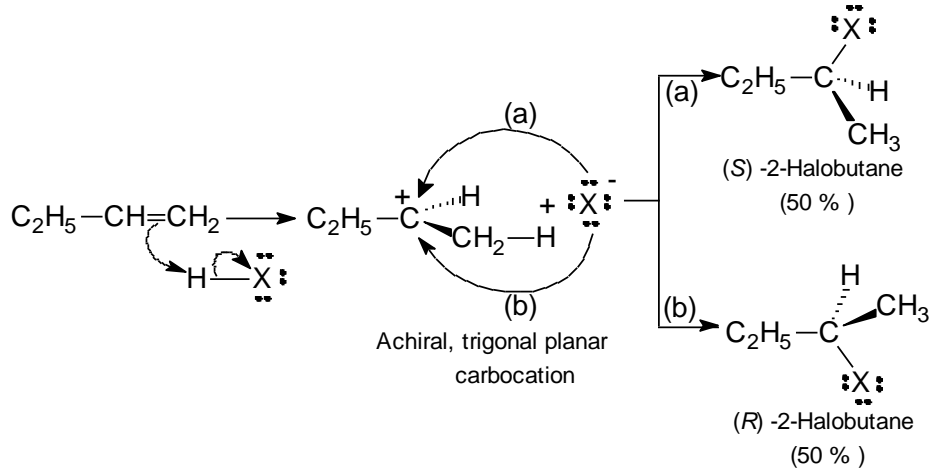
1- بروم - 1- ميتيل حلقي الهكسان

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

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

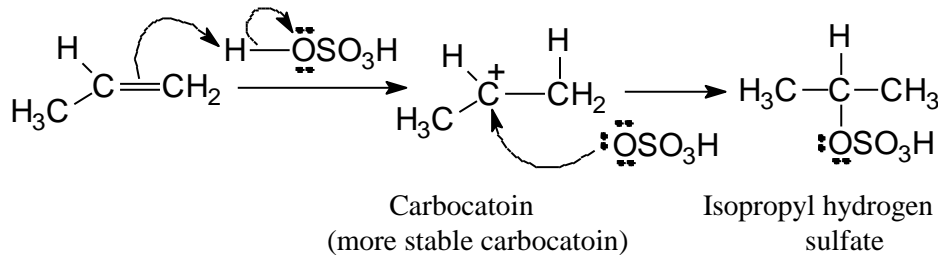


من الملاحظ أن ناتج التفاعل السابق (2 - هالو البوتان) يملك ذرة كربون غير متناظرة ، رغم ذلك هذا الناتج لا يحرف الضوء المستقطب ، لأنه عبارة عن خليط راسيمي ويتشكل وفق الآلية التالية :

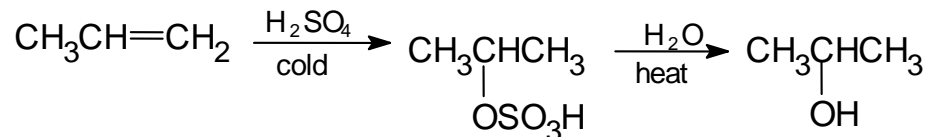


يعد تفاعل الإماهة (ضم الماء) بوجود حمض كحفاز من أهم التفاعلات السابقة من وجهة النظر الصناعية ، حيث يمكن إماهة الألكانات النشيطة بسهولة، إذا ما عولجت بمحلول مخفف من حمض الكبريت أو حمض الفوسفور ، أما بالنسبة للألكانات الأقل فعالية فإن تفاعل الإماهة يحتاج إلى حمض مركز .

- يمزج الألكان مع حمض الكبريت المركز ، فتتشكل كبريتات الألكيل الهيدروجينية .

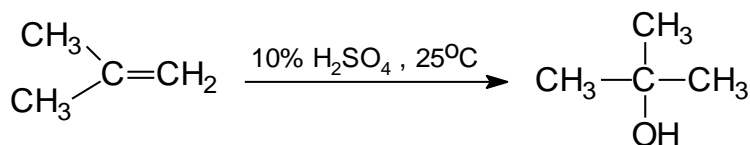
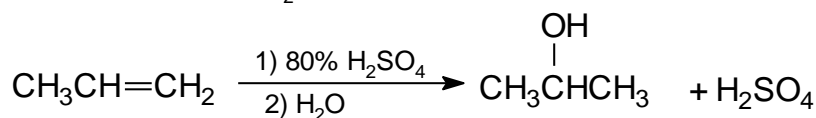
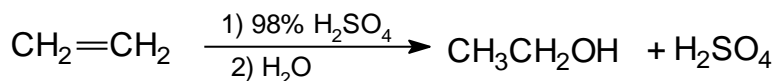


- يحلمه ناتج الضم بسهولة بالماء عند حرارة مرتفعة نسبياً .



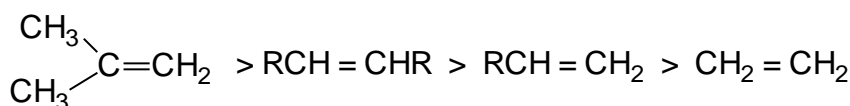
- يحضر صناعياً كل من الإيثانول والبروبانول-2 و 2- ميثيل البروبانول-2 بهذه الطريقة وذلك باستخدام

الألكان المناسب .

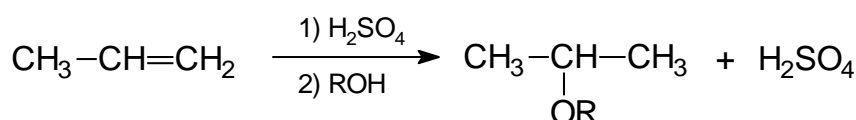


من الملاحظ أن الخطوة التفاعلية الأهم في هذا التفاعل تتضمن انتقال البروتون إلى الألكن ، بحيث يؤدي إلى تشكيل الكربوكاتيون الأكثر ثباتية .

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

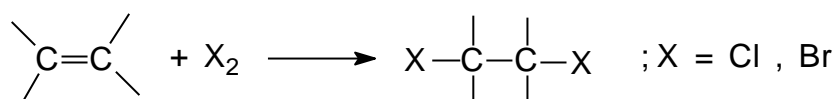


يقود التفاعل السابق إذا ما تم بحضور الأغوال ROH عوضاً عن الماء إلى تشكيل الايتيرات الموافقة :



4 - 6 - 3 . ضم الهالوجينات

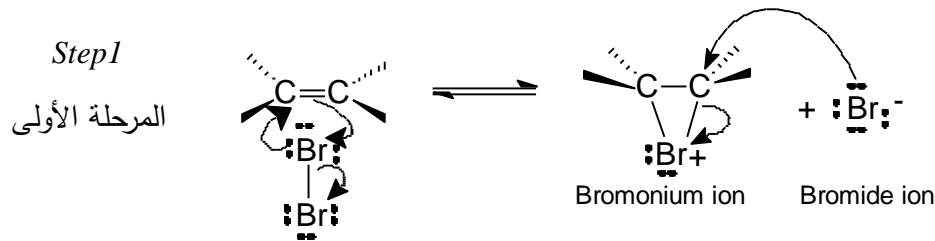
تتفاعل الهالوجينات (الكلور والبروم) مع الألكانات بسهولة ، فتشكل المشتقات ثنائية الهالوجين 1،2 ، وينجز التفاعل في معظم الأحيان بمزج المتفاعلات في مذيب خامل مثل رباعي كلور الكربون أو الايتر .



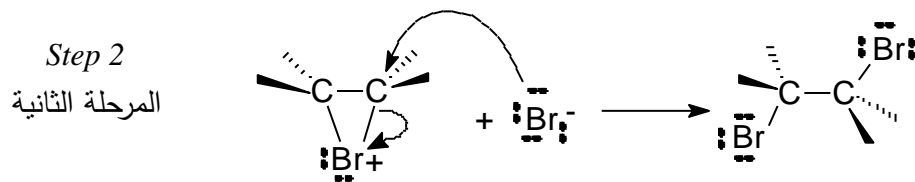
يستخدم تفاعل ضم البروم إلى الألكانات كثيراً للكشف عن وجود الرابطة الثنائية كربون . كربون في المركبات العضوية ، فإذا أضيف محلول البروم في رباعي كلور الكربون إلى المركب العضوي فإن لون هذا المحلول يزول مباشرة إذا ما كان المركب المدروس يحوي روابط غير مشبعة . يحصل تفاعل الضم هذا بسهولة عند درجة حرارة الغرفة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

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

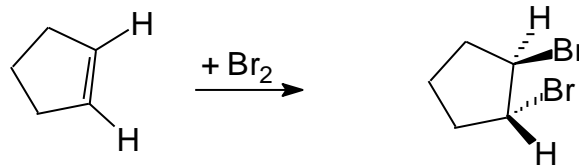
الرابطية π ، حيث يتشكل عن هذه الخطوة التفاعلية شاردة البرومونيوم الحلقية وشرسية البروم Br^- (الخطوة الأولى من تفاعل ضم الهالوجين إلى الألكانات :



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

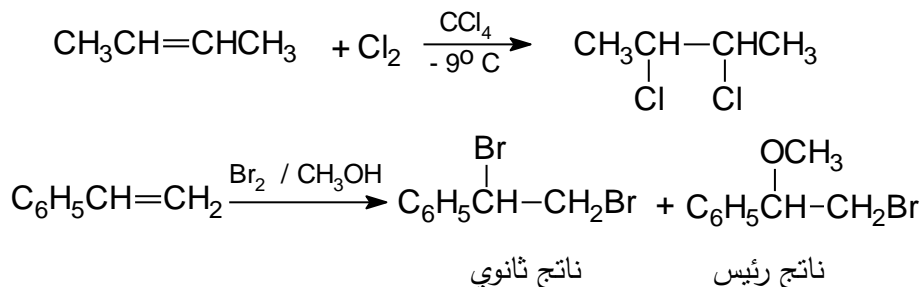


من الواضح أن الشاردة Br^- (وهي النكليوفيل الجاهز في وسط التفاعل) لا تستطيع الاقتراب من البرومونيوم لتشكل الناتج إلا من الجهة المعاكسة لذرة البروم الأولى . تتطلب هذه الآلية إذن أن يكون ناتج تفاعل الضم من التشكيل المفروق *trans* (تفاعل ضم مضاد *anti*) ، وهذا ما يحدث عملياً ، فجميع نواتج ضم البروم إلى الألكانات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



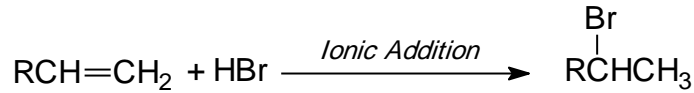
مفروق -1،2- ثنائي بروم حلقى البنجان

عندما يتم الضم 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 تنافس بين أكثر من نكليوفيل خلال الخطوة الثانية من التفاعل :

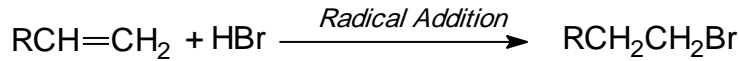


4 - 6 - 4 . تفاعلات ضم الجنور الحرة

يضاف بروم الهيدروجين $\text{H} - \text{Br}$ في وسط قطبي بغياب فوق الأكاسيد، إلى البروبيلين ببطء فيعطي 2-بروم البروبان ، تتفق هذه النتيجة تماماً مع الآلية القطبية ومع قاعدة ماركونوف .

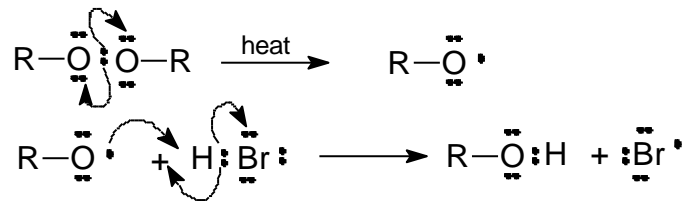
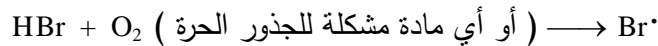


إذا ما وجد في وسط التفاعل أحد فوق الأكاسيد أو الهواء أو أي مادة تعطي جذوراً حرة ، فإن تفاعل الضم يحدث بسرعة ولكنه في هذه الحالة يشكل 1- بروم البروبان . يحدث الضم في الحالة الأخيرة كما هو واضح بصورة معاكسة تماماً لتلك التي رأيناها في تفاعل الضم الإلكتروفيلى .

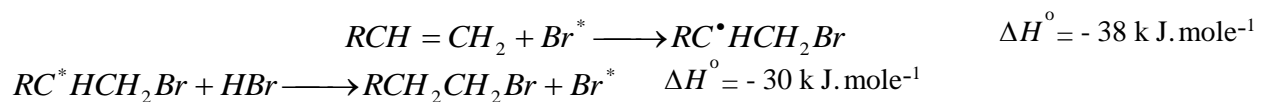


تتشكل الجذور الحرة خلال مراحل تفاعل ضم بروم الهيدروجين (ولكن ليس مع HCl أو HI) إلى الألكانات حينما ينجز هذا التفاعل في الشروط المناسبة لتوليد هذه الجذور . يصنف هذا التفاعل إذن ضمن التفاعلات الجذرية السلسلية (الفقرة 2-6-1-2) التي تتم عبر ثلاث مراحل:

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

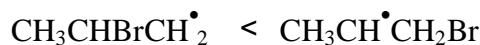


2[°] تعد مرحلة الانتشار في التفاعلات الجذرية السلسلية من أهم مراحل هذه التفاعلات لأنها تؤدي إلى تشكيل الناتج النهائي ، وهي تتضمن ضم ذرة البروم إلى الرابطة الثنائية ، فيؤدي ذلك إلى تشكيل جذر كربوني يتفاعل مع جزيء آخر من بروم الهيدروجين ، مشكلاً الناتج ($\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) ومولداً جذر بروم أخرى يستطيع أن يتابع 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 الألكانات، حيث تلزم آثار من فوق الأكاسيد لإنجاز توليد جذور البروم .



3[°] يتوقف التفاعل في مرحلة نهائية (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 ماركونوف ، لأن إضافة ذرة البروم في مرحلة الانتشار ينبغي أن تتم بحيث تشكل جذراً حراً أكثر تبادلاً ، وهو الجذر الحر الأكثر ثباتية (ثباتية الجذور الحرة الألكيلية تتناقص من الثالثة إلى الثانية فالأولى .

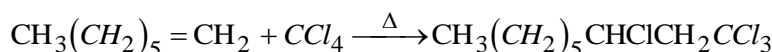


من المفيد مقارنة قيمة ΔH° لكل من خطوتي مرحلة الانتشار في هذا التفاعل مع ما يقابلها فيما لو كان التفاعل مع HCl أو HI .

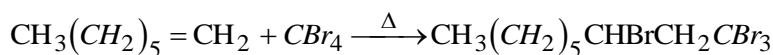


توضح هذه النتائج أن الرابطة C-I ضعيفة جداً وأن الرابطة H-Cl قوية جداً مما يؤدي لأن تكون الخطوات المقابلة ماصة للحرارة . لا تسير التفاعلات الجذرية السلسلية بشكل جيد إلا إذا كانت خطوات مرحلة الانتشار ناشرتين للحرارة ، حيث إن الخطوة الماصة للحرارة تكون . عادة . بطيئة وعكوسة مما يقطع التفاعل السلسلي ويوقفه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

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



الأوكتن 1. رباعي كلور النونان 3،1،1،1



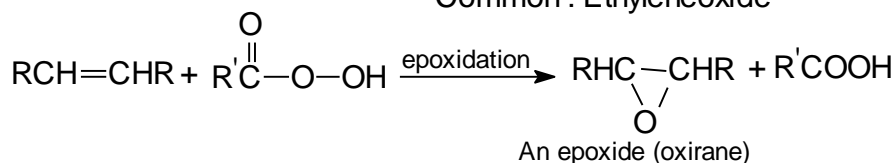
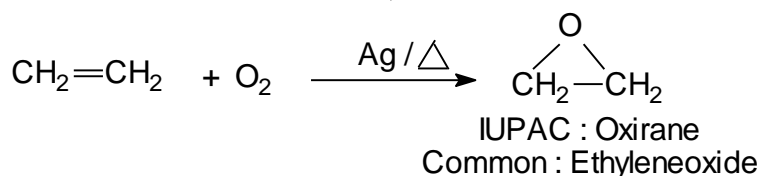
الأوكتن 1. رباعي بروم النونان 3،1،1،1

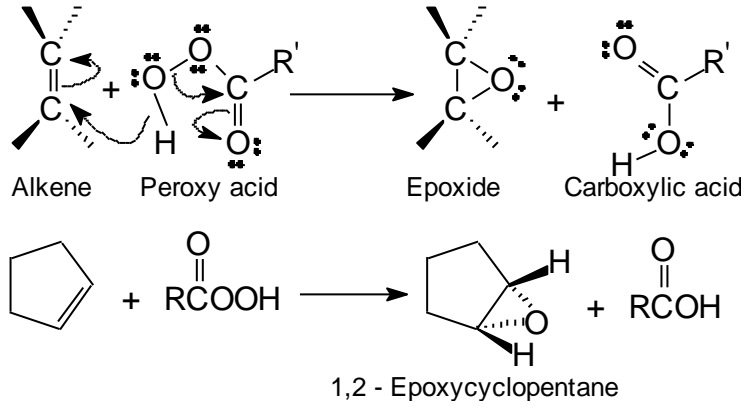
4 - 6 - 5 . أكسدة الألكانات

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

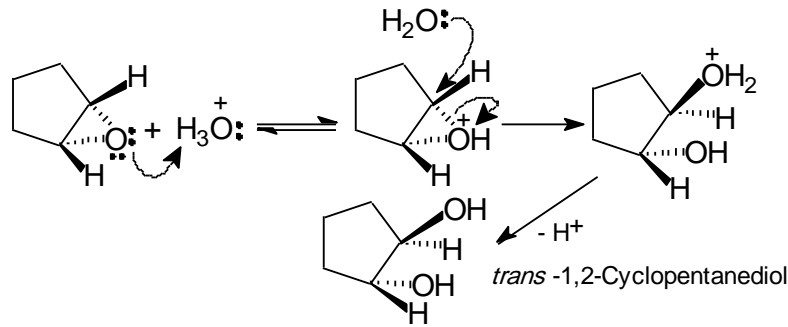
إن النتيجة النهائية لتفاعل أكسدة الأوليفينات هي الحصول على مركبات تملك أكسجيناً مرتبطاً بذرتي كربون الرابطة المضاعفة ، ويتم تفاعل الأكسدة هذا باستخدام أنماط مختلفة من الكواشف المؤكسدة . يعتمد اختيار الكاشف المؤكسد على طبيعة المركب الناتج المطلوب ، فعند معالجة أوليفين بواسطة فوق حمض عضوي نلاحظ انفصام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

يعد كل من فوق حمض البنزويك (C_6H_5COOOH) وفوق حمض الفتاليك ($O-HO_2C-C_6H_4CO_3H$) وفوق حمض الخل (CH_3CO_3H) من الكواشف الجيدة المستخدمة لهذا الهدف ، بالرغم من أن أكسيد الإيتنل يحضر صناعياً بالأكسدة الواسطية للإيتنل .



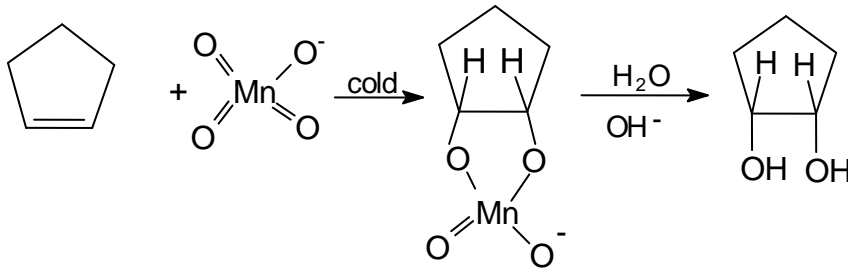
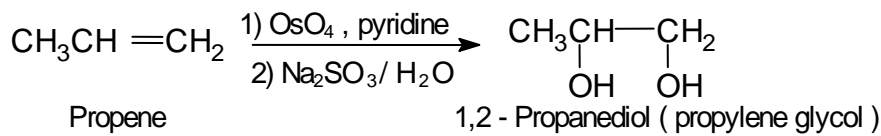
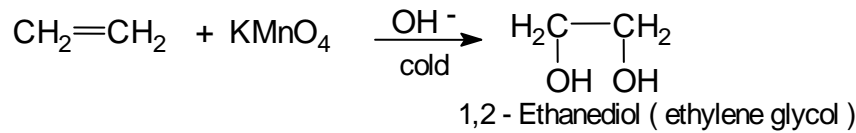


لا يقاوم الايبوكسيد المتشكل في بعض الأحيان شروط التفاعل المطبقة أو الحمض العضوي المستخدم . ولهذا نجد أن الحلقة قد تنفتح ، ويؤدي ذلك إلى تشكل مركب يحوي زمرة أستيرية وزمرة هيدروكسيلية ، ويعطي تفاعل حلمهة هذا الناتج ديول -2،1 .



مفروق حلقي البنثانديول - 2،1

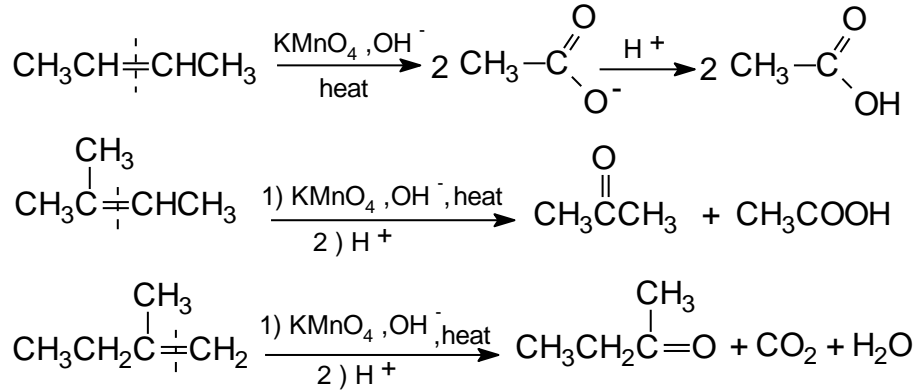
يمكن أكسدة الألكانات بواسطة محلول مخفف ومعتدل من فوق منغنات البوتاسيوم أو بواسطة رباعي أكسيد الاوسميوم OsO_4 (كاشف سام ومكلف كثيراً) ، وتكون نواتج الأكسدة في هذه الحالة عبارة عن مركبات تحوي جزيئاتها زمري هيدروكسيل ولكنها في الوضع المقرون .



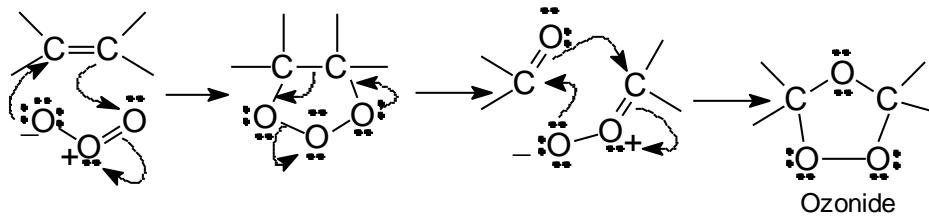
مقرون . حلقي الهكسانديول .2،1

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

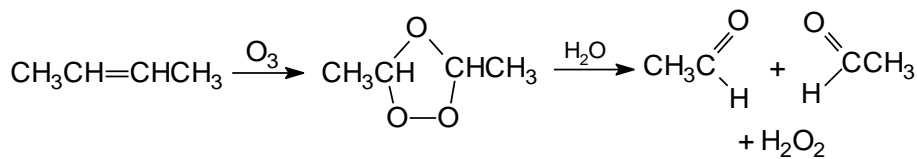
تتأكسد الديولات -1،2 بسهولة بواسطة محلول برمنغنات البوتاسيوم ، فتنحول إلى الكيتونات أو الحموض الكربوكسيلية الموافقة ، أي تتأكسد الرابطة الثنائية نهائياً بوجود محلول مركز من فوق منغنات البوتاسيوم أو عند درجة عالية من الحرارة، وتتشكل الكيتونات والحموض الكربوكسيلية الموافقة، وينطلق CO_2 من وسط التفاعل حينما تكون الرابطة الثنائية في طرف السلسلة الكربونية، وهكذا يفيد هذا التفاعل في تحديد مكان الرابطة الثنائية في الأوليفين المتفاعل .



تتفاعل الألكينات مع الأوزون O_3 عند درجة منخفضة من الحرارة، -80°س فتتفصم الرابطة الثنائية نهائياً ، ويتحول الأوليفين إلى الأوزونيد المقابل .

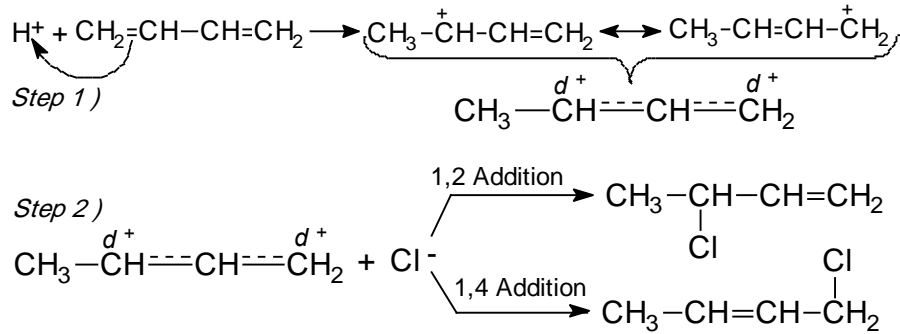


تتصف الأوزونيدات بأنها مركبات غير ثابتة ، سرعان ما تتفكك بصورة انفجارية ، ولذلك لا تفصل هذه المركبات عادة ، بل تُحطَّم مباشرة في وسط التفاعل بواسطة كاشف مرجع (Zn / H_2O أو H_2 مع وسيط معدني أو $NaBH_4$) لتشكيل الألدهيدات الموافقة : أو في شروط مؤكسدة (الماء الأكسجيني في حمض الخل) لتشكيل الحموض الكربوكسيلية .



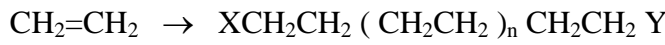
4 - 7 . تفاعلات الضم إلى الديينات المترافقة

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



4 - 8 . بلمرة (تماثر) الألكانات

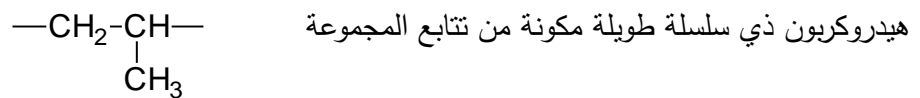
تعد البوليميرات polymers (المتماثرات) من المنتجات المهمة في الصناعة الكيميائية العضوية ، وهي عبارة عن مركبات ذات كتل جزيئية مرتفعة مؤلفة من وحدات بنائية متكررة ، يدعى كل منها أحادي حد (Monomer) . يتبلر الإيثيلن في شروط تفاعلية خاصة مشكلاً البولي الإيثيلن .



الإيثيلن

بولي الإيثيلن

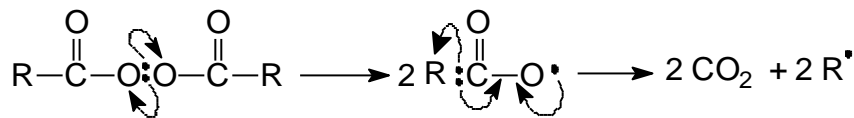
ويتكون بولي البروبيلن أيضاً من تفاعل بلمرة البروبيلن ، وهو يتألف من



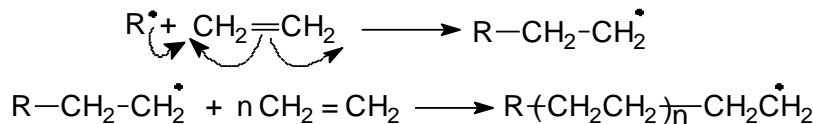
من الممكن أن تكون المركبات الوسيطة لتفاعل البلمرة عبارة عن كربوكاتيونات (بلمرة كاتيونية) أو جذور حرة (بلمرة جذرية) أو كاريانيونات (بلمرة أنيونية) .

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

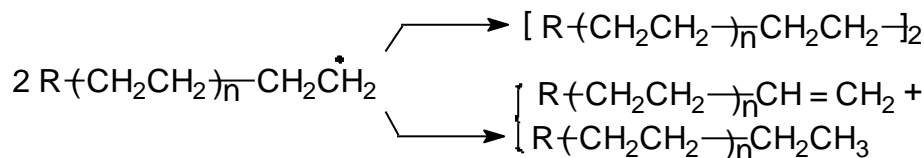
يتم تفاعل البلمرة الجذرية باستخدام كمية صغيرة من أحد المركبات الفوق أكسيد العضوية أو اللاعضوية أو أحد مركبات الآزو أو أي مادة تستطيع أن تنتج جذوراً حرة (عند تسخينها) وتدعى هذه الخطوة بمرحلة المبادرة .



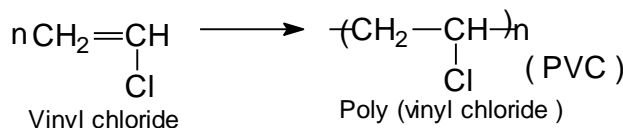
تهاجم الجذور الحرة الرابطة π في الأوليفين مما يؤدي إلى نمو السلسلة البوليمرية تدريجياً حتى تصبح ذات كتلة جزيئية مناسبة (مرحلة الانتشار) فمثلاً مع الإيثيلن :



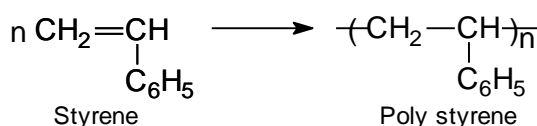
يستمر التفاعل حتى مرحلة النهاية مرحلة توقف التفاعل (انقطاع السلسلة) بواسطة الاتحاد بين سلسلتين أو بواسطة انتقال ذرة هيدروجين من سلسلة إلى أخرى (أو يتم إيقاف التفاعل عند الرغبة وذلك بقتل الجذور الفعالة)



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



يتبلر الستيرين $C_6H_5CH = CH_2$ بواسطة الجذور الحرة ويعطي بوليمراً يعرف باسم بولي الستيرين وهو بوليمر قاس عديم اللون ذو خواص عزل كهربائية جيدة



يعرف البوليمير الناتج عن تفاعل بلمرة الأكريلونتريل باسم بولي اكريلونتريل، والذي يمكن غزله على شكل ألياف من محلول هذا البوليمير في ثنائي ميثيل الفورم أميد . تعرف الألياف الناتجة تجارياً باسم الأورلون أو الدالون وهي تشبه الصوف إلى حد ما .

4 - 9 . الألكانات كمادة أولية للبتروكيماويات

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

تستخدم نسبة كبيرة (حوالي 45%) من الإيثان المنتج عالمياً في تصنيع بوليمير البولي إيثيلين ، ، ويستخدم الإيثانول 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- إيثيل البنزن -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 الميثانول) Br_2
g)	C_6H_5COOOH	h)	$KMnO_4$ (مركز) / Δ

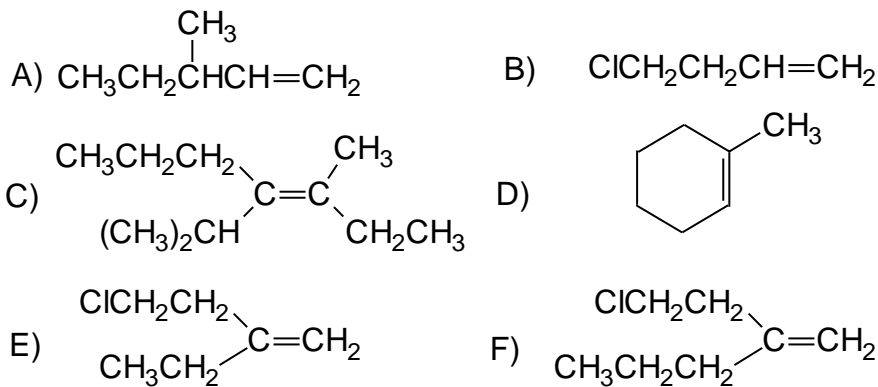
2- اكتب الصيغة البنوية لكل من الألكانات مماكبات الصيغة C_5H_{10} ، وحدد أيها يكون مماكباً فراغياً ، ثم اعط اسماً

لكل منها .

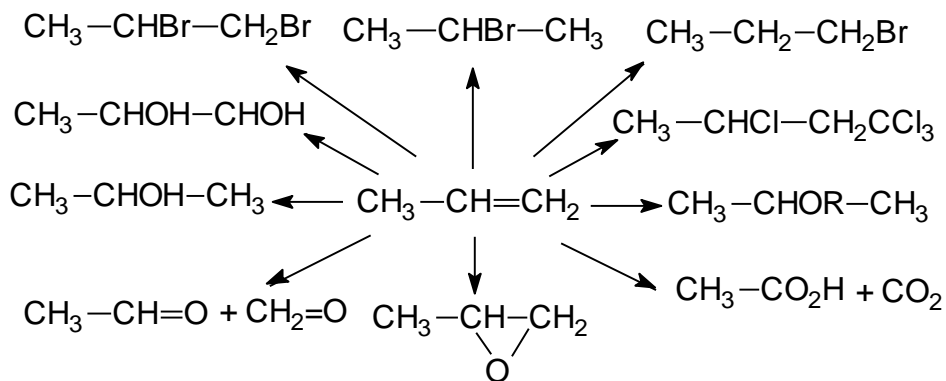
3 - اكتب الصيغة البنوية التي توافق كلاً من الأسماء التالية :

- أ (مفروق 3،4. ثنائي ميثيل البنتن 2. ب) 1- بروم حلقي الهكسن
 ج) 4- ميثيل البنتن 3- ول 1- د) 3. ميثيل حلقي الهكسن
 هـ (Z) - 2 - بروم البنتن 2- و) 3،2- ثنائي كلور البروبين
 ز (E) - 3 - ميثيل الهكسن 2- ح) فلور الثينيل
 ط) الهكساديين 5،1- ي) حلقي الهكساديين 3،1

4 - أعط اسماً (وفق التسمية النظامية) لكل من المركبات التالية :



5 - ماهي الكواشف التي تتيح التحولات التالية :





مكتبة
A to Z