



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية

المادة : كيمياء عضوية ١

المحاضرة : الرابعة / نظري / د. سلمان نصر

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

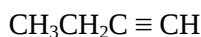
كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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



5 - 2 . خواص الألكينات واستخداماتها

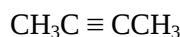
تكون مؤشرات الخواص الفيزيائية للألكينات البسيطة (درجة الغليان ودرجة الإنصهار والكثافة) أعلى قليلاً من مؤشرات الخواص الفيزيائية للألكانات والألكينات المقابلة، وتملك الألكينات-1 خواص قطبية واضحة بالمقارنة مع الأولفينات - α ، لهذا تكون قيمة عزم ثنائي القطب في البوتين - 1 ($\mu = 0.8 \text{ D}$) مرتفعة نسبياً.



$$\mu = 0.80 \text{ D}$$



$$\mu = 0.30 \text{ D}$$



$$\mu = 0 \text{ D}$$

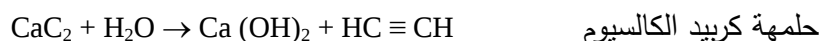
لا تتحلل الألكينات مع ذلك في الماء ، إلا أنها تتحلل جيداً في المذيبات اللاقطبية أو ذات القطبية الضعيفة كالإيتر والبنزن ورباعي كلور الكربون .

تشكل الألكينات-1 ، كالألكانات والألكينات-1 ، سلسلة من الأقران العضوية المتجانسة وتتغير فيها الخواص الفيزيائية بصورة منتظمة عندما تزداد السلسلة الكربونية طولاً (الجدول 5-1) .

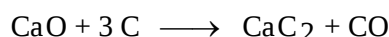
الجدول (5 - 1) خواص الألكينات الفيزيائية

المركب	الصيغة	د . غ (° س)	د . غ (° س)	الكثافة غ/سم ³ (20 س)
الأستيلين	$\text{HC} \equiv \text{CH}$	81-	84-	
البروبين	$\text{HC} \equiv \text{CCH}_3$	126-	23.2-	
البوتين - 1	$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_3$	126-	8.1	
البوتين - 2	$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CCH}_3$	32-	27	0.691
البنتين - 1	$\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	90-	39.3	0.690
البنتين - 2	$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_3$	101-	55.5	0.712
الهكسين - 1	$\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	132-	71	0.716
الهكسين - 2	$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	90-	84	0.731
الهكسين - 3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_3$	103-	81	0.723
الهيبتين - 1	$\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	81-	100	0.723
الاوكتين - 1	$\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	79-	125	0.746
النونين - 1	$\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	50-	151	0.757
الديكين - 1	$\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	36-	174	0.766

يحضر الأستيلين تجارياً وهو يستخدم كمادة أولية لاصطناع كثير من المركبات العضوية المهمة وذلك إضافة إلى استخدامه في الحماح الأستيليني بإحدى الطريقتين التاليتين :



يحضر كربيد الكالسيوم من تفاعل أكسيد الكالسيوم مع الكربون عند 2000° س ،



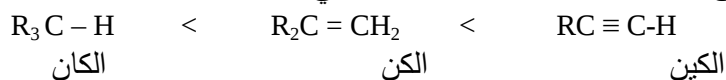
إن الأستيلين يتفكك بصورة انفجارية ، فيعطي الكربون والهيدروجين تحت الضغوط المرتفعة ، وينبغي التعامل مع الأستيلين السائل (درجة غليانه - 83° س) بحذر ، وهو لا يستخدم صناعياً تحت ضغط مرتفع ، إلا إذا كان ممزوجاً مع غاز خامل وضمن أسطوانات معدنية قوية ، تحوي أقل حجم حر ممكن ، ويستخدم الأستيلين من أجل اللحام ، وهو منحل (تحت ضغط) في الأسيتون (CH_3COCH_3) ضمن أسطوانات تحوي مادة صلبة مسامية عديمة الفعالية . يشكل الأستيلين عندما يحترق في جو نقي من الأكسجين لهباً ذا درجة حرارة عالية (بحدود 2800° س) ، وتستخدم كميات كبيرة منه في الحماح الأستيليني .

يعد الأستيلين أقل حموضة من الماء إلا أنه أكثر حموضة من النشادر، ونبين فيما يلي درجة حموضة البروبين بالنسبة إلى بعض المركبات .

H ₂ O	CH ₃ OH	CH ₃ C≡CH	NH ₃	CH ₄	المركب :
16	16	25	34	40	pK _a التقريبية

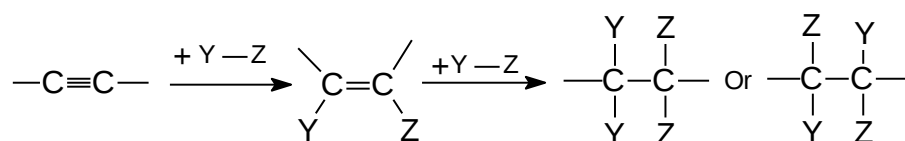
ازدياد الحموضة ←

من الممكن تفسير الأسباب التي تجعل الألكينات-1 أكثر حموضة من الهيدروكربونات الأخرى في ضوء نظرية التهجين . فكلما ازدادت نسبة الصفة s في المدار الهجين spⁿ كانت ذرة الكربون أكثر كهربية (تتناقص الكهربية وفق الترتيب التالي : كربون sp < كربون sp² < كربون sp³) مما يؤدي إلى أن يكون إلكترونات الرابطة C-H أكثر قرباً من نواة الكربون ، وبالتالي يستطيع الهيدروجين الانفصال على شكل بروتون، ويكون المركب بالتالي أكثر حموضة.

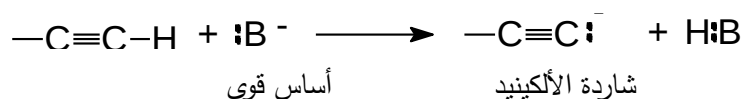


5 - 3 . تفاعلات الألكينات .

تتميز الألكينات بميلها للدخول في تفاعلات الضم والتبادل ويمكن لتفاعلات الضم أن تتم بمرحلتين متتاليتين : حيث تتشكل الألكانات أو مشتقاتها في المرحلة الأولى والألكانات أو مشتقاتها في المرحلة الثانية :

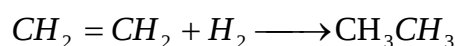
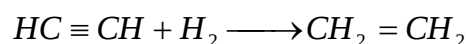
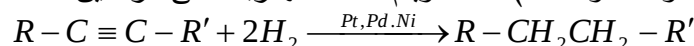


بفضل الخواص الحمضية التي يتميز بها اللأستيلين ومشتقات الألكينات - 1 (R-C≡C-H) ، تتفاعل هذه المركبات مع الأسس القوية ، وبذلك يمكن استبدال هيدروجين الرابطة الثلاثية :

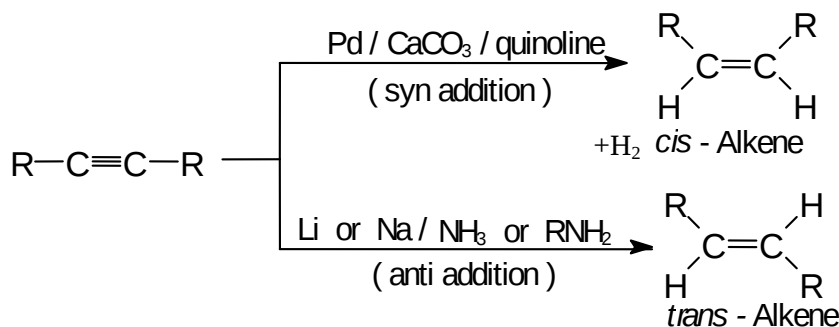


3 - 1 . هدرجة الألكينات

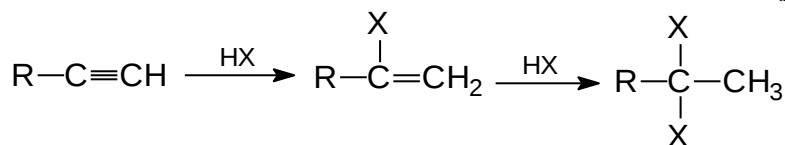
تحدث هدرجة الألكينات بسرعة متحولة إلى الألكانات المقابلة ، وذلك بحضور أحد الحفازات المعدنية المستخدمة في هدرجة الألكانات (Pt أو Pd أو Ni أو) . هذا ويتم تفاعل الهدرجة على مرحلتين :



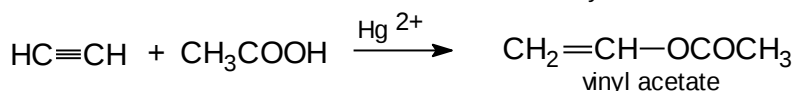
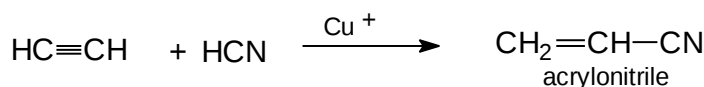
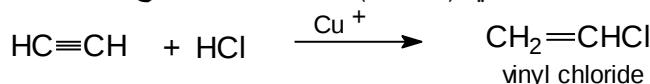
من الممكن إيقاف تفاعل الهدرجة عند المرحلة الأولى باستخدام البالاديوم وكبريتات الباريوم (أو كربونات الكالسيوم) والكينولين (يعمل المركب الأخير على تثبيط نشاط الحفاز) ، وتكون الألكانات الناتجة في حالة التشكيل المقرون ، أما الهدرجة الكيماوية (الإرجاع الكيماوي) والتي تتم بالصوديوم أو الليتيوم في النشادر السائل فتؤدي إلى تشكيل الألكانات ذات التشكيل المفروق .



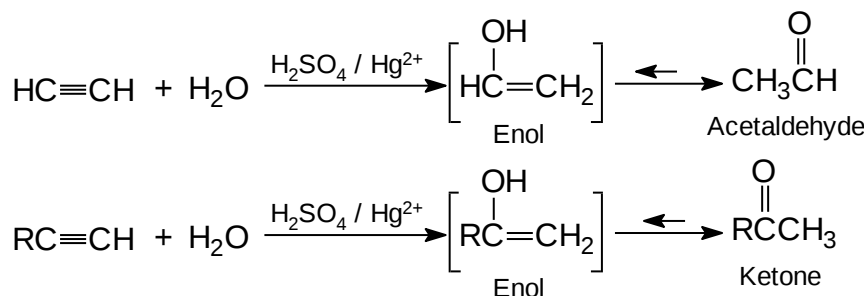
تتفاعل الكواشف الإلكتروفيلية (HX , X_2) مع الألكينات ببطء ، لأنه يمكن القول بأن هذه المركبات الهيدروكربونية غير المشبعة أقل فعالية من الألكانات المناظرة تجاه الضم الإلكتروفيلي ، ويعود سبب ذلك إلى أن طول الرابطة الثلاثية (1.20 أنغستروم) أقصر من الرابطة الثنائية (1.34 أنغسترون) فيسبب هذا تداخلاً أفضل للسحابة الألكترونية . يحدث تفاعل الضم الألكتروفيلي على مرحلتين . متبعا قاعدة ماركونفكوف .



يضم الأستيلين جزئيات متنوعة وينتج مشتقات فينيلية ، والتي بدورها تتحول إلى بوليمرات (متماثريات أو مكاثير) متنوعة : بولي (متعدد) كلور الفينيل (PVC) ، بولي (متعدد) الأكريلونتريل ... إلخ .



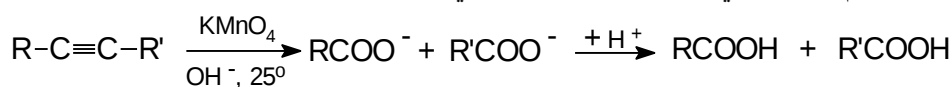
ينضم الماء إلى الألكينات بحضور شاردة الزئبق Hg^{2+} وحمض قوي ، ويعطي الكيتونات ، يستثنى من ذلك الأسيتلين الذي يعطي الاسيت الدهيد :



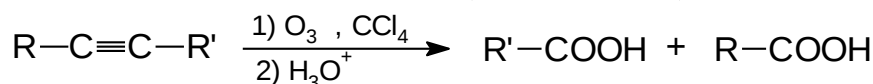
من الملاحظ أن المركب الوسطي في هذا التفاعل هو الإينول الموجود في حالة توازن مع الكيتون أو الأسيت الدهيد ، حيث أن الإينول والكيتون متماكبان نزوحيان (توتوميريان) *tautomeres* . لكن عند التوازن يسيطر الشكل الكيتوني (أو الألدهيدي في حالة الأستيلين) ، الشكل الإينولي أقل من 1% عند التوازن .

5-4 . أكسدة الألكينات

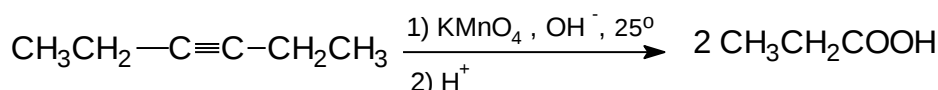
تقود أكسدة الألكينات بفوق منغذات البوتاسيوم بوجود الأسس أو بالأوزون إلى فصم الرابطة الثلاثة مشكلة الحموض الكربوكسيلية الموافقة . ويتم التفاعل في الحالة العامة وفق مايلي :

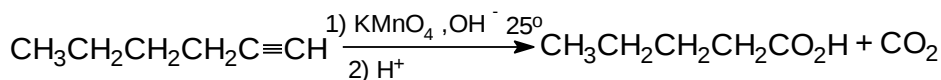


لا تتشكل الحموض الكربوكسيلية (المنتجات النهائية) إلا بعد تحميص وسط التفاعل .



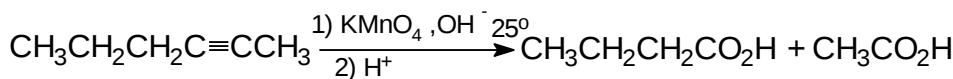
تلقى هذه التفاعلات استخداماً واسعاً في تحديد مواقع الروابط الثلاثية في الألكينات ، ومن أمثلتها ما يلي :





الهكسين - 1

حمض البننتانويك



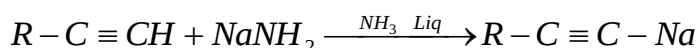
الهكسين - 2

حمض البوتانويك

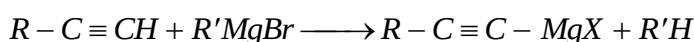
حمض الخل

5 - 5 . تفاعلات خاصة بالألكينات - 1 ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$)

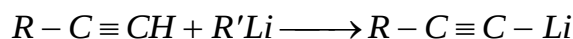
يتفاعل الأستيلين والألكينات - 1 مع الأسس القوية جداً (تفاعل حمض - أساس) فتعطي الأملاح المقابلة ويمكن أن ينزع البروتون من الألكينات الطرفية بسهولة ، وتعد أملاح المعادن القلوية للألكينات - 1 (الاستيليدات) ذات أهمية خاصة (الفقرة 6 - 7) .



الكينيد الصوديوم

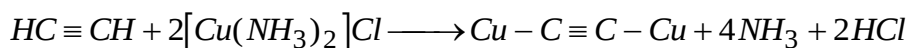


بروم مغنيزيوم الألكينيل



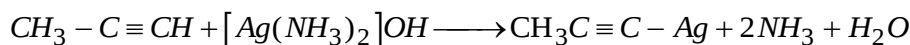
الكينيل الليتيوم

وتتفاعل أيضاً الألكينات - 1 مع شوارد بعض المعادن (Ag^+, Cu^+) مشكلة أملاحاً غير منحلة



استيليد النحاس

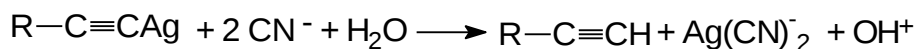
كلور النحاس النشادي



بروبينيد الفضة

هيدروكسيد الفضة النشادي

بعد التفاعل الأخيران طريقة لتمييز (الألكينات - 1) الأستيلينات الطرفية ، فالمحان المتشكلان غير حلوين وهما يترسبان في وسط التفاعل المائي ، في حين لا تعطي الأستيلينات الأخرى نتيجة إيجابية عند خضوعها لهذين الكاشفين ، ويستفاد من هذه التفاعلات في فصل الأستيلينات الطرفية التي تستحصل نقية عند معالجة هذه الأملاح بمحلول سيان الصوديوم المائي :

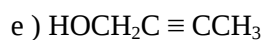
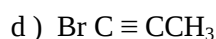
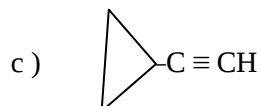
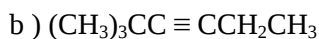
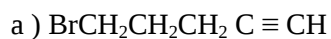


أسئلة وتمارين

1 - اكتب الصيغة التي توافق كلاً من المركبات التالية :

- أ (ميتيل ايزوبروبيل الاستيلين)
 ب (ايزوبوتيل الاستيلين)
 ج (3 - ميتيل البنزين - 1)
 د (3 - ميتوكسي البنزين - 1)
 هـ (فينيل الاستيلين .)
 و (الهكسادي إين - 1 ، 5)

2 - أعط اسماً لكل من المركبات التالية :



3 - رتب المركبات التالية وفق تزايد درجة حموضتها

البروين ، الماء ، ميتيل أمين ، الغول ثلاثي البوتيل ، البرين

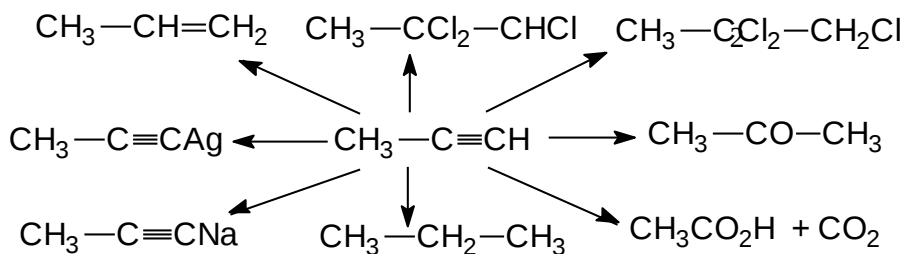
4 - اكتب صيغة المنتج الرئيس الناتج عن تفاعل البوتين - 2 مع كل من الكواشف التالية ثم سم هذا الناتج ، إذا كان التفاعل لا يمكن أن يحدث ، اكتب ذلك .

أ (مول واحد من H_2 بوجود $\text{Pd} / \text{BaSO}_4$ والكينولين) ب (Ag^+)

ج (Na في النشادر السائل) د (2 مول من Br_2)

هـ (محلول من KMnO_4 الساخن) و (H_2O ، $\text{HgSO}_4\text{-H}_3\text{O}^+$)

5 - ماهي الكواشف التي تسمح بالتحويلات التالية :





مكتبة
A to Z