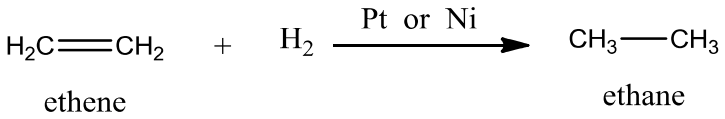
Lec6

تفاعلات الألكينات Alkenes reaction :-

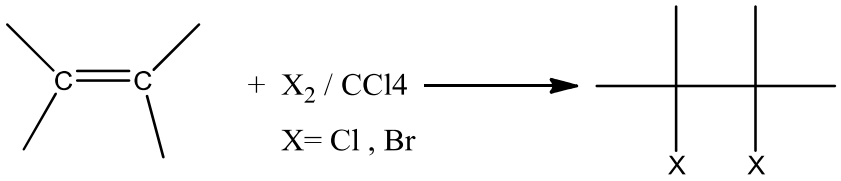
التفاعل الرئيسي للألكينات هو تفاعل إضافة لأنها مركبات غير مشبعة وتتم الإضافة الى الرابطة ومن أهم تلك التفاعلات مايلي :-

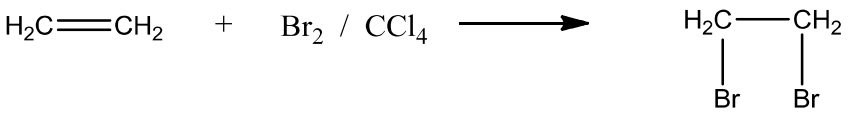
1- الهدرجة Hydrogenation :- يضاف الهيدروجين الى الألكين بوجود حفاز (Pd , Ni , Pt) catalyst لأعطاء الألكان



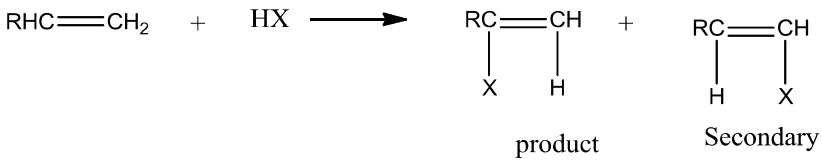
وفي هذا التفاعل تضاف ذرة هيدروجين الى احدى ذرتي الرابطة المزدوجة وتضاف الأخرى الى الطرف الآخر من الآصرة المزدوجة

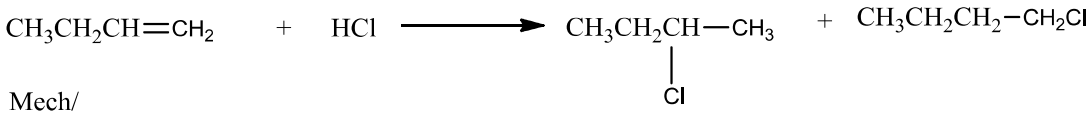
2- الهلجنة Halogenation :- يضاف الكلور أو البروم في مذيب خامل الى الألكين ليعطي ثنائي كلوروا أو ثنائي بروموا الكان



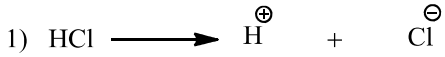


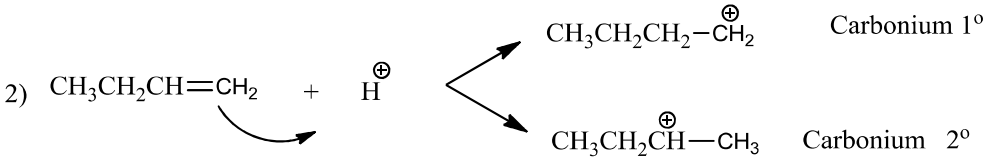
3- إضافة هاليد الهيدروجين Halohydrogenation :-

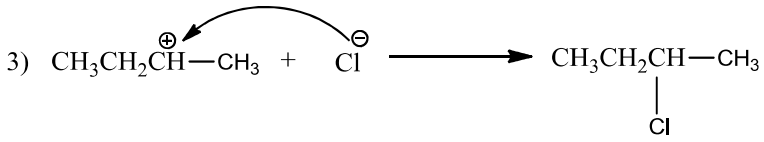




Mech/





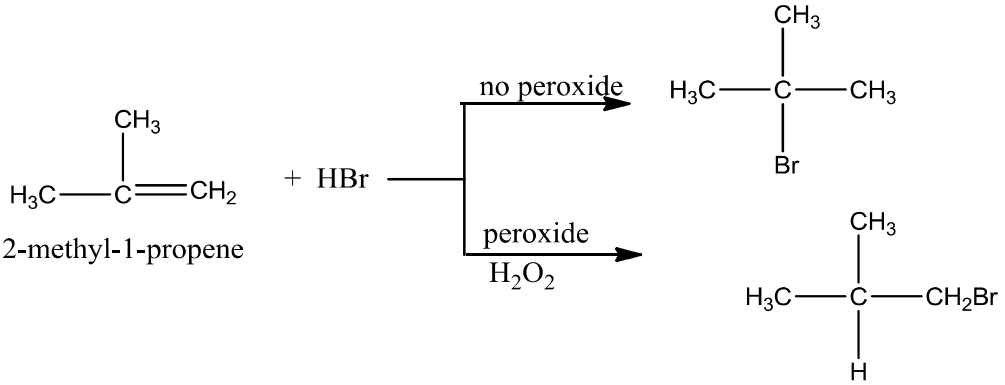


2-chlorobutane

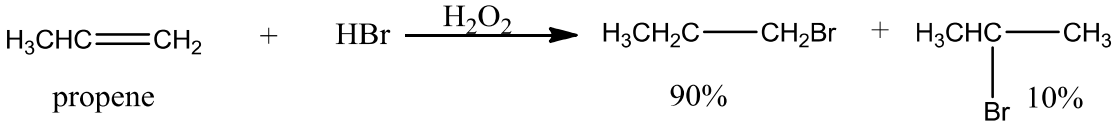
س/ أكتب ميكانيكية التفاعلات التالية ؟

1) 2-methyl-2-butene + HBr ⟶
2) 2,3-dimethyl-2-butene + HCl ⟶
3) 3-chloro-2-pentene + HBr ⟶
4) 3-chloro-1-pentene + HCl ⟶

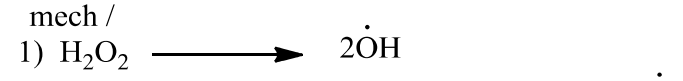
إضافة بروميد الهيدروجين بوجود البيروكسيد :- ان إضافة بروميد الهيدروجين تتم وفقا لقاعدة ماركونيكوف ولكن في حالة وجود بيروكسيد الهيدروجين فالإضافة تتم عكس قاعدة ماركونيكوف

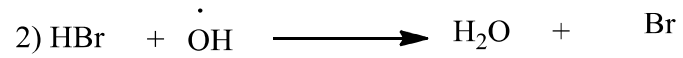


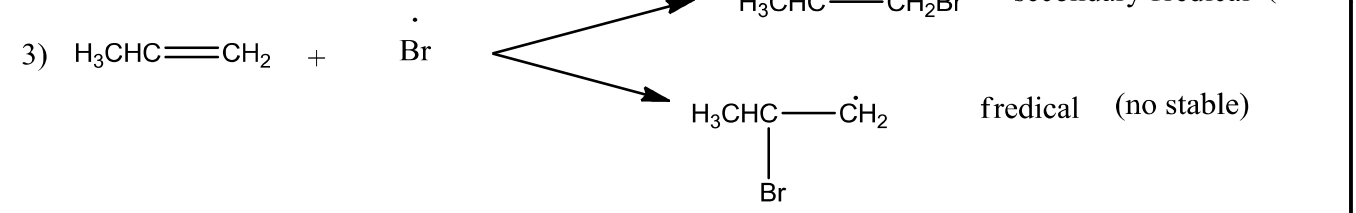
لماذا يتكون 1-bromopropane كناتج اساسي من تفاعل propene مع HBr بوجود H_2O_2 والسؤال الذي يطرح نفسه لماذا تحصل هذه الإضافة عكس قاعدة ماركونيكوف بوجود البيروكسيد للإجابة على هذا السؤال يجب معرفة الميكانيكية حيث أن هذه الميكانيكية لاتسير حسب تكون آيونات الكاربونيوم وإنما حسب ميكانيكية الجذور الحرة وكمايلي

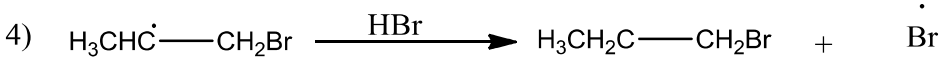


mech /



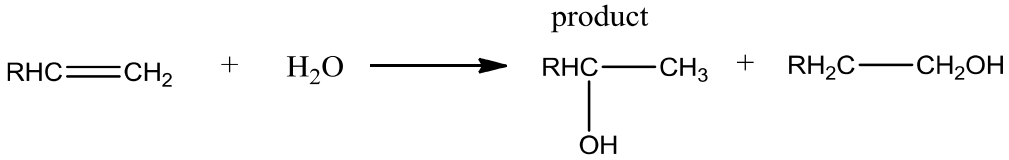




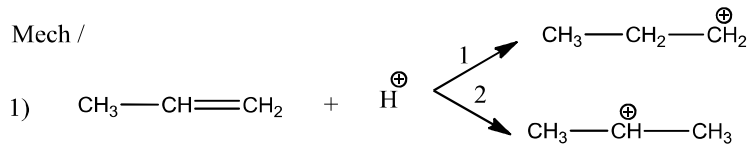


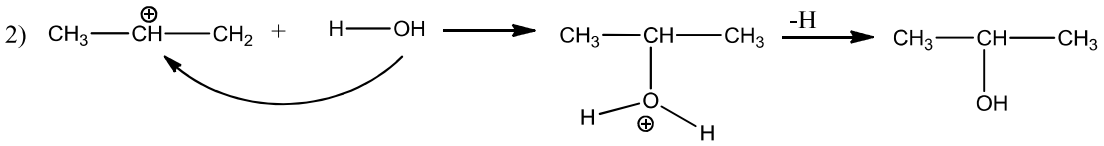
product

إضافة الماء الى الألكينات (الأوليفينات) Hydration :- عملية إضافة الماء الى الألكينات بوجود الحامض مكونة الكحولات ان هذه الإضافة تسير حسب قاعدة ماركونيكوف وان هذه الطريقة تعتبر من الطرق الأساسية لأنتاج الكحولات



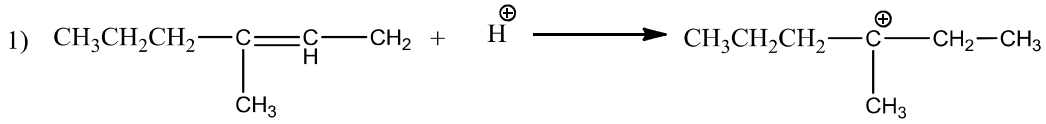
Mech /

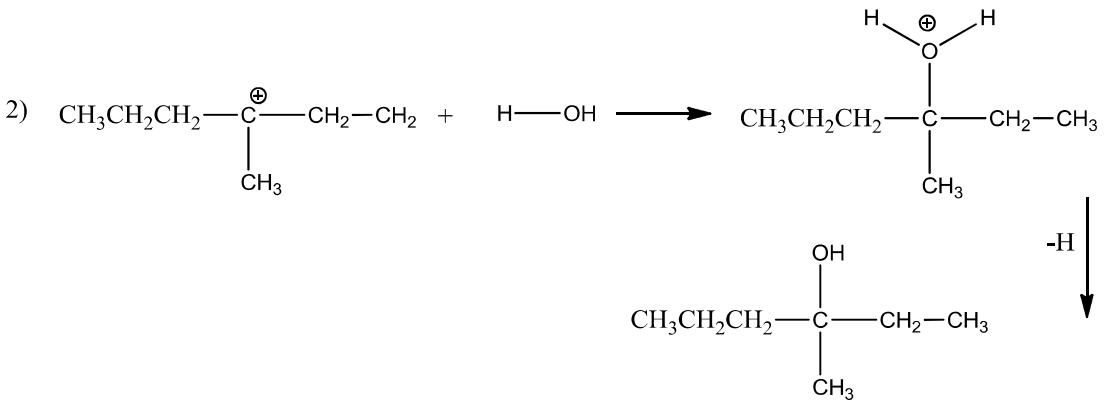




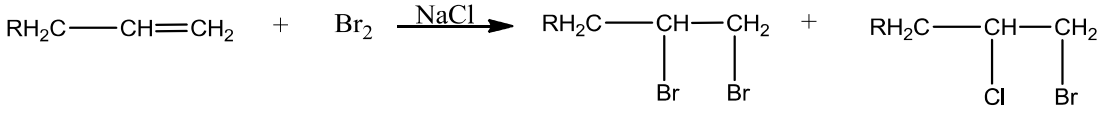
س / اكتب ميكانيكية تفاعل الماء مع 3-methyl-2-hexene بوجود محيط حامضي ؟

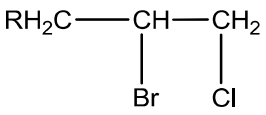
Mech /

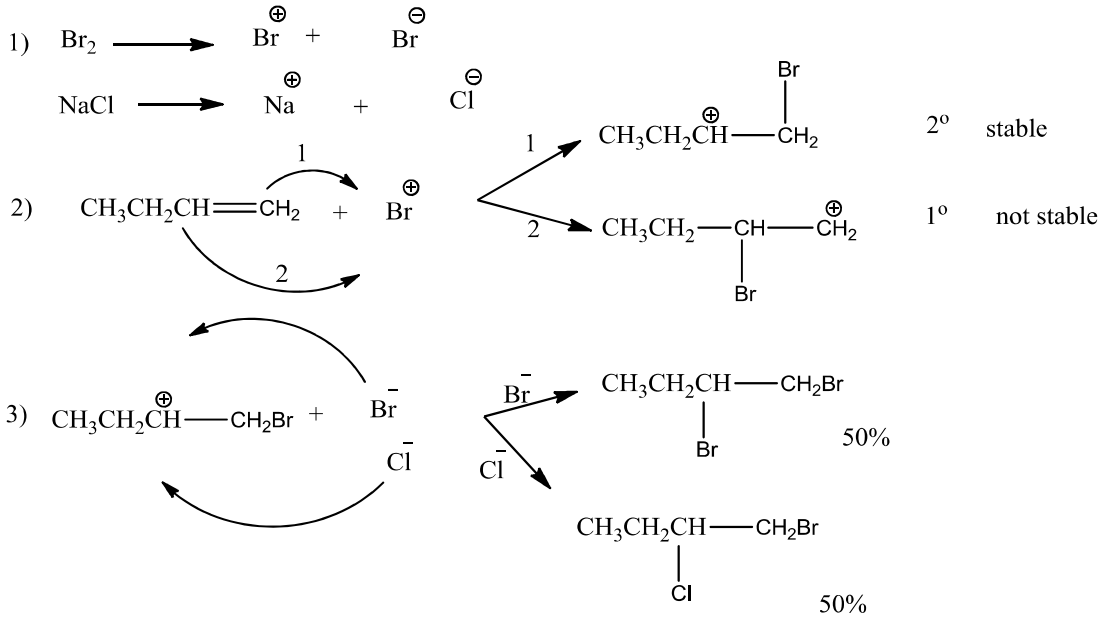




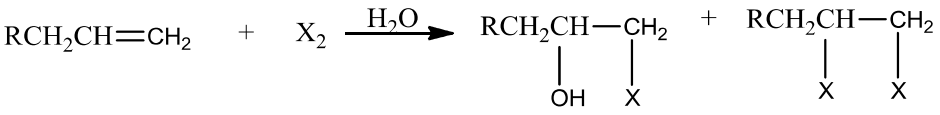
إضافة الهالوجين بوجود الملح :- اضافة البروم بوجود آيونات الكلور (ملح الطعام)

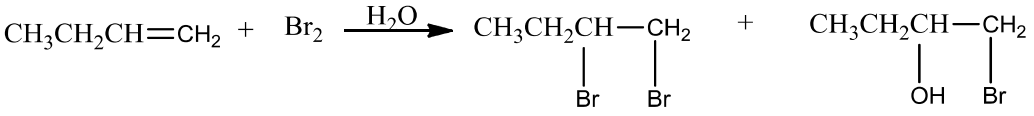


ولانحصل على المركب 

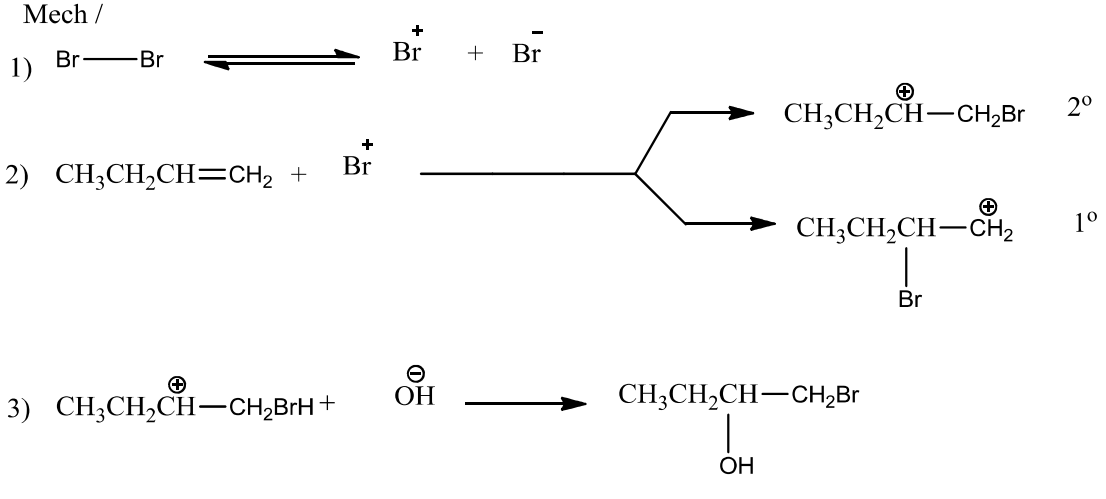


إضافة الهالوجين بوجود الماء :-



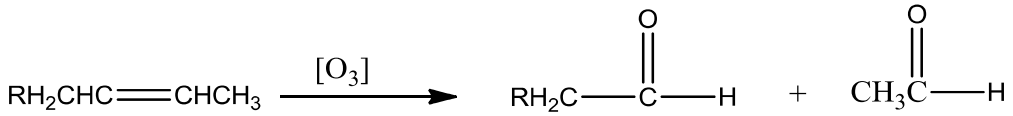


Mech /

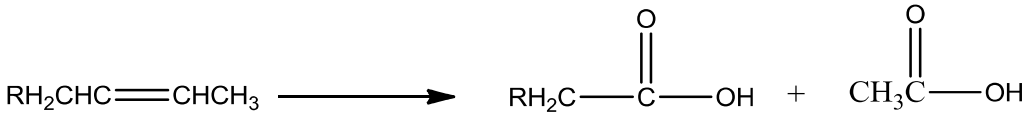


أكسدة الألكينات :- هناك ثلاث انواع من الأكسدة للألكينات وهي كما يلي

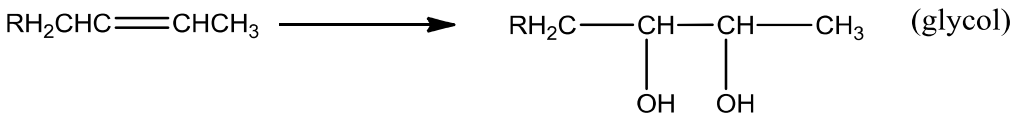
1- ألأكسدة بأستخدام الأوزون $[O_3]$



2- برمنكنات البوتاسيوم المركزة الساخنة



3- برمنكنات البوتاسيوم المخففة الباردة (أرجواني اللون)



الدايينات Dienes :-

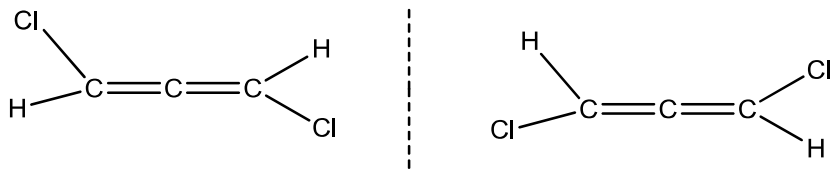
يطلق اسم دايين على هيدروكربون غير مشبع به آصرتان مزدوجتان . والدايينات انواع تختلف في الموقعين النسبيين للرابطتين المزدوجتين .

1- الدايينات المنفصلة Separated dienes :- وهي التي تكون فيها الرابطتان المزدوجتان مستقلتين تماما ، اي تفصلهما ذرة كربون مشبعة على الأقل ولهذه الدايينات صفات تشبه صفات الألكينات ، لكن اي نفاعل يشمل كلتا الرابطتين يستهلك كمية مضاعفة من المتفاعل .

$CH_3CH{=}CHCH_2CH_2CH{=}CH_2$

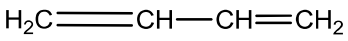
hepta-1,5-diene

2-الدايينات المتراكمة Cumulated dienes :- وهي التي لايفصل بين الرابطتين المزدوجتين فيها شئ ، بل انهما تشتركان في ذرة كربون ولهذه الدايينات خواص مميزة ناشئ من وجود الرابطتين المزدوجتين في مستويين متعامدين مما يؤدي في حالات خاصة الى وجود متشكلات غير متطابقة تدعى الأنداد



صورتا مرآة غير متطابقتين فهما ندان

3-الدايينات غير المقترنة (المتبادلة) Conjugated dienes :- وهي التي تكون فيها الآصرة المزدوجة متبادلة مع المفردة مثل

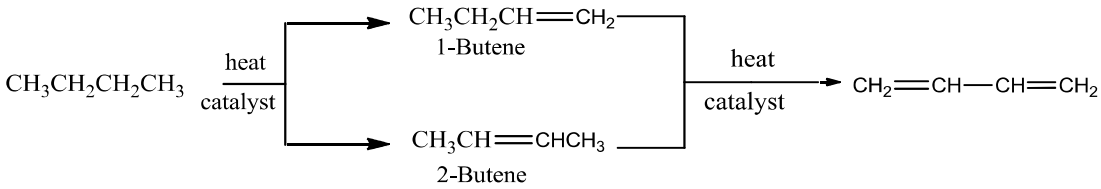


1,3-butadiene

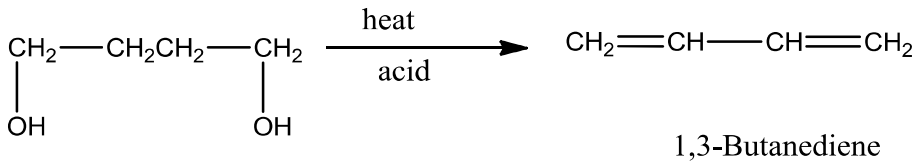
ويمكن ان نركز على بعض الملاحظات في الدايينات وهي ان الخواص الكيميائية للدايينات المتبادلة تكون اكثر ثباتا من الألكينات البسيطة كونها متبادلة اما الدايينات المنفصلة (المنعزلة) فهي نشبه في خواصها الألكينات البسيطة

طرق تحضير الدايينات :- تتم طرق التحضير بصورة مشابهة تقريبا لطرق تحضير الألكينات حيث يمكن ان نحضر المركب 1,3-Butadiene والمستخدم كثيرا في الصناعات المطاطية بالطرق التالية

1- التكسر الحراي للهيدروكاربونات:-



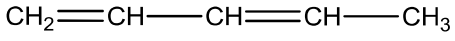
2- سحب الماء من الكحول الثنائي الهيدروكسيل :-



1,3-Butanediol

1,3-Butanediene

التعاقب :- هو أحتواء الجزيئة على أواصر مزدوجة تعقبها أواصر منفردة مثل :-

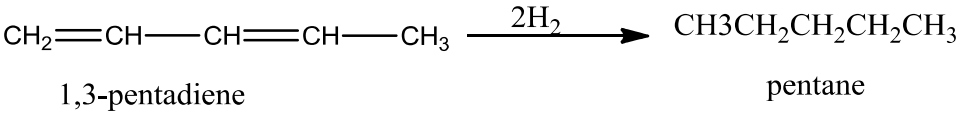


1,3-pentadiene

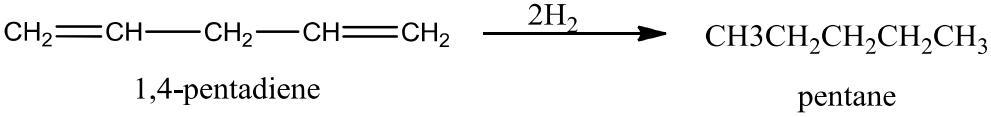
ان الجزيئة التي تحتوي على التعاقب تكون اكثر استقرار من الجزيئة المناظرة لها التي لاتحتوي على التعاقب والسبب هو حدوث لاموقعية لألكترونات (π) وأنتشارها على طول الجزيئة مما يعطي الجزيئة ثبات اكثر

استقرارية الدايينات :-

الدايينات المتبادلة ذات أستقرارية أكثر من نظيراتها يمكن الأستدلال على ذلك من تحرر طاقة مقدارها 54 kcl/mol عند اختزال (هدرجة) 1,3-pentadiene متبادل بينما تتحرر طاقة مقارها (6 kcl/mol) من 1,4-pentadiene لنفس المركب على الرغم من ان المركبين يستهلكان نفس الكمية من الهيدروجين المستخدم وينتجان نفس المركب



1,3-pentadiene pentane



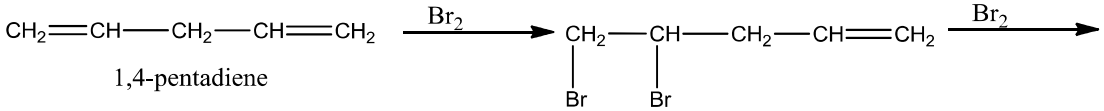
1,4-pentadiene pentane

ان أختلاف الطاقة المتحررة يدل على ان 1,3-pentadiene يحتوي طاقة اقل من نظيره 1,4-pentadiene اي انه اكثر استقرار وهذا يرجع الى حدوث لاموقعية لألكترونات π بسبب وجود التعاقب مما يسمح بأنتشار الألكترونات على طول الجزيئة وبالتالي تصبح أكثر ثبات اي أكثر إستقرار مقارنة بنظيره 1,4- الذي لايحتوي على التعاقب ولايحدث فيه الأنتشار

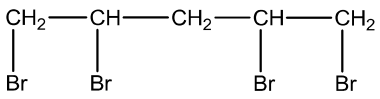
تفاعلات الدايينات :-

اضافة الكواشف الباحثة عن الألكترونات الى الدايينات الأضافة 1,4- فعند اضافة مول واحد من البروم الى المركب 1,4-pentadiene يعطي المركب 4,5-dibromopentene وعند اضافة مول آخر يعطي المركب 1,2,4,5-tetrabromopentadiene

1,3-pentadiene



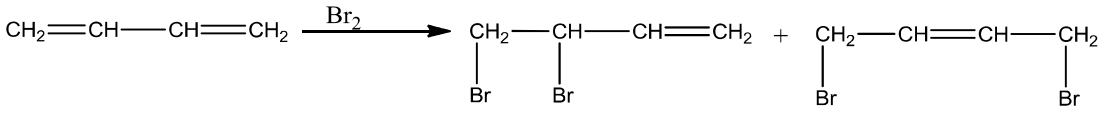
1,4-pentadiene



1,2,4,5-tetrabromopentane

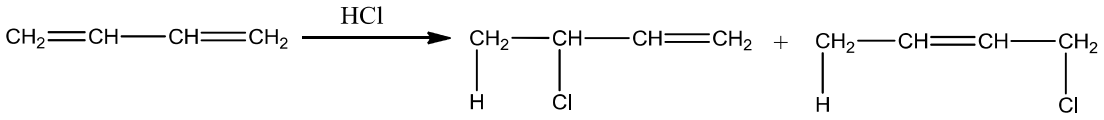
ان هذا التفاعل هو السلوك الأعتيادي للدايينات المنعزلة حيث ان الأصرة المزدوجة تتفاعل بشكل مستقل عن الأخرى كما لوكانت موجودة في جزيئتين منفصلة .

اما عند إضافة البروم الى الدايينات المتبادلة فنحصل على المركب 3.4-dibromo-1-butene الأضافة (1,2) مع ناتج آخر هو 1,4-dibromo-2-butene الأضافة (1,4) وغالبا مايكون الناتج الأخير هو السائد



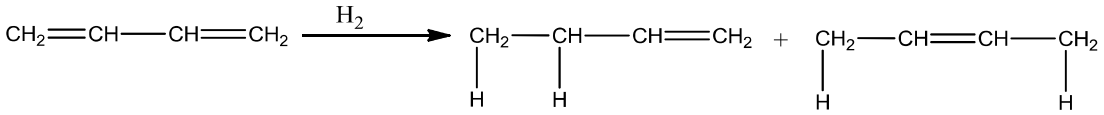
Addition 1,2- Addition 1,4

كما نحصل على نتائج متشابهة في حالة إضافة الكاشف HCl



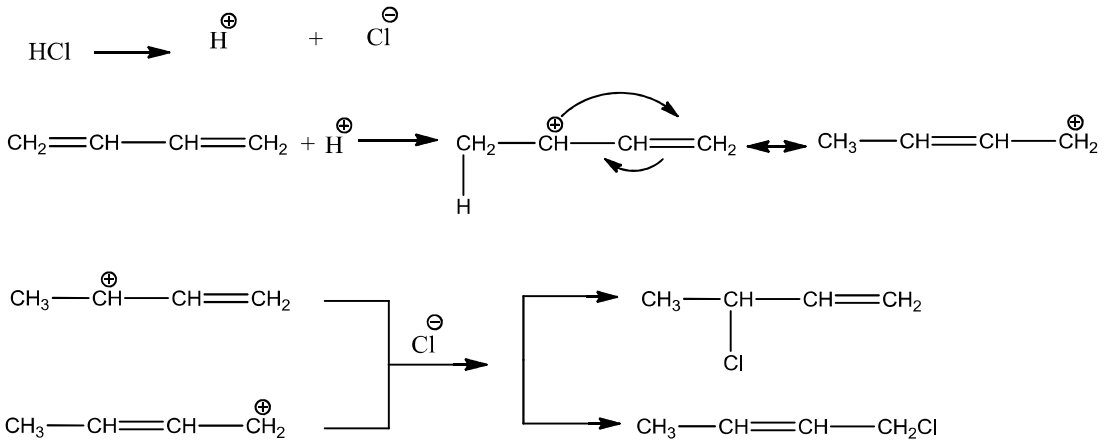
Addition 1,2- Addition 1,4

وكذلك في حالة إضافة الهيروجين (الهدرجة) نحصل على

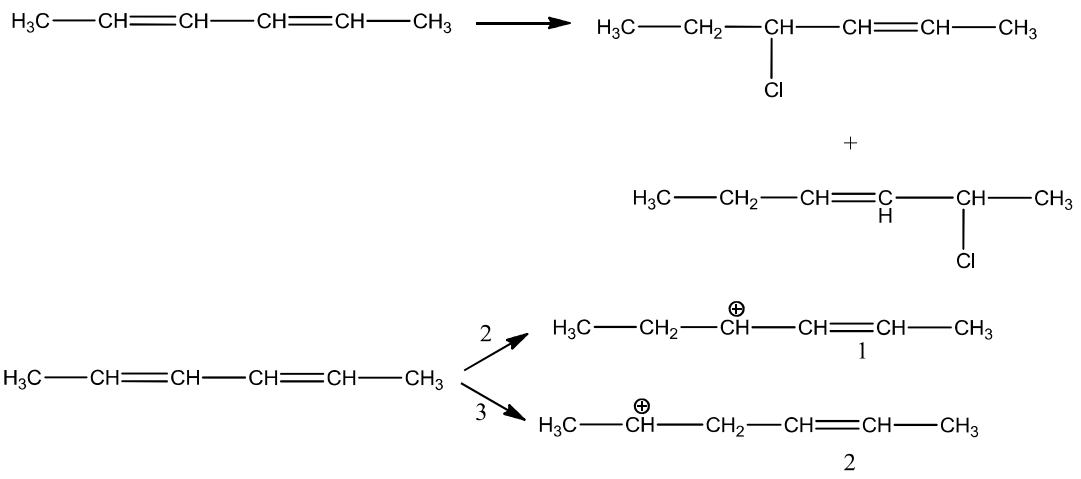


ولمعرفة كيفية حدوث الأضافة (1,4) في الدايينات المتبادلة يمككنا الرجوع لميكانيكية اضافة الكواشف الباحثة عن الألكترونات الى الألكينات

إضافة الكواشف الباحثة عن الألكترونات الى الدايينات المتبادلة حيث نأخذ المركب 1,3-Butadiene ويضاف اليه HCl

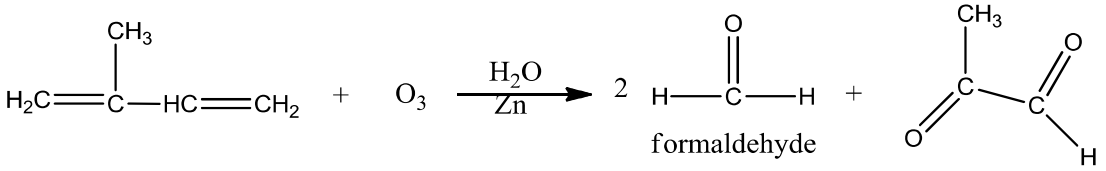


مثال آخر:-



لاحظ تكون آيون كاربونيوم ثانوي في الأضافتين المحتملة لكن الأفضل هو المركب رقم (1) حيث يمكن حدوث لاموقعية وكتابته بشكل آخر

آيون الكاربونيوم الليلي حيث يحدث روزونانس بين الآصرة المزدوجة مع الشحنة الموجبة (لاحظ الشحنة الموجبة تكون بتبادل مع الآصرة المزدوجة اي آصرة مزدوجة ثم مفردة ثم آيون كاربونيوم وهذه الحالة لاتوجد مع المركب رقم (2)

تحلل الدايينات :- يمكن الكشف عن الدايينات بنفس طريقة الكشف عن الألكينات اي مع محلول البروم المخفف برابع كلوريد الكاربون حيث يسبب زوال اللون الأحمر وبدون انبعاث HBr .

تتفاعل الدايينات مع محلول البرمنكنات البارد المخفف ويزول لون البرمنكنات البنفسجي ويتكون راسب بني هو (MnO_2) وهو كشف باير ويمكن تمييز الدايينات عن الألكينات من خلال الأستهلاك للهيدروجين او البروم حيث ان الدايين يحتاج الى 2moles بينما الألكين يحتاج الى 1 mol وتتفاعل الدايينات مع الأوزون مكونة الديهايدات وكيتونات مثل