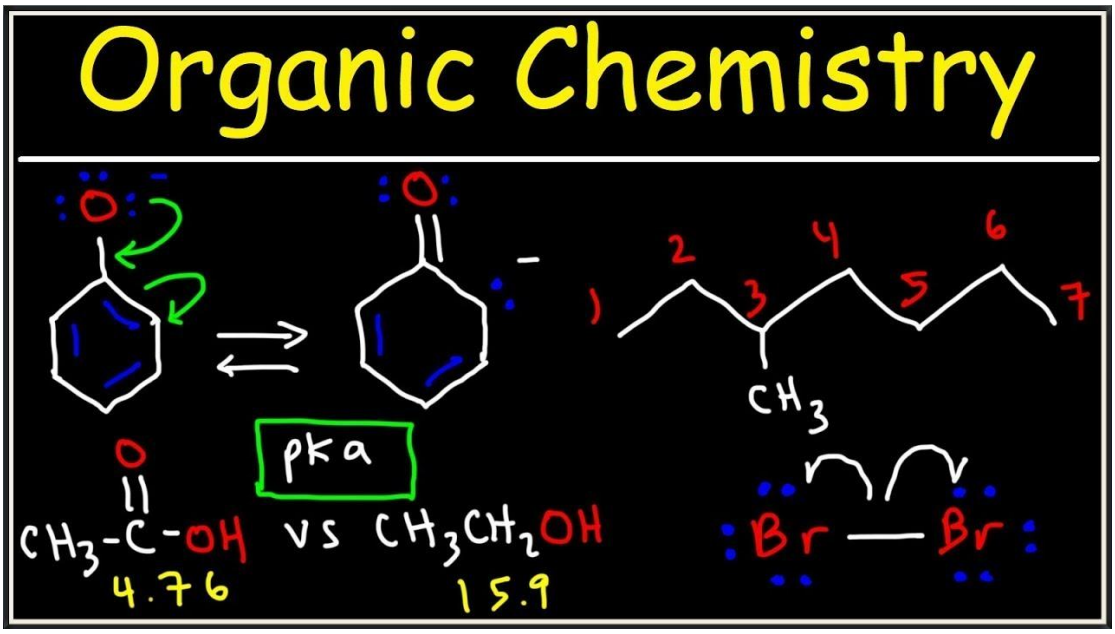
Ministry of Higher Education and Scientific Research - College of Science-
Almustaqbal university

ملزمة الكيمياء العضوية

للمرحلة الأولى قسم التقانات الاحيائية



Organic chemistry:- is a branch of chemistry that deals with the study of the structure, properties, composition, reactions, and synthesis of carbon-containing compounds. These compounds are not limited to those found in living organisms but also include a vast array of synthetic compounds.

أنواع المركبات العضوية :-

تستدعي الدراسة المنظمة للكيمياء العضوية تقسيم العدد الهائل من المركبات العضوية على نحو يجمع في قسم واحد يبين ما تشابه منها في صفات معينة وإن كانت قليلة ثم ينتقل الدارس الى أقسام أصغر فأصغر الى انيص الى ان يضم في قسم واحد أفرادا تشترك كلها في ذرة أو مجموعة من الذرات تضفي عليها صفات مشتركة أكثر عددا وعمقا ومثل هذه الذرة أو المجموعة من الذرات تسمى المجموعة الوظيفية (Functional group)

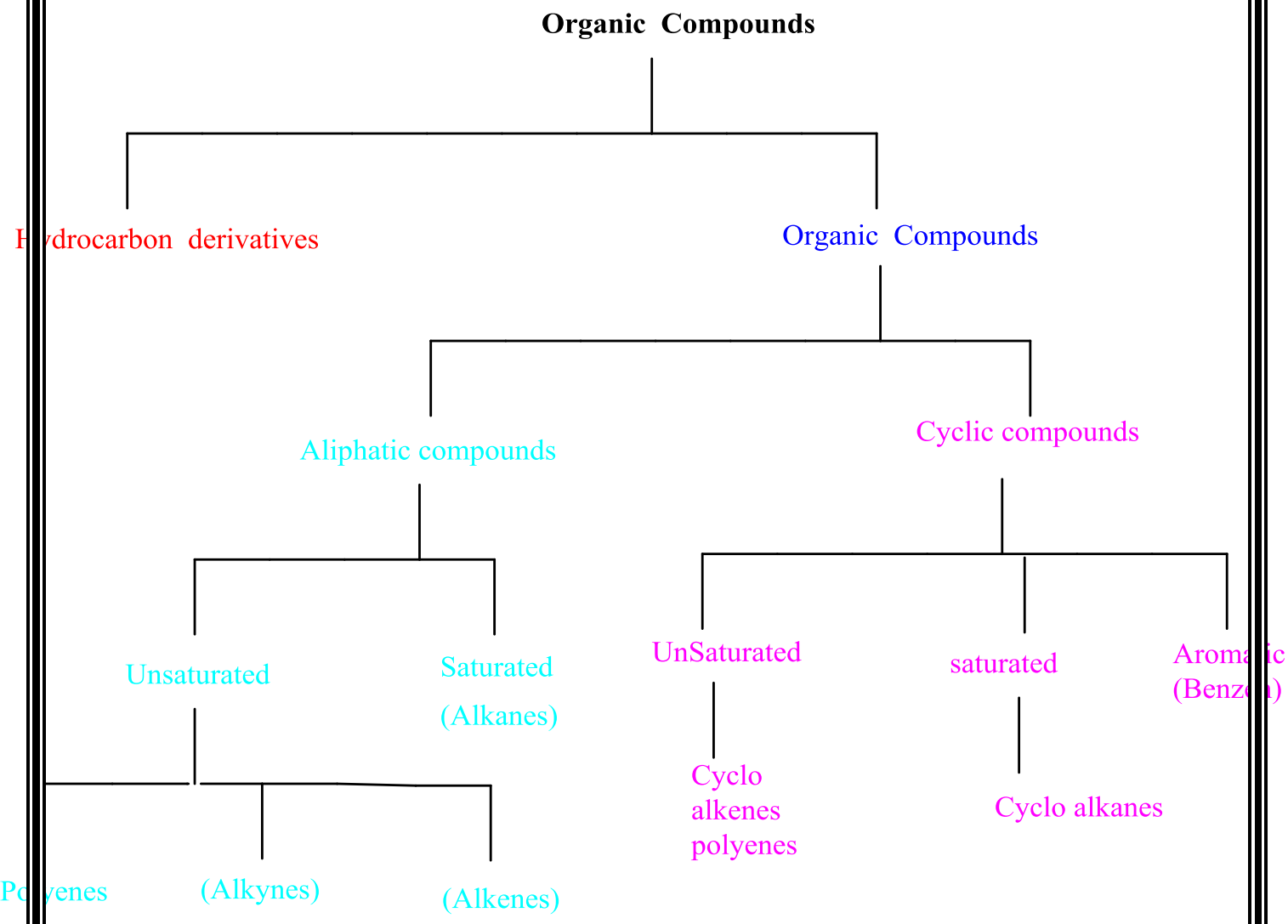
1-Functional Groups: These are specific arrangements of atoms within organic compounds that dictate their reactivity and properties. Examples include .alcohols, aldehydes, ketones, carboxylic acids, and many more

2-Reactions: Organic chemistry is all about understanding and categorizing chemical reactions. From basic concepts like substitution and addition to more complex mechanisms like radical reactions and rearrangements, these reactions .form the basis of synthesizing new compounds

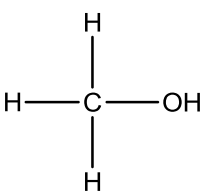
3-Nomenclature: Organic compounds are named following specific rules to describe their structure and composition. Understanding these naming .conventions is crucial for communication within the field

4-Spectroscopy: Techniques like infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, and mass spectrometry are used to analyze and identify organic compounds

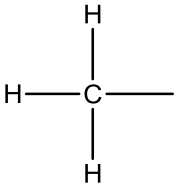
وبصورة عامة تقسم المركبات العضوية على نحو ما هو مبين في الجدول (١-١)



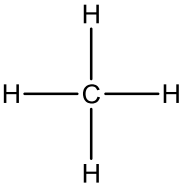
وهذه أمثلة على مشتقات الهيدروكربونات تلك والمجموعات الوظيفية المميزة لها لنأخذ مادة مألوفة هي ميثانول ونكتب صيغتها CH_3OH نرى أنه يمكن باعتبارها مشتقة من صيغة ميثان باستبدال مجموعة OH بإحدى ذرات الهيدروجين



methanol

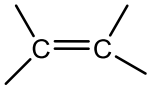
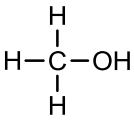
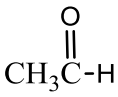
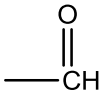
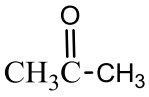
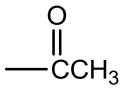


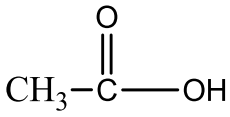
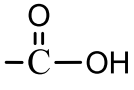
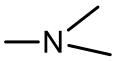
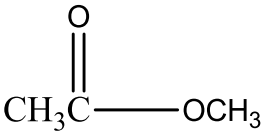
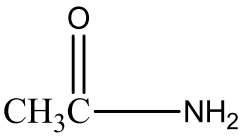
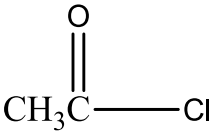
methyl



methane

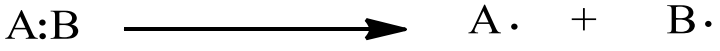
ويبين الجدول (1-2) بعض أكثر المجموعات الوظيفية شهرة كما يرد مثالا فعليا لكل منها

Family	Structure	Name		Functional group
Alkenes	$CH_3CH{=}CH_2$	propene		double bond
Alkynes	$CH{\equiv}CH$	actylen		three bond
Halids	$CH_3{-}Cl$	chloromethane	$CH_3{-}X$	halids
Alcohols	$CH_3CH_2{-}OH$	ethanol		alcohol
Ethers	CH_3OCH_3	dimethylether		ether
Aldehydes		acetaldehyde		carbonyl
ketones		propanone		carbonyl

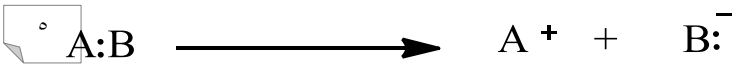
Carboxylic acid		acetic acid		Carboxy
Amines	$CH_3CH_2NH_2$	ethylamine		amine
Ester		methyl acetate		ester
Amide		acetamide		amide
		acetic chloride		acid chloride
	$(CH_3CO)_2O$	acetic anhydride		acid anhydride

الكيانات الوسطية النشيطة Reactive Intermediates :-

1- الانشطار المتعادل (المتجانس) Hemolytic Cleavage :- وهو الانشطار الذي تنال فيه كل ذرة إلكترونا واحدا من الكتروني الرابطة وتصبح جذرا حرا (Free radical)



2- الانشطار غير المتعادل Hetrolytic Cleavage :- وهو الانشطار الذي تستأثر فيه إحدى الذرتين إلكتروني الرابطة وتتحول الى آيون سالب (أنيون Anion) اما الأخرى فتتحول الى أيون موجب (كاتيون Cation)

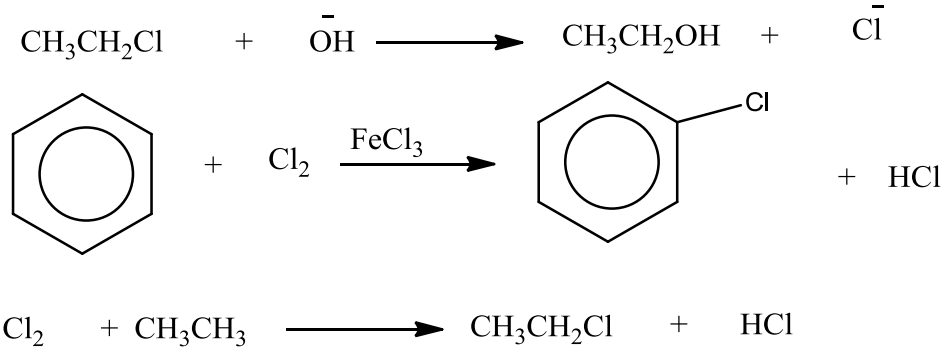


Lec2

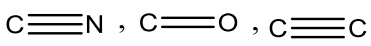
أنواع التفاعلات العضوية :-

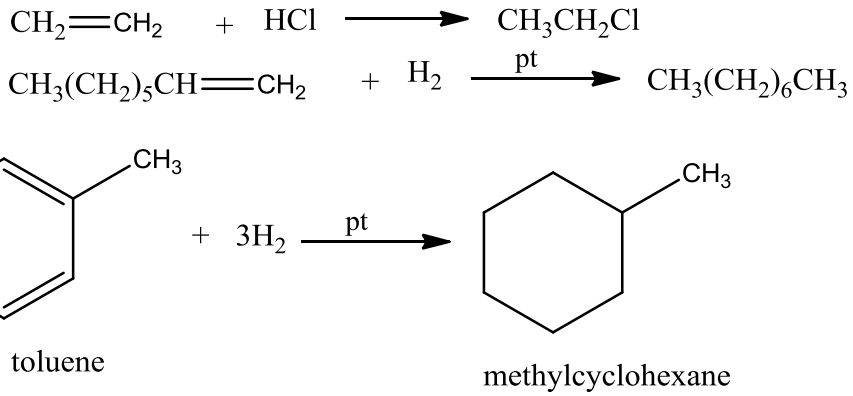
تحدث التفاعلات العضوية باصطدام الجزيئات أو الذرات أو الأيونات بشرط توافر الطاقة اللازمة لكسر بعض الروابط كما تنشأ روابط جديدة تنطلق إثناء إنشاءها الطاقة وحصيلة التفاعل العضوي ظهور نواتج جديدة وهناك أنواع رئيسية ثلاثة من التفاعلات العضوية وهي :

1- **الإحلال أو الاستبدال Substitution**:- في هذا التفاعل تدخل ذرة أو زمرة مكونة من مجموعة ذرات الى موقع على ذرة في الهدف كانت تحتله ذرة أو زمرة أخرى وقد تكون هذه الذرات أو الزمر الداخلة او المغادرة أيونات او جذور حرة اوقد تكون متعادلة وقد يحدث التفاعل بخطوة واحدة او بعدة خطوات



2- **الإضافة Addition**:- في هذه الحالة تشترك مادة تحتوي على مركز غير مشبع (رابطة مزدوجة أو ثلاثية مثلا) ونضاف الى طرفي المركز غير المشبع أجزاء من متفاعل آخر والأمثلة التالية تخص الإضافة الى رابطة كربون – كربون المزدوجة ، وحلقة البنزين ، الا ان تفاعل الإضافة يمكن أن يجري على روابط أخرى مثل



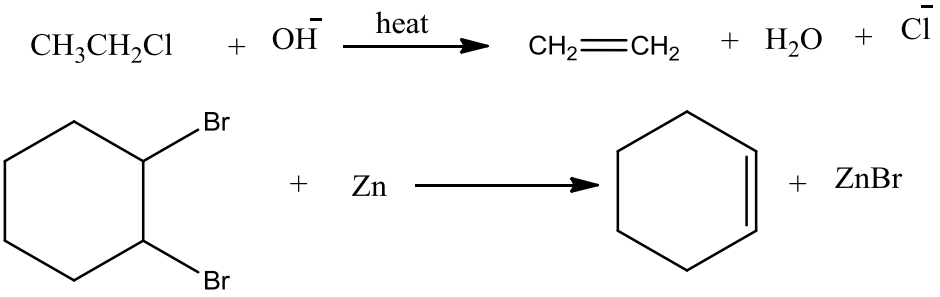


toluene

methylcyclohexane

3- الحذف Elimination

:- في هذا التفاعل تحذف ذرتان (ومجموعتان) من ذرتين متجاورتين فينشأ مركز غير مشبع وفي ما يلي أمثلة لتفاعلات الحذف

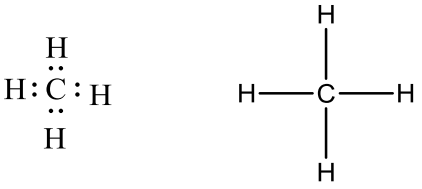


الروابط الكيميائية Chemistry bonds :-

في المركبات العضوية نوعان من الروابط هما الرابطة التساهمية والرابطة الأيونية وسنتعرض ف كل من هاتين الرابطتين

1- الرابطة التساهمية Covalent bond:-

أكثر أنواع الروابط شيوعا في المركبات العضوية وهي تتألف من الكترونين مضادين في البرم وتمثل الرابطة التساهمية في الميثان كما يلي

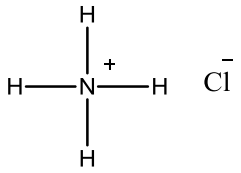


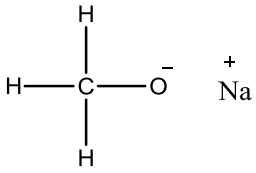
صيغة خطوط صيغة نقط

2- الروابط الآيونية Ionic bond :-

تنشأ هذه الرابطة عن التجاذب الكهربائي بين آيونين متضادي الشحنة كما هو الحال في كلوريد الصوديوم وتنشأ الآيونات لأن لبعض الذرات ميلا لفقد الألكترونات (Na) مثلا ولبعضها الآخر ميلا لأكتسابها (Cl) وهذه الروابط موجودة في بعض المركبات العضوية كالأملاح ومنها أسيتات الصوديوم $NaC_2H_3O_2$ وكلوريد مثبل أمونيوم CH_3NH_3Cl

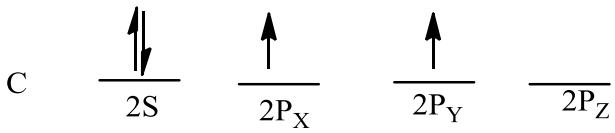
مثال :- في كل من المركبين CH_3ONa NH_4Cl روابط تساهمية ورابطة آيونية ارسم لهما صيغتين توضح ذلك



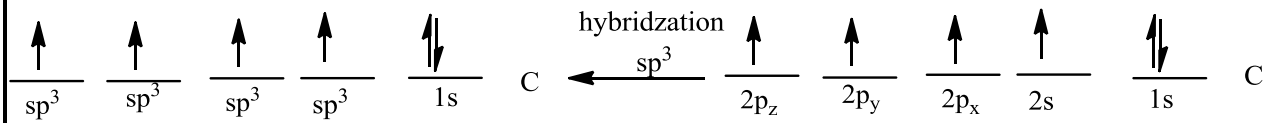


تهجين الأفلاك Orbital hybridization :-

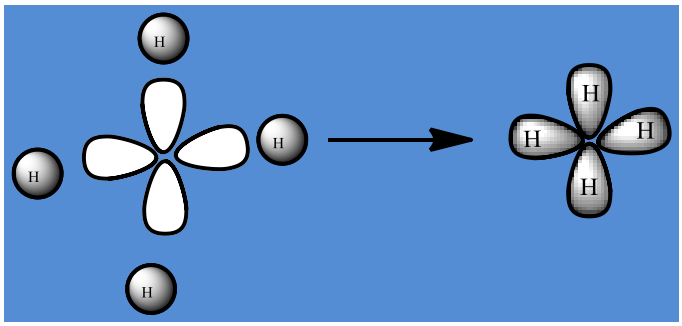
1- تهجين sp^3 بناء جزئ الميثان :- يمكن كتابة الترتيب الألكتروني لذرة الكربون هو



فإذا كان إنشاء راطة سكما بين الكربون والهيدروجين يتم بإسهام كل ذرة بإلكترون فإننا نستنتج من إلكترونين مفردين في مستوى p ان للكربون قدرة على إنشاء رابطتين تساهميتين فقط ليتكون CH_2 لكننا نعرف ان ابسط مركب للكربون هو CH_4 ، وأن الكاربون رباعي التكافؤ في معظم مركباته وحيث إن عدد تكون عدد أكبرمن الروابط يعطي الذرة ثباتا أعلى يتوازى مع ما يفقد من طاقة لدى تكون الروابط . فإن ذرة الكربون تكون بالفعل أربع روابط لذلك لابد من وجود أربع أفلاك متماثلة يوجد في كل منها الكترون واحد وتكون في المستوى الخارجي وبما أن فلك 2p الفارغ لايختلف كثيرا في طاقته عن فلك 2s فمن السهل ان يرقى الكترون من فلك 2s الى فلك 2p فيصبح في ذرة الكاربون ربعة الكترونات مفردة ونصفها عندئذ بأنها ذرة مثارة Exited

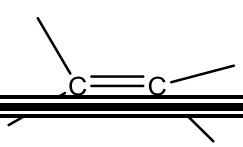


ذرة كاربون مثارة ذرة كاربون مهجنة بطريقة sp^3



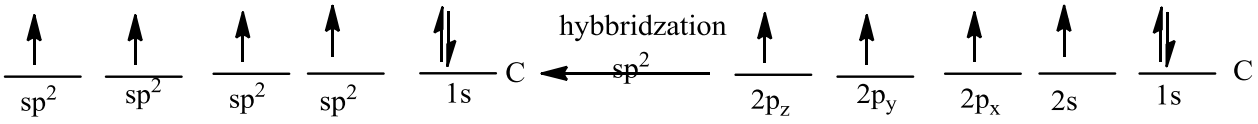
الشكل 1-1 تهجين sp^3 كما في الميثان

2- تهجين sp^2 بناء جزئ الإيثلين :- يحتوي هذا الجزئ على ذرتين كاربون وأربع ذرات من الهيدروجين وإذا قارناه بجزئ الأيثان ندرك أنه غير مشبع اي لايحتوي على العدد الأقصى الممكن من ذرات الهيدروجين فإذا



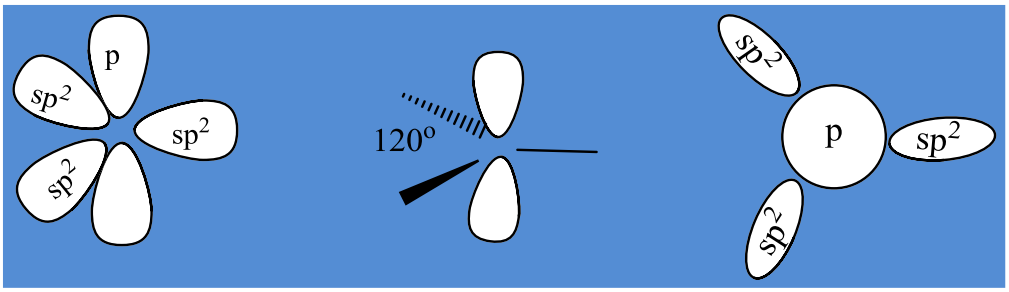
حولنا كتابة صيغة جزئ الإيثلين C_2H_4 على أساس تكافؤ 4 للكربون و1 للهيدروجين نضطر الى وصل ذرتي الكربون برابطتين

وفي الواقع فإن جزئ الإيثلين مسطح تقع جميع ذراته في مستوى واحد والزاوية بين أي رابطتين فيه 12^o ولتفسير هذا البناء على أساس نظرية الأفلاك نفترض نوعا جديدا من التهجين يشمل فلك 2s وهو ماندعوه بتهجين sp^2 الذي يحدث بعد أثارة ذرة الكربون كما في السابق



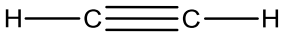
ذرة كاربون مثارة ذرة كاربون مهجنة بطريقة sp^2

وتتكزن نتيجة لذلك ثلاثة أفلاك sp^2 في مستوى واحد تفصل بين محاورها 120^o بينما تبقى لذرة الكربون فلك 2p متعمد مع السطح المستوي الذي تقع فيه الأفلاك المهجنة

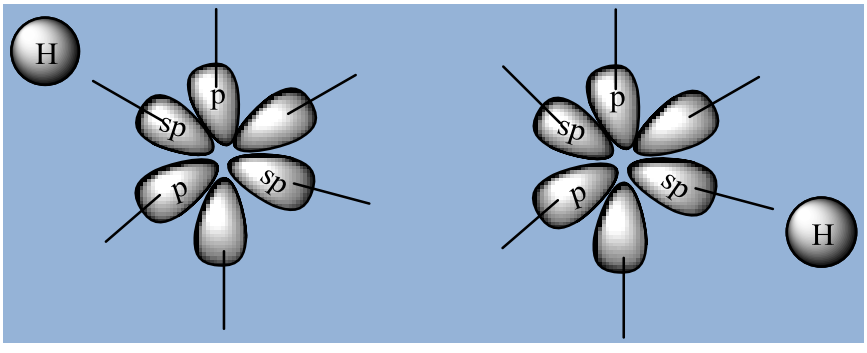


الشكل 2-1 تهجين sp^2

3-تهجين sp وبناء الأستيلين :- في هذا الجزئ نصادف درجة أكبر من عدم الأشباع حيث هناك ذرتان من الكاربون وذرتان من الهيدروجين وتؤدي محاولة كتابة صيغة بنائية للأستيلين C_2H_2 الى رابطة ثلاثية بين ذرتي الكاربون



ولتفسير هذا الوضع على أساس نظرية الأفلاك نفترض نوعا ثالثا من التهجين هو تهجين sp أي أندماج فلك 2s مع فلك 2p لينشأ فلكان تفصلهما زاوية 180^o مما يترك لكل ذرة كربون فلكين متعامدين من نوع 2p ، وبأختلاط فلكي sp تتكون بين ذرتي الكربون رابطة سكما على أمتداد المحور المشترك للفلكين ، بينما يختلط كل من فلكي sp المتبقيين مع فلك 1s لذرة هيدروجين وهذا يترك على كل ذرة كربون فلكي p متعامدين متوازيين مع نظيريهما على ذرة الكربون الثانية ، فتختلط الأفلاك المتوازية جانبيا لتكون رابطتين من نوع باي (π) أحداهما فوق محور الجزئ وتحته والأخرى على جانبيه من الأمام وكم موضح في الشكل (3-1)



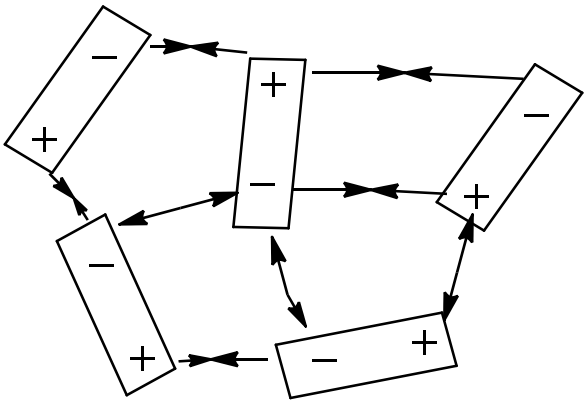
الشكل (3-1) تهجين sp والبناء الفلكي للأستيلين

القوى بين الجزيئات :-

هناك أنواع عديدة من القوى تشد الجزيئات بعضها الى بعض في الحالة الصلبة او السائلة وهي اضعف من الروابط التساهمية والروابط الآيونية التي سبق ذكرها .

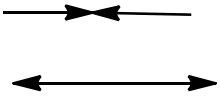
1- تجاذب الجزيئات القطبية Dipole – Dipole Interactions

تتجاذب الأطراف ذات الشحنات المختلفة للجزيئات القطبية ، فتميل الى ان تترتب بشئ من الأنتظام تحد من الأهاجة الحرارية الناجمة عن الطاقة الحركية ويزداد مقدار التجاذب اذا كانت القطبية عالية



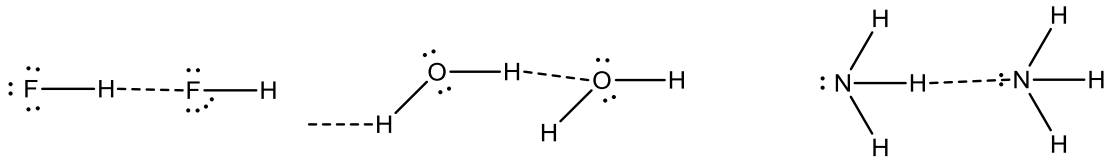
قوى تجاذب

قوى تنافر



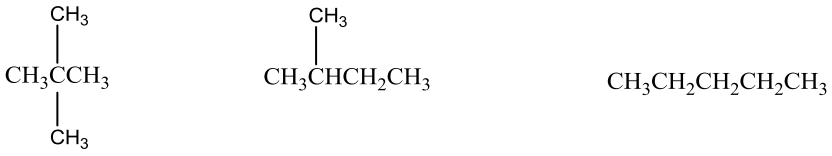
2-الروابط الهيدروجينية Hydrogen Bonds :-

وهي قوى تجاذب خاصة بين جزيئات قطبية فيها ذرات هيدروجين مرتبطة تساهميا مع ذرات صغيرة الحجم عالية السالبية (نتروجين ، أوكسجين ، فلور) ففي مثل هذه الروابط يكون الهيدروجين فقيرا في الكثافة الألكترونية ويتصرف كما لوكان يحمل شحنة موجبة جزئية عالية نوعا ما ، فيحصل تجاذب قوي بينه وبين الذرات السالبة في جزيئات أخرى . ولهذه الروابط أتجاه محدد ويرمز لها عادة بخط من النقط



3- قوى فان دير فالز Van der waal forces:-

يفتقر كثير من الجزيئات الى القطبية الدائمة . الا اننا لانشك في ان بين جزيئاتها قوى ضعيفة تحفظ نماسكها في الحالة السائلة التي يمكن ان تصل اليها اي مادة بالتبريد والضغط وتنتج هذه القوى من الفعل التبادل بين السحب الألكترونية في الجزيئات ، فتحدث ازاحات لحظية في الألكترونات تؤدي الى قطبية مؤقتة ومن ثم الى تجاذب ضعيف ويعتمد هذا التأثير الكهربائي على أشكال السحب الألكترونية وتوزيعها الفراغي . اي على شكل الجزئ لذلك نجد اختلافات بين جزيئات غير قطبية متماثلة في الوزن الجزيئي ، لكنها مختلفة في الترتيب التسلسلي للذرات كما في الحالة التالية



Boilig point =	9^o	28^o	36^o

أنواع الكواشف :-

1- الكواشف الألكتروفيلية Electrophiles:- هي الكواشف التي لديها أستعداد لتقبل الألكترونات (يفتقر للشحنة السالبة) اي أنه حامض لويس ويمكن ان يكون موجبا أو متعادلا مثل

$$H^+ \quad Br^+ \quad NO_2 \quad BF_3 \quad AlCl_3$$

2- الكواشف النيوكلوفيلية Nucleophiles:- هي الكواشف التي لها القدرة على إعطاء الألكترونات (غني بالألكترونات اي إنه قاعدة لويس ويمكن ان يكون سالبا أومتعادلا مثل

$$H\ddot{O}:^-, \quad R\ddot{O}:^-, \quad R\ddot{S}:^-, \quad C\ddot{N}:^-, \quad H_2\ddot{O}:, \quad R_2\ddot{N}:^-$$

Lec3

الألكانات Alkanes:-

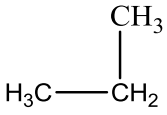
وهي مركبات هيدروكاربونية مشبعة تنتهي بالمقطع (ane) تحتوي على عنصري الكاربون والهيدروجين ورمزها (C_nH_{2n+2}) حيث n = عدد صحيح (n = ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ .....الخ) ويدل n على عدد ذرات الكربون وتبين الصيغة الجزيئية ان هذه المركبات مشبعة ترتبط كل ذرة فيها بأربع روابط فردية بعضها يكون مع ذرة هيدروجين أو أكثر أو وبعضها مع ذرة أو ذرات كاربون وفيما يلي اسماء وصيغ الألكانات التي تحتوي من 1-10 ذرات كربون في سلسلة متصلة دون تفرع

الأسم	Name	الصيغة (Structure)
ميثان	Methane	CH_4

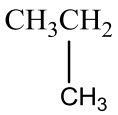
إيثان	Ethane	CH_3CH_3
بروبان	Propane	$CH_3CH_2CH_3$
بيوتان	Butane	$CH_3CH_2CH_2CH_3$
بنتان	Pentane	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$
هكسان	Hexane	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
هبتان	Heptane	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
أوكتان	Octane	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
نونان	Nonane	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
ديكان	Decane	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

ولهذه الأسماء أهمية في أنها تستخدم في تسمية الألكانات الأخرى لذلك يجب حفظها فهي في الكيمياء بمثابة الأرقام للمبتدئ بتعلم الحساب ، وفي الواقع فأن الأسماء الستة الأخيرة تبدأ بمقاطع لاتينية الأصل تدل على الأعداد 5 , 6 , 7 , 8 , 9 , 10 ويمكننا ان نوسع بنسبة للأرقام 1 . 2 , 3 , 4 فيصبح المقطع الأول من كل أسم (دون الألف والنون الأخيرة) دليلا على العدد (مثلا ميثـ تعني 1 وبيوتـ تعني 4) .

يوجد نوع واحد من الميثان CH_4 وكل من الأيثان CH_3CH_3 والبروبان $CH_3CH_2CH_3$ فرغم مايبدو لك من أختلاف الصيغ التالية فإنها جميعا تمثل نفس الجزئ إذ المهم ان جميع ذرات الكربون متصلة مثل حبات المسبحة واحدة تلي الأخرى وهكذا اي لايوجد تفرع فيها



propane

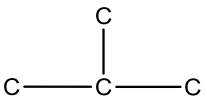


propane

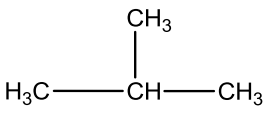
$CH_3CH_2CH_3$

propane

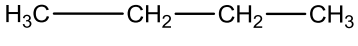
لكننا نستطيع ان نرسم صيغتين بنائيتين للصيغة C_4H_{10} (سنضع ذرات الكربون الهيكلية فقط)



وهاتان الصيغتان مختلفتان لأن إحداهما سلسلة طويلة والأخرى متفرعة ، لذلك فإن كل صيغة منهما تمثل مركبا مستقلا وفي الواقع هناك نوعان من البيوتان يجب علينا ان نميز كلا منهما بأسم خاص



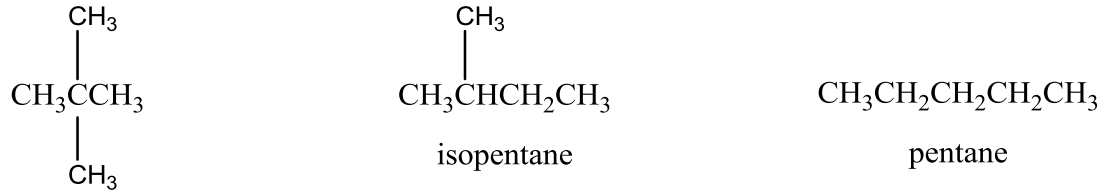
isobutane



butane

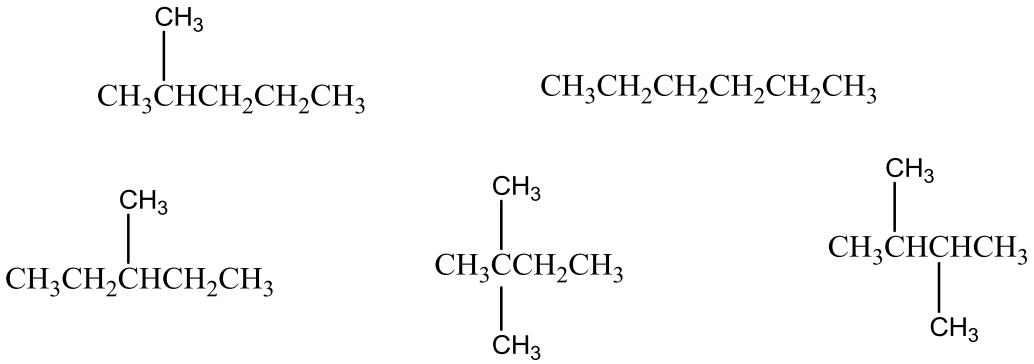
meltung	160^o	83.3^o
boiling	12^o	0.5^o

وليست هذه حالة فريدة ، اذ ان وجود مركبين او اكثر يشتركان في صيغة واحدة ظاهرة منتشرة في الكيمياء العضوية ندعوها (ظاهرة التشكل) Isomerism ونسمي كلا من نوعي البيوتان متشكلا Isomer . وإذا انتقلنا الى الهيدروكاربون التالي وفيه خمس ذرات كربون فإننا نجد الحالات التالية :



neopentane isopentane pentane

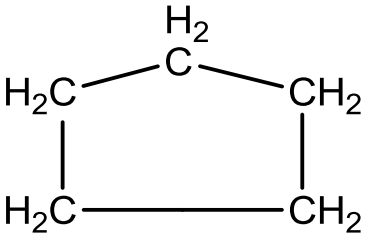
وكما في الحالة السابقة لجأنا الى وضع بوادئ مختلفة لصياغة الأسماء المميزة للمتشكلات بأستثناء الأول ذي السلسلة غير المتفرعة مع انه كان في السابق يبدأ بالحرف (ع ، n) من كلمة عادي (normal) ولابد ان معاني هذه البوادئ قد وضحت لك ، فهي (آيسو iso) لتعني فرعا من مجموعة مثيل واحدة على الكربون الثانية من الطرف ، و(نيو neo) لتميز البناء ذا التماثل التام . غير اننا لانستطيع الأستمرار في إتباع هذه الطريقة لأن عدد المتشكلات يتزايد بسرعة تعجزنا عن إبتكار الأسماء . فحتى في حالة وجود ست ذرات من الكربون نجد خمسة متشكلات لانستطيع تزويدها كلها بالأسماء على النحو السابق .



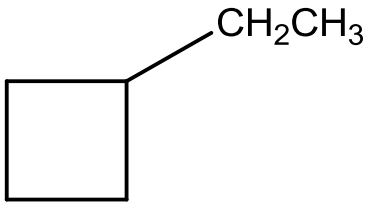
تسمية الألكانات الحلقية Cycloalkanes :-

تسمى بإضافة المقطع cyclo أو حلقي لأسم الألكان المقابل لذرات الكربون المكونة للحلقة

cyclopropane



cyclopentane

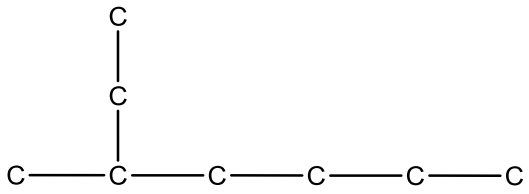


ethylcyclobutane

التسمية الأشتقاقية :-

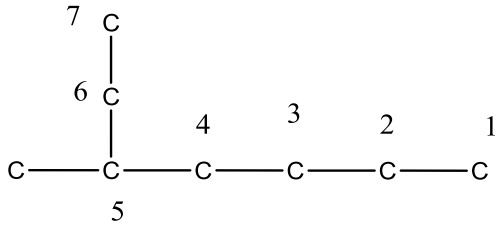
لتفادي صعوبات التسمية التي سبق ذكرها نتبع الطريقة التي صدرت عن الأتحاد الدولي للكيمياء IUPAC والتي بموجبها تسمى جميع المركبات العضوية ولهذا امر أهميته التي لاتخفى على أحد ، فهو أساسي لتسهيل التفاهم بين الكيميائيين . وسنذكر بعض القواعد الأساسية ونستخدمها لتسمية الألكانات لكنها ستكون الأساس الذي نستند اليه في تسمية المركبات الأخرى

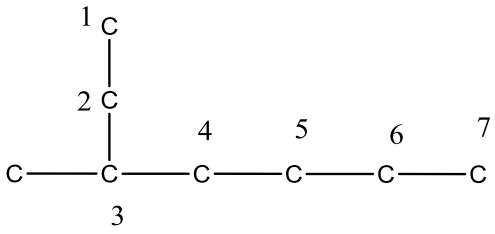
1 – نختار أطول سلسلة لذرات الكربون مع التنبه الى أنها قدلاتكون مكتوبة على سطر افقي ففي المركب التالي مثلا تكون السلسلة الأطول من سبع ذرات و لكن في السلسلة الأفقية ست ذرات فقط



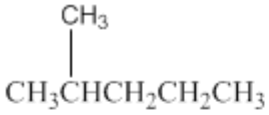
2- نعطي الأسم المناسب لهذه السلسلة وهو اسم الألكان المتكون من سبع ذرات وهو الهبتان وسيكون الأساس لتسمية المركب

3- نلاحظ الفروع التي تتصل بالسلسلة الأم ونعطي ذرات السلسلة ارقام بحيث تأخذ الفروع أدنى الأرقام ففي المثال الذي لدينا يكون الترقيم كما يظهر الى اليمين لأنه يظهر الفرع برقم 3 اما الترقيم الآخر الذي يظهر الى اليسار فيعطي الفرع رقم 5 .

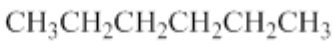




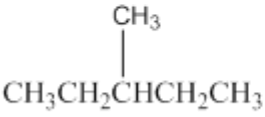
4 - ضع رقم كل فرع امامه وافصلهما بخط قصير ، وضع الفروع بارقامها امام الأسم الذي أختيرفي القاعدة رقم 2 مع ترتيب الفروع هجائيا (بحسب الأسم الأجنبي). وهذا يتطلب معرفة اسماء الفروع . وسترى بعد قليل ان عدد هذه الفروع محدود وانها تسمى باشتقاق من اسماء واذا طبقنا القواعد على المتشكلات الخمسة التي يحيوي جزئ كل منها على ست ذرات من الكربون نصل الى الأسماء التالية



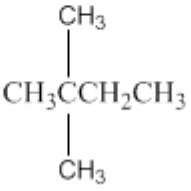
2-methylpentane



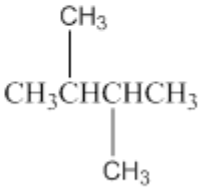
hexane



3-methylpentane

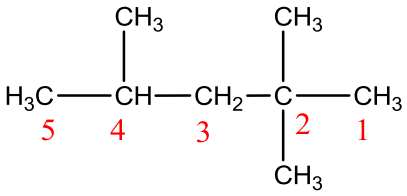


2,2-dimethylbutane



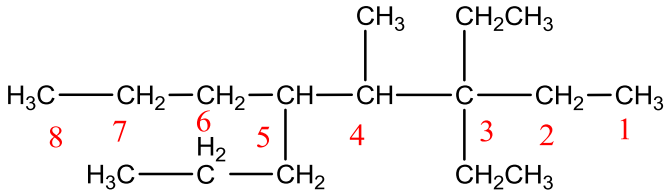
2,3-dimethylbutane

إذا تعدد وجود البدائل التي هي من نوع واحد مثل (المجاميع الألكيلية المتشابهة) على طول السلسلة الكاربونية الرئيسية تستخدم المقاطع (penta , tetra , tri , di) وهكذا تدل على التكرار اي أثنين ، ثلاثة ، أربعة ، خمسة .....الخ وموضع هذه البدائل يدل عليها بأرقام مناسبة تفصل بينها فاصلة وهكذا وإذا تكرر البديل نفسه مرتين على ذرة كاربون واحدة فيتكرر الرقم مرتين كما يتضح في المثال



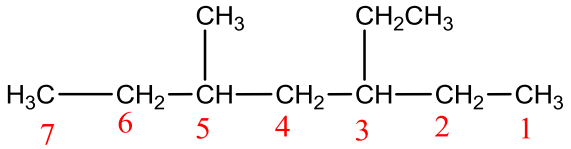
2,2,4-trimethylpentane

إذا أتصلت عدة بدائل الكيلية مختلفة على السلسلة الرئيسية فتتم تسميتها وفقا لنظام الترتيب الأبجدي كما في المثال أعلاه



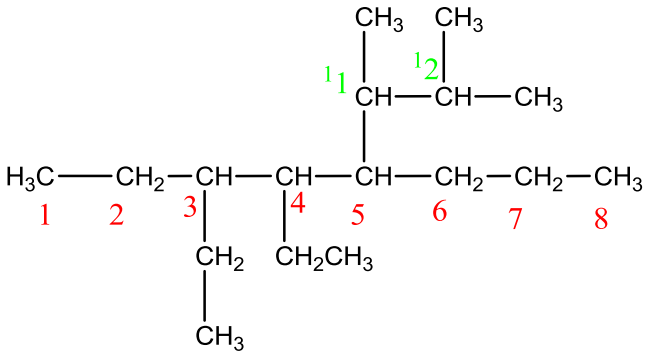
3,3-diethyl-4-methyl-5-propyloctane

عندما تقع مجموعتان فرعيتان مختلفتان على بعد واحد من كلا طرفي السلسلة الرئيسية من الطرف الأقرب الى الفرع الذي يبدء أولا في الهجاء اللاتيني كما يلي



3-ethyl-5-methylheptane

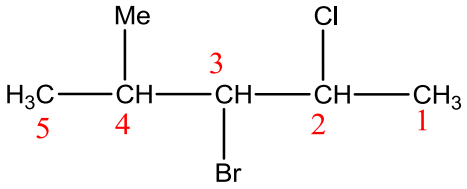
إذا كان البديل اوالفرع سلسلة ألكيلية ذات فروع أخرى متشعبة فإنه تتم تسميتها كما لوكانت مركبا قائما بذاته إلا أنه ينتهي بالمقطع (yl) بدل من المقطع (ane) كما أنه يتم ترقيمه ابتاءا من ذرة الكربون المتصلة بالسلسلة الأم مع مراعاة وضع الأسم بين قوسين ويسبق هذين القوسين رقم ذرة الكربون التي يقع عليها الفرع المتشعب كما يتضح في المثال



3,4-diethyl-5-(1,2-dimethylpropyl)octane

إذا وجدت بدائل أخرى على السلسة الأم غير مجاميع الألكيل يتم ترتيبها حسب الحروف الأبجدية ومن هذه المجاميع

F: Flouro	NO_2: Nitro
Cl: Chloro	NH_2: Amino
Br: Bromo	CN: Cyano
I: Iodo	



3-bromo-2-chloro-4-methylpentane

مثال :- ارسم الصيغة الموسعة لكل ممايأتي وسمه حسب الطريقة الأشتقاقية

a) $CH_3(CH_2)_4CH_3$

b) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$

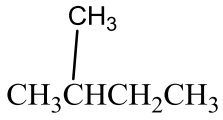
c) $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$

d) $CH_3(CH_2)_2C(CH_3)_3$

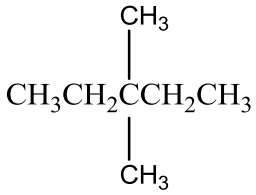
الحل /

a) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

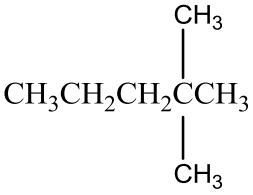
hexane

b) 

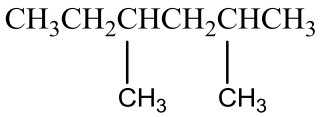
2-methylbutane

c) 

3,3-dimethylpentane

d) 

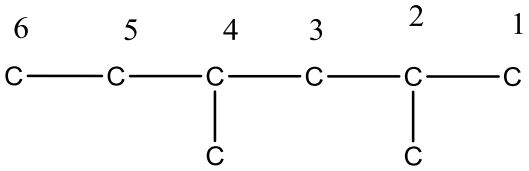
2,2-dimethylpentane

مثال :- ماهوا لأسم الصحيح للمركب  ومالعيب في الأسمين

3,5-dimethyl hexane

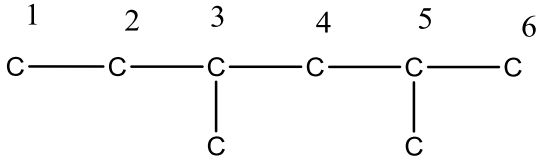
و 2-methyl-4-ethylpentane

الحل /



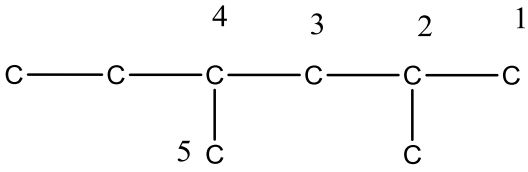
2,4-dimetylhexane

3,5-dimethyl hexane هنا جرى الترقيم من الجانب الخطأ



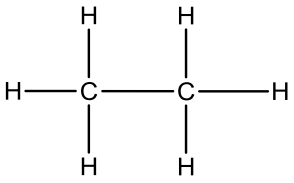
لذلك كانت الأرقام , 5 , 4 , 3وهي أعلى من 2

وفي 2-methyl – 4 – ethylpentane لم يجر اختيار أطول سلسلة



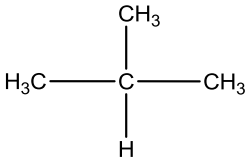
أصناف ذرات الكربون والهيدروجين :-

تسمى ذرة الكربون المتصلة بذرة كربون اخرى وثلاثة ذرات هيدروجين بذرة الكربون الأولية وتسمى ذرات الهيدروجين الثلاث بذرات الهيدروجين الأولية



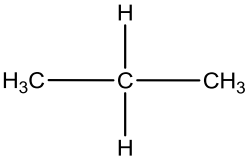
ethane

وتسمى ذرة الكربون المتصلة بثلاث ذرات كربون وذرة هيدروجين واحدة بذرة الكربون الثالثية وتسمى ذرة الهيدروجين بالثالثية



isobutane

وتسمى ذرة الكربون المتصلة بذرتي كربون وذرتي هيدروجين بذرة الكربون الثانوية وتسمى ذرة الهيدروجين بالثانوية



propane

Lec4

مجموعات الكيل Alkyl groups :-

إذا رجعنا الى صيغة الأيثان وقارناها بصيغة الميثان وجدنا فرقا مقداره CH_2 فهما العضوان الأولان في سلسلة تتابعية . لكننا يمكن ان ننظر الى الصيغة CH_3CH_3 على انها مشتقة من صيغة ميثان CH_4 بأستبدال المجموعة CH_3 بذرة هيدروجين . ويبدو لنا وكأن هذه المجموعة من الذرات تحافظ على كيانها من مركب لآخر ، فيمكن ان نعتبرها وحدة واحدة ، ولو لم يكن لها وجود مستقل . ونلاحظ ان نفس المجموعة من الذرات CH_3 هي ما تبقى من جزئ ميثان نزعت منه ذرة هيدروجين . لذلك ننسب هذه المجموعة للميثان ونسميها مثيل وبالأسلوب نفسه نشتق من كل الكان مجموعة نسميها مجموعة الكيل نعتبرها وحدة بنائية تساعدنا في تسمية المركبات . لكن في حالة الألكانات التي لاتكون فيها كل ذرات الهيدروجين متماثلة بأمكاننا ان نشتق اكثر من مجموعة الكيل واحدة وفي ما يلي قائمة بأهم المجموعات المشتقة من الألكانات الأربعة الأولى .

Name	Group	Alkane
Methyl	CH_3 -	Methane
Ethyl	CH_3CH_2 –	Ethane
Propyl	$CH_3CH_2CH_2$-	Propane
Iso-propyl	CH_3CHCH_3 |	
Butyl	$CH_3CH_2CH_2CH_2$——	Butane
s – Butyl	$CH_3CHCH_2CH_3$ |	
iso – Butyl	CH_3CHCH_2—— | CH_3	2-methylpropane
t - Butyl	CH_3 | CH_3CCH_3 |	

الخواص الفيزيائية للألكانات :-

بما أن جزيئات الألكانات غيرقطبية وقوى التجاذب بينها ضعيفة تكون درجات غليانها هي الأقل إذا ما قورنت مع معظم أنواع المركبات العضوية لوزن جزيئي معين وفي الظروف المعتادة توجد الألكانات الأربعة الأولى في في الحالة الغازية . اما الألكانات المحتوية على 5-17 ذرة كربون تكون بشكل سائل .

والألكانات المحتوية على 18 ذرة كربون اواكثر تكون صلبة وهذا ينطبق على الألكانات المتصلة او المتفرعة والألكانات المتفرعة تكون درجة انصهارها اعلى من الألكانات المتصلة وسبب ذلك هو الجزيئات ذات الشكل المنتظم تترتب في البلورة بصورة اكثر تقاربا وترابطا فتكون قوى التجاذب بينها اقوى . ويمكن تقطير جميع الألكانات حتى الصلبة منها في ظروف الضغط العادي . ولاتذوب الألكانات في الماء لكنها تذوب في هيدروكاربونات اخرى او مذيبات تحتوي جزيئاتها على قسم هيدروكاربوني كبير

الخواص الكيميائية للألكانات :-

تعد هذه المركبات خاملة كيميائيا لذا يطلق عليها احيانا لفظ البارافينات للدلالة على خمولها الكيميائي اما تفاعلاتها الرئيسية فهي :-

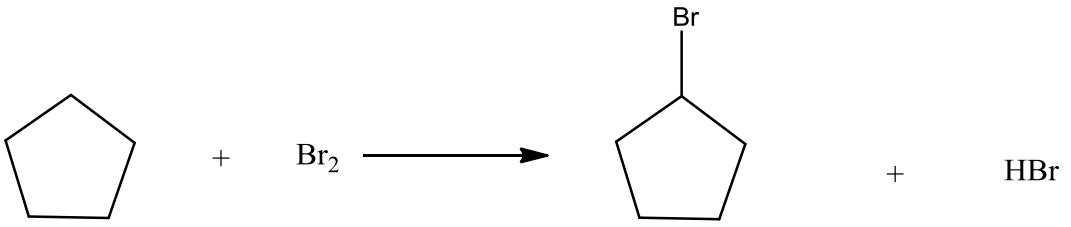
1- الأحتراق Combustion :-

تتفاعل الألكانات شأنها في ذلك شأن معظم المركبات العضوية مع كمية كافية من الأوكسجين لأعطاء ثاني أوكسيد الكاربون مع بخار الماء وقليل من الطاقة

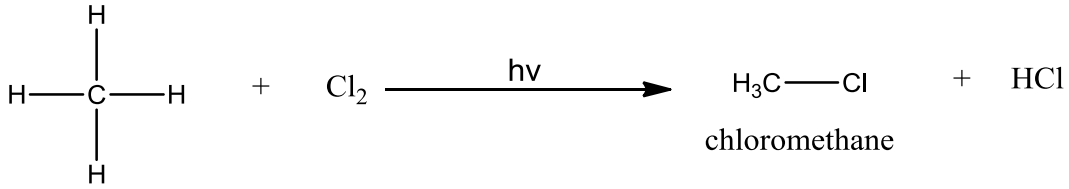
$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow \underset{(g)}{CO_2} + \underset{(g)}{2H_2o} + \text{Energy}$$

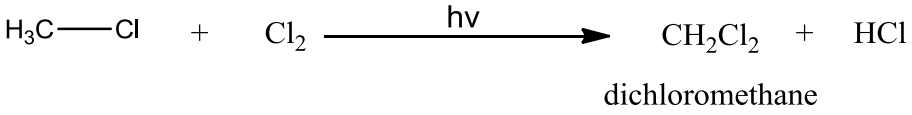
2- الهلجنة Halogenation :-

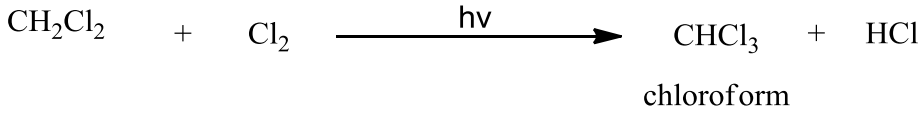
تتفاعل الألكانات (والألكانات الحلقية) مع الكلور Cl_2 والبروم Br بوجود اشعة الشمس أو بالتسخين لأعطاء هاليدات الألكيل ، إذ تستبدل واحدة أو أكثر من ذرات الهيدروجين في الألكان بذرة بروم أو كلور كما في الأمثلة

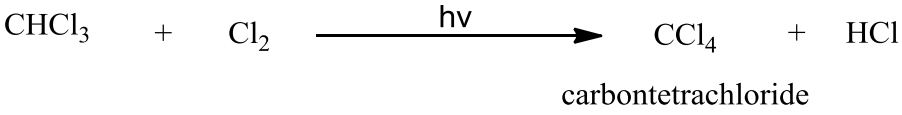


bromocyclopentane





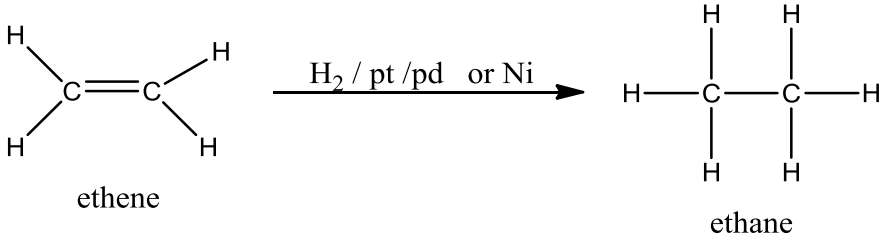




مصادر وطرق تحضير الألكانات :-

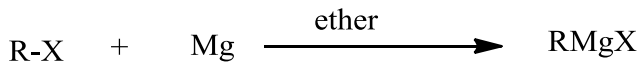
يعد البترول والغاز الطبيعي من أهم مصادر الألكانات والهيدروكاربونات بشكل عام إذ يشكل الميثان اكثر من ٨٠% من الغازالطبيعي اما المكونات الأخرى فهي الأيثان والبروبان البيوتان اما البترول فهو مزيج معقد من مواد عضوية مختلفة ويتم فصل مكونات البترول عن بعضها بواسطة التكرير (Refining)

أ) إختزال (هدرجة) الألكينات

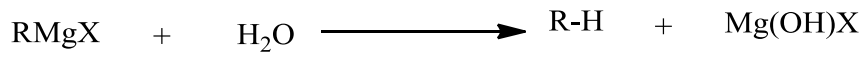


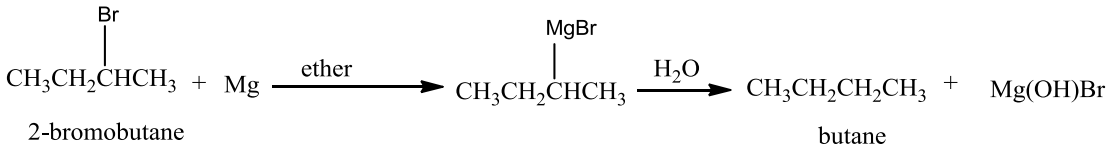
ب) تفاعل جرينارد:-

يتفاعل معدن المغنيسيوم مع هاليدات الألكيل بوجود الأبثر الجاف ليعطي مركبات تدعى كواشف جرينارد Grinard Reagents تعتبر من أهم الكواشف المفيدة في التفاعلات العضوية .



يتفاعل ذلك المركب القطبي مع الماء او أي مركب يحمل ذرة هيدروجين حامضية مثل الكحولات ليعطي الألكان المقابل





ج) تفاعل فوورتز:- يتفاعل معدن الصوديوم مع هاليد الألكيل ليعطي الكانات متناظرة

$$2R\text{-}X + 2Na \longrightarrow R\text{-}R + 2NaX$$

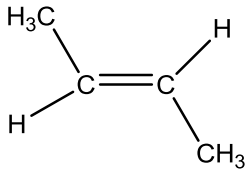
$$2CH_3CH_2Cl + 2Na \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 + 2NaCl$$

Lec5

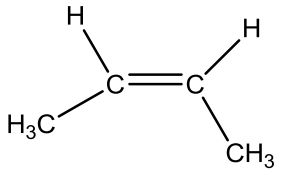
الألكينات Alkenes :-

هي هيدروكاربونات غير مشبعة تحتوي على آصرة مزدوجة وتنتهي بالمقطع (ene) ويرمز لها C_nH_{2n} حيث n= عدد صحيح

تشبه الهيدروكاربونات غير المشبعة في صفاتها الفيزيائية الألكانات المساوية لها في عدد ذرات الكربون تكون كلها غازات والألكينات و الألكاينات الأحادية (اي التي بها رابطة غير مشبعة واحدة) التي تحتوي على 5-20 ذرة كربون تكون سوائل ومازاد عن ذلك فهي صلبة ويؤدي التفرع اوتعدد الروابط غير المشبعة عادة الى احداث تغير في درجات الغليان والأنصهار والهيدروكاربونات غير المشبعة قليلة الذوبان في الماء . وأهم مايميز الألكينات عن الألكانات هو الهيئة الفراغية لها حيث يمكن لمركب الألكين ذات عدد ذرات كربون متساوية ان يتواجد على شكل هيئتين فراغية هي (cis) و (trans) ولنأخذ المركب (2-Butene) نلاحظ ان له هيئتين فراعية وكما موضح



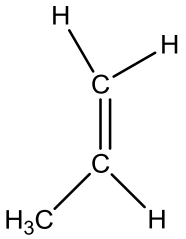
trans



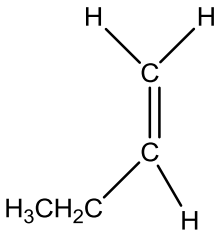
cis

ان هذين المركبين غير متشابهين بالرغم من وجود اربعة ذرات كربون وثمانية ذرات هيدروجين ولكن وجود الآصرة المزدوجة التي تكون سبب في حرية الحركة في هذه الآصرة يكون اجناس فراغية تدعى (cis , trans).

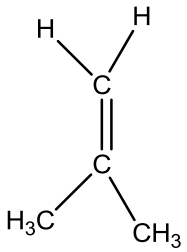
لاتوجدهذه الهيئات الفراغية في الأثلين ولا البروبلين لكنها توجد في الألكينات ذات الأربع ذرات كربون فما فوق ، ان جزيئة (2-Butene) بسبب عدم امكانية الدوران حول الآصرة المزدوجة يمكن ان تقترب ذراتها في الفراغ معطية هذه الأيزومرات وكذلك يجب تواجد مجموعتين مختلفتين على كل ذرة من ذرتي الآصرة المزدوجة . لاحظ هذه المركبات لاتحتوي على الآيزومرية (trans , cis)



1-propene

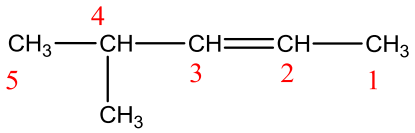


1-butene



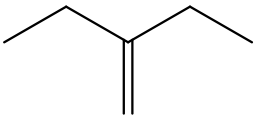
2-methyl-1-propene

التسمية :- وتعتمد تسمية الألكينات على على تحوير اسم الألكان الى الكين وذلك لتسمية أطول سلسلة تحتوي على الرابطة غير المشبعة والمجموعات البديلة ونرى فيما يلي بعض الأمثلة



4-methyl-2-pentene

Butene



2-Ethyl-1-butene

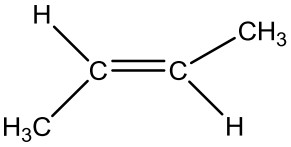
لاحظ في المثال الاول ان الترقيم اعطى الاولوية للآصرة المزدوجة فأبتدأ من الطرف الأيمن وان رقم ذرة الكربون البادئة لهذه الرابطة فقط هو الذي ظهر في الأسم . لذلك تكون التسمية حسب نظام الأتحاد العالمي للكيمياء الصرفة والتطبيقية (IUPAC) للألكينات كما يلي

1- أختيار السلسلة الطويلة الحاوية على الآصرة المزدوجة

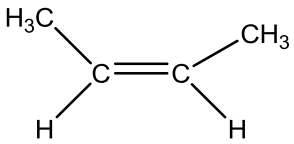
2- الترقيم بحيث تأخذ الآصرة المزدوجة أقل الأرقام

3- تسمية التفرعات نسبة الى مواقعها

مثال :- سم المركبات التالية حسب الهيئة الفراغية



(*E*) trans-2-butene



(*Z*) cis-2-butene

مثال :- ارسم التراكيب الكيميائية للمركبات التالية وهل يمكن ان تأخذ الهيئة الفراغية (trans , cis)

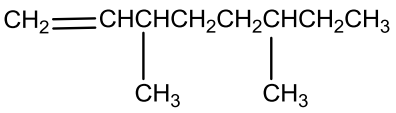
a) 3,6-dimethyl-1-octene

b) 1,2-dibromoethene

c) 1,1-dibromoethene

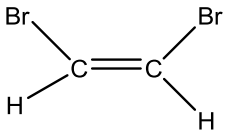
الحل /

a)

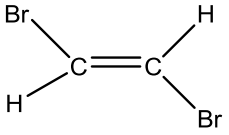


3,6-dimethyloct-1-ene

b)

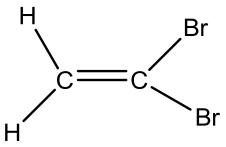


(*Z*)-1,2-dibromoethene



(*E*)-1,2-dibromoethene

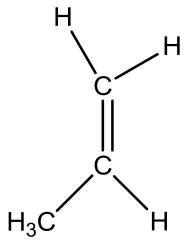
)



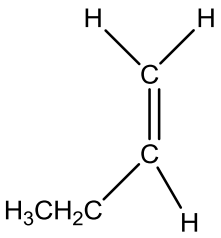
1,1-dibromoethene

ان هذين المركبين غير متشابهين بالرغم من وجود اربعة ذرات كربون وثمانية ذرات هيدروجين ولكن وجود الآصرة المزدوجة التي تكون سبب في حرية الحركة في هذه الآصرة يكون اجناس فراغية تدعى (cis , trans).

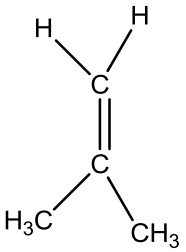
لاتوجدهذه الهيئات الفراغية في الأثلين ولا البروبلين لكنها توجد في الألكينات ذات الأربع ذرات كربون فما فوق ، ان جزيئة (2-Butene) بسبب عدم امكانية الدوران حول الآصرة المزدوجة يمكن ان تقترب ذراتها في الفراغ معطية هذه الأيزومرات وكذلك يجب تواجد مجموعتين مختلفتين على كل ذرة من ذرتي الآصرة المزدوجة .
لاحظ هذه المركبات لاتحتوي على الآيزومرية (trans , cis)



prop-1-ene

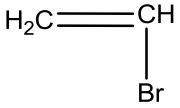


but-1-ene

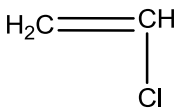


2-methylprop-1-ene

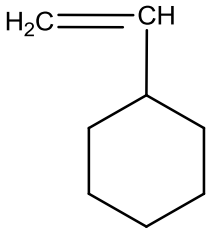
هذا ويمكن تسمية المركبات المشتق من ألأثيلين $CH_2=CH_2$ بأسماء خاصة حيث تعطى مجموع -$CH_2=CH_2$ أسم مجموعة فاينيل (Vinyl group) كما يلي



(vinyl bromide)

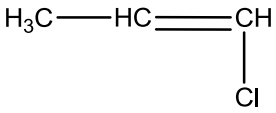


(vinyl chloride)



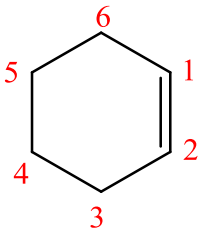
(vinyl cyclohexane)

اما المجمع المشتق من البروبلين ($CH_3CH=CH_2$) فتسمى مجموع الأليل (Allyl group) مثال :-

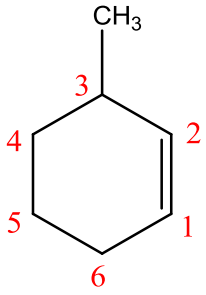


(Allyl chloride)

تتم تسمية الحلقات الألكينية بحيث تقع الرابط المزدوجة بين ذرات الكربون رقم (1) وذرة الكربون رقم (2) بصفة دائمة فلا داعي لوضع الرقم أمام ألأسم وعند وجود بدائل على الحلقة فإن الترقيم يستمر بحيث يعطي المجموع البديلة أقل الأرقام

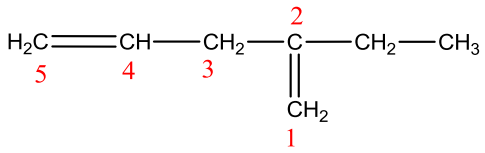


cyclohexene

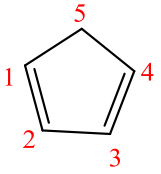


3-methylcyclohexene

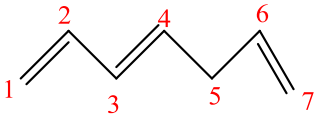
تستخدم المقاطع (di , tri , tetra) للدلالة على عدد الروابط المضاعفة وذلك قبل المقطع (ene) مباشرة مع تحديد مكان الروابط الثنائية في السلسلة بأقل عدد ممكن كما سبق ان أشرنا اليه في حال الرابط الواحدة



2-ethyl-1,4-pentadiene



1,3-pentadiene



1,3,6-heptatriene

الخواص الفيزياوية للألكينات :-

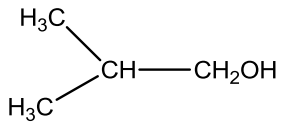
لاتختلف الألكينات في خواصها عن الألكانات فهي تشبه الألكانات المقاربة لها في الوزن الجزيئي في درجات غليانها وذائبيتها فهي كالألكانات لاتذوب في الماء بل تذوب في المركبات غير القطبية كالبنزين والأيثر ورابع كلوريد الكاربون وهي تختلف عن الألكانات في انها تذوب في حامض الكبريتيك المركز بينما الألكانات لاتذوب

طرق تحضير الألكينات (ألأوليفينات) :-

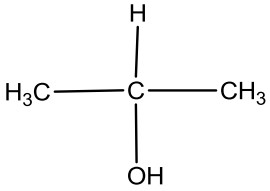
تتفق الطرق التي سنصفها هنا في انها تؤدي الى نشوء رابطة π (كربون – كربون) بحذف ذرتين اومجموعتين من ذرتي كربون متجاورتين

1- إزالة الماء من الكحول Dehydration of Alcohols:-

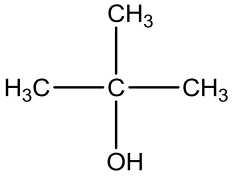
حيث يستخدم حامض الكبريتيك الساخن ان الكحولات تمتاز بوجود مجموعة الهيدروكسيل (OH^-) الفعالة وتكون الكحولات على شكل أولية أو ثانوية أو ثالثية وكما في المركبات التالية



2-methyl-1-propanol (1^o)

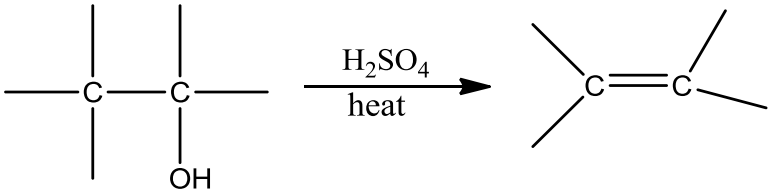


2-propanol (2^o)

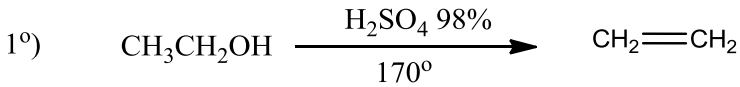


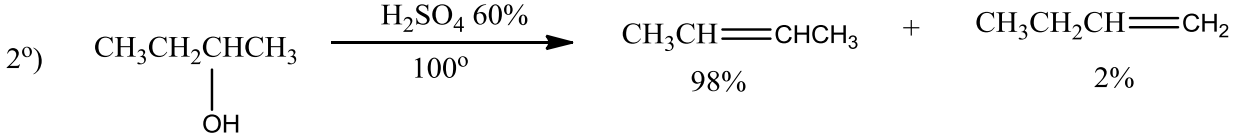
2-methyl-2-propanol (3^o)

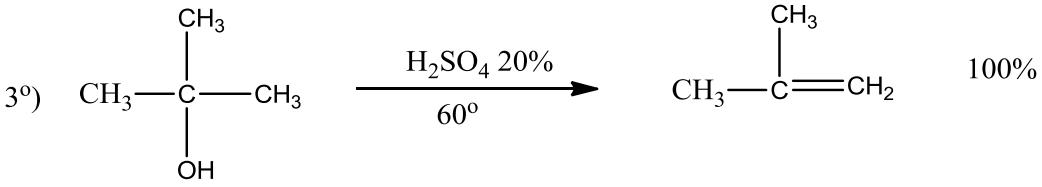
المعادلة العامة للتفاعل



ان الكحولات تختلف عن بعضها في سهولة انتزاع جزيئة الماء منها على النحو التالي ومعتمدة على نوع الكحول وظروف التفاعل من حيث درجة الحرارة وتركيز الحامض المستخدم حيث ان الكحول الثالثي اسهل انتزاع من الثانوي ومن الأولي وكما مبين في ظروف التفاعلات التالية







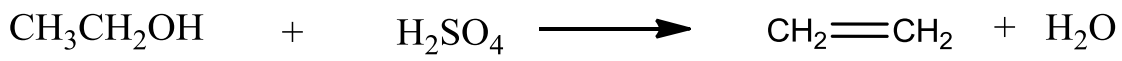
العوامل التي تؤثر على هذا التفاعل :-

1- اختلاف تركيز الحامض ودرجات الحرارة مع الكحولات المستخدمة .

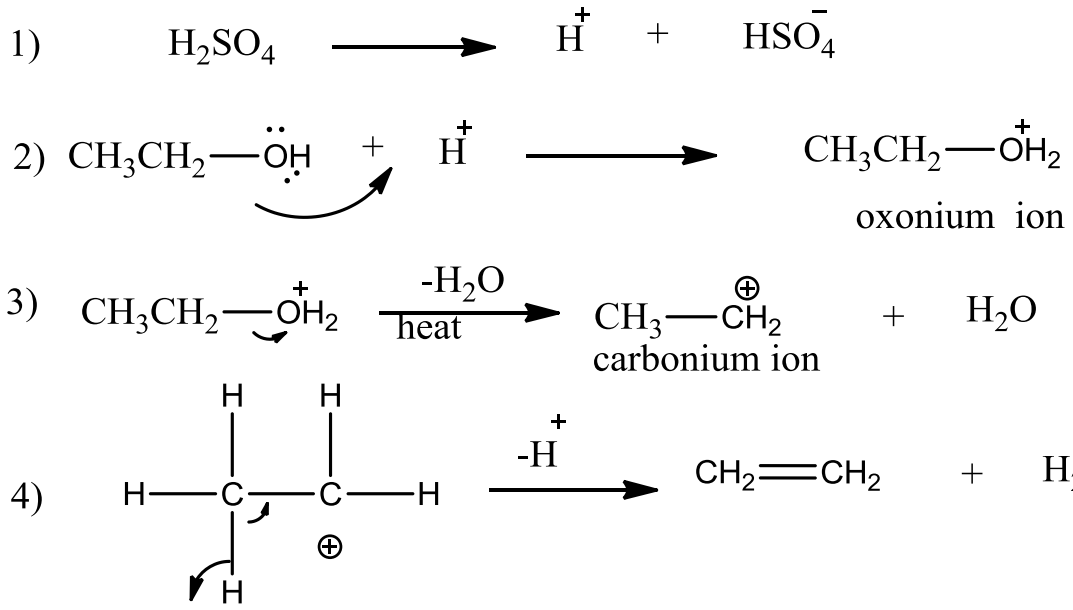
2- بعض التفاعلات تؤدي الى تكوين ناتجين

3- نوع الكحول المستخدم اي موقع مجموعة (OH) اذا كانت اولية او ثانوية او ثالثية

ميكانيكية التفاعل :-

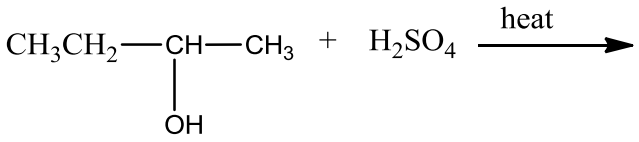


Mechansim

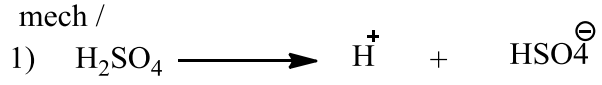


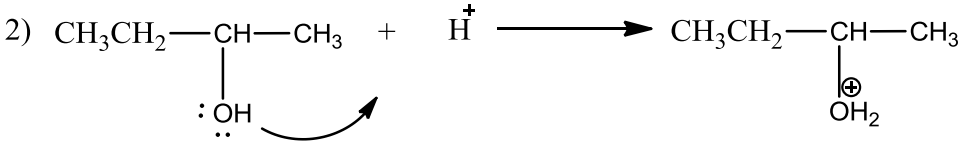
لاحظ الميكانيكية في الخطوة الأولى تضمنت تفكك حامض الكبريتيك الى بروتون وآيون HSO_4 اما الخطوة الثانية فهي برتنة الكحول وتحويل الهيدروكسيل الى آيون الأوكسونيوم بعدها في الخطوة الثالثة وبفعل التسخين يتم فقدان آيون الأوكسونيوم وتكوين آيون الكاربونيوم .

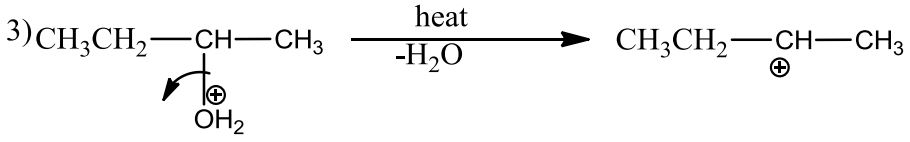
وفي الخطوة الرابعة سحب بروتون من المركب وتكوين الألكين المقابل ان حامض الكبريتيك دوره كعامل مساعد لأنه يدخل ويخرج من التفاعل دون تغير فقط يعمل على زيادة سرعة التفاعل الكيميائي . لقد تضمنت الميكانيكية برتنة الكحول وفقدان مجموعة (H_2O) وذلك لعدم امكانية مغادرة الهيدروكسيل (OH) من المركب لكونها مجموعة مغادرة صعبة لذا تم تحويلها الى (H_2O) مجموعة مغادرة جيدة .

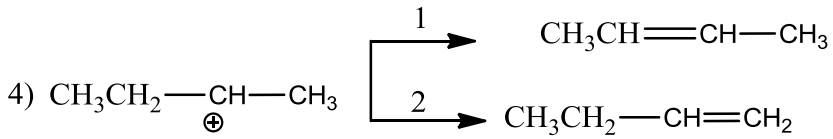


mech /

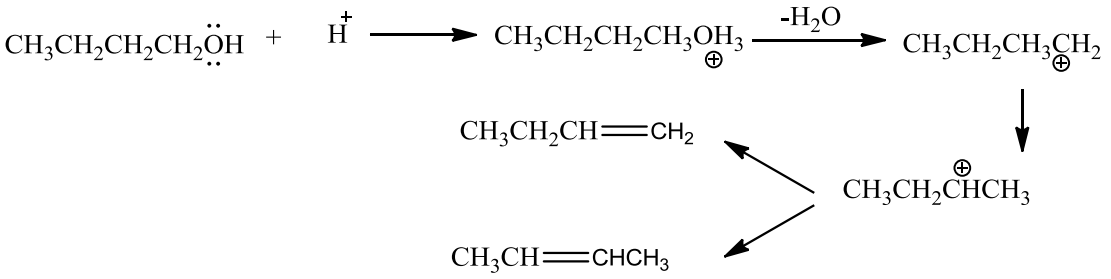








ان آيونات الكارونيوم تصنف الى أولية وثانوية وثالثية بالأعتماد على عدد ذرات الكاربون المرتبطة بذرة الكاربون الحاملة للشحنة الموجبة ويكون إستقرارآيون الكاربونيوم كالتالي $3^o > 2^o > 1^o > CH_3$ وكلما أزدادت سهولة تكوين آيون الكاربونيوم وأستقراريته كان الألكين (الأوليفين) الناتج أكثر لذا توجد بعض التفاعلات يصاحبها إعادة ترتب آيون الكاربونيوم للوصول الى الحالة الأكثر إستقرار وكما موضح في المثال التالي



س / إعط ميكانيكية التفاعلات التالية وأي النواتج أكثر أستقرار ؟

1) 2-methyl-2-butanol + H_2SO_4 $\xrightarrow{heat}$

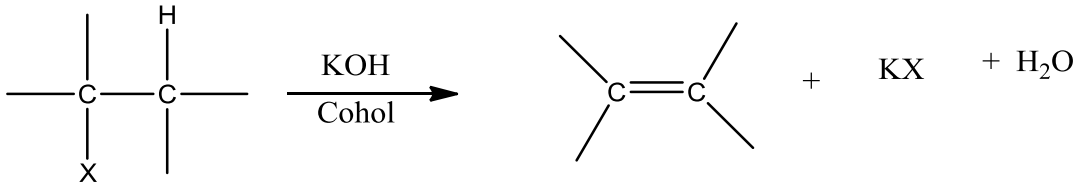
2) 3-methyl-2-butanol + H_2SO_4 $\xrightarrow{heat}$

3) 3,3-dimethyl-2-butanol + H_2SO_4 $\xrightarrow{heat}$

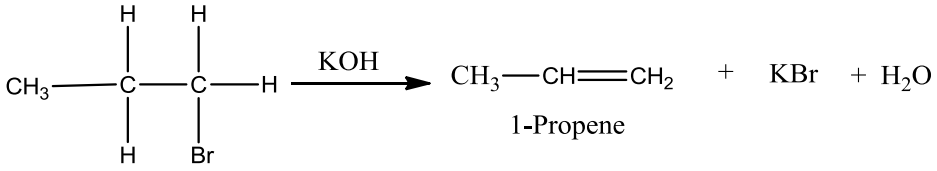
4) 3,3-dimethyl 2-pentanol + H_2SO_4 $\xrightarrow{heat}$

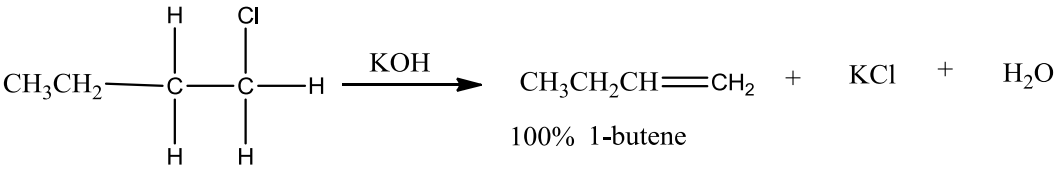
2- إنتزاع هاليد الهيدروجين من هاليد الألكيل:-

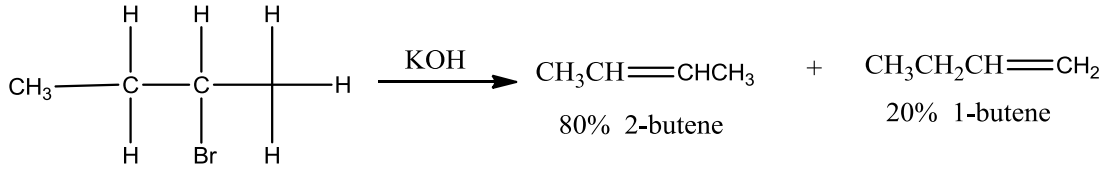
يتم نزع هاليد الألكيل HX (I , Br , Cl , = X) عند تسخينه مع الكحول بوجود KOH



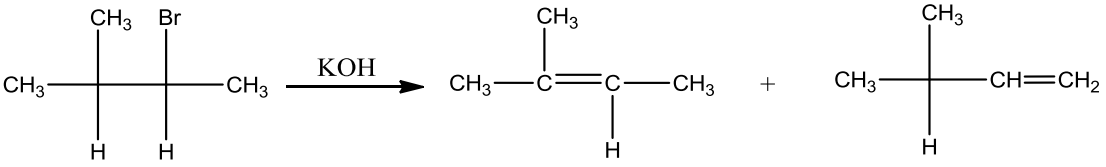
لاحظ الأمثلة التالية







قاعدة ماركونيكوف :- ان الهاليد يسحب من ذرة والهيدروجين يسحب من ذرة كاربون تحمل أقل عدد من ذرات الهيدروجين وذلك بسبب الأستقرارية اي كل مركب مستقر يحتاج لطاقة قليلة لكي يتكون اما الغير مستقر فيحتاج لطاقة أعلى



س / إعط ناتج التفاعلات التالية عند معاملتها مع هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي وأيهما أكثر أستقرار؟

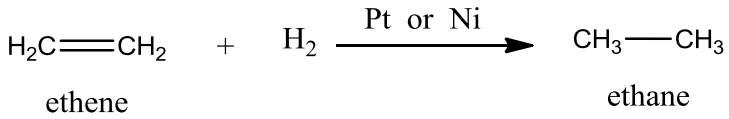
1- 1-Chloroprpane
2- 2-Chloropentane
3- n-propylchloride
4- 3-Chloropentane
5- 2-bromo-2,3-dimethylbutane
6- 1-Chloro-2,2-diethylpropane

Lec6

تفاعلات الألكينات Alkenes reaction :-

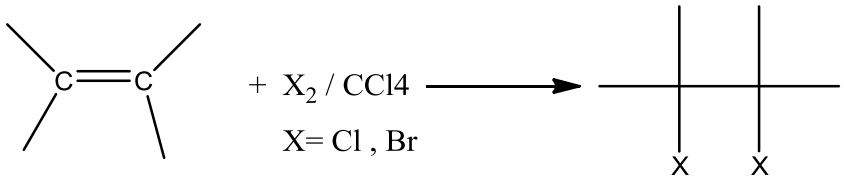
التفاعل الرئيسي للألكينات هو تفاعل إضافة لأنها مركبات غير مشبعة وتتم الإضافة الى الرابطة ومن أهم تلك التفاعلات مايلي :-

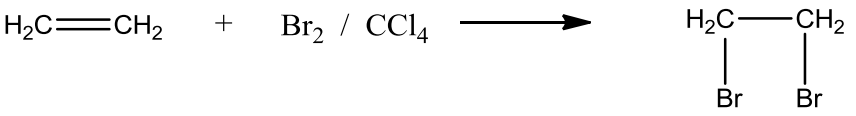
1- الهدرجة Hydrogenation :- يضاف الهيدروجين الى الألكين بوجود حفاز (Pd , Ni , Pt) catalyst لأعطاء الألكان



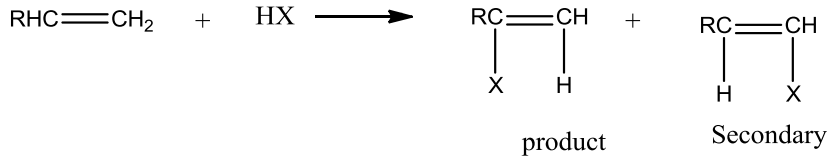
وفي هذا التفاعل تضاف ذرة هيدروجين الى احدى ذرتي الرابطة المزدوجة وتضاف الأخرى الى الطرف الآخر من الآصرة المزدوجة

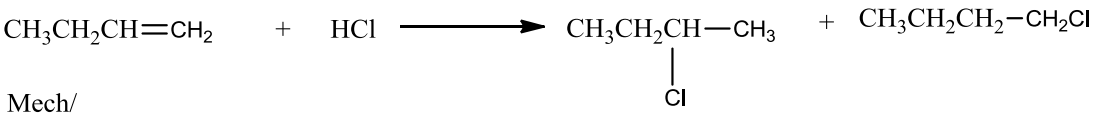
2- الهلجنة Halogenation :- يضاف الكلور أو البروم في مذيب خامل الى الألكين ليعطي ثنائي كلوروا أو ثنائي بروموا الكان



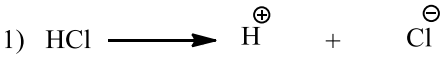


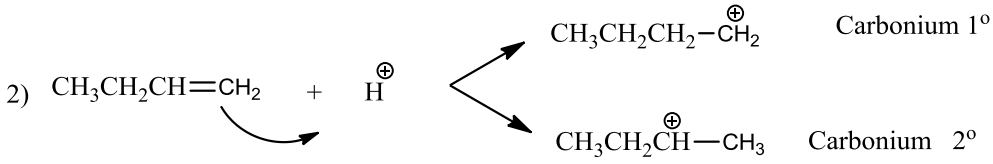
3- إضافة هاليد الهيدروجين Halohydrogenation :-

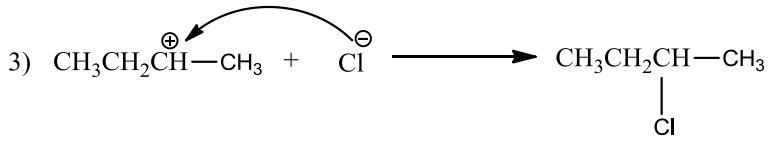




Mech/





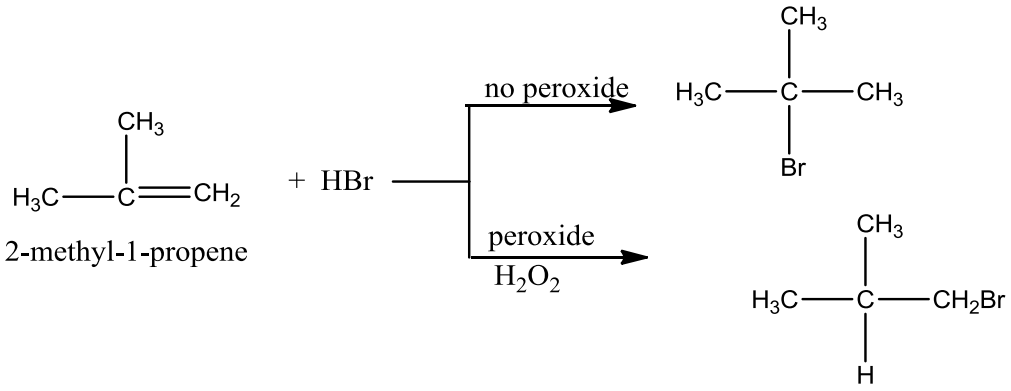


2-chlorobutane

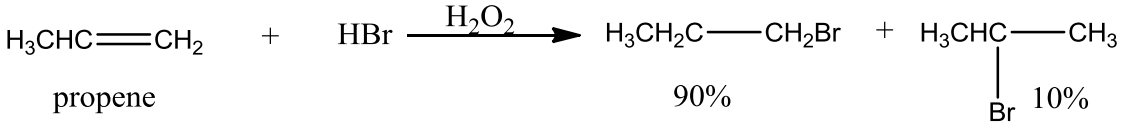
س/ أكتب ميكانيكية التفاعلات التالية ؟

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 ⟶

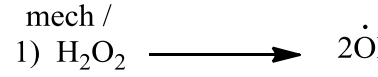
إضافة بروميد الهيدروجين بوجود البيروكسيد :- ان إضافة بروميد الهيدروجين تتم وفقا لقاعدة ماركونيكوف ولكن في حالة وجود بيروكسيد الهيدروجين فالإضافة تتم عكس قاعدة ماركونيكوف

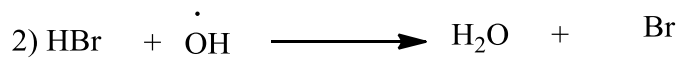


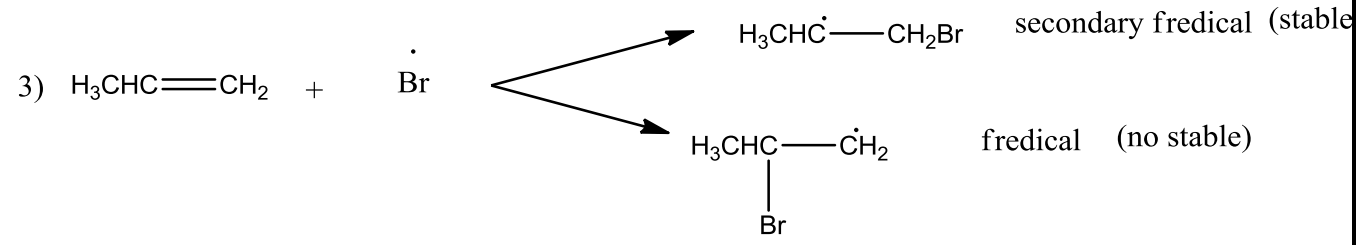
لماذا يتكون 1-bromopropane كناتج اساسي من تفاعل propene مع HBr بوجود H_2O_2 والسؤال الذي يطرح نفسه لماذا تحصل هذه الإضافة عكس قاعدة ماركونيكوف بوجود البيروكسيد للإجابة على هذا السؤال يجب معرفة الميكانيكية حيث أن هذه الميكانيكية لاتسير حسب تكون آيونات الكاربونيوم وإنما حسب ميكانيكية الجذور الحرة وكمايلي

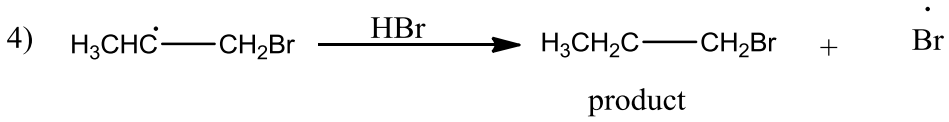


mech /

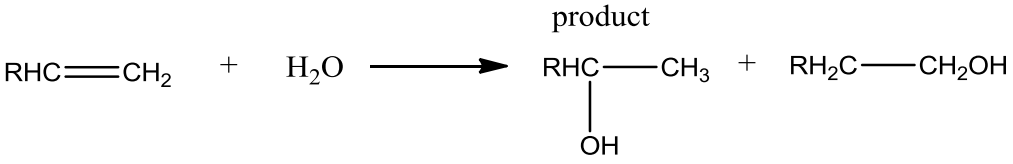




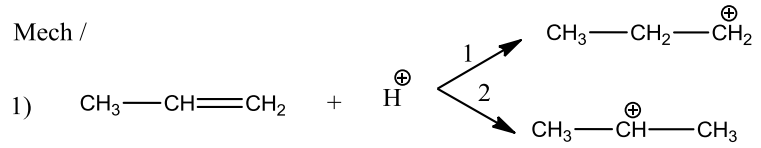


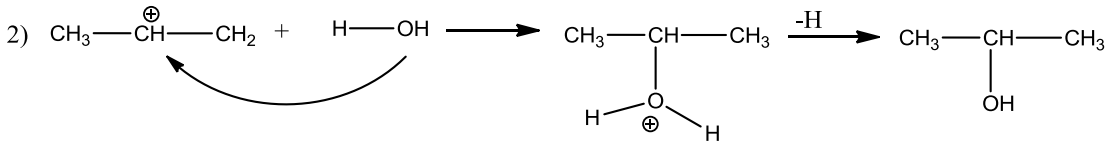


إضافة الماء الى الألكينات (الأوليفينات) Hydration :- عملية إضافة الماء الى الألكينات بوجود الحامض مكونة الكحولات ان هذه الإضافة تسير حسب قاعدة ماركونيكوف وان هذه الطريقة تعتبر من الطرق الأساسية لأنتاج الكحولات



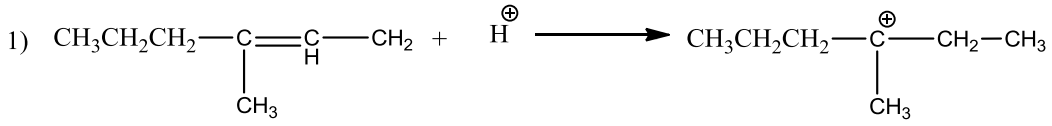
Mech /

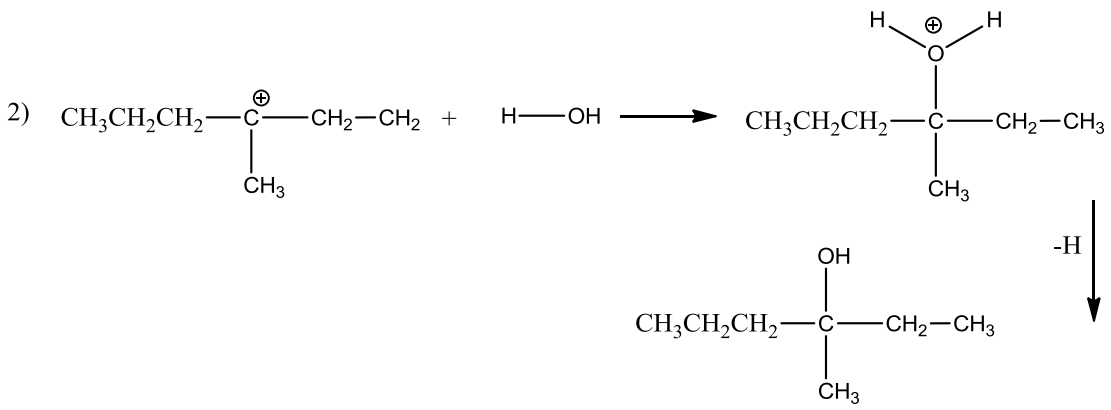




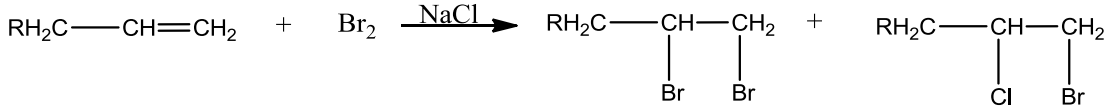
س / اكتب ميكانيكية تفاعل الماء مع 3-methyl-2-hexene بوجود محيط حامضي ؟

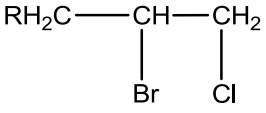
Mech /

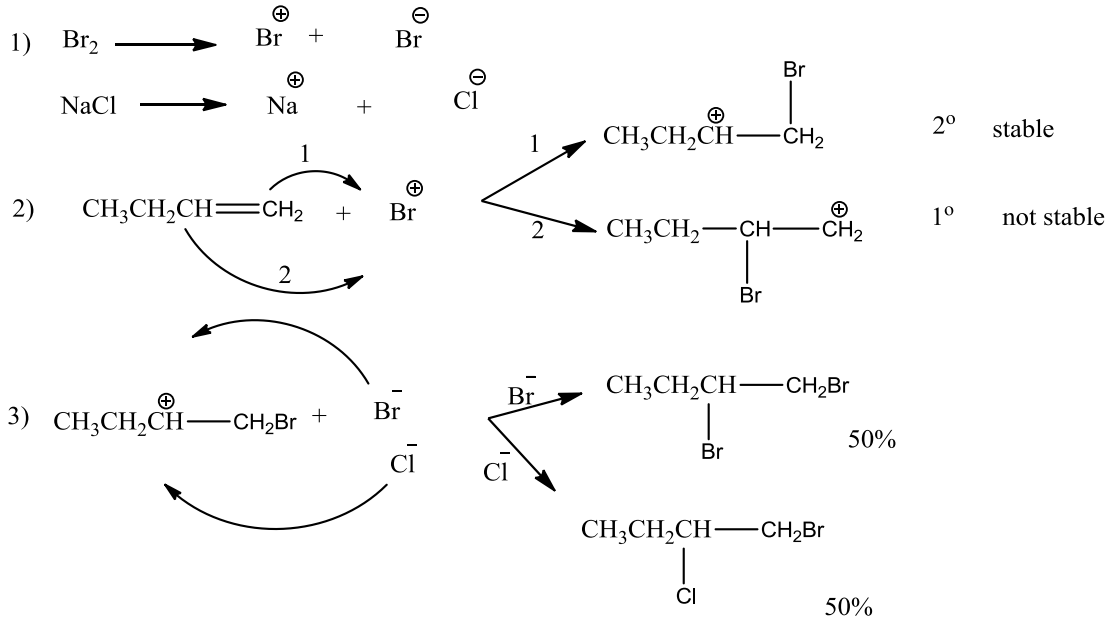




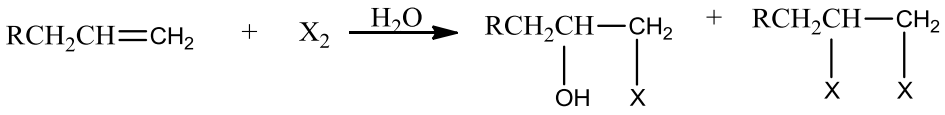
إضافة الهالوجين بوجود الملح :- اضافة البروم بوجود آيونات الكلور (ملح الطعام)

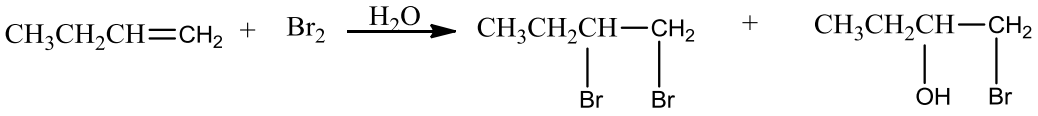


ولانحصل على المركب 

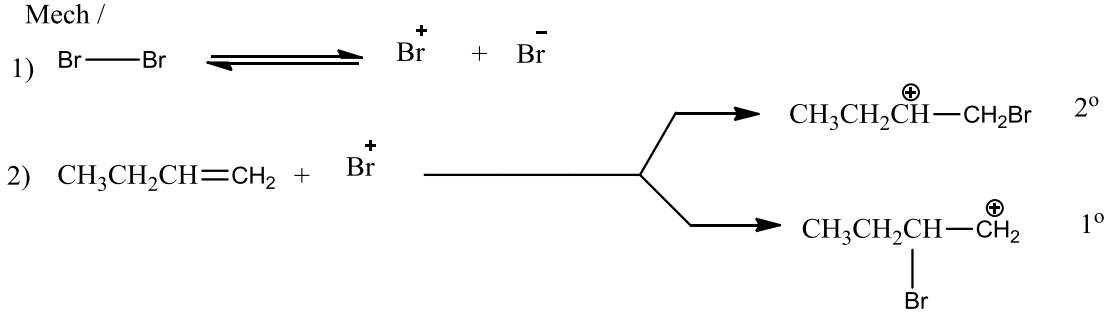


إضافة الهالوجين بوجود الماء :-



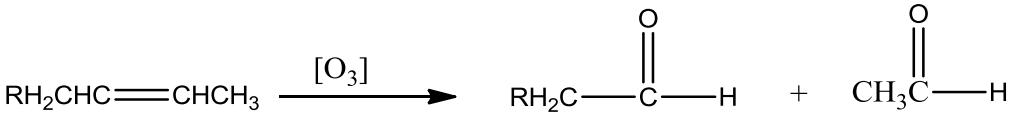


Mech /

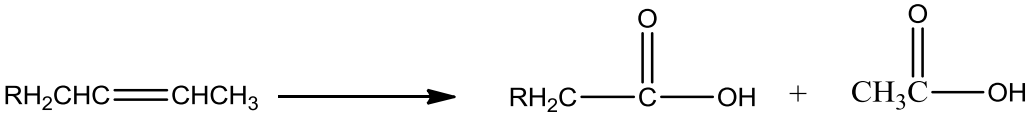


أكسدة الألكينات :- هناك ثلاث انواع من الأكسدة للألكينات وهي كما يلي

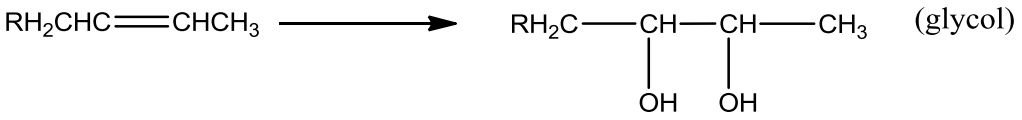
1- ألأكسدة بأستخدام الأوزون $[O_3]$



2- برمنكنات البوتاسيوم المركزة الساخنة



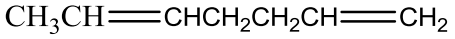
3- برمنكنات البوتاسيوم المخففة الباردة (أرجواني اللون)



الدايينات Dienes :-

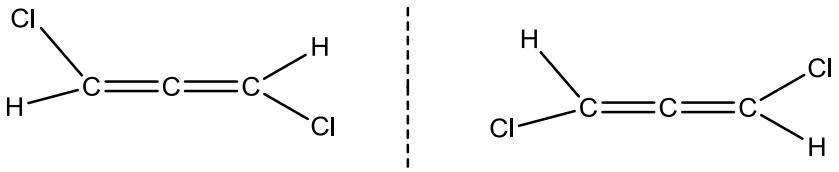
يطلق اسم دايين على هيدروكربون غير مشبع به آصرتان مزدوجتان . والدايينات انواع تختلف في الموقعين النسبيين للرابطتين المزدوجتين .

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 .



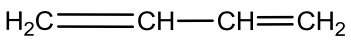
hepta-1,5-diene

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

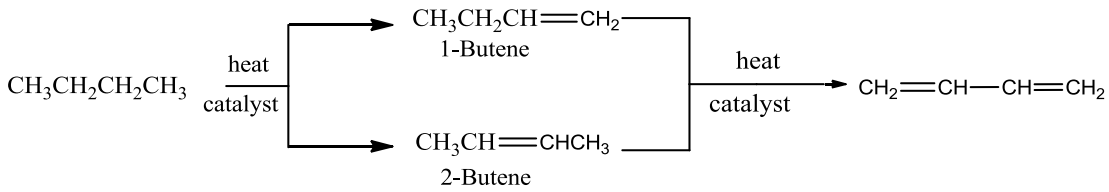


1,3-butadiene

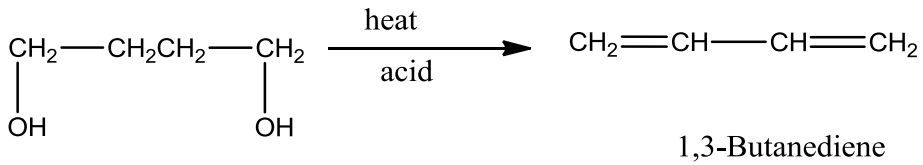
ويمكن ان نركز على بعض الملاحظات في الدايينات وهي ان الخواص الكيميائية للدايينات المتبادلة تكون اكثر ثباتا من الألكينات البسيطة كونها متبادلة اما الدايينات المنفصلة (المنعزلة) فهي نشبه في خواصها الألكينات البسيطة

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:-



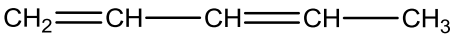
2- سحب الماء من الكحول الثنائي الهيدروكسيل :-



1,3-Butanediol

1,3-Butanediene

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

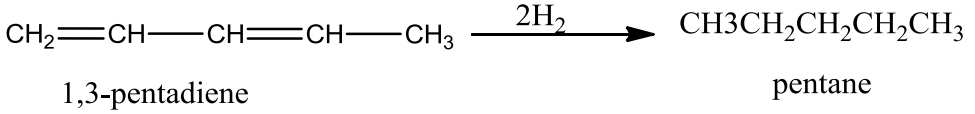


1,3-pentadiene

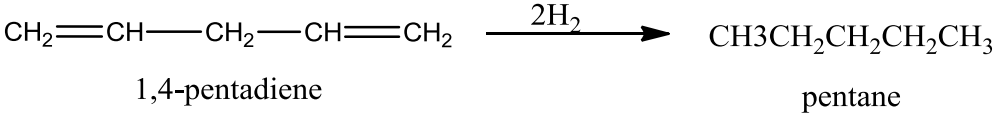
ان الجزيئة التي تحتوي على التعاقب تكون اكثر استقرار من الجزيئة المناظرة لها التي لاتحتوي على التعاقب والسبب هو حدوث لاموقعية لألكترونات (π) وأنتشارها على طول الجزيئة مما يعطي الجزيئة ثبات اكثر

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



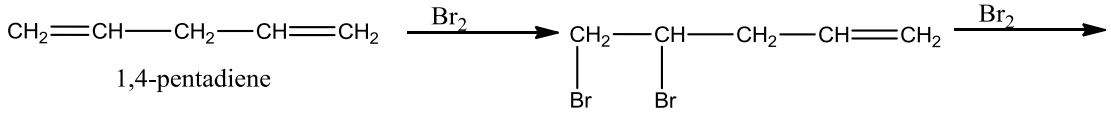
1,4-pentadiene pentane

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

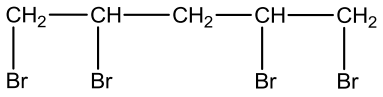
تفاعلات الدايينات :-

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



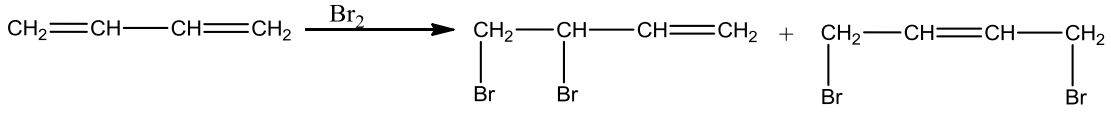
1,4-pentadiene



1,2,4,5-tetrabromopentane

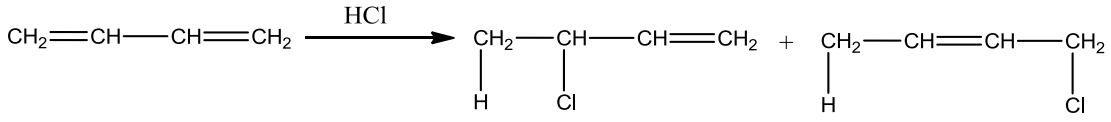
ان هذا التفاعل هو السلوك الأعتيادي للدايينات المنعزلة حيث ان الأصرة المزدوجة تتفاعل بشكل مستقل عن الأخرى كما لوكانت موجودة في جزيئتين منفصلة .

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



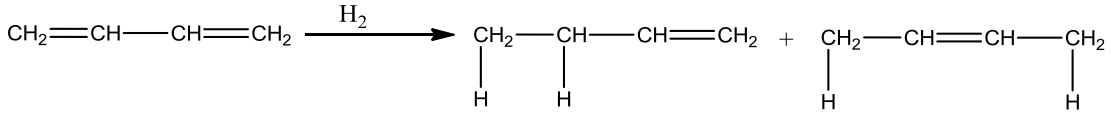
Addition 1,2- Addition 1,4

كما نحصل على نتائج متشابهة في حالة إضافة الكاشف HCl



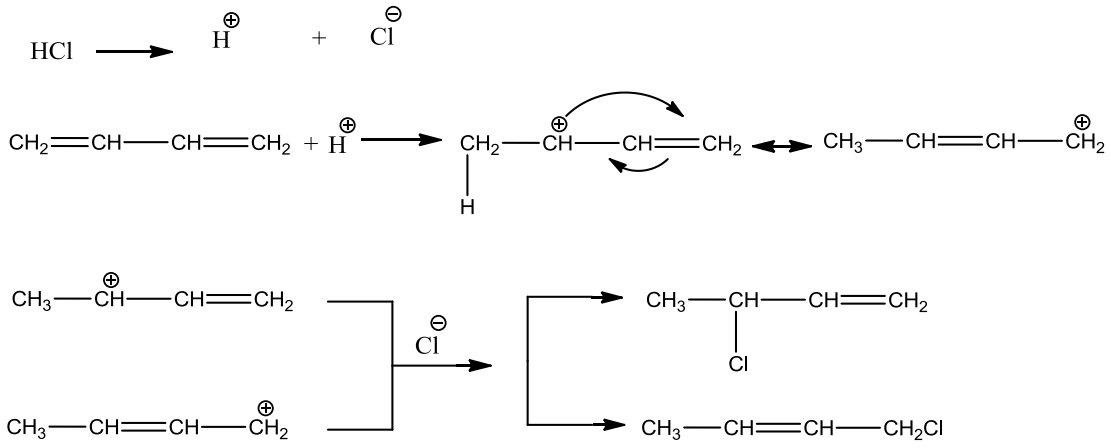
Addition 1,2- Addition 1,4

وكذاك في حالة إضافة الهيروجين (الهدرجة) نحصل على

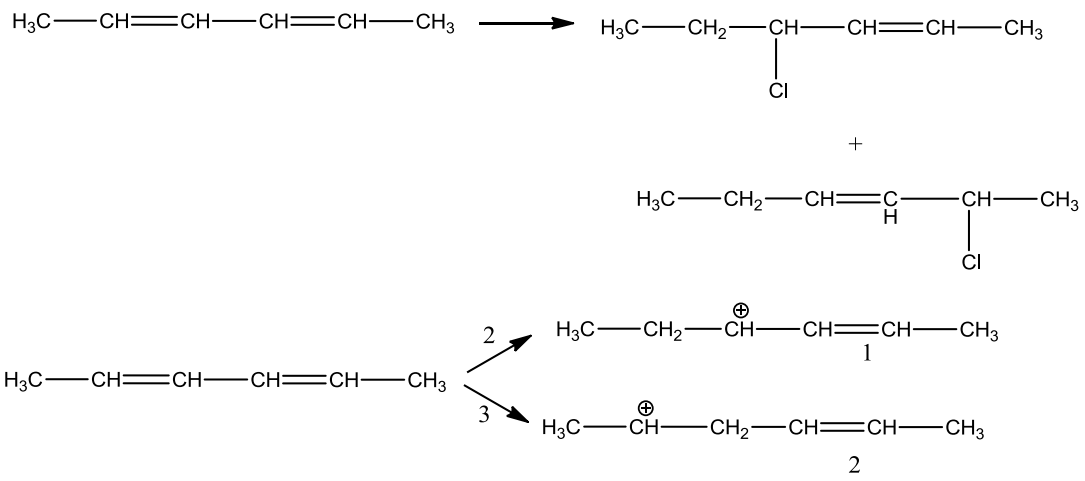


ولمعرفة كيفية حدوث الأضافة (1,4) في الدايينات المتبادلة يمككنا الرجوع لميكانيكية اضافة الكواشف الباحثة عن الألكترونات الى الألكينات

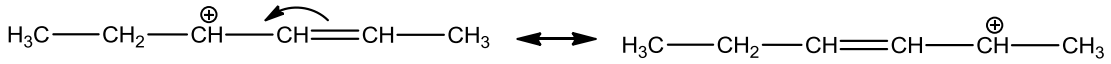
إضافة الكواشف الباحثة عن الألكترونات الى الدايينات المتبادلة حيث نأخذ المركب 1,3-Butadiene ويضاف اليه HCl



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