الألكينات

كيمياء عضوية

CHEM 203

المحاضرة الثالثة

الالكينات Alkenes

تحتوي الالكينات على الرابطة C=C واحدة من النوع σ و الاخرى من النوع π نتيجة تهجين SP^2 وتاخذ شكل هرم ثلاثي الاوجه الزاويه بين الروابط 120^o

القانون العام للصيغة الجزيئية C_nH_{2n} حيث n عدد ذرات الكربون

تسمية الالكينات Naming Alkenes

الخطوة الاولى: نحدد اطول سلسلة متصلة من ذرات الكربون تحتوي على الرابطة الثنائية و ناخذ منها الاسم الاساسي

الخطوة الثانية: نحدد الاسم كما فى الالكان وذلك بحذف النهاية (ان) فى الالكان و ضع النهاية (ين)

الخطوة الثانية: نحدد وضع الرابطة الثنائية و ذلك بترقيم السلسلة الكربونية من اي طرف تاخذ فيه ذرة الكربون التي تحمل الرابطة الثنائية اقل رقم يوضع امام الاسم

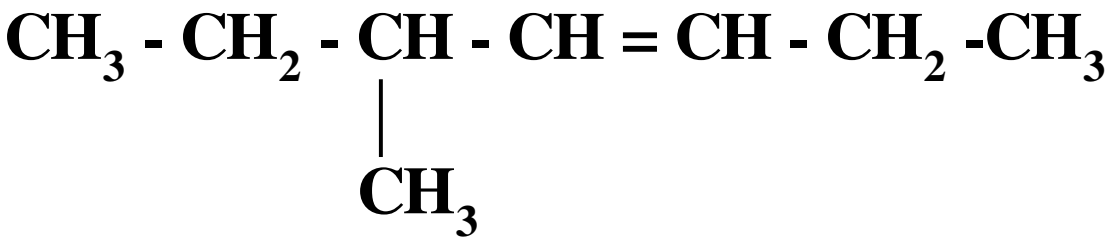
$CH_3CH_2CH=CHCH_3$

(2- بنتين (و ليس 3-بنتين)

$CH_3CH_2CH=CH_2$

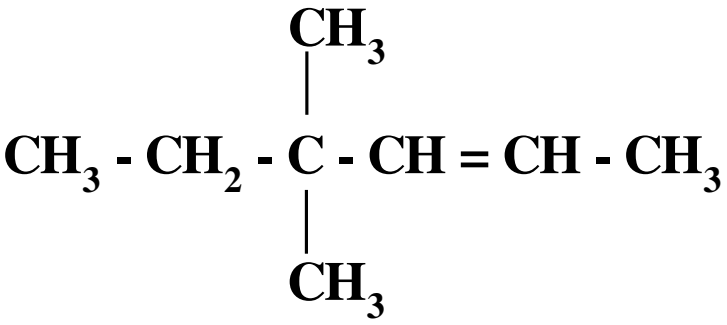
1- بيوتين (و ليس 3-بيوتين)

الخطوة الثالثة: إذا كان هناك تفرع من السلسة الرئيسية فإنه يتم ترقيمها من الطرف الذي يعطي ذرة الكربون التي تحمل الرابطة الثنائية اقل رقم يوضع امام الاسم



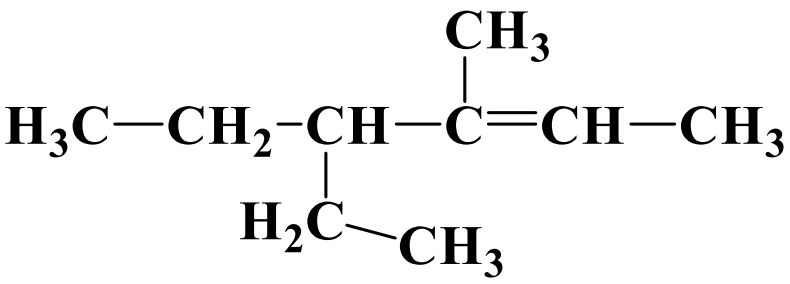
5-ميثيل-3-هبتين

الخطوة الرابعة: إذا كان هناك أكثر من تفرع (متماثلين)من السلسة الرئيسية فإنه يتم ترقيمها من الطرف الذي يعطي ذرة الكربون التي تحمل الرابطة الثنائية اقل رقم يوضع امام الاسم و يسبق التفرع بإسم يدل على عدده (مثال داي و تراوي , ...)



4,4-ثنائي ميثيل-2-هكسين

الخطوة الخامسة: إذا كان هناك أكثر من تفرع (مختلفين) من السلسة الرئيسية فإنه يتم ترقيمها من الطرف الذي يعطي ذرة الكربون التي تحمل الرابطة الثنائية اقل رقم يوضع امام الاسم و يكتب التفرع حسب الترتيب البجدي للإسم (مثال إثيل ثم ميثيل و هكذا .....)



4-إثيل-3-ميثيل-2-هكسين

الايزوميرية (التشابه) في الألكينات *Isomerism of Alkenes*

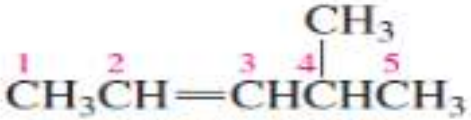
تظهر في الألكينات ثلاثة انواع من الايزوميرية على الاقل أهمها:

1. الايزوميرية الموضعية *Positional Isomerism*

وهى ايزوميرات تختلف عن بعضها في موقع الآصرة المزدوجة :

2. الايزوميرية الهيكلية (البنائية) *Isomerism Structural*

وهى ايزوميرات لها نفس الصيغة الجزيئية الا انه تختلف عن بعضها في موقع الآصرة المزدوجة وكذلك من حيث استمرار او تفرع السلسلة (مع ثبات عدد ذرات الكاربون) .

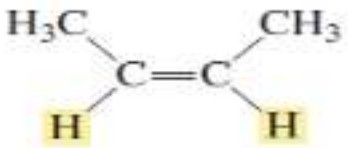


4-methyl-2-pentene

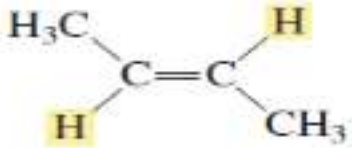
2-hexene

3. الايزوميرية الهندسية *Geometrical Isomerism* (*trans , cis*)

وهي نوع من الايزوميرات الفراغية **Stereo Isomers** حيث تختلف عن بعضها في ترتيب الذرات في الفراغ . وتظهر الألكينات نوعاً خاصاً من الايزوميرية يرجع الى صعوبة الدوران حول الآصرة المزدوجة **C= C** (الا في حالة كسر الآصرة π) مما يؤدي الى ثبات الشكل الهندسي لجزيئة الالكين بعكس الآصرة **C-C** المفردة في الألكانات ، ويطلق على هذه الايزوميرات بـ الايزوميرات الهندسية ***Geometrical Isomers*** .



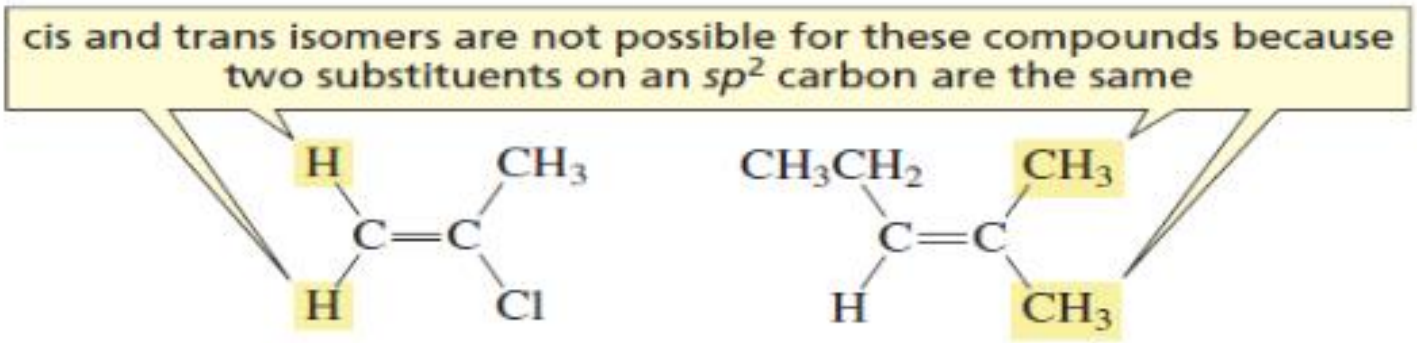
cis-2-butene



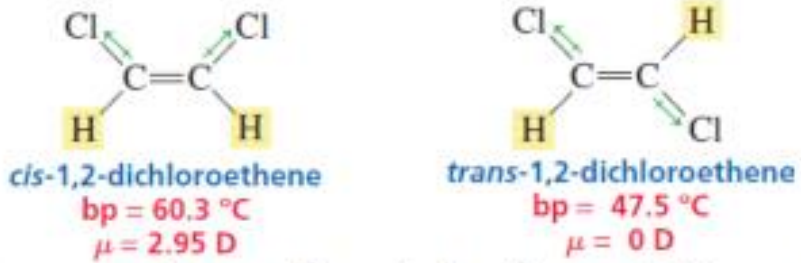
trans-2-butene

ويطلق على ترتيب الذرات الذي يميز ايزومير هندسي عن اخر بـ التوزيع الفضائي ***Configuration*** ولذلك فان التوزيع الفضائي لكل من تركيبي ***2-Butene*** يطلق عليه لفظة **cis** (وضعية التجاور) و **trans** (وضعية التقابل) .

- ان اعاقة الدوران حول الآصرة المزدوجة وحدها لا تكفي لظهور التشابه الهندسي في الجزيئة ، اذ يجب وجود مجموعتين مختلفتين على كل من ذرتي كاربون الآصرة المزدوجة . فالالكينات التالية لا تظهر الايزوميرية الهندسية لان احدى ذرتي كاربون الآصرة المزدوجة تحمل ذرتي هيدروجين او مجموعتي **R** متشابهتين :

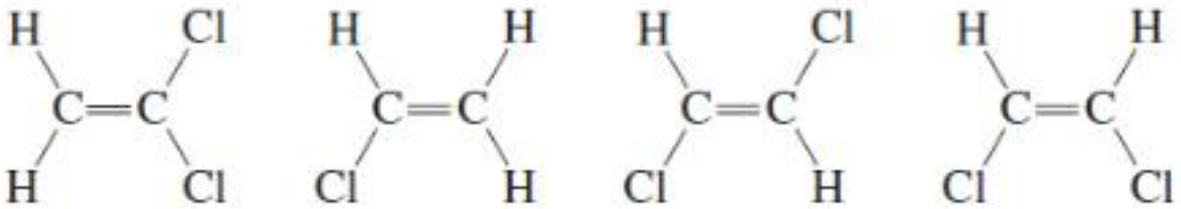


وبنفس الاتجاه هنالك مركبات اخرى (هيدروكاربونات معوضة) تظهر الايزوميرية الهندسية مثل
1,2-dichloroethane و *1,2-dibromoethane*



ومركبات اخرى لا تظهر الايزوميرية الهندسية مثل *1,1-dichloroethene*
و *1,1-dibromoethene* و *Propylene* (لماذا) .

س: سمي المركبات التالية مع بيان امكانية اظهارها للايزوميرية الهندسية (cis وtrans) ام لا مع ذكر السبب في كل الاحوال ؟



طرق التحضير Methods of preparation

1- اختزال الالكيانات

تختزل الالكيانات الى الالكينات بالتفاعل مع الهيدروجين فى وجود النيكل او البلاتين

مثال 2-بيوتوين يعطي 2-بنتين

$$CH_3 - C\equiv C - CH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3 - CH = CH - CH_3$$

2- بتفاعلات النزع لهاليدات الالكيل او الكحولات

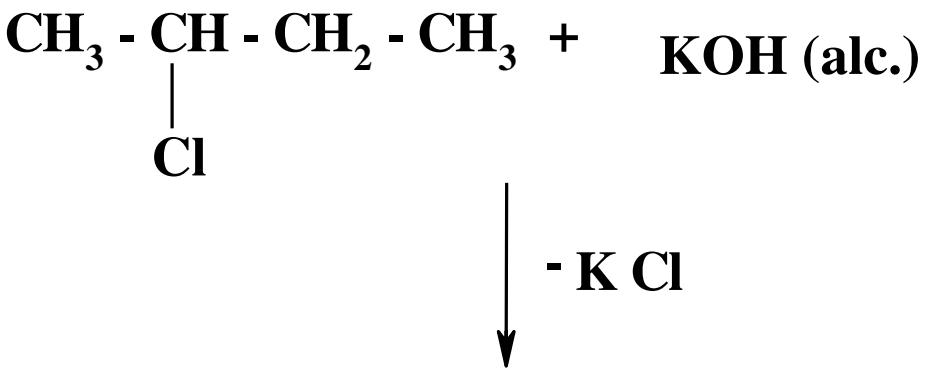
ينزع هاليد هيدروجين من هاليدات الالكيل فى وجود KOH كحولية لينتج الالكين

مثال: كلورو ايثان يعطي ايثين

$$CH_3 - CH_2 - Cl + KOH\ (alc.) \longrightarrow CH_2 = CH_2 + K\,Cl$$

و لكن عند تفاعل 2-بروموبيوتان مع KOH كحولية هناك احتمالين لنزع بروميد الهيدروجين ليعطي 2- بيوتين او 1- بيوتين

لكن سيتزف *Saitzev* لاحظ ان كمية 2- بيوتين اكثر من كمية 1-بيوتين



$CH_2 = CH_2 - CH_2 - CH_3$ + $CH_3 - CH = CH - CH_3$

30%

less stable

70%

more srable

قاعدة سيتزف *Saitzev* نصت على « في حالة نزع HX من اي مركب عضوي ذرة الهيدروجين تنزع من ذرة الكربون المجاورة من الكربون الذي يلي الكربون الذي يحمل الهالوجين و المحتوي على اقل عدد من ذرات الهيدروجين»

ب- بتفاعلات النزع للكحولات

نزع جزيء ماء من الكحول ينتج الالكين و ذلك باستخدام حمض الكبريتيك المركز
مثال: الايثانول يعطي الايثين

$$CH_3 - CH_2 - OH + H_2SO_4\ (Conc.) \longrightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O$$

نزع الماء من 2-بيوتانول يعطي 2-بيوتين بكمية اكبر من 1-بيوتين طبقا لقاعدة سيتزف
Saitzev

$$CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_3 + H_2SO_4\ (Conc.)$$

$$\downarrow \; - H\,O\,H$$

$$CH_2 = CH_2 - CH_2 - CH_3 \quad + \quad CH_3 - CH = CH - CH_3$$

1%

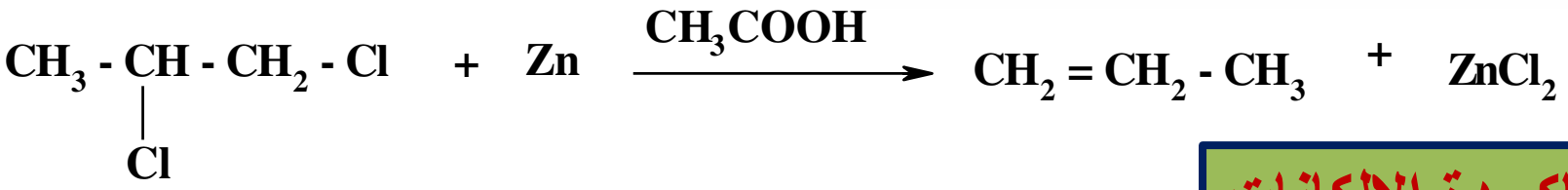
less stable

99%

more srable

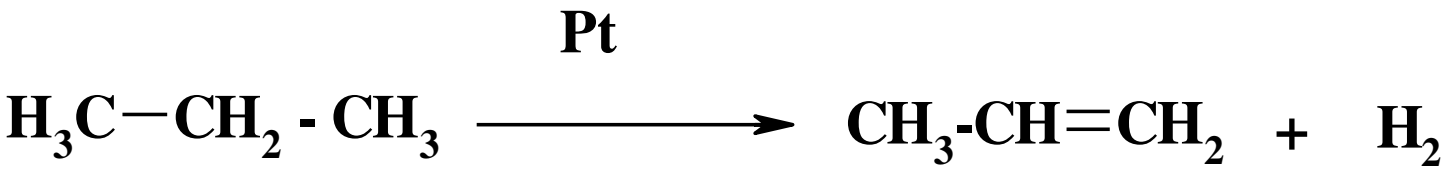
3- من المركبات ثنائية الهالوجين المتجاورة

باستخدام تراب الزنك فى حمض الاستيك



4 ـ باكسدة الالكانات

تسخين البروبان فى وجود البلاتين يعطي بروبين



تفاعلات الالكينات

تتفاعل الالكينات عن طريق تفاعلات الاضافة على الرابطة الثنائية

1- اضافة الهيدروجين (الهدرجة)

تتفاعل الالكينات مع الهيدروجين فى وجود الPt or Ni كعامل مساعد لينتج الالكانات

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt} H_3C{-}CH_2\text{-}CH_3$$

2- اضافة الهالوجين

يتفاعل الايثين مع البروم ليعطي 1,2-ثنائي برومو ايثان

$$H_2C{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow Br{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Br$$

3- اضافةهاليدات الهيدروجين

تتفاعل الالكينات مع (HCl, HBr, and HI) لينتج هاليدات الكيل

ا- اضافة هاليد هيدروجين الى الكين متماثل

تفاعل HBr مع الايثين يعطي بروموايثان

$$H_2C{=}CH_2 \;+\; HBr \longrightarrow CH_3 - CH_2 - Br$$

اضافة هاليد هيدروجين الى الكين غير متماثل

تفاعل HBr مع بروبين

هناك احتمالين للناتج هما 1-برومو بروبان او 2- بروموبروبان

ماركونيوكوف Markovnikov's وجد تكوين 2-بروموبروبان اكثر من 1-بروموبروبان

$$CH_3 - HC{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} - CH_3 > CH_3 - CH_2 - CH_2 - Br$$

قاعدة ماركونيوكوف Markovnikov's rule نصت على « فى حالة اضافة كاشف غير متماثل مثال ($H\ X$) الى الكين غير متماثل. الجزء الموجب من الكاشف (ذرة الهيدروجين) تضاف الى الكربون الذي يحمل الرابطة الثنائية و المحتوي على اكبر عدد من ذرات الهيدروجين و الجزء السالب من الكاشف يضاف الى ذرة الكربون التي تحمل الرابطة الثنائية و المحتوية على اقل عدد من ذرات الهيدروجين»

مثال اضافة HCl الى 1-بيوتين يعطي 2-كلوروبيوتان

$$CH_3 - CH_2 - HC{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_3$$

ولكن اضافة بروميد الهيدروجين فقط للالكين الغير متماثل فى وجود الفوق اكسيد الهيدروجين: ذرة الهيدروجين تضاف الى ذرة الكربون المحتوية على اقل عدد من ذرات الهيدروجين (عكس قاعدة ماركونيوكوف)

$$CH_3 - HC{=}CH_2 + HBr \xrightarrow{H_2O_2} CH_3 - CH_2 - CH_2 - Br$$

4- اضافة الماء (الهيدرة)

تتحول الالكينات الى الكحولات و ذلك باستخدام حمض الكبريتيك المخفف

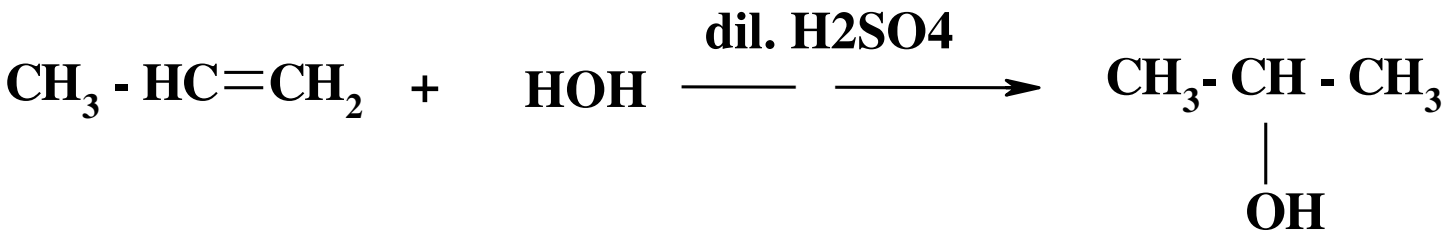
الايثين يعطي الايثانول

$$H_2C{=}CH_2 + HOH \xrightarrow{\text{dil } H_2SO_4} CH_3 - CH_2 - OH$$

2-بيوتين يعطي 2-بيوتانول

$$CH_3 - HC{=}CH - CH_3 + HOH \xrightarrow{\text{dil } H_2SO_4} CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_3$$

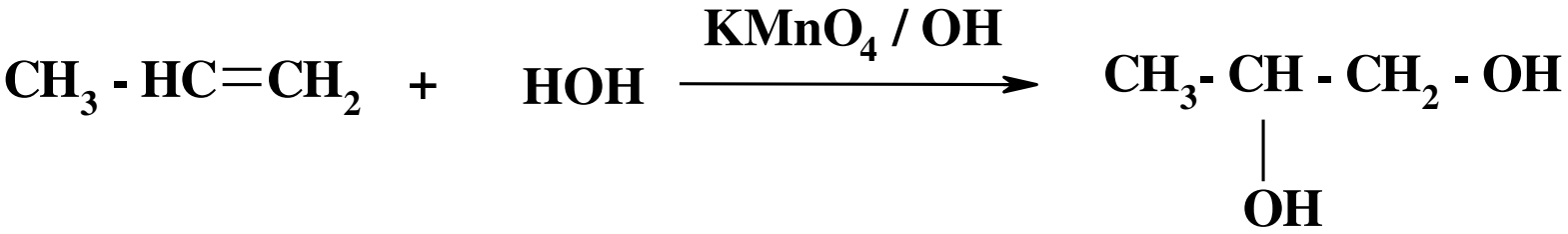
يعطي البروبين 2-بروبانول طبقا لقاعدة ماركونيوكوف



5- تاثير برمنجانات البوتاسيوم على الالكين

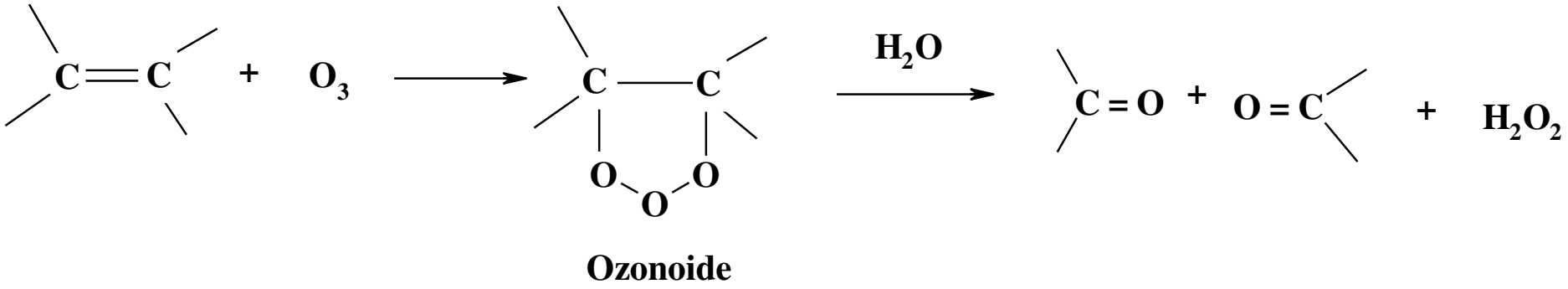
تتفاعل الالكينات مع برمنجانات البوتاسيوم فى الوسط القاعدي ليعطي الدايول (الجليكول)

بروبان يعطي 1,2 –بروباندايول (بروبلين جليكول)



6- التفاعل مع الاوزون Ozonolysis

يتفاعل الالكين مع الاوزون (O_3) ليعطي مركب وسطي اوزونويد الذي يتحول الى مركبين تحتوي على مجموعة كربونيل و فوق اكسيد الهيدروجين طبقا للمكانيكية التالية



Ozonoide

الايثين يعطي فورمالدهيد

$$CH_2 = CH_2 + O_3 \xrightarrow{H_2O} 2\,HCHO + H_2O_2$$

البروبين يعطي مخلوط من الفورمالدهيد و الاسيتالدهيد

$$CH_3 - CH = CH_2 + O_3 \xrightarrow{H_2O} HCHO + CH_3 - CHO + H_2O_2$$

2-بيوتين ينتج استيالدهيد

$$CH_3 - CH = CH - CH_3 + O_3 \xrightarrow{H_2O} 2\ CH_3 - CHO + H_2O_2$$

الايزو بيوتين يعطي مخلوط من الفورمالدهيد و الاسيتون

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH_2 + O_3 \xrightarrow{H_2O} HCHO + CH_3 - \underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}} - CH_3 + H_2O_2$$

7 – البلمرة Polymerization

بلمرة الايثلين يعطي البولي ايثلين

$$n\ CH_2 = CH_2 \longrightarrow * \left[CH_2 - CH_2 \right]_n *$$