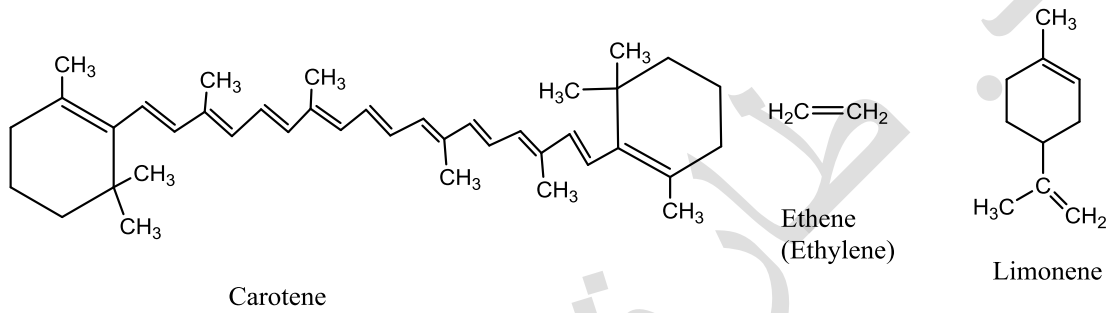


الهيدروكربونات الأليفاتية الغير مشبعة

1- الألكينات (الأوليفينات) Alkenes (Olefines)

الألكينات مركبات هيدروكربونية غير مشبعة تحوي على أصرة ثنائية (مزدوجة) وصيغتها العامة هي C_nH_{2n} تنقص عن الألكانات بذرتي هيدروجين وهي تلعب دور مهم في الطبيعة حيث يعتبر الأثيلين مهم جدا في انضاج الثمار لأنه يعتبر هرمونا نباتيا. وتعتبر الألكينات مركبات مهمة حيث ترتبط بالمنتجات النباتية وبالغذائية كمركب الليمونين في فاكهة الليمون والكاروتين المسؤول عن اللون البرتقالي للجزر والذي يعد مادة اولية لتخليق فيتامين A في الجسم.

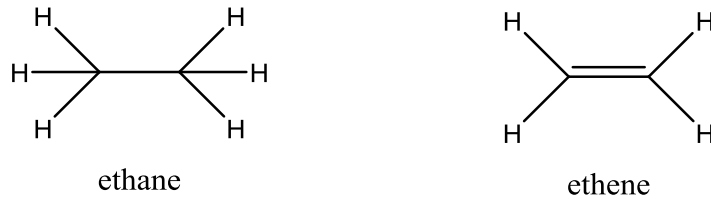


خواصها الفيزيائية Physical properties

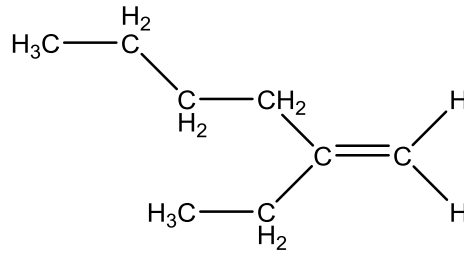
تتشابه خواص الألكانات والألكينات الفيزيائية الى حد كبير فالحالة الفيزيائية تتدرج حسب الكتلة المولية (غازات ابتداءا من الأيثين وحتى البيوتين وسوائل من البنزين والهكسين خاصة الخطية منها اما فوق فهي مواد صلبة كذلك تكون درجة الغليان او الانصهار للسلاسل المتفرعة اقل من السلاسل المستقيمة التي لها نفس عدد ذرة الكربون كما في الألكانات ولنفس السبب السابق

تسمية الألكينات :-

1- تسمى الألكينات بنفس طريقة تسمية الألكانات مع اختلاف واحد هو إضافة المقطع ene في الألكينات بدل المقطع ane في الألكانات.

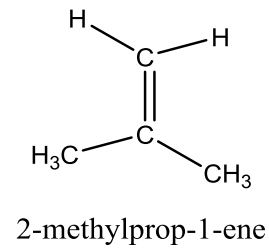
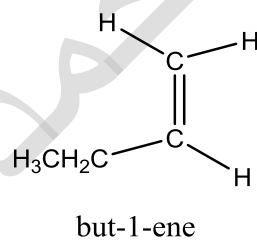
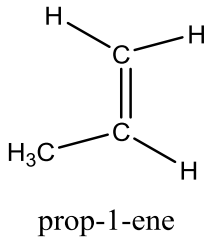
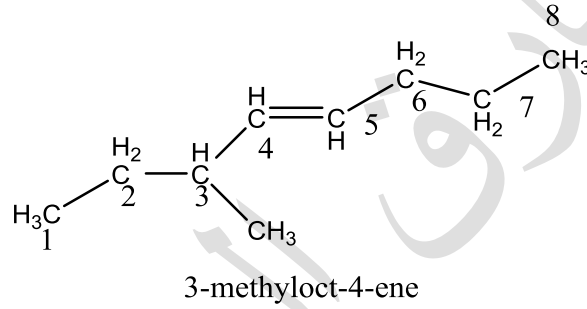


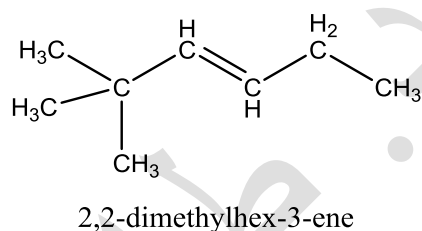
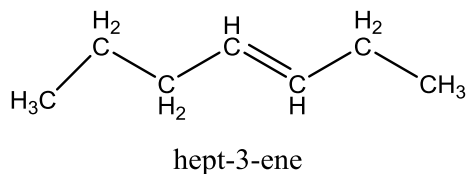
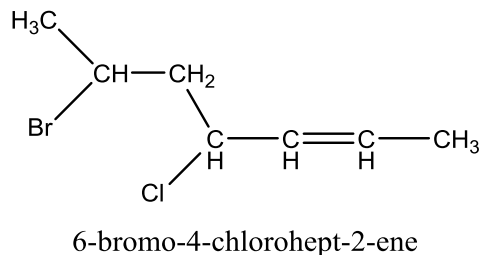
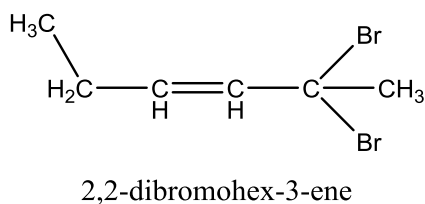
2- نقوم باختيار اطول سلسلة تحوي على الأصرة المزدوجة .



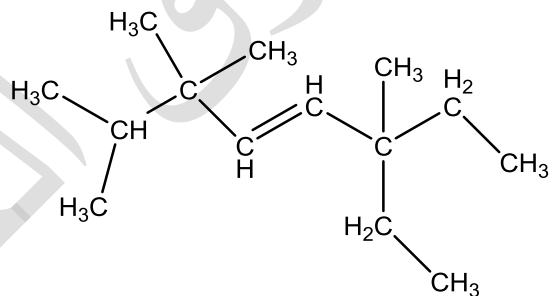
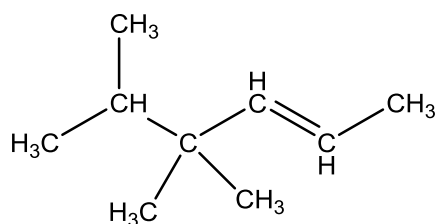
3- نبدأ بالترقيم من المكان الأقرب الى الأصرة المزدوجة .

في حالة كون طرفي الأصرة المزدوجة متساويين نبدء بالترقيم من اقرب تفرع





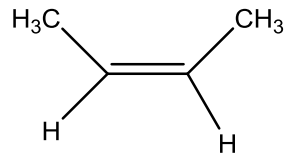
سمي المركبات التالية ؟



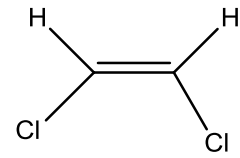
الايزومرات الفراغية للألكينات Stereoisomers of alkenes

The Stereoisomers of alkenes are simply the geometrical isomers
وجود الأصرة المزدوجة يعيق دوران المجاميع حول الأصرة أي ان دورانها محدد لذلك
يكون للألكينات ايزومرات هندسية تبعا لموقع المجاميع المعوضة . فاذا كانت المجاميع
المعوضة المتشابهة في نفس الاتجاه اعلى او اسفل الأصرة المزدوجة يعطي الأيزومر
cis اما اذا كانت المجموعتين متعاكستين فتعطي الأيزومر trans

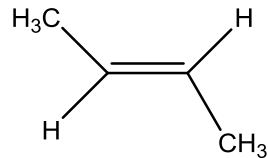
محاضرة :- الألكينات (الأوليفينات)
د. طارق الحمداني



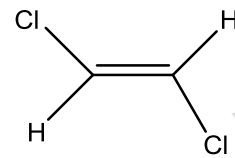
cis-but-2-ene



cis-1,2-dichloroethene



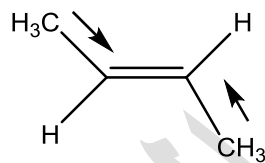
trans-but-2-ene



trans-1,2-dichloroethene

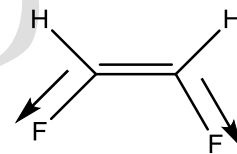
تكون الصفات الفيزيائية لهذه الأيزومرات مختلفة من حيث درجة الانصهار والغليان والقطبية اعتماداً على الفرق بين عزم ثنائي القطب dipole moment

trans-but-2-ene



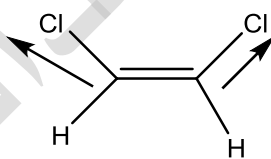
No Net Dipole

cis-1,2-difluoroethene



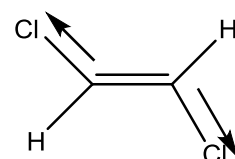
Net Dipole

cis-1,2-dichloroethene



Net Dipole

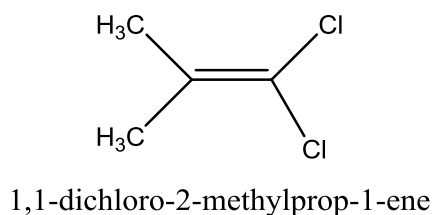
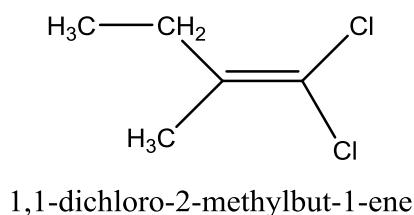
trans-1,2-dichloroethene



NO Net Dipole

هذا الاختلاف في القطبية بين سز الأكثر قطبية وترانس الأقل قطبية يجعل الأيزومرات سز دائماً لها درجات غليان أو انصهار أعلى من نظيراتها ترانس.

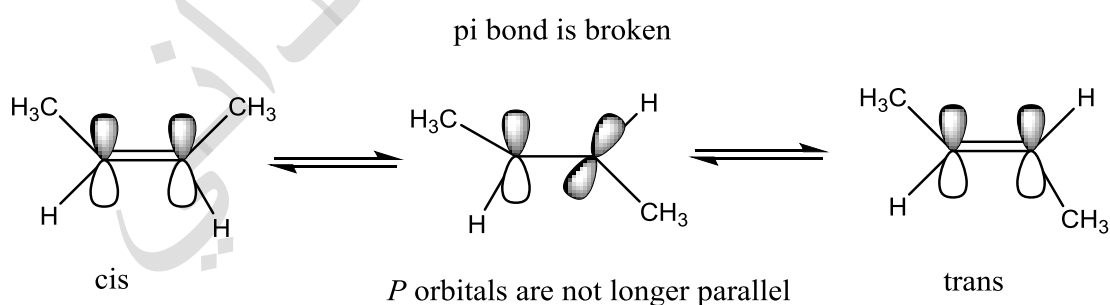
ملاحظة :- الألكينات التي تحتوي على مجموعتين متشابهتين لا يكون لديها ايزومرات مثال ذلك .



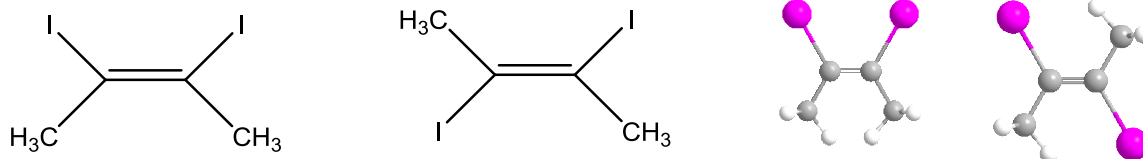
س/ هل ممكن ان يتحول الأيزومر cis to trans

readily occur Rotation about a double bond readily occur , because it can happen only if the π bond breaks-that is , only if the P orbitals are not longer parallel . Consequently , the energy barrier to rotation about a carbon-carbon double bond is much greater (about 62 Kcal/mol or 259KJ/mol) than the energy barrier to rotation about a carbon-carbon single bond , which is only about 2.9 Kcal/mol or 12KJ/mol

الدوران حول الآصرة المزدوجة لا يحدث الا اذا كسرت الآصرة باي وهذا يحدث في حالة واحدة عندما يكون الأوربيتالين P غير متعامدين على بعضهما عند هذه الحالة فان الطاقة اللازمة للدوران حوالي 62 Kcal/mol or 259KJ/mol بنما الطاقة اللازمة للدوران حول الآصرة المفردة هو 2.9 Kcal/mol or 12KJ/mol



غالبا مايكون الأيزومر ترانس هو الأكثر استقرار من الأيزومر سيز وذلك لأن في الأيزومر سيز التزاحم الفراغي وقوة التنافر تزيد من طاقة المركب أي اقل استقرار بينما في ترانس فان المجاميع المتشابهة تكون ابعد مايمكن لبعضها فتقل طاقة التنافر والتزاحم الفراغي (الأعاقة الفراغية) steric hindrance كما في المثال التالي

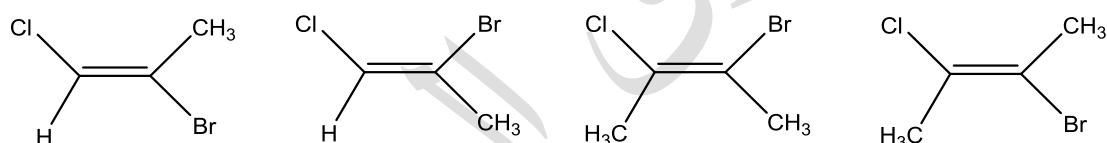


نلاحظ في حالة اليود الكبير الحجم مقارنة بمجموعة الميثيل فان التنافر في الوضعية سيز يكون في اقصاه أي ان الطاقة عالية والاستقرار قليل مقارنة بالآيزومر ترانس

تسمية الألكينات باستخدام نظام E,Z Naming alkenes using E,Z system

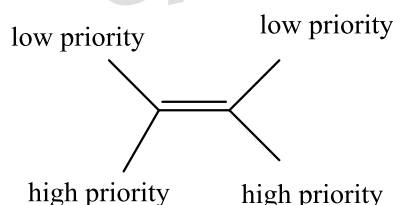
التسمية سيز وترانس تستخدم في حالة كون وجود مجموعتين متشابهتين اما ان تكون بنفس الاتجاه لتعطي cis او باتجاه معاكس لتعطي الآيزومر trans

اما في حالة وجود ثلاثة او اربعة مجاميع مختلفة فان امكانية ان يأخذ هذا المركب وضعيتين فراغيتين اخرى

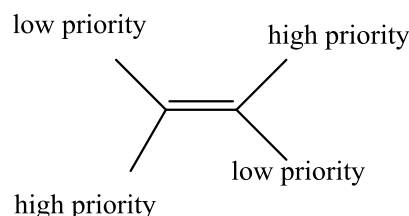


هناك ايضا اختلاف في بعض الصفات الفيزيائية بين هذه الأشكال الفراغية وايضا اختلاف في معدل سرعة تفاعلات هذين الشكلين لذلك استعويض عنها بنظام تسمية آخر هو نظام E,Z

To name an isomer by the E,Z system , we first determine the relative priorities of the two groups to one of the sp^2 carbons and then the relative priorities of the two groups bonded to the other sp^2 carbon .(the rules for assigning relative priorities are explained below



the Z isomer has the priority groups on the same side of the double bond



the E isomer has the priority groups on the opposite sides of the double bond

If the two high –priority groups (one from each carbon) are on the same side of the double bond , the isomer is the Z isomer (Zis for zusammen ,German for "together") . if th high-priority groups are on opposite sides of the double bond , the isomer is the E isomer (E is for "opposite").

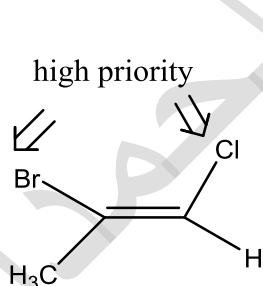
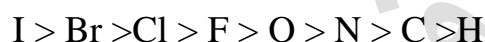
يسمى هذا النظام من التسمية بنظام تحديد الأولوية

الأعلى بالأولوية في اتجاه واحد (متجاوره) يطلق عليها Z

الأعلى بالأولوية في اتجاه متضاد (متضاده) يطلق عليها E

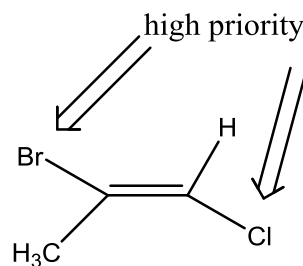
لمعرفة الأولويات يجب ان نتبع القواعد التالية

1- الأولوية للذرات المتصلة بذرة الكربون للأصرة المزدوجة التي لها عدد ذري اكبر اي ان الأولوية تكون كالتالي



Z-isomer

(Z)-2-bromo-1-chloroprop-1-ene



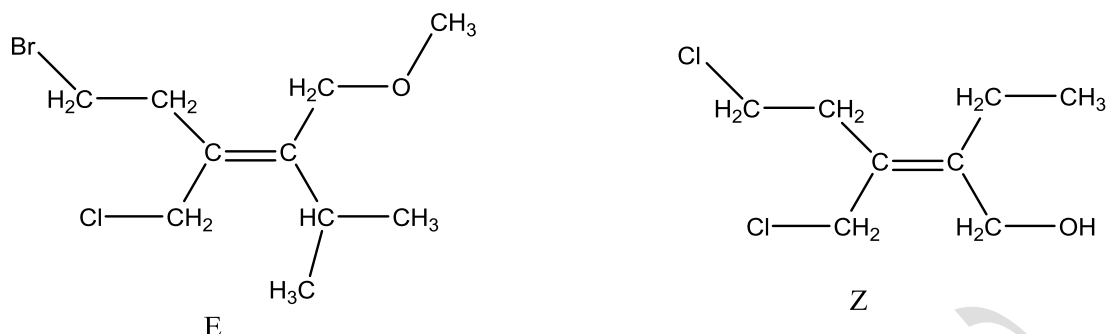
E-isomer

(E)-2-bromo-1-chloroprop-1-ene

للأيزومر Z فان ذرة الكربون الأولى للأصرة المزدوجة ترتبط بين H&Cl هنا الأولوية للكلور الأعلى عدد ذري اما للذرة الثانية من الأصرة المزدوجة التي ترتبط بالبروم وبمجموعة المثل فذلك الأولوية هي الى ذرة البروم وبالتالي كلا الذرتين التي لها اولوية تكون متجاورة لذلك فان الصيغة الفراغية لهذا المركب هو Z بينما في الصيغة E فان كلا المجموعتين التي لها الأولوية تكون باتجاهين متضادين

محاضرة :- الألكينات (الأوليفينات)
د. طارق الحمداني

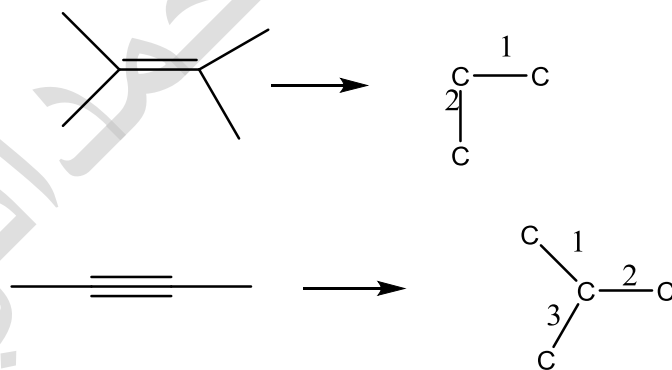
2- إذا كانت الذرات المرتبطة لها نفس العدد الذري يتم تحديد الأولوية من خلال الذرة الثانية المرتبطة بها مثال ذلك .



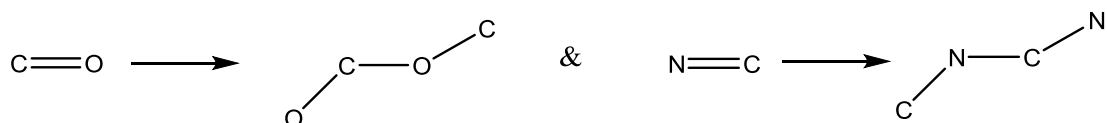
الذرات الأربعة المتصلة الأصرة المزدوجة هي كاربون فلتحديد الأولوية نلجأ الى تحديد الذرة التي تليها فالمجموعة الأولى الذرة التي تلي الكاربون لها الأولوية لأنها كلور الأعلى عدد ذري والمجموعة الثانية تتصل بالأكسجين وايضا له اولوية بينما كلا المجموعتين الأخرى 4,3 الذرة التي تليها هي كاربون فتكون اقل اولوية ولتحديد Z or E فقط سوف ننظر الى المجموعتين 2,1 التي لها الأولوية .

بالنسبة لمجاميع الألكيل فالأولوية هي $\text{CH}_3 < \text{CH}_3\text{CH}_2 < \text{isopropyl}$

3- في حالة تواجد اواصر ثنائية او ثلاثية فانها تعد على اساس متكرر مرتين في الأواصر الثنائية وثلاث مرات في الأواصر الثلاثية مثال ذلك



كذلك الحال بالنسبة لمجاميع الكاربونيل $\text{C}=\text{O}$ والأيمين $\text{C}=\text{N}$ والنايتريل $\text{C}\equiv\text{N}$ فمجموعة الكاربونيل والأيمين تحسب كالتالي

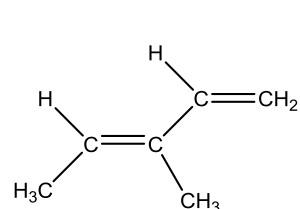


محاضرة :- الألكينات (الأوليفينات)
د. طارق الحمداني

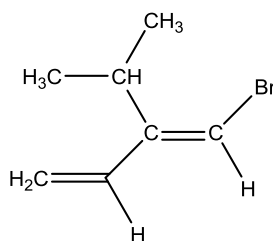
الترتيب حسب الأولوية لبعض المجاميع هو كالتالي



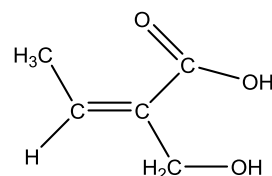
امثلة اخرى



(E)-3-methylpenta-1,3-diene



(E)-1-(bromo2-isopropyl)-1,3-butadiene

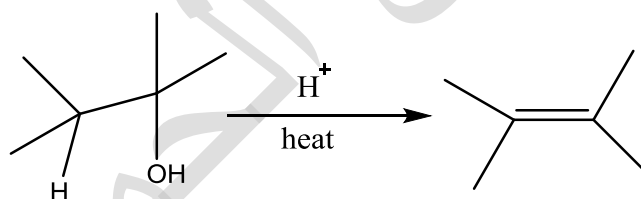


(Z)-2-(hydroxymethyl)but-2-enoic acid

طرق تحضير الألكينات

1- سحب جزيئة ماء من الكحولات

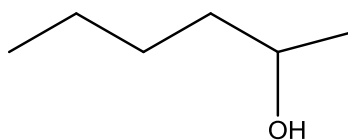
يتم نزع جزيئة ماء من الكحول بوجود حامض قوي مثل حمض الكبريتيك او حامض الفسفوريك المركز لمنع التفاعل العكسي عند درجة حرارة 85 م والمعادلة العامة لهذا التفاعل هي كالتالي



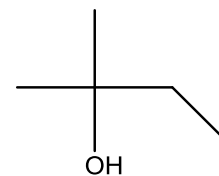
تمتاز الكحولات بوجود مجموعة الهيدروكسيل ($-\text{OH}$) وتكون بشكل اولية او ثانوية او ثالثة وكما في المركبات التالية .



1°



2°

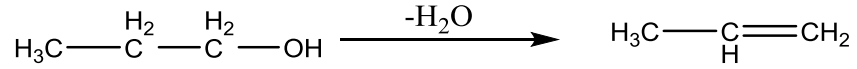
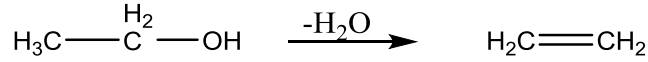


3°

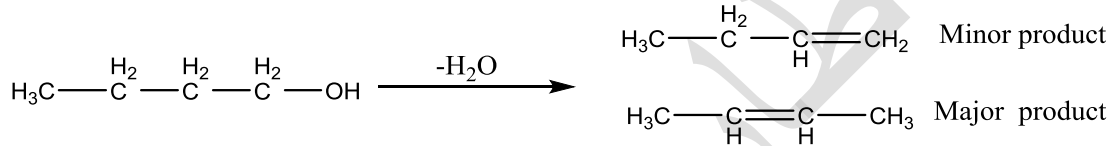
ان الكحولات تختلف عن بعضها في سهولة انتزاع جزيئة الماء منها (معتمدة على نوع الكحول وظروف التفاعل من حيث درجة الحرارة وتركيز الحامض المستخدم) حيث ان الكحول الثالثي اسهل انتزاعا من الثانوي والثانوي اسهل من الأولي وتكون كالتالي $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

احيانا يعطي سحب جزيئة ماء من الكحولات ناتجين او اكثر وذلك تبعا لاستقرارية الكربوكتيون المتكون والذي احيانا يحدث ترتب من الأقل استقرار الى الأكثر استقرار

فحذف جزيئة ماء من الأيثانول والبروبانول يعطي ناتج واحد

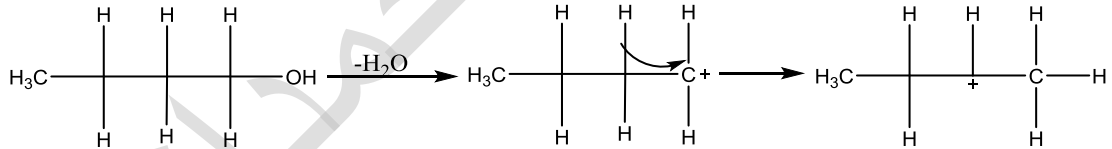


بينما الكحول 1-butanol يعطي اكثر من ناتج



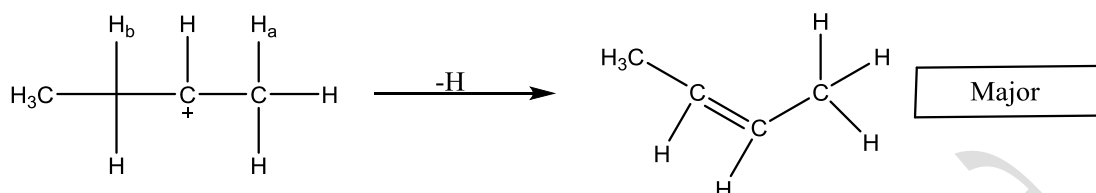
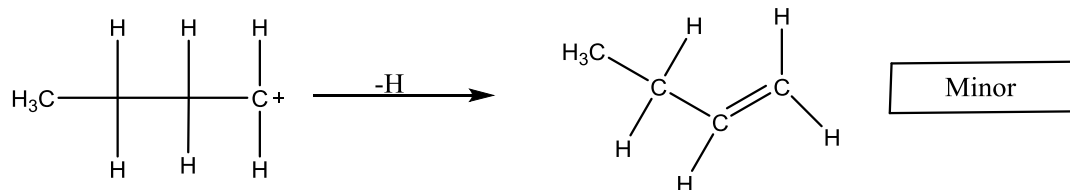
لتفسير ظهور ناتجين علينا ان نعرف كيف يحصل الترتب في الكربوكتيون

ترتب الكربوكاتيون :- عند تكون الكربوكتيون الأولي الناتج من لفظ جزيئة ماء من 1-butanol



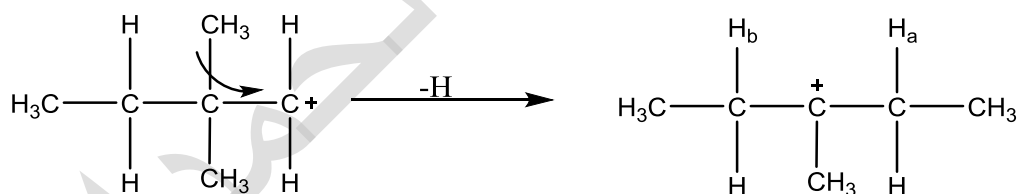
عند بداية الحذف يتكون الكربوكتيون الأولي ولكونه غير مستقر ينتقل بروتون الى ذرة الكربون الأولية من الذرة المجاورة ليعطي كربوكتيون ثانوي والذي هو اكثر استقرار وبعدي نفس الأثناء يتم لفظ جزيئة هيدروجين ليكون ناتجين يكون فيه الألكين الأكثر هو الناتج من الكربوكتيون الثانوي الذي يكون اكثر استقرار وزمن بقائه اطول من الكربوكتيون الأولي

محاضرة :- الألكينات (الأوليفينات)
د. طارق الحمداني



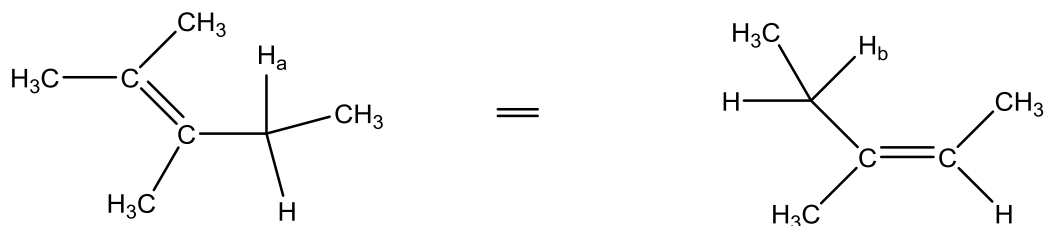
نلاحظ في المثال اعلاه ان حذف H_a من الكربوكتيون الثانوي يعطي نفس الناتج الكربوكتيون الأولي اي الناتج الأقل الا ان سيتيزف Zaitsev وجد ان المركبات تميل الى فقد الهيدروجين الذي يعطي الكين معوض اكثر بمجاميع الالكيل وتسمى هذه القاعدة Zaitsevs rule لذلك يكون الألكين الذي يفقد H_b هو الأكثر استقرار لأن الأصرة المزدوجة معوضة بمجاميع الكيل اكثر .

يمكن ايضا ان يترتب الكربوكتيون ليس فقط من اولي الى ثانوي بل احيانا الى ثالثي بانتقال مجموعة methyl بدل البروتون كما في المثال التالي



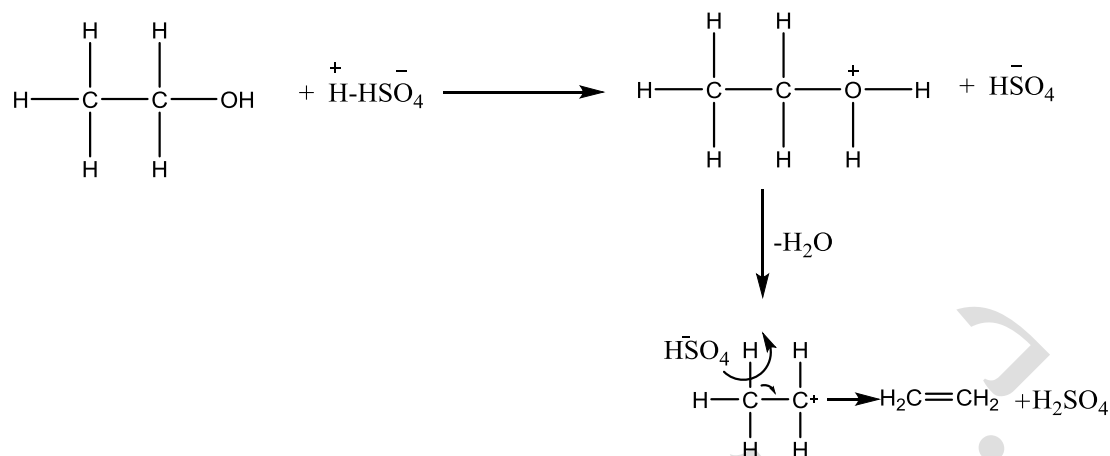
س/ ايهما اكثر استقرار حذف بروتون من H_a او من H_b

الجواب : كلا الحالتين متناظرة مكونه نفس الألكين وهنا يعطي ناتج واحد لعدم وجود بروتون قرب الكربوكتيون الأولي ليلفظه



محاضرة :- الألكينات (الأوليفينات)
د. طارق الحمداني

ميكانيكية التفاعل :- هي الخطوات الوسيطة التي يمر بها التفاعل لتكوين الناتج او النواتج فمثلا ميكانيكية حذف جزيئة ماء من الأيثانول بواسطة حامض الكبريتيك تتم كما يلي .



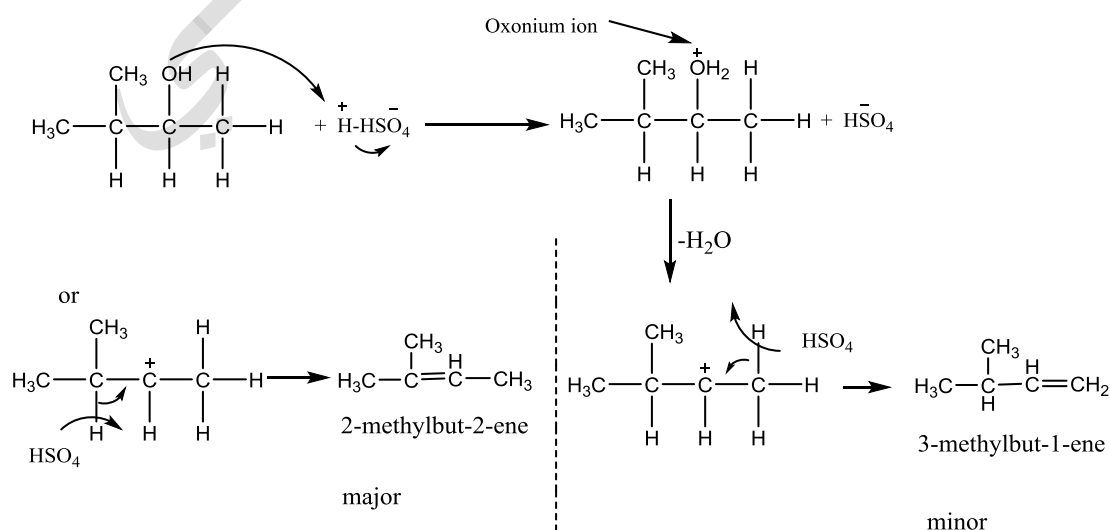
الخطوة الأولى تتم ببرتنة مجموعة الهيدروكسيل لتعطي أيون الأوكسونيوم (مجموعة الهيدروكسيل مجموعة مغادرة صعبة بينما الأوكسونيوم مغادرة سهلة حيث تغادر مجموعة الماء ليتكون كاربوكتيون وإذا كان هناك وجود ترتب فيحدث قبل مهاجمة مجموعة HSO_4^- السالبة وتسحب بروتون لتعطي الناتج المقابل من الألكين

ملاحظ :- العامل المساعد يدخل بالتفاعل ليسهل أو يسرع التفاعل ويخرج بنفس تركيبه الكيميائي ومن شروط التأكد ان الميكانيكية صحيحة يتم ملاحظة العامل المساعد هل خرج بنفس التركيب الذي دخل به التفاعل .

في حاله اخرى غير الأيثانول ممكن ان يحل ترتب قبل الحذف كما في المثال التالي وهنا يتم توضيح لماذا تعطي بعض الكحولات ناتجين ؟

س/ يعطي حذف جزيئة ماء من 2-methyl-2-butanol ناتجين ؟ لماذا وايهما الناتج الرئيسي

من ميكانيكية التفاعل التالية

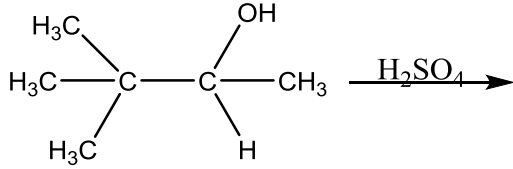


محاضرة :- الألكينات (الأوليفينات)

د. طارق الحمداني

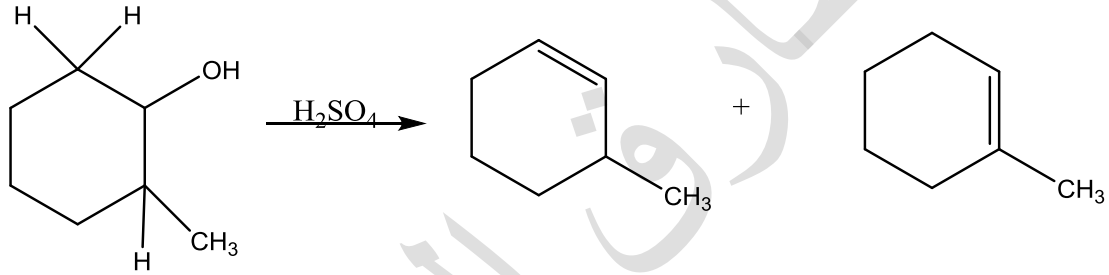
ان 3-methyl-1-butene هو الألكين الأقل تعويض بمجاميع الألكيل وبالتالي هو الأقل أستقرار فيكون ناتج ثانوي بينما 2-methyl-2-butene هو الأكثر تعويض فيكون الناتج الرئيسي

س/ بين ميكانيكية التفاعل التالي وبين عدد النواتج المحتملة وايهما الناتج الرئيسي :-



مثال آخر

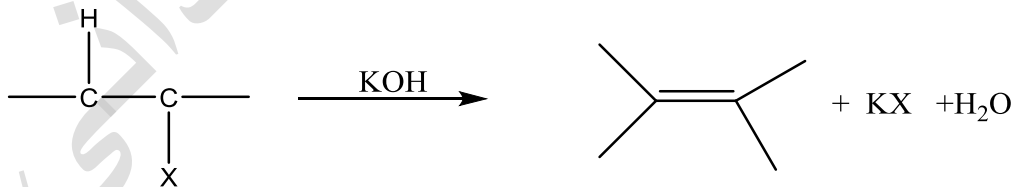
حذف الماء من الكحول الحلقي 2-methyl cyclohexanol يعطي ناتجين بين ايهما الناتج الرئيسي ولماذا ؟



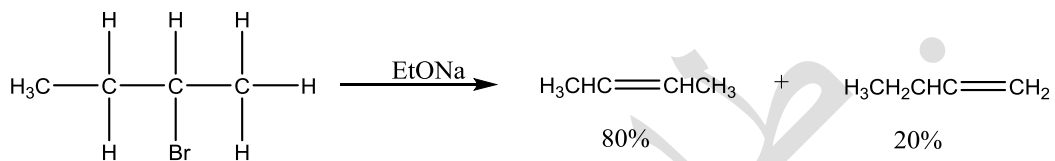
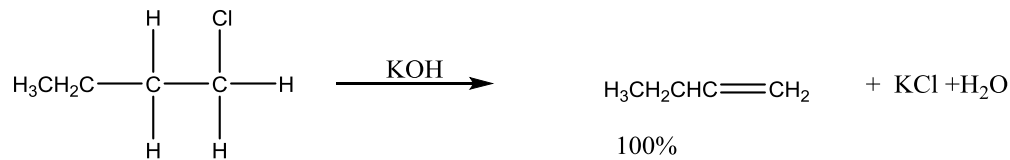
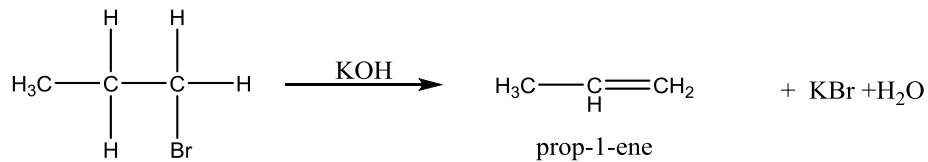
2- سحب هاليد الهيدروجين (HX) من هاليدات الألكيل

يتم سحب هاليد الهيدروجين بواسطة قاعدة قوية مثل KOH او EtONa

التفاعل العام

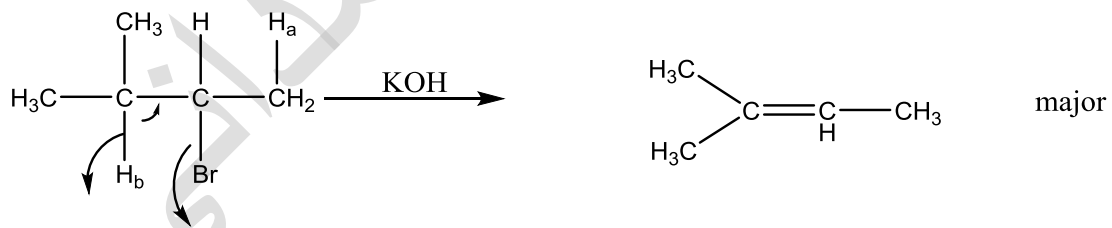
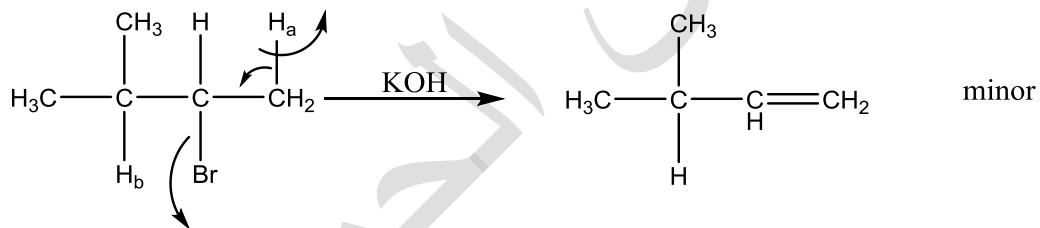


لاحظ الأمثلة التالية



كذلك حذف مجموعة HX تنطبق عليها قاعدة ستيفف

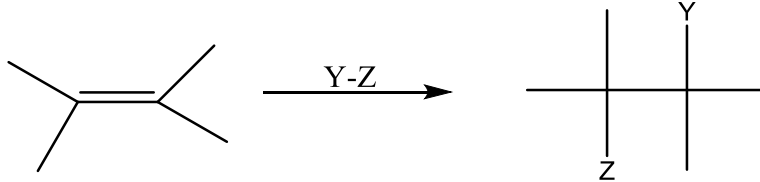
في هذا التفاعل يتم حذف HBr من 2-bromo-2-methylbutane ليعطي ناتجين



س/ إعط ناتج التفاعلات التالية عند معاملتها مع هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي ؟ وإيهام أكثر استقرار ؟

- 1) 1-chloropropane
- 2) 2-chloropentane
- 3) n-propylchloride
- 4) 3-chloropentane
- 5) 2-bromo-2,3dimethylbutane
- 6) 1-chloro2,2-diethylpropane

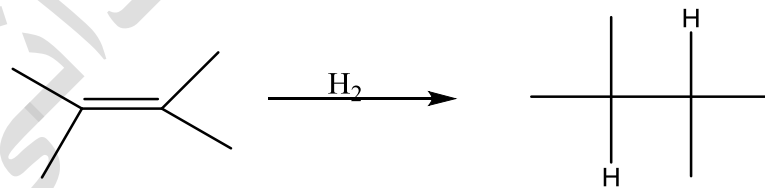
تفاعلات الألكينات :- المجموعة الفعالة في الألكينات هي الأصرة المزدوجة ($C=C$) وهي عبارة عن أصرة سكما القوية وأصرة (π) الضعيفة . ان التفاعلات النموذجية للأصرة المزدوجة هي تفاعلات الأضافة Addition reaction حيث تنفتح الأصرة π وتتكون أصرتين من نوع سكما على كلا ذرتي كاربون الأصرة المزدوجة .



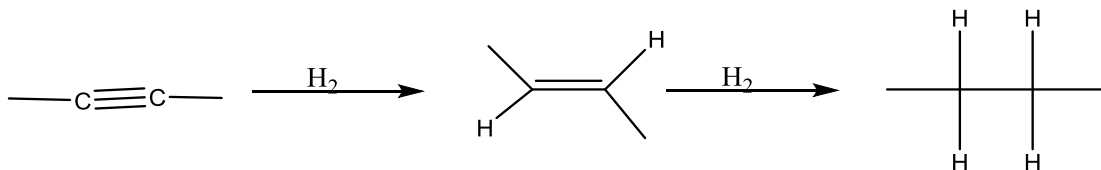
تفاعل الأضافة :- هو تفاعل كيميائي يتم فيه إضافة ذرة او مجموعة من الذرات الى الجزيء . تحدث تفاعلات الأضافة مع المركبات التي تحتوي على روابط ثنائية او ثلاثية مثل الألكينات وايضا الألكاينات والألديهايدات والكيثونات والتي لديها رابطة ثنائية بين الكاربون والأوكسجين . يمكن ان يتخيل تفاعل الأضافة كعملية من خلالها يتم تكسير الروابط الثنائية والثلاثية كليا او جزئيا بحيث تدخل الذرات او مجموعات الذرات المضافة في الجزيء .

إن الأصرة المزدوجة تسلك في معظم التفاعلات كمصدر للألكترونات اي انها تسلك كقاعدة اما المركبات التي تتفاعل معها وهي التي تكون ناقصة الكترونيا تسملا الحوامض . تعرف الكواشف الحامضية التي تبحث عن الألكترونات بكواشف باحثه عن الألكترونات (كواشف الكتروفيلية) ويعرف التفاعل الذي يتضمن هذا النوع من الأضافة بتفاعلات الأضافة الألكتروفيلية ومن اهمها :-

1- تفاعلات الهدرجة (إضافة الهيدروجين) :-

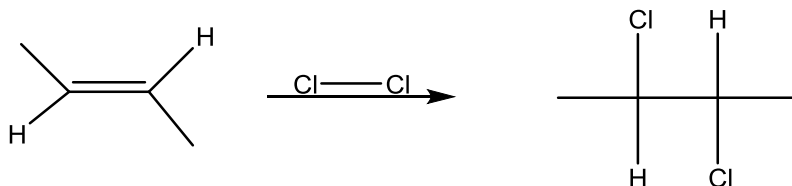


يضاف كل هيدروجين الى ذرة الكاربون الحاملة للأصرة المزدوجة وبشكل عام إضافة الهيدروجين الى الأواصر المتعددة ينقص منها فمثلا إضافة الهيدروجين الى الأصرة الثلاثية يحولها الى ثنائية وإضافته الى الثنائية يحولها الى المفردة .

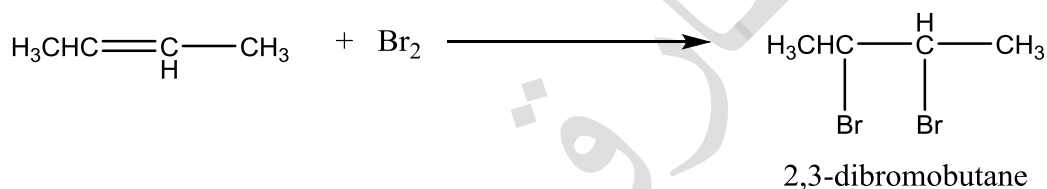


محاضرة :- الألكينات (الأوليفينات)
د. طارق الحمداني

2- إضافة الهالوجينات (X_2) تتحول الألكينات بواسطة الكلور أو البروم المركبات مشبعة تحتوي على ذرتي هالوجين مرتبطة بذرتي كربون الأصرة المزدوجة

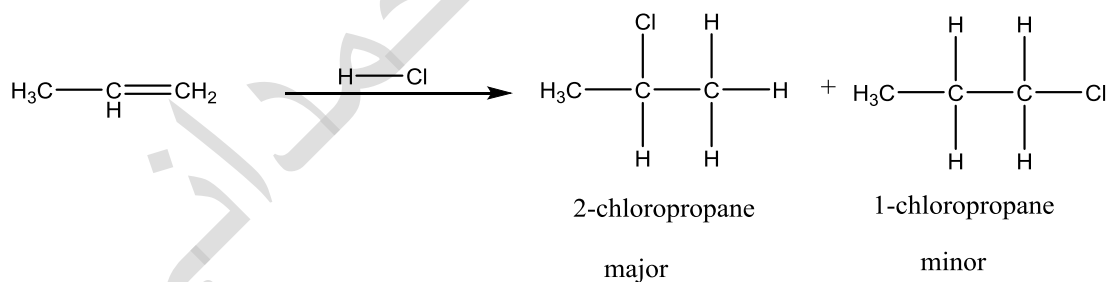


إن تفاعل إضافة البروم الى الألكينات هو تفاعل مميز يستخدم للكشف عن الألكينات حيث ان لون البروم في (CCl_4) ذو لون احمر ولكن ثنائي هاليد البروم وكذلك الألكين هو عديم اللون لذا فاختفاء اللون الأحمر لمحلول البروم دلالة على وجود الأصرة المزدوجة في المركب العضوي

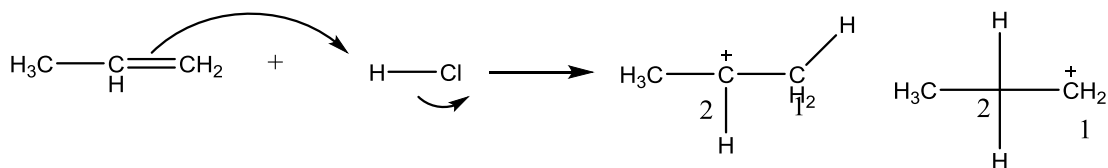


3- إضافة هاليد الهيدروجين (HX)

يضاف هاليد الهيدروجين الى الأصرة المزدوجة وغالبا مايعطي ناتجين



قاعدة ماركونيكوف :- عند إضافة هاليد الهيدروجين الى الأصرة المزدوجة كربون -كربون لألكين غير متمائل فإن الهيدروجين يضاف الى ذرة الكربون التي تحمل اكثر عدد من ذرات الهيدروجين ، بينما يضاف الهالوجين الى ذرة الكربون التي تحمل اقل عدد من ذرات الهيدروجين ومن خلال هذه الميكانيكية يمكن فهم قاعدة ماركونيكوف بشكل اوضح



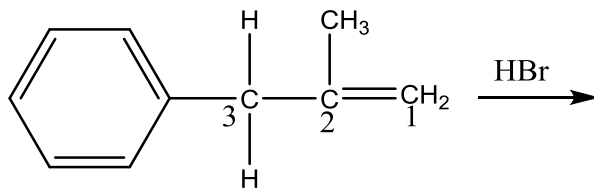
محاضرة :- الألكينات (الأوليفينات)

د. طارق الحمداني

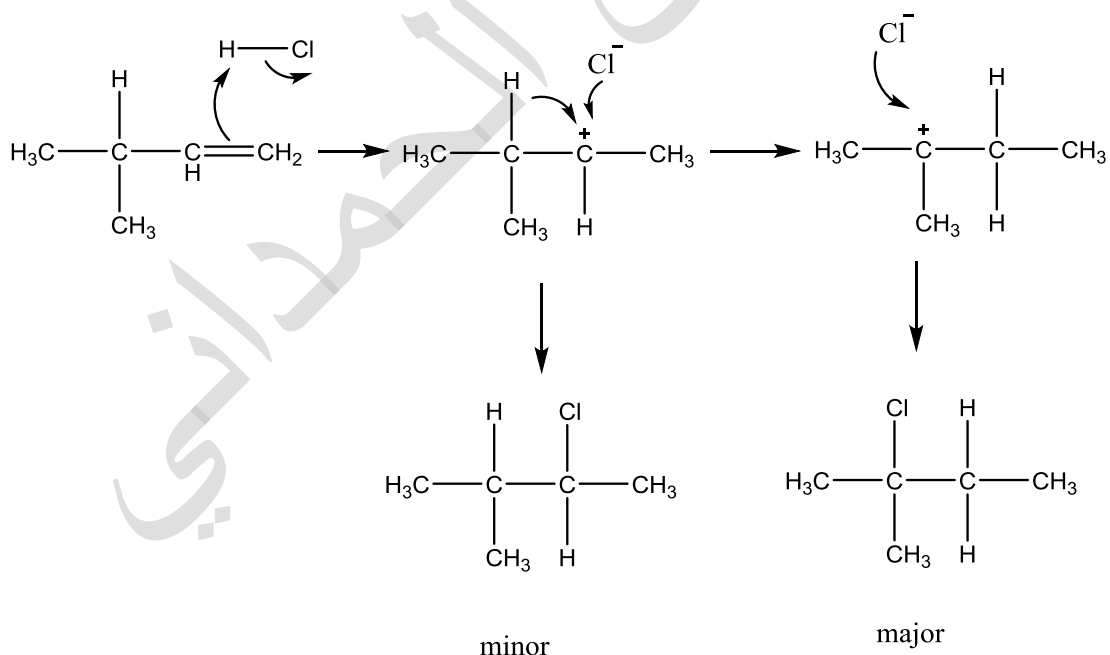
عند هجوم الأصرة المزدوجة (التي تسلك سلوك نيوكلوفايل) على الهيدروجين الحامضي في جزيئة HX فهناك احتمالين .

1- يضاف الهيدوجين على ذرة كاربون 1 اي الذرة التي تحمل هيدروجين اكثر (ماركونيكوف) لتعطي كاروكتيون ثانوي واكيد هو الأكثر استقرار من الأولي .

2- يضاف الهيدروجين على ذرة كربون 2 (عكس ماركونيكوف) ليعطي كاربوكتيون اولي اقل استقرار من الثانوي (ثم يضاف الهاليد الى الكاربوكتيون ليعطي هاليد الألكيل) . إضافة ماركونيكوف تعطي ناتج رئيسي وعكسها يعطي ثانوي ، الا ان التجربة اثبتت ان في المثال اعلاه يعطي ناتج واحد وهو حسب ماركونيكوف فقط

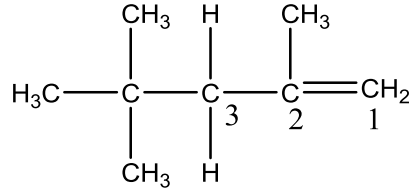


يتم إضافة HX دوما حسب ماركونيكوف الا ان بعد الحصول على الكربوكتيون احيانا هناك احتمالية ترتيب اخرى لتعطي ناتجين كما في المثال التالي .

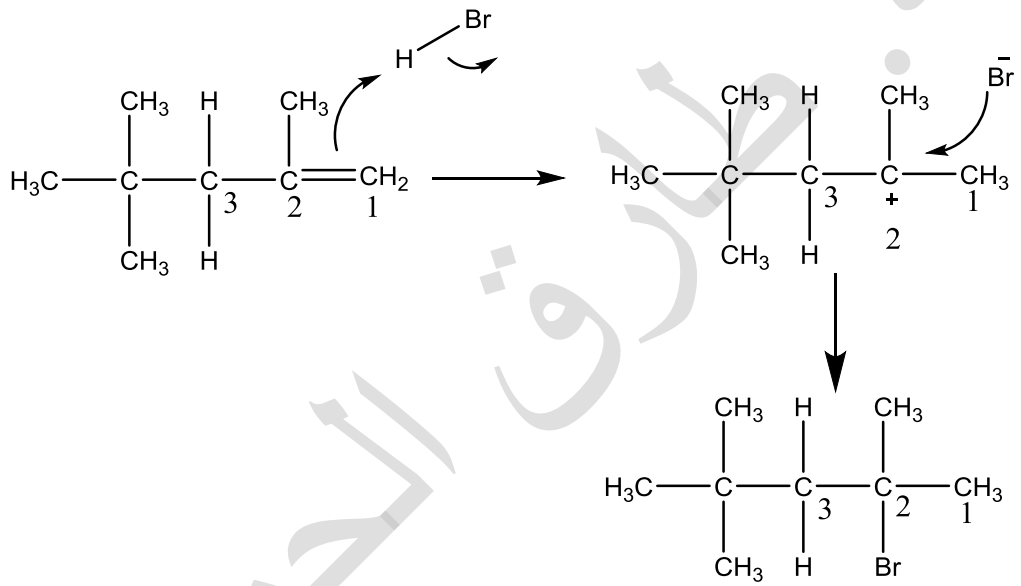


من التفاعل ادناه نلاحظ ان الأضافة تمت حسب قاعدة ماركونيكوف فتكون الكربوكتيون الثانوي الا ان امكانية وجود ترتيب هذا الكربوكتيون الى ثالثي الذي هو اكثر استقرار وان زمن بقائه اطول يكن النتج الرئيسي من ارتباط الهاليد مع الكربوكتيون الثالثي ليكون الناتج الأكثر اما ارتباط هاليد الألكيل بالكربوكتيون الثانوى يعطى ناتج اقل

س/ لماذا يعطي المركب ادناه ناتج واحد عند تفاعله مع HBr؟



من ميكانيكية التفاعل عند هجوم الأصرة المزدوجة على الهيدروجين وحسب ماركونيكوف فان الكربوكتيون المتكون هو ثالثي



وهنا لا يوجد ترتيب ينقله الى شكل اكثر استقرار فالترتب مع الهيدروجين المرتبطة بكاربون 3 يعطي كربوكتيون ثانوي ولا يمكن للأكثر استقرار ان ينتقل الى الأقل استقرار