ما المقصود بالألكنات ؟

هيدروكربونات غير مشبعة ترتبط فيه ذرتي كربون برابطة مشتركة ثنائية و تسمى بالأولفينات ، تمتك الصيغة العامة

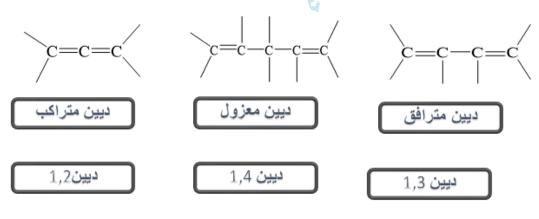
CnH2n

يبين الشكل (1) المخطط العام لتصنيف الالكِنات حسب عدد ومواقع الروابط المزدوجة .



الشكل(1): مخطط تصنيف الالكنات

كما يبين الشكل (2) الصيغ العامة لأنواع الدينات الثلاثة



الشكل (2): أنواع الديينات.

معامل النقص الهيدروجيني/IHD /

هو عدد جزيئات الهيدروجن الناقصة من الصيغة الجزيئية للألكان المقابل

تدل قيمة IHD / على عدد الحلقات أو الروابط المتعددة المحتملة في الصيغ الجزيئية للمركبات و كلما ازدادت قيمته ازداد عدد احتمالات التكثيل المتوقعة للمركبات.



مثال : قيمة معامل النقص الهيدروجيني في هذا المثال =1 فإن التركيب البنائي يمكن أن يكون حلقي ألكان أو ألكِن غير مشبع .

اصطناع الألكِنات

يمكن الحصول على الالكنات بعدة تفاعلات و طرائق صناعية نذكر منها مايلي:

- * أكسدة الألكانات
- * نزع HX من هاليد الألكيل
- * من المركبات ثنائية الهاليد المتجاورة
 - * حذف جزيئة ماء من الكحولات

أولا": أكسدة الألكانات:

يحتاج اصطناع الالكنات انطلاقاً من الالكانات الى وجود عامل مؤكسد ودرجة حرارة مرتفعة نسبياً يوضح الشكل /3/ مخطط الاصطناع مع الانتباه الى إمكانية الحصول على الديينات كمنتج رئيسي كلما ازداد طول السلسلة الكربونية .

$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow{Cr_2O_3-Al_2O_3} CH_3-CH=CH_2 + H_2$$

$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow{Cr_2O_3-Al_2O_3} CH_2 = CH - CH = CH_2 + H_2 + C_4H_8$$

n-Butane

1,3-Butadiene

الشكل(3): أكسدة الالكانات

ثانياً: نزع HX من هاليد الألكيل:

etaیحدث هذا التفاعل بوسط أساسی قوی و بوجود مذیب مناسب کالاغوال و یعرف بتفاعل حذف بیتا eta

$$-\frac{\beta C}{C}$$
 $-\frac{C}{C}$ $-\frac{\beta - elimination}{C}$ $-\frac{\beta - elimination}$

حيث يعتبر اليود الأكثر تفضيلاً لهكذا نوع من التفاعلات كونه الأكبر حجماً و الأقل كهرسلبية ، أما الفلور هو الأقل تفضيلاً ؟

مثال:

$$CH_3$$
— CH — CH_2 — CH_3 CH_5 OH/OH CH_3 — CH = CH — CH_3 $+HI$

ثالثاً : من المركبات ثنائية الهاليد المتجاورة :

حيث يتم الحصول على الألكِنات انطلاقاً من المركبات ثنائية الهاليد المتجاورة بوجود عامل مرجع كما في المعادلة الآتية :

CH₃-CH-CH-CH₃
$$\xrightarrow{Zn}$$
 CH₃-CH=CH-CH₃

Br Br

رابعاً: نزع الماء من الكحولات: حيث يتم هذا التفاعل في الأوساط الحمضية

ملاحظة : إن تفاعلات حذف الماء من الأغوال الأولية صعبة جداً أما من الأغوال الثانوية تتم في شروط معتدلة أما الأغوال الثالثية تتفاعل بسهولة / فسر ذلك / .

أمثلة: نزع الماء من غول ثانوي

نزع الماء من غول ثالثي:

HO
$$\stackrel{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\mid}}$$
 $\stackrel{\text{H2SO4}}{\underset{\text{CH}_3}{\mid}}$ $\stackrel{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}_3\text{C}}{\mid}}$ $\stackrel{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2}{\mid}}$ $\stackrel{\text{H}_2\text{O}}{\underset{\text{CH}_2}{\mid}}$

بعض الألكنات المشهورة:

ثبات الالكنات

المركبات الحلقية التي تحتوي على رابطة C=C ثنائية داخل الحلقة endocyclic تكون في الغالب أكثر ثباتا من تلك التي تحتوي على رابطة C=C ثنائية خارج الحلقة exocyclic وفي المثال التالي تكون درجة الاستبدال على الرابطة C=C الثنائية هي نفسها ولكن اختلاف الثبات .

Endocyclic double bond

Exocyclic double bond

درجة الاستبدال : أي عدد الروابط و الزمر المجاورة نفسه في كلا المركبين

خصائص الألكينات واستخداماتها

- □ الألك نات مركبات عضوية, غير قطبية, غير موصلة للتيار
- □ الألك إنات مركبات عضوية نشطة/أكثر نشاطاً من الألكانات/ فسر ذلك /
- □ تظهر في خصائصها ميولاهً مشابهة للألكانات من حيث درجات الغليان والحالات الفيزيائية.
- □ ذوبانها في المركبات القطبية منخفضة ولكن ذوبانها في الماء أعلى من ذوبان الالكان المقابل.

*** الخصائص الكيميائية العامة للألك نات ***

تقوم الالكنات بالعديد من التفاعلات الكيميائية من أهمها:

- 🌃 الاحتراق
- الأكسدة 📉 الأكسدة
- 🦰 🌁 شطر الالكِنات: بالاوزون وبرمغنات البوتاسيوم

الإضافة: بنوعيها إضافة متفاعلات متماثلة ، ومتفاعلات غير متماثلة .

- 🌁 تفاعلات البلمرة
- 🦥 تفاعلات الإضافة الحلقية

1 - التفاعل مع الأكسجين (الاحتراق) : مثال : تفاعل احتراق غاز الإيتلِن

$$C_2H_4 + {}_3O_2 \longrightarrow {}_2CO_2 + {}_2H_2O + Energy$$

2- الأكسدة:

تتم الاكسدة بالتفاعل مع أحد العوامل المؤكسدة الاتية/ KMnO4, OsO₄ / و تنتج مركبات ثنائية الهيدروكسيل التي تسمى ديولات .حيث يسمى المركب الناتج (1،2 ثنئي هيدروكسي البنتان) أو بنتان ديول- 1،2 .

3: تفاعلات الإضافة/ الضم /:

نظرا لوجود الرابطة الثنائية بين ذرتي الكربون فإنها تتفاعل بالإضافة مع العناصر والمركبات حيث تتحول الرابطة الثنائية إلى أحادية.تقسم الى نوعين: إضافة متجانسة و غير متجانسة

إضافة متجانسة : إضافة الهيدروجين./ هدرجة/ وإضافة الهالوجينات

إضافة غير متجانسة : مثل إضافة هاليدات الهيدروجين (HX) وإضافة الماء

3- 1 - إضافة الهيدروجين. / هدرجة / تتم هذه التفاعلات بوجود حفاز معدني و بتسخين وسط التفاعل . كما في المعادلة العامة الآتية حيث نحصل على الألكان الموافق .

$$H_2C = C - R + H - H$$
 heat catalys R H

3 - 2 - إضافة الهالوجينات

$$H_2C = C - R + X2$$
 heat $CH - CH$

ملاحظة: التفاعل يتم بسهولة وبدرجة حرارة الغرفة نستدل على التفاعل بزوال لون ماء البرومBr2 عند استخدامه للتفاعل

3-4- إضافة هاليدات الهيدروجين (HX) : تتبع لتفاعلات الإضافة غير المتجانسة

$$RCH=CH_2+H-X \longrightarrow R-CH-CH2$$

تتم هذه الإضافة وفق قاعدة ماركوفينيكوف: عند إضافة الهيدروجين إلى الرابطة الثنائية فإنها ترتبط في الظروف العادية بذرة الكربون التي ترتبط بها أكبر عدد من ذرات الهيدروجين.

مثال: تفاعل البروبلِن مع كلوريد HCl

$$H_3C$$
— CH = CH_2 + H - Cl \longrightarrow CH_3 - C - CH_2
 Cl H

3-5 : إضافة الماء

$$CH_2$$
= CH_2 + H-OH $\xrightarrow{H_2SO_4}$ CH_2 - CH_2
 \downarrow OH

4- تفاعلات شطر الرابطة الثنائية باستخدام برمغنات البوتاسيوم و الأوزون:

4-1-التفاعل مع الأوزون:

تتفاعل الألكِنات مع الأوزون بقوة معطية مركبات تسمى أوزنيدات التي يتم إرجاعها بسهولة بواسطة بعض العوامل المرجعة إلى ألدهيدات أو كيتونات كما في الأمثلة الآتية .

ملاحظة: من أمثلة المرجعات التي تستعمل لتحويل الأوزنيدات الى ألدهيدات وكيتونات:

Zn, $(CH_3)_2S$

$$H_3C$$
 H_3C
 H_3C

ملاحظة : يوضح الشكل الآتي الصيغة العامة للأوزنيدات

4-2-تفاعلات شطر الألكِنات باستخدام برمغنات البوتاسيوم: حيث تتفاعل البرمغنات مع الالكنات بتسخين وسط التفاعل و باستخدام محاليل مركزة من القلوي المستخدم، حيث تتفاعل مع حلقي الهكسِن لتعطي حمض الأديبيك. كما في المعادلة الآتية:

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ \hline & \Delta & , OH^{-} & & \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} & & & \\ \hline & & \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} & \\ \end{array} \begin{array}{c} & \\ \end{array} \begin{array}{c} & \\ \end{array} \begin{array}{c} & \\ \end{array} \begin{array}{c} & \\$$

عند وجود /CH2 / طرفية يرافق تفاعل الانشطار انطلاق غاز CO2

$$CH_3$$
 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_2 CH_3 CH_3 CH_3 CH_2 CH_3 CH_3

5- تفاعلات البلمرة:

البوليمر: هو مركب ذو وزن جزيئي مرتفع مكون من وحدات جزئية مكررة.

تكون البوليمرات من بنى تتمثل في وحدات بنائية متطابقة متكررة. وهذه الوحدات بدورها تتكون من جزيئات

تكون البوليمرات من بنى تتمثل في <u>وحدات بنانية</u> منطابقة متكرره. وهذه الوحدات بدورها تتكون من جريبات أصغر تسمى <u>المونومرات</u> تتفاعل المونوميرات مع بعضها لتشكل البوليمر.



أنواع البوليمرات

أ - بوليمرات طبيعية : قد تكون بوليمرات طبيعية عضوية مثل : منشأ حيواني : صوف ، شعر ، حرير طبيعي

منشأ نباتي: نشاء ، سيللوز ، مطاط طبيعي إضافةً للحموض النووية ، متعددات السكاريد

بوليمرات طبيعية لاعضوية: الصوف الصخري ،الألياف الزجاجية ،الاسبستوس

ب - بوليمرات صناعية : الألياف الصناعية : بولى استر ، ألياف الأكريليك والبلاستيك ، اللدائن

كما يمكن تصنيف البوليمرات حسب الوحدات البنائية الداخلة في تركيب البوليمر إلى نوعين: بوليمرات مشتركة و بوليمرات متجانسة.

👢 بولیمرات مشترکة / copolymers 📒

تكون الوحدات البنائية جزيئتين: مختلفتين أو متشابهتين أو أكثر، مثل ألياف البولي استر الوحددة البنائية المتكررة هي الاستر التي تتكون من تكاثف الاغوال مع الحموض و إعطاء البولي استرات.

: / homopolymer / بوليمرات متجانسة

تكون البوليمرات حاوية على النوع نفسه من الوحدات البنائية مثل تكاثف جزيئات الاتلن و إعطاء البولي إتلن

$$n A \longrightarrow A-A-A$$
 or $A-(A-)_{\overline{n-2}} A$ monomers homopolymer

مثال 1 : اكتب معادلة اصطناع البولي إتلين/ Polyethylene / و عدد بعض استخداماته :

n CH2=CH2
$$\xrightarrow{\text{H}^+}$$
 \leftarrow CH₂—CH₂— \rightarrow n homopolymer

monomers nomopolym

السنة الثانية صيدلة – جامعة حباة على الفصل الأول 2021-2022

له نوعين : منخفض الكثافة يستخدم في تغليف الأطعمة و عالي الكثافة : يستخدم في صناعة / الأنابيب البلاستيكية / تمديات الصحية/

مثال 2: اكتب معادلة اصطناع بولى فنيل كلورايد / PVC / : / فنيل كلورايد= كلوريد الإيتلن) .

n
$$CH_2=CH$$

CI

monomers

 CH_2
 C

من البوليمرات الهامة جداً: البوليمرات السكرية / عديدات السكاريد / من أمثلتها: النشاء و السيللوز و الألجينات و الكيتين .

** عديدات السكاريد هي بوليمرات عالية الوزن الجزيئي تتألف من مخلفات السكر و يتم إفرازها بواسطة الكائنات الحية الدقية بتخليق مجموعة كبيرة من عديد السكاريد متعدد الوظائف .

يتآلف عديد السكاريد الخارجي بشكلٍ عام من السكريات الآحادية و بعض المركبات غير الكربوهيدراتية مثل الخلات (الأسيتات) .

ولعديدات السكاريد صيغة عامة $C_X(H_2O)_y$ حيث X عدد كبير بين 200 و 2500. وباعتبار أن الوحدة المكررة في العمود الفقري للمبلمر سكريات أحادية بستة ذرات كربون، فيمكن كتابة الصيغة العامة $n(C_6H_{10}O_5)$ حيث n تتراوح بين 40 و 3000.

حمض الألجينيك : متعدد سكاريد شاردي منتشر انتشاراً كبيراً في الجدران الخلوية للطحالب الخلوية، لونها يتفاوت من الابيض إلى البني المصفر تباع بشكل مسحوق أو حبيبي أو ليفي .

له الصيغة: / الصيغة للاطلاع / .

ألجينات صوديوم (طحلبات الصوديوم) مركب كيميائي له الحينات صوديوم (طحلبات الصوديوم) مركب كيميائي له الصيغة المجملة NaC₆H₇O₆. وهو ملح الصوديوم لحمض الألجينيك (حمض الطحالب)، ويكون على شكل صمغ يستخرج من جدر خلايا الطحالب البنية.

تستخدم في عيادات طب الأسنان

الألكينات/الأستلينات/

الألكينات: هي هيدروكربونات غير مشبعة التي تحتوي على روابط مشتركة ثلاثية وهي اكثر نشاطاً كيميائياً من الالكانات و الالكنات، تفاعلاتها المميزة تفاعلات الإضافة

igcirc الصيغة العامة للألكينات $C_{
m nH}_{
m 2n-2}$ ،أبسط الألكينات هو $M_{
m col}$ الإستلين

صفات الألكينات : مركبات عضوية, غير قطبية , غير موصلة للتيارالكهربائي, نشطة , تظهر في خصائصها ميولا مشابهة للألكنات من حيث درجات الغليان والحالات الفيزيائية

اصطناع الألكينات : يمكن اصطناع الالكينات بعدة طرق منها :

نزع هاليد الهيدروجن من مركبات ثنائية الهاليد كما في المعادلة الآتية:

كما يمكن اصطناع الاستلين انطلاقاً من الحجر الكلسي كما المعادلة الآتية/ وهي من أقدم الطرق المستخدمة لاصطناع الاستلين /:

C + CaO
$$\xrightarrow{ZnO}$$
 CaC₂ $\xrightarrow{170^{\circ}C}$ HC=CH

أو انطلاقاً من غاز الميتان:

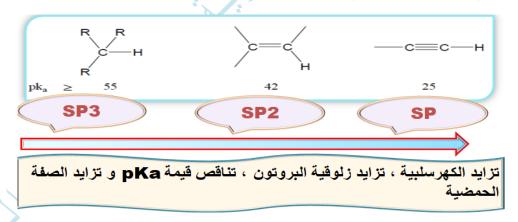
من أهم تفاعلات الألكينات :التفاعل مع المعادن و الاحتراق و الإضافة والأكسدة .

1 – التفاعل مع المعادن:

تتفاعل مع المعادن معطية مركبات تسمى الاستلينيدات . كونه يتميز بروتون الاستلينات بأنه زلوق نسبيا الالكينات أكثر حامضية من الألكانات و الألكِنات /. وزلوقية بروتون الاستلين تعود إلى نمط تهجين ذرة الكربون / SP /

pKa=- log (Ka) : ملاحظة

الحموضة في المركبات العضوية تعني وجود هيدروجن زلوق .



مثال: الحصول على أستانيد الصوديوم

$$R-C = CH + Na \xrightarrow{(NH_3)_{eq}} R-C = C$$

2 - الاحتراق:

مثال احتراق غاز الإستلين:

ينتج من احتراق الاستلين بأو كسجين الهواء حرارة مرتفعة أكثر من 3000^0 لذلك يستخدم في عملية لحام

3 - الإضافة :

تحتاج الالكينات الى ضعف كمية الهيدروجن الذي تحتاجه الالكِنات بسبب وجود الرابطة الثلاثية ،كما يمكن التحكم بنواتج التفاعل حسب كمية الهيدروجن المتفاعل / اشباع تام أو جزئي /

أ - إضافة الهيدروجن / إضافة متجانسة / : ففي المعادلة الأولى يتم التفاعل بفائض من الهيدروجن المتفاعل

$$CH_3-C \longrightarrow C^-CH_3 + H_2 \text{ (2mol)} \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$

أما في المعادلة الآتية نلاحظ أن الإشباع جزئي .

$$CH_3-C = C-CH_3 + H_2 \xrightarrow{Lindlar \\ catalyst} CH_3 \xrightarrow{CH_3} CH_3$$

$$H \xrightarrow{CH_3-C} CH_3$$

$$H \xrightarrow{Cis-2-Butene}$$

ب – إضافة الهالوجينات : إضافة متجانسة :

CH₃—C
$$\equiv$$
C—CH₃ + Br₂ $\xrightarrow{\text{1 mol}}$ CH₃—C $=$ C—C—CH₃
Br Br

2-Butyne

2,3-Dibromo-2-butene

ج - إضافة هاليدات الالكيل : يتبع هذا التفاعل لقاعدة ماركوفينكوف

$$CH_3-C \equiv CH \xrightarrow{HCI} CH_3-C = CH_2 \xrightarrow{HCI} CH_3-C - CH_3$$

$$CI \longrightarrow CH_3-C$$

Isopropenyl Chloride Propyne

د- إضافة الماء:

عند إضافة الماء للألكينات تنتج مركبات تدعى اينولات / enol/ و هي مركبات غير ثابتة بسبب وجود مجموعة الهيدروكسيل ورابطة مزدوجة على نفس ذرة الكربون فيحدث لها إعادة ترتيب تسمى بالنزوح / tautomerization / ينتج عنها مركبات الكربونيل . ****

$$CH_3CH_2CH_2-C \equiv CH \xrightarrow{H_2O/H_2SO_4} CH_3CH_2CH_2-C = CH_2 \xrightarrow{CH_3CH_2CH_2-C} CH_3CH_2CH_2-C = CH_3CH_2CH_2$$

enol a Ketone

ملاحظة: ملاحظة: عند إضافة الهلوجين لمركب يحتوي رابطة ثلاثية و ثنائية فأنه يمكن التحكم في ناتج الإضافة و ذلك عن طريق الإضافة البطيئة للهالوجين عند درجة حرارة منخفضة فتتم الإضافة على الرابطة الزوجية وتبقى الثلاثية غير متآثرة في المركب كما في المثال الآتي:

CH₂=CH-CH₂-C=CH + Br₂
$$\longrightarrow$$
 CH₂-CH-CH₂-C=CH CH Br \bigcirc Br \bigcirc Br \bigcirc 4,5-Dibromo-1-pentyne

4-الأكسدة: تتفاعل الالكينات مع العوامل المؤكسدة مثل الأوزون و برمغنات البوتاسيوم حيث تتشطر الالكينات لنحصل على مزائج من الاحماض الكربوكسيلية.

$$\mathsf{CH_3CH_2CH_2\text{-}C} = \mathsf{C-CH_2CH_2\text{-}COOH} \xrightarrow{\mathsf{KMnO_4}} \mathsf{CH_3CH_2CH_2\text{-}COOH} + \mathsf{HOOC\text{-}CH_2CH_2\text{-}COOH}$$

أمثلة لتسمية بعض المركبات العضوية :

الصيغة	Mms	الصيغة	الإسم
CH ₃ CH ₃ -CH-CH-CH ₃ 1 2 3 4 CH ₃	2،3- ثنائي ميتيل بوتان	CH ₃ CH ₂ CH-CH ₂ CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃ 7	4 – إيتيل هبتان
① CH ≡ C - CH - CH ₃ CH ₃	3- متيل بوتين -1	CH ₂ -CH ₃ 5 4 3 2 1 -CH ₂ -CH-CH-CH ₂ -CH ₃ CH ₃	4- ایتیل -3- میتیل هبتان

O OCH ₃ O OCH ₃ CH ₋ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂	2- إيتيل 3،- متيل -البوتِن	H ₂ -CH-CH ₂ -CH-CH ₂ -CH ₃	3-ایتیل- 5-متیل اکتان
CH ₂ -CH ₃ CH ₂ =CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	2– إنيل بنتِن –1	CH ₃ -CH-CH ₂ -CH-CH ₂ -CH ₃ 4 5 6 7 8 CH ₂ -CH ₃	6- إيتيل ، 3،4- ثنئي متيل
CH ₂ =CH-CH ₂ -CH=CH ₂	بنتادیین1،4	>2	ا لأوكتان 2- متيل ، بوتاديين،1 3،
CH ₃ 3 4 5 6 CH-CH=CH-CH ₂ -CH ₃	2- متيل 3 - هكسِن	©H ₂ = CH-CH=C-CH ₃ CH ₃	4– متیل –3،1- بنتادیین
		CH ₃ CH ₂ CH ₂ C≡CH	بنت <i>ين</i> –1

أجب عن الأسئلة الأتية :

1 - ** أي من المركبات الآتية ينتمي إلى الألكِنات ؟

 $C_{10}H_{20}$, $C_{3}H_{3}$, $C_{9}H_{12}$, $C_{3}H_{8}$

2 - أكمل المعادلة الآتية ماذا يسمى هذا التفاعل؟

$$(CH_3)_2C = C(CH_3)_2 \xrightarrow{1) O_3 / CH_2Cl_2}$$

3 - 1 أكمل المعادلات الآتية ماذا تسمى المركبات الناتجة

4- أكمل المعادلة الآتية / هل الاشباع تام ام جزئي ؟ /

$$CH_3$$
— CH_2 — C — C — H + Br_2 \xrightarrow{Pd}

5- سم المركبات الآتية حسب نظام IUPAC:

6- اكتب اسم الدينات الآتية وحدد نوع كلٍ منها

3- متيل الهكساديين -1،4 . 2-إتيل الهكساديين-5،4 . حلقي البنتاديين -1،3 .

7- قارن بين لألكانات و الألكنات و الألكينات من حيث الصيغة العامة ، نوع الروابط ، الفعالية الكيميائية ، نمط التهجين ، التفاعلات المتشابهة ، التفاعلات المميزة .

انتهت محاضرة الفحوم غير المشبعة