كلية التربية للعلوم الصرفة

القسم: الكيمياء

المرحلة: الاولى

أستاذ المادة: د. محمد غنام مخلف العبيدي

اسم المادة باللغة العربية: الكيمياء العضوية

اسم المادة باللغة الإنكليزية: Organic Chemistry

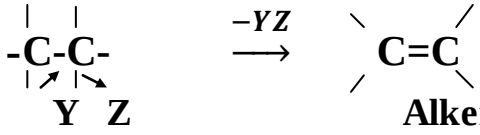
اسم المحاضرة السادسة باللغة العربية: تحضير الالكينات

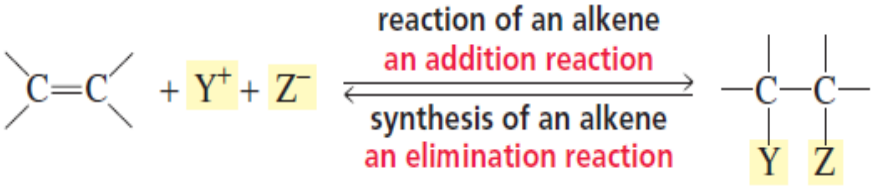
اسم المحاضرة السادسة باللغة الإنكليزية: Preparation of Alkenes

طرق تحضير الألكينات *Synthesis of Alkenes*

يمكن الحصول على الألكينات الحاوية على 5 ذرات كاربون فما دون بصورة نفية من صناعة البترول . اما الألكينات الاعلى فيمكن تحضيرها (كذلك الألكينات الاوطأ) بطرق مختلفة سنذكرها لاحقاً . كما يمكن تحضير بعض الألكينات من عملية التكسير الحراري للالكانات .

هنالك عدة طرق لإدخال الآصرة المزدوجة C=C في الجزيئة وكلها تتضمن عملية حذف *Elimination* مجموعتين او ذرتين من ذرتي كاربون متجاورة:



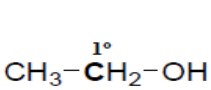


كما أن عملية التكسير الحراري تتضمن حذف ذرتي الهيدروجين من ذرتي كاربون متجاورتين .

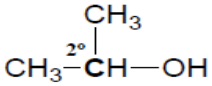
1. سحب جزيئة ماء من الكحولات *Dehydration of Alcohols*

تتميز الكحولات *R-OH* بوجود مجموعة الهيدروكسيل *–OH* الفعالة و R هي مجموعة الكيل .

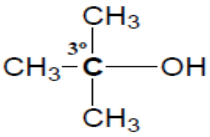
تصنف الكحولات حسب رتبة (تصنيف) ذرة الكاربون التي تحمل مجموعة الهيدروكسيل وبذلك تصنف الى كحولات اولية 1° Primary ، ثانوية 2° Secondary وثالثية 3° Tertiary .



Ethanol



2-Propanol



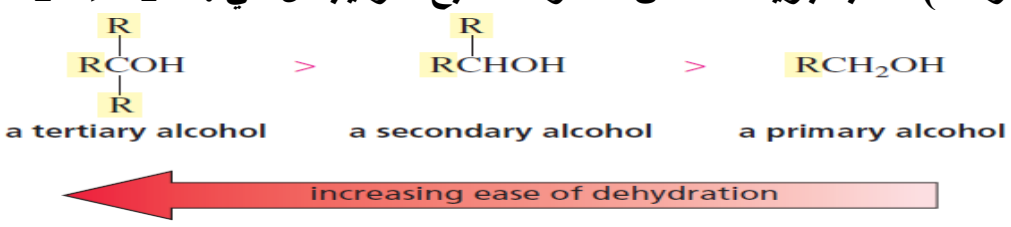
2-Methyl-2-propanol

ويتم سحب جزيئة الماء H_2O من الكحول لإدخال الآصرة المزدوجة في الجزيئة بوجود حامض وحرارة . ويتم ذلك بطريقتين :

أ- تسخين الكحول مع حامض الكبريتيك او الفسفوريك الى درجة حرارة اعلى من 200 C° .

ب- امرار الكحول في الطور الغازي فوق الألومينا Al_2O_3 باعتبارها حامض لويس بدرجة حرارة 300-400 C° .

وان سهولة (سرعة) سحب جزيئة ماء من الكحولات تتبع الترتيب التالي : 3° > 2° > 1°



$$ROH + H^+ \longrightarrow ROH_2^+ \longrightarrow R^+ + H_2O$$

بالإضافة الى نوع الكحول المستخدم ، فان تركيز الحامض له تأثير في سرعة التفاعل ، حيث يمكن استخدام تراكيز قليلة كلما كان الكحول اسهل في عملية سحب الماء .

$$\underset{\text{Ethanol (1°)}}{CH_2(H)\text{-}CH_2(OH)} + H_2SO_4 \xrightarrow{160C^\circ} \underset{\text{Ethylene}}{CH_2 = CH_2} + H_2O$$

$$\underset{\text{1-Butanol (1°)}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(H)\text{-}CH_2(OH)} + \underline{95\%}\ H_2SO_4 \xrightarrow{130C^\circ} \underset{\text{2-Butene}}{CH_3CH = CHCH_3} + H_2O$$

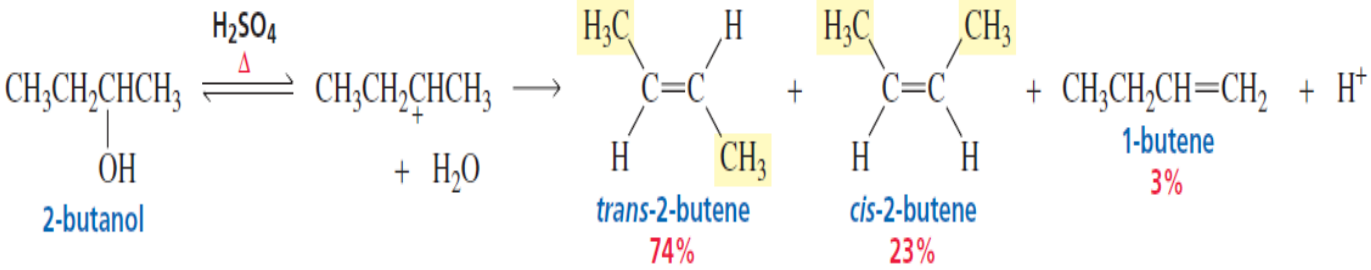
علما بان نسبة ما يتكون من الأيزومير cis اكبر من trans (علل)

$$\underset{\text{2-Butanol (2°)}}{CH_3\text{-}CH(H)\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3} + \underline{75\%}\ H_2SO_4 \xrightarrow{100C^\circ} \underset{\text{2-Butene}}{CH_3CH = CHCH_3} + H_2O$$

$$\underset{\text{2-Methyl-2-Propanol (3°)}}{CH_3\text{-}C(CH_3)(OH)\text{-}CH_3} + \underline{20\%}\ H_2SO_4 \xrightarrow{85-90\ C^\circ} \underset{\text{2-Methyl-2-Propene}}{CH_3C(CH_3) = CH_2} + H_2O$$

وبذلك نجد ان الكحولات الثالثية (3°) اسهل لفظاً (تركاً) للماء من الكحولات الثانوية (2°) وهذه بدورها اسرع من الكحولات الاولية (1°) .

س : فسر المعادلة التالية مع نواتجها ونسب كلاً منها



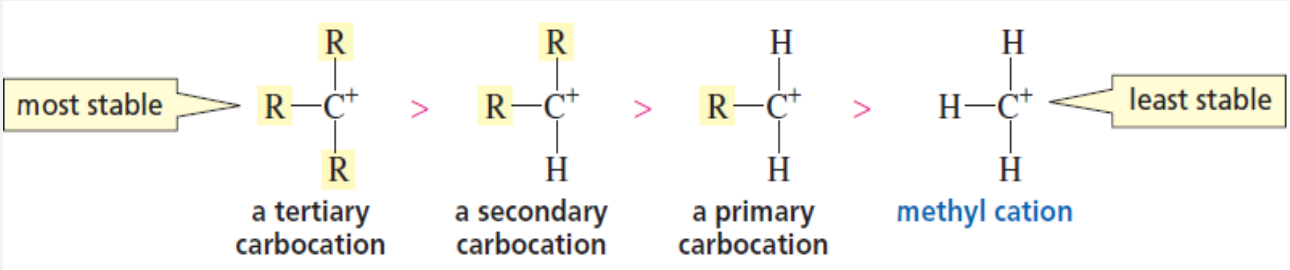
نظرية أيون الكاربونيوم *(Carbocation) Carbonium ion Theory*

تمر بعض المركبات اثناء تفاعلاتها بمركبات وسطية كما في هلجنة الألكانات (تكوين جذور حرة) فيكون استقرارها يتبع التسلسل التالي :

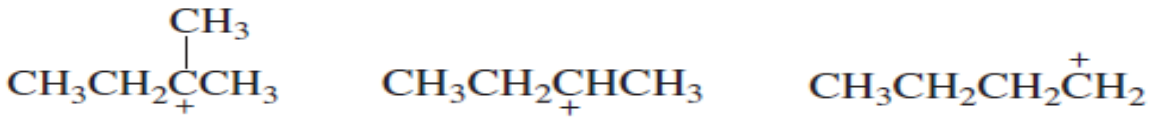
Free Radical (3º) > **Free Radical (2º) > Free Radical (1º)**

وفي حالة الكحولات والألكينات يتم افتراض تكوين مركبات وسطية فعالة هي أيونات الكاربونيوم **Carbonium ions** .

أيون الكاربونيوم **Carbonium ion** : وهو مركب وسطي فعال **Intermediate** مكون من مجموعة ذرات تحتوي على ذرة كاربون ناقصة الكترونياً (تحمل 6 الكترونات فقط) . وتصنف أيونات الكاربونيوم الى أولية وثانوية وثالثية اعتماداً على نوع الكحول المولد لها (على رتبة ذرة الكاربون الناقصة الكترونياً والتي تحمل شحنة موجبة وتميل لإكمال غلافها الخارجي بـ 8 الكترونات) . وان استقرار وثبات أيونات الكاربونيوم يتبع التسلسل التالي: $3^o > 2^o > 1^o$



وبما ان المركبات او الأيونات تميل للاستقرار فان أيون الكاربونيوم الاقل استقرار يعاد ترتيبه (يتحول)الى الثانوي او الثالثي الاكثر استقرار متى ما امكن ذلك وتبنى النواتج على هذا الاساس وهذا ما اثبتته التجارب العملية .(المجاميع الدافعة للإلكترونات مثل R تزيد من استقرارية أيون الكاربونيوم بعكس المجاميع الساحبة للإلكترونات مثل .F, Cl , Br) ... وضح ذلك ؟



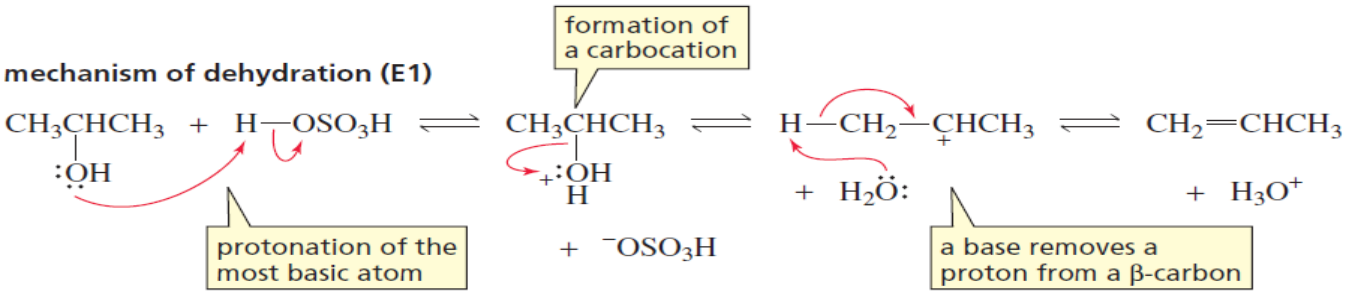
isobutyl Carbonium ion	sec. butyl Carbonium ion	n-butyl Carbonium ion
أيون كاربونيوم ثالثي 3^o	أيون كاربونيوم ثانوي2^o	أيون كاربونيوم أولي 1^o

Mechanism of Dehydration ميكانيكية سحب الماء من الكحولات

تتضمن ميكانيكية سحب الماء من الكحولات تكوين أيونات كاربونيوم والتي يمكن تلخيصها بالخطوات التالية :

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}\ddot{O}H + H^+ \overset{(1)}{\Leftrightarrow} CH_3\text{-}CH_2\text{-}\overset{+}{O}H_2 \overset{(2)}{\Leftrightarrow} \overset{H}{\underset{|}{}}\overset{\curvearrowright}{CH_2}\text{-}CH_2 \overset{(3)-H+}{\Longleftrightarrow} CH_2{=}CH_2$$

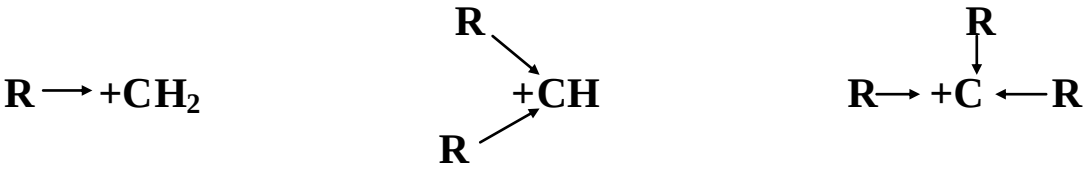
أيون أوكسونيوم Oxoniun أيون كاربونيوم



ان هذا التفاعل و هذه الميكانيكية مماثل لتفاعل سحب جزيئة هاليد هيدروجين HX من هاليد الكيل $R\text{-}X$ في تحضير الألكينات .

وان سهولة لفظ جزيئة ماء من الكحولات تتبع التسلسل $3^o > 2^o > 1^o$ بسبب استقرارية وثبات أيونات الكاربونيوم الوسطية المتكونة $^+CH_3 > 1^o > 2^o > 3^o$ كون الطاقة اللازمة لتكون $^+CH_3 > 1^o > {}^o2 > 3^o$ وهو نفس تفسير تكون الجذور الحرة في هلجنة الألكانات .

يحمل أيون الكاربونيوم شحنة موجبة (ناقص الكترونين) وبذلك يكون غير مستقر وان اي مجموعة دافعة للإلكترونات ستزيد من استقراريته لانتشار الشحنة الموجبة على مساحة اوسع وفي حالة أيونات الكاربونيوم الثالثية يتم انتشار الشحنة الموجبة على مجمل ذرات الأيون (بسبب وجود ثلاثة مجاميع R دافعة للإلكترونات وفي حالة أيونات الكاربونيوم الثانوية الاستقرار اقل من الثالثية بسبب وجود مجموعتي R دافعة للإلكترونات وفي حالة أيونات الكاربونيوم الاولية يكون الاستقرار اقل من الثانوية بسبب وجود مجموعة R واحدة دافعة للإلكترونات اما أيون الكاربونيوم المثيلي $^+CH_3$ فيكون الاقل استقراراً بسبب عدم وجود اي مجموعة دافعة للإلكترونات مرتبطة بكاربونه الناقصة الكترونياً والتي تهجينها sp^2 . وبنفس الاتجاه ام اي مجموعة ساحبة للإلكترونات تقلل من استقرارية وثبات أيون الكاربونيوم .



س : رتب أيونات الكاربونيوم التالية نقصان استقراريتها وثباتها مع ذكر السبب ؟

a. $CH_3CH_2\overset{+}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2$ $\quad CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_3$ $\quad CH_3CH_2CH_2\overset{+}{C}H_2$

b. $CH_3\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}CH_2\overset{+}{C}H_2$ $\quad CH_3\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{+}{C}H}}CH_2CH_2$ $\quad CH_3\underset{F}{\underset{|}{CH}}CH_2\overset{+}{C}H_2$

اعادة الترتيب في أيونات الكاربونيوم *R.R Rearrangement*

غالباً ما تتكون الكينات من عملية سحب الماء من الكحولات لا تنسجم مع الميكانيكية المقترحة للتفاعل . فقد تظهر الآصرة المزدوجة في اماكن غير متوقعة ، وقد يحدث تغيير في الهيكل الكاربوني للألكين . مثلا:

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH + H^+ \rightarrow CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3$$

1-Butanol — يتكون *2-Butene* وليس *1-Butene*

$$CH_3\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH + H^+ \rightarrow CH_3\text{-}\underset{\displaystyle CH}{\underset{|}{C}}{=}CH\text{-}CH_3$$

2-Methyl -1-Butanol — يتكون *2-Methyl-2-Butene* وليس *2-Methyl -1-Butene*

$$CH_3\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H\text{-}\underset{\displaystyle H_3C\ OH}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_3 + H^+ \rightarrow CH_3\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}C\text{-}CH_3 + CH_3\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\text{-}C{=}CH_2$$

3,3-Dimethyl -2-Butanol — ناتج رئيسي — ناتج ثانوي

فلو أخذنا تكوين *2-Butene* من *1-Butanol* فان عملية فقدان جزيئة الماء من أيون الأوكسونيوم المقابل ستعطي *n-butyl Carbonium ion* الذي من المفروض ان يفقد H^+ من ذرة كاربون مجاورة لذرة الكاربون الحاملة للشحنة الموجبة ليتحول الى *1-Butene* لكن في الواقع ان الالكين الناتج هو *2-Butene* وليس*1-Butene* .

ويتم تفسير هذه الظاهرة بإمكانية اعادة ترتيب أيون الكاربونيوم الاولي الاقل استقرار الى أيون كاربونيوم (ثانوي او ثالثي) اكثر استقرار لذلك ففي المثال اعلاه يعاني أيون الكاربونيوم البيوتيلي الاولي عملية اعادة ترتيب *R.R* الى أيون الكاربونيوم البيوتيلي الثانوي الاكثر ثباتاً الذي يفقد H^+ (حسب قاعدة ستيزف للحذف) ليتحول الى *2-Butene* .

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2\boxed{OH} + \boxed{H^+} \xrightarrow{\Delta} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH^{+}\text{-}\boxed{H}\,CH_2 \xrightarrow{R.R} CH_3\text{-}CH^{+}\text{-}CH\text{-}CH_3$$

تنتقل الـH مع زوج الكترونات الآصرة

أولي اقل استقرار — ثانوي اكثر استقرار

$CH_3CH{=}CHCH_3$ **(ناتج رئيسي) .**

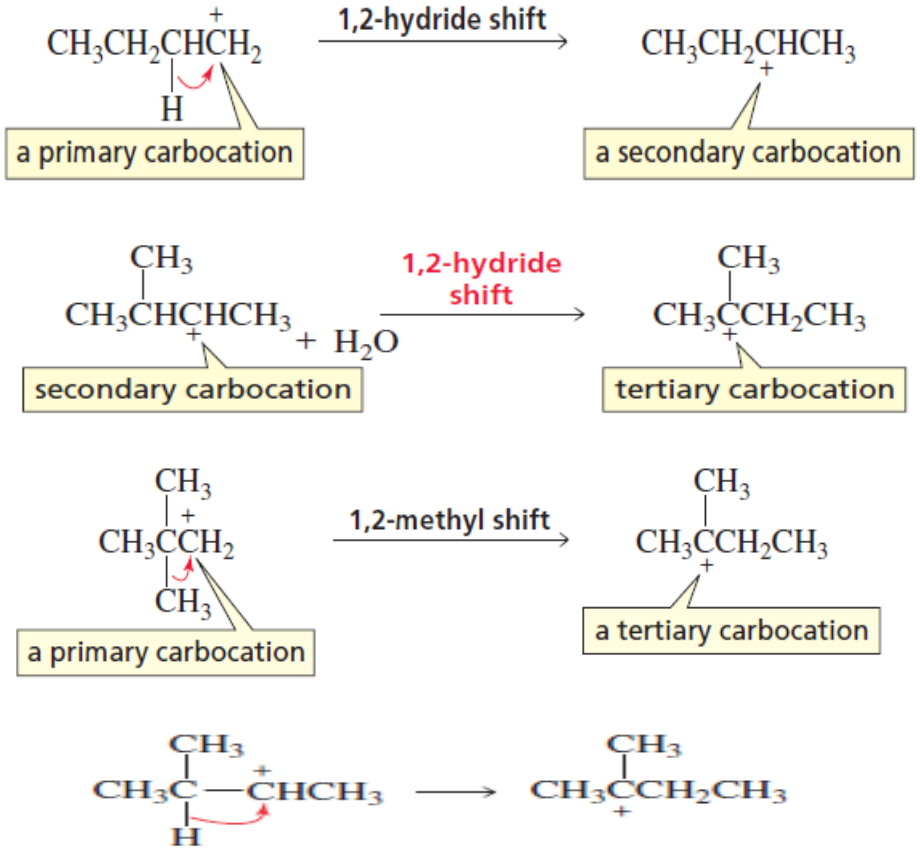
وخلال عمليات اعادة الترتيب لأيونات الكاربونيوم فاتها تترتب الى الحالة الاكثر ثباتاً واستقراراً ، فأيون الكاربونيوم الاولي قد يترتب الى الثانوي او الثالثي الاكثر استقراراً اما أيون الكاربونيوم الثانوي فانه يترتب الى الثالثي .

Mechanism of Rearrangement الية اعادة الترتيب

تتم عملية اعادة الترتب بالآلية التالية :

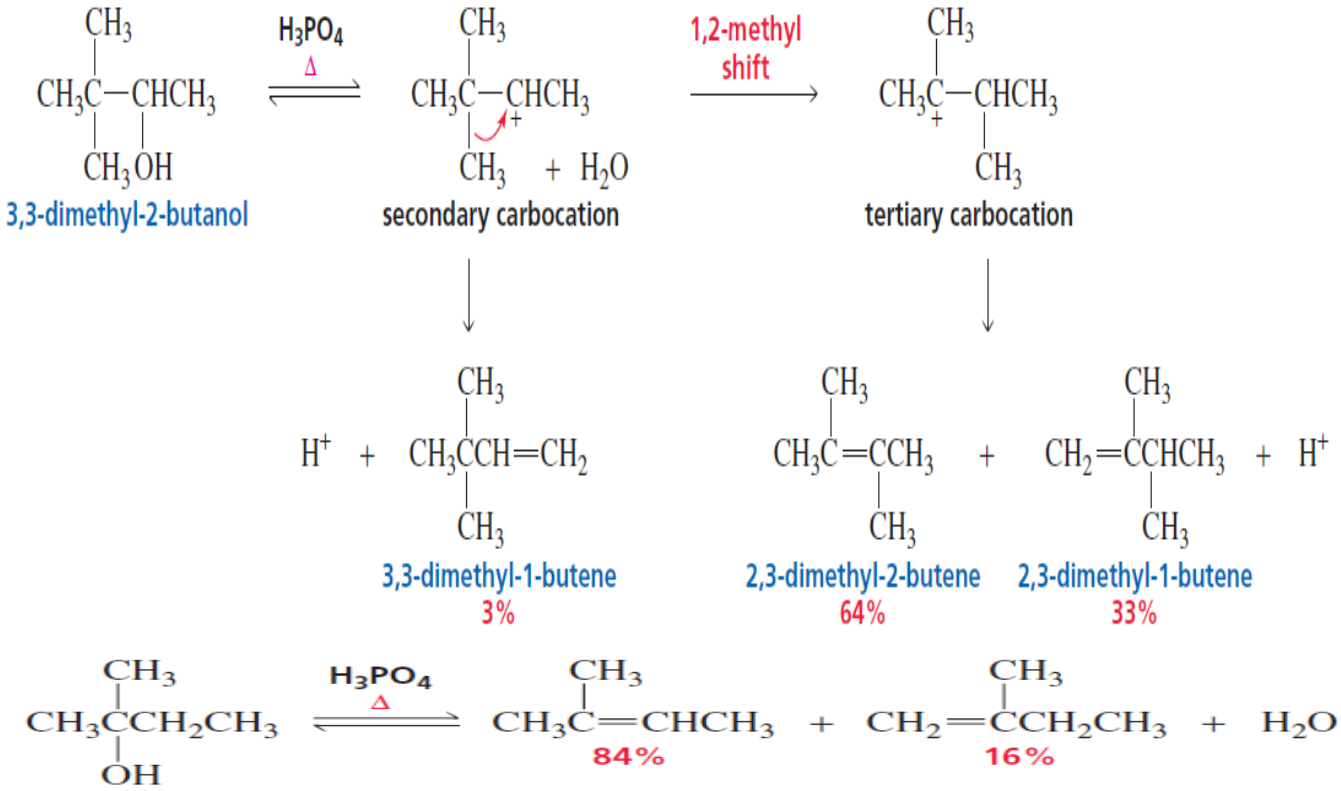
تنتقل ذرة هيدروجين او مجموعة الكيل مع زوج الالكترونات من ذرة الكاربون المجاورة لذرة الكاربون الحاملة للشحنة الموجبة ، وبذلك تكتسب ذرة الكاربون التي غادرتها (R , H) شحنة موجبة .

في حالة انتقال ذرة الهيدروجين مع زوج الالكترونات ، تسمى عملية اعادة الترتيب بـ هجرة الهيدريد Hydride Shift . في حالة انتقال مجموعة الألكيل مع زوج الالكترونات ، تسمى عملية اعادة الترتيب بـ هجرة (ازاحة) الألكيل Alkyl Shift . وتدعى كلا الحالتين بـالهجرة أو الازاحة (1,2) (1,2 - Shift)



وتبرر عملية اعادة الترتيب بانه عندما يتكون أيون كاربونيوم بفقدان جزيئة الماء من أيون الاوكسونيوم Oxonium ion الناتج من الكحول المقابل . فاذا عانى عملية اعادة ترتيب (هجرة هيدريد او الكيل) بحيث يتكون أيون كاربونيوم اكثر ثباتاً فان هذا الترتيب يحدث .

((نستنتج مما تقدم ان أيون الكاربونيوم أما ان يفقد H^+ ويتحول الى الكين مباشرة أو أن يعاني عملية اعادة ترتيب الى أيون كاربونيوم اكثر ثباتاً))

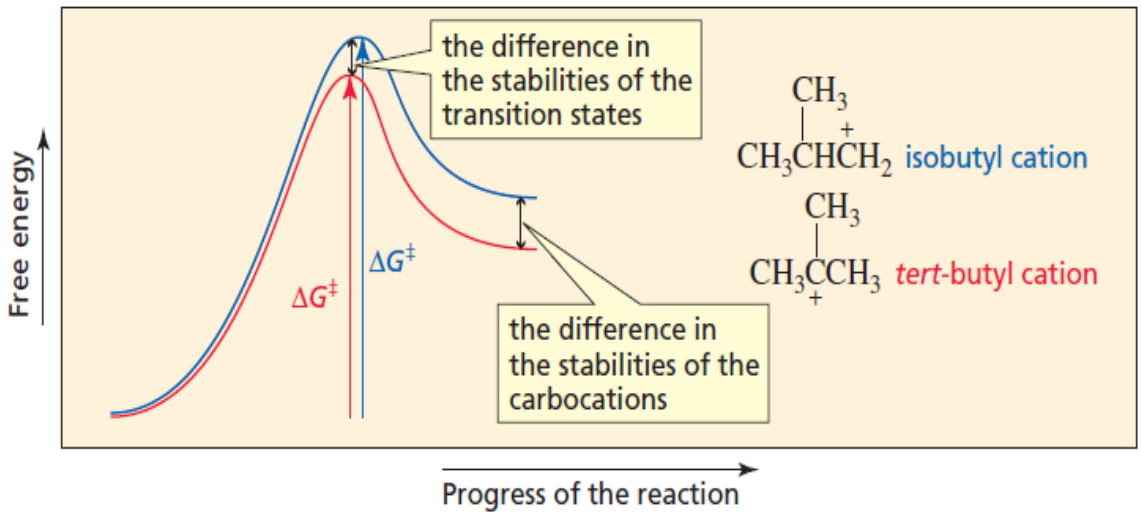


- أيون الكاربونيوم البنزايلي Benzylic Carbocation الاكثر استقرارا بالأروماتية والرنين

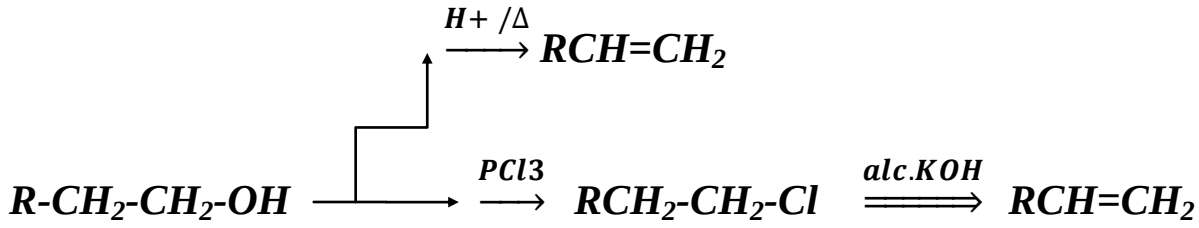
- أيون الكاربونيوم الأليلي Allylic Carbocation المستقر بالرنين

((تسلسل استقرارية أيونات الكاربونيوم))

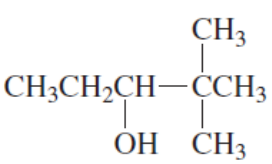
Benzylic > Allylic > 3º > 2º > 1º > +CH3

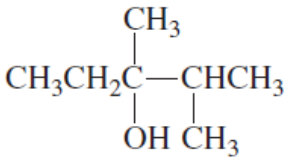


وبصورة عامة تعتبر الكحولات من أهم مصادر الحصول على الألكينات بطرق مباشرة أو غير مباشرة .

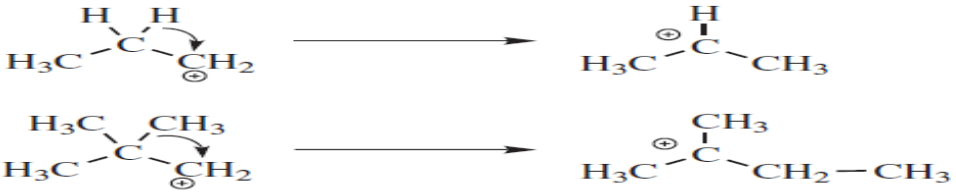


س : ما هو الناتج الرئيسي عند تسخين الكحولات التالية مع حامض H_2SO_4 .





س: ماهي انواع عمليات اعادة الترتيب التالية وما اسماء المركبات الوسطية ؟



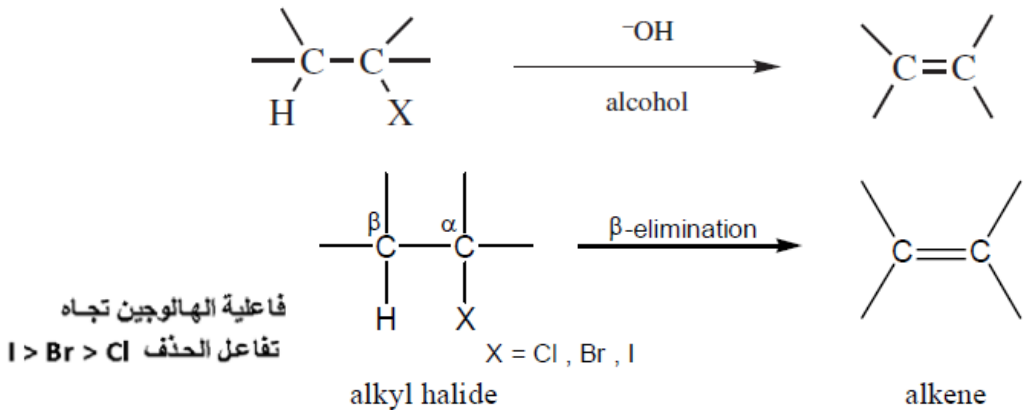
ملخص لعملية سحب (نزع) جزيئة ماء من الكحولات

1. يتكون أيون كاربونيوم من عملية فقدان الماء من أيون الاوكسونيوم Oxonium ion وان سرعة تكوين أيون الكاربونيوم تعتمد على مقدار ثبات واستقراره ، اي مدى انتشار الشحنة الموجبة ومدى وجود مجموعة دافعة للإلكترونات (طردي) أو مجموعة ساحبة للإلكترونات (عكسي) وهذا ما يعرف بـ تأثير الحث الالكتروني Inductive Effect .
2. في حالة تكوين أيون كاربونيوم اولي 1° يمكن ان يعاني اعادة ترتيب ليعطي أيون كاربونيوم اكثر استقراراً وثباتاً وهو الأيون الذي سيعاني الخطوة الاخيرة من التفاعل (فقدان H^+ والتحول الى الالكين) .
3. اذا كان هنالك احتمال تكوين اكثر من الكين فان الالكين السائد او الرئيسي سيكون الالكين الناتج من الكاربونيوم الاكثر استقراراً وثباتاً .

2. تحضير الألكينات من سحب جزيئة HX من هاليد الكيل $R\text{-}X$

Dehydrohalogenation of Alkyl Halides

يمكن تحويل هاليدات الألكيل الى الألكينات بواسطة سحب (انتزاع) جزيئة هاليد هيدروجين HX منها . وتتضمن العملية رفع ذرة هالوجين X مع ذرة H من ذرة كاربون β مجاورة لذرة الكاربون α الحاملة للهالوجين لذلك تسمى هذه العملية بالحذف من موقع بيتا β- *Elimination* ، وذلك بتسخين المحلول الكحولي لقاعدة قوية *alc. KOH* .



$CH_3\ CH_2CH_2\text{-}Cl \xrightarrow{\Delta/alc.KOH} CH_3CH{=}CH_2 \xleftarrow{\Delta/alc.KOH} CH_3CHCH_3$ (Cl)

Choropropane — propene — 2- Choropropane

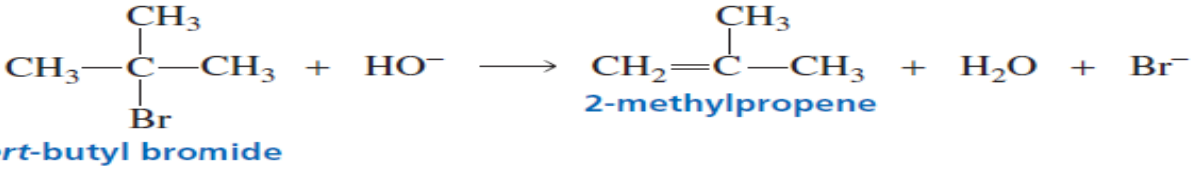
n-Propyl chloride

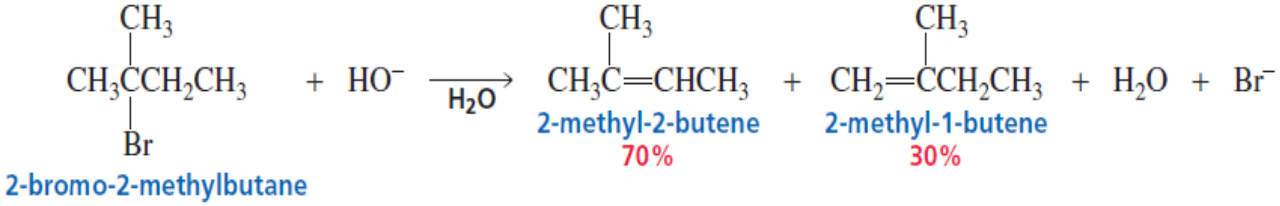
$CH_3\ CH_2\ CH_2CH_2\text{-}Cl \xrightarrow{\Delta/alc.KOH} CH_3CH_2CH{=}CH_2$

1-Chorobutane — 1-Butene

$CH_3CH_2\underset{Cl}{C}HCH_3 \xrightarrow{\Delta/alc.KOH} CH_3CH{=}CHCH_3 + CH_3CH_2CH{=}CH_2$

2- Chorobutane — 2-Butene 80% — 1-Butene 20%





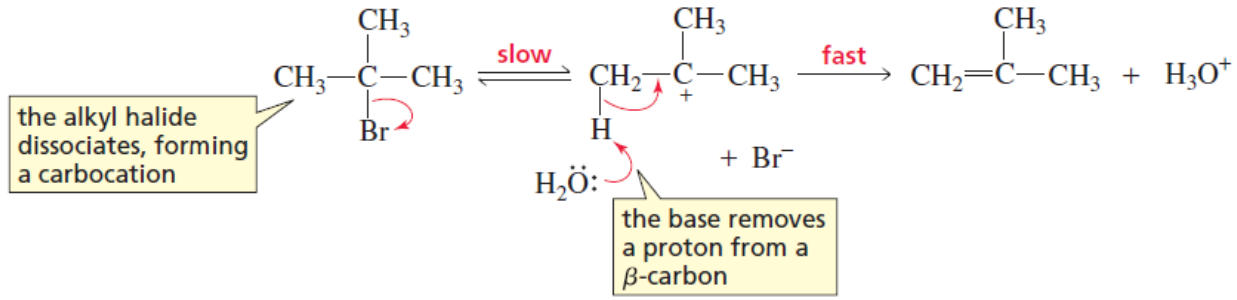
يظهر من الامثلة أعلاه أن قسماً من التفاعلات تعطي الكيناً واحداً والقسم الاخر يعطي مزيج من الألكينات, ولذلك فأن (1-Chorobutane) $CH_3\ CH_2\ CH_2CH_2$-Cl يمكن ان يلفظ H^+ من C_2 فقط ويعطي 1-Butene ، أما 2- Chorobutane فيمكن ان يلفظ H^+ من C_1 أو C_3 فيعطي 1-Butene أو 2-Butene . علماً أن 2-Butene هو الناتج الرئيسي .

ميكانيكية انتزاع هاليد الهيدروجين
Mechanism of Dehydrohalogenation

يتم انتزاع جزيئة *HX* من هاليد الهيدروجين بإحدى الاليتين وكما يأتي :

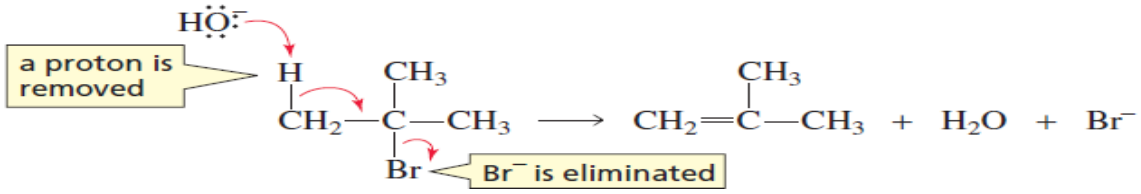
1. الحذف المتضمن جزيئة واحدة *Elimination* E_1 (من الهاليد) وتفترض هذه الالية تكوين أيونات كاربونيوم بالخطوة البطيئة وحذف H^+ وتكوين الالكين بالخطوة السريعة وهو كما ورد ذكره في ميكانيكية سحب الماء من الكحولات بالضبط .

mechanism of the E1 reaction

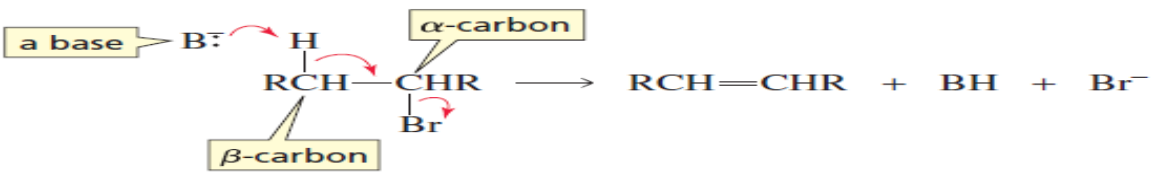


2. الحذف المتضمن جزيئتين *Elimination* E_2 من الهاليد والقاعدة وتسمى ايضا بعملية الحذف من موقع بيتا *β - Elimination* وتفترض هذه الالية قيام القاعدة OH^- بسحب H^+ من ذرة الكاربون β (المجاورة للكاربون α الحاملة لذرة الهالوجين) مع انفصال الـ X^- انياً وتكوين الآصرة المزدوجة وهذه العملية تتم بتكوين مركب وسطي او حالة انتقالية Transition State T.S ومنه يتم تكوين الالكين .

mechanism of the E2 reaction



حيث يتم سحب H^+ من قبل OH^- ويتم سحب X^- من قبل المذيب (الكحول)



ان سرعة وفعالية هاليدات الألكيل النسبية تجاه لفظ (انتزاع) *HX* تعتمد على نوع هاليد الألكيل (نوع الهالوجين ونوع جذر الألكيل) حيث انه بزيادة مجاميع الألكيل المعوضة على اطراف الالكين (الآصرة المزدوجة) تزداد نسبة تكوين هذا الالكين . وتتبع التسلسل التالي :

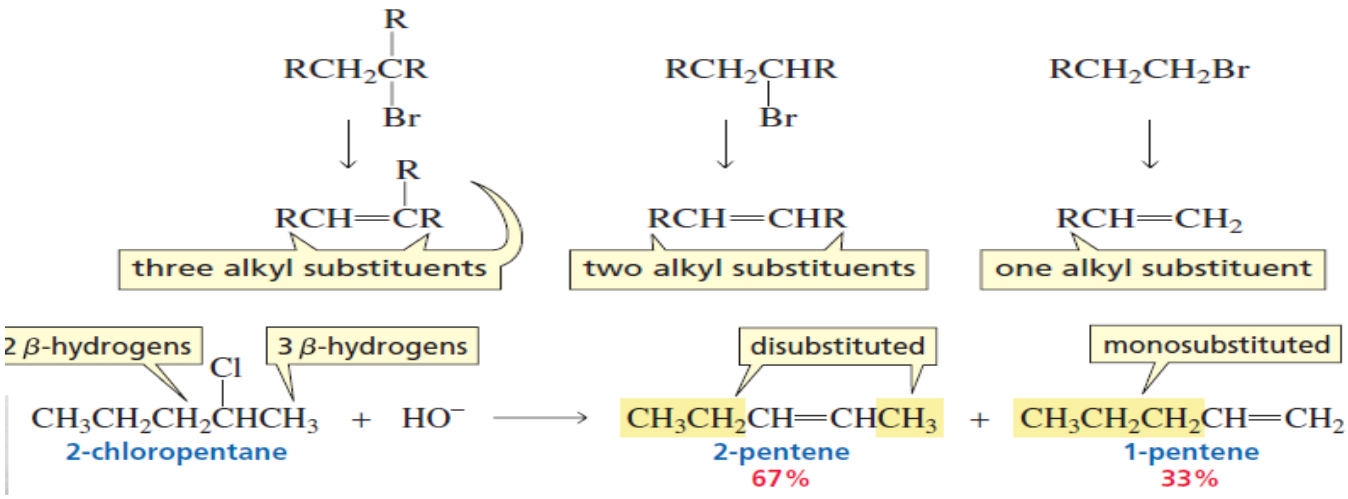
relative reactivities of alkyl halides in an E2 reaction

most reactive — RI > RBr > RCl > RF — least reactive

Primary alkyl halide	E2 only
Secondary alkyl halide	E1 and E2
Tertiary alkyl halide	E1 and E2

relative reactivities of alkyl halides in an E2 reaction

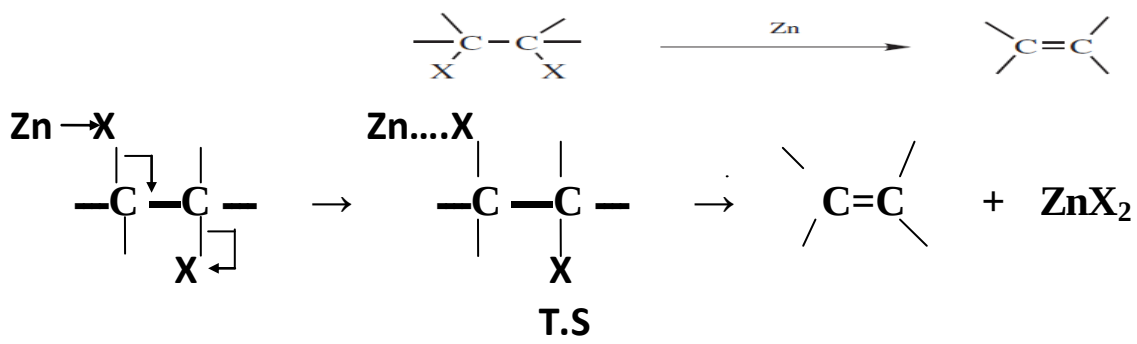
tertiary alkyl halide > secondary alkyl halide > primary alkyl halide

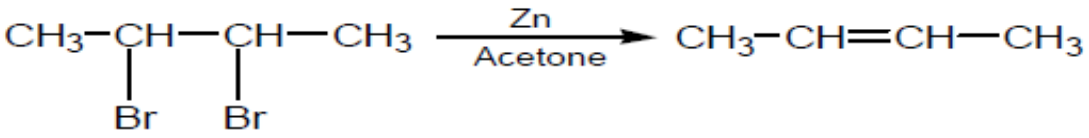


3. سحب جزيئة هالوجين من هاليدات الألكيل الثنائية المتجاورة (الجوارية)
Dehalogenation of Vicinal Dihalides

يستخدام الخارصين Zn في هذا التفاعل حيث يحدث التفاعل بشكل غير متجانس على سطح المعدن حيث يتكون هاليد الخارصين ZnX_2 الذي يتم التخلص منه (سحبه من سطح المعدن) من قبل المذيب وبذلك يتم تجديد السطح الفعال للمعدن (الخارصين) وهنال درجة عالية من الانتقائية الفراغية الضدية Anti (ميكانيكية الحذف هي E_2) .

Dihalo-elimination

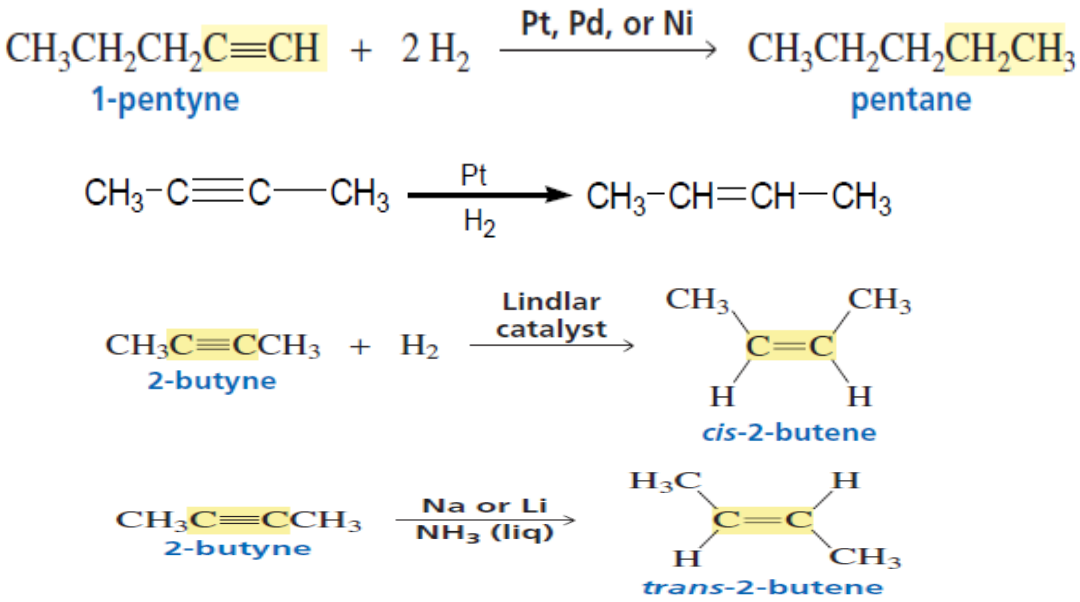




4. اختزال الألكاينات (الاستيلينات) Reduction of Alkynes

من المعلوم بان اختزال الألكاينات $-C \equiv C-$ بخطوة واحدة (اضافة 1 مول من H_2) يؤدي الى تكوين الألكينات $-CH = CH-$ أو بخطوتين (اضافة 2 مول من H_2) يؤدي الى تكوين الألكانات $-CH2-CH2-$ استناداً الى نوع العامل المختزل المستخدم .

كما ان اختزال الألكاينات بخطوة واحدة الى الألكينات يمكن ان ينتج ايزوميرات هندسية (*cis*) بعملية اضافة H_2 من جهة واحدة (*syn*) باستخدام كاشف *Lindlar Catalyst* $NaBH_4$ أو ايزوميرات (*trans*) بعملية اضافة H_2 من جهتين متقابلتين (*anti*) باستخدام *Na or Li in* NH_3



اسئلة وتمارين

س : اعط الصيغة التركيبية لكل من المركبات التالية :

2,3-dimethyl-2-butene , 3-chloropropene , cis-2-methyl-3-heptene , 2,4,4-trimethylpentene , 3-hydroxy-1-butene , 1,2-diiodo-2-hexene

1-chloroethene (vinyl chloride) , isobutylene

س: اكتب الايزوميرات (cis , trans) للمركبات التالية القادرة على اظهار التشابه الهندسي ؟

1,1-dichloroethene ,2- Butene , 1,2-Dichloroethene , Propene

1-butene ,

س: اكتب الصيغ البنائية للألكينات المتكونة من سحب جزيئة *HX* من هاليدات الألكيل التالية ؟

1-bromohexane , 1-bromohexane , 1-bromo-2-methylpentane

س : اكتب معادلات تحضير الـ propylene من الكحول البروبيلي 2-hydroxypropane ؟