

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 السابعة باللغة العربية: تفاعلات الالكينات

اسم المحاضرة السابعة باللغة الإنكليزية: **Reactions of Alkenes**

Reactions of Alkenes

تفاعلات الألكينات

تعتبر الأصرة المزدوجة $-CH = CH -$ هي المجموعة الوظيفية الفعالة في الألكينات ، وان التفاعلات التي تتدخلها الألكينات هي التفاعلات التي تعانها الأصرة المزدوجة . وهي بصورة عامة تفاعلات الاضافة الألكتروفيلية الباحثة عن الألكترونات **Electrophilic Addition** .

Addition Reaction

تفاعلات الاضافة

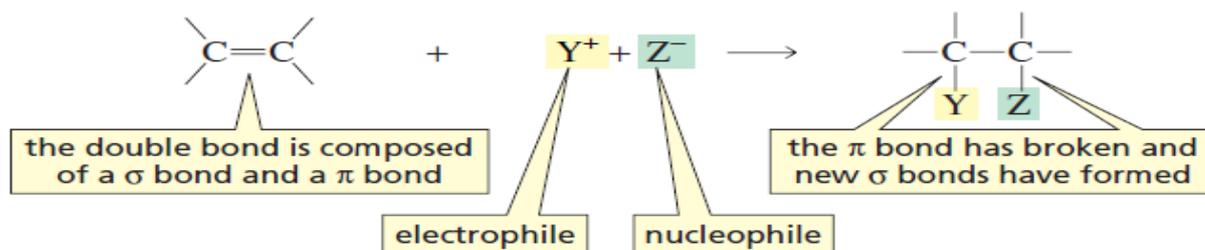
هو التفاعل الذي تتحد فيه جزيئتان لتكوين جزيئة واحدة من الناتج ، وتنحصر تفاعلات الاضافة بالمركبات التي تحتوي على ذرات تشترك باكثر من زوج الألكتروني (تحتوي على أصرة مزدوجة) . حيث يضاف الكاشف Y^+Z^- (الباحث عن الألكترونات) الى الأصرة (الرابطة)

المزدوجة فتتكسر الأصرة π الضعيفة، وتتكون بدلها اصرتين مفردة من نوع σ القوية .

الأصرة المزدوجة مصدر للألكترونات **Nucleophile** (قاعدة لويس) والكاشف الباحث عن

الألكترونات الناقص الألكترونياً (حامض لويس) فيكون تفاعل الاضافة الألكتروفيلية هو تفاعل (حامض لويس - قاعدة لويس) .

النوع الأخر من الكواشف الباحثة عن الألكترونات هو الجذور الحرة **Free Radicals** وبذلك تدخل الألكينات تفاعلات اضافة الجذور الحرة .



تعتمد تفاعلات الاضافة على نوع المواد المتفاعلة وكمايلي :

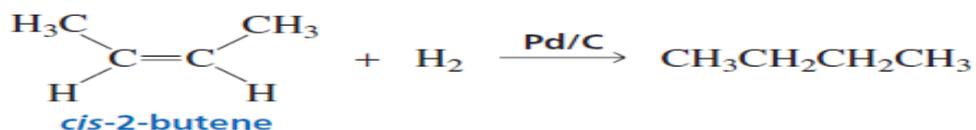
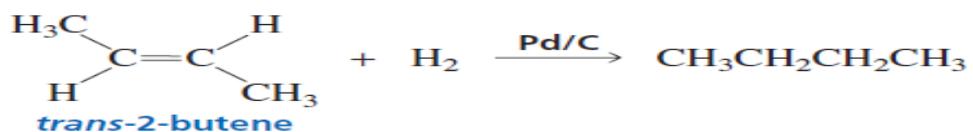
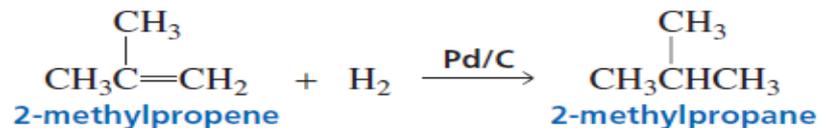
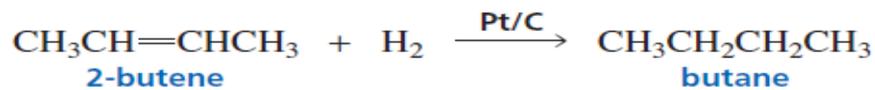
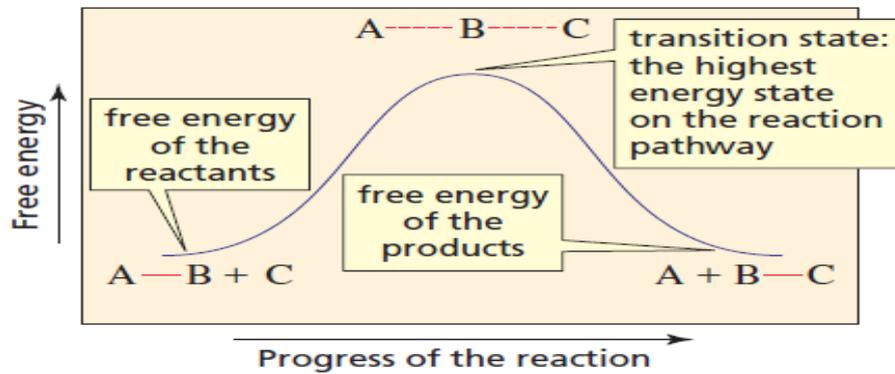
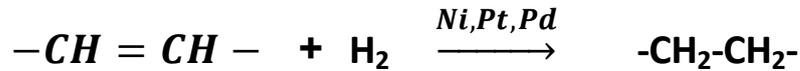
1. اضافة متفاعلات متماثلة : Symmetrical Reactants

يكون فيها الكاشف متماثل (مثل H_2 ، X_2 . الاكسدة)

2. اضافة متفاعلات غير متماثلة Asymmetrical Reactants يضاف فيها كاشف غير متماثل Y^+Z^- (مثل $HOSO_3H$, HOH , HX) الى الكين متماثل فتكون الاضافة اعتيادية او ان يكون الالكين غير متماثل فتتكون الاضافة عندها خاضعة لقاعدة ماركونيكوف . Markownikov's Rule

1. اضافة الهيدروجين ، (اختزال الالكينات) Reduction of Alkenes

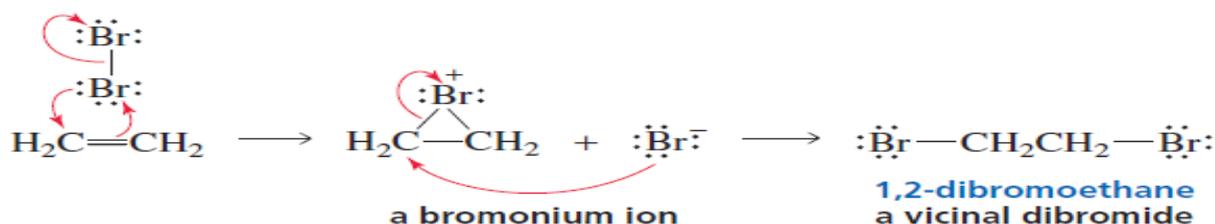
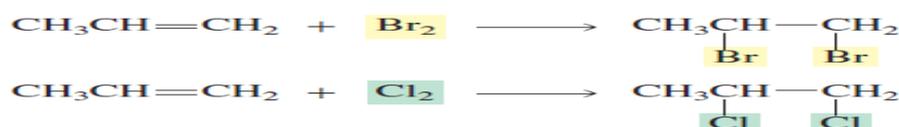
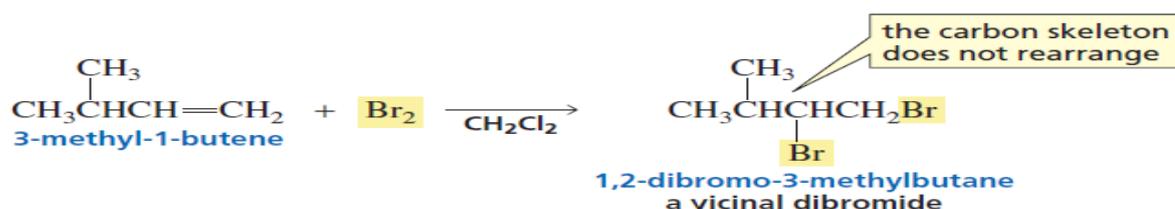
تتم هملية اضافة الهيدروجين الى الالكينات (الغير مشبعة) بوجود عامل مساعد Catalyst لتتحول الالكانات (المشبعة) وبالرغم ان هذا التفاعل باعث للحرارة Exothermic الا انه يحدث بسرعة بطيئة بغياب العامل المساعد حتى بدرجات الحرارة العالية (علل)، لان العامل المساعد يعمل على تقليل طاقة التنشيط ((اقل طاقة لازمة لحدوث التفاعل)) ويحدث تفاعل الهدرجة بوجود العامل المساعد بدرجة حرارة الغرفة . وتتحول الالكينات بالهدرجة الى الالكانات المقابلة .



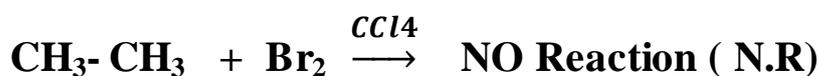
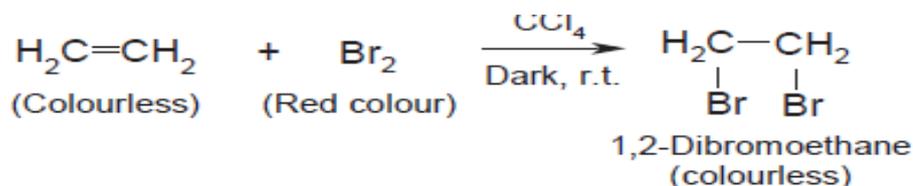
2 . اضافة الهالوجين Addition of Halogen

تتحول الالكينات بواسطة الكلور Cl_2 البروم Br_2 الى مركبات مشبعة حاوية على ذرتي هالوجين مرتبطين بذرتي كاربون متجاورتين وهي ماتسمى بـ الهاليدات الثنائية الجوارية Vicinal Dihalides . ويتم هذا التفاعل باستخدام الكلور او البروم . اما اليود I_2 فيفضل في دخول هذا التفاعل .

ويتم هذا التفاعل بمزج المادتين المتفاعلتين في مذيب خامل مثل CCl_4 او CH_2Cl_2 ويحدث هذا التفاعل بسرعة و بدرجة حرارة الغرفة .



- يستفاد من تفاعل اضافة البروم الى الالكين في الكشف عن الآصرة المزدوجة في المركب العضوي . حيث ان محلول البروم (Br_2 / CCl_4) هو محلول احمر اللون Red اما الهاليد الثنائي المتجاور Vicinal dihalide فهو عديم اللون Colourless . أي ان ازالة اللون الاحمر لماء البروم (Br_2 / CCl_4) دلالة على وجود الآصرة المزدوجة التي تفاعلت معه وتحولت الى الهاليد الثنائي المتجاور Vicinal dihalide . اما الالكان فلا يتفاعل مع البروم ويبقى اللون الاحمر للبروم سائداً



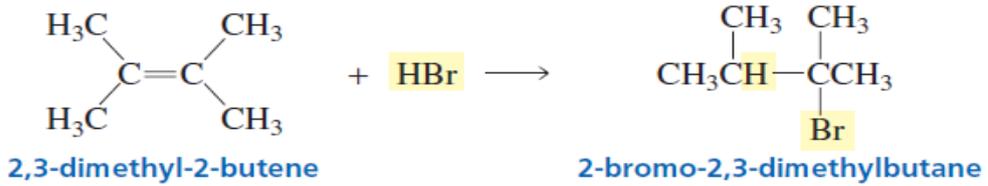
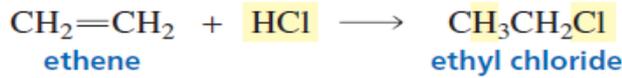
- س: كيف يمكنك التمييز (الكشف) مختبرياً بين 2-Pentene و Pentane ؟
 س: لديك قنينة مختبرية حاوية على سائل عضوي يشك بانها الكان او الكين ، كيف تتأكد من ذلك (بخمسة طرق) ؟

A ddition of Hydrogen Halide HX

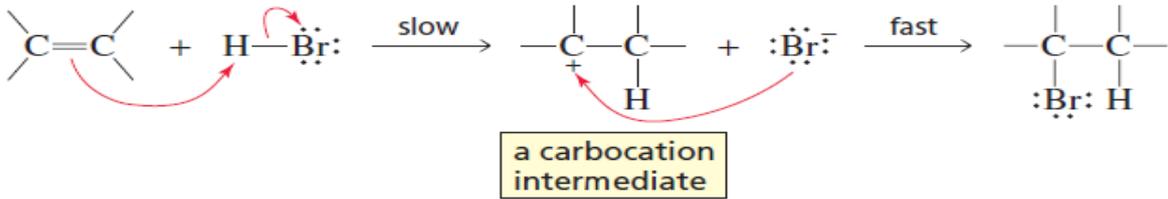
3. اضافة هاليد هيدروجين

تتحول الالكينات الى هاليد الكيل R-X باضافة هليد هيدروجين (HX = HCl , HI , HBr) وكما ياتي :

أولاً : في حالة تفاعل (HX = HCl , HI , HBr) مع الالكين المتناظر (المتماثل) Symmetrical يرتبط الهيدروجين باحدى ذرتي كاربون الأصرة المزدوجة ويرتبط الهالوجين بذرة الكاربون الاخرى (بدون اي تحديد) ويتكون ناتج واحد فقط .



وتتضمن الية هذا التفاعل تكوين أيونات كاربونيوم في الخطوة البطيئة وهاليد الكيل في الخطوة السريعة .



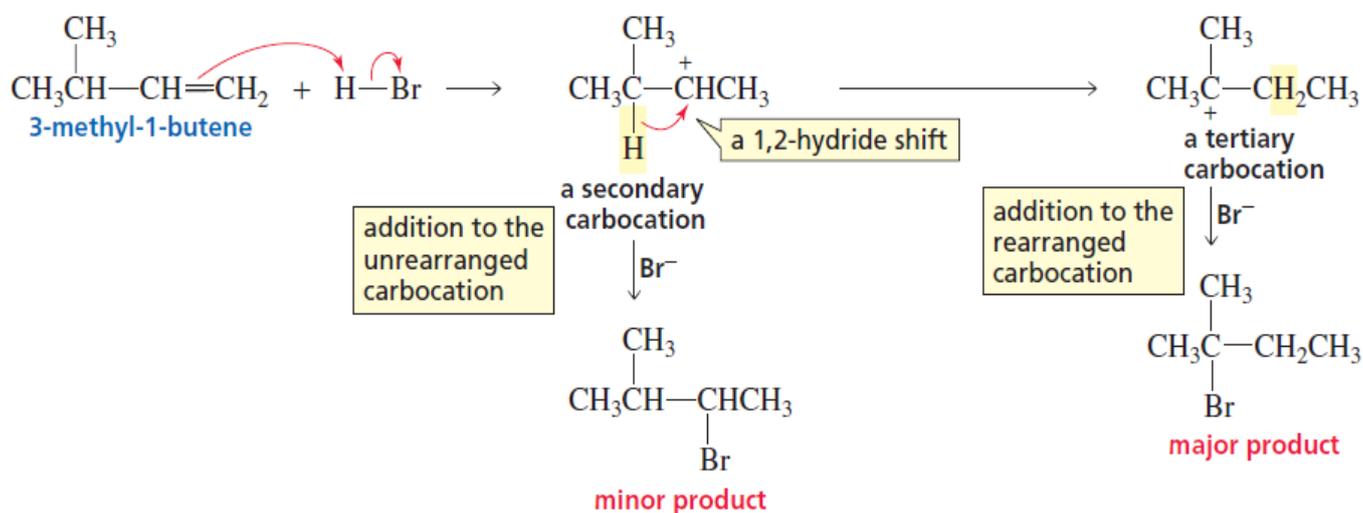
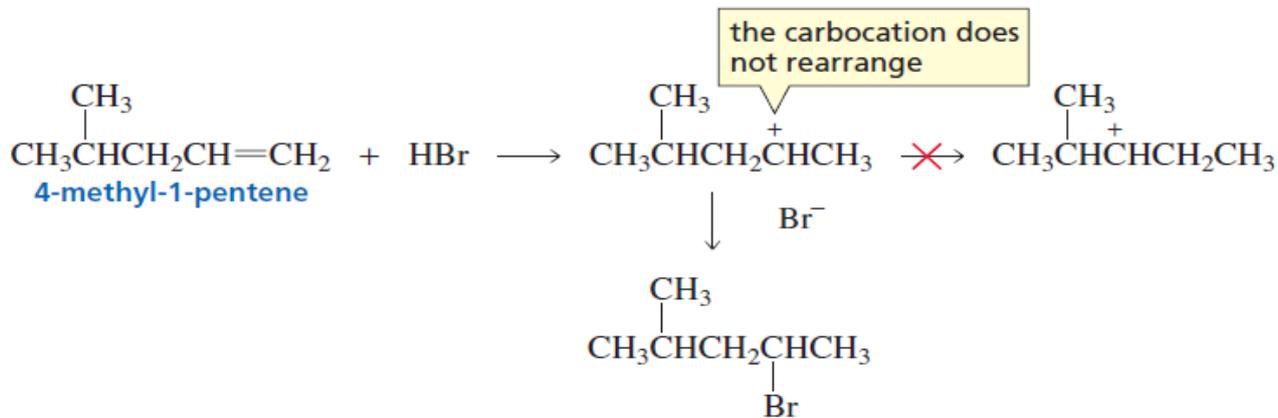
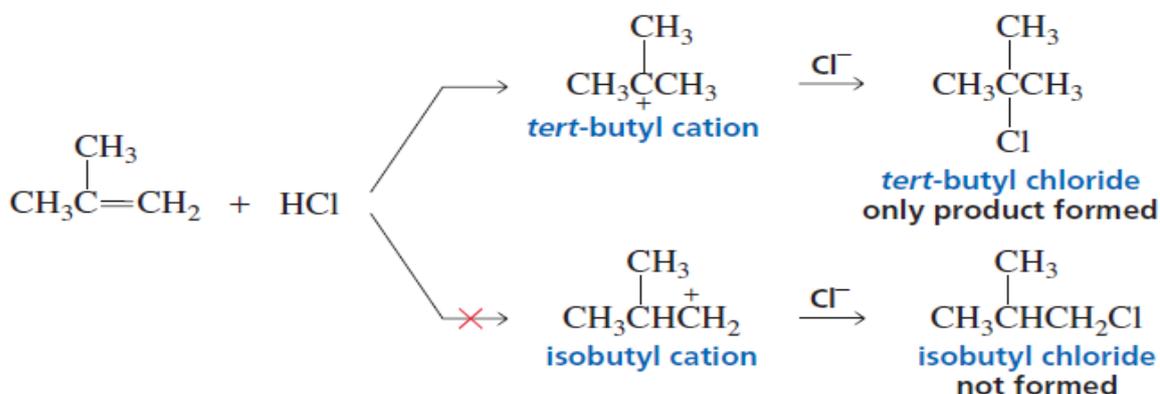
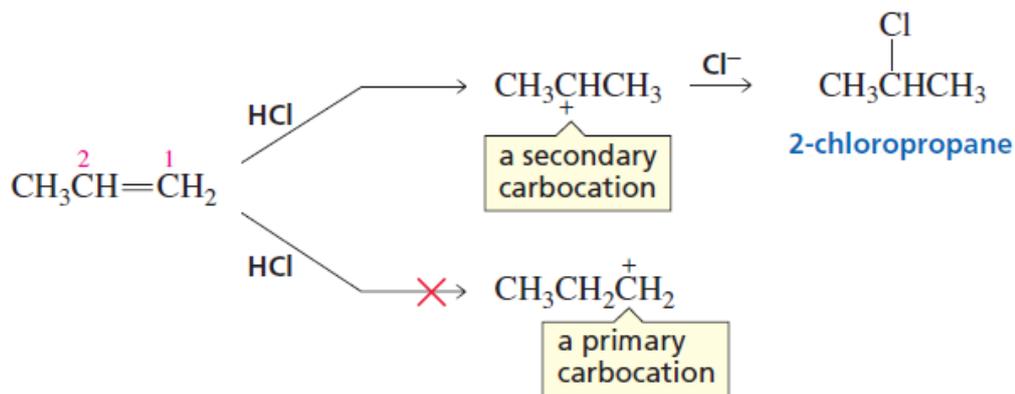
ثانياً : في حالة تفاعل (HX = HCl , HI , HBr) مع الالكين المتناظر (المتماثل) Asymmetrical Alkene فان هذا النوع من الاضافة (كاشف غير متناظر الى الكين غير متناظر) يخضع لقاعدة ماركونيكوف Markownik's Rule .

قاعدة ماركونيكوف Markownik's rule

عند اضافة كاشف أيوني (غير متناظر) $\text{Y}^+ \text{Z}^-$ الى الكين غير متناظر فان الجزء الموجب Y^+ يضاف الى ذرة كاربون الأصرة المزدوجة والمتصلة بأكثر عدد من ذرات الهيدروجين بينما يضاف الجزء السالب من الكاشف Z^- الى السالب ذرة الكاربون المتصلة بأقل عدد من ذرات الهيدروجين.



وتفسير ذلك انه عند اضافة الجزء الموجب من الكاشف غير المتناظر Y^+ الى ذرة كاربون الأصرة المزدوجة والمتصلة بأكثر عدد من ذرات الهيدروجين فانه سيتكون أيون كاربونيوم اكثر استقراراً من أيون الكاربونيوم المتكون في حالة اضافة الجزء الموجب Y^+ الى ذرة كاربون الأصرة المزدوجة والمتصلة بأقل عدد من ذرات الهيدروجين (وقد يعاني أيون الكاربونيوم المتكون من عملية اعادة ترتيب فيتم التعامل مع هذه الحالات كما في السابق . كما في الامثلة التالية :



علل: عند تفاعل Propene مع HI يتكون 2-iodopropane وليس 1-iodopropane ؟

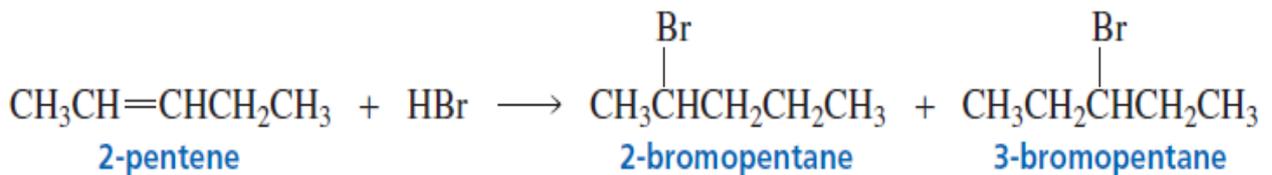
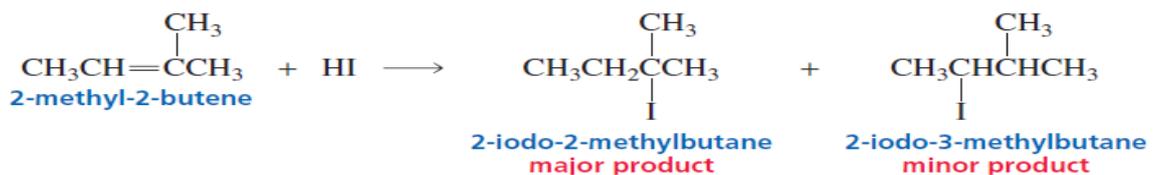
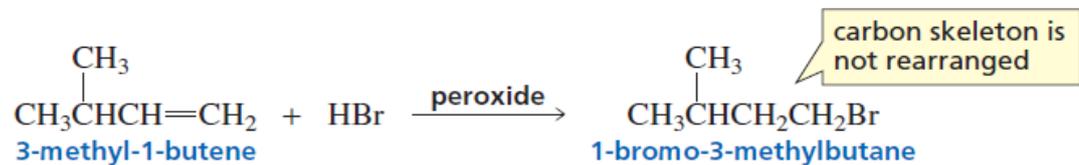
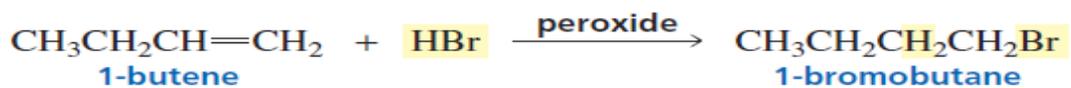
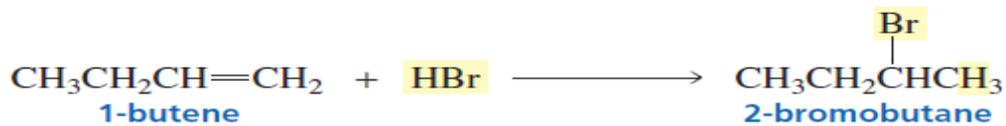
مهمة جداً	Peroxide Effect	تأثير البيروكسيد
-----------	------------------------	------------------

بصورة عامة يضاف (HCl , HI) الى الالكينات غير المتناظرة حسب قاعدة ماركونيكوف بغض النظر عن وجود او غياب البيروكسيد *Peroxide ROOR* .

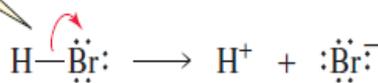
اما HBr فانه يضاف الى الالكينات غير المتناظرة وفقاً أو خلافاً لقاعد ماركونيكوف اعتماداً على وجود او غياب بعض الشوائب في مزيج التفاعل واهمها البيروكسيدات *Peroxide ROOR* .

أ- ففي غياب البيروكسيد (لا يكتب فوق السهم أي شيء) تحدث اضافة HBr وفقاً لقاعدة ماركونيكوف .

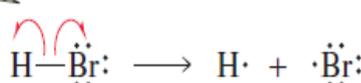
ب. اما بوجود البيروكسيد (يكتب فوق السهم *ROOR Peroxide*) فتكون اضافة HBr خلافاً لقاعدة ماركونيكوف وهذا ما يعرف بـ تأثير البيروكسيد *Peroxide effect* .



heterolytic bond cleavage



homolytic bond cleavage

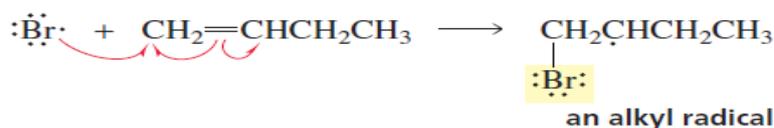
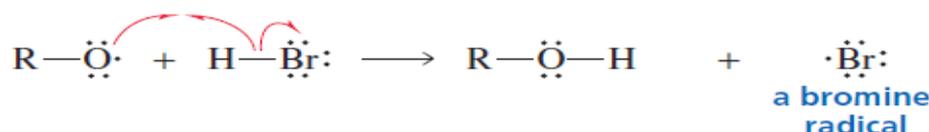
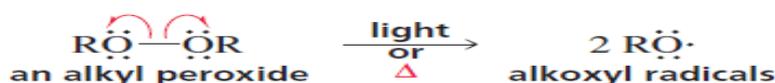


علل : عند اضافة HBr الى 1-Butene بوجود البيروكسيد فانه يتكون 1-bromobutane وليس 2-bromobutane .

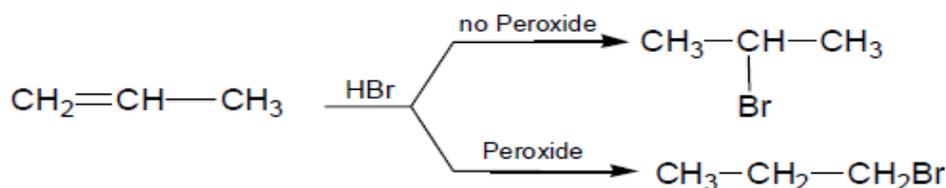
الجواب : لأن اضافة HBr الى الالكين غير المتناظر مثل 1-Butene بوجود البيروكسيد تتم خلافاً لقاعدة ماركونيكوف وهذر يعني ان الجزء الموجب من الكاشف (H^+) سيضاف الى ذرة كربون الأصرة المزدوجة والمتصلة باقل عدد من ذرات الهيدروجين بينما سيضاف الجزء السالب من الكاشف Br^- الى ذرة الكربون المتصلة بأكثر عدد من ذرات الهيدروجين ولذلك سيتكون 1-bromobutane وليس 2-bromobutane .

ان ميكانيكية الاضافة بغياب البيروكسيد هي أيونية تتضمن تكوين أيونات كربونيوم بحيث يتجه التفاعل نحو تكوين الاكثر استقراراً منها .

أما ميكانيكية اضافة HBr بوجود البيروكسيد ROOR من تكوين جذور حرة Free Radicals بحيث يتجه التفاعل نحو تكوين الجذر الحر الاكثر استقراراً ، وكما يلي :



يضاف الجذر الحر $Br\cdot$ الى الاصر المزدوجة في الالكين غير المتناظر بحيث يتكون جذر حر اكثر استقراراً تليه اضافة $H\cdot$ الى ذرة الكربون الاخرى وبذلك تكون اضافة HBr في هذه الحالة عكس قاعدة ماركونيكوف .



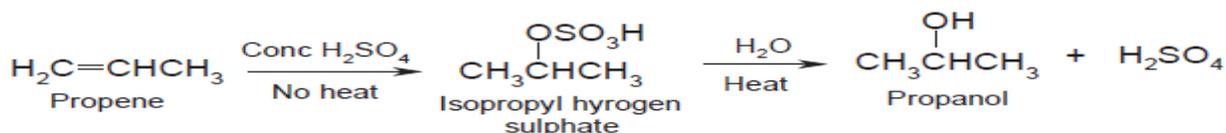
4 . اضافة حامض الكبريتيك $H^+ \text{OSO}_3\text{H}$ Addition of Sulfuric Acid

يضاف حامض الكبريتيك للالكينات وفقاً لقاعدة ماركونيكوف حيث تفاعل الالكينات مع حامض

الكبريتيك المركز البارد H_2SO_4 فتتكون طبقة متجانسة من بيكبريتات الالكيل ROSO_3H

Bisulfate Alkyl ، وان حامض الكبريتيك (هو كاشف أيوني $Z^- Y^+$ يكتب بصيغة التفاعل

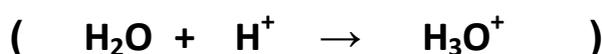
($H^+ \text{OSO}_3\text{H}$) ويستمر التفاعل كما في الالية المعتادة لاضافة الكواشف الأيونية للالكينات :



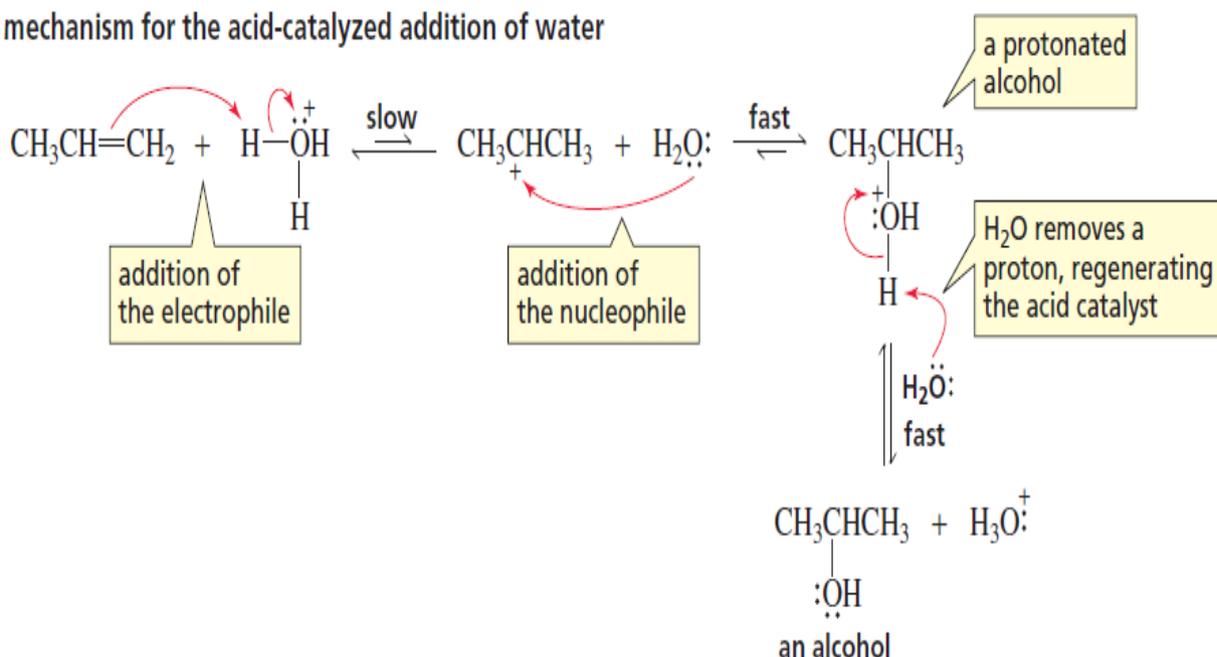
ويستخدم هذا التفاعل للتمييز بين الألكينات والكانات (لاتفاعل الألكانات مع حامض الكبريتيك المركز ولا تكون طبقة متجانسة من بيكبريتات الألكيل ROSO_3H). ويستفاد من هذه الخاصية في تنقية بعض الألكانات وهاليدات الألكيل من بقايا أو آثار الألكينات حيث إن الألكينات هي التي تذوب فقط في حامض الكبريتيك .

5 . اضافة الماء $\text{H}^+ \text{OH}^-$ Addition of Water

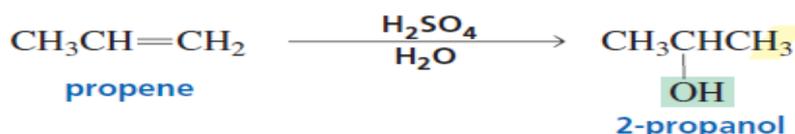
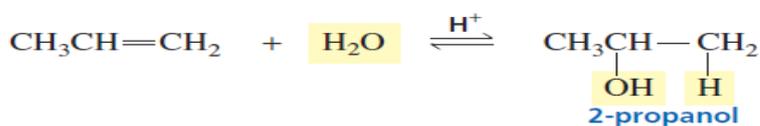
يضاف الماء H_2O للألكينات بوجود حامض H^+ وفقاً لقاعدة ماركونيكوف فيعطي نفس الكحولات الناتجة من اضافة حامض الكبريتيك للألكينات . وتكون ميكانيكية التفاعل كالآتي:



mechanism for the acid-catalyzed addition of water

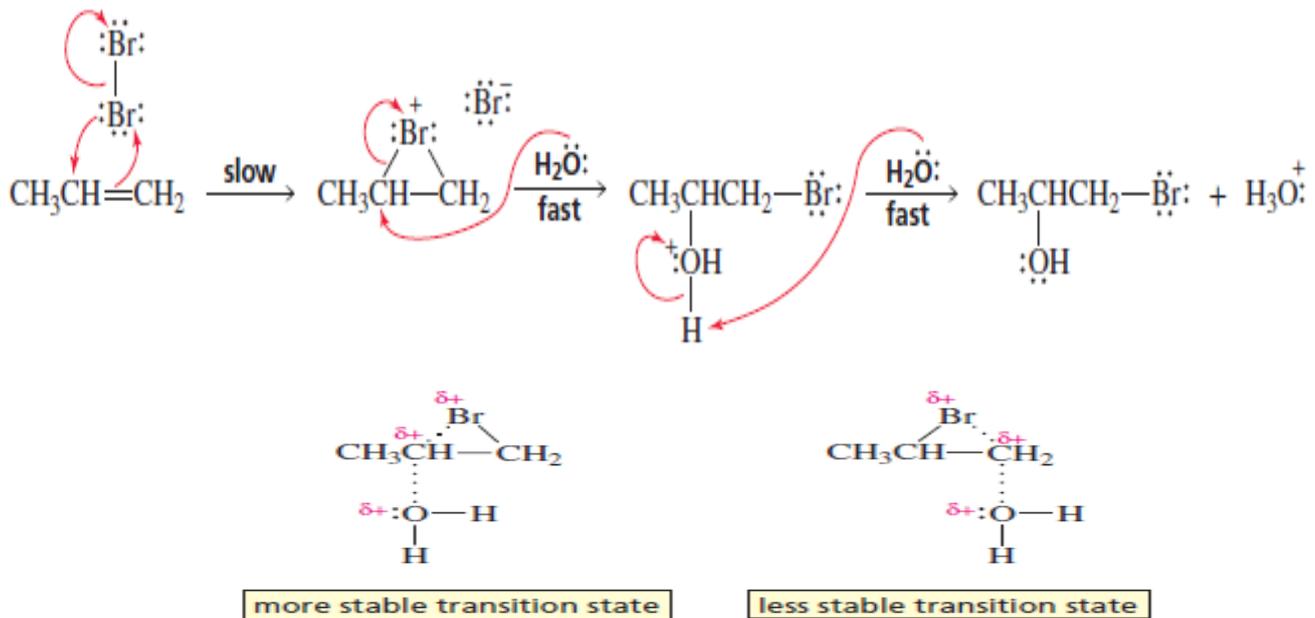


جميع الكواشف الأيونية Y^+Z^- (مثل HOSO_3H , HOH , HX) تتفاعل بنفس هذه الميكانيكية .



ملاحظة : تميل الهالوجينات بسبب كهروسالبيتها العالية لجذب الإلكترونات نحوها مما يؤدي إلى تركيز الشحنة الموجبة في أيون الكربونيوم بخلاف مجاميع الألكيل R الدافعة للإلكترونات والتي تعمل على نشر الشحنة الموجبة لأيون الكربونيوم فيزداد استقراره . ولهذا السبب فإن كلوريد الفايثيل Vinyl Chloride أقل فعالية من الأثيلين في تفاعلات الألكينات وهكذا كما في تسلسل الألكينات التالي :

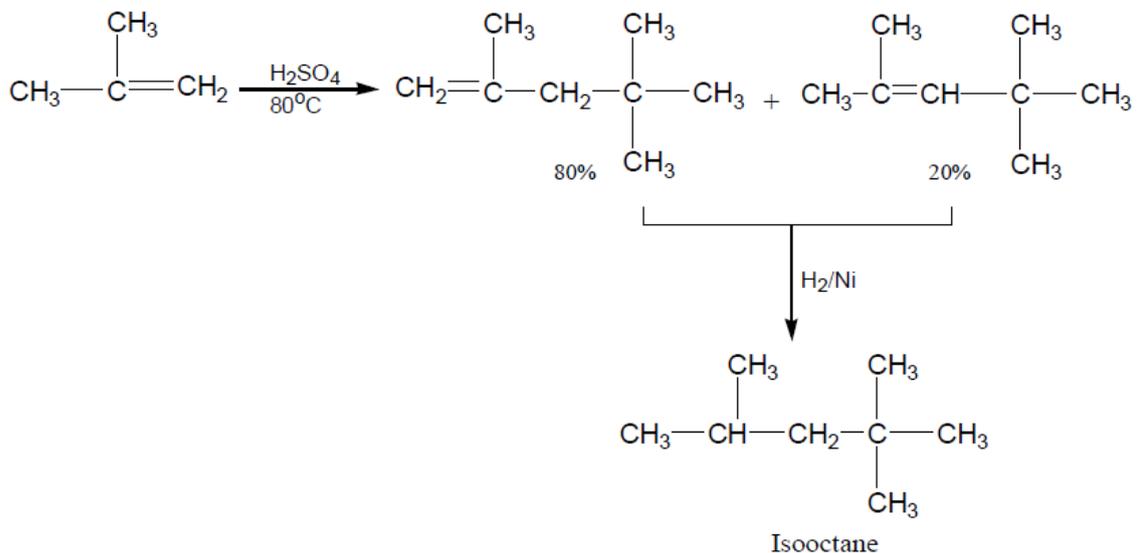
ويحدث تفاعل الهالوهيدرين وفق الآلية التالية :



Dimerization of Alkenes

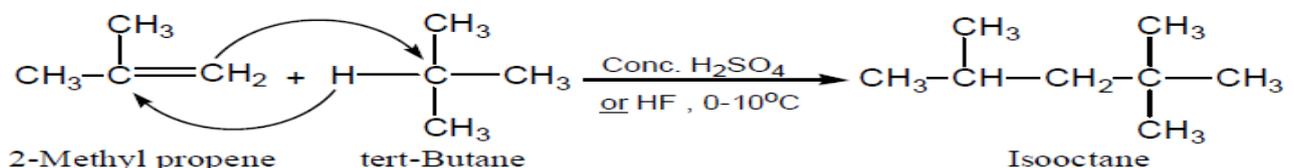
7. الازدواج (الديمرية)

بظروف خاصة يمكن ان يتحول الـ **Isobutylene** بتأثير حامض الكبريتيك او الفسفوريك ويتضمن هذا التفاعل تكوين أيون كاربونيوم من الجزيئة الاولى تزدوج معه الجزيئة الثانية من خلال الأصرة المزدوجة ويتم انهاء التفاعل بفقدان H^+ والتحول الى الكين ويمكن ان تتم هدرجة المزيج الناتج ليتحول الى **Isooctane** ، والاستفادة منه في الصناعات النفطية (زيادة رقم الاوكتان Octane Number) .



Alkylation

8 . الأكلية (اضافة الالكان)



Carbonium Ion Reactions

ملخص تفاعلات أيون الكربونيوم

1. لفظ H^+ والتحول الى الكين .
2. يعاني من عملية المادة ترتيب R.R للأيون الأكثر استقرار .
3. الاتحاد مع أيون سالب Z^- او قاعدة اخرى .
4. الاضافة الى الالكين (ازدواج) .
5. الاضافة الى الالكان (الالكلية) حيث يتم سحب H^- هيدريد من الالكان .

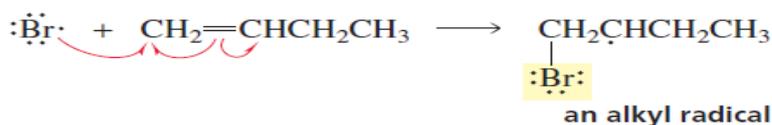
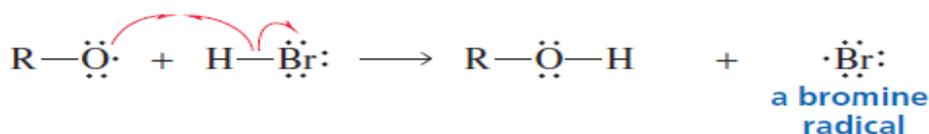
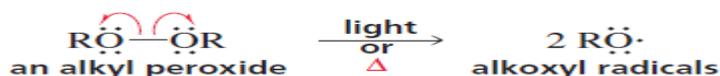
9. اضافة الجذور الحرة Free Radicals Addition

نتذكر ان اضافة بروميد الهيدروجين HBr الألكينات بغياب البيروكسيد تحدث وفقاً لقاعدة ماركونيكوف . الا انه وجود البيروكسيد ينعكس اتجاه الاضافة تماماً .

ان ميكانيكية الاضافة وفق قاعدة ماركونيكوف عبارة عن اضافة أيونية تتضمن تكوين الكربونيوم كمرکبات وسطية . أما الاضافة خلافاً لقاعدة ماركونيكوف كما هو الحال بوجود البيروكسيدات فتتضمن الميكانيكية تكوين جذور حرة كمرکبات وسطية (الميكانيكية في السؤال التالي) :

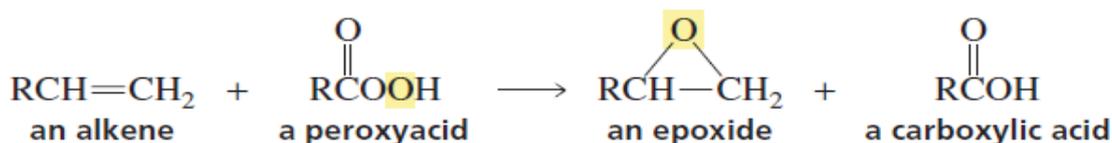
س: ماهي ميكانيكية تفاعل اضافة HBr الى 1-Butene بوجود أو بغياب البيروكسيد ؟

الجواب: أ- بوجود البيروكسيد ROOR تتضمن الميكانيكية تكوين جذور حرة وتكون الاضافة خلافاً لقاعدة ماركونيكوف.



ب- بغياب البيروكسيدات (الاضافة أيونية) واجب

ان ثبات واستقرارية الجذور الحرة تتبع التسلسل التالي :



Glycol Formation

10 – تكوين الكلايكولات

وتسمى هذه العملية أيضاً بـ *Hydroxylation* ف الكلايكولات *Glycols* عبارة عن كحولات ثنائية الهيدروكسيل المتجاورة (دايولات متجاورة) *Vicinal Diols* ، وتتحول الألكينات الى الكلايكولات باستخدام (كاشف باير وهو محلول $KMnO_4$ القاعدي البارد – للكشف عن الألكينات التي تزيل اللون البنفسجي لبرمنغنات البوتاسيوم وتكوين راسب بني من MnO_2) كما يمكن استخدام أحد الكواشف التالية :

Osmium tetroxide OsO_4

Peroxy formic acid HCO_2OH

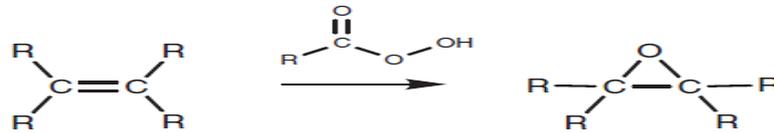
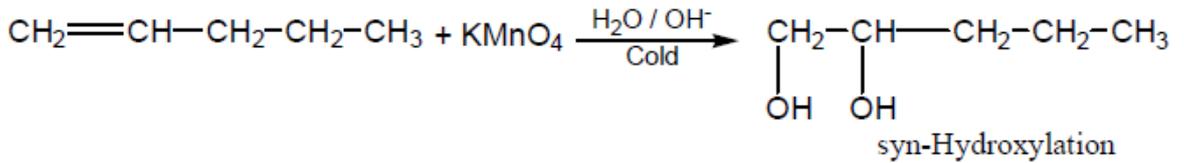
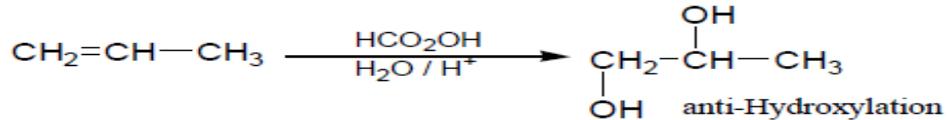
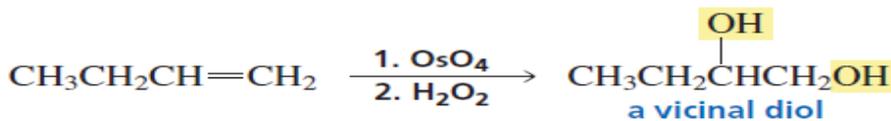
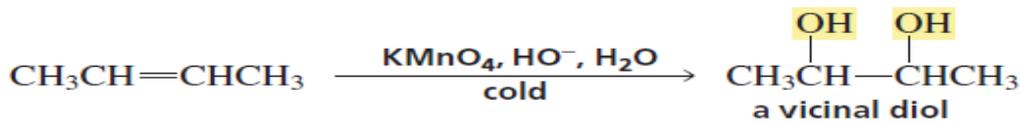
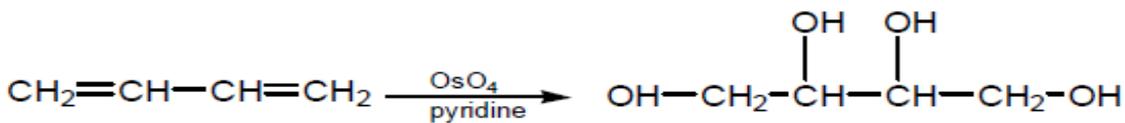


Fig. 9. Epoxidation of an alkene.

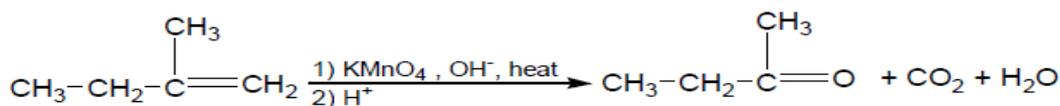
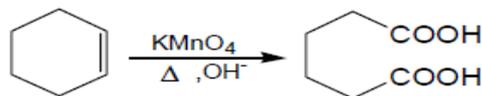


ما هو الألكين المستخدم في تحضير المركب $OH-CH_2-CH(OH)-CH(OH)-CH_2-OH$ ؟



تفاعلات شطر الألكينات

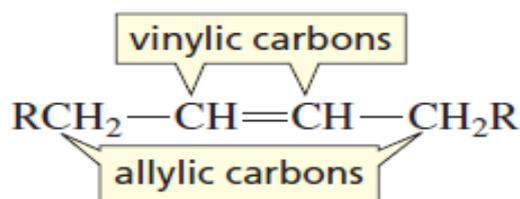
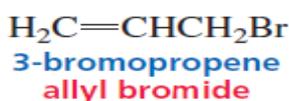
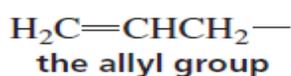
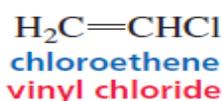
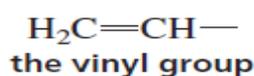
وهي تفاعلات يتم من خلالها شطر (أكسدة) الأصرة المزدوجة الى مركبات كاربونيل أصغر (الديهايدات ، كيتونات أو حوامض كربوكسيلية) وتسمى العملية بـ الانشطار التأكسدي *Oxidative Cleavage* ، وتتم باستخدام كواشف مختلفة :



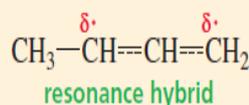
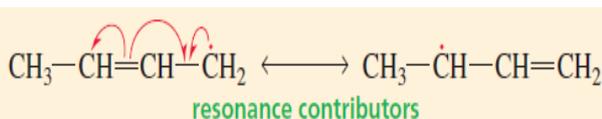
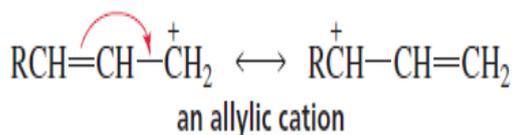
س: ما الفرق بين اكسدة 1-Pentene باستخدام KMnO_4 المركزية والمخففة؟

التعويض الأليلي *Allylic Substitution*

تسمى كل من ذرتي كربون الأصرة المزدوجة بـ الكربون الفينيلية Vinyl Carbon وتسمى ذرة الكربون المتصلة بذرة كربون الأصرة المزدوجة بـ الكربون الأليلية *Allylic Carbon* وذرة الهيدروجين المتصلة بالكربون الأليلية بالهيدروجين الأليلية *Allylic Hydrogen*.

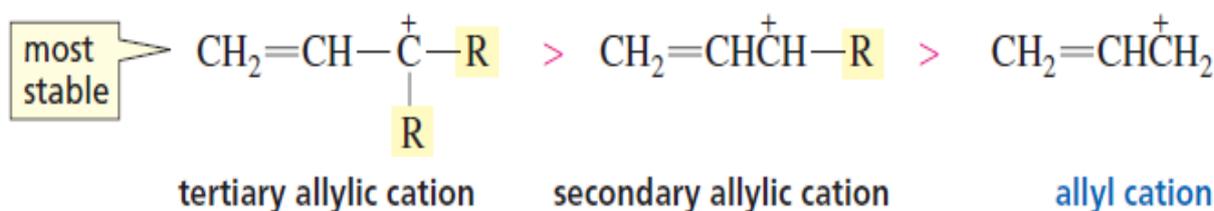


وتعتبر ذرة الكربون الأليلية جذر الكيل R وتعاني من تفاعلات تعويض *Substitution* بمجموعة OH^- , Cl^- . وان تأينها (تحولها الي أيون كربونيوم اليي) او فقدانها الكترون وتحولها الي جذر حر اليي فانهما من اكثر الوسطيات استقراراً بالرنين :

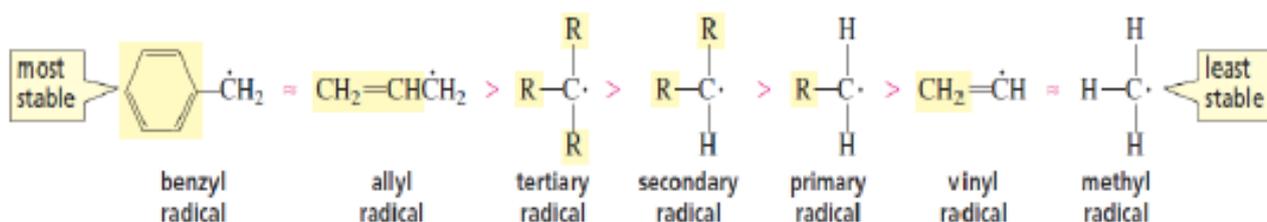


وعلى نفس مبدأ توزيع الشحنة والالكترونات وعدم تمركزها فان استقرارية (أيونات الكربونيوم والجذور الحرة) الأليلية تتبع الترتيب التالي :

relative stabilities



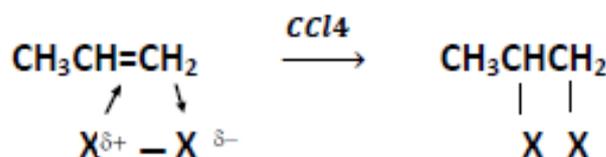
relative stabilities of radicals



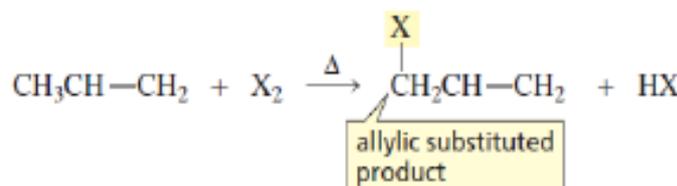
ويمكن لمجموعة الأليل $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ أن تدخل نوعين من التفاعلات اعتماداً على ظروف التفاعل مثل (الحرارة العالية Δ او الأشعة فوق البنفسجية U.V) وكما يأتي :

أ- إضافة أيونية على ذرة كربون الأصرة المزدوجة الـ Vinyl $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$

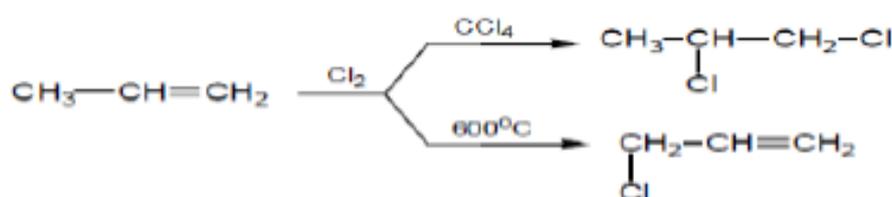
عندما تكون ظروف التفاعل اعتيادية اي عدم استخدام (الحرارة العالية Δ او الأشعة فوق البنفسجية U.V) و تركيز الهالوجين X_2 عالي لان الهيدروجين الفايثيلية صعبة الانتزاع .



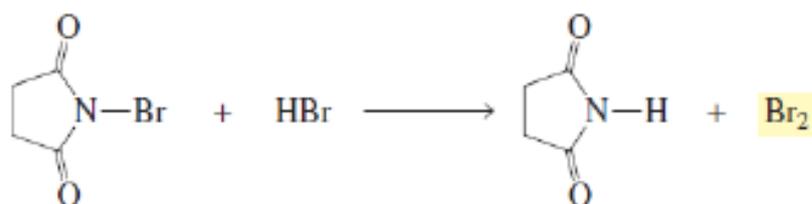
ب- تفاعلات جذور حرة (تعويض الي في ذرة الكربون الأليية Alkyl Substitution) عندما تكون ظروف التفاعل غير اعتيادية اي استخدام (الحرارة العالية Δ او الأشعة فوق البنفسجية U.V) و تركيز الهالوجين X_2 واطى لان الهيدروجين الأليية سهلة الانتزاع.



فعلى سبيل المثال عند هلجنة البروبين $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ فإنه يمكن اختيار مكان ونوع الهلجنة هل تكون إضافة أيونية بظروف اعتيادية ومذيب خامل CCl_4 ، عندها سيتجه الهالوجين نحو الكربون الفايثيلية CH_2 الأولى ثم الكربون الفايثيلية الثانية فيتكون Vicinal dihalide ، ام ستكون بجذور حرة (تعويض الي) (درجات حرارة عالية ، طور غازي ، U.V) عندها سيتجه الهالوجين نحو الكربون الأليية CH_2 فقط ويتكون Allyl Halide .



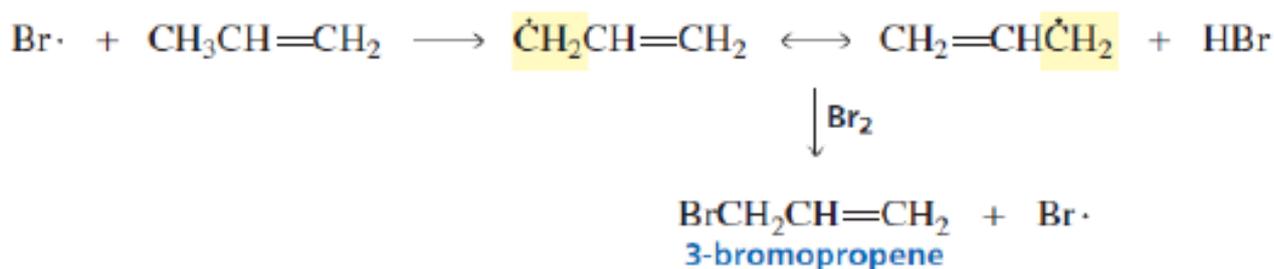
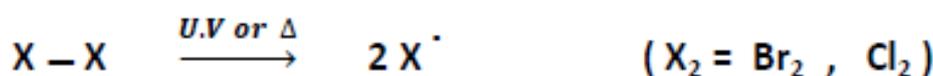
وتستخدم مادة N-Bromo Succinimide ككاشف لهلجنة الألكينات بالبروم في
 الموقع الأليبي ((لكون هذا الكاشف يعطي تركيز واطى وثابت من البروم)) فكلما تكونت
 جزيئة HBr في تفاعل الهلجنة بالبروم تتحول الى Br₂ بواسطة الكاشف NBS كما
 في المعادلة التالية :



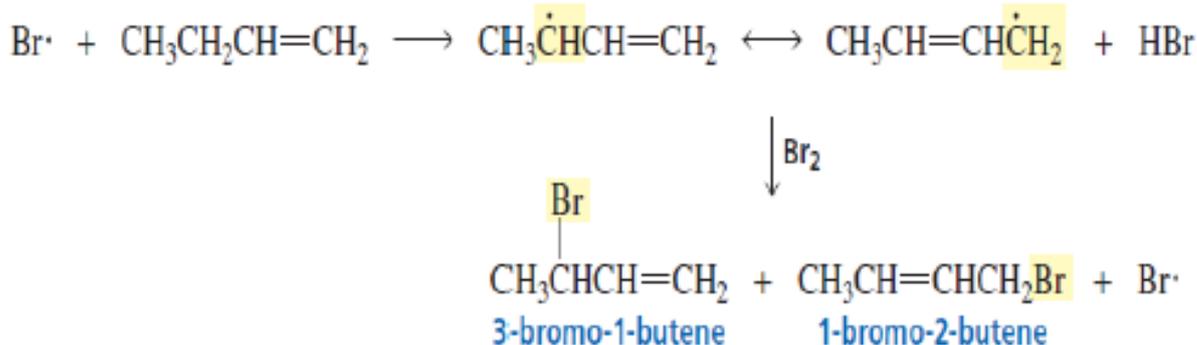
N-Bromo Succinimide NBS

Succinimide

ميكانيكية التعويض الأليبي



بالنسبة لهلجنة الـ Propene في الموقع الأليبي نحصل على ناتج واحد فقط (لماذا) . عن اما
 عند هلجنة 1-Butene في الموقع الأليبي فنحصل على ناتجين كما يأتي :



س: أكتب الصيغة التركيبية لهيدروكربون مكون من 6 ذرات كربون و 3 ذرات هيدروجين
 فايئيلية Vinyl Hydrogen و ذرتي هيدروجين اليلية Allylic Hydrogen ؟