



كلية التربية للعلوم الصرفة

القسم: الكيمياء

المرحلة: الاولى

أستاذ المادة: د. محمد غنام مخلف العبيدي

اسم المادة باللغة العربية: الكيمياء العضوية

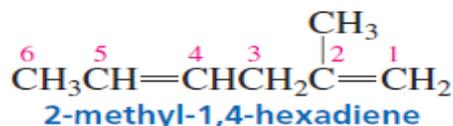
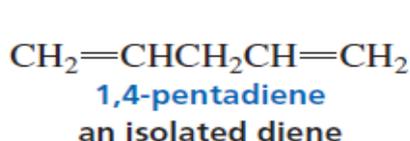
اسم المادة باللغة الإنكليزية: **Organic Chemistry**

اسم المحاضرة الثامنة باللغة العربية: الداينيات

اسم المحاضرة السابعة باللغة الإنكليزية: **Dienes**

2. الداينيات المعزولة *Isolated Dienes*

وهي الداينيات التي تكون فيها الأصرتين مزدوجتين متباعدتين عن بعضهما بحيث

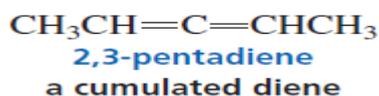


3. الداينيات المتراكمة (الألينات) *Cumulated Dienes (Allenenes)*

وتسمى بـ الألينات وهي عبارة عن داينيات تكون فيها الأصرتين المزدوجتين على نفس ذرة

كربون فيها ، أي أصرتين مزدوجتين متراكمتين *Cumulated* $\boxed{\text{C}=\text{C}=\text{C}}$ وابطس

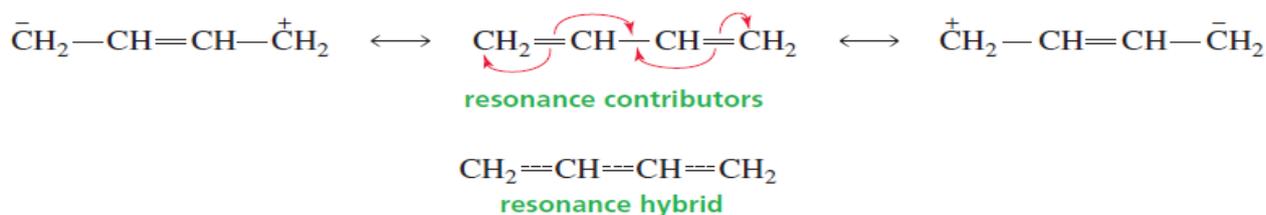
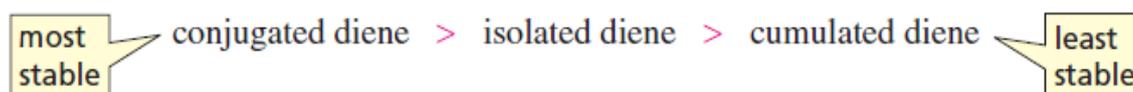
دايين متراكم (ألين) هو $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ Allene (propdiene)



وتتميز الداينيات المتبادلة بكونها الاكثر استقرارية من بين الداينيات (تليها المعزولة)

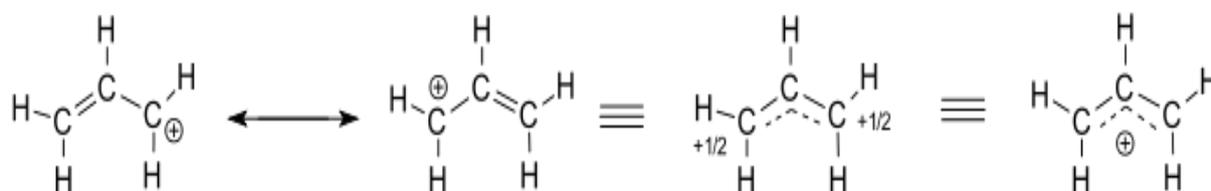
وذلك بسبب لاموقعية الالكترونات **Delocalization**

relative stabilities of dienes

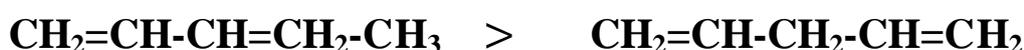


ظاهرة الرنين (التبادل) *Resonance (Conjugation)*

وهي عملية تحرك الاصرة المزدوجة وانتقالها من ذرة كربون الى ذرة كربون مجاورة .حيث يحصل تداخل بين أوربتالات p لتكوين اواصر π متبادلة (لا موقعية الالكترونات : **Delocalization**)



علل: يكون *1,3-pentadiene* اكثر استقراراً من *1,4-pentadiene* ؟



ج: وذلك بسبب لاموقعية (عدم تمركز) الالكترونات على طول محور جزيئة الداين المتبادل (لاموقعية الكترونات π) .

Hyperconjugation (فوق التعاقب) ظاهرة فوق التبادل

من المعروف بأن $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ أكثر ثباتاً من $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ وأن زيادة الثبات سببها وجود مجاميع الكيل مرتبطة بأصرة مزدوجة . وأنه كلما ازدادت مجاميع الأكيل المرتبطة بذرتي الكربون الاصرة المزدوجة كان الاكين اكثر استقراراً .

حيث يحصل تداخل بين أوربتال P (π) وأوربتال σ بمعنى اخر تتداخل أوربتالات ذرة الهيدروجين الأليلية مع أوربتالات ذرة الكربون الاصرة المزدوجة المجاورة بدون تكوين اصرة مما يزيد من استقرار الجزيئة ككل .

وتحدث هذه الظاهرة عندما تتداخل H (sp^3) مع H (sp^2) في الألكينات، الألكينات ، أيونات الكربونيوم والجذور الحرة

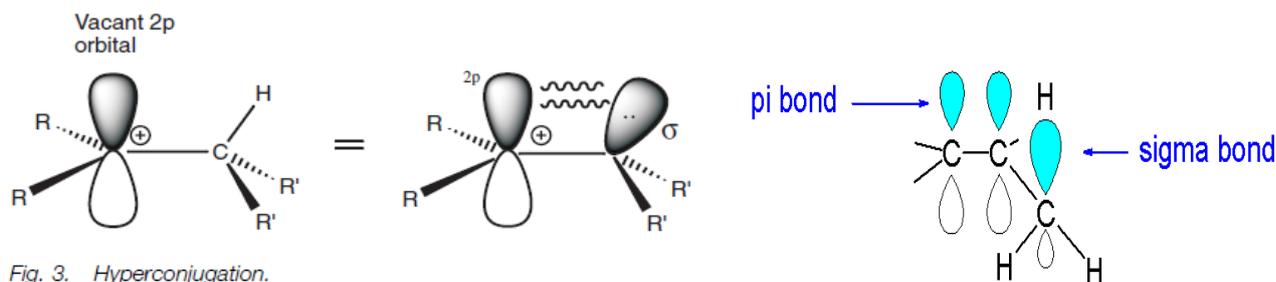


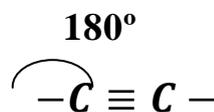
Fig. 3. Hyperconjugation.

الألكينات (الأستيلينات) *Alkynes (Acetylenes)*

وهي الصنف الثاني من الهيدروكربونات غير المشبعة حيث تحتوي على ذرات هيدروجين أقل بذرتين من الألكينات أقل بأربع ذرات هيدروجين من الألكانات (ومركباتها الحلقية الصغيرة *Cyclic Alkynes* غير مستقرة) .

تحتوي جزيئات الألكينات على أصرة ثلاثية $-C\equiv C-$ وهي مجموعتها الوظيفية الفعالة وهي أقوى من الأصرة المفردة والمزدوجة، وتتألف الأصرة الثلاثية من (أصرتين نوع π وأصرة نوع σ) وان وجود أصرتي π يبرر كون الألكينات أكثر فعالية من الألكينات.

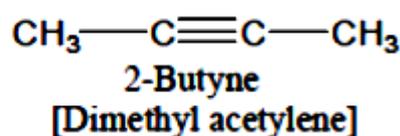
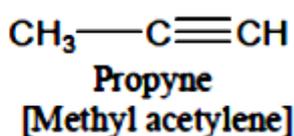
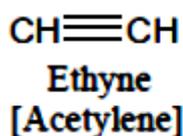
القانون العام للألكينات هو C_nH_{2n-2} وتهجين أوربتالات الذرة المركزية فيها sp وشكل الجزيئة خط مستقيم *Linear* وقيمة الزوايا بين الاواصر 180° . أول وابسط مركب فيها هو الاستيلين $HC \equiv CH$ *Acetylene* ولذلك أشتق منه اسم الاستيلينات.



تسمية الألكينات *Nomenclature*

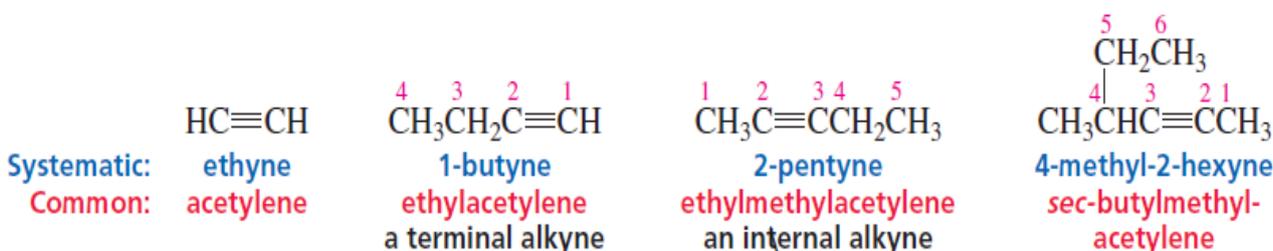
نظام التسمية الاعتيادية (الشائعة) *Common Name*

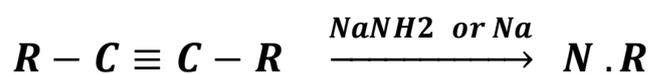
يمكن تسمية الألكينات البسيطة كمشتقات للأستيلين $HC \equiv CH$ حيث يتم ازاحة ذرة أو ذرتي هيدروجين منه واستبدالها ب مجموعة أو مجموعتي الكيل R .



نظام التسمية العام *Systematic Name IUPAC*

1. يتم اختيار أطول سلسلة كاربونية مستمرة حاوية على الأصرة الثلاثية .
2. يتم ترقيم ذرات الكربون بالترتيب الذي يعطي ذرتي الأصرة الثلاثية أوطأ الأرقام ، وبناءاً على ذلك يتم تعيين مواقع وارقام المجاميع المعوضة الأخرى .
3. يستبدل المقطع *ane* من أسم الالكان الأم بالمقطع *yne* للدلالة على وجود الأصرة الثلاثية (الكاين) .





س: كيف يمكنك التمييز بين 1-Butyne & 2-Butyne ؟

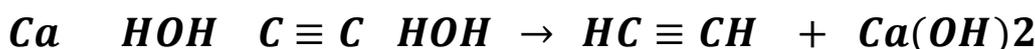
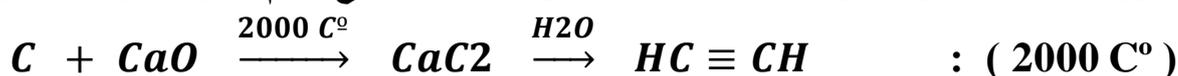
الاستيلين $HC \equiv CH$ Acetylene

يعتبر الاستيلين C_2H_2 أهم مركبات الألكاينات تجارياً وأبسطها تركيباً وأن الصفة المميزة والمجموعة الفعالة له كبقية الاستيلينات هي الاصرة الثلاثية $-C \equiv C-$ وجزينة الاستيلين مستقيمة *Linear* حيث تقع جميع ذراتها الاربعة على خط مستقيم واحد .

وتتألف الاصرة الثلاثية $-C \equiv C-$ من أصرتي π وأصرة σ ولهذا السبب تكون الألكاينات أكثر فعالية من الألكينات وهذه أكثر فعالية من الألكانات .

المصدر التجاري للاستيلين

يمكن تحضير الاستيلين تجارياً من تفاعل الماء H_2O مع كاربيد الكالسيوم CaC_2 الذي بدوره يمكن تحضيره من تفاعل حجر الكلس CaO مع فحم الكوك بدرجات حرارة عالية



أي ان الاستيلين يحضر تجارياً من 3 مواد تجارية رخيصة (حجر الكلس، فحم الكوك والماء) ، الا العملية تستهلك كميات هائلة من الكهرباء .

كما يمكن تحضير الأستيلين بطريقة اقتصادية اخرى وهي طريقة التأكسد الجزئي (الانحلال الحراري) للميثان CH_4 وهذ الطريقة تعتمد على البترول كمصدر رئيسي للغاز الطبيعي :

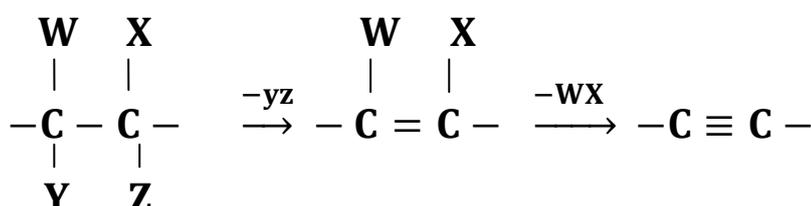


وتعتبر هذه الطريقة أكثر اقتصادية وذلك لأن (H_2, CO) المتكونان بنسب مثالية لإنتاج الميثانول CH_3OH .

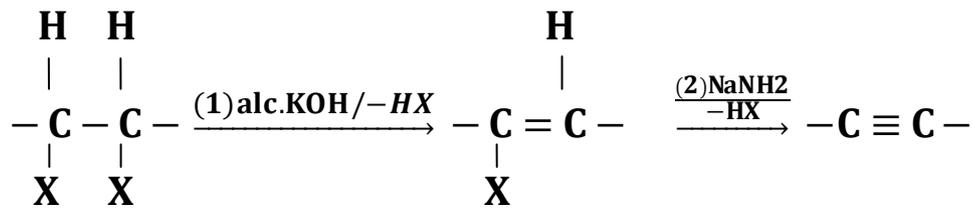
تحضير بقية الألكاينات

يمكن ادخال الاصرة الثلاثية الى المركب بنفس طريقة ادخال الاصرة المزدوجة ، وذلك بحذف

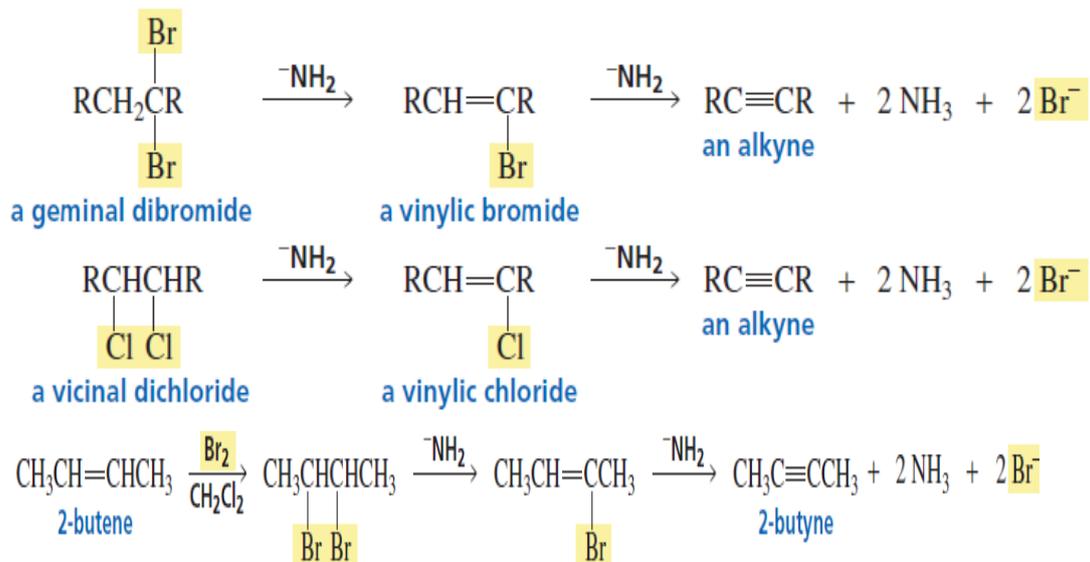
Elimination ذرات أو مجاميع من ذرتي كاربون متجاورتين :



1. سحب جزيئة HX من الهاليدات الثنائية الجوارية والتوأمية



الخطوة الاولى مفيدة في تحضير الـ *Vinyl Halides* والتي تعتبر مركبات غير فعالة جداً، أي انه يمكن ان يتوقف التفاعل بهذه الخطوة ولكن يمكن ان يستمر للخطوة الثانية باستعمال قاعدة أقوى وهي أميد الصوديوم *Sodium amide* NaNH_2 لإعطاء الألكاين المطلوب.



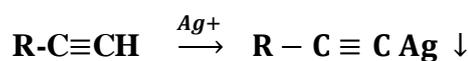
س:مبتدئاً بهاليد الكيل جوارى *Vicinal dihalide* . بين بتفاعلات كيميائية كيفية تحضير *Propyne* , *2-Pentyne* , *phenyl acetylene* ؟

Acetylide Formation

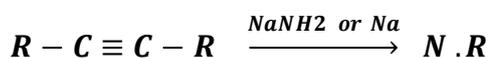
- تكوين الاستيليدات

تتفاعل الألكاينات الطرفية (الأستيلينات الحامضية) *Terminal* مع بعض الفلزات Na , Li مكونة استيليدات الفلزات $\text{R-C}\equiv\text{C}^- \text{Na}^+$ (وهي مركبات حساسة عند جفافها).

والمهم في هذا التفاعل هو تفاعل الاستيلينات الطرفية مع بعض أيونات الفلزات الثقيلة مثل Ag^+ , Cu^+ لتكوين استيليدات مترسبة (غير ذائبة) . حيث ان ظهور راسب عند اضافة الألكاين الى محلول نترات الفضة AgNO_3 دليل على وجود هيدروجين حامضي (الكاين طرفي) ويستخدم هذا التفاعل للتمييز بين الألكاينات الطرفية وغير الطرفية .



Terminal Alkyne *Silver Acetylide*

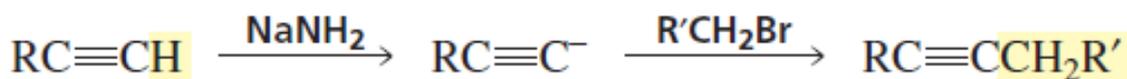


Internal Alkyne

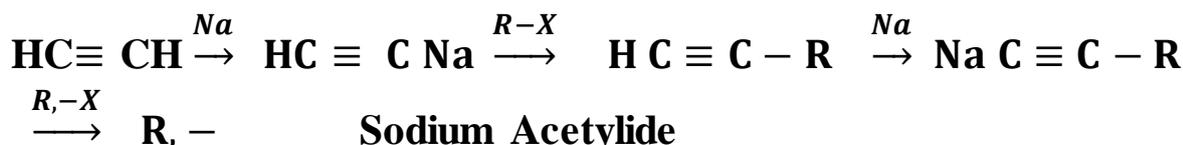
2. تفاعل أستيليد الفلز (Na, Li) مع هاليد الألكيل الاولي

في هذا التفاعل تتحول الألكينات الاصغر الى الكاينات على (اطالة سلسلة الألكينات) باستخدام هاليدات الكيل اولية فقط لان هاليدات الألكيل الثانوية والثالثية تميل لتفاعلات الحذف تحت نفس الظروف والتفاعل هنا هو تفاعل تعويض (استبدال) .

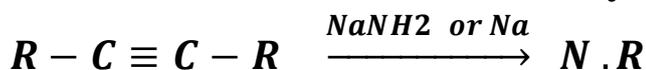
يتم استخدام الكاين قصير بشرط ان يكون الألكاين طرفي (حامضي) حاوي على هيدروجين حامضية قابلة للاستبدال $R - C \equiv C - H$



يمكن الاستفادة من هذا التفاعل في تحضير استيلينات (متناظرة او غير متناظرة) من الاستيلين $HC \equiv CH$ بتكوين أستيليد الصوديوم او الليثيوم مرتين (بخطوتين لتحضير الألكينات غير المتناظرة) أو تكوين أستيليد صوديوم ثنائي مباشرة وبخطوة واحدة (لتحضير الألكينات المتناظرة) بالاستفادة من ذرتي الهيدروجين الطرفية فيه :



disodium Acetylide

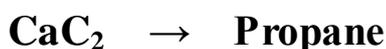


يستفاد من هذا التفاعل للتمييز بين الألكينات الطرفية وغير الطرفية حيث تستجيب الطرفية و لا تستجيب الغير طرفية لهذا التفاعل .

س: هل يمكن استخدام $NaNH_2$ او فلز مثل Li, Na للتمييز بين الألكينات الطرفية وغير الطرفية أم لا . وضح ذلك ؟

س: بين كيف يمكنك تحضير 2-Pentyne

س: اجر التحويلات التالية ؟



تفاعلات الألكينات *Reactions of Alkynes*

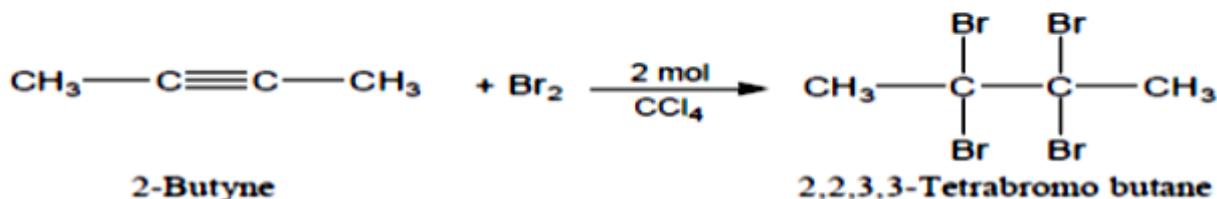
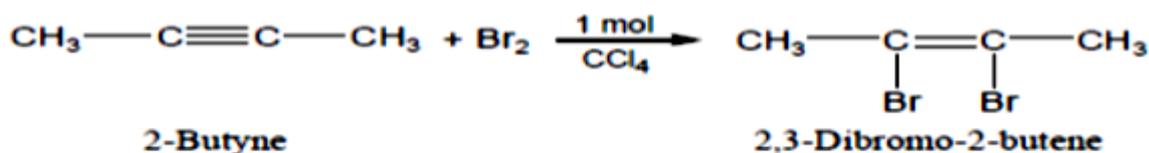
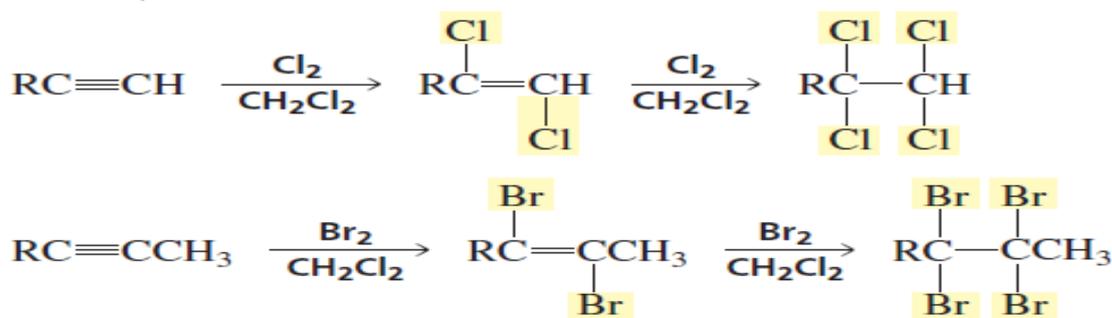
تفاعلات الألكينات هي تفاعلات الاصرة الثلاثية على الاغلب ، وتتشابه الألكينات مع الألكينات في تفاعلات الاضافة الألكتروفيلية (يهاجمها كاشف باحث عن الالكترونات -الكتروفيل E^+) كونها تحتوي على اصرتي π بمعنى وجود وفرة الكترونية فوق وتحت الاصرة المفردة σ ($C - C$).

وكما ان تكوين الألكينات كان بعملية حذف مزدوجة *Double Elimination* كذلك فان تفاعلاتها ستكون اضافة الكتروفيلية مزدوجة اي انها تتفاعل مع مولين من الكاشف (H_2 , HX) بخطوتين حيث يتحول الى الكين (نقي او معوض) في الخطوة الاولى ويتحول الى الكان (نقي او معوض) في الخطوة الثانية .

1. الاضافة (X_2 , H_2 , HX)

ان اضافة (X_2 , H_2 , HX) الى الألكينات تشبه اضافتها الى الألكينات عدا كون الاصرة الثلاثية تستهلك جزئيتين (مولين) من الكاشف . مع ملاحظة انه يمكن اختيار ظروف معينة لإيقاف التفاعل عند مرحلة واحدة :

أ- اضافة الهالوجينات X_2 (Cl_2 , Br_2) تتم بعامل مساعد خاصة الخطوة الاولى لان الألكينات اقل فعالية من الألكينات بهذا التفاعل بسبب عدم استقرارية المركب الوسطي) :



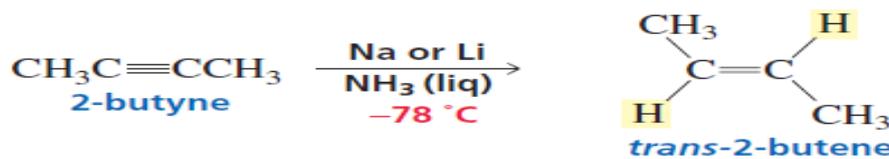
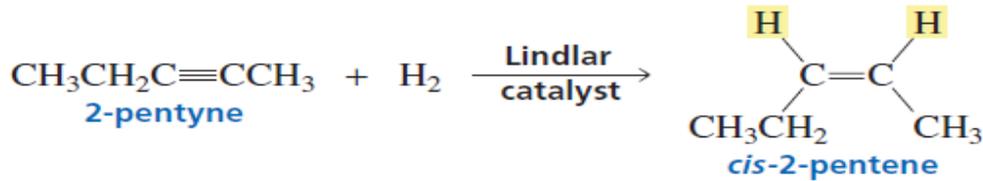
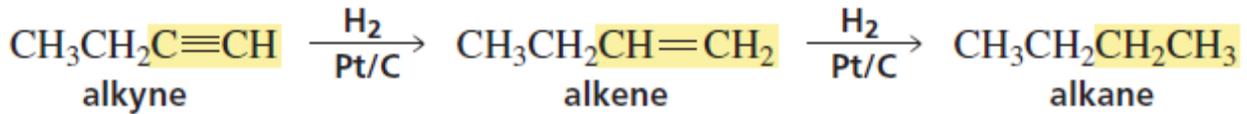
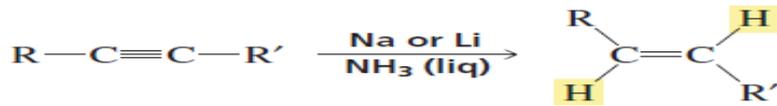
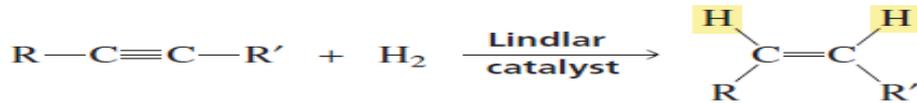
ب- اضافة الهيدروجين H_2 وتسمى ايضا بعملية الهدرجة او الاختزال Reduction

تتم علية اضافة H_2 الى الاصرة الثلاثية تدريجياً وبوجود عامل مساعد وتكون هنالك انتقائية فراغية خاصة في الخطوة الاولى عندما تتكون الكينات لها ايزوميرات هندسية (cis , trans) . وكما يأتي :

أولاً - في حالة استخدام H_2/Pt أو كاشف Lindlar وهو بوروهيدرات الصوديوم $NaBH_4$ ستكون اضافة الهيدروجين من جهة واحدة (Syn) ونحصل على الايزوميرات Cis .

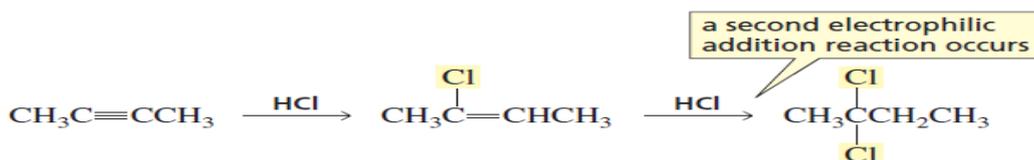
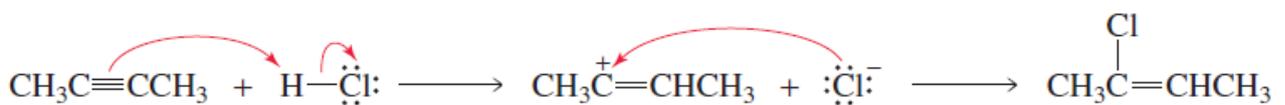
ثانياً- في حالة استخدام Na in NH_3 ستكون اضافة الهيدروجين من جهتين متقابلتين (anti) ونحصل على الايزوميرات trans .

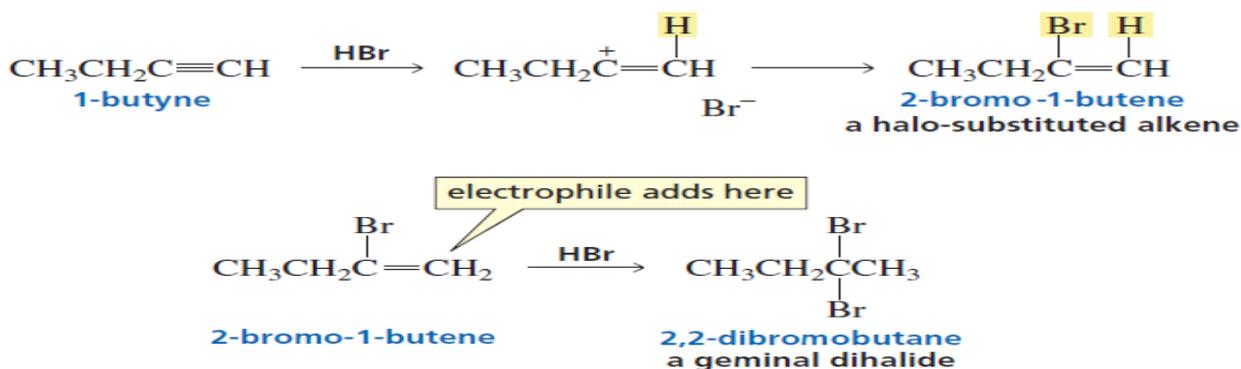
علما ان ناتج الهدرجة التامة (بخطوتين) متماثل في حالة استخدام اي من الكواشف اعلاه :



ج - اضافة هاليدات الهيدروجين HX

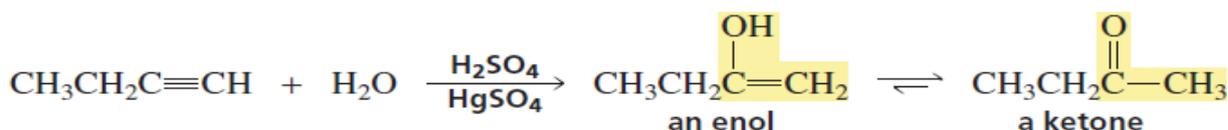
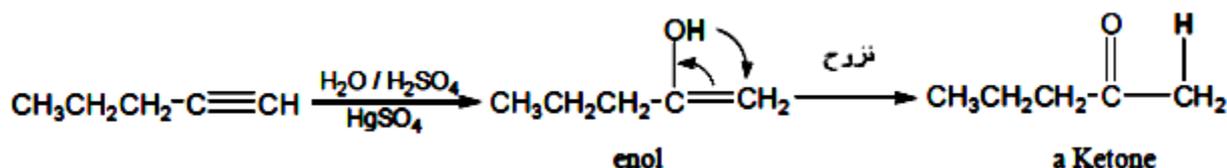
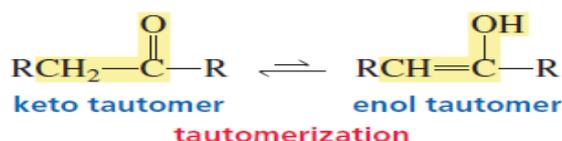
تسلك الألكاينات سلوك الألكينات خاصة في هذا التفاعل ، حيث تتم اضافة HX الى الألكاينات (غير المتناظرة) حسب قاعدة ماركونيكوف .





ج- اضافة الماء الى الألكاينات (التوتوميرية) *Tautomerism*

عند اضافة الماء إلى ينتج مركبات وسطية تدعى اينولات *enol* وهي غير ثابتة بسبب وجود مجموعة هيدروكسيل وأصرة مزدوجة على نفس ذرة الكربون فتعاني عملية اعادة ترتيب ينتج عنها مركبات الكربونيل (الدهايد في حالة الاستيلين او كيتون للبقية) *keto*. وان وتدعى هذه المركبات ب، التوتوميرات *Tautomers* حالة التوازن بين *enol form* وال *keto form* تدعى ب التوتوميرية *Tautomerism*.



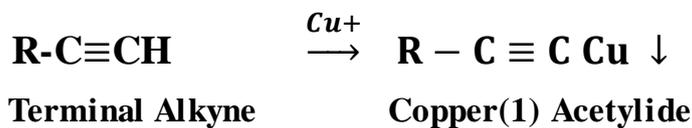
تحليل الألكاينات Analysis

يتم تشخيص الألكاينات بنفس طريقة الألكينات ، من حيث :

1. انها تزيل اللون الاحمر لمحلول البروم Br_2/CCl_4 دون انبعاث HBr .
2. تزيل اللون البنفسجي لمحلول البرمنغنات KMnO_4 البارد المتعادل .
3. تعاني الهدرجة(الاختزال) بمرحلتين (2 mol. of H_2) .
4. تعاني تفاعل الانشقاق بالأوزون *Ozonolysis* فتعطي حوامض كاربوكسيلية بينما تعطي الألكينات مركبات الدهايدية وكيتونية .

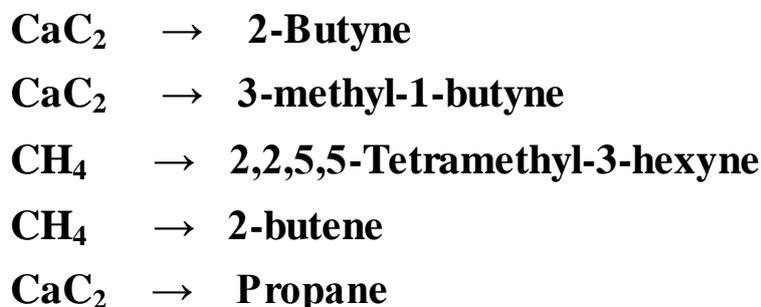


5. يمكن تمييز الألكاينات الطرفية عن غير الطرفية بتحويلها الى استيليدات الفلوات الثقيلة غير الذائبة.

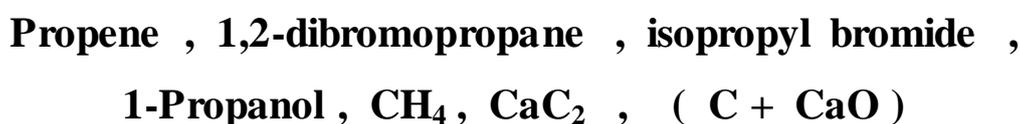


اسئلة وتمارين

1. اجر التحويلات التالية ؟



2. بين جميع خطوات تحضير Propane من كل من المركبات التالية ؟



3. مبتدئاً بالاستيلين حضر المركبات التالية ؟ Ethane , Ethene , 1-pentyne

4. كيف يمكنك التمييز بين ازواج المركبات التالية ؟



3. وجد أن المركب A له الصيغة C_4H_6 لا يعطي راسباً مع محلول نترات الفضة الامونياكي ولكنه يحتاج مولين من H_2 عند الاختزال لكل مول واحد منه . وعند معاملته بحامض H_2SO_4 و HgSO_4 يتحول الى المركب $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$. ما الصيغة التركيبية للمركب A ؟