الفصل الثالث

الفحوم الهيدروجينية

التعريف والتصنيف :

هي مركبات عضوية تتألف جزيئاتها من ذرات الكربون والهيدروجين فقط وتقسم تبعاً لبنية هيكلها الكربوني إلى **أليفاتية** (مفتوحة) **وحلقية** (مغلقة) .

الفحوم الهيدروجنية الأليفاتية (المفتوحة) :

تقسم الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية (المفتوحة) تبعاً لنمط الروابط إلى فحموم هيدروجينية **أليفاتية مشبعة** تحوي جزيئاتها على روابط – σ فقط وتدعى **بالألكانات** ، وإلى فحوم هيدروجينية أليفاتية غير مشبعة تحوي جزيئاتها على نمطي الروابط – σ و– π وتدعى بالكنات و ألكينات . وسندرس في منهاجنا هذا الألكانات والالكنات والألكينات فقط .

الألكانات

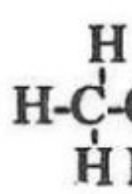
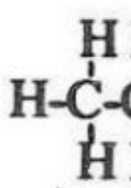
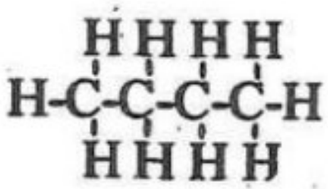
سندرس هنا الألكانات المفتوحة والألكانات الحلقية نظراً لتقارب خواصهما بالرغم من انتماء الأخيرة إلى الفحموم الهيدروجينية الحلقية (المغلقة) وتتألف جزيئات الألكانات من ذرات الكربون والهيدروجين مرتبطة بعضها ببعض بروابط من النمط – σ فقط ، وللألكانات المفتوحة الصيغة المجملة C_nH_{2n+2} .

CamScanner

CamScanner

٣ – ١ – صفوف الأقران :

يعد الميتان أبسط الألكانات وبدءاً منه يمكن تشكيل صفّ(سلسلة) من الألكانات يختلف كل منها عن سابقها بزمرة ميتلينية CH_2 واحدة ، ويدعى أفراد هذا الصف (أو السلسلة) بصف الأقران (أو سلسلة الأقران) ، وعليه فإن صف الأقران : هو سلسلة من المركبات تملك بنية نمطية واحدة ، وتتمتع بخواص كيماوية متقاربة ولكن يختلف فيها طول سلسلة عن أخرى بزمر متماثلة ($-CH_2-$) ، وفي الألكانات يختلف كل قرين عن سابقه أو لاحقه في السلسلة بزمرة ميتلينية واحدة ($-CH_2-$) .(الجدول ٣ – ١) :

			
CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
الميتان	إيتان	بروبان	بوتان

وتدعى الزمرة CH_2 بالفرق القريني . ففي الأغوال – مثلا – يختلف الغول الإيتلي CH_3CH_2OH عن الغول الميتيلي CH_3OH القرين السابق له في الصف بزمرة ميتلينية CH_2 .

وتقسم الألكانات المفتوحة إلى ألكانات نظامية تتألف هياكلها الكربونية من سلسلة خطية من ذرات الكربون ، وألكانات متفرعة تحتوي بالإضافة إلى السلسلة الرئيسية الكربونية الخطية على سلاسل فرعية :

$CH_3 - CH(CH_3) - CH_3$	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$
٢ – ميتل بروبان	ن – بوتان

CamScanner
CamScanner

الجدول (٣ - ١)

اسم الألكان النظامي	صيغته	درجة الإنصهار	درجة الغليان
ميتان	CH_4	- ١٨٢,٦	- ١٦١,٧
إيتان	C_2H_6	- ١٧٢,٠	- ٨٨,٦
بروبان	C_3H_8	- ١٨٧,١	- ٤٢,٢
بوتان	C_4H_{10}	- ١٣٥	- ٠,٥
بنتان	C_5H_{12}	- ١٢٩,٧	٣٦,١
هكسان	C_6H_{14}	- ٩٤,٠	٦٨,٧
هبتان	C_7H_{16}	- ٩٠,٥	٩٨,٤
اوكتان	C_8H_{18}	- ٥٦,٨	١٢٥,٦
نونان	C_9H_{20}	- ٥٣,٧	١٥٠,٧
ديكان	$C_{10}H_{22}$	- ٢٩,٧	١٧٤,٠
اونديكان	$C_{11}H_{24}$	- ٢٥,٦	١٩٥,٨
دوديكان	$C_{12}H_{26}$	- ٩,٦	٢١٦,٣
ايكوزان	$C_{20}H_{42}$	٣٦,٤	-
تري اكونتان	$C_{30}H_{62}$	٦٦	-

CamScanner

CamScanner

٣ ــ ٢ ــ تسمية الجذور :

عند نزع ذرة هيدروجين واحدة من كل فرد من سلسلة أقران الألكانات تنتج زمر تدعى بالزمر (أو الجذور) **الألكيلية** ، وتشتق أسماء (الجذور) الألكيلية من الفحوم الهيدروجينية الموافقة بإستبدال نهاية تسمية الفحم الهيدروجيني آن (ane) بـــ " يل " ويرمز لها عادة بالحرف R . وفي الجدول (٣ – ٢) نورد تسميات بعض الزمر الألكيلية.

الجدول (٣ – ٢)

الزمرة الألكيلية الأولية ($R-CH_2-$)

CH_3-; CH_3-CH_2- ; $CH_3-CH_2-CH_2-$; $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$

ميتيل . إيتل . ن – بروبيل ن – بوتيل

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-$; $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$; $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-$

إيزوبوتيل ن – أميل) إيزوبنتيل(إيزوأميل)

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$; $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-$

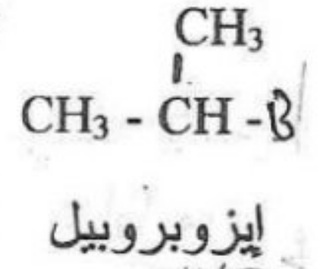
ن – هكسيل إيزوهكسيل .

$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-$; $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-$

نيو بنتيل نيو هكسيل

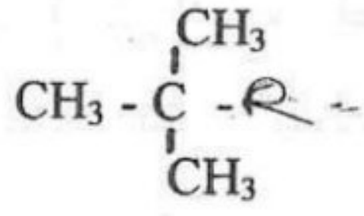
CamScanner

الزمر الألكيلية الثانوية (R_2CH-)



ثانوي – بوتيل ايزوبروبيل

الزمر الألكيلية الثالثية (R_3C-)



ثالثي – بنتيل(ثالثي أميل)

ثالثي بوتيل

٣ – ٣ – التسمية :

تعدّ طريقة تسمية المركبات لغة عالمية للكيميائيين ، يتعرفون بها على بنية المركبات ، وفي البداية ظهر في الكيمياء العضوية التسميات **الشائعة** .

وتشير التسميات الشائعة إما إلى مصدر استخلاص المادة مثل البولة التي استخلصت من البول ، أو إلى صفة من صفاتها ، مثل الغليسرين والغلوكوز والغليسين التي ارتبطت تسمياتها بطعمها الحلو (من اللفظة اليونانية glykys أي الحلو) . ولاتزال التسميات الشائعة تستعمل إلى جانب التسميات المنهجية لتسمية المنتجات الطبيعية ، مثل الأحماض الأمينية ، والسكريات ، وأشباه القلويات والتربنات والستيرويدات.

ووضع الاتحاد العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية قواعد لتسمية المركبات العضوية تسمية منهجية دعيت بالتسميات المنهجية (تسميات IUPAC) .

CamScanner

٣ - ٣- ١ - التسمية المنهجية (تسميات IUPAC) .

أ - الألكانات النظامية : إحتفظت التسمية المنهجية بالأسماء الشائعة للأقران الأربعة الأولى من الألكانات وهي الميتان ، والإيتان ، والبروبان ، والبوتان . أما ما يلي ذلك من الأقران النظامية للألكانات فتوضع تسمياتها تبعاً لعدد ذرات الكربون في سلاسل جزيئاتها الكربونية بالأعداد اليونانية (غالبا) أو اللاتينية (نادراً) مع إضافة المقطع " ane " " آن " في نهاية التسمية ، فمثلاً تعني كلمة " بنتا " اليونانية العدد / ٥ / ولذلك دعي الفحم الهيدروجيني C_5H_{12} بالبنتان . ويمكن أن تصادف التسمية n - أو ن - بنتان للمركب ذاته ، ويدل حرف (n - أو ن -) هنا على نظامية (خطية) السلسلة الكربونية .

ب - الألكانات المتفرعة : تعتبر مشتقات للألكانات النظامية وتوضع تسمياتها وفق القواعد التالية :

١) تعتبر السلسلة الكربونية الأطول أساساً في التسمية ، وتأخذ تسمية الألكان النظامي المطابق لها بطول السلسلة الكربونية .

٢) ترقم السلسلة الأطول من إحدى نهايتيها بحيث تأخذ المتبادلات أصغر رقم ممكن (أو أصغر مجموع ممكن من الأرقام للمتبادلات) .

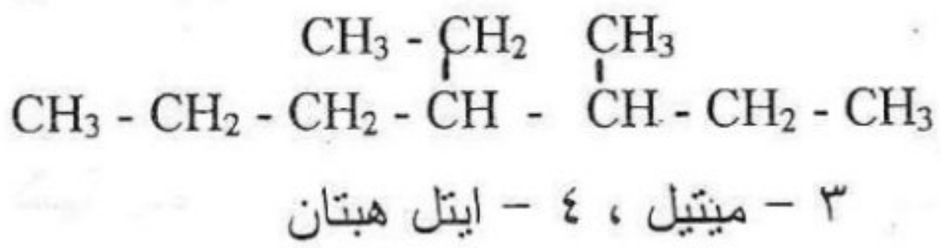
٣) توضع قبل أساس التسمية مقاطع تدل على نوع المتبادل

(ميتيل - CH_3 ، إيتل - CH_2 - $C H_3$.. الخ) وتشير إلى تركيب المتبادل ، وتوضع قبل المقاطع خزمات مثل (دي ≡ ثنائي ، وتري ≡ ثلاثي وتترا ≡ رباعي ....الخ) للدلالة على عدد المتبادلات إذا ما تكررت في المركب ، وتسبق الخزمات (إن وجدت في التسمية) أو المقاطع برقم أوأرقام ، تدل على مكان ارتباط المتبادل (أو المتبادلات) في السلسلة الكربونية ، يفصل بينها فواصل ، ويفصلها عن الخزمة أو المقطع خط صغير (-) .

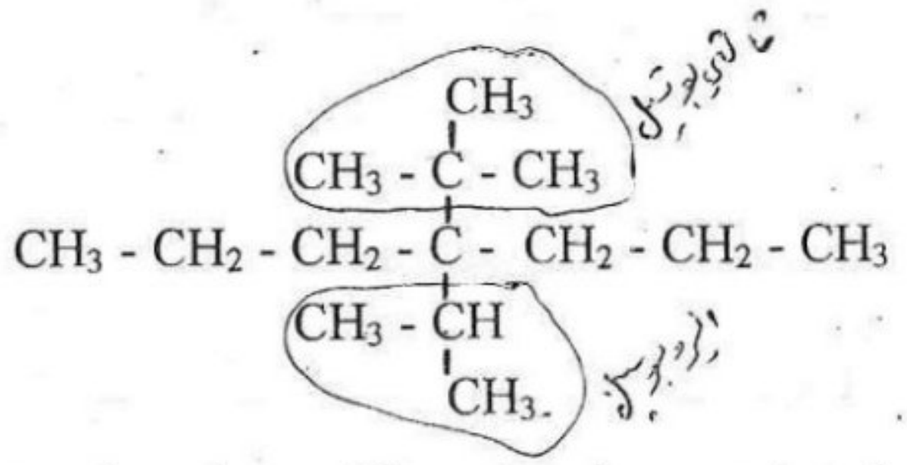
CamScanner

CamScanner

٤) إذا حوى الألكان على أكثر من متبادل فإن المتبادلات ترتب وفق درجة تعقدها كما هو مبين في المثالين التاليين :

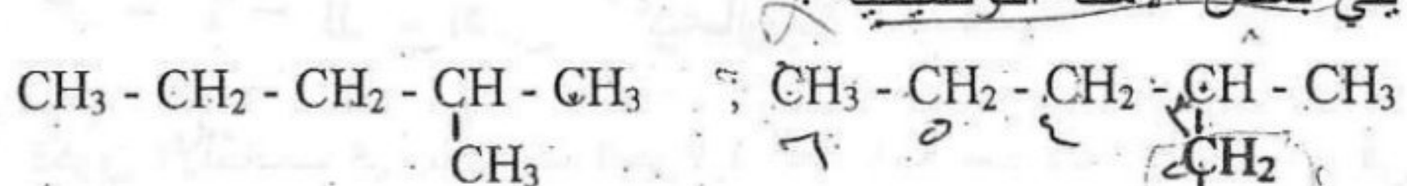


٣ – ميتيل ، ٤ – ايتل هبتان

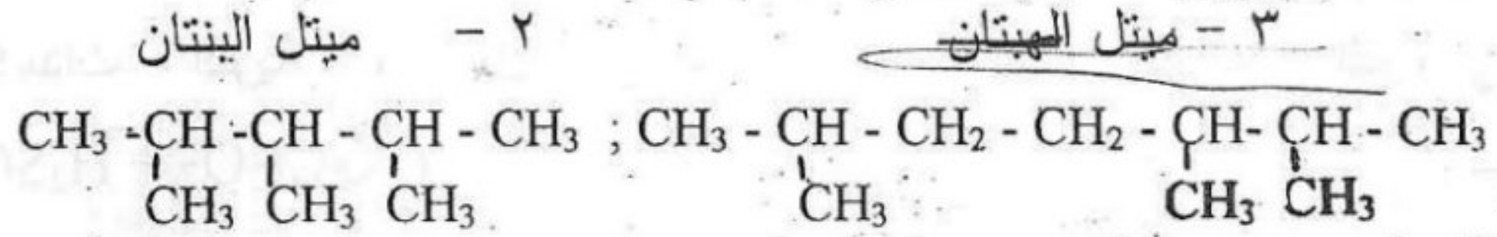


٤ – إيزوبروبيل ، ٤ – ثالثي بوتيل هبتان

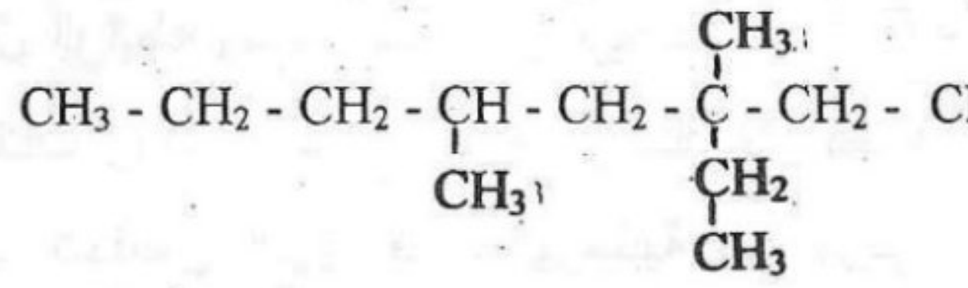
وإذا حوت الألكانات على زمر هالوجينية أو زمر نترو فإن الهالوجين يسبق زمرة النترو في التسمية وهذه الأخيرة تسبق المتبادلات الألكيلية ، ونورد فيما يلي بعض الأمثلة التوضيحية :



٢ – ميتل البنتان ; ٣ – ميتل الهبتان



٢ ، ٣ ، ٦ – ثلاثي ميتل الهبتان ; ٢، ٣، ٤ – ثلاثي ميتل البنتان



٣ ، ٥ – ثنائي ميتل – ٣ – ايتل الأوكتان

CamScanner

٣ – ٤– خواص الألكانات الفيزيائية :

تكون الأقران الأربعة الأولى من سلسلة الألكانات وهي (الميتان والإيتان والبروبان والبوتان) غازات في الدرجة العادية من الحرارة ، والأقران الثمانية التي تليها بدءاً من البنتان وحتى الهكساديكان فهي سائلة عديمة اللون ، أما الأقران العليا فهي صلبة ، كما أن الألكانات المتفرعة أقل درجة غلياناً من مماكباتها النظامية . جدول (٣ – ١) .

٣ – ٥ – تحضير الألكانات :

تحضر الألكانات من المصادر الطبيعية (النفط ، الفحم والغاز) بعمليات فصل معقدة تكنولوجياً . أما التحضير الكيماوي فسيتعرف عليه الطالب عند دراسته لخواص الفصائل العضوية المختلفة في هذا الكتاب . ويظهر الشكل (٣ – ١) مخطط طرائق تحضير الألكانات .

٣ – ٦– الخواص الكيماوية :

تكون الألكانات في درجات الحرارة العادية خاملة كيماوياً ، وهي في تلك الشروط لاتتفاعل مع الأحماض أو القلويات المركزة ، كما لا تتفاعل مع المؤكسدات القوية ، مثل برمنغنات البوتاسيوم والمزيج الكرومي ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$) .

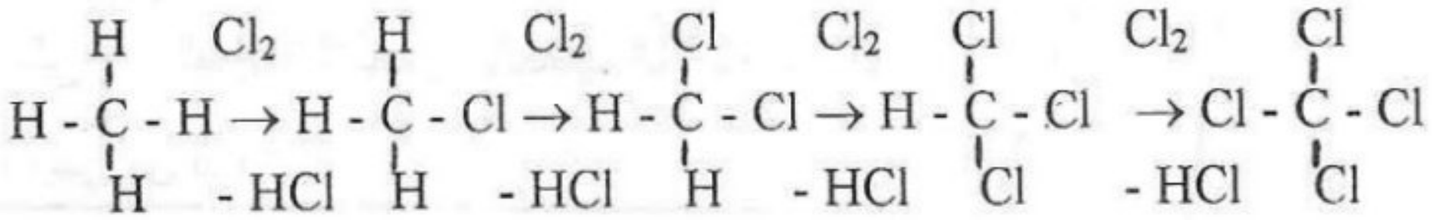
إن نمط تهجين ذرات الكربون في الألكان هو من النمط C_{SP}^3. وهذا النمط من التهجين يتيح تداخلاً (تراكباً) كبيراً لمحطي الذرتين المساهمتين في تشكيل الرابطة ونتيجة لذلك فإن الروابط σ – C - C و C - H السائدة في الألكانات روابط قوية . إضافة إلى ذلك فإن قطبية الرابطة C - H غير كبيرة بسبب انخفاض الفرق في الكهرسلبية بين ذرتي الكربون C_{SP}^3 (2.5) والهيدروجين (2.1) ، ولذلك فإن الروابط اللاقطبية C - C , C - H قليلة

CamScanner

القطبية لاتميل إلى **الانفصام الشاردي** ، أي لاتدخل في التفاعلات ذات الآلية الألكتروفيلية أو النوكليوفيلية ، بل تميل إلى الانفصام المتجانس لتعطي الجذور الحرة الموافقة .

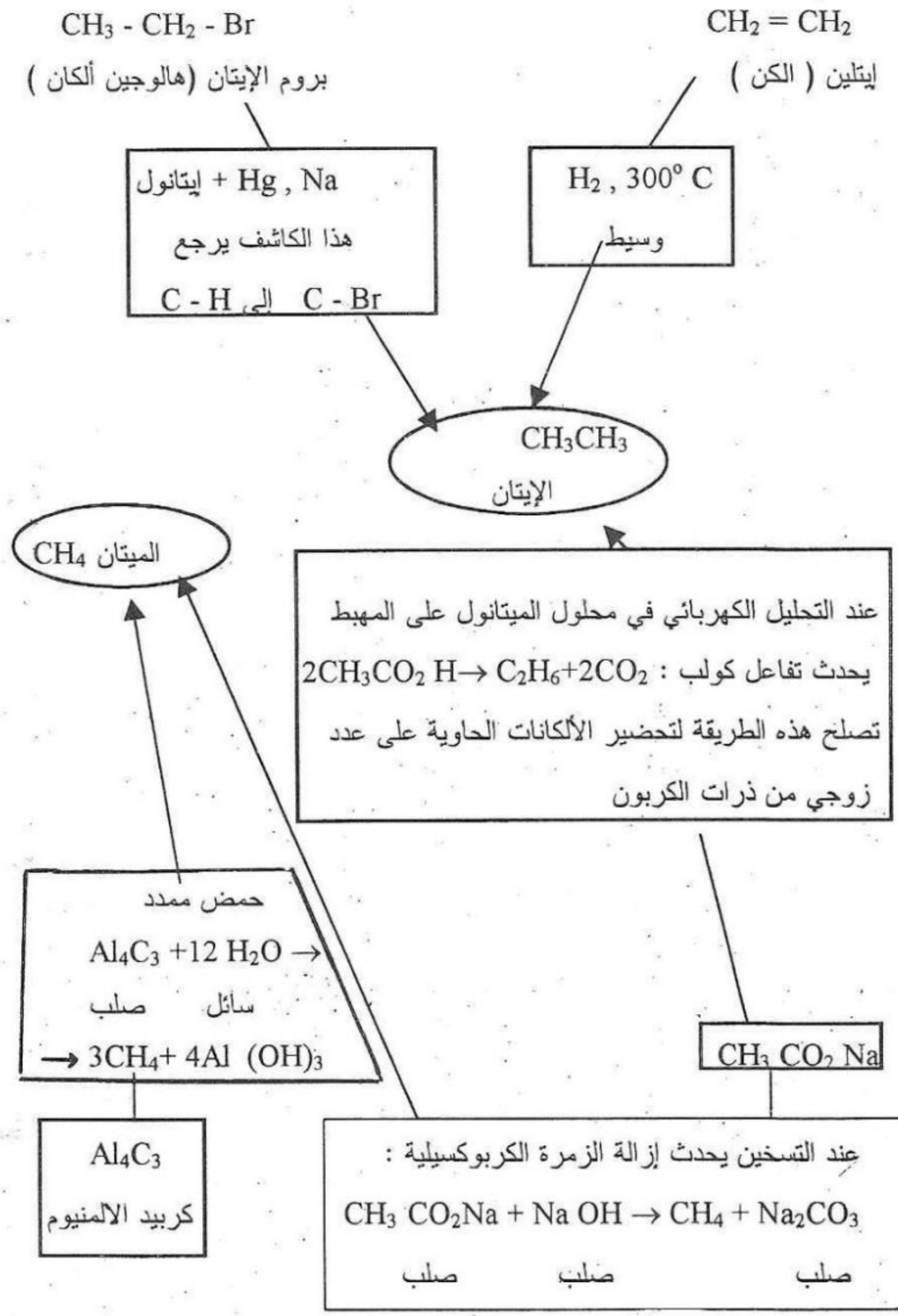
ولذلك فإن الألكانات تدخل في تفاعلات التداخل الجذري (S_R - رمز يشير إلى الآلية الجذرية للتفاعل وهو مشتق من الكلمتين الانكليزيتين Substituion radicalic) فقط ، مثل **الهلجنة والنترجة والسلفنة والأكسدة الوسيطية** . ويجدر أن نشير إلى أن لذرة كربون الجذر الألكيلي نمط تهجين من النوع Csp^2 .

أ - **الهلجنة** : تتفاعل الألكانات مع الهالوجينات (الكلور والبروم) تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية (UV) ، أو الحرارة المرتفعة ، مشكلة مزيجاً من المنتجات : من أحادي حتى متعدد هالوجين الألكان ..



ولهالوجينات الألكانات أهمية في الصناعة وغيرها من مجالات الاقتصاد .

CamScanner
CamScanner



شكل (٣ – ١) مخطط طرائق اصطناع الميتان والإيتان والألكانات الأخرى

CamScanner
CamScanner

ب – **النترجة والسلفنة** : في شروط مناسبة تتفاعل الأحماض المعدنية مثل حمض الآزوت وحمض الكبريت مع الألكانات لتعطي نترو الألكانات وحموض سلفونيك الألكانات على التتالي ، يتم ذلك بآلية جذرية (كالهلجنة) :

$$R - H + HNO_3 \text{ (ممدد)} \rightarrow R - NO_2 + H_2O + \text{حرارة}$$

$$R - H + HO - SO_3H \rightarrow R - SO_3H + H_2O + \text{حرارة}$$

جـ – **الأكسدة** : إضافة إلى تفاعل الأكسدة التامة (الاحتراق) :

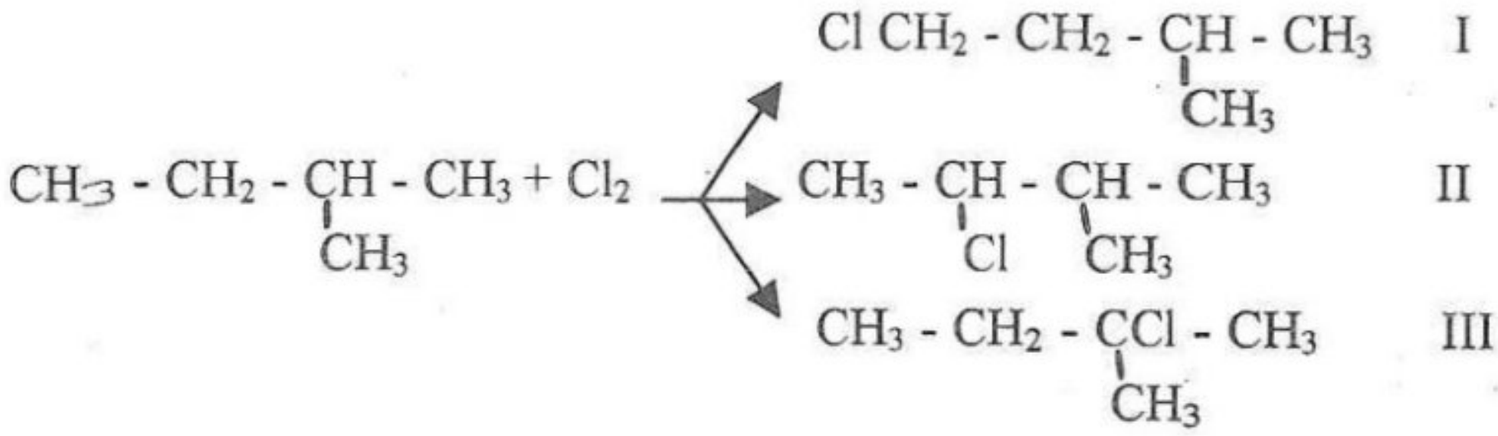
$$CH_3CH_2CH_3 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O + \Delta$$

تدخل الألكانات عند حرارات عالية ، وبوجود وسطاء مناسبة ، في تفاعلات أكسدة مشكلة مركبات عضوية تحوي زمراً وظيفية كالدموض الكربوكسيلية مثلاً :

$$R - CH_3 + 3/2\ O_2 \rightarrow R - COOH + H_2O$$

ويتم ذلك وفق آلية جذرية ، ونظراً لازدياد شدة الأفعال التحريضية المانحة (I +) في السلاسل الكربونية مع زيادة تفرع تلك السلاسل ، فإن الجذر الحر الثالثي يكون أكثر ثباتاً من الجذر الحر الثانوي ، وهذا أكثر ثباتاً من الجذر الحر الأولي . ولذلك نلاحظ في تفاعلات التبادل الجذري للألكانات أن الألكانات الثالثية أسهل إستبدالاً من الألكانات الثانوية وهذه أسهل إستبدالاً من الألكانات الأولية : وعليه تكون كمية منتج إستبدال الهيدروجين الثالثي أكبر من كمية منتج إستبدال الهيدروجين الثانوي وهذه أكبر من منتجات إستبدال الهيدروجين الأولي كما في المثال التالي :

CamScanner
CamScanner



ونلاحظ أن كمية : I < II < III

ويظهر الشكل (٣ - ٢) أهم تفاعلات الألكانات .

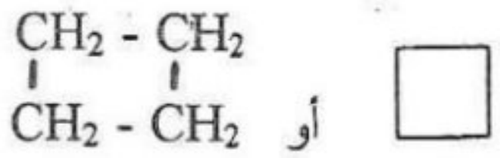
الألكانات الحلقية

للألكانات الحلقية الصيغة المجملة C_nH_{2n}

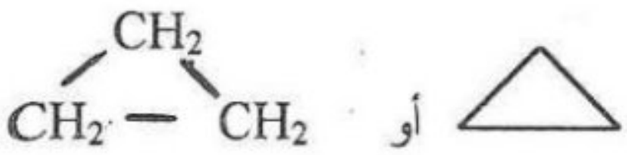
المفتوحة C_nH_{2n+2}

أ - التسمية :

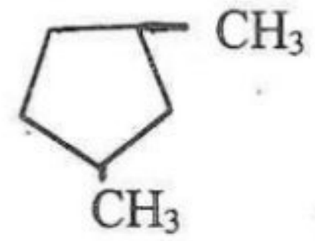
تشتق تسمية الألكانات الحلقية بإضافة خزمة (حلقي) قبل تسمية الألكان النظامي الموافق في عدد ذرات الكربون وترقم ذرات كربون الحلقة بحيث تأخذ المتبادلات أقل أرقام ممكنة وفيما يلي بعض الأمثلة التوضيحية :



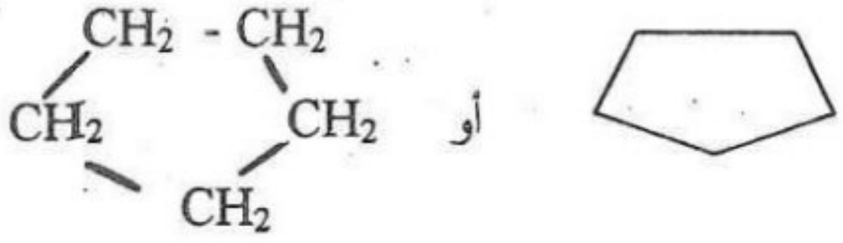
حلقي البوتان



حلقي بروبان

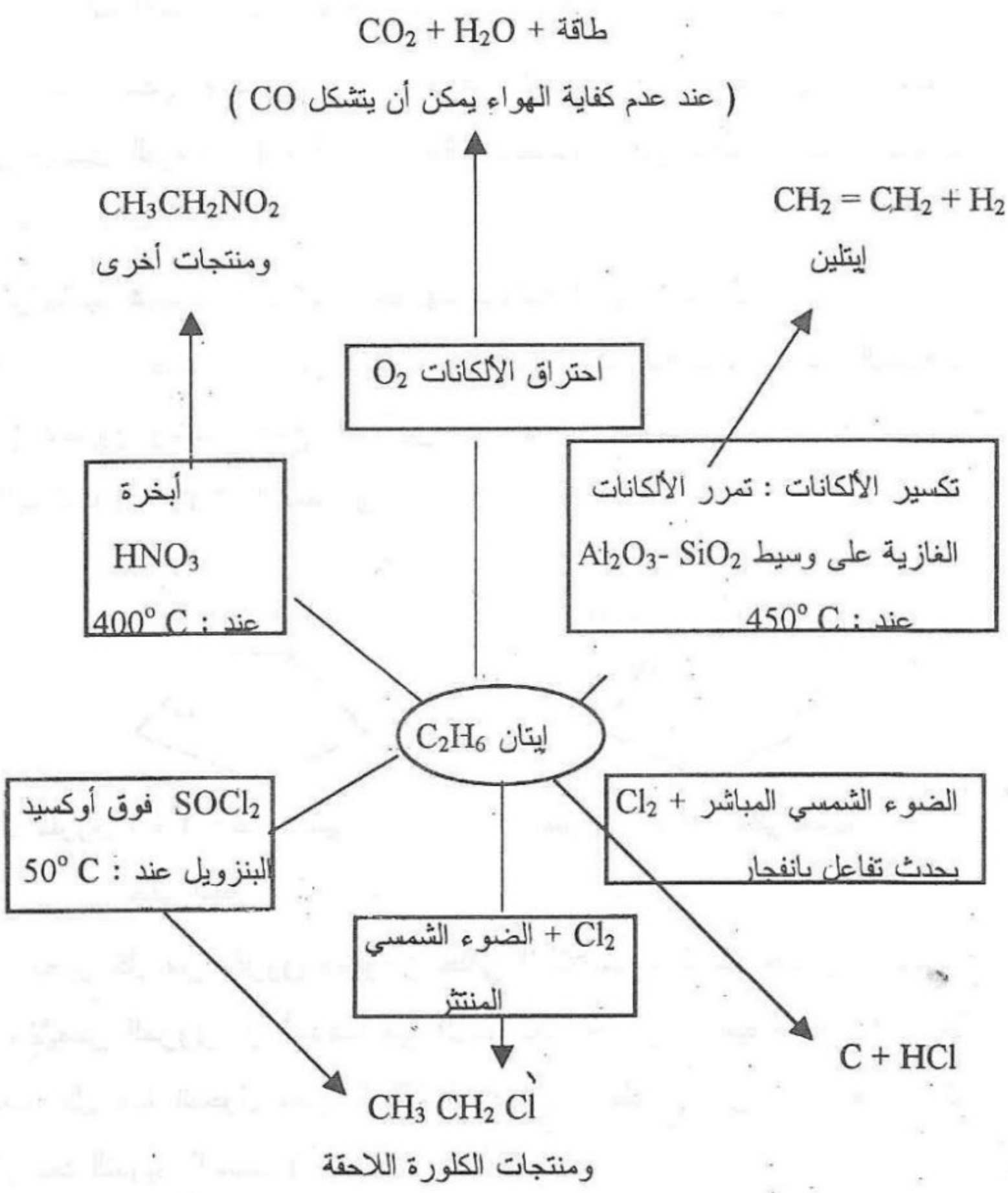


١ ، ٣ - ثنائي ميتل حلقي البنتان



حلقي البنتان

CamScanner
CamScanner



شكل (٣ - ٢) مخطط تفاعلات الإيتان

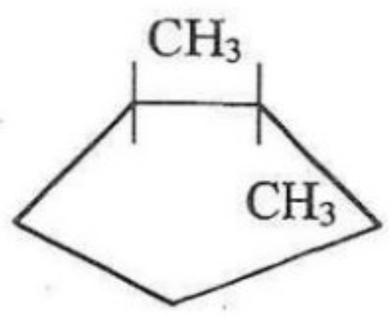
(مثال على تفاعلات الألكانات)

CamScanner
CamScanner

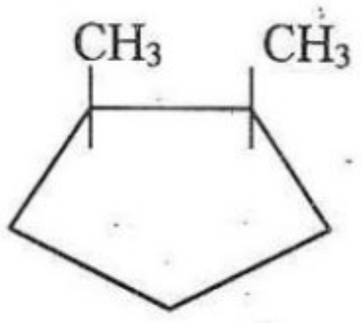
ب – التماكب : نلاحظ نوعين من التماكب في حلقي الألكانات :

تماكب هيكلي (بنيوي) : ناجم عن اختلاف أبعاد الحلقة (مثل حلقي البوتان وميتيل البروبان) ، أو عن موقع المتبادلات في الحلقة (مثل مشتقات حلقي البنتان ثنائية الميتيل) .

وتماكب هندسي : يرتبط باختلاف توضع المتبادلات بالنسبة إلى مستوى الحلقة ، وعند توضع المتبادلين في جهة واحدة بالنسبة إليه نحصل على المماكب (Cis) المقرون وعند توضع المتبادلين في جهتين مختلفتين بالنسبة إليه، نحصل على المماكب (- Trans) المفروق :



مفروق ١ ، ٢ – ثنائي ميتيل
حلقي البنتان



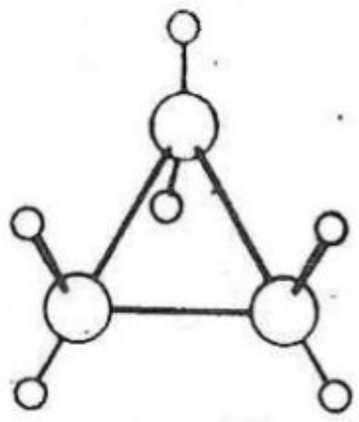
مقرون ١ ، ٢ – ثنائي ميتيل
حلقي البنتان

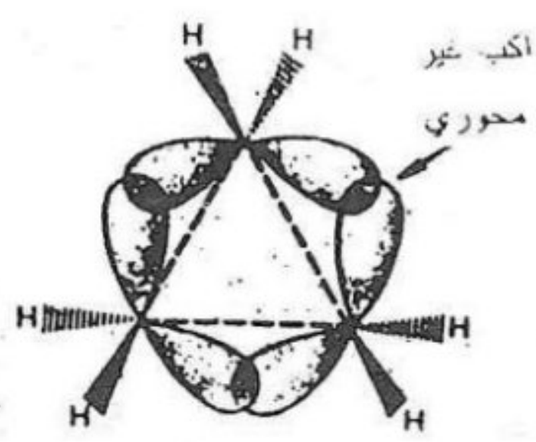
ويعتبر كل من مفروق ومقرون حلقي الألكانات مركبات متمايزة الصفات تماماً ولايمكن المرور من أحدهما إلى الآخر بعملية دوران بسيطة حول الروابط ويتطلب مثل هذا التحول كسر الحلقة (تحطيم رابطة كربون – كربون ، ثم تشكيلها بعد التدوير البسيط) .

جـ – البنية والخواص الكيماوية :

بالنسبة للحلقات الصغيرة (حلقي بروبان وحلقي بوتان) نجد من الشكل (٣ – ٣) ، أن الروابط – σ بين ذرات الكربون ذي التهجين C_{SP^3} لم تتشكل بتداخل (تراكب) محوري بل بتداخل يقترب من التداخل الجانبي

CamScanner
CamScanner





الشكل (٣ – ٣) تشكل الروابط في حلقي البروبان

المميز للروابط – π ، وهذا ما يفسر تشابه سلوكها الكيماوي مع سلوك الالكنات ، فهي تعطي منتجات ضم مختلفة كما تتماكب بالتسخين إلى الألكن الموافق . فمثلاً يعطي حلقي البروبان منتجات ضم خطية مع كل من الهيدروجين والبروم وبروم الهيدروجين

$$CH_2 - CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3 - CH_2 - CH_3$$

$$\triangle + Br_2 \rightarrow Br - CH_2 - CH_2 - CH_2 - Br$$

$$\triangle + HBr \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - Br$$

كما يتماكب بالتسخين (٥٠٠ °م) إلى الألكن الموافق

$$\triangle \xrightarrow{\Delta} CH_2 = CH - CH_3$$

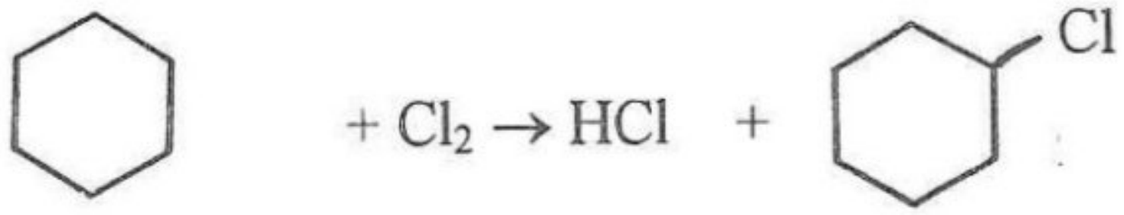
حلقي البروبان — البروبن

د – خواص حلقي الألكانات العادية :

أ – التبادل مع الهالوجينات : يتم وفق آلية جذرية :

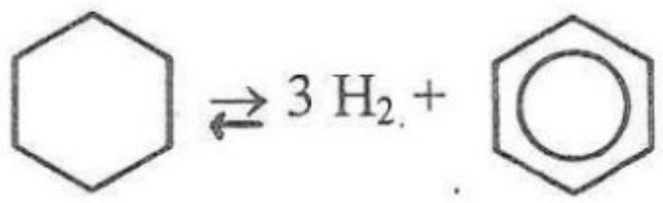
CamScanner

ا- يتناول مع طلاحياتك ، اتمم معه التفاعلات الآتية :

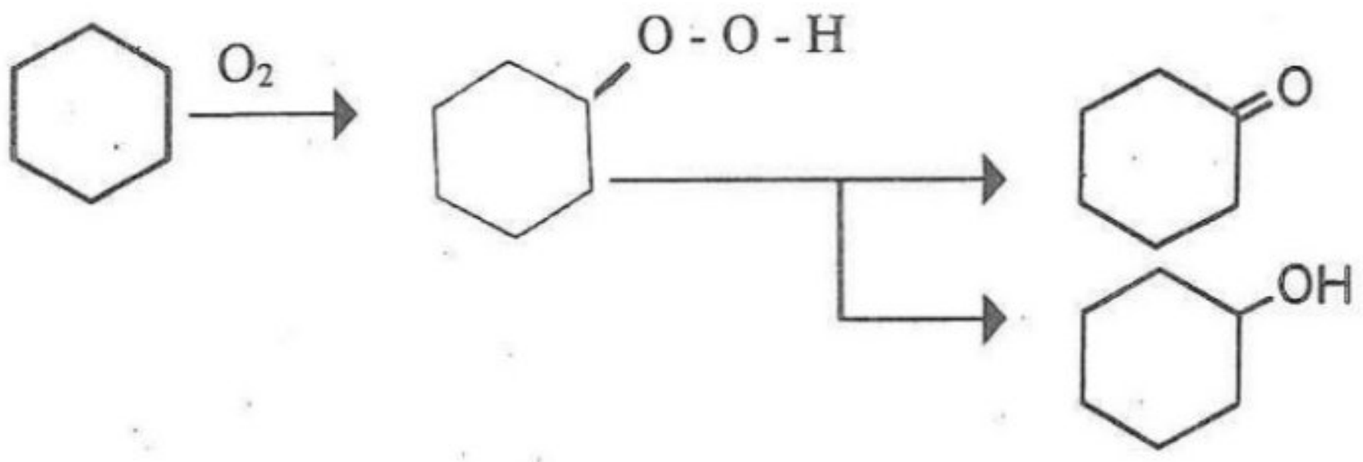


كلور حلقي الهكسان حلقي الهكسان

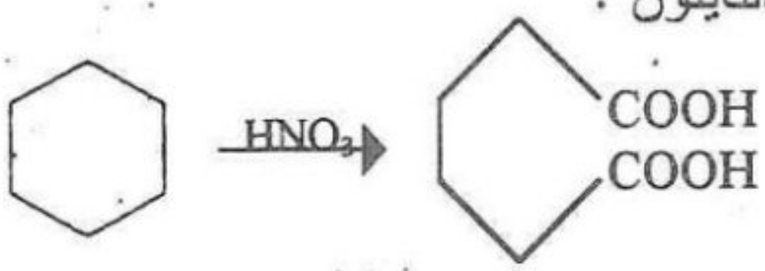
ب - نزع الهيدروجين : يخسر حلقي الهكسان بالتسخين وبوجود وسيط الهيدروجين متحولاً إلى البنزن .



جـ - الأكسدة : تعطي الأكسدة بوساطة أملاح الكوبالت حلقي الهكسانول وحلقي الهكسانون :



بينما تؤدي الأكسدة العنيفة (القاسية) بوساطة حمض الآزوت إلى تشكل حمض الأديبيك الذي يعد أساساً في صناعة النايلون :



حمض الأديبيك

CamScanner
CamScanner

أسئلة وتمارين ــ ٣

١ – أكتب الصيغ المنشورة لكل من :

أ ــ ٣ – إيتل البنتان

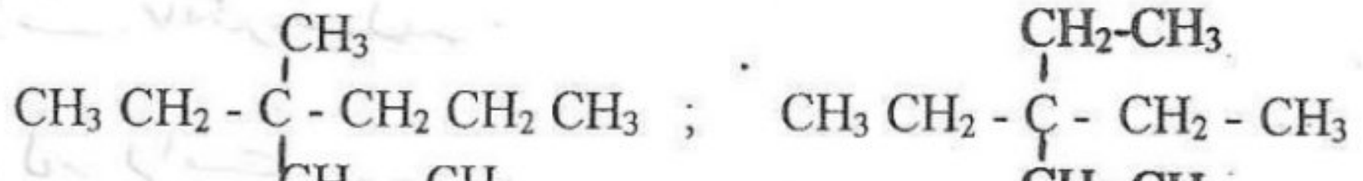
ب ــ ٢ ، ٥ – ثنائي ميتيل – ٣ – إيزوبروبيل الهبتان

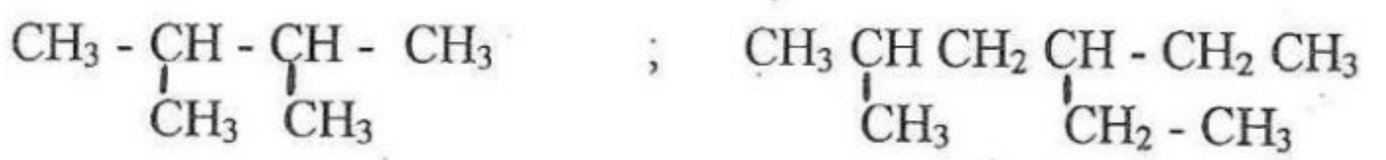
ج ــ ٢ ، ٥ – ثنائي ميتيل هكسان

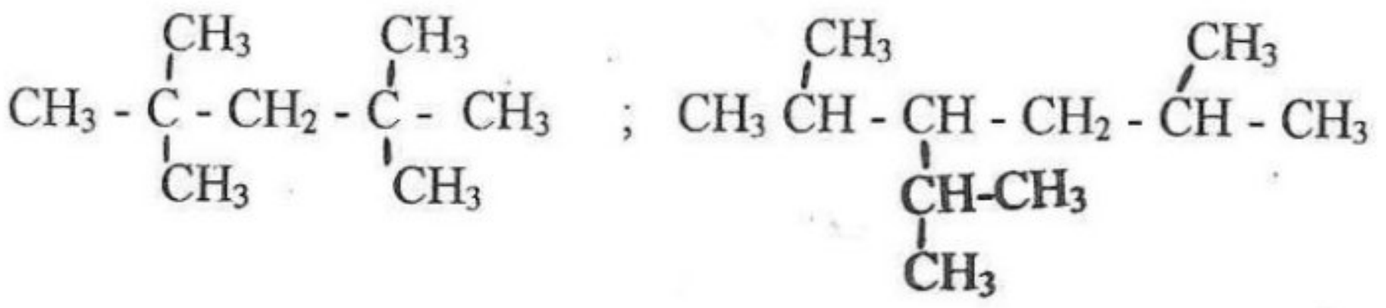
ح ــ ١ ، ٣ – ثنائي ميتيل حلقي البوتان .

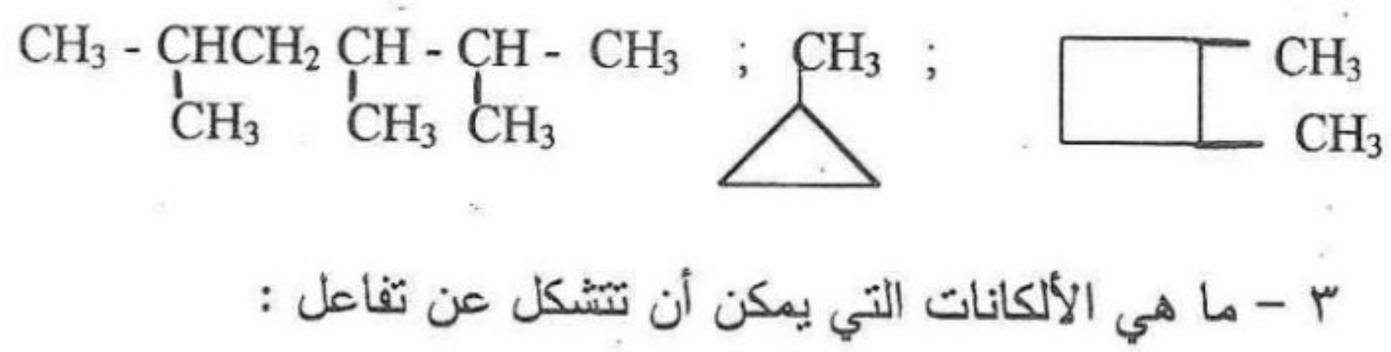
د ــ١ ، ٢ – ثنائي ميتيل – ٤ – إيتل حلقي الهكسان

٢ – أكتب التسمية المنهجية وفق قواعد IUPAC للألكانات التالية :









٣ – ما هي الألكانات التي يمكن أن تتشكل عن تفاعل :

أ) مزيج من يود الميتان ويود الإيتان مع الصوديوم .

CamScanner

CamScanner

- ب) مزيج من يود الإيتان ويود البروبان مع الصوديوم .

٤ – أكتب المماكبين المقرون والمفروق لكل من :

- أ) ١ ، ٢ – ثنائي إيتل حلقي البروبان

- ب) ١ ، ٢ – ثنائي ميتيل حلقي البنتان .

٥ – أكتب : تفاعلات حلقي البروبان مع كل من H_2 بوجود hv و Br_2 و HBr وتفاعلات هلجنة ونترجة ونزع الهيدروجين الوسيطي وأكسدة حلقي الهكسان وتفاعل ن – البنتان مع مزيج من $Al\ Cl_3$ و HCl وقليل من $CH_3\text{-}CH = CH_2$.

CamScanner
CamScanner

الفصل الرابع

الالكنات (الأوليفينات)

الالكـــنات : تســمى الفحوم الهيدروجينية غير المشبعة و التي تحوي جزيــئاتها رابطـــة ثنائـــية واحدة فقط بالالكنات والصيغة المجملة لصف أقران الالكـــنات هي C_nH_{2n} ، ودعيت **بغير المشبعة** لأن ذرات الكربون فيها ليست كلها مشبعة بذرات الهيدروجين .

إحتفظـــت الالكنات بالتسمية الشائعة " **أوليفينات** " لأن أول فرد من أقرانها وهـــو غـــاز الإيتليـــن أعطـــى عند تفاعله مع الكلور سائلاً زيتي القوام تركيبه $C_2H_4Cl_2$ (١ ، ٢ – ثنائـــي كلـــور الإيتان) ولذلك سمي **بالأوليفين** أي الغاز المولد للزيت .

٤ – ١ – التسمية المنهجية (تسميات IUPAC) :

كـــرس الاســـتخدام التاريخي التسميات الشائعة للأقران الثلاثة الأولى من الالكـــنات وهـــي : الاتيلين C_2H_4 والبروبلين C_3H_6 والبوتلين C_4H_8 وثبتت تســـميات (IUPAC) المنهجية تسمية القرين الأول " الإيتلين " كتسمية مفضلة له ، وتسمى الالكنات وفقاً لقواعد (IUPAC) كما يلي :

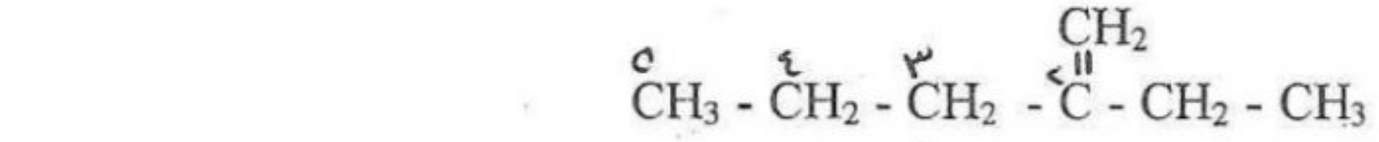
١ –تـــرقم الالكـــنات غير المتفرعة من الجهة الأقرب إلى الرابطة الثنائية ويبدل المقطع آن (ane) الموجود في تسمية الألكان بالمقطع إن (ene) :

$CH_2 = CH_2$; $CH_2 = CH - CH_3$; $CH_3 - CH = CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

إيتلين بروبن – ١ هكسن –٢

CamScanner

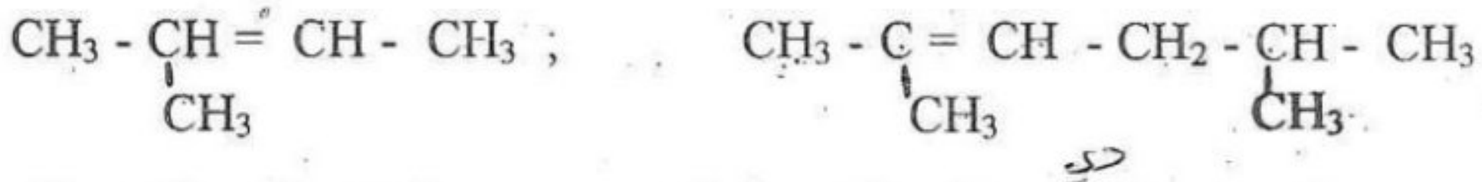
٢- في الالكنات المتفرعة ترقم السلسلة الكربونية الحاوية على الرابطة الثنائية (حتى وإن لم تكن أطول سلسلة كربونية في المركب) وتجعل جهة الترقيم بحيث تأخذ ذرة الكربون التي تبدأ منها الرابطة الثنائية أصغر قيمة ممكنة:



٢ - ايتل بنتن - ١

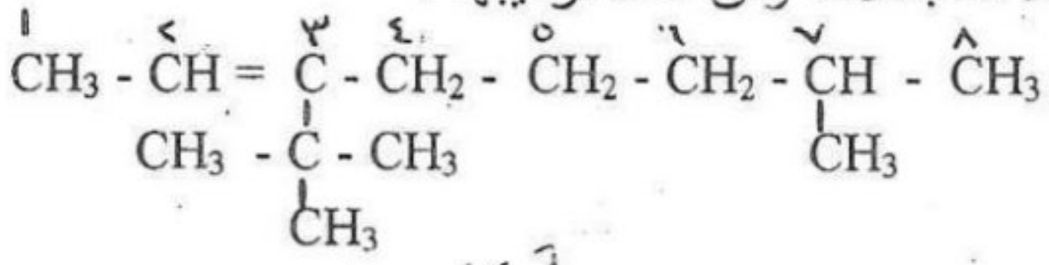
٣ - يرمز إلى المتبادلات الفحمية الهيدروجينية بخزمات تدل على تركيبها (ميتل ، إيتل .....الخ) .

وتعين مواقعها بأرقام ذرات الكربون (في السلسلة الرئيسة) المرتبطة مع المتبادلات . وفي حال وجود عدة متبادلات تضاف المقاطع دي (ثنائي) ، أو تري (ثلاثي) ، أو تترا (رباعي) .....الخ بعد الأرقام الموافقة وقبل خزمات المتبادلات الموافقة والمفصولة عنها بخط قصير :



٢ ، ٥ - ثنائي ميتل هكسن - ٢ ٢ - ميتل بوتن - ٢

وترتب أسماء المتبادلات وفق تعقد تركيبها :



٧ - ميتل - ٣ - ثالثي بوتيل الاوكتن - ٢

وتسمى جذور الالكنات أحادية التكافؤ بإضافة النهاية (إنيل) بدلاً من النهاية (آن) في الألكان الموافق ، بالإضافة إلى تسميتها ببعض الأسماء الشائعة :

CamScanner
CamScanner

$CH_2 = CH -$ إيتنيل (جذر الفينيل)

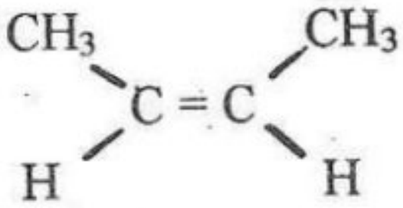
$CH_3 - CH = CH -$ بروبنيل – ١

$CH_2 = CH - CH_2 -$ بروبنيل – ٢ (جذر الأللليل)

$CH_2 = \overset{|}{C} - CH_3$ إيزو البروبنيل

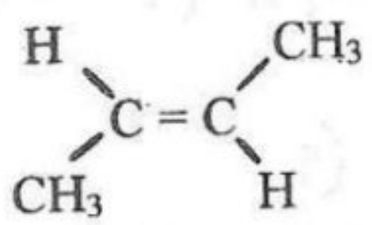
$CH_3 - CH = CH - CH_2 -$ بوتينيل – ٢ (جذر الكروتيل)

وفي حال وجود تماكب هندسي تسبق التسمية بمقطع مقرون أو مفروق :



مقرون البوتن – ٢

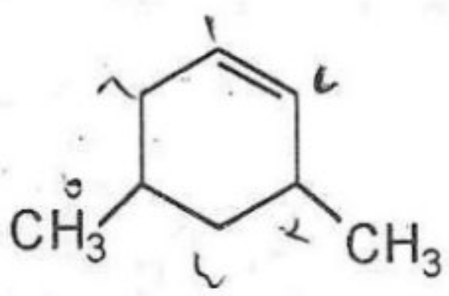
(البوتن – ٢ مقرون "Z")



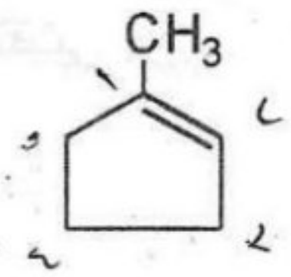
مفروق البوتن – ٢

(البوتن – ٢ مفروق "E")

٤ – أما حلقي الالكنات فينطبق عليها نفس القواعد السابقة مع إضافة حلقيَ في أول التسمية ، وترقم ذرات الكربون في الحلقة بحيث تأخذ ذرتي كربون الرابطة الثنائية أصغر الأرقام ، أي ١ ، ٢ .... ويوجه الترقيم بحيث تأخذ المتبادلات أصغر الأرقام الممكنة .



٣ ، ٥ – ثنائي ميتل حلقي الهكسن



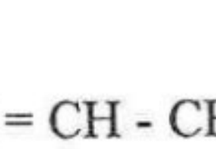
١ – ميتل حلقي البنتن

٤ – ٢ – التماكب :

التماكب البنيوي وله نوعان : تماكب هيكلي يأتي عن إختلاف ترتيب ذرات الكربون

CamScanner

CamScanner



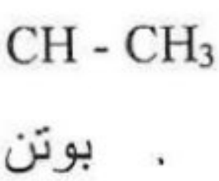
$CH_3 - CH = CH - CH_3$

بوتن – ٢

$CH_3 - C = CH_2$

٢ – ميتل بروبن – ١

وتماكب **موضعي** يتأتى عن اختلاف مكان الرابطة الثنائية ويلاحظ في الأقران الحاوية على أكثر من ثلاث ذرات كربون .



$CH_3 - CH = CH - CH_3$

بوتن – ٢ .

$CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$

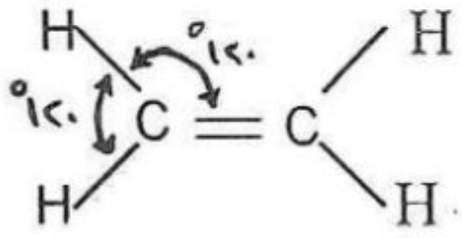
بوتن – ١

– التماكب **الهندسي** ويتأتى عن اختلاف موقع المتبادلات حول ذرتي الكربون المساهمتين بالرابطة الثنائية ، وقد أوردنا مثالاً عنه سابقاً .

٤ – ٣ – البنية والفعالية :

تم شرح بنية الرابطة الثنائية على مثال الإيتلين في فقرة سابقة . وتحدد بنية هذه الرابطة فعالية الألكانات وخواصها الكيماوية .

فمن ناحية **فراغية** تقع الروابط – σ الخمس لذرتي كربون الرابطة الثنائية الموجودتين في حالة التهجين – SP^2 في مستو واحد ، وتساوي الزاوية بين كل رابطتين متلاقيتين من هذه الروابط ١٢٠ درجة .



وتشكل هذه الروابط ما يسمى بالهيكل – σ للرابطة . وتتوزع الكثافة الالكترونية للرابطة – π بصورة متناظرة فوق وتحت المستوى المذكور . ونتيجة لتشكل الرابطة – π يحدث تقارب لنواتي ذرتي كربون الرابطة الثنائية فيغدو طولها (٠,١٣٣ ن م) أقصر من طول الرابطة كربون – كربون الاحادية (١,٥٤ ن م) . تسبب الرابطة – π إعاقة للدوران حول الرابطة

CamScanner

CamScanner

كربون – كربون مما يؤدي إلى ظهور التماكب الهندسي مع ما ينبثق عنه من اختلاف في خواص المماكبين الهندسيين .

أما من ناحية **الكترونية** فإن الغمامة الالكترونية للرابطة – π تتمتع بزلوقية عالية وتكون هدفاً لهجوم الكواشف الالكتروفيلية ، ولذلك فإن العديد من تفاعلات الالكنات تتم بآلية الضم الالكتروفيلي . وفي الالكنات غير المتناظرة تسبب المتبادلات المرتبطة بإحدى ذرتي كربون الرابطة الثنائية إلى إزاحة الكثافة الالكترونية للرابطة – π إلى إحدى ذرتي كربون الرابطة الثنائية فتنشأ شحنتان جزئيتان متعاكستان بالإشارة ومتساويتان بالقيمة ، وهذا يؤدي إلى **تقطيب** الرابطة . ويمكن أن تؤدي زيادة عدد المتبادلات واختلاف طبيعتها إلى انفصام غير متجانس للرابطة – π .

$$R \longrightarrow CH^{+\delta}=CH_2^{-\delta} \qquad X \longleftarrow CH^{-\delta}=CH_2^{+\delta}$$

X – زمرة قابلة (ساحبة) للالكترونات R – جذر ألكيلي

يؤدي اقتراب بعض الجزيئات (مثل Br_2 و Cl_2 ... الخ) ودخولها ضمن الحقل الكهربائي للرابطة ــ π إلى استقطاب الرابطة $Cl^{+\delta} \rightarrow Cl^{-\delta}$, $Br^{+\delta} \rightarrow Br^{-\delta}$ اللاقطبية أصلاً بسبب التدافع الألكتروني وهذا يتيح لمثل هذه الجزيئات الدخول في تفاعلات الضم الالكتروفيلي إلى الألكنات .

إضافة إلى ذلك فإن ارتفاع كهرسلبية الكربون ذي التهجين $S\,P^2$ (2.8) تجعل الرابطة C_{SP2} - H أكثر قطبية من مثيلتها في الألكانات وتكسب ذرة الهيدروجين زلوقية دون أن تبدي خواصاً حمضية واضحة نظراً لصغر الفرق بين كهرسلبية الكربون C_{SP}^2 (2.8) والهيدروجين (2.1) .

٤ – ٤ – طرائق التحضير :

يظهر الشكل (٤ – ١) مخطط أهم طرائق تحضير الالكنات .

CamScanner
CamScanner

٤ – ٥ – الخواص الفيزيائية :

تتعلق بالوزن الجزيئي وتزداد درجات غليانها وإنصهارها كلما ازداد الوزن الجزيئي . كما أن لمماكباتها غير المتفرعة درجات غليان وإنصهار أكبر من قرائنها المتفرعة ، كما أن درجات إنصهارها وغليانها أعلى قليلاً من الالكنات الموافقة .

٤ – ٦ – الخواص الكيماوية :

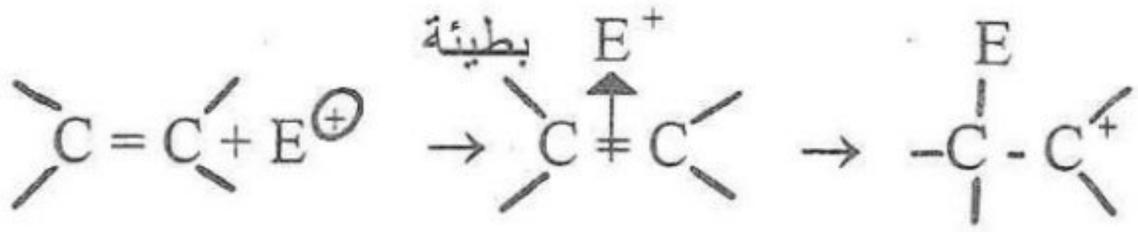
أ – تفاعلات الضم الالكتروفيلي :

يرمز للضم الالكتروفيلي بالرمز A_E (من الكلمتين الانكليزيتين Addition electrophilic) كما يرمزللكاشف الالكتروفيلي بالرمز $E^{\oplus}$.

وتتم تفاعلات الضم الالكتروفيلي على مرحلتين :

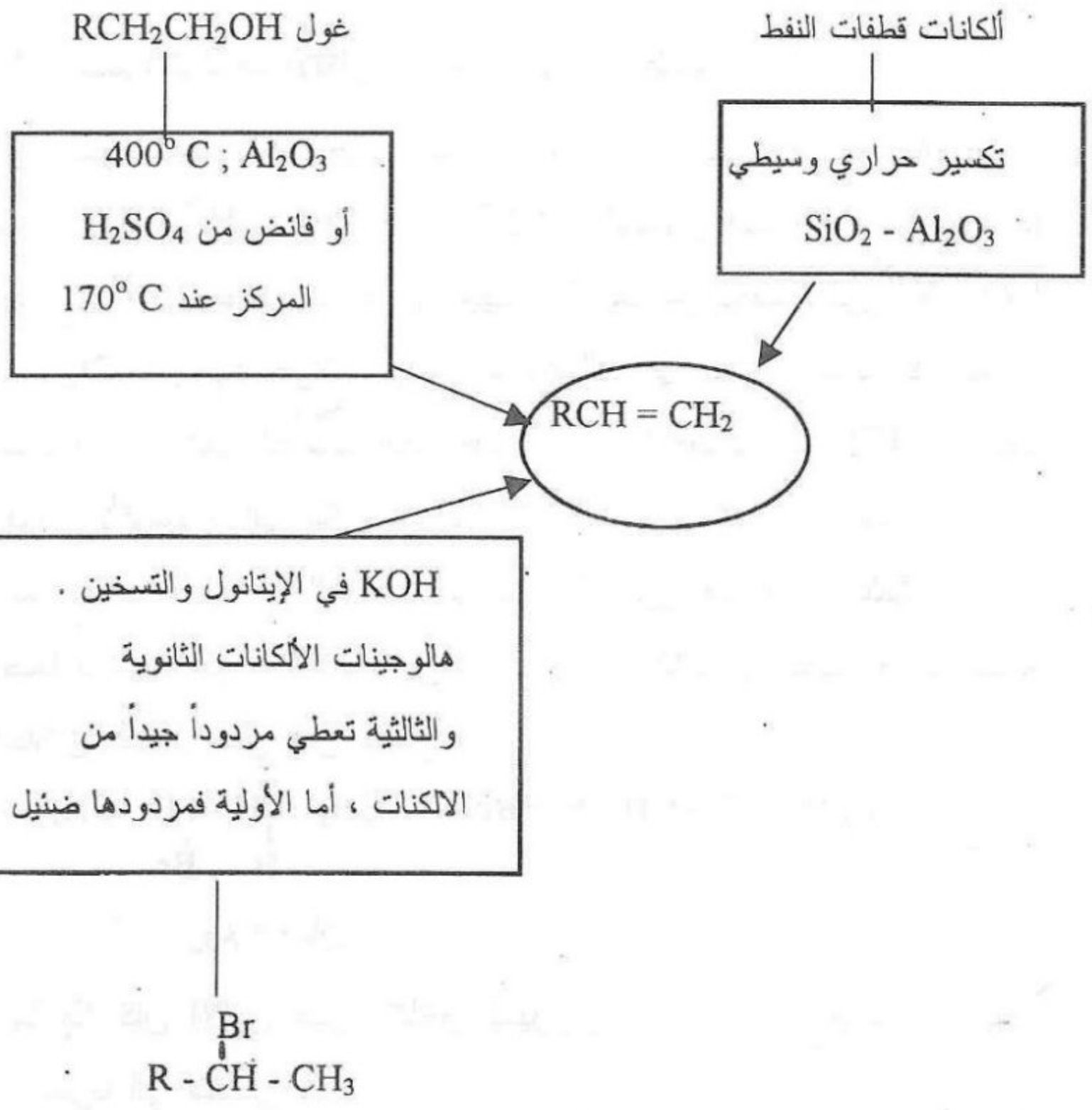
في المرحلة الأولى يحدث تأثير متبادل بين الدقيقة الالكتروفيلية $E^{\oplus}$ والغمامة الالكتروفيلية للرابطة π فيتشكل المعقد – π ، ثم تتشكل رابطة – σ مشتركة بين $E^{\oplus}$ وإحدى ذرتي كربون الرابطة الثنائية (على حساب الكتروني الرابطة – π) التي تنتقل إلى حالة التهجين SP^3 .

أما ذرة كربون الرابطة الثنائية الأخرى فتكتسب شحنة موجبة وتغدو الدقيقة ، ككل ، عبارة عن شرجبة كربونية :



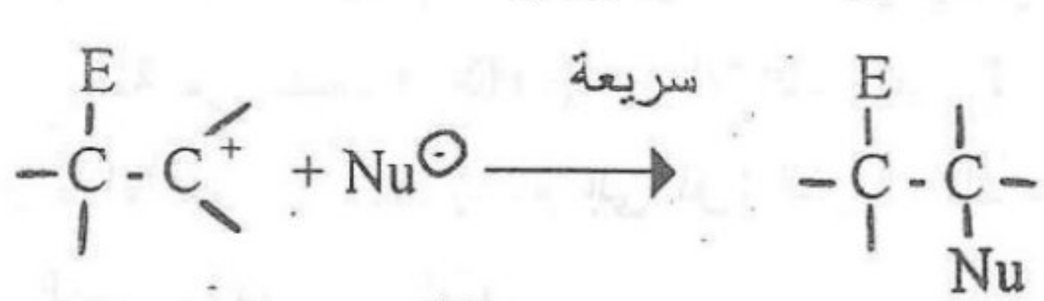
شرجبة كربونية معقد – π

CamScanner
CamScanner



الشكل (٤ - ١) مخطط طرائق تحضير الالكنات

ويكون لذرة الكربون الموجبة في الشرجبة الكربونية التهجين SP^2 . وفي المرحلة الثانية تتفاعل الشرجبة الكربونية مع الشرسبة Nu^- بسرعة وتشكل معها رابطة - σ على حساب الكتروني الشرسبة :



CamScanner
CamScanner

١ – ضم الكواشف الالكتروفيلية المتباينة الأقطاب :

إن الكواشف الالكتروفيلية المتباينة الأقطاب كثيرة أهمها هالوجينات الهيدروجين ($H^+ Cl^-$, $H^+ Br^-$, $H^+ I^-$) والأحماض المعدنية: $H_2^+ SO_4^{--}$ (بوجود H^+) والحموض تحت الهالوجينية مثل حمض تحت الكلور $HO^- X^+$ وغيرها . يلاحظ وجود جزء موجب وجزء سالب في كل من هذه الكواشف . عند الضم الالكتروفيلي لكاشف الكتروفيلي متباين الأقطاب مثل HCl ، وعند غياب فوق الأكاسيد ، إلى الكن متناظر مثل البوتن – ٢ ، فإن المنتج سيكون وحيداً سواءاً انضم الجزء الموجب إلى ذرة الكربون الثانية أو الثالثة ، الذي سيليه حتماً انضمام الجزء السالب إلى ذرة الكربون الثالثة أو الثانية حسب الحالة وفي الحالتين نحصل على نفس المنتج :

$$CH_3 - CH = CH - CH_3 + \mathbf{HBr} \rightarrow CH_3 - \underset{\mathbf{H}}{CH} - \underset{\mathbf{Br}}{CH} - CH_3$$

٢ – بروم البوتان

أما إذا كان الالكن غير متناظر كالبروبن – ١ ، مثلاً فيمكن أن يقود التفاعل نظرياً إلى منتجين :

$CH_3 - CH = CH_2 + H\,Br$

٢ – بروم البروبان $CH_3 - \underset{\mathbf{Br}}{CH} - \underset{\mathbf{H}}{CH_2}$

١ – بروم البروبان $CH_3 - \underset{\mathbf{H}}{CH} - \underset{\mathbf{Br}}{CH_2}$

لايتشكل في الواقع سوى المركب الأول كناتج رئيسي، وكأن هناك انتقائية محددة لموقع الضم ، وهذا ما قاد العالم **مركو فينكوف** إلى وضع قاعدته الخبرية التالية : عند ضم جزيئة من النمط (HX) إلى الالكنات غبر المتناظرة فإن الهيدروجين (الجزء الموجب) ينضم إلى ذرة الكربون الأغنى بالهيدروجين ويمكن تفسير اتجاه الضم هذا بمجمل عاملين :

CamScanner

عامل **ساكني** (ستاتيكي) موجود أصلاً في بنية البروبن – ١ ، ففي البروبن – ١ ، تملك C_{-1} شحنة جزئية سالبة نشأت عن الفعل التحريضي الساكن المانح $I_S +$ لزمرة الميتيل :

$$CH_3 \rightarrow \overset{+\delta}{CH} = \overset{-\delta}{CH_2}$$

وهذا ما يغري بانضمام الجزء الموجب (H^+) من الكاشف إلى (C_{-1}) البروبن . وعامل **حركي** ينشأ بعد ضم الجزء الموجب من الكاشف ، في أثناء سير التفاعل ، إلى C_{-1} في جزيء البروبن . إذ ينتج عن ذلك شرجبة كربون ثانوية أكثر ثباتاً من شرجبة الكربون الأولية (فيما لو انضم إلى C_{-2} في جزيء البروبن–١)

$$CH_3 \rightarrow CH = CH_2 \xrightarrow{H^+} \begin{cases} CH_3 \rightarrow C^+H \leftarrow CH_3 \\ CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow C^+H_2 \end{cases}$$

ويجدر أن نشير إلى أن الشرجبة الكربونية الثالثية أكثر استقراراً من شرجبة الكربون الثانوية وهذه أكثر استقراراً من شرجبة الكربون الأولية :

$$CH_3 \rightarrow \overset{\overset{CH_3}{\downarrow}}{\underset{\underset{CH_3}{\uparrow}}{C}}+ \quad > \quad CH_3 \rightarrow \overset{\overset{CH_3}{\downarrow}}{\underset{H}{C}}+ \quad > \quad CH_3 \rightarrow \overset{\overset{H}{|}}{\underset{H}{C}}+ \quad > \quad H-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{H}{C}}+$$

الأكثر استقراراً (ثباتاً) الأقل استقراراً (ثباتاً)

ب – فعل فوق الأكاسيد (فعل كاراش) :

في حال وجود فوق الأكاسيد في وسط تفاعل ضم الكواشف الالكتروفيلية متباينة الأقطاب إلى الالكنات غير المتناظرة كالبروبن – ١ مثلاً ، فإن الضم يتم بآلية جذرية ، ويختلف بذلك توجيه الضم إذ يتم عكس مركو فينكوف :

CamScanner
CamScanner

فوق الأكاسيد

$$CH_3 - CH = CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2Cl$$

١ – كلور البروبان.

جـ – ضم الهالوجينات :

يستقطب جزيء الهالوجين (البروم مثلاً) عند دخوله ضمن الحقل الكهربائي للرابطة – π ، كما أن استخدام مذيب قطبي كوسط للتفاعل يساعد في استقطاب جزيء البروم وتكتسب إحدى ذرتيه شحنة جزئية موجبة + δ مشكلة دقيقة ألكتروفيلية تهاجم الألكن بالرابطة الثنائية :

$$CH_3 - \overset{CH_3}{\underset{|}{C}} = CH_2 + \overset{+\delta}{Br} \rightarrow \overset{-\delta}{Br} \rightarrow CH_3 - \overset{CH_3}{\underset{Br}{\underset{|}{C}}} - \underset{Br}{\underset{|}{CH_2}}$$

١ ، ٢ – ثنائي بروم – ٢ – ميثل البروبان -١

د – الهدرجة :

تضم الألكنات الهيدروجين بوجود العوامل الوسيطية (Ni ; Pd ; Pt) معطية الألكانات الموافقة :

$$CH_2 = CH_2 + H_2 \xrightarrow{\text{وسيط}} CH_3 - CH_3$$

وتزداد الهدرجة سهولة بنقصان عدد المتبادلات عند الرابطة الثنائية .

هـ – الأكسدة :

تتأكسد الألكنات بإكسجين الهواء أو بالعوامل المؤكسدة الأخرى ويتعلق اتجاه الأكسدة بشروط التفاعل وطبيعة المؤكسدات المستعملة .

CamScanner

CamScanner

أ) تضم الالكنات أكسجين الهواء بوجود عوامل وسيطة (كمعدن Ag) معطية الأكاسيد العضوية :

$$CH_2 = CH_2 + O_2 \xrightarrow{\text{Ag , حرارة}} CH_2 - CH_2 \quad (O)$$

٢) تتأكسد الألكنات بمحلول برمنغنات البوتاسيوم الممدد ، أو بفوق أكسيد الهيدروجين بوجود عوامل وسيطة (OsO_4 ; GrO_3 .... الخ) معطية أغوالاً ثنائية الوظيفة (الغليكولات) :

$$3CH_2 = CH_2 + 2\,K\,MnO_4 + 4\,H_2O \rightarrow 3\,\underset{OH}{CH_2} - \underset{OH}{CH_2} + 2\,MnO_2 + H_2O$$

إيتلين غليكول

ويستعمل هذا التفاعل في الكشف الكيفي عن الرابطة الثنائية حيث يشير زوال لون البرمنغنات في وسط التفاعل إلى وجود الرابطة الثنائية في المركب المدروس . أما عند استعمال المحاليل المركزة لبرمنغنات البوتاسيوم والمؤكسدات القوية كحمض الآزوت وحمض الكروم ، فإن التفاعل يؤدي إلى فصم السلسلة الكربونية في مكان الرابطة ، مع تشكيل الكيتونات والحموض الكربوكسيلية ويمكن أن تتشكل الألدهيدات ، ويتعلق ذلك بنوع الركازة :

$$CH_3 - \underset{CH_3}{C} = CH - CH_3 \xrightarrow{CrO_3} CH_3 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - CH_3 + CH_3\,COOH$$

الأسيتون

ويستعمل هذا التفاعل عادة لتحديد بنية الألكنات إستناداً إلى طبيعةالمنتجات المتشكلة .

CamScanner

و – تفاعلات التبادل :

يمكن للألكنات بالإضافة إلى تفاعلات الضم أن تدخل في تفاعلات التبادل باشتراك الروابط C - H فيها ، ويجري التفاعل كما هي الحال في الالكنات في درجات الحرارة العالية وبوجود عوامل وسيطة (كضوء الشمس وغيره) .

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{400^\circ} CH_2 = CHCl + HCl$$

كلور الفينيل

$$CH_3 - CH = CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{500\text{-}600^\circ} ClCH_2 - CH = CH_2 + HCl$$

كلور الأللیل

ز – التماكب :

تعاني الألكنات عند تسخينها إلى درجات حرارة معينة من الحرارة أو بوجود العوامل الوسيطية إنزياحاً للرابطة الثنائية عن موضعها (بإتجاه مركز الجزيء عادة) أو تغييراً في بنية السلسلة الكربونية أوكلاهما معاً :

$CH_3-CH_2 - CH=CH_2$ (بوتن – ١) —حرارة أو وسيط→

- $CH_3 - CH = CH - CH_3$ — بوتن – ٢
- $CH_3 - C(CH_3) = CH_2$ — ٢ – ميتل البروبن – ١

حـــ ـــ تماثر (بلمرة) الالكنات :

يعرف التماثر بأنه عملية ضم جزيئات الألكنات بعضها مع البعض وتشكيل مركبات تختلف بعدد الجزيئات المتحدة ، فيتشكل مثلاً مركب ثنائي الحد عن اتحاد جزيئين فقط . ومركب ثلاثي الجد عن اتحاد ثلاث جزيئات وهكذا ... وعند اتحاد أعداد كبيرة من الجزيئات مع بعضها يؤدي التفاعل إلى تشكيل

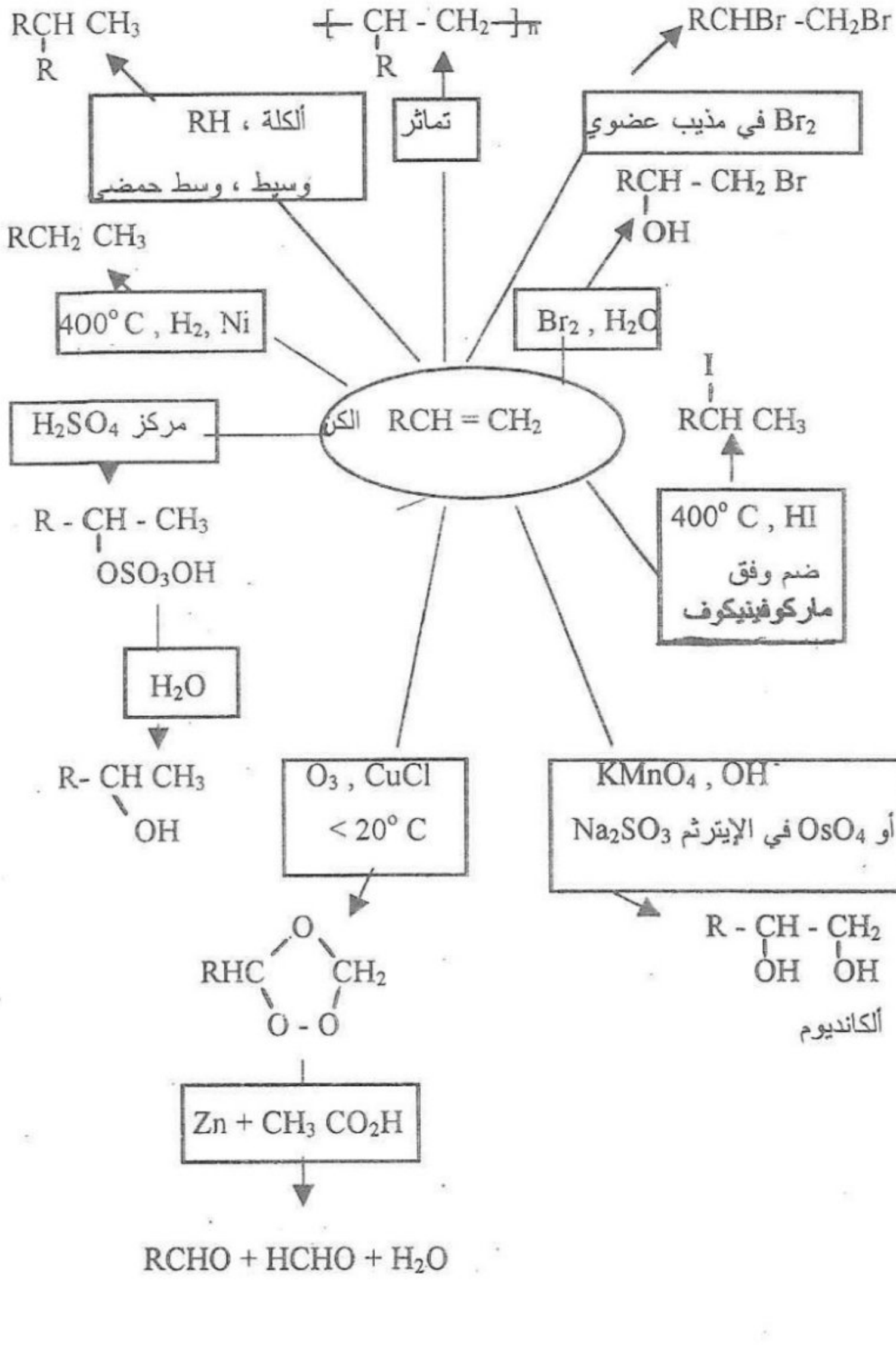
CamScanner
CamScanner

مركبات ذات أوزان جزيئية ضخمة تعرف باسم عديدات الحد (أو المتماثرات) . يتماثر الإيتلين مثلاً في شروط مختلفة ليعطي المتماثر المعروف " البولي إيتلين " وفق المعادلة :

$$n\ CH_2 = CH_2 \rightarrow -CH_2-CH_2-(-CH_2-CH_2-)_m-CH_2-CH_2-$$

ويظهر الشكل (٤ – ٢) مخطط أهم تفاعلات الالكنات :

CamScanner
CamScanner



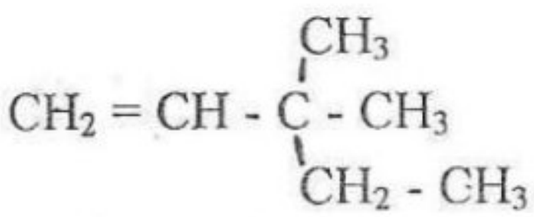
الشكل (٤ – ٢) مخطط تفاعلات الألكنات

CamScanner

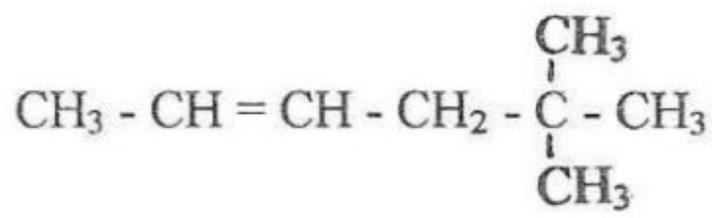
CamScanner

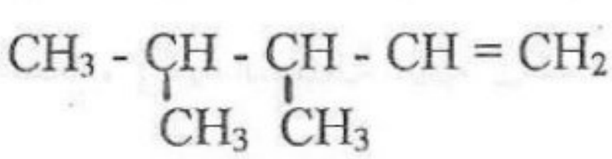
أسئلة وتمارين – ٤

١ ــ أكتب تسمية المركبات التالية وفق قواعد IUPAC :

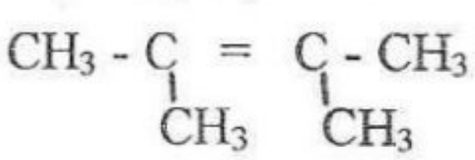


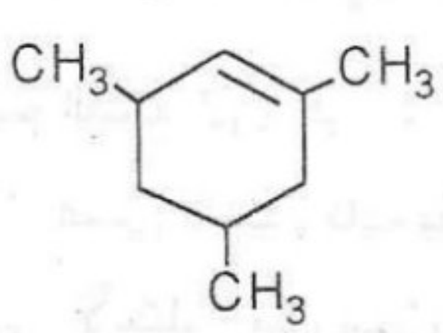
;

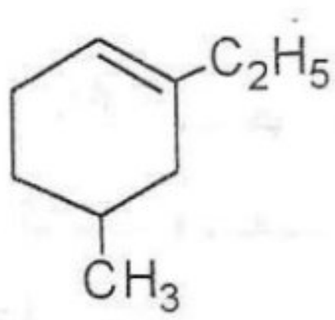


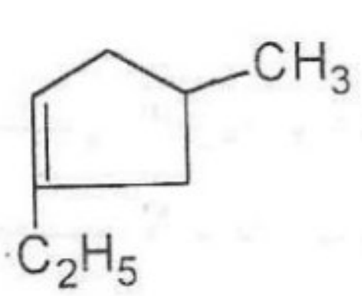


;









٢ – أكتب الصيغ المنشورة للالكنات الموافقة للصيغة C_5H_{10} وأعط تسميتها وفق IUPAC وأشر إلى المماكبات الهيكلية ، والمماكبات الموضعية منها .

٣ – أكتب الصيغتين المنشورتين لمقرون ومفروق البنتن – ٢ .

٤ – أكتب تفاعل كل من ٢ – ميتل البوتن – ١ ، و٢ – ميتل البوتن – ٢ مع كل من الكواشف التالية :

أ) HCl ب) Br_2

جـ) H_2O في وسط حمضي د) HCN

هـ) H_2 بوجود Pt

CamScanner

CamScanner

الفصل الخامس

الألكينات (الأستيلينات)

Alkynes Acetylenes

الألكينات :

هي الفحوم الهيدروجينية غير المشبعة التي تملك في جزيئاتها رابطة ثلاثية واحدة ، ولها الصيغة المجملة C_nH_{2n-2} .

٥ – ١ – التسمية :

إن الإسم الشائع لأول فرد من أقران الألكينات هو الأستيلين C_2H_2 ولذلك غالباً ما تدعى الألكينات بالأستيلينات ، وتعد كمتبادلات لذرتي الهيدروجين في الأستيلين مثل ميتيل الأستيلين وثنائي ميتل الأستيلين .

وتسمى الألكينات وفق نمط تسمية الـ IUPAC عادة بصورة مماثلة للالكنات بعد إستبدال النهاية (ن) في إسم الالكنات الموافق لأطوال سلسلة كربونية تحوي الرابطة الثلاثية بالنهاية (ين ine) . وترقم السلسلة الكربونية بدءاً من الطرف الأقرب للرابطة الثلاثية التي يشار إلى موضعها برقم أولى ذرات الكربون فيها . ونوضح ذلك بالأمثلة التالية :

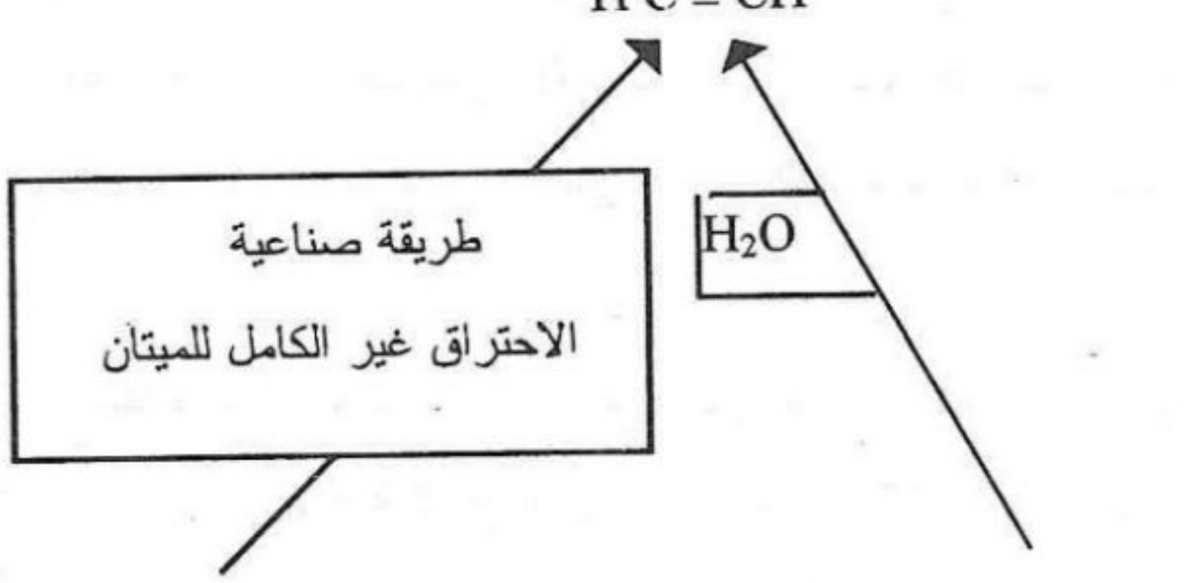
$HC \equiv CH$	$CH_3 - C \equiv CH$	$\overset{٤}{CH_3} - \overset{٣}{C} \equiv \overset{٢}{C} - \overset{١}{CH_3}$
ايتين	بروبين	بوتين – ٢
(أستيلين)	(ميتل الأستيلين)	(ثنائي ميتل الأستيلين)

$CH_3-C\equiv C-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

CamScanner
CamScanner

٥ – ٢ – طرائق التحضير :

يرى على الشكل (٥ – ١) مخطط طرائق اصطناع الأستيلين .



الشكل (٥ – ١) مخطط اصطناع الاسيتيلين

٥ – ٣ – البنية والفعالية :

يتأتى عن البنية الألكترونية للرابطة الثلاثية التي شرحت سابقاً نتائج فراغية والكترونية متداخلة .

من ناحية فراغية تقع الروابط الثلاث بين الذرات الأربع المكونة للنظام الأستيليني على استقامة واحدة ، ولذلك فليس للالكينات متماكبات هند سية كما هي الحال في الالكنات ، على الرغم من إعاقة الدوران حول الرابطة كربون – كربون . ويؤدي ارتفاع الكثافة الألكترونية – π في الفراغ الكائن بين ذرتي كربون الرابطة الثلاثية إلى جذب نواتي الكربون الموجبتي الشحنة فتقتربا ، ويغدو طول الرابطة الثلاثية (0.120 ن.م) أقل من طول الرابطة الثنائية (٠,١٣٣ ن.م) .

CamScanner
CamScanner

أما من الناحية الألكترونية فيمكن أن نتوقع ونتيجة الكثافة الألكترونية – π العالـية فـي الـروابط الثلاثة ، أن الألكينات أكثر فعالية من الالكنات وخاصة تجـاه الضـم الالكتروفيلـي ولكـن الواقـع عكـس ذلـك . ويعلل ذلك بإن الكـثافة الألكترونية – π للرابطة الثلاثية ونتيجة لقصر الرابطة – تتوضع في حـيز ضـيق وبصـورة أكـثف من الالكنات ولذلك تغدو أقل حركية فتنخفض استقطابية الرابطة الثلاثية ، وتتناقص بالتالي فعالية الجزيء تجاه تفاعلات الضم الالكتروفيلي .

يـؤدي إرتـباط مانح للالكترونات مع إحدى كربوني الرابطة الثلاثية في جـزيء الألكيـن إلـى إزاحـة الكترونات الرابطة نحو الكربون الآخر للرابطة الثلاثية فتتقطب الرابطة كما يتضح مما يلي :

$$R - C \equiv C - H \qquad R \rightarrow C \equiv \overset{+\delta}{C} - \overset{-\delta}{H}$$

ونتـيجة للفـرق الكبـير بيـن كهرسـلبيتي الكـربون – SP (3.2) والهيدروجيـن (2.1) تصـبح الـرابطة $C \rightarrow H$ في الألكينات أكثر قطبـية ويصبح الهيدروجين زلوقاً، وتغدو الصفات الحمضية واضحة في الألكينات .

٥– ٤ – الخواص الفيزيائية :

تتميز الحدود من C_2H_2 وحتى C_4H_6 بكونها غازات في درجة الحرارة العاديـة وإعتـباراً من C_5H_8 وحتى $C_{15}H_{28}$ سوائل ، واعتبارا من $C_{16}H_{30}$ مـواد صـلبة . وتتغـير الخـواص الفيزيائية في سلسلة الألكينات بشكل مشابه لتغيرها في الالكنات . ويؤثر موضع الرابطة على قيمة درجة الغليان بشكل أكبر من تأثير موضع الرابطة الثنائية في الالكنات .

CamScanner
CamScanner

٥ – ٥ – الخواص الكيميائية :

تتميز الألكينات بميلها للدخول في تفاعلات الضم والتبادل ويمكن لتفاعلات الضم أن تتم بمرحلتين متتاليتين : حيث تتشكل الالكنات أو مشتقاتها في المرحلة الأولى والألكانات أو مشتقاتها في المرحلة الثانية بالإضافة إلى ذلك يتميز الأستيلين ومشتقاته (الألكينات – ١) بسهولة إستبدال هيدروجين الرابطة الثلاثية فيها ($R - C \equiv C - H$) وأهم تفاعلات هذه المركبات :

٥ – ٥ – ١ – تفاعلات الضم :

أ) تفاعلات الضم الالكتروفيلي :

أشرنا سابقاً إلى أن الكثافة الألكترونية – π للرابطة الثلاثية تعد هدفاً لهجوم الدقائق الالكتروفيلية ولذلك تميل الألكينات إلى الدخول في تفاعلات الضم الالكتروفيلي .

١) **الهلجنة** : ويتم التفاعل على مرحلتين متتاليتين وتكون المرحلة الأولى أقل سرعة من المرحلة الثانية :

$$HC \equiv CH \xrightarrow{Cl_2} H-\underset{Cl}{\overset{}{C}}=\underset{Cl}{\overset{}{C}}-H \xrightarrow{Cl_2} H-\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}}-\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}}-H$$

٢) **ضم هالوجينات الهيدروجين** : ويتم الضم مباشرة أو بوجود بعض الوسطاء مثل : $HgCl_2$, $CuCl_2$ وغيرها وتجري عملية الضم وفق قاعدة مركوفينكوف :

$$HC \equiv CH \xrightarrow{HCl} H_2C=CHCl \xrightarrow{HCl} CH_3-CHCl_2$$

١ ، ١ – ثنائي كلور الإيتان كلور الڤينيل

CamScanner
CamScanner

٣) ضم سيان،الهيدروجين :

$$HC \equiv CH \quad + \quad HCN \rightarrow \quad CH_2 = CH - CN$$

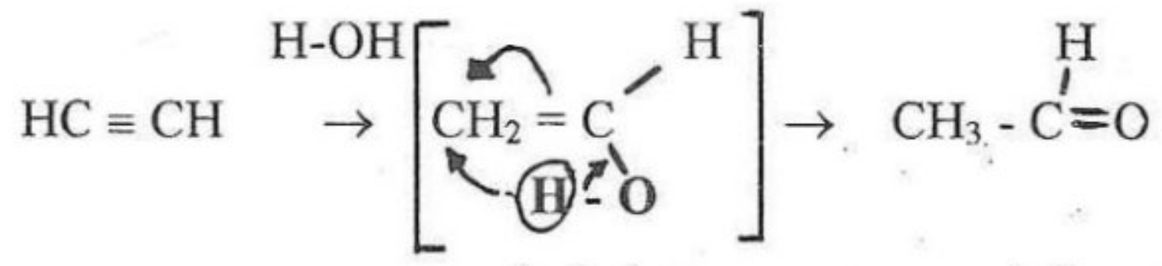
نتريل الأكريليك

ولنتريل الأكريك أهمية في إنتاج المتماثرات التي تلقى استعمالات كثيرة .

٤) ضم الماء :

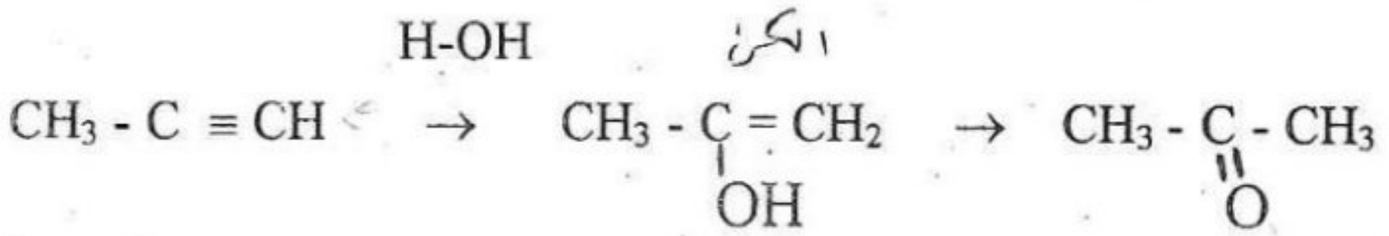
يضم الأستيلين الماء بوجود عوامل وسيطية ($HgSO_4$ في H_2SO_4)

ويتماكب منتج الضم متحولاً إلى ألدهيد الخل :



غول فينيلي ألدهيد الخل

بينما تعطي الألكينات الأخرى الكيتونات الموافقة :



ميتل الغول الڤينيلي أسيتون

٥) ضم الأغوال والحموض الكربوكسيلية :

تتم هذه التفاعلات بوجود وسيط ككلور البور مثلاً :

$$R - C \equiv C - H \quad + \quad H - O - C_2H_5 \rightarrow \quad R - C(=CH_2)(-OC_2H_5)$$

إيتر فينيلي

$$HC \equiv CH \quad + \quad CH_3 - C(=O) - OH \rightarrow \quad CH_3 - C(=O) - OCH = CH_2$$

خلات الڤينيل

CamScanner
CamScanner

وتستخدم هذه المواد في صناعة المتماثرات وتلاقي إستعمالات متنوعة .

ب) الهدرجة :

تضم الألكينات الهيدروجين بوجود بعض الوسطاء مثل (Ni , Pt , Pd)

ويجري التفاعل وفق المخطط التالي :

$$HC \equiv CH \xrightarrow[\text{وسيط}]{H_2} H_2C = CH_2 \xrightarrow[\text{وسيط}]{H_2} CH_3 - CH_3$$

ومن الممكن إيقاف الهدرجة عند تشكل الالكن إذا ما أستخدمت وسطاء أقل نشاطاً (Pd المحمول على كربونات الكالسيوم ، وبوجود كمية قليلة من خلات الرصاص) .

٥ – ٥ – ٢ – تفاعلات التبادل :

يبدي الأسيتيلين ومشتقاته الأحادية التبادل ($R - C \equiv CH$, $HC \equiv CH$) خواص حمضية واضحة – كما أشرنا إلى ذلك سابقا – وذلك بسبب قطبية الرابطة : $R - C \equiv C^{-\delta} \leftarrow H^{+\delta}$ وهكذا يتفاعل الأستيلين عند تمريره عبر محاليل كلور النحاس النشادري $Cu\ (NH_3)_2\ ]\ Cl$ [أو هيدروكسيد الفضة النشادري $Ag\ (NH_3)_2\ ]\ OH$ [معطياً أستيلنيد النحاس (راسب بني) أو الفضة (راسب أبيض مصفر) على التوالي:

$$HC \equiv CH + 2\ [Cu(\ NH_3)_2\ ]\ Cl \rightarrow Cu - C \equiv C - Cu + 4\ NH_3 + 2\ HCl$$

$$CH_3\text{-}C \equiv CH + [Ag(NH_3)_2]\ OH \rightarrow CH_3 - C \equiv C - Ag + 2\ NH_3 + H_2O$$

٥ – ٥ – ٣ – تفاعلات التماكب :

تتماكب الألكينات أحادية التبادل بتأثير ماءات البوتاسيوم إلى الألكينات ثنائية التبادل :

CamScanner

$$R - CH_2 - C \equiv C - H \underset{}{\overset{KOH\ ,\ 170^\circ C}{\rightleftharpoons}} R - CH = C = CH_2$$

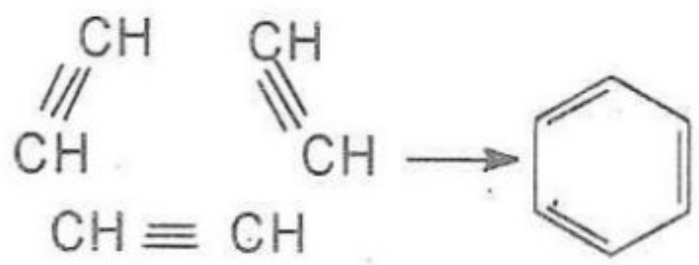
$$\downarrow\uparrow$$

$$R - C \equiv C - CH_3$$

٥ – ٥ – ٤ – التماثر :

تتميز الألكينات بميل للتماثر أكبر من الالكنات ويمكن الحصول على ثنائيات أو متعددات حدود خطية أو حلقية وذلك بحسب شروط التفاعل :

١) تعطي الألكينات بوجود أملاح النيكل المعقدة وغيرها البنزن ومشتقاته



٢) يتماثر الأستيلين خطياً بوجود كلور النحاسي في محلول كلور الأمونيوم ليعطي فينيل الأستيلين (I) وثنائي فينيل الأستيلين (II) : ٠

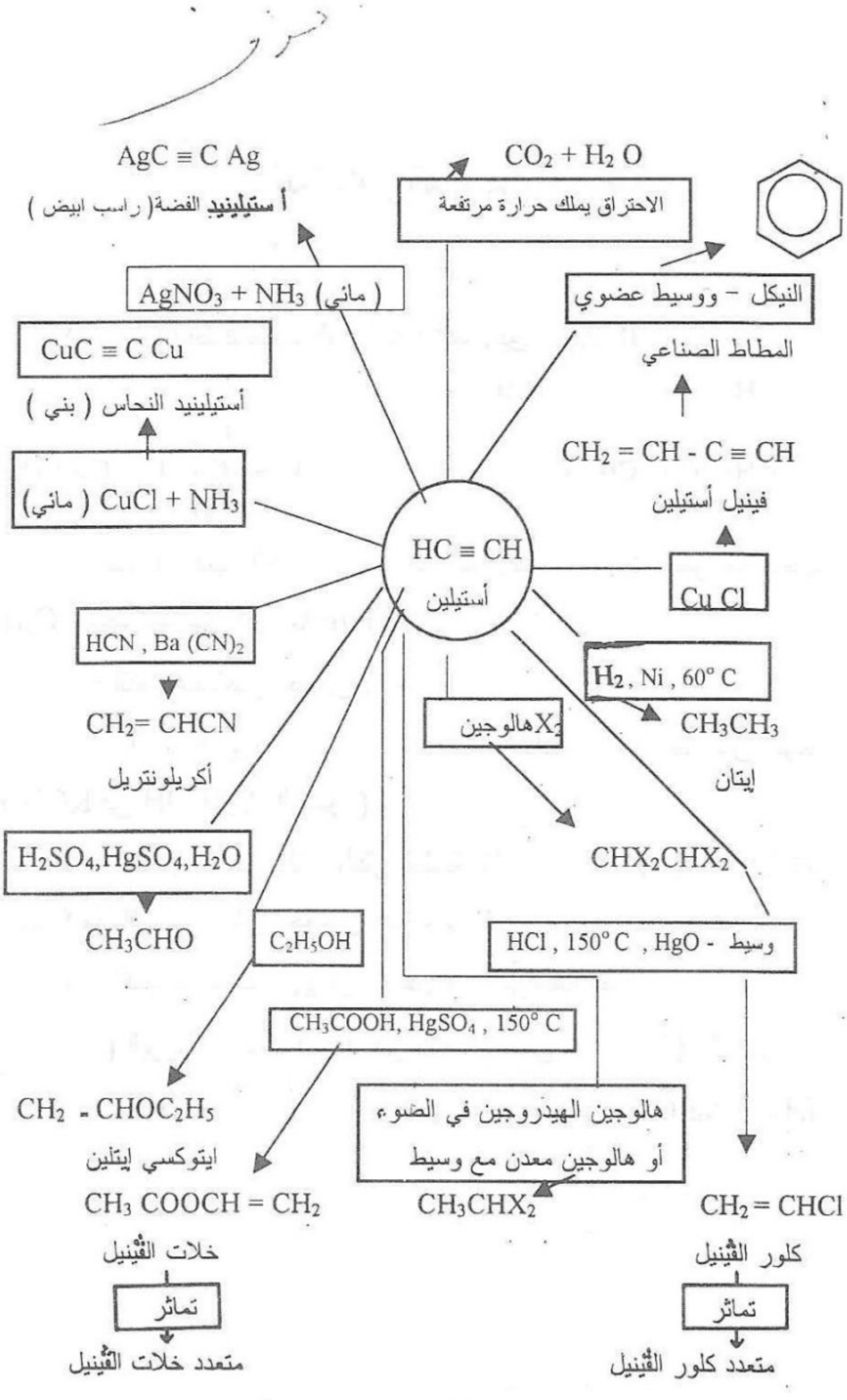
$$2\ HC \equiv CH \xrightarrow[NH_4Cl]{CuCl} HC \equiv C - CH = CH_2 \xrightarrow[CuCl\ ,\ NH_4Cl]{HC \equiv CH}$$

$$\longrightarrow H_2C = CH - C \equiv C - CH = CH_2$$

ويرى على الشكل(٥ – ٢) ــ مخطط تفاعلات الأستيلين :

CamScanner

CamScanner



الشكل (٥ - ٢) مخطط تفاعلات الأستيلين

CamScanner
CamScanner

أسئلة وتمارين – ٥

١ -- أ) أعط تسميات المركبات التالية وفق IUPAC

$CH_3 - CH_2 - C \equiv C - CH_3$

$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_2 - C \equiv C - CH_3$; $CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - CH_2 - C \equiv CH$

ب) أكتب الصيغ المنشورة لمماكبات الألكينات الموافقة للصيغة C_5H_8 وأعط تسميتها وفق IUPAC .

٢ – أكتب مخططي تحضير :

أ) البروبين من ١ ، ٢ – ثنائي بروم البروبان بوجود (KOH في C_2H_5OH المطلق) .

ب) ما الرابطة الأكثر قطبية C - H في الإيتلين أم الأستيلين ولماذا ؟ ما تأثير ذلك على الخواص الحمضية لكل منهما ؟

٣ – أكتب تفاعلات البروبين مع كل من الكواشف التالية :

أ) البروم ب) H_2O في وسط حمضي جـ) HCN

د) HX هـ) CH_3OH في وسط حمضي و) Na أو NaH

CamScanner

CamScanner