

الباب الثالث :

الإلكينات والألكينات

الألكينات

تسمية الألكينات

الرابطة المزدوجة - سس ترانس أيزوميرزم
الخواص الفيزيائية للألكينات (الأوليفينات)

تفاعل الألكينات

ميكانيكية الإضافة للروابط المزدوجة

تفاعلات الإضافة الأخرى

الإضافة إلى الروابط المزدوجة غير المتماثلة

الأكسدة

التفاعل مع الأوزان

الاستبدال

تحضير الألكينات

انتزاع عناصر الماء من الكحولات

انتزاع هاليد الهيدروجين

الأوليفينات من التكسير الحراري

تكسير البترول

الوقود المضاد للدق

التحول الأيزوميري

الكلية الأوليفينات

الألكاينات

الرابطة الثلاثية

تسمية الألكاينات

تفاعلات الإضافة للألكاينات

تفاعلات الهيدروجين المتصل بالرابطة الثلاثية

تحضير الألكاينات

الأسئلة

الباب الثالث :

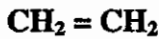
الإلكينات والألكاينات

(أ) الألكينات :

إن الهيدروكربونات غير المشبعة يمكن تمييزها من الألكانات وذلك بوجود روابط متعددة بين ذرات الكربون فالألكينات أو ما يسمى بالأوليفينات تحتوي على روابط مزدوجة بين ذرات الكربون بينما الألكاينات أو ما يسمى بالأسيتيلينات فإنها تحتوي على روابط ثلاثية بين ذرات الكربون. ولوجود هذه الروابط المتعددة فإن المركبات غير المشبعة تكون أكثر فعالية من المركبات المشبعة .

تسمية الألكينات :

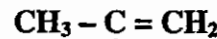
إن الصيغة العامة للألكينات هي C_nH_{2n} . الأفراد الأول في هذه المجموعة يمكن تسميتها بواسطة أسائها الشائعة والتي تتضمن جذورًا مشتقة من اسم المركب المشبع المناظر والنهاية (يلين) (-ylene) مثل ما يلي :



إثيلين



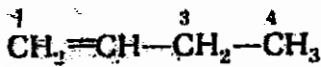
بروبيلين



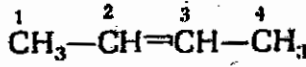
أيزوبوتيلين

أما قواعد نظام اليوباك فإنها تشبه تلك المستخدمة لتسمية المركبات المشبعة مع بعض الإضافات التي تستخدم لتبيان وجود الرابطة المزدوجة في المركب كما يلي :

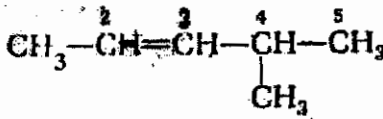
- 1- إن الاسم العام للمركبات غير المشبعة الحاوية على رابطة مزدوجة واحدة هو الكين.
- 2- النهاية (ين) تضاف للجذور مشتق من الألكان المناظر.
- 3- إن ترقيم ذرات الكربون في أطول سلسلة حاوية على الرابطة المزدوجة ثم يتم بحيث تعطي ذرات الكربون الحاوية على الرابطة المزدوجة أصغر الأرقام المحتملة. وإن موقع الرابطة المزدوجة يوضح بأصغر رقم تبدأ به الرابطة المزدوجة. وهذا الرقم عند الضرورة يكتب قبل اسم المركب كما في الأمثلة الآتية :



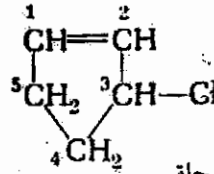
1- يوتين



2- يوتين



4- ميثيل 2- بتين



3- كلوروبتين حلقي

الرابطة المزدوجة - سس ترانس أيزوميرزم :

كما هو موضح في الأمثلة السابقة نجد أن ذرة الكربون التي هي جزء من الرابطة المزدوجة تكون متصلة إلى ثلاث ذرات آخر (ذرة كربون ثلاثية) ولما كان لذرة الكربون مدار 2s واحد وثلاثة مدارات 2p لها القابلية لتكوين الروابط.

فإن المدارات الثلاث المتكافئة والضرورية للترابط يمكن لها أن تتكون من خلط مدار 2s ومداري 2p لتكوين ثلاثة من مدارات sp^2 المهجنة. وهذه المدارات تقع في مستوى واحد ومتجهة إلى أركان مثلث متساوي الأضلاع.

والزاوية الموجودة بين هذه المدارات هي 120° . وفي كل مدار مهجن يوجد إلكترون واحد أما الإلكترون الرابع فإنه يشغل المدار (p) المتبقي والذي يكون محوره عمودياً على المستوى المتكون من مدارات (sp^2) المهجنة.

ونجد أن ارتباط ذرتي كربون ثلاثية لتكوين الرابطة المزدوجة تطابق مدارين من مدارات (sp^2) ينتج عنه تكون رابطة واحدة هي رابطة سيجما (σ) مماثل لتكوين الرابطة الأحادية الاعتيادية.

وعندما تكون ذرتا الكربون بوضعية مناسبة بحيث يكون فيها مدارا (p) بصورة متوازية عندها يتطابق المداران ليكونا رابطة ثنائية. وتسمى رابطة باي (π) وفيها تقع الكثافة الالكترونية فوق وتحت المستوى المتكون من تكوين الرابطة الأحادية.

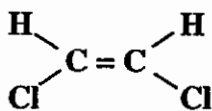
ويوجد هناك نتائج مهمة يمكن استنتاجها من تكوين الرابطة المزدوجة، فطول الرابطة المزدوجة المتكونة بين ذرتي كربون هي أقصر بـ (0.2 انجستروم) من الرابطة الأحادية وإن المسافة بين النواتين هي 1.34 أ، وهذا بسبب زوجي الالكترونات اللذين يحاولان سحب النواتين فيما بينها أكثر مما هي الحالة في الرابطة الأحادية.

وإن حرية الدوران النسبية المتاحة لذرات الكربون المرتبطة بروابط أحادية تصبح غير متاحة في المركبات المحتوية على روابط مزدوجة. وإن دوران إحدى ذرتي الكربون بالنسبة للأخرى يتطلب تكسير رابطة (π). وهذا لا يحدث اعتيادياً إلا أنه من الممكن حدوثه بعد تزويد الجزيء بطاقة كافية لتكسير رابطة باي (حوالي 62 كيلو سعر / جرام جزئ) وذلك أما بتسخين المركب لدرجة حرارة مرتفعة أو بتعريضه للأشعة فوق البنفسجية.

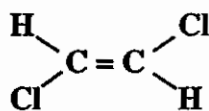
ونتيجة لهذا التقيد الهندسي في الرابطة المزدوجة فإن ذرات الكربون المشتركة في تكوين الرابطة المزدوجة والذرات الأربع المتصلة بها لا بد أن تكون في مستوى واحد وعندما تكون الذرتان المتصلتان بكل ذرة كربون مختلفتين فسوف ينتج عن ذلك تكوين أيزوميرين.

أحدهما عندما تكون المجاميع المتشابهة على نفس الجانب من الرابطة المزدوجة والآخر عندما تكون هذه المجاميع على جوانب متقابلة وهذه الظاهرة تدعى بسس - ترانس أيزوميرزم أو الأيزوميرزم الهندسي (سس = على نفس الجانب، ترانس = متقاطعة على جوانب متقابلة).

وهذه الأيزوميرات لها خواص فيزيائية مختلفة وربما تظهر سلوكًا كيميائيًا مختلفًا. لاسيما أن هذه الخواص لا تعتمد فقط على عدد ونوعية الذرات والروابط الموجودة بل تعتمد أيضًا على ترتيب هذه الذرات كما في الفراغ كما يلي :

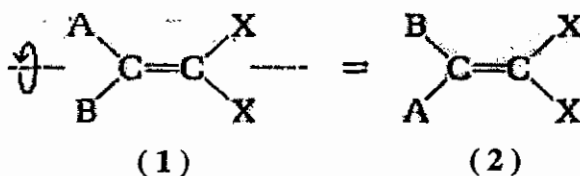


سس -1، 2-ثنائي كلوروايثين

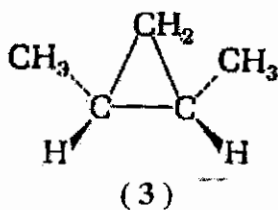


ترانس -1، 2-ثنائي كلوروايثين

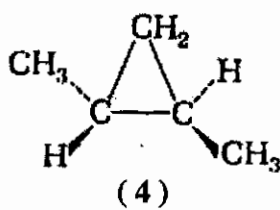
ونلاحظ أنه في حالة تشابه المجموعتين المتصلتين بإحدى ذرتي الكربون المرتبطة برابطة مزدوجة كما في المركب (1) فإنه لا يوجد إلا أيزومر واحد فقط. ويمكن رؤية أن المركبين (1)، (2) متشابهان وذلك بدوران مركب (1) 180° خارج مستوى الورقة. ولذا يجب أن تكون المجموعتان المتصلتان بكل ذرة مختلفتين لإمكانية حدوث سس - ترانس أيزوميرزم.



وحيث أن الدوران الحر لذرات الكربون المساهمة في تكوين المركبات الحلقية مستحيل، لذا فإن الأيزوميرزم الهندسي ممكن حدوثه في مثل هذه المركبات وهذه حقيقة ليست بالنسبة لمركبات البروبان الحلقي (3، 4) فقط، والذي تكون فيه ذرات الكربون في مستوى واحد.



سس -1، 2-ثنائي ميثيل بروبان حلقي

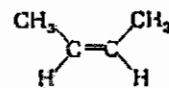
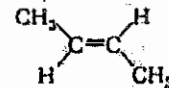
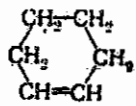


ترانس -1، 2-ثنائي ميثيل بروبان حلقي

الخواص الفيزيائية للألكينات (الأوليفينات) :

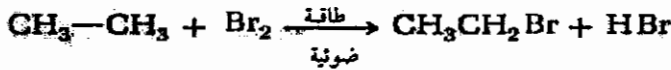
إن الألكينات متشابهة في خواصها الفيزيائية للألكانات ، فالمركبات الحاوية علي أربع ذرات كربون أو أقل تكون علي شكل غازات عديمة اللون . بينما البنتين والمتشكلات الأعلى فهي سائلة . ونجد أن قسما من الخواص لعدد من الألكينات مبيئة في الجدول التالي :

الثوابت الفيزيائية لبعض الألكينات

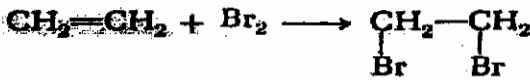
الكثافة للسوائل	درجة الغليان م°	درجة الانصهار م°	التركيب	اسم المركب
0.610	102.4 -	169.4 -	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	إيثين
0.610	47.4 -	185 -	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	بروين
0.626	6.5 -	130 -	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	1- بيوتين
0.621	3.73	139 -		سس 2- بيوتين
0.604	0.96	106 -		ترانس 2- بيوتين
0.643	30.1	138 -	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1- بنتين
0.675	63.5	138 -	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1- هكسين
0.810	83.1	103.7 -		هكسين حلقي

تفاعل الألكينات :

إن من أهم الاختلافات الموجودة بين الهيدروكربونات المشبعة وغير المشبعة هي نوعية التفاعلات العامة التي تتفاعل بها كل من هذه المركبات وتتفاعل المركبات المشبعة بالاستبدال، بينما التفاعل المميزة للهيدروكربونات غير المشبعة هو تفاعل الإضافة للرابطة المزدوجة ولتبيان هذا الاختلاف، نأخذ مثلاً تفاعل الإيثان والأثيلين مع البروم .



بروموليثان



1، 2-ثنائي بروموليثان

إن تفاعلات الإضافة تمتاز بسرعتها، حتى عند درجات الحرارة المنخفضة، بينما تفاعلات الاستبدال فإنها غالبًا ما تحتاج إلى عامل مساعد ودرجات حرارة عالية.

ميكانيكية الإضافة للروابط المزدوجة :

إن الالكترونات (π) في الرابطة المزدوجة لكونها في موقع أبعد عن النواتين، بالمقارنة بالالكترونات سيجما (σ) تكون أقل ارتباطًا بالنواتين. والرابطة المزدوجة من حيث التأثير تكون غنية بالالكترونات ولذلك فإنه يمكن اعتبارها كمصدر للالكترونات بالنسبة للكواشف التي عادة تحتاج إلى هذه الالكترونات.

إن الكواشف الالكتروفيلية يمكن تعريفها بالكواشف التي تحتاج إلى الالكترونات، ويمكن أن تكون على شكل شحنات موجبة قابلة لتكوين روابط تساهمية مع ذرات الكربون (مثال H^+ وليس Na^+).

أو يمكن أن تكون على شكل شق حر باحث عن الكترون واحد لإكمال التركيب الالكتروني وفيما يلي نفترض للسهولة بأن التفاعل سيتم على شكل أيوني أو بمعنى آخر الكتروفيل باحث عن زوج من الالكترونات، ولكن يمكن كتابة التفاعل على شكل شق حر بطريقة مماثلة.

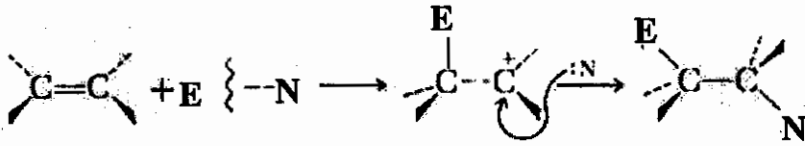
إن تفاعلات الإضافة سوف تبدأ بهجوم الكتروفيل على رابطة بأي (π) وباتجاه عمودي على المستوى المتكون من ذرتي الكربون والذرات الأربع المتصلة بهما. وفي النهاية

سوف يكون اقتراب الإلكترونات كافياً لاستخدام الكترونات باي (π) لتكوين رابطة تساهمية مع أي من ذرتي الكربون.

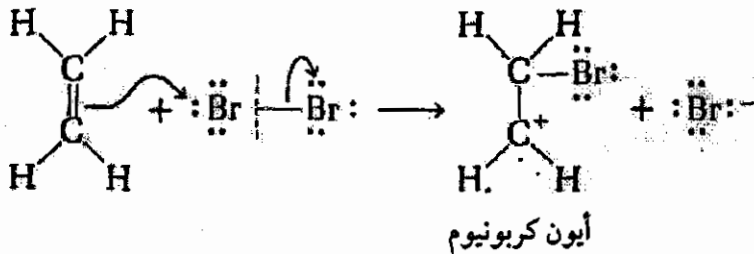
كما إن تخصيص الكترونات باي (π) لتكوين رابطة بين ذرة الكربون والالكتروفيل (C-E) يترك ذرة الكربون الأخرى معها ستة الكترونات وبها مدار p فارغ. ولهذا فإنها سوف تكون حاملة لشحنة موجبة (أيون كربونيوم).

وتتحد مع نيوكليوفيل (nucleophile) عادة أيون سالب يمكنه تزويد زوج الالكترونات. هذا النيوكليوفيل يمكن أن يتقدم إما من الجهة العليا أو الجهة السفلى للمستوى، وفي أغلب الأحيان يتحد من الجهة المعاكسة لإتحاد الالكتروفيل.

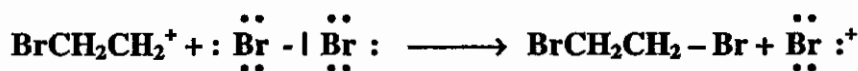
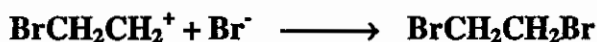
كما أن التفاعل الكلي عبارة عن إضافة مجموعتين إلى الرابطة المزدوجة، الالكتروفيل لإحدى ذرات الكربون والنيوكليوفيل للأخرى.



ولتوضيح هذه الميكانيكية العامة بأمثلة نوعية، نأخذ إضافة البروم إلى الأثيلين. في الخطوة الأولى يزود الأثيلين زوجاً من الالكترونات إلى جزئ البروم مسبباً طرد أيون بروميد. وهذا سوف يترك شحنة موجبة فوق إحدى ذرات الكربون المساهمة في تكوين الرابطة المزدوجة.

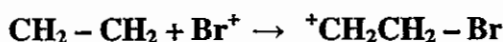


إن أيون الكربونيوم المتكون في المعادلة السابقة يفتقر للالكترونات ولهذا فإنه يعتبر الكتروفيلًا قويًا. ويمكنه أن يكمل الحالة الثانية للالكترونات بتفاعله أما مع أيون بروميد أو مع جزئ بروم كما يلي:

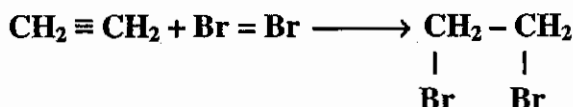


أيون برومونيوم

وفي الحالة الأخيرة يكون أيون برومونيوم (Br^+) عبارة عن الكتروفيل ويمكنه أن يتفاعل مع الألكين لتكوين أيون كربونيوم ثانية، وهكذا يستمر التفاعل كما يلي:

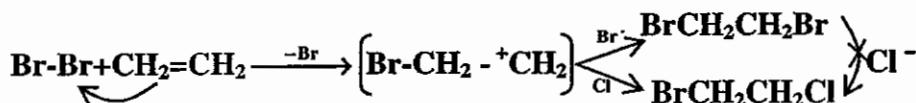


وببساطة يكون التفاعل الكلي هو مجموع التفاعلات السابقة كما يلي :



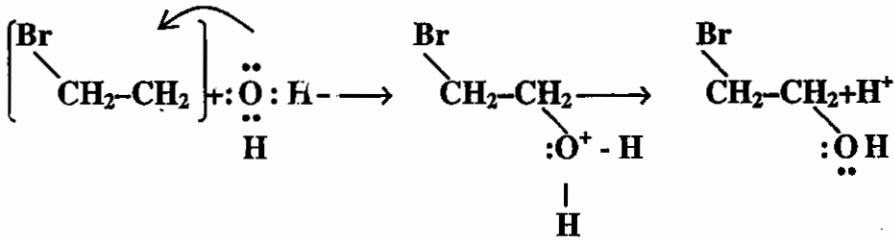
ويمكن عمليًا إثبات أن تفاعلات الإضافة في المحاليل المائية تسير على مراحل. فإذا أضيف البروم إلى الأثيلين في وجود محلول يحتوي على أيون كلوريد، فإنه ينتج خليطًا من 2.1- ثنائي بروم إيثان و 1- برومو 2- كلورو إيثان.

ويمكن توضيح تكوين هذا الخليط على أساس تكوين أيون الكربونيوم الوسيط ثم يعقب ذلك تفاعل هذا الأيون الموجب مع أي من الأيونات السالبة Br^- أو Cl^- الموجودة في المحلول .

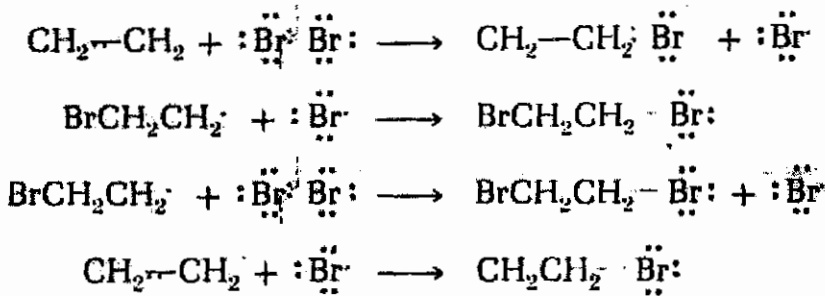


أما التوضيح البديل على أساس أن مركب برومو - كلورو قد ينتج من تفاعل ثنائي البروميد مع أيون الكلوريد فقط تم استبعاده على أساس تجربة مستقلة اثبتت أن ثنائي البروميد لا يتفاعل مع أيون الكلوريد تحت ظروف التجربة.

كما تتكون بعض النواتج المحتوية على مجموعة هيدروكسيل وذرة بروم. ومرة أخرى تأتي هذه النواتج من تفاعل أيون الكربونيوم الوسيط مع نيوكليوفيل، وفي هذه المرة فإنه جزئ ماء.



أما الاحتمال الآخر لميكانيكية إضافة البروم فيمكن أن يتضمن تفاعل الشق الحر المسلسل وبصورة خاصة في غياب المذيب القطبي كالماء مثلاً. وهذه الفكرة مشابهة لتلك التي استخدمت لتفسير الميكانيكية الأيونية والموضحة سابقاً، فيما عدا أن ذرات البروم سوف تأخذ الكترولاً واحداً من الكترولين باي الموجودة في الألكين كما يلي :

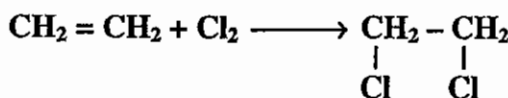


وإضافة البروم إلى الألكينات غالباً ما يستخدم ككاشف بسيط للدلالة على وجود عدم تشبع والبروم أحمر بني غامق، بينما الألكينات وثنائي بروميد الناتج من الألكين فإنها عديمة اللون. ولهذا فإن البروم المذاب في مذيب خامل كبروميد الكربون سوف يتحول لونه حال إضافته إلى الألكينات.

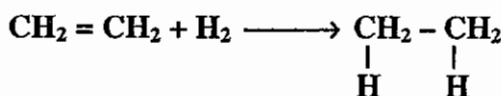
ونجد أن 1، 2 ثنائي برومو إيثان وغالبًا ما يسمى ثنائي بروميد أثيلين، يمكن تحضيره صناعيًا من تفاعل الأثيلين والبروم وهذه المادة تضاف إلى الجازولين المحتوي على رابع أثيل الرصاص وذلك لمنع تجمع الرصاص في المحرك.

تفاعلات الإضافة الأخرى :

وهناك مواد أخرى غير البروم لها القابلية للإضافة إلى الرابطة المزدوجة للألكينات، وبصورة عامة فإن التفاعلات تسير بميكانيكية مثل التي تحدث في حالة إضافة البروم. فالكلور مثلاً يمكن إضافته وبسهولة، بينما اليود لا يمكن إضافته.



أما تفاعل الفلور فهو في أغلب الحالات سريع جداً بحيث لا يمكن استخدامه بصورة مفيدة. والهيدروجين في وجود عامل محفز مناسب (كمسحوق البلاتين أو البلاديوم، أو النيكل) يمكن أن يحول الألكينات إلى الألكانات المناظرة.



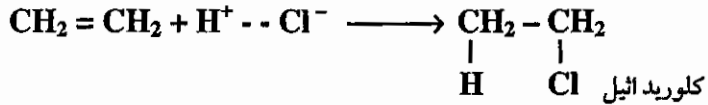
ونجد أن إضافة ذرتي الهيدروجين قد أحدثت لهما امدصاص على سطح العامل المحفز، تتم من جهة واحدة من الرابطة المزدوجة (إضافة - سس) في وجود عوامل محفزة نشطة يمكن للتفاعل أن يتم عند درجات الحرارة الاعتيادية وعند ضغط هيدروجين قليل (1 جو). أما في حالات أخرى فيحتاج مثل هذا التفاعل إلى درجات حرارة عالية أو ضغوط مرتفعة.

تعتبر الهدرجة من التفاعلات الصناعية المهمة والتي تستخدم في صناعة وقود ذي أو كتان عالٍ للسيارات والطائرات في تحويل الزيوت النباتية الطبيعية إلى دهون صلبة تستخدم في الطهي وكذلك في تصنيع المنظفات المخلقة.

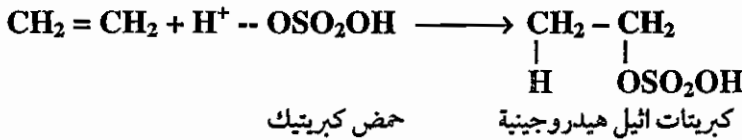
وتبين أن أغلب الأحماض يمكن إضافتها للرابطة كربون - كربون المزدوجة، فالبروتون

يضاف إلى إحدى ذرات الكربون أما المجموعة المتصلة بالبروتون (A) فتضاف إلى ذرة الكربون الأخرى.

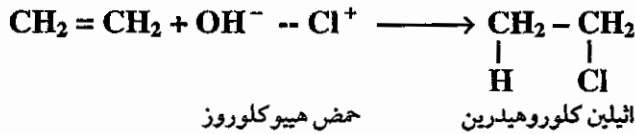
ونحن نعلم أن البروتون (H^+) يعتبر الكترورياً جيداً يمكنه أن يهاجم بسهولة الكترونات باي (π) الموجودة في الرابطة المزدوجة. أي أن هاليدات الهيدروجين يمكن أن تضاف بسهولة متزايدة كلما تقدمنا إلى أسفل في الجدول الدوري ($HI > HBr > HCl$).



كما أن حمض الكبريتيك عند إضافته يكون كبريتات الألكيل الهيدروجينية وهذه تعتبر المرحلة الأولى في تصنيع الكحول الاعتيادي.

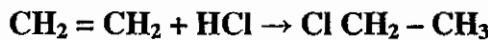


وكذلك الأحماض الهيوهالوزية يمكن إضافتها على شكل $HO-I$, $HO-Br$, $HO-Cl$. ولا تضاف على شكل $H - OX$ وان هذا التفاعل ينشط بذرة الهالوجين الموجبة .

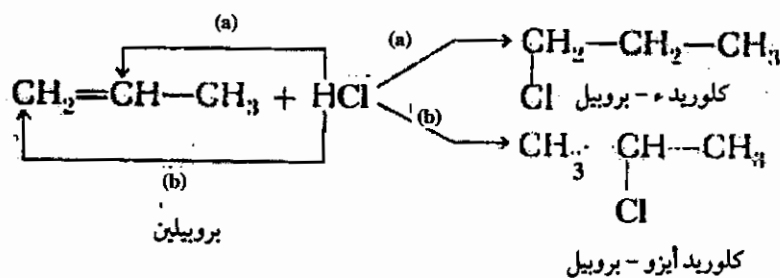


الإضافة إلى الروابط المزدوجة غير المتماثلة :

عندما يكون الألكين متماثلاً حول الرابطة المزدوجة كما في حالة الأئيلين فإن النواتج المتكونة من تفاعلات الإضافة تكون هي نفسها، بغض النظر عن الطريقة التي أضيفت بها الكاشف للرابطة المزدوجة كما يلي:

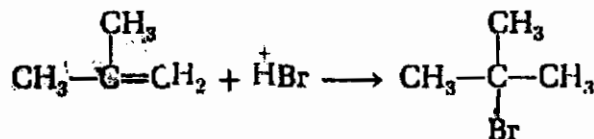
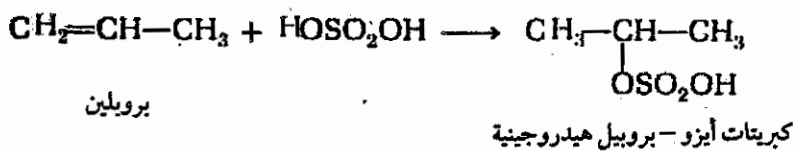


أما في حالة كون الألكين والكاشف المضاف غير متماثل فهناك احتمالات للإضافة :



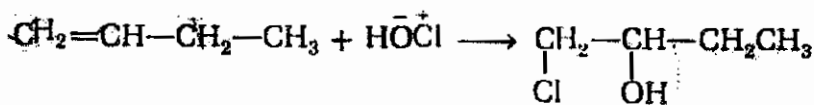
ولقد اثبتت التجارب العملية أن كلوريد أيزو-بروبيل هو الناتج الرئيسي من تفاعل كلوريد الهيدروجين والبروبيلين. وقد قام ماركونيكوف بدراسة أعداد كبيرة من تفاعلات الإضافة واستنتج ما يلي :

(عند إضافة أي كاشف غير متماثل إلى رابطة مزدوجة غير متماثلة، فإن الجزء الموجب من الكاشف المضاف يتصل بذرة الكربون المساهمة في تكوين الرابطة المزدوجة والحامة لأكثر عدد من ذرات الهيدروجين). وفيما يلي بعض الأمثلة التي توضح هذه القاعدة :



2-مethyl بروبين

2-برومو-2-مethyl بروبان

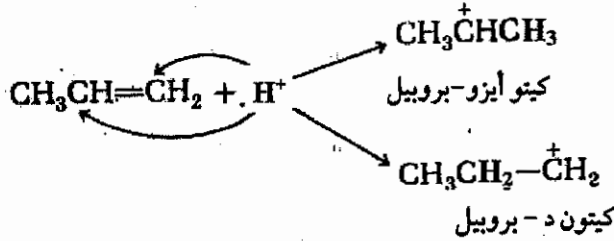


1-بيوتين

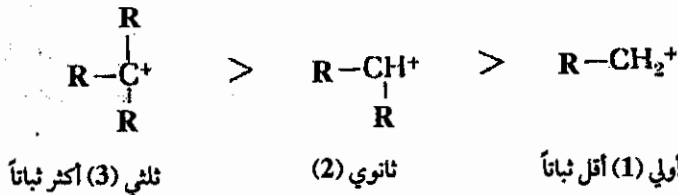
1-كلورو-2-بيوتانول

ويمكن تفسير قاعدة ماركونيكوف عند إضافة أي حمض إلى البروبيلين بأن التفاعل سوف ينشط بإضافة البروتون معطيًا احتمالين من أيون الكربونيوم وعند هذه النقطة يتحدد إتجاه الإضافة.

لأن الموقع الذي سيأخذه النيوكليوفيل في المرحلة النهائية يجب أن يكون عند ذرة الكربون الحاملة للشحنة الموجبة. وحيث أنه قد تم عمليًا الحصول على ناتج رئيس من أيزو-بروبيل وليس ٤-بروبيل فإنه استنتاج أن أيون الكربونيوم الذي يعطي مركب أيزو-بروبيل سيكون سهل التكوين وأكثر استقرارًا كما يلي :



ومن دراسة تفاعلات عديدة تتم من خلال أيونات كربونيوم اتضح أن أيونات الكربونيوم الأكثر استبدالاً هي الأكثر استقرارًا ويمكن تقسيم أيونات الكربونيوم إلى أولية أو ثانوية أو ثلثية على أساس ما إذا كانت هناك مجموعة الكيلية أو مجموعتان الكيليتان أو مجموعات الكيلية متصلة بذرة كربون أيون الكربونيوم.



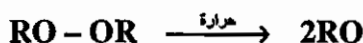
ولهذا فيمكن إعادة صياغة قاعدة ماركونيكوف لتصبح على الشكل التالي :

" عند إضافة أي كاشف غير متماثل إلى رابطة مزدوجة غير متماثلة فإن التفاعل يسير في الاتجاه المتضمن أيون الكربونيوم الوسيط الأكثر استقرارًا "

وقاعدة ماركونيوف هي مثال نوعي للمبدأ العام السائد لكل التفاعلات الكيميائية وهو أن أي تفاعل كيميائي سوف يتم من خلال أفضل المسالك المحتملة المتاحة له. أي أن المواد المتفاعلة سوف تمر خلال المرحلة الانتقالية أو الوسيط الأكثر استقرارًا في طريقهم إلى النواتج.

وقد وجد أن الشقوق الحرة الوسيطة تبدي نفس الترتيب من الاستقرار مثل أيونات الكربونيوم ($1^{\circ} > 2^{\circ} > 3^{\circ}$)، بينما بالنسبة لأيونات كربانيون فينعكس هذا الترتيب.

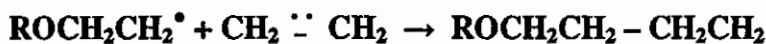
ووجد إن بلمرة الأثيلين في وجود عامل محفز وتحت ضغط عالٍ، كمثال لعمليات البلمرة، هي تفاعل شق حر مسلسل. ويبدأ التفاعل في وجود عامل محفز غير ثابت عند درجات الحرارة العالية وبسهولة يعطي شقوقًا حرة بالتسخين. حيث أن البيروكسيدات العضوية هي أكثر أنواع العوامل المحفزة شيوعًا في مثل هذه التفاعلات.



وتبدأ عملية البلمرة عند مهاجمة الشق الحر الناتج من العامل المحفز للرابطة المزدوجة للأثيلين، أخذ أحد الالكترونات المكونة للرابطة المزدوجة، ومكونًا شقًا حرًا عند ذرة الكربون كما يلي:

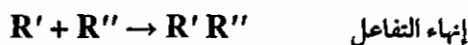


وإن هذه الخطوة ستترك شقًا حرًا عند ذرة الكربون والذي بدوره يمكن أن يهاجم جزئيًا آخر من الأثيلين بالطريقة نفسها وبذا تستمر عملية البلمرة.



إستمرار البلمرة

وهذه الخطوة سوف تستمر إلى أن ينتهي التفاعل بطريقة ما، وكمثال على إنهاء التفاعل هو اتحاد شقين حرين كما يلي:



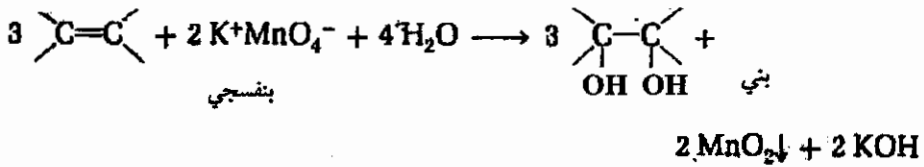
والشقوق الحرة يمكنها انتزاع ذرات هيدروجين من أي رابطة كربون - هيدروجين: وهذا يؤدي إلى القضاء على إحدى الشقوق الحرة وخلق شق حر آخر، وهو ما يسمى بانتقال السلسلة.

الأكسدة :

إن الكواشف المؤكسدة يمكنها بسهولة مهاجمة الكترونات باي (π) للرابطة المزدوجة. وهذه الخاصية يمكن استخدامها للتمييز بين الألكينات والألكانات حيث أن الألكينات يمكن أكسدتها باستخدام محلول برمنجنات البوتاسيوم .

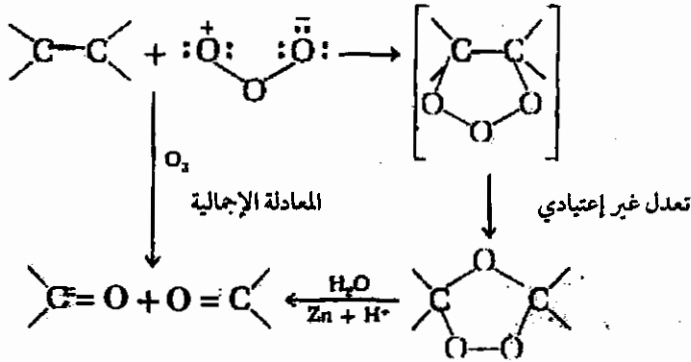
وفي هذه العملية يتم اختزال اللون البنفسجي لبرمنجنات البوتاسيوم إلى اللون البني لثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 . وهذا التغير في اللون يدل على أن الأكسدة قد تمت.

كما إن غالبية الهيدروكربونات المشبعة لا تتأكسد تحت هذه الظروف المعتدلة ولهذا فإنه لا يمكن ملاحظة أي تغيير في لون البرمنجنات عند إضافتها للمركبات المشبعة كما يلي :



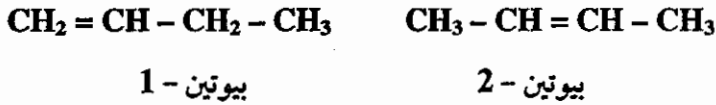
التفاعل مع الأوزون :

أما الأوزون O_3 والذي يمكن تحضيره بإمرار الأوكسجين خلال شرارة كهربائية، يتفاعل كميًا وبسرعة مع الألكينات. والنواتج الأولى تسمى أوزونيد، وهذه لا يمكن فصلها عاديًا، لأنها غالبًا ما تكون قابلة للانفجار، ولكن يمكن أن تتحلل إما بإضافة الماء أو بالاختزال .



والنتيجة النهائية لعملية التحلل الأوزوني هي إنكسار الألكين عند الرابطة المزدوجة إلى قسمين، كل منها يحتوي على ذرة أكسجين مرتبطة ارتباطاً مزدوجاً بذرة الكربون المساهمة في تكوين الرابطة المزدوجة.

والتحلل الأوزوني يستخدم لتحديد موضع الرابطة المزدوجة في المركبات الأوليفينية، كما في المتماثلين الأيزوميرين للبيوتين.



وكل من هذين المركبين يحتوي على نفس النسبة المئوية التركيبية. وكلاهما يقصر لون البروم ويعطي نتائج إيجابية مع اختبار باير. ويمكن التمييز بينهما بواسطة التحلل الأوزوني، لأن أحد هذه الأوليفينات يعطي ناتجين (CH_2O و $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ بينما الآخر يعطي واحداً فقط (CH_3CHO).

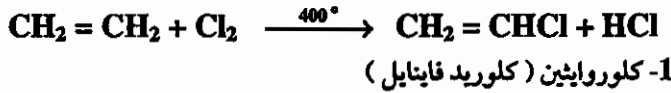
الاستبدال :

مع أن التفاعلات المميزة لمركبات الألكين هي تفاعلات الإضافة، إلا أن الألكينات تحتوي على روابط أحادية بين ذرات الكربون والهيدروجين، ولهذا فإن هذه المركبات وتحت ظروف خاصة يمكن أن تتفاعل بالاستبدال.

وهذا التفاعل هو الأساس في كثير من العمليات الصناعية المهمة فالأثيلين يمكن أن

يتفاعل مع الكلور بالاستبدال عند درجات الحرارة العالية ليعطي كلوريد فاينيل، وهي مادة أولية في إنتاج بعض البوليمرات الهامة.

والمجموعة ($\text{CH}_2 = \text{CH}-$) تسمى مجموعة فاينيل. والبوليمر المصنوع من كلوريد فاينيل عبارة عن بلاستيك يمكن تشكيله في صورة مختلفة أو تحويله إلى دهان لطلاء المعادن.



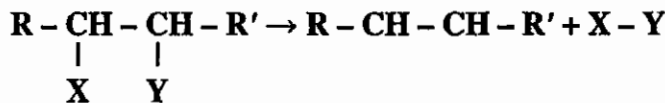
كما يمكن استبدال ذرات الهيدروجين المتصلة بذرة الكربون المجاورة للرابطة المزدوجة كما في التفاعل التالي:



تحضير الألكينات :

عادة يمكن إدخال رابطة مزدوجة في الجزئيات المشبعة بواسطة انتزاع عنصرين أو مجموعتين من ذرتي كربون متجاورتين. إحدى هذه المجموع (X) تترك الجزئ حاملاً زوجاً من الالكترونات والأخرى (Y) بدون هذه الالكترونات.

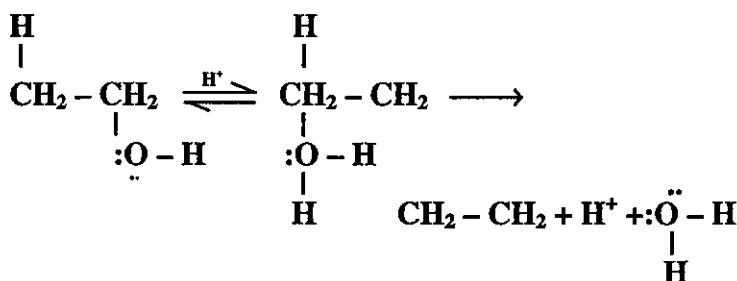
ولهذا فإن زوج الالكترونات المتروك في الجزئ سوف يكون رابطة إضافية بين ذرتي الكربون التي تم منها حذف المجموعتين.



والمركب X-Y عادة يكون جزئياً غير عضوي صغير كالماء مثلاً (H_2O) أو هاليد هيدروجين (HCl أو HBr) وهذه العملية ككل تدعى بتفاعل الانتزاع، وذلك لانتزاع جزئ X-Y. وتفاعلات الانتزاع هي عكس تفاعلات الإضافة.

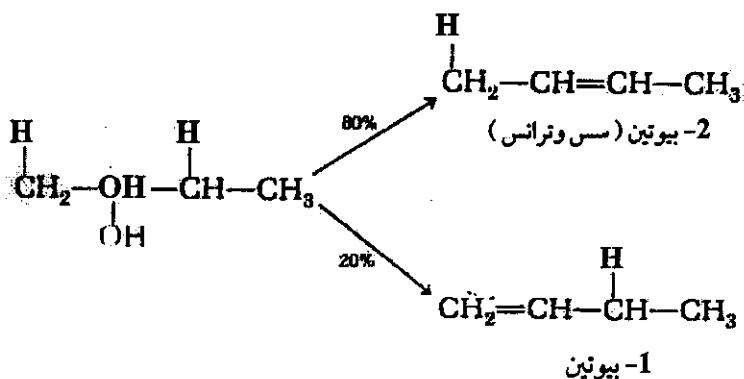
انتزاع عناصر الماء من الكحولات:

عندما يكون الجزئ X-Y في المعادلة السابقة عبارة عن ماء، فإن هذه العملية تسمى انتزاع عناصر الماء من الكحولات بتسخينها في وجود أحماض قوية مثل أحماض كبريتيك أو فوسفوريك كما يلي :



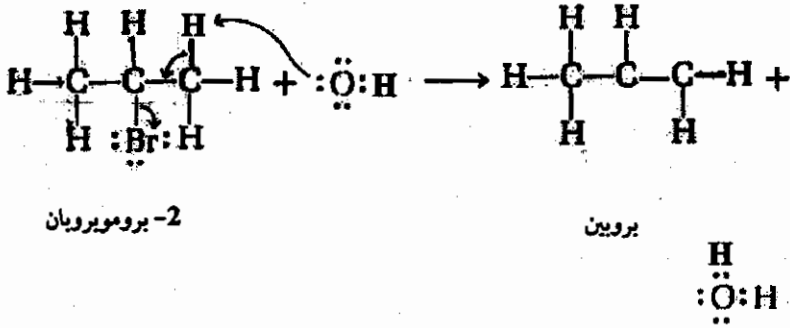
ويتحد الكحول انعكاسياً مع بروتون الحمض أي العامل المحفز . وفي هذه الحالة تكون (X) عبارة عن بروتون من ذرة الكربون المجاورة لذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل وتكون المجموعة التاركة (Y) عبارة عن جزئ ماء.

وفي بعض الكحولات يمكن أن تسير عملية انتزاع عناصر الماء بأكثر من اتجاه. لتعطي خليطاً من الألكينات. وعادة تسود الألكينات ذات الرابطة المزدوجة الأكثر استبدالاً.



انتزاع هاليد الهيدروجين :

انتزاع هاليد الهيدروجين يمكن أن يتم باستخدام محلول كحولي لقاعدة قوية. كما يلي :



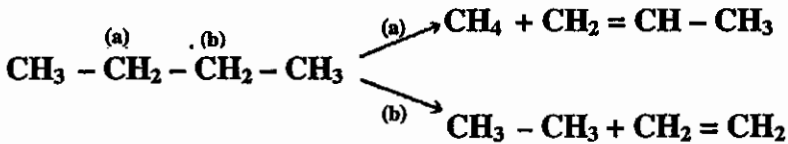
2- بروموبروبان

بروبين

وكما في عملية انتزاع عناصر الماء، فإن انتزاع جزيء هاليد الهيدروجين يمكن أن يسير بأكثر من اتجاه مؤدياً إلى خليط من الألكينات.

الأوليفينات من التكسير الحراري :

إن التكسير الحراري للبتروك تتج عنه كميات كبيرة من خليط من الأوليفينات. وهذه تنتج عن التغير الأساسي في تراكيب الهيدروكربونات المشبعة والذي يحدث عند درجات الحرارة العالية وفي وجود العوامل المحفزة وفيما يلي قسم من التفاعلات المحتملة بالنسبة للبيوتان العادي :



ولهذا فإن التكسير الحراري لمخزون متكون من هيدروكربونات حاوية على ما بين C₁₀ و C₁₆ سوف ينتج كميات كبيرة ومتنوعة من المواد الأوليفينية. علمًا بأن التكسير الحراري هو المصدر الرئيسي للأثيلين والبروبيلين.

ونحن نعلم كلا من الأنيلين والبروبيلين المتجمد هي مواد أولية لتصنيع الكحولات والمواد المضادة وبولي إيثيلين وثنائي برومو-إيثيلين والعديد من المنتجات الأخرى. بالإضافة إلى أن التكسير الحراري يزودنا بالبيوتينات التي يمكن تحويلها إلى وقود ذي أوكتان عالٍ وإلى المطاط الصناعي.

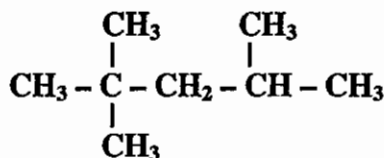
تكرير البترول :

البترول الخام عند استخراجِه من الآبار عبارة عن خليط معقد من الهيدروكربونات بالإضافة إلى كميات قليلة من مركبات حاوية على الأكسجين والنروجين والكبريت. وهو بهذه الصورة غير مفيد إلا أنه يمكن تكريره ليعطي منتجات مفيدة ذات مواصفات أكثر تحديداً لاسيما من حيث درجة الغليان والقابلية للاشتعال.

وأول مرحلة في عملية التكرير هي التقطير وهي عملية فيزيائية. يلي ذلك عمليات كيميائية مثل التكسير والتحور الأيزوميري والألكلة والتحور الأروماتي. وقد تم استحداث هذه العمليات في إنتاج جازولين الموتورات والطائرات من الزيت الخام.

الوقود المضاد للدق :

للمقارنة بين أنواع الجازولين كان من الضروري وضع مقياس جبيري لخاصية الدق. ولذا أختير الهيدروكربون النقي أيزو-أوكتان (2، 2، 4- ثلاثي مثيل بنتان).



وحيث أن له خواص دق ممتازة فقد أعطى الرقم الأوكتيني 100. كما أختير الهيدروكربون النقي ء- هبتان.



وهو وقود ردي وقد أعطى الرقم الأوكتيني صفراً. وعلى هذا فإن الرقم الأوكتيني لأي جازولين هو النسبة المئوية لأيزو - أو كتان في خليط من أيزو - أو كتان وء - هبتان له نفس خاصية الدق كما للجازولين تحت الاختبار عند اختبارهما في محرك قياسي.

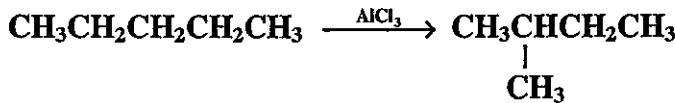
وكما هو الحال في مقاييس درجات الحرارة فإنه بعد تثبيت الحدود الأساسية للمقياس يمكن امتداد التدرج أعلى وأسفل هذه الحدود. ويمكن تحسين أي وقود بطريقتين. أما بخلطه بكميات قليلة من مواد إضافية مثل رابع أثيل الرصاص في حالة الجازولين.

أو بتحسين الوقود نفسه بزيادة نسبة الجزيئات ذات خواص الاحتراق الممتازة. وكل من الطريقتين يجري تطبيقهما. وقد وجد أنه يمكن استخدام نسب عالية من الهيدروكربونات ذات السلاسل المستقيمة في وقود الديزل ووقود النفاثات.

بينما يمكن الحصول على وقود ذي رقم أوكتيني عال بزيادة التفرغ في السلسلة. ولعمليات التحور الأيزوميري والألكلة والتحور الأروماتي أهمية في تصنيع جازولين ذي رقم أوكتيني عالٍ.

التحول الأيزوميري : (Isomerization) :

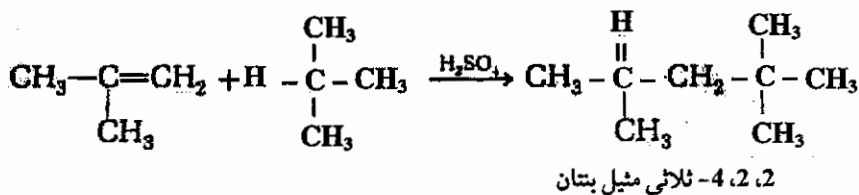
الهيدروكربونات المشبعة ذات السلاسل المستقيمة يمكن أن تتحور إلى أيزوميرات متفرغة بواسطة عوامل محفزة معينة. فمثلاً يتحول ء - بتتان إلى أيزو - بتتان في وجود كلوريد الألمنيوم عند 100° .



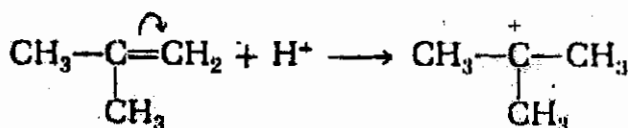
الكلية الأوليفينات :

بعض الهيدروكربونات المعينة يمكن إضافتها إلى الرابطة المزدوجة في الألكينات وذلك في وجود العوامل المحفزة المناسبة مثل كلوريد الألمنيوم وحمض الكبريتيك وحمض الهيدروكلوريك.

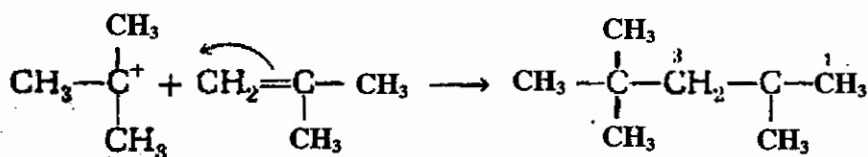
وهذه العملية تسمى الكلة حيث أنها تتضمن إضافة مجموعة الكيل إلى الألكين. والناتج هو هيدروكربون على درجة عالية من التفرغ .



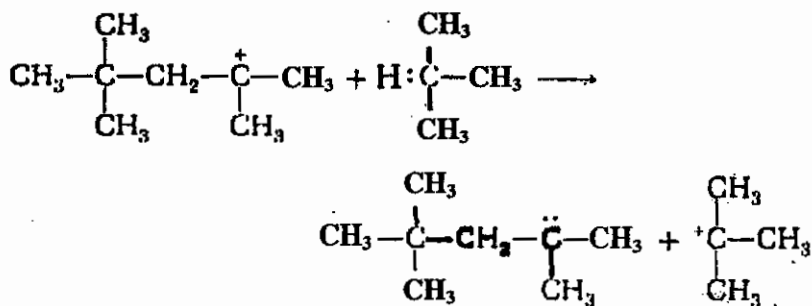
وهذا التفاعل يسير بميكانيكية أيون كربونيوم. ويبدأ بإضافة بروتون من العامل المحفز إلى الألكين كما يلي :



ويتبع ذلك إضافة أيون الكربونيوم الناتج إلى جزئ آخر من الألكين طبقاً لقاعدة ماركونيكوف مكونة أيون كربونيوم جديد كما يلي:

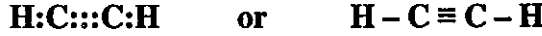


وتكتمل السلسلة بتفاعل سريع جدًا هو عبارة عن انتزاع هيدروجين بالكترونية (أيون هيدريد H⁻) من الهيدروكربون المشبع كما يلي :

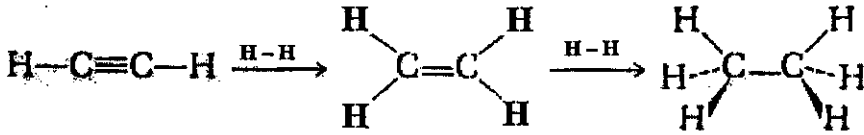


الألكينات :

الهيدروكربون الغازي أسيتيلين، صيغته الجزيئية C_2H_2 ، ويمكنه بإضافة الهيدروجين أن يتحول إلى الأثيلين أو إلى الإيثان، وهذا يقترح بأن صيغته التركيبية هي:



وإن تحوله إلى الأثيلين أو الإيثان يمكن أن يمثل على الشكل التالي :



والأسيتيلين هو الفرد الأول من مجموعة عامة من الهيدروكربونات غير المشبعة الحاوية على رابطة كربون - كربون ثلاثية.

الرابطة الثلاثية :

إذا كانت إحدى الروابط المتصلة بذرة كربون رابطة ثلاثية، فإن ذرة الكربون يمكن لها أن تتصل بذرتين أخريتين فقط. وحيث أن ذرة الكربون لها مدار $2s$ واحد وثلاثة مدارات $2p$ متوفرة للارتباط فإن المدارين المتساويين اللازمين يمكن أن يتكونا من خلط مدار $2s$ مع مدار $2p$ ليكونا مدارين من sp (نصف s ونصف p).

وهذه المدارات تقع على خط مستقيم وهذا يعني بأن الزاوية هي 180° لكي تقلل أي تنافر بين الالكترونات الموجودة في هذه المدارات. يوجد الكترون واحد في كل مدار مهجن، أما الالكترونان الباقيان فإنهما يشغلان مداري $2p$ ، والذين يكونان عموديين فيما بينهما، وعموديين على مدار sp المهجن.

كما أن اتحاد مداري sp بين ذرتي كربون لتكوين الرابطة الثلاثية ينتج عن تطابق مداري sp رابطة واحدة هي رابطة سيجما، مماثل للرابطة الأحادية الاعتيادية.

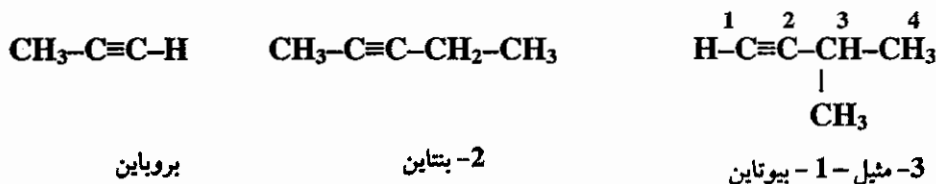
وإذا كانت ذرتا الكربون موجهتين بصورة صحيحة، واحدة بالنسبة الأخرى، فإن مدارات p سوف تتطابق فيها لتكون رابطتي (π) العموديتين.

والأسيتيلين جزئ مستقيم طول الرابطة الثلاثية بين ذرتي كربون هي 1.21 أنجستروم أقصر من طول الرابطة المزدوجة (1.34 أنجستروم) والرابطة الأحادية (1.54 أنجستروم). ويعزي هذا إلى أزواج الالكترونات الثلاثة التي تعمل على سحب النواتين فيما بينهما أكثر مما عليه في حالة زوج واحد أو زوجين.

ويرجع هذا إلى أزواج الالكترونات الثالثة التي تعمل على سحب النواتين فيما بينهما أكثر مما عليه في حالة زوج واحد أو زوجين.

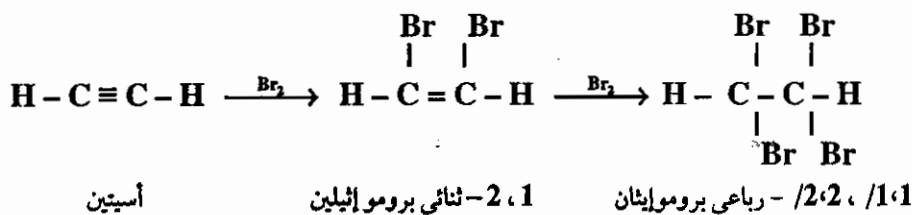
تسمية الألكينات :

الهيدروكربونات الحاوية على رابطة ثلاثية تسمى بالأسيتيلينات أو الألكينات. القاعدة العامة للتسمية هي متشابهة لتسمية الألكينات، ما عدا النهاية فتصبح -ين . والأمثلة التالية توضح هذه القاعدة.



تفاعلات الإضافة للألكينات :

نجد أن قسم من تفاعلات الرابطة الثلاثية مشابه لتفاعلات الرابطة المزدوجة، نفس الكواشف التي تضاف إليها الألكينات يمكن أن تضاف إلى الألكينات، يمكن توضيح الإضافة بتفاعل الأسيتيلين مع البروم كما يلي :



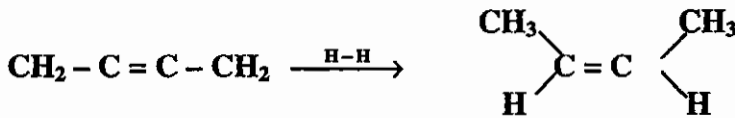
ورباعي كلورو إيثان يحضر بطريقة مماثلة، ويستخدم كمذيب وفي تحضير مركبات كلور أخرى والإضافات الأليكتروفيلية للرابطة الثلاثية تسير بصورة أبطأ مقارنة بتفاعلات المركبات المماثلة الحاوية على رابطة مزدوجة.

وسبب ذلك يعزي إلى أن ذرة الكربون التي لها مدارات sp تحتوي على نصف خواص مدار s ، مقارنة بمدارات sp^2 فإنها تحتوي على ثلث خواص مدار s .

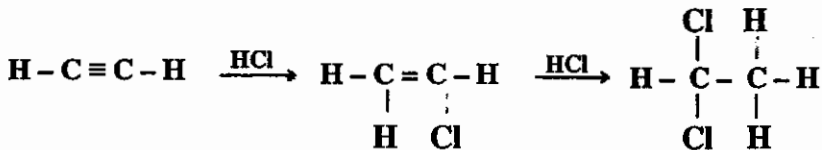
ولهذا فإن ذرات الكربون المساهمة في تكوين الرابطة الثلاثية تجذب الالكترونات أقرب إلى النويات وعلى هذا الأساس فإن الكترونات (π) تكون أقوى ارتباطاً وأقل عرضه لهجوم الالكتروفيل.

والرابطة الثلاثية تضيف الهيدروجين بوجود عوامل حفازة (البلاتين) وعادة يكون الناتج هو الألكان المناظر، ولكن بوجود بلاديوم خاص كعامل حفاز فإنه يمكن إيقاف التفاعل إلى حد الألكين.

وهذه بصورة خاصة ذات فائدة في تحضير سس - الكين، حيث أن كلا ذرتي الهيدروجين تضافان إلى الرابطة الثلاثية من جانب واحد (من سطح العامل الحافز) كما يلي :

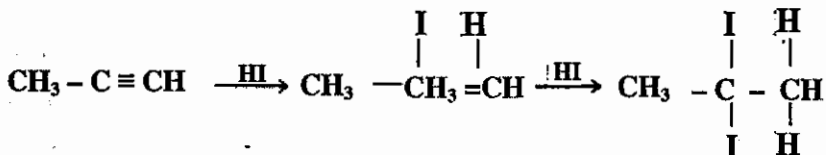


وإضافة الكواشف غير المتماثلة إلى الرابطة الثلاثية يتبع قاعدة ماركونيكوف.



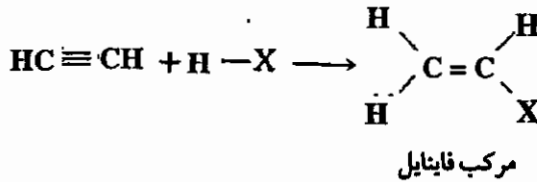
كلوريد فاينابل

1، 1 - ثنائي كلورو إيثان

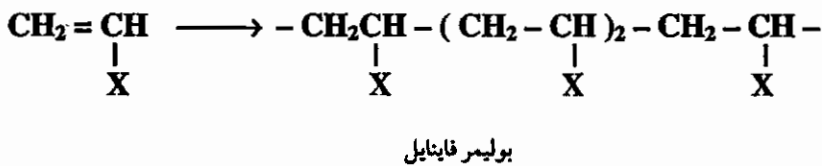


2، 2 - ثنائي أيودوبروبان

وفي بعض الأحماض، الإضافة للأستيلين يمكن أن توقف وبسهولة بعد تفاعل جزئ واحد من هذا الحمض والنواتج ستكون مركبات فايناييل.

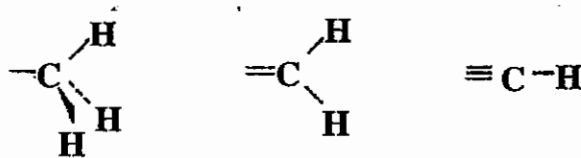


وهذه مثل الأثيلين يمكن أن تتبلمر. البوليمر الناتج عادة يكون ذا فائدة صناعية.



تفاعلات الهيدروجين المتصل بالرابطة الثلاثية :

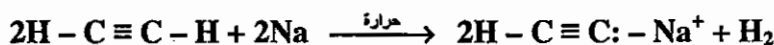
وتزداد الخاصية s في المدارات التي تربط ذرة الهيدروجين بذرة كربون متصلة بروابط أحادية، مزدوجة، وثلاثية على الترتيب، علمًا بأنه كلما زادت الخاصية s، كلما زادت قوة سحب الإلكترونات نحو نواة الكربون.



ولابد من الإشارة إلى أن الإلكترونات الذرية في مدار s لها طاقة أقل وهي تقع أقرب إلى النواة من الإلكترونات p ولهذا السبب، فإن السهولة التي يمكن للكربون أن تفقد بروتون أي حمضيتها تزداد كلما ازدادت الخاصية s في المدار المرتبط.

والهيدروكربونات أحماض ضعيفة جدًا، ولكن في الأستيلينات $\text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$ فإنه يمكن سحب البروتون المتصل بالرابطة الثلاثية بسهولة بحيث يصبح هذا التفاعل ذا فائدة تخليقية.

يتفاعل الأسيتيلين مع الصوديوم المنصهر ليحرر هيدروجين، ومكوناً أسيتيليد كما يلي :



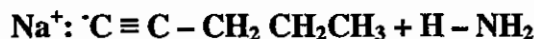
والأكثر شيوعاً، فإن الأسيتيليد يمكن تحضيرها باستخدام قاعدة قوية جداً كأמיד الصوديوم في النشادر السائلة لسحب الهيدروجين الأسيتيلينية كما يلي :



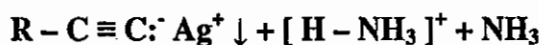
ويمكن لأيون أسيتيليد أن يحل محل أيون الهاليد في هاليد الألكيل، ويمكن استخدام هذا التفاعل في تخليق الكاين أعلى من الأسيتلين ولهذا فإنه مع بروميد أثيل يمكن تحضيره 1- بيوتان كما يلي :



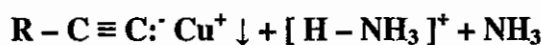
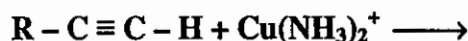
وتكرر نف التفاعل مع ذرة الهيدروجين المتبقية، يعطي ثنائي ألكيل أسيتلين.



ويستخدم هذا التفاعل مختبرياً للكشف عن المركبات الحاوية على هيدروجين مرتبطة برابطة ثلاثية. فالتفاعل مع محلول نترات الفضة النشاردي أو كلوريد النحاسوز النشاردي يعطي أسيتيليدات ملونة غير ذائبة.



أسيتيليد الفضة راسب أبيض



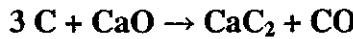
أسيتيليد النحاسوز راسب أحمر

وهذه الاستيلايدات الناتجة لها القابلية على الانفجار عند الجفاف، وكذلك فإنها ربما قد تنفجر عند اللمس. وهذا الكشف يمكن أن يستخدم للتمييز بين مركبات $R - C \equiv C - H$ ومركبات $R - C \equiv C - R$ وكذلك الألكينات .

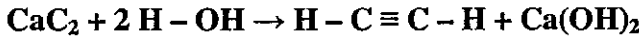
وأحيانًا يكون هذا الكشف مفيدًا، وذلك لأن الأنواع الثلاثة من المركبات تقصر لون البروم وهي في نفس الوقت تعطي نتائج موجبة مع كاشف باير باستخدام البرمنجنات.

تحضير الألكينات:

الأسيتيلين يحضر تجاريًا من الحجر الجيري (حجر الكلس) وفحم الكوك والخطوة الأولى من هذا التفاعل تعطي كربيد الكالسيوم وهو عبارة عن أسيتيليد وهو ملح لحمض ضعيف جدًا. لهذا فإن الأسيتيلين سوف يتحرر عند التحلل المائي لكربيد الكالسيوم كما يلي :

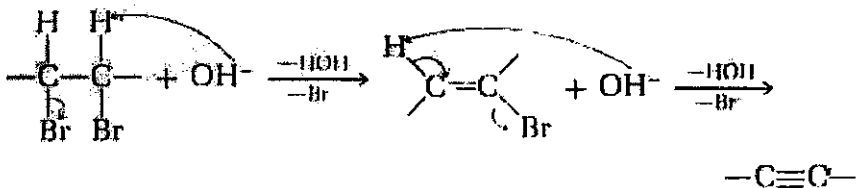


كربيد كالسيوم جير كوك

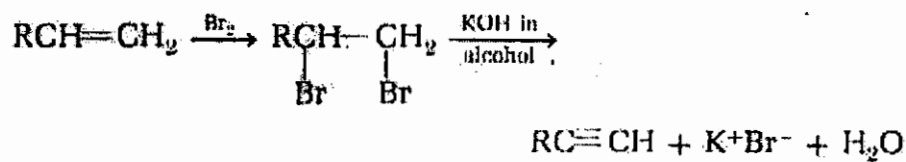


والأسيتيلين يمكن أن ينتج من خلال التكسير الحراري للغاز الطبيعي وهو أساسًا غاز الميثان عند درجات الحرارة العالية جدًا. لا يستخدم الأثيلين في عمليات لحام المعادن فقط بل يعتبر أيضًا مادة كيميائية أولية مهمة.

وتفاعلات انتزاع هاليد الهيدروجين التي تم استخدامها في تحضير الألكينات، يمكن تطويرها لتحضير الألكينات والمادة الأولية لابد أن تكون حاوية على ذرتي هالوجين أما على نفس ذرة الكربون أو على ذرتي كربون متجاورتين كما يلي :



وغالبًا ، يستخدم هذا التفاعل في تحويل الألكينات إلى الألكاينات كما يلي:

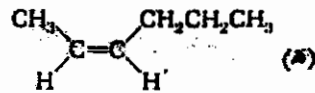
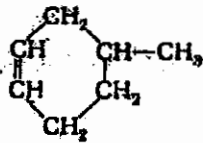
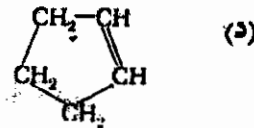
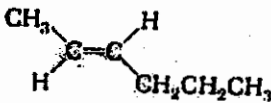
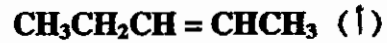


الأسئلة

1- اكتب الصيغ التركيبية والأسماء طبقاً لنظام يوباك لكل الألكينات التي لها الصيغ الجزيئية التالية:



2- اذكر أسماء المركبات التالية طبقاً لنظام يوباك



3- اكتب الصيغ التركيبية للمركبات التالية:

(أ) 3-أوكتين

(هـ) 3-مethyl بنتين حلقي

(ب) 4-مethyl -2-بنتين

(و) ترانس -2-أوكتين

(ج) بيوتين حلقي

(ز) 3.2-ثنائي methyl -2-بيوتين

(د) 3.1-ثنائي برومو -2-بيوتين

(ح) بروميد قاينيل

- 4- وضح لماذا تعتبر الأسماء التالية خطأ وأكتب الأسماء الصحيحة في كل حاجة:
- (أ) 3- بيوتين (هـ) 2- مثل بتين حلقي
 (ب) 3- بتين (و) 2,2- ثنائي مثل 4- بتين
 (ج) 2- أثيل 1- بروين (ز) 1- أثيل 2- بيوتين حلقي
 (د) 2- كلورو 2- أثيل 3- بيوتين
 (ح) 3 و 5- ثنائي مثل 3- هكسين
- 5- اكتب الصيغ التركيبية والأسماء للنواتج عندما يتفاعل كل مما يلي مع وزن جزيئي واحد من البروم.
- (أ) 2- بيوتين (ب) 3- ثيل 3- هكسين
 (ج) كلوريد قاينيل (د) 1- مثل بتين حلقي
- 6- اكتب معادلات تفاعل 1- بيوتين من الكواشف التالية:
- (أ) كلور (هـ) أوزون
 (ب) كلوريد هيدروجين (و) برمنجنات بوتاسيوم
 (ج) حمض هيبوبرومرز (ز) بروم في محلول مائي يحتوي
 (د) حمض كبريتيك على كلوريد بوتاسيوم
- 7- مثل بصيغة تركيبية أو معادلة معنى المصطلحات التالية:
- (أ) ألكين (هـ) الكتروفيل
 (ب) تفاعل إضافة (و) أوزونيد
 (ج) تفاعل استبدال (ز) تمانل أيزوميري هندسي
 (د) قاعدة ماركونيكوف (ح) بلمرة

8- استخدم التفاعلات التي تمت دراستها في هذا الفصل والفصول السابقة لتوضح كيف يمكن تحضير المركبات التالية من برويين:

(أ) بروبان (ب) 2- بروموبروبان

(ج) 2.1- ثنائي كلورو-2- بروبانول (هـ) 3.2 ثنائي مثيل بيوتان

(و) كبريتات 2- بروبييل هيدروجينية

9- هل تتوقع أن يؤدي برومة (تفاعل مع بروم) البروين في محلول مائي يحتوي على كلوريد صوديوم إلى إعطاء 1- برومو-2- كلوروبروبان أو 2- برومو-1- كلوروبروبان (بالإضافة إلى 2.1- ثنائي بروموبروبان)؟ اشرح

10- ما هي النواتج التي يمكن توقعها من إضافة بروم إلى محلول هكسين حلقي في ميثانول CH_3OH ؟ وضح الإجابة.

11- كل من التحويلات التالية يتضمن إتحاد تفاعلات متعددة بتتابع صحيح ثم شركه في هذا الفصل . اكتب معادلات لتوضح كيف يتم كل منها:

(أ) 1- بروميد بروبييل إلى برويين إلى 1 ، 2- ثنائي بروموبروبان

(ب) كحول أيزوبروبيلي إلى برويين إلى 2- أيودوبروبان

(ج) 1- بروموبيوتان إلى 2- كلوروبيوتان

(د) بروميد أثيل إلى 2- كلورو إيثانول

(هـ) 2- بيوتانول إلى بيوتان

(و) بروموبنتان حلقي إلى 2.1- ثنائي بروموبنتان حلقي

12- كم جرام من البروم تلزم لتشبع الآتي:

(الأوزان الذرية : كربون = 12 ، هيدروجين = 1 ، بروم = 80)

(أ) 14 جرام من 2- بيوتين (ب) 41 جرام من هكسين حلقي

13- مخلوط من 10 جرام بيوتان و 2- بيوتين يتفاعل مع 8 جرام بروم (مذاب في رابع كلوريد كربون) ، احسب نسبة البيوتان في المخلوط الأصلي.

14- أي من المركبات الآتية يمكن وجوده كأيزوميرات هندسية (سس - ترانس). إذا كان هذا التماثل الأيزوميري ممكناً ارسم التراكيب بطريقة تمثل بوضوح التماثل الأيزوميري الهندسي.

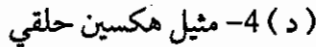
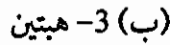
- | | |
|------------------------------|-----------------------------------|
| (أ) 1- بنتين | (و) 3- كلورو بروبين |
| (ب) 2- بنتين | (ز) 1 و 3- ثنائي برومو بنتين حلقي |
| (ج) 2- مثل - 2- بيوتين | (ح) 1 و 2- ثنائي برومو بنتان حلقي |
| (د) 1 و 2- ثنائي برومو ايتين | (ط) 1 و 1- ثنائي أثيل بروبان حلقي |
| (هـ) 1- كلورو بروبين | (ي) 3- برومو - 4- مثل - 3- هكسين |

15- وضح لماذا يوجد فقط هكسين حلقي واحد ولكن يوجد أيزوميران هندسيان لمركب ديسين الحلقي.

16- أي من الألكينات تتفاعل مع أي من الكواشف لتكون كلاً من المركبات التالية:



17- اكتب الصيغ التركيبية للكحولات التي عند انتزاع عناصر الماء منها تعطي فقط:



18- اكتب صيغ الألكينات التي عند التحلل الأوزوني نعطي ما يلي:

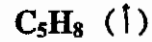
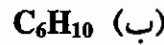
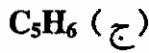




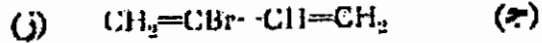
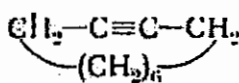
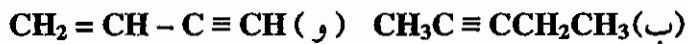
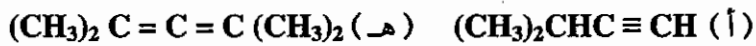
19- اكتب كل الخطوات في الميكانيكية الأيونية لإضافة بروميد هيدروجين (HBr) إلى
1- مثيل بتين حلقي (ليعطي 1- برومو -1- مثيل بتان حلقي). اشرح لماذا يسير
التفاعل في هذا الاتجاه.

20- اكتب معادلات لكل خطوة في ميكانيكية تحويل البروبيلين إلى تترامر (معادلة 3-36) ما
هي الأيزوميرات الأخرى المحتمل وجودها في الناتج؟

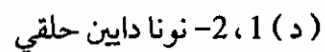
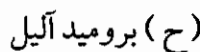
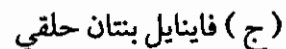
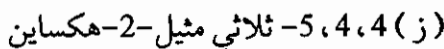
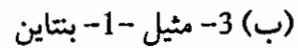
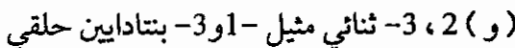
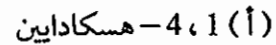
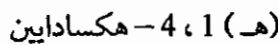
21- اكتب الصيغ التركيبية والأسماء طبقاً لنظام يوباك لكل الألكاينات والالكاديينات
للمصنع الجزئية التالية:



22- اكتب أسماء المركبات التالية طبقاً لنظام يوباك



23- اكتب الصيغ التركيبية لكل مما يأتي:



24- مبتدئاً بكربيد كالسيوم واي كيمائيات أخرى غير عضوية اكتب معادلات لتحضير الآتي:

- (أ) أسيتيلين (و) 1،1-ثنائي أيودو إيثان
 (ب) إيثان (ز) 2،2-ثنائي برومو بيوتان
 (ج) يوديد أثيل (ح) 3-هكسايين
 (د) فائيل اسيتيلين (ط) 1،1،2،2-رباعي برومو إيثان
 (هـ) 1-بيوتايين (ي) 3-هكسين

25- كل من التحويلات التالية يتضمن تفاعلات متعددة بتتابع صحيح تم شرحه في هذا

الفصل والفصول السابقة. اكتب معادلات لتوضيح كيف يتم كل منها.

- (أ) 2-بيوتين إلى 1 و 3-بيوتادايين (خطوتين).
 (ب) كحول أيزوبروبيل إلى بروبان (3 خطوات).
 (ج) ٤-بروميد بروبييل إلى 2 و 3-ثنائي كلوروبروبان.
 (د) 1 و 3-بيوتادايين إلى 1 و 4-ثنائي بروموبيوتان.
 (هـ) 1-بيوتين إلى 1-بيوتايين.

26- الحقائق التالية معروفة لمركب

- (أ) الوزن الجزيئي : 82
 (ب) التحليل : كربون 88% ، هيدروجين 12%
 (ج) جزئ من المركب يستهلك جزأين من البروم
 (د) عند رج المركب مع محلول كلوريد نحاسوز يعطي راسباً يحتوي على نحاس من
 هذه المعلومات اقترح صيغة تركيبية محتملة لهذا المركب.

27- هل تتوقع ذري كربون مرتبطين برابطة ثلاثية أن تدور بحرية واحدة بالنسبة للأخرى

اشرح . هل تؤدي أي إعاقة في الدوران إلى تماثل أيزوميري هندسي كما في الألكينات ؟
 اشرح.

- 28- إضافة جزئ من بروميد هيدروجين إلى 1 و 3- بيوتادين يعطي ناتجين:
- 1- برومو-2- بيوتين و 3- برومو-1- بيوتين. أكتب كل الخطوات في ميكانيكية التفاعل التي توضح كيف يكون كلا الناتجين.
- 29- استنبط النواتج في كل من التفاعلات التالية:
- (أ) أيزوبرين + جزئ واحد من البروم.
- (ب) 1- فاينيل هكسين حلقي + أستيلين + حرارة
- (ج) أستيليد صوديوم + 2- بروموبيوتان
- (د) 1 و 2- ثنائي بروموهكسان حلقي + هيدروكسيد بوتاسيوم كحولي
- (هـ) بنتاديين حلقي + جزئ بروميد هيدروجين
- (و) 3- مثيل-1 و 5- هكساديين + حرارة
- 30- مركب 1، 3- بنتاديين حلقي هو سائل درجة غليانه منخفضة (41°) وعند تركه عند درجة حرارة الغرفة ينتج مادة صلبة درجة انصهارها منخفضة (33° م). وإذا سخنت المادة الصلبة إلى درجة الغليان (170° م) وقطرت ببطء فإن التقطير يكون مادة بنتاديين حلقي. اقترح توضيحاً لهذه الملاحظات.
- 31- عندما يهاجم الكترول فيل (مثل H^+) مركب 1 و 3- بيوتادين فإنه يفعل ذلك عند ذرة كربون رقم 1 (C-1) بدلاً من ذرة كربون رقم 2 (C-2). اكتب التركيب لأيون الكربونيوم المتوسط في كل حالة واقترح توضيحاً لهذه الملاحظة.
- 32- ضع خطوطاً متقطعة في الأماكن المناسبة في صيغ ليكويين وبيتا-كاروتين لتوضيح أنهما يتكونان من وحدات أيزوبرين.