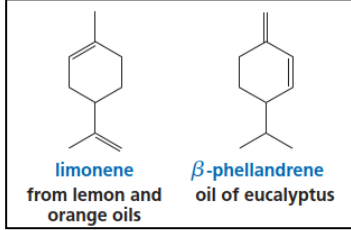


الكيمياء العضوية الصيدلانية (1) Organic Pharmaceutical Chemistry(1)

Dr.Amna Aloush
المحاضرة التاسعة: الألكينات

الإلكينات alkenes



هي عبارة عن هيدروكربونات غير مشبعة unsaturated

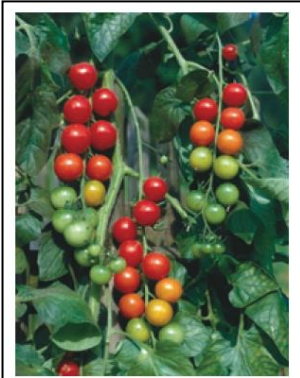
الصيغة العامة: C_nH_{2n}

تحتوي على رابطة مضاعفة $C=C$ واحدة أو أكثر.

تصنف الألكينات والألكينات الحلقية ضمن الهيدروكربونات غير المشبعة لأن جزيئاتها تحوي رابطة ثنائية $C=C$ تكون ذرتا الكربون في حالة تهجين من النوع ($c\ sp^2-c\ sp^2$)

إذا كانت السلسلة الهيدروكربونية تحوي رابطتين ثنائيتين تعرف بالديينات Dienes

إذا كانت تحوي ثلاث روابط ثنائية تدعى بالترينات Trienes



تهجين ذرات الكربون المشكلة للرابطة المضاعفة من النوع Sp^2 .

زوايا الروابط فيها قريبة من 120°

تأخذ شكل فراغي مثلث متساوي الأضلاع.

تملك الألكينات دوراً هاماً في المركبات البيولوجية، حيث يعتبر الإيثيلين ethylene من

الهرمونات النباتية التي تنظم عملية النمو وإنتاش البذور ونضج الفاكهة.

الألكنات الداخلية والظرفية

- الألكنات الطرفية **:terminal alkenes**
- تتوضع الرابطة المضاعفة على طرف السلسلة.



- الألكنات الداخلية **:internal alkenes**
- تتوضع الرابطة المضاعفة ضمن السلسلة وليس على طرفها.

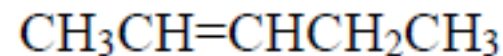
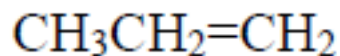
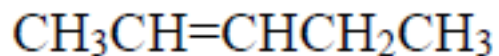


الألكنات المتناظرة وغير المتناظرة

- الألكينات المتناظرة **:symmetrical alkenes**
- يكون طرفي الرابطة المضاعفة متطابقين.

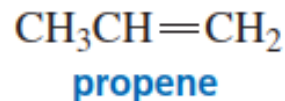
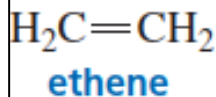
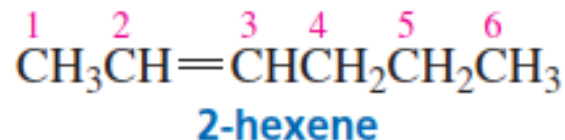
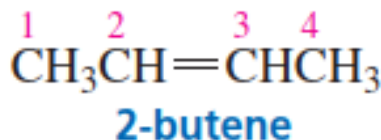
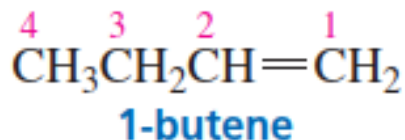


- الألكينات غير المتناظرة **:unsymmetrical alkenes**
- يكون طرفي الرابطة المضاعفة مختلفين.

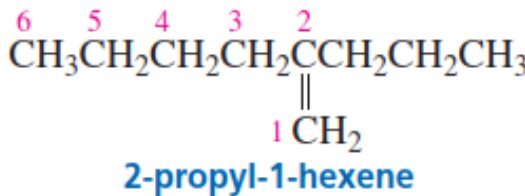


تسمية الألكينات وفق قواعد IUPAC

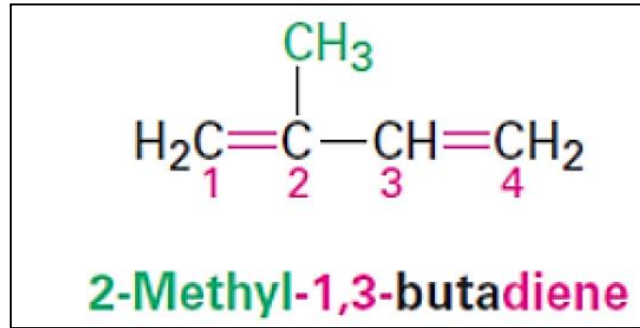
- تسمى الألكينات على شكل مشابه لتسمية الألكانات وفق القواعد التالية:
- (1) - يتم اختيار السلسلة الهيدروكربونية الأطول والحاوية على الرابطة المضاعفة ثم يتم ترقيم السلسلة الأطول من الطرف الأقرب إلى الرابطة المضاعفة.



- يجب اختيار السلسلة الأطول الحاوية على الرابطة المضاعفة وفي حال وجد سلسلة أطول لا تحتوي على الرابطة المضاعفة في المركب نختار السلسلة الحاوية على الرابطة المضاعفة.

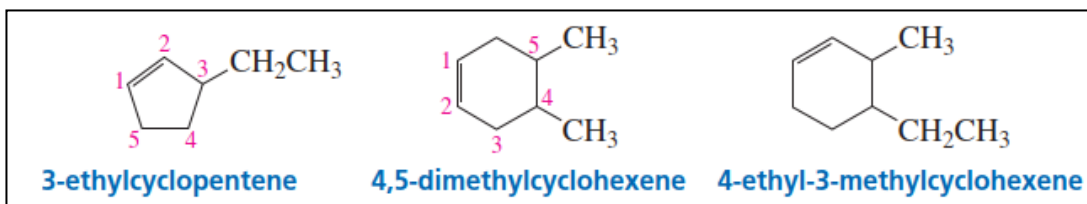


- في حال احتواء السلسلة الهيدروكربونية على رابطتين مضاعفتين أو أكثر نرقم كالمعتاد (بحيث تأخذ كلا الرابطتان أصغر رقم ممكن) ونستخدم اللواحق التالية:
- **Diene**: عند وجود رابطتين مضاعفتين.
- **Triene**: عند وجود ثلاثة روابط مضاعفة.

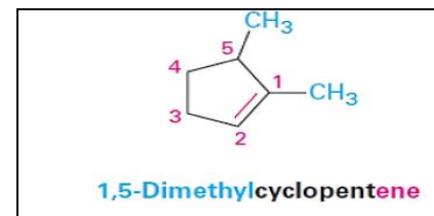
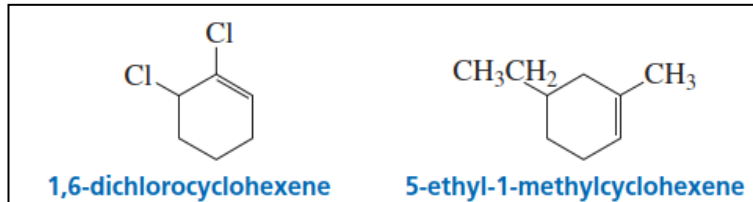
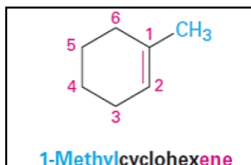
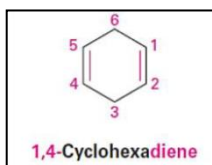


تسمية الألكينات الحلقية وفق قواعد IUPAC

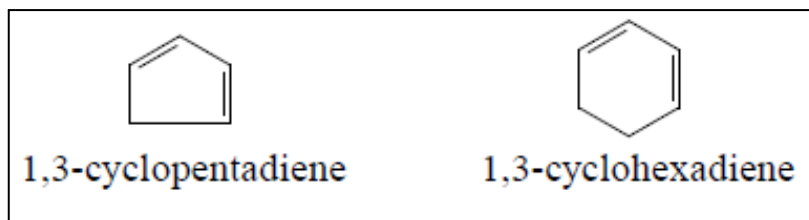
- إذا كانت الألكينات الحلقية غير مرتبطة بمجموعة وظيفية عندها يتم ترقيم ذرتي كربون الرابطة المضاعفة بالرقم 1 و 2 ثم يتابع الترقيم بالطريق الأقصر إلى المتبادلات المرتبطة بالحلقة.



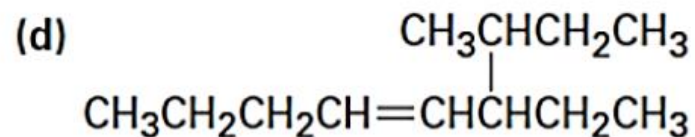
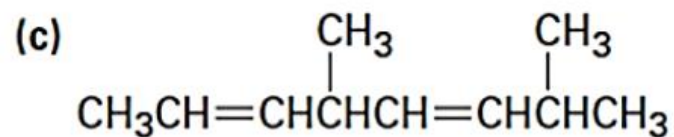
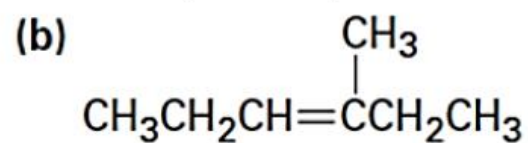
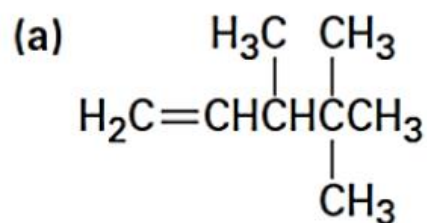
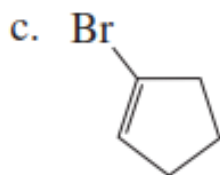
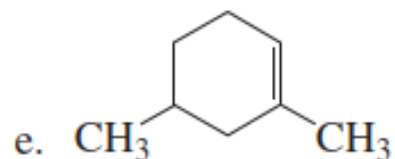
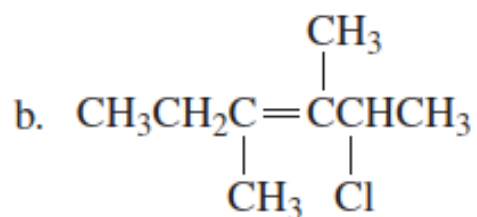
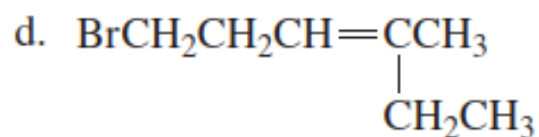
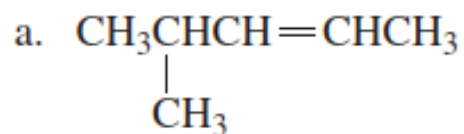
- عند ارتباط إحدى ذرتي الكربون المشكلة للرابطة المضاعفة بمتبادل عندها تأخذ الرقم 1 وتأخذ ذرة الكربون الأخرى الرقم 2 ثم يتابع الترقيم إلى المتبادلات المرتبطة بالحلقة.

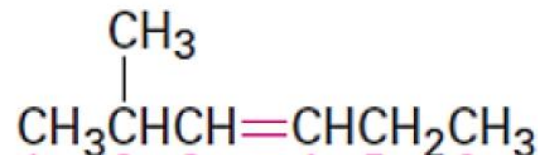
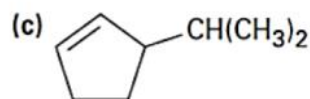
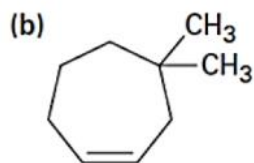
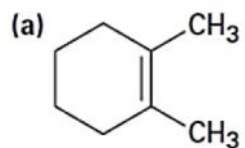


- في حال احتواء الألكينات الحلقية على رابطتين مضاعفتين أو أكثر نرقم كالمعتاد (بحيث تأخذ كلا الرابطتان أصغر رقم ممكن) ونستخدم اللواحق التالية:
- **Diene**: عند وجود رابطتين مضاعفتين.
- **Triene**: عند وجود ثلاثة روابط مضاعفة.



- الرابطة المضاعفة يجب أن توجد دائماً بين الكربون الأول والثاني.
- عند تسمية موقع الرابطة المضاعفة تأخذ الرابطة الرقم الأصغر من رقمي الكربونين الواقعة بينهما أي عند وجودها بين الكربون 4 و 5 مثلاً تأخذ الرقم 4.





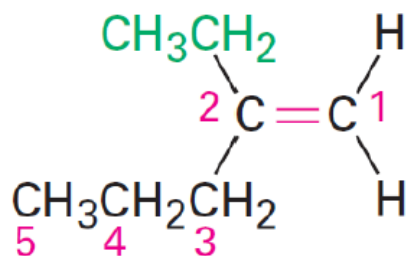
a. 3,3-dimethylcyclopentene

b. 6-bromo-2,3-dimethyl-2-hexene

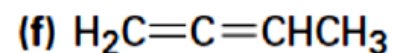
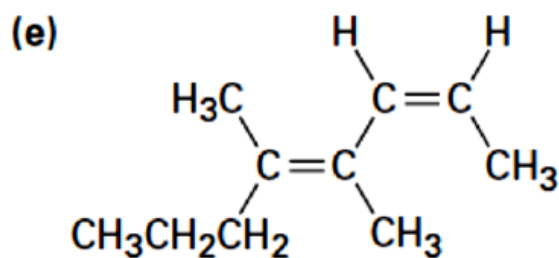
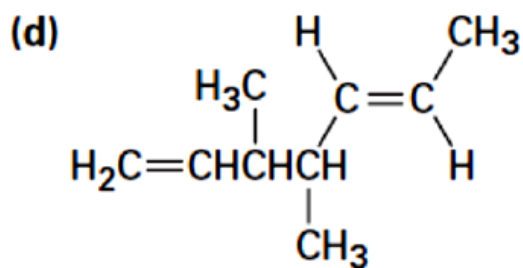
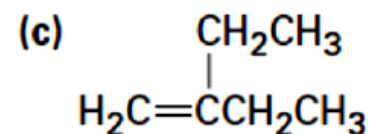
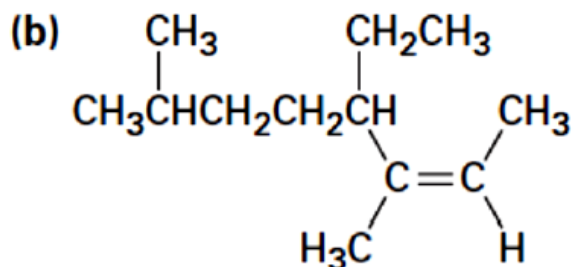
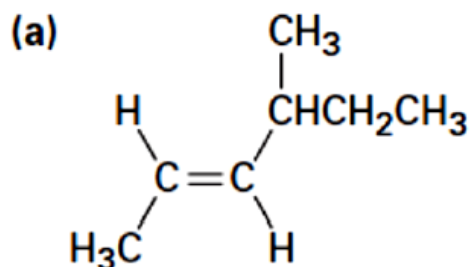
a) 2-Methyl-1,5-hexadiene

b) 3-Ethyl-2,2-dimethyl-3-heptene

c) 2,3,3-Trimethyl-1,4,6-octatriene



سم المركبات التالية:



الخواص الفيزيائية للألكنات

- الألكنات مركبات غير قطبية وذلك لأن جميع الروابط بين ذراتها روابط مشتركة غير قطبية.
- الألكنات لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية وهي أقل كثافة من الماء.
- تملك الألكنات النظامية درجات غليان وانصهار أعلى من الألكنات المتفرعة، فكلما ازداد التفرع انخفضت درجات الغليان والانصهار وذلك لانخفاض قوى فاندر فالس.
- تزداد درجة غليان الألكنات بازدياد الوزن الجزيئي للألكن.

Alkene reaction تفاعلات الألكينات

- تعتبر الرابطة المزدوجة كربون-كربون ($C=C$) الصفة المميزة لبنية الألكينات لذا فهي تحدد التفاعلات المميزة التي تقوم بها الألكينات.
- تتألف الرابطة المزدوجة $C=C$ من رابطة قوية (σ) ورابطة ضعيفة (π)، لذا تتضمن تفاعلات الألكينات كسر الرابطة الضعيفة (π) وتشكل رابطتي (σ) قويتان مكانها.
- **تفاعل الإضافة addition reaction:** تحدث في المركبات غير المشبعة حيث تتحول الرابطة الثنائية إلى رابطة أحادية.

Alkene reaction تفاعلات الألكينات

1

• إضافة الهيدروجين (هدرجة الألكينات)

2

• إضافة الهالوجينات

3

• إضافة الحموض الهالوجينية

4

• إِمَاهة الألكينات

5

• تفاعلات تشكل الهالوهيدريانات

6

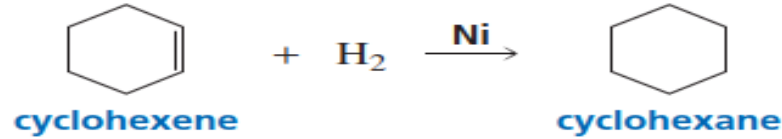
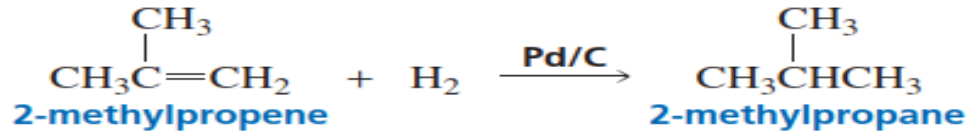
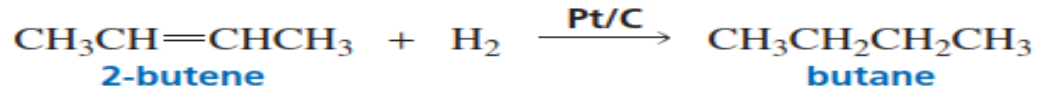
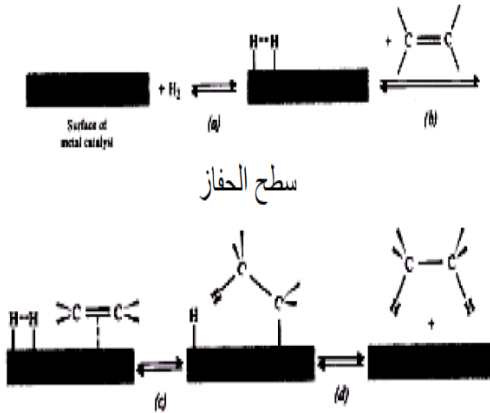
• إضافة هالوجينين مختلفين إلى الألكينات

7

أكسدة الألكينات

1- إضافة الهيدروجين (هدرجة الألكينات) Addition of hydrogen

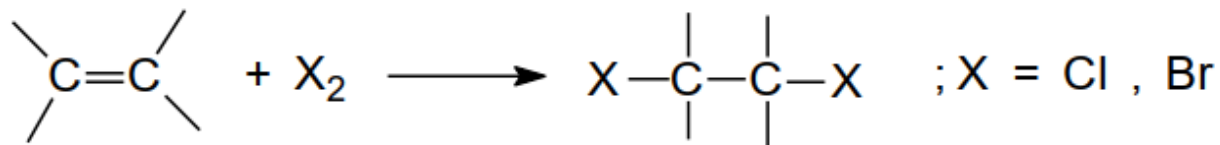
- يتم فيها إضافة ذرتي هيدروجين إلى الكربونين المشكلين للرابطة المضاعفة حيث تتفاعل الألكينات مع الهيدروجين بوجود وسيط معدني (بلاديوم، بلاتينيوم، النيكل) ودرجات حرارة مرتفعة حيث تتشكل الألكانات: (Pt/C, Pd/C)



- يسمى تفاعل إضافة الهيدروجين بوجود حفاز معدني بالهدرجة التحفيزية.
- كما تصنف هذه التفاعلات بأنها تفاعلات هدرجة لا متجانسة وذلك لأن الحفاز المعدني يكون غير منحل في وسط التفاعل، كما يمكن فصله بسهولة بالترشيح عند نهاية التفاعل وذلك يعتبر ميزة هامة عندما يكون الحفاز غالي الثمن.

(2)-إضافة الهالوجينات Addition of halogens

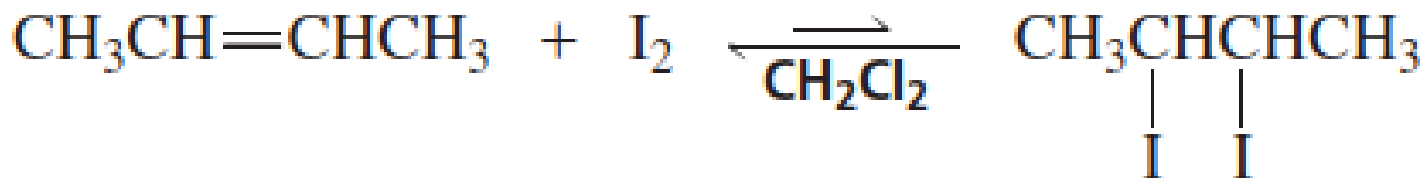
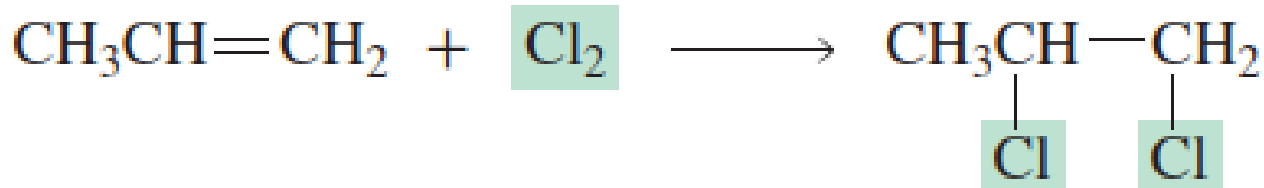
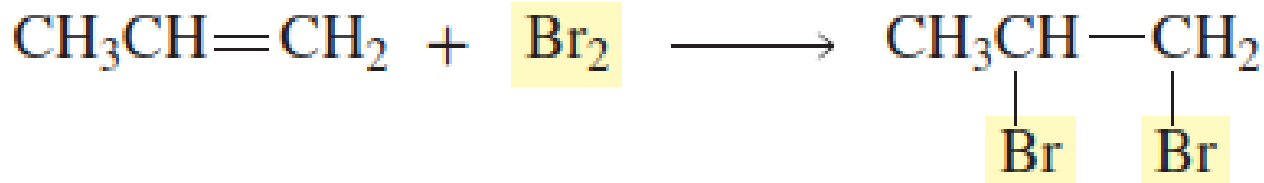
- تتفاعل الهالوجينات (الكلور والبروم) مع الألكينات بسهولة، فنتشكل المشتقات ثنائية الهالوجين، يتم التفاعل غالباً بمزج المتفاعلات في مذيب خامل مثل رباعي كلور الكربون أو الإيتر.



- يستخدم تفاعل ضم البروم إلى الألكينات للكشف عن وجود الرابطة الثنائية كربون=كربون في المركبات العضوية، إذا أضيف محلول البروم في رباعي كلور الكربون إلى المركب العضوي فإن لون المحلول يزول مباشرة إذا كان المركب المدروس يحوي روابط غير مشبعة.

(2)-إضافة الهالوجينات Addition of halogens

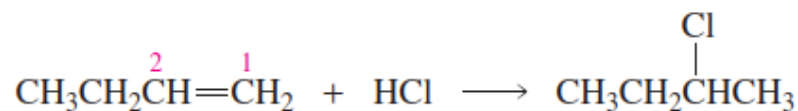
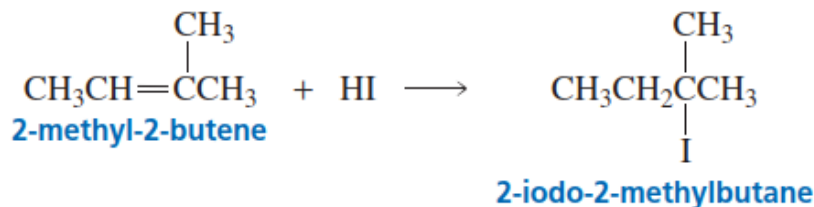
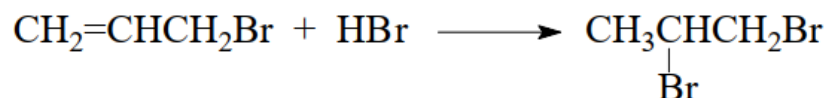
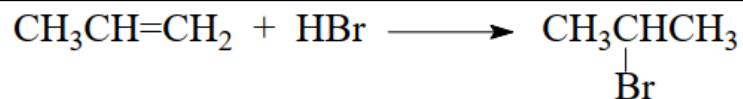
- تتحول الألكينات بسهولة بوجود الكلور أو البروم إلى مركبات مشبعة تحتوي على ذرتي هالوجين مرتبطين إلى كربونين متجاورين (يفيد هذا التفاعل في اصطناع مركبات ثنائية الهاليد المتجاورة).



قاعدة ماركوفنيكوف Markownikoff rule

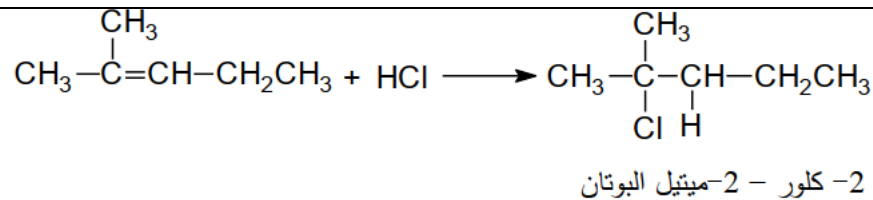
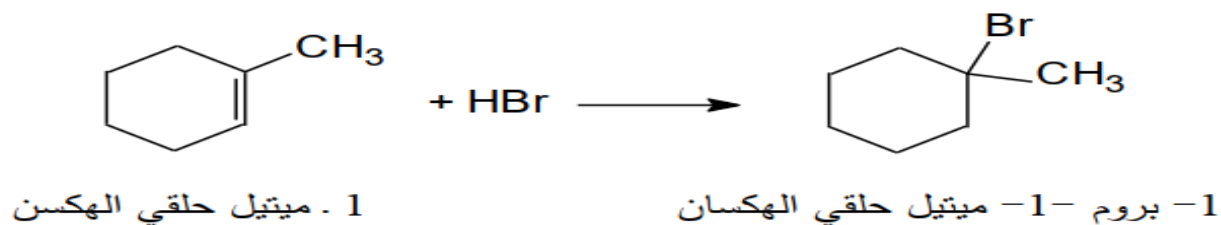
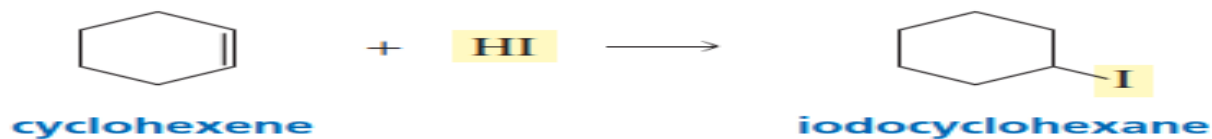
• قاعدة ماركوفنيكوف Markownikoff rule:

عند تفاعل الرابطة المضاعفة في الألكينات غير المتناظرة مع الكواشف ثنائية القطب فإن القطب الموجب يضاف إلى ذرة الكربون المرتبطة مع العدد الأكبر من ذرات الهيدروجين، أما القطب السالب فيضاف إلى ذرة الكربون المرتبطة مع العدد الأقل من ذرات الهيدروجين.



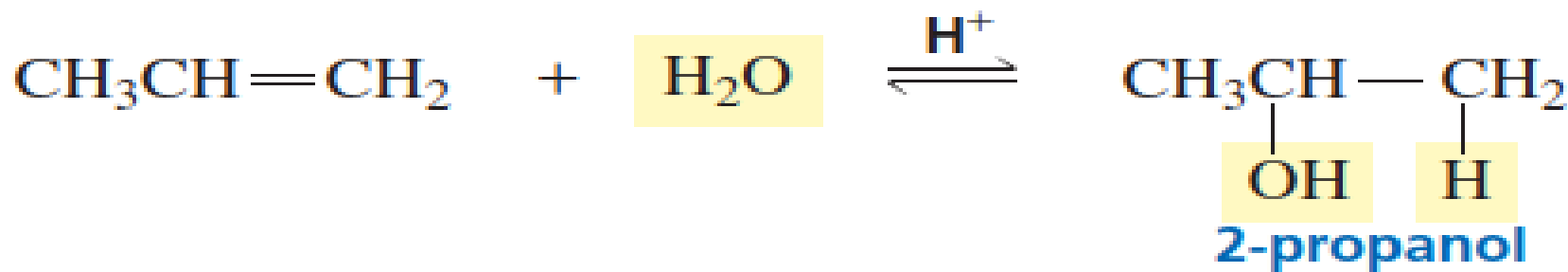
(3) - إضافة الحموض الهالوجينية

- يتحول الألكين باستخدام كلوريد الهيدروجين (HCl) أو بروميد الهيدروجين (HBr) أو يوديد الهيدروجين (HI) إلى هاليد الألكيل الموافق.



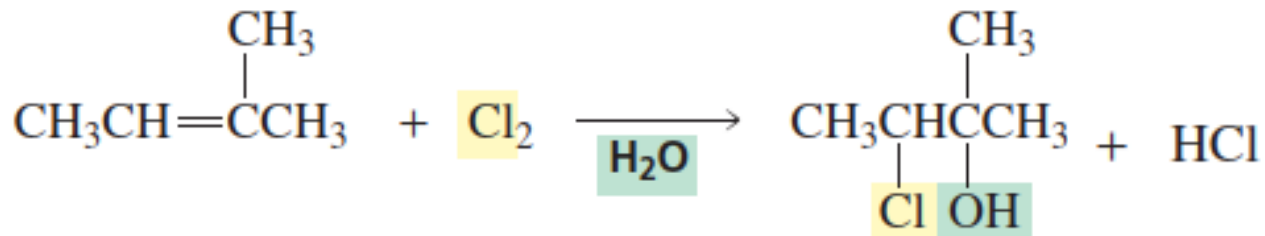
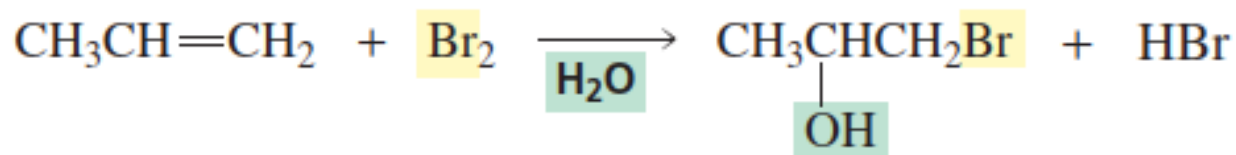
4-إمَاهة الألكِنَات hydration of alkenes

- تفاعلات الإمَاهة hydration هي التفاعلات التي يتم فيها ضم الماء.
- يضاف الماء إلى الألكِنَات بوجود الحمض (HCl, H₂SO₄) حيث تنتج الأغوال الموافقة.
- يتم التفاعل وفق قاعدة ماركوفنيكوف.



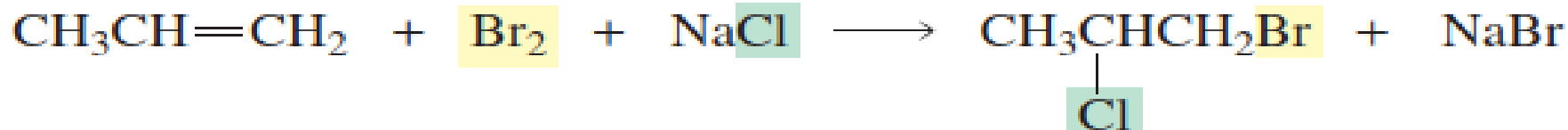
(5)- تفاعلات تشكل الهالوهيدرينات halohydrins formation

- عند إضافة الكلور أو البروم بوجود الماء إلى الألكينات تتكون مشتقات تحتوي على الهالوجين ومجموعة الهيدروكسيل على ذرتي كربون متجاورتين.
- يرتبط الهالوجين إلى ذرة الكربون المرتبطة مع العدد الأكبر من ذرات الهيدروجين، بينما ترتبط مجموعة الهيدروكسيل إلى ذرة الكربون التي تحمل عدد أقل من الهيدروجين.



(6)-إضافة هالوجينين مختلفين إلى الألكينات

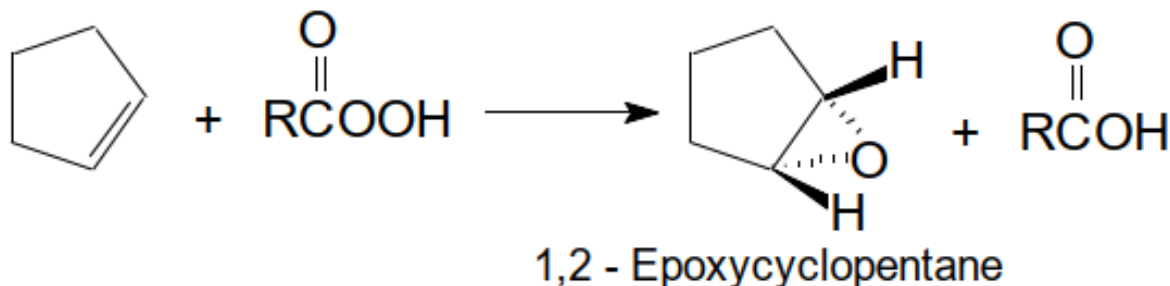
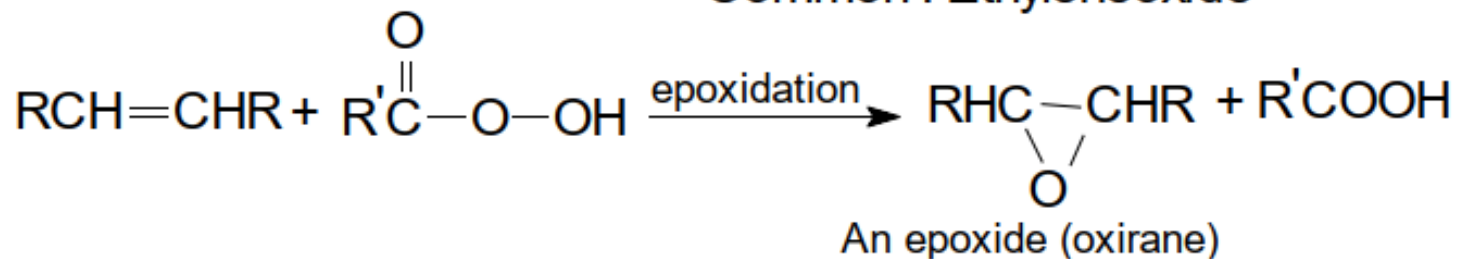
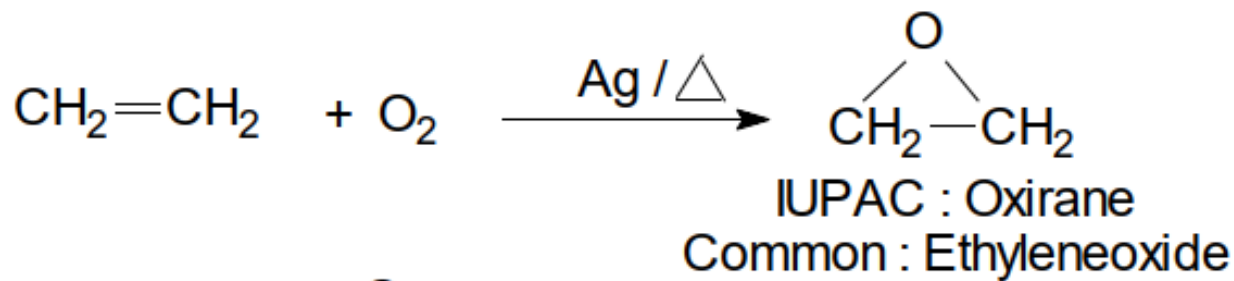
- عند تفاعل الألكين مع هالوجينين مختلفين فإن الهالوجين الأقل كهروسلبية يضاف إلى ذرة الكربون المرتبطة مع العدد الأكبر من الهالوجينات، والهالوجين الأكثر كهروسلبية يضاف إلى ذرة الكربون المرتبطة مع العدد الأقل من الهيدروجينات.



7-أكسدة الألكينات oxidation of alkenes

- تتأثر الرابطة الثنائية في الألكينات بالعوامل المؤكسدة بشكل يميزها عن الرابطة الأحادية C-C التي تبدي مقاومة عالية لهذه المؤكسيدات
- إن النتيجة النهائية لتفاعل أكسدة الألكينات هي الحصول على مركبات تملك أوكسجيناً مرتبباً بذرتي كربون الرابطة المضاعفة، ويتم تفاعل الأكسدة باستخدام أنماط مختلفة من الكواشف المؤكسدة.
- يعتمد اختيار الكاشف المؤكسد على طبيعة المركب الناتج المطلوب.
- عند معالجة الألكينات بواسطة فوق حمض عضوي نلاحظ انفصام الرابطة π وتشكيل حلقة إيتيرية ثلاثية الرؤوس، ويدعى الناتج إيبوكسيد.
- يعد كل من فوق حمض البنزويك (C_6H_5COOOH) وفوق حمض الخل (CH_3COOOH) من الكواشف الجيدة المستخدمة.

oxidation of alkenes أكسدة الألكينات (7)



7-أكسدة الألكينات oxidation of alkenes

- يمكن أكسدة الألكينات بواسطة محلول مخفف ومعتدل من فوق منغنات البوتاسيوم أو بواسطة رباعي أكسيد الأوسميوم (OsO_4) (كاشف سام ومكلف كثيراً) وتكون نواتج الأكسدة عبارة عن مركبات تحوي جزيئاتها زمري هيدروكسيل ولكنها في الوضع المقرون.

