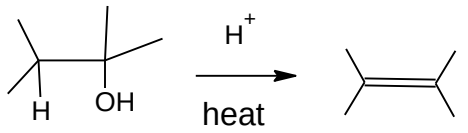
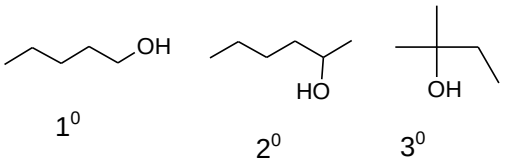
طرق تحضير الالكينات

1-سحب جزيئة ماء من الكحولات

يتم نزع جزئة ماء من جزيء الكحول في وجود حامض قوي مثل حامض الكبريتيك او حامض الفسفوريك المركز لمنع التفاعل العكسي عند درجة حرارة 85 م والمعادلة العامة لهذا التفاعل هي كالاتي



تمتاز الكحولات بوجود مجموعة الهيدروكسيل (-OH) وتكون الكحولات على شكل أولية او ثانوية أو ثالثية وكما في المركبات التالية

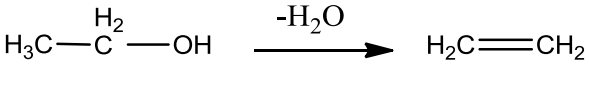


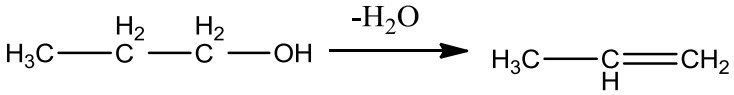
إن الكحولات تختلف عن بعضها في سهولة انتزاع جزيئة الماء منها على النحو التالية (معتمدة على نوع الكحول وظروف التفاعل من حيث درجة الحرارة وتركيز الحامض المستخدم)، حيث أن الكحول الثالثي أسهل انتزاعاً من الثانوي والثانوي اسهل من الأولي حيث

سهولة الانتزاع هي كالتالي 3°>2°>1°

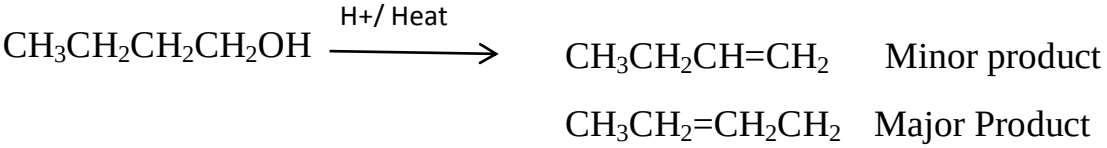
أحيانا يعطي سحب جزيئة ماء من الكحولات ناتجين او اكثر وذلك استقرارية الكاربوكاتيون المتكون والذي أحيانا يحدث ترتب من الأقل استقرار الى الأكثر استقرار

فحذف جزيئة ماء من الايثانول والبروبانول يعطي ناتج واحد





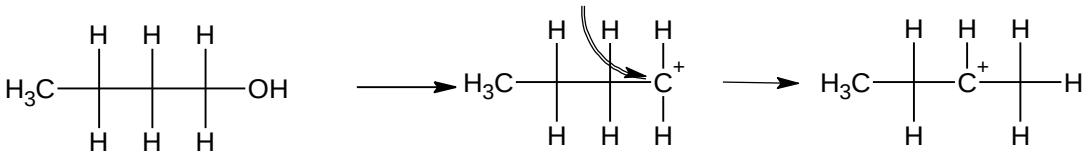
بينما الكحول 1-butanol يعطي اكثر من ناتج



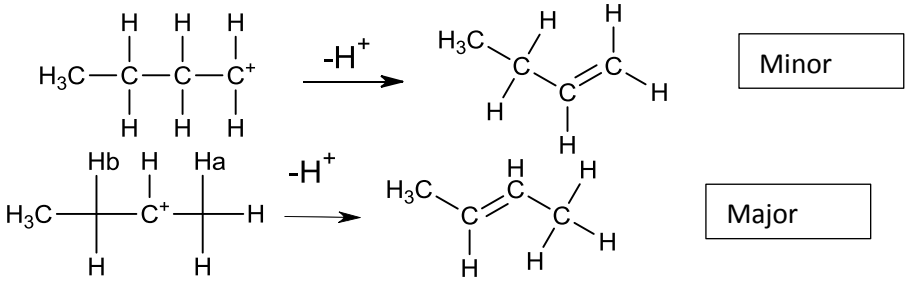
لتفسير ظهور ناتجين علينا ان نعرف كيف يحصل الترتب في الكاربو كاتيون

ترتب الكاربوكاتيون

عند تكون الكاربوكاتيون الاولي الناتج من لفض جزيئة ماء من ال1-بيوتانول

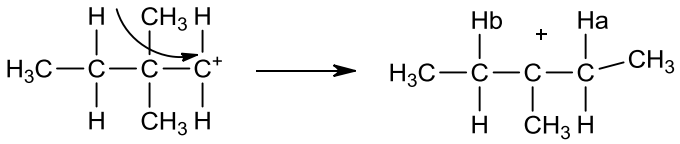


عند بداية الحذف يتكون الكاربو الكاتيون الالولي ولكونه غير مستقر ينتقل بروتون الى ذرة الكاربون الالولية من الذرة المجاوره ليعطي كاربو كاتيون ثانوي والذي هو اكثر استقرار وبعد في نفس الاثناء يتم لفض جزيئة هيدروجين ليكون ناتجين يكون فية الالكين الأكثر هو الناتج من الكاربوكاتيون الثانوي الذي يكون اكثر استقرار وزمن بقائه أطول من الكاربوكاتيون الاولي



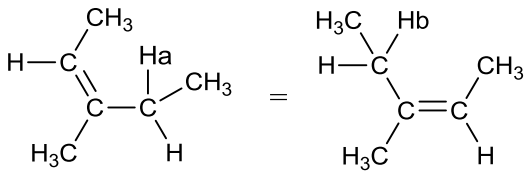
نلاحظ في المثل أعلاه ان حذف Ha من الكاربوكاتيون الثانوي يعطي نفس الناتج الكاربوكاتيون الاولي أي الناتج الأقل الا ان سيتزيف Zaitsev وجد ان المركبات تميل الى فقد الهيدروجين الذي يعطي الكين معوض اكثر بمجاميع الالكيل وتسمى هذه القاعدة ب Zaitsev's rule لذلك يكون الالكين الذي يفقد ال Hb هو الأكثر استقرار لان الاصره المزدوجة معوضه بمجاميع الكيل اكثر.

يمكن أيضا ان يترتب الكاربوكاتيون ليس فقط من اولي الى ثانوي بل أحيانا الى ثالثي وذلك بانتقال مجموعة methyl بدل البروتون كما في المثال التالي



س ايهما اكثر استقرار حذف بروتون من Haاو من Hb ؟

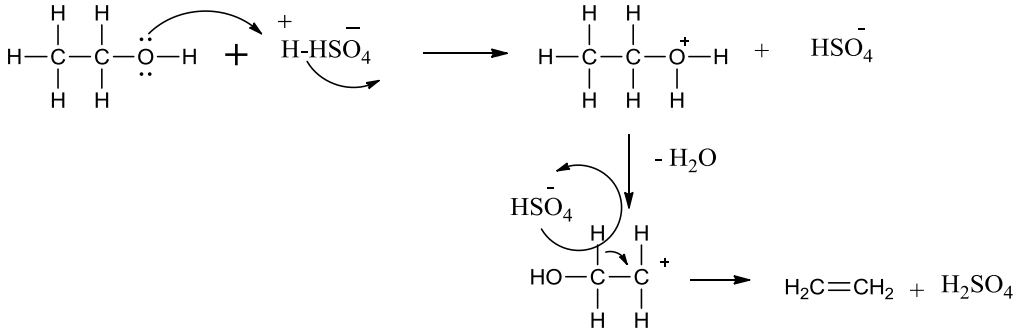
الجواب: كلا الحالتين متناضره مكونه نفس الالكين وهنا يعطي ناتج واحد لعدم وجود بروتون قرب الكاربوكاتيون الاولي ليلفضه



ميكانيكية التفاعل

المقصود بميكانيكية التفاعل هي الخطوات الوسطية التي يمر بها التفاعل لتكوين الناتج او النواتج

ميكانيكية حذف جزيئة ماء من ال ethanol بواسطة حامض H_2SO_4



الخطوه الاولى تتم برتنة مجموعة الهيدروكسيل لتعطي الاوكسونيوم ايون (مجموعة الكاربوكسيل مجموعه مغادره صعبة بينما الاوكسونيوم مجموعة مغادره سهلة) بعدها تغادر مجموعة الاوكسونيوم ليكون كاربوكاتيون **في حالة وجود ترتب فيحدث الترتب قبل ان تهجم مجموعة ال HSO_4 السالبة** بسحب البروتون لتعطي الناتج النقابل من الالكين

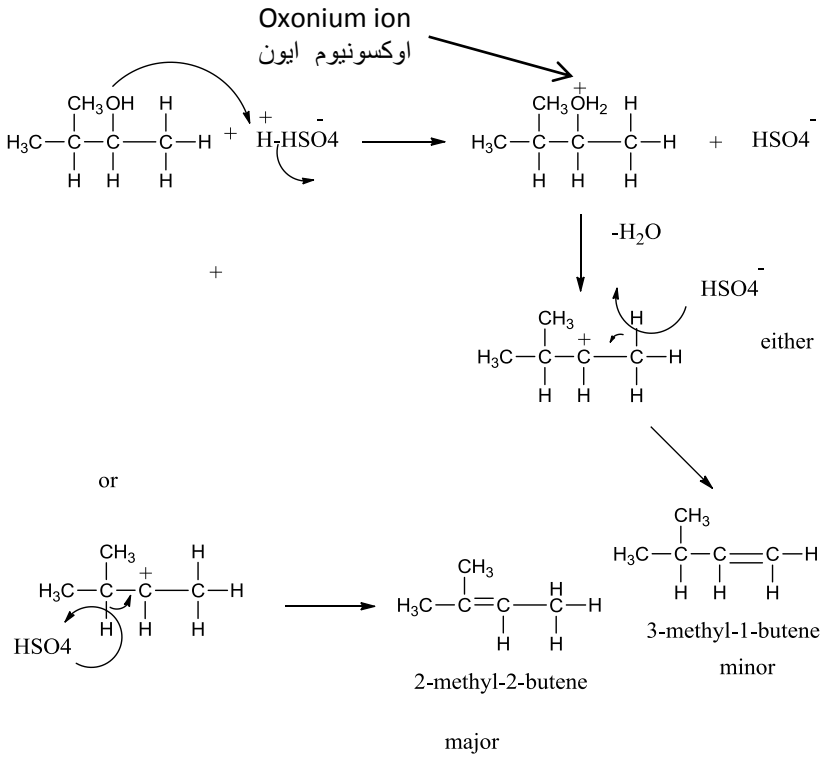
ملاحظة : العامل المساعد يدخل بالتفاعل ليسهل او يسرع التفاعل ويخرج بنفس التركيب الكيميائي ومن شروط التأكد ان الميكانيكية صحيحة يتم ملاحظة العامل المساعد خرج بنفس التركيب الذي دخل به للتفاعل.

في حالة أخرى غير ال ethanol ممكن ان يحل ترتب قبل الحذف كما في المثال التالي وهنا يتم توضيح لماذا تعطي بعض الكحولات ناتجين؟

س: يعطي حذف جزيئة ماء من ال 2-methyl -2-butanol ناتجين .بين لماذا وايهما الناتج الرئيسي موضحا الإجابة بالميكانيكية.

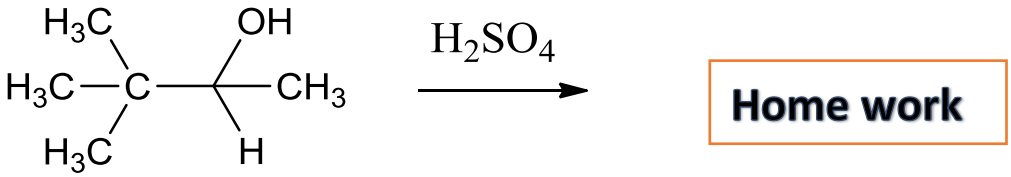
الجواب

من ميكانيكية التفاعل التالية



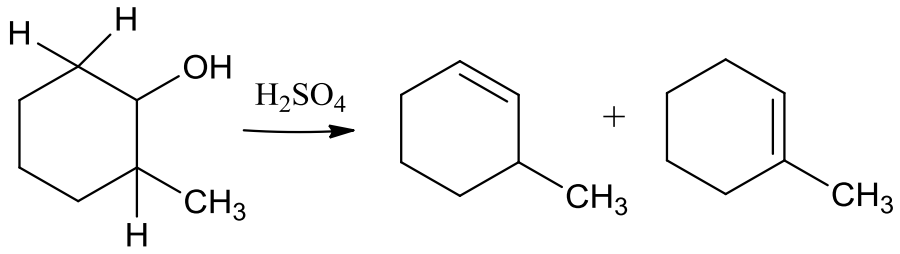
ان 3-methyl-1-butene هو الالكين الأقل تعويض بمجاميع الالكيل وبالتالي هو اقل استقرار فيكون ناتج ثانوي بينما ال 2-methyl-2-butene هو الأكثر تعويض فيكون الناتج الرئيسي.

س: بين ميكانيكية التفاعل التالي وبين عدد النواتج المحتملة وايهما الناتج الرئيسي:



مثال اخر

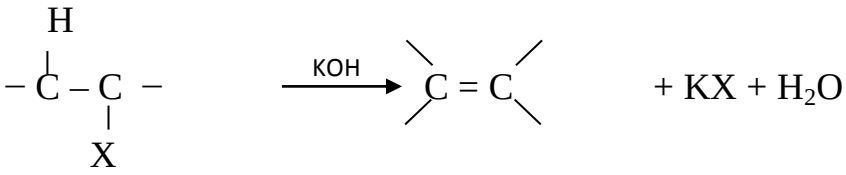
حذف الماء من الكحول الحلقي 2-methyl cyclohexanol يعطي ناتجين بين ايهما الناتج الرئيسي ولماذا موضح الإجابة بالميكانيكية



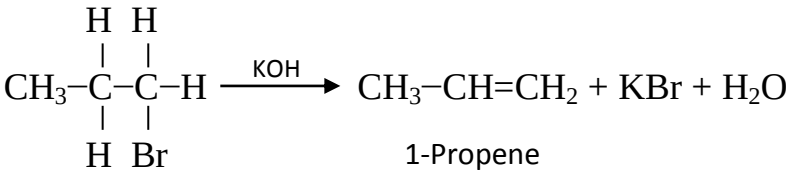
2- سحب هاليد الهيدروجين (HX) من هاليدات الالكيل

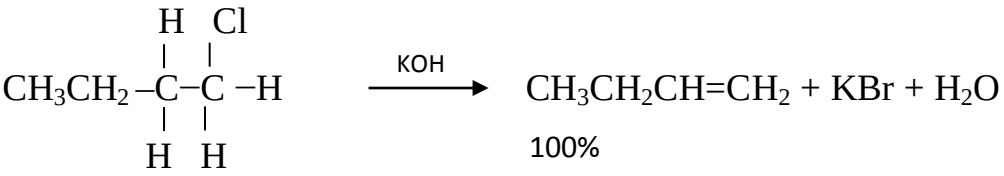
يتم سحب هاليد الهيدروجين (HX) بواسطة قاعده قوية مثل KOH او EtONa

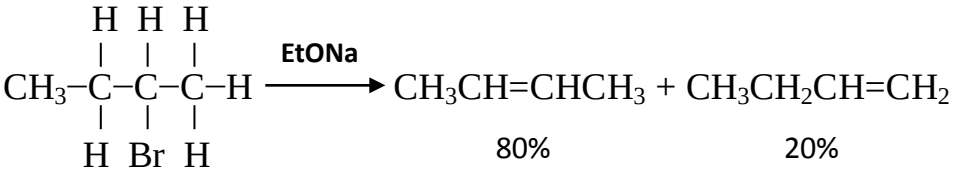
التفاعل العام



لاحظ الأمثلة التالية:

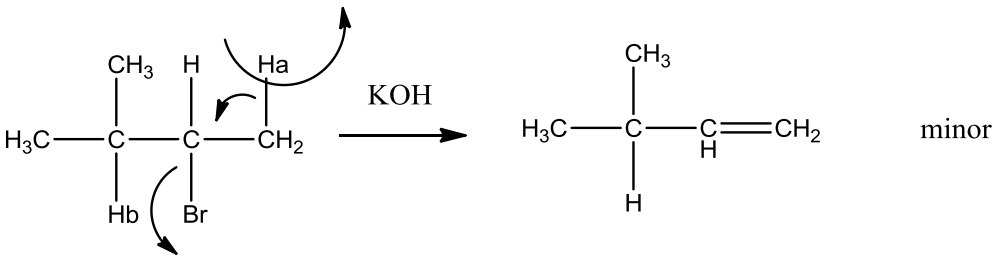


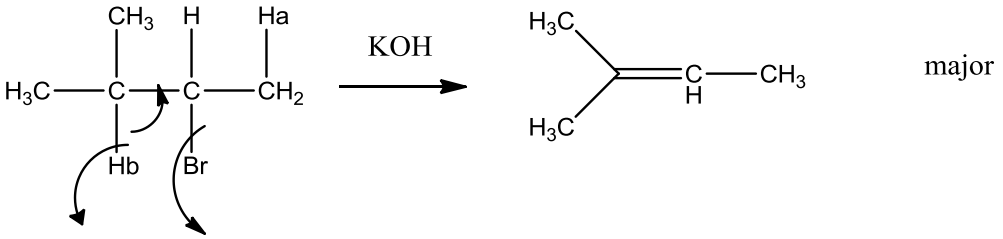




كذلك حذف مجموعة HX تنطبق عليها قاعدة سيتزيف

2-bromo-2-methylbutan يتم حذف HBr ليعطي ناتجين بين ماهما الناتجين وايهما الأكثر استقرار؟

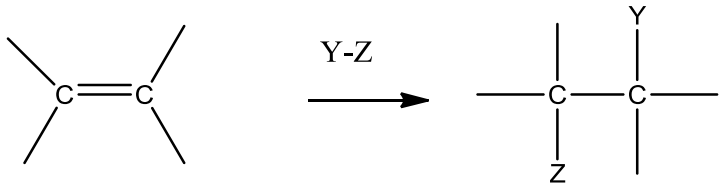




س/ أعط ناتج التفاعلات التالية عند معاملتها مع هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي؟ وأيهم أكثر استقراراً؟

1) 1-Chloropropane
2) 2-Chloropentane
3) n-Propylchloride
4) 3-Chloropentane
5) 2-Bromo-2, 3-dimethylbutane
6) 1-Chloro-2, 2-diethylpropane

تفاعلات الالكينات: المجموعة الفعالة في الالكينات هي الآصرة المزدوجة (C=C) وهي عباره عن آصرة (سكما σ) القوية وآصرة (π) الضعيفة. إن التفاعلات النموذجية للآصرة المزدوجة هي تفاعلات الإضافة Addition Reaction حيث تنفتح الآصرة π وتتكون أصرتين من نوع σ على كلا ذرتي كاربون الاصرة المزدوجة.

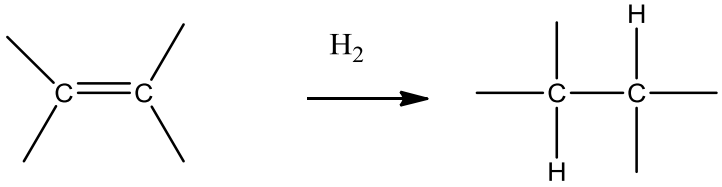


تفاعل الإضافة : هو تفاعل كيميائي يتم فيه إضافة ذرة أو مجموعة من الذرات إلى الجزيء . تحدث تفاعلات الإضافة مع المركبات التي تحتوي على روابط ثنائية أو ثلاثية مثل الألكينات و أيضا الألكاينات و الألدهيدات و الكيتونات، و التي عندها رابطة ثنائية بين الكربون و الأكسجين . يمكن أن يُتخيل تفاعل الإضافة كعملية من خلالها يتم تكسير الروابط الثنائية و الثلاثية كليا أو جزئيا بحيث تدخل الذرّات أو مجموعات الذرّات المضافة في الجزيء.

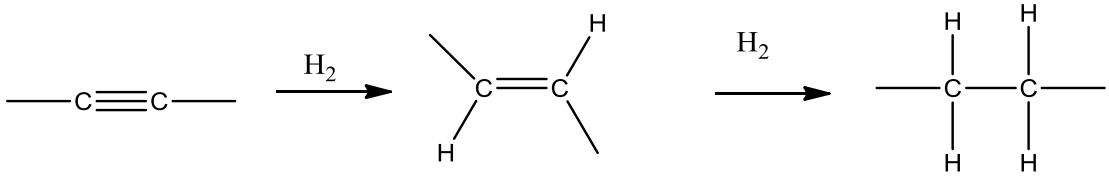
إن الآصرة المزدوجة تسلك في معظم التفاعلات كمصدر للإلكترونات أي أنها تسلك كقاعدة أما المركبات التي تتفاعل معها وهي التي تكون ناقصة إلكترونياً تسمى الحوامض. تعرف الكواشف الحامضية التي تبحث عن الإلكترونات بكواشف باحثة

عن الإلكترونات (كواشف إلكتروفيلية) ويعرف التفاعل الذي يتضمن هذا النوع من الإضافة بتفاعلات الإضافة الإلكتروفيلية، ومن أهمها:

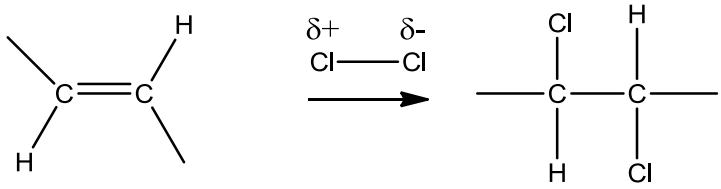
1) **تفاعل الهدرجة (إضافة الهيدروجين):**



يضاف كل هيروجين الى ذرة الكاربون الحاملة للاصره المزدوجة وبشكل عام إضافة الهيدروجين الى الاواصر المتعددة فمثلا إضافة الهيدروجين الى الاصره الثلاثية يحولها الى ثنائية واضافتة الى الثنائية يحولها الى مفردة.



2) **إضافة الهالوجينات** (X_2): تتحول الألكينات بواسطة الكلور أو البروم إلى مركبات مشبعة تحتوي على ذرتي هالوجين مرتبطة بذرتي كاربون الآصرة المزدوجة



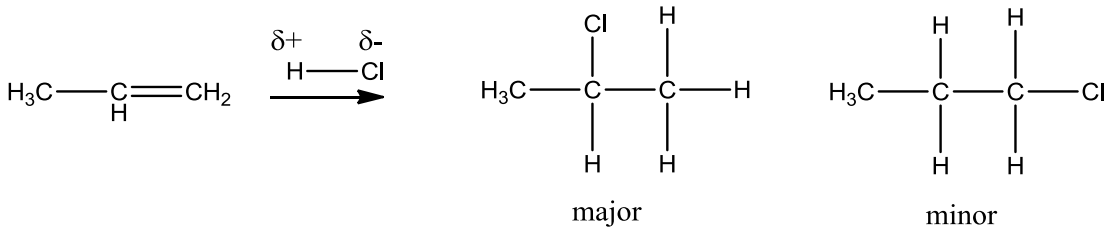
إن تفاعل إضافة البروم إلى الألكينات هو تفاعل مميز يستخدم للكشف عن الألكينات حيث أن لون البروم في (CCl_4) ذو لون أحمر ولكن ثنائي هاليد البروم وكذلك الألكين هو عديم اللون لذا فاختفاء اللون الأحمر لمحلول البروم دلالة على وجود الآصرة المزدوجة في المركب العضوي

$$CH_3CH = CH - CH_3 + \underset{\text{أحمر}}{Br_2} \longrightarrow CH_3\underset{\underset{Br}{|}}{CH} - \underset{\underset{Br}{|}}{CH} - CH_3$$

2, 3-Dibromobutane

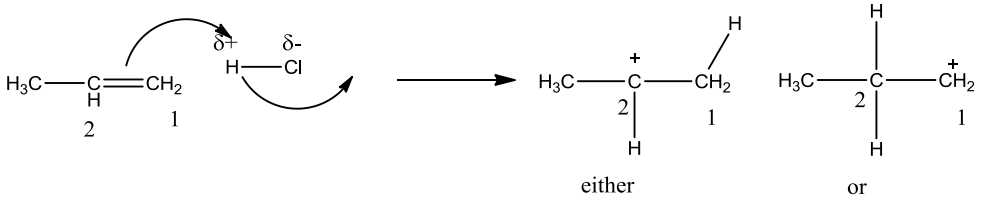
3) إضافة هاليد الهيدروجين (HX)

يضاف هاليد الهيدروجين الى الاصرة المزدوجة وغالبا يكون ناتجين



قاعدة ماركونيكوف: عند إضافة هاليد الهيدروجين إلى الاصرة المزدوجة كربون–كربون لألكين **غير متماثل** فإن الهيدروجين يضاف إلى الكربون المتصلة بعدد ذرات هيدروجين أكثر, بينما الهالوجين يضاف إلى الكربون المرتبط بذرات هيدروجين أقل

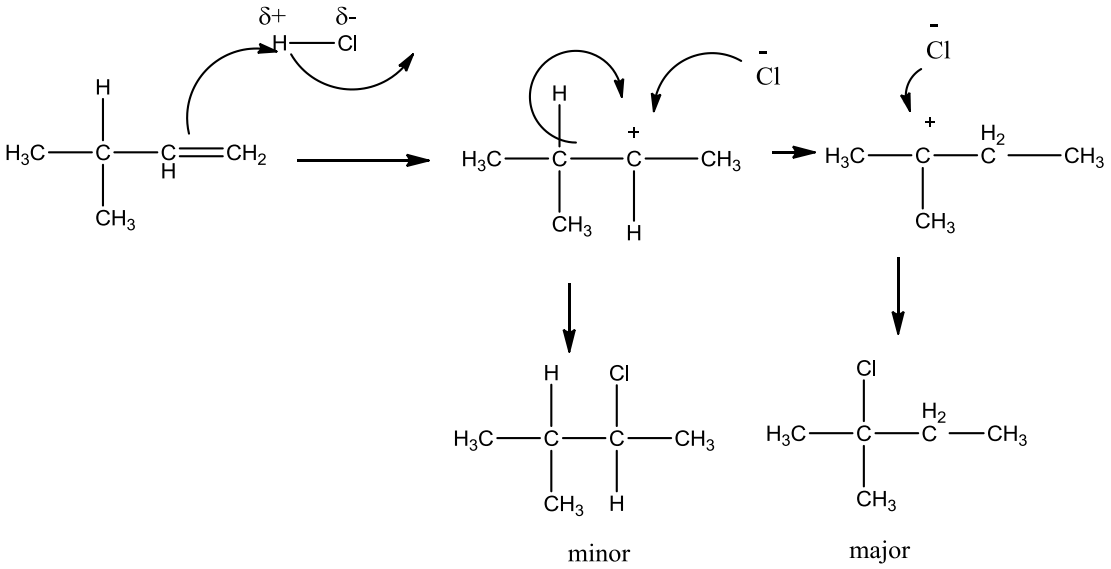
من ميكانيكية التفاعل يمكن فهم قاعدة ماركونيكوف بشكل أوضح



عند هجوم الاصره المزدوجة (التي تسلك سلوك نكليوفيل) على الهيدروجين الحامضي في جزيئة HX فهناك احتمالين الاحتمال الأول ان يضاف الهيدروجين على ذرة الكاربون 1 أي على الذرة التي تحمل هيدروجين اكثر(حسب ماركونيكوف) لتعطي كاربوكاتيون ثانوي واكيد هو الأكثر استقرار من الكاربوكاتيون الاولي الاحتمال الثاني هو ان يضاف الهيدروجين على ذرة الكاربون 2 (عكس ماركنيكوف) ليعطي كاربوكاتيون اولي الأقل استقرار من الثانوي (ثم يضاف الهاليد الى الكاربوكاتيون ليعطي هاليد الكيل)

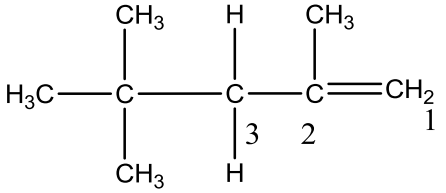
- تكون الإضافة على قاعدة ماركونيكوف هي الناتج الرئيسي والاضافة عكس ماركونيكوف تعطي ناتج ثانوي. الا ان التجربة اثبتت ان في المثال أعلاه يعطي ناتج واحد وهو حسب ماركونيكوف فقط.
- أذن متى نحصل على ناتجين؟

يتم إضافة ال HX دوما على حسب قاعد ماركونيكوف الا ان بعد الحصول الكاربوكاتيون أحيانا هناك احتمالية ترتب أخرى لتعطي ناتجين كما في المثال التالي

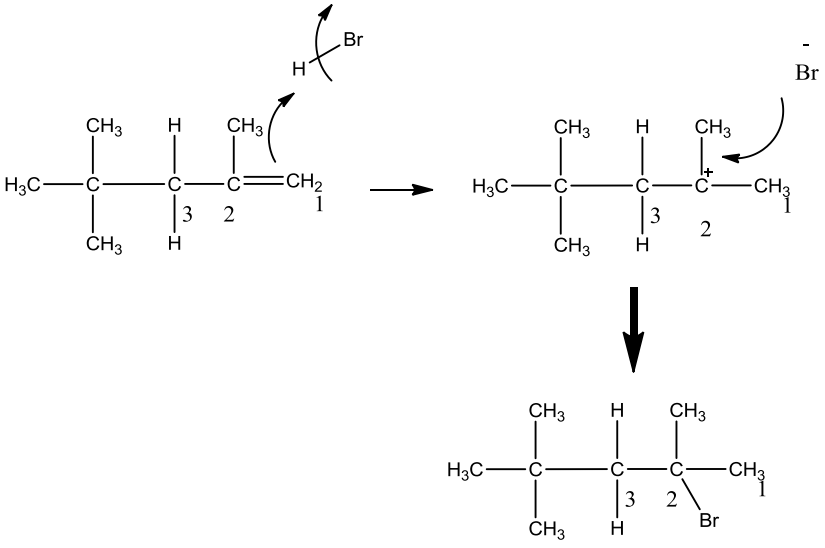


من التفاعل أعلاه نلاحظ ان الإضافة تمت حسب قاعدة ماركنيكوف فتكون الكاربوكاتيون الثانوي الا ان وجود إمكانية ترتب هذا الكاربوكاتيون الى كاربو كاتيون ثالثي فيترتب الى ثالثي ولكون الثالثي اكثر استقرار وان زمن بقائة أطول يكون الناتج الرئيسي من ارتباط الهاليد مع الكاربوكاتيون الثالثي ليكون الناتج الأكثر اما ارتباط هاليد الالكيل بالكاربوكاتيون الثانوي يعطي ناتج اقل minor

س: لماذا يعطي المركب ادناه ناتج واحد عند تفاعله مع ال HBr؟

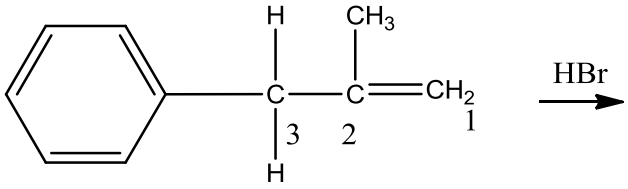


من ميكانيكية التفاعل عند هجوم الاصرة المزدوجة على الهيدروجين وحسب ماركونيكوف فان الكاربوكاتيون المتكون هو كاربوكاتيون ثالثي



وهنا لايوجد ترتب ينقله الى شكل اكثر انتقال فالترتب مع الهيدروجين المرتبطة بكاربون 3 يعطي كاربوكاتيون ثانوي ولايمكن للاكثر استقرار ان ينتقل الى الأقل استقرار.

بين لماذا يعطي المركب ادناه ناتجين؟ وبين ايهما الناتج الرئسي وضح الإجابة بالميكانيكية.



4) إضافة هاليد الهيدروجين بوجود البيروكسيد (عكس ماركونيكوف)