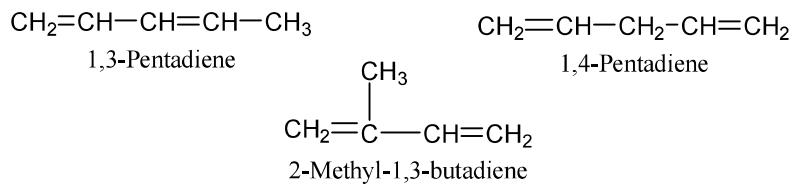


ملاحظة

- درجة غليان الألكينات الوسطية أعلى من درجة غليان الألكانات المقابلة وذلك بسبب القطبية الناتجة عن الرابطة الزوجية .
- درجة غليان الداينات المتراكمة (1,2) Cumulated (1,2) أعلى من درجة غليان الداينات المترنة Isolated (1,3) وأعلى من درجة غليان الداينات المستقلة (1,4) Conjugated (1,4)
- درجة غليان الداينات المستقلة أقل من درجة غليان الألكينات الوسطية .
- درجة غليان الألكينات الوسطية أقل من درجة غليان الداينات المتراكمة والمترنة .
- يكون ثبات الداين على النحو التالي :  $\text{conjugated} > \text{isolated} > \text{cumulated}$

**2 - الذوبانية Solubility :** الألكينات مركبات ذات قطبية ضعيفة لا تذوب في الماء وتذوب في المذيبات غير القطبية أو ضعيفة القطبية مثل  $\text{CCl}_4$  والبنزين والإيثر واليجرون Ligroin ( مشقات نفطية متطرفة )

41-2 ما هي متشكلات الداين المترن و المستقل التي لها الصيغة الجزيئية  $\text{C}_5\text{H}_8$  ؟



## تفاعلات الألكينات Reactions of alkenes

### 1 - الاحتراق Combustion

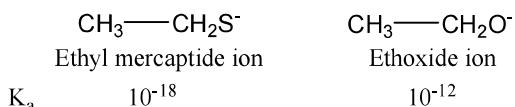
تحترق الألكينات وتعطى  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  وطاقة ولا يستعمل هذا التفاعل كمصدر للطاقة نظراً لاستخدام الألكينات في التفاعلات الأخرى.

### 2 - تفاعلات الإضافة Addition reactions

يؤدي تفاعل الإضافة إلى كسر الرابطة  $\pi$  وتكون رابطتين  $\sigma$  وهذا التفاعل مفضل من حيث الطاقة لأن الحرارة المتبعة من تكوين رابطتين  $\sigma$  تفوق الطاقة اللازمة لكسر رابطة  $\pi$  وبناءً عليه تكون هذه التفاعلات طاردة للحرارة Exothermic تمثل الإلكترونات الرابطة  $\pi$  تجاه الكواشف الإلكتروفília (حمض لويس Lewis acid) وهذا يتطلب وجود نيوكليلوفيل قادر على منح زوج من الإلكترونات (قاعدة لويس Lewis base)

2-42 بما أن كل الإلكتروفيلاس حوماض لويس وكل النيوكلوفيلاس قواعد لويس اشرح لماذا لا يستعمل تعبير حمض وقاعدة لويس بدلاً من تعبيري إلكتروفيلي ونيوكلوفيلا؟

لأن الحمضية والقاعدية تعبّر عن ثوابت اتزان نسبية بمعنى أن الحمض القوي هو الذي يعطي عند الاتزان في الماء تركيزاً عالياً من أيون الهيدرونيوم والقاعدة المرافقه أما تعبيري إلكتروفيلي ونيوكلوفيلا تدل على معدلات التفاعل النسبية فمثلاً :-

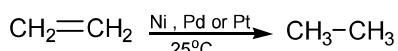


إن أيون الأيثوكسيد أقوى حمضية من أيون مركبتيدي إيثيل ولكن أيون مركبتيدي إيثيل هو النيوكلوفيلا الأقوى لأنّه يتفاعل أسرع مع الإلكتروفيلي.

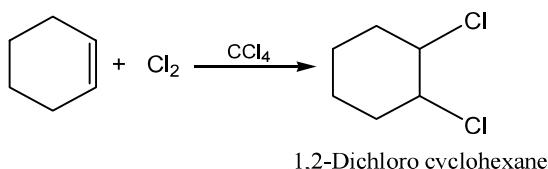
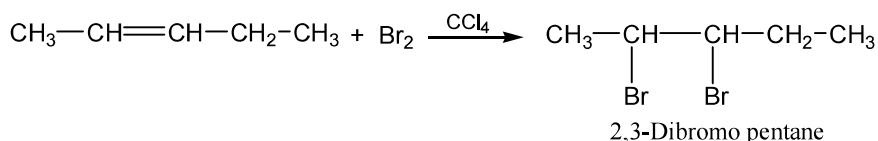
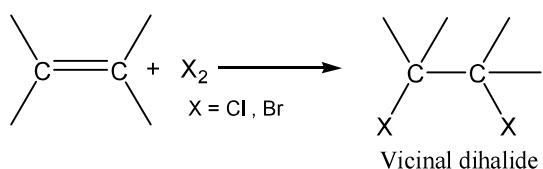
تعتمد تفاعلات الإضافة على نوع المتفاعلات كما يلي :-

- أ- إضافة متفاعلات متماثلة      Addition of symmetrical reactants
- ب- إضافة متفاعلات غير متماثلة      Addition of unsymmetrical reactants

أولا / إضافة المتفاعلات المتماثلة : هي إضافة شقين متماثلين على الرابطة الزوجية .  
 i. إضافة الهيدروجين ( الهدرجة ) Hydrogenation يضاف الهيدروجين إلى الرابطة الثنائية وينتج الألkan المقابل .



ii. ii. إضافة الهالوجينات      Addition of halogen



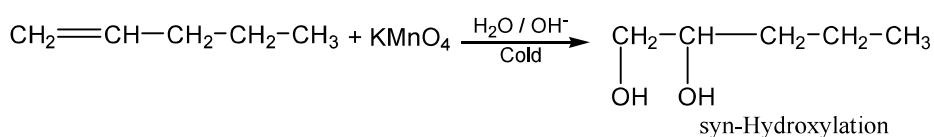
iii. iii. الأكسدة      Oxidation

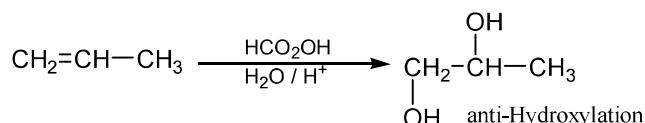
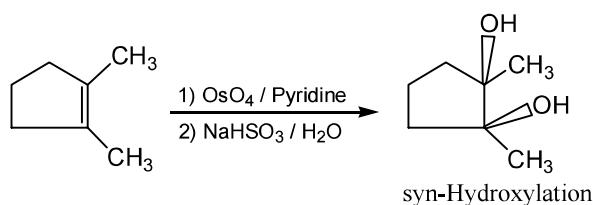
تتم الأكسدة بأحد العوامل المؤكسدة التالية وتنتج مركبات ثنائية الهيدروكسيل تسمى دايبول .

Potassium permanganate  $\text{KMnO}_4$

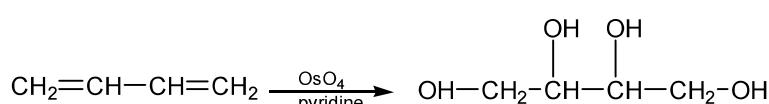
Osmium tetroxide  $\text{OsO}_4$

Peroxy formic acid  $\text{HCO}_2\text{OH}$





43-2 ما هو الألkin المستخدم في تحضير المركب  $\text{OH}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}(\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{OH}$  ؟



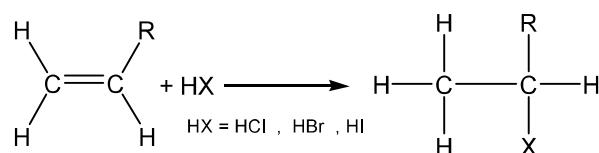
ثانياً / إضافة المتفاعلات غير المتماثلة : تعتمد إضافة متفاعل غير متماثل للألkin على تمايز أو عدم تمايز الألkin فإذا كان الألkin غير متماثل فإن إضافة الشقين غير المتماثلين تخضع لقاعدة ماركونيكوف .

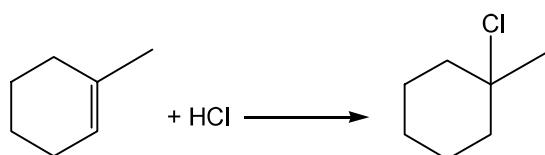
#### قاعدة ماركونيكوف Markovnikov's rule

توصل العالم الروسي Vladimir V. Markovnikov سنة 1869م إلى آلية إضافة المتفاعل غير المتماثل للألkin حيث تنص على : عند الإضافة الأيونية لمتفاعل غير متماثل إلى ألكين غير متماثل فإن الشق الموجب يضاف إلى ذرة الكربون المتصلة بأعلى عدد من ذرات الهيدروجين بينما يتوجه الشق السالب لذرة الكربون المتصلة بأقل عدد من ذرات الهيدروجين .

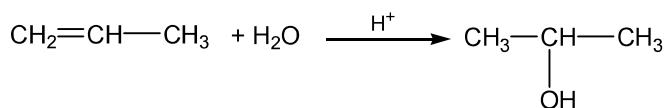
#### i. إضافة هاليدات الهيدروجين Addition of hydrogen halides

لإجراء هذا التفاعل يستخدم الهاليد الغازي بإمراهه مباشرة في الألkin الذي يقوم بعمل المذيب أو عن طريق إذابة هاليد الهيدروجين في حمض الخليك ثم يخلط مع الألkin .



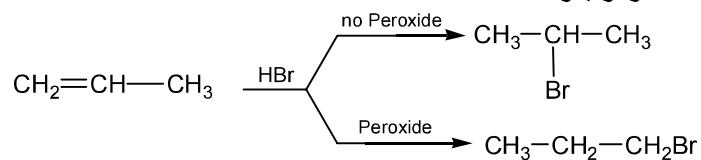


إضافة الماء ( الإماهة ) .ii

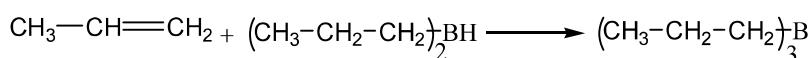
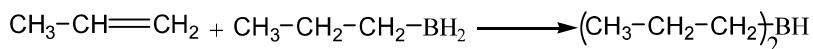
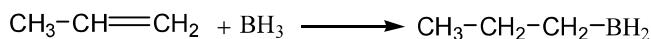


الإضافة عكس قاعدة ماركونيكوف Anti-Markovnikov addition

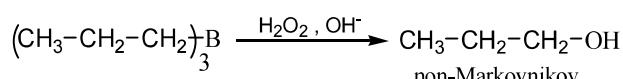
i. إضافة هاليد الهيدروجين : عند إضافة هاليد الهيدروجين في وجود البيروكسيد فإن الإضافة تتم عكس قاعدة ماركونيكوف .



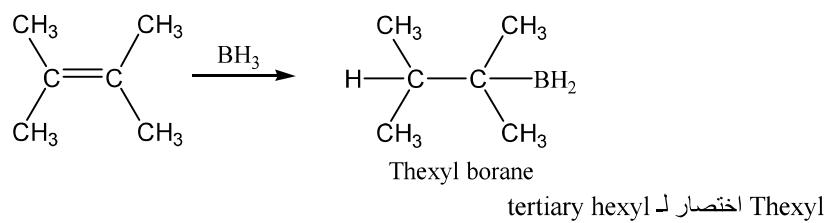
ii. إماهة الألكين Hydration of alkene : يتم تمييز الألكين باستخدام ثنائي هيدريد البورن حيث تضاف الرابطة H-B من البورن إلى الألكين فيتكون ناتج يسمى organoborane



وعند تفاعل ثلاثي الأكيل بورن مع محلول مائي من فوق أكسيد الهيدروجين في وسط قاعدي ينتج كحول بإضافة عكس قاعدة ماركونيكوف .

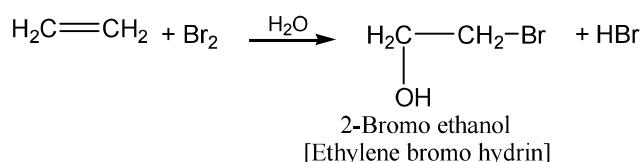
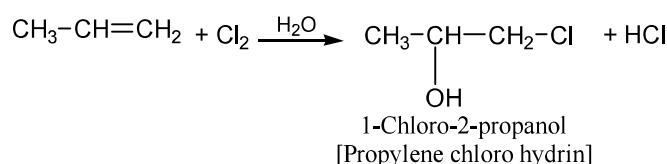
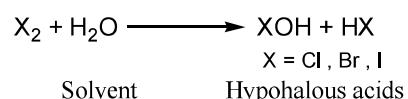


يعتمد ناتج هذا التفاعل على حجم الألكين حيث تسبب الإعاقبة المجماسمية توقف التفاعل عند الخطوة الأولى أو الثانية فعلى سبيل المثال المركب : 2,3-Dimethyl-2-butene يتفاعل مع البورن ويعطي ناتج واحد فقط monoalkyl borane بسبب الإعاقبة الفراغية .

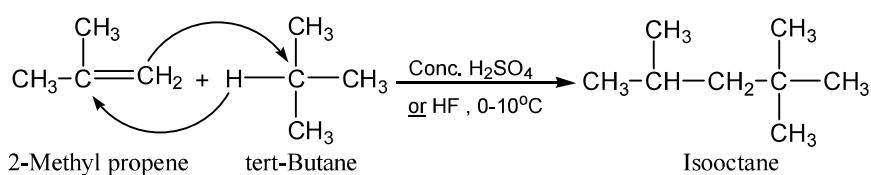


### 3 - تفاعل تكوين هالوهيدرين Halohydrin formation

يتكون هالوهيدرين كناتج رئيسي عند هلاجنة الألكين في محلول مائي بدلاً من رابع كلوريد الكربون حيث تدخل جزيئات الماء في التفاعل نظراً لتفوقها العددي على جزيئات الاهاليد فتتفاعل كنيوكلاوفيل بسبب زوجي الإلكترونات غير الرابط على ذرة الأكسجين ويكون الناتج مشابهاً لناتج إضافة ماركونيكوف.



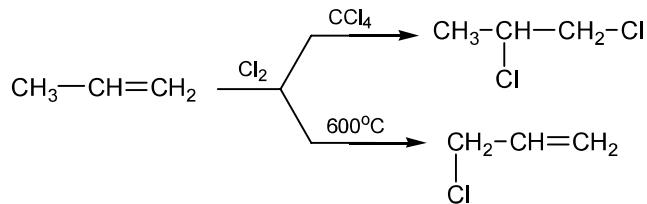
### 4 - تفاعل الألكلة Alkylation



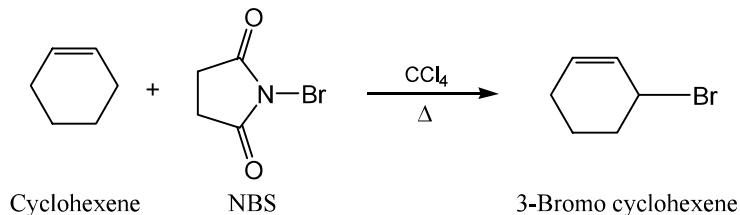
### 5 - تفاعل إضافة أيودات الكاربنoids (ص-74) Addition of Carbenoids

### 6 - تفاعل الهلاجنة والاستبدال الأليلي Halogenation , Allylic substitution

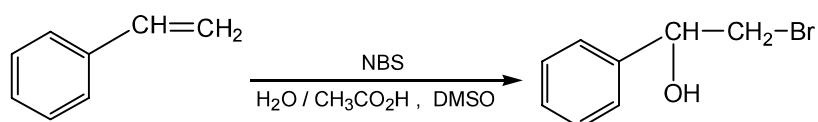
عند الهلاجنة في الطور الغازي ودرجة حرارة مرتفعة أو تسلیط ضوء مناسب فإن الهلاجنة تتم في مجموعة الميثيل ولا تتم إضافة الهالوجين على الرابطة الزوجية .



يمكن استخدام المركب (NBS) *N*-Bromo succinimide لهلاجنة الألكينات بالبروم في الموقع الأليلي دون أن يؤثر على الرابطة الزوجية .

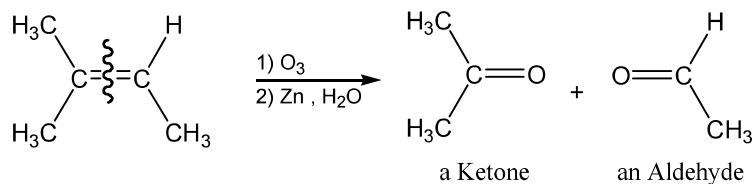


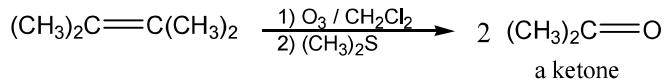
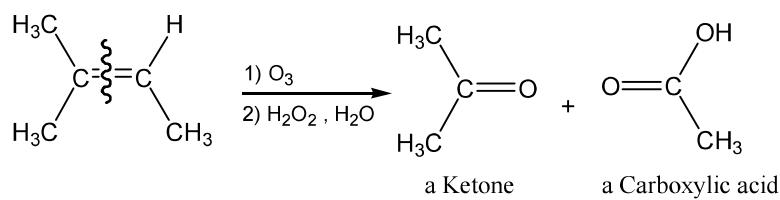
و عند استخدام كاشف كاشف ( DMSO ) في وجود الماء والمذيب المناسب مثل ( H<sub>2</sub>O / CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H ) ينتج برومو هيدرين .



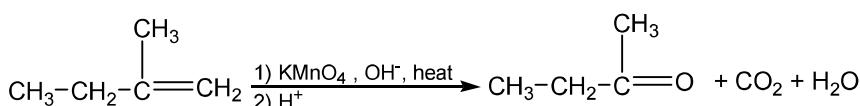
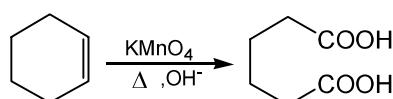
### 7 - تفاعلات شطر الألكينات Cleavage of alkenes

**أ - التفاعل مع الأوزون Ozonization :** يتفاعل الأوزون بقوّة مع الألكين ويعطي مركبات تسمى أوزونايد Ozonide التي يتم احتزازها بالخارصين Zn أو dimethyl sulfide (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S إلى الدهيدات أو كيتونات وعند إعادة أكسدة مركبات الأوزونايد باستخدام H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> يتم تحويلها إلى أحماض كربوكسيلية وكيتونات .

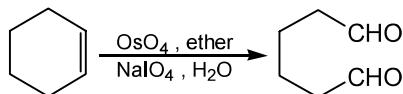




**ب - التفاعل مع برمجنة البوتاسيوم  $KMnO_4$**  : تفاعل البرمنجنات مع الألken على الساخن في محلول مركز من أيون البرمنجنات فينتج كيتونات وأحماض كربوكسيلية و في حالة وجود مجموعة  $-CH_2-$  طرفيه فأنها تتأكسد إلى  $CO_2$

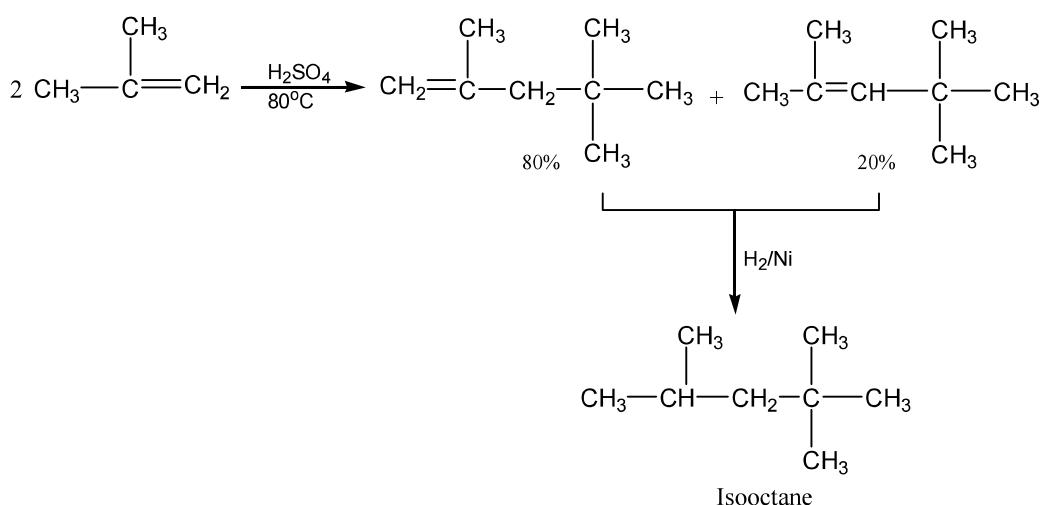


**ج - التفاعل مع رباع أوكسيد الأوزميوم  $OsO_4$**  : يتم التفاعل في وجود فتنشر الرابطة الزوجية وتعطي نفس الأنواع من نواتج الانشطار بالأوزون التي تنتج بالاحتزال ( الدهيدات وكيتونات ) وتسمى نواتج هذا التحول ( أو الانشطار ) **Lemeiux-Johnson cleavage**



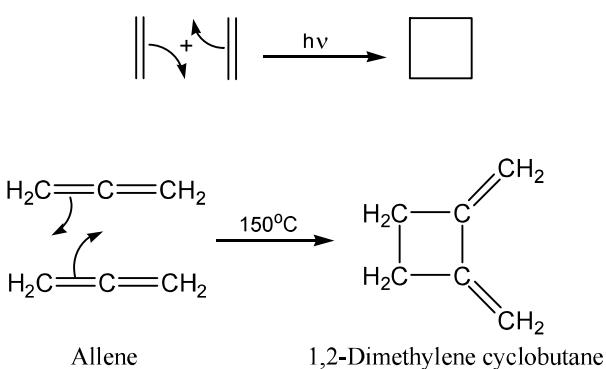
#### 8 - تفاعل تضاعف الألken ( إضافة الألken ) Dimerization of alkenes

عند تفاعل isobutylene ( صيغته الجزيئية  $C_4H_8$  ) مع حمض معدني مثل حمض الكبريتيك أو الفوسفوريك يتكون مزيج من جزيئين لـألكين مضاعف Dimer ( صيغته الجزيئية  $C_8H_{16}$  ) وهذا التفاعل مهم في الصناعة النفطية حيث تعطي هدرجة هذا المزيج مركبا واحد وهو isooctane

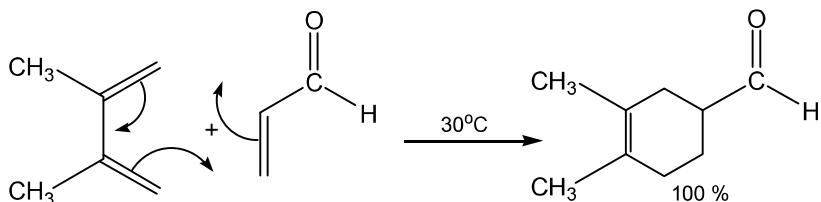
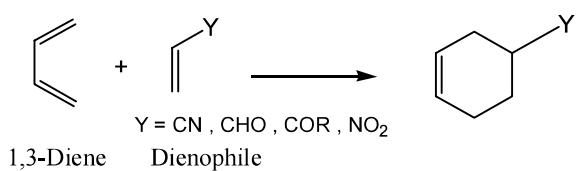


### ٩ - تفاعل الإضافة الحلقة Cycloaddition reaction

يعرف هذا التفاعل بتفاعل ديلز- ألدز نسبة للعلميين الألمانيين Otto Diels ، Kurt Alder عن تفاعل تضاد فيه الألكينات إلى بعضها أو إلى الدياينات لتكوين مركبات حلقة تكون المتفاعلات الأساسية في هذا التفاعل هي الألين مع 1,3-diene حيث يسمى الألين الذي يتحد مع الدياين في هذا التفاعل باسم "dienophile" أي المحب للدياين

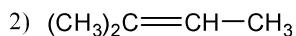
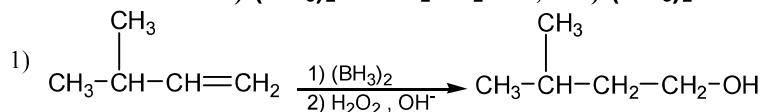


عند وجود مجموعة ساحبة لـ electrons withdrawal group على الرابطة الزوجية في dienophile يزداد مردود هذا التفاعل بشكل أكبر .

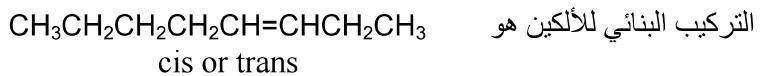
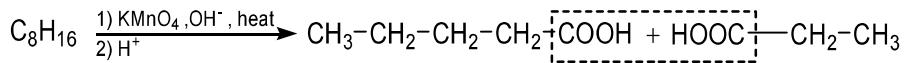


44- ما هي الألكينات التي يمكن أن تستخدم في تحضير الكحولات التالية عن طريق التفاعل مع ثاني بوران والأكسدة؟

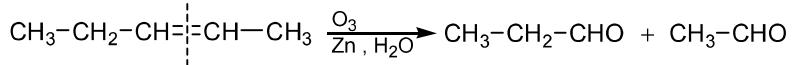
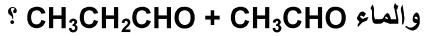
- 1) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH , 2) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCHOHCH<sub>3</sub>



45- ما هو التركيب البنائي للألكين صيغته الجزيئية C<sub>8</sub>H<sub>16</sub> عند أكسدته ببرمنجنات البوتاسيوم ينتج حمضين كربوكسيليدين هما :



46- ما هو التركيب البنائي للألكين الذي يعطي المركبات التالية عند معالجته بالأوزون ثم الخارجيين والماء



**10 - البلمرة Polymerization :** هي عملية ربط عدد كبير من الجزيئات الصغيرة والبسيطة لتكوين جزيئات ضخمة ذات وزن جزيئي عالي تدعى البوليمرات Polymers التي تتكون من وحدات متكررة تعرف الوحدة منه monomer والتي تتحول إلى البوليمر بتفاعل البلمرة .

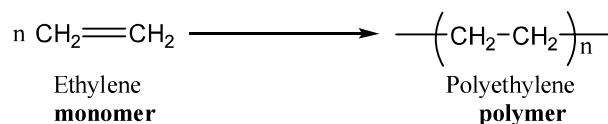
يعتبر إنتاج البوليمرات في الدرجة الثانية بعد إنتاج الفولاذ steel كدليل على حيوية النظم الاقتصادية للدول حيث تستعمل هذه المواد في معظم الأشياء من حولنا مثل الملابس والطلاء وهيكل السيارات والأكياس واللادان وغيرها ونظراً للاستعمالات الواسعة لهذه المواد يجب أن تكون قوية ومستقرة وحاملة كيميائياً وقد استطاع الكيميائيون أن يربطوا بين التركيب الكيميائي للجزء المبلمر وبين خواصه الطبيعية حيث أمكن تغيير بعض الخواص بما يتواافق مع استعمالاته .

إن معظم هذه المواد لا تخضع للتحلل الحيوي لأنها تنتج من عمليات مخبرية أو صناعية وليس عمليات تجري في الطبيعة ، ولكن ليست جميع البوليمرات صناعية حيث يوجد بولимерات طبيعية مثل الحرير والصوف والبروتينات والنشا .

**تنقسم تفاعلات البلمرة إلى نوعان هما : بلمرة الإضافة وبلمرة التكثيف**

**أولاً / بولимерات الإضافة Addition polymers :** هي عبارة عن تفاعلات يتم فيها إضافة عدد كبير من جزيئات الألكين بحيث يكون الناتج الوحيد من التفاعل هو البوليمر .

**مثال :** تحت ضغط وحرارة مرتفعين وفي وجود الأكسجين يتعرض الإيثيلين للبلمرة بالإضافة حيث تضاف جزيئات الإيثيلين لبعضها وتنتج الأكانت طويلة السلسلة من نوع البلاستيك .



يمتاز البولي إيثيلين بأنه غير قابل للذوبان في العديد من السوائل الشائعة نظراً لوزنه الجزيئي الكبير ومقاومته للهجوم الكيميائي وبذلك حل مكان الزجاج والفولاذ والألومنيوم في العديد من الاستخدامات .

يبدأ تكوين البوليمر بجزر حر أو أيون يمكنه الإضافة إلى المونمر وتنشيطه ويعرف باسم البادي initiator حيث ترتبط الخواص الطبيعية للبولي إيثيلين ( والبوليمرات الأخرى ) بطول السلسلة أو متوسط الوزن الجزيئي كما يلي :-

إذا كان تركيز البادي عالياً فإن العديد من سلاسل المبلمر تبدأ بال تكون مباشرة وإذا كان تركيز البادي منخفضاً فإن عدد قليل من السلاسل يبدأ في التكون .  
عند تساوي جميع العوامل وكان تركيز البادي عالياً يتكون العديد من السلاسل القصيرة منخفضة الوزن الجزيئي وإذا كان تركيز البادي منخفضاً فإنه يتكون عدد قليل من السلاسل الطويلة مرتفعة الوزن الجزيئي .

### ملاحظة

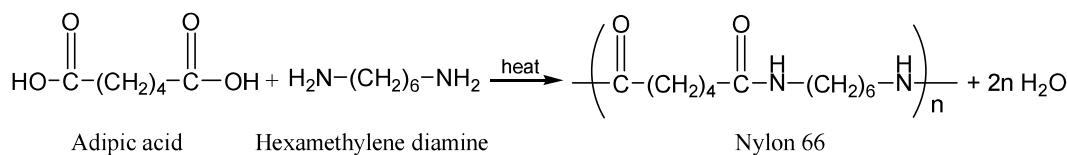
- إن نسبة الباقي إلى المونمر هي العامل الرئيسي المتحكم بطول السلسلة في تفاعل البلمرة .
- يستمر تكوين السلسل ب بالإضافة وحدات إيثيلين متتابعة إلى أن يتوقف نمو السلسلة بالاتحاد مع سلسلة مشابهة أو بالتوزيع غير المتكافئ Disproportional

في الجدول التالي بعض الأمثلة على بوليمرات بالإضافة :-

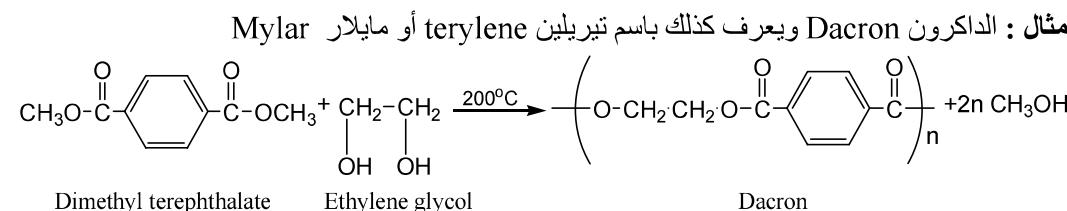
الوحدة الأحادية monomer	اسم البوليمر polymer name	الاسم التجاري Trade name	الصفات specification	الاستعمالات Uses
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Polyethylene	Polythene	متين وخفيف الوزن	الأغشية والعزل الكهربائي
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Polytetrafluoro ethylene	Teflon	مقاوم للحرارة وغير قابل للاشتعال	الحماية من التآكل الكيميائي
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	Polyvinyl chloride	Koroseal	متين و مقاوم للاحتكاك	تغليف الأغذية
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	polyacrylonitrile	Orlon	قوى وغير قابل للانقسام	صناعة الألياف

ثانياً / بوليمرات التكثيف Condensation polymers : تختلف بوليمرات التكثيف عن بوليمرات بالإضافة في انصال جزء ماء أو جزء آخر صغير إلى جانب البوليمر .

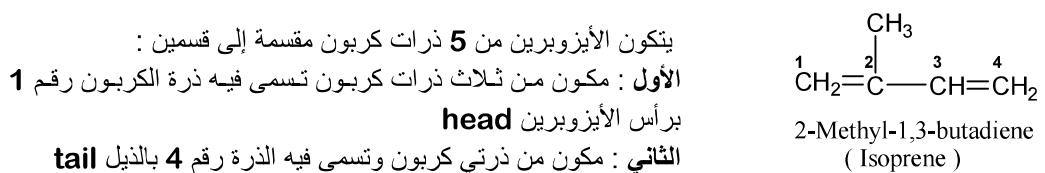
مثال : النايلون Nylon ينتج من تفاعل حامض عضوي ثبائي القاعدة مع ثبائي أمين ويسمى بولي أميد . إن أكثر أنواع النايلون شيوعا هو nylon 66 الذي يتكون من البلمرة المشتركة لـ Adipic acid مع المركب 1,6-Diamino hexane



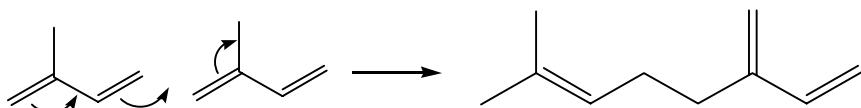
مثال : نايلون 6 (صـ<sup>253</sup>)



**التربيبات Terpenes :** تعرف التربيبات على أنها أصغر الجزيئات العضوية التي تمتلك تنوعاً ضخماً في تركيبها وهي عبارة عن دهون يرجع أصلها نظرياً إلى وحدات متعددة من الأيزوبرين Polyisoprene



يتم الارتباط بين وحدات الأيزوبرين لتكوين التربيبات عن طريق ارتباط الرأس مع الذيل كما يلي :-



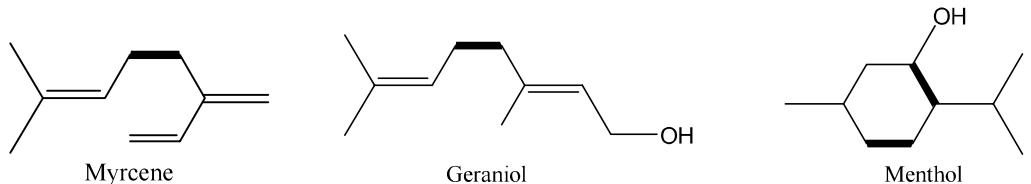
للتربيبات استخدامات طبية وصناعية عديدة ويمكن الحصول عليها بالقطير البخاري لعديد من النباتات . تسمى التربيبات التي تحتوي على ذرة أكسجين أو أكثر بالتربيونيدات Terpenoids وهي المكون الأساسي للزيوت الطيارة .

نقسم التربيبات إلى تربيبات أحادية وثنائية وثلاثية ورباعية وذلك على حسب عدد وحدات الأيزوبرين المكونة للتربين والتي تحسب من العلاقة التالية :-

$$\text{عدد وحدات الأيزوبرين} = \frac{\text{عدد ذرات الكربون في جزء التربين}}{5}$$

حيث 5 هو عدد ذرات الكربون في جزء الأيزوبرين .

**التربيبات الأحادية Monoterpens :** هي تلك التربيبات التي تحتوي جزيئاتها على 10 ذرات كربون وبالتالي تتكون من وحدتين من الأيزوبرين مثل : المثنول والجيرانيول والمايبرسين .



**تربيبات أحادية نصفية Sesquiterpene :** يتكون هذا النوع من التربيبات من ثلاثة وحدات أيزوبرين مثل:

