Remove Watermark Now

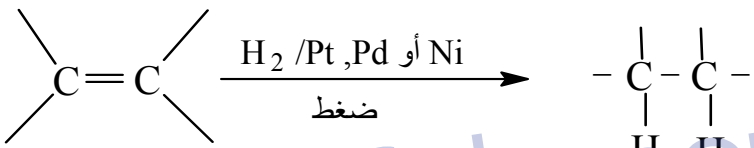
$$CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{hv} CCl_4 + HCl$$

Carbontetrachloride

ومن الصعب الحصول عليها في صورة نقية بالطريقة السابقة وذلك لتقارب درجة غليانها ، ولكن يمكن الحصول على مثل هذه المركبات وعلى درجة كبيرة من النقاوة بطرق كيميائية مختلفة أهمها :

أ. اختزال (هدرجة) الألكينات.

يمكن اختزال الألكينات بواسطة الهيدروجين في وجود عامل مساعد مثل البلاتين أو النيكل أو البلاديوم لتعطي الكانات.



Alkene Alkane

pdfelement

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH=CH_2 \xrightarrow[\text{ضغط}]{H_2\ ,\ Pt} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$$

1- Hexene n- Hexane

ب. تفاعل جرينارد:

يتفاعل معدن الماغنسيوم مع هاليدات الألكيل، في وجود الإيثر الجاف كمذيب، ليعطي مركبات تسمى كواشف جرينارد Grignard reagents. تعتبر هذه من أهم الكواشف المفيدة في التفاعلات العضوية.

$$R\text{-}X + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} RMgX$$

Alkyl halide Alkyl magnesium halide

Remove Watermark Now

يتفاعل ذلك المركب القطبي مع الماء أو أي مركب يحمل ذرة هيدروجين حمضية مثل الكحولات ليعطي الألكان المقابل.

$$R\text{-}MgX + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Alkane}}{RH} + Mg(OH)X$$

$$RMgX + CH_3OH \longrightarrow \underset{\text{Alkane}}{RH} + Mg(OCH_3)X$$

$$CH_3CH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_3 + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3CH_2\underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow{H_2O} Mg(OH)Br + CH_3CH_2CH_2CH_3$$

ج. **تفاعل فورتز:**

يتفاعل معدن الصوديوم مع هاليد الألكيل ليعطي الكانات متماثلة متناظرة.

pdfelement

$$2R\text{-}X + 2Na \longrightarrow \underset{\text{Alkane}}{R\text{-}R} + 2NaX$$

$$2\,CH_3CH_2Cl + 2Na \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$$

د. **استخدام مركبات النحاس والليثيوم:**

في هذه الطريقة يمكن الحصول على الألكانات من جراء اتحاد سلسلتين الكيليتين متماثلين أو مختلفين وذلك بتفاعل هاليد الألكيل مع ليثيوم ثنائي الكيل النحاس، Lithium dialkyl copper (R_2CuLi) كما يتضح من خلال التفاعلات التالية :

$$(CH_3CH_2)_2CuLi + CH_3CH_2CH_2Br \longrightarrow$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 + CH_3CH_2Cu + LiBr$$

Remove Watermark Now

هذا ويحضر ليثيوم ثنائي الكيل النحاس وفقا للمعادلة التالية:

$$CH_3\,CH_2\,Cl + Li \longrightarrow CH_3\,CH_2\,Li$$

$$2\,CH_3\,CH_2\,Li + CuI \longrightarrow (CH_3\,CH_2)_2\,CuLi + LiI$$

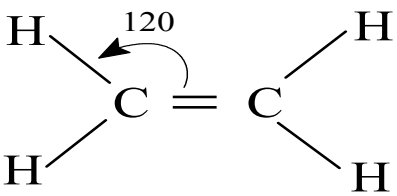
٢- ٢- ٤ مصادر الألكانات وطرق تحضيرها:

يعد البترول والغاز الطبيعي المصدرين الرئيسين للألكانات، والهيدروكربونات بشكل عام. إذ يشكل الميثان أكثر من ٨٠٪من الغاز الطبيعي، أما المكونات الأخرى فهي الإيثان والبروبان والبيوتان. أما البترول فهو مزيج معقد من مواد عضوية مختلفة، وتشكل الهيدروكربونات معظمها.

ويتم فصل مكونات البترول عن بعضها عن طريق عملية التكرير Refining. إلا أن الألكانات العليا يصعب ذلك.

٢- ٣ الألكينات alkenes:

الألكينات هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة كربون – كربون مزدوجة (C=C)، وتسمى أحيانا بالاوليفينات olefins، والصيغة العامة للألكينات غير الحلقية هي C_nH_{2n}، وللالكينات الحلقية C_nH_{2n-2} وأبسط عضو في عائلة الألكينات هو الإثيلين C_2H_4.



pdfelement

٢- ٣- ١ تسمية الألكينات:

أ. التسمية الشائعة:

تستخدم التسمية الشائعة في حالة الألكينات ذات الأوزان الجزيئية الواطئة وذلك باستبدال المقطع ane– الذي يقع في نهاية اسم المركب الألكاني alkane بالمقطع ylene– ليصبح المركب الكيلين، كما هو موضح في الجدول التالي:

جدول (2-3-1) يوضح طريقة تسمية الألكينات الشائعة.

الإلكين Alkene	الألكان Alkane
Ethylene $CH_2=CH_2$	Ethane CH_3CH_3
Propylene $CH_3-CH=CH_2$ Butylene $CH_3CH_2CH=CH_2$ 2-Butylene $CH_3CH=CHCH_3$	Propane $CH_3CH_2CH_3$ n-Butane $CH_3CH_2CH_2CH_3$
Isobutylene $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}H=CH_2$	Isobutane $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}H-CH_3$

هذا ويمكن تسمية المركبات المشتقة من الأيثيلين $CH_2=CH_2$ بأسماء خاصة حيث تعطي مجموعة – $CH=CH_2$ اسم مجموعة فاينيل (Vinyl group) كما يلي:

$CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{C}}H$ Vinyl Chloride

$CH_2=\underset{\displaystyle Br}{\underset{\vert}{C}}H$ Vinyl bromide

$CH_2=CH$ Vinyl Cyclohexane

أما المجموعة المشتقة من البروبيلين $CH_3CH=CH_2$ فتسمى مجموعة الليل (allyl group) مثال:

Remove Watermark Now

$$CH_2CH = CH_2$$
$$|$$
$$Cl$$

Allyl Choride

ب. **التسمية النظامية** IUPAC:

عندما يزداد حجم الجزيئات تزداد تبعا لذلك صعوبة تسميتها، ولهذا فقد تم اتباع نظام التسمية المعروف بنظام أيوباك للتسمية **IUPAC** (التسمية النظامية) المستمد مما سبق أن درسناه في حالة الألكانات ولفهم هذه التسمية يمكن اتباع الخطوات التالية:

٣) تختار أطول سلسلة تحتوي الرابطة الثنائية لتعبر عن السلسلة الأم (الأصل).

٤) لتسمية هذه السلسلة يتم استبدال النهاية ane– الموجودة في نهاية اسم المركب الألكاني بالنهاية – ene.

٥) ترقم السلسلة من الطرف الأقرب للرابطة الثنائية، بغض النظر عن المجموعات الفرعية التي تسمى كالمعتاد بعد تحديد مواضعها.

حيث إن الرابطة الثنائية تربط بين ذرتي كربون برقمين مختلفين، فإنه يتم اختيار اقل الرقمين عددا ليدل على مكان الرابطة، كما يتضح من المثال التالي:

$$\overset{5}{CH_3}\overset{4}{CH}(CH_3)\text{-}\overset{3}{CH} = \overset{2}{CH}\text{-}\overset{1}{CH_3}$$

4- Methyl - 2- Pentene

أمثلة أخرى لتوضيح القواعد السابقة:

$CH_3CH_2CH = CH_2$

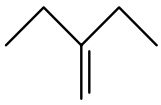
1-Butene

$CH_3\text{-}CH = CH_2$

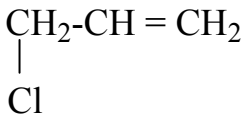
Propene

$CH_2 = CH_2$

Ethene

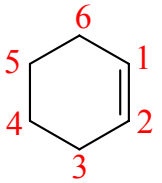


2-Ethyl-1-Buten



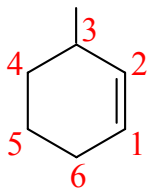
3-Chloro -l- Propene

تتم تسمية الحلقات الألكينية بحيث تقع الرابط المزدوجة بين ذرات الكربون رقم واحد وذرة الكربون رقم اثنين بصفة دائمة، لذلك فلا داعي لوضع الرقم أمام الاسم. وعند وجود بدائل على الحلقة فإن الترقيم يستمر بحيث يعطي المجموعة البديلة أصغر الأرقام.



Cyclohexene

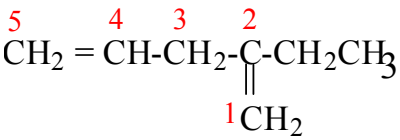
(1-Cyclohexeneوليس)



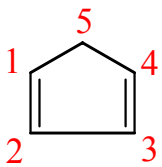
3-Methylcyclohexene

(6-Methylcyclohexene وليس)

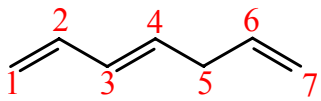
تستخدم المقاطع di ، tri ، tetra ..... للدلالة على عدد الروابط المضاعفة وذلك قبل المقطع –ene مباشرة مع تحديد مكان الروابط الثنائية في السلسلة بأقل عدد ممكن كما سبق أن أشرنا إليه في حالة الرابطة الواحدة.



2-Ethyl,1,4-Pentadiene



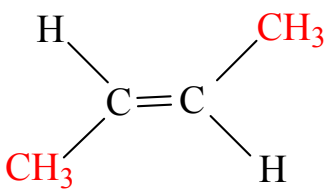
1,3-Cyclopentadiene



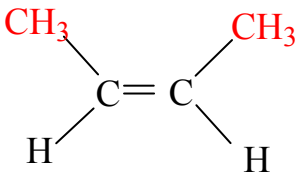
1,3,6-Heptatriene

إضافة إلى ظاهرة التشكل البنائي الموجودة في الألكينات (اختلاف مركبين أو أكثر في مكان الرابطة المزدوجة كما في 1-butene و 2-butane) تظهر في بعض الألكينات ظاهرة

التشكل الهندسي ، وذلك بسبب عدم وجود حرية دوران حول الرابطة المزدوجة . فهناك متشكلان هندسيان للمركب 2-butene وهما :



trans-2-butene



Cis-2-butene

فعندما تكون المجموعتان المتماثلتان (مجموعتا المثيل أو ذرتا الهيدروجين في المثال السابق) في الاتجاه نفسه، يسمى المركب (cis – سيس)، وعندما تكونان في اتجاهين مختلفين يسمى المركب (أو المتشكل) ترانس trans . والمتشكلان سيس وترانس مركبان مستقلان، يختلفان عن بعض في الخواص الفيزيائية، فدرجة غليان cis-2-butene ، على سبيل المثال ، ٣٧ مْ ودرجة غليان trans-2-butene ٠,٩ مْ .

pdfelement

٢- ٣- ٢ الخواص الفيزيائية للألكينات:

لا تختلف الألكينات كثيرا عن الألكانات في خواصها الفيزيائية فهي تشبه الألكانات المقاربة لها في الوزن الجزيئي، في درجات غليانها وذائبيتها ، فهي كالألكانات لا تذوب في الماء، بل تذوب في المذيبات غير القطبية كالبنزين والأيثر ورابع كالوريد الكربون، وهناك اختلاف بين الألكينات و الألكانات، وهو أن الألكينات تذوب في حمض الكبريتيك المركز بينما لا تذوب الألكانات في هذا الحمض.

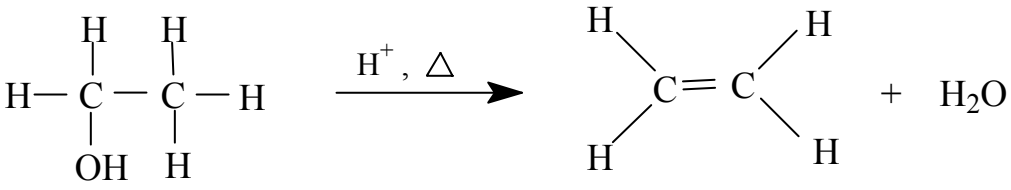
٢- ٣- ٣طرق تحضير الألكينات:

تحضر الألكينات بطريقتين رئيسيتين في المختبر وهما :

٦) انتزاع الماء من الكحول:

عند تسخين الأخير، بوجود كمية قليلة من حمض +H، واكثر الحموض استعمالا في هذا المضمار هي حمض الكبريت H_2SO_4 وحمض الفسفور H_3PO_4.

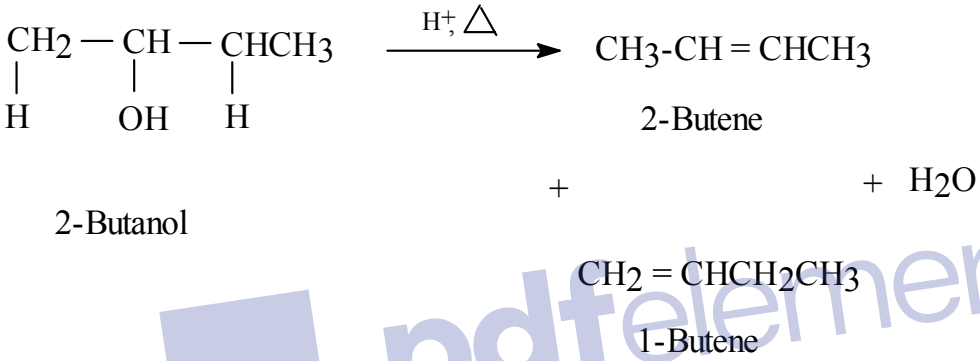
Remove Watermark Now



كحول (ايثانول)

الكين (اثيلين)

وعندما يؤدي انتزاع الماء إلى تكوين ناتجين مختلفين، فإن الإلكين الأكثر استبدالا (الإلكين الذي تحمل فيه ذرتا كربون الرابطة المزدوجة اكبر عدد من مجموعة الألكيل) هو الناتج الرئيس، كما المثال التالي:



2-Butanol

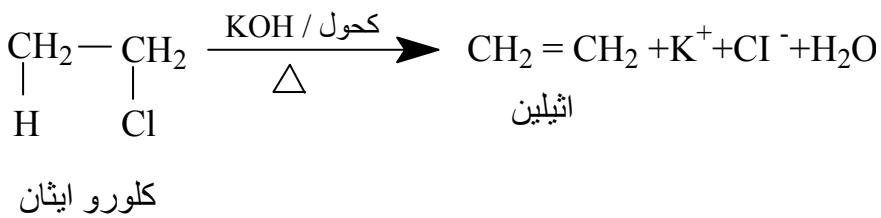
2-Butene

1-Butene

pdfelement

٧) انتزاع هاليد الهيدروجين من هاليد الإلكيل:

يتم نزع جزيء HX (X =Cl, Br , I) من هاليدالالكيل عند تسخينه مع الكحول في وجود KOH .



كلورو ايثان

اثيلين

وإذا أدى انتزاع هاليدالهيدروجين إلى تكوين ناتجين، فإن الإلكين الأكثر استبدالاً بمجموعات الألكيل هو الناتج الرئيس، كما في الكحولات، والمثال التالي يوضح ذلك:

Remove Watermark Now

$$CH_2(H)-CH(Br)-CH(H)-CH_3 \xrightarrow[\triangle]{KOH\ /\ \text{كحول}} CH_3-CH=CH-CH_3 + K^+$$

٢- بيوتين (ناتج رئيس) ٢- برومو بيوتان

$$+\ CH_2=CHCH_2CH_3\ +Br^-+H_2O$$

١- بيوتين (ناتج فرعى)

١. **ضافة حمض الكبريتيك المركزH_2SO_4 البارد:**

يضاف الحمض لإعطاء كبريتات الألكيل الهيدروجينية، بينما لا تتفاعل الألكانات مع هذا الحمض، ويستعمل هذا التفاعل في التفريق بين الألكانات و الإلكينات. وتتبع الإضافة قاعدة ماركوفنيكوف.

$$CH_2=CH_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{مركز}} CH_2(H)-CH_2(OSO_3H)$$

كبريتات الايثيل الهيدروجينية

pdfelement

٢. **البلمرة** Polymerization:

تضاف جزيئات الإلكين إلى بعض – وتحت ظروف معينة – لإعطاء مركبات ذات وزن جزيئي عال تسمى مبلمرات polymers. وللمبلمرات استعمالات كثيرة جدا لا يتسع المجال للتحدث عنها، إذ يستطيع الطالب الرجوع إلى كتب متخصصة في هذا المجال.

ثانيا : تحضير الألكينات في الصناعة :

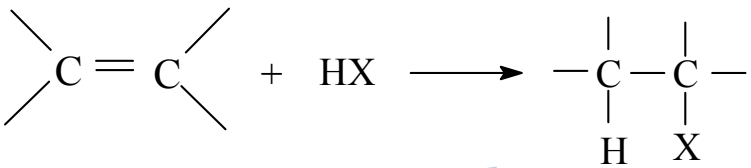
يحضر الايثيلين في الصناعة في أوروبا الغربية من جزء النفثا Naphtha fraction الناتجة من تقطير البترول، وهذا الجزء يحتوي على الكانات مستقيمة السلسلة تحتوي على ٤- ١٠ ذرات كربون ويمرر هذا بواسطة البخار في الأنابيب مسخنة حتى درجة حرارة ٧٠٠- ٩٠٠ مْ ، والايثيلين الناتج ينقى بواسطة التقطير التجزيئي .

يحضر الايثيلين في المصانع في الولايات المتحدة بواسطة تحويل الإيثان الناتج من الغاز الطبيعي الرطب عند درجة حرارة عالية.

يحضر البروبين من البروبان بواسطة الحرارة العالية ووجود ($Cr_2O_3+Al_2O_3$) كعامل مساعد، وكذلك من التقطيرالبترولي.

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[700c^{\circ}]{Cr_2O_3+Al_2O_3} CH_2=CHCH_3$$

إضافة هاليد الهيدروجين HX (X = Cl ,Br, I):



هاليد الكيل

pdfelement

$$CH_2=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3-CH_2-Cl$$

كلورو ايثان (كلوريد اثيل)

وفي حالة إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الكين غير متماثل، فإن ذرة الهيدروجين تضاف إلى كربون الرابطة المزدوجة ، التي تحمل اكبر عدد من ذرات الهيدروجين ، وهو ما يعرف بقاعدة ماركوفنيكوف Markovnikov's Rule نسبة إلى العالم الروسي ماركوفنيكوف.

$$CH_2=CHCH_3 + HCl \longrightarrow CH_2(H)-CH(Cl)-CH_3$$

٢- كلوروبروبان بروبين

إضافة الماء Hydration :