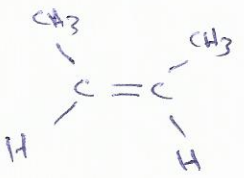
Alkenes (9) الالكينات

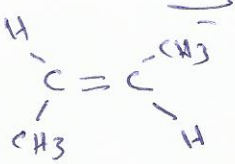
- الصيغة العامة للالكينات C_nH_{2n}
- تهجين الالكينات هو sp^2 ، والشكل العام للالكينات هو مستوي (planer)
- الايزومرات الهندسية Geometric isomerism

Ex. 2-butenes $CH_3-CH=CH-CH_3$



cis-2-Butene

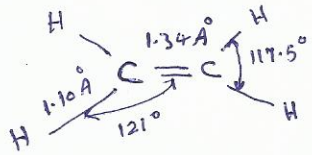
b.p. +4 C°



trans-2-Butene

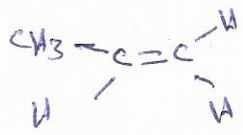
b.p. +1 C°

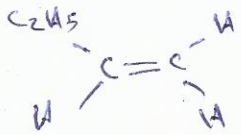
الايزومرات الهندسية لهذا المركب هي

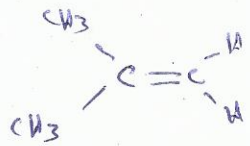


Ex. $CH_3-CH=CH_2$ ، $CH_3-CH_2-CH=CH_2$ ، $CH_3-C(CH_3)=CH_2$

No geometric isomerism

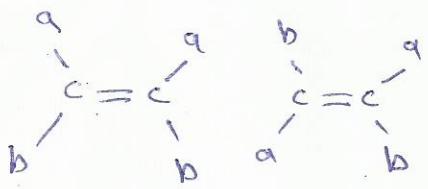




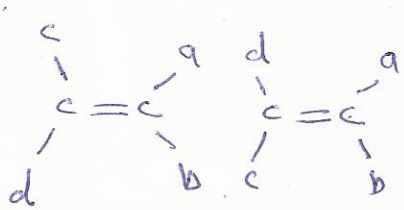


هذه المركبات لاتمتلك ايزومرات هندسية

- اي ان الالكينات لكي تمتلك ايزومرات هندسية فيجب وجود مجموعتين متشابهتين في نفس الجهة (cis) او تكون المجموعتين المتشابهتين في جهتين متعاكستين (trans)
- بشكل عام يمكن ان تضع الصيغ التالية للايزومرات الهندسية

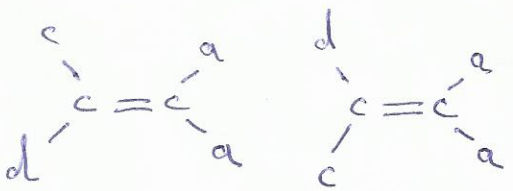


isomerism



isomerism

اما الصيغة التالية لاتمتلك ايزومرات هندسية



No isomerism

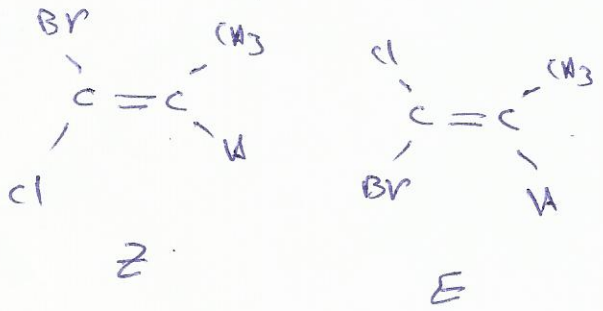
- وظيفة cis ، trans تطلق على الالكينات الحاوية على اربعة مجاميع (كل زوج منها يكون متشابه)

- هناك وظائف في الايزومرات الهندسية يوضع لها الرمز Z أو E

وهذه الرموز تستخدم عند وجود ثلاث مجاميع مختلفة أو اربعة مجاميع مختلفة

وهنا نعتمد على معرفتنا بالاوزان الذرية للمجاميع ، فاذا لدينا مجموعتين في نفس الجهة وهما الاعلى وزن ذري فنستخدم الرمز (Z) ≡ cis

trans (E) اما اذا كانت المجموعتين الاعلى وزن ذري متعاكستين فنستخدم الرمز

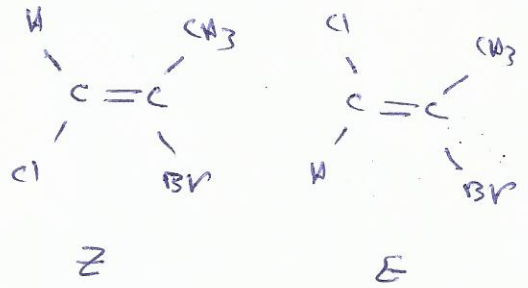


Z E

1-Bromo-1-chloropropene

$CH_3 > H$

$Br > Cl$

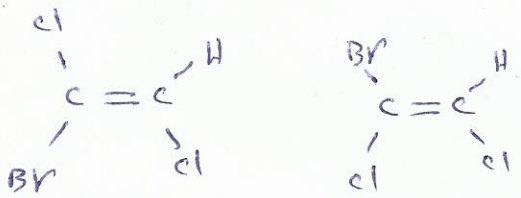


Z E

2-Bromo-1-chloropropene

$Br > CH_3$

$Cl > H$



Z E

1-Bromo-1,2-dichloroethene

$Cl > H$

$Br > Cl$

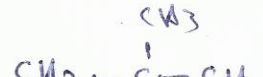
Z: mean same side, from Germany: Zusammen

E: : opposite side, from : : entgegen

Names of alkenes تسمية الالكينات

- ١- نختار اطول سلسلة والتي قسم يكون منها جزيئة الاحدية المذدوجة
- ٢- نذكر رقم المجموعة الحاوية ثم اسم المجموعة الحاوية
- ٣- نذكر اسم سلسلة الالكان مع استبدال المقطع ane بالمقطع ene

Ex.

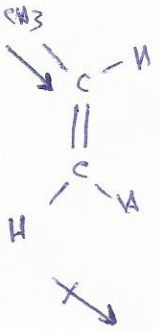


2-methylpropene

* راجع الاضافة ص 282 6283

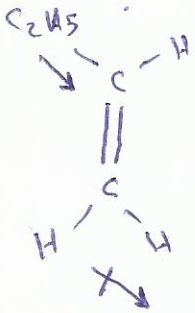
physical properties الخواص الفيزيائية

- مركبات قطبية وهي لاتذوب في الماء لوكنت تذوب في المذيب غير قطبي مثل
  الكلوروفورم $CHCl_3$ ، البنزين
2- أقل كثافة من الماء
3- درجات الغليان تزداد مع زيادة وزن الكاربون
4- الالكينات المتفرعة أقل درجة غليان من الالكينات الغير متفرعة
5- الالكينات لها عزم قطبي اكبر من الالكانات (لان الالكترونات π يمكن فقدانها بسهولة)



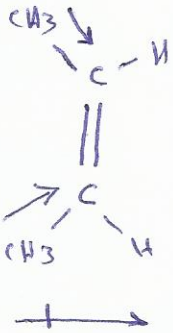
propene

$\mu = 0.35$



1-Butene

$\mu = 0.37$ D



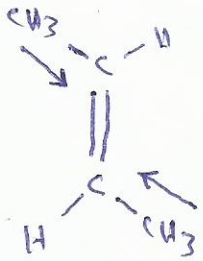
cis-2-Butene

expected small

بسبب ان عزم القطب يكون باتجاه واحد

فالمركب قطبي

(polar)



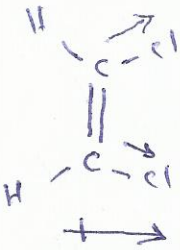
trans-2-Butene

$\mu = 0$ D

بسبب ان عزم القطب يكون

متعاكس فالمركب غير قطبي

(nonpolar)



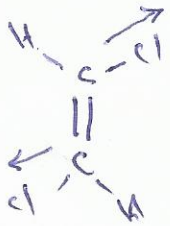
cis-1,2-dichloroethene

$\mu = 1.85$

عزم القطب باتجاه واحد

فالمركب قطبي

(polar)



trans

$\mu = 0$

عزم القطب باتجاه متعاكس

فالمركب غير قطبي

(nonpolar)

288, 289 preparation of alkenes - طرق تحضير الالكينات

12

1- Dehydrohalogenation of alkyl halides

تسحب هاليد الهيدروجين من هاليد الالكيل

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}- + KOH \xrightarrow{\text{alcohol}} \overset{}{\underset{}{C}}=\overset{}{\underset{}{C}} + KX + H_2O$$

H X

سهولة سحب هاليد الهيدروجين من هاليد الالكيل

يكون حسب التفاعل : $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

Ex. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-Cl \xrightarrow{KOH(alc.)} CH_3-CH_2-CH=CH_2$

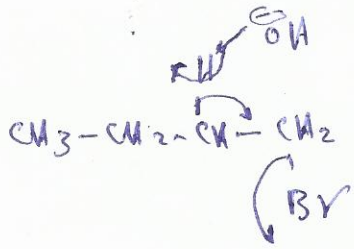
+ ميكانيكية حدوث هذا التفاعل تختلف حسب نوع هاليد الالكيل

- فاذا كانت هاليد الالكيل اولي ويوجود قاعدة قوية جداً مثل NaOH ، KOH

فالتفاعل يتبع ميكانيكية E_2 (Elimination)

Ex. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-Br \xrightarrow{KOH} CH_3-CH_2-CH=CH_2$

Mechanism



$CH_3-CH_2-CH=CH_2$

- اما اذا كانت هاليد الكيل ثالثي وعدم وجود قاعدة قوية (فقط المذيب مثل Ethanol / H_2O

فالتفاعل يتبع ميكانيكية E_1

Ex. $(CH_3)_3C-Cl \xrightarrow{Ethanol\ (C_2H_5OH)} (CH_3)_2C=CH_2$

Mechanism

1) $(CH_3)_3C-Cl \xrightarrow{Ethanol} (CH_3)_3C^{\oplus}$ Slow

carboncation carbonium

2) $(CH_3)_3C^{\oplus} \longrightarrow (CH_3)_2C=CH_2$ fast

Preparation of Alkenes

1- Dehydrohalogenation of alkyl halides.

$$-\overset{|}{\underset{H}{C}}-\overset{|}{\underset{X}{C}}- + KOH \xrightarrow{\text{alcohol}} -C=C- + KX + H_2O$$

هذا التفاعل عام لجميع هاليدات الالكيل

هاليد الكيل

* هاليدات الالكيل تقسم الى : هاليدات الكيل اولية

CH_3-CH_2-X 1°

ب) هاليدات الكيل ثانوية

$CH_3-\underset{X}{CH}-CH_3$ 2°

ج) هاليدات الكيل ثالثية

$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{X}{C}}-CH_3$ 3°

* ميكانيكية حدوث التفاعل تختلف حسب نوع هاليد الالكيل.

والتفاعل يسمى 1,2 - Elimination [الحذف]

* هذه امثلة : انواع التفاعلات

1- addition reaction تفاعل اضافة

$$H-H + C=C \xrightarrow{Pt} -\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-$$

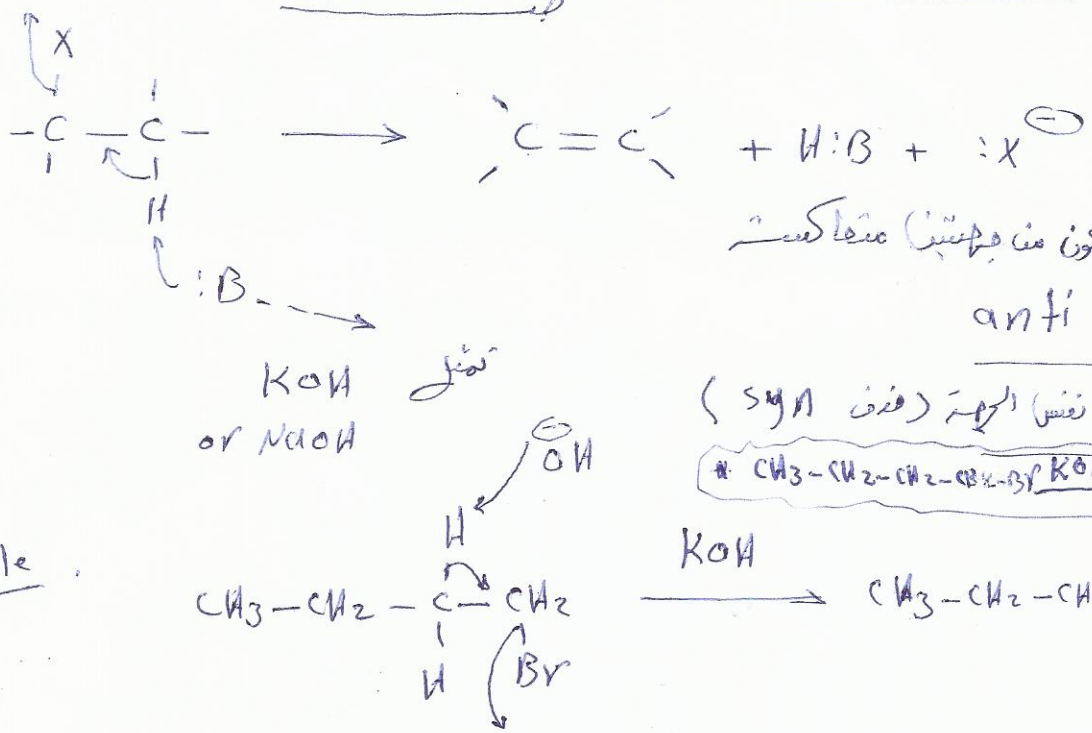
2- Elimination reaction تفاعل حذف

$$-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}- + KOH \xrightarrow{-HX} C=C$$

3- Substitution reaction or replacement تفاعل تعويض او استبدال

$$CH_3-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3-CH_2-Cl + HCl$$

- بالنسبة لهاليدات الالكيل الاولية ، ميكانيكية التفاعل هي:
ص 290 – 303



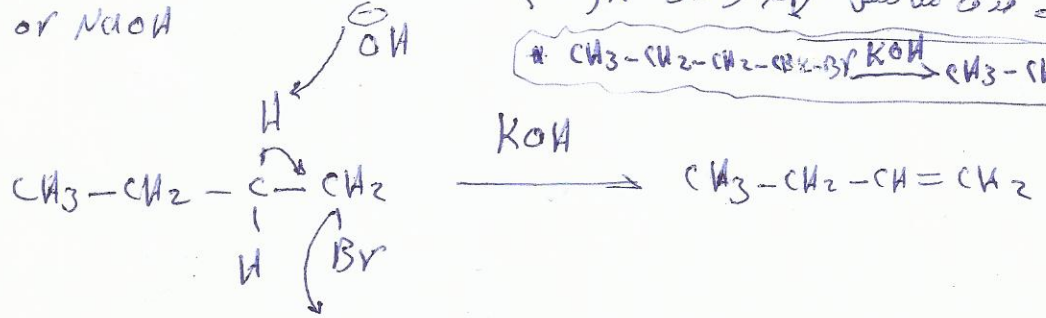
حذف HX يكون من جهتين متعاكستين
يسمى حذف anti

تمثل KOH or NaOH

ولا يحدث حذف من نفس الجهة (حذف syn)

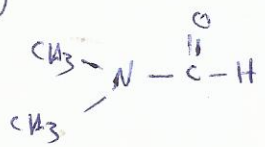
* $CH_3-CH_2-CH_2-CHX-Br \xrightarrow{KOH} CH_3-CH_2-CH=CH_2$

Example



- هذا التفاعل يسمى E_2 وهو يحدث

١- لهاليدات الالكيل الاولية
٢- عند توفر قاعدة قوية جداً مثل NaOH , KOH
٣- اذابة قطبية غير بروتونية مثل Dimethylformamide (DMF)



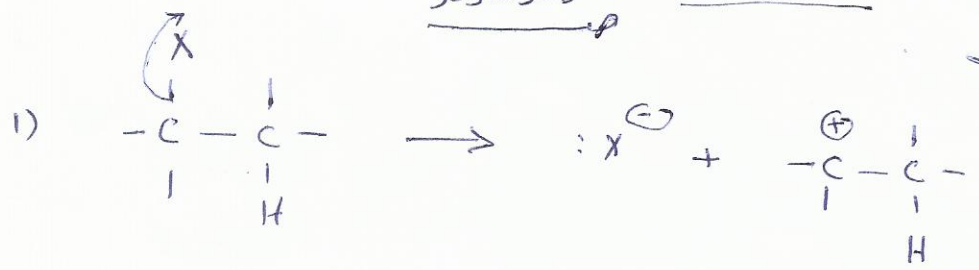
٤- التفاعل يحدث بخطوة واحدة ، ولا يحدث في اكثر من خطوة
٥- حركية التفاعل من الرتبة الثانية Second-order kinetics
اي ان سرعة التفاعل تعتمد على تركيز هاليد الالكيل والقاعدة

$$rate = K\,[RX]\,[:B]$$

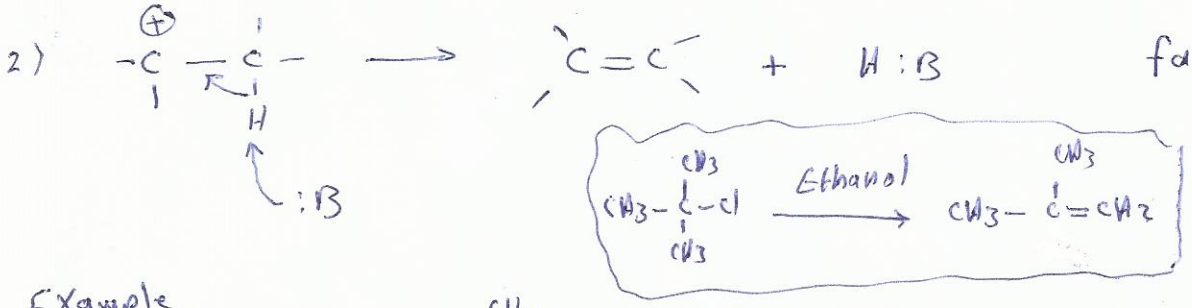
(12 C)

- بالنسبة لهاليدات الالكيل الثالثية ، فان ميكانيكية التفاعل تحدث بخطوتين

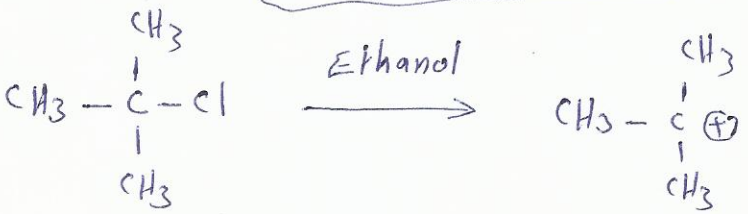
303 - 308 K

1) 

carbocation

2) 

Example

1) 

2)

هذا التفاعل يسمى S_N1 ويحدث في حالة :

١- عند توفر هاليدات الكيل ثالثية

٢- عند توفر قاعدة ضعيفة أو لاتوجد قاعدة

٣- المذيب قطبي بروتوني مثل الماء ، الكحولات R-OH ، H_2O

٤- حركية التفاعل من الدرجة الاولى first-order kinetics (اي الخطوة الاولى البطيئة) اي ان سرعة التفاعل تعتمد على تركيز هاليد الالكيل فقط

$$rate = K[RX]$$

٥- التفاعل يحدث بخطوتين ، ويحدث فيه اعادة ترتيب (rearrangements)

ملاحظة / ماذا نقصد باعادة الترتيب وكيف تحدث .

في الخطوة الاولى (البطيئة) من التفاعل S_N1 كما وضحنا انه في الخطوة الاولى (البطيئة) تكون carbocation او carbonium ion (ايون الكاربونيوم) وهو ايون يحمل شحنة موجبة $-\overset{|}{\underset{|}{C}}\overset{\oplus}{}$

- هناك carbanion $-\overset{|}{\underset{|}{C}}\overset{\ominus}{}$
- يوجد هناك ثلاث انواع من ايون الكاربونيوم

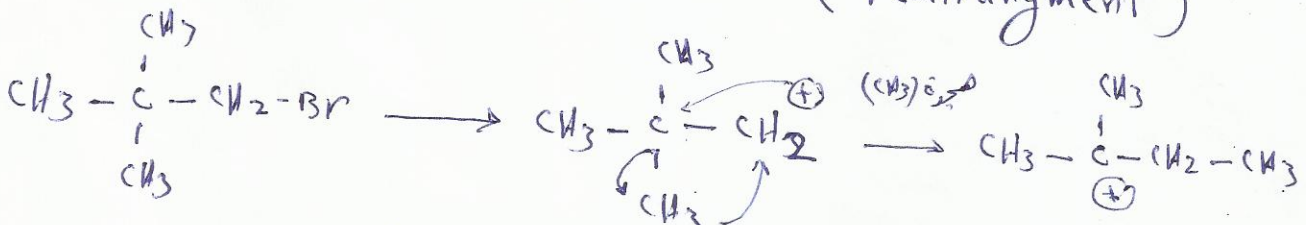
$CH_3-\overset{\oplus}{C}H_2$	ايون كاربونيوم اولي
$CH_3-\overset{\oplus}{C}H-CH_3$	ايون كاربونيوم ثانوي
$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{\oplus}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$	ايون كاربونيوم ثالثي

ان ايون كاربونيوم ثالثي اكثر استقرارا من الثانوي والاولي اي ان تسلسل الاستقرارية

ايون كاربونيوم اولي < ايون كاربونيوم ثانوي < ايون كاربونيوم ثالثي

← تزداد الاستقرارية .

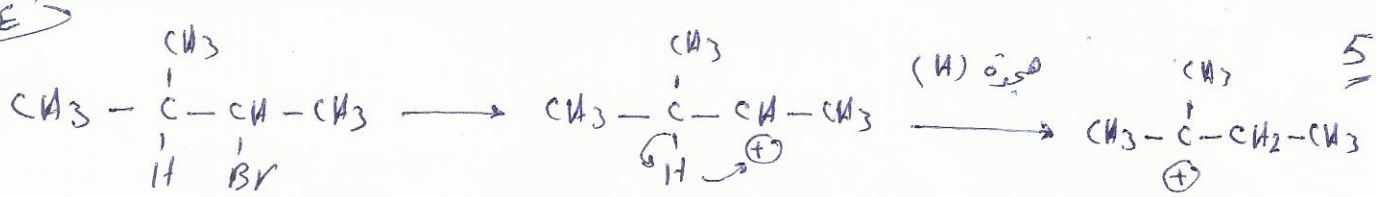
ولهذا عندما يكون ايون كاربونيوم اولي او المركب يمكن ان يتحول الى ايون كاربونيوم ثانوي او ثالثي وتسمى العملية بإعادة الترتيب (rearrangment) . وكما يلي .



ايون كاربونيوم ثالثي اكثر استقرارا ايون كاربونيوم اولي اقل استقرارا

المقصود بإعادة الترتيب هو هجرة مجموعة (CH_3) او (H) من كاربون مجاور للكاربون الذي يحمل الشحنة الموجبة .

(12 E)



ايون كاربونيوم ثانوي
اقل استقراراً

ايون كاربونيوم ثالثي
اكثر استقراراً

- ملاحظة: في تفاعل E_1 تحدث الخطوة الاولى ويتكون ايون كاربونيوم
مرات ويعد ذلك يحدث اعادة الترتيب في المذكب وبعدها يحدث الحذف

* بالنسبة لهاليدات الالكيل الثانوية فهي اما ان تتفاعل
حسب تفاعل E_2 او E_1 بالاعتماد على ظروف التفاعل

E_2 حيث انه كمنتج رئيسي وقليل قطبي يدرئوني يحدث تفاعل
E_1 وكمنتج رئيسي قطبي يدرئوني ولاكوهيد قاعدة يحدث
(Saytzeff's rule) في حذف هاليد الهيدروجين نتبع قاعدة سيزف
the more stable alkene, the faster it is formed:
والتي تنص على الالكين الاكثر استقراراً هو الذي يتكون بسرعة
اي انه دائماً يفضل ان تكون الرابطة المزدوجة في الوسط وليس الطرف

81 %
اكثر استقراراً

19 %
اقل استقراراً

وتكون استقرارية الالكينات كما يلي:

$$R_2C=CR_2 > R_2C=CHR > R_2C=CH_2 \; ; \; RCH=CHR > RCH=CH_2 > CH_2=CH_2$$

- هاليدات الالكيل الثانوية تتفاعل اما حسب ميكانيكية E_2 او E_1 حسب وجود القاعدة القوية ، فعند وجود قاعدة قوية فميكانيكية التفاعل هي E_2 وعند عدم وجود قاعدة قوية فالميكانيكية هي E_1 .

2- Dehydration of alcohols

سحب جزيئة ماء من الكحولات باستخدام الحامض .

$$-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}- \xrightarrow{acid} -\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + H_2O$$

(H, OH)

سحب جزيئة ماء من الكحولات ← كحول ثانوي

يكون حسب التفاعل $1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$ ← تزداد سرعة التفاعل

(بالاعتماد على تكوين ايون الكاربونيوم)

Ex.

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3-CH_2-CH=CH_2 + CH_3-CH=CH-CH_3$$

chief product

Mechanism

i- $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{H^+} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{+}{O}H_2$

2- $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{+}{O}H_2 \xrightarrow{-H_2O} CH_3-CH_2CH_2-\overset{+}{C}H_2$

3- $CH_3-CH_2-CH_2-\overset{+}{C}H_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH=CH_2$

(rearrangement) اعادة ترتيب

$CH_3-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_3$

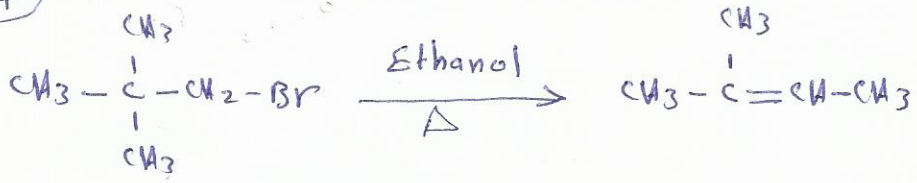
$CH_3-CH=CH-CH_3$

ملاحظة : في تفاعل سحب هاليد الهايدروجين من هاليد الالكيل ، وسحب جزيئة ماء من الكحولات فالناتج الرئيسي يتبع قاعدة سيزف (اي ان الاصرة المزدوجة تكون في الوسط) (Saytzeff's rule)

في ميكانيكية التفاعل E_1 ، وسحب جزيئة الماء يتكون ايون الكاربونيوم $-\overset{|}{C}\overset{+}{}$

وعنده يحدث عملية اعادة ترتيب .

Ex.

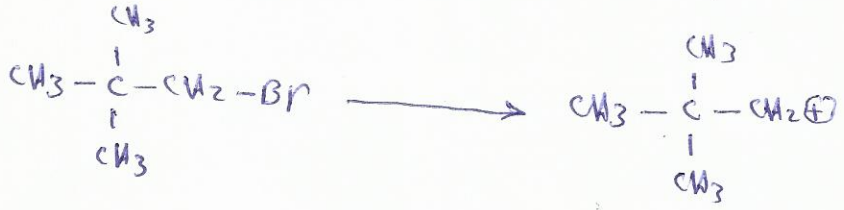


E1 ميكانيكية

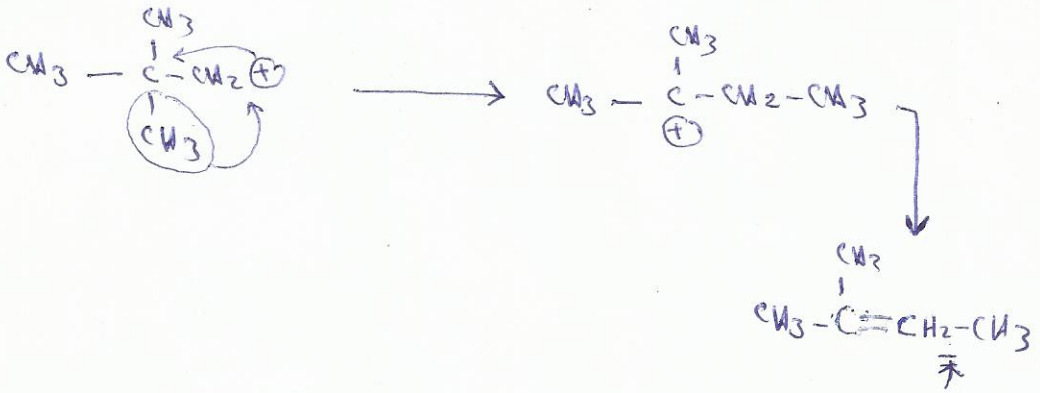
2,2-dimethyl-1-Bromopropane 3-methyl-2-butene

Mechanism

1)



2)



3- Dehalogenation of vicinal dihalides

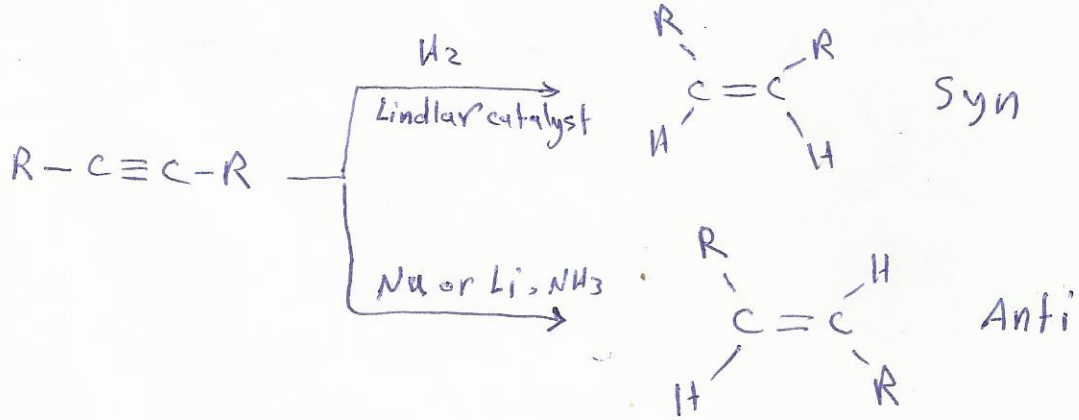
سبب ذرتي هالوجين بانتظام الكاربون

Ex.

2,3-Dibromobutane 2-Butene

4- Reduction of alkynes

اختزال الالكاينات



Reactions of alkenes

Electrophilic and free-radical addition

الالكينات تعاني تفاعلات إضافة الكتروفيلية وإضافة جذور حرة

- الالكتروفيل هو ايون يعاني نقص في الالكترونات ويحمل شحنة موجبة (Electrophile) مثل ايون الهيدروجين ($H^{\oplus}$) ، وايون الكاربونيوم $C^{\oplus}$ -

- النيوكليوفيل (Nucleophile) : هو ايون فيه زيادة في الالكترونات ويحمل شحنة سالبة مثل ($^{\ominus}OH$)

- الجذور الحرة (free radical) : هو الذرة او مجموعة ذرية تحمل الكترون منفرد مثل (Cl) وهو يعاني نقص في الالكترونات

س/ لماذا الالكينات تعاني إضافة جذور حرة وإضافة الكتروفيلية ولا تعاني تفاعلات إضافة نيوكليوفيلية ؟!

294 - 303 ص E_2 هذه الكتاب حول ميكانيكية تفاعل

303 - 308 ص E_1 وحول " "

311 - 315 ص وحول تفاعل صبغ هزيتة الماء

Reactions of alkenes — تفاعلات الالكينات

319 - 323 ص

1- Addition of Hydrogen — اضافة هايدروجين

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + H_2 \xrightarrow{Pt \text{ or } Ni} -\overset{|}{\underset{H}{C}}-\overset{|}{\underset{H}{C}}-$$

Ex: $CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{H_2, Ni} CH_3-CH_2-CH_3$

2- Addition of halogens — اضافة هالوجين

340 ، 341 ص

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + X_2 \longrightarrow -\overset{|}{\underset{X}{C}}-\overset{|}{\underset{X}{C}}- \qquad X_2 = Cl_2, Br_2$$

Ex: $CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{Br_2 \text{ in } CCl_4} CH_3-\underset{Br}{CH}-CH_2-Br$

Mechanism

1) $CH_3-CH=CH_2 + Br-Br \longrightarrow CH_3-\overset{\oplus}{\underset{\quad}{CH}}-CH_2 \quad Br^{\ominus}$ (bromonium ion)

2) $CH_3-\overset{\oplus}{\underset{\quad}{CH}}-CH_2 \quad Br^{\ominus} \longrightarrow CH_3-\underset{Br}{CH}-CH_2-Br$

3- Addition of Hydrogen halides.

327 - 330 ص

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + HX \longrightarrow -\overset{|}{\underset{H}{C}}-\overset{|}{\underset{X}{C}}- \qquad HX = HCl, HBr, HI$$

Ex:

$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{HI} CH_3-\underset{I}{CH}-CH_3$

التفاعل يتبع قاعدة ماركوفنيكوف (Markovnikov's rule)

عدم وجود بيروكسيد no peroxide

$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{HBr}$ $CH_3-\underset{Br}{CH}-CH_3$ Markovnikov addition

إضافة ماركوفنيكوف

بوجود البيروكسيد peroxides $\rightarrow$ $CH_3-CH_2-CH_2-Br$ Anti-Markovnikov addition

عكس إضافة ماركوفنيكوف

ميكانيكية التفاعل

ص 332-339

$$CH_3-CH=CH_2 + HBr \xrightarrow{\text{no peroxide}} CH_3-\underset{Br}{CH}-CH_3$$

إضافة ماركوفنيكوف
عندما لا يوجد بيروكسيد

Mechanism

(1) $CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{H^+} CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3$

التفاعل يحصل فيه زيادة ترتيب

(2) $CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 \xrightarrow{Br^-} CH_3-\underset{Br}{CH}-CH_3$

ص 351

$$CH_3-CH=CH_2 + HBr \xrightarrow{\text{peroxide}} CH_3-CH_2-CH_2-Br$$

عند وجود البيروكسيد

ميكانيكية تحدث بحرية

Mechanism

(1) $\text{peroxide} \longrightarrow Rad^{\cdot}$

(2) $Rad^{\cdot} + H:Br \longrightarrow Rad:H + Br^{\cdot}$

(3) $Br^{\cdot} + CH_3-CH=CH_2 \longrightarrow CH_3-\dot{C}H-CH_2-Br$

جذر حر ثانوي

(4) $CH_3-\dot{C}H-CH_2-Br + H:Br \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-Br$

Ex.

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH=CH_2 \xrightarrow{HI} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{I}{CH}-CH_3$$

تفاعل إضافة هاليد الهيدروجين عند عدم وجود بيروكسيد مع حدوث غالبية ذرة ترتيب

Mechanism

(1) $CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH=CH_2 \xrightarrow{H^+} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-\overset{+}{C}H-CH_3$

(2) $CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{+}{C}}}-CH-CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-\overset{+}{C}H-CH_3$

(3) $CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{+}{C}}}-CH-CH_3 \xrightarrow{I^-} CH_3-\underset{I}{\overset{CH_3}{C}}-CH-CH_3$

4- Addition of sulfuric acid

ص 331

إضافة حامض الكبريتيك

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + H_2SO_4 \longrightarrow -\overset{|}{C}(H)-\overset{|}{C}(OSO_3H)-$$

إضافة حسب ماركونيكوف

Ex. $CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{\text{conc. } H_2SO_4} CH_3-CH(OSO_3H)-CH_3$

التفاعل تحت إعادة ترتيب

Mechanism

(1) $CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_3-\overset{\oplus}{C}H-CH_3$

(2) $CH_3-\overset{\oplus}{C}H-CH_3 \xrightarrow{HSO_4^{\ominus}} CH_3-CH(OSO_3H)-CH_3$

5- Addition of water . Hydration

إضافة جزيئة الماء (حسب ماركونيكوف)

ص 332-334

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + HOH \xrightarrow{H^{\oplus}} -\overset{|}{C}(H)-\overset{|}{C}(OH)-$$

Ex. $CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{H_2O,\ H^{\oplus}} CH_3-CH(OH)-CH_3$

التفاعل تحت إعادة ترتيب

Mech.

(1) $CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_3-\overset{\oplus}{C}H-CH_3$

(2) $CH_3-\overset{\oplus}{C}H-CH_3 \xrightarrow{:OH_2} CH_3-CH(\overset{\oplus}{O}H_2)-CH_3$

(3) $CH_3-CH(\overset{\oplus}{O}H_2)-CH_3 \xrightarrow{-H^{\oplus}} CH_3-CH(OH)-CH_3$

6- Halohydration formation

ص 342

إضافة الهالوجين بوجود الماء

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + X_2 + H_2O \xrightarrow{XOH} -\overset{|}{C}(X)-\overset{|}{C}(OH)- + HX$$

$X_2 = Cl_2, Br_2$

Ex. $CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[CLOH]{Cl_2,\ H_2O} CH_3-CH(OH)-CH_2-Cl$

ميكانيكية التفاعل ←

mechanism

(1) $CH_3-CH=CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_3-\underset{\oplus}{CH}-CH_2 + HCl$ (Cl bridged)

(2) $CH_3-\underset{\oplus}{CH}-CH_2 \longrightarrow CH_3-\underset{OH_2}{CH}-CH_2-Cl \xrightarrow{-H^{\oplus}}$

$CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2-Cl$

343 > 344

7- addition of alkenes . (Dimerization) تفاعل الكيلات

Ex.

$$CH_3-\underset{CH_3}{C}=CH_2 + CH_3-\underset{CH_3}{C}=CH_2 \xrightarrow{acid} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH=\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3 +$$

$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}=CH_2$

mechanism

(1) $CH_3-\underset{CH_3}{C}=CH_2 \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_3-\underset{\oplus}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3$

(2) $CH_3-\underset{\oplus}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3 + CH_2=\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_a-\underset{\oplus}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2$ (H_b)

$\xrightarrow{-H_b}$ $CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}=CH_2$

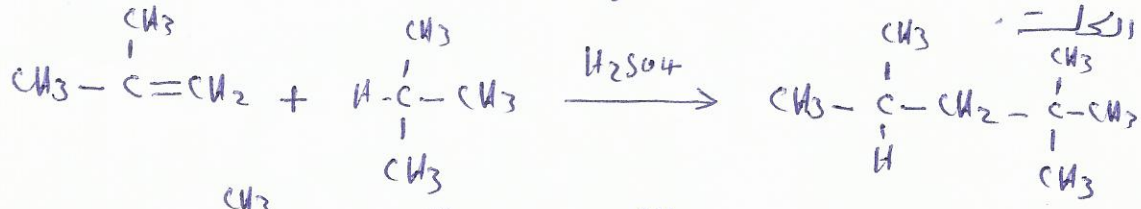
$\xrightarrow{-H_a}$ $CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH=\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3$

يكون بنسبة أكبر لأن الإعاقة الفراغية في الوسط وهو الأكثر استقراراً

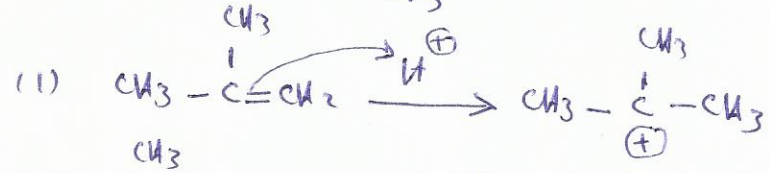
8 - addition of alkanes - (Alkylation) إضافة الكانات وهيدروكربونات الكيل

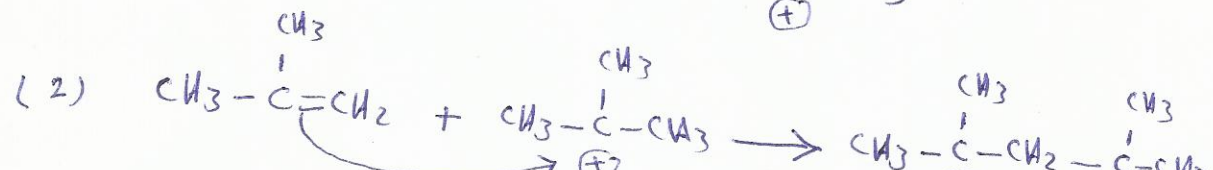
ص 345

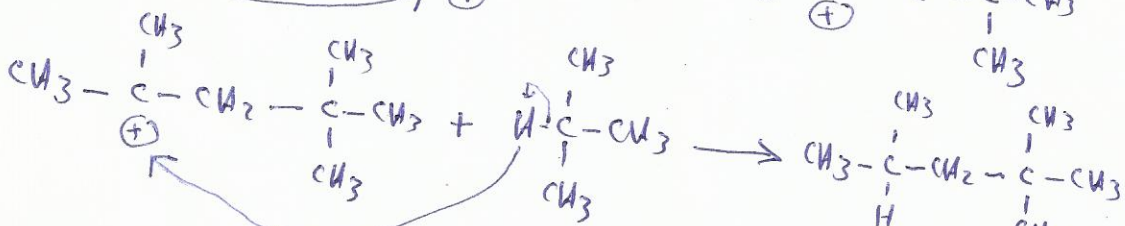
Ex.

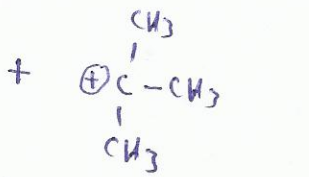


Mechanism







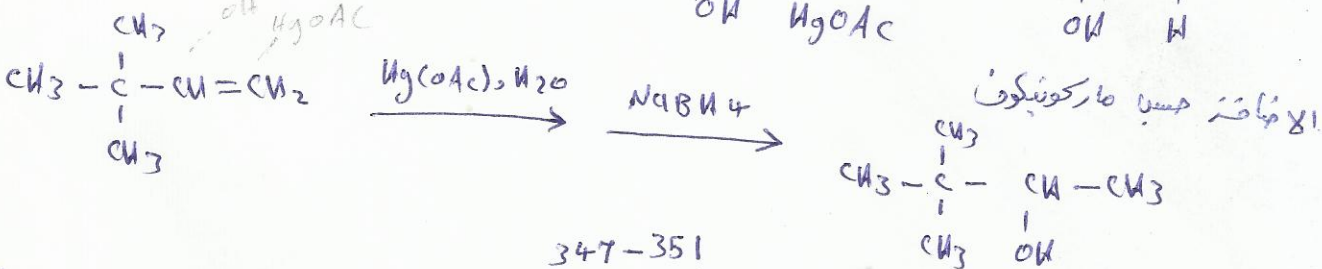


9 - oxymercuration - demercuration

ص 346

إضافة فلات الزئبق

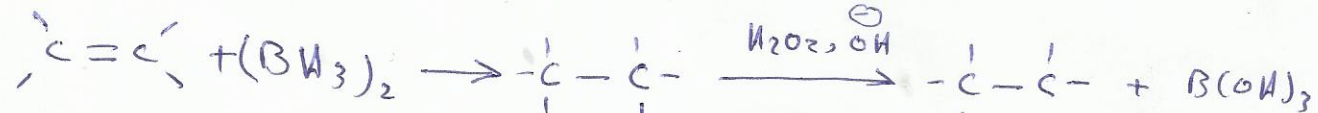
Ex.



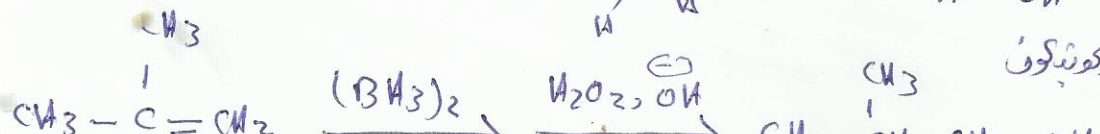
10 - Hydroboration - oxidation

ص 347-351

إضافة هايدروبورات (BH_3)



Ex.



355

11- Addition of free radicals

إضافة الجذور الحرة

Ex.

$$CH_3-CH=CH_2 + CCl_4 \xrightarrow{\text{peroxide}} CH_3-\underset{Cl}{CH}-CH_2-CCl_3$$

Mechanism

(1) peroxide $\longrightarrow$ Rad·

(2) Rad· + $Cl:CCl_3$ $\longrightarrow$ Rad:Cl + $\dot{C}Cl_3$

(3) $CH_3-CH=CH_2 + \dot{C}Cl_3 \longrightarrow CH_3-\dot{C}H-CH_2-CCl_3$

(4) $CH_3-\dot{C}H-CH_2-CCl_3 + Cl:CCl_3 \longrightarrow CH_3-\underset{Cl}{CH}-CH_2-CCl_3 + \dot{C}Cl_3$

12- polymerization

تفاعل البلمرة

Ex.

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow[\text{pressure}]{O_2,\ heat} \sim CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \sim$$

or $\left(CH_2-CH_2\right)_n$

polyethylene

Ex.

$$CH_2=\underset{Cl}{CH} \xrightarrow{\text{peroxide}} \sim CH_2-\underset{Cl}{CH}-CH_2-\underset{Cl}{CH}-CH_2-\underset{Cl}{CH} \sim$$

or $\left(CH_2-\underset{Cl}{CH}\right)_n$

polyvinylchloride (P.V.C)

13- Addition of carbenes

إضافة الكاربينات

Ex.

$$CH_3-CH=CH-CH_3 + CH_2N_2 \xrightarrow{light} CH_3-\underset{CH_2}{\overset{}{CH}}-\underset{}{CH}-CH_3 + N_2$$

14- Epoxidation

Ex.

$$CH_3-CH=CH_2 + C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-OH \longrightarrow CH_3-\underset{O}{\overset{}{CH}}-CH_2 + C_6H_5COOH$$

peroxybenzoic acid

ص 357، 358

15 - Hydroxylation - Glycol formation.

اضافة $KMnO_4$ البارد

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- \;+\; KMnO_4 \text{ or } HCO_2OH \longrightarrow -\overset{|}{C}(OH)-\overset{|}{C}(OH)-$$

Ex.

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{KMnO_4 \text{ or } HCO_2OH} CH_3-CH(OH)-CH_2(OH)$$

1,2-propandiol

16 - Halogenation - Allylic substitution

الهالجنة في الموقع الاليلية

ذرة هيدروجين اليلية

$$H-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- \;+\; X_2 \xrightarrow[\text{low concentration}]{\text{heat}} X-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-$$

تحويل هذه الهالجنة بيوديد الهالوجين بتراكيز قليلية مع حرارة عالية

Ex.

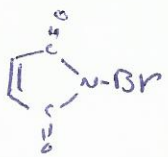
$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{Cl_2,\ 600^\circ C} Cl-CH_2-CH=CH_2$$

أو باستخدام مادة NBS

والهالجنة تحدث على الكاربون المجاور لكاربون الرابطة المزدوجة

Ex.

NBS : N-Bromosuccinimide



17- Ozonolysis

اضافة الأوزون O_3

ص 359

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- \;+\; O_3 \longrightarrow \text{(ozonide)} \xrightarrow{H_2O,\ Zn} -\overset{|}{C}=O \;+\; O=\overset{|}{C}-$$

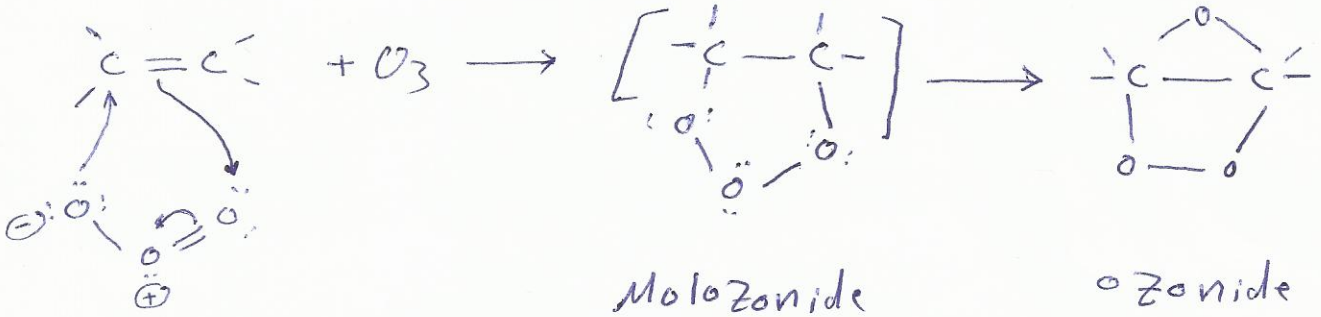
ozone

aldehyde and ketone

Ex.

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow{O_3} \xrightarrow{H_2O,\ Zn} CH_3-CH_2-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O \;+\; O=\overset{H}{\overset{|}{C}}-H$$

(21A) Ozonolysis



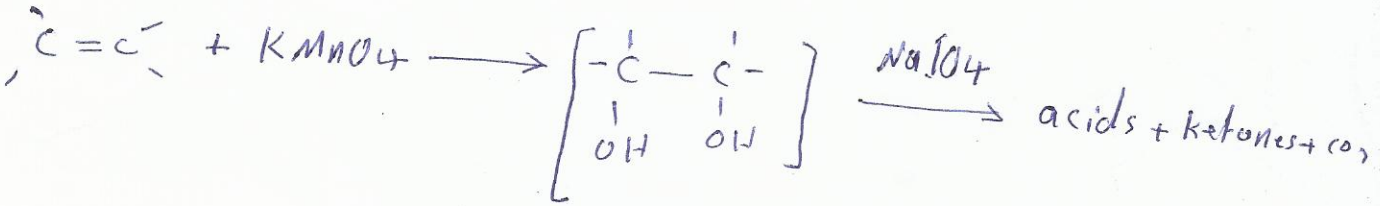
Molozonide

Ozonide

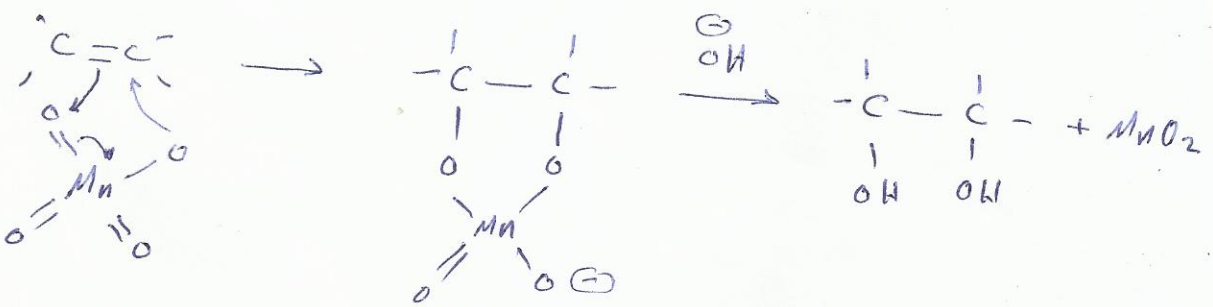
Zn / H_2O

ای ان الناتج هي الديهايدات وكيتونات

Reaction with $KMnO_4$ (cold)



ميكانيكية



Analysis of Alkenes — تحليل الالكينات

The functional group of an alkene is the carbon-carbon double bond. المجموعة الوظيفية (الفعالة) في الالكينات هي الرابطة المزدوجة ($\dot{C}=\dot{C}$)

- ولتشخيص الالكينات يجب ملاحظة تفاعلات الرابطة المزدوجة، وافضل التفاعلات المميزة عملياً للرابطة المزدوجة هي إضافة bromine (Br_2) ذو اللون الاحمر بوجود carbon tetrachloride (CCl_4) عديم اللون حيث يحدث اختفاء لون البروم الأحمر بعد إضافته الى الالكينات نتيجة تفاعله مع الالكينات وحسب التفاعل التالي:

$$\dot{C}=\dot{C} + Br_2/CCl_4 \longrightarrow -\overset{Br}{\overset{|}{C}}-\overset{Br}{\overset{|}{C}}-$$

Alkene — Red — Colorless

- التفاعل الثاني المميز لتشخيص (characterization) الالكينات هو التفاعل مع محلول $KMnO_4$ potassium permangnate البارد المخفف ذو اللون البنفسجي (الارجواني) حيث تلاحظ اختفاء اللون الارجواني لـ $KMnO_4$ بعد تفاعله مع الالكينات.

$$\dot{C}=\dot{C} + KMnO_4 \longrightarrow MnO_2 + -\overset{OH}{\overset{|}{C}}-\overset{OH}{\overset{|}{C}}-$$

Brown ppt. راسب بني — Colorless

هذا الكشف يسمى (Baeyer test)

- الالكينات تذوب في حامض الكبريتيك المركز البارد

$$\dot{C}=\dot{C} + H_2SO_4 \longrightarrow -\overset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{OSO_3H}{\overset{|}{C}}-$$

الكحولات والايثرات تذوب في H_2SO_4 لاكنها لاتتفاعل مع Br_2

- الالكانات و هاليدات الالكيل لا تذوب في H_2SO_4

- يمكن استخدام الجهاز الضوئي (اجهزة تحليل بالاشعة تحت الحمراء أو الاشعة فوق البنفسجية) للكشف عن الالكينات.