الداييناث

اعداد: ا.م.د. همت محمد دردير قليعي

كلية العلوم

قسم الكيمياء

بيانات الكتاب

الكلية: التربيه

الفرقه: الثالثه

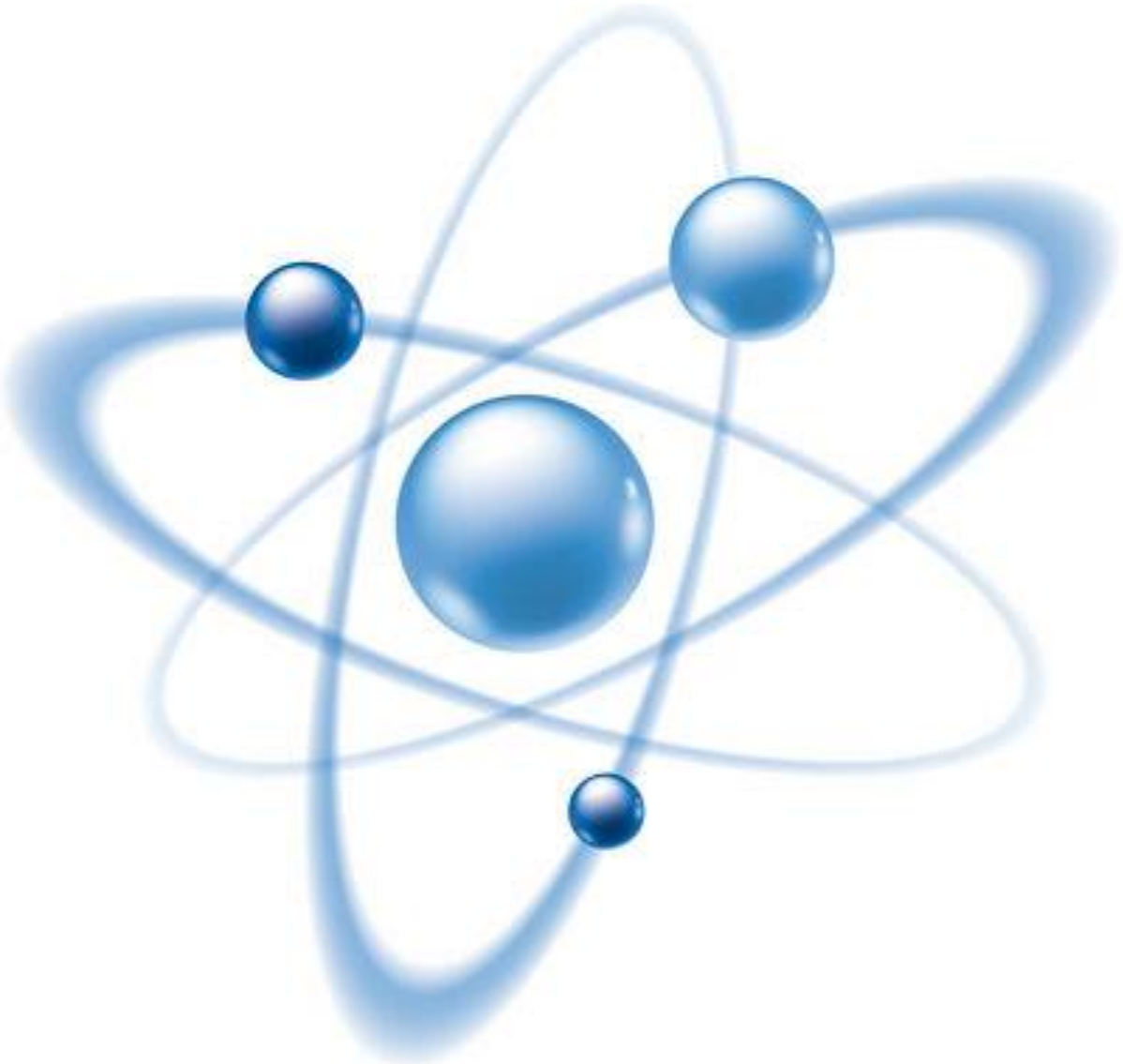
التخصص: كيمياء

تاريخ النشر: 2023

عدد الصفحات: 15

المحتوي

الموضوعات	الصفحات
مقدمه عن الدايينات	1
تسمية الدايينات	2
التشكل في الدايينات	3
انواع الدايينات	5-4
طرق تحضير الدايينات	6-5
تفاعلات الدايينات	7
تفاعلات الاضافه للدايينات	7
تفاعل ديلز-الدر	11-8



الدايينات Dienes

تحتوي بعض المركبات على اكثر من مجموعة فعالة في نفس الجزيئة وهذه المجاميع اما ان تكون معزولة عن بعضها بصورة كافية بحيث تمارس كل مجموعة فعالة تفاعلاتها الخاصة بصورة مستقلة عن المجموعة الثانية او ان تكون المجموعتين متقاربة بحيث يحصل لاموقعية للالكترونات وفي هذه الحالة سيتأثر تفاعل (فعالية) كل مجموعة بوجود المجموعة الثانية . فالهيدروكربونات التي تحتوي على رابطتين مزدوجة تدعى بالدايينات اما المحتوية على ثلاثة روابط مزدوجة فتدعى بالترايينات وهكذا اي ان اسم هذا النوع من المركبات والحاوي على اكثر من مجموعه مزدوجة يشتق من خلال ذكر السوابق التي تدل على تعددية الروابط المزدوجة ثم يلحق بالمقطع (ene) وعلى هذا الاساس المركبات الحاوية على رابطتين تسمى دايين والمحتويه علي ثلاثة والحاوية على ثلاثة Triene وهكذا .

القانون العام للدايينات . C_nH_{2n-2}

تسمية الدايينات Dienes Nomenclature

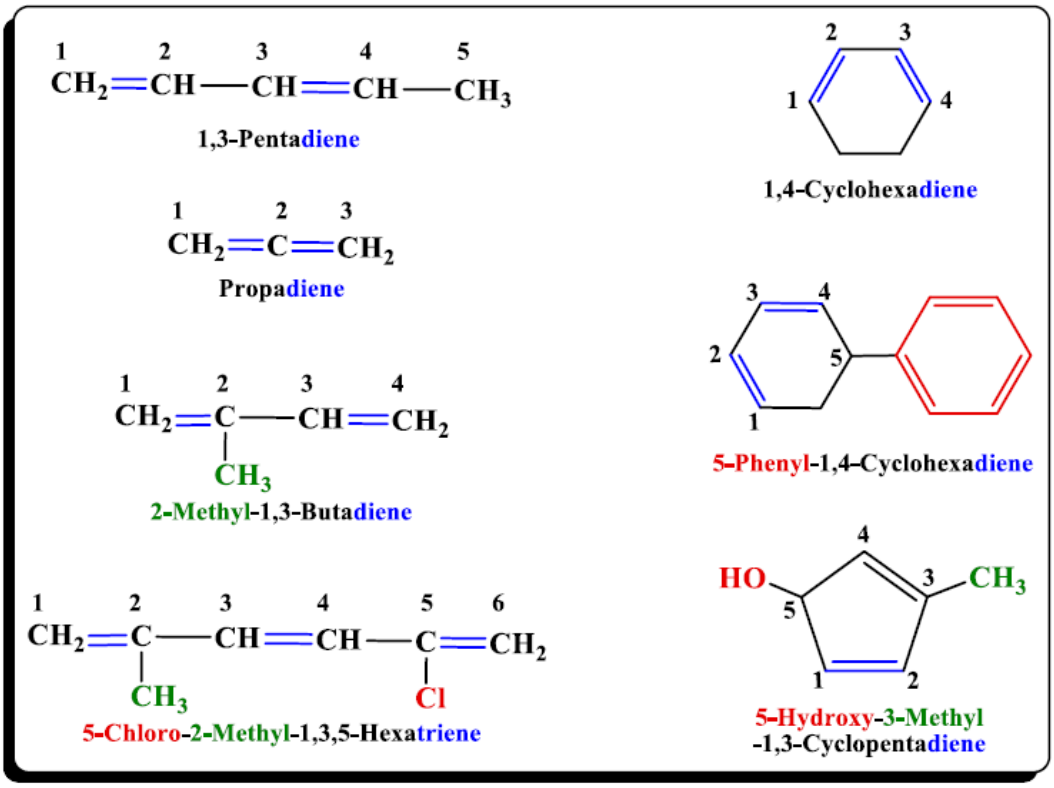
تسمى الدايينات وحسب نظام IUPAC كما يلي:

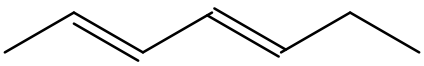
1-اختيار اطول سلسلة مستمرة من ذرات الكربون تحتوي على الروابط المزدوجة.

2-ترقم السلسلة بالاتجاه الذي يعطي الروابط المزدوجة اصغر الارقام.

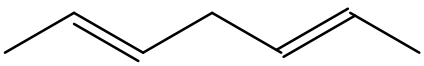
3-تعطى ارقام واسماء المجاميع المعوضة ويفضل ذكر اسماء المجاميع المعوضة حسب تسلسل حروفها الابجدية.

4-ذكر الارقام التي تدل على مواقع الروابط المزدوجة ويكون موضعها اما قبل ذكر اسم المركب الام او قبل المقطع diene اما اسم المركب الكامل فيشتق من خلال حذف الاحرف (ne) من اسم الالكان ويعوض بالمقطع diene والامثلة التالية توضح ذلك

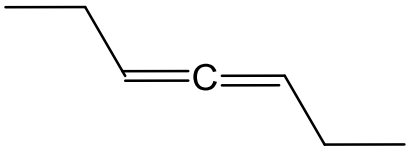




2,4-heptadiene

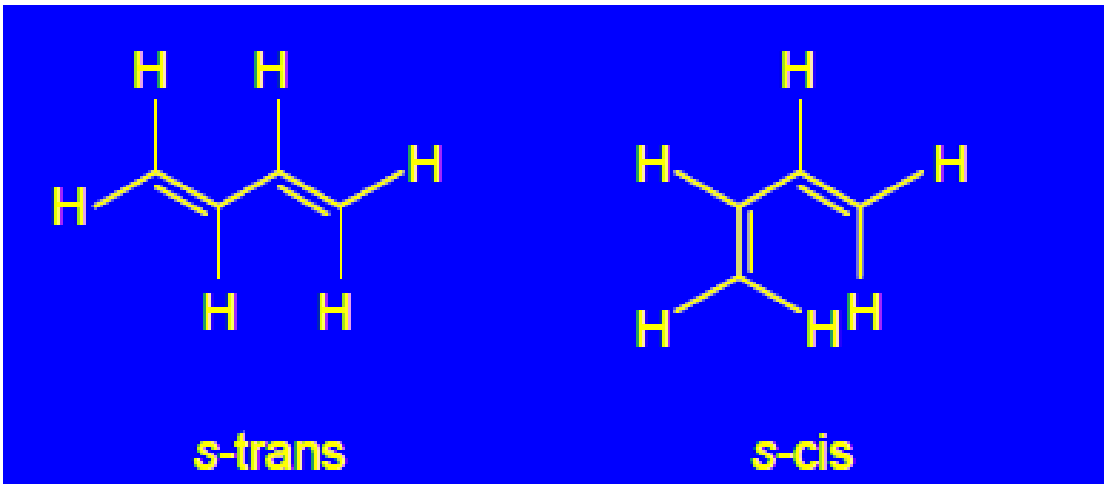


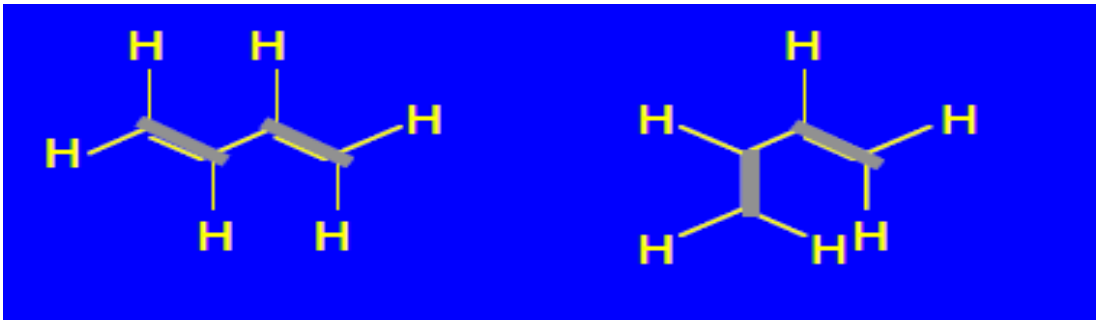
2,5-heptadiene



3,4-heptadiene

التشكل في الدايينات





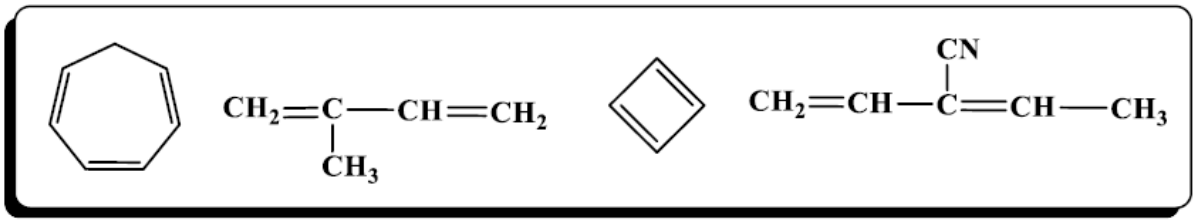
s-*cis* stereochemistry is required for a 4+2 cycloaddition reaction

انواع الدايينات

تقسم الدايينات حسب ترتيب الروابط المزدوجة في السلسلة الهيدروكربونيه الى ثلاثة انواع :

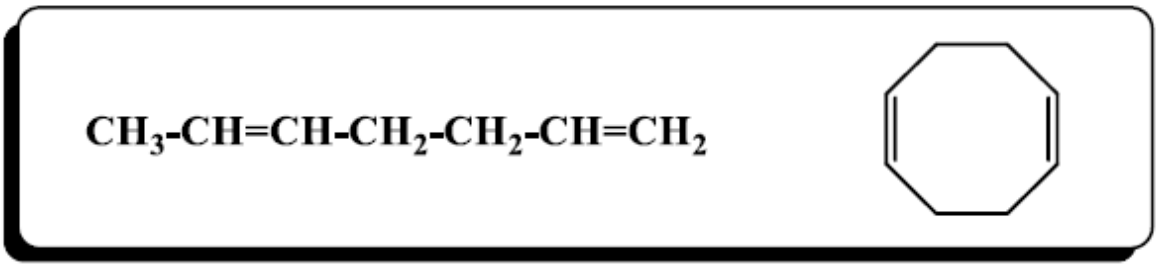
1- Conjugated dienes : الدايينات المتعاقبة

وفي هذا الصنف تكون الروابط المزدوجة متبادلة متعاقبة مع الروابط المفردة اي تكون كل رابطه مزدوجة مفصولة برابطه مفردة.



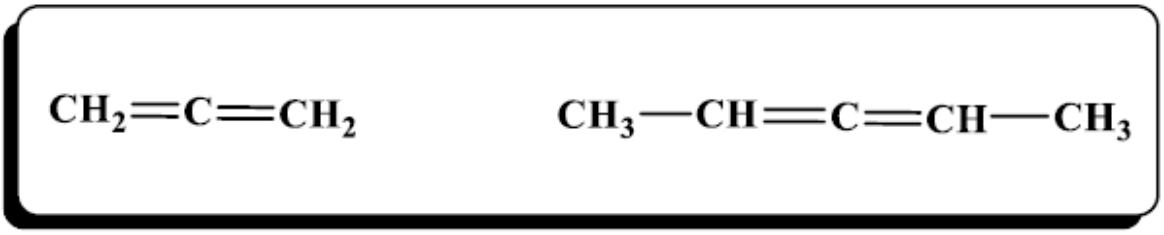
2-الدايينات المنعزلة

في هذا الصنف من الدايينات تكون الرابطتين المزدوجتين مفصولة عن بعضها البعض بأكثر من رابطه مفردة وتتصرف هذه الروابط بصورة مستقلة عن بعضها وكانها متواجدة في مركبين منفصلين.

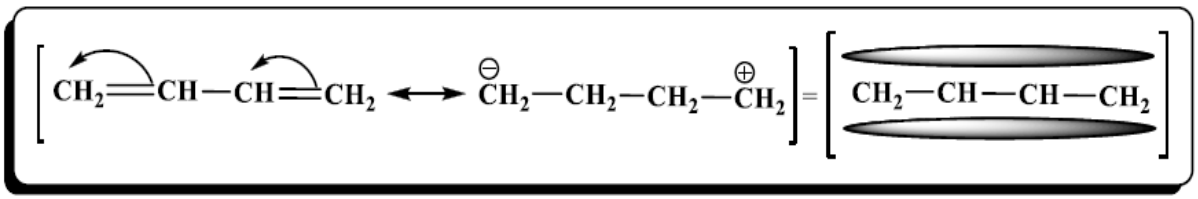


3-الدايينات المتجمعة

في هذا النوع من الدايينات تكون الرابطتين المزدوجتين مشتركة بذرة كربون واحدة.

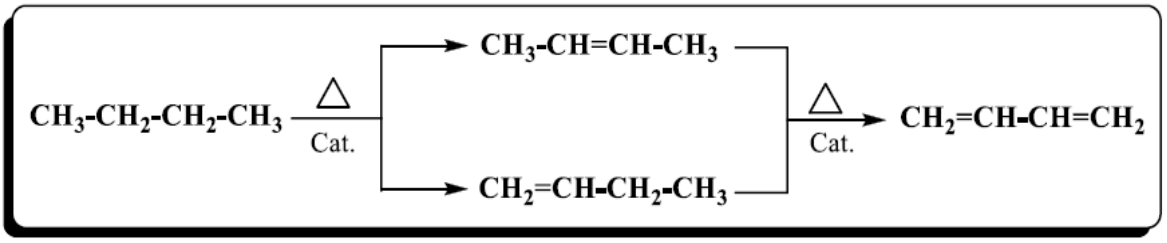


تعتبر الدايينات المتعاقبة اكثر انواع الدايينات ثباتاً وهذا يعود الى عملية الرنين التي تحصل في نظام الدايين.



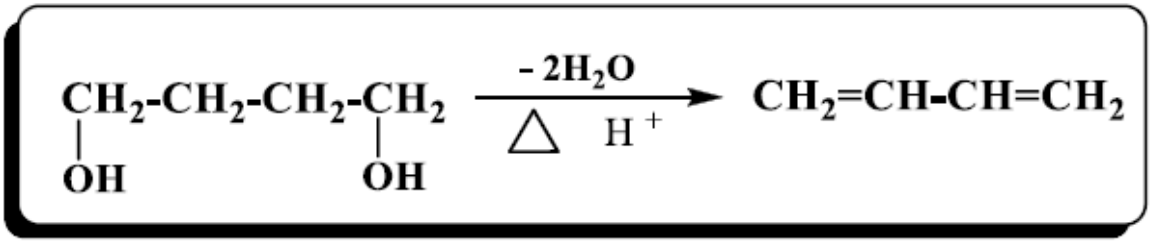
تحضير الدايينات

1-التحطيم الحراري: تعاني الالكانات من التحطيم الحراري بوجود العوامل المساعدة لتتحول في المرحلة الاولى الى الالكينات ومن ثم الى الدايينات.



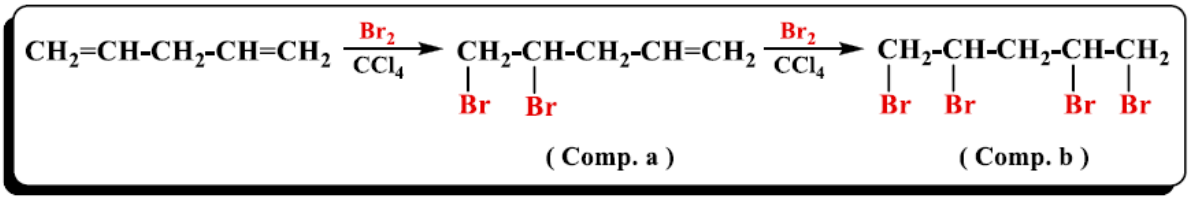
2-سحب جزيئين ماء من مجموعتي هيدروكسيل طرفية:

تتم العملية باستعمال حامض الكبريتيك او الفسفوريك وبميكانيكية مشابهة لميكانيكية سحب جزيئة ماء من الكحولات لتحضير الالكينات غير ان الاختلاف هنا هو مضاعفة عدد مولات الكواشف مقابل مول للمادة المتفاعلة ثنائية الهيدروكسيل.



3-تفاعلات الاضافة الالكتروفيلية للدايينات المنعزلة:

يتفاعل المركب1و4- بنتادايين مع البروم تحت الظروف التي يفضل بها ناتج ثنائي الهاليد ويتم الحصول علي الناتج المتوقع 4,5- dibromo-1-Pentene المركب a وعند معاملة الناتج مع كميه اضافيه من البروم ينتج 1,2,4,5- Tetrabromopentane

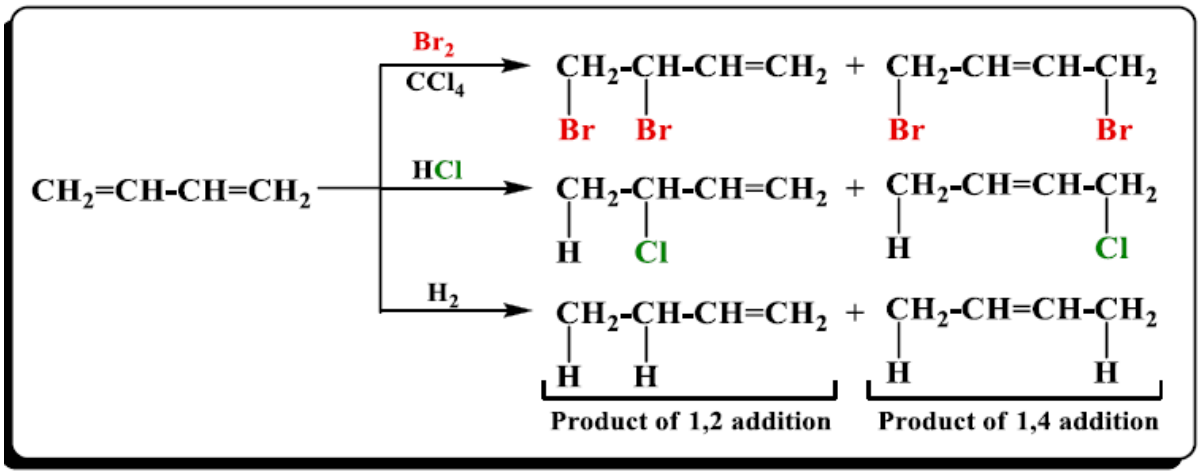


حيث تسلك الاضافة الالكتروفيلية في الدايينات المعزولة نفس خطوات ميكانيكية اضافة البروم الى الالكينات والموضحة سابقا ميكانيكية ايون البرومونيوم حيث تتصرف كل رابطه مزدوجة في جزيئة الدايين المعزول

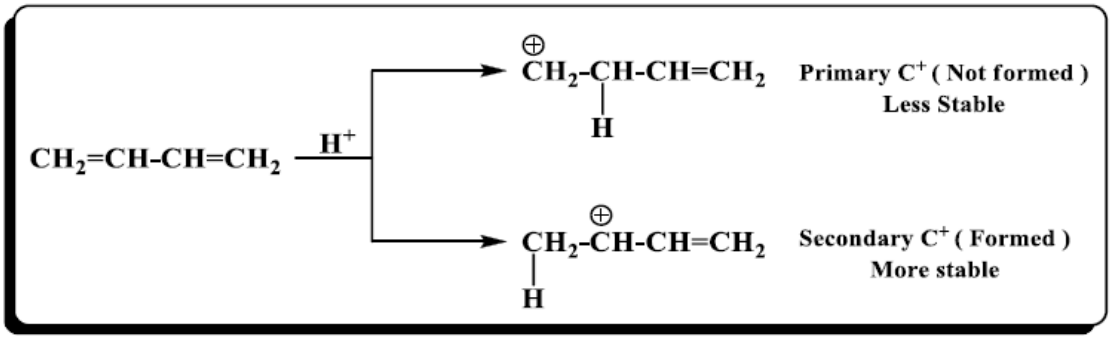
وكأنها متواجدة لوحدها في الجزيئ فلا تأثير يذكر لرابطه المزدوجة الثانية على الاولى بعكس الدايينات المتعاقبة التي تتأثر الرابطه المزدوجة الواحدة بالثانية في حالة تفاعلها مع الكواشف.

تفاعلات الاضافة الالكتروفيلية للدايينات المتعاقبة:

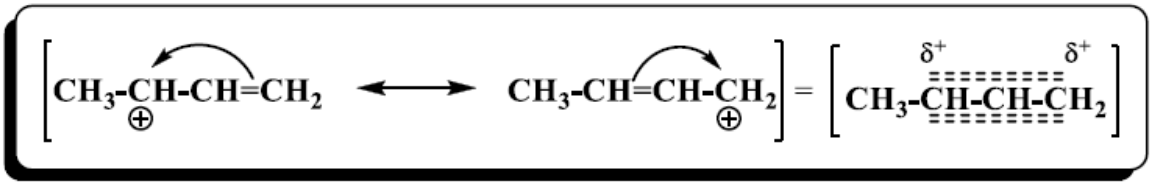
ان تفاعل المركب 1و 3 بيوتاداييين مع كمية محدودة من الكاشف الالكتروفيلي يؤدي الى تكوين ناتجين للاضافة وليس ناتج واحد كما مر معنا في حالة الاضافة الى الدايينات المعزولة وهذا السلوك يعزى الى وجود الروابط المزدوجة في جزيئ الدايين بصورة متعاقبة ويدعى هذا السلوك بناتج الاضافة (1,4) و (1و2)حيث تدعى الاضافة (1,2) بالإضافة المباشرة اما (1,4) فتدعى بالإضافة المتعاقبة



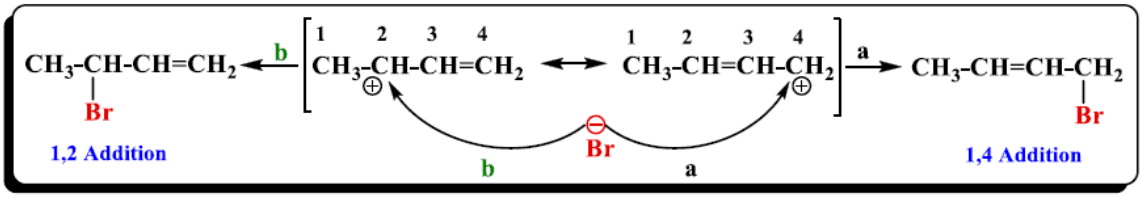
ولفهم سبب حصول ناتجين عند اضافة كمية محدودة من الكاشف الى الدايينات المتعاقبة علينا استعراض ميكانيكية التفاعل ناخذ اضافة 1و3-بيوتاداييين الي HBr حيث تتضمن الخطوه الاولي اضافة البروتون الي ذرة الكربون رقم 1 وتكوين ايون الكاربونيوم الاليلي ولا يضاف البروتون الي ذرة الكربون رقم 2 لان هذه الاضافه تؤدي الي تكوين ايون كاربونيوم اقل استقرار.



ان ايون الكاربونيوم الاليلي يمتلك شكلين رنين اي ان الاشارة الموجبة لا تتمركز على ذرة الكربون 2 وانما تتنقل بين الكربون 2 والكربون 4) بسبب جوارها للرابطه المزدوجة.)

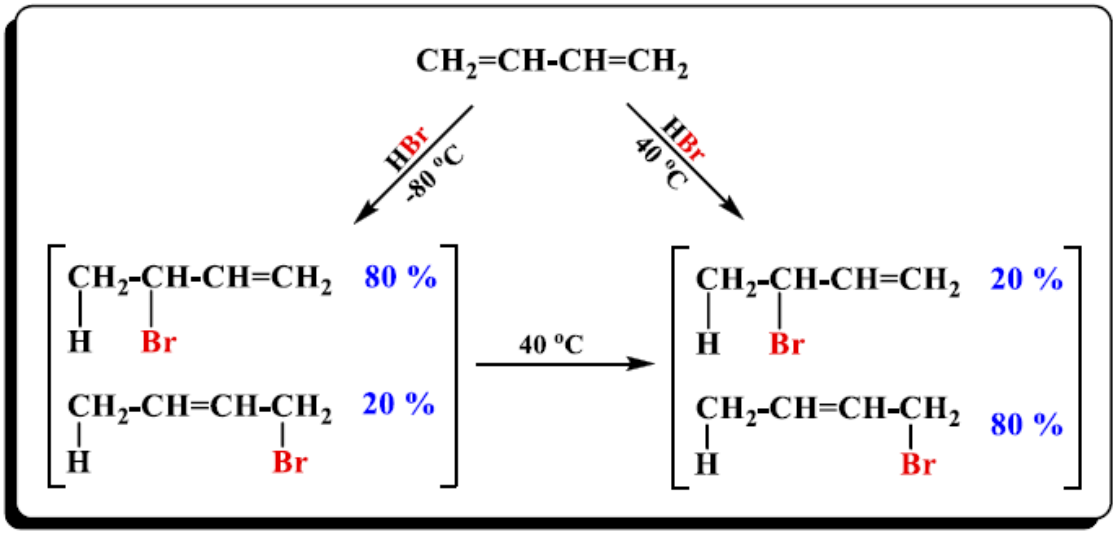


والخطوة الثانية من الميكانيكية تتضمن ما يلي:



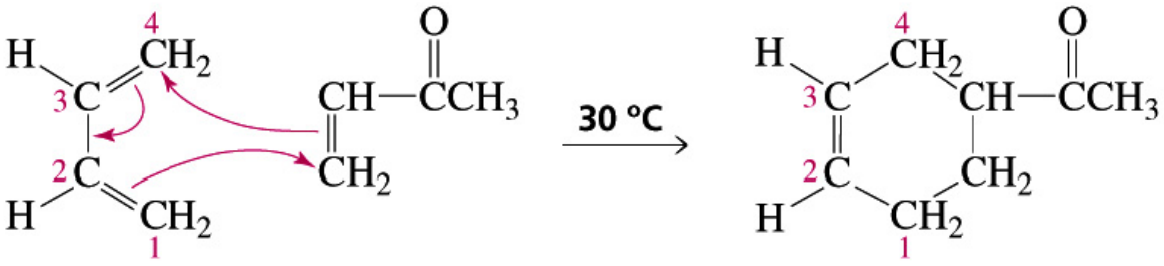
الاضافة 1,2 ضد الاضافة 1,4

لا يمكن السيطرة او تحديد نوع الناتج المطلوب عند اضافة الكواشف الالكتروفيلية الى الدايينات المتعاقبة بصورة تامة ولكن يمكن زيادة نسبة ناتج واحد على حساب نسبة الناتج الاخر وهذه السيطرة تتم عن طريق التحكم في درجة حرارة التفاعل فعند اجراء التفاعل بدرجات حراريه منخفضة فأن ناتج الاضافة 1,2 يكون هو السائد اماعند رفع درجة الحراره فأن ناتج الاضافة 1,4 يكون هو السائد وكما يلي.



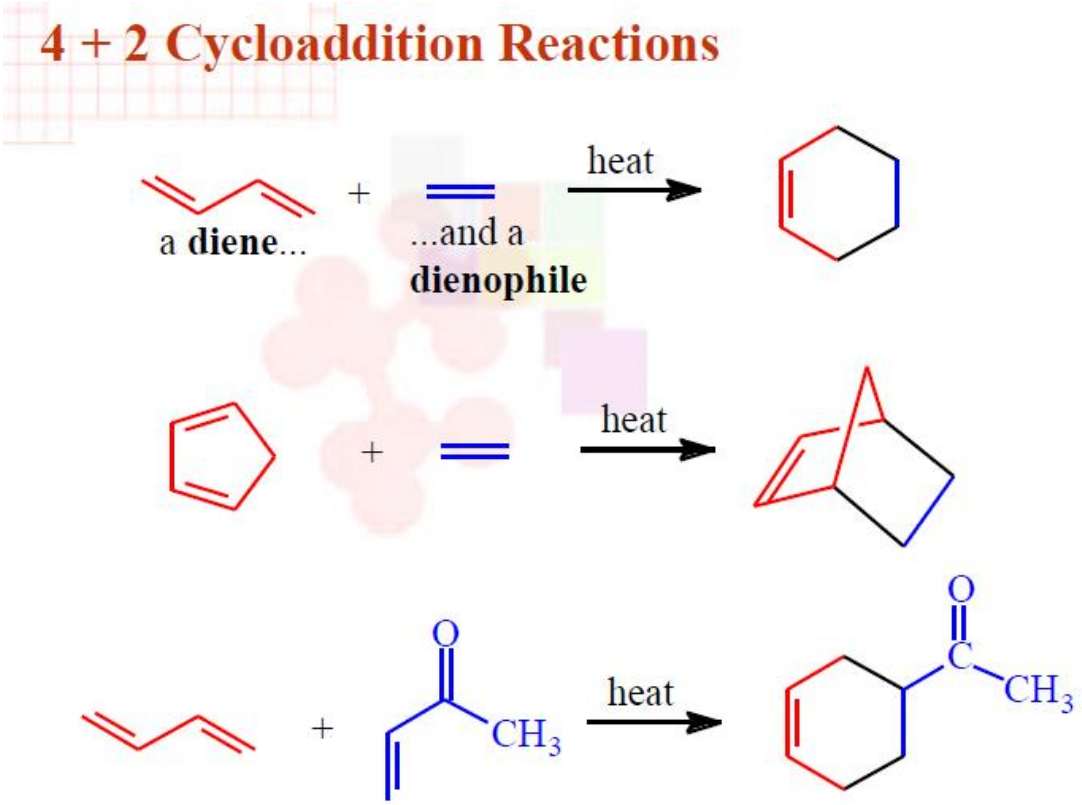
ان زيادة درجة حرارة التفاعل تؤدي الى زيادة حركة الالكترونات المكونة للرابطه باي الثانيه في جزئ الدايين ,وبذلك يزداد عدم تمركزها وتدخل برنين مع ايون الكاربونيوم الاليلي المتكون وبالتالي تزداد نسبة الاضافة 1,4اما عند انخفاض درجة الحراره الى ما دون الصفر المئوي فأن حركة الالكترونات تقل مما يزيد تمركز الاشارة الموجبة العائده للكاربونيوم علي ذرة الكربون C 2 اكثر من الكاربون C 4 وبالتالي زيادة نسبة ناتج الاضافة 1و 2.

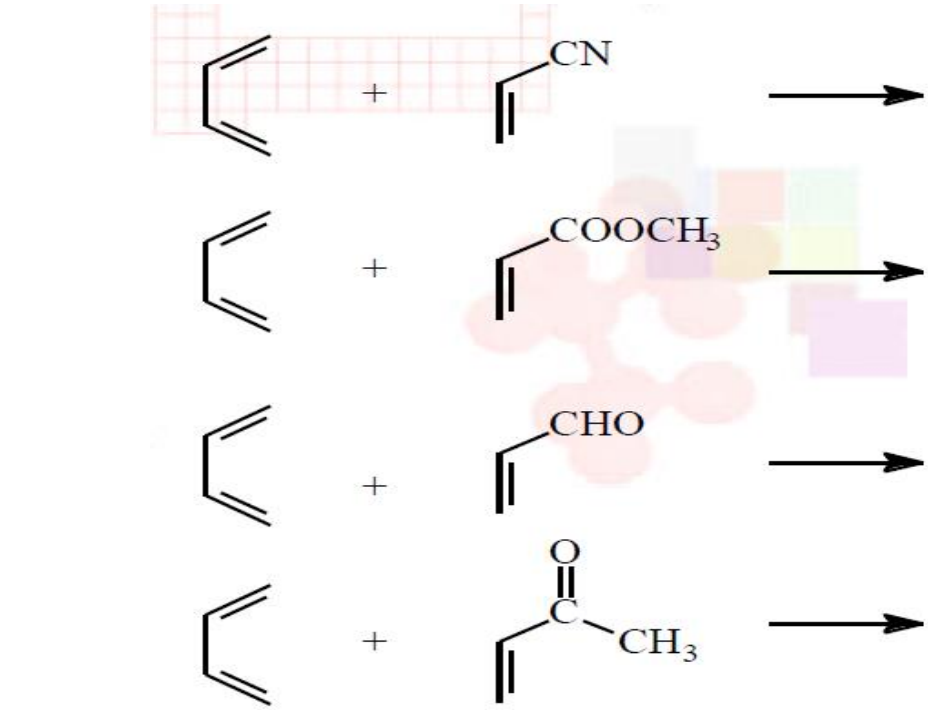
تفاعل ديلز ـالدر

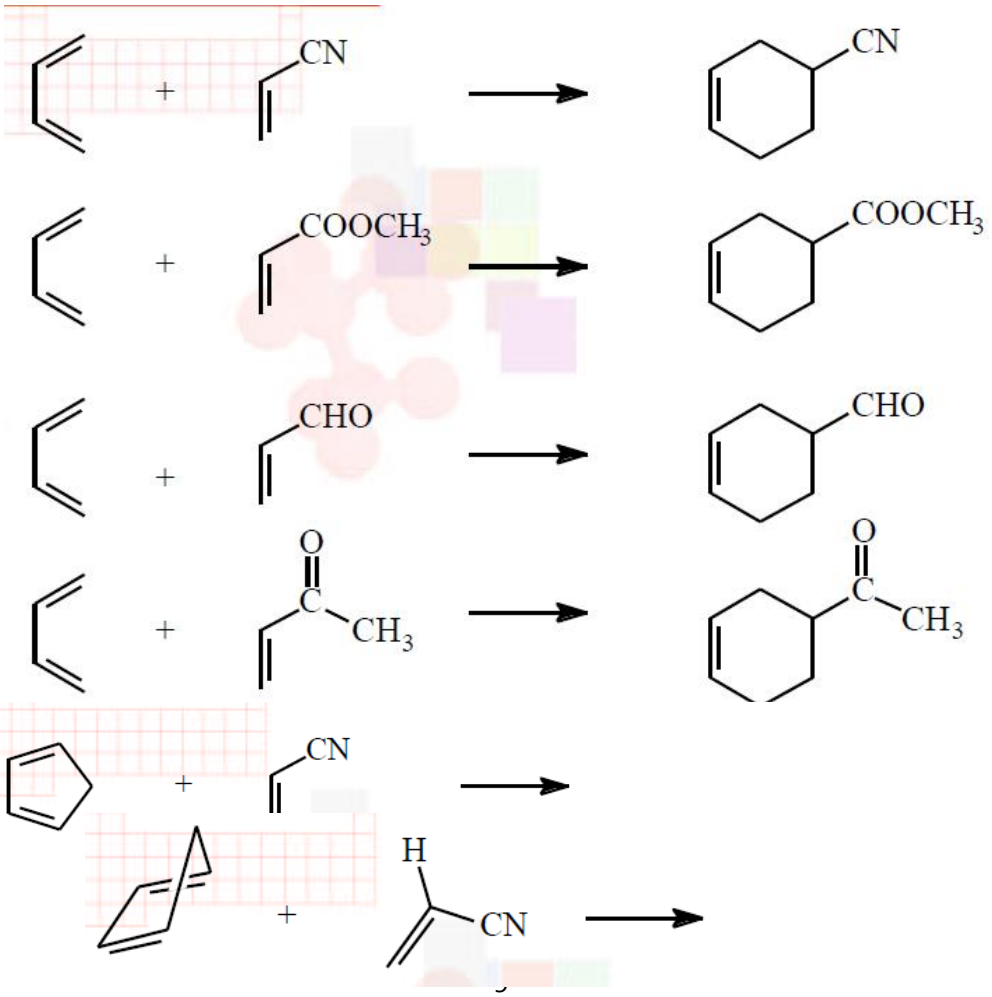


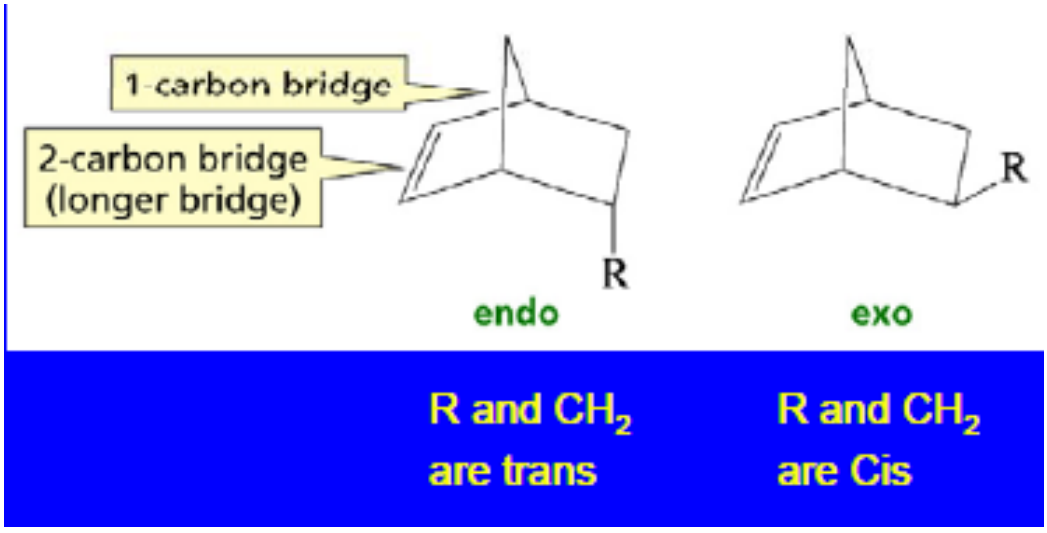
a 1,4-addition reaction to 1,3-butadiene

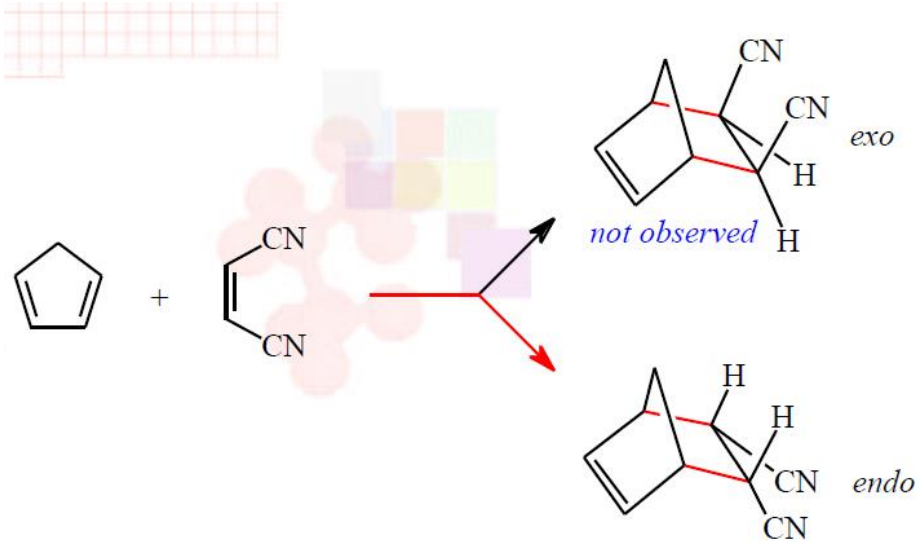
3-cyanocyclohexene



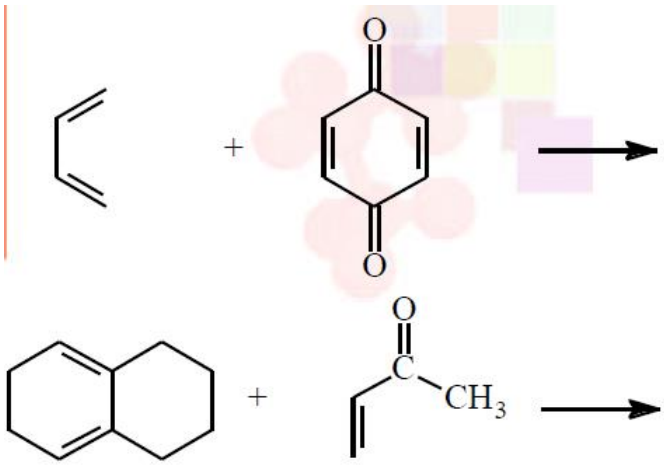

CN
COOCH3
CHO
O
C
CH3

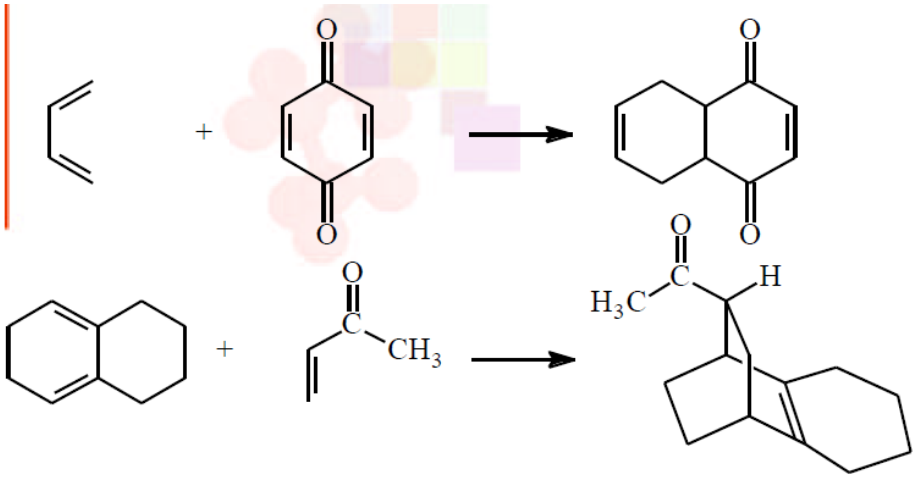

CN
COOCH3
CHO
O
C
CH3
CN
H
CN





اكمل المعادلات الاتيه:





المراجع

د عبدالله حسين الكشاش- الفصل الخامس-الدايينات