محاضرة رقم 4

الدايينات Dienes :-

يطلق اسم دايين على هيدروكربون غير مشبع به آصرتان مزدوجتان . والدايينات انواع تختلف في الموقعين النسبيين للرابطتين المزدوجتين . تصنف الدايينات الى ثلاثة أصناف حسب تعاقب الاصرة المزدوجة فيها

1 - الدايينات المتراكمة

عندما تكون ذرة الكربون متصلة باصرتين مزدوجة وتدعى الاللينات

=C = C = C=

2 - الداينات المقترنة

وتكون الاصرة المزدوجة متبادلة مع الاصرة المنفردة

- C = C - C = C -

3- الداينات المعزولة

هي مركبات تحتوي على ذرة كابون مشبعة او اكثر بين اصرتين مزدوجة

- C = C – C – C = C -

تسمية الدايينات

تعتمد التسمية على موقع الاصرة المزدوجة

$CH_2 = CH – CH_2 –CH = CH_2$
4,1- بينتادايين

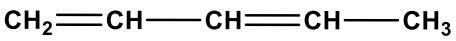
$CH_2 = CH – CH = CH_2$
3,1-بيوتادايين

$CH_3 - CH = CH –CH = CH_2$
3,1- بينتادايين

استقراريه الدايينات

ان تغيير درجة حرارة الهدرجة مهمة في تقدير استقرارية الدايينات فكلما اخفضت درجة حرارة الهدرجة زادت استقرارية الدايين فان الداينات المقترنه تكون اقل حرارة هدرجة معناها اكثر استقرار من الداينات المعزولة نتيجة اللاموقعية الالكترونات π .

التعاقب :- هو أحتواء الجزيئة على أواصر مزدوجة تعقبها أواصر منفردة مثل:-

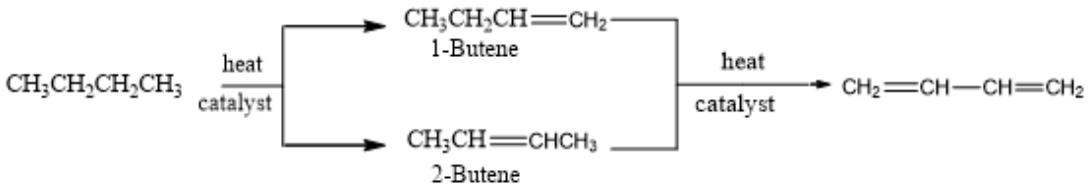


1,3-pentadiene

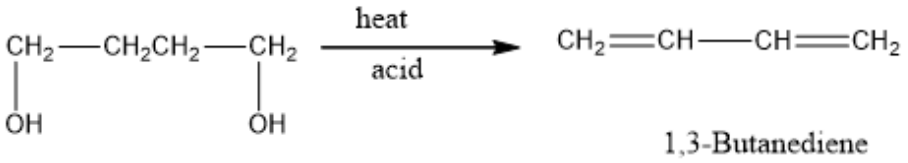
ان الجزيئة التي تحتوي على التعاقب تكون اكثر استقرار من الجزيئة المناظرة لها التي لا تحتوي على التعاقب والسبب هو حدوث لاموقعية للإلكترونات (π) وانتشارها على طول الجزيئة مما يعطي الجزيئة ثبات اكثر.

طرق تحضير الدايينات :- تتم طرق التحضير بصورة مشابهة تقريبا لطرق تحضير الألكينات **حيث يمكن** ان نحضر المركب 1,3-Butadiene والمستخدم كثيرا في الصناعات المطاطية بالطرق التالية

1- التكسر الحراي للهيدروكاربونات:-



2- سحب الماء من الكحول الثنائي الهيدروكسيل :-



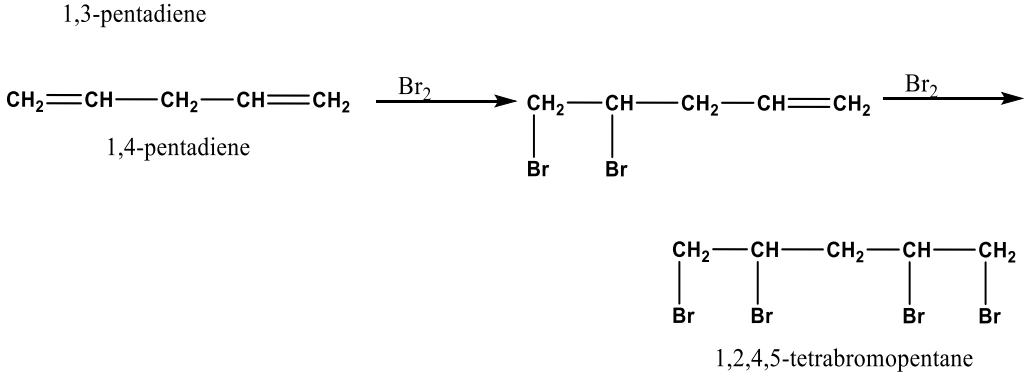
1,3-Butanediol

1,3-Butanediene

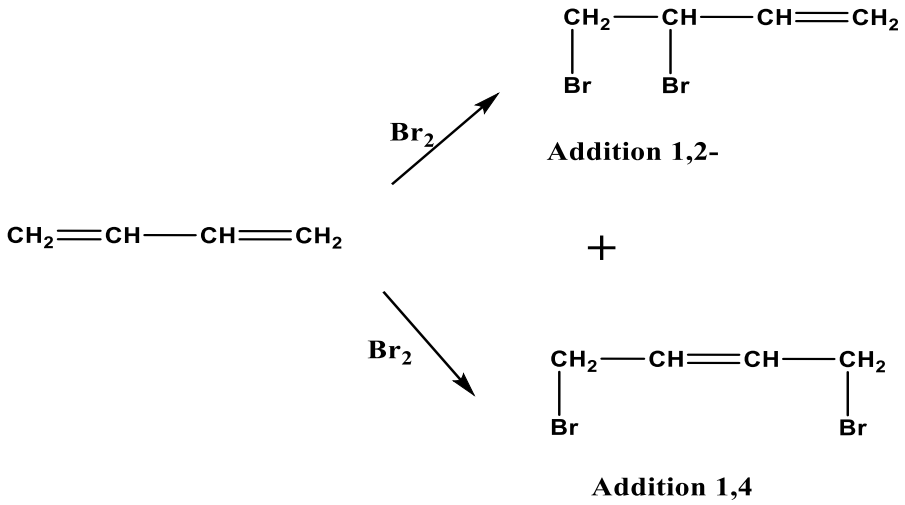
تفاعلات الدايينات

1= تفاعلات الاضافة الالكتروفيلية

اضافة الكواشف الباحثة عن الألكترونات الى الدايينات الأضافة 1,4- فعند اضافة مول واحد من البروم الى المركب 1,4-pentadiene يعطي المركب 4,5-dibromopentene وعند اضافة مول آخر يعطي المركب 1,2,4,5-tetrabromopentadiene

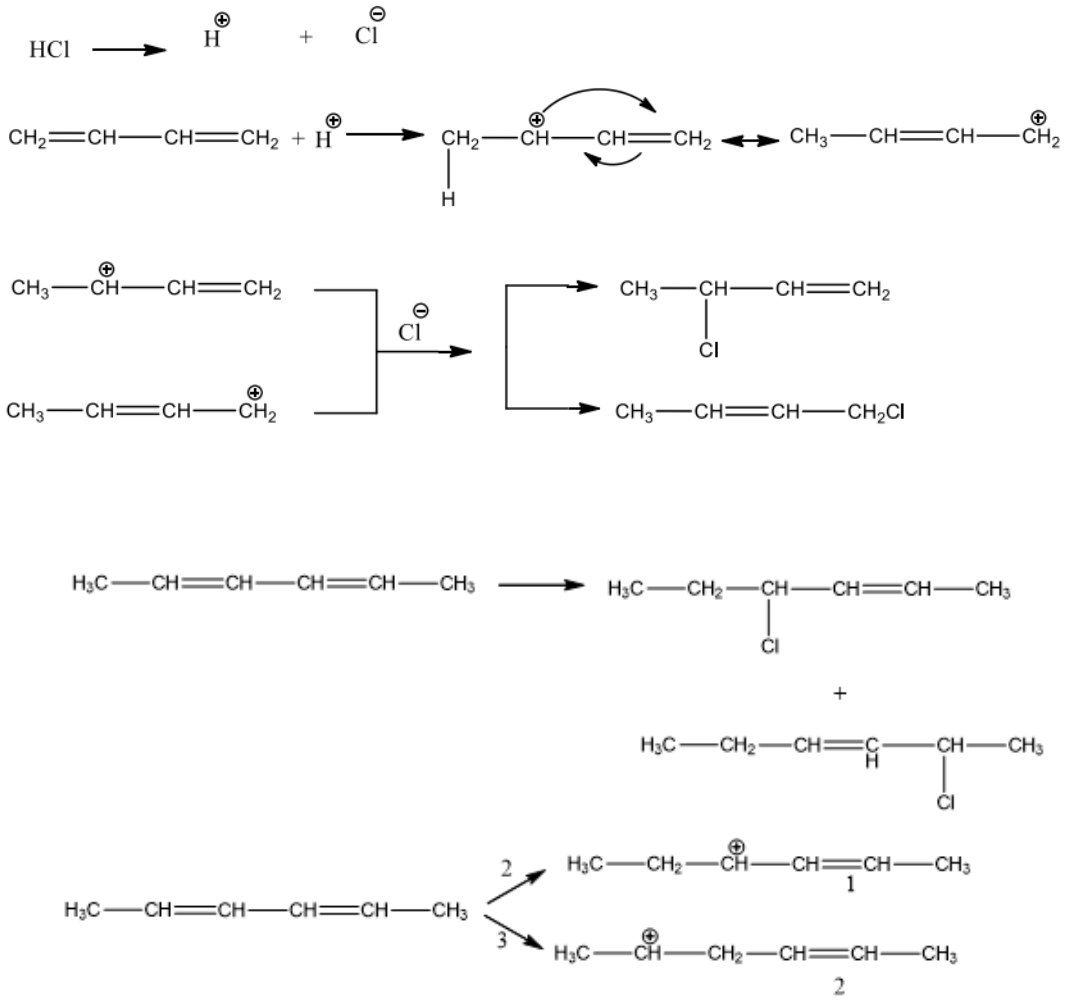


وتحدث الحالة اعلاه في حالة الدايين معزول اما في حالة الدايين المقترن فان اضافة البروم يكون بطريقتين يسمى اضافة 1,2 او 1,4

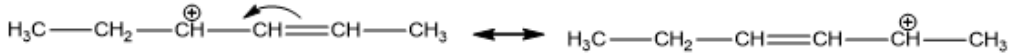


الأضافة (1,4) وغالبا مايكون الناتج الأخير هو السائد
ويكون ناتج اضافة 1,2 في درجة الحرارة الواطئة يكون اسرع من ناتج اضافة 1,4

إضافة الكواشف الباحثة عن الألكترونات الى الدابينات المتبادلة حيث نأخذ المركب 1,3-Butadiene ويضاف اليه HCl

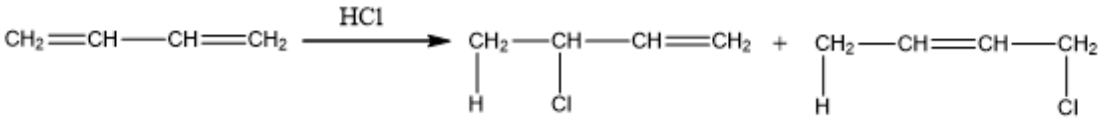


لاحظ تكون آيون كاربونيوم ثانوي في الأضافتين المحتملة لكن الأفضل هو المركب رقم (1) حيث يمكن حدوث لاموقعية وكتابته بشكل آخر

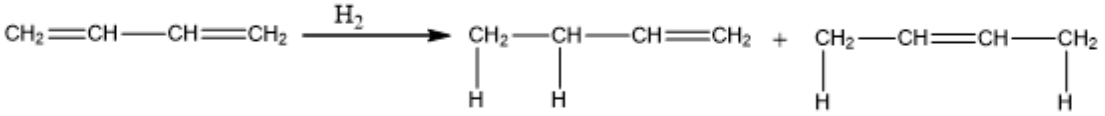


آيون الكاربونيوم الليلي حيث يحدث روزونانس بين الآصرة المزدوجة مع الشحنة الموجبة (لاحظ الشحنة الموجبة تكون بتبادل مع الآصرة المزدوجة اي آصرة مزدوجة ثم مفردة ثم آيون كاربونيوم وهذه الحالة لاتوجد مع المركب رقم (2)

كما نحصل على نتائج متشابهة في حالة إضافة الكاشف HCl

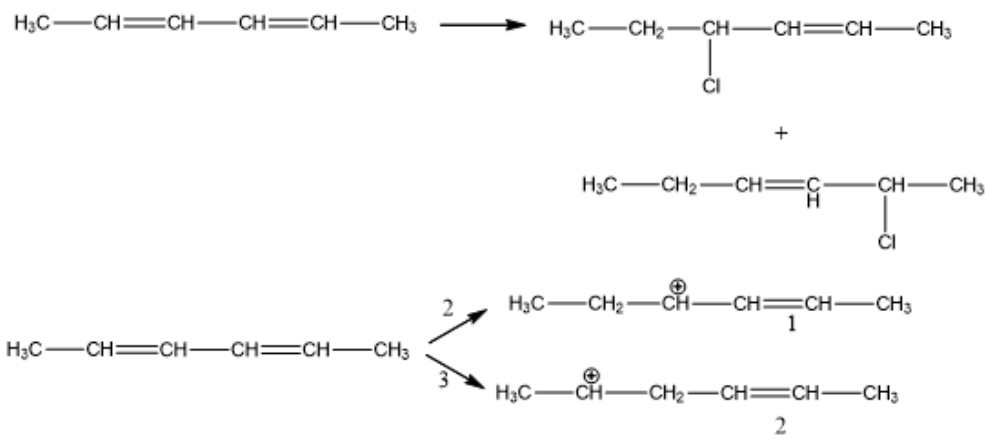


وكذلك في حالة إضافة الهيدروجين (الهدرجة) نحصل على

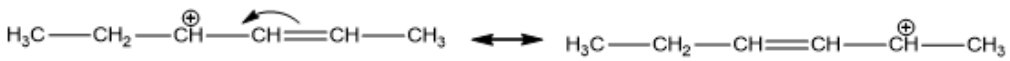


ولمعرفة كيفية حدوث الأضافة (1,4) في الدايينات المتبادلة يمككنا الرجوع لميكانيكية اضافة الكواشف الباحثة عن الألكترونات الى الألكينات

مثال آخر:-



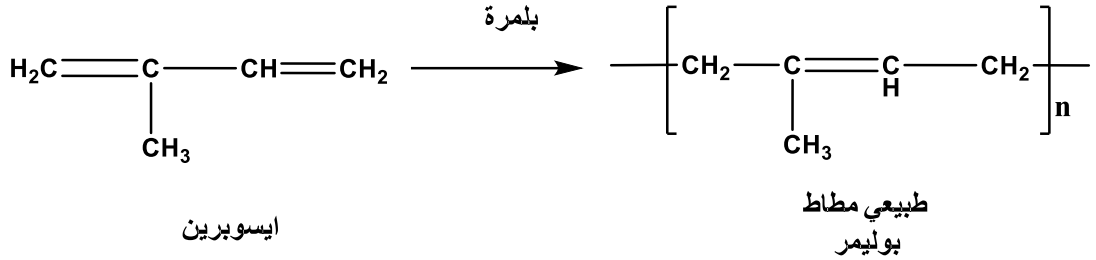
لاحظ تكون أيون كاربونيوم ثانوي في الأضافتين المحتملة لكن الأفضل هو المركب رقم (1) حيث يمكن حدوث لاموقعية وكتابته بشكل آخر



أيون الكاربونيوم الليلي حيث يحدث روزونانس بين الآصرة المزدوجة مع الشحنة الموجبة (لاحظ الشحنة الموجبة تكون بتبادل مع الآصرة المزدوجة اي آصرة مزدوجة ثم مفردة ثم أيون كاربونيوم وهذه الحالة لاتوجد مع المركب رقم (2)

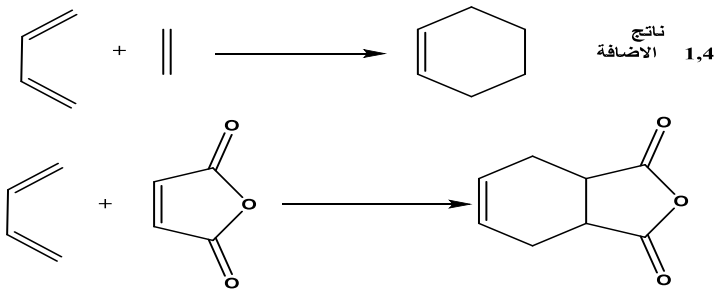
2 = تفاعلات البلمرة

تعاني الدايينات المقترنة تفاعلات بلمرة لتعطي مركبات تدعى بوليمرات وقد استخدم هذا تفاعل في تحضير مطاط طبيعي



3 = تفاعلات ديلز – الدر (تفاعلات اضافة الحلقية 1,4)

استخدم هذا التفاعل في الحصول على حلقات سداسية من اضافة الاصرة المزدوجة الى الدأيين المقترن وينتج عنه نوع من الاضافة 1,4



تشخيص الدايينات

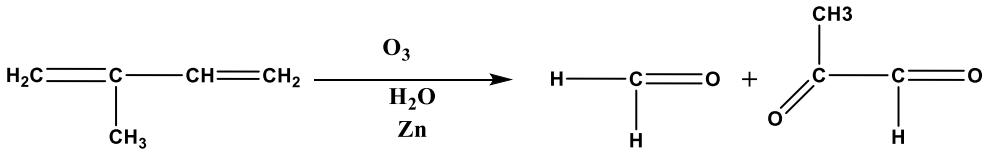
يتم تشخيص الدايينات بالطرق الكشف

1 = ان الدايينات تزيل لون البروم في محلول رباعي كلوريد الكربون CCl4

2= تزيل لون محلول برمنكات البوتاسيوم المخفف المتعادل البارد

3 = يتفاعل الدايين مع الهيدروجين بوجود عامل مساعد ليعطي مركب مشبع (الالكان المقابل)

4= تعطي الدايينات عند تفاعلها مع الاوزون الديهايد والكيتون



5= يمكن اختزال الدايين المقترن بالصوديوم في الكحول Na/alcohol لينتج مركب مشبع بينما الدايين المعزول لا يتفاعل مع الصوديوم في هذه الظروف ويستخدم في تمييز الدايين المقترن والدايين المعزول