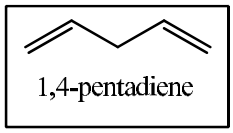
8 . هيئات الدايين

الدايينات هي عبارة عن هيدروكربونات تحتوي على رابطتين زوجيتين وتنقسم إلى عدة أنواع هي:-

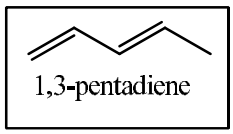
a. **الدايينات المستقلة** Isolated dienes

تكون فيها الرابطتين الزوجيتين مفصولتين عن بعضهما بأكثر من رابطة أحادية ولها خواص وتراكيب مشابهة للألكينات البسيطة ولذا لا يتطلب ذلك دراستها بشكل خاص وتعرف كذلك بالدايينات البسيطة ordinary dienes مثل:



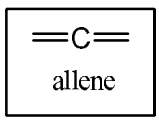
b. **الدايينات المقترنة** Conjugated dienes

هي الدايينات التي تكون فيها الرابطتين الزوجيتين مفصولتين برابطة أحادية واحدة فقط وستكون محل دراستنا بشكل موسع في هذا الفصل من حيث ثباتها وهيئاتها الفراغية مثل:



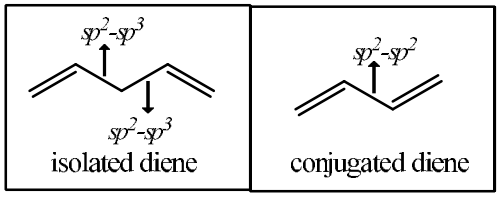
c. **الدايينات المتراكمة** Cumulated dienes

في هذا النوع من الدايينات تكون رابطتي Pi متجاورتين مع بعضهما مثل:



ثبات الدايينات

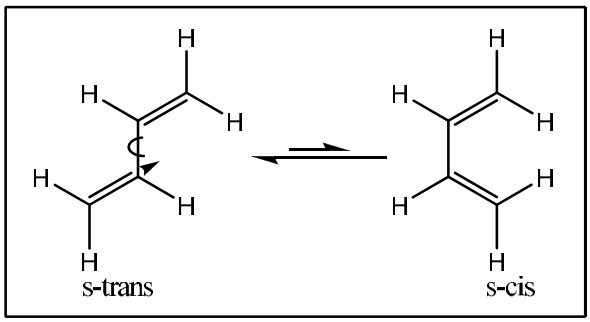
بمقارنة النوعين الأول والثاني نجد أن الدايين المقترن أكثر ثباتا من الدايين المستقل ولمعرفة سبب ذلك نلقي نظرة على المثالين التاليين:-



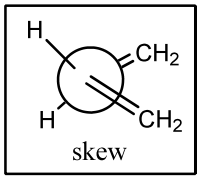
نجد أن الروابط الأحادية التي تفصل روابط Pi في الدايين المستقل تنتج من تداخل أفلاك sp^2-sp^3 أما الرابطة الأحادية التي تفصل الرابطتين الزوجيتين في الدايين المقترن فتنتج من تداخل أفلاك sp^2-sp^2 وهذا يعني أن الرابطة الأحادية sigma في الدايين المقترن تكون أقصر وأقوى من مثيلتها في الدايين المستقل مما يعطي ثباتا أكبر للجزئ بالإضافة إلى عدم تمركز إلكترونات π في الدايين المقترن بسبب الرنين resonance على العكس من الدايين المستقل الذي تكون فيه إلكترونات π متمركزة بين ذرات الكربون.

هيئات الدايين المقترن conformation of conjugated diene

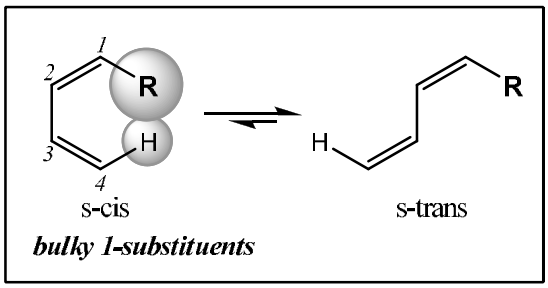
يكون للدايين المقترن هيئتين ناتجتان عن الدوران حول الرابطة sigma التي تفصل بين رابطتي π فعندما تكون الرابطتين الزوجيتين في وضعية cis بالنسبة لبعضهما (synperiplanar) فأن هذه الهيئة تعرف بـ cisoid أو s-cis حيث يشير الحرف s للرابطة الأحادية signal وعندما تكون رابطتين π في وضعية trans بالنسبة لبعضهما (antiperiplanar) فأن هذه الهيئة تعرف بـ transoid أو s-trans والهيئة الأخيرة تكون أكثر استقرار من الهيئة الأولى بمقدار *9.6kJ/mol* تقريبا وذلك بسبب قرب ذرات الهيدروجين من بعضهما في هيئة s-cis مما يؤدي إلى حدوث إجهاد مجسامي steric strain كما يظهر من الشكل التالي:-



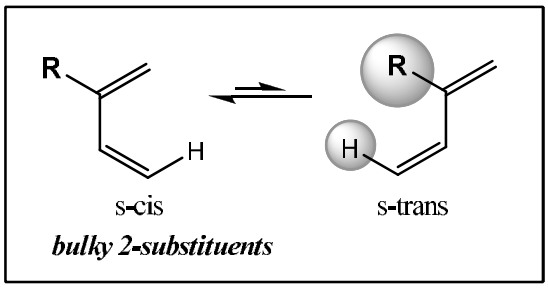
هناك كمية قليلة من الدايين تتخذ الهيئة المائلة التي تظهر في الشكل التالي وتكون في حالة اتزان مع الهيئة الرئيسية عند حدوث تنافر فاندر فال في هيئة s-cis حيث يكون أقل في الهيئة المائلة.



أما في الدايينات المستبدلة فأن الهيئة الفراغية السائدة تعتمد على حجم المجموعة المستبدلة وموقعها فعندما تتواجد مجموعة ضخمة مستبدلة على C1 فأن الهيئة السائدة تكون كما في المركب السابق s-trans



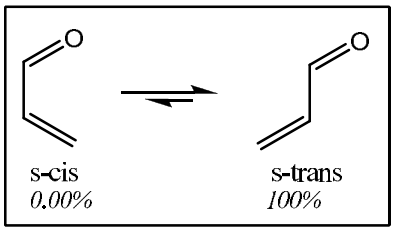
وعندما تتواجد مجموعة ضخمة مستبدلة على ذرة كربون C2 فأن الهيئة السائدة تكون هيئة s-cis لأنها تكون أقل تنافر.



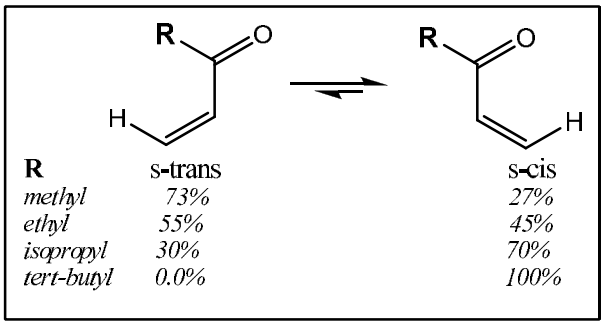
مركبات الكربونيل من نوع α,β-unsaturated

أن هذا النوع من المركبات يكون مشابه للداينات المقترنة في نظام تعاقب C=C-C=O حيث يحدث دوران مهم حمل الرابطة الأحادية في هيئتي s-cis و s-trans اعتمادا على حجم مجموعة الألكيل كما يتضح في الحالات التالية:-

في المركب 2-propenal تكون الهيئة الموجودة هي هيئة s-trans فقط.

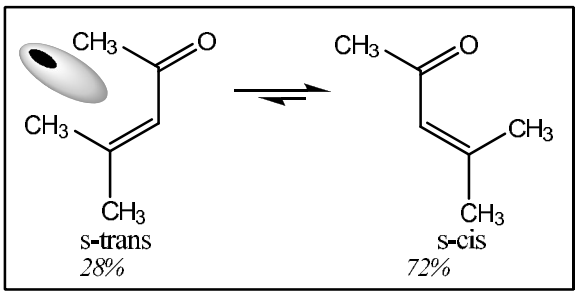


أما في الكيتونات غير المشبعة من نفس النوع السابق فأن نسب الأتزان تعتمد على مدى تداخل فاندرفال بين المستبدلات على ذرات كربون C1 و C4 حيث يزداد معدل هيئة s-cis بزيادة حجم مجموعة الألكيل المستبدلة.

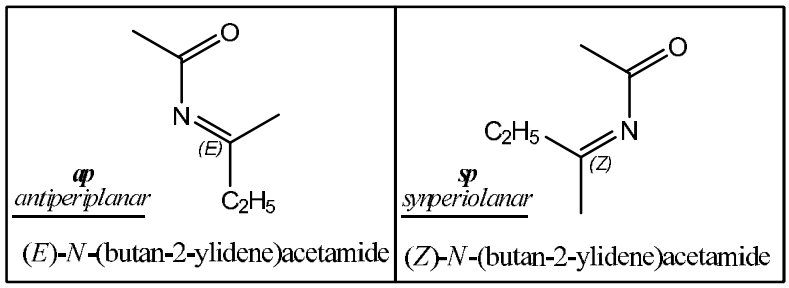


R	s-trans	s-cis
methyl	*73%*	*27%*
ethyl	*55%*	*45%*
isopropyl	*30%*	*70%*
tert-butyl	*0.0%*	*100%*

ويكون التداخل بين مجموعتي الميثيل غير مفضل ويؤدي إلى عدم ثبات هيئة s-trans كما هو الحال في المركب 4-methyl-3-pentenone حيث تكون هيئة s-cis أقل تنافر.



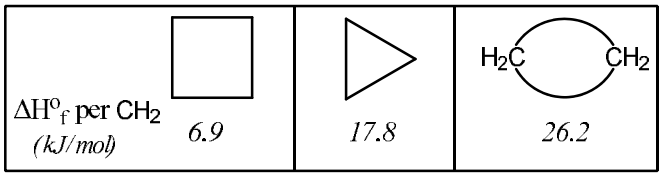
إن هذا الوصف الفراغي s-cis و s-trans لا يستخدم في الوصف الفراغي للأنظمة الأخرى مثل وصف *N*-alkyl amides حيث يتم وصفها بنظام *E/Z* أو sp/ap كما يتضح من المثالين التاليين:-



حلقة الـ ethylene

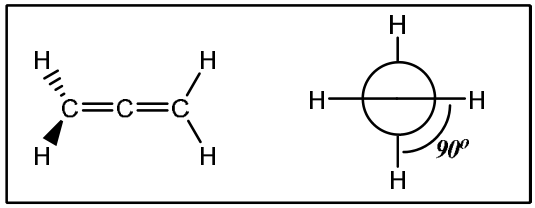
يجب التطرق إلى هذا الأمر قبل البدء في دراسة هيئات الدايين المتراكم حيث تظهر دراسة الأفلاك المهجنة في الإيثيلين الرابطة الزوجية وكأنها رابطتين منحنيتين bent bonds مشابهة لتلك التي في البروبان الحلقي وتكون كما في الشكل التالي حيث تكون الرابطتين مختلفتين واحدة σ والأخرى π

عند تصور إن الإيثيلين كأنه حلقة ثنائية (إيثان حلقي) فأن من المتوقع أن تكون ذو إجهاد كبير وهذا الإجهاد يعكس سبب الحرارة الكبيرة جداً عند تكوينه حيث تكون حرارة تكوين كل مجموعة $-CH_2-$ أكبر من حرارة التكوين في البروبان الحلقي.

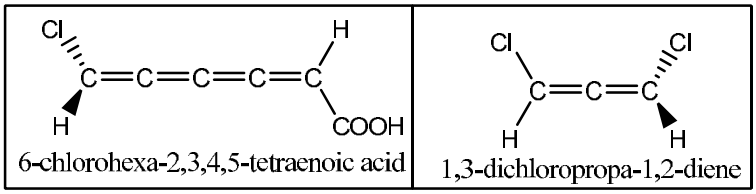


هيئة وثبات الدايين المتراكم

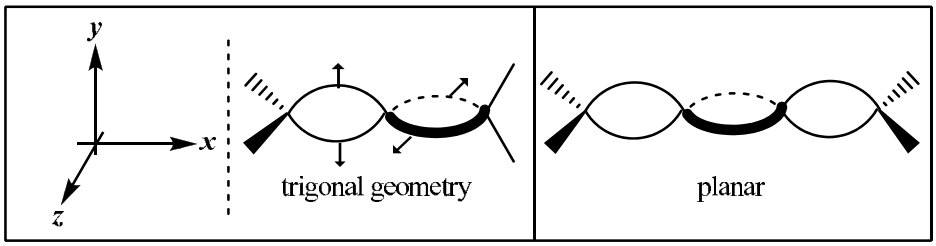
من التركيب البنائي لجزئ allene نجد أن ذرة الكربون المركزية ترتبط بمجموعتي methylene برابطتين زوجيتين ويكون الهيكل الكربوني للجزئ خطي بزوايا ربط *180°* وتهجين sp وبناءً عليه فأن ذرة الكربون المركزية تفضل الرابطة الثلاثية للألكاين بتهجين sp كذلك فأن ذرتي الكربون الطرفيتين ذات تهجين sp^2 وبشكل هندسي مثلث مسطح trigonal geometry ولهذا تكون روابط π متعامدة بزوايا *90°* بحيث تكون رابطة H-C-H في أحد اطراف الجزئ في مستوى الورقة والرابطة H-C-H في الطرف الأخر من الجزئ فوق وأسفل مستوى الورقة كما يظهر من الشكل التالي ولهذا فهي أقل الداينات ثباتاً.



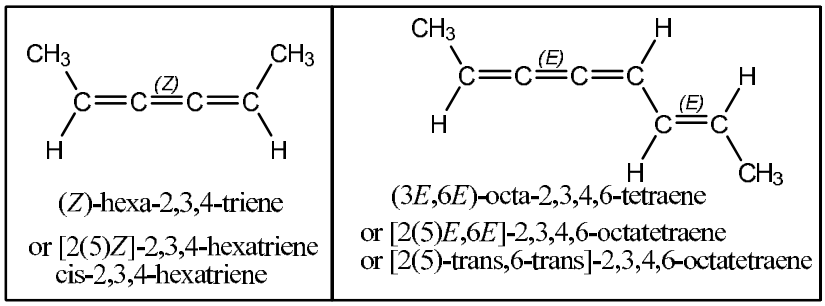
إن هذه الوضعية الفراغية تكون خاصة بالمركبات متعددة الرابطة الزوجية المتراكمة (polyene) والتي يشترك في تكوين عدد فردي من ذرات الكربون أو بعبارة أخرى المركبات التي تحتوي على عدد زوجي من الروابط الزوجية المتراكمة ولكن بدون الوصف الفراغي لهذه الجزيئات لأنه سيتم وصفها لاحقاً في الجزء الثاني من هذا الكتاب الخاص بالنشاط الضوئي وفي ما يلي أمثلة على ذلك:-



الشكل التالي يوضح كيفية تعامد الروابط الزوجية المتراكمة حيث تتكرر هذه الوضعية على التوالي لكل رابطة.



أما بالنسبة للمركبات متعددة الروابط الزوجية المتراكمة والتي يشترك في تكوينها عدد زوجي من ذرات الكربون فأنه يتم وصفها بنظام *E/Z* أو cis و trans كما يتضح من الأمثلة التالية:-

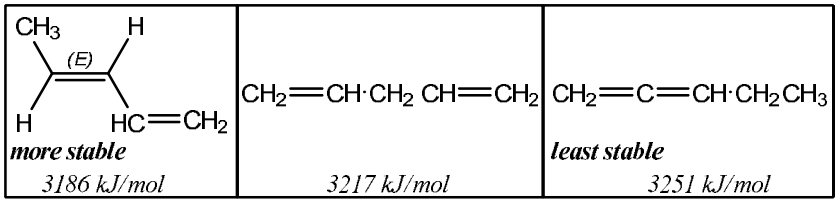


س[1] اختار قيمة مناسبة من قيم حرارة الاحتراق التالية لكل دايين مما يلي:-

dienes: 1,2-pentadiene , (*E*)-1,3-pentadiene , 1,4-pentadiene

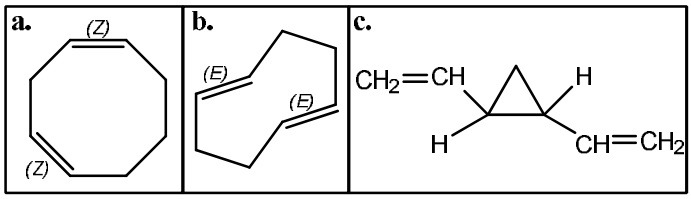
heat of combustion: *3186 kJ/mol , 3217 kJ/mol , 3251 kJ/mol*

إن المتشكل الأعلى ثباتاً يكون له أقل حرارة احتراق وبما أن الدايين المقترن هو الأكثر ثباتاً فيكون له أقل حرارة احتراق والدايين المتراكم أقل ثباتاً وبالتالي يكون له أعلى حرارة احتراق.



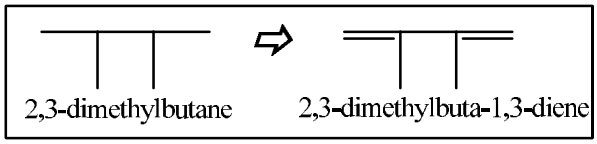
س[2] ما هو التركيب البنائي للمركبات التالية:

a. (1*Z*,4*Z*)-1,4-cyclooctadiene
b. (1*E*,5*E*)-1,5-cyclooctadiene
c. trans-1,2-divinylcyclopropane



س[3] ما هو التركيب البنائي لدايين له الصيغة الجزيئية C_6H_{10} ويعطي بالهدرجة المحفزة بـ Pt المركب 2,3-dimethylbutane ؟

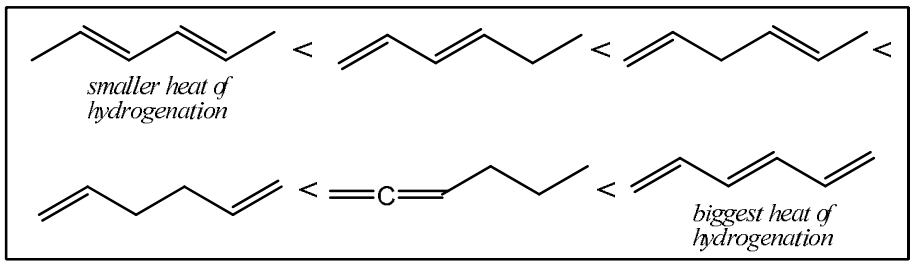
أولاً يجب كتابة الهيكل الكربوني للمركب الناتج ثم استنتاج التركيب البنائي للدايين المتفاعل.



س4 رتب المركبات التالية وفقاً للزيادة في حرارة الهدرجة؟

a. 1,2-hexadiene , 1,,3,5-hexatriene , 1,3-hexadiene , 1,4-hexadiene , 1,5-hexadiene , 2,4-hexadiene

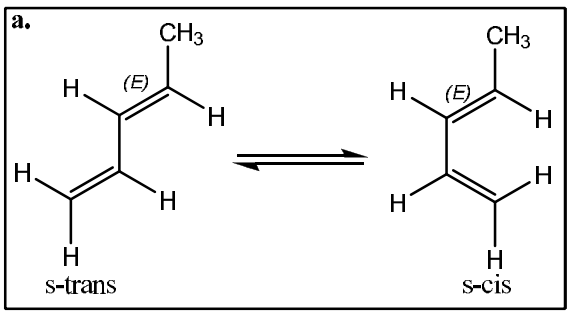
يجب الأخذ في الاعتبار التعاقب الأكثر حيث يكون أعلى ثباتاً وأقل حرارة هدرجة وكذلك درجة استبدال الألكينات حيث تكون الألكينات الأكثر ثباتاً أقل حرارة هدرجة.

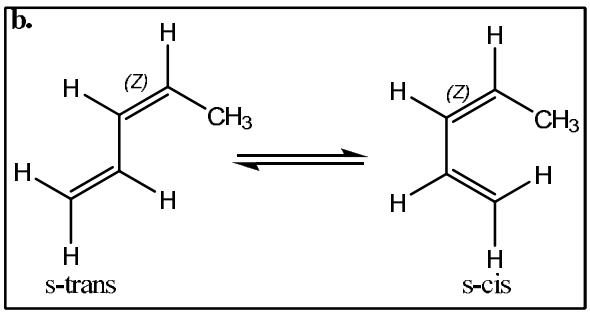


س5 اكتب معادلة اتزان s-cis ⇋ s-trans لهيئات كل من:-

a. (*E*)-1,3-pentadiene

b. (*Z*)-1,3-pebtadiene





تدريبات إضافية

س6 ما هي الصيغة العامة للدايين؟

س7 ما هو التركيب البنائي للمركبات التالي:

a. (3*E*,5*E*)-3,5-octdiene
b. (*1Z,3Z*)-1,3-cyclooctadiene
c. 5-allyl-1,3-cyclopentadiene
d. 2,4-dimethyl-1,3-pentadiene
e. (*E*)-4-allyl-1,5-octadiene
f. cis,cis-3,5-octadiene
g. cis,trans,cis-2,4,6-octatriene
h. (*1Z,3Z*)-1,3-cyclooctadiene
i. cis,trans-1,4-dibromo-1,3-butadiene
j. (*2E,7Z*)-5-[(*E*)-1-propenyl]-2,7-nonadiene

س8 ما هو التركيب البنائي لدايين له الصيغة الجزيئية $C_{11}H_{20}$ ويعطي بالهدرجة في وجود platinum كحفاز المركب المشبع 2,2,6,6-tetramethylheptane

س9 ارسم المتشكلات الهندسية للمركبات التالية مع توضيح الوصف الفراغي للجزيئات التي يمكن أن توصف بنظام *E/Z* ؟

a. 3,4-octadiene
b. 2,4,6-octatriene
c. $CH_3-(CH_2)_6-CH_2-CH=C=CH-CH=CH-CO_2CH_3$
d. $CH_3-CH_2-CH=C=C=C=C=CH-CH_3$

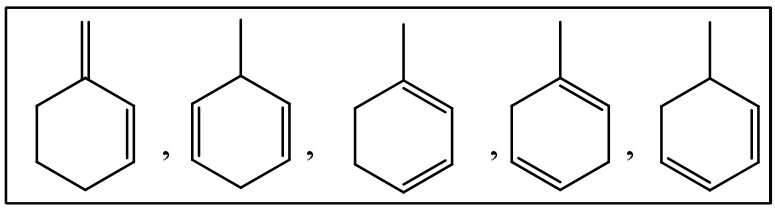
س10 اكتب معادلات اتزان s-cis ⇋ s-trans لهيئات المركبات التالية:

a. (*2E,4E*)-2,4-hexadiene
b. (*2Z,4Z*)-2,4-hexadiene
c. (*2Z,4Z*)-2,4-heptadiene
d. (*Z*)-1,3-hexadiene

س11 صنف كل مركب مما يلي حسب نوع الدايين:

a. 1,5-cyclooctadiene
b. 1,3-cyclooctadiene
c. 1,2-cyclodecadiene
d. 1,3,6-cyclooctatriene

س12 رتب المركبات التالية وفقاً للزيادة في حرارة الهدرجة؟



This document was created with Win2PDF available at http://www.daneprairie.com.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.