

الكيمياء العضوية

المحاضرة 5

الألكينات أو أسيتلينات

Unsaturated Hydrocarbons
Alkynes

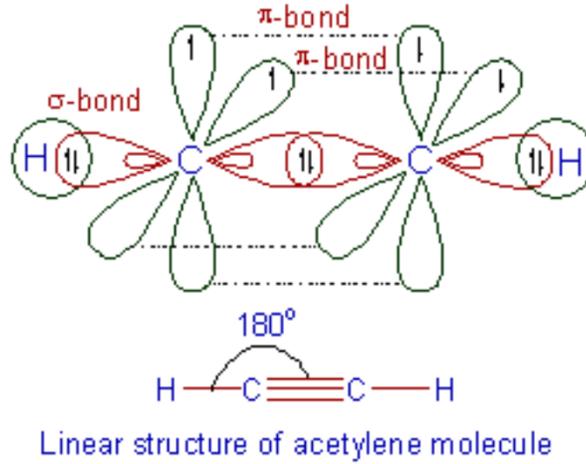
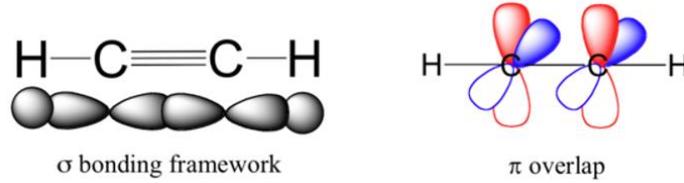
الهيدروكربونات الغير مشبعة

الألكاينات أو أستيلينات

الألكاينات **Alkynes** : تحتوي جزيئاتها على روابط $C\equiv C$ ثلاثية ويطلق عليها اسم أستيلينات Acetylenes نسبة للاسم الشائع لأول وأبسط ألكاين وهو Acetylene

تعتبر الألكاينات مشتقة من الألكانات المقابلة بنزع أربع ذرات هيدروجين من جزيء الألكان و تتبع القانون العام C_nH_{2n-2} وهو نفس القانون العام للألكينات الحلقية .

وتتكون الاصرة الثلاثية في الالكاين من اصرة سيكما σ و اصرتين π يكون التهجين من نوع SP اي تتكون اصرة سكما بين ذرتي كاربون تهجين كل واحدة هو SP اي مزج اوربيتال S مع اوربيتال P واحد ويقعان على خط مستقيم ويبقى على كل ذرة كاربون اوربيتالين من اوربيتالات P يحتوي كل منهما على الكترون واحد غير مهجن وهذه الالكترونات تتداخل ضمن اوربتال P تداخل جانبي لتكوين اصرتين باي احدهما فوق وتحت الاصرة سكما . والاصرة ثلاثية تكون اقصر من الاصرة المزدوجة والاصرة المزدوجة تكون اقصر من الاصرة المفردة.



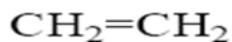
* أبسط ألكاين وهو الأستيلين Acetylene

Acetylene

$HC\equiv CH$



ايثاين
الكاين



ايثين
الكين



ايثان
الكان

Physical Properties: الخصائص الفيزيائية:

الألكاينات منخفضة الوزن الجزيئي تكون في الحالة الغازية عند درجات الحرارة العادية وتذوب في المذيبات غير القطبية أو ضعيفة القطبية مثل (الإيثر و CCl_4 أو الألكانات السائلة) وهي ضئيلة الذوبان في الماء إلا أنها أعلى من ذوبانية الألكانات والألكينات ولها درجات غليان أعلى من درجات غليان الألكانات والألكينات المقابلة نظرا للقطبية الناتجة عن الرابطة الثلاثية .

Chemical properties: الخواص الكيميائية:

الألكاينات مركبات غير ثابتة ونشطة كيميائيا، الاسيتلين والألكاينات الطرفية (الاصرة الثلاثية في الطرف وتكون بين ذرتي الكربون رقم 1 و 2)

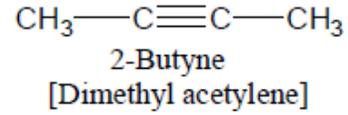
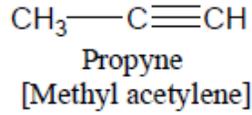
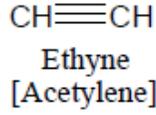
..... مركبات حامضيه لها ثابت حموضه $\text{pKa} = 25$

الالكاينات الطرفية أكثر حامضية من الهيدروكربونات الأخرى.

تسمية الألكاينات: Nomenclature

1- التسمية الشائعة: تسمى الألكاينات البسيطة كمشتقات للاستيلين من خلال استبدال أحد أو كلتا ذرتي الهيدروجين بمجاميع الكيل.

أمثلة:



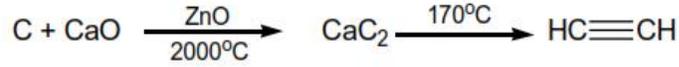
2- التسمية النظامية:

1. يشتق اسم الألكاين من اسم الألكان المقابل باستبدال المقطع ane بالمقطع yne مع تحديد موقع الرابطة الثلاثية .
2. ترقيم أطول سلسلة تحوي الرابطة الثلاثية من أقرب ذرة كربون طرفية للرابطة الثلاثية بغض النظر عن المجموعات المستبدلة .
3. عند تساوي موقع الرابطة الثلاثية من طرفي السلسلة يتم الترقيم من أقرب تفرع إن وجد .
4. عند وجود رابطة ثلاثية وأخرى زوجية متماثلتان في الموقع ترقيم السلسلة من أقرب كربون طرفية للرابطة الزوجية .
5. عند تماثل رابطة ثلاثية وأخرى زوجية في الموقع على السلسلة فإن الترقيم يبدأ من أقرب مجموعة مستبدلة أن وجدت .

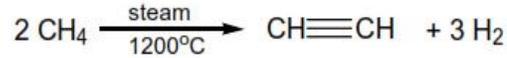
Name	Formula
Ethyne	$\text{HC}\equiv\text{CH}$
Propyne	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$
1-Butyne	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$
2-Butyne	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$
1-Pentyne	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}$
1-Hexyne	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CH}$
1-Octyne	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{CH}$
1-Decyne	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}\equiv\text{CH}$

طرق تحضير الألكاينات

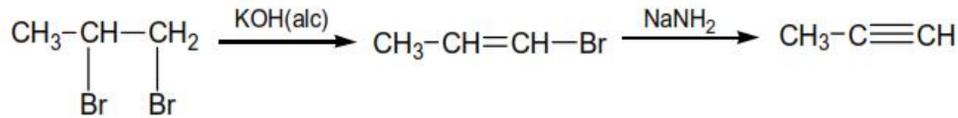
1 - تحضير الأسثيلين : كان يحضر قديما بتفاعل الفحم مع حجر الكلس والماء



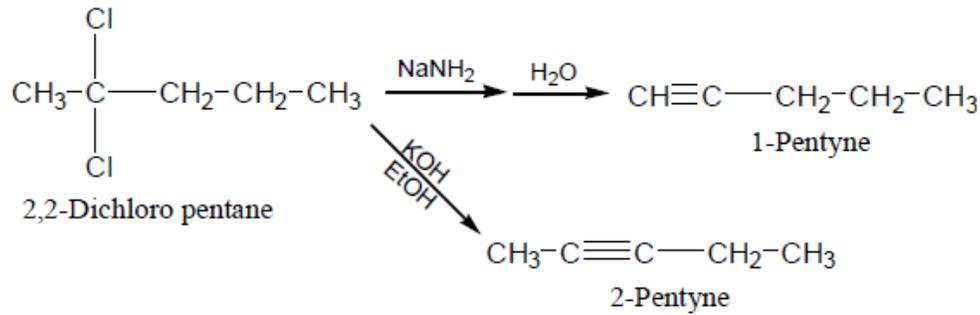
وحديثا يمكن الحصول عليه في الصناعة بالانحلال الحراري للميثان .



2 - نزع هاليد الهيدروجين من المركبات ثنائية الهاليد Dehydrohalogenation of alkyl dihalides

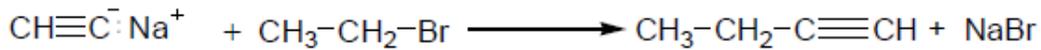
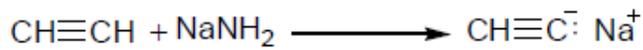
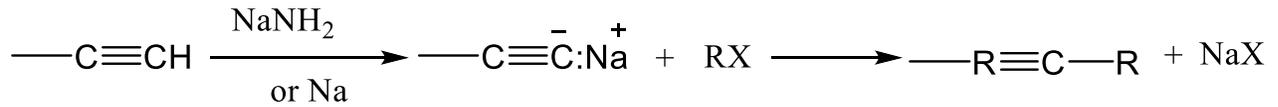


3 - من المركبات ثنائية الهاليد التوأمية Geminal dihalides : عند تحضير الألكاينات من هاليدات ألكيل توأمية يستخدم أميد الصوديوم لإنتاج الألكاينات الطرفية بينما يستخدم هيدروكسيد البوتاسيوم لإنتاج الألكاينات الوسطية .

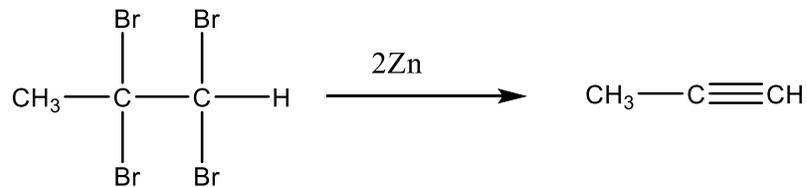
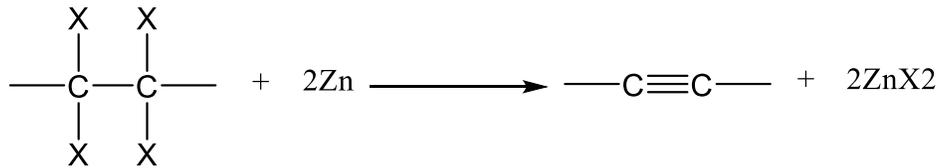


4- تفاعل استيليدات الصوديوم مع هاليد الالكيل الاولية:

هذا التفاعل يستخدم لتحضير الالكينات الكبيرة من الالكينات الصغيرة وهذا التفاعل يكون محدد باستخدام هاليدات الالكيل الاولية فقط



5- ازالة الهالوجين من رباعي هاليد الالكان:



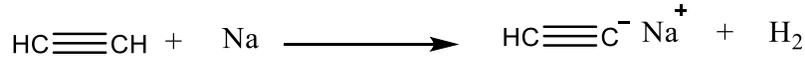
تفاعلات الالكينات

تكون الاصرة الثلاثية اقل فعالية من الاصرة المزدوجة تجاه الكواشف الالكتروفيلية. واكثر فعالية من الاصرة المزدوجة تجاه الكواشف النيوكلوفيلية. لذلك تعاني تفاعلات الاضافة النيوكلوفيلية .

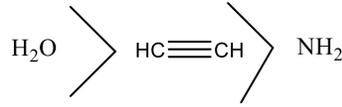
1- تفاعل الألكاينات كحوامض

ترجع حامضية الألكاينات إلى ان كاربون الاصرة الثلاثية تكون اكثر سالبية، لذلك فان الهيدروجين المتصل بكاربون الاصرة الثلاثية كما في الاستيلين او أي الكاين اخر شرط ان تكون الاصرة الثلاثية طرفية يظهر حامضية.

مثل تفاعل الصوديوم مع الاستيلين يحرق غاز الهيدروجين



ويكون ترتيب حامضية الاستيلين بالشكل التالي

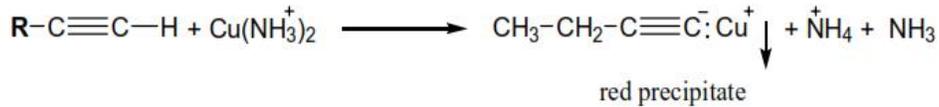
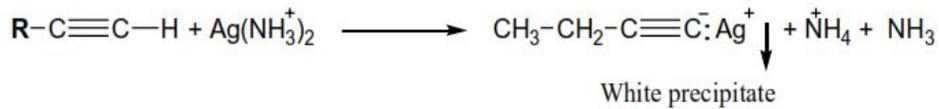


، وتعتبر حامضية الألكاينات من أهم ما يميز الألكاينات عن الألكانات والالكينات التي لها نفس الهيكل الكربوني حيث تتفاعل كاحامض مع القواعد القوية.

2- تفاعل استيلينات مع الفلزات الثقيلة

لتكوين استليد غير ذائب في الماء Ag^+ , Cu^+ تتفاعل الاستيلينات مع الفلزات الثقيلة خاصة حيث يتكون راسب عند اضافة الكاين الطرفي الى محلول نترات الفضة في الكحول. ويستخدم هذا التفاعل لتمييز من الكاينات الطرفية والالكاينات غير الطرفية.

تتفاعل نترات الفضة النشادرية Ammonical Silver nitrate مع الألكاينات الطرفية فقط حيث تعطي راسب أبيض من ألكاينيد الفضة $\text{R-C}\equiv\text{CAg}$ Silver alkynide وكذلك يتفاعل مع $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ بنفس الطريقة ويعطي راسب أحمر من ألكاينيد النحاس .



ملاحظة

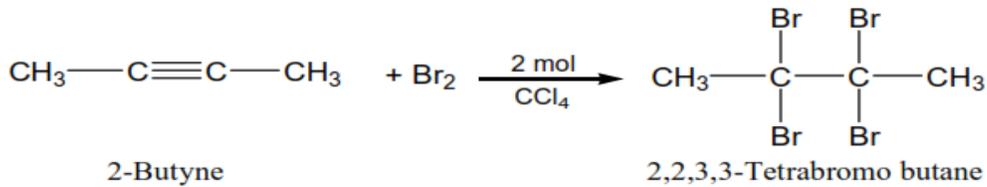
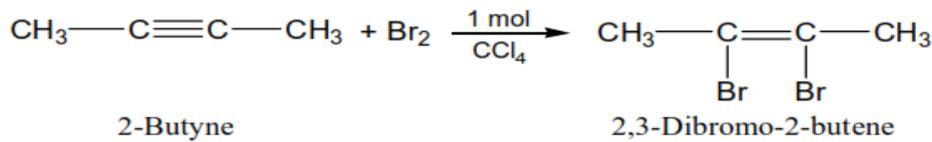
يستخدم هذا التفاعل في التمييز بين الألكاينات الوسطية والطرفية وكذلك بين الألكاينات الطرفية والألكاينات لأنه يصعب التمييز بينها بإزالة لون البروم أو بالتفاعل مع البرمنجنات .

3- إضافة الهيدروجين

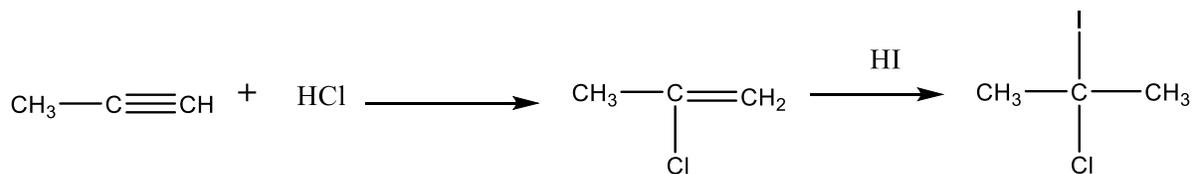
** يسمى هذا التفاعل بالهيدرة الحفزية Acid-Catalyzed Hydration لأنه تتم إضافة الماء في وجود حمض الكبريتيك المخفف مع كمية حفزية من كبريتات الزنبيق .



4- إضافة الهالوجينات

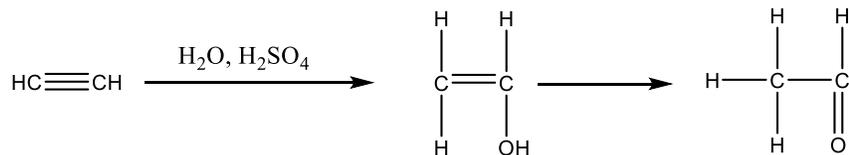


5- إضافة هاليد الهيدروجين



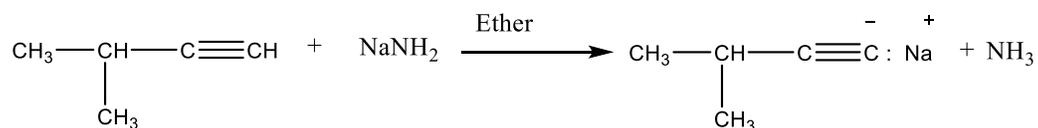
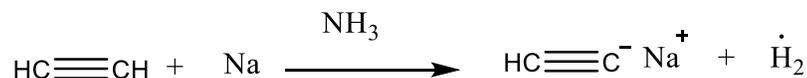
6- إضافة الماء

ان إضافة الماء الى الاستيلين يؤدي الى تكوين الاستيالديهيد التي يمكن اكسدتها الى حامض الخليك



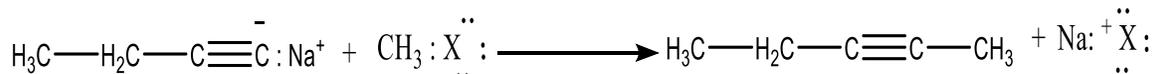
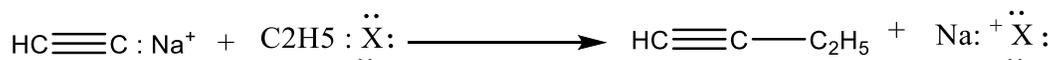
7- تكوين استيليدات الفلزات القلوية

تتفاعل الاستيلينات مع الصوديوم في سائل الامونيا:



8- تفاعل استيليد الصوديوم مع هاليد الالكيل (تفاعل التعويض والحذف)

يستخدم استيليد الصوديوم في تحضير الالكينات العليا



ان التفاعل هو تعويض ايون الاستيليد لايون الهاليد وينتج هجوم ايون الاستيليد على ذرة الكربون.

تشخيص الكاينات

ان الالكينات تزيل لون محلول البروم دون ان تحرر بروميد الهيدروجين او تغير لون محلول البرمنغنات المجفف. ويمكن ان تميز عن الكينات بواسطة تفاعلها مع الاوزون. تتفاعل الالكينات مع الاوزون حيث تعطي حامض كربوكسيلي بينما تتفاعل الالكينات مع الاوزون وتعطي الديهايد والكتون.