# الكيمياء العضوية

**المحاضرة 4**

# الألكاينات أو أسيتلينات

# Unsaturated Hydrocarbons
# Alkynes

# الهيدروكاربونات الغير مشبعة

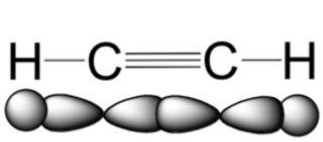
## الألكاينات أو أسيتلينات

1=مركبات عضوية هايدروكاربونية غير مشبعة تحوي على الأقل اصرة ثلاثية واحدة بين ذرتي كربون في المركب الهايدروكاربون

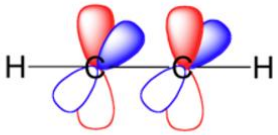
2=وتعرف الألكاينات عامة بالأسيتلينات نسبة إلى أبسط أنواع CnH2n-2 وصيغتها العامة هي وتنقص الألكاينات ذرتين عن الألكينات $C_2H_2$ الألكاينات الاسيتيلين (ايثين)

3=تتكون الاصرة الثلاثية في الالكين من اصرة سيجما σ و اصرتين π

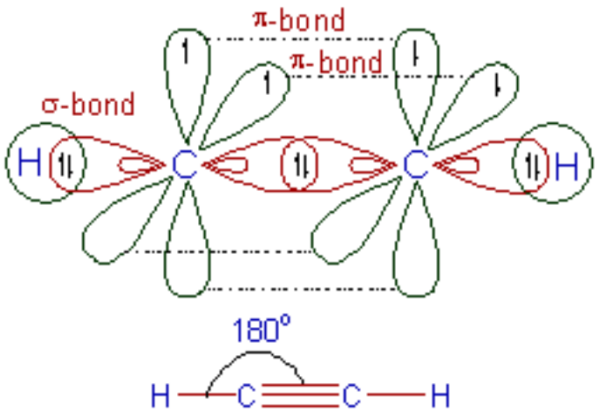
4= يكون التهجين من نوع SP اي تتكون اصرة سكما بين ذرتي كاربون تهجين كل واحدة هو SP اي مزج اوربيتال S مع اوربيتال P واحد ويقعان على خط مستقيم ويبقى على كل ذرة كاربون اوربتالين من اوربيتالات P يحتوي كل منهما على الكترون واحد غير مهجن وهذه الالكترونات تتداخل ضمن اوربتال P تداخل جانبي لتكوين اصرتين باي احدهما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



σ bonding framework



π overlap



Linear structure of acetylene molecule

5= أبسط ألكاين وهو.الأستيلين Acetylene

Acetylene

**HC≡CH**

| $CH_3—CH_3$ | $CH_2=CH_2$ | $HC\equiv CH$ |
|---|---|---|
| إيثان | إيثين | ايثاين |
| **الكان** | **الكين** | **الكاين** |

## الخصائص الفيزيائية: Physical Properties

ألكاينات مركبات غير قطبية ولها صفات فيزيائية تشبه تماما صفات الألكانات والألكينات

1. غير ذائبة في الماء
2. تذوب قليلا في المذيبات العضوية ضعيفة القطبية كالبنزين والايثر
3. أقل كثافة من الماء
4. درجات غليانها تزداد بزيادة عدد ذرات الكربون اي كلما زاد الوزن الجزيئي
5. درجات غليانها تقريبا اعلى او تماثل درجات غليان الألكانات والألكينات المقابلة لها نظراً للقطبية الناتجة عن الاصرة الثلاثية.

** تتشابه الحالة الفيزيائية للألكاينات مع الحالة الفيزيائية للألكانات والألكينات التي لها نفس الهيكل الكربوني.

**الألكاينات منخفضة الوزن الجزيئي ( C4 إلى C1) تكون في الحالة الغازية عند درجات حرارة العاديه

** الألكاينات من $C_5$ إلى $C_{18}$ مواد سائلة عند درجات الحرارة العادية

**الألكاينات من $C_{18}$ لأعلى فهي مواد صلبة عند درجات الحرارة العادية.

## الخواص الكيميائية: Chemical properties

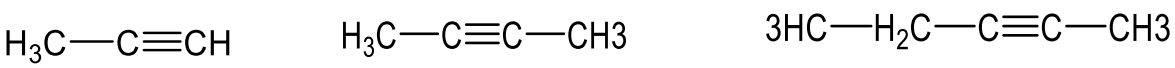
الألكاينات مركبات غير ثابتة ونشطة كيميائيا، الاسيتلين والألكاينات الطرفية (الاصرة الثلاثية في الطرف وتكون بين ذرتي الكربون رقم 1و 2)

..... مركبات حامضيه لها ثابت حموضه pKa = 25

الالكاينات الطرفية أكثر حامضية من الهيدروكربونات الأخري

## تسمية الألكاينات:Nomenclature

تسمى الالكاينات نظامين احدهما باعتبارها مشتقات للاستيلين من خلال استبدال احدها او كلتا ذرتين الهيدروجين بمجاميع الكيل

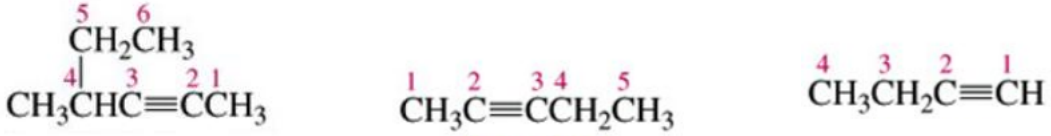


مثيل استيلين | ثنائي مثيل استيلين | اثيل استلين

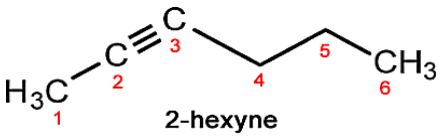
تتبع نفس طريقة تسمية الألكاينات لكن يستبدل IUPAC تسمية الألكاينات حسب نظام الأيوباك المقطع (ان) في الألكان بالمقطع (اين) فالايثان يصبح إيثاين

1. نختار أطول سلسلة كربونية شريطة أن تحوي اصرة الثلاثية
2. نرقم السلسلة الكاربونية حسب الأقرب إلى الاصرة الثلاثية.
3. ترتب الفروع أبجديا وتسبقها أرقام ذرات الكربون المتفرعة منها في السلسلة الكاربونية.
4. يكتب اسم المركب (حسب عدد ذرات الكربون في السلسلة الكربونية) وينتهي الاسم بالمقطع (اين) مسبوقا برقم أول ذرة كربون في الرابطة الثلاثية بمعنى أنه إذا كانت اصرة الثلاثية بين ذرتي الكربون الثانية والثالثة نكتب الرقم 2 قبل اسم المركب.

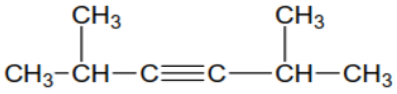
| Name | Formula |
|---|---|
| Ethyne | $HC{\equiv}CH$ |
| Propyne | $CH_3C{\equiv}CH$ |
| 1-Butyne | $CH_3CH_2C{\equiv}CH$ |
| 2-Butyne | $CH_3C{\equiv}CCH_3$ |
| 1-Pentyne | $CH_3(CH_2)_2C{\equiv}CH$ |
| 1-Hexyne | $CH_3(CH_2)_3C{\equiv}CH$ |
| 1-Octyne | $CH_3(CH_2)_5C{\equiv}CH$ |
| 1-Decyne | $CH_3(CH_2)_7C{\equiv}CH$ |



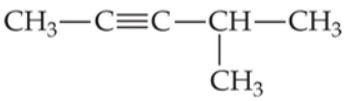
1-بيوتاين | 2-بنتاين | 4- مثيل – 2- هكساين




2-hexyne

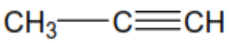


**2,5 – ثنائي مثيل – 3- هكساين**



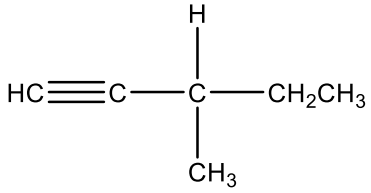
**4 – مثيل – 2- بنتاين**

**ايثاين**

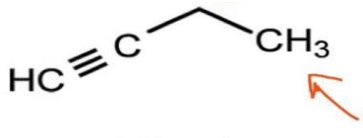


**بروباين**

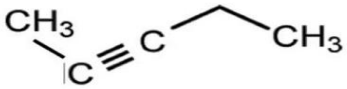
**2- بيوتاين**



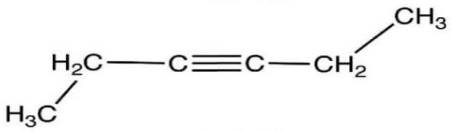
**3-مثيل -1- بنتاين**



**١- بيوتاين**



**٢- بينتاين**



**٣-هكساين**

## طرق تحضير الالكاينات

1 ـ **تحضير الأستيلين** : كان يحضر قديما بتفاعل الفحم مع حجر الكلس و الماء

$$C + CaO \xrightarrow[2000^oC]{ZnO} CaC_2 \xrightarrow{170^oC} HC\equiv CH$$

وحديثا يمكن الحصول عليه في الصناعة بالانحلال الحراري للميثان .

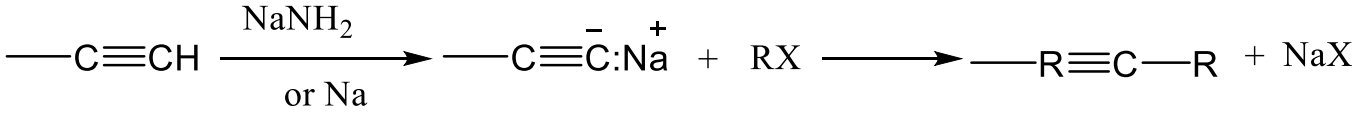
$$2\,CH_4 \xrightarrow[1200^oC]{steam} CH\equiv CH + 3\,H_2$$

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

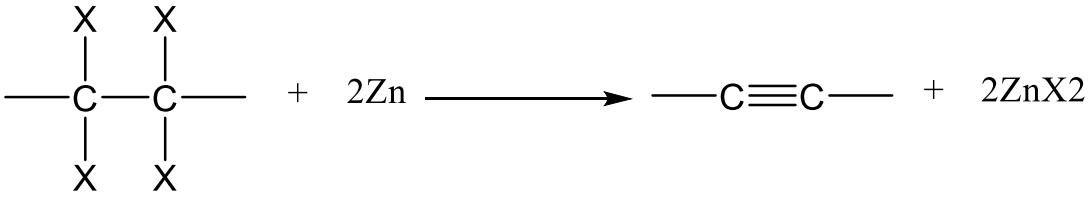
$$CH_3-\underset{Br}{CH}-\underset{Br}{CH_2} \xrightarrow{KOH(alc)} CH_3-CH=CH-Br \xrightarrow{NaNH_2} CH_3-C\equiv CH$$

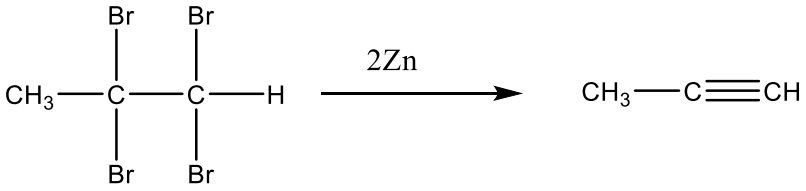
**3= تفاعل استيليدات الصوديوم مع هاليد الالكيل الاولية:**

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




**4= ازالة الهالوجين من رباعي هاليد الالكان**



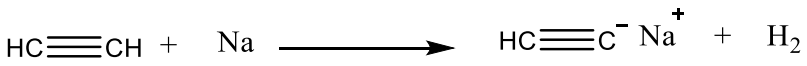

## تفاعلات الالكاينات

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

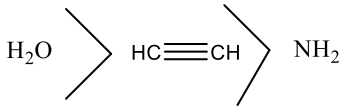
### 1= تفاعل الالكاينات كحوامض

ترجع حامضية الألكاينات إلى وجود ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة كربون طرفية للاصرة الثلاثية(وتكون اكثر سالبية ) فيكون نزع الهيدروجين فيها كاربون موجب اي قطب بروتون حامضي

مثل تفاعل الصوديوم مع الاستيلين يحرر غاز الهيدروجين




ويكون ترتيب حامضية الاستيلين بالشكل التالي

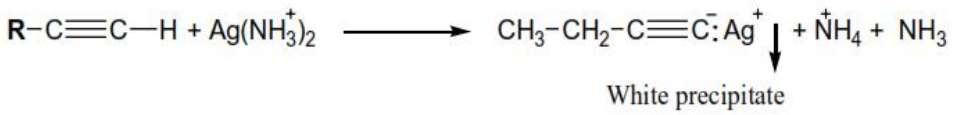


، وتعتبر حامضية الألكاينات من أهم ما يميز الألكاينات عن الألكانات والالكينات التي لها نفس الهيكل الكربوني حيث تتفاعل كاحامض مع القواعد القوية

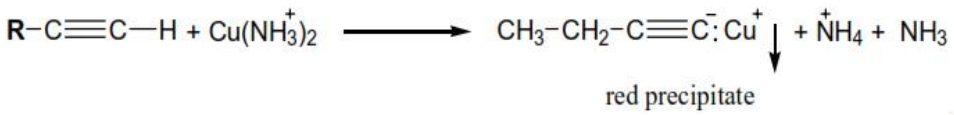
**2= تفاعل استيلينات مع الفلزات الثقيلة**

تتفاعل الاستيلينات مع الفلزات الثقيلة خاصة $Ag^{+}$ , $Cu^{+}$ لتكوين استليد غير ذائب في الماء 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 Silver alkynide R-C≡CAg↓ وكذلك يتفاعل مع $Cu(NH_3)_2^+$ بنفس الطريقة ويعطي راسب أحمر من ألكاينيد النحاس .



White precipitate

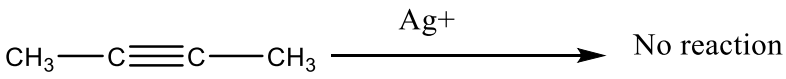


red precipitate

**ملاحظة**

▪

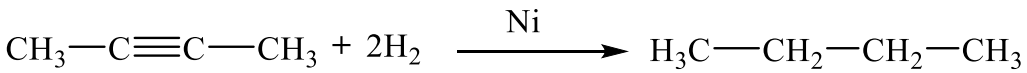
*ستخدم هذا التفاعل في التمييز بين الألكاينات الوسطية والطرفية وكذلك بين الألكاينات الطرفية والألكينات لأنه يصعب التمييز بينها بإزالة لون البروم أو بالتفاعل مع البرمنجنات .*



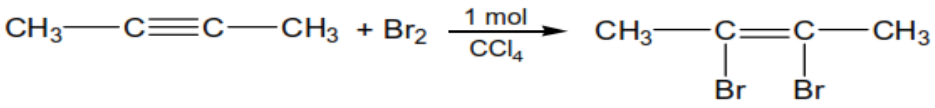
No reaction

**2- <u>اضافة الهيدروجين</u>**

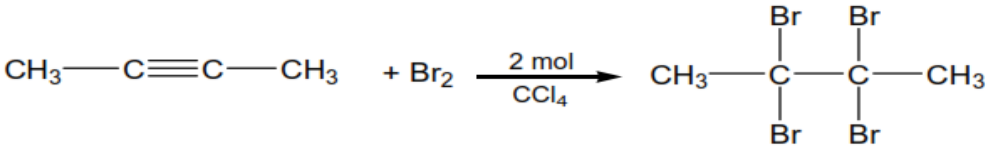
** يسمي هذا التفاعل بـالهيدرة الحفزية Acid-Catalyzed Hydration لأنه تتم إضافة الماء في وجود حمض الكبريتيك المخفف مع كمية حفزية من كبريتات الزئبقيك .



## 3- اضافة الهالوجينات

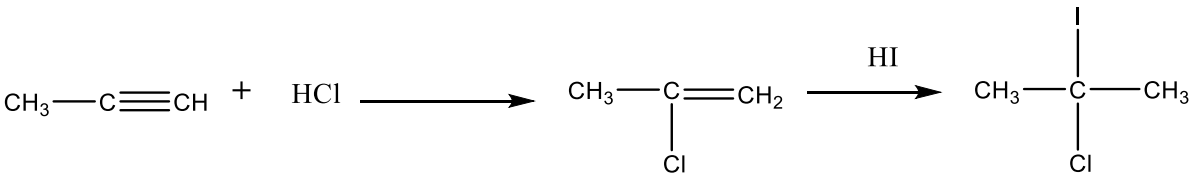



2-Butyne 2,3-Dibromo-2-butene



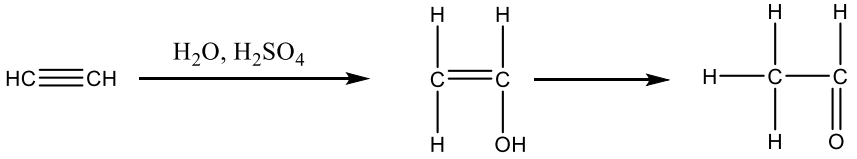

2-Butyne 2,2,3,3-Tetrabromo butane

## 4= اضافة هاليد الهيدروجين



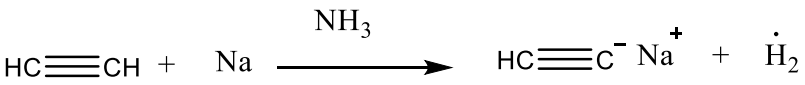

## 5= اضافة الماء

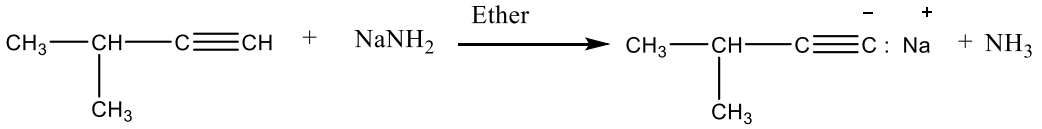
ان اضافة الماء الى الاستيلين يودي الى تكوين الاستيالديهايد التى يمكن اكسدتها الى حامض الخليك




## 6= تكوين استيليدات الفلزات القلوية

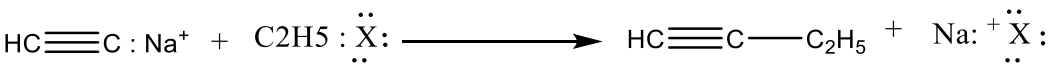
تتفاعل الاستيلينات مع الصوديوم في سائل الامونيا

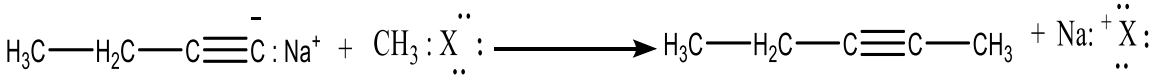





**7= تفاعل استيليد الصوديوم مع هاليد الالكيل (تفاعل التعويض والحذف)**

يستخدم استيليد الصوديوم في تحضير الالكاينات العليا





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

**تشخيص الكاينات**

ان الالكاينات تزيل لون محلول البروم دون ان تحرر بروميد الهيدروجين او تغير لون محلول البرمنغنات المجفف. ويمكن ان تمييز عن الكينات بواسطة تفاعلها مع الاوزون.تتفاعل الالكاينات مع الاوزون حيث تعطي حامض كاربوكسيلي بينما تتفاعلالالكينات مع الاوزون وتعطي الديهايد والكيتون