



جَامِعَة
الْمَنَارَة
MANARA UNIVERSITY

5

الألكينات

Alkynes

1-الألكينات Alkynes

تعرف الفحوم الهيدروجينية غير المشبعة الحاوية على رابطة ثلاثية (\equiv) باسم الألكينات، وعد الأسيثيلين $\text{CH} \equiv \text{CH}$ أبسط أفراد هذه السلسلة، وأكثرها انتشارا، لذلك تدعى هذه المركبات بالأسيتيلينات Acetylenes، ولها الصيغة العامة $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

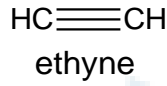
2-التسمية:

تستخدم لتسمية هذه المركبات التسمية الشائعة، والتسمية حسب IUPAC: التسمية الشائعة: في هذه التسمية يتم استبدال المقطع أن (ane) في الألكانات بالمقطع أين (yen) في الألكينات.

-التسمية العلمية حسب IUPAC:

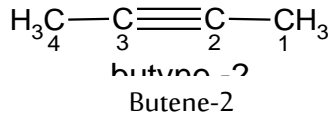
1. نختار أطول سلسلة كربونية حاوية على الرابطة الثلاثية، ونبدأ الترقيم من الطرف الأقرب إلى الرابطة الثلاثية بحيث تأخذ الرابطة الثلاثية أصغر رقم.
2. إذا حوى المركب أكثر من رابطة ثلاثية، نضيف ثنائي (di)، أو ثلاثي، إلخ.
3. إذا حوت السلسلة على رابطتين ثنائيتين وثلاثية، وكانت الرابطة الثلاثية أقرب إلى طرف السلسلة، نبدأ بالترقيم من الطرف الأقرب إلى الرابطة الثلاثية.
4. عندما تكون الرابطة الثلاثية والرابطة الثنائية في الجزيء نفسه على البعد نفسه من طرفي السلسلة، نبدأ بالترقيم من الطرف الأقرب إلى الرابطة الثنائية؛ لأنها أكثر فعالية.

أمثلة:

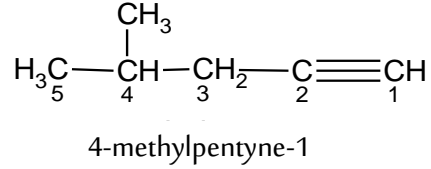


ايتين

استيلين (الاسم الشائع)

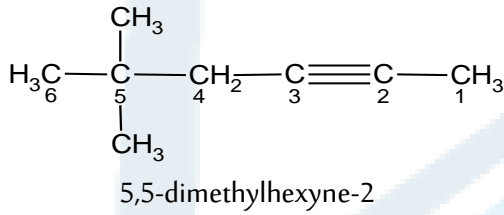


بوتين-2

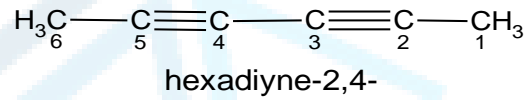


4-ميتيل بنتن-1

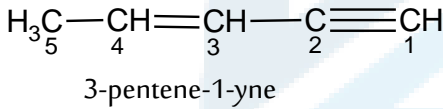
ايزوهكسين (الاسم الشائع)



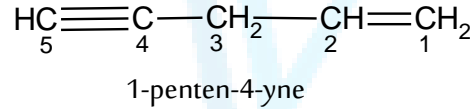
5,5-ثنائي ميتيل هك



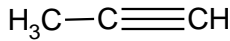
هكساديين-2,4



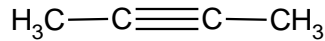
3-بنتن-1-أين



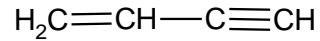
1-بنتن-4-أين



ميتيل استيلين (الاسم الشائع)



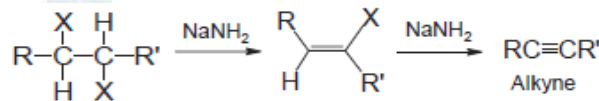
ثنائي ميتيل الاستيلين (الاسم الشائع)



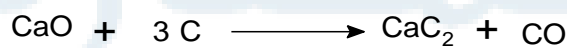
فينيل الاستيلين (الاسم الشائع)

3-تحضير الألكينات Preparation of Alkynes

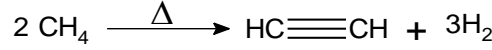
1. من نزع هاليد الهيدروجين من الألكانات ثنائية الهالوجين:



2. تحضير الأستيلين من تأثير الماء في كربيد الكالسيوم: وذلك وفق المعادلات الآتية:



3. التفكك الحراري لغاز الميثان:



4- الخواص الفيزيائية Physical Properties

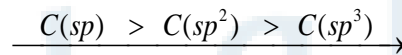
إن الحدود الأولى من هذه المجموعة غازات في درجة الحرارة العادية، أما الحدود الأعلى فهي سوائل، والحدود الأعلى من C_{14} فهي صلبة لا تنحل في الماء، وإنما تنحل في المحلات العضوية، مثل CCl_4 ، والأسيتون. ينحل الأسيتلين في الأسيتون بشكل جيد، ويزداد انحلاله بزيادة الضغط، لذلك يستفاد منه هذه الناحية في نقله إلى أماكن بعيدة بأمان.

5- المجموعة الوظيفية، والفعالية

تشكل ذرتي الكربون في $\text{HC}\equiv\text{CH}$ رابطة ثلاثية تهجيناً من نوع sp ، وتبلغ الزاوية بينهما 180° ، وتتألف الرابطة الثلاثية من رابطتين من نوع π ، ورابطة بسيطة من نوع σ . تبلغ طول الرابطة 0.120 nm ، فهي أقصر من الرابطة الثنائية التي تبلغ 0.133 nm وكلاهما أقصر من الرابطة البسيطة 0.154 nm . تعود الفعالية الكيميائية في الألكينات إلى وجود الرابطة الثلاثية بين كربون-كربون، والكثافة الإلكترونية للرابطة (π) تعد مركزاً لهجوم الكواشف الإلكترونية (الأكسدة)، وهذا يؤدي إلى دخل هذه المركبات في تفاعلات الضم الإلكترونية.

إن فعالية الرابطة الثلاثية $\text{C}\equiv\text{C}$ أقل من فعالية الرابطة الثنائية $\text{C}=\text{C}$ ، والسبب في ذلك يعود إلى أن الرابطة $\text{C}\equiv\text{C}$ أقصر من الرابطة الثنائية $\text{C}=\text{C}$ ، والتغطية الإلكترونية بين مداراتها أفضل، وبالتالي فإن بلوغ الكواشف الإلكترونية إليها يكون أصعب.

يمكن للألكينات الحقيقية أن تعاني تفاعلات نزع الهيدروجين الأستيليني بفضل زلوقيته، إذ يؤدي نزعها إلى بوساطة الأسس القوية إلى تشكل شرسبة تدعى الأستيليد، وهي شرسبة ذات فعالية كبيرة. ويعود سبب زلوقية الهيدروجين إلى الاستقطابية العالية بين $\text{H} \rightarrow \text{C}\equiv\text{C}$ للرابطة σ بين الهيدروجين والكربون؛ لأن الكربون ذا التهجين sp أعلى كهرسلبية من ذرة الكربون ذي التهجين sp^2 ، وذرة الكربون ذي التهجين sp^2 أعلى من كهرسلبية الكربون ذي التهجين sp^3 :



تناقص الكهرسلبية

6- الخواص الكيميائية Chemical Properties

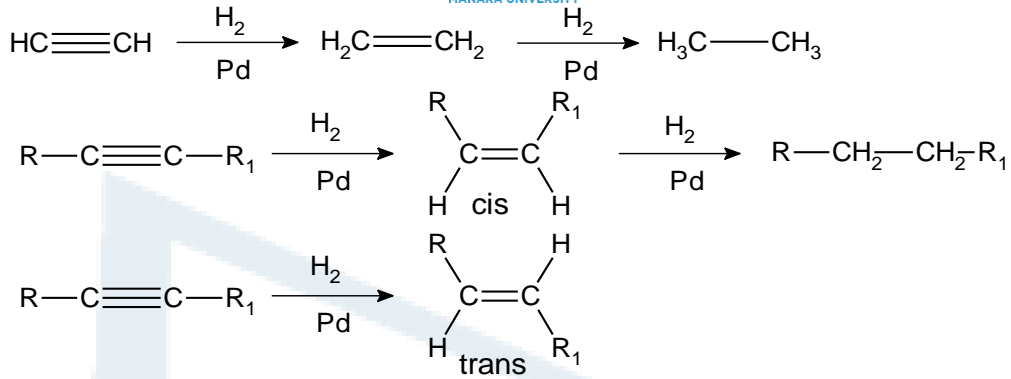
ضم الهيدروجين: عند هدرجة الألكينات يمكن الحصول على الألكينات المقرونة أو المفروقة، وهذا يعتمد على شروط التفاعل، ونوع الوسيط:

أ. الإرجاع باستخدام وسيط من البلاتين ليعطي ألكن مقرون (cis).

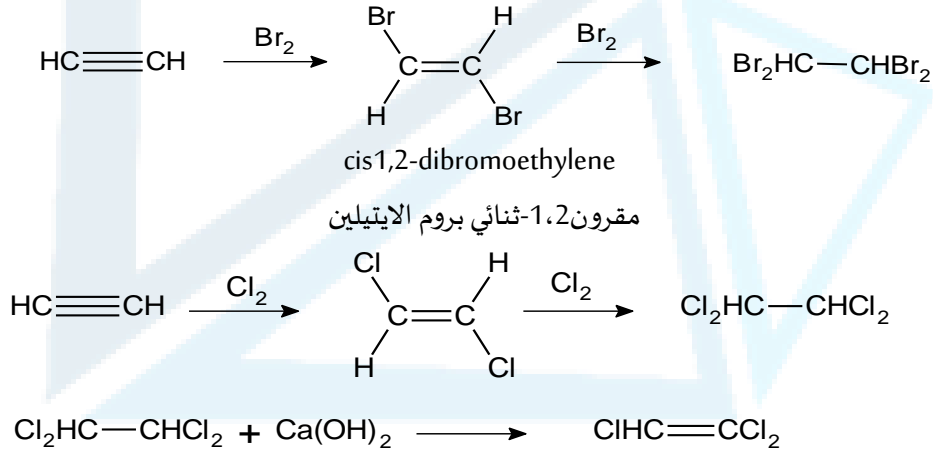
ب. الإرجاع باستخدام الصوديوم، أو الليثيوم في النشادر السائل، ليعطي ألكن مفروق (trans).



جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY

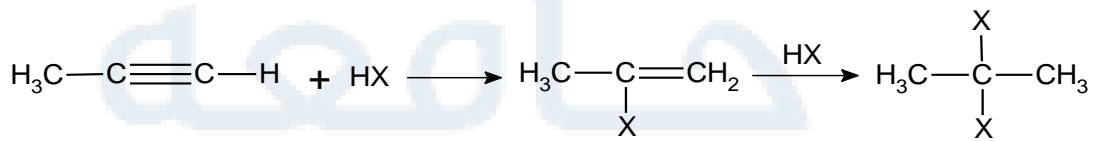


ضم الهالوجينات X_2 : إن هذه العملية تشبه إضافة الهالوجين إلى الألكينات:

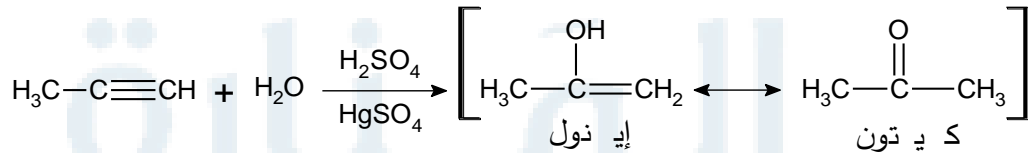


ثلاثي كلور الايتيلين

ضم هاليدات الهيدروجين HX : تنضم الهاليدات حسب قاعدة ماركوفنيكوف أيضا:



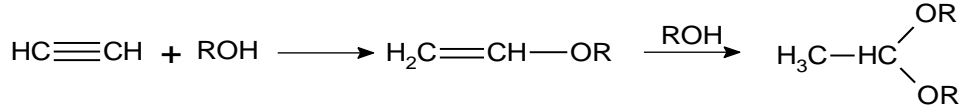
ضم الماء: تتم عملية ضم الماء بوجود حمض الكبريت، وشوارد الزئبق:



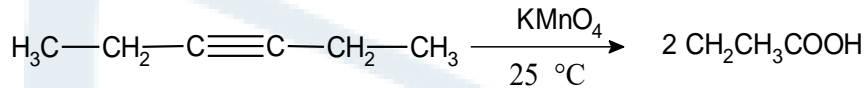
ضم سيانيد الهيدروجين HCN :



ضم الكحولات: تتم هذه العملية بوجود الألكوكسيدات، مثل RONa:

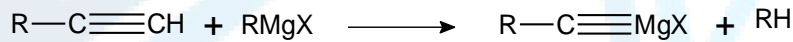
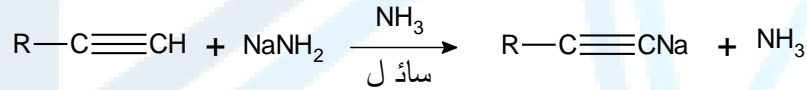


الأكسدة: لا تتأثر الألكينات بالأكسدة اللطيفة، ولكن بوجود المؤكسدات القوية، مثل برمنغنات البوتاسيوم، والأوزون، تعطي حموض كربوكسيلية:

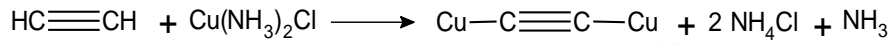
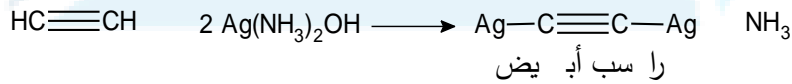


الاحتراق: يعطي الأستيلين عند احتراقه كمية كبيرة من الطاقة (حرارة بحدود 3000 °C).

تفاعلات خاصة بالألكينات الحقيقية: إن الألكينات الحقيقية هي التي تقع فيها الرابطة الثلاثية في طرف السلسلة، وتملك هيدروجين زلوق، الذي يمكن استبداله بذرة معدن، ونحصل على مشتقات معدنية (الأستيليدات):

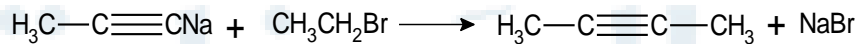


تمييز الألكينات الحقيقية، يستخدم محلول ماءات الفضة النشارية، وفق المعادلة الآتية:



ك لوريد ال نحاس
أ س د ي ت ل ي د ال نحاس

الألكلة: تعطي الأستيليدات المعدنية بتفاعلها مع هاليدات الألكيل ألكينات ثنائية التبادل وفق الآلية SN (استبدال نيوكليوفيلي):

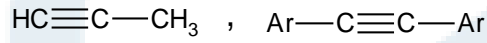
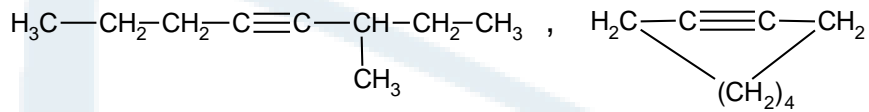


7- استخدامات الألكينات

تستخدم الأستيلينات كمواد وسيطية (حواضر) في الاصطناع لتحضير CH_3CHO ، و $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ، و CH_3COOH ، وفي تحضير المذيب $\text{CHCl}_2 - \text{CHCl}_2$ ، وفي تحضير فينيل كلوريد $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ الذي يستخدم لتحضير بوليمر بولي فينيل كلوريد (PVC)، وغيرها من المركبات الهامة.

أسئلة وتمارين

1. سمي المركبات الآتية تسمية علمية حسب قواعد IUPAC:



2. اكتب معادلة تحضير البروبين (propyne) من المركبات الآتية، مع ذكر الكواشف المستخدمة:

(a) بروبن (propene) (b) بروبان (propane) (c) أستيلين (acetylene).

3. ميز بتفاعل كيميائي بين الأزواج الآتية:

(a) n - بنتان و بوتين - 2

(b) بنتن - 2 و بتوتين - 1