

# الباب الرابع الأمانيات

obeikandi.com

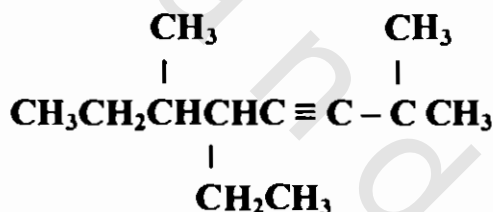
## الباب الرابع

### " الألكاينات ALKYNES "

يطلق علي الهيدروكربونات التي تحتوي علي رابطة كربون - كربون ثلاثية بالأكاينات . ولهذه العائلة من المركبات الصيغة  $C_nH_{2n-2}$  وتسمى الرابطة الثلاثية أيضاً بالرابطة " الأستينية " والأكاينات بـ الأستيلينات نسبة لأبسط عضو فيها وهو الأستيلين (  $HC \equiv CH$  )

#### التسمية :-

تسمى الألكاينات بنفس الطريقة التي تسمى بها الألكينات حسب نظام IUPAC مع استبدال المقطع ين ( ene ) بالمقطع آين ( yne ) كما في المثال التالي :



5- ائيل -- 6.2 - ثقلي مثيل - 3 - اوكتاين

وعند تطبيق قواعد IUPAC في تسمية الأستيلين يصبح اسمه إيثاين ( ethyne ) ولازالت بعض الأسماء الشائعة تستعمل لتسمية الألكاينات البسيطة . ويمكن أن تسمى هذه المركبات أيضاً علي اعتبارها مشتقة من الأستيلين



مثيل استيلين  
بروبين



ائيل مثيل استيلين  
2- بنتاين

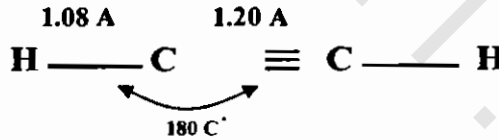
إن الاستيلينات أحادية التعويض تسمى بالاستيلينات " الطرفية " والهيدروجين المرتبط بذرة كربون الرابطة الثلاثية يسمى " بالهيدروجين الأسيلي "



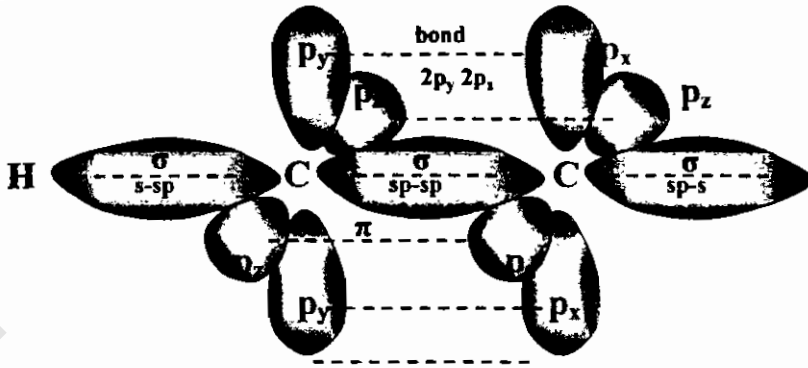
ويطلق علي الأيون السالب الناتج عن إزالة ذرة الهيدروجين الأسيلية بـ " الكاينيد "  $\text{RC} \equiv \text{C}^-$  ( Alkynide )

### الكربون المهجن ( Sp ) - تركيب الأسيلين :-

يتضمن بصورة عامة تركيب الرابطة الثلاثية للأكائينات نفس الأسس الموصوفة لتركيب الرابطة المزدوجة . إن رابطة الكربون - الكربون الثلاثية تكون أقصر ( 1.30 Å ) من الرابطة المزدوجة ( 1.34 Å ) وحتى الرابطة ( H - C ) المرتبطة بالرابطة الثلاثية هي الأخرى أقصر من رابطة ( H - C ) المرتبطة بالرابطة المزدوجة .



ويمكننا تفسير تركيب الأسيلين علي أساس تهجين المدارات . إن ذرة الكربون في الأسيلين تحتوي علي مداري sp مهجنين وعلي مدار p . وترتبط ذرتا الكربون في الأسيلين بتداخل مداريهما sp لتكوين رابطة سيجما  $\sigma$  . بينهما ويتداخل المدار sp الآخرين كل ذرة كربون مع ذرة هيدروجين ليعطي رابطة  $\sigma$  . ويتداخل الأوربيتالات p من كل ذرة كربون مع نظيره لذرة الكربون الثانية جانبياً مكونين رابطتي  $\pi$  ، ويمكن توضيح كيفية تداخل أوربيتال p في الأسيلين :-

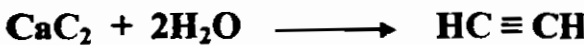
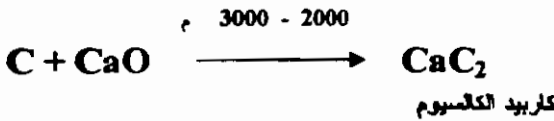


### الخواص الفيزيائية :-

يتوقع أن تكون خواص الألكينات والألكينات متشابهان وذلك لأحتوائهما علي روابط  $\pi$ . ولكل هذه المركبات لها درجات غليان وانصهار متقاربة وقابليات نوبان متشابهة فهي لا تنوب في الماء ولكنها تنوب في المذيبات اللاقطبية .

### تحضير الألكينات :-

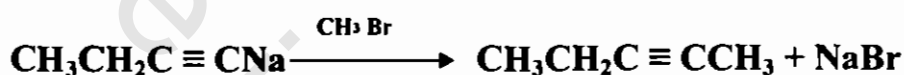
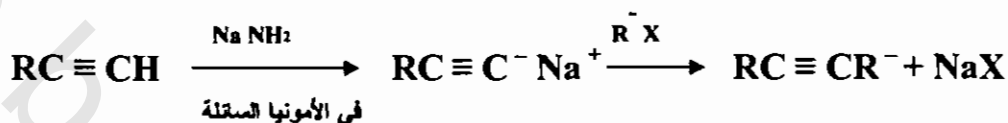
يمكن تحضير الألكينات من الكاينات أخرى أو عن طريق تفاعلات الحذف . ولكي نفهم هذه التفاعلات بصورة أوضح نبدأ أولاً بتحضير الأستلين . في أحدي الطرق يسخن فحم الكوك مع أكسيد الكالسيوم في فرن كهربائي للحصول علي كاربيد الكالسيوم ومن ثم يعامل الكاربيد مع الماء ينتج الأستلين :



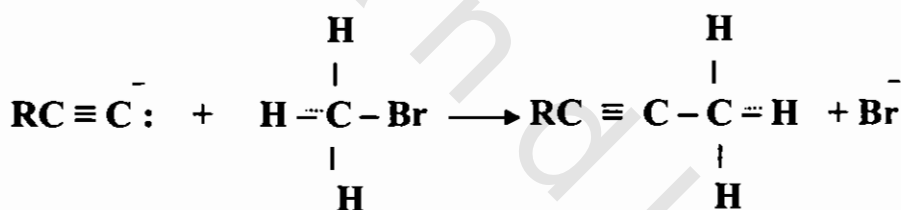
يمكن تحضير الألكينات :

أ - من الألكينات الطرفية :-

وذلك عن طريق تفاعل التعويض الباحث عن النواة بواسطة أيونات الأستيدات مع هاليدات الألكيل الأولية :



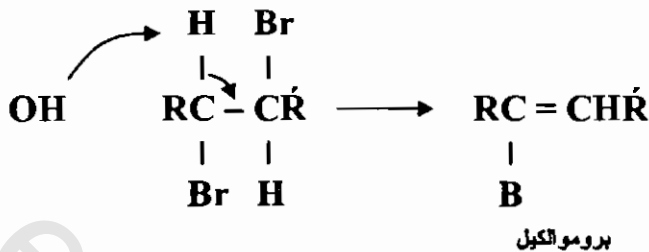
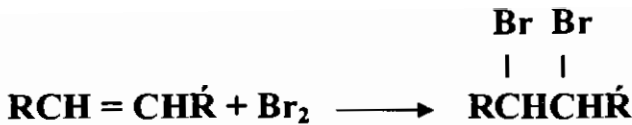
ان أيون الكاينيد يسلك ككاشف باحث عن النواة حيث يزيح أيون الهاليد من هاليد الألكيل الأولي حسب الميكانيكية  $\text{SN}_2$  .



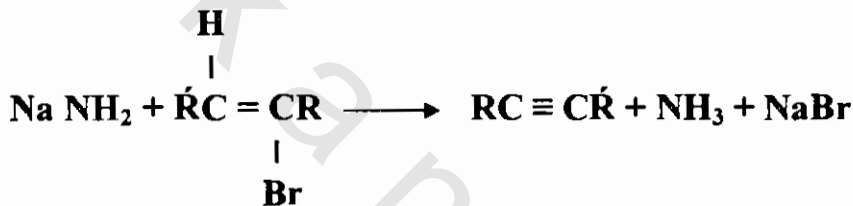
ولا تستعمل لهذا الغرض هاليدات الألكيل الثانوية أو الثالثية لأن أيون الأستيد يسلك كقاعدة بدلا من كاشف باحث عن النواة ويؤدي الي حصول تفاعل حذف هاليد الهيدروجين من جزئية هاليد الألكيل وتكوين الألكين المقابل .

ب- من الألكينات :-

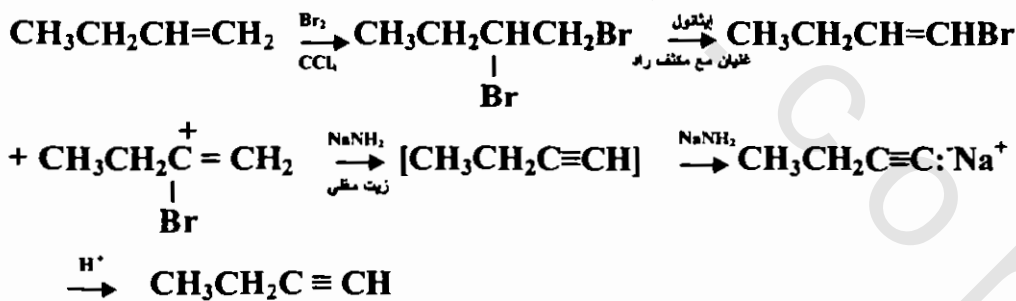
يعامل الألكين مع البروم للحصول علي مركبات ثنائي البروم المجاور ومن ثم يعامل البروميد الناتج مع قاعدة قوية لحذف جزئيتين من بروميد الهيدروجين وتتم العملية بخطوتين . فالخطوة الأولى تؤدي الي تكوين البروموالكين



أما الخطوة الثانية فهي الأصعب وتؤدي الي الألكاين



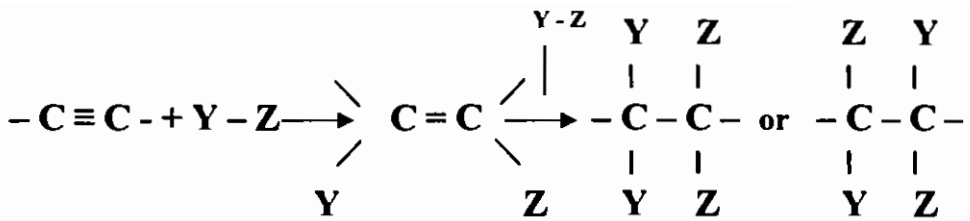
مثال :-



تفاعلات الألكاينات :-

تتميز الألكاينات بتفاعلات الإضافة الي الرابطة الثلاثية ويمكن أن تحدث

تفاعلات الإضافة مرة واحدة أو مرتين .



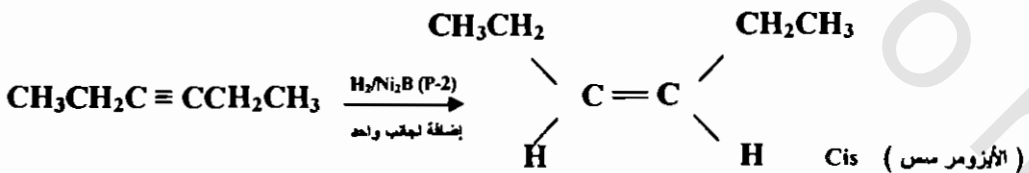
إضافة الي هذه التفاعلات تدخل الألكاينات في تفاعلات أخرى تعتمد علي حامضية ذرة هيدروجين الألكاينات الطرفية . فعند تفاعل هذه المركبات مع قواعد قوية مثل أميد الصوديوم يتكون أيون الكاينيد . وتستهمل هذه الكواشف القاعدية العضوية في تحضير الكاينات أخرى .

### أ - إضافة الهيدروجين ( الهدرجة ) :-

يضاف إلي الرابطة الثلاثية للألكاينات مول واحد أو مولان من الهيدروجين اعتماداً علي ظروف التفاعل والعامل المساعد . وتتفاعل الألكاينات مع جزئيتين من الهيدروجين عند استعمال البلاتين كعامل مساعد .

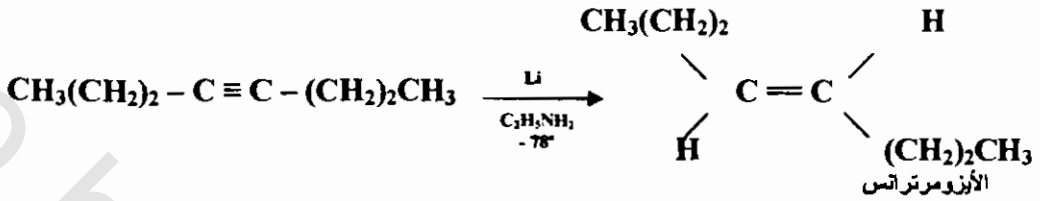


وباستعمال عامل مساعد خاص يمكن أن نضيف الألكاينات جزئية واحدة من الهيدروجين منتجة بذلك الألكاينات . ان استعمال المحفز بوريد النيكل ( P - 2 ) ( Nickel Boride ) في هدرجة الألكاينات يؤدي الي إضافة الهيدروجين من جانب واحد ( سن syn ) مكونة سس - ألكين .



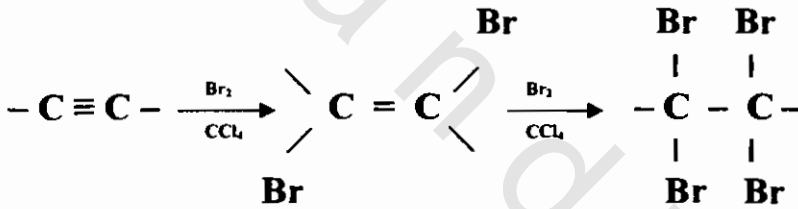


ويمكن استعمال محفز لاندرز أيضاً ( يتكون من فلز البلاتيوم **pd** وكاربونات الكالسيوم - أو كبريتات الباريوم ) . وعند اختزال الألكاينات بفلزات قلوية مثل الليثيوم أو الصوديوم في الأمونيا السائلة أو أمين وفي درجات حرارة منخفضة تكون الإضافة ترانس .



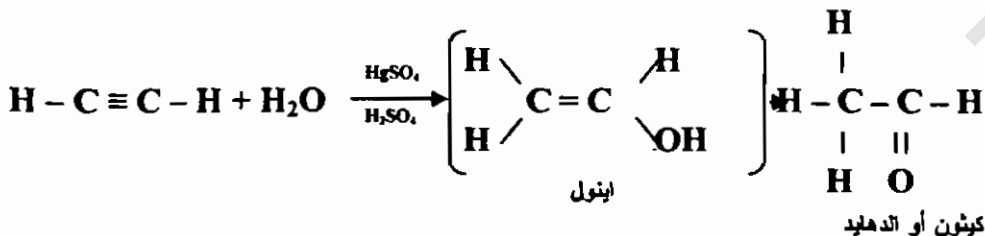
### ب- إضافة الهالوجين :-

تضاف الهالوجينات الي الرابطة الثلاثية للألكاينات بنفس الطريقة التي تم وصفها للألكينات عدا انه يمكن إضافة جزيئة واحدة أو جزيئتين من الهالوجين في حالة الألكاينات .

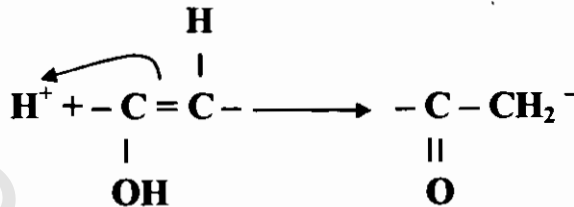


### ج - إضافة الماء

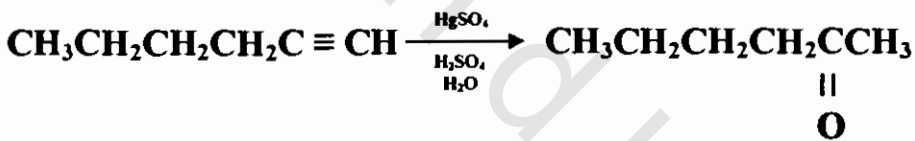
يضاف الماء الي الرابطة الثلاثية بسهولة وخاصة عند تحفيز التفاعل بحوامض قوية وأملاح الزئبق المائية لهذا الغرض . ان ناتج الأضافة الأولي ( الأينول ) غير ثابت ويترتب الي الأدهايد أو الكيتون



ويتم الترتيب بانتقال بروتون من الأكسجين الي ذرة الكربون مع ازاحة الالكترونات من ذرة الأكسجين الي ذرة الكربون وتكوين رابطة مزدوجة معها وبذلك يتحول الأينسول الي مركب كاربونييك . وتعرف هذه الظاهرة التوتومرة ( Tautomerism ) وتتجبل بالحامض كما يظهر .

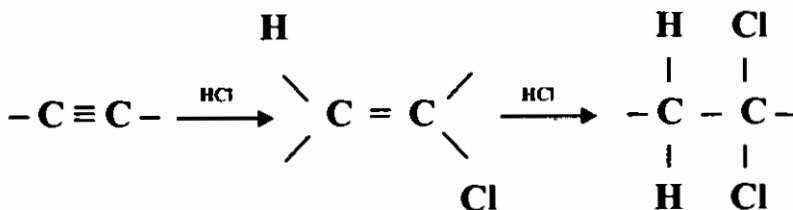


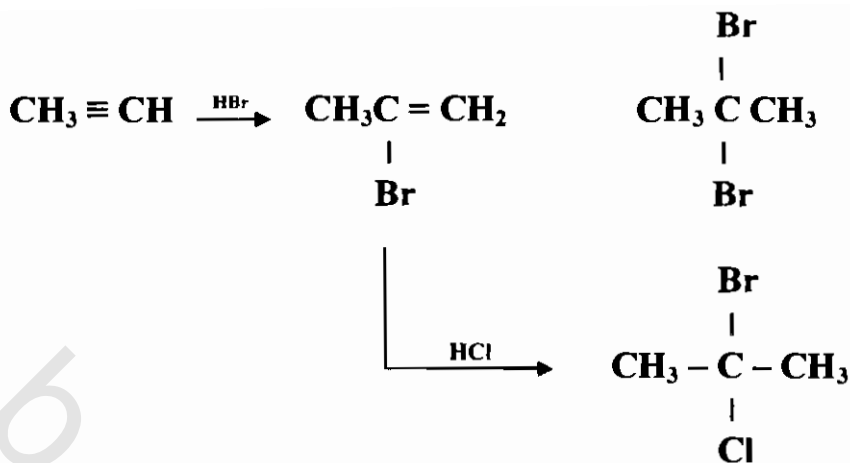
ان الأيزومر ( ويسمي في هذه الحالة التوتومر Tautomer ) الكيتوني يكون أكثر استقراراً من التوتومر الأينولي . والسبب في ذلك هو أن الأكسجين أعلي سالبية كهربائية من الكربون ولذلك تكون حركة الكترونات الأصرة  $\pi$  باتجاه الأكسجين .



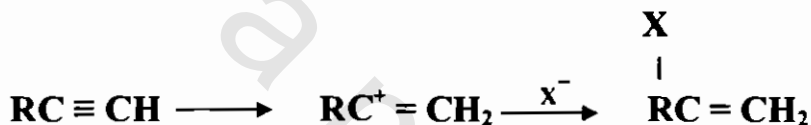
د- إضافة هاليد الهيدروجين :-

تتفاعل هاليد الهيدروجين ( HCl , HBr ... ) مع الألكاينات حيث ينتج هالو الكين ( عند إضافة مول واحد ) أو ثنائي هاليد الألكيل التوأم ( geminal dihalide ) ( عند إضافة مولين ) . وتجري الإضافة حسب قاعدة مارونيكوف .

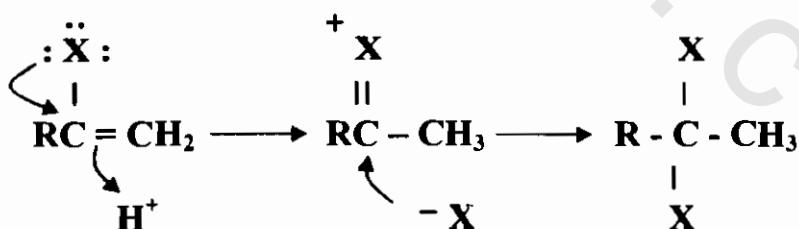




وتتطلب ميكانيكية إضافة HX إلى الألكينات تكون كاثيون الـ vinyl cation ( Vinyl cation ) كنتاج وسطي وإن هذه الأيونات تكون أقل إستقراراً من أيونات الألكيل الكربونيوم .



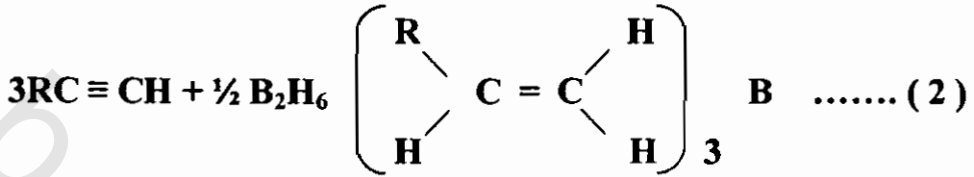
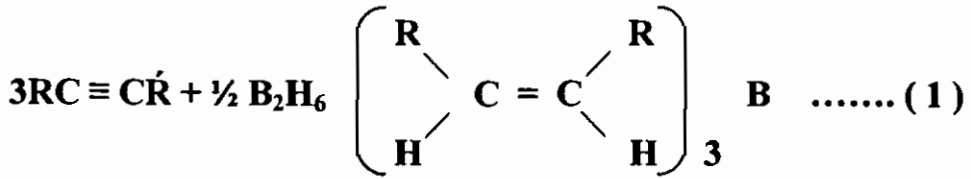
أما إضافة الجزيئة الثانية فتؤدي إلى ناتج وسطي حيث يلعب الهالوجين دوراً مهماً في تثبيته عن طريق إشترك الكترولونات ذرة الهالوجين في رزناس مع الرابطة المزوجة .



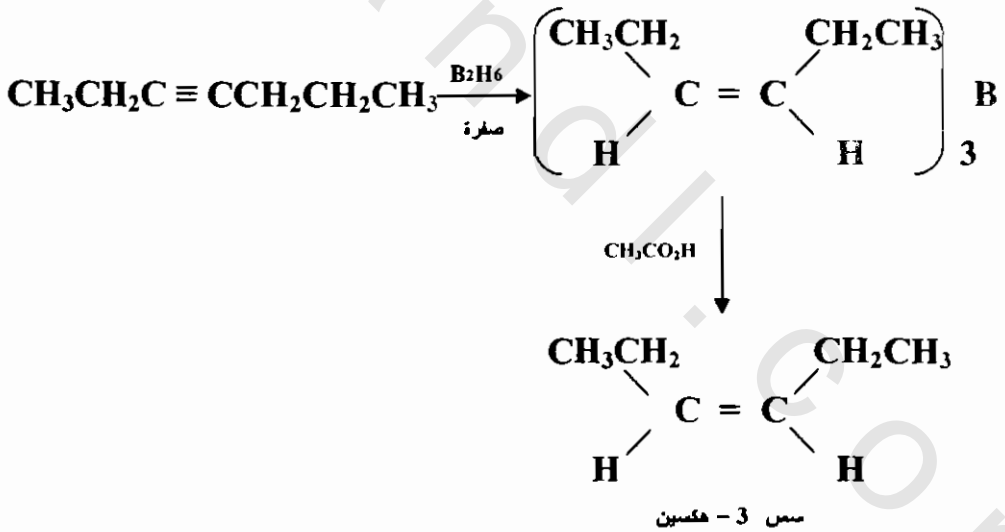
### هـ - تفاعل الألكينات مع هيدروبوران ( B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> )

يتفاعل الهيدروبوران ( B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ) مع الألكينات في درجة الصفر المتوي ليتكون

المركب الوسطي ثلاثي فاينيل بوران

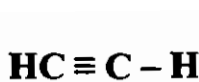


ولهذا التفاعل فائدة أكثر في التطبيق مع الألكينات الطرفية فالبوران يضاف الي ذرة الكربون الطرفية وإن محصلة هذا التفاعل هي إضافة  $\text{BR}_2\text{H}$  الي الرابطة الثلاثية من جانب واحد ( الإضافة سييس ) . ويدخل الفايثيل بوران الناتج عدة تفاعلات مهمة ومفيدة . فهو يتفاعل مع حامض الخليك ( تفاعل بروتنة ) معطياً الكين المقابل .

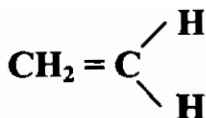


### الخاصية الحامضية للأستيلين والألكينات الطرفية :

يكون الهيدروجين المرتبط بالأستيلين أكثر حامضية من الهيدروجين في مركبات الألكانات أو الألكينات .



$$K_a = 10^{-25}$$



$$K_a = 10^{-10}$$



$$K_a = 10^{-5}$$

ويمكن تفسير تباين حامضية هذه المركبات بنوع تهجين الكربون في كل مركب . فالمدارات المهجنة ذات الصفة ( s ) الأعلى ( أي أن الإلكترونات تكون أقرب الي النواة ) تكون أكثر سالبية كهربائية . للمدارات sp للأستيلين 50 % صفة ( s ) وللمدارات sp<sup>2</sup> للألكينات 33 % صفة ( s ) أما مدارات sp<sup>3</sup> فلها 25 % صفة ( s ) فقط . لذلك فإن ترتيب زيادة السالبية الكهربائية للكربون في كل من حالات التهجين هي :  $sp^3 < sp^2 < sp$  . إذن فإن ترتيب الحامضية النسبية للمركبات أعلاه تكون :

$$(1) < (2) < (3)$$

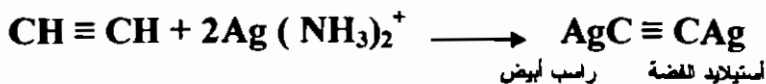
وبما أن ذرة كربون الأستلين هي الأكثر سالبة ، كهربائياً فلها القابلية علي تقبل المزوج الإلكتروني في الأنيون بعد فقد البروتون .



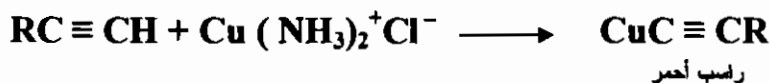
لذا نجد أن الأستلين يكون مشتقات فلزية بإستبدال ذرة هيدروجين واحدة ( في حالة الألكينات الطرفية ) أو كلتا ذرتي الهيدروجين في حالة الأستيلين



عند إمرار غاز الأستلين في محلول كلوريد النحاسوز الأمونيومي أو نترات الفضة الأمونيومية . يترسب أستيليد ثنائي النحاس الأحمر ( Cu<sub>2</sub>C<sub>2</sub> ) أو أستيليد ثنائي الفضة ( Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub> ) .

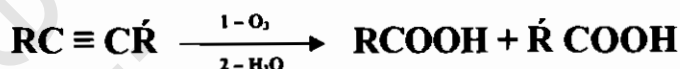


ويستخدم هذا التفاعل في الكشف عن الألكاينات الطرفية

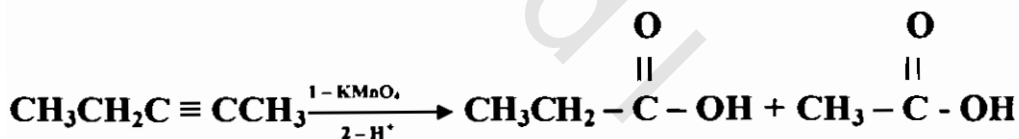


### شق الرابطة الثلاثية للألكاينات بواسطة الأوكسدة :-

أ - مع الأوزون عند معاملة الألكاينات مع الأوزون تنشق الرابطة الثلاثية وينتج عن ذلك حامضان كربوكسيليان .

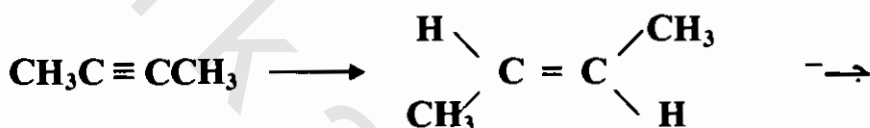
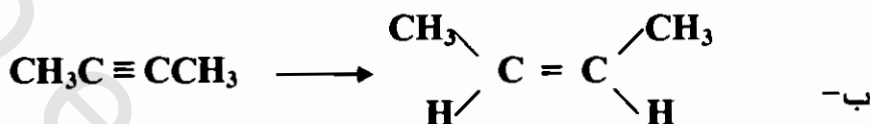
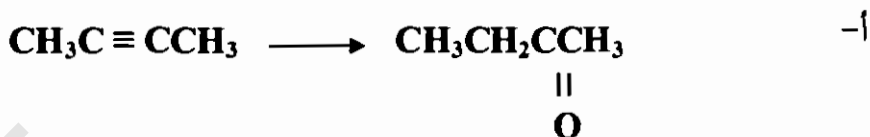


ب - مع برمنجنات البوتاسيوم يتكون نفس الناتج عند معاملة الألكاينات مع محلول برمنجنات البوتاسيوم القاعدية .



## الأسئلة

1- بين كيف يمكنك تحويل كل من المواد التالية الي النواتج المبينة :



2- بين نواتج التفاعلات التالية :



3- أكتب نواتج التفاعلات بين 1 - هكساين وكل من الكواشف التالية :

أ- مكافئين من HCl

ب- مكافئين من Br<sub>2</sub>

ج- NaNH<sub>2</sub> مذاب في الأمونيا السائل

د - وزن مكافئ واحد من Br<sub>2</sub>

هـ - الماء بوجود HgSO<sub>4</sub> , H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

4- كيف تعلق أن الأستيلين أقوى حامض من الأثلين مستعيناً بنظرية الجزيئي .

5- أعط كشفاً كيميائياً بسيطاً يمكنك بواسطته التمييز بين

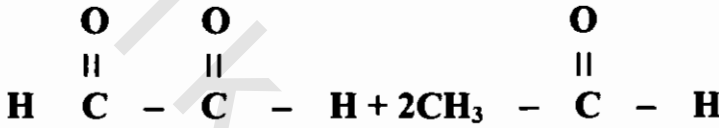
أ - 1- بنتين و 1-بنتاين .

ب- 1- هكسين و 1- هكساين

ج - 1- بيوتين و 2- بيوتانين

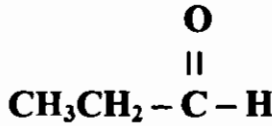
د- 1- بيوتانين و 2- بيوتانين

6- مركب ( أ ) صيغته اجزيئية  $C_6H_{12}$  عند هدرجته يعطي المركب  $C_6H_{14}$  وهدم معاملة ( أ ) مع الأوزون ومن ثم مع الزنك والماء يعطي الناتجين التاليين



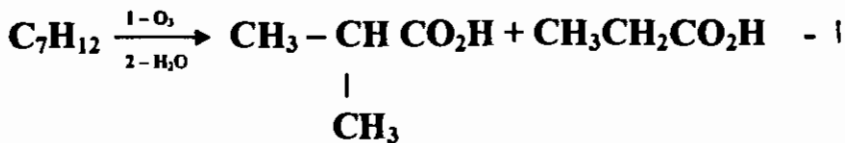
أكتب الصيغة التركيبية للمركب ( أ ) ومعادلات تفاعل ( أ ) مع كل من الهيدروجين والبروم وكذلك مع ماء البروم .

7- مركب ( أ ) صيغته الجزيئية  $C_6H_{10}$  عند إضافة مول واحد من الهيدروجين إليه يتكون المركب ( ب ) صيغته  $C_6H_{12}$  . ( ب ) يتفاعل بسهولة مع  $\text{HBr}$  معطياً ( ج ) صيغته  $C_6H_{13}\text{Br}$  وعند معاملة ( ب ) مع الأوزون ومن ثم مع الزنك والماء يعطي مولين من

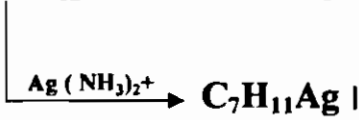
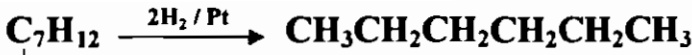


أكتب الصيغة التركيبية ل ( أ ) ومعادلة تفاعل ( ب ) مع كل من  $\text{H}_2\text{O}$  ,  $\text{HBr}$  .

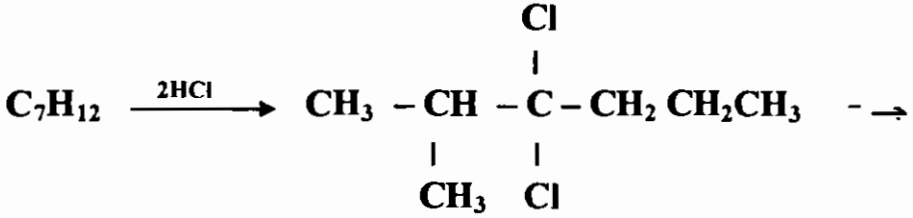
8- اذكر الأسم والصيغة التركيبية لكل من الألكاينات الداخلة في التفاعلات التالية :







- ب -



9- اكتب النواتج المتوقعة من التفاعل بين أ - بنتاين وكل من :

أ- مول واحد  $Br_2$

ب- مول واحد  $HCl$

ج- مولان  $HBr$  بوجود بيروكسيد

د-  $H_2O$  بوجود  $HgSO_4$  و  $H_2SO_4$

هـ-  $H_2$  بوجود  $Ni$  وضغط

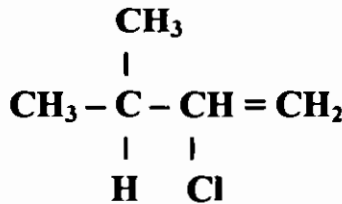
و-  $NaNH_2$  في الأمونيا السائلة

ز-  $NaNH_2$  ومن ثم  $CH_3I$

ح-  $Ag(NH_3)_2OH$

10 - وضح كيف يمكنك الحصول علي المركبات التالية من تفاعل 1- بيوتايين مع

أي من الكواشف اللاعضوية المتوفرة :



ب-  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2Br$

