

الأستيلينات أو الألكينات Alkynes

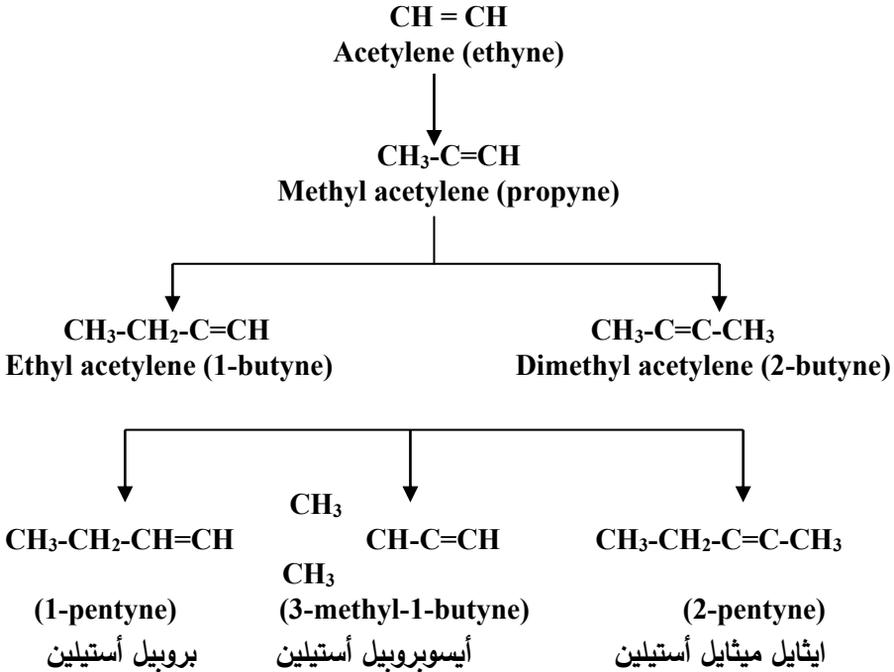
أيدروجينات مكرينة غير مشبعة تحتوي على رابطة ثلاثية. الرمز العام (C_nH_{2n-2}) أول أفراد هذه المجموعة هو الأستيلين وفيه ترتبط ذرتي الكربون برابطة ثلاثية. وينتهي الاسم دائما بمقطع (yne or ine).

تسمية الألكاين :-

تسمى تبعا لنظامين :

١- يمكن اعتبار الألكاين مشتقه من الأستيلين وذلك عن طريق استبدال هيدروجين أو ذرتين هيدروجين بواسطة مجاميع الألكيل.

٢- استخدام طريقة IUPAC مع اتباع نفس القواعد في تسمية اللكين في اختيار أطول سلسلة وترقيمها وعند تسمية السلسلة الرئيسية ينتهي الاسم بالمقطع (yne) أو (ine).

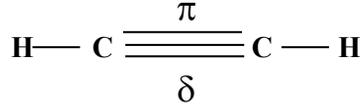


الروابط الكيميائية :

تتواجد الأربيع ذرات فى مركب الأستيلين على شكل خط مستقيم والزواية 180° . وعند تكوين الرابطة الثلاثية بين ذرتى الكربون يحدث الخلط Hybrid فى مدارات الكربون نتيجة لاتحاد المدار (S) مع مدار واحد من (Px)



ويبقى المداران P_z ، P_y متعامدان مع المستوى. وعند اتحاد ذرتى كربون فيتداخل مدار (SP) من ذرة مع مدار آخر (Sp) من الذرة الأخرى مكونة رابطة قوية من النوع سيجما. ثم تتقارب النواتان حتى تتلاحم مدارات P_z ، P_y جانبيا مكونة روابط من نوع آخر ضعيفة تعرف بروابط باى (π).



رابطة الكربون - كربون الثلاثية تتكون من رابطة واحدة قوية سيجما (δ) ورابطتين ضعيفتين (π). والمسافة بين ذرتين الكربون C - C تساوى 1,21 أنجستروم بينما يكون طولها فى مركب الأثيلين $1,48 \text{ \AA}$ وكذلك طولها فى الأيثان $1,53 \text{ \AA}$.

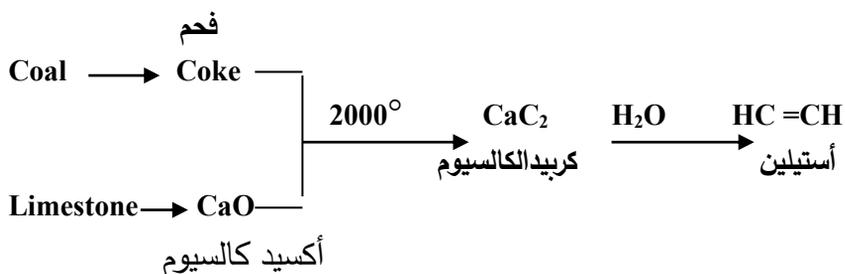
الخواص الطبيعية:

الألكينات لها درجة غليان ونقطة انصهار مشابهة لمركبات الألكينات. الأفراد الأولى حتى البيوتائين تكون غازية وهى مركبات شحيحة الذوبان وتذوب فى المذيبات غير القطبية مثل رابع كلوريد الكربون والإيثير وكثافتها أقل من كثافة الماء.

Name	Formula	M.P. °C	B.P.	Density (at 20°C)
Acetylene	CH≡CH	-81.8	-83.6	-
Propyne	CH ₃ C≡CH	-101.51	-23.2	-
1-Butyne	CH ₃ CH ₂ C≡CH ₃	-122.5	8.1	-
2-Butyne	CH ₃ C≡CCH ₃	-32.3	27	0.691
1-Pentyne	CH ₃ (CH ₂) ₂ C≡CH	-90.0	39.3	0.695
2-Pentyne	CH ₃ CH ₂ C≡CCH ₃	-101	55.5	0.714
1-Hexyne	CH ₃ (CH ₂) ₃ C≡CH	-132	71	0.715
2-Hexyne	CH ₃ (CH ₂) ₂ C≡CCH ₃	-88	84	0.730
3-Hexyne	CH ₃ CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃	-51	81.8	0.724
1-Heptyne	CH ₃ (CH ₂) ₄ C≡CH	-81	100	0.734
2-Heptyne	CH ₃ (CH ₂) ₃ C≡CCH ₃	-	112	0.748
3-Heptyne	CH ₃ (CH ₂) ₂ C≡CCH ₂ CH ₃	-	105	0.752
1-Octyne	CH ₃ (CH ₂) ₅ C≡CH	-80	125.2	0.746
2-Octyne	CH ₃ (CH ₂) ₄ C≡CCH ₃	-60.2	137.2	0.759
3-Octyne	CH ₃ (CH ₂) ₃ C≡CCH ₂ CH ₃	-105	133	0.752
4-Octyne	CH ₃ (CH ₂) ₂ C≡C(CH ₂)CH ₃	-102	131	0.751

تحضير الأستيلين فى الصناعة:

يحضر الأستيلين بتأثير الماء على كربيد الكالسيوم (CaC₂).
ويحضر كربيد الكالسيوم نفسه بتفاعل أكسيد الكالسيوم مع الفحم على درجات حرارة عالية جدا فى فرن كهربائى.



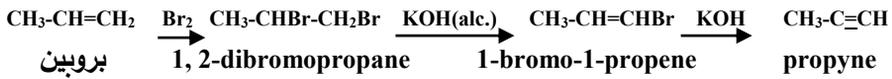
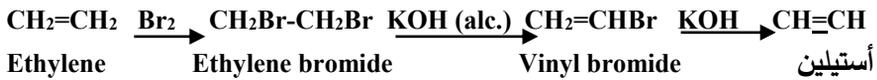
وتوجد طريقة أخرى بديلة للحصول على الأستيلين وتعتمد على أكسدة الميثان على درجة حرارة عالية.



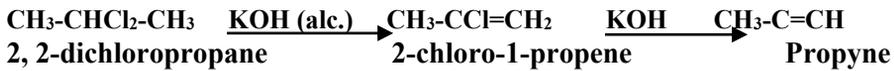
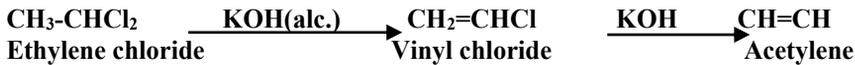
طرق تحضير الألكاين :

١- من هاليدات الألكيل :

(أ) معاملة هاليد الألكيل ثنائي الهالوجين على ذرتين كربون متجاورتين بواسطة البوتاسا الكاوية الكحولية.

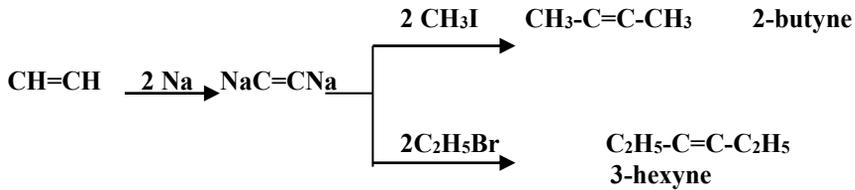
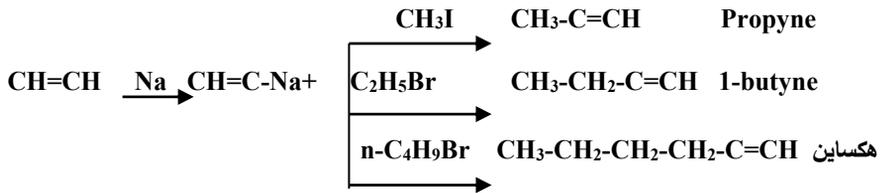


(ب) معاملة هاليد الألكيل ثنائي الهالوجين على ذرة كربون واحدة بواسطة البوتاسا الكاوية الكحولية.

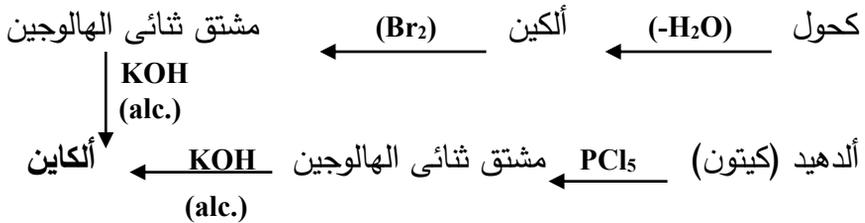


٢- تفاعل أستيليد الصوديوم مع هاليد = الألكيل :

يتميز الأستيليد بخواص حامضية أى أن الفلزات مثل الصوديوم تتفاعل مع الأستيلين وينتج مشتقات معدنية وبمعاملة هذه المركبات بهاليدات الألكيل ينتج ألكاين يحتوى على عدد أكبر من ذرات الكربون.
ملحوظة : لا يستخدم هاليد ألكيل ثانوى أو ثالثى لأنها لو استخدمت بأن التفاعل يتجه نحو الأزالة وليس الأستبدال.



٣- من الكحولات والألدهيدات والكيونات :



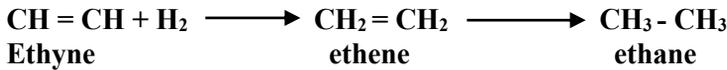
تفاعلات الألكاين

ترجع تفاعلات هذه المركبات الى وجود الرابطة الثلاثية بين الكربون - كربون ولذلك تتفاعل بالإضافة. مع ملاحظة أن بعض هذه المركبات أقل قابلية للتفاعل من المركبات ذات الرابطة الثنائية المناظرة وذلك بالنسبة لبعض المواد الألكتروفيلية وسبب ذلك الى أن طول الرابطة الثلاثية ١,٢١ أنجستروم وهى أقصر من الرابطة الثنائية ١,٤٨ أنجستروم. وبالتالي فان الأفلاك تكون أكثر تراكب مما يؤدي الى أن الرابطة باى (π) تكون فى الأستيلينات أقوى من مثلتها فى الألكينات.

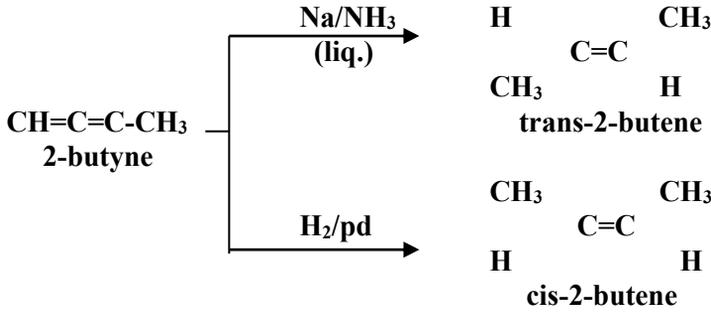
وبجانب تفاعلات الأضافة الألكتروفيلية للرابطة الثلاثية هناك بعض التفاعلات الخاصة ويرجع ذلك الى الخاصية الحامضية لذرات الهيدروجين والمرتبطة بالرابطة الثلاثية.

١ - اضافة الهيدروجين :

تتفاعل الرابطة الثلاثية مع الهيدروجين فى وجود النيكل أو البلاتين كعامل لمسى وتحت ضغط وحرارة.

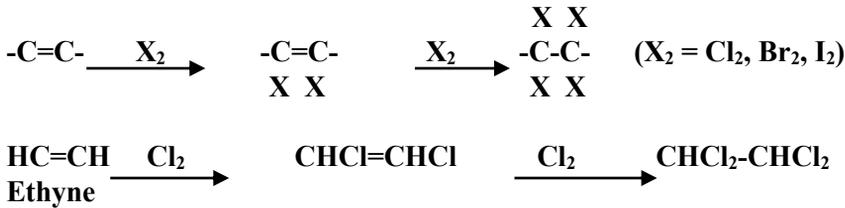


اختزال الألكاين باستخدام الصوديوم فى الأمونيا تعطى ألكين فى الوضع المخالف (trans) بينما هدرجة الألكاين فى وجود البالاديوم فانها تعطى ألكين فى الوضع (cis).



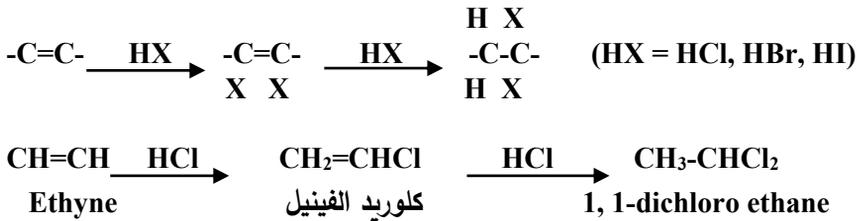
٢ - إضافة الهالوجينات :

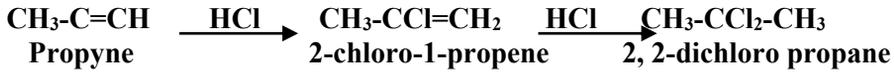
تتفاعل الرابطة الثلاثية مع الهالوجينات بالإضافة وينتج هاليدات ألكيل رباعية الهالوجين.



٣ - إضافة هاليدات الأيدروجين :

ملحوظة : يجب اتباع قاعدة ماركونيكوف أى أن البروتون يتصل بذرة الكربون التى بها عدد أكبر من ذرات الأيدروجين.

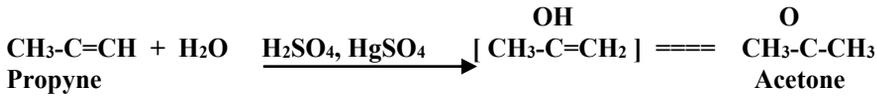
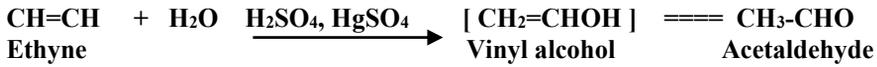




٤ - اضافة الماء :

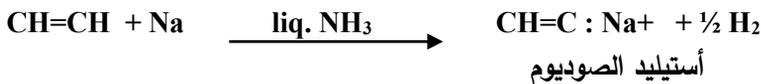
يضاف جزئ الماء الى الأستيلينات فى وجود حمض الكبريتيك المخفف وأيونات الزئبق كعامل مساعد فينتج ألدهيدات أو كيتونات مع تكوين كحول الفينيل (Vinyl) كمركب وسطى.

ملحوظة : الأستيلين فقط يعطى الألهيدالمقابل أما باقى الألكاين فتعطى كيتون لوجود مجموعة ميثايل متصلة بالكربون.



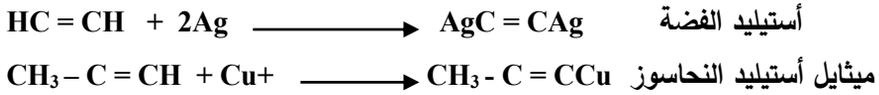
٥ - التفاعل مع المعادن وتكوين الملاح :

اذا تواجدت الرابطة الثلاثية للألكاين فى نهاية السلسلة الكربونية (RC = CH) فانها تكسبه خواص حامضية. مثلا يتفاعل الصوديوم (فى محلول الأمونيا) أو صودأميد Sodamide مع الأستيلين ويتصاعد غاز الهيدروجين ويتكون مركب أستيليد الصوديوم.

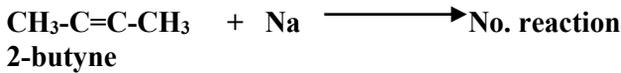




يتفاعل الألكاين أيضا مع بعض أيونات المعادن الثقيلة مثل:

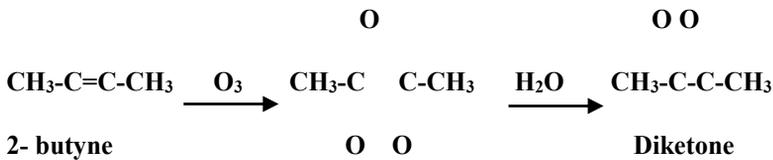
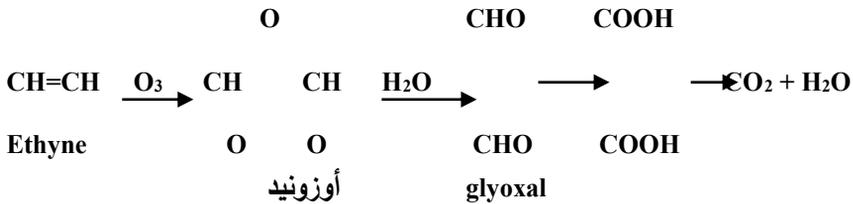


يلاحظ أن المركبات الأستيلينية التي لا تحتوي على ذرات هيدروجين قابلة للتبادل فأنها لا تتفاعل مع المركبات المعدنية مثل



٦ - التفاعل مع الأوزون :

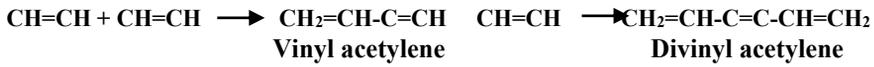
يتفاعل الأوزون مع المركبات الأستيلينية والتحليل المائي للأوزونيد فينتج داي كيتون في ظروف مختزلة أو أحماض عضوية في ظروف مؤكسدة.



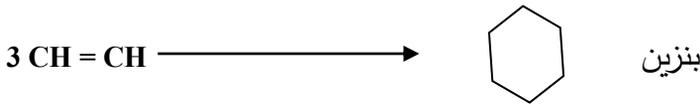
٧- البلمرة : Polymerization

تتبلمر الجزيئات المحتوية على رابطة ثلاثية وتعطى مركبات ذات سلسلة مفتوحة أو مركبات حلقيية وهذا يتوقف على ظروف التفاعل ونوع العامل اللمسي المستخدم.

مثلا : عند امرار بخار الأستيلين فى محلول من كلوريد النحاسوز يتكون فينايل أستيلين.



أو عند استخدام حمض الكبريتيك كعامل لمسى أو تسخين الأستيلين لدرجة حرارة مرتفعة فانه يتكون البنزين.



ويتبلمر ميثيل أستيلين الى ١، ٣، ٥-ثلاثى ميثيل بنزين.

