

الباب السابع الآكائيات

الباب السابع

الألكاينات

الألكاينات مركبات هيدروكربونية غير مشبعة تحتوي جزيئاتها على رابطة كربون - كربون ثلاثية وهي المجموعة الوظيفية المميزة لهذه المركبات وصيغتها العامة C_nH_{2n-2} أي أنها تقل بذرتي هيدروجين عن الألكينات المقابلة . وأول أفراد هذه المركبات هو الأسيتيلين $HC \equiv CH$.

تسمية الألكاينات :

(1) التسمية الشائعة :

لا تزال تستخدم التسمية الشائعة لبعض الألكاينات حيث تعتبر مشتقات للعضو الأول وهو الاستيلين . والجدول التالي يبين التسمية الشائعة والتسمية العلمية لبعض الألكاينات كما يلي :

التسمية العلمية	التسمية الشائعة	الصيغة التركيبية
إيثاين	استيلين	$HC \equiv CH$
بروباين	ميثيل استيلين	$CH_3C \equiv CH$
1 - بيوتاين	إيثيل استيل	$CH_3CH_2C \equiv CH$
2 - بيوتاين	ثنائي ميثيل استيلين	$CH_3C \equiv CCH_3$
1 - بنتاين	بروبيل استيلين	$CH_3CH_2CH_2C \equiv CH$
2 - بنتاين	إيثيل ميثيل استيلين	$CH_3CH_2C \equiv CCH_3$
4 - ميثيل 2 - بنتاين	ايسوبروبيل ميثيل استيلين	$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3C \equiv C - C - CH_3 \\ \\ H \end{matrix}$
3 - كلوربروباين	كلوروميثيل استيلين	$ClCH_2C \equiv CH$
1 - كلور 2 - بيوتاين	ميثيل كلوروميثيل استيلين	$CH_3C \equiv CCH_2Cl$

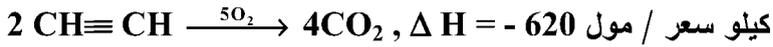
(2) التسمية العلمية :

تطبق قواعد الاتحاد الدولي للكيمياء في تسمية الألكاينات فتسمى الألكاينات غير المتفرعة بإبدال نهاية اسم ألكان (أن) بنهاية (أين yne) وترقم السلسلة بطريقة أن تخطى ذرتي كربون الرابطة الثلاثية على أصغر رقمين . ويحدد موقع الرابطة الثلاثية بالرقم الأصغر كما تحدد مواقع المجموعات المتفرعة .

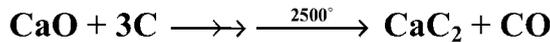
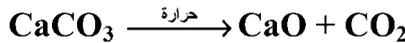
الاسيتلين :

يعتبر الاسيتلين من أهم الألكاينات لأنه يستخدم كمادة أولية في تحضير بعض المركبات الصناعية الهامة مثل الاسيتالدهيد وحامض الخليك والكحول الإيثيلي والعديد من البوليمرات مثل كلوريد بولي فينيل واسيتات بولي فينيل واثيرات بولي فينيل وغير ذلك .

والاسيتلين غاز لا لون له يشتعل بلهب شديد الإضاءة يستخدم حالياً كوقود في لحام وقطع المعادن حيث تصل حرارة اللهب الأوكسجين - اسيتلين من 2800 - 3000°م :



ويحضر الاسيتلين من مواد متوافرة ورخيصة حيث يصهر الكوك والجير أو الحجر الجيري في فرن كهربائي ليعطي كربيد الكالسيوم الذي بدوره يتفاعل مع الماء ليعطي اسيتلين :



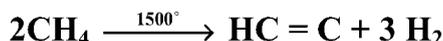
فحم كوك جير

كربيد الكالسيوم



اسيتلين

كما يحضر الاسيتلين بواسطة التكسير الحراري للميثان أي الغاز الطبيعي ، في قوس كهربى لفترة وجيزة جداً وعند درجة حرارة مرتفعة وهي طريقة إقتصادية كما يلي :



والاسيتلين السائل حساس جداً للصدمات وقد ينفجر خاصة إذا كان تحت ضغط عال . وعند استخدامه في عمليات اللحام فإنه يكون مذاباً في الأسيتون أي حجم واحد من الأسيتون يذوب 25 حجم من الاسيتلين عند ضغط 300 جوي في اسطوانات مملوءة بقطع صغيرة لمادة مسامية غير فاعلة مثل الاسبستوس .

كما أنه يخفف أحياناً بغاز غير فاعل مثل النيتروجين وذلك للحد من مقدار الحجم الحر . ويعود السبب إلى قلة ثبات الاسيتلين إلى أنه مركب ماص للحرارة . وينفجر عند تعرضه لصدمة :



طرق تحضير الألكاينات :

تحضر الألكاينات بإحدى الطرق التالية :

1- من ألكلة الألكاينات :

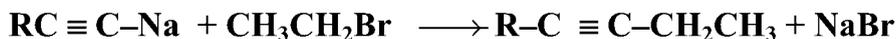
من الطرق المهمة لتحضير الألكاينات استخدام ملح صوديومي للألكاين طرفي وتفاعله مع هاليد ألكيل أولي ، ويحضر الملح بتفاعل ألكاين

طرفي مع قاعدة قوية مثل أميد الصوديوم حيث يتم انتزاع ذرة الهيدروجين الاسيتلينية حيث يتحول الألكاين إلى مشتق أحادي الصوديوم :



الكاينيد صوديوم

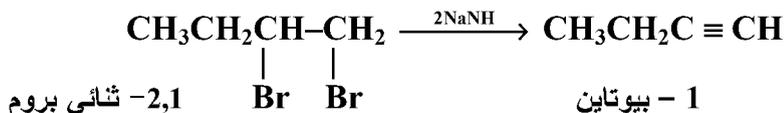
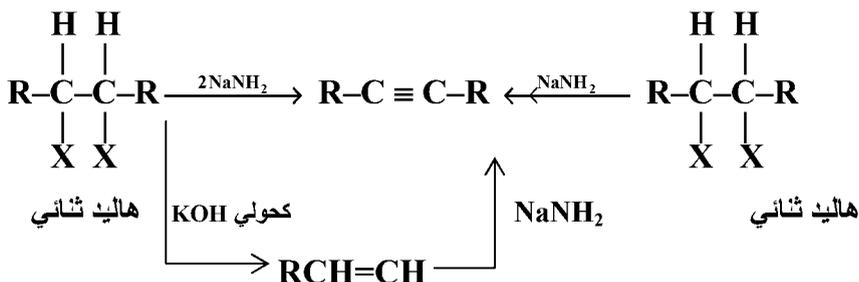
وتستخدم مركبات الكاينيد الصوديوم لتحضير العديد من الألكاينات الأخرى وذلك بتفاعلها مع هاليدات الألكيل الأولية :

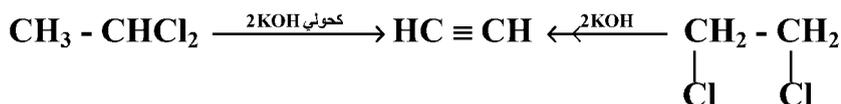


ويقتصر التفاعل على استخدام هاليدات الألكيل الأولية ، أما الهاليدات الثنائية والثلاثية فتتفاعل بالحذف وتعطي ألكينات .

2- من البروميديات الثنائية :

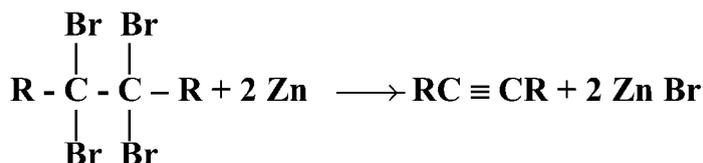
تحضر الألكاينات من هاليدات ثنائية وذلك بتفاعلها مع هيدروكسيد البوتاسيوم أو الصوديوم الكحولية لنحصل على هاليد فينيل الذي بدوره يعالج مع قاعدة أقوى مثل أميد الصوديوم لنحصل على ألكاين بعد انتزاع جزيئين HX وأحياناً يستخدم مولين من أميد الصوديوم دفعة واحدة .





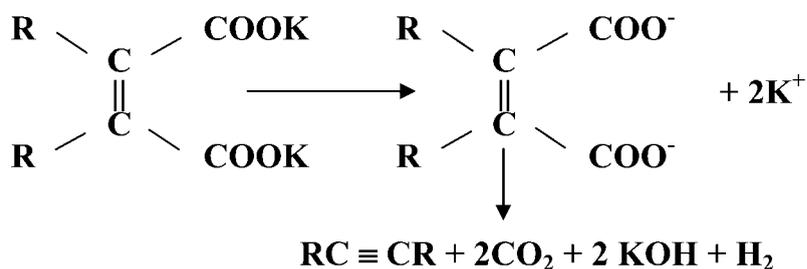
3- من الهاليدات الرباعية :

يتم تمرير أبخرة الهاليدات الرباعية على مسحوق الخارصين في كحول لتتكون الألكاينات .



ب- تفاعل كولب للألكاينات :

عند إخضاع محاليل مركزة للأملاح القلوية للأحماض غير المشبعة ثنائية الكربوكسيلية للتحلل الكهربائي تنتج الألكاينات :



الخواص الطبيعية للألكاينات :

تكون الأفراد الأولى من الألكاينات حتى الكربون الرابعة غازات ، وما يليها من C₅ إلى C₁₈ فمواد سائلة وما زاد عن ذلك فمواد صلبة . ولا تذوب الألكاينات في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية . وهي أثقل

من الماء ، وتزيد درجات غليان الألكينات كلما زاد الوزن الجزيئي كما
بالجدول التالي :

الاسم	الصيغة	درجة الغليان	درجة الانصهار	الكثافة
اسيتلين	$\text{HC} \equiv \text{CH}$	- 82	- 83	0.618
بروبين	$\text{CH}_3 \text{C} \equiv \text{CH}$	- 102	- 23	0.671
1 - بيوتين	$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 \text{CH}_3$	- 122	9	0.668
2 - بيوتين	$\text{CH}_3 \text{C} \equiv \text{CCH}_3$	- 27	24	0.694
1 - بنتين	$\text{C} \equiv \text{CCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_3$	- 90	39	0.695

الخواص الكيميائية :

تتشابه الألكينات والألكينات في كثير من الخواص الكيميائية فكل
منها تتفاعل بالإضافة ، إلا أن الألكينات تضيف جزئين من المادة المتفاعلة
عوضاً عن جزئي واحد بالنسبة للألكينات وتتميز ذرات الهيدروجين الطرفية
في الألكينات بدرجة حمضية كبيرة مقارنة بذرات الهيدروجين في الألكينات
أو الألكينات .

تفاعلات الألكينات :

تتفاعل الألكينات بالإضافة إلى الرابطة الثلاثية وحسب ظروف
التفاعل فإن الإضافة يمكن أن تكون مرة أو مرتين .

(1) الهدرجة (الاختزال) :

يضاف مول واحد أو مولان من غاز الهيدروجين للرابطة الثلاثية في
وجود عامل حفاز مثل البلاتين لينتكون ألكان مروراً بالألكين :

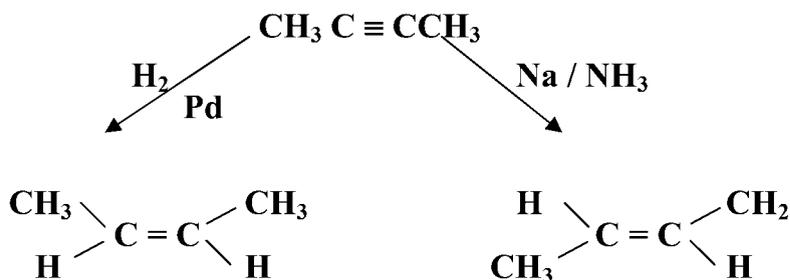


ع- بيوتان

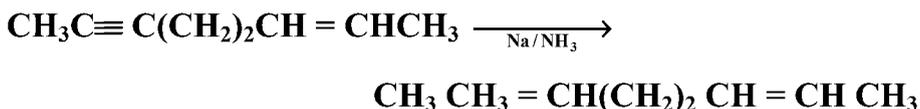
م - 2 - بيوتين

2 - بيوتايين

وعند إجراء هدرجة جزئية للألكاينات فإنها تتكون ألكينات سس أو ترانس اعتماداً على نوعية العامل الحفاز المستخدم . فاستخدام الهيدروجين والبلاديوم يكون الناتج ألكين سس أما استخدام الصوديوم أو الليثيوم في النشادر السائلة ينتج ألكين ترانس .

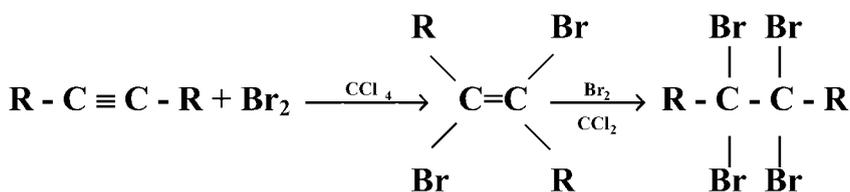


وإذا احتوى مركب على الرابطين الثنائية والثلاثية فإن الرابطة الثلاثية تصبح أكثر فاعلية تجاه الهدرجة من الرابطة المزدوجة وخاصة إذا ما استخدم عامل اختزال مناسب مثل فلز الصوديوم أو الليثيوم في النشادر السائل :

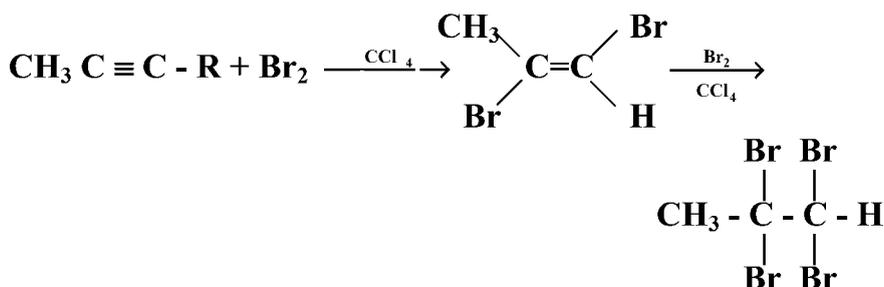


(2) إضافة الهالوجينات :

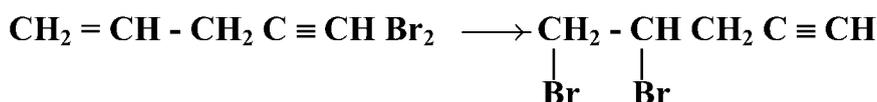
يضاف مول أو مولين من غاز الهالوجينات مثل الكلور أو البروم ، إلى الألكاينات في مذيب CCl_4 لتتم الإضافة مرة أو مرتين :



وعادة ما تكون الإضافة الثنائية أقل فاعلية من الأولى .

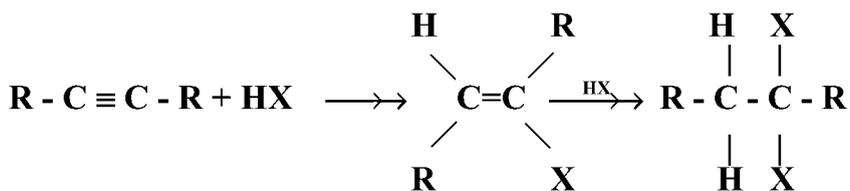


وفي كثير من الحالات تضاف الهالوجينات إلى الألكينات بإضافة لجانبين أي أن الإضافة الأولى ينتج عنها ألكينات ترانس . وتكون الرابطة الثلاثية أقل فاعلية تجاه إضافة الهالوجينات من الرابطة الثنائية (عكس الهدرجة) :



(3) إضافة هاليدات الهيدروجين :

تتفاعل الألكينات مع هاليدات الهيدروجين لتتكون هالوالكينات أو ثنائي هاليدات توأمية عند إضافة مول واحد أو مولين من (HX) على التوالي طبقاً لقاعدة ماركنيكوف :



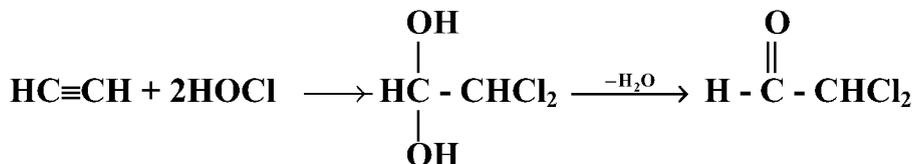
HX: HCl, HBr

ثاني هاليد

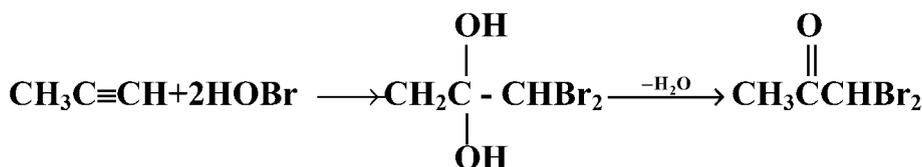
وتتم الإضافة في الخطوة الأولى على وجهين وكما رأينا في إضافة الهالوجينات ، فإن الرابطة الثلاثية تكون أبطأ تجاه هاليدات الهيدروجين من الرابطة الثنائية .

(4) إضافة أحماض الهيوهالوز :

تتفاعل الألكينات الطرفية مع مولين من أحماض هيوهالوز مثل حمض هيبوكلوروز (HOCl) أو هيبوبروموز (HOBr) حسب قاعدة ماركنيوكوف لتعطي ثنائي هالو الدهيد أو كيتون :



ثنائي هالو هاليد



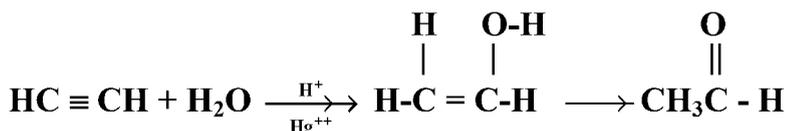
1.1 - ثنائي برومو أسيتون

(5) إضافة عناصر الماء :

تضاف عناصر الماء إلى الألكينات في وجود حمض الكبريتيك المخفف وعند درجة حرارة معتدلة مع كمية حفزية من كبريتات الزنبيق ليغطي كحول فينيلي (أينول) كنتاج بيني غير ثابت .

يتعدل في الحال إلى مركب كربونيلي وذلك بهجرة ذرة الهيدروجين الخاصة بمجموعة الهيدروكسيد إلى ذرة الكربون المجاورة فيما يتعدل موقع

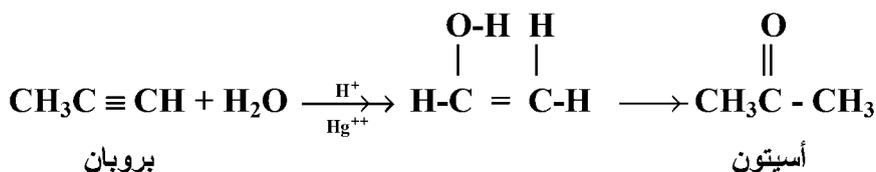
الرابطية المزوجة فيما يسمى بالنزوح . وفي حالة الاستيلين نجد الناتج النهائي هو اسيتالدهيد بينما حصل على الأستون من بروبين . والتفاعل يتبع قاعدة ماركنيوكوف .



اسيتلين
غير ثابت

كحول فينيلي
غير ثابت

اسيتالدهيد

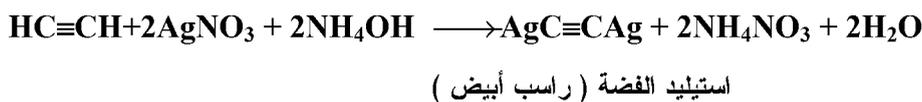
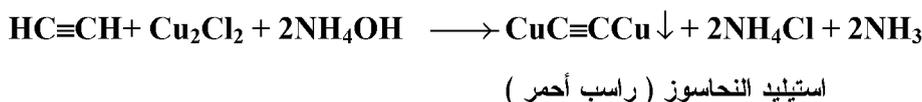


بروبان

أستون

(6) تكوين استيليدات النحاسوز الفضة :

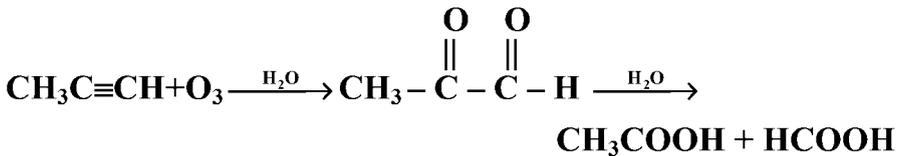
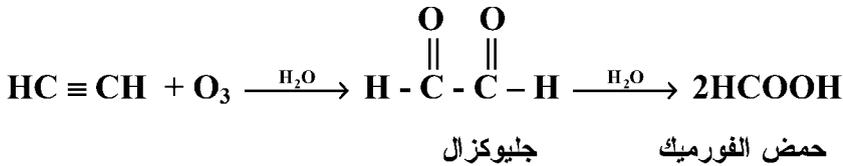
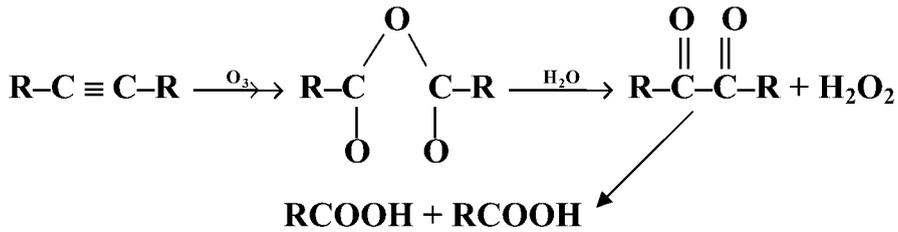
تتفاعل الألكينات الطرفية مع تحاليل هيدروكسيد النحاسوز الامونيومي ونيترات الفضة النشاردية لتعطي استيليدات هذين الفلزين :



وتميل مثل هذه المترسبات إلى الانفجار إذا ما تركت تجف ولذا يتم التخلص منها فور الانتهاء من عملية التعرف ، ويمكن تحللها بحمض النيتريك لتعطي الألكاين مرة أخرى . ولا تتفاعل الألكينات غير الطرفية مثل : 2 - بيوتانين (وكذلك الألكينات) مع مثل المحاليل المذكورة .

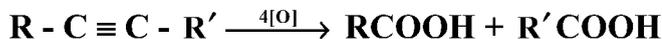
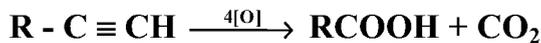
(7) التفاعل مع الأوزون :

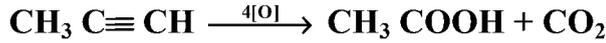
تتفاعل الألكينات مع الأوزون لتعطي أوزونيدات التي بدورها تتحلل بالماء لينتج كيتون ثنائي ، الذي بدوره يتأكسد إلى أحماض كربو كسيلية بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين الذي يتكون ضمن التفاعل :



(8) انشطار الألكينات بالبرمنجنات :

تظهر الألكينات مقاومة أكبر من الألكينات تجاه تفاعلات الأكسدة ، ومع هذا فإن محلول برمنجنات البوتاسيوم القاعدية تعمل على شطر الرابطة الثلاثية لتعطي غاز ثاني أكسيد الكربون وأحماض كربوكسيلية :





بروبانين حمض الخليك



(9) التماثل :

عند معالجة بعض الألكاينات بهيدروكسيد كحولي ، تحدث ظاهرة التماثل وذلك بانتقال الرابطة الثلاثية ، فمثلاً عند معالجة 1 - بيوتانين مع هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولية ينتج : 2 - بيوتانين (وهو الأكثر ثباتاً) :

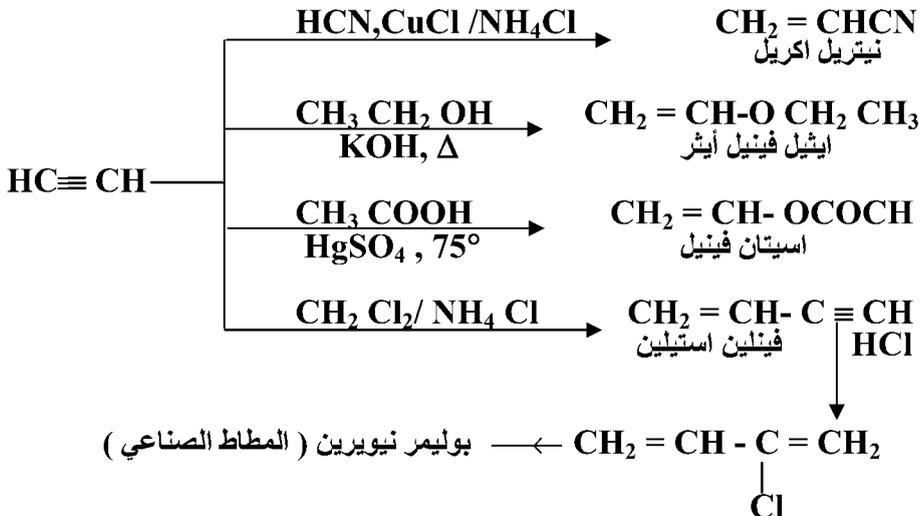


1 - بيوتانين

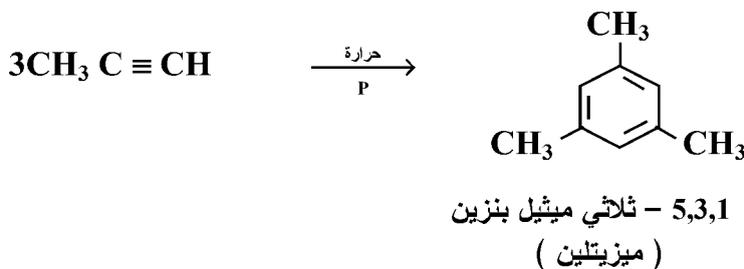
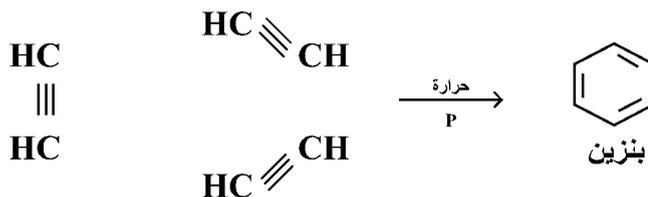
2 - بيوتانين

بعض تفاعلات الاستيلين الهامة :

يتفاعل الاستيلين مع بعض الكواشف لينتج المنتجات الهامة المستخدمة في صناعة العديد من البوليمرات نلخصها كما يلي :



كما يتبلمر الاسيتيلين عند إمراره في أنبوبة ساخنة ليتكون البنزين :



جدول التمييز بين الألكينات والألكينات والألكينات

الألكينات	الألكينات	الألكانات	التجربة
تشتعل بلهب مدخن	تشتعل بلهب مضئ ومدخن	تشتعل بلهب غير مضئ	(1) الاشتعال أو الاحتراق
يزيل لون ماء البروم	يزيل لون ماء البروم	ليس له تأثير	(2) تأثير ماء البروم
يزيل اللون	يزيل اللون	ليس له تأثير	(3) تأثير محلول مخفف من برمنجنات البوتاسيوم
* راسب أبيض من اسيتلد الفضة	ليس له تأثير	ليس له تأثير	(4) تأثير نترات الفضة النشاربية
* راسب أحمر من اسيتلد النحاس	ليس له تأثير	ليس له تأثير	(5) تأثير كلوريد النحاسوز

* للألكينات الطرفية فقط .

" الأسئلة "

- (1) ارسم بناءات الايسومرات السبعة للألكاين ذو الصيغة C_6H_{10} .
أ- اكتب أسمائها بالطريقة المنهجية أو الشائعة ؟
ب- وضح أي الايسومرات يتفاعل مع أيون الفضة
أو $Cu(NH_3)_2$.
ج- اكتب نواتج تفاعلات الايسومرات السبعة (كل على حدة)
مع الأوزون ثم خارصين والماء .
- (2) وضح بالتفاعلات كيفية تحضير البروبانين من المركبات التالية :
أ- 1 و 2 - ثنائي برومو بروبان . ب- بروبين .
ج- 2 - برومو بروبان . د- 1 - بروبانول .
هـ- اسيتلين . و- 1.1 - ثنائي كلورو بروبان .
- (3) اكتب النواتج (مع كتابة أسمائها) المتوقعة من تفاعل 1 - بيوتانين مع
المركبات / الكواشف التالية :
أ- مول واحد من الهيدروجين / نيكل .
ب- مولين من الهيدروجين / نيكل .
ج- مول واحد من البروم / مذيبي رباعي كلوريد الكربون .
د- أيون الفضة .
هـ- فلز الصوديوم ثم بروموايثان .
و- أوزون ثم خارصين / ماء .
ز- برمنجنات البوتاسيوم الساخنة .

- د- مول واحد من حمض هيدروكلوريك .
 - ط- مولين من حمض هيدروكلوريك .
 - ى- مول واحد من سيانيد الهيدروجين .
 - ك- ماء / حمض الكبريتيك / كبريتات الزئبق .
- 4) اكتب نبذة مختصرة عن التهجين في الاسيتلين .