البـــاب السابـــع
الآلكاينـــات

obeikandl.com

obeikandl.com

البـــاب السابـــع

الآلكاينـــــــــات

الألكاينات مركبات هيدروكربونية غير مشبعة تحتوي جزيئاتها على رابطة كربون – كربون ثلاثية وهي المجموعـــة الوظيفيـــة المميـــزة لهـــذه المركبات وصيغتها العامة C_nH_{2n-2} أي أنها تقل بـــذرتي هيـــدروجين عـــن الألكينات المقابلة . وأول أفراد هذه المركبات هو الأسيتيلين $HC \equiv CH$.

تسمية الألكاينات :

(1) التسمية الشائعة :

لا تزال تستخدم التسمية الشائعة لـــبعض الألكاينـــات حيـــث تعتبـــر مشتقات للعضو الأول وهو الاستيلين . والجدول التالي يبين التسمية الشائعة والتسمية العلمية لبعض الألكاينات كما يلي :

الصيغة التركيبية	التسمية الشائعة	التسمية العلمية
$HC \equiv CH$	استيلين	إثياين
$CH_3-C \equiv CH$	ميثيل استيلين	بروباين
$CH_3\ CH_2\ C \equiv CH$	إيثيل استيل	1 – بيوتاين
$CH_3-C \equiv CCH_3$	ثنائي ميثيل استيلين	2 – بيوتاين
$CH_3\ CH_2-CH_2\ C \equiv CH$	بروبيل استيلين	1 – بنتاين
$CH_3\ CH_2\ C \equiv CCH_3$	إيثيل ميثيل استيلين	2 – بنتاين
$CH_3\ C \equiv C - C(CH_3)H$	ايسوبروبيل ميثيل استيلين	4 – ميثيل 2 – بنتاين
$ClCH_2\ C \equiv CH$	كلوروميثيل استيلين	3 – كلوربروباين
$CH_3\ C \equiv CCH_2Cl$	ميثيل كلوروميثيل استيلين	1 – كلور – 2 – بيوتاين

obeikandl.com

(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 الاستيلين 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 وايثرات بولي فينيل وغير ذلك .

والاستيلين 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 :

$$2\ CH{\equiv}CH \xrightarrow{5O_2} 4CO_2 \quad \Delta H = -620 \text{ كيلو سعر / مول}$$

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 :

$$CaCO_3 \xrightarrow{\text{حرارة}} CaO + CO_2$$

$$CaO + 3C \xrightarrow{2500^\circ} CaC_2 + CO$$

كربيد الكالسيوم فحم كوك جير

openkanal.com

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow HC\equiv CH + Ca(OH)_2$$

اسيتلين

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

$$2CH_4 \xrightarrow{1500^\circ} HC = C + 3\,H_2$$

$$6CH_4 + 6O_2 \xrightarrow{600^\circ} 2HC\equiv CH + 2CO + 10H_2$$

والاستيلين 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 :

$$HC\equiv CH \longrightarrow 2C + H_2$$

طـرق تحضيـر الألكاينـات :

تحضر الألكاينات بإحدى الطرق التالية :

1- من ألكلة الألكاينات :

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

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

$$R - C\equiv CH + NaNH_2 \longrightarrow R - C\equiv C - Na + NH_3$$

الكاينيد صوديوم

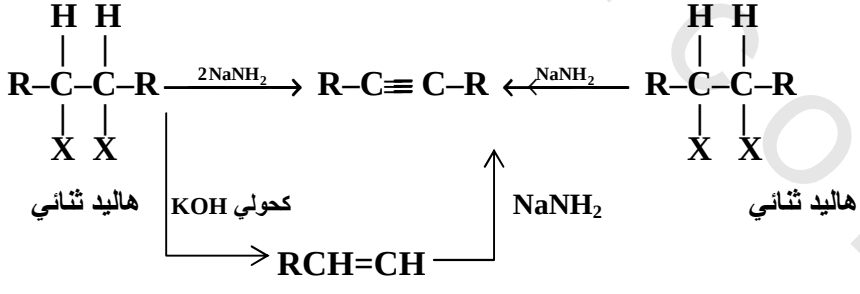
وتستخدم مركبات الكاينيد الصوديوم لتحضير العديد من الألكاينـــات الأخرى وذلك بتفاعلها مع هاليدات ألكيل الأولية :

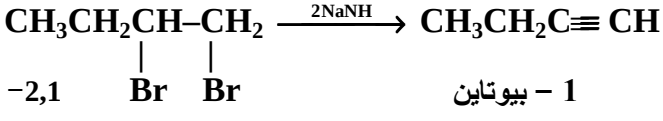
$$RC\equiv C-Na + CH_3CH_2Br \longrightarrow R-C\equiv C-CH_2CH_3 + NaBr$$

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

2- من البروميدات الثنائية :

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





$$CH_3 - CHCl_2 \xrightarrow{2KOH\ \text{كحولي}} HC \equiv CH \xleftarrow{2KOH} \underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2} - \underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}$$

3- من الهاليدات الرباعية :

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

$$R - \underset{\underset{Br}{|}}{\overset{\overset{Br}{|}}{C}} - \underset{\underset{Br}{|}}{\overset{\overset{Br}{|}}{C}} - R + 2\,Zn \longrightarrow RC \equiv CR + 2\,Zn\,Br$$

ب- تفاعل كولب للألكاينات :

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

$$\begin{array}{l} R \\ R \end{array} \!\!\diagdown\!\!\diagup \begin{array}{l} C \\ \| \\ C \end{array} \!\!\diagdown\!\!\diagup \begin{array}{l} COOK \\ COOK \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} R \\ R \end{array} \!\!\diagdown\!\!\diagup \begin{array}{l} C \\ \| \\ C \end{array} \!\!\diagdown\!\!\diagup \begin{array}{l} COO^- \\ COO^- \end{array} + 2K^+$$

$$RC \equiv CR + 2CO_2 + 2\,KOH + H_2$$

الخواص الطبيعية للألكاينات :

تكون الأفراد الأولى من الألكاينات حتى الكربون الرابعة غازات ، وما يليها من C_5 إلى C_{18} فمواد سائلة وما زاد عن ذلك فمواد صلبة . ولا تذوب الألكاينات في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية . وهي أثقل

obeikandl.com

من الماء ، وتزيد درجات غليان الألكاينات كلما زاد الوزن الجزيئـــي كمـــا بالجدول التالي :

الاسم	الصيغة	درجة الغليان	درجة الانصهار	الكثافة
اسيتلين	$HC \equiv CH$	- 82	- 83	0.618
بروباين	$CH_3\ C \equiv CH$	- 102	- 23	0.671
1 – بيوتاين	$CH \equiv C - CH_2\ CH_3$	- 122	9	0.668
2 – بيوتاين	$CH_3\ C \equiv CCH_3$	- 27	24	0.694
1 – بنتاين	$C \equiv CCH_2\ CH_2\ CH_3$	- 90	39	0.695

الخـــواص الكيميائيـــة :

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

تفاعـــلات الألكاينـــات :

تتفاعل الألكاينات بالإضافة إلى الرابطة الثلثيـــة وحـــسب ظـــروف التفاعل فإن الإضافة يمكن أن تكون مرة أو مرتين .

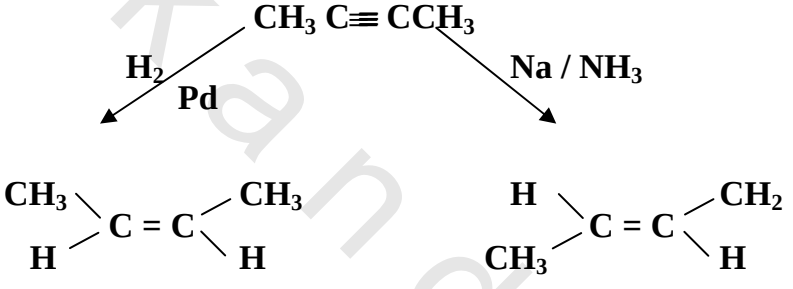
(1) الهدرجة (الاختزال) :

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

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow[Pt]{H_2} CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow[Pt]{H_2} CH_3CH_2CH_2\ CH_3$$

عـ– بيوتان **م – 2 – بيوتين** **2 – بيوتاين**

وعند إجراء هدرجة جزئيـة للألكاينـات فإنهـا تتكـون ألكينـات سـس أو تـرانس اعتمـاداً علـى نوعيـة العامـل الحفـاز المـستخدم . فاسـتخدام الهيـدروجين والبلاديـوم يكـون النـاتج ألكـين سـس أمـا اسـتخدام الـصوديوم أو الليثيـوم فـي النـشادر الـسائلة ينـتج ألكين ترانس .



وإذا احتـوى مركـب علـى الـرابطتين الثنائيـة والثلثيـة فـإن الرابطة الثلثيـة تـصبح أكثـر فاعليـة تجـاه الهدرجـة مـن الرابطـة المزدوجة وخاصة إذا مـا اسـتخدم عامـل اختـزال مناسـب مثـل فلـز الصوديوم أو الليثيوم في النشادر السائل :

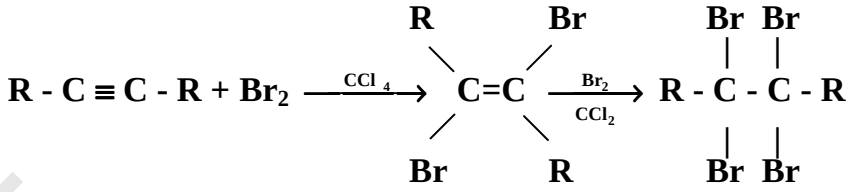
$$CH_3C{\equiv}\ C(CH_2)_2CH = CHCH_3 \xrightarrow[Na/NH_3]{}$$

$$CH_3\ CH_3 = CH(CH_2)_2\ CH = CH\ CH_3$$

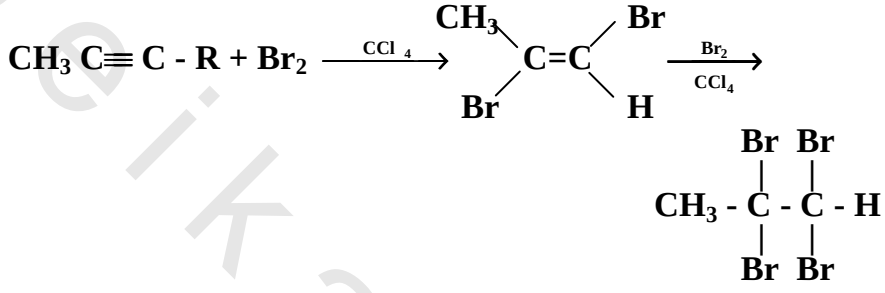
(2) إضافة الهالوجينات :

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

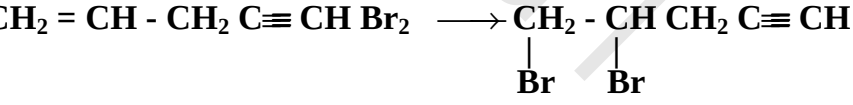
obeikandl.com



وعادة ما تكون الإضافة الثنائية أقل فاعلية من الأولى .

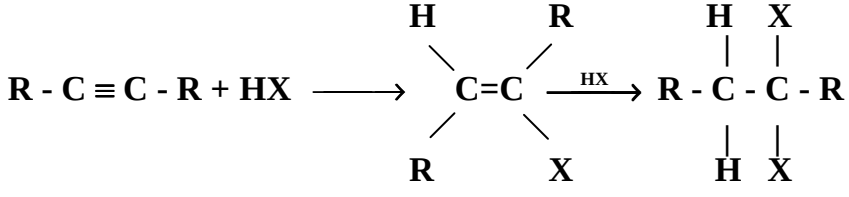


وفي كثير من الحالات تضاف الهالوجينات إلى الألكاينات بإضافة لجانبين أي أن الإضافة الأولى ينتج عنها ألكينات ترانس . وتكون الرابطة الثلثية أقل فاعلية تجاه إضافة الهالوجينات من الرابطة الثنائية (عكس الهدرجة) :



(3) إضافة هاليدات الهيدروجين :

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



HX: HCl, HBr **ثنائي هاليد**

obeikandi.com

وتتم الإضافة في الخطوة الأولى على وجهين وكما رأينا في إضـــافة الهالوجينات ، فإن الرابطة الثلثية تكون أبطأ تجاه هاليدات الهيدروجين مـــن الرابطة الثنائية .

(4) إضافة أحماض الهيبوهالوز :

تتفاعل الألكاينات الطرفية مع مولين من أحماض هيبوهـــالوز مثـــل حمض هيبوكلوروز (HOCl) أو هيبوبروموز (HOBr) حـــسب قاعـــدة ماركنيوكوف لتعطي ثنائي هالو الدهيد أو كيتون :

$$HC{\equiv}CH + 2HOCl \longrightarrow \underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{HC - CHCl_2}} \xrightarrow{-H_2O} H - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CHCl_2$$

ثنائي هالوهاليد

$$CH_3C{\equiv}CH + 2HOBr \longrightarrow \underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{CH_2C - CHBr_2}} \xrightarrow{-H_2O} CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CHBr_2$$

1.1 – ثنائي برومو أسيتون

(5) إضافة عناصر الماء :

تضاف عناصر الماء إلى الألكاينات في وجود حمـــض الكبريتيـــك المخفف وعند درجة حرارة معتدلة مع كمية حفزية من كبريتـــات الزئبقيـــك ليعطي كحول ڤينيلي (أينول) كناتج بيني غير ثابت .

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

obeikandi.com

الرابطة المزدوجة فيما يسمى بالنزوح . وفي حالة الاستيلين نجد الناتج النهائي هو اسيتالدهيد بينما نحصل على الأسيتون من بروباين . والتفاعل يتبع قاعدة ماركنيوكوف .

$$HC \equiv CH + H_2O \xrightarrow[Hg^{++}]{H^+} \underset{\text{كحول ڤينيلي غير ثابت}}{H\text{-}C(OH)=C\text{-}H} \longrightarrow \underset{\text{اسيتالدهيد}}{CH_3C\text{-}H(=O)}$$

اسيتلين
غير ثابت

$$CH_3C \equiv CH + H_2O \xrightarrow[Hg^{++}]{H^+} \underset{\text{أسيتون}}{CH_3C(=O)\text{-}CH_3} \longleftarrow \underset{\text{بروبان}}{H\text{-}C(OH)=C\text{-}H}$$

(6) تكوين اسيتليدات النحاسوز الفضة :

تتفاعل الألكاينات الطرفية مع تحاليل هيدروكسيد النحاسوز الامونيومي ونيترات الفضة النشادرية لتعطي اسيتليدات هذين الفلزين :

$$HC{\equiv}CH + Cu_2Cl_2 + 2NH_4OH \longrightarrow \underset{\text{استيليد النحاسوز (راسب أحمر)}}{CuC{\equiv}CCu\downarrow} + 2NH_4Cl + 2NH_3$$

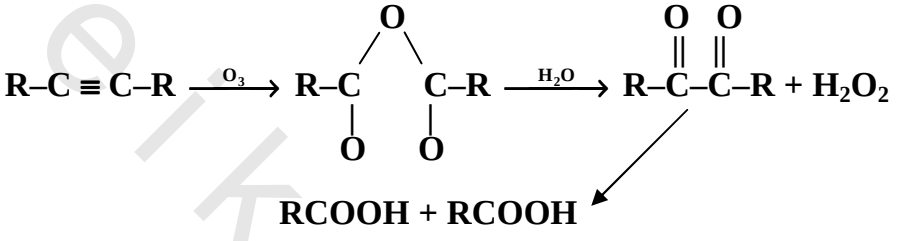
$$HC{\equiv}CH + 2AgNO_3 + 2NH_4OH \longrightarrow \underset{\text{استيليد الفضة (راسب أبيض)}}{AgC{\equiv}CAg} + 2NH_4NO_3 + 2H_2O$$

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 الألكاينات غير الطرفية مثل : 2 – بيوتاين (وكذلك الألكينات) مع مثل المحاليل المذكورة .

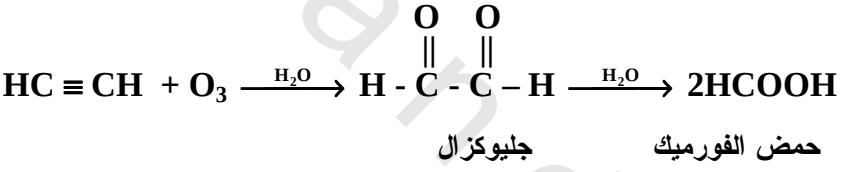
obeikandl.com

(7) التفاعل مع الأوزون :

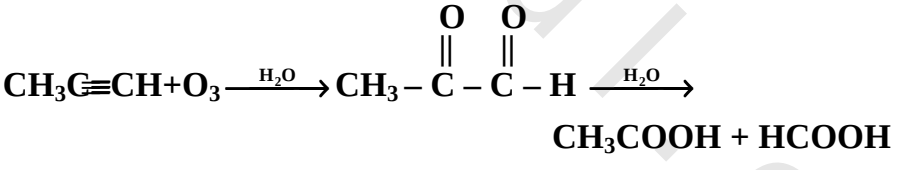
تتفاعل الألكاينات مع الأوزون لتعطي أوزونيدات التي بدورها تتحلل بالماء لينتج كيتون ثنائي ، الذي بدوره يتأكسد إلى أحماض كربـــو كـــسيلية بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين الذي يتكون ضمن التفاعل :



$$RCOOH + RCOOH$$



جليوكزال حمض الفورميك



$$CH_3COOH + HCOOH$$

(8) انشطار الألكاينات بالبرمنجنات :

تظهر الألكاينات 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 :

$$R - C\equiv CH \xrightarrow{4[O]} RCOOH + CO_2$$

$$R - C \equiv C - R' \xrightarrow{4[O]} RCOOH + R'COOH$$

openkandi.com

$$CH_3\,C{\equiv}\,CH \xrightarrow{4[O]} CH_3\,COOH + CO_2$$

حمض الخليك **بروباين**

$$CH{\equiv}\,CH + 4[O] \longrightarrow (COOH)_2$$

(9) التماثـــــل :

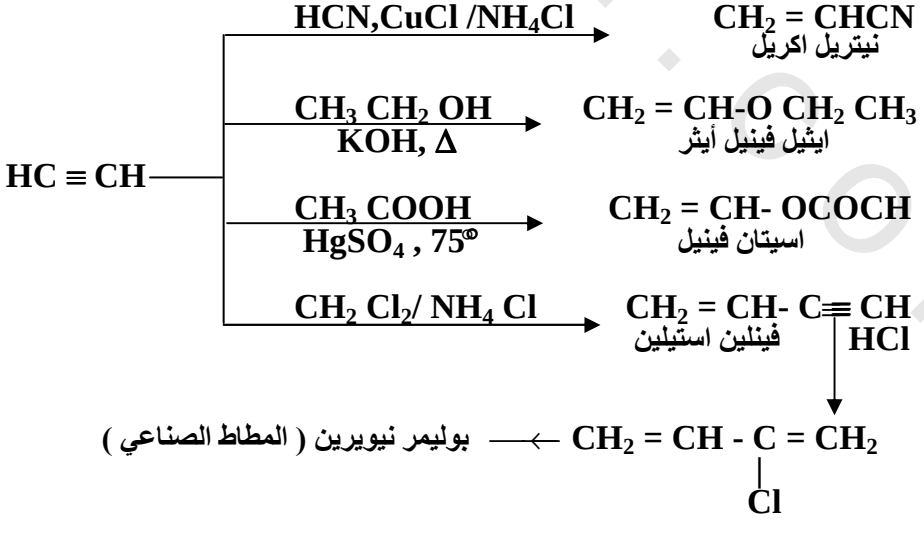
عند معالجة بعض الألكاينات بهيدروكسيد كحولي ، تحـــدث ظـــاهرة التماثل وذلك بانتقال الرابطة الثلثية ، فمثلاً عند معالجة 1 – بيوتـــاين مـــع هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولية ينتج : 2 – بيوتاين (وهو الأكثر ثباتاً) :

$$CH_3\,CH_2\,C{\equiv}\,CH \xrightarrow{\text{كحولي KOH}} CH_3 - C{\equiv}\,C - CH_3$$

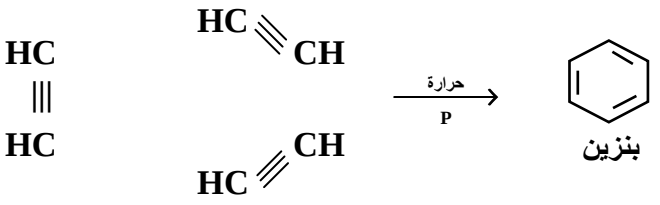
1 – بيوتاين **2 – بيوتاين**

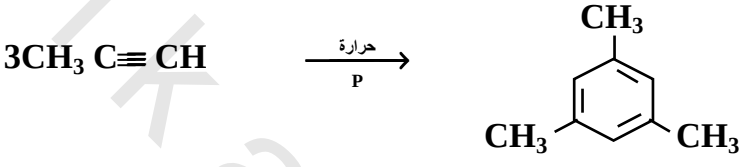
بعض تفاعلات الاستيلين الهامة :

يتفاعل الاستيلين مع بعـــض الكواشـــف لينـــتج المنتجـــات الهامـــة المستخدمة في صناعة العديد من البوليمرات نلخصها كما يلي :



كمـــا يتبلمـــر الاســـيتلين عنـــد إمـــراره فـــي أنبوبـــة ســـاخنة ليتكون البنزين :





5,3,1 – ثلاثي ميثيل بنزين
(ميزيتلين)

جدول التمييز بين الألكاينات والألكينات والألكانيات

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

*** للألكاينات الطرفية فقط .**

obeikandi.com

" الأسئلـــــة "

1) ارسم بناءات الايسومرات السبعة للألكاين ذو الصيغة C_6H_{10} .
   أ- اكتب أسمائها بالطريقة المنهجية أو الشائعة ؟
   ب- وضـــح أي الايـــسومرات يتفاعـــل مـــع أيـــون الفـــضة أو $Cu(NH_3)_2$.
   جـ- اكتب نواتج تفاعلات الايـسومرات الـسبعة (كـل علـى حـدة) مع الأوزون ثم الخارصين والماء .

2) وضح بالتفاعلات كيفية تحضير البروباين من المركبات التالية :
   أ- 1 و 2 – ثنائي بروموبروبان . ب- بروبين .
   جـ- 2 – بروموبروبان . د- 1 – بروبانول .
   هـ- اسيتلين . و- 1.1 – ثنائي كلورو بروبان .

3) اكتب النواتج (مع كتابة أسمائها) المتوقعة من تفاعل 1 – بيوتاين مـع المركبات / الكواشف التالية :
   أ- مول واحد من الهيدروجين / نيكل .
   ب- مولين من الهيدروجين / نيكل .
   جـ- مول واحد من البروم / مذيب رباعي كلوريد الكربون .
   د- أيون الفضة .
   هـ- فلز الصوديوم ثم بروموايثان .
   و- أوزون ثم خارصين / ماء .
   ز- برمنجنات البوتاسيوم الساخنة .

obeikandl.com

حـ- مول واحد من حمض هيدروكلوريك .

ط- مولين من حمض هيدروكلوريك .

ى- مول واحد من سيانيد الهيدروجين .

ك- ماء / حمض الكبريتيك / كبريتات الزئبقيك .

4) اكتب نبذة مختصرة عن التهجين في الاسيتلين .

obeikandl.com