٢- ٤ الألكاينات Alkynes :

الألكاينات هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة كربون – كربون ثلاثية (-$C\equiv C$-). والصيغة الجزيئية للألكانات هي C_nH_{2n-2}، وأبسط الألكاينات المعروفة هو غاز الأستيلين C_2H_2 ، الشكل الهندسي للجزي خطي ، بسبب استعمال ذرتي الكربون لأفلاك sp المهجنة ، أي أن ذرتي الكربون وذرتي الهيدروجين تقع جميعها على خط مستقيم . ويحترق غاز الأستيلين مع الأكسجين لإعطاء لهب ذي حرارة عالية جدا تصل إلى ٣٠٠٠ مْ ، ولهذا السبب يستعمل غاز الأسيتلين في أعمال اللحام.

يتم تحضير الأسيتلين صناعيا بتسخين فحم الكوك مع أكسيد الكالسيوم CaO في فرن كهربائي، ثم معالجة كربيد الكالسيوم CaS_2 الناتج بالماء.

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

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

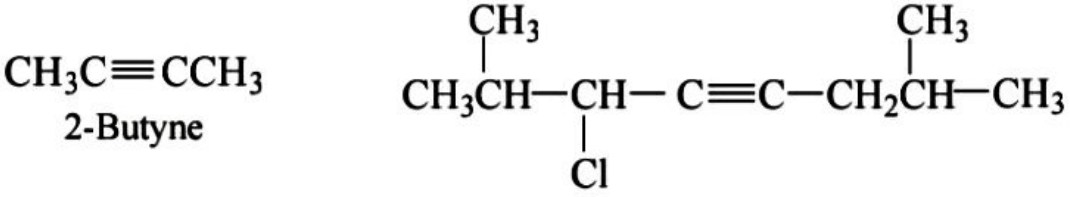
٢- ٤- ١تسمية الألكاينات:

يمكن تسمية الألكاينات بالطريقة الشائعة أو حسب التسمية النظامية(اي نظام IUPAC) ففي التسمية الشائعة يستخدم الأسيتلين كمرجع لبعضها ، وبخاصة الجزيئات الصغيرة، و الأسيتلين هو اسم شائع لأصغر جزيء ألكايني، وفي التسمية النظامية تتبع قواعد التسمية نفسها للألكاينات إلا أن النهاية yne– تحل محل النهاية ene–كما يتضح من الأمثلة التالية:

$HC\equiv CH$ $\quad$ $CH_3C\equiv CH$ $\quad$ $CH_3CH_2C\equiv CH$

تسمية شائعة	Ethyl acetylene	Methyl acetylene	Acetylene
تسمية نظامية	1- Butyne	Propyne	Ethyne

أمثلة على التسمية النظامية IUPAC:



2-Butyne

3-Chloro-2,7-dimethyl-4-octyne

1,3-Butadiyne

وفي حالة وجود رابطتين إحداهما ثنائية والأخرى ثلاثية في المركب على بعدين متساويين من الطرفين، فإن الرابطة الثنائية تأخذ اقل الأرقام وتبقى النهاية كما هي yne– مسبوقة برقم الدال على موقع الرابطة الثلاثية، وهذا يأتي مسبوقا بالاسم الدال على وجود alkene.

1-Penten-4-yne

وفي حالة تفاوت بعد الرابطتين عن الطرف يبدأ الترقيم من الطرف الأقرب لأي من الرابطتين وينتهي الاسم بالمقطع yne–بصفة دائمة.

٢- ٤- ٢ الخواص الفيزيائية للألكاينات:

الألكاينات مركبات غير قطبية فهي لا تذوب في الماء ولكن شديدة الذوبان في المذيبات العضوية كالبنزين ورابع كلوريد الكربون. وهي تشبه الألكانات في درجة غليانها، فمثلا تجد أن المركبات من

C_2 إلى C_4 عبارة عن غازات، والمركبات من C_4إلى C_{16} عبارة عن سوائل وأعلى من C_{17} تكون مواد صلبة.

٢- ٤- ٣ تحضير الألكاينات :

تحضر الألكاينات مخبريا بعدة طرق من هذة الطرق تحضيرها من هاليدات الألكيل الثنائية وتحضيرها من استيليدات الصوديوم كما يلي:

١. نزع الهيدروجين والهالوجين من الألكيل ثنائي الهاليد : Dehydrohalgenation

يتم نزع ذرتي هيدروجين وذرتي هالوجين من ذرتي كربون متجاورتين على مرحلتين كما يلي :

$$CH_3CH(Br)-CH(Br)-H \xrightarrow[EtOH]{KOH} [\,CH_3CH=C(Br)-H\,]$$

1,2-Dibromopropane — Allylbromide

$$CH_3-C\equiv C-H \xleftarrow{NaNH_2\,/\,\triangle} [\,CH_3CH=C(Br)-H\,]$$

Propyne

٢. من أستيليدات الصوديوم ومشتقاتها:

يتفاعل أستيليد الصوديوم مع هاليدات الألكيل الأولية لبناء سلاسل هيدروكربونية طويلة كما يلي :

$$HC\equiv C^-Na^+ + CH_3Br \xrightarrow{liq\ NH_3} HC\equiv C-CH_3 + NaBr$$

$$HC\equiv C^-Na^+ + CH_3CH_2I \xrightarrow{liq\ NH_3} HC\equiv C-CH_2CH_3 + NaI$$

$$CH_3-C\equiv C^-Na^+ + CH_3CH_2Br \xrightarrow{liq\ NH_3} CH_3-C\equiv C-CH_2CH_3 + NaBr$$

Sodium propynide

ولا تصلح هذه الطريقة مع هاليدات الألكيل الثانوية او الثالثية وذلك لأن الأستيليد يعمل كقاعدة قوية تتفاعل مع الهاليدات الثانوية والثالثية وتنتج مركبات هيدروكربونية غير مشبعة.

الطرق الصناعية المستخدمة في تحضير الألكاينات:

يعتبر الأستيلين من أهم مركبات الألكاينات في الصناعة إذ يمكن استخدامه في تحضير كثير من المركبات الكيميائية، واهم الطرق الصناعية لتحضير الأستيلين ما يلي :

١- **طريقة التكسير الحراري للميثان:** في هذه الطريقة يسخن الميثان عند درجة حرارة عالية جدا فينتج الأستيلين مخلوطا بمواد أخرى كما يتضح من المعادلة التالية:

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow 2HC{\equiv}CH + 2CO\uparrow + 10H_2\uparrow$$

٢- **من كربونات الكالسيوم:** يمكن الاستعاضة عن الطريقة السابقة بطريقة صناعية أخرى اقل تكلفة واكثر ملاءمة، وفي هذه الطريقة تسخن كربونات الكالسيوم وينتج الجير الحي ، يلي ذلك تسخين الجير الحي الناتج مع الفحم (فحم الكوك) في فرن كهربائي حيث يتكون كربيد الكالسيوم ثم يضاف الماء إلى كربيد الكالسيوم وينتج الأستيلين وفقا للمعادلات التالية :

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$$

Calcium carbonate

$$\underset{\text{Coke}}{CaO + 3C} \xrightarrow{2500} \underset{\text{Calcium carbide}}{CaC_2 + CO}$$

$$CaC_2 + 2H_2O \xrightarrow{25^{\circ}C} HC{\equiv}CH + Ca(OH)_2$$

Acetylene

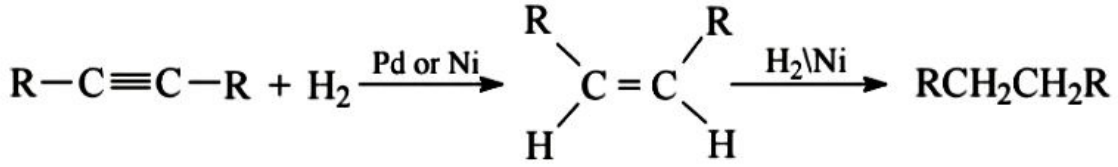
٢- ٤- ٥تفاعلات الألكاينات:

تتم تفاعلات الاضافة على الرابطة الثلاثية في مرحلتين:

في المرحلة الأولى تتكون الألكينات، وفي المرحلة الثانية تتكون مركبات مشبعة هي الألكانات. هذا وتتأكسد الألكاينات بالعوامل المؤكسدة المختلفة كما يتبين من خلال التفاعلات التالية:

١. إضافة الهيدروجين:

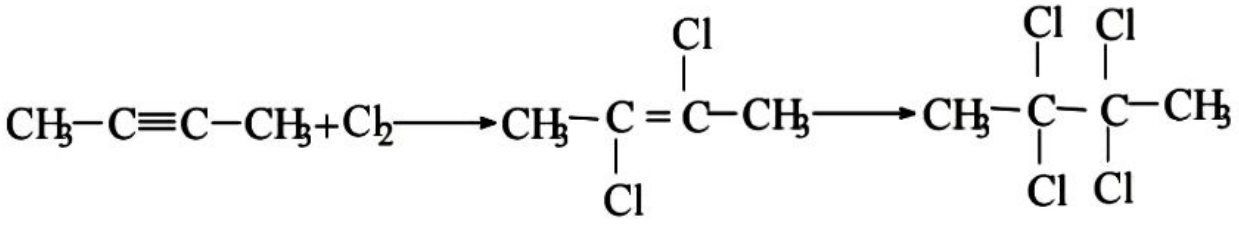
عند تمرير مولين من الهيدروجين على الألكينات بوجود عامل مساعد مثل البلاتين او البلاديوم او النيكل، فإنه يتكون الالكان المطابق.



وللحصول على ألكين فقط فإنه يستوجب استخدام عامل مساعد صمم لتفاعل مثل النيكل بورايد-Ni B_2 او البلاديوم مع أسيتات الرصاص $Pd + Pb(OAc)_4$ أو عامل لينـدلر Linders catalyst . $Pd/CaCO_3$)

٢. اضافة الهالوجين:

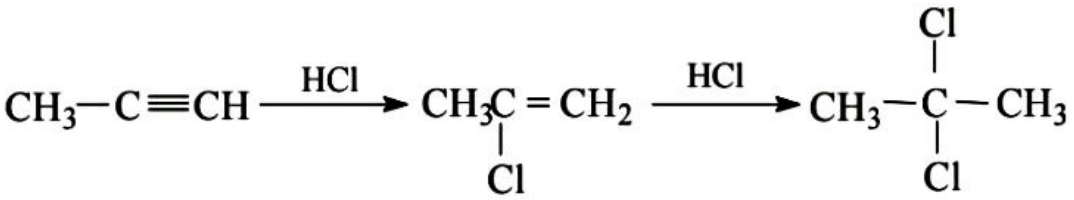
تتفاعل الألكاينات مع الهالوجينات بسهولة معطية في البداية الكينات ثنائية وباستمرار التفاعل فإنه ينتج الكانات رباعية الهاليد كما يلي :



1,1,2,2-Tetrachlorobutane

٣. إضافة هاليدات الهيدروجين:

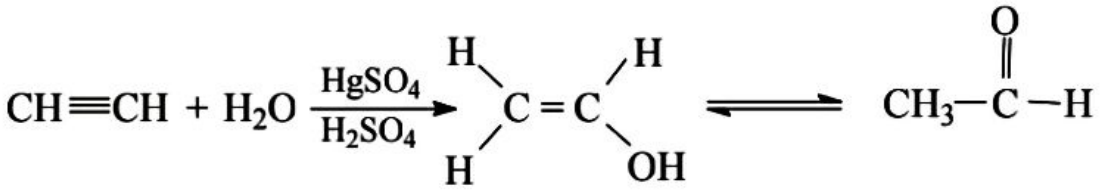
تتفاعل الألكاينات مع هاليدات الهيدروجين تفاعلات إضافة وتتبع الإضافة في هذه الحالة قاعدة ماركونيكوف، فمثلا عند تفاعل مولين من هاليدات الهيدروجين مع الالكاين يتكون في البداية هاليد الإلكين وباستمرار التفاعل يتكون الكان يحتوي على ذرتي هيدروجين تقعا على ذرة كربون واحدة.



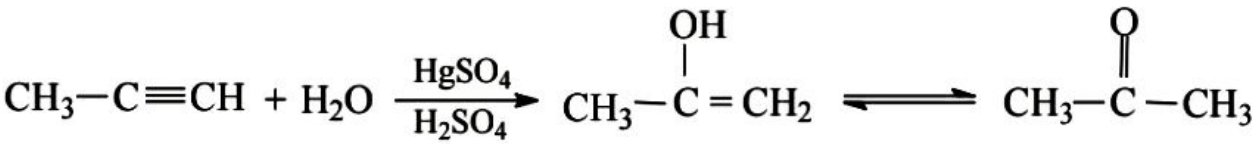
2,2-Dichloropropane

٤. إضافة الماء:

يضاف جزيء الماء إلى الألكاين حسب قاعدة ماركونيكوف ويستخدم حمض الكبريت المخفف وكبريتات الزئبق mercuric sulfate كعامل مساعد، وعند الإضافة يتكون إينول غير ثابت لا يلبث أن يتحول إلى مركب ثابت هو الكيتون أو الألدهيد.



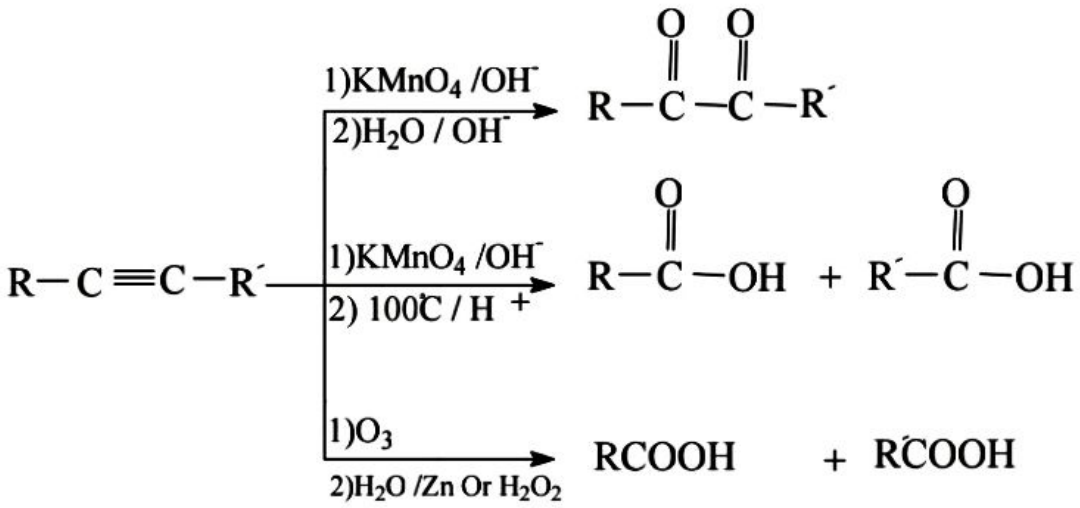
Enol Acetaldehyde



Acetone

٥. أكسدة الألكاينات:

تتأكسد الألكاينات بواسطة برمنجنات البوتاسيوم أو الأوزون أو غيرها من المؤكسدات القوية لتعطي مركبات مختلفة كما تبين من المعادلات التالية:



٢- ٤- ٦ أهمية المركبات العضوية ذات الروابط الثنائية والثلاثية

تعتبر المركبات العضوية ذات الروابط الثنائية والثلاثية على درجة كبيرة من الأهمية الصناعية والطبية. فمثلا تدخل بعض المركبات ذات الروابط الثنائية في انتاج مواد بلاستيكية عديدة كالبولي إيثلين والبولي بروبلين وبولي فاينيل كلورايد (PVC)وفي صناعة المطاط كالبولي ايزوبرين كما توجد الروابط الثنائية ضمن تركيب بعض الفيتامينات مثل فيتامين A والعقاقير الطبية كالتاموكسيفين المضاد لسرطان الثدي.

تدخل الروابط الثلاثية في تركيب كثير من العقاقير الطبية مثل حبوب منع الحمل أو العقاقير المختلفة لضغط الدم مثل باراقلين Payragyline.