

Alkynes (الألكينات) (الأستيلينات)

وهي هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على أصرة ثلاثية واحده سكما ذات تهجين Sp واصرتين باي من اوربيتال p الغير مهجنة .

التركيب العام للألكينات هو C_nH_{2n-2} وهي اكثر فعالية من الألكينات والألكانات وذلك لوجود أصرتي باي بالإضافة الى وجود الهيدروجين الحامضية في الأستيلينات الطرفية وسميت بالأستيلينات نسبة الى الأسم الشائع لأصغر مركب في هذه المجموعة وهو الأستيلين

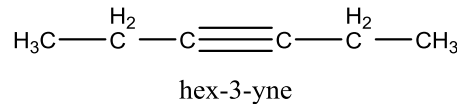
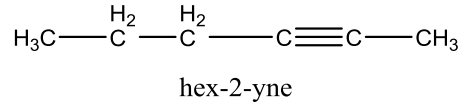
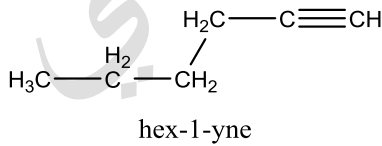
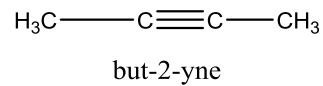
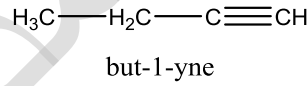
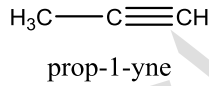
الخواص الفيزيائية :-

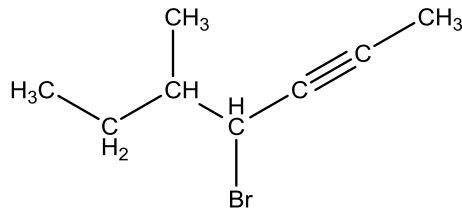
تشبه الألكينات فهي لاتذوب في الماء وتذوب في المذيبات العضوية غير القطبية مثل الأيثر والبنزين وتزداد درجات غليانها وانصهارها بزيادة عدد ذرات الكربون وتكون المتفرعة لها درجات غليان وانصهار أقل من المستقيمة لنفس السبب (زيادة المسافة البينية وضعف قوى فاندرفال)

التسمية :-

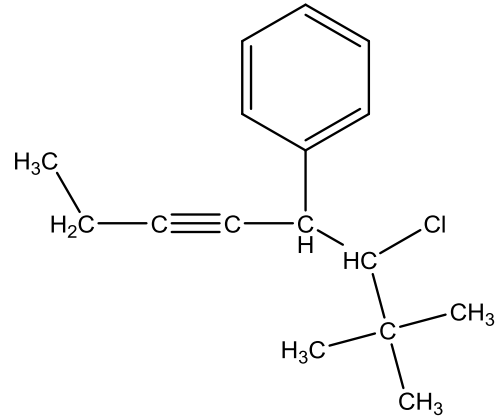
نفس قواعد تسمية الألكينات تنطبق عليها

- 1- يتم اختيار اطول سلسلة تحتوي على الأصرة الثلاثية
- 2- يتم الترقيم من اقرب مكان للأصرة الثلاثية
- 3- تسمى الفروع حسب التسلسل الأبجدي
- 4- يضاف مقطع yne في نهاية اسم السلسلة.





4-bromo-5-methylhept-2-yne

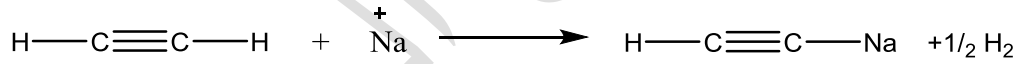


6-chloro-7,7-dimethyloct-5-phenyl-3-octyne

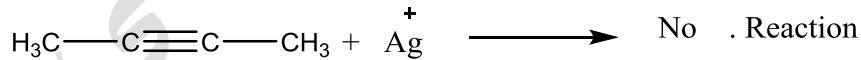
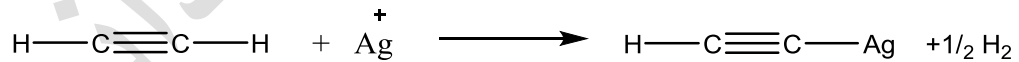
Acidity alkynes حامضية الألكاينات

من التعريف البسيط للحامض هو المركب الذي له ميل لفقدان البروتون مثلا نجد الترتيب التالي يفسر جزء من تعريف الحامض $\text{HF} > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3 > \text{CH}_4$.

لكن بالنسبة الى مركبات (الألكاينات ، الألكينات ، الألكانات) نلاحظ ان الألكاينات تكون ذات كهروسالبية اكبر بسبب وجود الأصرة الثلاثية $\text{-C}\equiv\text{C-}$ التي تعمل على سحب الألكترونات باتجاهها وبالتالي سهولة فقدان البروتون واحلال الفلز بدله فمثلا نلاحظ تفاعل الأستيلين مع فلز الصوديوم

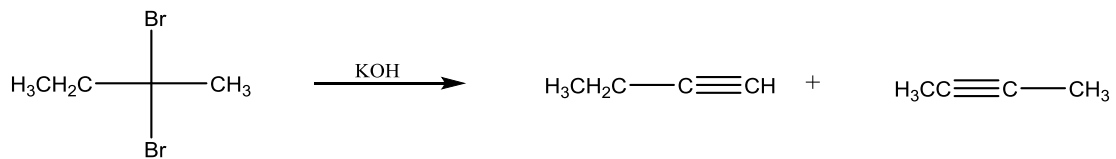


ويمكن تطبيق المثال السابق على الألكاينات التي تكون معوضة من طرف واحد مثل البروبانين وان هذه الصفة استخدمت للتمييز بين الأستيلينات المعوضة على الطرفين وبين الأستيلينات المعوضة على طرف واحد .

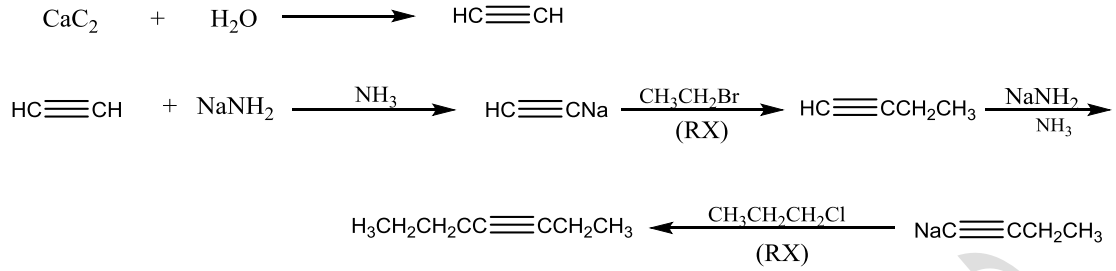


تحضير الألكاينات Preparation of alkynes

1- سحب هاليدات الهيدروجين من هاليدات الألكيل ثنائية الهالوجين بواسطة هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي



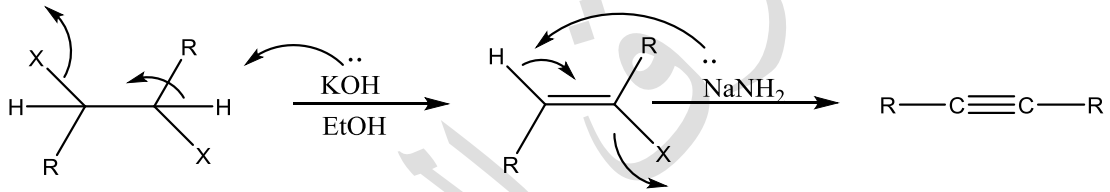
2- من كربيد الكالسيوم :- ويستخدم الأستيلين المحضر من كربيد الكالسيوم كمادة اولية لتحضير مشتقات الأستيلين



س/ مبنياً من كربيد الكالسيوم وماتحتاجه من مواد حضر (3-heptyne)

3- من ثنائي الهاليدات المتجاورة :-

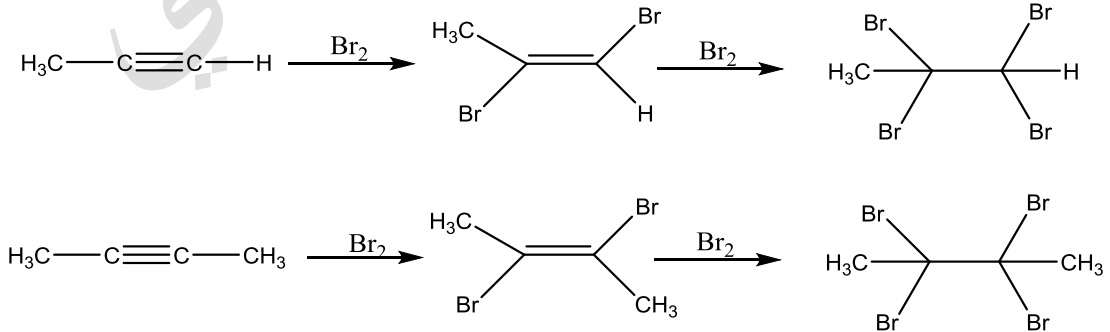
يتم سحب جزيئين HX من الهالوجينات الثنائية المتجاورة باستخدام قاعدة قوية كما في المعادلة ادناه



وترجع اهمية هذه الطريقة الى سهولة الحصول على مركبات ثنائية الهالوجين عن طريق هلجنة الألكينات

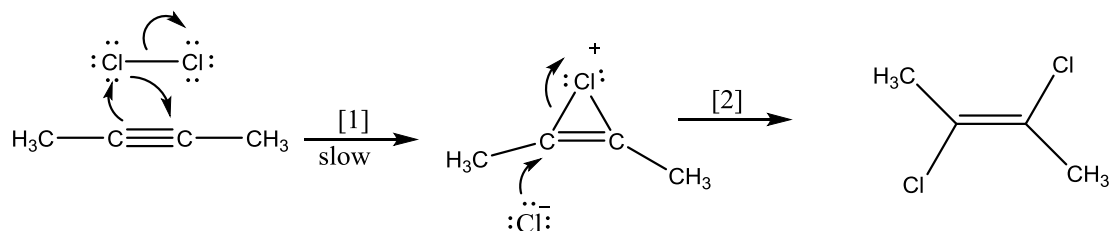
تفاعل الألكينات

1- تفاعلات الهلجنة (إضافة X_2) :- تتفاعل الأستيلينات الطرفية مع الهالوجينات لتعطي الكين ثنائي الهاليد عند استخدام مول واحد اما في حالة استخدام مولين من الهالوجين يستمر التفاعل ليعطي رباعي الهاليد كما في ادناه

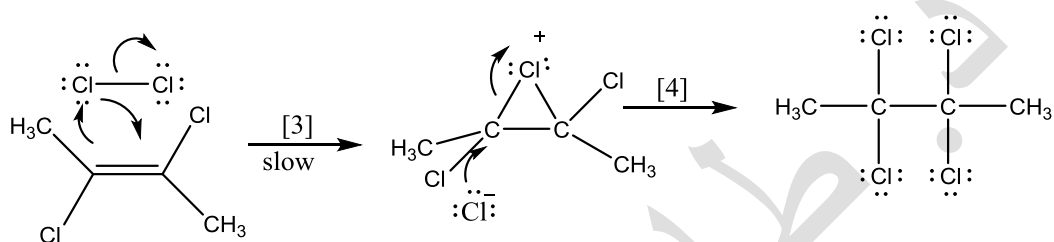


Halogenation – Addition of Halogen

Part 1



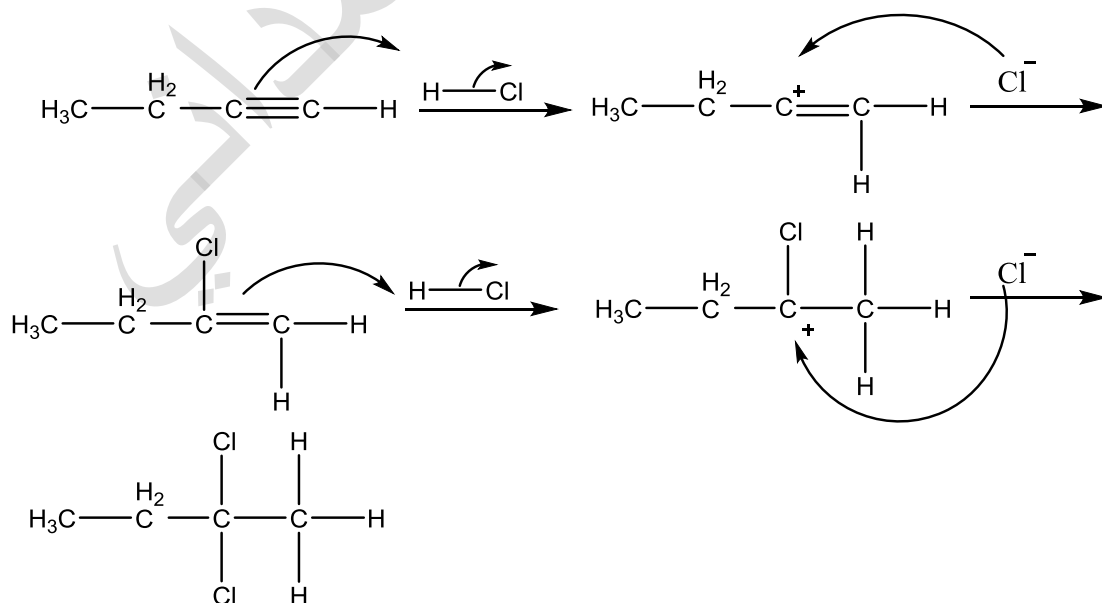
part 2



2- إضافة HX (الأضافة التوأمية)

تتم إضافة الهاليد مرتين على نفس ذرة الكربون ليعطي ثنائي هاليد توأمي وتحدث هذه الأضافة في الأستيلينات الطرفية وغير الطرفية حيث تتم الأضافة حسب قاعدة ماركونيكوف اي ان الهيدروجين يضاف الى ذرة الكربون التي تحمل اكثر هيدروجين والنيوكلو فيل (الهاليد) يضاف الى ذرة الكربون الأكثر تعويض بمجاميع الألكيل ويحدث نفس الشيء عند إضافة جزيئة اخرى من هاليد الهيدروجين وبذلك تعطي ثنائي الهاليد التوأمي .

كما في ميكانيكية التفاعل ادناه

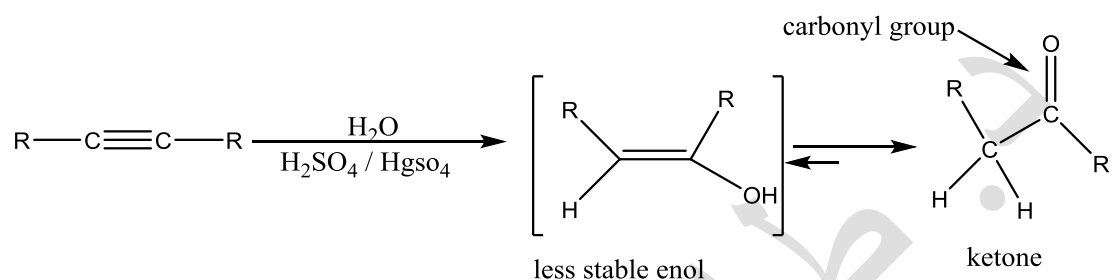


س/ أكتب ناتج وميكانيكية التفاعل عند إضافة جزيئتين من حامض HBr الى hexyne-3

3- إضافة الماء بوجود الحامض Hydration-Electrophilic Addition of water

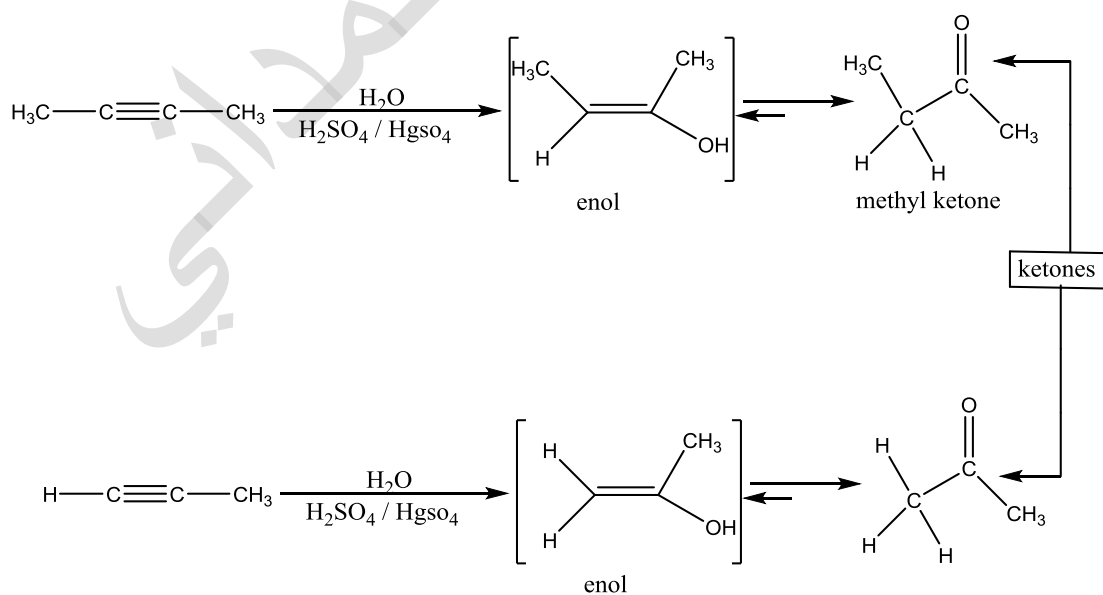
In the presence of strong acid or Hg^{+2} catalyst , the elements of H_2O add to the triple bond , but the initial addition product , an enol , is unstable and rearranges to a product containing a carbonyl group – that is , a $C=O$.

A carbonyl compound having two alkyl groups bonded to the $C=O$ carbon is called a ketone



يضاف الماء الى الأستيلينات (الكاينات) بوجود حامض الكبريتيك وكبريتات الزئبق كعامل مساعد ليعطي كيتونات باستثناء الأستيلين يعطي استيلديهيد اما الأستيلينات الحاوية على أكثر من ذرتي كربون فتعطي كيتونات ، ويضاف الماء الى الأصرة الثلاثية حسب قاعدة ماركونيكوف

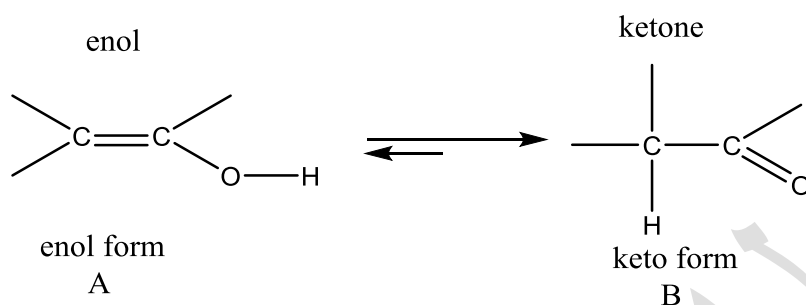
Internal alkynes undergo hydration with concentrated acid , whereas terminal alkynes require the presence of an addition Hg^{+2} catalyst- usually $HgSO_4$ -to yield methyl ketones by markonikov addition of water.



حيث يعطي شكل الأينول الذي تتحول الى شكل الكيتو الأكثر استقرار في المحيط الحامضي كما موضح فيما يلي .

Consider the conversion of a general enol A to the carbonyl compound B. A and B are tautomers: A is the enol form and B is the keto form of the tautomer .

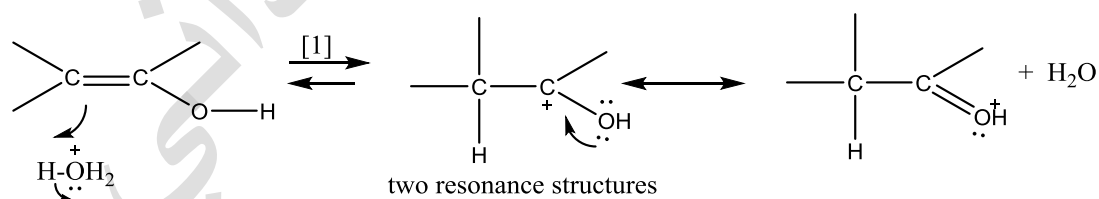
Tautomers are constitutional isomers that differ in the location of a double bond and a hydrogen atom . Two tautomers are in equilibrium with each other.



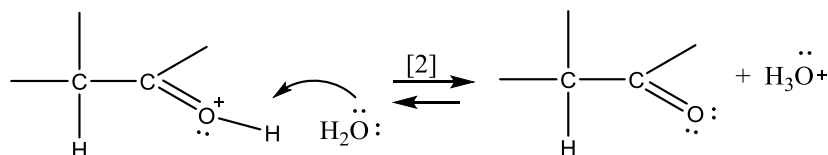
An enol tautomer has an O-H group bonded to a C=C
 A keto tautomer has a C=O and an additional C-H bond

Equilibrium favors the keto form largely because the C=O is much stronger than a C=C . Tautomerization , the process of converting one tautomer into another , is catalyzed by both acid and base .

Mechanism (tautomerization in acid)
 Step [1] protonation of the enol double bond



Step [2] Deprotonation of the OH group

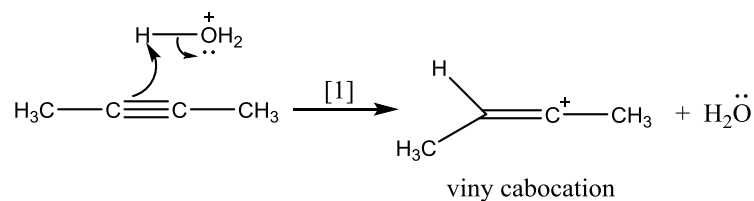


Hydration-Oxidation is a two step reaction sequence that converts an alkyne to a carbonyl compound

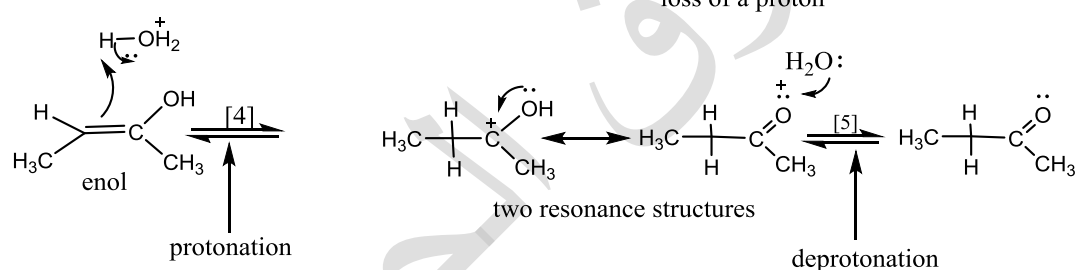
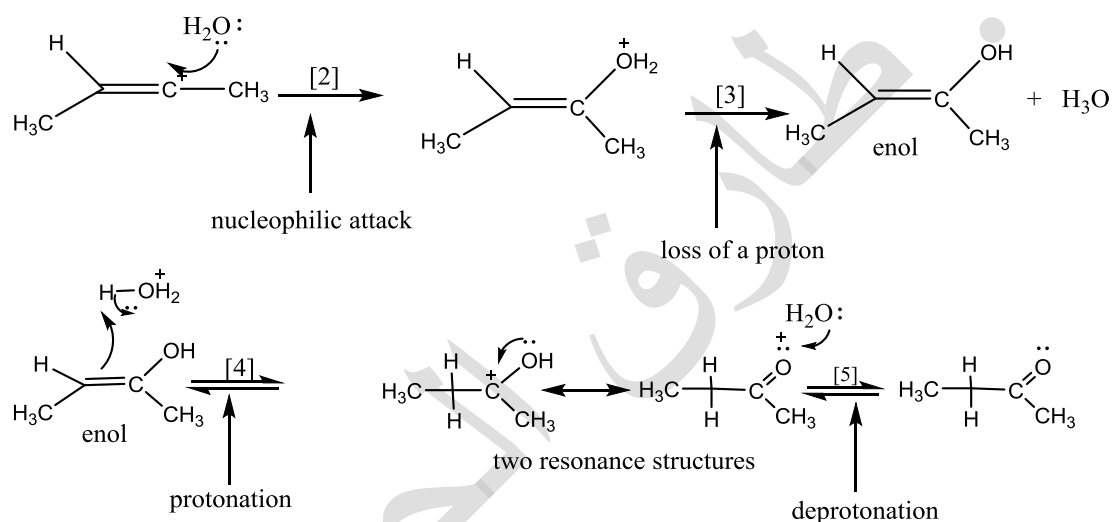
MECHANISM

Hydration of an alkyne

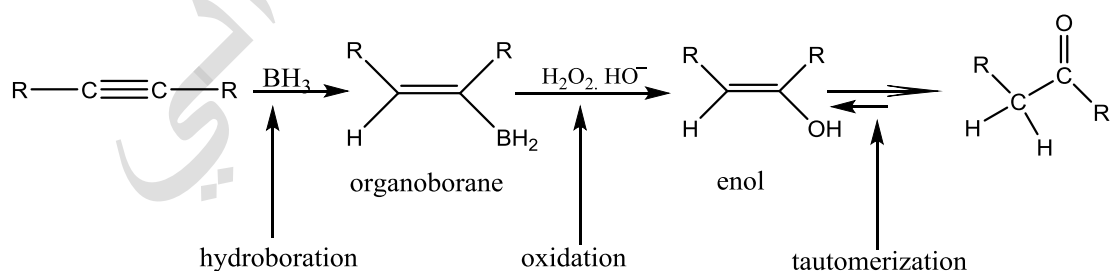
Step[1] Addition of the electrophile (H^+) to pi bond



Step [2] and [3] Nucleophilic attack of H_2O and loss of a proton



Hydroboration-oxidation-General reaction



Addition of borane forms an organoborane

Oxidation with basic H_2O_2 forms an enol.

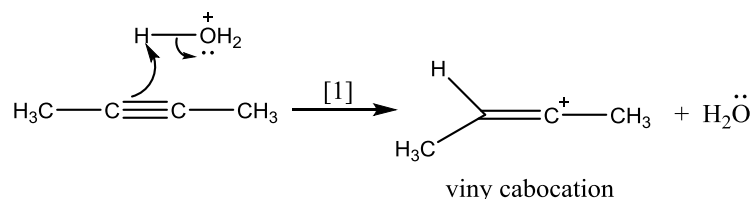
Tautomerization of the enol forms a carbonyl compound.

The overall results is addition of H_2O to a triple bond.

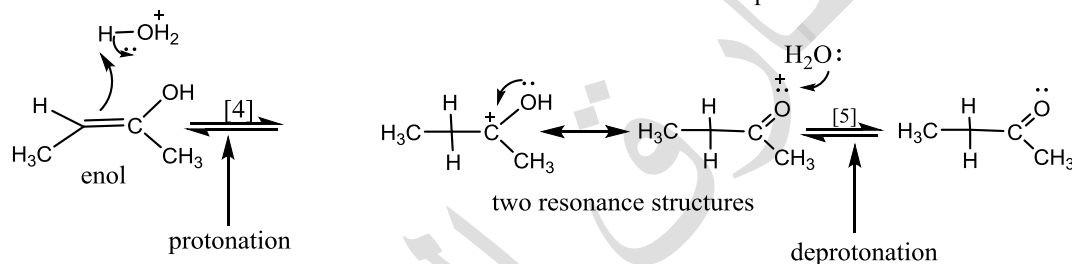
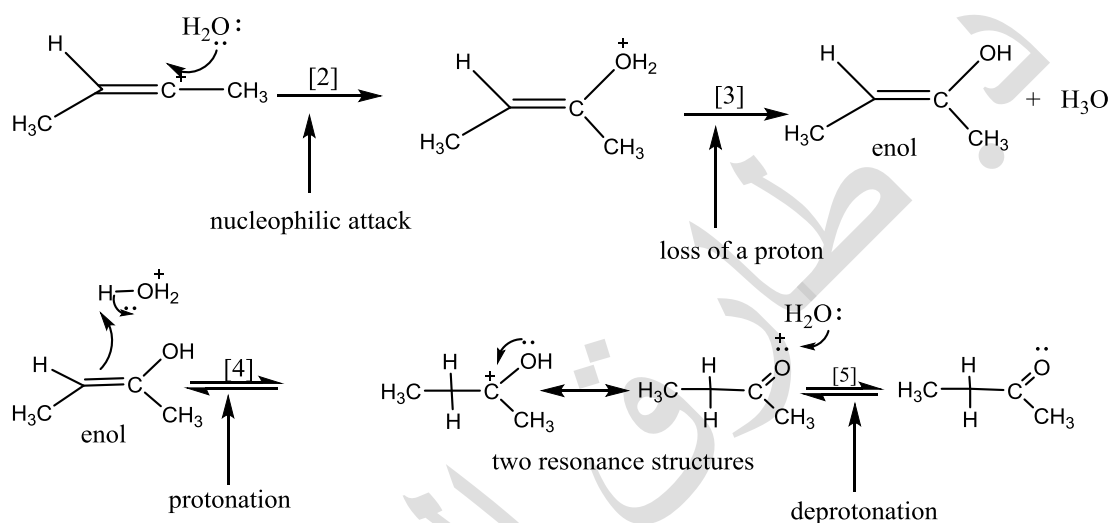
MECHANISM

Hydration of an alkyne

Step[1] Addition of the electrophile (H^+) to pi bond



Step [2] and [3] Nucleophilic attack of H_2O and loss of a proton

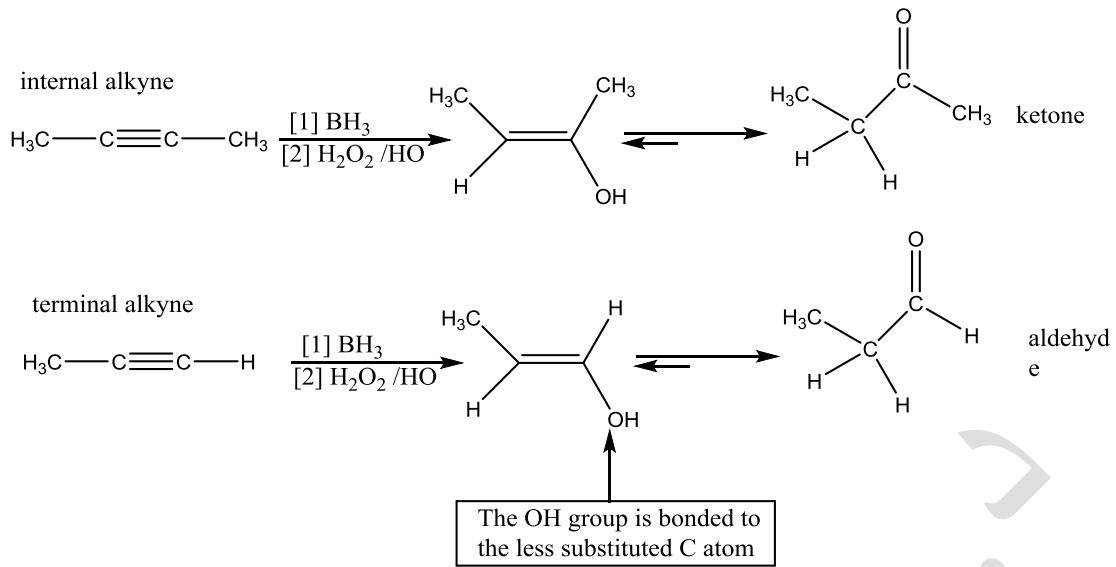


تفاعل الألكاينات مع هيدريد البورون والبيروكسيد

تتفاعل الألكاينات مع هيدريد البورون بنفس الميكانيكية التي مرت بنا سابقا (تفاعل الألكينات) الفارق انه في الألكينات اعطى كحول وفي الألكاينات يعطي الأينول فورم الذي يعطي الديهايد او كيتون ففي الأستيلينات الطرفية الناتج هو الديهايد بينما في الأستيلينات غير الطرفية الناتج كيتون ويعود ذلك بسبب ان الأضافة تكون عكس ماركونيكوف كما مر سابقا (راجع الألكينات -تفاعل BH_3)

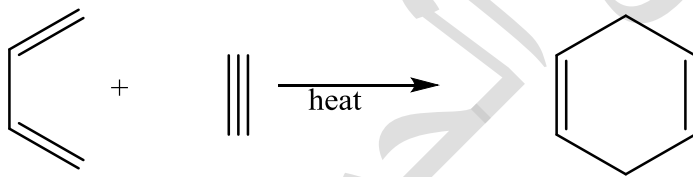
Hydroboration-Oxidation of an internal forms ketone.

Hydroboration of a terminal alkyne adds BH_2 to the less substituted , terminal carbon . After oxidation to the enol , tautomerization yields an aldehyde , a carbonyl compound having a hydrogen atom bonded to the carbonyl carbon.

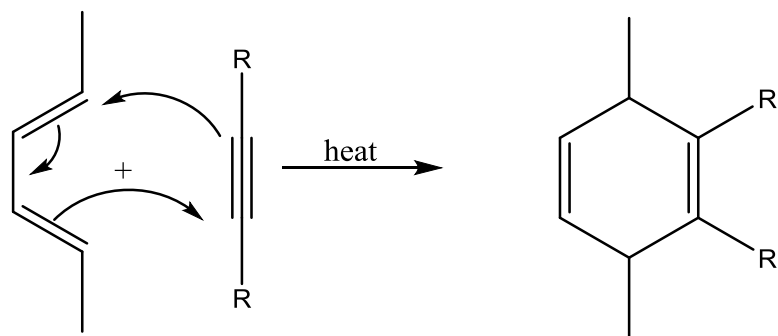


Diels-Alder Reaction

عرف هذا التفاعل عام 1950 وهو يحدث بين الداينات (الألكينات الثنائية) والأصرة الثنائية أو الثلاثية حيث تتفاعل الأستيلينات مع 1,3-diene لتعطي حلقة سداسية كما في المثال التالي



والتفاعل يحدث كما في أدناه

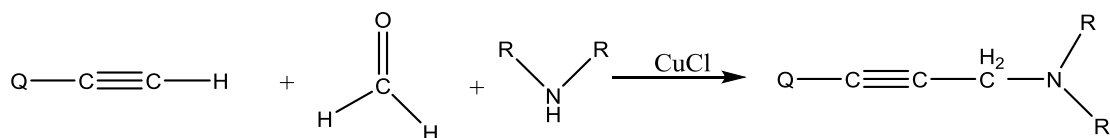


تفاعل انيون الأستيليد Acetylide anion

يحضر انيون الأستيليد من تفاعل الأستيلين الطرفي مع هيدريد الصوديوم أو مع اميد الصوديوم أو كلوريد النحاس أو معقد البلاديوم كلورايد مع ثلاثي فنيل فوسفين

1- تفاعل مانخ

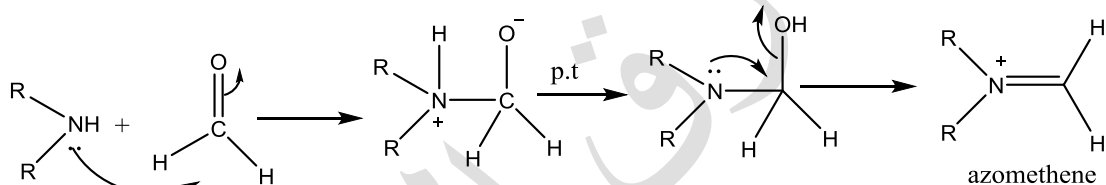
يحدث تكاثف بين الأستيلين الطرفي والفورمالدهايد (الديهايد) والأمين (أولي أو ثانوي) ليعطي أستيلينات أمينية بوجود كلوريد النحاس كعامل مساعد



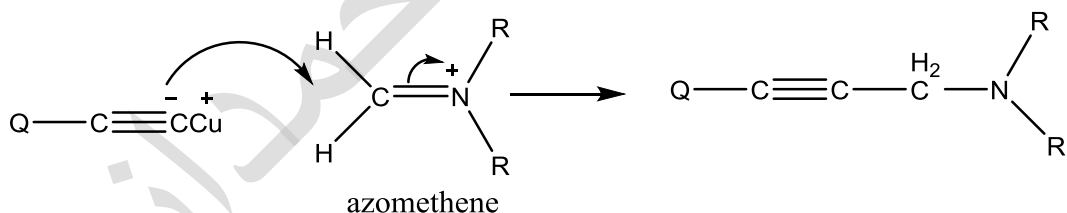
يحدث هذا التفاعل بخطوتين منفصلتين الأولى تكون استيليد النحاس



ثم من تفاعل الفورمالدهايد مع الأمين لتكوين الأزوميثين ايون



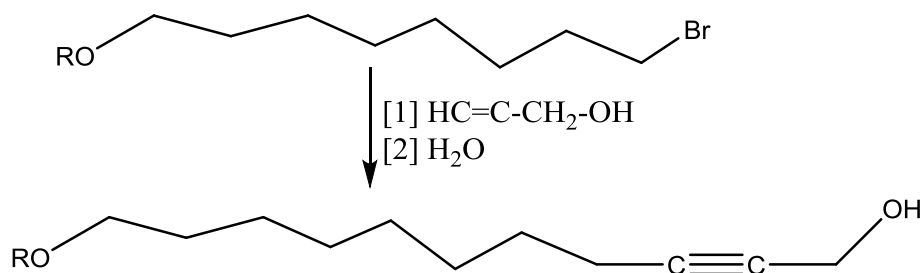
الخطوة الأخيرة هي تفاعل استيليد النحاس مع الأزوميثين ايون ليعطي الأستيلين الأميني



2- تفاعله مع هاليد الألكيل

يتفاعل الأستيلين الطرفي مع هاليد الألكيل بوجود أميد الصوديوم كالتالي

مثال اخر

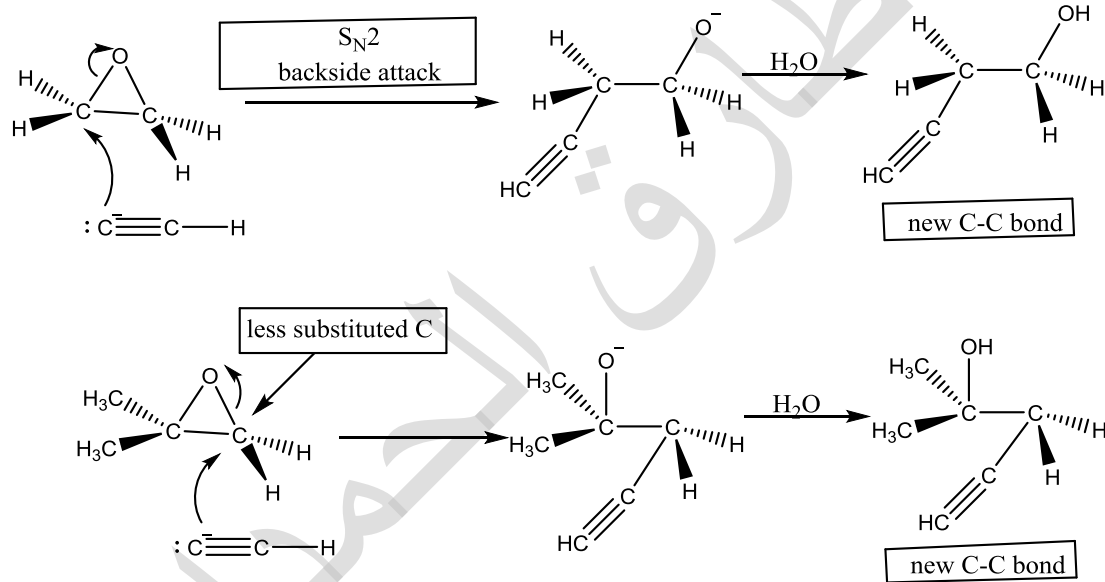


التفاعل مع الأيوكسايد

يتفاعل الأستيليد كنيوكلوفيل يهاجم الأيوكسايد وتتكون أصرة كاربون - كاربون جديدة وتكون الأضافة عكس ماركونيكوف حيث يضاف النيوكلوفيل على ذرة الكاربون الأقل تعويض بمجاميع الألكيل

Acetylide anions are strong nucleophiles that open epoxide rings by an S_N2 Mechanism .

Backside attack occurs at the less substituted end of the epoxide.



المساهمة في تفاعل الحذف

يعد انيو الأستلد قاعدة قوية تميل لسحب البروتون من المركبات فعند تفاعل الأستلد مع هالوجين يملك إعاقة فراغية يجعله من الصعب ان يسلك سلوك اضافة وانما يسحب الهيدروجين المجاورة للهالوجين ويسبب حذف مجموعة HX كما في المثال

