Alkynes الالكاينات (الاستلينات)

وهي هايدروكاربونات غير مشبعة تحوي على اصرة ثلاثية ذات تهجين Sp واحده سكما واصرتين باي من اوربتالي p الغير مهجنه .

التركيب العام للالكاينات هو C_nH_{2n-2} وهي اكثرفعالية من الالكانات ومن الالكينات وذلك لوجود اصرتين باي بالاضافة لوجود الهيدروجين الحامضية في الاستلينات الطرفية.وسميت بالاستلينات نسبةالى الاسم الشائع لاصغر مركب في هذه المجموعة وهوالاستلين

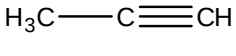
acetylene (ethyne), C_2H_2

خواصها الفيزيائية تشبه الالكينات فهي لاتذوب بالماء وتذوب بالمذيبات العضوية غيرالقطبية مثل البنزين والايثر وايضا تزداد درجات غليانها وانصهارها بزيادة عدد ذرات الكاربون وتكون الاستلينات المتفرعة لها درجة غليان وانصهار اقل من المستقيمة لنفس السبب (زيادة المسافة البينية وضعف قوى فاندرفال) في الالكانات والالكينات

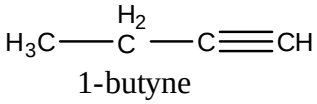
تسمية الالكاينات

نفس قواعد تسمية الالكينات تنطبق عليها حيث يتم

1- يتم اختيار اطول سلسله تحوي على الاصره الثلاثية
2- يتم الترقيم من اقرب مكان للاصره الثلاثية
3- تسمى الفروع حسب التسلسل الابجدي
4- يضاف مقطع yne في نهاية اسم السلسلة

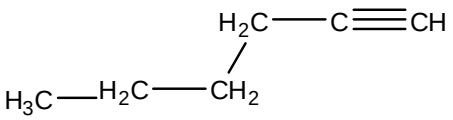


1-propyne
can use just propyne

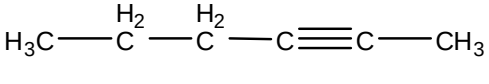


1-butyne

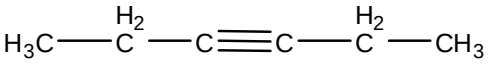
2-butyne



1-hexyne

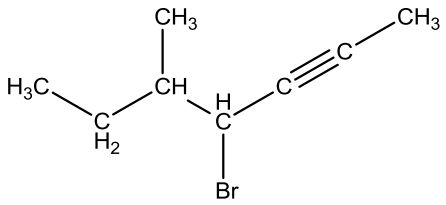


2-hexyne

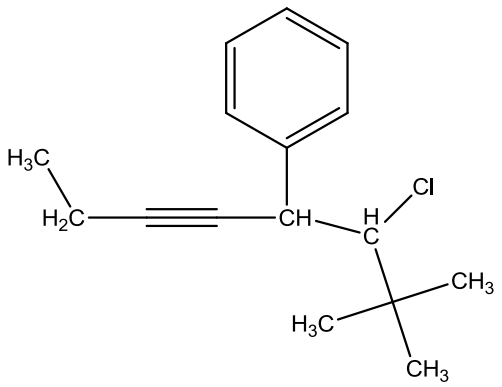


3-hexyne

More examples

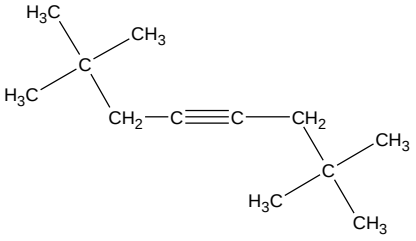


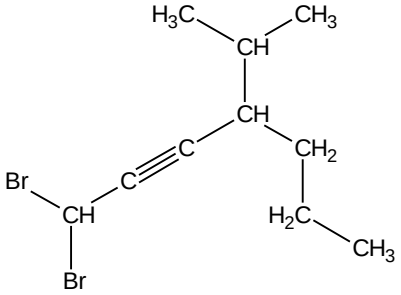
4-bromo-5-methyl-2-heptyne

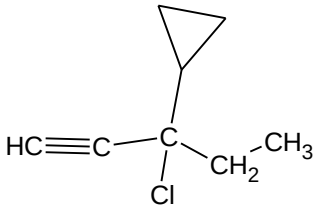


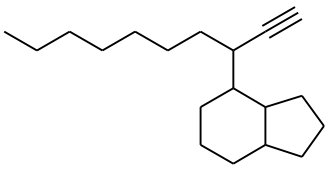
6-chloro-7,7-dimethyl-5-phenyl-3-octyne

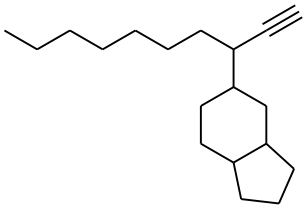
سمي المركبات التالية







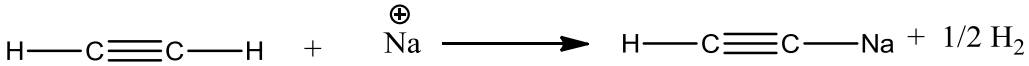




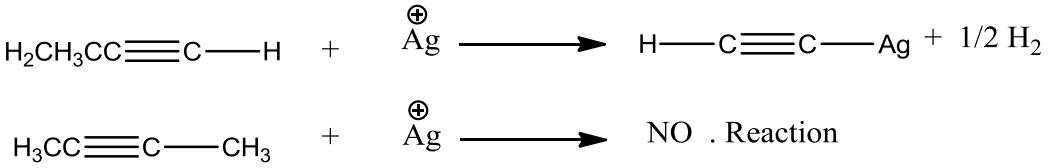
Acidity alkynes حامضية الألكاينات:-

من التعريف البسيط للحامض هو المركب الذي له ميل لفقدان البروتون مثلا نجد الترتيب التالي الذي يفسر جزء من تعريف الحامض $HF > H_2O > NH_3 > CH_4$

لكن بالنسبة الى مركبات (الألكاينات , الألكينات , الألكانات) نلاحظ ان الألكاينات تكون اكثر حامضية من البقية والسبب يعود الى ان المجموعة ——C≡C—— تكون ذات كهروسالبية اكبر من (C=C) او (C-C) وبالتالي تعمل على سحب الألكترونات بأتجاهها وأضعاف الآصرة بين (C-H) وبالتالي سهولة فقدان البروتون وأحلال الفلز بدله على سبيل المثال تفاعل الأستيلين مع الصوديوم



ويمكن تطبيق المثال السابق على الألكاينات التي تكون معوضة من طرف واحد مثل البروباين وأن هذه الصفة أستخدمت للتمييز بين الأستيلينات المعوضة على الطرفين وبين الأستيلينات المعوضة على طرف واحد مثل

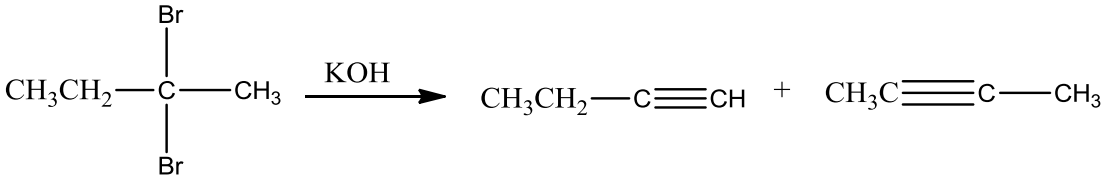


((1-butyne))

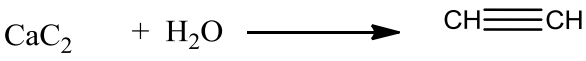
يعطي كشف موجب مع الفلز الذي يحل محل الهيدروجين الحامضي ويعطي راسب ابيض

Preparation of alkynes تحضير الألكاينات:-

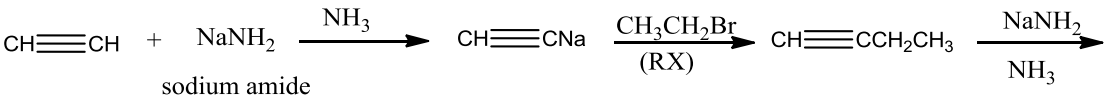
1- سحب هايدات الهيدروجين من هاليدات الألكيل ثنائية الهالوجين بواسطة KOH الكحولي

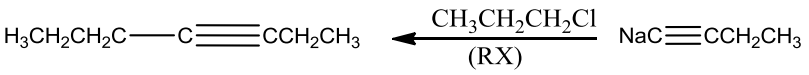


2- من كاربيد الكالسيوم :-



ويستخدم الأستيلين المحضر من كاربيد الكالسيوم كمادة أولية لتحضير مشتقات الأستيلين

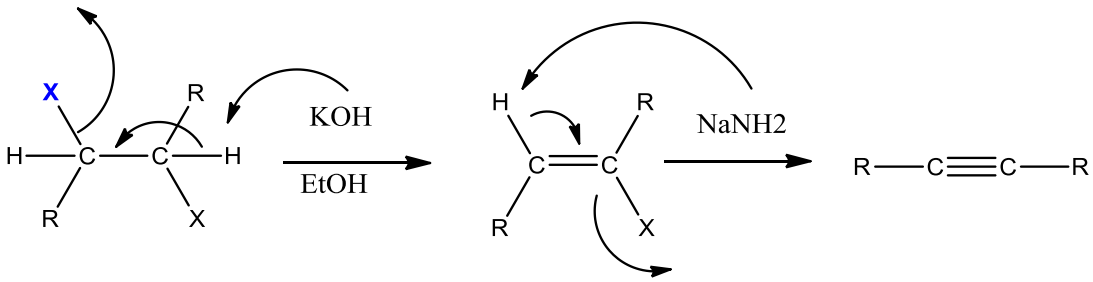




س/ حضر المركب (3-heptyne) مبتدا من كاربيد الكالسيوم وماتحتاجه من مواد اخرى؟

3- من ثنائي الهاليدات المتجاورة

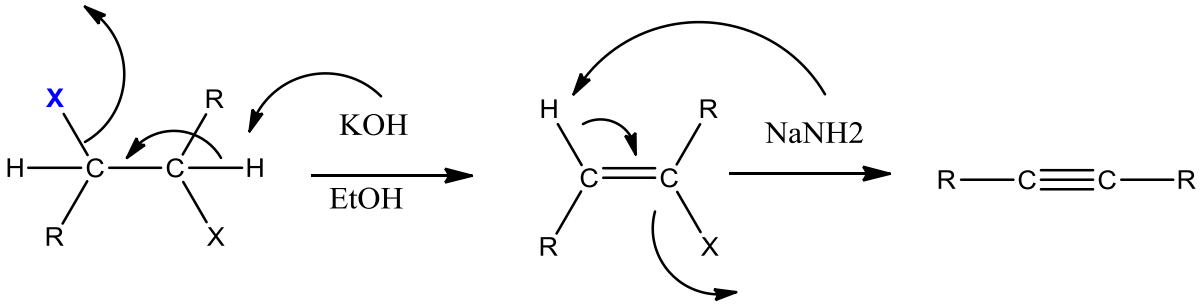
يتم سحب جزيئتين HX من الهالوجينات الثنائية المتجاورة باستخدام قاعدة قوية كما في المعادلة ادناه



وترجع أهمية هذه الطريقة الى سهولة الحصول على على ثنائي الهاليدات عن طريق هلجنة الالكينات

3- من ثنائي الهاليدات المتجاورة

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

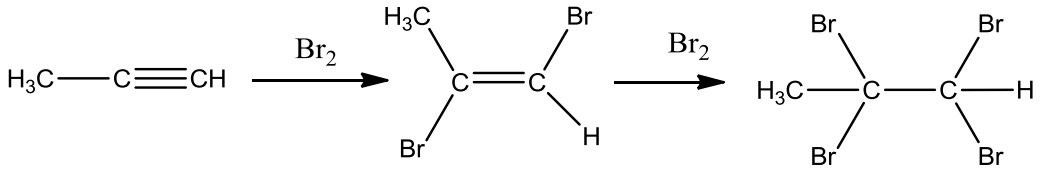


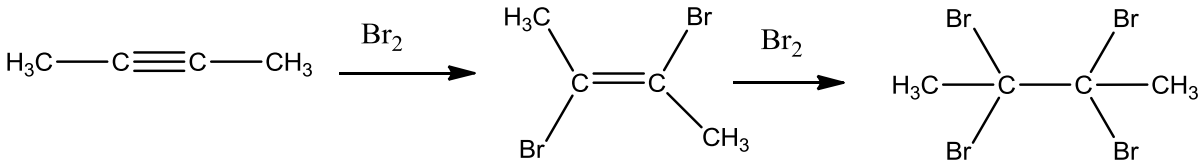
وترجع أهمية هذه الطريقة الى سهولة الحصول على على ثنائي الهاليدات عن طريق هلجنة الالكينات

تفاعلات الالكاينات

1- تفاعل الهلجنه (اضافة X_2)

تتفاعل الاستلينات الطرفية وغير الطرفية مع الهالوجينات لتعطي الكين ثنائي الهاليد عند استخدام مول واحد اما في حالة استخدام مولين من الهالوجين يستمر التفاعل ليعطي رباعي الهاليد الالكيل كما في ادناه



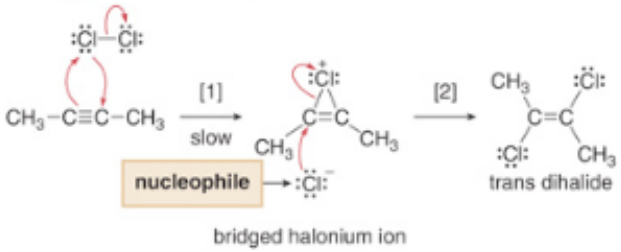


Halogenation—Addition of Halogen

MECHANISM 11.2

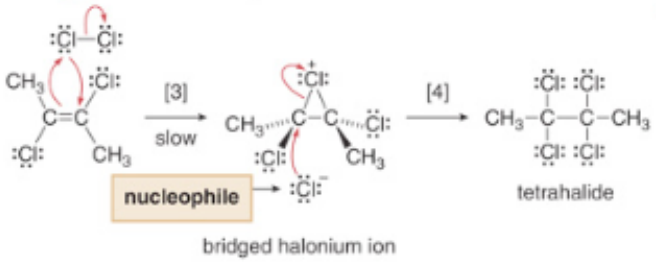
Addition of X_2 to an Alkyne—Halogenation

Part [1] Addition of X_2 to form a trans dihalide



- Two bonds are broken and two are formed in Step [1] to generate a **bridged halonium ion.** This strained three-membered ring is highly unstable, making it amenable to opening of the ring in the second step.
- Nucleophilic attack by Cl^- from the back side forms the trans dihalide in Step [2].

Part [2] Addition of X_2 to form a tetrahalide



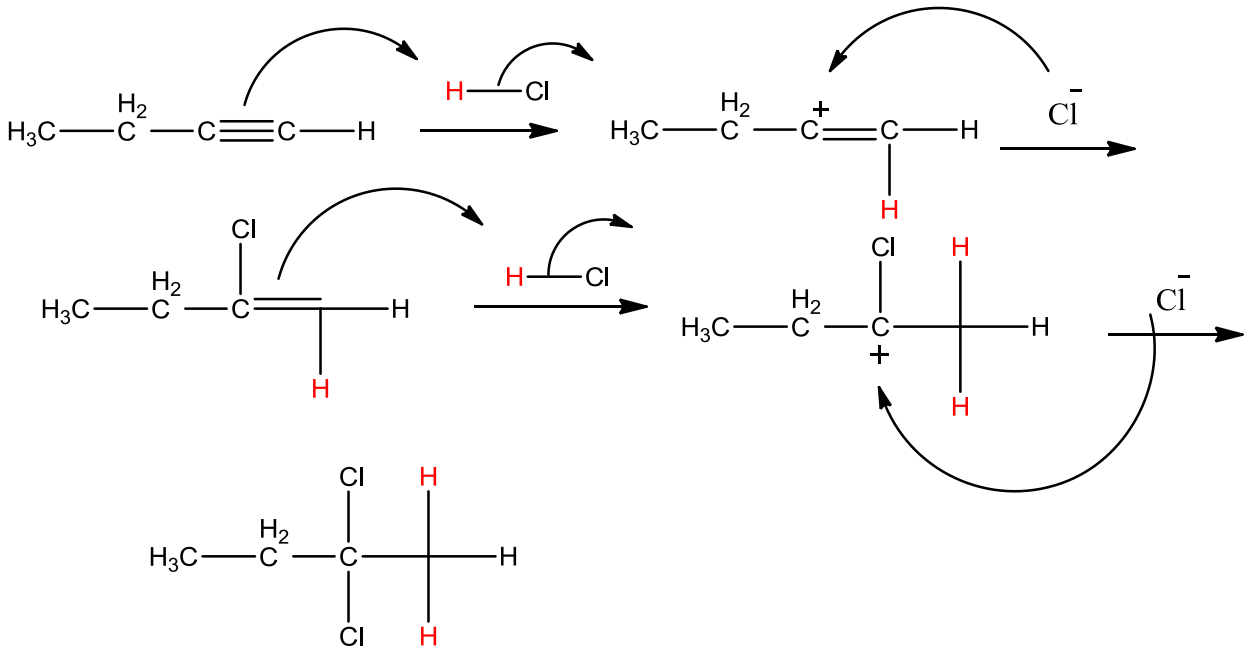
- **Electrophilic addition** of Cl^+ in Step [3] forms the bridged halonium ion ring, which is opened with Cl^- to form the tetrahalide in Step [4].

2- اضافة H-X

الاضافة التوأمية

تتم اضافة الهاليد مرتين على نفس ذرة الكاربون ليعطي ثنائي هاليد توأمي وتحدث هذه الاضافة في الاستلينات الطرفية وغير الطرفية حيث تتم الاضافة حسب قاعة ماركونيكوف اي ان الهيدروجين يضاف الى ذرة الكاربون التي تحمل اكثر هيدروجين والنكليوفيل (الهاليد) يضاف الى ذره الكاربون الاكثر تعويض بمجاميع الالكيل ويحدث نفس الشي عند اضافة جزيئة اخرى من هاليد الهيدروجين وبذالك تعطي ثنائي الهاليد التوأمي

كما في ميكانيكية التفاعل ادناه:



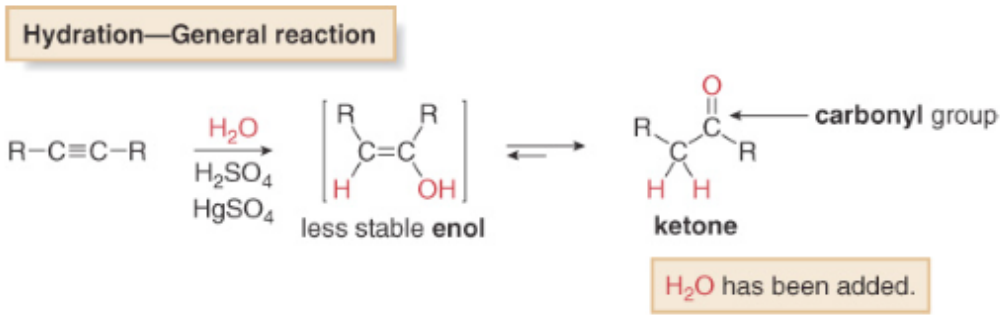
نفس الحال تتم مع الاستلينات الغير طرفية

س) اكتب ناتج وميكانيكية التفاعل عند اضافة جزيئتين من حامض HBr الى 3-hexyne

3- اضافة الماء بوجود حامض

Hydration—Electrophilic Addition of Water

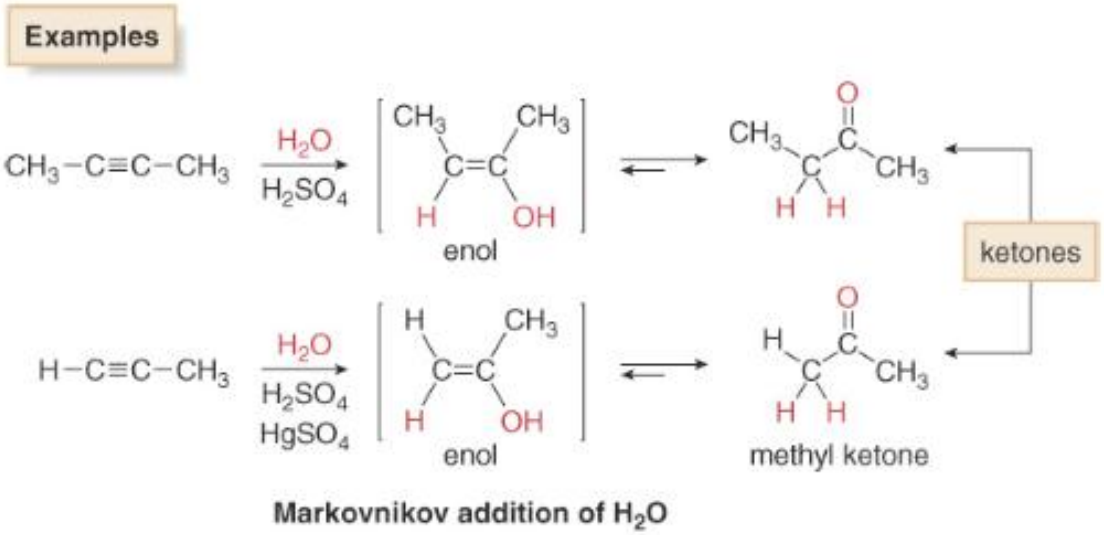
- **In the presence of strong acid or Hg^{2+} catalyst, the elements of H_2O add to the triple bond, but the initial addition product, an enol, is unstable and rearranges to a product containing a carbonyl group—that is, a C=O. A carbonyl compound having two alkyl groups bonded to the C=O carbon is called a ketone.**



يضاف الماء الى الاستلينات (الكاينات) بوجود حامض الكبريتيك وكبريتات الزئبق كعامل مساعد ليعطي كيتونات باستثناء الاستلين يعطي استلديهايد اما الاستلينات الخاوية على اكثر من ذرتي كاربون فتعطي كيتونات

- يضاف الماء الى الاصره الثلاثية حسب قاعدة ماركونيكوف

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



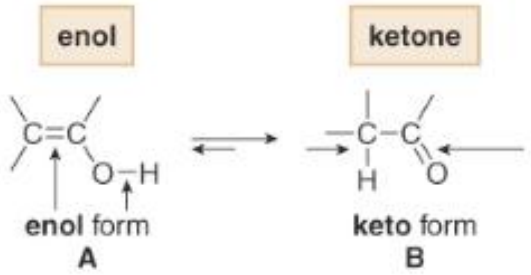
Markovnikov addition of H_2O

حيث يعطي الاينول فورم الذي يتحول الى الكيتو فورم الاكثر 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.



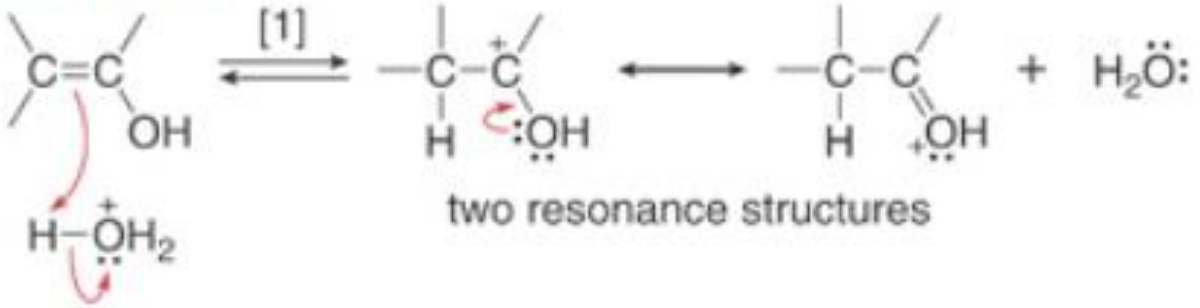
- An enol tautomer has an O–H group bonded to a C=C.
- A keto tautomer has a C=O and an additional C–H bond.

- **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.**

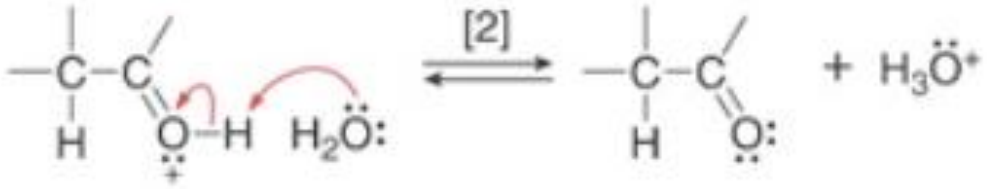
MECHANISM 11.3

Tautomerization in Acid

Step [1] Protonation of the enol double bond



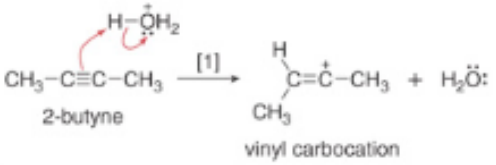
Step [2] Deprotonation of the OH group



MECHANISM 11.4

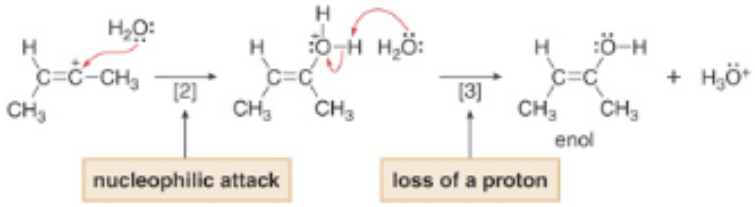
Hydration of an Alkyne

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



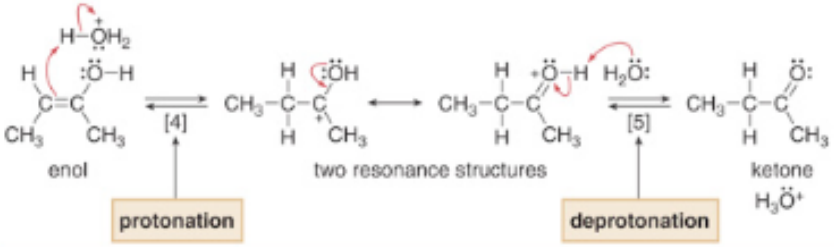
- Addition of H^+ (from H_3O^+) forms an *sp* hybridized **vinyl carbocation.**

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



- **Nucleophilic attack of H_2O** on the carbocation followed by loss of a proton forms the enol.

Steps [4] and [5] Tautomerization



- **Tautomerization of the enol to the keto form** occurs by protonation of the double bond to form a carbocation. Loss of a proton from this **resonance-stabilized carbocation** generates the more stable keto form.

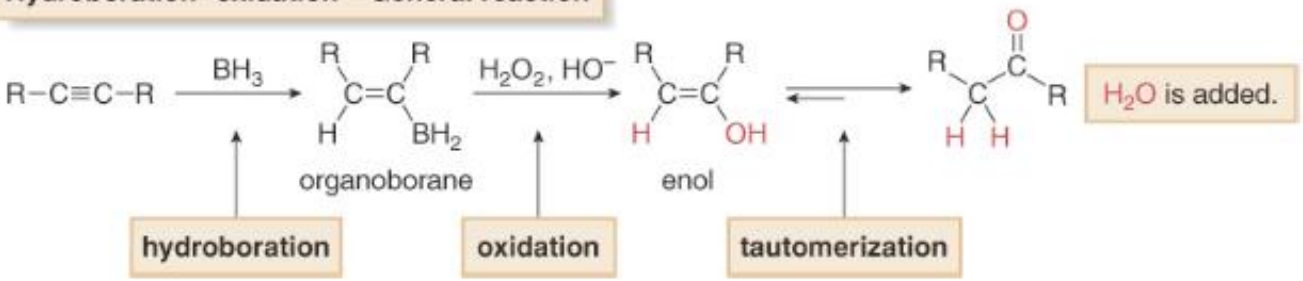
تفاعل الالكاينات مع هدريد البورون والبيروكسيد

تتفاعل الالكاينات (الاستلينات) مع هدريد البورون بنفس الميكانيكية التي مرت سابقا (تفاعل الالكينات)

الفارق انه في الالكينات اعطى كحول وفي الالكاينات يعطي الاينول فورم الذي يعطي الدهيد او كيتون ففي الاستلينات الطرفية الناتج هو الدهيد بينما في الاستلينات غير الطرفية الناتج كيتون ويعود ذلك ان الاضافة تكون عكس ماركنيكوف كما مر سابقا (راجع الالكينات- تفاعل BH_3)

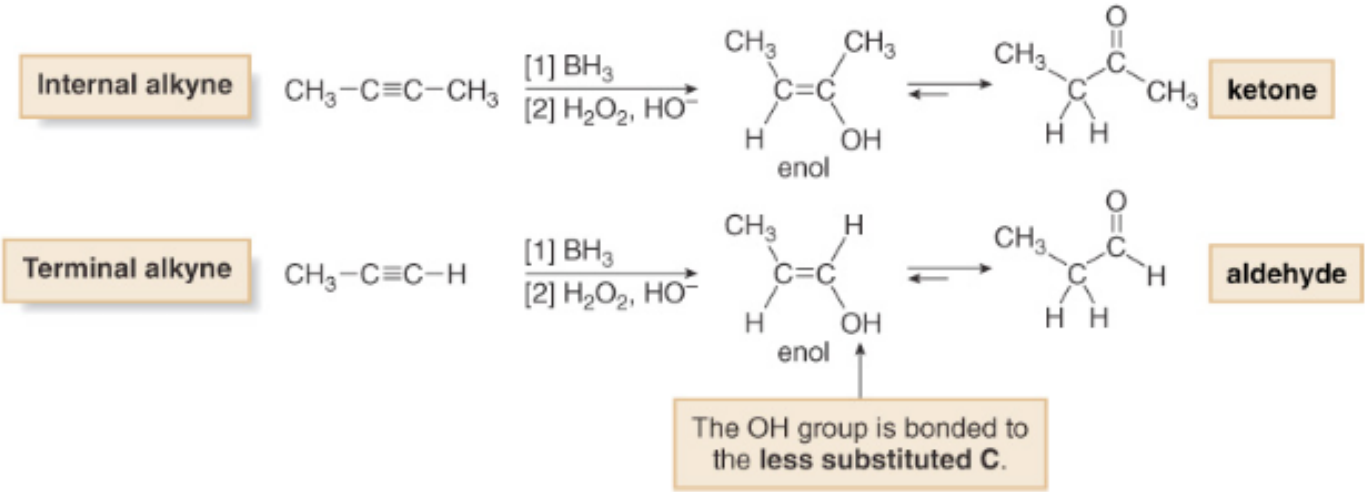
Hydroboration—oxidation is a two step reaction sequence that converts an alkyne to a carbonyl compound.

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 result is addition of H_2O to a triple bond.

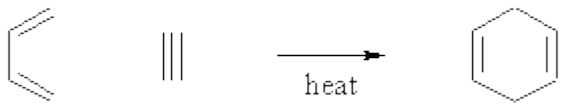
- **Hydroboration—oxidation of an internal alkyne forms a ketone.**
- **Hydroboration of a terminal alkyne adds BH_2 to the less substituted, terminal carbon. After oxidation to the enol, tautomerization yields an aldehyde, a carbonyl compound having a hydrogen atom bonded to the carbonyl carbon.**



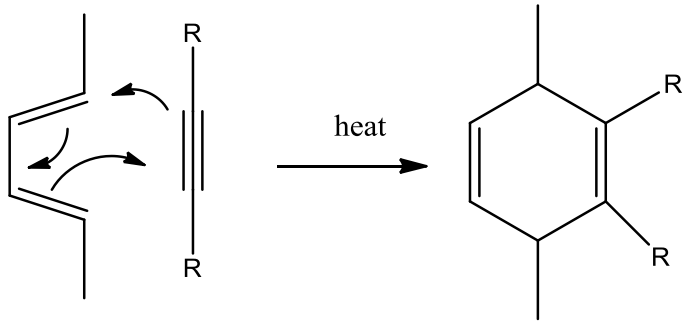
Diels-Alder Reaction

عرف هذا التفاعل عام 1950 وهو بين الداينات (الالكينات الثنائية) و الاصره الثنائية او الثلاثية

حيث تتفاعل الاستلينات مع 1,3-دايين لتعطي حلقة سدادسية كما في المثال التالي



والتفاعل يحدث كما في ادناه

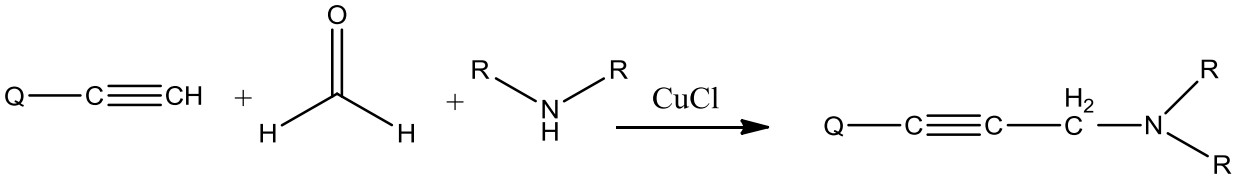


تفاعل انيون الاستليد Acetylide anion

يحضر انيون الاستليد من تفاعل الاستلين الطرفي مع هدريد الصوديوم او مع اميد الصوديوم او كلوريد النحاس او معقد البلاديوم كلورايد مع ثلاثي فنيل فوسفين

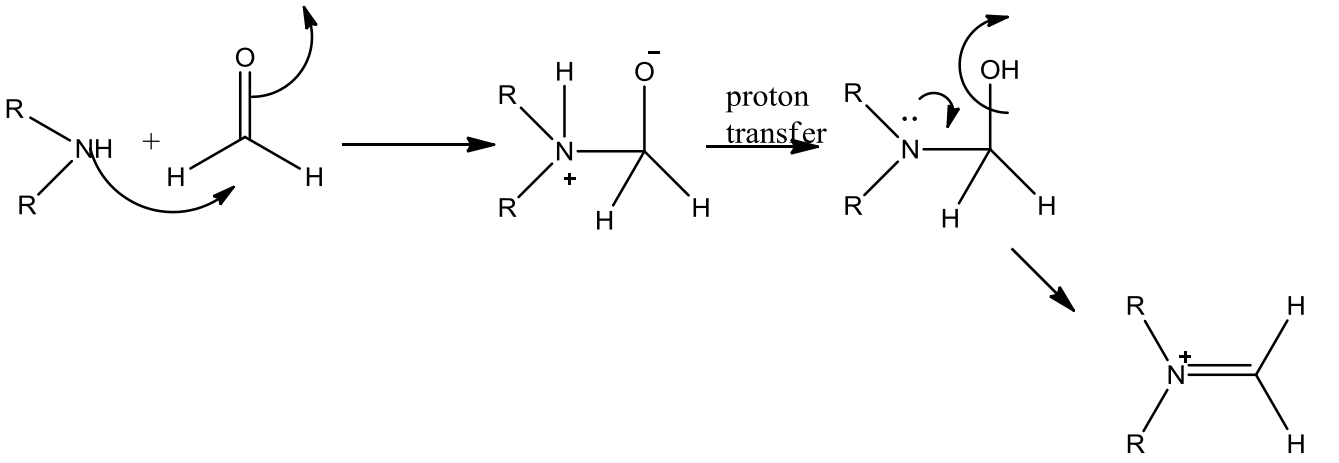
1- تفاعل مانخ

يحدث تكاثف بين الاستلين الطرفي والفورمالديهايد(الدهايد) والامين (اولي او ثانوي) ليعطي استلينات امينية بوجود كلوريد النحاسوز كعامل مساعد



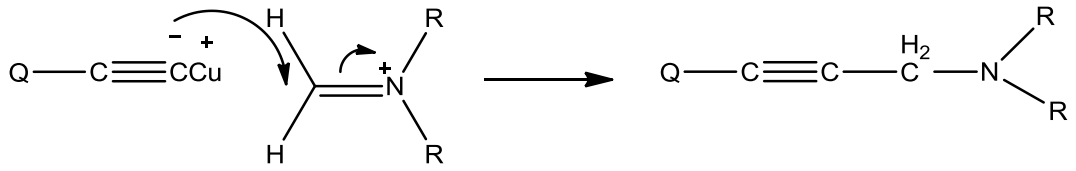
يحدث هذا التفاعل بخطوتين منفصلتين الاولى تكون استليد النحاس

ثم من تفاعل الفورمالديهايد مع الامين لتكوين الازوميثين ايون



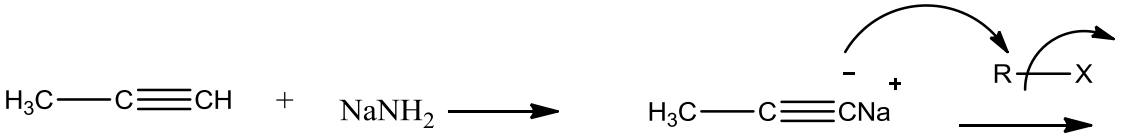
azomethen ion

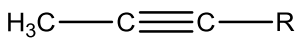
الخطوه الاخيره هي تفاعل استليد النحاس مع الازوميثين ايون ليعطي الاستلين الاميني



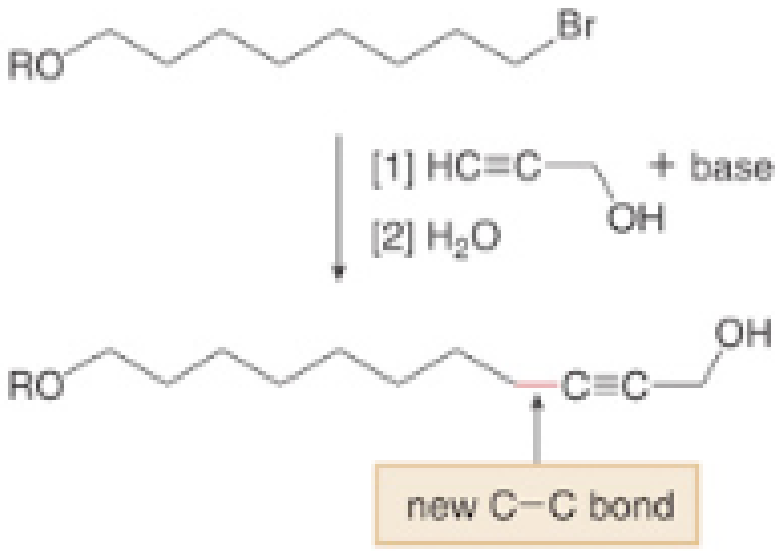
2- تفاعله مع هاليد الالكيل

يتفاعل الاستلين الطرفي مع هاليد الالكيل بوجود اميد الصوديوم كالتالي





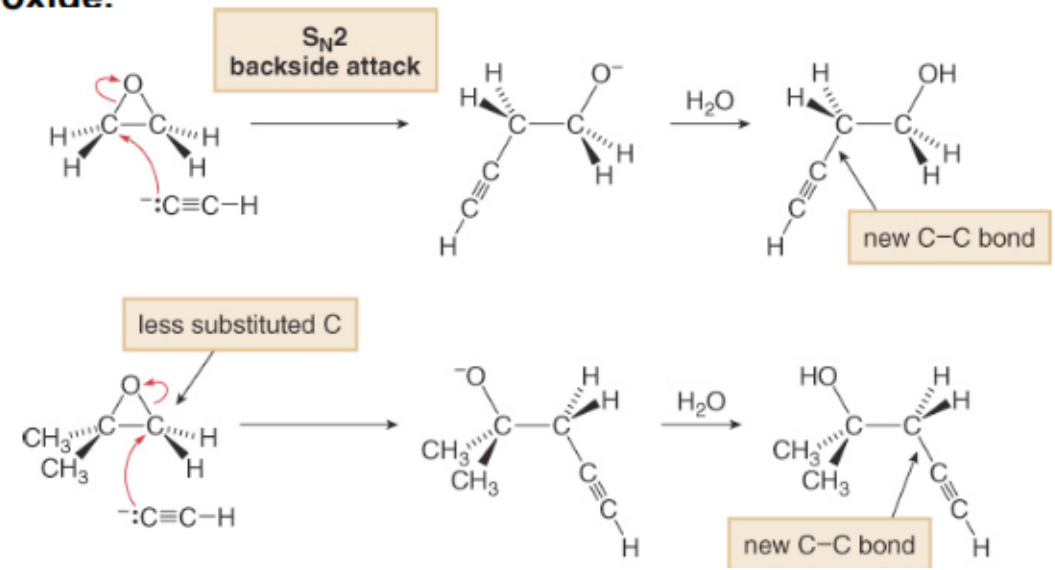
مثال اخر



التفاعل مع الايبوكساید

يتفاعل الاستليد كنكليوفيل يهاجم الايبوكساید وتتكون اصره كاربون كاربون جديده وتكون الاضافة عكس ماركنيكوف حيث يضاف النكليوفيل على ذرة الكاربون الاقل تعويض بمجاميع الالكيل

- **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 انيون الاستليد قاعدة قوية تميل الى سحب البروتون من المركبات فعند تفاعل الاستليد مع هالوجين يملك اعاقة فراغية يجعله من الصعب ان يسلك سلوك اضافة وانما يسحب الهيدروجين المجاورة للهالوجين ويسبب حذف مجموعة

H-X كما في المثال التالي