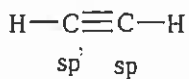


فصل پنجم

آلکین‌ها

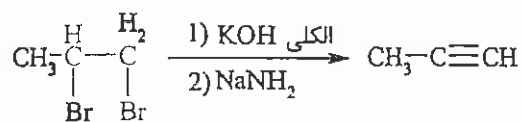
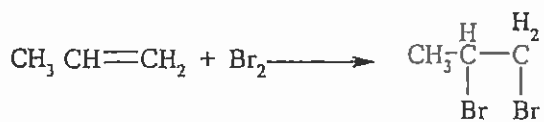
آلکین‌ها (استیلنی‌ها)

ترکیباتی به فرمول ملکولی C_nH_{2n-2} هستند که در آن‌ها کربن هیبرید sp دارد. به دلیل سهم بالای s در این هیبریداسیون، کربن الکترون‌گاتیوی بیشتری دارد و کربن‌های استیلنی الکترون‌گاتیو تراز کربن‌های اتیلنی (آلکینی) و آلکانی هستند.

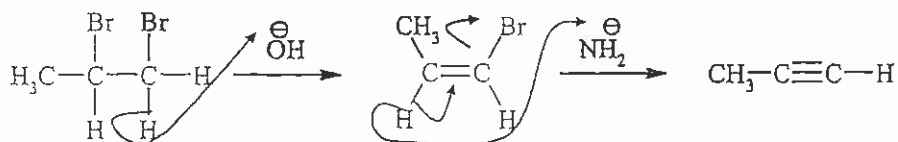


روش‌های تهیه ترکیبات استیلنی

۱- هیدروهالوژن زدایی از دی‌هالیدهای مجاور :



مکانیسم :

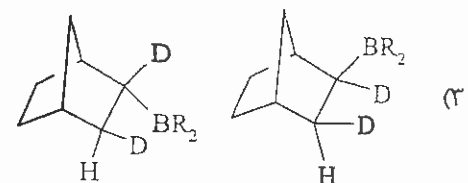
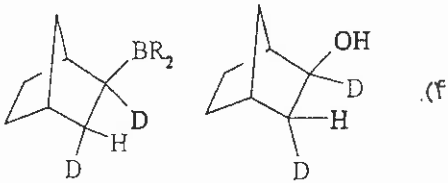
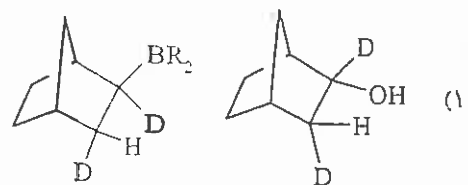
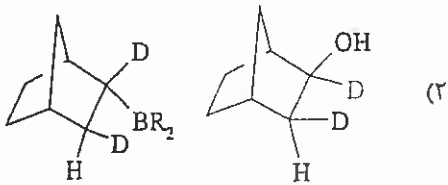
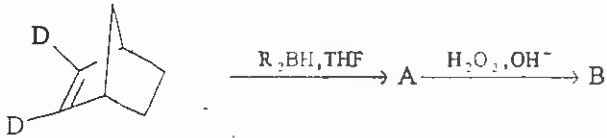


نکته :

۱- در مرحله اول KOH الکلی پروتونی را جدا می‌کند که منجر به کربانیون نوع پایین‌تر شود.

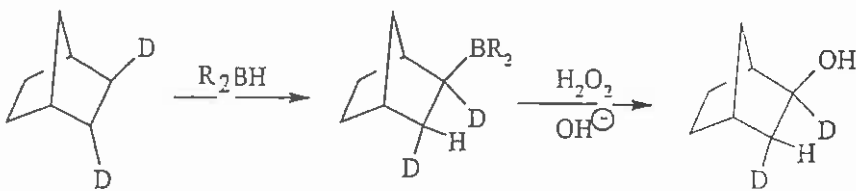
(ورودی ۸۰)

۱۷ - محصولات A و B را در واکنش زیر به ترتیب مشخص کنید؟



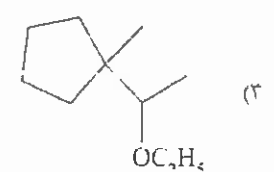
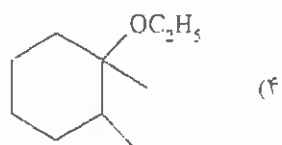
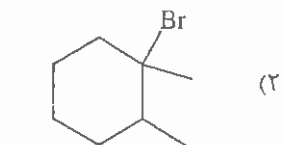
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

افزایش سین می‌باشد و از جای خلوت یعنی exo می‌باشد.



(ورودی ۸۴)

۱۸ - محصول واکنش مقابل کدام است؟

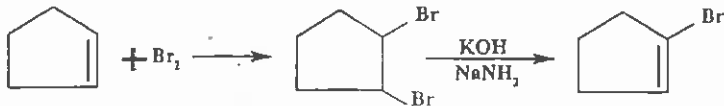


حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



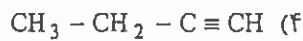
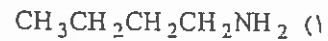
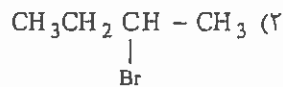
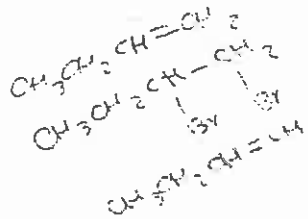
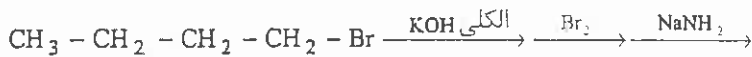
۷) در حلقه‌های هفت‌تایی و کوچک‌تر امکان تشکیل پیوند سه‌گانه وجود ندارد.

مثال :

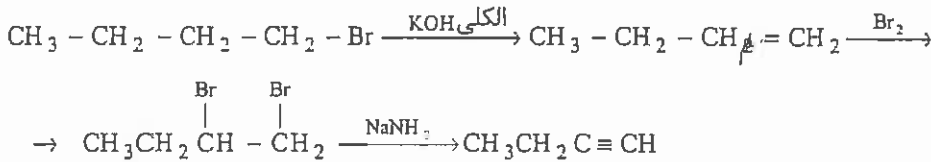


(ورودی ۷۹)

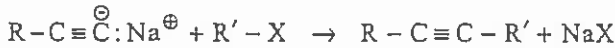
تمرین : محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟



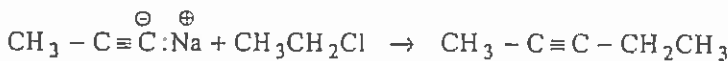
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



۲- استفاده از آنیون پایدار $\text{R} - \text{C}\equiv\text{C}^\ominus$ به عنوان نوکلئوفیل در واکنش‌های جانشینی نوکلئوفیلی:



مثال :



نکات:

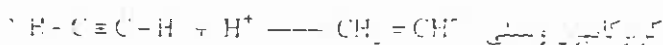
۱- بازهایی مانند NH_2^\ominus ، R^\ominus و ... می‌تواند از استیلن پروتون جذب کنند.



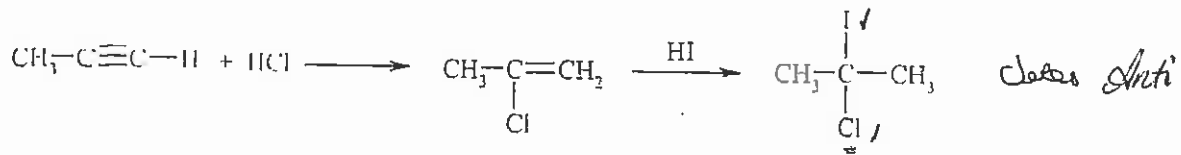
۲- بهتر است آلکیل هالید نوع (اول) باشد تا واکنش حذفی روی ندهد.

واکنش‌های آلکین‌ها :

این ترکیبات نیز مانند آلکن‌ها واکنش‌ها را به صورت الکتروفیلی انجام می‌دهد. ولی در مقایسه با آلکن‌ها کندتر در واکنش شرکت می‌کند. زیرا در مرحله اول واکنش کربن کاتیون حاصل می‌شود که در مقایسه با کربن کاتیون نوع اول ناایستارتر است.

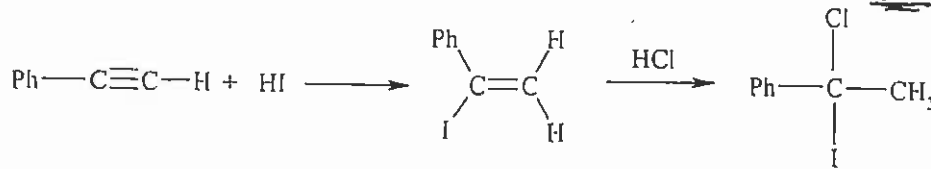


۱- افزایش هالیدهای هیدروژن HX به آلکینها



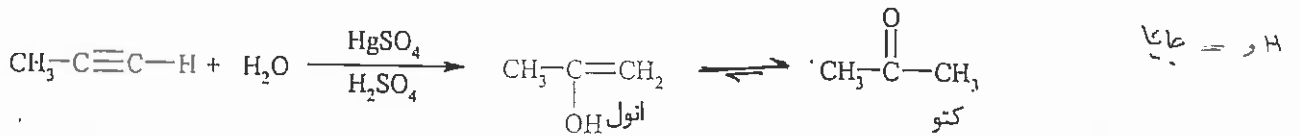
افزایش HCl طبق قاعده مارکوف نیکوف صورت می‌گیرد. زیرا کربوکاتیون وینیلی نوع دوم پایدارتر است و راحت‌تر تشکیل می‌شود. افزایش HI نیز در مرحله دوم طبق قاعده مارکوف نیکوف است.

تذکره: در این جا نیز افزایش به صورت Anti است.



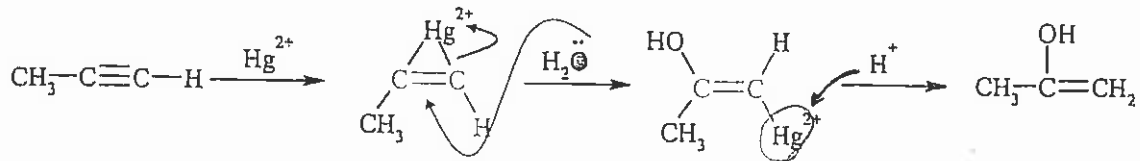
۲- افزایش آب و اسیدها به آلکینها در حضور کاتالیزور سولفات جیوه:

این واکنش در حضور یون Hg^{2+} کاتالیز می‌گردد. افزایش به صورت مارکوف نیکوف است.

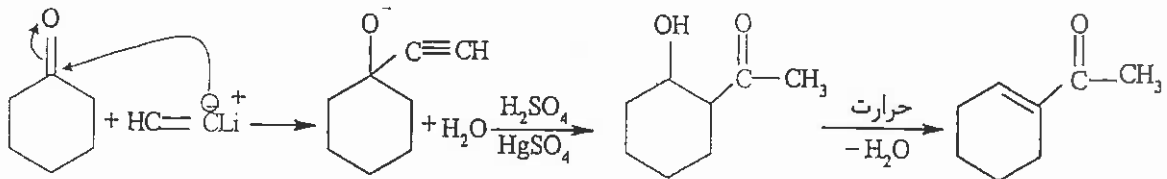
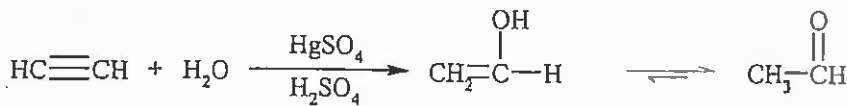


نکته: فرم کتو پایدارتری از فرم انول دارد پس تعادل بیشتر به سمت فرم کتو است.

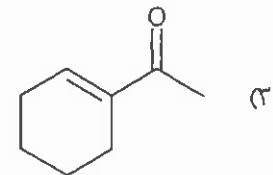
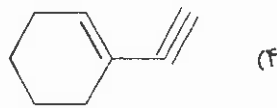
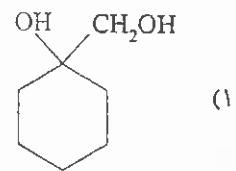
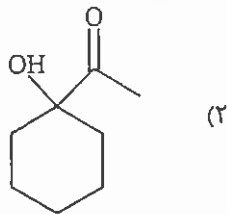
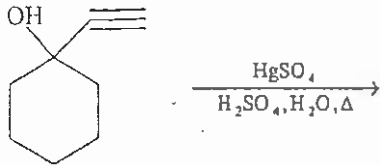
مکانیسم این واکنش در مرحله اول شامل حمله الکتروفیلی Hg^{2+} به پیوند سه گانه است.



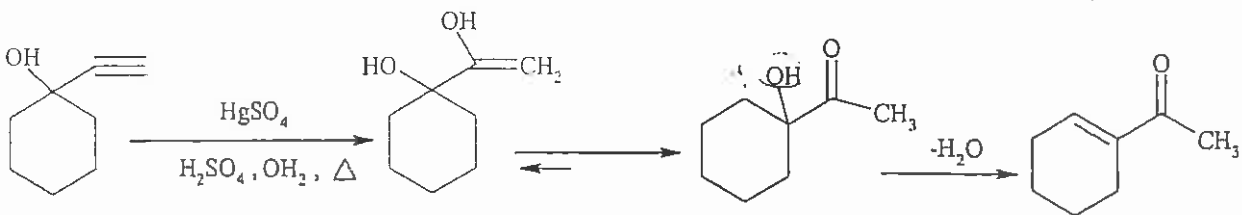
مثال:



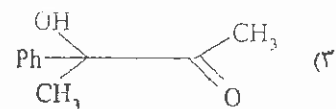
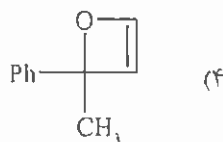
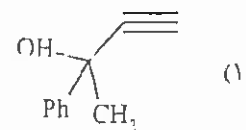
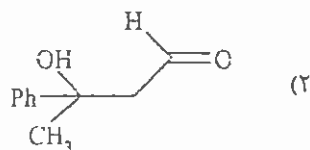
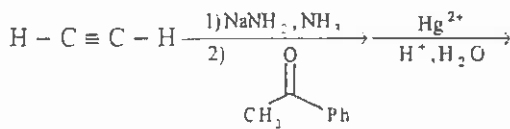
(ورودی ۷۱)



حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

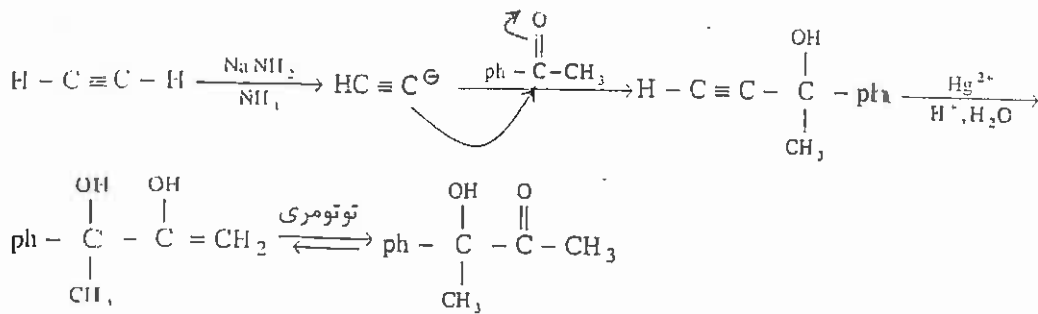


(ورودی ۸۱)

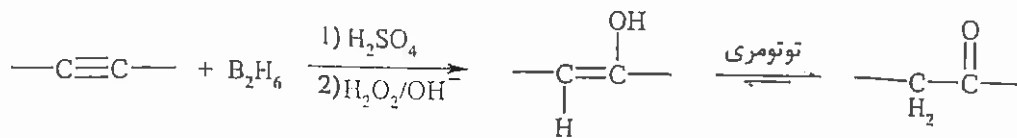


تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟

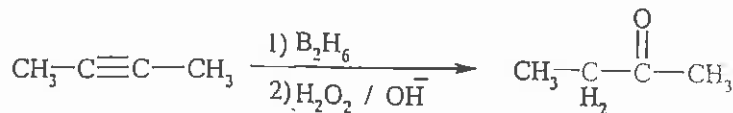
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.



۳- افزایش آب به آلکین‌ها در حضور دی‌بوران - هیدروبوئردار شدن - اکسایش :

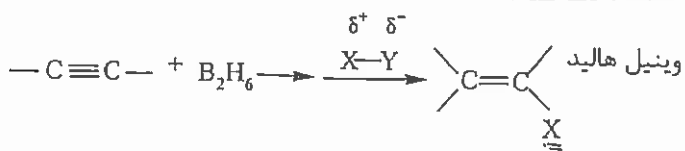


مثال :

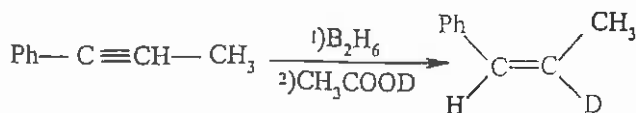
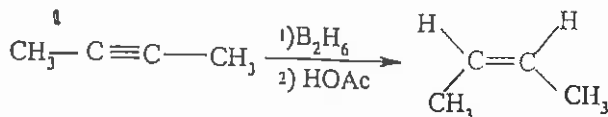
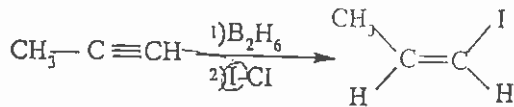


نکات :

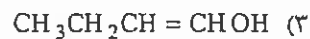
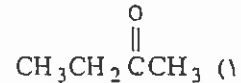
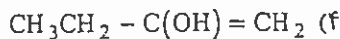
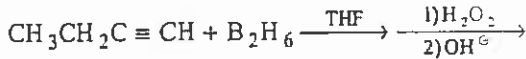
- ۱- در این واکنش افزایش به صورت **آنتی** مارکوف نیکوف است و شیمی فضایی واکنش نیز سین است.
- ۲- از اثر اسید بر حد واسط بوئردار شده، آلکن Z یا سین به عنوان محصول حاصل می‌شود.



آلکن Z در صورت کنتراست استری درجه ۲ جایگزین B₂H₆ و دی‌بوران

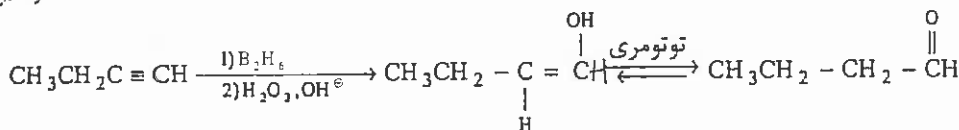


تمرین : محصول نهایی واکنش مقابل کدام است؟



حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

افزایش OH و H به صورت آنتی مارکوف نیکوف است.



۴- جفت شدن آلکین ها

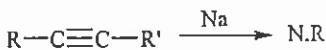
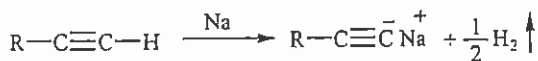
با توجه به این که پیوند سه گانه در ابتدای زنجیر آلکینی باشد یا خیر، دو نوع ترکیب استیلنی داریم :

۱- آلکین های انتهایی ✓

۲- آلکین های غیرانتهایی ✓

روش های زیر را می توان برای تشخیص ترکیبات آلکینی انتهایی از غیرانتهایی به کار برد:

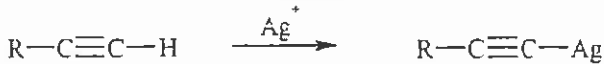
الف) واکنش با سدیم : در اثر این واکنش آلکین های انتهایی گاز هیدروژن تولید می کنند.



از آن جایی که کربن حامل پیوند سه گانه در آلکین هیبرید sp دارد، به دلیل سهم زیاد S، الکترونگاتیوی کربن زیاد بوده و

هیدروژن متصل به آن خاصیت اسیدی دارد و در حضور باز قوی جدا می شود. در نتیجه روی کربن بار منفی تشکیل می شود.

ب) واکنش با نیترات نقره آمونیاکی : در این واکنش آلکین انتهایی رسوب فیروزه ای رنگ استیلید نقره تولید می کند.



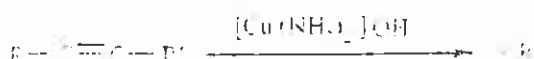
الکین انتهایی ✓ رسوب فیروزه ای رنگ نیترات نقره آمونیاکی



الکین غیر انتهایی نیترات نقره آمونیاکی

H اسیدی است به فلز جالبترین آن خصوصاً

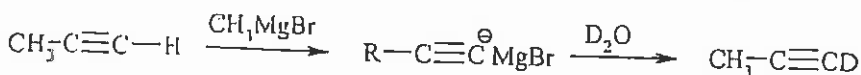
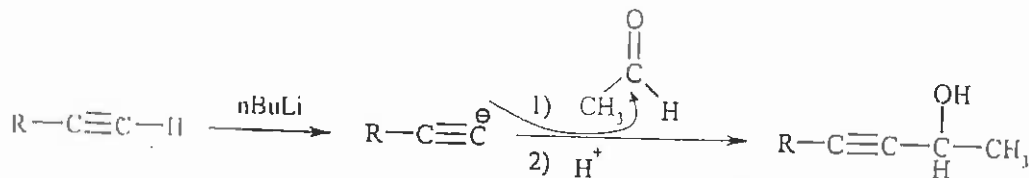
۳- واکنش با Cu⁺ که در آن آلکین های انتهایی رسوب فیروزه ای استیلیدمس را ایجاد می کند.



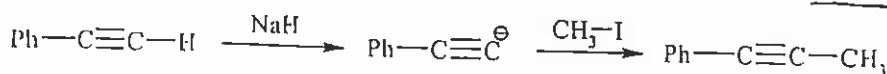
نکته :

$R-C \equiv C^{\ominus}$ یک آنیون پایدار است و مانند سایر کربانیون‌ها در واکنش شرکت می‌کند.

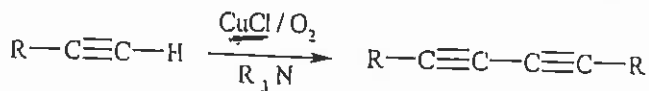
مثال :



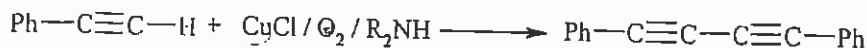
۳- بازهای بسیار قوی مانند R^{\ominus} ، NH_2^{\ominus} و ... می‌توانند از استیلن پروتون جذب کنند.



تذکره: آلکنیهای انتهایی را می‌توان در حضور مس با هم جفت کرد.

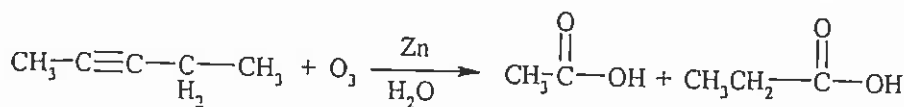


مثال :

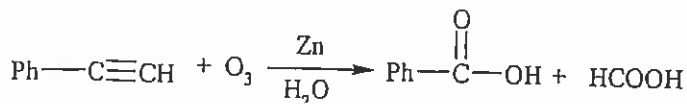


ازونولیز آلکین‌ها :

از واکنش ازونولیز آلکین اسید حاصل می‌گردد.



سازمانده شده در زیر

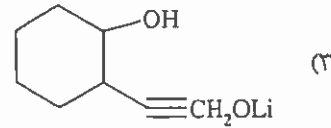
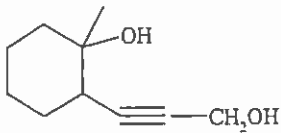
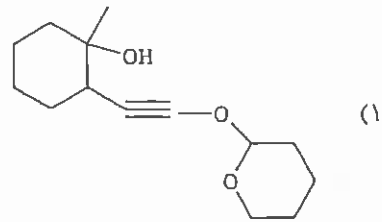
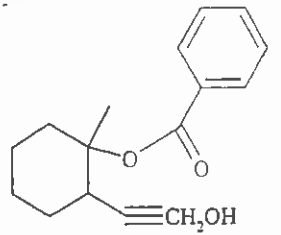
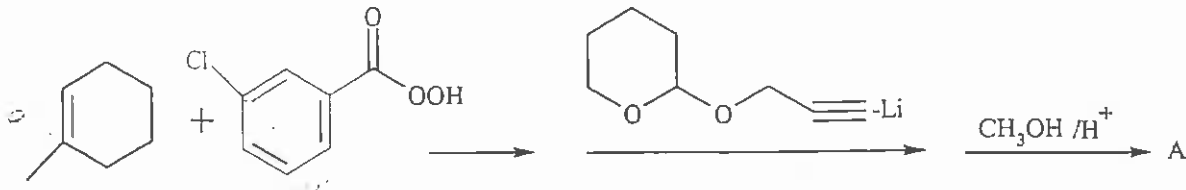


گفتار ساده شده بصورت زیر

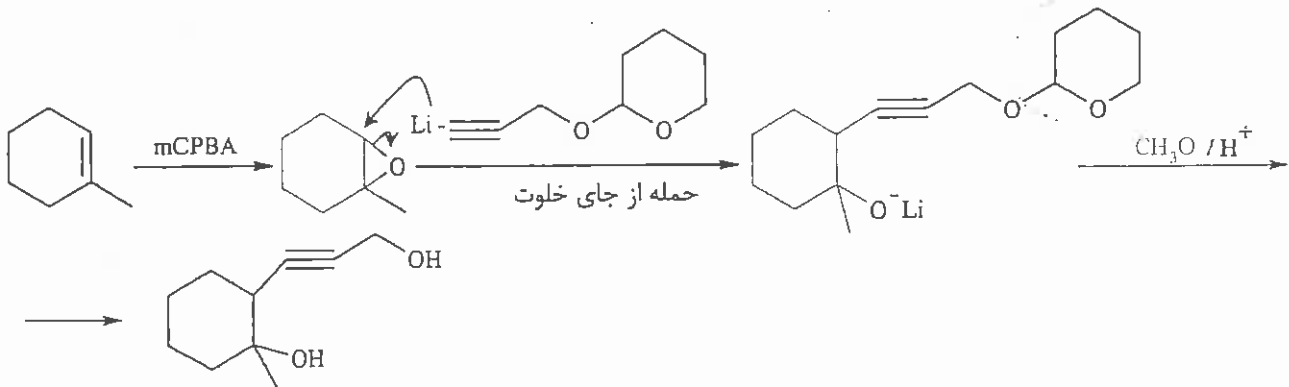


(ورودی ۸۴)

تمرین : A کدام است؟

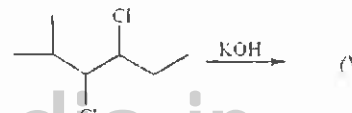
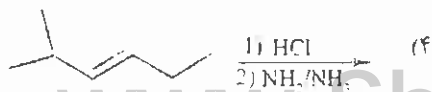
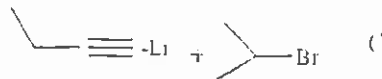
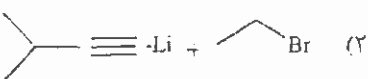
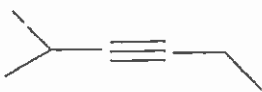


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



(ورودی ۸۶)

تمرین : کدام یک از روش ها برای سنتز ترکیب زیر مناسب می باشد؟



www.ShimiPedia.ir

حل : با توجه به این که هالکس مناسب ۲ است لذا کربنی که گروه، ترک کننده دارد باید مسافت فضای کمتری داشته باشد و

گزینه ۲ صحیح است.