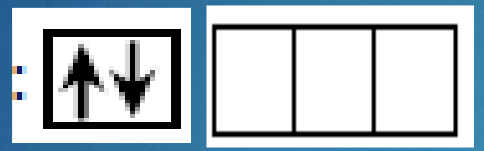
شیمی آلی

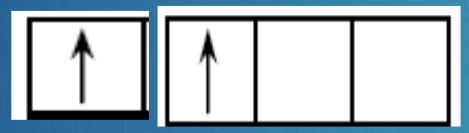
هیبریداسیون

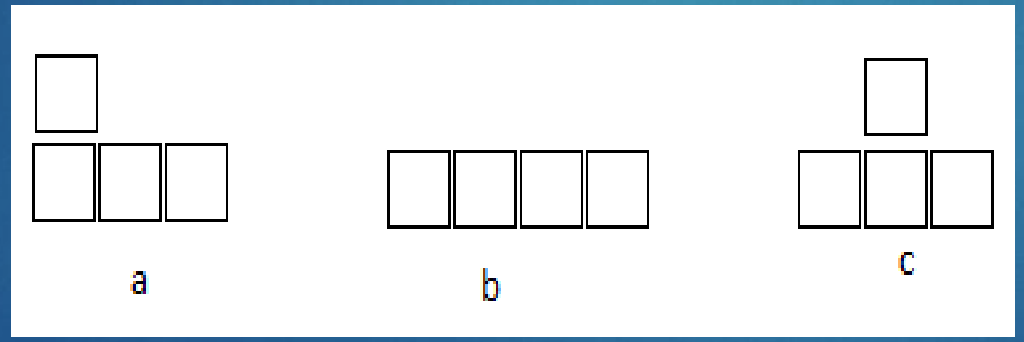
الف) هیبریداسیون sp

Be



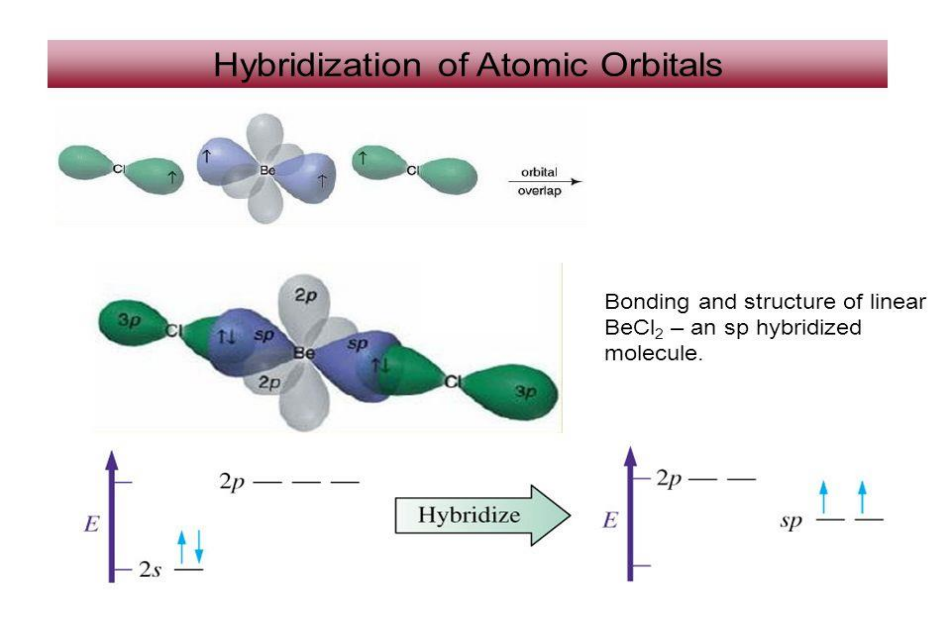
- **Be $1s^2$ $2s^2$**

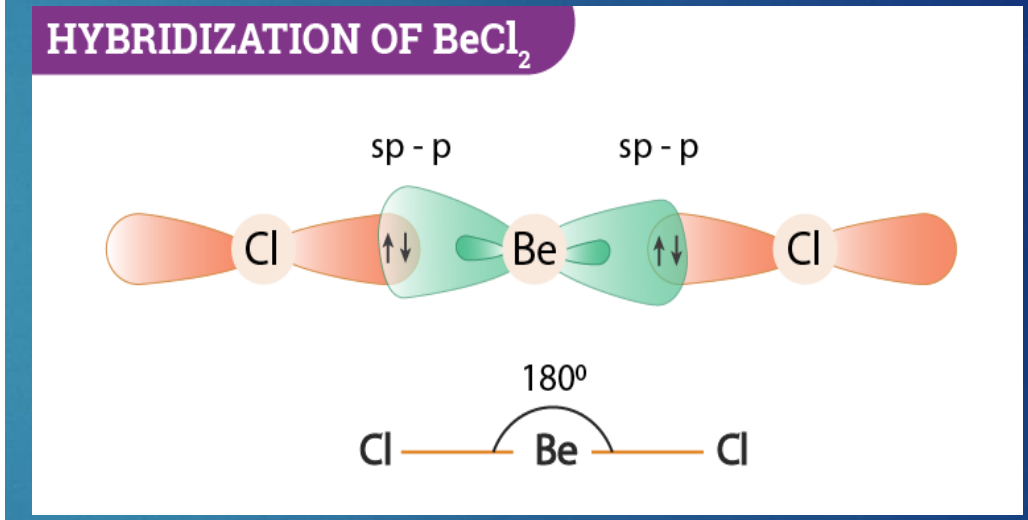




هیبریداسیون

الف) اوربیتالهای هیبریدی SP



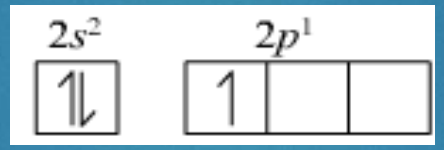


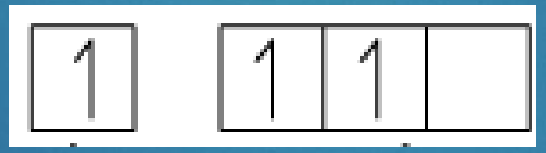
هیبریداسیون

ب) اوربیتال های هیبریدی sp^2

- اکنون اجازه بدهید مولکول BF_3 را بررسی کنیم

B ▶



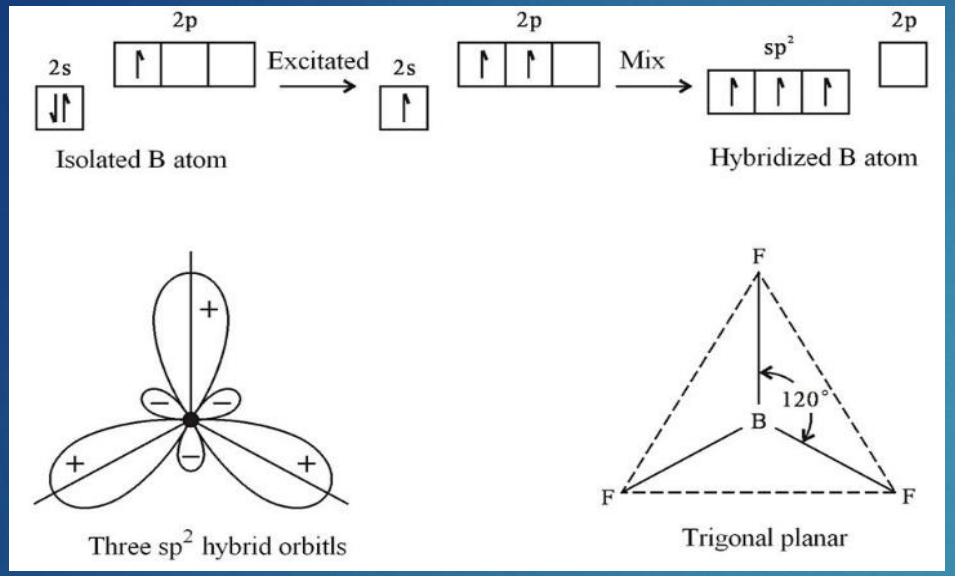


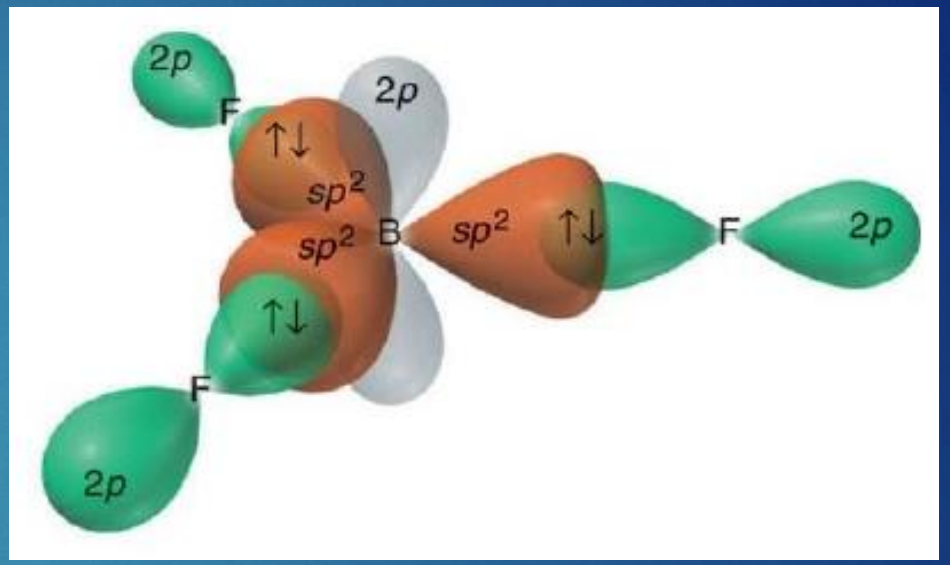
نتایج حاصل از محاسبات ریاضی:

۱–بهترین اوربیتال هیبریدی، خیلی بیشتر از اوربیتال s و p جهت داراست .
۲–این اوربیتال بهینه ،دقیقا بایکدیگر برابرند.
۳– این اوربیتال ها، دقیقا در دو جهت مخالف قرارمی گیرند، بنابراین این آرایش به آنها اجازه میدهد که تاسرحد امکان ازیکدیگر فاصله بگیرند، بنابراین زاویه ی موجود بین این دو اوربیتال 180^{O}می باشد، این نوع اوربیتال های هیبریدی را، اوربیتال های هیبریدی sp می نامند زیرا از اختلاط یک اوربیتال sو یک اوربیتال pبوجود می آید.

هیبریداسیون

ب) اوربیتال های هیبریدی sp^2



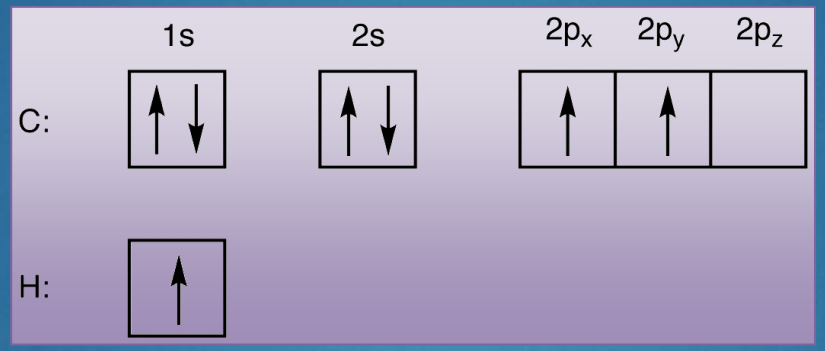


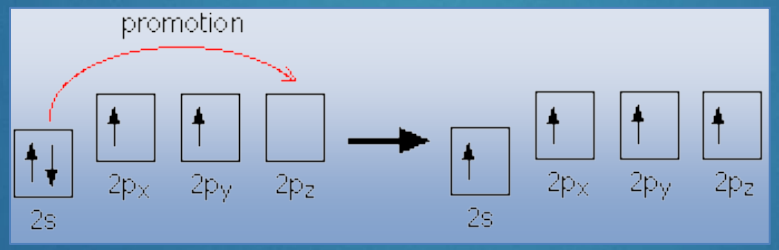
. این اوربیتال های هیبریدی را اوربیتال هیبریدی sp^2 می نامند .زیرا از اختلاط یک اوربیتال s و دواوربیتال p بوجود آمده اند این اوربیتال ها در یک صفحه که هسته ی BF_3 اتمی رانیزدرمی گیرد قراردارند و به سوی گوشه های یک مثلث متساوی الاضلاع جهت گرفته اند ،بنابراین زاویه ی بین آنها ۱۲۰° می باشد.

هیبریداسیون

ج) اوربیتال های هیبریدی sp^3

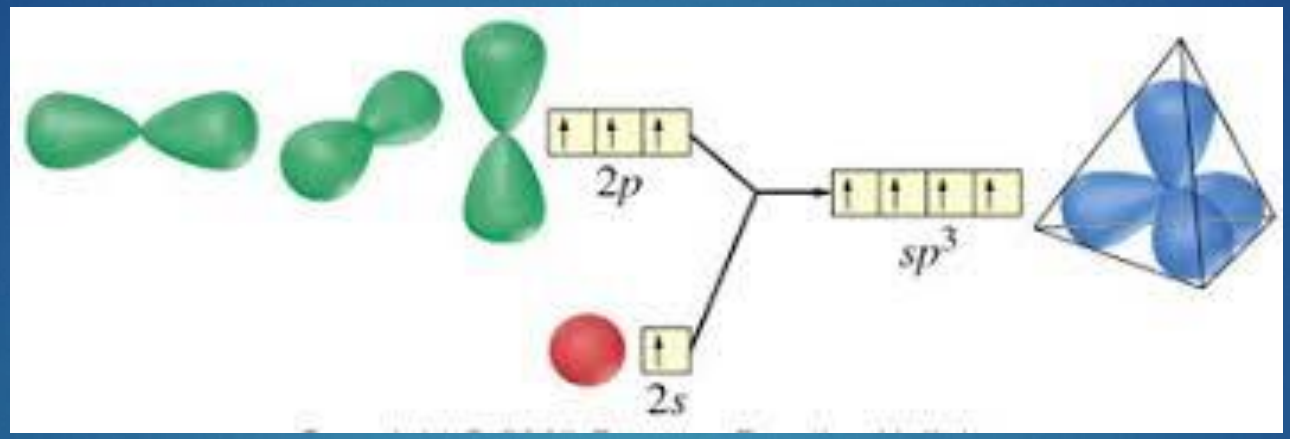
برای بررسی اوربیتال های هیبریدی sp^3 ساده ترین مولکول آلی به نام متان رادر نظر می گیریم

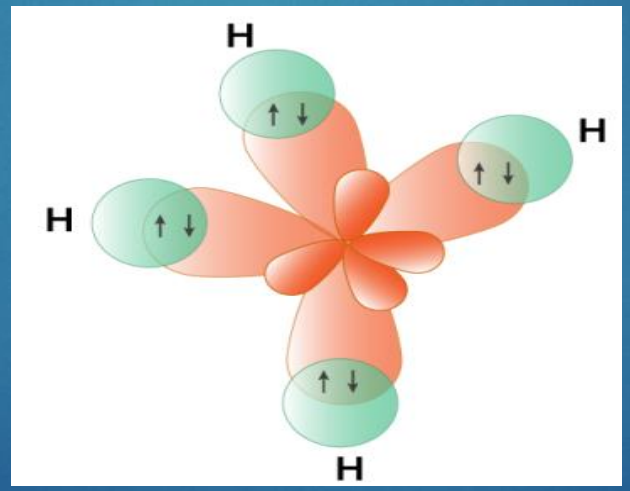




هیبریداسیون

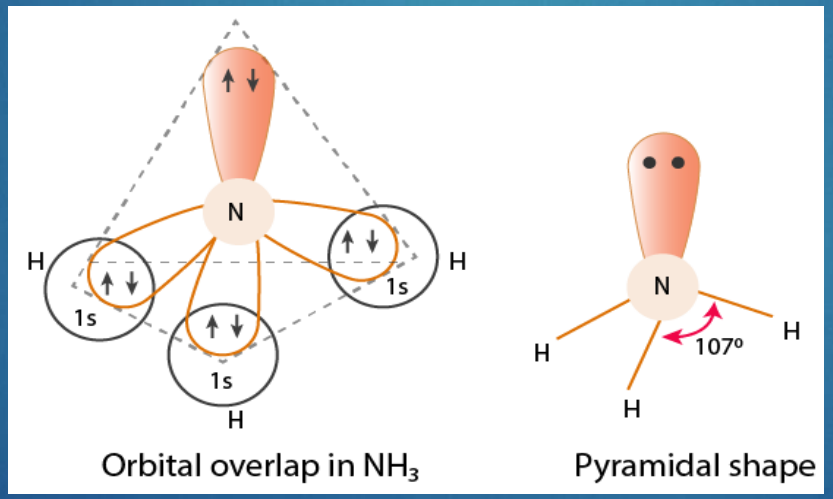
ج) اوربیتال های هیبریدی sp^3





نقش جفت الکترون های غیرپیوندی

- اگر مولکول آمونیاک (NH_3) را درنظر بگیریم نیتروژن درآن مشابه کربن در متان است، یعنی نیتروژن دارای هیبریداسیون sp^3 می باشد، ولی فقط سه الکترون جفت نشده دارد وقتی هیدروژن هابه نیتروژن حمله میکند ،نیتروژن ها لایه های الکترونی خود را جمع میکند و برانگیخته میشود ،وجود جفت الکترون غیرپیوندی باعث کم ترشدن زاویه ی پیوندی میشود ،107درجه می باشد.



Orbital overlap in NH_3 Pyramidal shape

نیروهای درون مولکولی :

ساختارهای واقعی دریک مولکول تلفیقی ازنیروهای دافعه و جاذبه درارتباط با بار و اسپین الکترون می باشد.

- ۱ – نیروی دافعه،
- ۲– نیروی جاذبه.

نیروهای درون مولکولی :

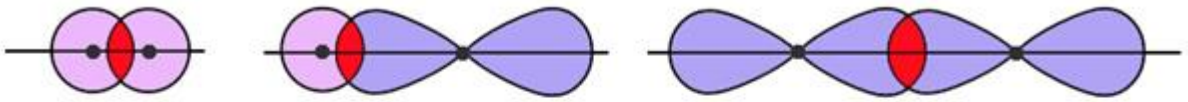
۱- نیروهای دافعه

الکترون ها به علت داشتن بار یکسان و نیز اگر جفت نشده باشند به علت داشتن اسپین یکسان میل دارند تا آنجا که جا داشته باشند، ازیکدیگر فاصله بگیرد، هسته ی اتم ها نیز به علت داشتن بار یکسان یکدیگر را دفع می کنند

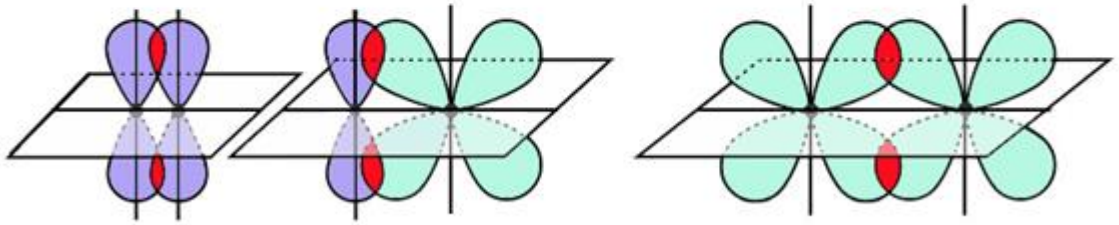
نیروهای درون مولکولی :

۱- نیروهای جاذبه

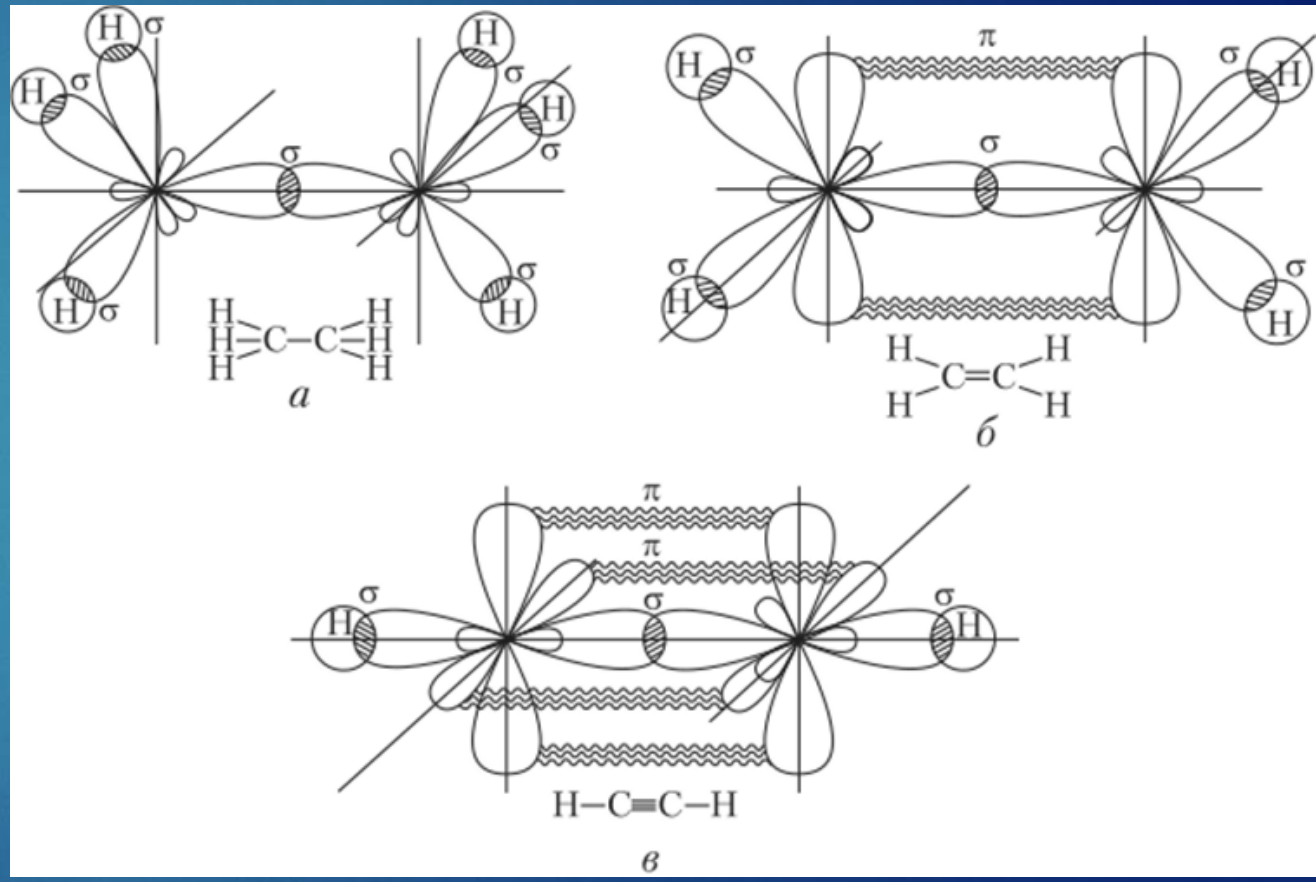
الکترون ها بوسیله هسته ی اتمی و همچنین هسته بوسیله ی الکترون ها جذب می شوند زیرا بار مخالف دارند، و درنتیجه تمایل دارند، منطقه ی محصور بین دو هسته را اشغال کنند، اسپین مخالف اجازه می دهد دوالکترون یک منطقه ی معین را اشغال کند (هرچند خود به خود احتمالا تمایل به انجام چنین کاری ندارند.) برای مثال: درمتان ٤ هسته ی هیدروژن تا جایی که برایشان امکان داشته است از یکدیگر فاصله گرفته اند، توزیع ٨ الکترون پیوندی به گونه ایی است که هریک ازآنها، منطقه ی دلخواه به هسته، یعنی اوربیتال پیوندی را اشغال می کند، و تا آنجاکه برایشان مقدور باشد از سایر الکترون ها به جز الکترون های هم اوربیتالی خود فاصله می گیرند.



مثال های پیوند- σ

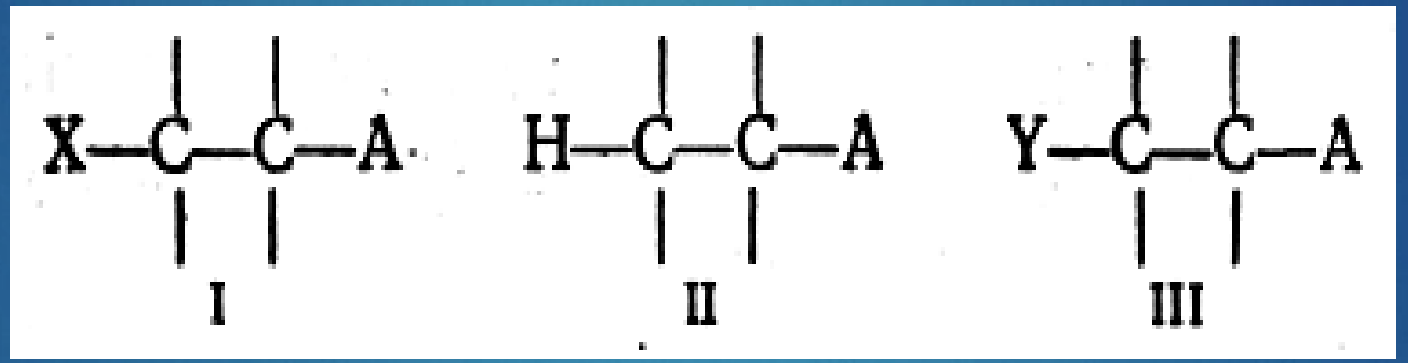


مثال های پیوند- π



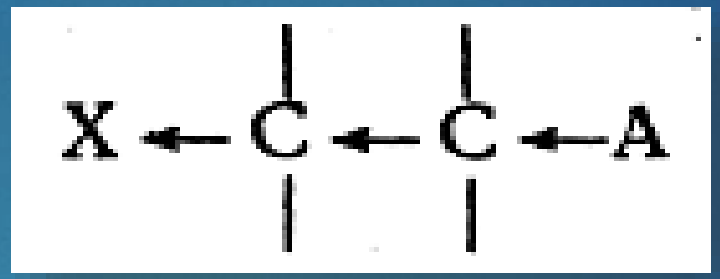
اثرهای یاافکت های درون مولکولی :

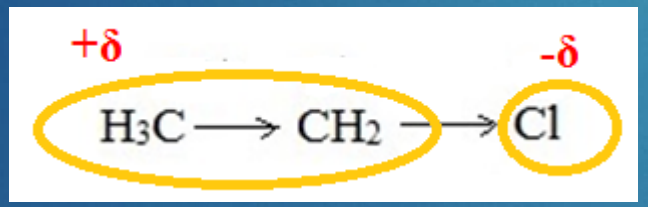
۱-اثرالقایی

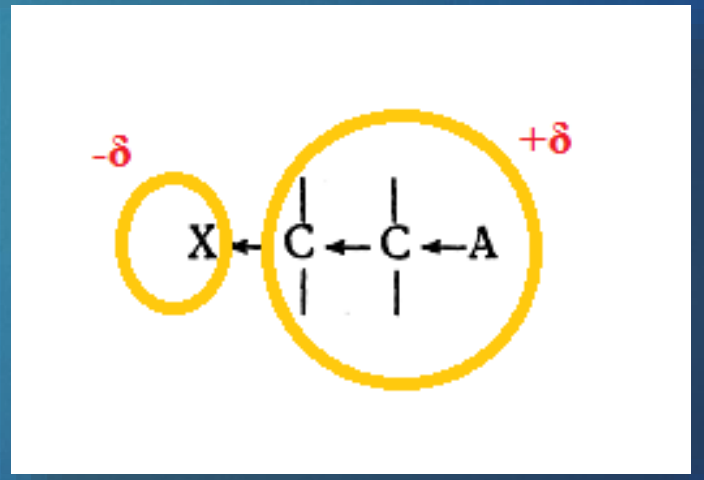


اثرهای یاافکت های درون مولکولی :

۱-اثرالقایی

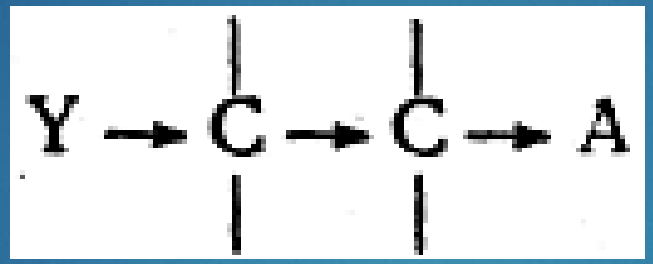


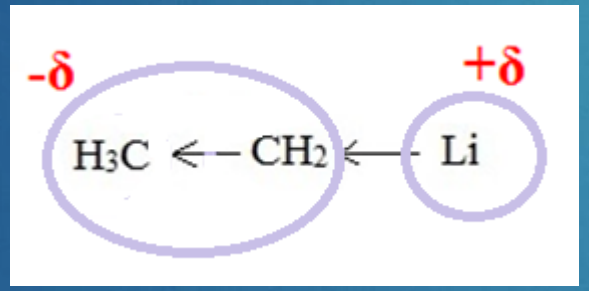


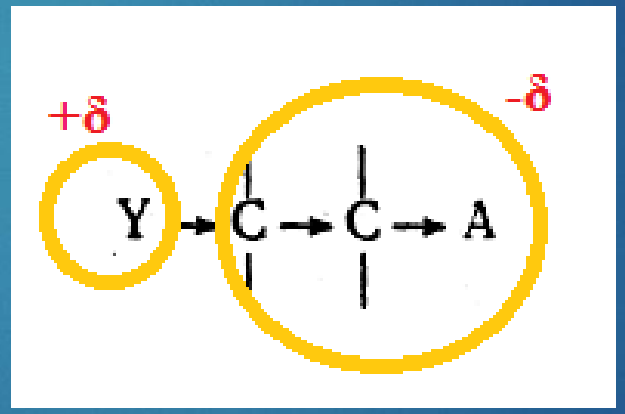


اثرهای یاافکت های درون مولکولی :

۱-اثرالقایی







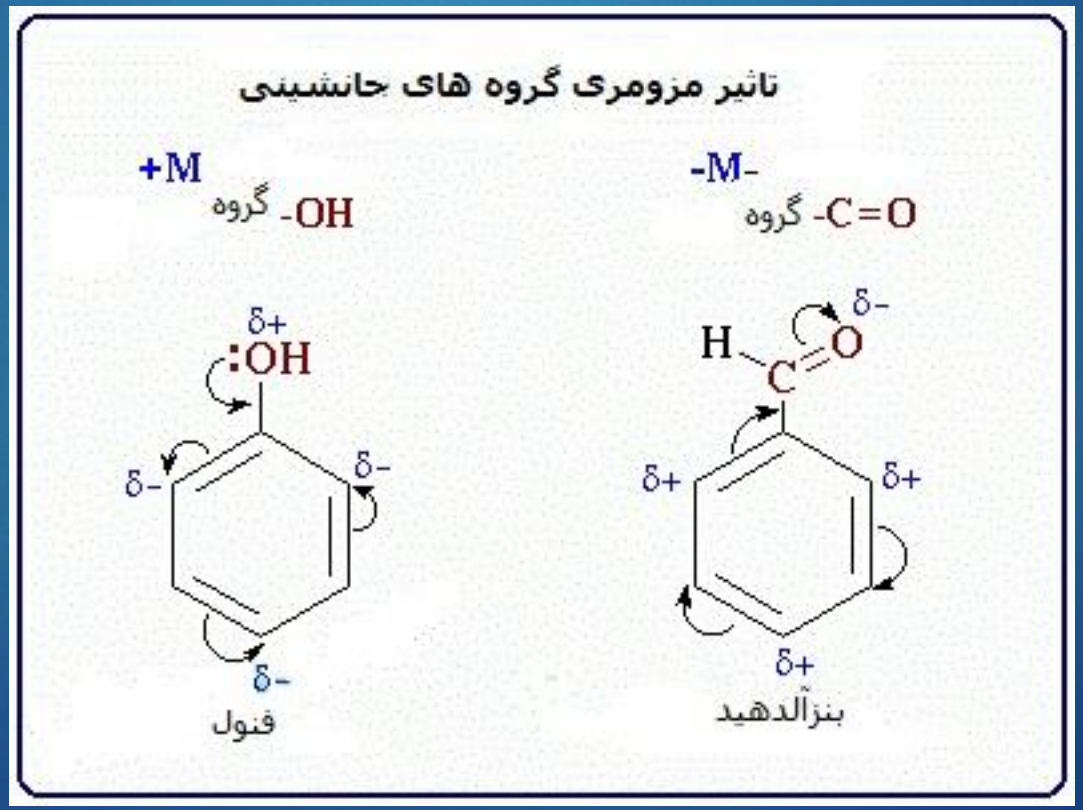
اثرهای یاافکت های درون مولکولی :

اثر مزومریک

اثر مزومریک به دو نوع تقسیم می شود

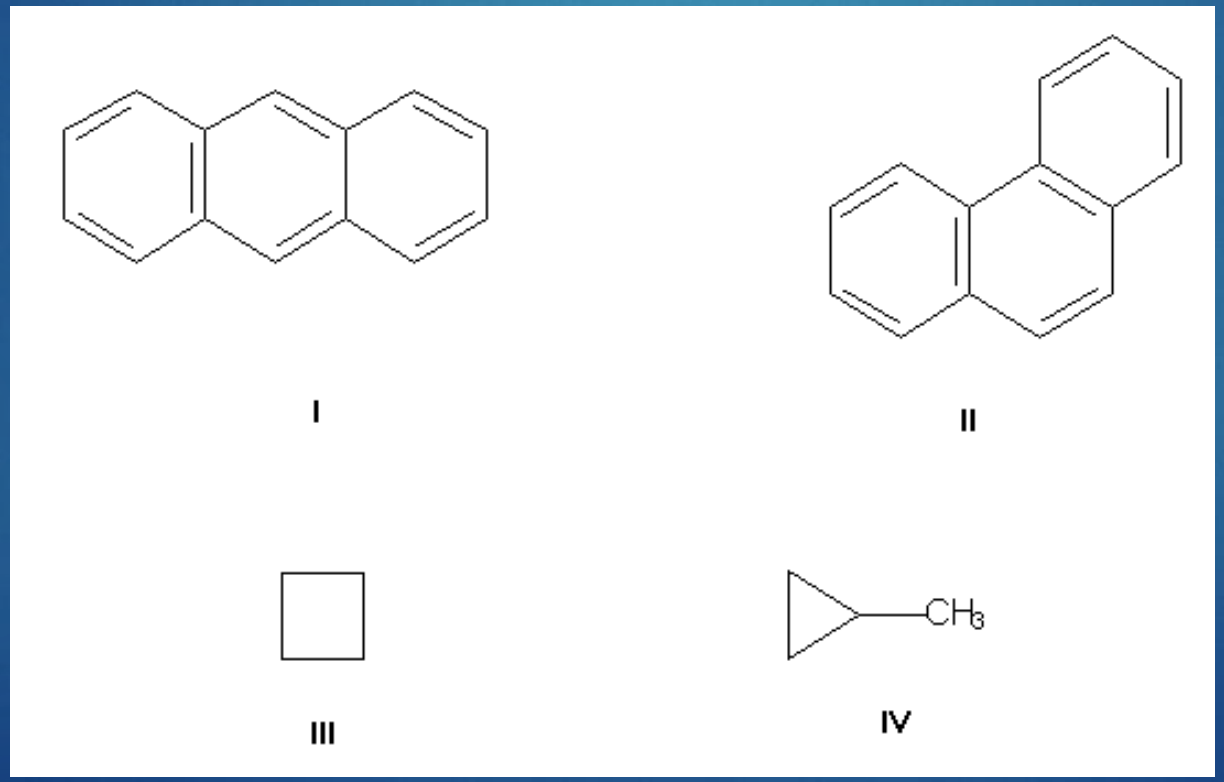
۱- مزومری مثبت +M

۲- مزومری منفی -M



ایزومریزاسیون

- ۱- ایزومرهای ساختاری
  - الف) اسکلتی



- ب) ایزومرهای موقعیتی

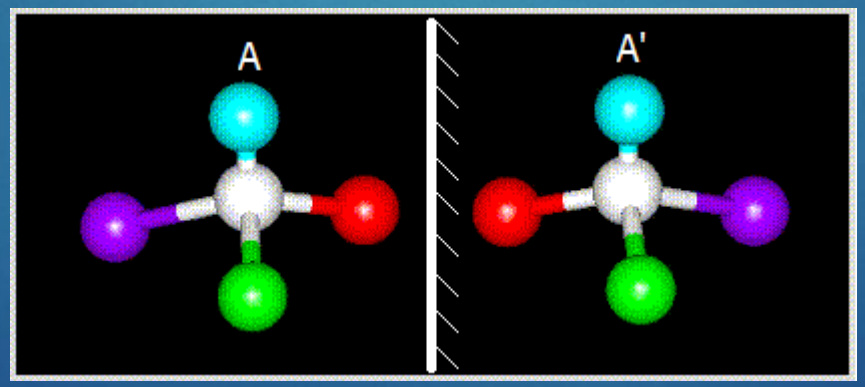
$CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_3$ $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

- ج) ایزومرهای ظرفیتی

$CH_2=CH-CH_2CH_3$ $CH_3-CH=CH-CH_3$

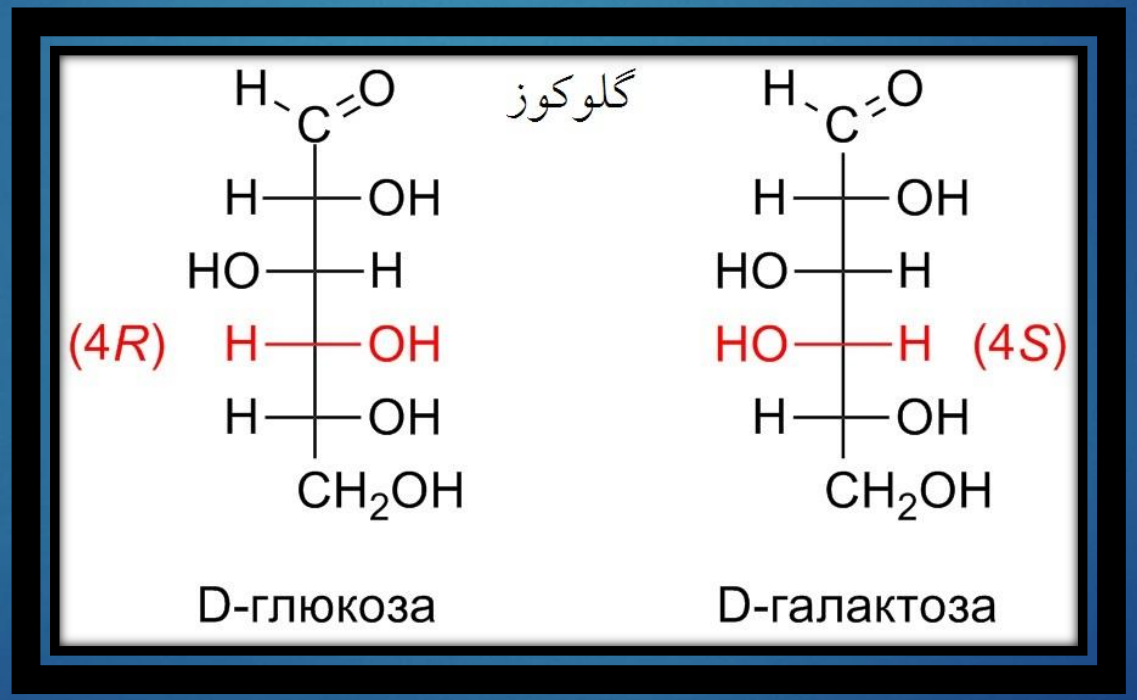
۲- ایزومرهای فضایی

- الف) N-آنتیومرها

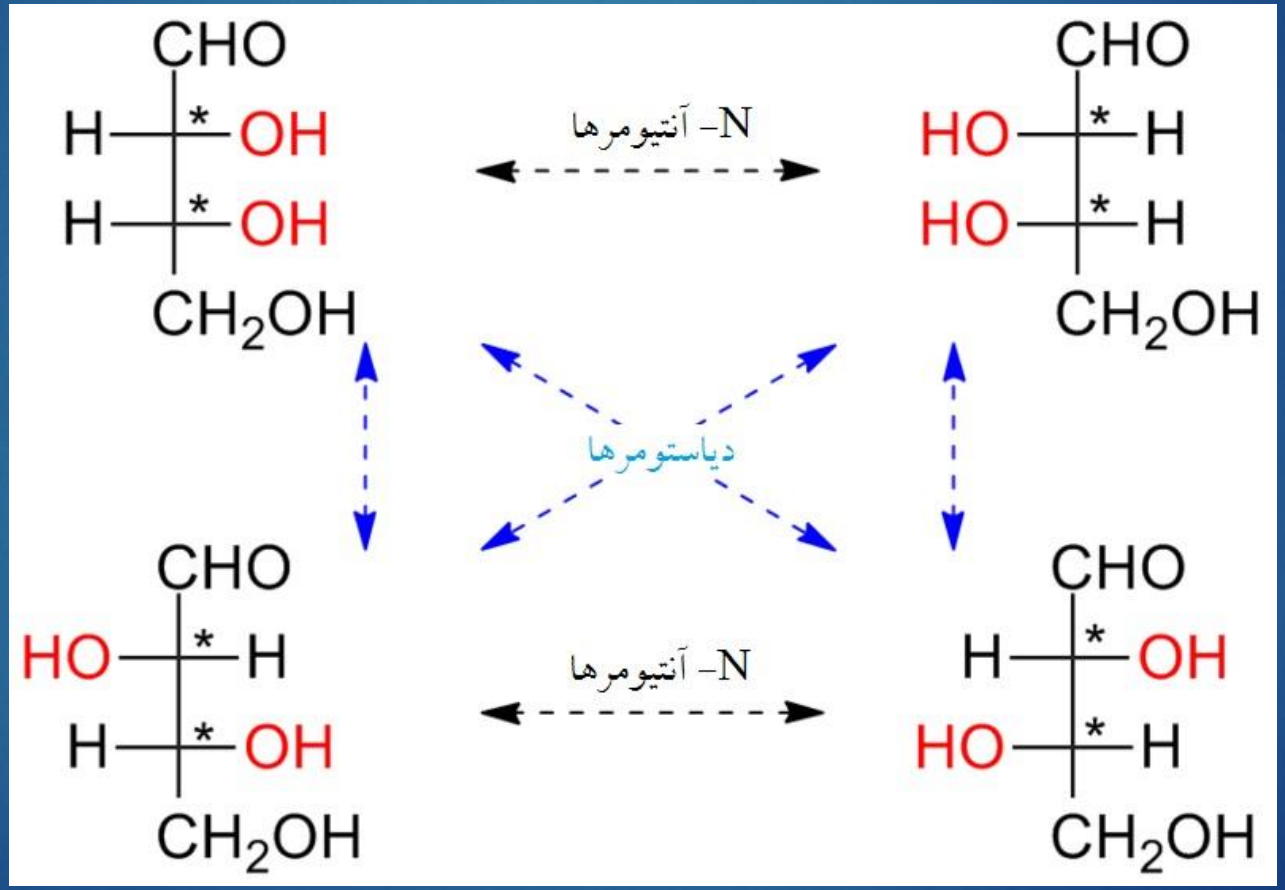


ایزومرهای فضایی

ب) دیاستومرها



ایزومرهای فضایی



ایزومرهای فضایی

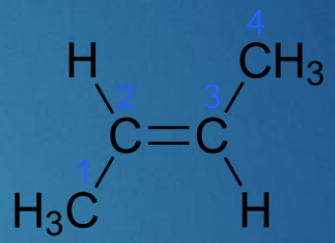
قاعده توالی

- ۱- اگر هر چهار اتم متصل به مرکز کایرال متفاوت باشند اولویت به عدد اتمی می باشد در حقیقت اتمی که دارای بزرگترین عدد اتمی باشد دارای بالاترین اولویت خواهد بود

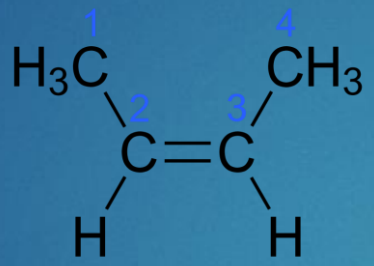
- ۲- اگر با استفاده از قاعده ۱ نتوانستیم اولویت بین دوگرو را تعیین نماییم، باید اولویت را با مقایسه اتم های بعدی در گروه تعیین کنیم

ایزومرهای فضایی

- یکی دیگر از انواع ایزومرهای فضایی حالت سیس (نزدیک) ترانس (دور) می باشد.
- چنین ایزومرهای فضایی خصوصیت ترکیباتی که دارای پیوند دوگانه C-C دارند، می باشد

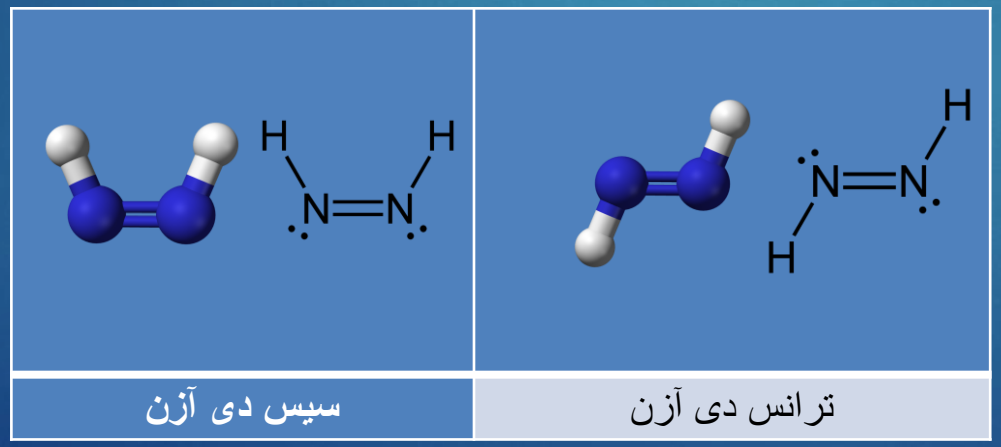


- ترانس -۲-بوتن



سیس-۲-بوتن

- عناصری همچون ازت که دارای جفت الکترون غیر پیوندی باشند نیز می توانند چنین ایزومرهایی داشته باشند



سیس دی آزن	ترانس دی آزن

گروه های عاملی در شیمی آلی

- گروه های عاملی شامل:
- ۱- هالیدها (ترکیبات هالوژندار)
- ۲- ترکیبات ازت دار
- ۳- ترکیبات اکسیژن دار
- ٤- ترکیبات گوگرددار

هیدروکربن ها

- بیشترین ترکیبات آلی موجود در طبیعت، شامل هیدروکربن هایی می شوند که در مولکول خود فقط کربن و هیدروژن دارند.

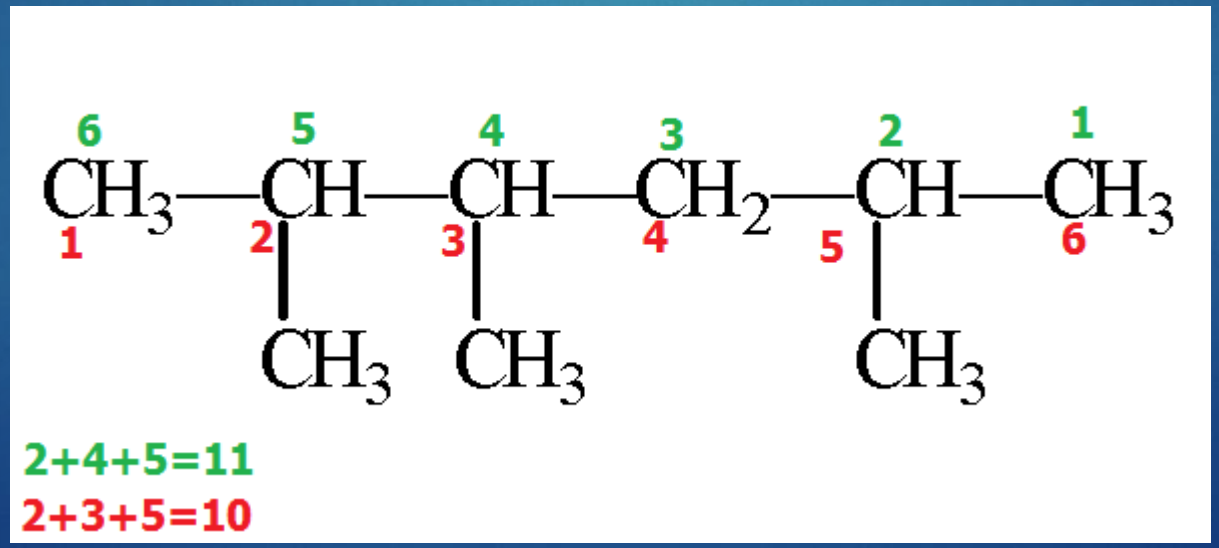
- هیدروکربن ها بر اساس وجود پیوند های ساده، دوگانه و سه گانه بین پیوند C-C تقسیم بندی می شوند.

۱- آلکان ها

هیدروکربن هایی که زنجیره ای بوده و در مولکول بین دو اتم کربن همجوار فقط پیوند ساده (یگانه) کووالانسی داشته باشد، هیدروکربن های اشباع شده یا پارافین (اسم قدیمی) و یا آلکان نامیده می شوند. ساده ترین ترکیب از آلکان ها متان می باشد فرمول عمومی آلکان ها C_nH_{2n+2} می باشد.

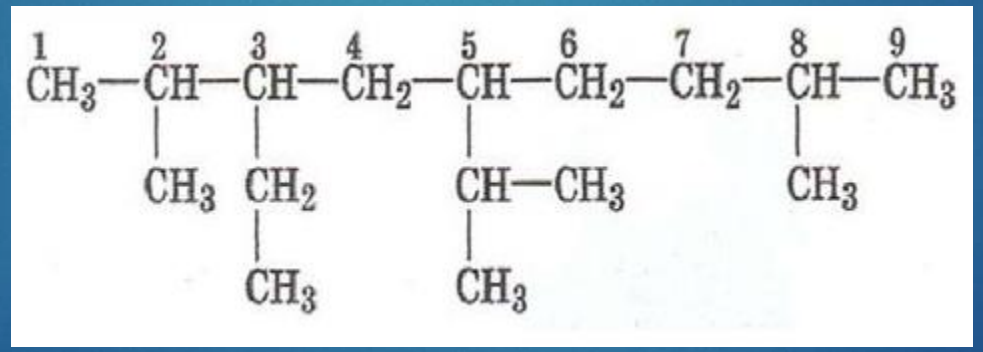
ایزومریزاسیون و نام گذاری آلکن ها

- آلکان ها می توانند دارای زنجیره های ساده (نرمال) یا شاخه دار باشند.
- برای نامگذاری آلکان ها، زنجیره ای که دارای بیسترینتعداد کربن است را به عنوان پایه انتخابنموده و در صورت وجود شاخه؛ شماره کربن شاخه اصلی را طوری انتخاب می نماییم که مجموع جبری عدد شاخه ها کمترین عدد بدست آید



ایزومریزاسیون و نام گذاری آلکن ها

- اگر در مولکول آلکان جانشینان مختلفی وجود داشته باشند که تعداد اتم کربن در آنها متفاوت باشد، نام گذاری جانشینان را طوری انتخاب می کنیم که اولین حرف این جانشینان از نظر حروف الفبا نزدیکترین باشد.



ایزومریزاسیون و نام گذاری آلکن ها

نامگذاری گروه آلکیل

- اگر از مولکول آلکان یک اتم هیدروژن جدا کنیم، باقی‌مانده **گروه آلکیل** نام دارد. فرمول کلی آلکیل‌ها به صورت C_nH_{2n+1} است.

- این گروهها با حذف «آن» از نام آلکان مربوطه و جایگزین نمودن آن بوسیله «ایل» نامگذاری می‌شوند، مجموع آنها به گروه آلکیل معروف‌اند.

منابع و روش های تولید آلکان ها

- ۱- نفت و گاز طبیعی،
- ۲- هیدروژناسیون زغال سنگ،
- ۳- روش فیشر و تروپش
- ٤- کاهش آلکیل هالید
- الف) هیدرولیز توسط واکنشگر گرینیار
- ب)احیاء و کاهشبه وسیله فلز و اسید
- ج) برقراری پیوند آلکیل هالیدها با ترکیبات فلزی آلی

منابع و روش های تولید آلکان ها

- روش فیشر و تروپش

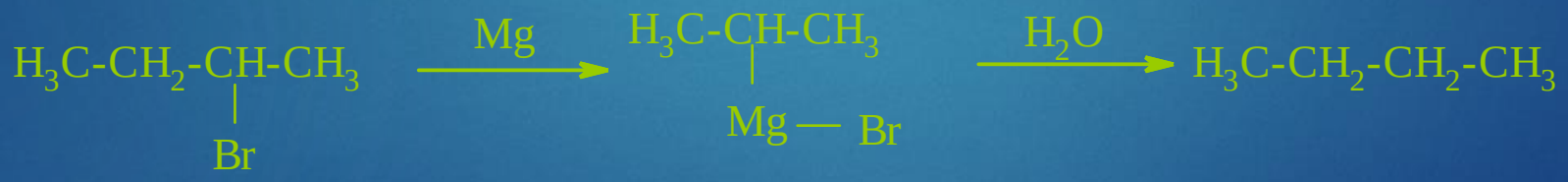
$$CO_2 + 4H_2O \xrightarrow[Ni]{400\ ^0C} CH_4 + 2H_2O$$

$$CO + 3H_2O \xrightarrow{300\ ^0C} CH_4 + H_2O$$

$$CO + H_2O \xrightarrow[Co]{290\ ^0C} C_nH_{2n+2}$$

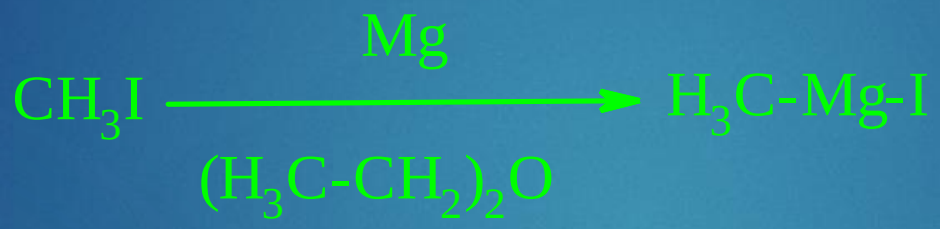
منابع و روش های تولید آلکان ها

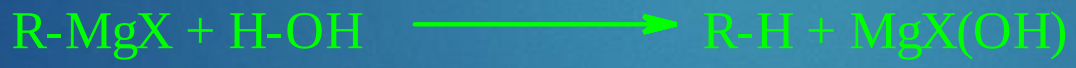
- ٤- کاهش الکیل هالید
- الف) هیدرولیز توسط واکنش گر گرینیار



منابع و روش های تولید آلکان ها

- واکنشگر گرینیار





منابع و روش های تولید آلکان ها

- ٤- کاهش الکیل هالید
- ب) احیاء و کاهش به وسیله فلز و اسید

$$RX + Zn + H^+ \longrightarrow R\text{-}H + Zn^{2+} + X^-$$

$$H_3C\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_3 \xrightarrow{Zn + H^+} H_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

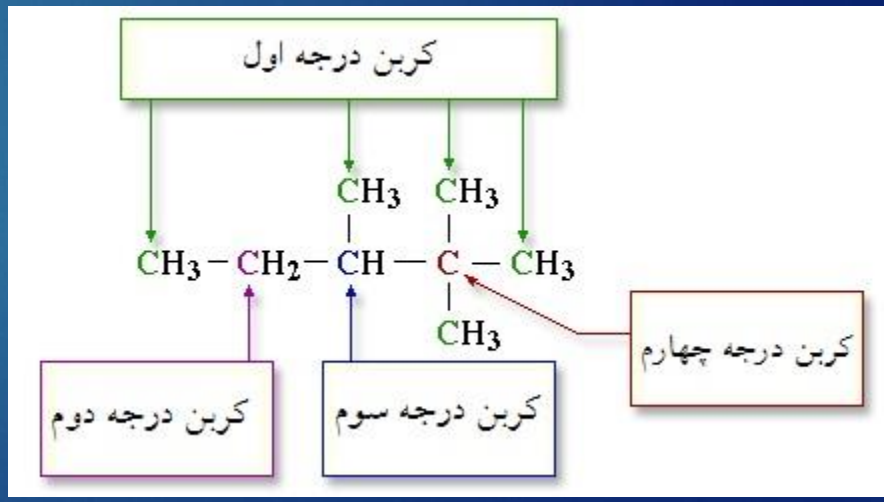
منابع و روش های تولید آلکان ها

- ٤- کاهش الکیل هالید
- ج) برقراری پیوند آلکیل هالیدها با ترکیبات فلزی آلی

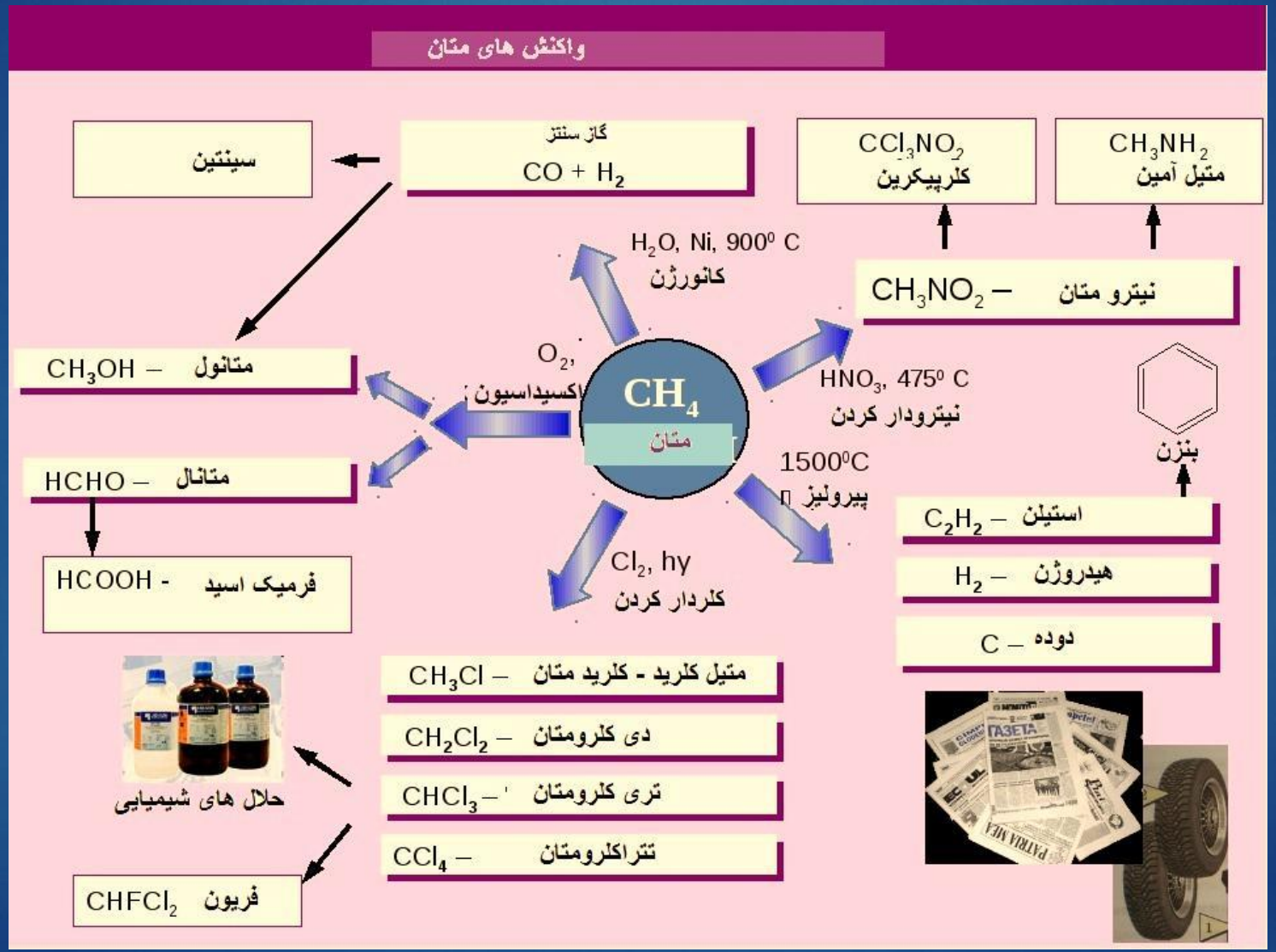
$$\begin{array}{l} R \\ | \\ R\text{-}Cu\text{-}Li \end{array} + R''X \longrightarrow R\text{-}R'' + R\text{-}Cu + Li\text{-}X$$

$$R\text{-}X \xrightarrow{Li} R\text{-}Li \xrightarrow{Cu\text{-}X} \begin{array}{l} R \\ | \\ R\text{-}Cu\text{-}Li \end{array} \xrightarrow{R''\text{-}X} R\text{-}R''$$

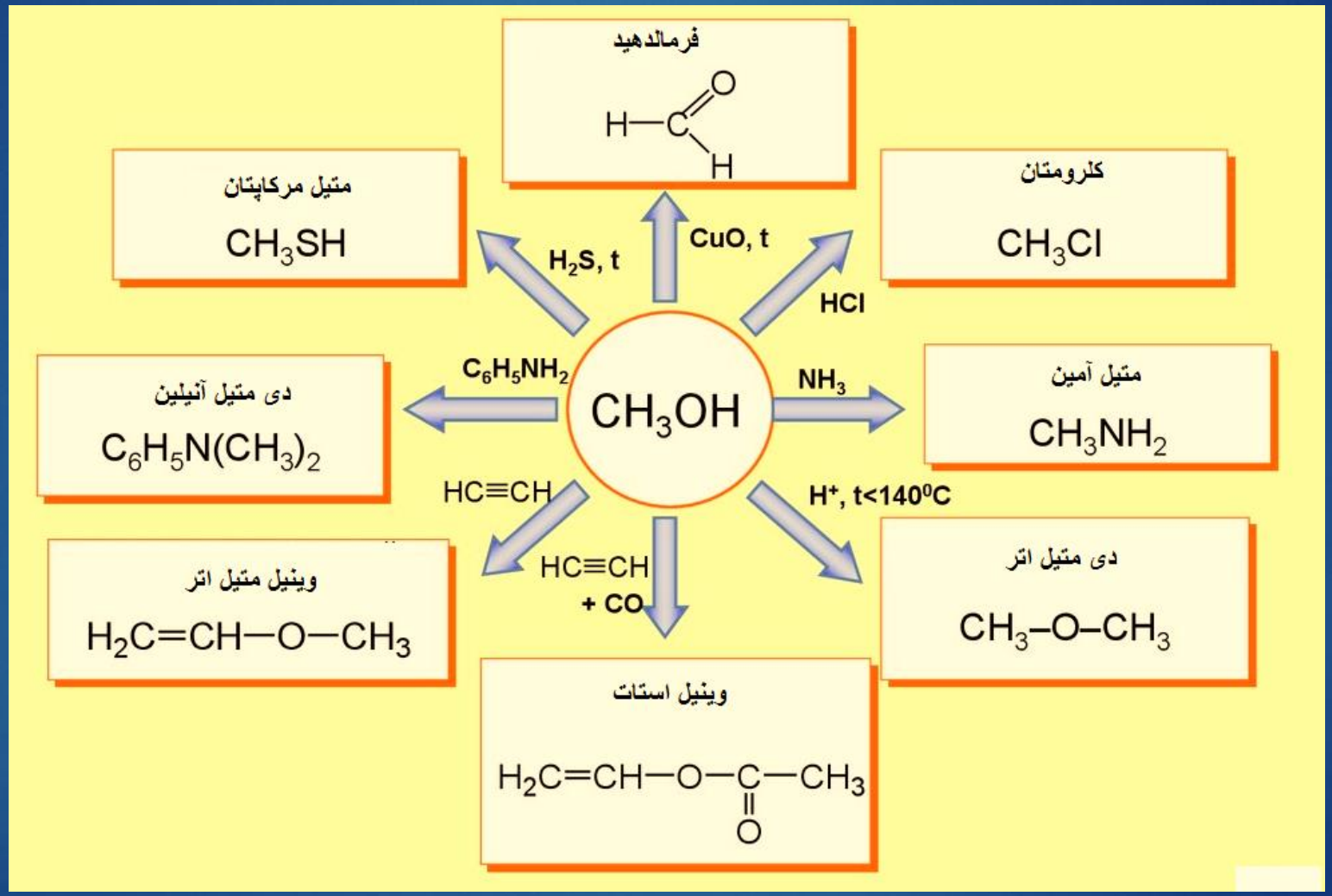
$$H_3CI \xrightarrow{Li} H_3C\text{-}Li \xrightarrow{CuI} \begin{array}{l} H_3C\text{-}Cu\text{-}Li \\ | \\ CH_3 \end{array} \xrightarrow{H_3C(CH_2)_6\text{-}CH_2\text{-}I} H_3C\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_3$$



خواص شیمیایی متان

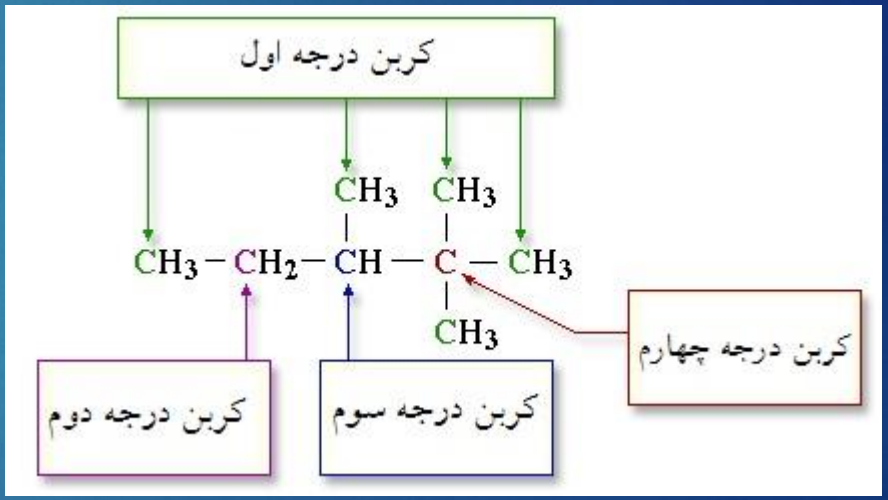


واکنش های متانول



واکنش های جانشینی هیدروژن با رادیکال آزاد

- الف) هالوژناسیون آلکان ها



مکانیسم واکنش

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\bullet$$

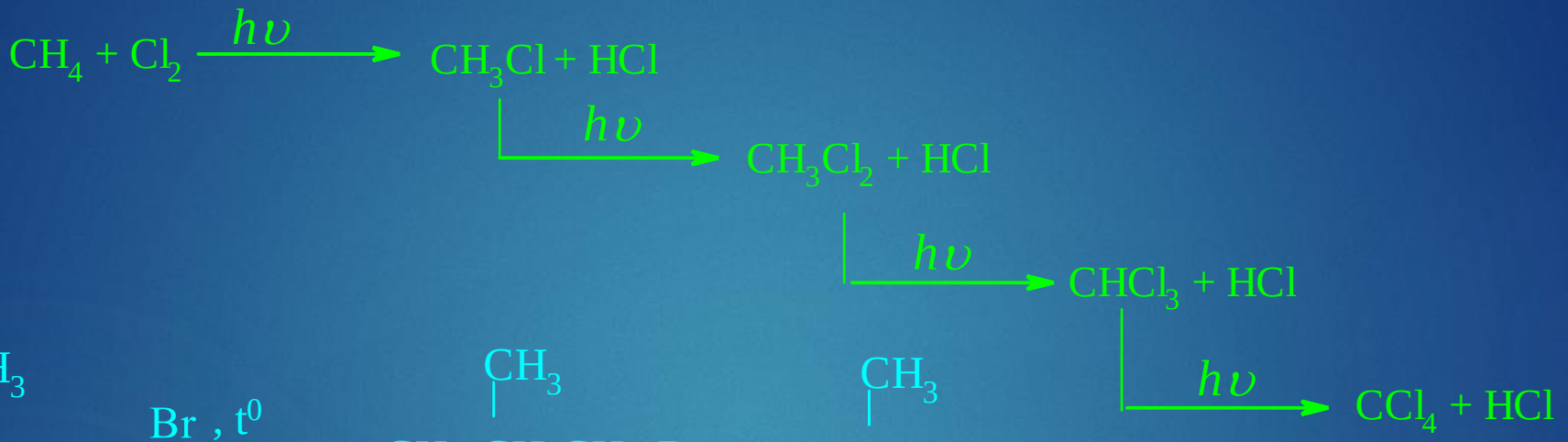
$$Cl\bullet + CH_4 \longrightarrow HCl + \bullet CH_3$$

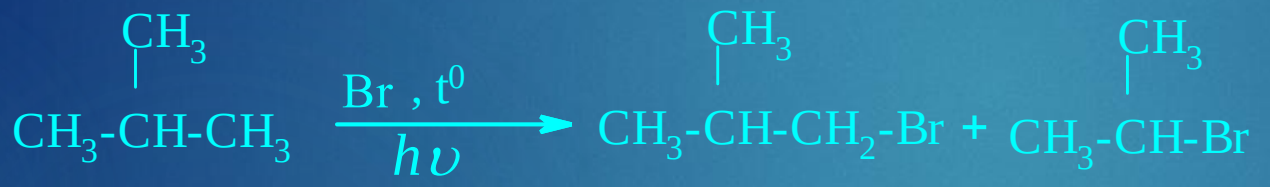
$$\bullet CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\bullet \quad \text{и т.д.}$$

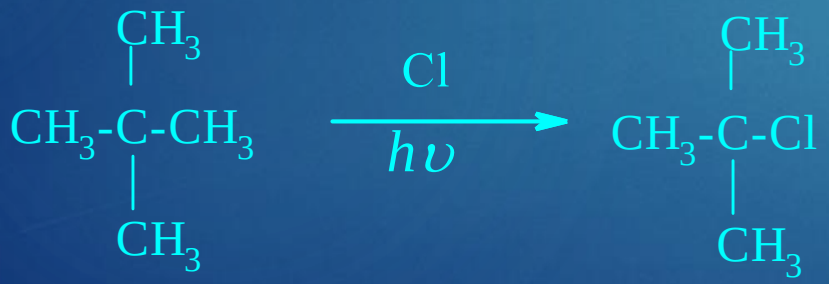
$$CH_3\bullet + \bullet Cl \longrightarrow CH_3Cl$$

$$CH_3\bullet + \bullet CH_3 \longrightarrow CH_3{-}CH_3$$

واکنش های جانشینی هیدروژن با رادیکال آزاد

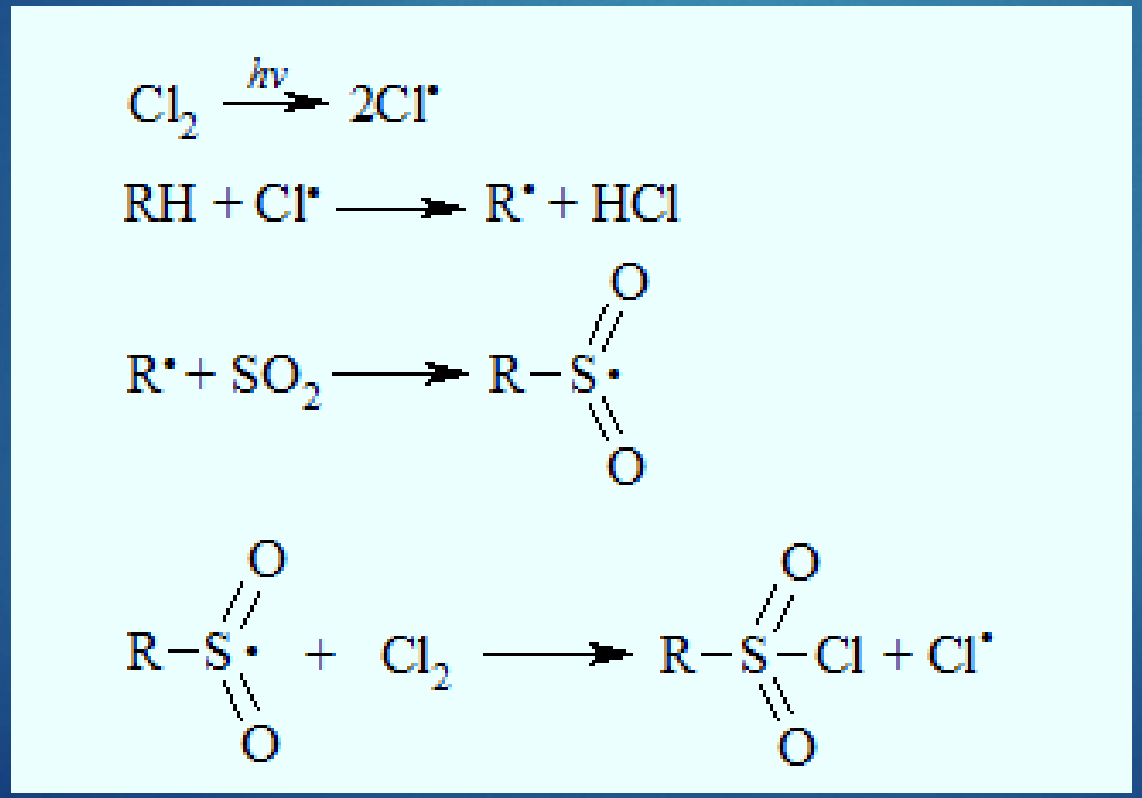






واکنش های جانشینی هیدروژن با رادیکال آزاد

- ب) سولفوکلراسیون آلکان ها



- مکانیسم واکنش

واکنش های جانشینی هیدروژن با رادیکال آزاد

- ج) سولفواکسیداسیون آلکان ها

$$2R{-}H + 2SO_2 + O_2 \longrightarrow 2R{-}SO_2OH$$

- مکانیسم واکنش

$$\dot{R} + SO_2 \longrightarrow R{-}\dot{S}O_2$$

$$R{-}\dot{S}O_2 + O_2 \longrightarrow R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}{-}O{-}\dot{O}$$

$$R'{-}H + R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}{-}O{-}\dot{O} \longrightarrow \dot{R}' + R{-}SO_2{-}OOH$$

آلکان پروکسی سولفواسید

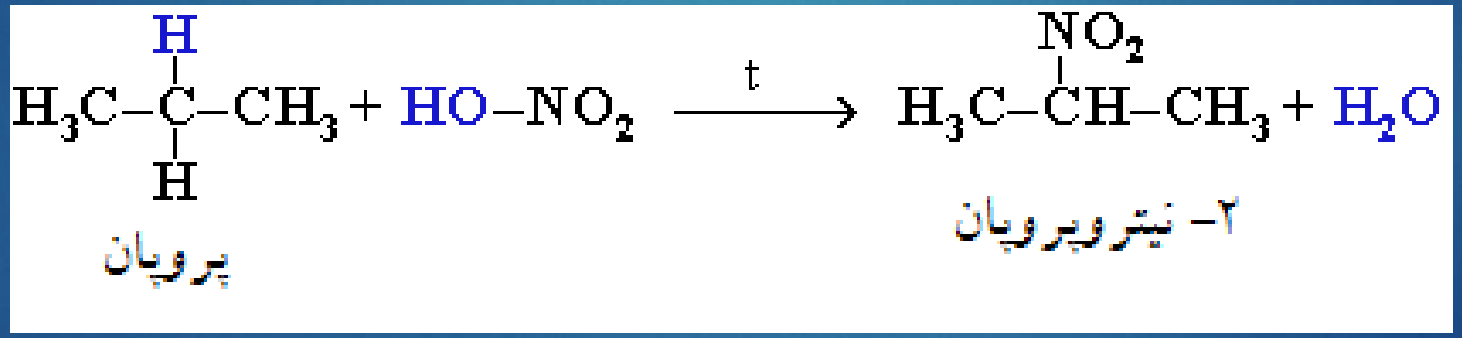
$$R{-}SO_2{-}OOH \longrightarrow R{-}SO_2\dot{O} + \dot{O}H$$

$$R{-}SO_2\dot{O} + R''{-}H \longrightarrow R{-}SO_2{-}OH + \dot{R}''$$

واکنش های جانشینی هیدروژن

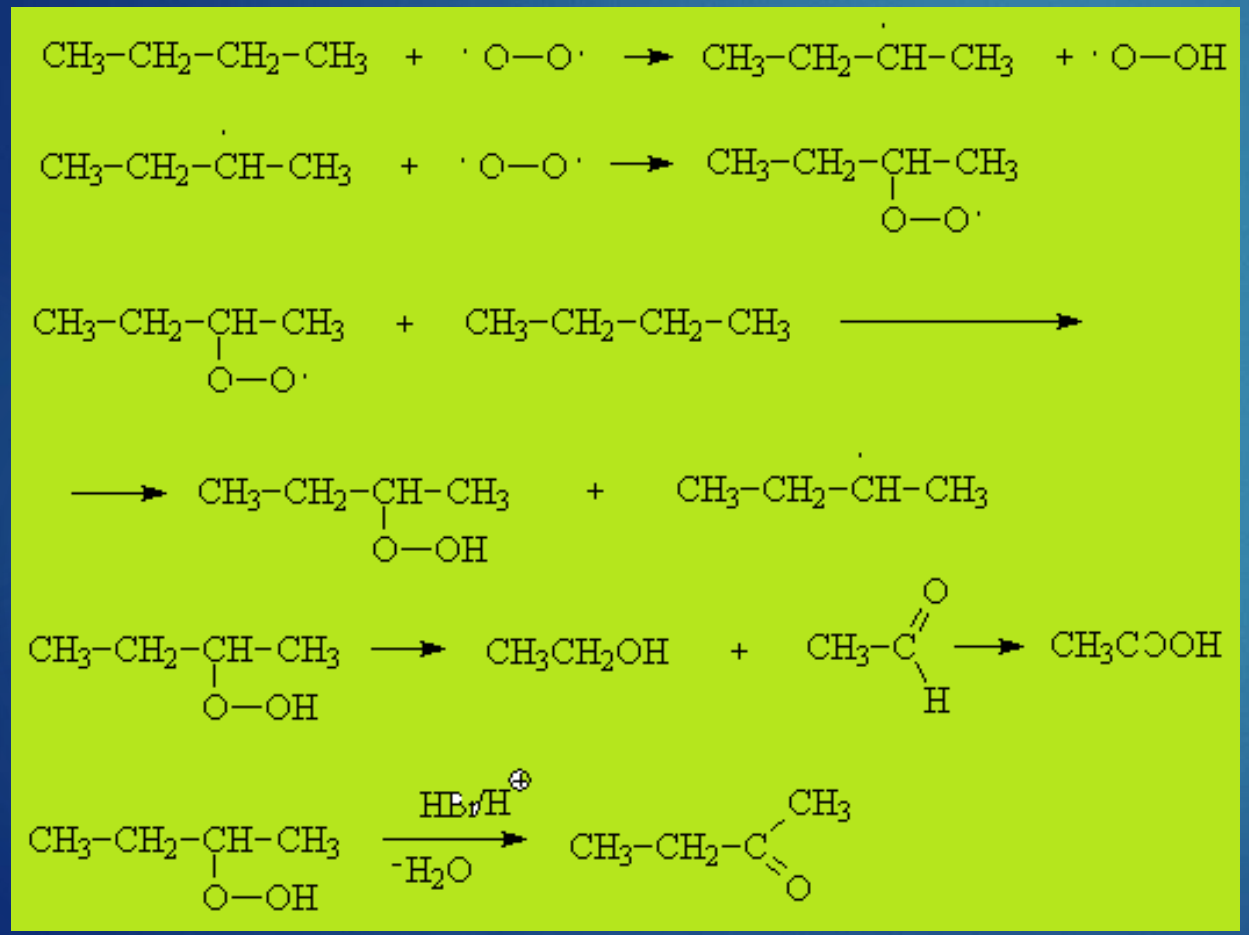
- د) افزایش گروه نیترو به آلکان ها

$$R - H \xrightarrow[t^o]{HNO_3\ (aq),\ NO_2} R - NO_2$$



واکنش های جانشینی هیدروژن

ه) اکسیداسیون آلکان ها



مکانیسم واکنش

واکنش آلکان ها در دمای بالا (واکنش های گرمایی آلکان ها)

$$CH_4 \xrightarrow{800\text{-}1000\ ^0C} CH \equiv CH + CH_2 = CH_2 + H_2$$

$$CH_3 - CH_3 \xrightarrow{575\text{-}650\ ^0C} CH \equiv CH + CH_2 = CH_2 + H_2$$

$$CH_3 - CH_2 - CH_3 \rightarrow CH_3 - CH = CH - CH_3$$

$$CH_3 - CH_2 - CH_3 \rightarrow CH_2 = CH_2 + CH_3 - CH_3$$

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \xrightarrow[500\ ^0C]{Ni} \text{C}_6\text{H}_6 + 4H_2$$

۲- آلکن ها

ایزومریزاسیون و نام گذاری آلکن ها

ایزومریزاسیون آلکن ها

۱- ایزومری پیوند دوگانه

a). $H_2C^{1}=CH^{2}-CH_2^{3}-CH_2^{4}-CH_3^{5}$ ۱- پنتن

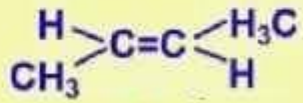
б). $CH_3^{1}-CH^{2}=CH^{3}-CH_2^{4}-CH_3^{5}$ ۲- پنتن

۲- ایزومری در زنجیره

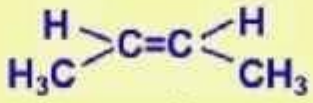
a). $H_2C^{1}=C^{2}(CH_3)-CH_2^{3}-CH_2^{4}-CH_3^{5}$ ۳-متیل، ۱-پنتن

б). $H_2C^{1}=CH^{2}-CH_2^{3}-CH(CH_3)^{4}-CH_3^{5}$ ۴-متیل،۱- پنتن

۳- ایزومری فضایی



ترانس- بوتن

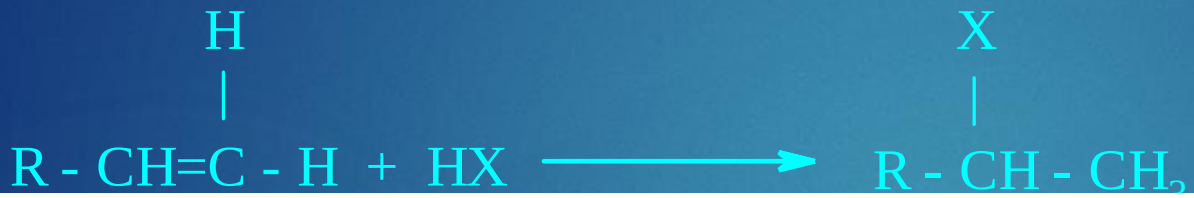


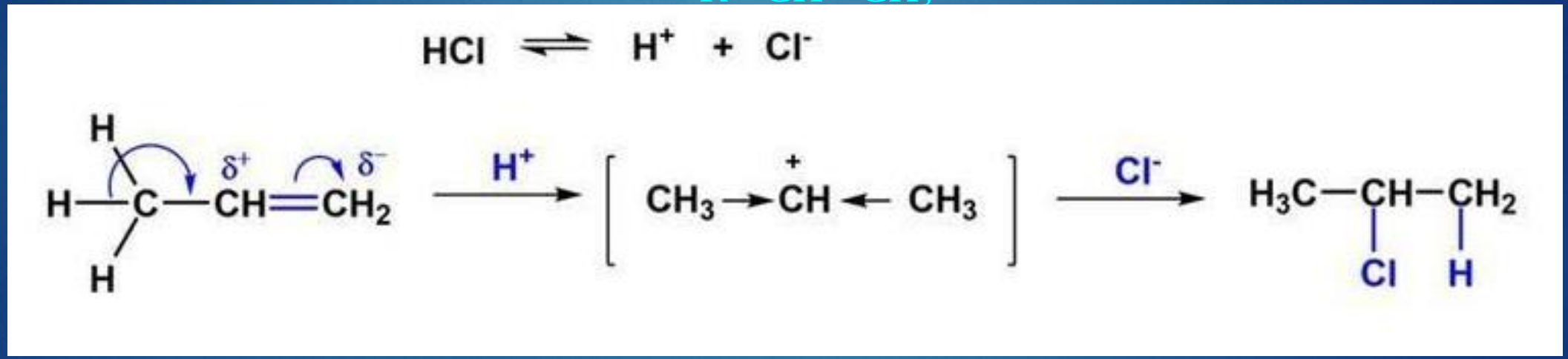
سیس-بوتن

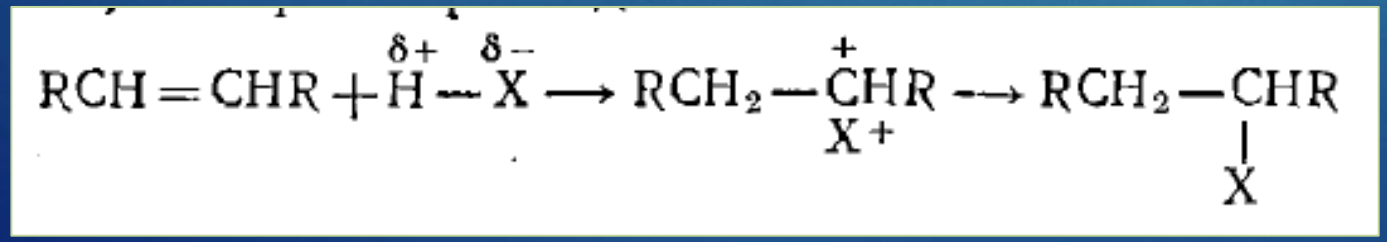
واکنش های آلکن ها

۱- واکنش آلکن ها با الکتروفیل ها

الف) واکنش های ترکیبی آلکن ها با H – الکتروفیل



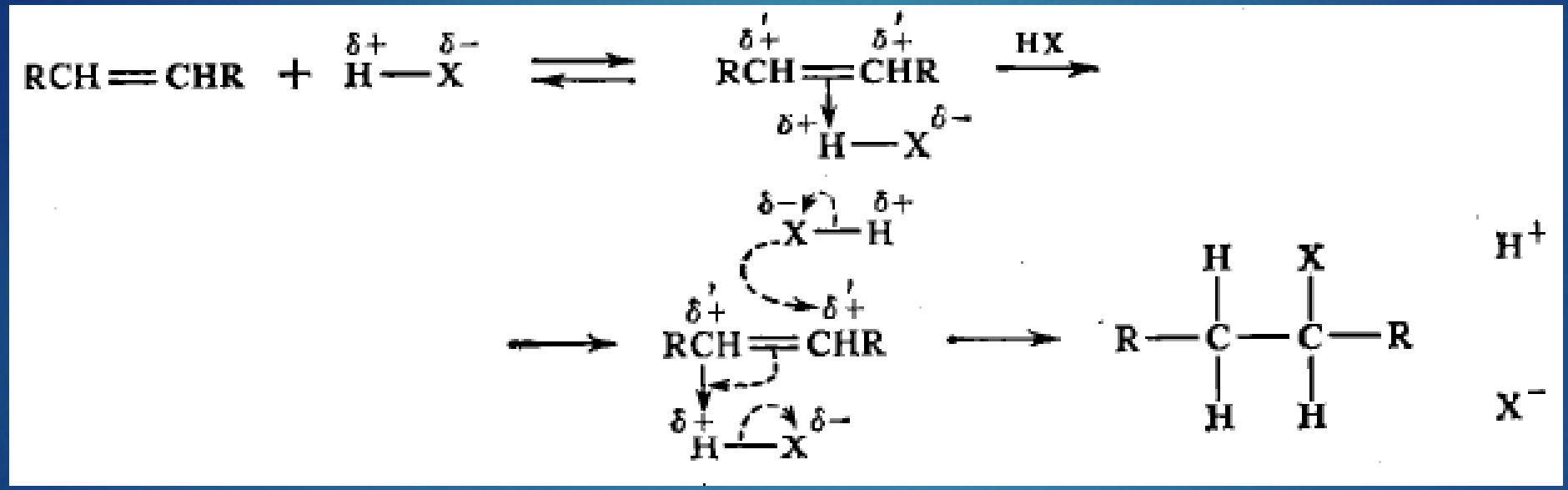


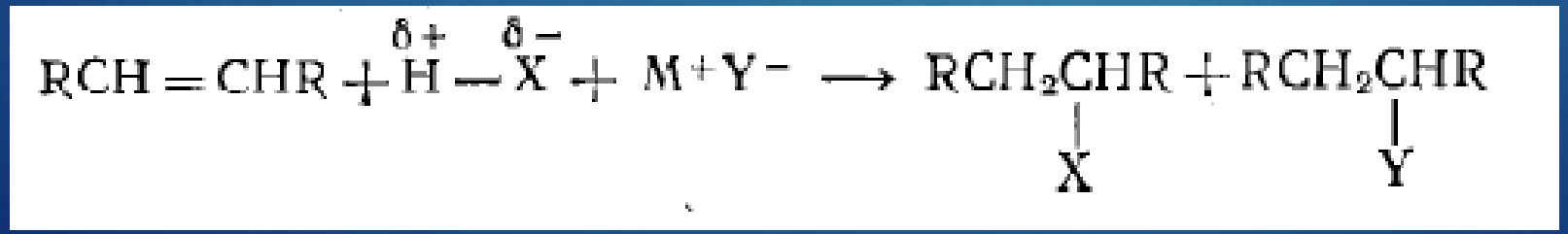


واکنش های آلکن ها

۱- واکنش آلکن ها با الکتروفیل ها

الف) واکنش های ترکیبی آلکن ها با H - الکتروفیل

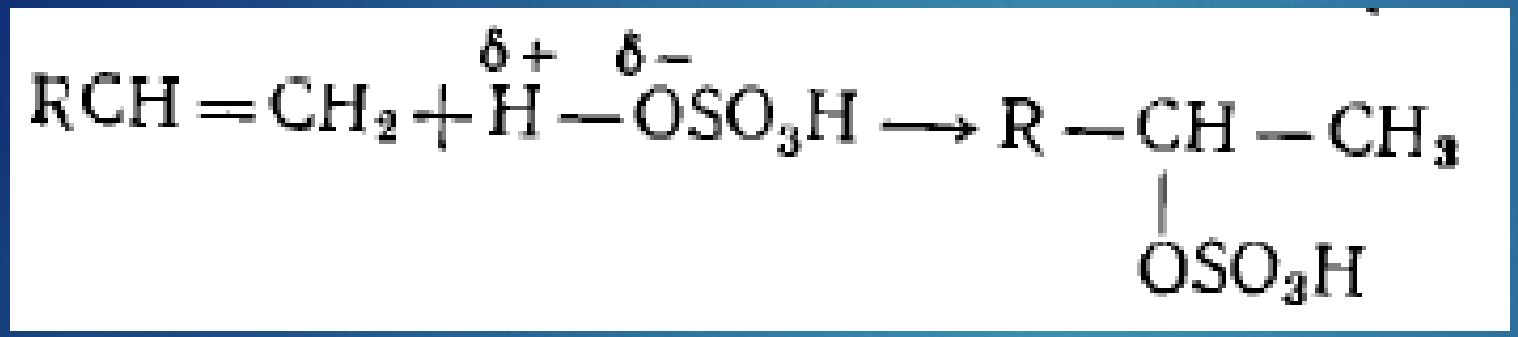


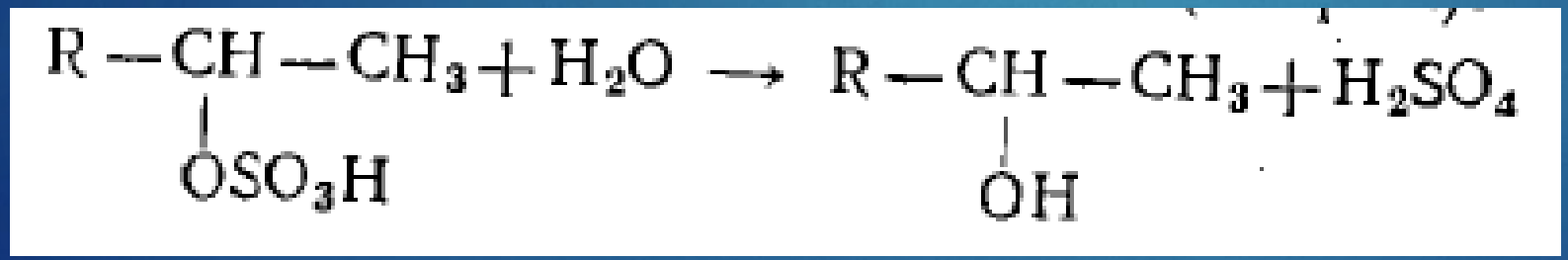


واکنش های آلکن ها

۱- واکنش آلکن ها با الکتروفیل ها

الف) واکنش های ترکیبی آلکن ها با H - الکتروفیل

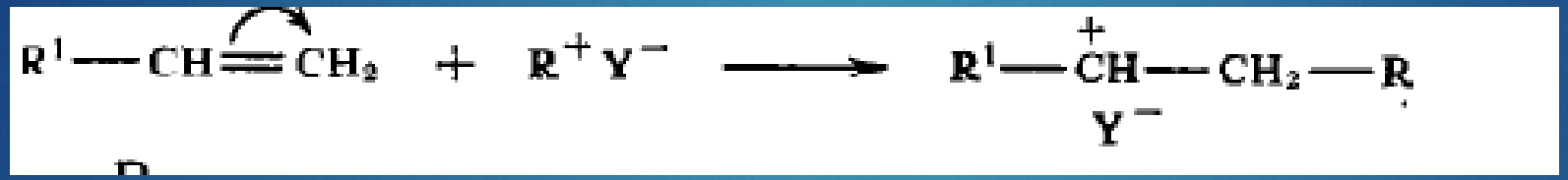




واکنش های آلکن ها

۱- واکنش آلکن ها با الکتروفیل ها

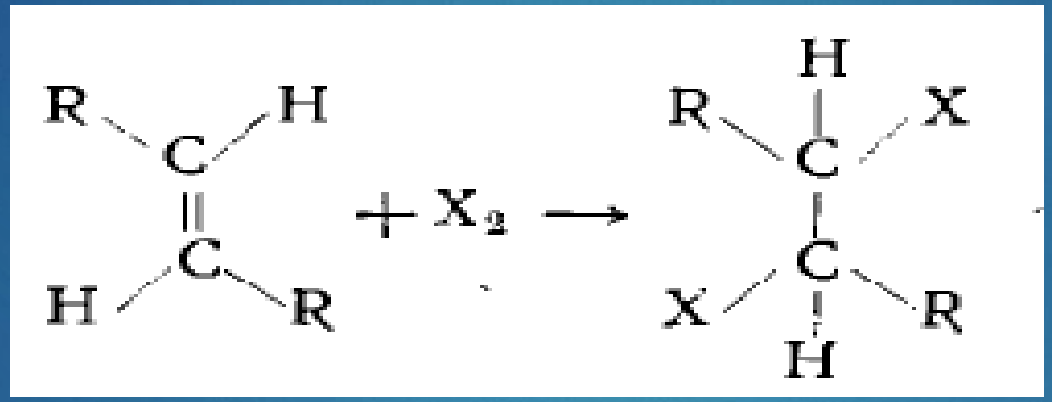
ب) واکنش های ترکیبی آلکن ها با C - الکتروفیل

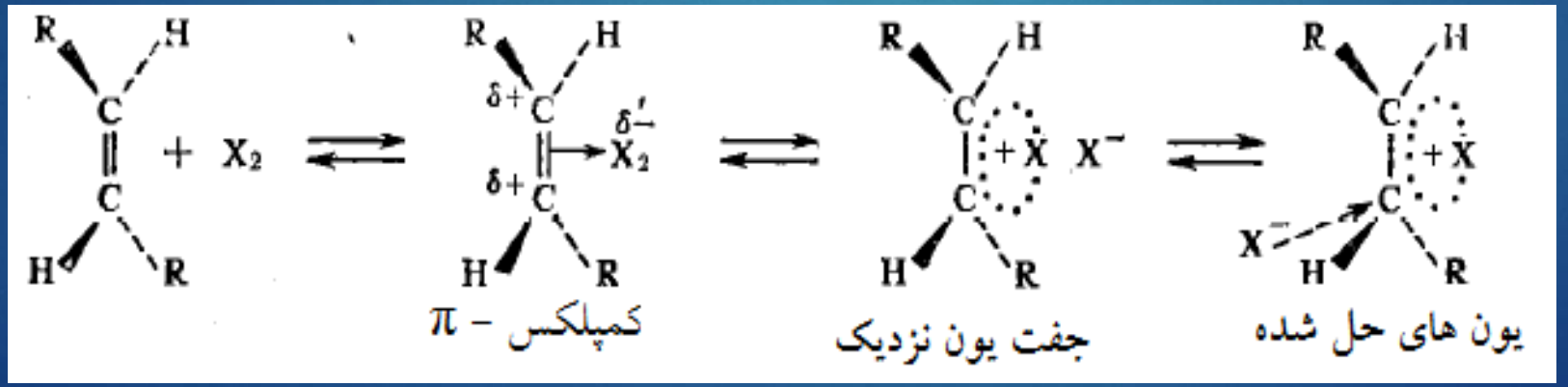


واکنش های آلکن ها

۱- واکنش آلکن ها با الکتروفیل ها

ج) واکنش های ترکیبی آلکن ها با هالوژن ها

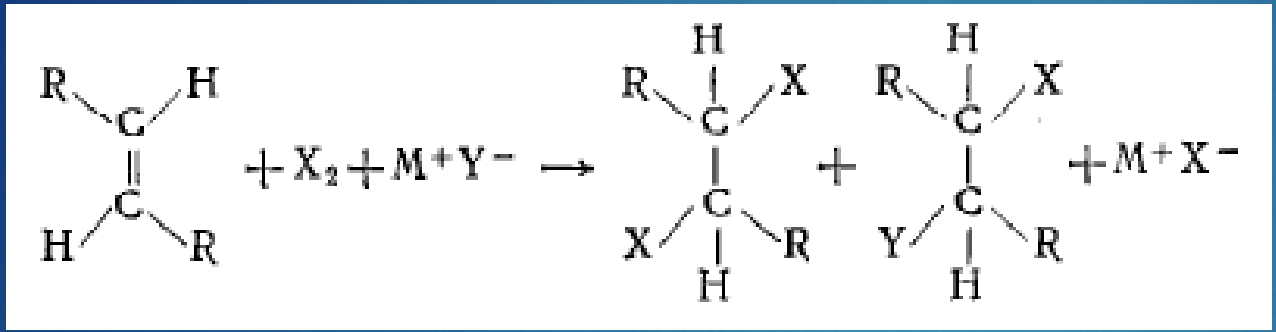


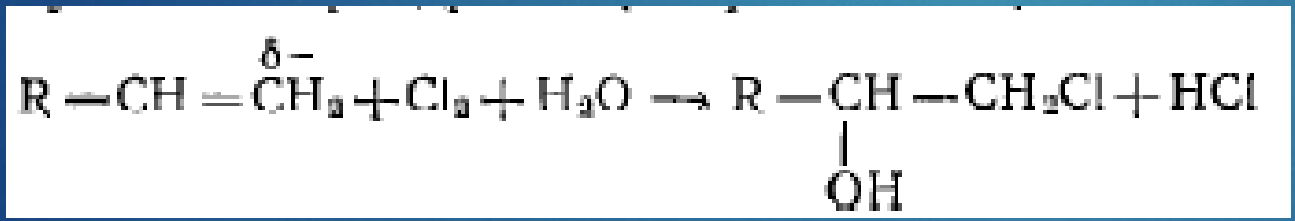


واکنش های آلکن ها

۱- واکنش آلکن ها با الکتروفیل ها

ج) واکنش های ترکیبی آلکن ها با هالوژن ها





واکنش های آلکن ها

۱- واکنش آلکن ها با الکتروفیل ها

د) واکنش های ترکیبی آلکن ها در تاثیر یون های فلزی

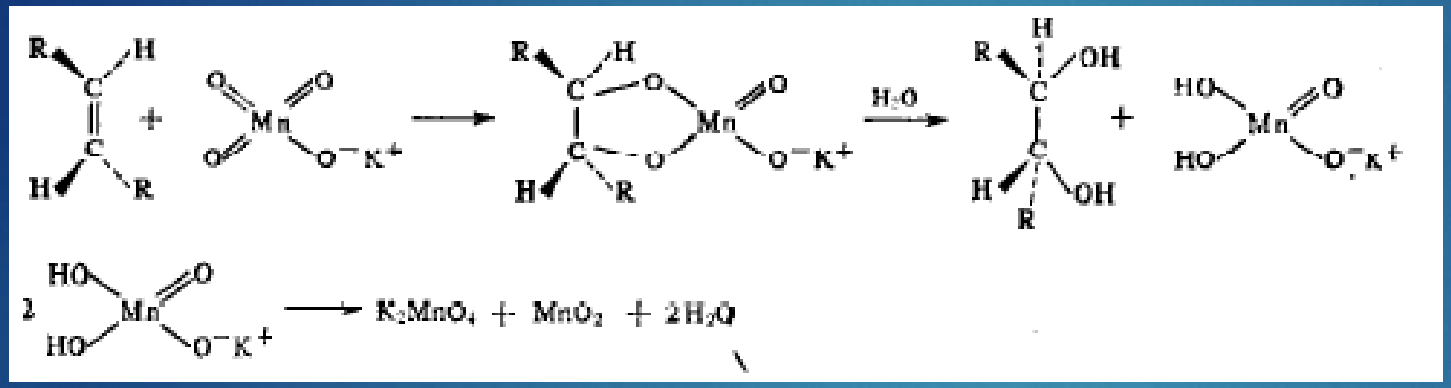
$$CH_2 = CH_2 + PdCl_2 \rightleftharpoons CH_2 = CH_2 \cdot PdCl_2$$

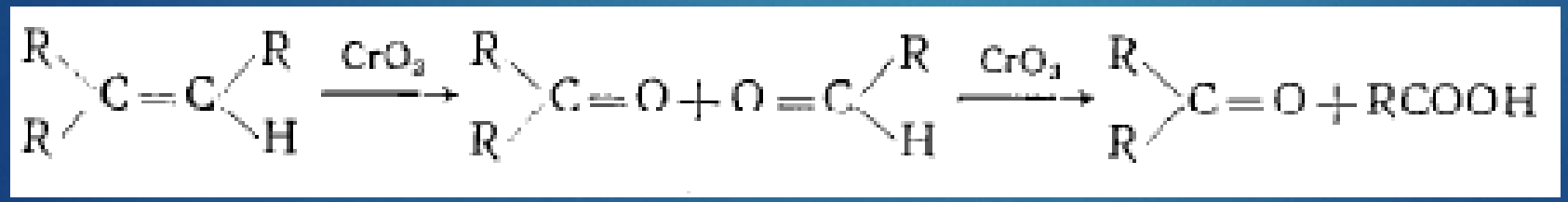
$$CH_2 = CH_2 + K_2PtCl_6 \rightleftharpoons KPtCl_3\,(CH_2 = CH_2) + KCl$$

واکنش های آلکن ها

۲- واکنش های اکسایشی آلکن ها

الف) اکسیداسیون توسط پرمنگنات پتاسیم یا اکسید کروم

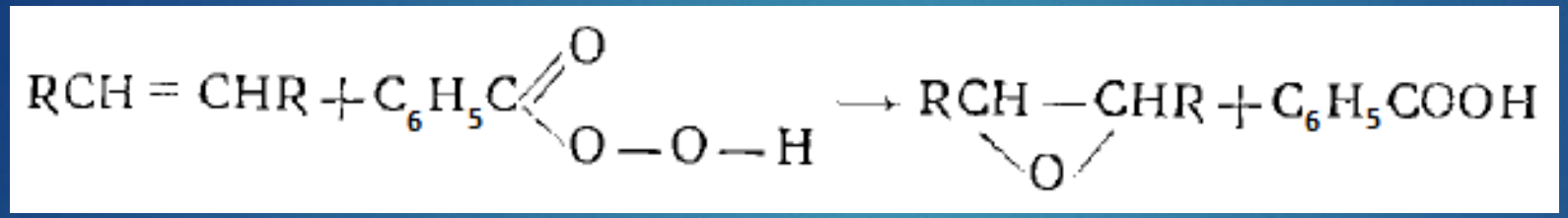


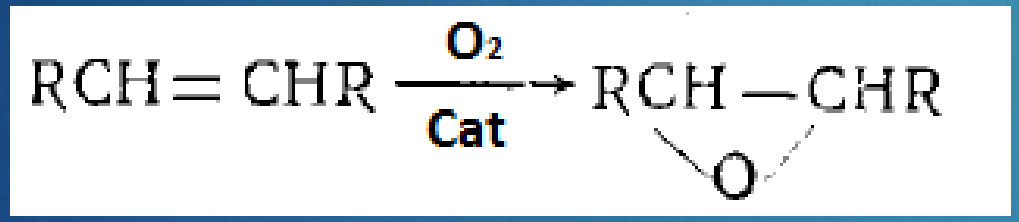


واکنش های آلکن ها

۲- واکنش های اکسایشی آلکن ها

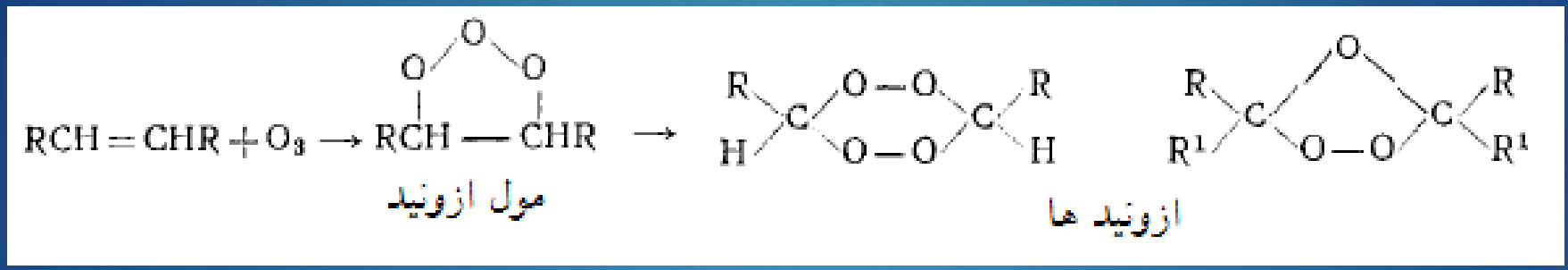
ب) اکسیداسیون توسط اکسیژن و اسید های پراکسیدی



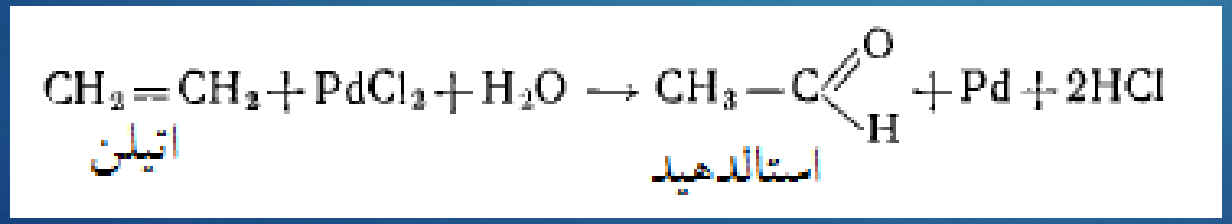


واکنش های آلکن ها
۲- واکنش های اکسایشی آلکن ها

ج) ازوژناسیون آلکن ها

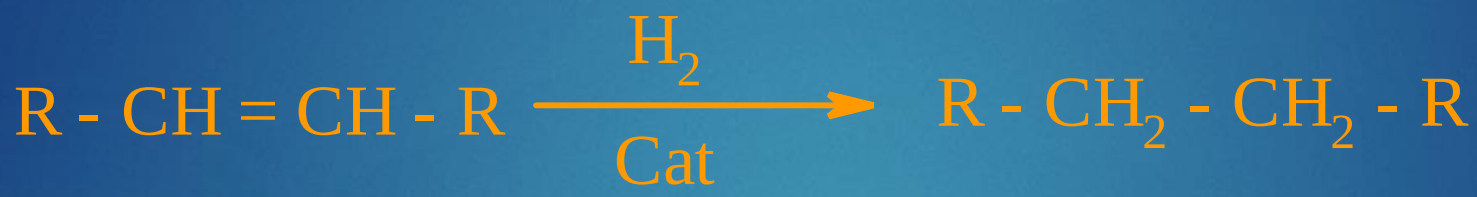


د) اکسیداسیون توسط نمک های پالادیوم



واکنش های آلکن ها

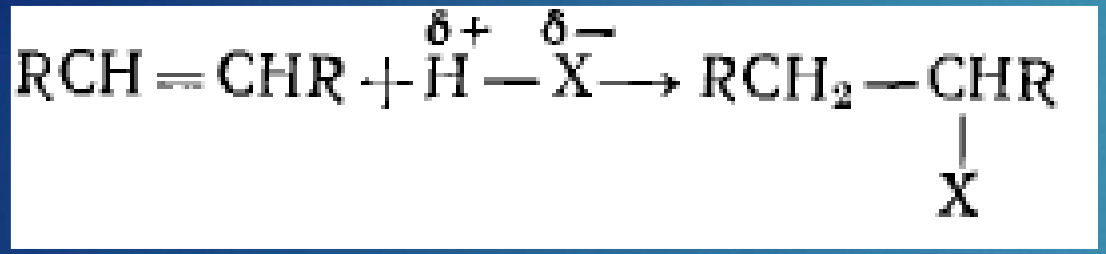
۳- هیدروژناسیون آلکن ها



واکنش های آلکن ها

٤- تاثیر آلکن ها بر واکنش گر های الکتروفیلی

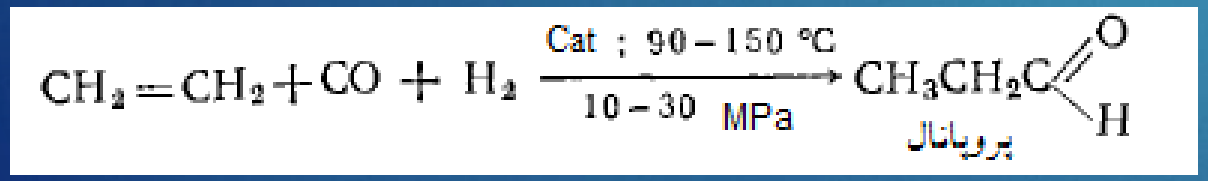
- ٤.١) واکنش آلکن ها با H – الکتروفیل (اسیدهای قوی)
- ٤.١.١) واکنش های ترکیبی با اسید سولفوریک و اسیدهای هالوژنی:



$$RCH=CHR + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{X} \longrightarrow RCH_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CHR}}$$

$X = Cl,\ Br,\ I,\ OSO_3H$

- ٤.١.٢) اکسوسنتز یا هیدروفرم آلکن ها:



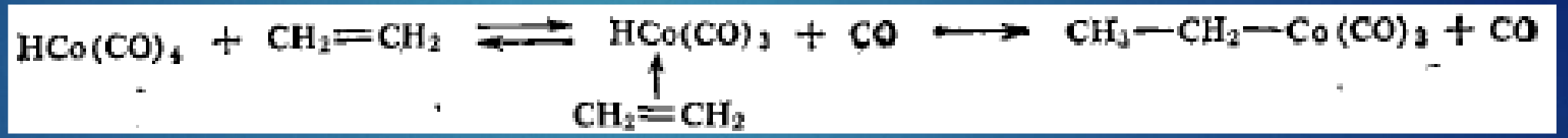
$$CH_2=CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow[10-30\ MPa]{Cat\ ;\ 90-150\ ^\circ C} CH_3CH_2C(=O)H$$

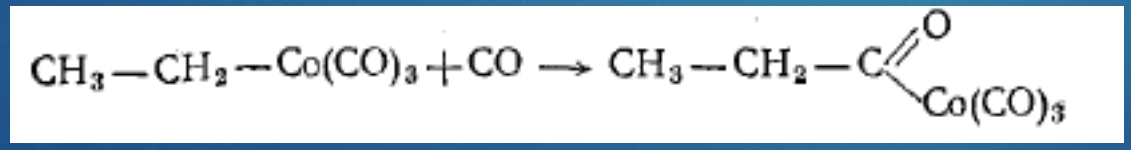
پروپانال

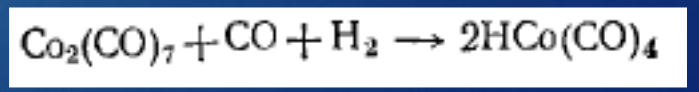
واکنش های آلکن ها

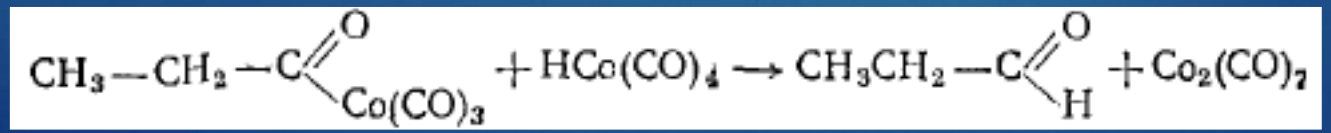
٤- تاثیر آلکن ها بر واکنش گر های الکتروفیلی

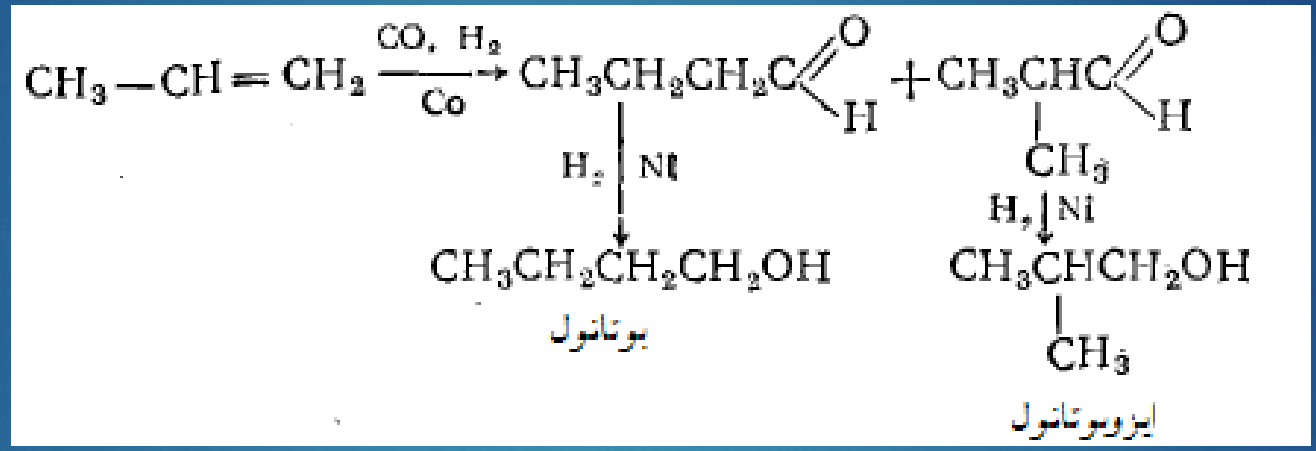
- ٤.١.٢) اکسوسنتز یا هیدروفرم آلکن ها:





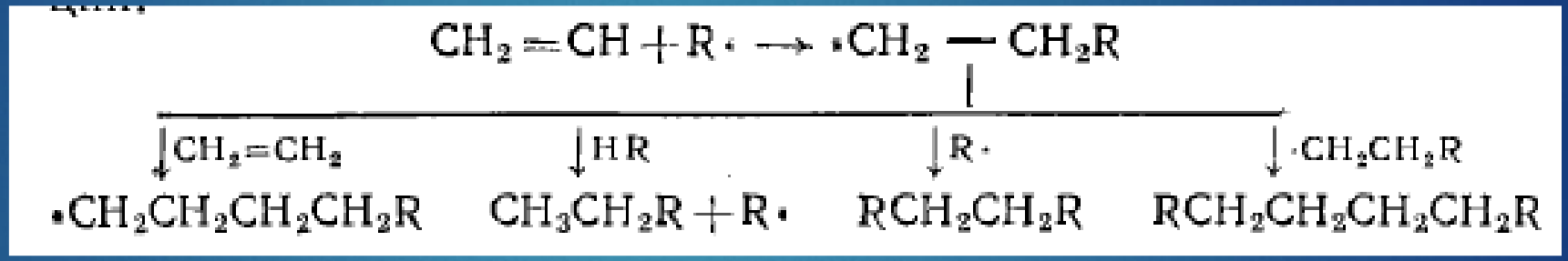




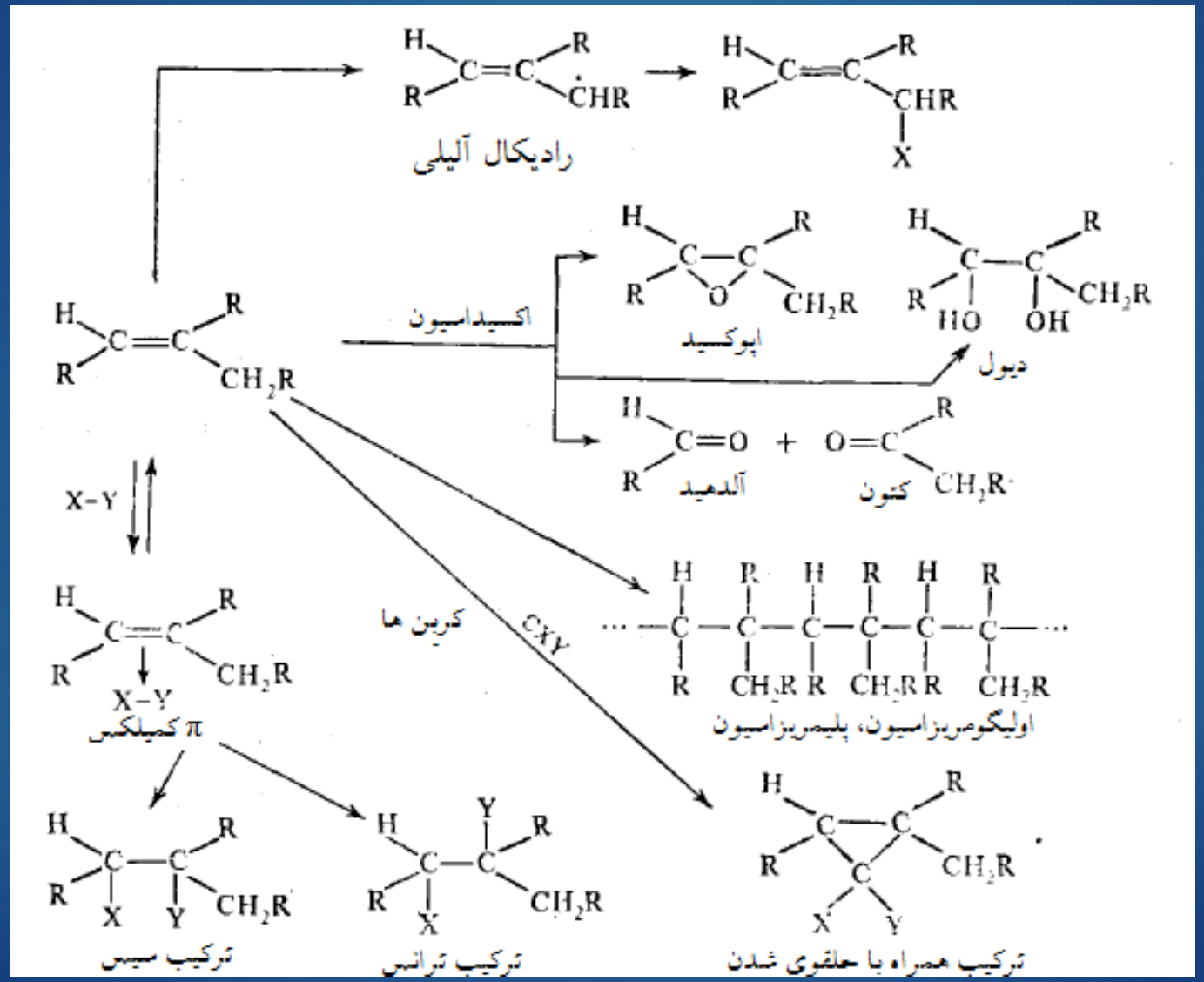

CH3—CH=CH2
CO, H2
Co
CH3CH2CH2CHO
+CH3CHCHO
CH3
H2 | Ni
CH3CH2CH2CH2OH
بوتانول
CH3CHCH2OH
CH3
ایزوبوتانول

واکنش های آلکن ها

٤- تاثیر آلکن ها بر رادیکال های آزاد



واکنش های آلکن ها



روش های تهیه آلکن ها

- ۱- دهیدروژناسیون آلکان ها

$$RCH_2CH_2R \xrightarrow{-H_2} RCH=CHR$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[450\ ^\circ C]{Cr_2O_3} CH_3CH=CHCH_3 + H_2$$

$$CH_2=CH-\dot{C}H-\dot{C}H=CH_2.$$

روش های تهیه آلکن ها

- ۲- جداکردن آب از الکل

$$RCH_2CH_2OH \longrightarrow RCH=CH_2 + H_2O$$

- الف) حرارت دادن الکل در حضور اسیدهای قوی

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[t^\circ]{H_2SO_4} CH_2=CH_2 + H_2O$$

- ب) حرارت دادن الکل در حضور کاتالیست

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[300-350\ ^\circ C]{Al_2O_3} CH_3CH=CH_2 + H_2O$$

روش های تهیه آلکن ها

- ۳- جداکردن هیدرید هالوژن یا هالوژن از هالوآلکان ها

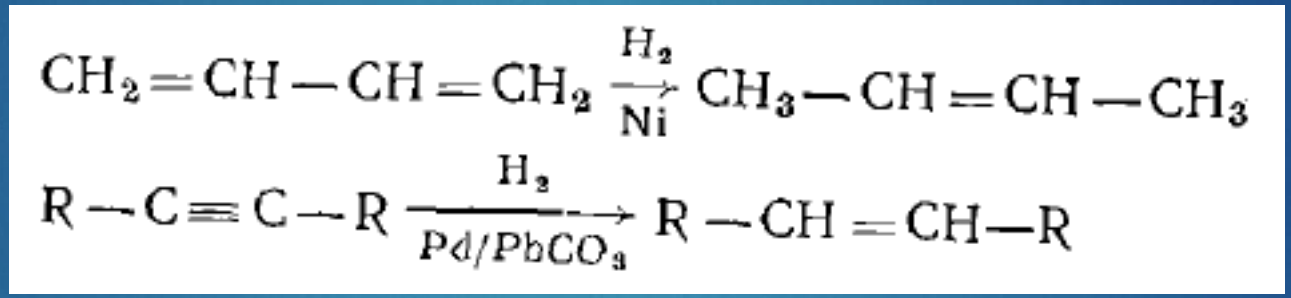
$$RCH_2CH_2Br + Na^+OH^- \longrightarrow RCH=CH_2 (+RCH_2CH_2OH) + Na^+Br^- + H_2O$$

$$RCH_2CH_2Cl \xrightarrow{t^\circ} RCH=CH_2 + HCl$$

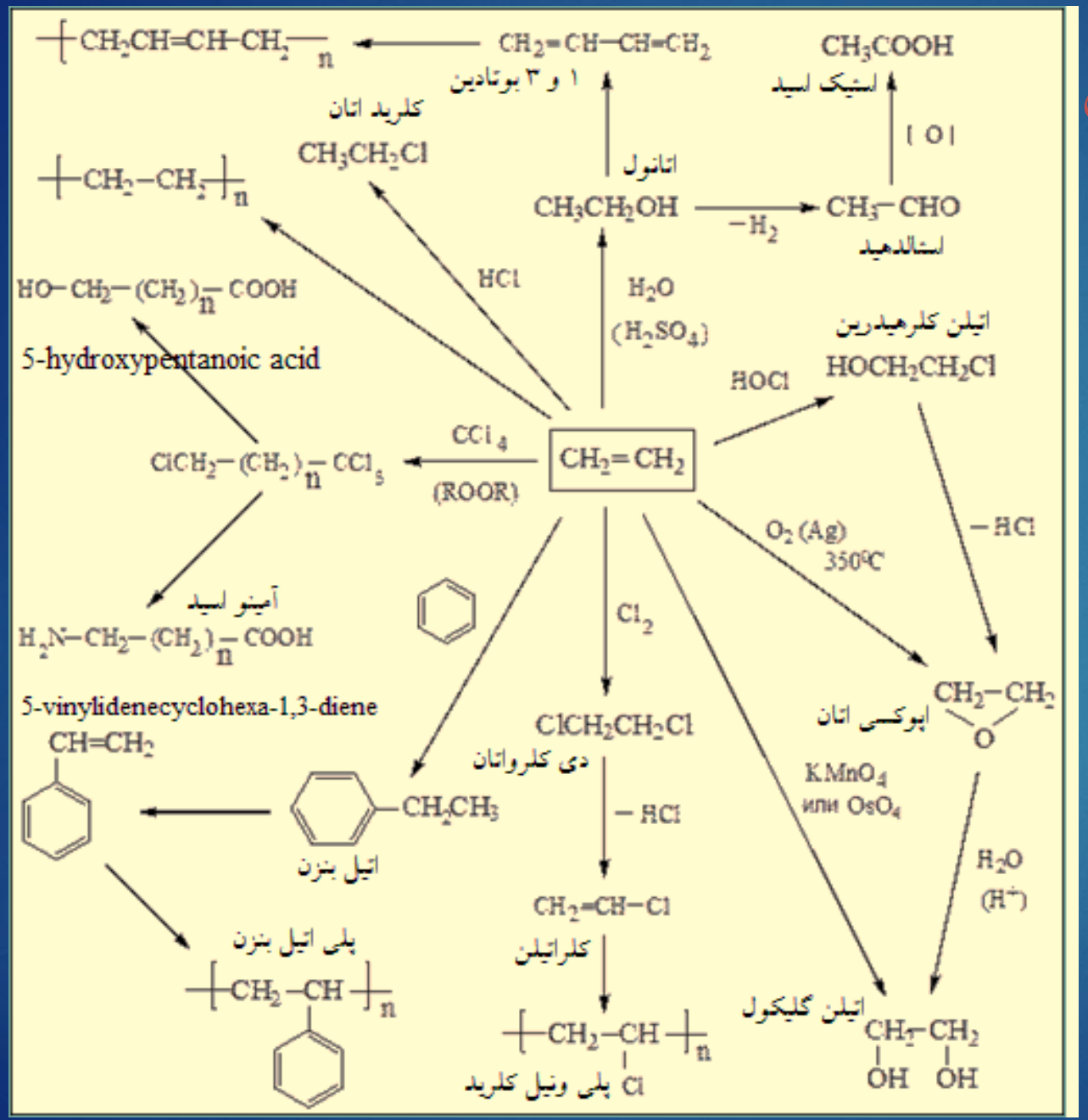
$$R-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-R + Zn \longrightarrow RCH=CHR + ZnBr_2$$

روش های تهیه آلکن ها

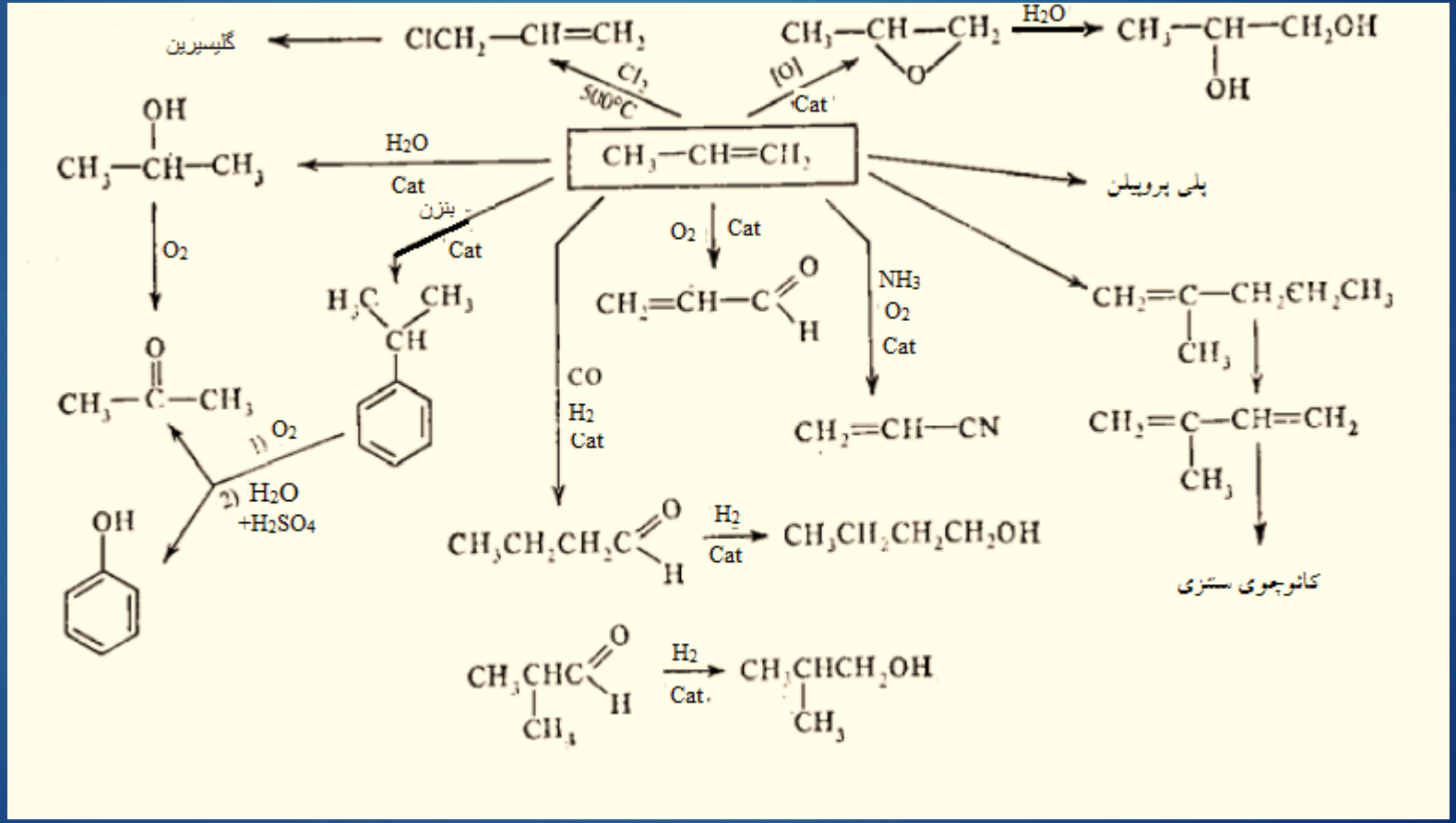
- ٤- هیدروژناسیون دی ین ها و آلکین ها



واکنش های اتیلن



واکنش های آلکن ها



آلکادین ها

$CH_2 = CH - CH = CH_2$

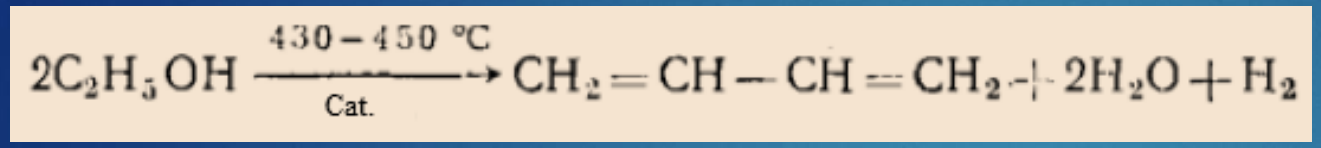
- ۱و۳- بوتادین

$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH = CH_2$

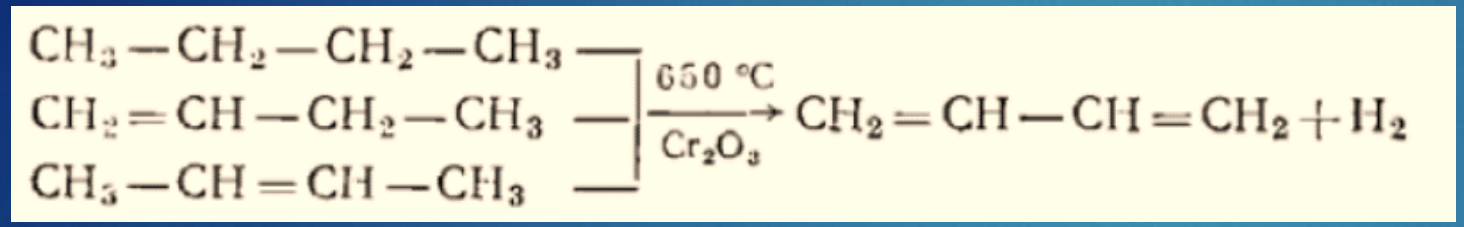
- ۲-متیل بوتادین-۱و۳ (ایزوپرن)

روش های تهیه آلکادین های ۱و۳

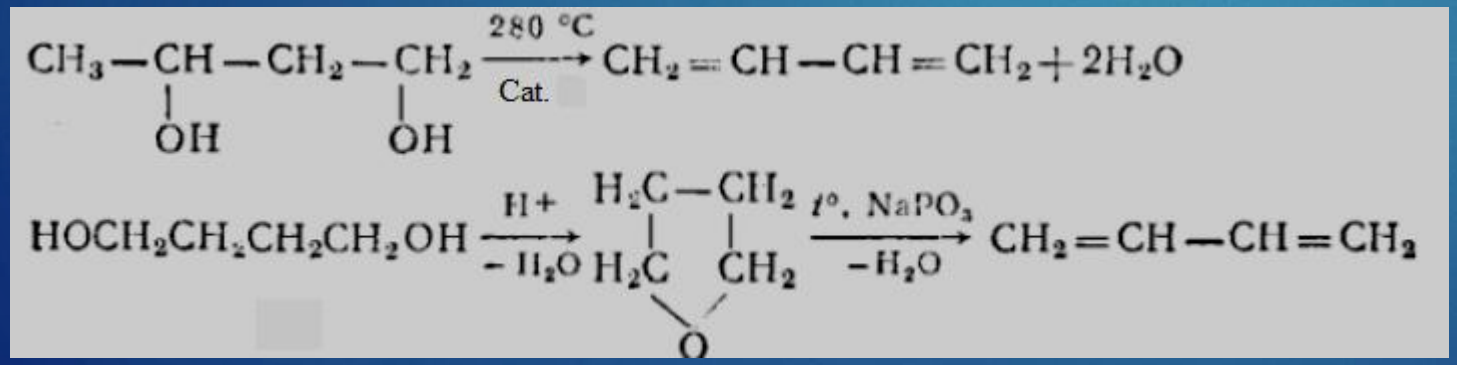
- ۱- تبدیل گرمایی الکل ها بر روی کاتالیست های ($Al_2O_3 + ZnO$)



- ۲_ دهیدروژناسیون برش نفتی بوتان-بوتینی ازتقطیر نفت

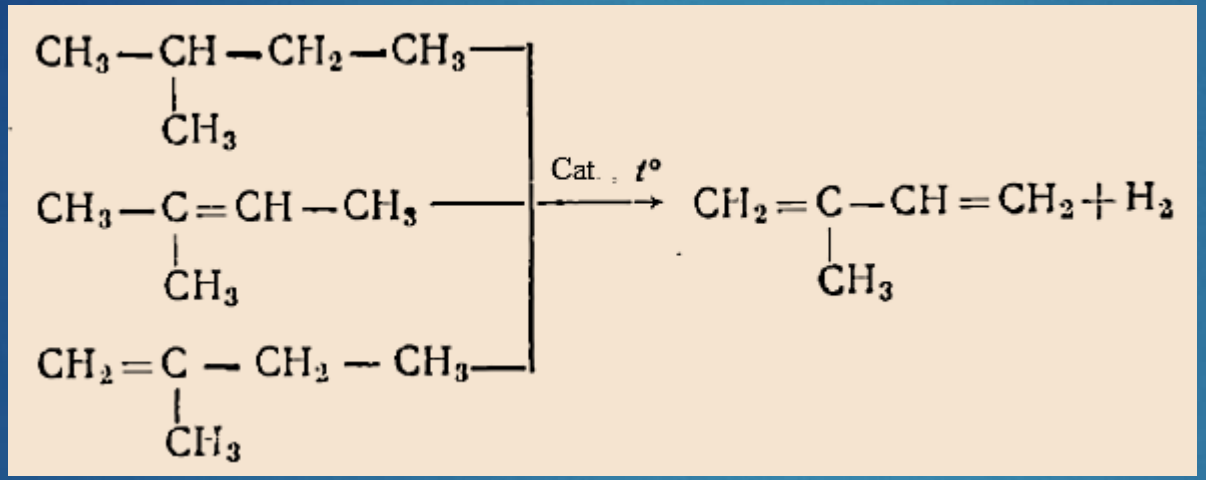


- ۳- استفاده از الکل های دو اتمی (گلیکول ها)

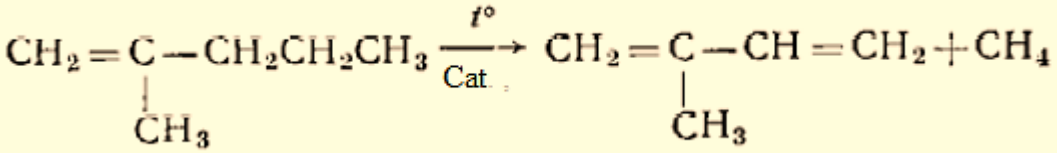


روش های تهیه ایزوپرن

- ۱- دهیدروژناسیون برش ایزوبوتان – ایزوبوتنی نفت

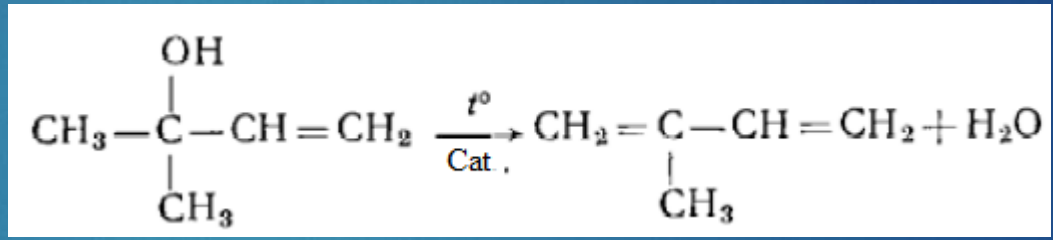


- ۲- تجزیه ۲-متیل پنتن



روش های تهیه ایزوپرن

- دهیدروژناسیون الکل های اشباع شده:



آلکین ها:

هیدروکربن هایی که در زنجیره کربنی خود دارای پیوند سه گانه باشد، آلکین یا استیلن نامیده می شود. فرمول عمومی آنها C_nH_{2n-2} می باشد.

ایزومریزاسیون و نامگذاری آلکین ها

برای نام گذاری آلکین ها، انتهای نام آلکان ها به (این) تغییر می کند، اولین نماینده این گروه از هیدروکربن ها با فرمول عمومی C_2H_2 نام قدیمی خود یعنی استیلن را حفظ کرده بنابراین بعضی از نماینده های آلکین ها را همچون، مشتقات استیلن می شناسیم . برای نام گذاری باقی مانده آلکین ها همچون آلکین ها، در انتهای نامشان از (نیل) استفاده می کنیم .

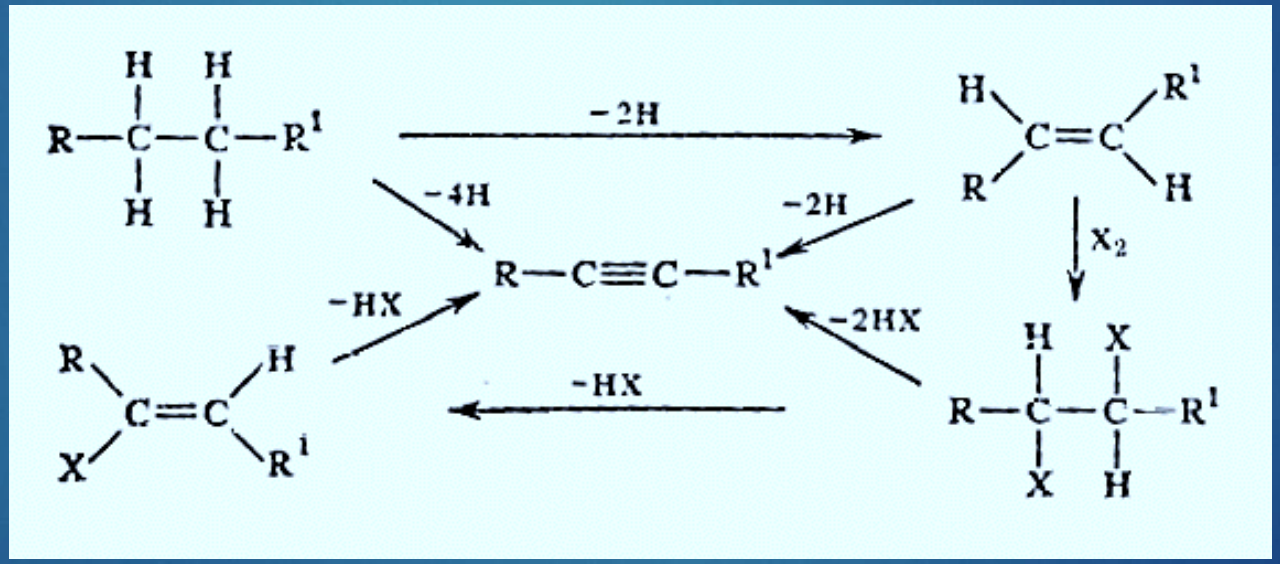
به عنوان مثال :

$H - C \equiv C -$ اتنیل

$CH_3 - C \equiv C -$ پروپنیل

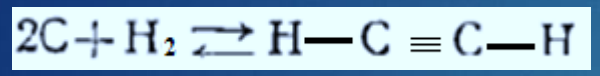
روش های تولید آلکین ها:

- طرح کلی سنتز آلکین ها

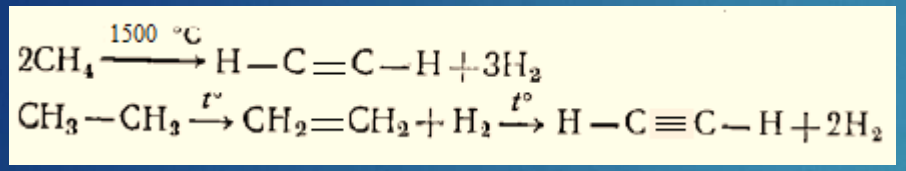


روش های تولید آلکین ها:

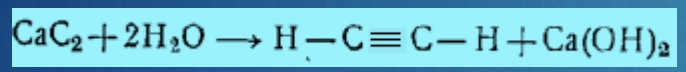
- ۱- واکنش مستقیم کربن وهیدروژن



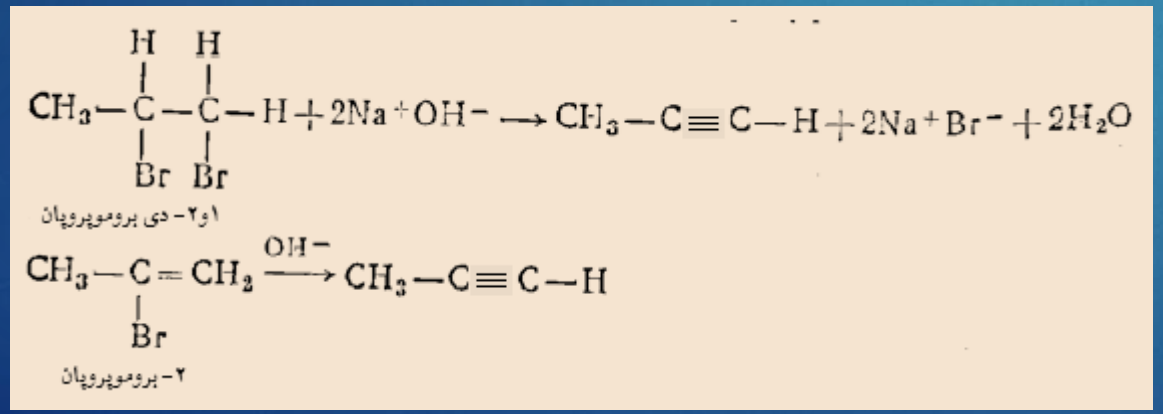
- ۲- روش پیرولیز(روش صنعتی)



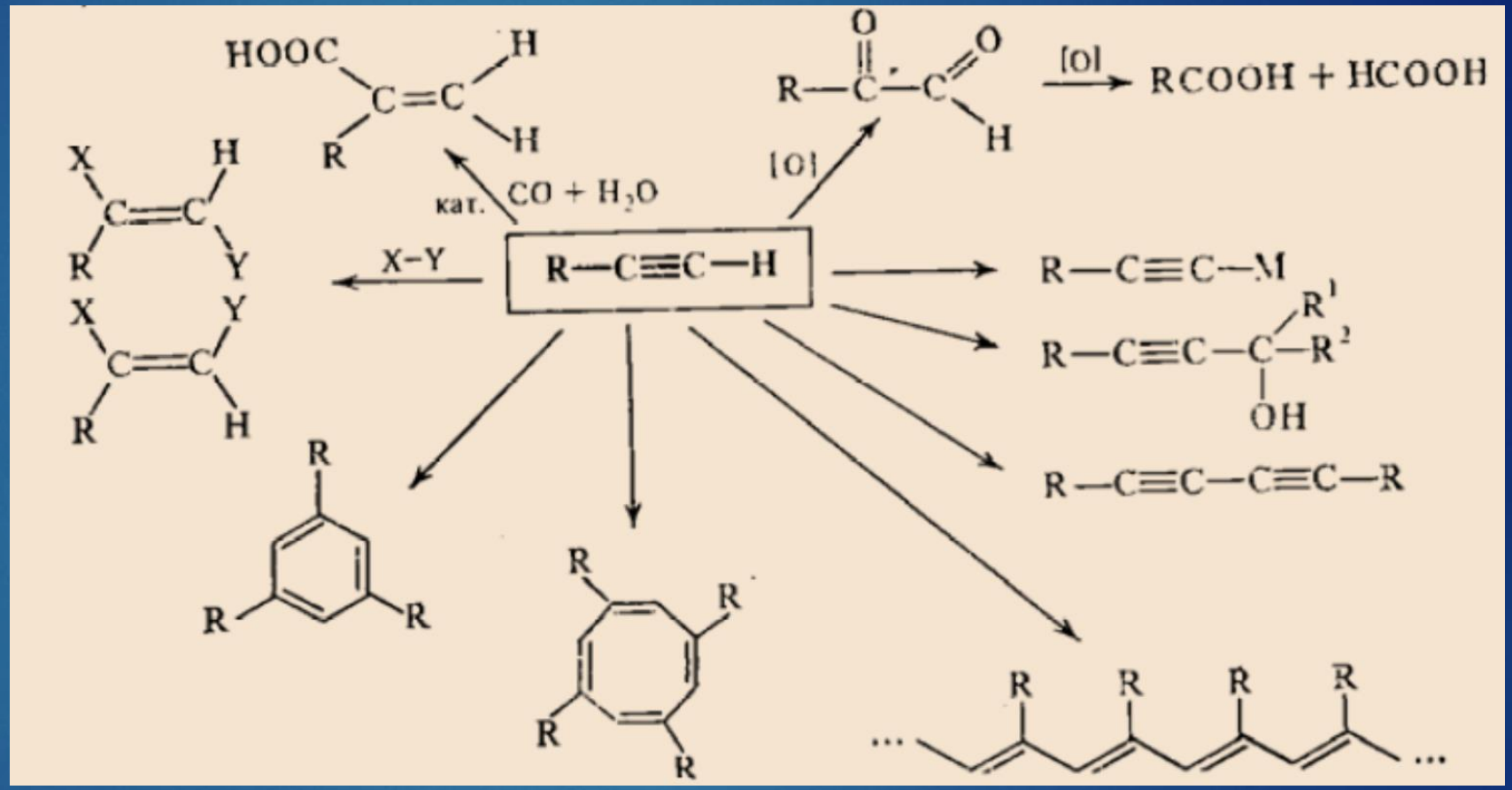
- ۳- با استفاده ازواکنش کاربید کلسیم (کاربید)وآب (روش صنعتی)



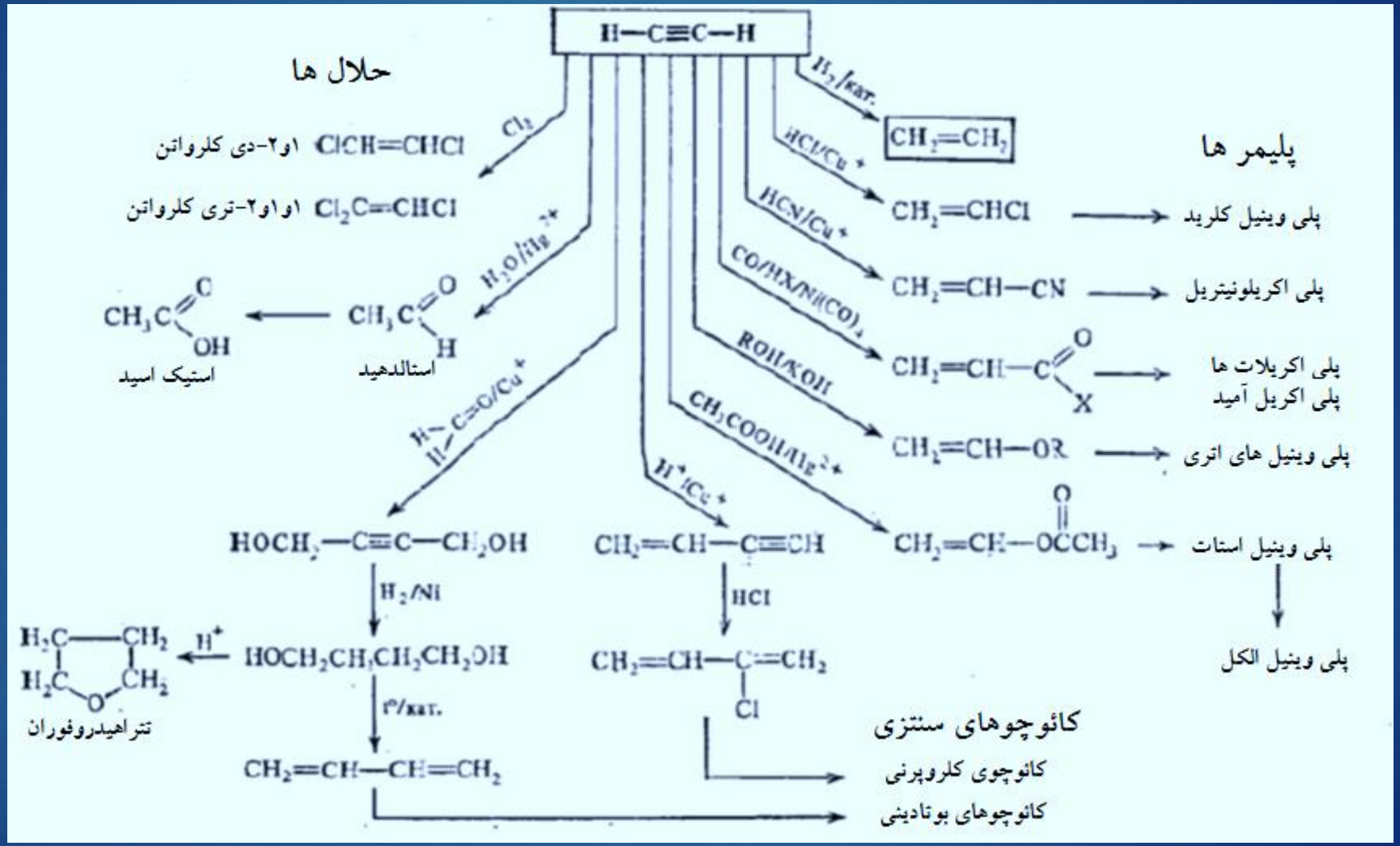
- ٤- واکنش های جداسازی



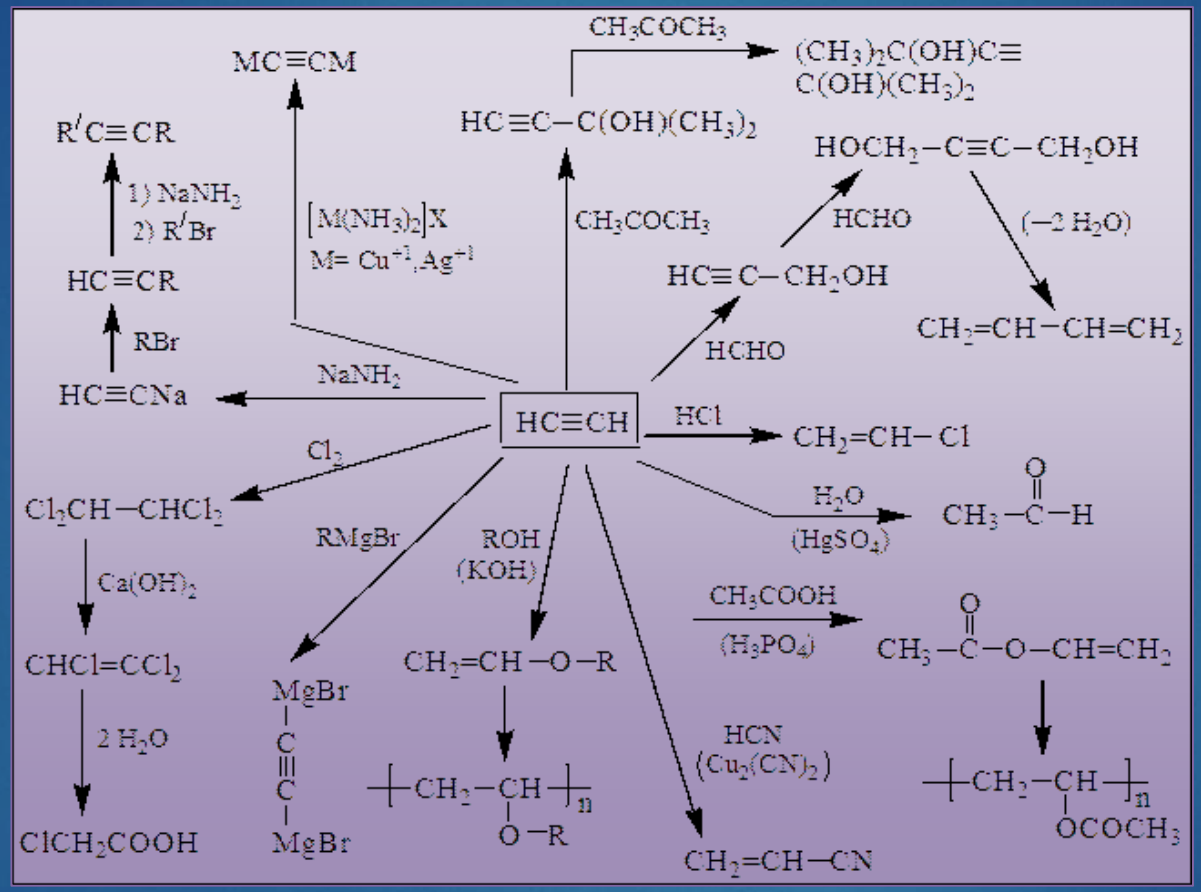
خواص شیمیایی آلکین ها



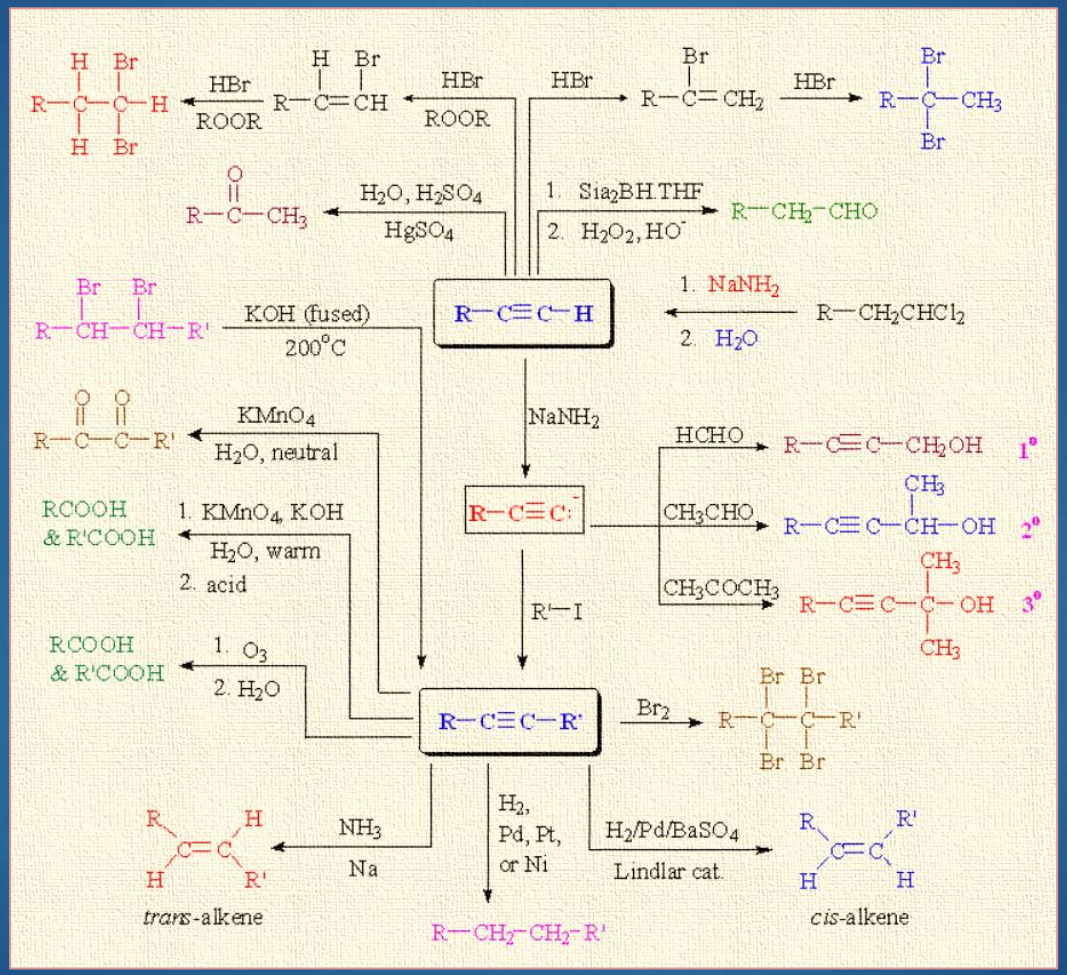
خواص شیمیایی آلکین ها



خواص شیمیایی آلکین ها



خواص شیمیایی آلکین ها



خواص شیمیایی آلکین ها