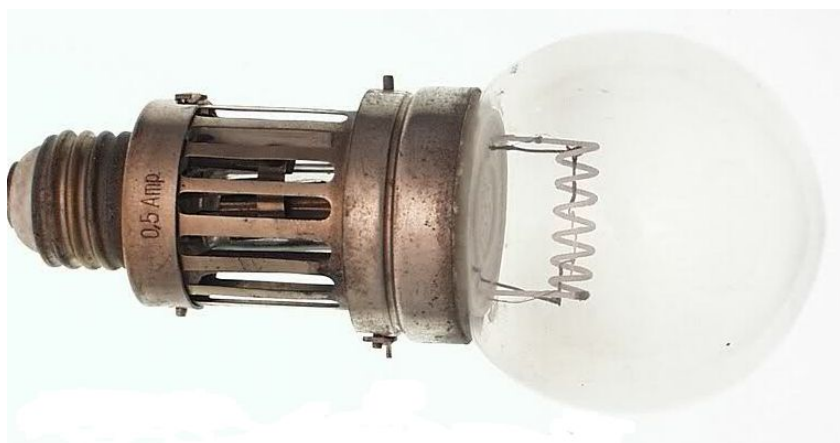


Alkyny

(nenasyčené uhlovodíky s trojnou vazbou)





1 OBSAH

2	ÚVOD	3
3	OBECNÉ VLASTNOSTI	4
3.1	Názvosloví alkynů	4
3.2	Vlastnosti trojné vazby.....	5
4	FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI ALKYNŮ	6
5	CHEMICKÉ VLASTNOSTI ALKYNŮ	7
5.1	Adiční reakce alkynů	7
5.1.1	Elektrofilní adice na alkyny	7
5.1.2	Radikálová adice na alkyny.....	13
5.2	Redukce alkynů (hydrogenace)	14
5.3	Oxidace (oxidativní štěpení) alkynů	15
5.4	Kyselost terminálních alkynů	16
5.5	Substituční reakce alkynů (alkylace acetylidů a karbidů).....	18
5.6	Oligomerace ethynu	19
6	PŘÍPRAVA A VÝROBA ALKYNŮ	20
7	VÝZNAMNÉ ALKYNY	22
8	SHRNUTÍ.....	24
9	UČIT SE, UČIT SE.....	26
10	ŘEŠENÍ.....	28
11	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	31



2 ÚVOD

Alkyny stejně jako alkany a alkeny patří do skupiny uhlovodíků, což jsou sloučeniny mající ve své molekule pouze atomy uhlíku a vodíku. Od alkanů a alkenů se ale liší přítomností trojné vazby mezi atomy uhlíku. Vzhledem k násobnosti vazby vykazují alkyny podobnou reaktivitu jako alkeny, tedy podléhají jak elektrofilní, tak radikálové adici.

Nejjednodušším alkynem je ethyn, více známý pod triviálním názvem acetylen. Zajímavá je především historie jeho využití. Dříve se používalo hoření ethynu v karbidových lampách (tzv. karbidkách) jak k veřejnému osvětlení, tak osvětlení u automobilů a také tvořil nedílnou součást vybavení horníků a jeskyňářů. Toto využití zaniklo s objevem žárovky. Dnes je ethyn důležitou surovinou v chemii makromolekulárních látek, protože se z něj vyrábějí monomery důležitých polymerů. Například akrylonitril slouží k syntéze významného polymeru polyakrylonitrilu (PAN) používaného v textilním průmyslu na výrobu markýz, lehátek a slunečníků.

Kromě jednoduchých alkynů se výzkum zaměřuje i na polyyny (lineární řetězce alkynů s několika trojnými vazbami). Polyyny až s osmi trojnými vazbami byly například detekovány v mezihvězdném prostoru. Elektronové vlastnosti polyynů je předurčují k využití v nanotechnologii.

Alkyny



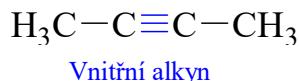
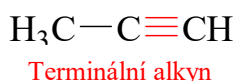
Polyakrylonitril se využívá k výrobě markýz, lehátek a slunečníků



Obecné vlastnosti

3 OBECNÉ VLASTNOSTI

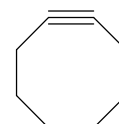
Alkyny neboli acetyleny jsou nenasycené uhlovodíky mající ve svých molekulách jednu nebo více trojných vazeb. Rozeznáváme alkyny **lineární** a **cyklické**, které se pak označují jako **cykloalkyny**. V závislosti na poloze trojné vazby pak můžeme alkyny rozdělit na **terminální** a **vnitřní**.



Vnitřní alkyny jsou stabilnější než alkyny terminální, rozdíl ve stabilitě činí asi 17 kJ/mol. Alkyny mají obecný vzorec $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, kde n je celé číslo. Tvoří homologickou řadu, stejně jako alkany a alkeny, kde předchozí člen se liší od následujícího členu o homologický přírůstek CH_2 .

Cykloalkyny jsou uhlovodíky mající minimálně jednu trojnou vazbu, jejichž uhlíkatý řetězec je uzavřený do kruhu. Nejjednodušším cykloalkynem je cyklooktyn, protože v případě nižších cykloalkynů se výrazně projevuje jejich vnitřní napětí a tyto sloučeniny jsou nestálé. Obecný vzorec cykloalkynů je $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$, kde n je celé číslo.

cyklooktyn



3.1 Názvosloví alkynů

Názvosloví alkynů

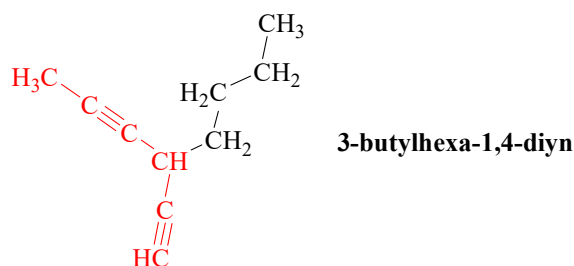
Názvy alkynů se tvoří stejným způsobem jako názvy jiných nenasycených uhlovodíků. Pro zopakování si uvedeme základní kroky tvorby názvu.

- Název alkynů je odvozen od názvu základního alkanu náhradou přípony – **an** za –**yn**.



- Poloha násobné vazby musí být vyjádřena nejnižším možným číslem (lokantem).
- Hlavní řetězec je nejdelší řetězec s největším počtem násobných vazeb. Zbývající části molekuly, které nejsou součástí hlavního řetězce, vyjádříme jako substituenty předponou.

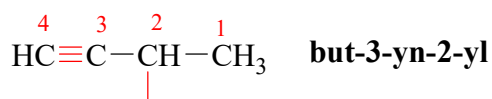
Název alkynů končí příponou –yn



- Jsou-li v molekule dvojné a zároveň i trojné vazby, pak se nejdříve uvádí poloha dvojné vazby a následně poloha vazby trojné. Stejná priorita platí i u číslování.



- Uhlovodíkové zbytky vznikající odtržením jednoho vodíku z molekuly alkynu se označují jako alkynyly. Jejich systematické názvy budeme tvořit připojením přípony **-yl** za příponu **-yn** v názvu příslušného alkynu. Například ethyn + přípona **-yl** → ethyn**yl**. Důležité je, že atom s volnou valencí má být při číslování označen nejnižším možným lokantem.



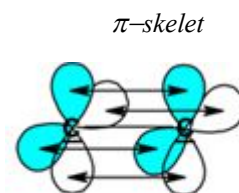
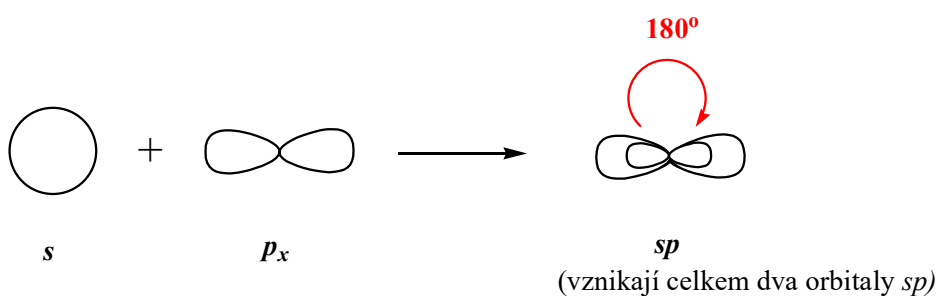
Odtržením vodíku z molekuly alkynu vznikají alkynyly

3.2 Vlastnosti trojné vazby

Jak už víme, alkyny jsou uhlovodíky mající ve své molekule jednu, popřípadě více trojných vazeb. Vznik těchto trojných vazeb nám vysvětlí **teorie hybridizace**. Na vzniku σ vazby mezi dvěma atomy uhlíku ethynu a vzniku C-H vazby se podílí jeden orbital s ($2s$) a pouze jeden orbital p ($2p_x$) z původních valenčních atomárních orbitalů uhlíku ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$), proto se **hybridizace označuje, jako sp** .

Vlastnosti trojné vazby

Trojná vazba je složena z jedné σ vazby a dvou π vazeb



Tyto nové hybridní orbitály leží v přímce. Zbylé orbitály $2p_y$ a $2p_z$ jsou nehybridizované a jsou kolmé k ose dvou hybridních orbitalů sp . V molekule ethynu tak vznikají překryvem dvou hybridních orbitalů sp atomů uhlíku dvě σ vazby a dvě vazby π vznikají překryvem $2p_y$ a $2p_z$ orbitalů stejně jako v molekule

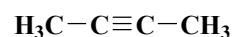
Alkyny (nenasycené uhlovodíky s trojnou vazbou)



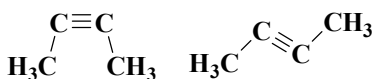
Vznik sigma vazeb z hybridních orbitalů.



ethenu (viz alkeny). Pokud budeme otáčet molekulou kolem této osy, nebudeme schopni od sebe odlišit jednotlivá otočení. Proto také nemá elektronová hustota π vazeb podobu čtyř oblaků, ale bude symetricky rozložena kolem této osy, která je rovněž osou hybridních sp orbitalů. Z uhlíku podílejícího se na trojné vazbě vycházejí dvě σ vazby, z nichž jedna je právě součástí vazby trojné. Tyto dvě σ vazby leží na jedné přímce a alkyny tak tvoří charakteristickou **tyčinku**. Tento fakt se snažíme dodržovat, při zapisování alkynů pomocí strukturních vzorců uhlíkatého skeletu.



správný zápis but-2-ynu



nesprávné zápisy but -2-ynu!

Zapisování alkynů pomocí strukturních vzorců s ohledem na jejich tyčinkovité struktury

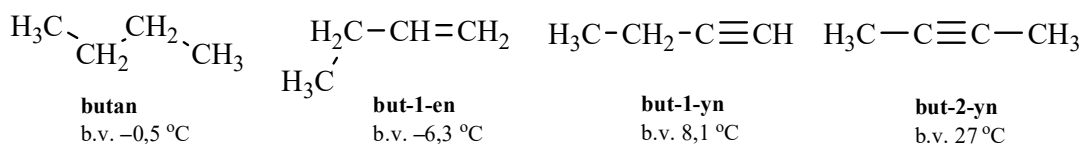
S rostoucí násobností se vazba zkracuje a stává se pevnější. To znamená, že trojná vazba je kratší než vazba dvojná, je pevnější a méně reaktivní. V následující tabulce jsou ukázány základní rozdíly mezi jednoduchou, dvojnou a trojnou vazbou.

Typ vazby	Délka vazby (pm)	Disociační energie (kJ/mol)
$\text{C}-\text{C}$	154	346
$\text{C}=\text{C}$	133	610
$\text{C}\equiv\text{C}$	121	837

4 FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI ALKYNŮ

Fyzikální vlastnosti alkynů

Fyzikální vlastnosti alkynů se podobají fyzikálním vlastnostem alkanů a alkenů. Odlišnost můžeme nalézt v teplotách varu a bodech tání. Alkyny mají vyšší body tání i varu než alkany a alkeny se stejným počtem uhlíků v molekule. Stejně však jako u alkenů záleží i u alkynů na poloze trojné vazby. Vnitřní alkyny mají o něco vyšší teplotu varu než alkyny terminální.



Ethyn, propyn, butyn jsou za běžných podmínek **plyny**, alkyny s počtem atomů uhlíků C_5-C_{16} jsou **kapaliny** a alkyny s počtem atomů uhlíku větším než 16 jsou **pevné látky**. Obecně mají alkyny nízkou polaritu, rozpustnost ve vodě a jsou hořlavé.

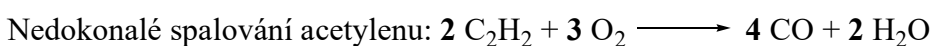
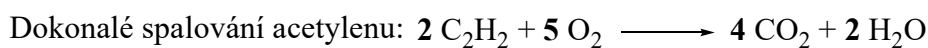


5 CHEMICKÉ VLASTNOSTI ALKYNŮ

Pro alkyny stejně jako alkeny jsou **charakteristické** především **adiční reakce**, které mohou probíhat mechanismem elektrofilním i radikálovým. V závislosti na povaze činidel a podmínkách může v případě alkynů docházet až k dvojnásobné adici. V některých případech jsou produkty adice do prvního stupně nestálé a transformují se na stabilnější produkty. Kromě těchto reakcí se seznámíme s reakcemi vycházejícími z kyselosti C-H vazby terminálních alkynů a povíme si něco o redukci, oxidaci i polymeraci alkynů.

Chemické vlastnosti alkynů

Dokonalým spalováním alkynů vzniká vodní pára a oxid uhličitý. Při nedokonalém spalování vzniká jedovatý oxid uhelnatý namísto oxidu uhličitého. V případě nedostatku kyslíku při hoření vznikají saze.



Nedokonalým spalováním acetylenu vznikají saze



Možné reakce alkynů:

- Adice (elektrofilní a radikálová)
- Tvorba acetylidů
- Substituční reakce
- Redukce
- Oxidace
- Oligomerace ethynu

Reaktivita alkynů



5.1 Adiční reakce alkynů

5.1.1 Elektrofilní adice na alkyny

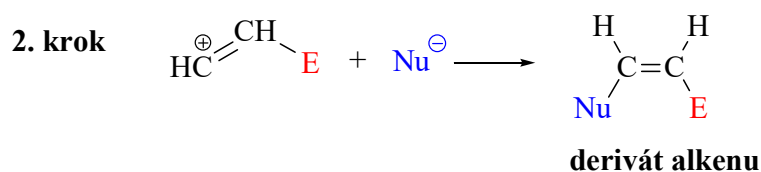
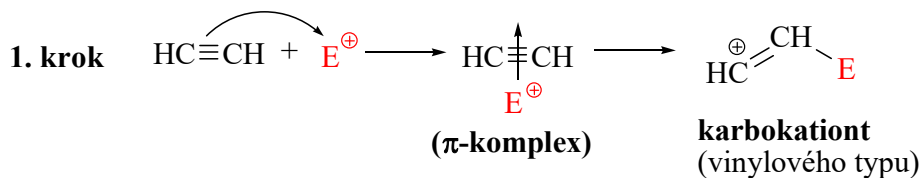
Mezi nejvýznamnější adiční reakce alkynů patří elektrofilní adice halogenvodíků, halogenů a vody. Elektrofilní adice probíhá méně snadno než u alkenů, protože alkyny jsou díky elektronové struktuře trojné vazby méně reaktivní. Tuto skutečnost lze snadno vysvětlit na mechanismu elektrofilní adice. Elektrofilní adice na násobnou vazbu probíhá dvoustupňovým mechanismem. Nejprve vznikne interakcí elektrofilní částice s π elektrony trojné vazby karbokation vinylového

Elektrofilní adice



Alkyny (nenasyčené uhlovodíky s trojnou vazbou)

typu. Vznik karbokationu je krokem určujícím celkovou rychlost reakce. Vinylový karbokation je však málo stabilní a proto celá reakce probíhá pomaleji než u alkenů, kde vznikají stabilnější typy karbokationů (navázání nukleofilní částice již nemá na celkovou rychlost adice výrazný vliv).

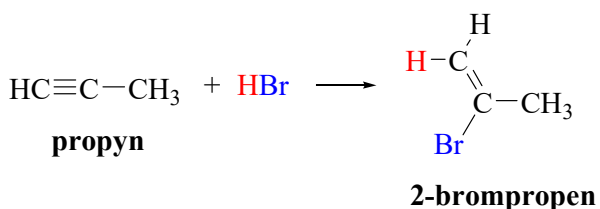


Pro to, aby elektrofilní adice na trojnou vazbu probíhala rychleji, se využívá při některých adicích katalýzy těžkými kovy (například Hg^{2+}), které odčerpají část π -elektronové hustoty.

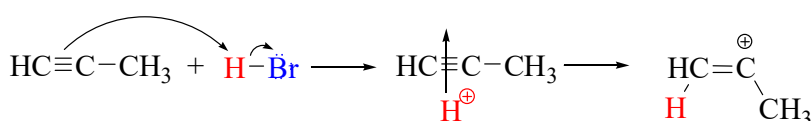
A. Adice halogenvodíků

Mechanismus samotné elektrofilní adice je stejný jako při adici halogenvodíků na alkeny. Adice halogenvodíků probíhá podobně jako u alkenů podle Markovnikovova pravidla. Vinylové karbokationty jsou poměrně nestabilní, ale zároveň jsou sekundární karbokationty vinylového typu stabilnější než primární. V závislosti na množství činidla (HX) je možná adice do dvou stupňů. Adicí jedné molekuly HX na alkyny vzniká halogenalken a v případě přebytku HX vzniká dihalogenalken. Jako příklad si uvedeme adici bromovodíku na propyn. Produktem jednonásobné adice je 2-brompropen.

Adice halogenvodíků (HX)



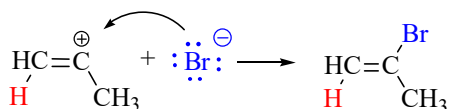
Mechanismus adice HBr na propyn



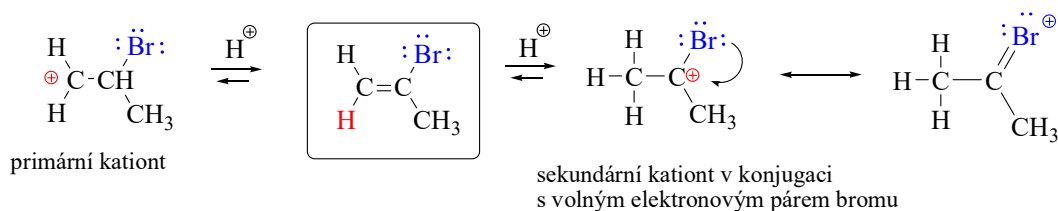
Mechanismus adice HBr na propyn



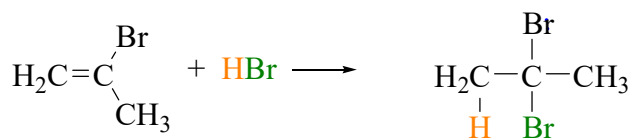
Alkyny (nenasycené uhlovodíky s trojnou vazbou)



Vzniklá dvojná vazba je schopná adovat další molekulu halogenvodíku. Díky přítomnosti elektronegativního atomu halogenu je potřeba pečlivě zvážit, jak se jeho elektronový vliv projeví na průběhu adice. K vysvětlení je potřeba vzít v úvahu stabilitu kationtů vznikajících protonací dvojně vazby. Z 2-brompropenu je možné vytvořit potenciálně dva kationty lišící se svou stabilitou.



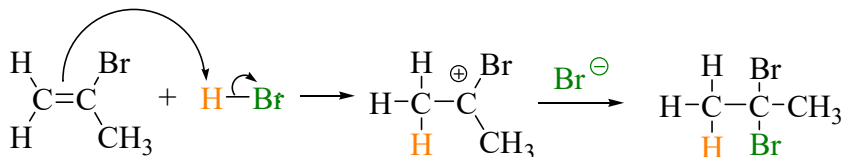
Sekundární karbokationt s kladným nábojem na uhlíku, ke kterému je připojen elektronegativní brom, je stabilnější, protože brom nese volné elektronové páry, z nichž jeden se může překrýt s prázdným p orbitalem kladně nabitého atomu uhlíku (dojde ke konjugaci) a tím karbokationt výrazně stabilizuje. Adice další molekuly bromovodíku bude tedy probíhat právě za vzniku 2,2-dibrompropanu.



2-brompropen

2,2-dibrompropan

Mechanismus adice druhé molekuly HBr



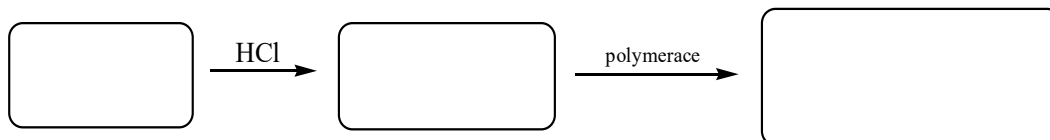
Mechanismus adice HBr na 2-brompropen

Stejně jako u alkenů tak i alkynů je možná radikálová adice bromovodíku (viz radikálové adice).

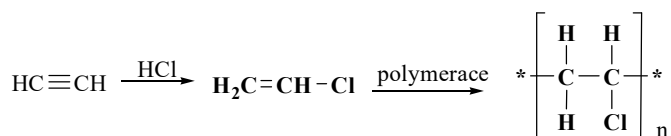


Úkol k samostatnému řešení

V průmyslu makromolekulárních látek je důležitá adice chlorovodíku na ethyn do prvního stupně, která vede k chlorethenu (vinylchloridu), což je významný monomer pro výrobu PVC (polyvinylchloridu). Pokuste se rovnicí popisující tuto přípravu vyřešit.

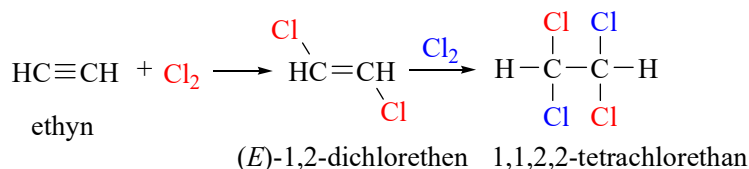


Řešení:



B. Adice halogenů

Dalším typem elektrofilní adice je adice halogenů. Opět probíhá ve dvou stupních, kdy v prvním stupni vzniká dihalogenalken, který je schopný adovat další molekulu činidla za vzniku tetrahalogenalkanu. Jako příklad si uvedeme reakci acetylenu s chlorem.

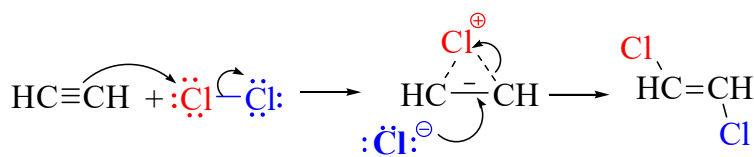


Adice halogenů
(X₂)

Mechanismus adice chloru na ethyn

V prvním kroku elektronová hustota π -vazby polarizuje molekulu chloru na kationt a aniont chloru. Kationt pak vytváří spolu s π elektrony trojné vazby třicentrový chloroniový intermediát, ve kterém se atom chloru nachází na jedné straně trojné vazby a brání tuto stranu vůči ataku chloridového aniontu. Po ataku aniontu chloru dojde k zániku jedné π -vazby. Aniont chloru může vniklý intermediát atakovat jen z jedné (nechráněné) strany. Produktem adice do prvního stupně je obvykle (E)-1,2- dichlorethen, který má oba atomy chloru navzájem v *trans* uspořádání.

Mechanismus adice Cl₂
na ethyn



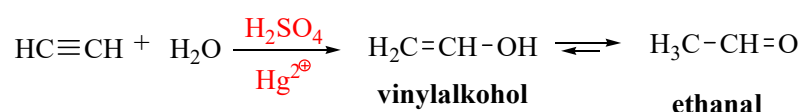
Alkyny (nenasycené uhlovodíky s trojnou vazbou)



Adice další molekuly chloru bude probíhat obdobně. Brom se aduje analogickým mechanismem jako chlor.

C. Hydratace (adice vody)

Adice vody na alkyny probíhá podle Markovnikovova pravidla. Reakce vyžaduje přidavek silné kyseliny (např. kyselina sírová, fosforečná). Z důvodu nižší reaktivity alkynů se musí reakce ještě katalyzovat rtuťnatou solí (nejčastěji síranem rtuťnatým). Jako příklad si uvedeme adici vody na ethyn. Nestálým produktem adice je vinylalkohol, který se ihned přesmykuje na stabilnější acetaldehyd (ethanal)

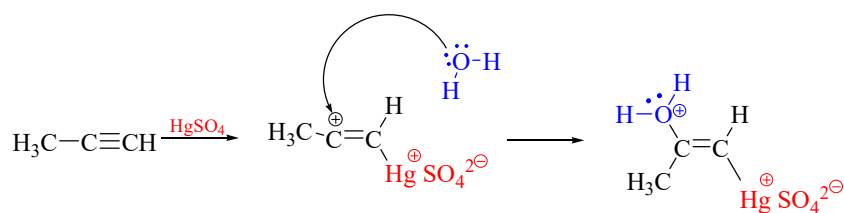


Dvojice vinylalkohol a acetaldehyd jsou navzájem konstitučními isomery zvanými **tautomery** a příslušná rovnováha mezi nimi se označuje jako **keto-enol tautomerie**. Až na výjimky je rovnováha zcela posunuta ve prospěch keto formy, enol formu nelze téměř nikdy izolovat.

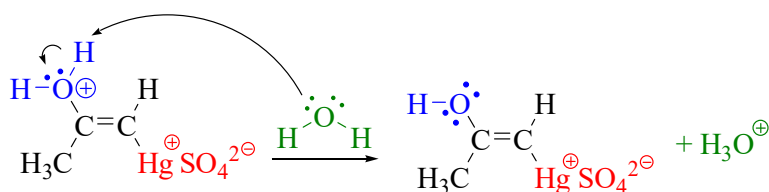
Mechanismus adice vody a keto-enol tautomerie

Rtuťnatý kationt napomáhá adici vody na trojnou vazbu. Primárním produktem je organortuťnatá sloučenina v enol formě, která v kyselé katalyzovaných tautomerních reakcích odštěpuje rtuťnatý kationt a pak vzniká keto forma produktu.

1. V prvním kroku se pomocí elektronového páru jedné π -vazby váže alkyn na rtuťnatý kationt. Atom uhlíku, na kterém vzniká částečný kladný náboj, atakuje molekula vody.



2. Po odtržení protonu z protonovaného enolu se vytváří organortuťnatý enol



Hydratace alkynů



Název **enol** vznikl zkrácením slova **alkenol**



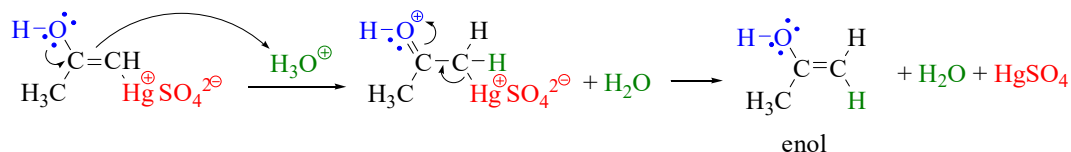
Keto-enol tautomerie

Mechanismus adice vody na propyn

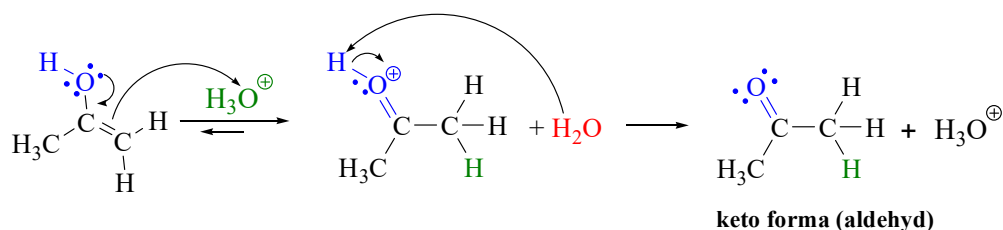
Alkyny (nenасыčené uhlovodíky s trojnou vazbou)



3. Při kysele katalyzované tautomerizaci dochází k odštěpování protonu z α -uhlíku. Podobně jako proton se může odštěpit rtuťnatý kationt.

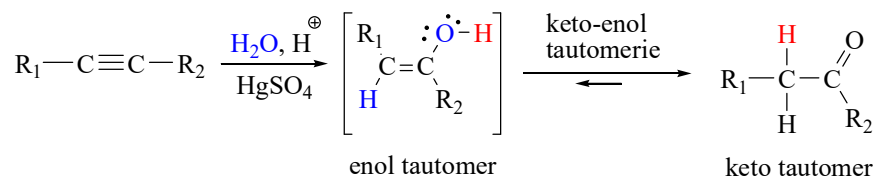


4. Vzniklá sloučenina mající současně na jednom uhlíku dvojnou vazbu a OH skupinu je nestabilní a přesmykuje na stabilnější karbonylovou sloučeninu. V tomto případě vzniká aldehyd.

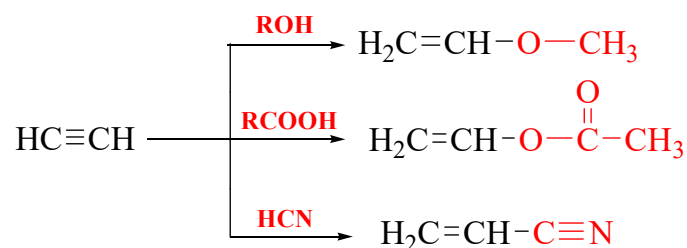


Konečným produktem adice vody na acetylen je aldehyd (ethanal) a další adice již neproběhne. Adicí vody na další členy homologické řady alkynů vznikají ketony.

Adicí vody na acetylen vzniká ethanal



Za kyselých katalýz probíhá adice alkoholů, karboxylových kyselin a kyanovodíku na alkyny, čímž vznikají odpovídající alkyl(vinyl)ethery a vinylestery a nenasycené nitrily. V těchto případech se však keto-enolová tautomerie neuplatňuje, neboť produkt reakce není schopen přesmyku.



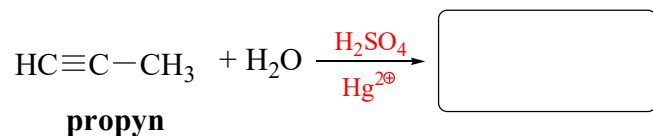
Adice alkoholů, karboxylových kyselin a kyanovodíku

Vzniklé produkty mají velký praktický význam, neboť se používají pro výrobu řady polymerů majících užitečné vlastnosti.

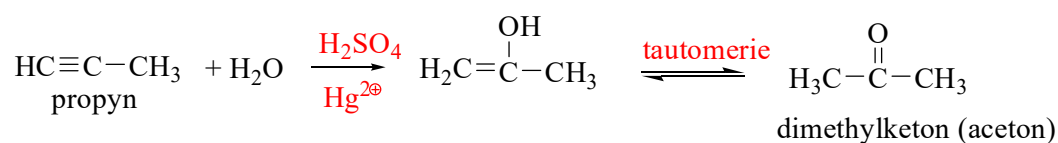


Úkol k samostatnému řešení

Pokuste se na základě probraného mechanismu adice vody na ethyn vytvořit meziprodukt a produkt adice vody na propyn. Reakce opět bude probíhat za působení kyseliny sírové a rtuťnatých solí. Nezapomínejme, že adice respektuje Markovnikovovo pravidlo.



Řešení:



5.1.2 Radikálová adice na alkyny

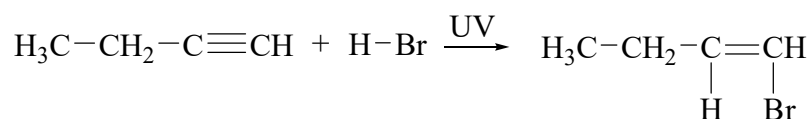
Radikálové adice na alkyny probíhají prakticky za stejných podmínek jako u alkenů. Opět se jedná o řetězové reakce, které vyžadují iniciaci. Iniciátorem může být ultrafialové záření o dostatečné energii (vlnové délce) nebo např. vhodný organický peroxid. V závislosti na množství činidla může radikálová adice probíhat jak do prvního, tak do druhého stupně.

Radikálová adice

A. Radikálová adice bromovodíku

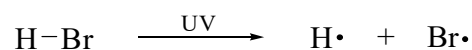
Radikálová adice HBr na alkyny probíhá řetězovým mechanismem. Výsledek reakce ovlivňuje množství činidla. Jako příklad si uvedeme reakci but-1-ynu s bromovodíkem do prvního stupně. Reakce je iniciována světlem.

Radikálová adice HBr



1-brombuten

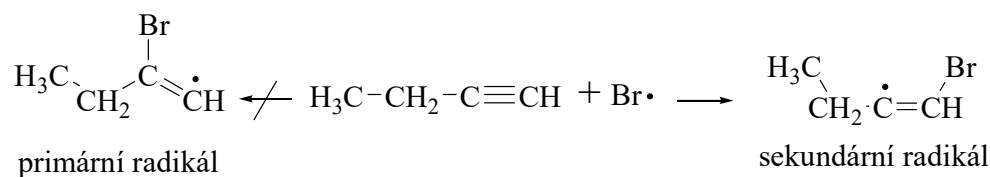
Nejdříve dojde vlivem světla k homolytickému štěpení bromovodíku a tvorbě radikálů. Tento krok se označuje jako **iniciace**.



Alkyny (nenasycené uhlovodíky s trojnou vazbou)

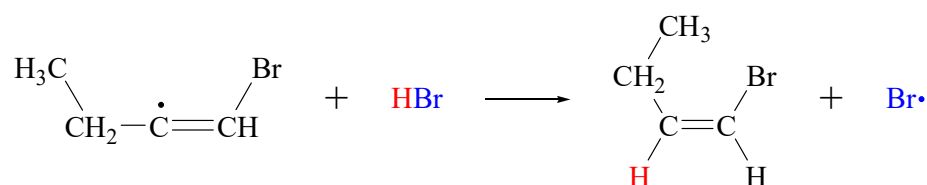


Vzniklý radikál bromu atakuje substrát a začíná tím první krok **propagace**.

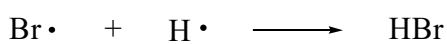


Ze dvou možných intermediárních radikálů vznikne přednostně ten stabilnější. V našem případě je stabilnější sekundární radikál vinylového typu, který reaguje s molekulou bromovodíku za současného uvolnění radikálu bromu. Reakce představuje druhý krok propagace. Podobně jako v případě radikálové adice HBr na alkeny vzniká **produkt zdánlivě proti Markovnikovovu pravidlu**.

Uhlovodíkové radikály jsou podobné jako karbokationty elektrondeficitní částice, to znamená že, je jejich stabilita zvyšována přítomností elektrondonorních substituentů



Posledním krokem je **terminace** vyznačující se zánikem radikálů. Například si uvedeme vzájemnou reakci bromového radikálu s radikálem vodíku za vzniku bromovodíku.



Otázka pro zvědavé chemiky č. 1

Jaký produkt vznikne radikálovou adicí bromovodíku na 1-brombuten (produkt radikálové adice HBr na butyn)? Pokuste se své tvrzení zdůvodnit.

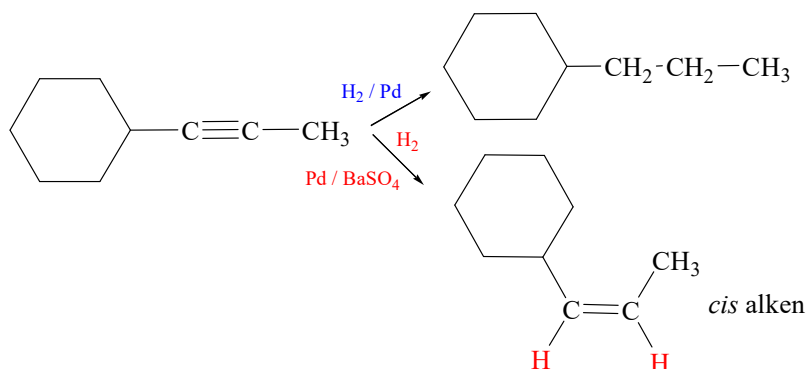


5.2 Redukce alkynů (hydrogenace)

Alkyny lze katalyticky hydrogenovat jako alkeny. Reakce se jinak označuje jako redukce. Při použití běžných hydrogenačních katalyzátorů jako je nikl, palladium nebo platina reakce probíhá přímo až na alkan. Alken, meziprodukt reakce, lze zachytit pouze tehdy, pokud snížíme aktivitu katalyzátoru provedením tzv. „otravy“ katalyzátoru. Obvyklým deaktivovaným katalyzátorem je **Lindlarův katalyzátor**. Jedná se o kovové palladium, které bylo jemně vysráženo na uhlíčitanu vápenatém a poté deaktivováno přidáním octanu olovnatého a chinolinu (aromatický amin). Tento Lindlarův katalyzátor umožňuje hydrogenaci alkynů na alkeny. Reakce je většinou stereospecifická a vede k alkenům s konfigurací *Z* čili *cis* (viz alkeny).

Redukce alkynů

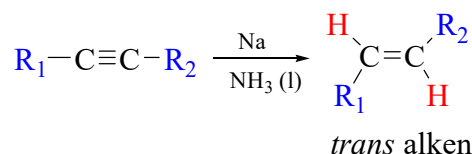
Alkyny obvykle adují vodík rychleji než alkeny. Proto je možné otráveným katalyzátorem dosáhnout selektivní hydrogenace.



Hydrogenace alkynů je využívána ve farmaceutickém průmyslu při komerční výrobě vitamínu A.

POZOR!

Druhým způsobem, jak lze redukovat trojnou vazbu na dvojnou vazbu, je použití kovového sodíku nebo lithia v kapalném amoniaku. Produktem reakce je alken s konfigurací *E* (tedy *trans* alken).



Alkalické kovy se rozpouštějí v kapalném amoniaku při nízké teplotě (−33 °C) a vytvářejí temně modrý roztok obsahující kationt kovu a elektrony solvované amoniakem. Po přidání alkynu do tohoto roztoku dochází k adici elektronu na trojnou vazbu a jako meziproduct vzniká aniont radikál (částice, která nese současně záporný náboj a má lichý počet elektronů). Aniont radikál dále přijme ještě jeden elektron a dva protony, celkově tedy dva atomy vodíku, stejně jako při hydrogenaci.

*Alkyny s kovovým sodíkem v kapalném amoniaku poskytují **trans** alkeny*

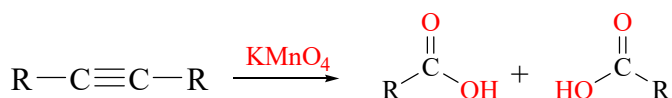
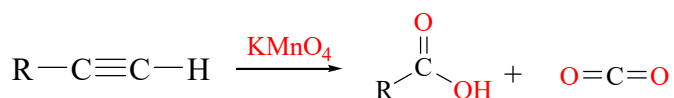
5.3 Oxidace (oxidativní štěpení) alkynů

Alkyny podobně jako alkeny podléhají se silnými oxidačními činidly (ozon, manganistan draselný) oxidativnímu rozkladu. Obecně vznikají rozkladem alkynů s vnitřní trojnou vazbou dvě molekuly karbonylových sloučenin a rozkladem alkynů s koncovou trojnou vazbou vzniká jedna karboxylová kyselina (pouze kyselina mravenčí se ihned oxiduje na oxid uhličitý a vodu) a oxid uhličitý. Tato reakce nemá nijak velký praktický význam.

Oxidace alkynů

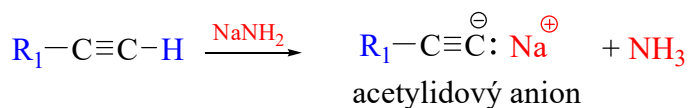


Alkyny (nenasycené uhlovodíky s trojnou vazbou)



5.4 Kyselost terminálních alkynů

Vodík v terminálních alkenech je relativně kyselý a dostatečně silná báze (např. amidy alkalických kovů) jej může snadno odtrhnout jako proton. Po odtržení koncového atomu vodíku vzniká acetylidový (alkynidový) anion.



Kyselost terminálních alkynů

Odtržením protonu z alkynů vzniká acetylidový anion

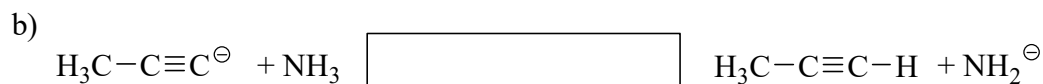
Kyselost alkynů je však velmi malá, mnohokrát menší než u vody. Na druhé straně jsou však kyselejší než alkany a alkeny.

	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	NH_3	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	H_2O	HF
	ethan	ethen	amoniak	acetylen	voda	fluorovodík
pK_a	62	45	36	26	14	3
	—————→					
	<i>slabá</i>		<i>kyselina</i>			<i>silná</i>

Kyselost alkynů je mnohem nižší než u vody

Úkol k samostatnému řešení

Na základě znalosti hodnot pK_a odhadněte, na kterou stranu bude posunuta uvedená rovnováha:



Řešení:

- a) Doprava
- b) Doleva



Alkyny (nenasycené uhlovodíky s trojnou vazbou)



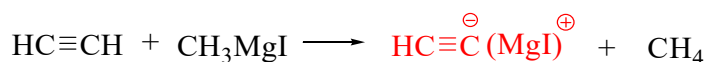
pK_a acetylenu je 26

Dle hodnot pK_a patří ethan i ethen mezi velmi slabé kyseliny a proto s běžnými bázemi nereagují. Acetylen má hodnotu $pK_a = 26$, a proto se dá snadněji dostatečně silnou bází deprotonovat. Dostatečně silnou bází je například amidový anion, který je konjugovanou bází amoniaku ($pK_a = 36$) a je často využíván právě k deprotonaci alkynů.

Důvod, proč jsou acetylidové anionty stabilnější než anionty vinylové (aniont vzniklý odtržením vodíku z alkenů) a alkylové (aniont vzniklý odtržením vodíku z alkanů) spočívá v hybridizaci atomu uhlíku, který nese záporný náboj. Atom uhlíku v acetylidovém aniontu je v hybridizovaném stavu sp , a tak elektronový pár sídlí v orbitalu, který má z 50 % s -charakter. Atom uhlíku ve vinylovém aniontu má hybridizaci sp^2 a jeho s -charakter orbitalu, ve kterém je elektronový pár, činí asi 33 %. s -Charakter orbitalu, ve kterém je elektronový pár alkylového aniontu, je jen asi 25 % a uhlík v tomto aniontu je v hybridizovaném stavu sp^3 . Orbitály s leží blíže ke kladně nabitému jádru a elektrony v nich jsou silněji poutány k atomu, než v orbitalu p . Záporný náboj aniontu je tedy více stabilizován v orbitalu, který má vyšší podíl orbitalu s .

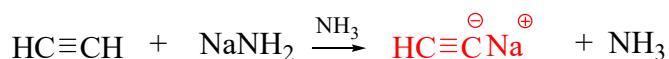
Organokovy lze považovat za konjugované báze příslušných uhlovodíků

Kyselost alkynů se projevuje i v reakci s organokovovými sloučeninami. Například reakcí acetylenu s methylmagnesiumjodidem vznikne acetylid a uvolní se příslušný uhlovodík.

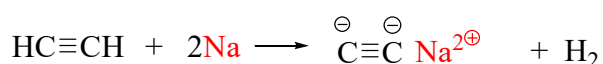


Příprava acetylidů alkalických kovů

Pro přípravu **acetylidů alkalických kovů** použijeme jako bázi amidy těchto kovů. Například acetylid sodný vznikne reakcí amidu sodného s ethynem. Reakce se navíc provádí v kapalném amoniaku.



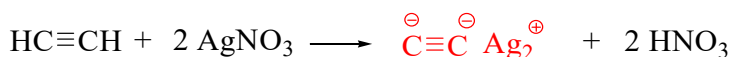
Vznikem záporného náboje na jednom atomu uhlíku značně klesne kyselost druhého vodíku, proto další reakce již neproběhne. Disodnou sůl ethynu však lze připravit jiným způsobem, například probubláváním ethynu s roztaveným sodíkem.



Příprava acetylidů těžkých kovů

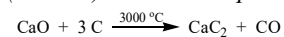
Acetylidy těžkých kovů se připravují reakcí ethynu s roztoky těžkých kovů, například reakcí ethynu s dusičnanem stříbrným se vysráží nerozpustný acetylid stříbrný, který je tak stálý vůči hydrolýze.

Alkyny (nenасыčené uhlovodíky s trojnou vazbou)



Acetylidy těžkých kovů, jako je acetylid stříbrný a měďný, jsou ve vodě stálé, ale při vyšších teplotách explodují. Zatímco acetylidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin vyšším teplotám odolávají, jsou citlivé na přítomnost vody, se kterou reagují za zpětného uvolnění alkyne. Obzvlášť velký význam má rozklad acetylidu vápenatého, jehož reakcí s vodou se dříve vyráběl acetylen.

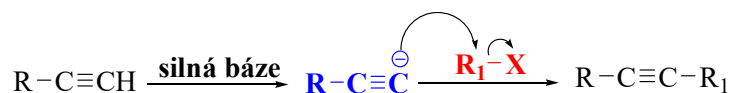
Acetylid vápenatý se připravuje reakcí oxidu vápenatého s uhlíkem (koksem) v elektrické peci:



5.5 Substituční reakce alkynů (alkylace acetylidů a karbidů)

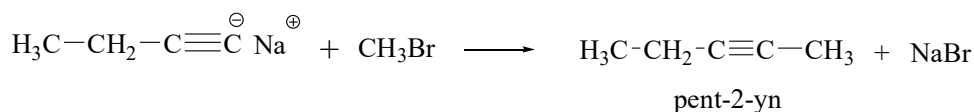
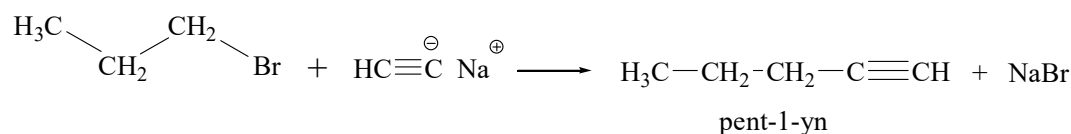
Významnou vlastností alkynů je jejich kyselost a schopnost tvorby acetylidů. Tyto acetylidy se mohou uplatnit v substitučních reakcích (alkylacích), protože se chovají jako nukleofily, které atakují primární halogenalkany s dobře odstupující skupinou.

Substituční reakce alkynů



R= alkyl, aryl R₁= primární alkyl X= Cl, Br, I

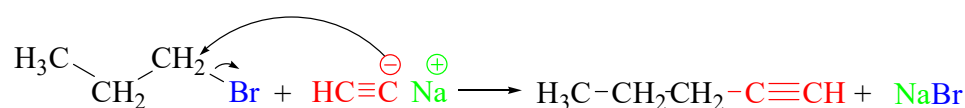
Reakce acetylidu s halogenalkany je využívána pro transformaci acetyleny na terminální alkyne a terminálních alkynů na vnitřní alkyne, jak ukazují příklady syntézy pent-1-ynu a pent-2-ynu.



Mechanismus reakce acetylidu sodného s bromalkanem

Acetylidový aniont zde působí jako velmi dobré nukleofilní činidlo. Brom v 1-brompropanu je velmi dobrá odstupující skupina umožňující substituci neboli náhradu tohoto atomu za příslušný acetylidový aniont.

Mechanismus substituční reakce alkynů



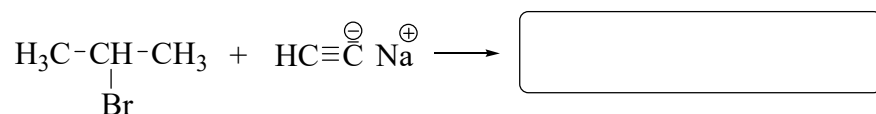
Alkyny (nenasycené uhlovodíky s trojnou vazbou)



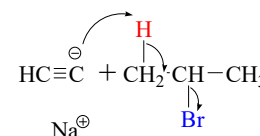
Alkylace může probíhat i za použití sekundárních nebo terciárních halogenalkanů, kde acetylid funguje jako silná báze, ale naprosto převládá eliminační mechanismus.

Otázka pro zvědavé chemiky č. 2

Při použití sekundárních a terciárních alkylhalogenidů k alkylnaci acetylidů získáme směs uhlovodíků. Pokuste se vyřešit průběh a odhadnout hlavní produkty následující reakci. Produkt reakce srovnajte s produktem reakce 1-bromopropanu s acetylidem sodným.

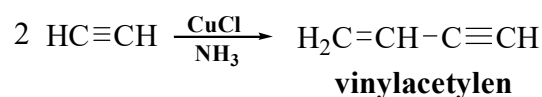


Nápověda

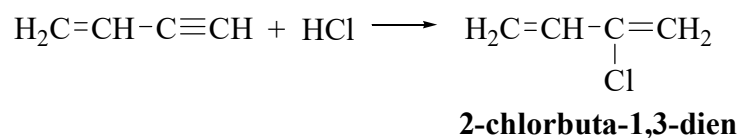


5.6 Oligomerace ethynu

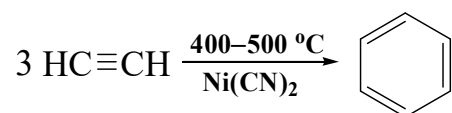
Mezi významné reakce ethynu patří jeho dimerace, trimerace a tetramerace. Průmyslově nejvýznamnější je dimerace, jejímž produktem je but-1-en-3-yn známější pod triviálním označením vinylacetylen. Dimerace probíhá za katalytického působení chloridu měďného a amoniaku.



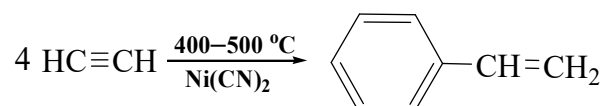
Z vinylacetylenem lze připravit 2-chlorbuta-1,3-dien (chloropren).



Trimerace a tetramerace se provádí za zvýšeného tlaku a teploty 400–500 °C s použitím sloučenin těžkých kovů jako katalyzátoru. Trimerací ethynu vzniká benzen, který se používá jako surovina pro výrobu celé řady chemických látek.



Tetramerací pak vzniká styren.



Oligomerace ethynu

Chloropren se používá k výrobě chloroprenového kaučuku známého pod názvem **neopren**, který slouží jako materiál zejména k výrobě kombinéz pro vodní sporty



Benzen

Bezbarvá kapalina s karcinogenními účinky

Styren

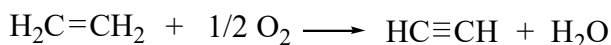
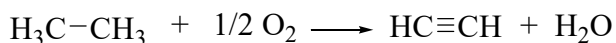
Snadno podléhá polymeraci, při níž vzniká polystyren



6 PŘÍPRAVA A VÝROBA ALKYNŮ

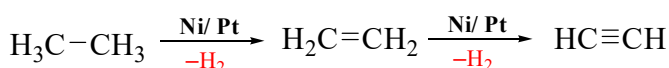
Příprava a výroba alkynů

Nejdůležitějším alkynem je ethyn, jehož tradiční výroba spočívá v rozkladu karbidu vápenatého vodou. Energetická náročnost výroby karbidu vápenatého je však vysoká, proto se v současné době využívají i jiné metody výroby. Jako nejefektivnější metoda se jeví parciální oxidace ethanu či ethenu.



Tento způsob výroby je energeticky méně náročný než **dehydrogenace** ethanu, protože v průběhu samotné reakce se značné množství energie uvolňuje reakcí kyslíku s vodíkem za vzniku vody.

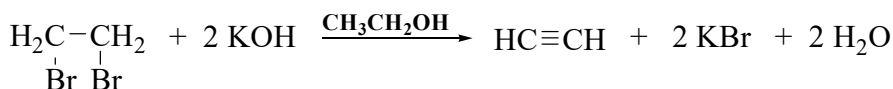
Dehydrogenace ethanu:



Další energeticky méně náročnou metodou pro přípravu ethynu je **pyrolýza** methanu nebo ethanu v elektrickém oblouku.



Alkyny můžeme také připravit reakcí terminálních alkynů se silnými zásadami a následnou reakcí acetylidového nebo karbidového aniontu s primárními halogenalkany (viz substituce). V laboratořích se pro přípravu jednoduchých alkynů využívá eliminačních reakcí jako je například **dehydrohalogenace vicinálních dihalogenalkanů**. Tento způsob přípravy se většinou provádí působením silných zásad v alkoholu (podobně jako u alkenů). Například si uvedeme reakci 1,2-dibromethanu s hydroxidem draselným v ethanolu.



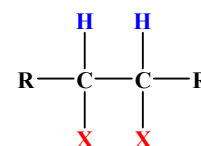
Uvedená metoda je zvláště výhodná pro přípravu alkynů s koncovou trojnou vazbou.

POZOR!

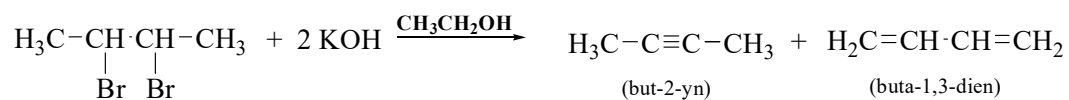
Budeme-li chtít připravit vyšší alkyny z vicinálních dihalogenderivátů, musíme brát v úvahu, že snadněji než trojná vazba vzniká konjugovaný systém dvojných vazeb.

Pyrolýza (řecky pyr = oheň, lysis = rozpuštění)

Vicinální = Jedná se o halogenderivát se dvěma halogeny na sousedních atomech uhlíku

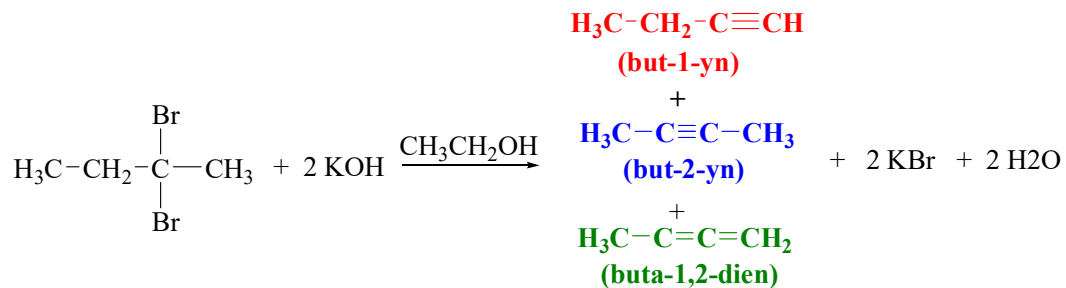
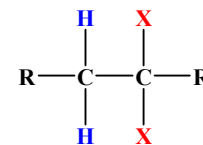


Alkyny (nenасыčené uhlovodíky s trojnou vazbou)



Zde se proto jako výchozí látky používají snadno dostupné **geminální dihalogenderiváty**. Pokud jsou ale dvě možnosti eliminace HX, vzniká směs produktů (isomerů).

Geminální = mající oba atomy halogenu na stejném atomu uhlíku





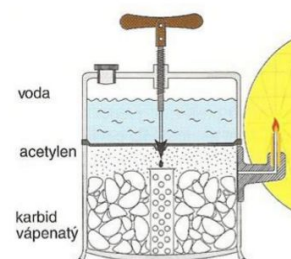
7 VÝZNAMNÉ ALKYNY

Ethyn (acetylen)

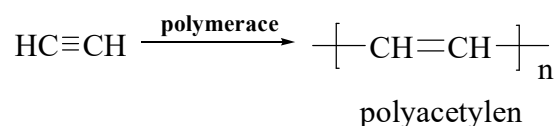
Jedním z nevýznamnějších alkynů je **ethyn**, triviálně acetylen. Jedná se o bezbarvý plyn bez chuti a zápachu. Při stlačování acetylen samotný i ve směsi se vzduchem vybuchuje. Na rozdíl od jiných plynů se nepřeváží v tlakových nádobách čistě ve stlačené formě, ale rozpuštěný v acetonu, přičemž aceton je nasáknut v porézní hlince. Spolu s kyslíkem se používá k řezání a svařování kovů, neboť reakce ethynu s kyslíkem je vysoce exotermická a ve speciálních hořácích tvoří plamen o teplotě až 3000 °C.

Dříve se acetylen používal v plynových karbidových lampách (karbidky), kde jako zdroj světla sloužilo hoření acetylenu, který byl vyráběn přímo v lampě reakcí karbidu vápenatého s vodou. Vznikající acetylen byl odváděn do hořáku a hydroxid vápenatý v podobě šedivého mazlavého odpadu zůstával na dně komory lampy. Zpočátku se tyto lampy používaly pro veřejné a domovní osvětlení, ale brzy byly nahrazeny elektrickým osvětlením. Dále se také používaly jako světlomety u aut v kapesních svítilnách a byly nedílnou součástí výbav jeskyňářů a havířů.

Významné alkyny



Ethyn je také důležitou surovinou pro výrobu plastů (PVC) a dalších organických látek. V elektrotechnice se používá lineární polymer – polyacetylen jehož struktura dodává polymeru vlastnosti polovodiče.



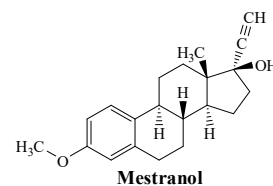
Acetylen se také používá v zahradnictví k podpoře kvetení některých rostlin.

Alkyny (nenasycené uhlovodíky s trojnou vazbou)



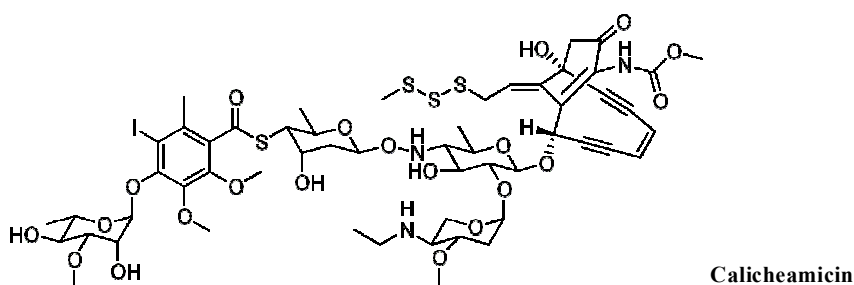
Mestranol

Mezi další významné látky mající ve své molekule jednu trojnou vazbu patří synteticky připravený hormon **mestranol**, který je obsažený v antikoncepčních přípravcích. Používá se k léčbě menstruačních poruch a v menopauze.



Calicheamicin

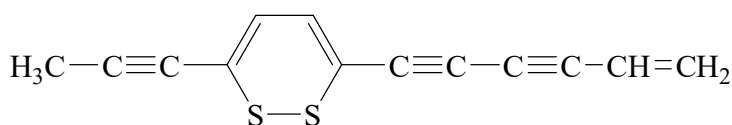
Významnou přírodní látkou mající ve své molekule dvě trojné vazby je calicheamicin. Calicheamicin patří do třídy protinádorových antibiotik používaných k léčbě akutní myeloidní leukémie. Získává se z bakterií rodu *Micromonospora*.



Thiorubrin A

Některé africké druhy rostlin rodu *Aspilia* (Hvězdnicovité – *Asteraceae*) jsou místními léčiteli používané v lidové medicíně a jsou také s velkou oblibou pojídané divokými šimpanzi. V listech těchto rostlin byla nalezena látka se silným antibiotickým účinkem, nazvaná thiorubrin A. Vědci se domnívají, že šimpanzi jej používají k léčbě viróz a proti parazitům. Již dříve, před objevením thiorubrinu A, si vědci všimli, že šimpanzi si pečlivě vybírají a soustředěně žvýkají listy rostlin a nebylo to poprvé, co potravní chování primátů upozornilo člověka na léčivé účinky rostlin. Thiorubrin A se získává extrakcí ze samotných rostlin, biochemickými metodami z umělých kořenových kultur nebo synteticky. Syntetické látky se strukturou thiorubrinů již byly patentovány jako potencionální antimykotika. Nevýhodou takto připravených čistých látek je ale jejich malá stabilita, zejména citlivost ke světlu, která je v rostlinách potlačena přítomností anthokyaninů.

Šimpanzi pojídají některé rostliny z rodu Aspilia, které obsahují látku thiorubrin



Thiorubrin A



8 SHRUTÍ

Alkyny jsou nenasyčené uhlovodíky s trojnou vazbou. Uhlíky vázané trojnou vazbou mají hybridizaci sp a úhel mezi vazbami na těchto uhlících je 180° . Obecně jsou alkyny nepolární, málo rozpustné ve vodě a patří mezi hořlavé látky. Oproti alkenům a alkanům se stejným počtem uhlíků v molekule mají vyšší teploty varu i tání. Trojná vazba představuje zvýšenou koncentraci elektronů a je tedy místem, které přitahuje elektrofilní činidla.

Vlastnosti

Mezi charakteristické reakce patří zejména adice (elektrofilní a radikálová), která probíhá obtížněji než v případě alkenů, protože trojná vazba je méně reaktivní. V závislosti na vlastnostech činidla může adice probíhat do prvního případně do druhého stupně. Elektrofilně a podle Markovnikovova pravidla se na alkyny aduje např. voda, halogeny a halogenvodíky. Radikálově a zdánlivě proti Markovnikovovu pravidlu se na alkyny aduje bromovodík. Mezi další významné reakce alkynů řadíme redukci, oxidaci a polymeraci. Důležitou vlastností terminálních alkynů je kyselost atomu vodíku. Tento vodík může dostatečně silná báze odtrhnout a vzniká tak acetylidový anion. Acetylidový anion má velmi dobré nukleofilní vlastnosti, které lze využít v substitučních reakcích s primárními halogenalkany (alkylacích acetylidů).

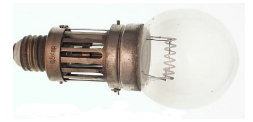
Reaktivita

Jako nejefektivnější metoda výroby ethynu se jeví parciální oxidace ethanu či ethenu nebo také pyrolýza ethanu a ethenu v elektrickém oblouku za uvolnění vodíku. Alkyny můžeme také připravit reakcí alkynů se silnými bázemi a následnou reakcí acetylidového nebo karbidového aniontu s primárními halogenalkany. V laboratořích se pro přípravu jednoduchých alkynů využívá eliminačních reakcí jako je například dehydrohalogenace vicinálních dihalogenalkanů.

Výroba

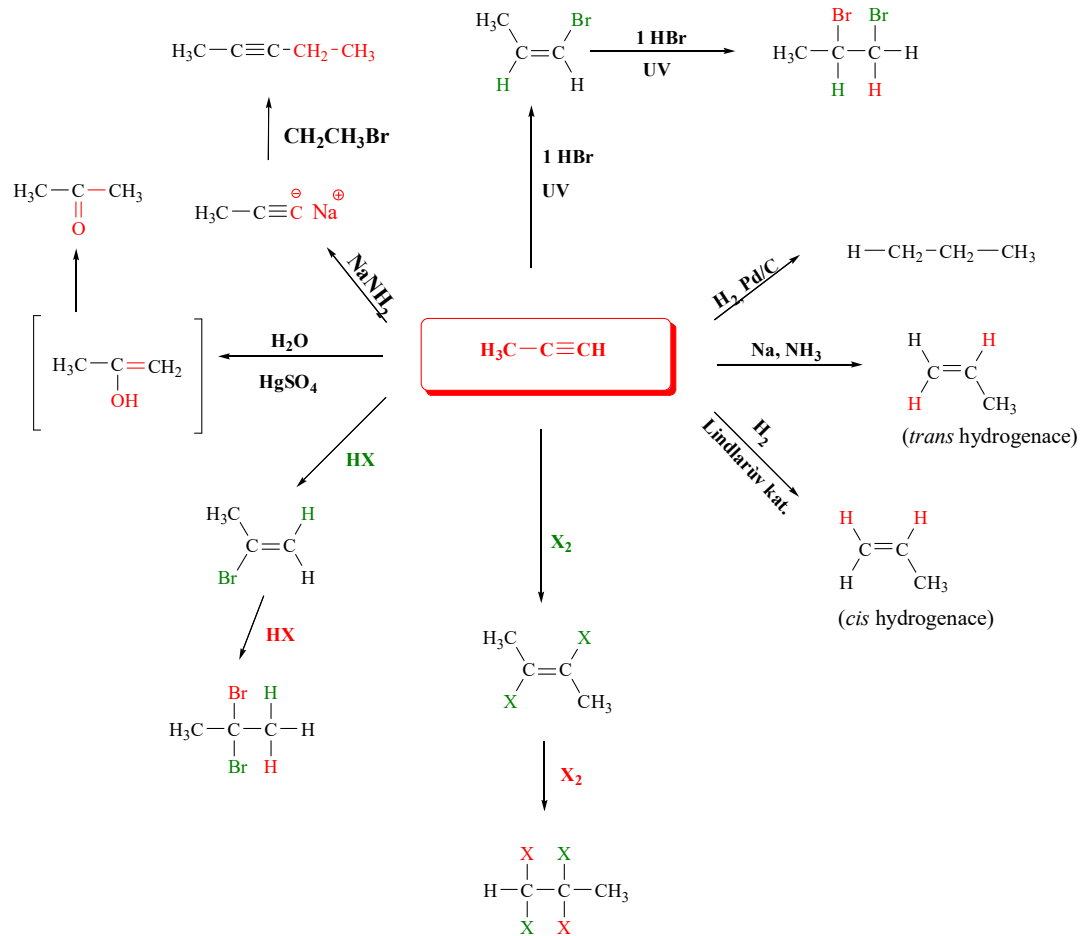
Nejvýznamnějším alkynem je ethyn, triviálně nazývaný acetylen. Jedná se o plyn bez barvy a zápachu, který byl v druhé polovině 20. století používán pro velkotonážní výrobu acetaldehydu, vinylchloridu a dalších chemikálií. Stále se však používá na výrobu polymerů a jako vysoce hořlavý plyn používaný ke svařování. Mezi další významné látky mající ve své molekule jednu trojnou vazbu patří například synteticky připravený hormon mestranol nebo protinádorové působící antibiotikum Calicheamicin

Zástupci a zajímavosti



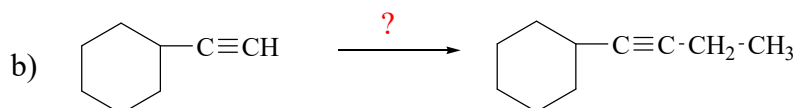
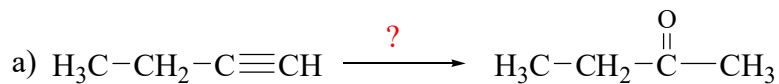
Alkyny (nenасыcené uhlovodíky s trojnou vazbou)

Celkovou reaktivitu alkynů shrnuje následující schéma:



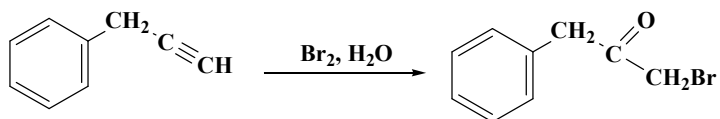
- | | |
|---|---------------------------------|
| a) H ₂ , Lindlarův katalyzátor | d) Dvě molekuly Br ₂ |
| b) H ₂ O, síran rtuťnatý, H ₂ SO ₄ | e) 1 HBr, UV |
| c) Jedna molekula HCl | f) KMnO ₄ nebo ozon |

5. *Doplňte nad reakční šipku chybějící činidla:*



6. *Terminální alkyny reagují s bromem a vodou a poskytují bromketony.*

Navrhněte mechanismus této reakce:



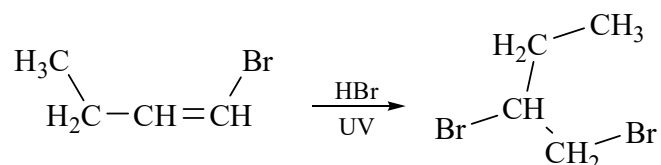


10 ŘEŠENÍ

A. Otázky pro zvědavé chemiky z učebního textu

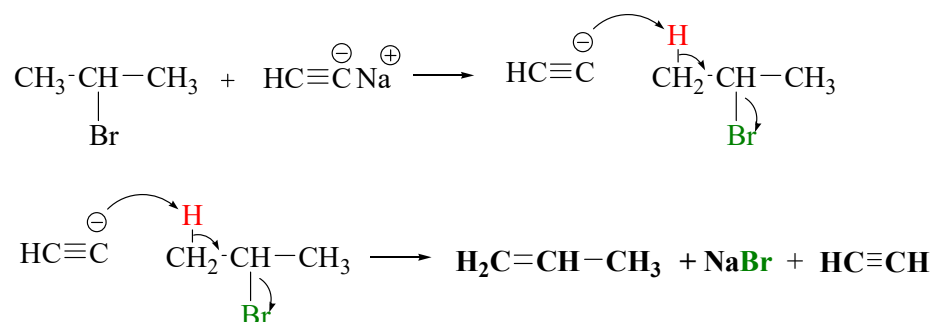
Otázka pro zvědavé chemiky č. 1

Radikálová adice HBr probíhá zdánlivě proti Markovnikovovu pravidlu.



Otázka pro zvědavé chemiky č. 2

Reakcí acetylidů s primárními alkylhalogenidy dochází k substituci halogenidového aniontu acetylidovým anionem. Pokud ale použijeme sekundární nebo terciární halogenalkany, reakce proběhne eliminačním mechanismem. Acetylidový anion je silnou bází a snáze odtrhne vodík z uhlíku, který sousedí s uhlíkem s navázaným halogenem. Odtržením vodíku vzniká dvojná vazba a současně se odštěpí i halogenidový anion, což znamená, že nedojde k substituci.



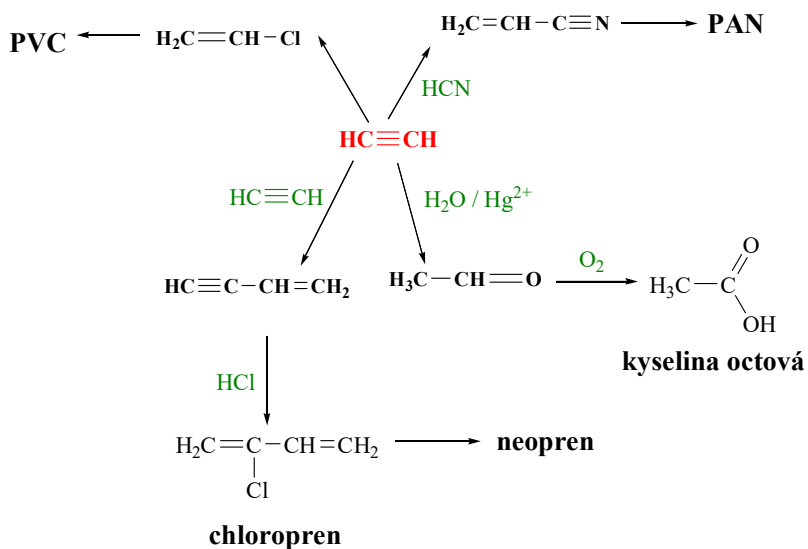
B. Učit se, učit se...

1.

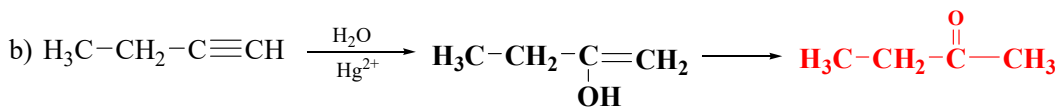
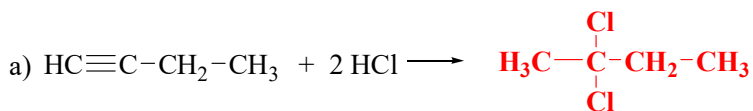
- | | |
|------------------------------------|-----------------------------------|
| a) Hex-1-en-5-yn | d) 3-methylhexa-1,5-diyň |
| b) 5-ethynylhepta-1,3,6-trien | e) 3,4-dipropylhexa-1,3-dien-5-yn |
| c) 3,3,6-triethyl-6-methylokt-4-yn | f) 3-methylbut-1-yn |

2.



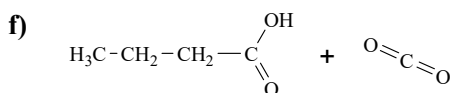
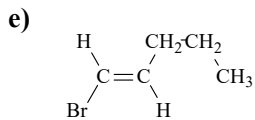
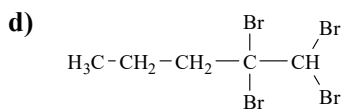
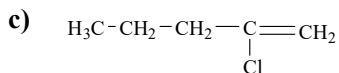
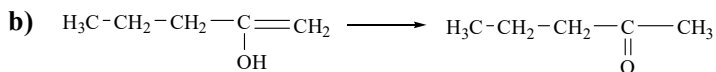
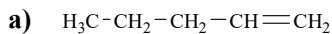


3.



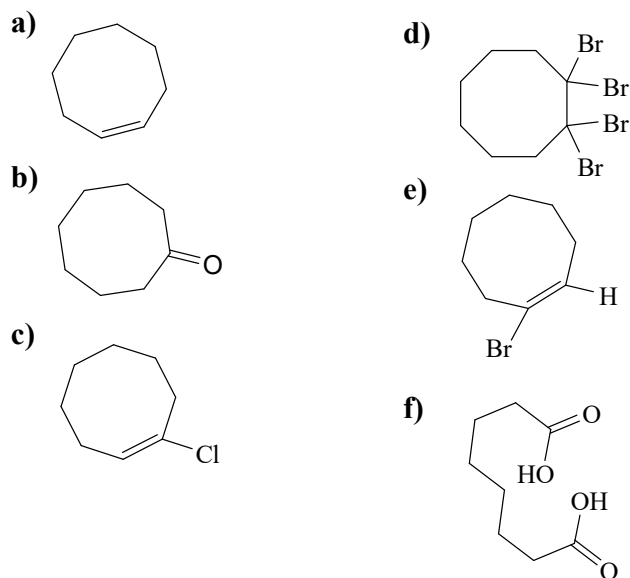
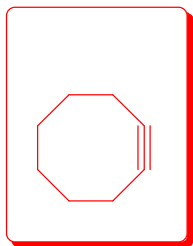
4.

pent-1-yn





cyklooktyn

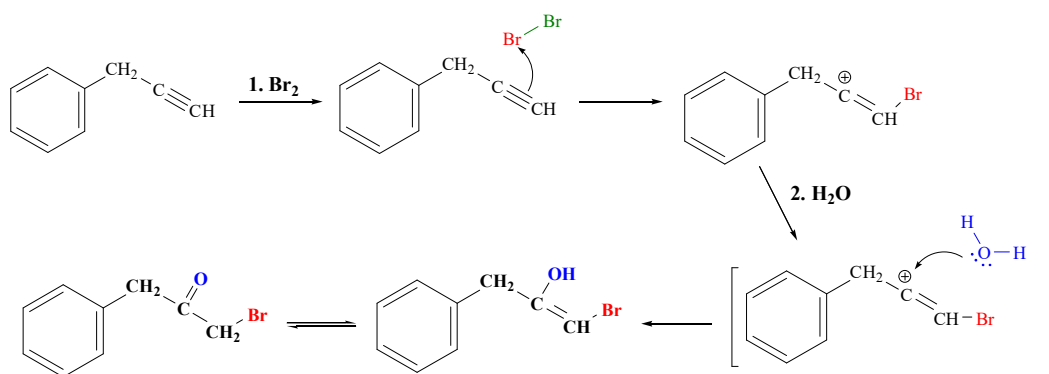


5.

a) H_2O , HgSO_4 , H_2SO_4

b) NaNH_2 , v druhém kroku $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$

6. Mechanismus adice bromu ve vodě:





11 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- 1) FIKR, Jaroslav a Jaroslav KAHOVEC. *Názvosloví organické chemie*. Olomouc: Rubico, 2002, ISBN 80-7346-017-3.
- 2) HONZA, Jaroslav a Aleš MAREČEK. *Chemie pro čtyřletá gymnázia 2. díl*. Olomouc: Nakladatelství Olomouc, 2005, ISBN 80-7182-141-1.
- 3) JANEČKOVÁ, Anna a Pavel KLOUDA. *Organická chemie*. Ostrava: Nakladatelství Pavel Klouda, 1998, ISBN 80-902155-6-4/9802.
- 4) Potáček, M.; Mazal, C.; Janků, S.: *Řešené příklady z organické chemie*, 1. vyd. Masarykova univerzita v Brně, 2005.
- 5) KOTLÍK, Bohumír a Květoslava RŮŽIČKOVÁ. *Chemie v kostce II.* Havlíčkův Brod: Fragment, 1997, ISBN 80-7200-342-9.
- 6) PACÁK, Josef. *Jak porozumět organické chemii*. Praha: Karolinum, 1997, ISBN 80-7184-261-3.
- 7) SVOBODA, Jiří a kol. *Organická chemie I*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, ISBN 80-7080-561-7.
- 8) John McMurry. *Organická chemie*. Nakladatelství VUTIUM, Brno 2015, ISBN 978-80-214-4769-1 (VUT v Brně)
- 9) Paleta, O.; Panchartek, J.; Trška, P.; Večeřa, M.: *Řešené úlohy z organické chemie*, SNTL Praha, 1981
- 10) Potáček, M.: *Organická chemie pro biologie*. 1. vyd., Masarykova univerzita, Brno, 1995.

Elektronické zdroje

- 11) Melichar, M. Metodický portál, 2013. Alkyny. <http://dum.rvp.cz/materialy/chemicke-nazvoslovi-alkyny-a-cykloalkyny.html> (accessed Dec 10, 2016).
- 12) Uhlovodíky a jejich složení. Alkyny. 1. https://eluc.kr-olomoucky.cz/uploads/attachments/371/Uhlovodiky_a_acetylen.pdf (accessed Jan 02, 2017).
- 13) Alkyny. Alkyny a dieny. http://www.kch.tul.cz/sites/default/files/texty/fp/och/04-alkyny_a_dieny.pdf (accessed Jan 02, 2017).
- 14) Alkyny. <http://www.chemierol.wz.cz/9%20uhlovodiky%20alkyny.htm> (accessed Jan 10, 2017).



- 15) Patočka, J. Toxicology, 17.07.2011. Thiorubiny.
<http://www.toxicology.cz/modules.php?name=News&file=article&sid=430> (accessed Dec 20, 2016).
- 16) Alkyny. <http://zs-zelatovska.cz/upload/1412158068vy-52-inovace-338-alkyny.pdf> (accessed Jan 01, 2017).
- 17) Organická chemie i. Alkyny.
http://www.fch.vut.cz/ictep/studijni_materialy/Organicka_chemie_1_pr/08\%20Alkyny.pdf (accessed Dec 19, 2016).
- 18) Literák, J. Alkyny.
https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/prif/js10/chemie/web/priklady_organ_chem.pdf.
- 19) PEREVOZCHIKOVA, Natalia. *Foto de archivo - Ilustración de un buzo en un fondo blanco* [online]. [cit. 15. 3. 2017]. Dostupný na WWW:
https://es.123rf.com/photo_21429392_ilustracion-de-un-buzo-en-un-fondo-blanco.html
- 20) Slámová, N. Vypracování kapitoly pro učebnici středoškolské chemie. Alkoholy, Masarykova univerzita, 24. 6. 2015.
- 21) Ponertová, D. Alkyny, 1. 1. 2010. slideplayer.
<http://slideplayer.cz/slide/2861104/> (accessed March 15, 2017).