

Alkyny-

Cykloalkyny-

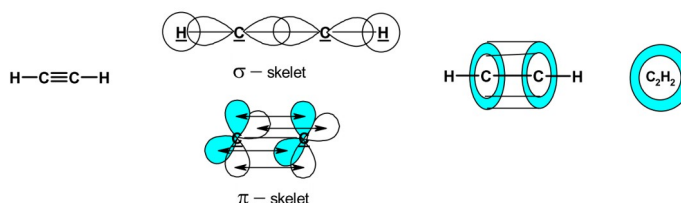
Fyzikální vlastnosti:

- podobné alkanů, teploty varu a tání o něco vyšší než alkany

Chemické vlastnosti:

- podobné jako alkenů

Trojná je tvořena jednou vazbou σ a dvěma vazbami π na sebe kolmými. Přítomností dvou vazeb π dochází ke zkrácení vazby a zvýšení její disociační energie. Protože jsou obě vazby π na sebe kolmé, vytváří kolem vazby σ souvislý válcovitý obal elektronů.



Přítomnost druhé π -vazby způsobuje, že π -elektrony jsou silněji poutány v prostoru mezi atomy uhlíku, takže elektrofilní adice probíhá v porovnání s alkeny méně snadno.

Nahuštění elektronů do prostoru mezi uhlíkové atomy způsobuje, že uhlíkové atomy zůstávají z druhé strany částečně odkryté. Proto u alkynů kromě elektrofilní adice mohou probíhat i adice nukleofilní.

Příprava alkynů

1) Dehydrogenací

- odštěpování H_2 z molekuly substrátu

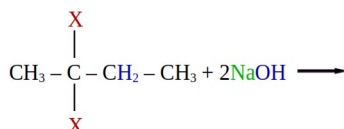
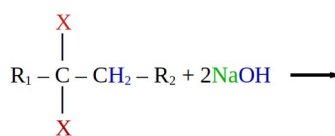
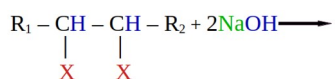
- podmínky reakce = kat. Al_2O_3 , Cr_2O_3 nebo Pt, Ni, Pd a zvýšená teplota 500-1000°C

2) Dehydrohalogenace

- odštěpování molekul HX z dihalogenalkanu a následná reakce HX s NaOH (KOH) na NaX a H_2O

- podmínky reakce = alkoholový roztok Na(K)OH a amid sodný $NaNH_2$

- vodík se odštěpuje z toho uhlíku sousedícího s uhlíkem na kterém je navázaný halogen, na kterém je navázáno méně vodíků - **Zajcevovo pravidlo**



3) Alkylace acetylidů

- reakcí halogenalkanu s hydrogenacetylidem sodným (draselným)



př.: reakce 1-brombutanu s hydrogenacetylidem sodným

4) Hydrolýzou acetylidů (příprava ethynu)

- reakcí acetylidů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin s vodou za vzniku příslušného hydroxidu a ethynu

př.: hydrolýza acetylidu vápenatého

Reakce alkynů:

1) Elektrofilní adice – trans adice

Markovnikovo pravidlo: Při elektrofilních adicích nesymetrických činidel se elektro pozitivnější část atakujícího činidla váže na uhlíkový atom násobné vazby s větším počtem už vázaných atomů vodíku.

a) halogenů

- snadnost adice klesá v řadě F, Cl, Br

- podmínky reakce: kat. AlX_3 - reakcí s HX vzniká **elektrofilní činidlo** $AlX_3 + X_2 \rightarrow X^+ + [AlX_4]^-$

př.: but-1-yn + $Cl_2 \rightarrow$

celková reakce:

b) halogenvodíkových kyselin

- snadnost adice klesá v řadě HI, HBr, HCl

- podmínky reakce: kat. AlX_3 reakcí s HX vzniká **elektrofilní činidlo** $AlX_3 + HX \rightarrow H^+ + [AlX_4]^-$

Př.: dvoustupňová adice halogenvodíku na propyn

celková reakce:

2) Adice vody (A_N)

- podmínky reakce = kat. H₂SO₄ (+ HgSO₄)

př.: adici vody na ethyn

adice vody na delší alkyne – elektrofilní činidlo H⁺ se váže na uhlík násobné vazby s více vodíky

3) Adice kyanovodíku HCN (A_N)

- elektrofilní činidlo H⁺ se váže na uhlík násobné vazby s více vodíky

4) Hydrogenace (cis-adice) – A_R

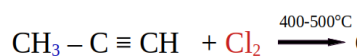
- nejnáze se hydrogenují vazby na koncích uhlíkatého řetězce

- podmínky reakce: kat. Raneyův Ni, Pt, Pd

5) Substituce

- Substituční reakce probíhají na uhlíkovém atomu sousedícím s trojnou vazbou. Příkladem je chlorace propynu. Probíhá radikálovým mechanismem.

- podmínky reakce = 400 – 500°C (zvýšená teplota stabilizuje násobnou vazbu)



6) Úplná oxidace

- vzniká oxid uhličitý a voda

7) Dimerace, trimerace, tetramerace ethynu

8) Příprava acetylidů

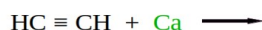
- acetylidy jsou soli acetyleny

Uspořádání elektronů trojné vazby způsobuje, že uhlíkové atomy přitahují elektrony z vazby uhlík–vodík, který se tak může odštěpovat ve formě protonu. Vodík na trojné vazbě je kyselý. Účinkem silných bází (např. Na, NaNH₂) je proto možné připravit soli ethynu – *acetylidy*:

Acetylidy lehké (acetylidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin)

- reagují s vodou za vzniku příslušného hydroxidu a ethynu
- za vyšších teplot jsou stabilní
- připravují se reakcí acetyleny s kovem

reakce:



Acetylidy těžké (acetylidy těžkých kovů)

- s vodou
- za vyšších teplot jsou
- připravují se reakcí acetyleny se solemi těžkých kovů



Významné alkyny

Ethyn = acetylen