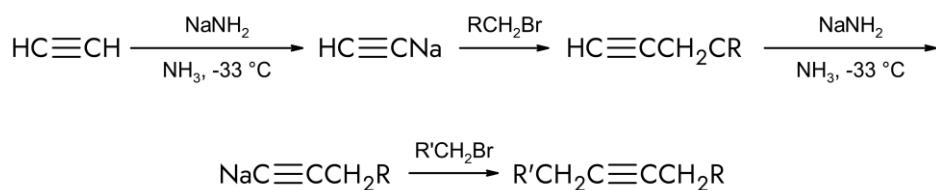


Reakcje alkinów

Acetylenki

Acetylenki metali alkalicznych stosuje się w syntezie organicznej do tworzenia nowych wiązań między atomami węgla. Gdy acetylen lub terminalny alkin zareaguje z amidkiem sodu (NaNH_2), powstaje sól sodowa alkinu (alkinylosód), która może być dalej przekształcona poprzez reakcję z halogenkiem alkilowym w procesie alkilowania. W tej reakcji skuteczne są wyłącznie halogenki pierwszorzędowe, ponieważ związki drugorzędowe i trzeciorzędowe ulegają eliminacji H-X zamiast podstawienia. Ilustruje to poniższy ciąg reakcji:

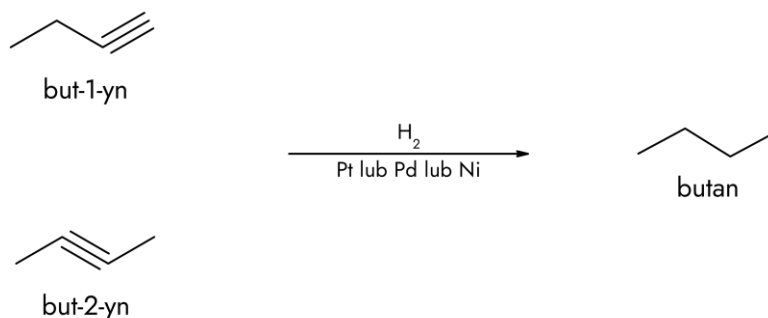


$\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{alkil}, \text{aryl}$

Rysunek 1. Wwykorzystanie acetylenków powstałych z alkinów w reakcji tworzenia wiązania C-C zachodząca dla alkinów terminalnych z wykorzystaniem wyłącznie halogenków pierwszochrzędowych.

Uwodornienie

Alkiny łatwo ulegają uwodornieniu w obecności metalicznych katalizatorów, takich jak platyna, pallad czy nikiel - w wyniku tej reakcji powstają nasycone węglowodory.

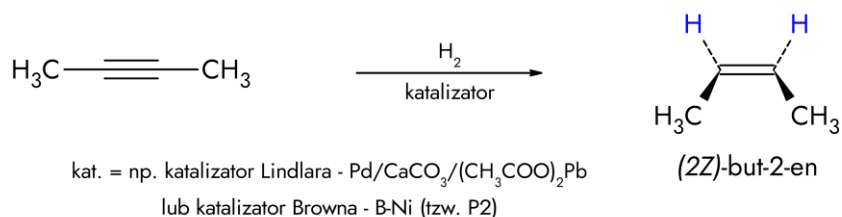


Rysunek 2. Uwodornienie alkinów w obecności platyny, palladu lub niklu prowadzi do alkanu.

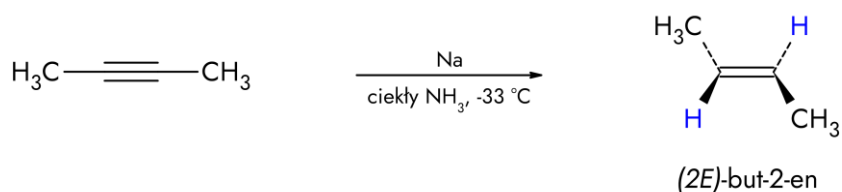
Gdy używa się katalizatorów o osłabionej aktywności, możliwe jest zatrzymanie reakcji na etapie powstania (Z)-alkenu, np. (2Z)-but-2-en. Natomiast użycie sodu lub litu w ciekłym amoniaku

Reakcje alkinów

prowadzi do (*E*)-alkenu, jak (*2E*)-but-2-en, choć metoda ta nie sprawdza się przy alkinach terminalnych.



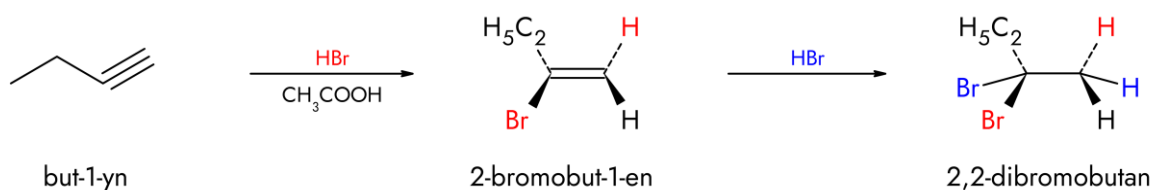
Rysunek 3. Uwodornienie alkinów w obecności katalizatora Lindlara lub Browna prowadzi do (*Z*)-alkenu.



Rysunek 4. Uwodornienie alkinów w obecności metalicznego Na w ciekłym NH_3 prowadzi do (*E*)-alkenu.

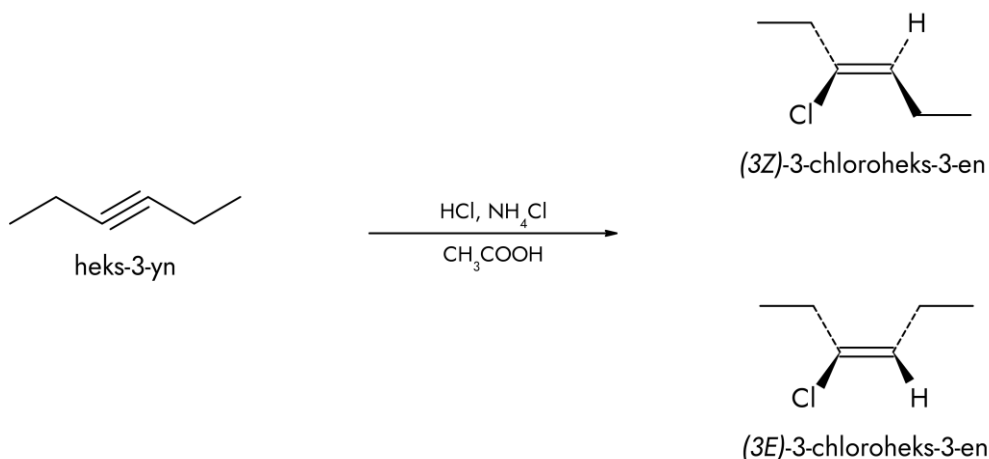
Addycja elektrofilowa

Alkiny, podobnie jak alkeny, ulegają addycji elektrofilowej z HX (np. HCl , HBr), chloru czy bromu - zwykle zgodnie z regułą Markownikowa. Produkty reakcji wskazują, że jest to najczęściej (choć nie zawsze) przyłączenie anty. Początkowo tworzy się pochodna alkenowa, która może dalej reagować do związku nasyconego. Podane przykłady stanowią ilustrację tych reakcji:

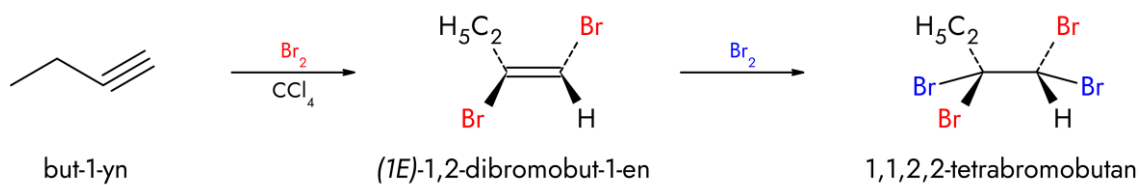


Rysunek 5. Dwuetapowa addycja HBr do wiązania potrójnego daje dibromopochodne geminalne.

Reakcje alkinów



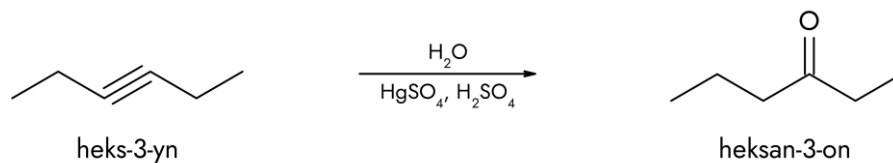
Rysunek 6. Addycja HCl do alkinu daje mieszaninę stereoizomerów (E)- i (Z)- alkenów.



Rysunek 7. Dwuetapowa addycja Br_2 do wiązania potrójnego daje w wyniku reakcji tetrabromopochodne alkanów.

Addycja wody

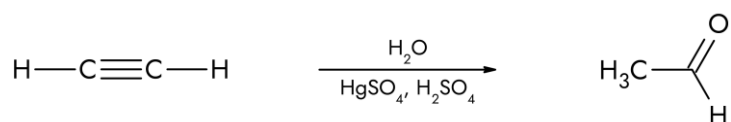
Również przyłączenie wody do wiązania potrójnego w środowisku kwaśnym, katalizowane jonami Hg^{2+} , przebiega zgodnie z regułą Markownikowa. W wyniku tej reakcji powstają ketony:



Rysunek 8. Addycja H_2O do alkinu w obecności Hg^{2+} w środowisku H_3O^+ daje w wyniku reakcji ketony.

W przypadku niesymetrycznie podstawionych alkinów z wewnętrznym wiązaniem potrójnym otrzymuje się mieszaninę produktów. Wyjątkiem jest acetylen, który w tych warunkach daje etanal (aldehyd octowy):

Reakcje alkinów



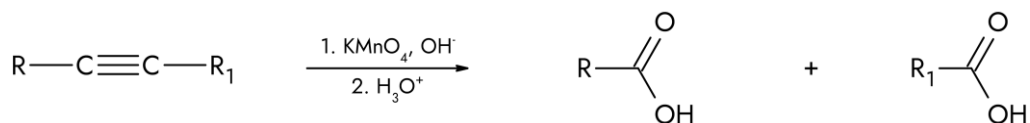
Rysunek 9. Addycja H_2O do acetylenu w obecności Hg^{2+} w środowisku H_3O^+ daje w wyniku reakcji etanal.

Addycja rodnikowa bromowodoru

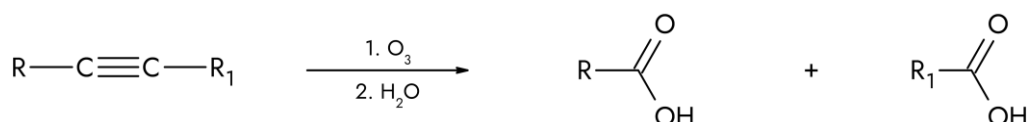
W obecności nadtlenu bromowodoru może przyłączać się do wiązania potrójnego niezgodnie z regułą Markownikowa, w mechanizmie rodnikowym.

Utlenianie

W reakcji utleniania (np. z KMnO_4 lub ozonem) alkiny ulegają rozszczepieniu, tworząc kwasy karboksylowe, np.:

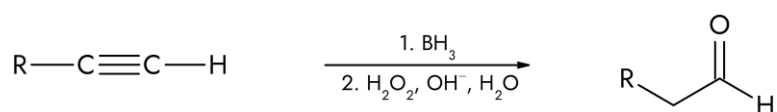


Rysunek 10. Utlenianie alkinów za pomocą alkalicznego roztworu manganianu(VII) potasu, prowadzi do mieszaniny kwasów karboksylowych.



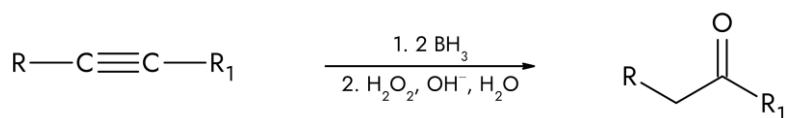
Rysunek 11. Utlenianie alkinów za pomocą ozonu prowadzi do mieszaniny kwasów karboksylowych.

Alkiny mogą także reagować z borowodorami - w zależności od budowy alkinu dochodzi do przyłączenia jednej lub dwóch cząsteczek BH_3 . Następnie, po utlenieniu H_2O_2 w środowisku zasadowym, terminalne alkiny dają aldehydy.



Rysunek 12. Borowodorowanie-utlenianie alkinu terminalnego prowadzi do aldehydu.

Reakcje alkinów



Rysunek 13. Borowodorowanie-utlenianie alkinu nie terminalnego prowadzi do ketonu.

Podsumowanie

Najważniejsze reakcje chemiczne alkinów:

- tworzenie soli alkinowych i reakcje alkilowania z halogenkami pierwszorzędowymi,
- uwodornienie prowadzące do alkanów lub, przy specjalnych warunkach, do (Z)- lub (E)-alkenów,
- addycja elektrofilowa (zgodnie z regułą Markownikowa) i rodnikowa (z naruszeniem tej reguły),
- utlenianie alkinów do kwasów karboksylowych,
- hydroborowanie, które po utlenieniu pozwala uzyskać aldehydy z terminalnych alkinów.

Reakcje te pokazują szerokie możliwości przekształceń chemicznych, jakie oferują związki z wiązaniami potrójnymi.