

### Kwasowość alkinów terminalnych. Acetylenki

Zgodnie z teorią Brønsteda-Lowry'ego kwasem może być każda substancja zdolna do oddania protonu. Oznacza to, że związek zawierający atom wodoru może wykazywać właściwości kwasowe, jeżeli zostanie poddany działaniu odpowiednio silnej zasady. Alkiny terminalne wykazują słabe, ale wyraźne właściwości kwasowe, ponieważ zawierają wiązanie: C(sp)–H.

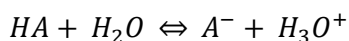
Atom wodoru połączony z atomem węgla o hybrydyzacji sp może zostać oderwany przez bardzo silną zasadę. Pod tym względem alkiny terminalne są silniejszymi kwasami typu C–H niż alkeny i alkanany, w których atom wodoru jest związany odpowiednio z atomem węgla o hybrydyzacji sp<sup>2</sup> lub sp<sup>3</sup>.

Różnicę tę można wyjaśnić, analizując budowę orbitali s-hybrydyzowanych. Orbital atomowy 2s ma niższą energię i znajduje się bliżej jądra niż orbital 2p. W orbitalu s-hybrydyzowanym sp udział charakteru s wynosi 50%, natomiast w orbitalu sp<sup>2</sup> jest mniejszy (33,3%), a w orbitalu sp<sup>3</sup> jeszcze mniejszy (25%). Im większy udział orbitalu s w hybrydyzacji, tym elektrony znajdują się bliżej jądra atomowego i są silniej przez nie przyciągane.

Z tego powodu atom węgla o hybrydyzacji sp jest bardziej elektroujemny niż atom węgla o hybrydyzacji sp<sup>2</sup> lub sp<sup>3</sup>. W konsekwencji wiązanie C(sp)–H w alkinach terminalnych jest silniej spolaryzowane niż wiązania C(sp<sup>2</sup>)–H w alkenach oraz C(sp<sup>3</sup>)–H w alkanach. Większa polaryzacja wiązania sprzyja jego heterolitycznemu rozerwaniu, czyli oderwaniu protonu przez zasadę.

W wyniku takiego procesu powstaje anion alkinylowy, nazywany również anionem acetylenkowym: R–C≡C<sup>–</sup>. Ładunek ujemny znajduje się w nim na atomie węgla o hybrydyzacji sp. Ponieważ atom ten ma stosunkowo dużą elektroujemność, lepiej stabilizuje ładunek ujemny niż atomy węgla o hybrydyzacji sp<sup>2</sup> lub sp<sup>3</sup>. Dlatego aniony powstające z alkinów terminalnych są stabilniejsze niż analogiczne karboaniony, które mogłyby powstać z alkenów lub alkanów.

Kwasowość związku opisuje się za pomocą stałej równowagi reakcji oddawania protonu (K<sub>a</sub>) lub, wygodniej, ujemny logarytm z tej stałej (pK<sub>a</sub>).



## Reakcje alkinów

$$K = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][H_2O]}$$

$$K_a = K[H_2O]$$

$$pK_a = -\log K_a$$

gdzie: [HA] - stężenie równowagowe kwasu, [A<sup>-</sup>] - stężenie anionu powstałego w wyniku dysocjacji wiązania H-A czyli stężenie równowagowe sprzężonej z kwasem zasady.

Im łatwiej dana cząsteczka oddaje proton, tym silniejszym jest kwasem. Innymi słowy, o kwasowości związku decyduje to, jak łatwo następuje rozerwanie wiązania między atomem wodoru a atomem, z którym jest on połączony. W chemii organicznej najczęściej omawia się kwasy zawierające wiązania O-H, N-H oraz C-H.

Najbardziej typowymi kwasami organicznymi są związki zawierające wiązanie O-H, na przykład kwasy karboksylowe, fenole czy alkohole. W przypadku wielu takich związków ich kwasowość można wyznaczyć doświadczalnie bezpośrednio w roztworach wodnych, mierząc położenie równowagi dysocjacji kwasowej. Dla przykładu kwasy karboksylowe stosunkowo łatwo oddają proton, ponieważ powstający anion karboksylanowy jest stabilizowany przez rezonans.

Drugą ważną grupę stanowią związki zawierające wiązania N-H, czyli tak zwane kwasy N-H. Należą do nich między innymi amoniak, aminy, amidy, imidy czy niektóre heterocykle. Ich kwasowość jest zwykle mniejsza niż kwasowość wielu typowych kwasów O-H, ale większa niż kwasowość większości zwykłych wiązań C-H. Zależy ona od budowy cząsteczki oraz od tego, jak dobrze stabilizowany jest anion powstający po oderwaniu protonu od atomu azotu.

Najtrudniejsze do oderwania są zwykle protony związane z atomem węgla, dlatego większość związków zawierających wiązania C-H jest bardzo słabymi kwasami. Do takich związków należą między innymi alkanany, alkeny i alkiny. Nie oznacza to jednak, że wiązania C-H nigdy nie mogą wykazywać właściwości kwasowych. Jeżeli powstający po oderwaniu protonu karboanion jest odpowiednio stabilizowany, kwasowość takiego związku wzrasta. Przykładem są alkiny terminalne, w których proton związany z atomem węgla o hybrydyzacji sp może zostać oderwany przez bardzo silną zasadę.

## Reakcje alkinów

Kwasowość związków zawierających wiązania O-H można często wyznaczyć bezpośrednio w wodzie metodami doświadczalnymi. W przypadku bardzo słabych kwasów, zwłaszcza wielu C-H kwasów, bezpośredni pomiar w roztworze wodnym jest jednak trudny lub niemożliwy, ponieważ związki te praktycznie nie dysocjują w wodzie. Dlatego ich kwasowość określa się zwykle pośrednio. Można to zrobić, badając ich reakcje z zasadami sprzężonymi kwasów o znanej mocy albo wykorzystując odpowiednie pomiary fizykochemiczne.

Praktycznie oznacza to, że jeżeli związek oddaje proton zasadzie sprzężonej słabszego kwasu, można wnioskować, że sam jest od niego kwasem silniejszym. Na tej zasadzie porównuje się kwasowość różnych grup związków, także tych bardzo słabo kwasowych. Dzięki temu można ustalić względną siłę kwasów O-H, N-H i C-H oraz przewidywać, jakie zasady będą wystarczająco mocne, aby oderwać od nich proton.

*Tabela 1. Kwasowość wybranych kwasów oraz moc sprzężonych z nimi zasad.*

	O-H kwasy			C-H kwasy	N-H kwasy	C-H kwasy	
kwas	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{O}$ (HOH)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$\text{NH}_3$ ( $\text{H}_2\text{NH}$ )	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ( $\text{CH}_2=\text{CHH}$ )	$\text{CH}_4$ ( $\text{H}_3\text{CH}$ )
pKa	4,75	15,7	16	25	35	44	~ 60
moc kwasu							
sprzężona zasada	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{HO}^-$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$	$\text{H}_2\text{N}^-$	$\text{CH}_2=\text{CH}^-$	$\text{H}_3\text{C}^-$
moc sprzężonej zasady							

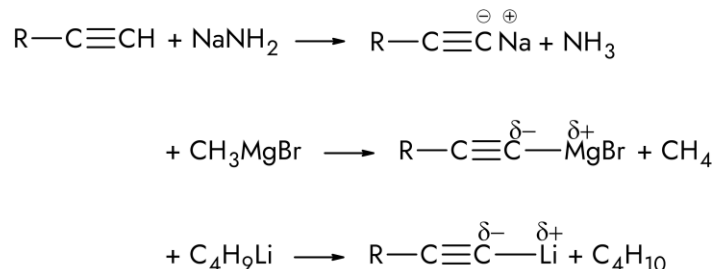
Sól danego kwasu można otrzymać wtedy, gdy związek ten podda się działaniu odpowiednio silnej zasady. W praktyce oznacza to, że zasada użyta do oderwania protonu powinna być sprzężona z kwasem słabszym niż kwas, z którego chcemy otrzymać sól. Tylko wtedy reakcja kwas-zasada będzie przebiegała w pożądanym kierunku.

Z tego powodu do otrzymywania acetylenków, czyli soli alkinów terminalnych, stosuje się bardzo silne zasady. Najczęściej wykorzystuje się amidek sodu  $\text{NaNH}_2$ , amidek litu  $\text{LiNH}_2$  lub

## Reakcje alkinów

niektóre związki metaloorganiczne. Zasady te są dostatecznie mocne, aby oderwać proton od atomu węgla o hybrydyzacji sp w alkinie terminalnym.

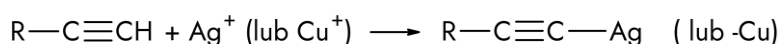
Ogólną reakcję można przedstawić następująco:



W tej reakcji alkin terminalny zachowuje się jak słaby kwas, a np. amidek sodu jako bardzo silna zasada. Produktem jest acetylenek sodu, czyli sól alkinu terminalnego, oraz amoniak.

W acetylenkach metali alkalicznych wiązanie między atomem węgla a metalem ma w dużym stopniu charakter jonowy, na przykład w pochodnych sodu. W przypadku pochodnych litu i magnezu wiązanie to może mieć charakter kowalencyjny, ale jest silnie spolaryzowane. Oznacza to, że atom węgla zachowuje znaczny charakter ujemny i dlatego takie związki są bardzo reaktywne.

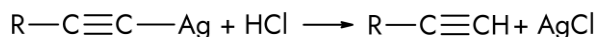
Oprócz acetylenków metali alkalicznych znane są także acetylenki metali ciężkich, na przykład srebra lub miedzi. W tych związkach wiązanie między atomem węgla a metalem ma bardziej kowalencyjny charakter i nie jest tak łatwo rozrywane przez słabe kwasy, takie jak woda czy alkohole. Dzięki temu acetylenki srebra lub miedzi można otrzymywać nawet w środowisku wodnym albo alkoholowym, działając na alkin terminalny roztworem odpowiedniej soli nieorganicznej.



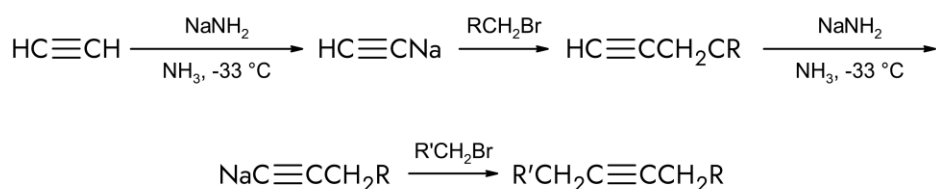
W praktyce często stosuje się roztwory soli srebra lub miedzi, które reagują z alkinami terminalnymi, tworząc trudno rozpuszczalne osady odpowiednich acetylenków. Reakcja ta może być wykorzystywana do odróżniania alkinów terminalnych od alkinów wewnętrznych, ponieważ tylko alkiny terminalne zawierają atom wodoru przy wiązaniu potrójnym.

## Reakcje alkinów

Acetylenki metali ciężkich ulegają rozkładowi pod wpływem silnych kwasów. Przykładowo acetylenek srebra w reakcji z kwasem chlorowodorowym odtwarza alkin terminalny, a jednocześnie powstaje chlorek srebra:



Acetylenki metali alkalicznych stosuje się w syntezie organicznej do tworzenia nowych wiązań między atomami węgla. Gdy acetylen lub terminalny alkin zareaguje z amidkiem sodu ( $\text{NaNH}_2$ ), 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:

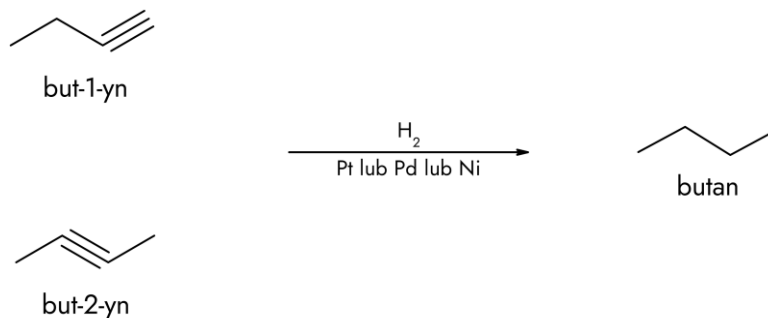


R, R' = H, alkil, aryl

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

## Uwodornienie

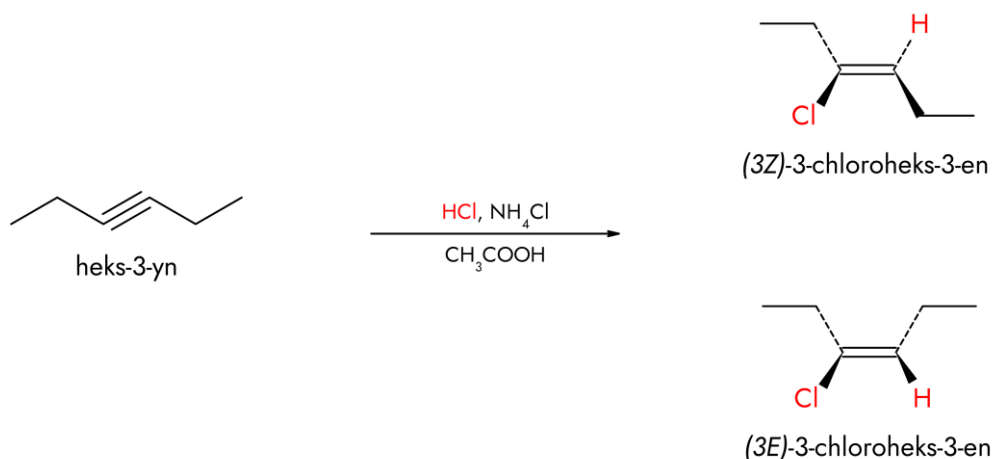
Alkiny łatwo ulegają uwodornieniu w obecności metalicznych katalizatorów, takich jak platyna, pallad czy nikiel - w wyniku tej reakcji powstają nasycone węglowodory.



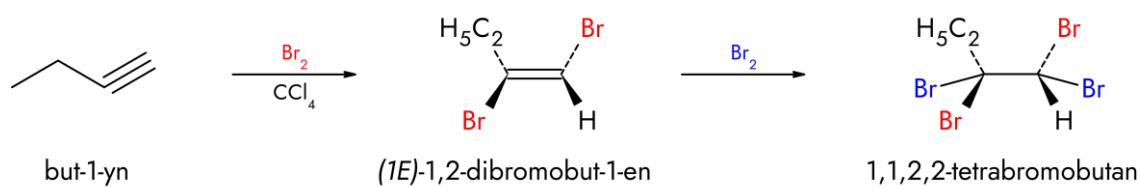
Rysunek 2. Uwodornienie alkinów w obecności platyny, palladu lub niklu prowadzi do alkanu.



## Reakcje alkinów



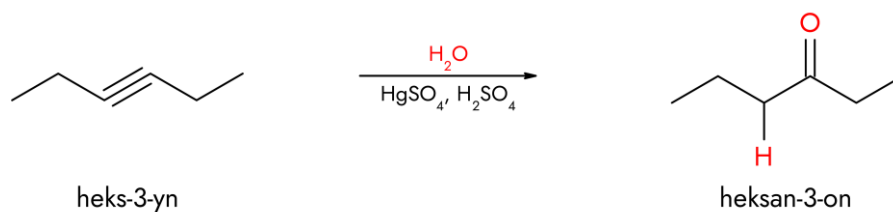
Rysunek 6. Addycja HCl do alkinu daje mieszaninę stereoizomerów (E)- i (Z)- alkenów.



Rysunek 7. Dwuetapowa addycja  $\text{Br}_2$  do wiązania potrójnego daje w wyniku reakcji tetrabromopochodne alkanów.

## Addycja wody

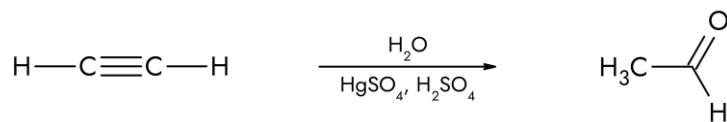
Również przyłączenie wody do wiązania potrójnego w środowisku kwaśnym, katalizowane jonami  $\text{Hg}^{2+}$ , przebiega zgodnie z regułą Markownikowa. W wyniku tej reakcji powstają ketony:



Rysunek 8. Addycja  $\text{H}_2\text{O}$  do alkinu w obecności  $\text{Hg}^{2+}$  w środowisku  $\text{H}_3\text{O}^+$  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 (aldehid octowy):

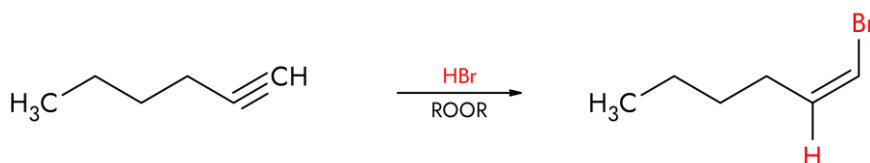
## Reakcje alkinów



Rysunek 9. Addycja  $\text{H}_2\text{O}$  do acetylenu w obecności  $\text{Hg}^{2+}$  w środowisku  $\text{H}_3\text{O}^+$  daje w wyniku reakcji etanal.

## Addycja rodnikowa bromowodoru

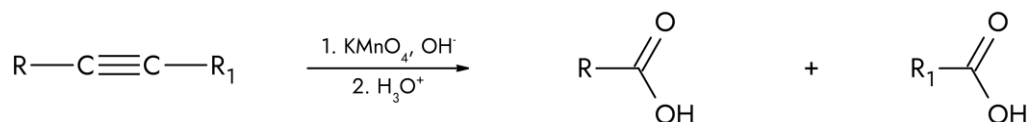
W obecności nadtlenu bromowodoru może przyłączać się do wiązania potrójnego niezgodnie z regułą Markownikowa, w mechanizmie rodnikowym.



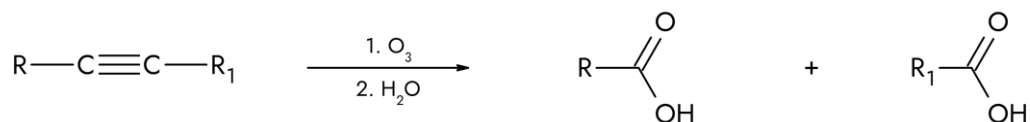
Rysunek 10. Addycja rodnikowa bromowodoru do alkinu.

## Utlenianie

W reakcji utleniania (np. z  $\text{KMnO}_4$  lub ozonem) alkinu ulegają rozszczepieniu, tworząc kwasy karboksylowe, np.:



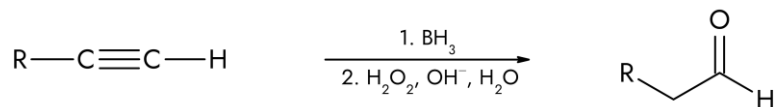
Rysunek 11. Utlenianie alkinów za pomocą alkalicznego roztworu manganianu(VII) potasu, prowadzi do mieszaniny kwasów karboksylowych.



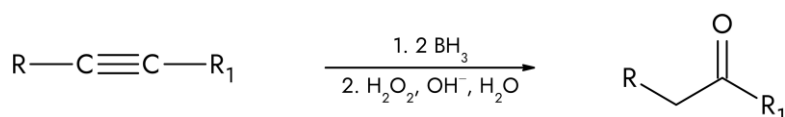
Rysunek 12. Utlenianie alkinów za pomocą ozonu prowadzi do mieszaniny kwasów karboksylowych.

## Reakcje alkinów

Alkiny mogą także reagować z borowodorami - w zależności od budowy alkinu dochodzi do przyłączenia jednej lub dwóch cząsteczek  $\text{BH}_3$ . Następnie, po utlenieniu  $\text{H}_2\text{O}_2$  w środowisku zasadowym, terminalne alkiiny dają aldehydy.



Rysunek 13. Borowodorowanie-utlenianie alkinu terminalnego prowadzi do aldehydu.



Rysunek 14. Borowodorowanie-utlenianie alkinu nie terminalnego prowadzi do ketonu.

### Podsumowanie

Alkiny są ważną grupą węglowodorów nienasyconych, których właściwości chemiczne wynikają przede wszystkim z obecności wiązania potrójnego  $\text{C}\equiv\text{C}$ . Wiązanie to jest krótsze i silniejsze niż wiązanie podwójne oraz pojedyncze, ale jednocześnie zawiera dwa wiązania  $\pi$ , które mogą uczestniczyć w reakcjach addycji. Dlatego alkiiny, podobnie jak alkeny, łatwo reagują z różnymi odczynnikami elektrofilowymi, takimi jak halogenowodory, chlorowce czy woda w środowisku kwasowym.

Szczególne znaczenie mają alkiiny terminalne, ponieważ zawierają atom wodoru połączony z atomem węgla o hybrydyzacji  $\text{sp}$ . Taki atom wodoru może zostać oderwany przez bardzo silną zasadę, co prowadzi do powstania anionu alkinyłowego, czyli acetylenku. Acetylenki metali alkalicznych są bardzo użyteczne w syntezie organicznej, ponieważ mogą reagować z halogenkami alkilowymi pierwszorzędowymi, tworząc nowe wiązania węgiel-węgiel. Dzięki temu alkiiny terminalne mogą służyć jako substraty do wydłużania łańcucha węglowego.

Do najważniejszych reakcji alkinów należą:

- tworzenie acetylenków, czyli soli alkinów terminalnych, pod wpływem bardzo silnych zasad, takich jak amidek sodu lub amidek litu;

## Reakcje alkinów

- alkilowanie acetylenków, które umożliwia tworzenie nowych wiązań C-C i otrzymywanie bardziej rozbudowanych alkinów;
- uwodornienie, które może prowadzić do alkanów, a przy zastosowaniu odpowiednich warunków także selektywnie do alkenów o konfiguracji *Z* lub *E*;
- addycja elektrofilowa, na przykład HCl, HBr, Cl<sub>2</sub> lub Br<sub>2</sub>, przebiegająca zwykle zgodnie z regułą Markownikowa;
- addycja rodnikowa HBr w obecności nadtlenu (ROOR), która może przebiegać niezgodnie z regułą Markownikowa;
- addycja wody w środowisku kwaśnym katalizowana jonami Hg<sup>2+</sup>, (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w obecności HgSO<sub>4</sub>) prowadząca najczęściej do ketonów, a w przypadku acetylenu do aldehydu octowego;
- utlenianie, które może powodować rozerwanie wiązania potrójnego i prowadzić do powstawania kwasów karboksylowych;
- hydroborowanie-utlenianie, pozwalające otrzymywać aldehydy z alkinów terminalnych oraz ketony z alkinów wewnętrznych.

Reakcje alkinów pokazują, że wiązanie potrójne jest nie tylko miejscem łatwej addycji, lecz także ważnym elementem wykorzystywanym w planowaniu syntez organicznych. W zależności od zastosowanych odczynników i warunków reakcji ten sam alkin może zostać przekształcony w alkan, alken, keton, aldehyd, kwas karboksylowy albo bardziej rozbudowany związek zawierający nowe wiązanie węgiel-węgiel. Z tego powodu alkiny są cennymi substratami w chemii organicznej i stanowią dobry przykład związków, których reaktywność można świadomie kontrolować przez dobór odpowiednich warunków reakcji.

Można więc powiedzieć, że chemia alkinów obejmuje dwa główne kierunki przemian. Pierwszy z nich to reakcje wynikające z obecności wiązania potrójnego, głównie addycje, redukcje i utlenianie. Drugi dotyczy specyficznej kwasowości alkinów terminalnych, która pozwala otrzymywać acetylenki i wykorzystywać je do budowy bardziej złożonych szkieletów węglowych.

## Reakcje alkinów

Oba te aspekty sprawiają, że alkiny pełnią ważną rolę zarówno w nauczaniu mechanizmów reakcji organicznych, jak i w praktycznej syntezie związków organicznych.