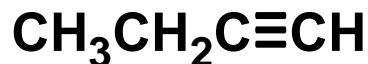
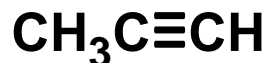


***Copyright* Stefan E. Boiadjev, PhD**  
**© 2018**

09. Алкини. Хомоложен ред и номенклатура. Електронна структура. Синтез на алкини. Електрофилни присъединителни реакции ( $A_E$ , хидрогениране, халогениране, хидрохалогениране). Нуклеофилни присъединителни реакции ( $A_N$ , реакция на Кучеров). Киселинност на алкини, алкилиране.

Хомоложен ред:



етин

пропин

1-бутин

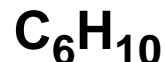
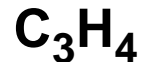
1-пентин

1-хексин

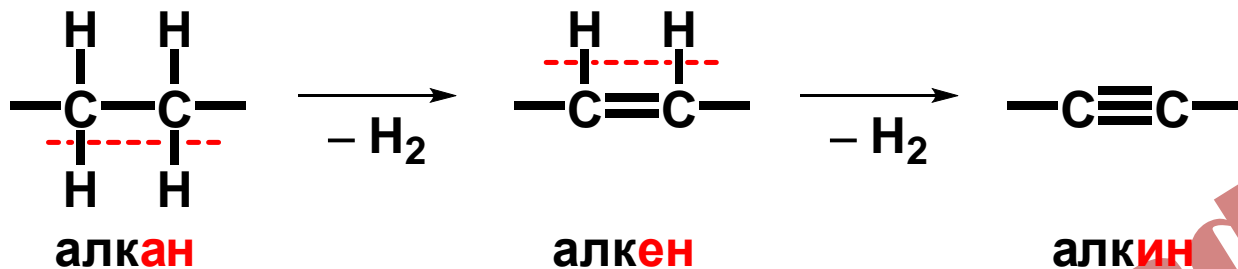
**алкин**

2-бутин

3-хексин



ацетилен



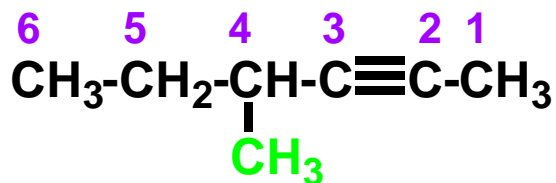
Алкините са най-ненаситените въглеводороди.

## Номенклатура

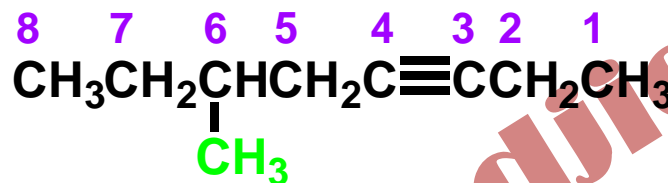
Наименованията на алкини с права верига се образуват от имената на съответните алкани със същия брой С атоми, чрез заместване на наставката **-ан** с наставка **-ин**. За алкини с разклонена верига и различно положение на тройната връзка се прилагат същите правила, както за алкени.

Главната верига трябва да съдържа тройната връзка. Номерирането на главната верига започва от края, който е най-близо до тройната връзка, но НЕ от този край който дава най-малък номер на (алкилов) заместител. Когато присъства и двойна връзка, номерирането започва от края, който води до най-малък номер на кратна връзка (двойна или тройна).

## Примери

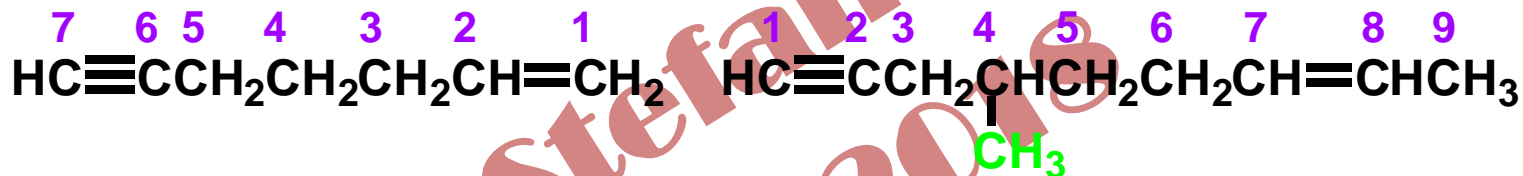


4-метил-2-хексин  
(НЕ: 3-метил-4-хексин)



6-метил-3-октин  
НЕ: 3-метил-5-октин)

Когато има избор в номерацията на **-енин**, двойните връзки получават по-малки номера от тройните, например:

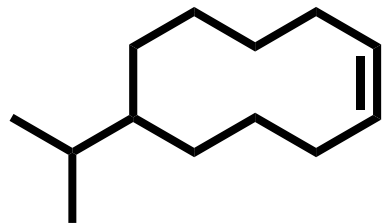


1-хептен-6-ин

4-метил-7-нонен-1-ин

**Отбележете:** съгласно по-нови правила на IUPAC, **локантът** (арабската цифра) трябва **да предхожда непосредствено наставката -ен или -ин**, но това все още не се прилага системно. Наименованието на последното съединение според това правило е: 4-метилнон-7-ен-1-ин, но не 6-метилнон-2-ен-8-ин.

Нека наименуваме въглеродорода

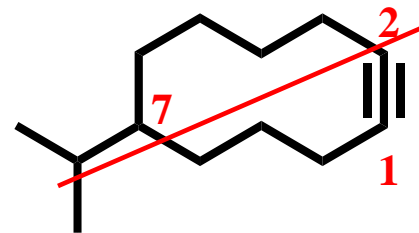


Най-дългата верига е с 10 С атома; декан;

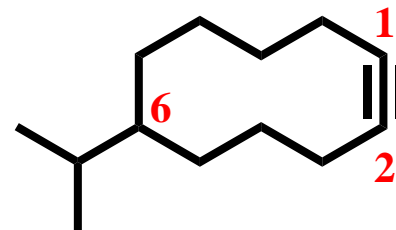
Тази верига образува пръстен – циклодекан;

С тройна връзка във веригата – циклодекин. На кое място е заместителят – изопропил?

Ако започнем номерирането така, заместителят получава място 7;



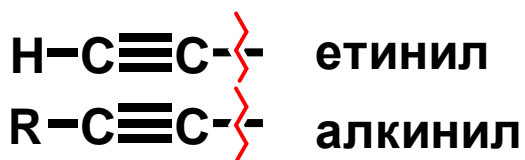
Ако започнем номерирането по посока на часовника, заместителят получава място 6;



От по-малкия номер следва, че това е правилното номериране. Името е 6-изопропилциклодек-1-ин.

Наименования на остатъци (групи) от алкини, като заместители – алкинил.

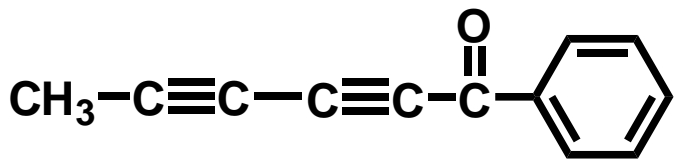
И припомняне на останалите имена на въглеводородни групи:



Copyright  
PhD, DSC

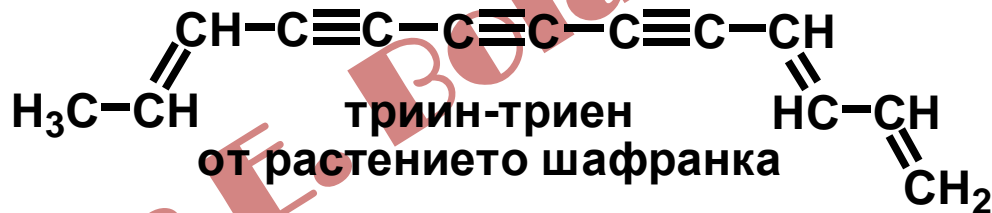
Stefan E. Boradjiev,  
© 2018

Алкините не са често срещани се в природата поради по-висока реактивност, но някои интересни и силно биологично активни алкини са:



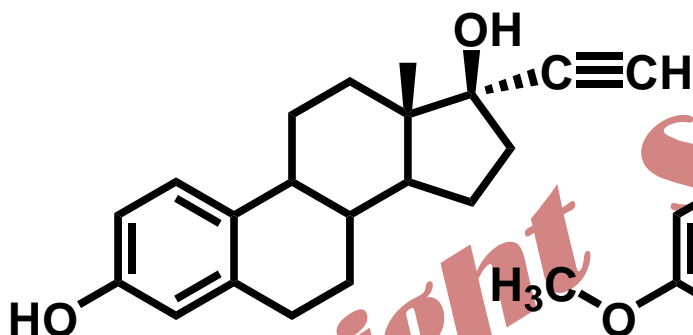
капилин

фунгицид (антигъбично действие)



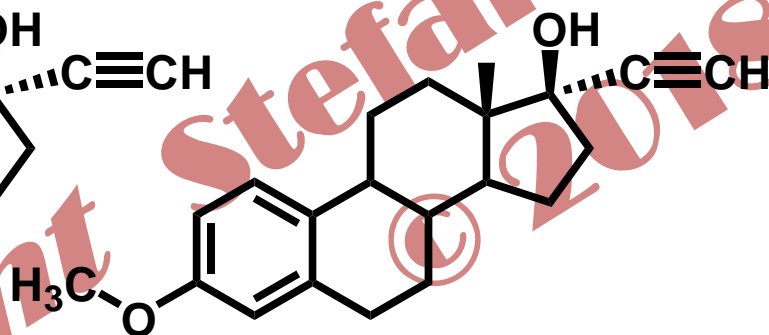
триин-триен

от растението шафранка



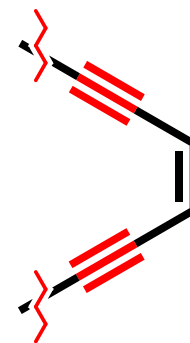
етинил естрадиол

в първите орални контрацептиви



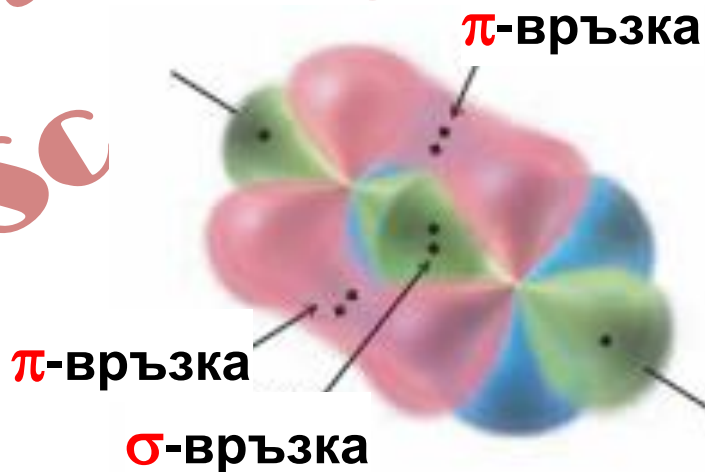
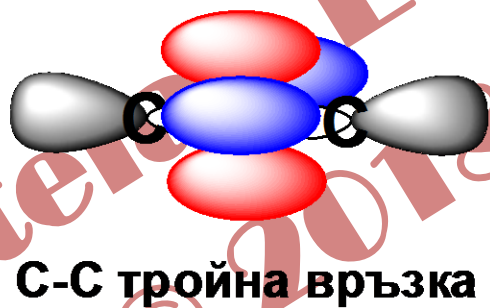
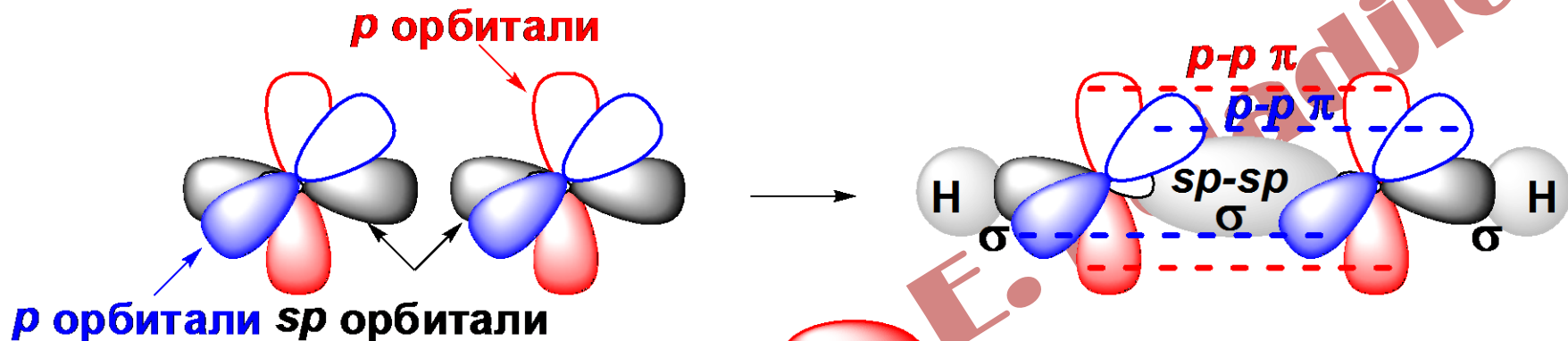
местранол

ендиин фрагмент в  
антибиотици и надеждни противотуморни



# Електронна структура

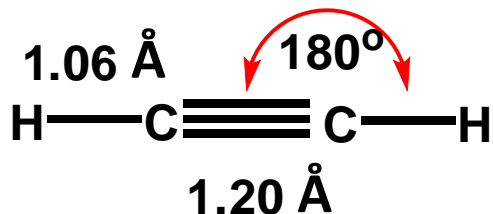
Представена бе в Тема 02.



Copyright  
PhD, DSC

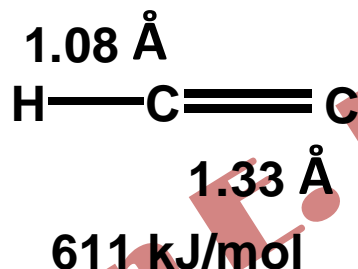
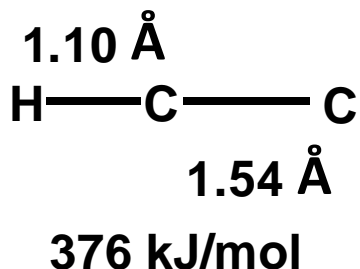
Stefan E. Stojiliev,



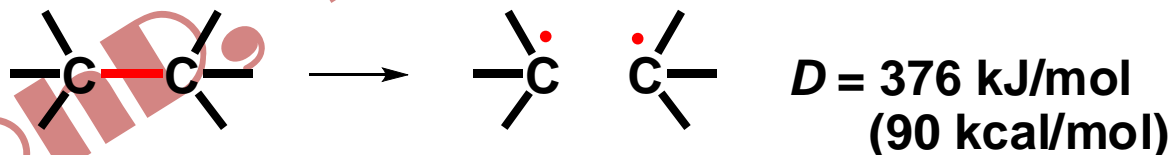
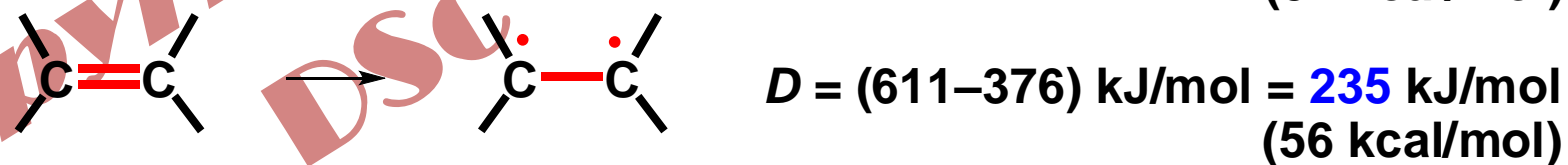
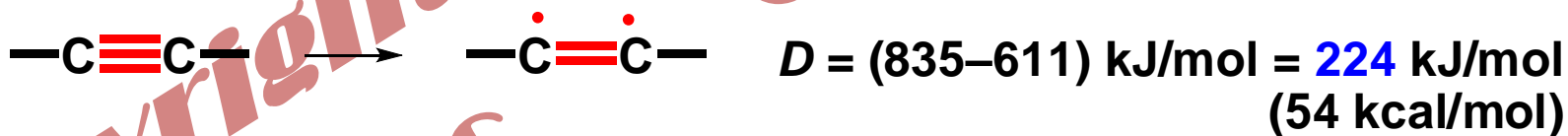


най-здрава и най-къса  
C-C връзка;

835 kJ/mol



Дължината на C / C връзка зависи от размера на образуващите я орбитали ( $sp^3 > sp^2 > sp$ ) и е в обратна зависимост от енергията, т.е. здравината нараства в реда C—C < C=C < C≡C. Енергията на всяка π-връзка в алкини е по-малка от тази в алкени.

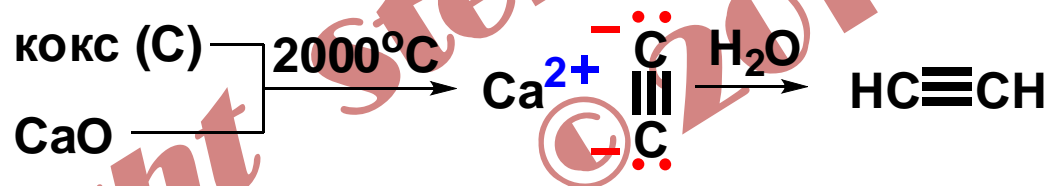


## Синтез на алкини

Промислени методи: а) от природен газ (метан);

б) от метан от крекинг на нефтена фракция;

(в малко количество) в) от калциев карбид (ацетиленид).

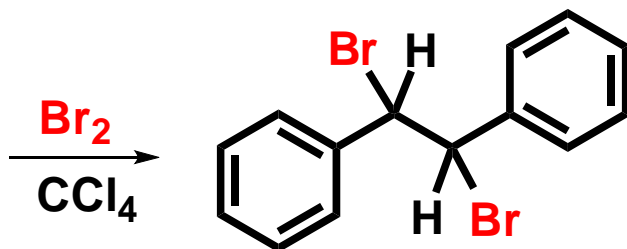
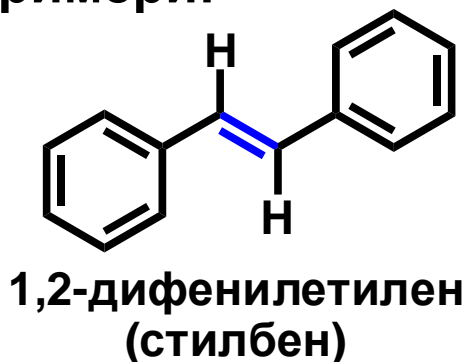


Чрез реакции на елиминирание: а) от вицинални дихалогениди  
 б) от геминални дихалогениди  
 в) от алкенилхалогениди

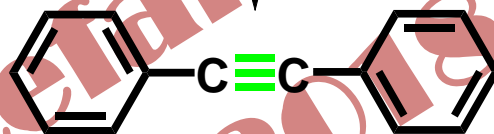


Copyright  
 PhD, DSC

Примери:

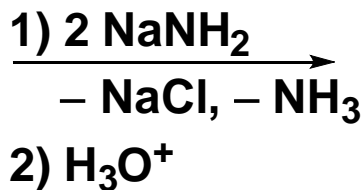
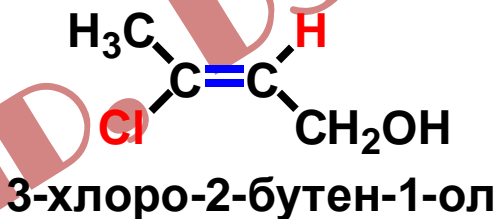


1,2-дибромо-1,2-дифенилетан (вицинален дибромид)

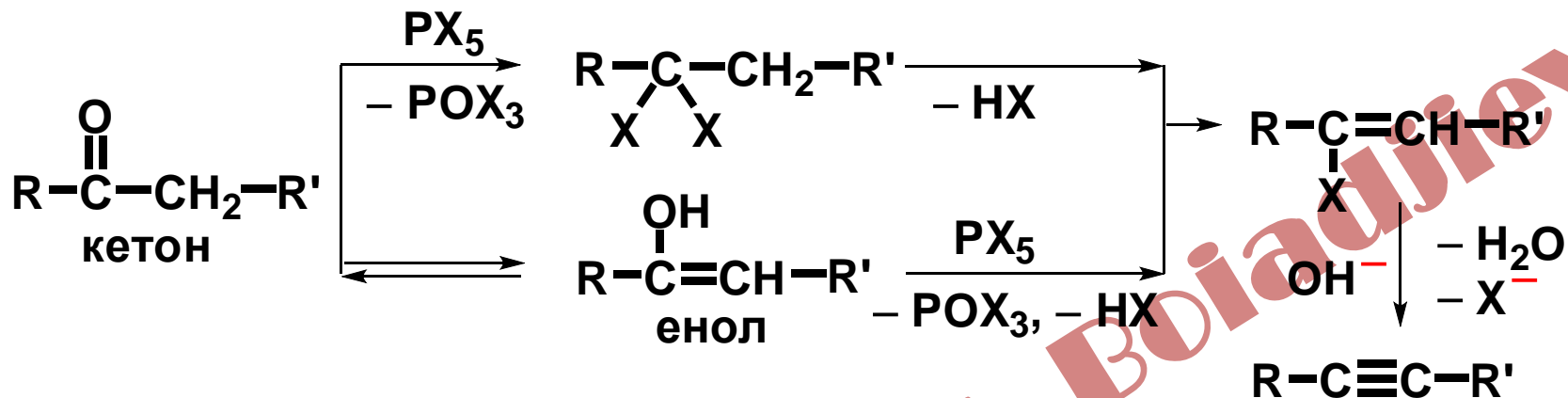


дифенилацетилен (85%)

Двойното дехидрохалогениране преминава междинно през винилхалид (с халоген при двойна връзка). Следователно, един винилхалид трябва да даде алкин, чрез третиране със силна база.



CH<sub>3</sub>C≡CCH<sub>2</sub>OH  
2-бутин-1-ол (85%)



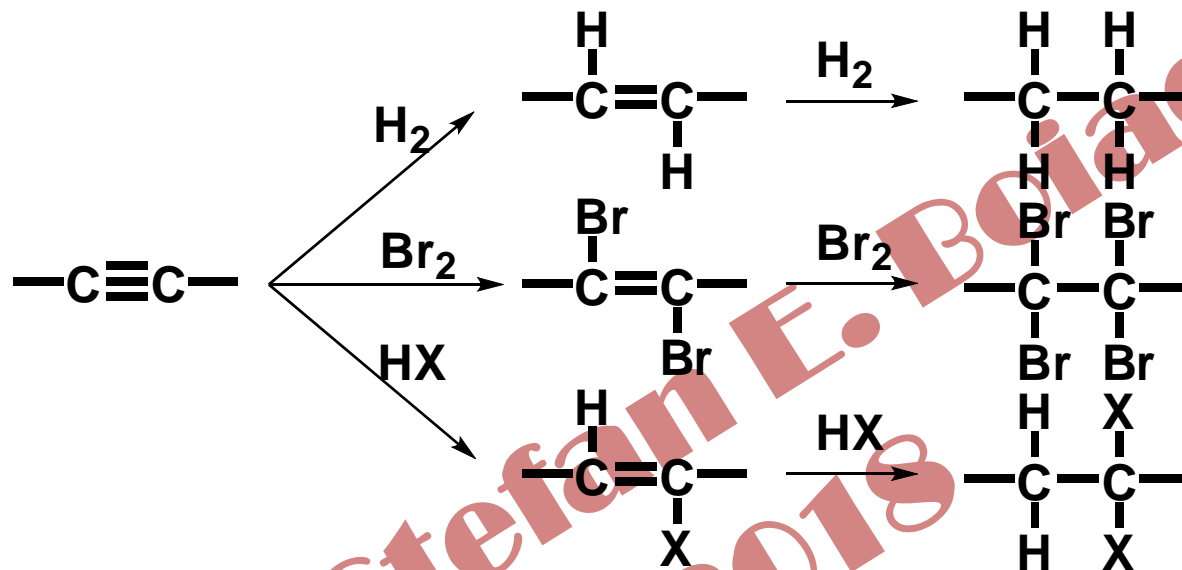
От карбонилни съединения, чрез взаимодействие с фосфорен пентахлорид (пентабромид). а) Директна замяна на О с два халогена или б) замяна на ОН в енолната форма с халоген до винилхалид, последвано от елиминиране с база.

Терминална тройна връзка в по-висши алкини може да се инсталира чрез алкилиране на алкален ацетиленид (също в свойства на алкини).



## Електрофилни присъединителни реакции ( $A_E$ )

1) хидриране; 2) халогениране; 3) хидрохалогениране

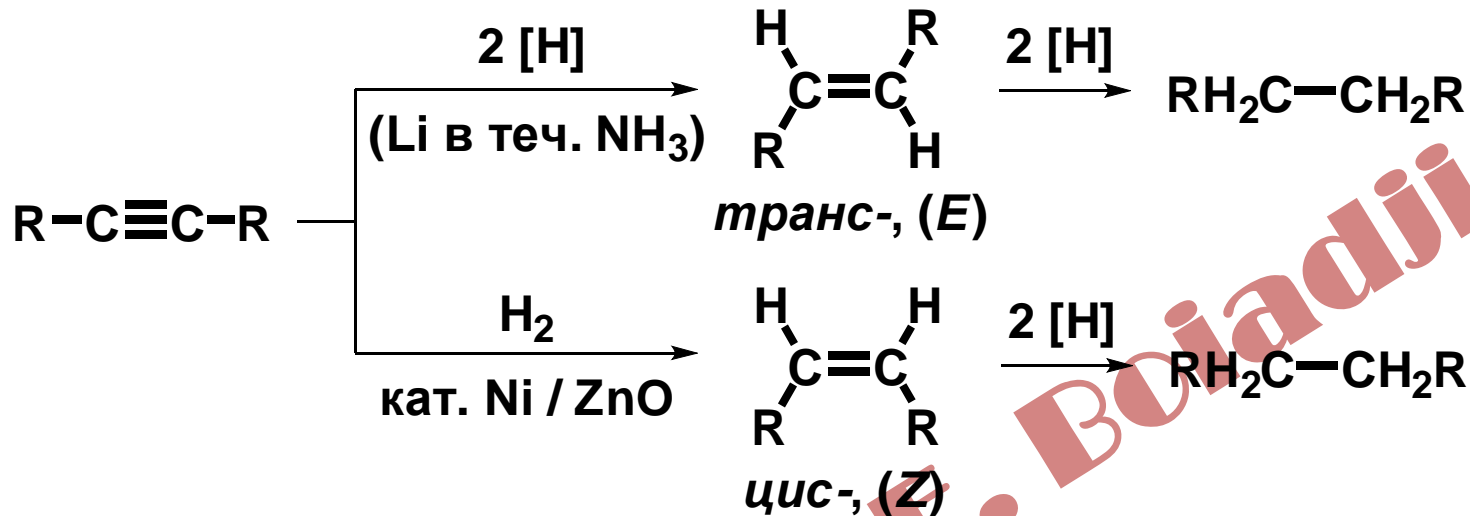


Протичат по механизъм, подобен на този с алкени, но по-трудно поради намалена поляризуемост на  $\pi$ -електроните в  $\text{C}\equiv\text{C}$  връзката в следствие на намалена дължина.

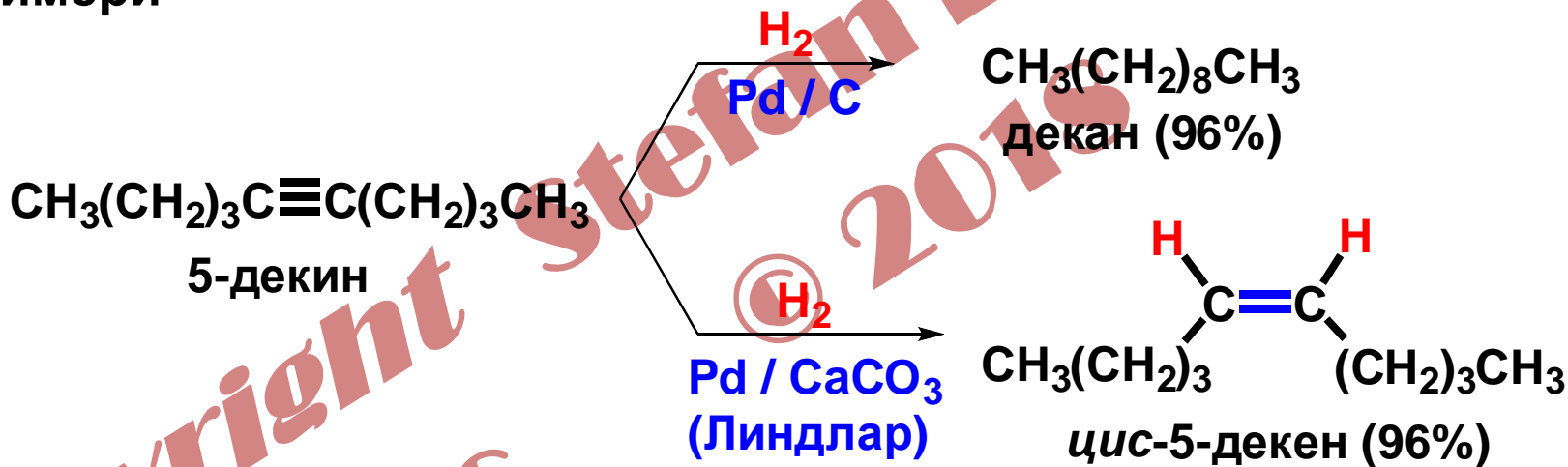
**Хидриране:**

- а) хомогеннокаталитично с Rh комплекси;
- б) хетерогеннокаталитично;
- в) с литий (натрий) в течен амоняк

В зависимост от условията и катализатора може да се спре до алкен и да се контролира неговата стереохимия.



Примери

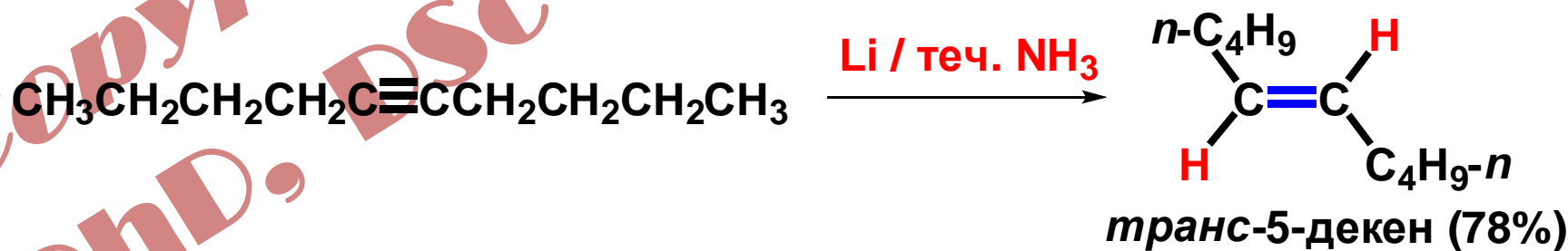


Пълна редукция до алкан с Pd/C, но хидрирането може да се спре до алкен с по-малко активния катализатор на Линдлар (Pd/CaCO<sub>3</sub>). Син-стереохимия на присъединяване на H<sub>2</sub> до цис-алкен.

Фармацевтичната компания Hoffmann–LaRoche е използвала хидриране на алкин за синтез на **витамин А (7-транс-ретинол)** – по-бързо хидриране на  $C\equiv C$ , отколкото на  $C=C$ . Първоначално е получен *цис*-изомерът, който е изомеризиран до *транс*- чрез нагряване.

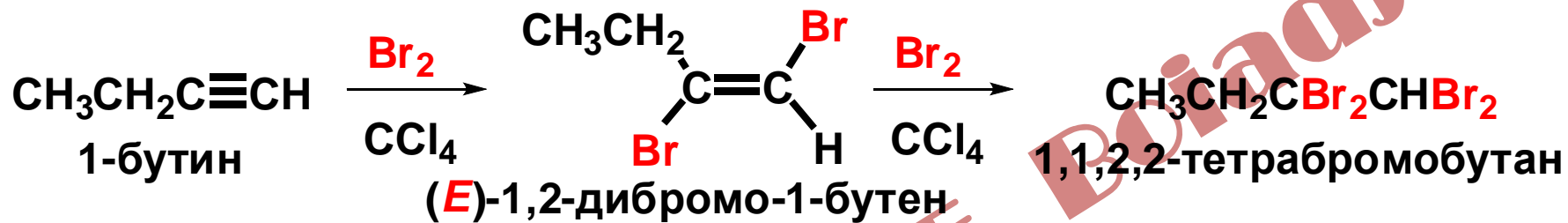


Редукцията с Li (или Na) разтворен в течен  $\text{NH}_3$  ( $-33^\circ\text{C}$ ) протича през винилов анион-радикал до *транс*-алкен.

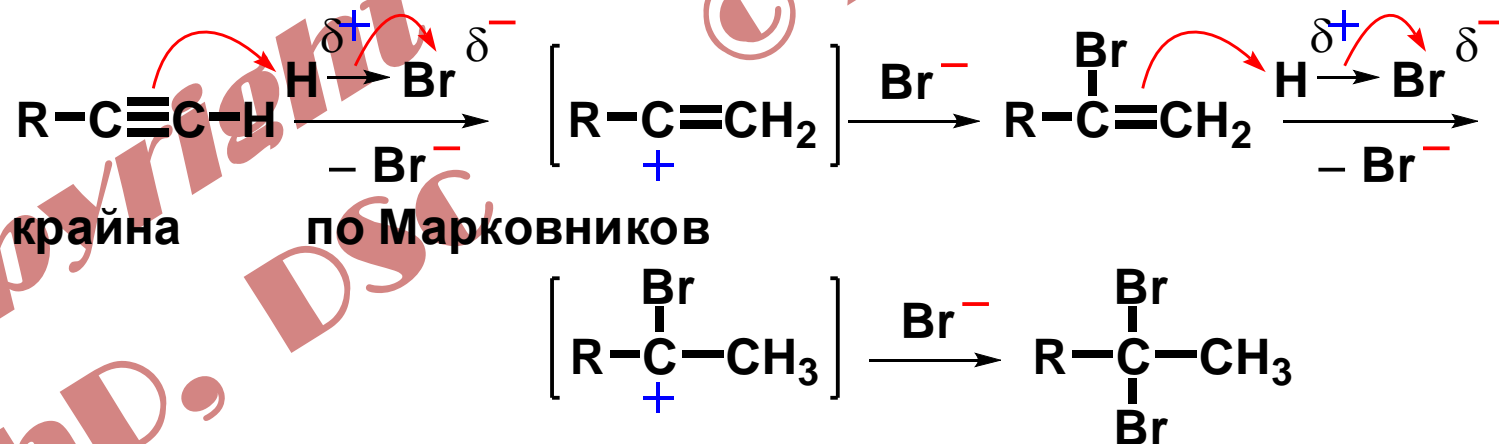


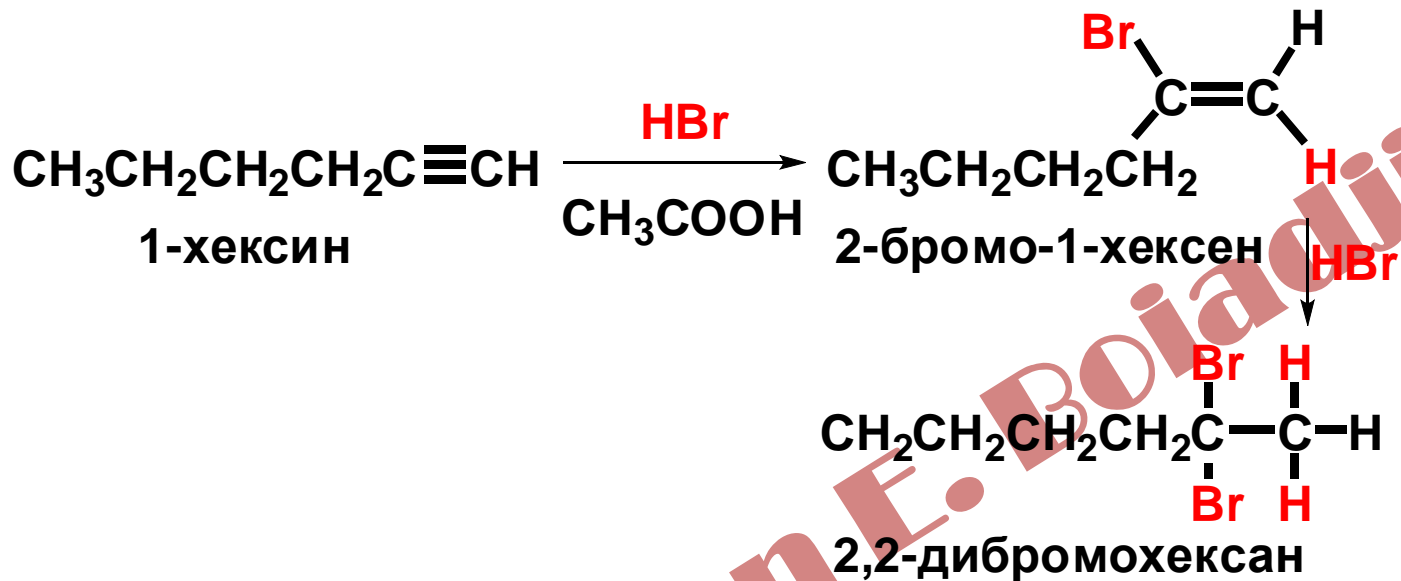


**Халогениране** Алкините присъединяват хлор или бром, като междинният продукт произлиза от *транс*-присъединяване (както следва от реакциите с HCl или HBr).

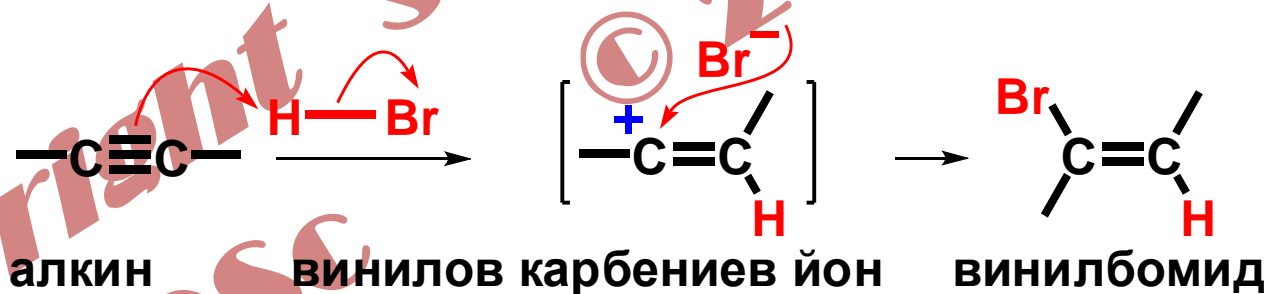


**Хидрохалогениране** Протича по подобен механизъм както в алкени, но с разликата, че преминава през два етапа. Предпочетено се формира продукт по Марковников.





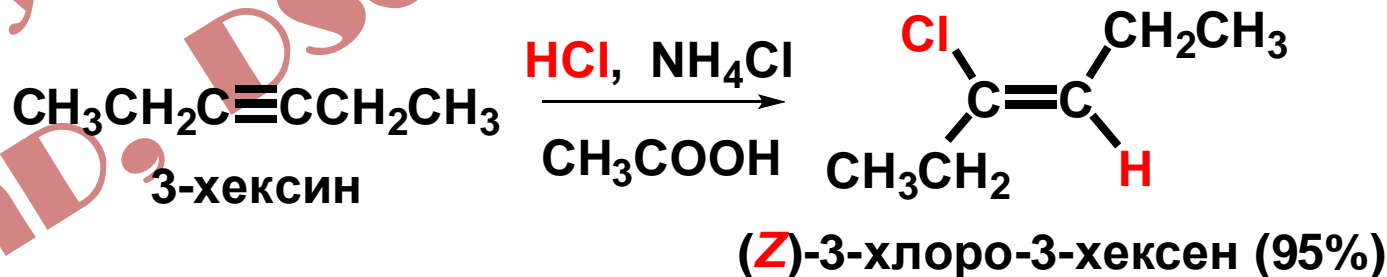
В първата стъпка електрофилът  $\text{H}^+$  се присъединява така, че се образува по-стабилният (вторичен) **винилов карбениев йон**:



Виниловият карбениев йон има  $sp$ -хибридизиран C и се формира по-трудно от алкилов карбениев йон. Вторични винилови йони се образуват и предполагат в механизма, но първичните не са доказани.



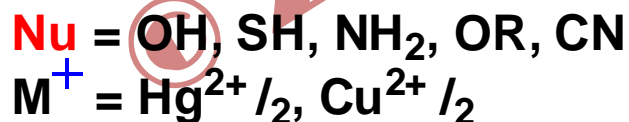
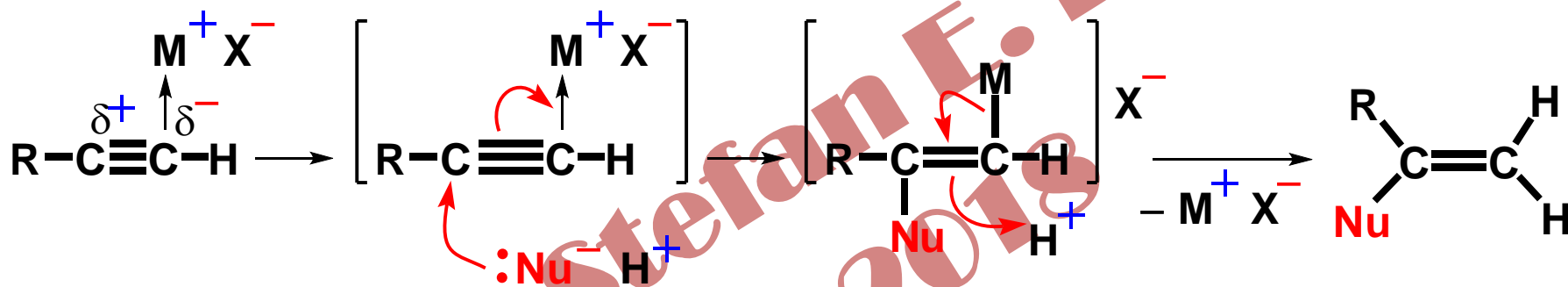
Може да се спре до моно-присъединяване:



## Нуклеофилни присъединителни реакции $A_N$

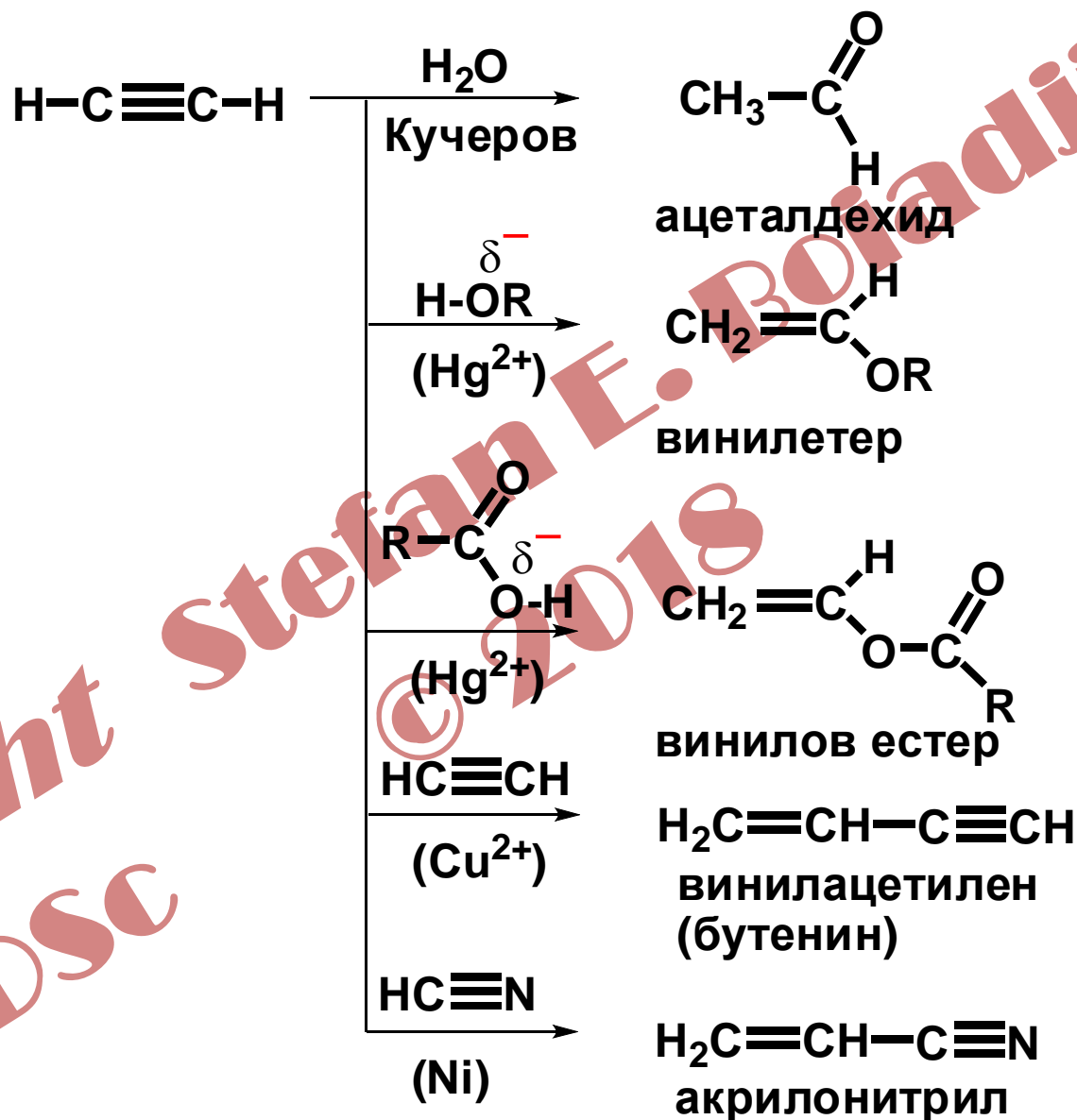
Извършват се след електрофилно координиране (свързване) на катализатор  $M^+$ . Неговата координация намалява електронната плътност на  $C\equiv C$  и я прави уязвима за нуклеофилна атака.

Общ механизъм:



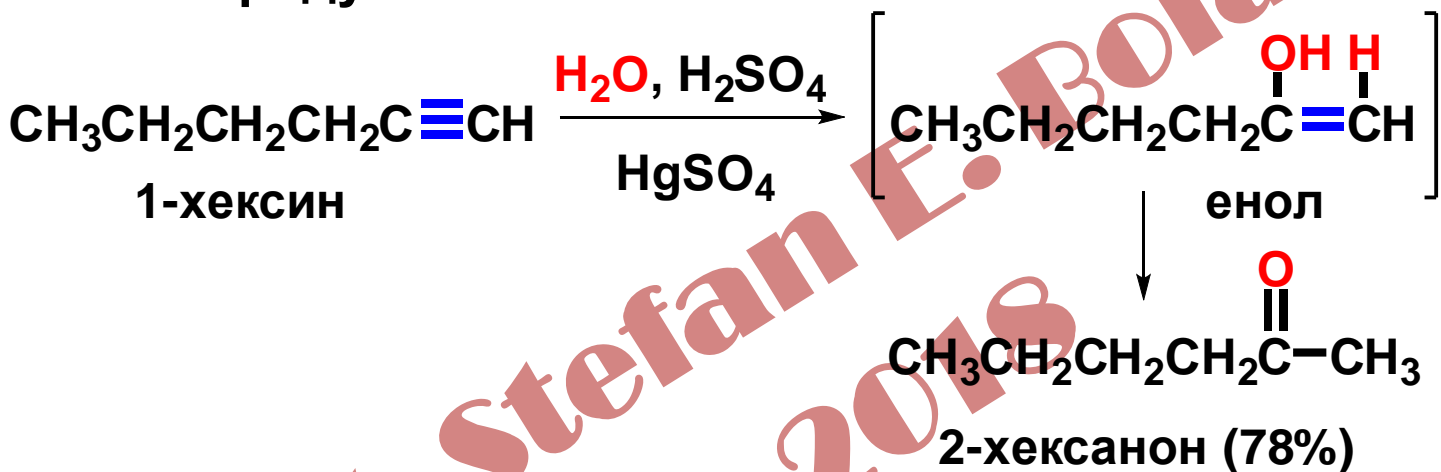
Често катализаторът е сол на  $Hg^{2+}$  или  $Cu^{2+}$ .

Обща реакционна схема за  $A_N$  към ацетилен:

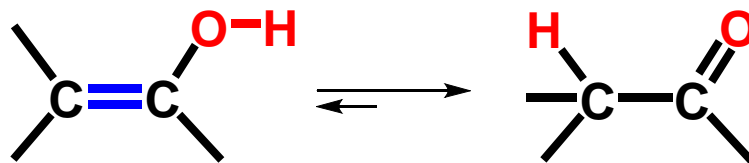


## Хидратиране

Директно присъединяване на вода, катализирано от Hg(II) йони (реакция на Кучеров) дава продукт по Марковников, но индиректно – чрез хидробориране / окисление води до анти-Марковников продукт.



Алкините не реагират направо с киселина във воден разтвор – необходима е Льюисова киселина като катализатор, HgSO<sub>4</sub>. Реакцията протича с региохимия по Марковников – H се присъединява към най-малко заместения въглерод, а OH – към най-заместения C. Изолира се по-стабилният продукт (кетон от терминален алкин; ацеталдехид – от ацетилен) от кето-енолна тавтомерия.



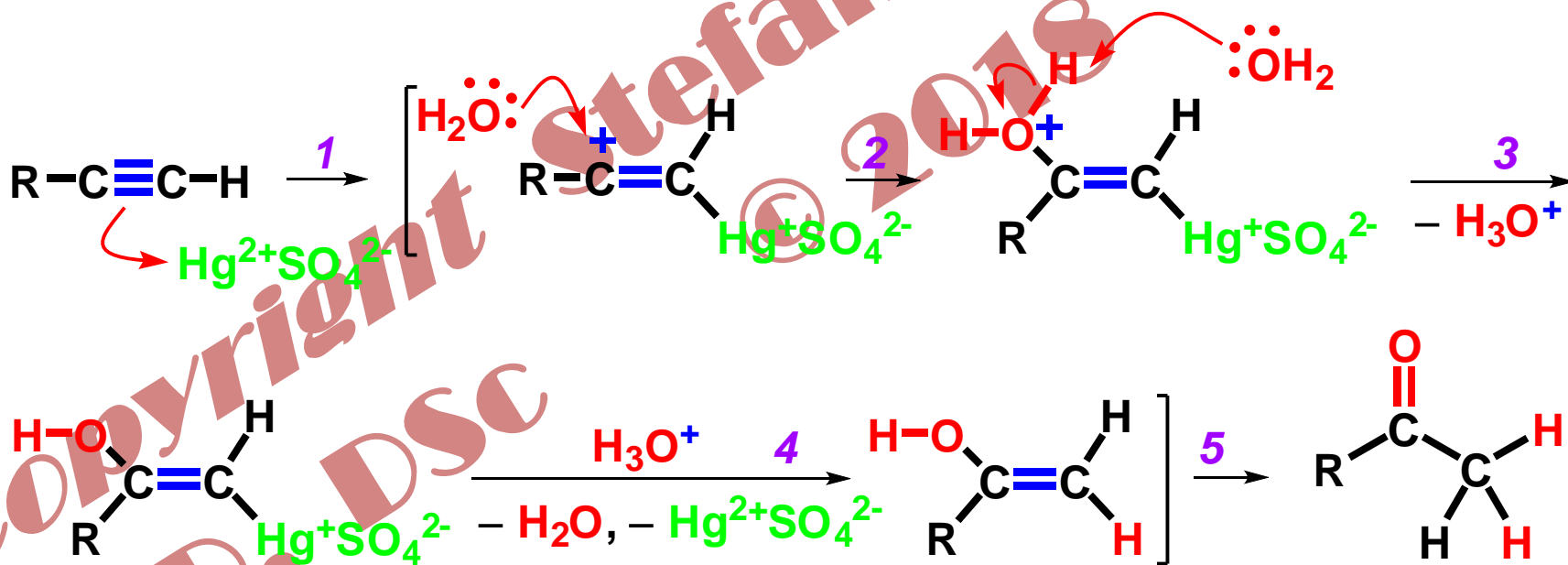
**енол** тавтомери **кето**  
нестабилен предпочетен

Изолираният продукт от присъединяване на вода към алкин по Кучеров не е винилов алкохол, а кетон. Въпреки че **енолът** е междинен, той веднага, спонтанно **се прегрупира до кетон** чрез **кето-енолна тавтомерия**, вид прототропна изомерия.

Индивидуалната кето и енолна форма се наричат **тавтомери** – **изомери различаващи се по позицията на един водороден атом и двойна връзка**. С малко изключения, равновесието е изтеглено към по-стабилната кето форма; еноли рядко се изолират.

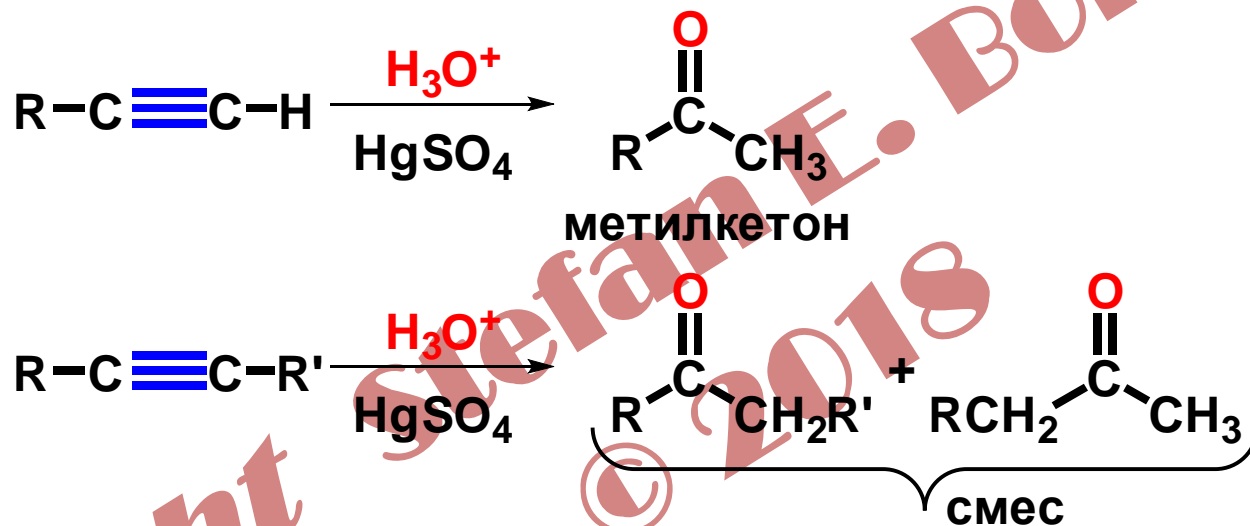
## Механизъм:

- 1 алкинът използва една  $\pi$   $e^-$  двойка за атака на електрофилния  $Hg^{2+}$  йон с образуване на винилов карбениев йон;
- 2 нуклеофилна атака от вода води до свързване C-O в протониран живак съдържащ интермедиат;
- 3 вода отнема протон до органичово съединение;
- 4 заместване на  $Hg^{2+}$  с  $H^+$  дава неутрален енол;
- 5 енолът претърпява кето-енолна тавтомеризация до крайния кетон.





Смес от двата възможни кетона се получава от хидратиране на несиметрични алкини с вътрешна C≡C връзка. Затова тази реакция се прилага главно към терминални алкини, от които се образува единствен метилкетон.

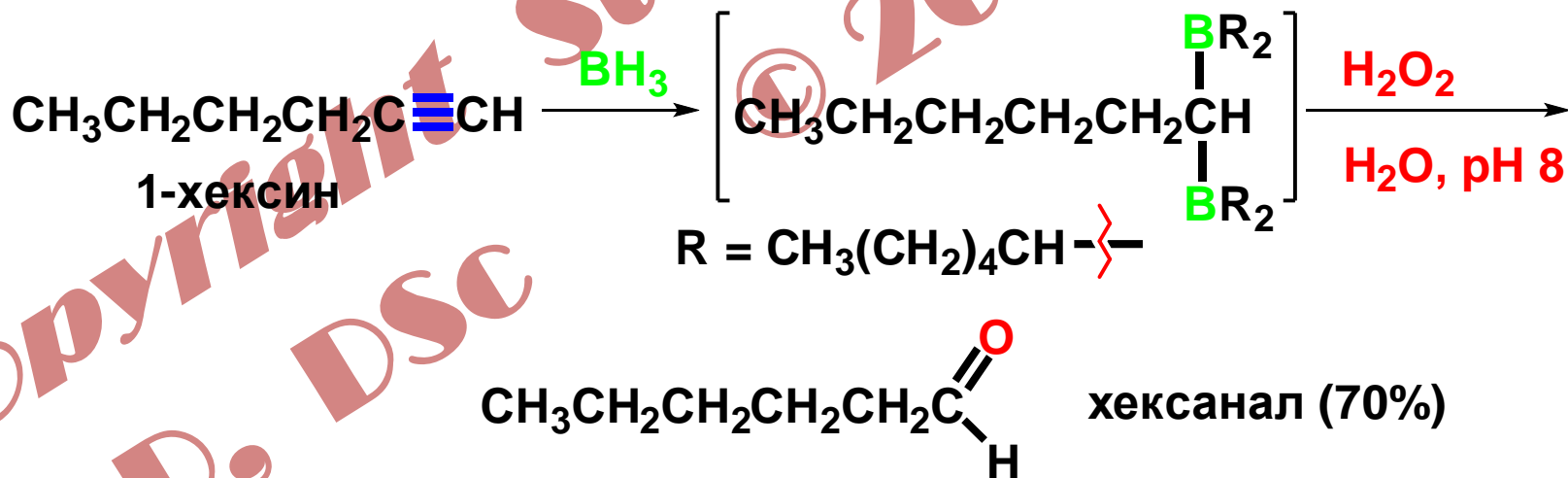


Copyright  
PhD, DSC

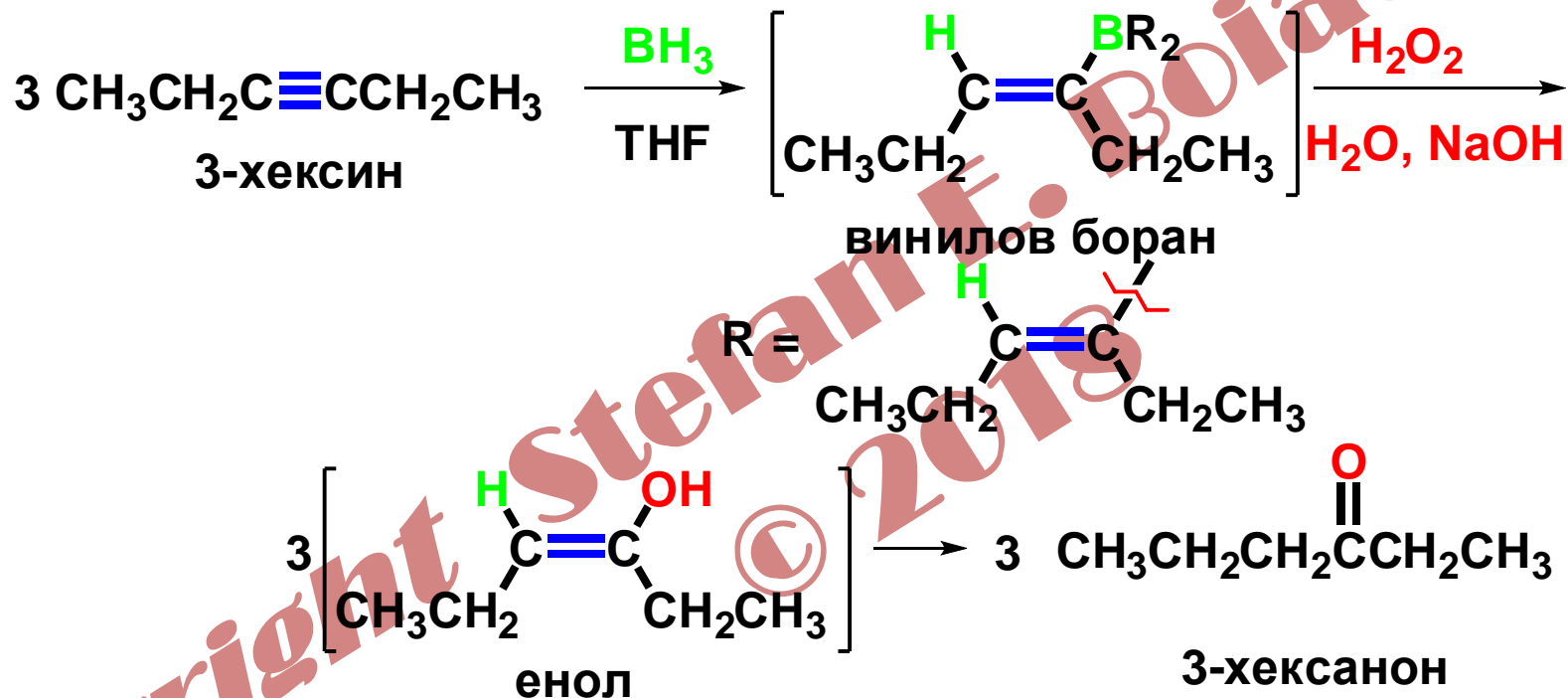
## Хидробориране – окисление на алкини

Боран се присъединява леко към алкин (както към алкен) и междинният винилов боран може да се окисли с  $\text{H}_2\text{O}_2$  до енол. Тавтомерна прегрупировка дава алдеhid когато е използван терминален алкин или кетон когато е хидробориран алкин с вътрешна  $\text{C}\equiv\text{C}$ .

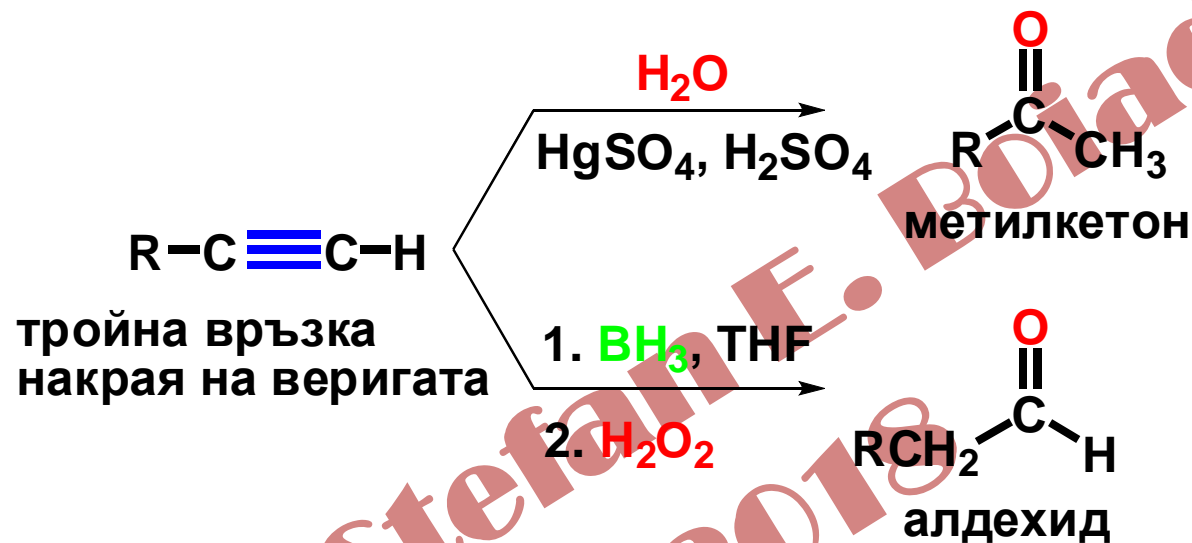
Забележете, че стерично незапреченият 1-алкин формира двойно хидробориран интермедиат. В неговото окисление с  $\text{H}_2\text{O}_2$  при pH 8 се заместват двата борни атома и се генерира алдеhid.



Алкин с вътрешна  $C\equiv C$  връзка се присъединява тройно към боран и окислението на междинния продукт дава кетон.



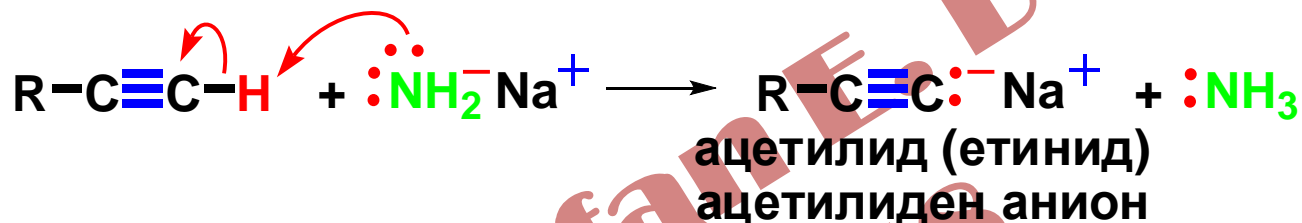
Последователността хидробориране-окисление е комплементарна на директното хидратиране, катализирано от  $\text{Hg}^{2+}$ .



Директното присъединяване на вода към един терминален алкин дава метилкетон, а хидробориране-окислението на същия алкин води до алдеhid.

## Киселинност на алкини; алкилиране

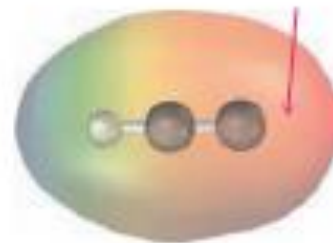
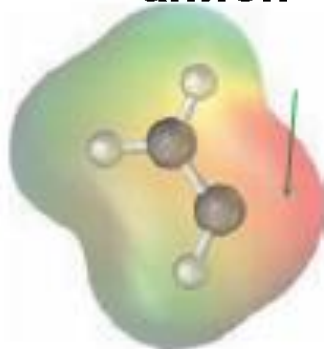
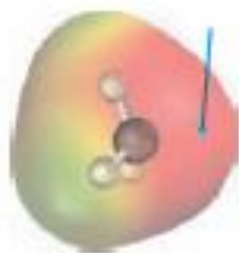
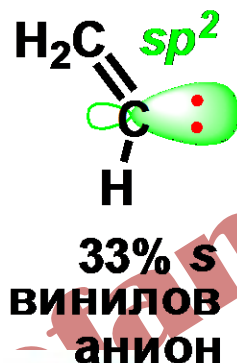
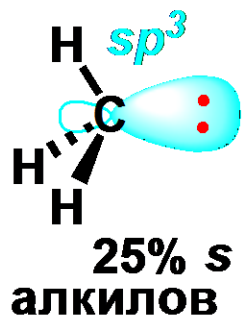
Най-поразителната разлика между алкени и алкини е изразената киселинност на терминални алкини – когато те се третират със силна база, като  $\text{Na}^+\text{NH}_2^-$ , крайният водороден атом се отстранява и се формира **ацетилиден анион**.



Защо? С увеличаване на *s* характера на *C*-хибридната орбитала в алкини, нараства полярността на *C*–*H* връзката в сравнение с алкени и алкани. Стабилността на аниона е от решаващо значение.

Един алкилов анион съдържа отрицателния заряд (електронна двойка) на  $sp^3$  хибридна орбитала, а един **ацетилиден анион** – на  **$sp$  хибридна орбитала**. Тя е с 50% *s* характер, спрямо 25% *s* характер в алкиловия анион. Един винилов анион има  $sp^2$  хибридиран въглерод и зарядът е на такава орбитала.

Тъй като една  $s$  орбитала е по-близо до положителното ядро и е с по-ниска енергия от една  $p$  орбитала, отрицателният заряд е стабилизирани в по-голяма степен в орбитала с по-голям  $s$  характер, т.е. в ацетиленден анион.



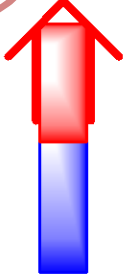
стабилност  $\rightarrow$

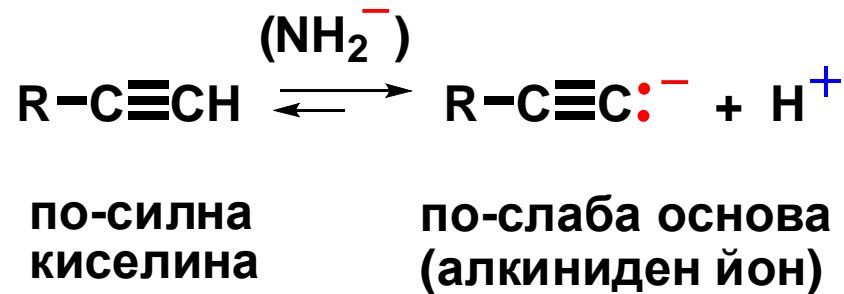
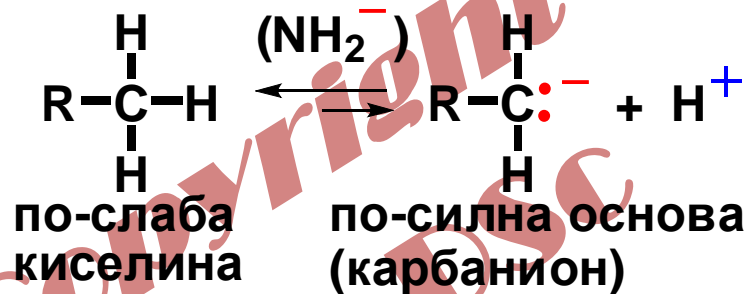
Сопури  
PhD, DSc

Prof. E. Boiadjiev

Метанът и етиленът са много слаби киселини и не реагират с обикновена база, но ацетиленът с  $pK_a = 25$  може да бъде депротониран от спрегнатата основа на по-слаба киселина, например амоняк с  $pK_a = 35$ , т.е. с амиден йон ( $\text{NH}_2^-$ ). Той се прилага често за депротониране на терминални алкини.

тип	пример	$K_a$	$pK_a$
алкин	$\text{HC} \equiv \text{CH}$	$10^{-25}$	25
амоняк	$\text{NH}_3$	$10^{-35}$	35
алкен	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$	$10^{-44}$	44
алкан	$\text{CH}_4$	$\sim 10^{-60}$	$\sim 60$

по-силна киселина  
  
 по-слаба киселина



Поради по-голямата си киселинност алкините взаимодействат с метали, метални йони и метални амиди, съгласно схемата:



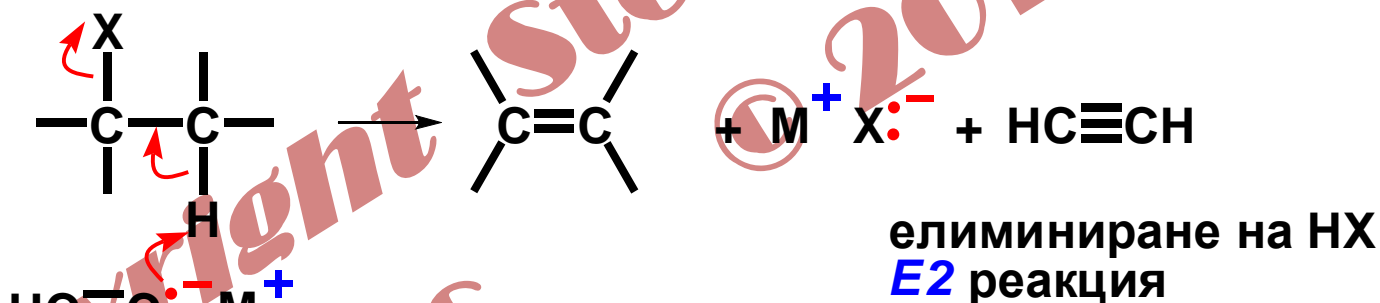
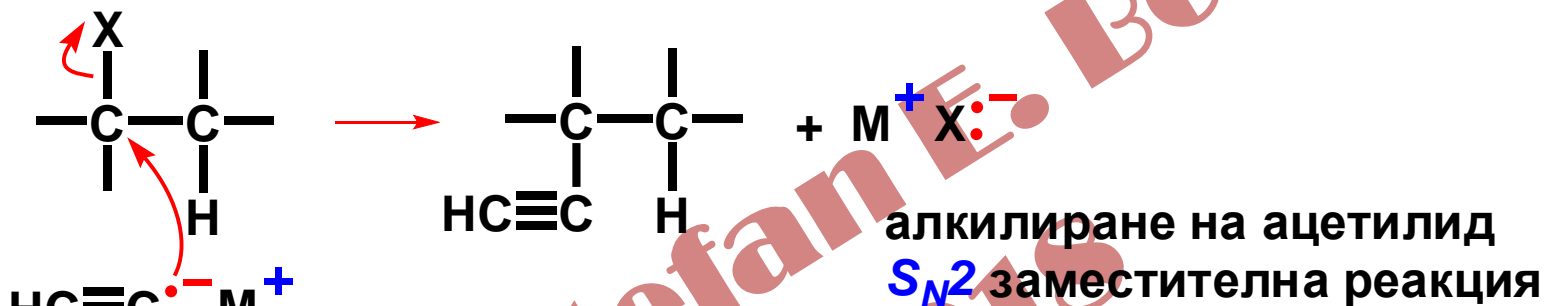
Калциев карбид се използва за генериране на ацетилен в малко количество; горелки за заваряване.

Медният и сребърният ацетилиди са чувствителни към топлина и удар – силни експлозиви.

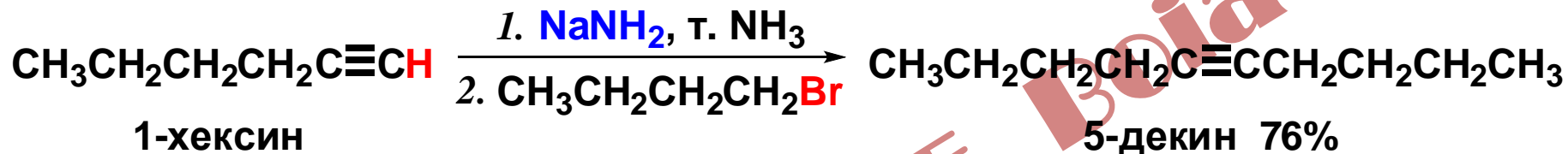
Натриевият ацетилид и алкинилиди се генерират за използване в органичен синтез, напр. за тяхното алкилиране или алкинилиране на други съединения, напр. чрез присъединяване към кетони.



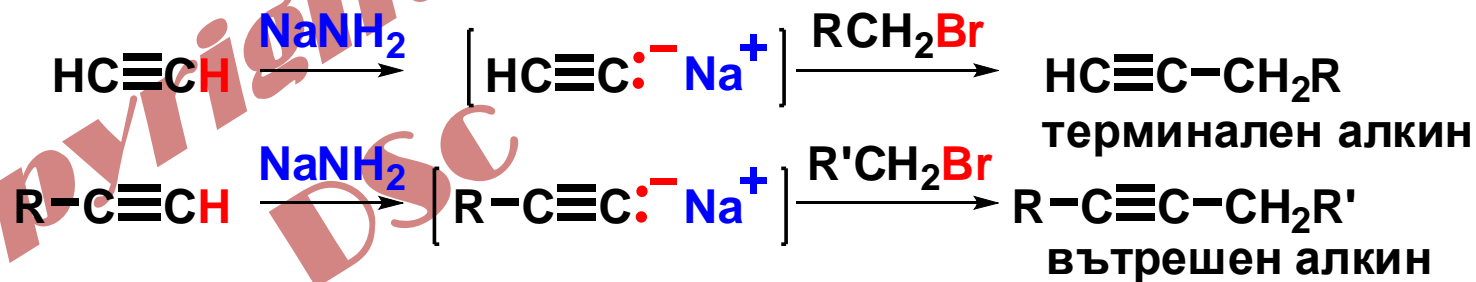
Ацетилидният йон (силна основа от слаба киселина) може да реагира по два начина с алкилхалиди, в зависимост от тяхната структура: атака върху С атом от ацетилида води до заместване на халогена – алкилиране; атака върху Н атом дава продукт на елиминирание.



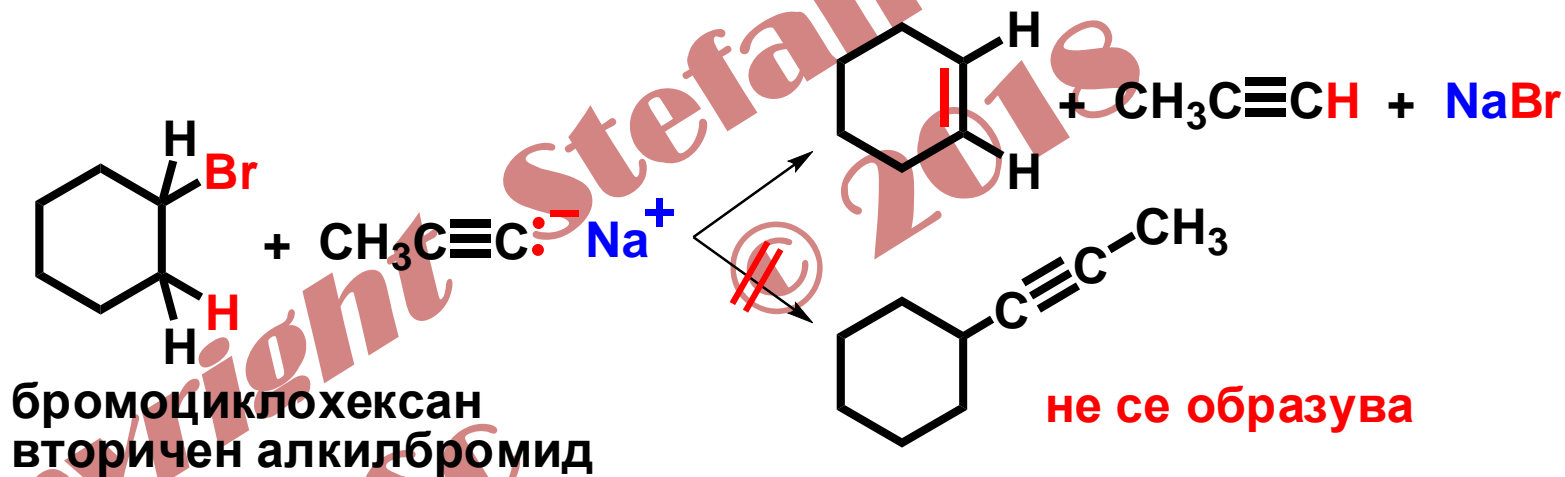
Алкилирането на алкин не е ограничено само до ацетилен. Всеки краен алкин може да бъде депротониран до съответния алкиниден йон и след това да се алкилира.



По същия начин се синтезират крайни, терминални, алкини (от ацетилен) или алкини с вътрешна тройна връзка (от крайни алкини):



Реакцията на алкилиране на алкиниден йон е ограничена до първични алкилбромиди и алкилйодиди. Алкинидният йон е достатъчно силна база, която причинява елиминиране вместо заместване когато реагира с вторични и третични алкилхалогениди, напр. 1-пропинилциклохексан не може да се синтезира по обсъждания начин от бромоциклохексан (вторичен алкилбромид). Вместо него се изолира циклохексен от елиминиране на HBr.



***Copyright* Stefan E. Boiadjev, PhD**  
**© 2018**