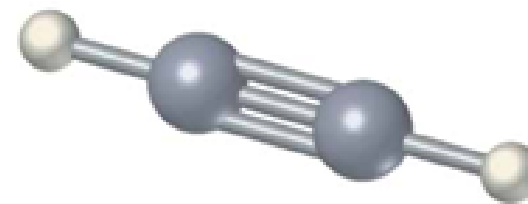


6

Алкини

- 6.1 Алкини
- 6.2 Номенклатура на алкини
- 6.3 Синтеза на алкини
- 6.4 Реакции на алкини

6.1

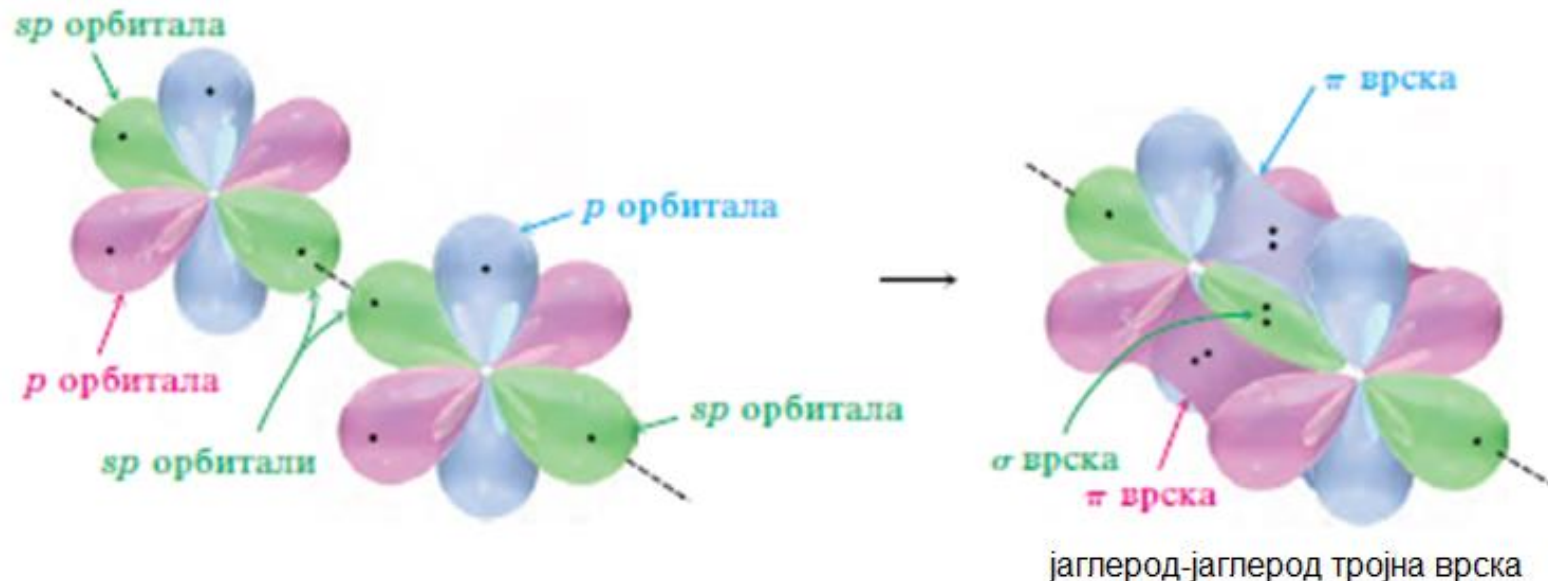


Алкини

6.1 Алкини

Електронска структура на алкини

- Алкини се незаситени јаглеродороди кои содржат $\text{C}\equiv\text{C}$ тројна врска, со општа молекулска формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.
- Јаглеродните атоми од тројната врска се sp -хибридизирани.
- При фронтално препокривање на sp орбиталите од два C атоми, се формира σ врска.
- Со странично препокривање на нехибридизираните p_y и p_z орбитали од C атомите се формираат 2π врски: p_y-p_y и p_z-p_z .
- Тројната врска е пократка и посилна од двојната.



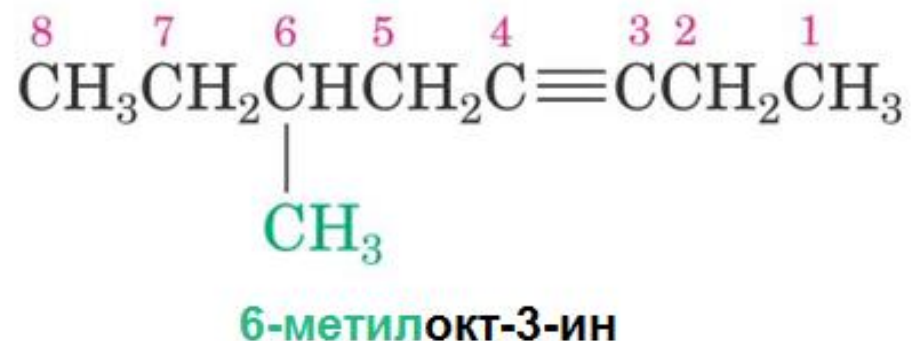
6.2

Номенклатура на алкини

6.2 Номенклатура на алкини

Правила за именување на алкини

1. Се определува најдолгата јаглеродна низа која содржи тројна врска за основна.
2. Се нумерираат јаглеродните атоми во основната низа, така што С атомите од тројната врска да добијат најмала вредност за локантот.
3. Се именуваат со употреба на наставките –ин, -диин, -триин итн.



6.2 Номенклатура на алкини

Правила за именување на алкини

4. Ако основната низа содржи и двојна и тројна врска, нумерирањето започнува од крајот поблизу до незаситената врска.
5. Кога и двојната и тројната врска се наоѓаат подеднакво оддалечени од краевите на основната низа, нумерирањето започнува од крајот поблизу до двојната врска (двојната врска има предност).



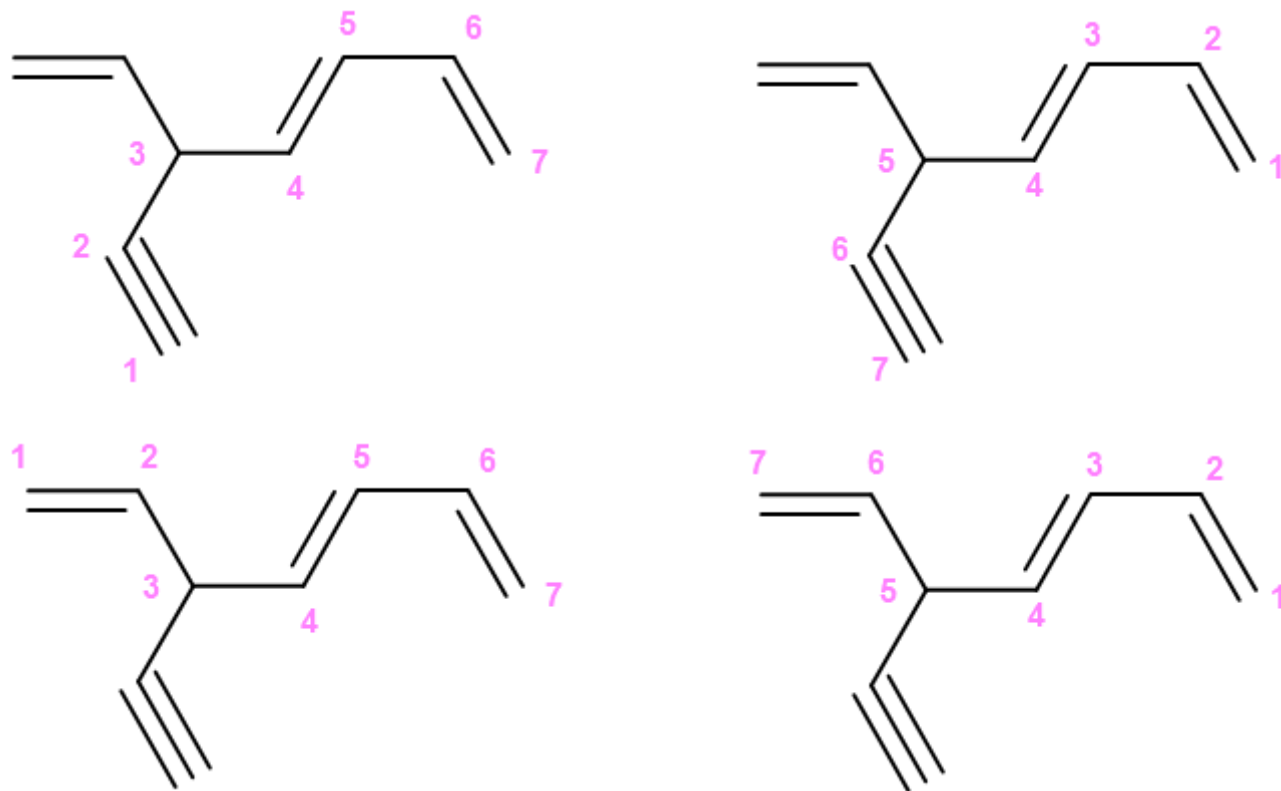
4-метилнон-7-ен-1-ин

хепт-1-ен-6-ин

6.2 Номенклатура на алкини

Правила за именување на алкини

6. Ако соединението има повеќе двојни и тројни врски, при изборот на основната низа со ист број C атоми предимство има низата со поголем број двојни врски: хепта-1,3,6-триен



6.2 Номенклатура на алкини

Незаситени групи како супституенти

- Супституентите кај кои од незаситениот јаглеродород се одзема еден H, претставуваат **алкинил** (изведени од алкин).
- Именување со додавање на наставката –ил кон името на соединението:

Алкин + ил = алкинил

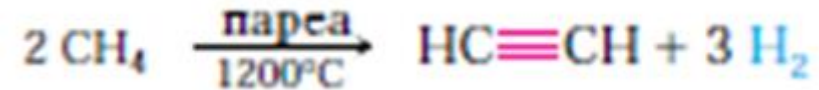
6.3

Синтеза на алкини

6.3 Синтеза на алкини

Добивање на алкини

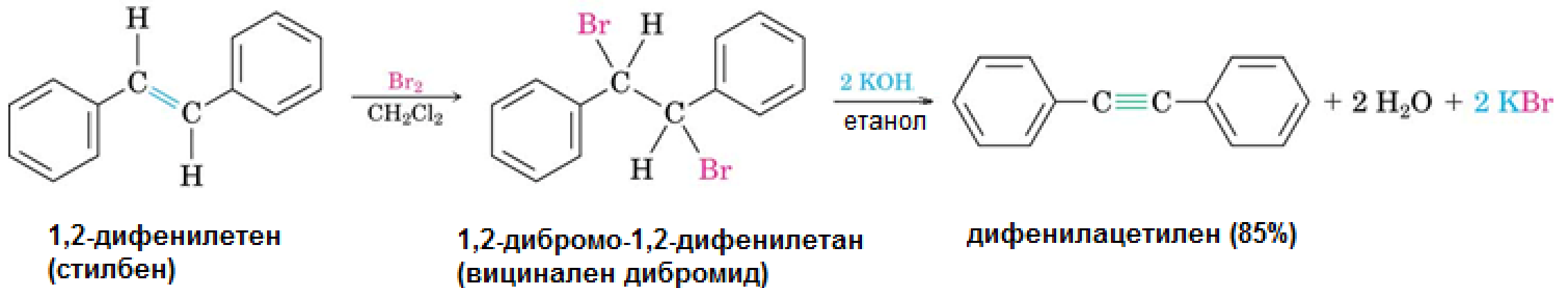
- Индустриско добивање на ацетилен со пиролиза на метан при високи температури:



- Лабораториско добивање на ацетилен, со реакција на CaC_2 и вода:



- Алкини се добиваат со дехидрохалогенирање (елиминација на 2 мола HX) на вицинални дихалогениди (1,2-дихалоалкани), со силна база (KOH или NaOH , етоксид).
- Вициналните дихалогениди се добиваат со адиција на бром или хлор на алкени.



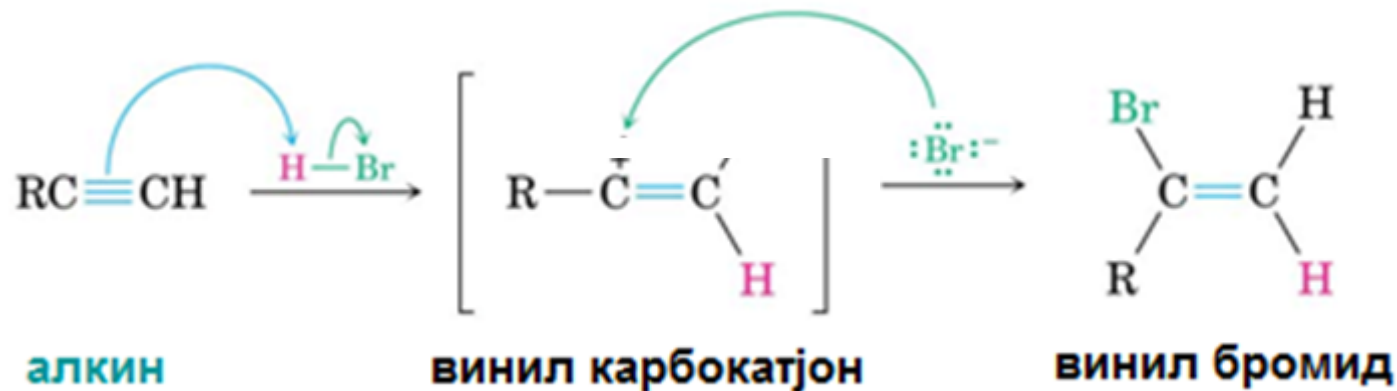
6.4

Реакции на алкини

6.4 Реакции на алкини

Адиција на НХ

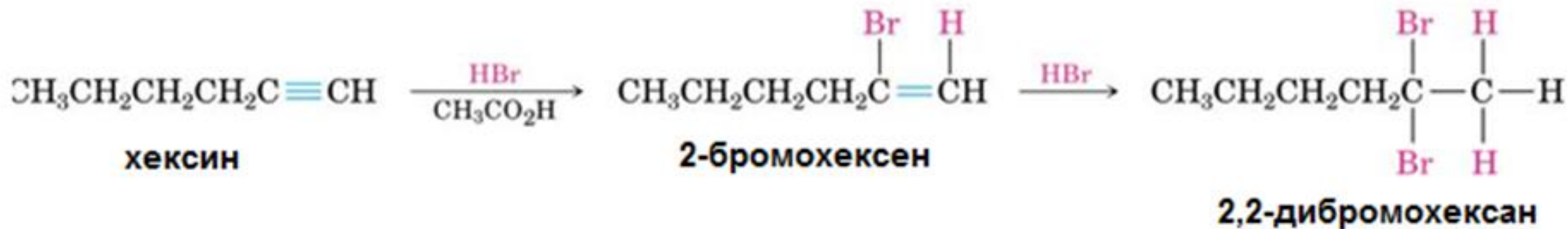
- При адиција на Н-Х за тројната врска од алкинот, во првиот чекор се добива интермедијар винил карбокатијон:
 - Секундарниот винил карбокатијон се формира лесно.
 - Примарен винил карбокатијон воопшто не се формира.
- Во вториот чекор се добива **винил бромид**, каде адираните Н и Br се во транс положба.
- Реакцијата е региоспецифична, се одвива според правилото на Марковников.



6.4 Реакции на алкини

Адиција на НХ

- Со вишок на реагенс НХ, интермедијарниот алкен стапува во реакција на адиција при што се добива **вицинален алкил дихалогенид**.



6.4 Реакции на алкини

Адиција на X_2

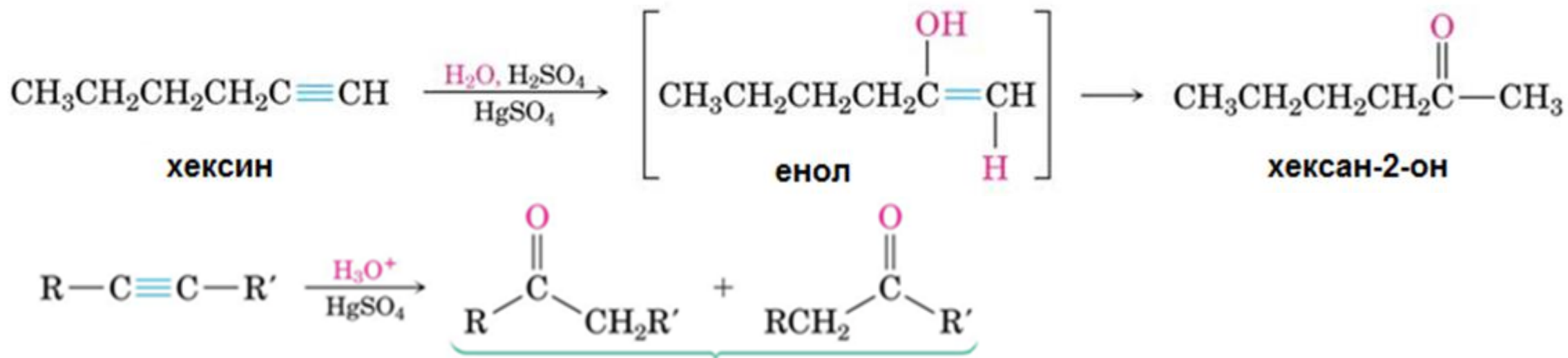
- Бром Br_2 и хлор Cl_2 стапуваат во реакции на адиција на алкини.
- Со адиција на 1 еквивалент на халоген се добива дихалогениран алкен со транс стереохемија.
- Интермедијарниот продукт со вишок реагенс формира тетрахалогенид.



6.4 Реакции на алкини

Адиција на H₂O

- **Директна адиција на вода** во присуство на меркури (II) јон како катализатор.
- Реакцијата се одвива во водни раствори на протични киселини (H₂SO₄), со кои алкините не реагираат.
- Продуктот ја следи ориентацијата според Марковников.
- Интермедијарниот продукт е винил алкохол, односно енол, кој спонтано се трансформира во кетон.
- Хидратацијата на внатрешен алкин при идентични услови дава смеса од кетони.

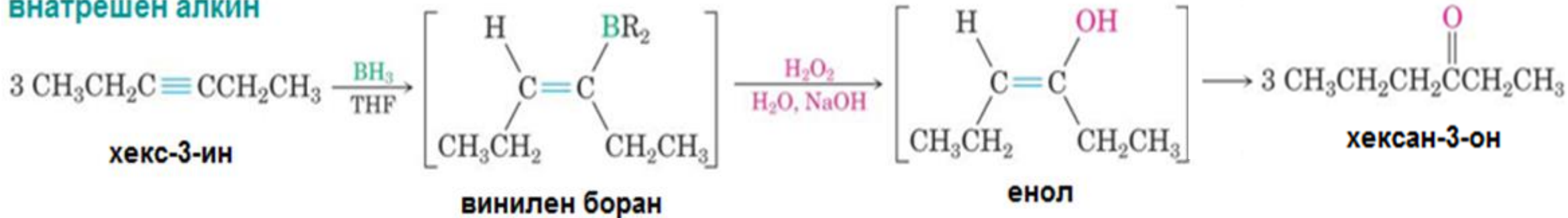


6.4 Реакции на алкини

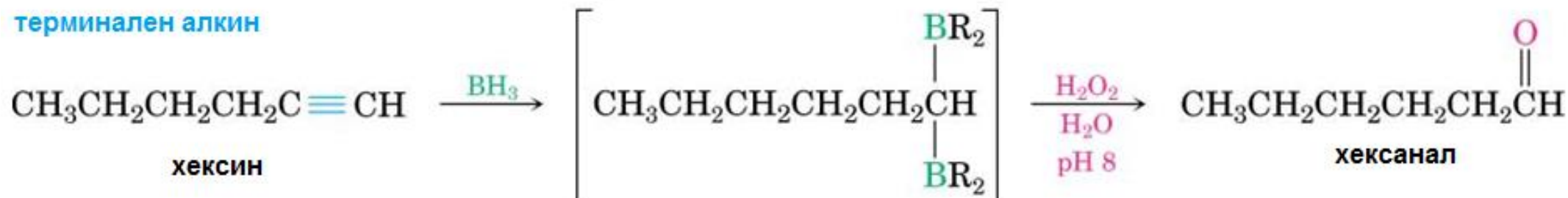
Адиција на H₂O

- **Индириктна адиција на вода** со хидроборирање/ /оксидација.
- Со адиција на BH₃ (боран) на тројна врска од алкин се формира винил боран.
- При оксидација со H₂O₂ се добива енол кој конвертира во алдехид или кетон.
- Процесот на хидратација на алкин до алдехид или кетон ја следи ориентацијата спротивно од Марковников.

внатрешен алкин



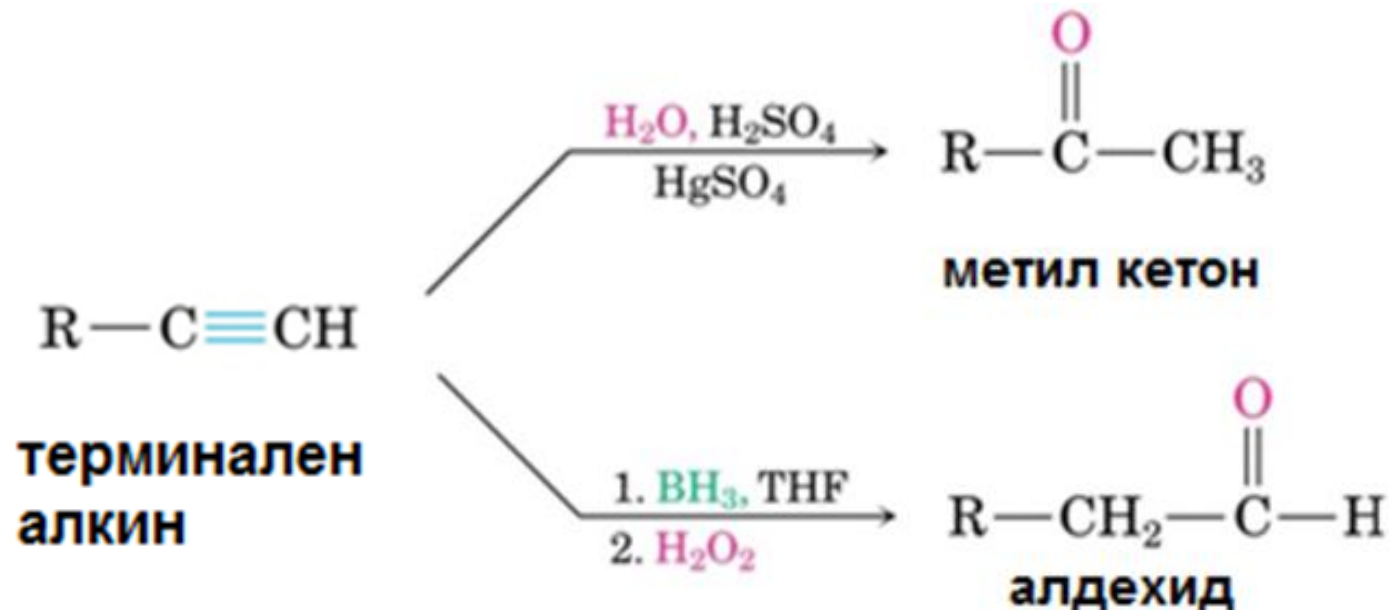
терминален алкин



6.4 Реакции на алкини

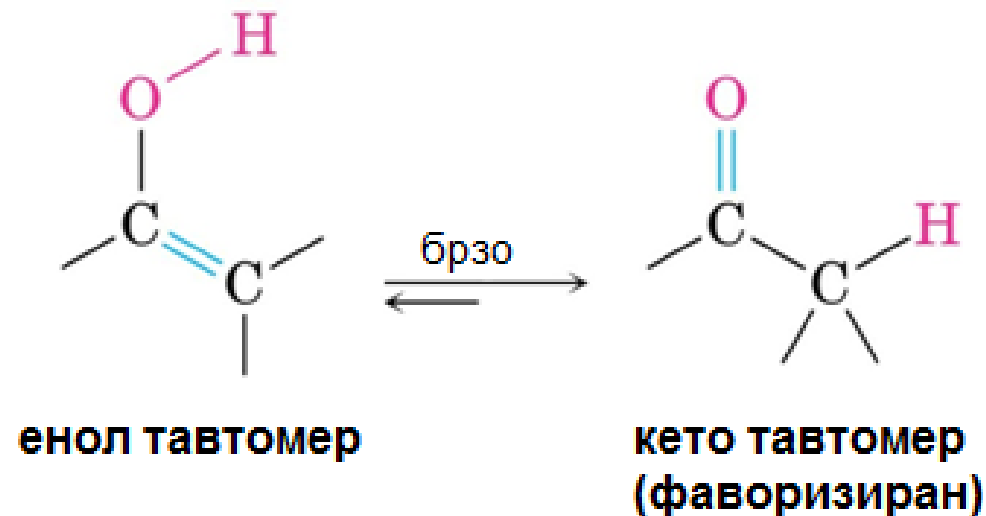
Хидратација на терминални алкини

- Кога тројната врска е на првиот јаглероден атом од низата (C има сврзано H атом) се нарекува **терминален алкин**.
- Како резултат на Hg (II) катализираната хидратација се добива **метил кетон**, поради адиција на вода со ориентација според Марковников.
- Процесот хидроборирање / оксидација ги преведува терминалните алкини во **алдехиди** поради адицијата на вода која е со не-Марковникова ориентација.



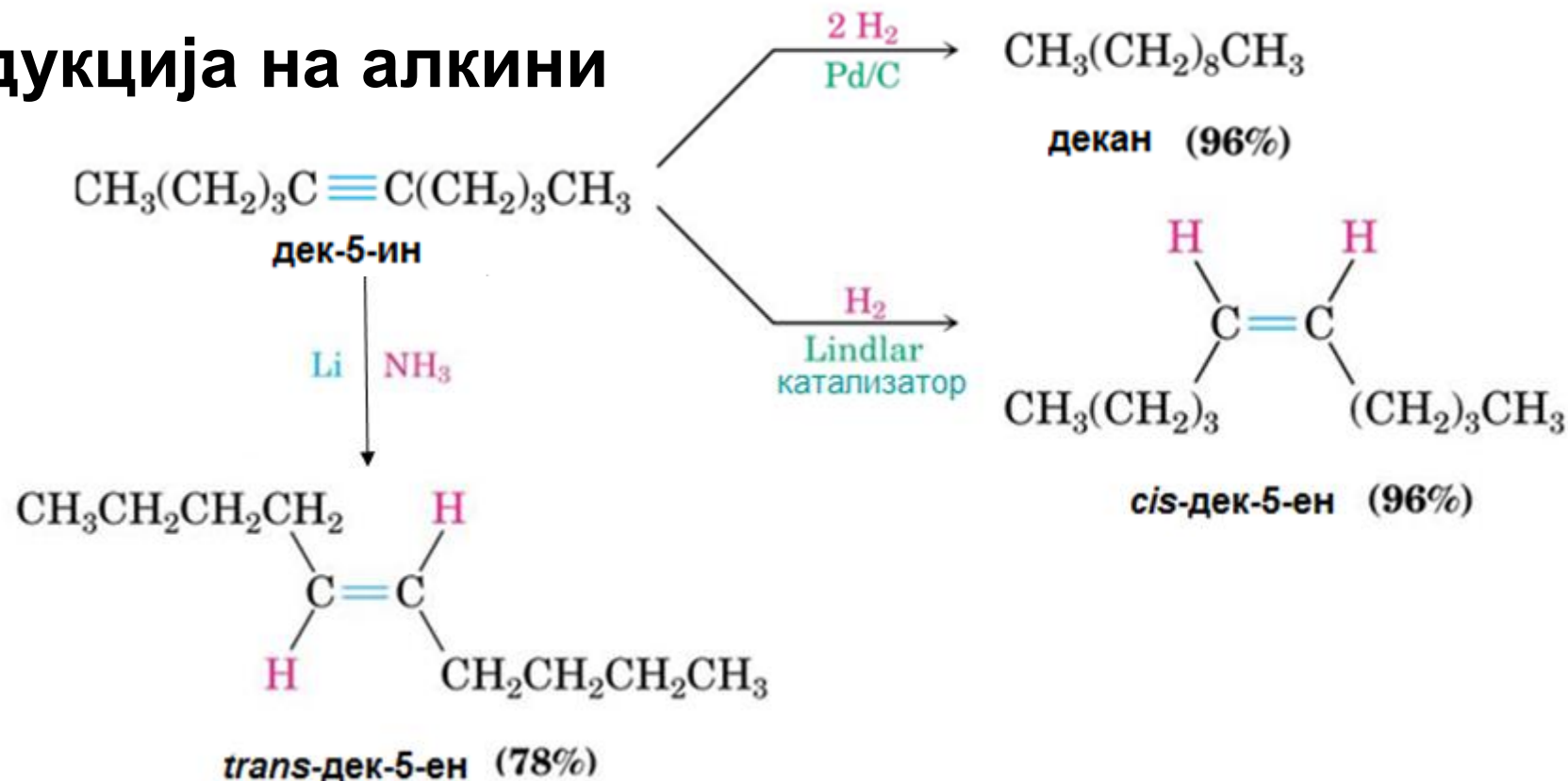
Кето-енолна тавтомерија

- **Тавтомери:** изомерни соединенија кои брзо преминуваат едно во друго со преместување на протон.
- Појавата е **тавтомерија**.
- Енолите се преуредуваат до изомерните кетони со преминување на протонот од хидроксилната група на C атомот од двојната врска на алкенот.
- Кето формата е постабилна и најчесто само таа се изолира.



6.4 Реакции на алкини

Редукција на алкини

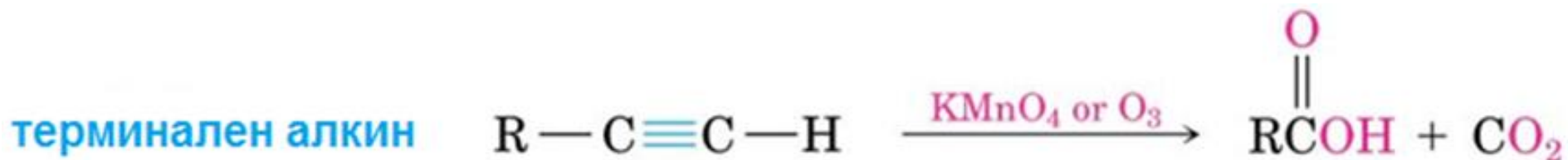
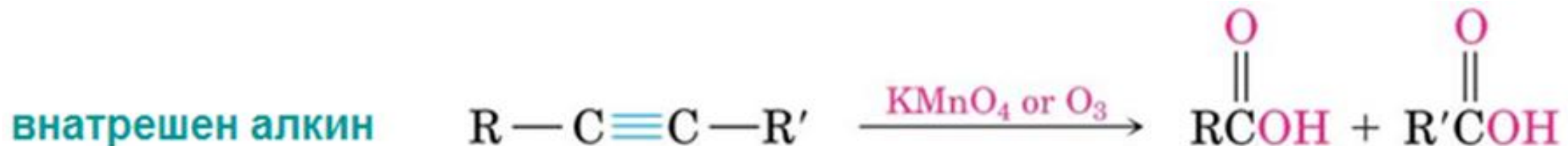


- Адицијата на H_2 (хидрогенирање) над метален катализатор ги конвертира алкините **до алкани**, преку реактивен интермедијар алкен.
- При адиција на H_2 на тројната врска од алкините во присуство на **Линдларов** катализатор, се добива **cis-алкен**.
- Алкалните метали **Na** или **Li** во **течен амонијак** ги редуцираат алкините до **trans-алкени**.

6.4 Реакции на алкини

Оксидација на алкини

- Силните оксидациски средства (озон O_3 или $KMnO_4$) ја раскинуваат тројната врска на алкинот:
 - Од внатрешните алкини се добиваат две карбоксилни киселини.
 - Терминалните алкини се оксидираат до карбоксилна киселина и јаглерод диоксид CO_2 .



6.4 Реакции на алкини

Ацетилиди

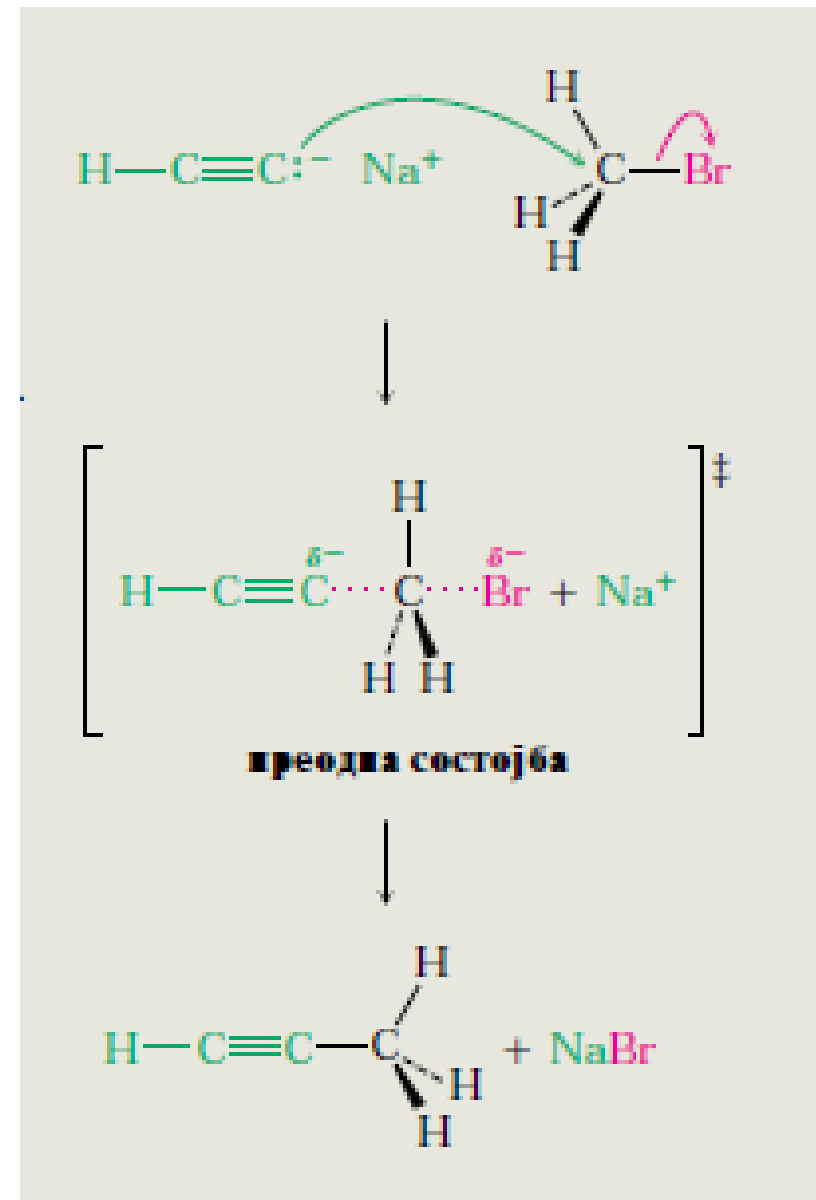
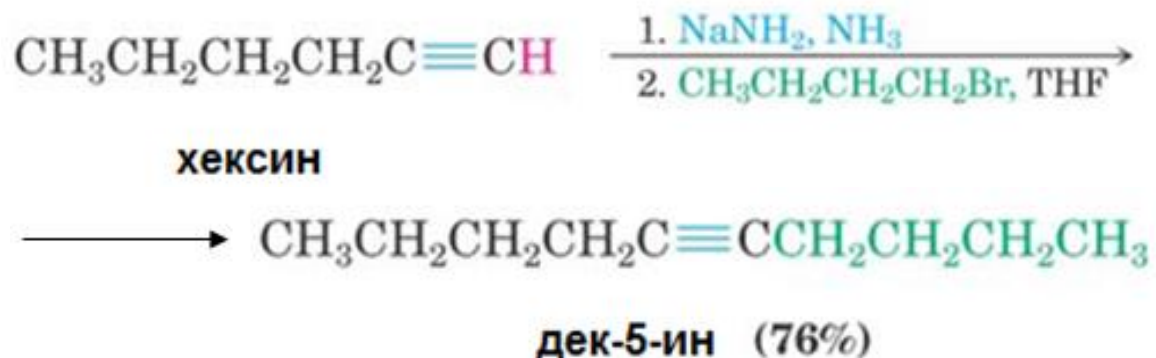
- Терминалните алкини се слаби Бренштедови киселини кои одаваат протон.
- При реакција со силни безводни бази се добива **ацетилид јон** $\text{RC}\equiv\text{C}^-$
- sp -хибридизираниот јаглерод има негативен полнеж, претставува нуклеофил.
- Ацетилидите реагираат како бази и како нуклеофили.



6.4 Реакции на алкини

Алкилирање на ацетилиди

- При реакција на ацетилид со примарни алкил халогениди се добива јаглеводород кој го содржи вкупниот број јаглеродни атоми од двата реактанти.
- Оваа реакција се користи за планирање на органски синтези и **добивање на подолги јаглеводородни низи од појдовната**.
- Реакцијата е ограничена само на **примарни алкил бромиди и јодиди**.



6.4 Реакции на алкини

Алкилирање на ацетилиди

- При реакција со секундарни и терцијарни алкил халогениди, ацетилидот се однесува како база.
- Не се одвива реакција на нуклеофилна супституција, туку доаѓа до реакција на елиминација (деhidрохалогенирање), при што се добива алкен.

