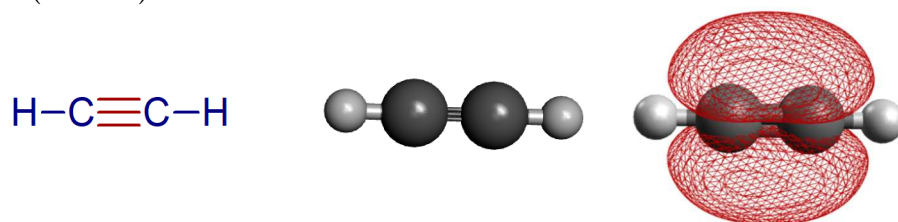


2.3 ALKYNY A CYKLOALKYNY

V molekulách alkynů a cykloalkynů se vyskytuje **trojná vazba** mezi alespoň dvěma atomy uhlíku, tj. vazba **C≡C**. Zatímco molekuly alkynů jsou acyklické, cykloalkyny tvoří cyklický řetězec. Tato trojná vazba je tvořena jednou **vazbou σ** a dvěma **vazbami π**. Vazby π jsou obecně méně pevné, než vazba σ, neboť se nachází mimo spojnicí jader sloučených atomů. To je důvodem, proč chemické reakce alkynů probíhají primárně právě na vazbách π. Jelikož je trojná vazba tvořena 2 vazbami π, tyto vazby vytváří okolo molekuly alkynu jakýsi elektronový prstenec. Atom uhlíku, ze kterého vychází trojná vazba, má **hybridizaci sp**, a tak je molekula v místě trojné vazby **lineární**, jak je patrné ze vzorce a molekuly acetylenu (obr. 2.4)

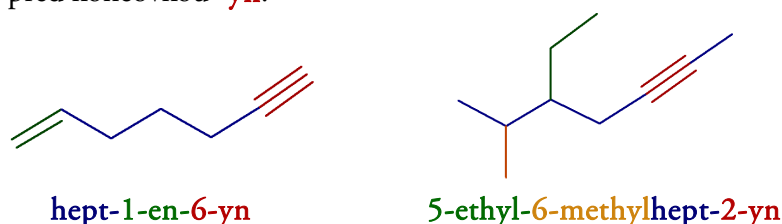


Obr. 2.4 Vzorec a molekula acetylenu bez a s modelací elektronové hustoty

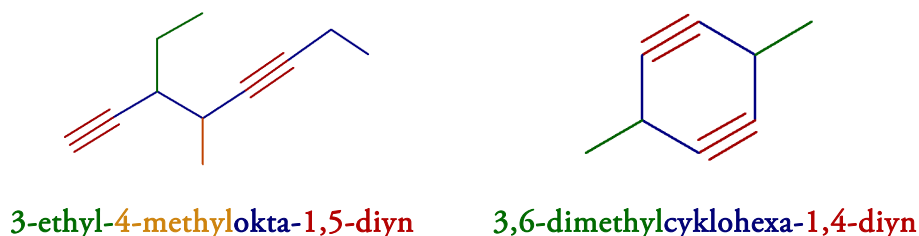
Hybridizace sp zapříčiňuje to, že atomy uhlíku, které mají vyšší hodnotu elektronegativity (2,50), než navázaný atom vodíku (2,20), snadno přitahují elektrony vazby C-H, a tak je atom vodíku **kyselý** (z molekuly acetylenu se může odštěpovat proton H⁺), což podmiňuje některé chemické vlastnosti alkynů (viz dále).

NÁZVOSLOVÍ ALKYNŮ A CYKLOALKYNŮ

Přítomnost trojné vazby v molekule uhlovodíku se udává pomocí koncovky **-yn**. Při číslování řetězce **má dvojná vazba přednost před trojnou**, neboť při psaní názvu dané sloučeniny má abecedně přednost zakončení **-en** (typické pro dvojnou vazbu) před koncovkou **-yn**:

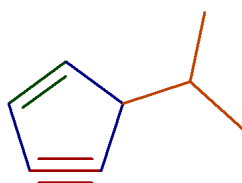


Jestliže je v molekule organické sloučeniny přítomnost více trojných vazeb, udává se tato skutečnost pomocí **číslovkové předpony** umístěné před koncovkou **-yn**, tedy **-diyn**, **-triyn** apod. V názvech cykloalkynů se objevuje předpona **cyklo-** a uhlovodíkové zbytky odvozené od alkynů mají vyhrazenou koncovku **-ynyl**.

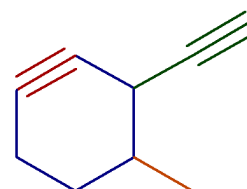


Vazba C≡C je kratší (120 pm), než **vazba C=C** (134 pm) a **vazba C-C** (154 pm), avšak je nejvíce pevná (837 kJ/mol), neboť disociační energie **vazby C=C** je 611 kJ/mol a **vazby C-C** pak 347 kJ/mol.

Jelikož je molekula alkynu v místě trojné vazby lineární, nezobrazuje se při psaní vzorců těchto sloučenin v místě trojné vazby zalomení molekuly.



5-isopropylcyclopent-1-en-3-yn



3-ethynyl-4-methylcyclohex-1-yn

Obecný vzorec alkynu obsahujícího jednu trojnou vazbu je C_nH_{2n-2} .

FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI ALKYNŮ A CYKLOALKYNŮ

Společně s alkany a alkeny mají alkyny velmi podobné vlastnosti. Přítomnost výhradně nepolárních vazeb v molekulách alkynů a cykloalkynů opět způsobuje to, že jsou tyto sloučeniny velmi **omezeně mísitelné s vodou** (avšak lépe než alkany a alkeny), zato dobře **rozpustné v nepolárních rozpouštědlech**. Teploty tání a varu alkynů jsou zpravidla vyšší než u alkenů a hustoty nižší (viz. tab. 2.6).

Vyšší mísitelnost alkynů s vodou oproti alkenům či alkanům je zapříčiněna **kyselostí atomu vodíku** trojné vazby alkynu.

Tab. 2.6 Porovnání teplot tání, varu a hustot vybraných alkenů a alkynů

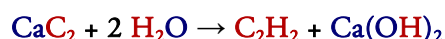
	Ethylen C_2H_4	Acetylen C_2H_2	Propylen C_3H_6	Propyn C_3H_4
Teplota tání [$^{\circ}C$]	-169	-84	-185	-103
Teplota varu [$^{\circ}C$]	-104	-81	-48	-23
Hustota [$kg \cdot m^{-3}$]	1,18	1,10	1,81	0,53

PŘÍPRAVA ALKYNŮ A CYKLOALKYNŮ

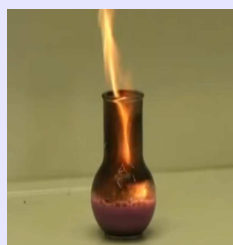
Nezákladnější alkyn, acetylen, se vyrábí **rozkladem methanu CH_4** (hlavní složky zemního plynu) při vysoké teplotě:



Laboratorně lze tento plyn velice snadno připravit působením vody na **acetylid (karbid) vápenatý CaC_2** :

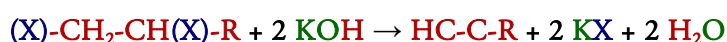


„Do třetiny objemu titrační baňky se nalije voda a nasype se do ní laboratorní lžička acetylidu vápenatého CaC_2 . K ústí baňky se přiblíží hořící špejle a roztok v baňce se obohatí několika kapkami fenolftaleinu.“



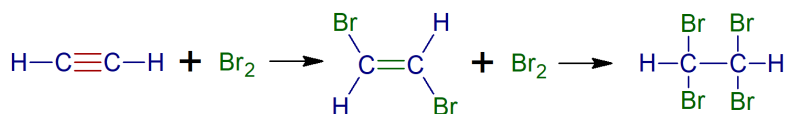
Hořící acetylen připravený v baňce reakcí acetylidu (karbidu) vápenatého CaC_2 s vodou.

Alkany lze připravit i reakcí **1,2-dihalogenalkanu** s alkoholickým roztokem hydroxidu:

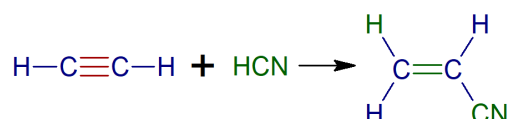


CHEMICKÉ VLASTNOSTI ALKYNŮ A CYKLOALKYNŮ

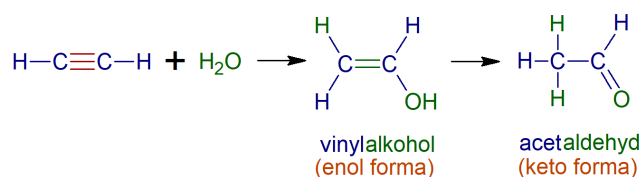
Reaktivita alkynů a cykloalkynů je velmi podobná jako u alkenů a cykloalkenů, a to díky přítomnosti násobné vazby. Velmi časté jsou tak například **adice elektrofilní A_E**, při kterých nejprve vzniká dvojná vazba a až následně jednoduchá:



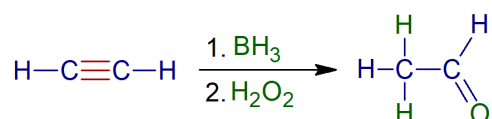
Významná je **adice kyanovodíku** na acetylen, při které vzniká akrylonitril, důležitá surovina pro výrobu syntetických vláken:



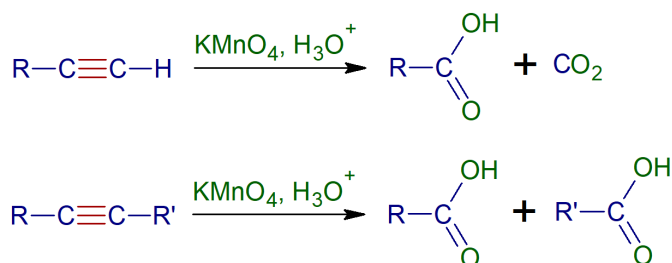
Zatímco elektrofilní adice probíhá podle **Markovnikova pravidla**, nukleofilní adice nikoliv. Jejím příkladem je **hydratace alkynů** probíhající v kyselém prostředí (obvykle kyseliny sírové H₂SO₄) a v přítomnosti katalyzátoru (často síranu rtuťnatého HgSO₄). Vznikající **enol** (tzv. **enol forma**) je nestabilní a přesmykuje se na **aldehyd** (tzv. **keto forma**). Uvedený typ izomerie se označuje **tautomerie**:



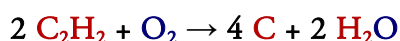
Aldehyd je možné z alkynu připravit také **hydroxyborací** (reakce s boranem BH₃) následovanou **oxidací** (pomocí peroxidu vodíku H₂O₂):



Trojná vazba v molekulách alkynů a cykloalkynů se snadno **oxiduje** působením **manganistanu draselného KMnO₄** v **kyselém prostředí H₃O⁺** (např. kyseliny sírové H₂SO₄):



Snadno probíhá také **hoření** alkynů za vzniku vodní páry H₂O a (v závislosti na množství přístupného kyslíku) také oxidu uhličitého CO₂, oxidu uhelnatého CO či sazí C:



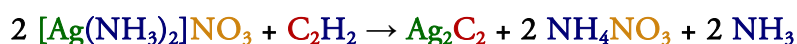
Adice vody na acetylen se nazývá **Kučerovova reakce**, po ruském chemikovi **Michailu Grigorjevičovi Kučerovovi** (1850—1911).

Acetylen obvykle hoří při spalování v atmosférickém kyslíku čadivým plamenem za vzniku sazí.

Radikálovým mechanismem probíhá **adice vodíku** (hydrogenace) alkynů za vzniku alkenů a následně alkanů. Jako katalyzátor se často používá palladium Pd:



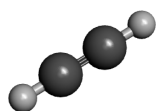
Kyselý atom vodíku v molekulách alkynů umožňuje průběh také substitučních reakcí. V zásaditém prostředí (OH^-) může být tento atom vodíku substituován atomem některého kovu, čímž vznikají soli **hydrogenacetylidy** (HC-C^-), resp. **acetylidy** (C-C^{2-}), zkráceně C_2^{2-} :



„Do frakční baňky upevněné pomocí svorky a držáku ke stojanu nasypete několik kousků acetylidu vápenatého CaC_2 . Baňku uzavřete zátkou, kterou prochází ústí dělicí nálevky, tu naplníte nasyceným roztokem chloridu sodného NaCl . Na odvodnou trubici frakční baňky nasadíte hadičku, jejíž druhý konec ponoříte do vany s vodou. Otočením kohoutku dělicí nálevky nechte reagovat acetylid s vodným roztokem soli a vznikajícím plynem plňte zkumavku s vodou umístěnou ve vaně dnem vzhůru. Obsah jedné zkumavky zapalte. Následně vznikající plyn zavádějte do malých kádinek obsahujících postupně po 5 mL roztoku bromu Br_2 v dichlormethanu CH_2Cl_2 a 5 mL okyseleného (pomocí pár kapek 10% kyseliny sírové H_2SO_4) roztoku 0,2% manganistanu draselného KMnO_4 . Dále připravte z 20 mL 1% roztoku dusičnanu stříbrného AgNO_3 jeho amoniakální komplex (přidáváním kapek koncentrované čpavkové vody NH_3 do rozpuštění zprvu vzniklé sraženiny), zavádějte do něj plyn z frakční baňky a vzniklou sraženinu v kádince následně přefiltrujte a po opatrném vysušení ji z bezpečné vzdálenosti zapalte.“

Acetylen velmi snadno **polymeruje** za vzniku **vinylacetylenu** (dimerace), **benzenu** (trimerace) či **styrenu** (tetramerace).

ZÁSTUPCI ALKYNŮ A CYKLOALKYNŮ

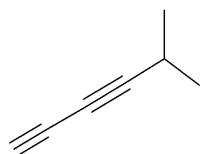


Ethyn $\text{HC}\equiv\text{CH}$ (acetylen) je bezbarvý hořlavý plyn, který vytváří se vzduchem (již při koncentraci 3 %) výbušnou směs. Snadno může explodovat také při stlačení, a tak je v dodávaných tlakových lahvích rozpuštěn v acetonu a nasáknut do porézní hlínky. Čistý acetylen je bez zápachu, ale v technickém stavu páchne po fosfanu (česnekový zápach) a sulfanu (zápach zkažených vajec). Jeho hlavní využití je při svařování či výrobě vinylchloridu. Dříve používaná výroba reakcí acetylidu vápenatého s vodou (dodnes používaná jako příprava) byla nahrazena jeho výrobou ze zemního plynu.

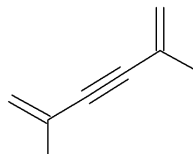
OTÁZKY A ÚLOHY

1. Pojmenujte následující uhlovodíky:

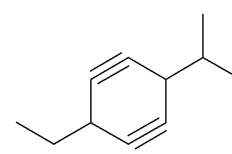
a)



b)



c)



2. Lze připravit acetylid stříbrný reakcí acetyleny s dusičnanem stříbrným? Proč?

Acetylidy mědi a stříbra jsou nerozpustné ve vodě a výbušné, **acetylidy vápenaté a hlinité** reagují s vodou, první za vzniku acetyleny, druhý za vzniku methanu.



Svařovací láhve, červená je naplněná acetylenem.