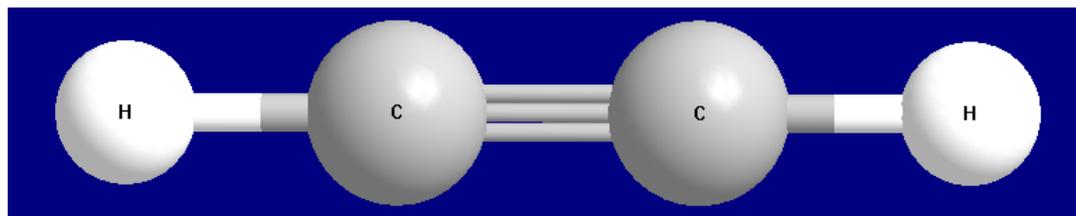


АЛКИНЫ

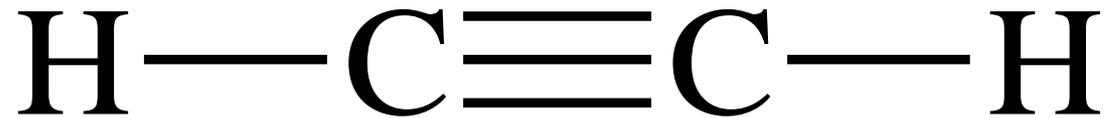
Алкины (ацетиленовые УВ) – углеводороды, которые содержат в молекуле тройную углерод-углеродную связь.



– общая формула
гомологического ряда.

Алкины

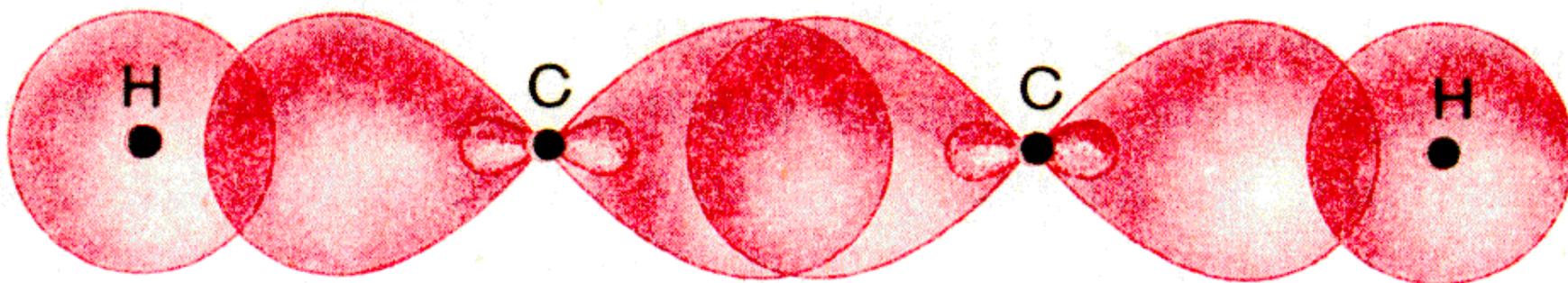
Строение алкинов



ацетилен
(этин)

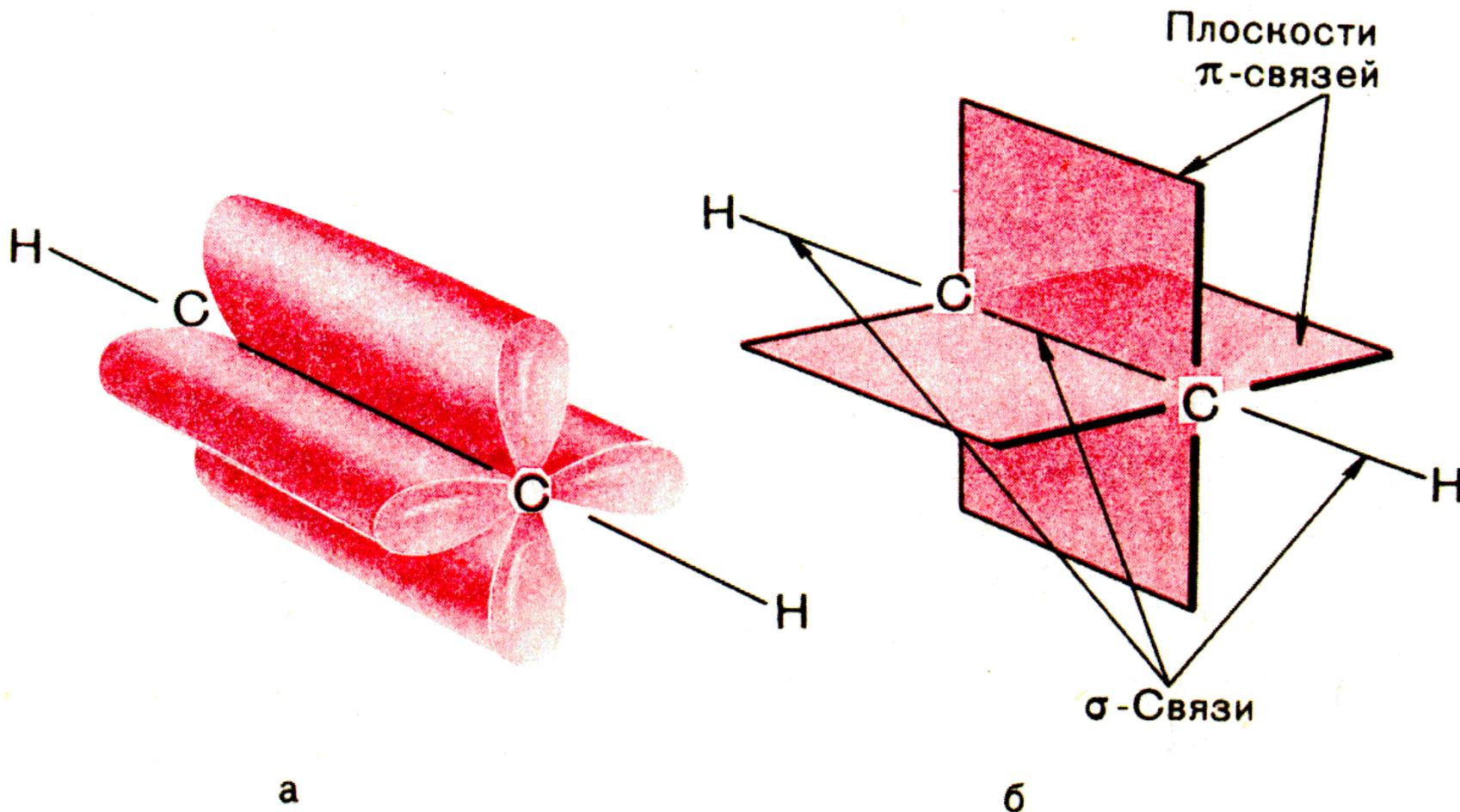
Алкины

Строение алкинов



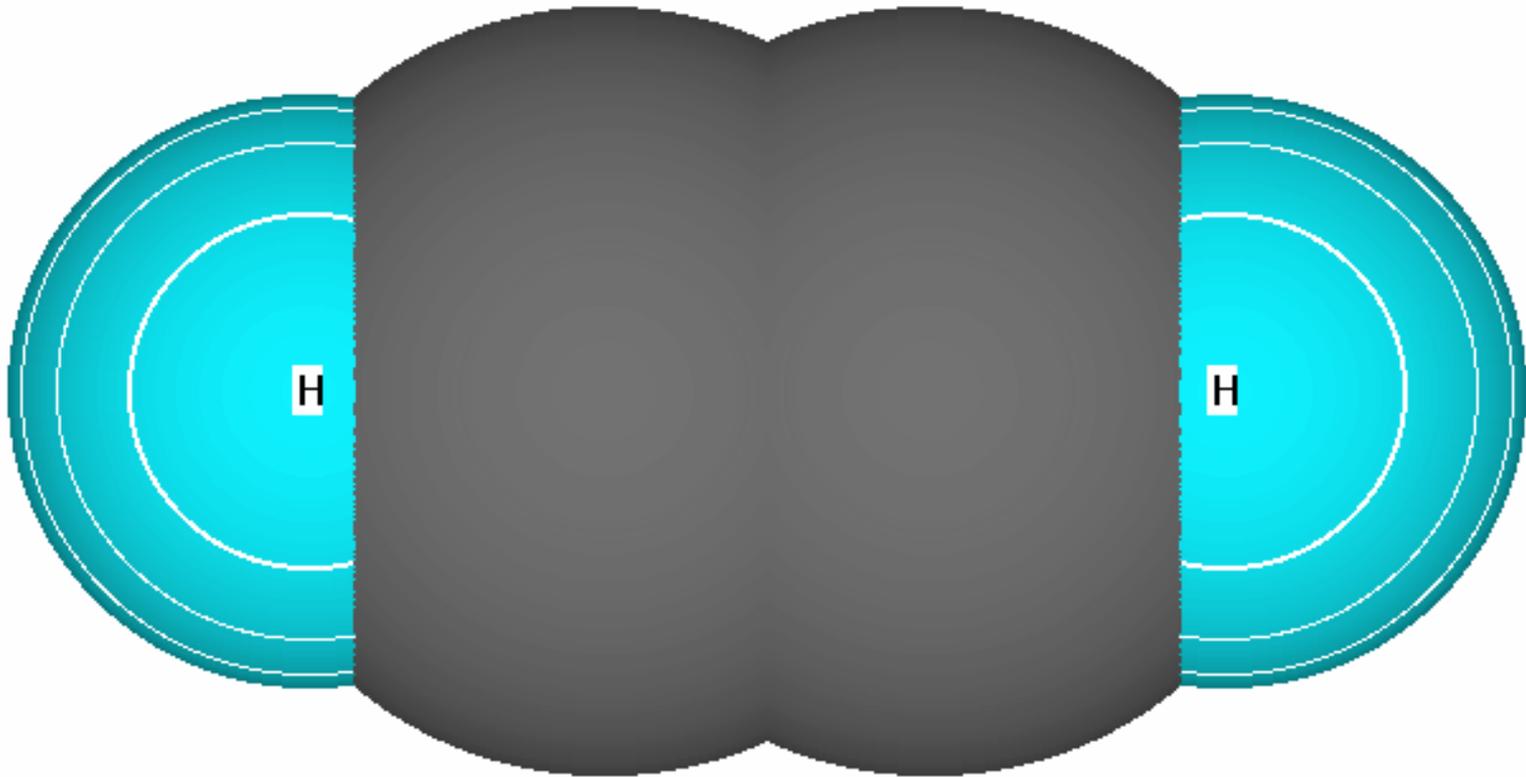
Алкины

Строение алкинов



Алкины

Строение алкинов

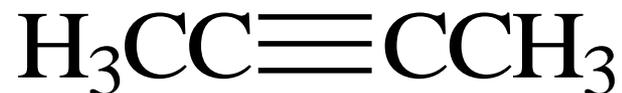


Алкины

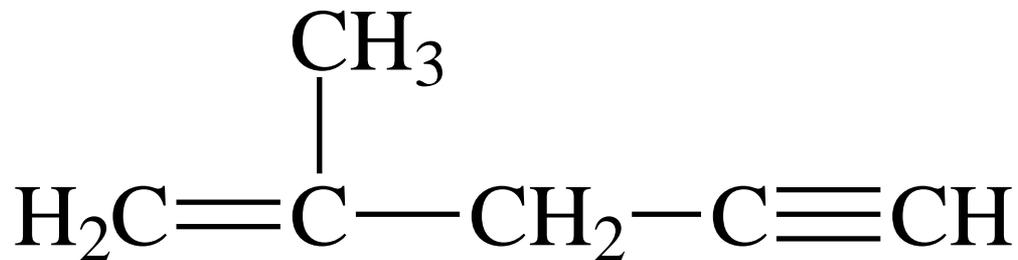
Номенклатура и изомерия



бутин-1
(этилацетилен)



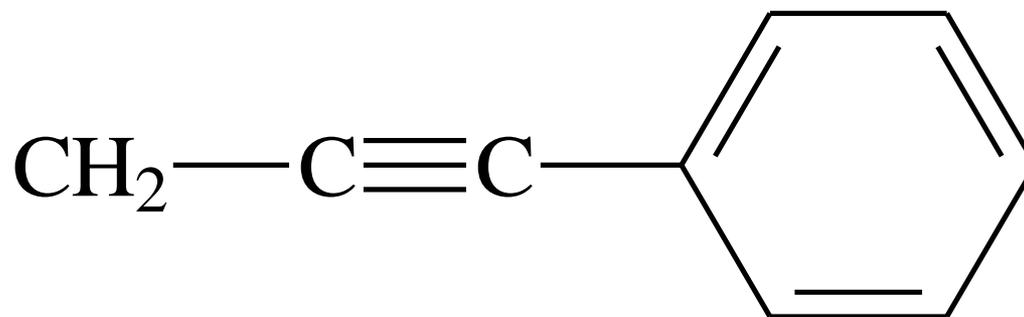
бутин-2
(диметилацетилен)



2-метилпентен-1-ин-4

Алкины

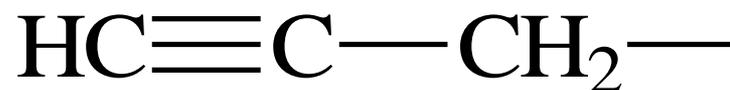
Номенклатура и изомерия



1-фенилпропин
(метилфенилацетилен)



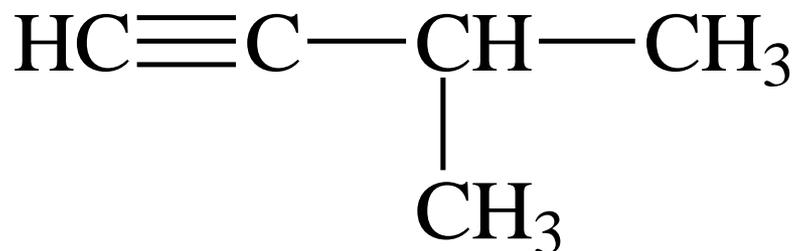
этинил



пропаргил

Алкины

Номенклатура и изомерия



3-метилбутин-1

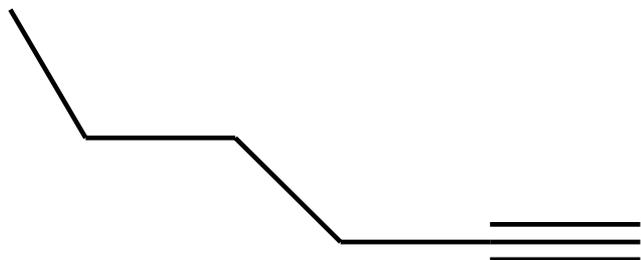


пентин-1

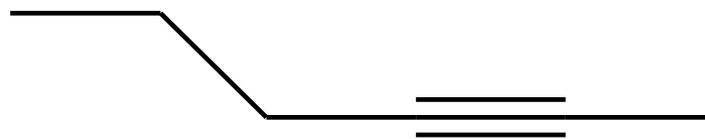


пентин-2

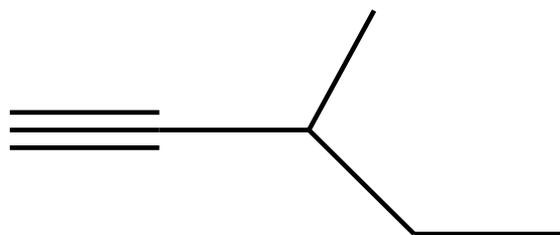
Изомерия углеродного скелета и положения тройной связи.



гекс-1-ин



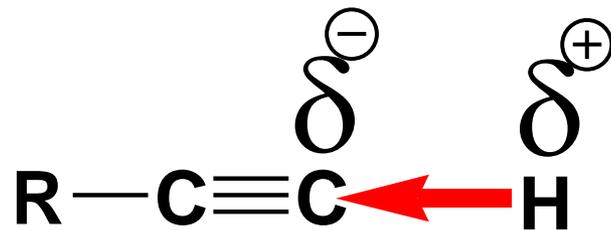
гекс-2-ин



3-метилпент-1-ин

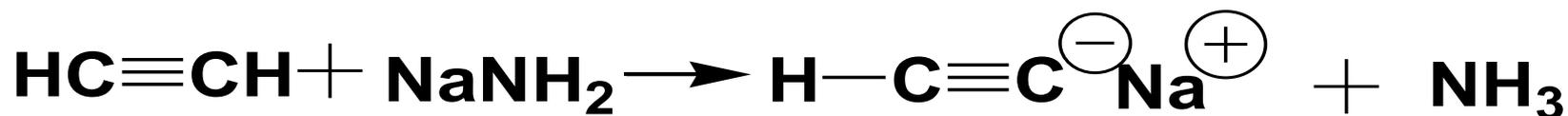


sp-гибридный атом С отличается повышенной электроотрицательностью в сравнении с sp^2 и тем более sp^3 . Поэтому у алкинов с концевой тройной связью (терминальных алкинов) связь С-Н характеризуется выраженной полярностью

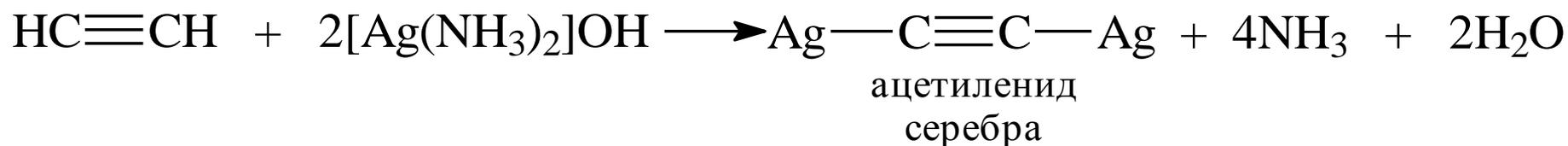


терминальный алкин

Для алкинов характерны кислотные свойства,
т.е. способность вступать в реакции
замещения водорода на металлы с
образованием соединений, называемых
ацетиленидами.



**ацетиленид
натрия**

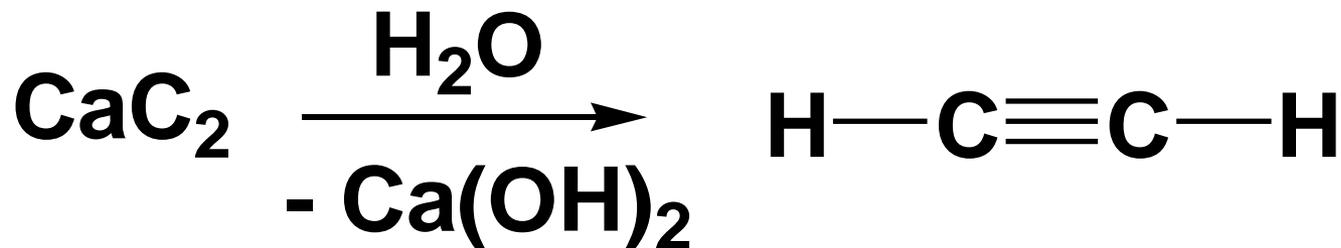


1. Ацетилен получают:

а) Из **элементов** при $t > 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$
(электрическая дуга в атмосфере H_2)

б) **пиролизом** CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 (см. алканы)

в) **взаимодействием карбидов металлов с
водой**



2. Дегидрогалогенированием дигалогенидов и галогеналкенов



Реакция идет в две стадии: при умеренных температурах (70-80°C) образуется винилгалогенид, при более высоких (150-200°C) – алкин.

3. Синтез гомологов алкинов через ацетилениды металлов

Реакция идет гладко только с первичными галогидными алкилами.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Физические свойства **алкинов** подобны соответствующим алкенам.

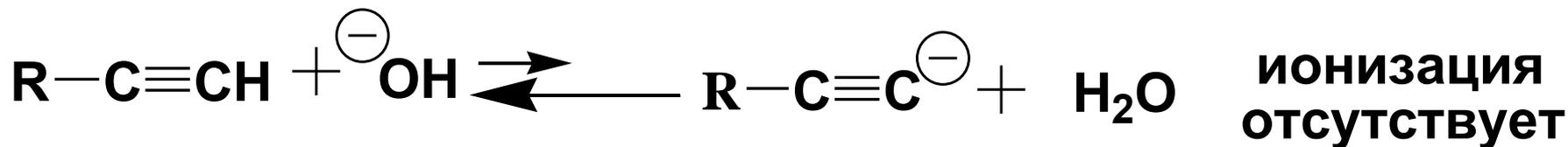
Низшие – газы без запаха и цвета. Они имеют более высокие $T_{\text{кип}}$ чем алкены.

sp -гибридизованный атом **C** значительно более электроотрицателен (sp^3 – 2,5; sp^2 – 2,6; sp – 2,8).

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИНОВ

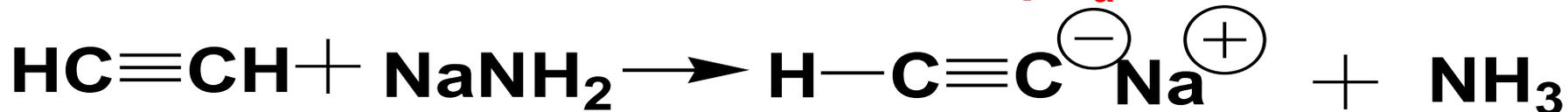
1. Кислотные свойства (замещение H при концевой тройной связи на металл).
2. Электрофильное присоединение (A_E).
3. Нуклеофильное присоединение (A_N).
4. Окисление.
5. Карбонилирование.
6. Димеризация, циклоолигомеризация, полимеризация.

1. Кислотные свойства: это реакции алкинов по концевой (терминальной) тройной связи



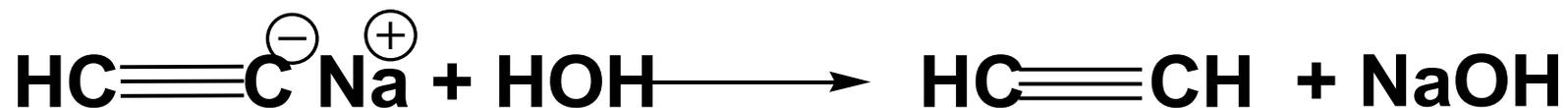
$pK_a = 26$

$pK_a = 14$



**ацетиленид
натрия**

Ацетилениды неустойчивы и легко разрушаются водой до исходных алкинов:



Качественные реакции на терминальную тройную связь



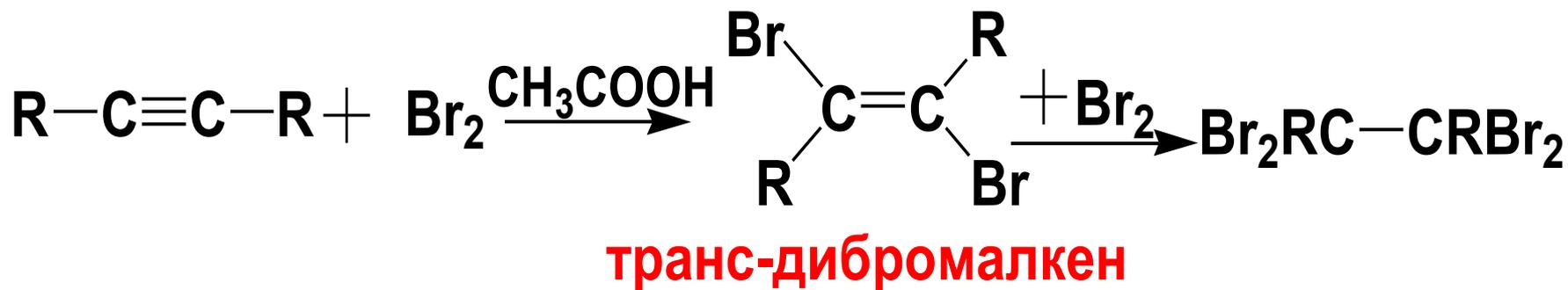
**осадок
красно-бурого цвета**

Ацетилениды металлов – сильные нуклеофильные реагенты. Их используют для введения тройной связи в молекулу галогеналкана, в результате углеродная цепь удлиняется:



2. Электрофильное присоединение (A_E)

- Электрофильное присоединение по тройной связи идет труднее, чем по двойной. С монозамещенными алкинами реакция идет по правилу Марковникова.
- **2.1. Галогенирование**

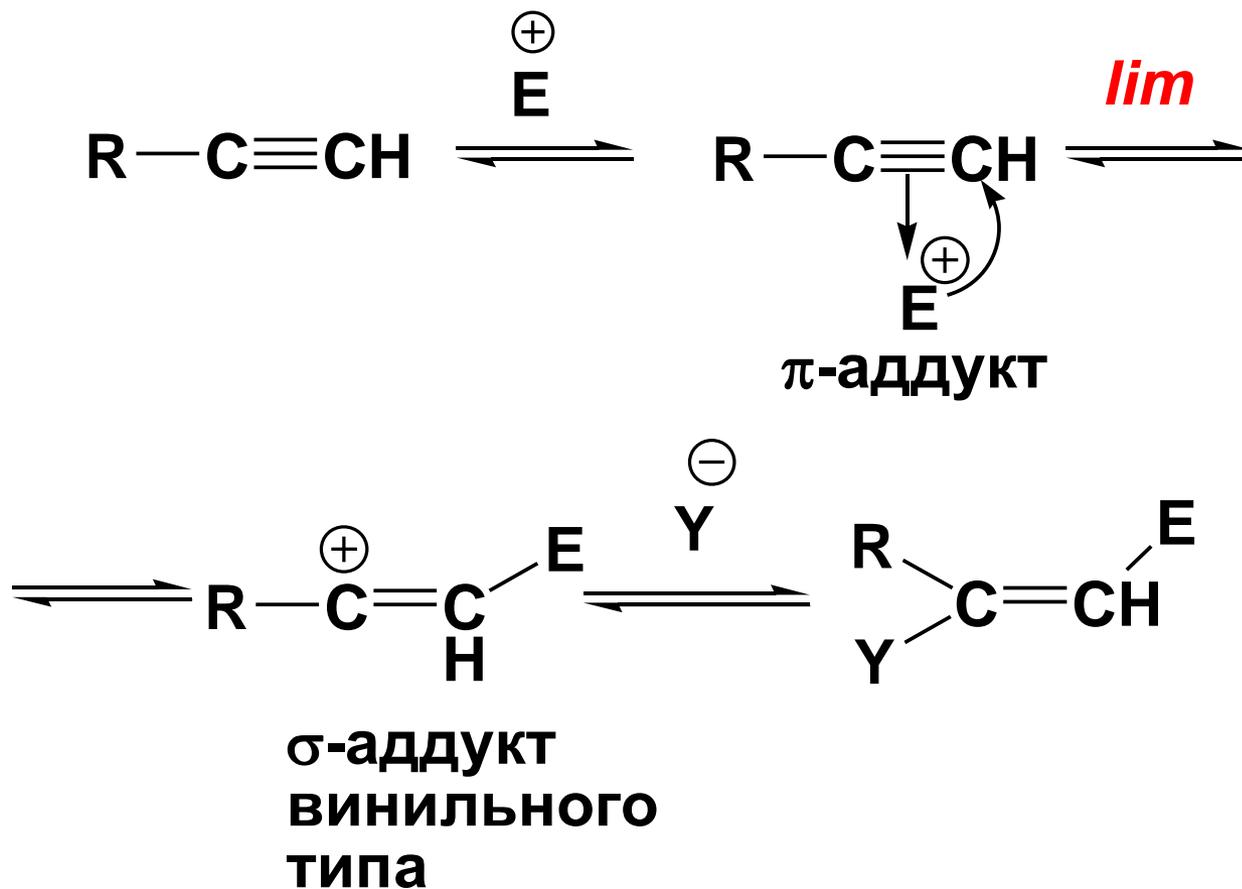


2.2. Гидрогалогенирование



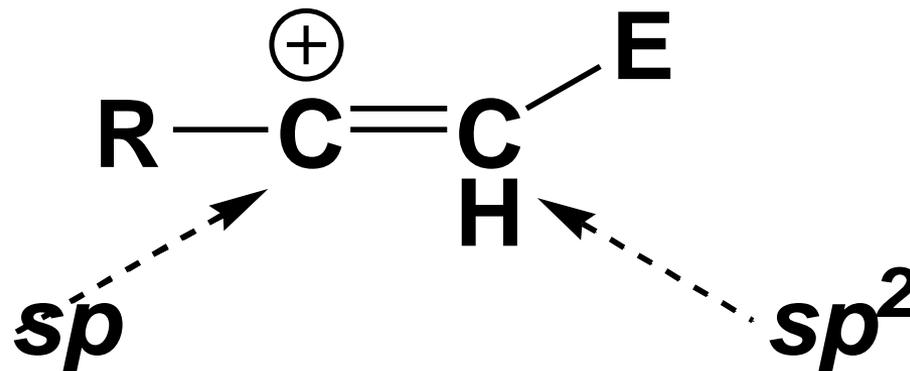
- Гидробромирование алкинов менее стереоселективно, чем алкенов и сопровождается образованием как транс-, так и цис-аддуктов

Механизм

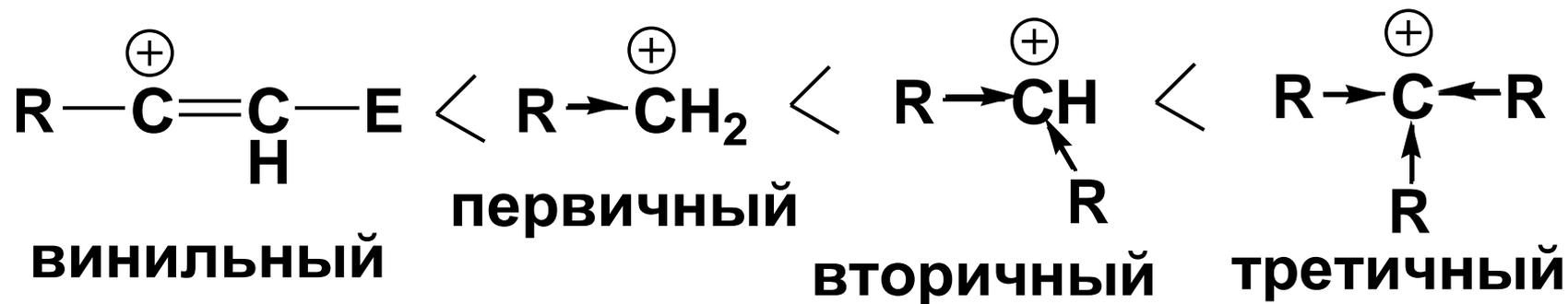


- Причину низкой активности алкинов в реакциях электрофильного присоединения следует искать в строении σ -аддукта, который образуется на лимитирующей стадии данных реакций.

Такие частицы называются карбокатионами винильного типа



- Карбокатионы алкильного типа (образуются в реакциях алкенов с электрофилами - **третичные, вторичные или первичные**) являются более стабильными, чем винильные карбокатионы

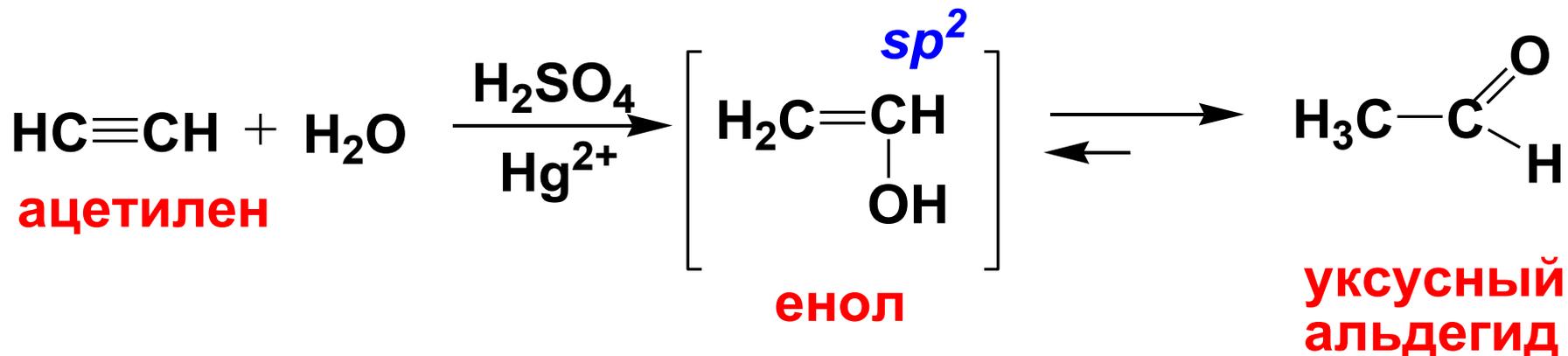


Присоединение воды (реакция М.Г.Кучерова, 1881)

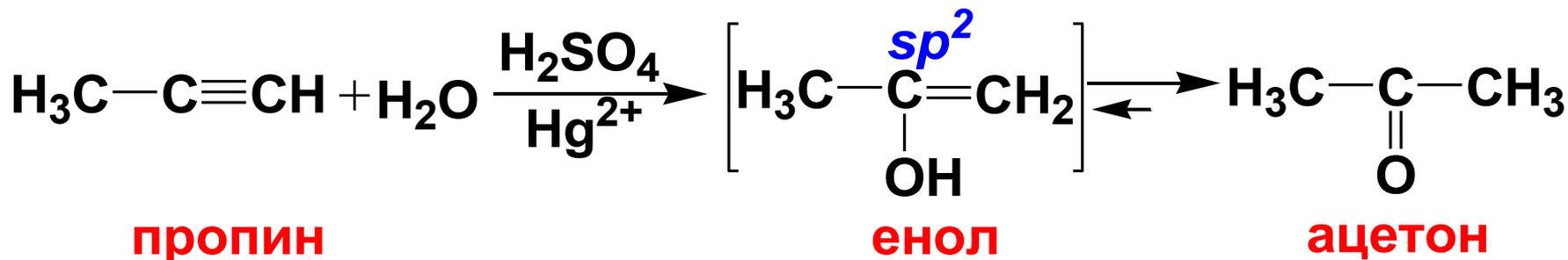


**Кучеров, Михаил Григорьевич
(1850 - 1911).**

2.3. Гидратация (реакция Кучерова)



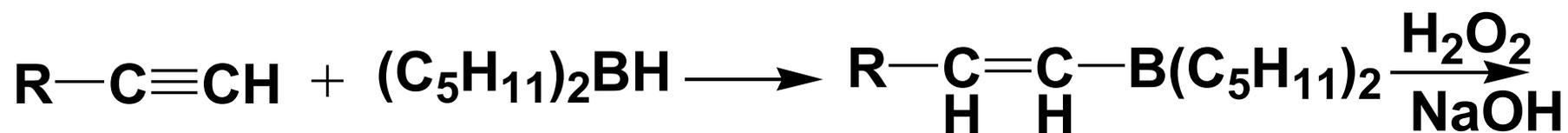
Продуктами гидратации гомологов ацетилена являются кетоны:



- Все замещенные алкины в реакции Кучерова превращаются в кетоны, т.к. присоединение воды происходит в соответствии с правилом Марковникова (водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода).

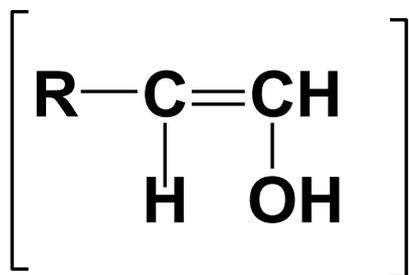
Промежуточно образуются ненасыщенные спирты (енолы), которые перегруппировываются в кетоны

2.4. Гидроборирование

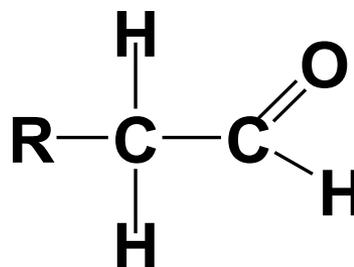


алкин

алкенилдиамилборан

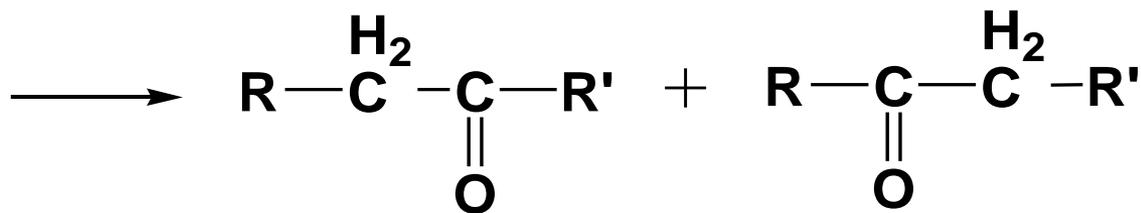
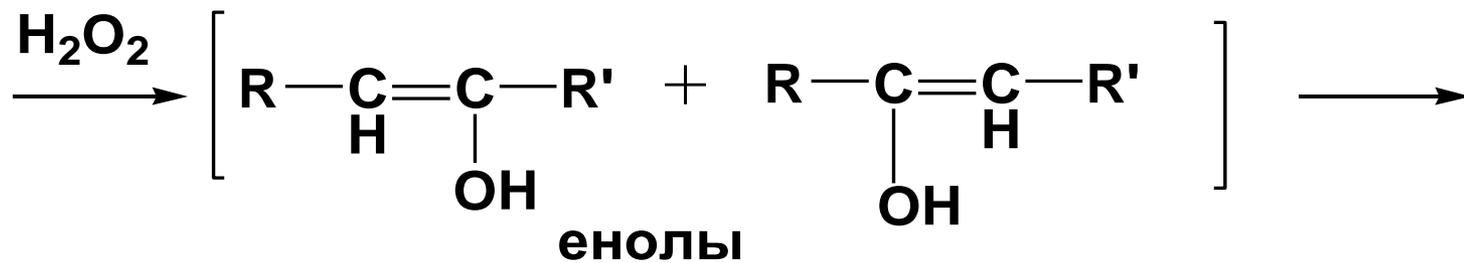
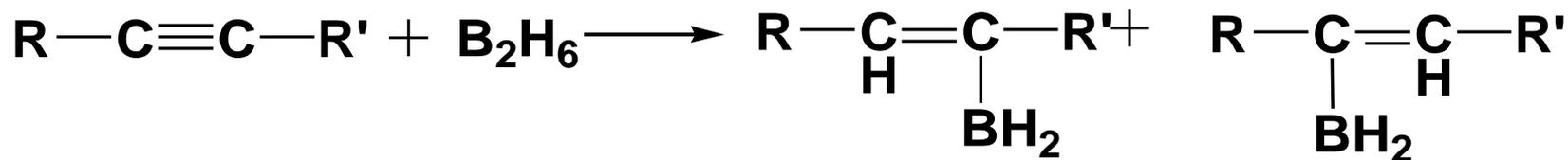


енол



альдегид

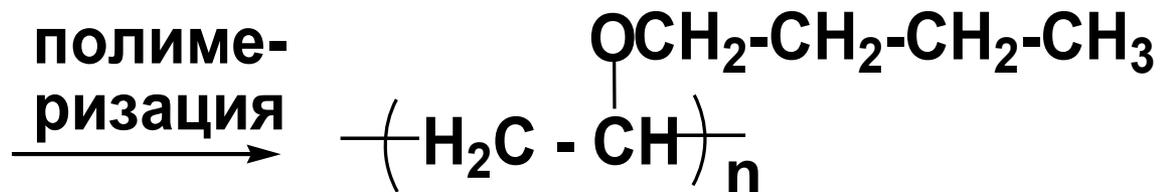
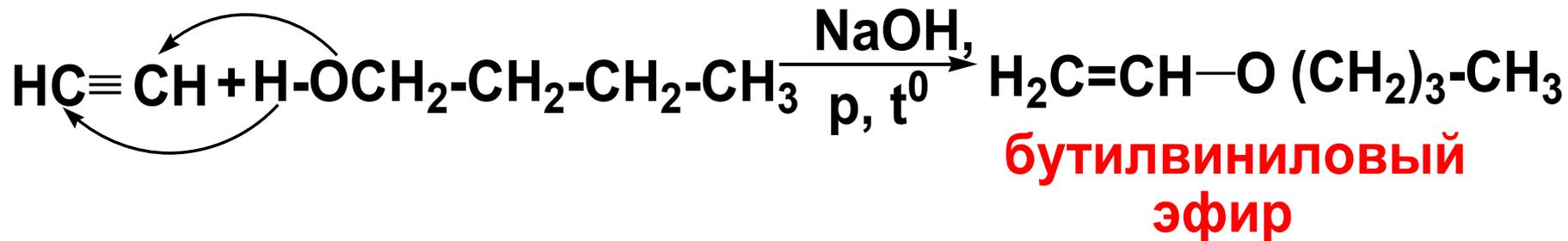
- **Сравните – при присоединении воды к терминальным алкинам (кроме ацетилена) по реакции Кучерова образуются кетоны, т.к. присоединение воды идет по правилу Марковникова. Напротив, гидроборирование терминальных алкинов приводит к получению альдегидов. Дизамещенные алкины в этой реакции дают кетоны**



3. Нуклеофильное присоединение (A_N).

- 3.1 Присоединение спиртов:



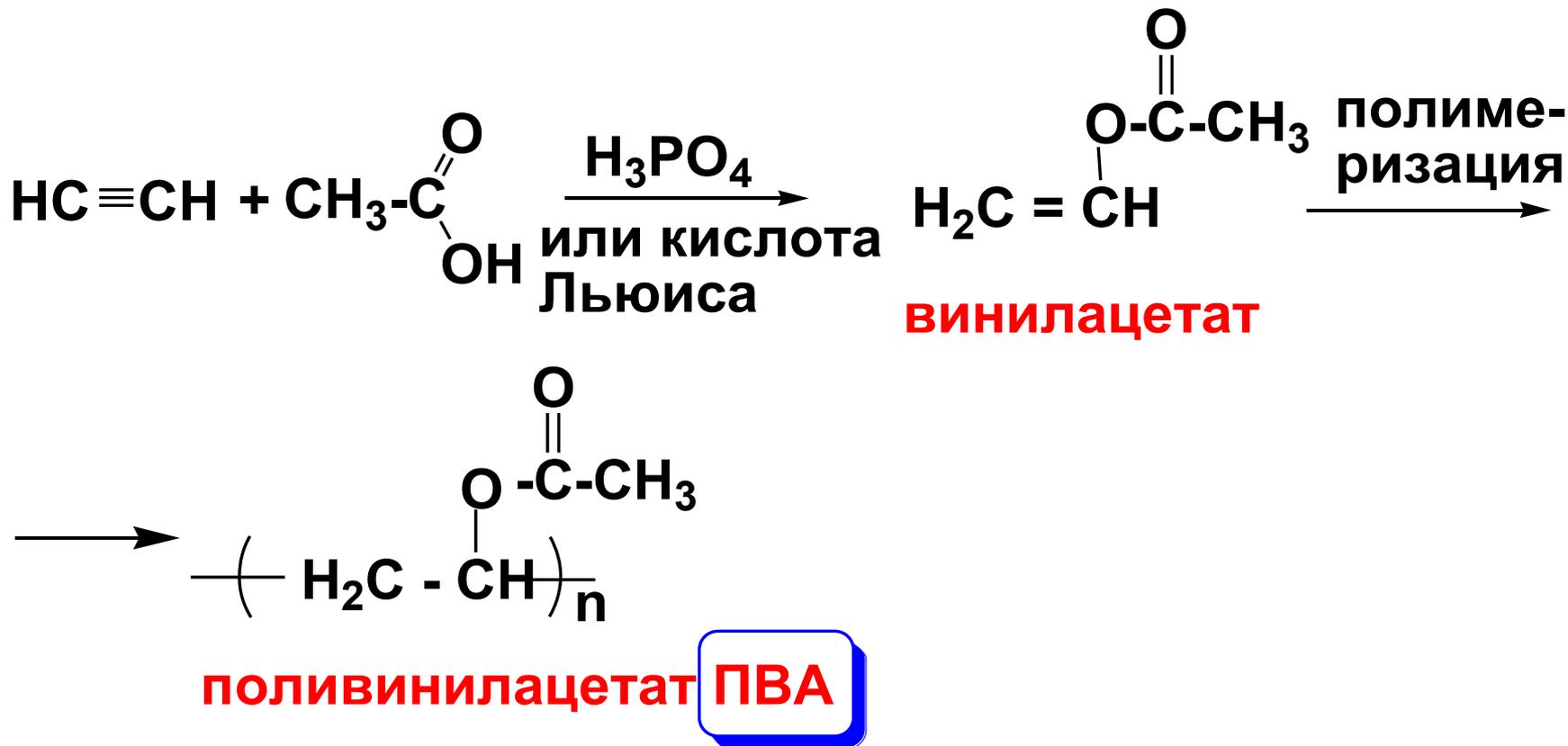


**полибутил-
виниловый
эфир**

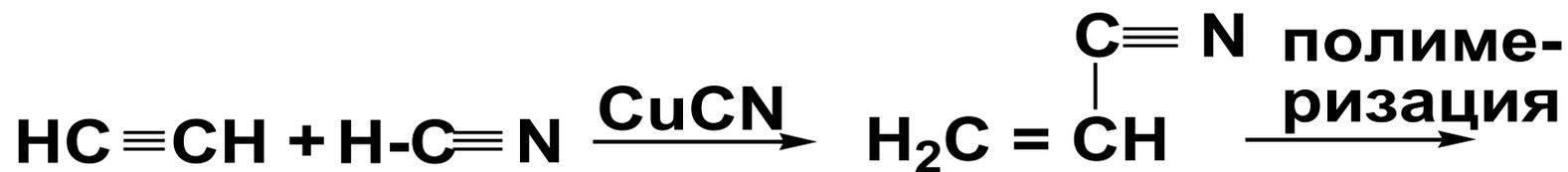
бальзам Шостаковского

3.2. Присоединение карбоновых кислот

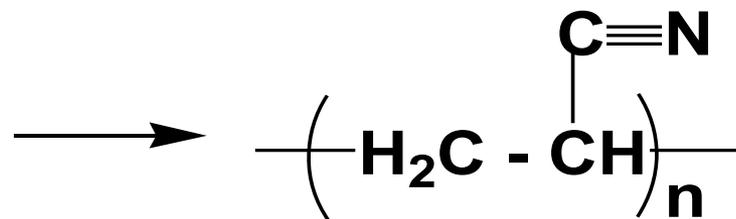
КИСЛОТ



3.3. Присоединение синильной кислоты (циановодорода)



акрилонитрил



полиакрилонитрил

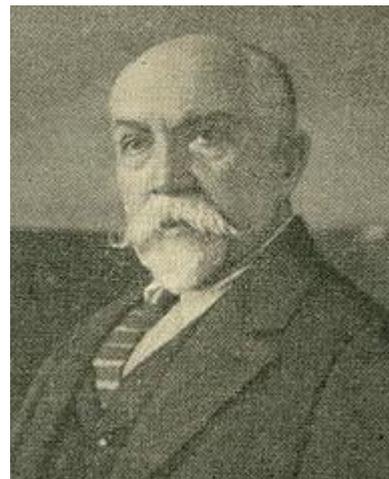
ПАН

Реакция этинилирования S_N

Реакция этинилирования - увеличение углеродного скелета алкинов с сохранением тройной связи. Реакция протекает как по электрофильному, так и нуклеофильному механизму в зависимости от среды и условий реакции, характера субстрата, а также типа используемого катализатора

Присоединение карбонильных соединений к алкинам. **Реакция Фаворского**

Алексей Евграфович Фаворский
(1860—1945)
русский, советский химик-
органик. Действительный
статский советник (1910—1917),
Герой Социалистического Труда,
Лауреат Сталинской премии
первой степени.

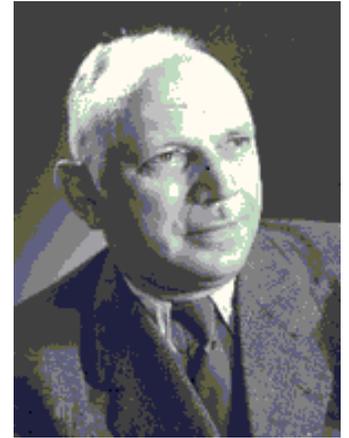


Присоединение к альдегидам и кетонам

Реакция этинилирования S_N

Реакция Фаворского-Реппе (*Reppé synthesis*)

Промышленный способ присоединения ацетилена к формальдегиду при давлении, порядка 100 атм, в присутствии ацетиленида меди с образованием двух важных продуктов — пропаргилового спирта и бутин-2-диола-1,4



Реппе (Reppe), Вальтер Юлиус
(1892 г. – 1969 г.)

Палладий-катализируемое кросс-сочетание по типу Соногаширы

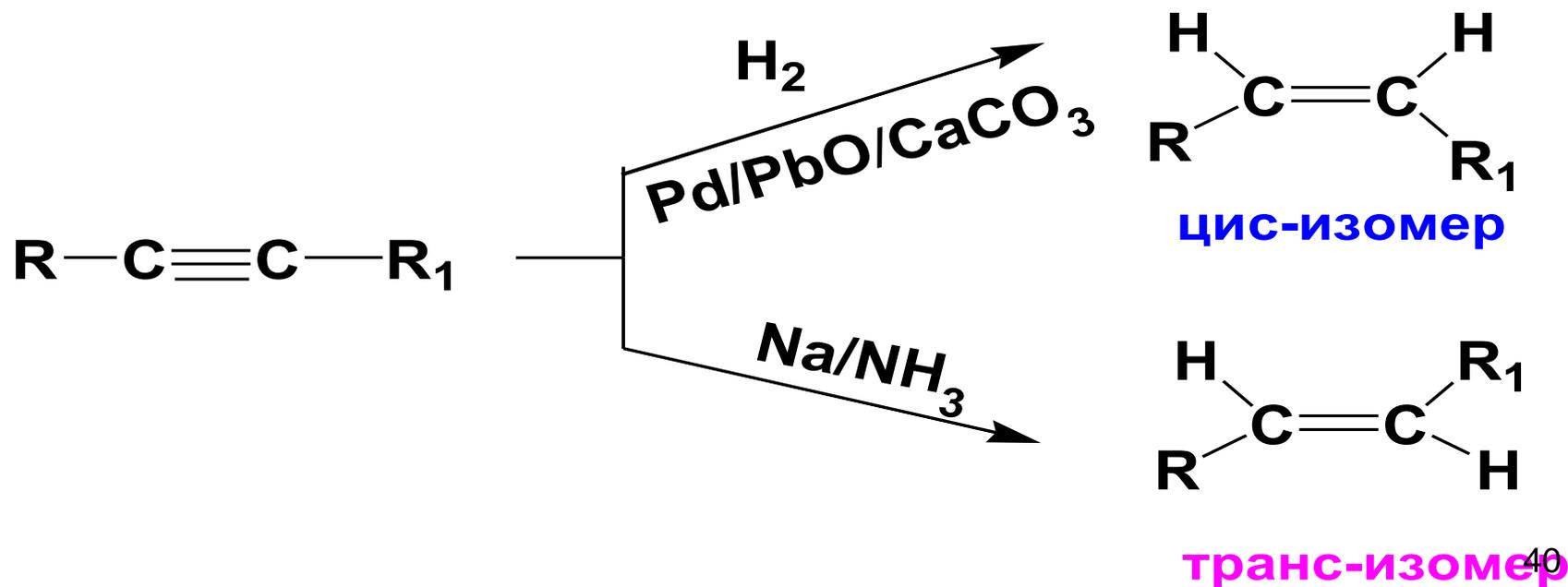


Кэнкити Соногашира (Соногасира)
25.10.1931

Первая стадия в синтезе агликона калихимицина
(противоопухолевый препарат)

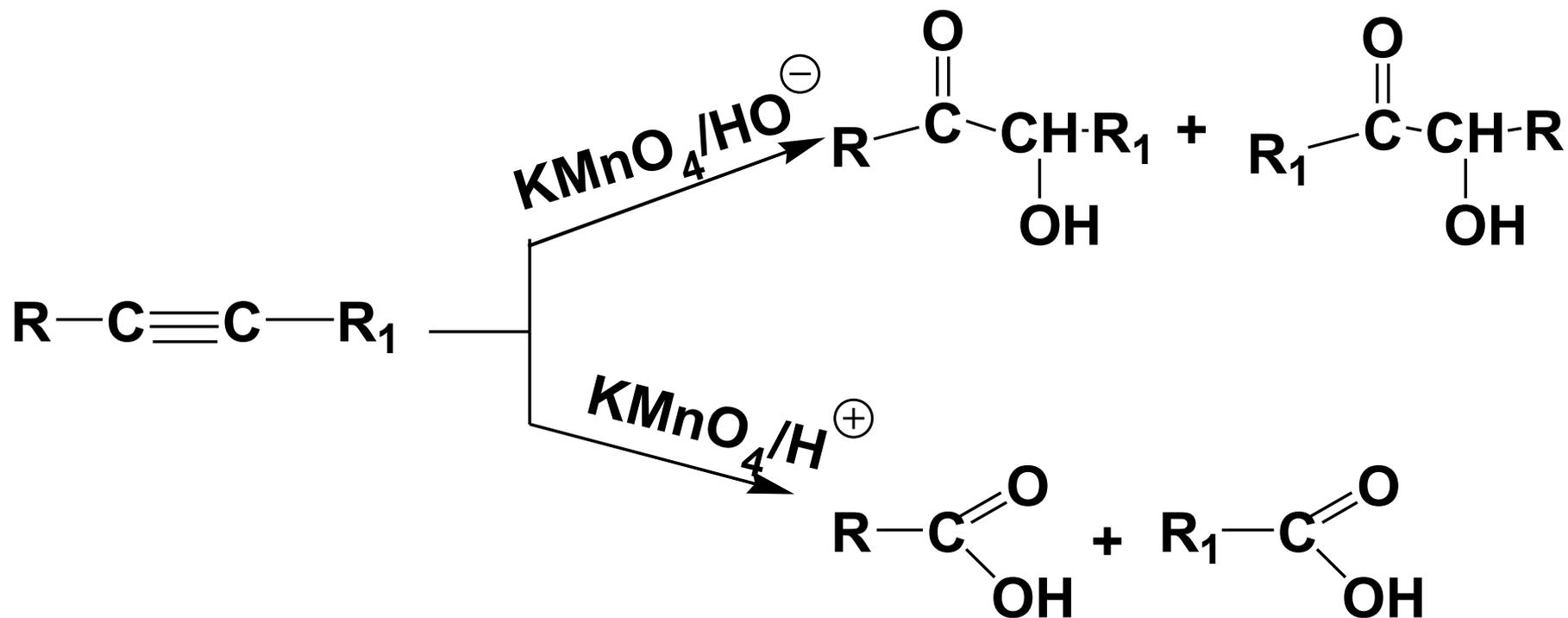
3.4. Восстановление алкинов (Учебник: стр. 162-163).

- Гидрирование на катализаторе Линдлара (Pd/PbO/CaCO_3) – цис-присоединение;
- Na / NH_3 - транс-присоединение:

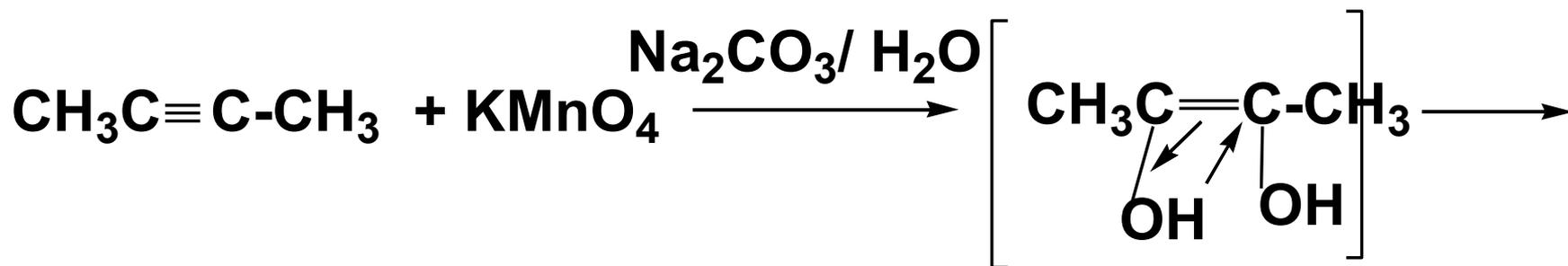


4. Реакции окисления алкинов

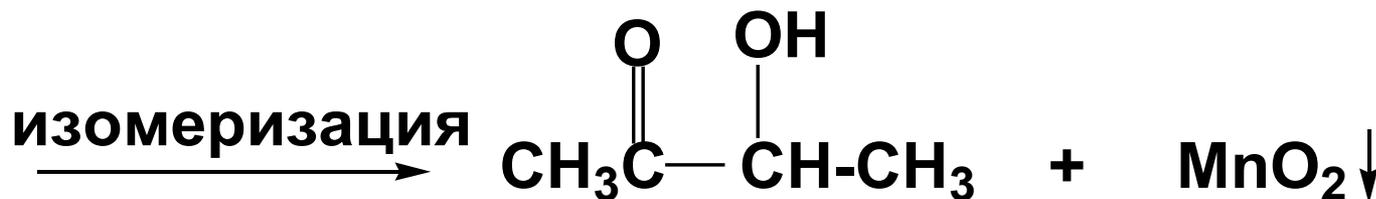
(Учебник: стр. 163-167).



4.1. Мягкое окисление – реакция Вагнера– качественная реакция на кратную связь



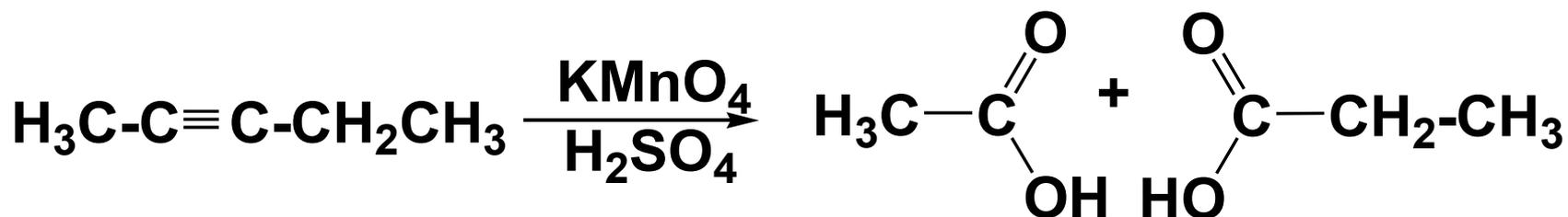
енол



3-гидроксибутанон-2

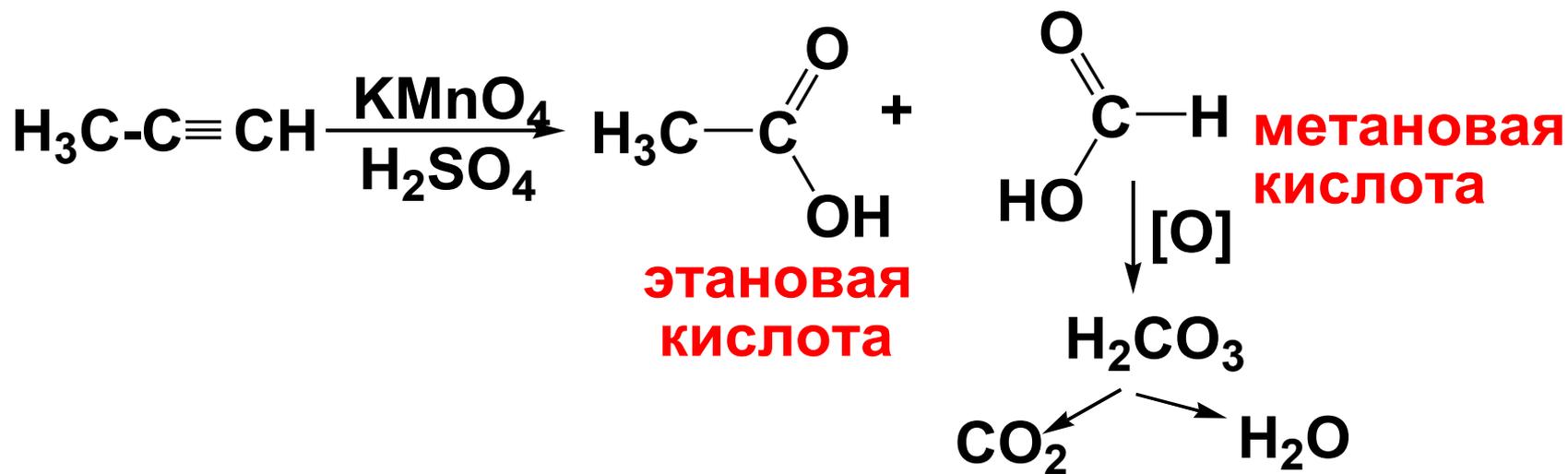
**осадок
бурого цвета**

4.2. Реакции жесткого окисления

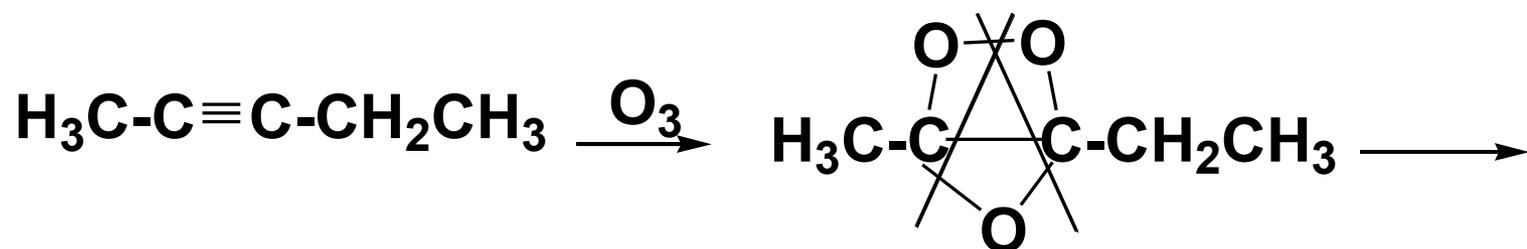


**этановая
кислота**

**пропановая
кислота**



4.3. Озонирование.

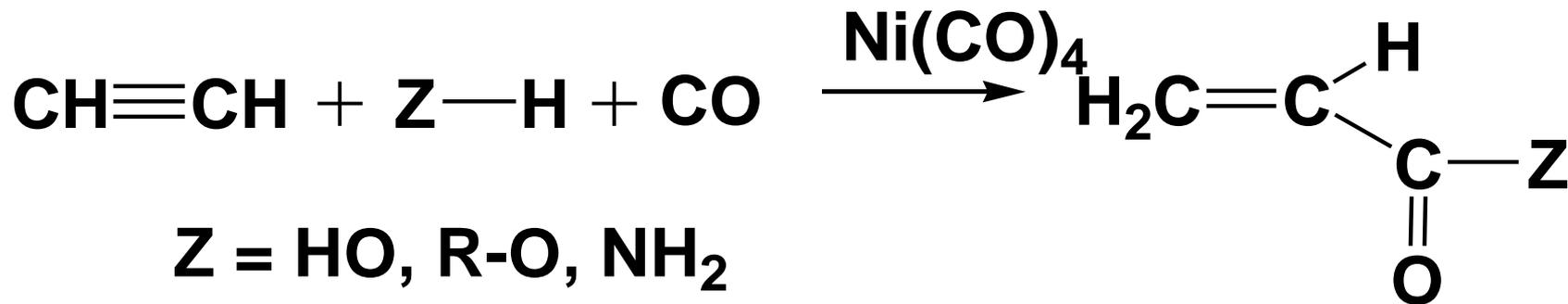


Реакция изомеризации



5. Карбонилирование алкинов (оксосинтез, формилирование)

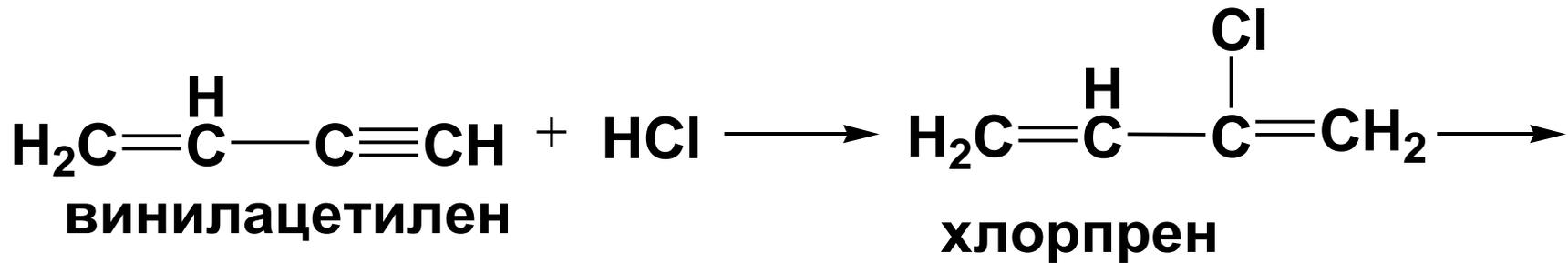
- присоединение CO в присутствии нуклеофилов (H₂O, R-OH, NH₃) и катализатора Ni(CO)₄. Продуктами реакции является акриловая кислота и её функциональные производные



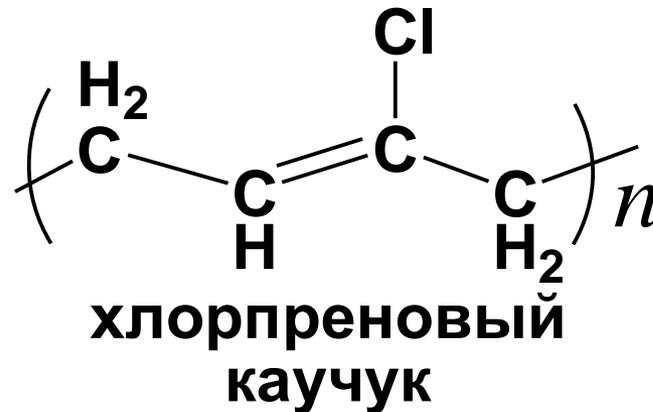
Если Z = OH – акриловая кислота, R-O – алкиловые эфиры акриловой кислоты, NH₂ – амид акриловой кислоты.

6. Реакции димеризации, циклоолигомеризации и полимеризация алкинов

- Протекают в присутствии катализаторов, роль которых в активации тройной связи
 - а) Димеризация ацетилена***



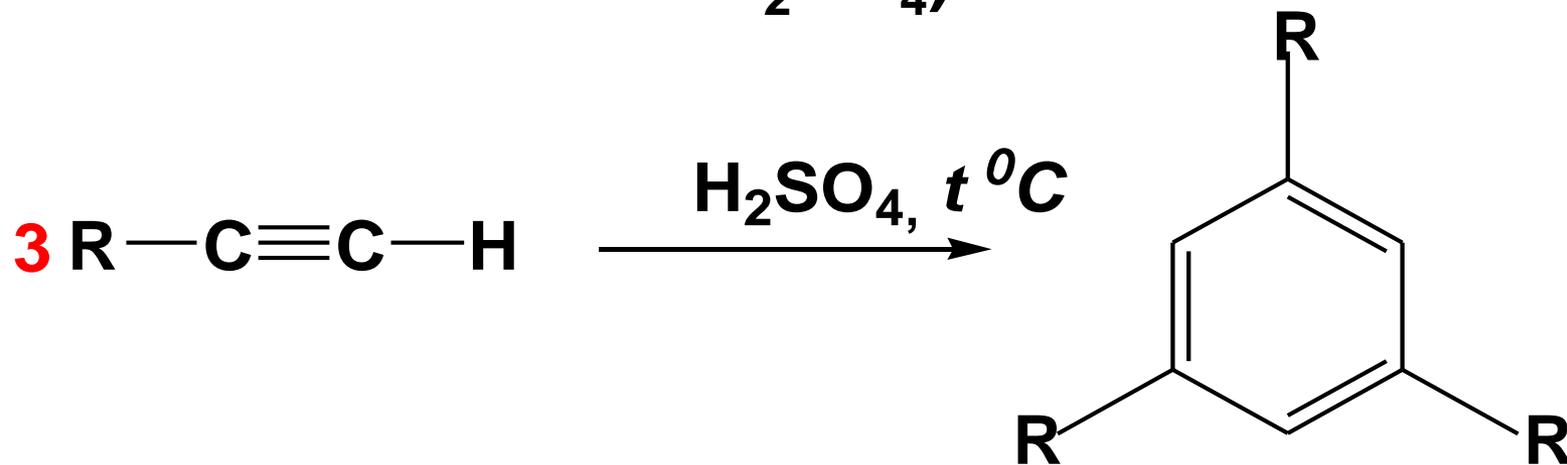
полимеризация \longrightarrow



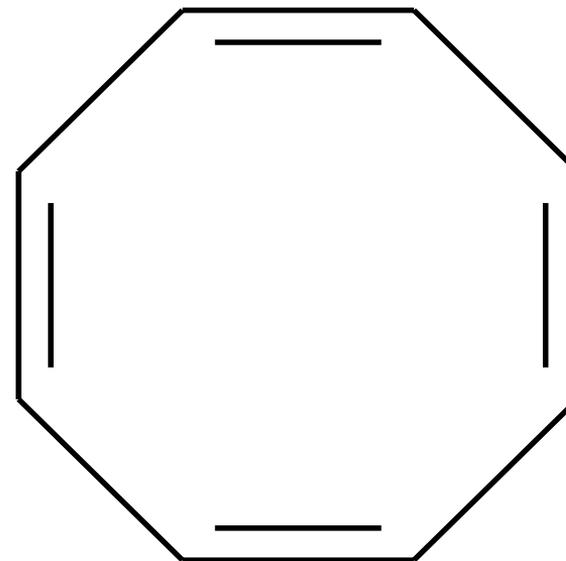
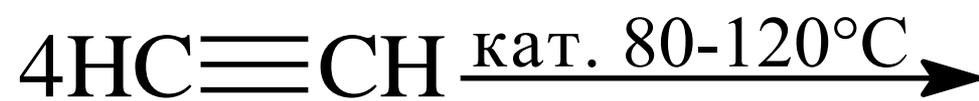
б) Циклоолигомеризация (получение циклических три- и тетрамеров)

Реакция Зелинского (1922г)

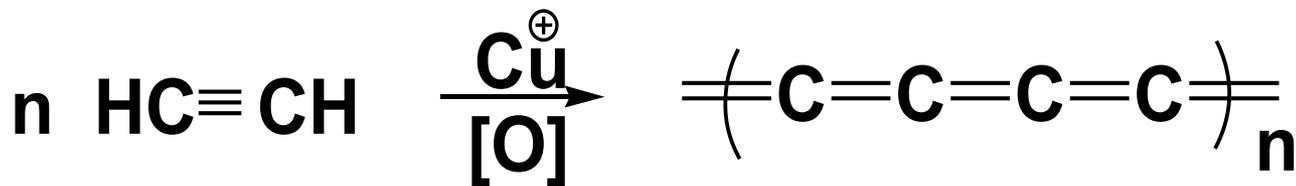
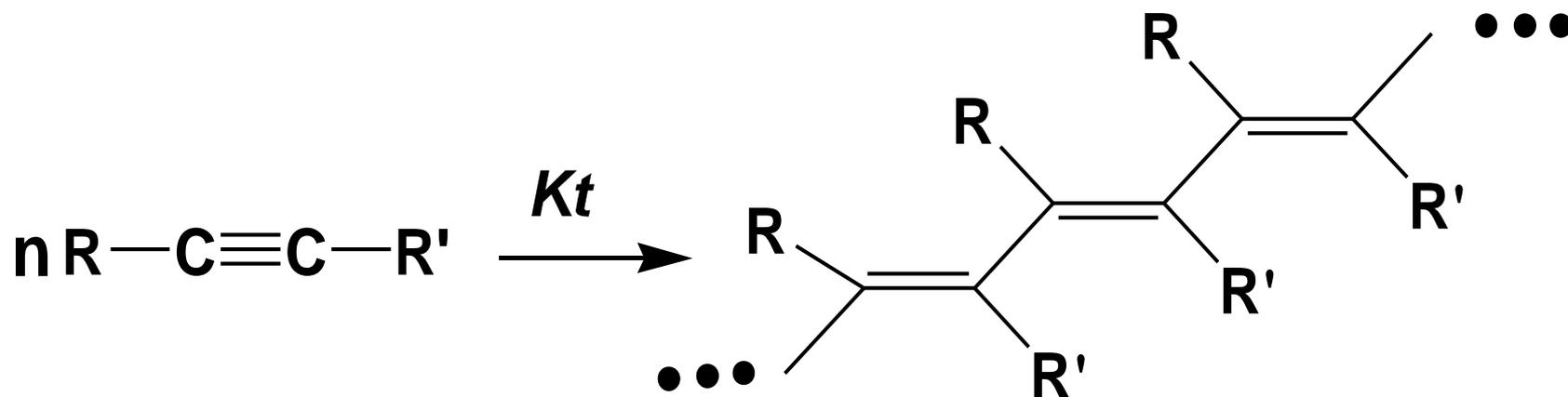
Термическая и каталитическая (Ni, Co, Cr, H₂SO₄)



Реакции полимеризации



в) Полимеризация алкинов (Учебник:стр 179-180) – получение полиенов, которые в виде пленки или тонкого порошка обладают электропроводностью при освещении (фотопроводимость). Такие полимерные системы называют органическими полупроводниками



карбин (полиацетилен)

Применение ацетилена



Отдельные представители

Ацетилен

