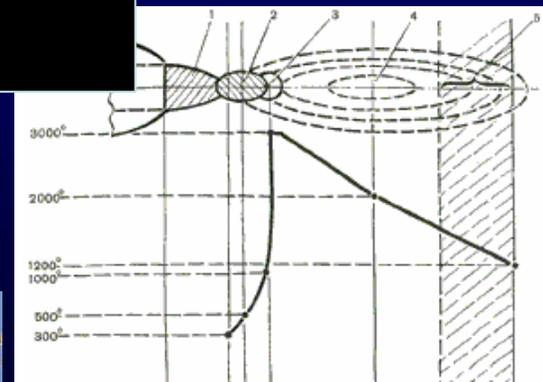
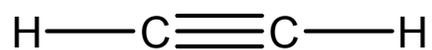


АЛКИНЫ

Алкинами называются углеводороды, содержащие одну тройную углерод-углеродную связь. Общая формула алкинов – C_nH_{2n-2}



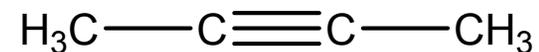
Отдельные представители класса алкинов



ацетилен



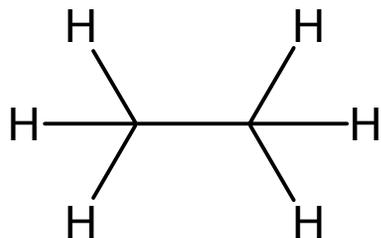
метилацетилен



диметилацетилен

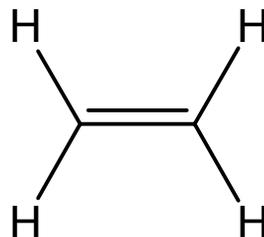
Удивительно, но в природе алкины практически не встречаются!

Строение ацетилена



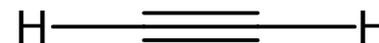
Этан

C-C	1.54Å
C-H	1.095Å
H-C-H	109°



Этилен

C-C	1.33Å
C-H	1.076Å
H-C-H	120°



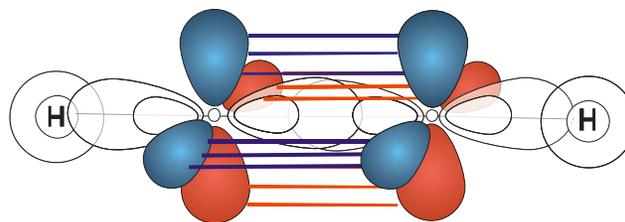
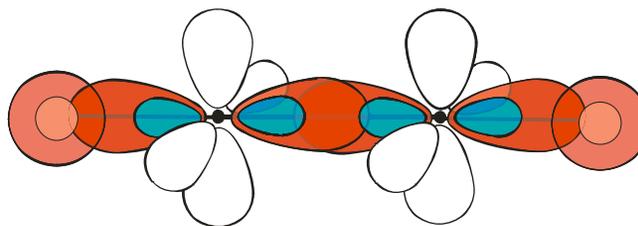
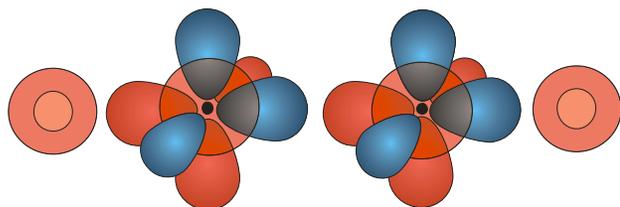
Ацетилен

C-C	1.20Å
C-H	1.061Å
H-C-H	180°

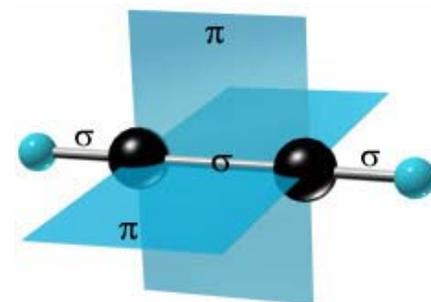
Гибридизация атома углерода в ацетилене – sp , этилене – sp^2 , а в этане – sp^3 , поэтому:

- ковалентный радиус атома углерода в ацетилене **наименьший**;
- электроотрицательность углерода в ацетилене **наибольшая**
- C-H связь в ацетилене **наиболее кислая**

Строение ацетилена



Двойная С-С-связь в молекуле ацетилена состоит из одной σ -связи и двух π -связей.



Энергия С-С связи в этане порядка 80 ккал/моль

Энергия С-С связи в этилене порядка 140 ккал/моль, следовательно, энергия одной π -связи в этилене порядка 60 ккал/моль

Энергия С-С связи в ацетилене порядка 190 ккал/моль, следовательно, энергия двух π -связей в ацетилене порядка 110 ккал/моль

Структурная изомерия алкинов

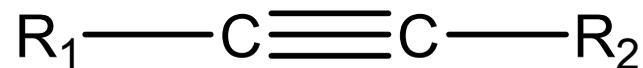
Алкины различаются по **положению тройной связи**.

Терминальные алкины – алкины, содержащие концевую тройную связь

Внутренние алкины – алкины, содержащие тройную связь внутри молекулы



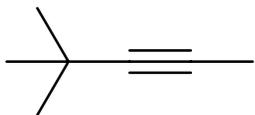
Терминальный алкин



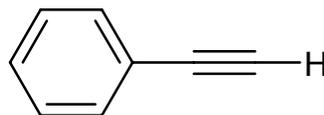
Внутренний алкин

Номенклатура алкинов

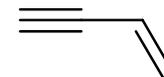
Простые алкины, согласно рациональной номенклатуре, рассматриваются как производные ацетилена, у которого один или два атома водорода замещены на алкильные группы:



tert-бутил-метил-ацетилен

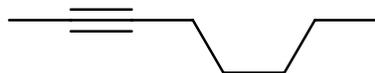


фенилацетилен

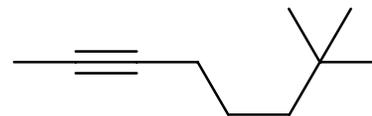


винилацетилен

В **систематической** номенклатуре ИЮПАК для алкинов введено окончание “ин”, которое заменяет окончание “ан” алканов:



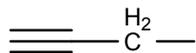
октин-2



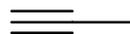
7,7-диметилоктин-2

Номенклатура алкинов

Некоторые радикалы, содержащие тройную связь, имеют тривиальные названия:



пропаргил

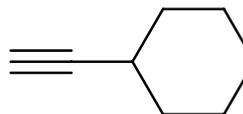


этинил
(ацетиленил)

Соответственно называются и вещества, в состав которых входят эти радикалы:



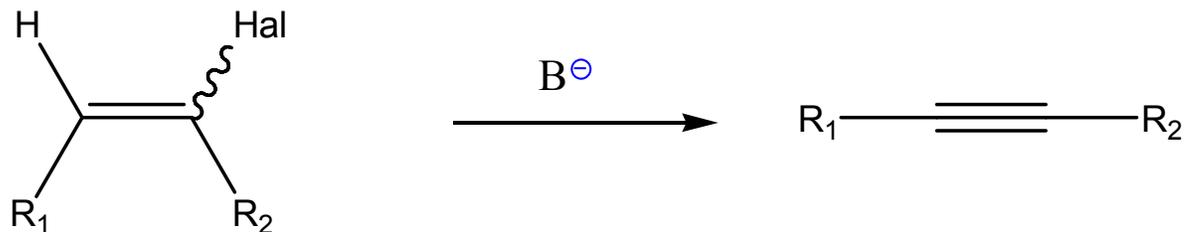
пропаргилхлорид



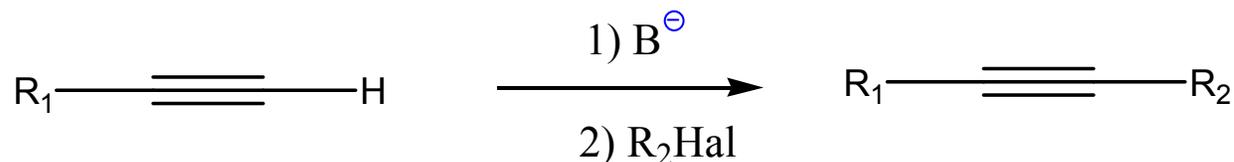
этинилциклогексан
(ацетиленилциклогексан)

Методы получения алкинов

1. Дегидрогалогенирование (исходя их винилгалогенидов)



2. Алкилированием незамещенных ацетиленов (исходя из терминальных ацетиленов)



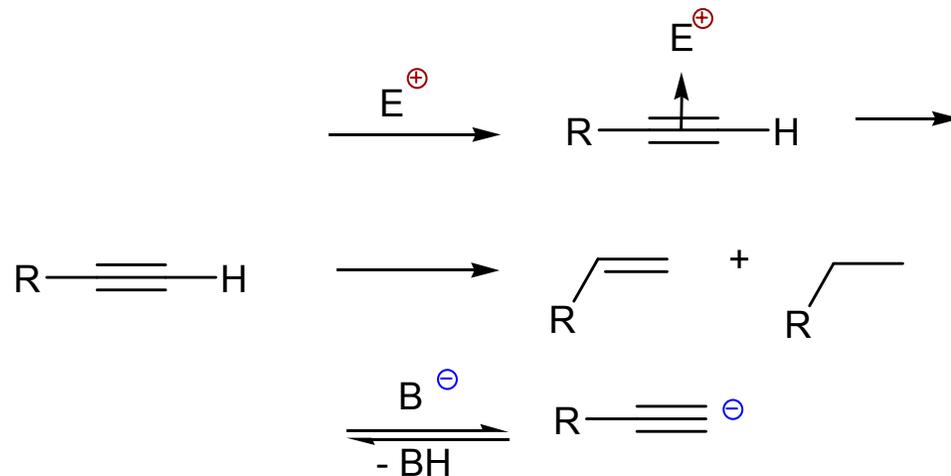
3. Гидролизом карбида кальция (незамещенный ацетилен)



Физические свойства алкинов

Алкин	Формула	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность, г/мл
Этин (ацетилен)	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	- 82	- 84	0,620 при – 80 °С
Пропин	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	- 104	- 23	0,678 при – 27 °С
Бутин-1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—C}\equiv\text{CH}$	- 130	8	0,67
Бутин-2	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C—CH}_3$	- 28	27	0,69
Пентин-1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—C}\equiv\text{CH}$	- 95	40	0,69
Пентин-2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	- 101	55	0,71
3-Метилбутин-1	$(\text{CH}_3)_2\text{CH—C}\equiv\text{CH}$	-	28	0,67
Гексин-1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CH}$	- 124	71	0,73
Гексин-2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	- 92	84	0,71
Гексин-3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$	- 51	82	0,73
Гептин-1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH}$	- 80	100	0,73
Октин-1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{CH}$	- 70	126	0,75

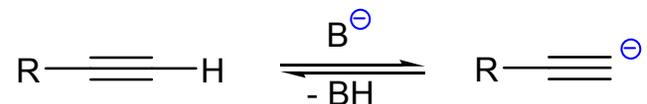
Химические свойства алкинов



1. Алкины, подобно алкенам, являются слабыми нуклеофилами, поэтому способны реагировать с электрофильными реагентами
2. Алкины, подобно алкенам, в большей степени склонны к разрыву π -связи, чем σ -связи, поэтому для них характерны реакции присоединения, приводящие к образованию как алкенов, так и насыщенных соединений
3. Кислотность незамещенных алкинов принципиально выше, чем у алкенов и алканов

1. Кислотные свойства терминальных алкинов

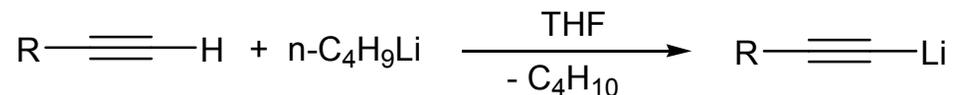
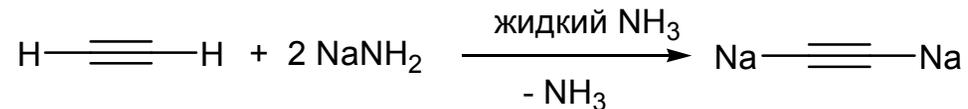
Терминальные алкины обладают свойствами слабых C-H кислот с $pK_a \sim 25$.



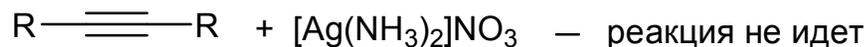
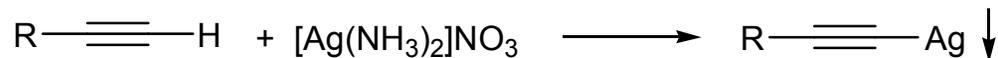
Соединение	Формула	K_a
Хлорная кислота	HClO_4	10^{10}
Иодистоводородная кислота	HI	10^{10}
Соляная кислота	HCl	10^7
Азотная кислота	HNO_3	$10^{2.3}$
Уксусная кислота	CH_3COOH	$10^{-4.8}$
Этанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	10^{-16}
Ацетилен	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	10^{-26}
Аммиак	NH_3	10^{-35}

1. Кислотные свойства терминальных алкинов

Алкины образуют соли при взаимодействии с амидом натрия, гидридом натрия, Li, Mg-органическими соединениями и другими сильными основаниями, pK_a сопряженных кислот которых выше тридцати:



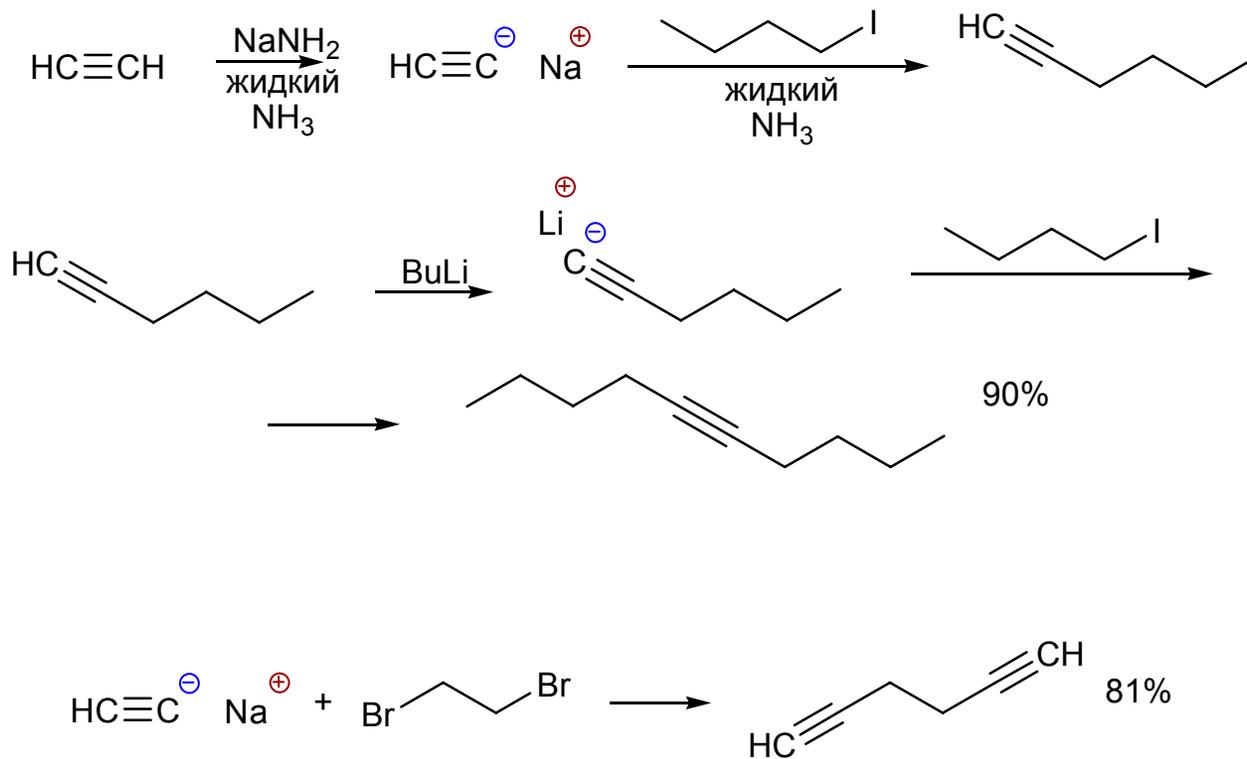
Терминальные алкины образуют серебряные и медные соли при взаимодействии с аммиачным раствором гидроксида серебра или меди (I), которые нерастворимы в воде, спирте и большинстве других растворителей.



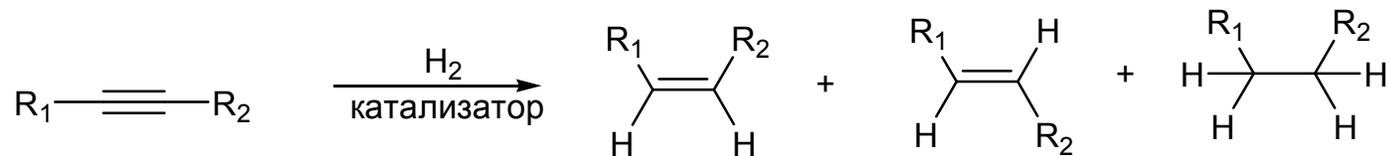
реакция – качественная проба на алкины с терминальной тройной связью.

1. Кислотные свойства терминальных алкинов

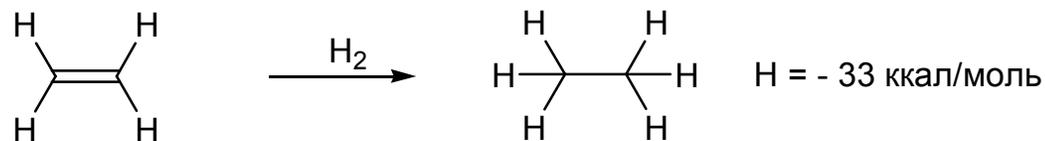
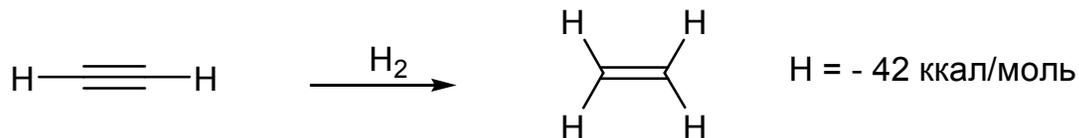
Li, Na, Mg-производные терминальных алкинов являются прекрасными реагентами для получения замещенных ацетиленов.



2. Восстановление алкинов

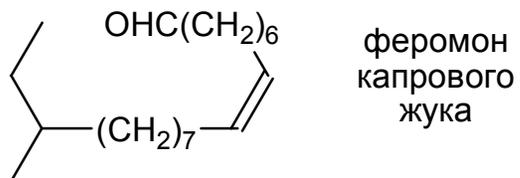
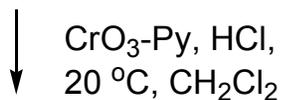
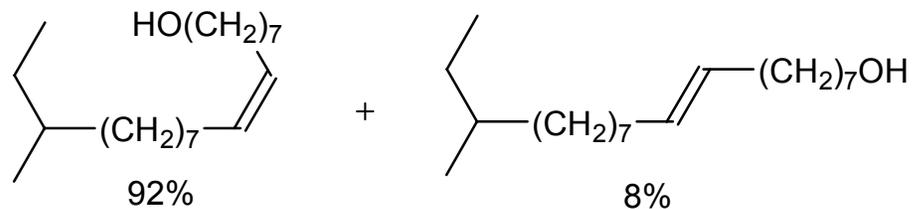
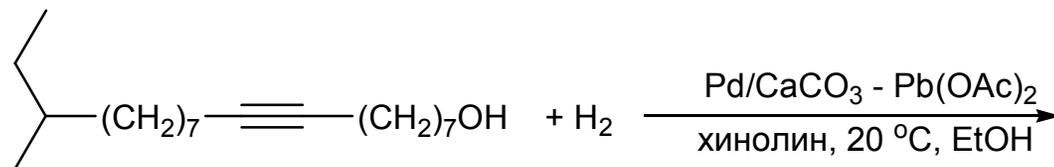


Термодинамика процесса:

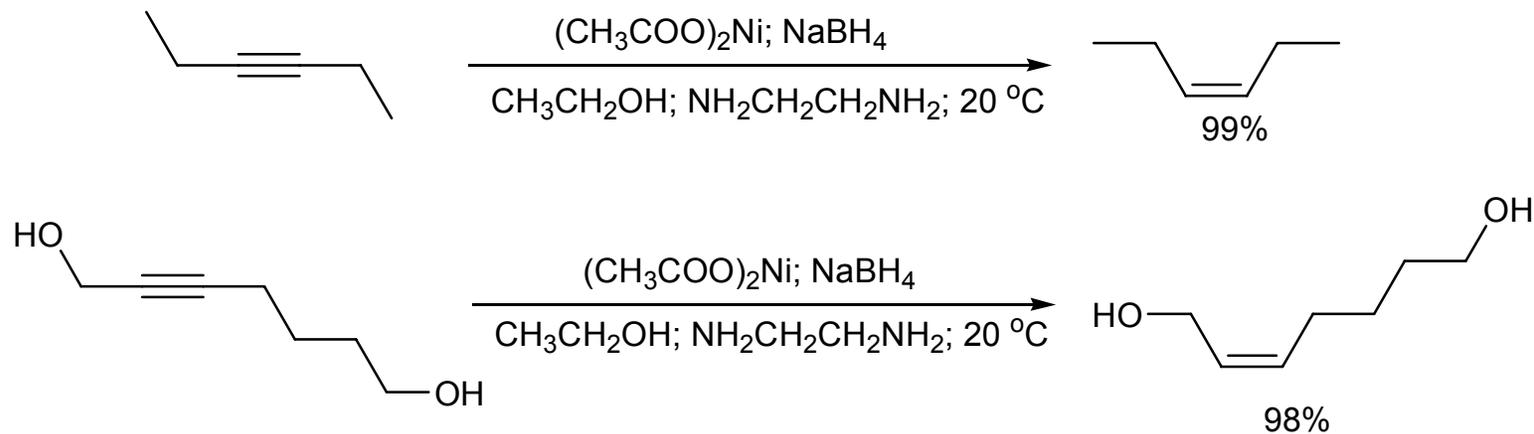


Гидрирование можно **остановить на стадии алкена**, но для этого надо использовать **малоактивную** каталитическую систему. Простейший вариант - катализатор Линдлара. Активные катализаторы позволяют синтезировать только алкан.

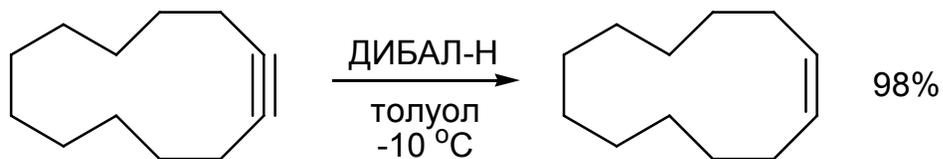
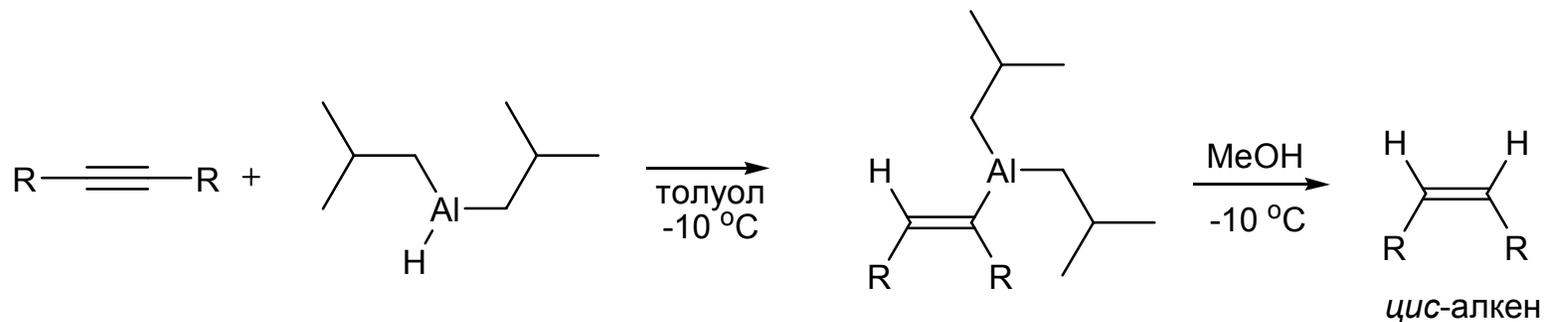
Пример:



В настоящее время разработаны более эффективные и селективные катализаторы цис-гидрирования алкинов, например коллоидный никель, который получается при взаимодействии ацетата натрия с борогидридом натрия:

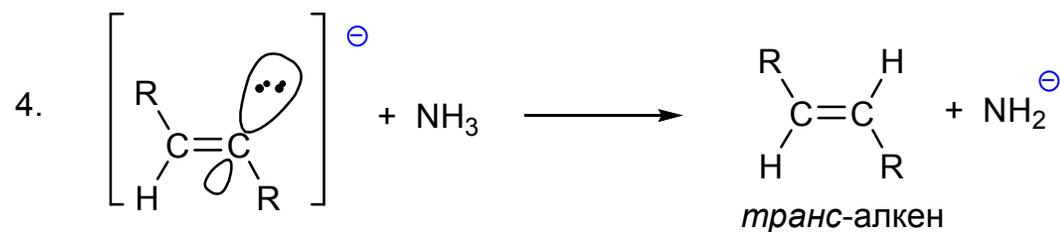
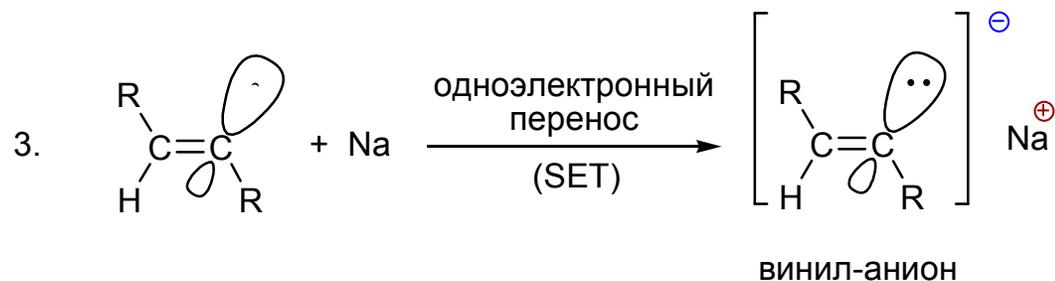
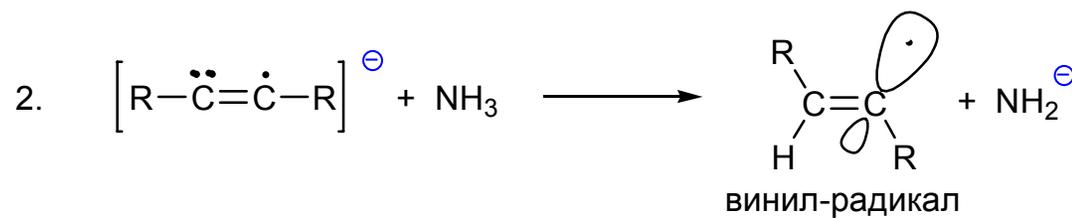
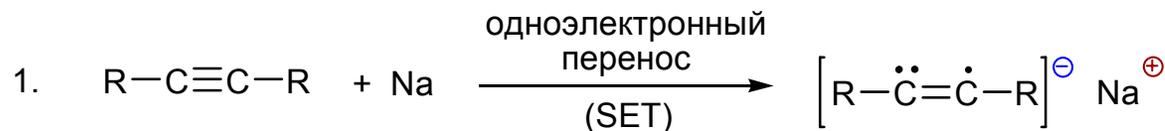


Для стереоспецифического восстановления диалкилацетиленов до *цис*-алкенов очень удобным и доступным реагентом оказался диизобутилалюминийгидрид ($i\text{-C}_4\text{H}_9$)₂AlH, сокращенно называемый ДИБАЛ-Н:

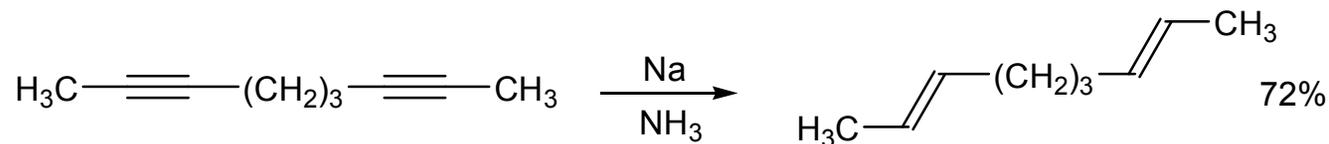
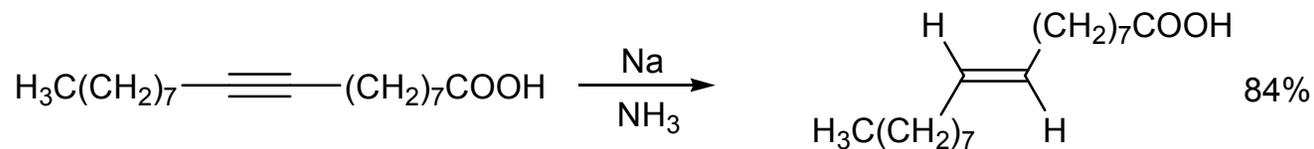
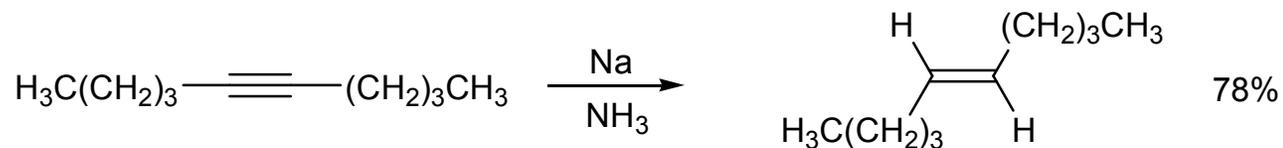


транс-Изомеры алкенов получаются при восстановлении нетерминальных алкинов раствором натрия или лития в жидком аммиаке при $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$.

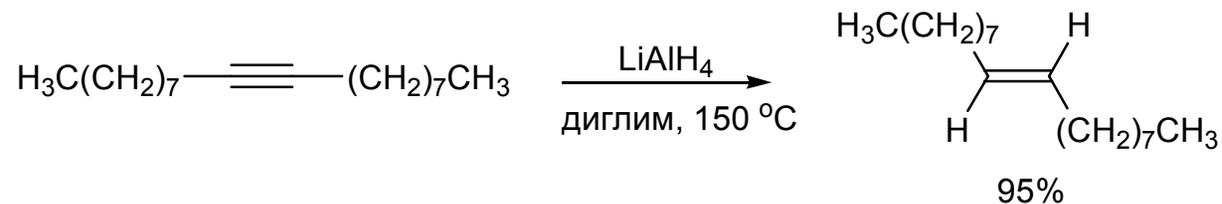
Механизм процесса:



Примеры:

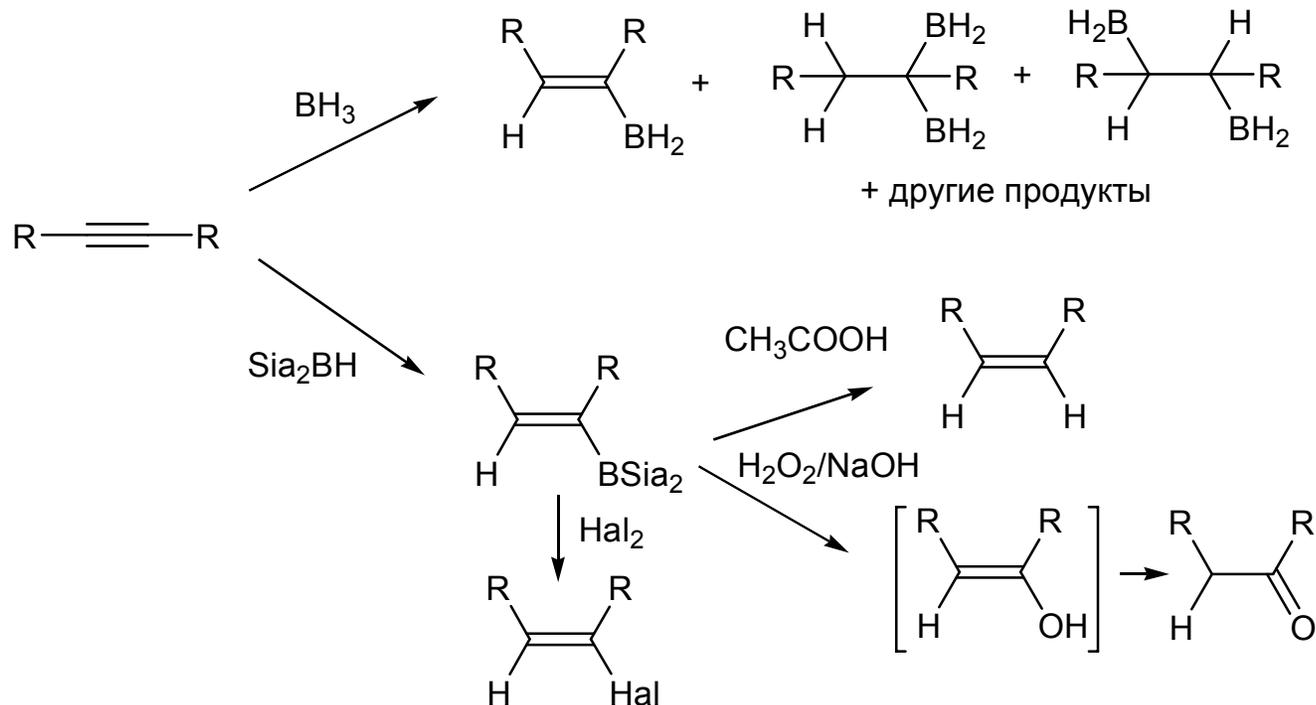


Восстановление алкинов до *транс*-алкенов стереохимической чистоты 97–98% может быть осуществлено также с помощью алюмогидрида лития в диглиме при 140–150 °С:

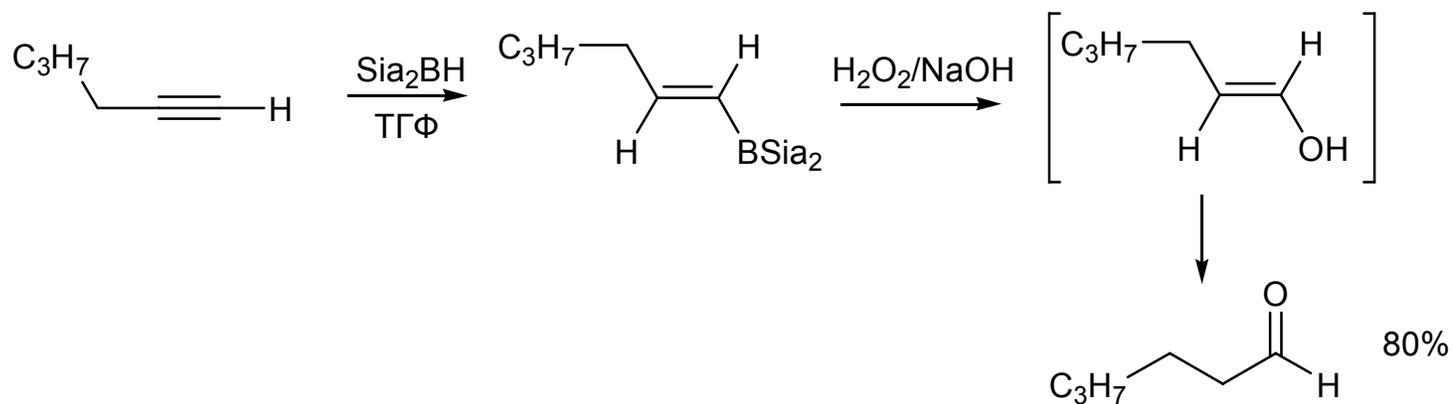
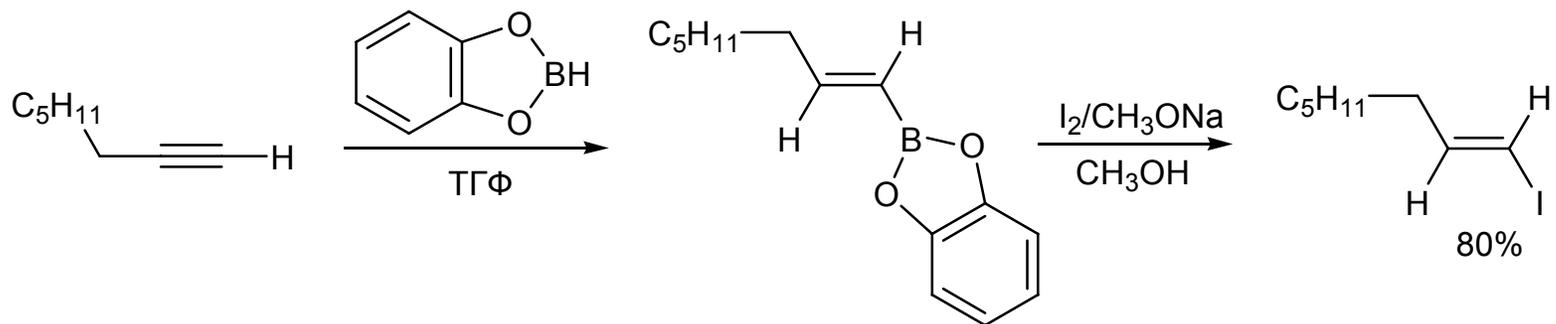
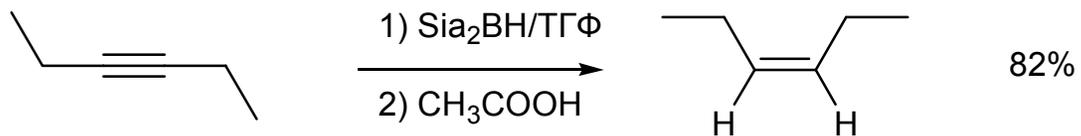


3. Гидроборирование алкинов

Алкины подобно алканам вступают в реакцию с гидридами бора. При использовании BH_3 получаются продукты диборирования, поэтому этот процесс не имеет практического применения. При взаимодействии алкинов с Sia_2BH получаются нормальные продукты син-гидроборирования, которые могут быть использованы для синтеза алкенов:

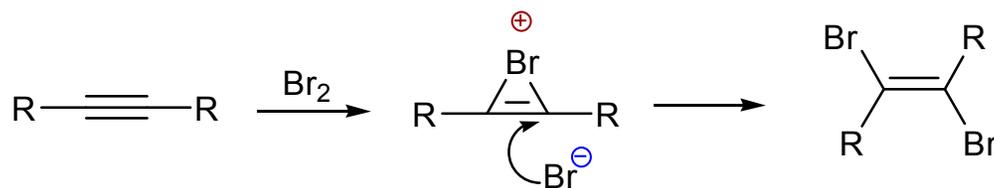
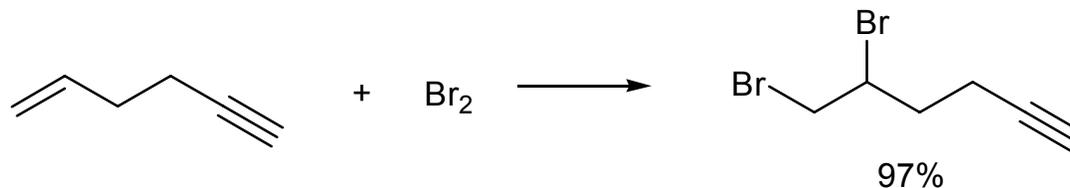


Примеры:



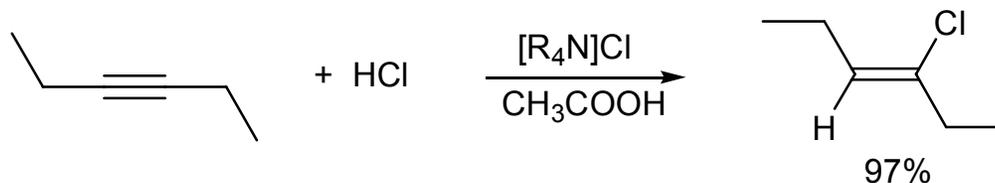
4. Взаимодействие алкинов с галогенами

Алкины взаимодействуют с галогенами подобно алкенам, но скорость присоединения на 3-5 порядков меньше. Поэтому можно бромировать алкены в присутствии алкинов. При галогенировании алкинов получаются транс-дигалогениды:

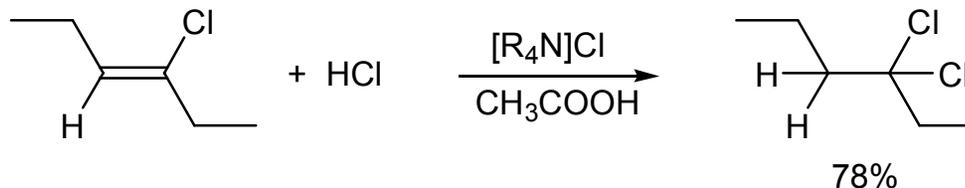


5. Взаимодействие алкинов с галоидводородными кислотами

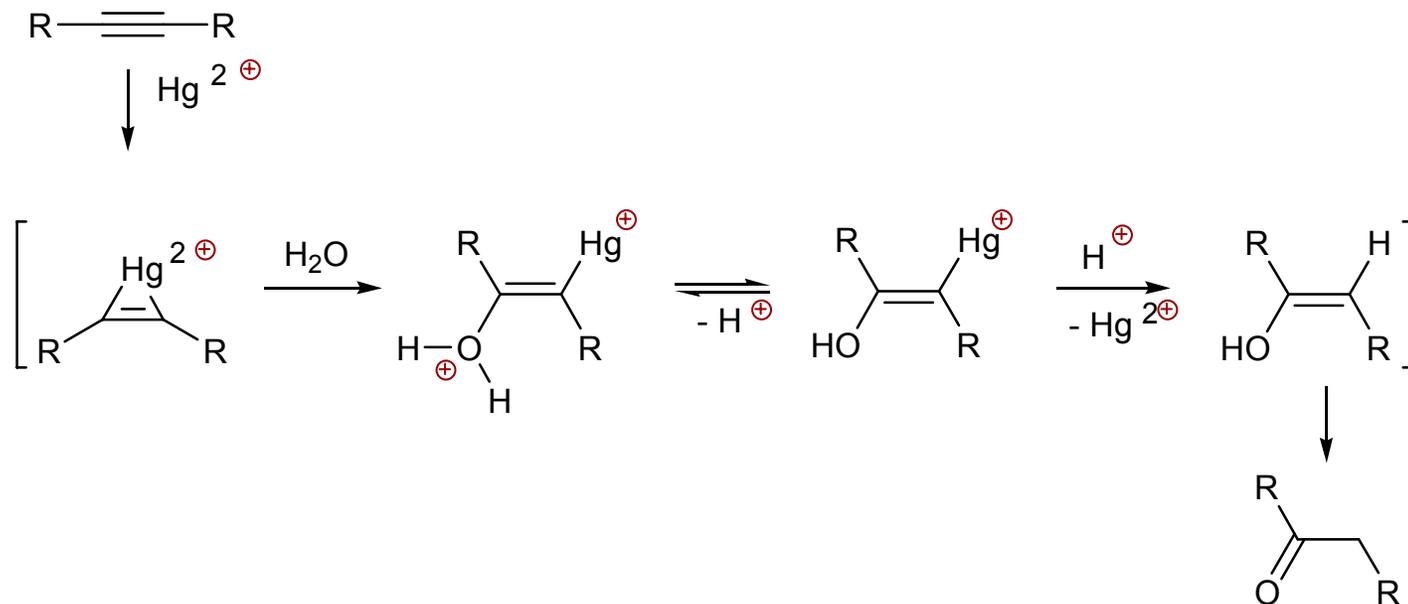
Алкины реагируют с галоидводородными кислотами подобно алкенам:



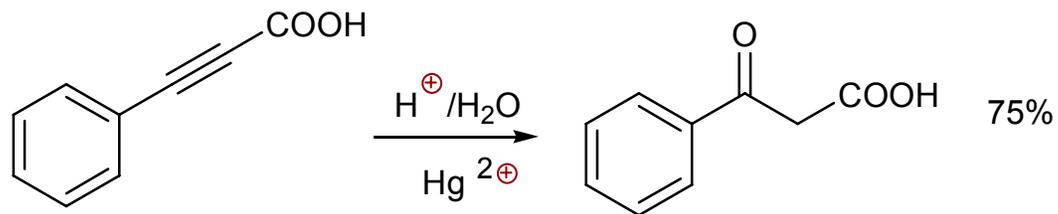
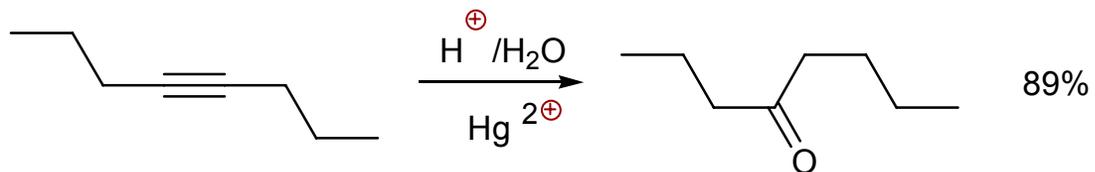
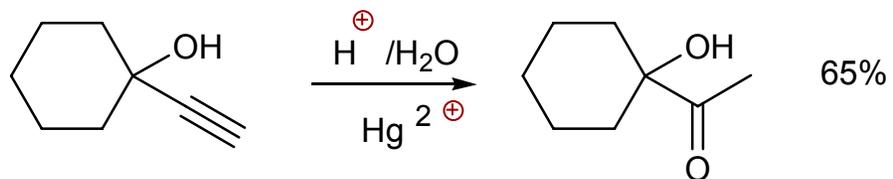
При присоединении 2-х эквивалентов галоидводорода основным продуктом реакции является гем-дигалогенид:



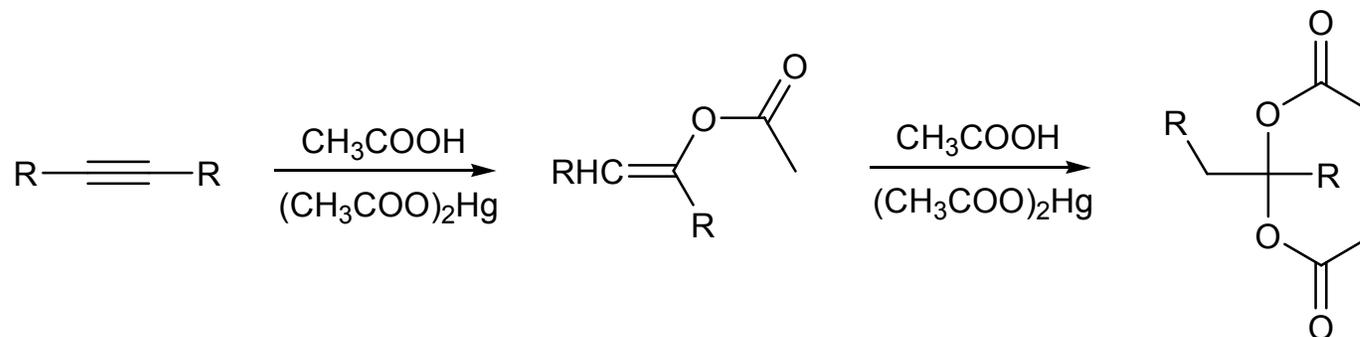
6. Гидратация алкинов (реакция Кучерова)



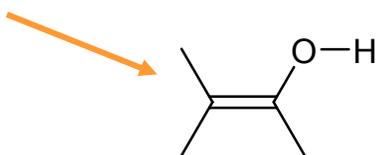
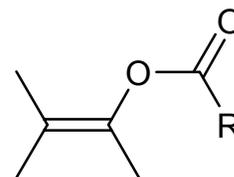
Примеры:



Аналогично гидратации ацетиленов протекает взаимодействие ацетиленов с карбоновыми кислотами. В зависимости от условий реакции получаются либо **енолацетаты**, либо продукты присоединения двух молей кислоты - **геминальные диэфиры**.



нестабилен

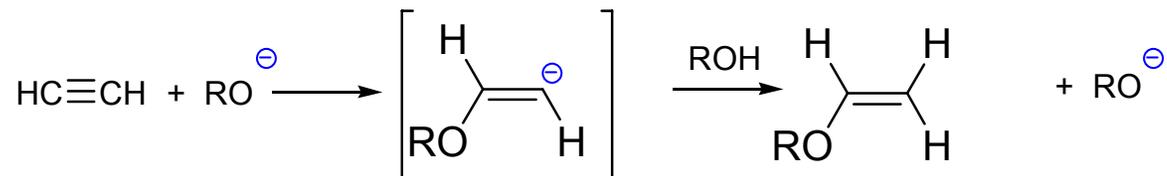
**енол****эфир енола**

стабилен

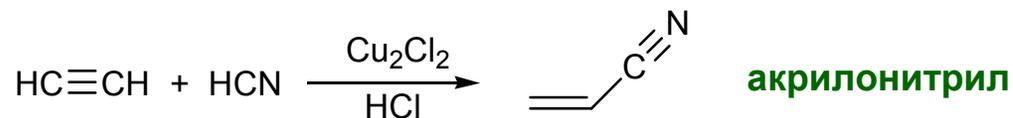
Винилацетат – ценный реагент для полимеризации. Продукты полимеризации: поливинилацетат (PVA), поливиниловый спирт, сополимер этилена с поливинилацетатом

7. Нуклеофильное присоединение к алкинам

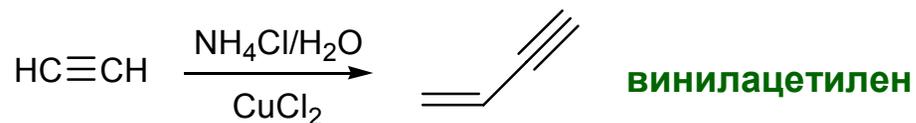
В жестких условиях ацетилен способен взаимодействовать с алкохолями щелочных металлов в спирте. Продуктом реакции являются виниловые эфиры:



Cu_2Cl_2 катализирует присоединение синильной кислоты к ацетилену:

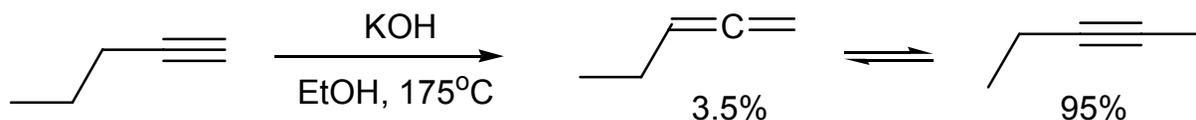


CuCl_2 катализирует димеризацию ацетилена:

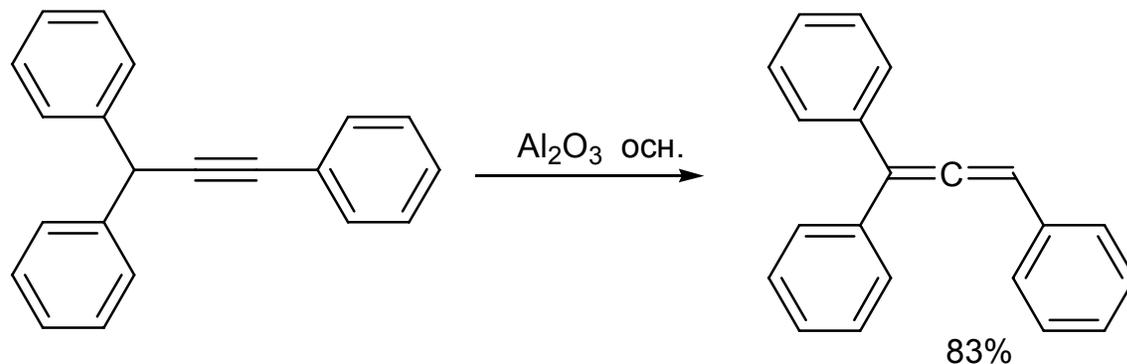
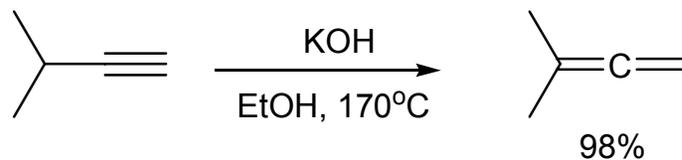


8. Ацетилен-алленовая перегруппировка

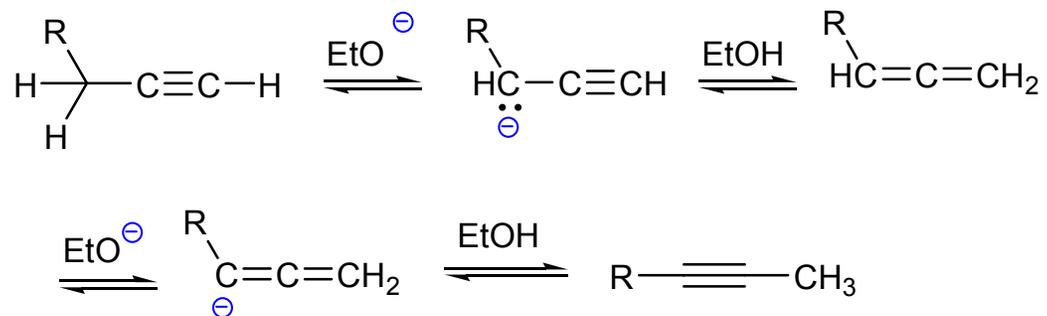
Терминальные ацетилены изомеризуются в смесь алленов и нетерминальных ацетиленов под действием спиртовой щелочи при высокой температуре:



В том случае, если образование нетерминального ацетилена невозможно, удастся выделить аллен:

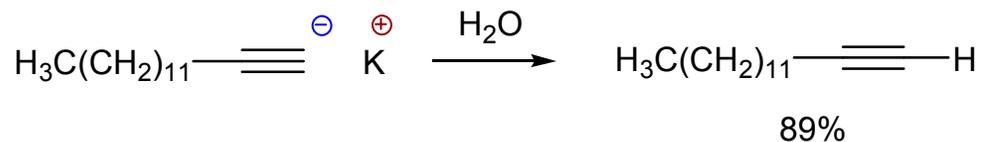
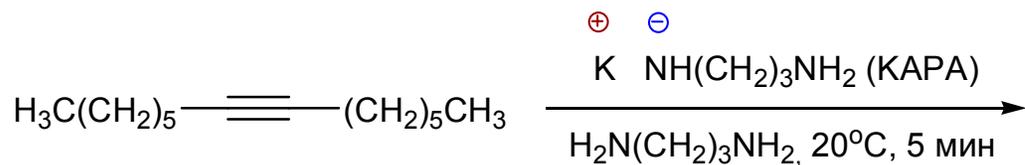


Механизм процесса:



Движущей силой реакции является образование более стабильного нетерминального алкина.

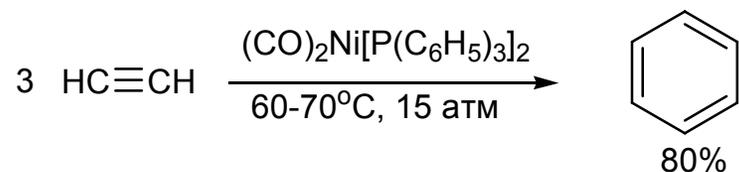
Обратная изомеризация нетерминального в термодинамически менее стабильный алкин очень легко осуществляется, например, под действием монокалиевой соли 1,3-диаминопропана (КАРА) в растворе 1,3-диаминопропана при 20 °С в течение всего нескольких (!!!) минут:



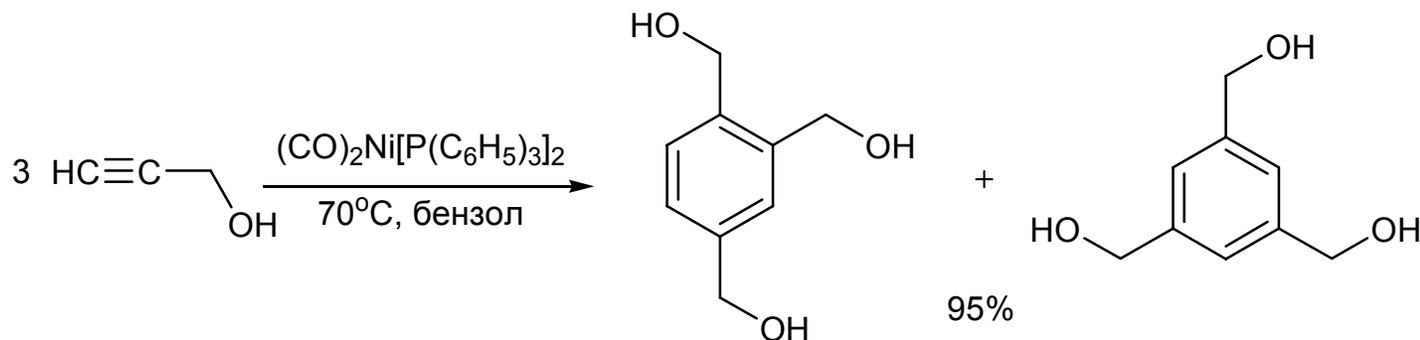
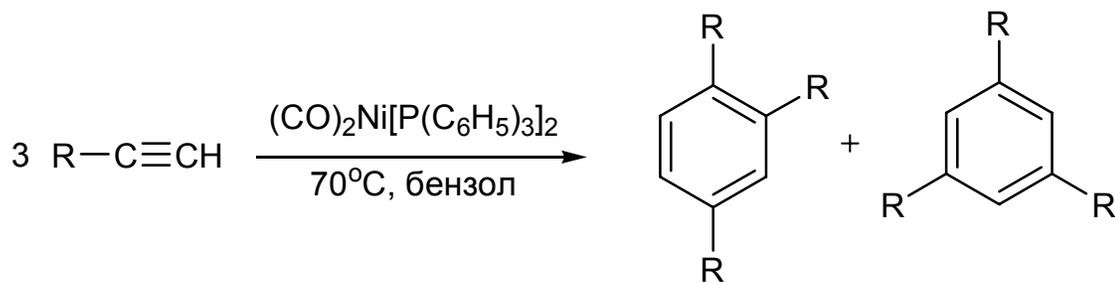
Движущей силой реакции является образование соли нерастворимой в 1,3-диаминопропане.

9. Циклоолигомеризация алкинов

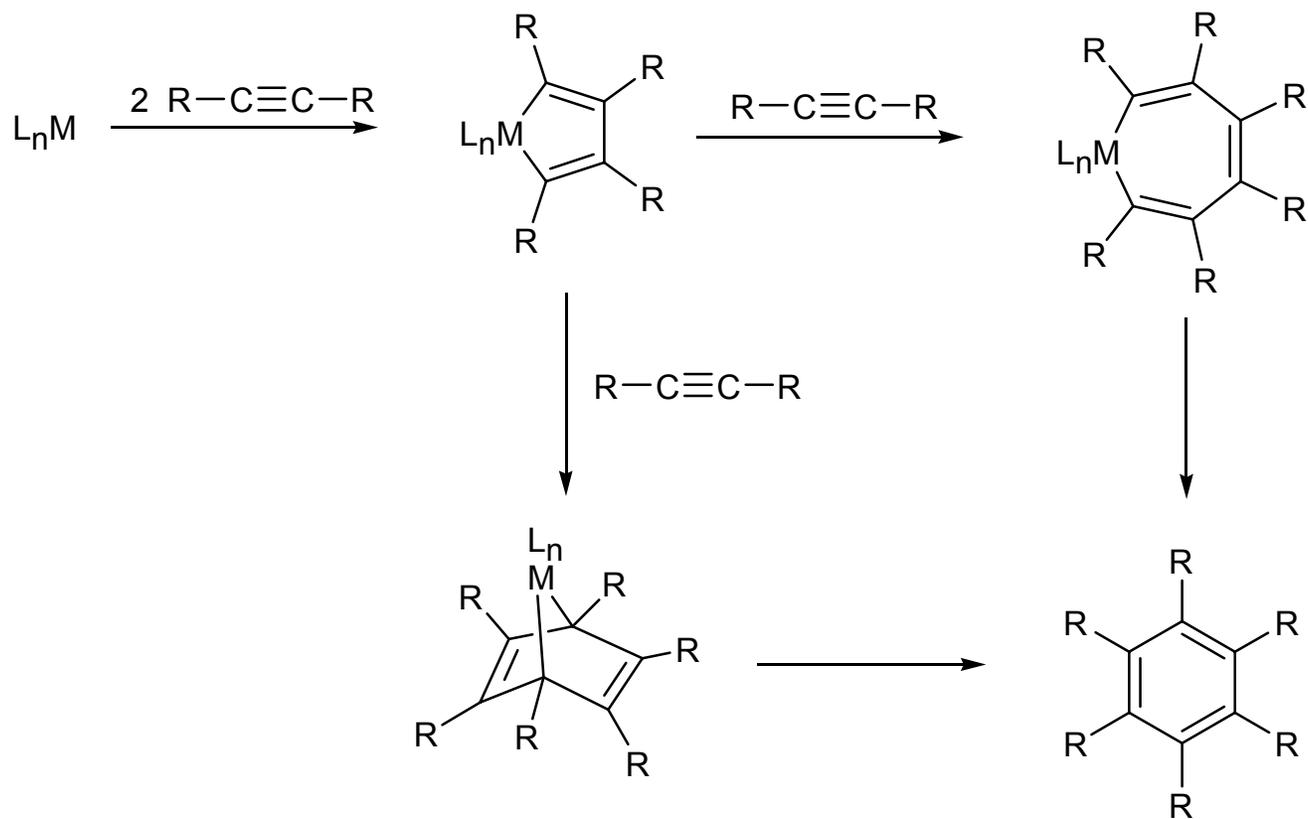
Некоторые комплексы переходных металлов способны тримеризовать ацетилен:



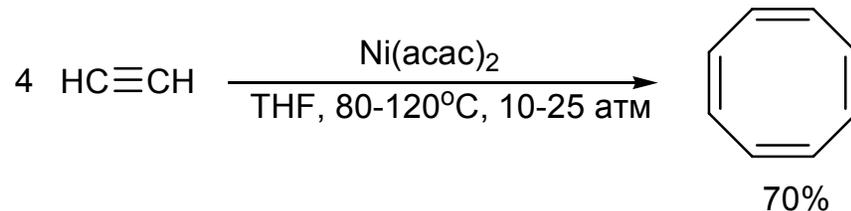
Монозамещенный ацетилен превращается в смесь продуктов:



Механизм процесса:



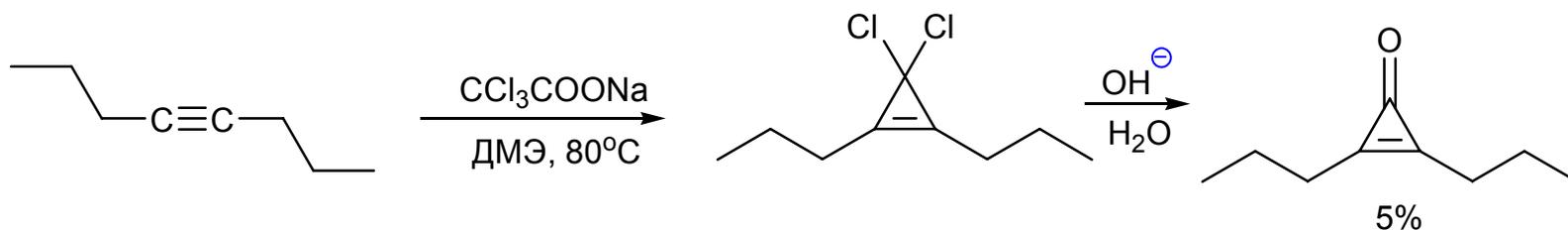
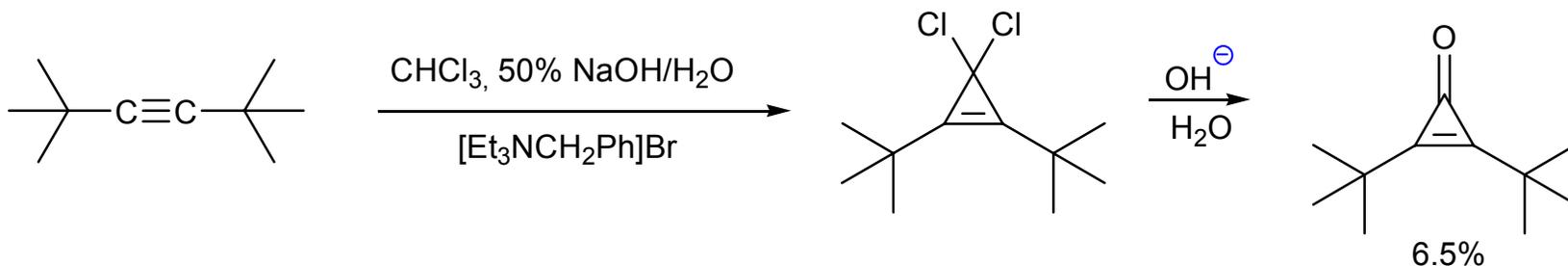
Ацетилен может быть также тетрамеризован, если катализатором выступает ацетилацетонат никеля:



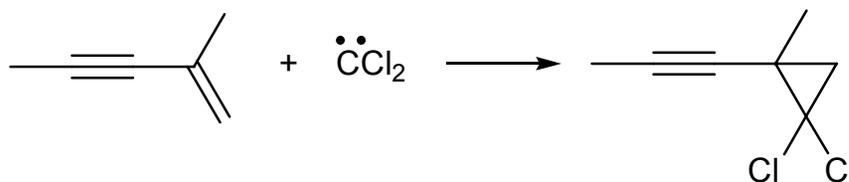
Вальтер Юлиус Реппе (1892-1969). Открыл ряд реакций ацетилена (с карбоновыми кислотами, спиртами, фенолами, меркаптанами, аминами, карбонильными соединениями), тримеризацию и тетрамеризацию ацетилена.

10. Присоединение карбенов к алкинам

Подобно алкенам, алкины присоединяют карбены с образованием производных циклопропена.

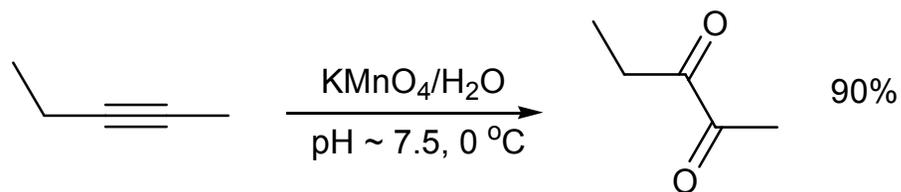
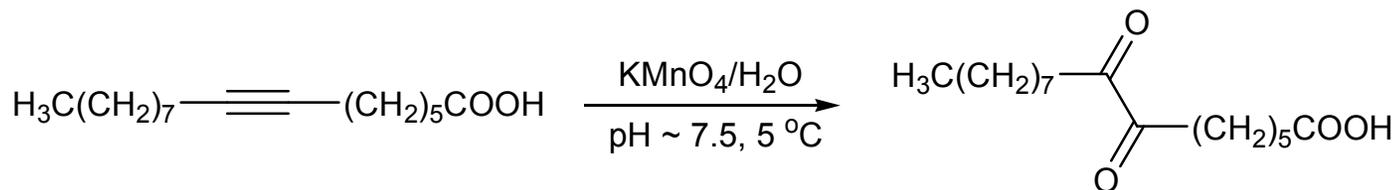


Алкины значительно менее реакционноспособны по отношению к дигалокарбенам по сравнению с олефинами. Если в субстрате имеются и двойная, и тройная связи, то с высоким выходом получается продукт присоединения дигалокарбена к двойной связи, а тройная связь при этом не затрагивается:

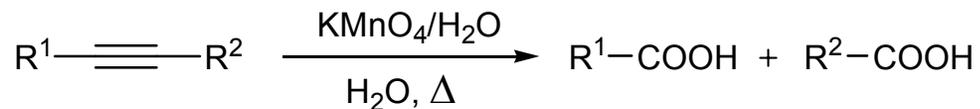


11. Окисление алкинов

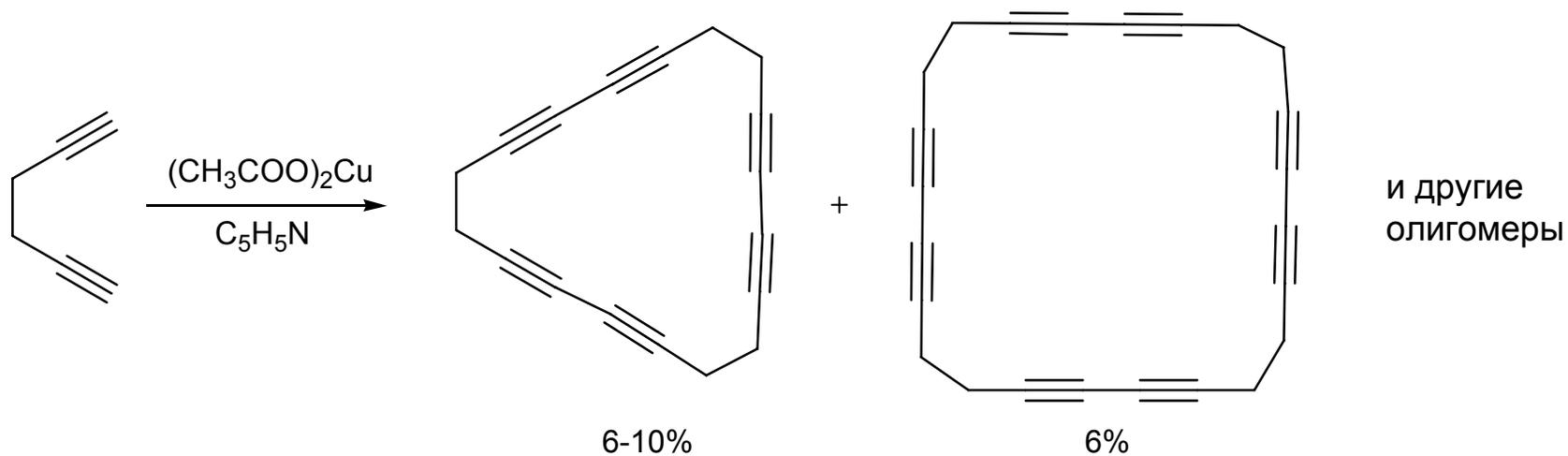
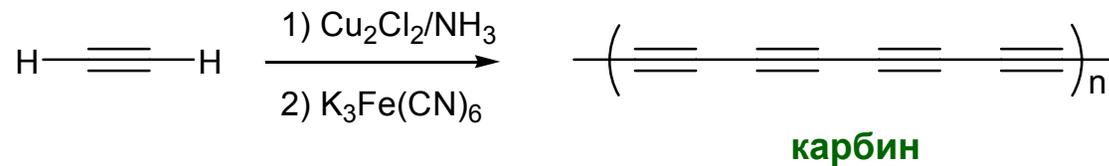
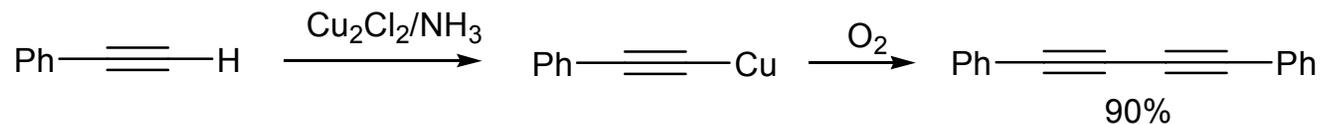
Нетерминальные ацетилены могут быть окислены до α -дикетонов KMnO_4 в нейтральной среде и при температуре 0-20 °C:



В более жестких условиях реакция ведет к деструкции и образованию смеси кислот:



Гораздо более важное значение имеет окислительное сочетание алкинов-1, катализируемое солями меди(I) (реакция Глазера–Эглинтон).



Химические свойства алкинов

Обобщение по химии алкинов:

1. С-С связь в алкинах ($1s$ - + 2π -связи) построена подобно С-С ($1s$ - + 1π -связь) связи в алкенах.
2. Алкины вступают в реакции с электрофилами (галогены, галоидводородные кислоты, гидриды бора и т.д.) подобно алкенам.
3. Гибридизация атома углерода в алкинах – sp , в алкенах – sp^2 . Повышенный s -характер гибридизации атома углерода в алкинах по сравнению с алкенами приводит к проявлению следующих особенностей:
 - Терминальные алкины являются С-Н кислотами средней силы (pK_a порядка 25);
 - Реакция алкинов с электрофилами протекает обычно медленнее, чем у алкенов;
 - Для алкинов характерна ацетилен-алленовая перегруппировка;
 - Алкины, в отличие от алкенов, вступают в реакции с нуклеофилами (в жестких условиях).
4. Дзамещенные алкины можно гидрировать либо с образованием *цис*-алкенов (катализатор Линдлара, $Ni(OAc)_2/NaBH_4$ и т.д), либо с образованием *транс*- алкенов (Na/NH_3 , $LiAlH_4$).
5. Медные соли алкинов способны окисляться с образованием диенов. Одним из продуктов подобного рода является карбин.
6. Для алкинов характерны реакции три- и тетрамеризации в координационной сфере соответствующего переходного металла.

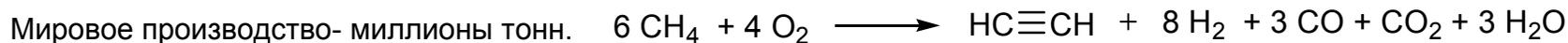
Отдельные представители

Ацетилен C_2H_2 Чистый ацетилен при охлаждении сжижается при $-83,8^\circ C$, а при дальнейшем понижении температуры быстро затвердевает. Умеренно растворим в воде (~1 л в 1 л воды при $15^\circ C$ и атмосферном давлении) и хорошо в органических растворителях, особенно в ацетоне (25 л в 1 л ацетона при тех же условиях и 300 л под давлением 12 атм). Термодинамически ацетилен **неустойчив**; **взрывается** при нагревании до $500^\circ C$, а при обычной температуре - **при повышении давления до 2 атм**.

Поэтому его хранят в баллонах, наполненных пропитанным ацетоном пористым инертным материалом.

Получение:

1. Гидролиз карбида кальция:

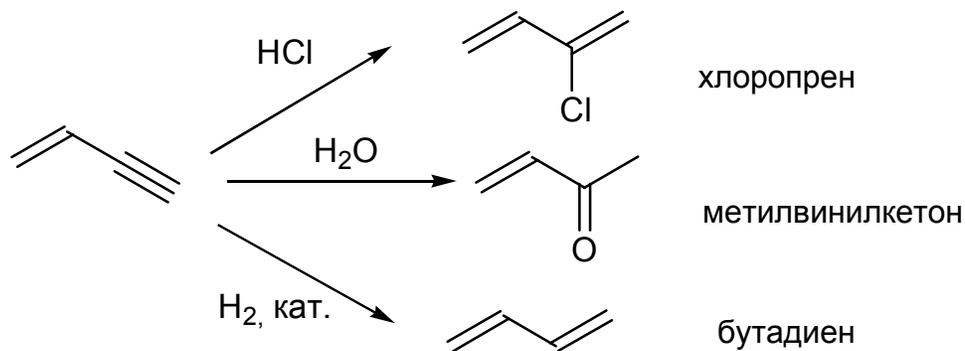


Используется в качестве исходного соединения для получения ацетальдегида, винилхлорида, винилацетата (и хлоропрена), винилацетилена, 1,4-бутандиола (и тетрагидрофурана).

Общеизвестная область применения – для **автогенной** сварки и резки металлов. При сгорании ацетилена в кислороде получается очень горячее пламя; максимальная температура (**$3150^\circ C$**) достигается при содержании ацетилена 45% по объему.

Винилацетилен $HC\equiv C-CH=CH_2$

Бесцветный газ (т. кип. $5^\circ C$). Получают димеризацией ацетилена в слабокислой среде в присутствии солей меди (II). Реакции:



Программа

Алкины, брутто-формула, представители класса.

Изомерия. Номенклатура.

Ацетилен: геометрия и электронное строение, сравнение с этаном и этиленом.

Физические свойства алкинов.

Получение алкинов: дегидрогалогенированием, алкилированием терминальных ацетиленов, получение ацетилена гидролизом карбида кальция

Химические свойства алкинов.

Кислотные свойства терминальных алкинов. Ацетилиниды щелочных, щелочноземельных металлов, меди и серебра, их алкилирование и реакция с карбонильными соединениями. Ацетилен-алленовая перегруппировка, ее механизм и движущая сила. Гидрирование и другие восстановительные процессы, превращающие алкины в цис-, транс-алкены и алканы.

Гидроборирование алкинов, использование образующихся интермедиатов в синтезе алкенов, винилгалогенидов и карбонильных соединений.

Галогенирование, гидрогалогенирование алкинов, сопоставление с алкенами.

Гидратация алкинов (реакция Кучерова), присоединение к ацетилену спиртов и карбоновых кислот.

Нуклеофильное присоединение к алкинам катализируемое солями меди.

Синтез винилацетилена и акрилонитрила. Присоединение алкинов к карбенам.

Циклоолигомеризация алкинов.

Окисление алкинов. «Полимеризация» ацетилена, карбин и его применение.