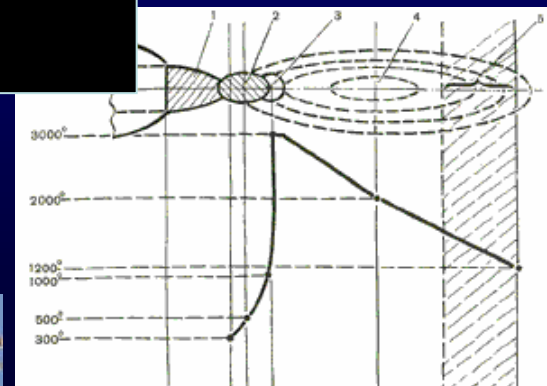
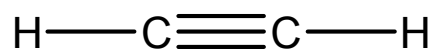


# АЛКИНЫ

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



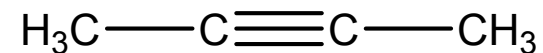
## Отдельные представители класса алкинов



ацетилен



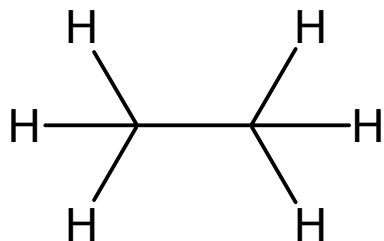
метилацетилен



диметилацетилен

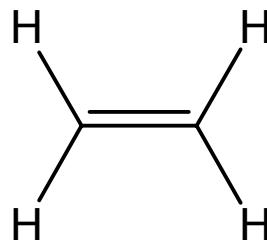
Удивительно, но в природе алкины практически не встречаются!

## Строение ацетилена



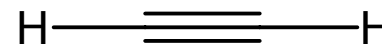
**Этан**

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°



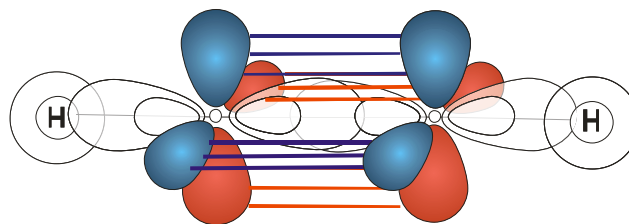
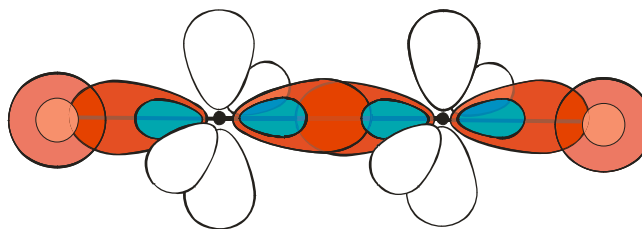
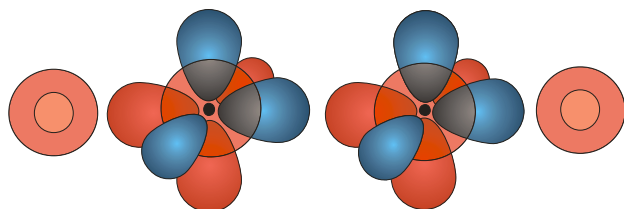
**Ацетилен**

C-C	1.20Å
C-H	1.061Å
H-C-H	180°

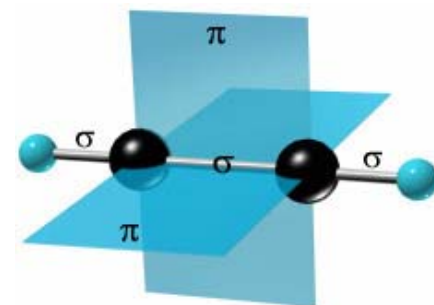
Гибридизация атома углерода в ацетилене –  $sp$ , этилене –  $sp^2$ , а в этане –  $sp^3$ , поэтому:

- 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  $\sigma$ -связи и двух  $\pi$ -связей.



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

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

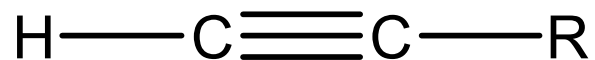
Энергия С-С связи в ацетилене порядка 190 ккал/моль, следовательно, энергия двух  $\pi$ -связей в ацетилене порядка 110 ккал/моль

## Структурная изомерия алкинов

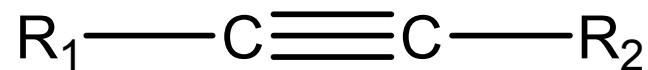
Алкины различаются по **положению тройной связи**.

**Терминальные** алкины – алкины, содержащие концевую тройную связь

**Внутренние** алкины – алкины, содержащие тройную связь внутри молекулы



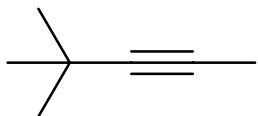
Терминальный алкин



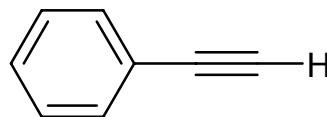
Внутренний алкин

## Номенклатура алкинов

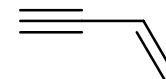
Простые алкины, согласно рациональной номенклатуре, рассматриваются как производные ацетилена, у которого один или два атома водорода замещены на алкильные группы:



*tert*-бутил-метил-ацетилен

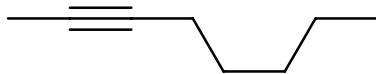


фенилацетилен

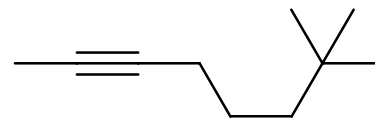


виналацетилен

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



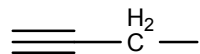
октин-2



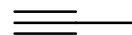
7,7-диметилоктин-2

# Номенклатура алкинов

Некоторые радикалы, содержащие тройную связь, имеют тривиальные названия:

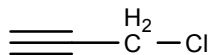


пропаргил

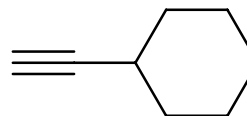


этинил  
(ацетиленил)

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



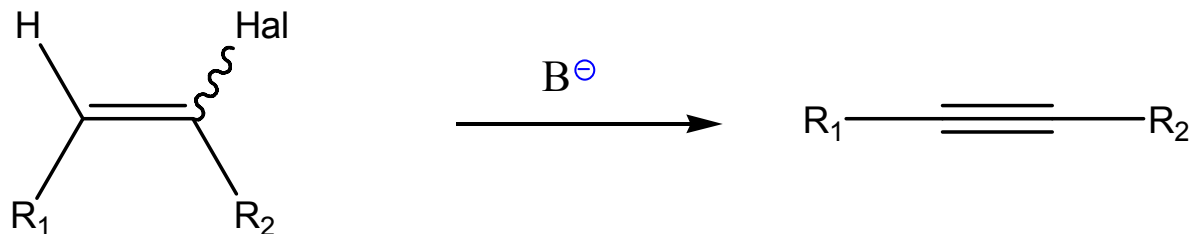
пропаргилхлорид



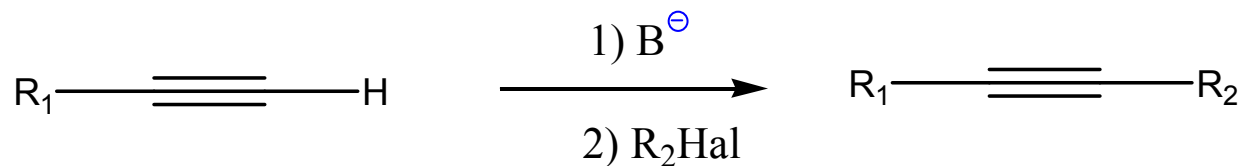
этинилциклогексан  
(ацетиленилциклогексан)

# Методы получения алкинов

## 1. Дегидрогалогенирование (исходя их винилгалогенидов)



## 2. Алкилированием незамещенных ацетиленов (исходя из терминальных ацетиленов)



## 3. Гидролизом карбида кальция (незамещенный ацетилен)

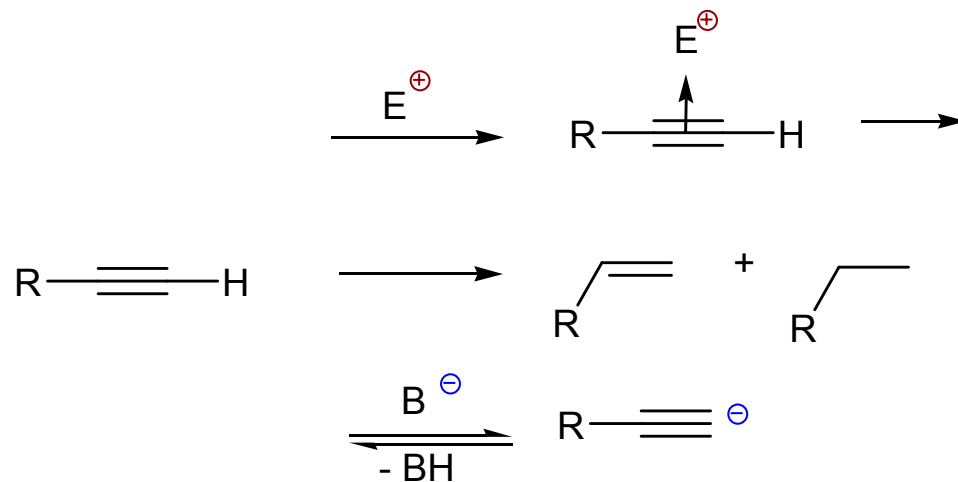




## Физические свойства алкинов

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

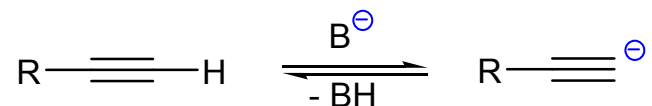
## Химические свойства алкинов



1. Алкины, подобно алкенам, являются слабыми нуклеофилами, поэтому способны реагировать с электрофильными реагентами
2. Алкины, подобно алкенам, в большей степени склонны к разрыву  $\pi$ -связи, чем  $\sigma$ -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

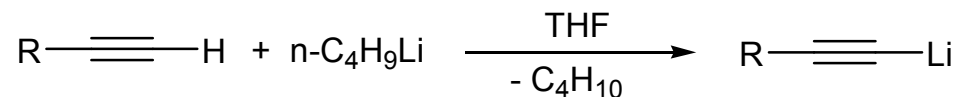
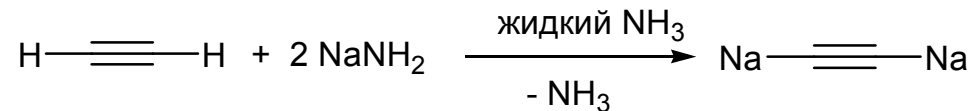
Терминальные алкины обладают свойствами слабых С-Н кислот с рК<sub>а</sub> ~ 25.



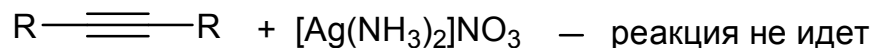
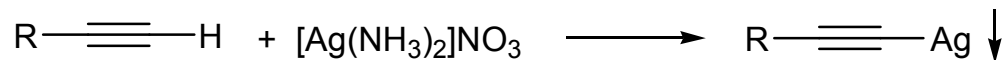
Соединение	Формула	K <sub>a</sub>
Хлорная кислота	HClO <sub>4</sub>	10 <sup>10</sup>
Иодистоводородная кислота	HI	10 <sup>10</sup>
Соляная кислота	HCl	10 <sup>7</sup>
Азотная кислота	HNO <sub>3</sub>	10 <sup>2.3</sup>
Уксусная кислота	CH <sub>3</sub> COOH	10 <sup>-4.8</sup>
Этанол	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	10 <sup>-16</sup>
Ацетилен	HC≡CH	10 <sup>-26</sup>
Аммиак	NH <sub>3</sub>	10 <sup>-35</sup>

## 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:



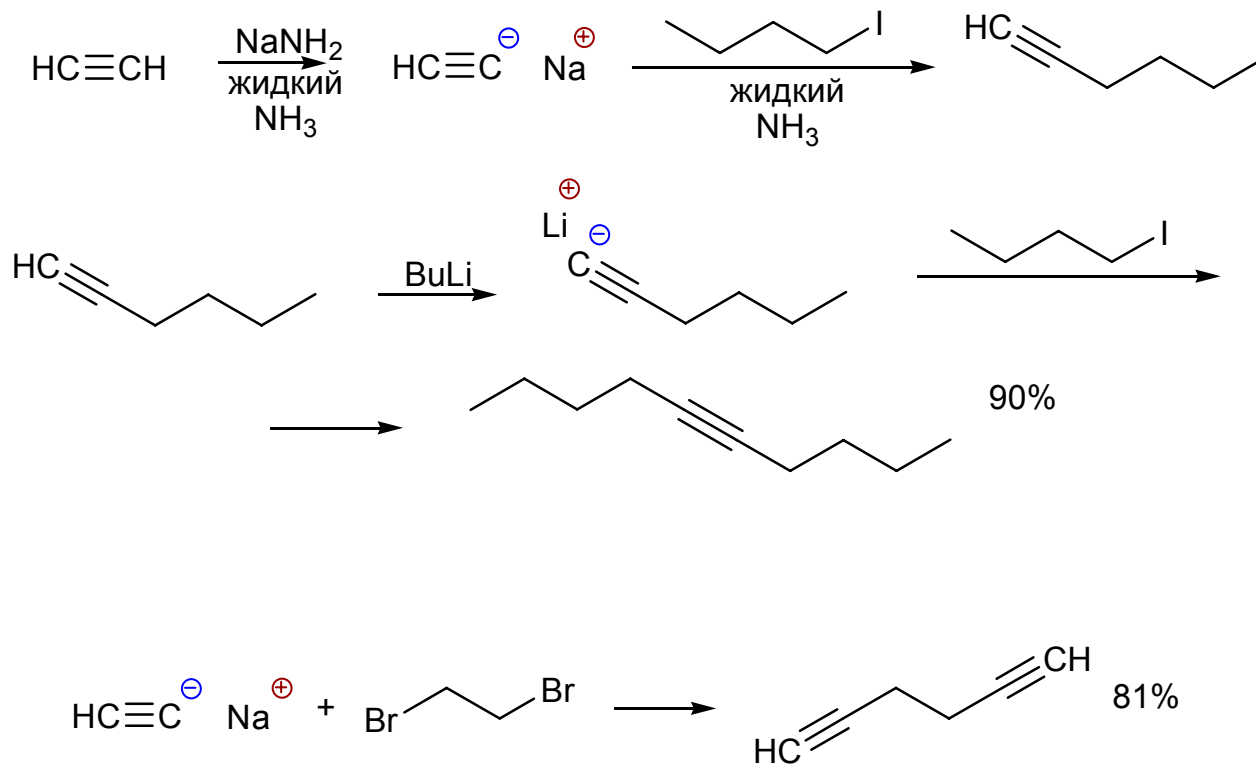
Терминальные алкины образуют серебряные и медные соли при взаимодействии с аммиачным раствором гидроксида серебра или меди (I), которые нерастворимы в воде, спирте и большинстве других растворителей.



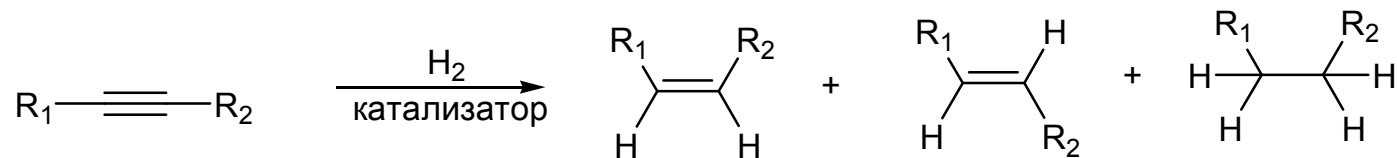
реакция – качественная проба на алкины с терминальной тройной связью.

# 1. Кислотные свойства терминальных алкинов

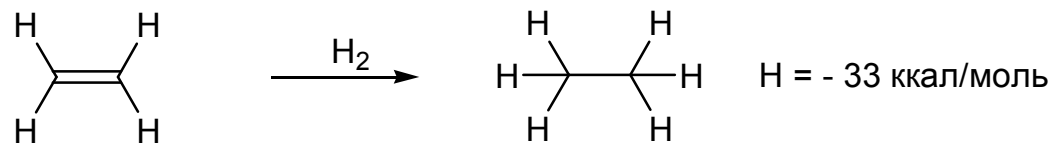
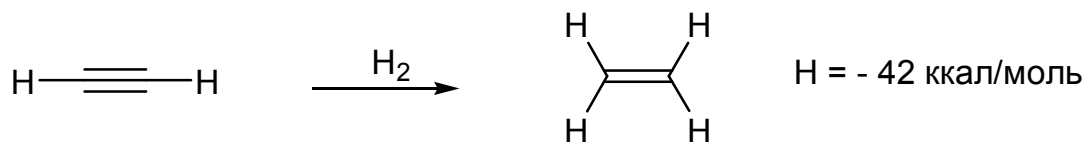
Li, Na, Mg-производные терминальных алкинов являются прекрасными реагентами для получения замещенных ацетиленов.



## 2. Восстановление алкинов

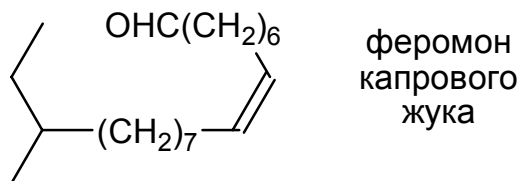
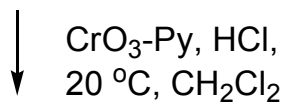
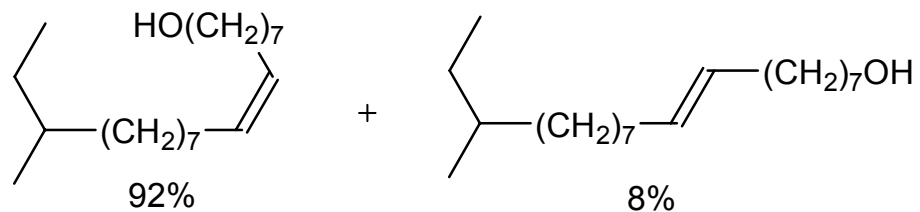
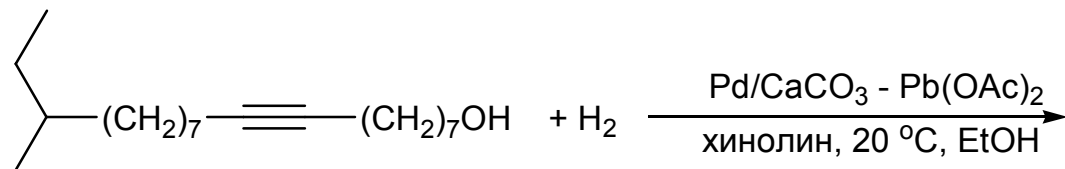


Термодинамика процесса:

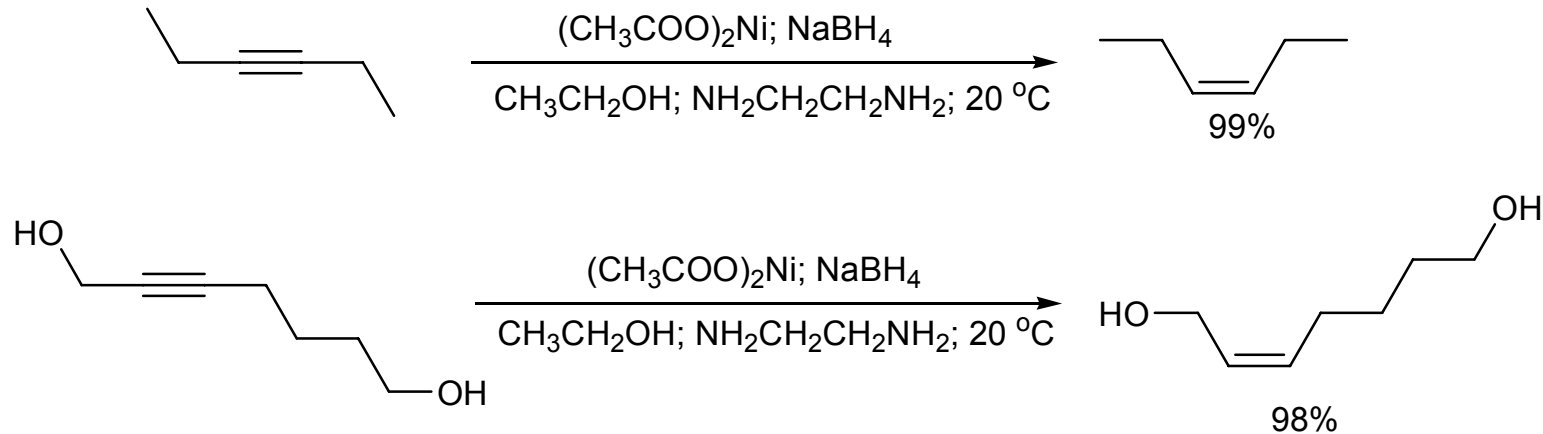


Гидрирование можно **остановить на стадии алкена**, но для этого надо использовать **малоактивную** каталитическую систему. Простейший вариант - катализатор Линдлара. Активные катализаторы позволяют синтезировать только алкан.

Пример:

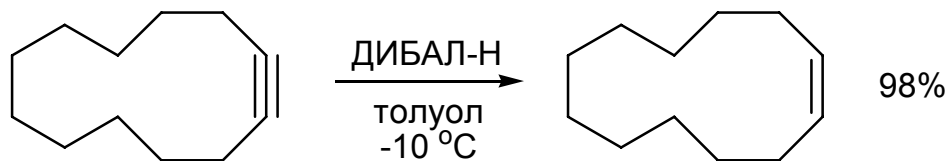
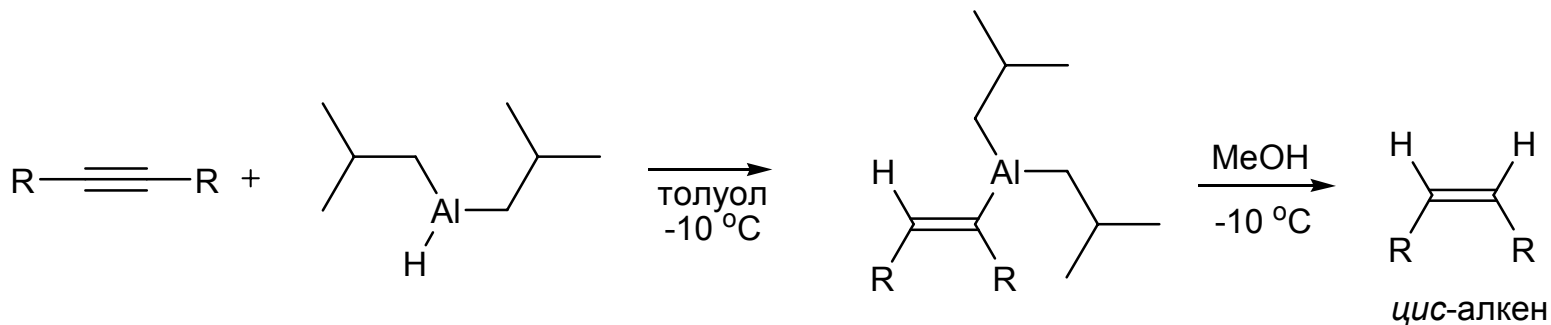


В настоящее время разработаны более эффективные и селективные катализаторы цис-гидрирования алкинов, например коллоидный никель, который получается при взаимодействии ацетата натрия с борогидридом натрия:



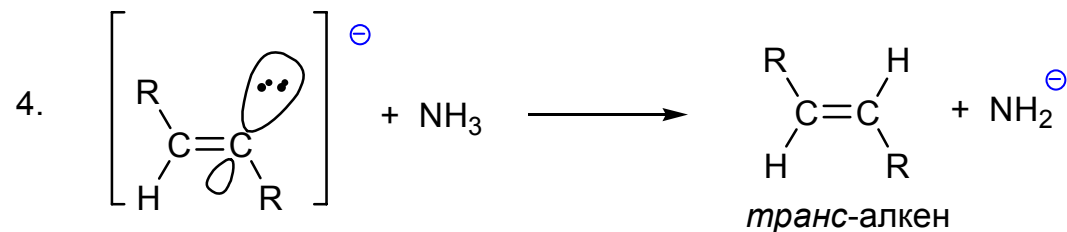
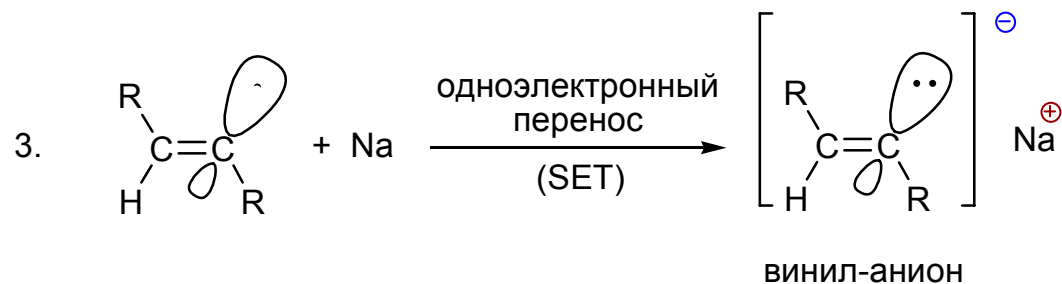
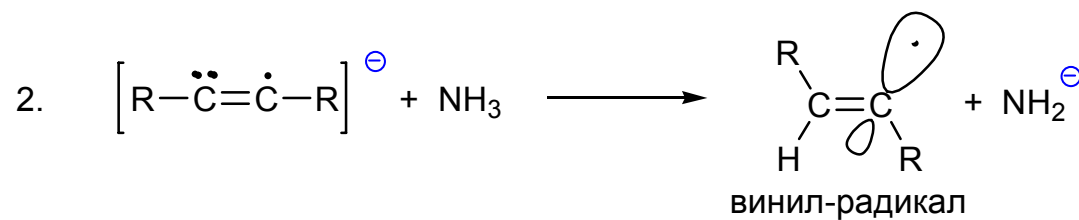
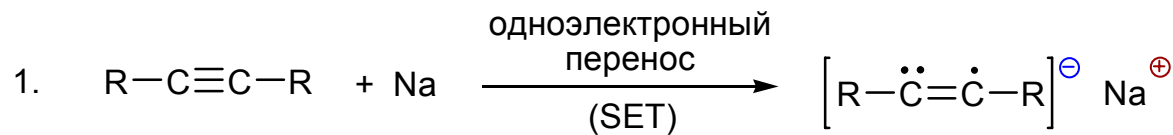


Для стереоспецифического восстановления диалкилацетиленов до *цис*-алкенов очень удобным и доступным реагентом оказался диизобутилалюминийгидрид ( $i\text{-C}_4\text{H}_9$ )<sub>2</sub>AlH, сокращенно называемый ДИБАЛ-Н:

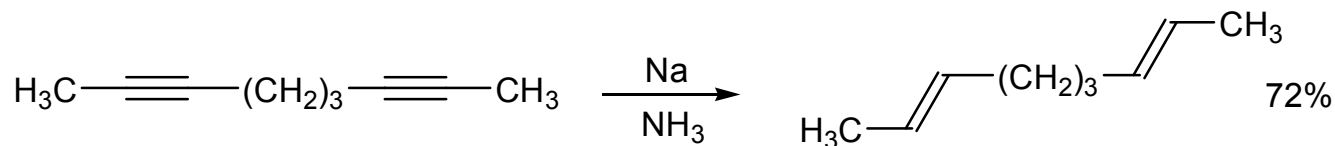
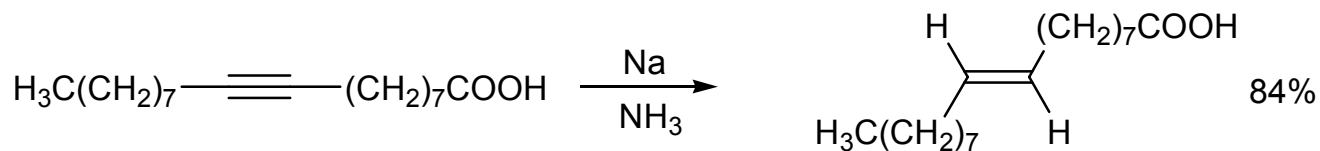
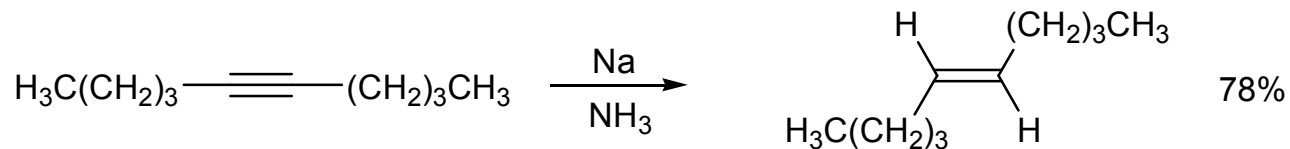


*транс*-Изомеры алкенов получаются при восстановлении нетерминальных алкинов раствором натрия или лития в жидком аммиаке при  $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

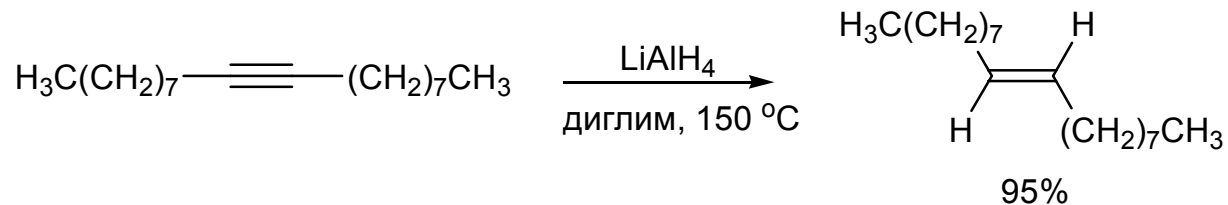
Механизм процесса:



Примеры:

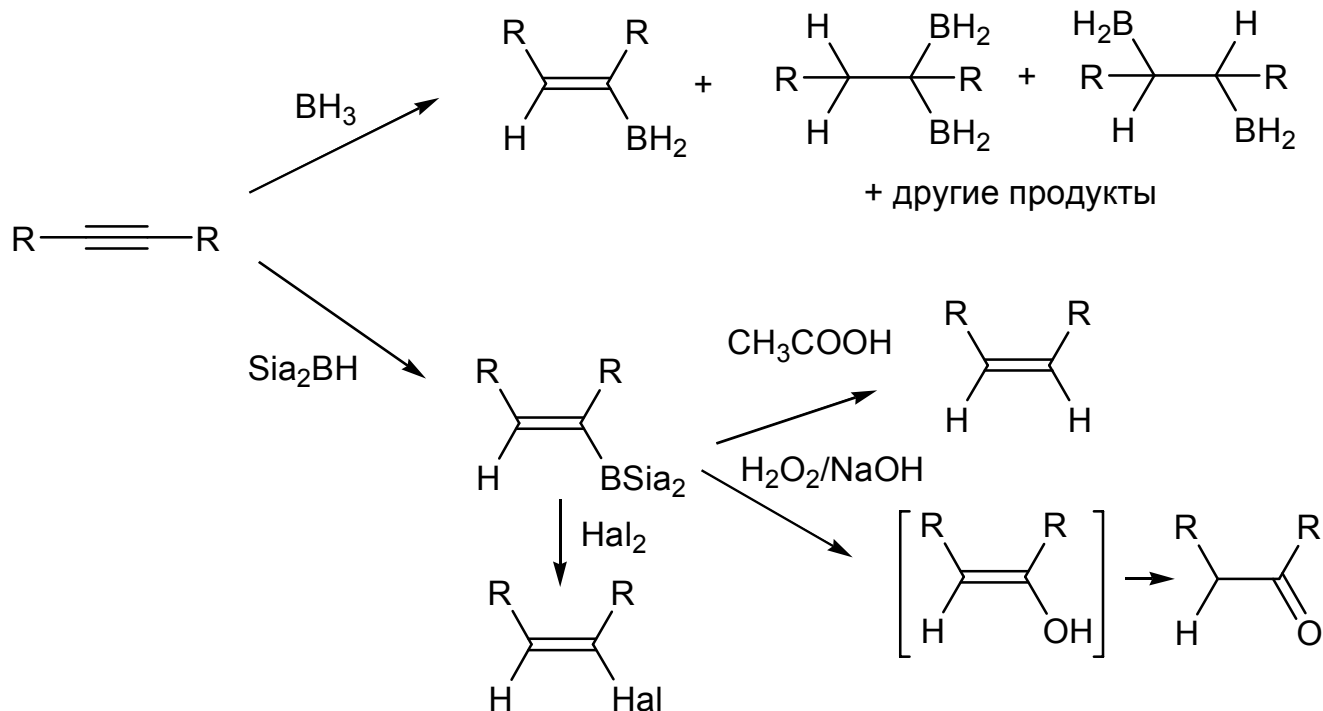


Восстановление алкинов до *транс*-алкенов стереохимической чистоты 97–98% может быть осуществлено также с помощью алюмогидрида лития в диглиме при 140-150 °С:

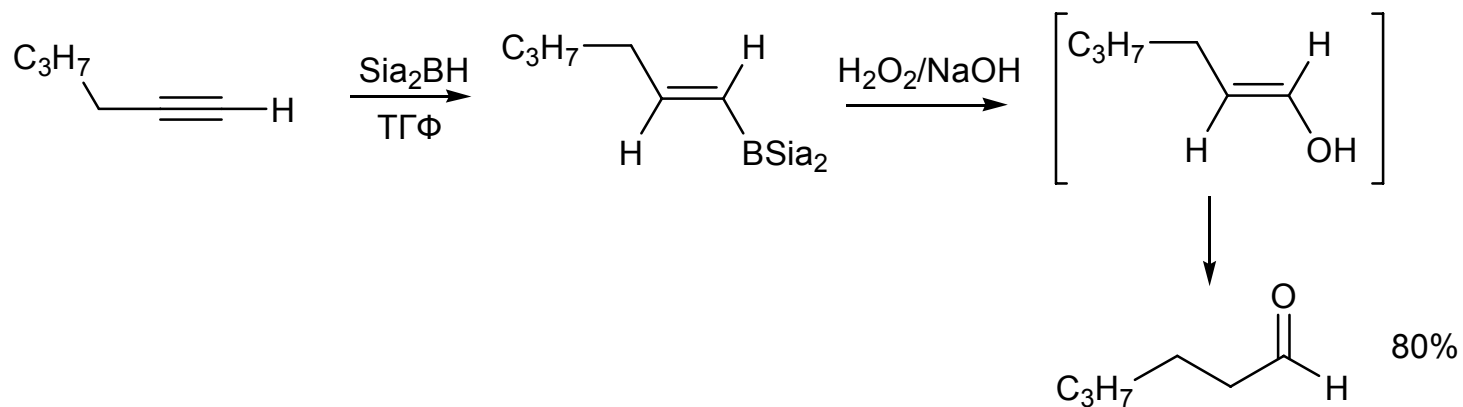
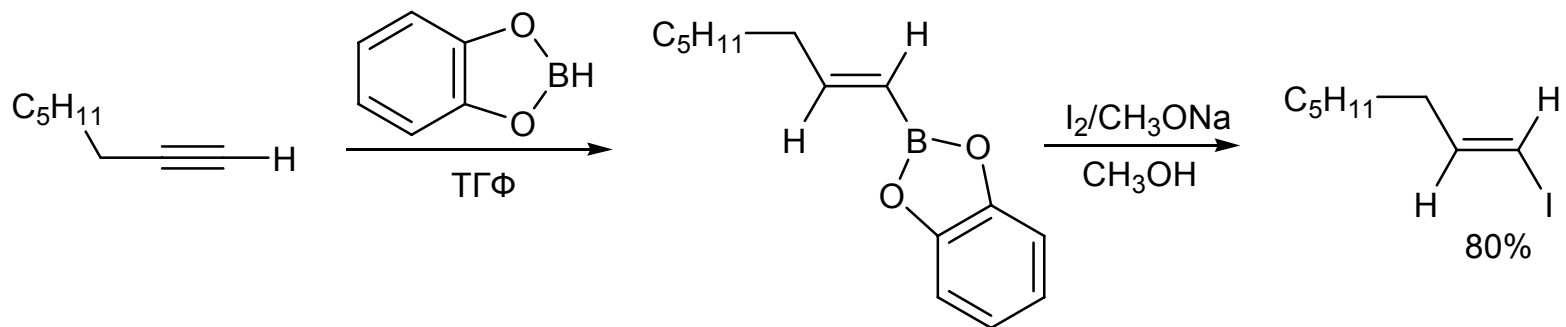
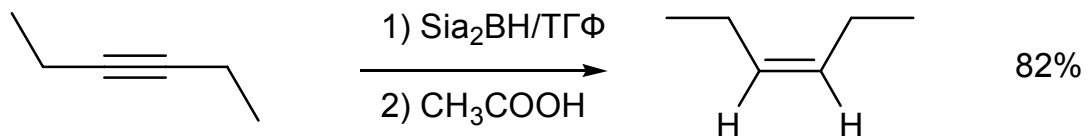


### 3. Гидроборирование алкинов

Алкины подобно алканам вступают в реакцию с гидридами бора. При использовании  $\text{BH}_3$  получаются продукты диборирования, поэтому этот процесс не имеет практического применения. При взаимодействии алкинов с  $\text{Sia}_2\text{BH}$  получаются нормальные продукты син-гидроборирования, которые могут быть использованы для синтеза алкенов:

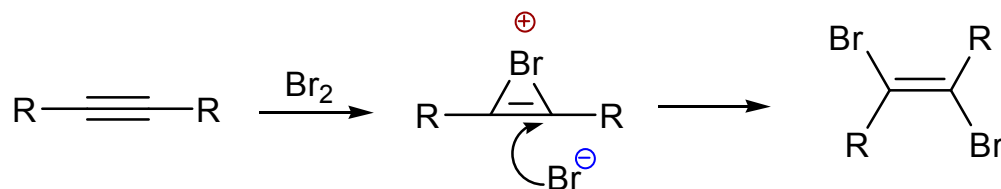
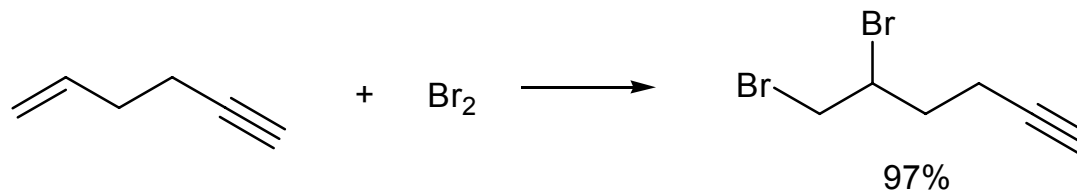


Примеры:



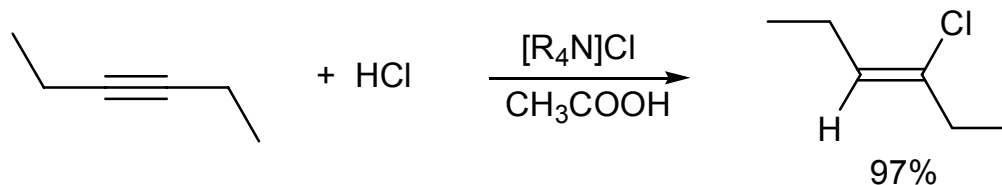
## 4. Взаимодействие алкинов с галогенами

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:

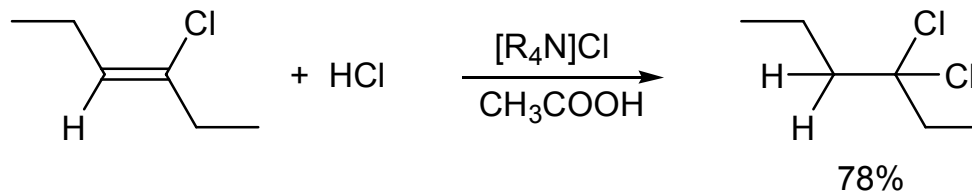


## 5. Взаимодействие алкинов с галоидводородными кислотами

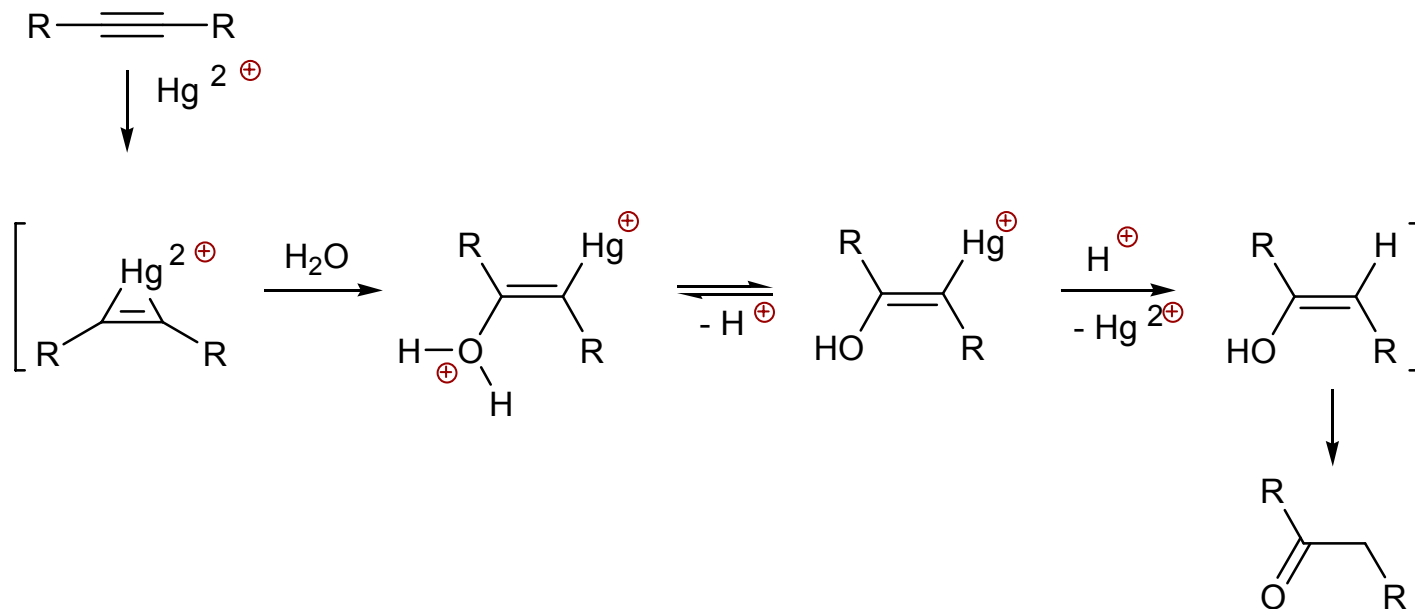
Алкины реагируют с галоидводородными кислотами подобно алкенам:



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

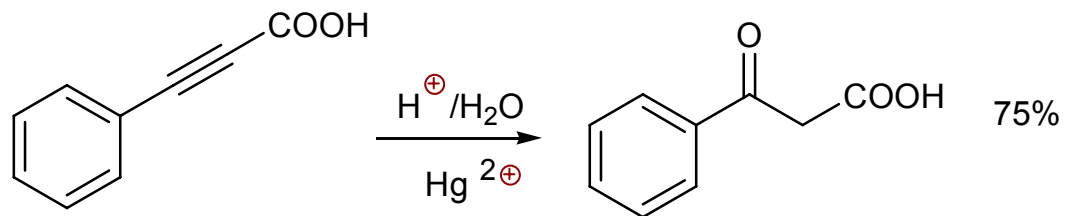
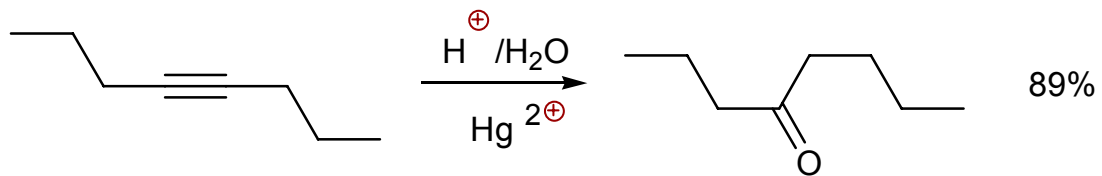
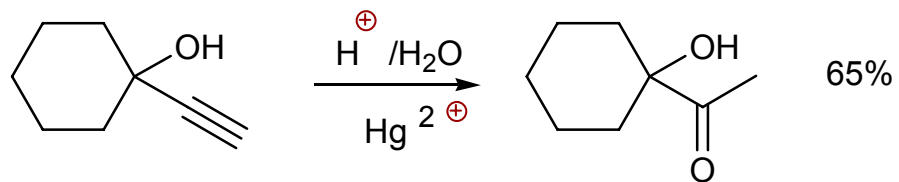


## 6. Гидратация алкинов (реакция Кучерова)

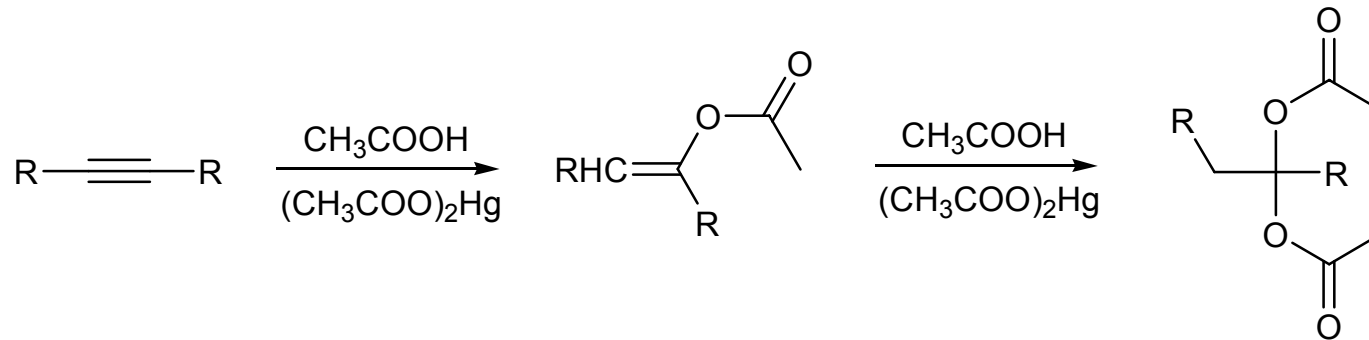




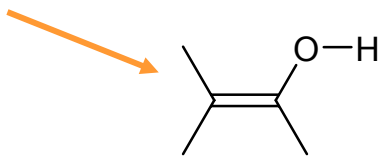
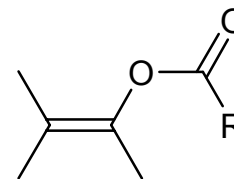
Примеры:



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

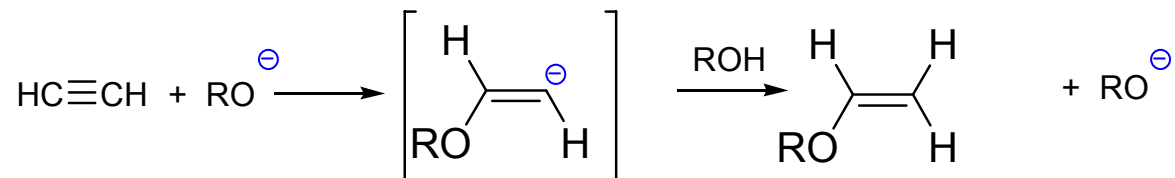
**енол****эфир енола**

стабилен

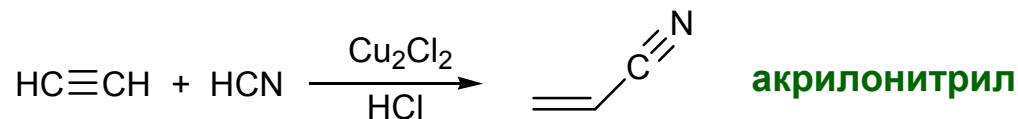
**Винилацетат** – ценный реагент для полимеризации. Продукты полимеризации: поливинилацетат (PVA), поливиниловый спирт, сополимер этилена с поливинилацетатом

## 7. Нуклеофильное присоединение к алкинам

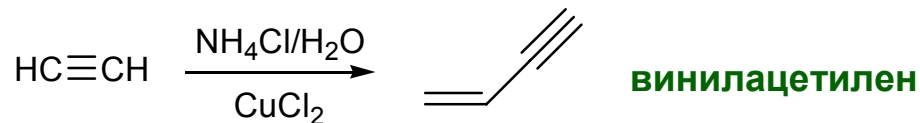
В жестких условиях ацетилен способен взаимодействовать с алкохолями щелочных металлов в спирте. Продуктом реакции являются виниловые эфиры:



$\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  катализирует присоединение синильной кислоты к ацетилену:

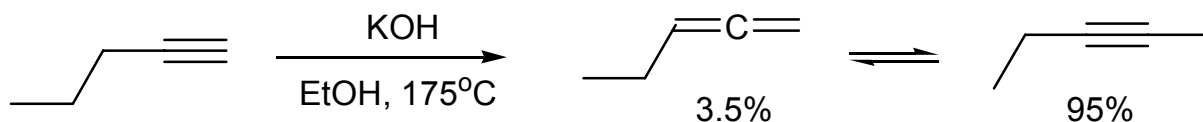


$\text{CuCl}_2$  катализирует димеризацию ацетилена:

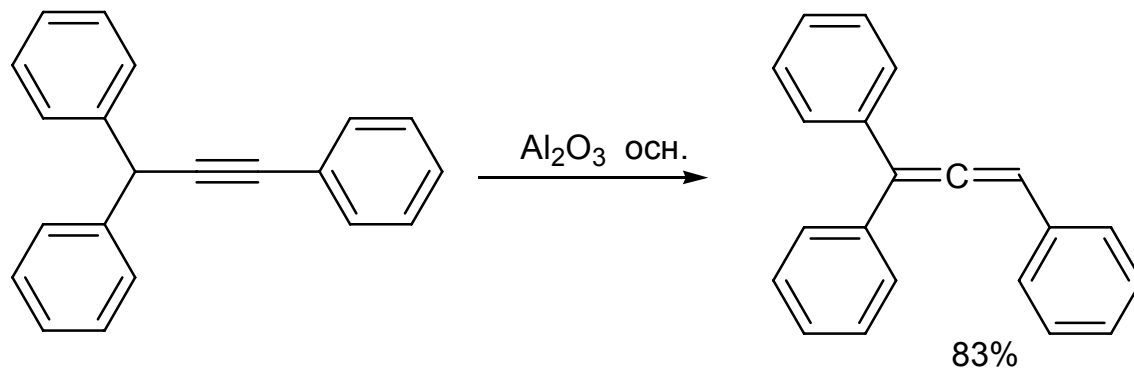
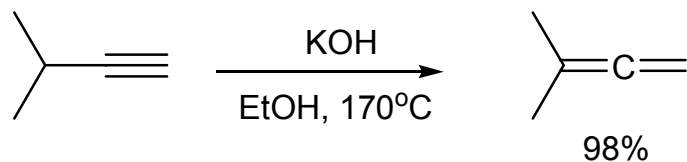


## 8. Ацетилен-алленовая перегруппировка

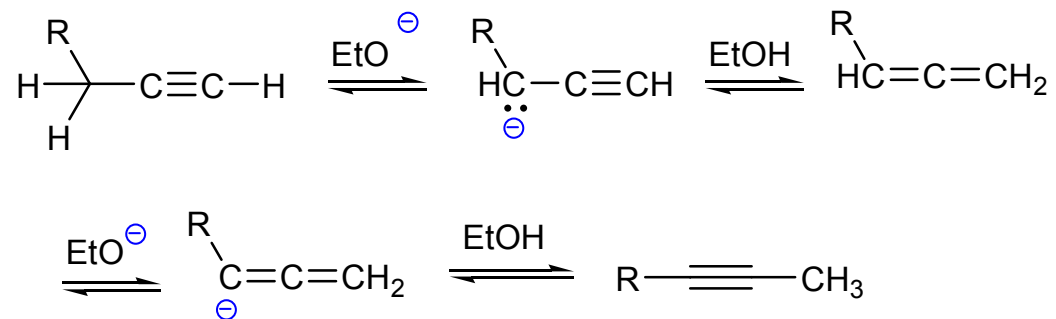
Терминальные ацетилены изомеризуются в смесь алленов и нетерминальных ацетиленов под действием спиртовой щелочи при высокой температуре:



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

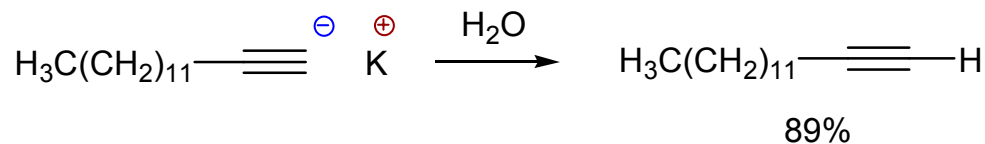
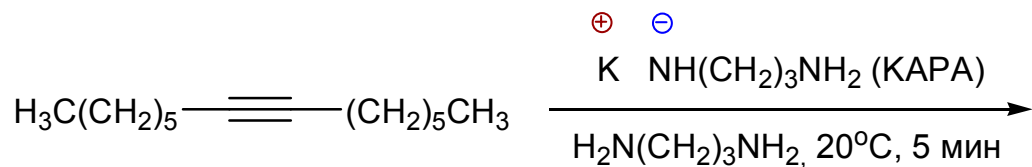


Механизм процесса:



Движущей силой реакции является образование более стабильного нетерминального алкина.

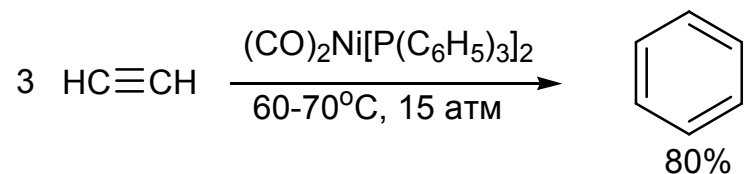
Обратная изомеризация нетерминального в термодинамически менее стабильный алкин очень легко осуществляется, например, под действием монокалиевой соли 1,3-диаминопропана (КАРА) в растворе 1,3-диаминопропана при 20 °С в течение всего нескольких (!!!) минут:



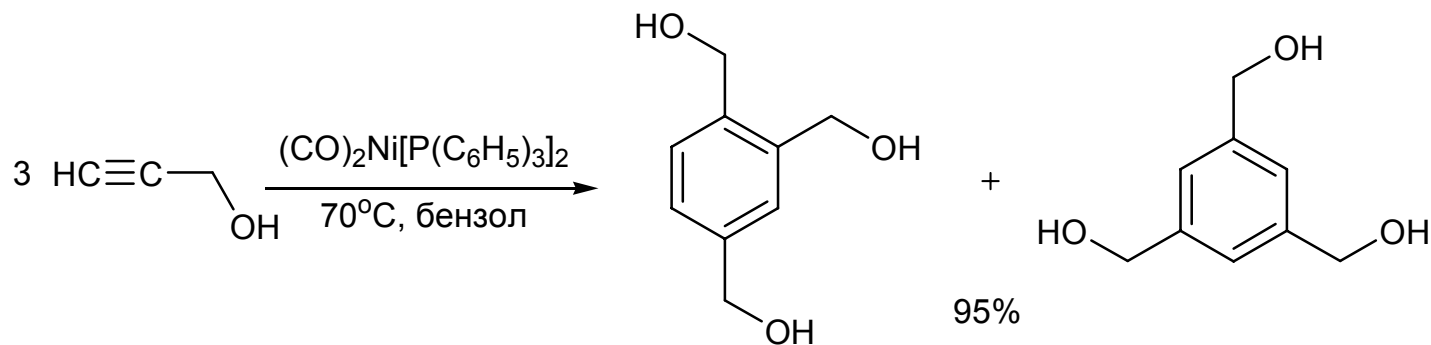
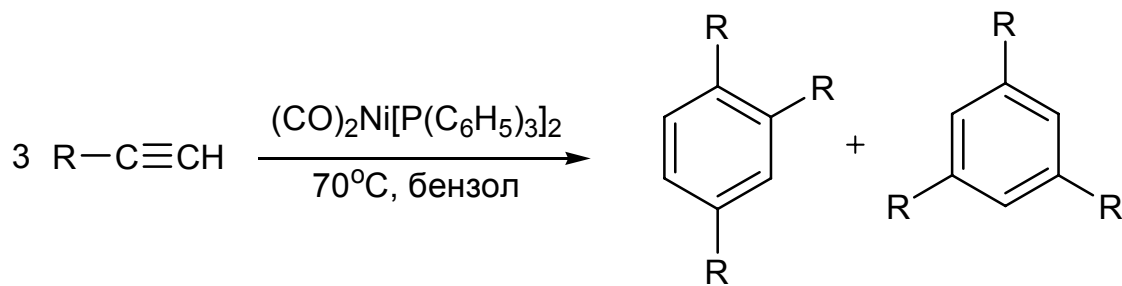
Движущей силой реакции является образование соли нерастворимой в 1,3-диаминопропане.

## 9. Циклоолигомеризация алкинов

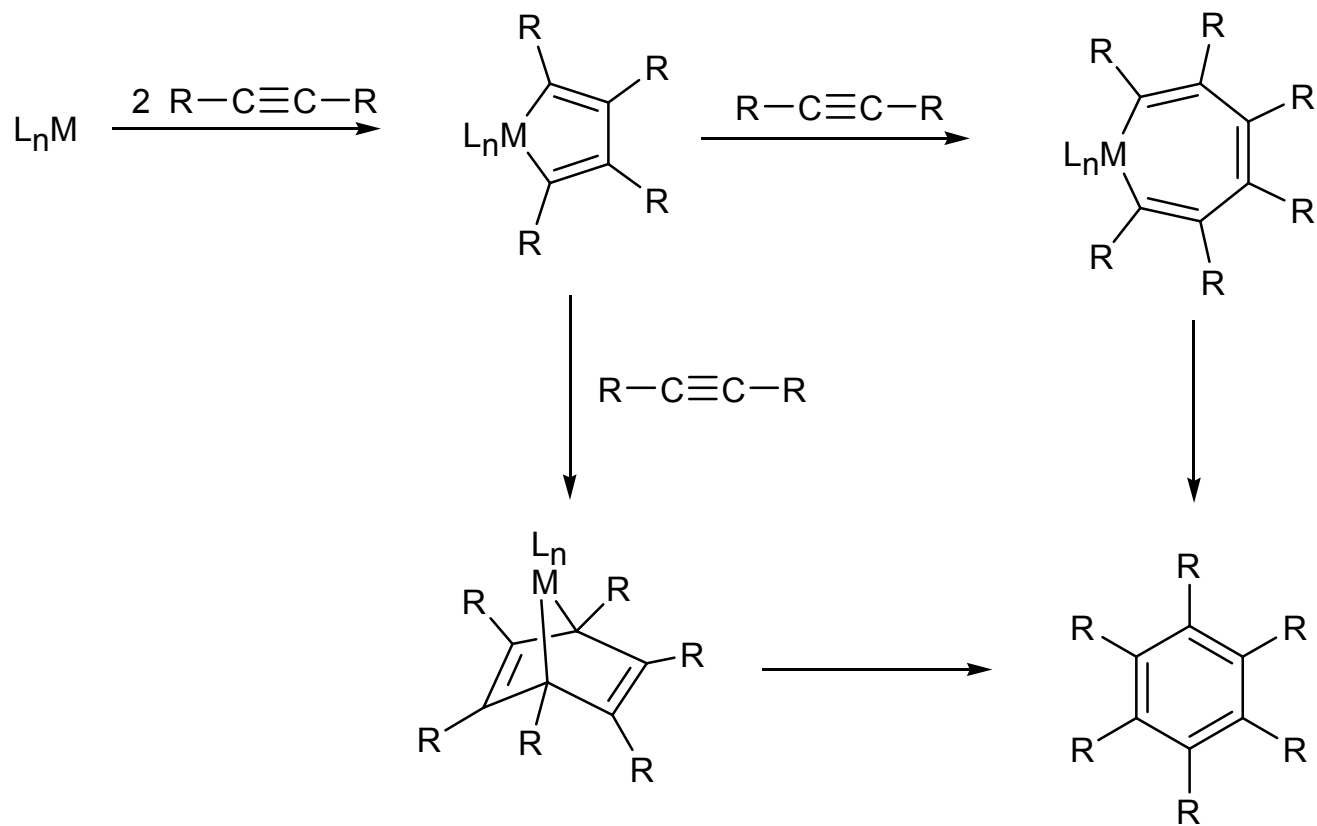
Некоторые комплексы переходных металлов способны тримеризовать ацетилен:



Монозамещенный ацетилен превращается в смесь продуктов:

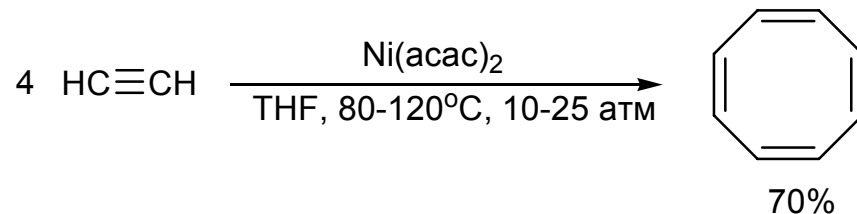


Механизм процесса:





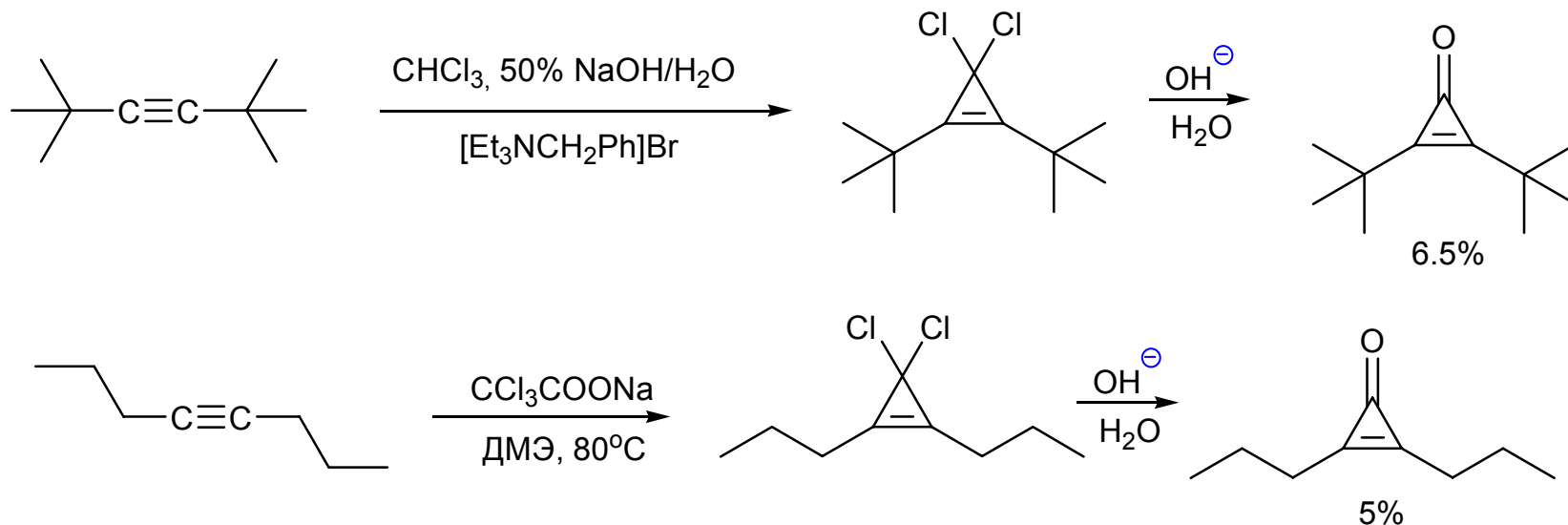
Ацетилен может быть также тетрамеризован, если катализатором выступает ацетилацетонат никеля:



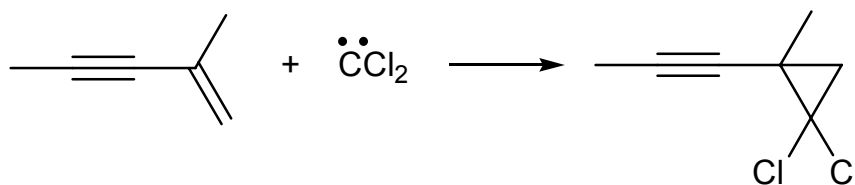
**Вальтер Юлиус Реппе** (1892-1969). Открыл ряд реакций ацетилена (с карбоновыми кислотами, спиртами, фенолами, меркаптанами, аминами, карбонильными соединениями), тримеризацию и тетрамеризацию ацетилена.

## 10. Присоединение карбенов к алкинам

Подобно алкенам, алкины присоединяют карбены с образованием производных циклопропена.

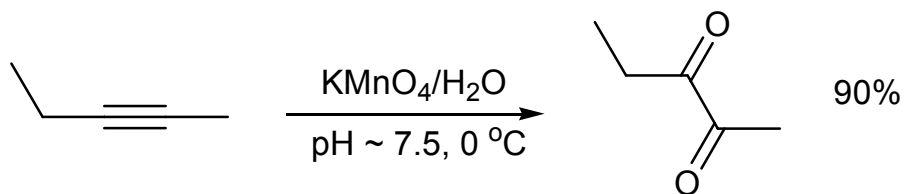
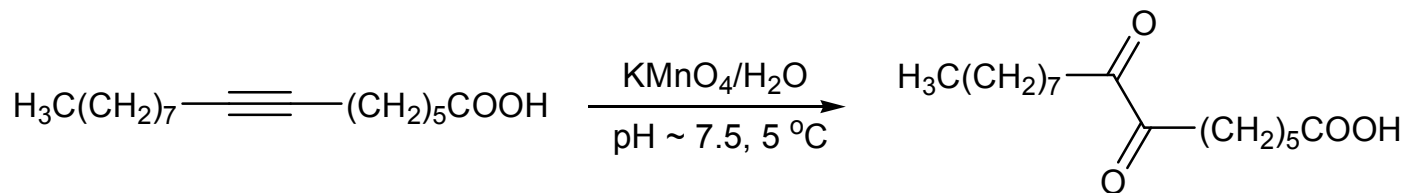


Алкины значительно менее реакционноспособны по отношению к дигалокарбенам по сравнению с олефинами. Если в субстрате имеются и двойная, и тройная связи, то с высоким выходом получается продукт присоединения дигалокарбена к двойной связи, а тройная связь при этом не затрагивается:

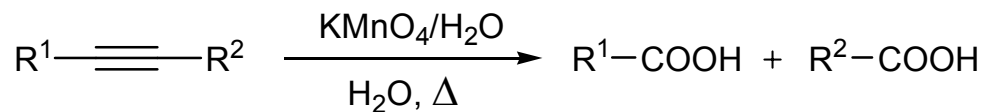


## 11. Окисление алкинов

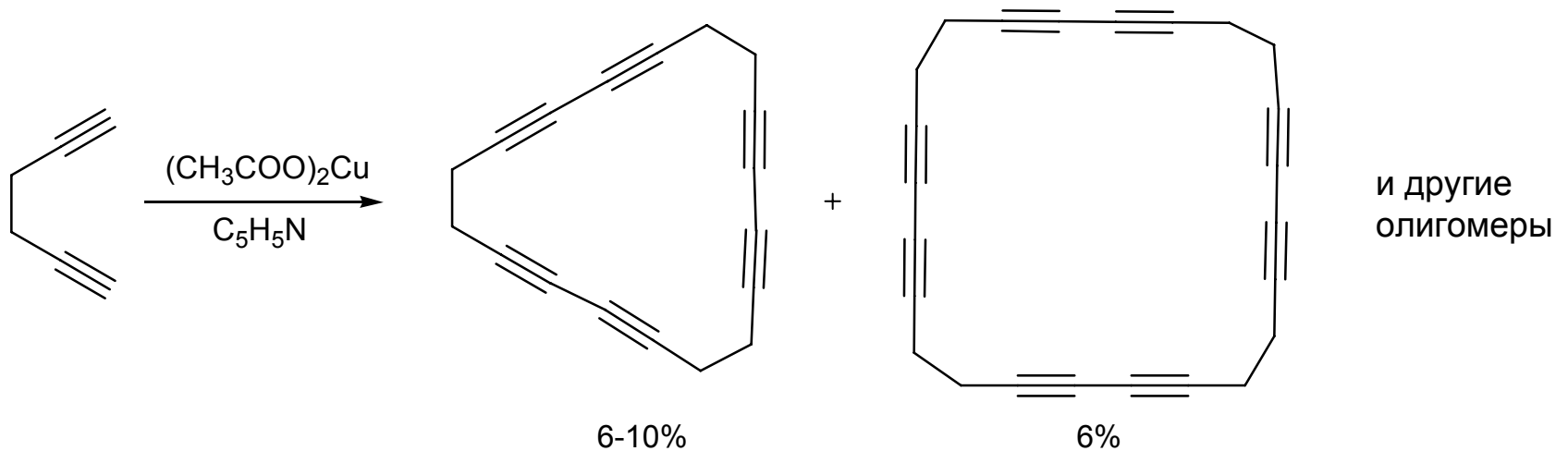
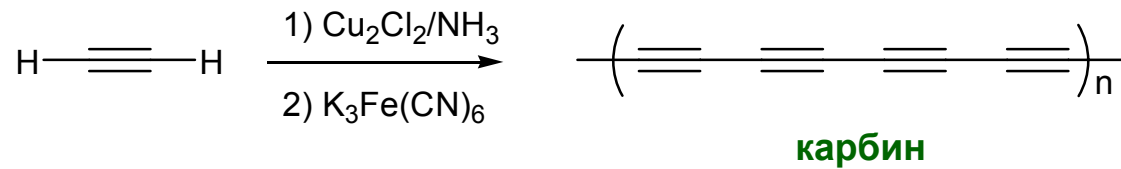
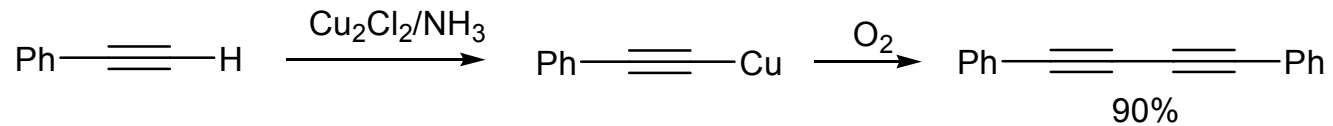
Нетерминальные ацетилены могут быть окислены до  $\alpha$ -дикетонов  $\text{KMnO}_4$  в нейтральной среде и при температуре 0-20 °C:



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 ( $1s$ - +  $2\pi$ -связи) построена подобно С-С ( $1s$ - +  $1\pi$ -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.

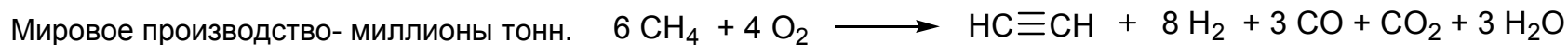
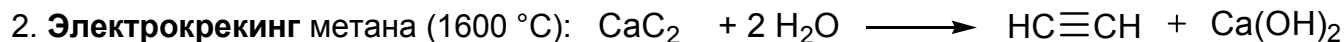
## Отдельные представители

**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 ( $\sim 1$  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:

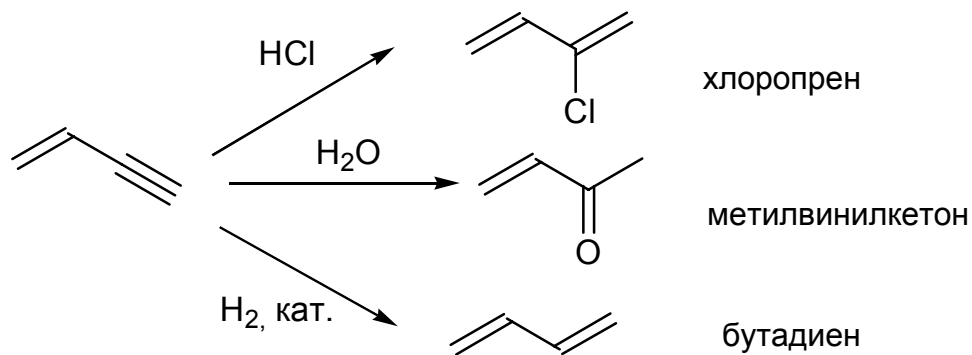


Используется в качестве исходного соединения для получения ацетальдегида, винилхлорида, винилацетата (и хлоропрена), винилацетилена, 1,4-бутандиола (и тетрагидрофурана).

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.