

Алкины



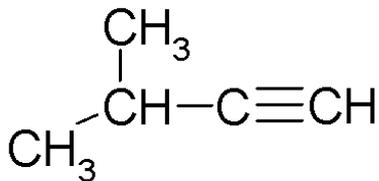
Номенклатура.



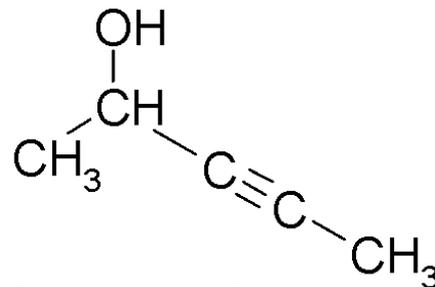
Признаком тройной связи в названии вещества является суффикс **-ИН**

Изомерия:

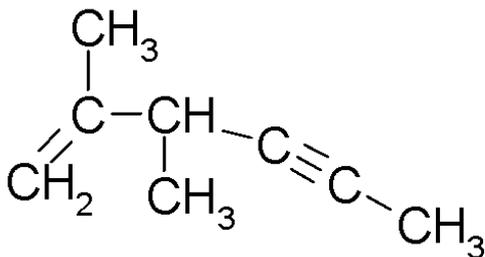
1. Структурная.
2. По положению тройной связи.
3. Оптическая



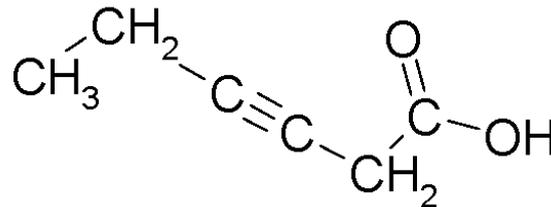
3-метил-1-бутин
терминальный алкин



3-пентин-2-ол



2,3-диметил-1-гексен-4-ин



3-гексиновая кислота

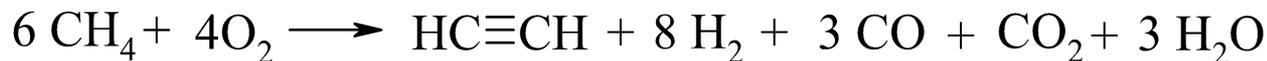
Способы получения алкинов

Способы получения ацетилена

Гидролиз карбида кальция

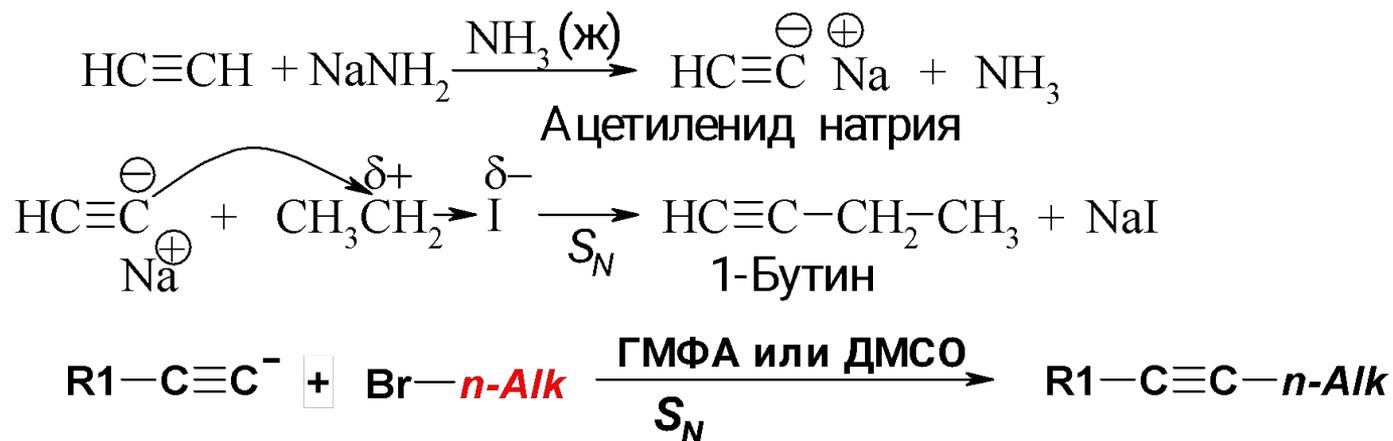


Окислительный пиролиз метана

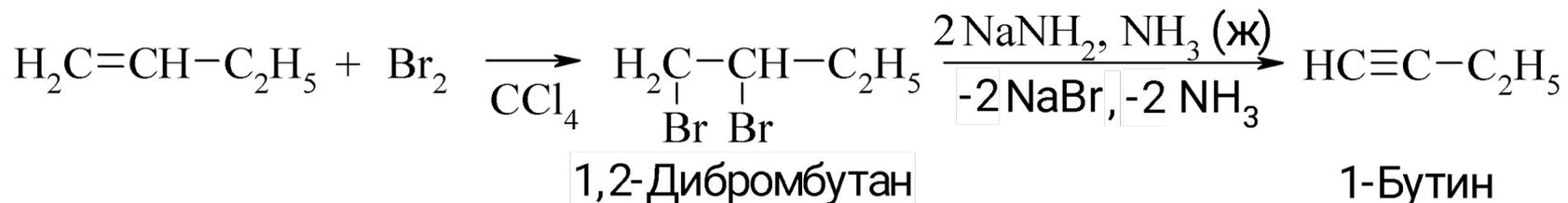


Методы синтеза более сложных алкинов

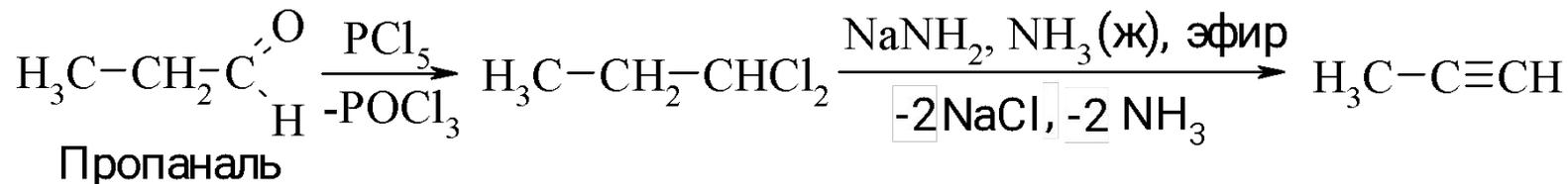
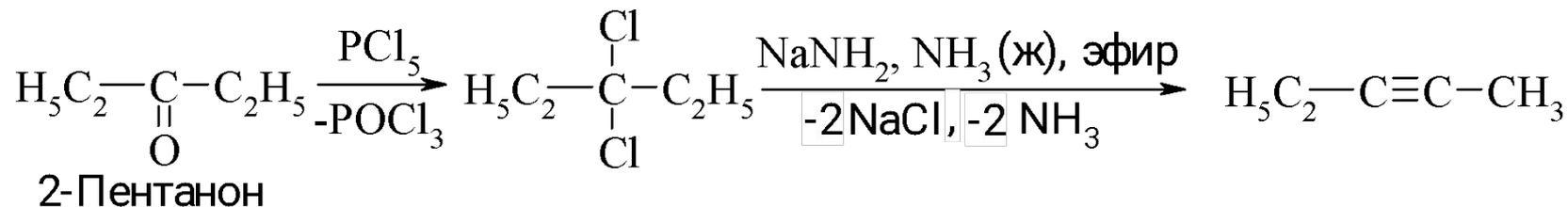
Алкилирование ацетиленид-иона и карбанионов терминальных алкинов



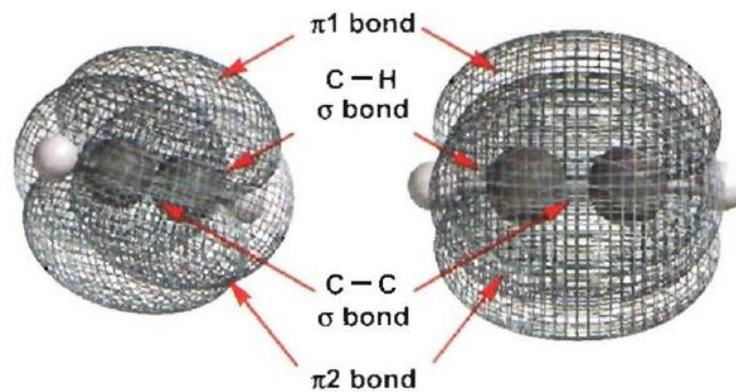
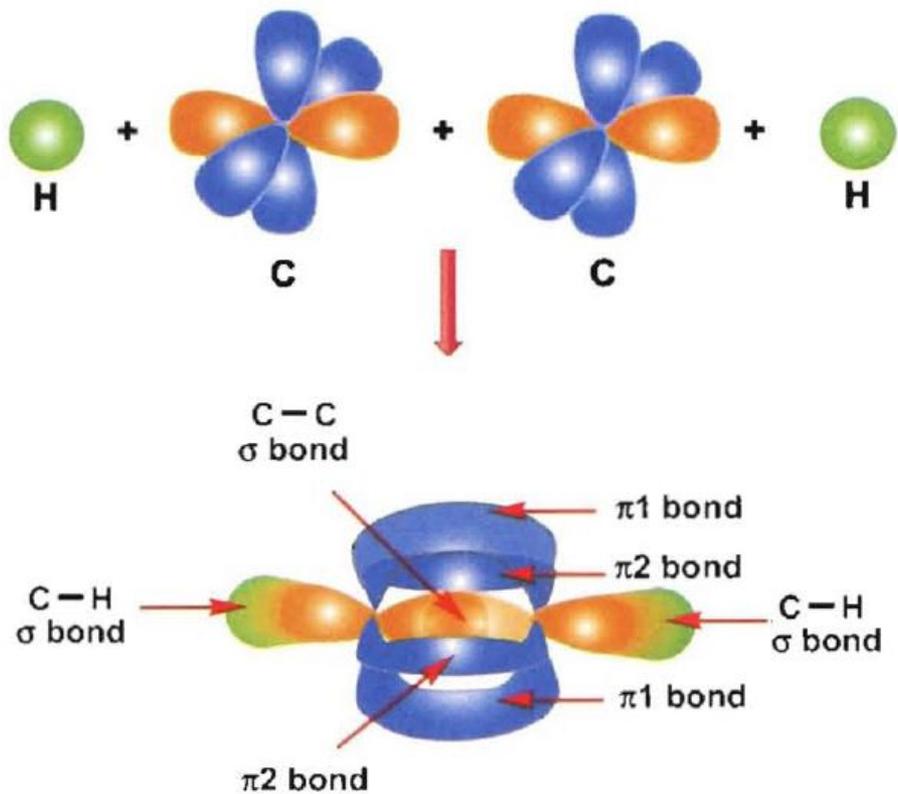
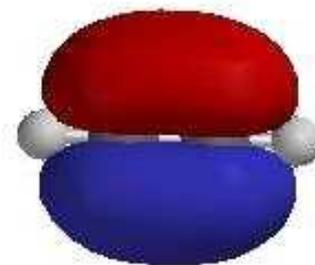
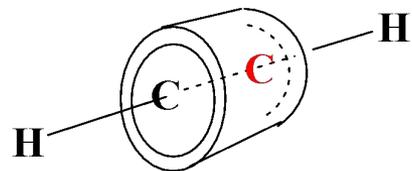
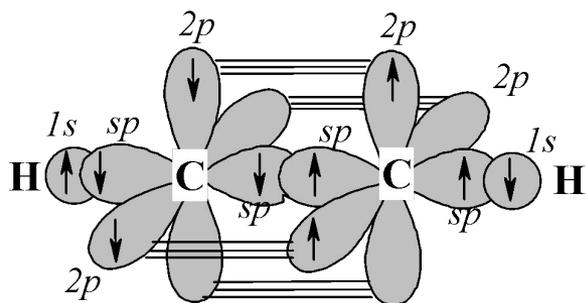
Дегидрогалогенирование vicинальных дигалогеналканов



Дегидрогалогенирование gemинальных дигалогеналканов



Строение молекулы ацетилена

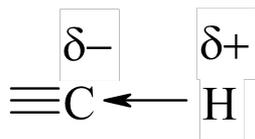


Характеристики химических связей в молекуле алкинов

Соединение	Связи между атомами С						Связи С–Н					
	С–С в этане		С≡С		≡С–С		Н–С≡			С _{sp³} –Н		
	<i>l</i> · 10 ² , нм	Е, кДж/моль	μ, Д	<i>l</i> · 10 ² , нм	Е, кДж/моль	μ, Д						
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	15,4	365	12,0	828	14,6	347	10,6	464	1,1	11,0	355	0,3

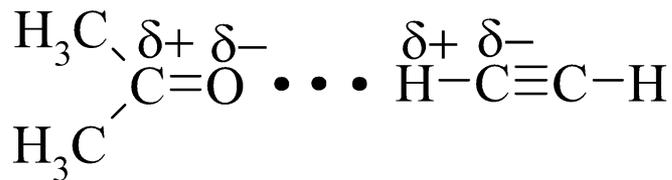
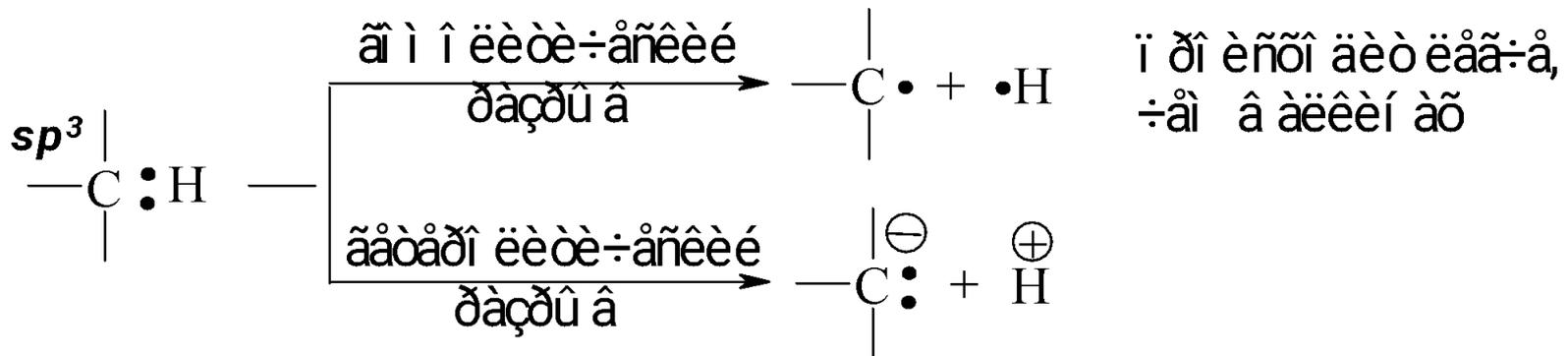
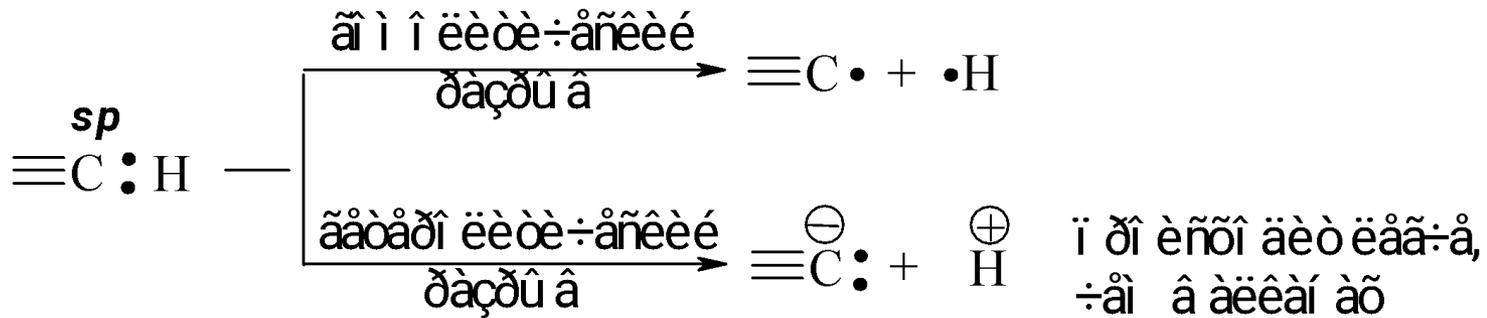
Характеристики связей С–Н в алканах, алкенах и алкинах

Углеводород	Длина, <i>l</i> · 10 ² , нм	Энергия <i>E</i> , кДж/моль	Доля <i>s</i> -орбитали атома углерода, %	Дипольный момент μ, Д
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{, этан} \end{array}$	11,0	405	25,0	0,3
$\begin{array}{c} \equiv\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{, этен} \end{array}$	10,9	435	33,3	0,6
$\begin{array}{c} \equiv\text{C}-\text{H} \\ \text{, этин} \end{array}$	10,6	464	50,0	1,08



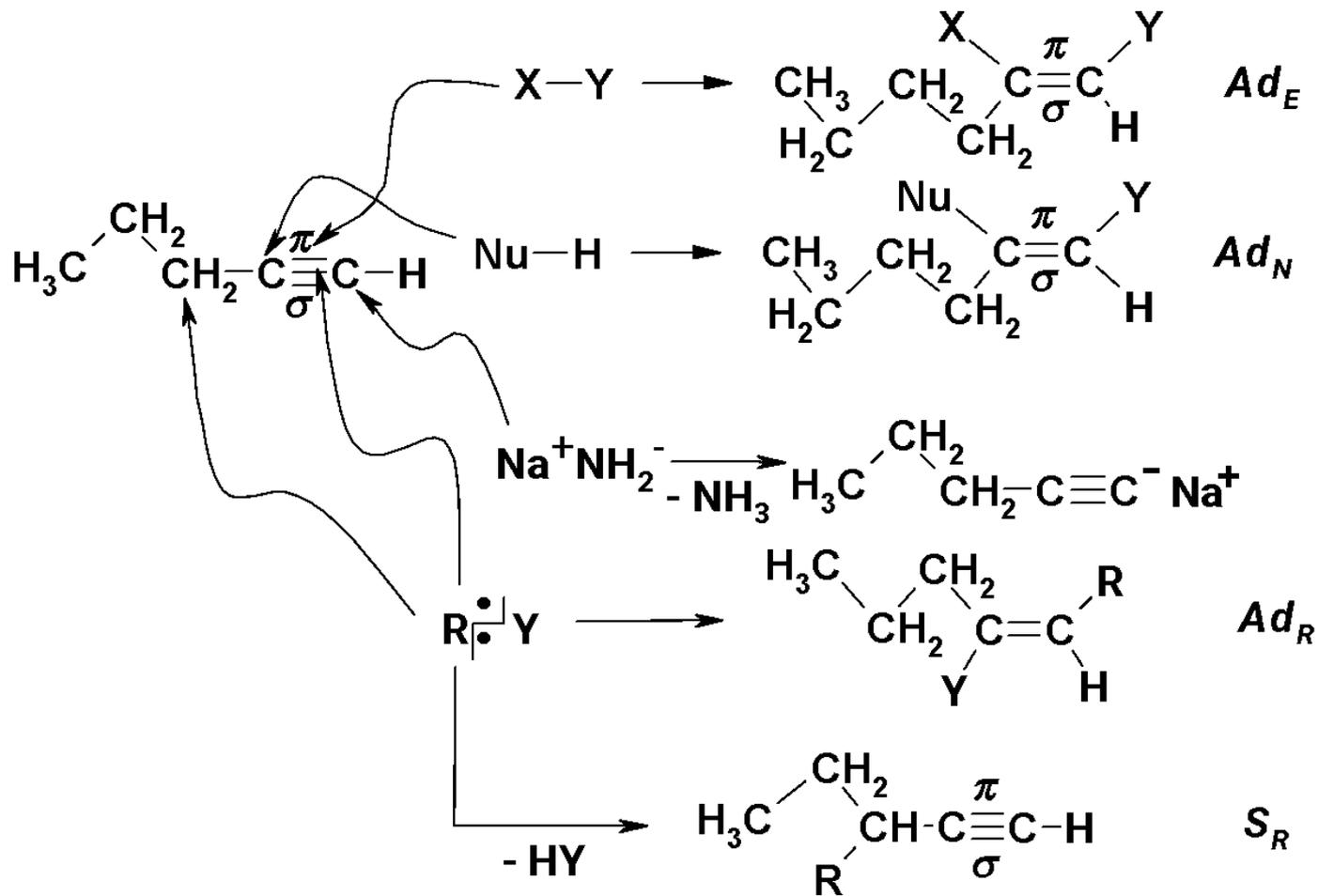
Электроотрицательность атома углерода:

С_{sp³} 2,5; С_{sp²} 2,8; С_{sp} 3,1;



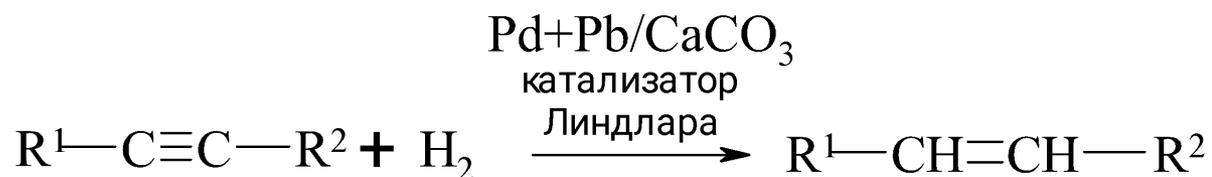
Химические свойства

- 1) Раскрытие кратной связи - реакции присоединения (*Ad*);
- 2) Замещение атома водорода при углероде с тройной связью,
- 3) Замещение атома водорода в алкильном фрагменте (*S_R*).



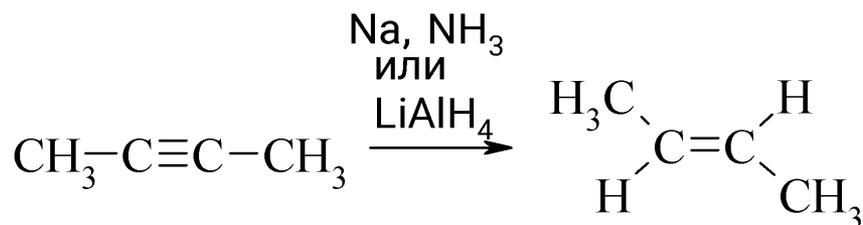
Реакции присоединения

Каталитическое гидрирование



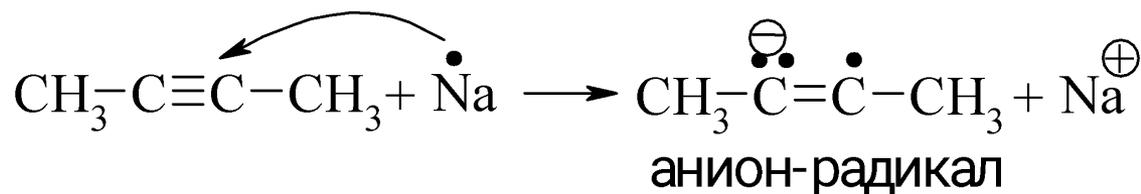
Стереоселективная реакция
цис-алкенов до 96 %
транс-алкена 5-10 %

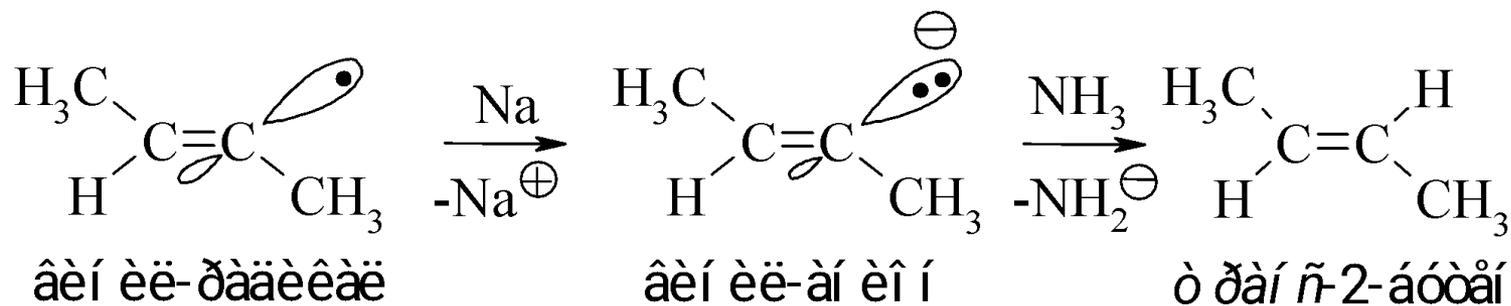
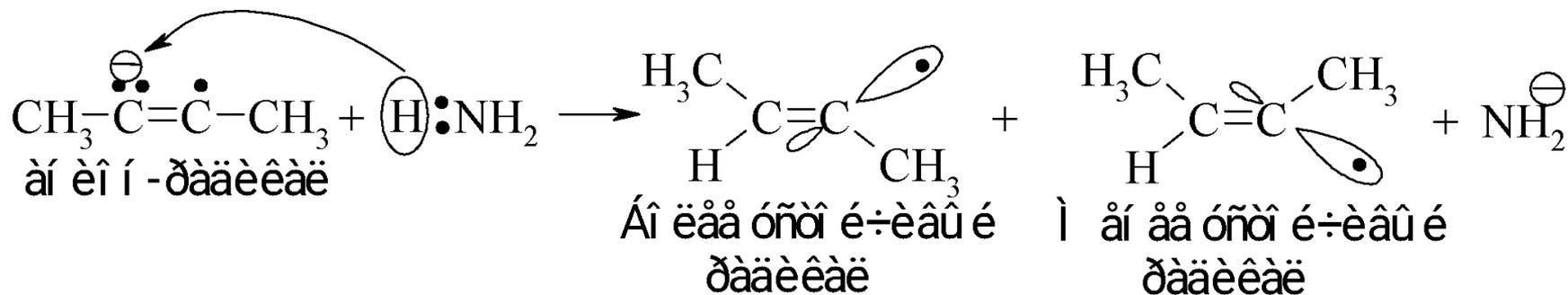
Восстановление



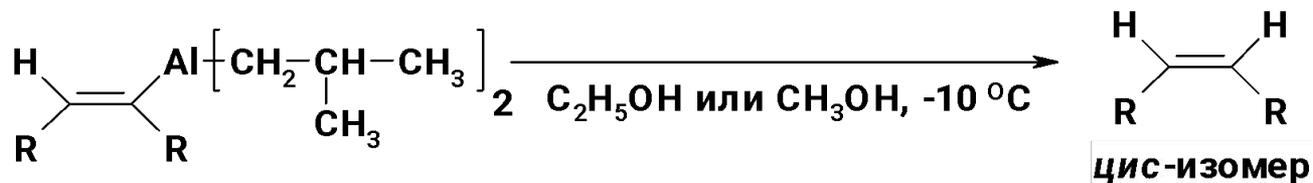
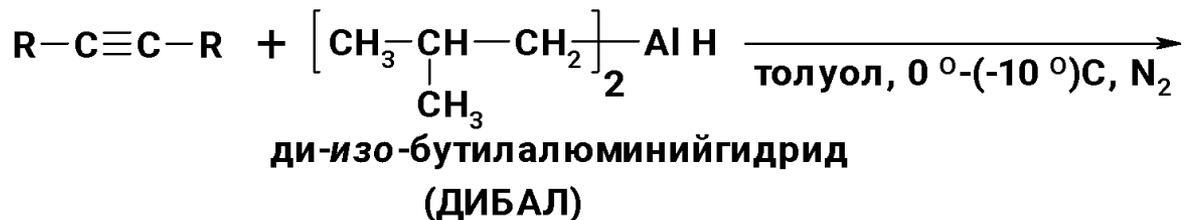
Стереоспецифическая реакция

Механизм



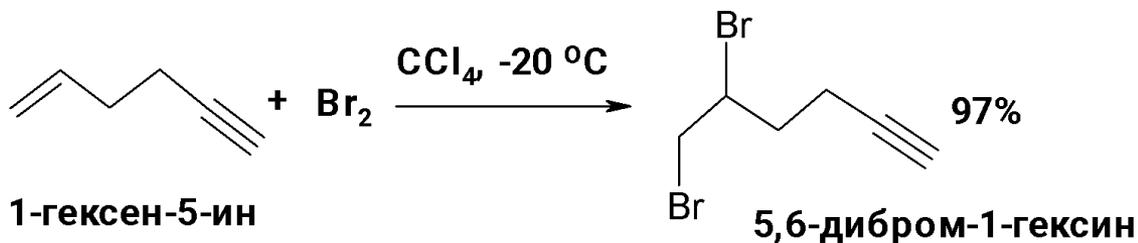
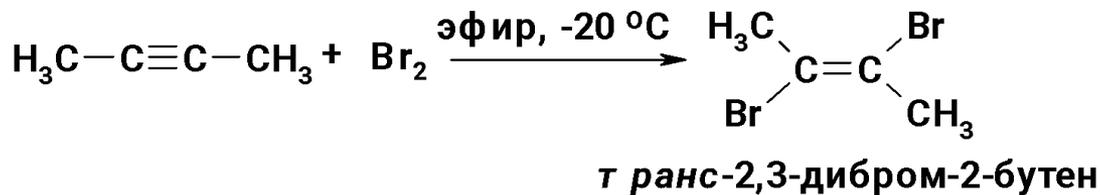


Стереоспецифическое восстановление алкинов до *цис*-алкенов



Реакции электрофильного присоединения (Ad_E)

Галогенирование (Cl_2, Br_2)

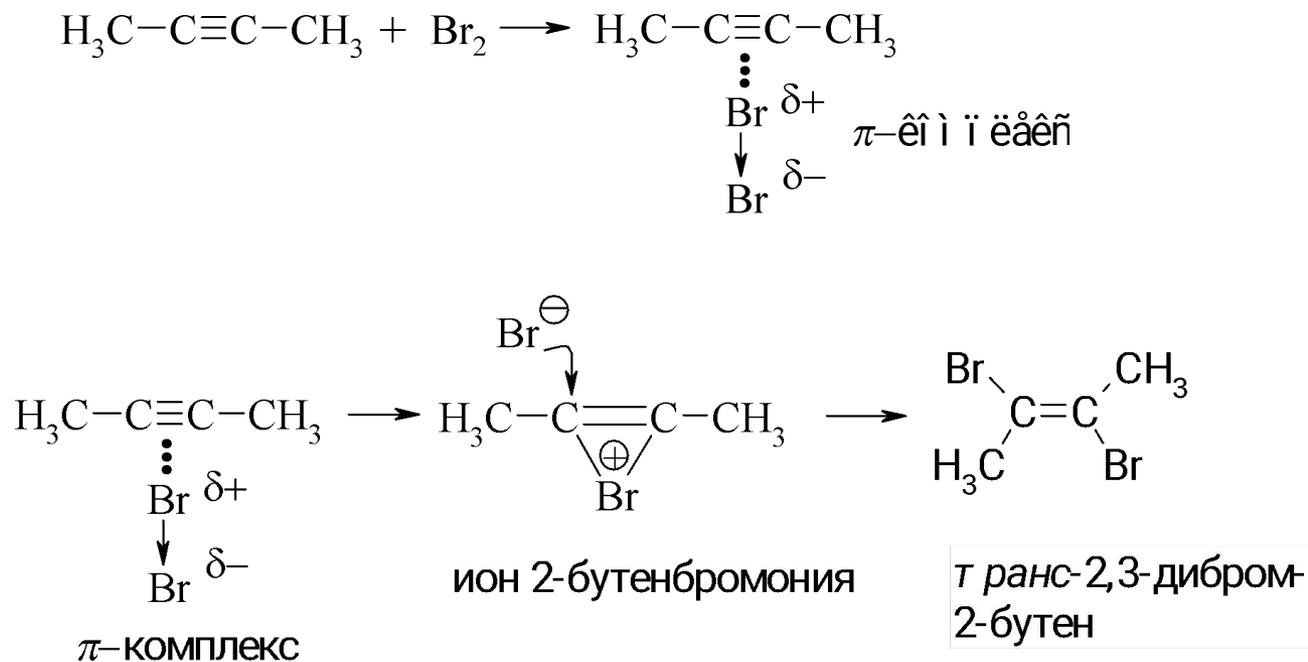


В реакциях присоединения галогенов, сульфенхлоридов, селенилхлоридов к незамещенным алкенам и алкинам, алкены более активны.

Механизм Ad_E2

При низкой концентрации Br_2 реакция второго порядка:

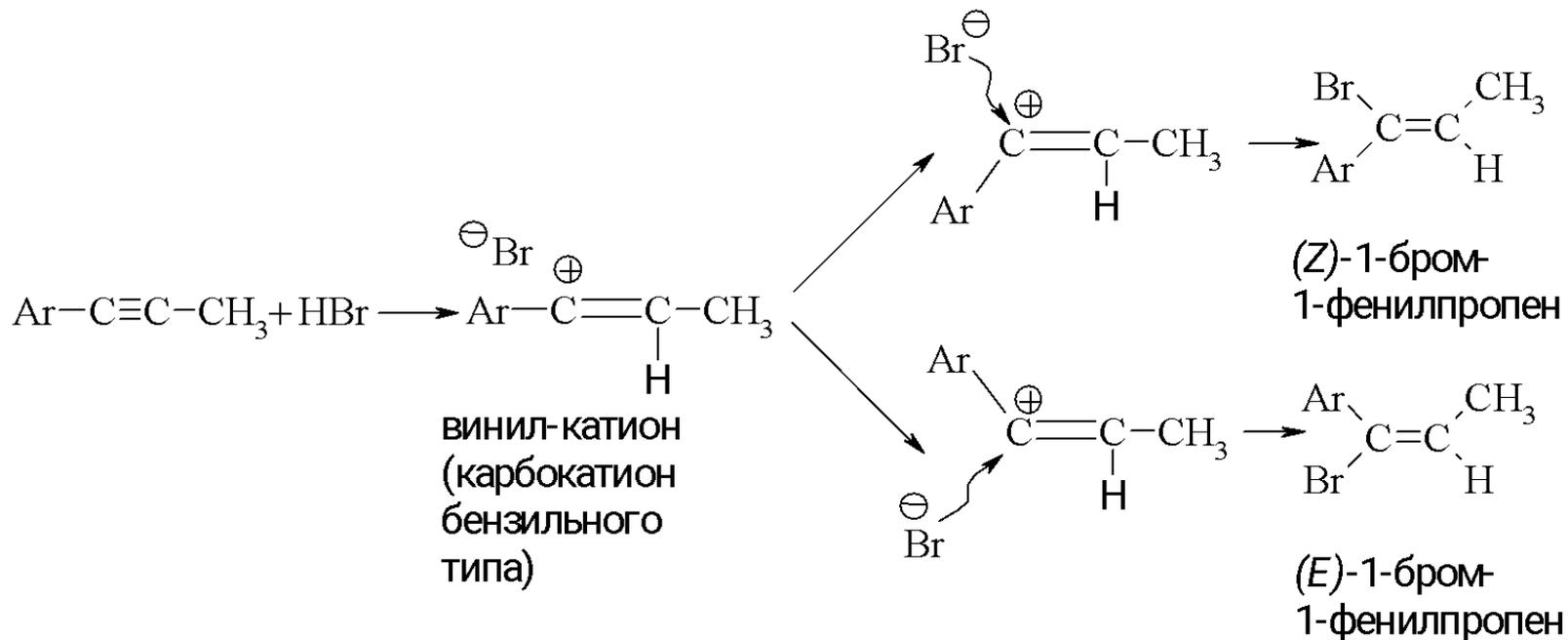
$$v = k[\text{алкин}][Br_2]$$



Гидрогалогенирование (HCl, HBr)

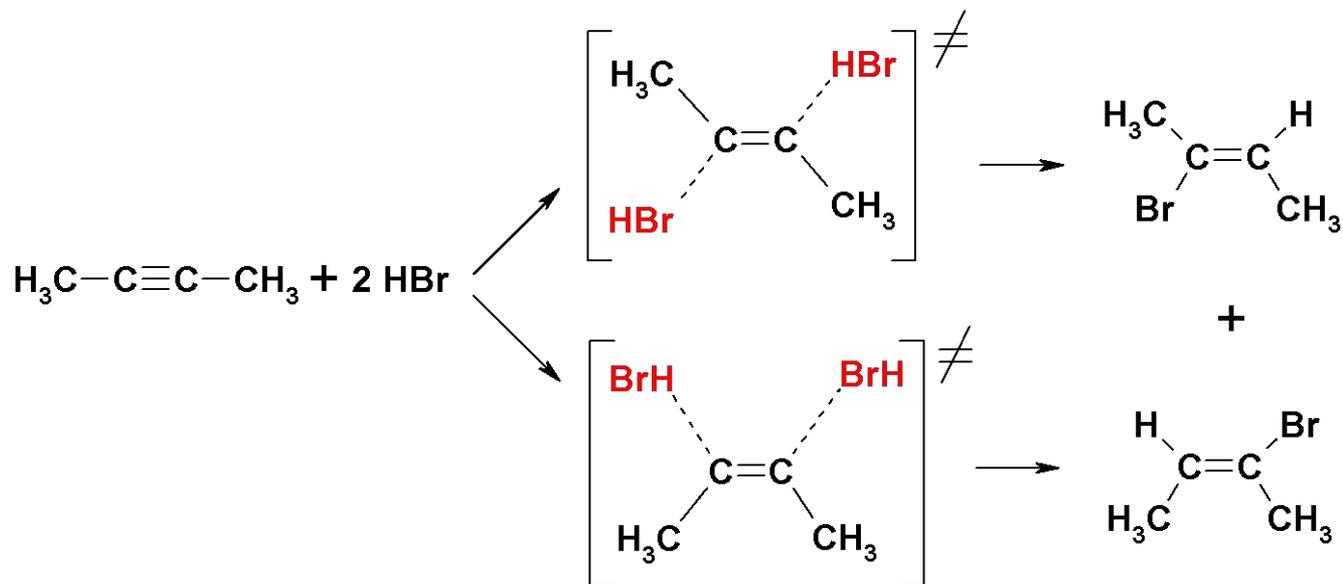
Механизм Ad_E2

Характерен для субстратов, способных образовывать устойчивые карбокатионы: арилацетилены и арилалкилацетилены

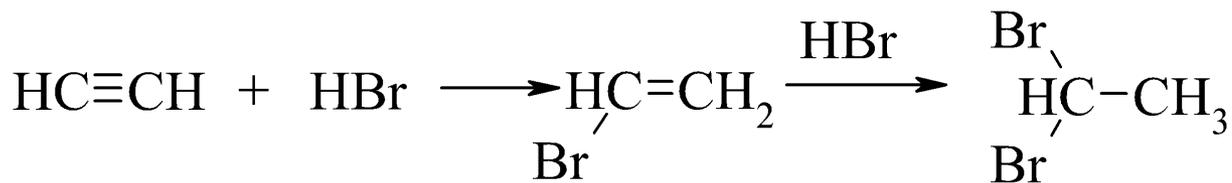


Согласованный механизм Ad_E3

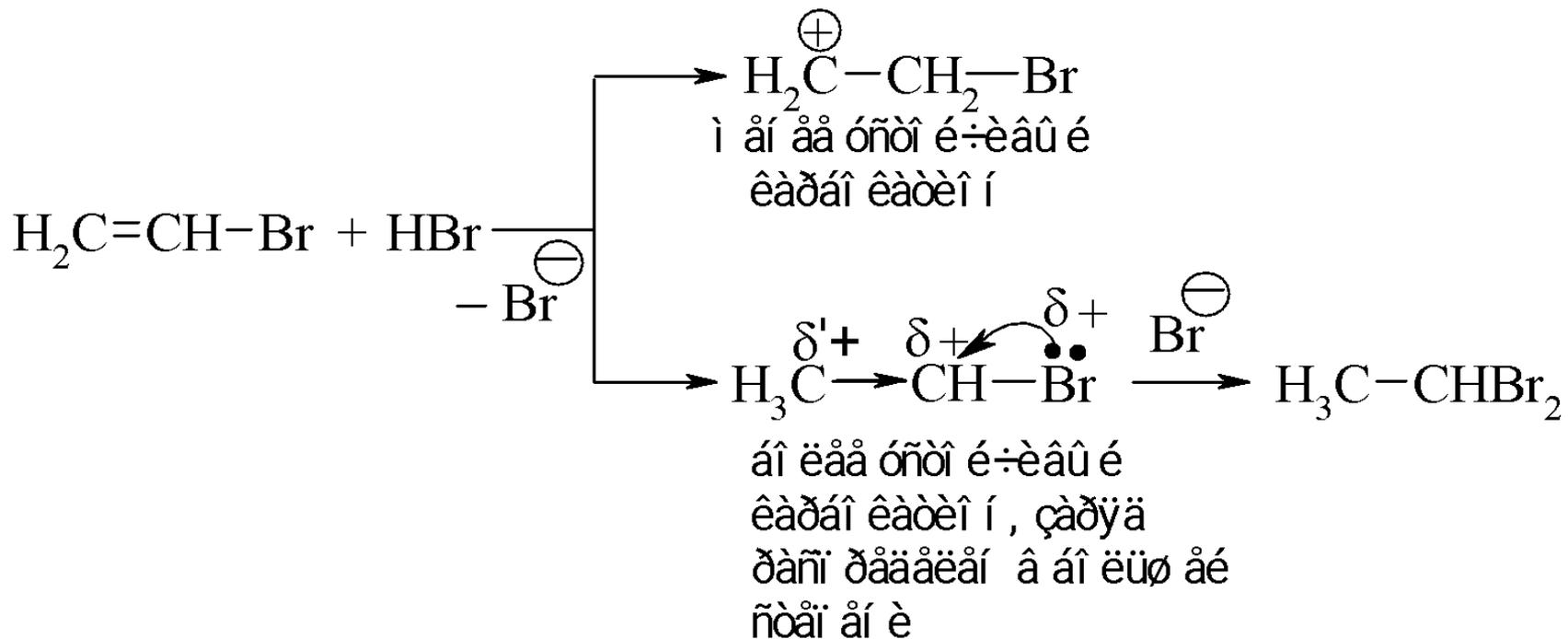
Характерен для субстратов, неспособных образовывать устойчивые карбокатионы: алкилацетилены и диалкилацетилены



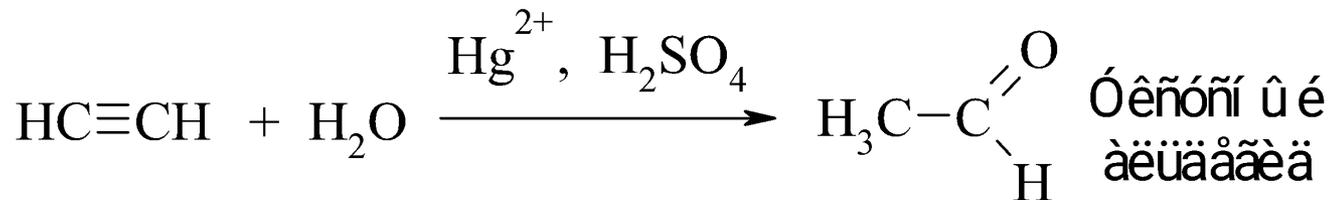
переходное состояние



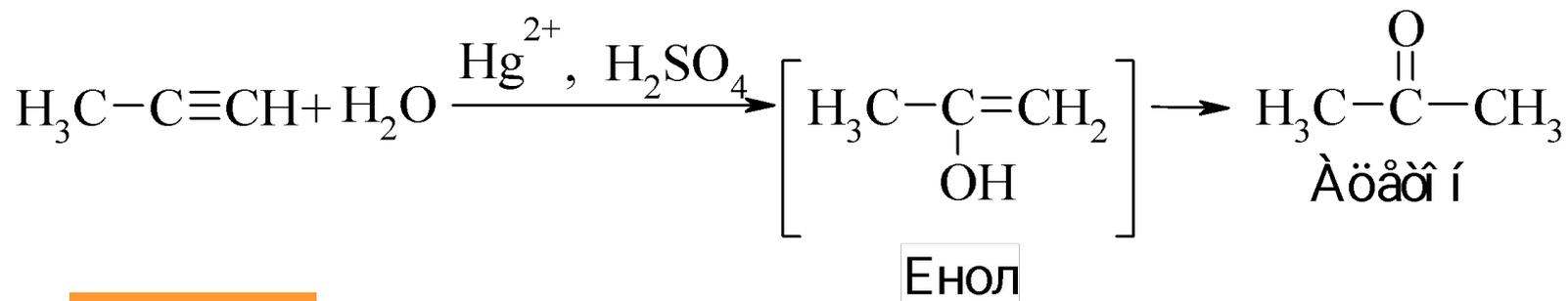
Правило Марковникова



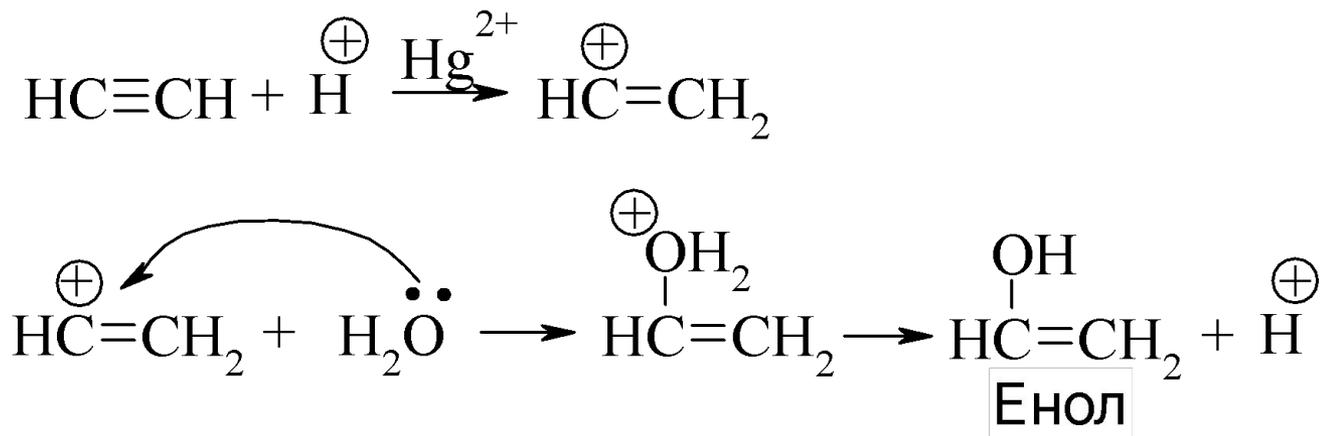
Гидратация (реакция Кучерова)

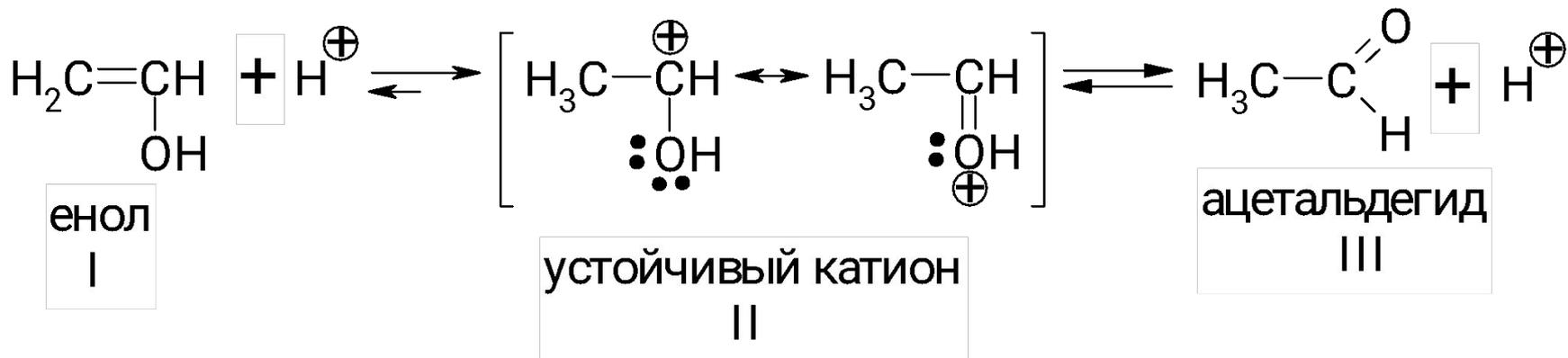


Правило Марковникова

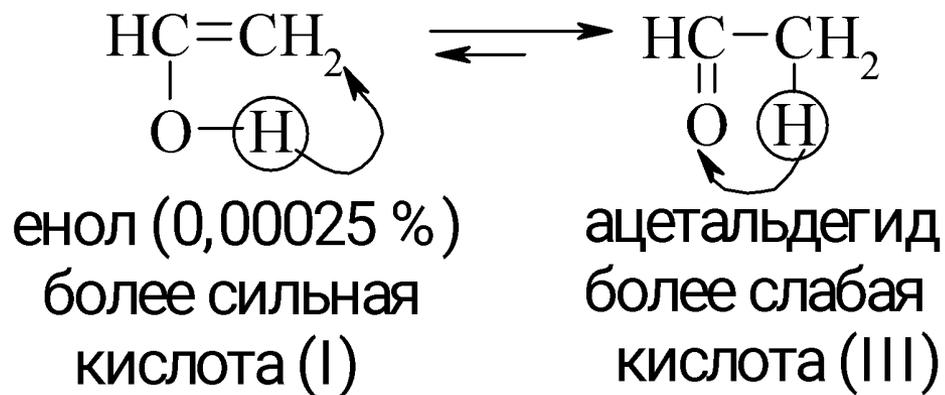


Механизм

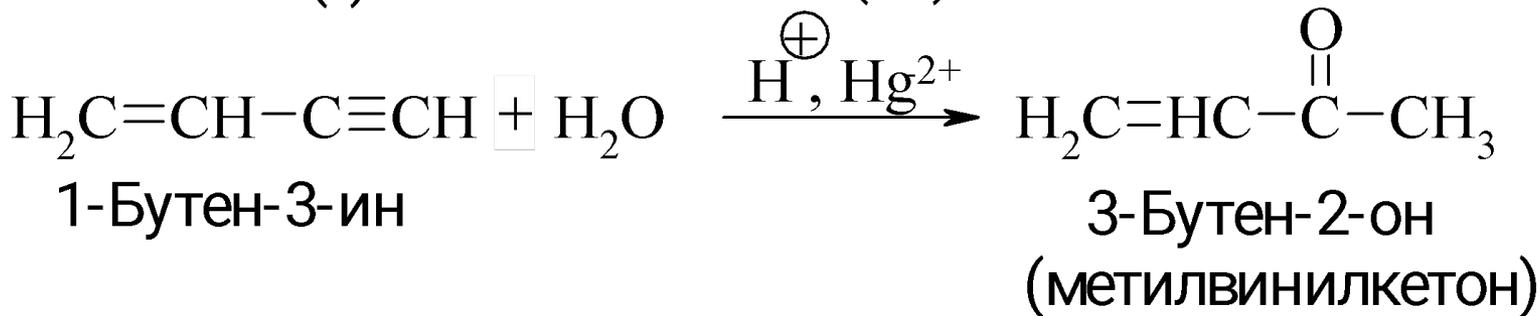




Кето-енольная таутомерия (динамическая изомерия)

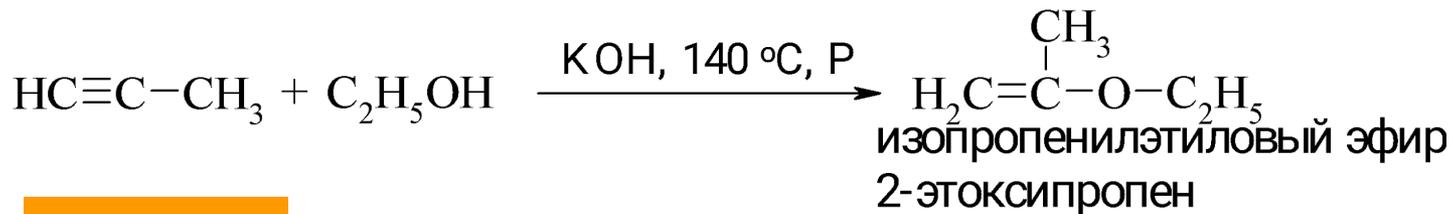


*ОН-кислота сильнее,
чем СН-кислота*

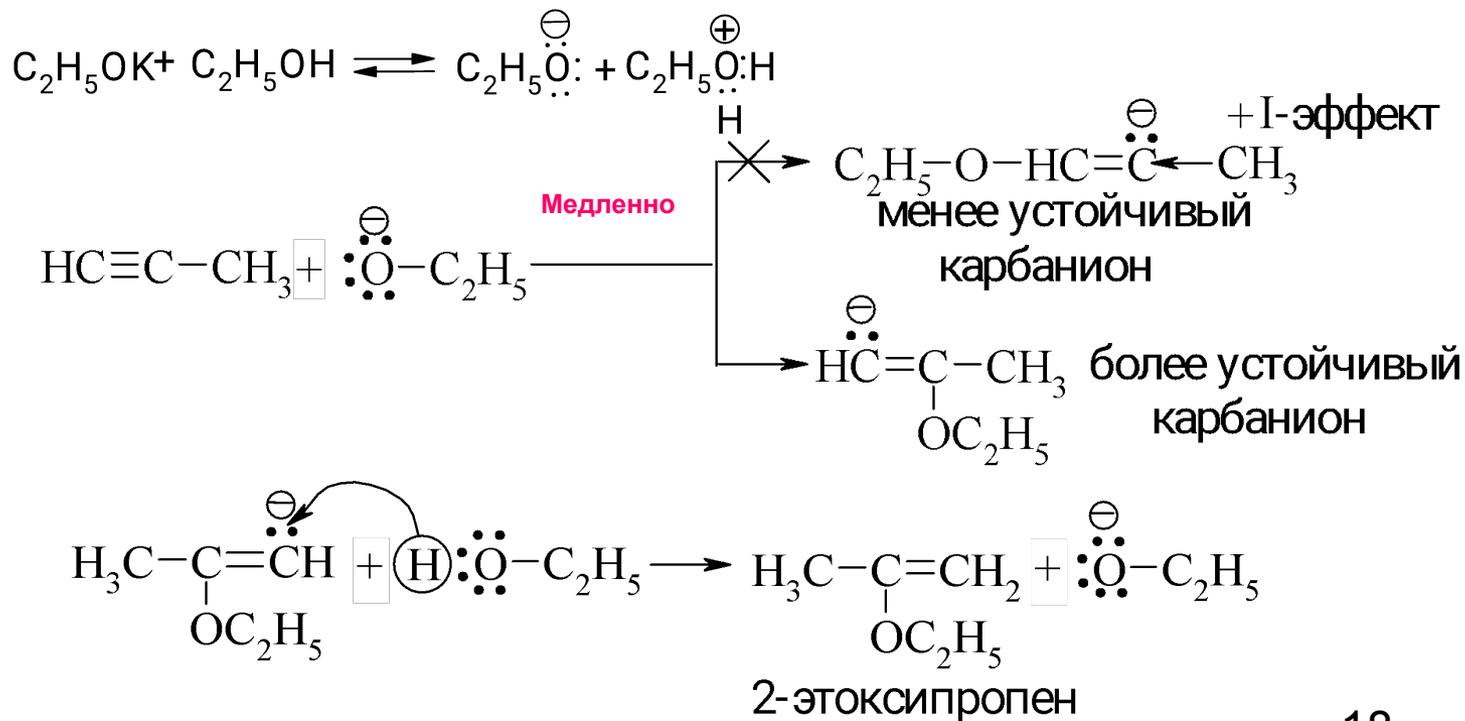


Нуклеофильное присоединение (Ad_N)

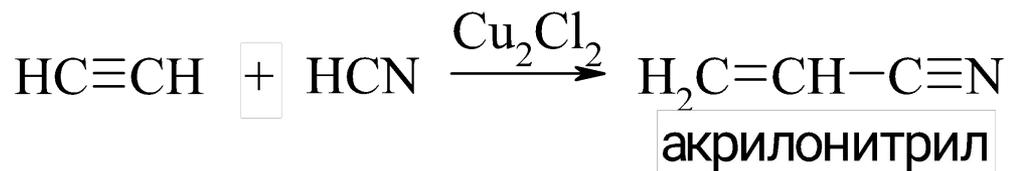
Присоединение спиртов (реакция Фаворского)



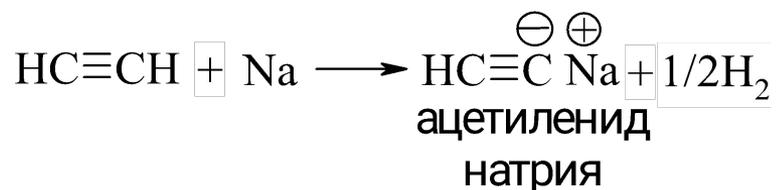
Механизм



Присоединение HCN



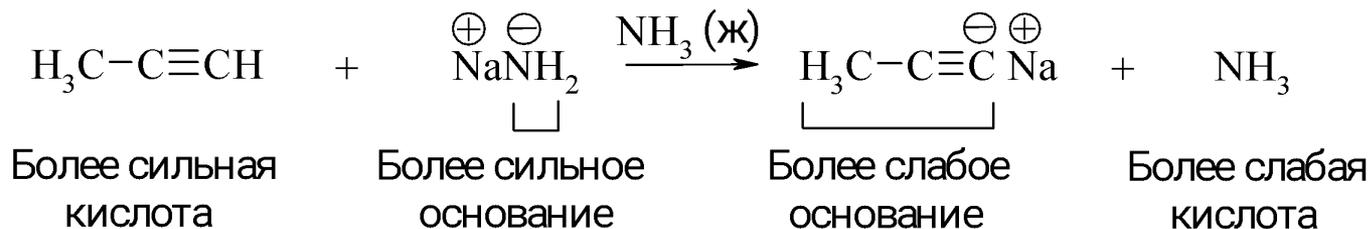
Кислотность алкинов

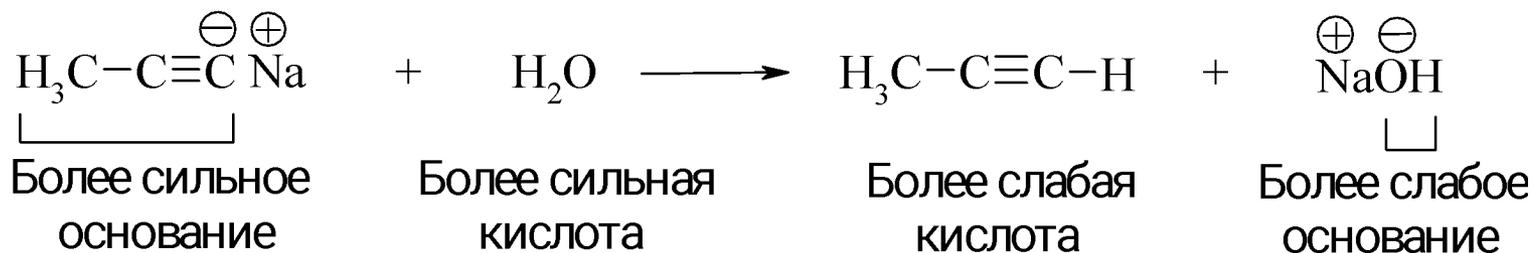


Электроотрицательность
 $C_{sp3} < C_{sp2} < N_{sp3} < C_{sp}$

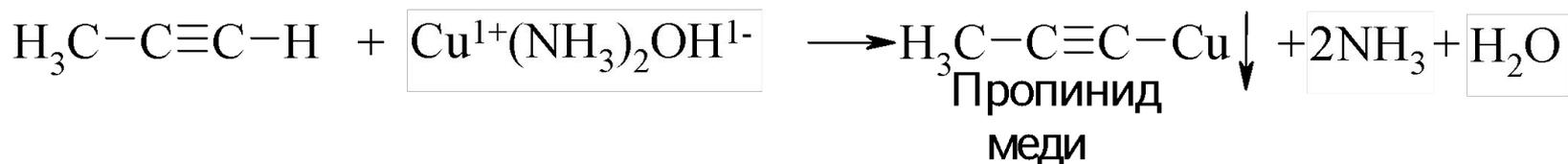
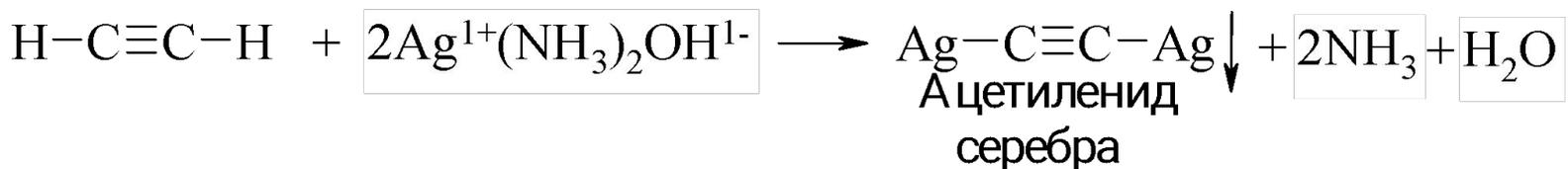
Показатель кислотности некоторых соединений

Вещество	CH ₃ COOH	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	HC≡CH	NH ₃	H ₂ C=CH ₂	CH ₄
<i>pK_a</i>	5,0	15,7	18,0	25,0	36,0	36,5	40,0





Ацетилениды щелочных металлов – ионные соединения

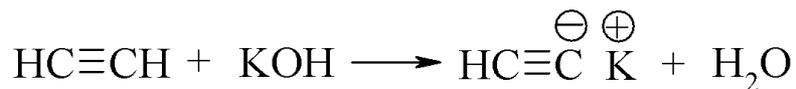


Ацетилениды Ag и Cu – ковалентные соединения

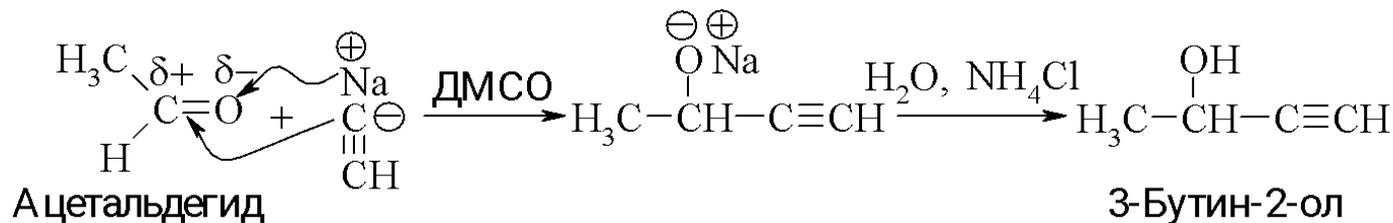
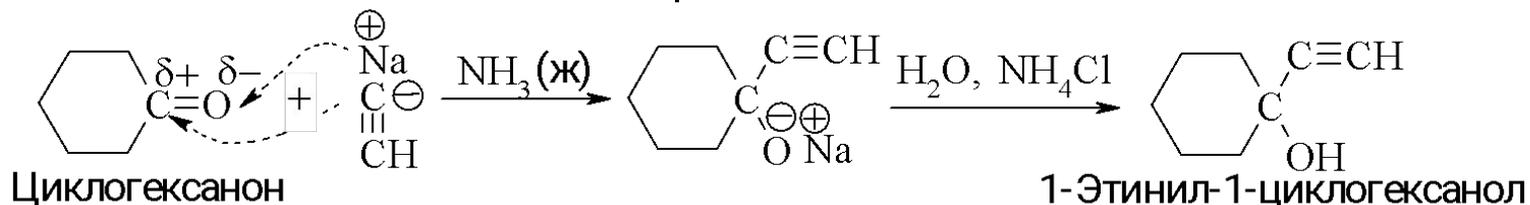
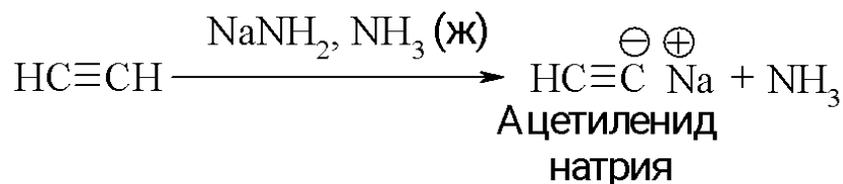
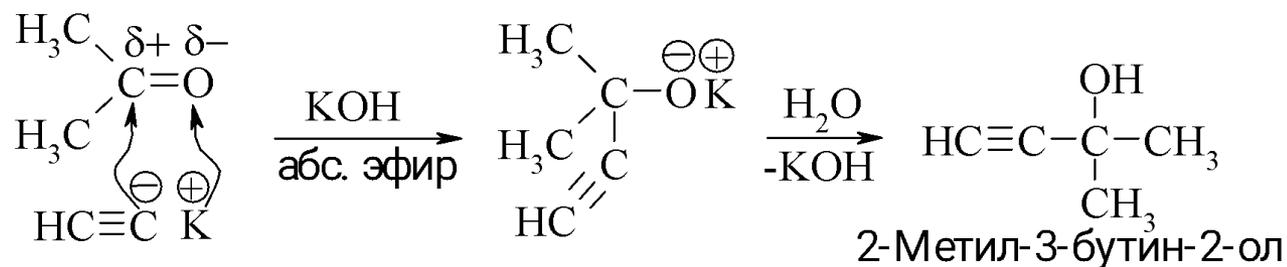
Соли алкинов сильные нуклеофилы. Их используют для получения алкинов сложного строения



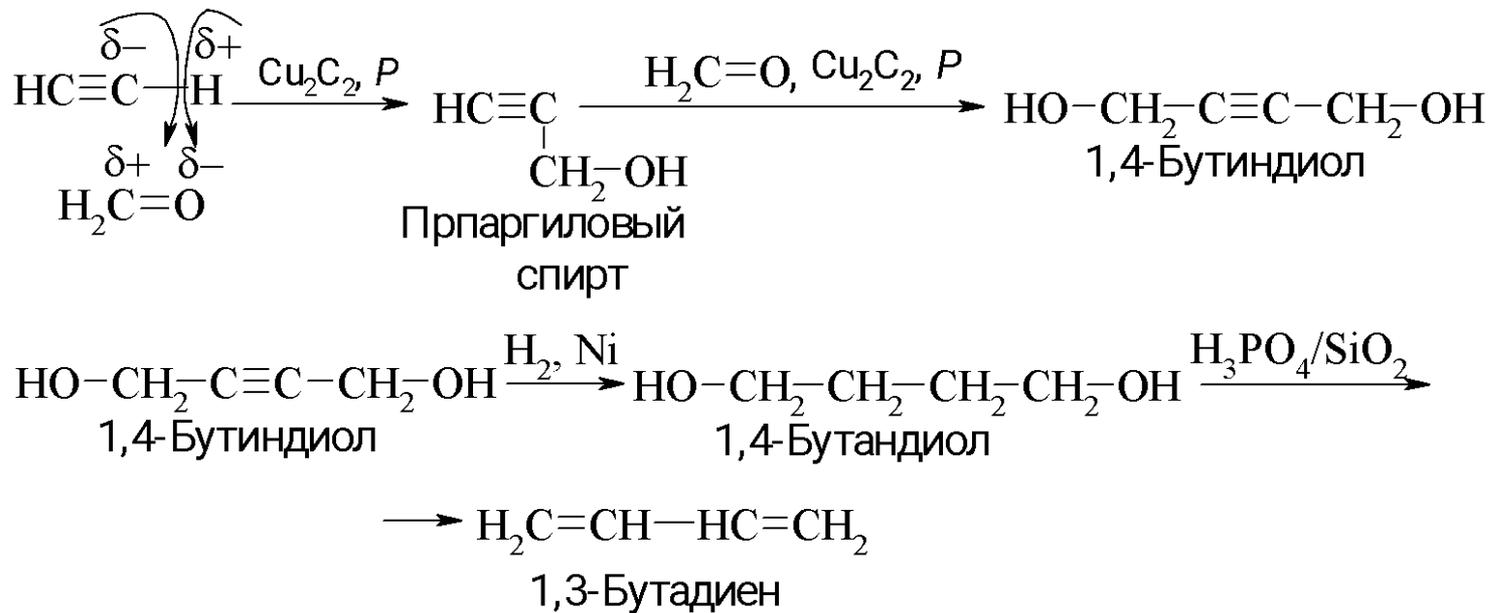
Взаимодействие алкинов с карбонильными соединениями



А. Е. Фаворский, 1900 г.



Синтез 1,3-бутадиена (В.Реппе, 1925 г.).



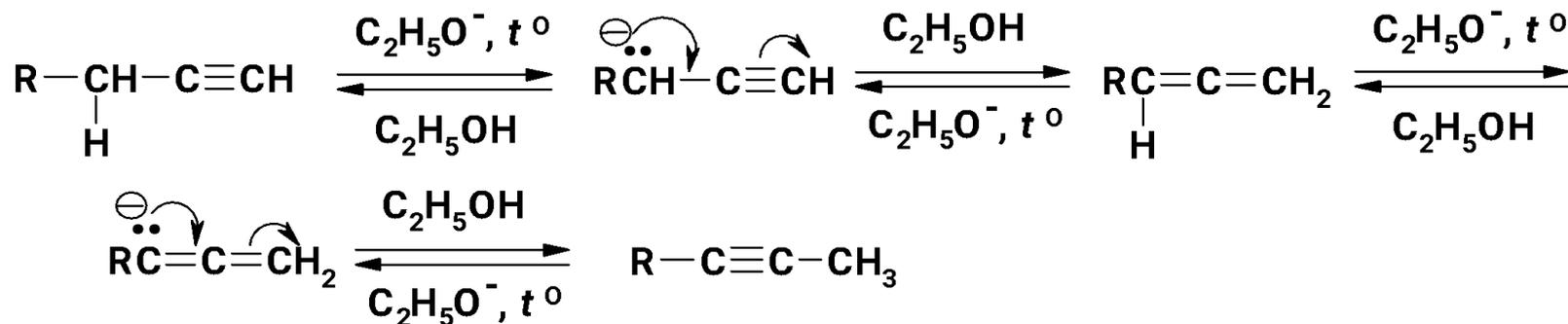
Ацетилен-алленовая перегруппировка и миграция тройной связи

Ф.Е.Фаворский, 1888 г.



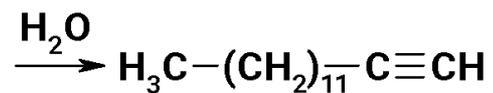
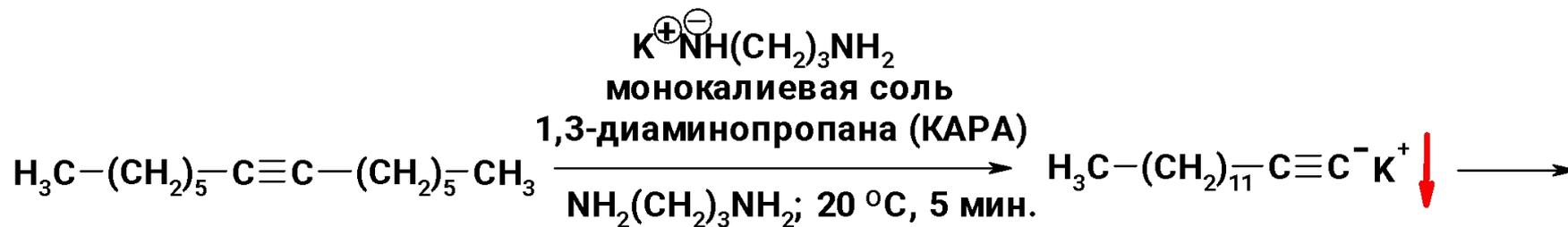
Механизм

Прототропная перегруппировка.



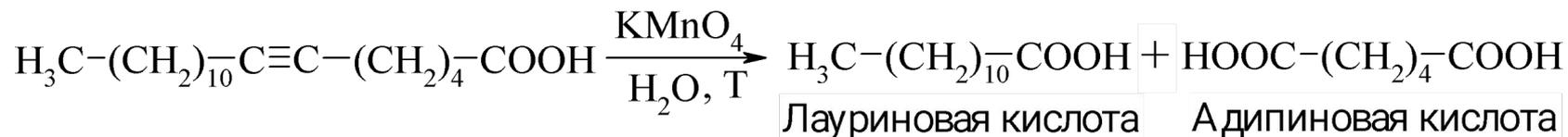
Термодинамический контроль.



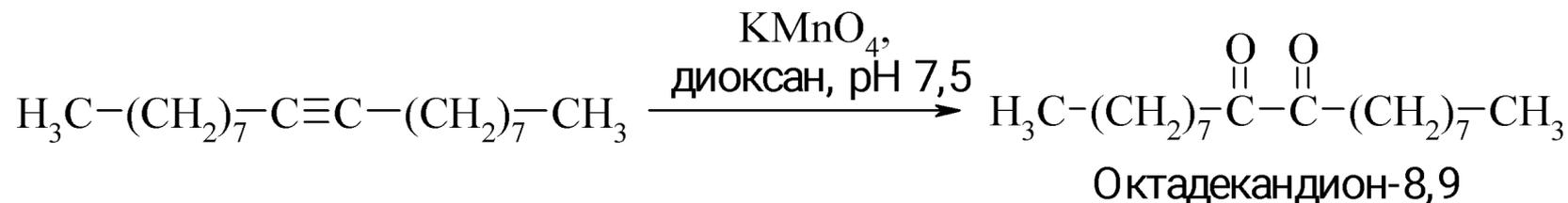


Окисление алкинов

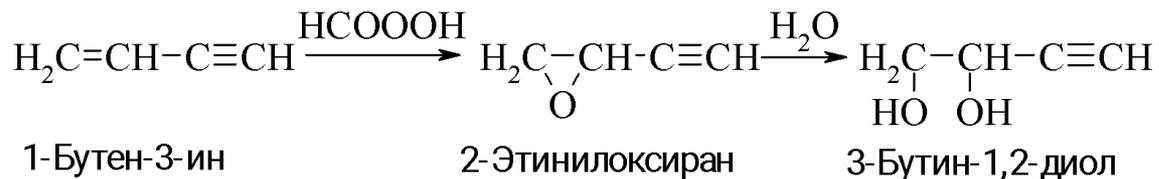
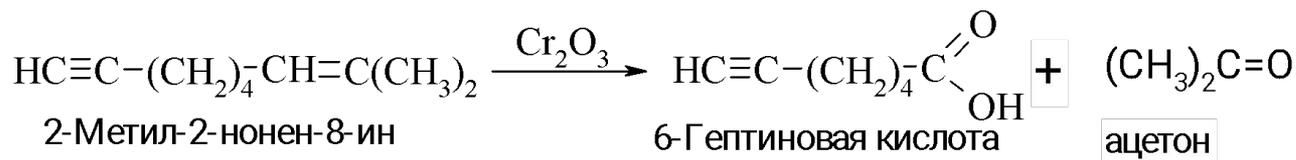
Окисление в «жестких» условиях



Окисление в «мягких» условиях

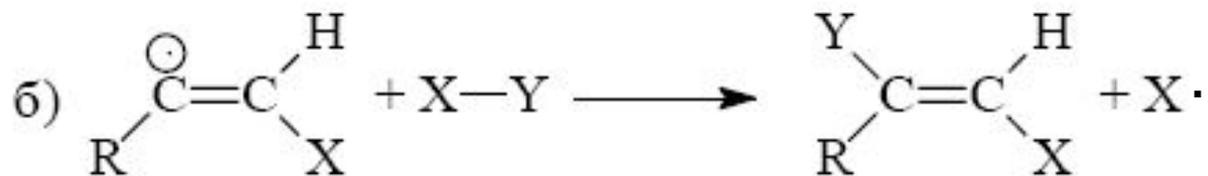
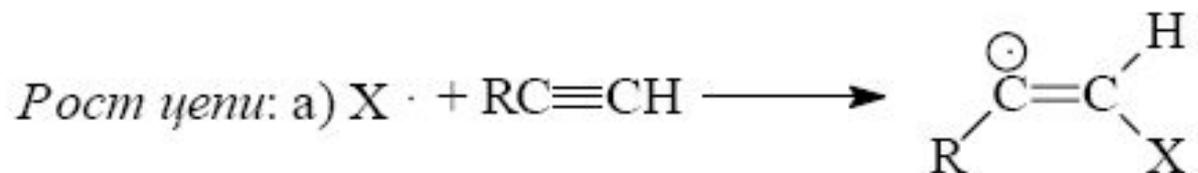
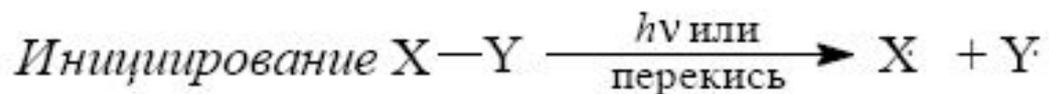


Легче окисляется двойная связь

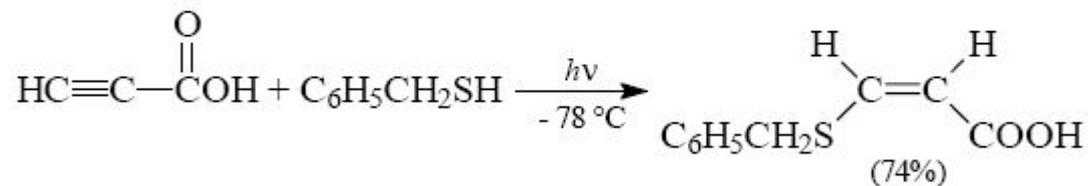
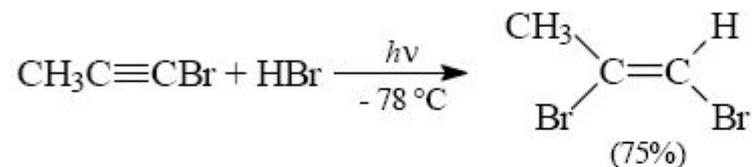


Реакции радикального присоединения к тройной связи (Ad_R)

Присоединение против правила Марковникова

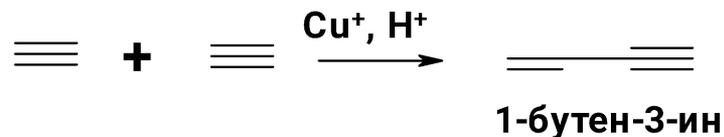


Примеры реакций радикального присоединения. Механизм Ad_R



Олигомеризация и полимеризация.

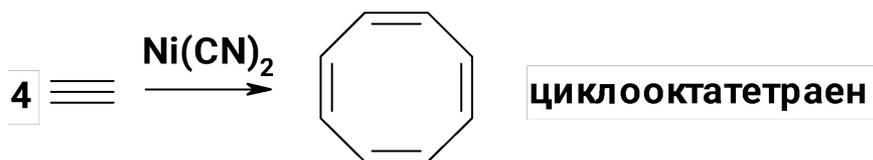
Димеризация. Окислительное сочетание.



Циклотримеризация. Реакция Реппе



Циклотетрамеризация



Полимеризация

