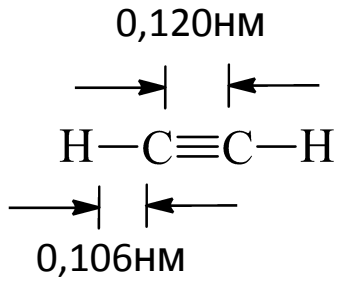
Алкины (Ацетилены)

C_nH_{2n-2}



Тип гибридизации	Электроотрицательность углерода
SP^3	2,5
SP^2	2,8
SP	3,1

SP – 50% - S-характер

Номенклатура

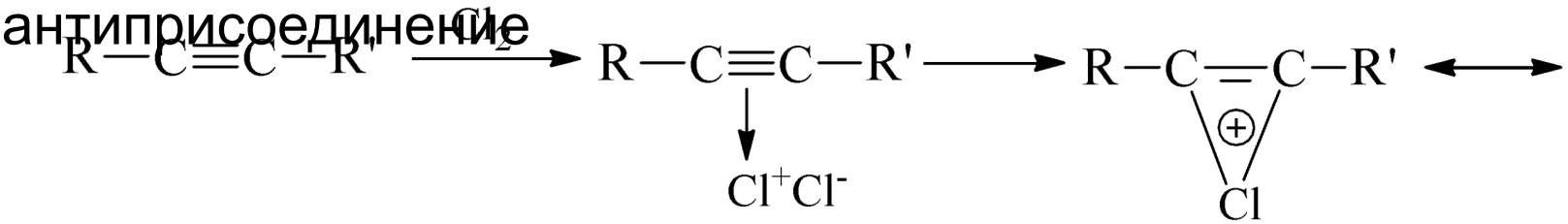
Формула	Тривиальная	Рациональная	ИЮПАК
$HC{\equiv}CH$	Ацетилен	Ацетилен	Этин
$HC{\equiv}C{-}CH_3$	Аллилен	Метилацетилен	1-пропин
$HC{\equiv}C{-}C_2H_5$	Кротонилены	Этилацетилен	1-бутин
$H_3C{-}C{\equiv}C{-}CH_3$	Кротонилены	Диметилацетилен	2-бутин
$HC{\equiv}C{-}C_3H_7$	Валерилены	н-пропилацетилен	1-пентин
$H_3C{-}C{\equiv}C{-}C_2H_5$		Метилэтилацетилен	2-пентин
$(CH_3)_2CH{-}C{\equiv}CH$		Изопропилацетилен	3-метил-1-бутин

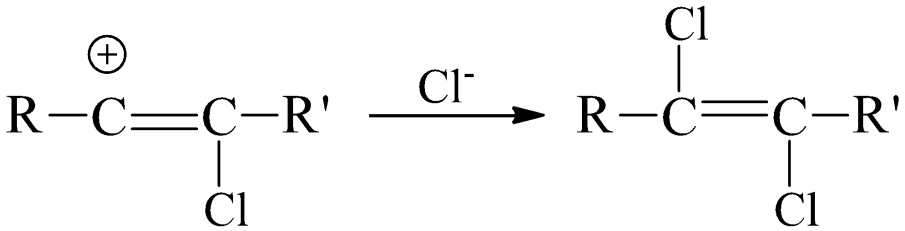
Химические свойства ацетилена и его гомологов

- Реакции по тройной углерод-углеродной связи

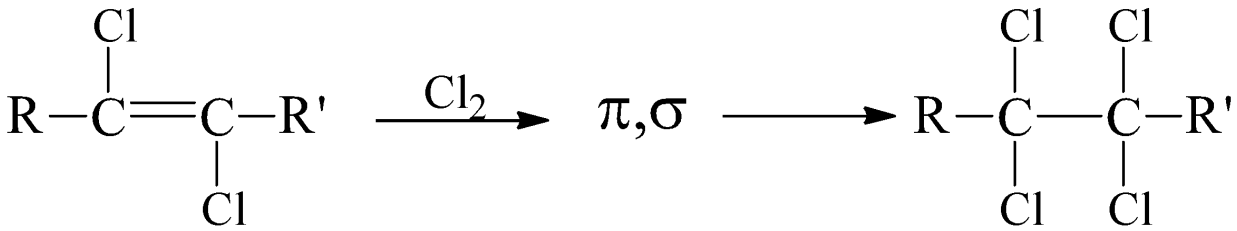
1. <u>Электрофильное присоединение</u>

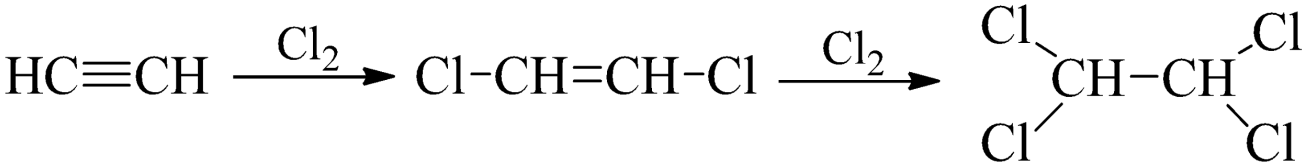
Присоединение галогенов идет как антиприсоединение



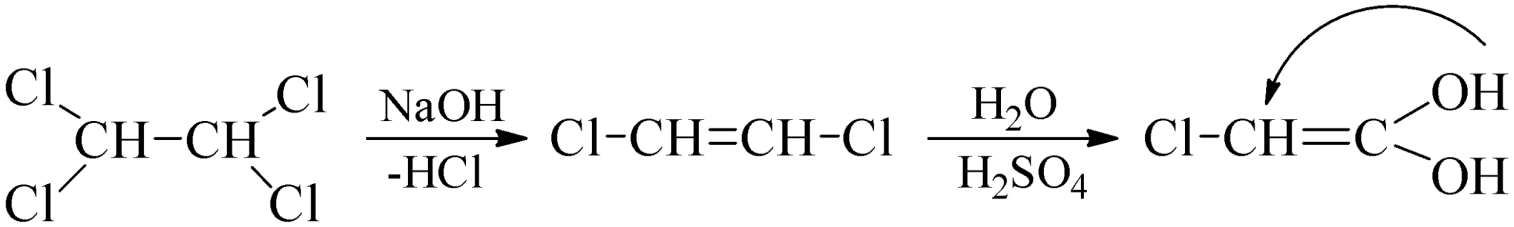


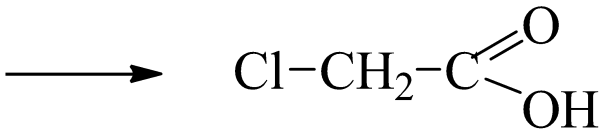
90%



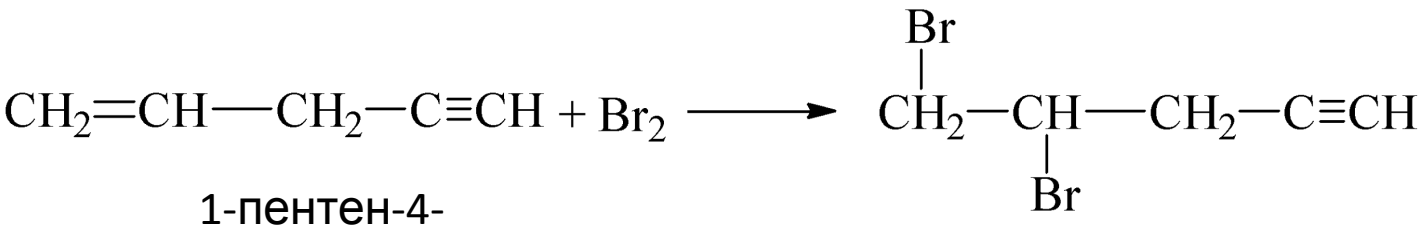


Симм. тетрахлорэтан





Монохлоруксусная кислота



1-пентен-4-ин

4,5-дибромпентин-1

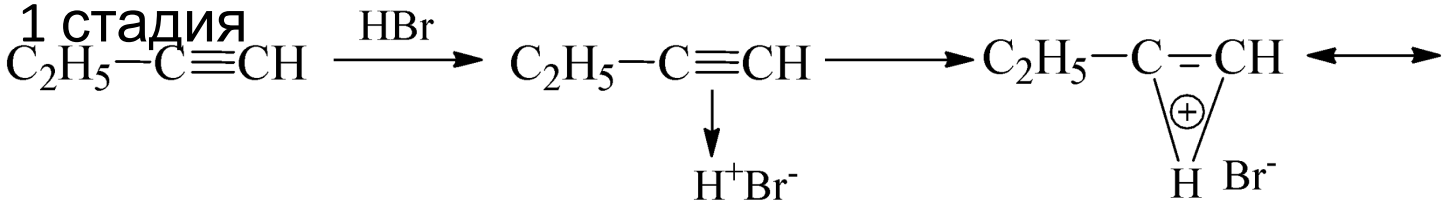
Бром и хлор присоединяются по двойной связи;

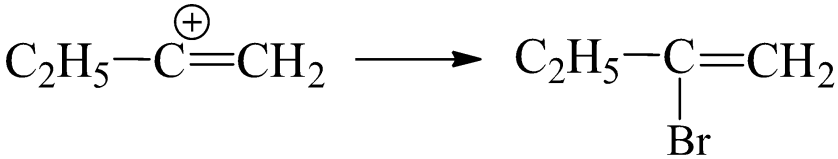
Йод – по тройной

Присоединение галогенводородов.

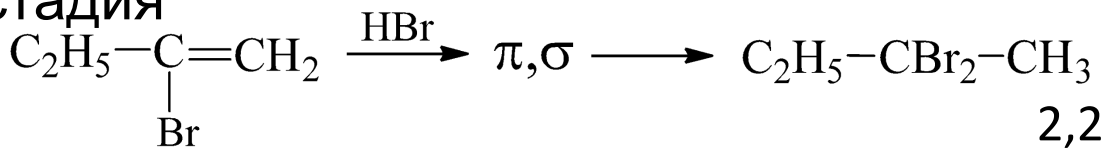
Реакция идет в две стадии по правилу Марковникова.

1 стадия



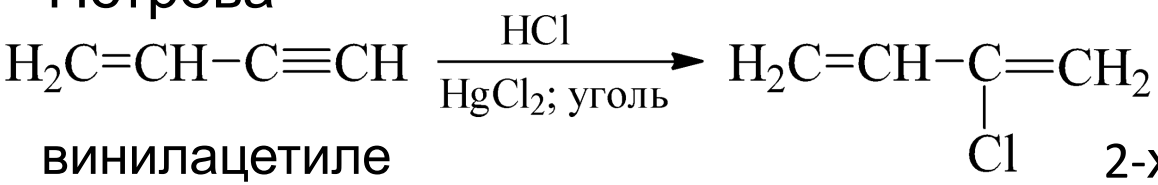


2 стадия



2,2-дибромбутан

Эмпирическое правило А.А. Петрова



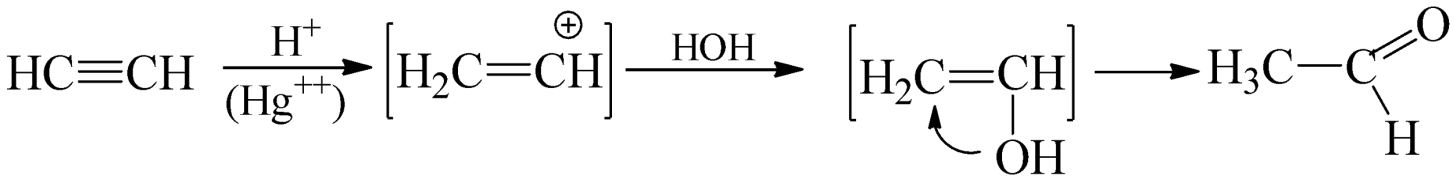
винилацетилен

2-хлор-1,3-бутадиен (хлорпрен)

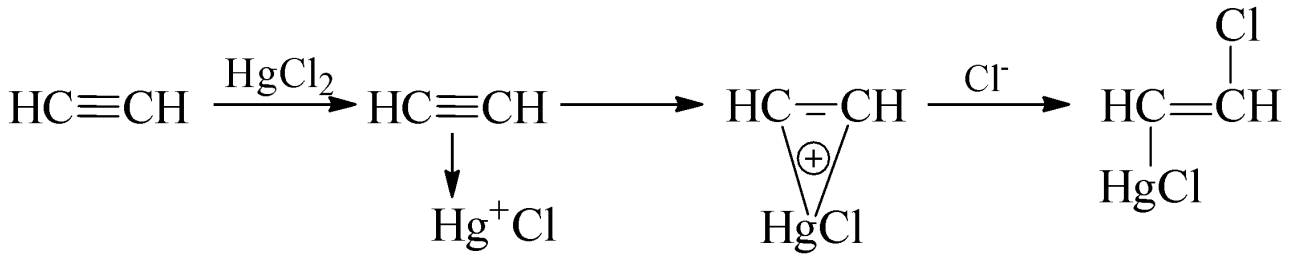
В реакциях с енинами галогенводороды присоединяются по тройной связи

Присоединение воды (реакция Кучерова)

Формально нуклеофильное присоединение.

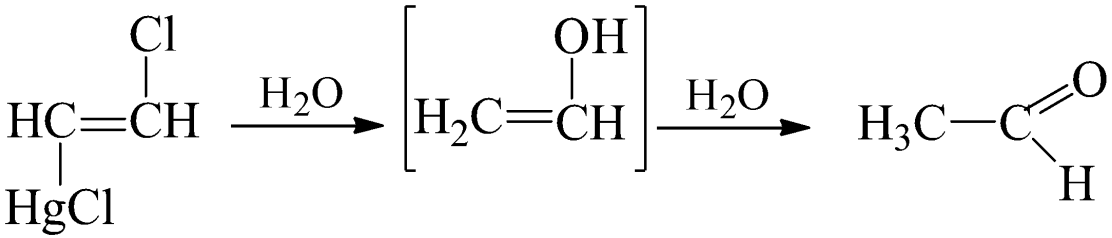


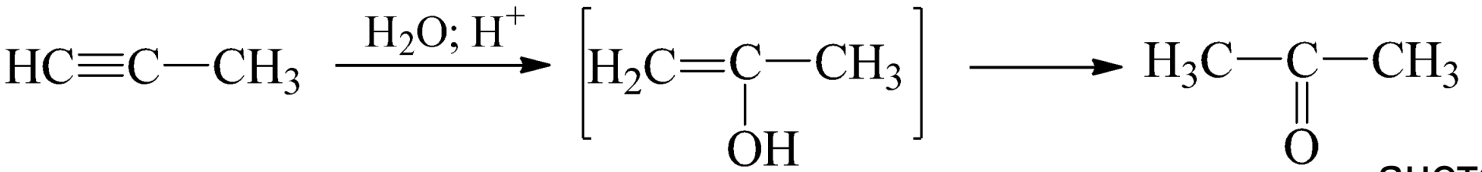
Виниловый спирт



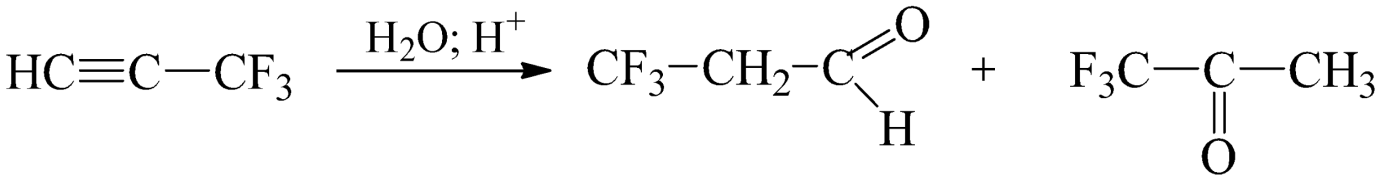
МОС!!!

β-хлорвинилмеркурхлорид





ацетон



смесь

2. Реакции винилирования

А) Присоединение спиртов (Реакция Фаворского).

Реакция идет в присутствии щелочи и под давлением.

$$C_2H_5OH \underset{}{\overset{KOH}{\rightleftharpoons}} C_2H_5O^{-}K^{+} + H_2O$$

$$HC{\equiv}CH + C_2H_5O^{\ominus} \longrightarrow C_2H_5O{-}CH{=}CH^{\ominus} \xrightarrow{C_2H_5OH} C_2H_5O{-}CH{=}CH_2$$

Этилвиниловый эфир

$$CH_3{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[KOH]{C_2H_5OH} CH_3{-}\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{C}{=}CH_2$$

2-этоксипропен

Б) Присоединение карбоновых кислот

$$HC{\equiv}CH + HO{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 \xrightarrow{H_3PO_4} CH_2{=}CH{-}O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3$$

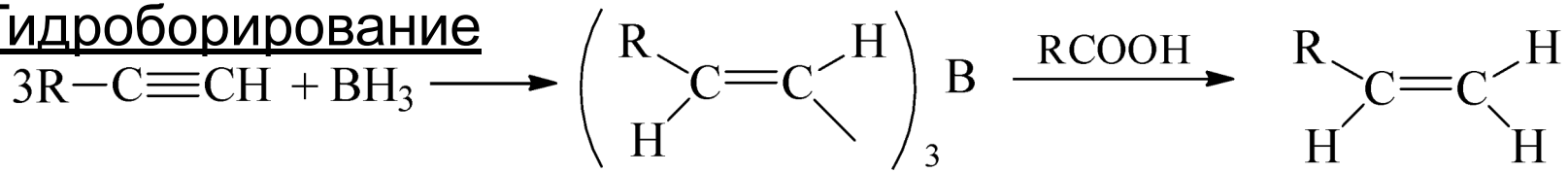
винилацетат

В) Присоединение синильной кислоты

$$HC{\equiv}CH + HCN \xrightarrow{Cu_2Cl_2;\ NH_3} H_2C{=}CH{-}C{\equiv}N$$

акрилонитрил

Г) Гидроборирование



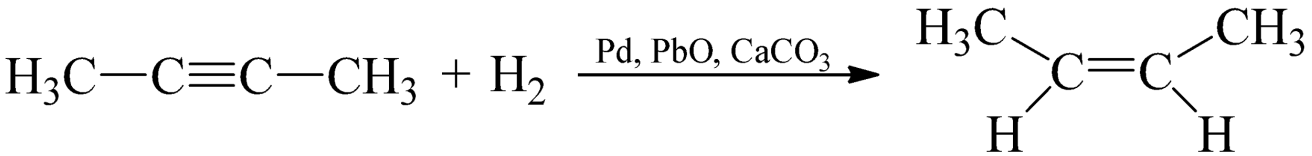
триалкенилборан

3. Восстановление алкинов

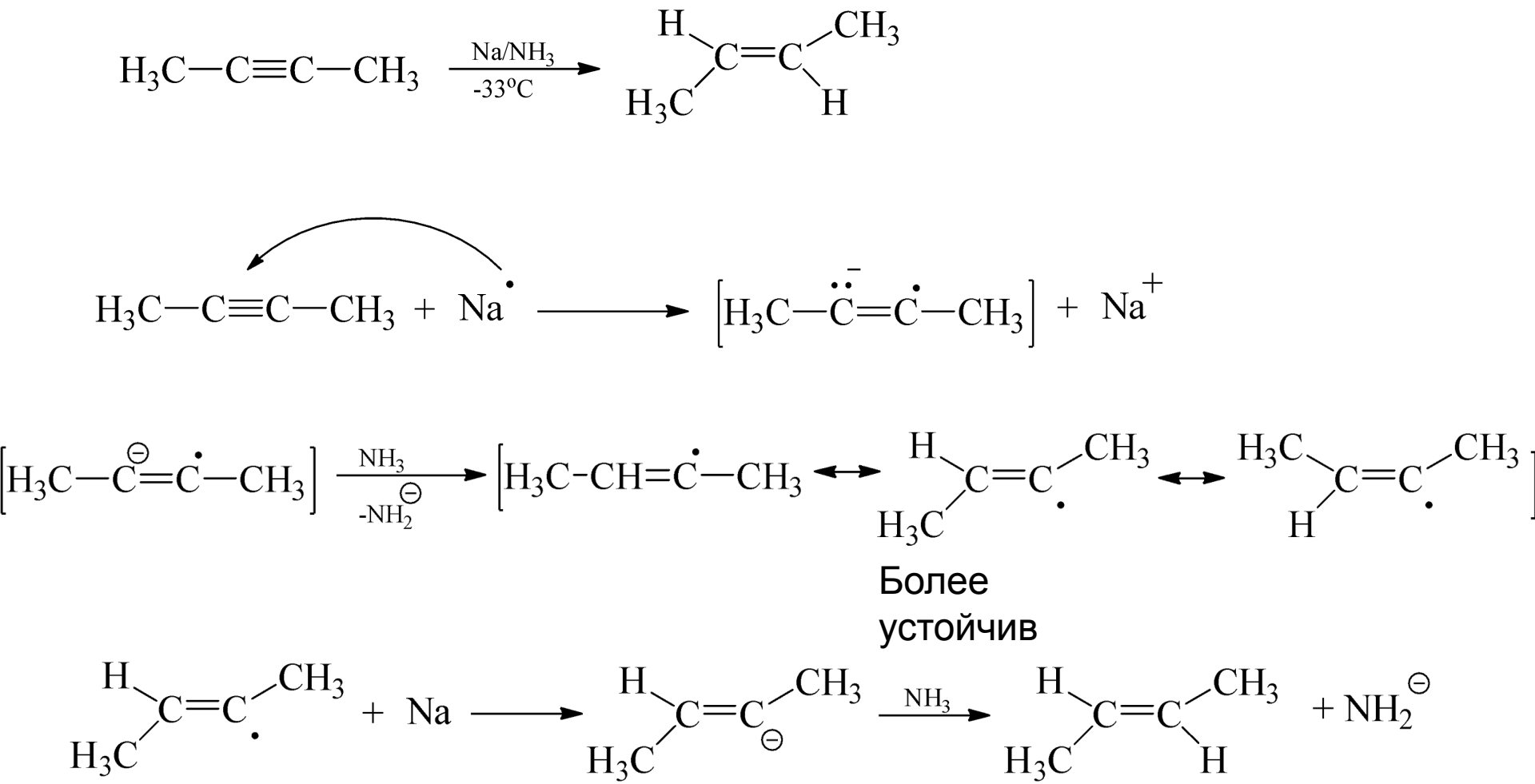
$$HC{\equiv}CH + H_2 \xrightarrow{cat.} H_2C{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{cat.} H_3C{-}CH_3$$

Катализаторы гидрирования/дегидрирования: Pd, Pt, Ni

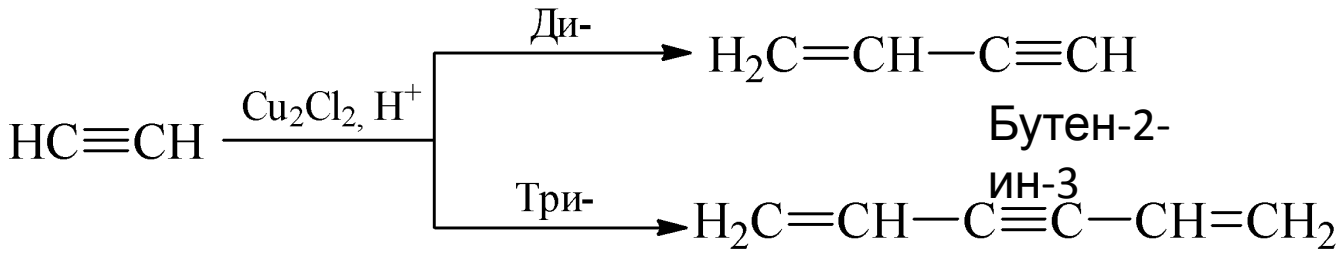
Катализаторы Линдлара: Pd, PbO и $CaCO_3$ для стереоселективного присоединения водорода:



Восстановление натрием в жидком аммиаке



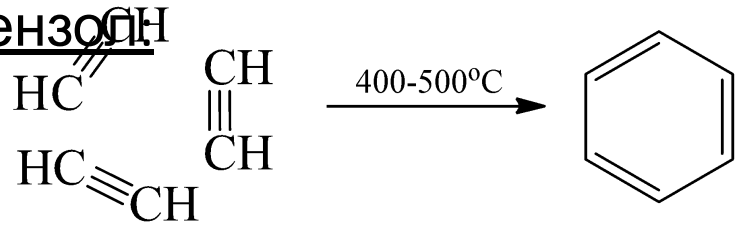
4. Олигомеризация и полимеризация



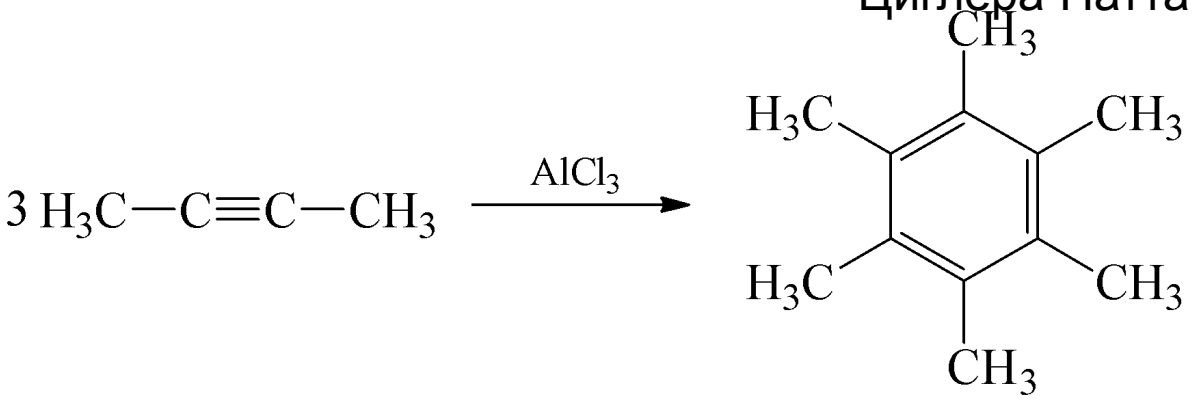
Бутен-2-ин-3

Гексадиен-1,5-ин-3

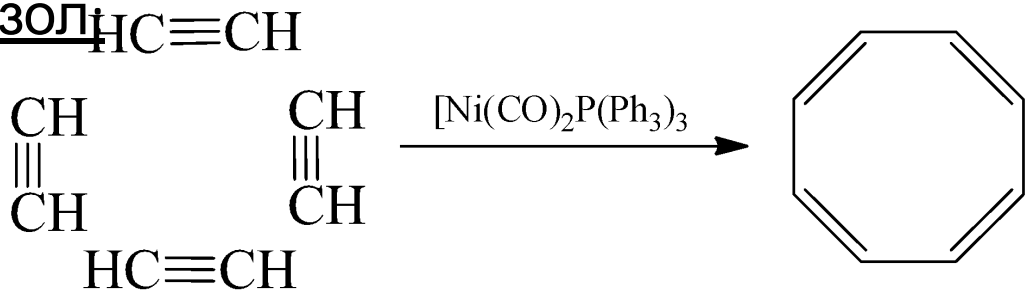
<u>Тримеризация ацетилена в бензол:</u>



1868г. – Бертло (выход низкий);
Зелинский – активированный уголь ~400°C
1948г. – Реппе;
Лучше всего реакция идет на катализаторах Циглера-Натта



Тетрамеризация ацетилена в бензол:



- ## Кислотные свойства алкинов

$$HC{\equiv}CH + [Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow HC{\equiv}CAg \xrightarrow{[Ag(NH_3)_2]OH} AgC{\equiv}CAg$$

Моноацетиленид серебра

$$HC{\equiv}CH + [Cu(NH_3)_2]OH \longrightarrow HC{\equiv}CCu \xrightarrow{[Cu(NH_3)_2]OH} CuC{\equiv}CCu$$

Желто-бурый вишнево-бурый

$$HC{\equiv}CH + Na\,(NH_3)_{\text{Жидк.}} \xrightarrow[-H_2]{} HC{\equiv}CNa \xrightarrow[-H_2]{Na\,(NH_3)_{\text{Жидк}}} NaC{\equiv}CNa$$

Моноацетиленид натрия

$$HC{\equiv}C{-}CH_3 + C_4H_9Li \longrightarrow LiC{\equiv}C{-}CH_3 + C_4H_{10}$$

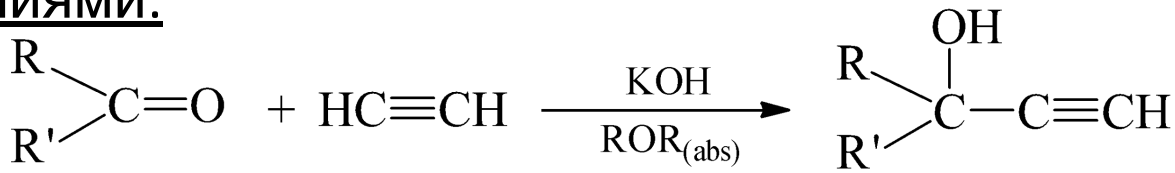
Пропионид лития

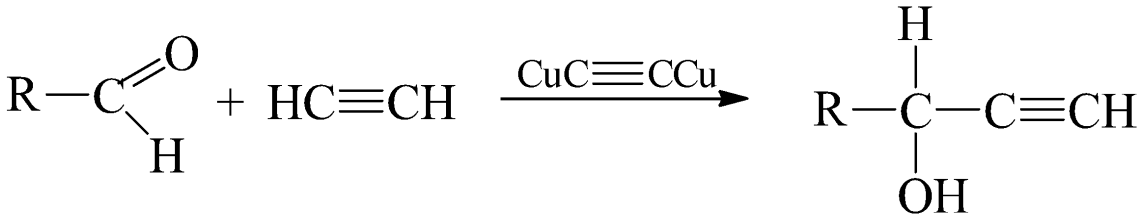
$$HC{\equiv}CH + KMgX \longrightarrow HC{\equiv}CMgX$$

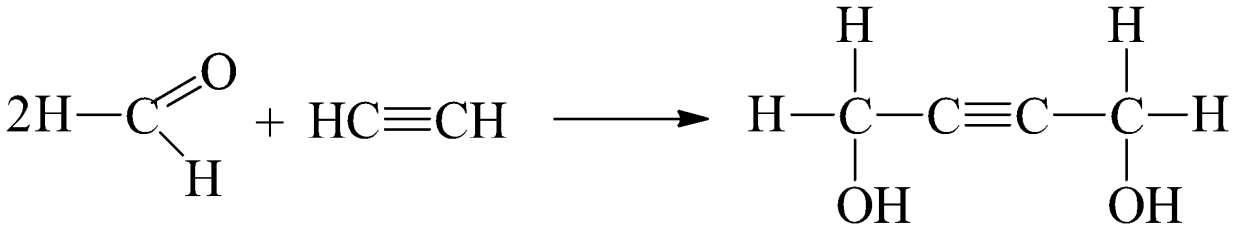
$$XMgC{\equiv}CMgX$$

Реактив Йоцича (1902г.)

Конденсация ацетилена с карбонильными соединениями:

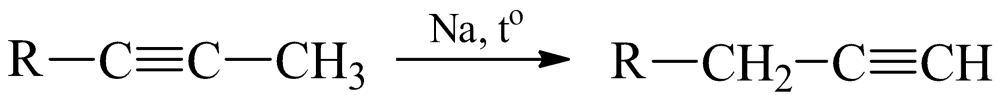


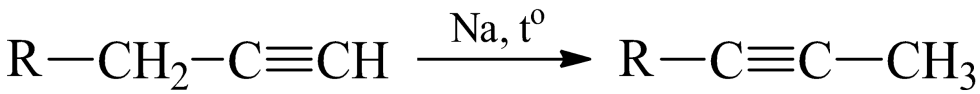




Бутин-2-диол-1,4

Ацетилен-аллен-диеновая перегруппировка (Фаворский):





Способы получения