

Министерство науки и высшего образования РФ
ФГБОУ ВО
«Самарский государственный технический университет»
Химико-технологический факультет
Кафедра органической химии



Направление подготовки
18.03.01 «Химическая технология»
04.03.02 «Химия, физика и механика
материалов»

Органическая химия

Лекция №7

Тема: Ацетиленовые углеводороды (алкины)

Преподаватель: д.х.н., профессор Климочкин Ю.Н.
Самара

Ацетилен

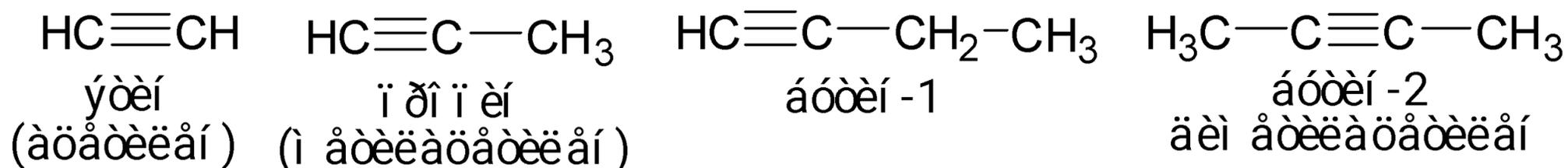


Объем производства – 5 млн. т в год!

Ацетилен ($t_{\text{кип}} = -84^\circ\text{C}$), впервые был получен в 1836 году Эдмундом Дэви нагреванием уксуснокислого калия с древесным углем и последующей реакцией с водой образовавшегося карбида калия.

Номенклатура

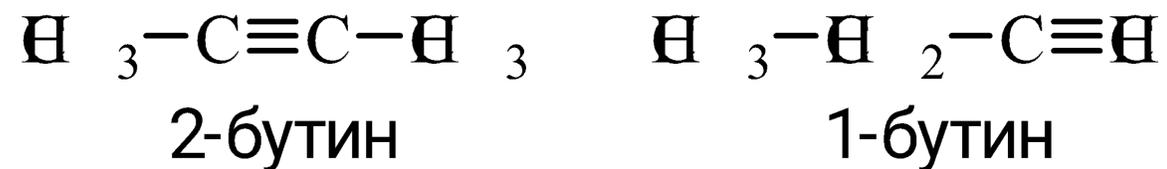
По номенклатуре IUPAC названия алкинов образуются от названий соответствующих алканов заменой суффикса «-ан» на «-ин»; положение тройной связи указывается арабскими цифрами



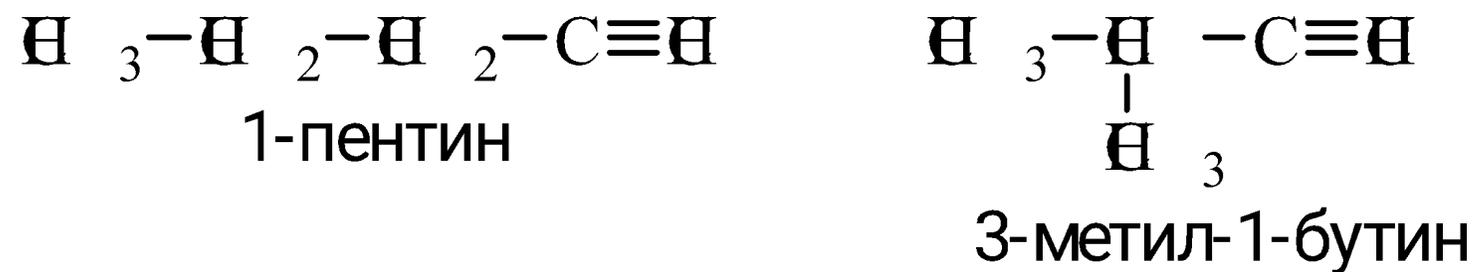
Углеводородные радикалы, образованные от алкинов имеют суффикс «-инил», так $\text{CH}\equiv\text{C}-$ называется этинил, $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3-$ 1-пропинил, $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ называется пропаргил (3-пропинил).

Изомерия

Изомерия алкинов связана с положением тройной связи:

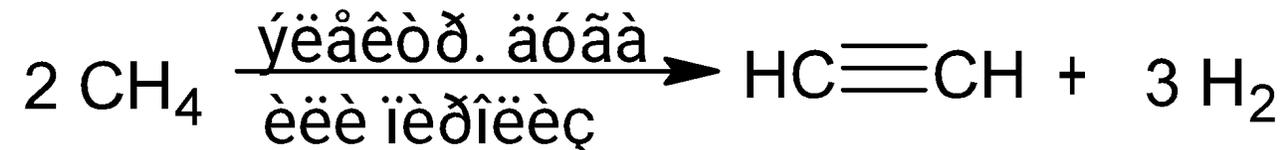
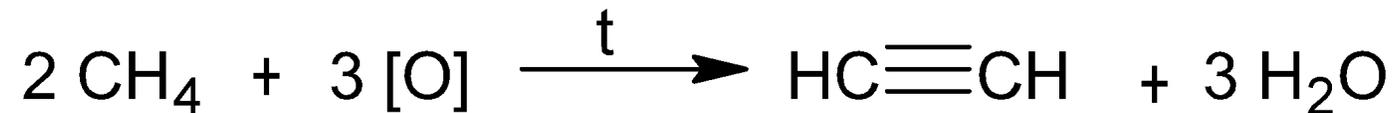


И с изомерией углеродного скелета:



Промышленные способы получения алкинов

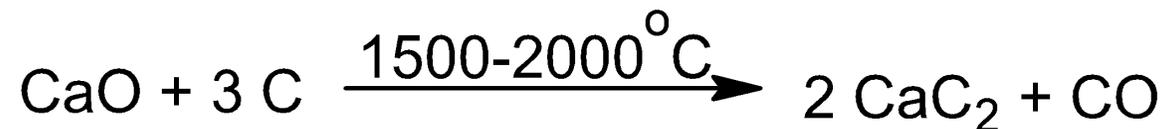
1. Неполное окисление предельных углеводородов:



2. Окислительный пиролиз (электрокрекинг):

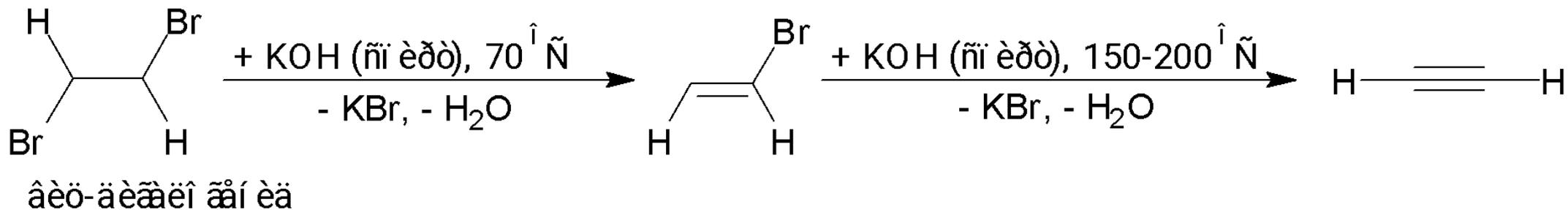
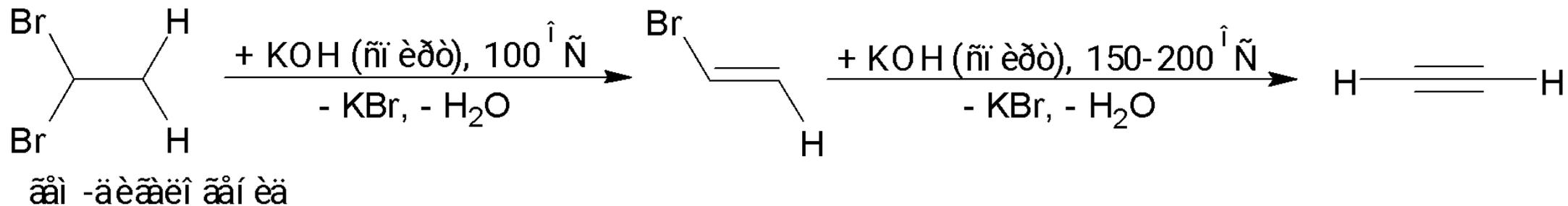


3. Гидролиз карбида кальция:



Лабораторные способы получения алкинов

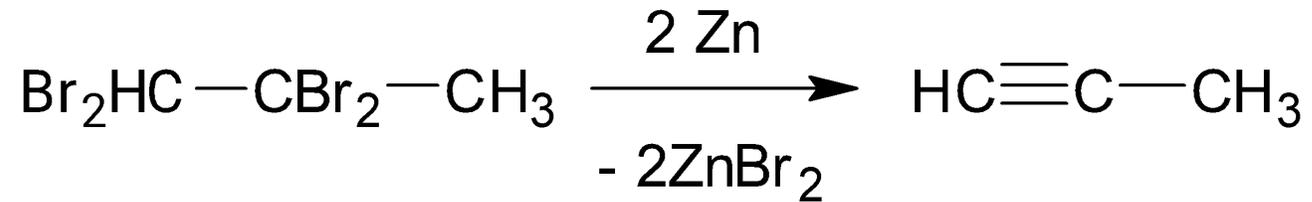
1. Дегидрогалогенирование:



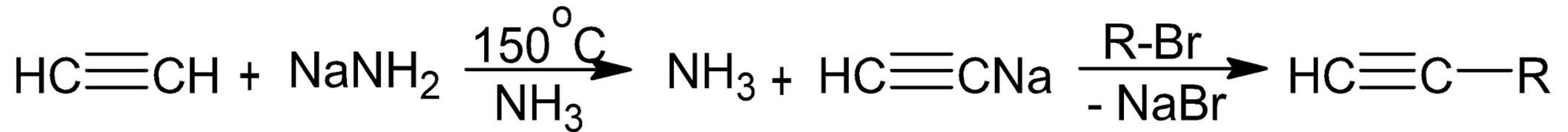
Лабораторные способы получения алкинов



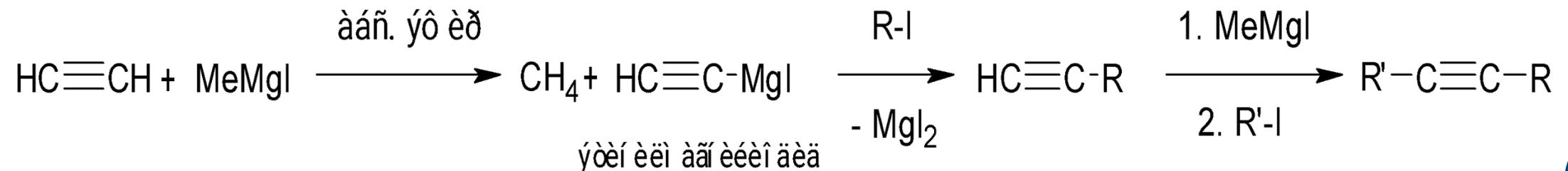
2. Дегалогенирование тетрагалогеналканов:



3. Через металлоорганические соединения (алкилирование ацетиленидов):



4. Реакция Июцича (1902 г.):



Физические свойства алкинов



Закономерности в изменении температур плавления и кипения в ряду ацетиленовых углеводородов сходны с закономерностями в ряду алкенов.

Положение тройной связи в цепи сильно влияет на температуру кипения. Так 1-бутин кипит при $8,5^{\circ}\text{C}$, а 2-бутин – при 27°C .

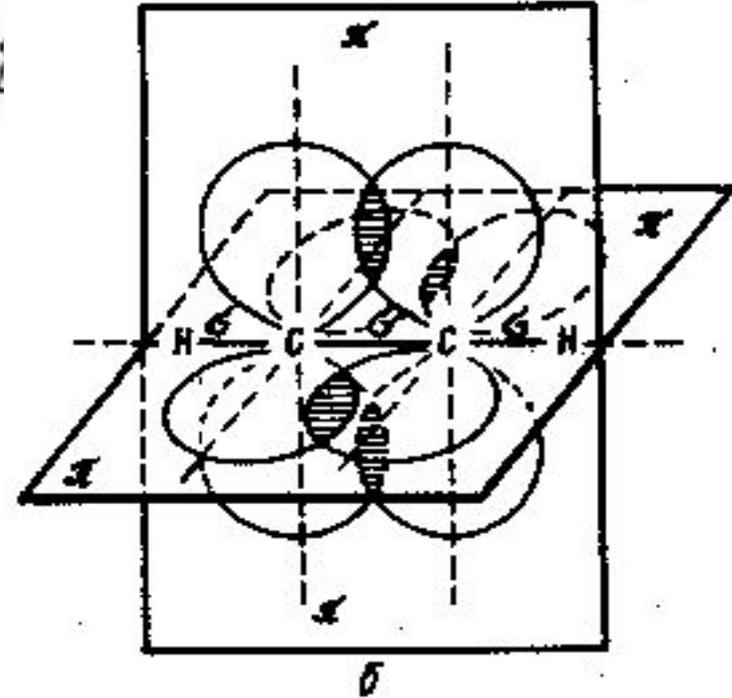
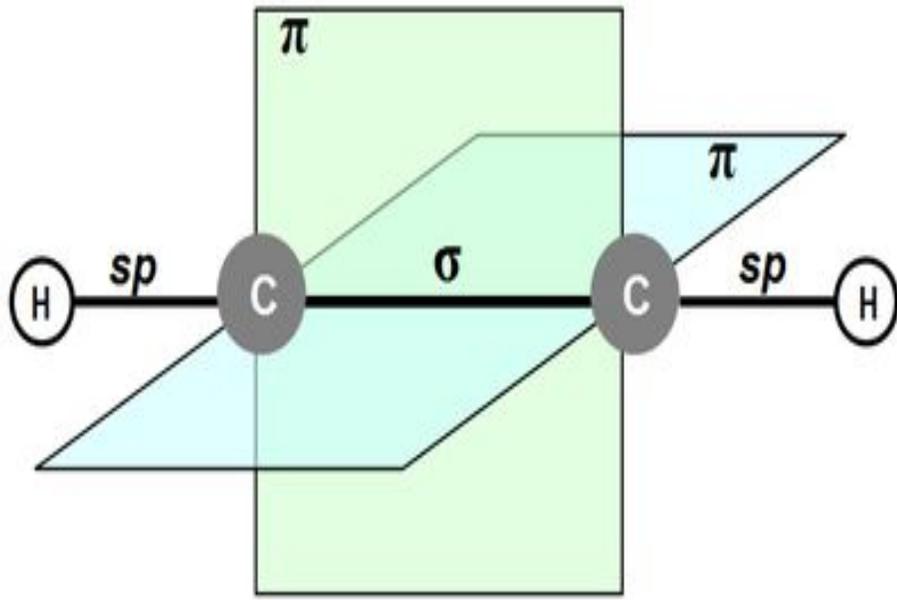
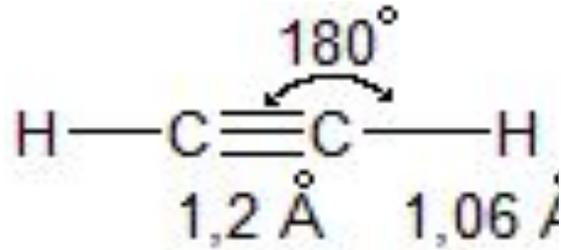
Плотность и показатель преломления ацетиленов выше, чем олефинов и, тем более, парафинов.

Алкины C_2 - C_3 - газы, C_4 - C_{16} - жидкости.
воде.

Хорошо растворимы в

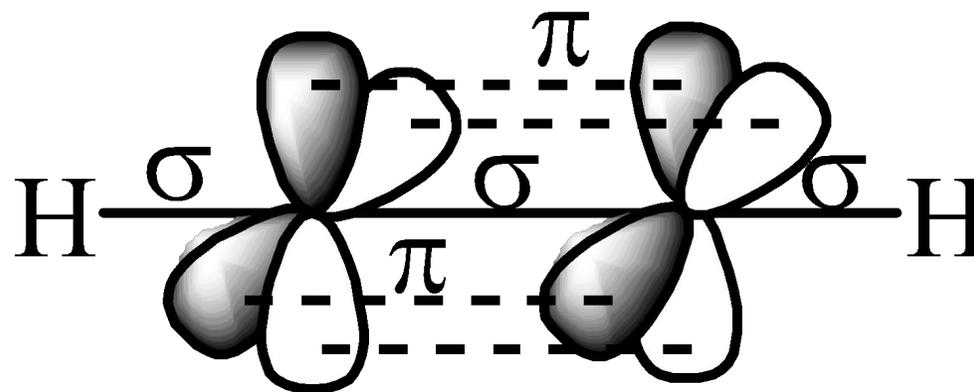
Потенциал ионизации C_2H_2 - 11,4 эВ, метилацетилен – 10,4эВ
 C_2H_4 – 10,5 эВ
 C_2H_6 – 11,6 эВ

Строение тройной связи



Энергия тройной связи в ацетилене - 198 ккал/моль,
этилен – 145 ккал/моль,
этан – 83 ккал/моль

Строение тройной связи



Две гибридные sp -орбитали (по одной от каждого атома углерода) образуют σ -связь.

Оставшиеся негибридизированные p -орбитали располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях и перекрываются с аналогичными орбиталями другого sp -гибридизированного углеродного атома, формируя π -связи. Каждая из этих π -связей располагается во взаимно перпендикулярных плоскостях. Валентные углы равны 180° , т.е. молекула ацетилена линейна.

Химические свойства алкинов



$\equiv\text{C}-\text{H}$ связь в ацетилене сильно поляризована из-за большего ее s-характера при sp-гибридизации.

Электронная пара C-H ближе к атому C (и ядру).

Ацетилен более сильная кислота, чем алкены и алканы, но слабее, чем вода, спирты. Карбанион (ацетиленид-анион) более устойчив, так как в sp-гибридизации s-электрон обладает меньшей энергией и меньшей

	C_2H_4	NH_3	C_2H_2	H_2O
pK_a	36,5	30	25	15,7

Дипольный момент в 1-бутине – 0,8 D (в 1-бутене – 0,3 D)

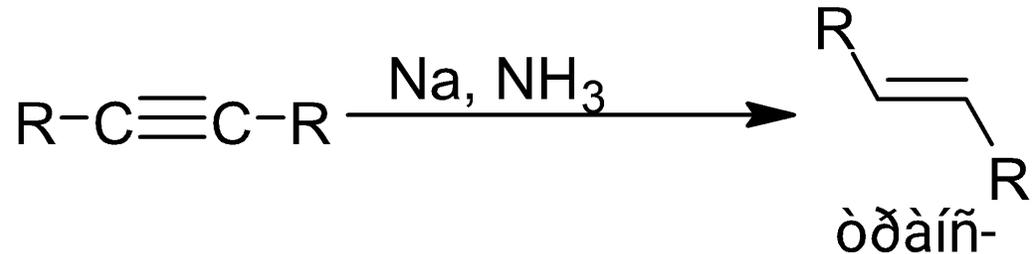
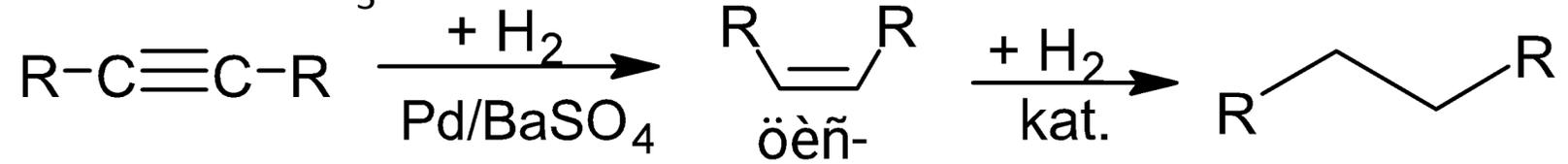
Электроотрицательность атома углерода в sp^3 -гибридизации – 2,5, в sp^2 – 2,7, в sp – 3,2

Химические свойства. Реакции

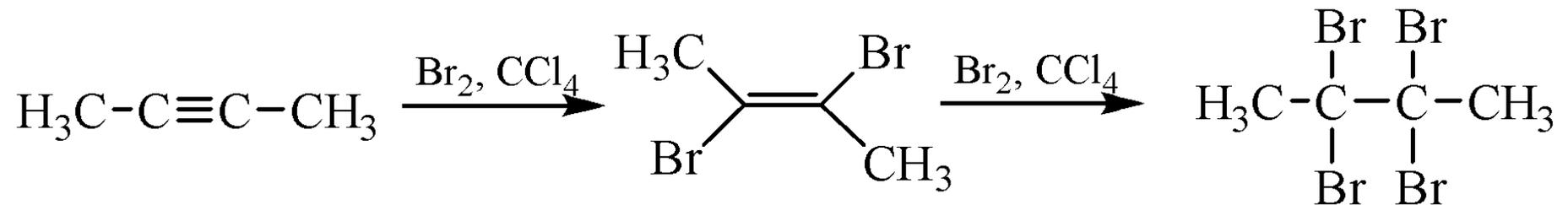
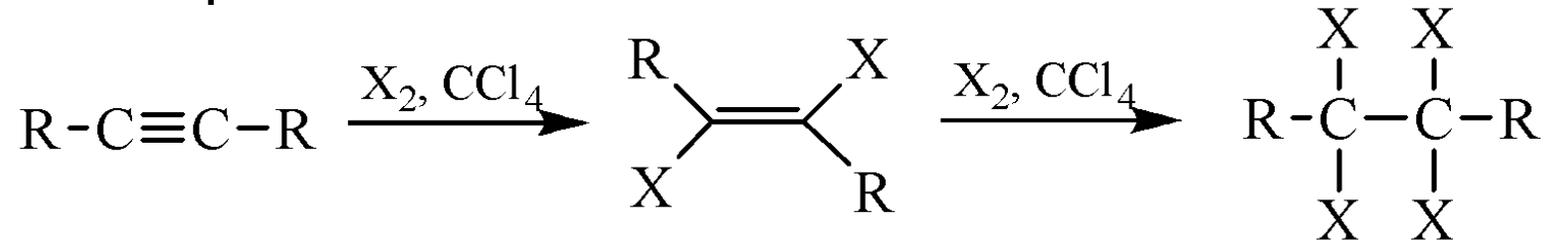


присоединения.

1. Гидрирование: (Линдлар = Pd/PbO/CaCO₃)



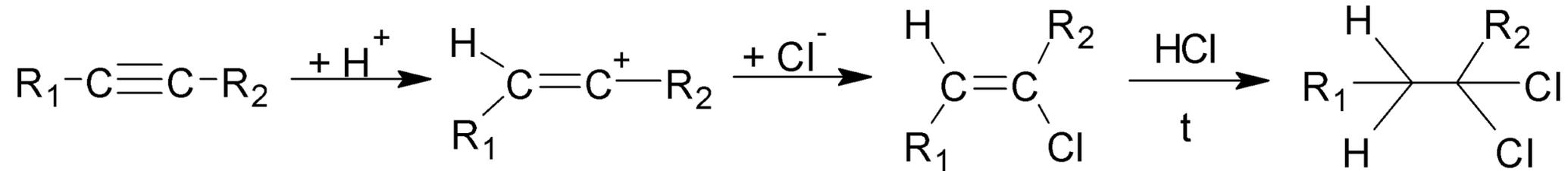
2. Галогенирование алкинов идет как транс-присоединение и протекает аналогично галогенированию алкенов:



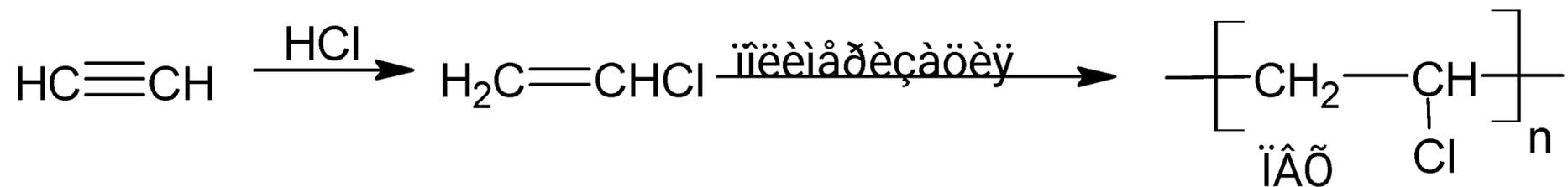
Химические свойства. Реакции присоединения.



3. Гидрогалогенирование. Реакция идёт по правилу Марковникова (Ad_E):



Наличие 2 π -связей определяет возможность по сравнению с алкенами присоединения 2 молей реагента



В присутствии перекисей – против правила Марковникова:

Химические свойства. Реакции

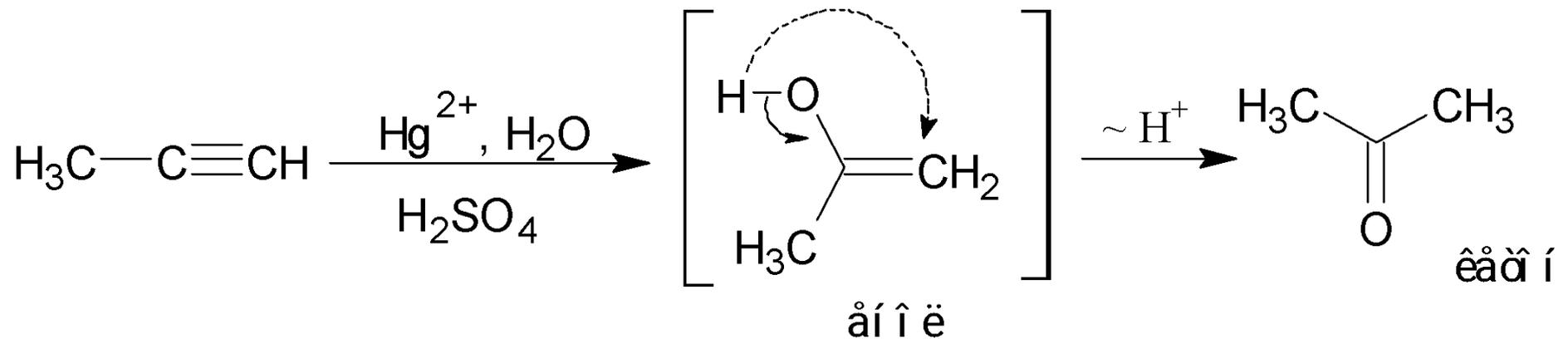


4. Гидратация.

присоединения.

В присутствии солей ртути алкины присоединяют воду с образованием ацетальдегида (для ацетилен) или кетонов (для прочих алкинов).

Эта реакция известна как реакция Кучерова (1881 г.):

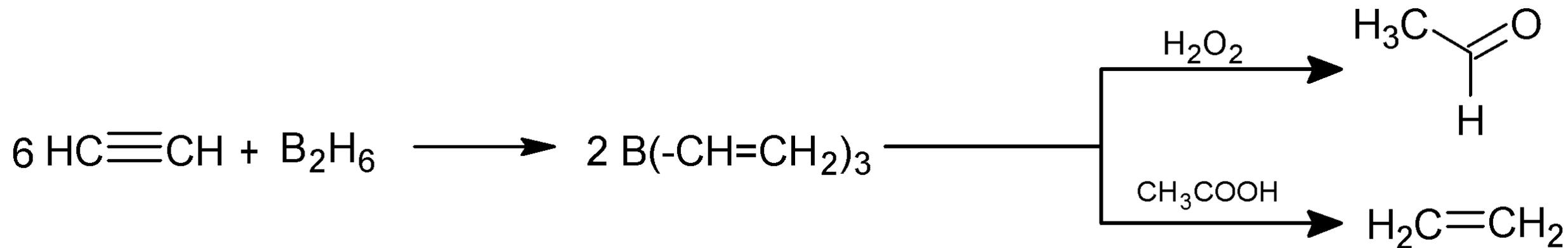


Кето-енольное равновесие представляет собой один из видов прототропного равновесия (равновесия между соединениями, отличающимися только положением атомов водорода и электронов).

Этот тип превращений называют **таутомерией**.

Химические свойства. Реакции присоединения.

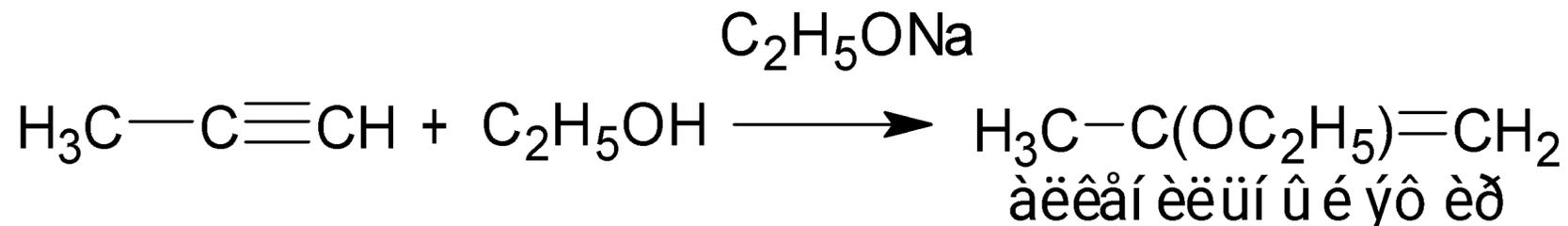
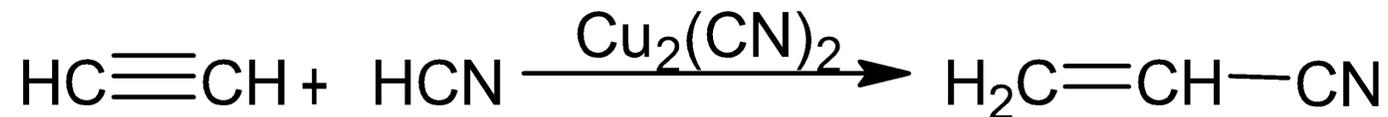
5. Гидроборирование:



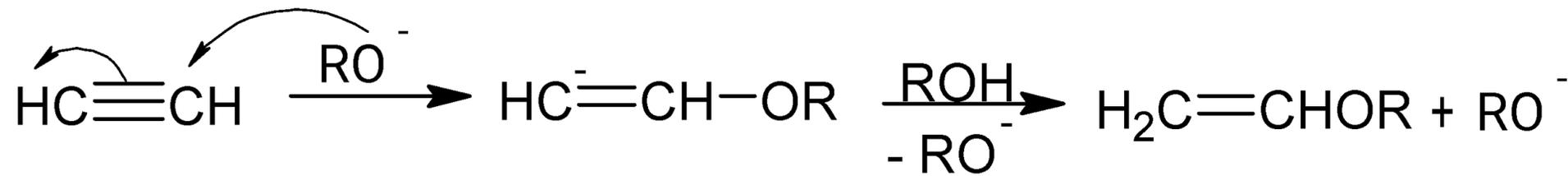
Химические свойства. Реакции присоединения.



6. Реакции винилирования:



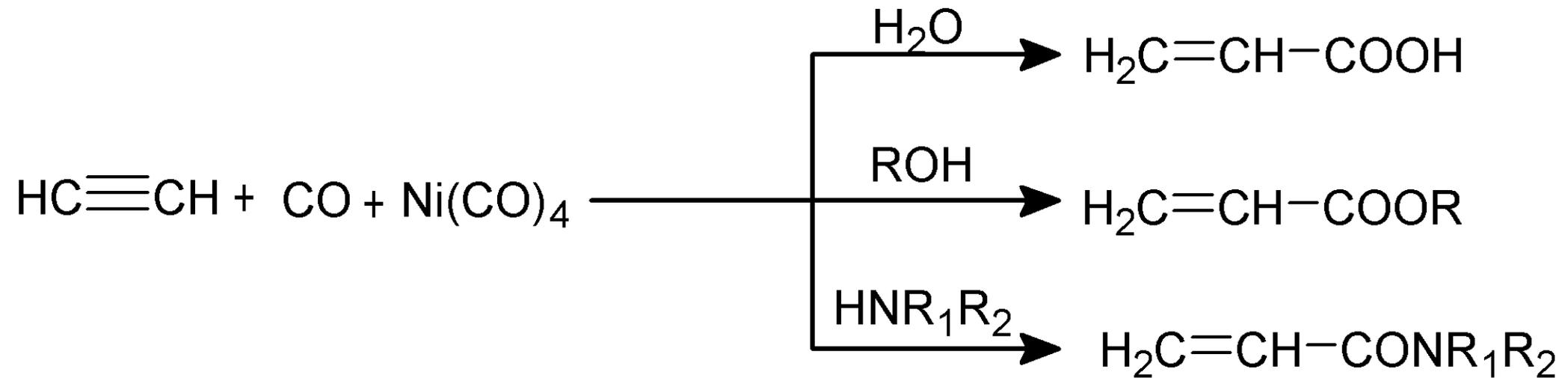
Механизм:



Химические свойства. Реакции присоединения.

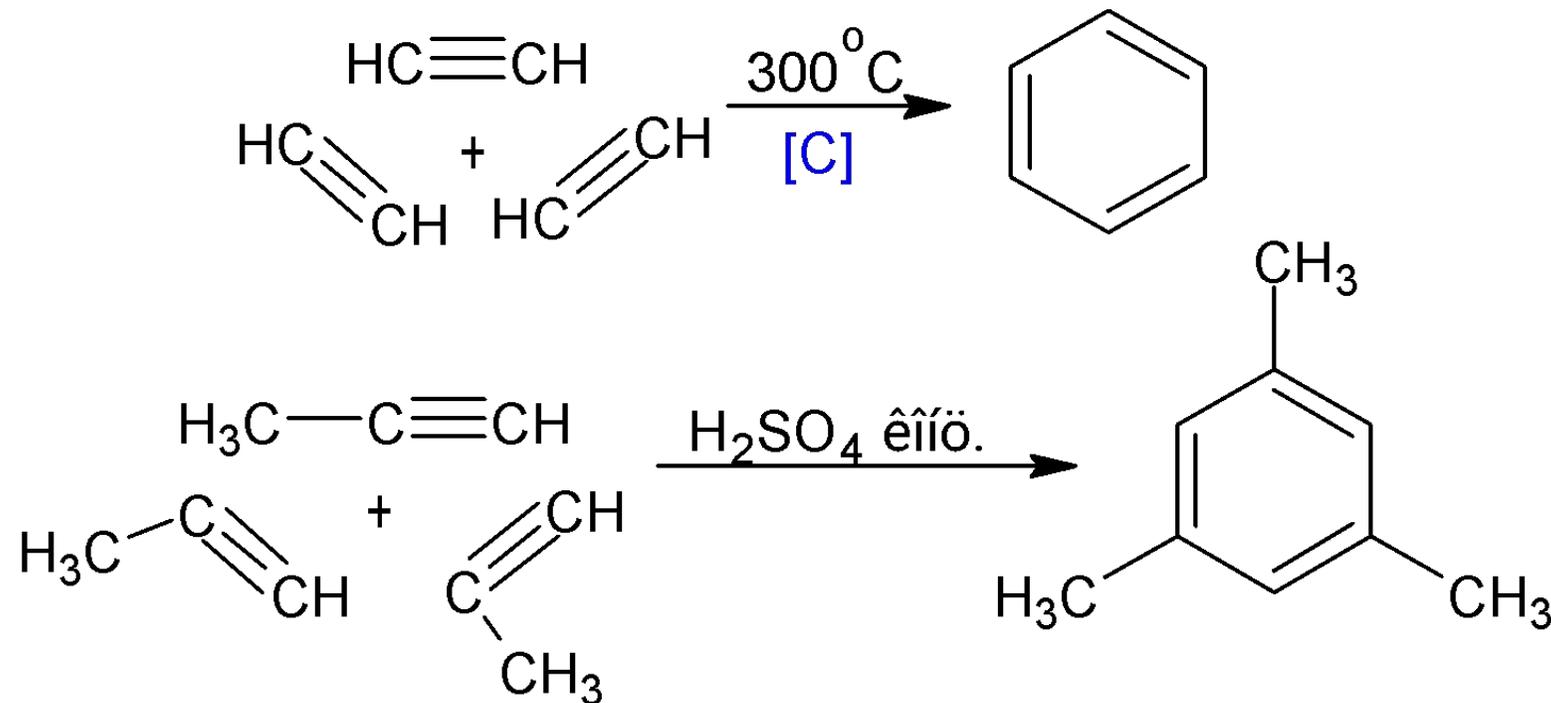


8. Карбонилирование:



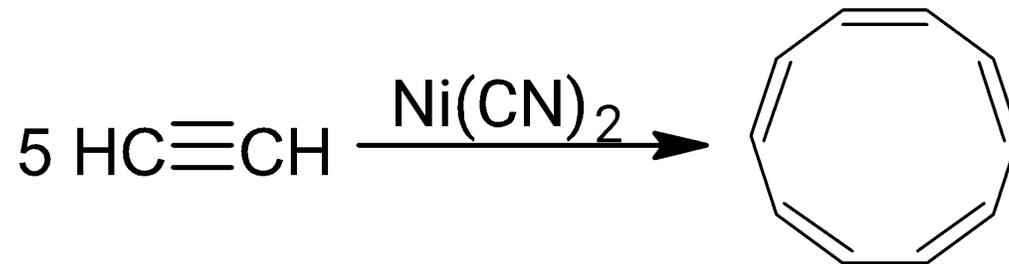
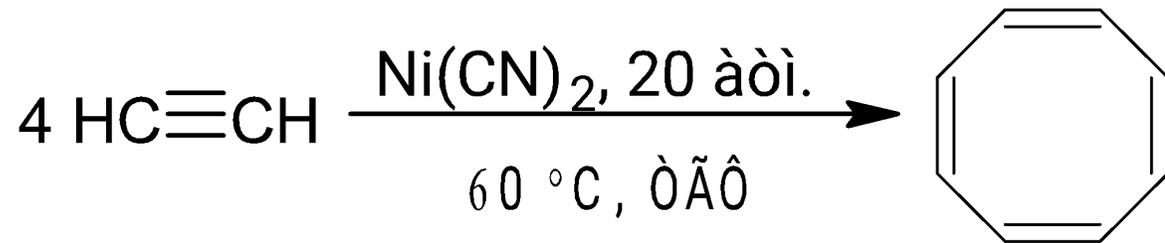
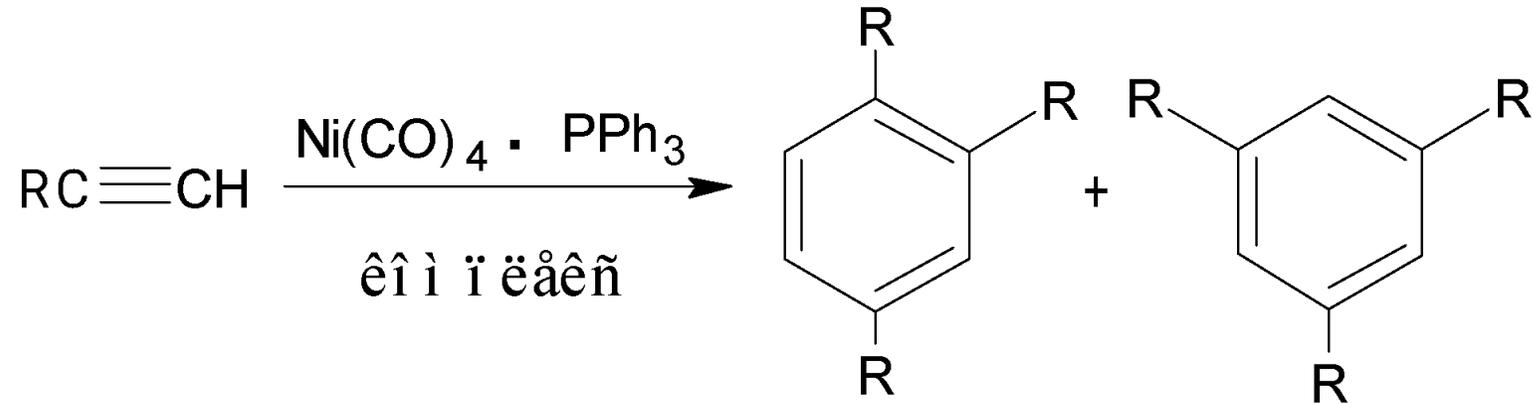
Химические свойства. Реакции полимеризации.

1. Реакция Зелинского (тримеризация):



Химические свойства. Реакции полимеризации.

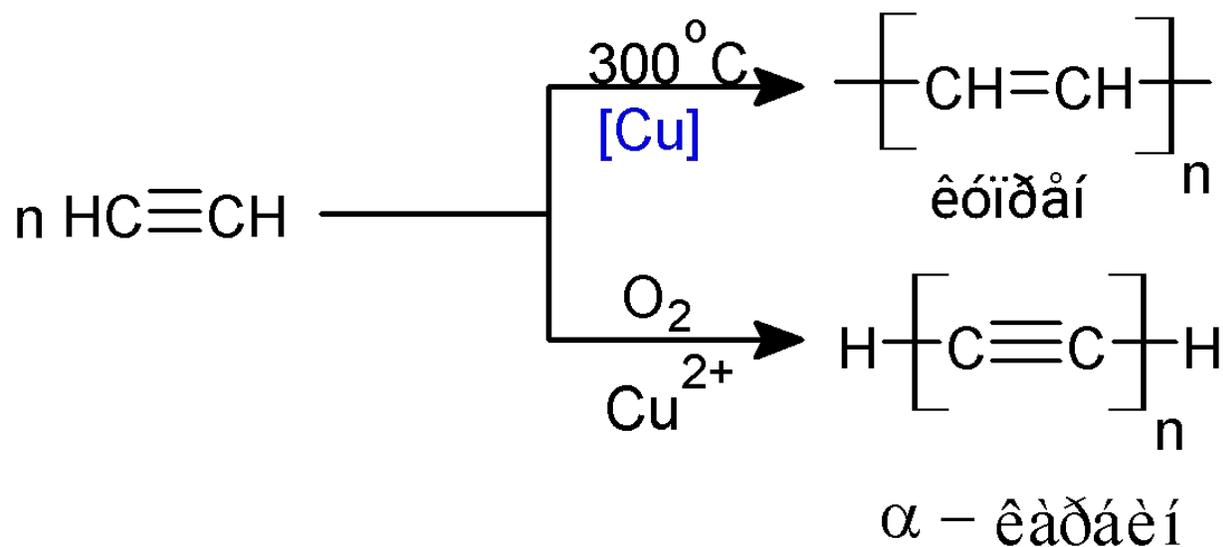
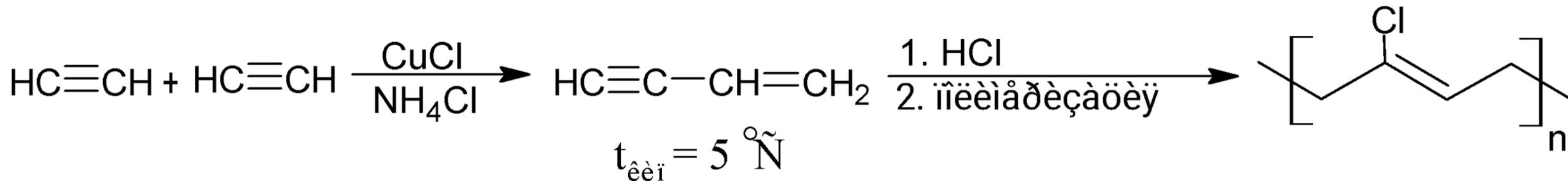
2. Реакция Реппе:



ЦИКЛО-
C₁₀H₁₀

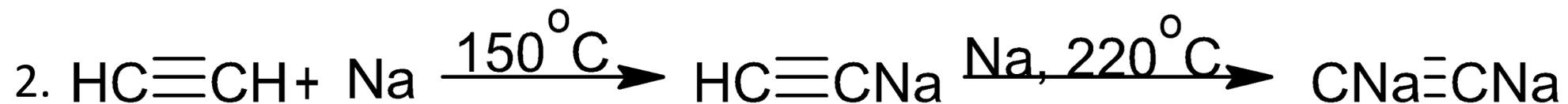
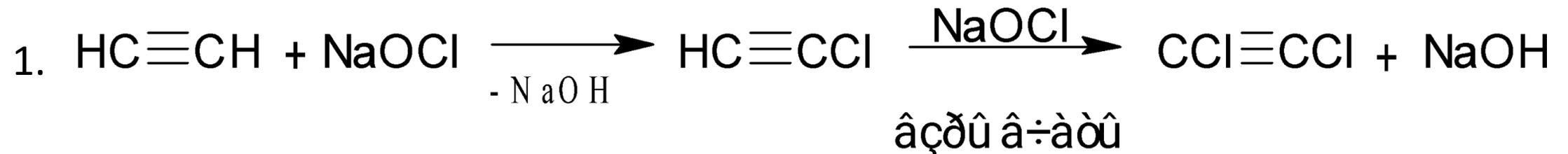
Химические свойства. Реакции полимеризации.

3. Цепная полимеризация:

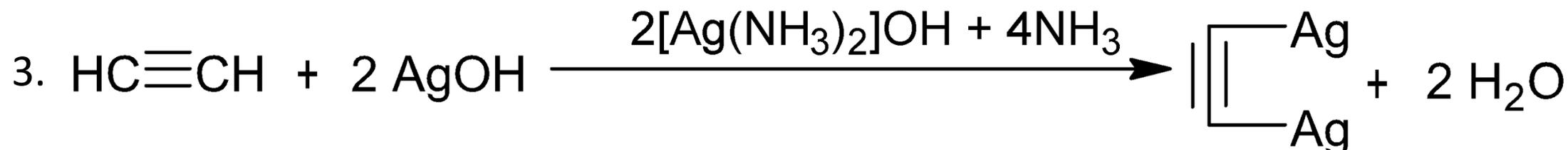


(катализатор $\text{Et}_3\text{Al-Ti}(\text{OR})_4$)

Химические свойства. Замещение по СН-связям.



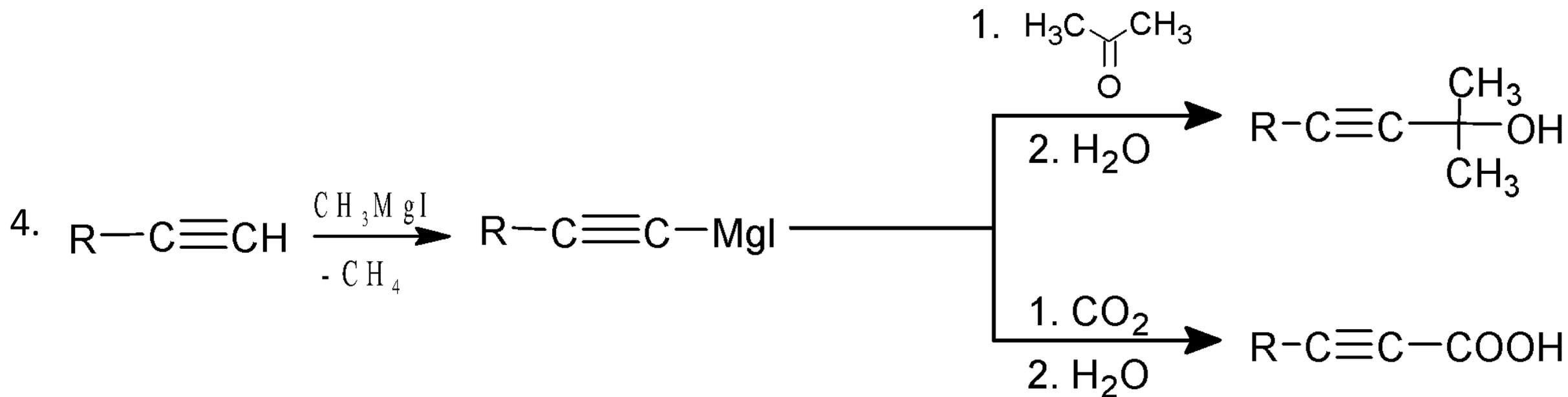
Химические свойства. Замещение по СН-связям.



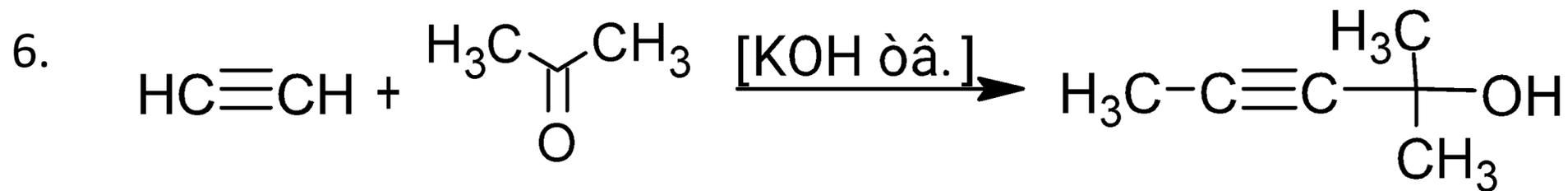
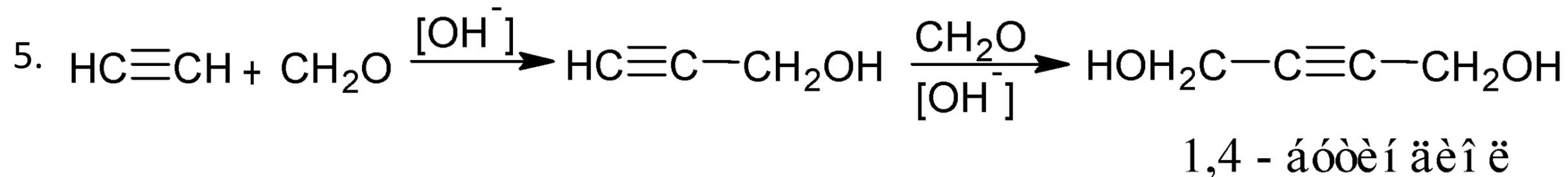
В реакции с $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ образуется красно-фиолетовый осадок, с $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ — белый (**качественная реакция** на концевую тройную связь).

Ацетилениды тяжёлых металлов обладают сильнейшими взрывчатыми свойствами.

Химические свойства. Замещение по СН-связям.



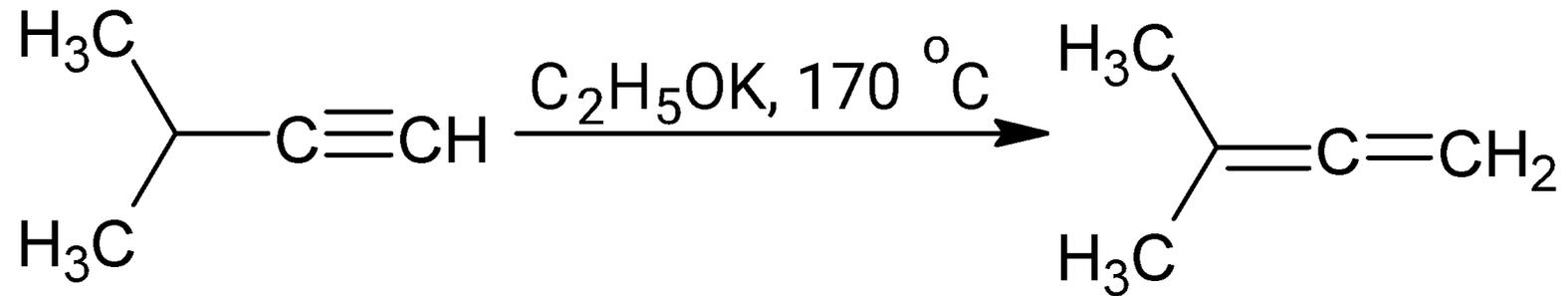
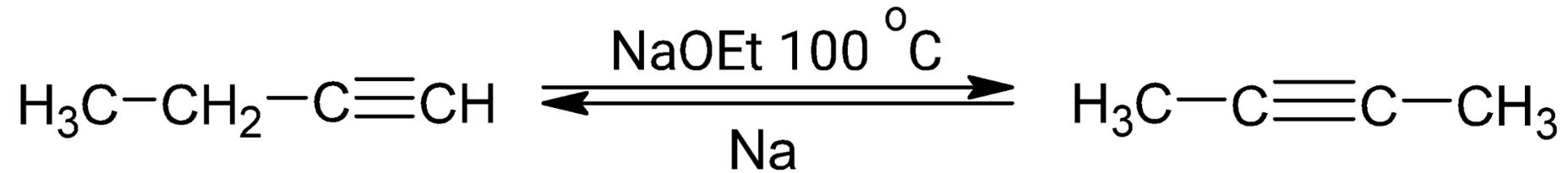
Химические свойства. Замещение по СН-связям.



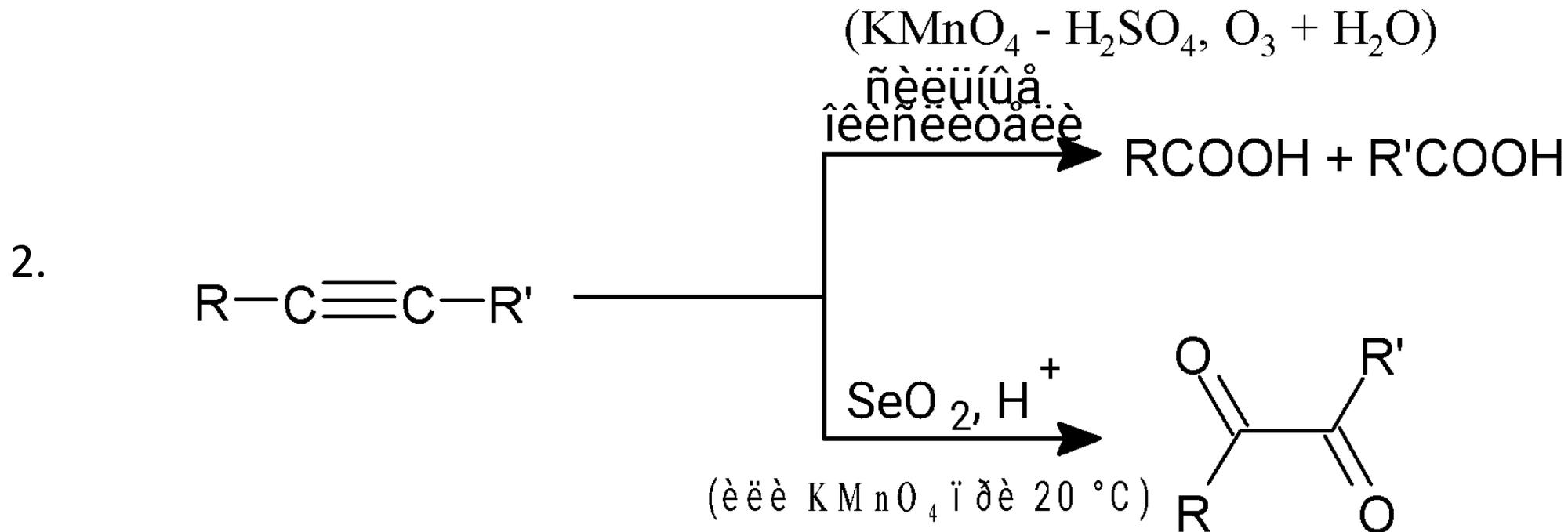
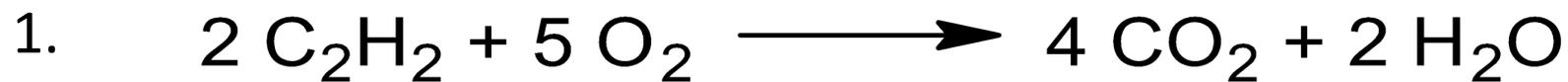
Химические свойства. Замещение по СН-СВЯЗЯМ.



7. Изомеризация:



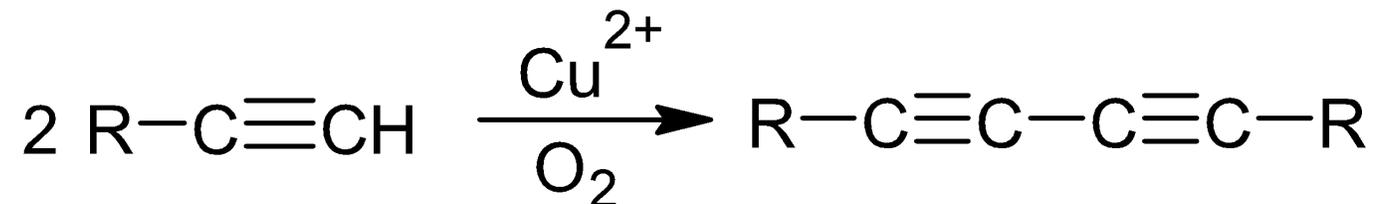
Химические свойства. Окисление.



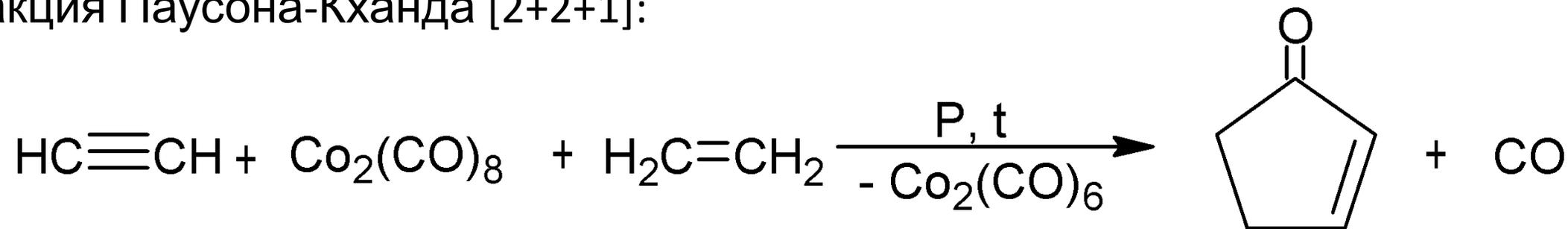
Химические свойства. Окисление.



3. Окислительная димеризация (реакция Глазера):



4. Реакция Паусона-Кханда [2+2+1]:



5. Реакция Соногаширы:

