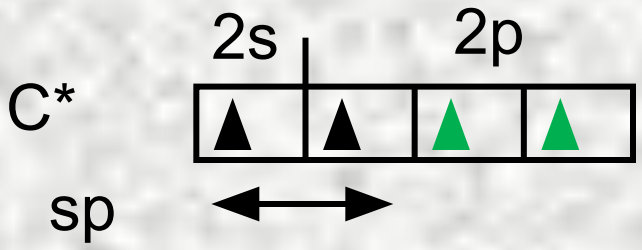
АЛКИНЫ

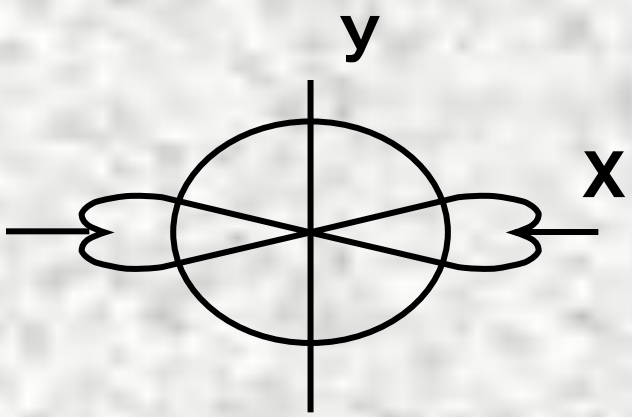
Углеводороды, содержащие тройную углерод –углеродную связь −C≡C− называются алкинами.

Общая формула алкинов: C_nH_{2n-2}

Структура алкинов

Главной особенностью строения алкинов является наличие тройной −C≡C−связи:





$$s + p \rightarrow sp$$

АЛКИНЫ

Ацетилен C_2H_2: строение

схема σ-связей

$H\overset{\sigma}{-}C\overset{\sigma}{-}C\overset{\sigma}{-}H$

негибридизованные облака

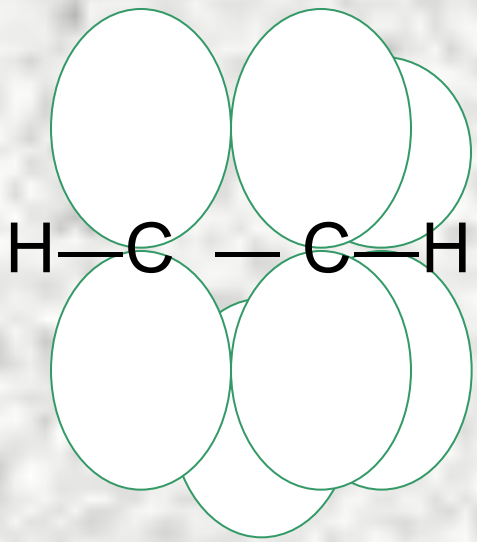
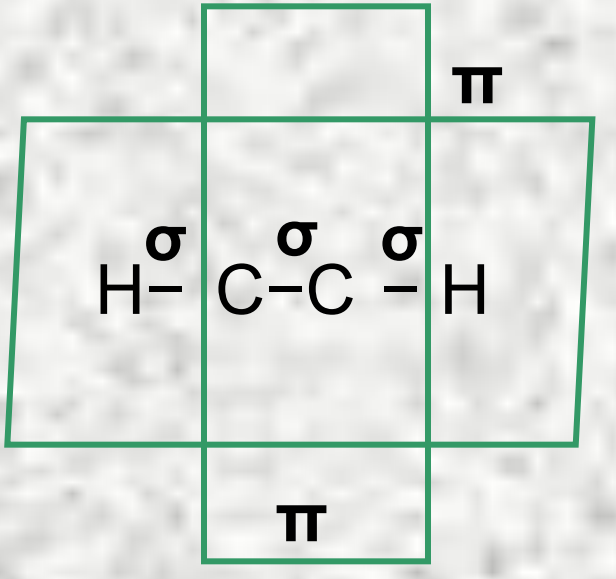


схема π-связей



Молекула ацетилена линейна: $H - C \equiv C - H$ (180^0; $1{,}06 A^0$, $1{,}2 A^0$)

ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИНОВ

Промышленные способы получения ацетилена:

1. **Из природного газа при крекинге нефти:**

$$2CH_4 \longrightarrow C_2H_2 + 3H_2\uparrow$$

2. **Пиролиз смеси метана с его гомологами:**

$$C_2H_6 \longrightarrow C_2H_2 + 2H_2\uparrow$$

$$2C_3H_8 \longrightarrow 3C_2H_2 + 5H_2\uparrow$$

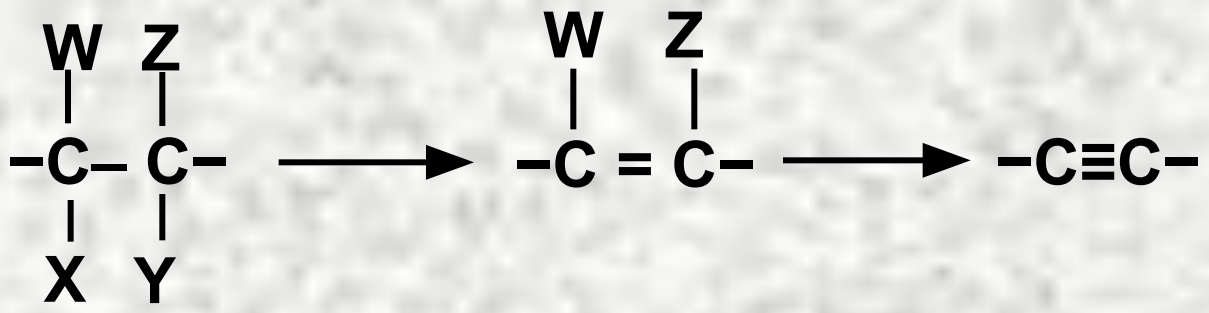
ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИНОВ

Лабораторные способы получения ацетилена:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow 3C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

ОБЩИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЛКИНОВ

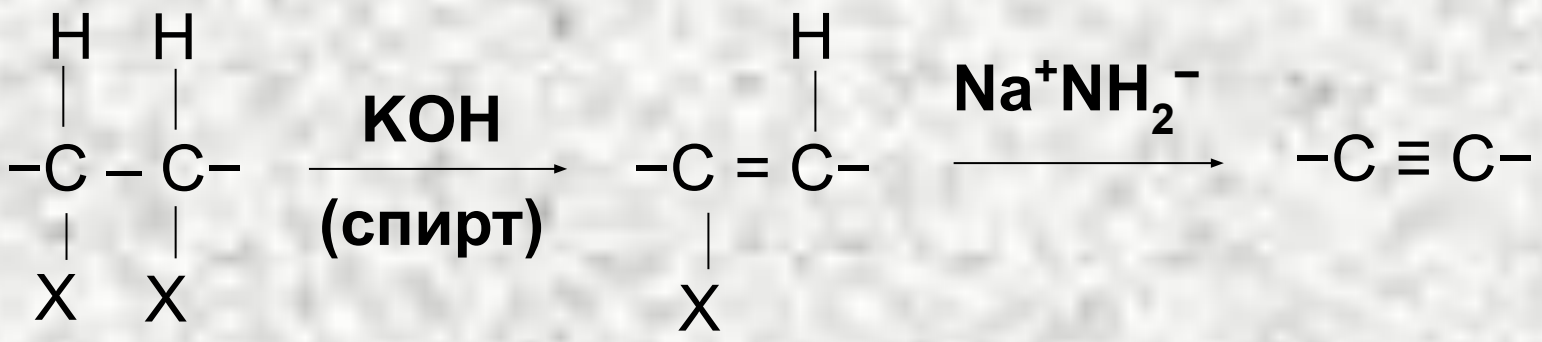
Тройная **–C≡C–** связь образуется таким же путем, как и двойная: в результате отщепления атомов или групп от двух соседних атомов углерода:



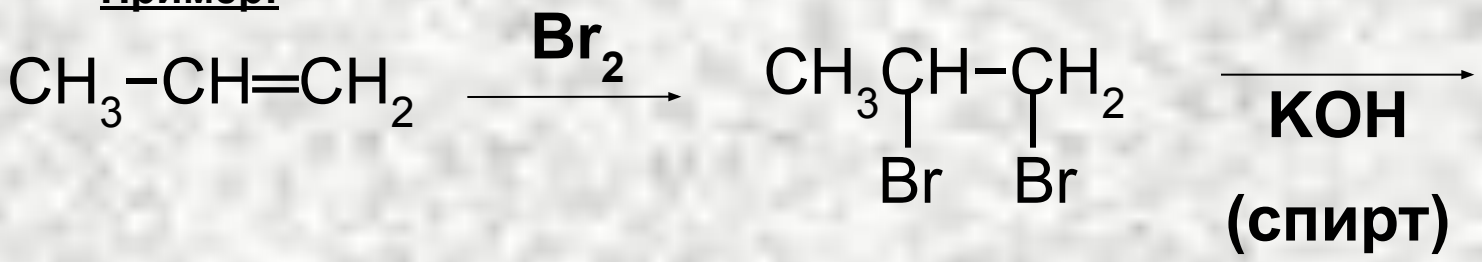
МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЛКИНОВ

1. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов:

Общая схема:



Пример:



МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЛКИНОВ

$$\xrightarrow{-\,HBr} CH_3CH{=}CH(Br) \xrightarrow[-\,HBr]{NaNH_2} CH_3{-}C{\equiv}CH$$

пропин

Основание $:NH_2^-$ сильнее, чем $:OH^-$

2. Реакция ацетиленидов натрия с первичными алкилгалогенидами:

$$-C{\equiv}CH \xrightarrow[\text{или Na}]{Na^+NH_2^-} -C{\equiv}C^-{:}Na^+ \xrightarrow{RX} -C{\equiv}CR + Na^+X^-$$

(R-первичный алкил; X=Cl,Br,I)

МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЛКИНОВ

Пример:

$$CH{\equiv}C{-}Na + CH_3I \longrightarrow CH{\equiv}C{-}CH_3 + NaI$$

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИНОВ

Напоминают алкены и алканы: низшие алкины C_2-C_4 представляют собой газы; C_5-C_{16} – жидкости; высшие- твердые вещества. Растворимость в воде мала.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИНОВ

Химия алкинов - химия тройной –C≡C– связи.

Для алкинов характерны две группы реакций:

1. Реакции электрофильного присоединения.

2. Реакции, обусловленные кислотностью водородного атома, связанного с атомом углерода тройной связи.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИНОВ

1. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Алкины, как и алкены, вступают в реакции электрофильного присоединения, т.к. у них имеются довольно доступные для атаки π-электроны.

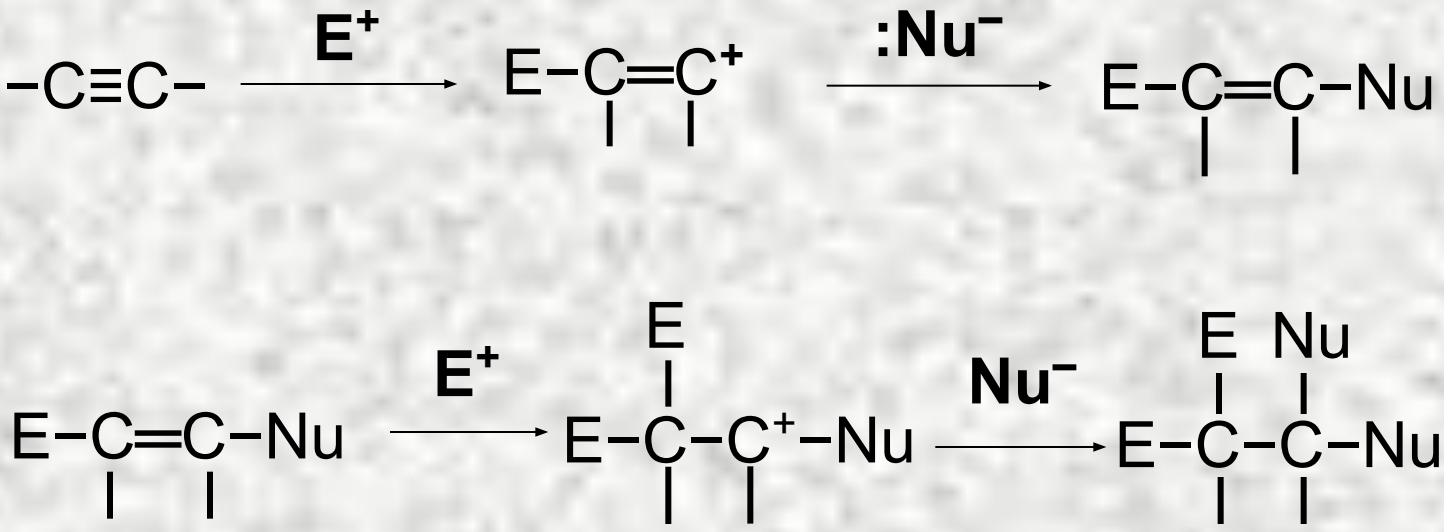
Однако π-электроны тройной связи сосредоточены у ядер атомов углерода и менее доступны для атаки электрофильными реагентами, чем π-электроны двойной связи. По этой причине тройная связь менее реакционноспособна по отношению к электрофильным реагентам, чем двойная.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИНОВ

1. Реакции электрофильного присоединения

Механизм присоединения такой же как для алкенов самый, но каждая тройная связь может присоединить две молекулы реагента.

МЕХАНИЗМ ПРИСОЕДИНЕНИЯ:



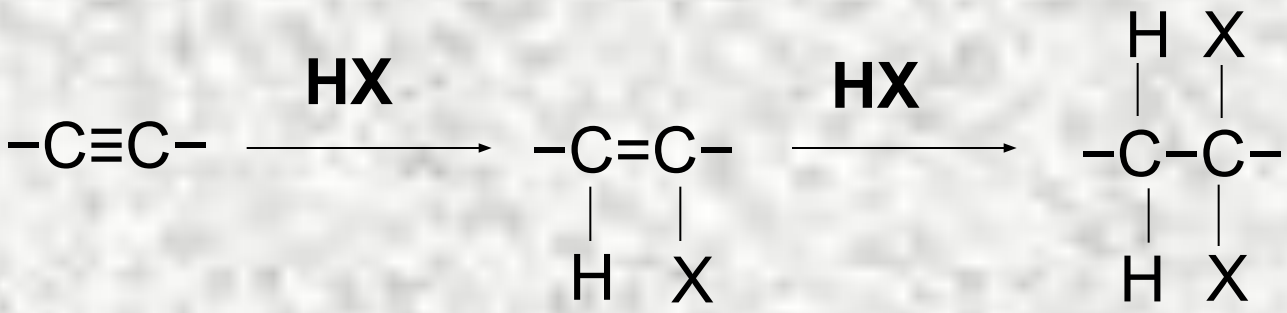
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИНОВ

1. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Примеры:

1.Присоединение галогеноводородов:

Общая схема:



HX = HCl, HBr, HI

РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

1.Присоединение галогеноводородов:

$$CH{\equiv}CH + HCl \xrightarrow{160^0C,\,Hg^{2+}} CH_2{=}CH{-}Cl$$

винилхлорид

$$CH_2{=}CH{-}Cl + HI \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{-}I$$

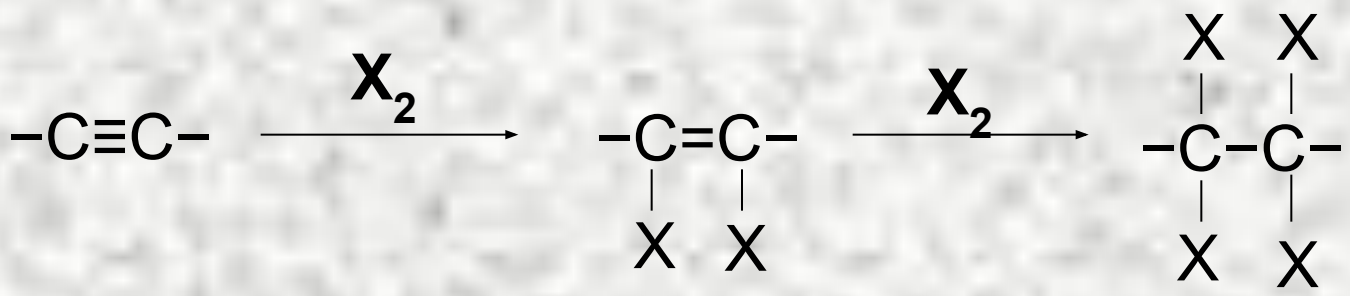
Алкилзамещенные ацетилены R−C≡CH присоединяют галогеноводород по правилу **Марковникова:**

$$R{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{HBr} R{-}\underset{\underset{Br}{|}}{C}{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} R{-}\overset{\overset{Br}{|}}{\underset{\underset{Br}{|}}{C}}{-}CH_3$$

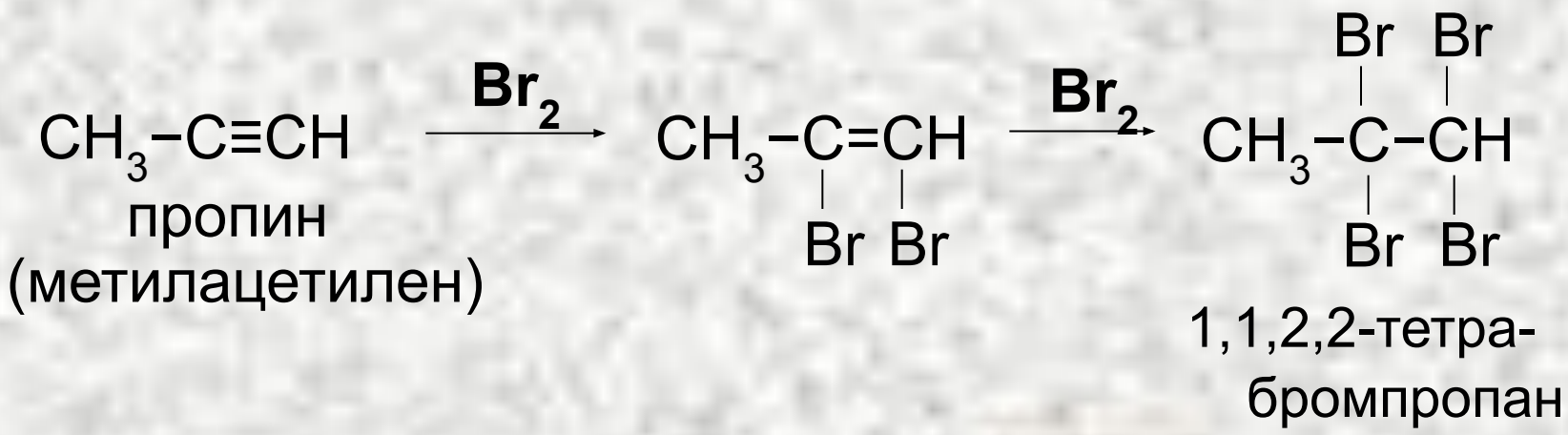
РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

2. Присоединение галогенов:

Общая схема: $X_2 = Cl_2, Br_2$



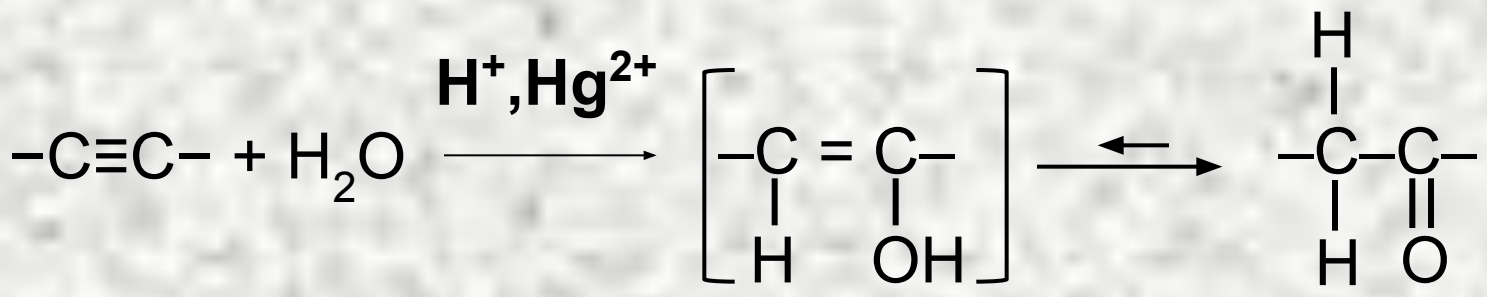
Пример:



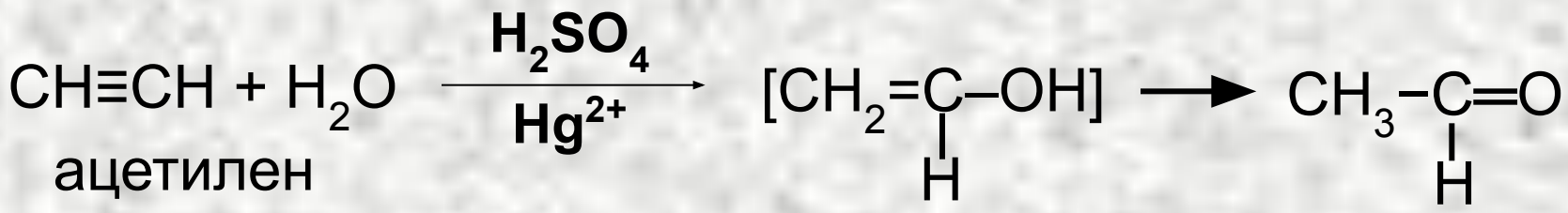
РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

3. Присоединение воды (гидратация)

Общая схема:



Пример: реакция Кучерова (1881г)



уксусный альдегид

РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

4. Гидрирование

$$\underset{\text{алкин}}{-C \equiv C-} \xrightarrow[\textbf{Ni}\ (Pt,\ Pd)]{H_2} \underset{}{\begin{array}{c} H \quad H \\ | \quad\ \ | \\ -C - C- \\ | \quad\ \ | \\ H \quad H \end{array}} \quad \text{алкан}$$

Гидрирование можно остановить на стадии алкена, используя частично отравленный Pd-катализатор, называемый ***катализатором Линдлара***. Получается *цис*-изомер алкена. В другом методе алкины можно восстановить натрием в жидком аммиаке; в этом случае получается *транс*-алкен.

5. Присоединение циановодорода

В присутствии CuCl, находящегося в растворе HCl при 80 ^{0}C ацетилен присоединяет циановодород:

$$H-C \equiv C-H + HCN(г) \xrightarrow{CuCl\ в\ HCl} H_2C = CH-CN(ж)$$

2. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ. КИСЛОТНОСТЬ АЛКИНОВ

Алкины с концевой тройной связью реагируют с некоторыми основаниями, при этом концевой атом водорода замещается ионом металла. В такую реакцию с алкинами вступают амид натрия в жидком аммиаке, соли меди (I) и серебра в водно-аммиачном растворе:

$$R{-}C \equiv CH + NaNH_2(NH_3) \longrightarrow R{-}C \equiv CNa$$

$$R{-}C \equiv CH + Cu^{+}(\text{водн.}) \longrightarrow R{-}C \equiv CCu\ (\text{тв}) + H^{+}$$

$$R{-}C \equiv CH + Ag^{+}(\text{водн.}) \longrightarrow R{-}C \equiv CAg\ (\text{тв}) + H^{+}$$

2. КИСЛОТНОСТЬ АЛКИНОВ.

АЛКИНЫ – ОЧЕНЬ СЛАБЫЕ КИСЛОТЫ

2. КИСЛОТНОСТЬ АЛКИНОВ.

НЕКООРЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Согласно Бренстеду-Лоури, кислоты представляют собой вещества, отдающие протон, а основания – вещества, присоединяющие протон.(H^+).

Отсюда следует: **<u>кислотность</u>** – способность веществ отдавать протон (H^+); **<u>основность</u>** – способность присоединять протон.

2. КИСЛОТНОСТЬ АЛКИНОВ.

НЕКООРЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Кислотность вещества зависит от характера атома, с которым связан водород: кислотность вещества тем больше, чем выше электроотрицательность и больше размер атома, с которым связан водород:

Кислотность растет:

в периодах:

$$H-CH_3 < H-NH_2 < H-OH < H-F$$

$$H-SH < H-Cl$$

в группах:

$$H-F < H-Cl < H-Br < H-I < H-OH < H-SH < H-ScH$$

2. КИСЛОТНОСТЬ АЛКИНОВ. ПРИЧИНА

Углерод, связанный тройной связью является более электроотрицательным по сравнению с углеродом, связанным простой или двойной связью.

Это объясняется увеличением доли *s*-компоненты в гибридной *sp*-орбитали: больший *s*-характер гибридной орбитали обуславливает более прочную связь электронов с ядром атома углерода, т.к. s-орбиталь находится ближе к ядру, чем p-орбиталь:

Гибриди-зация	Доля s-орбитали	Относительная электроотрицательность
sp^3	1/4	2,50
sp^2	1/3	2,62
sp	1/2	2,75

2. КИСЛОТНОСТЬ АЛКИНОВ. ПРИЧИНА

увеличение доли s-компоненты в гибридной орбитали → **увеличение полярности связи C–H** → **увеличение кислотных свойств водорода**

Таким образом **водород**, связанный с атомом углерода тройной связи, как в ацетилене или любом другом алкине с тройной связью на конце цепи (R−C≡C−H) **проявляет значительную подвижность и способность отщепляться в виде иона H^+.**

2. КИСЛОТНОСТЬ АЛКИНОВ. ПРИЧИНА

Гомолитический разрыв связи с образованием радикалов затруднен, а гетеролитический протекает легче:

$$H{-}C{\equiv}C{-}H \longrightarrow H{-}C{\equiv}C\cdot + H\cdot$$

$$H{-}C{\equiv}C{-}H \longrightarrow H{-}C{\equiv}C^{-}: + H^{+}$$

В абсолютном плане кислотность ацетилена мала:

$$\mathbf{NH_3 < HC{\equiv}CH < H_2O}$$

Ацетилен более слабая кислота, чем вода !!

КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА АЦЕТИЛЕНА И АЛКИНОВ:

(R−C≡CH) проявляются, например, в их реакциях с ионами Na+, Ag+, Cu+ ;

В этих реакциях образуются солеобразные продукты – ацетилениды:

1. $R{-}C{\equiv}C^{\delta-}{-}H^{\delta+} + Na^{+}NH^{-}_{2} \longrightarrow R{-}C{\equiv}C^{-}{:}Na^{+} + NH_3$

2. $H{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{Ag^{+}} H{-}C{\equiv}C{-}Ag \xrightarrow{Ag^{+}} Ag{-}C{\equiv}C{-}Ag$

белый осадок

КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА АЦЕТИЛЕНА И АЛКИНОВ:

3. $H-C\equiv CH \xrightarrow{Cu^+} H-C\equiv C-Cu \xrightarrow{Cu^+}$ $Cu-C\equiv C-C$ и **красно-бурый осадок**

4. $R-C\equiv C-R + Ag^+(Cu^+) \longrightarrow$ **реакция не идет**

При действии воды на ацетиленид натрия образуется NaOH и ацетилен: более слабая кислота ($HC\equiv C-H$) вытесняется из ее соли более сильной кислотой ($H-OH$):

$$H-OH + HC\equiv C^{-}:Na^{+} \rightleftharpoons HC\equiv C-H + NaOH$$

более сильная кислота

более слабая кислота

АЦЕТИЛЕНИДЫ. Нуклеофильное замещение

Образование нерастворимых ацетиленидов тяжелых металлов (Ag, Cu) является качественной реакцией на атом водорода при тройной связи.

При высушивании эти ацетилениды **ВЗРЫВАЮТ**. Их следует разлагать, нагревая с HNO_3, пока они влажные.

Взаимодействие ацетиленидов натрия с галогенпроизводными: реакции замещения и элиминирования

Ацетилениды натрия используются для синтеза высших алкинов, например:

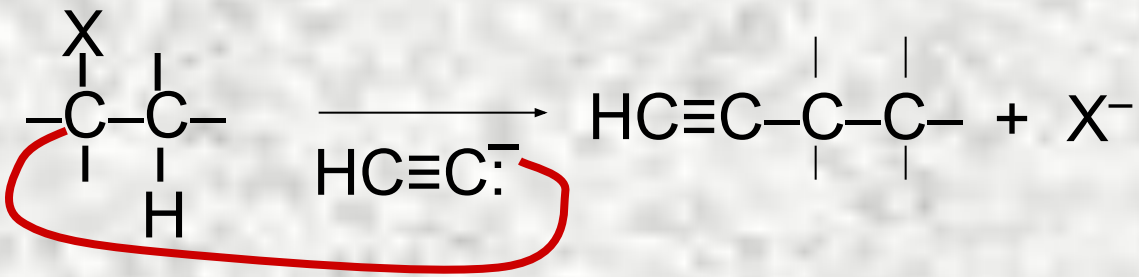
$$HC{\equiv}C^{-}{:}Na^{+} + \overset{\delta-}{X}{:}\ \overset{\delta+}{C}_2H_5 \longrightarrow HC{\equiv}C{-}C_2H_5 + Na^{+}{:}X^{-}$$

(X=Cl, Br, I.)

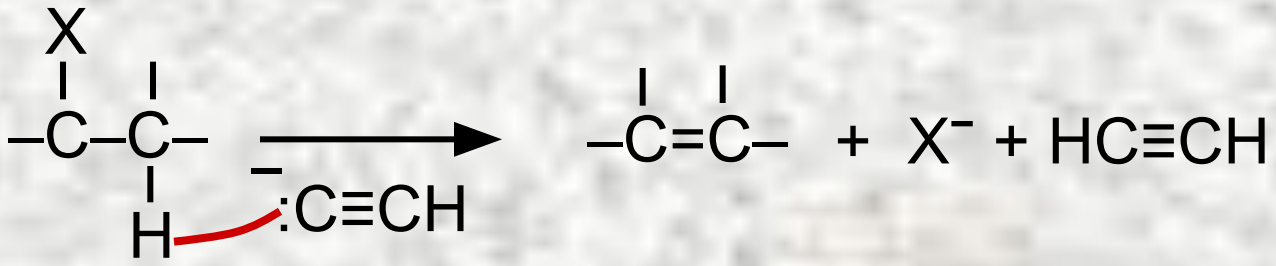
АЦЕТИЛЕНИДЫ. Замещение и элиминирование

Ион ацетиленида может реагировать с галогенпроизводным по двум направлениям: атакуя углерод **(реакция замещения)** или атакуя водород **(реакция элиминирования):**

1. атака на С, замещение:



2. атака по Н, элиминирование



АЛКИНЫ

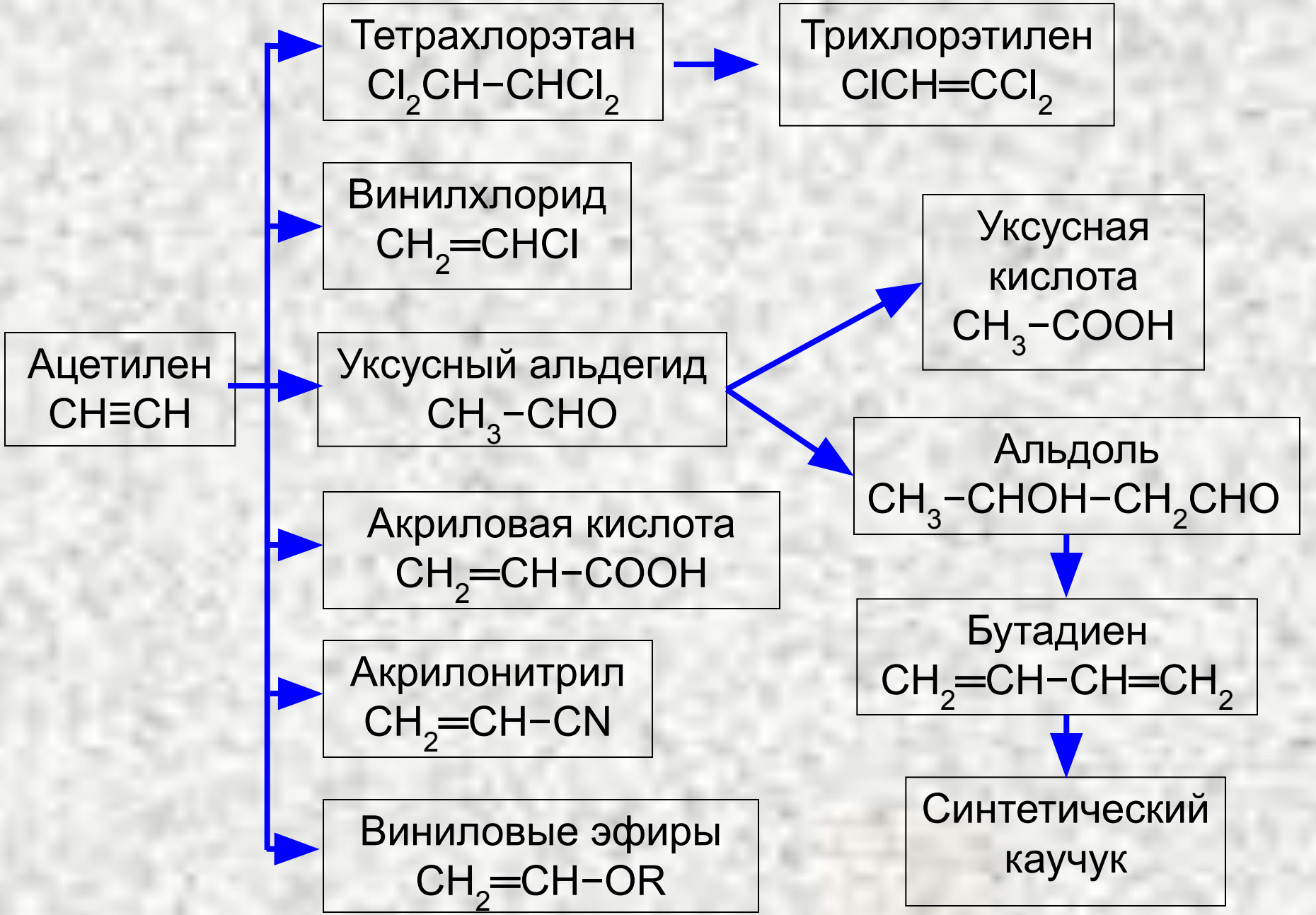
КОНКУРЕНЦИЯ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ И ЗАМЕЩЕНИЯ

Элиминирование возрастает

RX= первичный, вторичный, третичный

Замещение возрастает

АЛКИНЫ. ПРИМЕНЕНИЕ



АЛКИНЫ. ПРИМЕНЕНИЕ

Ацетилен
$CH{\equiv}CH$

Винилацетат
$CH_2{=}CH{-}O{-}CO{-}CH_3$

Изопрен
$CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$

→ Синтетический каучук

Пропаргиловый спирт
$CH{\equiv}C{-}CH_2OH$

→ глицерин

купрен

Винилацетилен
$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$

→ Хлоропрен
$CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2$

→ Синтетический каучук

Сварка и резка металлов