

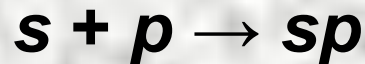
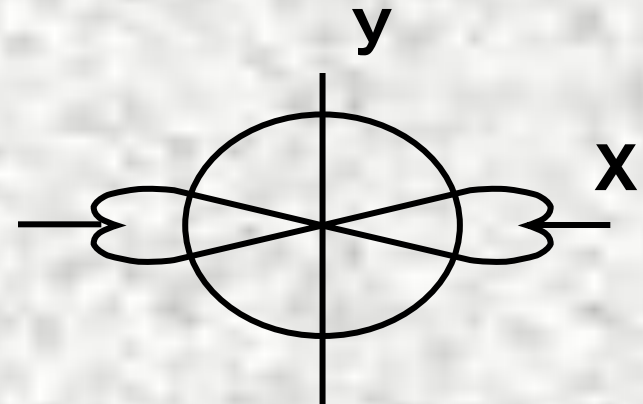
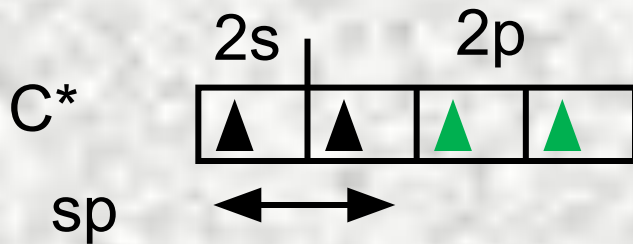
АЛКИНЫ

Углеводороды, содержащие тройную углерод –углеродную связь $-C\equiv C-$ называются алкинами.

Общая формула алкинов: $C_n H_{2n-2}$

Структура алкинов

Главной особенностью строения алкинов является наличие тройной $-C\equiv C-$ связи:



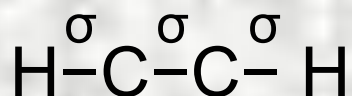
АЛКИНЫ

Ацетилен C_2H_2 :

строение

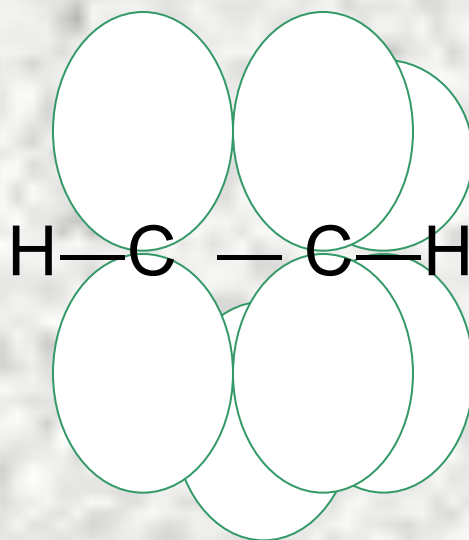
схема

σ -связей



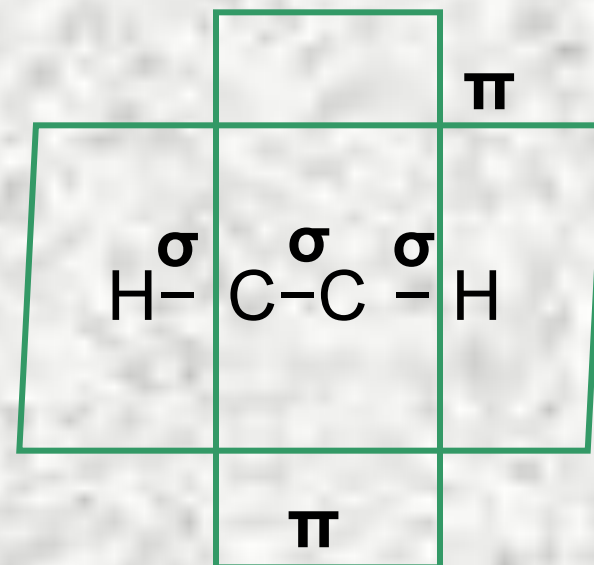
негибридизо-

ванные облака

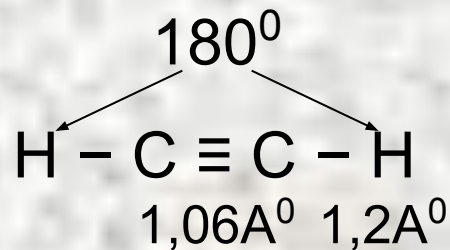


схема

π -связей



Молекула ацетилена линейна:



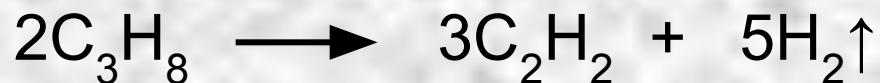
ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИНОВ

Промышленные способы получения ацетилена:

1. Из природного газа при крекинге нефти:



2. Пиролиз смеси метана с его гомологами:



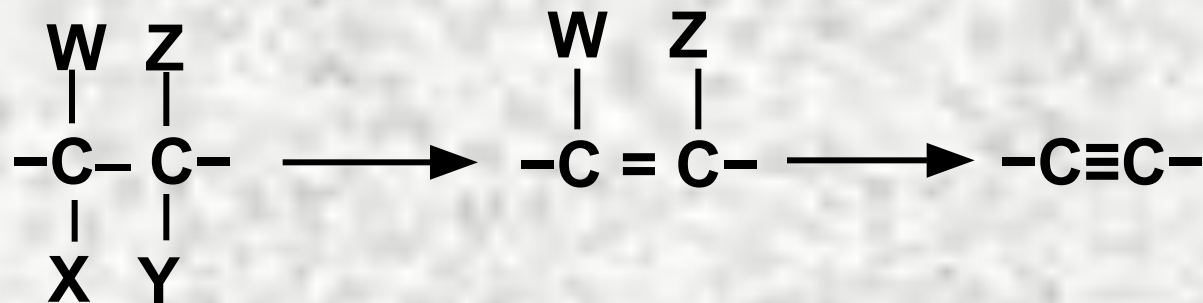
ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИНОВ

Лабораторные способы получения ацетилена:



ОБЩИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЛКИНОВ

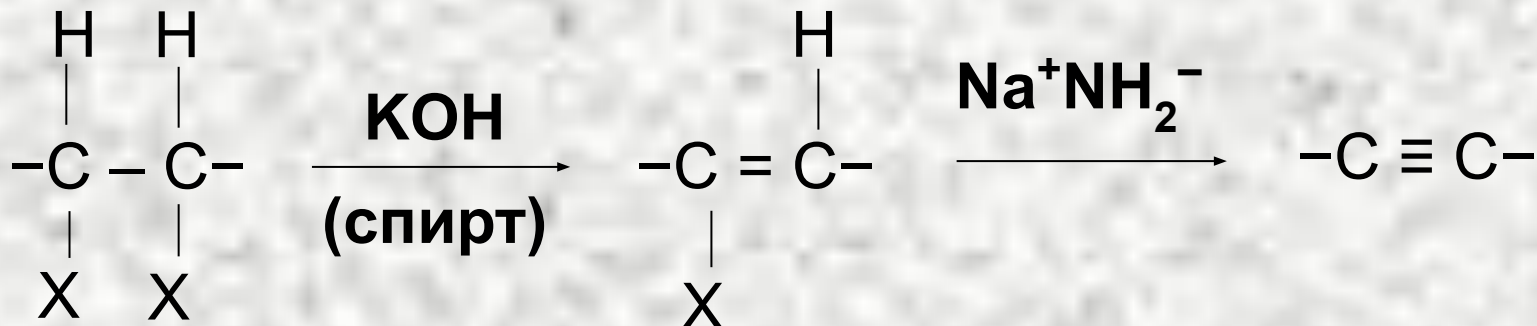
Тройная $\text{-C}\equiv\text{C-}$ связь образуется таким же путем, как и двойная: в результате отщепления атомов или групп от двух соседних атомов углерода:



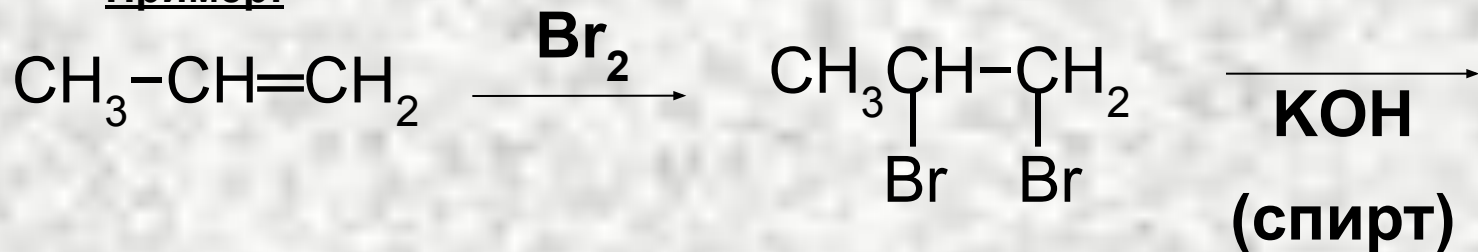
МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЛКИНОВ

1. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов:

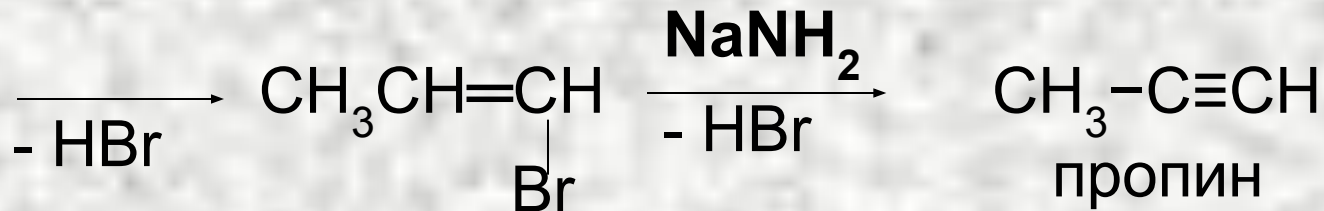
Общая схема:



Пример:

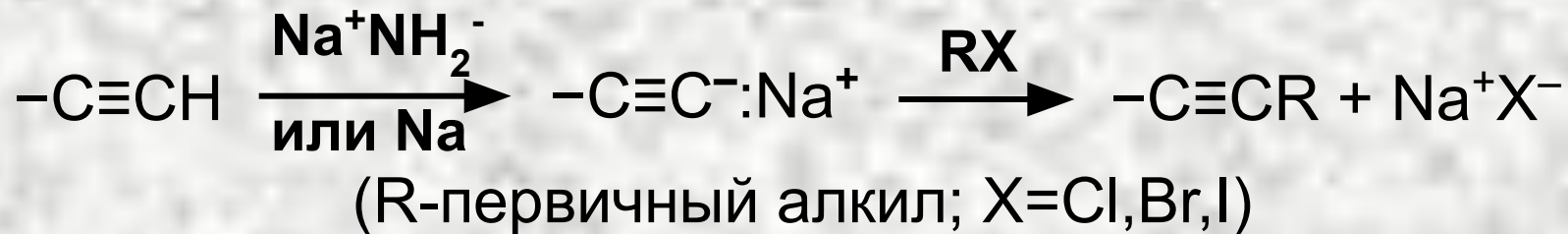


МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЛКИНОВ



Основание $:\text{NH}_2^-$ сильнее, чем $:\text{OH}^-$

2. Реакция ацетиленидов натрия с **первичными** алкилгалогенидами:



МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЛКИНОВ

Пример:



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 $\text{C}\equiv\text{C}$ - 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.

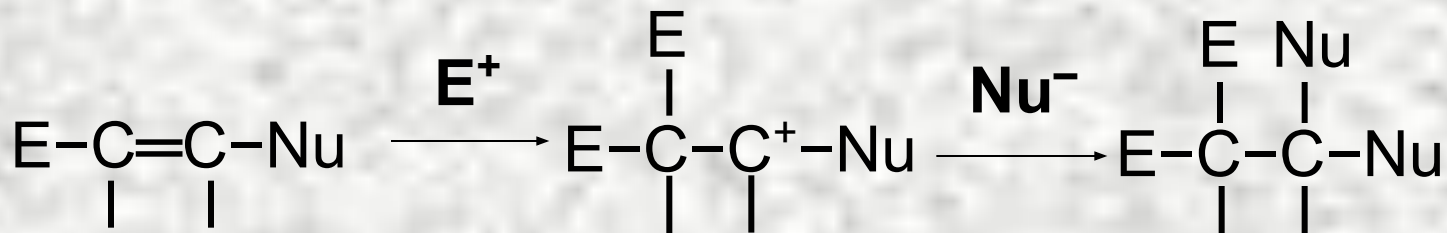
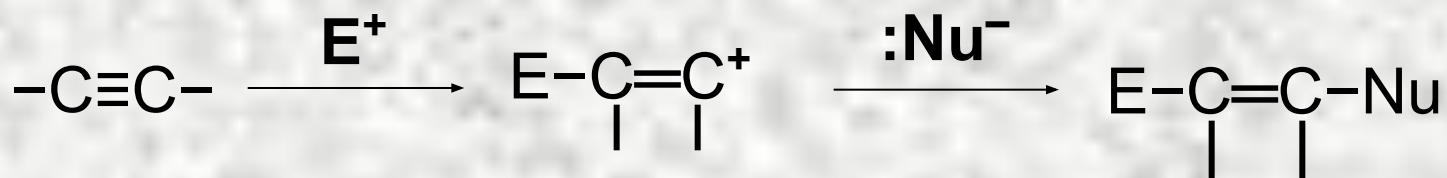
Однако π -электроны тройной связи сосредоточены у ядер атомов углерода и менее доступны для атаки электрофильными реагентами, чем π -электроны двойной связи. По этой причине тройная связь менее реакционноспособна по отношению к электрофильным реагентам, чем двойная.

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

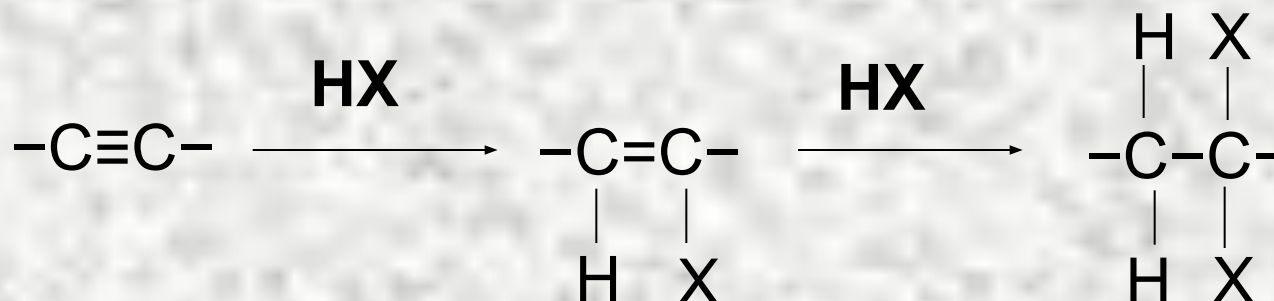
1. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Пример

ы:

1. Присоединение галогеноводородов:

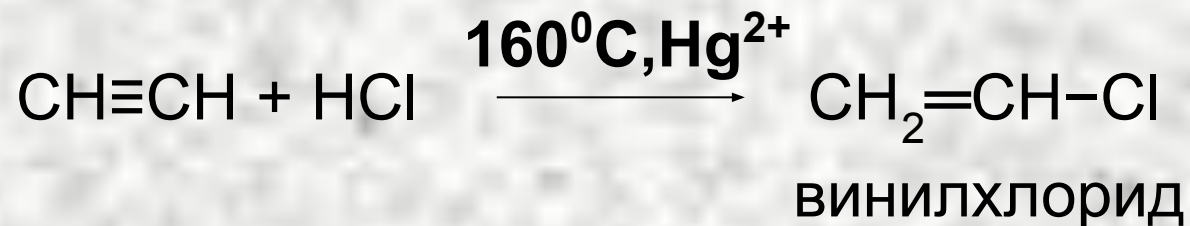
Общая
схема:



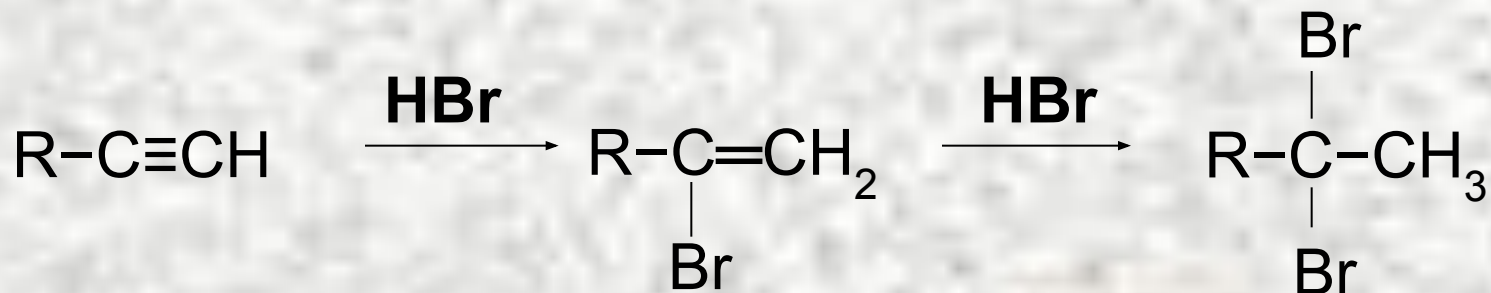
HX = HCl, HBr, HI

РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

1. Присоединение галогеноводородов:



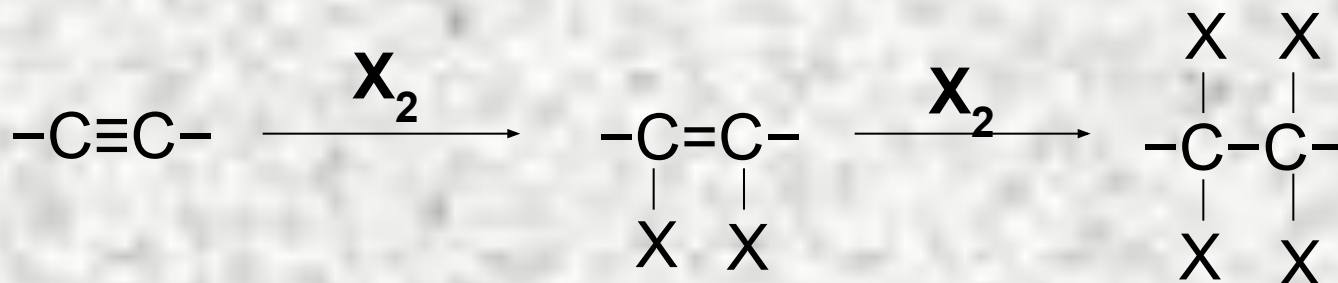
Алкилзамещенные ацетилены $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ присоединяют галогеноводород по правилу **Марковникова**:



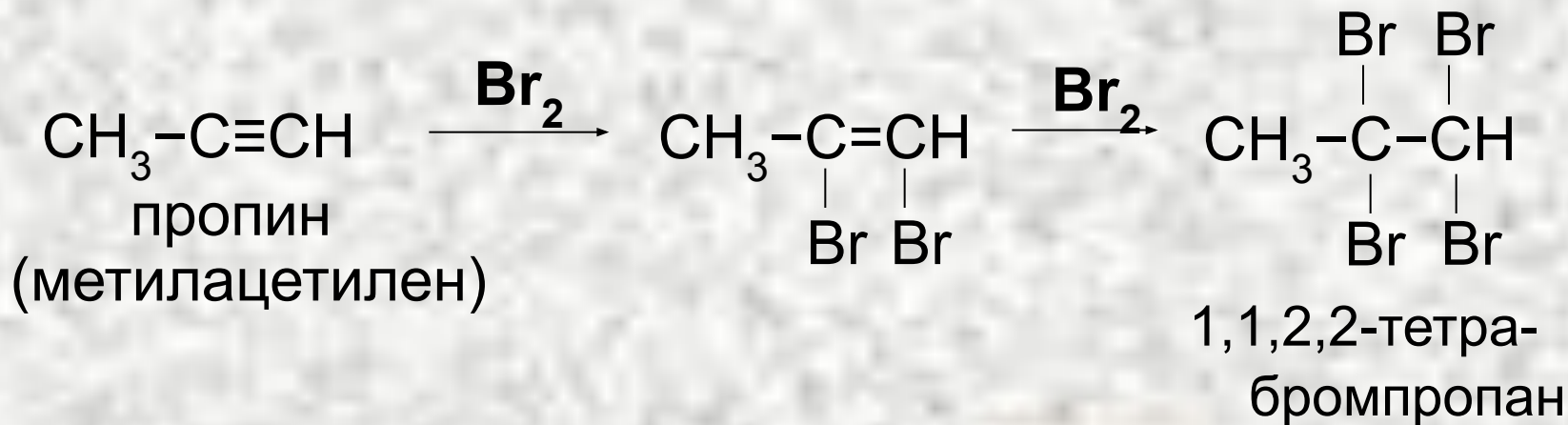
РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

2. Присоединение галогенов:

Общая схема:



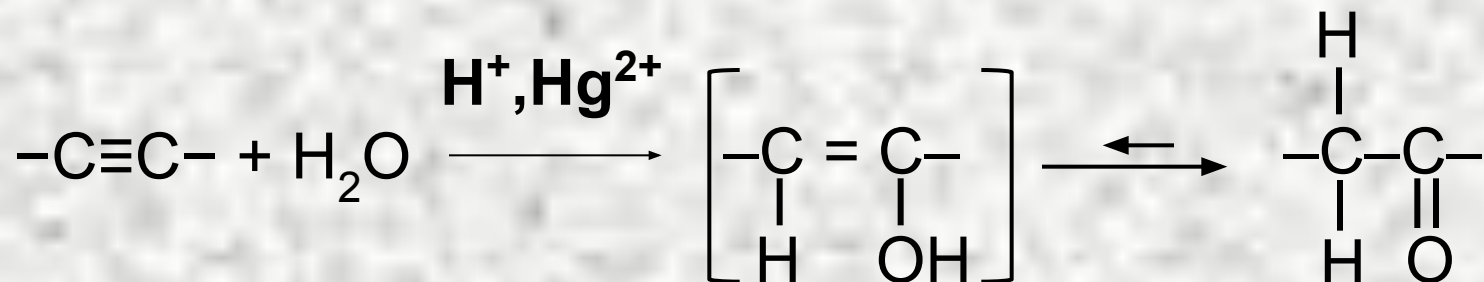
Пример:



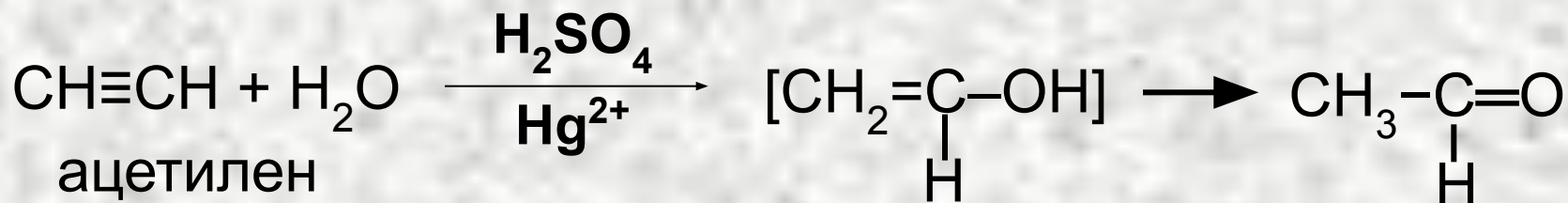
РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

3. Присоединение воды (гидратация)

Общая схема:



Пример: реакция Кучерова (1881г)

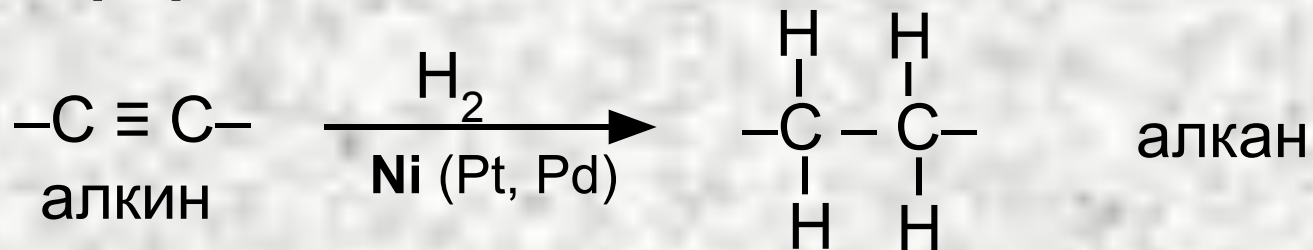


ацетилен

уксусный альдегид

РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

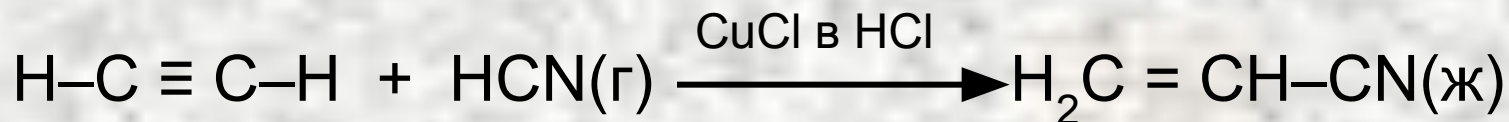
4. Гидрирование



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.

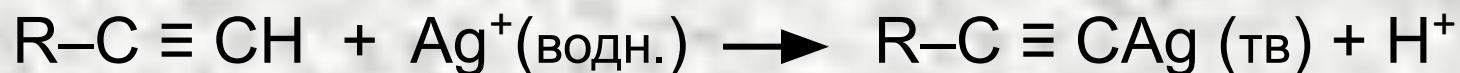
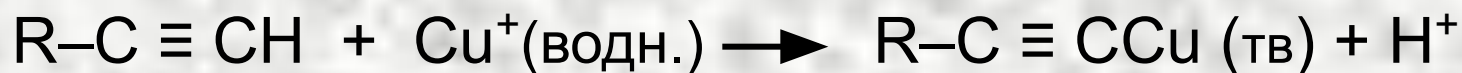
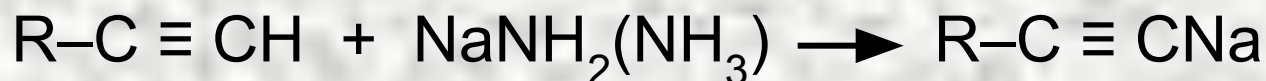
5. Присоединение циановодорода

В присутствии CuCl, находящегося в растворе HCl при 80 °C ацетилен присоединяет циановодород:



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:



2. КИСЛОТНОСТЬ АЛКИНОВ.

АЛКИНЫ – ОЧЕНЬ СЛАБЫЕ КИСЛОТЫ

2. КИСЛОТНОСТЬ АЛКИНОВ.

НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

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

Отсюда следует: кислотность – способность веществ отдавать протон (H⁺); основность – способность присоединять протон.

2. КИСЛОТНОСТЬ АЛКИНОВ.

НЕКОТОРЫЕ 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



В

группах:



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 <i>s</i> -орбитали	Относительная электроотрицательность
sp^3	1/4	2,50
sp^2	1/3	2,62
sp	1/2	2,75

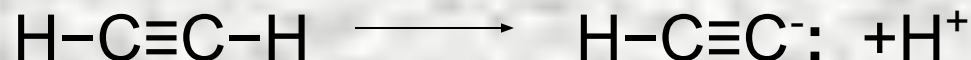
2. КИСЛОТНОСТЬ АЛКИНОВ. ПРИЧИНА



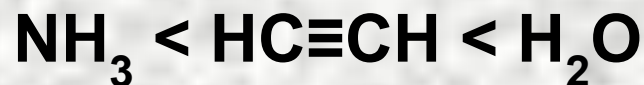
Таким образом **водород**, связанный с атомом углерода тройной связи, как в ацетилене или любом другом алкине с тройной связью на конце цепи ($R-C\equiv C-H$) **проявляет значительную подвижность и способность отщепляться в виде иона H^+ .**

2. КИСЛОТНОСТЬ АЛКИНОВ. ПРИЧИНА

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



В абсолютном плане кислотность ацетилена мала:

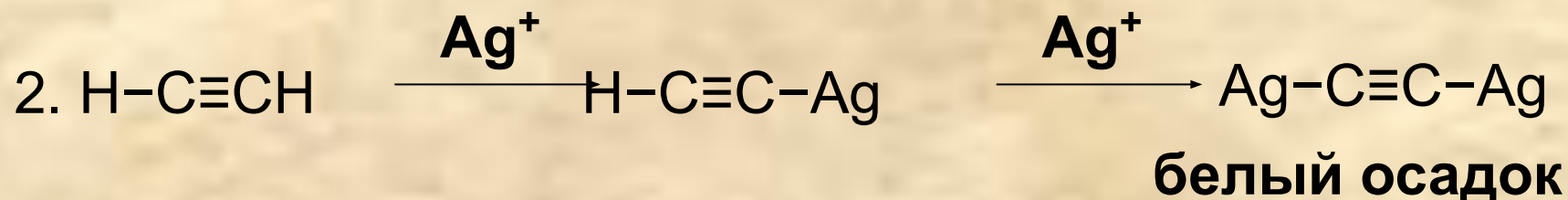
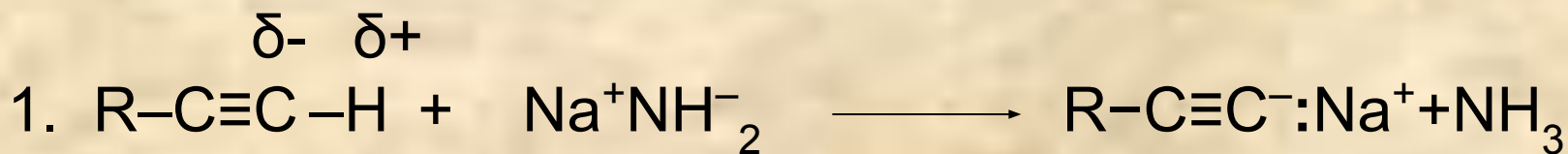


Ацетилен более слабая кислота, чем вода !!

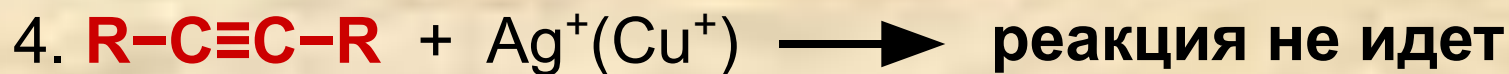
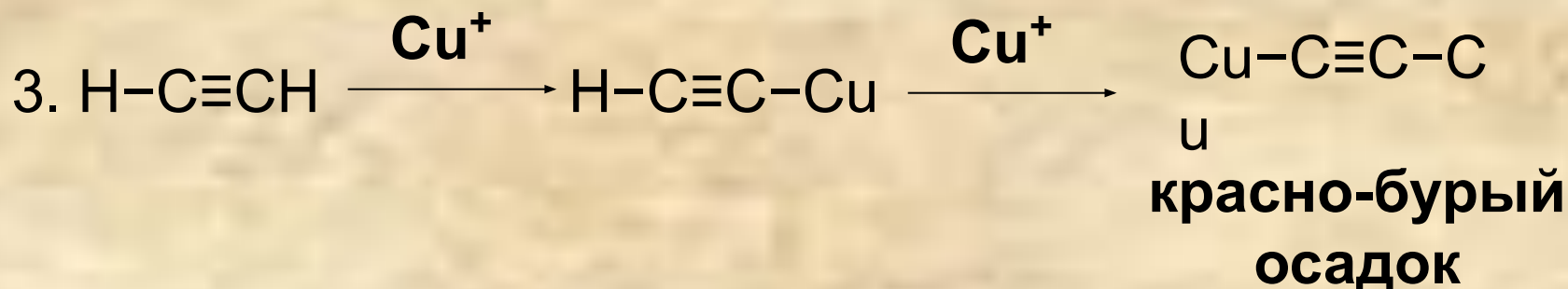
КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА АЦЕТИЛЕНА И АЛКИНОВ:

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

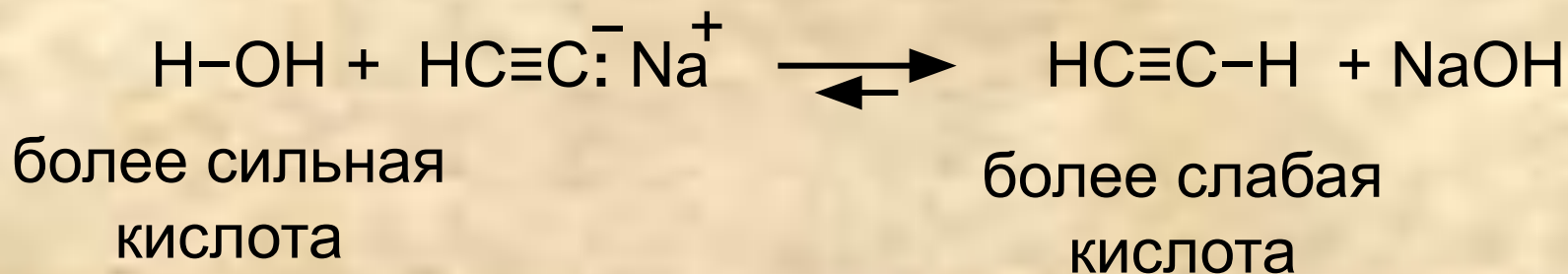
В этих реакциях образуются солеобразные продукты – ацетилениды:



КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА АЦЕТИЛЕНА И АЛКИНОВ:



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



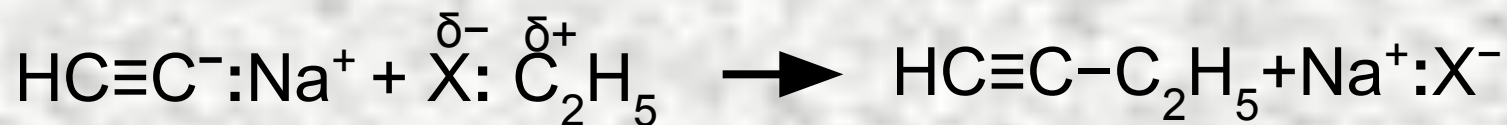
АЦЕТИЛЕНИДЫ. Нуклеофильное замещение

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:

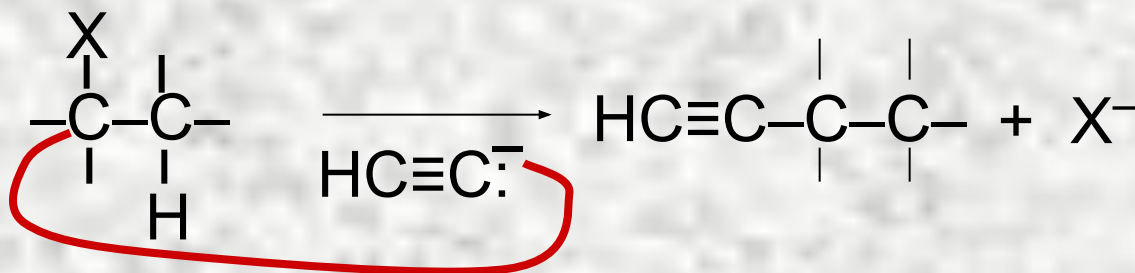


(X=Cl, Br, I.)

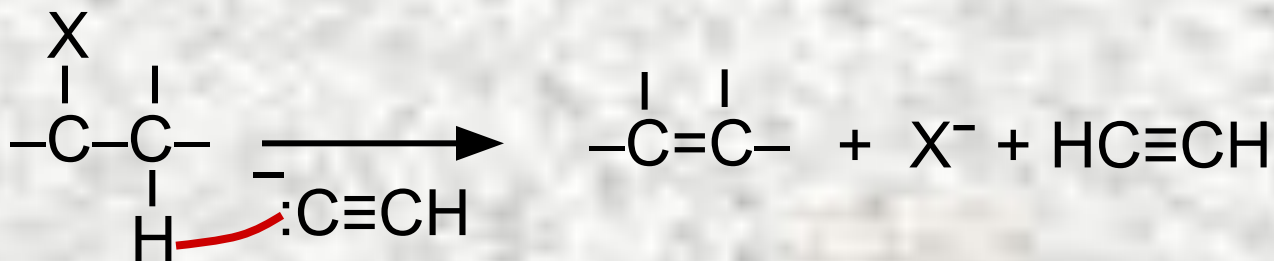
АЦЕТИЛЕНИДЫ. Замещение и элиминирование

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

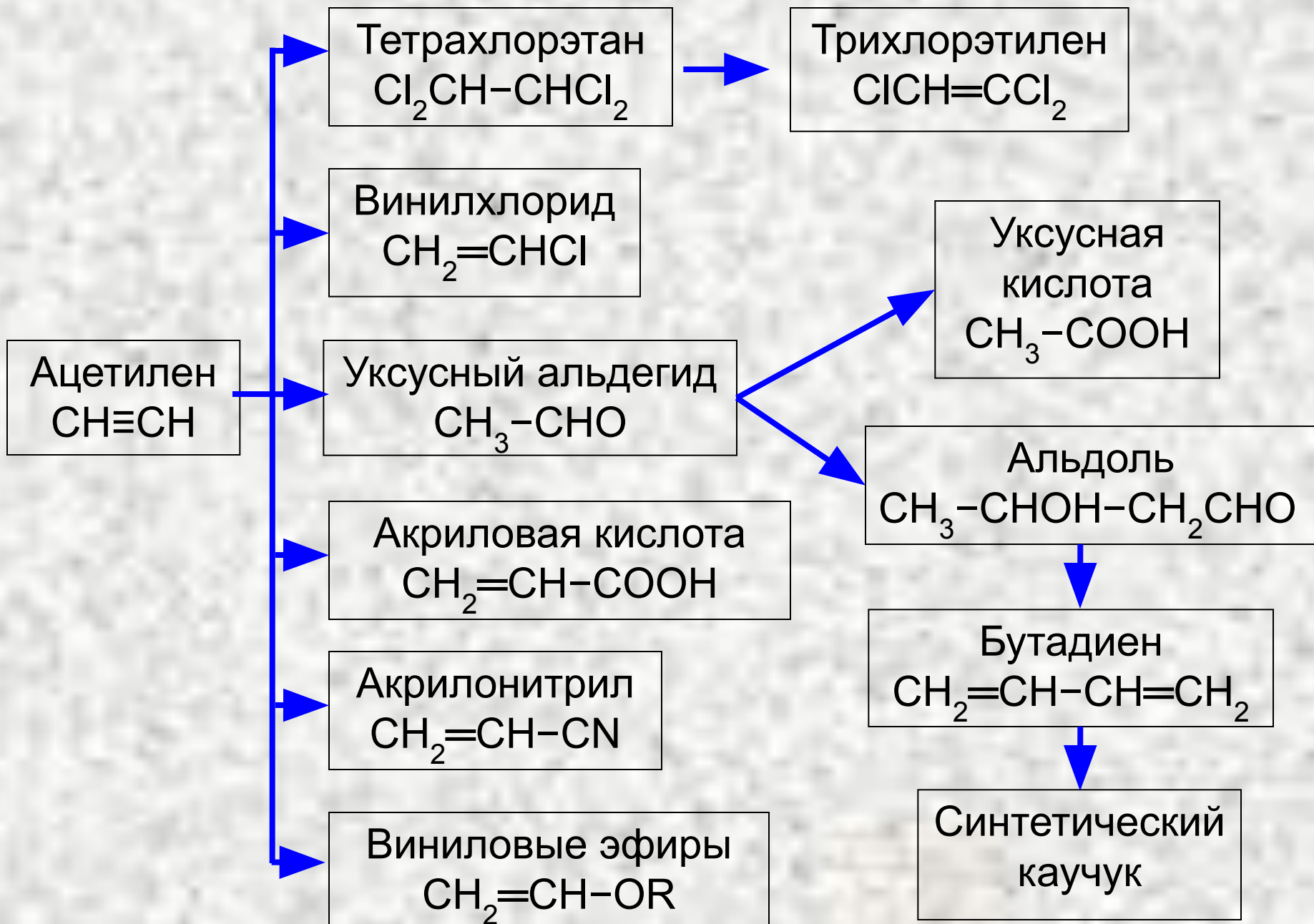


RX= первичный, вторичный, третичный



Замещение возрастает

АЛКИНЫ. ПРИМЕНЕНИЕ



АЛКИНЫ. ПРИМЕНЕНИЕ

