

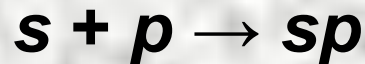
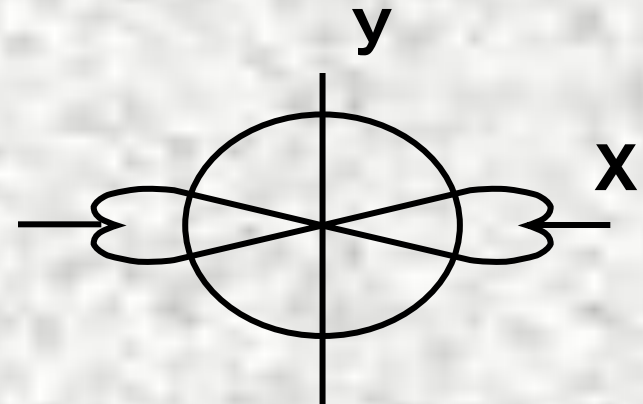
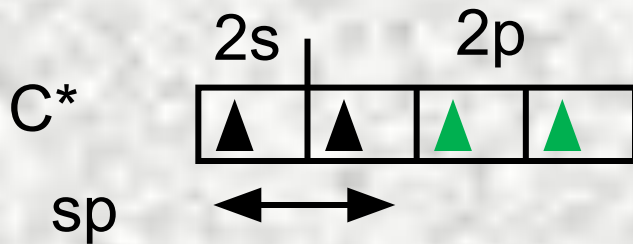
# АЛКИНЫ

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:



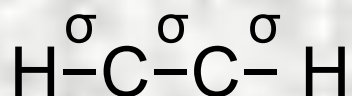
# АЛКИНЫ

Ацетилен  $C_2H_2$ :

**строение**

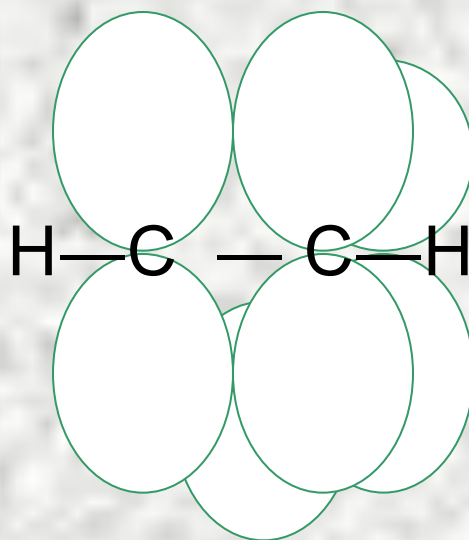
схема

$\sigma$ -связей



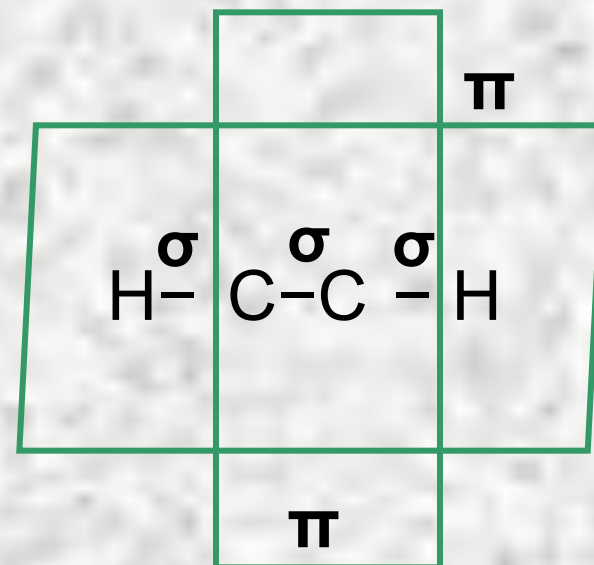
негибридизо-

ванные облака

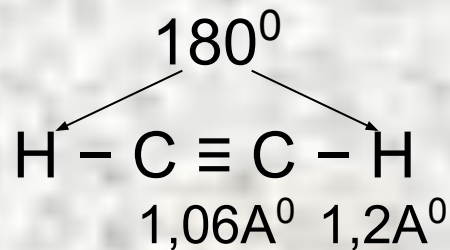


схема

$\pi$ -связей



Молекула ацетилена линейна:



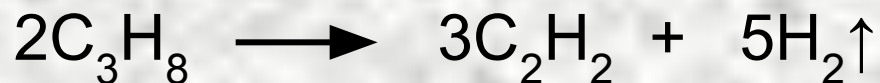
## ***ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИНОВ***

**Промышленные способы получения ацетилена:**

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



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



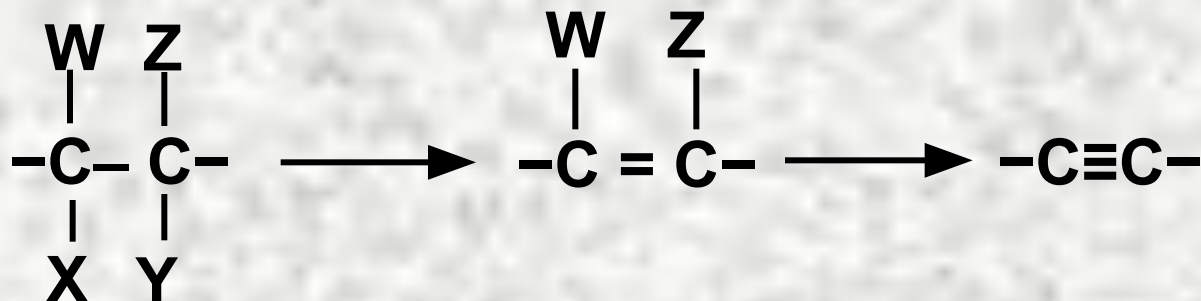
## ***ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИНОВ***

**Лабораторные способы получения ацетилена:**



### **ОБЩИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЛКИНОВ**

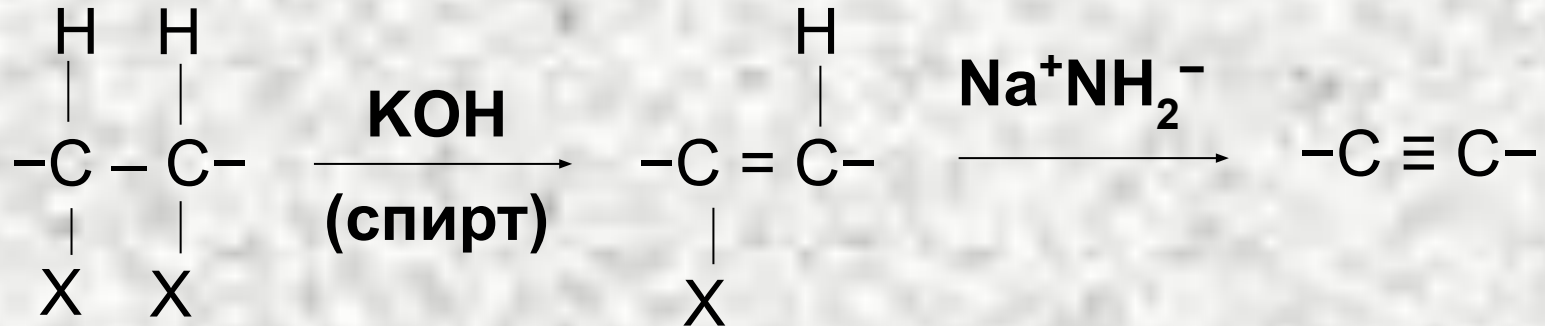
Тройная **-C≡C-** связь образуется таким же путем, как и двойная: в результате отщепления атомов или групп от двух соседних атомов углерода:



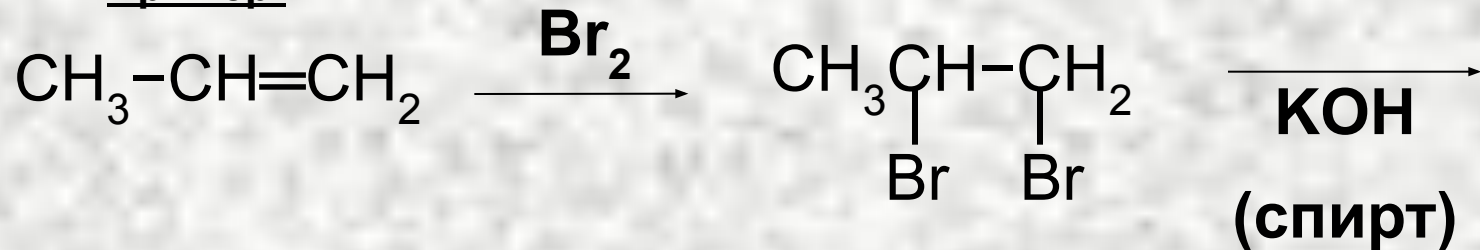
# МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЛКИНОВ

## 1. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов:

Общая схема:

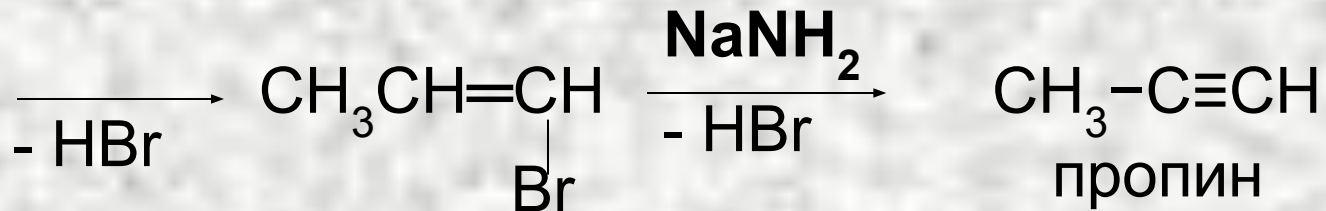


Пример:



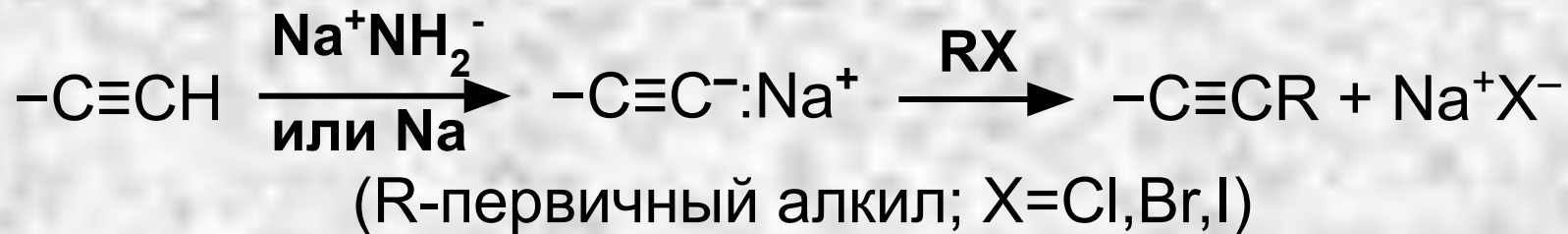


## МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЛКИНОВ



**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  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$  представляют собой газы;  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{16}$  – 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  $\pi$ -электроны.

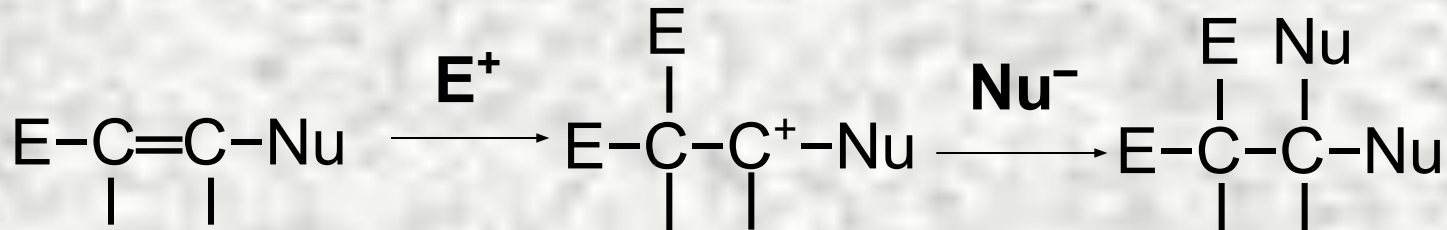
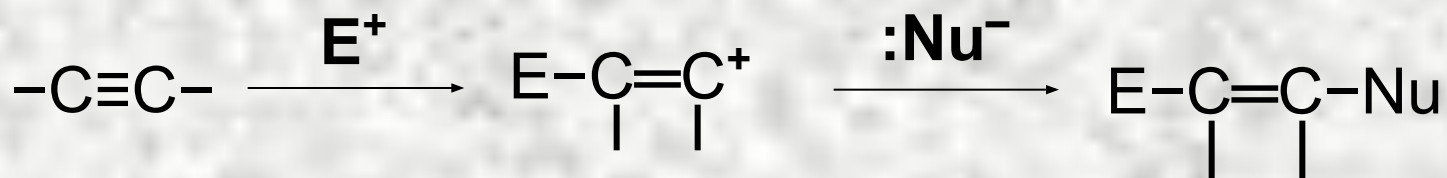
Однако  $\pi$ -электроны тройной связи сосредоточены у ядер атомов углерода и менее доступны для атаки электрофильными реагентами, чем  $\pi$ -электроны двойной связи. По этой причине тройная связь менее реакционноспособна по отношению к электрофильным реагентам, чем двойная.

# 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

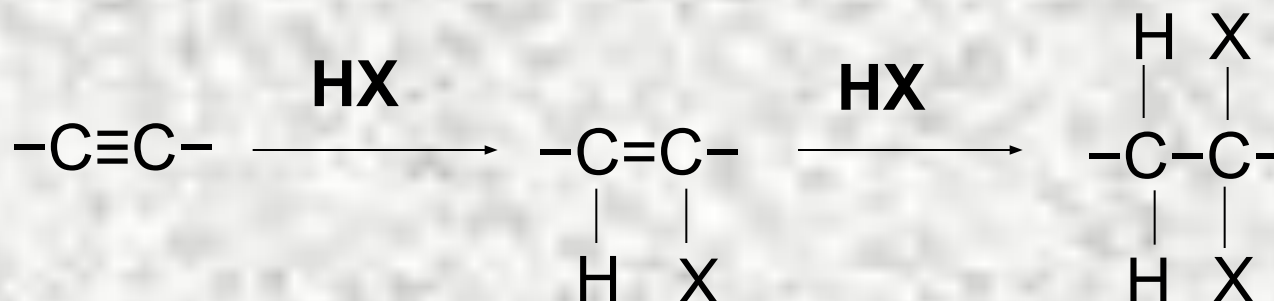
## 1. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Пример

ы:

1. Присоединение галогеноводородов:

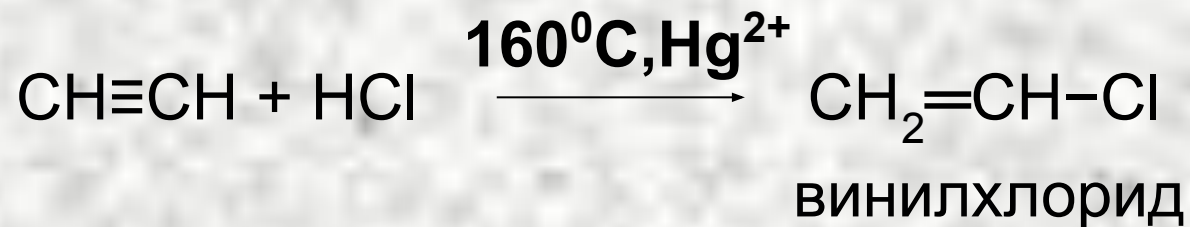
Общая  
схема:



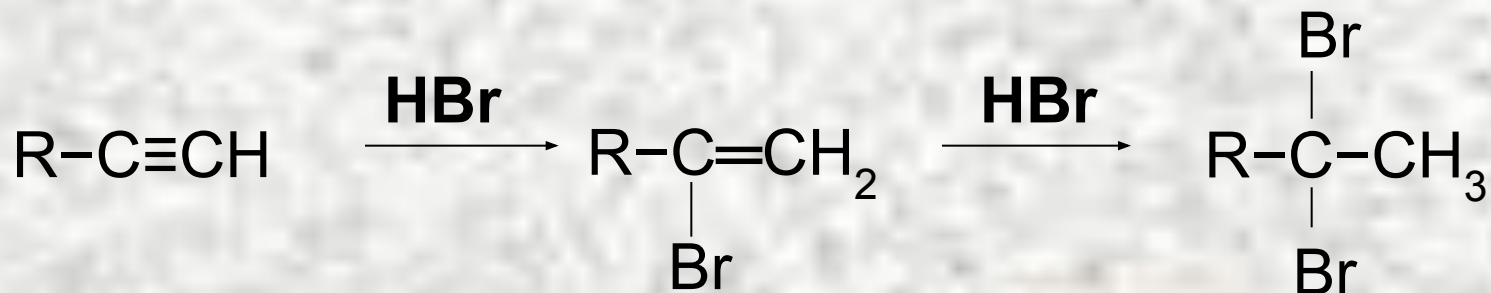
**HX = HCl, HBr, HI**

# РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

## 1. Присоединение галогеноводородов:



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

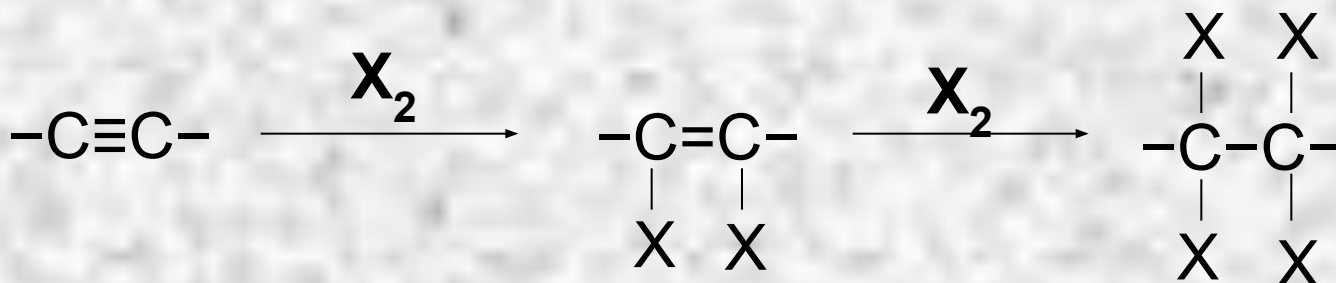




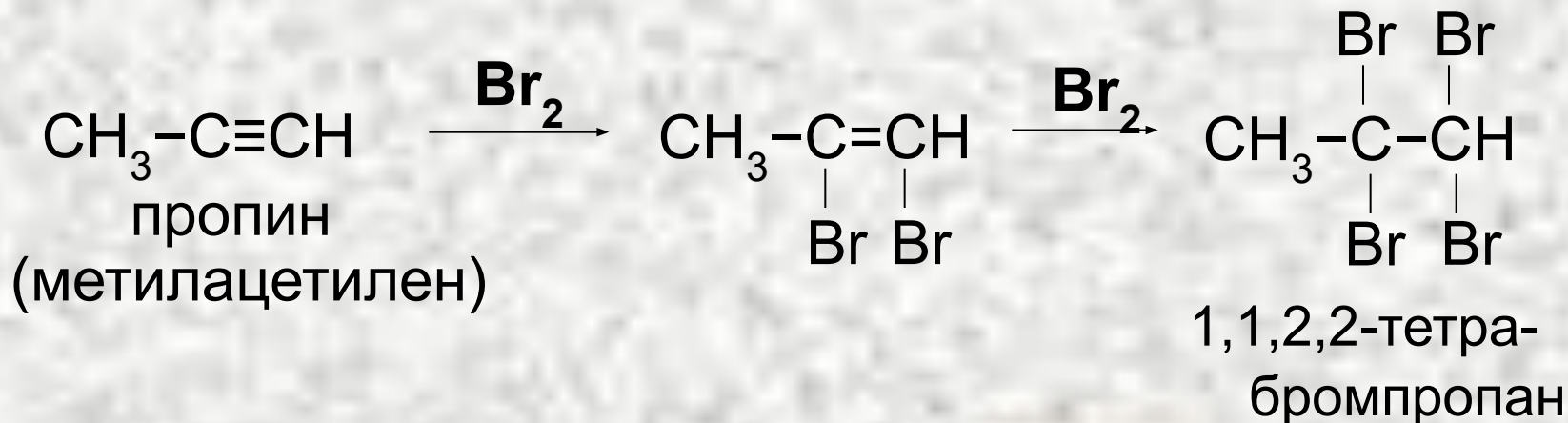
# РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

## 2. Присоединение галогенов:

Общая схема:



Пример:

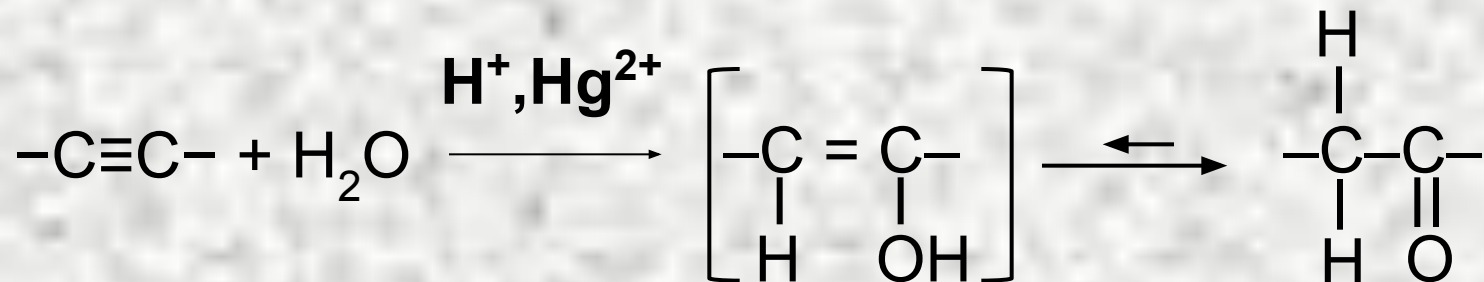




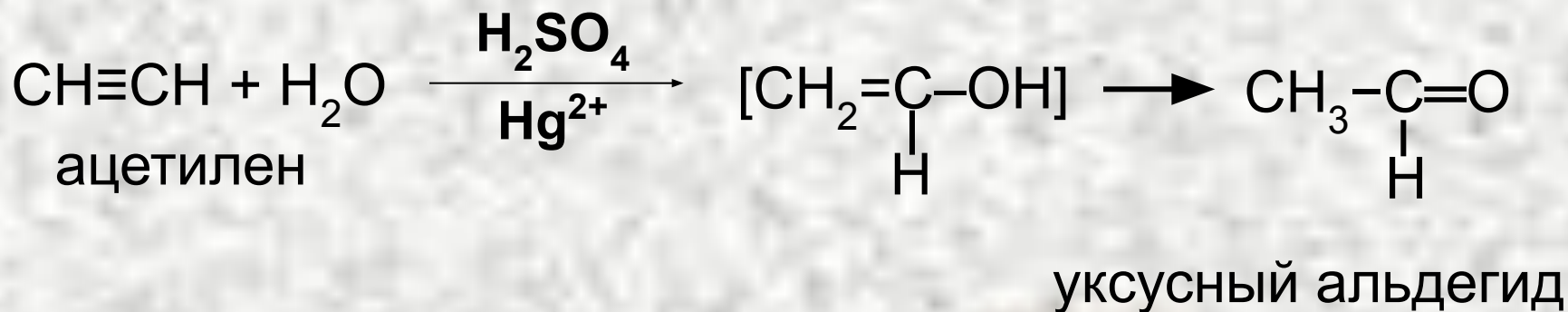
# РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

## 3. Присоединение воды (гидратация)

Общая схема:

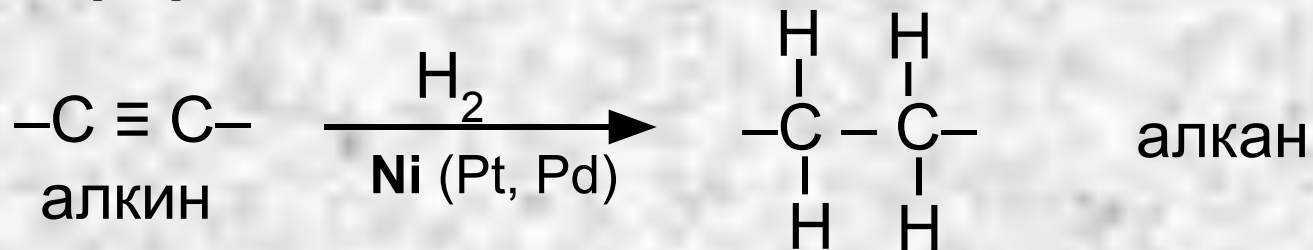


Пример: реакция Кучерова (1881г)



# РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

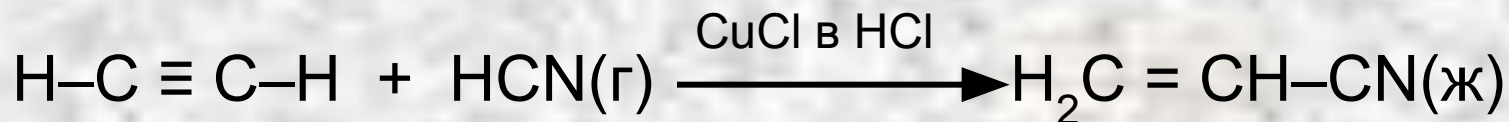
## 4. Гидрирование



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.

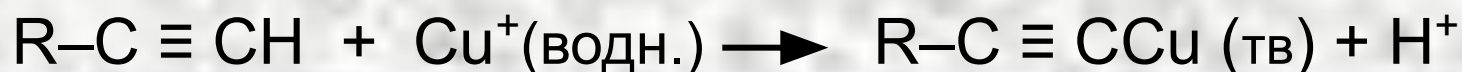
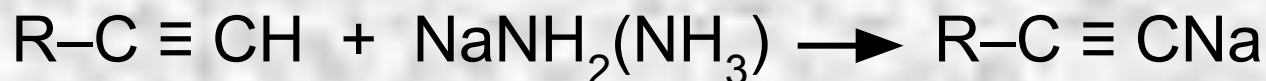
## 5. Присоединение циановодорода

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<sup>+</sup>).

**Отсюда следует:** кислотность – способность веществ отдавать протон (H<sup>+</sup>); 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

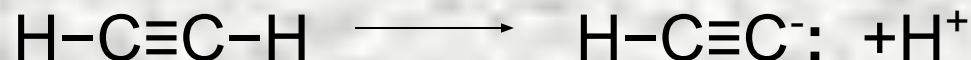
## 2. КИСЛОТНОСТЬ АЛКИНОВ. ПРИЧИНА



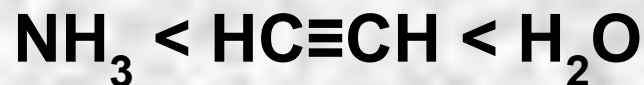
Таким образом **водород**, связанный с атомом углерода тройной связи, как в ацетилене или любом другом алкине с тройной связью на конце цепи ( $R-C\equiv C-H$ ) **проявляет значительную подвижность и способность отщепляться в виде иона  $H^+$ .**

## 2. КИСЛОТНОСТЬ АЛКИНОВ. ПРИЧИНА

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



В абсолютном плане кислотность ацетилена мала:

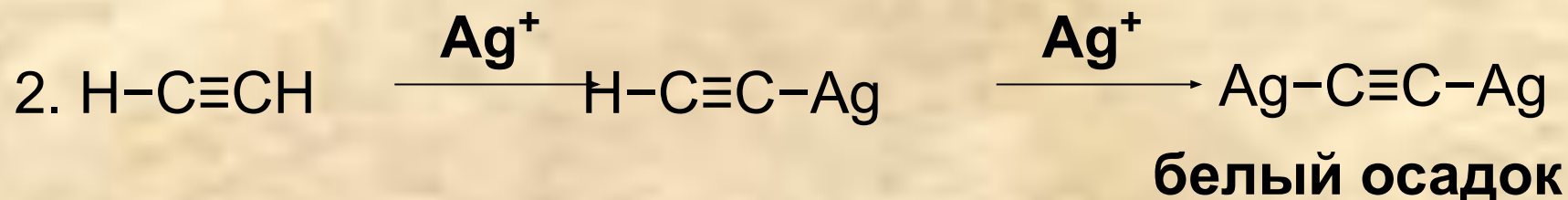
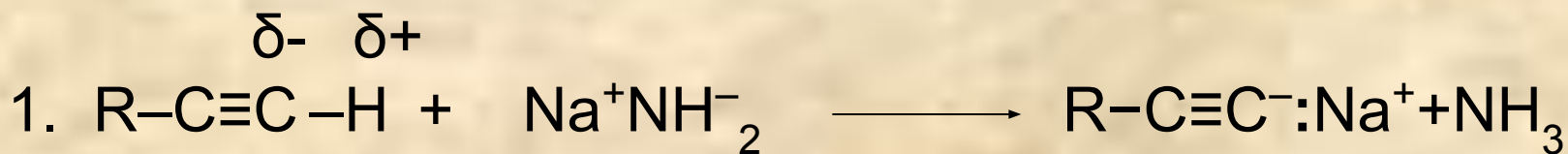


**Ацетилен более слабая кислота, чем вода !!**

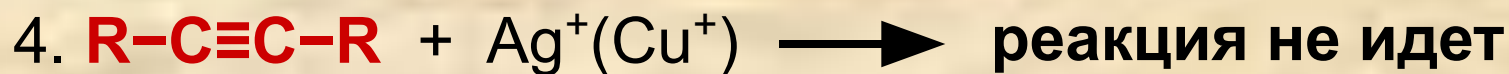
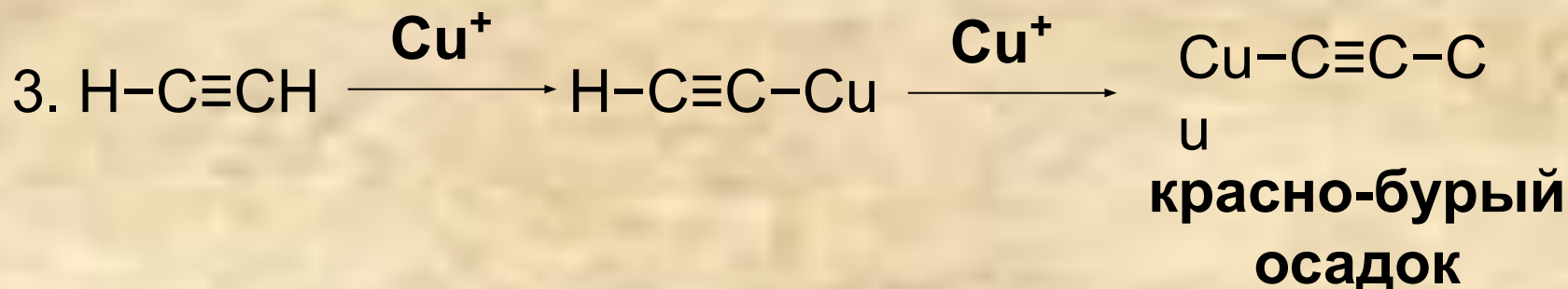
# КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА АЦЕТИЛЕНА И АЛКИНОВ:

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

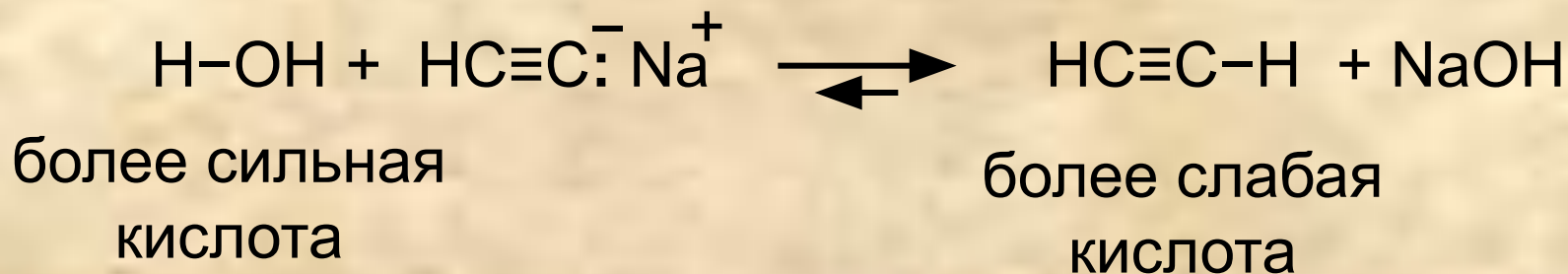
В этих реакциях образуются солеобразные продукты – ацетилениды:



## 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 ( $\text{H}-\text{OH}$ ):





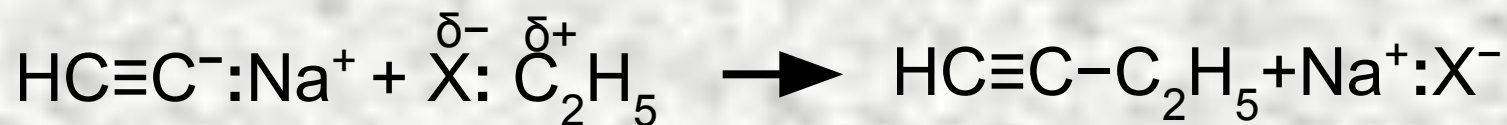
## АЦЕТИЛЕНИДЫ. Нуклеофильное замещение

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  $\text{HNO}_3$ , пока они влажные.

## Взаимодействие ацетиленидов натрия с галогенпроизводными: реакции замещения и элиминирования

Ацетилениды натрия используются для синтеза высших алкинов, например:

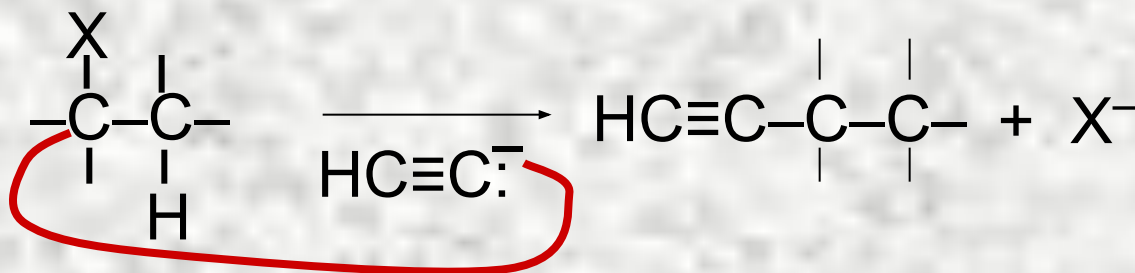


(X=Cl, Br, I.)

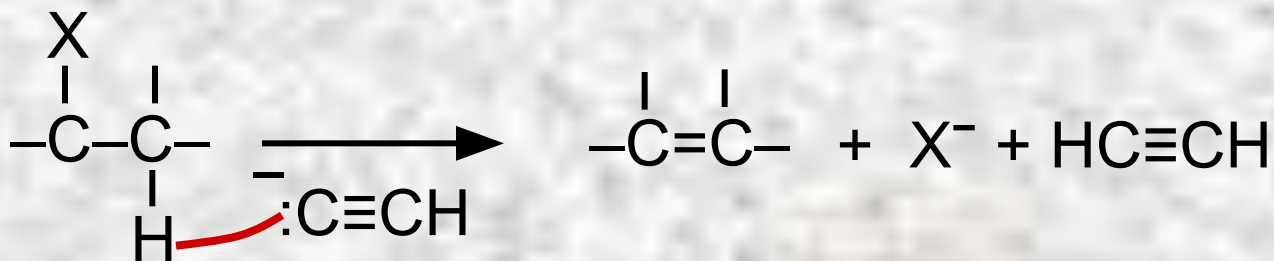
## АЦЕТИЛЕНИДЫ. Замещение и элиминирование

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**

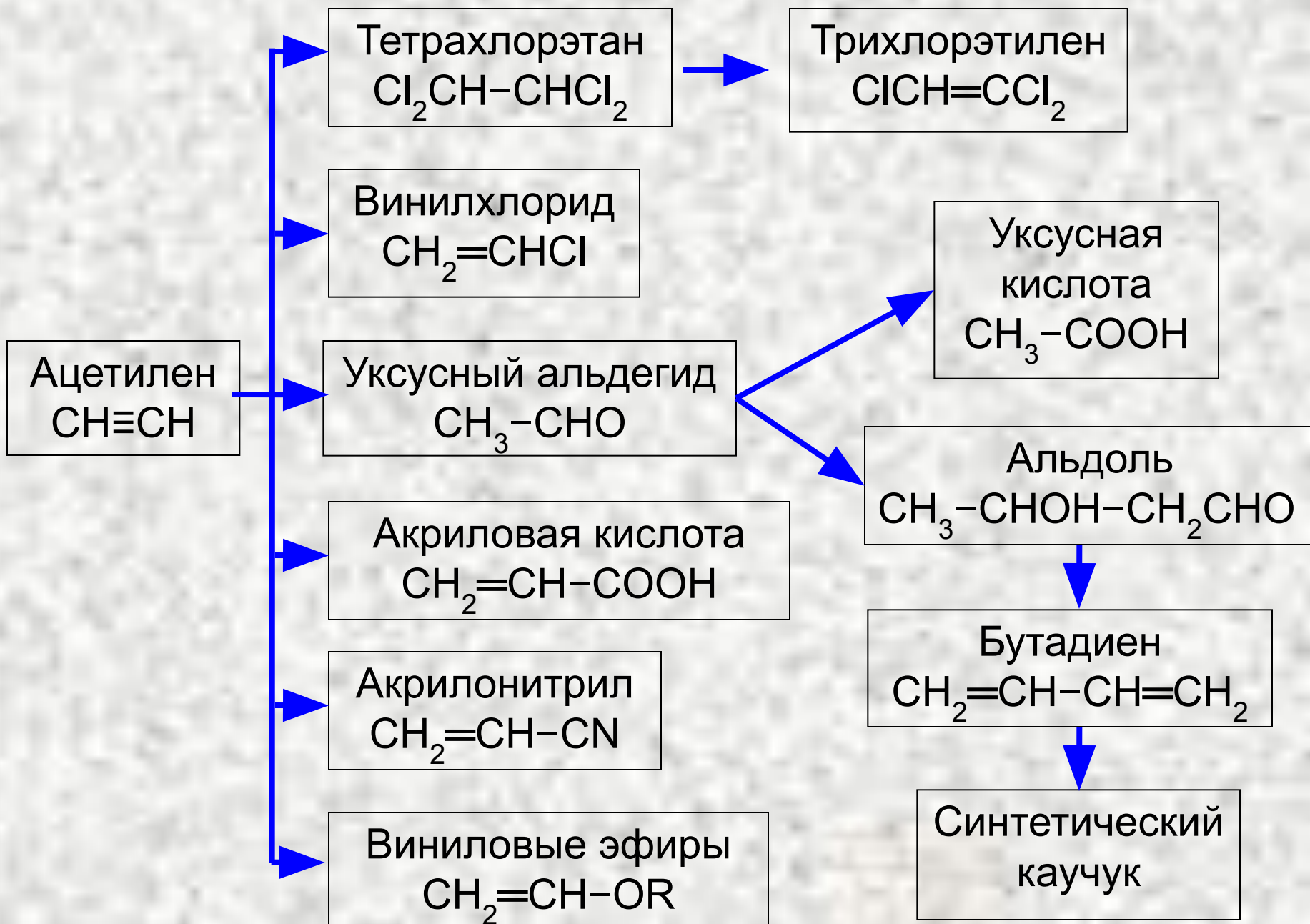


**RX= первичный, вторичный, третичный**



**Замещение возрастает**

## АЛКИНЫ. ПРИМЕНЕНИЕ





# АЛКИНЫ. ПРИМЕНЕНИЕ

