Алкины

Алкины

C_nH_{2n-2}

Алкины (ацетиленовые углеводороды) – непредельные углеводороды с открытой цепью, в молекулах которых содержится одна тройная связь

$$-C \equiv C-$$

Номенклатура (суффикс -ин)

Брутто-формула	**Название (ИЮПАК)**
C_2H_2	ацетилен (эт**ин**)
C_3H_4	проп**ин**
C_4H_6	бут**ин**
C_5H_8	пент**ин**

Формула	**Название (ИЮПАК)**	**Название (рациональная)**
$HC \equiv C-CH_3$	пропин	метил**ацетилен**
$HC \equiv C-CH_2-CH_3$	бутин-1	этил**ацетилен**
$CH_3-C \equiv C-CH_3$	бутин-2	

Номенклатура алкинов

1 2 3 4 5 6

$HC \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ гексин-1

5 4 3 2 1

$H_3C - CH_2 - C \equiv C - CH_3$ пентин-2

4 3 2 1

$H_3C - CH - C \equiv C - CH_3$

| 5 6

$CH_2 - CH_3$ 4-метилгексин-2

CH_3

|

$H_3C - C - C \equiv C - CH - CH_3$?

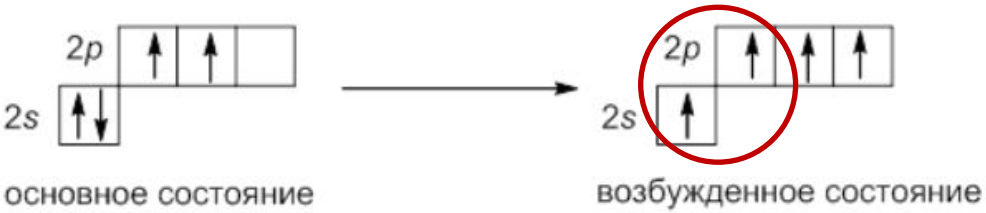
| |

$CH_2 - CH_3$ CH_3

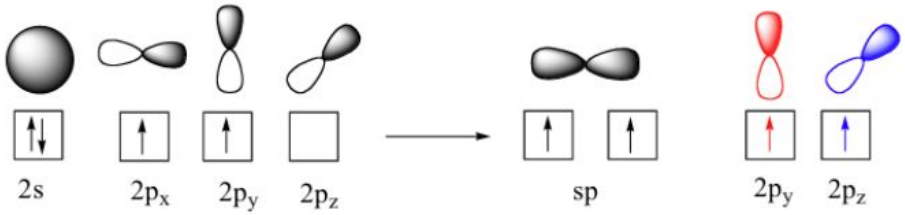
Изомерия алкинов

Углеводородного скелета	Положения кратной связи	Межклассовая
C_5H_8	C_5H_8	C_4H_6
$HC \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3$ пентин-1	$HC \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3$ пентин-1	$H_3C - C \equiv C - CH_3$ бутин-2
4 3 2 1 $H_3C - CH - C \equiv CH$ $\vert$ CH_3 3-метилбутин	$H_3C - C \equiv C - CH_2 - CH_3$ пентин-2	$H_2C = CH - CH = CH_2$ бутадиен-1,3
		 циклобутен

Ацетилен (этин)



sp - гибридизация



Связь	Гибридизация атома углерода	Энергия связи, кДж/моль	Длина связи, нм	Электроотрица-тельность (ЭО)
C - C	sp^3	348	0,154	2,5
C = C	sp^2	620	0,134	2,8
C ≡ C	sp	814	0,120	3,1

Физические свойства алкинов

Температуры кипения выше, чем у соответствующих алканов

Растворимость некоторых газов в воде

Газ	Растворимость газа, мл в 1 л воды (p = 101 325 Па)		
	0 °C	20 °C	30 °C
Этан C_2H_6	93,7 (1,5 °C)	49,6 (19,8 °C)	37,5 (29,8 °C)
Этилен C_2H_4	226	122	98
Ацетилен C_2H_2	1730	1050	850

Схема ацетиленового баллона в разрезе

Химические свойства алкинов

I. Присоединение по **C ≡ C** связи

$$R - CH_2 - C \equiv C - H$$

III. Изомеризация

II. Замещение атома водорода

IV. Горение

$$C_2H_2 + 2{,}5O_2 \overset{t}{=} 2CO_2 + H_2O + 310{,}6 \text{ кДж}$$

Химические свойства алкинов

I. Реакции присоединения

1. Гидрирование

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + 2H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3{-}CH_3$$

этан

Катализатор Линдлара

$Pd/CaCO_3 - Pb(OAc)_2$

хинолин

$Pd/BaSO_4 - Pb(Oc)_2$

$$R{-}C{\equiv}C{-}R + H_2 \xrightarrow{Pd/Pb^{2+}} \begin{matrix} H \\ R \end{matrix}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{matrix} H \\ R \end{matrix}$$

цис-изомер

$$R{-}C{\equiv}C{-}R + H_2 \xrightarrow{Na,\ NH_3} \begin{matrix} H \\ R \end{matrix}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}$$

транс-изомер

2. Галогенирование

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + 2Br_2 \rightarrow CHBr_2{-}CHBr_2$$

1,1,2,2-тетрабромэтан

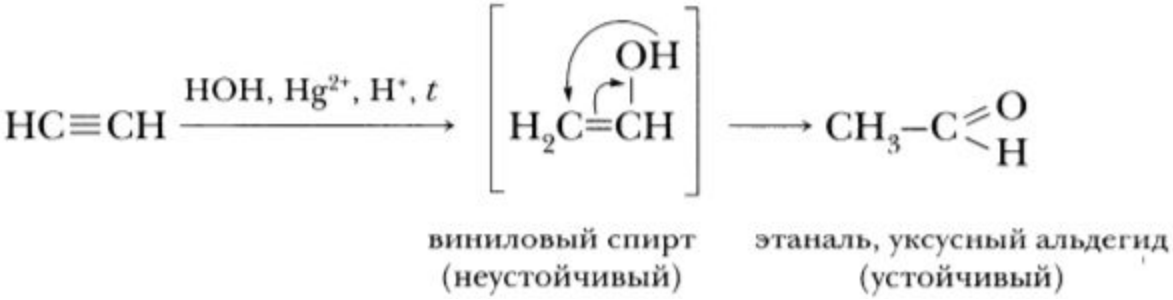
Химические свойства алкинов

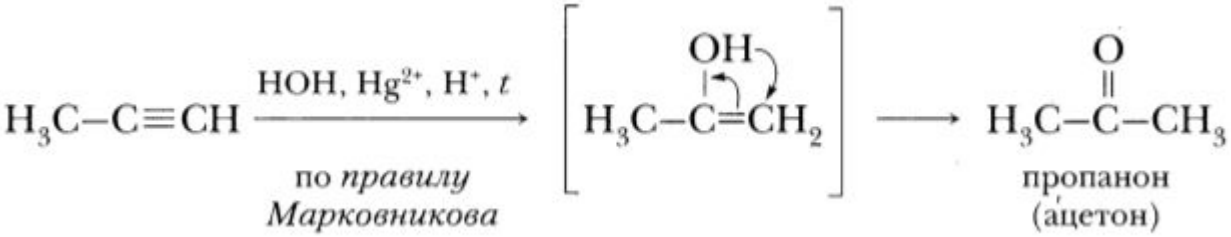
I. Реакции присоединения

3. Гидогалогенирование

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow{HCl} H_2C{=}CHCl \xrightarrow{HCl} CH_3{-}CHCl_2$$

4. Гидратация алкинов (реакция Кучерова, 1881)



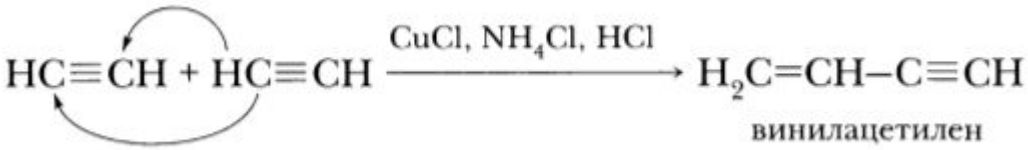


Для нетерминальных алкинов образуется смесь кетонов

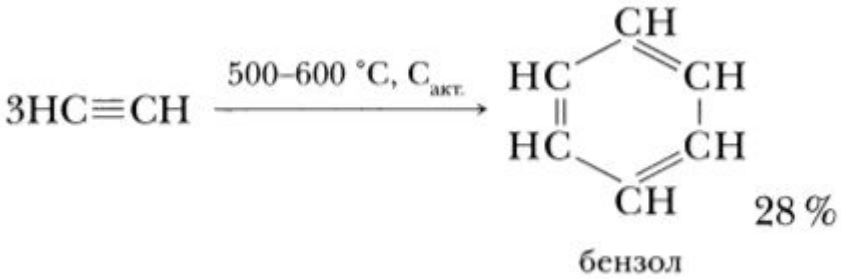
Химические свойства алкинов

I. Реакции присоединения

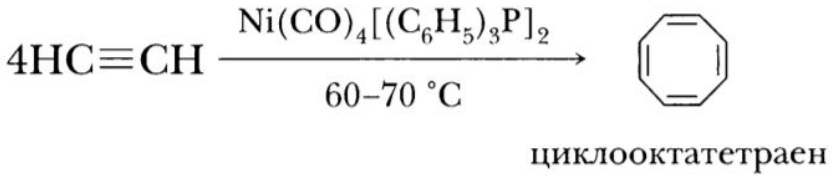
5. Димеризация ацетилен



6. Тримеризация (реакция Бертло-Зелинского)



7. Тетрамеризация



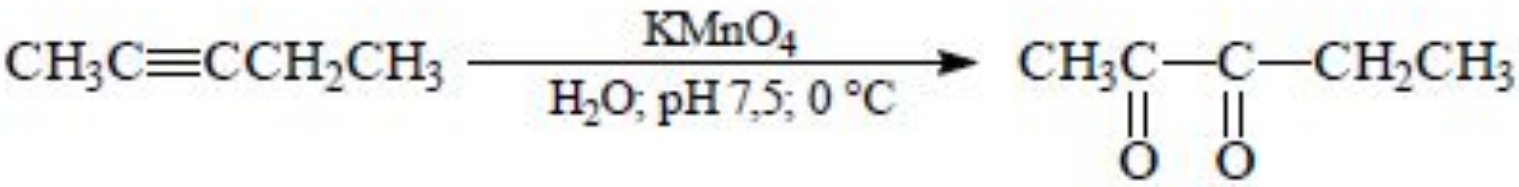
Химические свойства алкинов

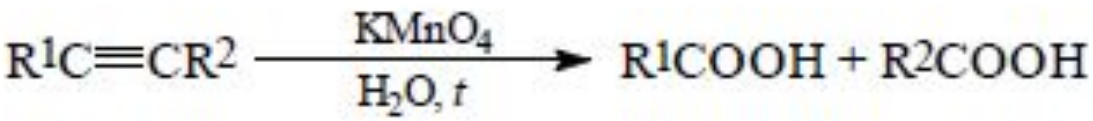
I. Реакции присоединения

8. Окисление алкинов

$$3C_2H_2 + 8KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3HOOC\text{-}COOH + $$
$$+8MnO_2 + 8KOH$$

Щавелевая кислота





Химические свойства алкинов

II. Замещение атома водорода

1. Кислотные свойства терминальных алкинов Толленса Ag2O + NH3

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + 2Na \rightarrow Na{-}C{\equiv}C{-}Na + H_2\uparrow$$

$$HC{\equiv}CH + 2NaNH_2 \xrightarrow[\text{жидкий } NH_3]{} NaC{\equiv}CNa + 2NH_3$$

$$RC{\equiv}CH + C_4H_9Li \xrightarrow{\text{ТГФ}} RC{\equiv}C{-}Li + C_4H_{10}$$

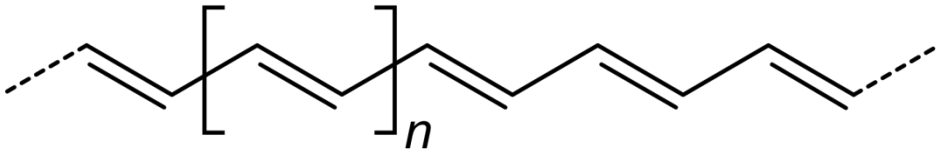
$$CH_3C{\equiv}C{-}H + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3C{\equiv}CAg\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$$

$$AgC{\equiv}CAg + 2HCl \rightarrow H{-}C{\equiv}C{-}H + 2AgCl\downarrow$$

Полимеризация

$$n\ HC{\equiv}CH \rightarrow (-CH{=}CH-)n$$

полиацетилен



Электропроводящие полимеры

Методы получения алкинов

Впервые ацетилен получен Эдмондом Дэви в 1836 году
Переоткрыт Марселленом Бертло в 1860 году

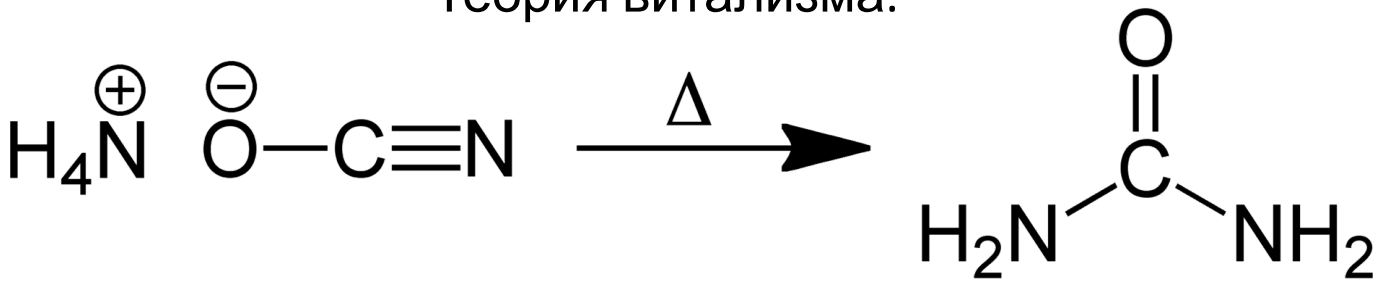
1. Карбидный способ (Фридрих Вёлер, 1862 год)

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

2. Пиролиз метана

$$6CH_4 + O_2 \xrightarrow{1500\ ^\circ C} 2HC{\equiv}CH + 2CO + 10H_2\uparrow$$

1828 год – синтез органического вещества из неорганического.
Теория витализма.



Методы получения алкинов

Впервые ацетилен получен Эдмондом Дэви в 1836 году
Переоткрыт Марселленом Бертло в 1860 году

1. Карбидный способ (Фридрих Вёлер, 1862 год)

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

2. Пиролиз метана

$$6CH_4 + O_2 \xrightarrow{1500\ ^\circ C} 2HC{\equiv}CH + 2CO + 10H_2\uparrow$$

Методы получения алкинов

3. Дегидрогалогенирование вицинальных дигалогенидов

а) $CH_2(Br)-CH_2(Br) + KOH$ (спирт. р-р) $\xrightarrow{t} CH(Br)=CH_2 + KBr + H_2O$

б) $CH_2=CH(Br) + KOH$ (спирт. р-р) $\xrightarrow{t} HC\equiv CH + KBr + H_2O$

$$CH_3(CH_2)_7CH(Br)CH_2Br \xrightarrow[\text{жидкий } NH_3;\ -33°C]{2NaNH_2} C_9H_{17}C\equiv CH + 2NaBr + 2NH_3$$

Методы получения алкинов

4. Дегидрогалогенирование геминальных дига

$$R^1CCl_2CH_2R^2 \xrightarrow[\text{жидкий } NH_3 \text{ - эфир}]{NaNH_2} R^1{-}C{\equiv}C{-}R^2 + 2NaCl + 2NH_3$$

(50-75%)

5. Дегидрогалогенирование тетрабромпр

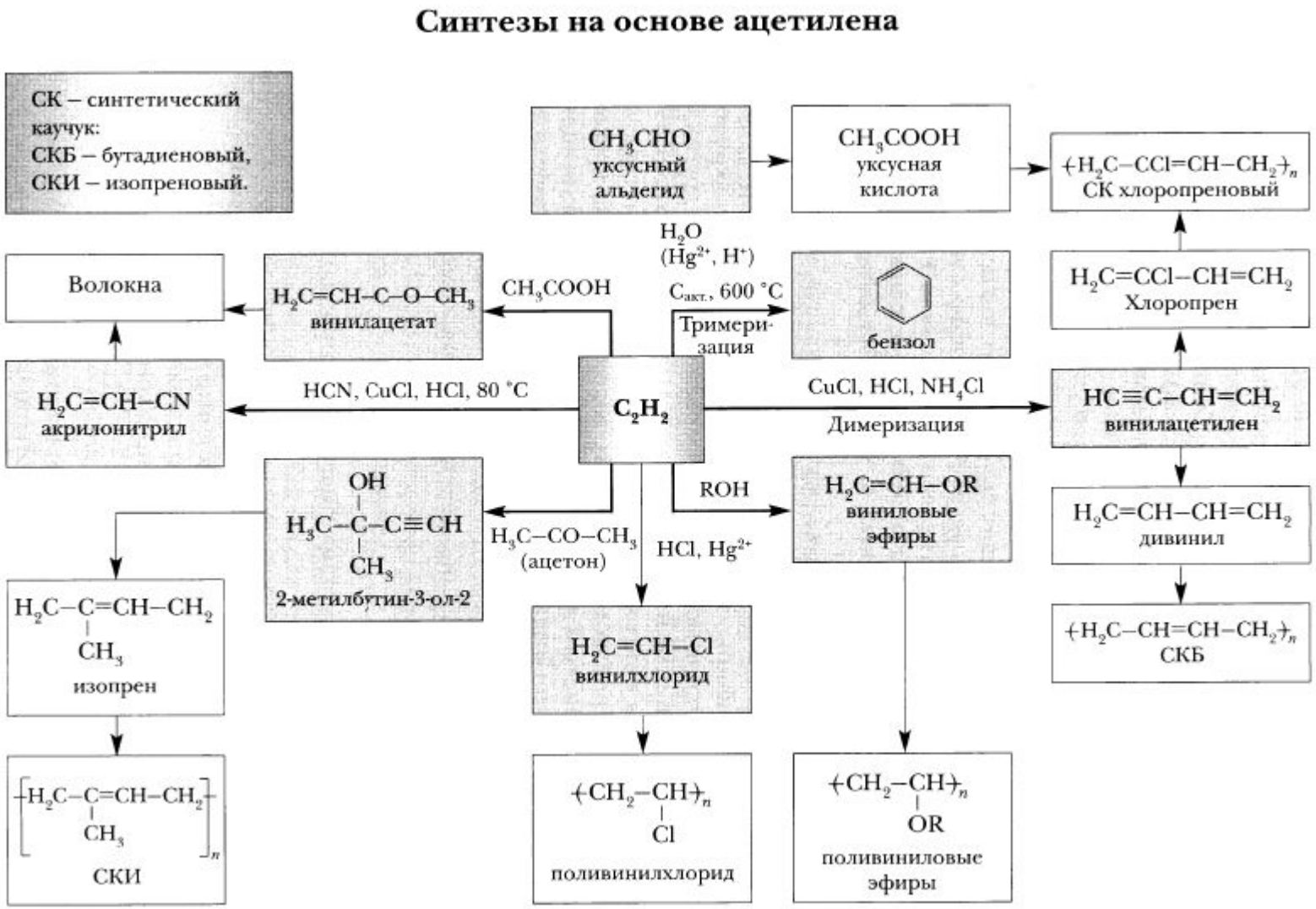
$$CHBr_2{-}CHBr_2 \xrightarrow{2Zn} HC{\equiv}CH + 2ZnBr_2$$

6. Взаимодействие ацетиленидов металлов с первичными алкилгалогенидами

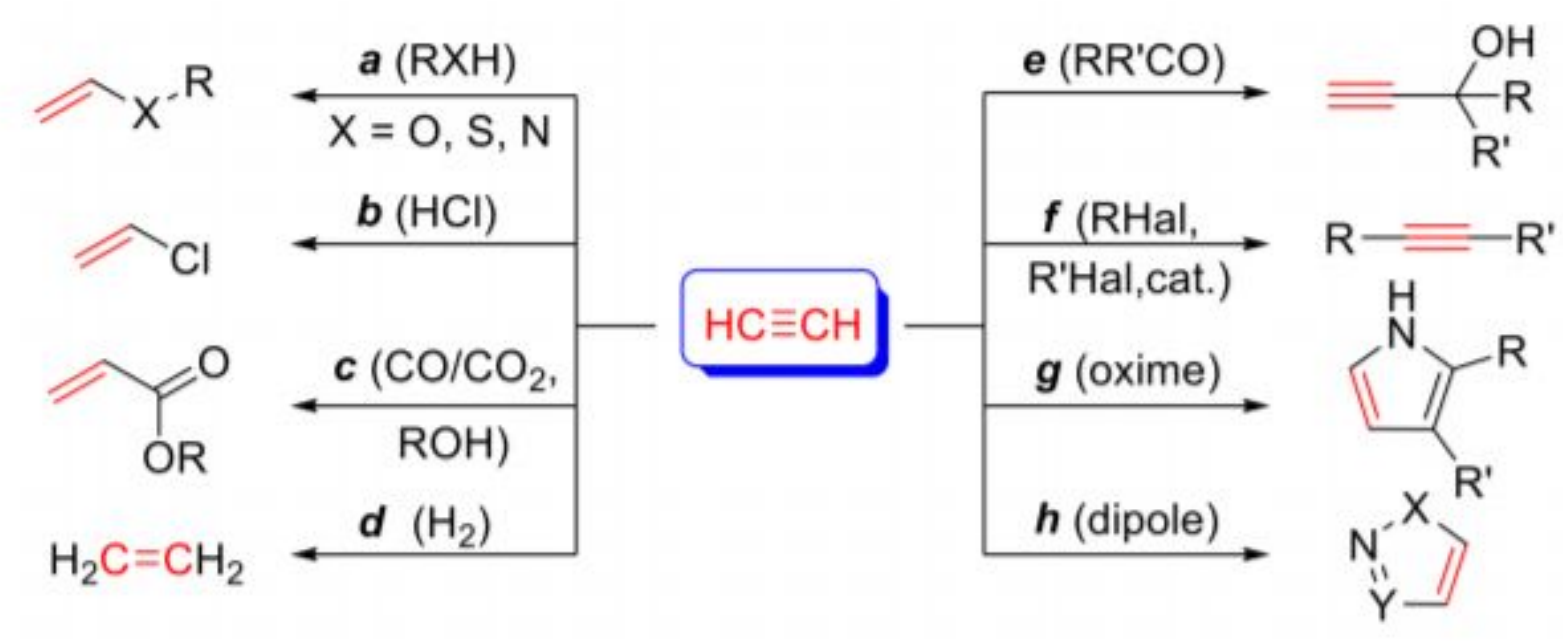
$$CH_3{-}C{\equiv}CNa + CH_3CH_2Br \rightarrow CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3 + NaBr$$

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow[\text{жидкий } NH_3,\ -33\ ^\circ C]{NaNH_2} HC{\equiv}C^{\ominus}Na^{\oplus} \xrightarrow[\text{жидкий } NH_3,\ -33\ ^\circ C]{CH_3(CH_2)_3I} HC{\equiv}CH_2CH_2CH_2CH_3 + NaI$$

Синтезы на основе ацетилена



Синтезы на основе ацетилена



Scheme 1. Representative examples in acetylene chemistry.

Acetylene in Organic Synthesis: Recent Progress and New Uses. Molecules. 2018 Sep 24;23(10):2442.