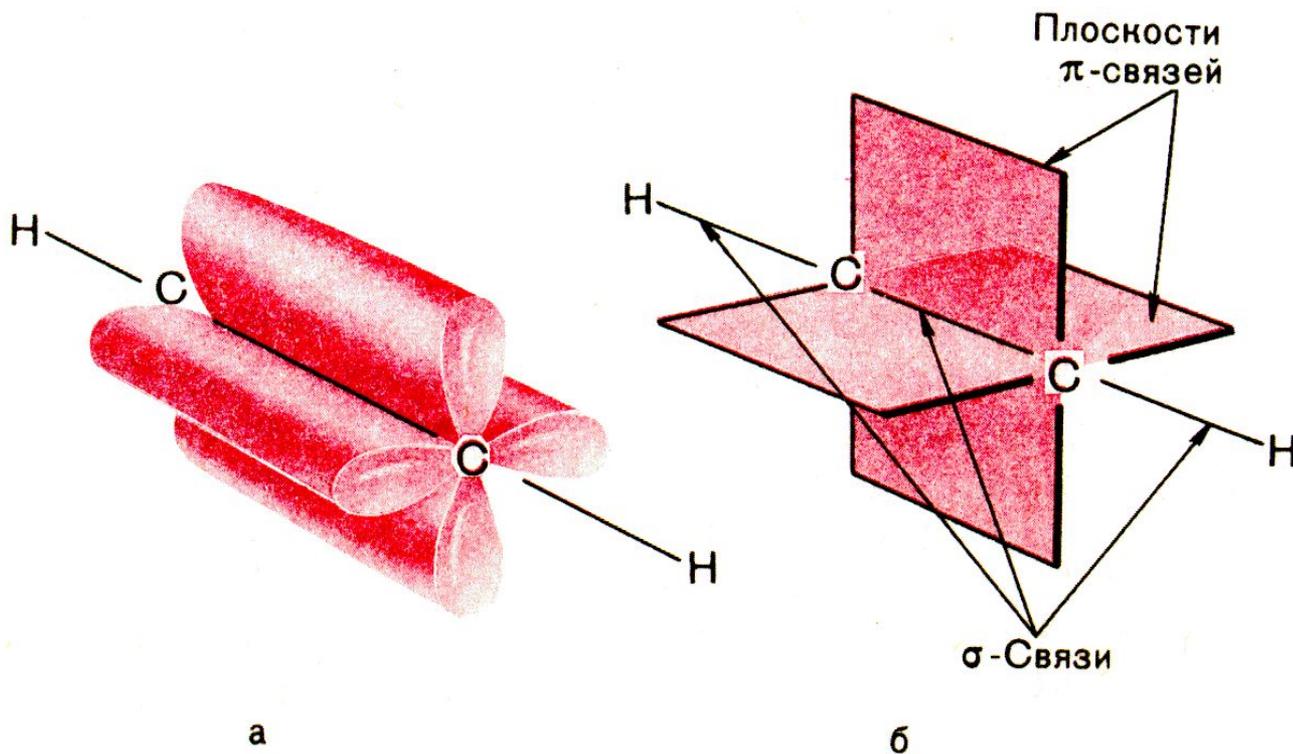
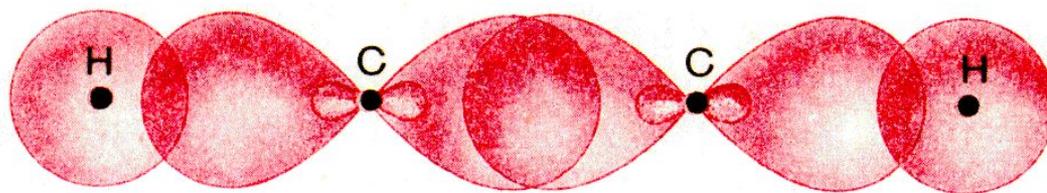


**Алкины** — алифатические непредельные углеводороды, в молекулах которых между углеродными атомами имеется одна тройная связь.

Общая формула гомологического ряда алкинов



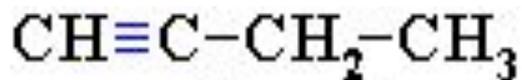
# Строение алкинов



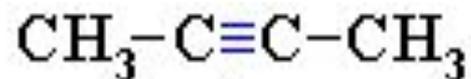
# ВИДЫ ИЗОМЕРИИ АЛКИНОВ

## Структурная:

- 1. *Изомерия положения тройной связи (начиная с  $C_4H_6$ ):*

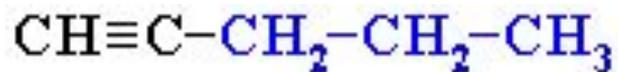


*бутин-1*

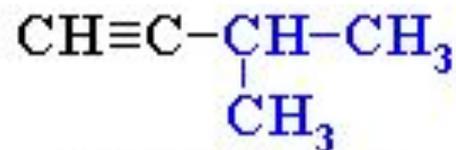


*бутин-2*

- 2. *Изомерия углеродного скелета (начиная с  $C_5H_8$ ):*

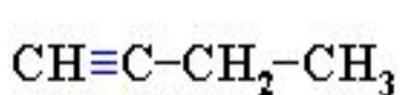


*пентин-1*

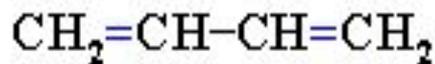


*3-метилбутин-1*

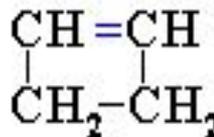
•3. Межклассовая изомерия с алкадиенами и циклоалкенами, начиная с  $C_4H_6$ :



бутин-1



бутадиен-1,3



циклобутен

Пространственная изомерия

Цис-транс изомерия в молекулах алкинов невозможна, т.к.

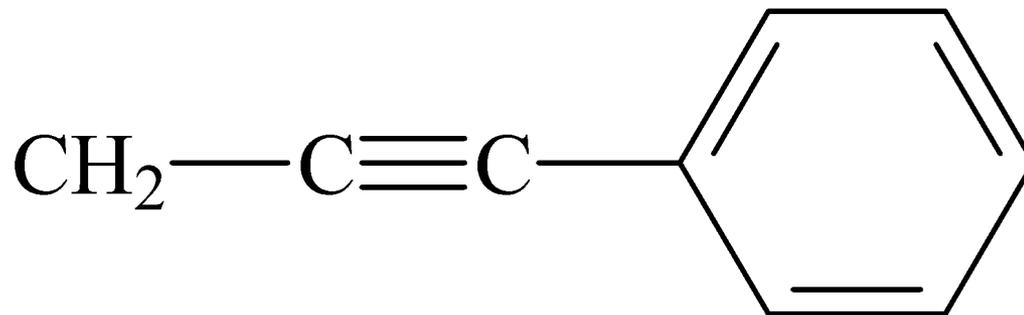
заместители при тройной связи могут располагаться только

одним способом – вдоль линии связи

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИНОВ

- $C_2H_2$ - $C_4H_6$  газы,
  - $C_5H_8$ - $C_{16}H_{30}$  – жидкости,
  - начиная с  $C_{17}H_{32}$  – твердые вещества
- 
- Температуры кипения и плавления ацетиленовых углеводородов увеличиваются с ростом их молекулярной массы. Температуры кипения и плавления алкинов выше, чем у соответствующих алкенов.
  - Алкины являются гидрофобными соединениями и поэтому хорошо растворяются в органических растворителях и плохо растворимы в воде.
  - Низшие алкины обладают наркотическим эффектом; ацетилен использовался для ингаляционного наркоза под названием **нарцилен**. Ацетилен также вызывает ускорение созревания плодов.

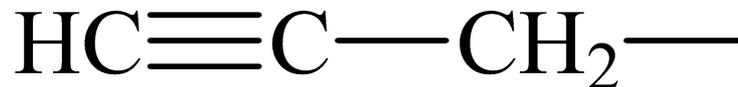
# Виды номенклатуры



1-фенилпропин  
(метилфенилацетилен)



этинил



пропаргил

*Углеводородные заместители*

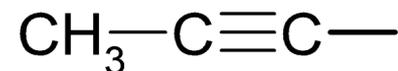
Радикалы, образованные из алкинов, называются также как и в случае алкенов – путём добавления окончания **–ИЛ** к названию алкина:



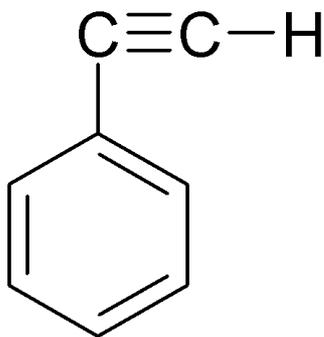
*этинил*



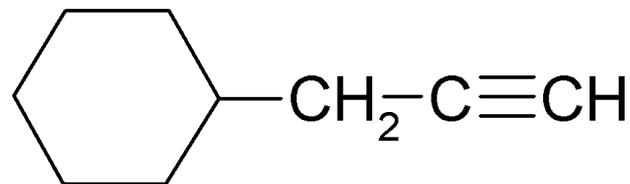
*пропин-3-ил  
(пропаргил)*



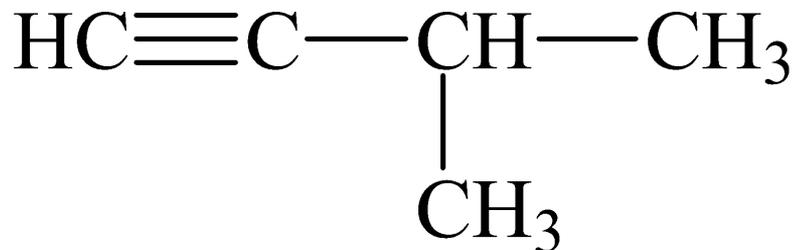
*пропин-1-ил*



*этинилбензол*



*пропаргилциклогексан*



**3-метилбутин-1 (с)**

**β-изопропил ацетилен  
(р)**



**пентин-1**



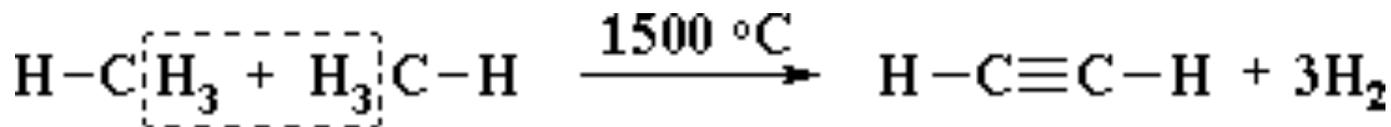
**пентин-2 (с)**

**α- метил, β-этил ацетилен  
(р)**

# Способы получения алкинов

## Промышленные способы

### 1. Пиролиз метана



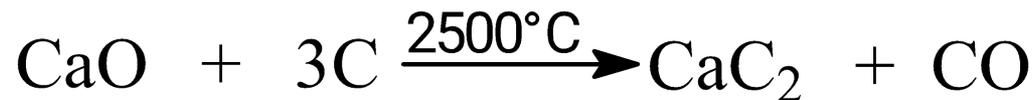
Реакцию проводят электродуговым способом, пропуская метан между электродами с временем контакта 0,1-0,01 секунды. Такой малый интервал нагревания обусловлено тем, что ацетилен при такой температуре может разлагаться на углерод и водород.

# Лабораторные способы

## 2. Гидролиз карбидов (магния и кальция)



*Карбид кальция образуется при нагревании смеси оксида кальция CaO (жженой извести) и кокса до 2500 °С:*







# Химические свойства алкинов

- Химические свойства алкинов сходны с алкенами, что обусловлено их ненасыщенностью – наиболее типичными реакциями являются реакции присоединения, протекающие с разрывом кратных связей.
- Степень ненасыщенность алкинов выше, однако, их реакционная способность в реакциях электрофильного присоединения по сравнению с алкенами значительно ниже.

## Реакции характерные для алкинов:

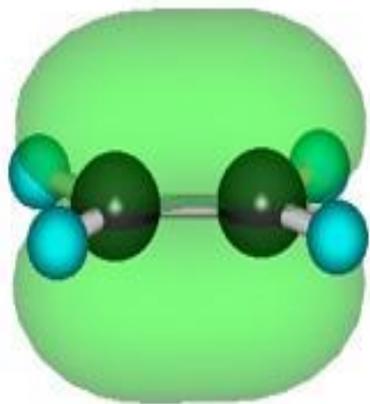
1. Электрофильное присоединение( $A_E$ ).
2. Нуклеофильное присоединение( $A_N$ ).
3. Карбонилирование.
4. Кислотные свойства (замещение атомов Н при концевой тройной связи на металл).
5. Присоединение терминальных алкинов к карбонильным соединениям (реакция Фаворского).
6. Изомеризация.
7. Окисление.
8. Димеризация, циклоолигомеризация, полимеризация.

***Отличия в свойствах алкинов и алкенов определяются следующими факторами.***

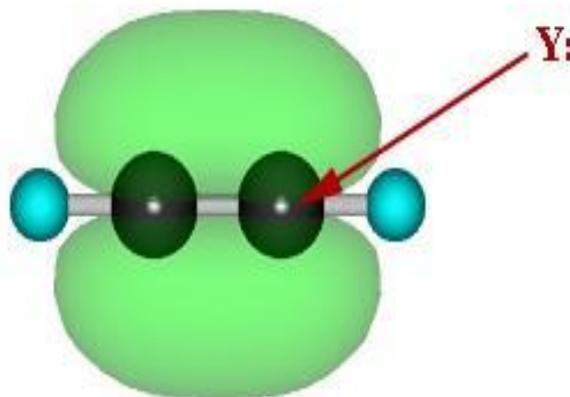
- 1.** Тройная связь короче двойной: длина связи  $C\equiv C$  0,12 нм, а  $C=C$  0,133 нм.  $sp$ -гибридизованный атом  $C$  значительно более электроотрицателен ( $sp^3$ -2,5;  $sp^2$ -2,6;  $sp$ -2,8).
- 2.**  $\pi$ -электронная плотность тройной связи расположена более компактно, чем в алкенах, и электроны  $\pi$ -связей удерживаются ядрами углерода более прочно чем в  $=$  связи, поэтому атакующему электрофилу в данном случае труднее оторвать пару электронов от тройной связи. Поэтому реакции электрофильного присоединения к алкинам протекают медленнее, чем к алкенам.

3.  $\pi$ -Электронное облако тройной связи сосредоточено в основном в межъядерном пространстве и в меньшей степени, чем в этилене, экранирует ядра углеродных атомов с внешней стороны. Следствием этого является доступность ядер углерода при атаке нуклеофильными реагентами и *способность алкинов вступить в реакции нуклеофильного присоединения*.

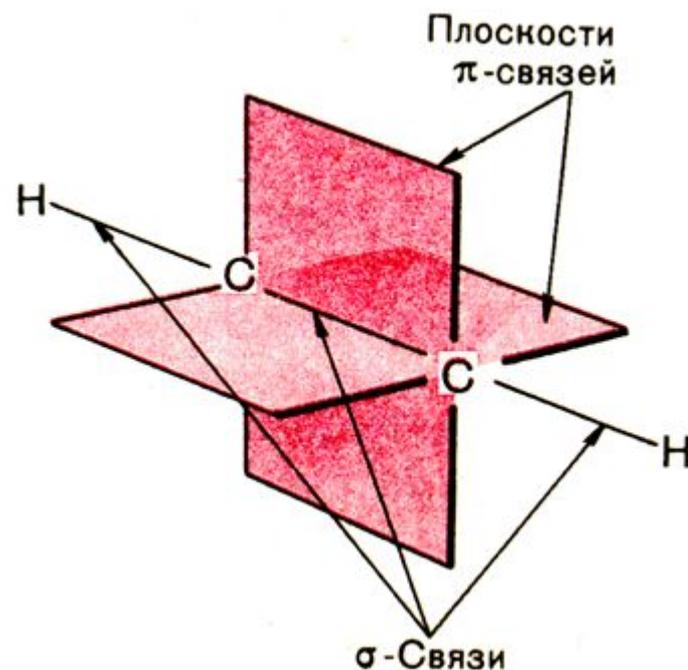
Этилен  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$



Ацетилен  $\text{HC}\equiv\text{CH}$



$\pi$ -Электронное облако тройной связи меньше экранирует ядра атомов углерода. Поэтому в молекуле ацетилена атомы углерода более доступны для атаки нуклеофильным реагентом (донором пары электронов  $\text{Y}:$ ).



4. Связь атома водорода с углеродом в  $sp$ -гибридизованном состоянии значительно более полярна по сравнению с  $C-H$ -связями в алканах и алкенах. Это объясняется различным вкладом в гибридное состояние  $s$ -орбитали, которая более прочно, чем  $p$ -орбиталь, удерживает электроны.

Доля  $s$ -орбиталей в  $sp^3$ -состоянии составляет 25%, в  $sp^2$  – 33%, а в  $sp$  – 50%. Чем больше вклад  $s$ -орбиталей, тем выше способность атома удерживать внешние электроны, то есть его электроотрицательность: **2,5** ( $Csp^3$ ); **2,8** ( $Csp^2$ ); **3,2** ( $Csp$ ).

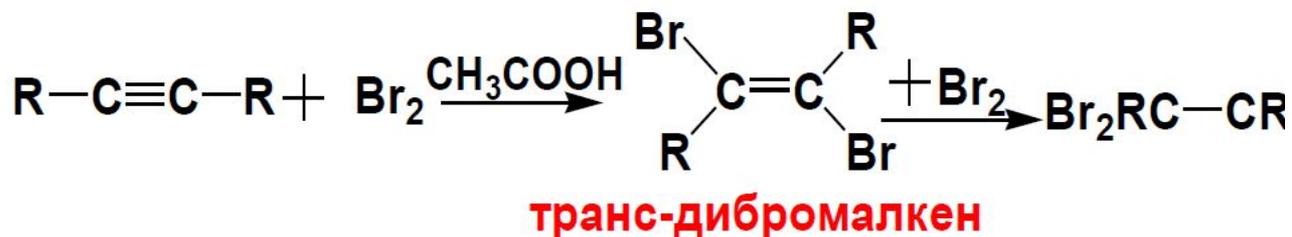
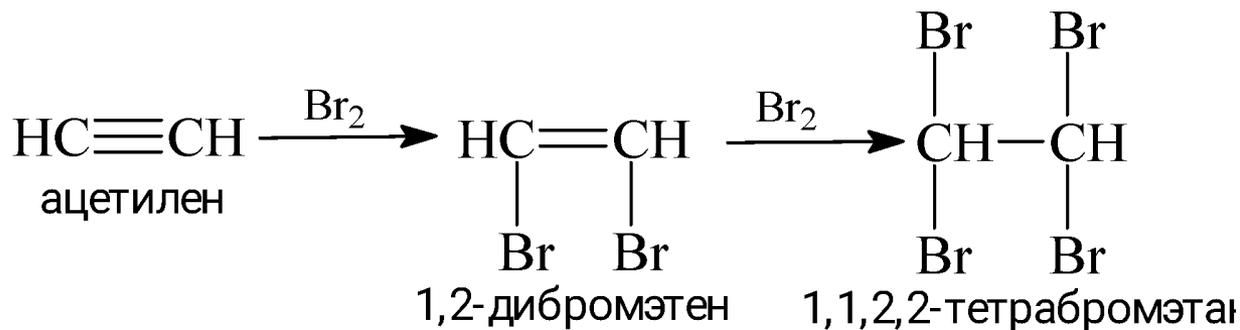
Повышенная полярность связи  $Csp-H$  приводит к возможности её гетеролитического разрыва с отщеплением протона ( $H^+$ ).

Таким образом, **алкины с концевой тройной связью  $R-C\equiv C-H$  (алкины-1) проявляют кислотные свойства** и способны, вступая в реакции с металлами, образовывать соли.

# I. Реакции присоединения (по электрофильному механизму A<sub>E</sub>)

## 1. Галогенирование

Электрофильное присоединение галогенов к алкинам протекает медленнее, чем для алкенов (первая π-связь разрывается труднее, чем вторая):



*Алкины обесцвечивают бромную воду, проявляя сходство с алкенами*

## 2. Гидрирование

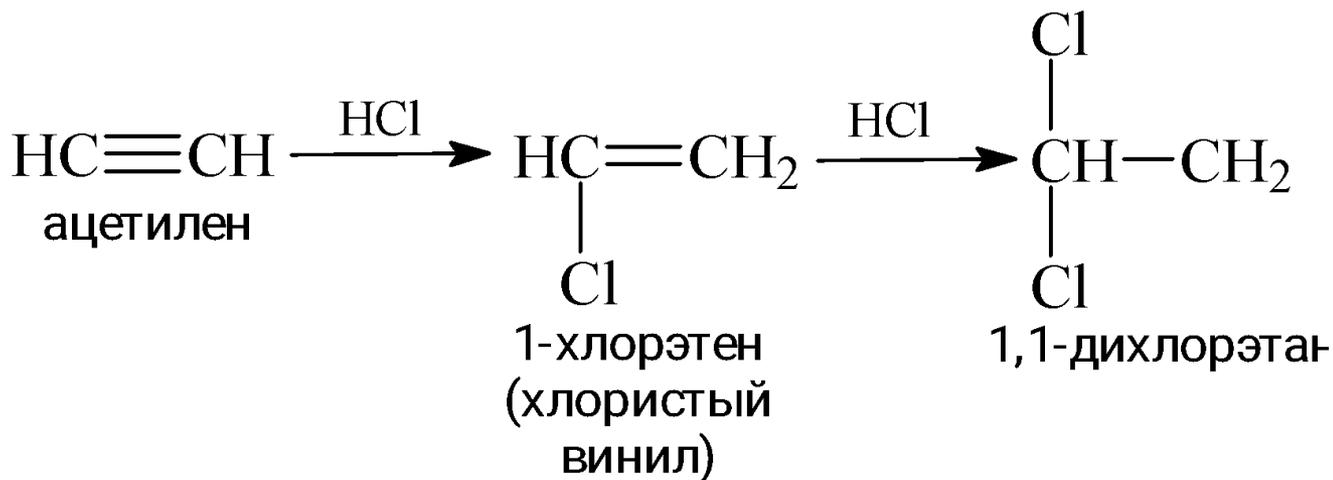


В присутствии металлических катализаторов (Pt, Ni) алкины присоединяют водород с образованием алкенов (разрывается первая  $\pi$ -связь), а затем алканов (разрывается вторая  $\pi$ -связь).

При использовании менее активного катализатора  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3/\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  гидрирование останавливается на стадии образования алкенов (преимущественно, цис-изомеров).

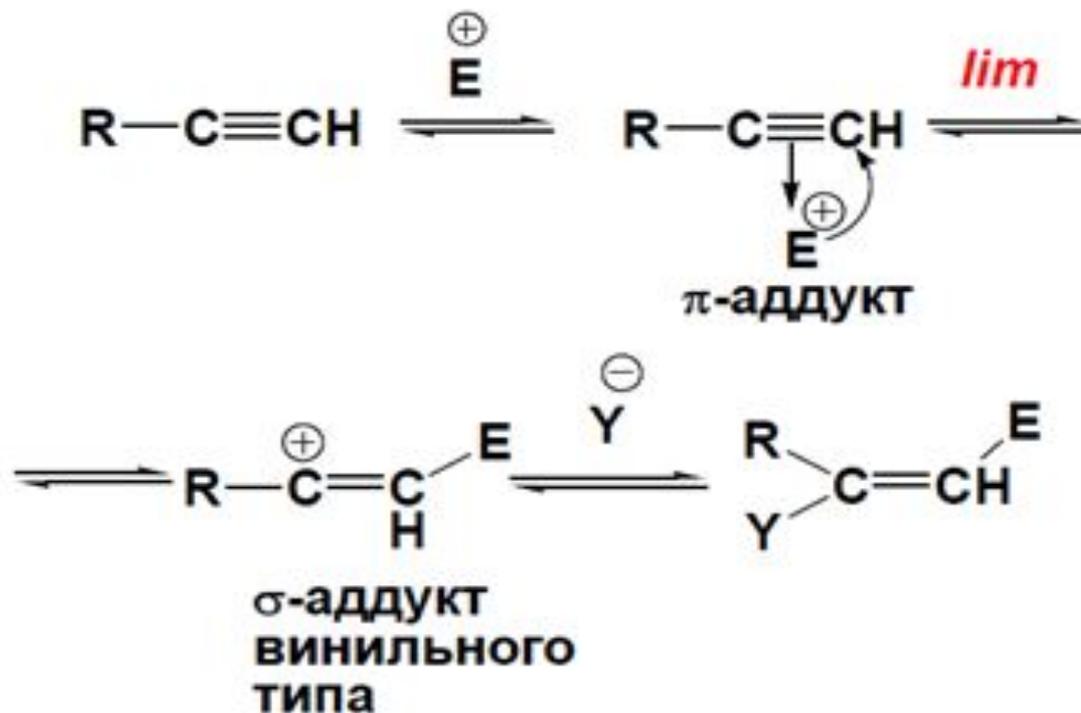
Гидрирование алкинов относят к реакциям восстановления, поскольку присоединение водорода к атомам углерода приводит к понижению степени их окисления

### 3. Гидрогалогенирование



Гидробромирование алкинов менее стереоселективно, чем алкенов и сопровождается образованием как *транс*-, так и *цис*-аддуктов

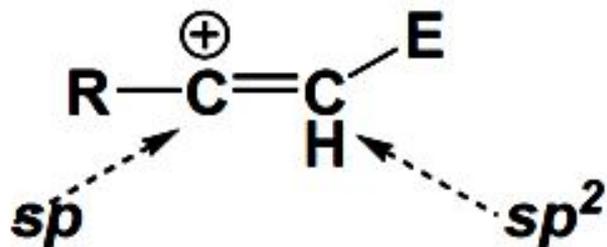
## Механизм электрофильного присоединения в алкинах ( $A_E$ )



**Аддукт** - продукт прямого присоединения молекул друг к другу в химической реакции.

Причину низкой активности алкинов в реакциях электрофильного присоединения следует искать в строении  $\sigma$ -аддукта, который образуется на лимитирующей стадии данных реакций.

Такие частицы называются *карбокатионами винильного типа*



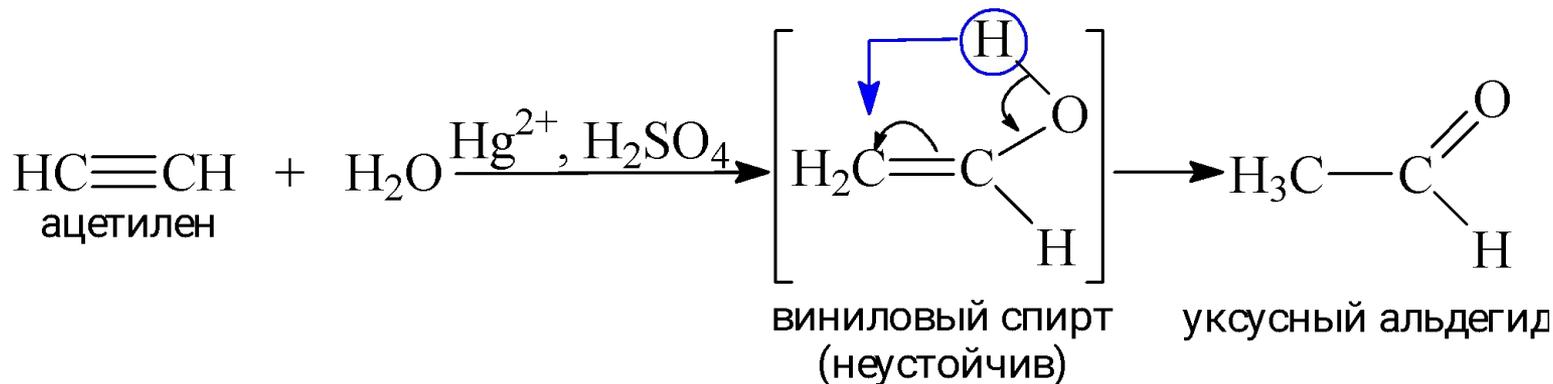
Карбокатионы алкильного типа (образуются в реакциях алкенов с электрофилами - третичные, вторичные или первичные) являются более стабильными, чем винильные карбокатионы



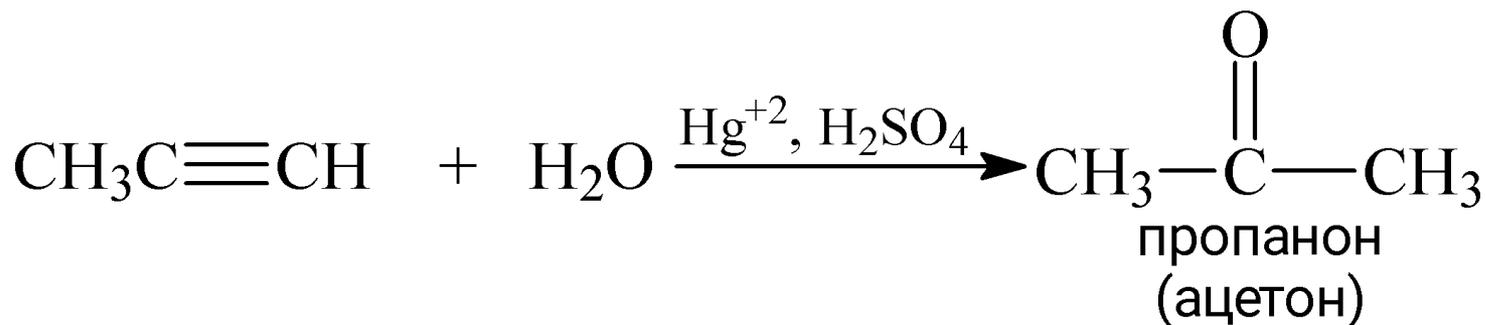
## II. Реакции присоединения (по нуклеофильному механизму $A_N$ )

### 1. Гидратация (реакция Кучерова)

Присоединение воды происходит в присутствии катализатора соли ртути (II) и идет через образование неустойчивого непредельного спирта, который изомеризуется в уксусный альдегид (в случае ацетилена):



При гидратации гомологов ацетиленов образуются кетоны:

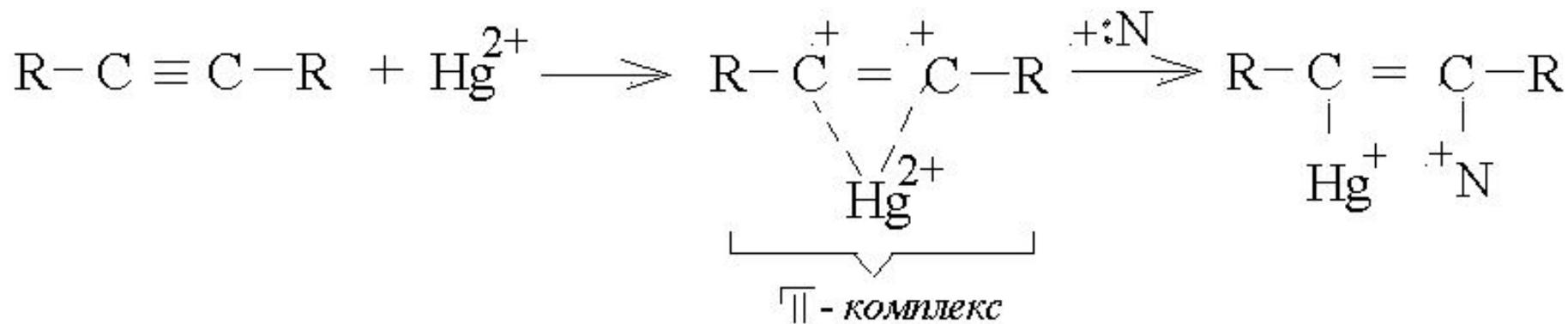


В образующемся на промежуточной стадии виниловом спирте, гидроксильная группа находится у атома углерода при двойной связи – это обуславливает неустойчивость образующихся соединений (енолов), поэтому в момент образования они изомеризуются в более стабильные карбонильные соединения.

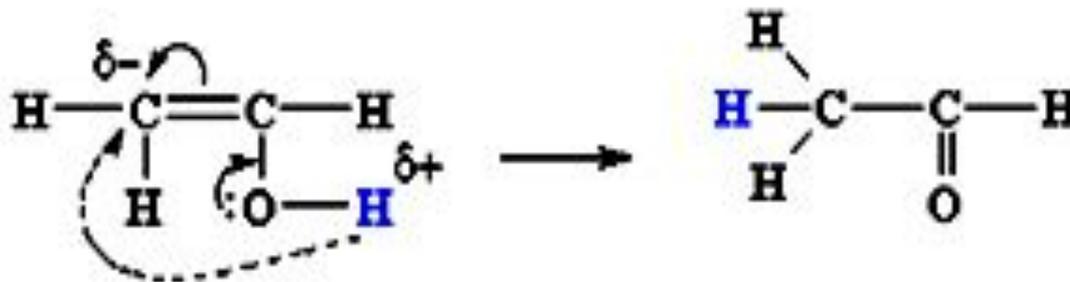
*Такая закономерность называется правилом Эльтекова.*

Данные реакции протекают в присутствии катализаторов – солей  $Hg^{2+}$  и солей  $Cu^{+1}$ .

*Общая схема реакций присоединения воды в алкинах, протекающих по нуклеофильному механизму:*



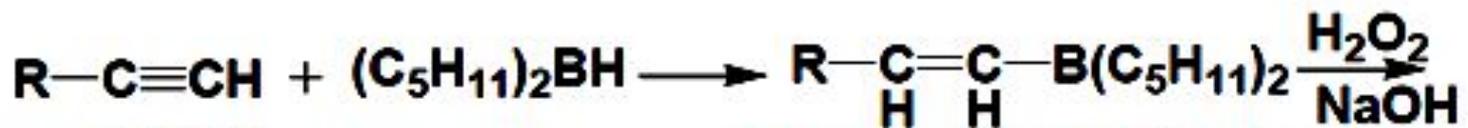
Катализатор  $\text{Hg}^{2+}$  активирует тройную связь, образуя электронодефицитный  $\pi$ -комплекс, который затем присоединяет нуклеофильный реагент  $\text{H}_2\text{O}$ : (донор пары электронов). Эта стадия протекает медленно и является лимитирующей. Именно по этой стадии реакция гидратации классифицируется как нуклеофильное присоединение.



Продуктом присоединения (аддуктом) является виниловый спирт  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$ . Это соединение неустойчиво вследствие  $+M$ -эффекта гидроксильной группы, который приводит к поляризации связей  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{O}-\text{H}$ . Происходит отщепление протона  $\text{H}^+$  от гидроксильной группы и его перенос к атому углерода с избыточным отрицательным зарядом.

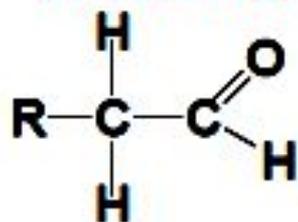
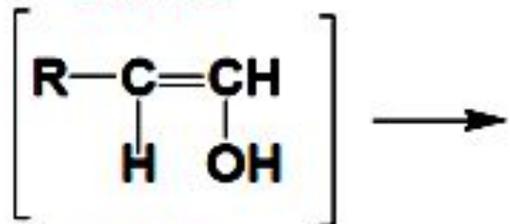
## 2. Гидроборирование

Другой способ присоединения элементов воды (H и OH) состоит в реакции присоединения бора по тройной связи с последующим окислением триалкенилборана пероксидом водорода в щелочной среде



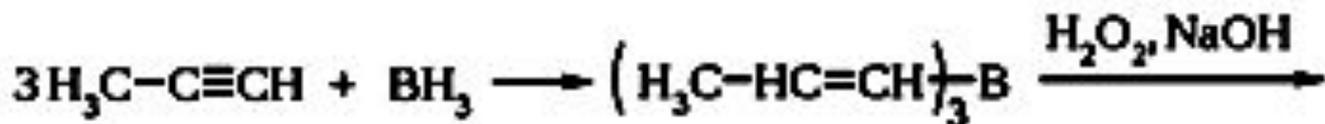
**алкин**

**алкенилдиамилборан**

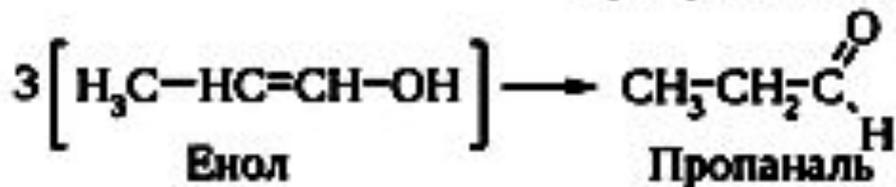


**енол**

**альдегид**

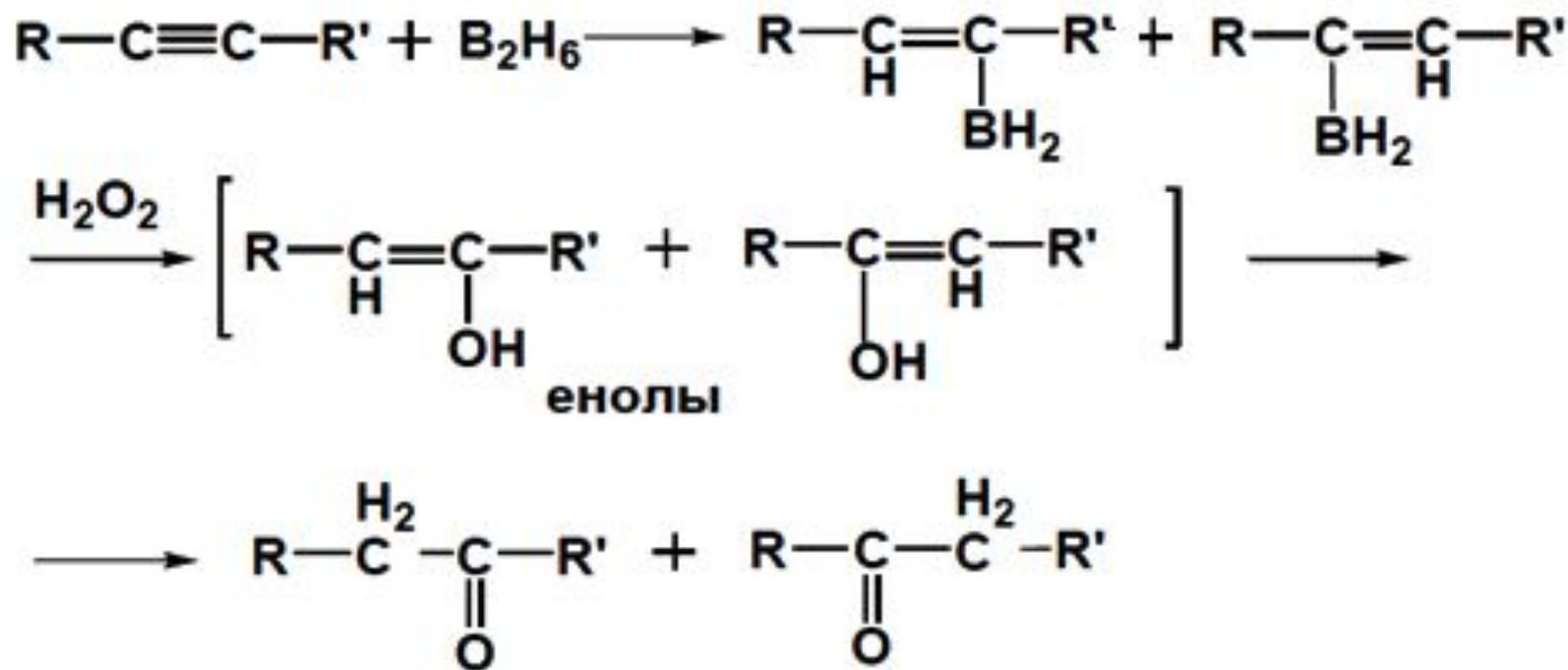


**Трипропенилборан**



**Енол**

**Пропаналь**

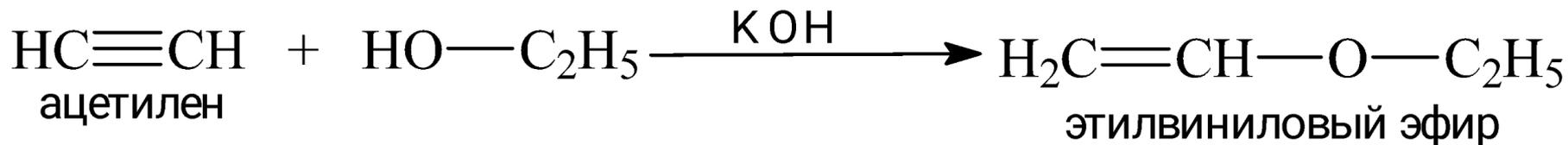
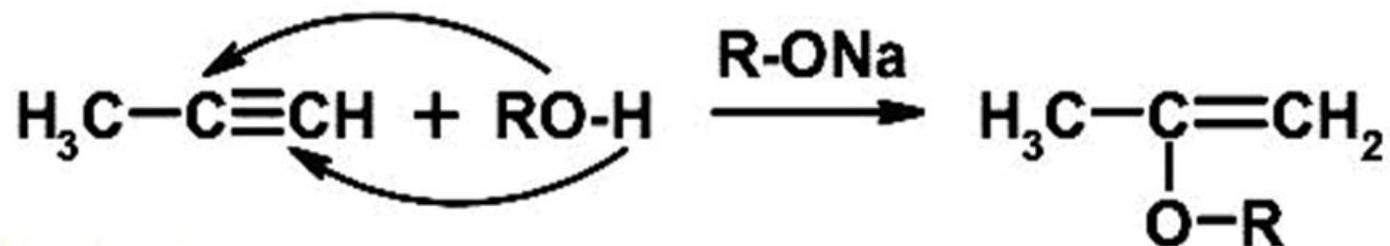


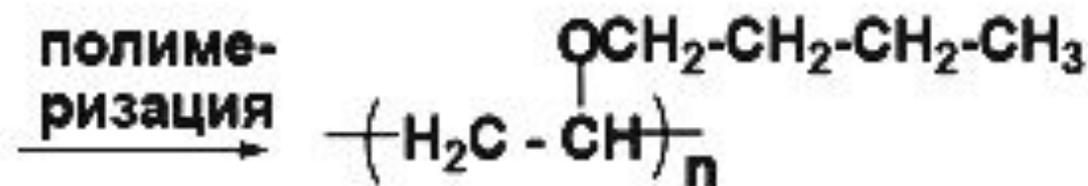
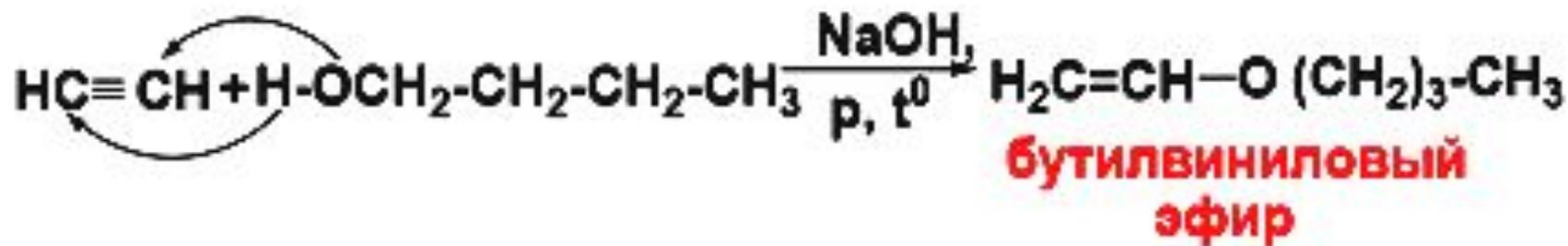
При присоединении воды к терминальным (несимметричным) алкинам по реакции Кучерова образуются кетоны, т.к. присоединение воды идет по правилу Марковникова. Напротив, гидроборирование терминальных (несимметричным) алкинов приводит к получению альдегидов. Дизамещенные алкины в этой реакции дают кетоны.

## II. Реакции присоединения (по нуклеофильному механизму A<sub>N</sub>)

### 1. Присоединение спиртов

*(образование простых виниловых эфиров)*





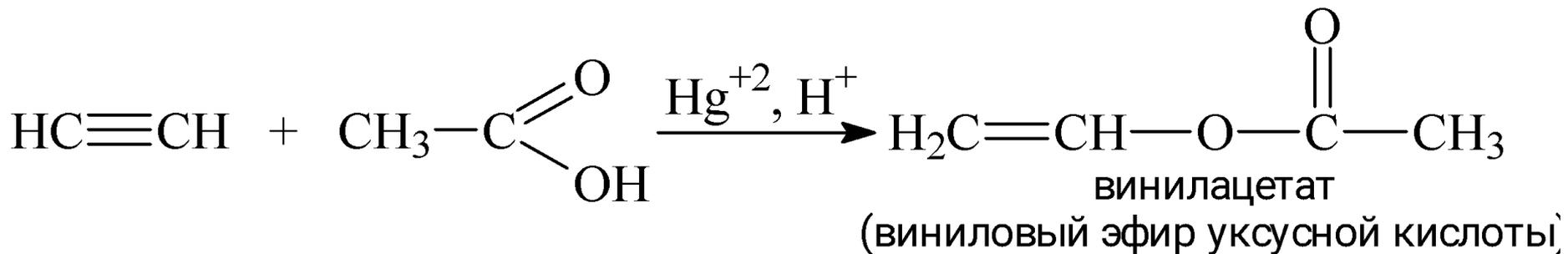
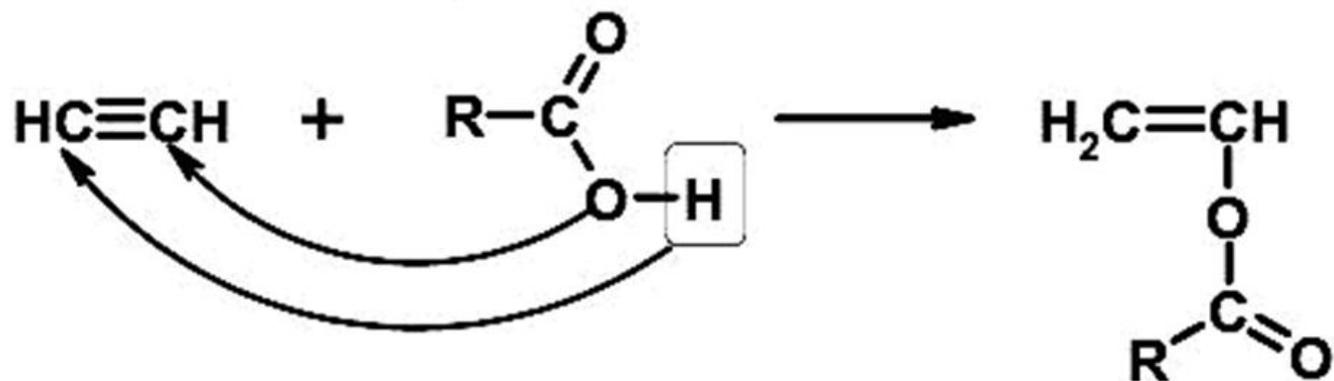
**полибутил-  
виниловый  
эфир**

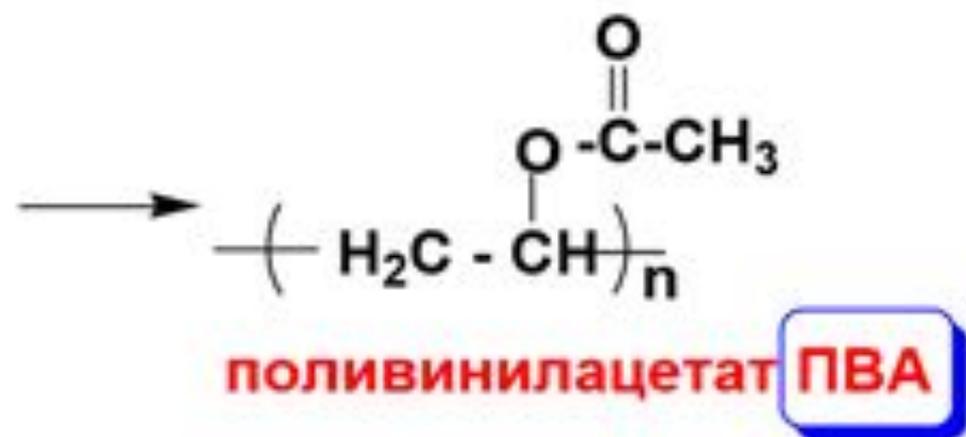
**бальзам Шостаковского**

**Бальзам Шостаковского (винилин)** - применяется при воспалительных заболеваниях кожи, а также при заболеваниях желудочно-кишечного тракта.

## 2. Присоединение карбоновых кислот

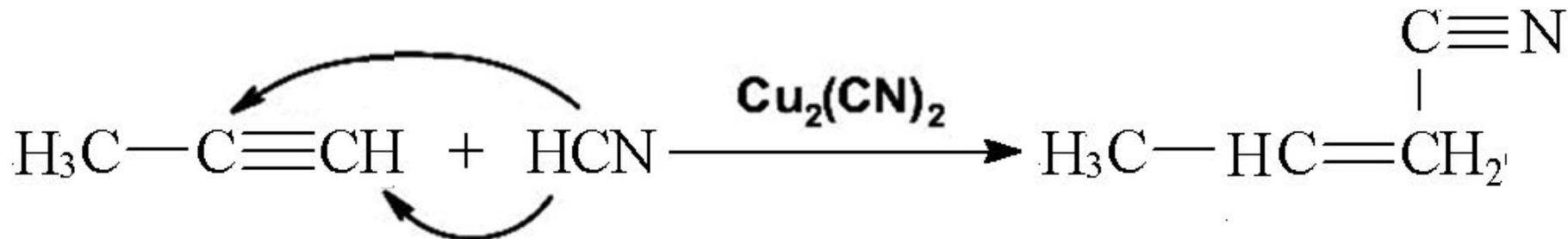
(образование сложных виниловых эфиров)



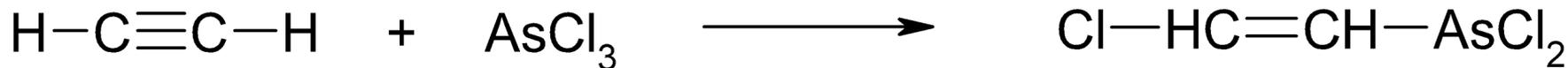


### 3. Присоединение синильной кислоты

(образование нитрилов – производных карбоновых кислот)



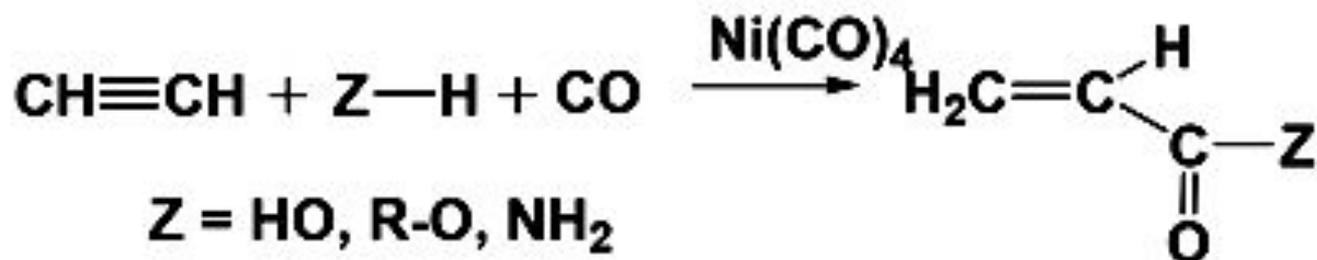
### 4. Присоединение хлорида мышьяка



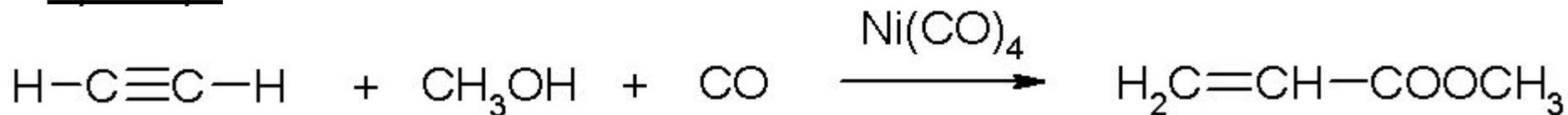
### III. Реакции карбонилирования алкинов

(оксосинтез, формилирование) - присоединение CO в присутствии нуклеофилов ( $H_2O$ ,  $R-OH$ ,  $NH_3$ ) и катализатора  $Ni(CO)_4$ . Продуктами реакции является акриловая кислота и её функциональные производные.

Общая схема реакций:

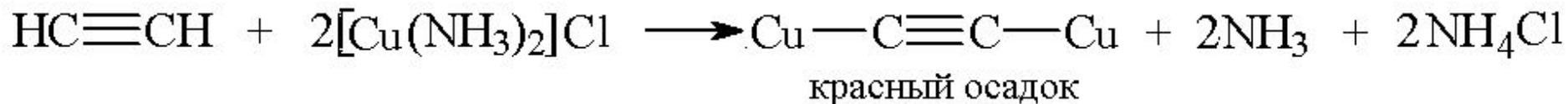
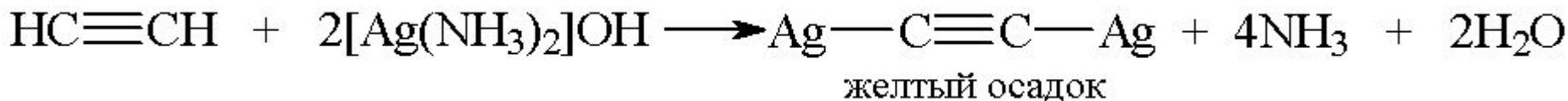


Пример:



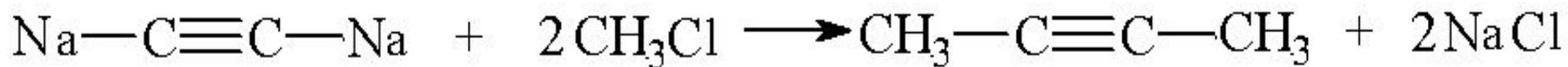
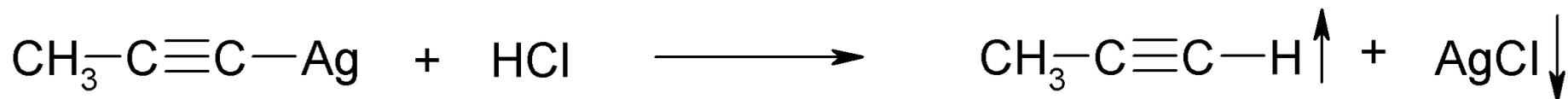
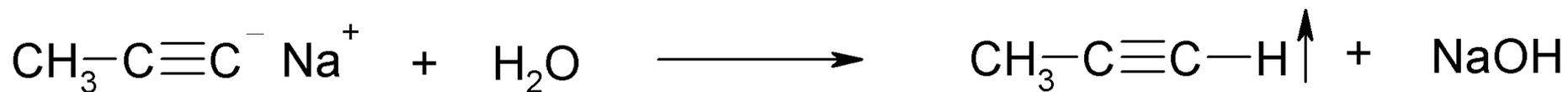
## IV. Кислотные свойства алкинов

Ацетилен и его гомологи с концевой тройной связью  $R-C\equiv C-H$  (алкины-1) вследствие полярности связи  $C(sp)-H$  проявляют слабые кислотные свойства, при этом образуются соли – ацетилениды



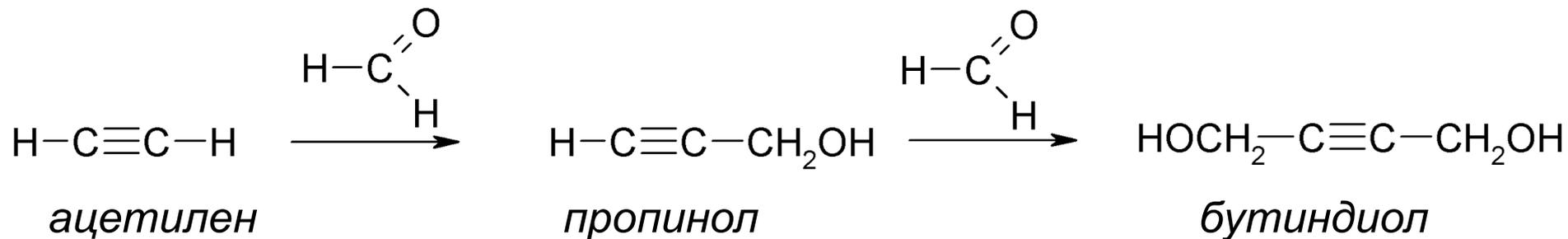


*Для нетерминальных алкинов (не содержащих концевой атом водорода)  
кислотные свойства не характерны*



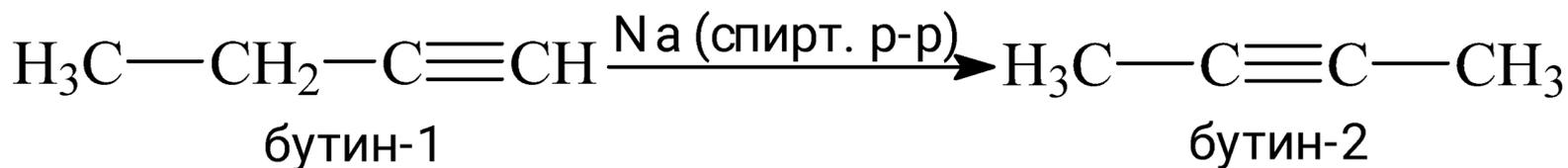
## V. Присоединение терминальных алкинов к альдегидам и кетонам (реакция Фаворского)

**Реакция этилирования** - увеличение углеродного скелета алкинов с сохранением тройной связи. Реакция протекает как по электрофильному, так и нуклеофильному механизму в зависимости от среды и условий реакции, характера субстрата, а также типа используемого катализатора



Промышленное значение имеет реакция присоединения ацетилена к формальдегиду в присутствии ацетиленидов меди при 90-120°C и давлении 5 атм. (синтез Реппе).

## VI. Изомеризация алкинов



## VII. Окисление алкинов

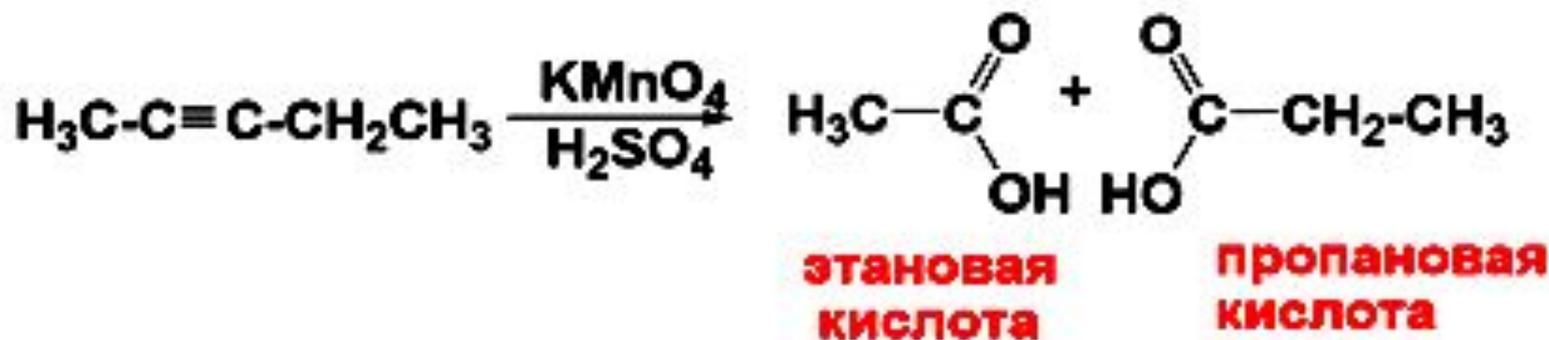
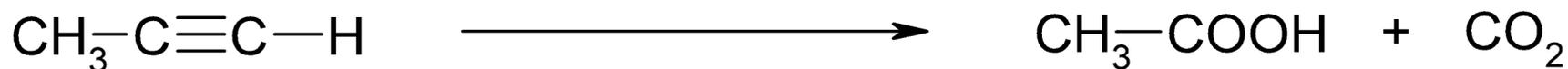
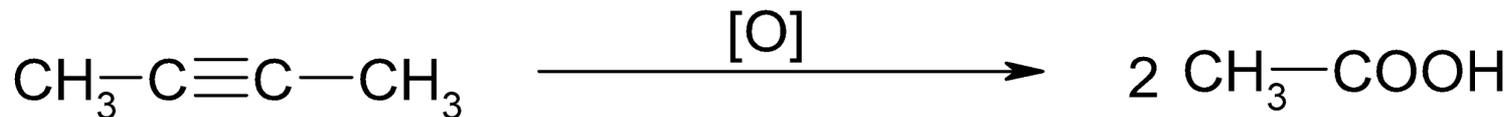
Ацетилен и его гомологи легко окисляются различными окислителями (перманганатом калия в кислой и нейтральной среде, дихроматом калия в кислой среде и др.).

Строение продуктов окисления зависит от природы окислителя и условий проведения реакции

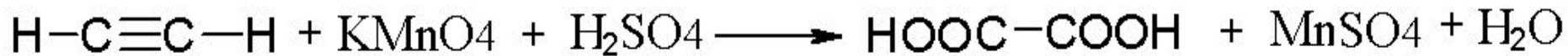
### 1. Мягкое окисление ( $\text{KMnO}_4$ в водной среде $\text{H}_2\text{O}$ )



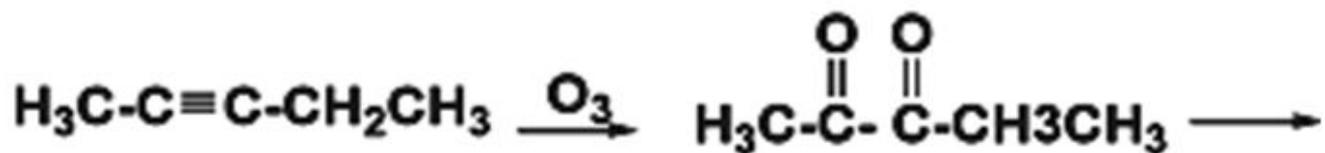
## 2. Жесткое окисление ( $KMnO_4$ в кислой среде $H_2SO_4$ )



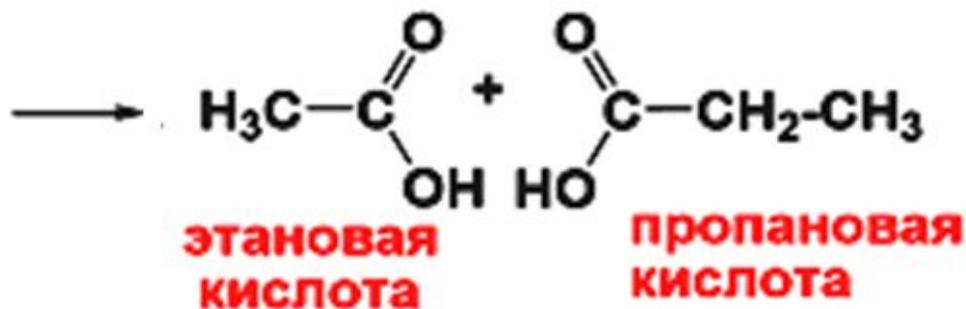
### 3. Окисление ацетилена



### 4. Озонирование



**пентандион-2,3**

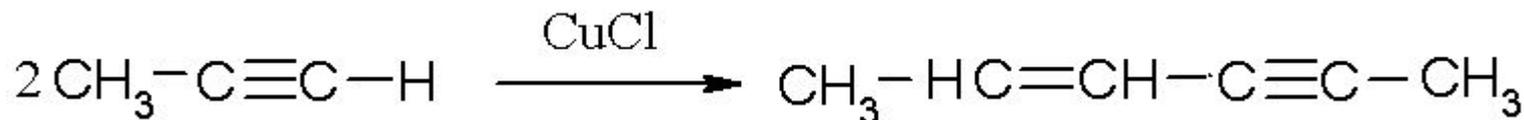
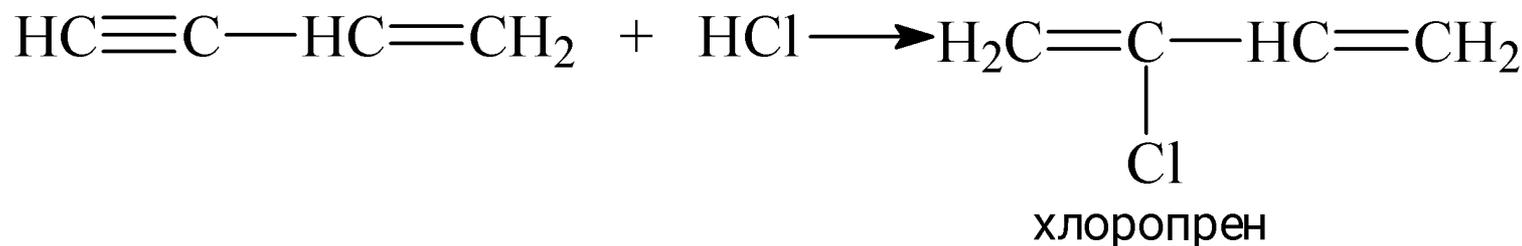
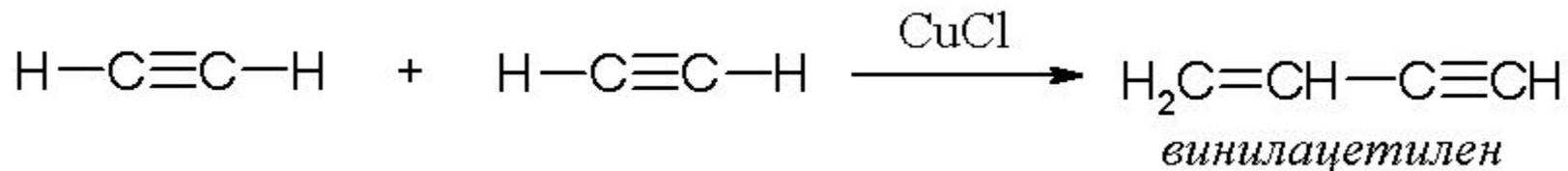


## VIII. Полимеризация алкинов

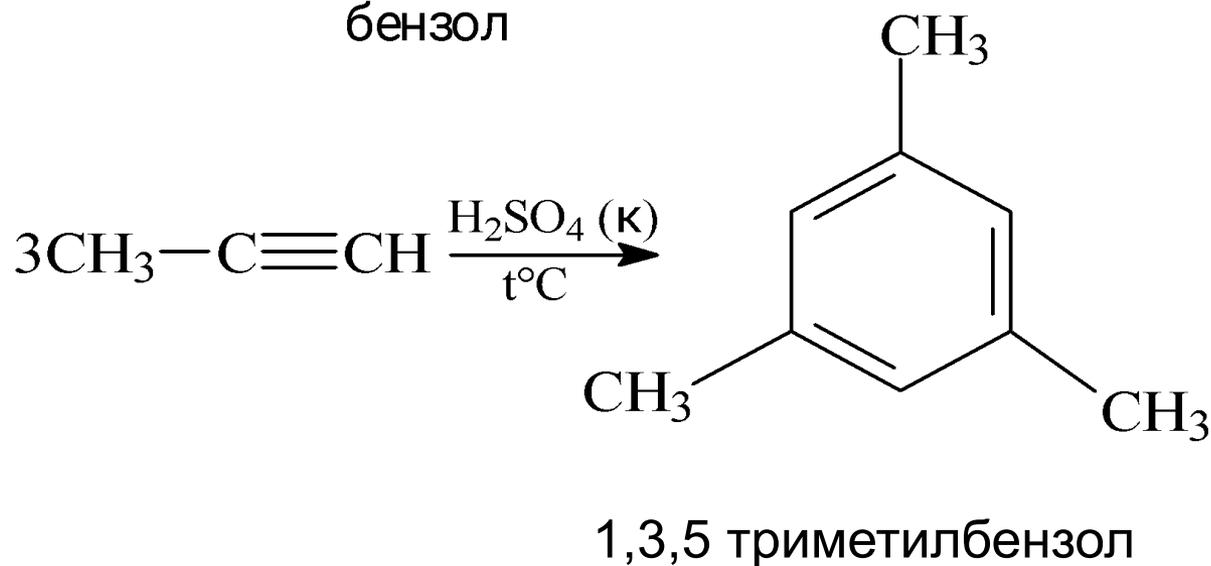
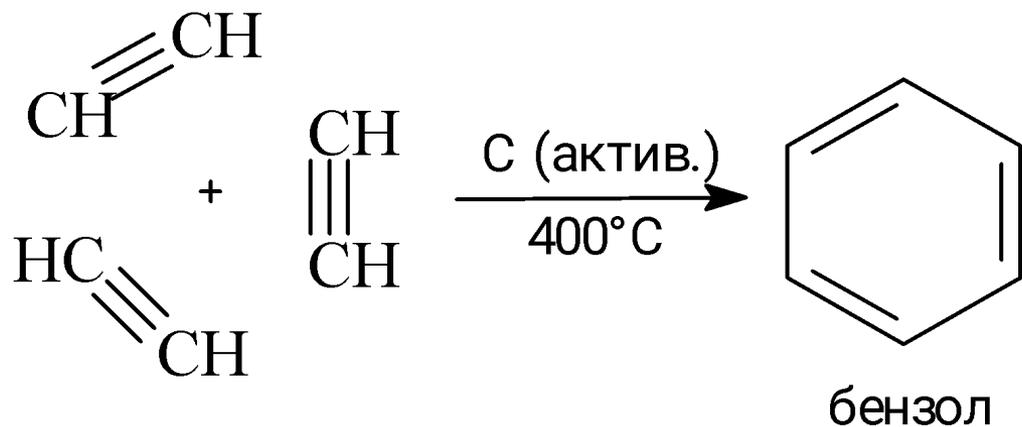
Для алкинов характерны реакции димеризации, циклоолигомеризации и полимеризации, идущие за счет раскрытия тройной связи

### 1. Димеризация

(под действием водно-аммиачного раствора  $\text{CuCl}$ )

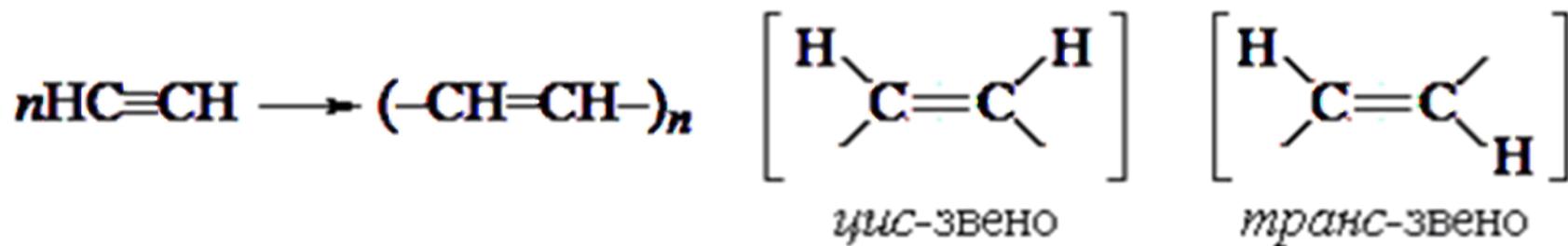


**3. Циклоолигомеризация - Реакция Зелинского**  
(получение циклических три- и тетрамеров).  
Термическая и каталитическая (Ni, Co, Cr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



### 3. Полимеризация алкинов (ацетилена)

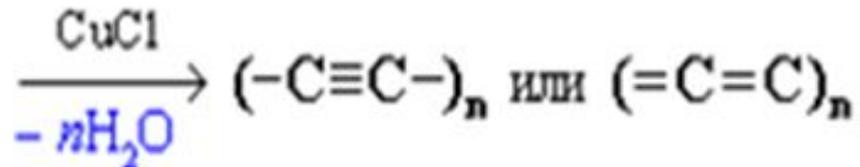
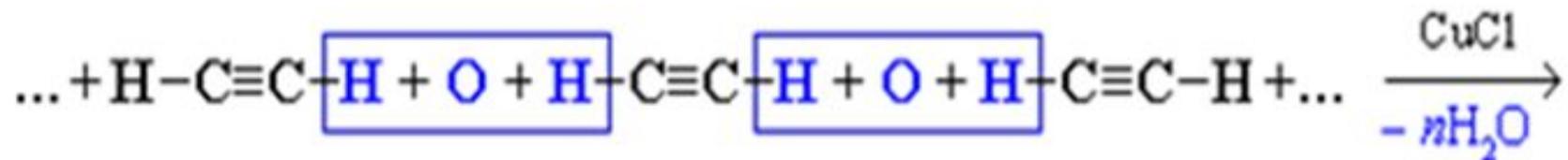
Полимеризация ацетилена происходит в присутствии катализатора  $AlCl_3/TiCl_4$ . При этом образуется линейный полиацетилен, содержащий звенья цис- и транс-конфигурации



Полимер, состоящий из цис-звеньев  $(-CH=CH-)_n$ , – цис-полиацетилен – при нагревании изомеризуется в более устойчивый транс-полиацетилен. Такие полимеры (полиены) представляют собой систему сопряженных (делокализованных)  $\pi$ -связей и обладают полупроводниковыми свойствами.

## **Высокомолекулярное вещество – карбин**

*(одна из аллотропных модификаций углерода) – образуется в результате окислительной поликонденсации ацетилена при действии кислорода в присутствии катализатора  $\text{CuCl}$ :*



поликонденсация относится к реакциям замещения

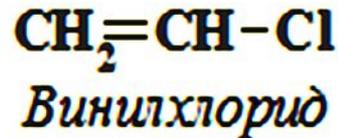
# ПРИМЕНЕНИЕ АЛКИНОВ

## Поливинилацетат (ПВА)

Поливинилхлорид  
(ПВХ)



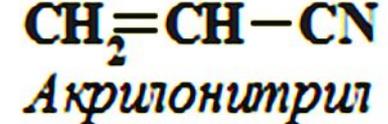
Синтетическое  
волокно



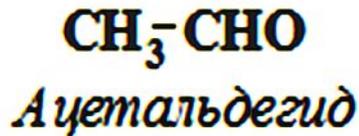
HCl



HCN



АЦЕТИЛЕН

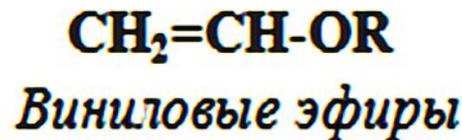
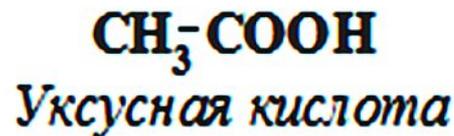


$\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_2\text{H}_2$



ROH



Синтетический  
каучук