* ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ Лекция 4

1. Алкины

*АЛКИНЫ

*Алкины (ацетиленовые углеводороды) - непредельные алифатические углеводороды ряда ацетилена (H-C≡C-H), молекулы которых содержат тройную связь С≡С.

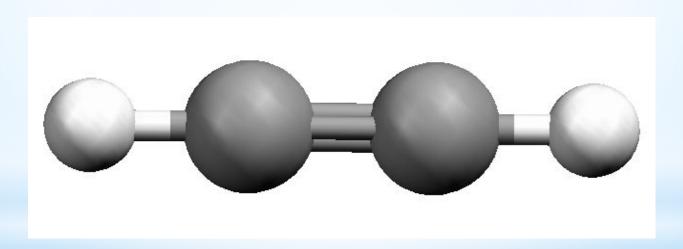
* Общая формула алкинов $C_n H_{2n-2}$

*1. Строение алкинов

$$C_2H_2$$

$$H-C\equiv C-H$$





R.K.McMullan, A.Kvick, P.Popelier // Acta Crystallogr., Sect.B., 1992, Vol. 48, P.726

*2. Номенклатура алкинов

- *эт<u>ан</u> → эт*ин*; проп<u>ан</u> → проп*ин* и т.д.
- *Нумерацию углеродных атомов начинают с того конца, к которому ближе тройная связь.

6-метилгептин-2

*Главная цепь обязательно должна включать в себя тройную связь

$$\begin{array}{c} 1 & 2 & 3 & 4 \\ H_{3}C - C \equiv C - CH - CH_{2} - CH_{2} - CH_{3} \\ & & 5CH_{2} \\ & & 6CH_{2} \\ & & & 7CH_{2} \\ & & & & 8CH_{3} \end{array}$$

4-пропилоктин-2

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

$$H-C\equiv C H-C\equiv C-CH_{\overline{2}}$$
 $CH_{\overline{3}}-C\equiv C-$ этинил пропин-3-ил пропин-1-ил (пропаргил)

$$C \equiv C - H$$
 $C \equiv C + C = CH_2 - C \equiv CH$ этинилбензол пропаргилциклогексан

<u>пропаргил</u>циклогексан

*3. Изомерия алкинов

*1. Структурная изомерия

*3.1.1. Изомерия углеродного скелета:

$$H_3$$
C—C \equiv C— CH_2 — CH_2 — CH_3 H_3 C— $C\equiv$ C— CH — CH_2 — CH_3 H_3 C— $C\equiv$ C— CH_3 H_3 C— $C\equiv$ C— CH_2 — CH_3 H_3 C— $C\equiv$ C— CH_3 — CH_3 — CH_3 H_3 C— $C\equiv$ C— CH_3 — CH_3 —

* 3.1.2. Изомерия положения тройной связи

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

бутин-1

*3.1.3. Межклассовая изомерия

*Алкины изомерны алкадиенам, циклоалкенам, бициклоалканам и спироалканам, то есть с соединениям, имеющими ту же общую формулу $C_{p}H_{2p-2}$

$$H_3C-C\equiv C-CH_2-CH_3$$
 $H_3C-HC=CH-CH=CH_2$







2. Пространственная изомерия

Цис-транс изомерия в молекулах алкинов невозможна, т.к. заместители при тройной связи могут располагаться только одним способом - вдоль линии связи

*4. Физические и биологические свойства

- $*C_2H_2-C_4H_6$ газы,
- ${}^{*}C_{5}H_{8}$ - $C_{16}H_{30}$ жидкости,
- *начиная с С₁₇H₃₂ твердые вещества
- *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 нажник я.п. 9 12.02.2013

***5.** Химические свойства

*5.1. Образование металлоорганических соединений ацетиленидов

$$H_3C-C\equiv C-H$$
 + NaNH $_2$ \longrightarrow $H_3C-C\equiv C^-Na^+$ + NH $_3$ пропин амид натрия пропинид натрия аммиак $H-C\equiv C-H$ + $2Cu(NH_3)_2OH$ \longrightarrow $Cu-C\equiv C-Cu$ \downarrow + $4NH_3$ + $2H_2O$

Образование красно-коричневого осадка ацетилена меди при добавлении алкина в аммиачный водный раствор хлорида меди(I) является качественной реакцией на концевую тройную связь

$$CH_3$$
- $C\equiv C$ - CH_3 + $Ag(NH_3)_2OH$

$$CH_3^-C \equiv C^-Na^+ + H_2O \longrightarrow CH_3^-C \equiv C-H^{\uparrow} + NaOH$$

$$CH_3-C\equiv C-Ag$$
 + HCI \longrightarrow $CH_3-C\equiv C-H^{\uparrow}$ + $AgCI_{\downarrow}$

*5.2. Реакции присоединения к алкинам

*5.2.1. Гидрирование - присоединение водорода.

$$H_3C-C\equiv C-CH_3$$
 $\xrightarrow{H_2}$ Ni, t $H_3C-HC=CH-CH_3$ $\xrightarrow{H_2}$ Ni, t $H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$ $Gymuh-2$ $Gymeh-2$ $Gymah$ $H_3C-C\equiv C-CH_3$ $\xrightarrow{H_2}$ $Gymuh-2$ $H_3C-C\equiv C-CH_3$ $\xrightarrow{H_2}$ $Gymuh-2$ $H_3C-C=C$ $Gymeh-2$ $Gymuh-2$ G

$$H_3C-C\equiv C-CH_3 \xrightarrow{Li, NH_3, -78^\circ}$$
-LiNH₂

бутин-2

транс-бутен-2

* 5.2.2. Присоединение галогенов

$$H_{3}C-C\equiv C-CH_{3}$$
 $\xrightarrow{Br_{2}}$ $H_{3}C-C\equiv C-CH_{3}$ $\xrightarrow{Br_{2}}$ $H_{3}C-C=C-CH_{3}$ \xrightarrow{Br} \xrightarrow{Br}

Присоединение галогенов идёт по механизму электрофильного присоединения А_Е

*5.2.3. Гидрогалогенирование - присоединение галогеноводородов (HCl, HBr, HI)

Присоединение HCl к ацетилену используется в промышленности для получения винилхлорида (хлорэтилена)



*5.2.4. Гидратация - присоединение воды (реакция <u>Кучерова</u>)

$$H-C≡C-H$$
 + H_2O $\xrightarrow{HgSO_4}$ $\begin{bmatrix} H_2C=C-H\\OH\end{bmatrix}$ $\xrightarrow{}$ H_3C-C H Виниловый спирт этаналь

$$H-C \equiv C-CH_3 + H_2O \xrightarrow{HgSO_4} \begin{bmatrix} H_2C=C-CH_3 \\ OH \end{bmatrix} \rightarrow H_3C-C-CH_3$$

пропин пропенол-2 ацетон

- *правило Эльтекова: соединения, содержащие гидроксигруппу при двойной углеродуглеродной связи неустойчивы и изомеризуются в карбонильные соединения.
- * Правило было сформулировано А.П.Эльтековым в 1877 году и независимо Э. Эрленмейером в 1880 году.

*5.2.5. Другие реакции присоединения

$$H-C \equiv C-H + CH_3-C \downarrow O -H \downarrow C=C \downarrow H \downarrow C=C \downarrow$$

$$H-C\equiv C-H$$
 + CO + CH_3OH $\xrightarrow{Ni(CO)_4}$ $H_2C\equiv CH-COOCH_3$

$$H-C \equiv C-H + AsCl_3 \longrightarrow CI-HC = CH-AsCl_2$$

*5.3. Полимеризация

Ацетилен димеризуется под действием водно-аммиачного раствора CuCl, при этом образуется винилацетилен (Ньюленд):

$$H$$
— C \equiv C — H + H — C \equiv C — H → H_2 C = C H — C \equiv C H

$$H_2C=CH-C\equiv CH + HCI \longrightarrow H_2C=CH-C=CH_2$$

хлоропрен

*При пропускании ацетилена через раскаленные стеклянные трубки происходит его тримеризация и образуется бензол (Бертло):

при использовании $Ni(CO)_3 \cdot P(C_6H_5)_3$ и $Ni(CO)_2 \cdot 2P(C_6H_5)_3$ процесс идёт под давлением 15 атм и при температуре всего 60-70°C (Реппе).

*5.4. Присоединение терминальных алкинов к альдегидам и кетонам (реакция Фаворского)

$$H-C$$
 $H-C$
 $H-C$

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

***5.5.** Окисление алкинов

$$CH_3^-C\equiv C-CH_3$$
 \longrightarrow 2 CH_3^-COOH

$$CH_3-C\equiv C-H$$
 \longrightarrow $CH_3-COOH + CO_2$

*5.6. Другие свойства

*взаимодействие ацетилена с азотом с образованием СИНИЛЬНОЙ кислоты, реакция ацетилена с пиритом образованием тиофена, присоединение спиртов, тройной боранов, карбенов ПО меркаптанов, связи, полимеризация ацетилена, тетрамеризация и реакция перемещения тройной связи по цепи и образование алленов (реакция Фаворского), окислительное сдваивание, циклоприсоединение (реакция Дильса-Альдера), сочетания Кадио-Ходкевич, Кастро-Стивенсу, Соногашира, ПО образование комплексов по тройной связи и многое другие.

***6.** Получение алкинов

$$CaCO_3 \xrightarrow{t} CaO + CO_2$$

CaO + 3C
$$\xrightarrow{2500^{\circ}\text{C}}$$
 CaC₂ + 2CO

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2^{\uparrow} + Ca(OH)_2$$

*6.2. Пиролиз метана

$$H-CH_3$$
 H_3C-H $\xrightarrow{1500^{\circ} 0.1 \text{ c}}$ $H-C\equiv C-H$ + $3 H_2$

*6.3. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов спиртовым раствором щелочи

$$CH_3$$
— HC — CH — CH_3 $\xrightarrow{KOH, cпирт}$ CH_3 — $C\equiv C$ — CH_3

Br Br

$$CH_3$$
— CH_2 — CH_3 —

*6.4. Взаимодействие алкилгалогенидов с ацетиленидами металлов

$$CH_3^-C\equiv C^-Na^+ + CH_3^-Br \longrightarrow CH_3^-C\equiv C-CH_3 + NaBr$$

пропинид натрия бромметан бутин-2

Спасибо за Ваше внимание!