

* ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лекция 4

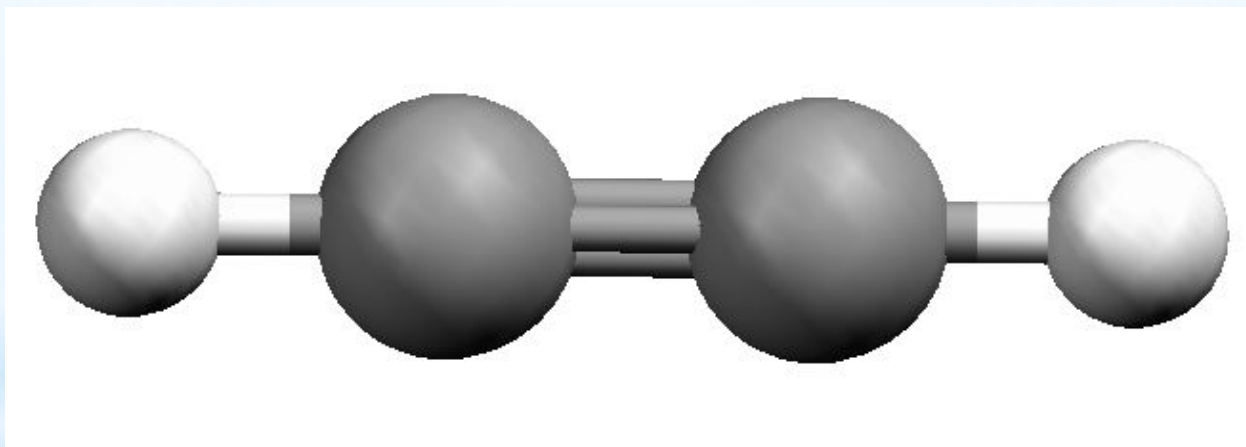
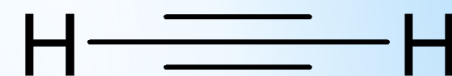
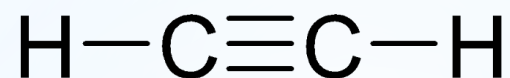
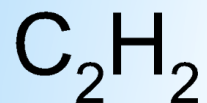
1. Алкины

* АЛКИНЫ

* Алкины (ацетиленовые углеводороды) -
непредельные алифатические углеводороды
ряда ацетилена ($\text{H-C}\equiv\text{C-H}$), молекулы которых
содержат тройную связь $\text{C}\equiv\text{C}$.

* Общая формула алкинов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

*1. Строение алкинов

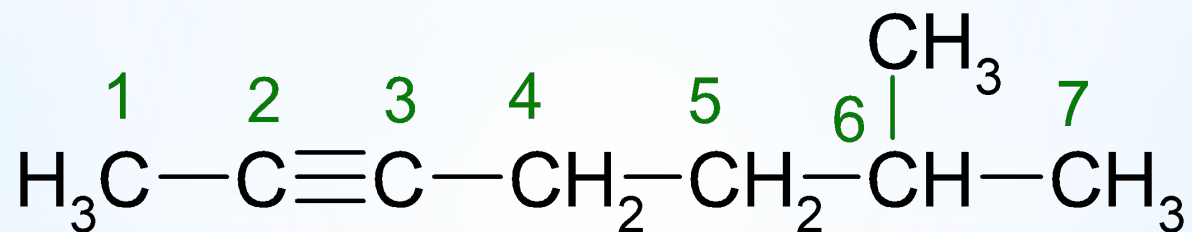


R.K.McMullan, A.Kvick, P.Popelier // Acta
Crystallogr.,Sect.B., 1992, Vol. 48, P.726

* 2. Номенклатура алкинов

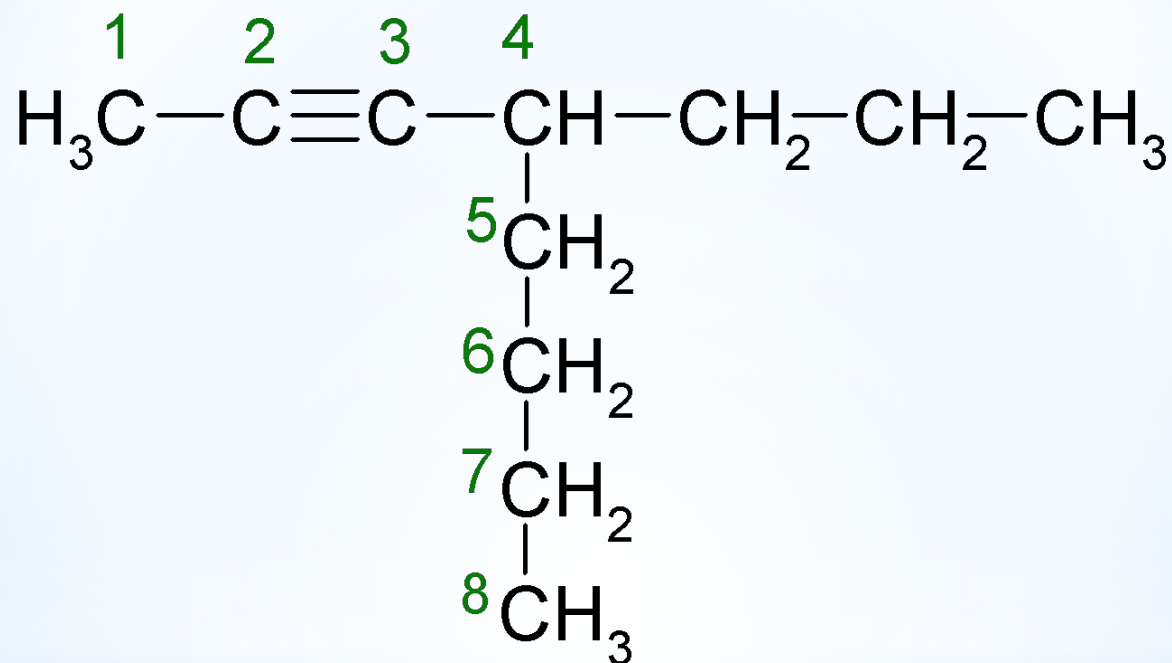
* этан → *этин*; пропан → *пропин* и т.д.

* Нумерацию углеродных атомов начинают с того конца, к которому ближе тройная связь.



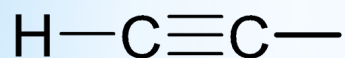
6-метилгептин-2

* Главная цепь обязательно должна включать в себя тройную связь
связь

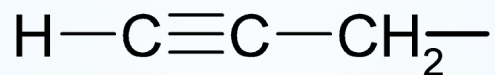


4-пропилоктин-2

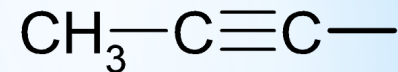
*Радикалы, образованные из алкинов, называются также как и в случае алкенов - путём добавления окончания -ил к названию алкина:



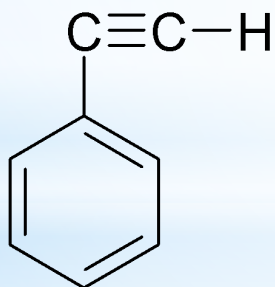
этинил



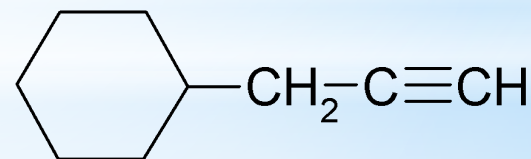
пропин-3-ил
(пропаргил)



пропин-1-ил



этинилбензол

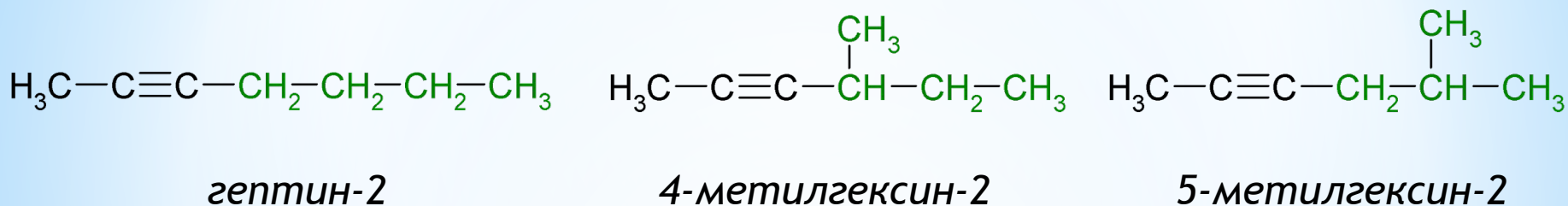


пропаргилциклогексан

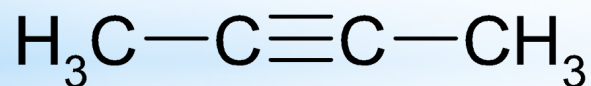
* 3. Изомерия алкинов

* 1. Структурная изомерия

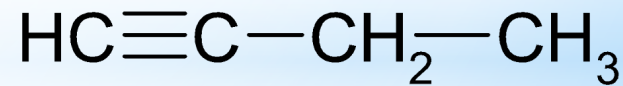
* 3.1.1. Изомерия углеродного скелета:



* 3.1.2. Изомерия положения тройной связи



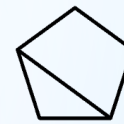
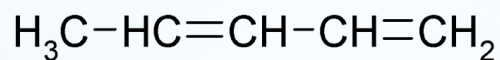
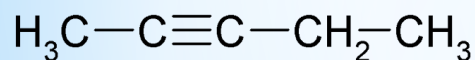
бутин-2



бутин-1

*3.1.3. Межклассовая изомерия

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



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_5H_8 - $C_{16}H_{30}$ - жидкости,

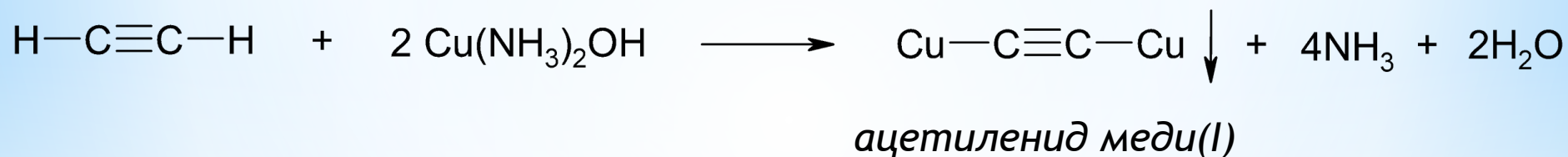
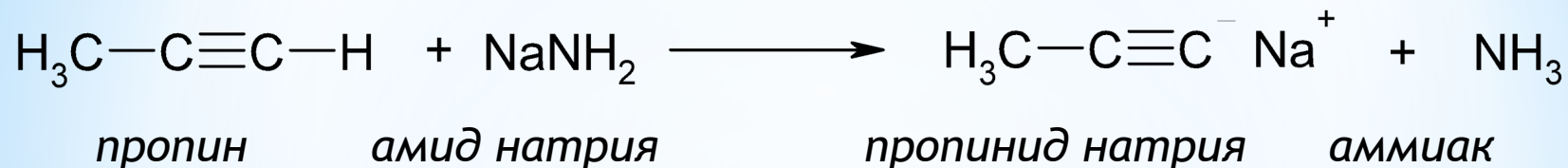
* начиная с $C_{17}H_{32}$ - твердые вещества

* Алкины являются гидрофобными соединениями и поэтому хорошо растворяются в органических растворителях и плохо растворимы в воде.

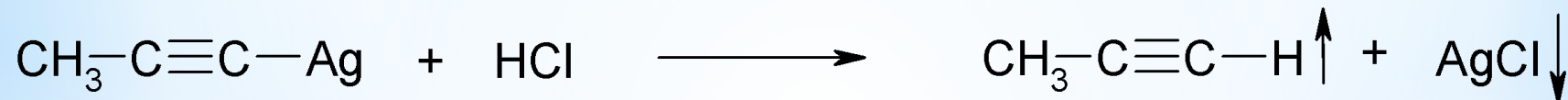
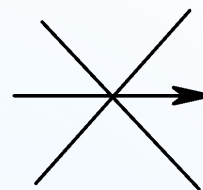
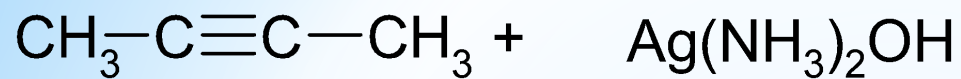
* Низшие алкины обладают наркотическим эффектом; ацетилен использовался для ингаляционного наркоза под названием нарцилен. Ацетилен также вызывает ускорение созревания плодов.

* 5. Химические свойства

* 5.1. Образование металлоорганических соединений - ацетиленидов

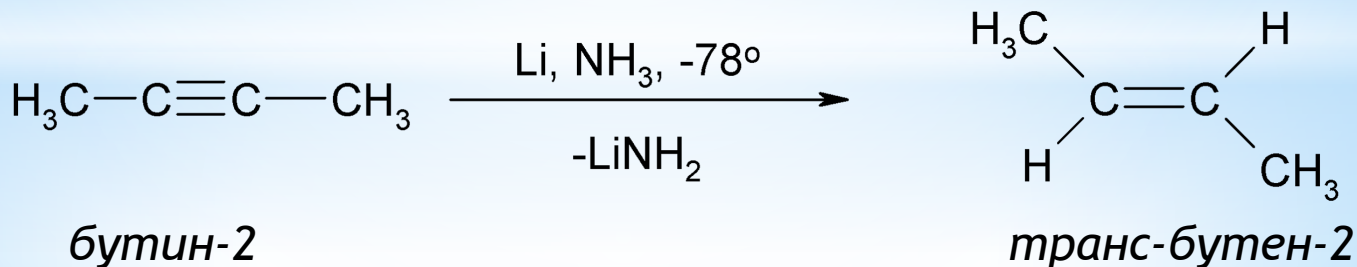
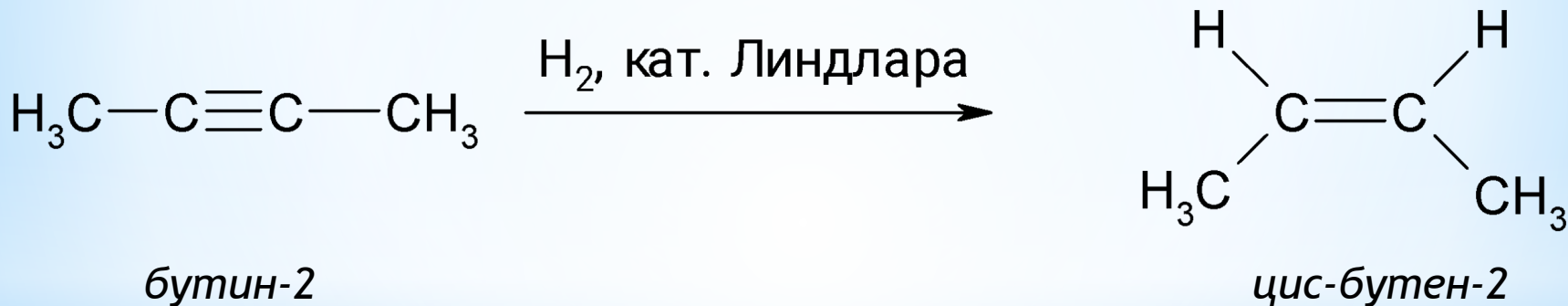
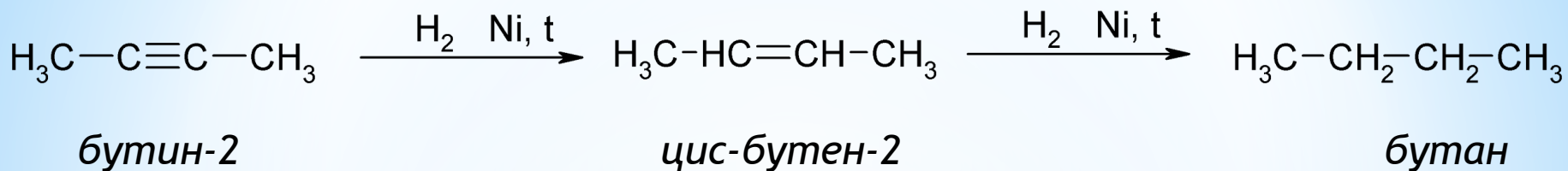


Образование красно-коричневого осадка ацетилена меди при добавлении алкина в аммиачный водный раствор хлорида меди(I) является качественной реакцией на концевую тройную связь



*5.2. Реакции присоединения к алкинам

*5.2.1. Гидрирование - присоединение водорода.

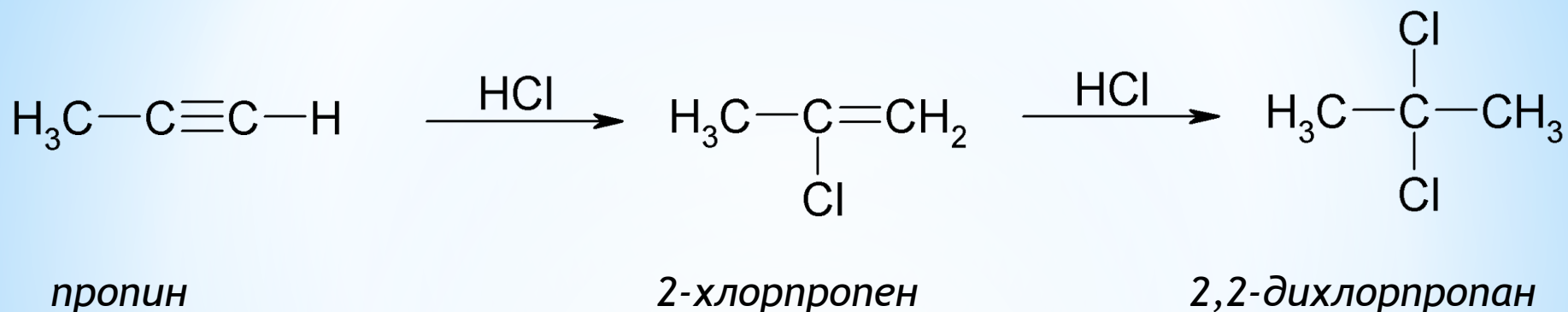


* 5.2.2. Присоединение галогенов

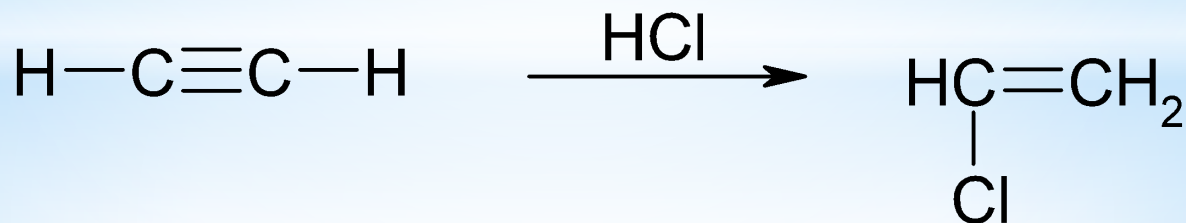


Присоединение галогенов идёт по механизму электрофильного присоединения A_E

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

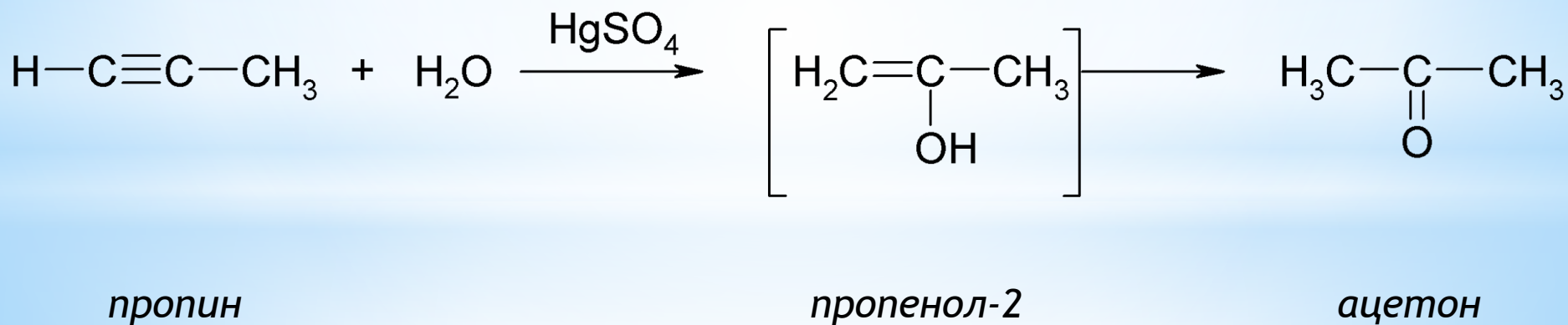
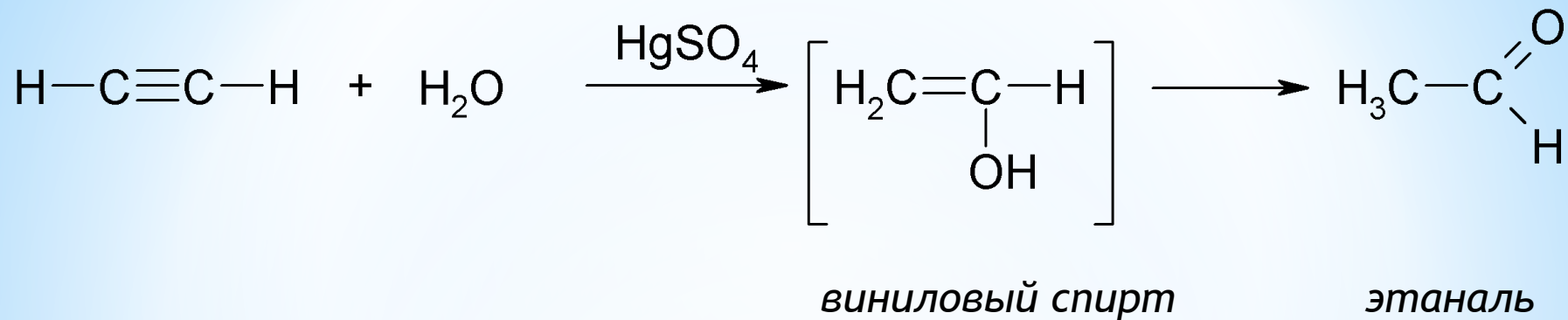


Присоединение HCl к ацетилену используется в промышленности для получения винилхлорида (хлорэтилена)



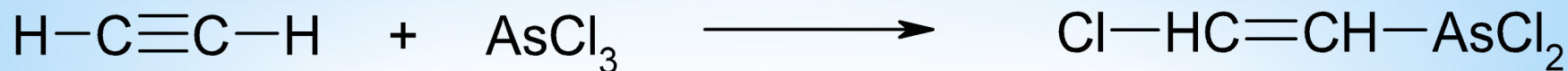
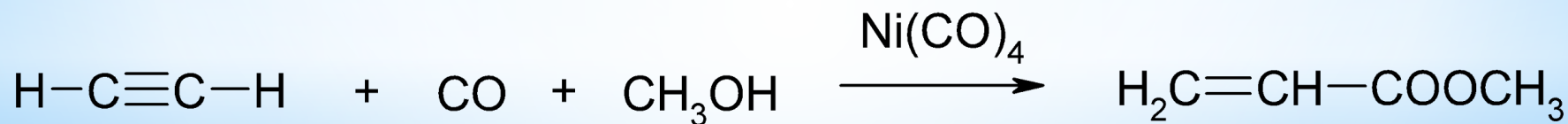
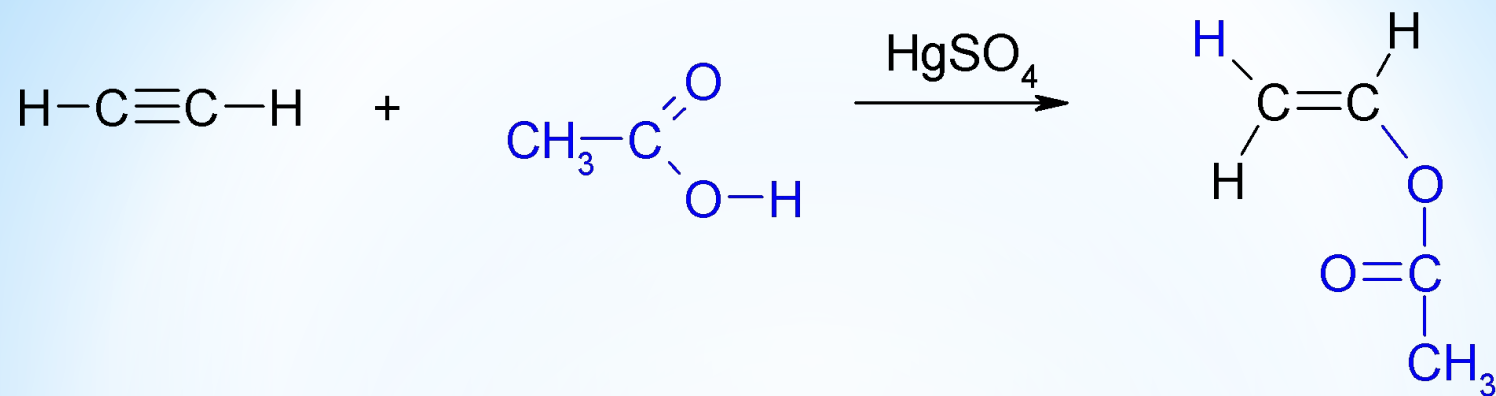


*5.2.4. Гидратация - присоединение воды (реакция Кучерова)



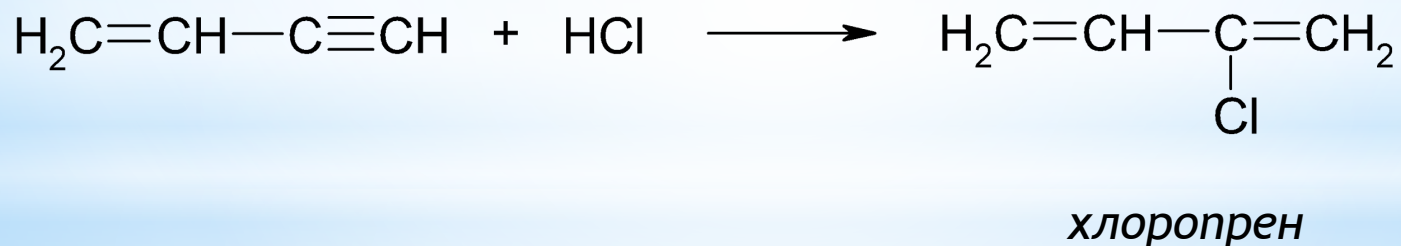
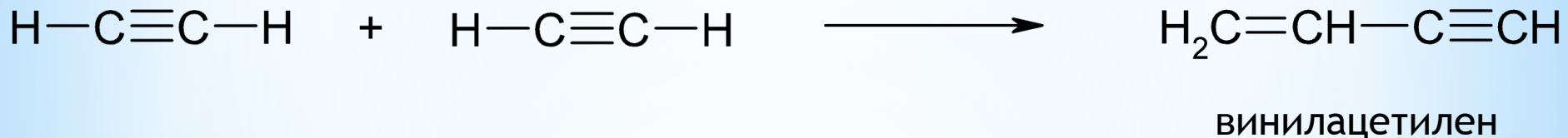
- * правило Эльтекова: соединения, содержащие гидроксигруппу при двойной углерод-углеродной связи неустойчивы и изомеризуются в карбонильные соединения.
- * Правило было сформулировано А.П.Эльтековым в 1877 году и независимо Э. Эрленмейером в 1880 году.

*5.2.5. Другие реакции присоединения

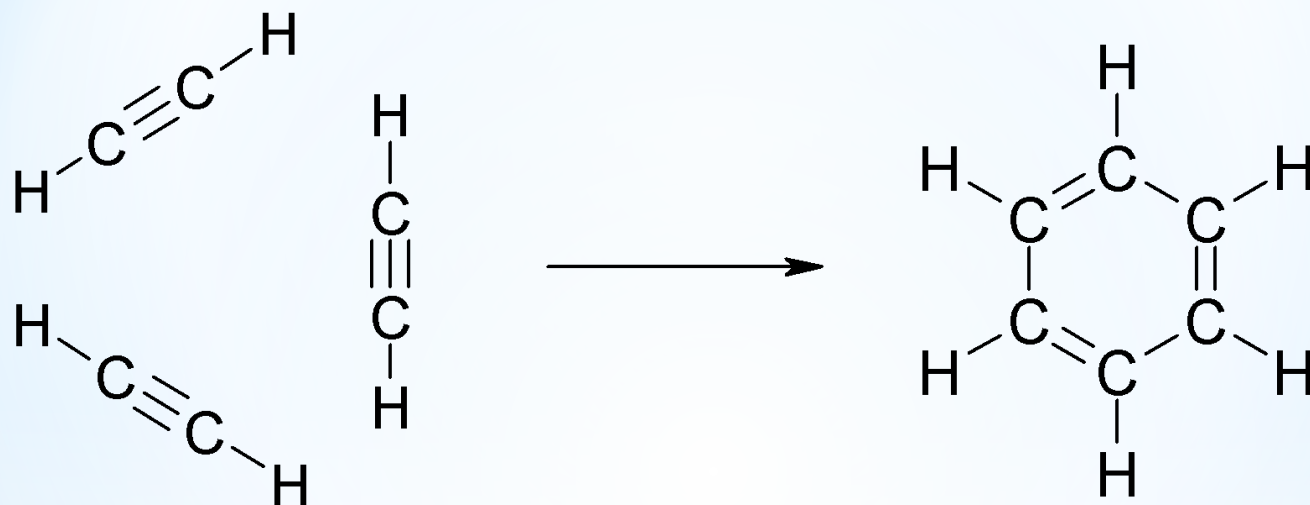


*5.3. Полимеризация

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

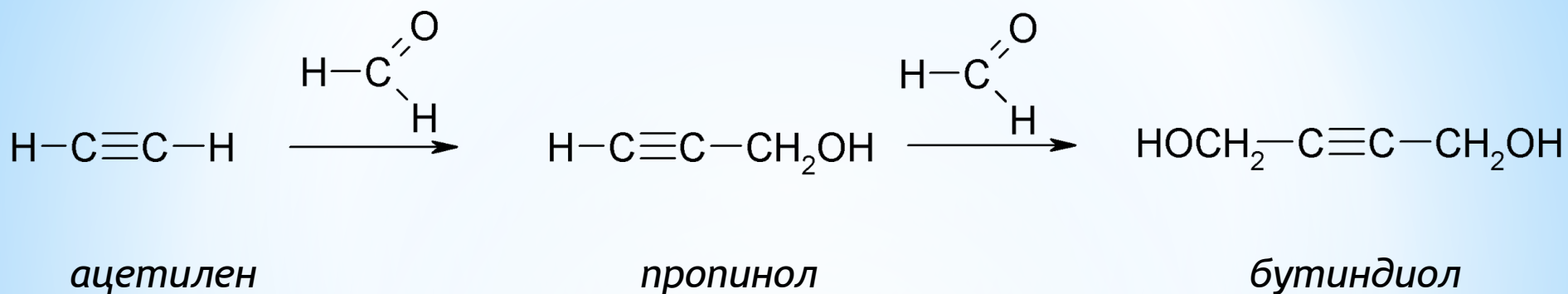


* При пропускании ацетилена через раскаленные стеклянные трубки происходит его тримеризация и образуется бензол (Бертло):



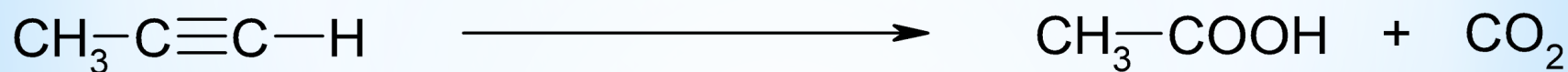
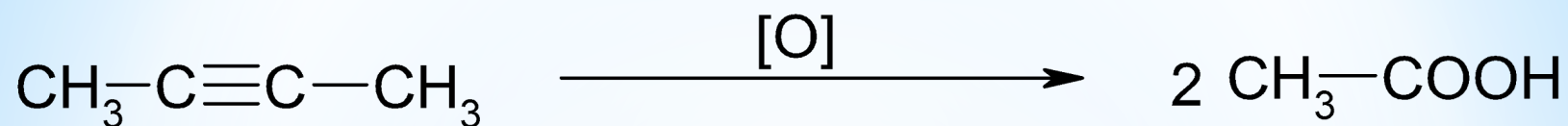
при использовании $\text{Ni}(\text{CO})_3 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ и $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ процесс идёт под давлением 15 атм и при температуре всего 60-70°C (Реппе).

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



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

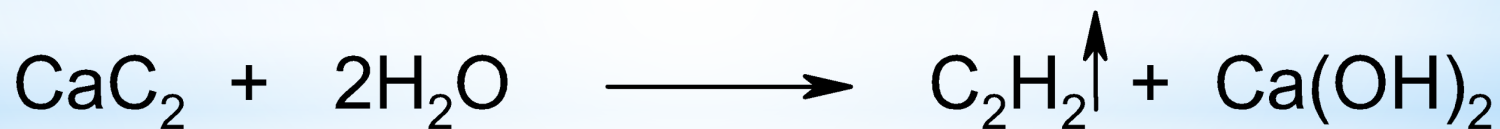
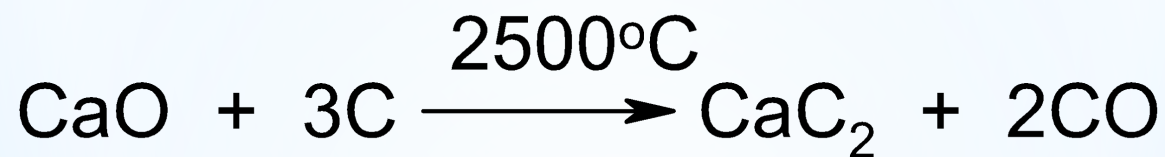
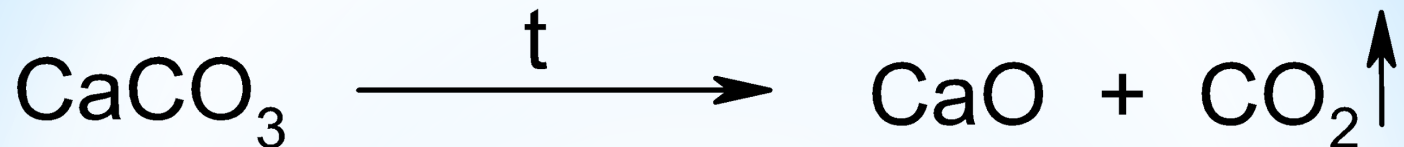
*5.5. Окисление алкинов



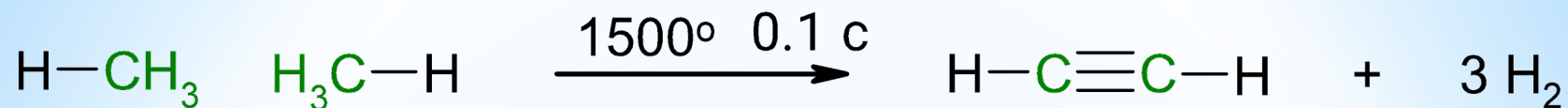
*5.6. Другие свойства

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

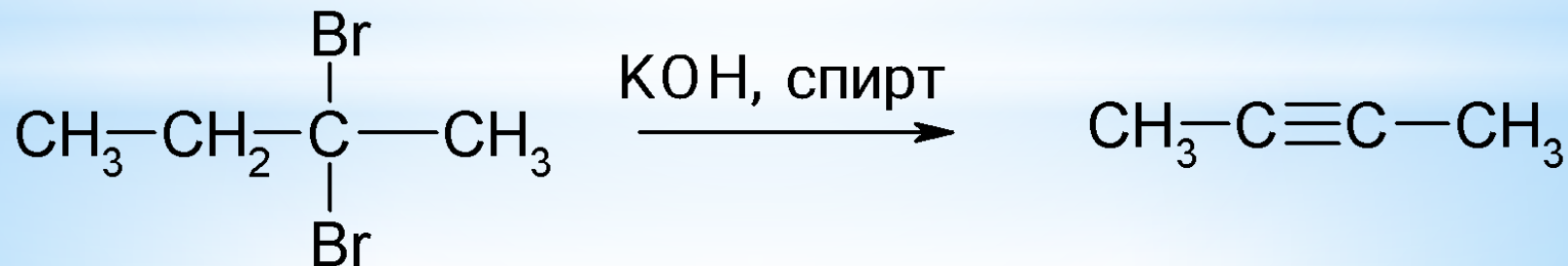
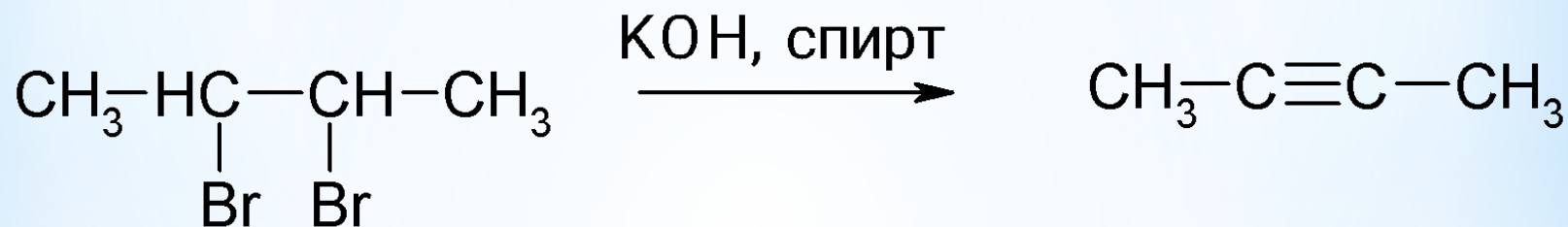
*6. Получение алкинов



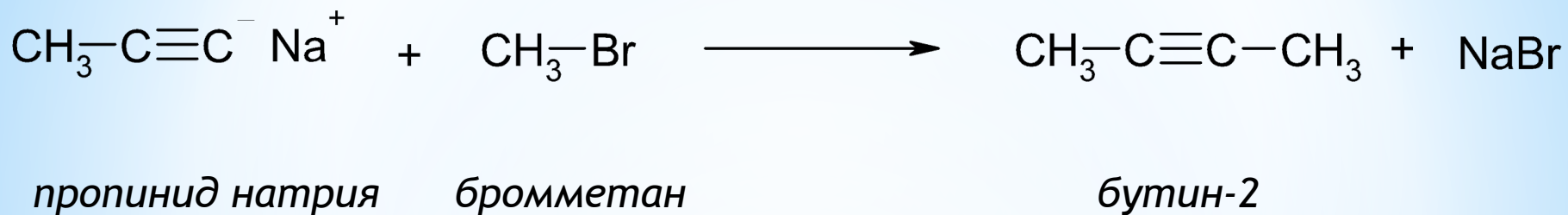
*6.2. Пиролиз метана



*6.3. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов спиртовым раствором щелочи



*6.4. Взаимодействие алкилгалогенидов с ацетиленидами металлов



Спасибо

за

Ваше внимание!