* ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лекция 4

1. Алкины

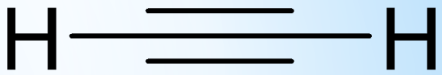
*АЛКИНЫ

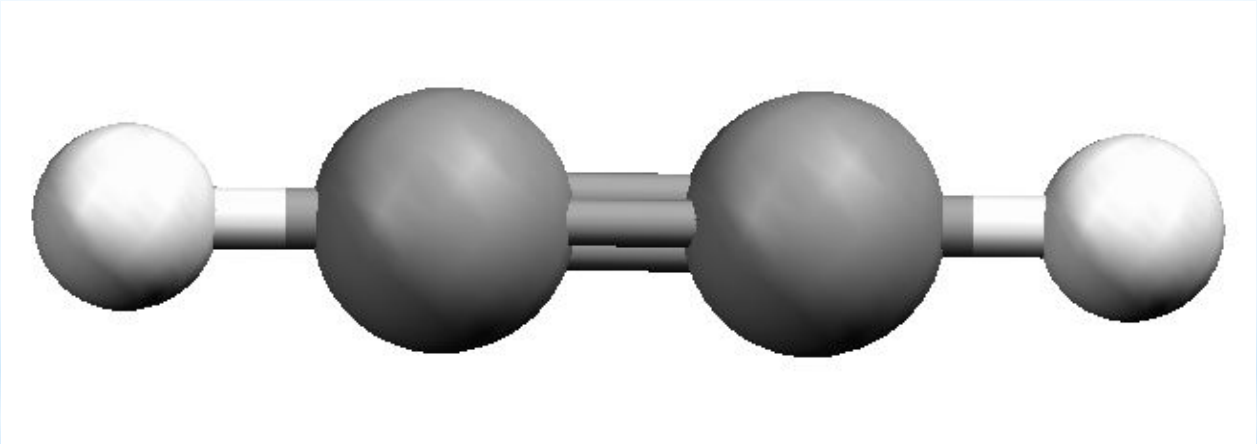
* Алкины (ацетиленовые углеводороды) – непредельные алифатические углеводороды ряда ацетилена (H-C≡C-H), молекулы которых содержат тройную связь C≡C.

* Общая формула алкинов C_nH_{2n-2}

*1. Строение алкинов

C_2H_2



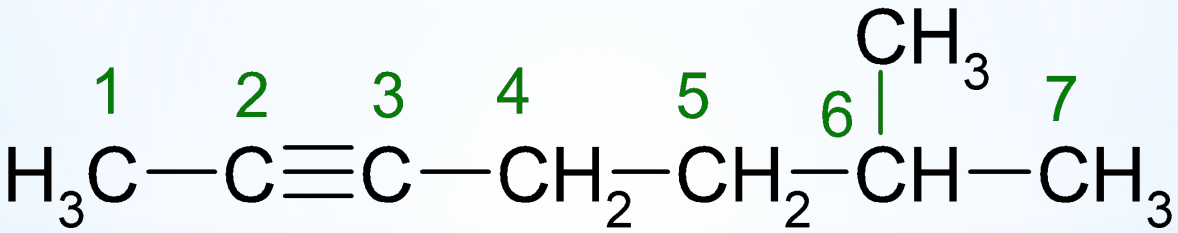


R.K.McMullan, A.Kvick, P.Popelier // Acta Crystallogr.,Sect.B., 1992, Vol. 48, P.726

*2. Номенклатура алкинов

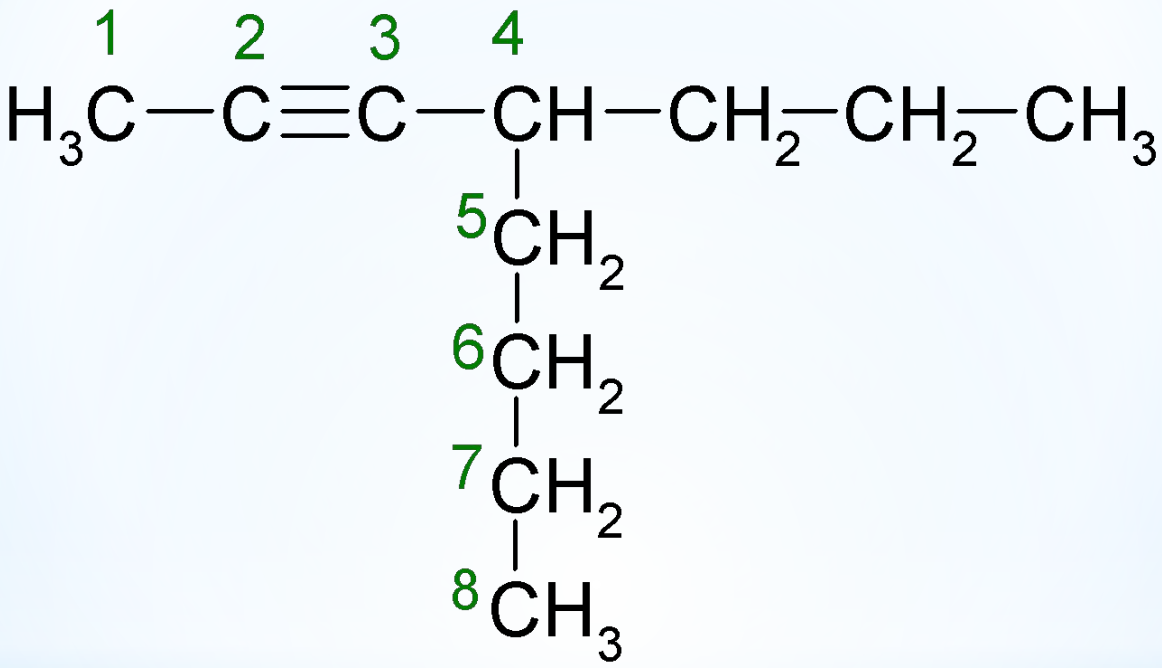
*этан → эт***ин**; пропан → проп***ин** и т.д.

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



6-метилгептин-2

*Главная цепь обязательно должна включать в себя тройную связь



4-пропилоктин-2

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

$H-C\equiv C-$

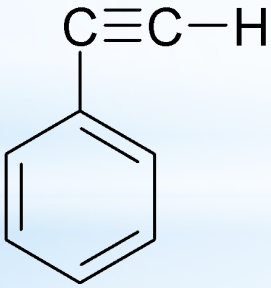
этинил

$H-C\equiv C-CH_2-$

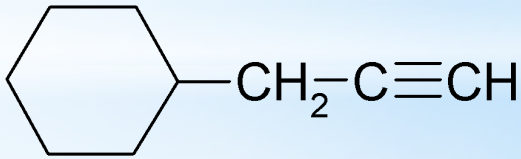
пропин-3-ил
(пропаргил)

$CH_3-C\equiv C-$

пропин-1-ил



<u>этинил</u>бензол

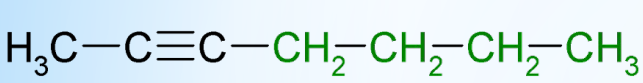


<u>пропаргил</u>циклогексан

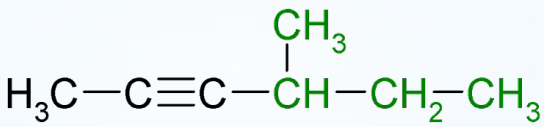
*3. Изомерия алкинов

*1. Структурная изомерия

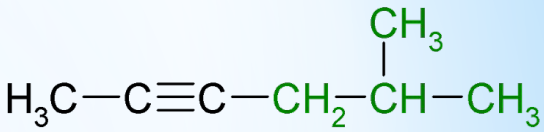
*3.1.1. Изомерия углеродного скелета:



гептин-2

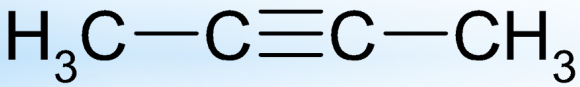


4-метилгексин-2

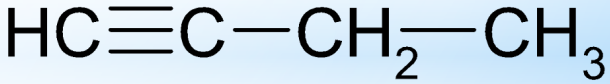


5-метилгексин-2

* 3.1.2. Изомерия положения тройной связи



бутин-2

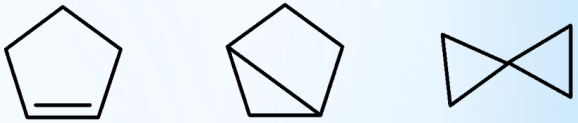


бутин-1

*3.1.3. Межклассовая изомерия

*Алкины изомерны алкадиенам, циклоалкенам, бициклоалканам и спироалканам, то есть с соединениям, имеющими ту же общую формулу C_nH_{2n-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_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

$$H_3C{-}C{\equiv}C{-}H + NaNH_2 \longrightarrow H_3C{-}C{\equiv}C^{-}\ Na^{+} + NH_3$$

пропин *амид натрия* *пропинид натрия* *аммиак*

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + 2\ Cu(NH_3)_2OH \longrightarrow Cu{-}C{\equiv}C{-}Cu\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$$

ацетиленид меди(I)

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

$$CH_3-C\equiv C-CH_3 + Ag(NH_3)_2OH \not\longrightarrow$$

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

$$CH_3-C\equiv C-Ag + HCl \longrightarrow CH_3-C\equiv C-H\uparrow + AgCl\downarrow$$

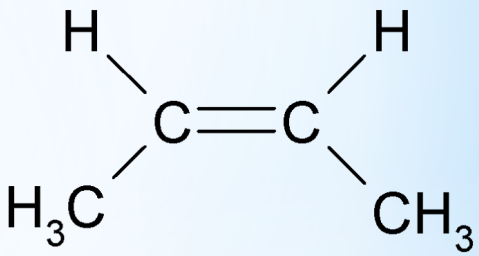
*5.2. Реакции присоединения к алкинам

*5.2.1. Гидрирование – присоединение водорода.

$$H_3C-C\equiv C-CH_3 \xrightarrow{H_2 \quad Ni,\ t} H_3C-HC=CH-CH_3 \xrightarrow{H_2 \quad Ni,\ t} H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$$

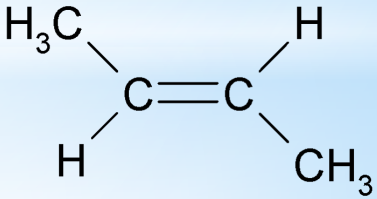
бутин-2 *цис-бутен-2* *бутан*

$$H_3C-C\equiv C-CH_3 \xrightarrow{H_2,\ \text{кат. Линдлара}}$$



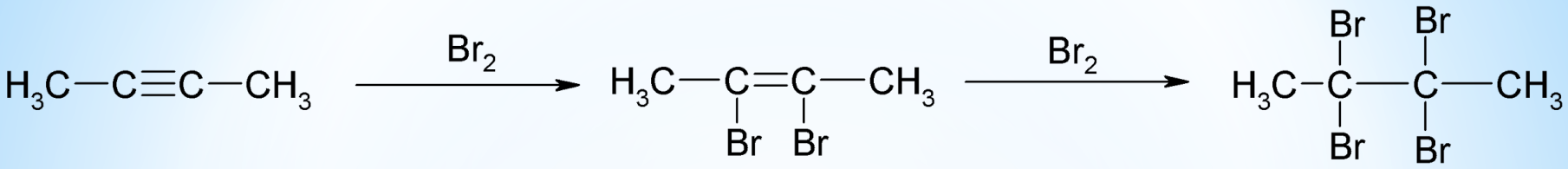
бутин-2 *цис-бутен-2*

$$H_3C-C\equiv C-CH_3 \xrightarrow[-LiNH_2]{Li,\ NH_3,\ -78^o}$$



бутин-2 *транс-бутен-2*

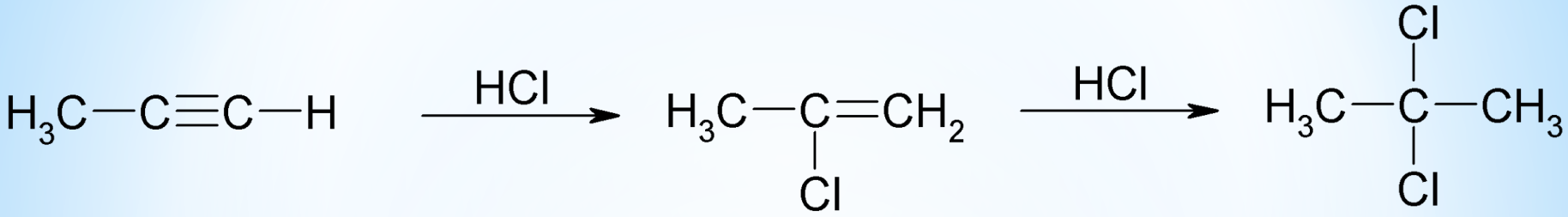
* 5.2.2. Присоединение галогенов



бутин-2 *2,3-дибромбутен-2* *2,2,3,3-тетрабромбутан*

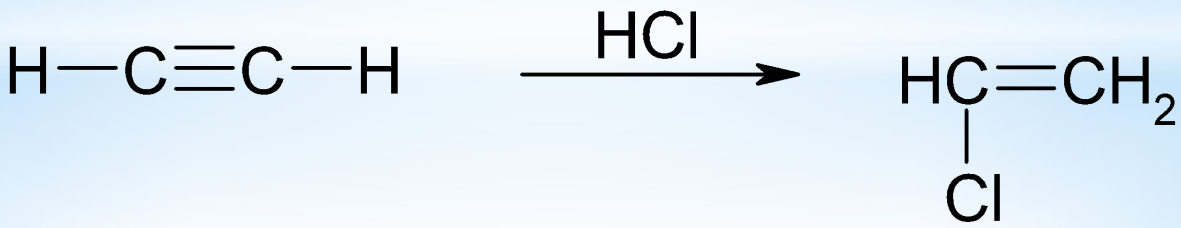
Присоединение галогенов идёт по механизму электрофильного присоединения A_E

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

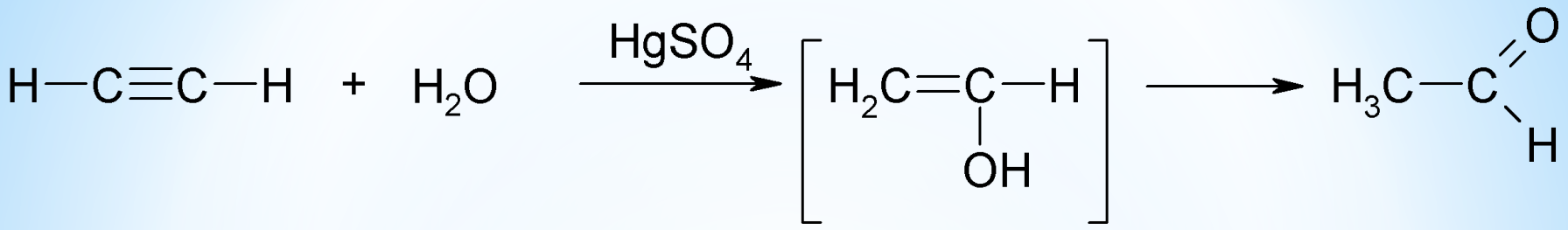


пропин *2-хлорпропен* *2,2-дихлорпропан*

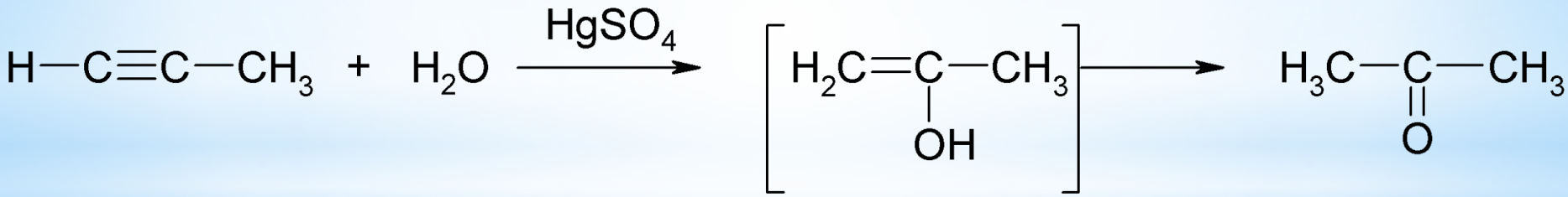
Присоединение HCl к ацетилену используется в промышленности для получения винилхлорида (хлорэтилена)



*5.2.4. Гидратация – присоединение воды (реакция Кучерова)



виниловый спирт *этаналь*

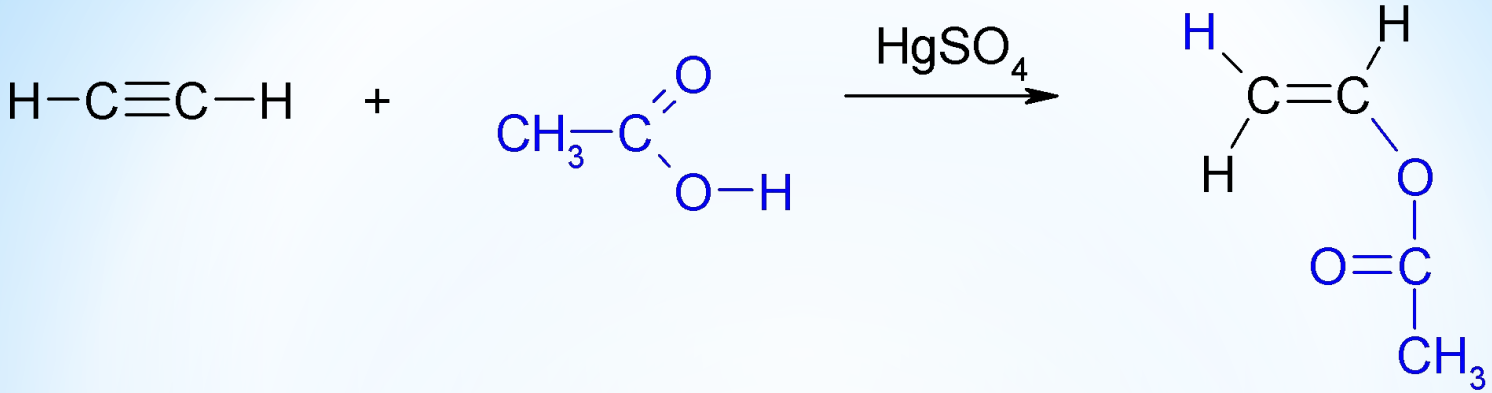


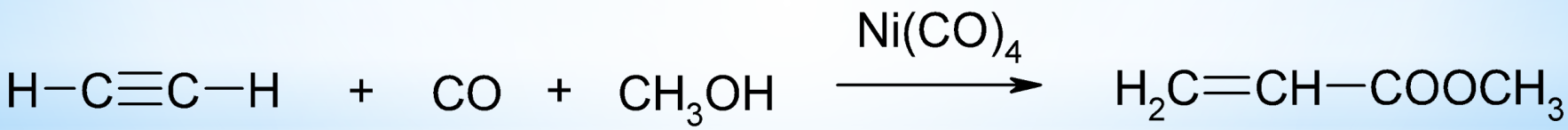
пропин *пропенол-2* *ацетон*

* 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):

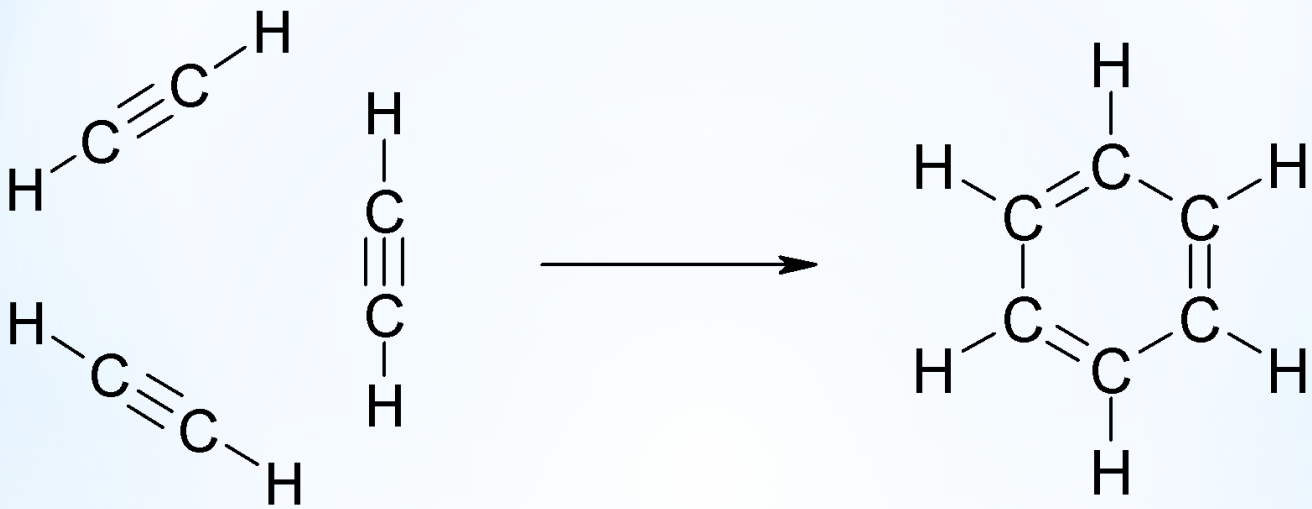
$$H-C\equiv C-H + H-C\equiv C-H \longrightarrow H_2C=CH-C\equiv CH$$

винилацетилен

$$H_2C=CH-C\equiv CH + HCl \longrightarrow H_2C=CH-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}=CH_2$$

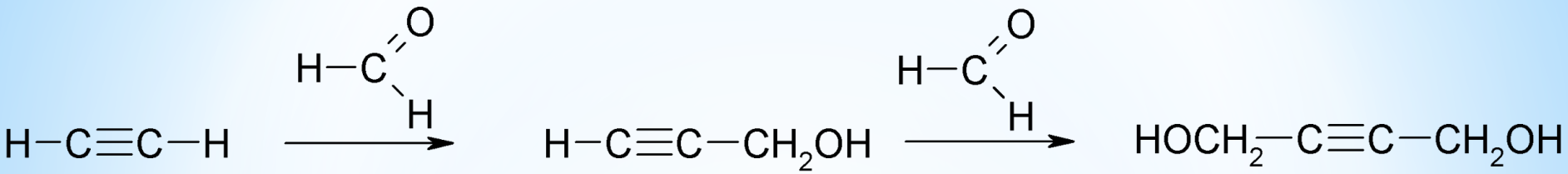
хлоропрен

*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 60-70ºС (Реппе).

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



ацетилен *пропинол* *бутиндиол*

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

$$CH_3-C\equiv C-CH_3 \xrightarrow{[O]} 2\ CH_3-COOH$$

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

*5.6. Другие свойства

*взаимодействие ацетилена с азотом с образованием синильной кислоты, реакция ацетилена с пиритом 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 сдваивание, циклоприсоединение (реакция Дильса-Альдера), сочетания по Кадио-Ходкевич, Кастро-Стивенсу, Соногашира, образование комплексов по тройной связи и многое другие.

*6. Получение алкинов

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

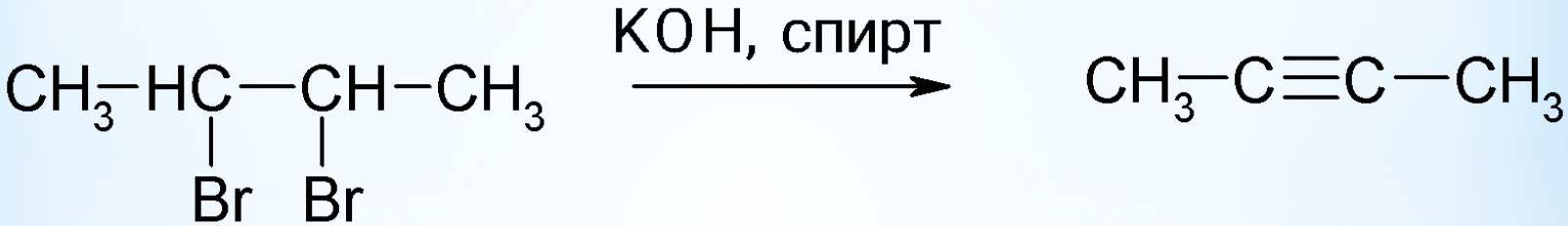
$$CaO + 3C \xrightarrow{2500^oC} CaC_2 + 2CO$$

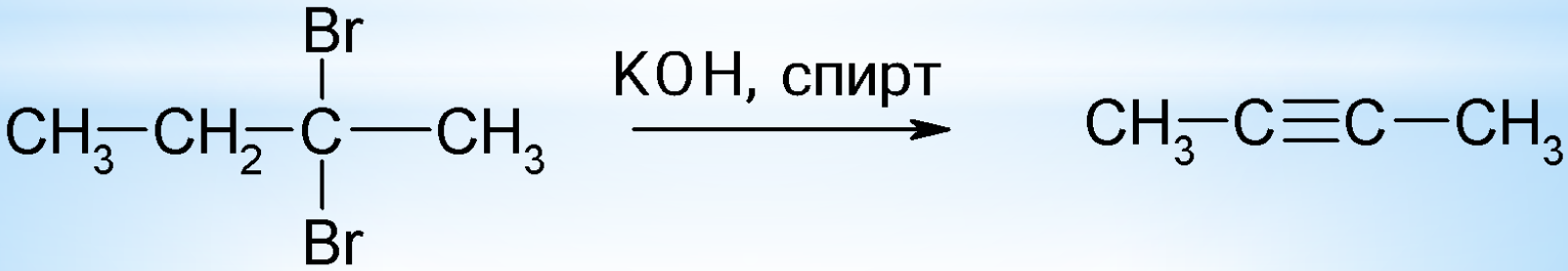
$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2\uparrow + Ca(OH)_2$$

*6.2. Пиролиз метана

$$H-CH_3 \quad H_3C-H \xrightarrow{1500^o\ 0.1\ c} H-C\equiv C-H + 3\,H_2$$

*6.3. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов спиртовым раствором щелочи





*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!