



Алкины

© Грищенко Т.Н., 2010

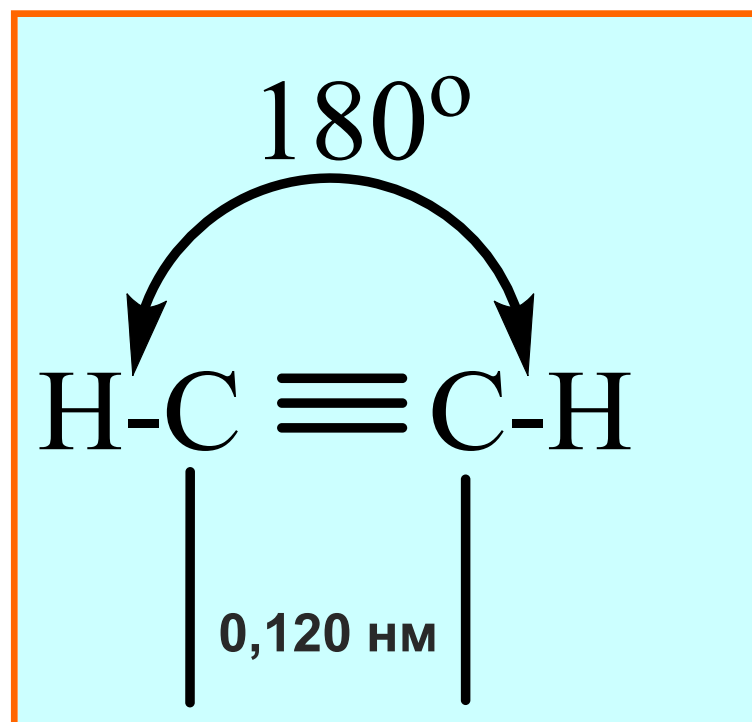
© ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», 2010

Ненасыщенные углеводороды с одной тройной СС-связью



Функциональная группа алкинов

Простейший представитель - ацетилен



Молекула имеет линейное строение !

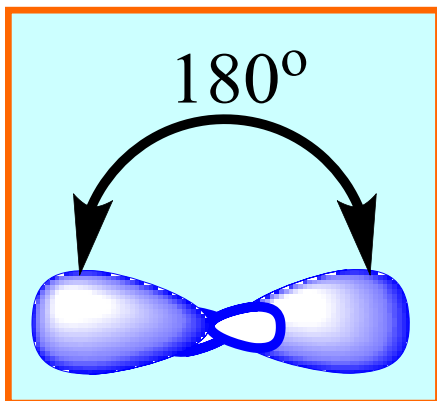


Источник: <http://images.yandex.ru>

Электронное строение ацетилена (sp -гибридное состояние атома углерода)



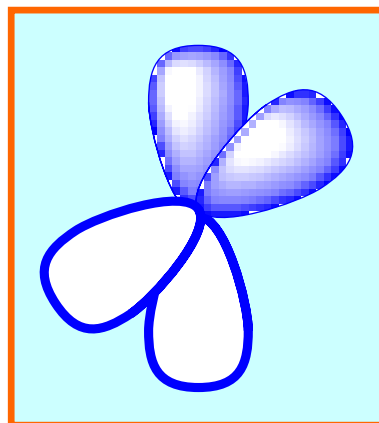
гибридизуются



2 гибридные
 sp -орбитали

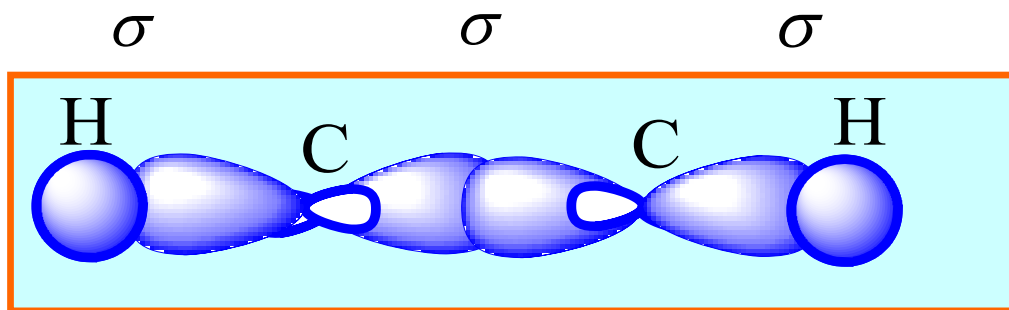


2 гибридные
 sp -орбитали
2 негибридизо-
ванных
 p -орбитали

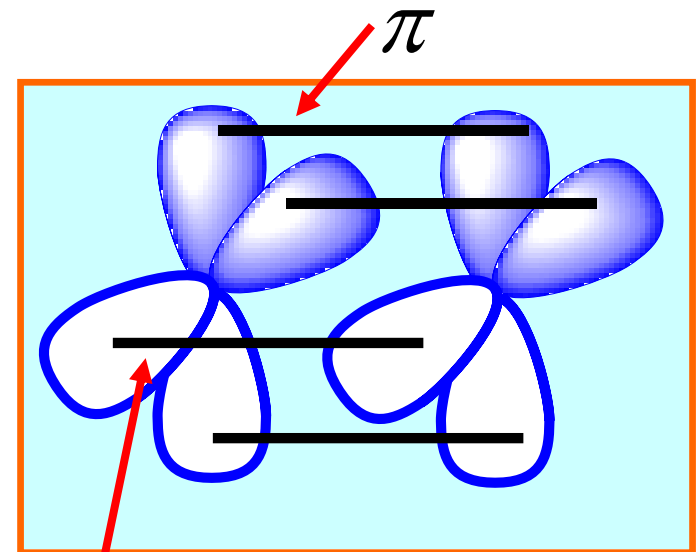


2 негибридизованных
 p -орбитали

Связи в ацетилене

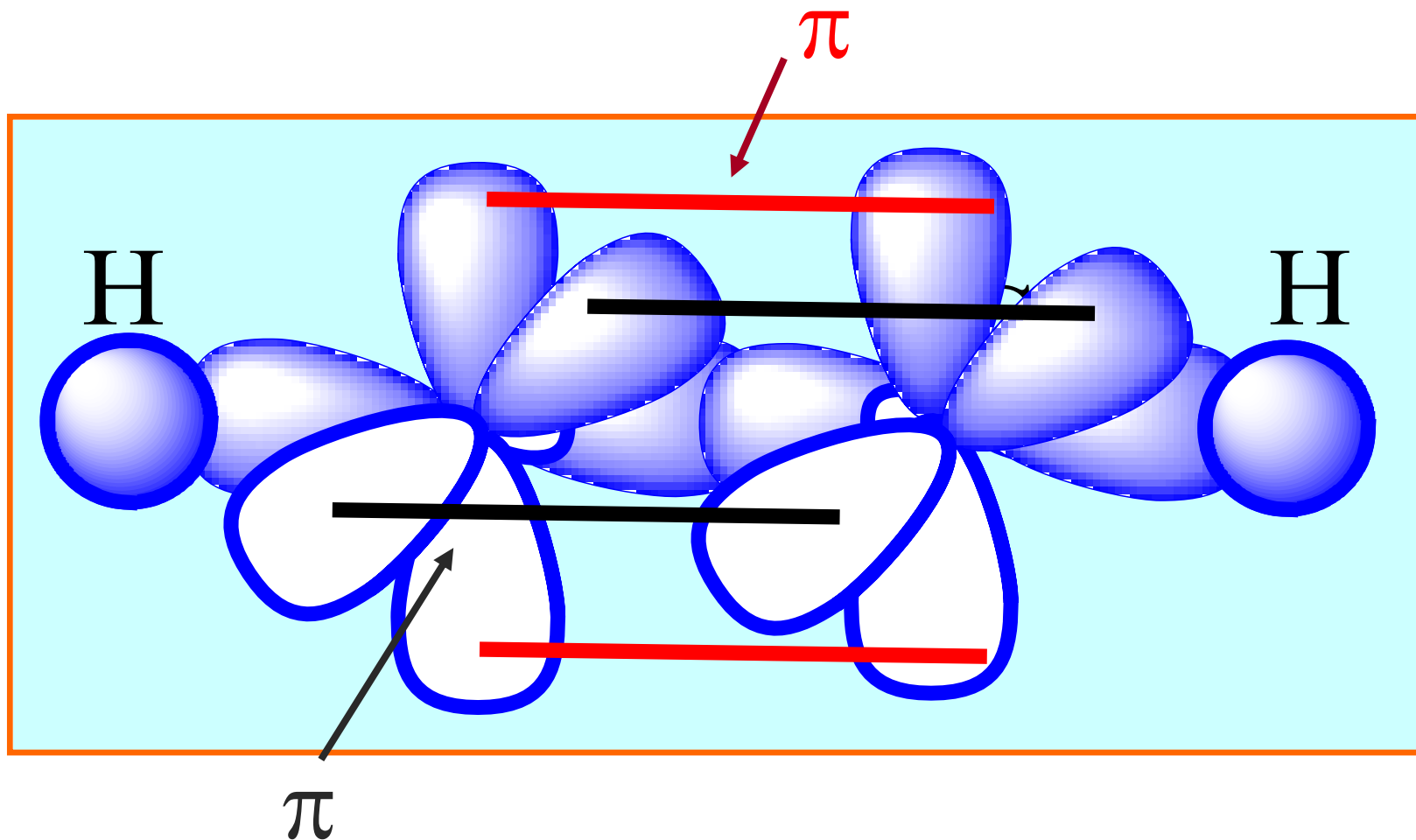


Сигма-связи
в ацетилене



Пи-связи в
ацетилене

Атомно-орбитальная модель молекулы ацетилена



Электроотрицательность атома углерода

Тип гибридизации атома углерода	Особенности гибридной орбитали	Электроотрица -тельность атома углерода
SP^3	25% S + 75% P	2,5
SP^2	33% S + 67% P	2,7
SP	50% S + 50% P	3,2

Вывод?

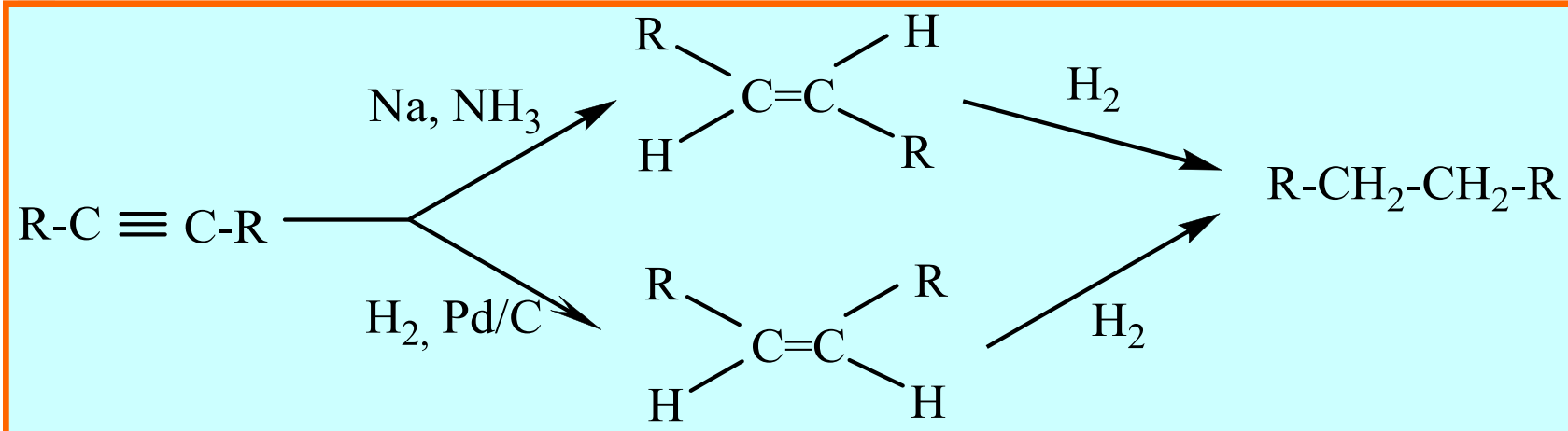
Химические свойства алкинов

- Алкины – реакционноспособный класс соединений, они вступают в разнообразные реакции.
 - Электрофильное присоединение.
 - Нуклеофильное присоединение.
 - Реакции за счет атома водорода при тройной связи.
 - Окисление.
 - Полимеризация.

I. Реакции электрофильного присоединения

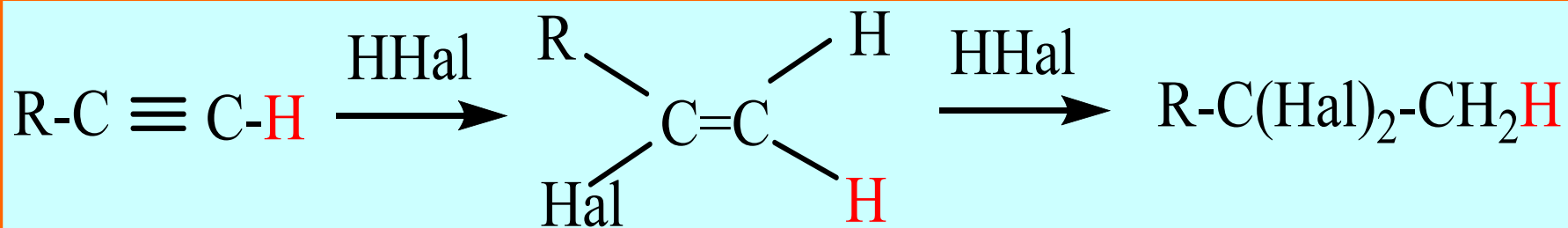
- Алкины вступают в эти реакции подобно алкенам, так как в алкинах имеются доступные для атаки π -электроны.
- **Тройная связь менее реакционноспособна по отношению к электрофилам, так как она прочнее двойной связи.**
- Присоединение H_2 , Hal_2 и HHal протекает аналогично алкенам, но каждая тройная связь может присоединить две молекулы реагента. Реакцию можно остановить на первой стадии.

Гидрирование алкинов



- В зависимости от условий реакции образуются разные стереоизомеры.
- Реакция, приводящая преимущественно к одному из возможных стереоизомеров, называется стереоселективной.
- Присоединение галогенов идет аналогично, в две стадии.

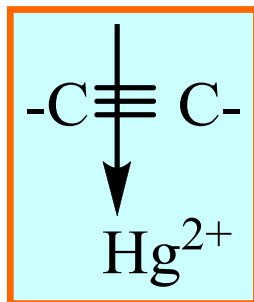
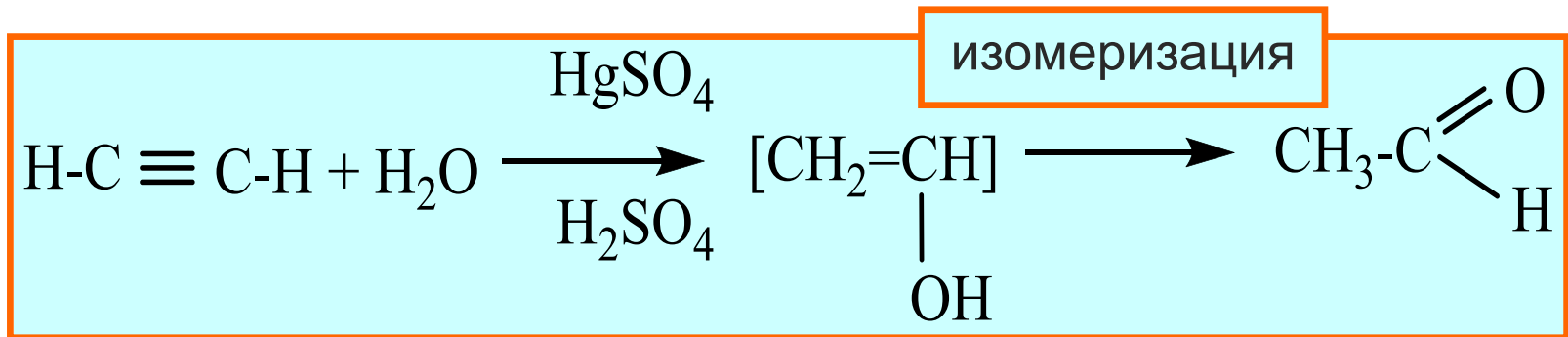
Гидрогалогенирование алкинов



- Реакция идет как транс-присоединение.
- Обе стадии реакции подчиняются правилу Марковникова.

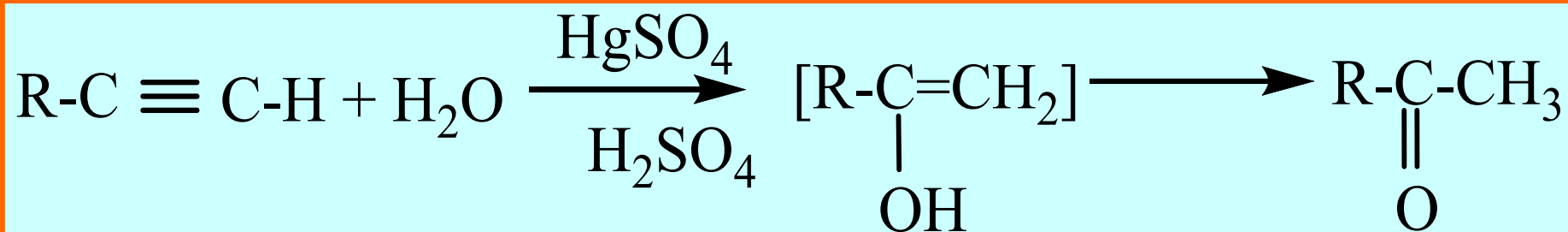
Гидратация

- **Реакция Кучерова М.Г. (1881 г).** Важный промышленный процесс.
- **Виниловый спирт и уксусный альдегид** – структурные изомеры, легко переходящие друг в друга, т.е. **таутомеры**.



Каталитическая роль соли ртути

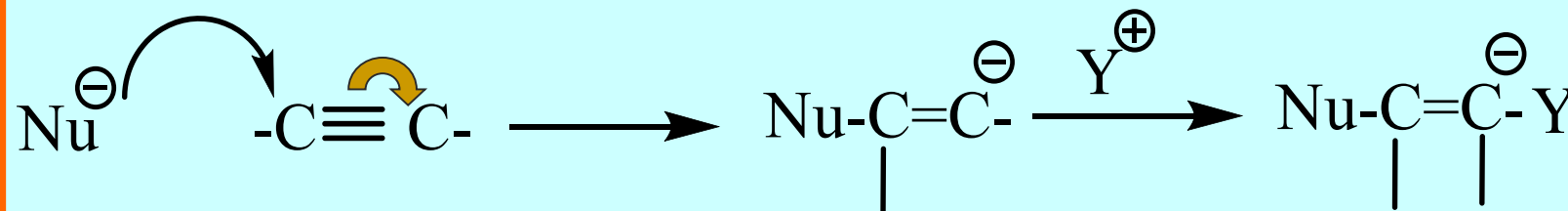
Другие алкины в реакции Кучерова



- **Альдегид** в реакции Кучерова получается **только из одного алкина – ацетилена**; все остальные алкины образуют кетоны!
- Причина этого – реакция идет по правилу Марковникова.

II. Реакции нуклеофильного присоединения

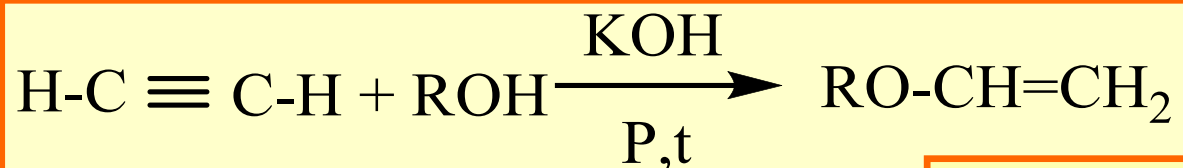
- Нуклеофилы – Nu^- : RO^- , RCOO^- .
- Атака нуклеофила происходит на свободную разрыхляющую π -орбиталь атома углерода. После возникновения связи образуется **карбанион**. Карбанион, присоединяя положительно заряженную частицу, превращается в продукт реакции.
- **Общая схема нуклеофильного присоединения:**



карбанион

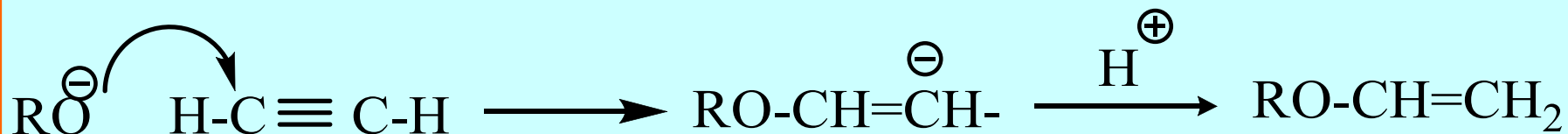
Присоединение спиртов

Общая схема:

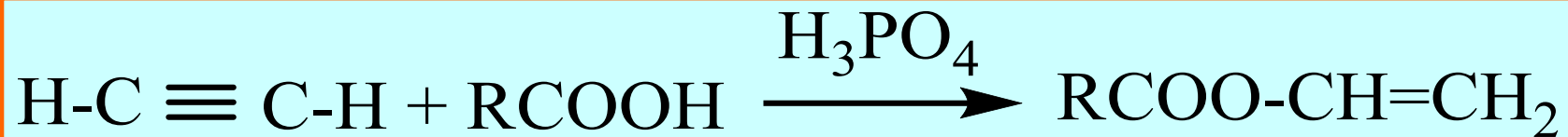


Простой эфир –
алкилвиниловый

Механизм:



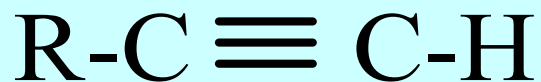
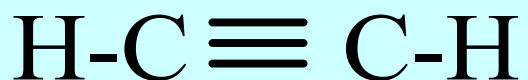
Присоединение уксусной КИСЛОТЫ



Сложный эфир -
винилацетат

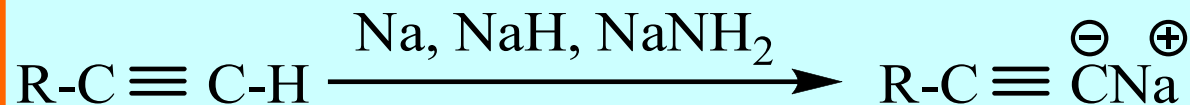
RCOO^\ominus - нуклеофил

III. Реакции за счет атомов водорода при тройной связи



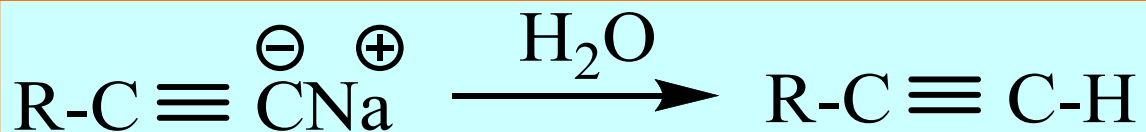
- В этих реакциях участвуют не все алкины, а только ацетилен и **терминальные** (с концевой тройной связью) алкины.
- Могут обменивать атом водорода на атом металла – кислотные свойства.
- **CН-кислоты:** кислоты, имеющие подвижный атом водорода при атоме С. Слабые кислоты, не имеют кислого вкуса и не изменяют окраску лакмуса.

Взаимодействие с активными металлами



Соль – ацетиленид натрия

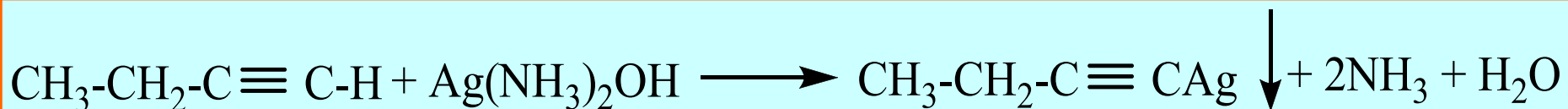
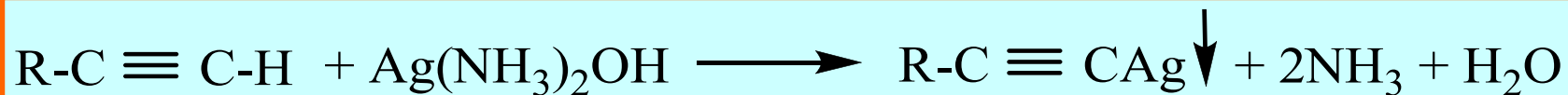
Ацетилениды легко разлагаются водой:



Ацетиленидный синтез:



Взаимодействие с комплексами тяжелых металлов

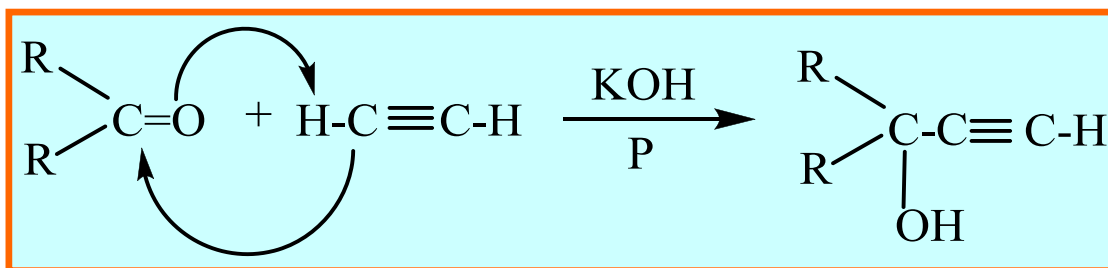


Ацетилениды серебра, меди, ртути не растворимы в воде. Осаждением этих ацетиленидов определяют наличие концевой тройной связи. Например, можно различить бутин -1 и бутин -2.

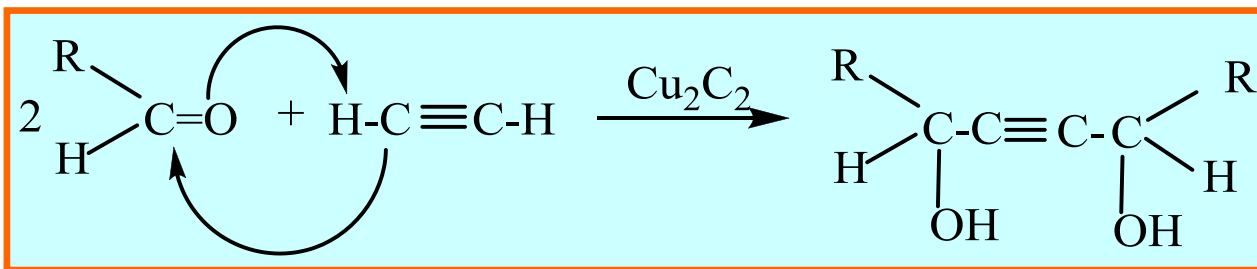
Качественная реакция!

Конденсация с альдегидами и кетонами

Реакция Фаворского:



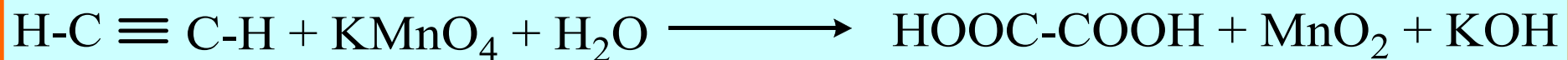
Синтез Реппе:



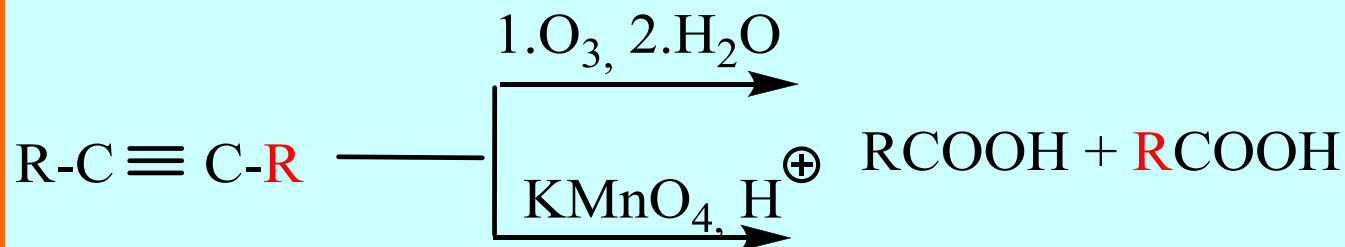
В результате образуются ненасыщенные спирты

Окисление алкинов

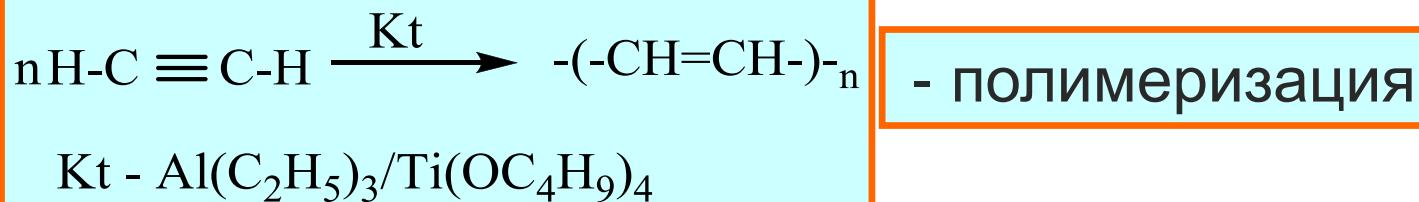
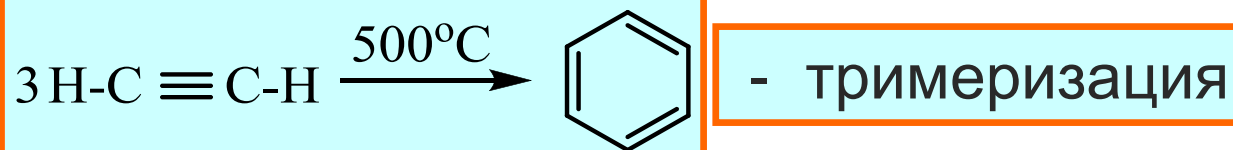
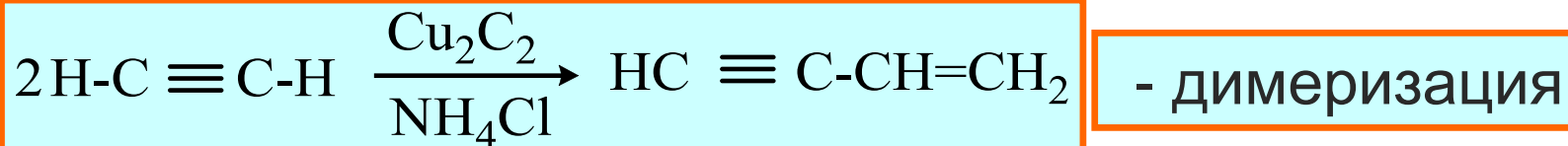
1. Мягкое окисление – качественная реакция на тройную связь:



2. Жесткое окисление – деструкция углеродной цепи:



Полимеризация



- пример природного полиацетилена, обнаружен в растительном мире