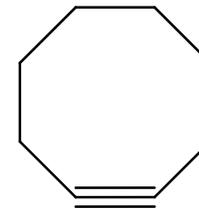
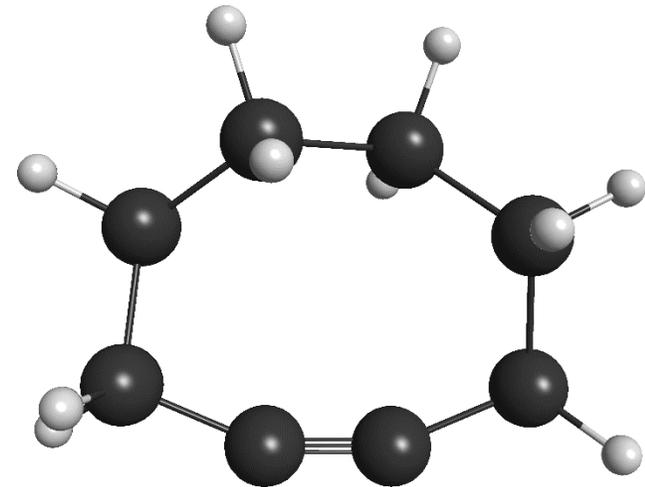
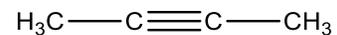
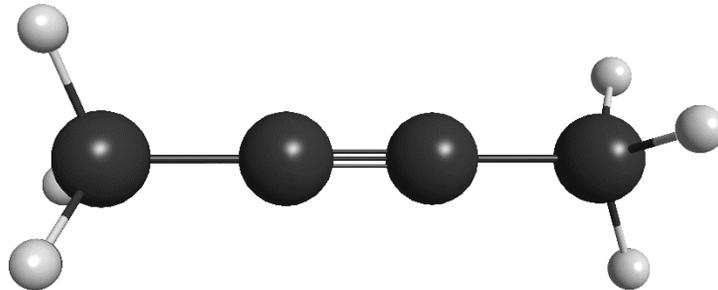
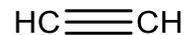
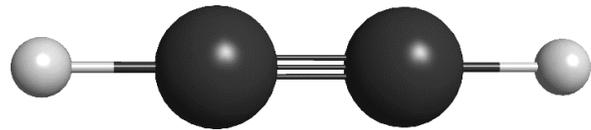


# АЛКИНЫ

Козлов Максим Игоревич

Москва, 2020

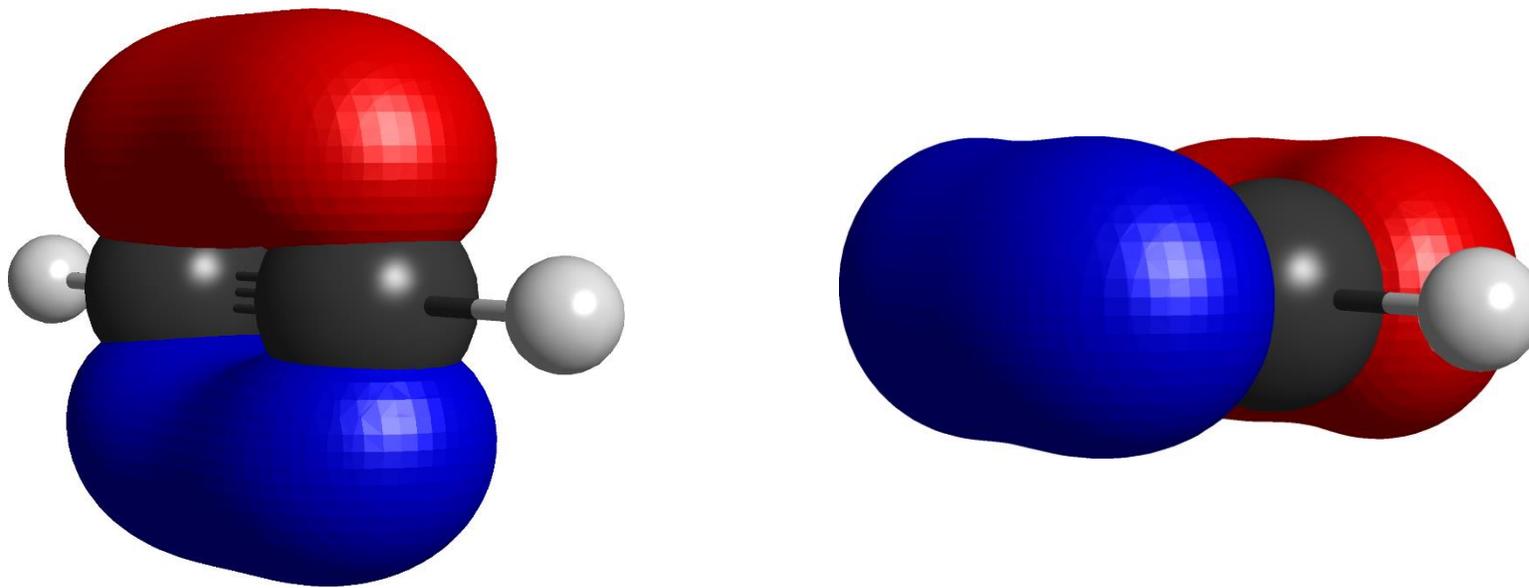
# Структура алкинов



Алкины – углеводороды, в структуре которых имеются тройные связи.

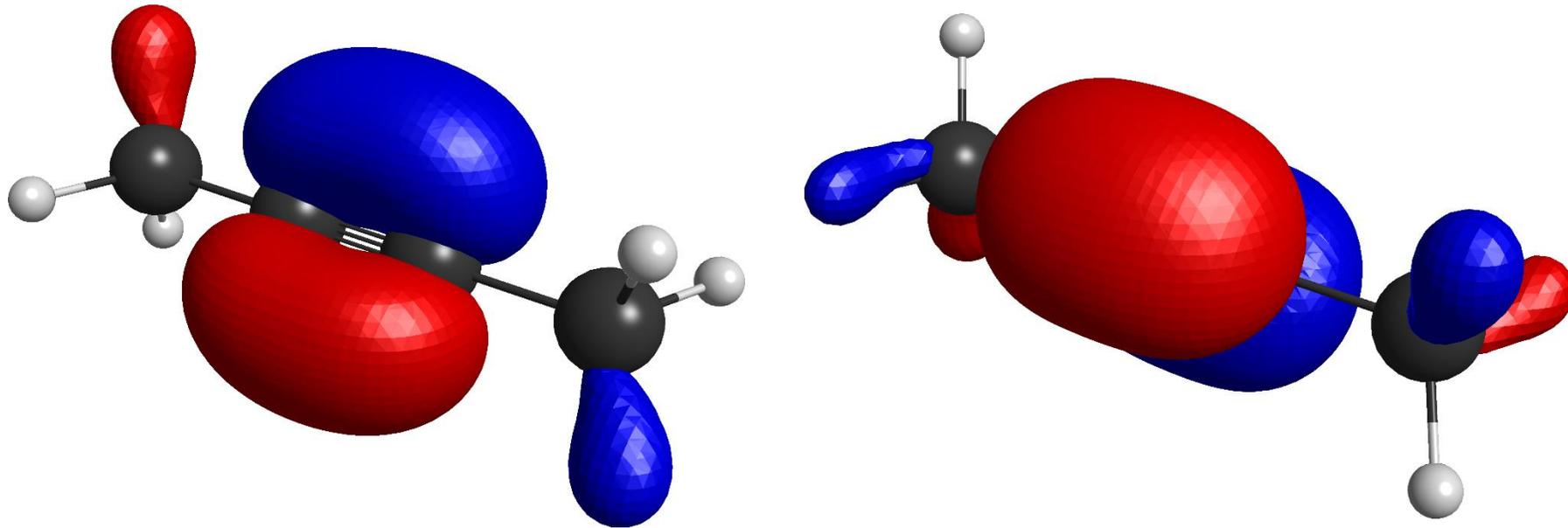
В алкинах углероды, образующие тройную связь, имеют по два заместителя. Из-за их взаимного отталкивания они располагаются под углом  $180^\circ$ , поэтому фрагмент, содержащий тройную связь, должен быть линейным. Линейный фрагмент не может существовать в малых циклах – минимальный цикл, содержащий тройную связь – циклооктин.

# π-СВЯЗИ



В алкинах тройная связь содержит одну  $\sigma$ -связь и две перпендикулярные друг другу  $\pi$ -связи, поэтому свойства алкинов очень схожи со свойствами алкенов; самые характерные для алкинов реакции – реакции электрофильного присоединения.

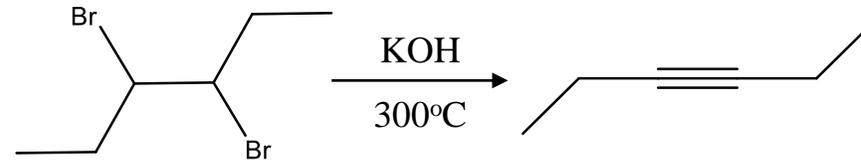
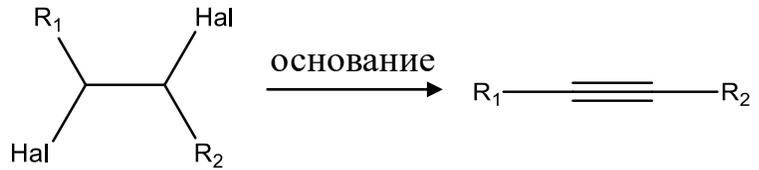
# Гиперконъюгация



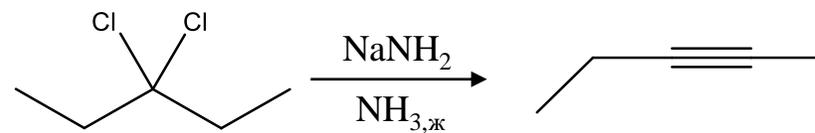
Как и в случае алкенов, для алкинов проявляется эффект гиперконъюгации. Поэтому при наличии алкильных заместителей термодинамическая стабильность тройной связи возрастает и возрастает скорость электрофильного присоединения к алкинам.

# Получение алкинов

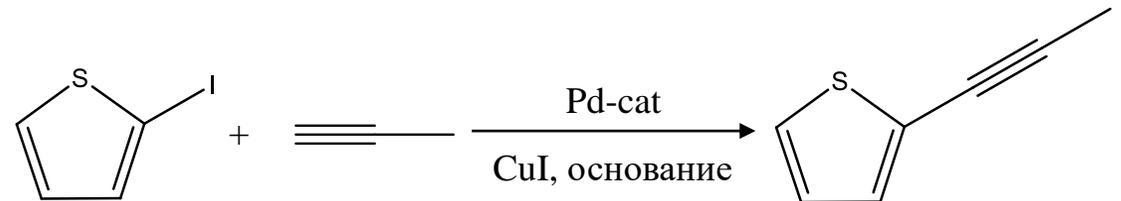
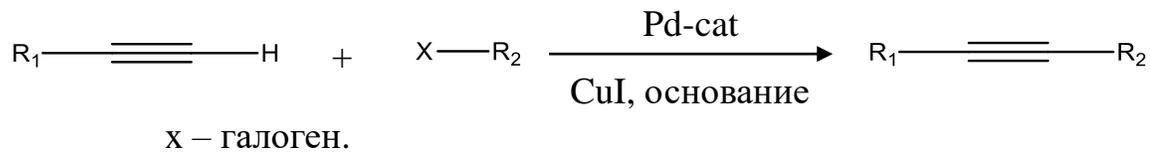
## Элиминирование вицинальных дигалогенидов



## Элиминирование геминальных дигалогенидов

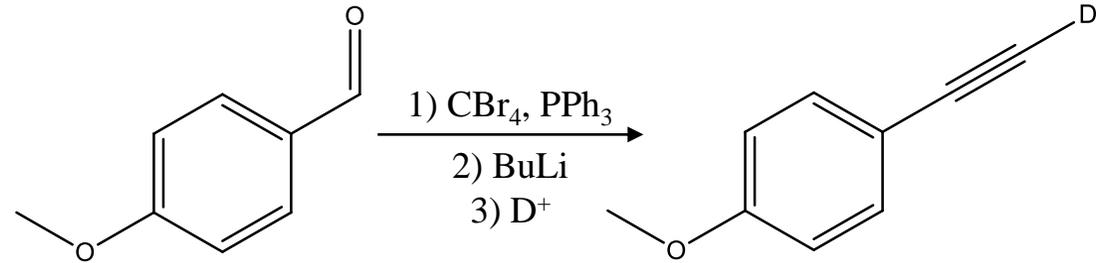
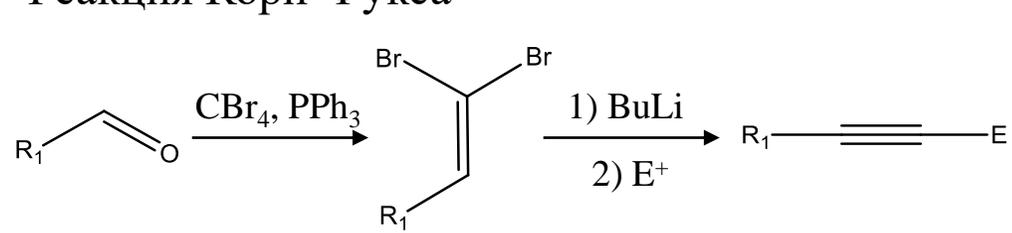


## Сочетание Соногаширы

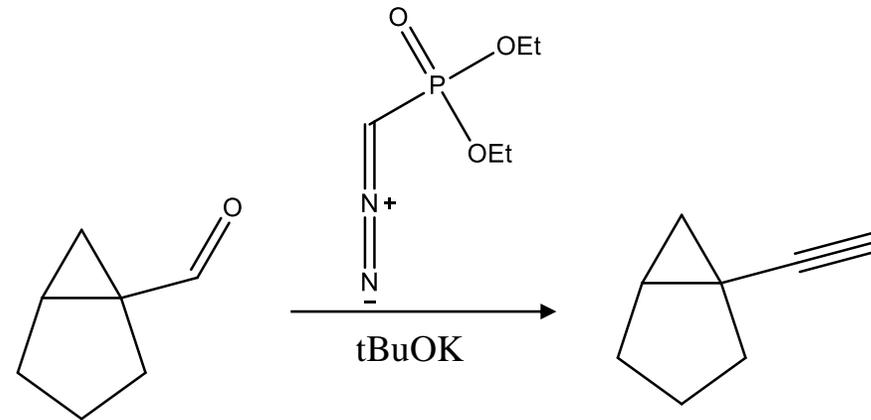
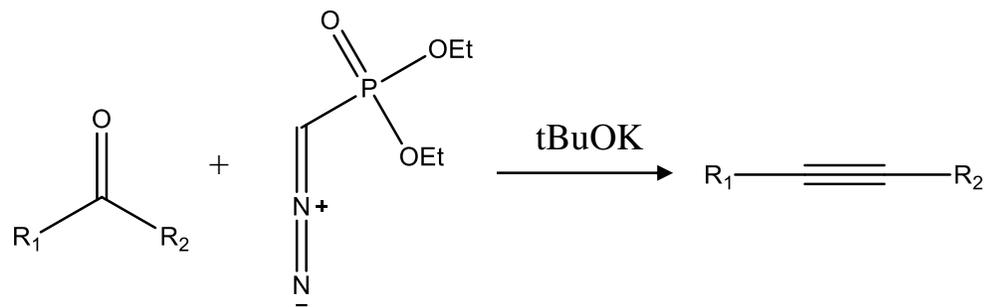


# Получение алкинов

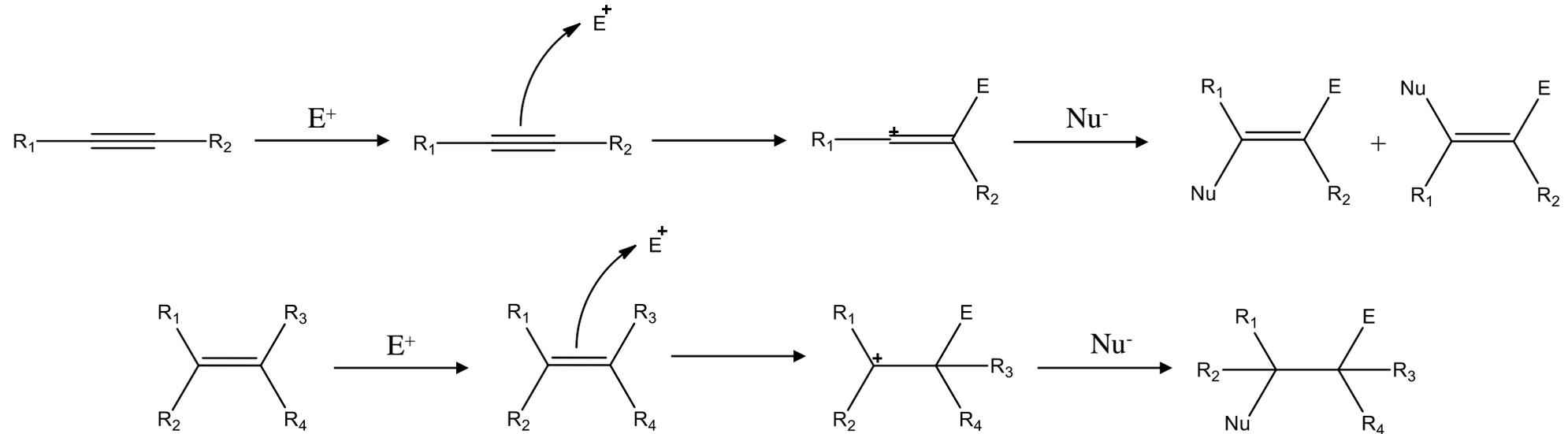
## Реакция Кори-Фукса



## Реакция Сейферта-Гилберта



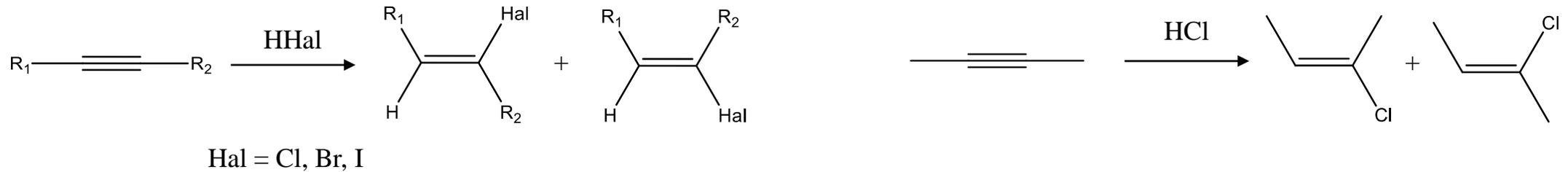
# Электрофильное присоединение



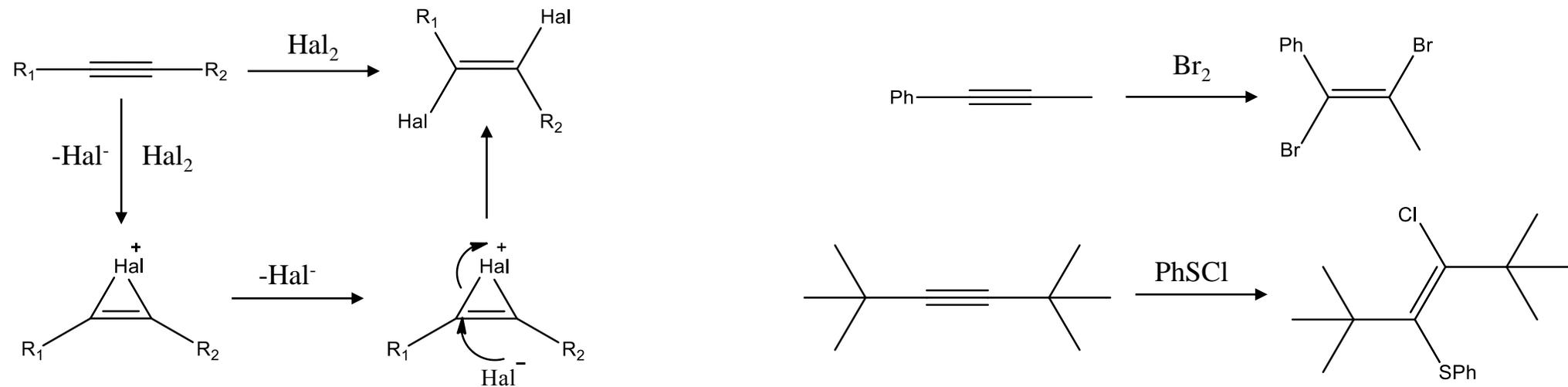
Электрофильное присоединение для алкинов и алкенов протекает по одному и тому же механизму. Но в случае алкинов оно включает стадию образования неустойчивого винильного карбокатиона, поэтому электрофильное присоединение к алкинам протекает медленнее, чем к алкенам.

При этом в случае алкинов могут возникать те же проблемы, вызванные образованием карбокатиона, что и в случае алкенов – присоединение растворителя или скелетные перегруппировки.

# Электрофильное присоединение



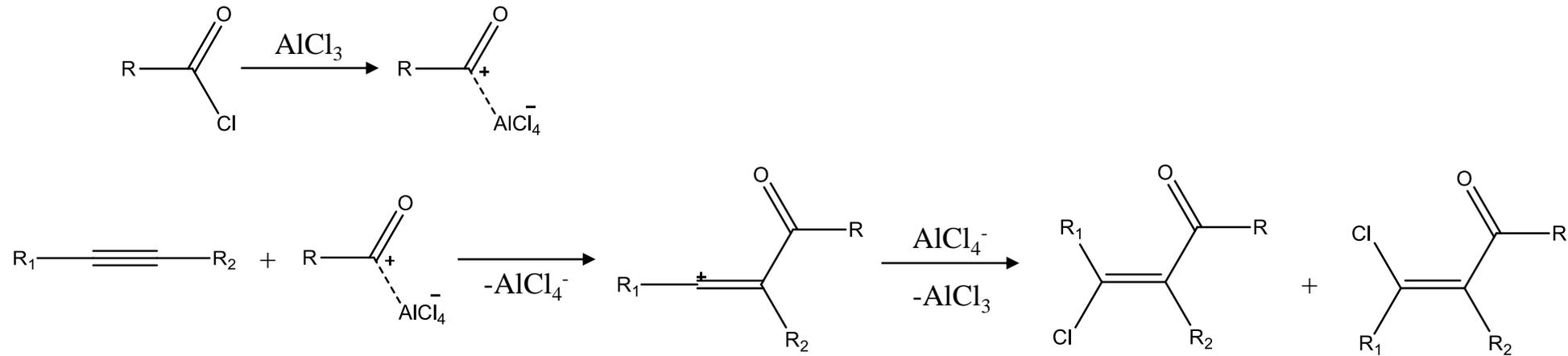
При присоединении галогеноводородов может образовываться как цис-, так и транс-алкен.



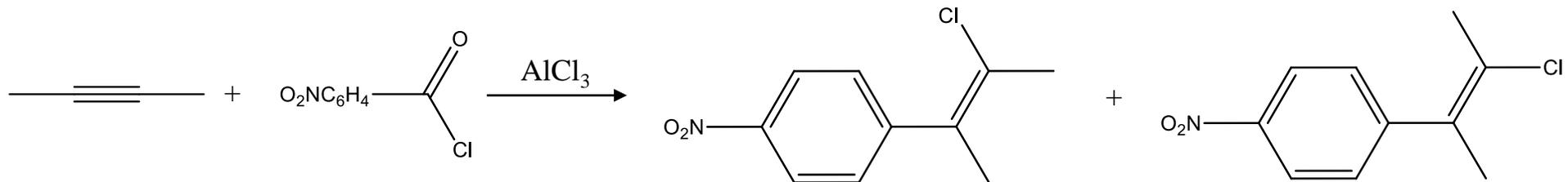
Присоединение галогенов, как и в случае алкенов, происходит транс-специфично, поскольку промежуточно образуется трёхчленный цикл с галогеном. Аналогично протекает присоединение псевдогалогенидов (ICl, BrCN, сульфохлоридов и прочих).



# Ацилирование алкинов

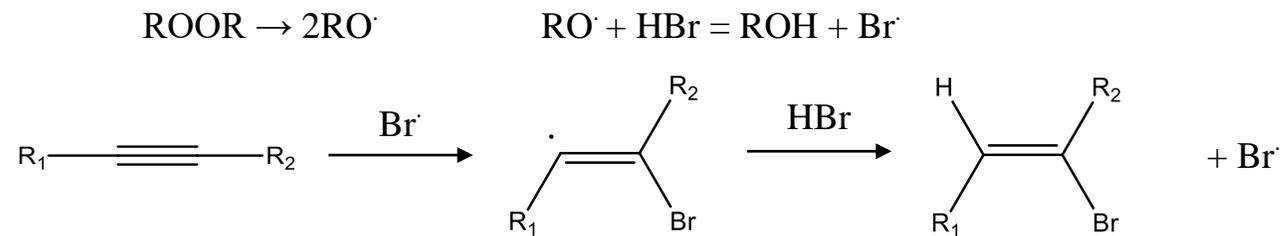


При ацилировании дизамещённых алкинов образующийся карбокатион не может стабилизироваться за счет отщепления  $\text{H}^+$ , как это было в случае алкенов, поэтому происходит присоединение галогенида. При этом возможно образование как цис-, так и транс-продукта.

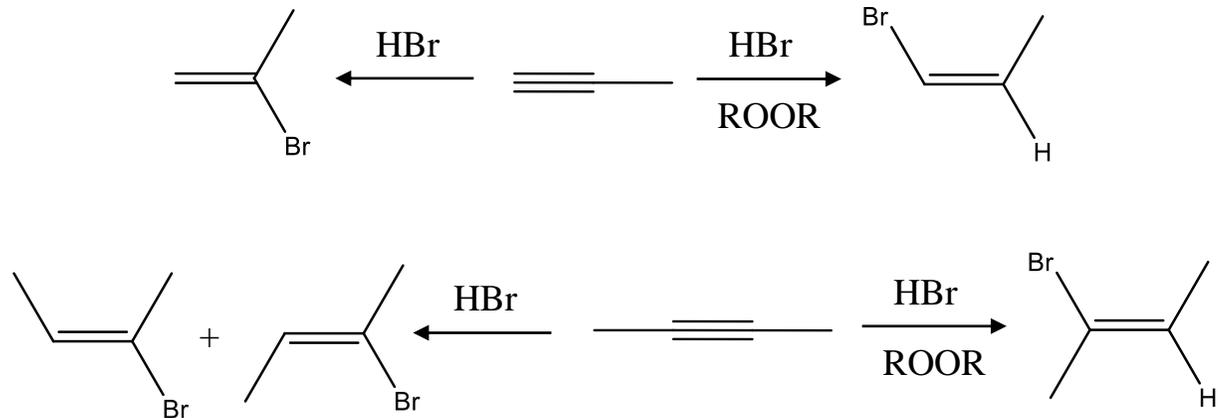


# Радикальное гидробромирование

Радикальное присоединение HBr начинается с атаки радикалом брома, как и в случае алкенов. Поэтому радикальное присоединение и электрофильное присоединение дают разные продукты в случае концевых тройных связей.

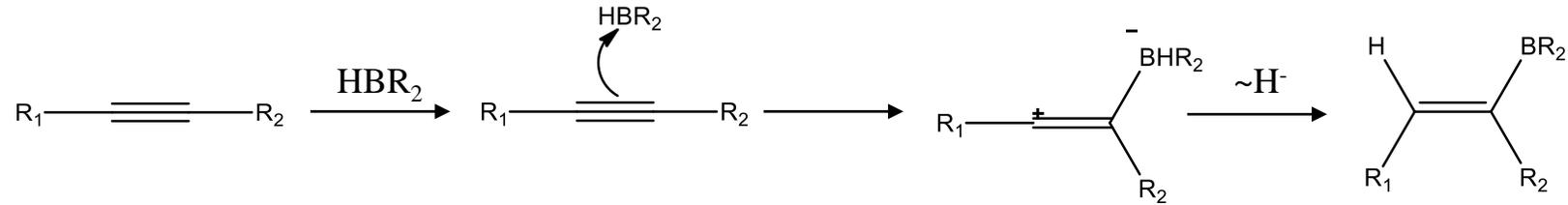


При этом присоединяющиеся водород и бром находятся в транс-положении друг к другу.

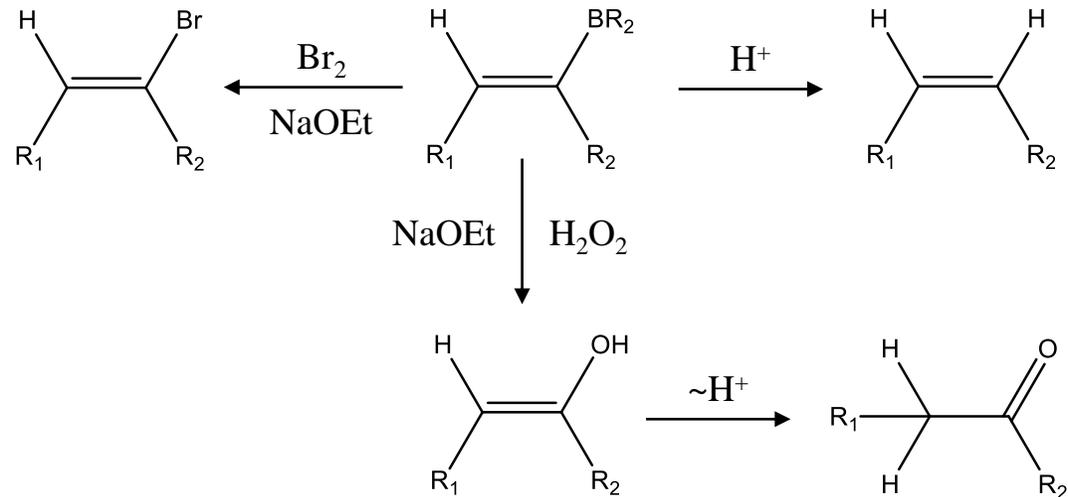


# Гидроборирование

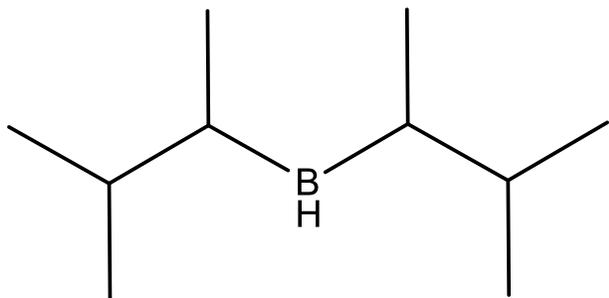
Как и в случае алкенов, гидроборирование алкинов начинается с атаки бора, а не водорода, что позволяет получить галогениды или кетоны, которые не получаются в ходе прямых реакций.



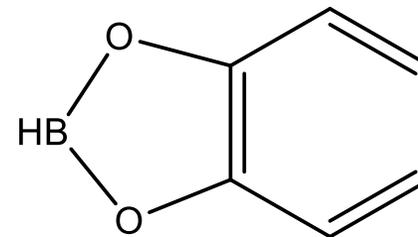
При гидроборировании образуются исключительно цис-продукты. Полученный боран можно окислить с образованием галогеналкена или кетона или разрушить действием кислоты.



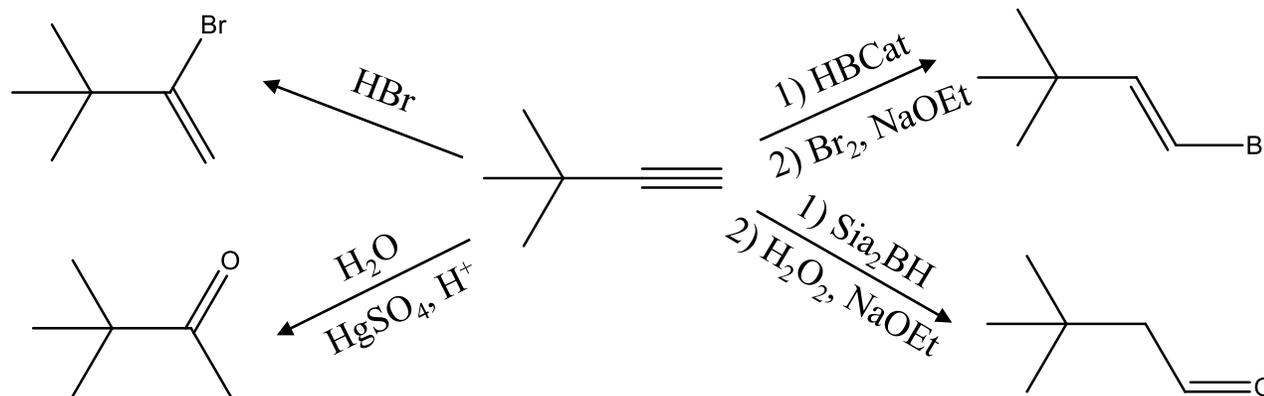
# Гидроборирование



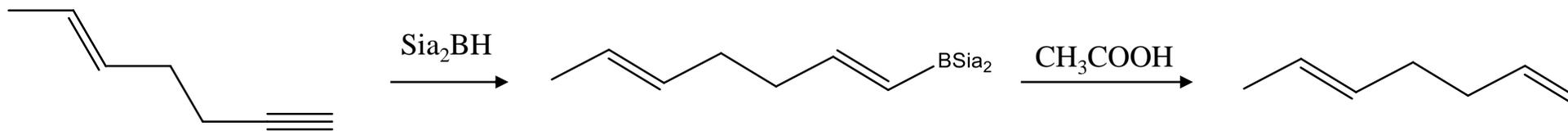
Дисиамилборан ( $\text{Sia}_2\text{BH}$ )



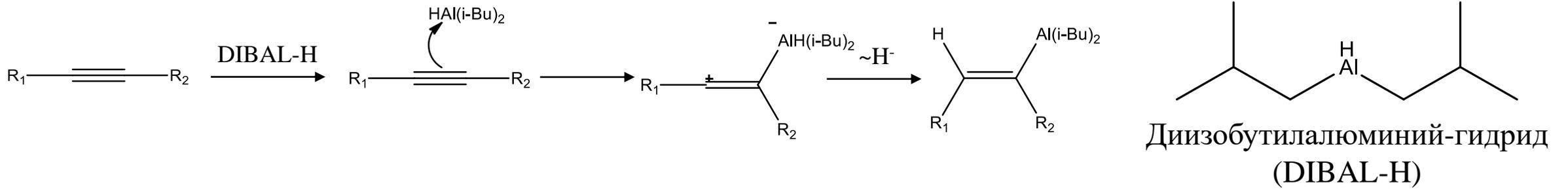
Катехолборан ( $\text{Hbcat}$ );  
пирокатехинборан



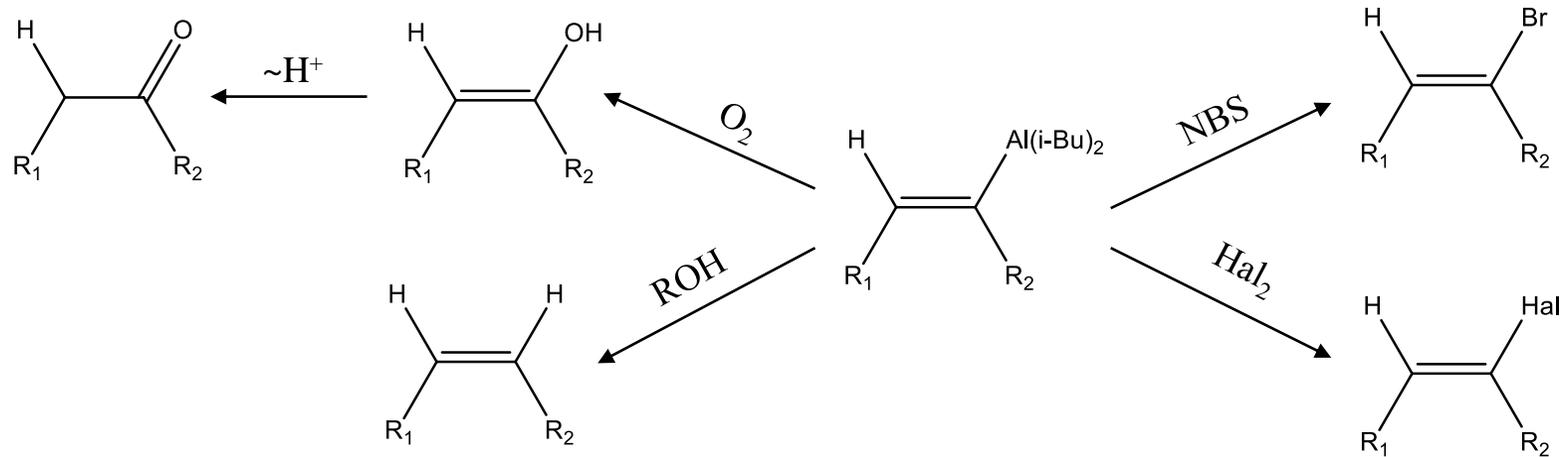
В молекулах, в которых имеются и тройная, и двойная связи, дисиамилборан будет прежде всего реагировать с тройной связью, так как она стерически доступнее.



# Гидроалюминирование

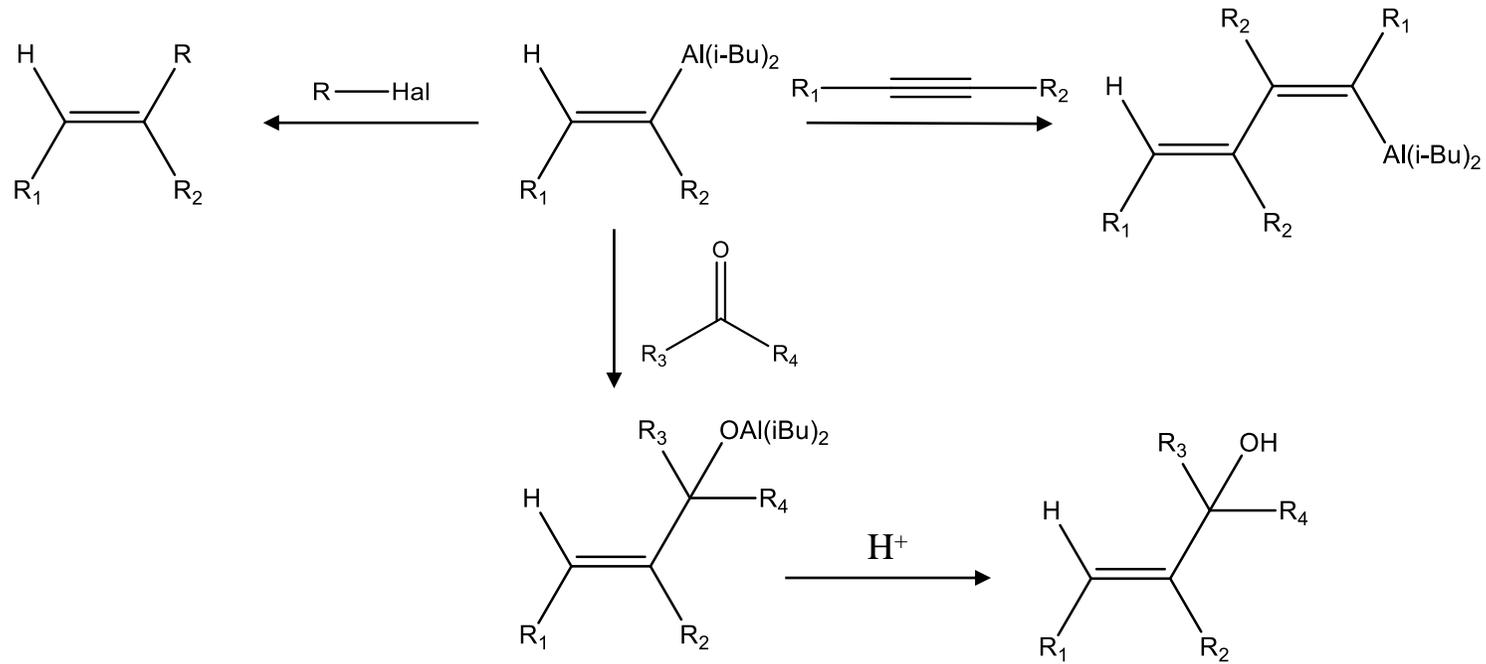


Гидроалюминирование протекает аналогично гидроборированию с образованием цис-продукта. Реакция алкенов с DIBAL-H практически не применяется, поскольку из-за стерических затруднений она идёт значительно медленнее, чем для алкинов. Кроме того DIBAL-H не используют в случае концевых тройных связей.

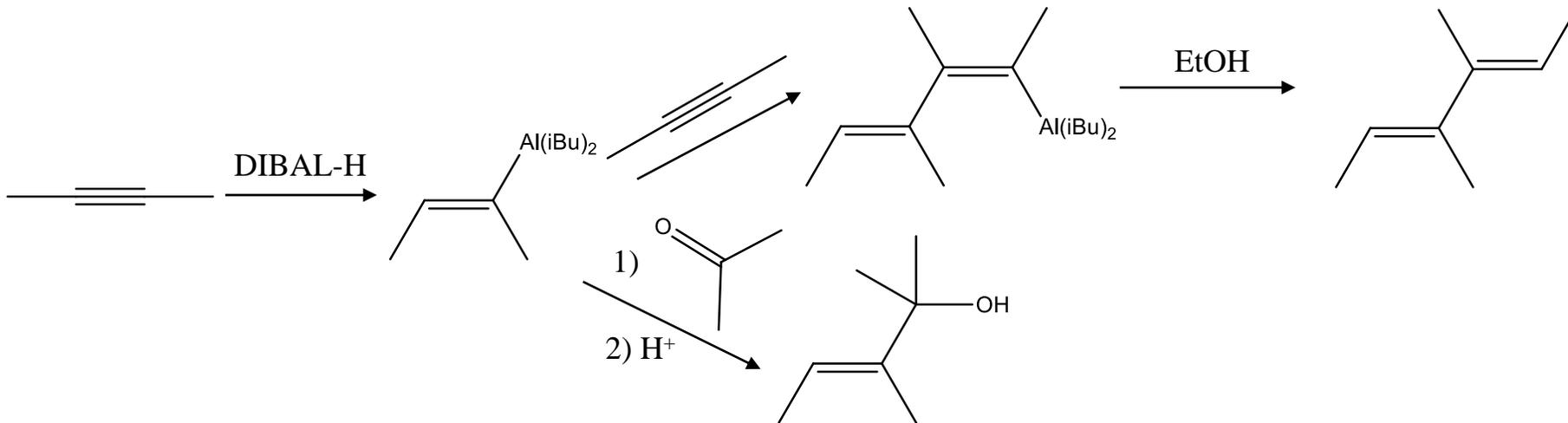


Алюминийорганические соединения более реакционноспособны, чем борорганические, поэтому с ними используют более мягкие реагенты.

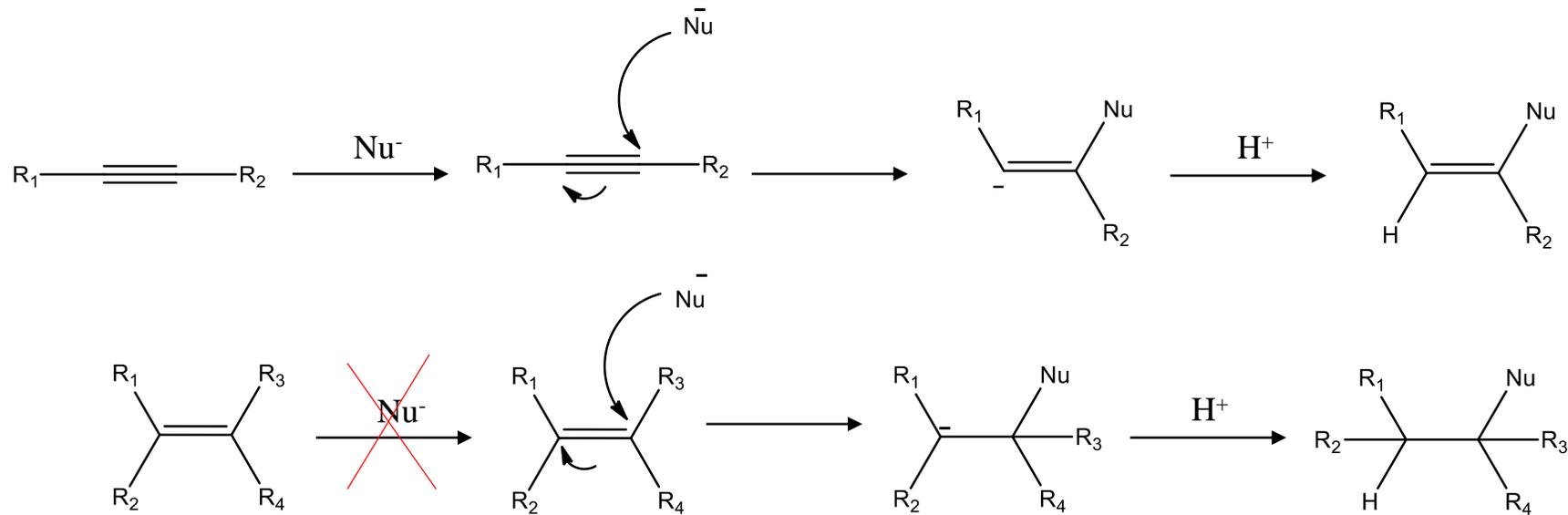
# Гидроалюминирование



Алюминийорганические соединения могут быть использованы для создания новых С-С связей.



# Нуклеофильное присоединение

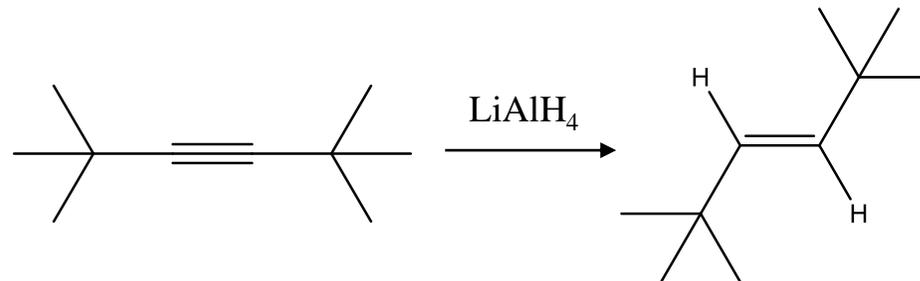
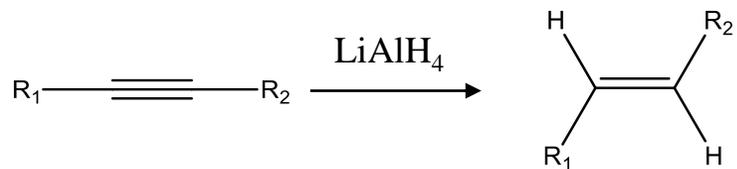
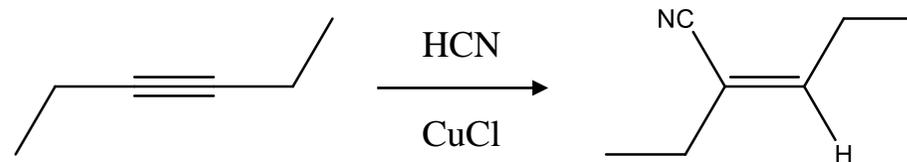
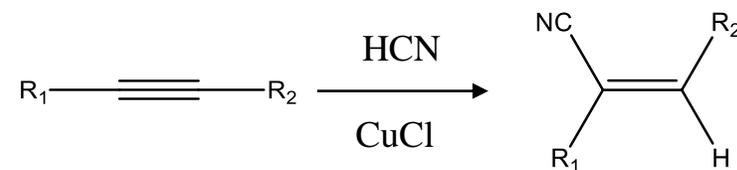
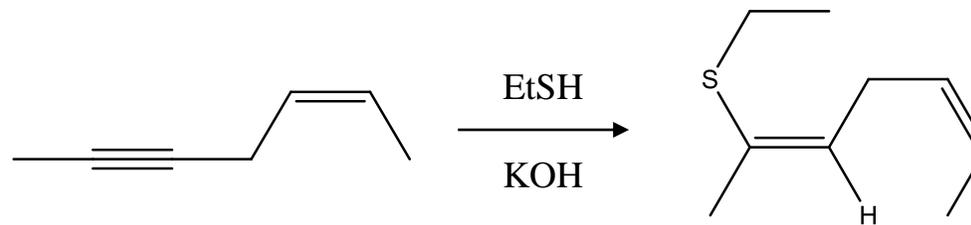
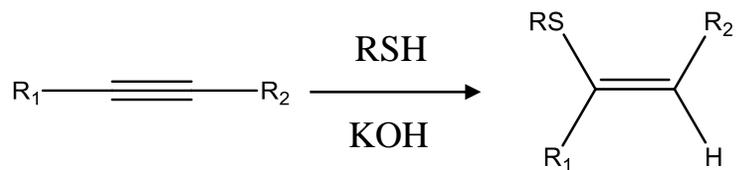
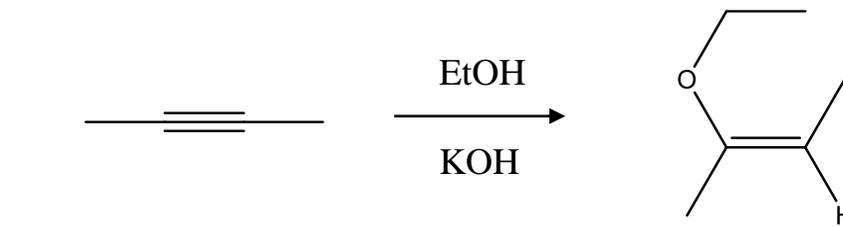
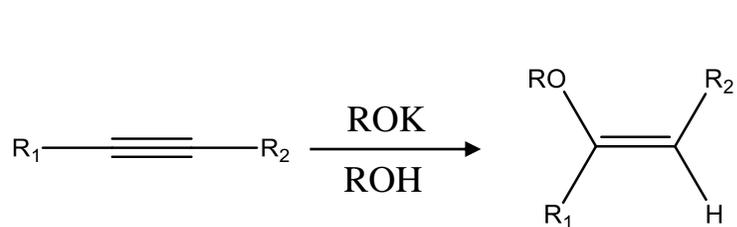


Алкины вступают в реакции нуклеофильного присоединения, поскольку при атаке нуклеофилом алкина образуется устойчивый винильный анион. При этом образуется транс-продукт.

В аналогичных условиях в случае алкенов должен был бы образоваться неустойчивый алкильный карбоанион, поэтому алкены в реакции нуклеофильного присоединения не вступают.

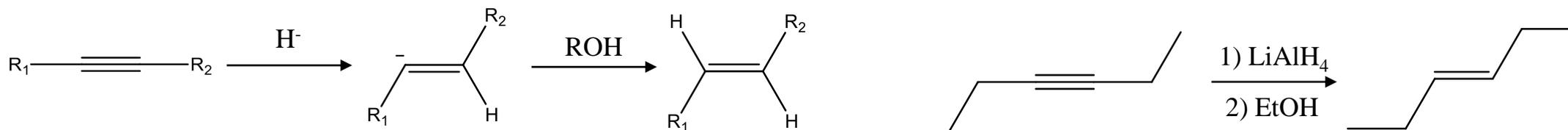
Кроме того, устойчивость винильного аниона приводит к тому, что алкины легче присоединяют электроны, то есть легче восстанавливаются, чем алкены.

# Нуклеофильное присоединение

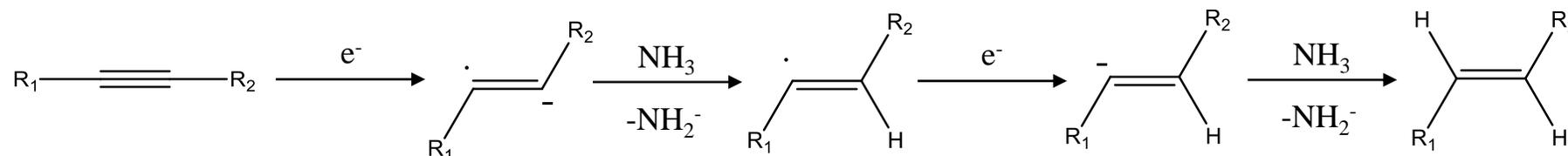


# Восстановление алкинов

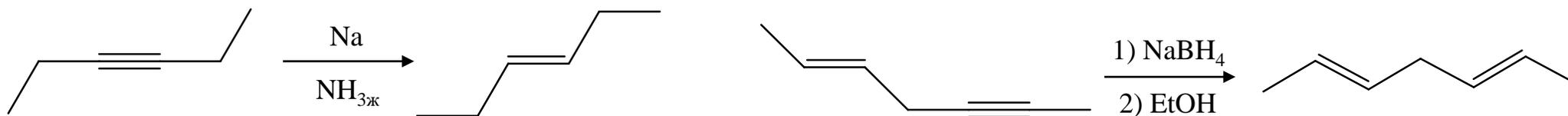
Алкины можно восстанавливать до транс-алкенов действием комплексных гидридов или натрия в жидком аммиаке. Обе реакции протекают с промежуточным образованием винильного аниона.



В качестве источника гидрид-иона может быть использован  $LiAlH_4$  или  $NaBH_4$



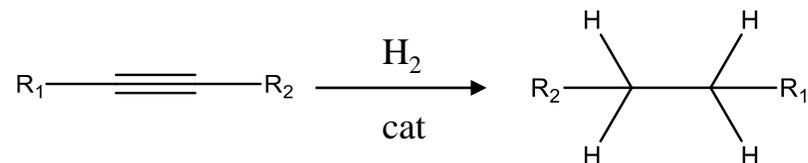
Источником электронов служит металл, который в жидком аммиаке диссоциирует на катион и сольватированный электрон.



В аналогичных условиях у алкенов должен образовываться неустойчивый алкильный анион, поэтому алкены в эти реакции не вступают. Кроме того, таким образом невозможно восстанавливать концевые тройные связи.

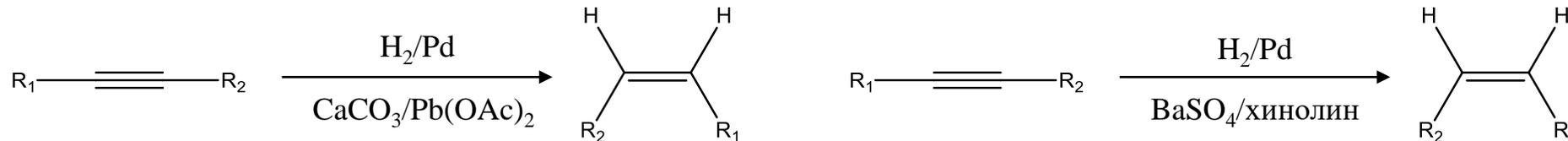
# Восстановление алкинов

При гидрировании алкинов с использованием металлических катализаторов обычно не удаётся остановить реакцию на стадии образования алкена.



В качестве катализатора могут выступать Pt, Pd или пористый никель, который называют р2-Ni.

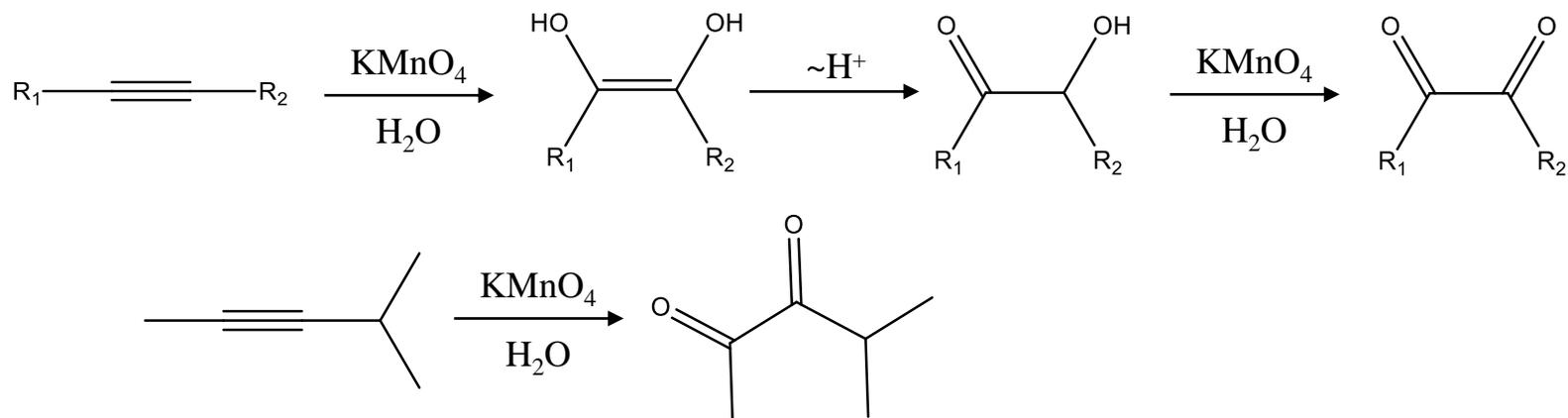
Чтобы восстановить алкин до алкена, используют «отравленные катализаторы» - катализаторы Линдлара: палладий, нанесённый на карбонат кальция и дезактивированный ацетатом свинца, или палладий на сульфате бария, дезактивированный хинолином.



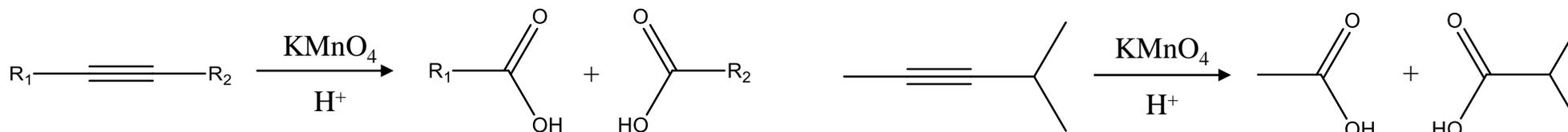
При восстановлении образуется цис-алкен, поскольку водороды присоединяются с одной стороны.

# Окисление алкинов

Алкины окисляются теми же реагентами, что и алкены. При мягком окислении образуются diketоны:



В более жёстких условиях происходит разрыв C-C связи и образуются кислоты:



Озонолиз алкинов обычно приводит к образованию кислот.

# Ацетилениды



Если один из заместителей при тройной связи – водород, то это соединение проявляет свойства С-Н кислоты:



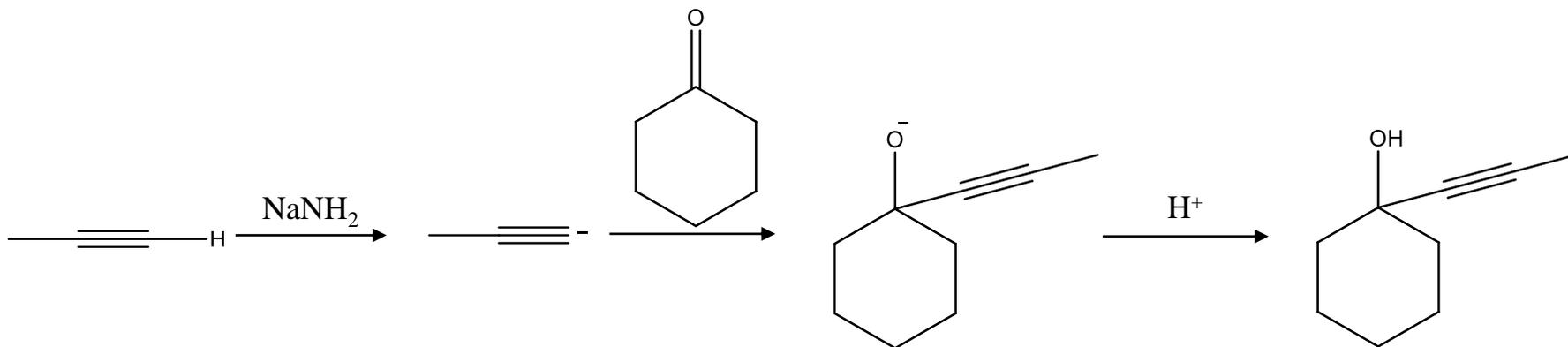
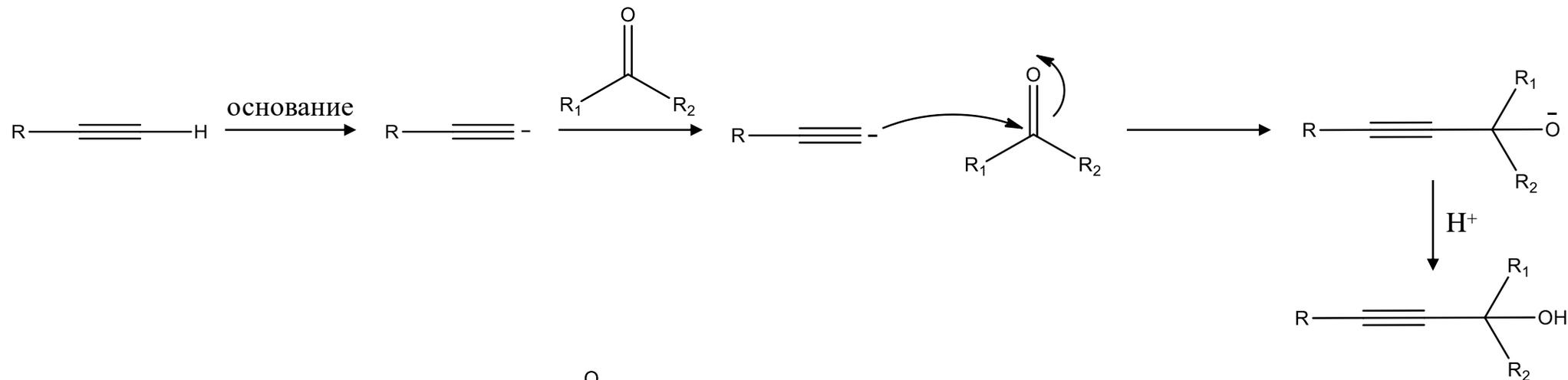
Кислотность терминальных алкинов связана с устойчивостью образующегося аниона. Поскольку две р-орбитали концевого углерода задействованы в образовании  $\pi$ -связи, образующийся анион локализован на орбитали, в которой огромный вклад имеет s-орбиталь углерода. Кроме того, эта орбиталь перпендикулярна  $\pi$ -связям алкина и находится на удалении от прочих заместителей – поэтому отсутствует отталкивание от других связей.



Ацетилениды меди и серебра выпадают в осадок – данная реакция служит качественной на терминальную тройную связь.

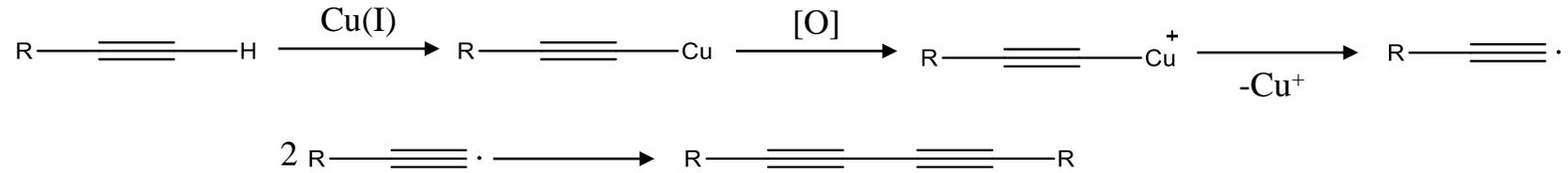
# Реакция Фаворского

Ацетилениды, как и прочие металлоорганические соединения, способны присоединяться к  $\pi$ -связи кетонов с образованием спиртов.

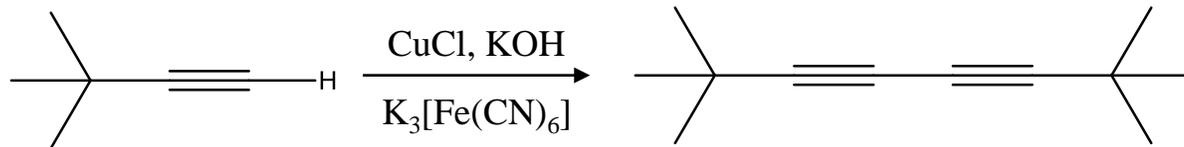
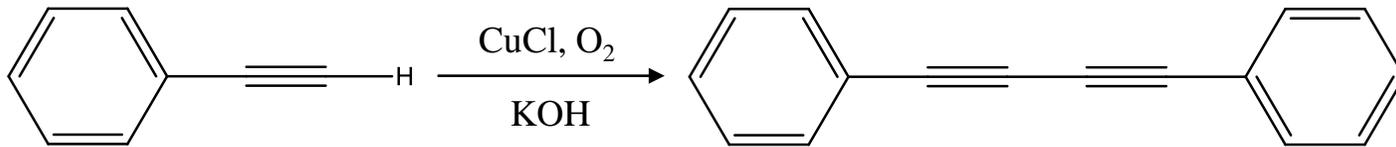


# Сочетание Глазера

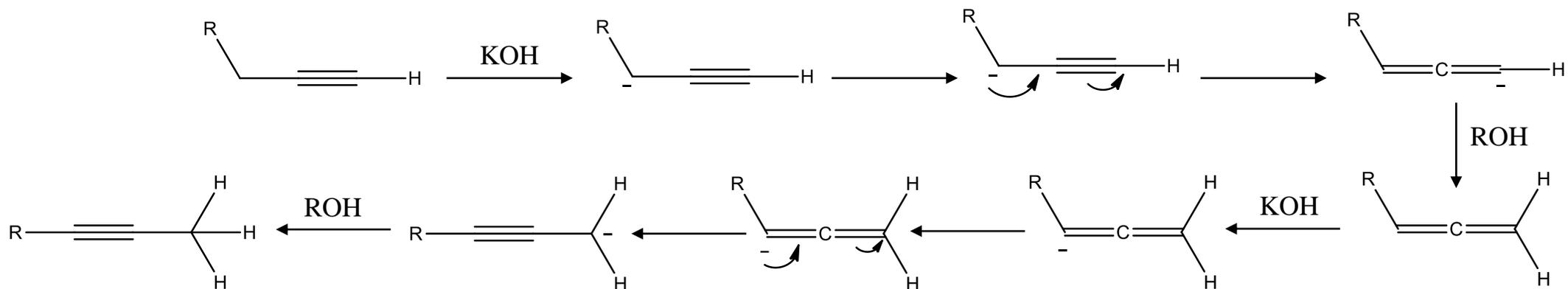
Окислительная димеризация алкинов, катализируемая солями Cu(I).



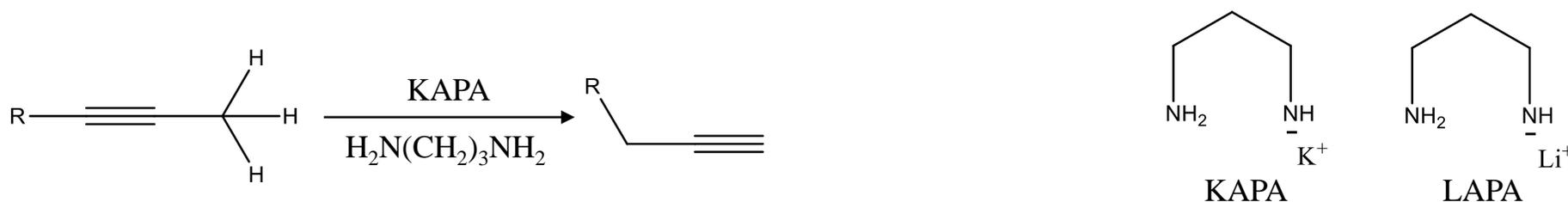
В качестве окислителя может выступать кислород воздуха или красная кровяная соль.



# Ацетилен-алленовая перегруппировка

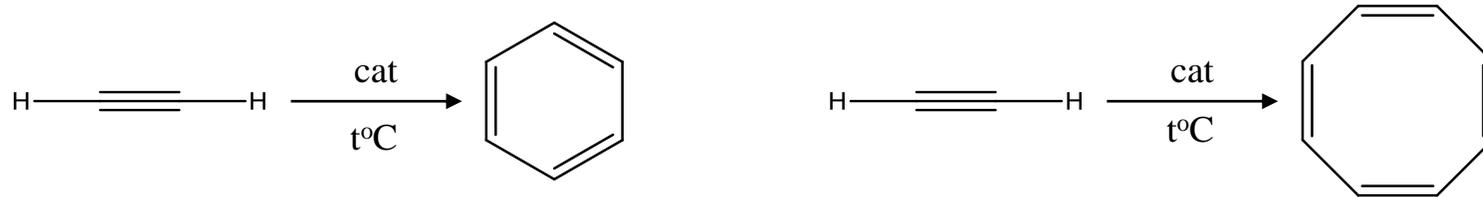


При длительном выдерживании алкинов в щелочных растворах происходит миграция тройной связи. В равновесной смеси доминирует изомер, в котором тройная связь находится в середине молекулы, поскольку из-за эффекта гиперконъюгации замещённые алкины более устойчивы.

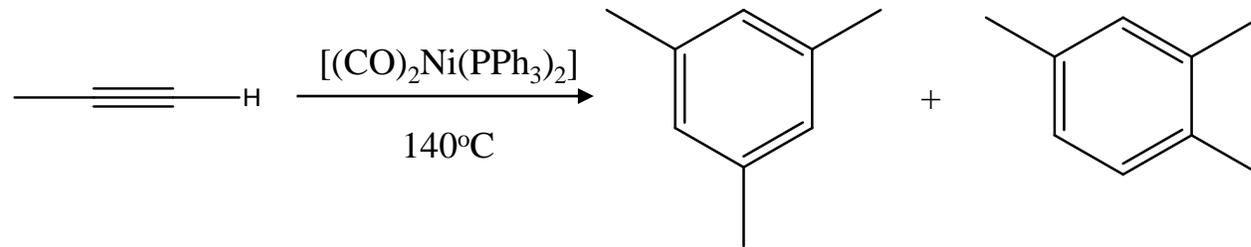


Для образования терминальных алкинов используют калиевую или литиевую соль диаминопропана (КАРА и LAPA). Равновесие смещается за счёт того, что образующиеся ацетилиниды калия и лития нерастворимы в диаминопропане.

# Олигомеризация алкинов



Катализатором тримеризации алкинов может выступать активированный уголь, более современный вариант – карбонильные комплексы никеля или кобальта, например  $[(\text{CO})_2\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]$  или  $[(\text{CO})_2\text{CoCp}_2]$ . При тримеризации несимметричных алкинов возможно образование нескольких продуктов.



Для тетрамеризации используют соли никеля, например, ацетат  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$  или ацетилацетонат  $\text{Ni}(\text{AcAc})_2$ .

