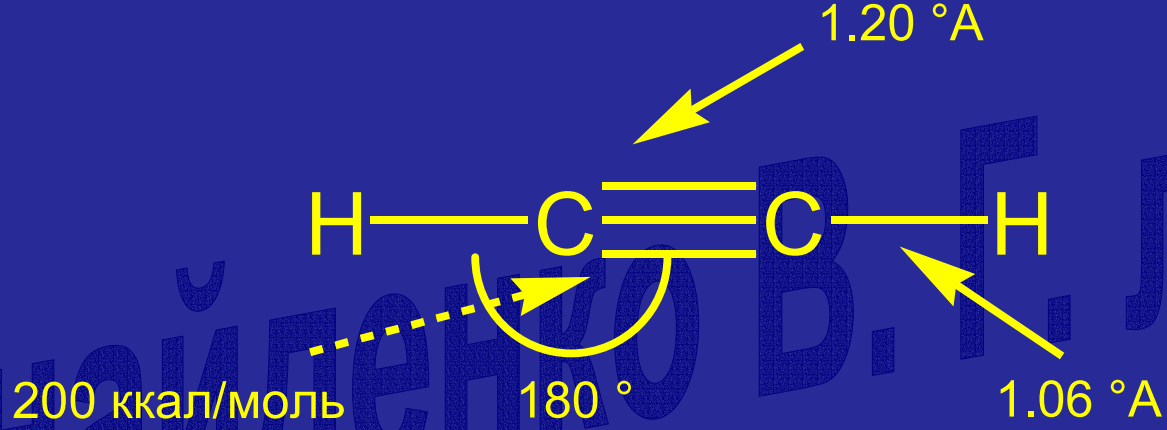


Лекция 11

Ацетилены. Реакционная способность. Аллены

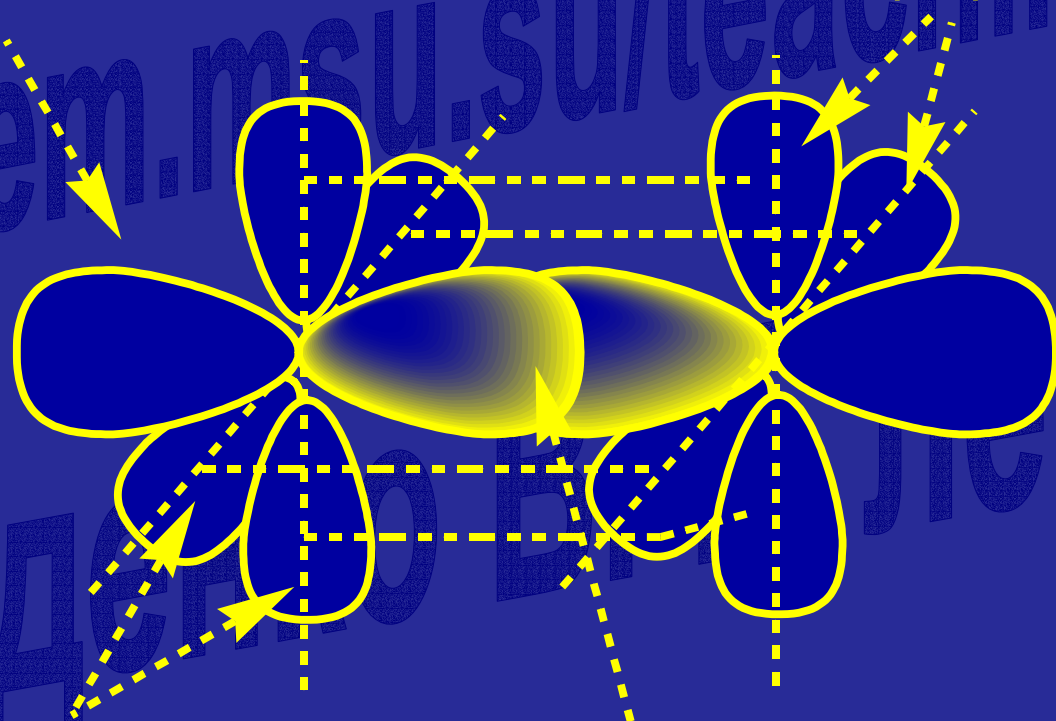
- ◆ Varietas delectat
- ◆ Разнообразие доставляет удовольствие

◆ Химические свойства алкинов. Электрофильное присоединение к алкинам. Сравнение реакционной способности алкинов и алкенов. Галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация алкинов (М.Г. Кучеров), присоединение карбоновых кислот. Восстановление алкинов до *цис*- и *транс*-алкенов. Гидроборирование алкинов, синтез альдегидов и кетонов. Регио- и стереоселективность в реакциях гидрирования, галогенирования, гидрогалогенирования, гидроборирования, гидратации, присоединения спиртов и тиолов.



sp-1s σ-связь

2p орбитали



2p орбитали

sp-sp σ-связь



R = isopropyl

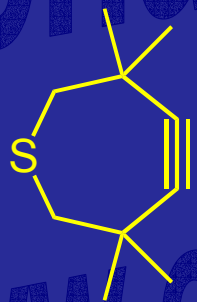
длина связи

1.200

угол

146.8

150.5



1.209

145.5



1.22

159.6

162.2



1.232

158.5

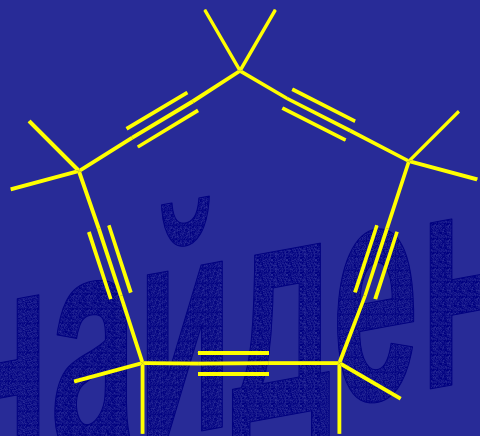


18

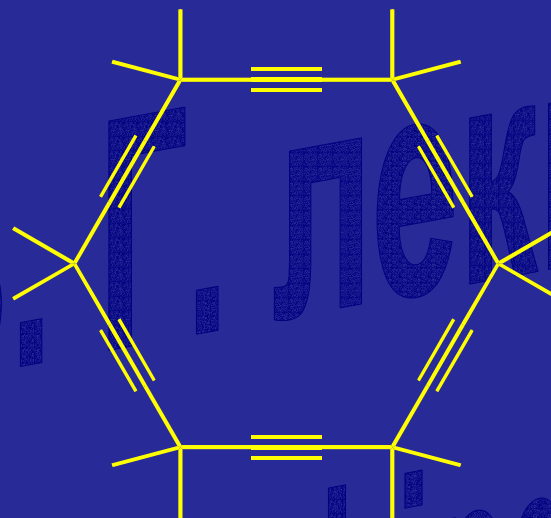
Ненайденко В. Г. лекции

www.chem.msu.ru/teaching/nen

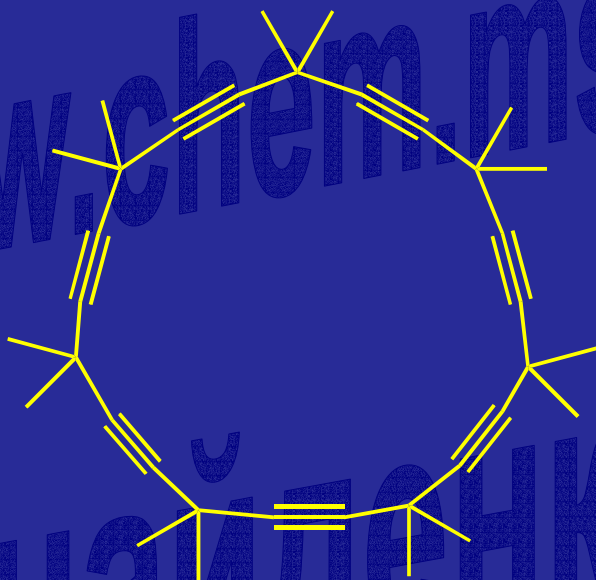
Ненайденко В. Г. лекции



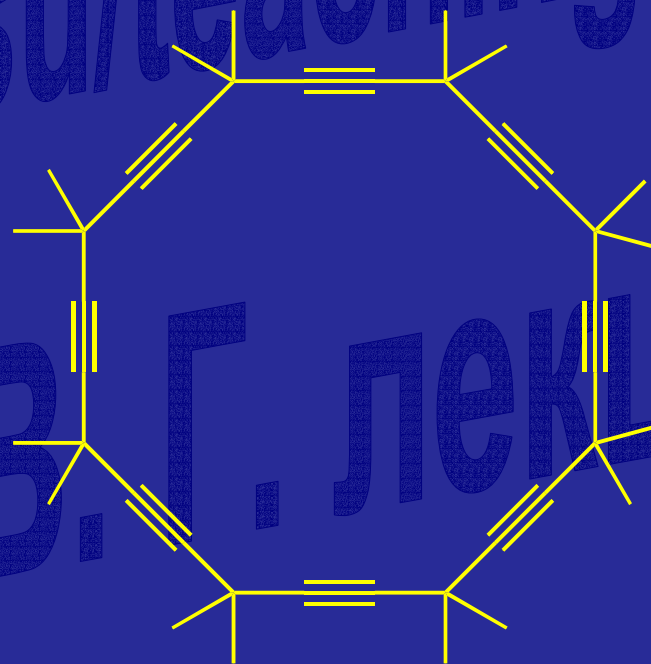
$T_{пл} 201\text{ }^{\circ}\text{C}$



$T_{пл} 249\text{ }^{\circ}\text{C}$



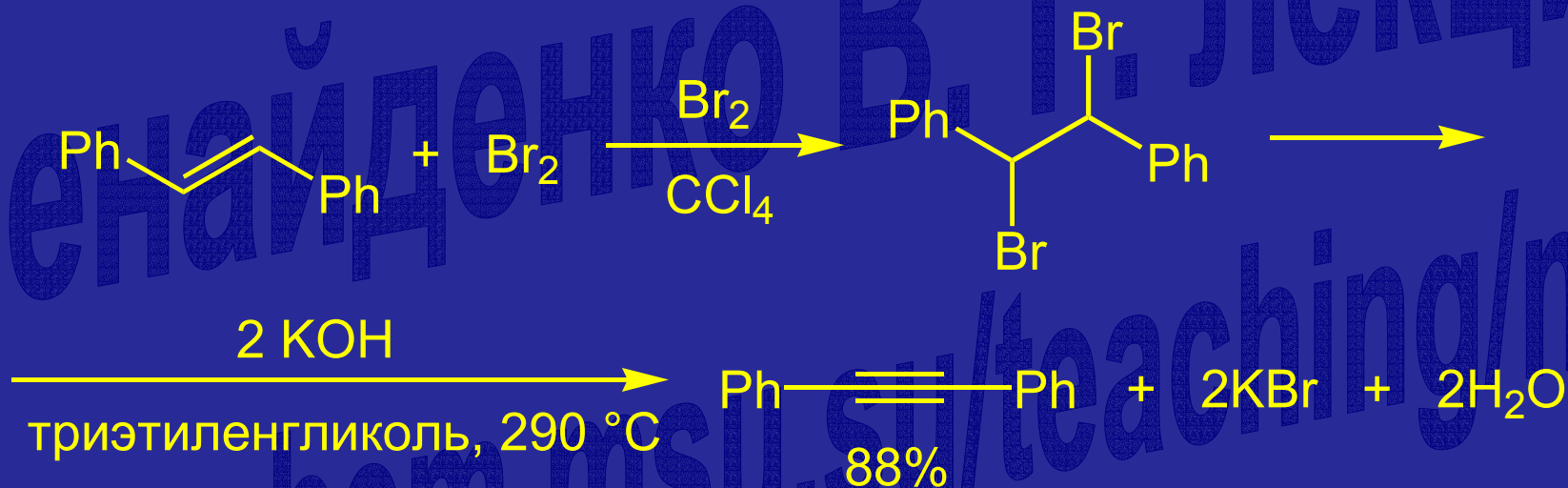
$T_{пл} 173\text{ }^{\circ}\text{C}$



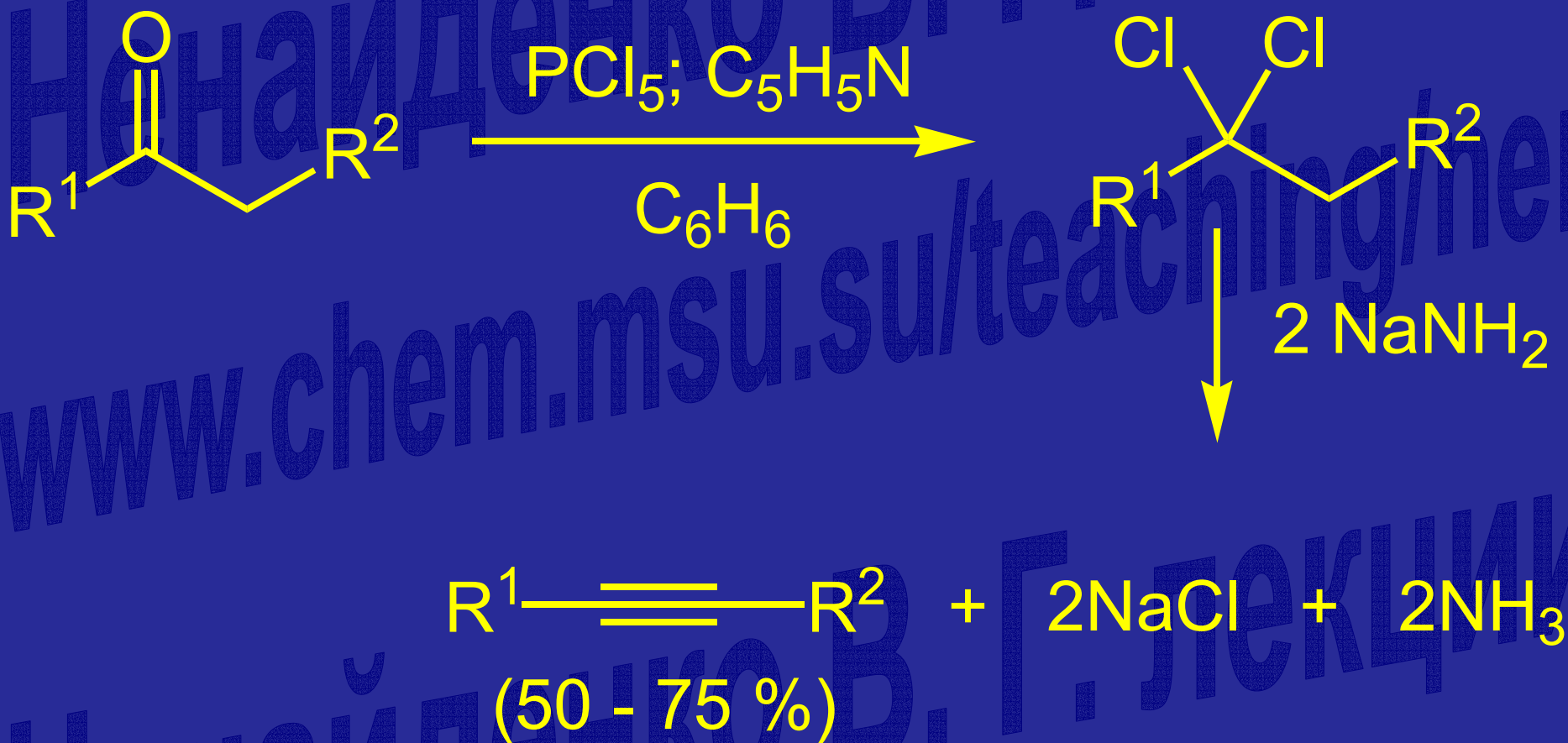
$T_{пл} 189\text{ }^{\circ}\text{C}$

Методы получения ацетиленов

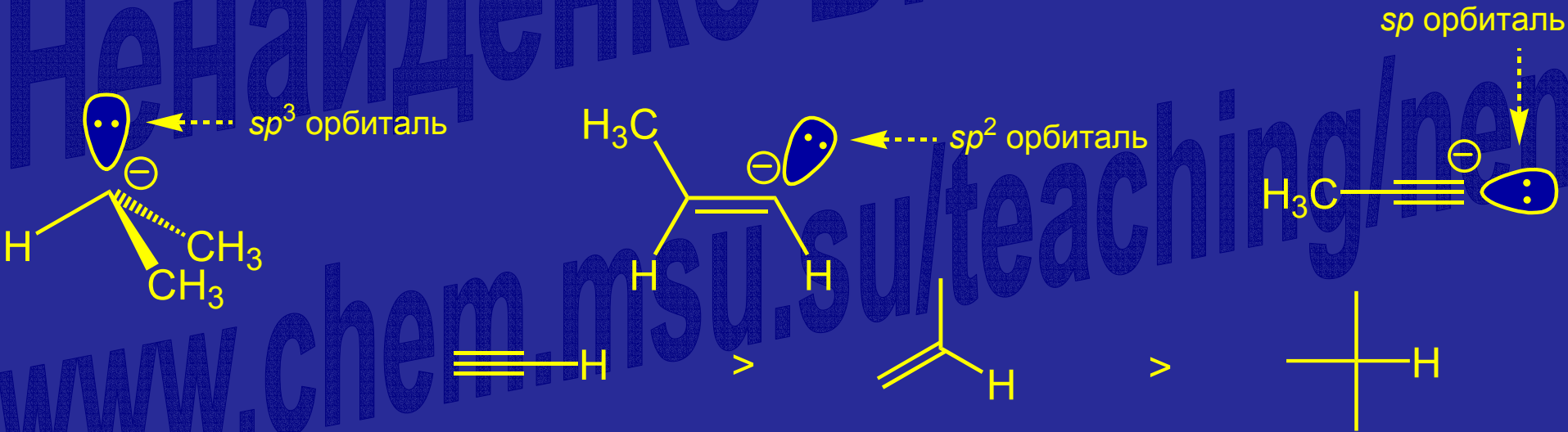
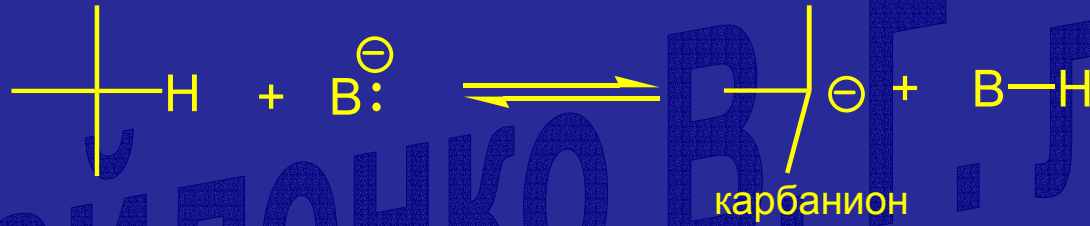
Реакции элиминирования vicинальных дигалогенидов



Реакции элиминирования для геминальных дигалогенидов



Основность карбанионов



ацетиленовый СН

131 ккал/моль

тип углеводорода
примерное pK_a

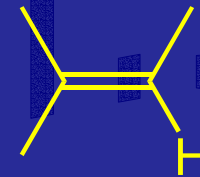


алкин

25

винильный СН

110 ккал/моль



алкен

42

алкильный СН

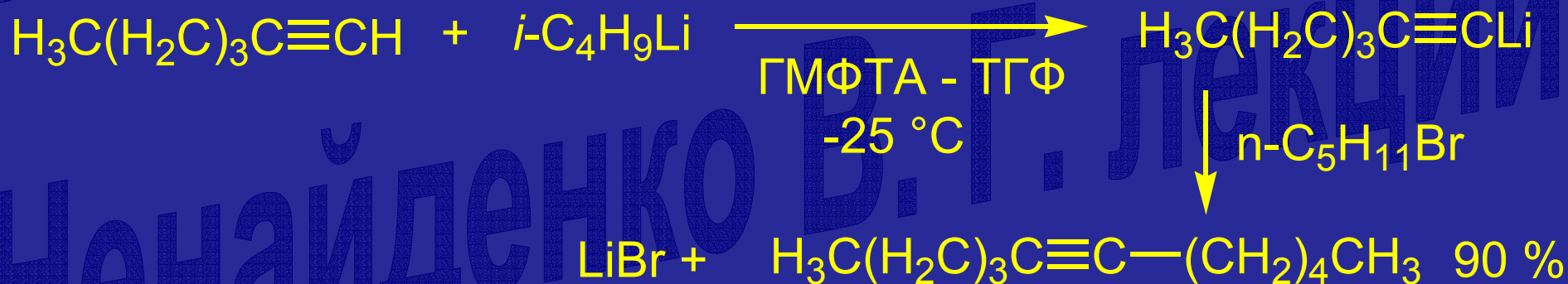
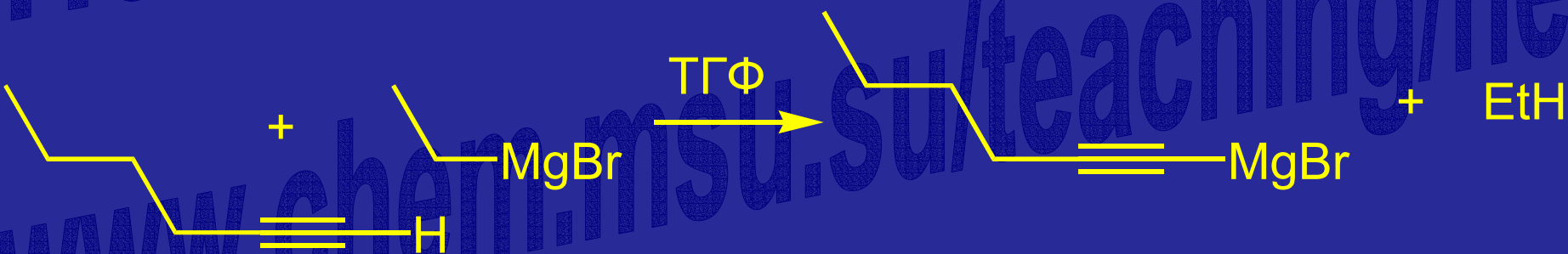
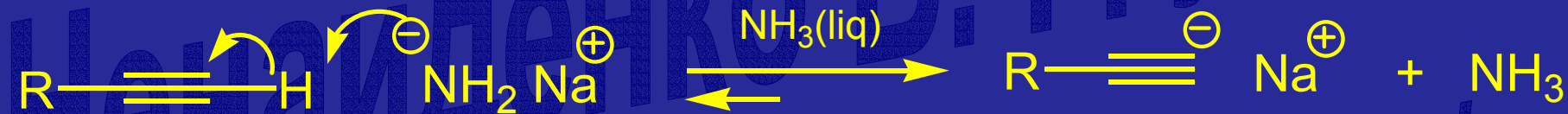
96-100 ккал/моль



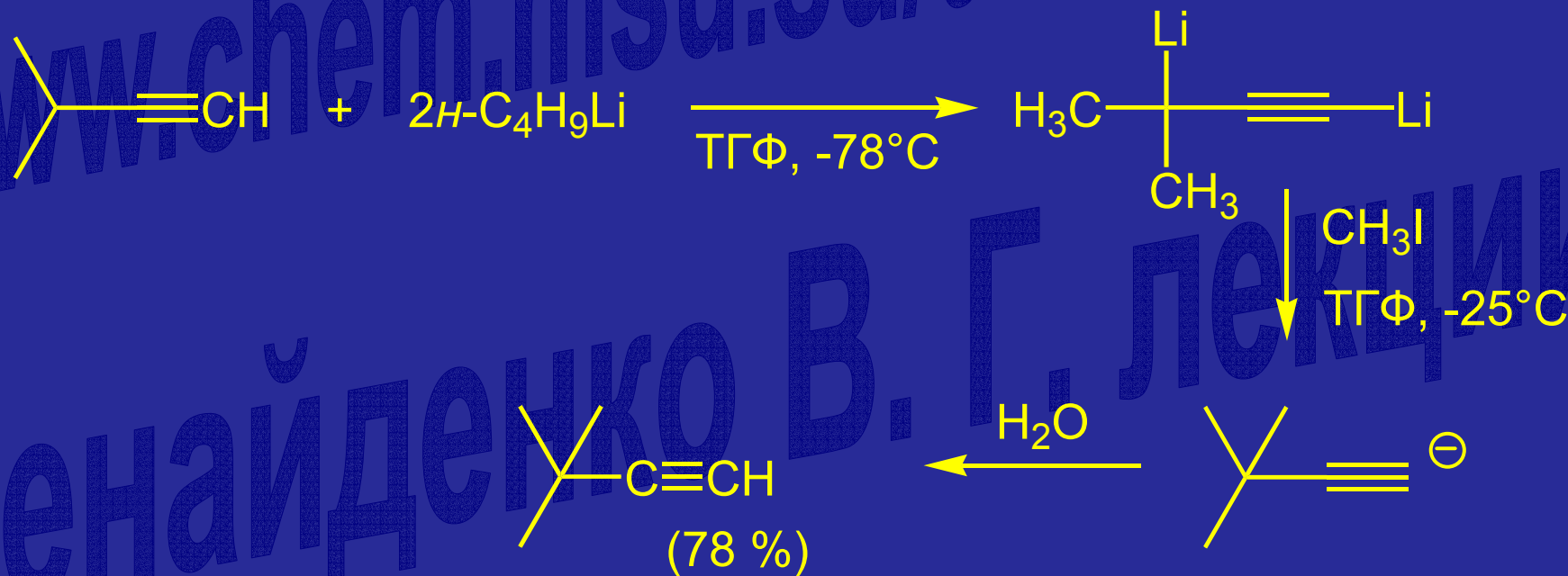
алкан

≥ 55

Получение и алкилирование ацетиленидов

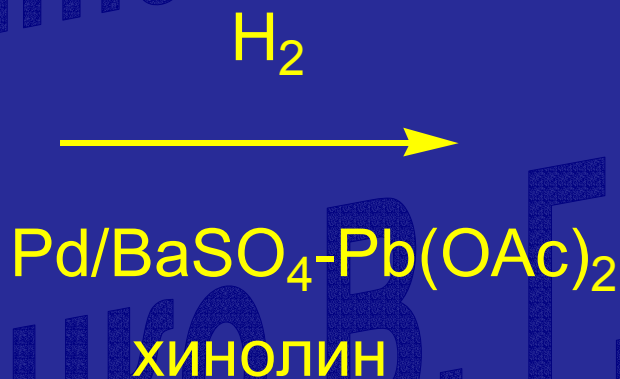


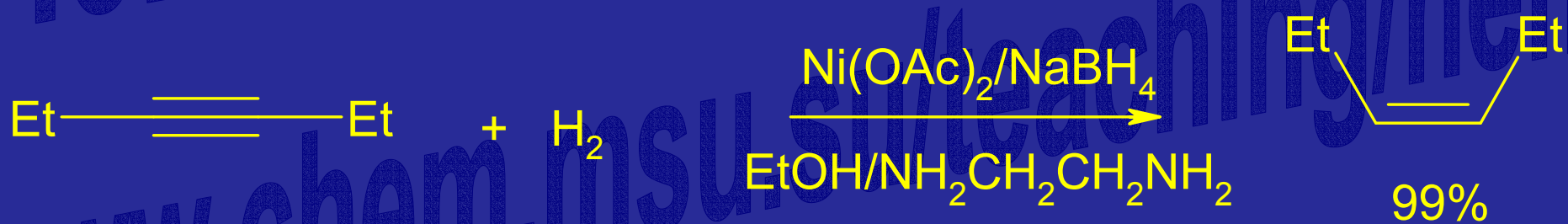
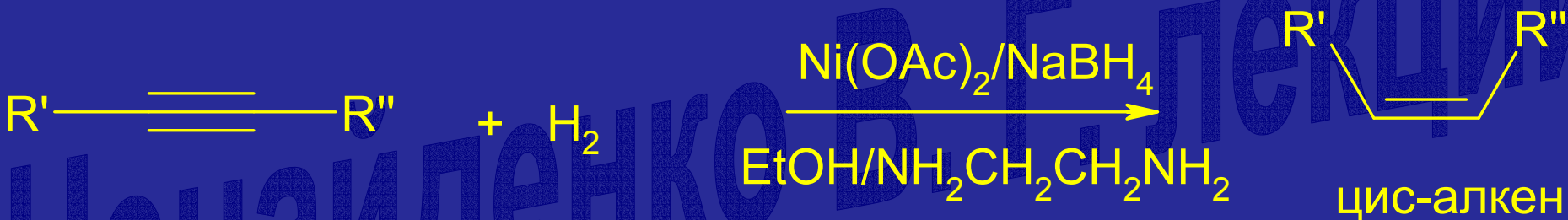
Получение дианионов ацетиленов

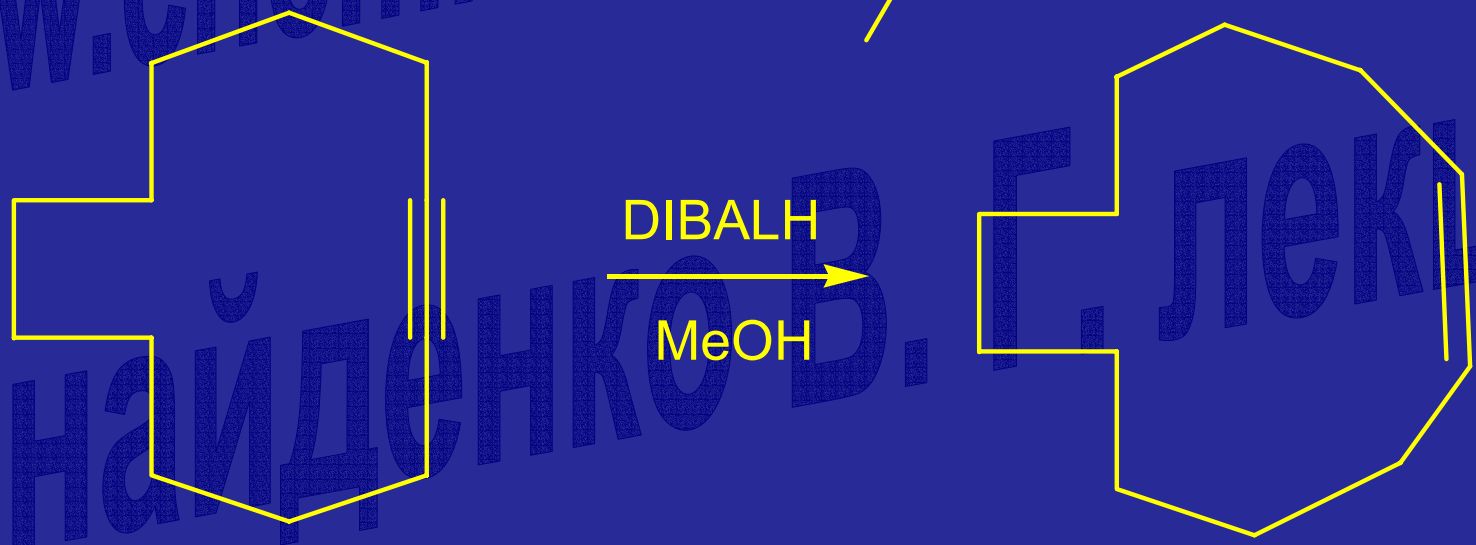
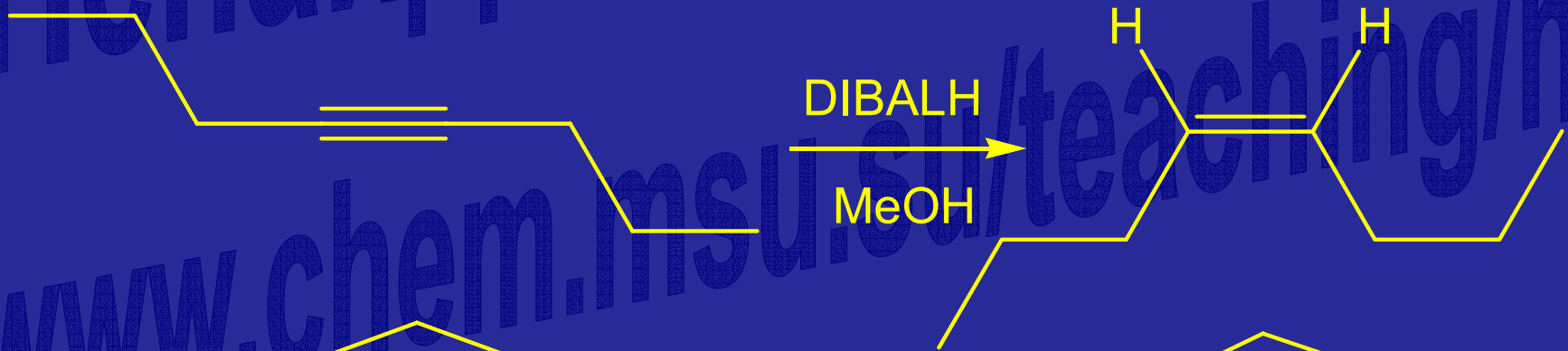
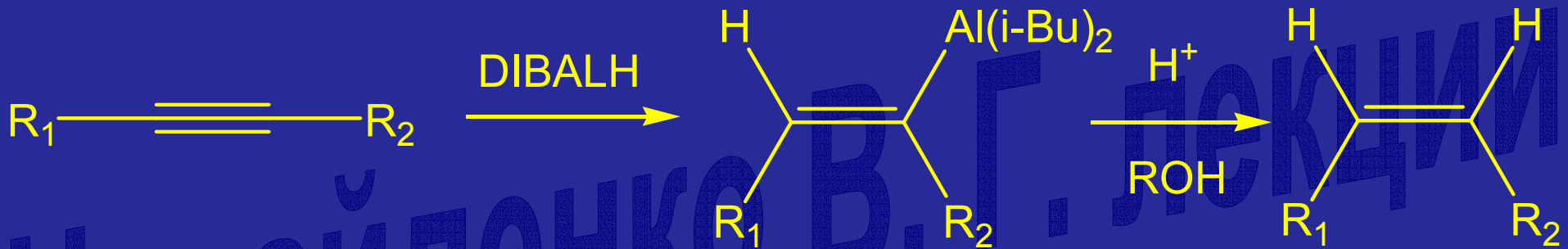


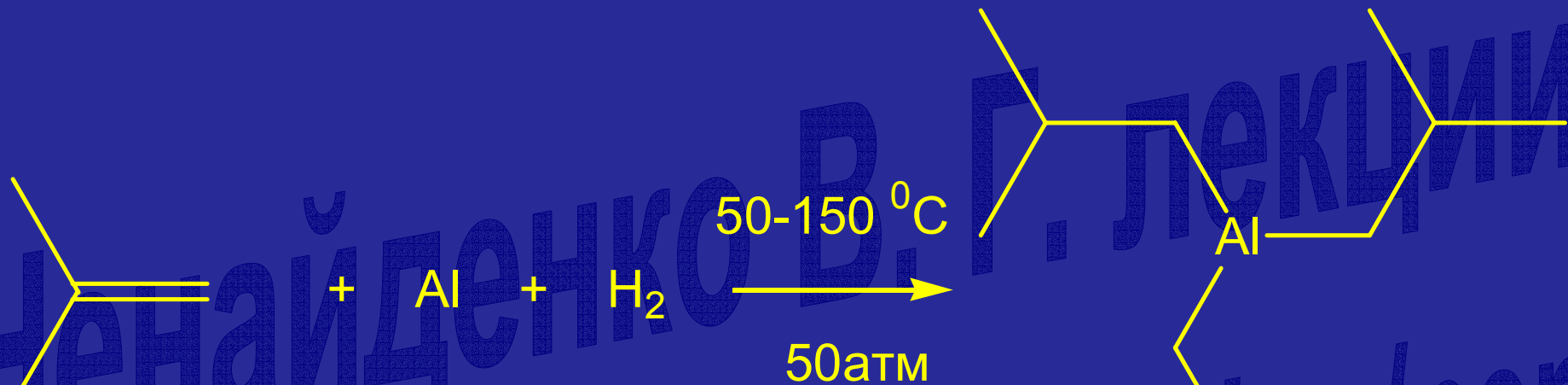
Ацетилены. Реакционная способность

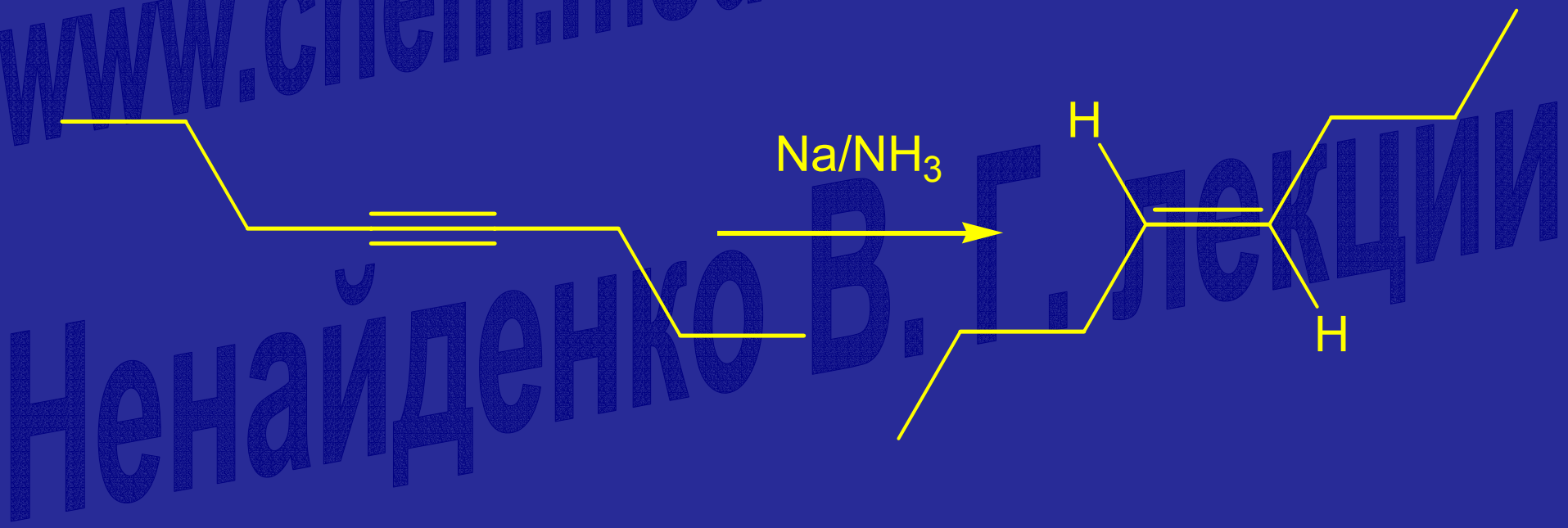
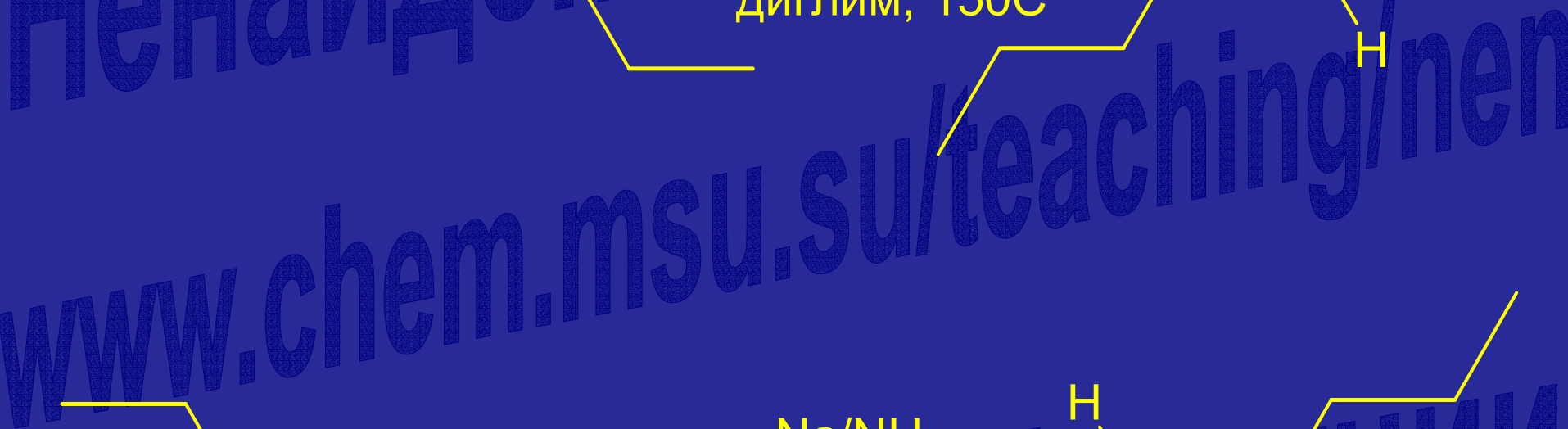
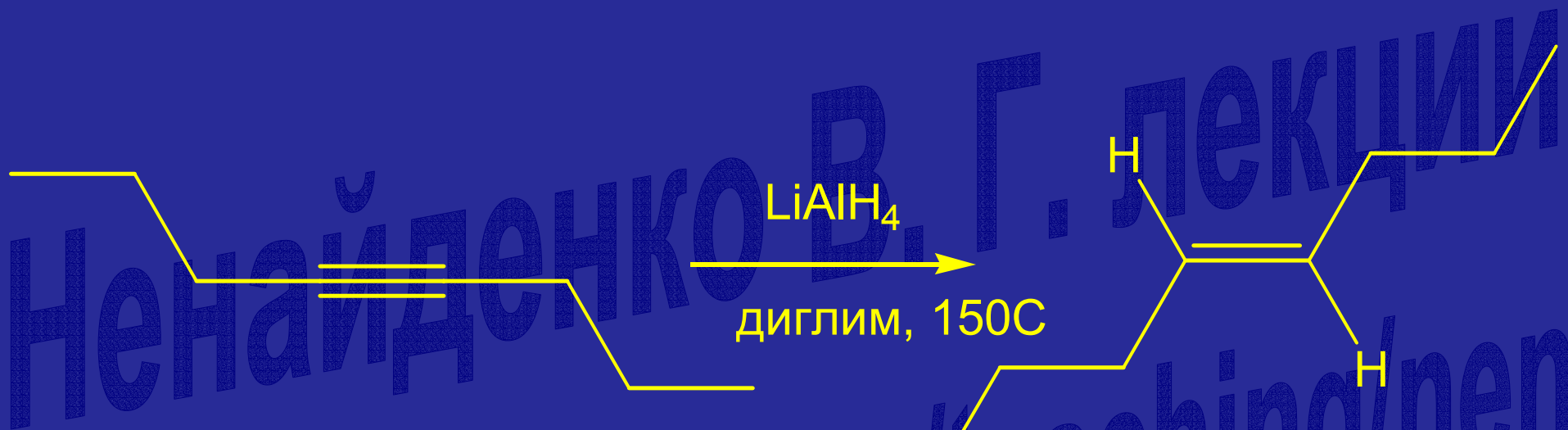
Восстановление

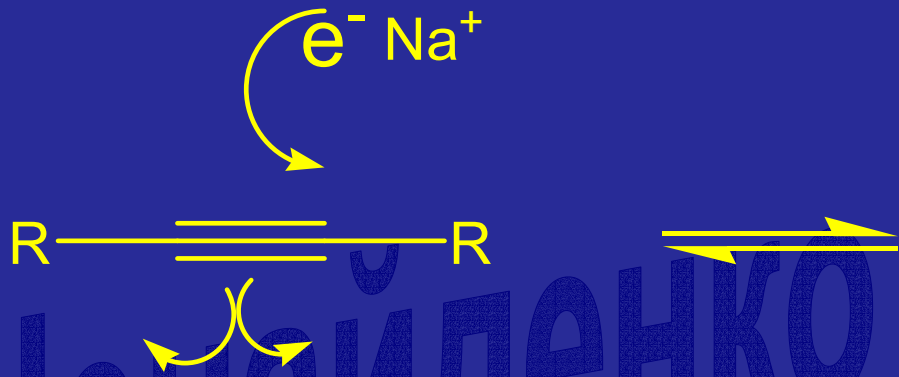




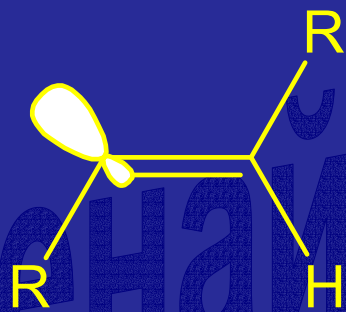
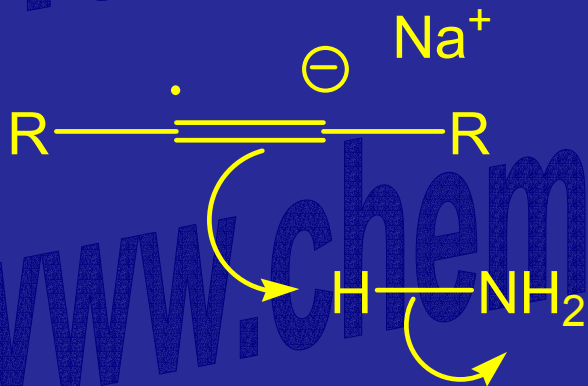




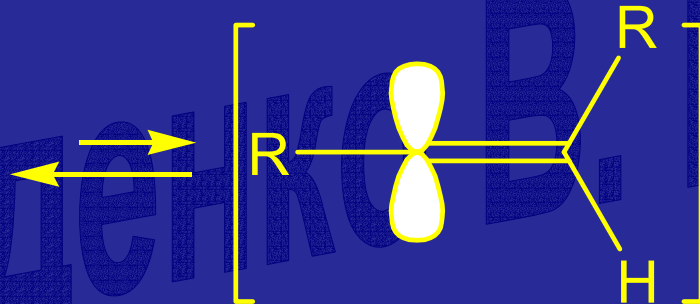




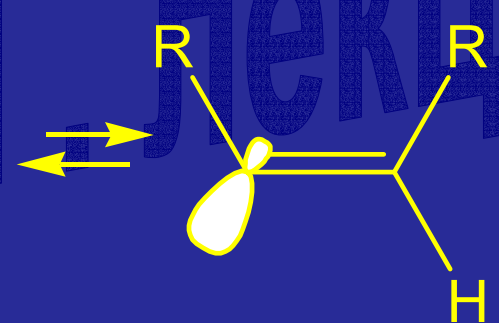
анион - радикал
radical anion



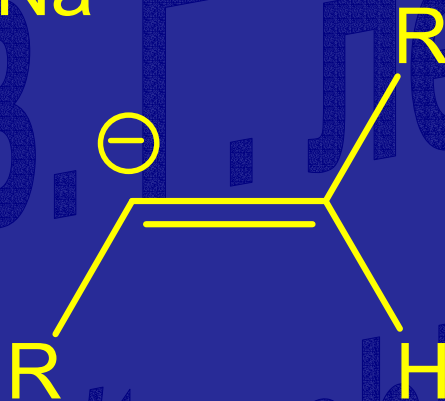
транс радикал



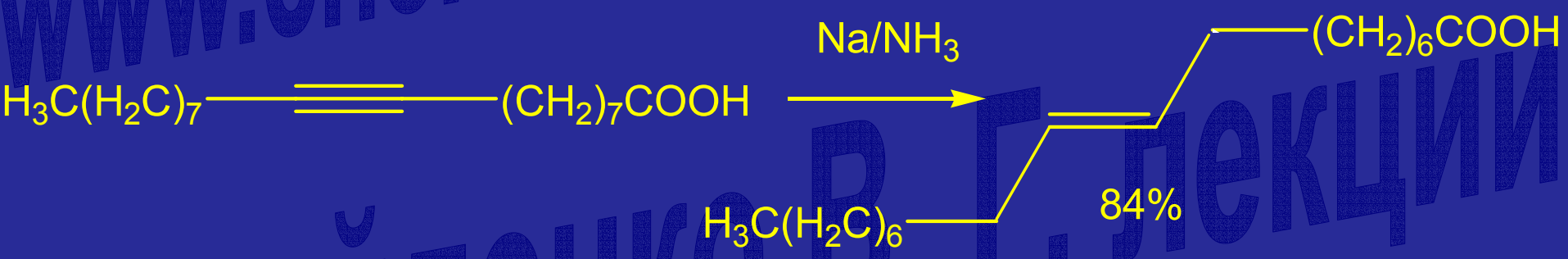
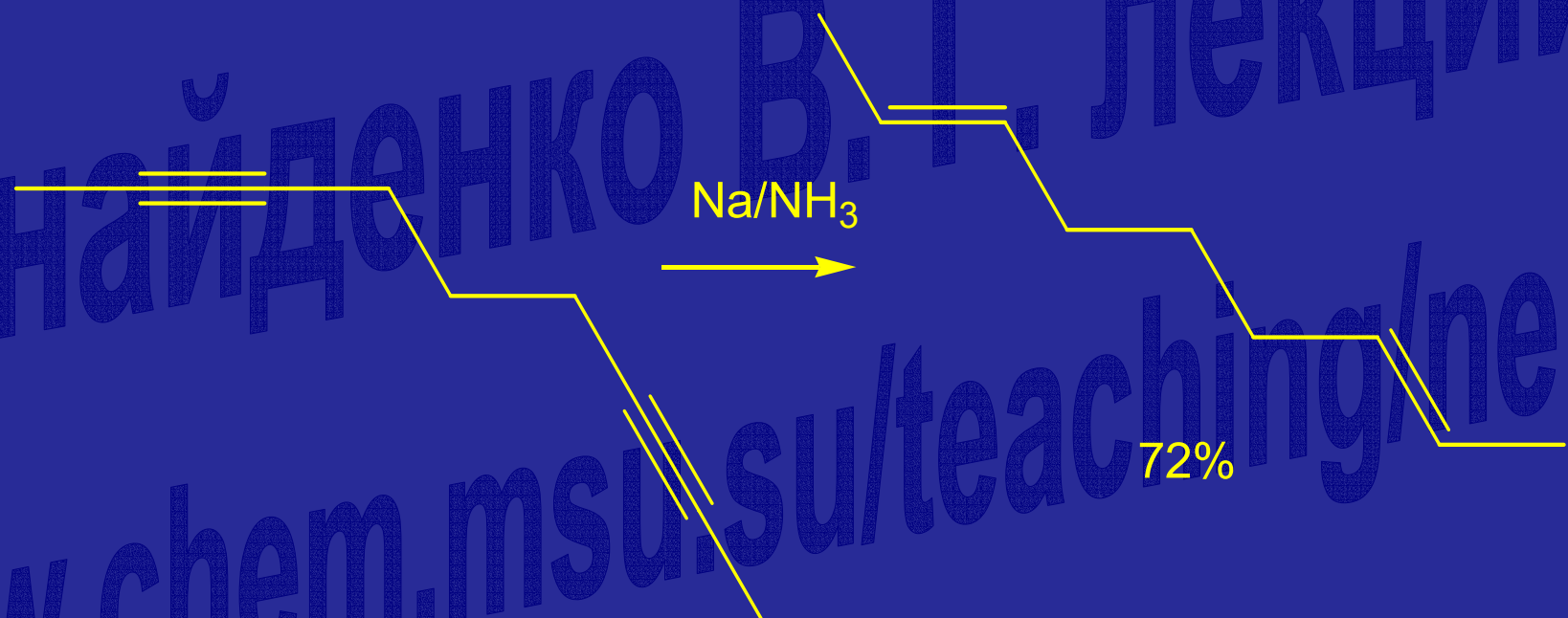
переходное состояние



цис радикал

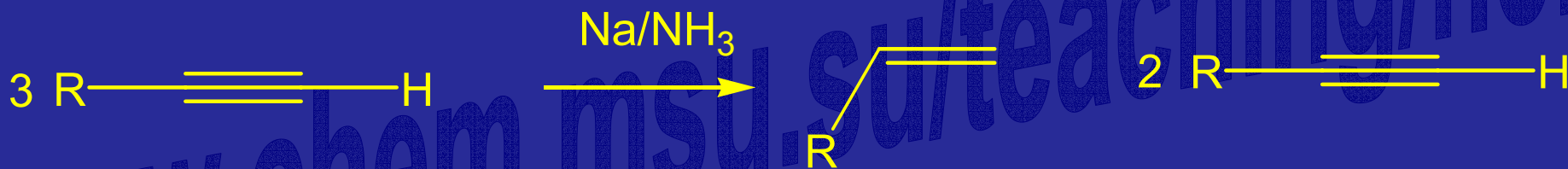


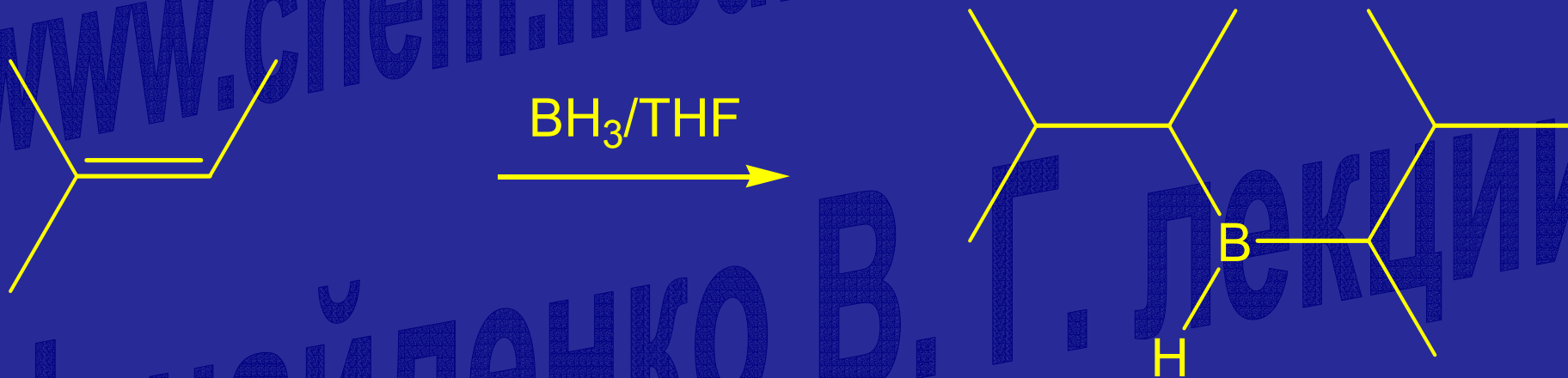
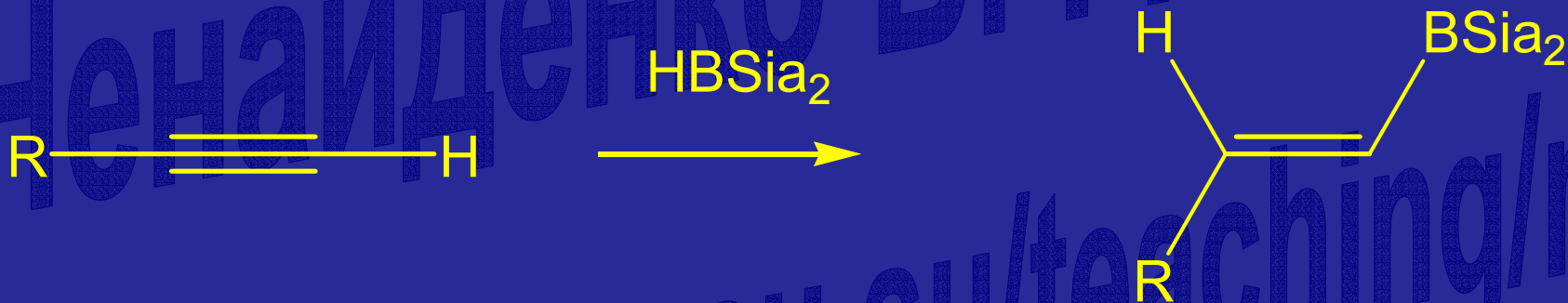
Ненайденко В. Г. лекции
www.chem.msu.su/teaching/nen

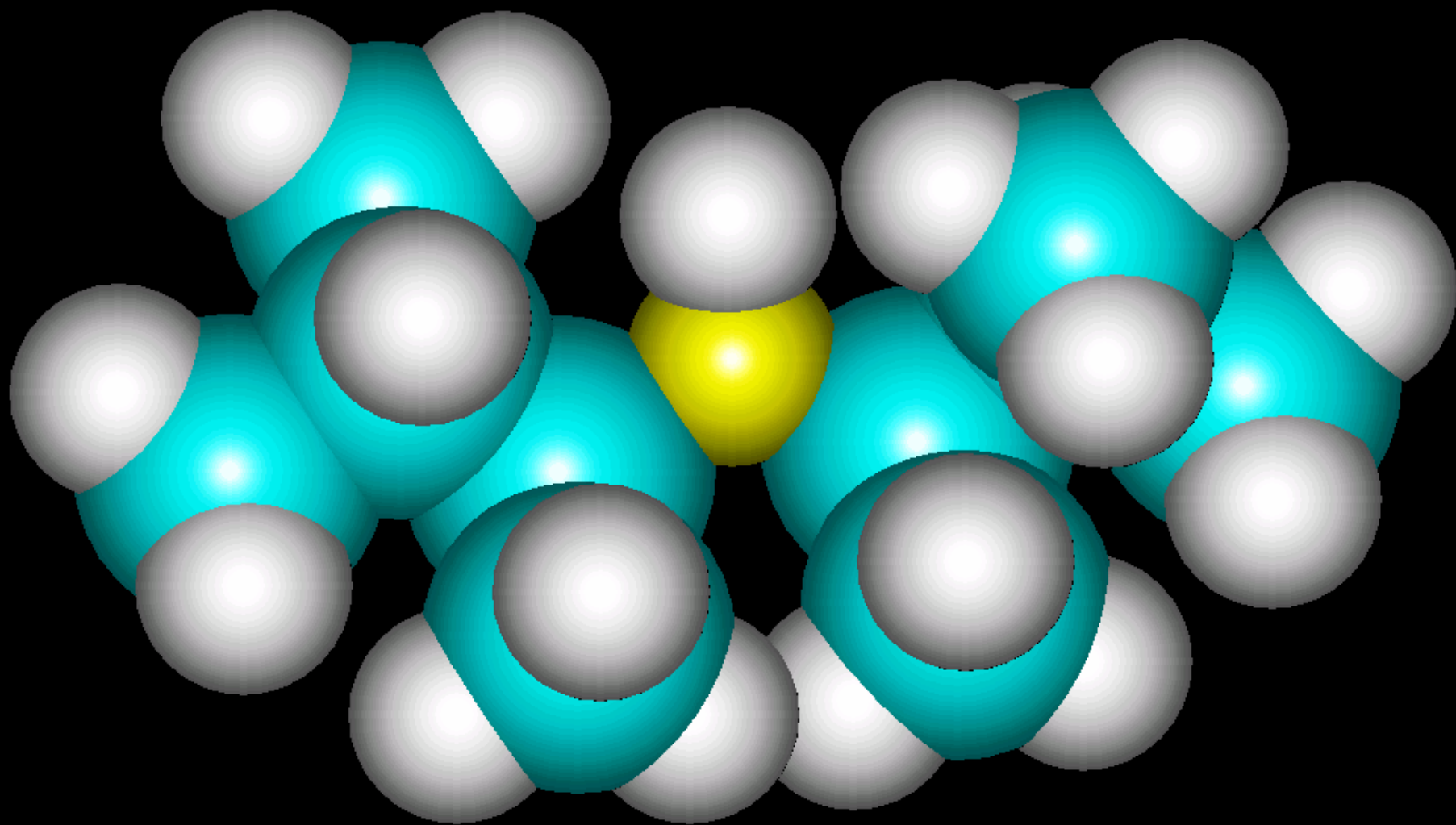


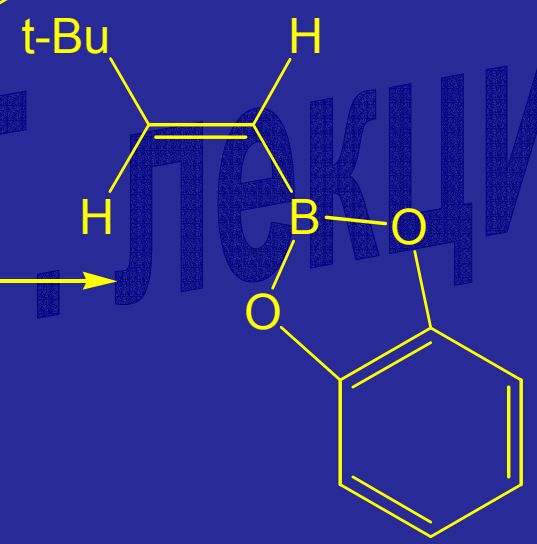
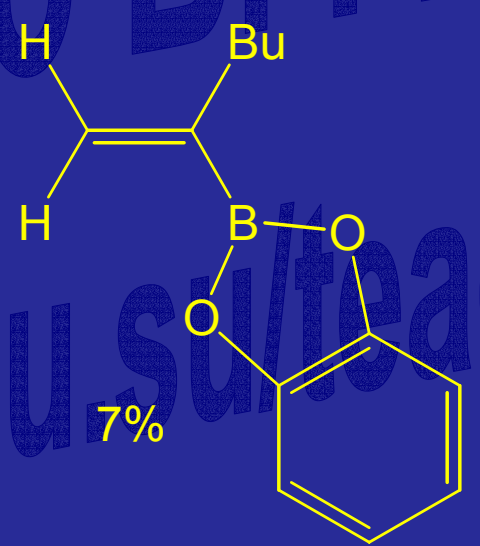
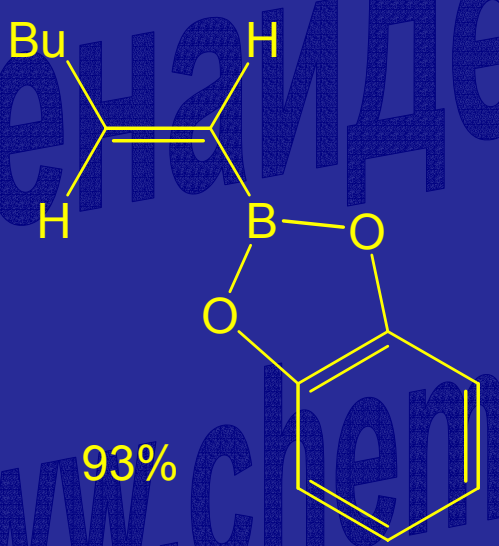
Восстанавливать можно только
нетерминальные ацетилены!

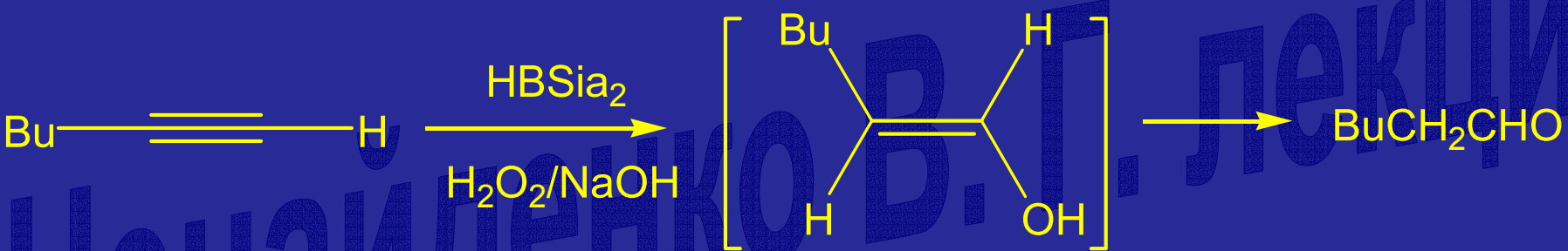
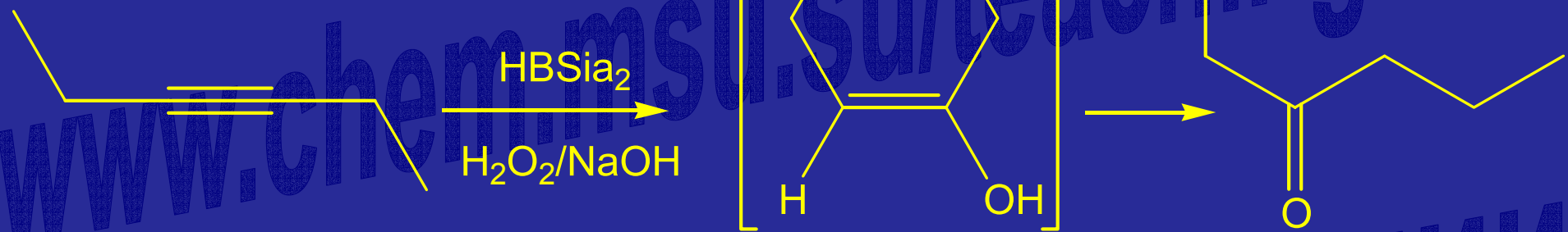
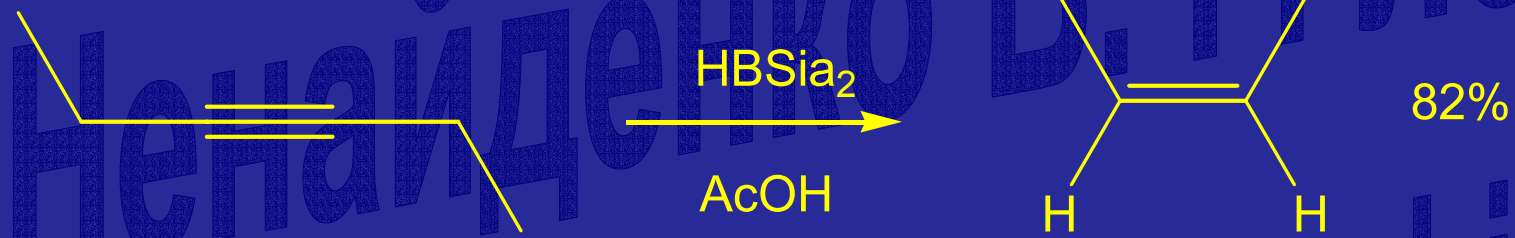
Объясните, почему для терминальных образуется смесь продуктов

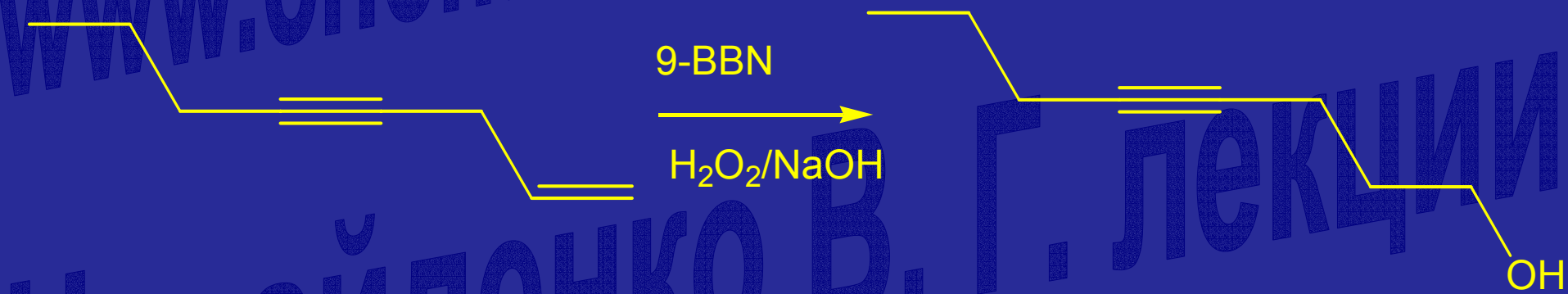
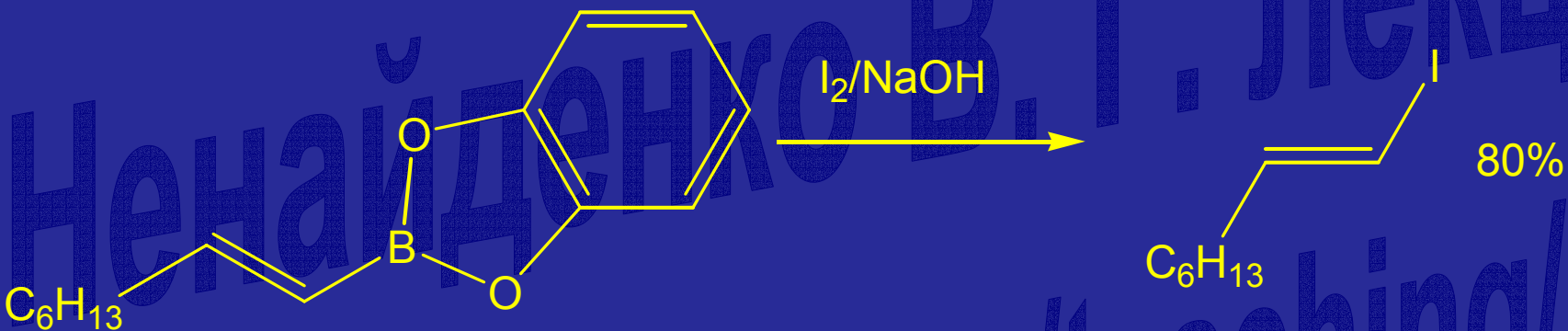


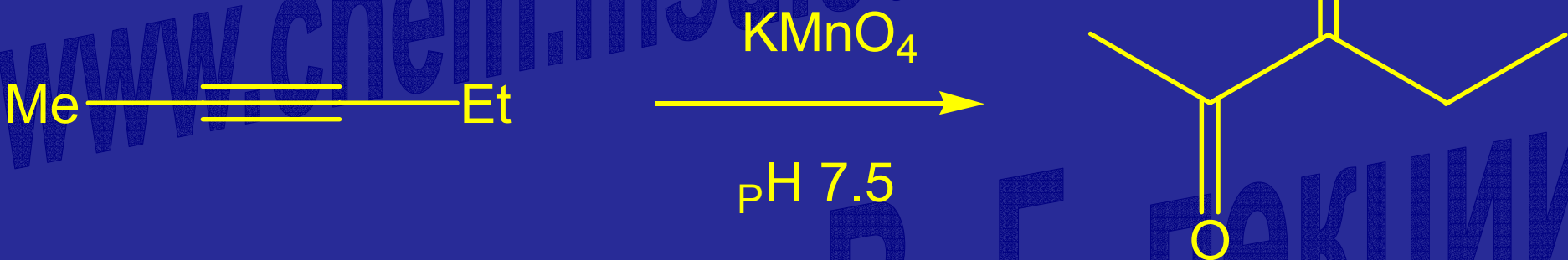
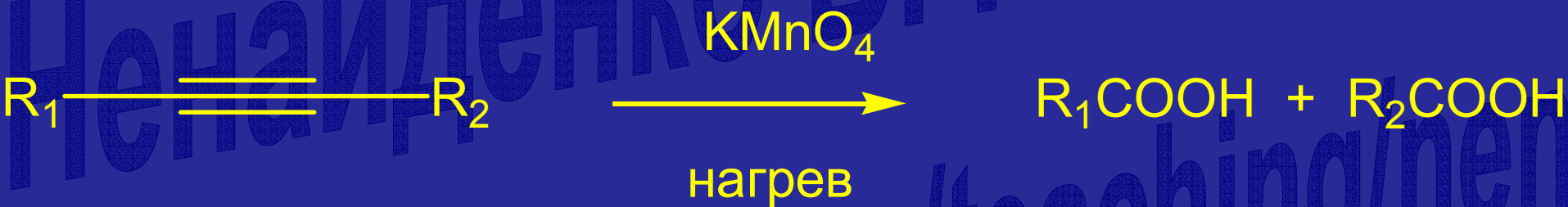


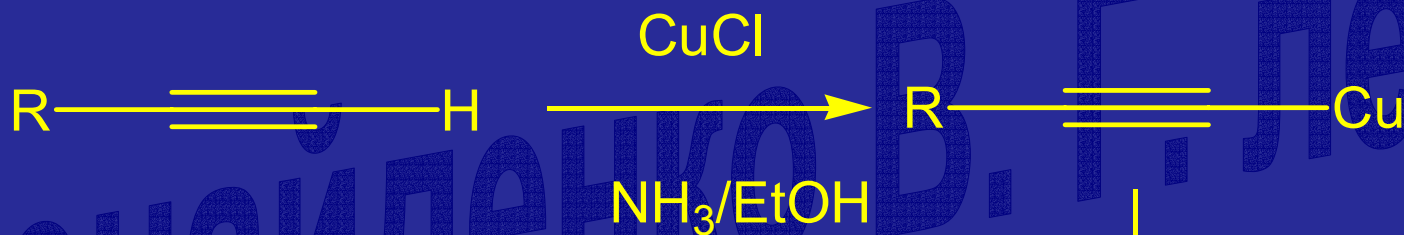


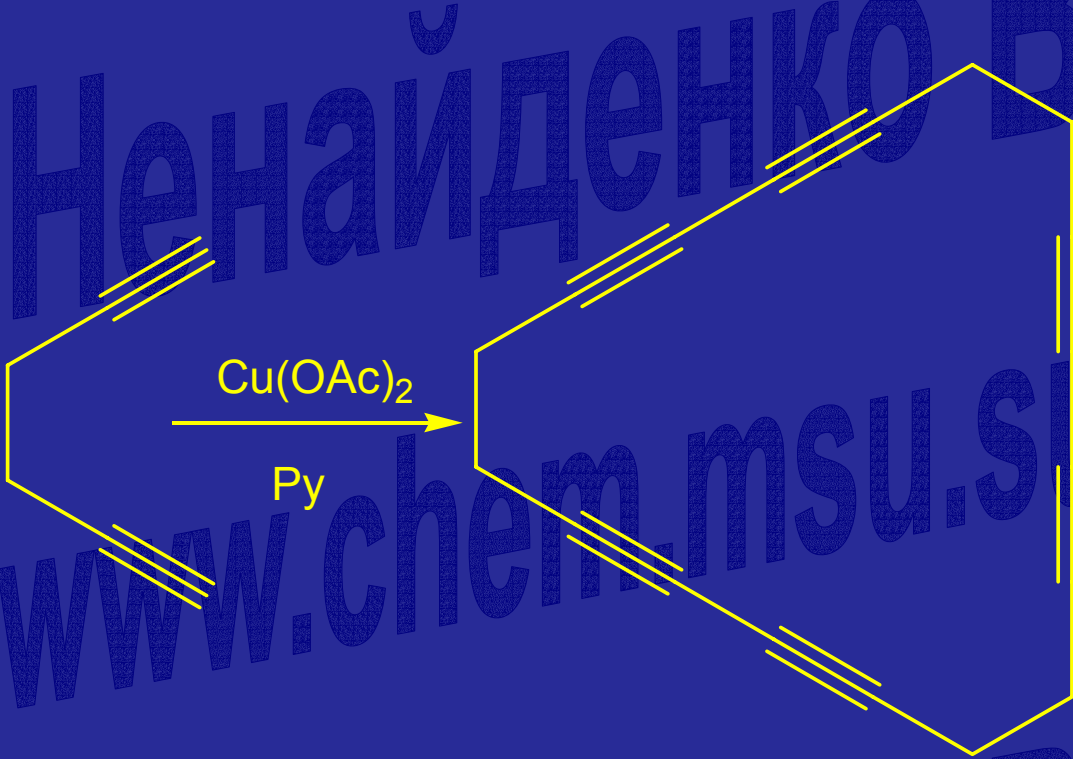












10%

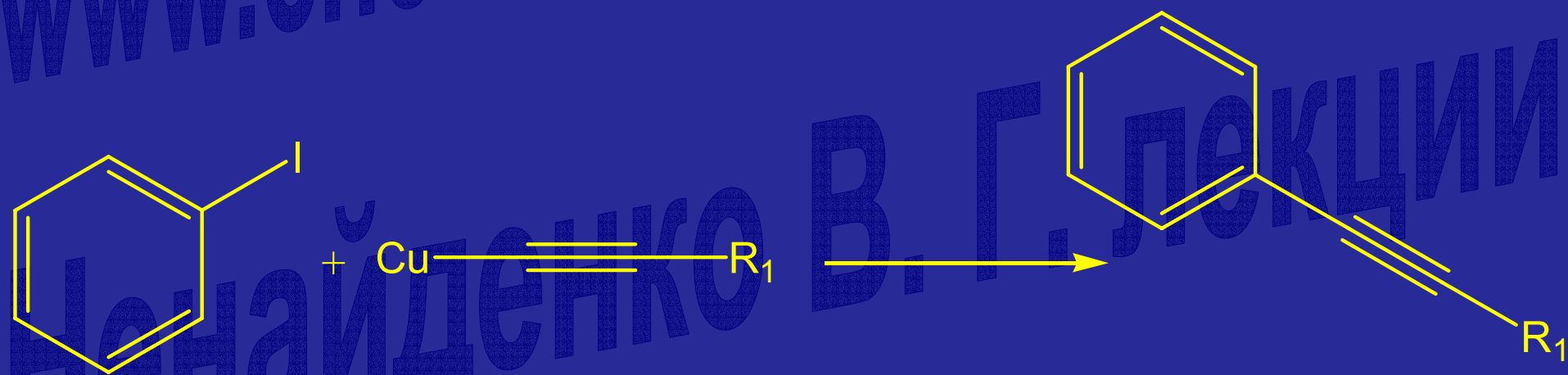
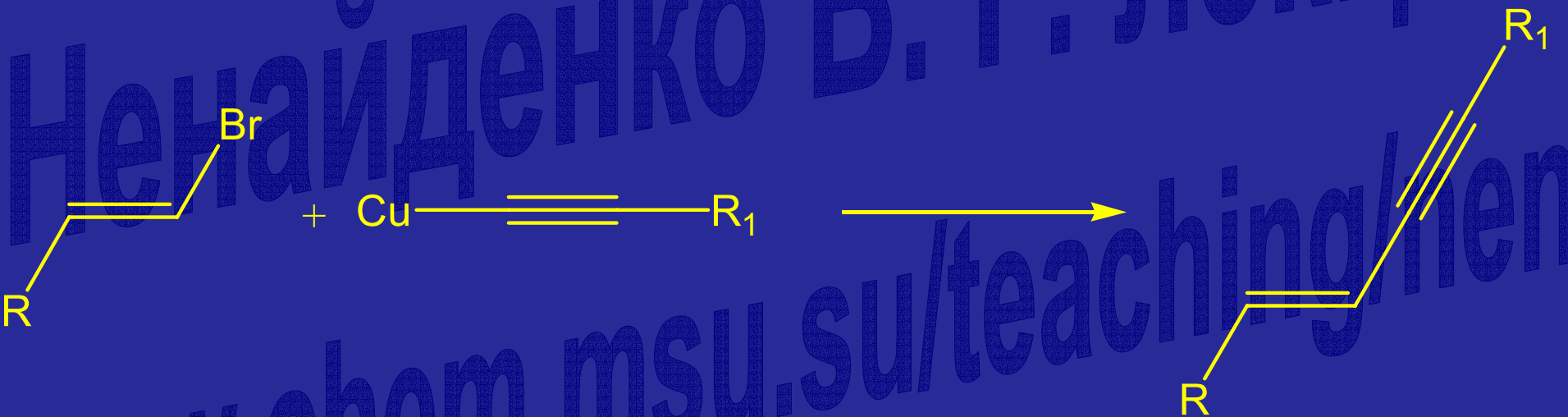


6%

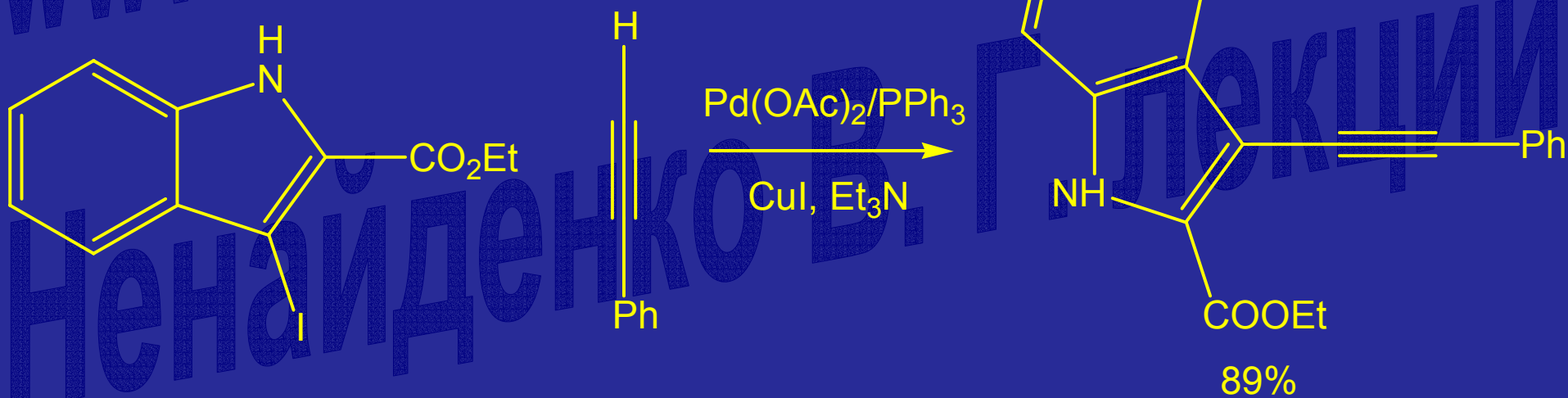
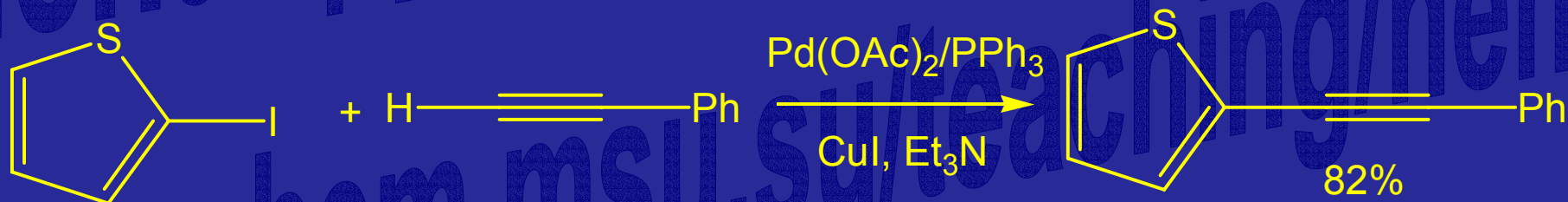
Сочетание по Кадио-Ходкевич



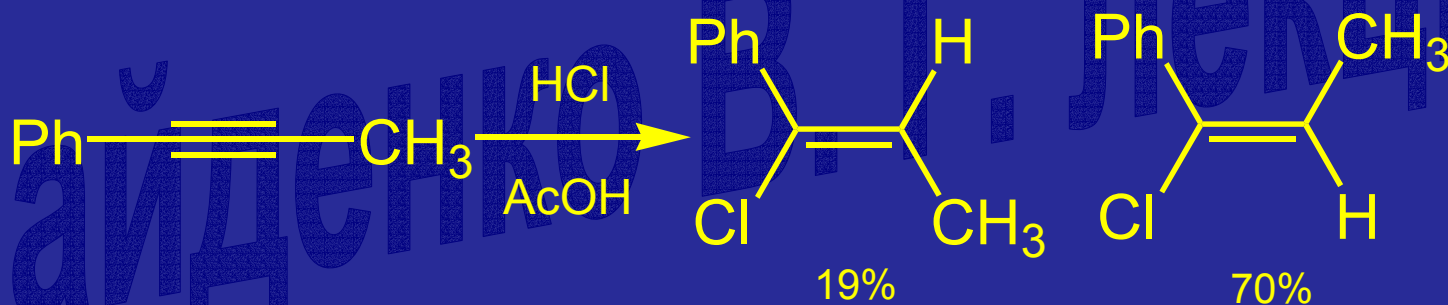
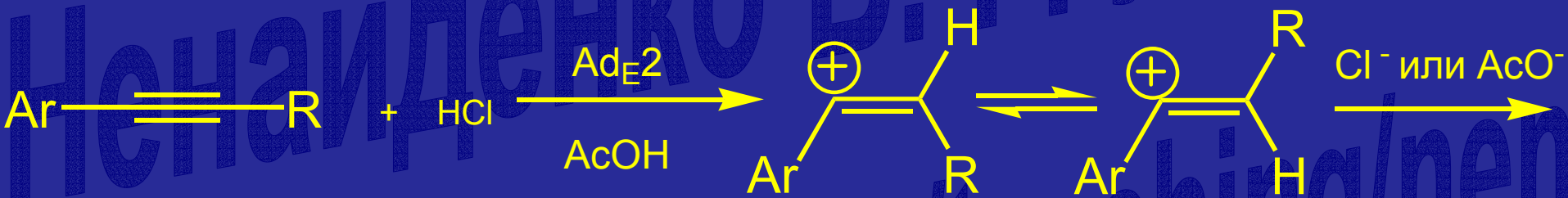
Сочетание по Кастро-Стивенсу

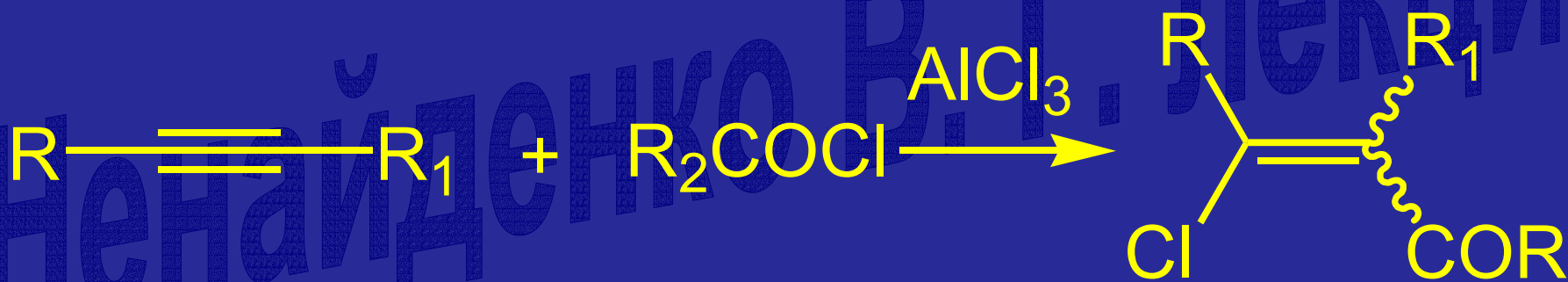
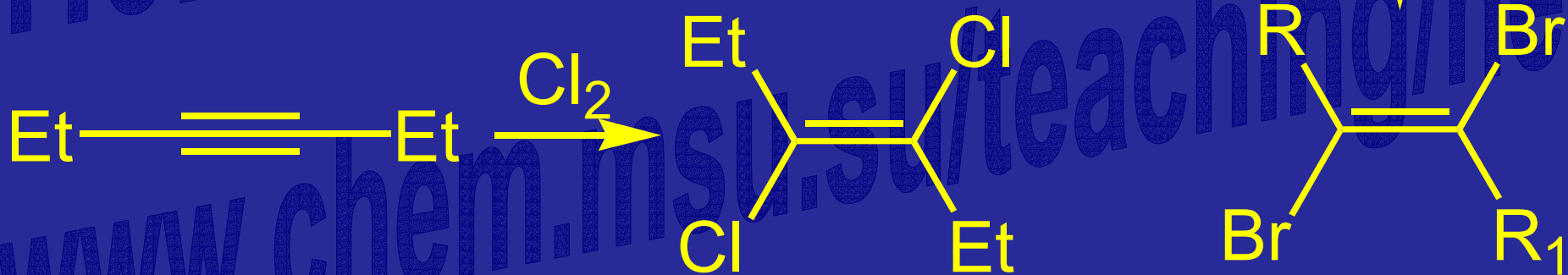
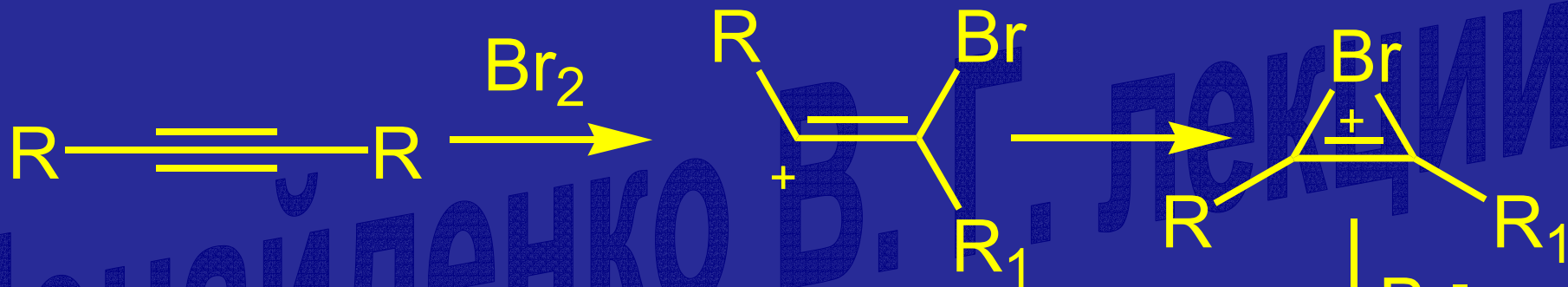


Сочетание Соногашира

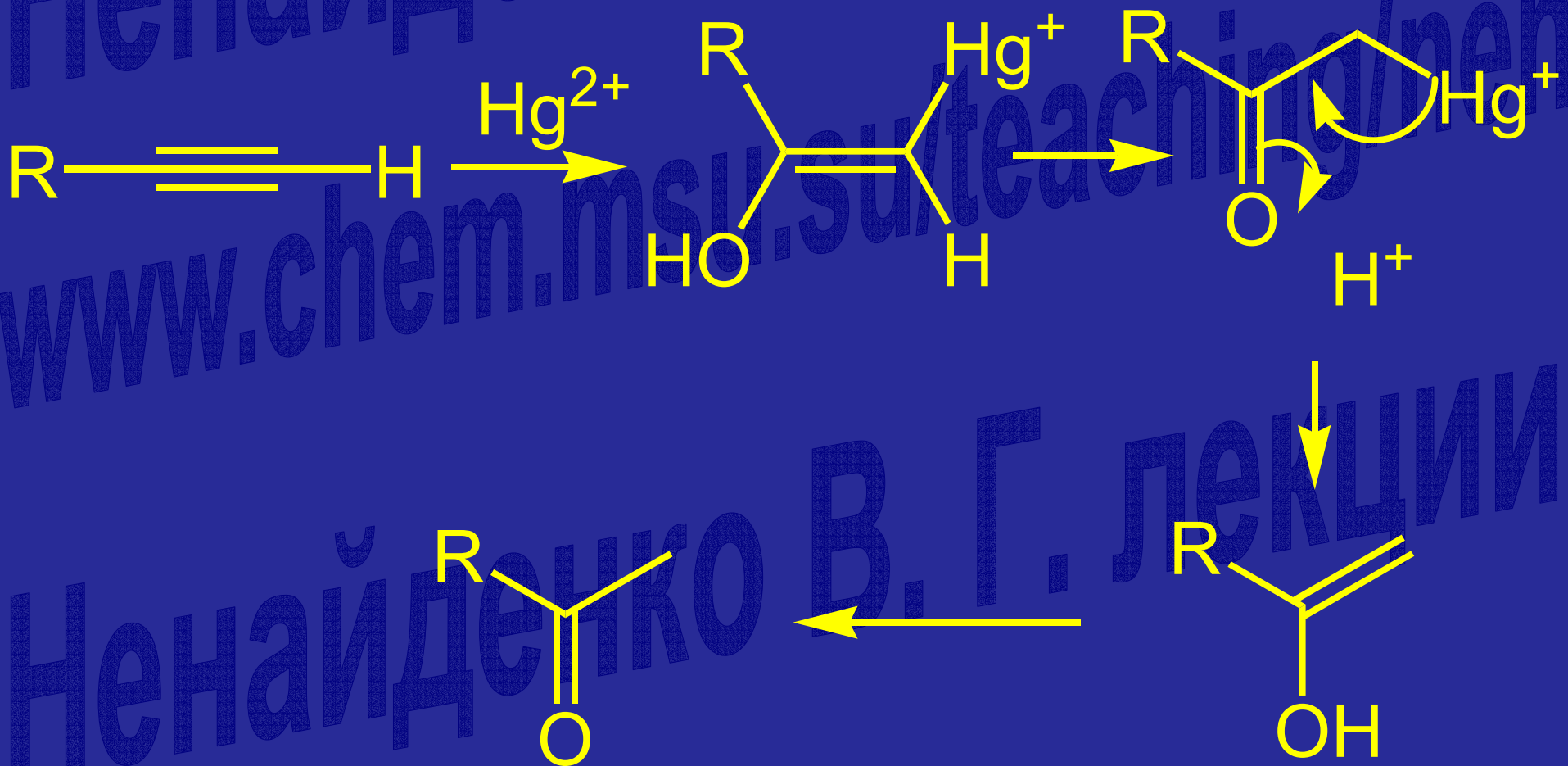


Реакции электрофильного присоединения



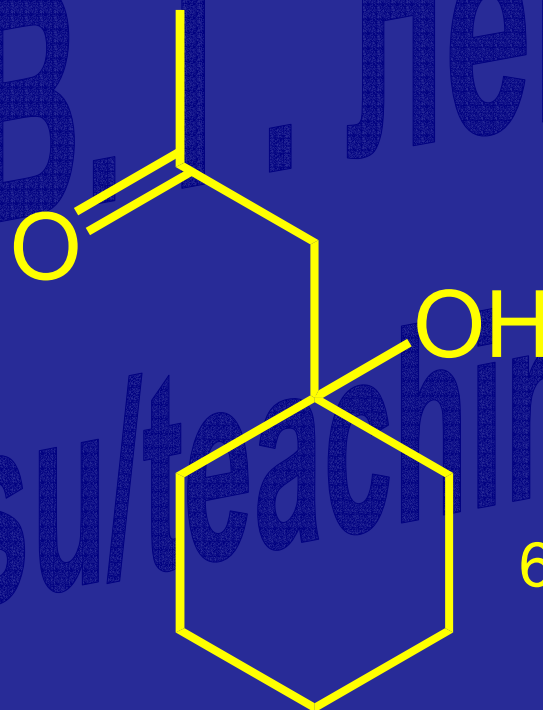


Гидратация алкинов. Реакция Кучерова

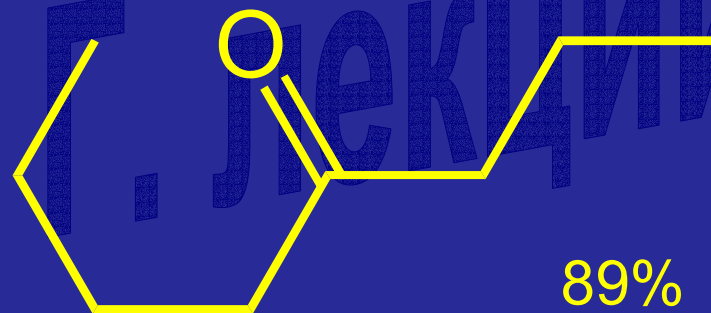
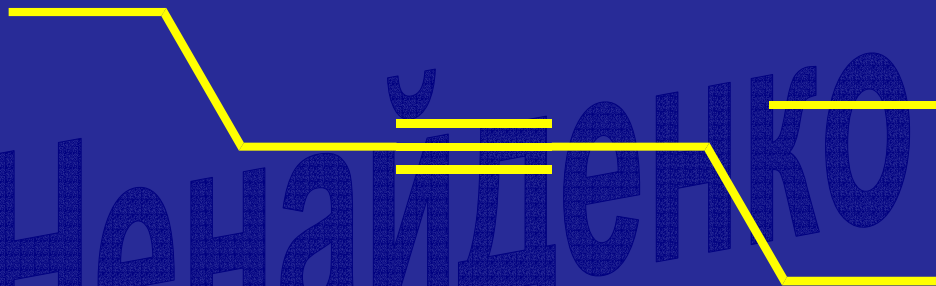




H^+/HgCl_2

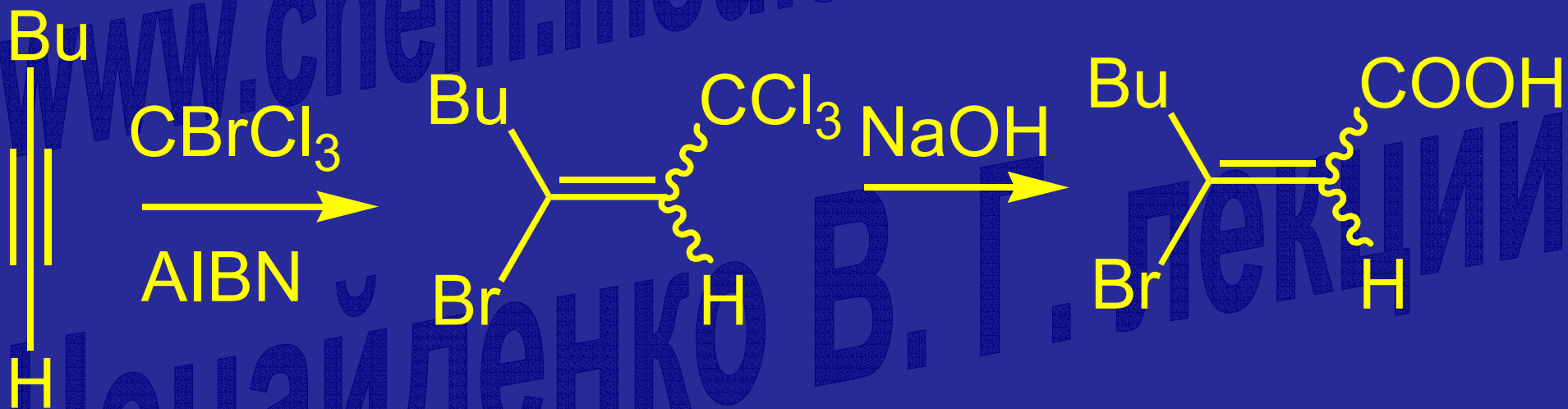
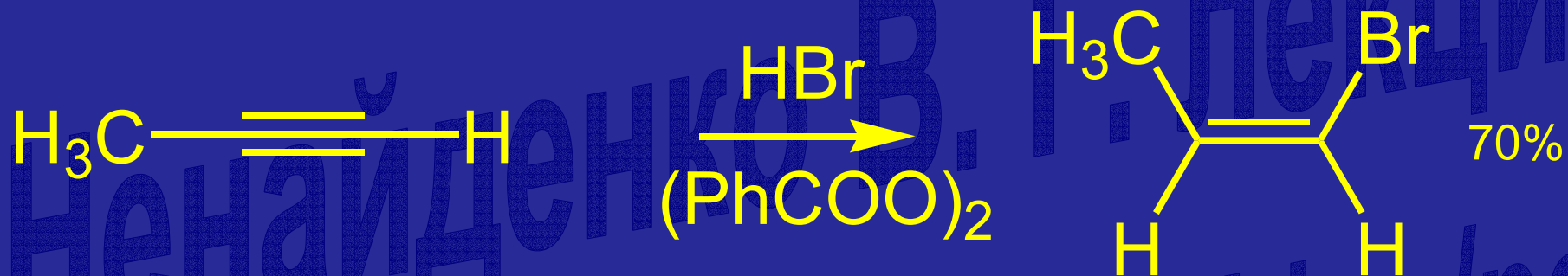


65%



89%

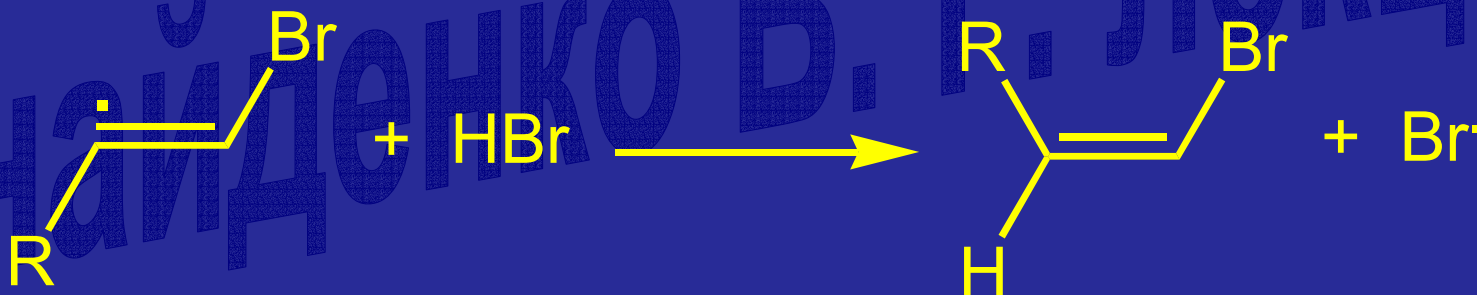
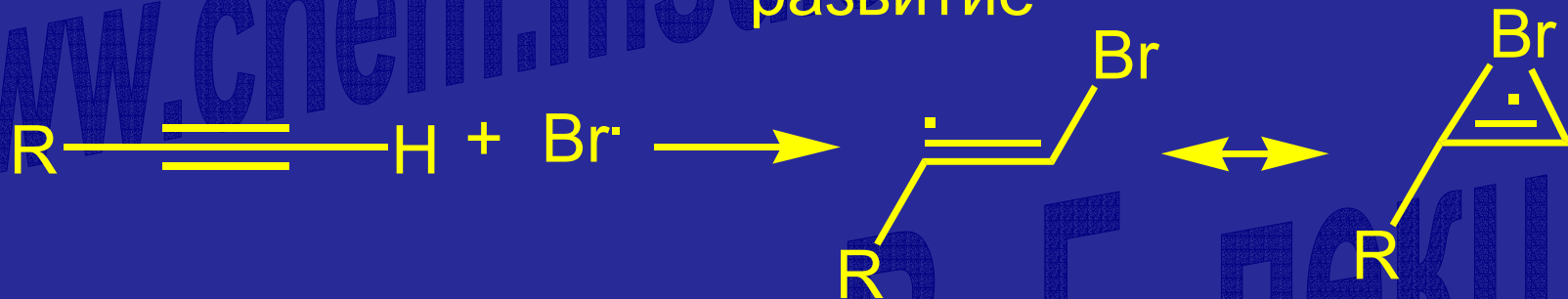
Радикальные реакции ацетиленов



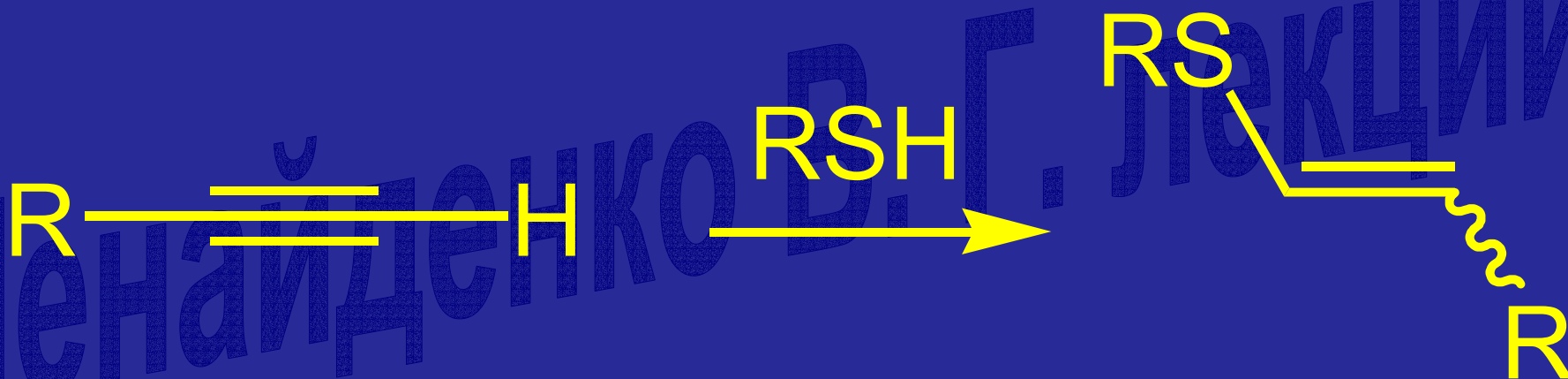
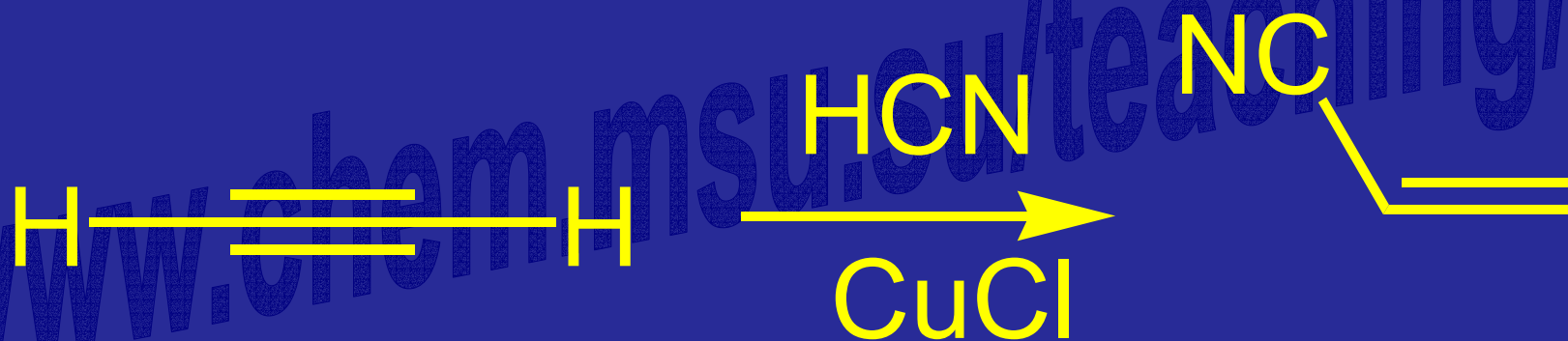
зарождение цепи



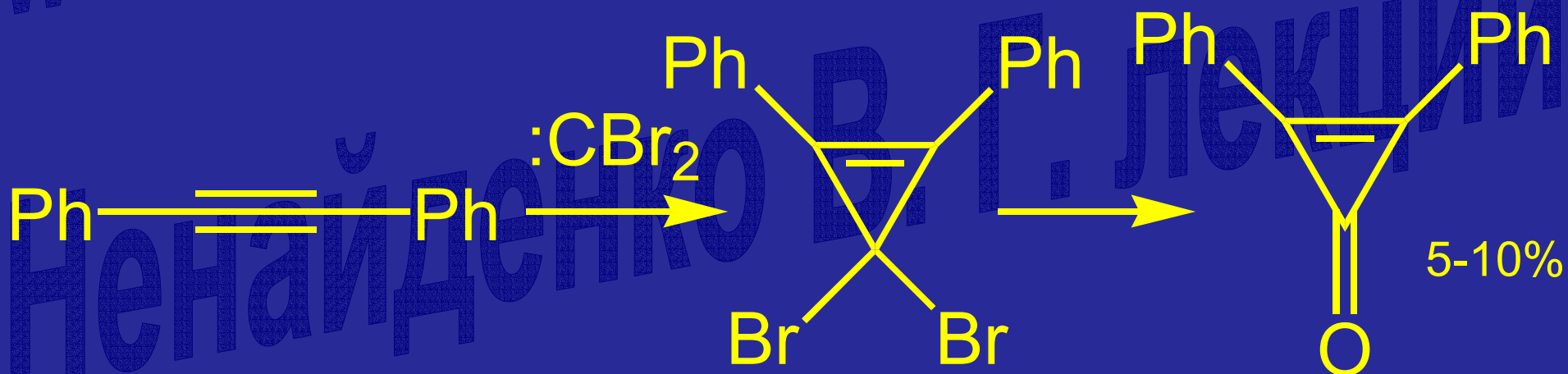
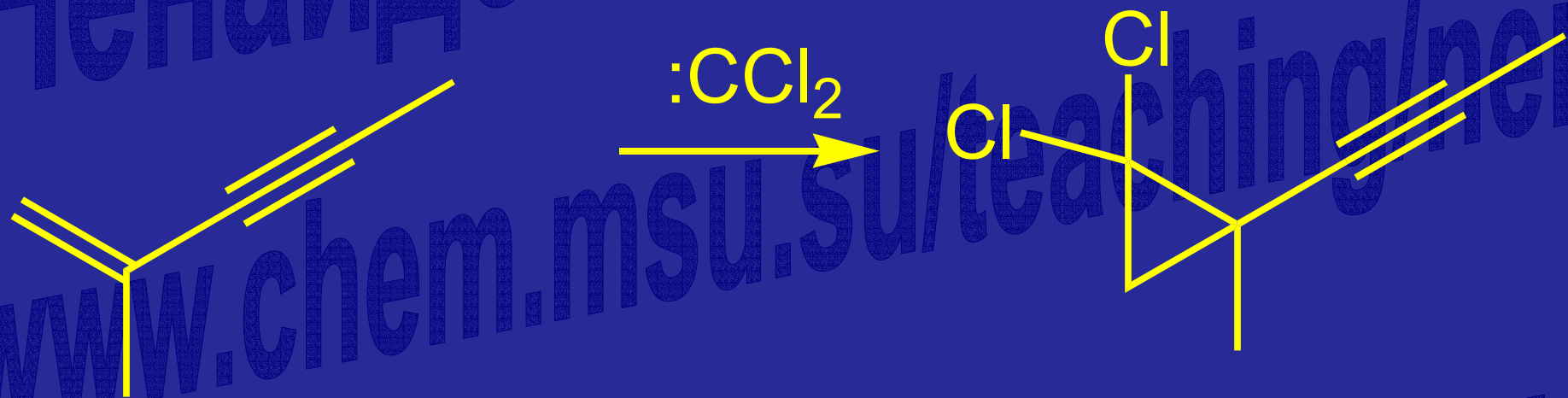
развитие

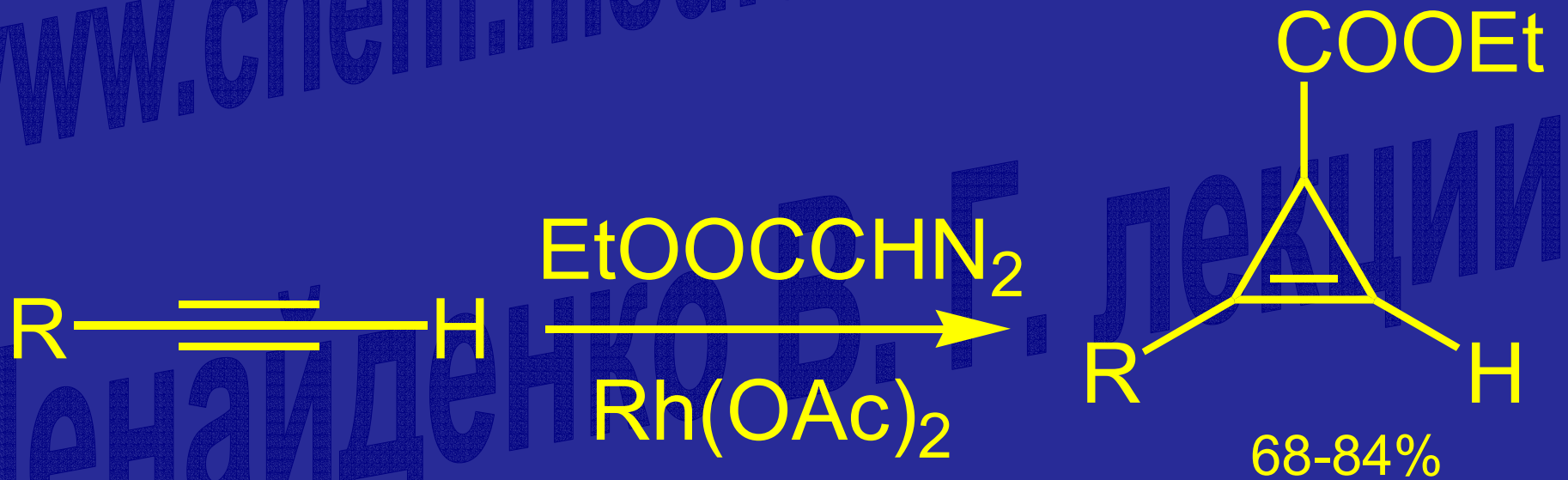
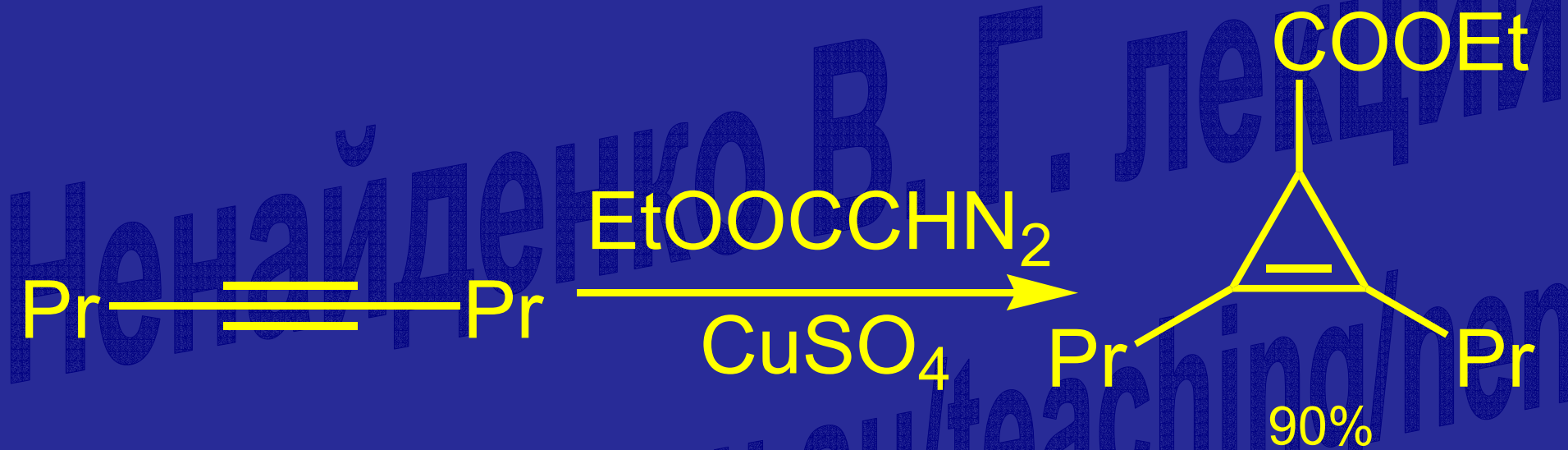


Нуклеофильные реакции ацетиленов



Присоединение карбенов к тройной связи





Три- и тетрамеризация ацетиленов

