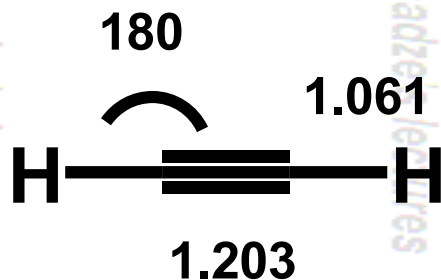


9. Алкины.

- Электронное строение тройной связи
- Стереоселективное гидрирование тройной связи
- Кислые свойства терминальных алкинов и пропаргильного положения. Ацетилен-алленовая перегруппировка
- Сдвигание терминальных алкинов
- Электрофильное присоединение Ad_E : галогенирование, гидратация, гидроборирование, циклопропанирование
- Циклоолигомеризация
- Методы синтеза в промышленности и лаборатории

- Строение

Сравните с этиленом и этаном:



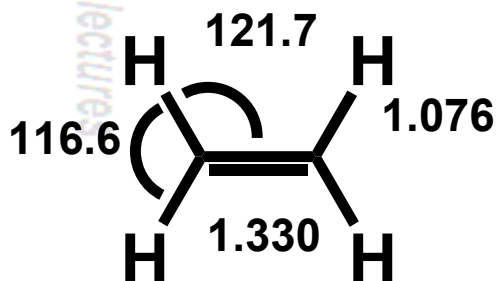
$$I_p = 11.40 / 11.40 \text{ эВ}$$

$$16.36 \text{ эВ}$$

$$A = -2.6 \text{ эВ}$$

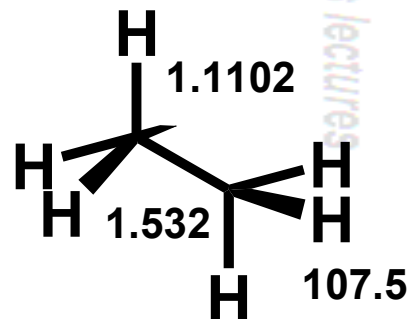
$$I_p = 10.51 \text{ эВ}$$

$$A = -1.78 \text{ эВ}$$

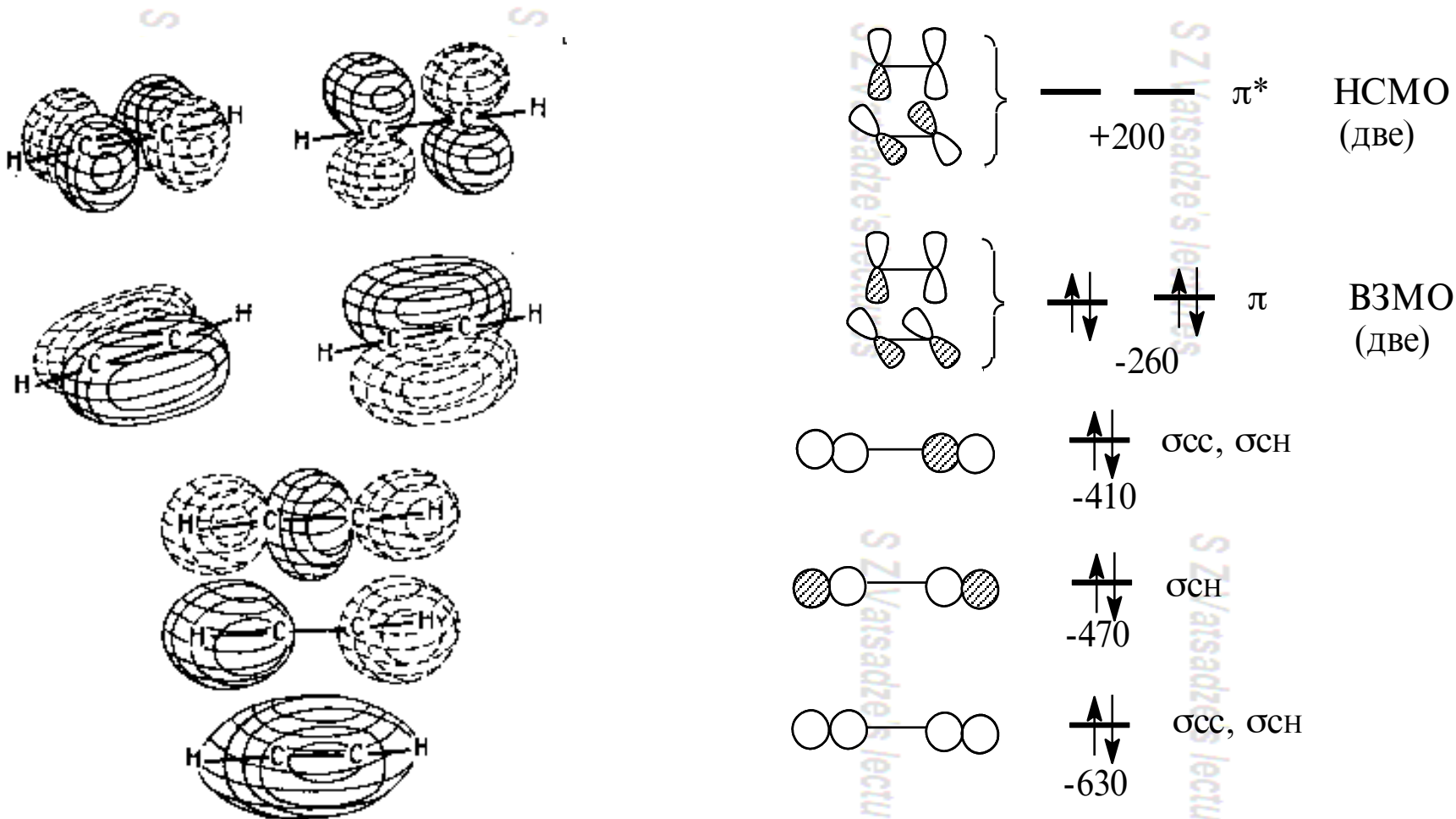


$$I_p = 11.99-12.70 \text{ эВ}$$

$$A = ???$$



- Электронное строение



Потенциалы ионизации ацетилена (эВ)

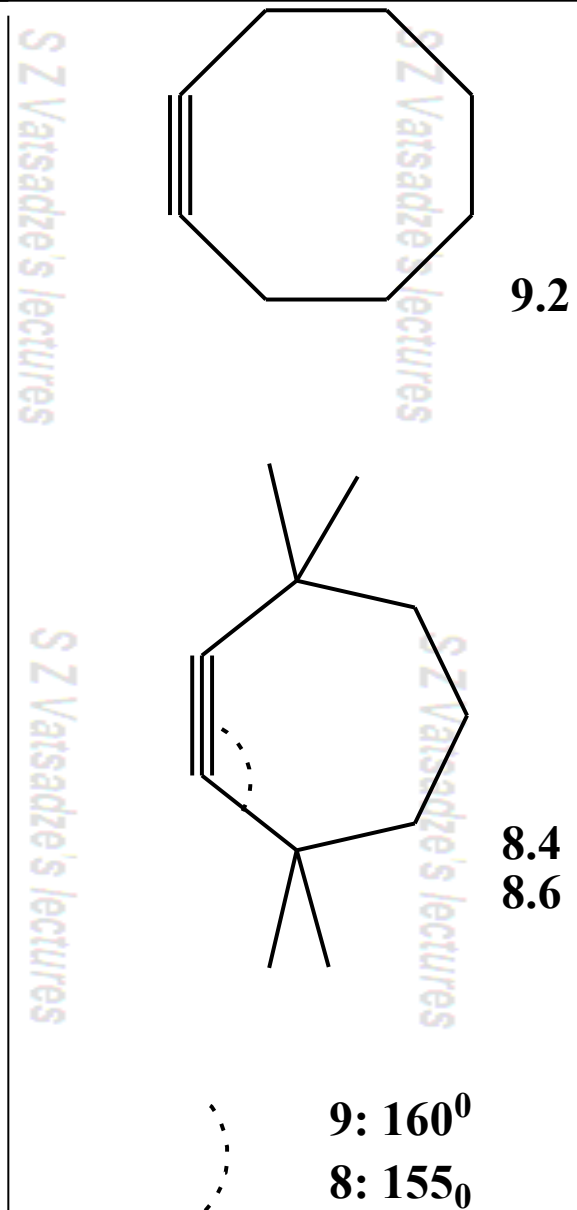
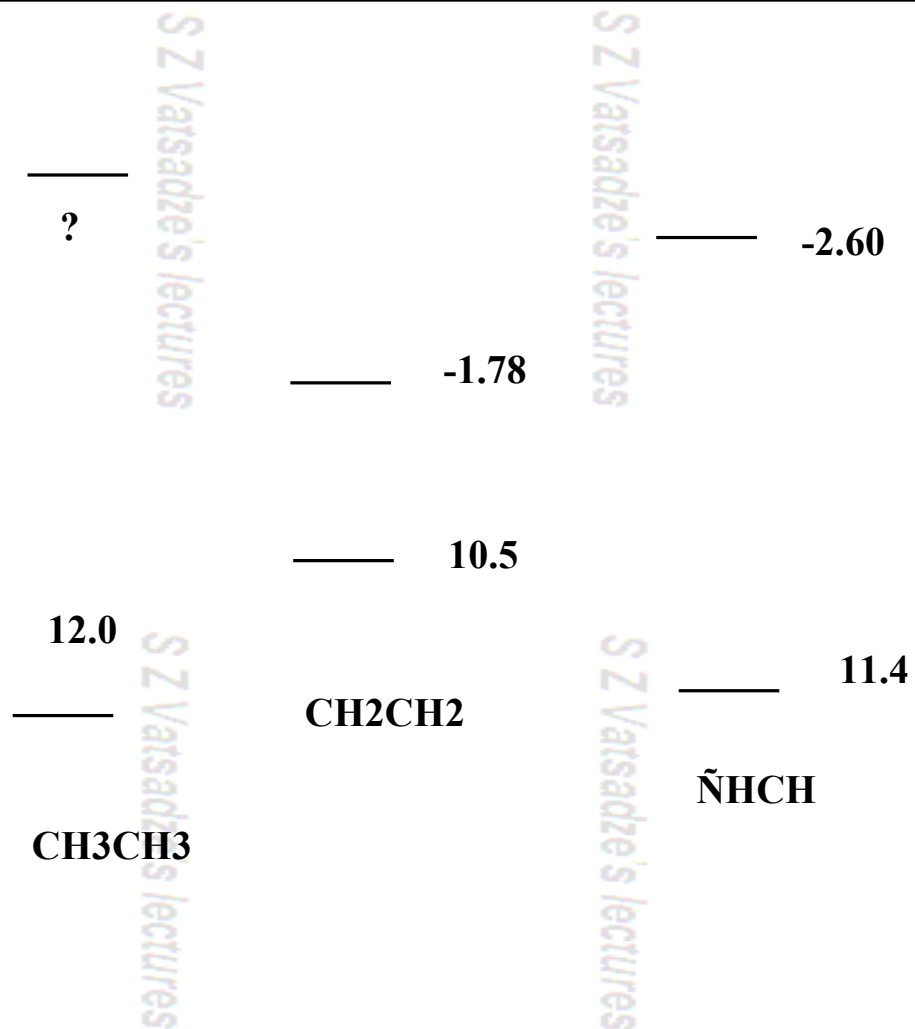
эксперимент:

11.4, 16.4, 18.7;

из расчетов:

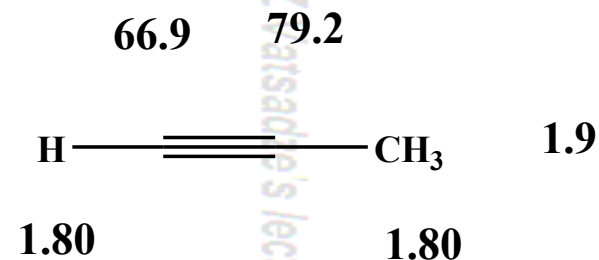
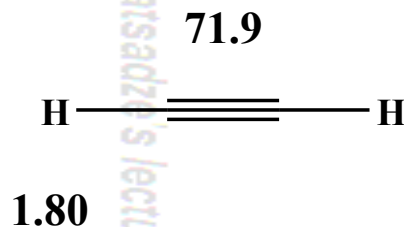
11.3, 17.8, 20.4

- Электронное строение: ПИ



- Электронное строение

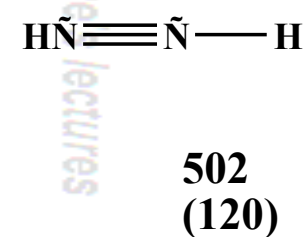
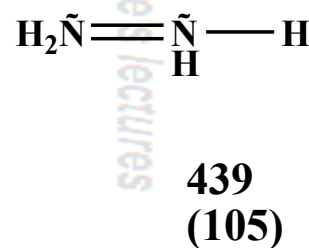
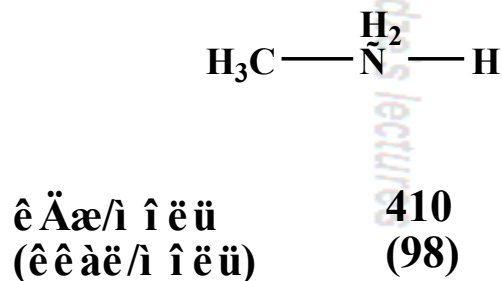
Данные ЯМР



Данные ИК

$\text{C}\equiv\text{C}$: 2250-2100 cm^{-1}
 C-H : 3315-3270 cm^{-1}

Энергии связей



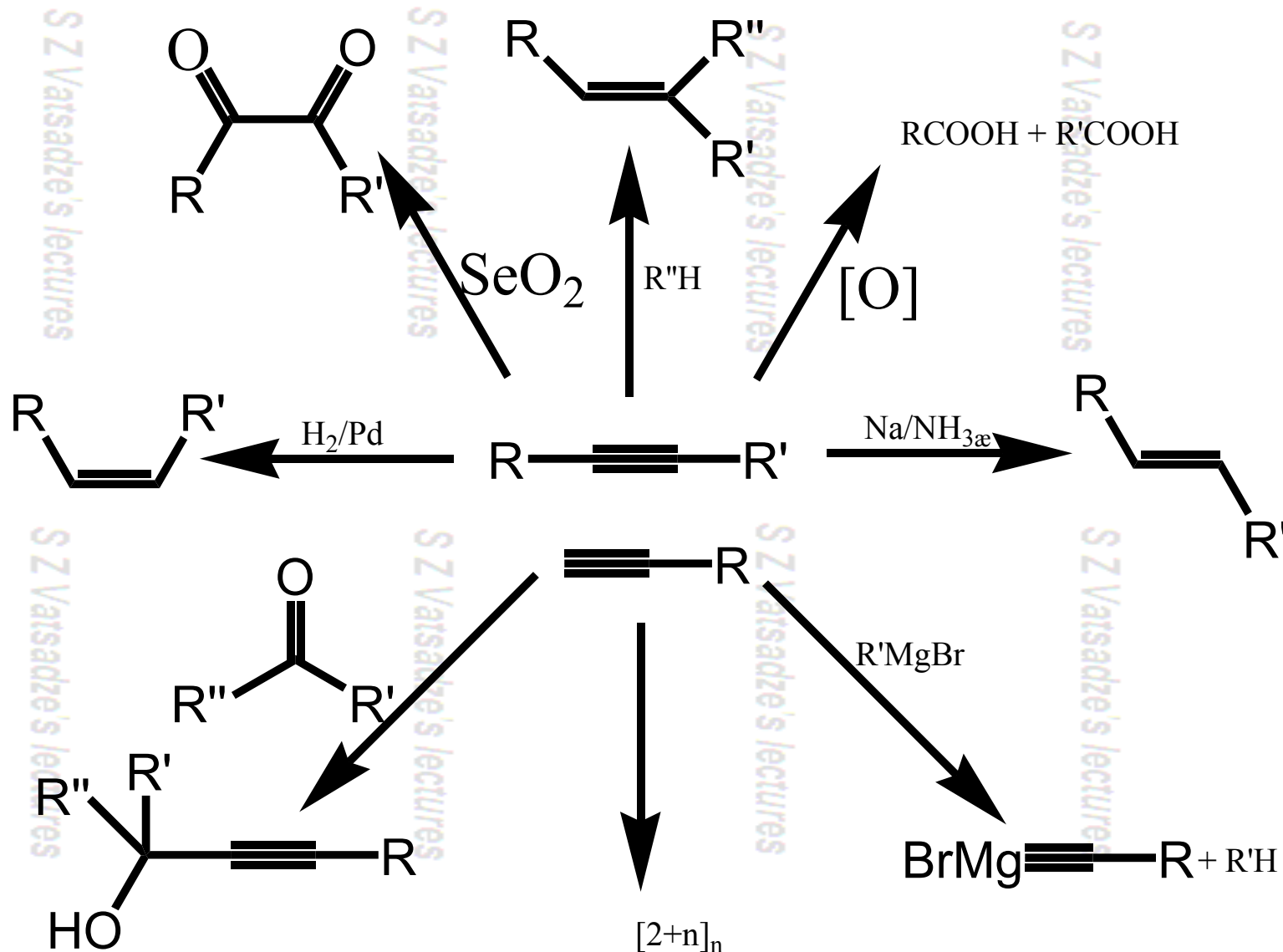
- Электронное строение

Длины углерод-углеродных связей в зависимости от типа гибридизации

σ-Связь в соединении	Тип гибридизации	Длина связи, Å
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$sp^3 - sp^3$	1,54
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$sp^2 - sp^3$	1,50
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$sp^2 - sp^2$	1,47
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	$sp - sp^3$	1,46
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$sp - sp^2$	1,43
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	$sp - sp$	1,37

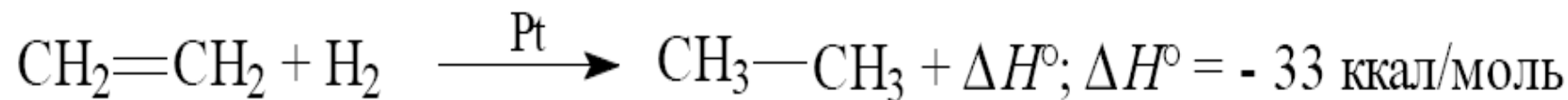
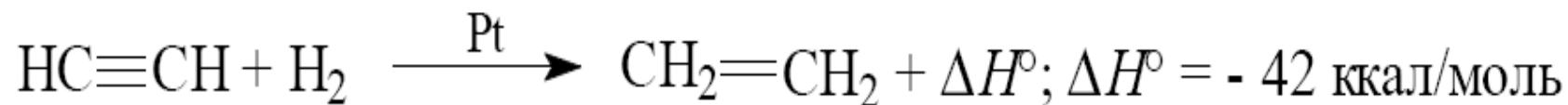
Какие алкины устойчивее – терминальные или интернальные?

- Общие сведения о реакциях

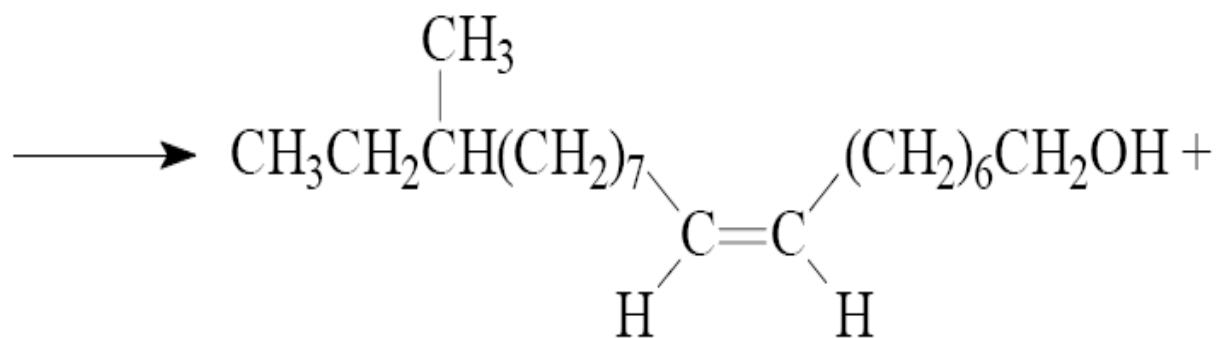
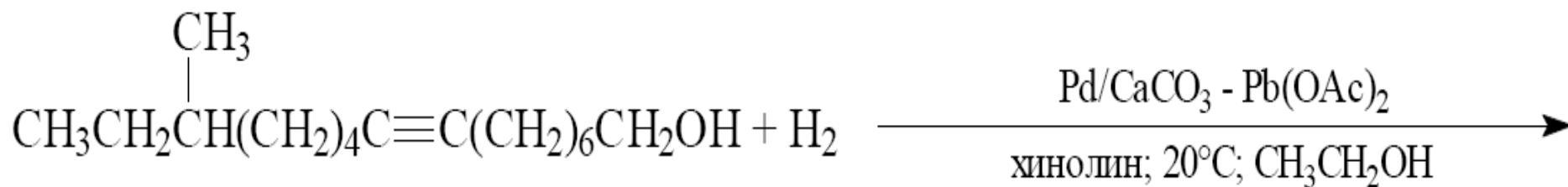


Alkynes are so much more than just alkenes with an extra p-bond! (I. Alabugin)

- Гидрирование тройной связи

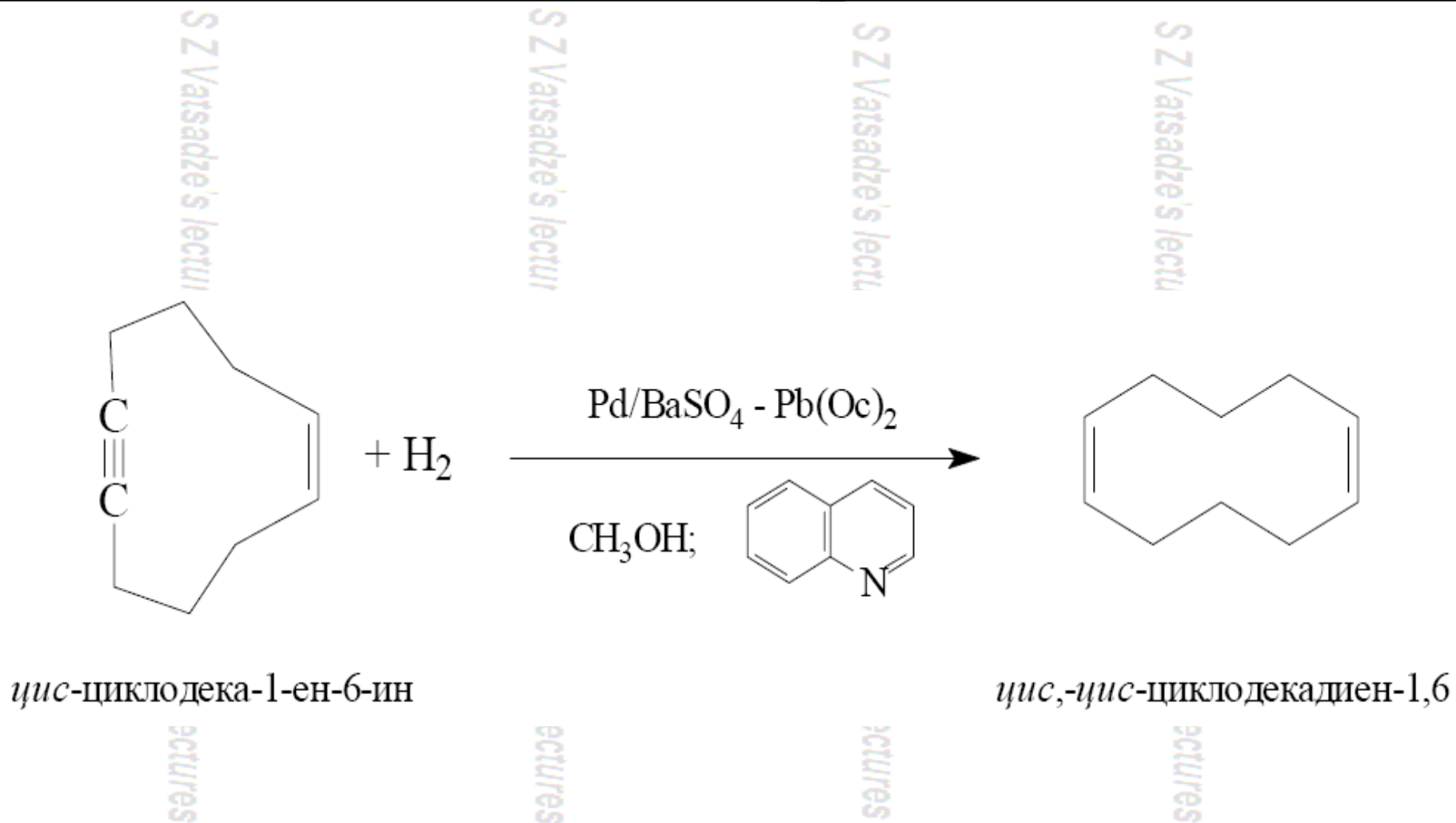


- Син-гидрирование тройной связи: катализатор Линдлара

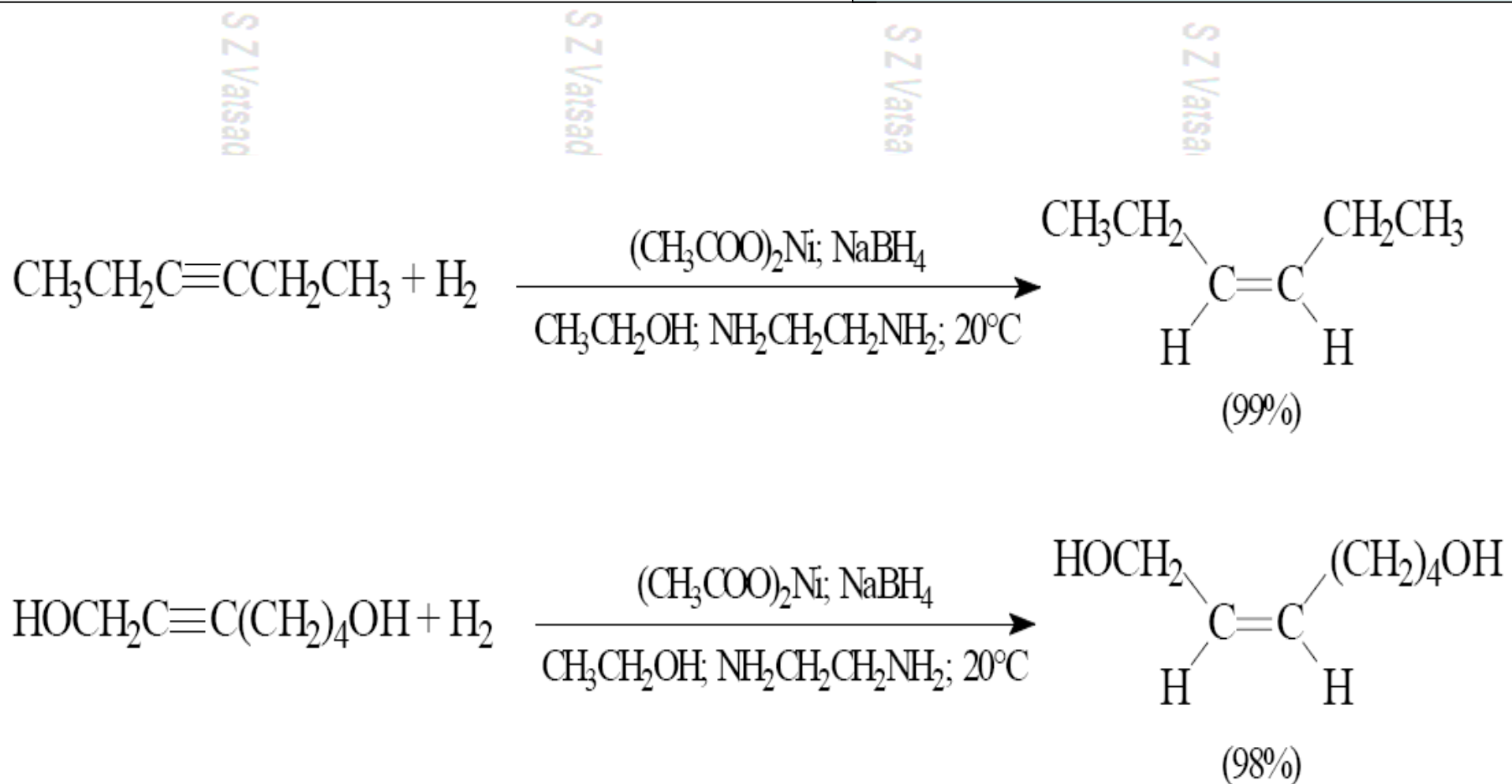


92 цис : 8 транс

- Син-гидрирование тройной связи: катализатор Линдлара



- Син-гидрирование тройной связи: P-2-Ni



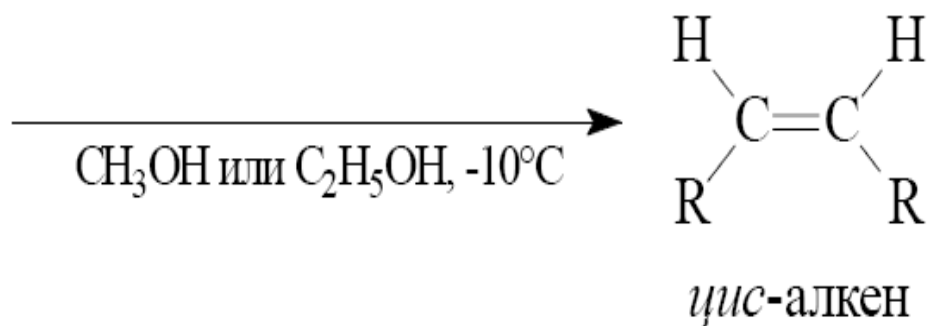
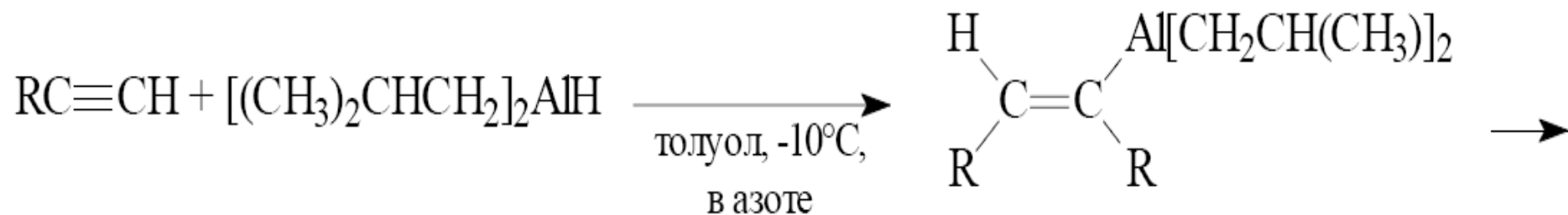
- Син-гидрирование тройной связи: ДИБАЛ-Н

S Z Varsad

S Z Varsad

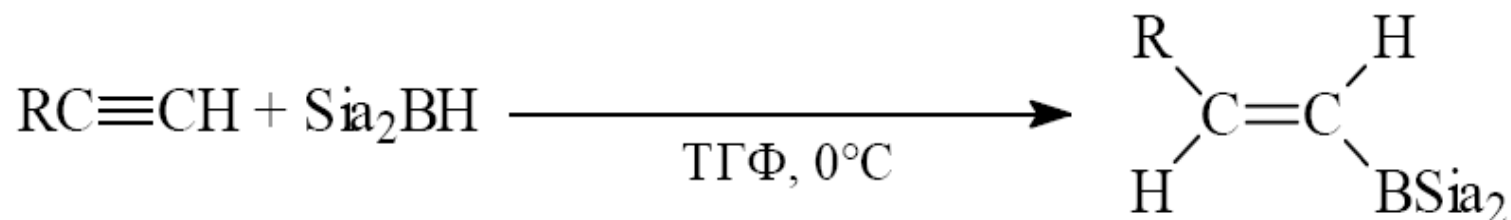
S Z Varsa

S Z Varsa

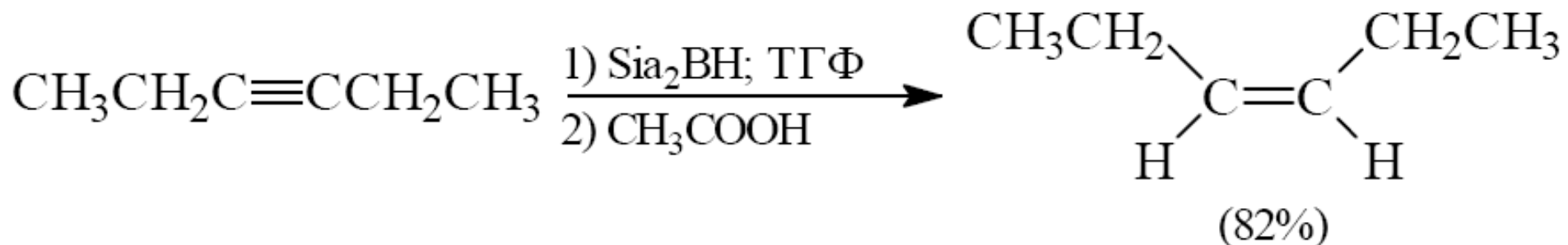


- Син-гидрирование тройной связи: бораны

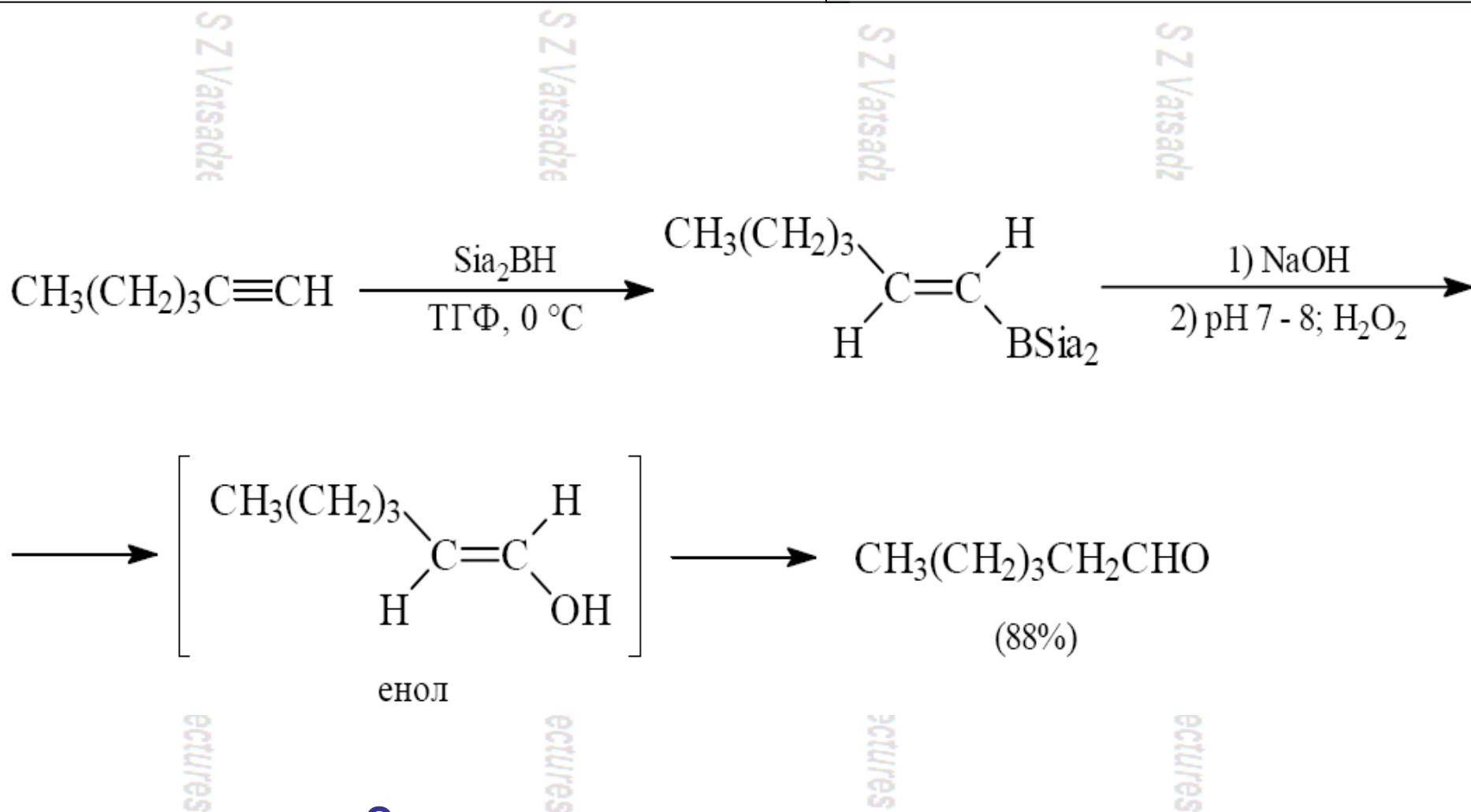
а) гидроборирование



б) протеолиз



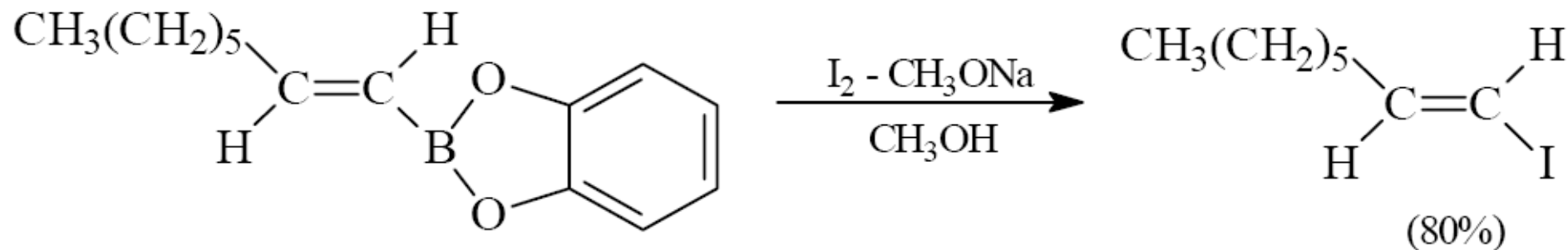
- Гидроборирование тройной связи: реакции винилборанов



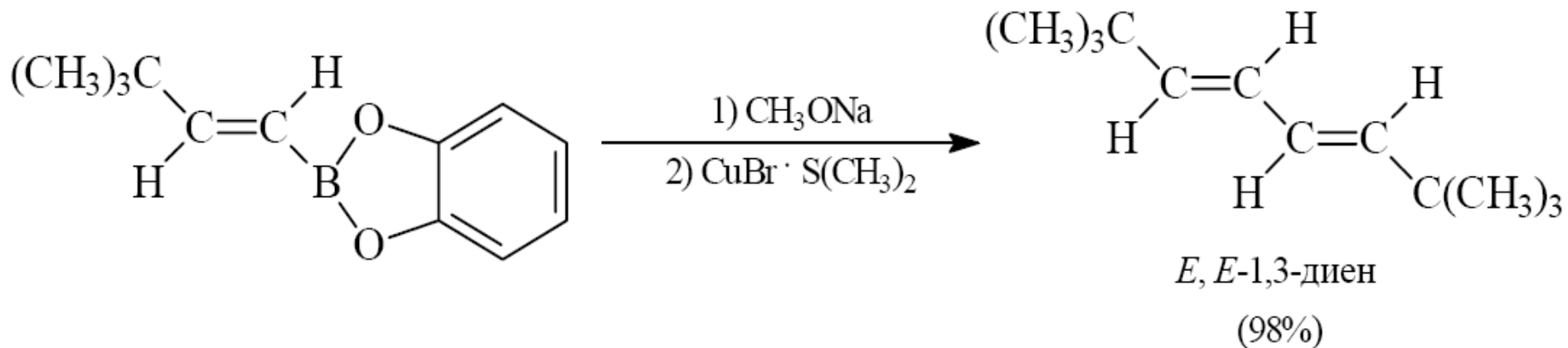
Очень похоже на алкены

- Гидроборирование тройной связи: реакции винилборанов

1. Получение винилгалогенидов.



2. C-C-сочетание (в том числе и кросс, с участием винилгалогенидов)



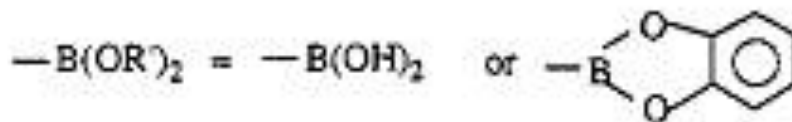
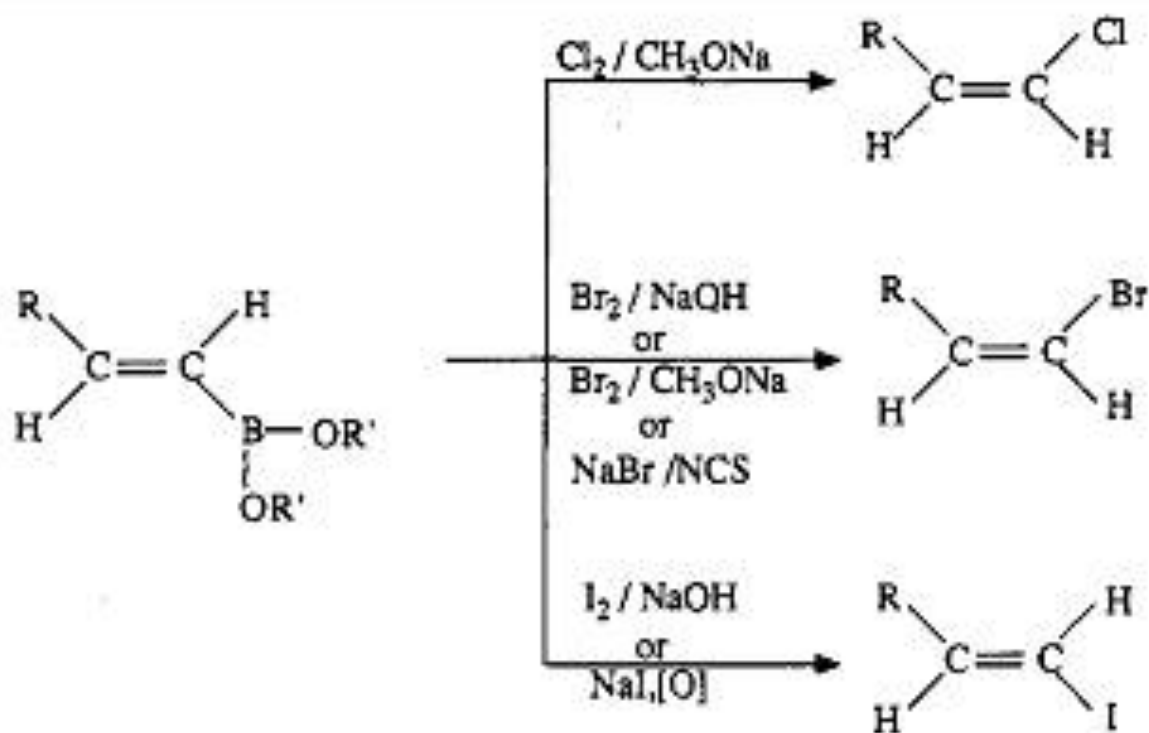
- Гидроборирование тройной связи: реакции винилборанов

SZ Vatsadze's lectures

SZ Vats

SZ Vats

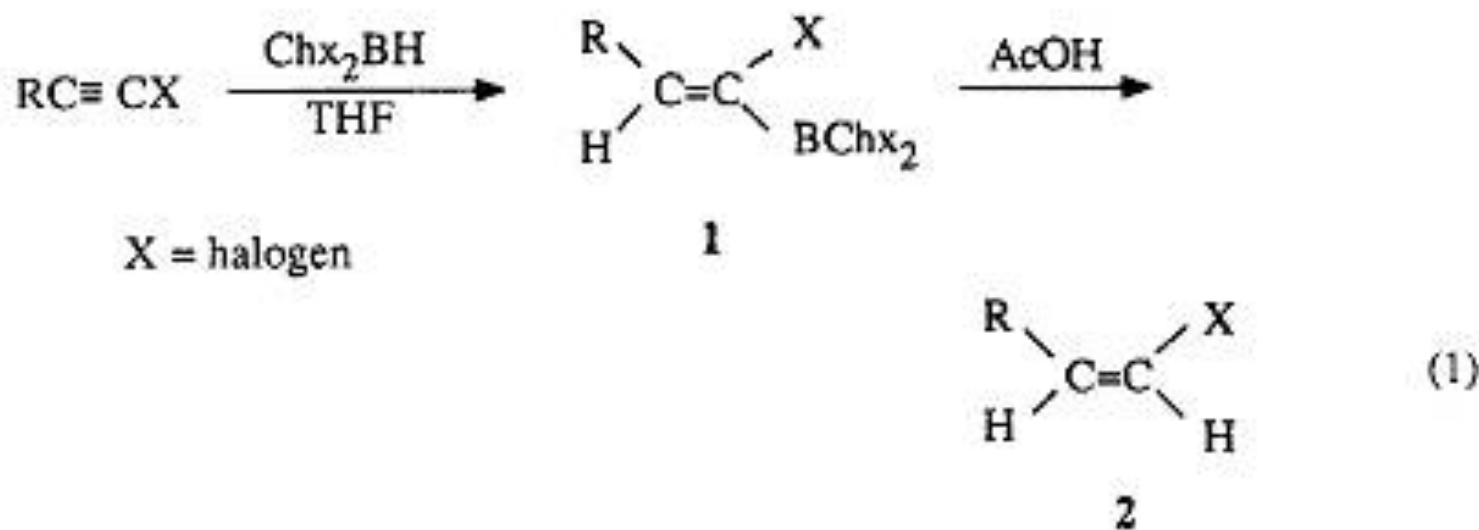
SZ Vats



SZ Vatsadze's lectures

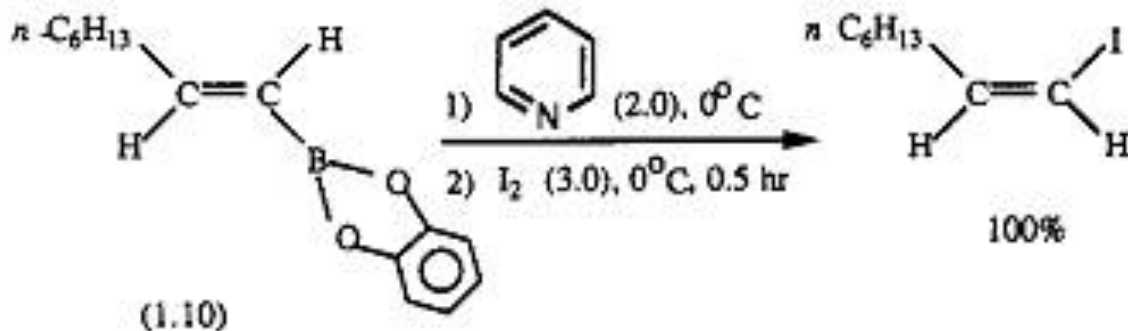
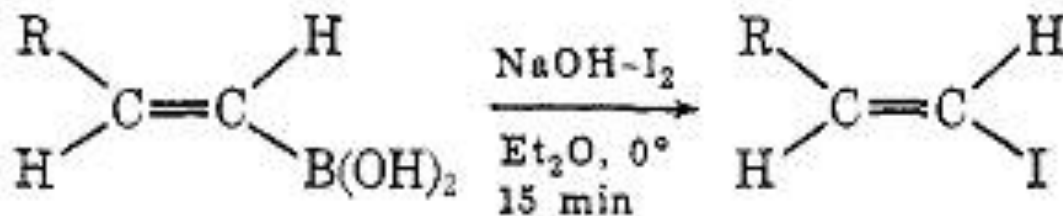
- Гидроборирование тройной связи: реакции винилборанов

Цис-винилгалогениды:



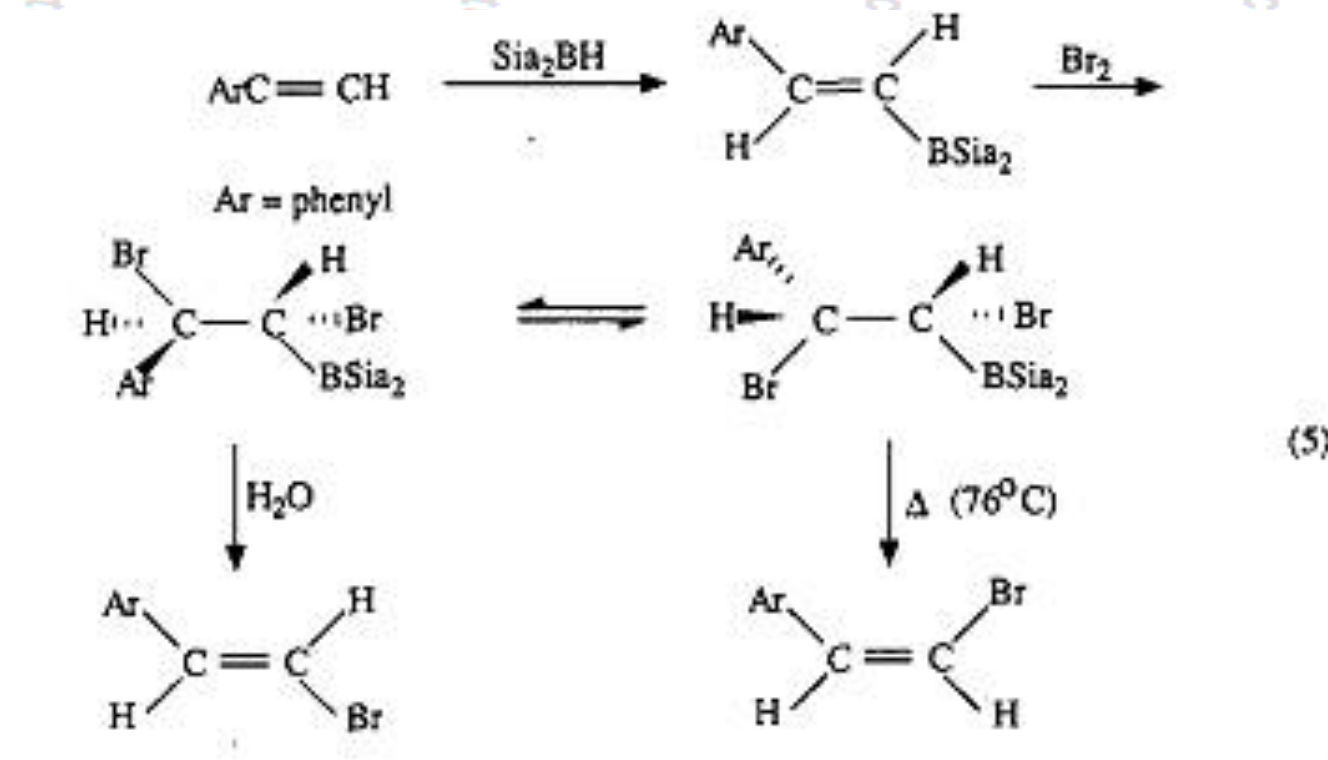
- Гидроборирование тройной связи: реакции винилборанов

Превращение винилборных кислот в иодиды с сохранением стереохимии – получение **винилиодидов** зависит от структуры радикала при виниле, типа основания (и последовательности его прибавления) и количества иода (**обычно принимают сохранение конфигурации**):



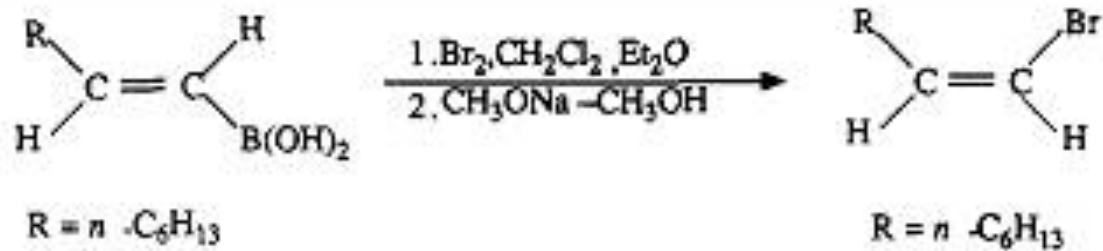
- Гидроборирование тройной связи: реакции винилборанов

Бромирование винил боранов в разных условиях – получение **E**- или **Z**-винилбромидов:

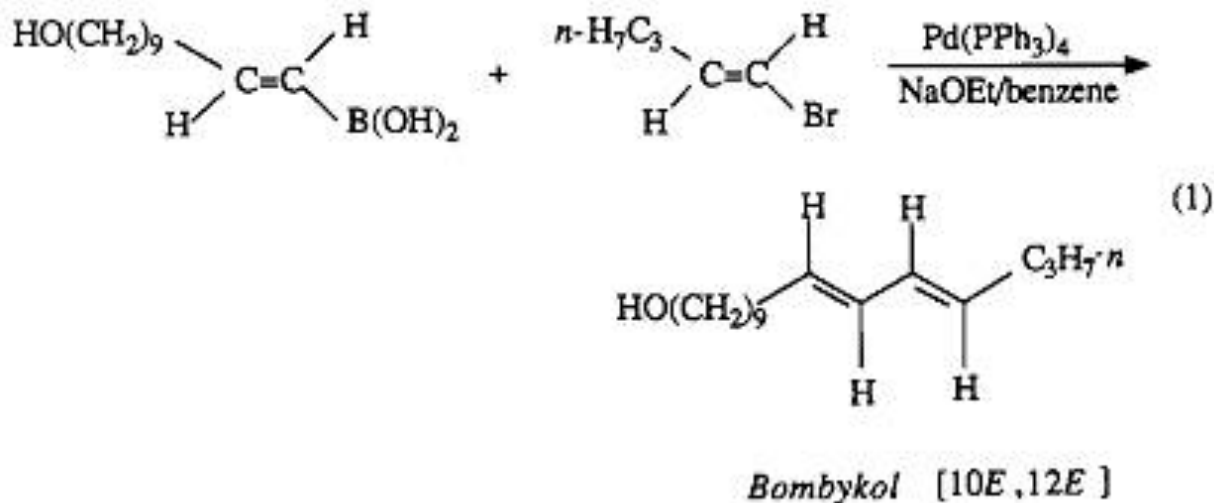


- Гидроборирование тройной связи: реакции винилборанов

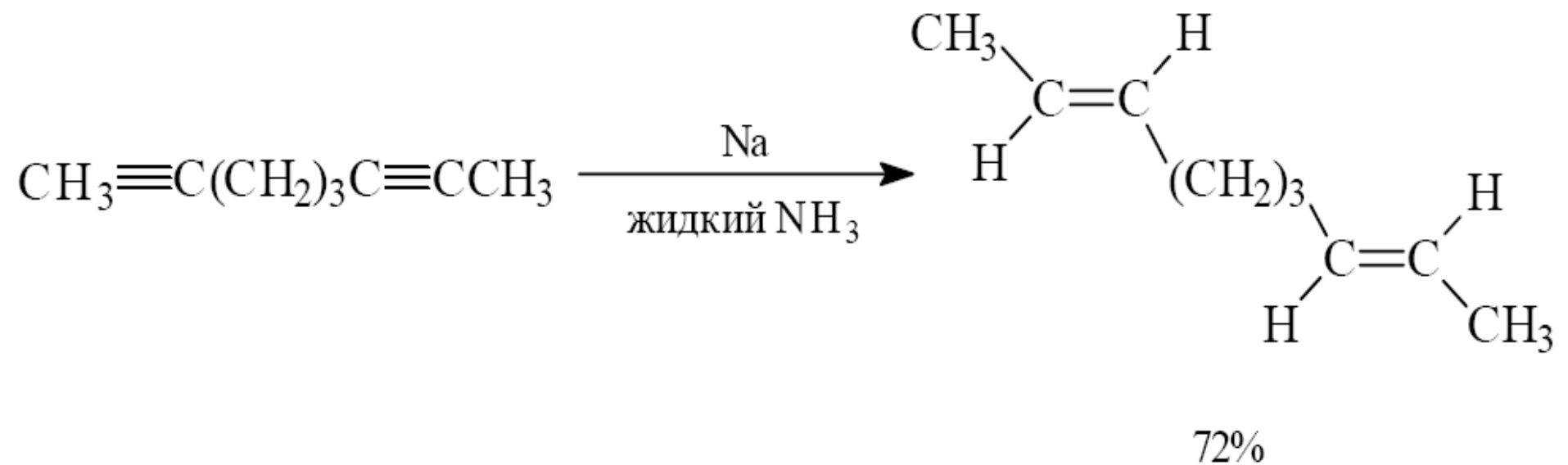
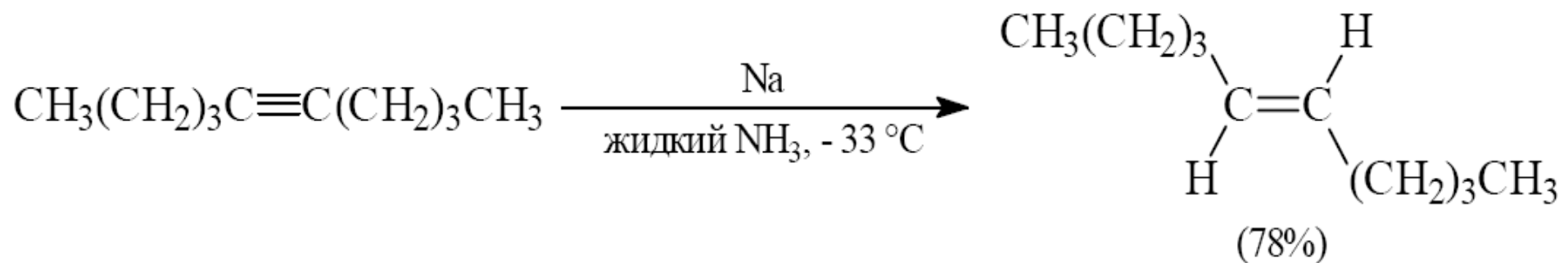
Получение **Z-винилбромидов** (лучше всего в контрольных/экзаменах/зачетах писать именно эту реакцию):



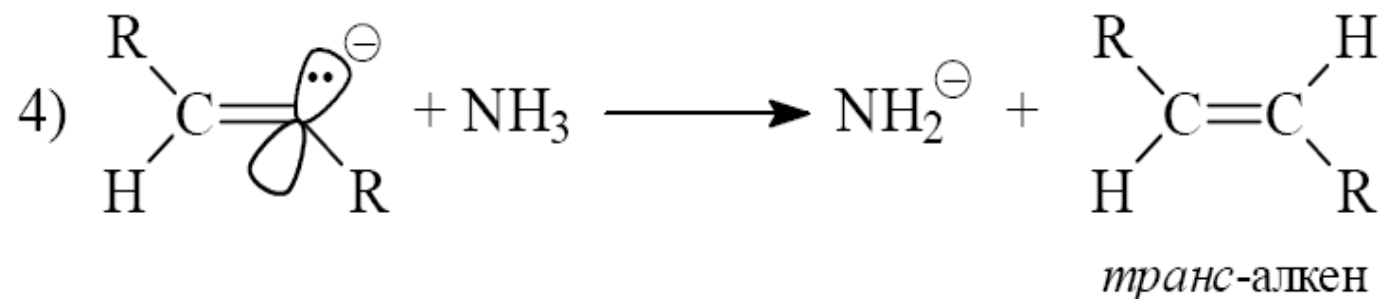
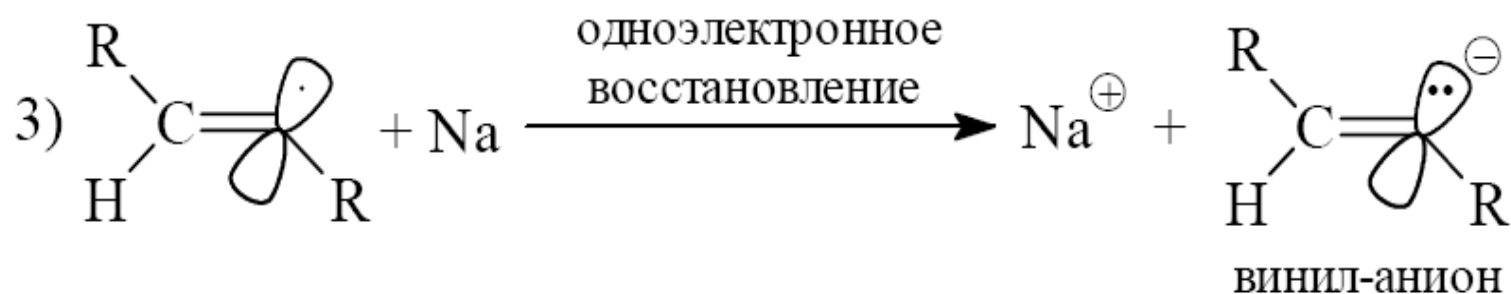
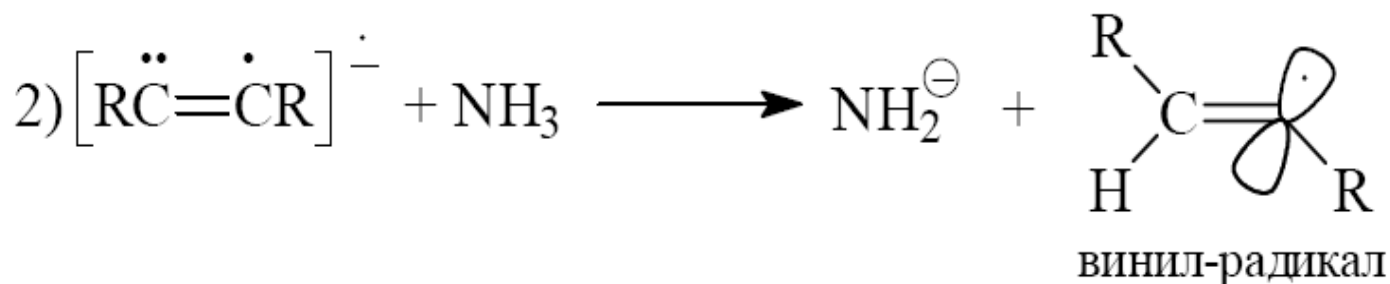
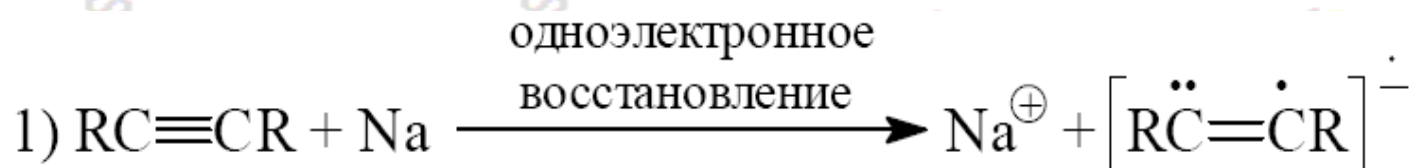
Применение винилборных кислот – **реакция Сузуки** – обязательно присутствие сильного основания!!!:



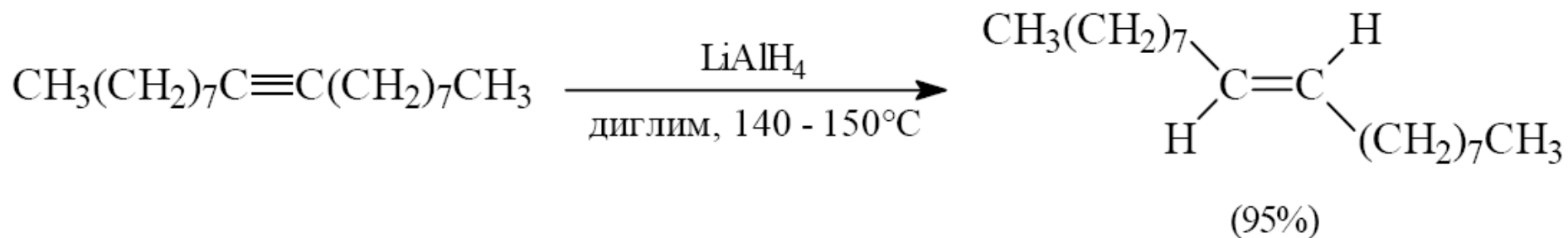
- Анти-гидрирование тройной связи: Бёрч



- Анти-гидрирование тройной связи: Бёрч



- Анти-гидрирование тройной связи: LiAlH_4

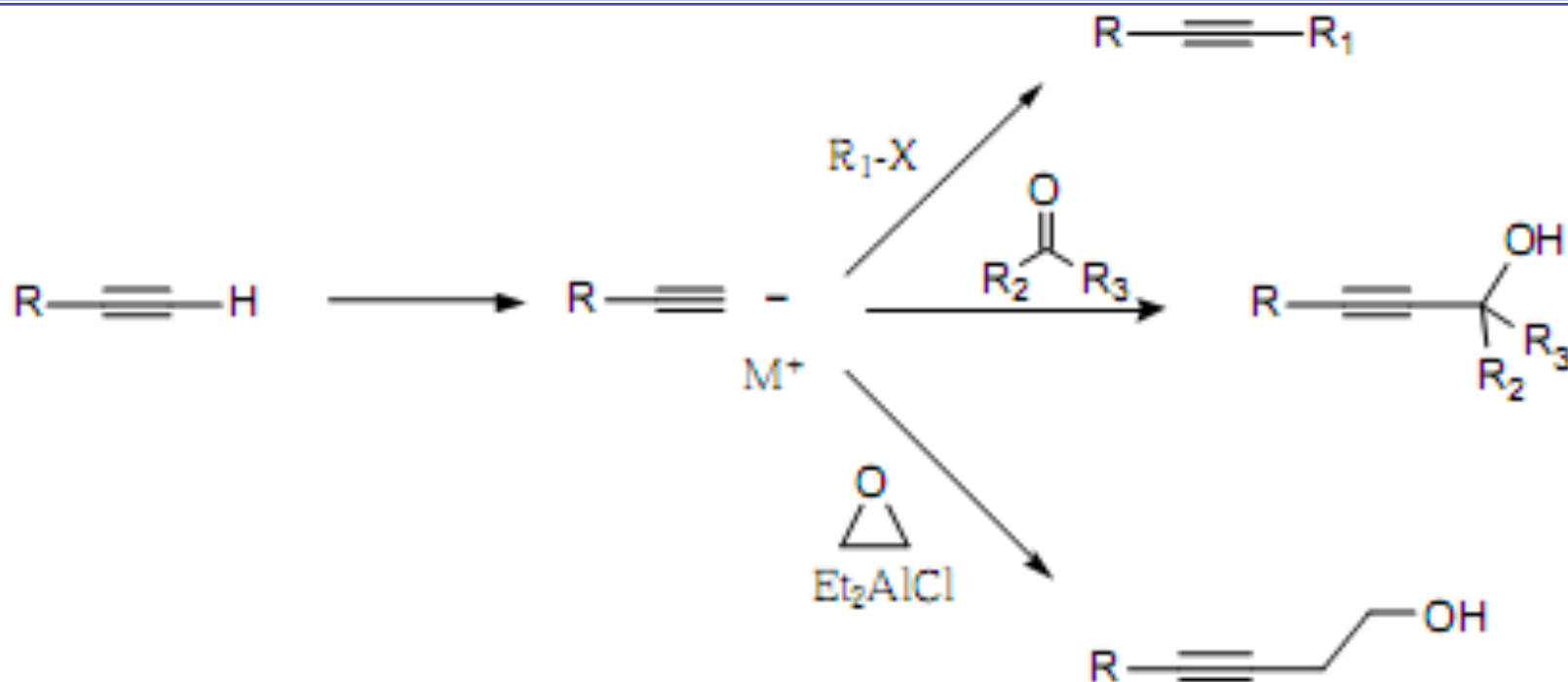


Алкены не восстанавливаются ни раствором щелочного металла в жидком аммиаке, ни алюмогидридом лития!!!

- Алкины как кислоты

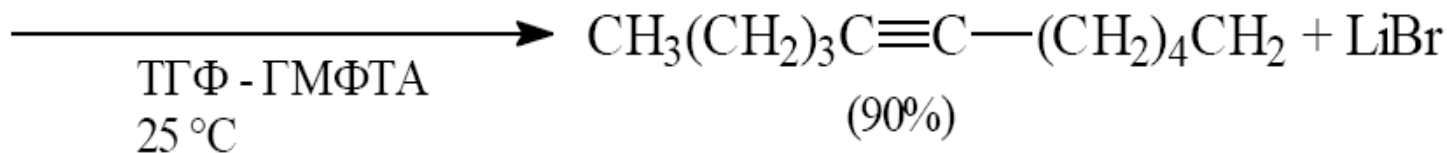
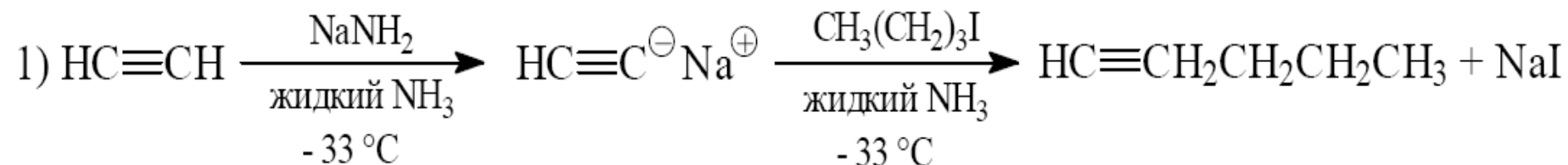


рКа терминального алкина ~ 25

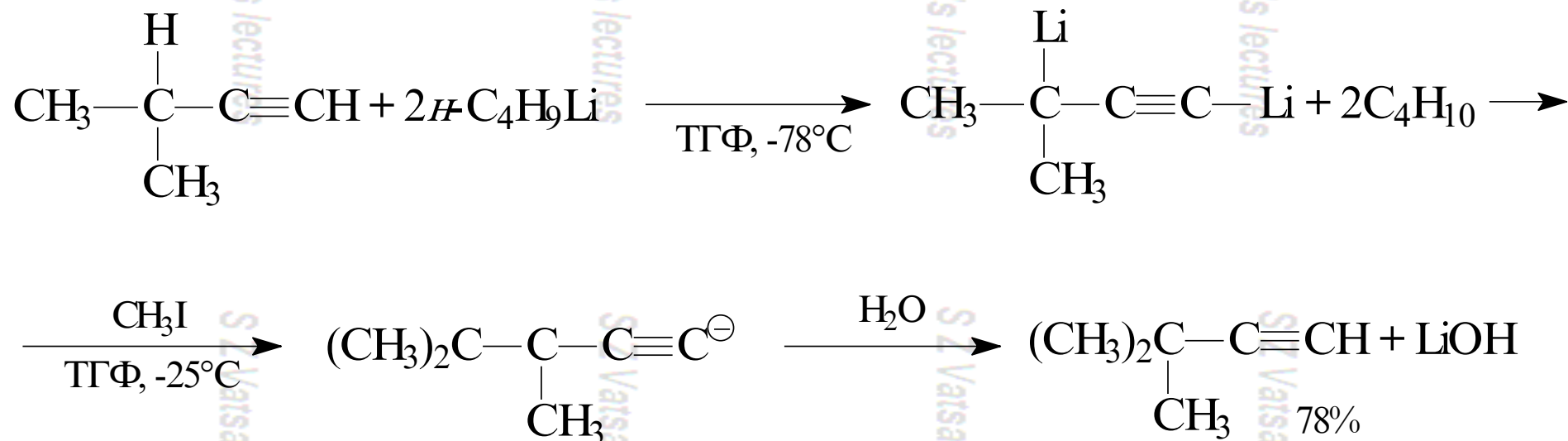


- Алкилирование терминальных алкинов

Способ синтеза замещенных алкинов



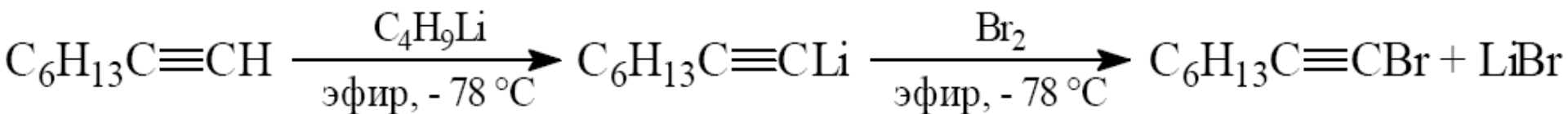
- Алкилирование пропаргильного положения



Также возможна защита терминального положения с помощью TMS

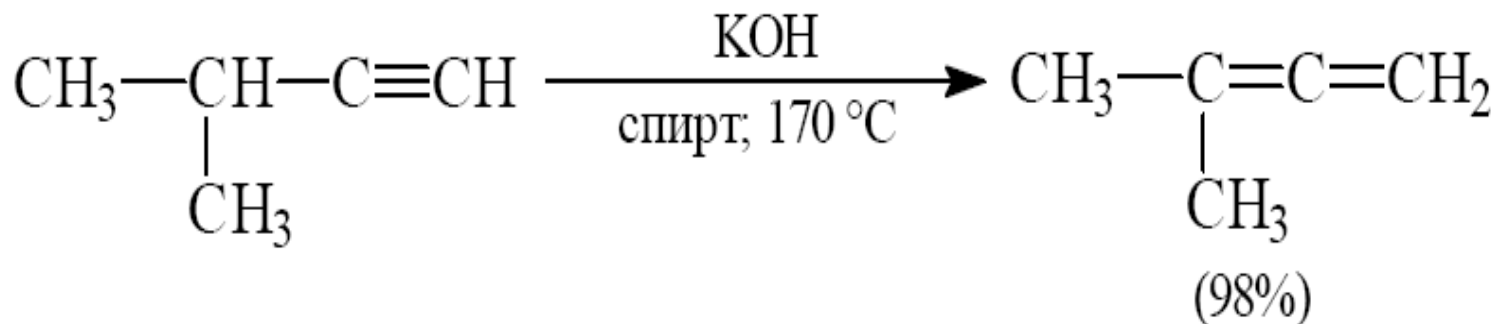
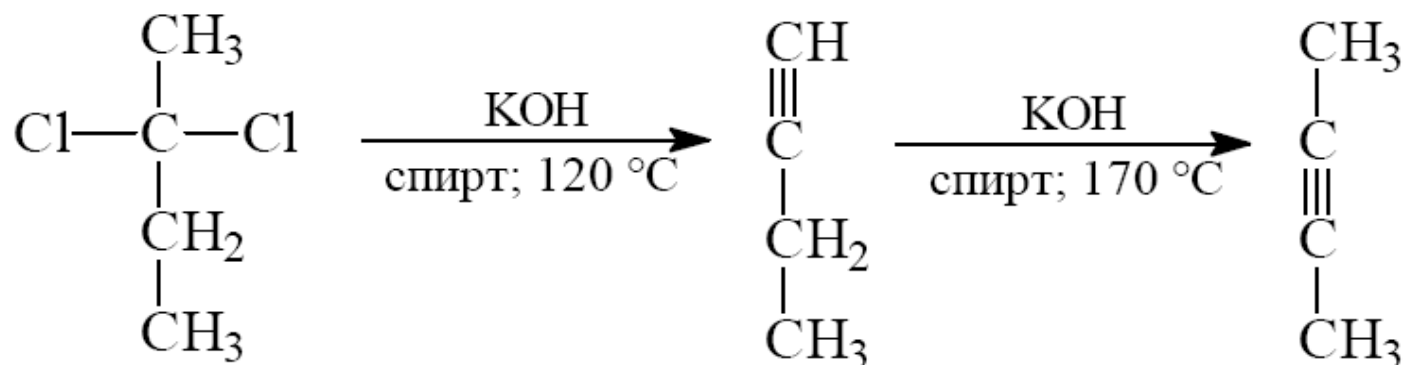
- Алкилирование пропаргильного положения

Алкинилметаллы (ацетилениды) можно превращать в алкинилгалогениды

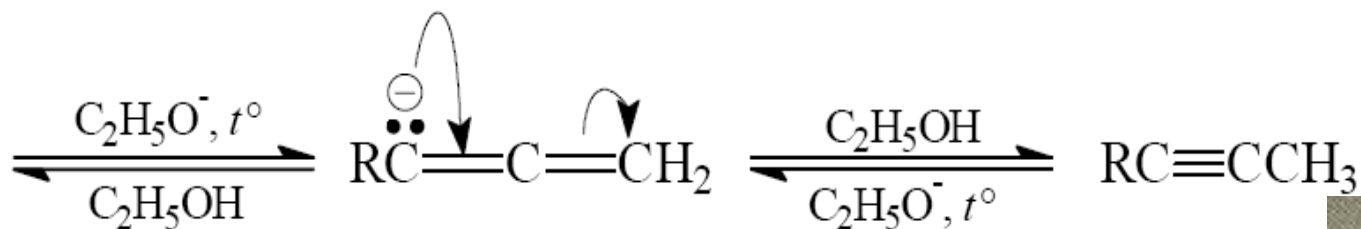
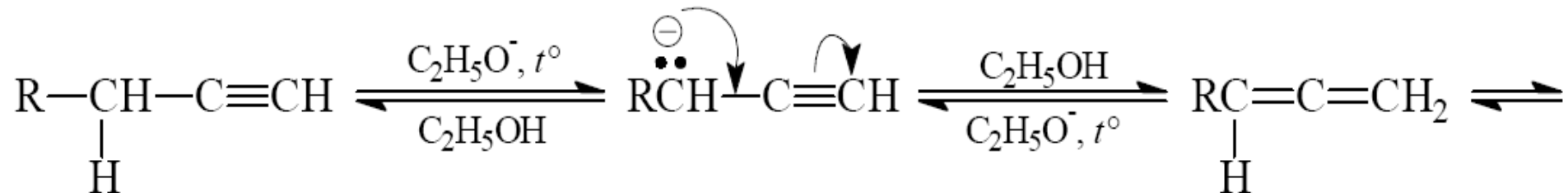


- Ацетилен-алленовая перегруппировка

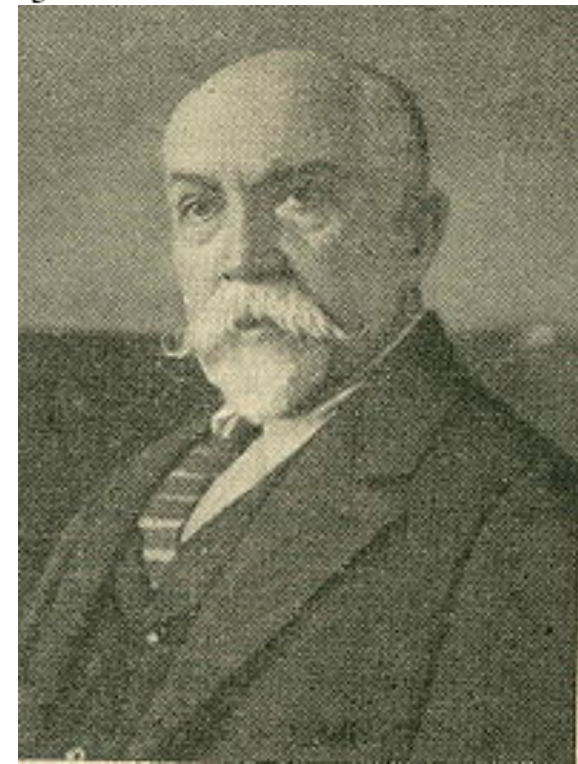
А.Е.Фаворский, 1888



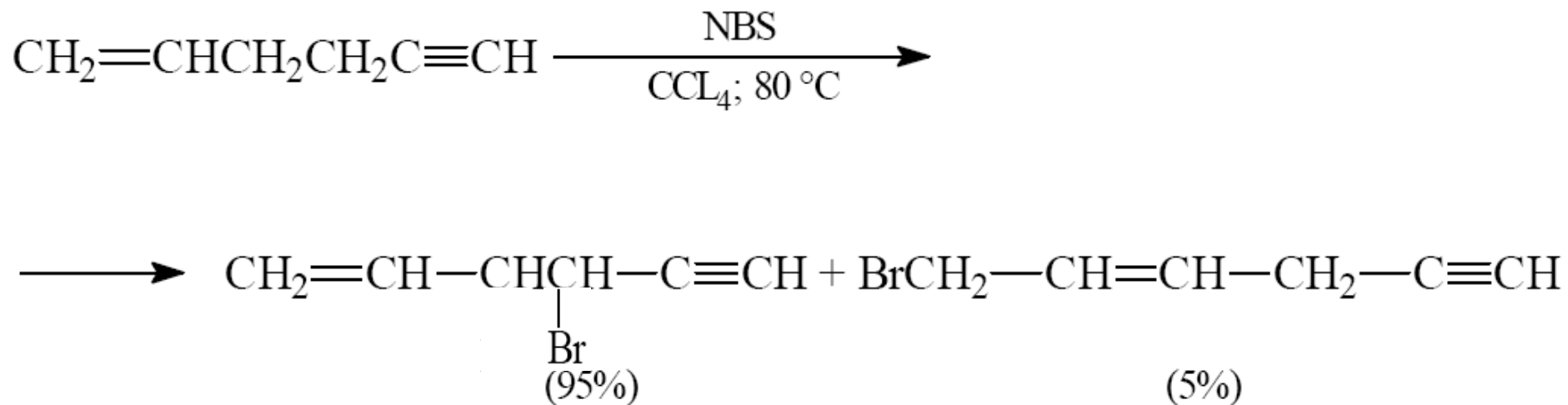
- Ацетилен-алленовая перегруппировка: механизм



Алексей Евграфович Фаворский
 (20 февраля (3 марта) 1860, село Павлово,
 Нижегородская губерния — 8 августа 1945)

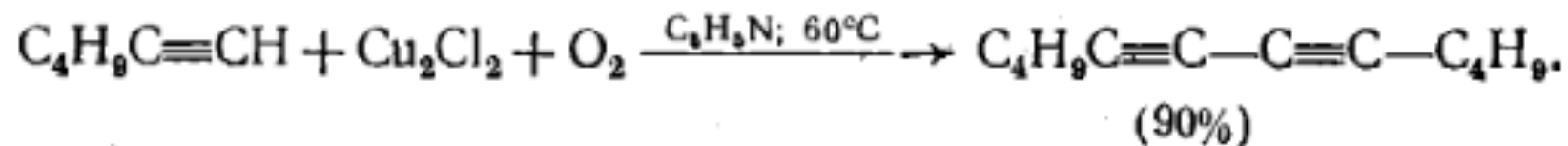
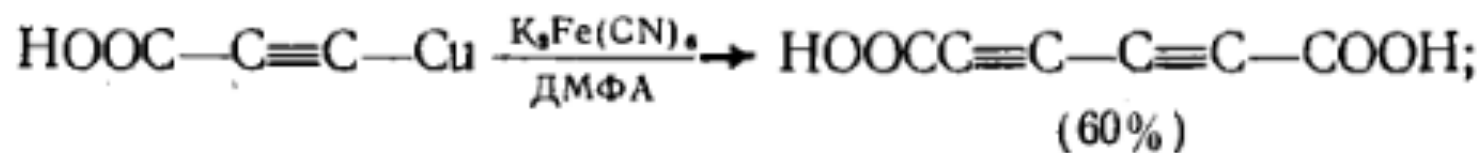
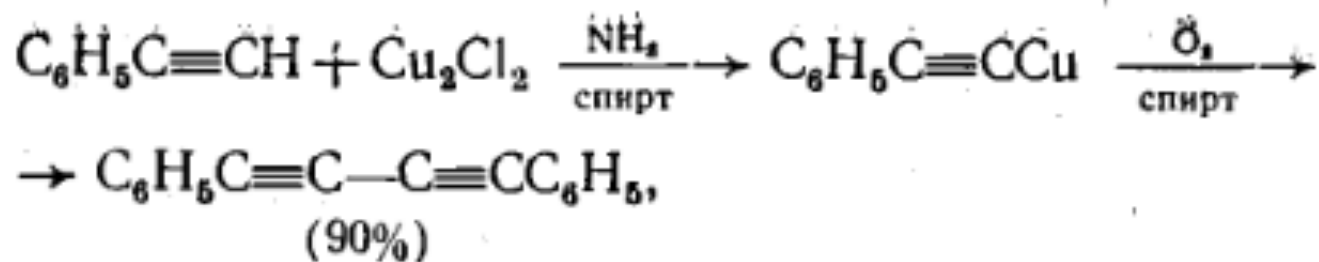


- Радикальное замещение

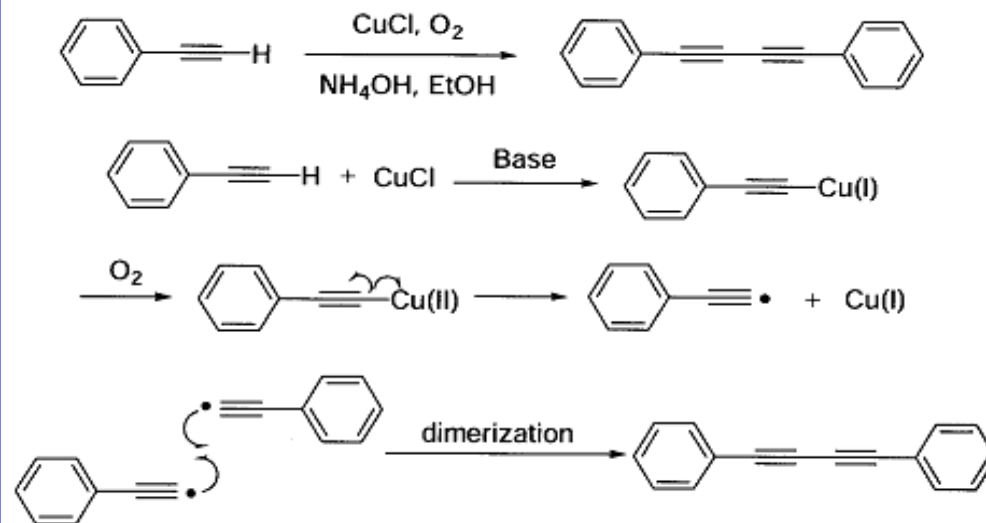


Большая стабилизация соседнего положения тройной связью!
И радикал, и катион, и анион

- Реакция Эглингтона (1954)-Глазера (1870)

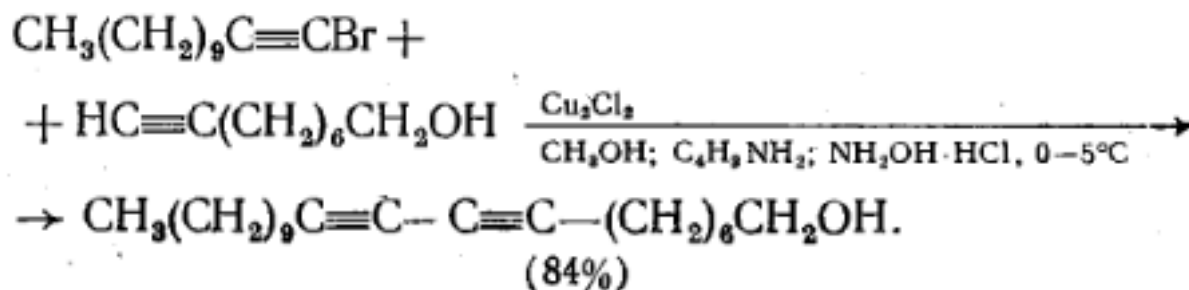
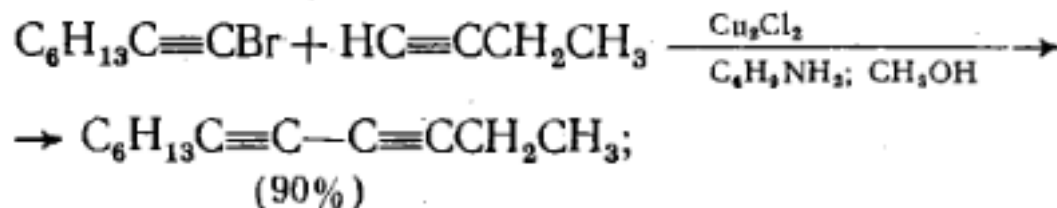
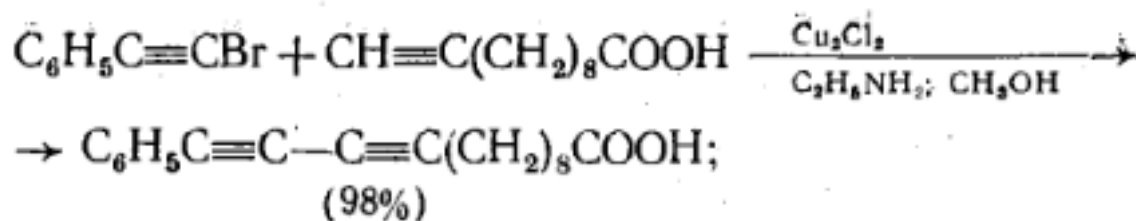


Предполагаемый
механизм

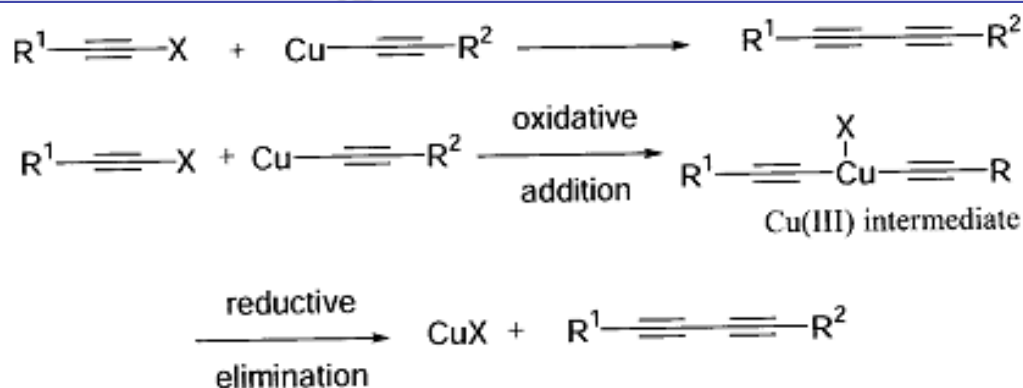


Z Varsadze's lectures

- Реакция Кадью-Ходкевича (1957)

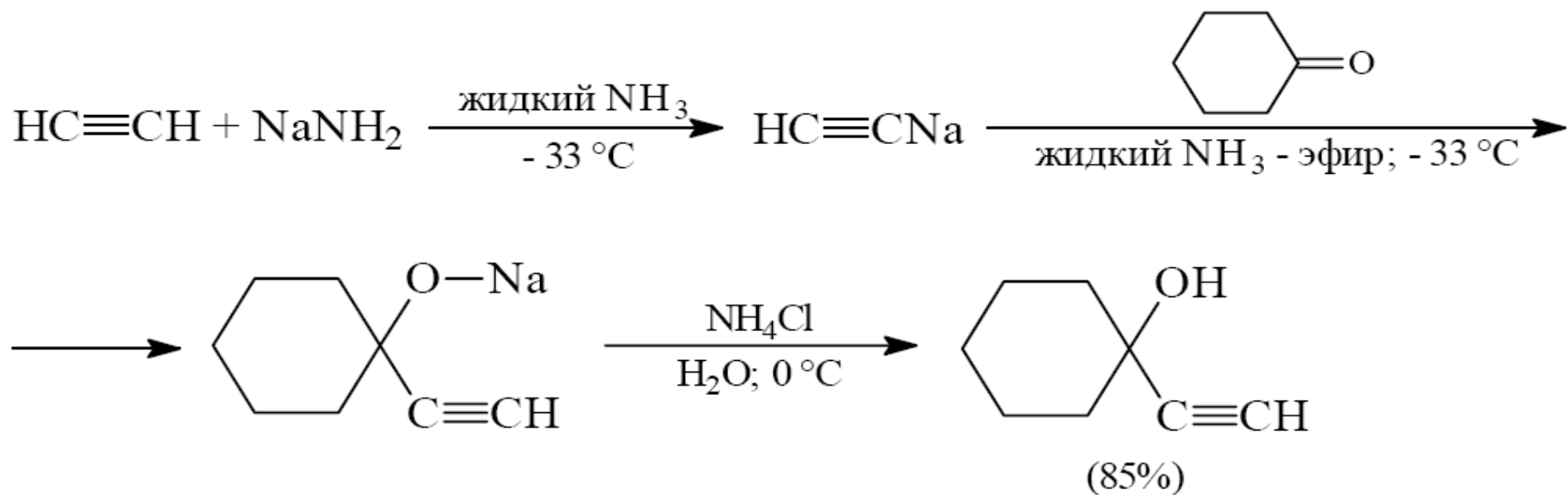
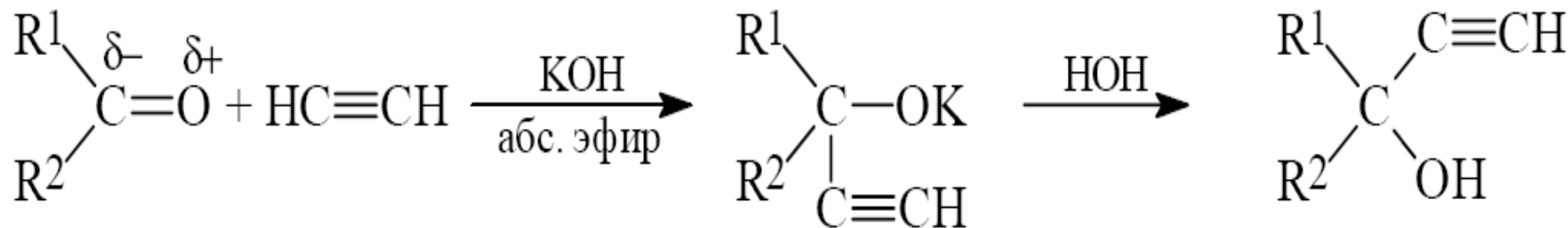


Предполагаемый механизм



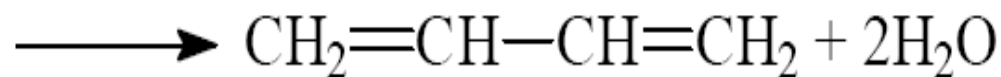
- Этинилирование карбонильных соединений

А.Е.Фаворский, 1900

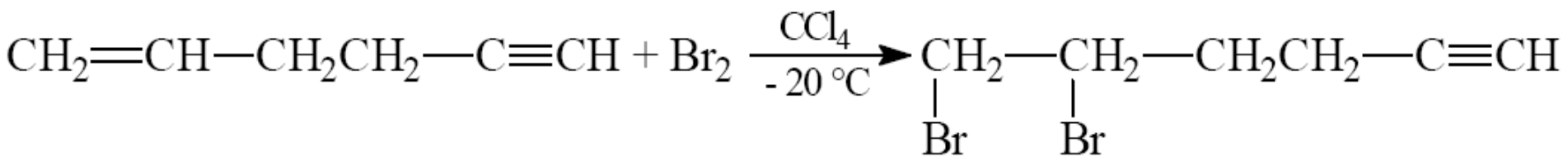
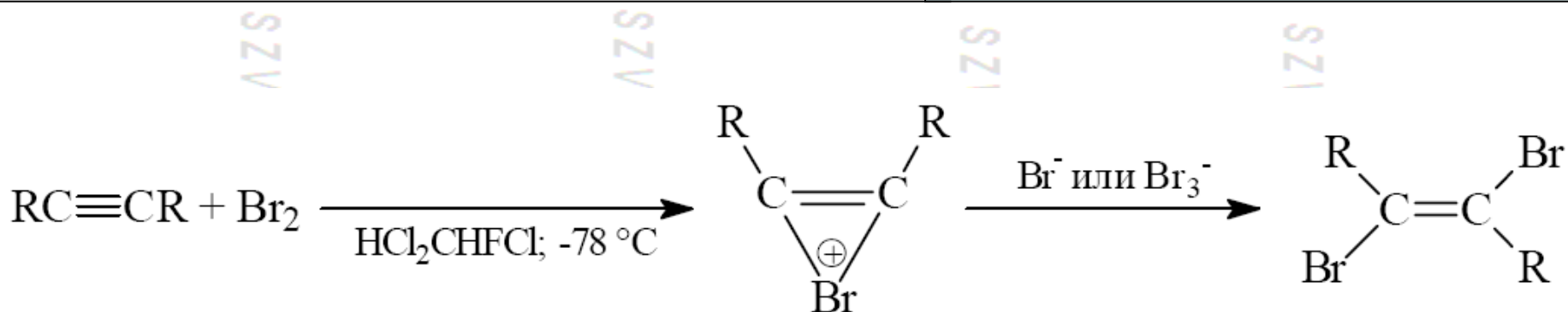


- Этинилирование карбонильных соединений

Бутадиен по Реппе (1925)



• Электрофильное присоединение



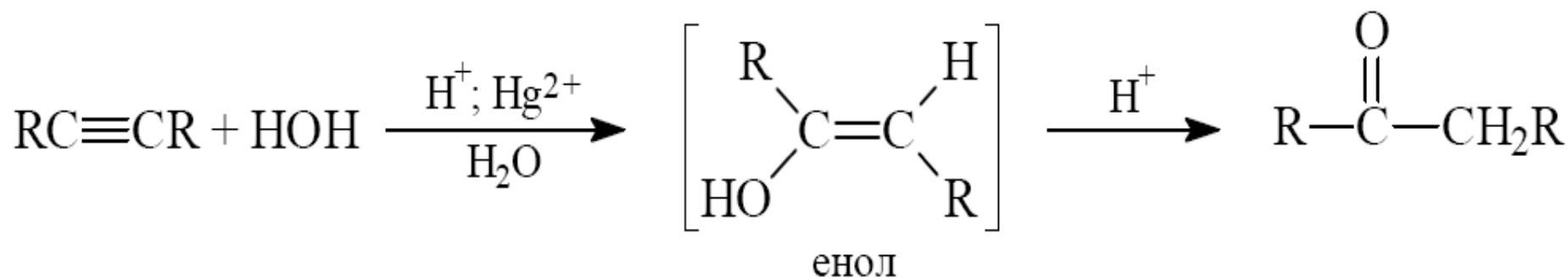
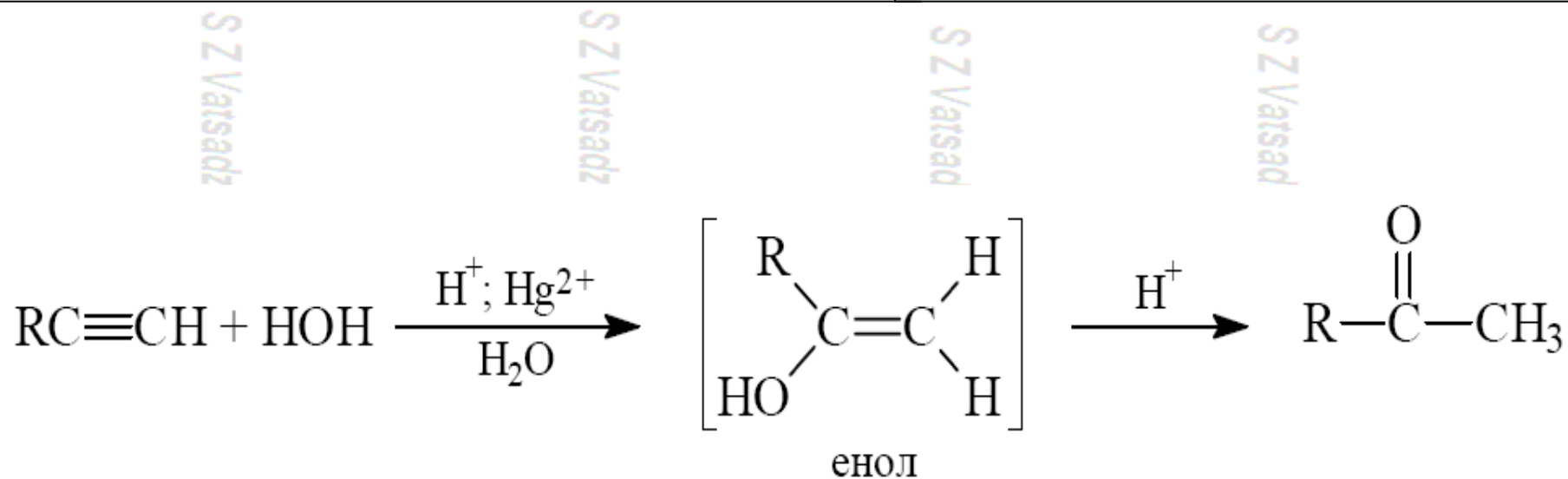
(97%)

• Электрофильное присоединение

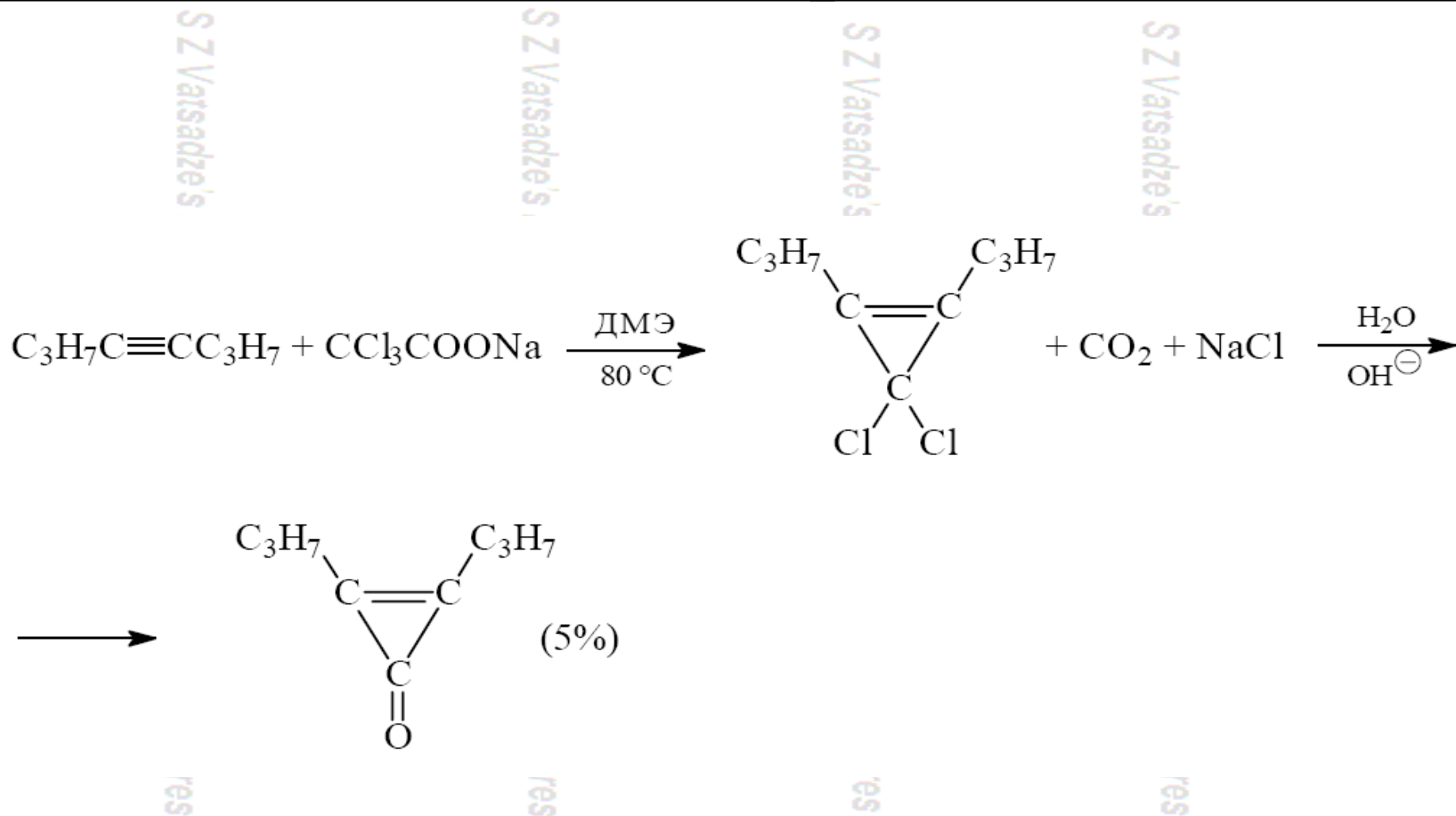
Двойная связь активнее

Реакция	Субстраты	$K_{\text{алкен}}/K_{\text{алкин}}$
Бромирование в уксусной кислоте	$\text{CH}_2=\text{CH}_2/\text{HC}\equiv\text{CH}$	$1,14 \cdot 10^4$
	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CH}_2/\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CH}$	$1,8 \cdot 10^5$
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$	$2,6 \cdot 10^3$
Хлорирование в уксусной кислоте	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$	$7,2 \cdot 10^2$
	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CH}_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$	$5,3 \cdot 10^5$
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}=\text{CHC}_2\text{H}_5/\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5$	$1 \cdot 10^5$
Присоединение 4-хлорфенилсульфенхлорида $n\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SeCl}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2/\text{HC}\equiv\text{CH}$	$2,8 \cdot 10^4$
	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CH}_2/\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CH}$	840
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$	$1,8 \cdot 10^2$

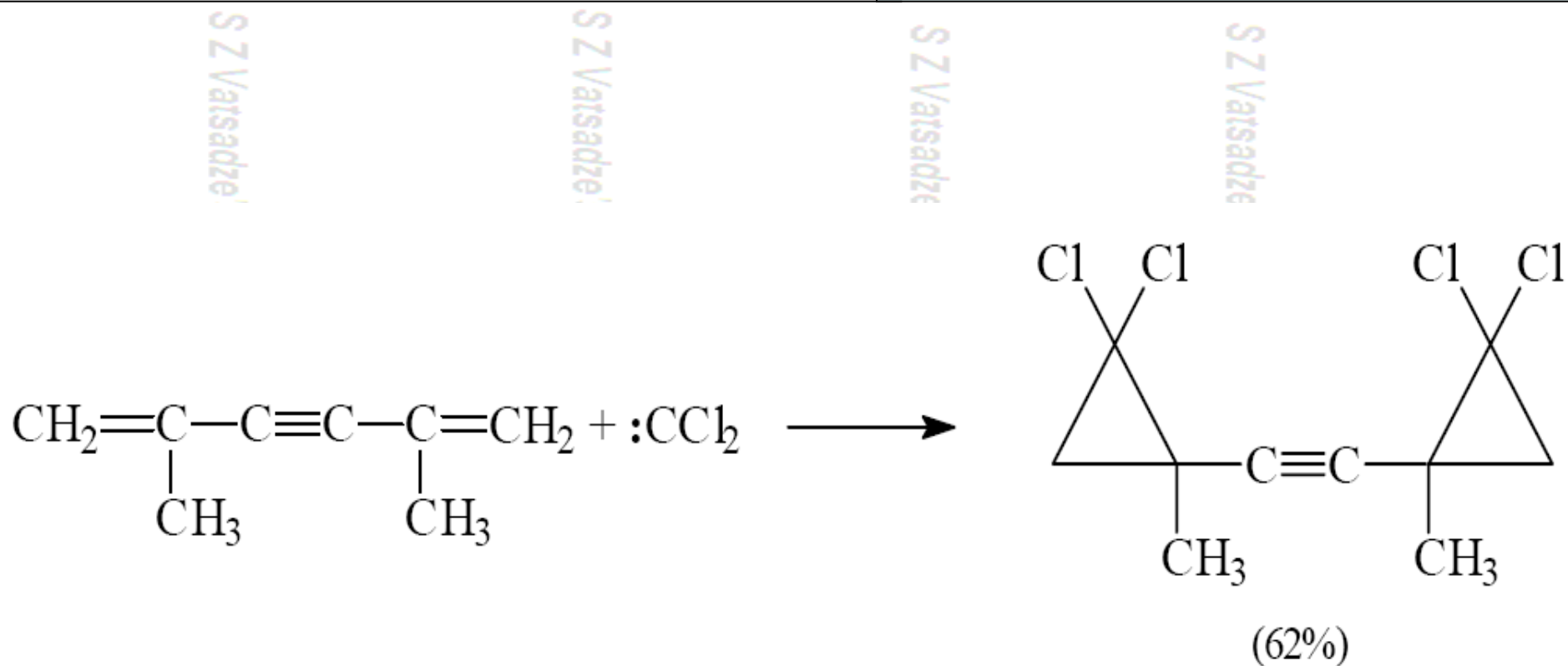
- Реакция Кучерова (1881)



- Присоединение карбенов

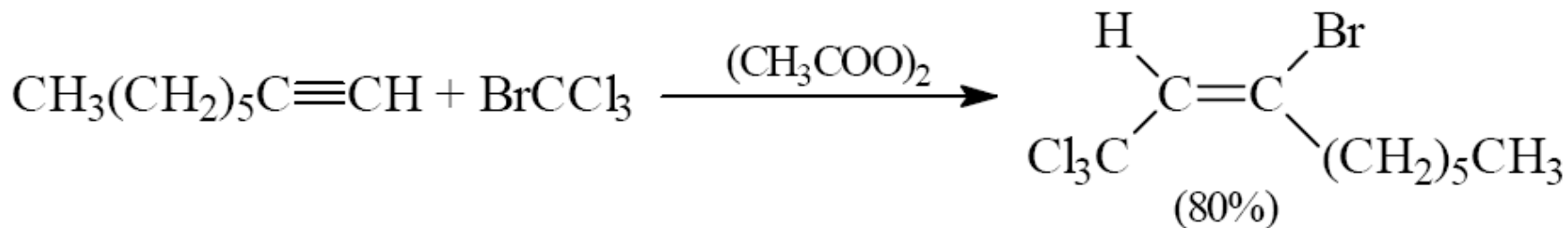
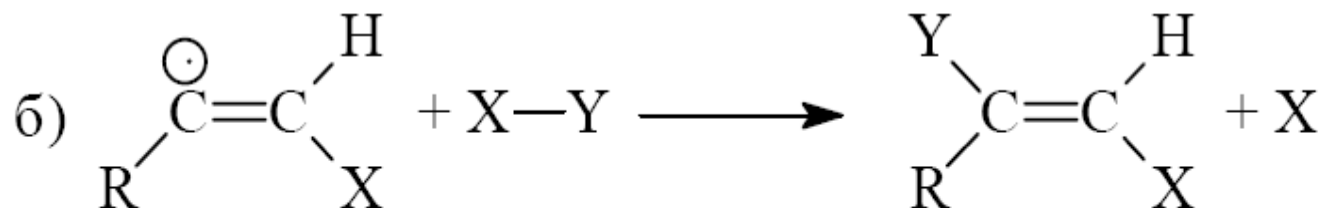
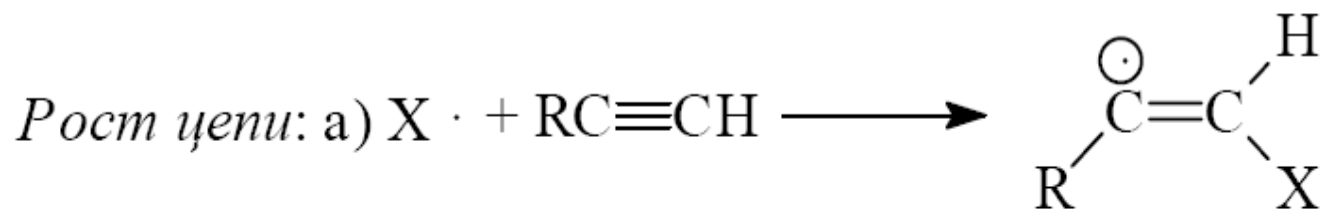
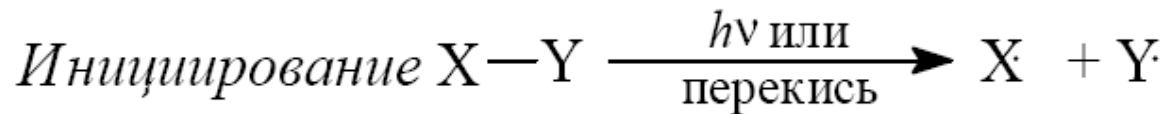


- Присоединение карбенов



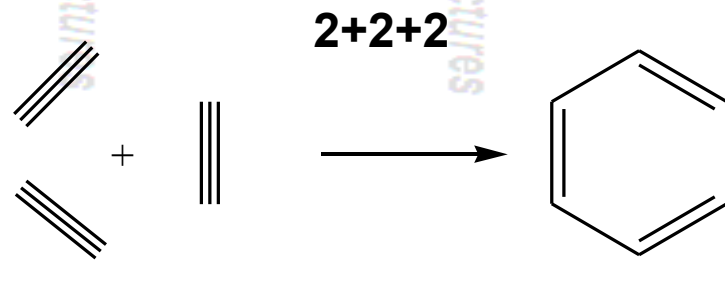
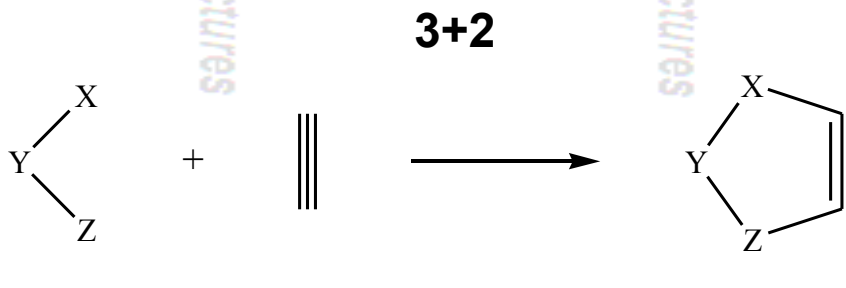
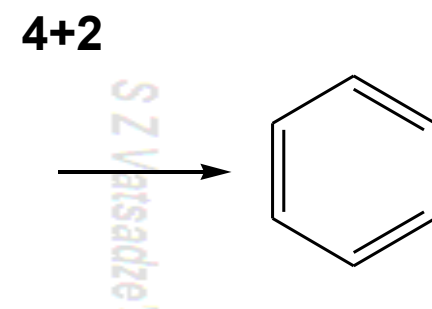
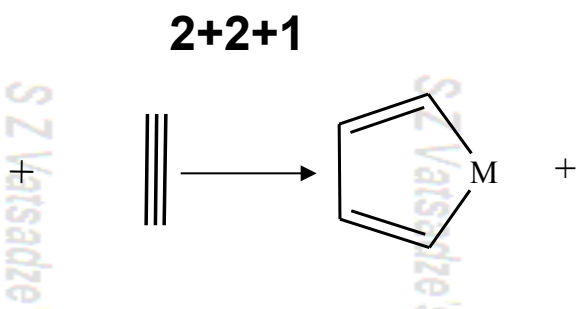
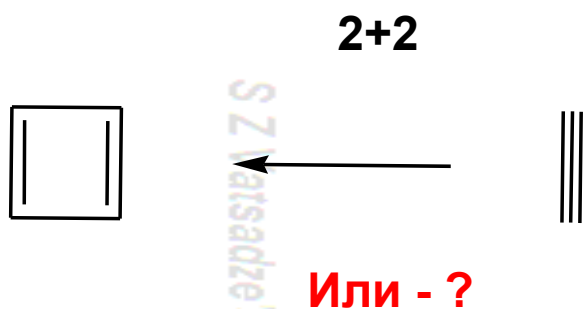
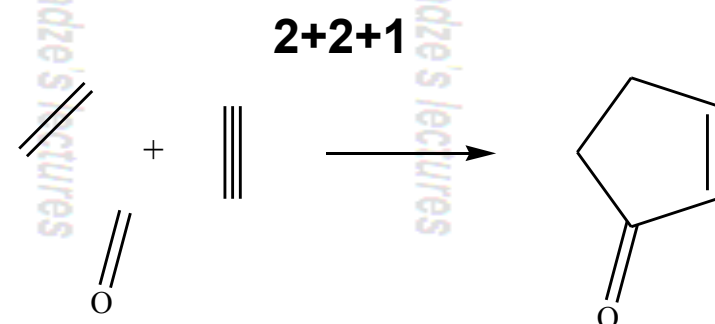
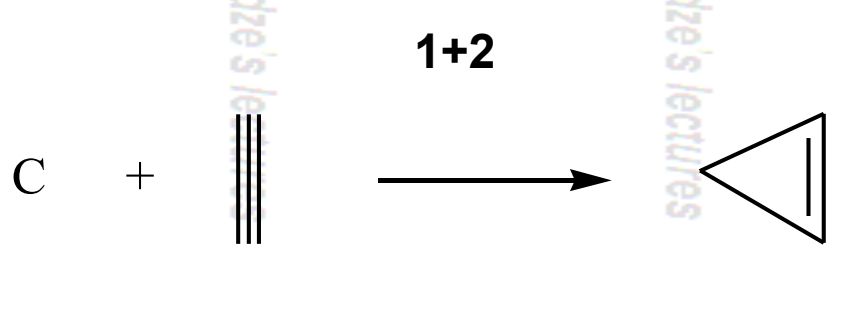
Алкены более реакционноспособны!

- Радикальное присоединение

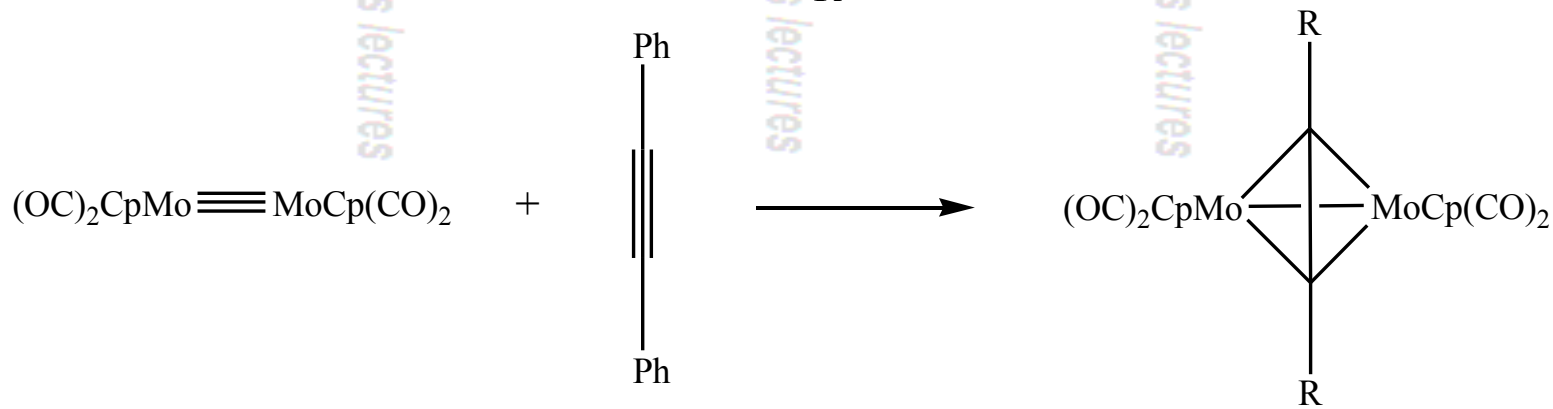
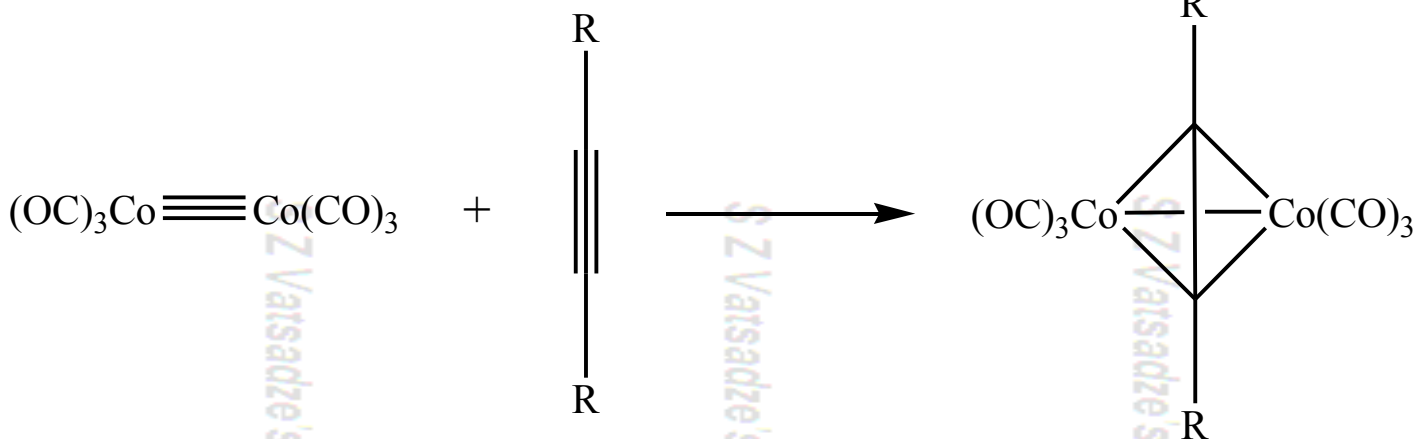
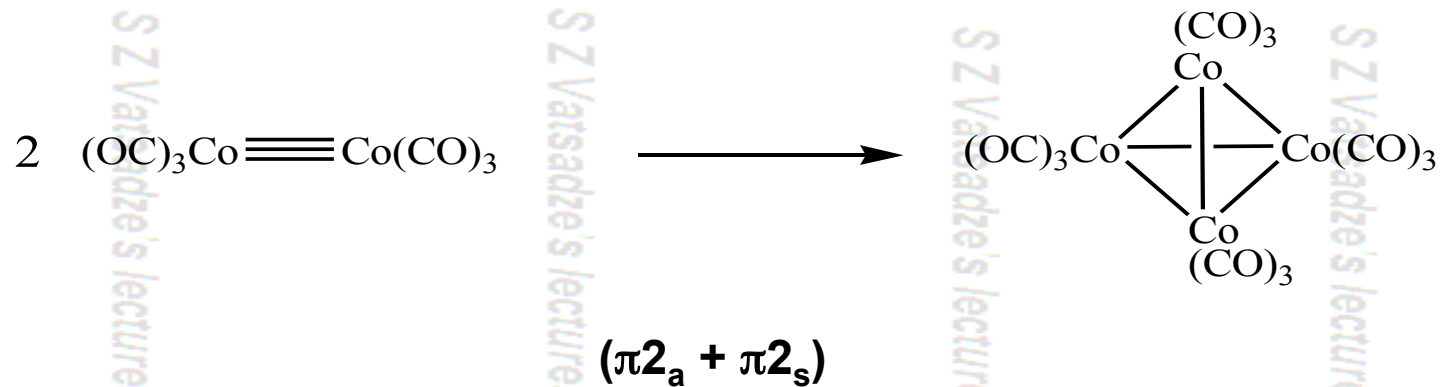


- Общие принципы

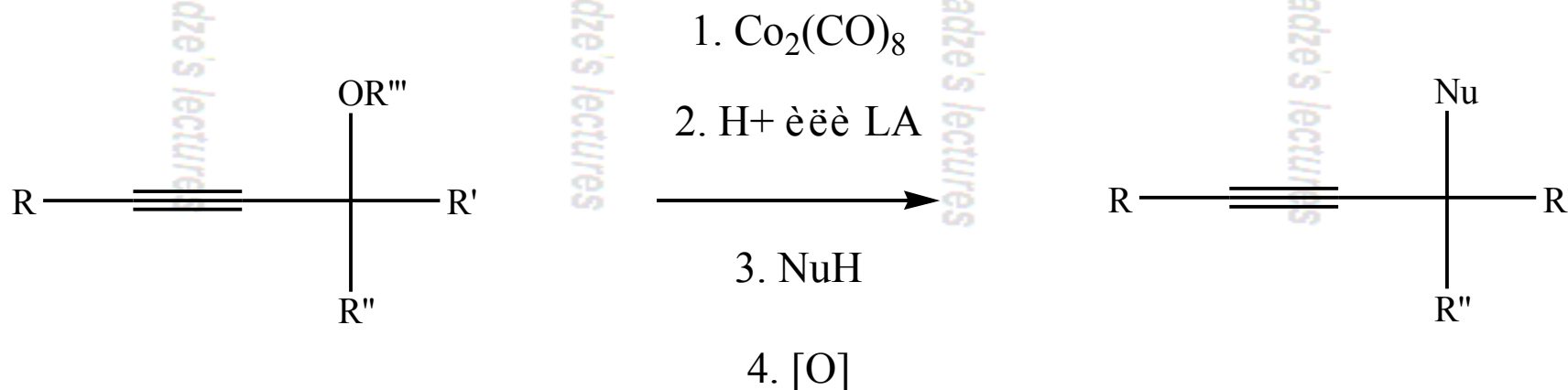
Алкин – поставщик C2-фрагмента. Следовательно, можно предложить несколько схем реакций циклизации с участием алкинов



- 2+2: получение диметаллатетраэдронов

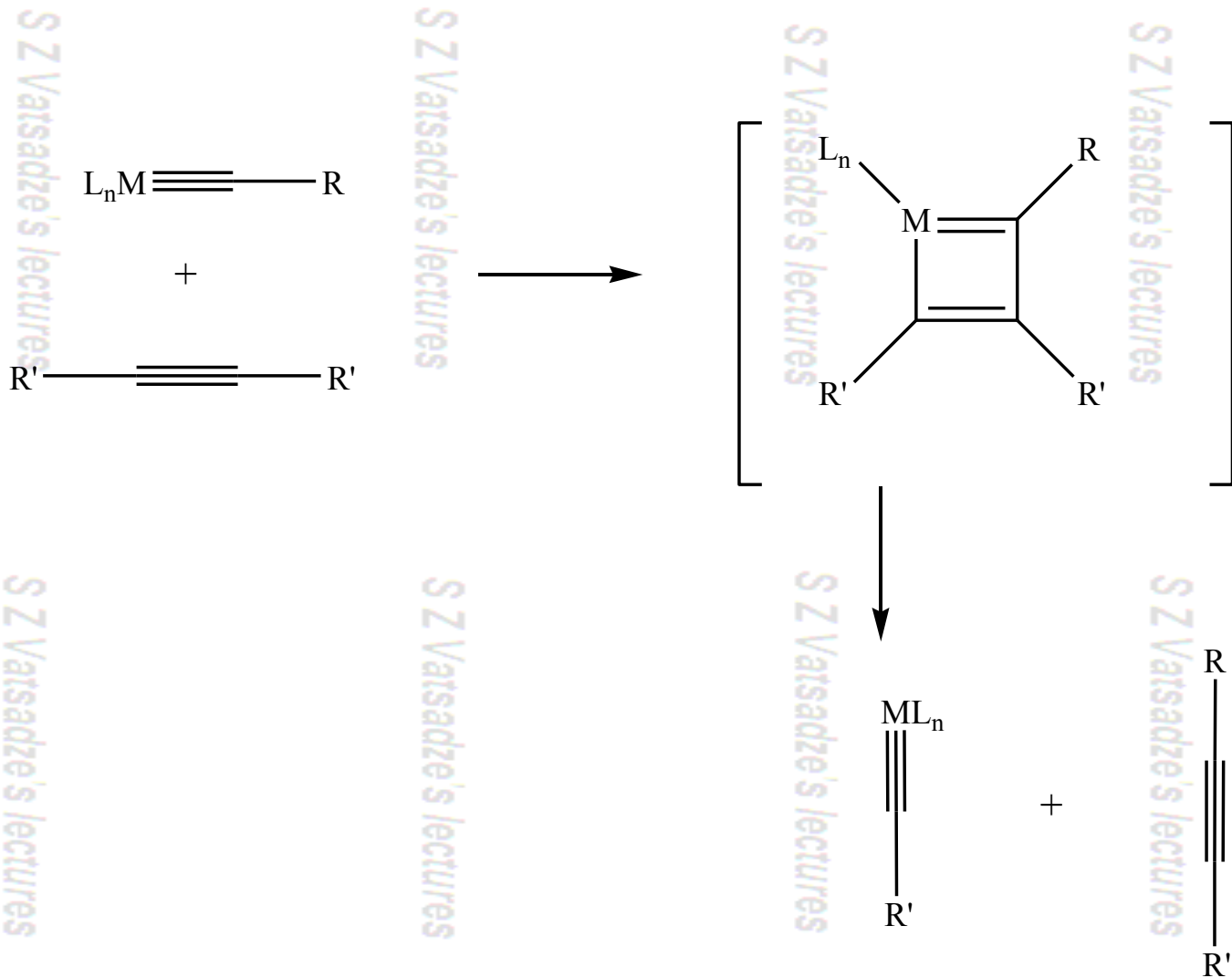


- 2+2: применение – реакция Николаса

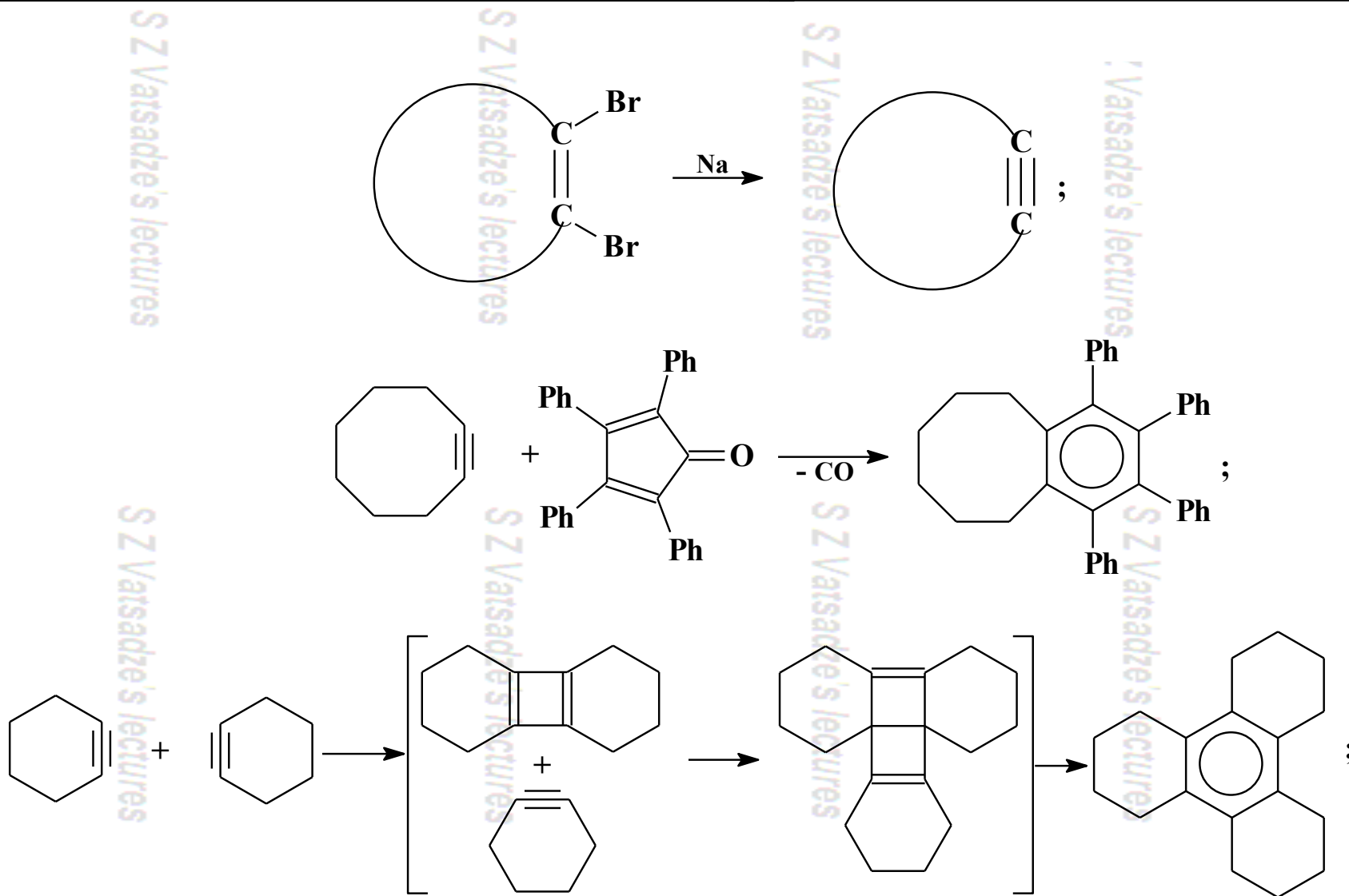


1. Образование гексакарбонилдикобальтового комплекса
- 2-3. Генерирование стабилизированного катиона и S_N1 реакция с NuH
4. Окислительное декобальтирование

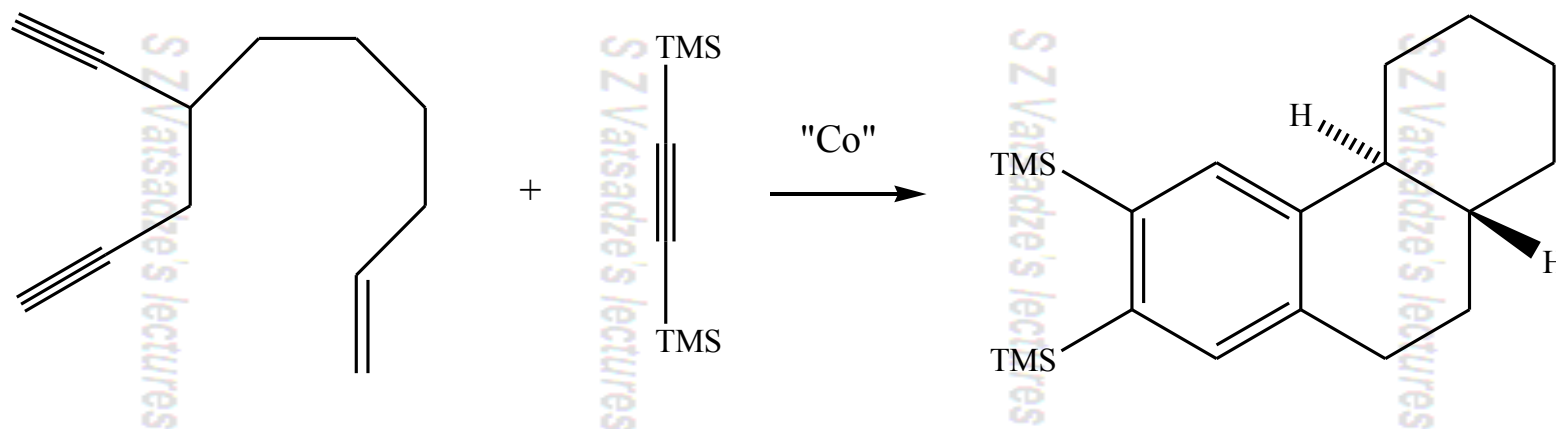
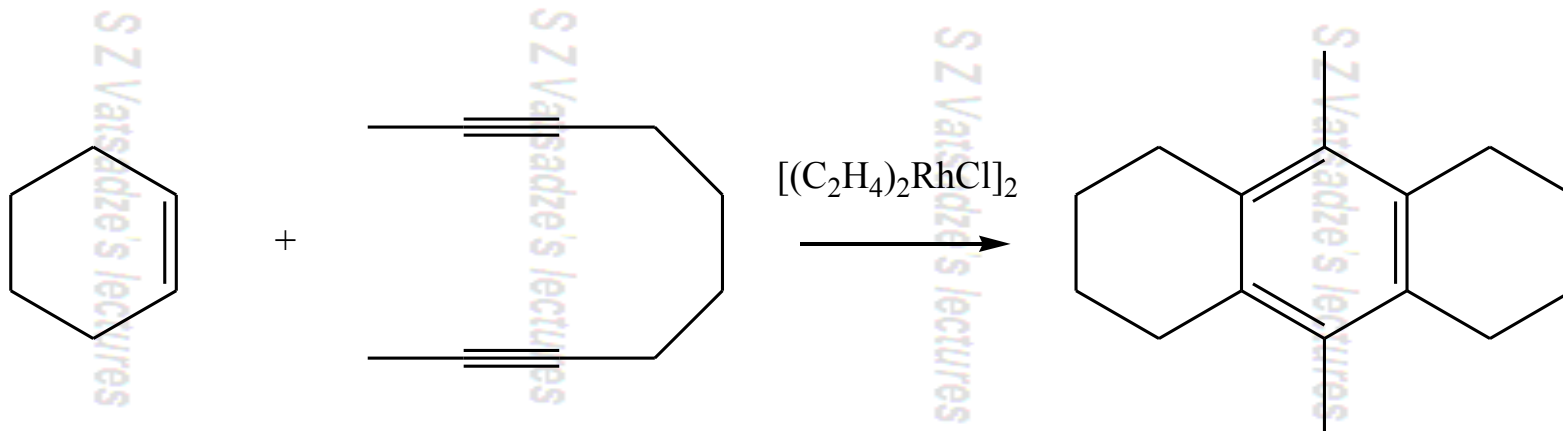
- 2+2: метатезис алкинов



- Еще примеры...



- 2+2+2



Предложите схемы протекания этих реакций!!!

• Циклизация по Бергману

