

Алкины

Алкины (иначе ацетиленовые углеводороды) — углеводороды, содержащие тройную связь между атомами углерода. Атомы углерода при тройной связи находятся в состоянии sp-гибридизации.



ФОРМУЛЫ И НАЗВАНИЯ

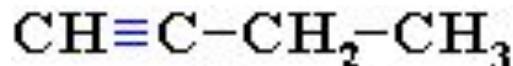
АЛКИНОВ.

Алкины	
Ряд ацетилена	
Формулы	Названия
C_2H_2	Этин
C_3H_4	Пропин
C_4H_6	Бутин
C_5H_8	Пентин
C_6H_{10}	Гексин
C_7H_{12}	Гептин
C_8H_{14}	Октин
C_9H_{16}	Нонин
$C_{10}H_{18}$	Децин
Общая формула C_nH_{2n-2}	
$C \equiv C$ (sigma+2 пи - связи)	

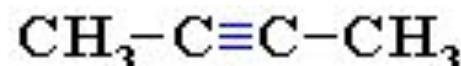


ИЗОМЕРИЯ АЛКИНОВ.

- Изомерия положения тройной связи (начиная с C₄H₆):



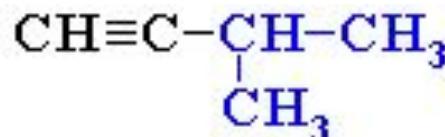
Изомер *бутин-1*



бутин-2

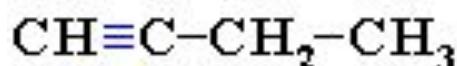


Me *пентин-1*

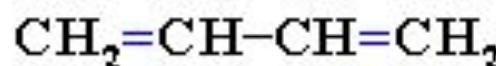


3-метилбутин-1

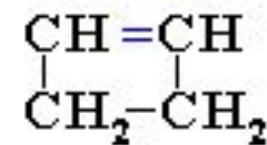
циклоалкенами, начиная с C₄H₆:



бутин-1



бутадиен-1,3



циклогобутен

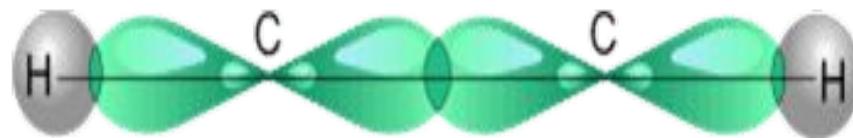
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

- При обычных условиях алкины
- ✉ $C_2H_2-C_4H_6$ – газы,
- ✉ $C_5H_8-C_{16}H_{30}$ – жидкости,
- ✉ с $C_{17}H_{32}$ – твердые вещества.
- имеют более высокие температуры кипения, чем аналоги в алкенах.
- плохо растворимы в воде, лучше — в органических растворителях.



СТРОЕНИЕ АЦЕТИЛЕНА.

Углеродные атомы в молекуле ацетилена находятся в состоянии sp-гибридизации. Это означает, что каждый атом углерода обладает двумя гибридными sp-орбиталами, оси которых расположены на одной линии под углом 180° друг к другу, а две p-орбитали остаются негибридными.

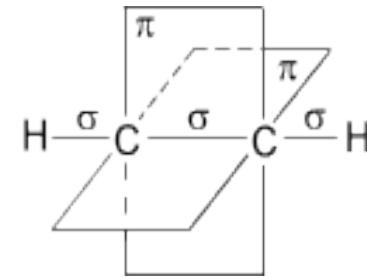
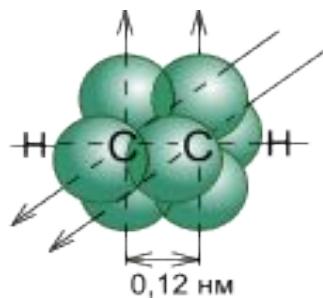


sp- Гибридные орбитали двух атомов углерода в состоянии, предшествующем образованию тройной связи и связей C–H



СТРОЕНИЕ АЦТЕЛЕНА.

По одной из двух гибридных орбиталей каждого атома углерода взаимно перекрываются, приводя к образованию s-связи между атомами углерода. Каждая оставшаяся гибридная орбиталь перекрывается с s-орбиталью атома водорода, образуя сигма-связь C–H.



Схематическое изображение строения молекулы ацетилена (ядра атомов углерода и водорода на одной прямой, две p-связи между атомами углерода находятся в двух взаимно перпендикулярных плоскостях)

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

Реакции присоединения.

1) Гидрирование осуществляется при нагревании с теми же металлическими катализаторами (Ni, Pd или Pt), что и в случае алканов, но с меньшей скоростью.

- $CH_3-C\equiv CH + H_2 \text{ (}t^\circ, Pd\text{)} \rightarrow CH_3CH=CH_2$
- $CH_3-CH=CH_2 + H_2 \text{ (}t^\circ, Pd\text{)} \rightarrow CH_3-CH_2-CH_3$



2) Галогенирование.

Алкины обесцвечивают бромную воду
(качественная реакция на тройную связь).

Реакция галогенирования алкинов протекает медленнее, чем алкенов.

- $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CHBr}=\text{CHBr}$
- $\text{CHBr}=\text{CHBr} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CHBr}_2-\text{CHBr}_2$

3) Гидрогалогенирование. Образующиеся продукты определяются правилом Марковникова.

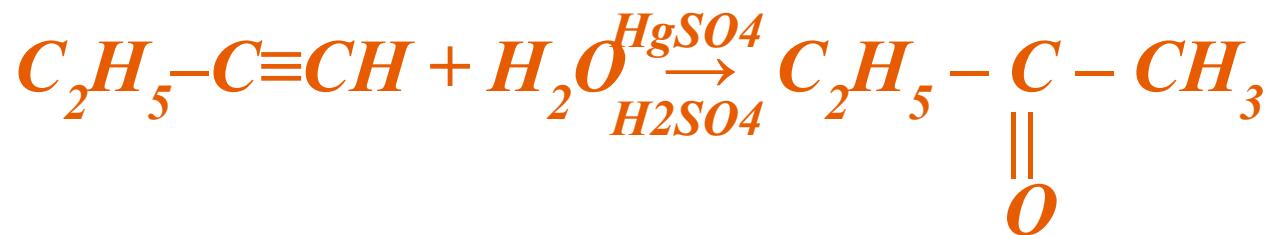
- $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CBr}=\text{CH}_2$
- $\text{CH}_3-\text{CBr}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CBr}_2-\text{CH}_3$



4) Гидратация (реакция Кучерова).

Присоединение воды осуществляется в присутствии сульфата ртути. Эту реакцию открыл и исследовал в 1881 году М.Г.Кучеров.

Присоединение воды идет по правилу Марковникова, образующийся при этом неустойчивый спирт с гидроксильной группой при двойной связи (так называемый, енол) изомеризуется в более стабильное карбонильное соединение - кетон.



Правило В.В.Марковникова:
*водород присоединяется к
наиболее гидрогенизированному
атому углерода при двойной
связи, то есть к атому углерода
с наибольшим числом
водородных атомов.*



5) Полимеризация.

Алкины ввиду наличия тройной связи склонны к реакциям полимеризации, которые могут протекать в нескольких направлениях:

а) Под воздействием комплексных солей меди происходит **димеризация и линейная тримеризация** ацетилена.

- $HC\equiv CH + HC\equiv CH \xrightarrow{kat} CH_2=CH-C\equiv CH$
 - $CH_2=CH-C\equiv CH + HC\equiv CH \xrightarrow{kat} CH_2=CH-C\equiv C-CH=CH_2$
- б) **Тримеризация** (для ацетилена)

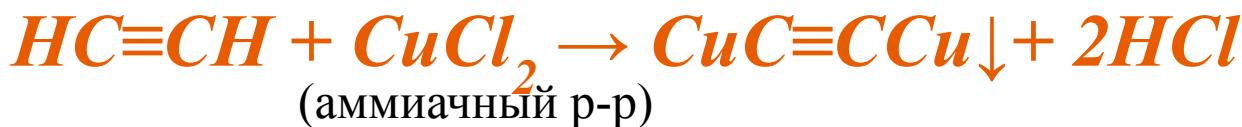


Кислотные свойства.

6) Водородные атомы ацетилена способны *замещаться* металлами с образованием ацетиленидов. Так, при действии на ацетилен металлического натрия или амида натрия образуется ацетиленид натрия.



Ацетилениды серебра и меди получают взаимодействием с аммиачными растворами соответственно оксида серебра и хлорида меди.



Окисление.

7) Горение.



Так как много углерода в молекулах алкинов, они горят коптящим пламенем. При вдувании кислорода - светятся, $t = 2500^{\circ}\text{C}$.



8) В присутствии перманганата калия ацетилен легко окисляется в до щавелевой кислоты (обесцвечивание раствора KMnO_4 является качественной реакцией на наличие тройной связи).

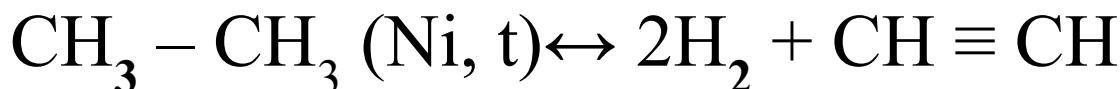


ПОЛУЧЕНИЕ.

1) В промышленности ацетилен получают высокотемпературным пиролизом метана.



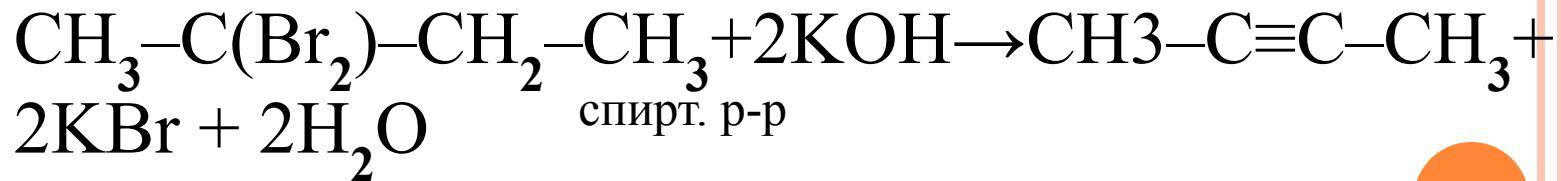
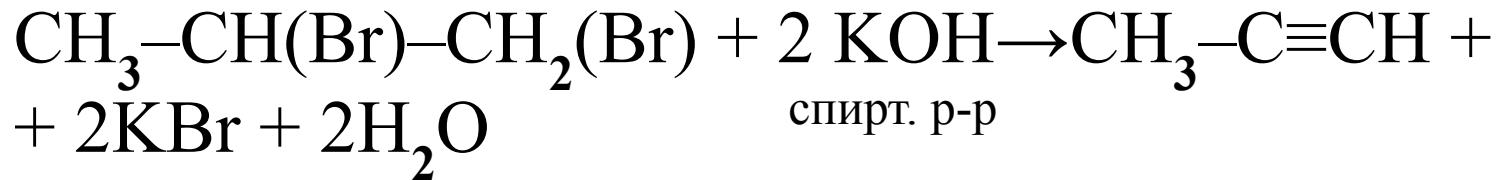
2) Дегидрирование алканов



3) Ацетилен получают **карбидным способом** при разложении карбида кальция водой.



4) Алкины можно получить дегидрогалогенированием дигалогенопроизводных парафинов. Атомы галогена при этом могут быть расположены как у соседних атомов углерода, так и у одного углеродного атома.



ПРИМЕНЕНИЕ.

- Ранее ацетилен широко применялся для создания высокотемпературного пламени при газовой сварке. Сейчас на первый план вышло его применение для целей органического синтеза.
- Получение растворителей. При присоединении хлора к ацетилену получается тетрахлорэтан а отщеплением от последнего молекулы хлороводорода — 1,1,2-трихлорэтен. Оба этих вещества являются весьма ценными и широко применяемыми растворителями.
- Полимеры. Из ацетилена получают, в частности, поливинил-хлорид следующими двумя реакциями. Поливинилхлорид очень широко применяется в промышленности и в быту.

