

АЛКИНЫ



Цели и задачи

Цели темы:

ознакомиться с еще одним классом веществ органической химии, а при изучении их строения и свойств снова подтвердить правильность основных положений теории Бутлеров;

продолжить формирование мировоззренческих понятий о познаваемости природы, причинно-следственной зависимости между составом, строением, свойствами и применением алкинов.

Задачи темы:

углубить понятий о кратных связях и свойствах непредельных соединений, о взаимном влиянии атомов в молекулах при изучении строения и свойств алкинов;

расширение знаний о многообразии соединений углерода (гомология, изомерия); использование различной номенклатуры при изучении алкинов;

углубление понятий о зависимости получения веществ от строения и источника сырья, применения веществ – от их свойств;

научить приемам названия веществ.

Основные положения теории Бутлерова А. М.

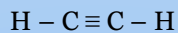
Все атомы, образующие молекулы органических веществ, связаны в определенной последовательности согласно их валентности.

Свойства веществ зависят не только от того, какие атомы и сколько их входит в состав молекулы, но и от порядка соединений в атоме (изомерия).

По свойствам данного вещества можно определить строение его молекулы, а по строению молекулы предвидеть свойства.

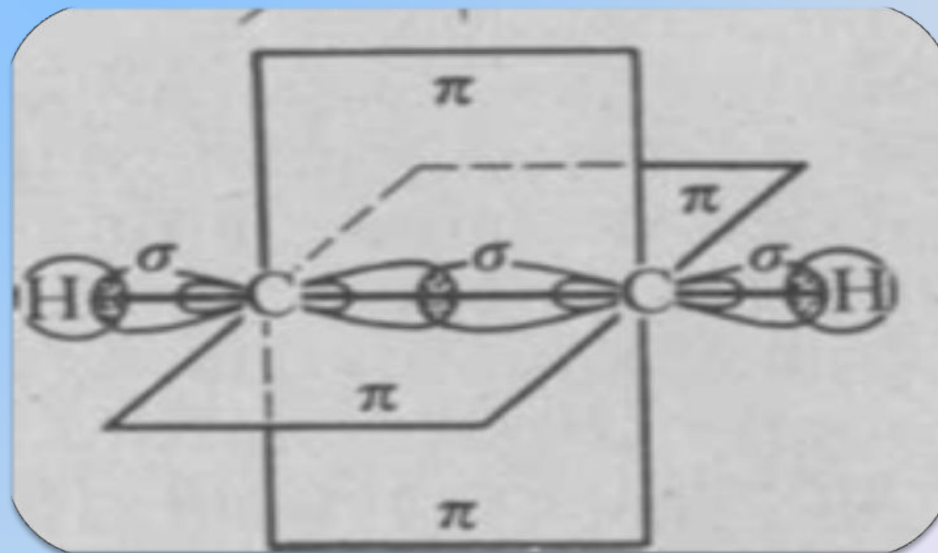
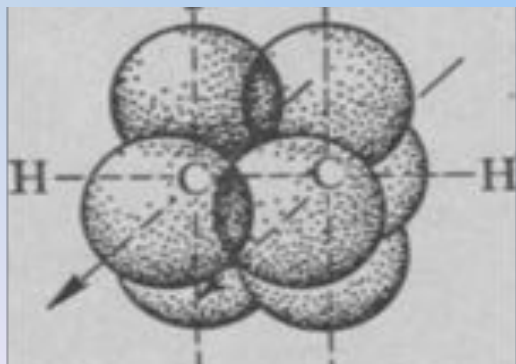
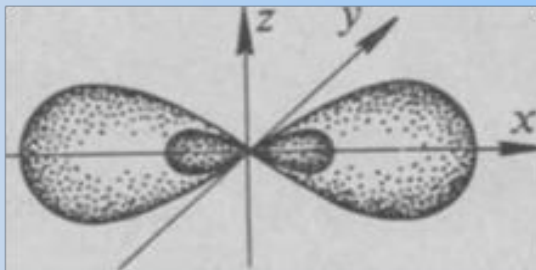
Атомы и группы атомов в молекулах веществ взаимно влияют друг на друга.

Алкины – это органические соединения, углеводороды неопределенного алифатического (ациклического) характера, в молекуле которых между атомами углерода – одна тройная связь, и которые соответствуют общей формуле C_nH_{2n-2} .



Строение молекулы

Для алкинов характерна **sp-гибридизация** атомов углерода при тройной связи (атомы углерода в молекуле алкина, связанные только ординарными, или σ -связями, – находятся в sp^3 -гибридизационном состоянии), угол между направлениями связями **180°** - **линейное строение молекулы** гибридованных молекулы алкина. Длина тройной связи **0,120нм** (меньше длины двойной связи – 0,134нм), но, одновременно, наличие двух подвижных, легко поляризуемых π -связей приводит к тому, что алкины химически более активны, чем алкены, и вступают в реакции **двойного присоединения**.

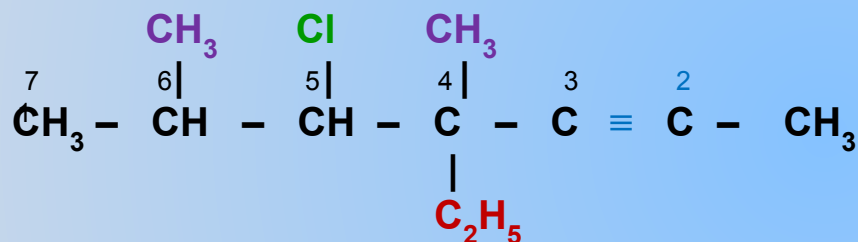


Номенклатура и изомерия

В названии алкинов содержится суффикс -ин, обозначающий принадлежность соединения к данному классу.

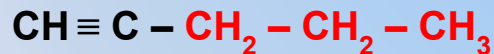
Простейший алкин: C_2H_2 или $H - C \equiv C - H$ этин или ацетилен,

В определении названия алкина по заместительной номенклатуре ИЮПАК положение кратной связи имеет при нумерации преимущество перед остальными.

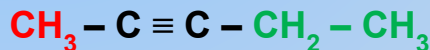


4,6-ди**метил**-4-**этил**-5-**хлор**геп**тин**-2

По радикально-функциональной номенклатуре в основе названия лежит название простейшего алкина (ацетилен), атомы водорода которого замещены на определенный углеводородный радикал:

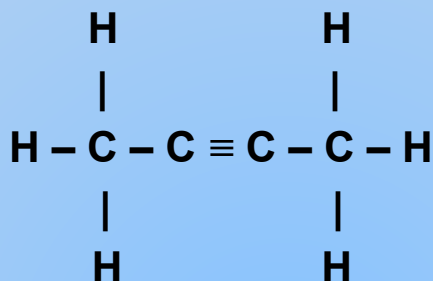


пропилацетилен



метил**этил**ацетилен

Номенклатура и изомерия



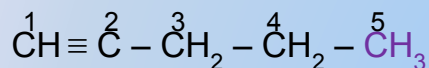
Для алкинов характерны следующие виды изомерии:

1. Структурная изомерия:
 - а) изомерия углеродного скелета
 - б) изомерия положения кратной связи
 - в) изомерия положения заместителей (Hal, - NO₂, SO₂-OH и др.) в замещенных соединениях алкинов
2. Пространственная геометрическая изомерия для алкинов, в отличие от алкенов, не характерна.
3. Межклассовая изомерия (с алкадиенами, с циклоалканами).

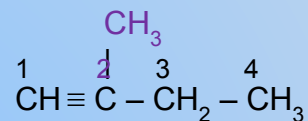
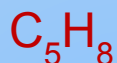
Изомерия

1. Структурная изомерия:

а) изомерия углеродного скелета

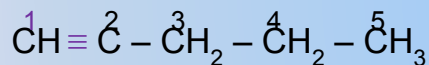


пентин-1

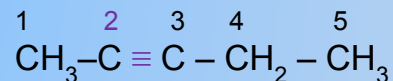
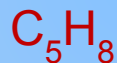


2-метилбутин-1

б) изомерия положения кратной связи

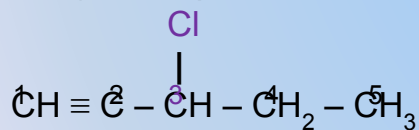


пентин-1

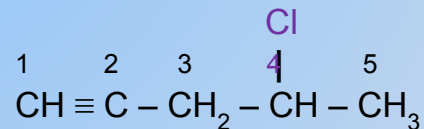
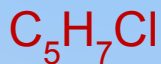


пентин-2

в) изомерия положения заместителей (Hal, -NO₂, SO₂-OH и др.) в замещенных соединениях алкинов



3-хлорпентин-1

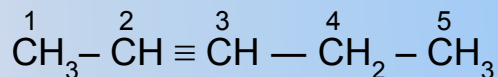


4-хлорпентин-1

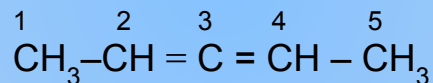
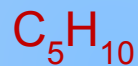
Изомерия

2. **Пространственная геометрическая изомерия** для алкинов, в отличие от алкенов, не характерна.

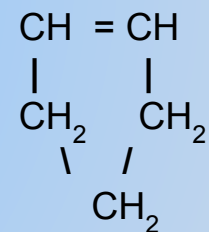
3. **Межклассовая изомерия** (с алкадиенами и с циклоалкенами):



пентин-2

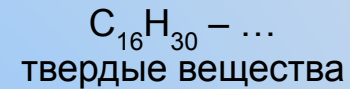
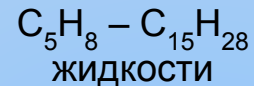
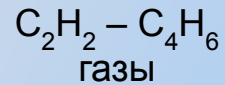


пентадиен-2,3



циклопентен

Физические свойства



Их температуры плавления и кипения, также как у алканов и алкенов, закономерно повышаются при увеличении молекулярной массы соединения.

Алкины плохо растворимы в воде, но лучше, чем алканы и алкены.

Алкины имеют специфический запах.

Химические свойства

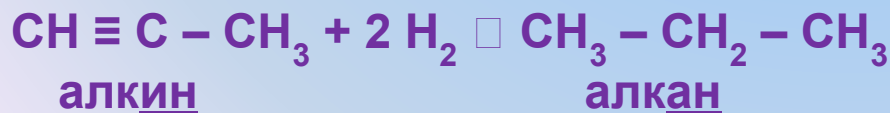
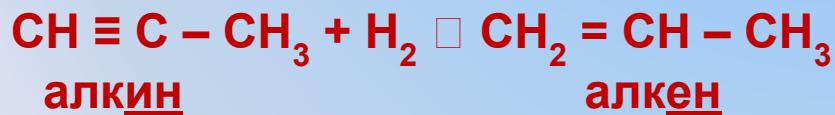
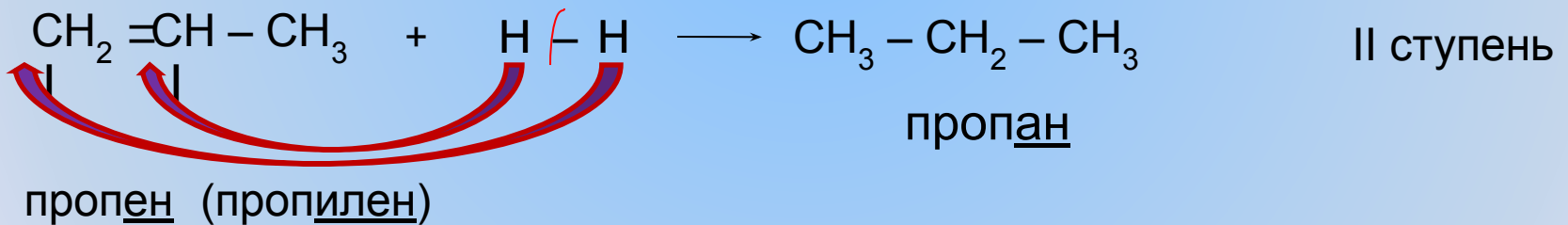
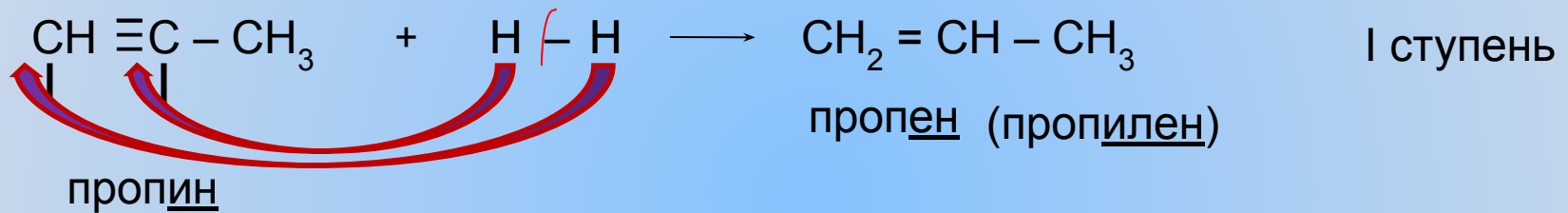


- Реакции присоединения +
- Реакции окисления +
- Реакции замещения +
- Реакции изомеризации +
- Реакции элиминирования (отщепления) -

I. Реакции присоединения

(двойное присоединение – в две стадии)

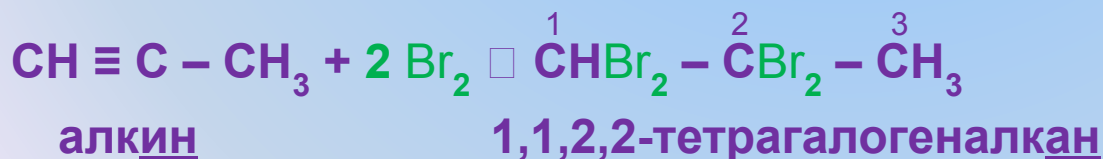
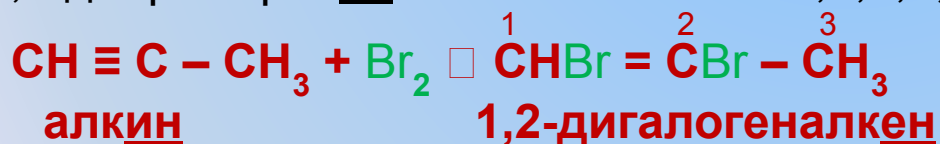
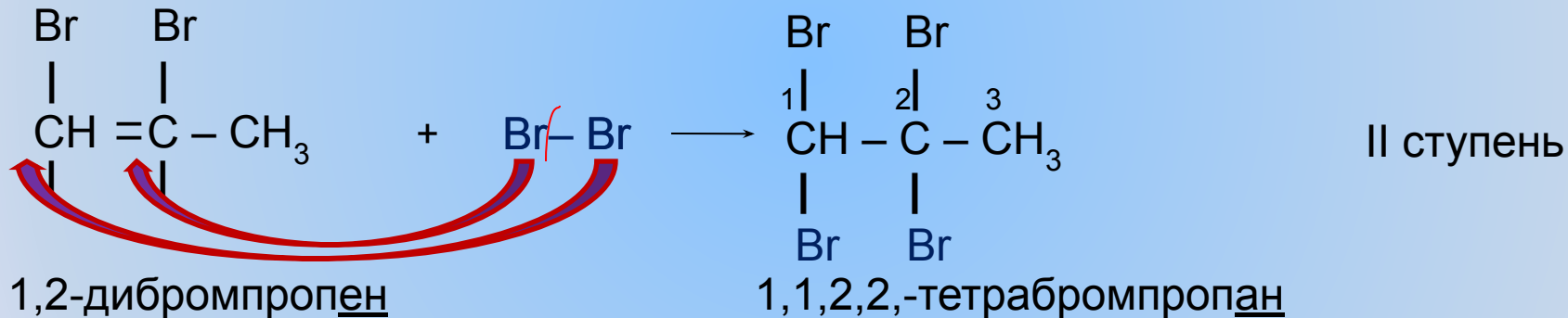
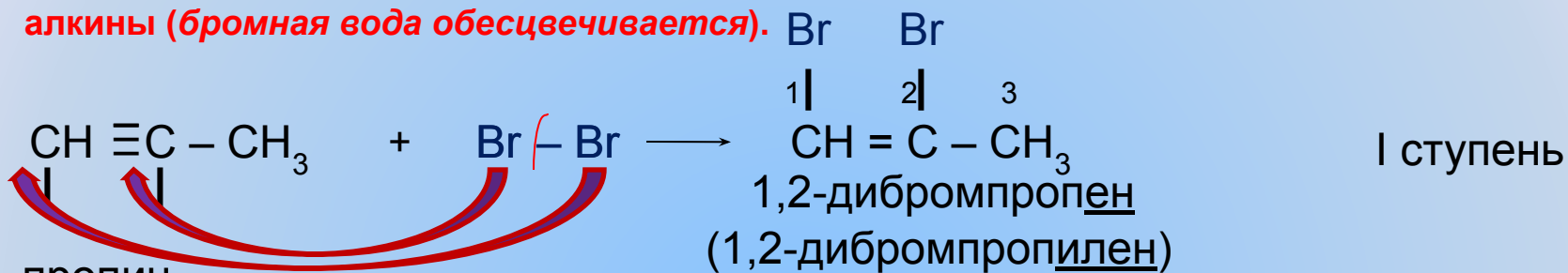
1. Гидрирование (в присутствии металлических катализаторов – Pt, Pd, Ni):



I. Реакции присоединения

(двойное присоединение – в две стадии)

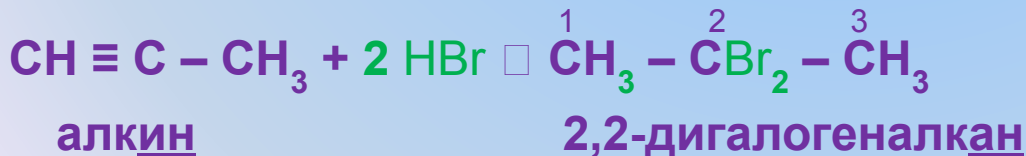
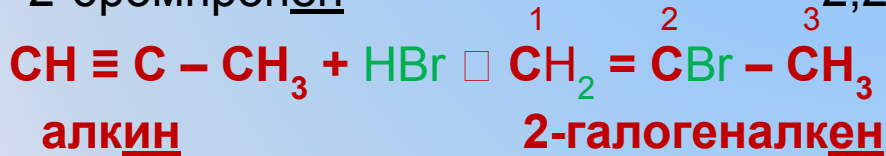
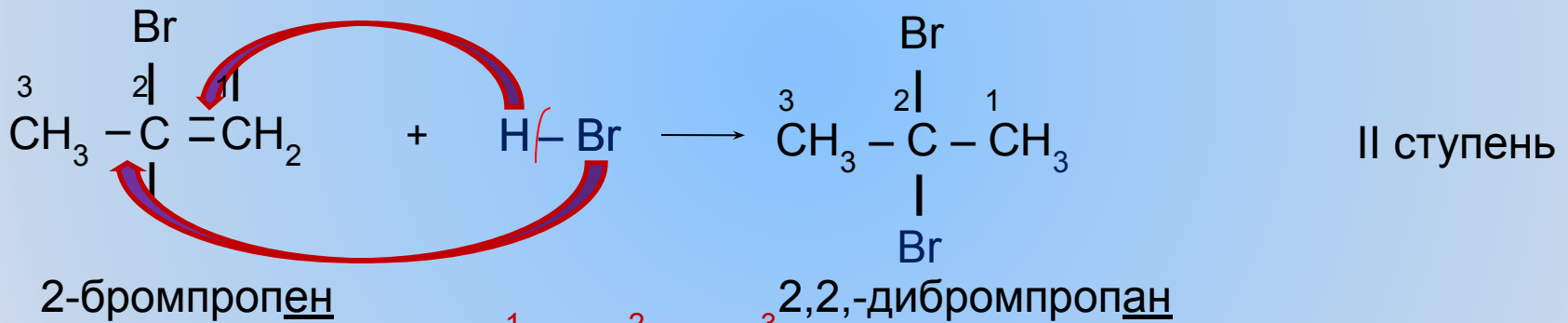
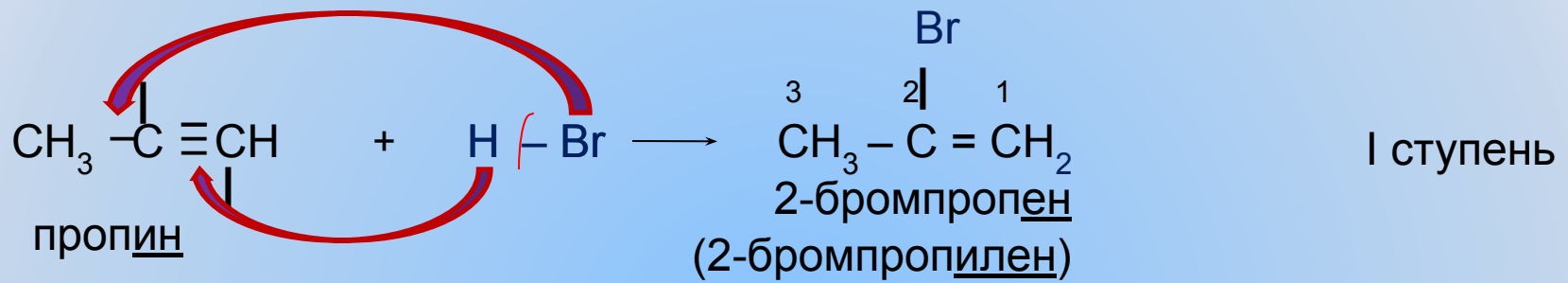
2. Галогенирование: Реакция с бромной водой – качественная реакция на алкины (бромная вода обесцвечивается).



I. Реакции присоединения

(двойное присоединение – в две стадии)

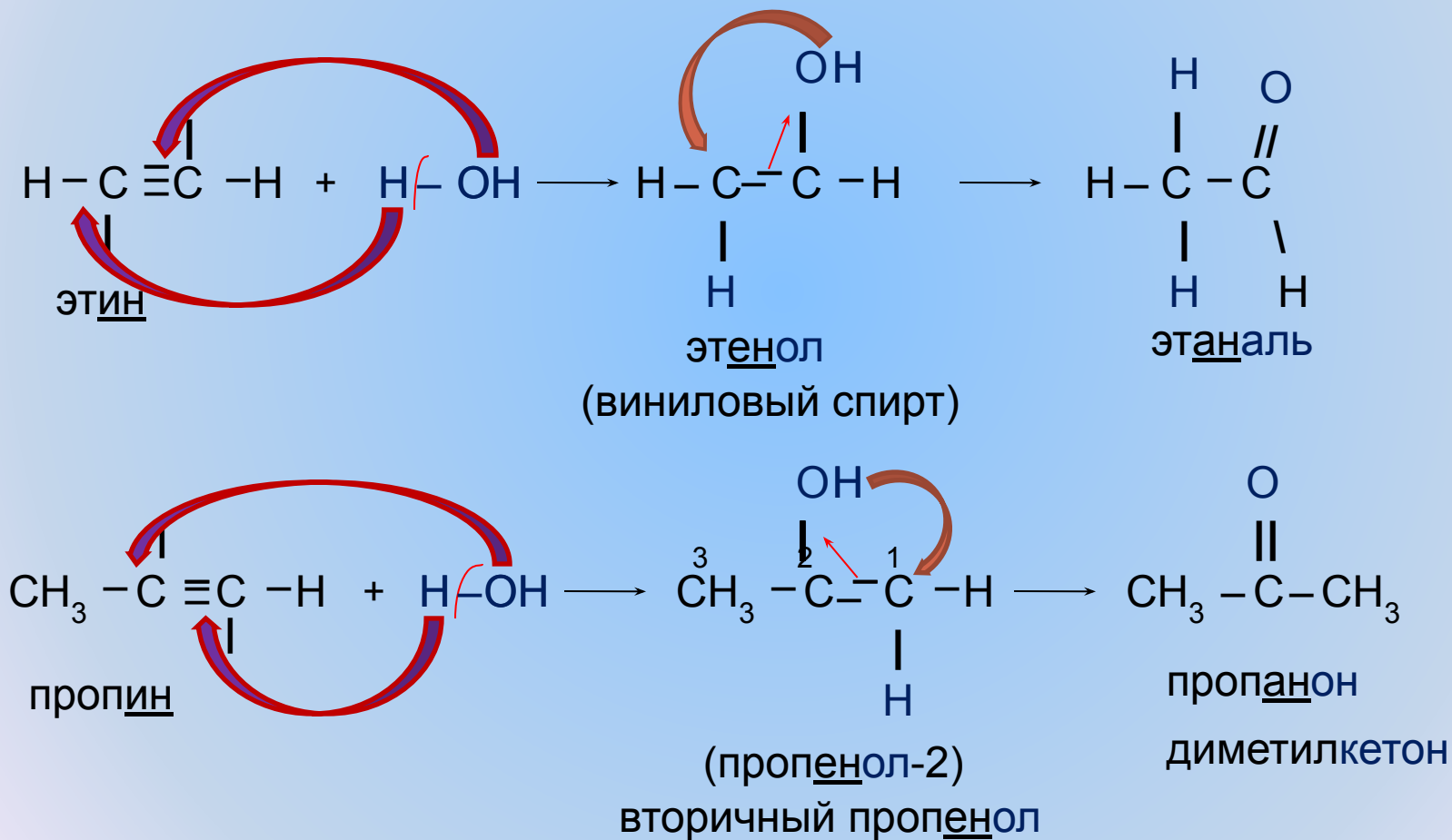
3. Гидрогалогенирование: (по правилу Марковникова)



I. Реакции присоединения

(двойное присоединение – в две стадии)

4. Гидратация: (по правилу Марковникова): ацетилен образует альдегид, его гомологи – кетоны (реакция Кучерова М. Г.)



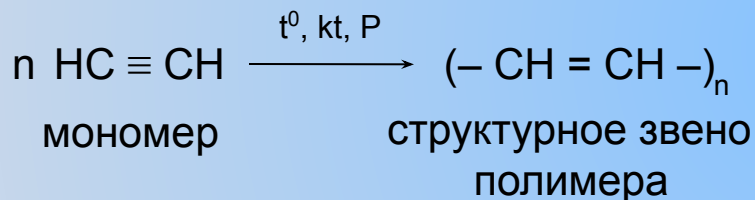
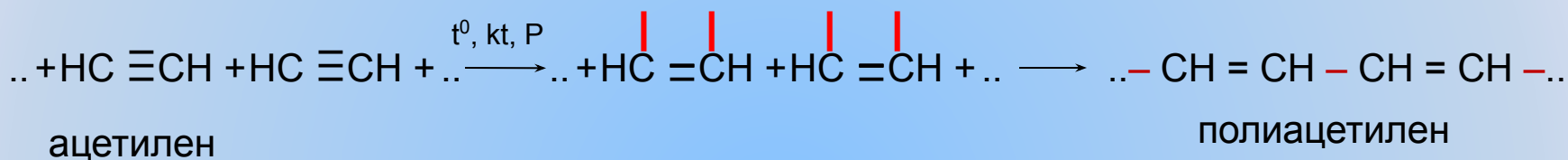
I. Реакции присоединения

(двойное присоединение – в две стадии)

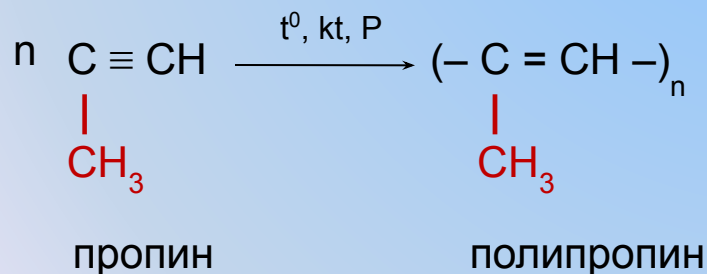
5. Реакции полимеризации.

а) полимеризация

I стадия – линейная



где n – это степень полимеризации



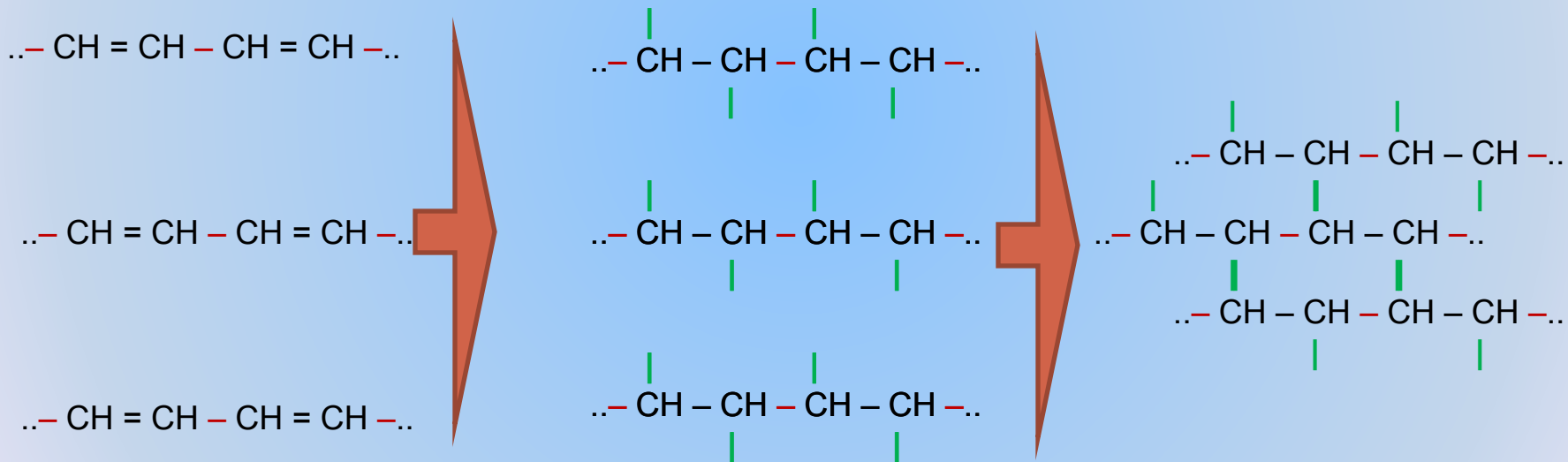
I. Реакции присоединения

(двойное присоединение – в две стадии)

5. Реакции полимеризации.

а) полимеризация

II стадия – объёмная

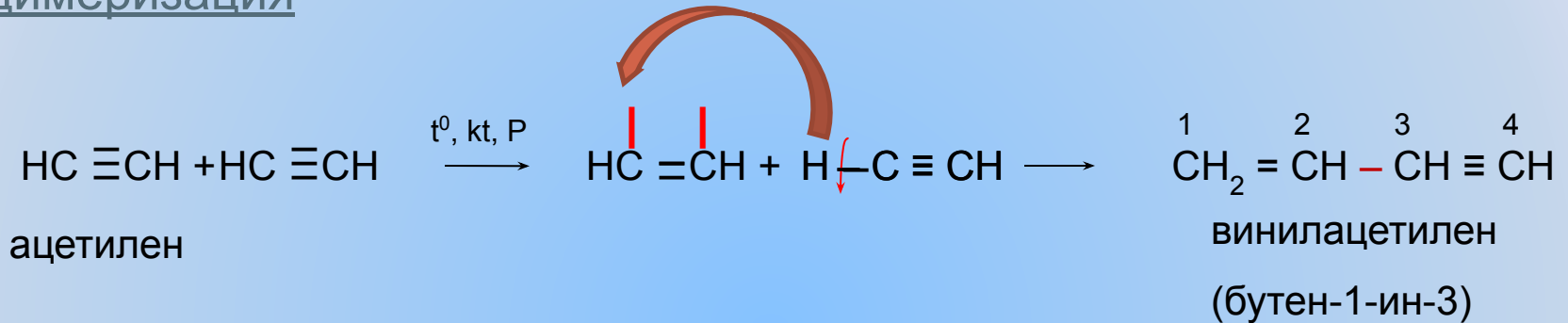


I. Реакции присоединения

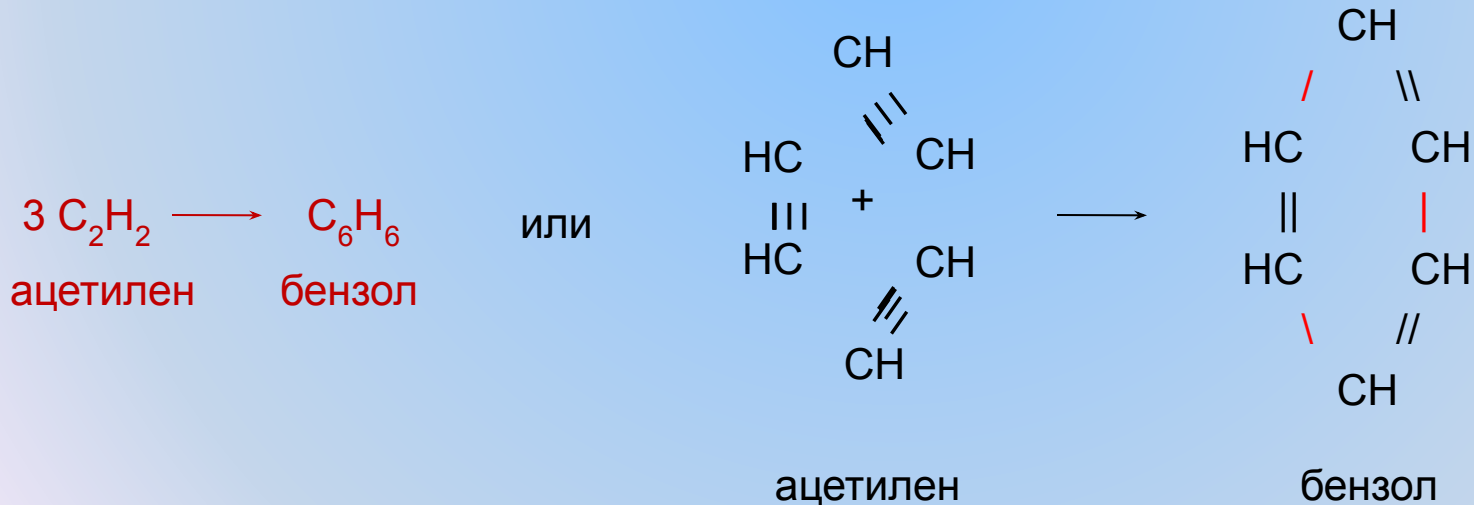
(двойное присоединение – в две стадии)

5. Реакции полимеризации.

б) димеризация

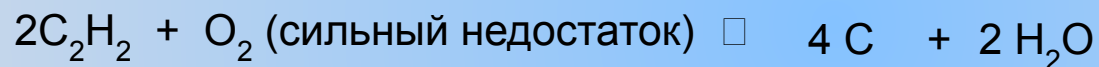


в) циклотримеризация (ароматизация)



II. Реакции окисления

1. Горение



Смеси ацетилена с воздухом или кислородом взрывоопасны; ацетилен может также взрываться при ударах.

II. Реакции окисления

2. **Неполное окисление кислородом окислителя** (KMnO_4 в нейтральной среде, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде) – конечным продуктом реакции являются карбоновые кислоты.

(обесцвечивание раствора KMnO_4 – это качественная реакция на непредельные углеводороды: алкины обесцвечиваются быстрее, чем алкены)

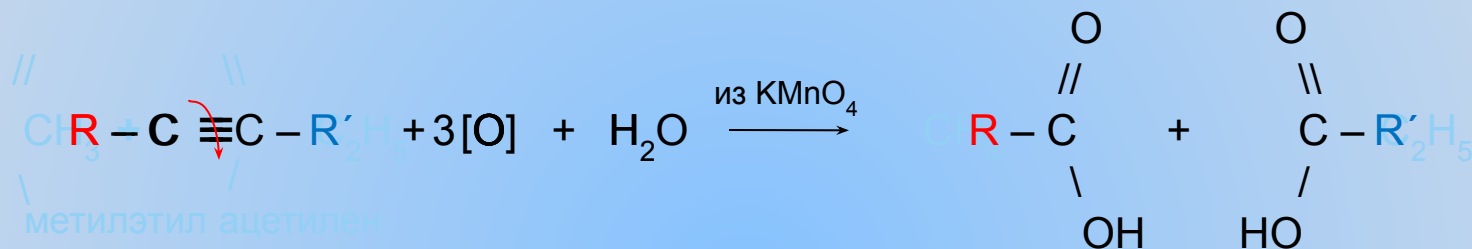


Но так как кислота взаимодействует со щелочью, то более правильно следует писать:



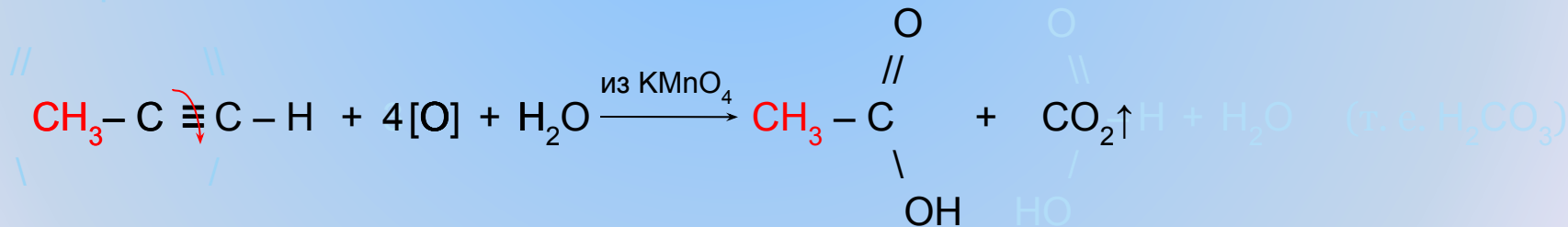
II. Реакции окисления

Из дизамещенных гомологов ацетилена при окислении образуются соответствующие одноосновные карбоновые кислоты



этановая кислота пропановая кислота

Из монозамещенных гомологов ацетилена при окислении образуются соответствующая одноосновная карбоновая кислота и муравьиная кислота, которая тоже окисляется до угольной кислоты, разлагающейся на углекислый газ и воду.



пропин (метилацетилен)

уксусная кислота муравьиная кислота

Обесцвечивание щелочного раствора KMnO_4 – это качественная реакция на непредельные углеводороды (алкины обесцвечиваются быстрее, чем алкены).

III. Реакции замещения

(замещение атомов «Н», связанных с *sp*-гибридизованными атомами углерода)

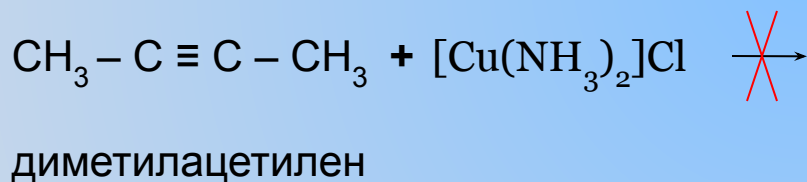
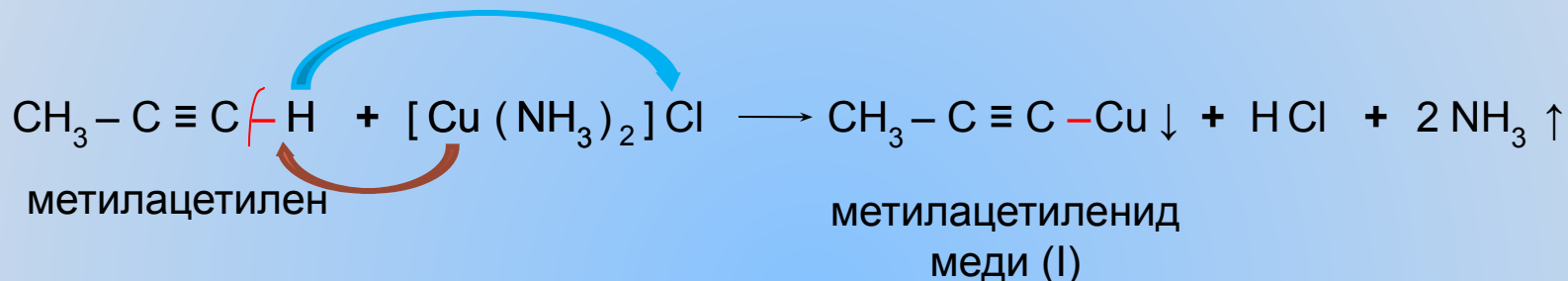
Атомы водорода, связанные с *sp*-гибридизованными атомами углерода в молекулах алкинов, обладают значительной подвижностью (что объясняется поляризацией связи $\equiv\text{C}-\text{H}$), поэтому они могут замещаться атомами металлов – в результате чего образуются ацетилениды.

Способность к таким реакциям отличает алкины от других непредельных углеводородов.

III. Реакции замещения

(замещение атомов «Н», связанных с *sp*-гибридизованными атомами углерода)

2. **Взаимодействие с аммиачными растворами солей меди (I) – только монозамещенные ацетилены**



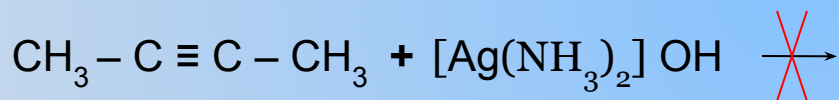
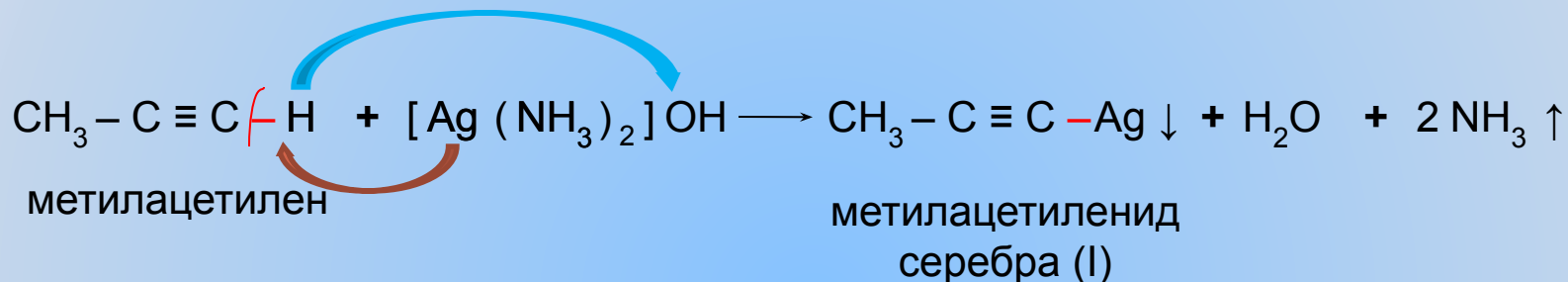
Данная реакция используется для очистки высших монозамещенных алкинов.

Устойчивые во влажном состоянии, эти ацетилениды легко взрываются в сухом виде!

III. Реакции замещения

(замещение атомов «Н», связанных с *sp*-гибридизованными атомами углерода)

3. **Взаимодействие с аммиачным раствором оксида серебра (I) – только монозамещенные ацетилены**

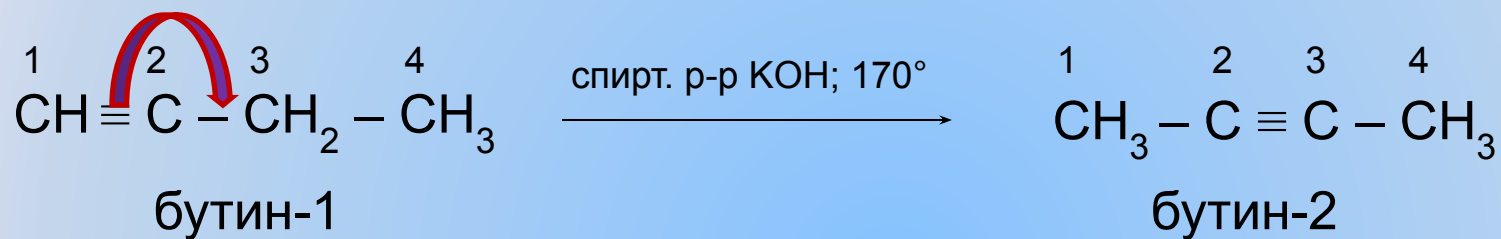


диметилацетилен

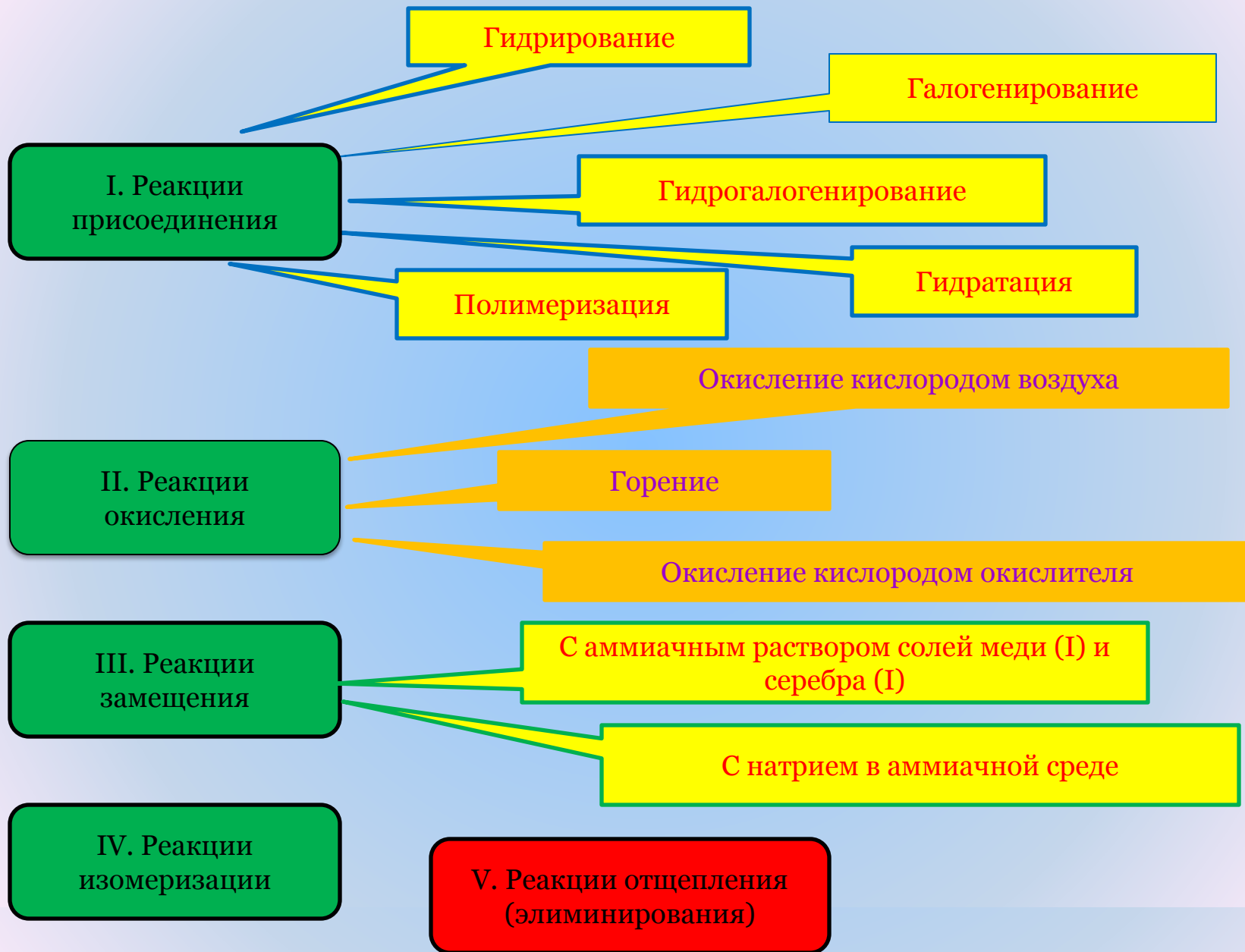
Данная реакция используется для очистки высших монозамещенных алкинов.

Устойчивые во влажном состоянии, эти ацетилениды легко взрываются в сухом виде!

IV. Реакции изомеризации



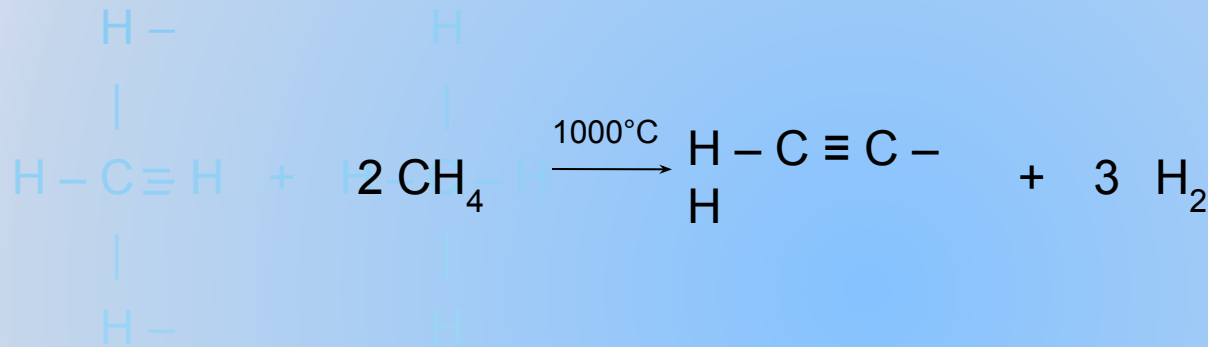
Обобщение



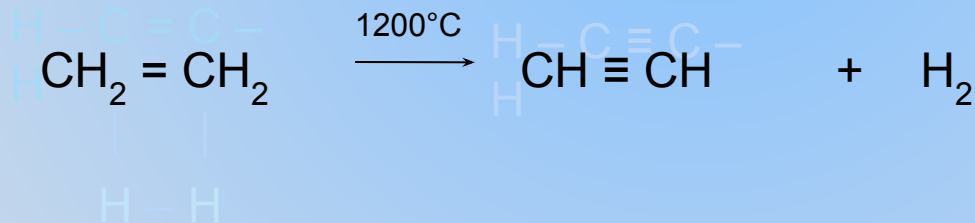
Получение ацетилена

В промышленности Термическое разложение природного газа или углеводородов нефти:

а) из метана

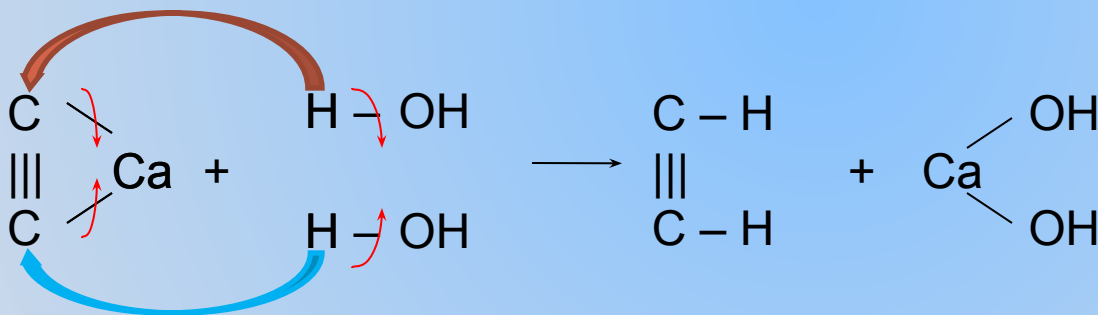
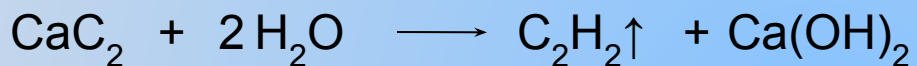


б) из этилена



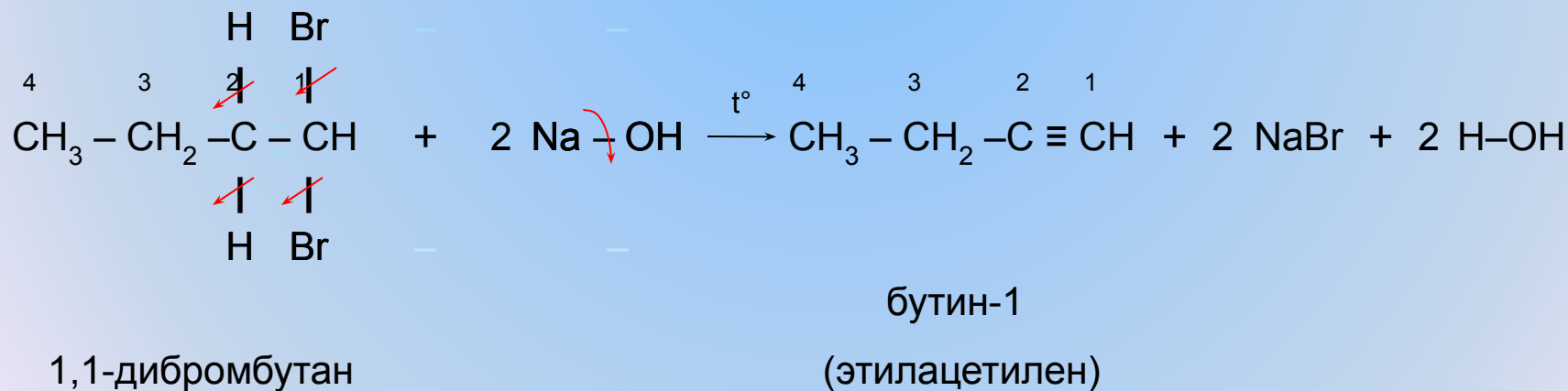
Получение ацетилена

В лаборатории Гидролиз карбида кальция (реакция Велера Ф.) или карбидов других активных металлом (K, Mg)



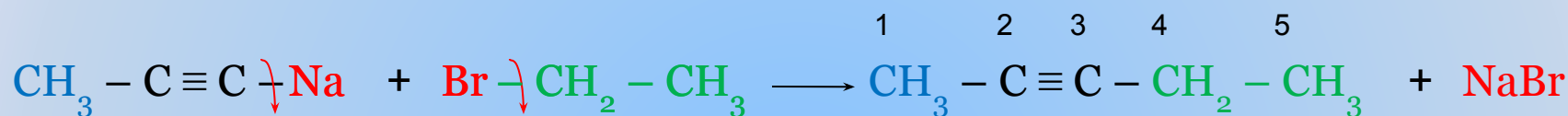
Получение гомологов ацетилен

1. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов действием спиртового раствора щелочи или твердой щелочи при нагревании (по правилу Зайцева):
при отщеплении галогенводорода от вторичных и третичных галогеналканов атом водорода отщепляется от наименее гидрированного атома углерода.



Получение гомологов ацетиленена

2. Алкилирование ацетиленидов

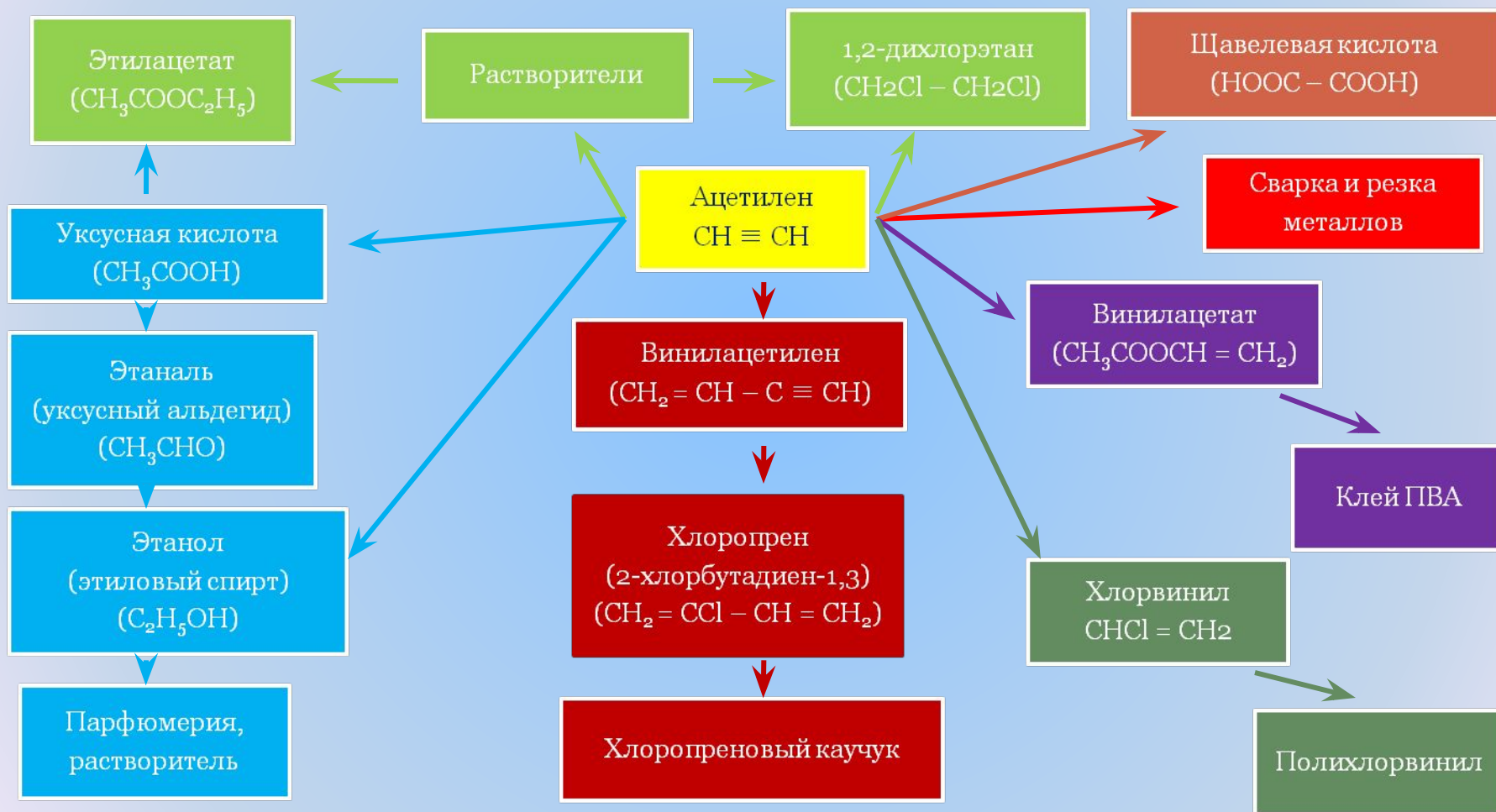


метилацетиленид
натрия

бромэтан

метилэтилацетилен
(пентин-2)

Применение ацетилена



Домашнее задание

§13 (с.102-110);

записи в тетради;

упражнения 2 и 4 (с.110) – письменно;

задачи 7 и 8 (с.110).