

АЛКІНИ

- **Алкінами** або **ацетиленовими вуглеводнями** називаються вуглеводні, які мають в молекулі один потрійний зв'язок $—C\equiv C—$.
- Вони утворюють гомологічний ряд загальної формули $C_n H_{2n-2}$. Перший представник цього ряду – етин (ацетилен).

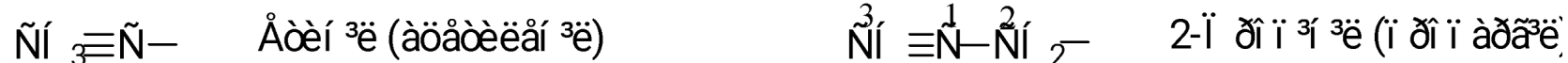
Структурна формула	Номенклатура IUPAC		Скорочене зображення формул
	Замісникова	Радикало-функціональна	
$H-C\equiv C-H$	Етин	Ацетилен	
$CH_3-C\equiv CH$	Пропін	Метилацетилен	
$CH_3-CH_2-C\equiv CH$	1-Бутин	Етилацетилен	
$CH_3-C\equiv C-CH_3$	2-Бутин	Диметилацетилен	
$CH_3-CH_2-CH_2-C\equiv CH$	1-Пентин	Пропілацетилен	
$CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-C\equiv CH$	3-Метилбутин	Ізопропілацетилен	

Відповідно до замісничкової номенклатури (IUPAC) алкіни називають, змінюючи у відповідних алканах суфікс **-ан** на **-ин (ін)**.



Головний ланцюг повинен включати потрійний зв'язок. Нумерація головного ланцюга починається з того кінця, ближче до якого перебуває потрійний зв'язок. За радикало-функціональною номенклатурою їх називають як похідні ацетилену.

- Назви залишків алкінів утворюють додаванням суфікса **-іл** до назви вуглеводня:



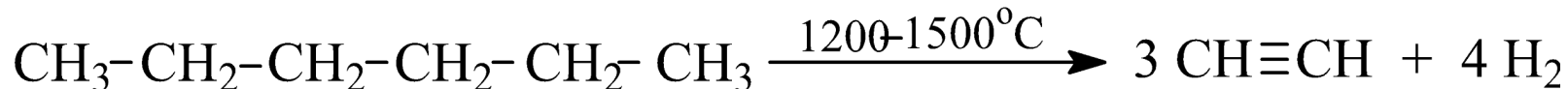
- У радикалів нумерація головного ланцюга починається з атома вуглецю, що має вільну валентність.

Промислові методи добування

1. Піроліз алканів (метану або нафтових фракцій)

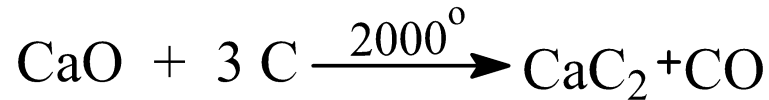


- При піролізі нафтових фракцій, таких як бензин або гас утворюється також ацетилен.

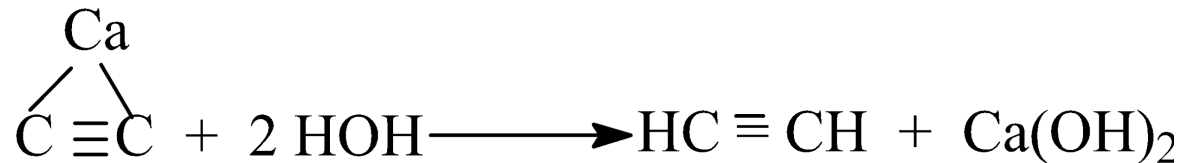


2. 3 кальцій карбиду (карбідний метод)

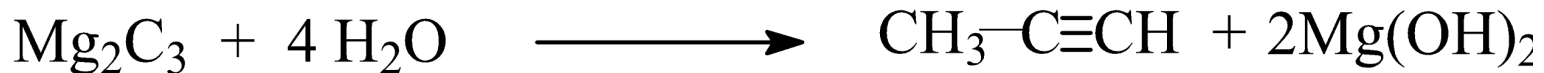
При спіканні вапна з коксом при 2000°C, утворюється кальцій карбід (CaC₂).



При взаємодії з водою він легко гідролізує:

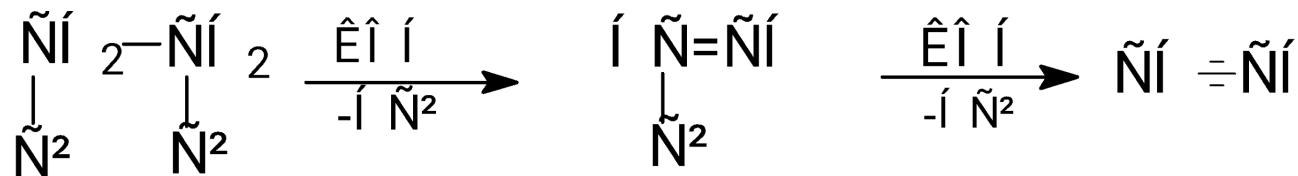


Карбід магнію (Mg₂C₃) утворює пропін:



Лабораторні методи добування

- Відщеплення галогеноводню від дигалогеналканів або галогеналкенів.
- При підвищених температурах у присутності концентрованого розчину спиртового лугу утворюються алкіни:

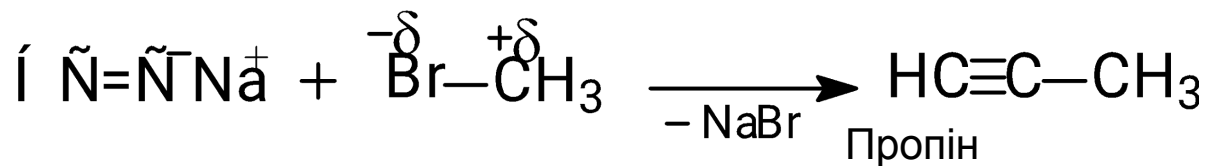
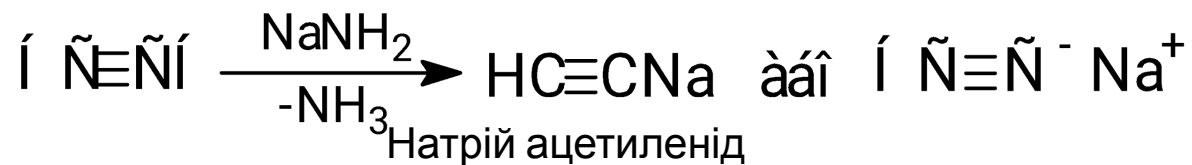


1,2-Дихлоретан

Хлоретен

Ацетилен

2. Реакції алкілування ацетилену через металоорганічні сполуки. Атоми водню в ацетилені можуть бути заміщені на атоми металів з утворенням *ацетиленідів*, які при дії алкілгалогенідів перетворюються у відповідні алкіни.

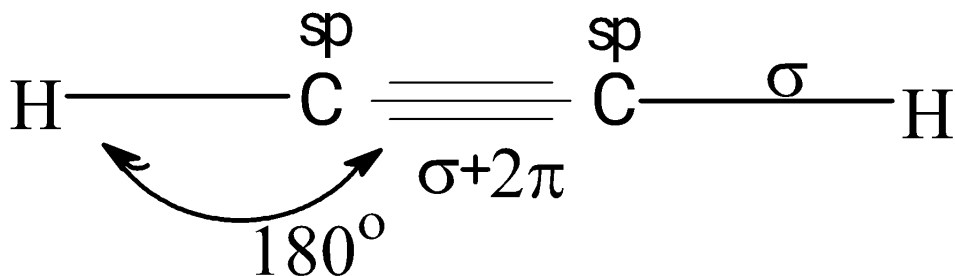


ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

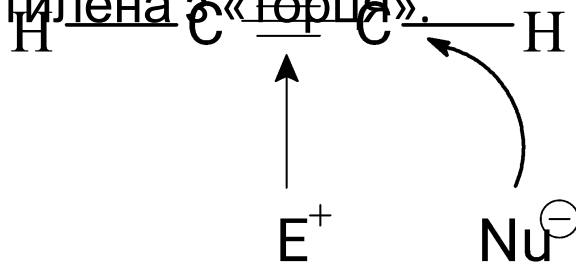
- Алкіни C_2 - C_4 - це гази, починаючи з C_5 - і до C_{16} - рідини, а з C_{17} - тверді речовини. Їх фізичні властивості подібні до властивостей алканів і алкенів. Значення густин і показників заломлення у алкінів значно вищі, ніж у алкенів і алканів.

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

- π -електронна густина отрійного зв'язку $C\equiv C$ в ацетилені важче поляризується, ніж подвійного в етилені, оскільки довжина потрійного $C\equiv C$ зв'язку менша від довжини подвійного $C=C$ зв'язку. Електронегативність атома вуглецю в sp -гібридному стані вища, ніж у sp^2 -стані. Внаслідок цього, π -електрони потрійного зв'язку сильніше утримуються атомами вуглецю, більш стягнуті в середину молекули і є менш рухливі ніж π -електрони зв'язку $C=C$. **В результаті, алкіни проявляють меншу реакційну здатність в реакціях електрофільного приєднання (A_E) у порівнянні з алкенами.**



- В той же час, з боку атомів водню існує деякий дефіцит електронної густини, яка зміщена до центру потрійного зв'язку. Внаслідок цього алкіни отримують можливість вступати в реакції *нуклеофільного приєднання* (A_N). Причому нуклеофіл атакує молекулу ацетилену з «торця».



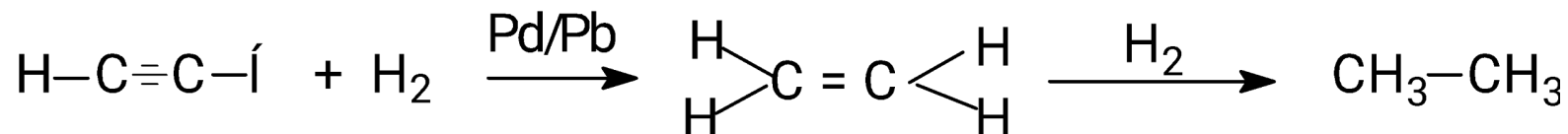
- В молекулі ацетилену зв'язок С-Н, утворений *sp*-гібридною орбіталлю атома С. Відомо, що електронегативність гібридної орбіталі зростає зі збільшенням у ній частки *s*-орбіталі: $sp^3 - 2,5$; $sp^2 - 2,75$; $sp - 3,2$ (за шкалою Л.Полінга).
Тому в цьому ж ряду зростає і полярність зв'язку С—Н.
Це означає, що атоми водню в ацетилені протонізовані значно більше, ніж в етилені або в етані, про що свідчать значення констант іонізації цих сполук: $pK(\text{ацетилен}) = 25$; $pK(\text{етилен}) = 44$.
Для порівняння $pK(\text{H}_2\text{O}) = 15,7$. Отже ацетилен проявляє кислотні властивості, хоча являється слабшою кислотою, ніж вода.

- Таким чином для алкінів характерні реакції приєднання (A_E та A_N), полімеризації, окиснення, та заміщення за "кислим" воднем.

Реакції приєднання

1. Гідрування.

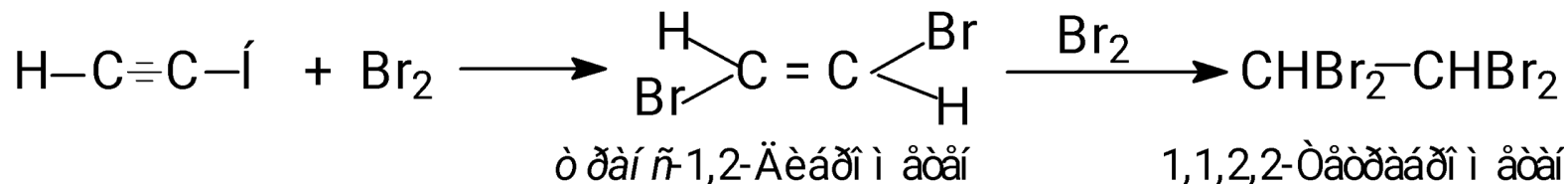
Приєднання водню до потрійного зв'язку протікає в присутності каталізаторів : Ni, Pt, Pd.



2. Приєднання електрофільних реагентів (A_E)

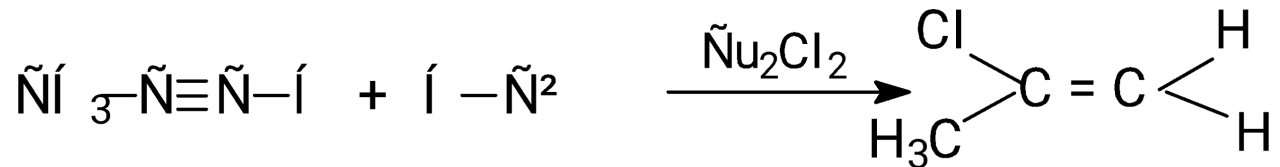
• 2.1. Приєднання галогенів

- Приєднання хлору, йоду до алкінів протікає з меншою швидкістю, ніж до алкенів і супроводжується утворенням суміші *цис*- і *транс*-продуктів (переважно *транс*-):

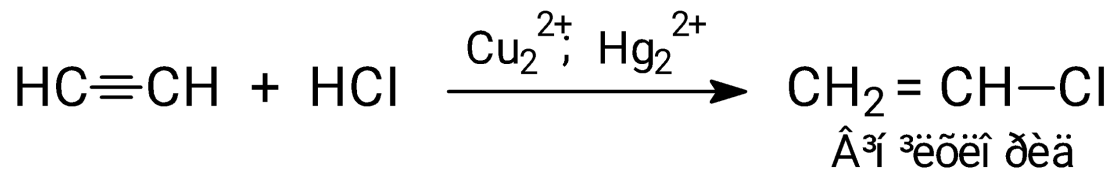


2.2. Приєднання галогеноводнів

Електрофільне приєднання HCl здійснюється за правилом Марковнікова, значно повільніше, ніж до олефінів і протікає, в основному, як *транс*- приєднання:



- Дана реакція лежить в основі першого промислового методу добування вінілхлориду з ацетилену:

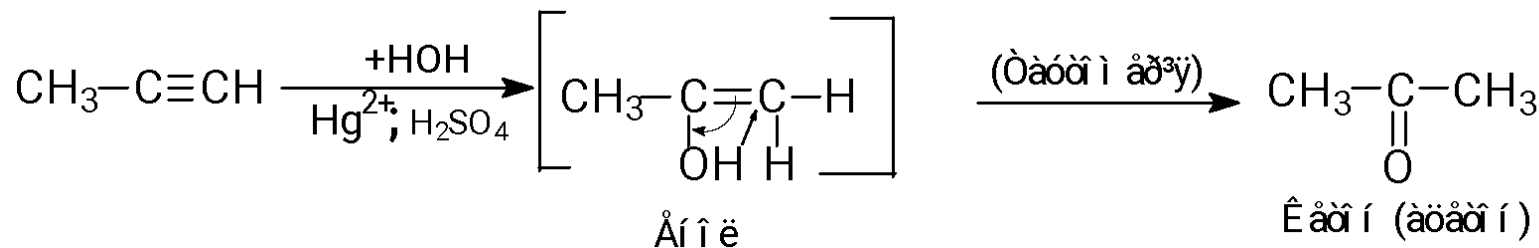
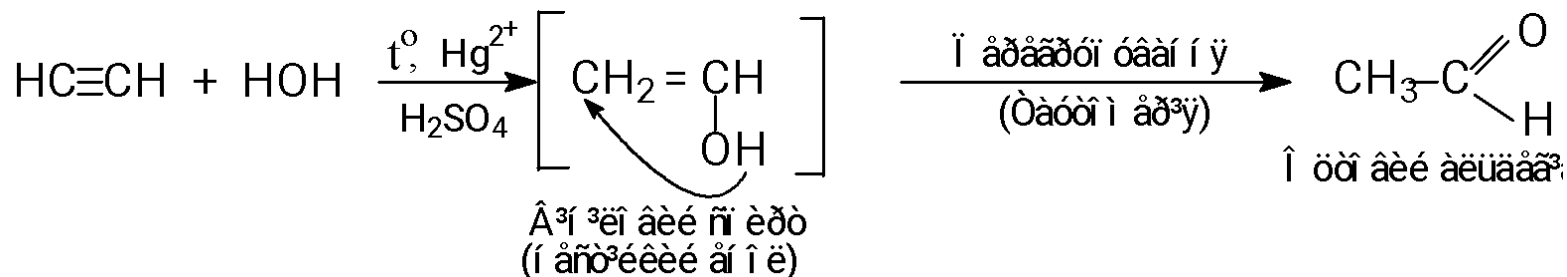


3. Приєднання нуклеофільних реагентів (A_N)

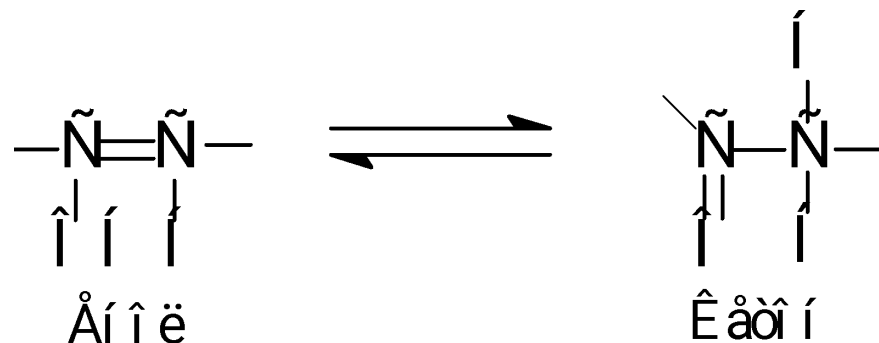
- Приєднання нуклеофільних реагентів (води, спирту) відбувається в присутності каталізаторів - солей міді (I) або ртуті (II).

- **3.1. Гідратація (М.Г.Кучеров, 1881)**

- Ацетилен при гідратації утворює оцтовий альдегід, інші алкіни дають кетони.



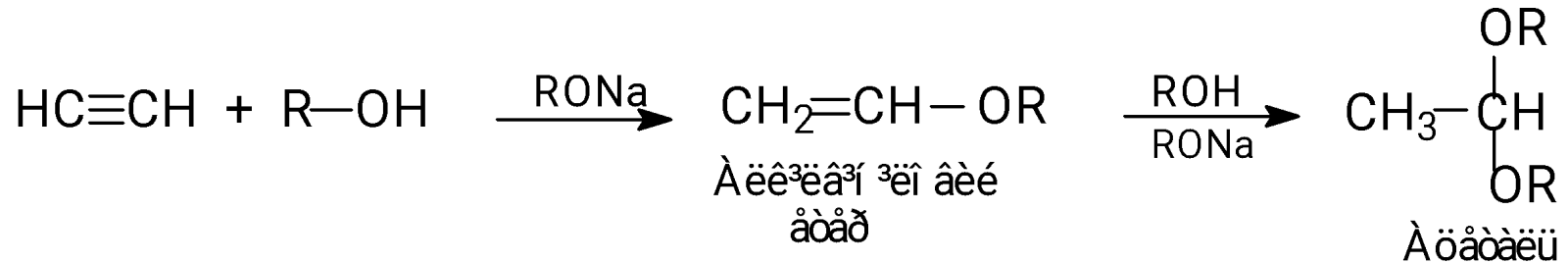
Структура з НО-групою при подвійному зв'язку називається *енолом*. Еноли, як правило, нестійкі і в момент утворення ізомеризуються у відповідні кетони або альдегіди.



Структурні ізомери, які можуть легко переходити один в одного і існують у рівновазі називаються *таутомерами*, а така ізомерія - *таутомерією*. Даний різновид *таутомерів* називається *кето-енольною таутомерією*.

3.2. Приєднання спиртів

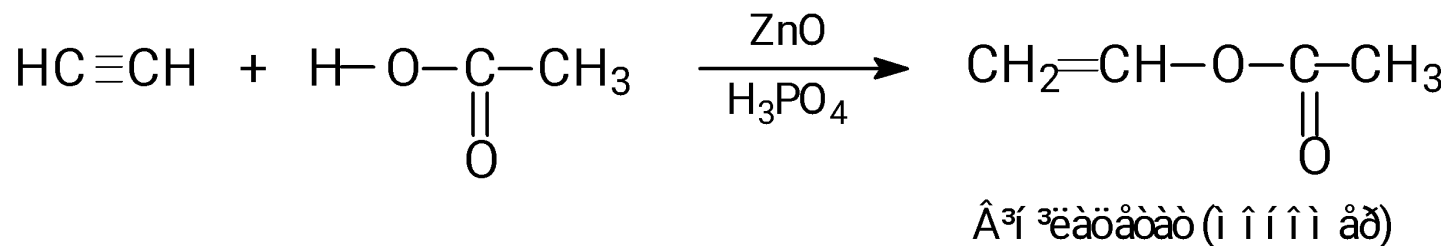
Спирти приєднуються до алкінів у присутності солей Cu^+ , Hg^{2+} , а також у присутності алкоголятів лужних металів.



- **3.3. Приєднання кислот**

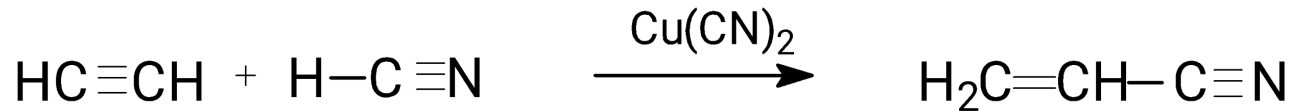
3.3.1. Приєднання оцтової кислоти.

Приєднання оцтової кислоти приводить до утворення вінілацетату, який має промислове значення для виробництва полімерів (ПВА):



3.3.2. Приєднання ціанідної кислоти

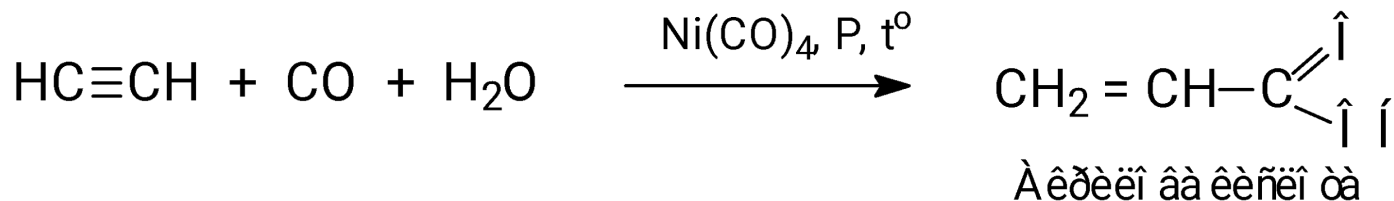
У результаті реакції утворюється мономер - акрилонітрил (нітрил акрилової кислоти), який широко застосовується для синтезу полімерів та каучуків:



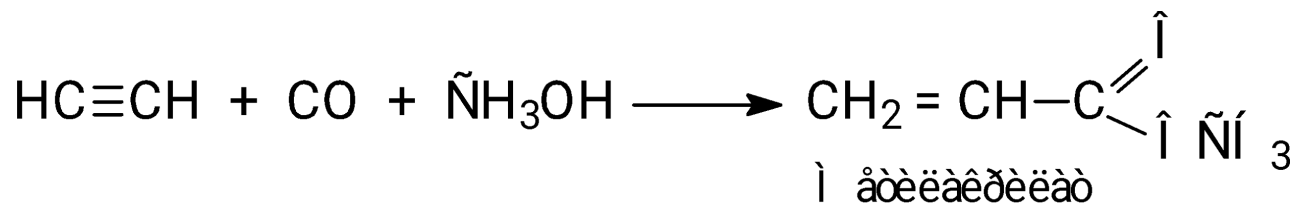
- Реакції 2.2, 3.2 і 3.3 називаються реакціями *вінілування* — утворення вінільних мономерів, які в свою чергу можуть полімеризуватись з утворенням полімерних матеріалів.

4. Карбонілування алкінів (В.Реппе, 1944-1949).

Карбонілування – це введення карбонільної групи . У присутності нікелевих каталізаторів типу $\text{Ni}(\text{CO})_4$, алкіни взаємодіють з оксидом вуглецю (II) і водню з утворенням ненасичених кислот або їх похідних:



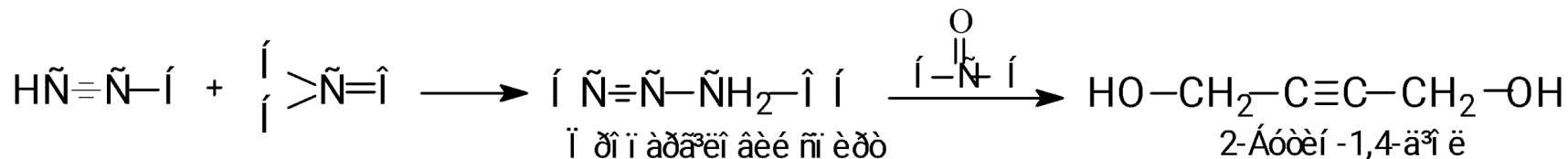
- Якщо замість води взяти спирт, то утворюється естер акрилової кислоти.



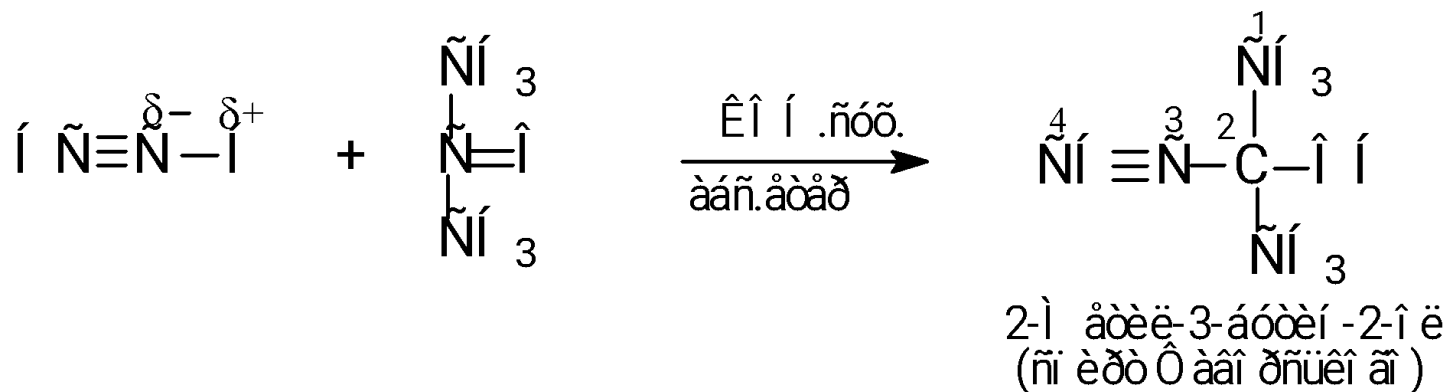
Такі естери є цінними мономерами для одержання прозорих пластиків.

5. Приєднання альдегідів і кетонів

Приєднання формальдегіду (Реппе) відбувається у присутності ацетиленіду міді:

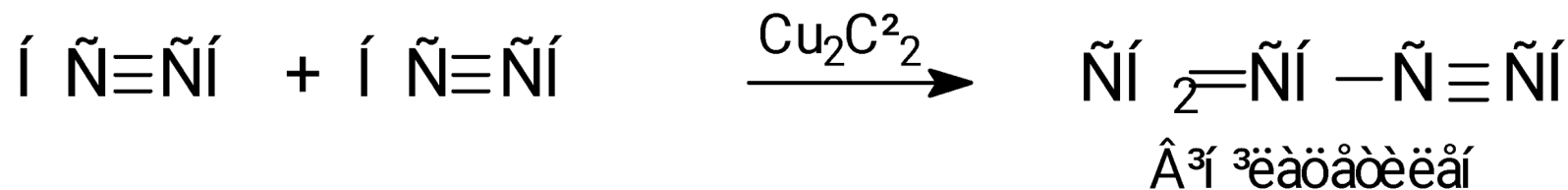


- Приєднання ацетону протікає в присутності твердого KOH у середовищі абсолютного (повністю зневодненого) етеру (реакція О.Фаворського):

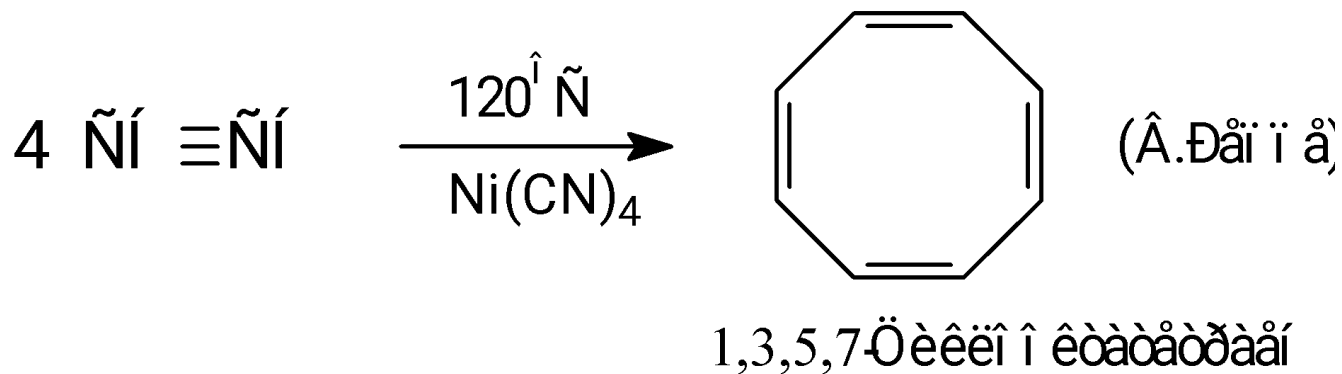
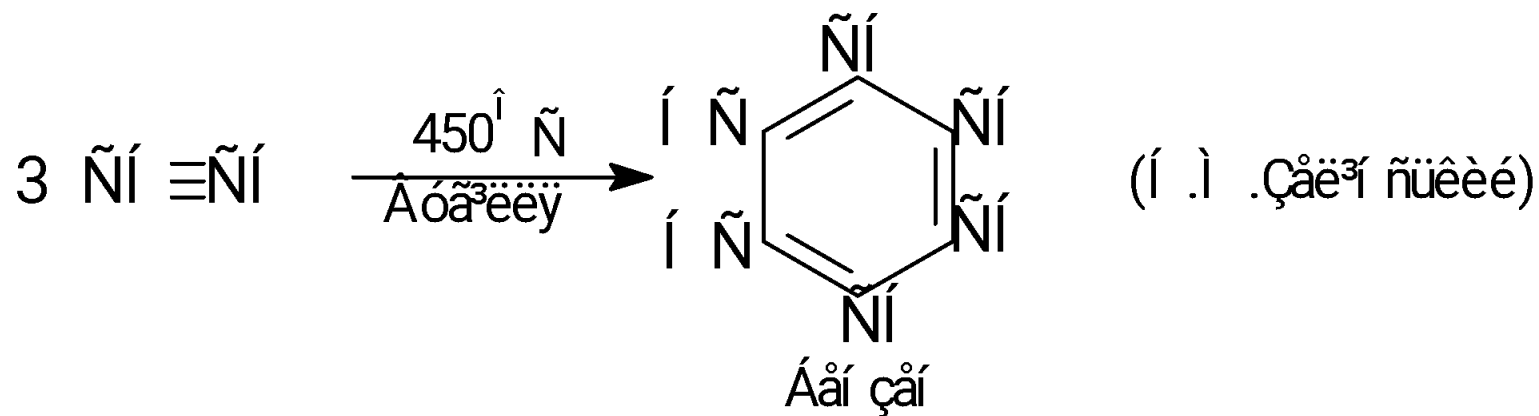


Реакції полімеризації

- I. Реакції димеризації
- Ацетилен у присутності каталізатора Cu_2Cl_2 у кислому середовищі утворює вінілацетилен (єніновий вуглеводень):

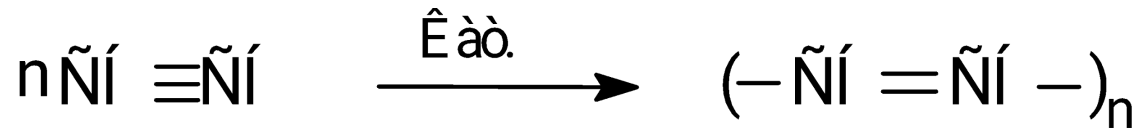


Реакції циклоолігомеризації (утворення тримерів, тетрамерів, тощо):

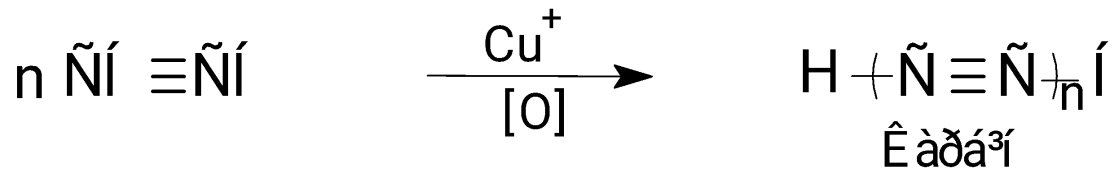


3. Полімеризація

- У присутності ініціаторів або металоорганічних каталізаторів утворюються спряжені полієни (від грецького *πολις* - багато). *Макромолекула* (від грецького *μακρος* - великий) полієну складається практично тільки з вуглецевих атомів, з'єднаних між собою спряже-ними подвійними зв'язками:



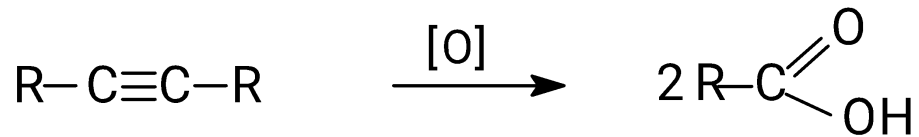
- Ацетилен полімеризується також у присутності солей Cu^+ та окиснювача:



- Вважають, що карбін є третьою алотропною видозміною вуглецю разом з алмазом та графітом. Причому, карбіну приписують ще і кумуленову будову макромолекули $\dots\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}\dots$

Окиснення алкінів

- Сильні окиснювачі (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у кислому середовищі, озон) окиснюють алкіни за аналогією до алкенів по потрійних зв'язках з їх розщепленням і утворенням у кінцевому результаті карбонових кислот:



• Реакції заміщення

- 1. Реакції металування алкінів** (заміщення водню на метали) - S_{E}
- Завдяки великій полярності зв'язку $\text{C}-\text{H}$ алкіни здатні реагувати з багатьма металами (заміщення «кислого» водню на метал) з утворенням ацетиленідів.

