

# 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	
$CH_3-\underset{\begin{array}{c}   \\ CH_3 \end{array}}{CH}-C\equiv CH$	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:



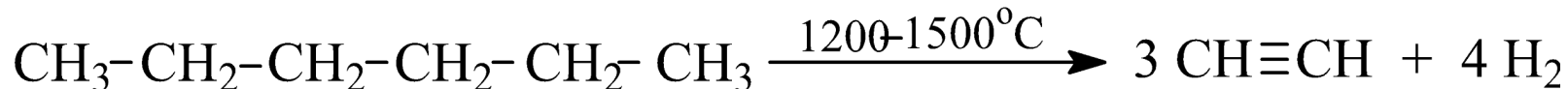
- У радикалів нумерація головного ланцюга починається з атома вуглецю, що має вільну валентність.

# Промислові методи добування

## 1. Піроліз алканів (метану або нафтових фракцій)

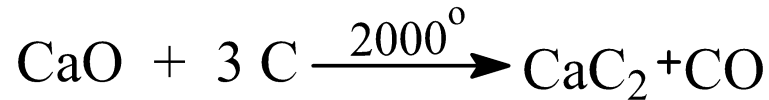


- При піролізі нафтових фракцій, таких як бензин або гас утворюється також ацетилен.

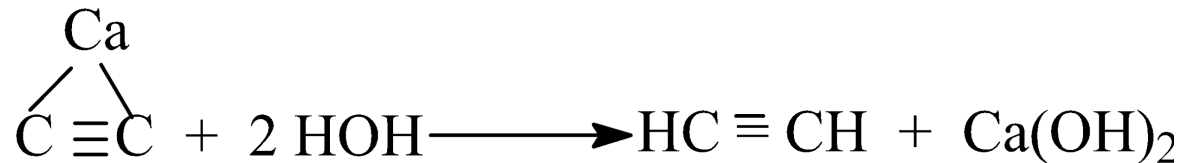


## 2. 3 кальцій карбиду (карбідний метод)

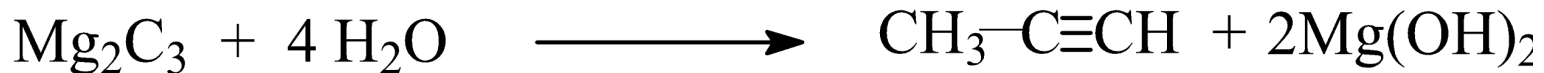
При спіканні вапна з коксом при 2000°C, утворюється кальцій карбід (CaC<sub>2</sub>).



При взаємодії з водою він легко гідролізує:

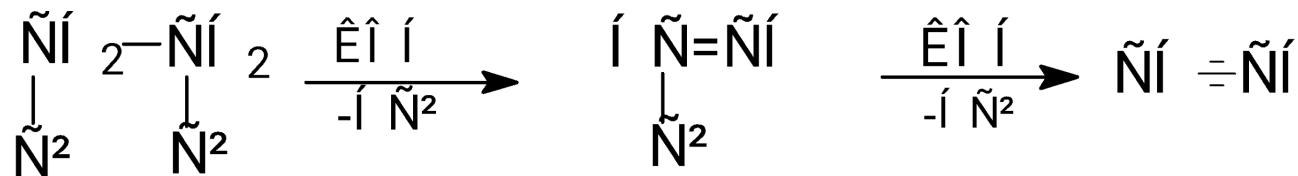


Карбід магнію (Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>) утворює пропін:



# Лабораторні методи добування

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

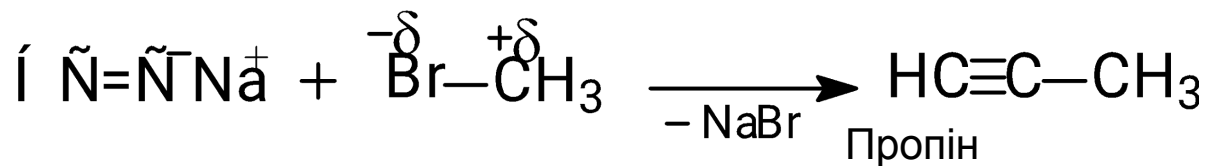
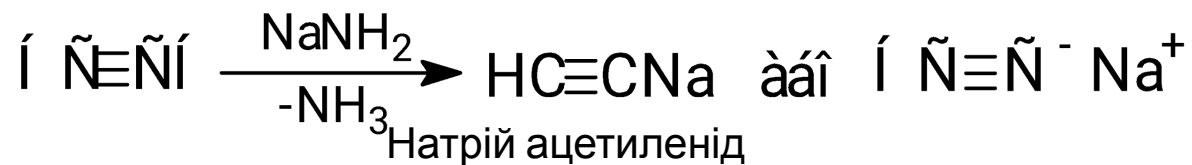


1,2-Дихлоретан

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.

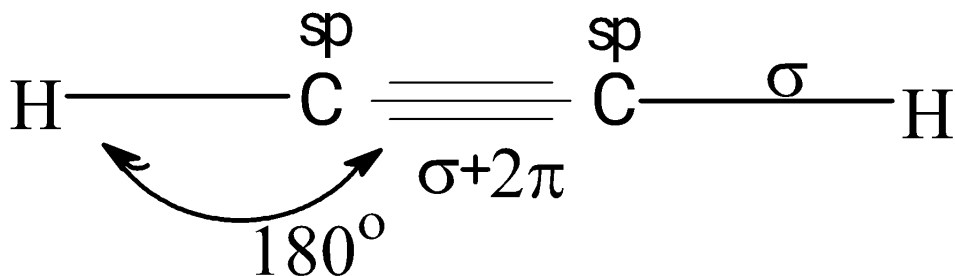


# ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

- Алкіни  $C_2$ - $C_4$  - це газы, 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.

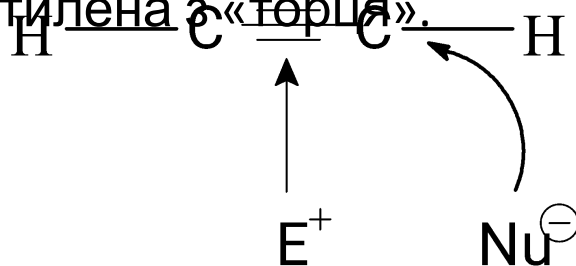
# ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

- $\pi$ -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,  $\pi$ -електрони потрійного зв'язку сильніше утримуються атомами вуглецю, більш стягнуті в середину молекули і є менш рухливі ніж  $\pi$ -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 C-H, утворений *sp*-гібридною орбіталлю атома C. 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 C—H.

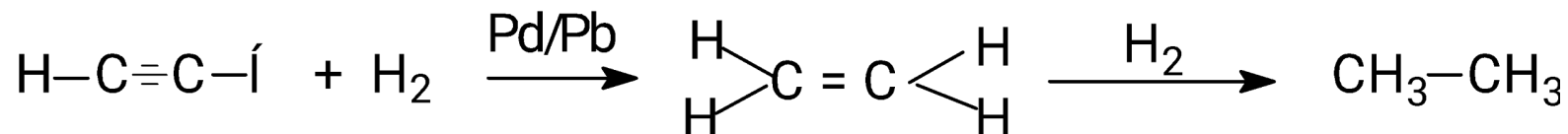
Це означає, що атоми водню в ацетилені протонізовані значно більше, ніж в етилені або в етані, про що свідчать значення констант іонізації цих сполук:  $pK(\text{ацетилен}) = 25$ ;  $pK(\text{етилен}) = 44$ . Для порівняння  $pK(\text{H}_2\text{O}) = 15,7$ . Отже ацетилен проявляє кислотні властивості, 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.

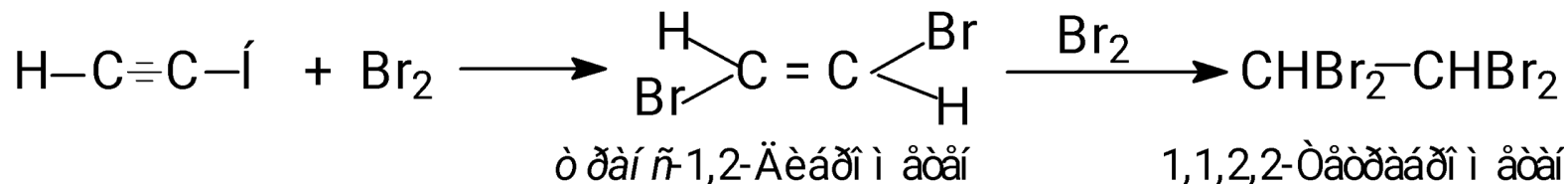
Приєднання водню до потрійного зв'язку протікає в присутності каталізаторів : Ni, Pt, Pd.



## 2. Приєднання електрофільних реагентів ( $A_E$ )

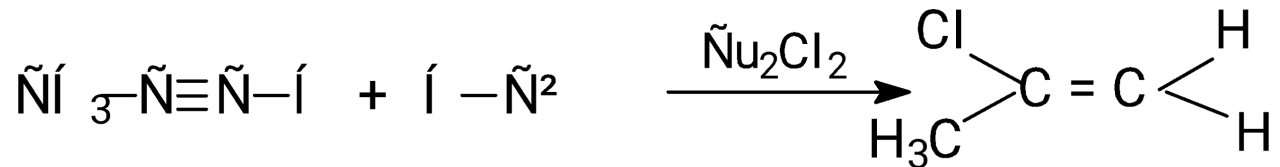
### • 2.1. Приєднання галогенів

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

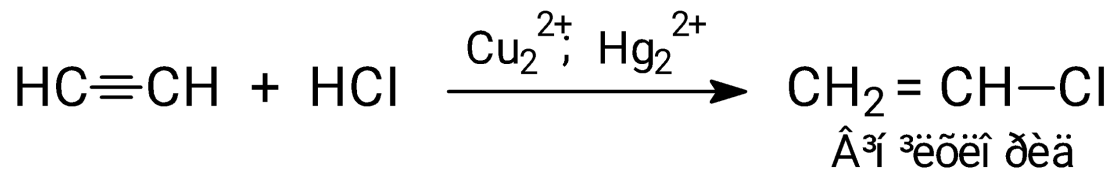


## 2.2. Приєднання галогеноводнів

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

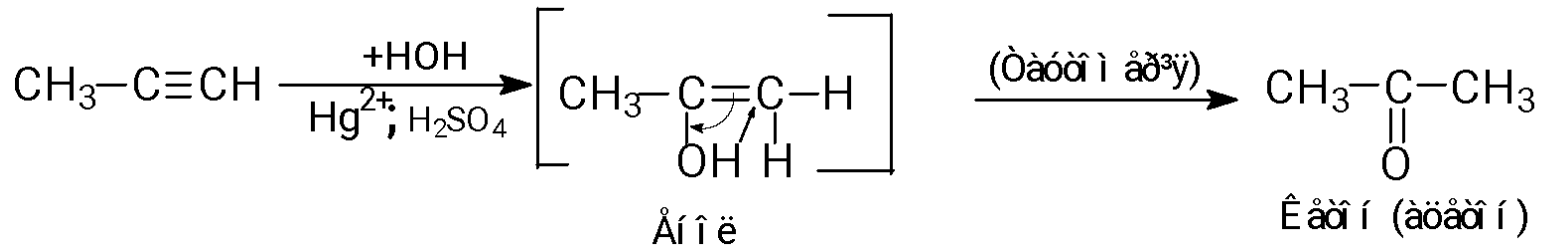
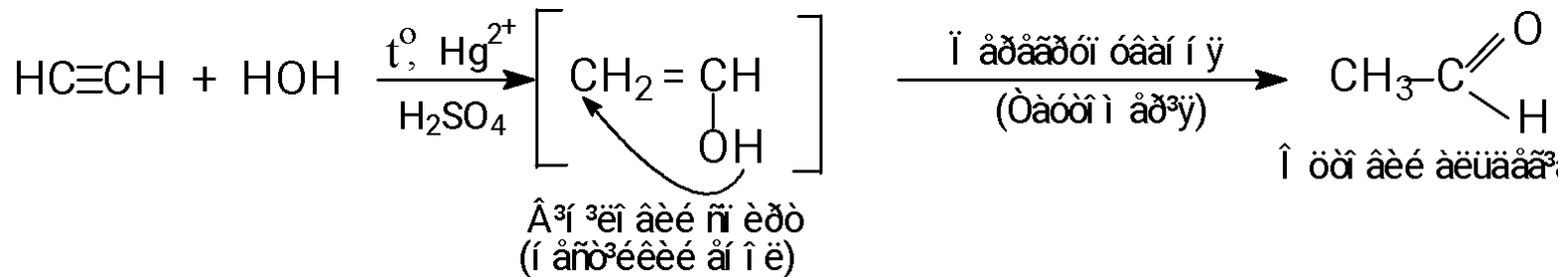


- Дана реакція лежить в основі першого промислового методу добування вінілхлориду з ацетилену:

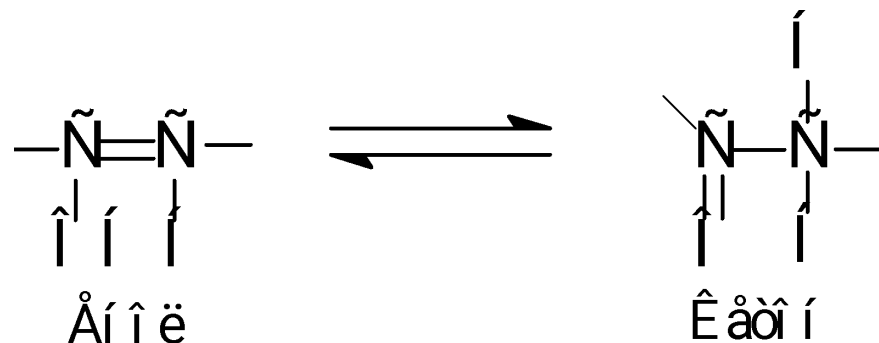


### 3. Приєднання нуклеофільних реагентів ( $A_N$ )

- 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.



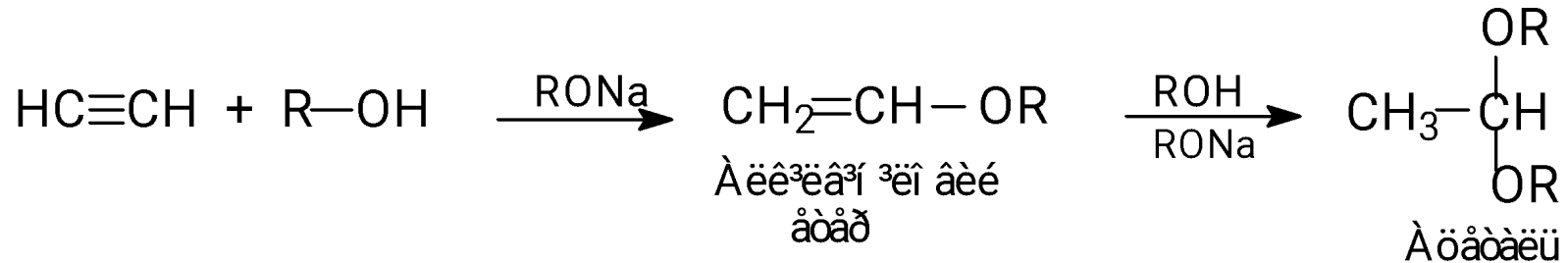
Структура з НО-групою при подвійному зв'язку називається *енолом*. Еноли, як правило, нестійкі і в момент утворення ізомеризуються у відповідні кетони або альдегіди.



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

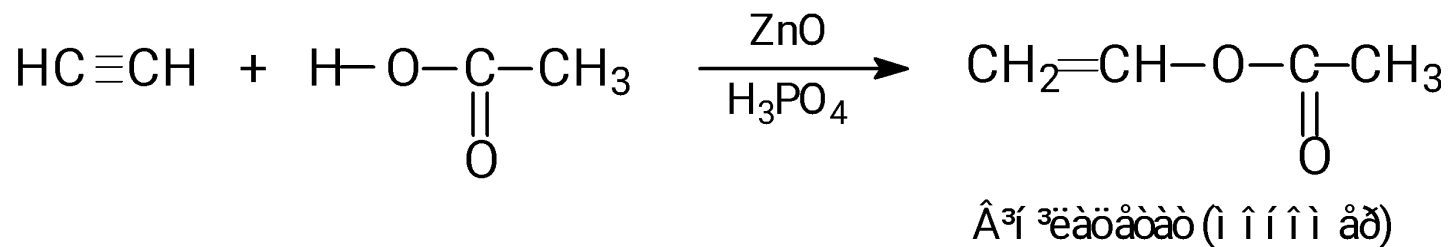
Спирти приєднуються до алкінів у присутності солей  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , а також у присутності алкоголятів лужних металів.



- **3.3. Приєднання кислот**

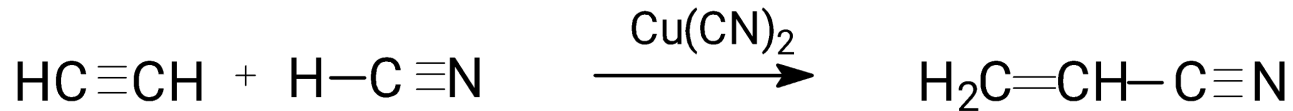
#### 3.3.1. Приєднання оцтової кислоти.

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:

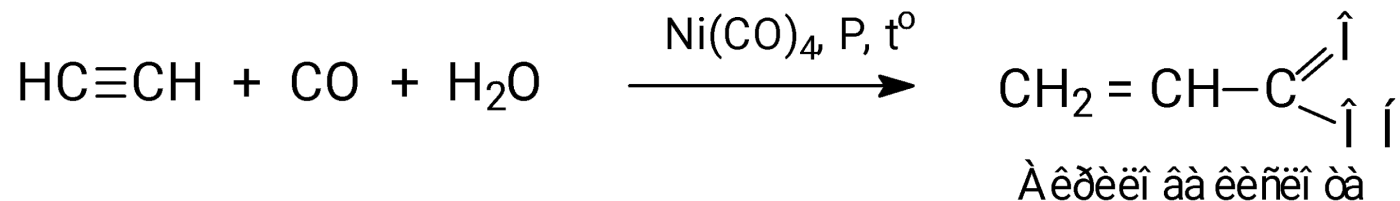


- Реакції 2.2, 3.2 і 3.3 називаються реакціями *вінілування* — утворення вінільних мономерів, які в свою чергу можуть полімеризуватись з утворенням полімерних матеріалів.

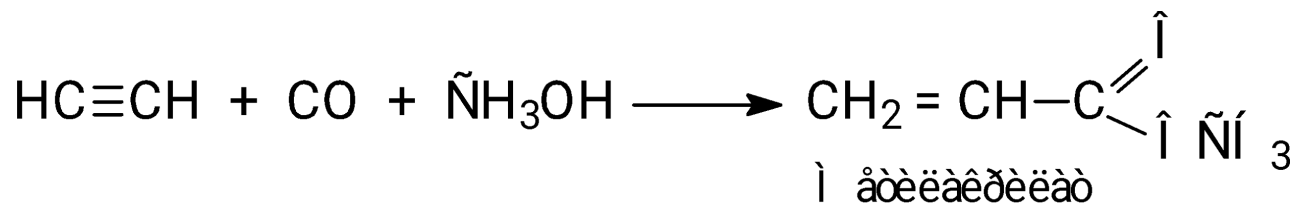


#### 4. Карбонілування алкінів (В.Реппе, 1944-1949).

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:



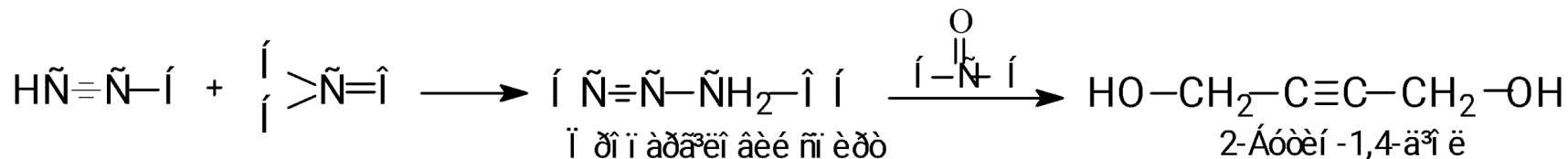
- Якщо замість води взяти спирт, то утворюється естер акрилової кислоти.



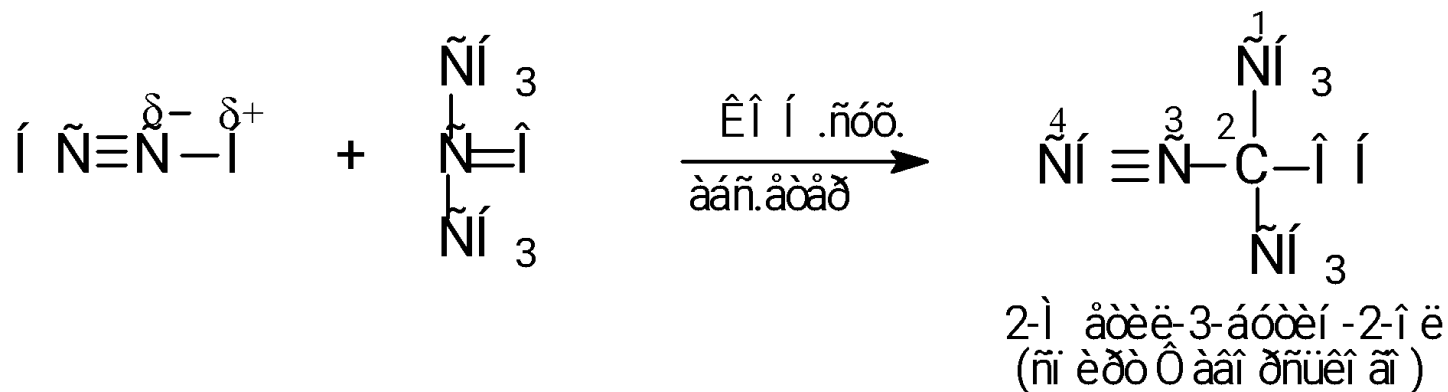
Такі естери є цінними мономерами для одержання прозорих пластиків.

## 5. Приєднання альдегідів і кетонів

Приєднання формальдегіду (Реппе) відбувається у присутності ацетиленіду міді:

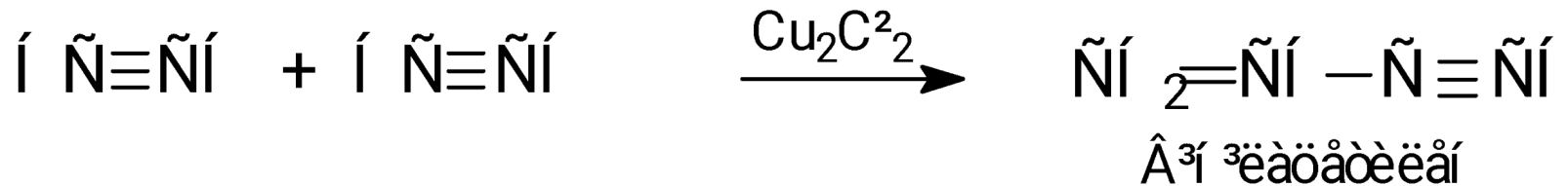


- Приєднання ацетону протікає в присутності твердого KOH у середовищі абсолютного (повністю зневодненого) етеру (реакція О.Фаворського):

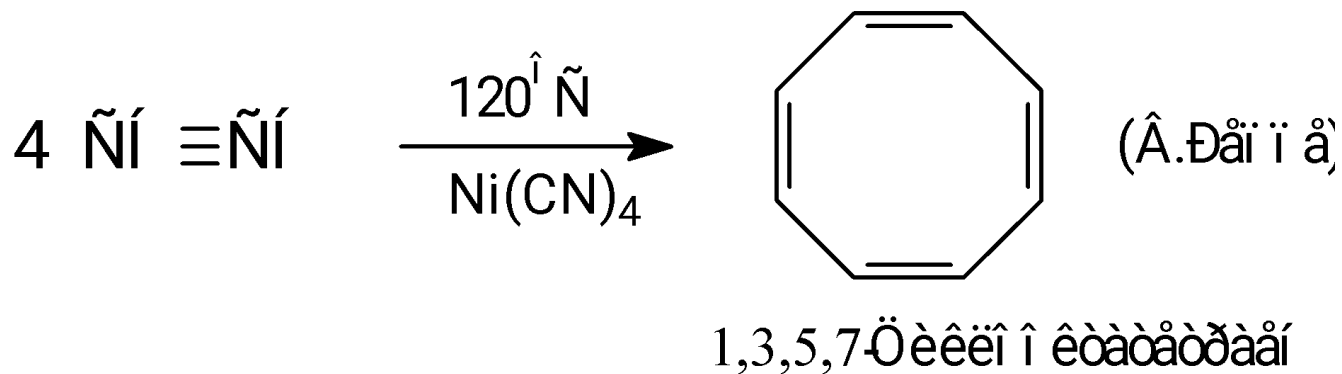
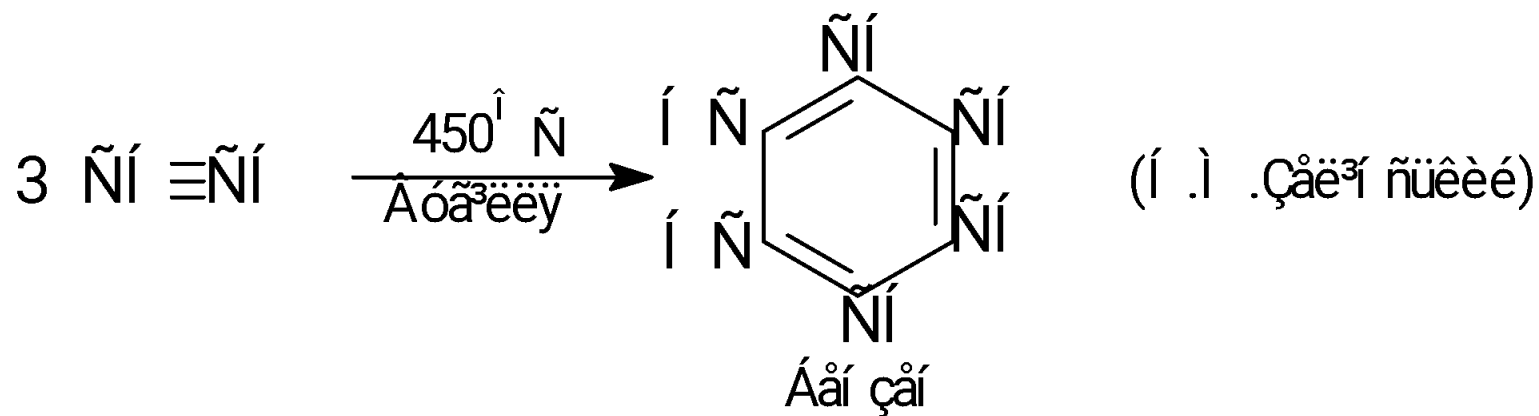


# Реакції полімеризації

- I. Реакції димеризації
- Ацетилен у присутності каталізатора  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  у кислому середовищі утворює вінілацетилен (єніновий вуглеводень):

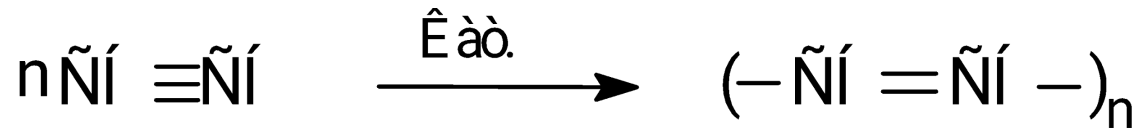


**Реакції циклолігомеризації (утворення тримерів, тетрамерів, тощо):**

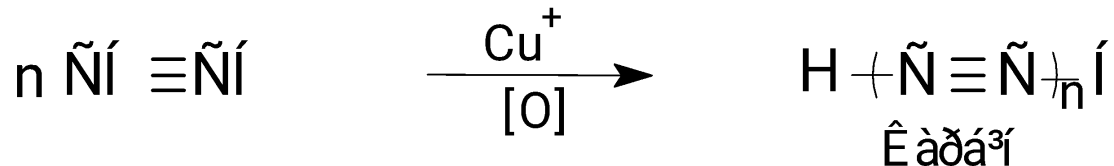


### 3. Полімеризація

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



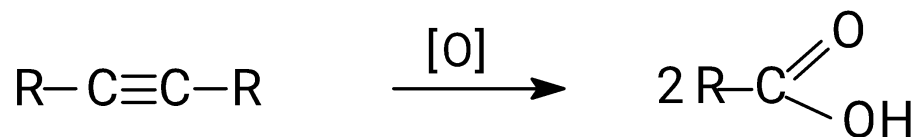
- Ацетилен полімеризується також у присутності солей  $\text{Cu}^+$  та окиснювача:



- 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 ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  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) -  $\text{S}_{\text{E}}$
- Завдяки великій полярності зв'язку  $\text{C}-\text{H}$  алкіни здатні реагувати з багатьма металами (заміщення «кислого» водню на метал) з утворенням ацетиленідів.

