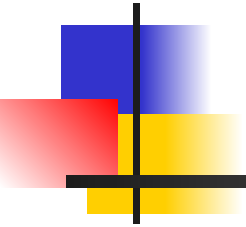


АЛКИНЫ





Содержание

- Определение. Общая формула.
- Гомологический ряд, радикалы.
- Изомерия и номенклатура.
- Строение (гибридизация).
- Физические свойства.
- Способы получения.
- Химические свойства.
- Применение.



Определение.

Общая формула.

Алкины – ациклические углеводороды, содержащие в молекуле помимо одинарных связей, одну тройную связь.

Общая формула: C_nH_{2n-2} , где $n \geq 2$

Гомологический ряд.

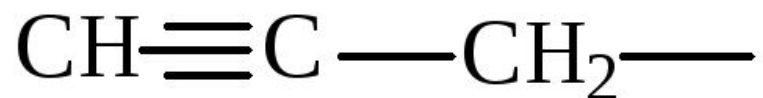
Формула	Название		
	Тривиальное	ИЮПАК	Рациональное
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	Ацетилен	Этин	Ацетилен
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	Албилен	Пропин	<i>Метилацетилен</i>
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH}$	Кротонилены	Бутин-1	<i>Этилацетилен</i>
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$		Бутин-2	<i>Диметилацетилен</i>
$n-\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}\equiv\text{CH}$	Валерилены	Пентин-1	<i>Н-Пропилацетилен</i>
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$		Пентин-2	<i>Метилэтилацетилен</i>
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{HC}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$		3-метил-бутин-1	<i>Изопропилацетилен</i>



Радикалы.



этинил



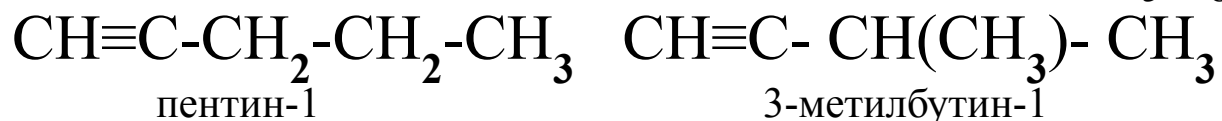
пропинил-3



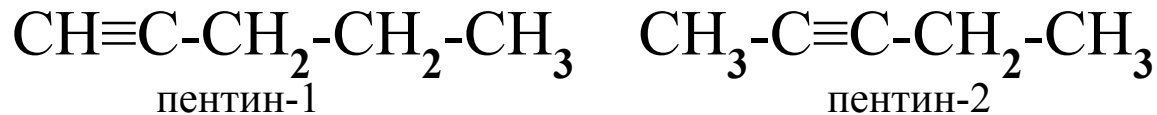
Изомерия

Структурная изомерия:

1) изомерия *углеродного скелета* (начиная с C_5H_8)

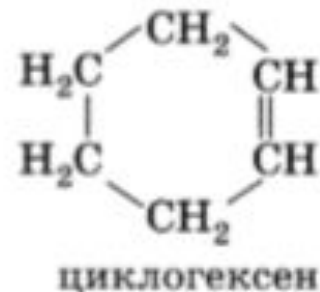


2) изомерия *положения тройной* связи (начиная с C_4H_6)



Изомерия

3) *межклассовая* изомерия (алкадиены, циклоалкены).



Геометрическая (пространственная)
изомерия в случае алкинов **невозможна**.

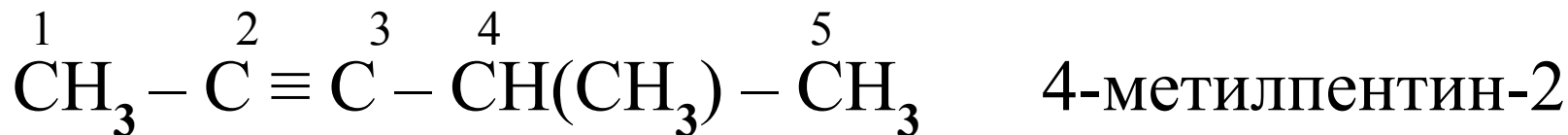


Номенклатура

Согласно международной номенклатуре названия ацетиленовых углеводородов производят от соответствующего алкана с заменой суффикса *-ан* на *-ин*.

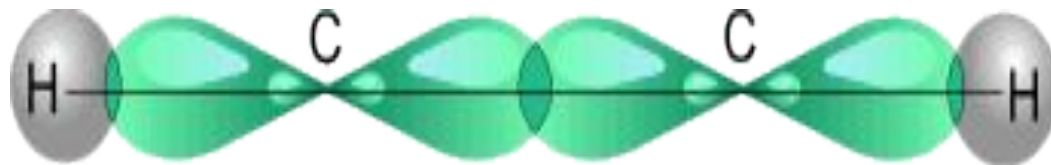
Главную цепь нумеруют с того конца, к которому ближе расположена тройная связь.

Положение тройной связи обозначают номером того атома углерода, который ближе к началу цепи.



Строение (гибридизация)

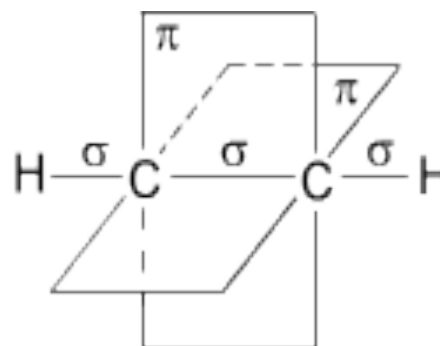
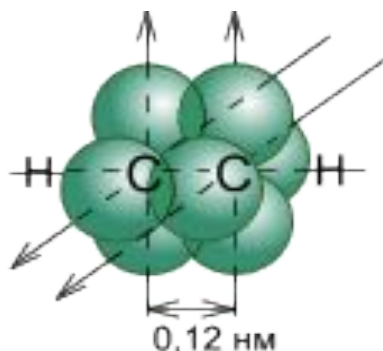
Углеродные атомы в молекуле ацетилена находятся в состоянии sp -гибридизации. Это означает, что каждый атом углерода обладает двумя гибридными sp -орбиталями, оси которых расположены на одной линии под углом 180° друг к другу, а две p -орбитали остаются негибридными.



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

Строение (гибридизация)

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 s -связь $C-H$.



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



Строение (гибридизация)

Две негибридные p-орбитали каждого атома углерода, расположенные перпендикулярно друг другу и перпендикулярно направлению σ -связей, взаимно перекрываются и образуют две π -связи. Таким образом, тройная связь характеризуется сочетанием одной σ - и двух π -связей.

Тройная связь: σ -связь+2 π -связь

Тип гибридизации: sp

Валентный угол: 180°

Длина связи (C = C): 0,120 нм

Форма молекулы: линейная



Физические свойства

По физическим свойствам алкины напоминают алкены и алканы. Температуры их плавления и кипения увеличиваются с ростом молекулярной массы.

В обычных условиях алкины C_2-C_3 – газы, C_4-C_{16} – жидкости, высшие алкины – твердые вещества.

Наличие тройной связи в цепи приводит к повышению температуры кипения, плотности и растворимости их в воде по сравнению с алканами и алкенами.

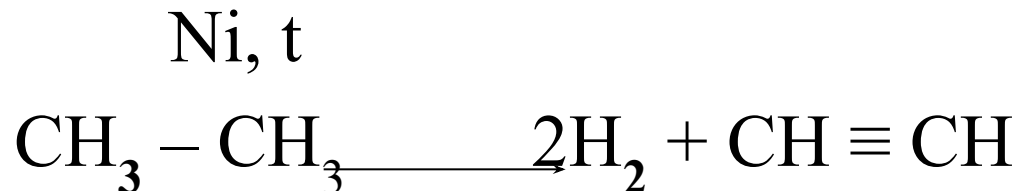


Получение

1) В промышленности ацетилен получают высокотемпературным пиролизом метана.



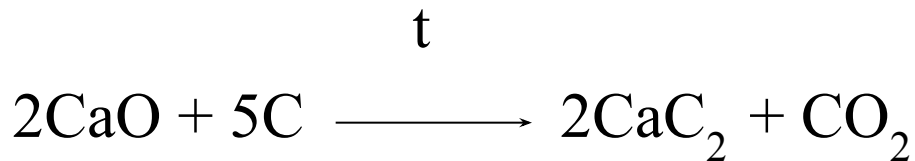
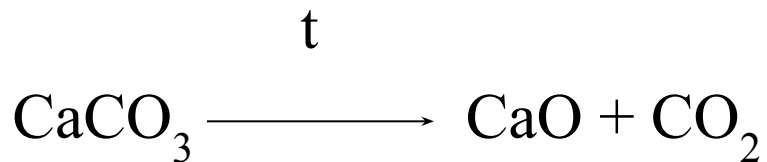
2) Дегидрирование алканов





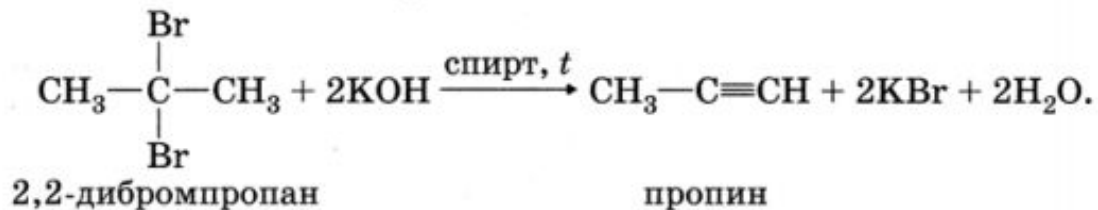
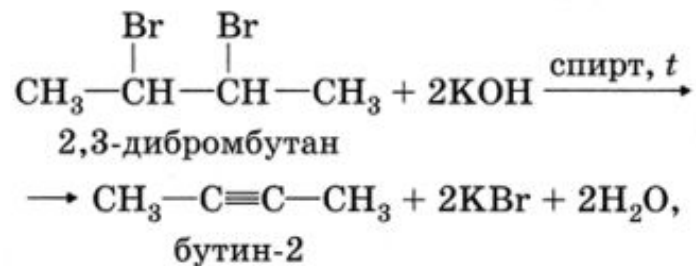
Получение

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



Получение

4) дегидрогалогенирование дигалогенопроизводных алканов
Атомы галогена при этом могут быть расположены как у соседних атомов углерода, так и у одного углеродного атома.





Химические свойства

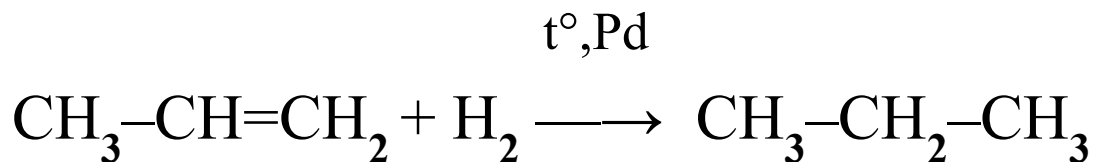
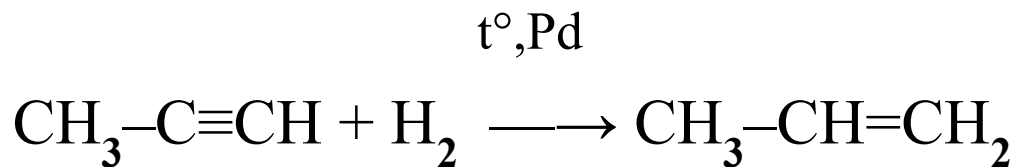
Для алкинов характерны все реакции *присоединения*, свойственные алкенам, однако у них после присоединения первой молекулы реагента остается еще одна π -связь (алкин превращается в алкен), которая вновь может вступать в реакцию присоединения со второй молекулой реагента. Кроме того, "незамещенные" алкины проявляют кислотные свойства, связанные с отщеплением протона от атома углерода, составляющего тройную связь ($\equiv\text{C}-\text{H}$).



Химические свойства

Реакции присоединения

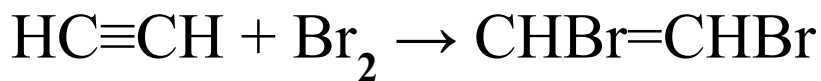
1) *Гидрирование* осуществляется при нагревании с теми же металлическими катализаторами (Ni, Pd или Pt), что и в случае алкенов, но с меньшей скоростью.



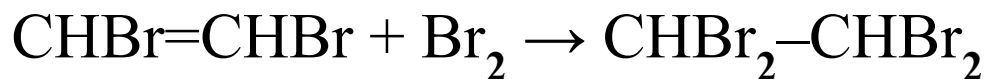


Химические свойства

2) *Галогенирование.* Алкины обесцвечивают бромную воду (качественная реакция на тройную связь). Реакция галогенирования алкинов протекает медленнее, чем алкенов.



ацетилен 1,2-дибромэтен

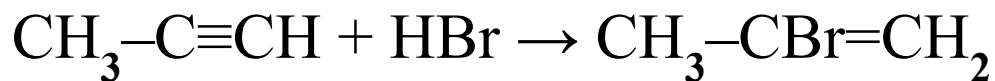


1,2-дибромэтен 1,1,2,2-тетрабромэтан



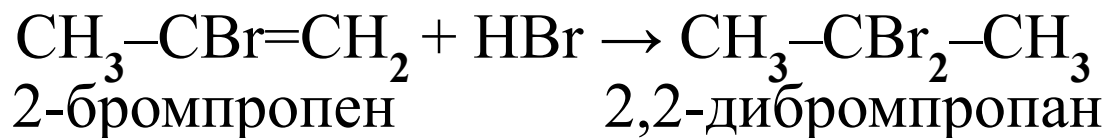
Химические свойства

3) *Гидрогалогенирование.* Образующиеся продукты определяются правилом Марковникова.



пропин

2-бромпропен

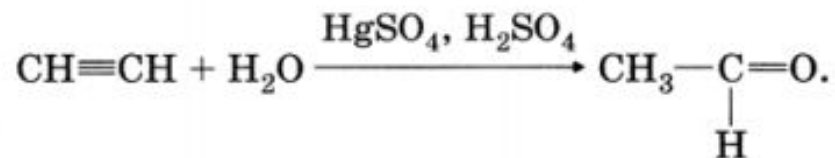
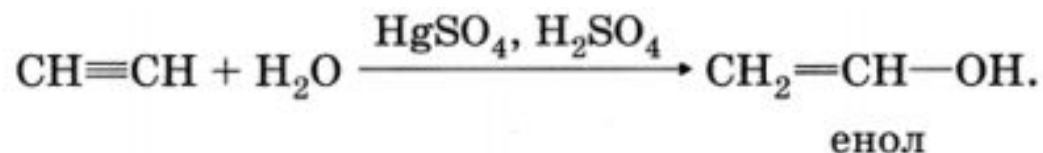


2-бромпропен

2,2-дибромпропан

Химические свойства

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.



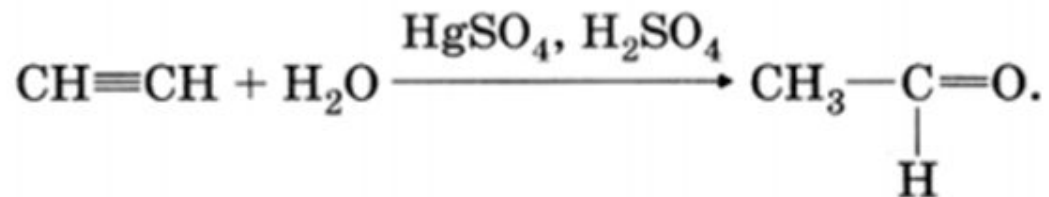


Химические свойства

Правило В.В. Марковникова:

водород присоединяется к наиболее гидrogenизированному атому углерода при двойной связи, то есть к атому углерода с наибольшим числом водородных атомов.

Для ацетиленна конечным продуктом гидратации будет уксусный альдегид:



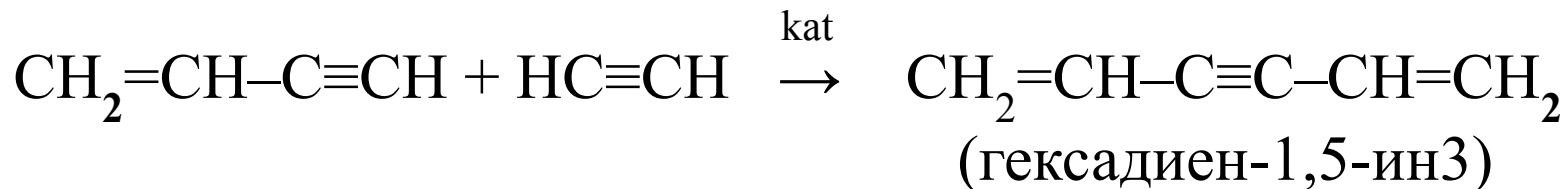
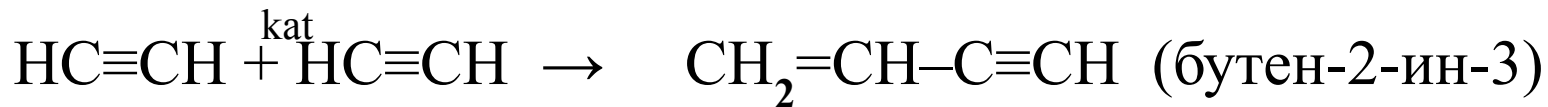


Химические свойства

Полимеризация.

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

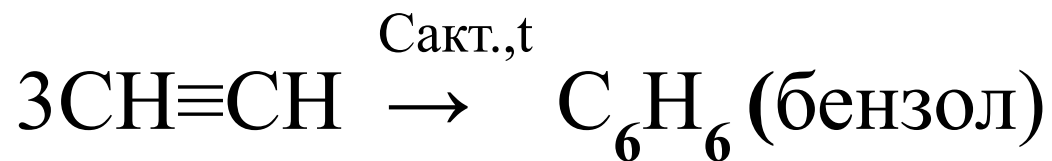
- а) Под воздействием комплексных солей меди происходит **димеризация и линейная тримеризация ацетилена.**





Химические свойства

б) Тримеризация (для ацетилена)

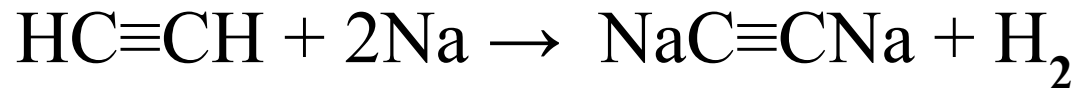




Химические свойства

Кислотные свойства.

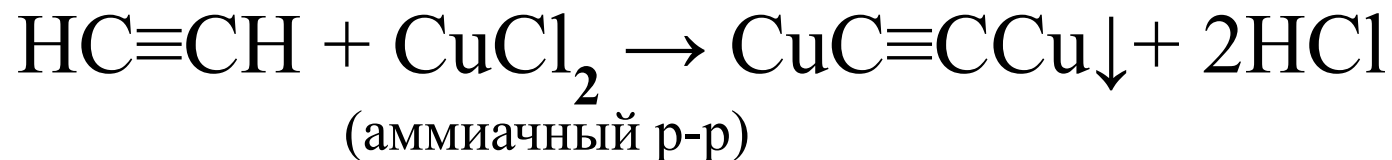
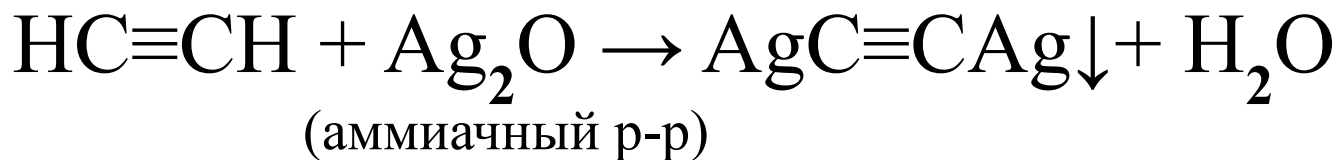
1) Водородные атомы ацетиленов способны *замещаться* металлами с образованием ацетиленидов. Так, при действии на ацетилен металлического натрия или амида натрия образуется ацетиленид натрия.





Химические свойства

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

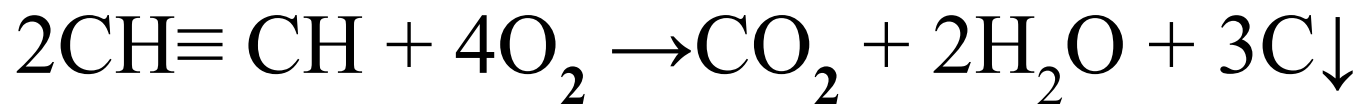




Химические свойства

Окисление

1) *Горение*



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

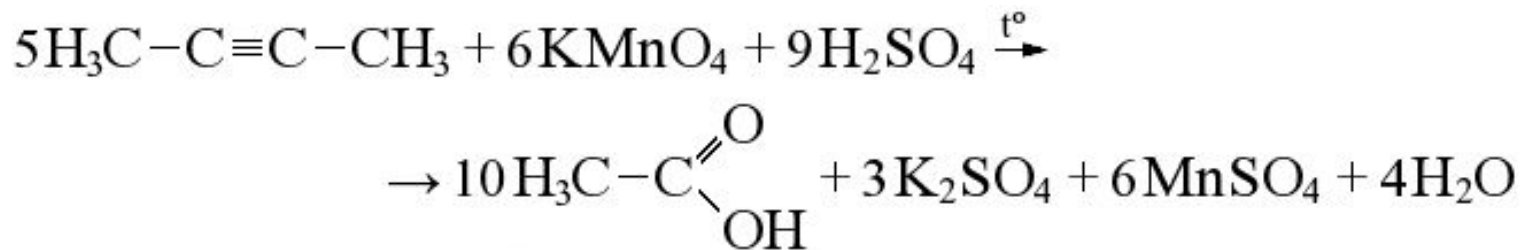




Химические свойства

2) *Окисление*

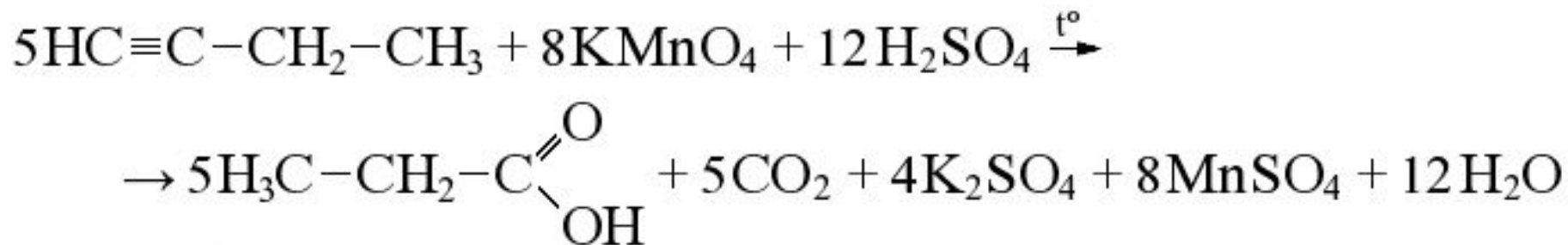
Тройная связь при вторичном углероде, $R-C\equiv$.
Звено окисляется до карбоксильной группы $R-COOH$, образуется карбоновая кислота:





Химические свойства

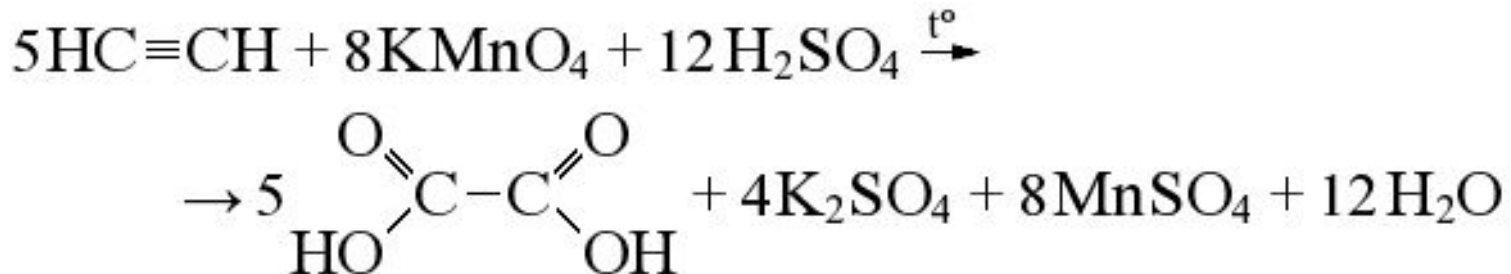
Тройная связь при первичном углероде, $\text{HC}\equiv$. Звено окисляется до окисляется до углекислого газа и воды:





Химические свойства

Особый случай: окисление ацетилена.
Ацетилен окисляется без разрыва цепи
до щавелевой кислоты:





Применение

При горении ацетилена в кислороде температура пламени достигает 3150°C , поэтому ацетилен используют для **резки и сварки металлов**. Кроме того, ацетилен широко используется в органическом синтезе разнообразных веществ - например, уксусной кислоты, 1,1,2,2-тетрахлорэтана и др. Он является одним из исходных веществ при производстве синтетических каучуков, поливинилхлорида и других полимеров.

Применение

