

АЛКИНЫ

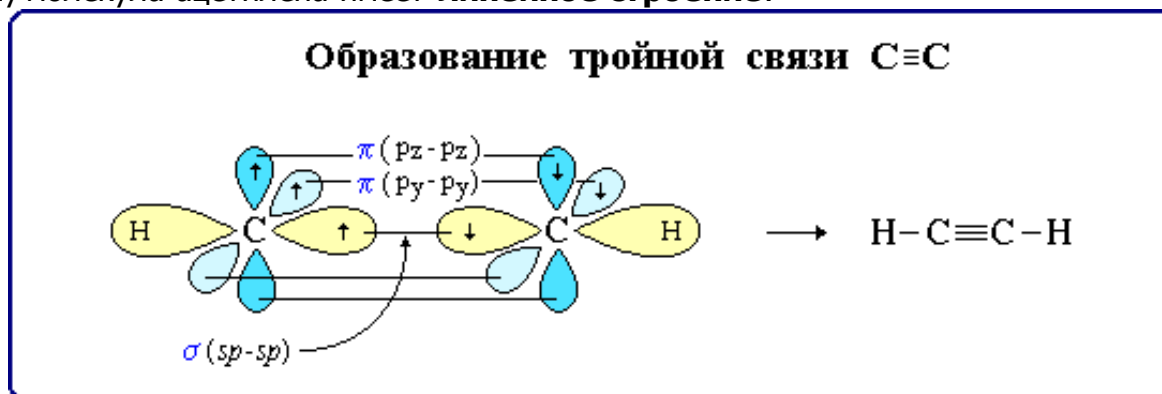
углеводороды, содержащие в молекуле одну ТРОЙНУЮ связь.

Общая формула алкинов: C_nH_{2n-2}

Тройная связь является комбинацией из одной σ - и двух π -связей, образуемых двумя **sp-гибридизованными** атомами углерода.

σ -Связи, образуемые sp-гибридными орбиталями углерода, располагаются на одной прямой (под углом 180° друг к другу).

Поэтому молекула ацетилена имеет **линейное строение**:



Номенклатура алкинов

По систематической номенклатуре названия ацетиленовых углеводородов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путем замены суффикса **-ан** на **-ин**.

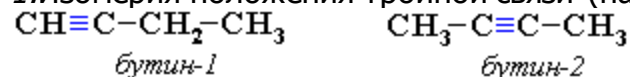
$H-C \equiv C-H$ -эТИН $CH_3-C \equiv C-H$ – проПИН и т.д.

Первый член гомологического ряда – этин имеет историческое название: **ацетилен**.

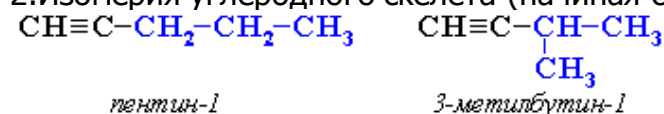
Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя тройную связь (т.е. она может быть не самой длинной).

Виды изомерии алкинов

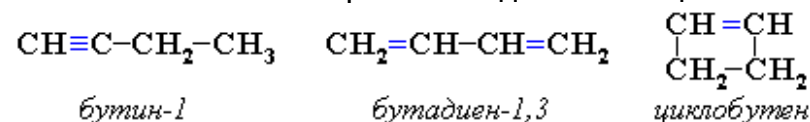
1.Изомерия положения тройной связи (начиная с C_4H_6):



2.Изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8):



3.Межклассовая изомерия с алкадиенами и циклоалкенами, начиная с C_4H_6 :



ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИНОВ

1.Пиролиз метана: реакцию проводят электродуговым способом, пропуская метан между электродами с временем контакта 0,1-0,01 секунды. Столь малое время нагревания обусловлено тем, что ацетилен при такой температуре может разлагаться на углерод и водород.	$2CH_4 \xrightarrow{(1500^\circ C)} C_2H_2 + 3H_2$
2.Гидролиз карбида кальция:Карбид кальция образуется при нагревании оксида кальция CaO (жженой извести) и кокса	$CaO + C \xrightarrow{(t)} CaC_2 + CO$ $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$

до 2500°C.	
3. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов спиртовым раствором щелочи (щелочь и спирт берутся в избытке).	$R-CH_2-CBr_2-R + 2KOH \xrightarrow{\text{спирт}} R-C\equiv C-R + 2KBr + 2H_2O$ $R-CHBr-CHBr-R + 2KOH \xrightarrow{\text{спирт}} R-C\equiv C-R + 2KBr + 2H_2O$
4. Удлинение цепи (алкилирование ацетиленидов) при действии на ацетилениды алкилгалогенидами.	$CH_3-C\equiv CNa + Br-C_2H_5 \longrightarrow CH_3-C\equiv C-C_2H_5 + NaBr$

СВОЙСТВА АЛКИНОВ

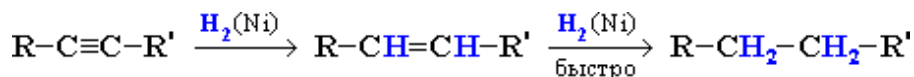
Особенности алкинов:

- π-Электроны более короткой тройной связи прочнее удерживаются ядрами атомов углерода и обладают меньшей поляризуемостью (подвижностью).
- Поэтому реакции **ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ** к алкинам протекают **медленнее, чем к алкенам.**
- Алкины с концевой тройной связью (**алкины-1**) проявляют **КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА** и способны, вступая в реакции с активными металлами, образовывать **соли**.

1. Реакции присоединения.

А. Гидрирование:

В присутствии металлических катализаторов (Pt, Ni) алкины присоединяют водород с образованием алкенов (разрывается первая π-связь), а затем алканов (разрывается вторая π-связь):

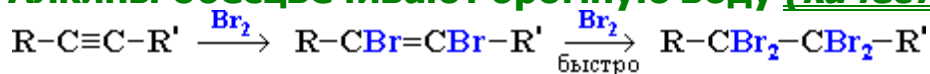


При использовании менее активного катализатора [Pd/CaCO₃/Pb(CH₃COO)₂] гидрирование останавливается на стадии образования **алкенов**.

Б. Галогенирование:

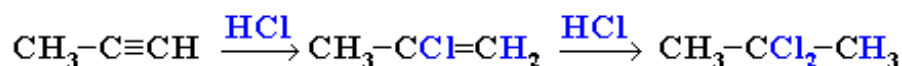
Электрофильное присоединение галогенов к алкинам протекает медленнее, чем для алкенов (первая π-связь разрывается труднее, чем вторая):

Алкины обесцвечивают бромную воду (качественная реакция).



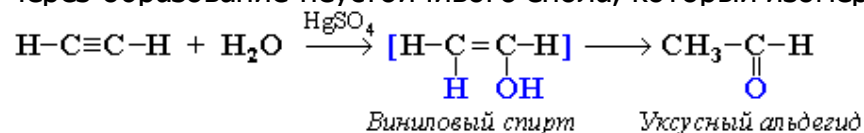
В. Гидрогалогенирование.

Присоединение галогеноводородов также идет по электрофильному механизму. **Продукты присоединения к несимметричным алкинам определяются правилом Марковникова:**

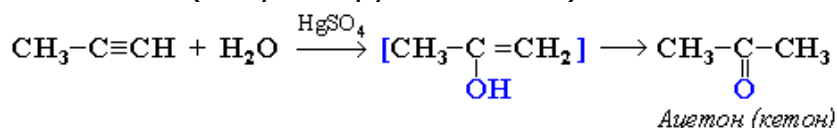


Г. Гидратация (реакция Кучерова):

Присоединение воды происходит в присутствии катализатора **соли ртути (II)** и идет через образование неустойчивого енола, который изомеризуется в альдегид или кетон.

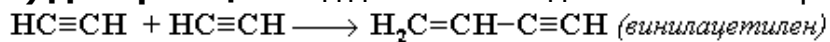


или в кетон (в случае других алкинов):



2. Димеризация и тримеризация алкинов.

1) Димеризация под действием водно-аммиачного раствора CuCl:

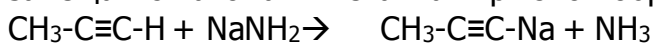


2) Тримеризация ацетилена над активированным углем приводит к образованию бензола (**реакция Зелинского**):



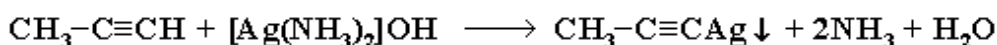
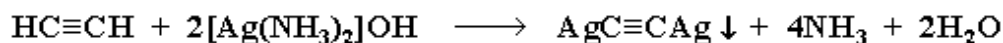
3. Кислотные свойства алкинов.

Образование солей: концевые атомы водорода у ацетилена и алкинов-1 могут замещаться атомами металла. При этом образуются **соли – ацетилениды**.



амид натрия ацетиленид натрия

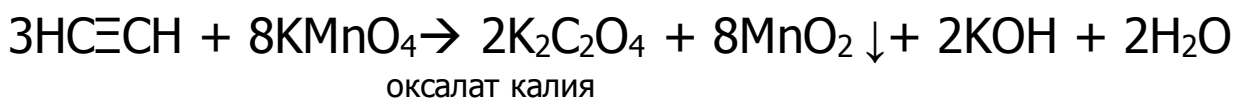
При взаимодействии ацетилена (или R-C≡C-H) с **аммиачными растворами оксида серебра** или хлорида меди (I) выпадают осадки нерастворимых ацетиленидов:



Образование серовато-белого осадка ацетиленида серебра (или красно-коричневого - ацетиленида меди) служит качественной реакцией на концевую тройную связь.

4. Окисление алкинов:

Ацетилен окисляется водным раствором перманганата калия до соли щавелевой кислоты – оксалата калия:



Гомологи окисляются перманганатом калия с расщеплением тройной связи и образованием карбоновых кислот:



Алкины обесцвечивают раствор KMnO₄, что используется для их качественного определения.

ПОДРОБНЕЕ ОБ АЛКИНАХ

Алкины – непредельные или ненасыщенные УВ, которые содержат одну тройную связь. Их характеристики: 1) общая формула C_nH_{2n-2}; 2) атомы углерода при кратной связи находятся в состоянии sp-гибридизации, угол между связями C-C 180°,

длина связи C—C равна 0,120 нм; 3) обладают высокой реакционной способностью, характерны реакции присоединения, полимеризации.

Гомологический ряд: C₂H₂ – этин (ацетилен), C₃H₄ – пропин и т.д.

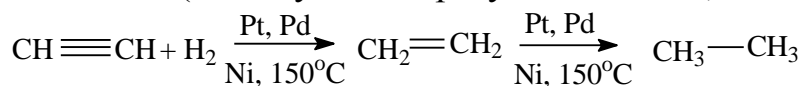
Изомерия: 1) углеродного скелета; 2) положения кратной связи; 3) межклассовая (изомеры алкадиенов); 4) оптическая.

Физические свойства. При обычных условиях C₂H₂...C₄H₆ – газы, C₅H₁₀...C₁₅H₃₂ – жидкости, C₁₆H₃₄ – твердые вещества. Плохо растворимы в воде.

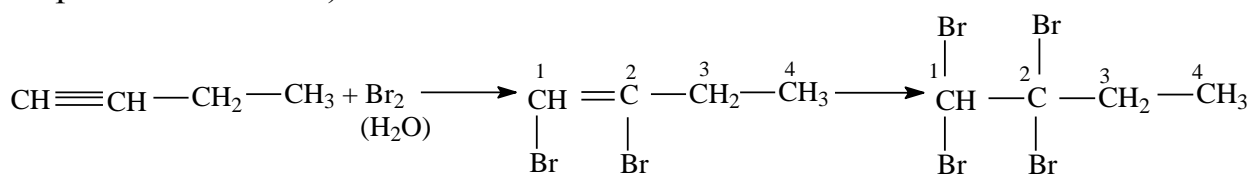
Химические свойства. Обладают большей реакционной способностью, чем алкены. Так как тройная связь содержит две π-связи, алкины могут вступать в реакции двойного присоединения (присоединять две молекулы реагента по тройной связи). Присоединение несимметричных реагентов к несимметричным алкинам происходит по правилу Марковникова.

I. Реакции присоединения (A_E). Алкины менее активны в реакциях электрофильного присоединения, чем алкены.

1. Гидрирование алкинов протекает при тех же условиях, что и алкенов, но медленнее (на I ступени образуются алкены, на II – алканы):

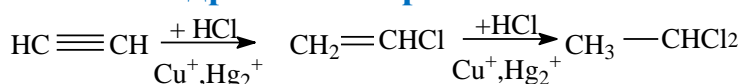


2. Галогенирование (на I ступени образуются дигалогеналкены, на II – тетрагалогеналканы):

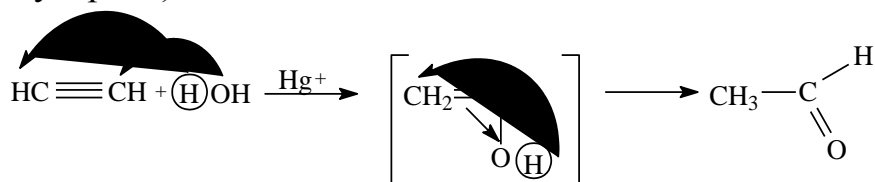


Реакция алкинов с бромной водой является качественной на алкины.

3. Гидрогалогенирование:



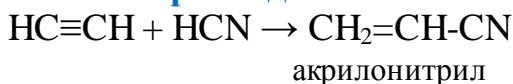
4. Гидратация протекает легче, чем гидратация алкенов. При гидратации ацетилена образуется альдегид, гомологи ацетилена образуют кетоны (реакция М. Г. Кучерова):



виниловый спирт

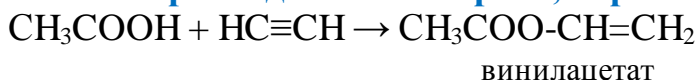
Виниловый спирт является неустойчивым соединением и изомеризуется в альдегид – уксусный альдегид, ацетальдегид (вторичные спирты – в кетоны).

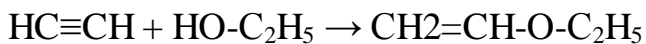
5. Присоединение синильной кислоты:



Акрилонитрил – важный продукт для получения синтетического волокна.

6. Присоединение спиртов, карбоновых кислот:

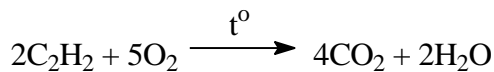




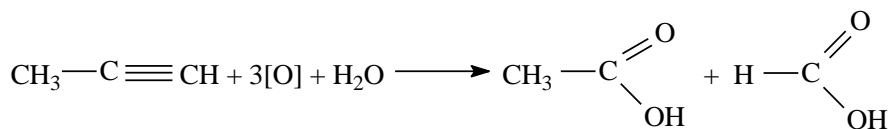
Полученные продукты применяют как мономеры для получения высокомолекулярных соединений.

II. Реакции окисления.

1. Горение (полное окисление):



2. **Неполное окисление** (под действием KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) протекает с разрывом молекулы по тройной связи (кроме ацетилена):



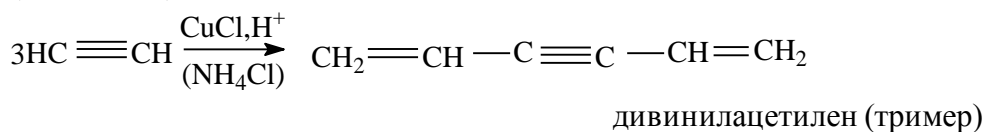
При неполном окислении ацетилена образуется двухосновная щавелевая кислота.

Реакция с KMnO_4 является качественной реакцией на алкины. Раствор KMnO_4 обесцвечивается.

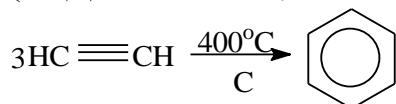
III. Реакции полимеризации

Алкины могут образовывать линейные димеры, тримеры и полимеры, циклические тримеры.

Линейная полимеризация ацетилена происходит в присутствии солей Cu^+ (Ньюленд):

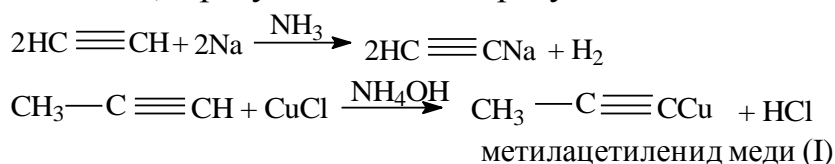


Циклотримеризация алкинов приводит к бензолу и другим ароматическим УВ (Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский):



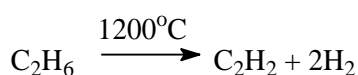
IV. Реакции замещения атомов «H», связанных с sp-гибридизованными атомами углерода (реакции металлизации).

Атомы водорода, связанные с sp-гибридизованными атомами углерода, обладают значительной подвижностью. Атомы водорода могут замещаться атомами металлов, в результате чего образуются ацетилениды.

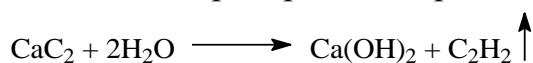


Получение алкинов

1. Получение ацетилена. В промышленности ацетилен получают термическим разложением природного газа или УВ нефти:



В лаборатории – гидролизом карбида кальция:



2. Получение гомологов ацетилена:

Дегидрогалогенирование дигалогеналканов (-2HHal) действием спиртового раствора щелочи или твердой щелочи при нагревании:

