АЛКИНЫ

Алкины – это непредельные (ненасыщенные) нециклические углеводороды, в молекулах которых присутствует одна тройная связь между атомами углерода C≡C.

Общая формула:

$$C_nH_{2n-2}, \text{ где } n \geq 2.$$

Гомологический ряд алкинов

- Все алкины имеют общие или похожие физические и химические свойства. Схожие по строению алкины, которые отличаются на одну или несколько групп $–CH_2–$, называют **гомологами**. Такие алкины образуют **гомологический ряд.**
- Первый представитель гомологического ряда алкенов – этин (ацетилен) C_2H_2, или $CH≡CH$.

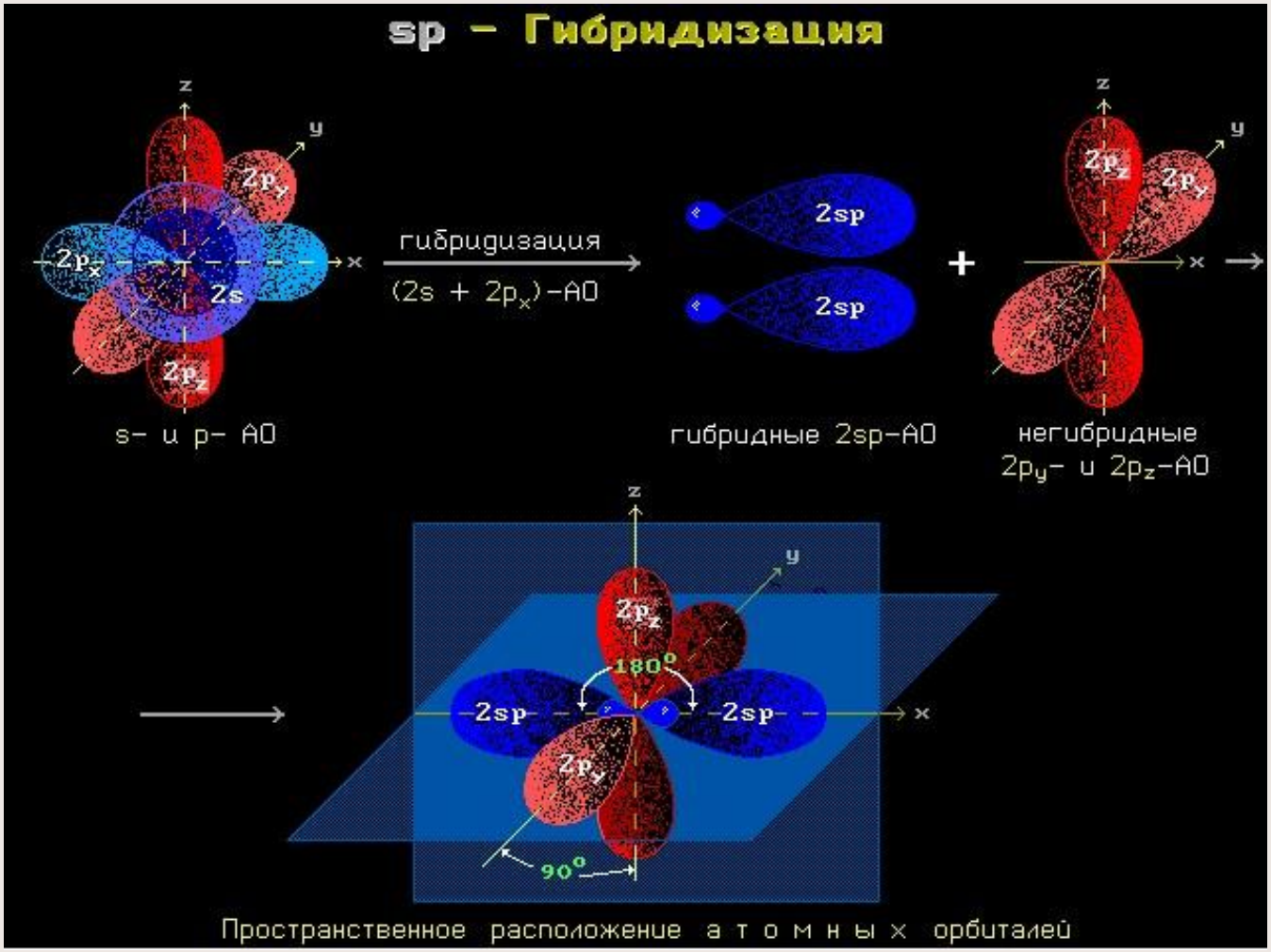
Первые три члена гомологического ряда алкинов – газы, начиная с C_5H_8 по $C_{16}H_{30}$ – жидкости, начиная с $C_{17}H_{32}$ — твердые вещества.

Название алкина	**Формула алкина**
Этин (ацетилен)	C_2H_2
Пропин	C_3H_4
Бутин	C_4H_6
Пентин	C_5H_8
Гексин	C_6H_{10}
Гептин	C_7H_{12}

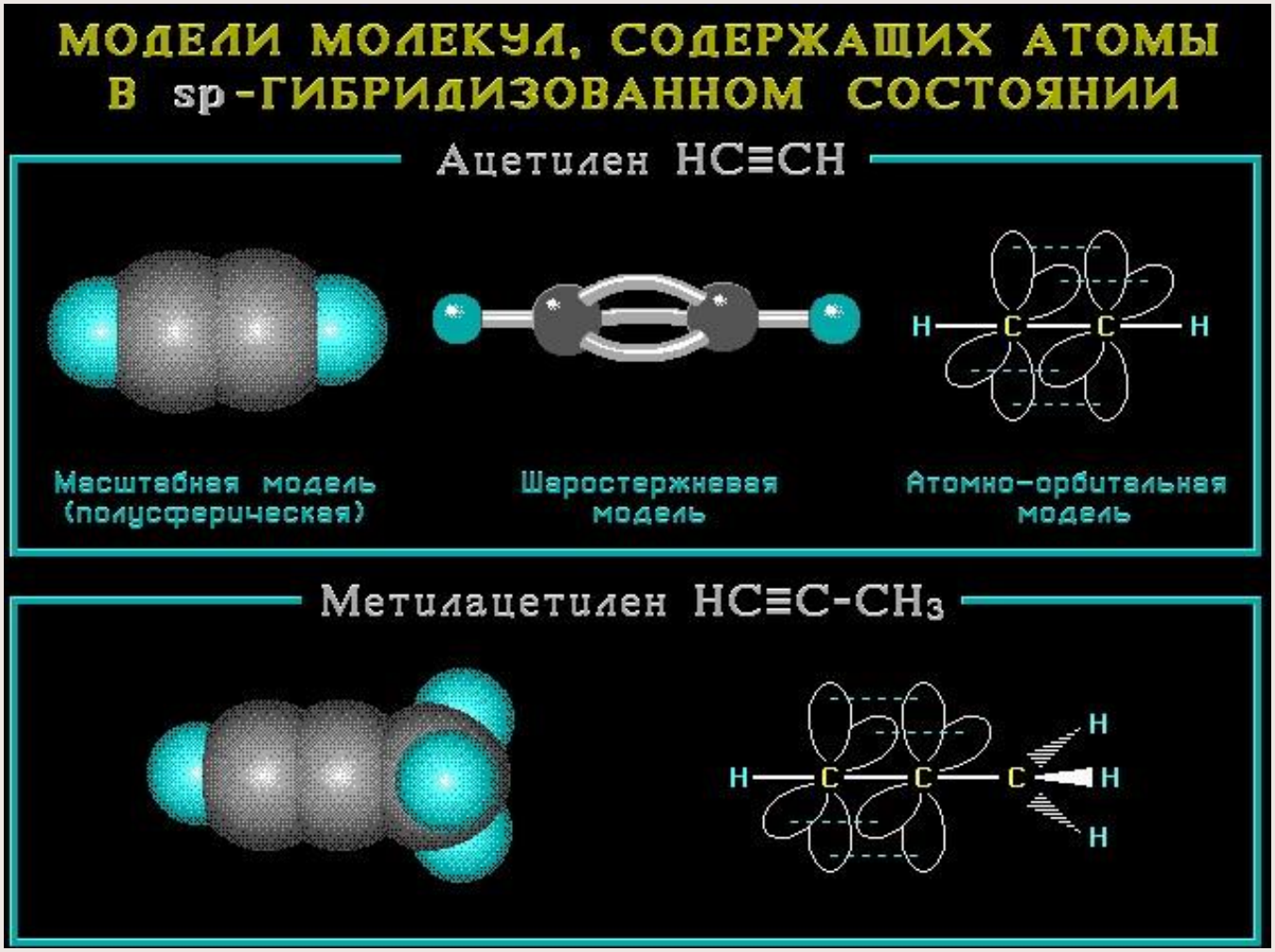
Строение алкинов

- В молекуле ацетилена присутствуют химические связи C–H и C≡C.
- Связь C–H ковалентная слабополярная одинарная σ-связь. Связь C≡C – тройная, ковалентная неполярная, одна из связей σ, еще две: π-связи. Атомы углерода при тройной связи образуют по две σ-связи и две π-связи. Следовательно, гибридизация атомов углерода при тройной связи в молекулах алкинов – sp:
- При образовании σ-связи между атомами углерода происходит перекрывание sp-гибридных орбиталей атомов углерода.
- При образовании π-связи между атомами углерода происходит перекрывание негибридных орбиталей атомов углерода.

Поэтому две гибридные орбитали атомов углерода при тройной связи в алкинах направлены в пространстве под углом **180**^{o} друг к другу



Например, молекуле ацетилена C_2H_2 соответствует линейное строение



Изомерия алкинов

Для алкинов характерна **структурная и пространственная изомерия**.

- ## Структурная изомерия
- Для алкинов характерна **изомерия углеродного скелета, изомерия положения кратной связи и межклассовая изомерия**.

Например.
1)Изомеры с различным углеродным скелетом и с формулой C_5H_8 — пентин-1 и 3-метилбутин-1

Пентин-1	3-Метилбутин-1
$CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$	$CH{\equiv}C{-}CH(CH_3){-}CH_3$

Межклассовые изомеры — это вещества разных классов с различным строением, но одинаковым составом. Алкины являются межклассовыми изомерами с алкадиенами. Общая формула алкинов и алкадиенов — $\mathbf{C_nH_{2n-2}}$.

- **Например.**
- *2)Межклассовые изомеры с общей формулой* C_4H_6 *— бутин-1 и бутадиен*

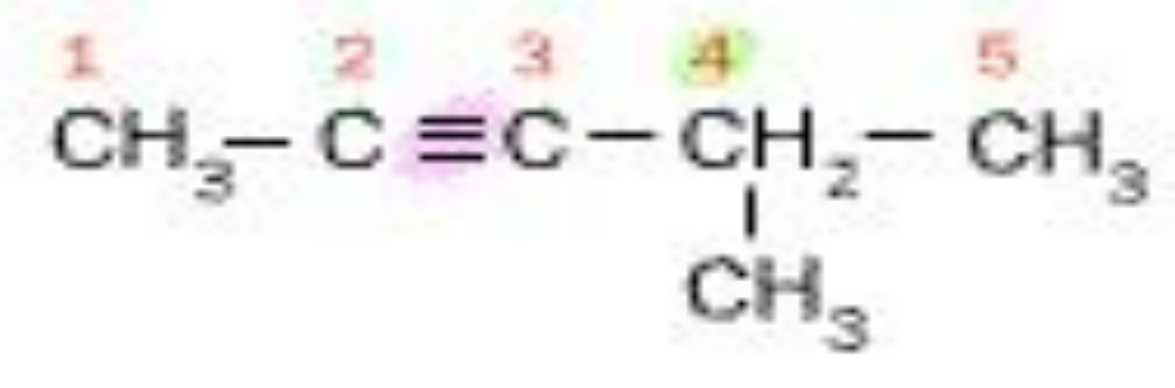
Бутин-1	Бутадиен- 1,3
$CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3$	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$

Изомеры с различным положением тройной связи отличаются положением тройной связи в углеродном скелете.

- **Например.**
- *3)Изомеры положения тройной связи, которые соответствуют формуле C_5H_8 — пентин-1 и пентин-2*

Пентин-1	Пентин-2
$CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$	$CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3$

Выполните упражнение:



- Назовите вещество.
- Составьте к нему три изомера разных видов изомерии. Назовите изомеры.

Пространственная изомерия

- Для некоторых алкинов также характерна **оптическая изомерия**.
- Алкины, которые обладают достаточно большим углеродным скелетом, могут существовать в виде **оптических изомеров**. В молекуле алкина должен присутствовать **асимметрический атом углерода** (атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями).
- ***Цис-транс*-изомерия** для алкинов не характерна, так как по тройной связи вращение возможно.

Химические свойства

- **1. Реакции присоединения (**характерны реакции присоединения по тройной связи C≡C с разрывом π-связей.)
- **2. Окисление (**реакции окисления в органической химии сопровождаются увеличением числа атомов кислорода (или числа связей с атомами кислорода) в молекуле и/или уменьшением числа атомов водорода (или числа связей с атомами водорода).
- **3. Кислотные свойства (**связь атома углерода при тройной связи (атома углерода в sp-гибридизованном состоянии) с водородом значительно более полярная. чем связь C–H атома углерода при двойной или одинарной связи (в sp^2 и sp^3-гибридном состоянии соответственно). Это обусловлено большим вкладом s-орбитали в гибридизованное состояние.)
-

1.1. Гидрирование

протекает в присутствии катализаторов (Ni, Pt) с образованием алкенов, а затем сразу алканов.

- **Например,** при гидрировании бутина-2 в присутствии никеля образуется сначала бутен-2, а затем бутан.

$$CH_3-C\equiv C-CH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni,\ t,\ p} CH_3-CH=CH-CH_3$$

$$CH_3-C\equiv C-CH_3 + 2H_2 \xrightarrow{Ni,\ t,\ p} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$

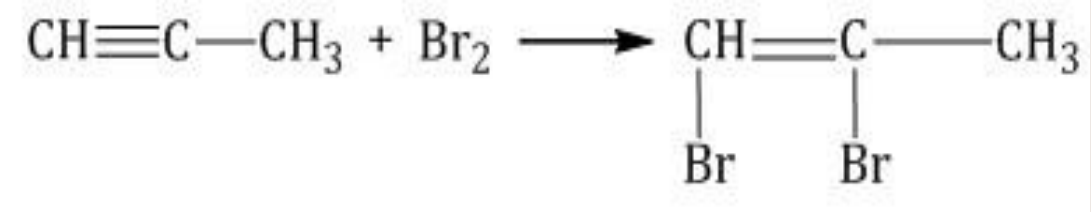
- **Например,** при гидрировании бутина-1 в присутствии палладия преимущественно образуется бутен-1.

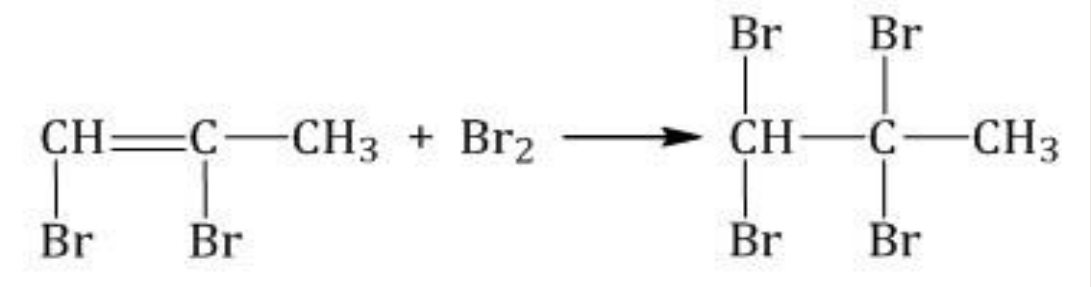
$$CH\equiv C-CH_2-CH_3 + H_2 \xrightarrow{Pd,\ t,\ p} CH_2=CH-CH_2-CH_3$$

1.2. Галогенирование

Присоединение галогенов к алкинам происходит даже при комнатной температуре в растворе (растворители — вода, CCl_4).

- При взаимодействии с алкинами красно-бурый раствор брома в воде (бромная вода) обесцвечивается. Это **качественная реакция на тройную связь.**
- **Например,** при бромировании пропина сначала образуется 1,2-дибромпропен, а затем — 1,1,2,2-тетрабромпропан.





1.3. Гидрогалогенирование

Алкины присоединяют галогеноводороды. Реакция протекает по механизму электрофильного присоединения с образованием галогенопроизводного алкена или дигалогеналкана.

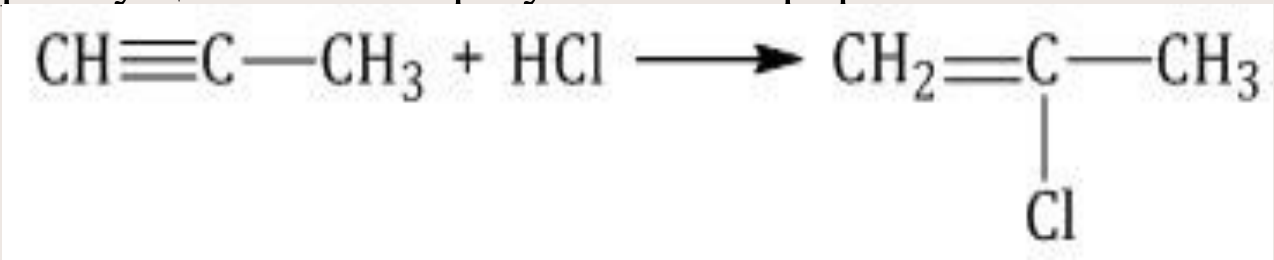
- **Например,** при взаимодействии ацетилена с хлороводородом образуется хлорэтен, а затем 1,1-дихлорэтан.
- При присоединении галогеноводородов и других полярных молекул к симметричным алкинам образуется, как правило, один продукт реакции, где оба галогена находятся у одного атома С.

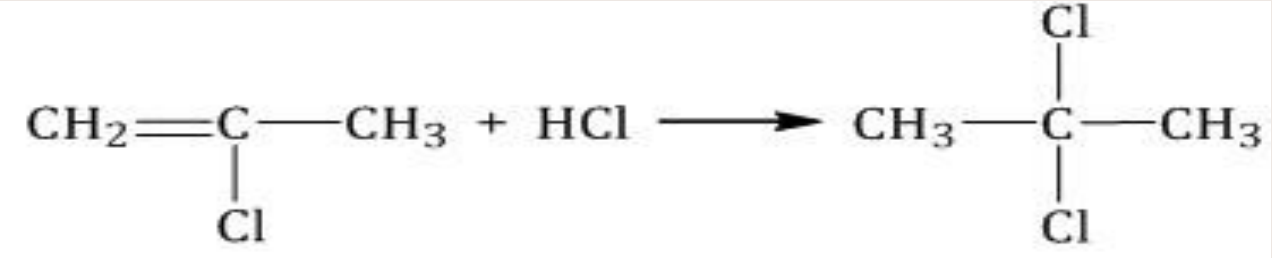
$$CH{\equiv}CH + HCl \longrightarrow CH_2{=}CHCl$$

$$CH_2{=}CHCl + HCl \longrightarrow CH_3{-}CHCl_2$$

При присоединении полярных молекул к несимметричным алкинам образуется смесь изомеров. При этом выполняется правило Марковникова.

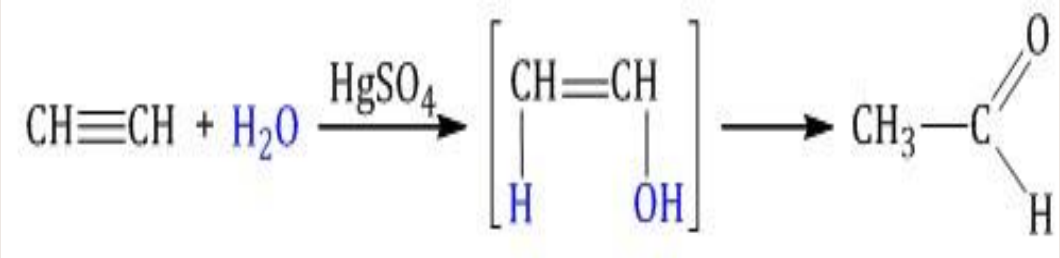
- ***Правило Марковникова:*** *при присоединении полярных молекул типа HX к несимметричным алкинам водород преимущественно присоединяется к* ***наиболее гидрогенизированному атому углерода*** *при двойной связи.*
- **Например,** при присоединении хлороводорода HCl к пропину преимущественно образуется 2-хлорпропен.



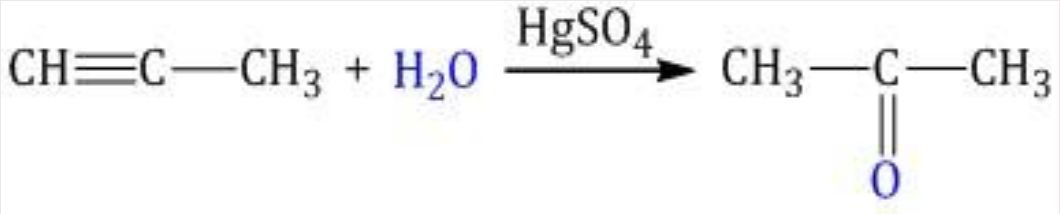


1.4. Гидратация (присоединение воды протекает в присутствии кислоты и катализатора (соли ртути II).

- Сначала образуется неустойчивый алкеновый спирт, который затем изомеризуется в альдегид или кетон.
- **Например,** при взаимодействии ацетилена с водой в присутствии сульфата ртути образуется уксусный альдегид.

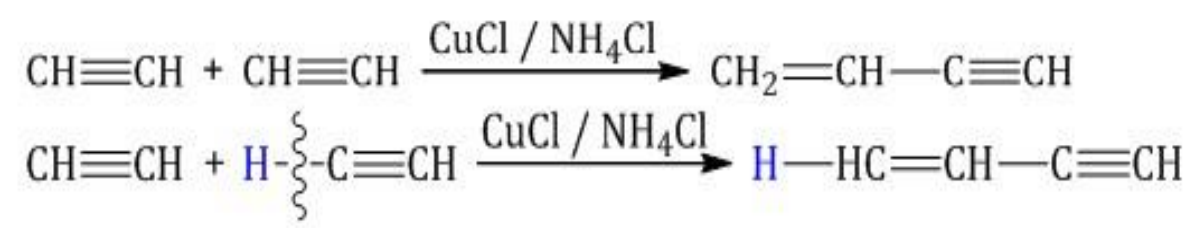


- Для несимметричных алкенов присоединение воды преимущественно по правилу Марковникова.
- **Например,** при гидратации пропина образуется пропанон (ацентон).

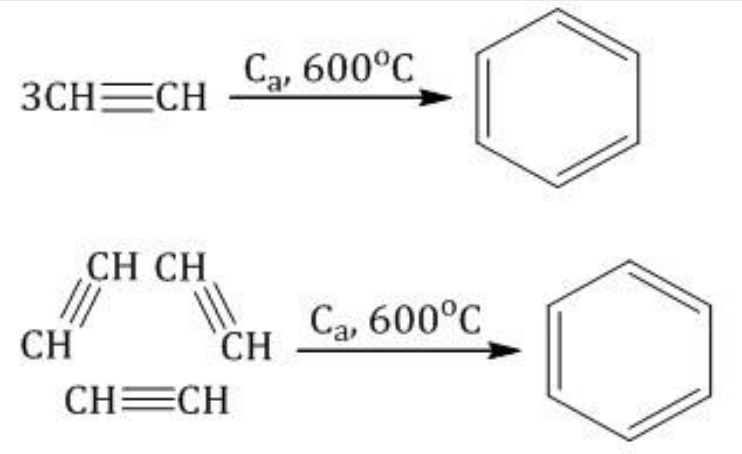


1.5. Димеризация, тримеризация и полимеризация

- Присоединение одной молекулы ацетилена к другой (**димеризация**) протекает под действием аммиачного раствора хлорида меди (I). При этом образуется винилацетилен:



- **Тримеризация** ацетилена (присоединение трех молекул друг к другу) протекает под действием температуры, давления и в присутствии активированного угля с образованием бензола (реакция Зелинского):



Алкины также вступают в реакции **полимеризации** — процесс многократного соединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) друг с другом с образованием высокомолекулярного вещества (полимера).

- $\mathbf{nM \rightarrow M_n}$ (**M** – это молекула мономера)

- **Например,** при полимеризации ацетилена образуется полимер линейного или циклического строения.

- **… –CH=CH–CH=CH–CH=CH–…**

2. Окисление

- **2.1. Горение**

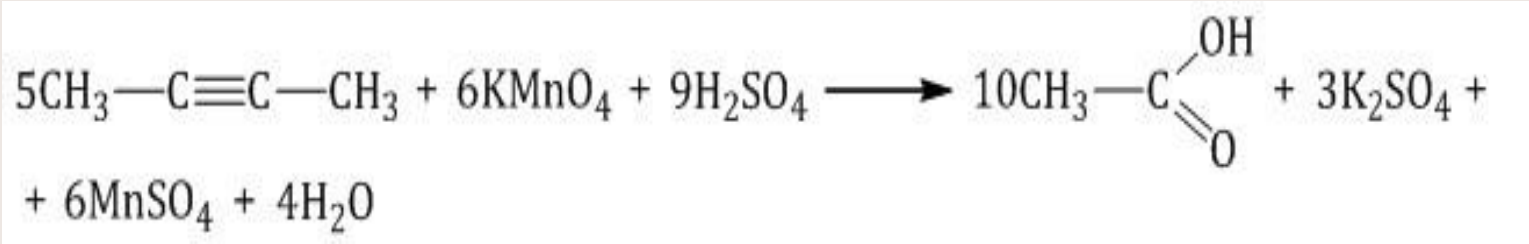
- Алкины, как и прочие углеводороды, горят с образованием углекислого газа и воды.
- Уравнение сгорания алкинов в общем виде:
- $\mathbf{C_nH_{2n-2} + (3n-1)/2O_2 \rightarrow nCO_2 + (n-1)H_2O + Q}$
- **Например**, уравнение сгорания пропина:
- $\mathbf{C_3H_4 + 4O_2 \rightarrow 3CO_2 + 2H_2O}$

2.2. Окисление сильными окислителями

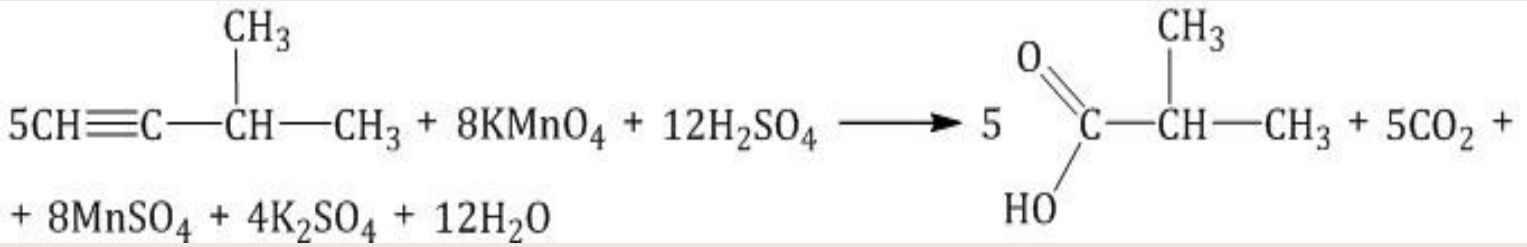
- Алкины реагируют с сильными окислителями (перманганаты или соединения хрома (VI)). При этом происходит окисление **тройной связи C≡C и связей C-H у атомов углерода при тройной связи**. При этом образуются связи с кислородом.
- При окислении трех связей у атома углерода в кислой среде образуется карбоксильная группа COOH, четырех — углекислый газ CO_2. В нейтральной среде — соль карбоновой кислоты и карбонат (гидрокарбонат) соответственно.

Окисляемый фрагмент	**$KMnO_4$, кислая среда**	**$KMnO_4$, H_2O, t**
R-C≡	R-COOH	-COOMe
CH≡	CO_2	Me_2CO_3 ($MeHCO_3$)

А)при окислении бутина-2 перманганатом калия в среде серной кислоты окислению подвергаются два фрагмента $CH_3–C\equiv$, поэтому образуется уксусная кислота:

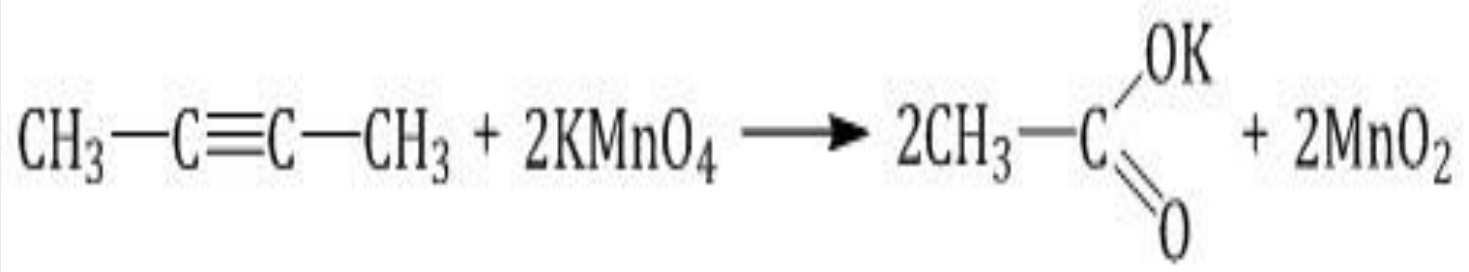


Б)при окислении 3-метилпентина-1 перманганатом калия в серной кислоте окислению подвергаются фрагменты R–C и H–C , поэтому образуются карбоновая кислота и углекислый газ:



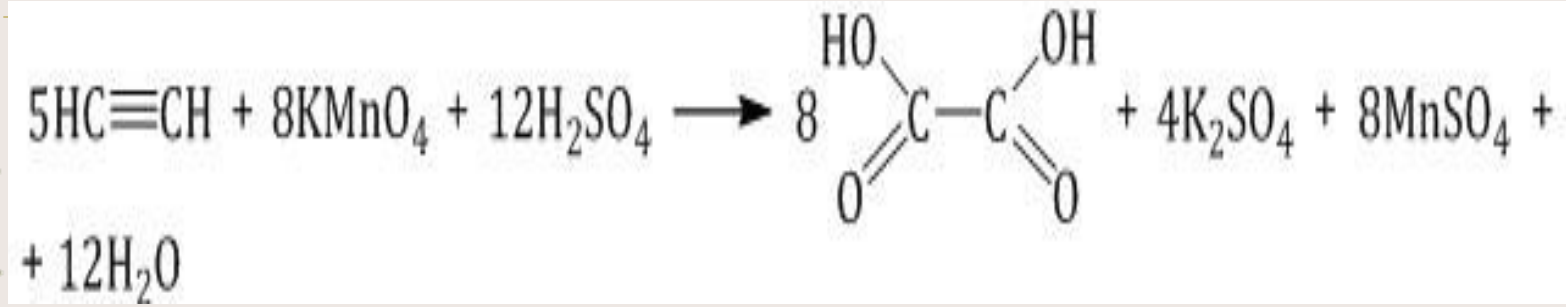
В)при окислении алкинов сильными окислителями в нейтральной среде углеродсодержащие продукты реакции жесткого окисления (кислота, углекислый газ) могут реагировать с образующейся в растворе щелочью в соотношении, которое определяется электронным балансом с образованием соответствующих солей.

- **Например**, при окислении бутина-2 перманганатом калия в воде при нагревании окислению подвергаются два фрагмента R–C≡, поэтому образуется соль уксусной кислоты – ацетат калия

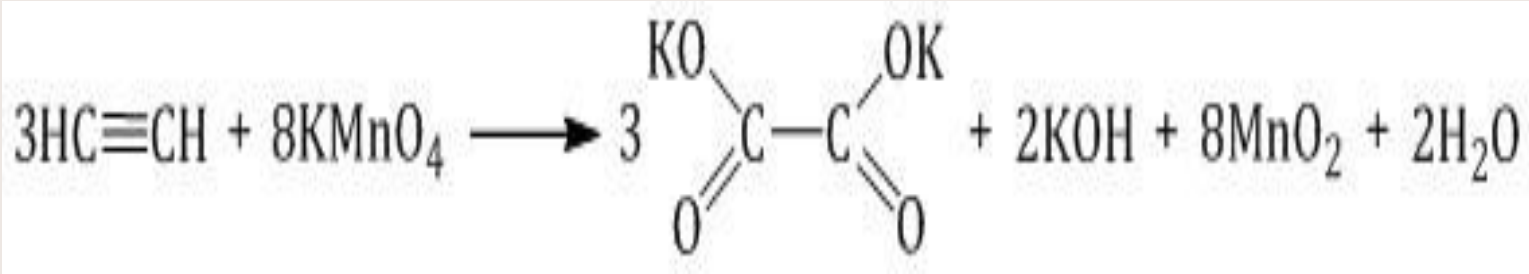


- Аналогичные органические продукты образуются при взаимодействии алкинов с хроматами или дихроматами.

Окисление ацетилена протекает немного иначе, σ-связь С–С не разрывается, поэтому в кислой среде образуется щавелевая кислота:



В нейтральной среде образуется **соль щавелевой кислоты – оксалат калия:**



3. Кислотные свойства

- Связь атома углерода при тройной связи (атома углерода в sp-гибридизованном состоянии) с водородом значительно более полярная, чем связь С–Н атома углерода при двойной или одинарной связи (в sp^2 и sp^3-гибридном состоянии соответственно). Это обусловлено большим вкладом s-орбитали в гибридизованное состояние.

Гибридизация:	sp	sp^2	sp^3
Число s-орбиталей	1	1	1
Число p-орбиталей	1	2	3
Доля s-орбитали	50%	33%	25%

Повышенная полярность связи С–Н у атомов углерода при тройной связи в алкинах приводит к возможности отщепления протона H^+, т. е. приводит к появлению у алкинов с тройной связью на конце молекулы (алкинов-1) **кислотных свойств**.

- Ацетилен и его гомологи с тройной связью на конце молекулы R–C≡C–H проявляют **слабые кислотные свойства**, атомы водорода на конце молекулы могут легко замещаться на атомы металлов.
- Алкины с тройной связью на конце молекулы взаимодействуют с активными металлами, гидридами, амидами металлов и т.д.
- **Например**, ацетилен взаимодействует с натрием с образованием ацетиленида натрия.

$$2HC{\equiv}C{\leftarrow}H + 2Na \longrightarrow 2HC{\equiv}C^{-}:Na^{+} + H_2$$

- **Например**, пропин взаимодействует с амидом натрия с образованием пропинида натрия.

$$CH_3{-}C{\equiv}CH + NaNH_2 \longrightarrow CH_3{-}C{\equiv}CNa + NH_3$$

Алкины с тройной связью на конце молекулы взаимодействуют с **аммиачным раствором оксида серебра (I) или аммиачным раствором хлорида меди (I).**
При этом образуются нерастворимые в воде ацетилениды серебра или меди (I):

$$HC{\equiv}CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow AgC{\equiv}CAg + 4NH_3 + 2H_2O$$

$$CH_3{-}C{\equiv}CH + [Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow CH_3{-}C{\equiv}CAg + 2NH_3 + H_2O$$

$$HC{\equiv}CH + 2[Cu(NH_3)_2]Cl \longrightarrow CuC{\equiv}CCu + 2NH_3 + 2NH_4Cl + 2H_2O$$

Алкины с тройной связью на конце молекулы взаимодействуют с **аммиачным раствором оксида серебра** или **аммиачным раствором хлорида меди (I)** с образованием **белого или красно-коричневого осадка** соответственно. Это **качественная реакция** на алкины с тройной связью на конце молекулы.

Соответственно, алкины, в которых тройная связь расположена не на конце молекулы, не реагируют с аммиачными растворами оксида серебра или хлорида меди (I).

Получение алкинов

- **1. Дегидрирование алканов**
- При дегидрировании алканов, содержащих от двух до трех атомов углерода в молекуле, образуются **двойные и тройные связи.**
- **Например**, при дегидрировании этана может образоваться этилен или ацетилен:

$$CH_3-CH_3 \xrightarrow{Ni,\ t} CH_2=CH_2 + H_2$$

$$CH_3-CH_3 \xrightarrow{Ni,\ t} CH\equiv CH + 2H_2$$

2. Пиролиз метана

- **Пиролиз метана –** это промышленный способ получения ацетилена.

$$2CH_4 \xrightarrow{1500^oC} HC{\equiv}CH + 3H_2$$

- Реакцию проводят, очень быстро пропуская метан между электродами (электродуговой способ) — примерно 0,1-0,01 секунды при температуре 1500°C.
- Если процесс проводить дольше, то метан разлагается на углерод и водород:

$$CH_4 \xrightarrow{1500^oC} C + 2H_2$$

3. Гидролиз карбида кальция

- Лабораторный способ получения ацетилена – водный или кислотный гидролиз карбида кальция CaC_2.
- $$\mathbf{CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2}$$
- В кислой среде образуется ацетилен и соответствующая соль:
- $$\mathbf{CaC_2 + 2HCl = CaCl_2 + C_2H_2}$$
- Карбид кальция можно получить, нагревая оксид кальция с углеродом:
- $$\mathbf{CaO + 3C_{(изб)} \rightarrow CaC_2 + CO}$$

4. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов

- Дигалогеналканы, в молекулах которых два атома галогена расположены у одного, либо у соседних атомов углерода, реагируют с избытком спиртового раствора щелочей с образованием алкинов.
- **Например,** 1,2-дихлорпропан реагирует со спиртовым раствором гидроксида натрия

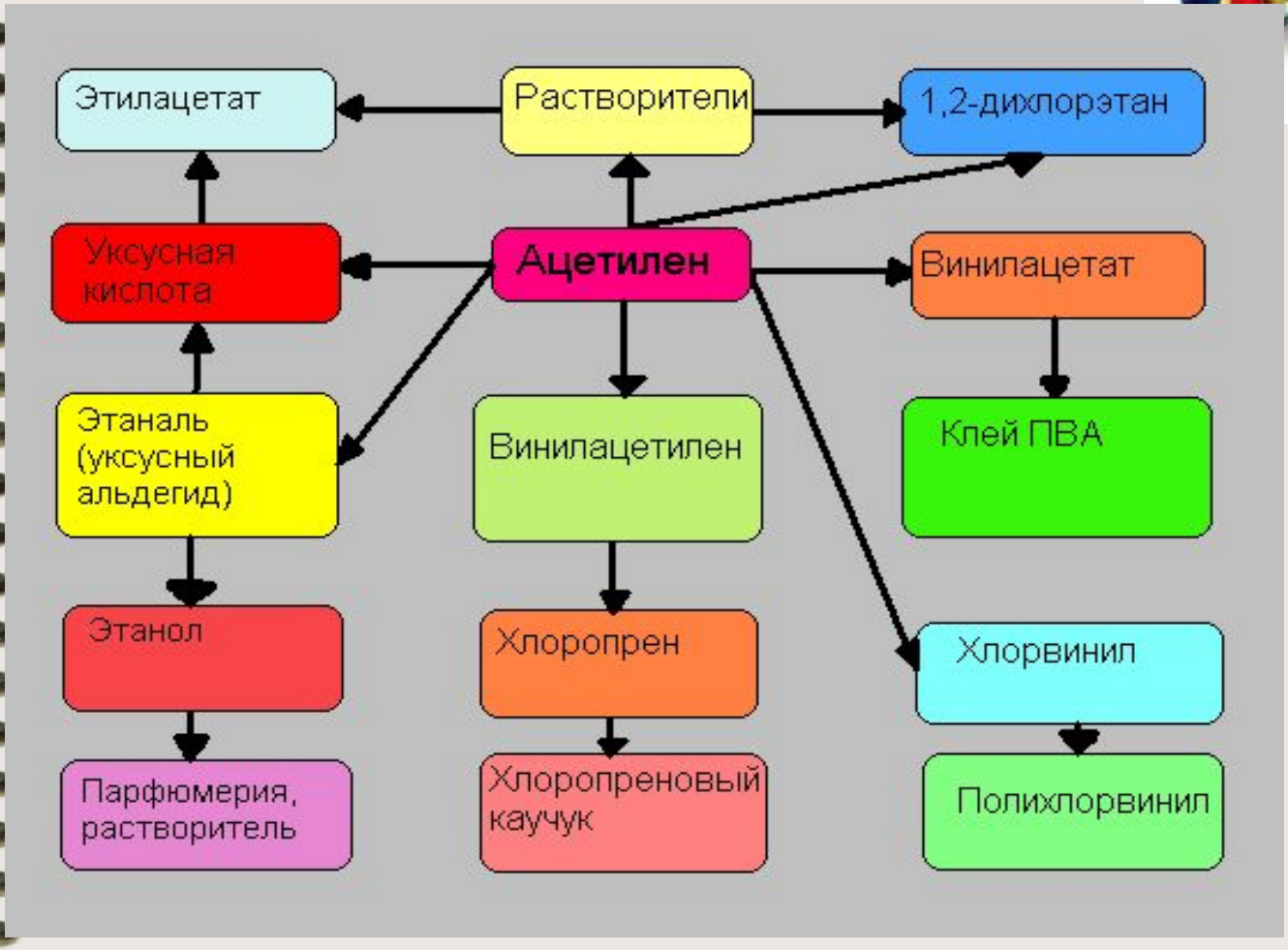
$$CH_2Cl-CHCl-CH_3 + 2NaOH \xrightarrow{C_2H_5OH} HC\equiv C-CH_3 + 2NaCl + 2H_2O$$

- 1,1-дихлорпропан реагирует со спиртовым раствором щелочи с образованием пропина.

5. Алкилирование соединений алкинов с металлами

- Ацетилениды, пропиниды и прочие соединения алкинов с металлами реагируют с галогеналканами с образованием гомологов алкинов. При этом происходит удлиннение исходной молекулы алкина.

Например, пропинид натрия реагирует с бромэтаном с образованием пентина-2

$$CH_3-C\equiv CNa + Br-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3 + NaBr$$

Применение алкинов