

АЛКИНЫ

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

Общая формула:



Гомологический ряд алкинов

- Все алкины имеют общие или похожие физические и химические свойства. Схожие по строению алкины, которые отличаются на одну или несколько групп $-\text{CH}_2-$, называют **гомологами**. Такие алкины образуют **гомологический ряд**.
- Первый представитель гомологического ряда алкинов – этин (ацетилен) C_2H_2 , или $\text{CH}\equiv\text{CH}$.

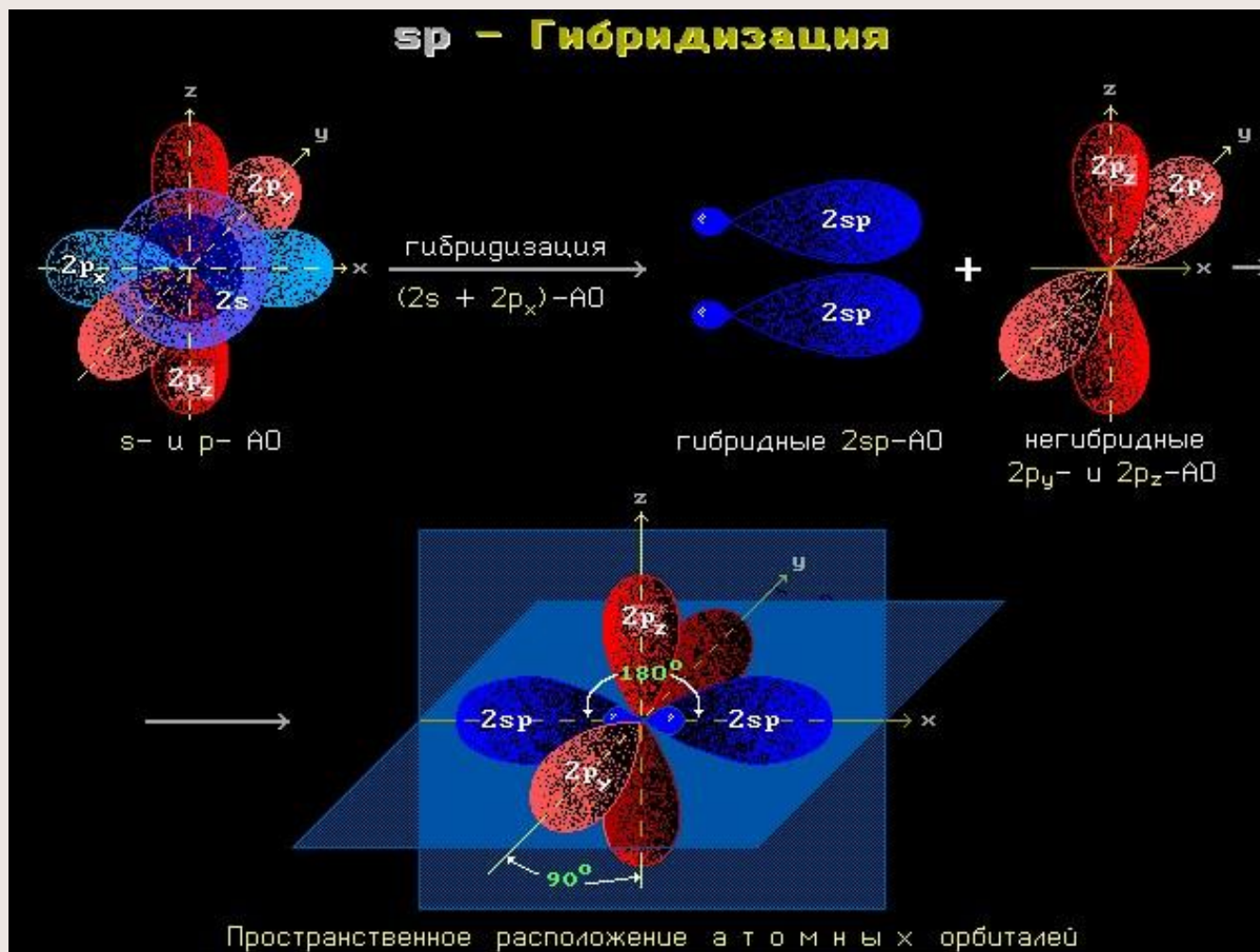
Первые три члена гомологического ряда алкинов – газы, начиная с C_5H_8 по $C_{16}H_{30}$ – жидкости, начиная с $C_{17}H_{32}$ — твердые вещества.

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 $C\equiv C$.
- Связь $C-H$ ковалентная слабополярная одинарная σ -связь. Связь $C\equiv C$ – 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.

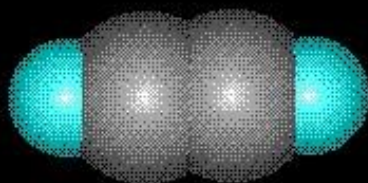
Поэтому две гибридные орбитали атомов углерода при тройной связи в алкинах направлены в пространстве под углом 180° друг к другу



Например, молекуле ацетилену C_2H_2 соответствует линейное строение

МОДЕЛИ МОЛЕКУЛ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ В sp -ГИБРИДИЗОВАННОМ СОСТОЯНИИ

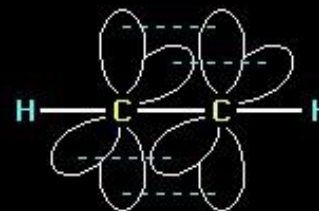
Ацетилен $HC\equiv CH$



Масштабная модель
(полусферическая)

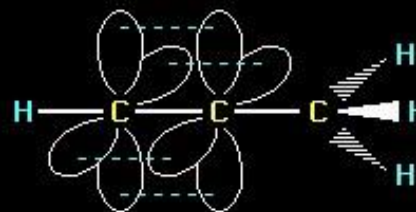
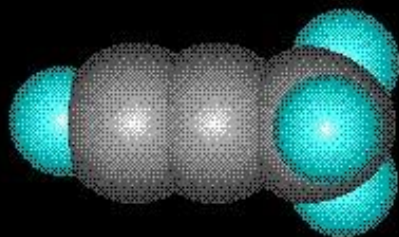


Шаростержневая
модель



Атомно-орбитальная
модель

Метилацетилен $HC\equiv C-CH_3$



Изомерия алкинов

Для алкинов характерна структурная и пространственная изомерия.

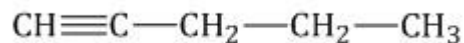
- **Структурная изомерия**

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

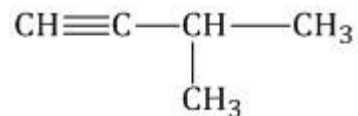
Например.

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

Пентин-1



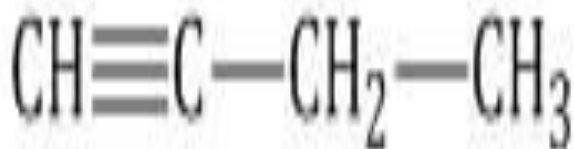
3-Метилбутин-1



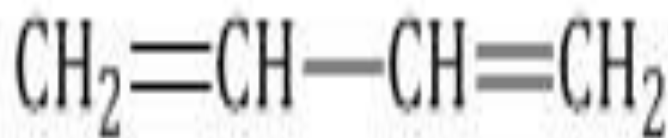
Межклассовые изомеры — это вещества разных классов с различным строением, но одинаковым составом. Алкины являются межклассовыми изомерами с алкадиенами. Общая формула алкинов и алкадиенов — $C_n H_{2n-2}$.

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

Бутин-1



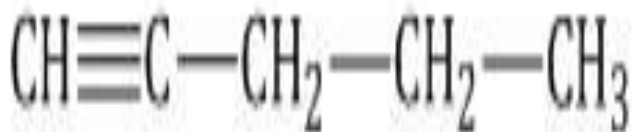
Бутадиен- 1,3



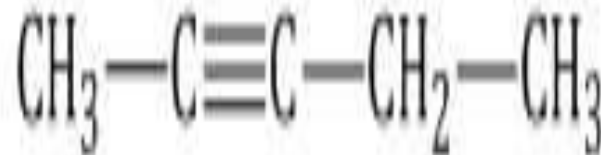
Изомеры с различным положением тройной связи отличаются положением тройной связи в углеродном скелете.

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

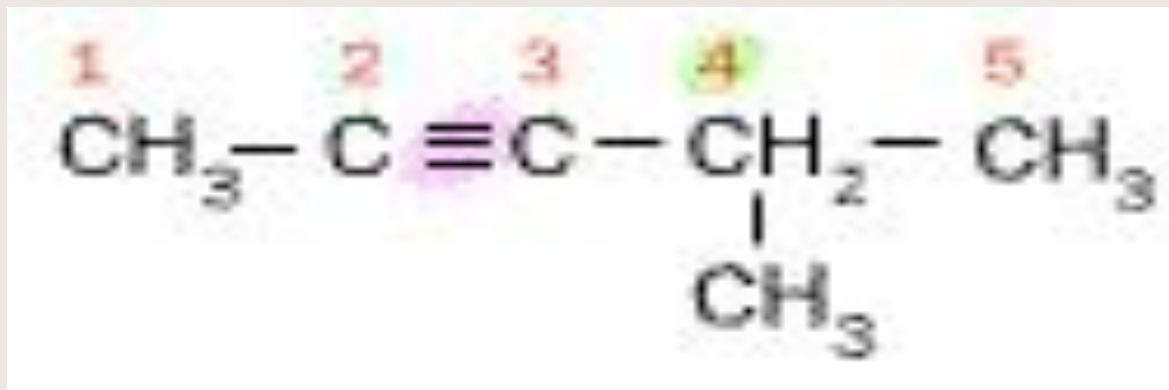
Пентин-1



Пентин-2



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

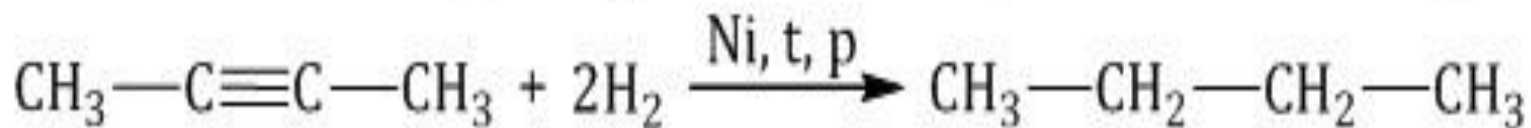
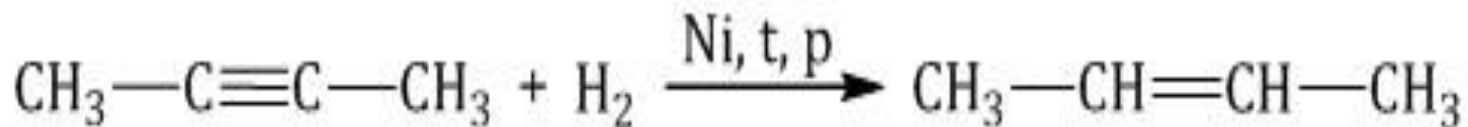
- **1. Реакции присоединения** (характерны реакции присоединения по тройной связи $C\equiv C$ с разрывом π -связей.)
- **2. Окисление** (реакции окисления в органической химии сопровождаются увеличением числа атомов кислорода (или числа связей с атомами кислорода) в молекуле и/или уменьшением числа атомов 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 гибридованное состояние.)

•

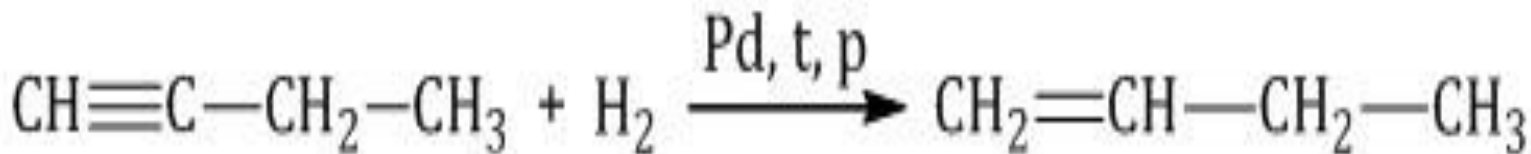
1.1. Гидрирование

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.



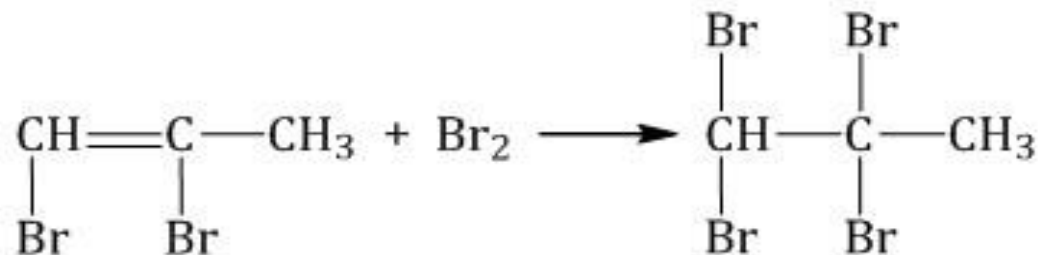
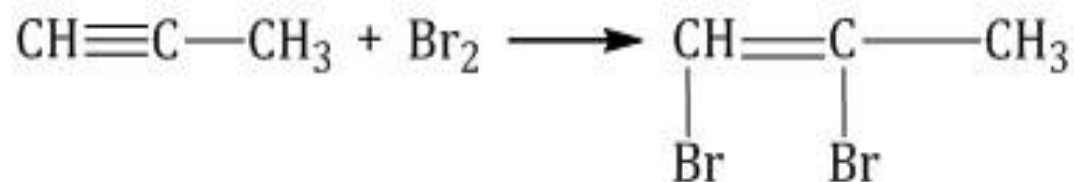
- **Например,** при гидрировании бутина-1 в присутствии палладия преимущественно образуется бутен-1.



1.2. Галогенирование

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

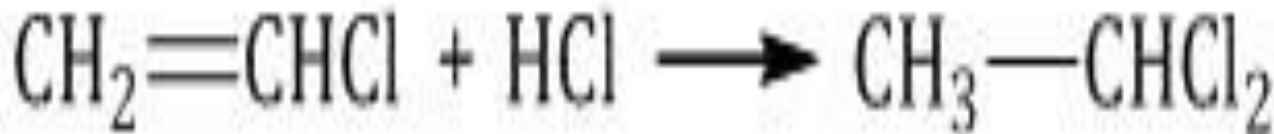
- При взаимодействии с алкинами красно-бурый раствор брома в воде (бромная вода) обесцвечивается. Это **качественная реакция на тройную связь**.
- **Например**, при бромировании пропина сначала образуется 1,2-дибромпропен, а затем — 1,1,2,2-тетрабромпропан.



1.3. Гидрогалогенирование

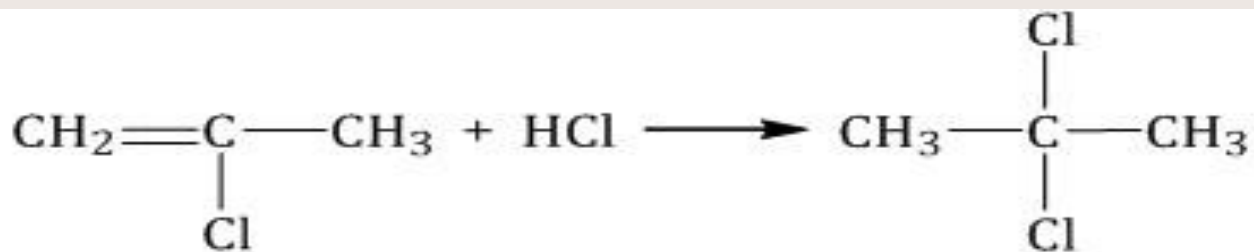
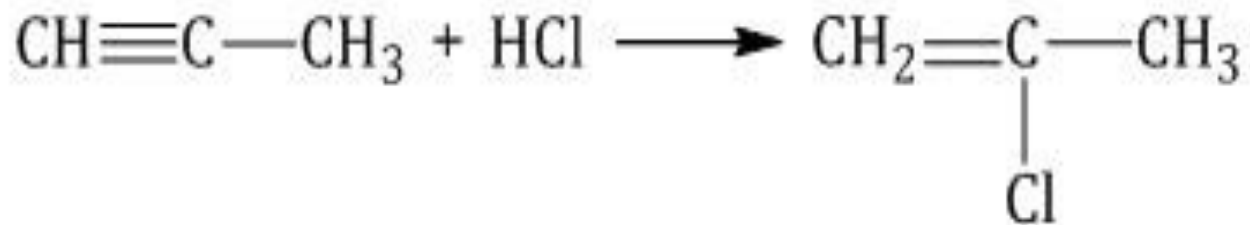
Алкины присоединяют галогеноводороды. Реакция протекает по механизму электрофильного присоединения с образованием галогенопроизводного алкена или дигалогеналкана.

- **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.



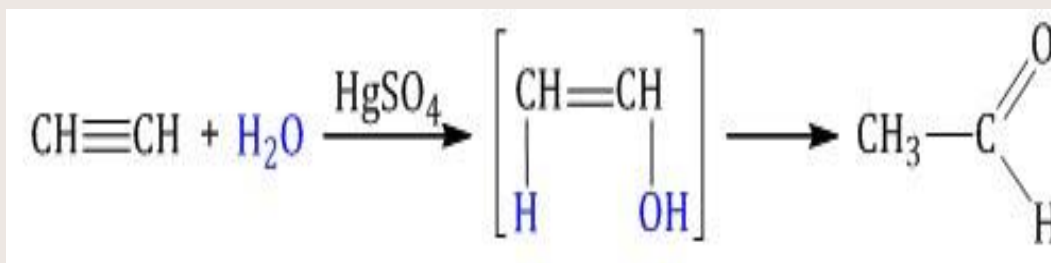
При присоединении полярных молекул к несимметричным алкинам образуется смесь изомеров. При этом выполняется правило Марковникова.

- **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 пропиону преимущественно образуется 2-хлорпропен.

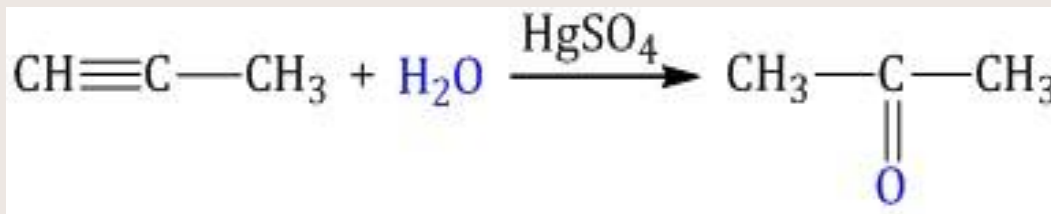


1.4. Гидратация (присоединение воды протекает в присутствии кислоты и катализатора (соли ртути II)).

- 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.

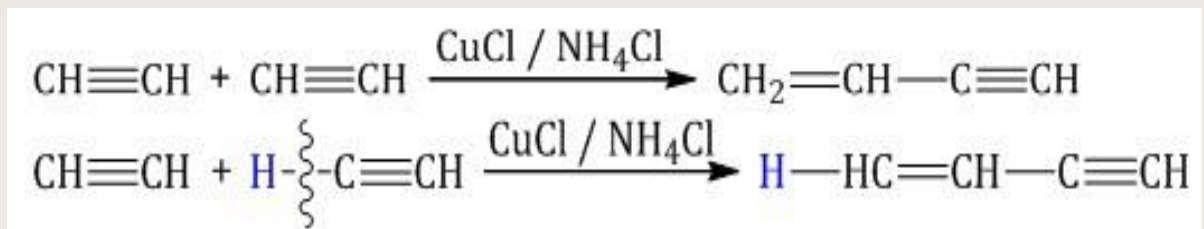


- Для несимметричных алкенов присоединение воды преимущественно по правилу Марковникова.
- **Например**, при гидратации пропина образуется пропанон (ацетон).

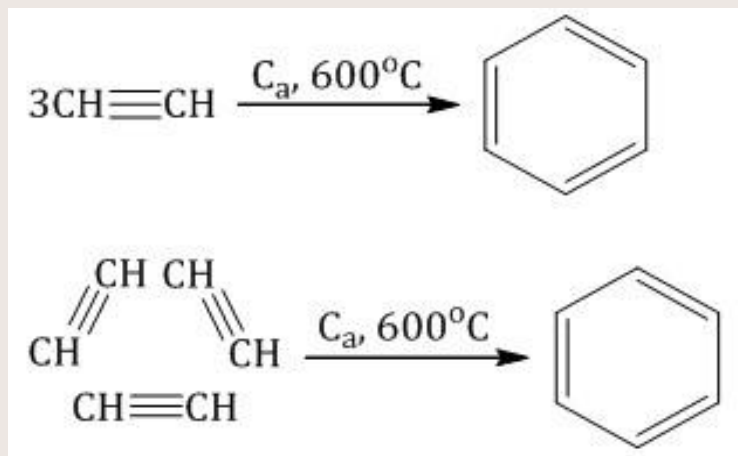


1.5. Димеризация, тримеризация и полимеризация

- 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).

- $nM \rightarrow M_n$ (M – это молекула мономера)
- **Например**, при полимеризации ацетилена образуется полимер линейного или циклического строения.
- $\dots -CH=CH-CH=CH-CH=CH-\dots$

2. Окисление

• 2.1. Горение

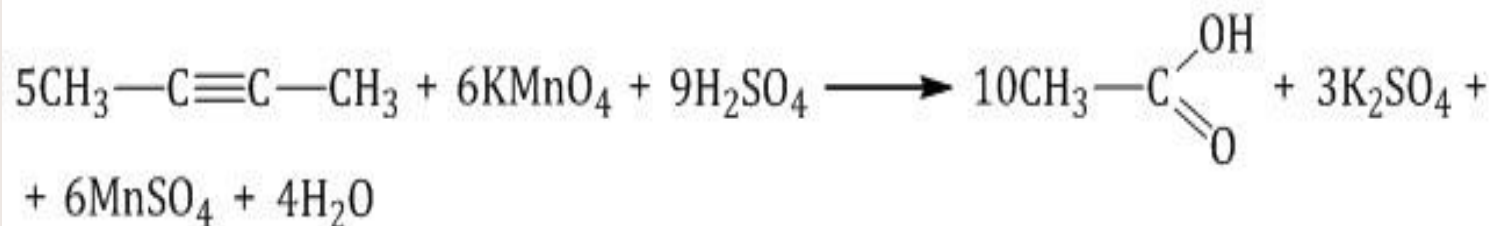
- Алкины, как и прочие углеводороды, горят с образованием углекислого газа и воды.
- Уравнение сгорания алкинов в общем виде:
- $$\text{C}_n\text{H}_{2n-2} + (3n-1)/2\text{O}_2 \rightarrow n\text{CO}_2 + (n-1)\text{H}_2\text{O} + Q$$
- Например, уравнение сгорания пропина:
- $$\text{C}_3\text{H}_4 + 4\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

2.2. Окисление сильными окислителями

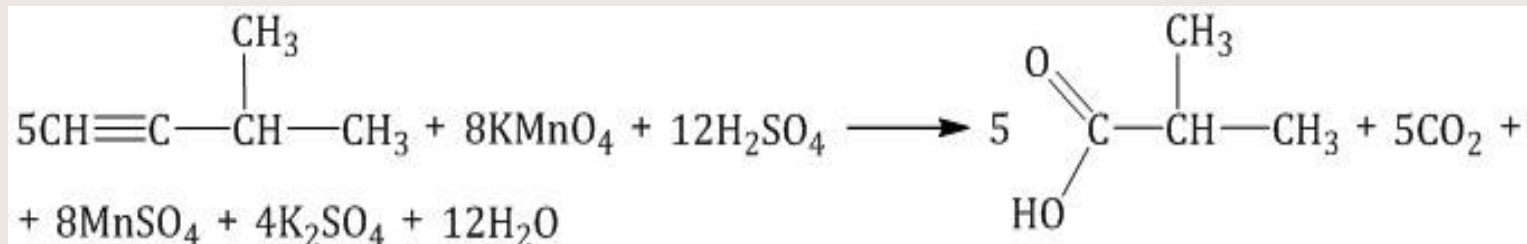
- Алкины реагируют с сильными окислителями (перманганаты или соединения хрома (VI)). При этом происходит окисление **тройной связи $C\equiv C$ и связей C-H у атомов углерода при тройной связи**. При этом образуются связи с кислородом.
- При окислении трех связей у атома углерода в кислой среде образуется карбоксильная группа COOH, четырех — углекислый газ CO₂. В нейтральной среде — соль карбоновой кислоты и карбонат (гидрокарбонат) соответственно.

Окисляемый фрагмент	KMnO ₄ , кислая среда	KMnO ₄ , H ₂ O, t
R-C≡	R-COOH	-COOMe
CH≡	CO ₂	Me ₂ CO ₃ (MeHCO ₃)

А) при окислении бутина-2 перманганатом калия в среде серной кислоты окислению подвергаются два фрагмента $\text{CH}_3\text{-C}\equiv$, поэтому образуется уксусная кислота:

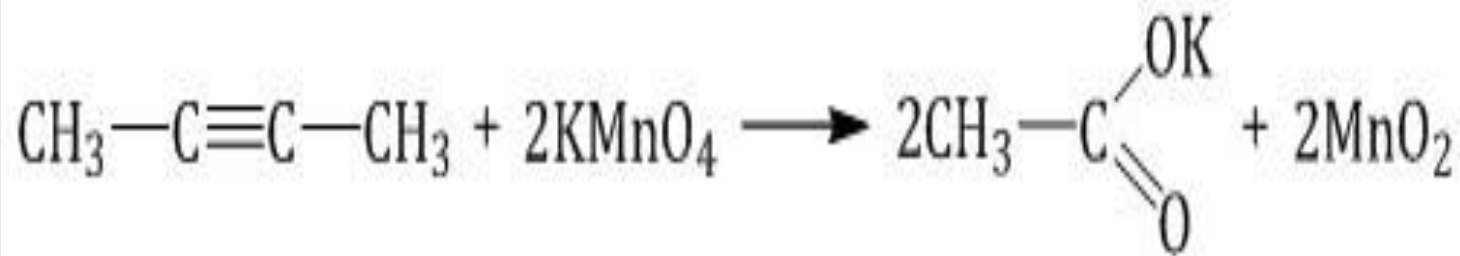


Б) при окислении 3-метилпентина-1 перманганатом калия в серной кислоте окислению подвергаются фрагменты R-C и H-C , поэтому образуются карбоновая кислота и углекислый газ:



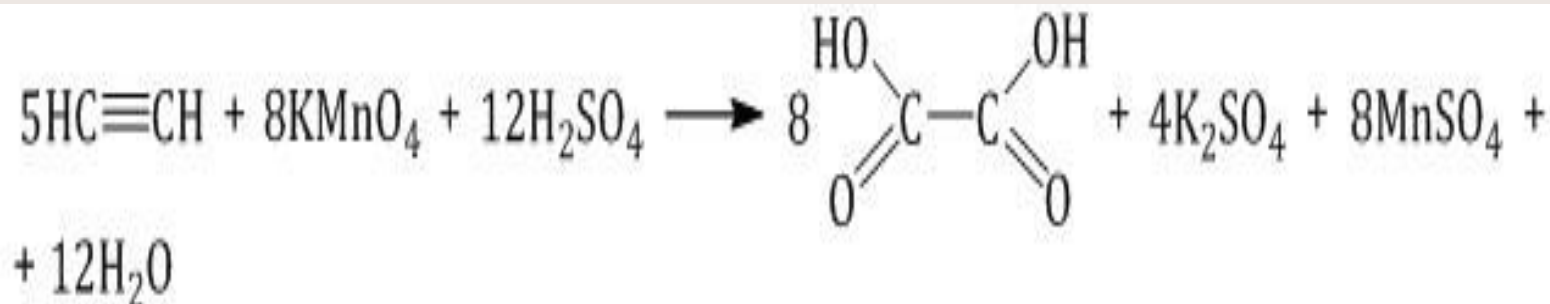
В) при окислении алкинов сильными окислителями в нейтральной среде углеродсодержащие продукты реакции жесткого окисления (кислота, углекислый газ) могут реагировать с образующейся в растворе щелочью в соотношении, которое определяется электронным балансом с образованием соответствующих солей.

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

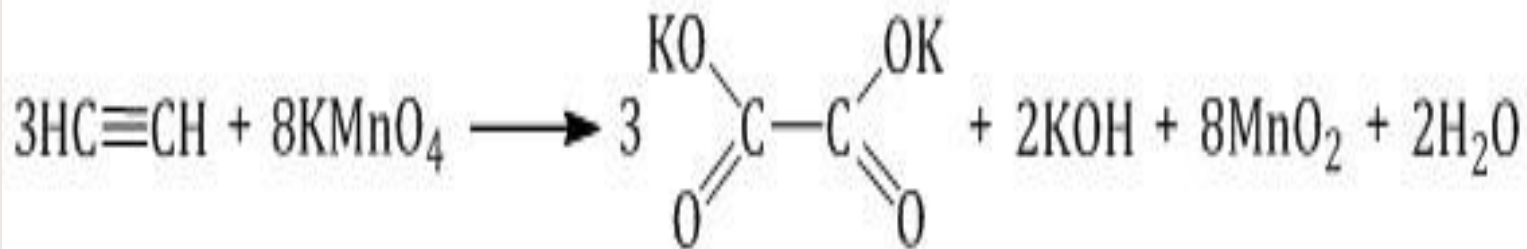


- Аналогичные органические продукты образуются при взаимодействии алкинов с хроматами или дихроматами.

Окисление ацетилена протекает немного иначе, σ -связь C–C 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 -гибризованном 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 гибризованное 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 $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 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.

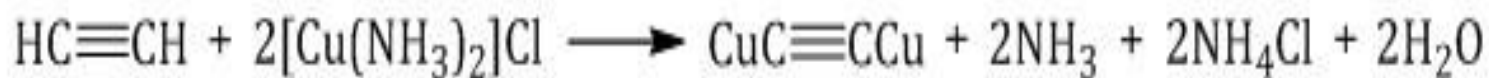


- **Например**, пропин взаимодействует с амидом натрия с образованием пропинида натрия.



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):



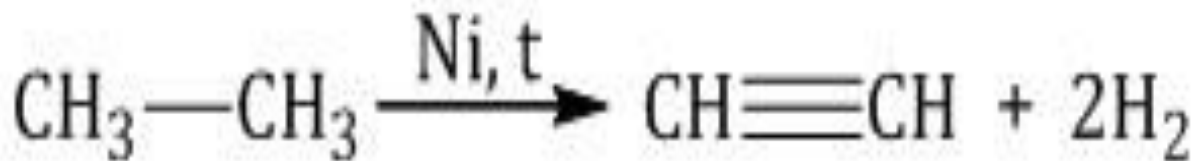
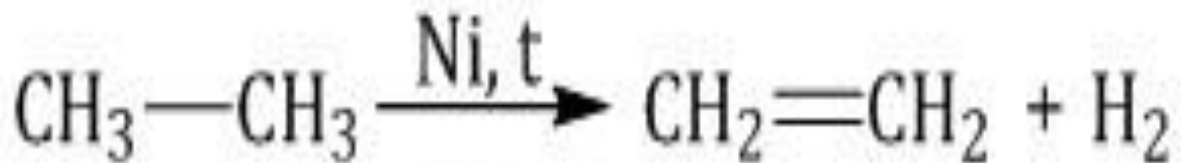
Алкины с тройной связью на конце молекулы взаимодействуют с аммиачным раствором оксида серебра или аммиачным раствором хлорида меди (I) с образованием белого или красно-коричневого осадка соответственно. Это качественная реакция на алкины с тройной связью на конце молекулы.

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:

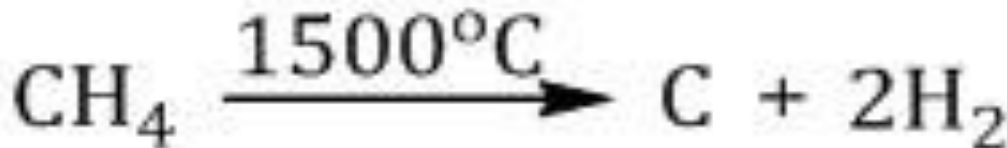


2. Пиролиз метана

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

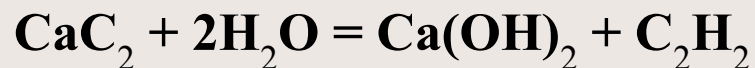


- Реакцию проводят, очень быстро пропуская метан между электродами (электродуговой способ) — примерно 0,1-0,01 секунды при температуре 1500°C.
- Если процесс проводить дольше, то метан разлагается на углерод и водород:

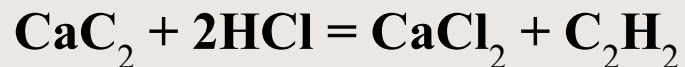


3. Гидролиз карбида кальция

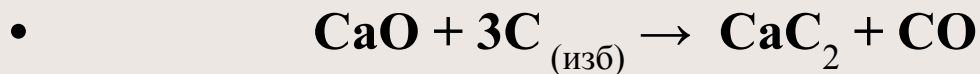
- Лабораторный способ получения ацетилена – водный или кислотный гидролиз карбида кальция CaC_2 .



- В кислой среде образуется ацетилен и соответствующая соль:

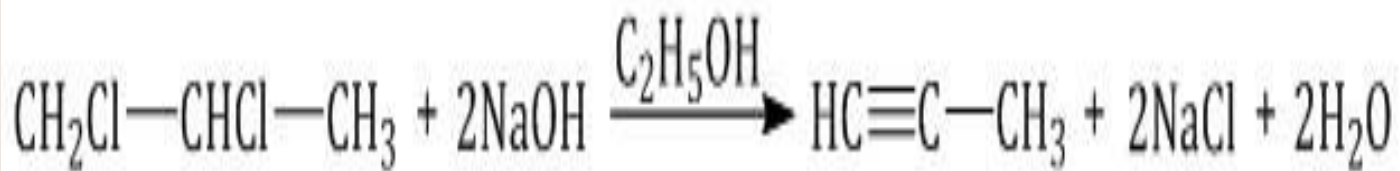


- Карбид кальция можно получить, нагревая оксид кальция с углеродом:



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

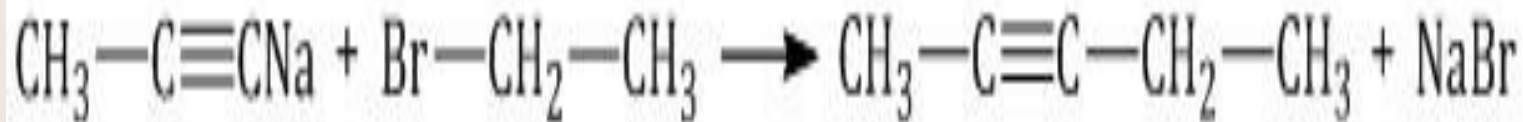


- 1,1-дихлорпропан реагирует со спиртовым раствором щелочи с образованием пропина.

5. Алкилирование соединений алкинов с металлами

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

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



Применение алкинов

