

***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)  $\text{C}_2\text{H}_2$ , или  $\text{CH}\equiv\text{CH}$ .

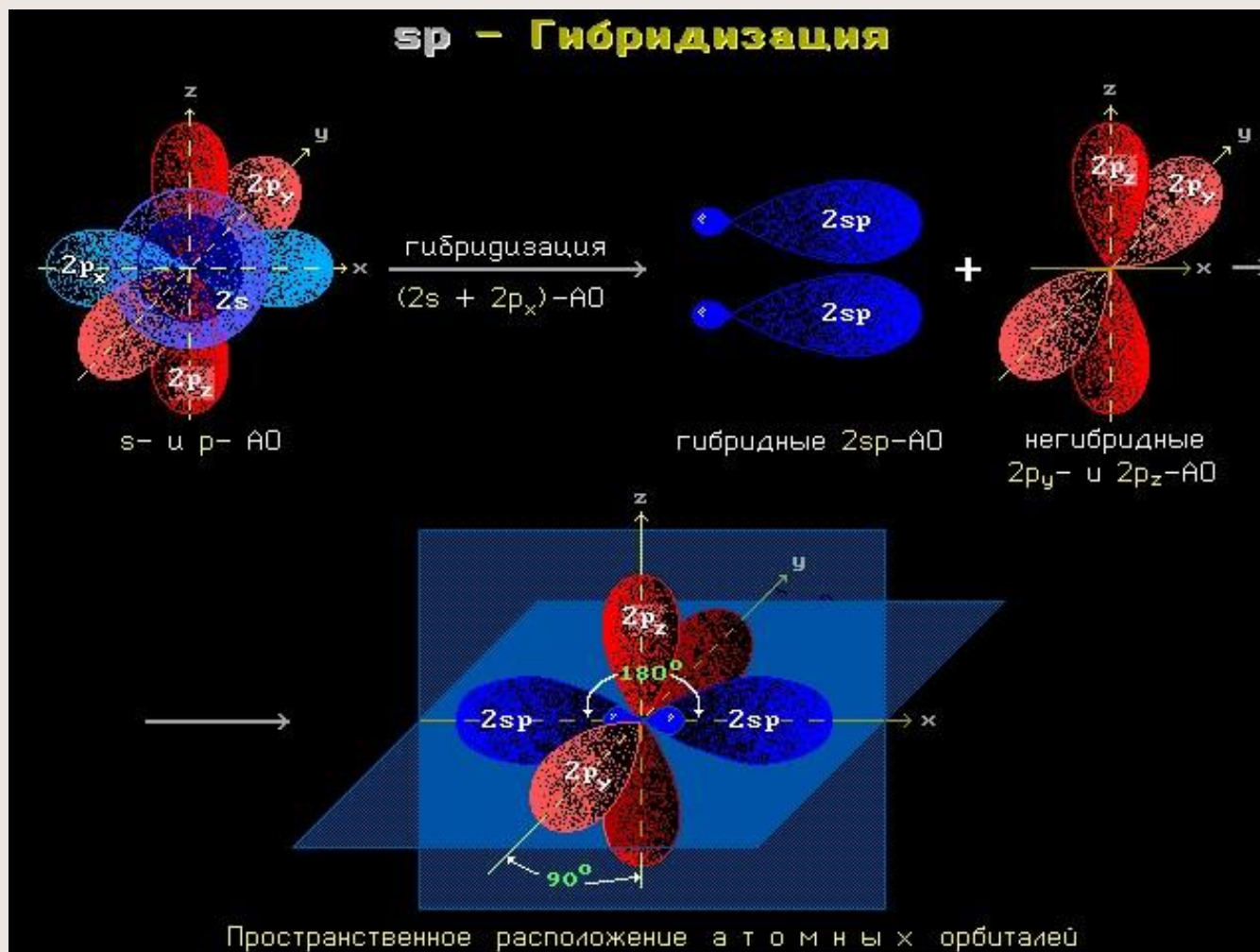
Первые три члена гомологического ряда алкинов – газы, начиная с  $C_5H_8$  по  $C_{16}H_{30}$  – жидкости, начиная с  $C_{17}H_{32}$  — твердые вещества.

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

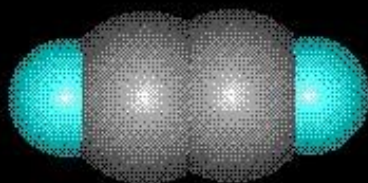
Поэтому две гибридные орбитали атомов углерода при тройной связи в алкинах направлены в пространстве под углом  $180^\circ$  друг к другу



Например, молекуле ацетилена  $C_2H_2$  соответствует линейное строение

**МОДЕЛИ МОЛЕКУЛ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ  
В  $sp$ -ГИБРИДИЗОВАННОМ СОСТОЯНИИ**

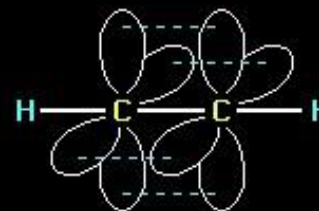
Ацетилен  $HC\equiv CH$



Масштабная модель  
(полусферическая)

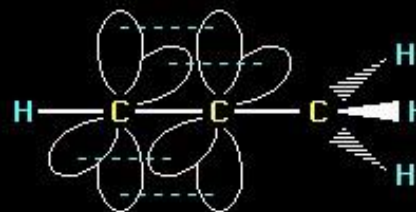
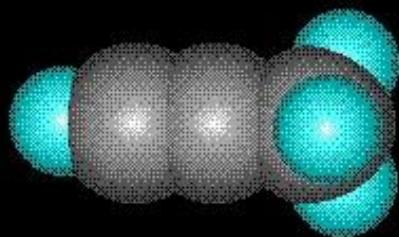


Шаростержневая  
модель



Атомно-орбитальная  
модель

Метилацетилен  $HC\equiv C-CH_3$



# Изомерия алкинов

Для алкинов характерна структурная и пространственная изомерия.

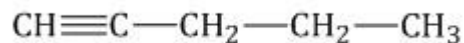
- **Структурная изомерия**

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

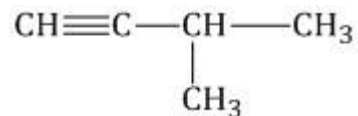
**Например.**

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

Пентин-1



3-Метилбутин-1





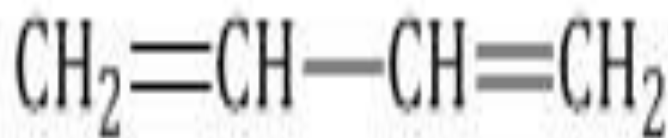
**Межклассовые изомеры** — это вещества разных классов с различным строением, но одинаковым составом. Алкины являются межклассовыми изомерами с алкадиенами. Общая формула алкинов и алкадиенов —  $C_n H_{2n-2}$ .

- **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*

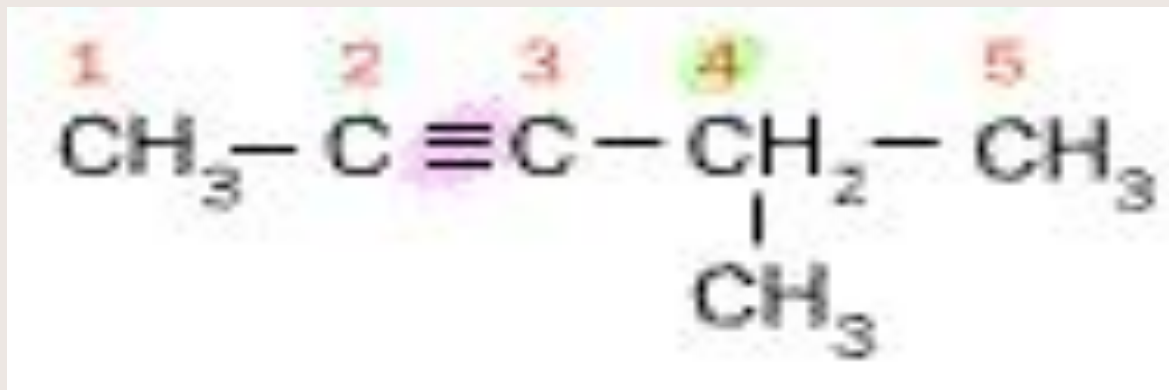
Пентин-1



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

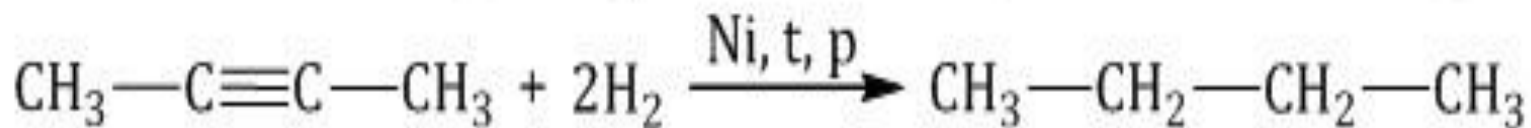
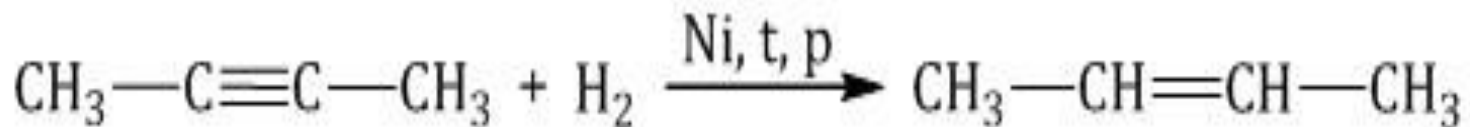
- **1. Реакции присоединения** (характерны реакции присоединения по тройной связи  $C\equiv C$  с разрывом  $\pi$ -связей.)
- **2. Окисление** (реакции окисления в органической химии сопровождаются увеличением числа атомов кислорода (или числа связей с атомами кислорода) в молекуле и/или уменьшением числа атомов водорода (или числа связей с атомами водорода).)
- **3. Кислотные свойства** (связь атома углерода при тройной связи (атома углерода в  $sp$ -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.)

•

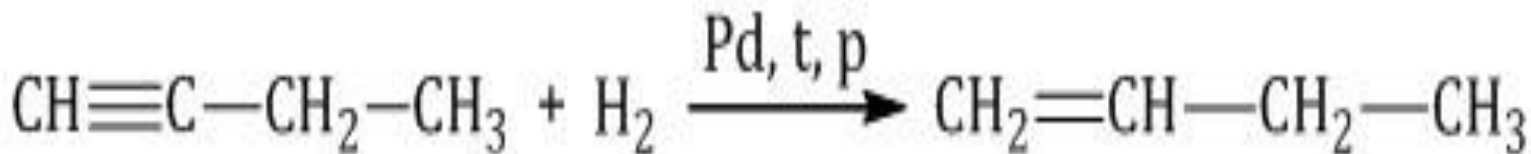
## 1.1. Гидрирование

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.



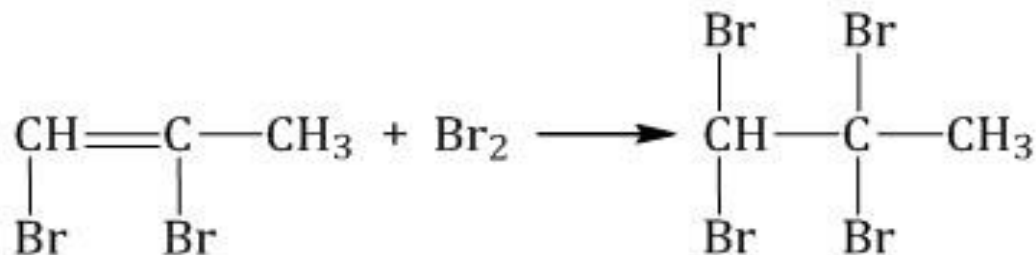
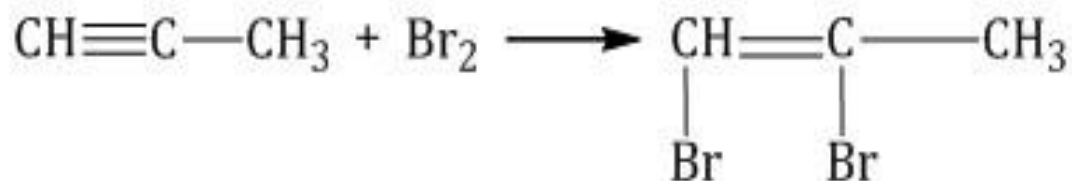
- **Например,** при гидрировании бутина-1 в присутствии палладия преимущественно образуется бутен-1.



## 1.2. Галогенирование

Присоединение галогенов к алкинам происходит даже при комнатной температуре в растворе (растворители — вода,  $\text{CCl}_4$ ).

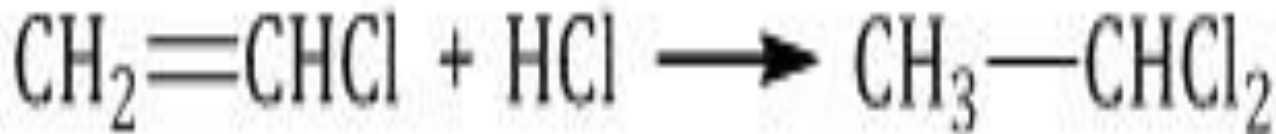
- При взаимодействии с алкинами красно-бурый раствор брома в воде (бромная вода) обесцвечивается. Это **качественная реакция на тройную связь**.
- **Например**, при бромировании пропина сначала образуется 1,2-дибромпропен, а затем — 1,1,2,2-тетрабромпропан.



### 1.3. Гидрогалогенирование

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

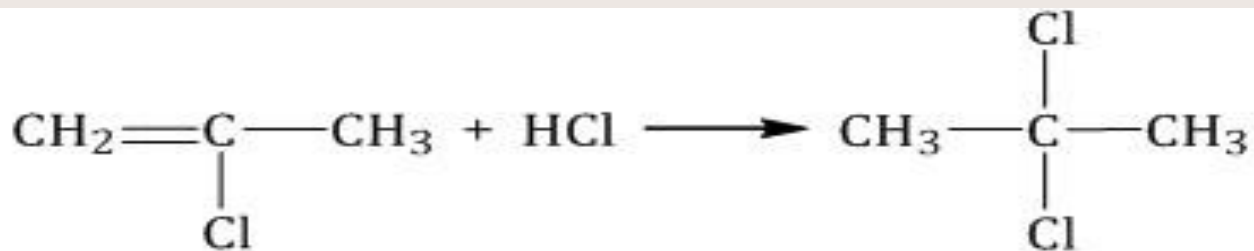
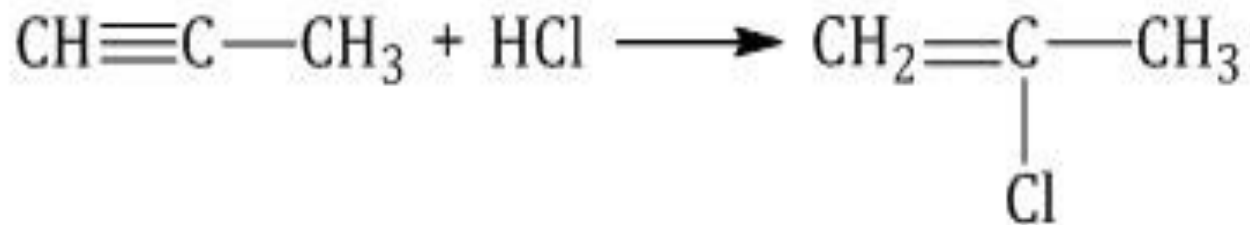
- **Например,** при взаимодействии ацетилена с хлороводородом образуется хлорэтен, а затем 1,1-дихлорэтан.
- При присоединении галогеноводородов и других полярных молекул к симметричным алкинам образуется, как правило, один продукт реакции, где оба галогена находятся у одного атома С.





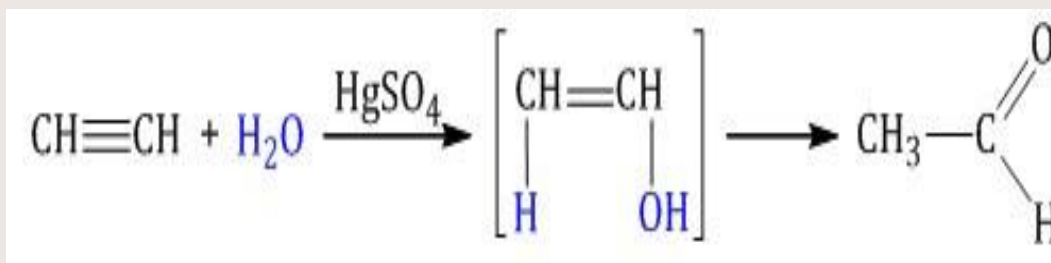
При присоединении полярных молекул к несимметричным алкинам образуется смесь изомеров. При этом выполняется правило Марковникова.

- **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.

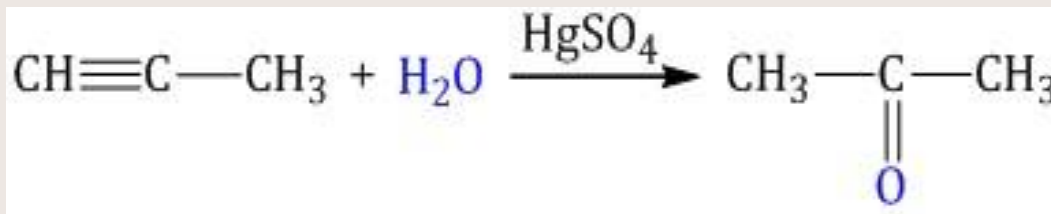


## 1.4. Гидратация (присоединение воды протекает в присутствии кислоты и катализатора (соли ртути II)).

- 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.

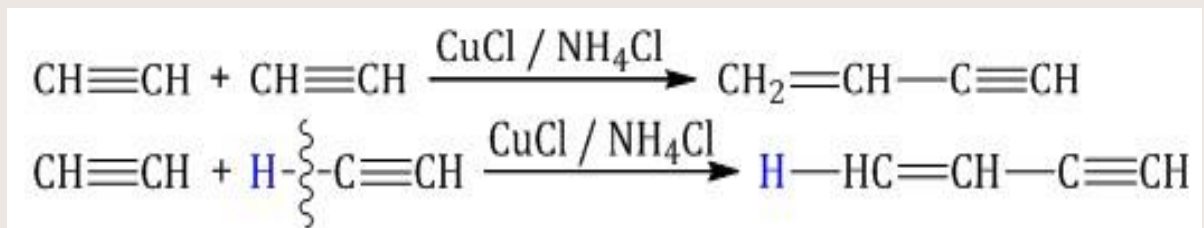


- Для несимметричных алкенов присоединение воды преимущественно по правилу Марковникова.
- **Например**, при гидратации пропина образуется пропанон (ацетон).

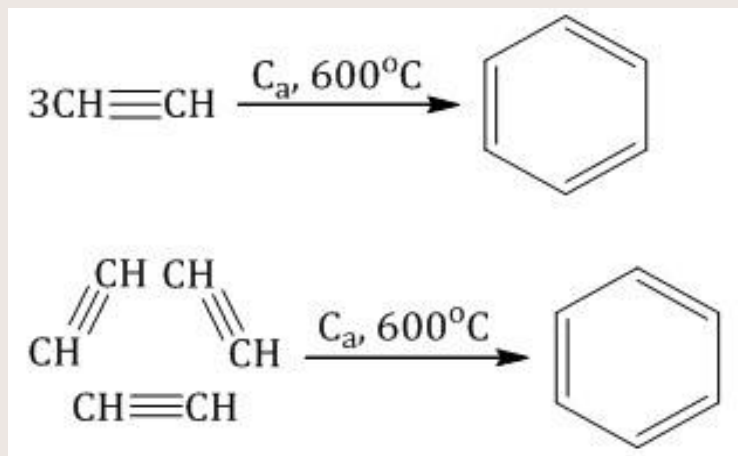


## 1.5. Димеризация, тримеризация и полимеризация

- 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

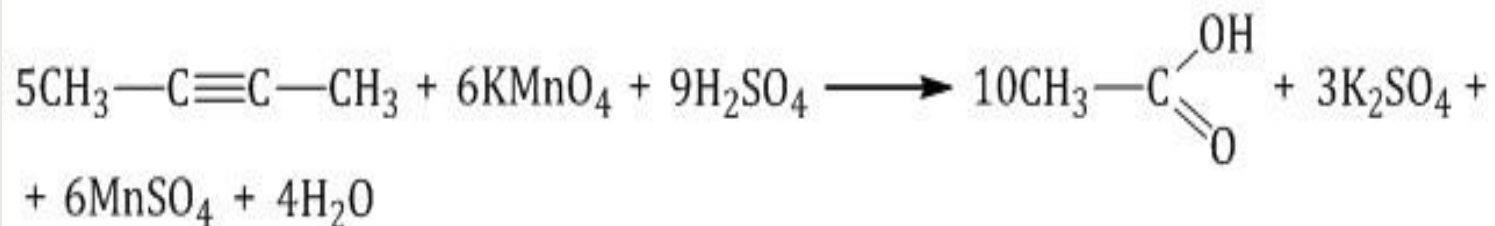
- Алкины, как и прочие углеводороды, горят с образованием углекислого газа и воды.
- Уравнение сгорания алкинов в общем виде:
- $C_n H_{2n-2} + (3n-1)/2 O_2 \rightarrow n CO_2 + (n-1) H_2 O + Q$
- Например, уравнение сгорания пропина:
- $C_3 H_4 + 4 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 2 H_2 O$

## 2.2. Окисление сильными окислителями

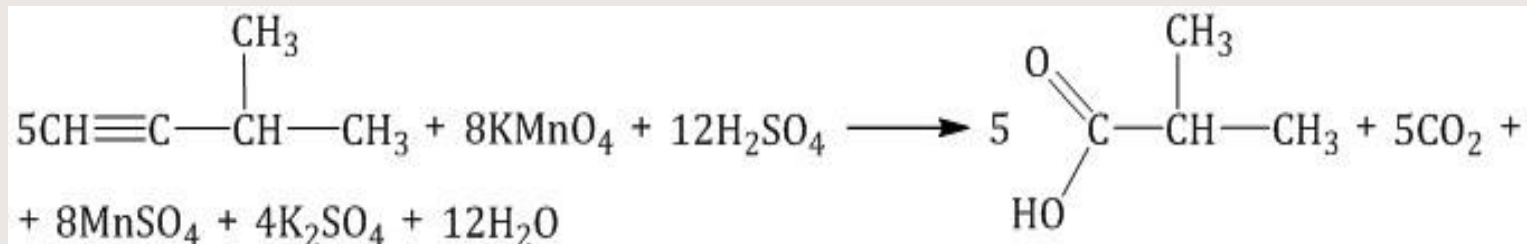
- Алкины реагируют с сильными окислителями (перманганаты или соединения хрома (VI)). При этом происходит окисление **тройной связи  $C\equiv C$  и связей  $C-H$  у атомов углерода при тройной связи**. При этом образуются связи с кислородом.
- При окислении трех связей у атома углерода в кислой среде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

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

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:

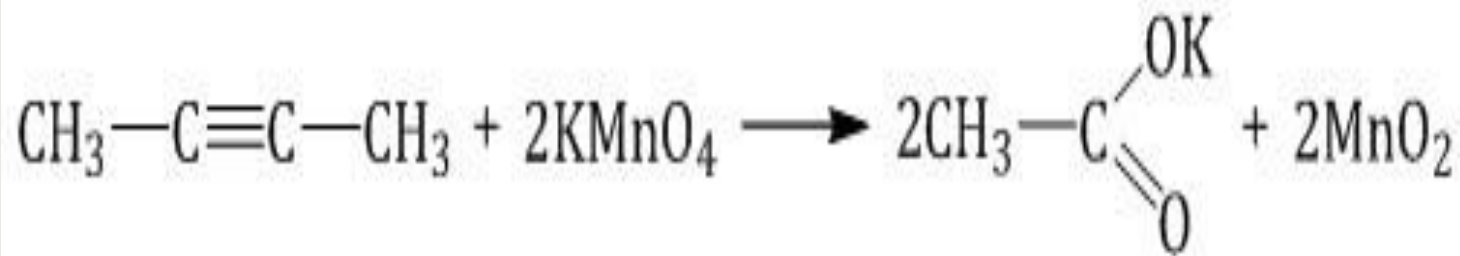


Б) при окислении 3-метилпентина-1 перманганатом калия в серной кислоте окислению подвергаются фрагменты  $\text{R-C}$  и  $\text{H-C}$ , поэтому образуются карбоновая кислота и углекислый газ:



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.

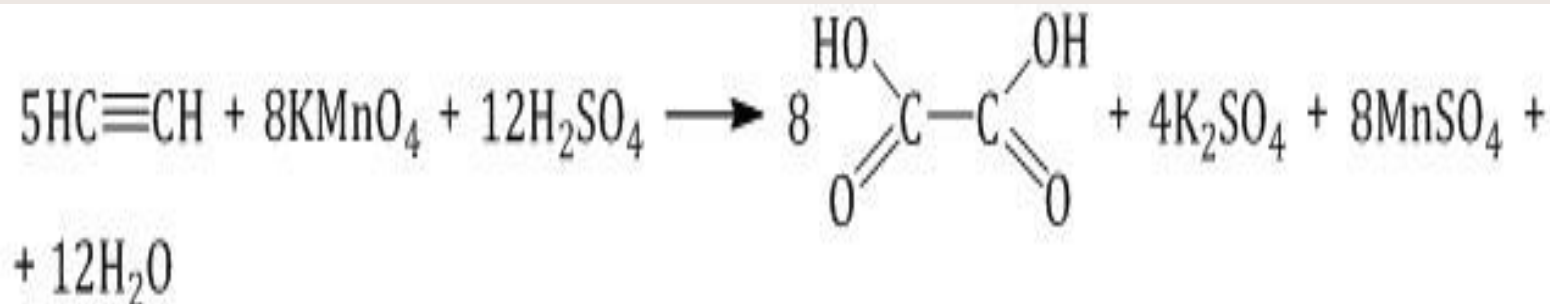
- **Например**, при окислении бутина-2 перманганатом калия в воде при нагревании окислению подвергаются два фрагмента  $R-C\equiv$ , поэтому образуется соль уксусной кислоты – ацетат калия



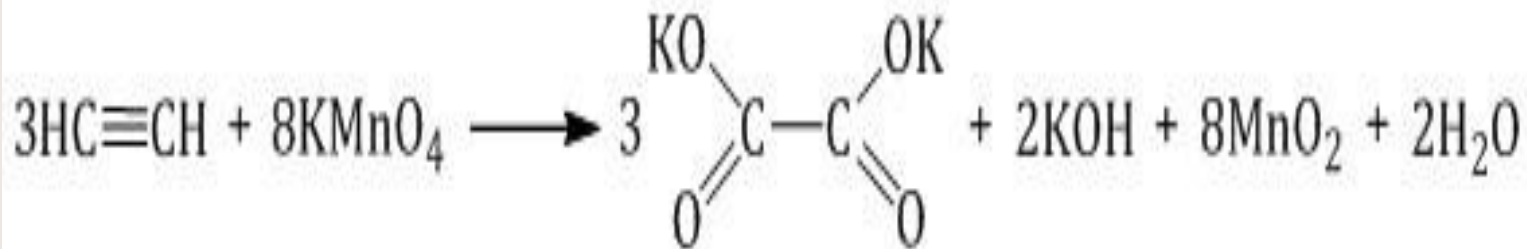
- Аналогичные органические продукты образуются при взаимодействии алкинов с хроматами или дихроматами.



**Окисление ацетилена** протекает немного иначе,  $\sigma$ -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  $sp$ -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 гибридное 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  $\text{H}^+$ , 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.

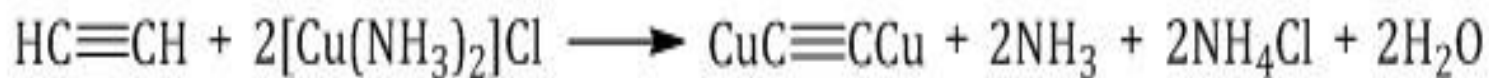


- **Например**, пропин взаимодействует с амидом натрия с образованием пропинида натрия.



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):

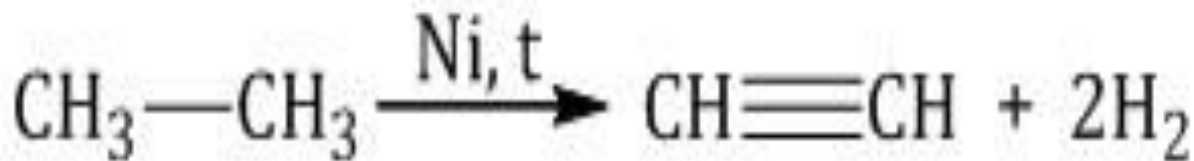
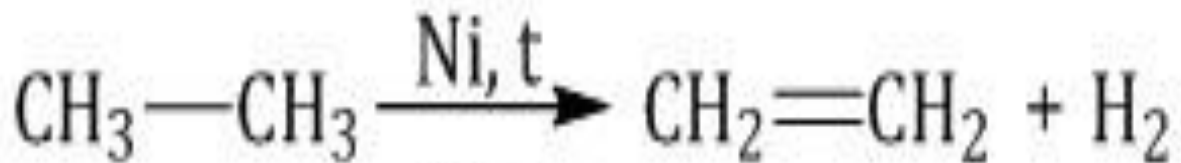


Алкины с тройной связью на конце молекулы взаимодействуют с аммиачным раствором оксида серебра или аммиачным раствором хлорида меди (I) с образованием белого или красно-коричневого осадка соответственно. Это качественная реакция на алкины с тройной связью на конце молекулы.

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:

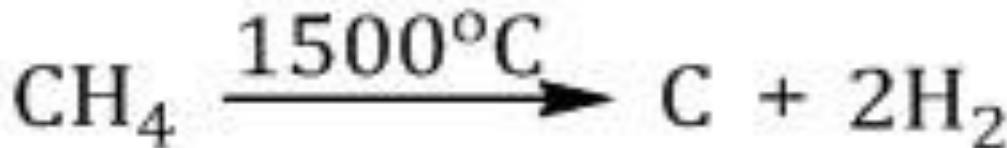


## 2. Пиролиз метана

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

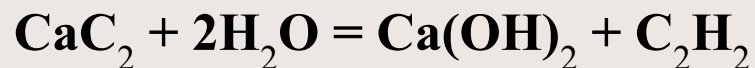


- Реакцию проводят, очень быстро пропуская метан между электродами (электродуговой способ) — примерно 0,1-0,01 секунды при температуре 1500°C.
- Если процесс проводить дольше, то метан разлагается на углерод и водород:

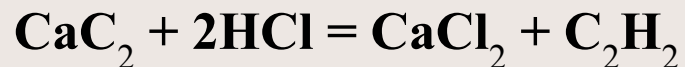


### 3. Гидролиз карбида кальция

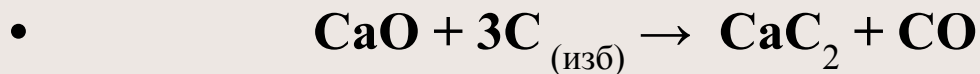
- Лабораторный способ получения ацетилена – водный или кислотный гидролиз карбида кальция  $\text{CaC}_2$ .



- В кислой среде образуется ацетилен и соответствующая соль:

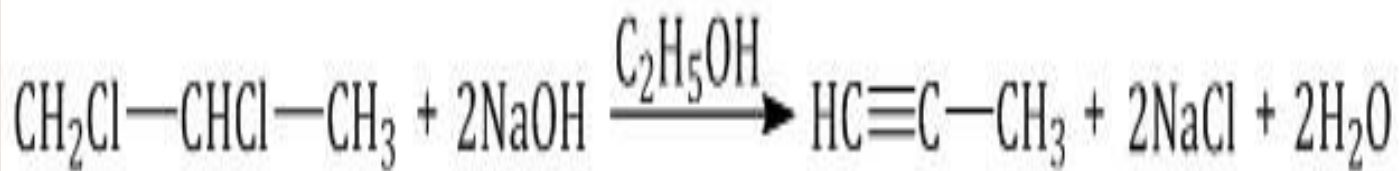


- Карбид кальция можно получить, нагревая оксид кальция с углеродом:



## 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



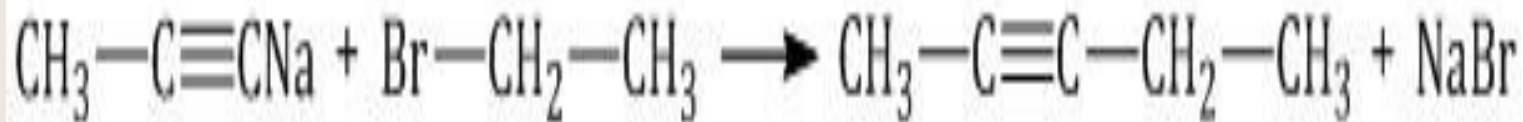
- 1,1-дихлорпропан реагирует со спиртовым раствором щелочи с образованием пропина.



## 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

