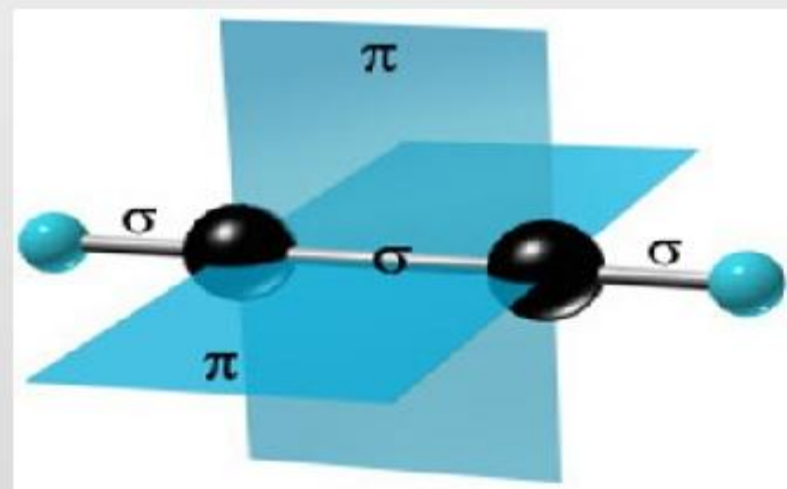
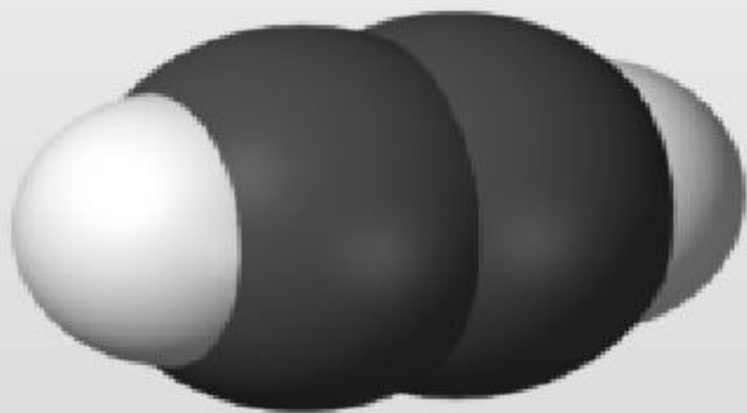
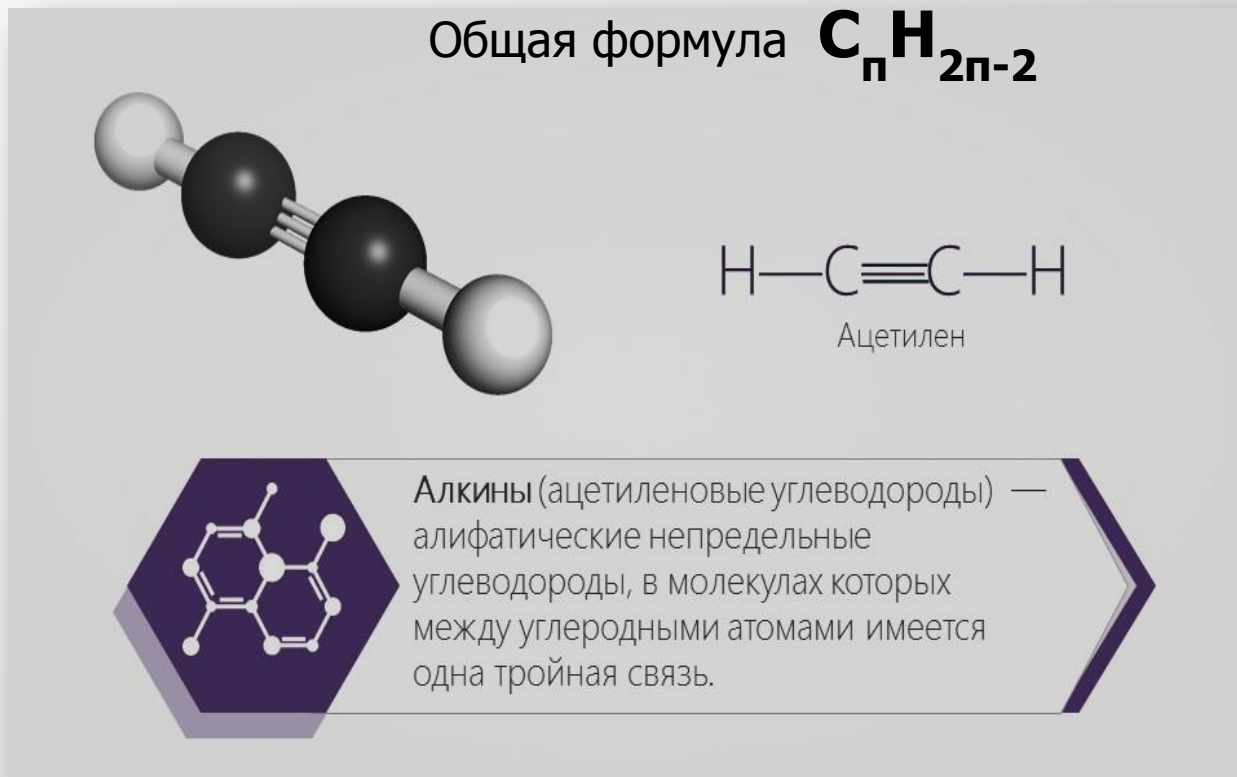


**ТЕМА 4.  
АЛКИНЫ  
(АЦЕТИЛЕНОВЫЕ  
УГЛЕВОДОРОДЫ)**

# Алкины



# 1. Гомологический ряд. Общая формула

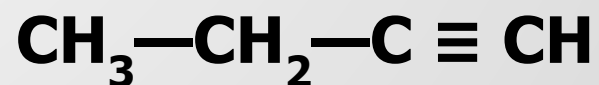


- Непредельные углеводороды, содержащие в молекуле тройную связь, называются алкинами или ацетиленовыми углеводородами.
- Общая формула алкинов  $C_n H_{2n-2}$
- Алкины изомерны алкадиенам.
- Первый и основной представитель гомологического ряда алкинов — ацетилен (этин)  $CH \equiv CH$ , поэтому они называются ацетиленовыми углеводородами:
- $C_2H_2$  — этин,  $C_3H_4$  — пропин,  $C_4H_6$  — бутин,  $C_5H_8$  — пентин и т.д.

## 2. Структурная изомерия алкинов

Структурная изомерия алкинов определяется строением углеродной цепи и положением в ней тройной связи.

Структурная изомерия в ряду ацетиленовых углеводородов начинается с  $C_4H_6$ , которые различаются только положением тройной связи, но не строением углеродного скелета:



бутин-1

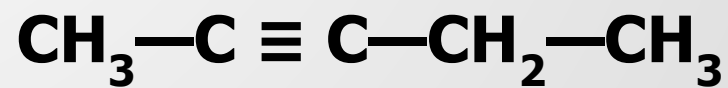


бутин-2

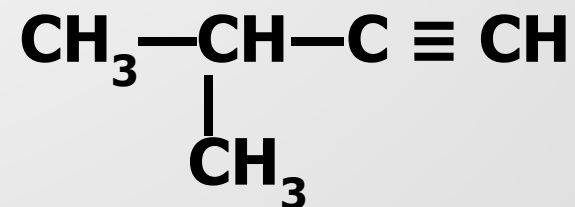
Структурная изомерия, обусловленная строением углеродного скелета, начинается с  $C_5H_8$ :



пентин-1

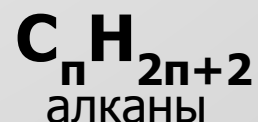


пентин-2

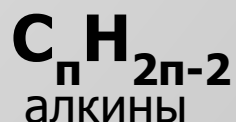


3-метилбутин-1

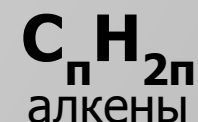
По числу структурных изомеров алкины занимают промежуточное положение между алканами и алкенами:



<



<



### 3. Номенклатура алкинов

По международной заместительной номенклатуре алкины называют, пользуясь теми же правилами, что и в случае предельных углеводородов, но суффикс **-ан** в алканах заменяют суффиксом **-ин**.

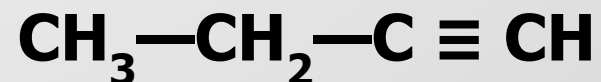
Главная цепь выбирается таким образом, чтобы в нее входила тройная связь, и нумеруется с того конца, к которому она ближе расположена.



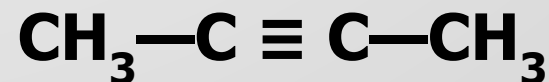
этин



пропин



бутин-1

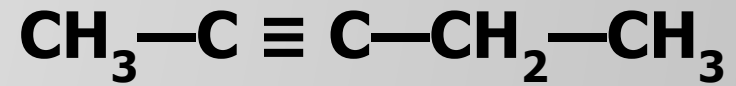


бутин-2

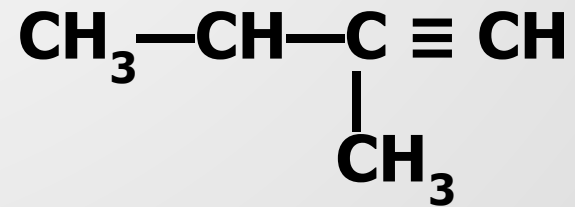
## Номенклатура алкинов



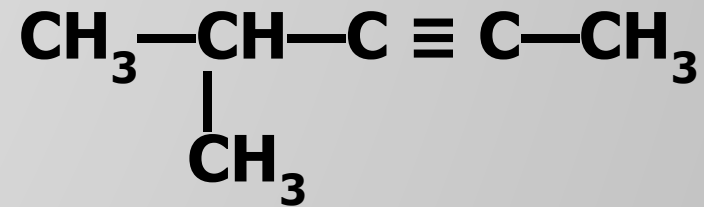
пентин-1



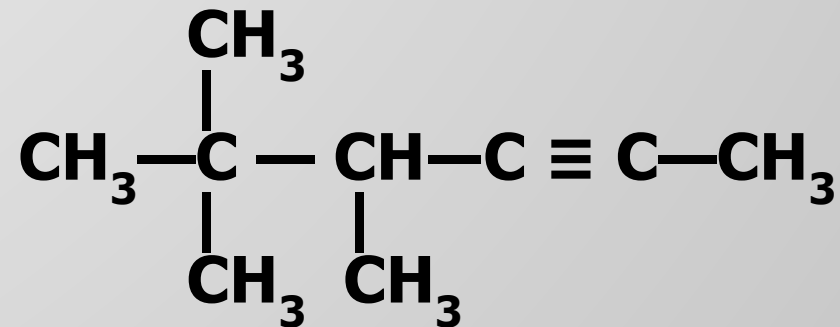
пентин-2



2-метилбутин-1



4-метилпентин-2



4,5,5-триметилгексин-2

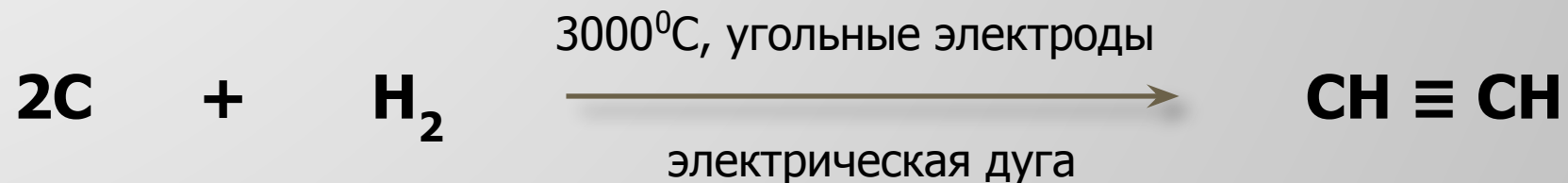
## 4. Способы получения алкинов

### 4.1. Способы получения ацетилена

Ацетилен был открыт в 1836 году Э. Дэви в светильном газе.

#### 1. Прямой синтез ацетилена

Ацетилен может быть получен прямым синтезом из элементов при пропускании водорода в пламя электрической дуги между угольными электродами по методу Бертелло (1862 г.):



В настоящее время синтез имеет лишь историческое значение.



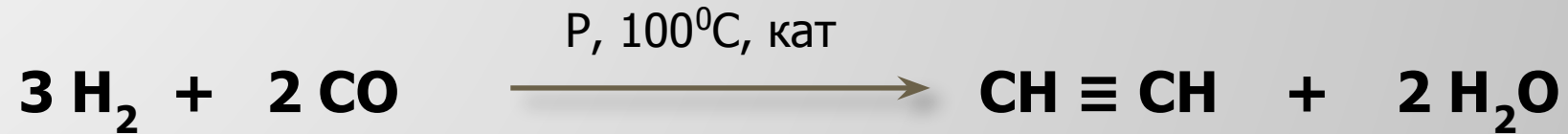
## 2. Пиролиз природных газов и нефти

В промышленности ацетилен получают из природного газа или углеводородов нефти при высокотемпературном пиролизе метана, этана:



### 3. Синтез из оксида углерода и водорода

Сравнительно недавно был предложен еще один промышленный способ получения ацетилена из оксида углерода и водорода в присутствии катализатора:

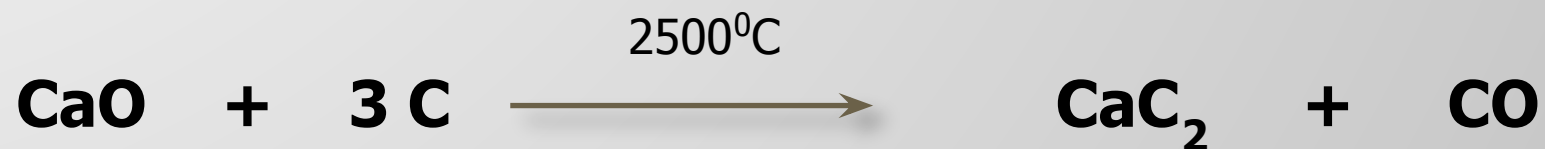


#### 4. Получение из карбида кальция (карбидный способ)

Ацетилен удобно получать в лаборатории из карбида кальция при обработке его водой:



Для промышленного использования синтез достаточно дорог, так как получение карбида кальция связано с высокими энергозатратами:

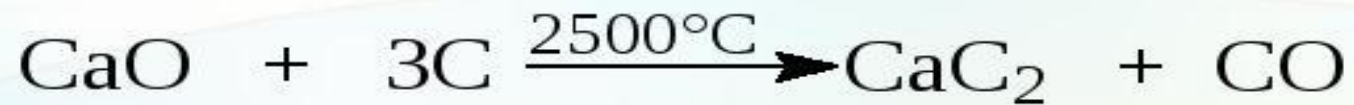


# Алкины

---

## Способы получения

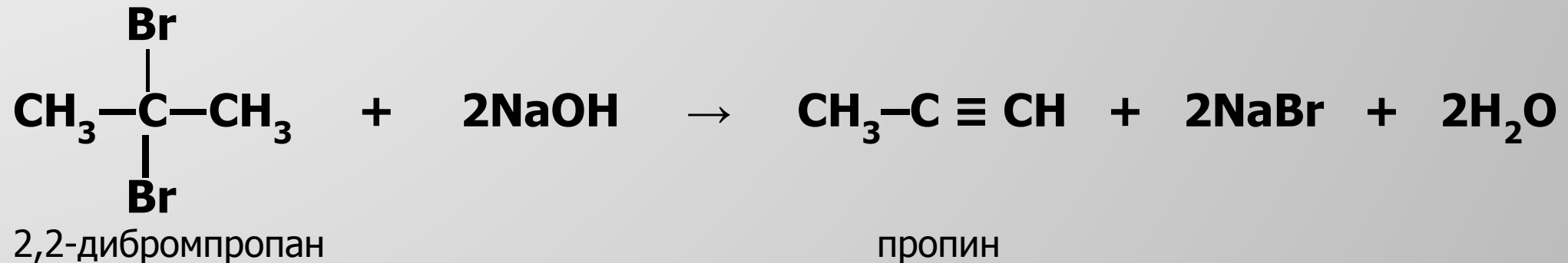
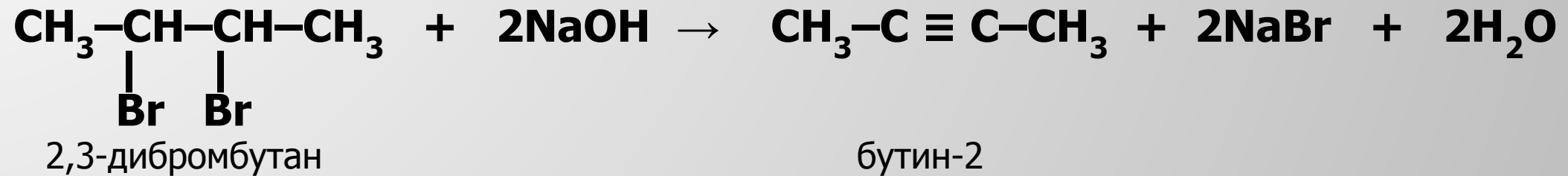
Из карбида кальция



## 4.2. Способы получения гомологов ацетилена

### 1. Получение из дигалогенопроизводных алканов.

Алкины получают при действии спиртовых растворов щелочей на дигалогеналканы, в которых атомы галогенов могут находиться при соседних атомах углерода или при одном и том же атоме углерода.



## 5. Физические свойства и строение алкинов

Ацетиленовые углеводороды, содержащие в молекуле от двух до четырех углеродных атомов – газы, начиная с  $C_5H_8$  – жидкости, а высшие алкины – с  $C_{16}H_{30}$  и выше – твердые вещества.

Ацетилен в обычных условиях – газ. Горит сильно коптящим пламенем (избыток углерода). Чистый ацетилен не имеет запаха. Технический ацетилен имеет неприятный специфический запах, который объясняется присутствием различных примесей.

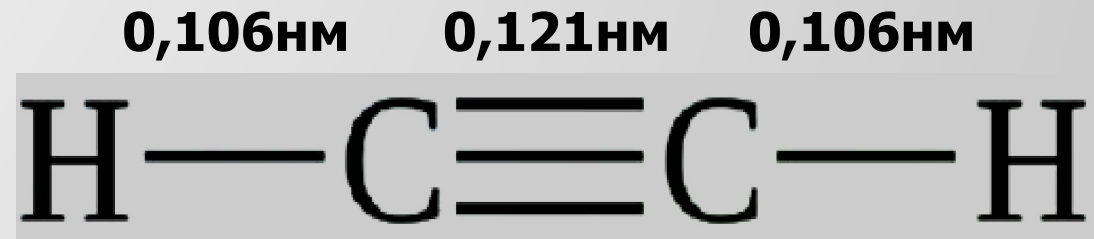
Ацетилен образует с воздухом взрывоопасные смеси. В сжатом и особенно в жидком состоянии он может взрываться от малейшего удара, поэтому его хранят и транспортируют в специальных баллонах.

Основные закономерности в изменении температур кипения и плавления в гомологическом ряду ацетиленовых углеводородов сходны с закономерностями в ряду этиленовых углеводородов.

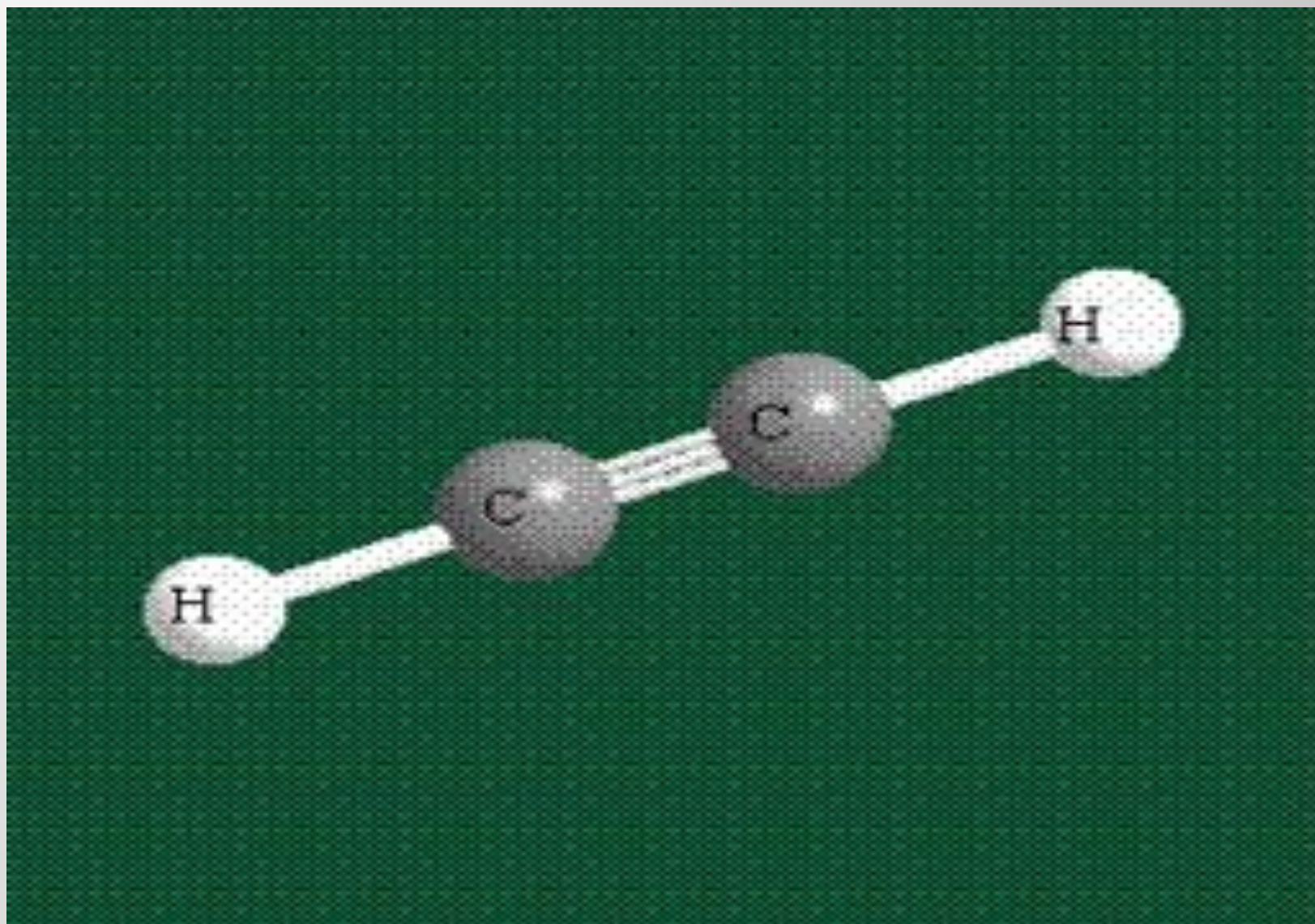
Алкины с углеродной цепью нормального строения имеют более высокие температуры кипения и более низкие температуры плавления, чем их изомеры, имеющие изостроение.

## Пространственное строение ацетилена

Электронографическое исследование молекулы ацетилена показало, что ацетиленовая группировка имеет линейное строение:

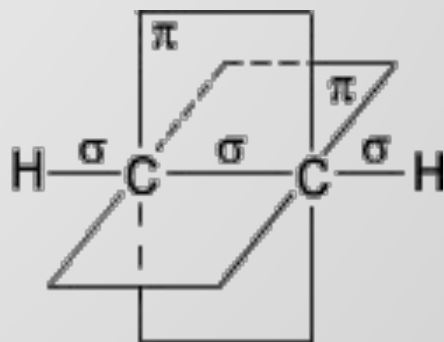
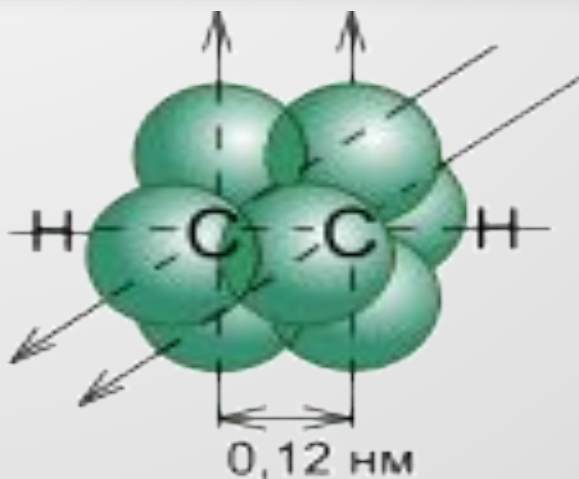


Тройная связь значительно короче двойной связи (0,134 нм).



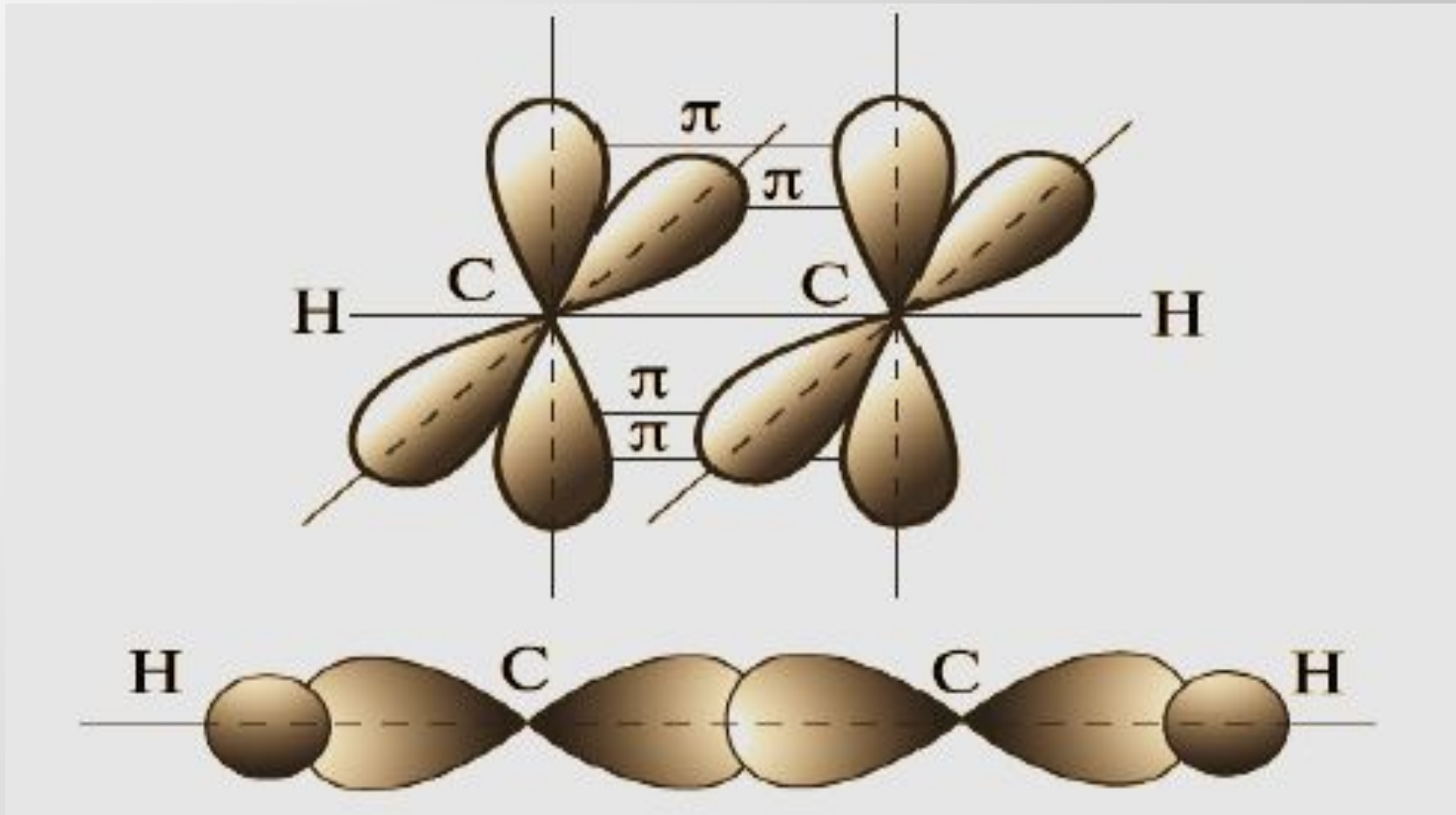


## Пространственное строение ацетилена



- 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  $180^\circ$  друг к другу, а две  $p$ -орбитали остаются негибридными.
- По одной из двух гибридных  $sp$ -орбиталей каждого атома углерода взаимно перекрываются, приводя к образованию  $\sigma$ -связи между атомами углерода. Каждая оставшаяся гибридная  $sp$ -орбиталь перекрывается с  $s$ -орбиталью атома водорода, образуя две  $\sigma$ -связи C-H:
- Оставшиеся две  $2p$ -орбитали каждого атома углерода, не участвующие в гибридизации, перекрываются во взаимно перпендикулярных плоскостях, образуя две  $\pi$ -связи.

Схематическое изображение строения молекулы ацетилена



## 6. Химические свойства алкинов

Химические свойства алкинов определяются особенностями строения тройной связи.

Для алкинов характерны следующие химические превращения:

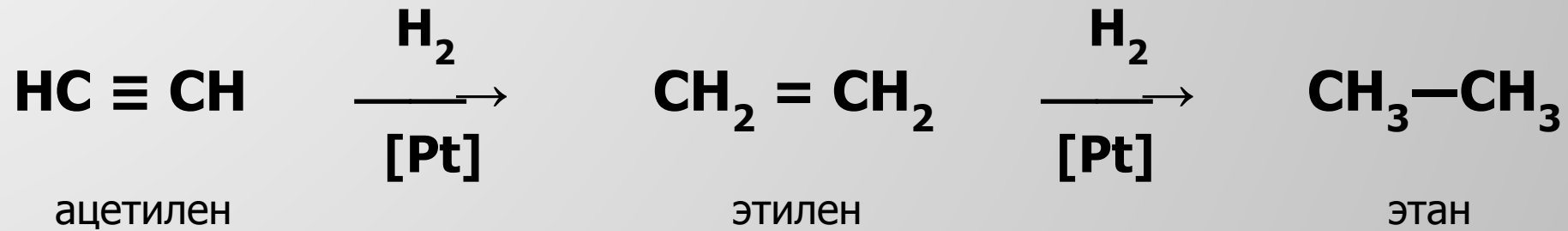
1. Реакции присоединения
2. Реакции окисления
3. Реакции полимеризации
4. Реакции замещения ацетиленового атома водорода

## 6.1. Реакции присоединения

### 1. Гидрирование алкинов

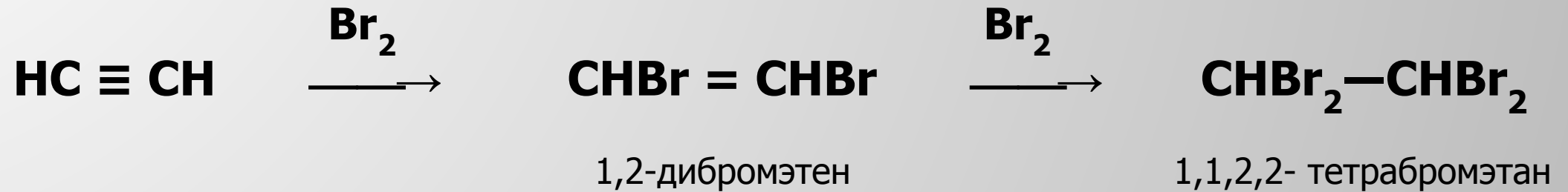
Алкины присоединяют водород в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni)

Гидрирование алкинов осуществляется ступенчато: на первом ступени образуется алкен, который затем восстанавливается в алкан:



## 2. Галогенирования алкинов

При взаимодействии алкинов с галогенами вначале образуются дигалогеналкены, которые затем превращаются в тетрагалогензамещенные алканы:



Несмотря на то, что обесцвечивание бромной воды под действием алкинов протекает значительно медленнее, чем в случае алкенов, эта реакция может использоваться как **качественная реакция на тройную связь в алкинах.**

### 3. Гидрогалогенирования алкинов

Реакция присоединения галогеноводородов также протекает в две стадии, причем в случае несимметричных алкинов на обеих стадиях выполняется правило Марковникова:



2-бромпропен-1



2,2-дибромпропан

### 3. Гидрогалогенирования алкинов

Присоединение к ацетилену хлороводорода в присутствии катализатора ( $\text{AlCl}_3$ ) приводит к образованию винилхлорида:



Винилхлорид является исходным веществом для получения ценнейшего полимера – поливинилхлорида, который используется для получения химически и механически прочной пластмассы со свойствами диэлектрика. Из поливинилхлорида получают также искусственную кожу, клеенки и др.

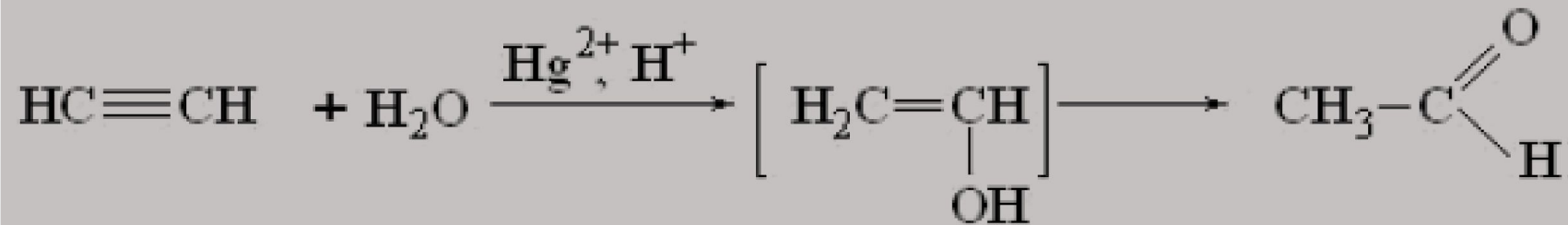
## 4. Гидратация алкинов (реакция Кучерова)

Большое значение для промышленного синтеза кетонов и альдегидов имеет реакция присоединения воды (гидратация), которую называют **реакцией Кучерова**.

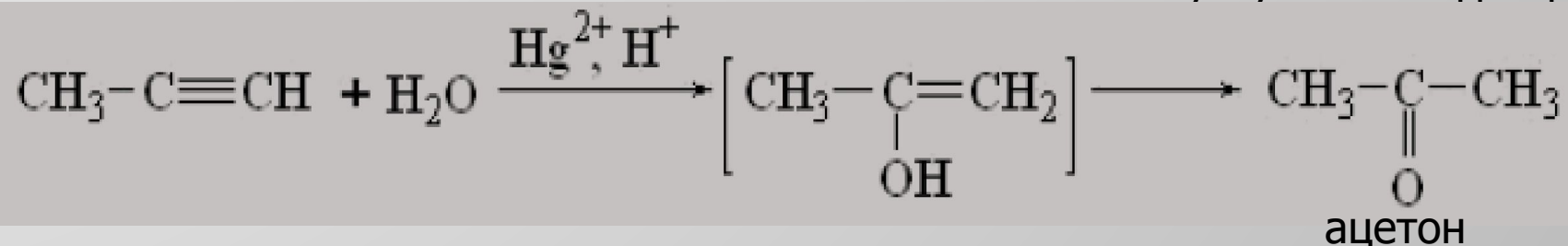
Алкины легко присоединяют воду в кислой среде в присутствии солей ртути ( $\text{HgSO}_4$ ). Реакция идет через промежуточное образование неустойчивого непредельного спирта, который изомеризуется в альдегид или кетон.

Ацетилен в этой реакции дает уксусный альдегид.

Присоединение воды к гомологам ацетилена происходит в соответствии с правилом Марковникова с образованием кетонов:



уксусный альдегид

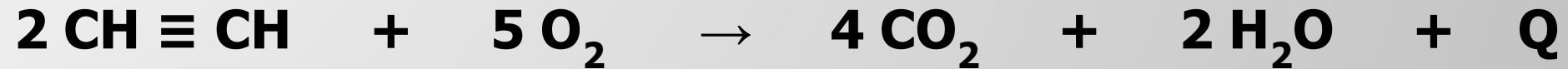




## 6.2. Реакции окисления

### 1. Полное окисление (горение алкинов)

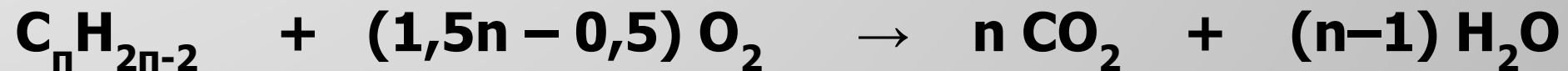
Примечательной является реакция горения ацетилена, которая широко используется при автогенной сварке и резке металлов (кислородное дутье), так как взаимодействие с кислородом воздуха сопровождается выделением количества тепла, позволяющего достигать температур 2800-3000<sup>0</sup>С:



На воздухе ацетилен горит сильно коптящим пламенем, так как в результате неполного окисления образуется еще и углерод:



В общем виде реакция горения алкинов имеет следующий вид:



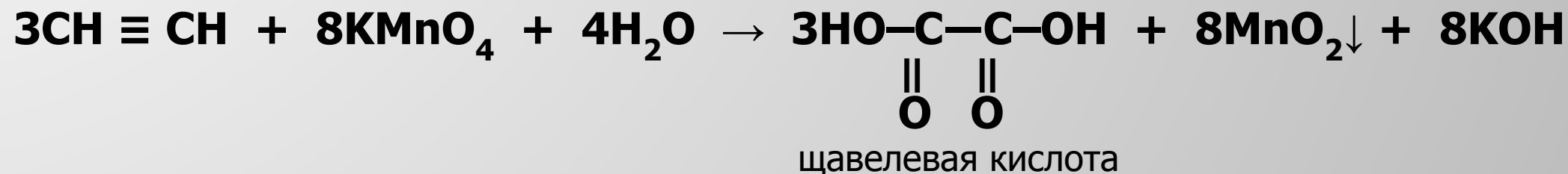
## 2. Неполное окисление алкинов

Алкины труднее вступают в реакции окисления, чем алкены.

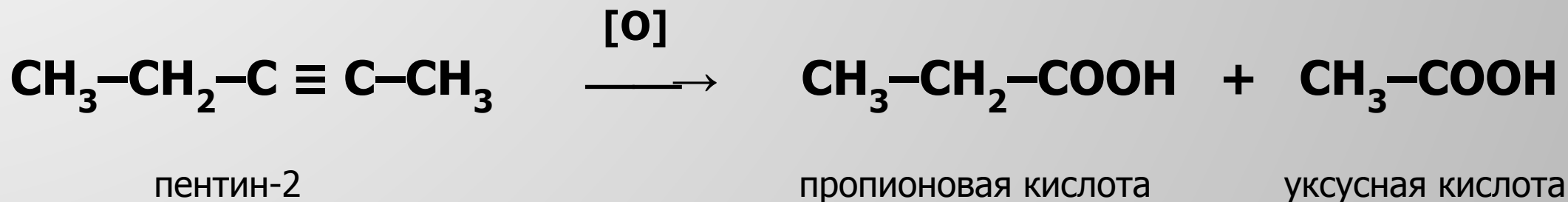
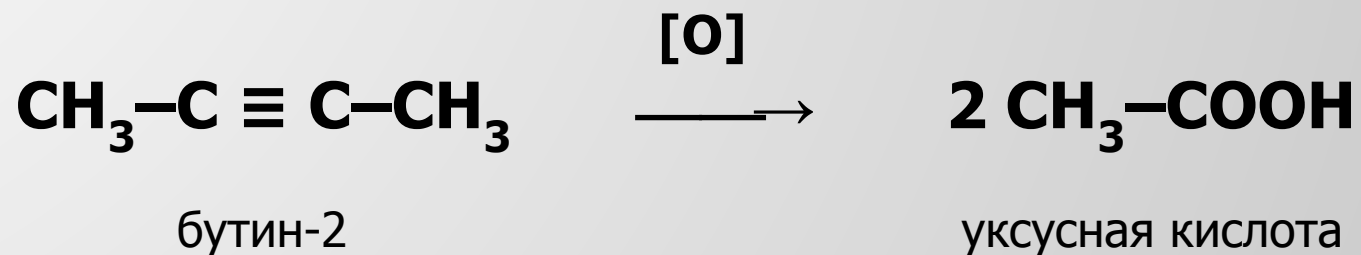
Обесцвечивание нейтрального раствора перманганата калия под действием алкинов идет медленнее, чем при действии алкенов, но также может использоваться **как качественная реакция на тройную связь**.

В этих условиях происходит мягкое окисление алкинов без разрыва  $\sigma$ -связи C–C.

Например, при взаимодействии ацетилена с разбавленным раствором перманганата калия при комнатной температуре образуется щавелевая кислота:



Под действием раствора перманганата калия в кислой среде происходит жесткое окисление алкинов с разрывом тройной связи (аналогично двойной связи) и образованием карбоновых кислот:

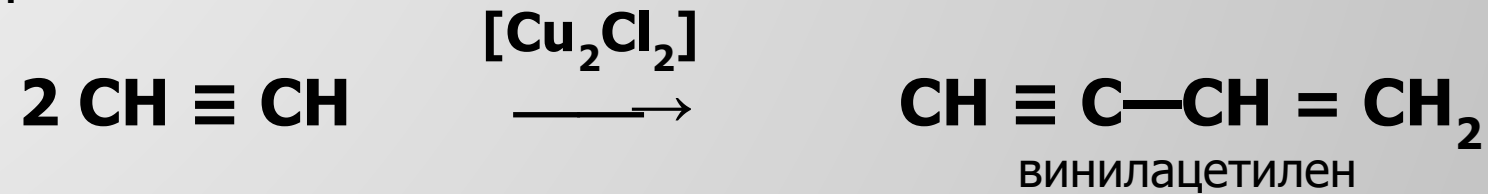


## 6.3. Реакции полимеризации

Ацетиленовые углеводороды ввиду наличия тройной связи весьма склонны к реакциям полимеризации. В зависимости от условий реакции и природы катализатора они способны образовывать разнообразные продукты полимеризации.

### 1. Димеризация ацетилена

В присутствии солей меди (I) происходит димеризация ацетилена с образованием винилацетилена:

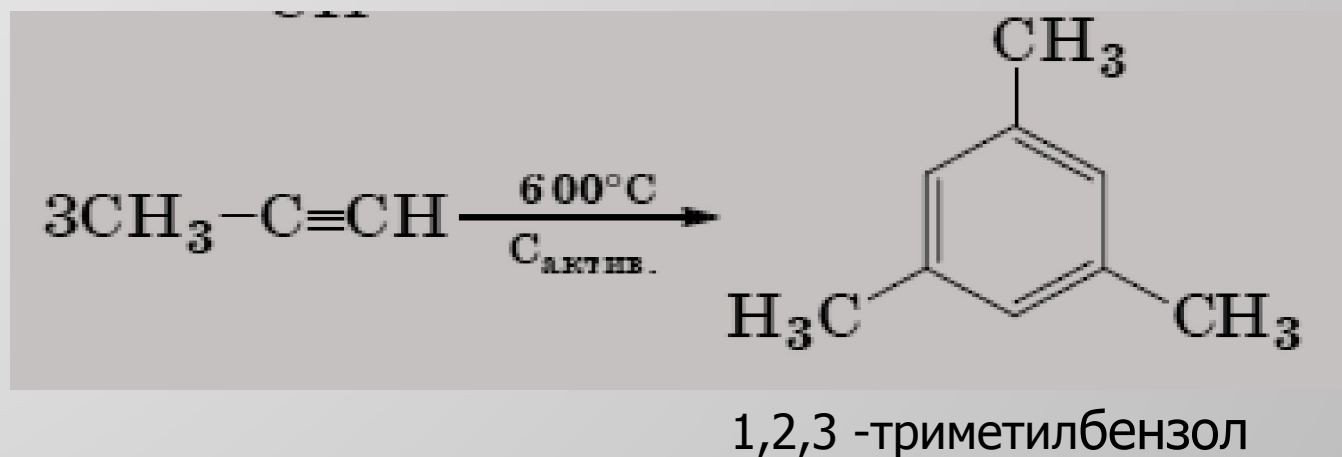
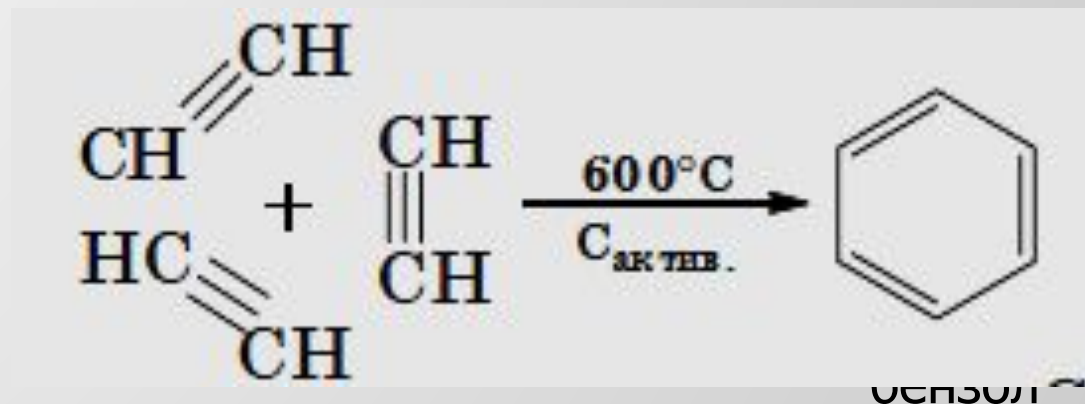


Винилацетилен обладает большой реакционной способностью. При присоединении к винилацетилену хлороводорода образуется хлоропрен, который применяется для получения синтетического каучука – полихлоропрена:



## 2. Тримеризация ацетилена

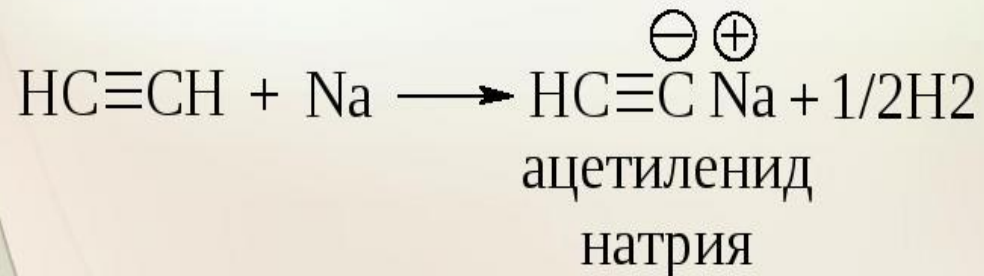
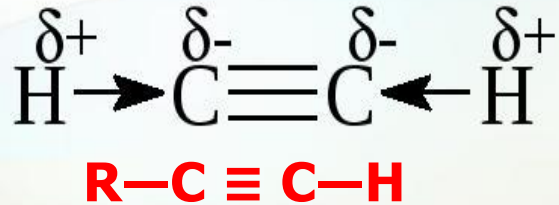
При пропускании ацетилена над активированным углем при  $600^{\circ}\text{C}$  происходит тримеризация ацетилена с образованием бензола:



## 6.4. Реакции замещения ацетиленового атома водорода

### Алкины

#### Кислотность алкинов



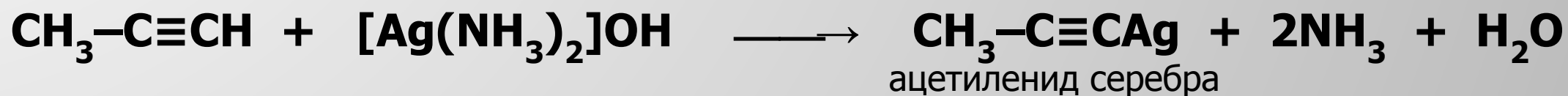
- Водородные атомы в молекуле ацетилена  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  и его моноалкилпроизводных  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  обладают слабокислыми свойствами, т.е. способностью отрываться в виде протона в присутствии сильных оснований.
- Причиной кислотных свойств ацетилена является сильная поляризация связи  $\text{C}\leftarrow\text{H}$  благодаря тому, что в  $sp$ -гибридной форме углеродный атом значительно сильнее удерживает электроны, чем в  $sp^2$ -и  $sp^3$ -гибридных формах.
- Следовательно, электронная пара  $\text{C}\leftarrow\text{H}$ -связи в молекуле ацетилена находится ближе к ядру углерода, чем в случае алкенов и алканов, и атом водорода в ацетилене и его моноалкилпроизводных приобретает некоторую подвижность.
- Поэтому для алкинов, имеющих ацетиленовый атом углерода, свойственны реакции замещения этого атома водорода на другие атомы или атомные группы.



## 2. Образование ацетиленидов серебра и ацетиленидов меди

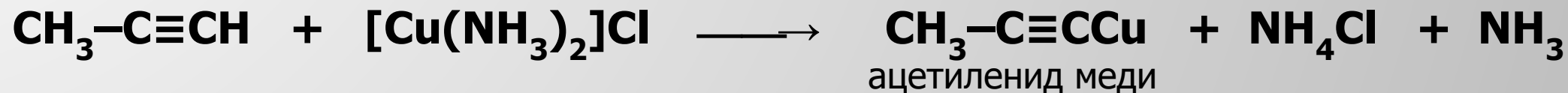
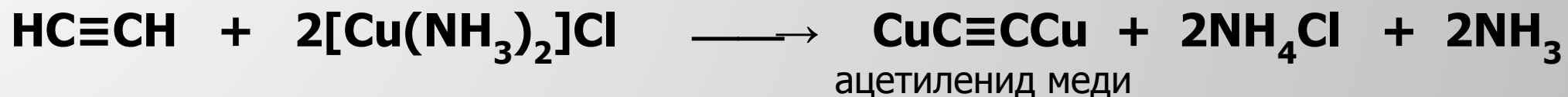
Качественной реакцией на атом водорода при тройной связи является образование ацетиленидов серебра, а также ацетиленидов одновалентной меди.

Аммиачный раствор нитрата серебра  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  вступает в реакции с ацетиленом или с его моноалкилпроизводными с образованием ацетиленида серебра:





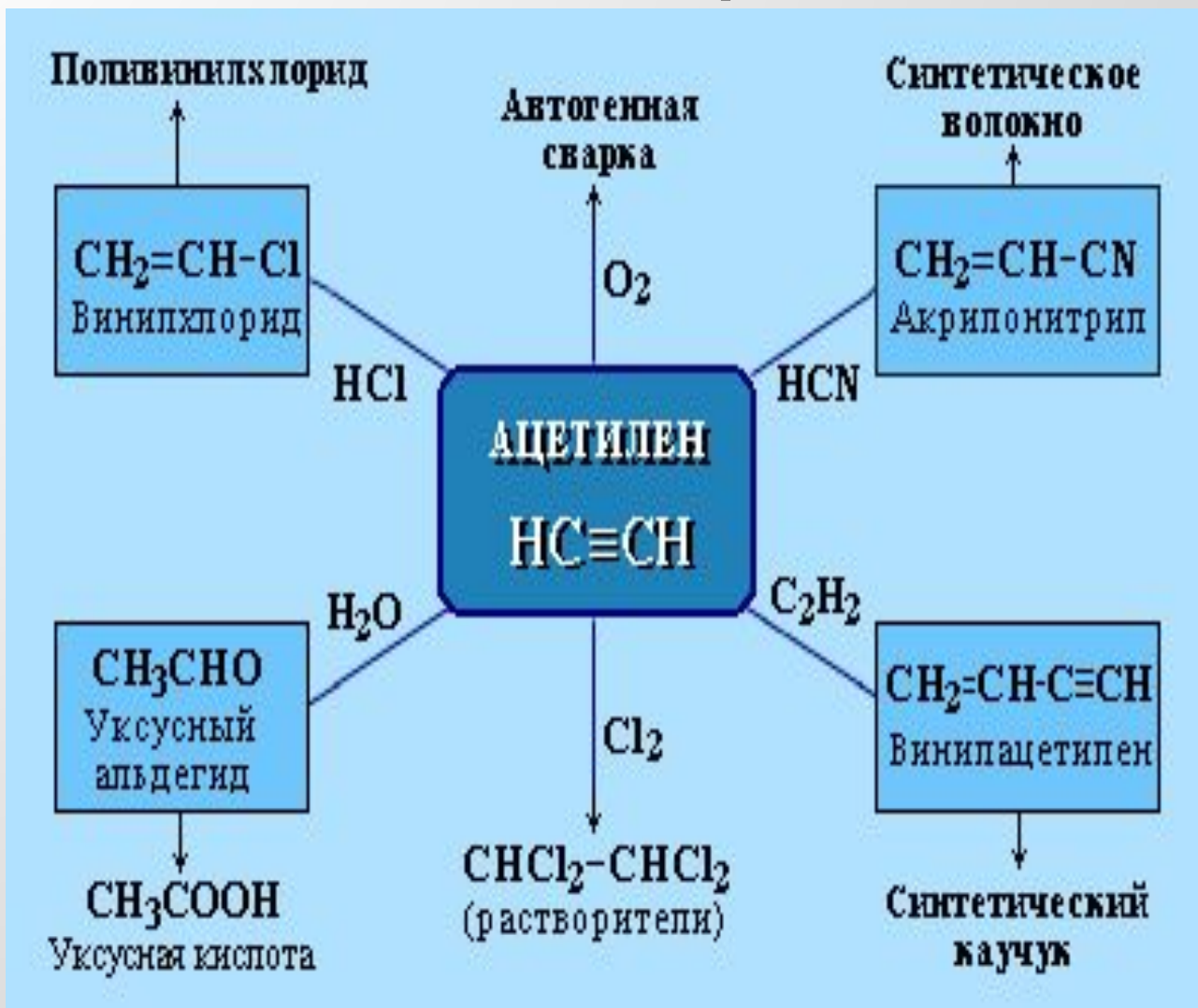
Аналогично аммиачный раствор хлорида меди (I) вступает в реакции с ацетиленом или с его моноалкилпроизводными с образованием ацетиленида меди (I):



В сухом состоянии ацетилениды серебра и ацетилениды меди крайне взрывоопасны.

Эти реакции можно использовать для обнаружения ацетиленовых углеводородов с концевой тройной связью.

# Применение ацетилена



- Ацетилен широко применяют в органическом синтезе.
- Он является одним из исходных веществ при производстве синтетических каучуков и волокон, поливинилхлорида и других полимеров.
- Из ацетилена получают уксусную кислоту и растворители (1,1,2,2-тетрахлорэтан и 1,2,2-трихлорэтан).
- При сжигании ацетилена в кислороде температура пламени достигает около  $3000^\circ\text{C}$ , поэтому его используют при сварке и резке металлов.

Винилацетилен является важным промежуточным продуктом в производстве масло- и бензостойкого синтетического хлоропренового каучука:

