

АЛКИНЫ

Алкины (иначе ацетиленовые углеводороды) — углеводороды, содержащие тройную связь между атомами углерода. Атомы углерода при тройной связи находятся в состоянии sp -гибридизации.

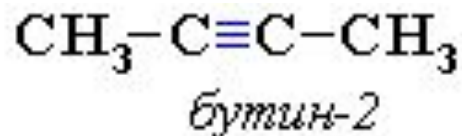
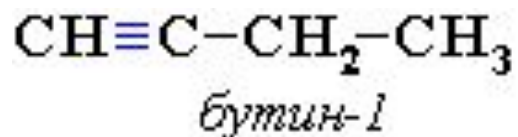


Формулы и названия алкинов.

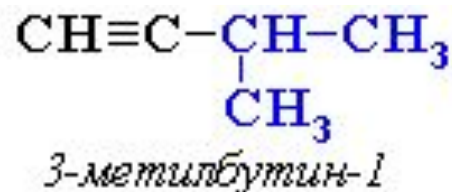
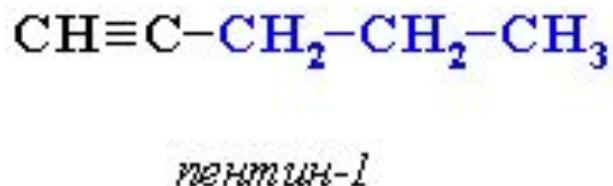
Алкины	
Ряд ацетилен	
Формулы	Названия
C_2H_2	Этин
C_3H_4	Пропин
C_4H_6	Бутин
C_5H_8	Пентин
C_6H_{10}	Гексин
C_7H_{12}	Гептин
C_8H_{14}	Октин
C_9H_{16}	Нонин
$C_{10}H_{18}$	Децин
Общая формула C_nH_{2n-2}	
$C \equiv C$ (сигма+2 пи - связи)	

Изомерия алкинов.

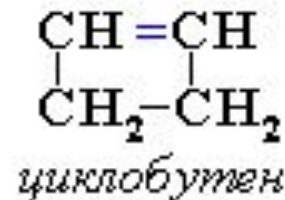
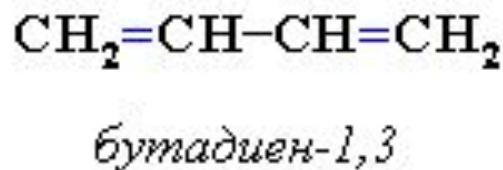
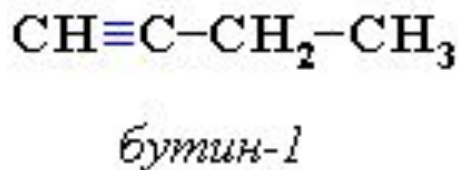
- Изомерия положения тройной связи (начиная с C_4H_6):



- Изомерия углеродного скелета (с C_5H_8):



- Межклассовая изомерия с алкадиенами и циклоалкенами, начиная с C_4H_6 :



Физические свойства.

- При обычных условиях алкины
 - C_2H_2 - C_4H_6 – газы,
 - C_5H_8 - $C_{16}H_{30}$ – жидкости,
 - с $C_{17}H_{32}$ – твердые вещества.
- имеют более высокие температуры кипения, чем аналоги в алкенах.
- плохо растворимы в воде, лучше — в органических растворителях.

Строение ацетилена.

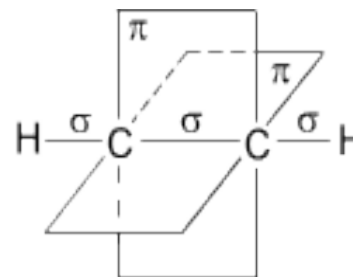
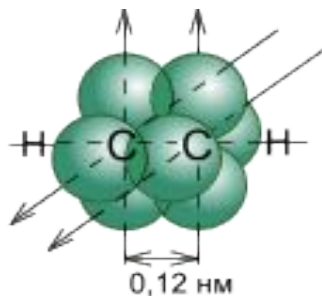
Углеродные атомы в молекуле ацетилена находятся в состоянии sp -гибридизации. Это означает, что каждый атом углерода обладает двумя гибридными sp -орбиталями, оси которых расположены на одной линии под углом 180° друг к другу, а две p -орбитали остаются негибридными.



sp - Гибридные орбитали двух атомов углерода в состоянии, предшествующем образованию тройной связи и связей С–Н

Строение ацетелена.

По одной из двух гибридных орбиталей каждого атома углерода взаимно перекрываются, приводя к образованию s - связи между атомами углерода. Каждая оставшаяся гибридная орбиталь перекрывается с s -орбиталью атома водорода, образуя сигма-связь $C-H$.

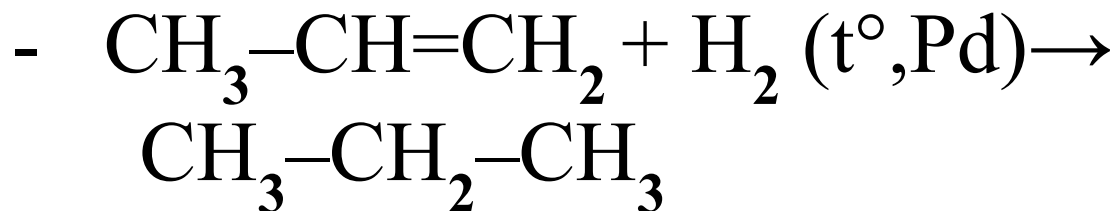
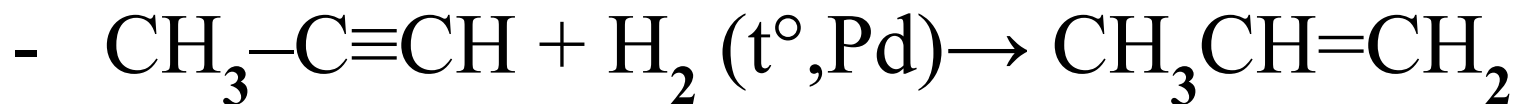


Схематическое изображение строения молекулы ацетилен (ядра атомов углерода и водорода на одной прямой, две p -связи между атомами углерода находятся в двух взаимно перпендикулярных плоскостях)

Химические свойства.

Реакции присоединения.

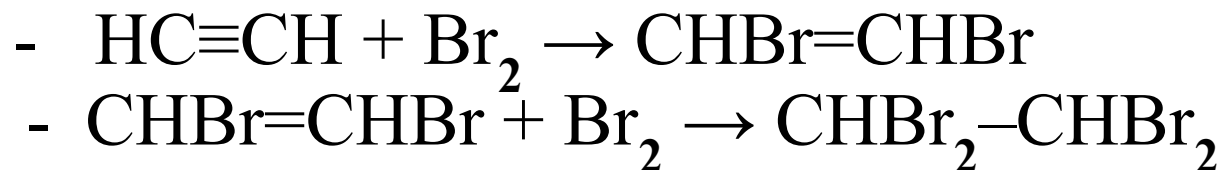
1) Гидрирование осуществляется при нагревании с теми же металлическими катализаторами (Ni, Pd или Pt), что и в случае алкенов, но с меньшей скоростью.



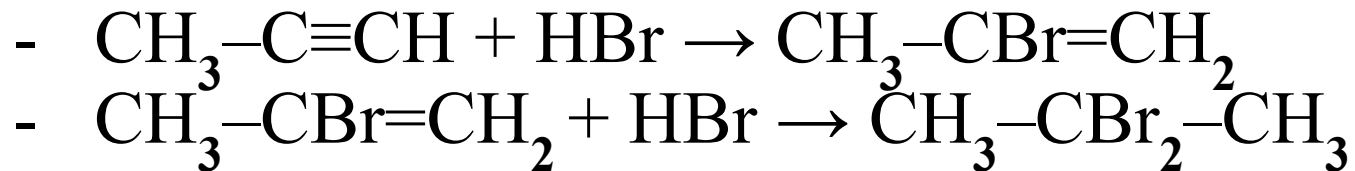
2) Галогенирование.

Алкины обесцвечивают бромную воду
(качественная реакция на тройную связь).

Реакция галогенирования алкинов протекает медленнее, чем алкенов.



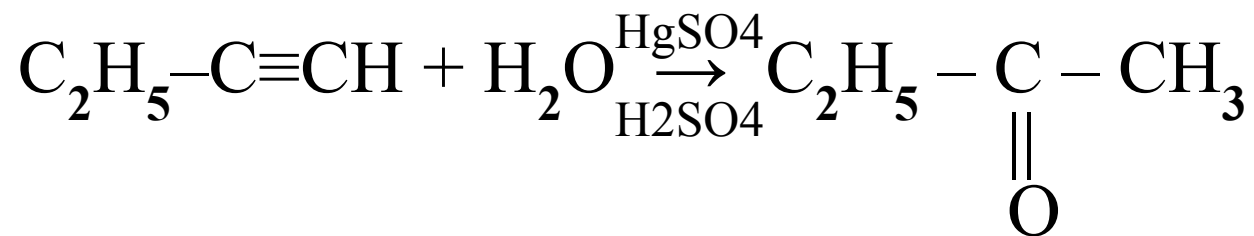
3) Гидрогалогенирование. Образующиеся продукты определяются правилом Марковникова.



4) Гидратация (реакция Кучерова).

Присоединение воды осуществляется в присутствии сульфата ртути. Эту реакцию открыл и исследовал в 1881 году М.Г.Кучеров.

Присоединение воды идет по правилу Марковникова, образующийся при этом неустойчивый спирт с гидроксильной группой при двойной связи (так называемый, енол) изомеризуется в более стабильное карбонильное соединение - кетон.

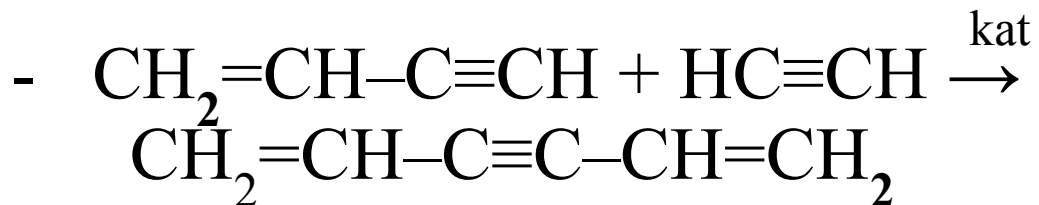


Правило В.В.Марковникова:
водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода при двойной связи, то есть к атому углерода с наибольшим числом водородных атомов.

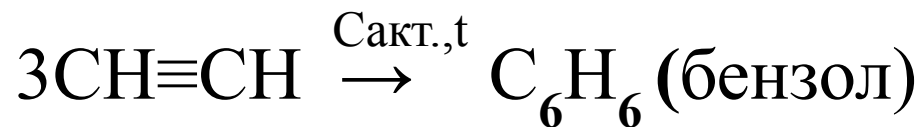
5) Полимеризация.

Алкины ввиду наличия тройной связи склонны к реакциям полимеризации, которые могут протекать в нескольких направлениях:

а) Под воздействием комплексных солей меди происходит **димеризация и линейная тримеризация** ацетилена.

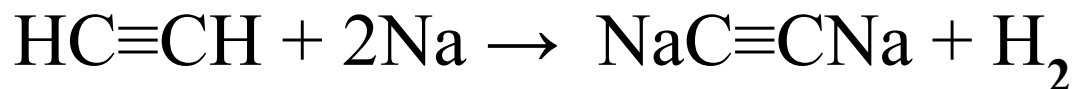


б) **Тримеризация** (для ацетилена)

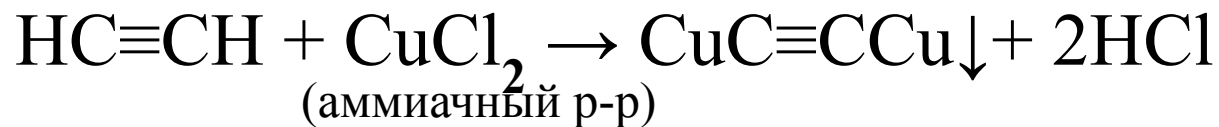
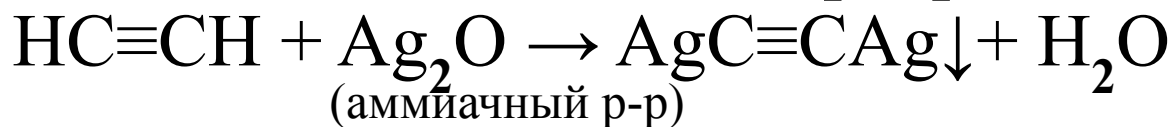


Кислотные свойства.

б) Водородные атомы ацетиленов способны *замещаться* металлами с образованием ацетиленидов. Так, при действии на ацетилен металлического натрия или амида натрия образуется ацетиленид натрия.

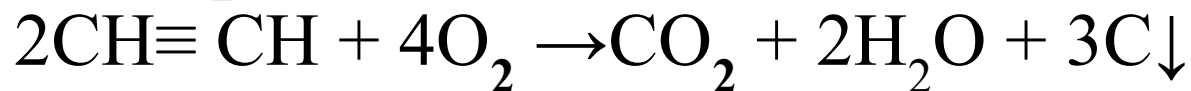


Ацетилениды серебра и меди получают взаимодействием с аммиачными растворами соответственно оксида серебра и хлорида меди.



Окисление.

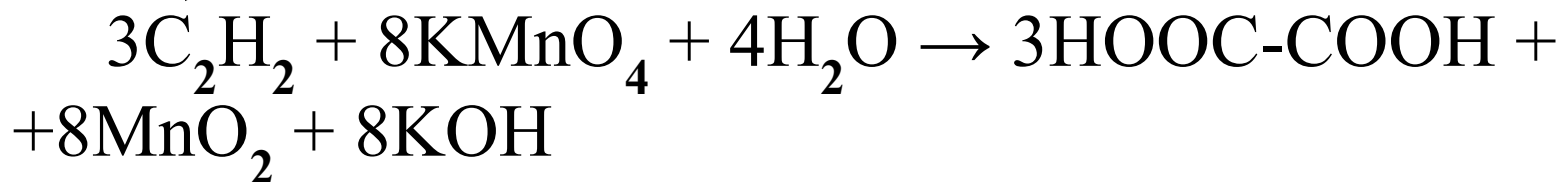
7) Горение.



Так как много углерода в молекулах алкинов, они горят коптящим пламенем. При вдувании кислорода - светятся, $t = 2500^\circ\text{C}$.



8) В присутствии перманганата калия ацетилен легко окисляется в до щавелевой кислоты (обесцвечивание раствора KMnO_4 является качественной реакцией на наличие тройной связи).

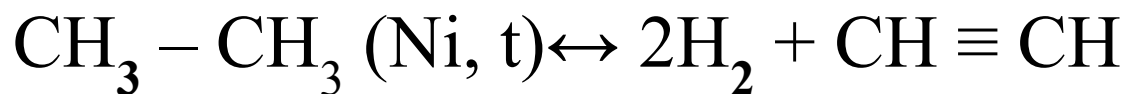


Получение.

- 1) В промышленности ацетилен получают высокотемпературным пиролизом метана.



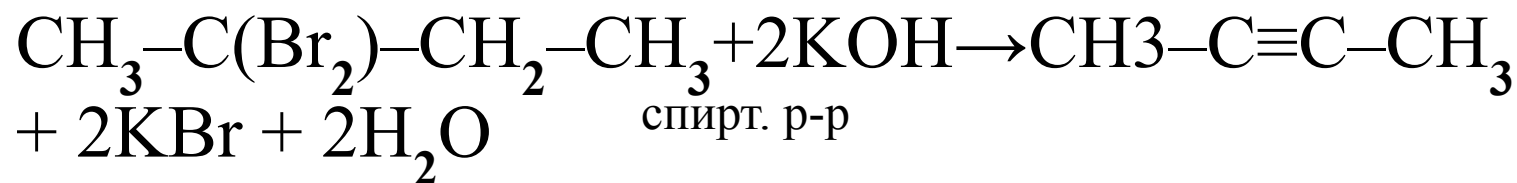
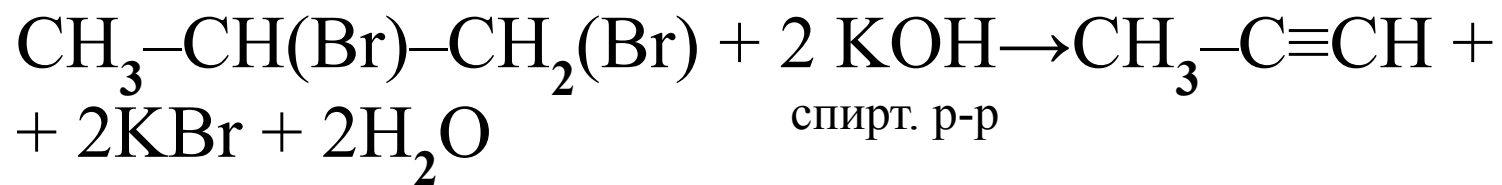
- 2) Дегидрирование алканов



- 3) Ацетилен получают **карбидным способом** при разложении карбида кальция водой.



4) Алкины можно получить дегидрогалогенированием дигалогенопроизводных парафинов. Атомы галогена при этом могут быть расположены как у соседних атомов углерода, так и у одного углеродного атома.



Применение.

- Ранее ацетилен широко применялся для создания высокотемпературного пламени при газовой сварке. Сейчас на первый план вышло его применение для целей органического синтеза.
- Получение растворителей. При присоединении хлора к ацетилену получается тетрахлорэтан а отщеплением от последнего молекулы хлороводорода — 1,1,2-трихлорэтен. Оба этих вещества являются весьма ценными и широко применяемыми растворителями.
- Полимеры. Из ацетилена получают, в частности, поливинил-хлорид следующими двумя реакциями.
Поливинилхлорид очень широко применяется в промышленности и в быту.