

Тема 7: Алкины

1. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия
2. Химические свойства
3. Способы получения и практическое использование

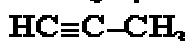
1. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия

Алкины (ацетиленовые углеводороды) – непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат тройную связь $C\equiv C$. Общая формула алкинов с одной тройной связью C_nH_{2n-2}

Простейшие представители:



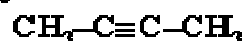
ацетилен



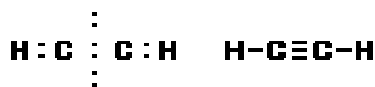
пропин



бутины

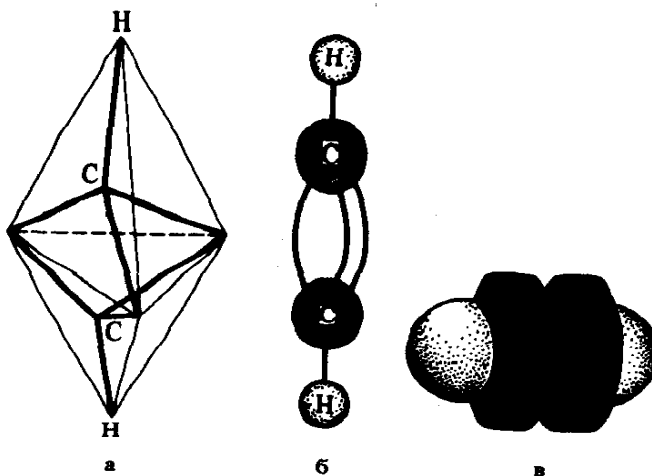


Тройную связь $C\equiv C$ составляют 6 общих электронов:



Ацетилен

Они содержат 1 тройную связь ($C\equiv C$). Тройная связь представляет собой 1 δ -связь (за счёт sp -гибридных орбиталей атомов (C) и 2 π -связей (за счёт 2 негибридизированных орбиталей). Атомы углерода, образующие тройную связь находятся в третьем валентном состоянии. Таким образом в молекуле этина содержится 5 связей: 3 δ -связи – 2(C-H) и 1(C-C) и 2 π -связи. Все 4 атома (2H и 2C) в молекуле C_2H_2 расположены на одной линии. Длина связи ($C\equiv C$) = 0,120 нм, энергия связи ($C\equiv C$) = 838,3 кДж/моль.

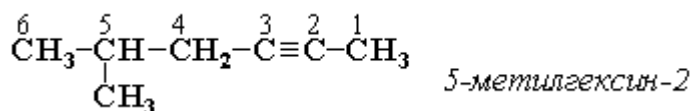


Модели пространственного строения молекулы ацетилена:
а) тетраэдрическая; б) шаростержневая в) поБриглебу

Номенклатура алкинов

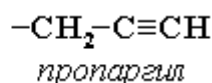
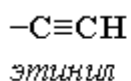
1. По **систематической номенклатуре** названия ацетиленовых углеводородов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путем замены суффикса **–ан** на **–ин**:

Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя тройную связь (т.е. она может быть не самой длинной). Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к тройной связи конца цепи. Цифра, обозначающая положение тройной связи, ставится обычно после суффикса **–ин**. Например:

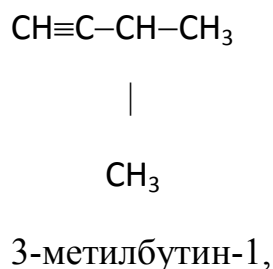
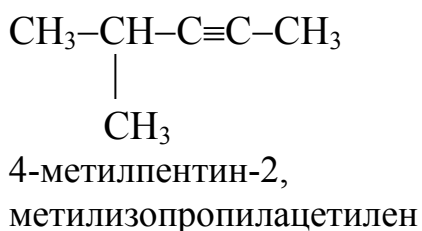
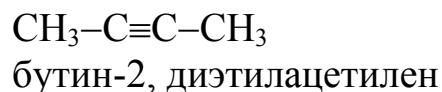
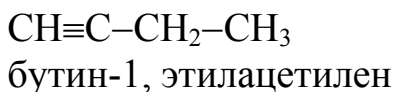


2. **Тривиальная.** Для простейших алкинов применяются также исторически сложившиеся названия: *ацетилен* (этин), *аллилен* (пропин), *кротонилен* (бутин-1), *валерилен* (пентин-1).

Номенклатура радикалов. В номенклатуре различных классов органических соединений наиболее часто используются следующие одновалентные радикалы алкинов:



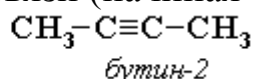
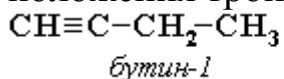
3. По **рациональной номенклатуре** алкины рассматриваются как производные ацетилена:



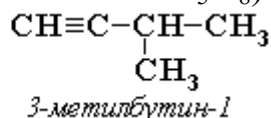
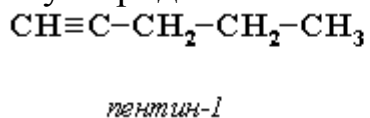
Изомерия алкинов

Структурная изомерия

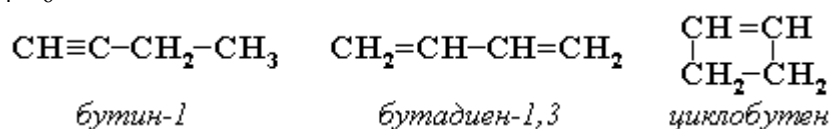
1. Изомерия положения тройной связи (начиная с C_4H_6):



2. Изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8):



3. Межклассовая изомерия с алкадиенами и циклоалкенами, начиная с C_4H_6 :



Пространственная изомерия относительно тройной связи в алкинах не проявляется, т.к. заместители могут располагаться только одним способом вдоль линии связи.

Физические свойства

Ацетиленовые углеводороды, содержащие в молекуле от двух до четырёх углеродных атомов (при обычных условиях) – газы, начиная с C_5H_8 – жидкости, а высшие алкины с $C_{16}H_{30}$ и выше) – твёрдые вещества.

Алкины по своим физическим свойствам напоминают соответствующие алкены. Низшие (до C_4) – газы без цвета и запаха, имеющие более высокие температуры кипения, чем аналоги в алкенах. Алкины плохо растворимы в воде, лучше — в органических растворителях.

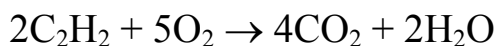
Физические свойства некоторых алкинов

№	Название	Формула	Т плавления, °C	Т кипения, °C	Плотность, d_4^{20}
1	Этин	C_2H_2	-81,8	-75	0,565*
2	Пропин	C_3H_4	-101,5	-23	0,670*
3	Бутин-1	$CH\equiv C-CH_2CH_3$	-125,9	8,1	0,678*
4	Бутин-2	$CH_3-C\equiv C-CH_3$	-32,3	27,0	0,694
5	Пентин-1	$CH\equiv C-C_3H_7$	-90,0	39,3	0,695
6	Пентин-2	$CH_3-C\equiv C-C_2H_5$	-101,0	55,0	0,714
7	3-Метилбутин-1	$CH\equiv C-CH(CH_3)CH_3$	н/д	28,0	0,665
8	Гексин-1	$CH\equiv C-C_4H_9$	-132,4	71,4	0,719

* Значения измерены при температуре кипения.

Ацетилен в обычных условиях – газ. Горит коптящим пламенем (избыток углерода). Чистый ацетилен не имеет запаха. Технический ацетилен имеет неприятный специфический запах из-за присутствия примесей. Ацетилен с воздухом образует взрывоопасные смеси. В сжатом и особенно жидком состоянии он может взрываться от малейшего удара.

Сгорая в кислороде, ацетилен образует пламя с температурой до 3000°C :



Этим пользуются для сварки (ацетиленовая сварка) и резки металлов.

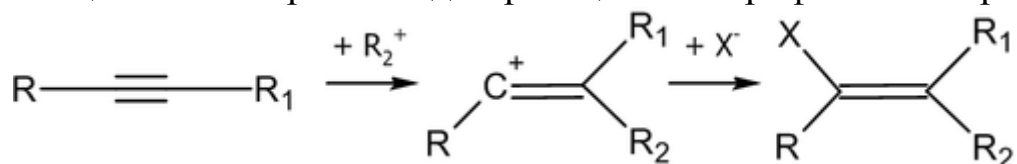
Ацетилен – ценное сырьё для производства многих химических соединений. Алкины хорошо растворимы в органических растворителях, хуже в воде.

Химические свойства

Реакции электрофильного присоединения к алкинам

Электрофильное присоединение к алкинам инициируется под воздействием положительно заряженной частицы — *электрофила*. В общем случае, катализатором таких реакций являются кислоты.

Общая схема первой стадии реакции электрофильного присоединения:

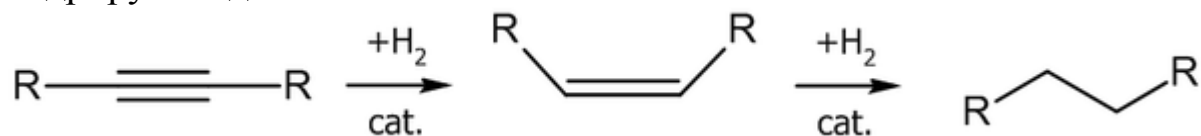


1. Гидрирование

а) Гетерогенное гидрирование

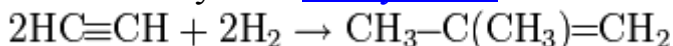
Гидрирование алкинов водородом на гетерогенных катализаторах, как правило, приводит к образованию *цис*-присоединения^[6]. Катализаторами гидрирования служат Ni, Pd, Pt, а также оксиды или комплексы Ir, Rh, Ru и некоторых других металлов.

На первой стадии образуется алкен, который практически сразу же гидрируется до алкана:



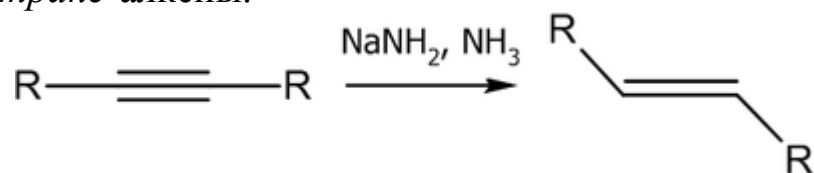
Для остановки реакции на стадии получения алкена используют катализаторы Линдлара (Pd/PbO/CaCO₃) или борид никеля.

При гидрировании [ацетилена](#) на никель-кобальтовом катализаторе можно получить [изобутилен](#):



б) Гомогенное гидрирование

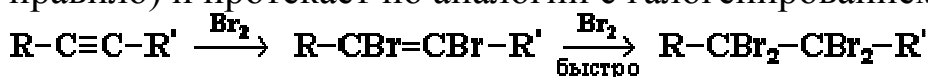
Гомогенное гидрирование проводят в амиде натрия в жидком аммиаке или алюмогидридом лития в тетрагидрофуране. В ходе реакции образуются *транс*-алкены.



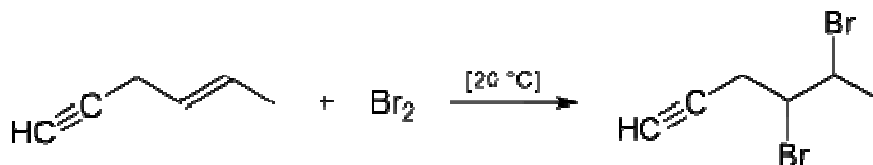
2. Галогенирование

Алкины обесцвечивают бромную воду (качественная реакция).

Галогенирование алкинов идет как *транс*-присоединение (как правило) и протекает по аналогии с галогенированием [алкенов](#).

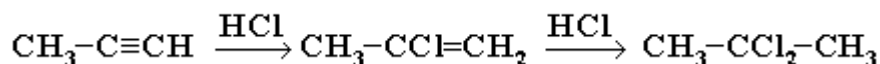


Вместе с тем, присоединение по тройной связи идет труднее, чем по двойной, в связи с чем при наличии в соединении как двойной, так и тройной связи, возможно провести избирательное присоединение:

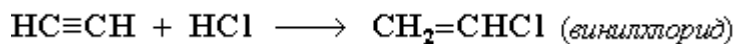


3. Гидрогалогенирование

Присоединение галогеноводородов также идет по электрофильному механизму. Продукты присоединения к несимметричным алкинам определяются правилом Марковникова:



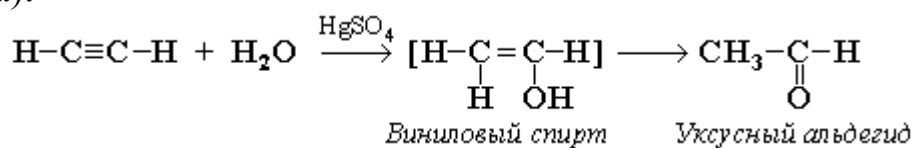
В результате реакции присоединения образуются *транс*- изомеры. Гидрохлорирование ацетилена используется в одном из промышленных способов получения винилхлорида:



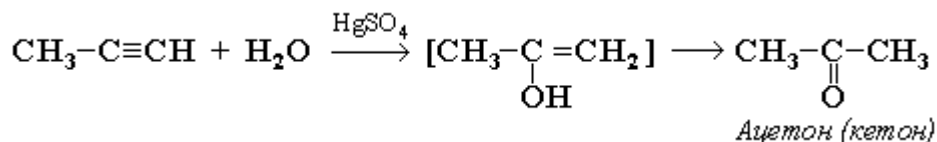
Винилхлорид является исходным веществом (мономером) в производстве поливинилхлорида (ПВХ).

4. Гидратация (реакция Кучерова)

Присоединение воды происходит в присутствии катализатора соли ртути (II) и идет через образование неустойчивого непредельного спирта, который изомеризуется в уксусный альдегид (в случае ацетилена):

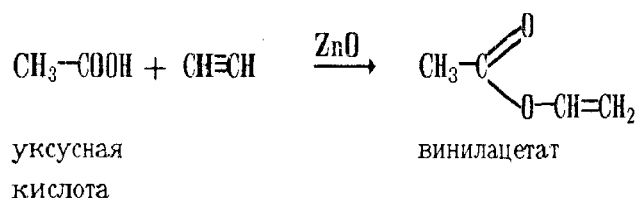


или в кетон (в случае других алкинов):

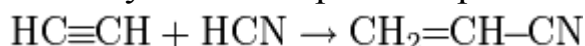


5. Присоединение карбоновых кислот:

Уксусная кислота в реакции с ацетиленом образует винилацетат:

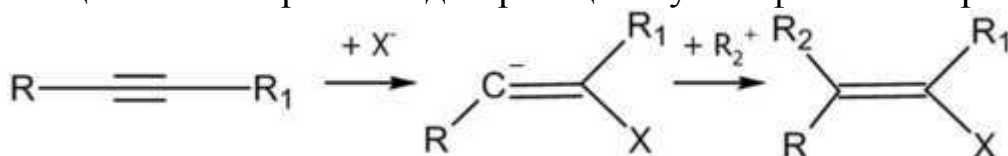


6. Реакция с ацетиленом с цианистым водородом в присутствии солей одновалентной меди с получением акрилонитрила:



Реакции нуклеофильного присоединения (пока не надо)

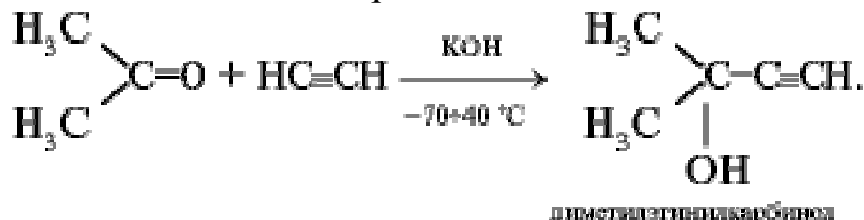
Нуклеофильное присоединение к алкинам инициируется под воздействием отрицательно заряженной частицы — *нуклеофила*. В общем случае, катализатором таких реакций являются [основания](#). Общая схема первой стадии реакции нуклеофильного присоединения:



Реакции нуклеофильного присоединения

• Реакция Фаворского

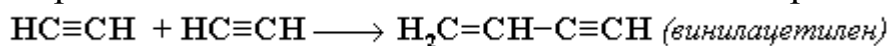
Конденсация карбонильных соединений с алкинами с образованием ацетиленовых спиртов:



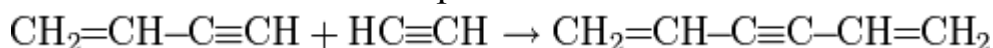
Фаворским так же был предложен метод получения изопрена, исходя из ацетиленов и ацетона с последующим гидрированием образующегося диметилацетиленкарбинола до диметилвинилкарбинола и дегидратацией последнего в изопрен.

Реакции полимеризации

1. Димеризация под действием водно-аммиачного раствора CuCl:

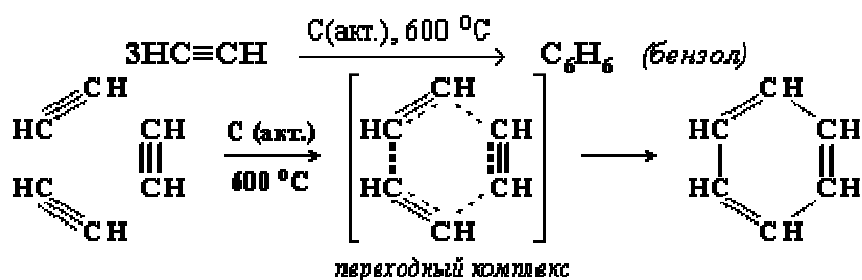


Реакция может идти дальше с образованием дивинилацетилена:



Реакция была впервые открыта Ю. Ньюлендом и служит первой промышленной стадией для синтеза [хлоропрена](#).

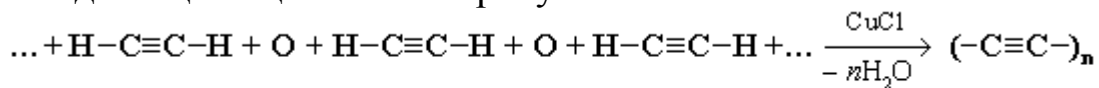
2. Тримеризация ацетиленов над активированным углем приводит к образованию бензола (реакция [Зелинского](#)):



Возможно образование молекул, содержащих большее число звеньев ацетилена, как циклического, так и линейного строения

... -CH=CH-CH=CH-CH=CH-... (такие полимеры обладают полупроводниковыми свойствами).

Следует также отметить, что высокомолекулярное вещество – *карбин* (одна из аллотропных модификаций углерода) – образуется не в результате полимеризации ацетилена, а при окислительной поликонденсации ацетилена в присутствии CuCl:



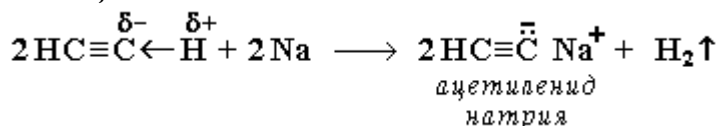
(поликонденсация относится к реакциям замещения)

Кислотные свойства алкинов и реакции нуклеофильного замещения

Образование алкинидов

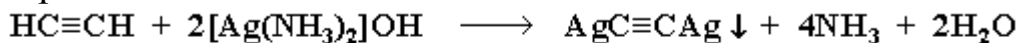
Алкины с концевой тройной связью являются С-Н кислотами (сильнее чем аммиак и алкены, но слабее, чем спирты) которые с очень сильными основаниями могут образовывать соли — алкиниды:

Ацетилен и его гомологи с концевой тройной связью R-C≡C-H (алкины-1) вследствие полярности связи C(sp)-H проявляют слабые кислотные свойства: атомы водорода могут замещаться атомами металла. При этом образуются соли – *ацетилениды*:



Ацетилениды щелочных и щелочноземельных металлов используются для получения гомологов ацетилена.

При взаимодействии ацетилена (или R-C≡C-H) с аммиачными растворами оксида серебра или хлорида меди (I) выпадают осадки нерастворимых ацетиленидов:



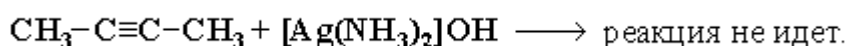
Образование белого осадка ацетиленида серебра (или красно-коричневого – ацетиленида меди RC≡CCu) служит **качественной реакцией** на концевую тройную связь.

Ацетилениды разлагаются при действии кислот:

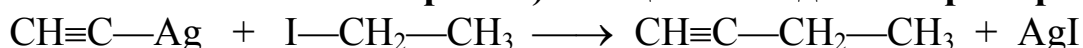


В сухом состоянии ацетилениды тяжелых металлов чувствительны к ударам и легко взрываются.

Если тройная связь находится не на конце цепи, то кислотные свойства отсутствуют (нет подвижного атома водорода) и ацетилениды не образуются:

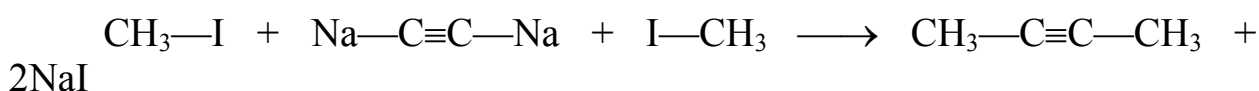


Действие галогенпроизводных на ацетилениды. Удобный способ получения гомологов ацетилена – действие галогенпроизводных (галогеналкилов и галогенариллов) на ацетилениды. Например:



моносеребряный
ацетиленид

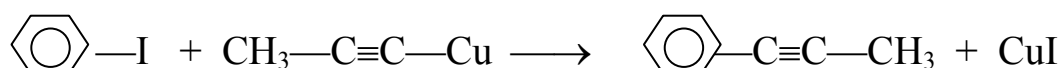
иодистый
этил



иодистый
метил

динатриевый
ацетиленид

иодистый
метил



Этот метод дает возможность переходить от простых ацетиленовых углеводородов к более сложным.

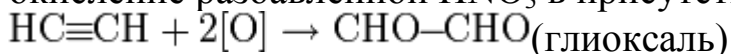
Реакции окисления

а) Реакции окислительного присоединения

Алкины окисляются **более трудно чем алкены**, однако при контролируемом окислении можно сохранить С-С связь и получить в качестве продуктов реакции карбонильные соединения:

В качестве окислителя может выступать озон (с последующим восстановлением и гидролизом озонида), KMnO_4 в слабощелочной или нейтральной среде и некоторые другие вещества.

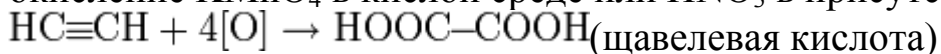
Ацетилен, в зависимости от окислителя может давать три продукта: окисление разбавленной HNO_3 в присутствии PdCl_2 и NaNO_2 .



окисление KClO_3 в субстрате вода+диэтиловый эфир.



окисление KMnO_4 в кислой среде или HNO_3 в присутствии PdCl_2 .



$$2\text{HC}\equiv\text{CH} + 4\text{CO} + 4\text{ROH} \rightarrow 2\text{ROCOCH}=\text{CHCOOR} + 2\text{H}_2\text{O}$$

1. Ацетилен и его гомологи окисляются перманганатом калия с расщеплением тройной связи и образованием карбоновых кислот:



кислота

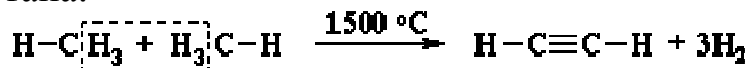
$$3\text{CH}\equiv\text{CH} + 8\text{KMnO}_4 \longrightarrow 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$$

Калия

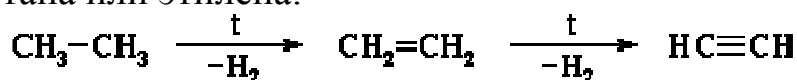
$$2\text{HC}\equiv\text{CH} + 5\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Q}$$

Получение алкинов

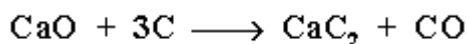
1. Пиролиз метана:



2. Пиролиз этана или этилена:


$$\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2$$

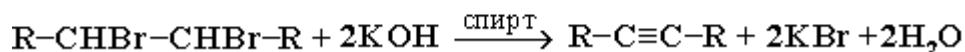
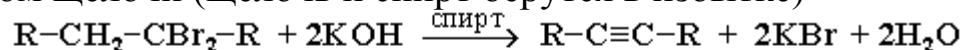
Карбид кальция образуется при нагревании смеси оксида кальция CaO (жженой извести) и кокса до 2500 °C:



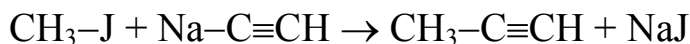
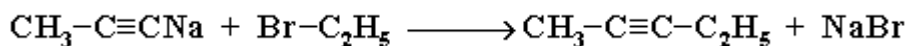
Вследствие большой энергоемкости этот метод экономически менее выгоден.

Для синтеза *гомологов ацетилена* применяют следующие методы:

1) дегидрогалогенирование дигалогеналканов спиртовым раствором щелочи (щелочь и спирт берутся в избытке)



2) удлинение цепи (алкилирование ацетиленидов) при действии на ацетилениды алкилгалогенидами



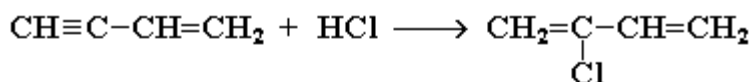
йодметан

пропин-1

Применение

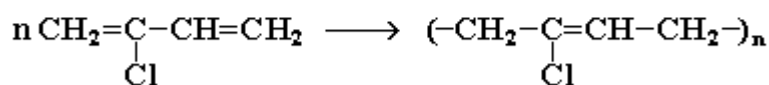
Наибольшее практическое значение имеют ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$ и винилацетилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (бутен-3-ин-1).

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



Хлоропрен

(2-хлорбутадиен-1,3)



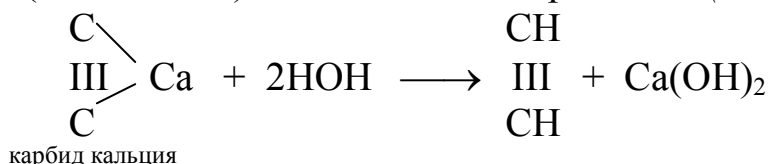
Полихлоропрен

Ацетилен. Представляет собой бесцветный горючий и взрывоопасный газ; $T_{\text{кип.}}$ $-83,6^\circ\text{C}$. Теплота сгорания 48116 Кдж/моль; 1 объем C_2H_2 растворяется в 1 объеме воды при 20°C . Температура самовоспламенения 335°C ; нижний предел воспламенения 2,5 % объемных, верхний предел воспламенения в воздухе зависит от энергии источника зажигания. Ацетилен разлагается с большим выделением тепла и, при определенных условиях, со взрывом. Для предупреждения взрыва при аварийном истечении ацетилена и тушения факела в

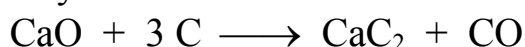
закрытых объемах минимальная концентрация CO_2 57 % объемных, азота – 70 % объемных.

В чистом виде почти не имеет запаха; неприятный запах технического ацетилена обусловлен наличием в нем примесей. На воздухе ацетиле горит сильно коптящим пламенем.

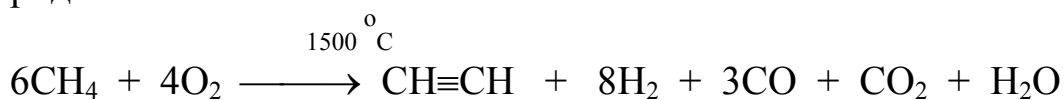
В технике громадное количество ацетилена получают действием воды на карбид (ацетиленид) кальция CaC_2 по реакции (Велер, 1862г.):



В свою очередь карбид кальция получают в электрических печах из негашеной извести и угля:



Очень важным современным методом получения ацетилена является термоокислительный крекинг метана, входящего в состав природных газов (при температуре свыше 1500 °С). Теплота выделяется при сгорании метана в присутствии недостаточного количества кислорода:



Ацетилен является ценным исходным веществом для многих промышленных синтезов. Из него по реакции Кучерова получают уксусный альдегид, который затем переводят либо в уксусную кислоту, либо в этиловый спирт. Ацетилен служит исходным материалом для получения особого вида синтетического каучука (полихлоропренового), пластмасс, из него получают различные растворители; он может быть исходным веществом для синтеза ароматических углеводородов и т.п. Все эти крайне разнообразные и ценные продукты, главным образом, получают через ацетилен из весьма доступного сырья – извести и угля или из метана природного газа.

Ацетилен широко применяли для освещения; с этой целью использовали специальные горелки, в которых происходило хорошее смешение ацетилена с воздухом и получалось яркое пламя. Если в пламя горящего ацетилена вдувать кислород, то достигается высокая температура, при которой плавятся металлы. На этом основано применение ацетилена для автогенной сварки.

Ацетилен очень опасен в обращении. С воздухом или с кислородом образует гремучую смесь (1 объем ацетилена и 2,5 объема

кислорода); сильно взрывчаты ацетилениды серебра и меди. Для работы ацетилен, получив его тем или иным способом, либо сразу же пускают в реакцию, либо предварительно набирают в стальные баллоны, в которых его растворяют в ацетоне под давлением 12-15 атмосфер.

Ацетилен используется для получения самых разнообразных веществ:

