

7. АЛКИНЫ

Алкины - углеводороды, имеющие в своей молекуле тройную связь. Общая формула алкинов - C_nH_{2n-2} ($n \geq 2$). Простейший алкин ацетилен. Для них характерны 2 вида изомерии - изомерия положения тройной связи и изомерия углеродного скелета. Цис-транс-изомерия у алкинов отсутствует.

7.1. Гомологический ряд алканов. Изомерия.

$CH \equiv CH$ - ацетилен (этин); $CH_3-C \equiv CH$ - метилацетилен (пропин)

$CH_3-CH_2-C \equiv CH$ - бутин-1 (этилацетилен) $CH_3-C \equiv C-CH_3$ - диметилацетилен (бутин-2)

$CH_3-CH-C \equiv CH$ - 3-метилбутин-1 (изопропилацетилен).
 CH_3

Общая формула алкинов совпадает с общей формулой алкадиенов, поэтому алкины и алкадиены являются межклассовыми изомерами. При названии алкинов нумерацию цепи начинают с того конца, ближе к которому находится тройная связь. Алкины, содержащие до 4 атомов углерода - газы, начиная с углеводородов с 5 атомами углерода - жидкости, начиная с $C_{16}H_{30}$ - твердые тела.

7.2. Строение молекулы алкинов

Атомы углерода при тройной связи находятся в состоянии sp-гибридизации и имеют два гибризованных электрона, которые образуют две σ -связи. Одна σ -связь соединяет атомы углерода (sp-sp-связь), вторая - атомы углерода и водорода (sp-s-связь). Эти связи располагаются на одной линии под углом 180° . Две π -связи между атомами углерода образуются негибризованными p-электронами. Таким образом, тройная связь является комбинацией одной σ - и двух π -связей. Длина тройной связи значительно меньше как ординарной связи, так и двойной связи и составляет 0,120 нм.

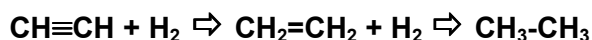
7.3. Химические свойства

Химические свойства алкинов обусловлены наличием тройной связи. Типичными для ацетилена и его гомологов являются реакции электрофильного **присоединения** (реакции гидрирования, галогенирования, гидрогалогенирования, гидратации, окисления, полимеризации). Особенностью ацетилена и других алкинов, имеющих концевую тройную связь, является их способность отщеплять протон (**кислотные свойства**) под действием оснований, вследствие сильной поляризации связи $\equiv C-H$.

А. Реакции присоединения

Реакция присоединения к алкинам идет ступенчато. На первой стадии идет присоединение к тройной связи с образованием двойной связи, на второй - присоединение к двойной связи с образованием насыщенного соединения.

1. Гидрогенизация (на никелевом или палладиевом катализаторе).



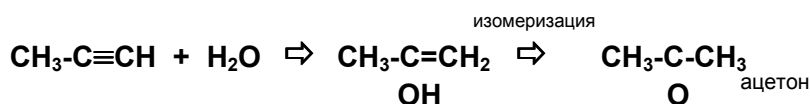
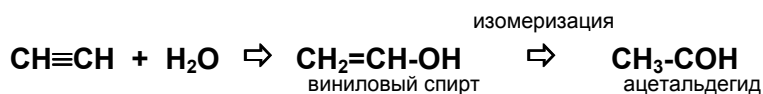
2. Галогенирование (например реакция обесцвечивание бромной воды).



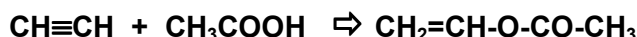
3. Гидрогалогенирование При полном гидрогалогенировании алкинов соблюдается правило Марковникова. Так, например, при в хлорвиниле атом водорода присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода и образуется 1,1-дихлорэтан, а не 1,2-дихлорэтан. Аналогично идет гидрогалогенирование метилацетилен.



4. Гидратация ацетилен (реакция Кучерова) идет при пропускании ацетилен в воду, в которой содержится соль двухвалентной ртути и серная кислота. Сначала образуется нестойкое соединение - виниловый спирт, который тут же изомеризуется до уксусного альдегида. Гомологи ацетилен также способны присоединять воду.



5. Присоединение уксусной кислоты в присутствии фосфорной кислоты. Образующийся винилацетат служит сырьем для производства поливинилацетата - основного компонента известного клея ПВА.

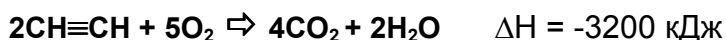


Б. Реакции окисления

1. Ацетиленовые углеводороды **легко окисляются** при действии обычных окислителей, а при энергичном окислении разрываются по месту тройной связи. Так, ацетилен окисляется раствором перманганата калия до щавелевой кислоты (оксалата калия).



2. Горение - огромное количество тепла, выделяющееся при сгорании ацетилен в кислороде, позволяет проводить резание и сваривание металлов.



В. Реакции полимеризации

1. Димеризация идет в присутствии хлорида меди (I). Образующийся винилацетилен служит сырьем для получения хлоропрена. Винилацетилен способен к дальнейшей полимеризации и присоединяя молекулу ацетилен образует дивинилацетилен.

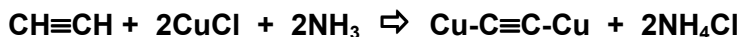


2. Тримеризация - объединение 3-х молекул ацетилен с образованием бензола



Г. Реакции замещения

1. В отличие от этана и этилена, ацетилен имеет кислотные свойства. Атом водорода при углероде с тройной связью способен замещаться на атом металла. Так при пропускании ацетилена через аммиачный раствор нитрата серебра выпадает белый осадок ацетиленида серебра, аммиачный раствор хлористой меди дает красный осадок ацетиленида меди. Ацетилениды легко взрываются при ударе или нагревании. К ацетиленидам относится и карбид кальция CaC_2 .

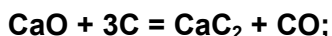
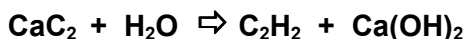


Ацетилениды разрушаются кислотами



7.4. Получение алкинов (на примере ацетилена)

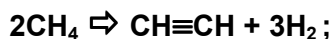
1. Разложением **карбида кальция** водой. Это один из основных способов получения ацетилена. В промышленности карбид кальция получают совместным прокаливанием оксида кальция или кальция с углем.



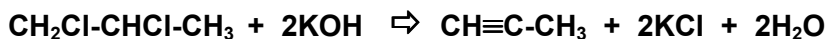
2. Разложением **ацетиленидов** кислотами.



3. Термическим крекингом **метана** или его ближайших гомологов **этана и пропана** при высокой температуре ($1200 - 1500^\circ$). Основной способ получения ацетилена.



4. Дегидрогалогенированием **дигалогенпроизводных алканов**, содержащих галогены у одного или у соседних атомов углерода, путем нагревания со спиртовым раствором щелочи. Этим путем получают не только ацетилен, но и его гомологи.



7.5. Применение ацетилена

1. В качестве топлива при резке и сваривании металлов
2. Производство ацетальдегида, а из него уксусную кислоту и этанол.
3. Производство хлорвинила сырья для получения медицинского полимера - полихлорвинила.
4. Производство винилацетилена - сырья для получения хлоропренового каучука, поливинилацетата.