

## Глава 5. АЛКИНЫ

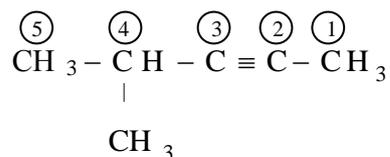
Алкинами или ацетиленовыми углеводородами называются соединения, содержащие в молекуле тройную (шестиэлектронную) связь ( $C \equiv C$ ) и относящиеся к группе непредельных алифатических углеводородов. Атомы углерода при тройной связи находятся в третьем валентном состоянии (*sp*-гибридизация).

### 5.1. Гомология, номенклатура и изомерия

Первым представителем алкинов является ацетилен  $H - C \equiv C - H$ . Общая формула гомологического ряда ацетиленовых –  $C_nH_{2n-2}$ . Формулы, названия и некоторые физические свойства первых членов ряда приведены в табл. 8.

Для Р. н. алкины рассматриваются как производные ацетилена, в молекуле которого один или оба водорода замещены радикалами.

Для наименования алкинов по М. н. наличие тройной связи в цепи обозначается заменой в названии алкана суффикса «ан» на суффикс «ин». Положение тройной связи в цепи указывается номером углерода, после которого она находится.



Р. н. метилизопропилацетилен)

М. н. [4-метилпентин-2]

Используются также названия радикалов с тройной связью: этинил –  $C \equiv CH$ ; пропаргил –  $CH_2 - C \equiv CH$ .

Т а б л и ц а 8

Ацетиленовые углеводороды

Название	Формула	Т пл., °С	Т кип., °С	Плотность, $d, \text{г/см}^3$
Ацетилен, [этин]	$HC \equiv CH$	–80,8	– 83,6	0,613 (– 80°С)
Метилацетилен, [пропин]	$CH_3 - C \equiv CH$	– 104,7	– 23,3	0,690 (– 40°С)
Этилацетилен, [бутин-1]	$CH_3 - CH_2 - C \equiv CH$	– 122,5	8,6	0,668 (0°С)
Диметилацетилен, [бутин-2]	$CH_3 - C \equiv C - CH_3$	– 28,0	27,2	0,693

Название	Формула	T пл., °C	T кип., °C	Плотность, d, г/см <sup>3</sup>
Пропилацетилен, [пентин-1]	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	- 98,0	39,7	0,695
Метилэтилацетилен, [пентин-2]	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$	- 101,0	55,5	0,712

Видов изомерии алкинов только два: изомерия C-скелета и различное положение тройной связи в цепи. Из табл. 8 видно, что положение тройной связи существенно влияет на температуру кипения. До C<sub>15</sub> алкины – жидкости, с C<sub>16</sub> – твердые вещества.

## 5.2. Химические свойства алкинов

### 5.2.1. Электронное строение

Тройная (шестиэлектронная) связь в алкине образована по схеме на рис. 11.  $\sigma$ -связи образованы перекрыванием  $sp$ -орбиталей, а две  $\pi$ -связи перекрыванием  $p$ -орбиталей, ориентированных вдоль параллельных осей (Y и Z, соответственно).

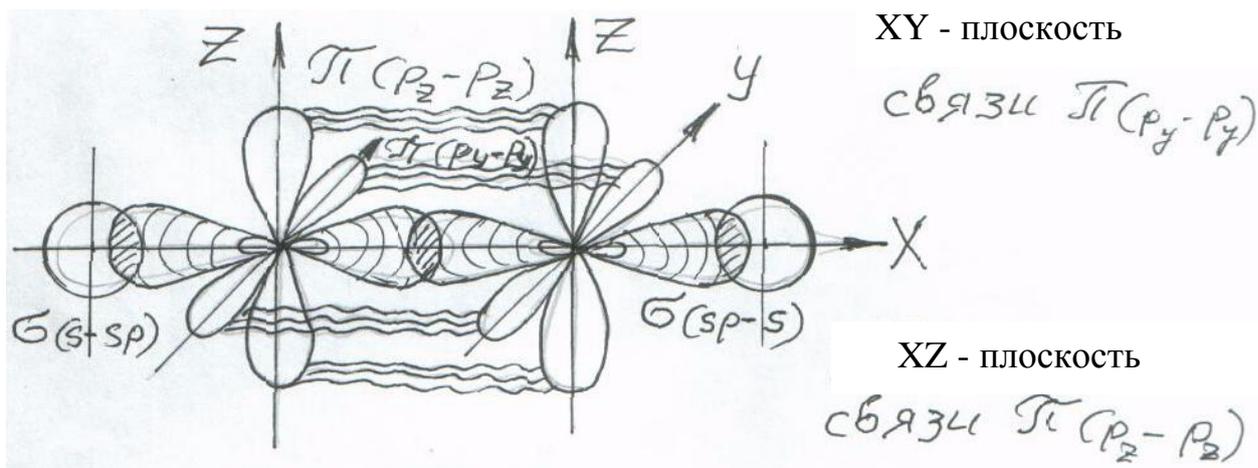


Рис. 11. Пространственное расположение орбиталей в молекуле ацетилена и схема образования связей ( $\pi$ -связи показаны волнистой чертой,  $\sigma$ -связи заштрихованы)

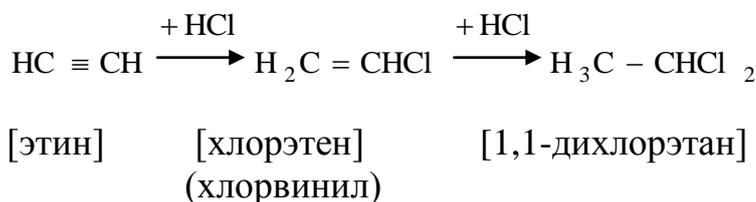
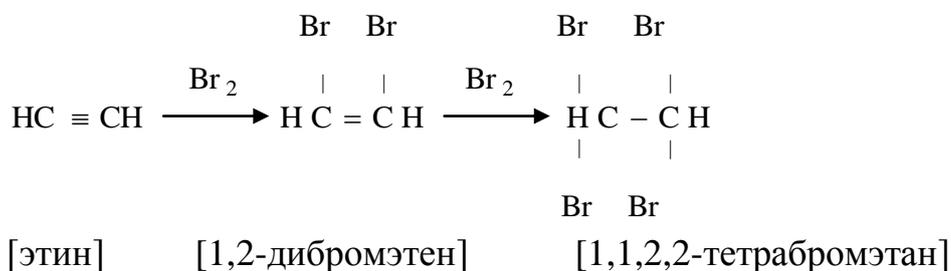
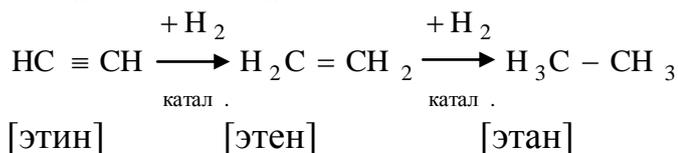
Молекула ацетилена имеет линейное строение (все четыре атома молекулы  $C_2H_2$  лежат на оси X).

Алкины способны вступать в реакции присоединения, окисления, полимеризации и замещения.

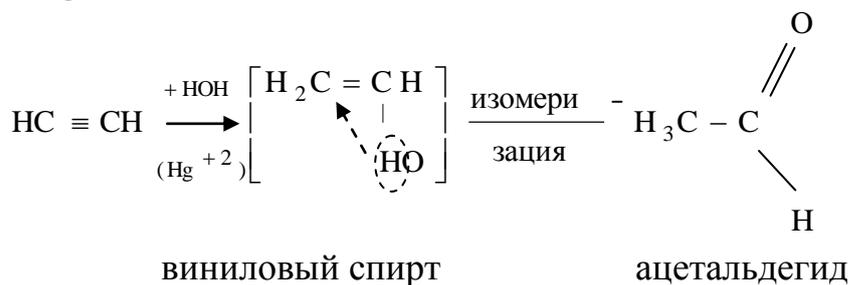
### 5.2.2. Реакции присоединения

Как сильно ненасыщенные, алкины легко присоединяют водород, галогены и молекулы типа  $HX$  (последние с соблюдением правила Марковникова).

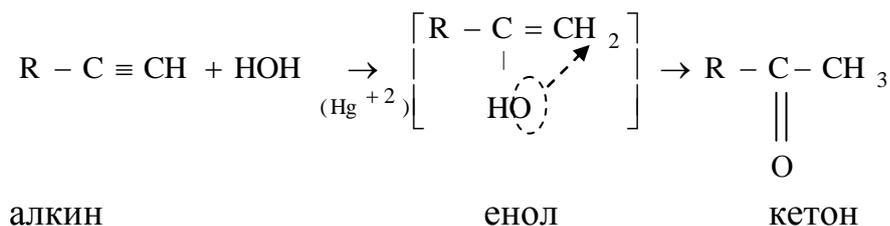
1. **Реакции присоединения** протекают ступенчато: с присоединением каждой пары атомов кратность связи уменьшается на единицу.



2. **Гидратация ацетиленовых** (реакция Кучерова 1881 г.) идет в присутствии солей  $Hg^{+2}$ :

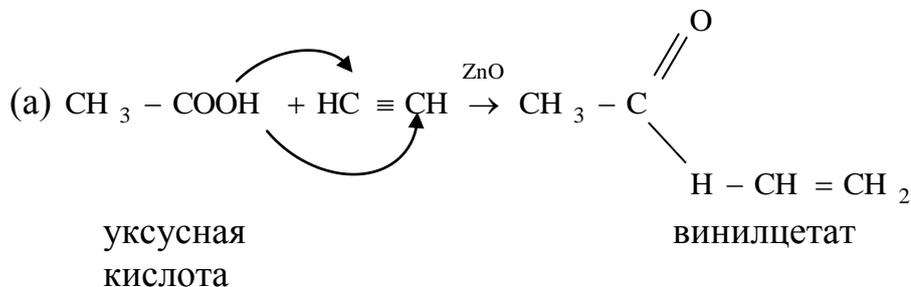


Гидратация гомологов ацетилена дает кетоны:

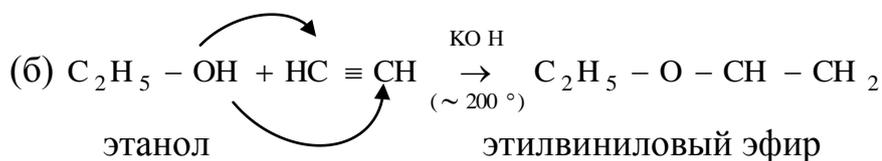


Спирты с гидроксилом у двойной связи неустойчивы и необратимо перегруппировываются в альдегиды или кетоны – п р а в и л о Э л ь т е к о в а А.П. (1846–1894)

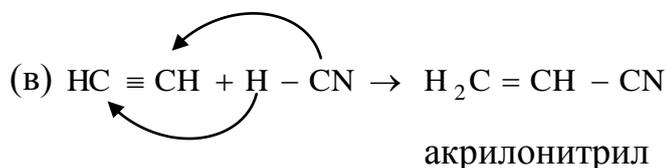
### 3. Присоединение органических кислот и спиртов



Продукт присоединения полимеризуется в клей ПВА.



Алкилвиниловые алкиды – мономеры для получения различных полимеров.



Продукт является мономером для получения полиакрилонитрила – синтетического волокна нитрона.

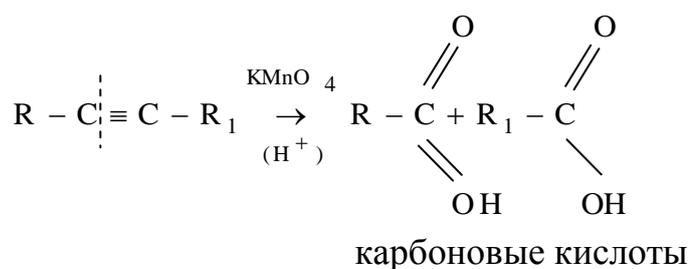
### 5.2.3. Окисление

а) Горит ацетилен, образуя пламя с температурой около 3000°C.



Образует с воздухом взрывоопасные смеси. Горит коптящим пламенем (избыток углерода).

б) Сильные окислители расщепляют тройную связь алкинов с образованием карбоновых кислот:

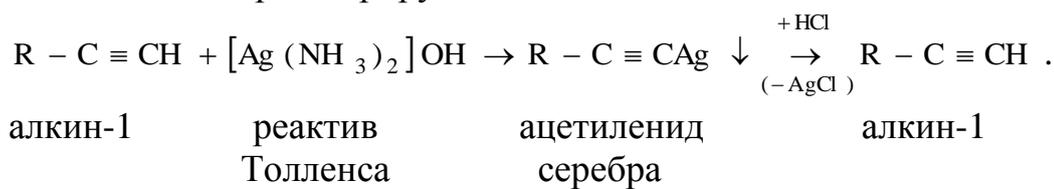


Обесцвечивание раствора  $\text{KMnO}_4$  является качественной реакцией на алкины (как и на алкены, и на диены) – тест на непредельность.

#### 5.2.4. Реакции ацетиленидного водорода

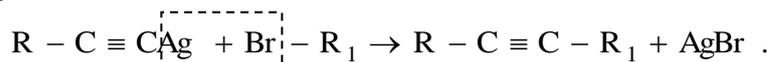
##### 1. Образование ацетиленидов металлов.

Атом водорода в алкинах-1 обладает повышенной подвижностью и способен в присутствии сильных оснований отщепляться в виде протона и замещаться на ион металла. Образующиеся продукты замещения – ацетилениды металлов – выпадают в осадок, могут быть выделены, а действием раствора  $\text{HCl}$  исходный алкин регенерируется:



Аналогично протекает такая реакция с аммиачным раствором  $\text{CuCl}$ .

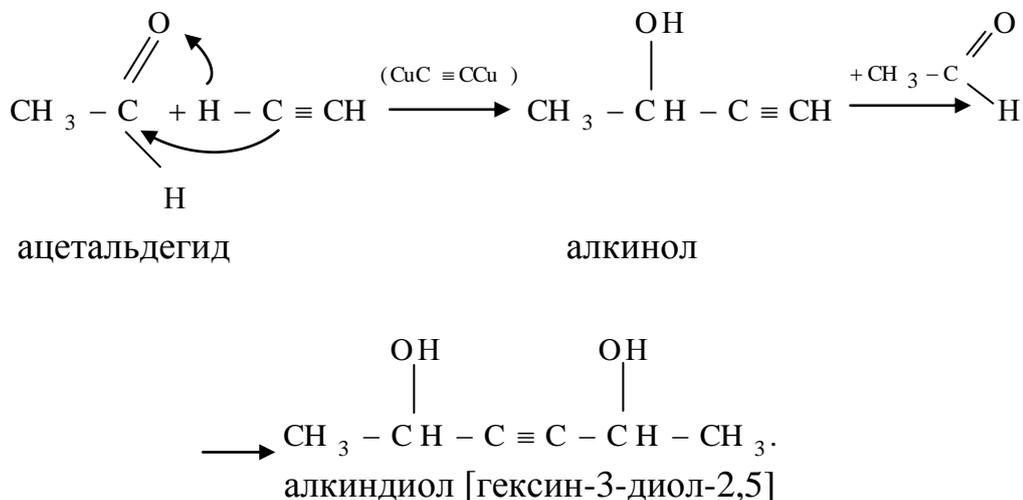
Ацетилениды серебра и меди (1) применяются для разнообразных синтезов, например:



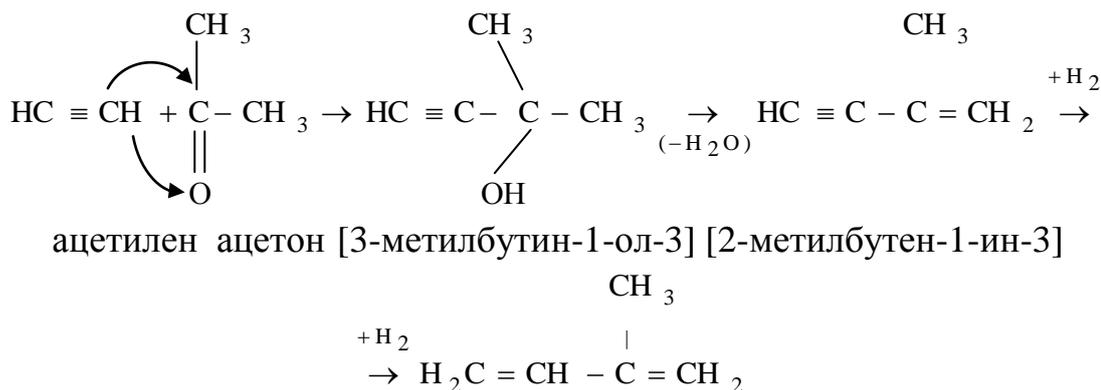
В сухом виде ацетилениды  $\text{Me}$  взрываются от удара.

##### 2. Присоединение ацетилена:

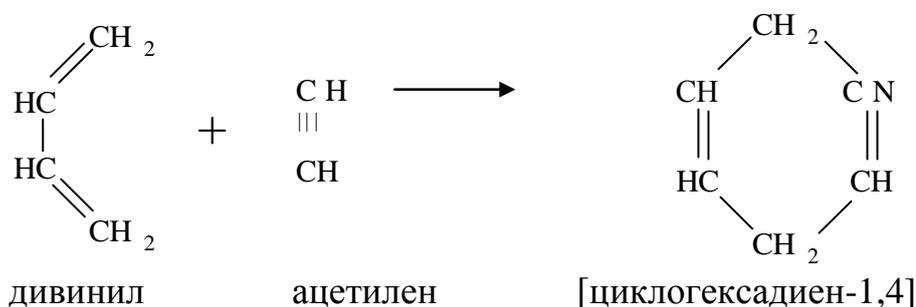
(а) к оксосоединениям – синтезы А.Е. Фаворского (1860–1945)



Один из примеров промышленного применения синтеза Фаворского – получение изопрена из ацетилена и ацетона:



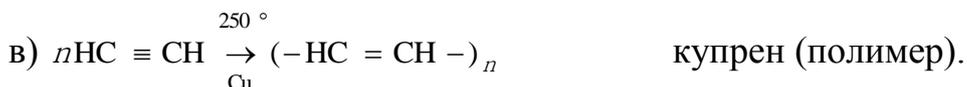
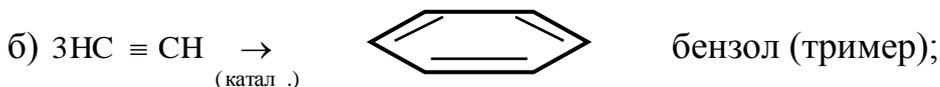
(б) к диенам (диеновые синтезы Дильса–Альдера)



### 5.2.5. Реакции полимеризации

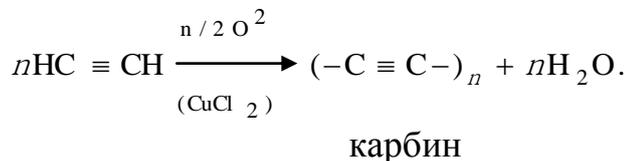


Присоединение HCl к винилацетилену дает хлоропрен  $\text{H}_2\text{C} = \text{CCl} - \text{CH} = \text{CH}_2$ , идущий на получение хлоропренового каучука.



Купрен – желтый аморфный порошок с очень низкой теплопроводностью; применяется в качестве теплоизоляционного материала.

(г) окислительная поликонденсация ацетилена объясняется повышенной подвижностью ацетиленидного водорода:



Карбин считают третьим (после графита и алмаза) аллотропным состоянием углерода. Выдерживает нагрев до 2500°C.

### 5.3. Получение алкинов

#### 1. Карбидный способ



карбид кальция

ацетилен

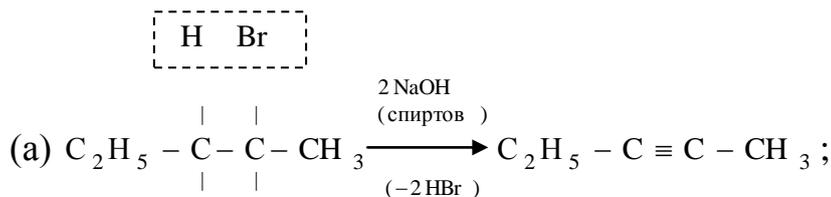
Реакция протекает энергично при стандартных условиях и широко используется в технике.

#### 2. Термический крекинг углеводородов.

Основное сырье – алканы (от метана до бутана включительно).

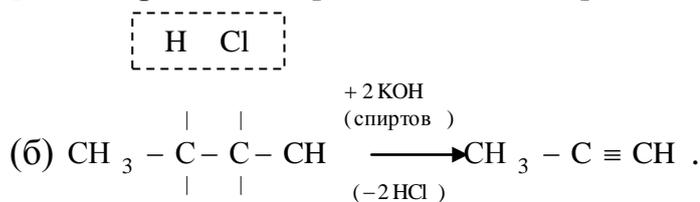


#### 3. Дегидрогалогенирование дегалогенидов



[2,3-дибромпентан]

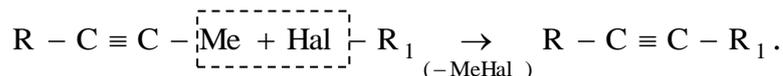
[пентин-2]



[1,1-дихлорпропан]

[пропин]

#### 4. Алкилирование ацетиленидов



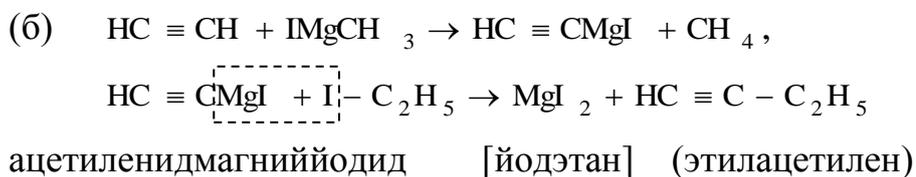
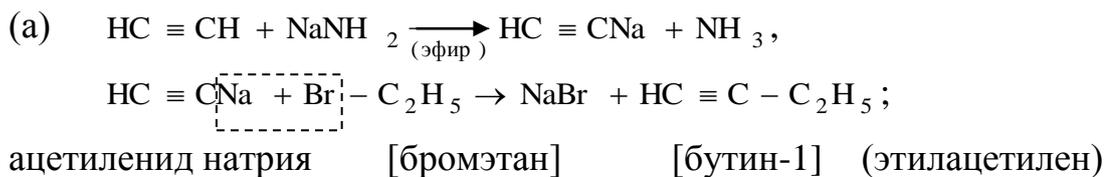
ацетиленид

галогенид

алкин

Так могут быть получены практически любые производные ацетилена.

Для получения гомологов ацетилена используют также амид натрия ( $\text{NaNH}_2$ ) и магний-органические реактивы Гриньяра (например,  $\text{CH}_3\text{MgI}$ ):



#### 5.4. Применение алкинов

Наиболее широко применяется ацетилен. Доступность и высокая реакционная способность сделали ацетилен важнейшим исходным сырьем для многочисленных промышленных синтезов.

Ацетилен идет на получение промежуточных продуктов, перерабатываемых далее в пластмассы (полихлорвинил, полиакрилонитрил, тефлон), в каучуки (дивиниловый, хлоропреновый). Через ацетилен получают уксусный альдегид и уксусную кислоту, этиловый спирт и эфиры.

Благодаря высокой температуре пламени ацетилен используется для резки и сварки металлов.