

Глава 5. АЛКИНЫ

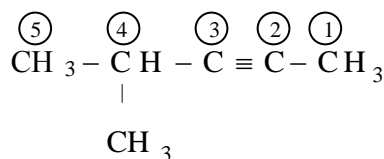
Алкинами или ацетиленовыми углеводородами называются соединения, содержащие в молекуле тройную (шестиэлектронную) связь ($C \equiv C$) и относящиеся к группе непредельных алифатических углеводородов. Атомы углерода при тройной связи находятся в третьем валентном состоянии (*sp*-гибридизация).

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 ³
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 C₁₅ алкины – жидкости, с C₁₆ – твердые вещества.

5.2. Химические свойства алкинов

5.2.1. Электронное строение

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

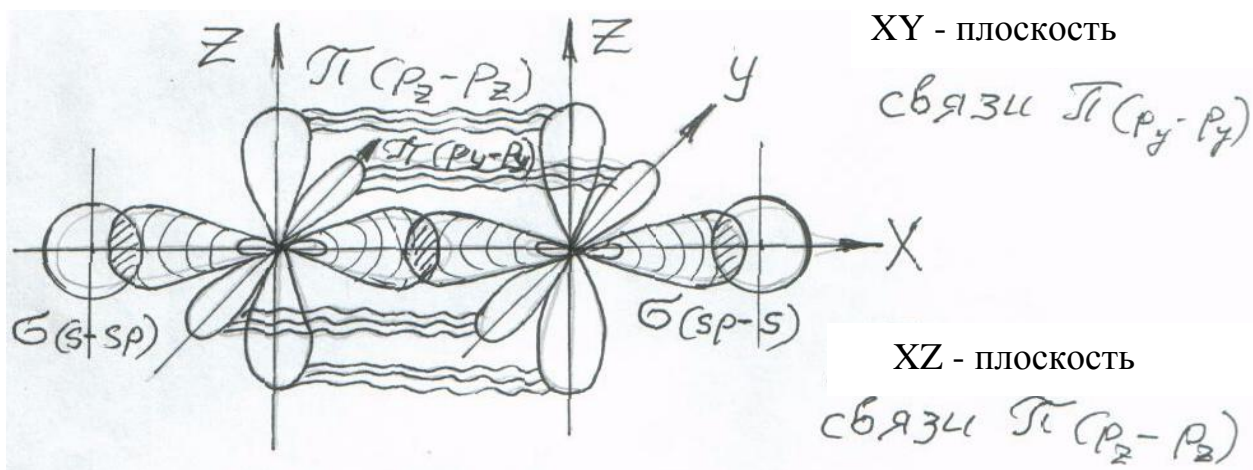


Рис. 11. Пространственное расположение орбиталей в молекуле ацетилена и схема образования связей (π -связи показаны волнистой чертой, σ -связи заштрихованы)

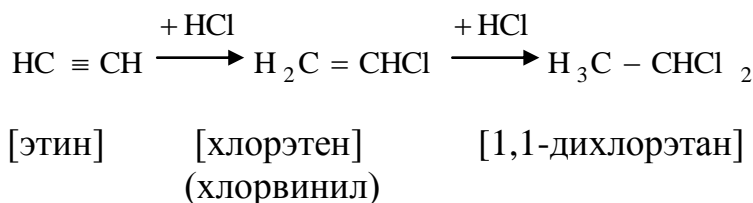
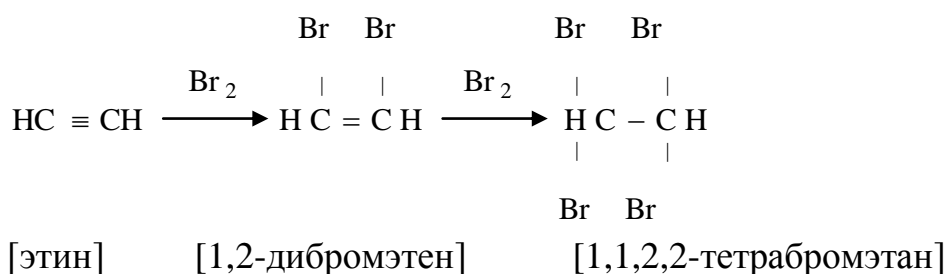
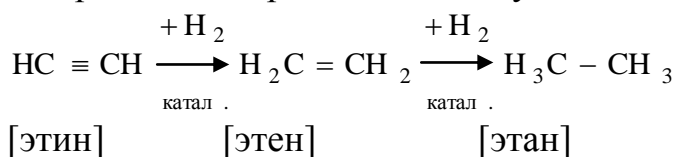
Молекула ацетилена имеет линейное строение (все четыре атома молекулы C_2H_2 лежат на оси X).

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

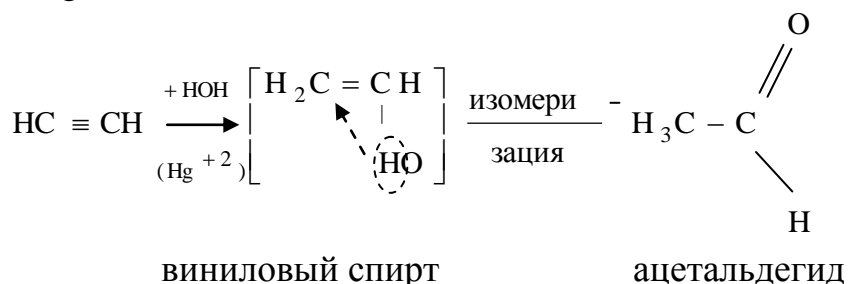
5.2.2. Реакции присоединения

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

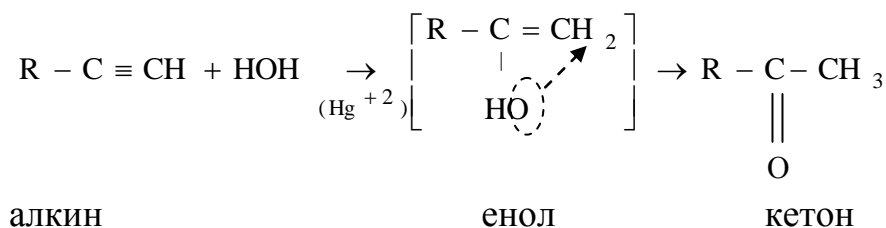
1. **Реакции присоединения** протекают ступенчато: с присоединением каждой пары атомов кратность связи уменьшается на единицу.



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

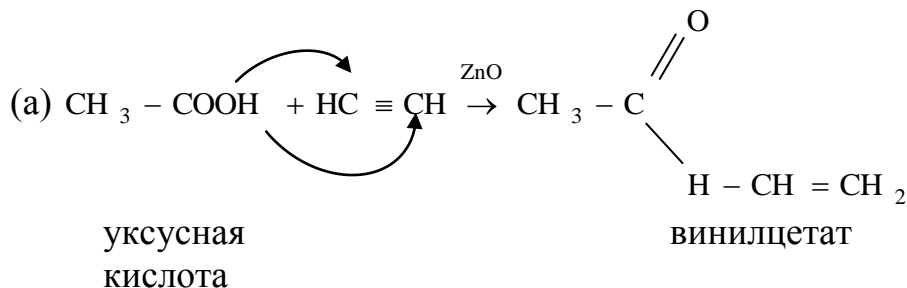


Гидратация гомологов ацетилена дает кетоны:

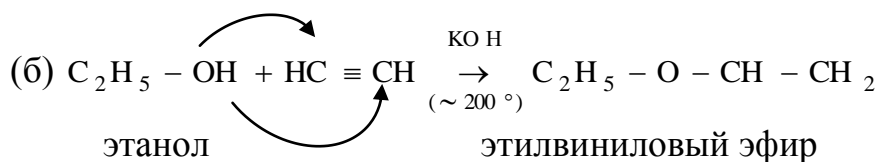


Спирты с гидроксилом у двойной связи неустойчивы и необратимо перегруппировываются в альдегиды или кетоны – п р а в и л о Э л ь т е к о в а А.П. (1846–1894)

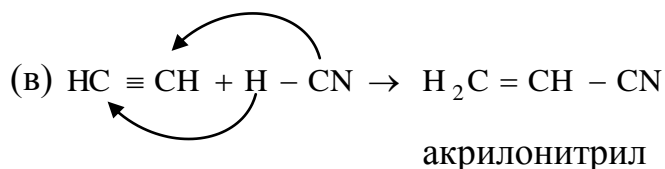
3. Присоединение органических кислот и спиртов



Продукт присоединения полимеризуется в клей ПВА.



Алкилвиниловые алкиды – мономеры для получения различных полимеров.



Продукт является мономером для получения полиакрилонитрила – синтетического волокна нитрона.

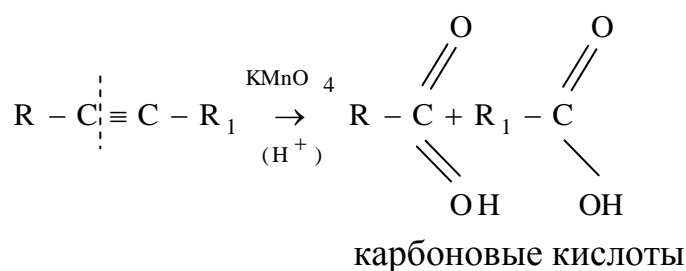
5.2.3. Окисление

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:

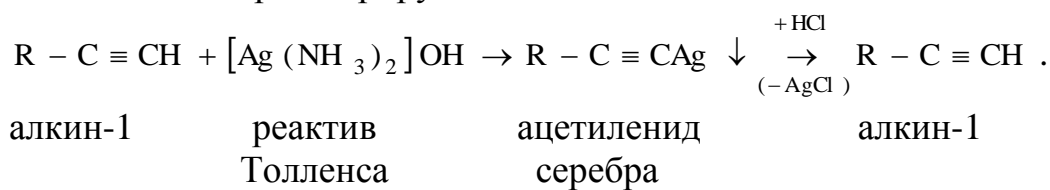


Обесцвечивание раствора KMnO_4 является качественной реакцией на алкины (как и на алкены, и на диены) – тест на непредельность.

5.2.4. Реакции ацетиленидного водорода

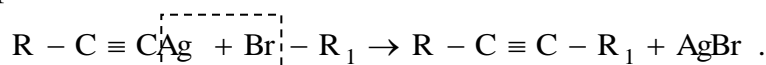
1. Образование ацетиленидов металлов.

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 HCl исходный алкин регенерируется:



Аналогично протекает такая реакция с аммиачным раствором CuCl .

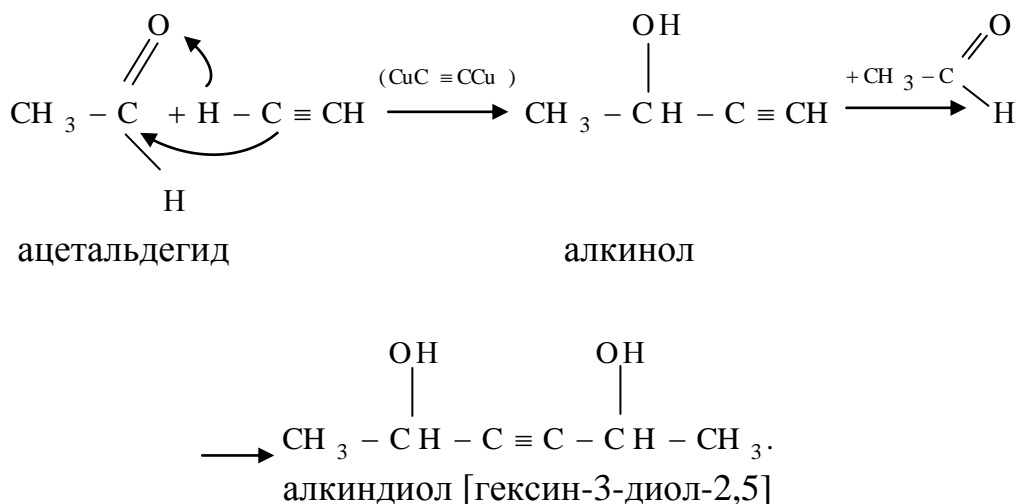
Ацетилениды серебра и меди (1) применяются для разнообразных синтезов, например:



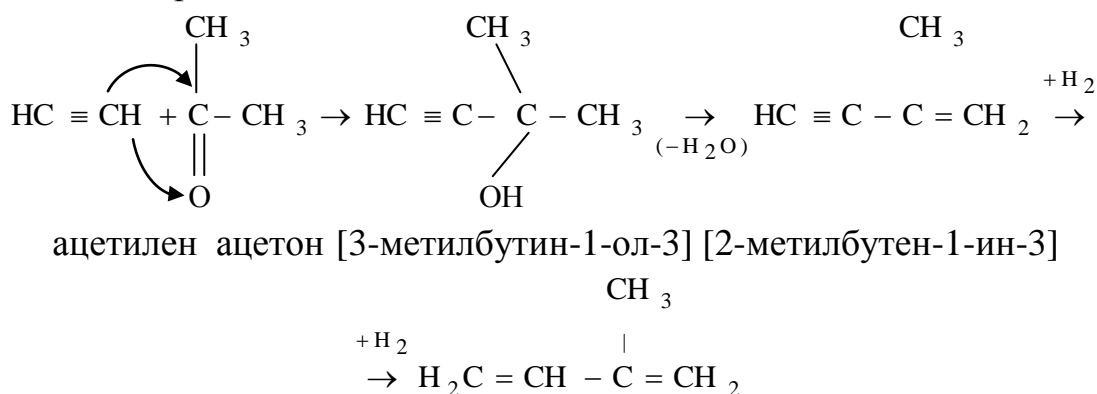
В сухом виде ацетилениды Me взрываются от удара.

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:



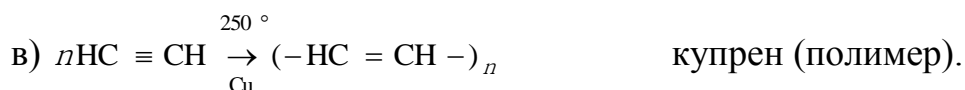
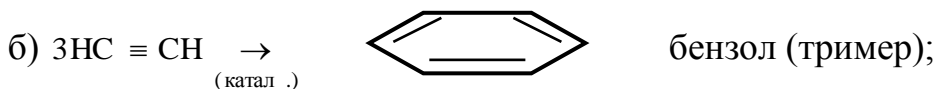
(б) к диенам (диеновые синтезы Дильса–Альдера)



5.2.5. Реакции полимеризации

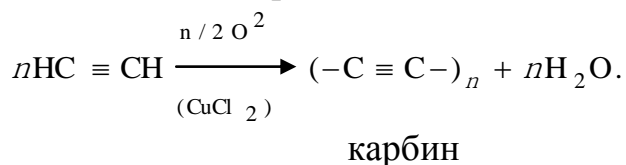


Присоединение HCl к винилацетилену дает хлоропрен $\text{H}_2\text{C} = \text{CCl} - \text{CH} = \text{CH}_2$, идущий на получение хлоропренового каучука.



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

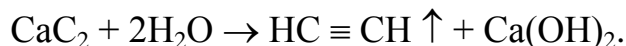
(г) окислительная поликонденсация ацетилена объясняется повышенной подвижностью ацетиленидного водорода:



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

5.3. Получение алкинов

1. Карбидный способ

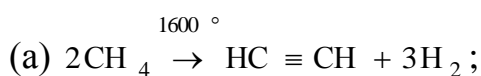


карбид кальция ацетилен

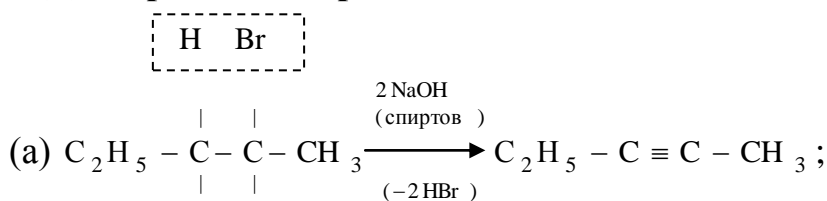
Реакция протекает энергично при стандартных условиях и широко используется в технике.

2. Термический крекинг углеводородов.

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

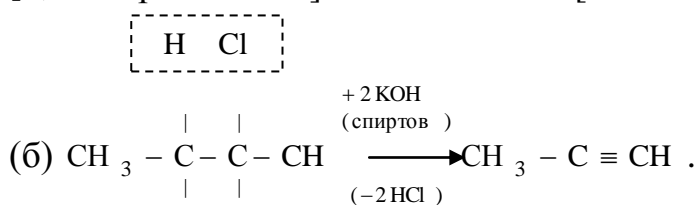


3. Дегидрогалогенирование дегалогенидов



[2,3-дибромпентан]

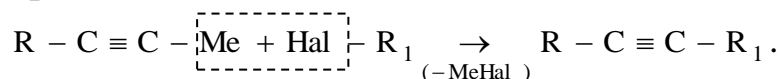
[пентин-2]



[1,1-дихлорпропан]

[пропин]

4. Алкилирование ацетиленидов



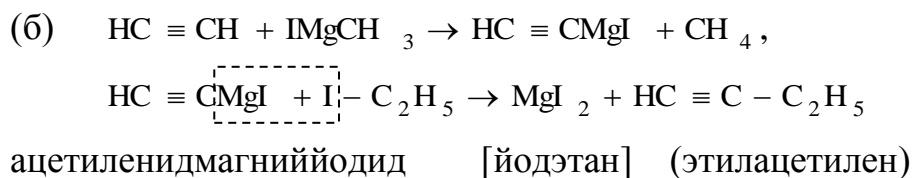
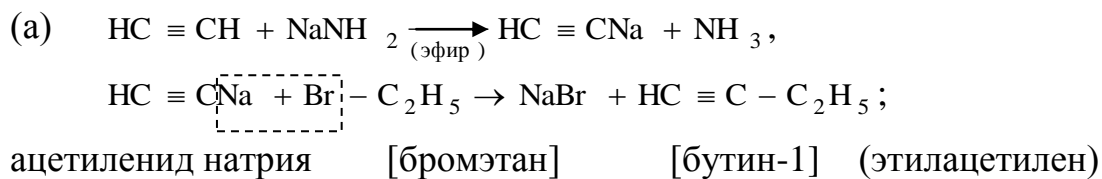
ацетиленид

галогенид

алкин

Так могут быть получены практически любые производные ацетилена.

Для получения гомологов ацетилена используют также амид натрия (NaNH_2) и магний-органические реактивы Гриньяра (например, CH_3MgI):



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.