

Органическая химия

Непредельные углеводороды

Алкины



УГЛЕВОДОРОДЫ



предельные

АЛКАНЫ



непредельные



АЛКЕНЫ



АЛКАДИЕНЫ

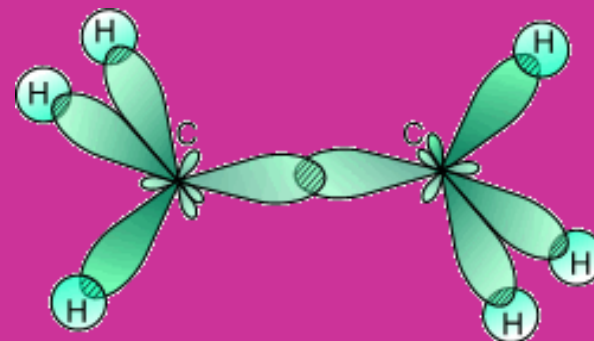
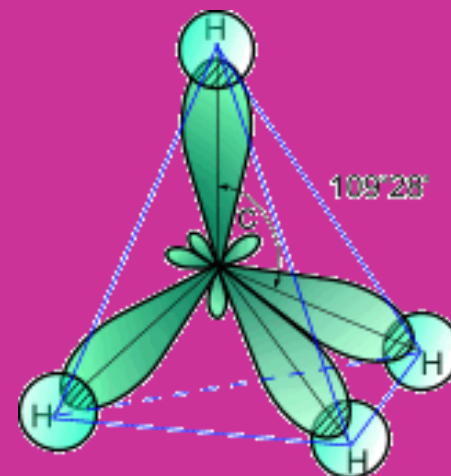
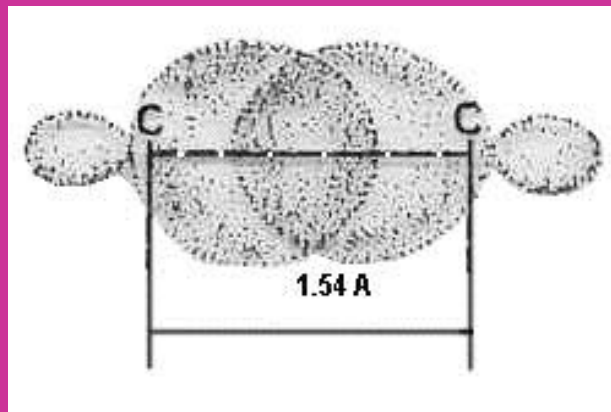
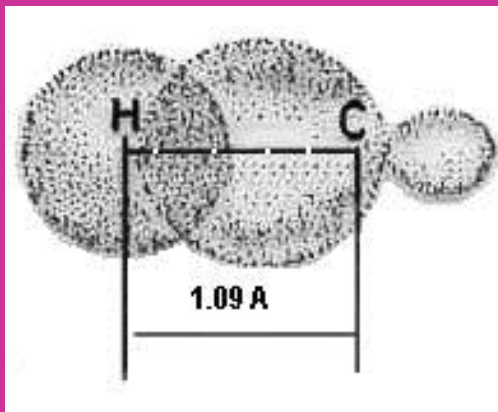


АЛКИНЫ

Алканы C_nH_{2n+2}

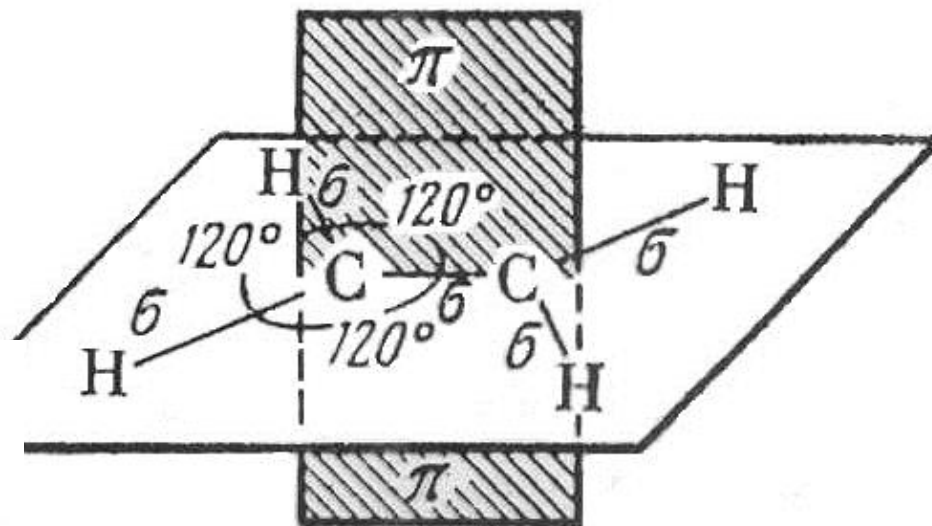
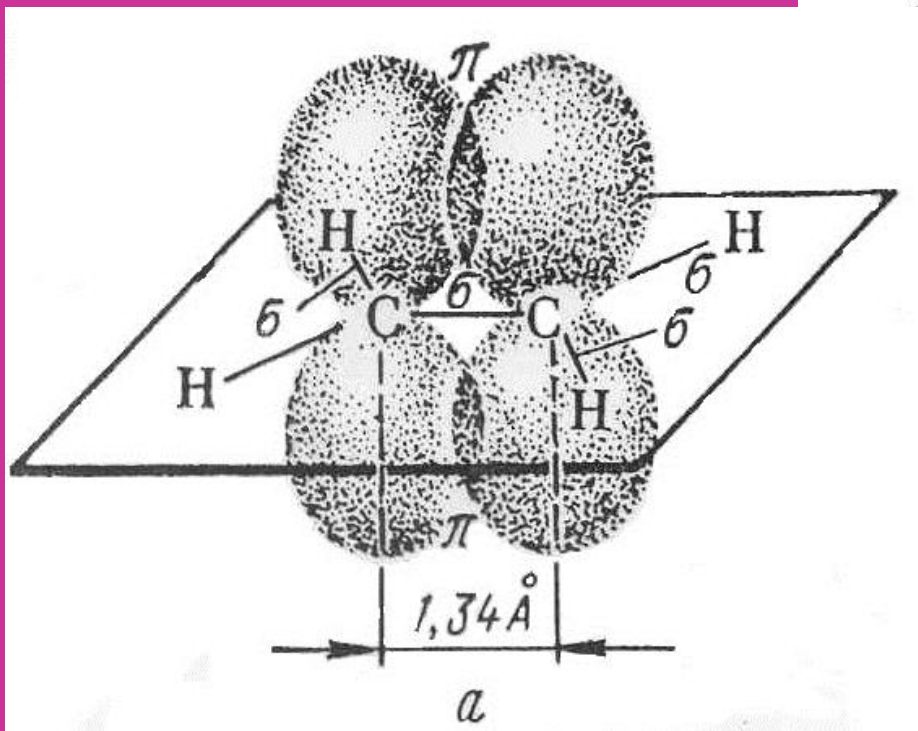
sp^3 -гибридизация

Длина C-C связи 1,54 Å
Длина C-H связи 1.10 Å
угол HCH 109°28'



Алкены C_nH_{2n} , $n > 2$

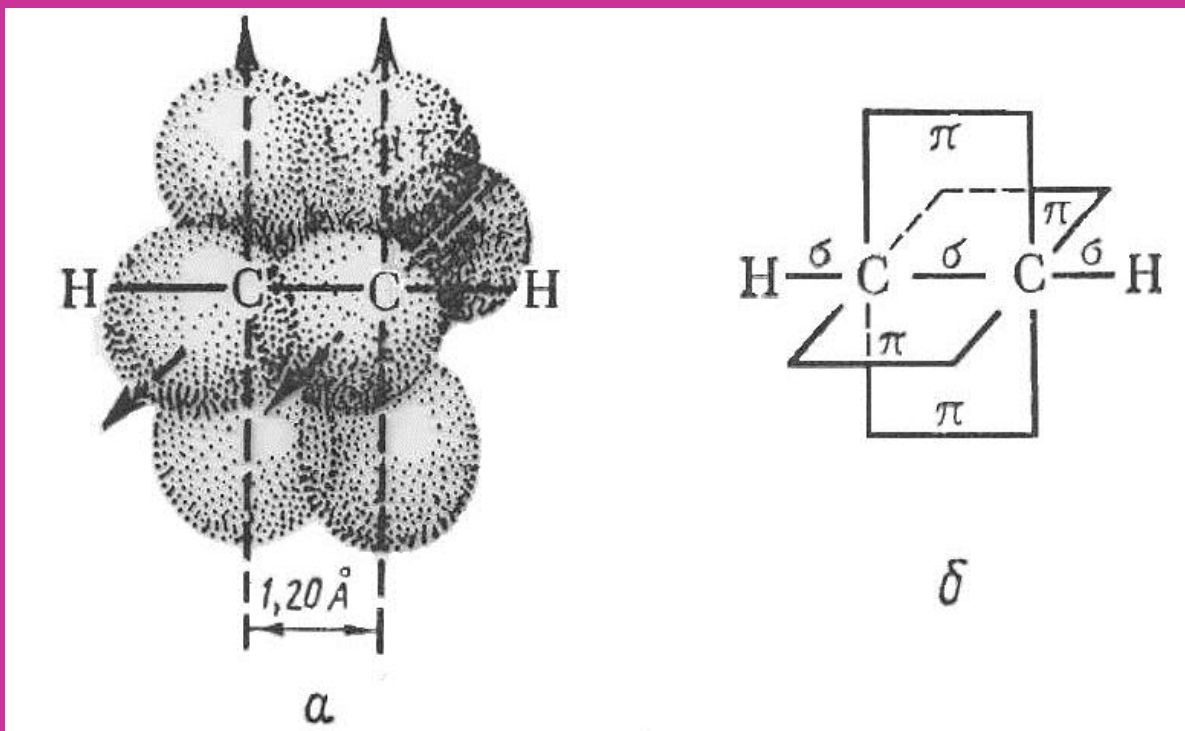
sp^2 -гибридизация



Длина C-C связи $1,34 \text{ \AA}$
Длина C-H связи 1.09 \AA
угол HCH 120°

Алкины C_nH_{2n-2} , $n > 2$

sp-гибридизация



Длина C-C связи 1,20 Å
Длина C-H связи 1.07 Å
угол HCH 180°

Гомологический ряд алкинов

C_2H_2 — Этин

C_3H_4 — Пропин

C_4H_6 — Бутин

C_5H_8 — Пентин

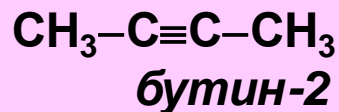
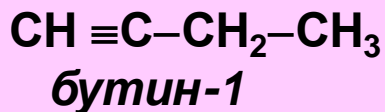
C_6H_{10} — Гексин

C_7H_{12} — Гептин

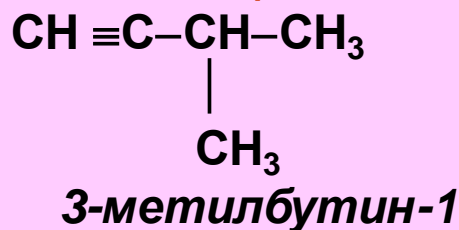
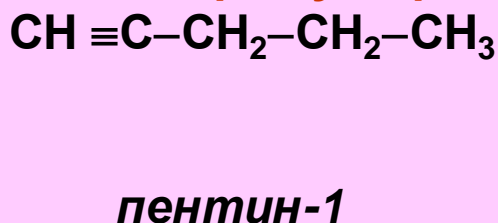
Изомерия

Структурная изомерия

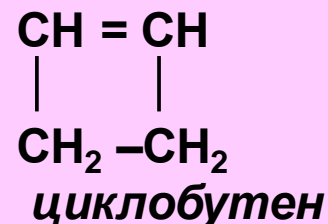
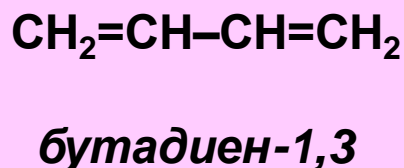
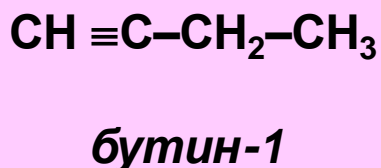
1. Изомерия положения тройной связи (начиная с C_4H_6)



2. Изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8)

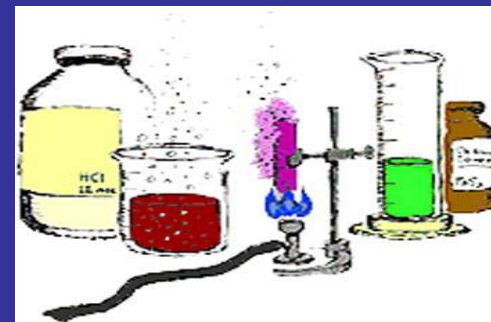


3. Межклассовая изомерия с алкадиенами и циклоалкенами, (начиная с C_4H_8)



Физические свойства

Алкины имеют специфический запах



Они лучше растворяются в воде, чем алканы и алкены

Хорошо растворимы в органических соединениях с низкой полярностью — бензоле, хлороформе, эфире и т.д.

Физические свойства

Название	Формула	$t^{\circ}\text{пл.}$ $^{\circ}\text{C}$	$t^{\circ}\text{кип.}$ $^{\circ}\text{C}$	d_4^{20}
Ацетилен	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	-80.8	-83.6	0.565 ¹
Метилацетилен	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$	-102.7	-23.3	0.670 ¹
Бутин-1	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH}$	-122.5	8.5	0.678 ²
Бутин-2	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	-32.3	27.0	0.691
Пентин-1	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	-98.0	39.7	0.691
Пентин-2	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	-101.0	56.1	0.710
3-Метилбутин-1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—	28.0	0.665

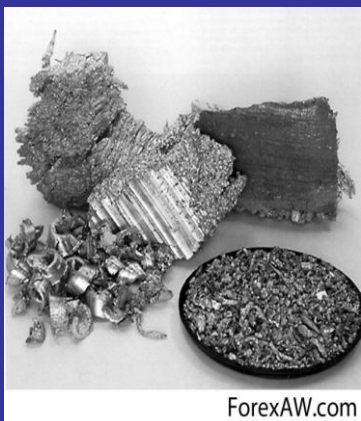
¹ При температуре кипения.

² При 0°C.

Температуры кипения и плавления алкинов, так же как и алкенов закономерно повышаются при увеличении молекулярной массы соединений

Методы получения

Гидролиз карбида кальция



В 1836 г. английский химик Э. Дэви получил бесцветный газ, горящий красноватым коптящим пламенем при действии воды на карбид кальция

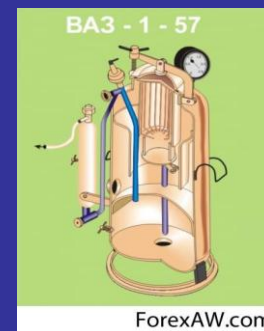


ForexAW.com



В промышленности ацетилен часто получают действием воды на карбид кальция (Ф. Вёлер, 1862 г.)

Разложение карбида кальция водой в специальных аппаратах — ацетиленовых генераторах

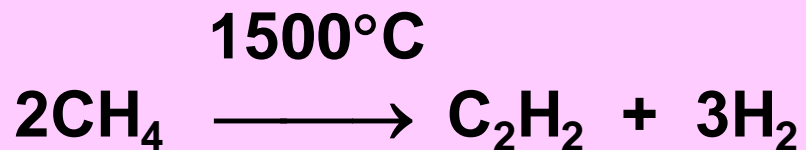


ForexAW.com

Методы получения

Термический крекинг метана

В 1868 г. М. Бертоло, пропуская через метан электрический разряд, обнаружил в смеси образующихся газов ацетилен



Методы получения

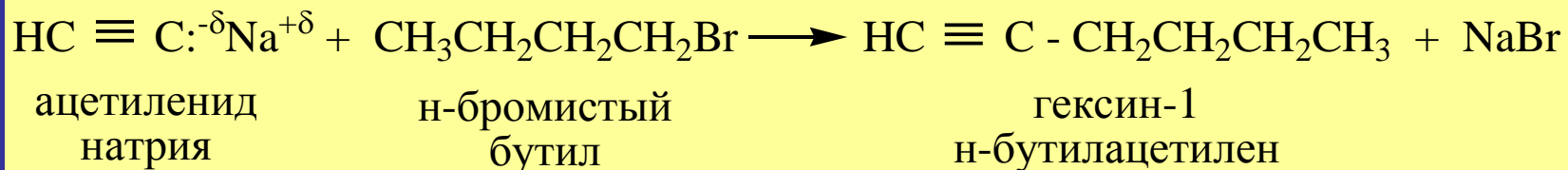
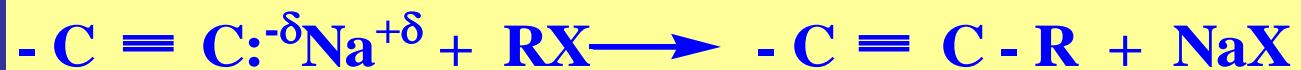
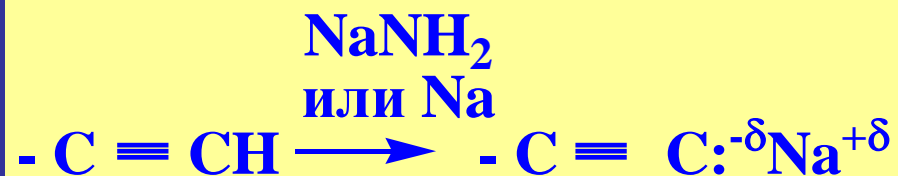
Дегидрогалогенирование vicинальных дигалогеналканов

В 60-х гг. XIX в. Молодым русским ученым М. Мясникову и В. Савичу удалось получить ацетилен взаимодействием 1,2-дибромэтана с кипящим спиртовым раствором KOH

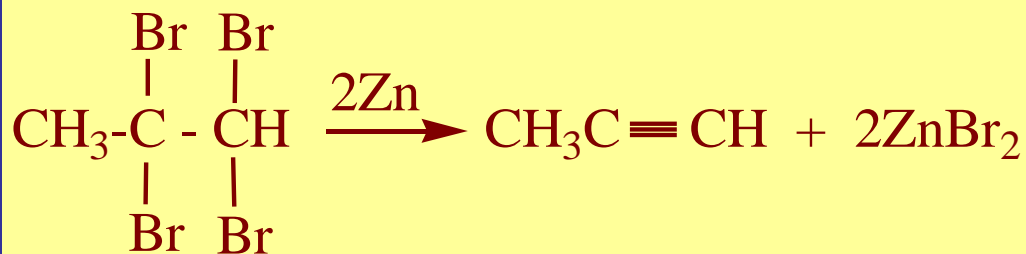


Методы получения

Реакция ацетиленидов натрия с первичными алкилгалогенидами



Дегалогенирование vicинальных тетрагалогеналканов



Химические свойства



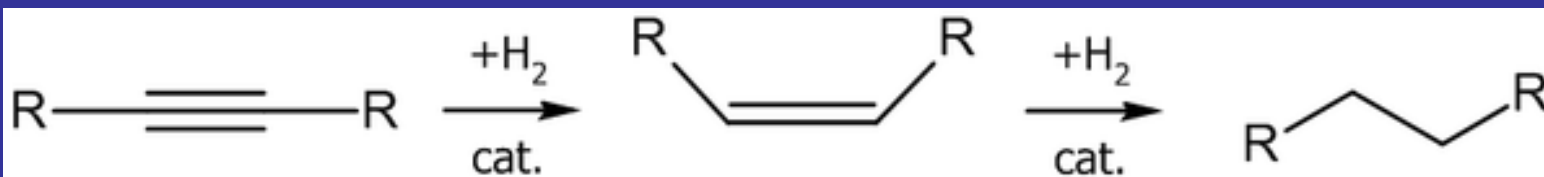
Химические свойства

Реакции присоединения

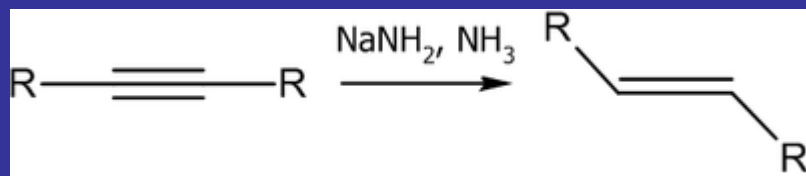
реакции присоединения



1. Селективное гидрирование алкинов



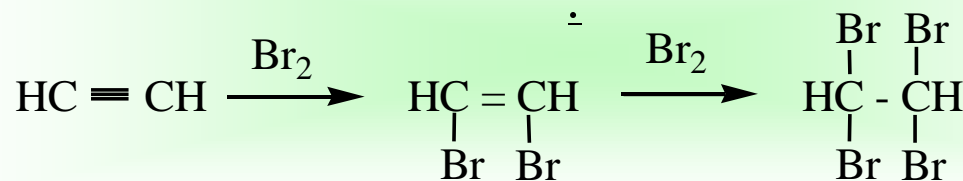
Гидрирование алкинов водородом на гетерогенных катализаторах, как правило, приводит к образованию *цис*-присоединения. Катализаторами гидрирования служат Ni, Pd, Pt, а также оксиды или комплексы Ir, Ru, Rh и некоторых других металлов. Для остановки реакции на стадии получения алкена используют катализаторы Линдлара (Pd/PbO/CaCO₃) или борид никеля.



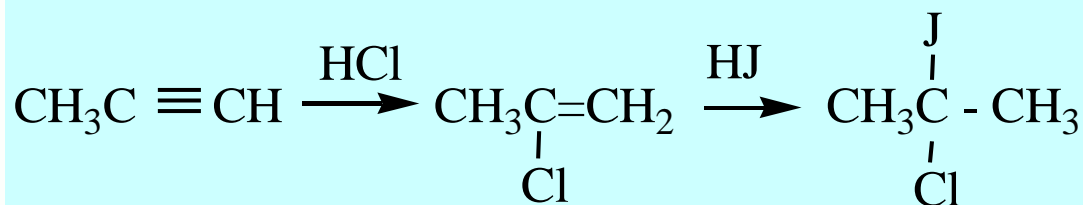
Гомогенное гидрирование проводят с амидом натрия в жидком аммиаке или алюмогидридом лития в тетрагидрофуране. В ходе реакции образуются *транс*-алкены.

Реакции присоединения

2. Присоединение галогенов (галогенирование)



3. Присоединение галогеноводородов (гидрогалогенирование)



1837-1904
В.В. Марковников

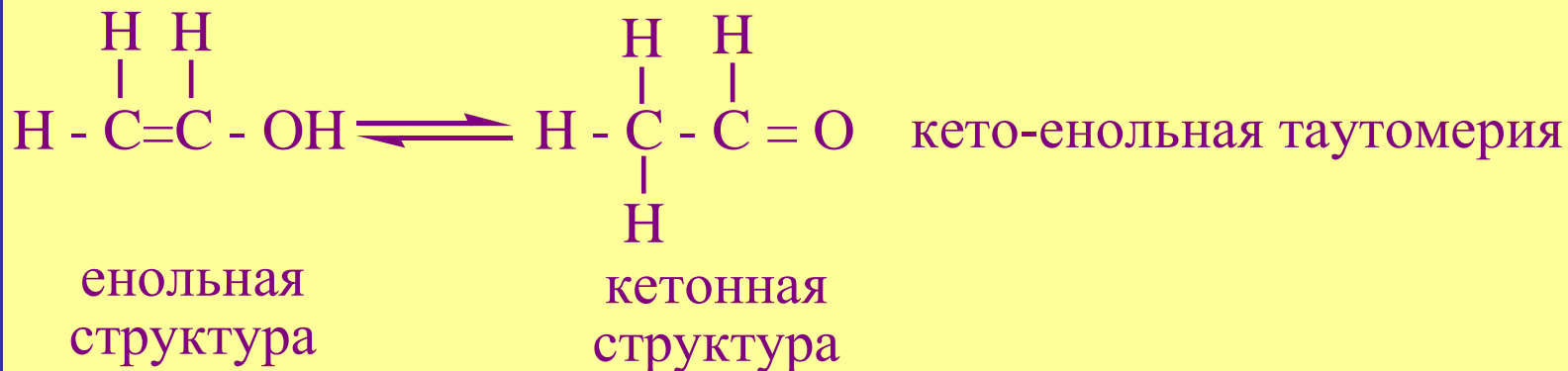
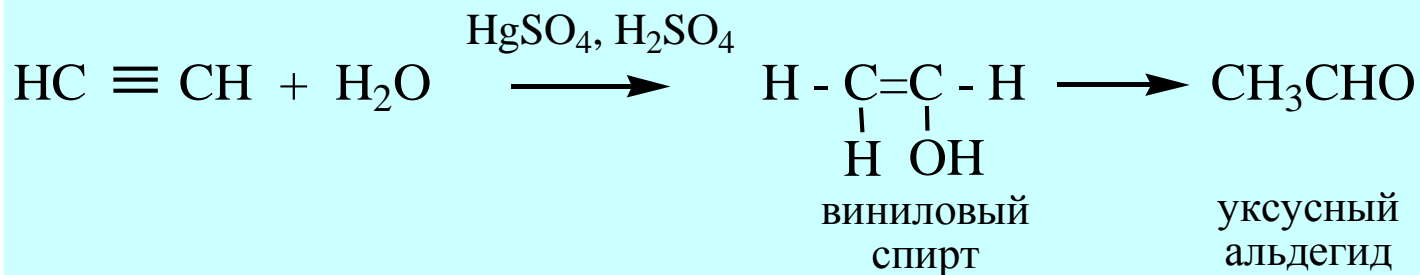
Реакции присоединения

4. Присоединение воды (*гидратация*)

Происходит по правилу Марковникова. Ацетилен образует альдегид, его гомологи – кетоны (*реакция М.Г. Кучерова*):



ForexAW.com



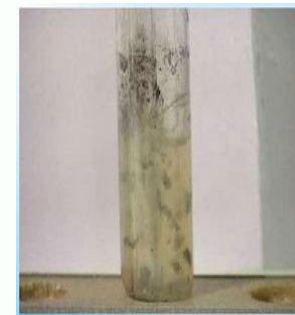
Реакции замещения

реакции замещения
 $R-C \equiv C-H$

5. Образование ацетиленидов тяжелых металлов



красно-бурый осадок



6. Образование ацетиленидов щелочных металлов



7. Образование магнийорганических соединений



Реакции замещения

реакции замещения
 $R-C \equiv C-H$

8. Присоединение ацетиленовых углеводородов к альдегидам и кетонам

Синтез Реппе



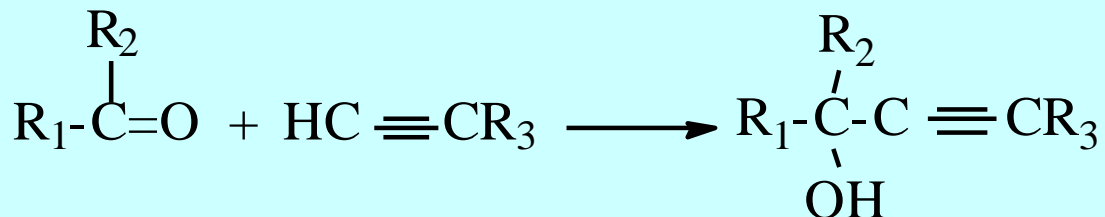
ForexAW.com

9. Присоединение ацетилена к кетонам

А.Е.Фаворский впервые осуществил реакцию образования ненасыщенных спиртов под влиянием порошкообразного KOH



ForexAW.com



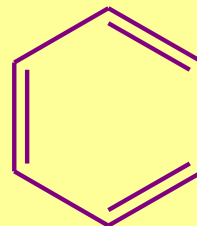
Реакции полимеризации

10. Димеризация под действием водного раствора CuCl и NH_4Cl



(винилацетилен)

11. Тримеризация ацетилена над активированным углем приводит к образованию бензола



1861 - 1953

Впервые в 1866 г. М. Бергто осуществил эту реакцию. Спустя 60 лет русский химик Николай Дмитриевич Зелинский обнаружил, что катализатором данной реакции является углерод (активированный уголь). С тех пор эта реакция носит имя **Н.Д.Зелинского**

Реакции полимеризации

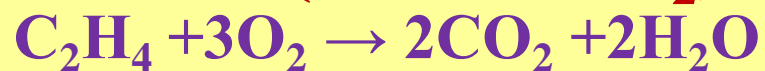
В 1955 г. *Д. Натта* с сотрудниками синтезировал полиацетилен, представлявший собой смесь цис-, транс-изомеров:

цис-полиацетилен, красного цвета, менее устойчив, **транс-полиацетилен**, синего цвета, более устойчив.

Полиацетилен открыл новую эру токопроводящих полимеров. В 1976 г. в лаборатории японского ученого *Хидэки Сиракавы* было сделано удивительное открытие. Если пленку из этого материала обработать иодом, получается золотистое покрытие с металлическим блеском, которое проводит электрический ток в миллиард раз лучше, чем сам полиацетилен! Эти материалы используются в сотнях электронных и звуковоспроизводящих устройств.

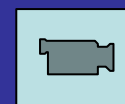
Реакции окисления

Полное окисление (избыток O_2)



Неполное окисление

Кислород окисляет ацетилен при $300^\circ C$ с образованием формальдегида и окиси углерода



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



Алкины обесцвечивают раствор $KMnO_4$, что используется для их качественного определения

Качественные реакции



Применение ацетилен

Реакция горения

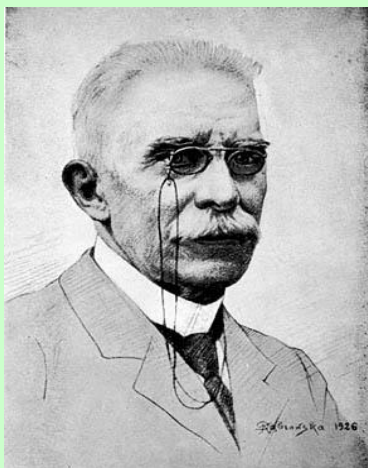
Автогенная сварка и резка металлов

для сварки и резки металлов

Еще в 1895 г. А.Л. Ле Шателье обнаружил, что ацетилен, сгорая в кислоте, дает очень горячее пламя (до 3150°C), поэтому его широко используют для сварки и резки тугоплавких металлов

газопламенная обработка

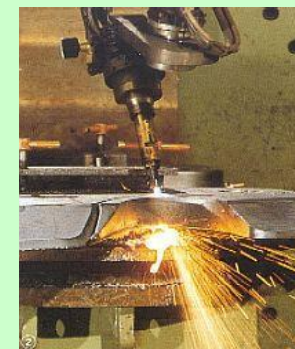
Применение ацетилен для газопламенной обработки металлов испытывает сильную конкуренцию со стороны более доступных горючих газов (природный газ, пропан- C_4H_{10} и т.д).



ForexAW.com



ForexAW.com



ForexAW.com



Применение ацетилена

	Применение
Реакция горения	Автогенная сварка и резка металлов
Реакция галогенирования	Растворители, получение других производных
Реакция гидрогалогенирования	Для производства поливинилхлорида (кожзаменитель и т.п.)
Реакция гидратации	Получение уксусного альдегида, уксусной кислоты (лаки, лекарства и др.)
Реакция замещения	Ацетилениды – взрывчатые вещества.

