

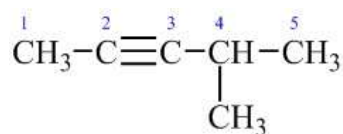
## Л. 4. Алкіни. Поняття про потрійний зв'язок. Фізичні та хімічні властивості. Застосування. Добування.

### План.

1. Загальна характеристика алкінів.
2. Електронна будова.
3. Фізичні властивості
4. Промислові методи одержання алкінів
5. Хімічні властивості.
6. Застосування.

**Алкіни** (ацетиленові вуглеводні), члени групи вуглеводнів із загальною формулою  $C_nH_{2n-2}$ , називаються також ацетиленами, за тривіальною назвою першого предстаника гомологічного ряду, ненасичені сполуки; характеризуються одним чи більше потрійними зв'язками між атомами вуглецю. Алкіни або ацетиленові вуглеводні - це аліфатичні ненасичені вуглеводні, в молекулах яких між атомами Карбону міститься один потрійний зв'язок  $-C\equiv C-$ . Як видно із загальної формули, алкіни є ізомерами алкадієнів.

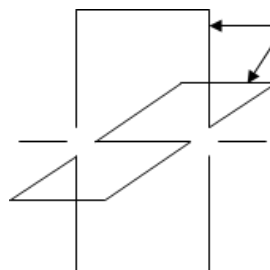
**Назва алкінів** за номенклатурою IUPAC утворюються з назв аналогічно побудованих алканів заміною суфіксу -ан на -ин (-ін) із зазначенням цифрою місця розташування потрійного зв'язку. Головний карбоновий ланцюг повинен включати потрійний зв'язок, навіть якщо він не найдовший. Нумерацію ланцюга починають з того кінця, ближче до якого знаходиться потрійний  $C\equiv C$  зв'язок.

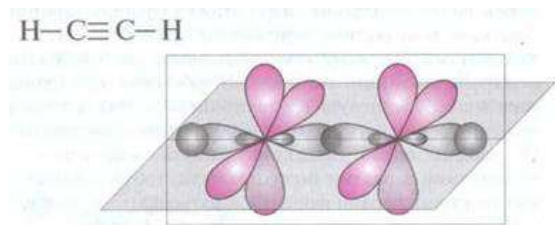


4-метилпент-2-ин

Для алкінів характерна міжкласова **ізомерія**, ізомерія карбонового ланцюга та місця положення потрійного зв'язку.

**Електронна будова.** Атоми С в молекулі  $C_2H_2$  перебувають у стані  $sp$ -гібридизації. Це означає, що кожен атом С володіє двома гібридними  $sp$ -орбітальми, осі яких розташовані на одній лінії під кутом  $180^\circ$  один до одного, а дві  $p$ -орбіталі залишаються негібридизованими. По одній гібридній орбіталі кожного атома С взаємно перекриваються з утворенням  $\sigma$ -зв'язку. Інша гібридна орбіталь перекривається з  $s$ -орбітальною атома Н, утворюючи  $\sigma$ -зв'язок С-Н. Дві негібридні  $\pi$ -орбіталі кожного атома С, розташовані перпендикулярно одна одній і перпендикулярно напрямку  $\sigma$ -зв'язків, взаємно перекриваються і утворюють два  $\pi$ -зв'язки. Таким чином, потрійний зв'язок характеризується поєднанням одного  $\sigma$ -і двох  $\pi$ -зв'язків. Довжина потрійного зв'язку становить  $0,120\text{нм}$ , і значно коротша за довжину С-С ( $0,154\text{нм}$ ) для алкану і С=C ( $0,133\text{нм}$ ) для алкену.





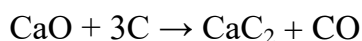
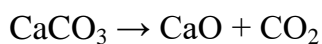
## Фізичні властивості

Алкіни  $\text{C}_2-\text{C}_4$  – це гази,  $\text{C}_5-\text{C}_{16}$  – рідини, а від  $\text{C}_{16}$  – тверді речовини. Наявність потрійного зв'язку в ланцюзі приводить до підвищення температури кипіння, густини і розчинності їх у воді в порівнянні з олефінами і парафінами. Легкі алкіни — гази, більш важкі — рідини або тверді речовини.. Всі ацетиленові вуглеводні – безбарвні речовини, практично не розчинні у воді, але добре розчинні в органічних розчинниках.

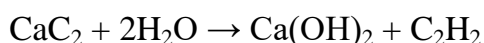
## I. Промислові методи одержання алкінів

### 1. Карбідний метод

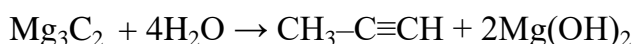
Метод добування ацетилену започаткований Ф. Велером. Кальцій карбід отримують шляхом спікання вапняку з коксом в електропечах при температурі  $2000^\circ\text{C}$



При дії на отриманий карбід води утворюється натрій гідроксид і ацетилен

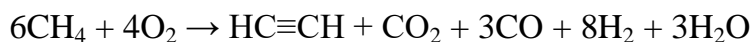


За карбіду магнію  $\text{Mg}_3\text{C}_2$  аналогічно утворюється пропін



**2. Піроліз вуглеводнів.** Ацетилен добувають піролізом метану при високій температурі в  $1200-1500^\circ\text{C}$  з наступним швидким охолодженням продуктів реакції. Продукти, отримані в результаті реакції піролізу метану, швидко охолоджуються до температури  $90-200^\circ\text{C}$ . Робиться це для того, щоб зберегти ацетилен, оскільки при такій температурі реакція його розкладу припиняється  $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{HC}\equiv\text{CH} + 3\text{H}_2$

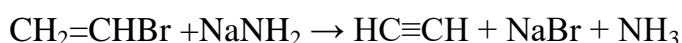
У промисловості також використовують термоокиснювальний піроліз метану. Цей процес полягає в неповному згорянні суміші метану з киснем при температурі  $1450-1500^\circ\text{C}$  і атмосферному тиску. Метан який не прореагував при цій температурі розкладається з утворенням ацетилену і ряду інших продуктів



Також ацетилен добувають піролізом вуглеводневої сировини (бензину, гасу) при  $1200-1500^\circ\text{C}$ , який проходить легше ніж піроліз метану  $\text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow 3\text{HC}\equiv\text{CH} + 4\text{H}_2$

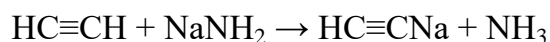
## II. Лабораторні методи одержання алкінів

1. Дегідрогалогенування дигалогеналканів або галогеналкенів. Реакція дегідрогалогенування відбувається при підвищених температурах сильними основами (спиртовий розчин луку, алкоголят, амід натрію тощо)  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHBr}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} + 2\text{KBr} + 2\text{H}_2\text{O}$

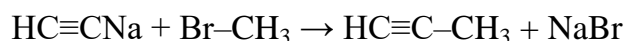


**2. Алкілювання алкінів.** Алкілювання алкінів проводять в два етапи.

1) утворення ацетиленідів



2) дія алкілгалогеніду на ацетиленід



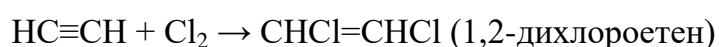
**Хімічні властивості** алкінів подібні до властивостей етину. Вони зумовлені наявністю в їх молекулі потрійного зв'язку  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ . Цей зв'язок – поєднання одного  $\sigma$ - та двох  $\pi$ -зв'язків. Атоми С, які утворюють такий зв'язок перебувають у стані  $sp$ -гібридизації. Довжина зв'язку  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  1,205Å, довжина зв'язку  $^\circ\text{C}-\text{H}$  – 1,059Å. Енергія  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  836 кДж/моль, і значно менша ніж сума енергій трьох одинарних зв'язків. Хімічні властивості алкінів схожі з алкенами, що обумовлено їхньою ненасиченістю. Однак, внаслідок особливостей будови потрійного зв'язку алкіни проявляють меншу здатність до реакцій електрофільного приєднання  $A_e$  порівняно з алкенами і вступають в реакції нуклеофільного приєднання  $A_n$ , в яку алкени не вступають. Для алкінів характерні реакції приєднання, окиснення, полімеризації, ізомеризації та заміщення. Реакції приєднання алкінів супроводжуються поетапним розривом двох  $\pi$ -зв'язків. Спочатку розривається один  $\pi$ -зв'язок і на місці потрійного зв'язку залишається подвійний, який після розриву другого  $\pi$ -зв'язку перетворюється на простий  $\text{C}-\text{C}$  зв'язок. Таким чином, завдяки наявності двох  $\pi$ -зв'язків, до однієї молекули ацетиленового вуглеводню може приєднатись дві молекули реагенту. Але, на відміну від алкенів, для алкінів з кінцевим потрійним зв'язком характерні також і реакції заміщення (утворення ацетиленідів). Це зумовлено слабкими кислотними властивостями  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ -групи.

**I. Реакції приєднання Гідрування** алкінів здійснюється при нагріванні з тими ж металічними каталізаторами (Ni, Pd або Pt), що й у випадку алкенів, але з меншою швидкістю. На першій стадії алкін гідрується до алкену, а на другій швидко перетворюється на алкан

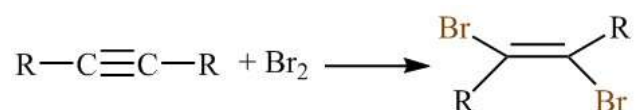


Реакцію можна зупинити на першій стадії використавши менш активний каталізатор

**2. Галогенування.** Електрофільне приєднання галогенів до алкінів проходить повільніше ніж до алкенів і проходить у дві стадії, які відрізняються між собою швидкістю

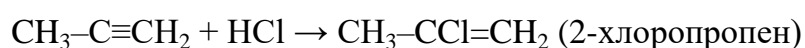


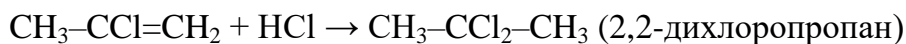
Галогенування алкінів проходить як транс-приєднання



Знебарвлення жовто-бурого забарвлення бромної води є якісною реакцією на потрійний зв'язок.

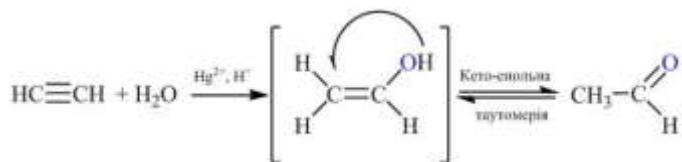
**3. Гідрогалогенування.** Взаємодія алкінів з галогеноводнями також проходить за електрофільним механізмом. Реакція йде в дві стадії: спершу утворюється галогеналкен, який далі переходить в дигалогеналкан. Взаємодія галогеноводнів з несиметричними алкінами здійснюється за правилом Марковнікова і відбувається в транс-положення



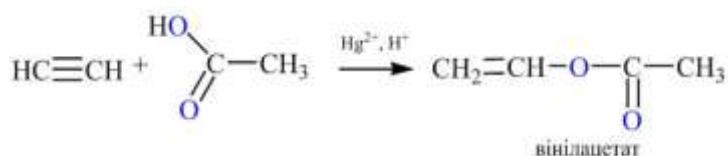


Даною реакцією у промисловості добувають вінілхлорид, який є вихідною речовиною для добування полівінілхлориду (ПВХ)  $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$  (хлороетен, вінілхлорид)

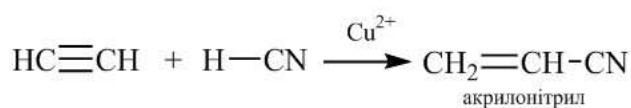
**4. Гідратація алкінів** (реакція М. Кучерова). Приєднання води до алкінів відбувається у присутності 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та 3%  $\text{HgSO}_4$ . Реакція проходить через утворення нестійкого ненасиченого спирту (енолу) який внаслідок кето-енольної таутомерії переходить в етаналь (у випадку ацетилену) або в кетон (у випадку будь-яких інших алкінів)



**5. Приєднання кислот.** Для проведення реакції алкінів з кислотами як каталізатори використовують солі меркурію (II), купруму (I), кислоти Льюїса тощо. Взаємодією ацетилену з етановою кислотою синтезують вінілацетат або вініловий естер оцтової кислоти, який використовують для виробництва полівінілацетату (ПВА).

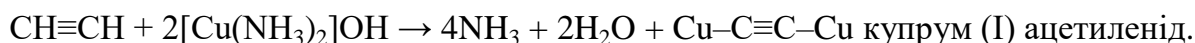
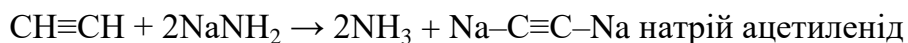


Взаємодією ціанідної кислоти з ацетиленом синтезують інший важливий продукт нітрил акрилової кислоти (акрилонітрил)

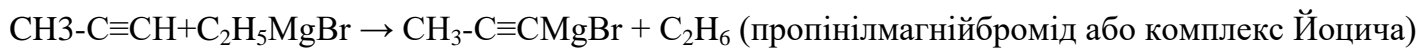


**6. Утворення алкінідів (ацетиленідів).** Завдяки "кислому" характеру атома Гідрогену біля потрійного зв'язку алкіни здатні вступати в реакції заміщення. В алкінів кислотні властивості проявлені сильніше ніж в амоніаку і алкенах, але слабше ніж в спиртах. Вони утворюють солі, які називаються ацетиленідами.

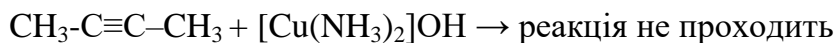
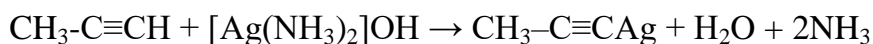
Алкіни здатні реагувати з багатьма металами з утворенням алкінідів або ацетиленідів. Ацетиленіди d-металів нестійкі і вибухають від удару. Атом Гідрогену біля атома Карбону з потрійним зв'язком заміщується на метал:



Внаслідок більшої електронегативності (за Полінгом) атома Карбону в стані sp-гібридизації, зв'язок  $\equiv\text{C}-\text{H}$  є достатньо полярним, що і обумовлює можливість відщеплення протону. Ацетиленіди здатні утворювати лише ацетилен та алкіни, що містять кінцевий потрійний зв'язок  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ . Утворення сірувато-коричневого осаду купрум (I) ацетиленіду є якісною реакцією на кінцевий потрійний зв'язок і її можна використовувати для того, щоб відрізнити алкени від алкінів. Дизаміщені купрум (I) та аргентум (I) ацетиленіди в сухому вигляді вибухонебезпечні і можуть вибухати при ударі або нагріванні.



Реакція алкінів з  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  або  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  - якісна реакція кінцевий потрійний зв'язок



Аргентум пропінід - осад білого кольору, купрум (I) пропінід - осад жовтого кольору, нарешті, купрум (I) діацетіленід - осад червоного кольору.

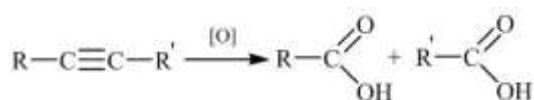
**II. Реакції окиснення.** Ацетилен і його гомологи легко окиснюються різними окисниками ( $\text{KMnO}_4$  ( $\text{pH} < 7$ ,  $\text{pH} > 7$ ),  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   $\text{pH} > 7$ ,  $\text{O}_3$  та ін.), але важче ніж алкени. Будова продуктів окиснення залежить від природи окисників і умов проведення реакцій.

**Окиснення.** Подібно до алкенів, алкіни вступають в реакцію окиснення з калій перманганатом, калій дихроматом,  $\text{CrO}_3$  ( $\text{pH} < 7$ ). При окисненні  $\text{C}_2\text{H}_2$   $\text{KMnO}_4$  утворюється щавлева кислота:



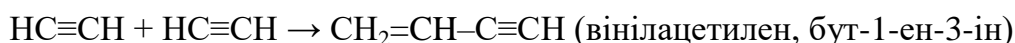
Алкіни **згоряють** у кисні з утворенням  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ . При горіння ацетилену виділяється велика кількість теплоти ( $Q = 1300$  кДж/моль)  $2\text{HC}\equiv\text{CH} + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + Q$

В жорстких умовах (нагрівання, концентрований розчин, кисле середовище) відбувається розщеплення алкіну по потрійному зв'язку з утворенням карбонових кислот



### III. Полімеризація алкінів: Димеризація

У присутності солей купруму (I) і амоній хлориду у водному середовищі ацетилен вступає в реакцію димеризації з утворенням вінілацетилену:



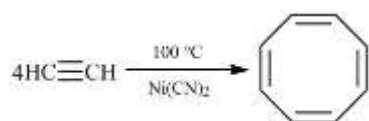
Реакція може йти далі з утворенням дівінілацетилену



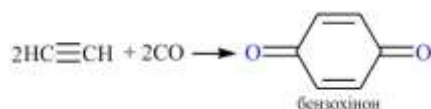
**2. Циклізація.** При нагріванні ацетилену при температурі  $500^\circ\text{C}$  над активованим вугіллям відбувається його тримеризація з утворенням бензолу (реакція Бертло)



Використовуючи каталізатор нікель (II) ціанід утворюється цикло-1,3,5,7-тетраєн



Циклізація у присутності карбон (II) оксиду призводить до утворення бензохінону



**3. Полімеризація.** Внаслідок полімеризація  $\text{C}_2\text{H}_2$  одержують полієн:  $n\text{HC}\equiv\text{CH} \rightarrow (-\text{CH}=\text{CH}-)_n$

Спряжені полієни цікаві тим, що з них можна зробити електропровідний полімер.

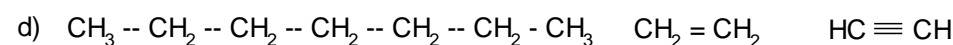
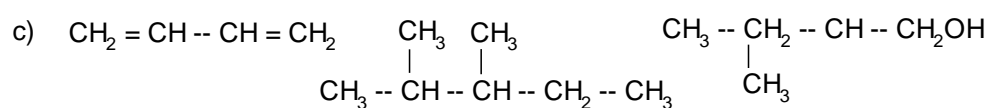
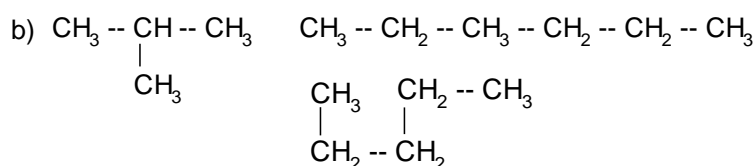
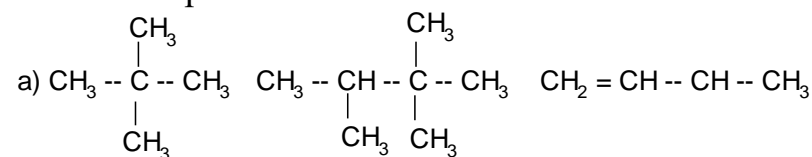
**IV. Ізомеризація.** Під дією сильних основ алкіни здатні ізомеризуватись Ракція О. Фаворського



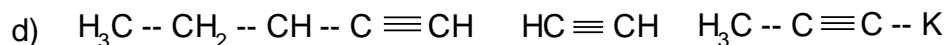
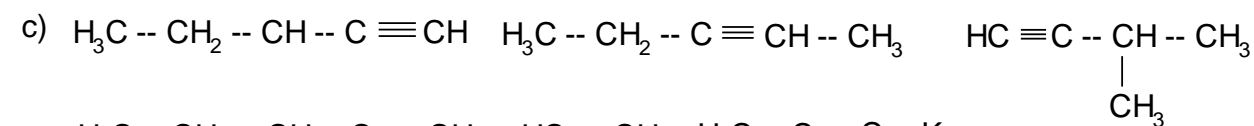
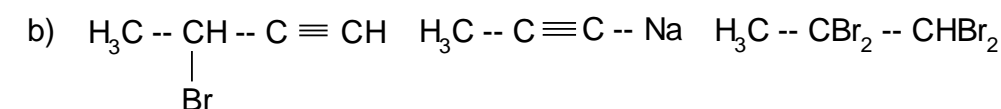
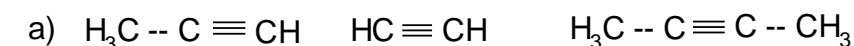
**2. Утворення алкінгалогенідів.** Ацетилен і його термальні гомологи у лужному середовищі галогенуються гіпогалогенідами  $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH} + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-Br} + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$

**Застосування**  $\text{C}_2\text{H}_2$  використовується у великих кількостях для зварювання і різання металів, оскільки при його згорянні виділяється багато теплоти. Крім того, він є вихідним продуктом для промислового виробництва: ацетальдегіду, оцтової кислоти, етилену, хлороцтової та трихлороцтової кислот, поліхлорвінілу, трихлоретилену, тетрахлоретану, гліцерину, полімерів і каучуків, розчинників, пластмас. Із інших алкінів найважливішим є вінілацетилен – для одержання хлоропренового каучуку.

1. Назвати речовини:



2. Назвати речовини:



2. Написати рівняння реакції взаємодії пент-1-ину: з  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ .

3. Вказати кількість атомів Гідрогену в молекулі найближчих 2 гомологів 2,3-диметилпент-1-ену

Література

1. Домбровський А.В., Найдан В.М. Органічна хімія. – К.: Вища школа, 1992. – 503 с.

2. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. – М.: Высш. шк., 1981. – 592 с.
3. Бобрівник Л.Д., Руденко В.М., Лезенко Г.О. Органічна хімія. – К.: “Перун”, 2002. – 544 с.
2. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія. – Київ – Вінниця: Нова книга, 2007. – 432 с.