

Лекція 6. Алкіни

Мета: засвоїти сполуки ацетиленового ряду; ознайомитись із будовою алкінів, їх ізомерією та номенклатурою, основними джерелами та методами синтезу; розглянути фізичні та хімічні властивості алкінів.

План

1. Будова. Номенклатура. Ізомерія.
2. Методи добування.
3. Фізичні властивості.
4. Хімічні властивості.

Основні терміни та поняття: потрійний зв'язок, ацетилен, sp -гібридизація, ацетиленовий атом гідрогену, ацетиленіди, реакція приєднання, реакція Кучерова, перегрупування Ельтекова.

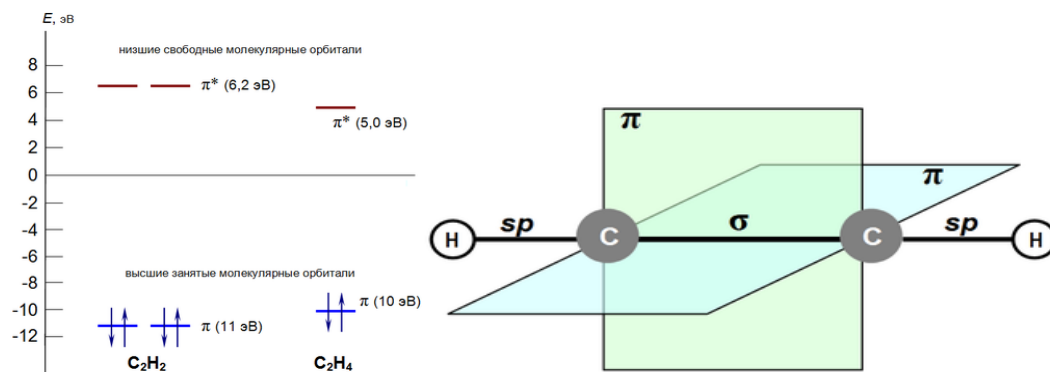
1. Будова. Номенклатура. Ізомерія.

Алкінами називаються вуглеводні, які мають один потрійний зв'язок $C\equiv C$, який складається із одного σ -зв'язку і двох π -зв'язків. Довжина $C\equiv C$ становить 0,120 нм, характерна **sp -гібридизація**.

Енергія зв'язку $C\equiv C$ становить 840-833 кДж/моль.

Ацетиленові вуглеводні мають валентний кут, що дорівнює 180° . Атом C знаходиться в **sp -гібридному стані**. $2s \rightarrow 2 \sigma$ зв., $2p \rightarrow 2 \pi$ зв.

σ -зв'язок між атомами Карбону утворюється шляхом перекривання двох гібридизованих sp -орбіталей атома Карбону, а два π -зв'язки утворюються шляхом перекривання двох взаємно перпендикулярних пар «чистих» або негібридизованих p -орбіталей сусідніх атомів Карбону.



На представленій вище діаграмі наведено молекулярні орбіталі етилену й ацетилену.

Перший представник гомологічного ряду – $CH\equiv CH$ – **ацетилен**.

Має лінійну конформацію, всі атоми $CH\equiv CH$ розташовані в одній площині, не відбувається просторова ізомерія.

Загальна формула: C_nH_{2n-2} .

Номенклатура.

1) тривіальна

ацетилен $CH\equiv CH$

2) раціональна

$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-H}$ – метилацетилен

3) **IUPAC:** при формуванні назв ацетиленових вуглеводнів у назвах відповідних алканів суфікс **-ан** замінюють на **-ін(-ин)** ($\text{CH}=\text{CH}$ етин).

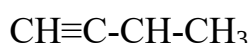
Якщо вуглеводень має одинарний, подвійний або потрійний зв'язок, нумерують той ланцюг, в якому знаходиться подвійний зв'язок, потім $\text{C}\equiv\text{C}$, а далі C-C .

Ізомерія.

1) карбонового скелета:



пент-1-ин

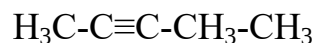


3-метилбут-1-ин

2) положення функції:



пент-1-ин



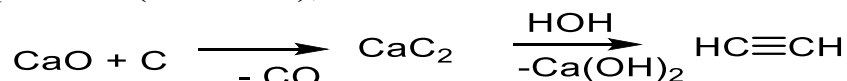
пент-2-ин

Радикали утворилися від назви алкінів + суфікс **-иніл**: $\text{CH}\equiv\text{C-}$ -етиніл.

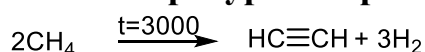
2. Методи добування.

1. Промисловість ($\text{CH}\equiv\text{CH}$):

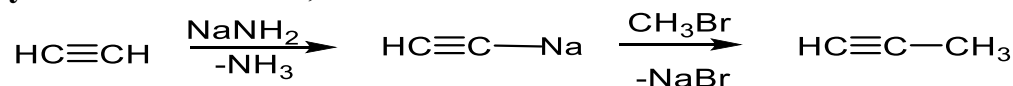
а) карбідний (спікання);



б) високотемпературний крекінг(з алканів);



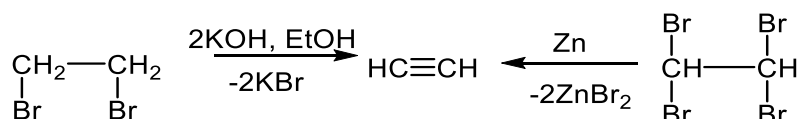
в) добування гомологів;



Подальші перетворення мають суто теоретичне значення:

2) із віцинальних дигалогенопохідних;

3) із тетрагалогенопохідних.



3. Фізичні властивості.

Нижчі члени гомологічного ряду алкінів – **газоподібні** речовини до бутину. Густина алкінів **значно вища**, ніж у алкенів та алканів.

Алкіни-1 не симетричні, мають невеликі дипольні 0,75-1D моменти.

ІЧ валентні коливання $C\equiv C$ значно відрізняються від алканів – $2100-2300\text{ см}^{-1}$. УФ: до 200 нм .

ПМР ацетиленових вуглеводнів $4,5-6,5\text{ млн}^{-1}$. Атом Гідрогену має хімічний зсув $2-3\text{ млн}^{-1}$.

4. Хімічні властивості.

Високий ступінь зв'язування атомів карбону потрійним зв'язком обумовлює його **посилення і скорочення** $\rightarrow$ π -електрони у більшому ступені сконцентровані в міжядерному просторі. У зв'язку з цим у зовнішній області ядра мають меншу відносну густину (ρ). Ця концентрація призводить до того, що вони менш реакційно здатні.

Інша особливість водню – наявність **ацетиленового атома Гідрогену**.

δ^+

$R-C\equiv C\leftarrow H$ $C\equiv C$ – функція акцептора

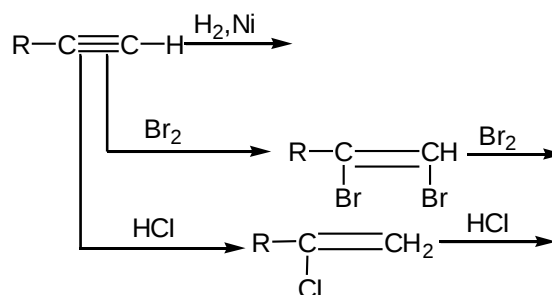
Характерна рухливість гідрогену:

– **кислотні** властивості, але вони менш виражені, ніж у H_2O .

Таким чином, для ацетиленових вуглеводнів характерні:

- реакція електрофільного приєднання за $C\equiv C$ (A_E);
- реакція заміщення атома гідрогену.

Реакція приєднання:



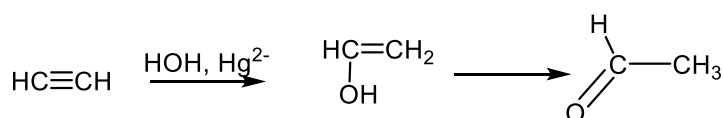
– **гідрогалогенування**;

відбувається за правилом Марковникова.

– **приєднання Hal** ;

π -комплекс $\rightarrow$ σ -комплекс $\rightarrow$ карбокатион + продукт реакції.

Реакція Кучерова (приєднання H_2O , $[Hg^{2+}]$)



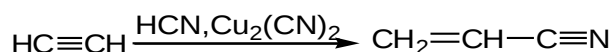
Перегрупування Ельтекова.

Ненасичені спирти з групою OH біля атома Карбону з подвійним зв'язком є нестійкими і самовільно ізомеризуються у стійкі карбонільні сполуки).

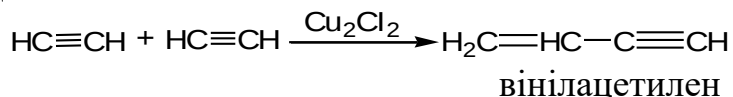
У випадку, якщо беремо гомологи:

$R-C\equiv C\leftarrow H \rightarrow$ реакція Кучерова зумовлює утворення кетонів.

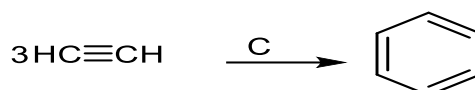
– приєднання синильної кислоти (диціаніду):



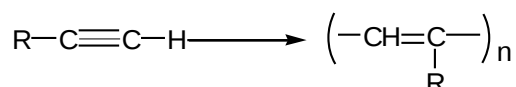
– димеризації:



– тримеризації:



– полімеризації:



Реакції, за якими відрізняють ацетилен від інших.

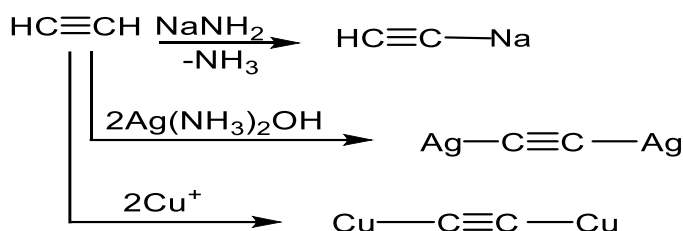
Характерні не для всіх алкінів, а тільки для тих, що мають ацетиленовий атом Гідрогену.

Кислотні властивості С-Н зв'язку в ацетилені, порівняно з етиленом і етаном, найвищі, але менші, ніж у води. Тому атоми Гідрогену в молекулах ацетилену й алкінів-1 легко заміщуються на атоми металу. Утворюються металічні похідні – ацетиленіди.

pK ацетилену = 25.

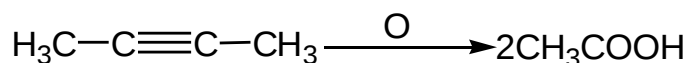
Кислотні властивості:

– реакції заміщення:



Ацетиленіди Ag мають білий колір, а Cu – червоно-коричневий; вони не розчинні у воді. Ці реакції використовуються для **якісного відкриття Гідрогену** в групі ацетилену. Ацетиленіди Cu та Ag у сухому стані миттєво вибухають від тертя, удару.

– окиснення.



За цієї реакціїю оцінюють положення ненасиченого зв'язку.

Питання для самоконтролю

1. Охарактеризуйте потрійний зв'язок.
2. Наведіть якісну реакцію на алкіни.

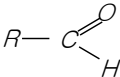
3. Охарактеризуйте карбідний метод (промисловий спосіб).
4. Які вуглеводневі радикали, утворені від алкінів, мають суфікс *-ініл*?
5. Наведіть і поясніть реакцію Кучерова.
6. Назвіть найпростіший метод добування ізопрену.
7. Наведіть назви вуглеводнів, які містять два і більше подвійних зв'язків (алкадієни, алкатрієни).
8. Надайте визначення ацетиленідів.
9. Розрізніть за допомогою перетворень бут-1-ин та бут-2-ин.
10. Наведіть відомі методи одержання пент-1-ину.

Тести

1. Пропін – це:

- а) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$;
- б) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$;
- в) $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$;
- г) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$.

2. Укажіть загальну формулу алкінів:

- а) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$; б) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$; в) C_nH_{2n} ; г) 

3. Укажіть рівняння реакції, що характеризує хімічні властивості алкінів:

- а) $\text{HC}\equiv\text{CH} + 2\text{NaNH}_2 \rightarrow \text{NaC}\equiv\text{CNa} + 2\text{NH}_3$;
- б) $\text{CaO} + 3\text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$;
- в) $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$;
- г) $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$.

4. Алкіни вступають у реакцію відновного карбоксилювання. Залежно від умов реакції та типів каталізаторів кінцевими продуктами можуть бути:

- а) феноли;
- б) алкани;
- в) спирти;
- г) алкени.

5. Ацетилен під дією каталізаторів – розпеченого активованого вугілля при 500°C (реакція Бертло) або органонікелевого каталізатора (наприклад, тетракарбоніл нікелю) при 60°C та підвищеному тиску (реакція Реппе):

- а) приєднує водень;
- б) досить легко циклотримеризується, утворюючи бензол;
- в) перетворюється у відповідний алкан;
- г) приєднує бром.

