

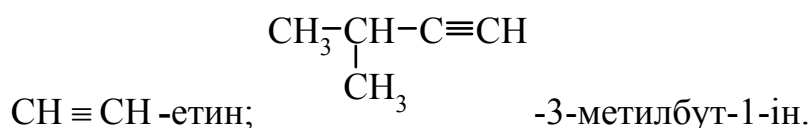
Лекція за темою «Алкіни»

Алкінами називають вуглеводні алифатичного ряду, які містять один потрійний зв'язок.

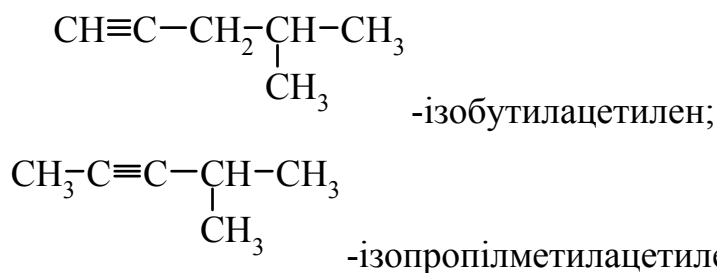
Загальна формула алкінів C_nH_{2n-2} . Найпростішим представником цього ряду сполук є ацетилен C_2H_2 , тому алкіни називають ще *ацетиленовими вуглеводнями*.

Номенклатура та ізомерія

За номенклатурою ІЮПАК назви алкінів утворюють від назв відповідних алканів, замінюючи суфікс **-ан** на **-ин (-ін)** з зазначенням положення потрійного зв'язку в ланцюзі атомів Карбону. Нумерацію головного Карбонового ланцюга починають з того кінця, до якого ближче розміщений потрійний зв'язок:

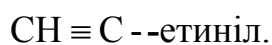


Поряд з номенклатурою ІЮПАК для найпростіших вуглеводнів часто застосовують раціональні назви. Згідно з раціональною номенклатурою, ацетиленові вуглеводні розглядають як похідні ацетилену, в якому атоми Гідрогену заміщені на вуглеводневі радикали:



Для першого представника гомологічного ряду алкінів збереглася тривіальна назва **ацетилен**.

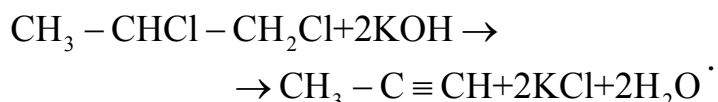
Назви вуглеводневих залишків (радикалів) алкінів утворюють шляхом додавання до назви вуглеводню суфікса **-іл**:



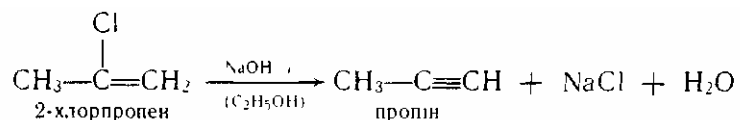
Для алкінів характерна *структурна ізомерія*, яка зумовлена різною структурою карбонового ланцюга (ізомерія ланцюга) і різним положенням потрійного зв'язку (ізомерія положення):

Способи добування

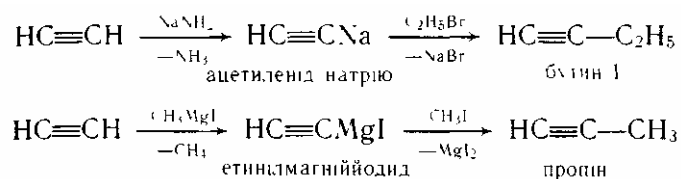
1) *Дегідрогенгалогенування дигалогеноалканів і галогеноалкенів.* Гемінальні дигалогенозаміщені алканів (атоми галогену розміщені біля одного і того самого атома Карбону) та віцинальні дигалогеноалкани (атоми галогену розміщені біля двох сусідніх атомів Карбону) у присутності спиртового розчину натрій гідроксиду або калій гідроксиду при нагріванні відщеплюють галогеноводень з утворенням алкінів:



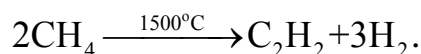
За аналогічних умов утворюють алкіни також галогеноалкени, які містять атом галогену біля атому Карбону з подвійним зв'язком:



2) *Алкілування ацетилену.* Алкілуванням називають введення алкільної групи в молекулу органічної сполуки. За цим методом із ацетилену можна добути його гомологи. З цією метою спочатку дією на ацетилен натрій амідом NaNH_2 в рідкому амоніаку або алкілмагнійгалогенідами, наприклад метилмагніййодидом CH_3MgI в діетиловому ефірі, добувають натрій ацетиленід або етинілмагнійгалогенід, відповідно, які потім обробляють галогеноалканом:

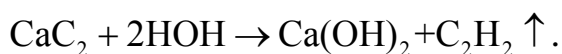


3) *Добування ацетилену з метану (промисловий метод).* При нагріванні метану до 1500°C (термічний крекінг) утворюється ацетилен:



4) *Добування ацетилену з кальцій карбїду (промисловий метод).*

При взаємодії кальцій карбїду з водою утворюється ацетилен:



Цим методом одержують основну кількість ацетилену, який використовують для зварювальних робіт.

Фізичні властивості алкінів

За фізичними властивостями три перші представники гомологічного ряду алкінів за нормальних умов являють собою гази, далі ідуть рідини (C_5-C_{15}), а починаючи з вуглеводню $C_{16}H_{30}$ алкіни є твердими речовинами. Зміни температур плавлення та кипіння в гомологічному ряді алкінів підпорядковуються основним закономірностям, характерним для алканів і алкенів.

Хімічні властивості алкінів

Хімічні властивості алкінів зумовлені наявністю в їх структурі потрійного зв'язку. Атоми Карбону, зв'язані потрійним зв'язком, знаходяться в стані *sp*-гібридизації. Потрійний зв'язок являє собою поєднання одного σ -зв'язку і двох π -зв'язків, розташованих у взаємно перпендикулярних площинах. Отже, для алкінів, як і для сполук з подвійними зв'язками, характерні реакції електрофільного приєднання за місцем розриву π -зв'язків. Ці реакції відбуваються, як правило, у дві стадії. Після приєднання однієї молекули реагенту алкін перетворюється на заміщений алкен, який може приєднувати за місцем розриву π -зв'язку другу молекулу реагенту. Проте внаслідок більшої електронегативності *sp*-гібридизованих атомів Карбону порівняно з атомами Карбону в *sp²*-гібридизації, π -зв'язки алкінів важче вступають у хімічну взаємодію з електрофільними реагентами, ніж π -зв'язок алкенів. Тому алкіни порівняно з алкенами дещо менш активні в реакціях електрофільного приєднання. Крім того, завдяки високій електронегативності атома Карбону в *sp*-гібридизації, алкіни з кінцевим потрійним зв'язком виявляють слабку СН-кислотність і здатні заміщувати атом Гідрогену на метали та інші групи атомів. Нарешті, аналогічно алкенам алкіни вступають також в реакції окиснення, відновлення та полімеризації.

1. Реакції електрофільного приєднання (A_E)

Найважливішими реакціями електрофільного приєднання в ряді алкінів є галогенування, гідрогенгалогенування та гідратація.

а) **Галогенування.** Алкіни доволі легко приєднують за місцем розриву потрійного зв'язку хлор і бром. У реакцію може вступати одна або дві молекули галогену. В результаті приєднання однієї молекули галогену утворюється переважно *транс*-дигалогеноалкен. Приєднання другої молекули галогену іде важче. При цьому

утворюється тетразаміщений алкан:



Механізм реакції аналогічний галогенуванню алкенів.

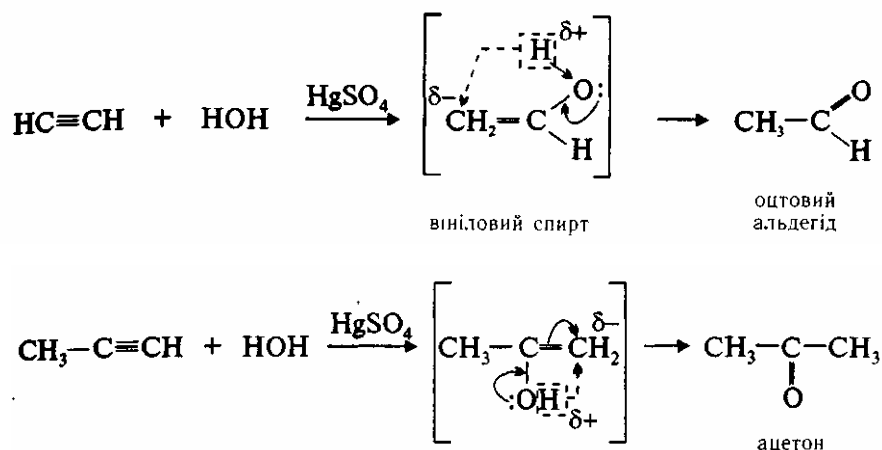
б) **Гідрогенгалогенування.** Алкіни можуть приєднувати одну або дві молекули галогеноводню (HCl, HBr) з утворенням відповідно моногалогенозаміщених алкенів або гемінальних дигалогеноалканів (обидва атоми галогену знаходяться при одному атомі Карбону). Приєднання іде за правилом Марковникова:



За механізмом реакція аналогічна гідрогенгалогенуванню алкенів.

в) **Гідратація (реакція Кучерова).** У присутності солей Меркурію (II) як катализатора алкіни приєднують воду. Приєднання проходить у відповідності до правила Марковникова. При цьому з ацетилену утворюється оцтовий альдегід, інші алкіни утворюють кетони.

Гідратація алкінів проходить через стадію утворення ненасичених спиртів, які містять гідроксильну групу біля атома Карбону з подвійним зв'язком. Такі спирти є нестійкими сполуками. У процесі утворення вони ізомеризуються в карбонільні сполуки — альдегіди або кетони. Ця закономірність для ненасичених спиртів була встановлена в 1877 р. вітчизняним хіміком О.П. Ельтековим і дістала назву **правила Ельтекова**:

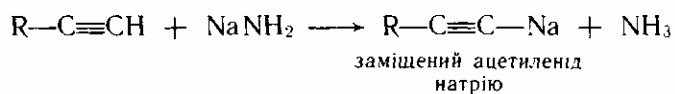
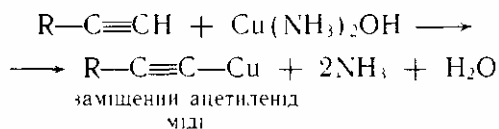
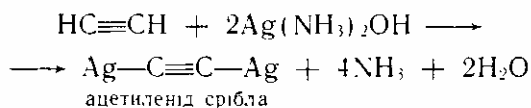


Реакцію гідратації алкінів було відкрито в 1881 р. російським хіміком М.Г. Кучеровим. Цією реакцією в промисловості з ацетилену добувають оцтовий альдегід.

2. Реакції заміщення

Ці реакції характерні для ацетилену і алкінів з кінцевим потрійним зв'язком.

а) **Утворення ацетиленідів.** Ацетилен та інші алкіни з кінцевим потрійним зв'язком вступають у реакцію з деякими основами, такими, як натрій амід NaNH_2 в рідкому амоніаку, солі Купруму (I) і Аргентуму (I) у водно-амоніачному розчині $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$. При цьому Гідроген біля атома Карбону з потрійним зв'язком заміщується на метал, у результаті чого утворюються солі — ацетиленіди:

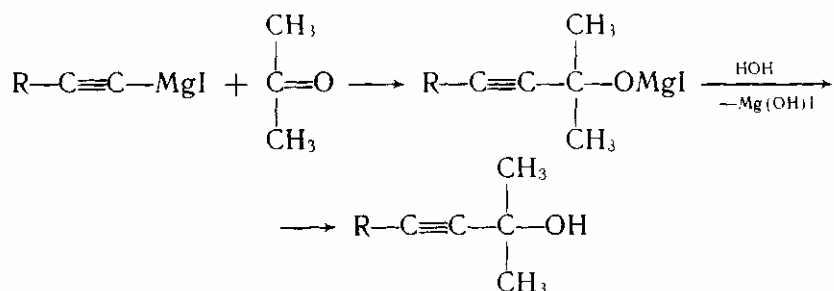


Ацетиленіди Купруму (I) і Аргентуму (I) в сухому вигляді вибухають від удару.

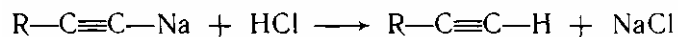
Аналогічно проходить реакція з магнійорганічними сполуками (реактивами Гріньяра):



Металічні похідні алкінів є вельми реакційноздатними сполуками. Вони легко вступають у реакції нуклеофільного заміщення з галогеноалканами, взаємодіють з альдегідами і кетонами, утворюючи продукти приєднання по карбонільній групі:



При дії хлоридної кислоти ацетиленіди розкладаються з виділенням вихідного алкіну:

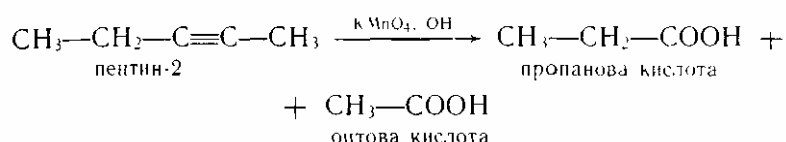


Цю реакцію використовують для виділення алкінів у чистому вигляді з сумішей з іншими вуглеводнями.

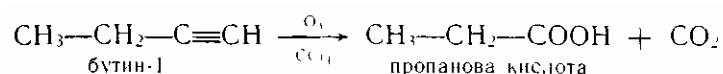
б) *Заміщення Гідрогену на галоген.* Ацетилен і його гомологи з кінцевим потрійним зв'язком при дії галогенів у присутності лугів заміщують атоми Гідрогену біля Карбону з потрійним зв'язком на атоми галогенів.

3. Реакції окиснення та відновлення

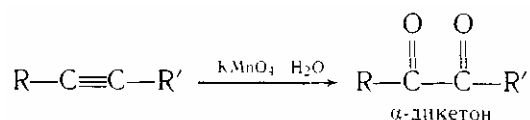
а) *Окиснення алкінів.* Алкіни, подібно до алкенів, легко окиснюються. Як окисники використовують калій перманганат в нейтральному або лужному середовищі, озон та ін.:



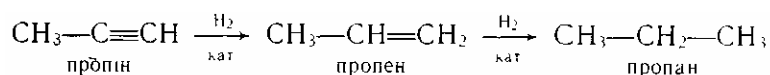
Алкіни з кінцевим потрійним зв'язком при окисненні за цих умов утворюють карбонову кислоту і карбон (IV) оксид:



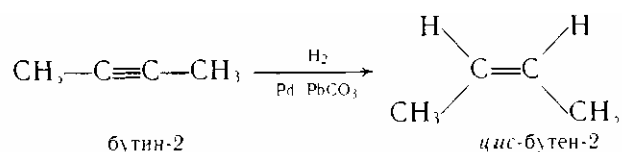
Під дією калій перманганату в нейтральному середовищі алкіни окиснюються до α -дикетонів:



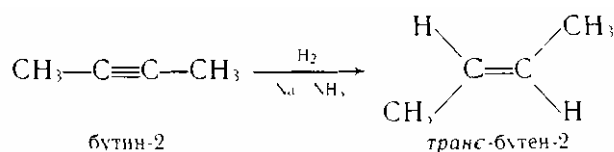
б) *Відновлення алкінів.* У присутності каталізаторів Pd, Pt або Ni алкіни відновлюються з утворенням алканів. Приєднання водню здійснюється ступінчато:



Утворений як проміжний продукт алкен не вдається виділити через його швидке перетворення на алкан. Проте при використанні як каталізатора паладію, частково дезактивованого солями Плюмбуму (II), процес відновлення зупиняється на стадії утворення алкену, причому водень приєднується в *цис*-положення:

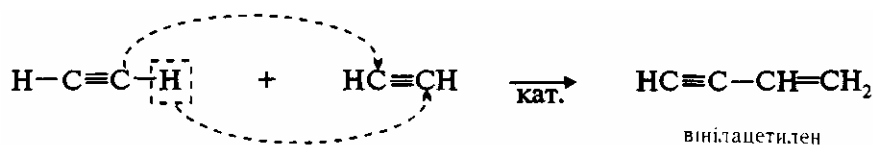


При відновленні алкінів за допомогою натрію в рідкому амоніаку водень також приєднується селективно, але з утворенням *транс*-алкену:

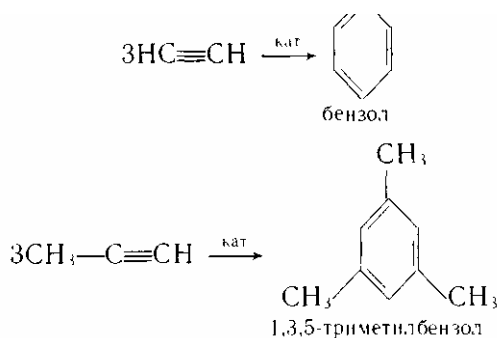


4. Димеризація, тримеризація та тетрамеризація алкінів

У присутності купрум (I) хлориду і амоній хлориду ацетилен димеризується з утворенням вінілацетилену:



У разі нагрівання в присутності комплексних нікельорганічних каталізаторів, наприклад $\text{Ni}(\text{CO})_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$, алкіни піддаються циклотримеризації з утворенням бензену і заміщених бензенів:



Ацетилен при нагріванні в присутності каталізатора нікол (II) ціаніду піддається циклотетрамеризації з утворенням циклооктатетраєну:

