

ОУД.12 Химия

Дата: 22.11.2023

Группа 12-Эл

Тема: Алкины. Ацетилен

Задание:

1. Изучить материал. Законспектировать (кроме Строения);
2. Ответить на вопрос № 4, 5.
3. Выполненную работу отправлять на электронную почту:

Galina.ch65@mail.ru

Срок выполнения: 22.11.2023г.

4.8. Непредельные углеводороды. Алкины

ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД, СТРОЕНИЕ, ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА АЛКИНОВ

Атомы углерода способны образовывать друг с другом тройные связи $C\equiv C$. Углеводороды, в молекулах которых имеются тройные связи, также являются ненасыщенными,

однако их свойства значительно отличаются от свойств алкенов и алкадиенов.



Алкинами (ацетиленовыми углеводородами) называют непредельные углеводороды, молекулы которых содержат одну тройную углерод-углеродную связь $C\equiv C$.

Простейшим представителем алкинов является *ацетилен* $HC\equiv CH$.

Орбитали атомов углерода, связанных тройной связью, находятся в состоянии *sp-гибридизации*. В гибридации участвуют одна *s*- и одна *p*-орбиталь, при этом образуются две новые гибридные *sp*-орбитали (рис. 4.6); две *p*-орбитали остаются без изменения.

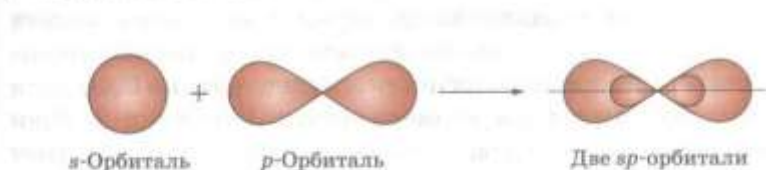


Рис. 4.6

Образование *sp*-гибридных орбиталей атома углерода

В результате атом углерода в состоянии *sp*-гибридации имеет четыре орбитали: две гибридные *sp*-орбитали и две негибридные *p*-орбитали. На каждой из них имеется по одному неспаренному электрону. В результате взаимного отталкивания орбитали располагаются в пространстве следующим образом: оси *sp*-орбиталей совпадают (т. е. угол между ними составляет 180°), оси *p*-орбиталей взаимно перпендикулярны и перпендикулярны оси *sp*-орбиталей. σ -Связи в молекуле ацетилена образованы за счет взаимного перекрывания *s*-орбиталей атомов водорода и *sp*-орбиталей атомов углерода. Кроме того, атомы углерода образуют друг с другом две π -связи за счет бокового перекрывания *p*-орбиталей (рис. 4.7).

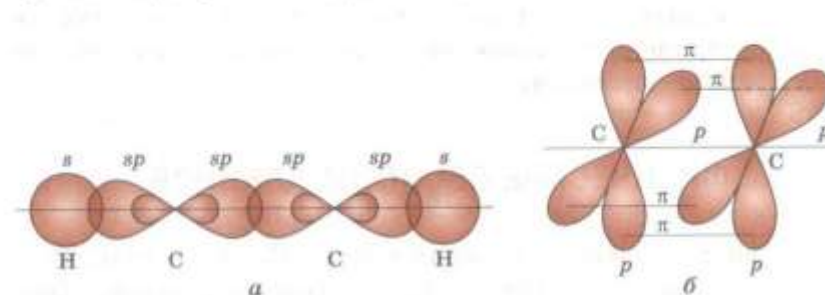


Рис. 4.7

Образование σ -связей (а) и π -связей (б) в молекуле ацетилена

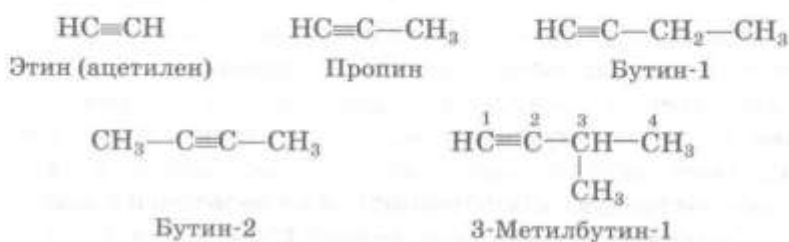
Таким образом, молекула ацетилена линейная, т. е. центры ядер всех четырех атомов лежат на одной прямой. Валентные углы НСС равны 180° . Это исключает существование для алкинов *цис-транс*-изомерии. Наличие третьей связи между атомами углерода значительно укорачивает тройную углерод-углеродную связь по сравнению с двойной связью; ее длина составляет всего 0,120 нм.

Ацетилен — первый представитель гомологического ряда алкинов (ацетиленовых углеводородов). *Общая формула алкинов:*



Алкины являются межклассовыми изомерами алкадиенов.

Для алкинов характерна изомерия углеродного скелета и изомерия положения тройной связи. Изомерия начинается с третьего члена гомологического ряда бутина C_4H_6 , для которого возможны два изомера: бутин-1 и бутин-2. Простейшим алкином с разветвленным углеродным скелетом является 3-метилбутин-1 C_5H_8 :



Названия алкинов строят в соответствии с правилами IUPAC аналогично названиям алкенов. Самая длинная цепь должна включать тройную связь. Атомы углерода цепи нумеруют с того конца, ближе к которому находится тройная связь. Основой названия служит название алкана с тем же числом атомов углерода, что и в пронумерованной цепи, при этом суффикс «-ан» изменяют на «-ин». Для этина более распространено исторически сложившееся (тривиальное) название — ацетилен.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИНОВ

При нормальных условиях алкины $C_2 - C_4$ — газы, $C_5 - C_{16}$ — жидкости, начиная с C_{17} — твердые вещества. Тем-

пературы кипения алкинов несколько выше, чем соответствующих алкенов. Чистый ацетилен практически лишен запаха. Ацетилен и его газообразные гомологи образуют с воздухом и кислородом взрывоопасные смеси.

Растворимость низших алкинов в воде очень мала, но они хорошо растворяются в некоторых органических растворителях.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИНОВ

Алкины относятся к непредельным соединениям, поэтому их химические свойства обусловлены прежде всего наличием в молекуле тройной связи. Для представителей этого гомологического ряда характерны реакции присоединения, замещения атома водорода при *sp*-гибридизованном атоме углерода, окисления и полимеризации.

Реакции присоединения. Типичными для ацетилена и его гомологов являются реакции присоединения по кратной связи. Отличие алкинов от алкенов заключается в том, что реакции присоединения протекают в две стадии: на первой стадии тройная связь превращается в двойную, на второй стадии происходит присоединение по двойной связи. Подобные реакции для алкинов протекают труднее, чем для алкенов. Это объясняется невысокой поляризуемостью π -электронной плотности тройной связи и малой длиной связи.

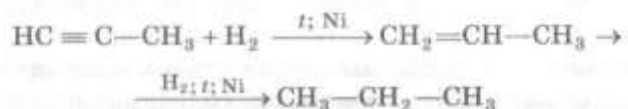
Галогенирование. Присоединение хлора и брома к алкинам протекает в две стадии. Например, образующийся на первой стадии 1,2-дибромэтен при избытке брома превращается в 1,1,2,2-тетрабромэтан:



Ацетилен 1,2-Дибромэтен 1,1,2,2-Тетрабромэтан

Таким образом, алкины, так же как и алкены, обесцвечивают бромную воду.

Гидрирование. При повышенной температуре в присутствии катализаторов алкины присоединяют водород. Реакция также проходит в две стадии:



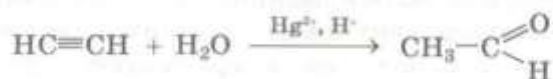
Гидрогалогенирование. В отличие от гидрогалогенирования этиленовых углеводородов галогеноводороды присоединяются по тройной связи в присутствии катализатора — хлорида (или бромида) алюминия:



При избытке галогеноводорода реакция протекает в две стадии, причем на каждой из них выполняется правило Марковникова:



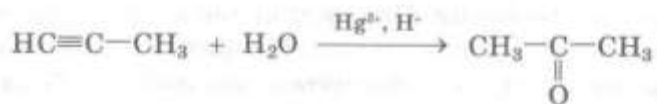
Гидратация. Важное значение для получения кислородсодержащих органических соединений имеет реакция присоединения воды. Она протекает в кислотной среде в присутствии солей ртути(II). При этом образуются вещества, относящиеся к двум классам органических кислородсодержащих соединений — альдегиды и кетоны. Альдегид можно получить только гидратацией ацетилена:



Ацетилен

Уксусный альдегид

Другие ацетиленовые углеводороды в подобных условиях образуют кетоны, поскольку присоединение воды по тройной связи происходит в соответствии с правилом Марковникова. Например, из пропина образуется пропанон-2 (ацетон):



Пропин

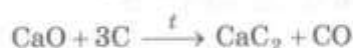
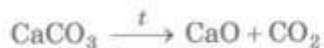
Пропанон-2 (ацетон)



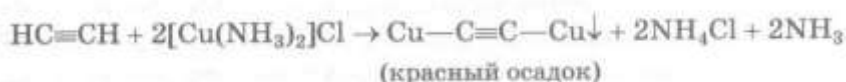
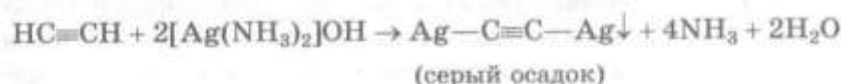
Соли ртути(II) в качестве катализатора процесса гидратации алкинов были впервые использованы выдающимся русским химиком М.Г.Кучеровым в 1881 г. С тех пор эта реакция носит название **реакции Кучерова**.

Кислотные свойства алкинов. Атом водорода в молекулах ацетилена и его гомологов, содержащих тройную связь на конце молекулы, довольно подвижен. Он может замещаться на атом металла, что обуславливает кислотные свойства алкинов. Продукты замещения атомов водорода на атомы металла можно отнести к классу солей; например, в слу-

чае ацетилена их называют *ацетиленидами*. Наиболее известный из ацетиленидов — карбид кальция CaC_2 . Однако его получают не непосредственно из кальция и ацетилена, а косвенно, используя в качестве сырья известняк:



Ацетилениды серебра(I) и меди(I) могут быть легко получены при пропускании ацетилена через аммиачные растворы оксида серебра(I) или хлорида меди(I). Эта реакция позволяет отличить алкины с концевой тройной связью от алканов, алкенов и алкинов с тройной связью в середине углеродной цепи:



Реакции окисления. Как непредельные углеводороды алкины окисляются по тройной связи водным раствором перманганата калия. При этом происходит обесцвечивание раствора, что не позволяет с помощью данной реакции отличить алкин от алкена. При окислении происходит разрушение углеродной цепи ацетиленового углеводорода по месту расположения тройной связи.

На воздухе алкины горят коптящим пламенем. Копоть — частицы раскаленного углерода, который не успевает окислиться до углекислого газа. Чем больше массовая доля углерода в углеводороде, тем больше коптит пламя. В кислороде же горение происходит бледно-голубым пламенем, при этом за счет высокой экзотермичности реакции развивается температура до $3\,100^\circ\text{C}$. Это свойство используют в ацетиленовых горелках для сварки и резки металлов:



ПРИМЕНЕНИЕ АЛКИНОВ

Ацетилен применяют не только для резки и сварки металлов, но и в органическом синтезе. Ацетилен является

одним из исходных веществ в производстве синтетических каучуков, поливинилхлорида, других полимеров. Из ацетилена получают уксусную кислоту и уксусный альдегид, органические растворители.

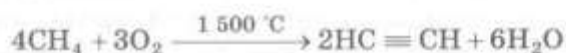
ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИНОВ

Пиролиз метана. Основным промышленным методом получения ацетилена является пиролиз метана и его ближайших гомологов (используют также природный газ):



В качестве одного из побочных продуктов образуется метилацетилен, который также может быть выделен и использован по назначению. При температуре 1500 °С ацетилен является промежуточным продуктом разложения метана до углерода и водорода, поэтому основной технологический прием процесса заключается в быстром выводе ацетилена из сферы реакции и его охлаждении.

Одним из вариантов данного метода синтеза ацетилена является *окислительный пиролиз природного газа* (рис. 4.8). Особенность этого способа состоит в том, что в реактор вводят расчетное количество кислорода, связывающего выделяющийся водород с образованием водяного пара:



Карбидный метод. Получение ацетилена путем разложения карбида кальция широко используют как в промышленности, так и в технике и лабораторной практике. При взаимодействии карбида кальция (именно кальция!) с водой происходит бурное выделение газа:



Дегидрогалогенирование дигалогеналканов. Этот метод является общим для получения ацетиленовых углеводородов заданного строения. Тройная связь образуется путем отщепления двух молекул галогеноводорода от дигалогеналканов под действием спиртового раствора щелочи. В каче-

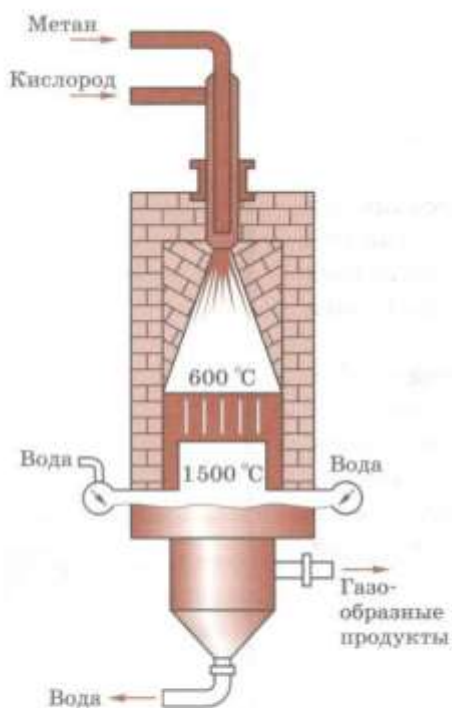


Рис. 4.8
Получение ацетилена окислительным пиролизом метана

стве исходных веществ берут дихлор- или дибромалканы, содержащие атомы галогена у одного или у соседних атомов углерода:



2,2-Дихлорбутан



Бутин-2



1,2-Дибромпропан



Пропин

Отщепление галогеноводорода подчиняется правилу Зайцева.

Данный метод получения алкинов, однако, не имеет промышленного значения; он представляет лишь теоретический интерес.

ЗАДАНИЯ

- Охарактеризуйте электронное и пространственное строение молекулы ацетилена. За счет перекрывания каких орбиталей образованы связи между атомами углерода? Сравните длину и прочность тройной связи с соответствующими характеристиками двойной и одинарной связей.
- Сравните типы изомерии, характерные для парафиновых, этиленовых и ацетиленовых углеводородов. С чем связано отсутствие у алкинов геометрической изомерии?
- Укажите тип гибридизации орбиталей каждого атома углерода в молекуле 3-метилбутина-1.
- Дайте названия согласно номенклатуре IUPAC следующим углеводородам:
 - $$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$$
 - $$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$$
 - $$\text{HC}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$$
- Напишите структурные формулы следующих алкинов: а) бутин-1; б) пентин-2; в) 4,4-диметилпентин-2; г) 2,2,5-триметилгексин-3.

стве исходных веществ берут дихлор- или дибромалканы, содержащие атомы галогена у одного или у соседних атомов углерода:



2,2-Дихлорбутан



Бутин-2



1,2-Дибромпропан



Пропин

Отщепление галогеноводорода подчиняется правилу Зайцева.

Данный метод получения алкинов, однако, не имеет промышленного значения; он представляет лишь теоретический интерес.

ЗАДАНИЯ

- Охарактеризуйте электронное и пространственное строение молекулы ацетилена. За счет перекрывания каких орбиталей образованы связи между атомами углерода? Сравните длину и прочность тройной связи с соответствующими характеристиками двойной и одинарной связей.
- Сравните типы изомерии, характерные для парафиновых, этиленовых и ацетиленовых углеводородов. С чем связано отсутствие у алкинов геометрической изомерии?
- Укажите тип гибридизации орбиталей каждого атома углерода в молекуле 3-метилбутина-1.
- Дайте названия согласно номенклатуре IUPAC следующим углеводородам:
 - $$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$$
 - $$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$$
 - $$\text{HC}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$$
- Напишите структурные формулы следующих алкинов: а) бутин-1; б) пентин-2; в) 4,4-диметилпентин-2; г) 2,2,5-триметилгексин-3.