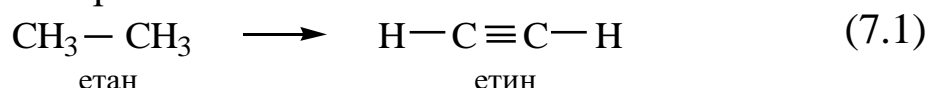


Курта С.А. Органічна хімія
ЛЕКЦІЯ №6

РОЗДІЛ 7. АЛКІНИ, АЦЕТИЛЕНОВІ ВУГЛЕВОДНІ

Ацетиленовими вуглеводнями або алкінами називаються вуглеводні, що містять у молекулі один чи більше потрійних зв'язків $-C\equiv C-$.

За систематичною (IUPAC) номенклатурою алкіни називають, замінюючи в алканах суфікс *-ан* на *-ин* (*-ін*). Головний ланцюг повинен включати потрійний зв'язок:



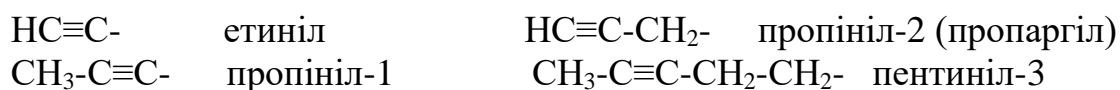
Нумерація ланцюга починається з того кінця, до якого ближче знаходиться потрійний зв'язок. За раціональною номенклатурою алкіни називають як похідні ацетилену (табл. 7.1). Ізомери алкінів відрізняються ізомерією вуглецевого ланцюга й положенням $-C\equiv C-$ зв'язку.

Таблиця 7.1

Представники алкінів

Структурна формула	Номенклатура	
	IUPAC	Раціональна
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	Етин	Ацетилен
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$	Пропін	Метилацетилен
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	Бутин-1	Етилацетилен
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	Бутин-2	Диметилацетилен
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	Пентин-1	Пропілацетилен
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	Пентин-2	Метилетилацетилен
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-Метилбутин-1	Ізопропілацетилен
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	Бутадійн	Діацетилен

Залишки алкінів-радикали утворюються за рахунок додавання суфікса *-іл* до назви вуглеводню.

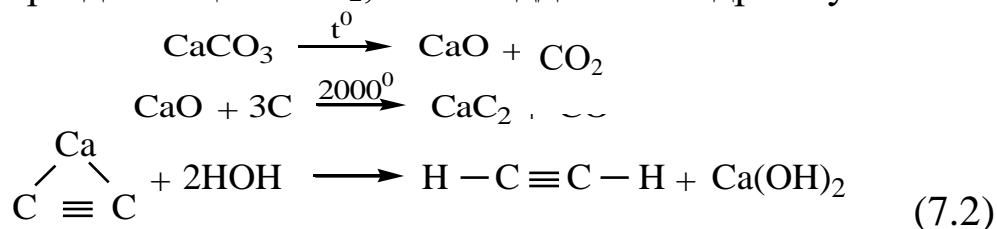


7.1 Методи одержання

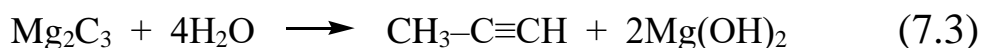
Ацетилен широко застосовують у промисловому синтезі, його виробляють у значних масштабах.

Промислові методи одержання

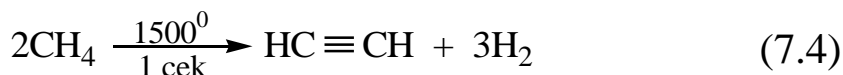
1. З карбїду кальцію (карбїдний метод), шляхом випалювання вапняку й подальшого спікання з вугіллям (коксом) за 2000°C утворюється карбїд кальцію CaC_2 , який піддається гідролізу:



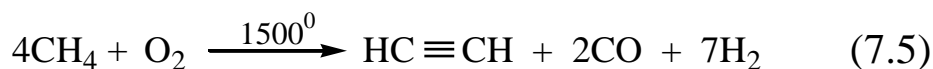
Карбїд магнію утворює пропін:



2. Піроліз алканів (метану або нафтових фракцій):



Перспективним методом є окислювальний піроліз метану:

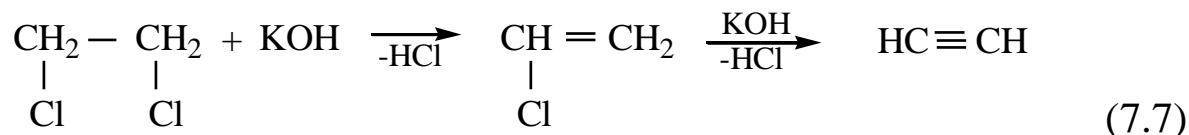


Під час піролізу нафтових фракцій (бензину, гасу) утворюється ацетилен за температури 1200–1500°C:

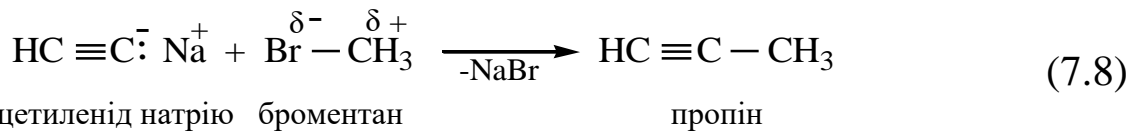


Лабораторні методи одержання

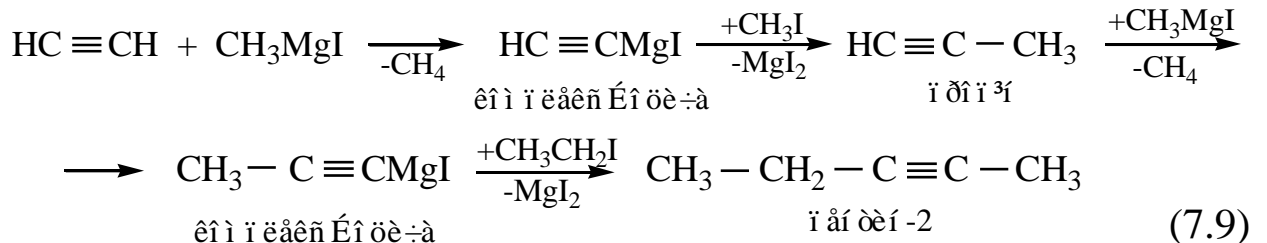
1. Відщеплення гідрогенгалогенїду від дигалогеналканів або галогеналканів (дегідрогалогенування). За підвищених температур у присутності спиртових розчинів концентрованого луку утворюються алкіни:



2. Реакції алкілування ацетилену через металоорганїчні сполуки. Атоми гідрогену в ацетиленї можуть бути замїщенї на атоми металїв з утворенням ацетиленїдїв, якї під час дїї алкілгалогенїдїв перетворюються у вїдповїднї алкіни:



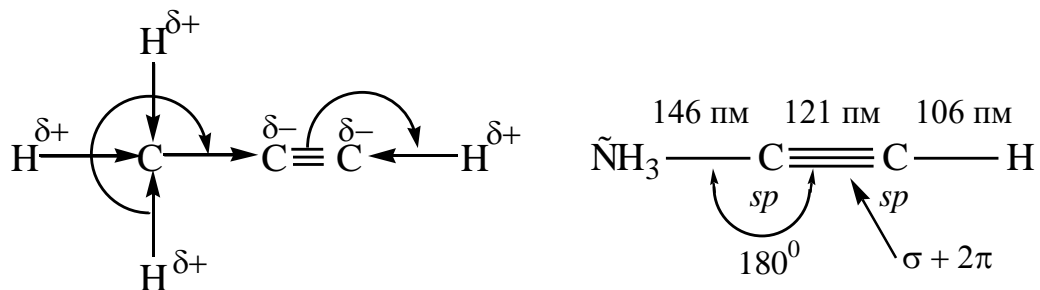
Застосування реактивів Гриньяра також сприяє утворенню алкінів (Ж. Йоцич, 1902) з утворенням проміжних комплексів Йоцича:



7.2. Фізичні властивості

Алкіни C₂-C₄ – гази, C₅-C₁₆ – рідини, починаючи із C₁₇ – тверді речовини. у цілому їх фізичні властивості схожі на властивості алканів й алкенів. Значення густини й показники заломлення в алкінів значно вищі, ніж в алкенів й алканів. Алкільні групи поляризують потрійний зв'язок більшою мірою, ніж подвійний, і атом карбону в ацетилену має більшу електронегативність.

Будова молекул метилацетилену і ацетилену:



Атом карбону знаходиться в *sp*-гібридному стані. У силу цього зростає частка *s*-орбіталі, яка менша за розмірами в порівнянні з *p*-орбітальною. Їх радіуси відносяться один до одного як 1:3. Указані гібридизовані орбіталі (*s*- та *p*-) розташовані ближче до ядер атомів карбону й менш активно взаємодіють з електрофільними реагентами. З іншого боку, за рахунок зменшення розмірів *sp*-орбіталей і лінійної будови молекули ядра атомів карбону стають більш доступними для атаки нуклеофільними реагентами. Крім того, у ряді $sp > sp^2 > sp^3$ зростає електронегативність орбіталі і сильніше за все електрони утримуються ядром атома карбону за *sp*-гібридизації. Тому зв'язок $\equiv\text{C}-\text{H}$ поляризується за рахунок зміщення електронної пари $\equiv\text{C}:\text{H}$ в бік атома карбону. Атом гідрогену набуває часткового

позитивного заряду $\equiv\text{C}^{\sigma-} \text{H}^{\sigma+}$ і здатний до дисоціації з утворенням протона H^+ , тобто проявляє кислотні властивості.

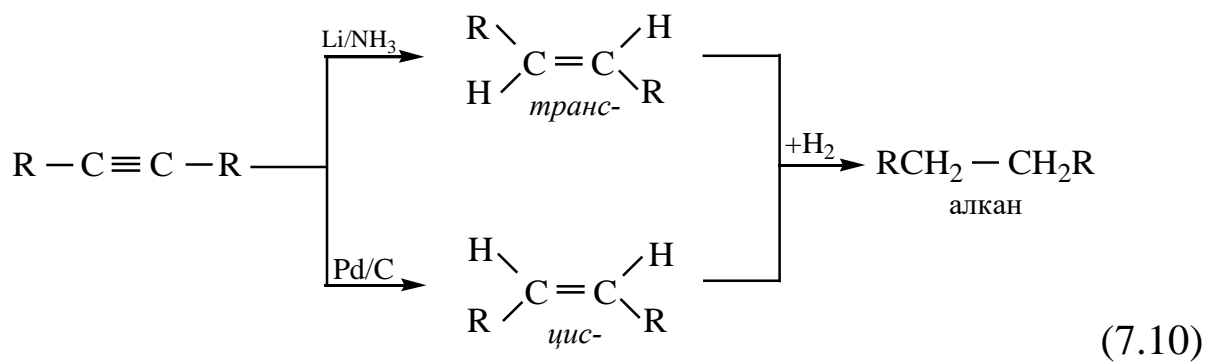
Відповідно для алкінів характерні реакції приєднання, полімеризації, окиснення, ізомеризації і заміщення щодо “кислого” гідрогену.

7.3 Хімічні властивості

7.3.1 Реакції приєднання

Гідрування

Приєднання водню до потрійного зв'язку протікає в присутності каталізаторів і залежно від їх природи спостерігається утворення *цис*- або *транс*-продуктів (стереоселективне гідрування).



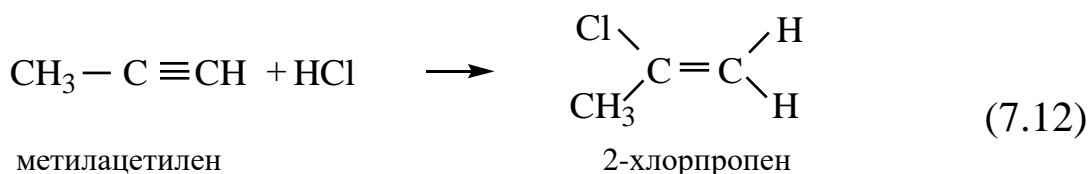
Приєднання електрофільних реагентів (А_Е)

До реакцій електрофільного приєднання, у першу чергу, належать реакції галогенування і гідрогалогенування.

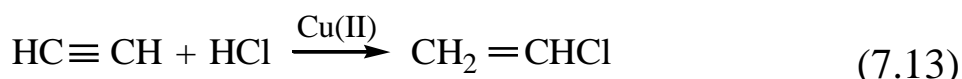
1. Приєднання галогенів. Приєднання хлору, йоду до алкінів протікає з меншою швидкістю, ніж до алкенів, і утворюється суміш *цис*- і *транс*-продуктів (переважно *транс*-):



2. Приєднання галогеноводнів. Електрофільне приєднання HCl відбувається за правилом Марковнікова. Реакція протікає повільно:



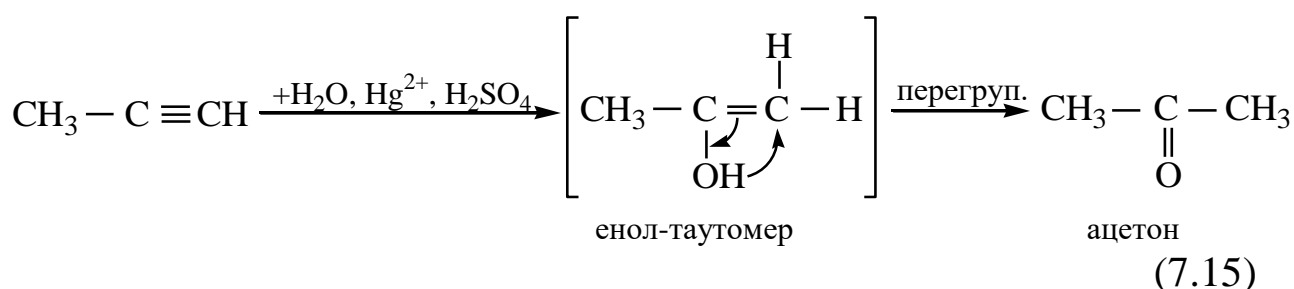
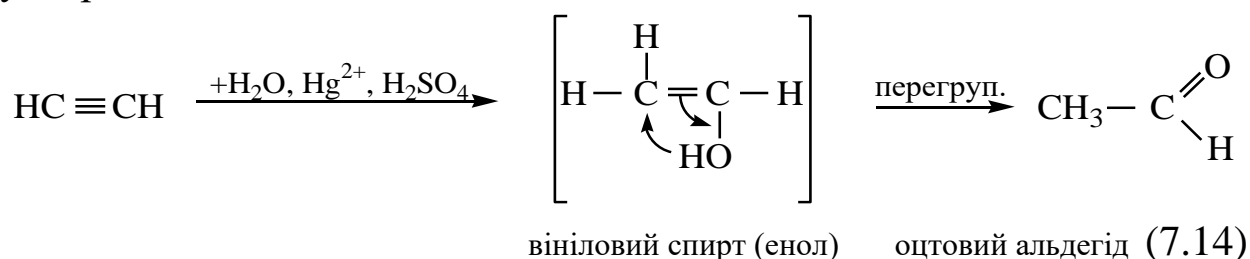
Наступна реакція лежить в основі одного з перших промислових методів синтезу хлорвінілу з ацетилену:



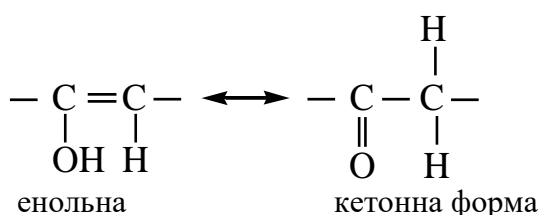
Приєднання нуклеофільних реагентів (A_N)

Приєднання нуклеофільних реагентів (вода, спирти) протікає в присутності каталізаторів – солей Cu(II) або Hg(II).

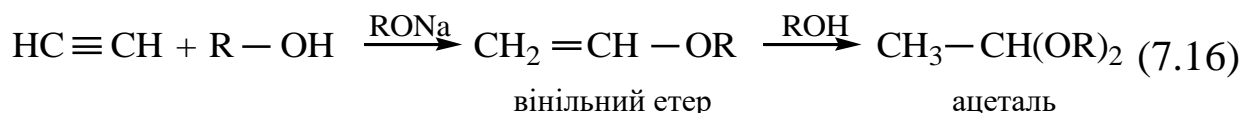
1. Гідратація (М. Кучеров, 1881). Ацетилен під час гідратації утворює оцтовий альдегід, інші алкіни дають кетони:



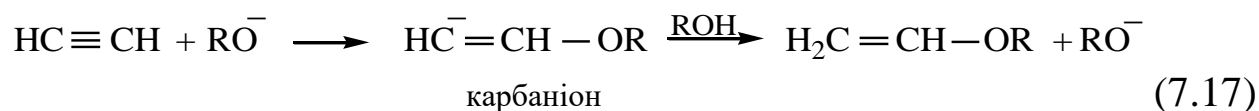
Структура з OH-групою за подвійного зв'язку називається енолом. Структурні ізомери, що існують у рівновазі, називаються таутомерами, а така ізомерія називається таутомерією:



2. Приєднання спиртів. Спирти приєднуються до алкінів у присутності солей Cu (II) та Hg (II), а також алкоксидів (алкоголятів):



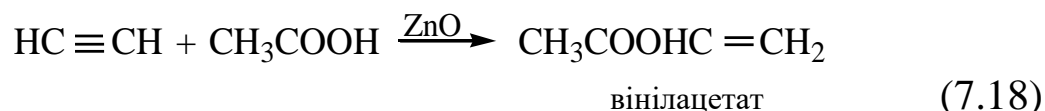
Механізм даної реакції полягає в приєднанні нуклеофільного реагенту RO⁻, що утворюється з алколяту, до потрійного зв'язку:



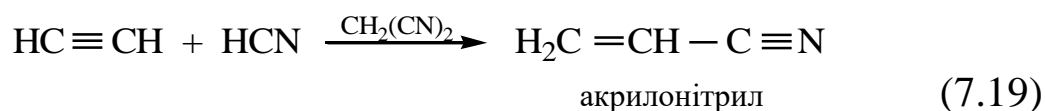
Одержаний карбаніон відриває атом гідрогену від молекули спирту, перетворюючись у відповідний етер.

3. Приєднання кислот

Приєднання оцтової кислоти приводить до утворення вінілацетату, який має промислове значення для виробництва полімерів (ПВА):

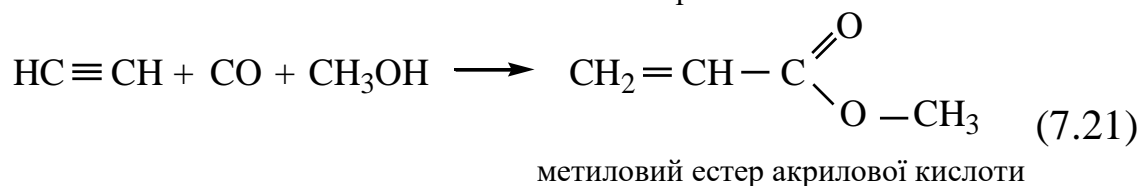
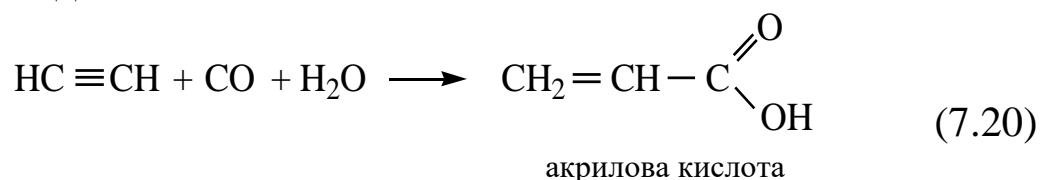


Приєднання ціанідної кислоти. У результаті реакції утворюється мономер – акрилонітрил (нітрил акрилової кислоти), що широко застосовують для синтезу полімерів і каучуків:



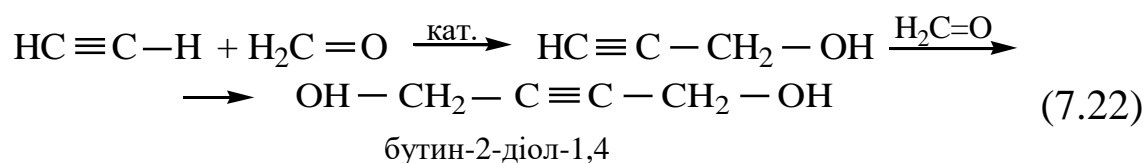
4. Карбонілювання алкінів (Реппе) – введення карбонільної групи =C=O.

У присутності нікелевих каталізаторів типу Ni(CO)₄ алкіни взаємодіють з оксидом карбону CO з утворенням ненасичених кислот або їх похідних:

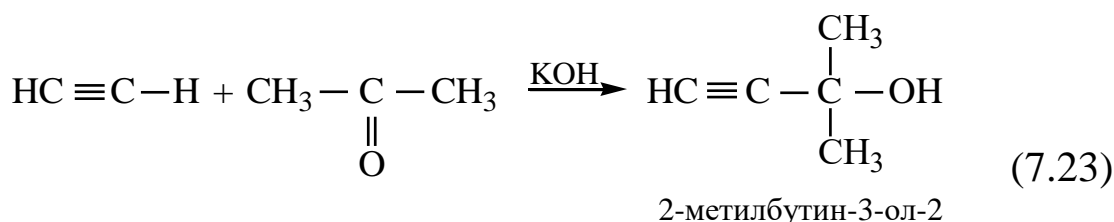


Приєднання альдегідів і кетонів

Приєднання формальдегіду (Реппе) протікає в присутності ацетиленіду купруму:



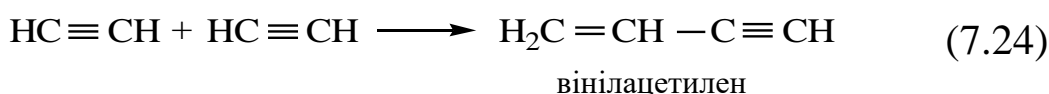
Приєднання кетона в присутності кристалічних лугів (**реакція Фаворського**):



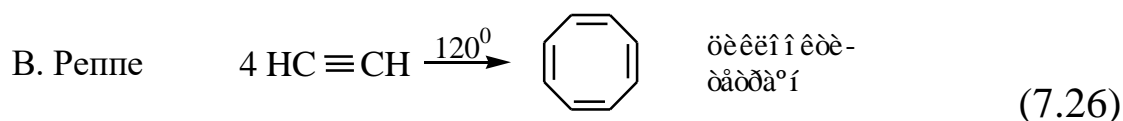
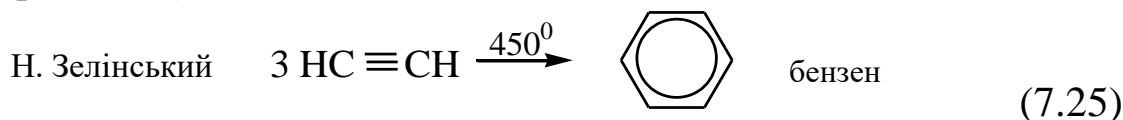
7.3.2 Реакції полімеризації

До реакції оліго-, полімеризації умовно можна віднести реакції димеризації, циклоолігомеризації і безпосередньо істинної полімеризації алкінів.

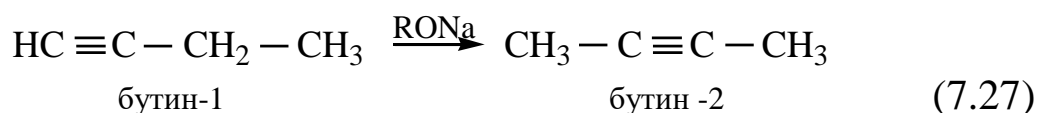
Реакція димеризації. Ацетилен у присутності каталізатора Cu_2Cl_2 в кислому середовищі утворює вінілацетилен:



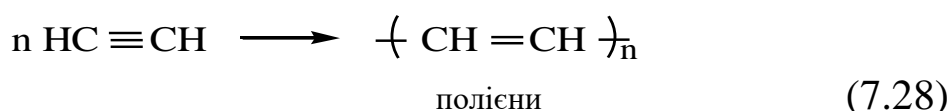
Реакція циклоолігомеризації (утворення циклічних тримерів, тетрамерів тощо):



Ізомеризація алкінів у присутності спиртових розчинів луку:

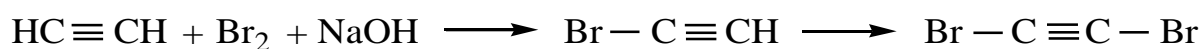


Реакція полімеризації. У присутності ініціаторів або металоорганічних каталізаторів з ацетилену утворюються спряжені полієни (від грец. *поліс* – багато), які застосовують як органічні напівпровідники. Макромолекула (від грец. *макрос* – великий) полієну складається практично тільки з атомів карбону, що сполучені між собою спряженими подвійними зв'язками:



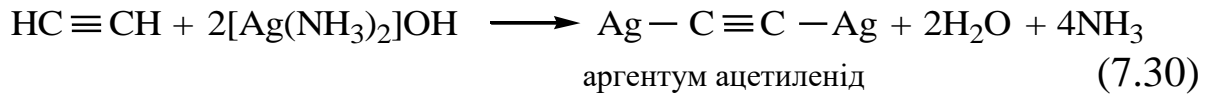
7.3.3 Реакції заміщення

1. Заміщення гідрогену галогенами (S_E). У лужному середовищі ацетилен і його гомологи галогенують за реакцією:



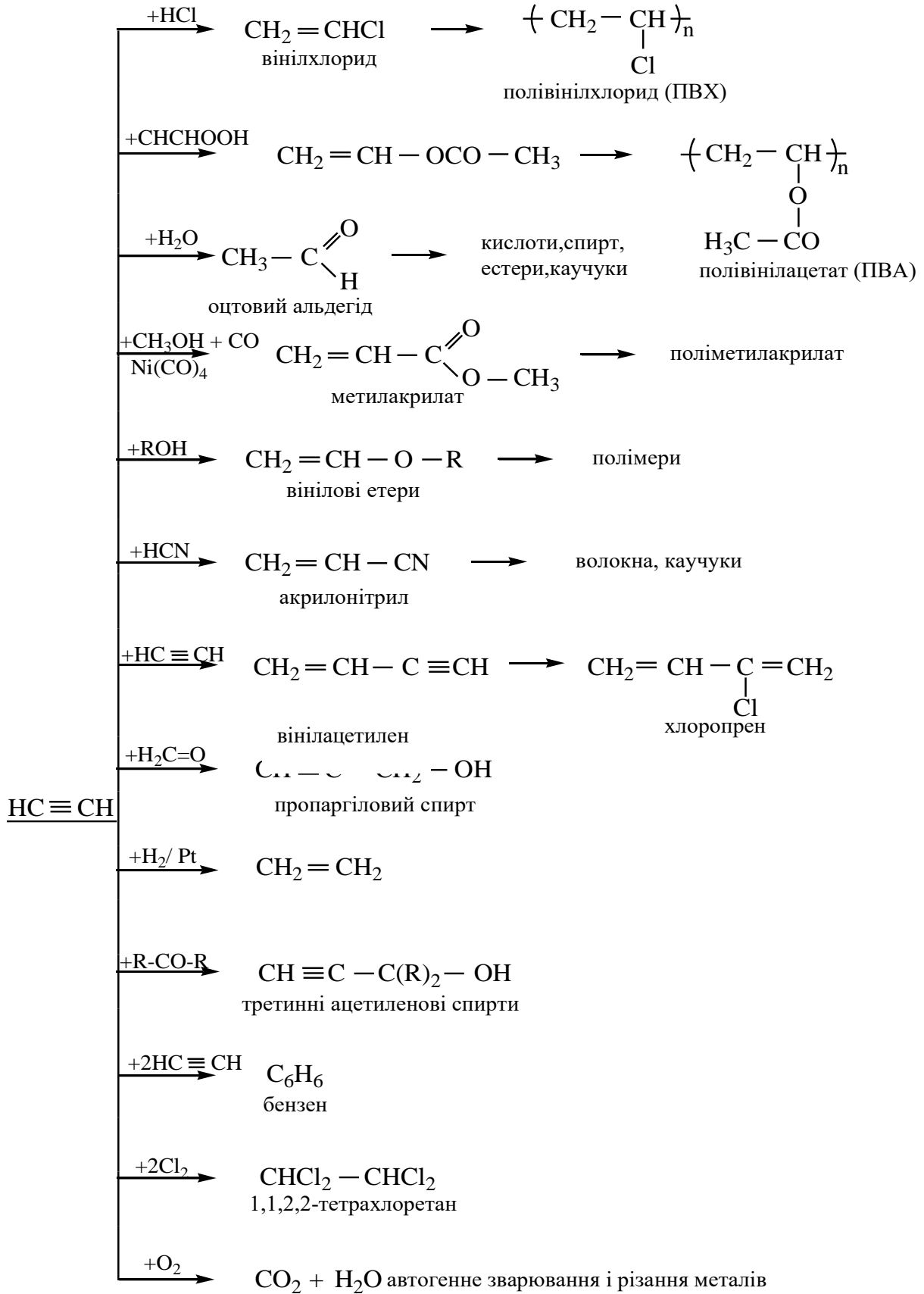
Продукти галогенування ацетилену, як правило, є нестабільними й самозаймаються на повітрі (проявляють пірофорні властивості).

2. Реакція металування ацетилену – уведення металу в молекулу органічної сполуки обробкою аміачним розчином аргентуму з утворенням ацетиленіду аргентуму:



Продукти металування ацетилену, переважно, є нестабільними й вибухають від струсу, проявляють бризантні властивості.

7.4 Промислове використання ацетилену



(7.31)

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: При-карпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 599 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія : підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ластухін Ю. О., Воронов С. А. – Л. : Центр Європи, 2001. – 864 с.
3. Будова і реакційна здатність органічних сполук / Ганущак М. І., Кириченко В. І., Клим М. І. та ін. – К. : НМК ВО, 1992. – 216 с.
4. Курта С.А. Хімія та технологія високомолекулярних речовин : навчально-методичний посібник / Курта С.А., Курганський В.С. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2006. – 132 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25394 від 20.08.2008 р.).
5. Курта С. А. Будова речовини : навчально-методичний посібник / Курта С. А. – Івано-Франківськ ; Калуш : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2007. – 162 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25395 від 20.08.2008 р.).
6. Курта С. А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2009 р. – 262 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2009 р.).
7. Хімія : збірник тестів для абітурієнтів, які вступають на спеціальності “Хімія” та “Агрохімія і ґрунтознавство” / Курта С. А., Лучкевич Є. Р., Матківський М. Г. та ін. – Івано-Франківськ : Плай, 2005. – 184 с.
8. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 295 с.
9. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 978-966-8969-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аТел.: (0342) 71-04-40,e-mail:printsv@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.
10. Стельмах Г.І., Микитин І.М., Курта С.А., Лясковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних та практичних робіт з курсу «Хімія ВМС». МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ 2019, 92 с.
11. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Лясковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ 2019, 119 с.
12. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 193 с.(друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2019 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№95904 від 10..02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.
13. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№95470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського