**АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ
(АЛКИНЫ)**

Ацетиленовыми углеводородами (алкинами) называются непредельные (ненасыщенные) углеводороды, содержащие в молекуле одну тройную связь и имеющие общую формулу CnH2n-2. Родоначальником гомологического ряда этих углеводородов является ацетилен HCCH.

Изомерия

Алкинам свойственна изомерия углеродного скелета (начиная с C5H8), изомерия положения тройной связи (начиная с C4H6) и межклассовая изомерия с алкадиенами.

Получение

1)     В промышленном масштабе для технических целей ацетилен получают высокотемпературным пиролизом метана.

2CH4  ––1500C  HCCH + 3H2

2)     Алкины можно получить из дигалогенопроизводных парафинов отщеплением галогеноводорода при действии спиртового раствора щелочи. Атомы галогена при этом могут быть расположены как у соседних атомов углерода, так и у одного углеродного атома.

|  |
| --- |
| СH3–CH–CH2 + 2 KOH  ––этанол  CH3–CCH + 2KBr + 2H2O          I       I         Br    Br |

|  |
| --- |
|           Br           ICH3–C–CH2–CH3 + 2KOH  ––этанол    CH3–CC–CH3(бутин-2) + 2KBr + 2H2O           I          Br |

3)     Ацетилен получают также из ацетиленида (карбида) кальция при разложении его водой.

CaC2 + 2H2O  Ca(OH)2 + HCCH

**Физические свойства**

По физическим свойствам алкины напоминают алкены и алканы. Температуры их плавления и кипения увеличиваются с ростом молекулярной массы. В обычных условиях алкины С2–С3 – газы, С4–С16 – жидкости, высшие алкины – твердые вещества. Наличие тройной связи в цепи приводит к повышению температуры кипения, плотности и растворимости их в воде по сравнению с олефинами и парафинами. Физические свойства некоторых алкинов сведены в таблице.

Таблица. Физические свойства некоторых алкинов

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Название | Формула | tпл.,C | tкип.,C | d420 |
| Ацетилен | HCCH | -80,8 | -83,6 | 0,565 1 |
| Метилацетилен | CH3–CCH | -102,7 | -23,3 | 0,670 1 |
| Бутин-1 | C2H5–CCH | -122,5 |     8,5 | 0,678 2 |
| Бутин-2 | CH3–CC–CH3 | -32,3 |    27,0 | 0,691 |
| Пентин-1 | CH3–CH2–CH2–CCH | -98,0 |    39,7 | 0,691 |
| Пентин-2 | CH3–CH2–CC–CH3 | -101,0 |    56,1 | 0,710 |
| 3-Метилбутин-1 | CH3–CH–CCHI      CH3   | – |    28,0 | 0,665 |
| 1 При температуре кипения.2 При 0°C. |

**Химические свойства**

Углеродные атомы в молекуле ацетилена находятся в состоянии sp-гибридизации. Это означает, что каждый атом углерода обладает двумя гибридными sp- орбиталями, оси которых расположены на одной линии под углом 180 друг к другу, а две p- орбитали остаются негибридными.

sp- Гибридные орбитали двух атомов углерода в состоянии,
предшествующем образованию тройной связи и связей C–H


По одной из двух гибридных орбиталей каждого атома углерода взаимно перекрываются, приводя к образованию - связи между атомами углерода. Каждая оставшаяся гибридная орбиталь перекрывается с s- орбиталью атома водорода, образуя - связь С–Н.

Схематическое изображение строения молекулы ацетилена (ядра атомов углерода и водорода на одной прямой,
две - связи между атомами углерода находятся в двух взаимно перпендикулярных плоскостях)


Две негибридные p- орбитали каждого атома углерода, расположенные перпендикулярно друг другу и перпендикулярно направлению - связей, взаимно перекрываются и образуют две - связи. Таким образом, тройная связь характеризуется сочетанием одной - и двух - связей.
Для алкинов характерны все реакции присоединения, свойственные алкенам, однако у них после присоединения первой молекулы реагента остается еще одна - связь (алкин превращается в алкен), которая вновь может вступать в реакцию присоединения со второй молекулой реагента. Кроме того, "незамещенные" алкины проявляют кислотные свойства, связанные с отщеплением протона от атома углерода, составляющего тройную связь (С–Н).

**I.                    Реакции присоединения**

1)     Гидрирование. Гидрирование алкинов осуществляется при нагревании с теми же металлическими катализаторами (Ni, Pd или Pt), что и в случае алкенов, но с меньшей скоростью.

CH3–CCH(пропин)  ––t,Pd;H2•  CH3–CH=CH2(пропен)   ––t,Pd;H2  CH3–CH2–CH3(пропан)

2)     Галогенирование. Алкины обесцвечивают бромную воду (качественная реакция на тройную связь). Реакция галогенирования алкинов протекает медленнее, чем алкенов.

HCCH  ––Br2  CHBr=CHBr(1,2- дибромэтен)  ––Br2  CHBr2–CHBr2(1,1,2,2- тетрабромэтан)

3)     Гидрогалогенирование. Образующиеся продукты определяются правилом Марковникова.

CH3–CCH  ––HBr  CH3–CBr=CH2(2- бромпропен -1)  ––HBr  CH3–CBr2–CH3(2,2- дибромпропан)

4)     Гидратация (реакция Кучерова). Присоединение воды осуществляется в присутствии сульфата ртути. Эту реакцию открыл и исследовал в 1881 году М.Г.Кучеров.
Присоединение воды идет по правилу Марковникова, образующийся при этом неустойчивый спирт с гидроксильной группой при двойной связи (так называемый, енол) изомеризуется в более стабильное карбонильное соединение - кетон.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| C2H5–CCH + H2O  ––HgSO4  [C2H5– | C=CH2](енол)    C2H5– I    ****O**H** | C–CH3(метилэтилкетон) IIO |

В случае гидратации собственно ацетилена конечным продуктом является альдегид.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|   |   | OII |
| HCCH + H2O  ––HgSO4  [CH2=   | CH](енол)    CH3– I | C(уксусный альдегид) I |
| **H** | O | H |

5)     Полимеризация. Ацетиленовые углеводороды ввиду наличия тройной связи склонны к реакциям полимеризации, которые могут протекать в нескольких направлениях:

a)      Под воздействием комплексных солей меди происходит димеризация и линейная тримеризация ацетилена.

HCCH  ––kat.HCCH  CH2=CH–CCH  ––kat.HCCH  CH2=CH–CC–CH=CH2

b)      При нагревании ацетилена в присутствии активированного угля (реакция Зелинского) осуществляется циклическая тримеризация с образованием бензола.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  |   +   |  |   ––600C,C   |  |

**II.                  Кислотные свойства**

Водородные атомы ацетилена способны замещаться металлами с образованием ацетиленидов. Так, при действии на ацетилен металлического натрия или амида натрия образуется ацетиленид натрия.

HCCH  ––NaNH2  HCCNa + NH3

Ацетилениды серебра и меди получают взаимодействием с аммиачными растворами соответственно оксида серебра и хлорида меди.

HCCH + 2[Ag(NH3)2]OH AgCCAg + 4NH3 + 2H2O

Ацетилениды серебра, меди обладают исключительной взрывчатостью. Они легко разлагаются при действии соляной кислоты.

AgCCAg + 2HCl  HCCH­+ 2AgCl

Данным свойством ацетиленидов пользуются при выделении ацетиленовых углеводородов из смесей с другими газами.

Применение

При горении ацетилена в кислороде температура пламени достигает 3150C, поэтому ацетилен используют для резки и сварки металлов. Кроме того, ацетилен широко используется в органическом синтезе разнообразных веществ - например, уксусной кислоты, 1,1,2,2- тетрахлорэтана и др. Он является одним из исходных веществ при производстве синтетических каучуков, поливинилхлорида и других полимеров.