

E-mail: irkrav66@gmail.com

ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Семинар-9.
Углеводороды. Алкины

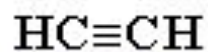
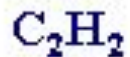
лектор:
проф. Рохин Александр
Валерьевич

Алкины

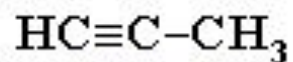
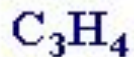
- Алкины (ацетиленовые углеводороды) – непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат одну тройную связь.
- Общая формула алкинов:



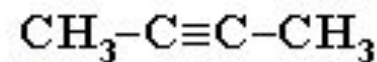
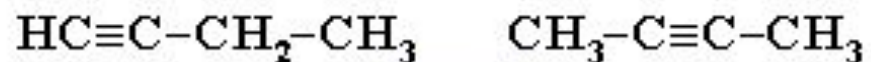
Простейшие представители



ацетилен

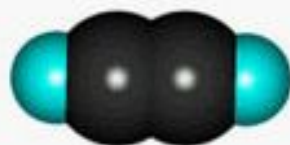


пропин



бутины

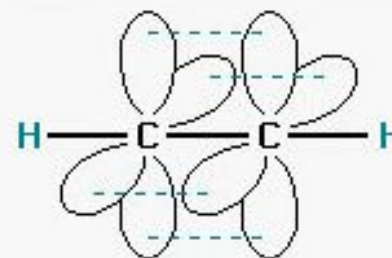
Модели молекулы первого члена гомологического ряда алкинов – ацетилена



Масштабная
модель



Шаростержневая
модель



Атомно-орбитальная
модель

Алкины

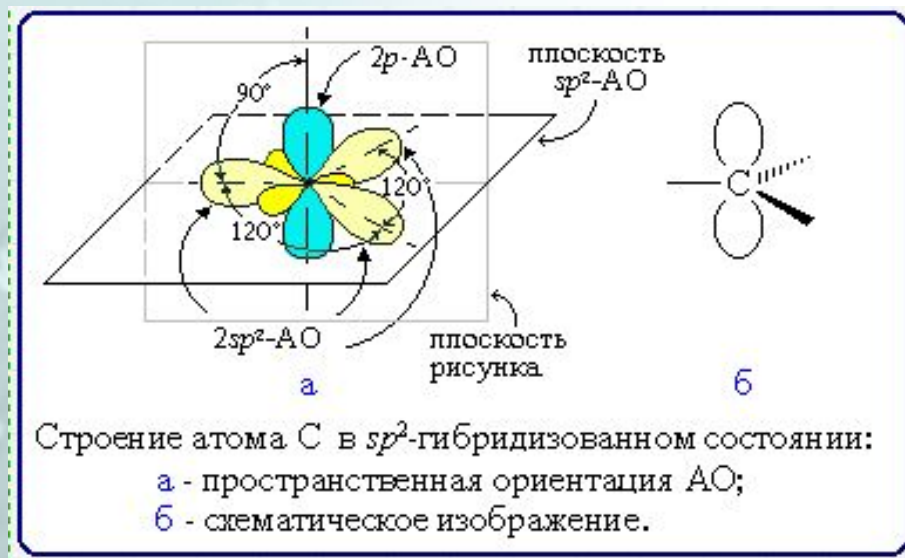
- Тройную связь осуществляют шесть общих электронов:



- В образовании тройной связи участвуют атомы углерода в sp -гибридизованном состоянии.

Строение C=C связи

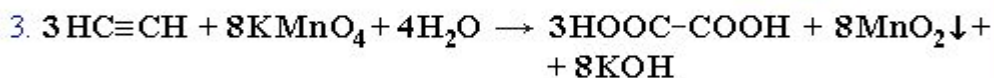
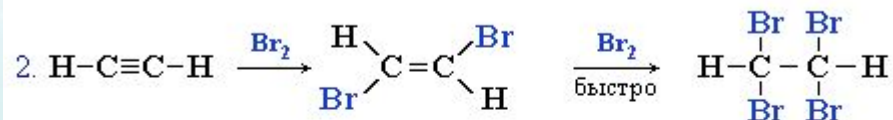
- Каждый из атомов имеет по три $2sp^2$ -гибридных орбитали, направленных друг к другу под углом 120° , и одну негибридизованную $2p$ -орбиталь, расположенную под углом 90° к плоскости гибридных АО:



Получение алкинов

■ Получение и свойства ацетилена.

■ Уравнения реакций:



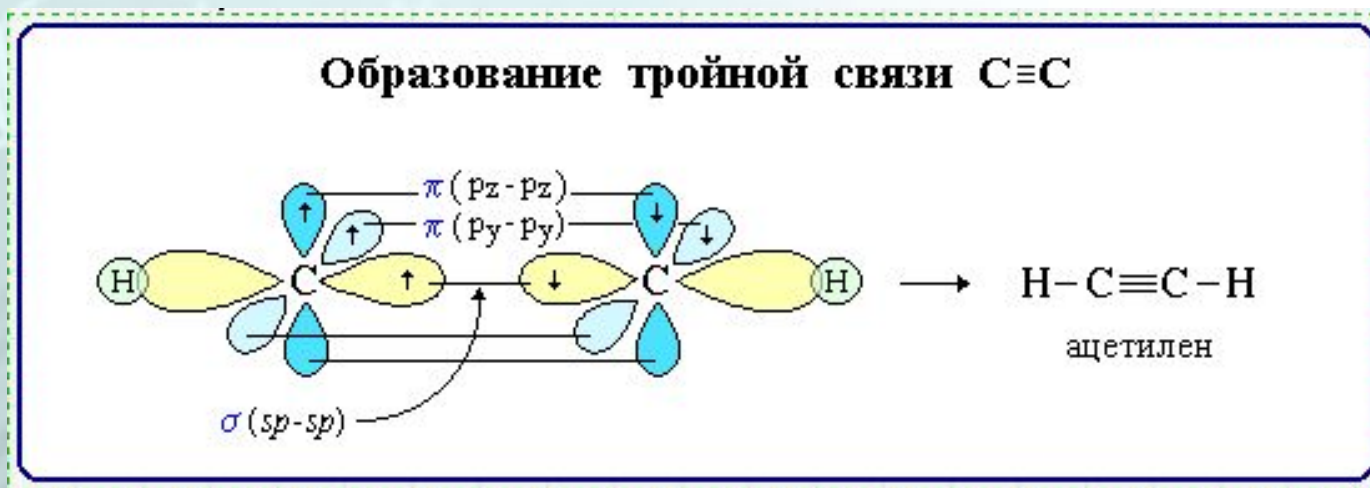
- (видеоролик exр5.exe в папке лабораторные опыты)
- Опишите роль каждого реактива в опытах

Строение $C\equiv C$ связи

- Тройная связь является комбинацией из одной σ -и двух π -связей, образуемых двумя sp -гибридизованными атомами.
- σ -связь возникает при осевом перекрывании sp -гибридных орбиталей соседних атомов углерода; одна из π -связей образуется при боковом перекрывании p_y -орбиталей, другая – при боковом перекрывании p_z -орбиталей.

Строение $C\equiv C$ связи

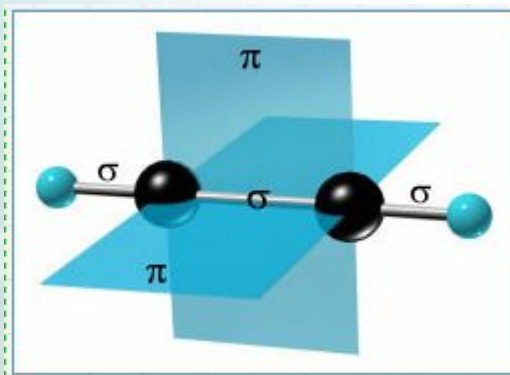
- Образование связей в молекуле ацетилена можно изобразить следующей схемой:



$C\equiv C$	σ -связь (перекрывание орбиталей $2sp-2sp$), π -связь (перекрывание $2p_y-2p_y$), π -связь (перекрывание $2p_z-2p_z$);
$C-H$	σ -связь (перекрывание $2sp$ -АО атома C и $1s$ -АО атома H).

Строение $C\equiv C$ связи

- π -Связи располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях.
- σ -Связи, образуемые sp -гибридными орбиталями углерода, располагаются на одной прямой (под углом 180° друг к другу).
- Поэтому молекула ацетилена имеет линейное строение:

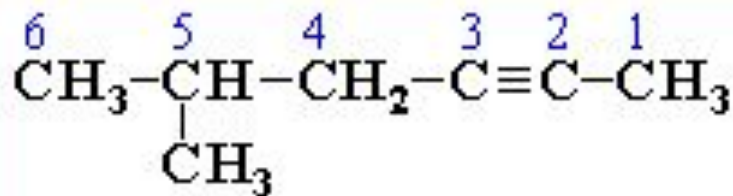


Номенклатура алкинов

- названия алкинов производят от названий соответствующих алканов (путем замены суффикса *-ан* на *-ин*):
- 2 атома C → этан → этин;
- 3 атома C → пропан → пропин
- Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя тройную связь.

Номенклатура алкинов

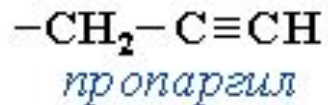
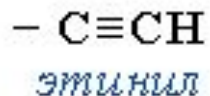
- Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к тройной связи конца цепи.
- Цифра, обозначающая положение тройной связи, ставится обычно после суффикса -ин.
- Например:



5-метилгексин-2

Номенклатура алкинов

- Для простейших алкинов применяются исторически сложившиеся названия: ацетилен (этин), аллилен (пропин), кротонилен (бутин-1), валерилен (пентин-1).
- В номенклатуре наиболее часто используются следующие одновалентные радикалы алкинов:



Номенклатура алкинов

- Если кроме тройной связи в молекуле есть двойные связи, то они будут иметь наименьшее число:

$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ *бутен-1-ин-3* (винилацетилен).

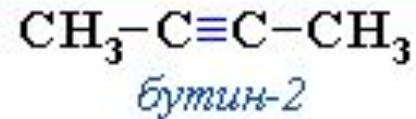
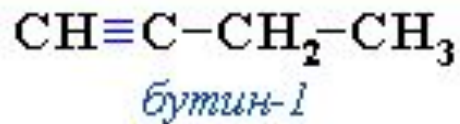
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ *бутен-1-ин-3* (винилацетилен).

Назовите следующие алкины:

- $\text{CH}_2 \equiv \text{CH}_2$
- $\text{CH}_3 - \text{CH} \equiv \text{CH}_2$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_3 - \text{CH} \equiv \text{CH}_2$
- $\text{CH}_3 - \text{CH} \equiv \text{CH} - \text{CH}_3$
- $\text{CH}_2 \equiv \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$
- $\text{CH}_3 - \text{CH} \equiv \text{CH}_2$
|
 CH_3

Структурная изомерия алкинов

1. Изомерия положения тройной связи
(начиная с C_4H_6):

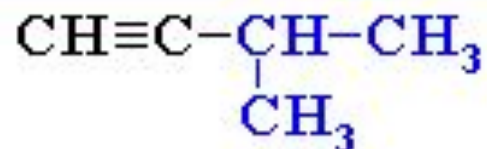


Структурная изомерия алкинов

2. Изомерия углеродного скелета
(начиная с C_5H_8):



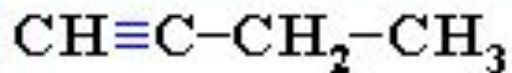
пентин-1



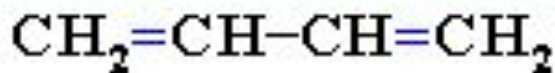
3-метилбутин-1

Структурная изомерия алкинов

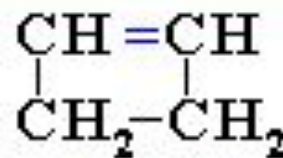
3. Межклассовая изомерия с
алкадиенами и циклоалкенами,
начиная с C_4H_6 :



бутин-1



бутадиен-1,3



циклобутен

Пространственная изомерия алкинов

- Пространственная изомерия относительно тройной связи в алкинах не проявляется,
- заместители могут располагаться только одним способом - вдоль линии связи

Физические свойства алкинов

- Температуры кипения и плавления ацетиленовых углеводородов увеличиваются с ростом их молекулярной массы.
- При обычных условиях алкины C_2H_2 - C_4H_6 - газы, C_5H_8 - $C_{16}H_{30}$ - жидкости, $C_{17}H_{32}$ - твердые вещества.
- Алкины плохо растворимы в воде, лучше - в органических растворителях.

Физические свойства алкинов

- Температуры кипения и плавления алкинов выше, чем у соответствующих алкенов:

Название	Формула	Т.пл., °С	Т.кип., °С
Этилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-169	-102
Ацетилен	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	-84	-75
Пропилен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	-185	-48
Пропин	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	-101,5	-22

Химические свойства алкинов

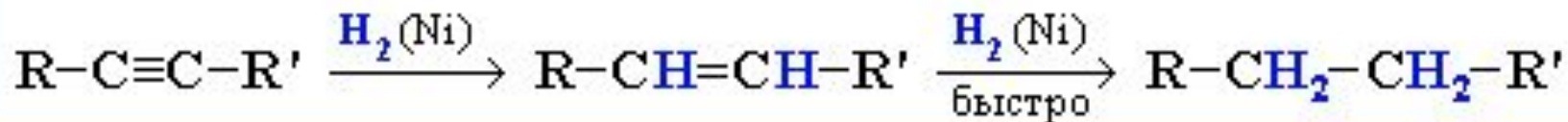
сходны с алкенами, что обусловлено их ненасыщенностью:

Характеристики связей в алкинах

Связь	Энергия, кДж/моль	Длина связи, нм	Дипольный момент, D
$C \equiv C$	814	0,120	0
$C-H$	435	0,107	1,1

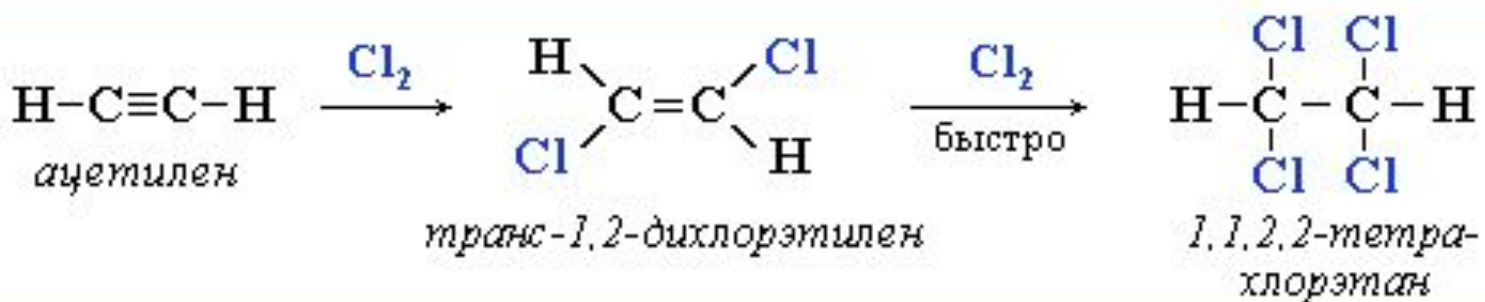
Гидрирование (присоединение водорода)

- В присутствии металлических катализаторов (Pt, Ni) алкины присоединяют водород с образованием алкенов (разрывается первая π -связь), а затем алканов (разрывается вторая π -связь):



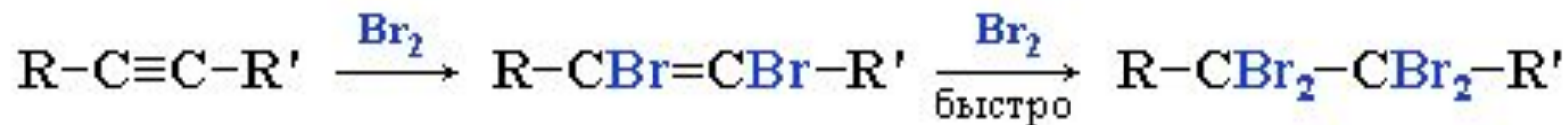
Галогенирование (присоединение галогенов)

- Электрофильное присоединение галогенов к алкинам протекает медленнее, чем для алкенов (первая р-связь разрывается труднее, чем вторая):



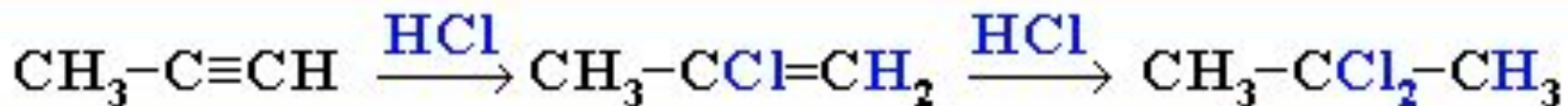
Галогенирование (присоединение галогенов)

- Алкины обесцвечивают бромную воду (качественная реакция):



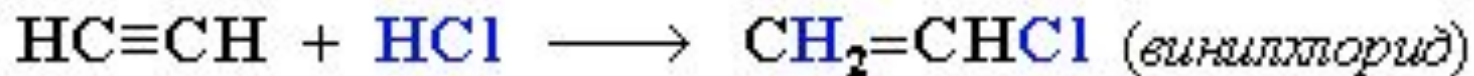
Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводородов)

- Присоединение галогеноводородов также идет по электрофильному механизму.
- Продукты присоединения к несимметричным алкинам определяются правилом Марковникова:



Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводородов)

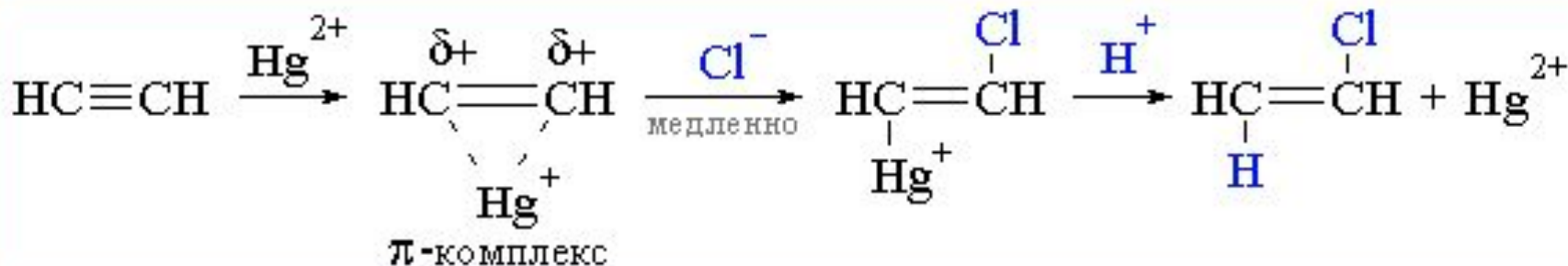
- Гидрохлорирование ацетилена используется в одном из промышленных способов получения винилхлорида:



- Винилхлорид является исходным веществом (мономером) в производстве поливинилхлорида (ПВХ).

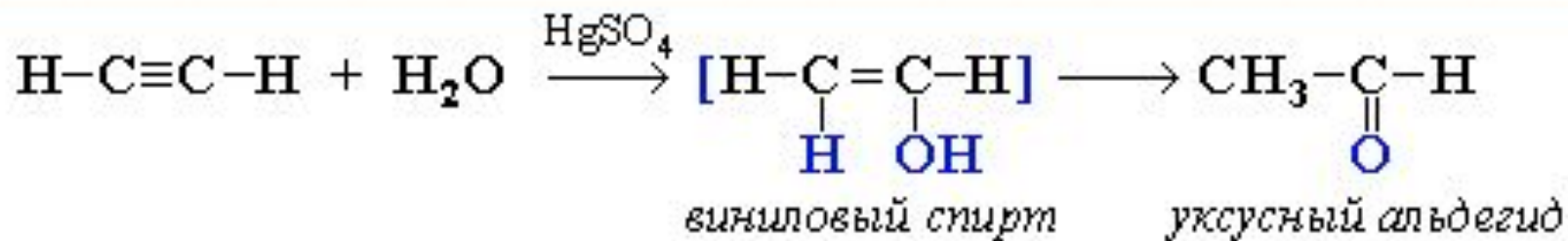
Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводородов)

- Реакция ускоряется в присутствии катализаторов (соли ртути или меди) и идет по нуклеофильному механизму:



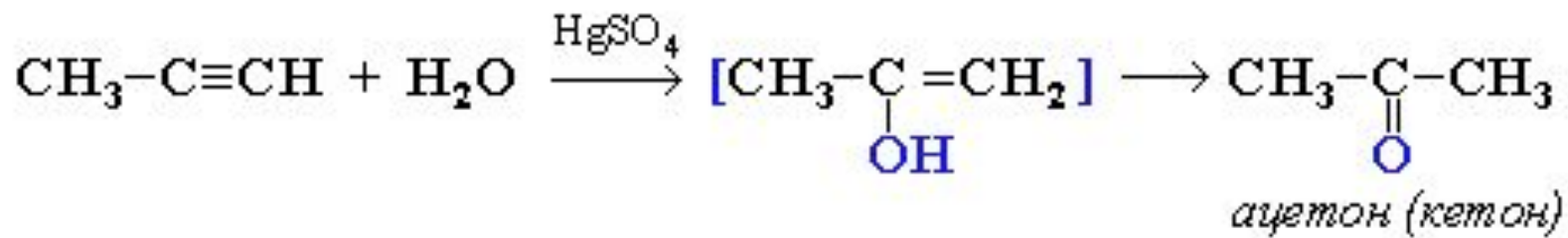
Гидратация (реакция Кучерова)

- Присоединение воды происходит в присутствии катализатора соли ртути (II) и идет через образование неустойчивого непредельного спирта, который изомеризуется в уксусный альдегид:



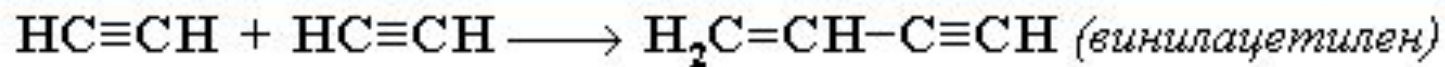
Гидратация (присоединение воды)

- или в кетон (в случае других алкинов)
по нуклеофильному механизму :



Полимеризация алкинов

- 1. Димеризация под действием водно-аммиачного раствора меди (CuCl):



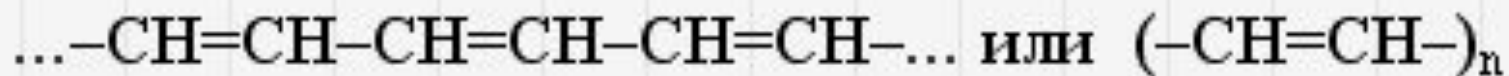
Полимеризация алкинов

- 2. Тримеризация ацетилена над активированным углем приводит к образованию бензола (реакция Зелинского):



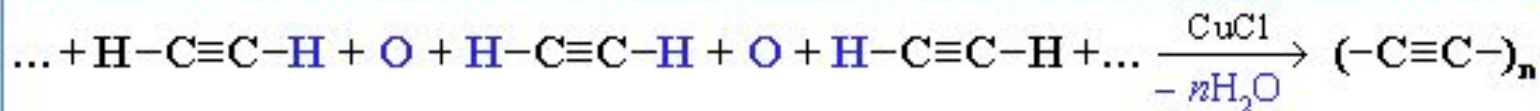
Полимеризация алкинов

- 3. Реакция полимеризации с образованием циклических или линейных молекул:



Полимеризация алкинов

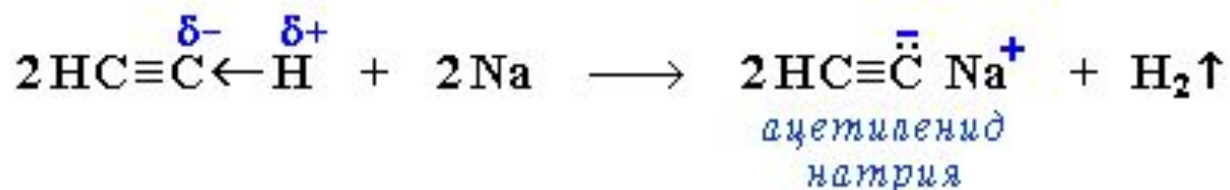
- 4. окислительная поликонденсация ацетилен в присутствии CuCl (высокомолекулярное вещество – карбин образуется не в результате полимеризации ацетилен):



(поликонденсация относится к реакциям замещения)

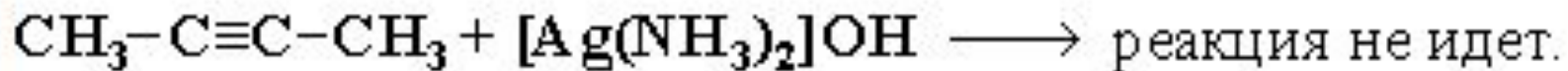
Образование солей

- Алкины-1 вследствие полярности связи C(sp)-H проявляют слабые кислотные свойства: атомы водорода могут замещаться атомами металла.
- При этом образуются соли - ацетилениды:



Образование солей

- Если тройная связь находится не на конце цепи, то кислотные свойства отсутствуют (нет подвижного атома водорода) и ацетилениды не образуются:



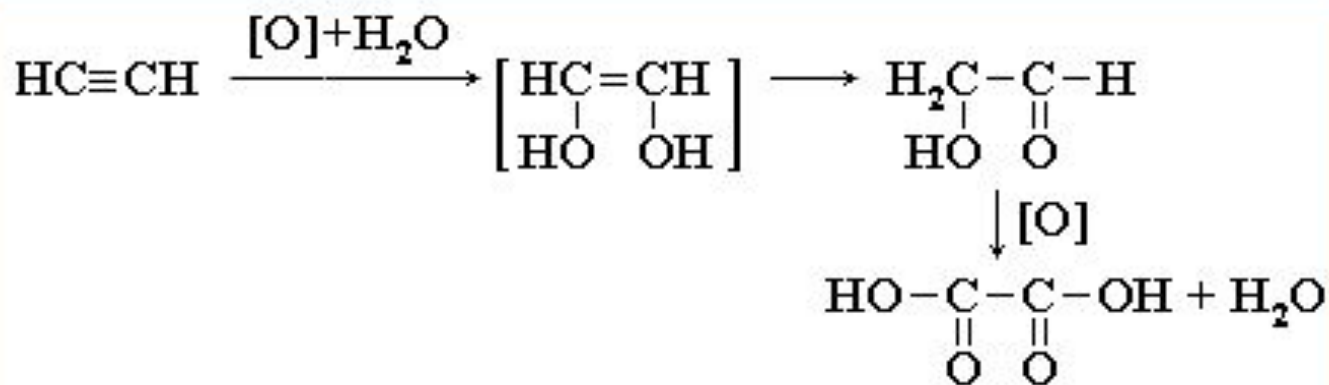
Окисление алкинов

- Ацетилен и его гомологи окисляются перманганатом калия с расщеплением тройной связи и образованием карбоновых кислот:



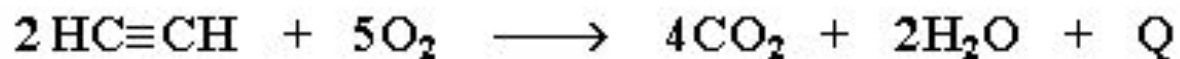
Окисление алкинов

- Алкины обесцвечивают раствор KMnO_4 , что используется для их качественного определения:



Окисление алкинов

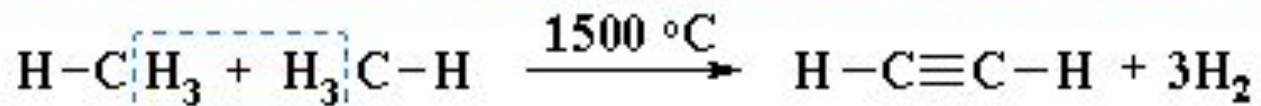
- При сгорании (полном окислении) ацетилен выделяется большое количества тепла:



- Температура ацетиленово-кислородного пламени достигает 2800–3000°C. На этом основано применение ацетилен для сварки и резки металла. Ацетилен образует с воздухом и кислородом взрывоопасные смеси. В сжатом, и особенно в сжиженном, состоянии он способен взрываться от удара.

Получение алкинов

- I. Термический крекинг (пиролиз) метана :

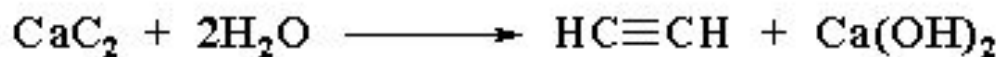


Получение алкенов

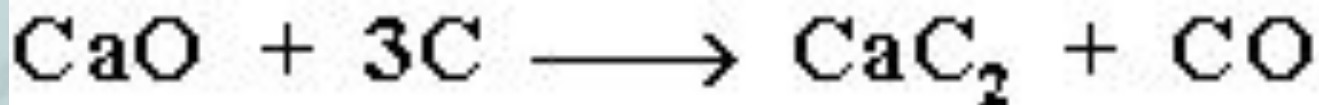
- II. Отщепление (элиминирование) двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними π -связи двух типов:
 - дегидратация
 - дегидрогалогенирование

Получение алкинов

- II. Гидролиз карбида кальция :

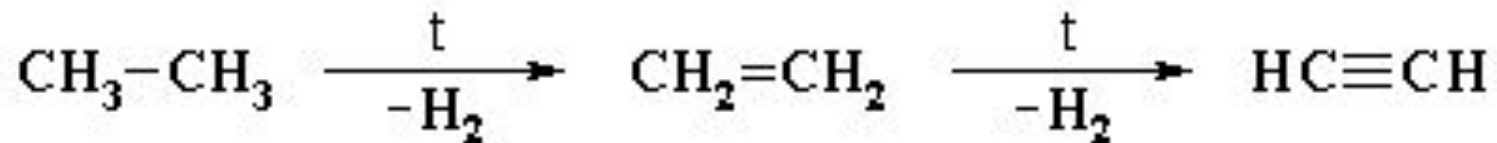


- Карбид кальция образуется при нагревании смеси оксида кальция CaO (жженой извести) и кокса до 2500°C :



Получение алкинов

- III. Пиролиз этана или этилена:

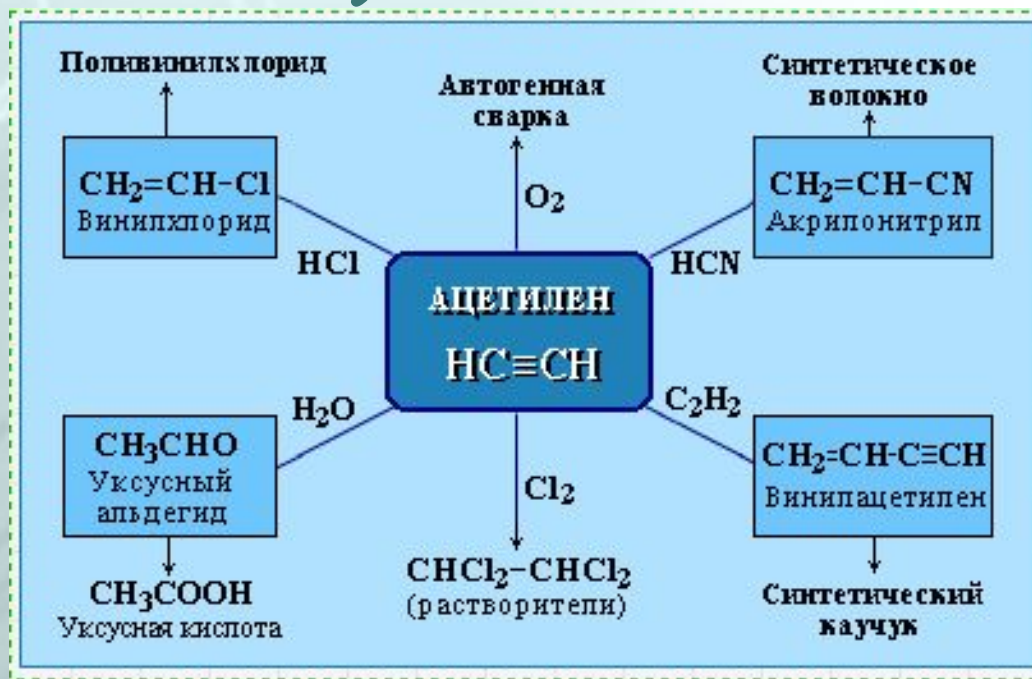


Применение алкинов

- Алкины применяются в качестве исходных продуктов в производстве полимерных материалов (пластмасс, каучуков, пленок) и других органических веществ.

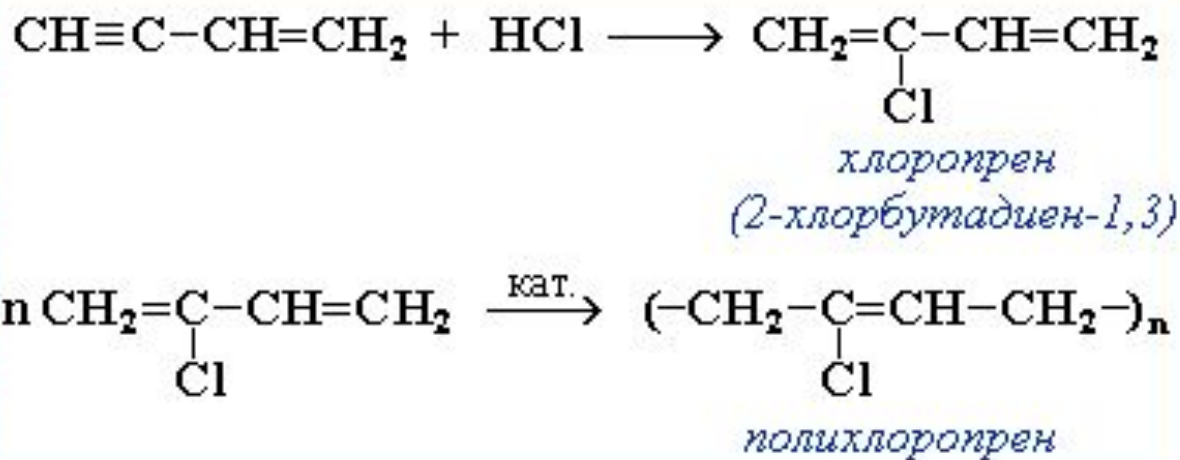
Применение алкинов

- Наибольшее практическое значение имеют ацетилен и винилацетилен (бутен-3-ин-1).



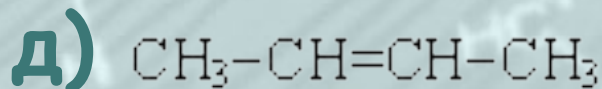
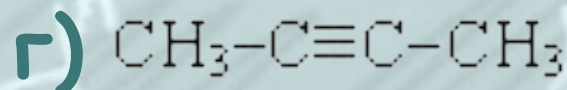
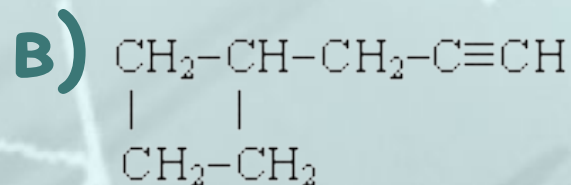
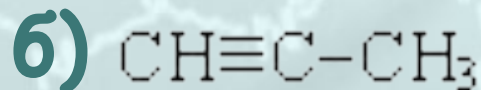
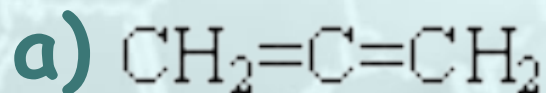
Применение алкинов

- Винацетилен является важным промежуточным продуктом в производстве масло- и бензостойкого синтетического хлоропренового каучука:



1. Контрольная работа

1. Назовите и нарисуйте приведенные соединения. Какие из них относятся к алкинам:



2. Контрольная работа

Дайте названия следующих алкинов, полученных из алканов:

- бутан
- гептан
- октан
- пропан
- пентан
- гексан

3. Контрольная работа

Тройная связь является сочетанием:

Ответ 1 : трех σ -связей

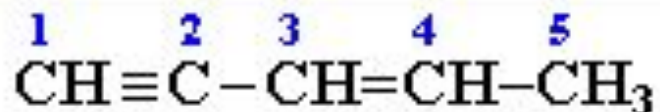
Ответ 2 : одной σ - и двух π -связей

Ответ 3 : двух σ - и одной π -связи

Ответ 4 : трех π -связей

4. Контрольная работа

Какова гибридизация атомов углерода в следующей молекуле:



Ответ 1 : 1 - sp^3 , 2 - sp^2 , 3 - sp^2 , 4 - sp , 5 - sp

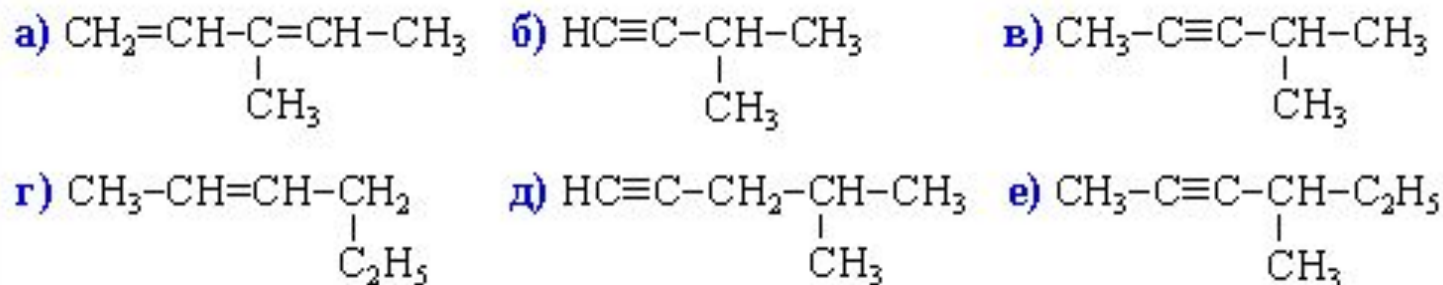
Ответ 2 : 1 - sp , 2 - sp^2 , 3 - sp^2 , 4 - sp , 5 - sp^3

Ответ 3 : 1 - sp^3 , 2 - sp , 3 - sp , 4 - sp^2 , 5 - sp^2

Ответ 4 : 1 - sp^2 , 2 - sp^3 , 3 - sp^3 , 4 - sp , 5 - sp

5. Контрольная работа

Изомерами 3-метилпентина-1 являются:



Ответ 1 : а, в, д

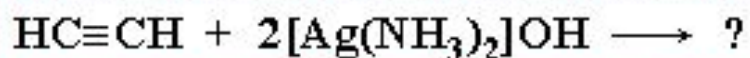
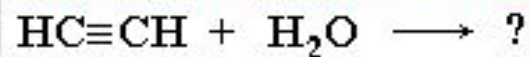
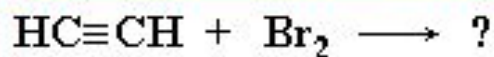
Ответ 2 : б, в, е

Ответ 3 : г, д, е

Ответ 4 : д, е, а

6. Контрольная работа

Взрывчатое вещество образуется в реакции:



Ответ 1 :

Ответ 2 :

Ответ 3 :

Ответ 4 :

7. Контрольная работа

Из технического карбида кальция массой 1 кг получен ацетилен объемом 260 л (н.у.). Какова массовая доля примесей (в %), содержащихся в образце карбида кальция?

Ответ 1 : 32,5

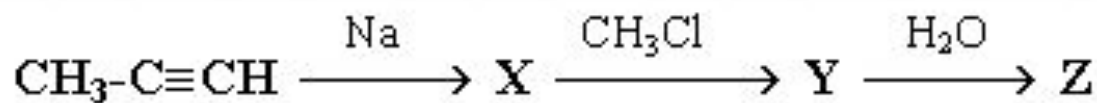
Ответ 2 : 21,2

Ответ 3 : 25,7

Ответ 4 : 41,3

8. Контрольная работа

Укажите продукт Z в схеме превращений:

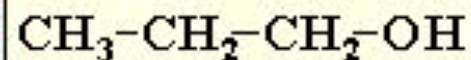
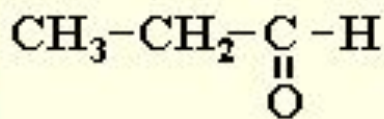
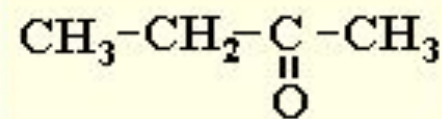
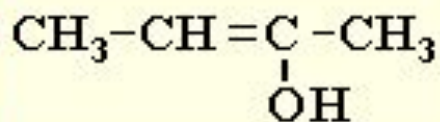


Ответ 1 : а

Ответ 2 : б

Ответ 3 : в

Ответ 4 : г



-
- Сравните получение алканов, алкенов, алкинов, проанализировав видеоролики из папки «Лабораторные опыты».

Получение алканов

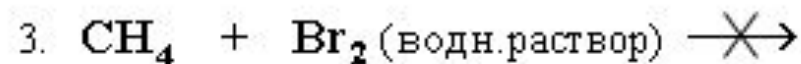
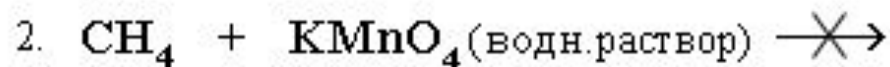
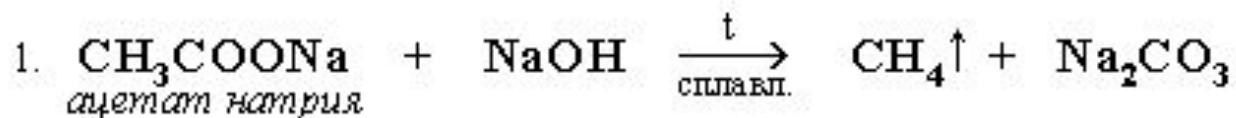
- Получение и свойства метана



- (видеоролик exр3.exe в папке лабораторные опыты)

Получение алканов

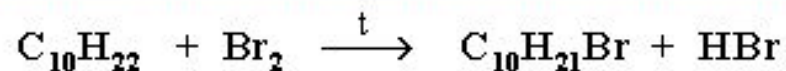
- Получение и свойства метана.
 - Уравнения реакций:



- Опишите роль каждого реактива в опытах

Свойства алканов

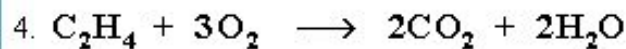
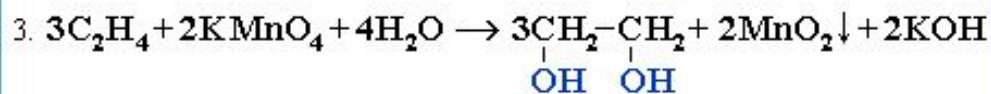
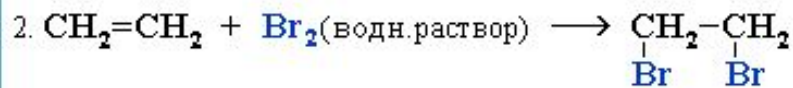
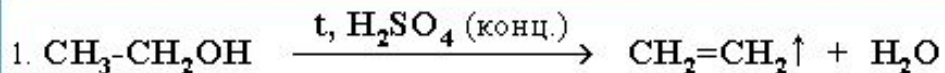
- Взаимодействия алканов с бромом.
 - Уравнения реакций:



- (видеоролик exr2.exe в папке лабораторные опыты)
- Опишите роль каждого реактива в опытах

Получение алкенов

- Получение и свойства этилена.
 - Уравнения реакций:

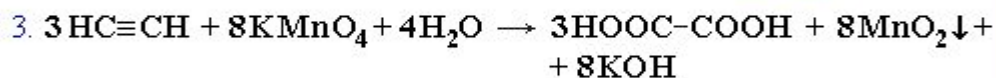
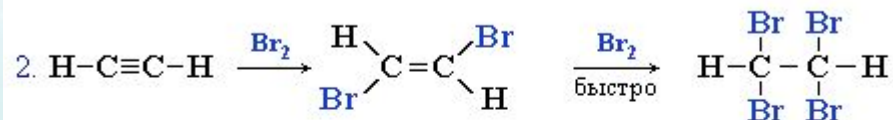


- (видеоролик exr4.exe в папке лабораторные опыты)
- опишите роль каждого реактива в опытах

Получение алкинов

Получение и свойства ацетилена.

Уравнения реакций:



- (видеоролик exр5.exe в папке лабораторные опыты)
- Опишите роль каждого реактива в опытах