

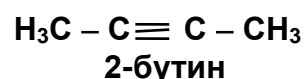
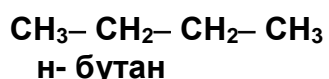
## АЛКИНИ

(доц. Г. Велинов)

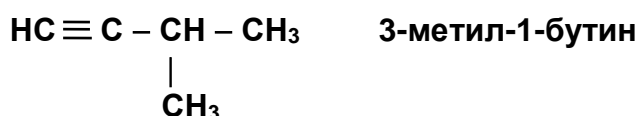
Алкините са ненаситени въглеводороди, чиито молекули съдържат тройна връзка. Алкините не се срещат в природата, а се получават по синтетични методи.

Алкините са ненаситени въглеводороди, които имат в молекулата си два водородни атома по-малко от съответните алкени и четири по-малко от съответните алкани. Те образуват хомоложен ред с обща формула  $C_nH_{2n-2}$ .

Според систематичната номенклатура, наименованията на алкините се образуват от наименованията на алканите със същия брой въглеродни атоми, като наставката “ан” се заменя с “ин”. Мястото на тройната връзка се обозначава с арабска цифра:



При по-сложно построени алкини, местата на заместителите алкилови групи и тройната връзка, която е функционална група на тези съединения, се обозначават с арабски цифри:



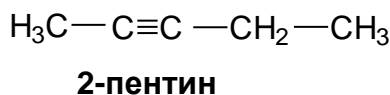
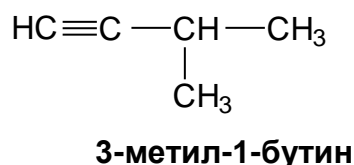
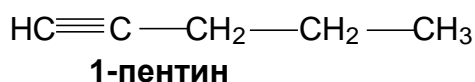
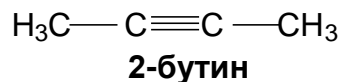
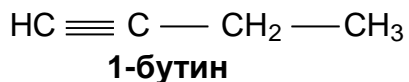
Хомоложен ред на алкините:

$C_2H_2$	етин (ацетилен)
$C_3H_4$	пропин
$C_4H_6$	бутин
$C_5H_8$	пентин
:	
$C_nH_{2n-2}$	алкин

**Забележка :** Първият член на алкините съдържа два С-атома, поради което в общата формула  $C_nH_{2n-2}$   $n \geq 2$

### ИЗОМЕРИЯ И СТРОЕЖ

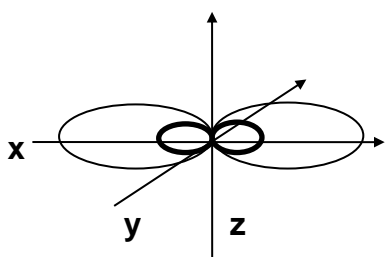
Както при алкените изомерията е верижна и позиционна. При бутина са възможни само позиционни изомер, но при пентина са възможни и верижни и позиционни:



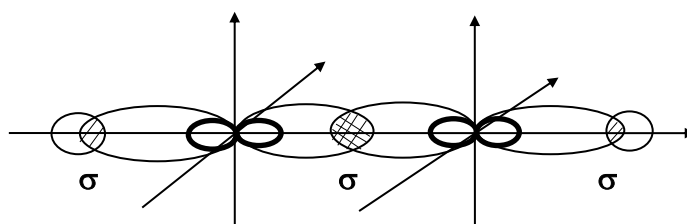
**1-пентин и 2-пентин** са позиционни изомери, а **1-пентин и 3-метил-1-бутин** са верижни изомерни съединения.

## СТРОЕЖ НА МОЛЕКУЛАТА

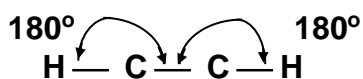
Всички алкини съдържат в молекулата си тройна връзка. Въглеродните атоми в молекулата на алкините, които са свързани с тройна връзка са в **sp**-хибридно състояние. Строежът и особеностите на тройната връзка е удобно да бъдат разгледани при **етина**. Опитно е установено, че молекулата на етина е линейна. Този линеен строеж може да се обясни единствено със **sp**-хибридното състояние на въглеродния атом:



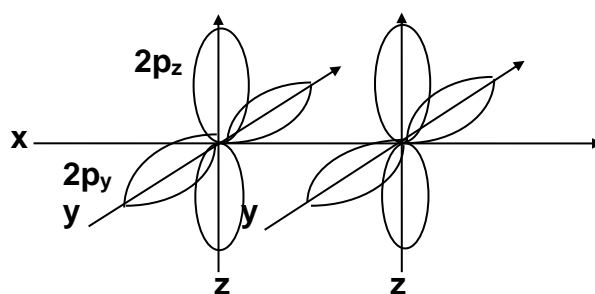
пространствено разположение  
на **sp**-орбиталите



образуване на  $\sigma$ -връзките  
в молекулата на етина



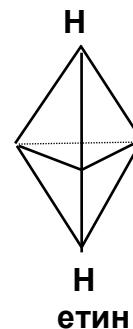
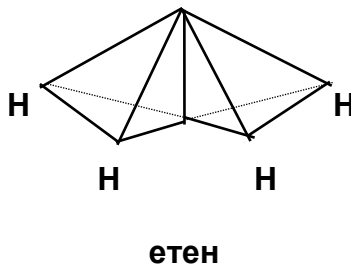
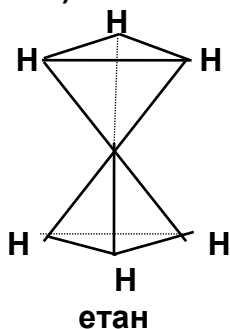
$\sigma$ -скелет на молекулата  
на етина



образуване на  $\pi$ -връзки  
в молекулата на етина

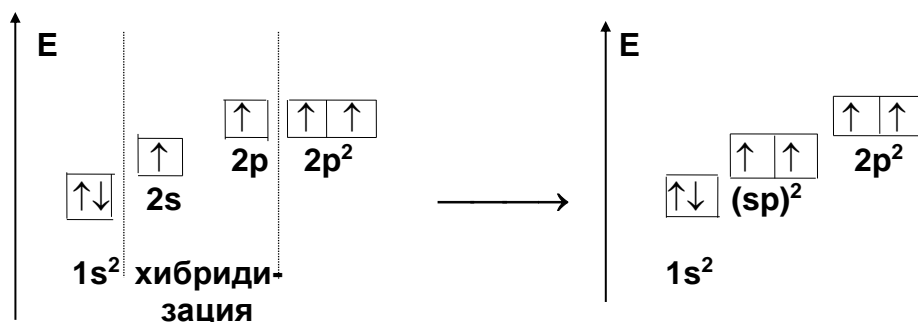
Двете нехибридизирани орбитали - **2p<sub>y</sub>** и **2p<sub>z</sub>** са взаимно перпендикулярни и се припокриват странично две по две.

Според стереохимичната теория, тройната връзка между отделните тетраедрични въглеродни атоми се реализира чрез обща стена на тетраедрите (вж. **СТРУКТУРНА ТЕОРИЯ**).

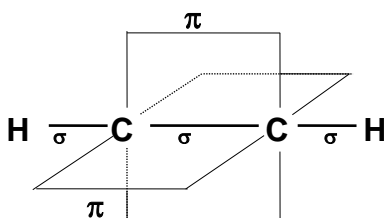


Хибридизацията на валентните електрони на въглеродните атоми, свързани с тройна въглерод-въглеродна връзка се реализира между една **2s-орбитала** и едната **2p<sub>x</sub>-орбитала**, при което се получават две равностойни **sp**-хибридни

**орбитали.** Чрез припокриването им се реализират  $\sigma$ -връзките на **sp-хибридните** въглеродни атоми в алкините.

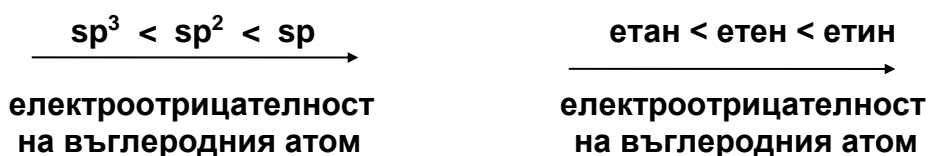


Електронно-орбитален модел на етин - вж. **ХИМИЧНА ВРЪЗКА**



Молекулите на алкините съдържат тройна връзка между въглеродните атоми, която е с около **0.03** нанометра по-къса от единичната **C—C** връзка и с около **0.01** нанометра по-къса от двойната **C=C** връзка. Общата енергия на тройната връзка е с около **280 kJ/mol** по-ниска от енергията на три  $\sigma$ -връзки между въглеродни атоми. Въглеродните атоми, свързани с тройна връзка са в **sp-хибридно състояние**. В това валентно състояние въглеродът проявява максималната си електроотрицателност, в сравнение с другите състояния (**sp²** и **sp³**). Тройната връзка в молекулата на ацетилен се състои от една  $\sigma$ -връзка, в която участват двете **sp-хибридни орбитали**, с по един електрон и две взаимно перпендикулярни  $\pi$ -връзки, образувани с участието на **2p-атомни орбитали** на двата въглеродни атома. Молекулата на етина е линейна. Тройната връзка в молекулата е неполярна, но под действието на полярни реагенти тя лесно се поляризира, поради значителната подвижност на  **$\pi$ -електроните**.

**Етинилната група** **HC≡C—** има отрицателен индукционен ефект, поради значителната електроотрицателност на **sp-хибридните C-атоми**.

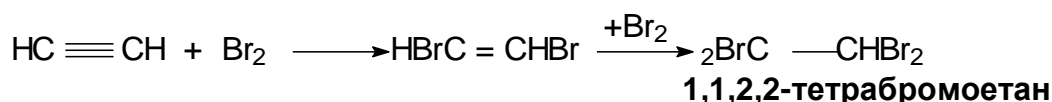


В сравнение с алканите и алкените, връзката между **sp-хибриден C-атом** и **H-атом** е по-силно полярна, което определя и способността към заместителни реакции, въпреки подчертано ненаситения характер на тези съединения.

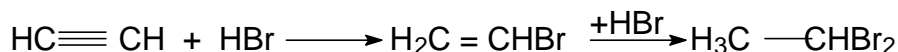
## ХИМИЧНИ СВОЙСТВА

### 1. Халогениране

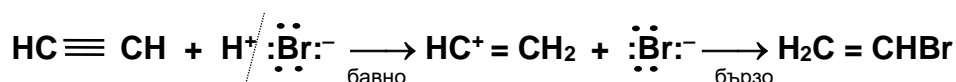
Реакциите протичат в два етапа, чрез последователно разкъсване на двете  $\pi$ -връзки. Ето защо, подобно на алкените, алкините обезцветяват бромна вода (качествена реакция за сложна връзка):



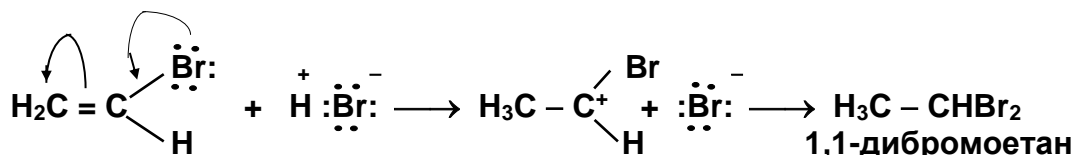
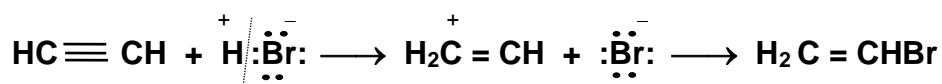
## 2. Хидрохалогениране.



Хидрохалогенирането протича като електрофилно присъединяване:

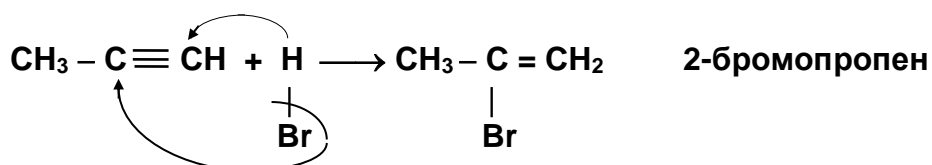


Механизъм:

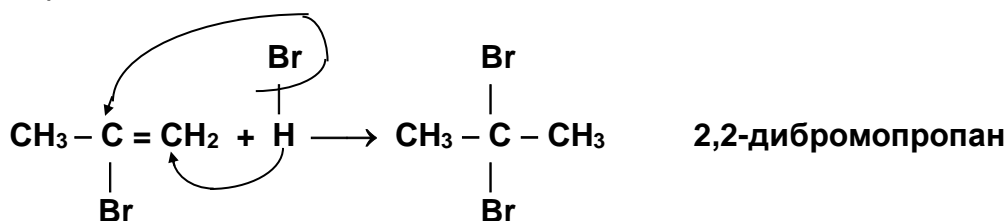


При винилбромида настъпва **p,π**-спрягане между двата **p**-електрона на  $\pi$ -връзката и двойката **p**-електрони на бромния атом.

Присъединяването на халогеноводород към несиметрично построени алкини протича по правилото на Марковников:



Присъединяването на втора молекула бромоводород става също по правилото на Марковников:

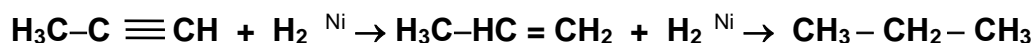


## 3. Хидриране.

В присъствие на катализатори алкините се хидрогенират до алкени:



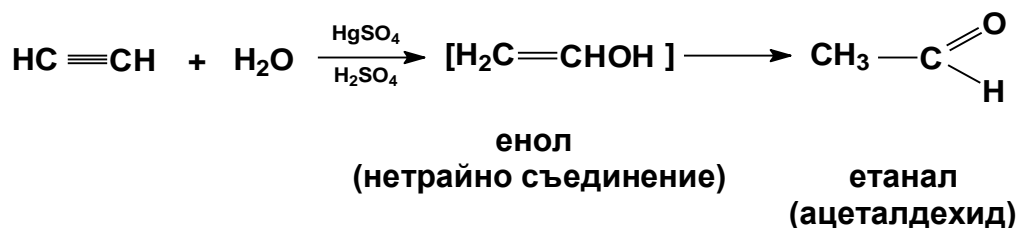
При хидрогениране на пропин последователно се образуват пропен и пропан. При катализатор **Ni** реакцията отива направо до пропан:



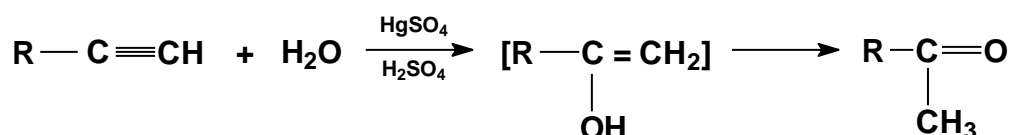
Реакцията може да спре до пропен само ако се използва по-слабо активен катализатор (**Pd** дезактивиран с оловен ацетат).

#### 4. Хидратиране - реакция на Кучеров.

Ацетиленът (етинът) в присъствие на живачни соли присъединява вода, при което се получава ацеталдехид:



При хидратирането също се спазва правилото на Марковников, в резултат на което при хидратиране на хомолозите на етина се получават кетони:



#### 5. Цианхидриране.

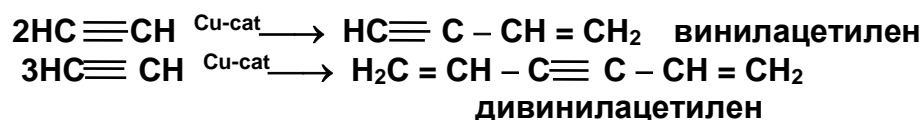


Акрилнитрилът е препродукт при производството на синтетично влакно **ПАН** (полиакрилонитрил).

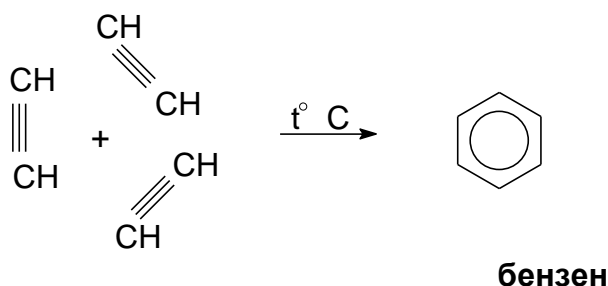
#### 6. Полимеризация.

Алките под действието на катализатори и при нагряване, се полимеризират и дават различни съединения.

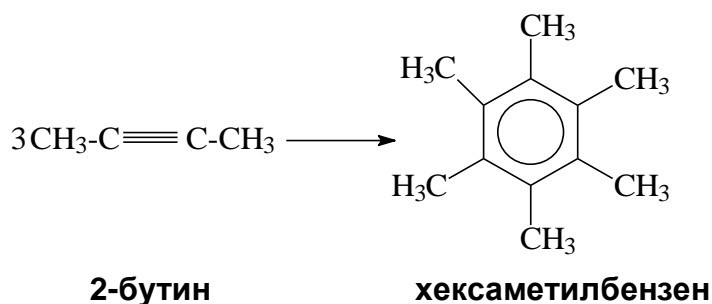
В присъствие на **Си-катализатори** етинът димеризира и тримеризира линейно:



При нагряване нискомолекулярните алкини тримеризират до съответни ароматни въглеводороди:

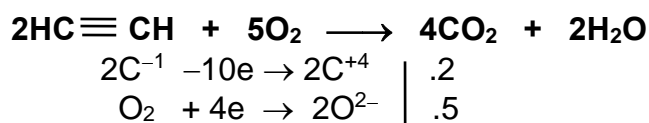


Хомолозите на етина тримеризират до хомолози на бензена:



## 7. Окисление

Запален на въздуха ацетиленът изгаря до въглероден диоксид и вода:



При енергично окисляване във воден разтвор молекулите на алкините се разкъсват при тройната връзка, като се получават карбоксилни киселини:

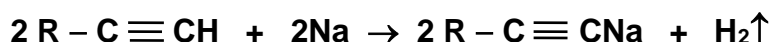


В резултат на тази реакция, алкините обезцветяват разтвор на  $\text{KMnO}_4$ , което е качествено доказателство за наличие на сложна връзка.

В частност етинът при тези условия дава две молекули метанова (мравчена киселина), която по нататък се окислява до въглеродна киселина и след това се разпада до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (аналогично на етена - вж. **АЛКЕНИ**). Следователно етинът обезцветява разтвор на  $\text{KMnO}_4$ , като крайните продукти са  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 8. Заместителни реакции

Поради полярният характер на връзката между въглеродния атом в  $\text{sp}$ -хибридно състояние и водородния атом, последният може да бъде заместен с атом на метал:



Получените съединения имат йонен характер и се наричат **алкиниди**:

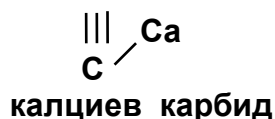


Очевидно е, че образуването на алкиниди е възможно само когато тройната връзка е в началото на въглеродната верига

При етина водородните атоми също могат да се заместят с атоми на метали, при което се получават **етинилиди (ацетилиди)**. Следователно етинът проявява слаби киселинни свойства. Когато и двата водородни атома при етина се заместят с метални атоми, то получените етинилиди се наричат **карбиди**:



натриев етинилд  
(ацетилд)



$\text{Cu} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Cu}$   
димеден етинилд  
димеден карбид

### ПОЛУЧАВАНЕ

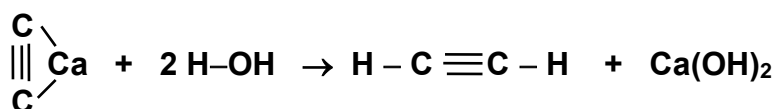
Етинът и неговите хомолози не се срещат в природата.

1. Етинът може да се синтезира директно от въглерод и водород при висока температура. Пропуска се водород през волтова дъга между въгленни (графитови) електроди:



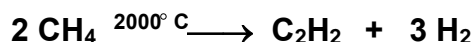
Днес този метод за пряк синтез на етин от прости вещества има само историческо значение.

2. Лабораторно етин се получава от калциев карбид и вода:

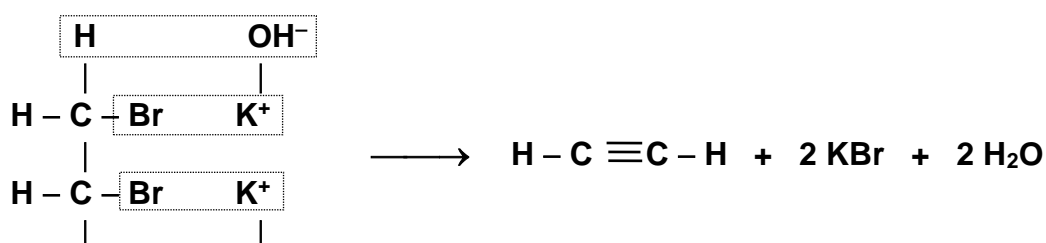


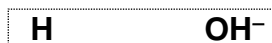
По този метод етинът (ацетиленът) се получава в практиката (оксиженови горелки).

3. За промишлени цели етин се добива от метан при висока температура. За целта се използват природни газове богати на метан, а високата температура се постига чрез електрическа дъга или чрез частично изгаряне на газа с добавен към него малко кислород:

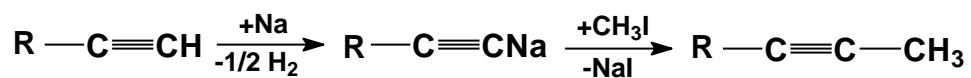


4. Етин и хомолозите му могат да се добиват при взаимодействието на вицинални (1,2-дихалогенни или  $\beta$ -дихалогенни) дихалогеналкани и алкохол разтвор на калиева основа – двойно елиминирание:





5. Метод за удължаване на въглероданата верига на алкините е вариант на синтеза Вюрц:



Методът е приложим само в случаите, когато сложната връзка е в началото на веригата, защото само в този случай **H**-атом при тройната връзка е полярен и може да се замества с метал до получаване на алкинид.

**Октомври, 2002 г.**