#### АЛКИНЫ

Ацетиленовыми углеводородами (алкинами) называют такие соединения углерода с водородом, в молекулах которых имеются атомы, затрачивающие на соединение с соседним атомом углерода три валентности, т. е. образующие тройную связь.

Ацетиленовые углеводороды образуют гомологический ряд с общей формулой  $C_nH_{2n-2}$ . Родоначальником этого ряда является ацетилен  $CH \equiv CH$ .

### Изомерия. Номенклатура

$$\text{Изомерия} \\ \text{углеродного скелета} \\ \text{СН}_3 \\ \text{СН}_3 \\ \text{Изобутилен} \\ \text{Изобутилен} \\ \text{Изомерия} \\ \text{изомерия} \\ \text{изомерия} \\ \text{положения} \\ \text{положения} \\ \text{рия начинается в ряду} \\ \text{ацетиленовых углеводородов с четвертого члена.} \\ \text{Однако изомеры } C_4H_6 \\ \text{могут различаться только положением тройной}$$

связи, но не строением углеродного скелета. Последний вид структурной изомерии начинается с пятого члена ряда.

Ацетиленовые углеводороды по систематической номенклатуре называют, пользуясь теми же правилами, что и в случае предельных углеводородов, но окончание *АН* заменяют окончанием *ИН*; главную цепь выбирают так, чтобы в нее попала тройная связь, и нумеруют с того конца, к которому ближе тройная связь. Место тройной связи показывают цифрой. Простейшие ацетиленовые углеводороды часто называют, как алкилзамещенные ацетилена, т. е. по рациональной номенклатуре:

$$HC \equiv CH$$
 Этин, ацетилен, Пропин, метилацетилен,  $HC \equiv C - CH_3$  Пропин, метилацетилен,  $C = C - CH_2 - CH_3$  1-Бутин, этилацетилен,  $C = C - CH_2 - CH_3$  2-Бутин, диметилацетилен,  $C = C - CH_2 - CH_2 - CH_3$  1-Пентин, пропилацетилен,  $C = C - CH_2 - CH_3 -$ 

#### Физические свойства

Углеводороды с  $C_2H_2$  по  $C_4H_6$  представляют собой при обычных условиях газы, начиная с углеводорода с пятью атомами углерода в молекуле — жидкости, а с  $C_{16}H_{30}$ — твердые тела.

Положение тройной связи в цепи сильно влияет на температуру кипения. Например: 1-бутин ( $HC \equiv C - CH_2 - CH_3$ ) кипит при 8,5 °C, а 2-бутин ( $CH_3 - C \equiv C - CH_3$ ) при 27 °C, тогда как оба бутана (п-бутан и изобутан) и все бутилены при обычных условиях – вещества газообразные.

#### Химические свойства

Углеводороды ряда ацетилена в еще большей степени являются ненасыщенными, чем олефины. Для них характерны следующие реакции.

1. *Присоединение водорода (гидрогенизация, гидрирование)*. При этой реакции, так же как и при ряде других реакций, процесс присоединения идет в две стадии:

$$\begin{array}{c} \text{A)} \text{HC} \neq \text{CH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H-C} = \text{C-H} \\ \text{H} \cdot \text{H} & \text{H} \cdot \text{H} \\ \text{6)} \text{H-C} \neq \text{C-H} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H-C} - \text{C-H} \\ \text{L} \cdot \text{L} \end{array}$$

Реакция, как и в случае олефинов, протекает в присутствии катализаторов Pt, Ni.

2. *Присоединение галогенов (галогенирование, галогенизи-рование)*. Процесс идет в две стадии:

a) 
$$HC \not\equiv CH + Cl_2 \rightarrow H - C = C - H$$

$$Cl_1 Cl_2 \qquad Cl_2 Cl_3 Cl_4$$

$$Cl_3 Cl_4 \qquad Cl_4 Cl_4$$

$$Cl_5 Cl_4 \qquad Cl_5 Cl_6$$

$$Cl_6 Cl_7 \qquad Cl_7 Cl_7$$

$$Cl_7 Cl_7 \qquad Cl_7 Cl_7$$

3. Присоединение воды (гидратация)

Образующийся виниловый спирт – вещество непрочное: он изомеризуется\* в уксусный альдегид:

Уксусный альдегид

Реакция присоединения воды к ацетилену, протекающая при каталитическом действии солей ртути (гетерогенный катализатор), была открыта русским ученым М. Г. Кучеровым и носит его имя. Реакция имеет большое практическое значение, т. к. уксусный альдегид применяется в технике для получения уксусной кислоты и этилового спирта.

По этой же реакции из других ацетиленовых углеводородов получаются кетоны:

$$CH_3-HC\equiv C \xrightarrow{H_2O} CH_3 - CH_3$$
 Пропин Ацетон (диметилкетон) метилацетилен)

### Присоединение синильной кислоты.

Ацетилен присоединяет синильную кислоту в присутствии медных солей с образованием очень важного мономера — акрилонитрила, применяемого для получения синтетического волокна акрилона (нитрона) и для производства дивинил-нитрильного синтетического каучука, обладающего масло- и бензостойкостью.

$$HC \equiv CH + HCN \xrightarrow{Cu_2(CN)_2} H_2C = CH - CN$$
 Акрилонитрил

## 4. Полимеризация ацетиленовых углеводородов.

Ацетилен при пропускании через раствор CuCl и  $HN_4Cl$  в соляной кислоте при 80 °C образует винилацетилен:

\*Изомеризация – превращение органических соединений в соединения другого строения или с иным расположением атомов или групп в пространстве без изменения молекулярного состава в молекулярной массе.

$$C_2H_4O - Виниловый спирт  $C_2H_4O - Уксусный альдегид$$$

Эта реакция имеет большое практическое значение, т. к. винилацетилен, легко присоединяя HCl, превращается в хлоропрен:

$$H-C=C-C 
\downarrow C-H+HCI \longrightarrow H_2C=C-C=CH_2$$
 $H$   $H$   $CI$ 

Хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3)

Хлоропрен используется для производства хлоропренового синтетического куачука.

5. Водородные атомы ацетилена способны замещаться на металлы с образованием ацетиленидов.

$$HC \equiv CH + NaNH_2 \longrightarrow HC \equiv C-Na + NH_3$$
 $A$  Ацетиленид натрия
 $HC \equiv CH + 2CuCl + 2NH_3 \longrightarrow Cu - C \equiv C - Cu + 2NH_4Cl$ 
 $A$  Ацетиленид меди

Сухой ацетиленид меди обладает взывчатыми свойствами.

Аналогично при пропускании ацетилена через аммиачный раствор окиси серебра получается ацетиленид серебра  $Ag-C\equiv C-Ag$ , который взрывается гораздо легче, чем ацетиленид меди.

У гомологов ацетилена, которые имеют при атомах углерода, связанных тройной связью, один атом водорода, например пропин  $CH_3 - C \equiv CH$ , замещается только этот атом водорода.

Гомологи ацетилена, не имеющие атомов водорода у атомов углерода, связанных тройной связью, например 2-бутин  $H_3C - C \equiv C - CH_3$ , не способны давать металлорганических соединений.

# Получение ацетиленовых углеводородов

Простой и широко распространенный способ получения ацетилена — получение его из карбида кальция  $CaC_2$ . Карбид кальция получают в промышленном масштабе нагреванием угля в электрических печах с негашеной известью при температуре около 2500 °C по реакции:

$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO$$
.

Если на карбид кальция подействовать водой, то он бурно разлагается с выделением газа — ацетилена:

$$C \equiv C + 2HOH \longrightarrow H-C \equiv C-H+Ca(OH)_2$$

Более новый производственный метод получения ацетилена – пиролиз углеводородов, в частности, метана, который при 1400 °C дает смесь ацетилена с водородом:

$$2CH_4 \longrightarrow H-C \equiv C-H+3H_2$$

Общий способ получения углеводородов ацетиленового ряда — синтез их из дигалогенопроизводных путем отщепления элементов галогеноводорода спиртовым раствором щелочи: