

АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКИНЫ)

Алкинами называются углеводороды, содержащие кроме σ -связей две π -связи (тройную связь) у одной пары углеродных атомов. Общая формула гомологического ряда ацетиленовых углеводородов C_nH_{2n-2} — образование одной π -связи формально эквивалентно потере двух атомов водорода.

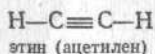
Различными физическими методами доказано, что ацетилен C_2H_2 , простейший представитель алкинов, представляет собой линейную молекулу, в которой длина углерод-углеродной тройной связи равна 1,20 Å, а две связи углерод — водород имеют длину 1,06 Å:



Связи С — Н в ацетилене относятся к числу σ -связей, образованных путем перекрывания s -орбитали водорода с гибридной sp -орбиталью углерода; в молекуле имеется одна углерод-углеродная σ -связь (образованная перекрыванием двух гибридных sp -орбиталей углерода) и две углерод-углеродные π -связи (результат перекрывания двух взаимно перпендикулярных пар «чистых» p -орбиталей (p_y и p_z) соседних атомов углерода). Валентные углы в ацетилене на основании этой модели (см. рис. 13) равны 180° и молекула имеет линейную конфигурацию, что делает невозможной *цис-транс*-изомерию при тройной связи.

1. НОМЕНКЛАТУРА

Согласно номенклатуре ЮПАК, при построении названий алкинов в названиях соответствующих полностью насыщенных углеводородов окончание *-ан* заменяют окончанием *-ин*:



Для указания положения тройной связи и замещающих групп цепь нумеруют так же, как в соответствующих алкенах:

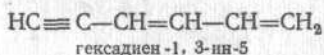
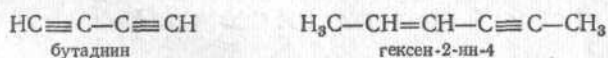


При образовании названий простых алкинов их можно рассматривать как продукты замещения ацетиленов, что иллюстрируется приведенными выше примерами (названия в скобках).

В качестве основной цепи выбирают цепь, содержащую максимальное количество кратных связей, даже если она и не самая длинная.

Углеводороды, содержащие две или больше тройных связей, называются *алкадинами*, *алкатриинами* и т. д. в зависимости от числа тройных связей. Углеводороды, содержащие одновременно двойные и тройные связи, носят названия *алкенинов*, *алкадиенинов*, *алкендинов* и т. д. в соответствии с числом двойных и тройных связей. Углеродные атомы с кратными связями должны иметь наименьшие номера.

Если двойная и тройная связь расположены на равных расстояниях от концов цепи, то начало нумерации определяет двойная связь:

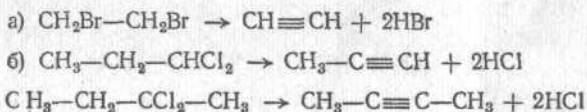


Углеводородные заместители, образуемые из алкинов, называются *алкинильными группами*; наиболее простые из них имеют тривиальные названия:



2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Наиболее общим способом получения ацетиленовых углеводородов служит действие спиртового раствора щелочей на дигалогенопроизводные предельных углеводородов, в которых оба атома галогена находятся или при двух соседних атомах углерода (а) или при одном и том же атоме (б):

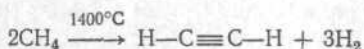


Так как дигалогенопроизводные первого типа обычно получают присоединением галогенов к этиленовым углеводородам, то эта реакция является реакцией превращения этиленовых углеводородов в ацетиленовые.

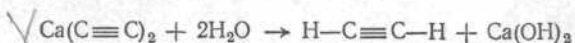
Дигалогенопроизводные второго типа (оба атома галогена у одного атома углерода) являются производными кетонов или альдегидов и, следовательно, с помощью реакции, приведенной выше, можно осуществить переход от карбонильных соединений к ацетиленам. При отщеплении галогеноводородов действует правило, что водород от-

цепляется от углеродного атома, содержащего меньшее количество атомов водорода (см. гл. XII).

Ацетилен можно получать непосредственно при высокотемпературном крекинге (термическом или электротермическом) метана или более сложных углеводородов:



а также при гидролизе карбида кальция, в свою очередь получаемого взаимодействием при высоких температурах окиси кальция с углеродом:



3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Как у алканов и алкенов, низшие члены гомологического ряда ацетиленовых углеводородов в обычных условиях — газообразные вещества. Данные табл. 14 показывают, что основные физико-химические характеристики углеводородов рассмотренных классов мало отличаются друг от друга.

Таблица 14

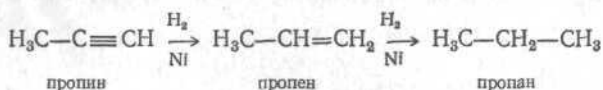
Физические свойства некоторых алкинов

Формула	Название	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d_4
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	Ацетилен	-82	-84 (возг.)	0,6200 (при -84°C)
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	Пропин	-105	-23	0,6785 (при -27°C)
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Бутин-1	-137	9	0,6696 (при -10°C)
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	Бутин-2	-33	27	0,6880 (при 25°C)

4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

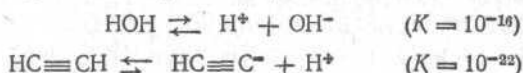
Естественно предположить, что для алкинов, как и для алкенов, в первую очередь следует ожидать реакций присоединения по тройной связи. Рассредоточение электронных облаков π -связей в большом объеме пространства делает их значительно менее прочными и, следовательно, более реакционноспособными (см. разд. 8. гл. I). Энергия связи $\text{C}-\text{C}$ равна 81 ккал/моль, энергия связи $-\text{C}=\text{C}-$ 146 ккал/моль, связи $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 199 ккал/моль, отсюда легко рассчитать, что для разрыва первой π -связи нужно затратить энергию $146-81 = 65$ ккал/моль, а второй π -связи — лишь $199-81-65 = 53$ ккал/моль.

Все реакции присоединения, свойственные алкенам, наблюдаются и у алкинов и протекают даже несколько легче (но в целом реакционная способность алкенов и алкинов близка). Однако у алкинов после присоединения первого моля реагента остается еще одна π -связь (алкин превратился в алкен), которая снова может вступить в реакцию присоединения второго моля реагента:



Другой особенностью ацетиленов является наличие у некоторых из них так называемого *ацетиленового атома водорода* ($\equiv\text{C}-\text{H}$). Рассмотрим несколько подробнее тип связи $\equiv\text{C}-\text{H}$. Так как в этом случае атом углерода находится в степени гибридизации sp , то эта σ -связь образована s -орбиталью атома H и sp -орбиталью атома C. В орбитали sp по сравнению с орбиталями sp^2 и sp^3 доля s -орбитали значительно выше — соответственно 50, 33 и 25%.

Так как s -электроны находятся ближе к ядру, чем соответствующие p -электроны, то электроны sp -орбитали значительно прочнее связаны с ядром, чем электроны sp^2 - и тем более sp^3 -орбиталей. Поэтому электронная пара связи $\equiv\text{C}-\text{H}$ сильно «оттянута» в сторону углерода ($\equiv\text{C}-\text{H}$) и следует ожидать легкого гетеролитического разрыва этой связи с оставлением электронной пары у атома углерода, т. е. проявлением у незамещенных алкинов кислых свойств:



Это действительно происходит, хотя и в значительно меньшей степени, чем для кислот обычного типа (см. гл. XIII). Поэтому для алкинов, имеющих ацетиленовый атом водорода, следует помимо реакций присоединения по тройной связи ожидать и реакций замещения этого атома водорода на другие группы.

А. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

1. Присоединение водорода. При присоединении одной молекулы водорода к тройной связи получается этиленовый углеводород:

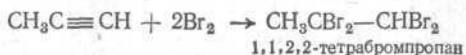
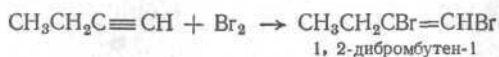


Реакция легко идет над катализаторами (Pd, Pt или Ni).

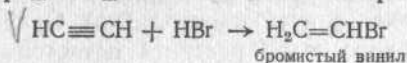
При дальнейшем восстановлении получается парафиновый углеводород:



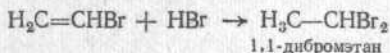
2. Присоединение галогенов. Галогены также присоединяются к тройной связи с образованием или двузамещенного галогенопроизводного этиленового углеводорода (присоединение одной молекулы галогена), или четырехзамещенных галогенопроизводных парафиновых углеводородов (присоединение двух молекул галогена):



3. Присоединение галогеноводородов. Присоединение одной молекулы галогеноводорода ведет к моногалогенопроизводным этилена:



Присоединение второй молекулы галогеноводорода приводит к образованию двухзамещенных производных этана:



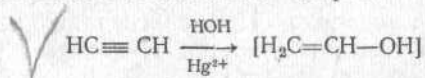
При этом водород направляется к более гидрогенизованному атому углерода (правило Марковникова). В результате получается соединение, содержащее оба атома галогена при одном атоме углерода:



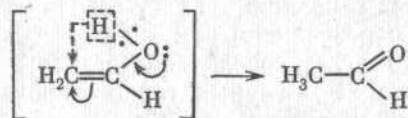
Таким образом, оказывается возможным от соединений с двумя атомами галогена у соседних атомов углерода перейти через ацетиленовые углеводороды к соединениям с двумя атомами галогена у одного и того же атома углерода, а от соединений, получающихся из альдегидов, например $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHCl}_2$, можно перейти к соединениям, являющимся производными кетонов: $\text{H}_3\text{C}-\text{CCl}_2-\text{CH}_3$.

Механизм реакций присоединения к алкинам в общих чертах тот же, что и у алкенов, и идет по одной схеме: π -комплекс \rightarrow ониевый ион \rightarrow продукт присоединения.

4. Присоединение воды. Вода присоединяется к ацетиленовым углеводородам под действием разных катализаторов, но особенно легко в присутствии солей двухвалентной ртути в сернокислом растворе (М. Г. Кучеров, 1881). При этом из ацетилена получается уксусный альдегид, а из гомологов ацетилена — кетоны. Первой стадией процесса является присоединение молекулы воды по тройной связи с образованием гипотетического винилового спирта:

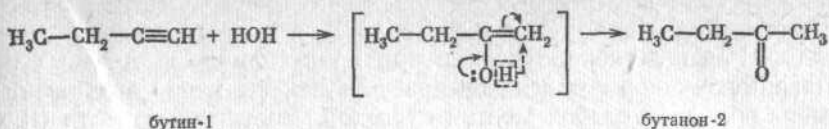


Однако при всем многообразии органических соединений в органической химии, как правило, не существуют вещества, содержащие гидроксильную ($-\text{OH}$) группу у атома углерода с двойной связью. Если подобная структура и образуется, она тут же перегруппировывается в более стабильное карбонильное соединение (см. гл. XVI):

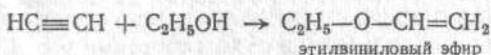


Исключения из этого правила редки и они будут оговариваться в дальнейшем.

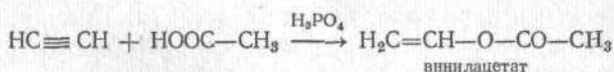
Присоединение воды в случае несимметричных гомологов ацетилена идет по правилу Марковникова:



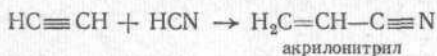
5. Присоединение спиртов. В присутствии едкого кали под давлением ацетилен присоединяет спирты с образованием алкилвиниловых эфиров:



6. Присоединение карбоновых кислот. Уксусная кислота присоединяется к ацетилену в присутствии H_3PO_4 с образованием винилацетата — мономера для синтеза поливинилового спирта:

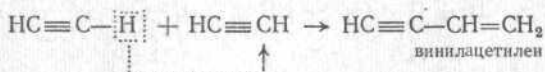


7. Присоединение синильной кислоты. При совместном каталитическом действии CuCl_2 и NH_3 к ацетилену можно присоединить синильную кислоту с образованием акрилонитрила:



применяющегося в производстве синтетических каучуков.

8. Реакция димеризации. Очень важное техническое значение имеет реакция димеризации ацетилена, происходящая при пропускании его в кислые растворы, содержащие NH_4Cl и Cu_2Cl_2 :

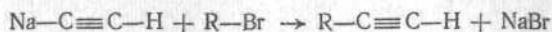


Большие количества винилацетилена расходуются на получение изопреена и бутадиена — важнейших мономеров для синтеза каучука (см. гл. VII).

Б. РЕАКЦИИ АЦЕТИЛЕНОВОГО АТОМА ВОДОРОДА

1. Образование ацетенидов. Чрезвычайно характерным свойством ацетилена и его гомологов типа $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ является способность замещать на металлы атомы водорода, находящиеся у тройной связи. При действии натрия или амида натрия на ацетилен могут получиться два соединения: $\text{HC}\equiv\text{CNa}$ и $\text{NaC}\equiv\text{CNa}$, а из пропина — лишь одно: $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CNa}$.

Действием алкилгалогенидов на такие металлические производные могут быть синтезированы одно- и двузамещенные ацетилены:

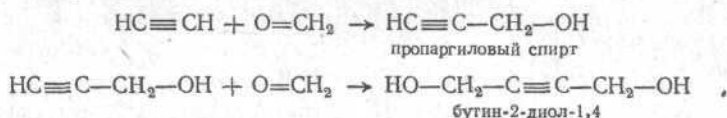


Ацетиленид серебра $\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ag}$ и одновалентной меди $\text{Cu}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cu}$ легко получаются при пропускании ацетилена через аммиачные растворы окиси серебра или закиси меди. Ацетилениды серебра обладают слабой желтой окраской, ацетилениды меди (I) — красного цвета.

При действии соляной кислоты ацетилениды выделяют исходные свободные алкины. Эта реакция служит для открытия ацетиленовых углеводородов, имеющих атом водорода у тройной связи, и для выделения их в чистом виде из смесей с другими углеводородами.

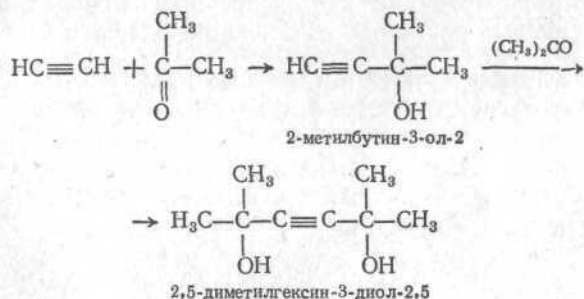
Ацетилениды серебра и меди в сухом состоянии мгновенно взрывают от трения, удара, искры и т. д.; во влажном состоянии они нечувствительны к такого рода воздействиям.

2. Присоединение ацетиленовых углеводородов к альдегидам и кетонам. Ацетилен под небольшим давлением в присутствии ацетиленида меди способен присоединяться к альдегидам. Так, при взаимодействии с формальдегидом (водным раствором) образуются спирты ацетиленового ряда:



Аналогично могут идти синтезы с другими альдегидами.

Присоединение ацетилена к кетонам идет под влиянием порошкообразного едкого кали:



Эти реакции часто называются *алкинольными синтезами*. Бутин-2-диол-1,4 и 2-метилбутин-3-ол-2 являются важными полупродуктами в синтезе синтетического каучука (см. гл. VII).

5. ИДЕНТИФИКАЦИЯ АЛКИНОВ

Большинство реакций тройной связи идентичны реакциям алкенов. Для отличия алкинов, имеющих концевую $\equiv\text{C}-\text{H}$ группу, от алкенов применяют реакции образования ацетиленидов, нерастворимых в водных растворах. В случае дизамещенных алкинов применяют реакцию Кучерова, приводящую к кетонам.

В ИК-спектрах алкинов присутствует полоса поглощения при 3300 см^{-1} , характерная для $\nu_{\text{C-H}}$ в группировке $\equiv\text{C-H}$. При более низких частотах около 2100 см^{-1} появляется полоса, характерная для $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$.

Подобно алкенам и алканам, алкины поглощают в УФ-спектрах в труднодоступном диапазоне ниже 200 нм .

В спектрах ПМР ацетиленовые протоны проявляются в области 2,3—2,9 м. д. Влияние ацетиленовой группы на соседние алифатические группы CH_3 , CH_2 и CH значительно меньше, чем влияние винильной группы (сдвиг в слабые поля относительно алифатической C-H примерно на 0,3 м. д.). На рис. 39 рассмотрен ПМР-спектр 1,1-диметилпропин-2-ола-1. Сигнал ацетиленового протона проявляется в виде синглета в области 2,44 м. д.; протон гидроксильной группы дает синглет в области 2,27 м. д., а эквивалентные CH_3 -группы дают синглет интенсивностью 6 протонов в области 1,55 м. д.

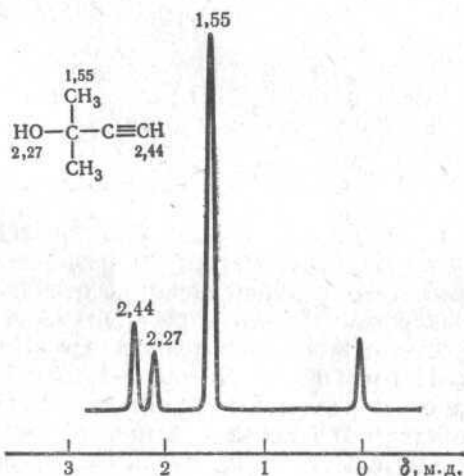


Рис. 39. ПМР-спектр 1,1-диметилпропин-2-ола-1

6. ПРИМЕНЕНИЕ АЦЕТИЛЕНА

Ацетилен играет исключительно важную роль в промышленности. Его мировое производство достигает нескольких миллионов тонн. Громадное количество ацетилена используется для сварки металлов, при его горении в кислороде температура достигает 2800°C . Это значительно более высокая температура, чем при сгорании водорода в кислороде, не говоря уже о сгорании этана. Причина этого в значительно меньшей теплоемкости CO_2 по сравнению с H_2O :



При сгорании моля этана нужно нагреть 6 молей воды в зоне реакции, а при сгорании моля ацетилена — только 1 моль воды.

Неприятный запах ацетилена, получаемого из карбида, обусловлен примесями (PH_3 и AsH_3), чистый ацетилен пахнет, как и все низшие углеводороды (бензин). Ацетилен и его смеси с воздухом крайне взрывчаты; ацетилен хранят и транспортируют в баллонах в виде ацетоновых растворов, пропитывающих пористые материалы.

Применение ацетилена в химической промышленности очень многообразно и основано на реакциях, рассмотренных выше.