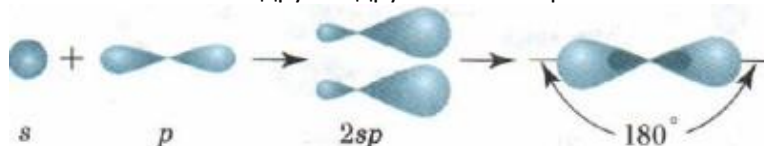


Алкины

Алкины – углеводороды, содержащие тройную $\text{C}\equiv\text{C}$ связь. Алкины с одной тройной связью имеют состав $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Простейший представитель алкинов – **ацетилен** ($\text{HC}\equiv\text{CH}$), поэтому алкины также называют **ацетиленами**.

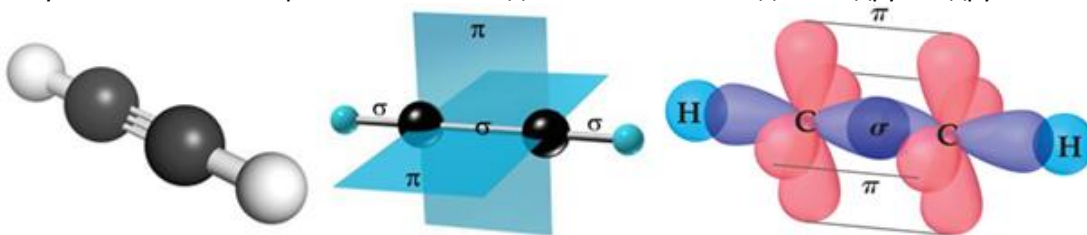
Прочность $\text{C}\equiv\text{C}$ связи составляет 198 ккал/моль, в то время как прочность $\text{C}=\text{C}$ связи – 145 ккал/моль, а $\text{C}-\text{C}$ связи – 83 ккал/моль.

Атомы углерода тройной связи находятся в sp -гибридизации; у них по две гибридных sp -орбитали и по две негибридных p -орбитали. Гибридные sp -орбитали имеют вид асимметричных гантелей и образуются за счет смешивания одной s -и одной p -орбитали. Две гибридных sp -орбитали максимально отталкиваются друг от друга и в итоге располагаются на одной прямой:

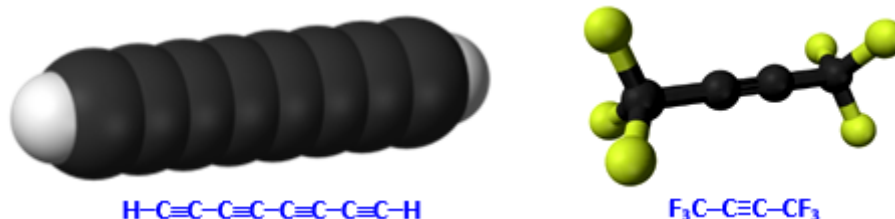


Тройная $\text{C}\equiv\text{C}$ связь состоит из **одной σ -связи** и **двух π -связей**. Более прочная σ -связь образуется за счет перекрывания sp -гибридных орбиталей; максимум электронной плотности в ней лежит на оси, соединяющей ядра. Две менее прочные π -связи образуются за счет перекрывания негибридных p -орбиталей и располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях; максимум электронной плотности в них находится не на оси между ядрами, а над и под осью, соединяющей ядра. Валентный угол связи $\text{C}-\text{X}$ составляет 180° .

Все **четыре атома** во фрагменте $\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}$ расположены на одной прямой, поскольку именно в этом случае заместители при $\text{C}\equiv\text{C}$ связи находятся максимально далеко друг от друга:

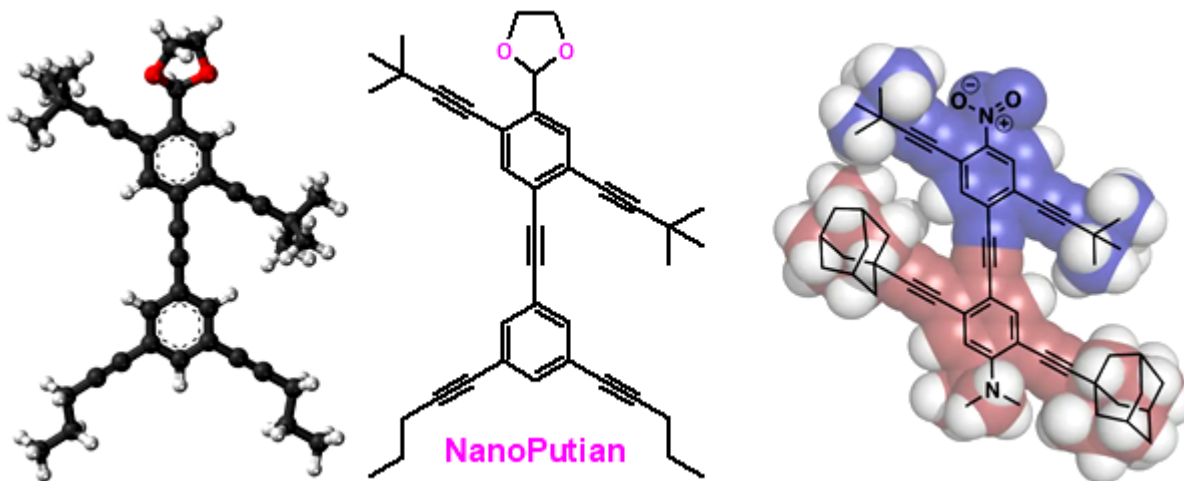


В отличие от **алкенов** с их геометрической (E/Z) изомерией, у **алкинов** фрагмент с $\text{C}\equiv\text{C}$ связью **линейный**, поэтому **геометрических изомеров у алкинов нет**:



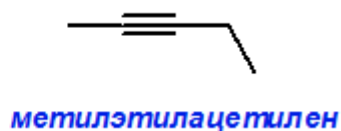
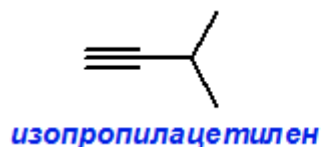
Линейность фрагмента, содержащего тройную $\text{C}\equiv\text{C}$ связь, используется при конструировании знаменитых антропоморфных и машинкоморфных молекул – **наночеловечков** (nanoputs) и **наномашин** (nanocars).

Первые молекулы, чьи структурные формулы напоминают фигурки людей, синтезировал американский химик Джеймс Тур в 2003 году в Университете Райса (Хьюстон, США). Зачем, спросите вы? А для обучения студентов. Эти молекулы получили название **Нанопуты** (NanoPutian, nanoput) от «нано» (рост наночеловечков ~ 2 нм) + «(лили)путы» в честь лилипутов Джонатана Свифта. У **человечков** тройные связи формируют «руки-ноги» и «талию», а у **машин** служат осями корпуса и колес:



Номенклатура алкинов

По **рациональной номенклатуре** алкины называют как замещенные **ацетилены**:

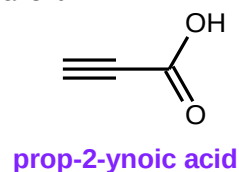
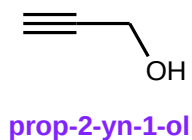
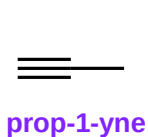


По **номенклатуре IUPAC** названия алкинов строятся следующим образом. За основу берут самую длинную цепь, содержащую тройную связь; окончание названия будет **-ИН**; нумерация цепи идет таким образом, чтобы первый атом углерода $C\equiv C$ связи получил наименьший номер (то есть нумерация начинается с конца цепи, более близкого к тройной связи).

Если в молекуле одновременно присутствуют двойная $C=C$ и тройная $C\equiv C$ связи, то название будет строиться как **АЛКИН** с окончанием **-ИН**, но начало нумерации цепи будет определять двойная связь.

Если в молекуле есть функциональные группы, то именно они будут старшими и определяют окончание названия, а $C\equiv C$ связь уходит в суффикс **-ИН-**:

ПРОПИН – ПРОПИНОЛ – ПРОПИНОВАЯ кислота



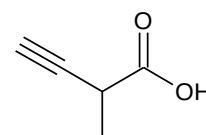
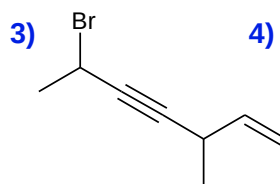
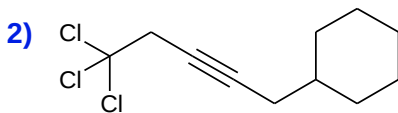
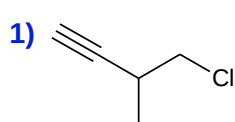
Радикал $-C\equiv CH$ называется **этинил** (или **ацетиленил**).

Радикал $-CH_2-C\equiv CH$ имеет тривиальное название **пропаргил**.

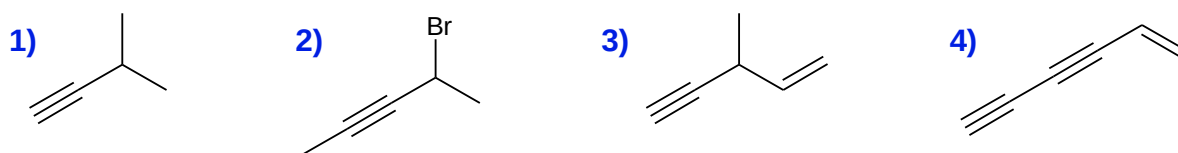
Задача 1. Нарисуйте структурные формулы следующих соединений:

1) 4-хлор-3-метилбут-1-ин; 2) (5,5,5-трихлорпент-2-ин-1-ил)циклогексан; 3) 6-бром-3-метилгепт-1-ен-4-ин; 4) 2-метилбут-3-иновая кислота.

Ответ.



Задача 2. Назовите соединения по IUPAC:

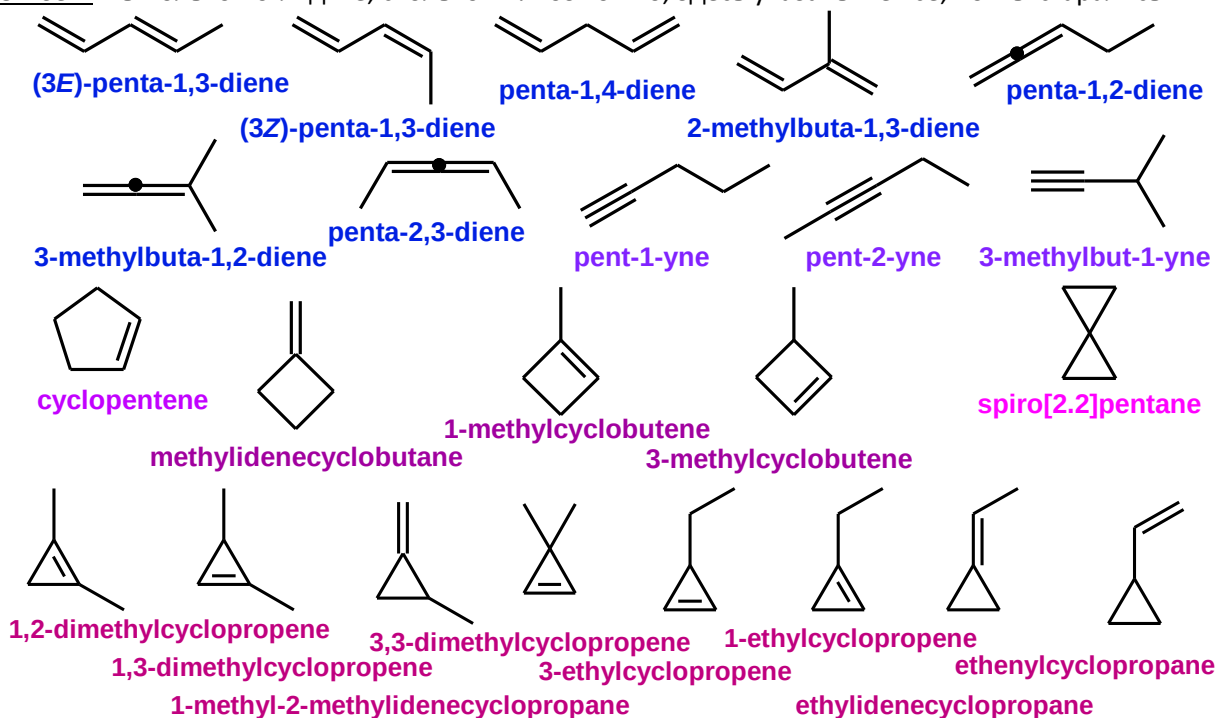


Ответ. 1) 3-метилбут-1-ин; 2) 4-бромпент-2-ин; 3) 3-метилпент-1-ен-4-ин; 4) гекс-1-ен-3,5-диин.

Изомерами **алкина** (с одной $\text{C}\equiv\text{C}$ связью) будут **диен** (с двумя $\text{C}=\text{C}$ связями), **циклоалкен** (с одним циклом и одной $\text{C}=\text{C}$ связью) или **бицикл** (с двумя циклами).

Задача 3. Напишите формулы всех изомеров состава C_5H_8 и назовите их по IUPAC.

Ответ. Вы только поглядите, сколько их! Возможно, здесь указаны не все, но мы старались:



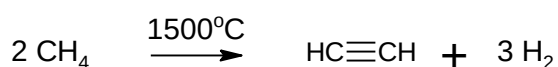
Физические свойства алкинов

По физическим свойствам **алкины** похожи на **алканы** и **алкены**. При обычных условиях алкины состава $\text{C}_2\text{--C}_4$ – газы, $\text{C}_5\text{--C}_{16}$ – жидкости, начиная с C_{17} – твердые вещества.

Растворимость низших **алкинов** в воде несколько выше, чем **алкенов** и **алканов**, однако все же очень мала. **Алкины** хорошо растворимы в неполярных и малополярных органических растворителях (таких как бензол, эфир, четыреххлористый углерод).

Получение алкинов

1. Сейчас в промышленности **ацетилен** получают высокотемпературным крекингом **метана**:

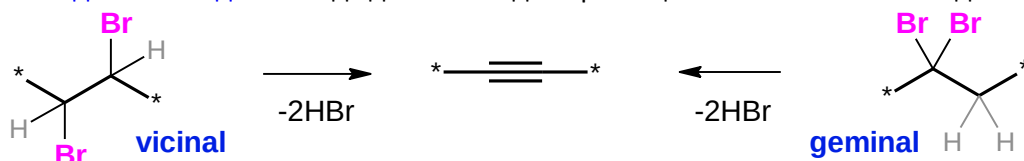


2. В лаборатории и в быту **ацетилен** получают гидролизом **карбида кальция** (а раньше это был и главный промышленный способ). **Карбид кальция** (CaC_2) синтезируют прокаливанием **оксида**

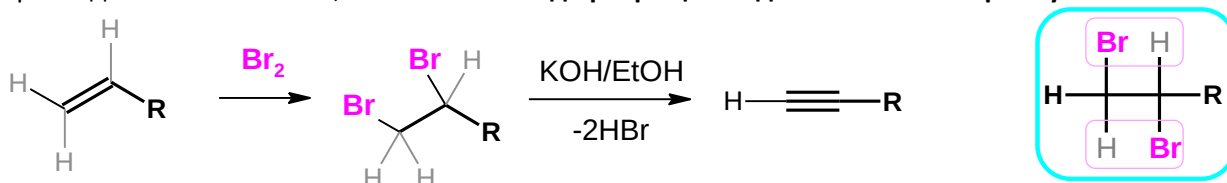
кальция и **кокса** (это продукт коксования каменного угля или торфа, а не то, что вы подумали); метод был открыт Велером ещё в 1862 году. Главный недостаток карбидного метода – большая энергоёмкость (прокаливание кокса ведут в электрических печах), поэтому в последнее время он применяется редко. Зато извлечь из банки **карбид кальция** и полить на него водой очень просто:



3. Отщепление **HHal** от **вицинальных** и **геминальных дигалогенидов** (дегидрогалогенирование) – это общий способ получения **алкинов**. Если у **дигалогенида** два атома **Hal** находятся у соседних атомов углерода – это **вицинальный дигалогенид**, если у одного атома углерода – это **геминальный дигалогенид**. Оба вида дигалогенидов при отщеплении 2 молей **HHal** дают **алкин**:

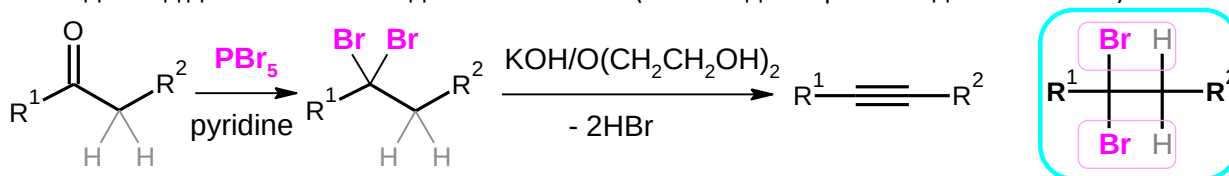


Отщепление двух молекул **HHal** от **вицинальных дигалогенидов** идет под действием спиртового раствора щелочи. Дегидрогалогенирование **вицинальных дигалогеналканов** имеет особое значение, поскольку такие дигалогениды можно получить из соответствующих алкенов присоединением галогена, то есть это **метод превращения двойной связи в тройную**:

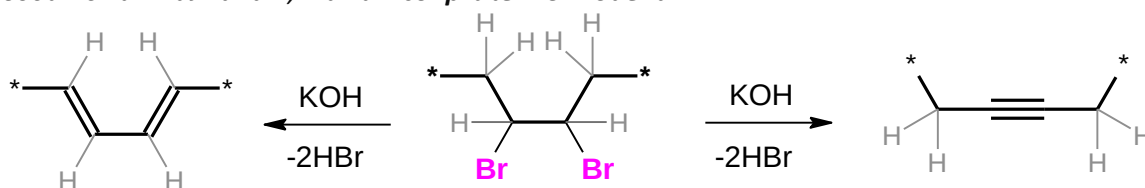


Реакция идет в две стадии. Элиминирование первой молекулы **HHal** протекает быстро и гладко. Но образующийся **винилгалогенид** (с атомом **Hal** при C=C связи) обладает гораздо меньшей реакционной способностью, и для отщепления второго моля **HHal** необходимо очень сильное основание или жесткие условия. Под действием спиртового раствора KOH вторая стадия протекает только при сильном нагревании, а такие условия выдерживают лишь немногие функциональные группы. Поэтому для получения функционально замещенных алкинов этот метод непригоден (здесь лучше использовать амид натрия в жидком аммиаке, NaNH₂/NH₃).

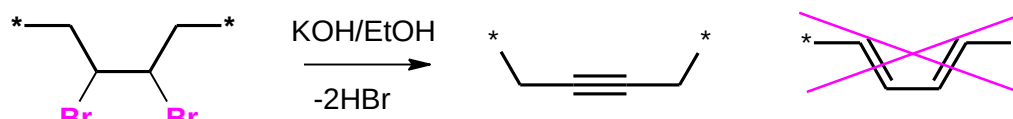
Геминальные дигалогениды получают обработкой кетона **PHal₅** в пиридине. Отщепление **HHal** идет под действием KOH в диэтиленгликоле (или амида натрия в жидком аммиаке):



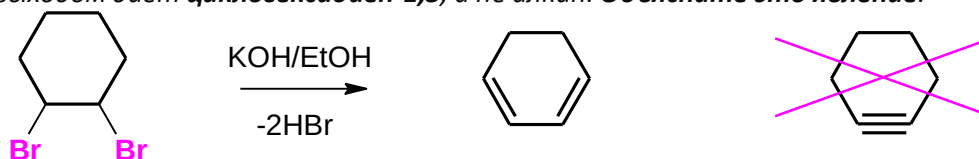
Задача 4. В общем случае дегидрогалогенирование **вицинальных дигалогенидов** может приводить как к **алкинам**, так и к **сопряженным диенам**:



Экспериментально установлено, что обычно дегидрогалогенирование **вицинальных дигалогенидов** приводит к **алкинам**, а не к **диенам**:



Однако **1,2-дибромциклогексан** при обработке спиртовым раствором щелочи с высоким выходом дает **циклогексадиен-1,3**, а не алкин. **Объясните это явление.**



Подсказка. Обратите внимание на геометрию тройной связи в 6-членном цикле продукта.

Химические свойства алкинов

На протяжении 20 века химия алкинов развивалась очень неравномерно. В начале 20 века развитие шло очень быстро, и к 1920–30-м объем исследований достиг максимума, поскольку именно тогда **значительная часть промышленных химических технологий базировалась на ацетилене как исходном сырье.**

В середине 1950-х наметился явный спад интереса к алкинам, поскольку **ацетилен** и технологии на его основе были вытеснены более экономичными и экологически более чистыми технологиями на основе **нефти**. Однако возможно, что утрата интереса к **ацетилену** является временной. Истощение запасов качественной и легкодоступной нефти вместе с ростом расходов на добычу и переработку тяжелых нефтяных фракций могут вновь сделать ацетиленовые технологии конкурентоспособными.

1. Горение ацетилена

Ацетилен при нормальных условиях стабилен. Однако при сильном нагревании (или повышении давления) происходит взрывной распад **ацетилена** на элементы. Так, **ацетилен** самовоспламеняется при температуре $> 320^{\circ}\text{C}$ и взрывается $> 500^{\circ}\text{C}$, а при обычной температуре – взрывается при повышении давления до 2 атм.

Поэтому **ацетилен** не хранят в сжиженном виде – только в баллонах, наполненных инертным пористым материалом, пропитанным **раствором ацетилена в ацетоне**. Ацетилен еще и потому не слишком охотно используют как сырье в химической промышленности, что работать с ним опасно и дорого.

Горение **ацетилена в кислороде** дает **чрезвычайно горячее пламя**, которое используют в **ацетиленовой сварке**. Температура такого пламени достигает **3150°C** , что позволяет быстро расплавить даже толстые куски стали. Для автогенной сварки и резки металлов в горелку поступают **газы из двух баллонов – с кислородом (голубой) и ацетиленом (белый):**



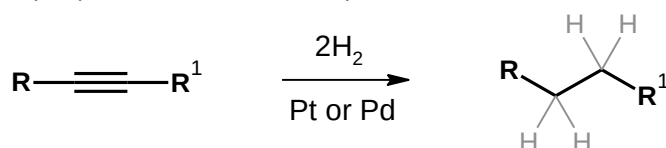
Почему именно ацетиленовое пламя такое горячее? В молекуле **ацетилена** содержится большой запас энергии – одну компактную связь $\text{C}\equiv\text{C}$ обслуживают 6 электронов. Хотя орбитали π -

связей разведены перпендикулярно друг другу, электроны все равно вынуждены «сидеть друг у друга на голове». Получается парадокс – очень прочная связь в потенциально нестабильной молекуле. Запасенная в молекуле ацетилена избыточная энергия при горении выделяется и дополнительно разогревает продукты сгорания. Ацетилен – единственный газ, горение которого возможно при отсутствии кислорода (или окислителя вообще).

У ацетиленового пламени есть и второе слабое место. При сгорании углеводородов образуются CO_2 и H_2O ; при этом тепловой эффект образования H_2O существенно меньше, чем CO_2 . У **ацетилена** (C_2H_2) массовая доля углерода 92,3% – это химический рекорд для углеводорода. При сгорании 1 моля ацетилена образуется больше CO_2 и меньше H_2O , чем при сгорании **этилена** (C_2H_4) или **этана** (C_2H_6), и тепловой эффект реакции выше.

2. Восстановление тройной связи в алкинах

2.1. В присутствии активных катализаторов (Pt, Pd) **алкины** присоединяют по 2 моля водорода на каждую тройную связь, превращаясь в соответствующие **алканы**:

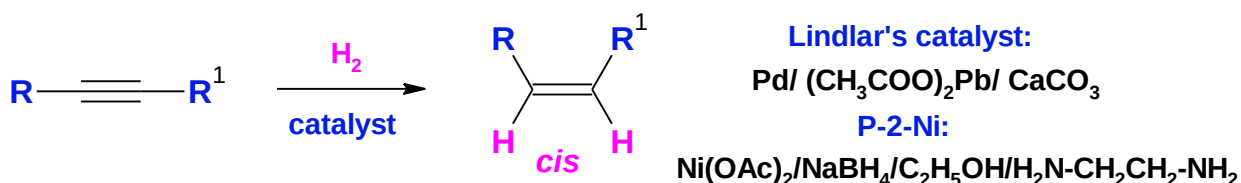


Если использовать менее сильные катализаторы или реагенты, то можно **восстановить тройную связь до двойной**. При этом могут образоваться как **цис**-, так и **транс**-алкены.

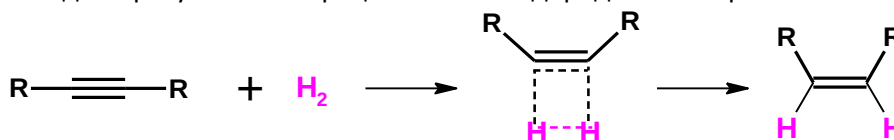
2.2. Превращение алкинов в цис-алкены

В качестве катализатора для гидрирования алкинов до **цис-алкенов** используют **катализатор Линдлара** (это дезактивированный **ацетатом свинца палладий** на подложке из **карбоната кальция**: $\text{Pd}/\text{Pb}(\text{OAc})_2/\text{CaCO}_3$). Этот «притравленный» палладиевый катализатор способен восстанавливать **алкины**, но не **алкены**.

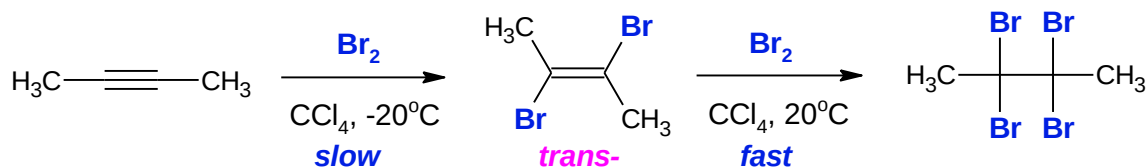
Еще одним катализатором **цис-гидрирования алкинов** служит **P-2-Ni** (коллоидный **никель**, получаемый восстановлением **ацетата никеля** в спирте в присутствии 1,2-этилендиамина; этилендиамин препятствует дальнейшему гидрированию **алкена** до **алкана**):



Образование **цис-продукта гидрирования** объясняется тем, что и **алкин**, и **водород** адсорбируются на поверхности металлического катализатора; присоединение H_2 с одной стороны $\text{C}\equiv\text{C}$ связи происходит в результате миграции атомов водорода по поверхности катализатора:



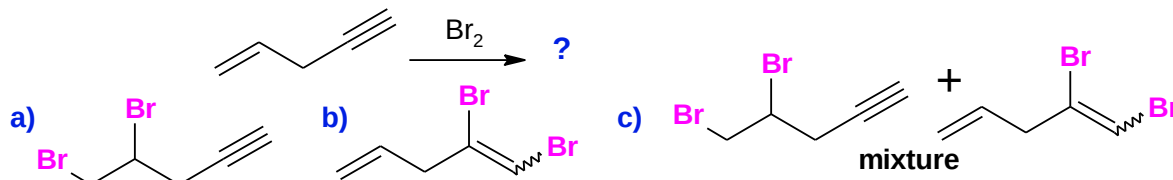
Для восстановления **диалкилацетиленов** до **цис-алкенов** удобным реагентом оказался **диизобутилалюминийгидрид** ($i\text{-Bu}$) $_2\text{AlH}$ (т.н. **DIBAL-H**, **ДИБАЛ-H**). Он селективно восстанавливает тройную связь до двойной, потому что скорости восстановления им **алкинов** и **алкенов** резко различаются: **алкины** превращаются в **алкены** уже при 0°C, а вот **алкены** очень медленно восстанавливаются до **алканов** даже при 70-80°C:



Однако и в таких условиях остановить бромирование $C\equiv C$ связи на стадии образования дибромалкена непросто: даже если брать алкин и бром в соотношении 1:1, то получится тетрабромалкан и останется непрореагировавший алкин. Причина – бромирование алкенов идет гораздо быстрее алкинов, и образующийся алкен присоединяет Br_2 легче исходного алкина.

Бонусом такого поведения алкенов и алкинов является то, что при одновременном присутствии в молекуле тройной $C\equiv C$ и двойной $C=C$ связей бром будет селективно присоединяться по двойной связи (следует только избегать избытка брома).

Задача 5. Какой продукт получится при действии одного эквивалента Br_2 на пент-1-ен-4-ин:



Ответ. а).

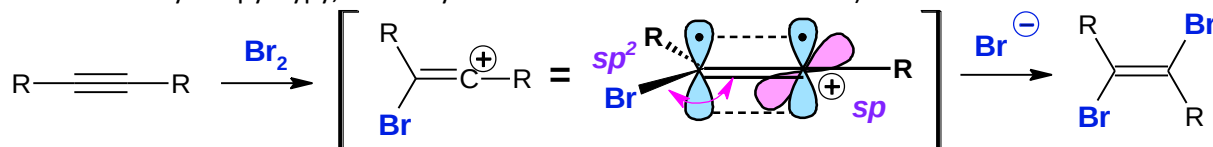
Сравнение реакционной способности алкенов и алкинов

Это крайне мутная тема. Реакционную способность тройной связи определяют несколько факторов, действующих разнонаправленно. Поэтому алкины могут быть как менее, так и более реакционноспособными по сравнению с алкенами.

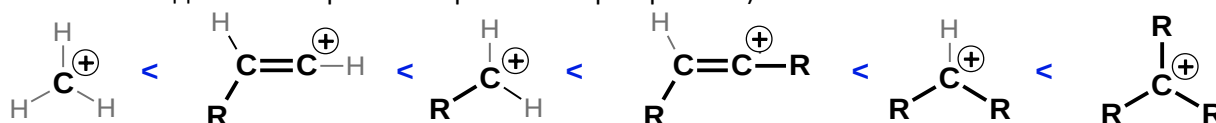
Алкины намного хуже алкенов вступают в те реакции электрофильного присоединения, механизм которых предполагает образование карбокатионов или мостиковых ионов. Так, присоединение галогенов и ряда других реагентов к алкинам протекает в 10^2 - 10^5 раз (то есть в 100–100.000 раз!) медленнее, чем к алкенам. Поэтому большинство реакций электрофильного присоединения к ацетилену в промышленности проводят в присутствии катализаторов.

Меньшая реакционная способность алкинов по сравнению с алкенами объясняется по-разному. Например, тем, что π -электронная плотность тройной $C\equiv C$ связи расположена компактнее, чем двойной $C=C$ связи, и потому она менее доступна для атаки электрофилов. Атомы углерода в sp -гибридизации лучше удерживают электроны, чем в sp^2 -гибридизации, что также снижает реакционную способность π -электронов $C\equiv C$ связи по отношению к электрофилам.

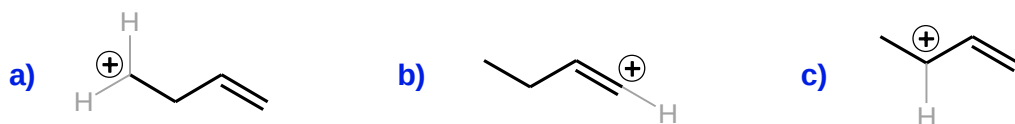
Другим фактором является пониженная стабильность интермедиатов, возникающих при электрофильном присоединении к $C\equiv C$ связи. При присоединении электрофила E^+ к алкину образуется карбокатион, который называют винильным. В винильном карбокатионе атом углерода находится в sp -гибридизации, а его вакантная p -орбиталь перпендикулярна орбиталям электронов π -связи и не может с ними взаимодействовать (считается, что винильные катионы имеют линейную структуру, то есть угол связи $C=C-R$ составляет 180°):



Винильные карбокатионы менее устойчивы по сравнению с алкильными, потому что стабилизировать заряд «+» на атоме $C(sp)$ сложнее, чем на атоме $C(sp^2)$ из-за более высокой электроотрицательности sp -гибридного углерода. Вот ряд устойчивости карбокатионов (правда, источник этих данных затерялся во времени и пространстве):

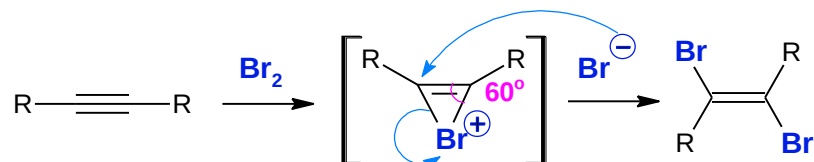


Задача 6. Расположите карбокатионы в порядке возрастания устойчивости:



Ответ. $b < a < c$ (винильный < алкильный < аллильный).

Поскольку **диалкилзамещенные ацетилены** $R-C\equiv C-R'$ при бромировании образуют почти исключительно продукты **анти-присоединения**, это наводит на мысль об образовании в качестве интермедиата циклического **«бромирениевого» иона** (аналога пресловутого бромониевого иона). Однако возможность образования данного иона – наимутнейший вопрос. Если такой мостиковый ион и образуется, он будет крайне нестабильным – это 3-членный цикл, в котором двойная связь имеет валентный угол 60° (а ведь для sp^2 -гибридизации этот угол должен быть 120°):

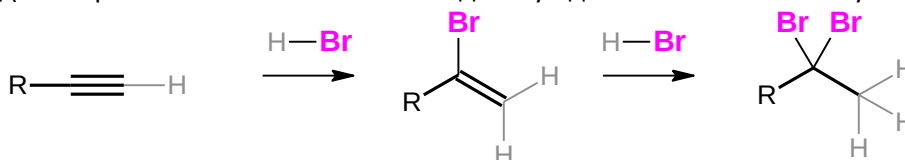


В итоге простой перенос механизмов электрофильного присоединения из химии **алкенов** в химию **алкинов** приводит к очень неустойчивым частицам – или винильному катиону, или очень напряженному мостиковому иону.

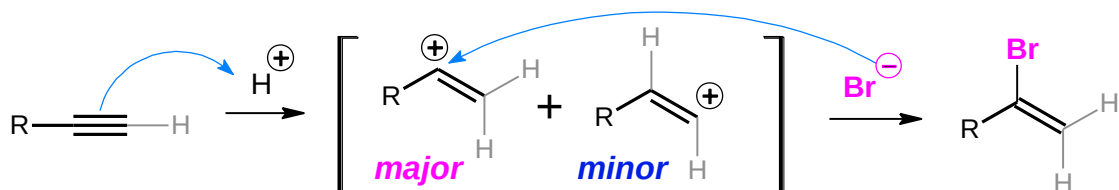
Электронные эффекты: мезомерный и индуктивный эффект

Присоединение одного эквивалента **HHal** к несимметричной тройной $C\equiv C$ связи идет по **правилу Марковникова** – галоген присоединяется к более замещенному атому углерода.

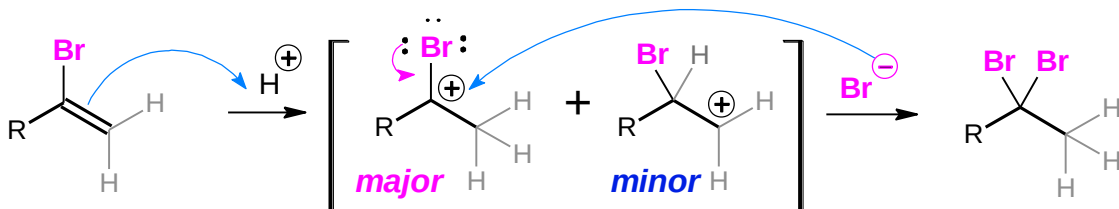
В случае избытка реагента идет присоединение двух эквивалентов **HHal** к $C\equiv C$ связи, причем на второй стадии (стадии присоединения **HHal** к **алкену**) реакция также идет **по правилу Марковникова**. В итоге образуется **дважды-Марковниковский продукт** – **геминальный дигалогенид** (в котором оба атома галогена находятся у одного и того же атома углерода):



При присоединении первого моля **HHal** к тройной $C\equiv C$ связи из двух промежуточных карбокатионов более устойчивым будет тот, у которого заряд «+» на более замещенном углероде:



При присоединении к образовавшейся $C=C$ связи второго моля **HHal** из двух карбокатионов более устойчивым будет карбокатион с **атомом галогена при углероде с зарядом «+»**, несмотря на то, что галоген – электроотрицательный заместитель, который должен увеличивать заряд «+»:



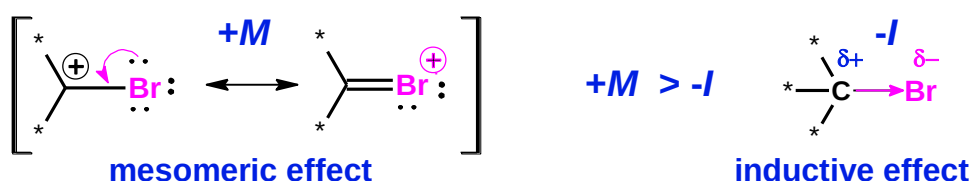
Поскольку бром более электроотрицателен, чем углерод, атом брома проявляет **отрицательный индуктивный эффект (-I)**, **дестабилизирующий карбокатион**. Тогда почему из двух карбокатионов более устойчивым является всё же карбокатион с бромом при положительно заряженном углероде?

Это происходит потому, что атом брома проявляет донорные свойства за счет находящихся на его *p*-орбиталях **неподеленных электронных пар**. Одну из этих пар он может подавать соседнему углероду для компенсации заряда «+» (дефицита электронной плотности). Способность подавать/забирать электроны, находящиеся на *p*-орбиталях (π -электроны) называется **мезомерным эффектом**.

Индуктивный эффект (I) – это смещение **общей электронной пары σ -связи** к более электроотрицательному из атомов; этот эффект распространяется через σ -связи.

Мезомерный эффект (M) основан на перетягивании более подвижных **электронов на *p*-орбитали** и распространяется через **сопряженные π -связи**.

Как правило, мезомерный эффект намного сильнее индуктивного:



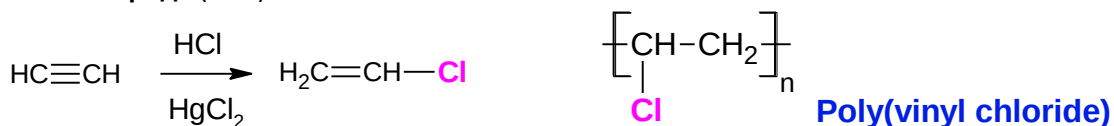
Атом брома одновременно проявляет небольшой дестабилизирующий **-I-эффект** и более сильный стабилизирующий **положительный мезомерный эффект (+M)**; в итоге **атом брома стабилизирует карбокатион**, поскольку **$+M > -I$** .

3.2. Гидрогалогенирование алкинов (присоединение HHal)

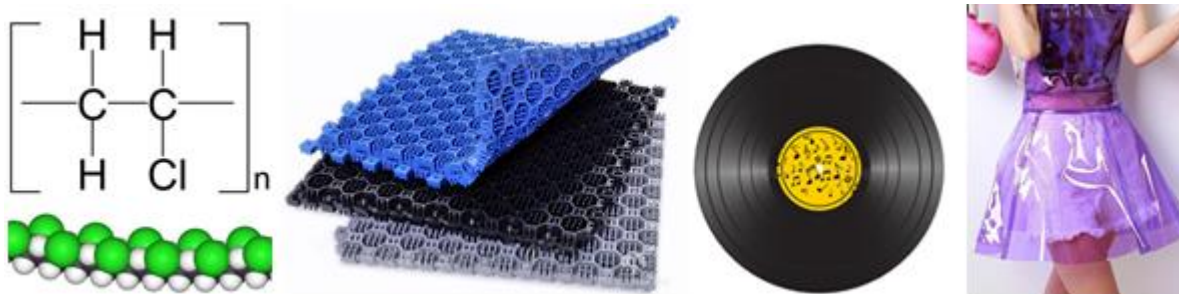
При присоединении электрофилов к **алкенам** и **алкинам** в качестве интермедиатов образуются: у **алкенов** – **алкильные карбокатионы**, у **алкинов** – **винильные карбокатионы**. Поскольку **винильные карбокатионы** гораздо менее устойчивы по сравнению с **алкильными** (как показано ранее), реакционная способность **алкинов** в реакциях с их образованием должна быть существенно ниже, чем у **алкенов**. Как подтвердить это предположение? Очень просто – надо сравнить условия присоединения к **алкенам** и **алкинам** самого простого электрофила – **протона** (на примере реакции присоединения **HHal**).

Присоединение **HHal** к **алкинам** протекает в более жестких условиях, чем к **алкенам**. В водных растворах при комнатной температуре из всех **HHal** к самому ацетилену (**HC≡CH**) присоединяется с заметной скоростью лишь **HI** (правда, алкилацетилены **R-C≡CH** реагируют значительно быстрее). Для присоединения **HBr** или **HCl** к тройной **C≡C** связи требуется **активация солями ртути**, чего не требуется для их присоединения к двойной **C=C** связи.

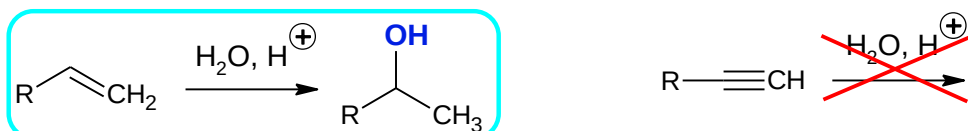
Например, **винилхлорид** получают присоединением **HCl** к **ацетилену** в присутствии хлорида ртути (**HgCl₂**). Винилхлорид является мономером для синтеза важного полимера – **поливинилхлорида (ПВХ)**:



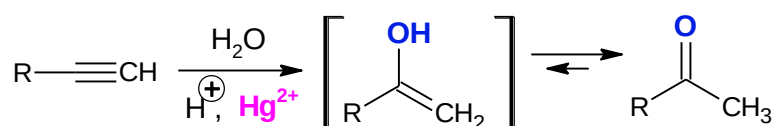
ПВХ (поливинилхлорид) применяется для электроизоляции проводов, производства труб, оконных рам, линолеума, ковров, «виниловых» **грампластинок** и т.д. **Поливинилхлорид** также используется для создания гладкой и блестящей «искусственной кожи», одежда из которой популярна в готической субкультуре и в категории 18+:



Еще одним доказательством меньшей реакционной способности **алкинов** по сравнению с алкенами служит **реакция гидратации** (присоединения молекулы воды). Для **алкенов** такая реакция в присутствии сильных кислот есть, а вот для **алкинов** ее нет:



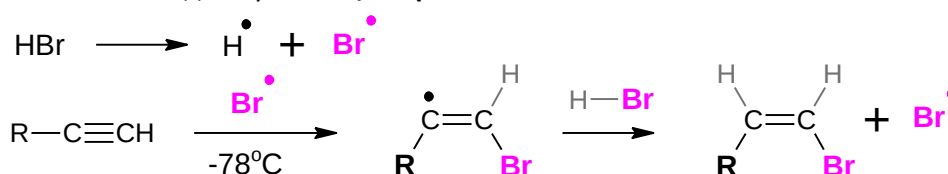
Гидратация **алкинов** не идет до тех пор, пока в раствор не добавят опять же **соли ртути** (см. далее про реакцию Кучерова):



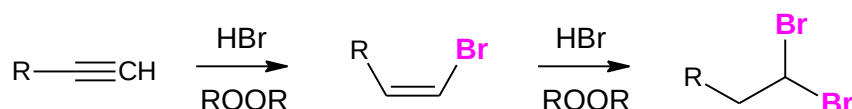
4. Реакции радикального присоединения (гидробромирование по Харацу)

Для **алкинов** характерна та же самая реакция **радикального присоединения**, что и для **алкенов** – реакция **гидробромирования по Харацу**. В данной реакции, аналогично алкенам, образуются **анти-Марковниковские продукты**.

Переокись или облучение УФ светом инициируют присоединение **HBr** к $\text{C}\equiv\text{C}$ связи по **цепному радикальному механизму**. Процесс идет стереоселективно как **анти-присоединение**: поскольку образующийся винильный радикал имеет барьер *транс/цис*-инверсии выше энергии активации суммарного процесса присоединения **HBr** к $\text{C}\equiv\text{C}$ связи, вращения вокруг $\text{C}=\text{C}$ связи в промежуточном радикале не происходит. Поэтому данная реакция представляет собой стереоселективный метод получения **цис-бромалкенов**:



В зависимости от соотношения реагентов, могут получаться продукты присоединения **HBr** к **алкинам** состава **1:1** и **2:1**. Правда, геминальные дибромиды (продукты присоединения двух молей **HBr** к алкинам) не представляют особого интереса для органического синтеза:



Реакция Кучерова. Правило Эльтекова-Эрленмейера

Знакомьтесь:

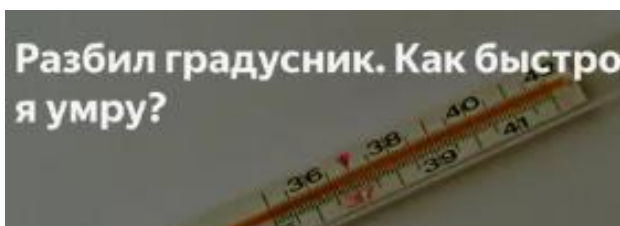
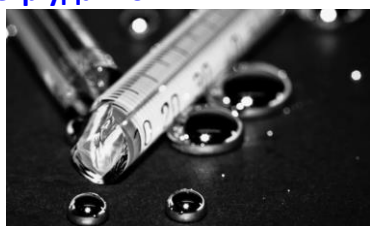


Михаил Григорьевич Кучеров (1850–1911) – русский химик-органик, профессор Петербургского Лесного института, известный своей именной реакцией (1881).

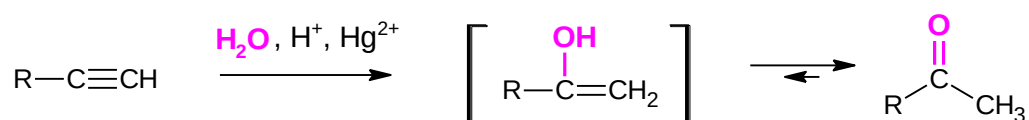
Александр Паавлович Эльтеков (1846–1894) – русский химик-органик, профессор Харьковского и Киевского университетов. Автор правила Эльтекова (1877).

Эмиль Эрленмейер (Emil Erlenmeyer, 1825–1909) – немецкий химик-органик, синтезировал изомасляную кислоту, гуанидин и α-аминокислоты, исследовал независимо от Эльтекова перегруппировку енолов в альдегиды и кетоны, а также пинаколиновую перегруппировку, установил структурную формулу нафталина. Ввёл в лабораторную практику коническую колбу Эрленмейера и газовую печь для элементного анализа.

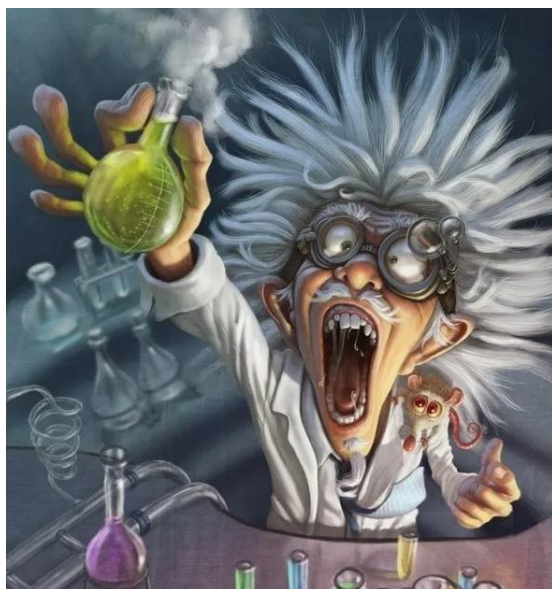
5. Реакция Кучерова – каталитическая гидратация алкинов. Как разбить ртутный термометр удачно



Как говорилось ранее, присоединение молекулы воды к **двойной C=C связи** (гидратация **алкенов**) не требует катализа, хотя и идет не очень гладко. А вот присоединение воды к **тройной C≡C связи** (гидратация **алкинов**) идет в **кислой среде** и требует катализа **солями ртути(II)**:

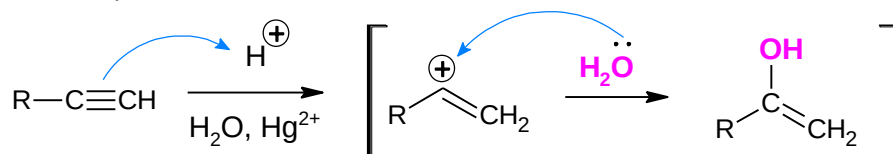


Реакция гидратации алкинов была открыта русским химиком Михаилом Кучеровым в 1881 году. По легенде, Кучеров, тщетно пытавшийся гидратировать ацетилен в растворе серной кислоты, открыл свою знаменитую реакцию, **случайно разбив в растворе ртутный термометр**. Ведь не зря же говорят, что **все крупные открытия совершаются случайно**. Многие верят (с). Как-то так, наверное, выглядел в этот момент Михаил Кучеров (рисунок Тьяго Хойселя):



Присоединение молекулы воды к **терминальным** (концевым) **алкинам** $R-C\equiv CH$ идет **по правилу Марковникова**, при этом образуются **кетоны**. Реакция Кучерова селективна по отношению к **алкинам**, она не затрагивает **алкены** (но только при проведении в мягких условиях; в жестких условиях двойные $C=C$ связи тоже будут гидратироваться).

На первой стадии к **алкину** присоединяется молекула H_2O ; в результате образуется **непредельный спирт** (по Марковникову), в котором **ОН** группа находится при двойной $C=C$ связи. Такие спирты называют **виниловыми спиртами**, или **енолами** (от **ен-ол**). Отличительной чертой **енолов** является их неустойчивость.

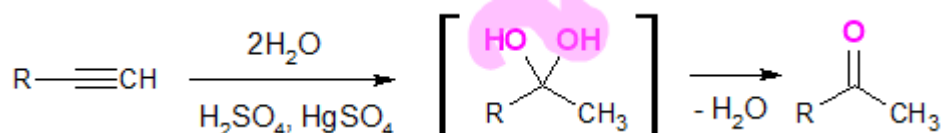


На второй стадии **енол** быстро **изомеризуется** в более стабильное карбонильное соединение – **кетон** – за счет **переноса протона** от **ОН** группы к атому углерода при $C=C$ связи. При этом $C=C$ связь становится одинарной $C-C$ связью, а $C-O$ связь – двойной $C=O$ связью. Движущей силой изомеризации является большая прочность $C=O$ связи по сравнению с $C=C$ связью:

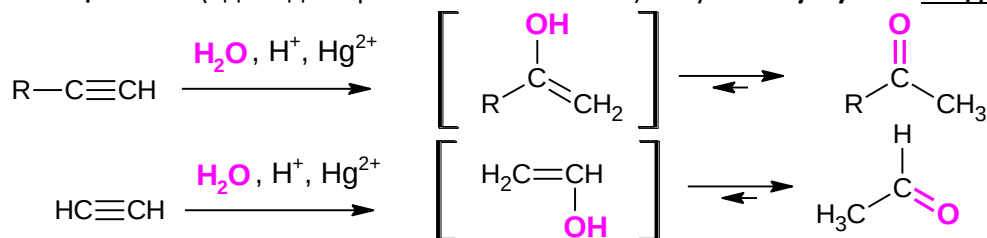


Правило, согласно которому **соединения с ОН-группой при двойной $C=C$ связи (енолы)** **неустойчивы и изомеризуются в соответствующие кетоны**, называется **правилом Эльтекова-Эрленмейера**.

Кстати, **правило Эльтекова-Эрленмейера** относится и к **1,1-диолам** – они тоже неустойчивы (это гидратные формы карбонильных соединений, подробнее см. тему «Альдегиды и кетоны»). В принципе, **реакцию Кучерова** по-другому можно записать как **присоединение по Марковникову к $C\equiv C$ связи двух эквивалентов H_2O** с образованием неустойчивого **гидрата кетона** с последующим превращением в устойчивый **кетон** путем отщепления одной молекулы H_2O :



Поскольку присоединение воды к **алкинам** идет по **правилу Марковникова** (группа OH присоединяется к более замещенному атому углерода), то из **терминальных алкинов** (с концевой C≡C связью) образуются более устойчивые **кетоны**, а не менее устойчивые **альдегиды**. И только в случае самого **ацетилена** («дважды терминального» алкина) получается **уксусный альдегид**:



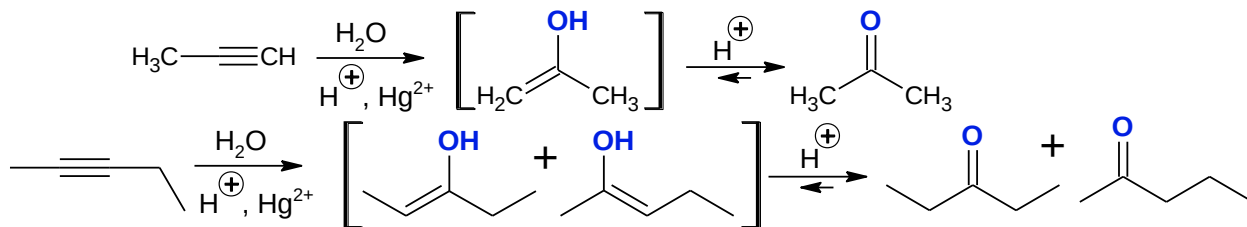
На основе последней реакции в свое время был создан промышленный процесс получения **ацетальдегида**, а затем **уксусной кислоты** из **ацетилена**. В настоящее время производство ацетальдегида гидратацией ацетилена запрещено из-за токсичности солей ртути, попадающих в окружающую среду. Ацетальдегид получают другими методами (типа Вакер-процесса). Но в лабораториях такая гидратация алкинов по-прежнему используется.

Если в условиях реакции Кучерова гидратируется нетерминальный алкин симметричного строения, то получается **единственный кетон**; если же алкин имеет несимметричное строение, то продуктов будет **два**.

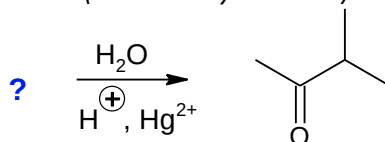
Задача 7. Напишите уравнение реакции Кучерова для **пропина** и **пентина-2**:



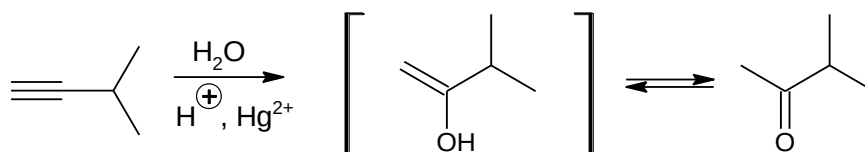
Ответ. Из **пропина-1** (терминальный алкин) образуется один кетон, из **пентина-2** (нетерминальный несимметричный алкин) образуется два кетона:



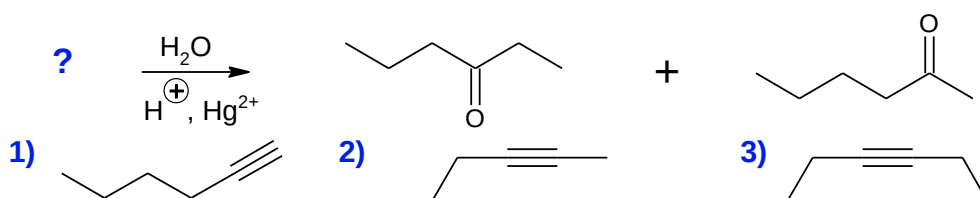
Задача 8. Установите строение соединения состава **C₅H₈**, гидратация по Кучерову которого дает метилизопропилкетон (3-метилбутанон-2):



Ответ.

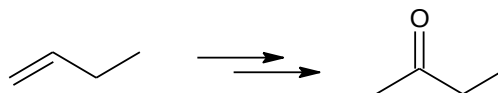


Задача 9. Какой алкин при гидратации по Кучерову дает смесь **гексано-2** и **гексано-3**?

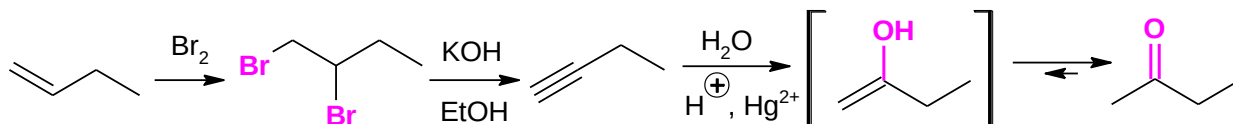


Ответ. 2).

Задача 10. Из **бутена-1** получите **бутанон-2**:



Ответ. Из алкена получаем алкин, затем проводим реакцию Кучерова.



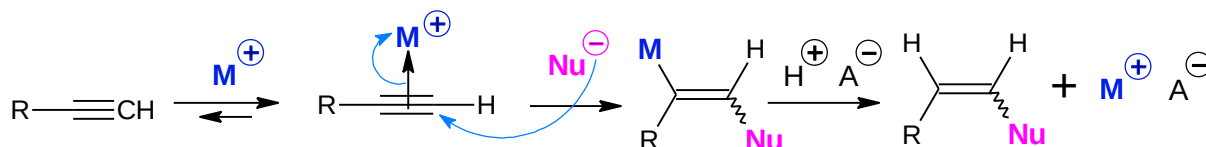
Какова роль ртути в реакции Кучерова?



В реакциях гидратации без катализа солями ртути **алкены** намного активнее **алкинов**. В присутствии же ионов ртути тройная $\text{C}\equiv\text{C}$ связь реагирует намного легче двойной $\text{C}=\text{C}$ связи. Почему так происходит?

В настоящее время известно множество реакций, похожих на реакцию Кучерова, и называются они **нуклеометаллированием** (**nucleophilic metalation**, то есть присоединение одновременно нуклеофила и металла). Их относят к реакциям не электрофильного, а **нуклеофильного присоединения**. При взаимодействии **алкина** с солью/комплексом металла **алкин** (за счет пары электронов π -связи) и **металл** (за счет пустой орбитали в валентной оболочке) образуют координационную связь; при этом **электронная плотность π -связи алкина уменьшается**, «съезжая» в сторону металла. В результате образуется **комплексное соединение**, в котором **алкин выполняет роль лиганда**.

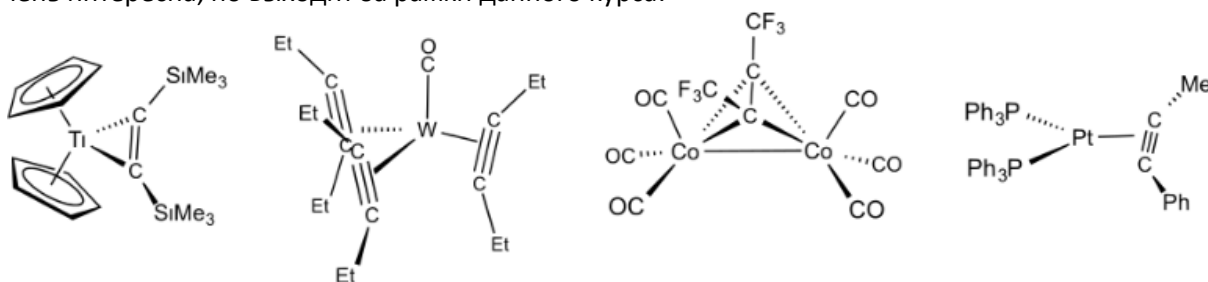
Алкин в виде лиганда становится способен реагировать с **нуклеофилами** – даже слабыми. **Нуклеофил** присоединяется к **алкину-лиганду**. При этом π -связь **алкина с металлом** переходит в обычную ковалентную σ -связь **C–M**; а такие σ -связи углерод–металл очень непрочные и разрываются даже слабыми кислотами:



То есть на самом деле реакция Кучерова – это **нуклеофильное присоединение к алкину, активированному π -связью с металлом**. Катион Hg^{2+} играет роль катализатора, превращая **алкин** в реакционноспособную часть комплексного соединения. У **алкенов** тоже есть такие реакции, но **реакционная способность алкинов в этих реакциях гораздо выше**.

При более подробном изучении реакций нуклеометаллирования выяснилось, что **Hg** не самый лучший металл для них (токсичный, тяжелый и образует слишком прочные связи). Больше подходят **Cu, Ag и Au**, а также платиновые металлы (типа **Ru, Rh, Ir**).

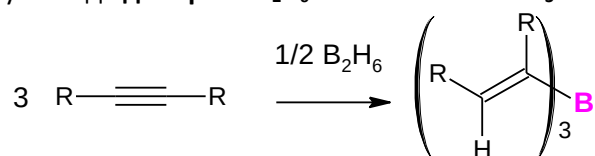
Комплексами переходных металлов с органическими лигандами занимается **металлоорганическая химия**. Было выделено и охарактеризовано множество комплексов, в которых тройная связь **алкина** координирует переходный металл. Химия таких π -комплексов очень интересна, но выходит за рамки данного курса:



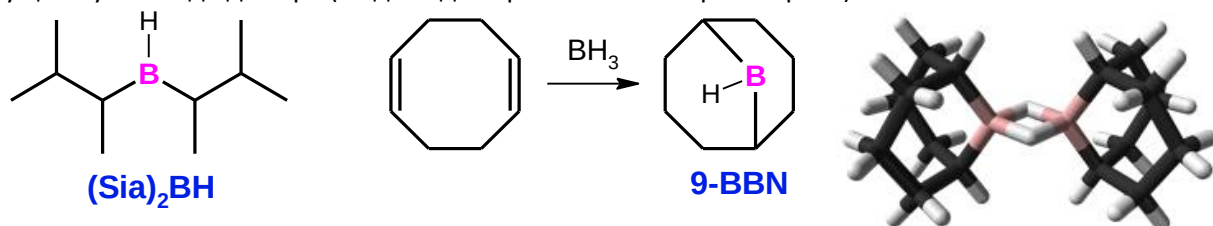
6. Гидроборирование алкинов

В согласованных реакциях типа гидроборирования **алкины более реакционноспособны, чем алкены**. В согласованных реакциях определяющим является **стерический фактор** (отсутствие стерических затруднений), а тройная $\text{C}\equiv\text{C}$ связь намного компактнее двойной $\text{C}=\text{C}$ связи. К тому же в **алкине** первая из двух π -связей намного менее устойчива, чем π -связь в **алкене**.

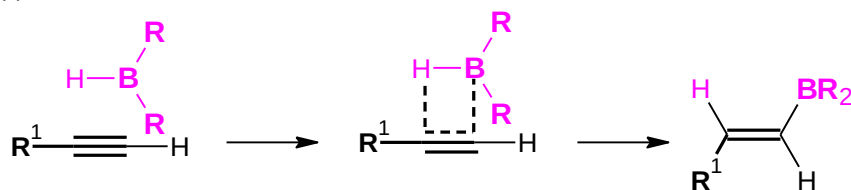
Подобно алкенам, **алкины** присоединяют гидрид бора с образованием **триалкенилборанов** (то есть с одним экв. BH_3 реагируют 3 экв. алкина). Гидрид бора, как мы помним по алкенам, берут в виде **диборана** B_2H_6 или комплекса $\text{BH}_3\text{-THF}$:



Богатые синтетические возможности **триалкенилборанов** в полной мере использовать не удастся, поскольку они способны присоединять по двойным $\text{C}=\text{C}$ связям по еще одному экв. BH_3 . Во избежание этого для гидроборирования алкинов в качестве реагентов используют пространственно затрудненные **дисиамилборан** (Sia_2BH) и **9-борабицикло[3.3.1]нонан** (**9-BBN**). Дисиамилборан ветвист и устойчив, а вот **9-borabicyclo[3.3.1]nonane** (**9-BBN**), подобно борану, существует в виде димера (модель димера показана на рис. справа):



Присоединение Sia_2BH и **9-BBN** к **алкинам** идет аналогично алкенам – через 4-членное переходное состояние и **против правила Марковникова**. Поскольку определяющим является стерический фактор, то более объемный BR_2 присоединяется к менее замещенному концевому атому углерода $\text{C}\equiv\text{C}$ связи (против Марковникова). Гидроборирование алкинов всегда идет с высокими выходами:



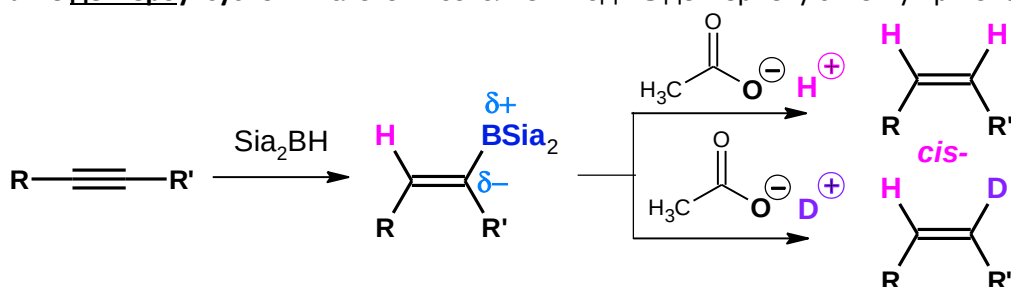
Продукты гидроборирования сами по себе мало кому нужны, поэтому их сразу же превращают в конечные продукты двумя способами:

1. Обработка кислотой приводит к **алкенам**.

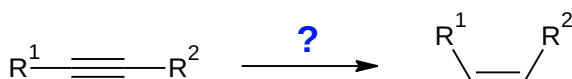
2. Обработка окислителем (перекисью водорода) позволяет получать **альдегиды**.

6.1. Гидроборирование алкинов с последующей кислотной обработкой

Гидроборирование алкинов с последующей обработкой кислотой служит способом стереоселективного **восстановления алкинов в *цис*-алкены**. Поскольку присоединение Sia_2BH к тройной связи идет как ***син***-присоединение (Sia_2B и H присоединяются по одну сторону $\text{C}\equiv\text{C}$ связи), то гидроборирование **нетерминальных** (неконцевых) алкинов с последующим **расщеплением уксусной кислотой** приводит к образованию **алкенов** исключительно ***цис*-конфигурации**. Обработка же **дейтероуксусной кислотой** позволяет вводить дейтериевую метку при $\text{C}=\text{C}$ связи:



Задача 11. Какие реагенты следует использовать для превращения бутина-2 в *цис*-бутен-2:



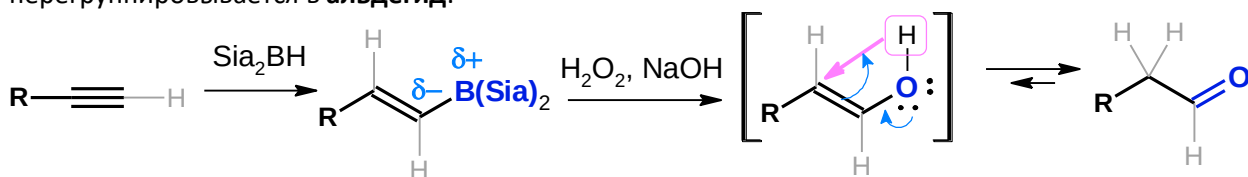
1) Na в жидком NH_3 ; 2) H_2 в присутствии Pt ; 3) H_2 в присутствии P-2-Ni ; 4) Sia_2BH , затем H^+ ?

Ответ. 3) и 4).

6.2. Гидроборирование алкинов с последующим окислительным расщеплением

Однако гораздо чаще гидроборирование алкинов сочетают с окислительным расщеплением связи $\text{C}-\text{B}$ действием H_2O_2 в щелочной среде. Такой процесс в случае **терминальных** (концевых) алкинов приводит к получению **альдегидов** – то есть **анти-Марковниковских продуктов** гидратации $\text{C}\equiv\text{C}$ связи (а не кетонов, как в реакции Кучерова).

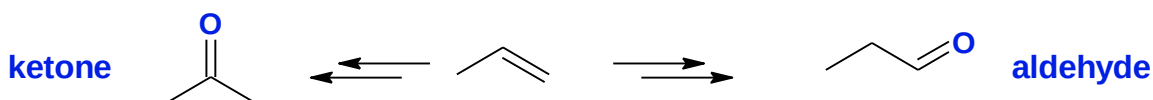
Присоединение Sia_2BH (Sia_2B и H) формально идет **против правила Марковникова**. После **окисления** концевой связи $\text{C}-\text{B}$ перекисью водорода образуется соответствующий енол, который перегруппировывается в **альдегид**:



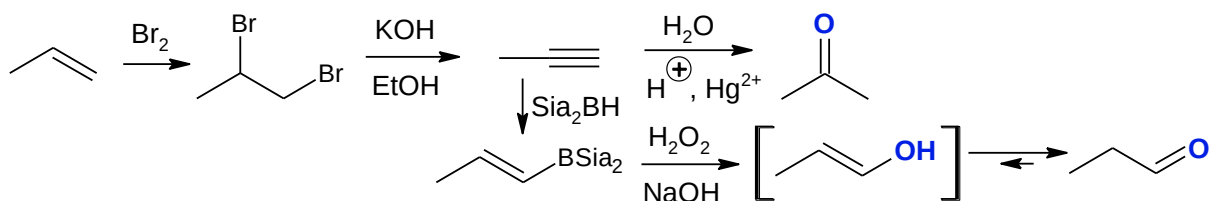
Напоминаем, что аналогичное гидроборирование-окисление **алкенов** также приводит к анти-Марковниковским продуктам – **первичным спиртам**:



Задача 12. Из пропилена получите **пропанон-2** (кетон) и **пропаналь-1** (альдегид):

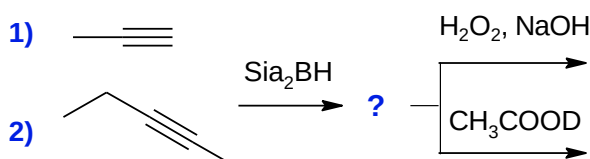


Ответ. Кетон получают реакцией Кучерова (по Марковникову), альдегид (анти-Марковниковский продукт) – гидроборированием/окислением:

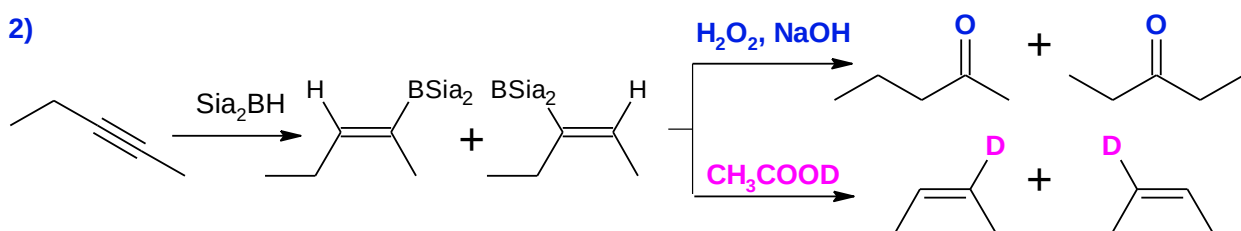
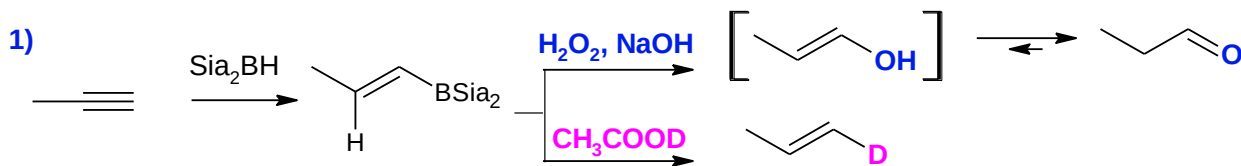


Задача 13. Напишите реакции 1) пропина-1 и 2) пентина-2 с диамилбораном $(\text{Sia})_2\text{BH}$. Какие продукты образуются при обработке этих соединений:

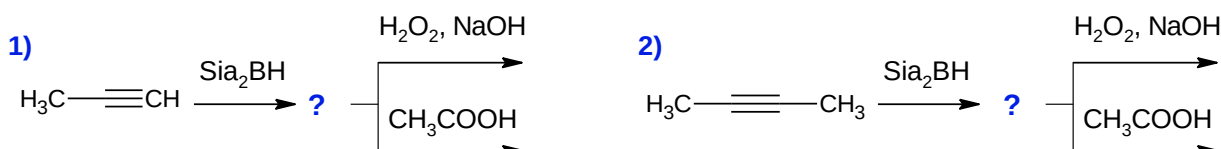
а) перекисью водорода в щелочном растворе; б) дейтероуксусной кислотой?



Ответ. Присоединение $(\text{Sia})_2\text{BH}$ по неконцевой тройной связи идет неселективно, поскольку алкильные заместители **метил** и **этил** проявляют похожий слабый электронодонорный эффект.



Задача 14. Какая реакция из каждой пары будет препаративно полезной, а какая нет?



Ответ. 1) В случае терминального (концевого) алкина препаративно полезным будет гидроборирование с последующим окислением до **альдегида** (анти-Марковниковского продукта). Терминальный алкен путем гидроборирования/кислотной обработки получать нецелесообразно. 2) В случае нетерминального алкина препаративно полезным будет гидроборирование с последующей кислотной обработкой с образованием **цис-алкена**. Получение кетона путем гидроборирования/окисления нецелесообразно:

