

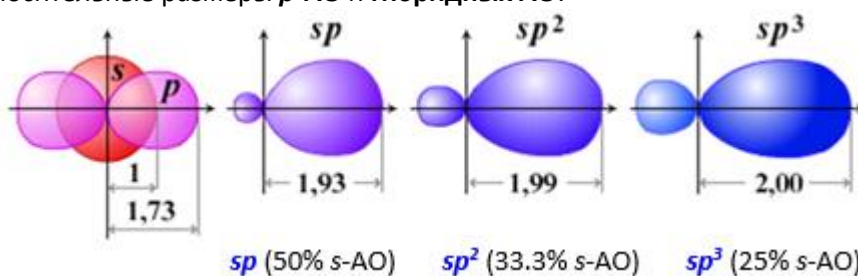
Алкины. Часть II

Терминальные (концевые) алкины. Особенности их строения и кислотность

В отличие от алканов и алкенов, терминальные алкины (алкины с концевой $\text{C}\equiv\text{C}$ связью) проявляют выраженные кислотные свойства. Эти **кислотные свойства терминальных алкинов** объясняются **повышенной полярностью связи $\text{E}\text{C}-\text{H}$** .

Рассмотрим строение атомов углерода, участвующих в образовании одинарной, двойной и тройной связей. Гибридизация атомов углерода при этом меняется в ряду sp^3-sp^2-sp .

В пределах одного электронного уровня s -электроны находятся ближе к ядру, чем p -электроны; это означает, что s -электроны прочнее удерживаются ядром. Получается, что чем **больше доля s -орбитали в гибридной орбитали**, тем ближе электроны гибридной орбитали к ядру, тем сильнее они удерживаются ядром и тем меньшей энергией обладают. Сравним размеры атомных орбиталей (АО). Если принять, что **радиус s -АО = 1**, то расчеты показывают следующие относительные размеры p -АО и гибридных АО:

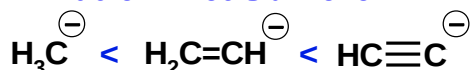


Атомы углерода $\text{C}\equiv\text{C}$ связи находятся в sp -гибридизации – то есть у них вклад s -орбитали в гибридную орбиталь максимален (50%). **Чем больше вклад s -орбитали в гибридную**, тем:

- 1) гибридная орбиталь компактнее;
- 2) короче и прочнее связи, образованные гибридной орбиталью;
- 3) сложнее забрать электрон с гибридной орбитали;
- 4) легче оставить электрон на гибридной орбитали.

Последнее означает, что зависимость устойчивости **анионов** (у которых добавочный электрон находится на гибридной орбитали) будет возрастать в ряду $sp^3 < sp^2 < sp$.

Устойчивость анионов:

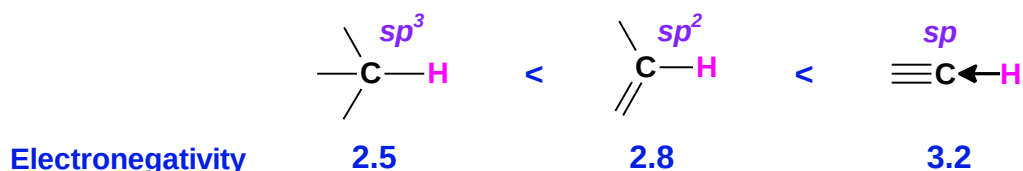


Отметим, что зависимость устойчивости карбокатионов (и радикалов) от гибридизации углерода будет обратной в сравнении с **анионами**.

Устойчивость катионов и радикалов:



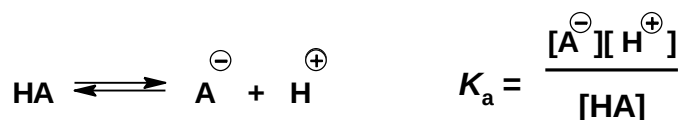
Увеличение способности атома удерживать электроны увеличивает его **электроотрицательность** (способность атома в молекуле смещать к себе общие электронные пары). Получается, что **электроотрицательность атома углерода** в разной гибридизации возрастает с увеличением доли s -АО в гибридной орбитали, причем **полярность связи $\text{C}-\text{H}$** растет в той же последовательности:



Именно **повышенная полярность** связи $\text{C}\equiv\text{N}$ и объясняет **кислотные свойства терминальных алкинов**. Ведь чем полярнее связь, тем **легче протону** оставить **общую электронную пару** и **уйти**. Теперь пару слов о кислотности.

Кислотность

Не будем лезть в дебри кислотности по Брёнстеду-Лоури и Льюису, а скажем просто, что **кислоты** – это вещества, способные при диссоциации **генерировать протон**. Силу кислот определяют с помощью **константы кислотности** K_a – константы равновесия реакции диссоциации кислоты на **протон** (катион) и **анион** кислотного остатка. Чем больше значение K_a , тем больше молекул диссоциирует с образованием протонов и, следовательно, тем сильнее кислота. Уравнение для K_a тоже напишем по-простому, без учета роли растворителя (воды):



Значения констант равновесия – это числа с большим количеством нулей, с которыми неудобно работать, поэтому используют логарифмическую шкалу. Для подавляющего большинства кислот $K_a < 1$, то есть значение логарифма ($\log K_a$) будет отрицательным. А поскольку положительные числа более удобны, то в качестве показателя кислотности выбран **отрицательный логарифм K_a** , или **pK_a** .

Чем меньше значение pK_a , тем сильнее кислота. Например, для йодистоводородной кислоты (HI) $pK_a = -10$ (очень сильная кислота), для метанола $pK_a = 15$ (слабая кислота), а для метана $pK_a = 50$ (чрезвычайно слабая кислота):

H-I	H-OCH_3	H-CH_3
$K_a = 1 \cdot 10^{10}$	$K_a = 1 \cdot 10^{-15}$	$K_a = 1 \cdot 10^{-50}$
$\log K_a = 10$	$\log K_a = -15$	$\log K_a = -50$
$pK_a = -10$	$pK_a = 15$	$pK_a = 50$
<i>сильная кислота</i>	<i>слабая кислота</i>	<i>очень слабая кислота</i>

Вам тоже стало интересно, какова же кислотность **терминальных алкинов**?

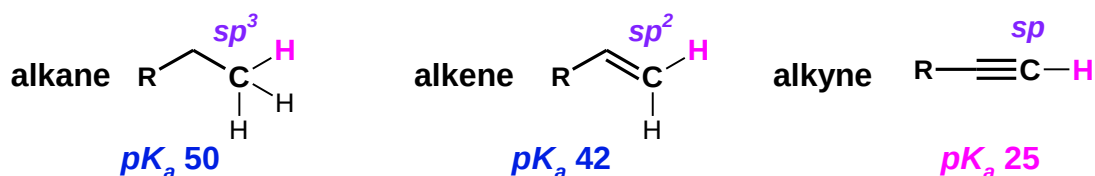
7. Кислотные свойства терминальных алкинов

Соединения с **терминальной (концевой) тройной связью** считаются **слабыми кислотами**. Но только **слабые** они по отношению к HNaI или H_2SO_4 , а вот по сравнению с **алкенами** и **алканами** они наоборот – **очень сильные** кислоты!

Кислотность **терминальных алкинов** кислотность обусловлена:

- 1) сильной поляризацией σ -связи $\text{C}\equiv\text{N}$ (про поляризацию $\text{C}\equiv\text{N}$ связи см. выше) и
- 2) стабилизацией образующегося аниона $\text{R-C}\equiv\text{C}^-$ (про устойчивость ацетиленид-аниона см. выше).

Таким образом, по мере увеличения доли s -орбитали в ряду sp^3 - sp^2 - sp гибридная орбиталь становится короче, электроны на ней удерживаются атомом углерода сильнее и его кислотность (способность отщеплять протон) увеличивается:



Получается, что кислотность **алкинов** соответственно в 10^{25} и в 10^{17} раз выше, чем **алканов** и **алкенов**. В отличие от алкенов и алканов, **терминальные алкины** способны под действием сильных оснований отщеплять протон и образовывать **соли**, называемые **ацетиленидами**.

7.1. Нерастворимые ацетилениды тяжелых металлов

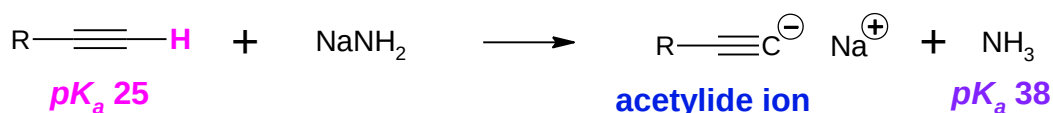
Ацетилениды серебра(I) и меди(I) выпадают в осадок при пропускании **ацетилена** через аммиачный раствор оксида серебра(I) или хлорида меди(I). Эти реакции служат для обнаружения терминальных алкинов (см. далее).

Ацетилениды Ag(I) и Cu(I) как соли очень слабых кислот легко разлагаются при действии HCl с выделением исходного алкина. Таким образом, используя реакции образования и разложения ацетиленидов, можно **выделять алкины из смесей с другими углеводородами**.

Еще одно свойство этих солей – сухие ацетилениды серебра и меди легко взрываются от удара (или при нагревании), поэтому их используют в качестве детонаторов. Если у людей есть деньги на серебряные детонаторы, то почему бы и нет.

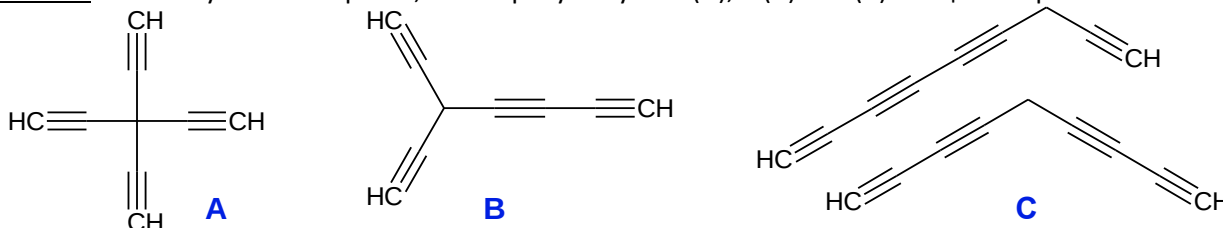
7.2. Растворимых ацетилениды щелочных металлов

При взаимодействии с сильными основаниями типа **натрия** или **амида натрия** **терминальные алкины** образуют **растворимые ацетилениды**. Ацетилениды щелочных металлов растворимы в воде (и не только в ней):



Задача 15. Установите строение трех изомеров **A**, **B** и **C** состава C_9H_4 , если известно, что все они обладают кислыми свойствами, но при этом 1 моль изомера **A** реагирует с 4 молями натрия, 1 моль изомера **B** – с 3 молями натрия, а 1 моль изомера **C** – с двумя молями натрия.

Ответ. В молекулах изомеров **A**, **B** и **C** присутствуют 4 (**A**), 3 (**B**) и 2 (**C**) концевые тройные связи:

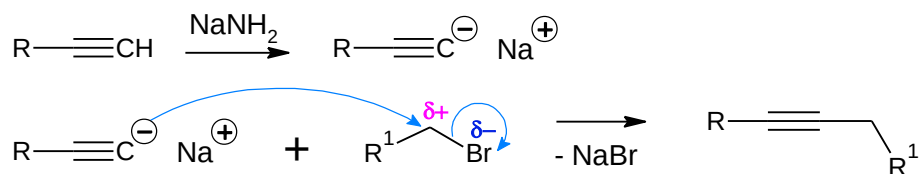


7.2. Алкилирование ацетиленидов. Универсальный метод синтеза алкинов

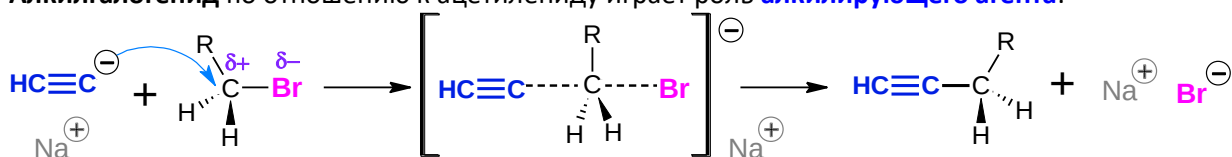
Доступность **ацетилена** и высокая кислотность атомов водорода в нем открывают простой и эффективный путь синтеза **алкинов** путем алкилирования алкинил-анионов. Этот метод является наиболее универсальным.

Ацетиленид-ионы являются т.н. **С-нуклеофилами** (они атакуют электрофилы своим атомом углерода с зарядом «-»). **Растворимые ацетилениды** реагируют как С-нуклеофилы с первичными **алкилгалогенидами** (бромиды или иодидами), замещая в них атом галогена. При

этом образуются **соединения, содержащие тройную связь** – то есть **замещенные алкины**. **Алкилгалогенид** по отношению к **ацетилениду** играет роль **алкилирующего агента** (то есть привносит алкильный заместитель в молекулу ацетиленида):

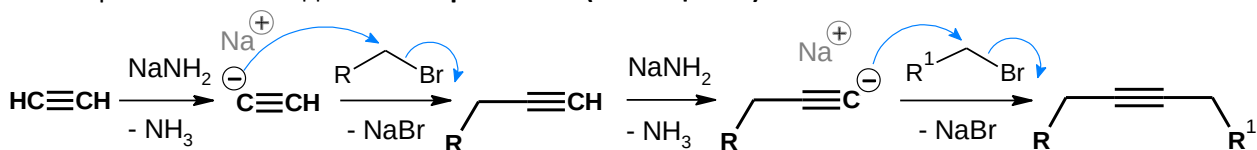


Эта реакция **удлинения углеродного скелета** – типичный процесс бимолекулярного нуклеофильного замещения **S_N2** (его механизм разбирается в конспекте «Галогенпроизводные»). **Ацетиленид-анион** выступает в качестве **нуклеофила**, замещая галоген в **алкилгалогениде**. **Алкилгалогенид** по отношению к ацетилениду играет роль **алкилирующего агента**:

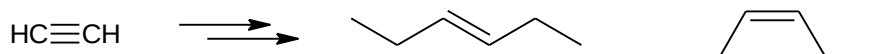


К сожалению, данная реакция имеет ограничения. Ацетиленид-анион может выступать не только как нуклеофил, но и как основание (отщепляя **HHal** от **Alk-Hal**). Из-за конкурирующей реакции элиминирования алкилировать ацетилениды можно только **неразветвленными первичными алкилгалогенидами** (все это подробно разбирается в теме «Галогенпроизводные»).

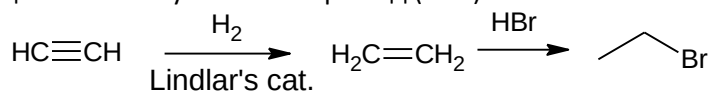
Алкилированием **ацетилена** можно легко получать **терминальные (концевые) алкины**, а алкилированием последних – **интернальные (неконцевые) алкины**:



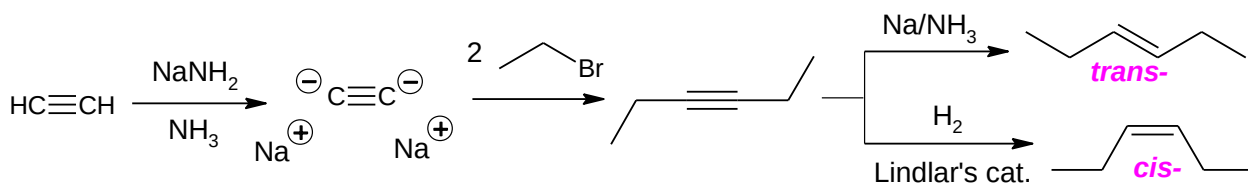
Задача 16. Из **ацетилена** синтезируйте (*Z*)- и (*E*)-изомеры **гексена-3**:



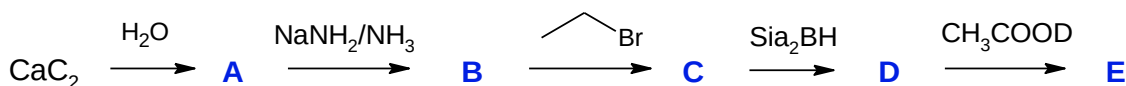
Ответ. Сначала из ацетилена получаем этилбромид (EtBr):



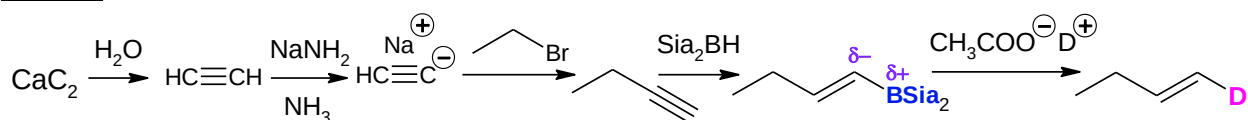
Ацетиленид натрия алкилируем двумя экв. EtBr, получаем гексин-3. Восстанавливаем **C≡C** связь до **C=C** (**цис** – водородом над катализатором Линдлара, **транс** – натрием в аммиаке):



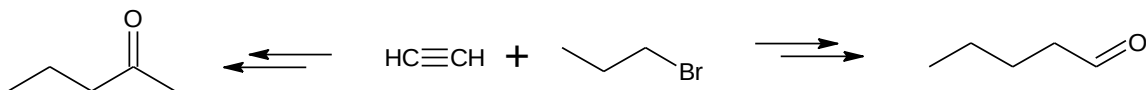
Задача 17. Расшифруйте схему:



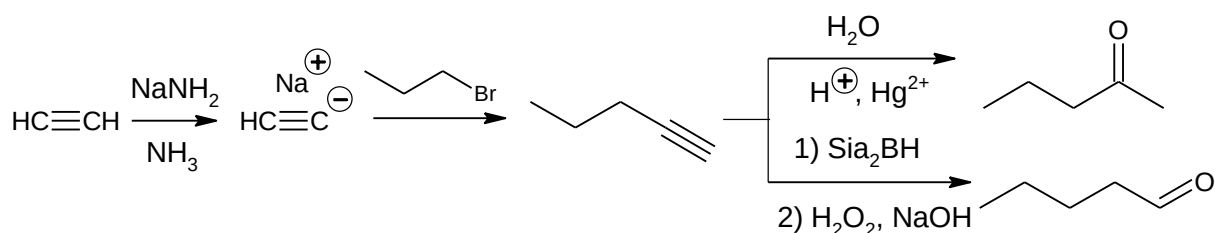
Ответ.



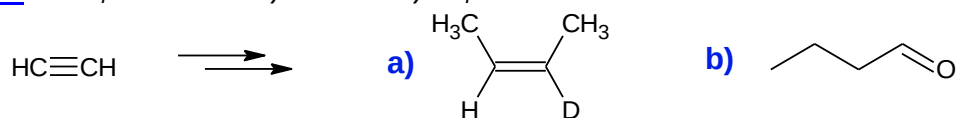
Задача 18. Исходя из ацетилена и 1-бромпропана получите пентаналь (альдегид) и пентанон-2 (кетон), с учетом того, что на последней стадии исходное соединение должно быть одним и тем же.



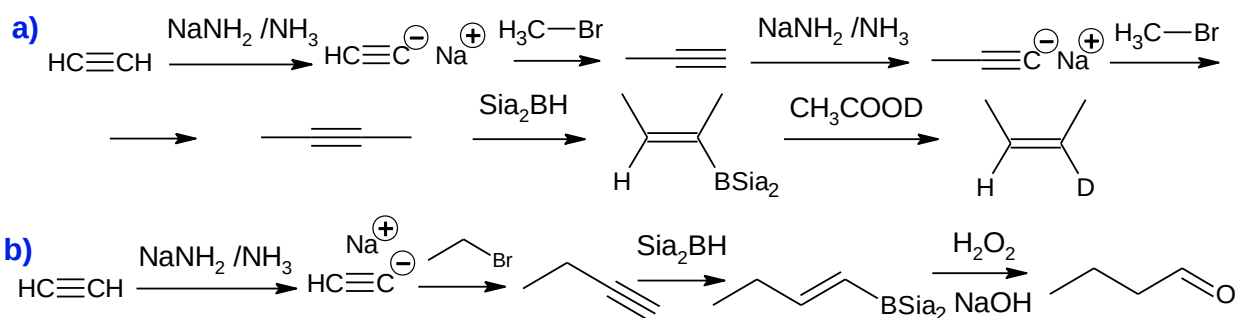
Ответ. На последней стадии исходное соединение – это терминальный алкин:



Задача 19. Из ацетилена получите следующие соединения:

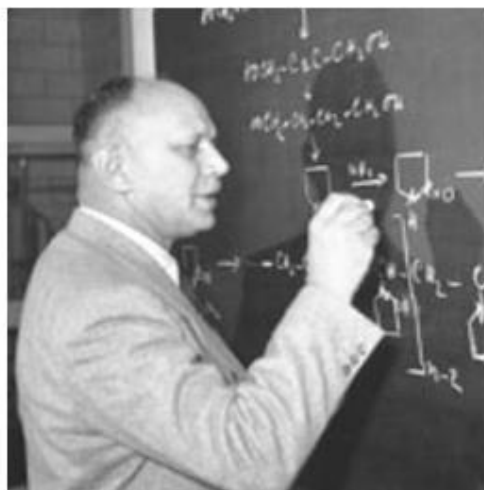
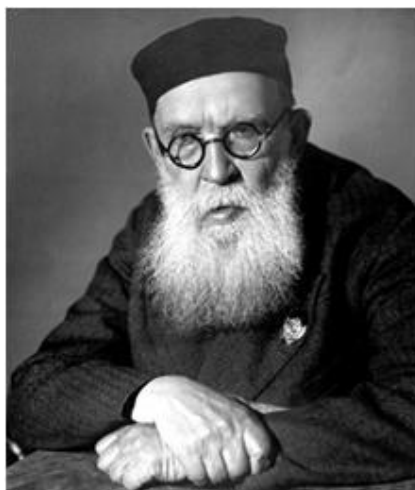


Ответ.



7.3. Реакции Фаворского и Релле

Знакомьтесь:

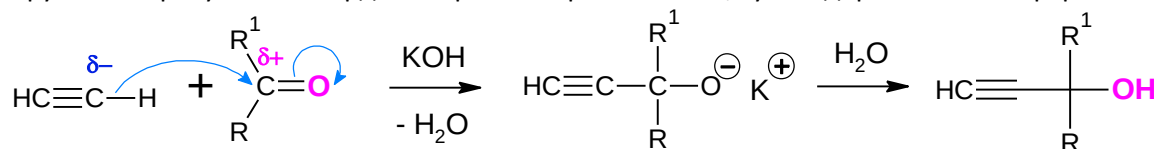


Алексей Евграфович Фаворский (1860-1945) – русский (затем советский) химик-органик. Герой Социалистического труда, лауреат Сталинской премии I степени; академик АН СССР. Закончил Санкт-Петербургский университет. Пожалован орденами Св. Станислава 2-й ст. (1903), Св. Анны 2-й ст. (1906), Св. Владимира 4-й ст. (1914). После революции работал в Государственном институте прикладной химии (1919-1945) и в Ленинградском химико-технологическом институте (1922-1934). В 1934 году стал первым директором созданного по его инициативе Института органической химии АН СССР.

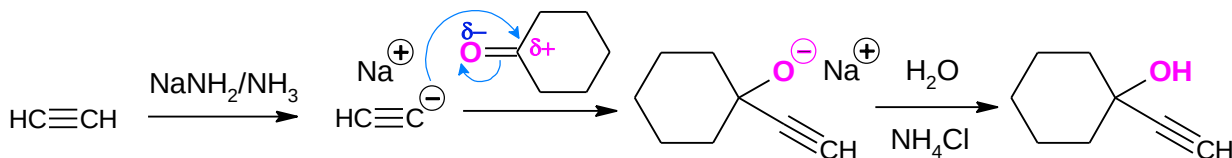
Вальтер Юлиус Реппе (1892-1969) – немецкий химик. Внес большой вклад в изучение химии ацетилена. Немец Реппе не получил Нобелевской премии, которой был безусловно достоин как химик, за приверженность нацизму.

Ранее был рассмотрен метод синтеза **замещенных алкинов** алкилированием ацетиленид-анионов. Эти же анионы можно использовать для введения этинильных $\text{C}\equiv\text{C}$ групп и в других реакциях. При этом вовсе не обязательно выделять соли этих анионов – достаточно депротонировать терминальный алкин *in situ* действием сильного основания. Одну из самых полезных реакций такого типа открыл знаменитый русский химик Алексей Фаворский в 1905 году.

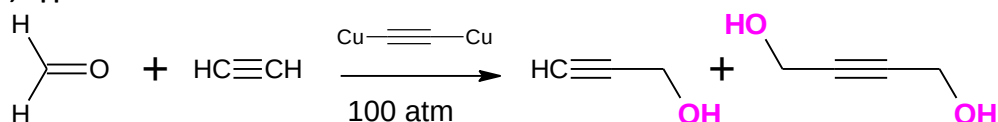
Фаворский установил, что моноанион ацетилена присоединяется к $\text{C}=\text{O}$ группе кетонов с образованием **ацетиленовых спиртов**. В оригинальном методе Фаворского ацетилен реагирует с $\text{C}=\text{O}$ группой в присутствии твердого порошкообразного KOH , суспендированного в эфире:



Реакция Фаворского используется для получения третичных спиртов, содержащих тройную связь. Реакцию обычно проводят в апротонном растворителе (эфир, бензол, диметилформамид) с суспензиями гидроксида калия или амида натрия при температурах от -70° до $+40^\circ\text{C}$. При использовании ацетилена или других легкокипящих соединений необходимо проводить реакцию под давлением (0,4–0,9 МПа):



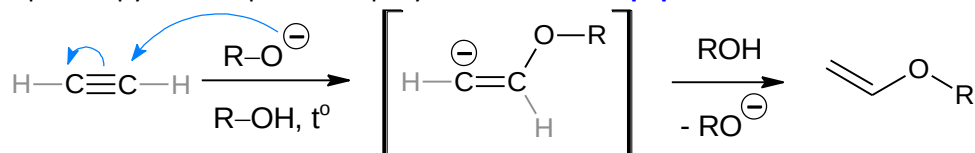
После Первой мировой войны Германия (эта «чудо»-страна развязала две мировые войны и обе их с треском проиграла) оказалась полностью отрезанной от источников сырья для своего химпрома. Единственным доступным ресурсом остался уголь, который превращали в карбид кальция и ацетилен. Неудивительно, что химия ацетилена в Германии расцвела. В 1925 году немецкий химик Вальтер Реппе на основе реакции Фаворского разработал промышленный способ присоединения **ацетилена** к **формальдегиду**. При высоком давлении (100 атм) в присутствии ацетиленида меди происходит образование двух важных продуктов – **пропаргилового спирта** и **бут-2-ин-1,4-диола**:



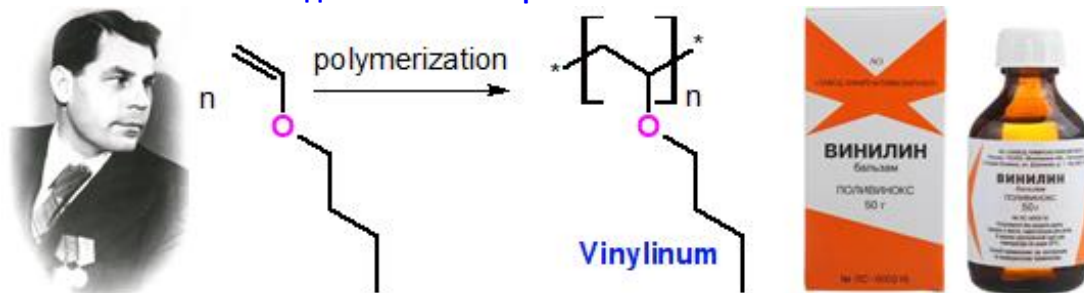
Наиболее значительным достижением Реппе стало создание промышленного метода получения **бутадиена-1,3** из бут-2-ин-1,4-диола. Синтез мономера для бутадиенового каучука позволил Германии начать производство собственного каучука во время Второй мировой войны:

С≡С связи более доступны для атаки нуклеофила по сравнению с атомами С=С связи; к тому же при атаке нуклеофилом из алкина образуется устойчивый **винильный карбанион** (не путать с неустойчивым винильным карбокатионом).

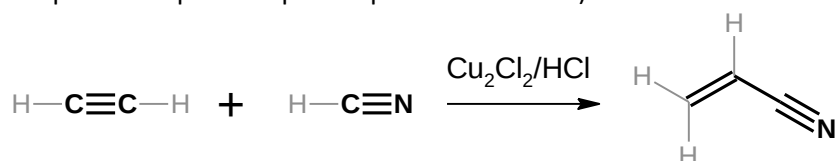
8.1. При нагревании в запаянной ампуле до 200–250°C раствора **ацетилена** в спирте в присутствии щелочи (KOH) с происходит образование **виниловых эфиров**. Реакция идет через промежуточное образование очень реакционноспособного винильного карбаниона, который мгновенно протонируется спиртом и образует **виниловый эфир**:



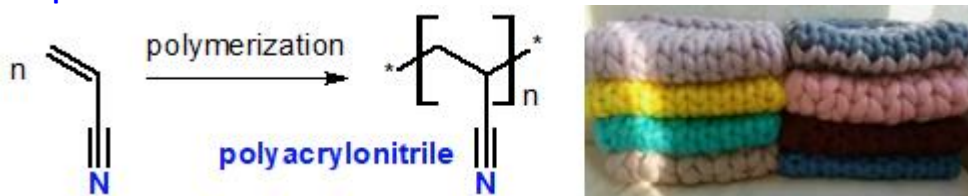
Виниловые эфиры представляют собой ценные мономеры. Продукт полимеризации бутилвинилового эфира – **полибутилвиниловый эфир (винилин)** – оказался прекрасным средством для заживления ран, в том числе от ожогов и обморожений. Он широко применялся в годы Великой Отечественной войны; пользуются им и сейчас. В честь своего создателя Михаила Шостаковского **винилин** носит название «**бальзам Шостаковского**». На рисунке **Михаил Шостаковский и его бальзам для заживления ран**:



8.2. Синильная кислота **HCN** присоединяется к **ацетилену** в присутствии соли Cu(I) с образованием **акрилонитрила** – одного из важнейших мономеров (в прошлом именно таким способом и синтезировали акрилонитрил в промышленности):

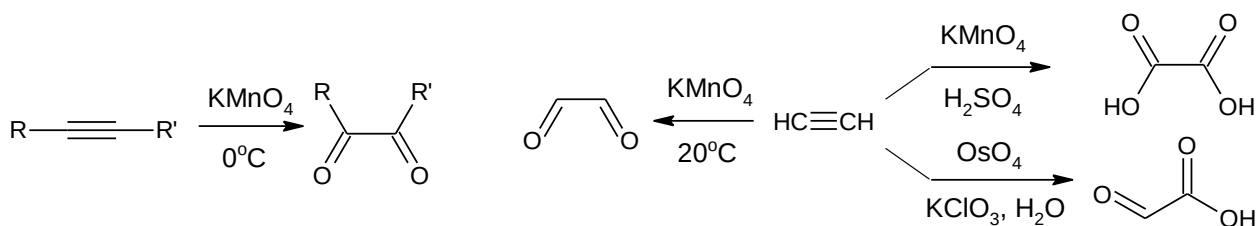


Из продукта полимеризации **акрилонитрила** – **полиакрилонитрила** – изготавливают знаменитое **акриловое волокно**:

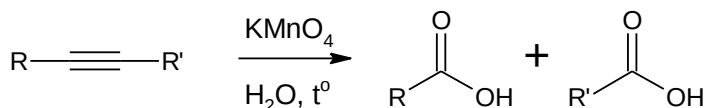


9. Окисление алкинов

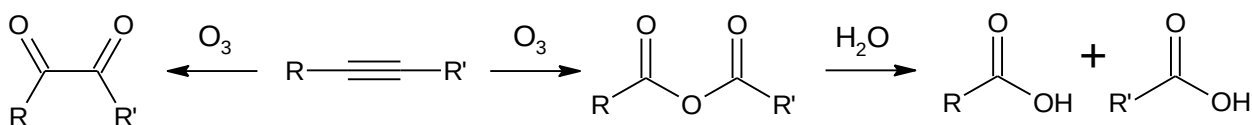
9.1. При окислении алкинов перманганатом калия в **мягких условиях** (pH 7, 0-5°C) удастся избежать разрыва углеродного скелета и остановить окисление С≡С связи на стадии образования **1,2-дикетона**. Если в качестве окислителя использовать диоксид селена или тетраоксиды рутения и осмия, то алкины превращаются в 1,2-дикарбонильные соединения или оксокислоты:



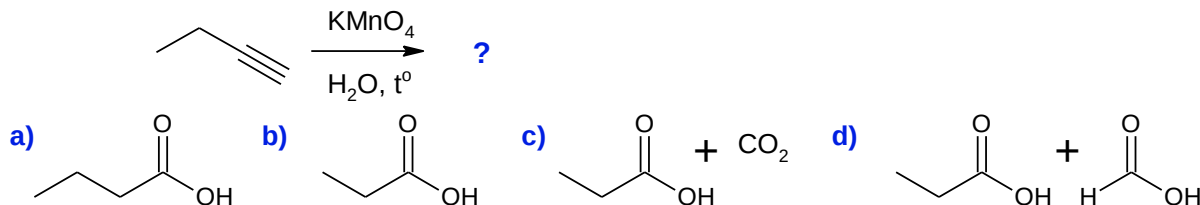
9.2. Однако чаще для окисления алкинов применяют более **жесткие условия** (конц. раствор KMnO_4 , кислая/щелочная среда, нагревание), в которых окисление идет с расщеплением $\text{C}\equiv\text{C}$ связи и образованием **карбоновых кислот**:



9.3. Озонолиз алкинов обычно дает **ангидрид кислоты** или **дикетон** (а не полную фрагментацию, как в случае алкенов). В данном процессе восстановитель не требуется; механизм реакции не совсем понятен. Если процесс проводят в присутствии воды, **ангидрид** гидролизуются с образованием двух **карбоновых кислот**:



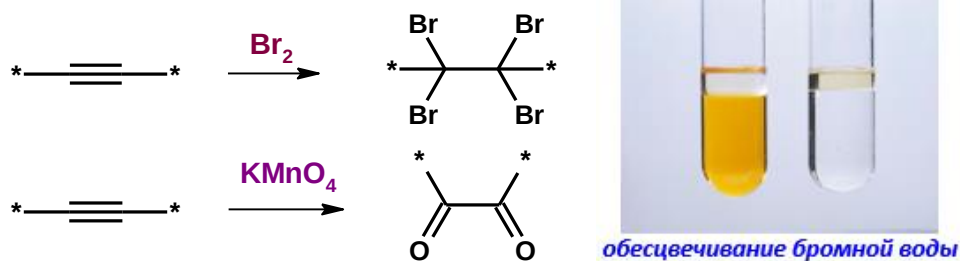
Задача 22. Каков результат взаимодействия бутина-1 с горячим раствором KMnO_4 :



Ответ. c).

10. Качественные реакции на алкины

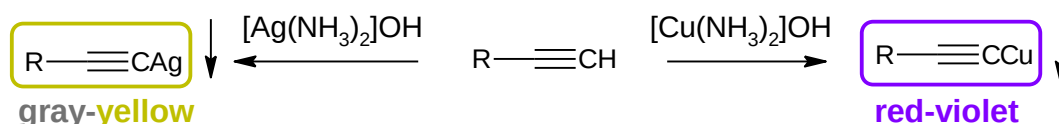
10.1. **Алкены** и **алкины** обесцвечивают **бромную воду** и раствор **перманганата калия**. Это общие качественные реакции на наличие кратных связей (**двойных $\text{C}=\text{C}$** и **тройных $\text{C}\equiv\text{C}$**):



10.2. Качественная реакция на терминальную (концевую) тройную связь

При взаимодействии **терминальных алкинов** с аммиачными растворами оксида серебра(I) или меди(I) образуются осадки нерастворимых солей – **ЖЕЛТО-СЕРЫЙ ОСАДОК** и **КРАСНО-**

ФИОЛЕТОВЫЙ ОСАДОК, соответственно. Специально для упоротых тех, кто спрашивает, что такое «желто-серый», прилагаем фото:



Образование ацетиленидов серебра и меди при пропускании ацетилена через:
1) аммиачный раствор оксида серебра(I) и 2) аммиачный раствор хлорида меди(I)

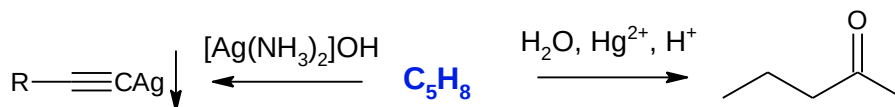
Задача 23. Из реагентов **a-d** выберите те, с помощью которых можно легко различить изомеры **бутин-1** и **бутин-2**:



a) Cu_2Cl_2 , NH_3 , H_2O ; **b)** HgSO_4 , H_2SO_4 , H_2O ; **c)** Br_2 , CCl_4 ; **d)** H_2 , $\text{Pd}/(\text{AcO})_2\text{Pb}/\text{CaCO}_3$ (кат. Линдлара)

Ответ. а).

Задача 24. Установите строение соединения состава **C₅H₈**, которое при взаимодействии с аммиачным раствором оксида серебра дает осадок состава **C₅H₇Ag**, а при гидратации по Кучерову – пентанон-2.

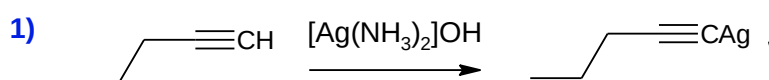


Ответ. Пентин-1.

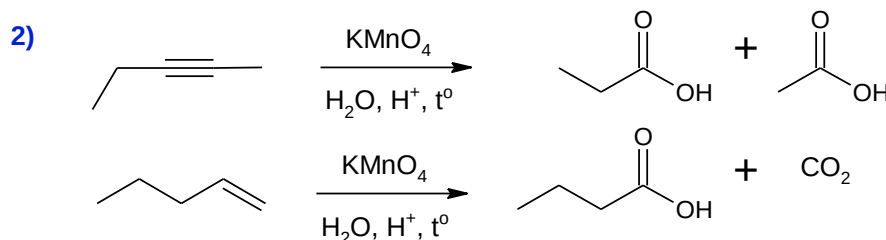
Задача 25. В каждой из 4-х пробирок без этикеток содержится по одной низкокипящей жидкости: **н-пентан**, **пентен-1**, **пентин-1** и **пентин-2**. Какие качественные реакции можно использовать для их идентификации?



Ответ. 1) Только пентин-1 образует осадок с аммиачным раствором оксида серебра:

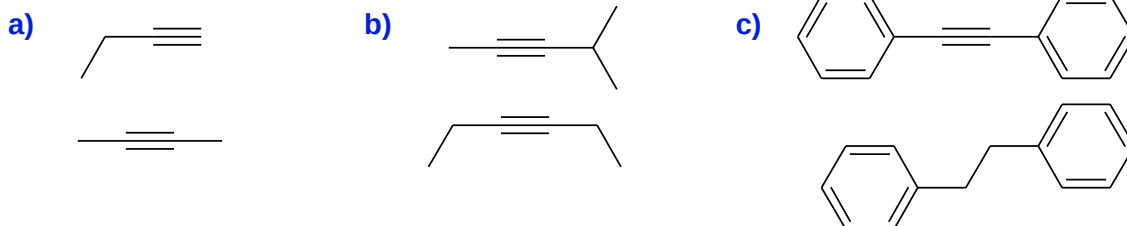


2) Пентен-1 и пентин-2 дают качественные реакции с бромом и KMnO_4 . При окислении KMnO_4 они образуют различные продукты, причем пентен-1 – с выделением CO_2 :



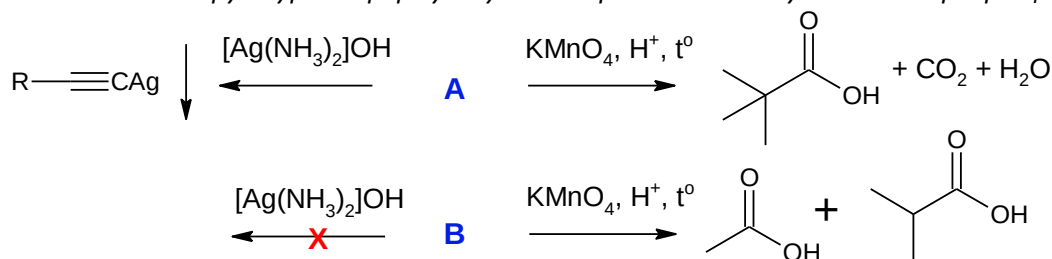
3) Пентан определяют по отрицательным результатам всех вышеперечисленных реакций.

Задача 26. С помощью каких реагентов можно различить соединения в каждой из пар:

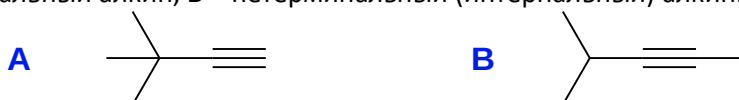


Ответ. a) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$; b) по продуктам окисления; c) бромная вода или KMnO_4 .

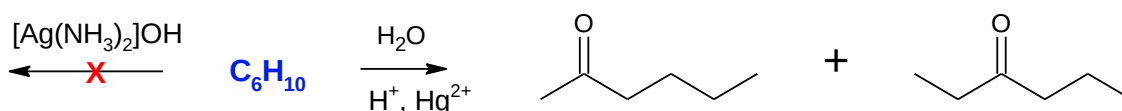
Задача 27. Два изомера состава C_6H_{10} обесцвечивают бромную воду. Изомер **A** дает осадок с аммиачным раствором оксида серебра, а при окислении образует CO_2 и триметилуксусную (2,2-диметилпропановую) кислоту. Изомер **B** не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, а при окислении образует смесь уксусной (этановой) и изомасляной (изобутановой) кислот. Напишите структурные формулы углеводородов и схемы указанных превращений.



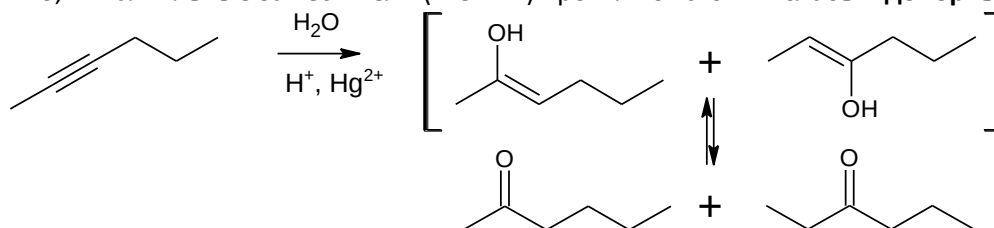
Ответ. **A** – терминальный алкин, **B** – нетерминальный (интернальный) алкин.



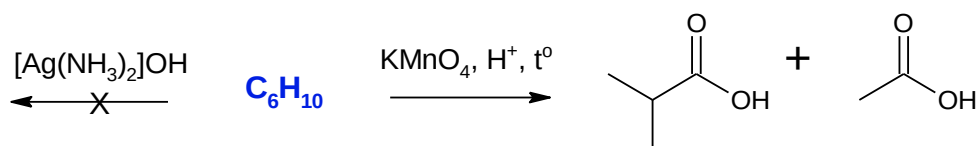
Задача 28. Установите строение соединения состава C_6H_{10} , которое не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, а при нагревании в воде в присутствии сульфата ртути и серной кислоты (реакция Кучерова) дает смесь гексано-2 и гексано-3:



Ответ. Присоединение молекулы воды в реакции Кучерова к нетерминальному алкину идет неселективно, т.к. алкильные заместители (Me и Pr) проявляют схожий **слабый донорный** эффект.



Задача 29. Установите соединение состава C_6H_{10} , которое присоединяет две молекулы брома, не дает осадка с аммиачным раствором оксида серебра, а при окислении образует изомасляную (изобутановую) и уксусную (этановую) кислоты:

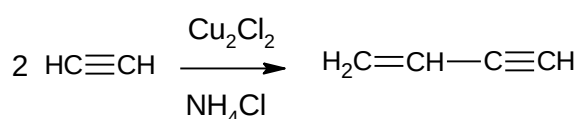


Ответ. 4-метилпентин-2 (метилизопропилацетилен).

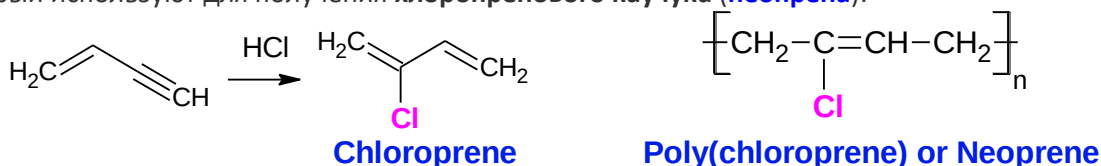
11. Олигомеризация алкинов

В присутствии катализаторов молекулы алкинов могут присоединяться друг к другу (то есть идет процесс укрупнения молекул – олигомеризация), причем в зависимости от условий образуются различные продукты.

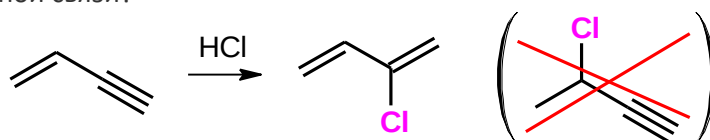
11.1. Под действием **водно-аммиачного раствора хлорида меди(II)** происходит **димеризация ацетилена**. При присоединении одной молекулы ацетилена к другой (то есть присоединении H и C≡CH к HC≡CH) получается **винилацетилен** (бутен-1-ин-3), содержащий **двойную** и **тройную** связи:



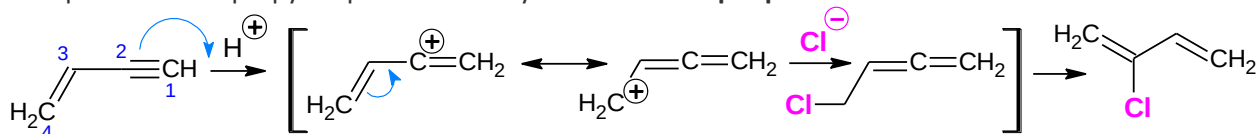
Дальнейшее взаимодействие **винилацетилена** с **HCl** приводит к образованию **хлоропрена**, который используют для получения **хлоропренового каучука** (**неопрена**):



Возникает вопрос. А почему **HCl** присоединяется к **винилацетилену** не по двойной, а по менее активной тройной связи?



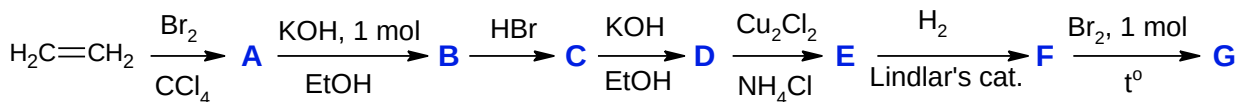
Ответ кроется в структуре продукта: **хлоропрен** – более устойчивый **сопряженный** изомер. Сначала винилацетилен превращается в продукт **1,4-присоединения** (неустойчивый **аллен**), который затем перегруппировывается в устойчивый **хлоропрен**:



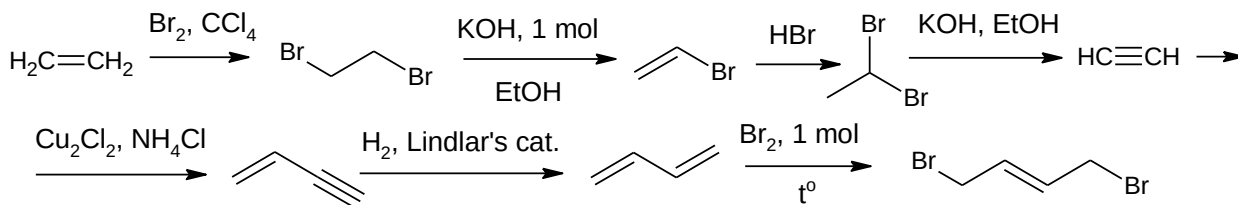
Хлоропреновому каучуку компания DuPont дала торговое название **Neoprene**. Неопрен водонепроницаем, эластичен, устойчив к действию кислот и щелочей. Из мягких и пористых неопреновых материалов делают гидрокостюмы, чехлы и коврики для мыши:



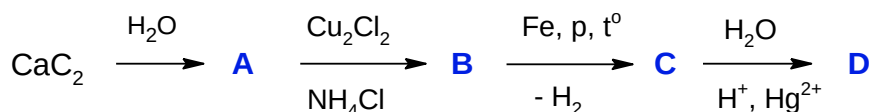
Задача 30. Расшифруйте схему:



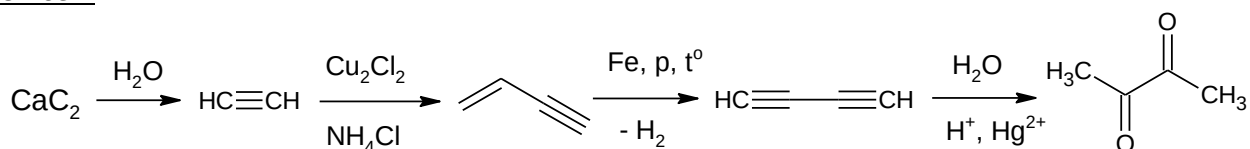
Ответ. Последняя стадия – 1,4-присоединение Br_2 к сопряженному диену.



Задача 31. Расшифруйте схему:



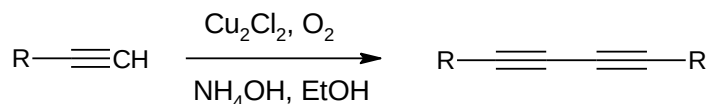
Ответ.



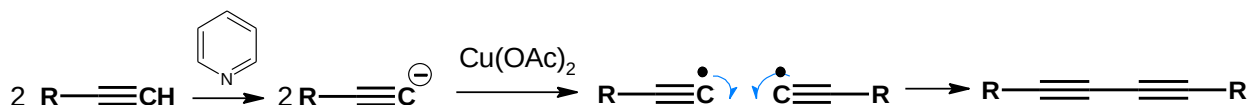
11.2. Окислительное сдвигание терминальных алкинов (реакция Глязера-Эглинтон)

Димеризация ацетилена $\text{HC}\equiv\text{CH}$ приводит не к «ин-ину», а к «ен-ину», то есть к **винилацетилену** ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$). А вот чтобы из **ацетиленов** получить **диины** ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$), надо проводить реакцию **окислительной димеризации**.

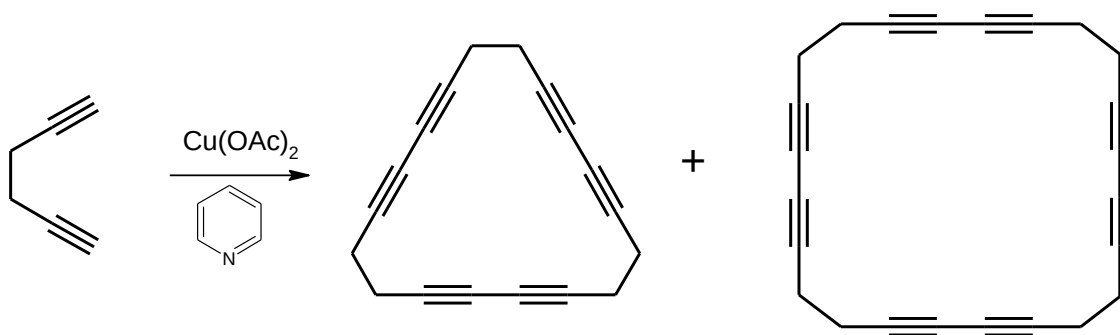
Первый диин (**дифенилдиацетилен**) было синтезирован в 1869 году Карлом Глязером. Сначала Глязер из **фенилацетилена** получил **фенилацетиленид меди(I)**, а затем димеризовал последний в водно-спиртовом растворе аммиака на воздухе. Метод Глязера не получил широкого применения, поскольку требовал выделения ацетиленида меди(I), который взрывоопасен в твёрдом состоянии:



В 1956 году Эглинтон предложил проводить окислительную димеризацию терминальных алкинов действием ацетата меди(II) в пиридине. Хотя пиридин является слабым основанием, он способен создавать из алкина **алкинил-анион** в очень малой концентрации; ион Cu^{2+} выступает как слабый одноэлектронный окислитель, превращая алкинил-анионы в радикалы. Образовавшиеся алкинильные радикалы сдвигаются:

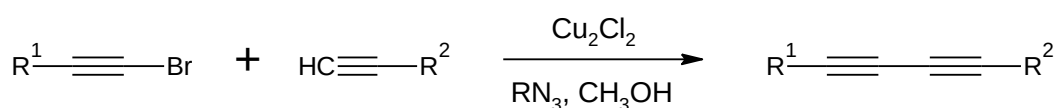


Эта замечательная реакция – **окислительное гомосочетание по Глязеру-Эглинтону** – при проведении в сильноразбавленном растворе позволяет получать малодоступные **макроциклические полиины**:



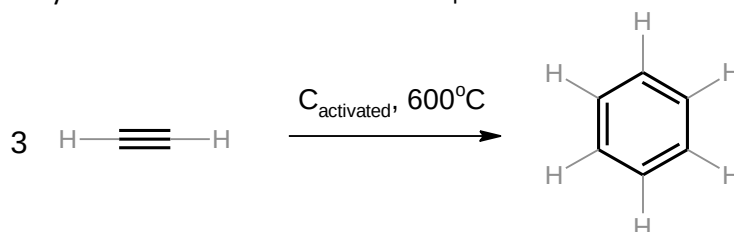
Однако реакция Глазера не годится для синтеза **несимметричных диенов**: при совместном окислительном сочетании двух ацетиленов $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ и $\text{R}'-\text{C}\equiv\text{CH}$ образуется смесь всех 3-х возможных продуктов: $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$, $\text{R}'-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ и $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$.

Решение проблемы было найдено Кадио и Ходкевичем. В **реакции Кадио-Ходкевича** (механизм которой окончательно не установлен) **галогеноацетилен** реагирует с **терминальным алкином** в присутствии каталитического количества галогенида меди(I) и подходящего амина:



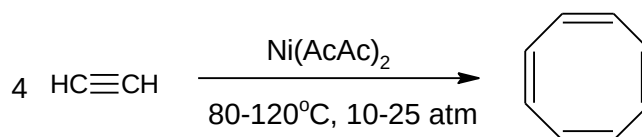
11.3. Одним из характерных свойств **алкинов** является образование ими **циклических олигомеров** – или 6-членных **ароматических соединений**, или производных 8-членного **циклооктатетраена**.

При пропускании ацетилена над активированным углем при 600°C происходит **тримеризация ацетилена** с образованием **бензола** (**реакция Зелинского**). Эту реакцию открыл еще в 1924 году российский химик Николай Зелинский с коллегами. В аналогичные реакции тримеризации могут вступать и ближайшие гомологи ацетилена:



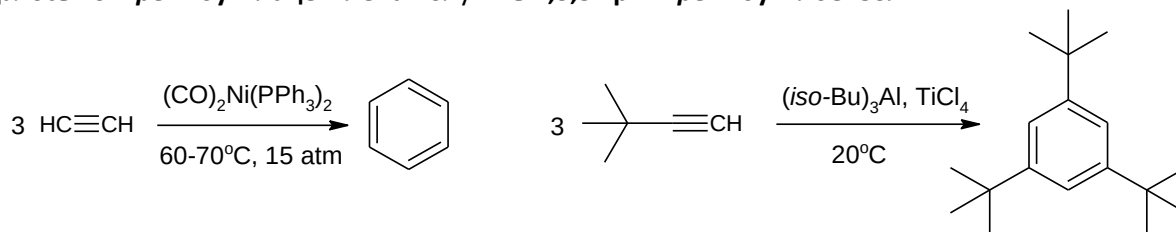
В присутствии комплексов переходных металлов циклоолигомеризация алкинов идет в более мягких условиях – при $20-100^\circ\text{C}$. В зависимости от катализатора, главными продуктами оказываются либо **тримеры** – производные **бензола**, либо **тетрамеры** – производные **циклооктатетраена**.

Отцом-основателем данной области химии стал все тот же вышеупомянутый Вальтер Реппе. Он первым понял, что использование комплексов переходных металлов открывает новые возможности в органическом катализе. В 1940-х Реппе с коллегами установили, что в присутствии комплексов $\text{Ni}(\text{II})$ происходит циклотетрамеризация **ацетилена** в **циклооктатетраен (ЦОТ)**. Этот простой и элегантный метод открыл дорогу в новую область химии – химию ЦОТ:



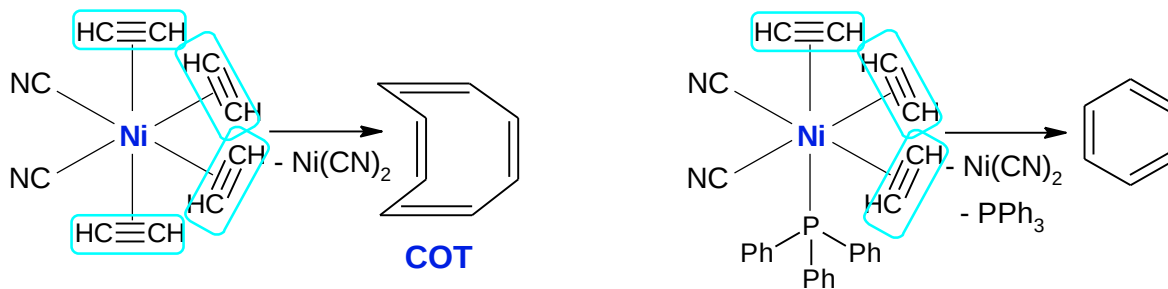
В 1948 году Реппе показал, что комплексы $\text{Ni}(0)$ (а также Co , Rh и Pd) катализируют тримеризацию **алкинов** в ароматические производные **бензола**. Симметричные 1,3,5-тризамещенные производные бензола (наряду с 1,2,4-изомерами) образуются и при

циклотримеризации терминальных алкинов на катализаторах Циглера-Натта. Таким способом удалось из **трет-бутилацетилена** получить **1,3,5-три-трет-бутилбензол**:

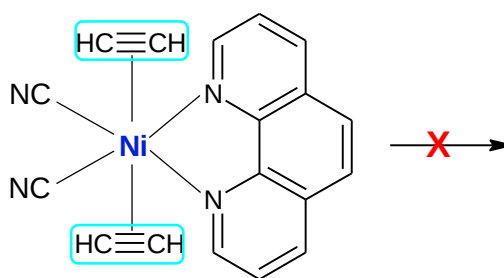


Очень интересен механизм образования **циклооктатетраена (ЦОТ)** по Реппе. Было установлено, что ЦОТ образуется с выходом 90% в присутствии **Ni(CN)₂** и CaC₂ в ТГФ при 60°C и давлении 15 атм. Если в систему добавить 1 моль **трифенилфосфина** (он занимает в координационной сфере никеля одно место), то происходит тримеризация ацетилена в **бензол**. Если же в систему добавить 1 моль **фенантролина** (занимает два соседних места как бидентатный лиганд), реакция полностью прекращается.

Данные факты послужили Шраузеру основой для красивой и наглядной ~~не-слегка-наивной~~ гипотезы. Цианид никеля последовательно координирует **4 молекулы ацетилена**, которые дополняют координацию никеля до октаэдрической; затем внутри координационной сферы замыкаются 4 новые связи **C–C**, и образовавшаяся молекула ЦОТ снимается с атома никеля – как ботинок с болванки. Если одно из координационных мест занято **трифенилфосфином**, то в координационной сфере металла остается место лишь для **3-х молекул ацетилена**, которые замыкаются в **бензол**:



А если два соседних места занимает **фенантролин**, то оставшиеся 2 молекулы **ацетилена** в координационной сфере металла оказываются в *транс*-положениях, и взаимодействия между столь удаленными молекулами ацетилена не происходит:



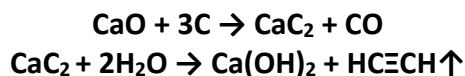
Далее химия заканчивается и идет информация для любознательных.

Ацетилен. История открытия

Ацетилен был впервые получен Эдмундом Дэви в 1836 году действием воды на **карбид калия**. Позже французский химик Марселен Бертло сумел получить ацетилен сразу несколькими способами и в 1863 году дал этому газу имя **ацетилен** (от лат. *acetum* — уксус; греч. *hyle* — дерево, то есть **ацетилен** — это «уксусное дерево»). Откуда взялось столь вычурное название? Бертло считал ацетилен производным **ацетила**, от которого отняли один атом водорода (C₂H₃ —

$\text{H} = \text{C}_2\text{H}_2$). **Ацетилом** тогда называли радикал C_2H_3 от лат. *acetum* – уксус (молекула уксусной кислоты CH_3COOH рассматривалась как $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O} + \text{O} + \text{H}$).

Ацетилен был редким и дорогим газом, пока не смогли разработать дешевый способ его получения – **«гашение» водой карбида кальция**. Карбид кальция – это продукт спекания извести (CaO) с древесным углем (C). Когда на карбид кальция просто льют воду (то есть «гасят»), то начинает бурно выделяться ацетилен:

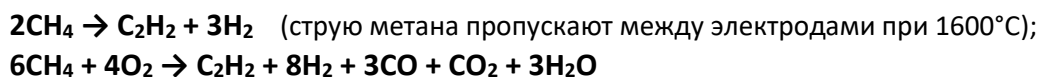


Именно так и был открыт способ производства ацетилена из карбида кальция. В 1892 году американский инженер **Томас Вильсон** провел серию неудачных опытов по получению металлического **кальция** путем спекания извести (Ca(OH)_2) и угля. Раздосадованный, Вильсон выбросил получившуюся бурю массу в пруд. С горя раскурив трубку, он бросил туда же горящую спичку. Раздался взрыв, после чего Вильсон понял, что сделал открытие, и быстро наладил производство **карбида кальция** и **ацетилена**.

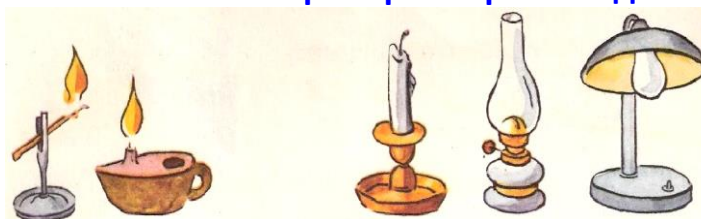


Карбид кальция и последствия курения рядом с ним. НЕ КУРИ! NO SMOKING!

Поскольку способ производства **карбида кальция** слишком энергоемкий и дорогой, сейчас ацетилен получают либо **электрокрекингом**, либо **термоокислительным крекингом метана**:



Эволюция осветительных приборов. Причем здесь ацетилен?



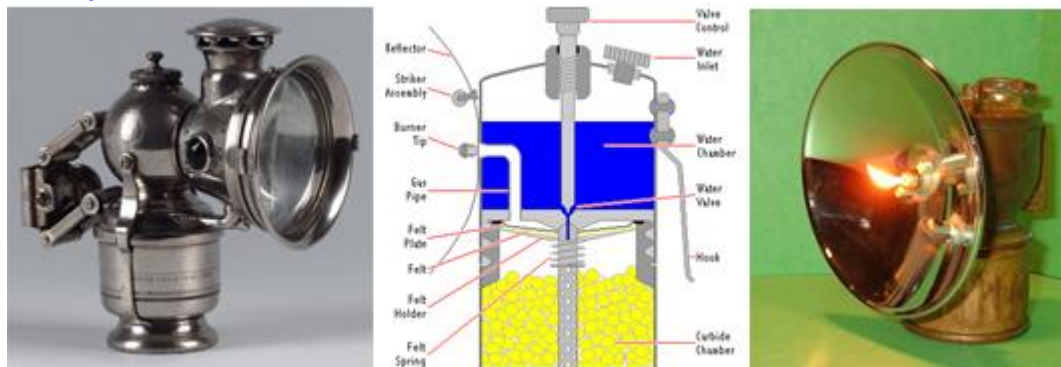
В наше время эволюция освещения жилищ и улиц выглядит просто и понятно. От факелов, лучин и коптилок наши предки перешли к восковым свечам. Затем настал век керосиновых ламп, на смену которым пришли электрические светильники. Однако на деле путь от лучины к электрическим лампочкам был куда извилистей.

Главным недостатком **восковых свечей** была высокая цена при коротком сроке службы. С начала 19 века свечам стали упорно искать замену. Испытывали разные **горючие газы** (с ними сложно обращаться), **керосин** (имеет неприятный запах и дорого стоит), свечи из **парафина**, который получали из нефти (светят хуже восковых). **Электрическое освещение** поначалу было в дефиците и работало нестабильно.

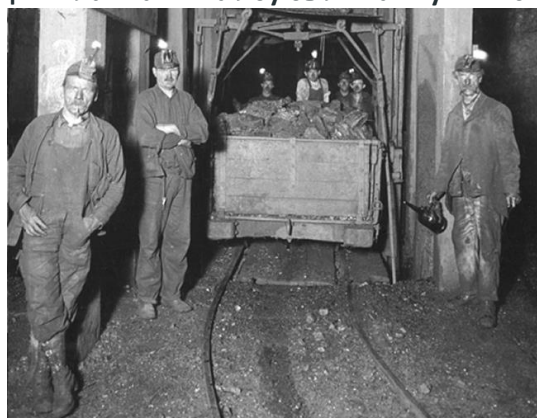
И вот в 1890-х было объявлено, что найдена панацея от всех бед с освещением – **ацетилен**. При горении ацетилен давал света в 4-5 раз больше, чем пропан, а получение **ацетилена** из **карбида кальция** не составляло большого труда. В итоге повсеместно началось производство **карбидных фонарей** замечательно простой конструкции: **сосуд с кусочками**

карбида и водой + горелка + корпус с отражателем. Круглый рефлектор увеличивал силу света, создавая направленный световой поток. Карбид для лампы хранили в небольших банках.

Было придумано два типа **карбидных фонарей**: в одних вода капала на карбид, а в других кусочки карбида падали в воду. Такого типа приборы использовались в качестве **уличных, автомобильных, велосипедных и экипажных фонарей**. В помещениях ацетиленовые фонари не применяли из-за опасности взрывов и отравлений при утечке газа. **Велосипедный фонарь (Англия) и карбидная лампа:**



Изобретенные в Германии шахтерские ацетиленовые лампы в России использовали в шахтах вплоть до 1950 года. Горелка в лампах была накрыта цилиндром, изолирующим пламя от окружающей среды – взрывоопасной смеси рудничного газа с воздухом. Такие лампы можно было крепить к шахтерским каскам; с ними впервые отпала нужда таскать в руках светильники. **Шахтеры с горящими лампами на лбу были как пушкинская Царевна-Лебедь:**



Вы не поверите, но **на ацетиле работали фары первых автомобилей!** Ацетиленовый генератор устанавливался на подножке авто. Заправки хватало на час-полтора работы фар, а мощный поток света, усиленный линзами, бил на **300 метров(!)**. **Автомобиль Cadillac Model 30 Touring (1910) с ацетиленовыми фарами:**



В конце 19 века ацетилен произвел революцию в **уличном освещении** в Европе. Ацетиленовые горелки дают в 15 раз больше света, чем обычные газовые фонари. При горении

ацетилена высвобождается большое количество сажи (углерод из-за его высокого содержания в составе молекул $\text{HC}\equiv\text{CH}$ не успевает сгорать). Раскаляясь во внутреннем конусе пламени, частички сажи и обуславливают яркое свечение.

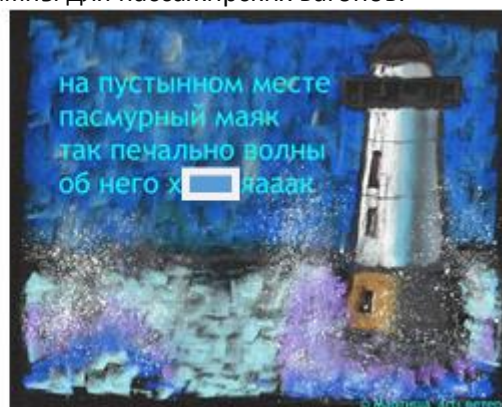
Однако у новых фонарей быстро выявились недостатки. Карбидный фонарь требовал частой заправки и регулярной очистки от гашеной извести ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), забивающей трубку горелки. К тому же **фонари не зажигались и не гасли сами по себе, к ним прилагался фонащик.**
Устройство карбидного (ацетиленового) фонаря и фонащик:



Слева карбидный фонарь «в разрезе».

На железном резервуаре **R** с помощью стойки **E** укреплена горелка. Карбид находится в резервуаре **P**. Когда внутрь **R** наливали воду, начиналась реакция, ацетилен поступал по трубке **E** в горелку. Чтобы потушить фонарь, перекрывали трубку **E**; ацетилен вытеснял воду из цилиндра **G**, прекращая реакцию.

В Скандинавии с ее изрезанной береговой линией существует огромное количество **маяков** и **бакенов** (почему-то в стихах к слову маяк везде одна и та же рифма). После того как шведский инженер **Нильс Густав Дален** разработал автоматические ацетиленовые сигнальные устройства, посещать маяки стало нужно не чаще двух раз в год. Шведская академия присудила землячку Далену **Нобелевскую премию по физике в 1912 году** (одну из самых спорных). Считают, что все дело в жалости – в начале 1912 года в лаборатории Далена произошел взрыв, и он ослеп. Кстати, слепота не помешала Далену продолжать работу – он разработал автоматическую сигнализацию для железных дорог и ацетиленовые лампы для пассажирских вагонов.



Смотритель зажигает горелку маяка на рифе Маргарет Брок в Австралии (1970)

Постепенно ацетиленовые горелки были вытеснены электрическим освещением. В наши дни **карбидные лампы** используются как мощный автономный источник света – например, в **спелеологии** или на отдалённых **маяках**, где карбид выгоднее подвода линии электропередачи или автономной энергетической установки. Такие лампы используются также на **судах** и **бакенах**.