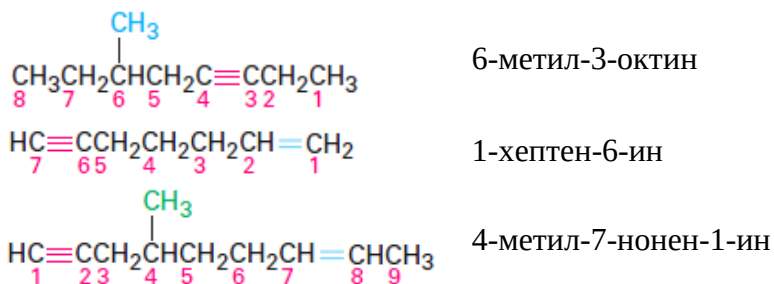


АЛКИНИ — ПОЛУЧАВАНЕ И СВОЙСТВА

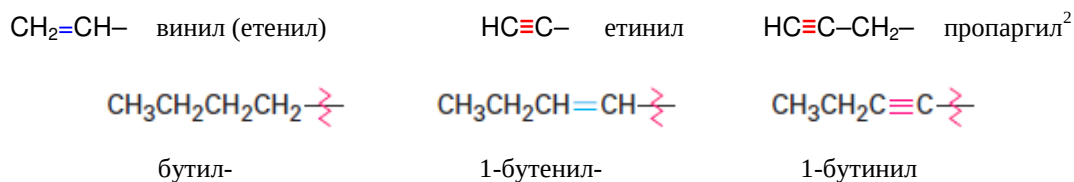
Номенклатура. Алкините имат брутна формула C_nH_{2n-2} . Наименованията им се образуват от тези на алканите, като вместо „-ан” се добавя наставка за тройна връзка „-ин”¹. Наричат се още *ацетиленови въглеводороди*, а някои по-прости алкини се назовават често като производни на ацетилена:

Формула	по IUPAC	Рационална номенклатура
$HC\equiv CH$	етин	ацетилен
$CH_3-C\equiv CH$	пропин	метилацетилен
$CH_3-C\equiv C-CH_3$	2-бутин	диметилацетилен
$CH_3-CH_2-C\equiv CH$	1-бутин	етилацетилен

Съединения с повече от една тройна връзка се наричат „диини”, „триини” и т. н. При едновременно наличие на двойна и тройна връзка се наричат „енини” (но не „инени”), броенето започва от онзи край, до който една от сложните връзки е по-близо, а при еднаква отдалеченост двойната връзка дава предимство. Ето още примери за наименования по IUPAC:



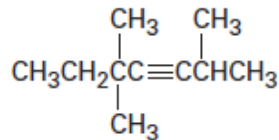
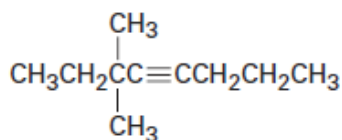
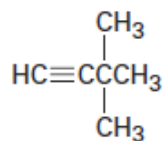
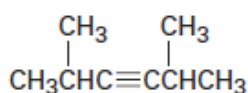
Наименования на по-важните въглеводородните остатъци (сравнение):



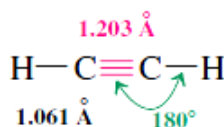
¹ На английски „-yne” [-ain], напр. ethyne с произношение [ˈiːθaɪn] или [ˈeθaɪn]; propyne, 1-butyne, etc.

² Тривиално наименование, което произлиза от пропаргилов алкохол: $HC\equiv C-CH_2-OH$; по IUPAC се нарича 2-пропинил.

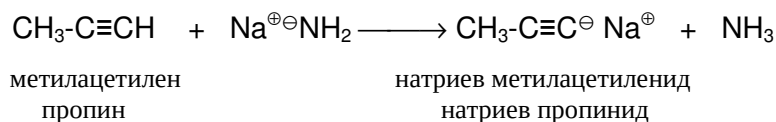
Задача. Съставете наименованията по IUPAC на следните съединения, съдържащи тройна връзка.



Строеж. Въглеродните атоми, свързани с тройната връзка, са в *sp*-хибридизация, валентният ъгъл е 180° , т. е. молекулата е линейна. Дължината на връзката $\text{C}\equiv\text{C}$ е 120 pm, а на връзката $\text{C}-\text{H}$ е 106 pm:



Този електронен строеж³ определя и главните химични свойства на алкините: реакции на електрофилно присъединяване (A_E) към тройната връзка. Но за разлика от алкените тук са възможни и реакции на нуклеофилно присъединяване (A_N), а алкините с тройна връзка в края на веригата (от типа $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$) се отнасят като слаби $\text{C}-\text{H}$ -киселини и с метали като Na, Ca, Ag, Cu и др. дават соли, наречени *ацетилениди* или *алкиниди*⁴:

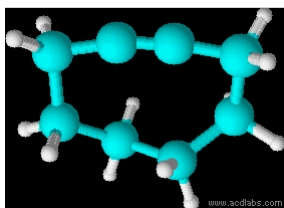


Самият ацетилен е двусловна $\text{C}-\text{H}$ -киселина и може да образува ацетилениден дианион, както в динатриев ацетиленид $\text{Na}^{\oplus}\ominus:\text{C}\equiv\text{C}:\ominus\text{Na}^{\oplus}$ (безцветни кристали) или калциев ацетиленид $[\ominus:\text{C}\equiv\text{C}:\ominus]\text{Ca}^{\oplus\oplus}$, известен също като *калциев карбид* (CaC_2). Алкинидите са реакционноспособни частици с базичен характер и освен това се използват като нуклеофили в реакциите S_N .

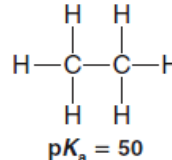
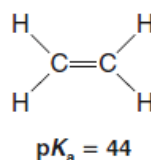
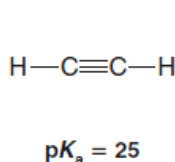
При сравнение на експериментално определените стойности за pK_a на ацетилен, етилен и етан

³ Вж. цветния модел в началото над заглавието на този раздел.

⁴ Да не се бърка с „актиниди” – група елементи от периодичната система.



Фиг. 1: Молекулен модел на циклооктин

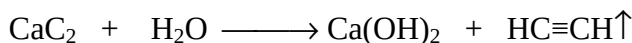


се забелязва, че колкото s-характерът на даден въглероден атом е по-голям, толкова по-компактно до атомното ядро е свободната електронна двойка на съответния карбанион, това го стабилизира и поради това той по-лесно се образува:

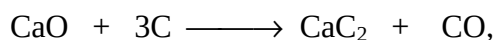
Въглеводород	pK_a	хибридизация	s-характер
Етин (ацетилен, $\text{CH}\equiv\text{CH}$)	26	sp	50%
Етилен ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)	44	sp^2	33%
Етан (CH_3-CH_3)	50	sp^3	25%
За сравнение: циановодород ⁵ ($\text{HC}\equiv\text{N}$)	9.2	sp	50%

Възможни ли са циклоалкини? Циклоалкинът с най-малък пръстен, стабилен при стайна температура, е *циклооктин* (Фиг. 1). В малките пръстени (от 3 до 7 атома) би имало значително напрежение на пръстена заради стремежа на вътрешния валентен ъгъл $\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ да се изправи до 180° , тъй като геометрията на sp -хибридизираните въглеродни атоми би трябвало да е линейна.

Физични свойства. При обикновени условия ацетиленът е безцветен газ без мириса. Не може да се съхранява втечен под налягане, защото при опит за компресия се взривява ($\text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{C} + \text{H}_2$). Затова за ацетиленовите горелки той се получава на момента от калциев карбид и вода с помощта на т. нар. *ацетиленов генератор*:



Калциевият карбид се добива от негасена вар⁶ (CaO) и кокс (C) при много висока температура (2000°C) в специални пещи:

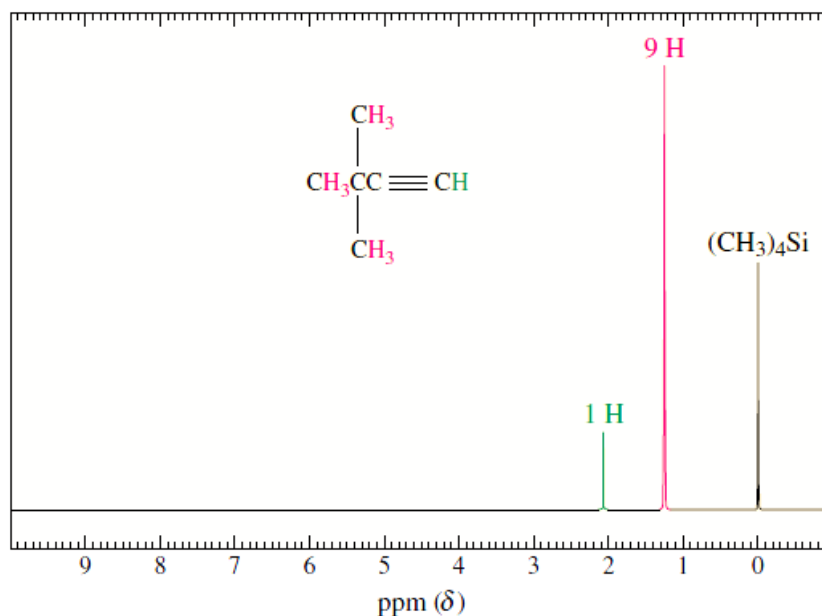


⁵ Водният разтвор на HCN е известен като циановодородна (синилна) киселина, соли *цианиди*. Електроноакцепторният хетероатом N силно повишава киселинността.

⁶ *Припомням:* получава се при 900°C от варовик по класическата схема: $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{CaO}$.

Следователно получаването на ацетилен през калциев карбид е първата стъпка на лабораторния преход от неорганичната към органичната природа.

¹H-ЯМР-Спектри. За разлика от алкениловите протони, които са деекранирани и дават сигнали в интервала 4.6–5.7 м.ч., то протоните, свързани със sp-хибридизирани въглеродни атоми се проявяват към по-силното поле в интервала 1.7–3.1 м.ч., т. е. те са екранирани от полето на π-електроните на тройната връзка (Фиг. 2).

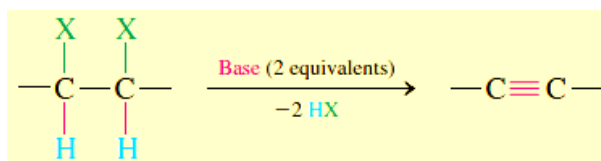


Фиг. 2: ¹H-ЯМР-Спектър на 3,3-диметил-1-бутин. Сигналят на алкиниловия протон е при 2.06 м.ч., а сигналят при 1.24 м.ч. е за 9H от трите еквивалентни метилови групи.

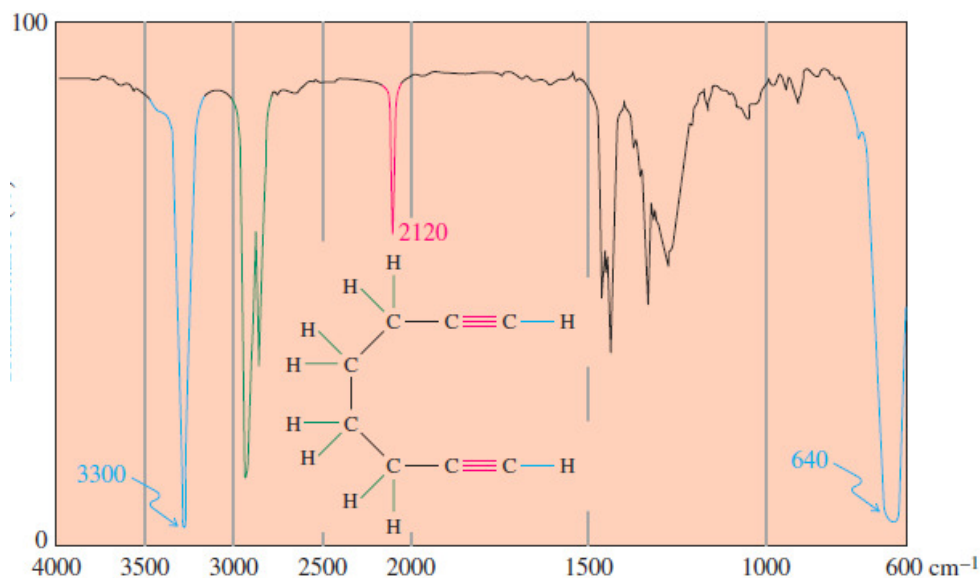
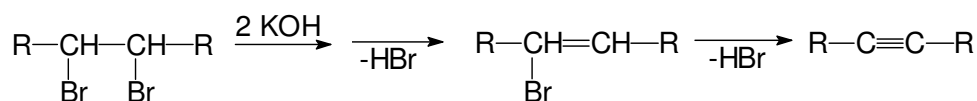
ИЧ-Спектри. Валентните трептения на връзката алкинил-водород поглъщат при 3260–3330 см⁻¹, а на тройната връзка C≡C – при 2100–2260 см⁻¹ (Фиг. 3). В тази област на ИЧ-спектъра (около 2100 см⁻¹) се появяват ивици само още за тройната връзка C≡N на цианогрупите (ν_{C≡N}).

Получаване. Освен традиционния промишлен метод за добиване на ацетилен, описан по-горе, съществуват принципно два общи метода за получаване на алкини.

1. От вицинални (съседни) дихалогеноалкани чрез елиминирание (E2). С помощта на основа се елиминират последователно два мола халогеноводород:

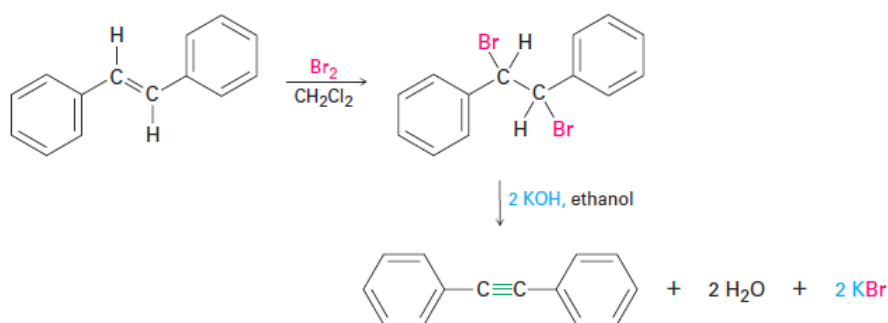


Например с алкохолна калиева основа от дибромоалкан междинно се образува един заместен винилбромид, който повторно елиминира бромоводород:

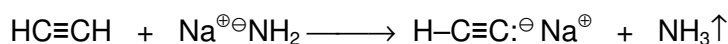


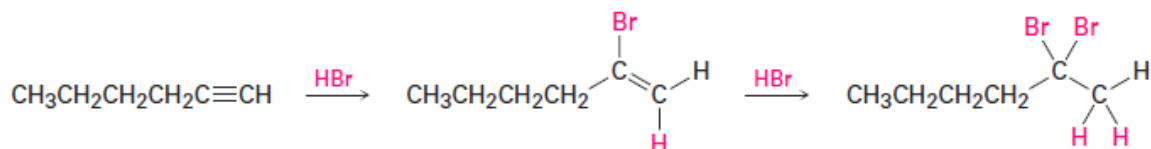
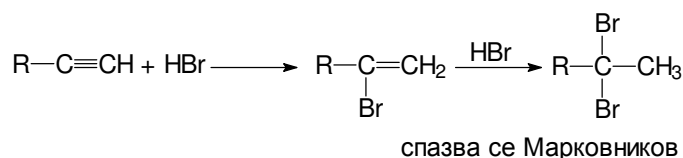
Фиг. 3: Инфрачервен спектър на 1,7-октадин. Ивицата при 2120 cm^{-1} се дължи на валентното трептене $\text{C}\equiv\text{C}$, а тази при 3300 cm^{-1} – на валентното трептене $\equiv\text{C}-\text{H}$.

Ето един пример как от 1,2-дифенилетилен (*стилбен*) през два етапа – присъединяване на Br_2 , последвано от елиминирание на HBr (по-точно KBr и вода), може да се синтезира алкин (*дифенилацетилен*):

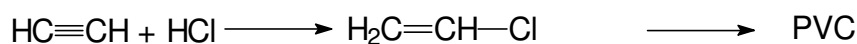


2. Получаване на алкини с помощта на алкиниди (ацетилениди). Първоначално трябва да се получи самата алкинова сол, натриева – най-често с помощта на натриев amid, или литиева – с помощта на бутил-литий ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$). Следващата стъпка е нуклеофилно заместване (S_N) на халоген в алкилхалогенида. Пример – метилиране на ацетилен:

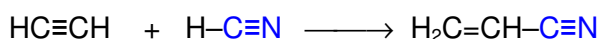




Реакцията може контролирано да се спре до присъединяването само на един еквивалент халогеноводород и на това се основава методът за промишлен синтез на *винилхлорид* – мономер за производството на поливинилхлорид (PVC):



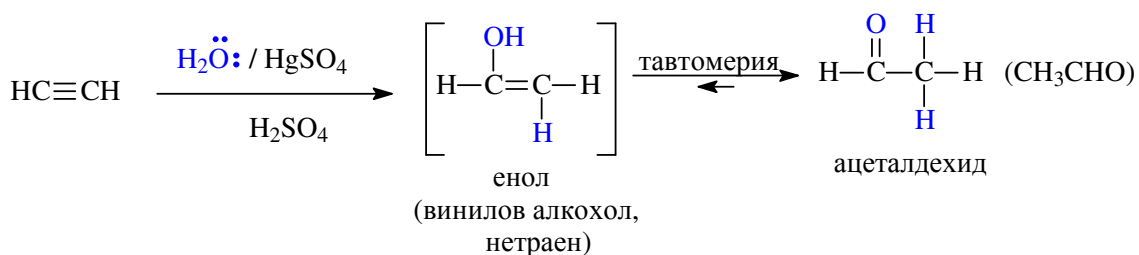
По подобен начин към ацетилен електрофилно се присъединява циановодород (катализатор Cu^+/H^+).



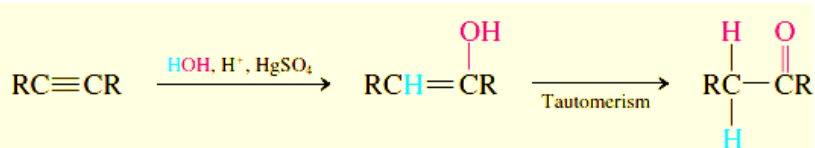
Фиг. 4: М. Г. Кучеров

Така добитият акрилонитрил е мономер, от който се произвеждат изкуствените влакна **полиакрилонитрил** ($\text{PAN}^{\text{®}}$ или $\text{ACRYL}^{\text{®}}$).

(3) Присъединяване на вода – *реакция на Кучеров* (Фиг. 4)⁷. Катализатори са живачни ($\text{Hg}^{\oplus\oplus}$) соли в кисела среда. В резултат на присъединяването единствено от ацетилен се получава алдехид (ацеталдехид), а всички други алкини дават метилкетони.

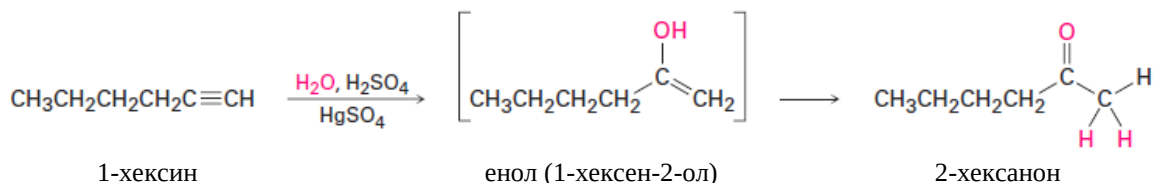


В общия случай \longrightarrow кетон:

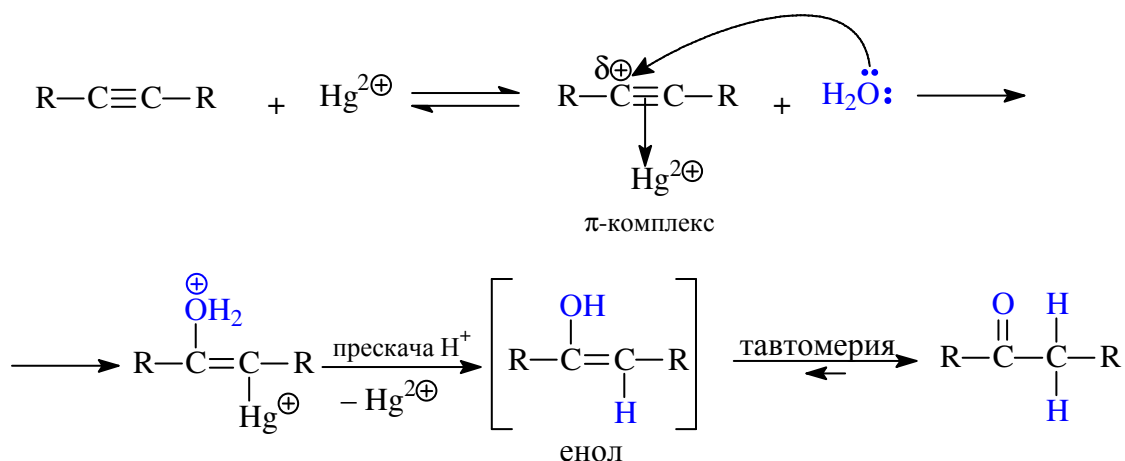


⁷ Михаил Григорьевич Кучеров (1850–1911) – руски химик-органик, Петербург.

Конкретен пример: ако се излезе от 1-хексин, след хидратация се получава 2-хексанон, като междинно се минава през енолната му форма:

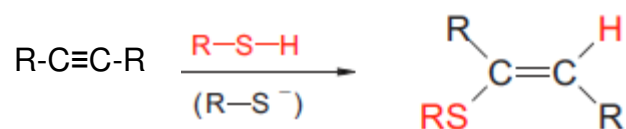


Механизъм. Електрофилният живачен йон ($\text{Hg}^{2\oplus}$) образува донорно-акцепторен π -комплекс с електроните от тройната връзка. Този π -комплекс вече е достатъчно реактивоспособен, за да присъедини по-нататък молекула вода. Първоначално възникващият винилов алкохол, наричан **енол**, търпи тавтомерно превръщане до карбонилно съединение – алдехид (от ацетилен) или кетон (от останалите алкини):

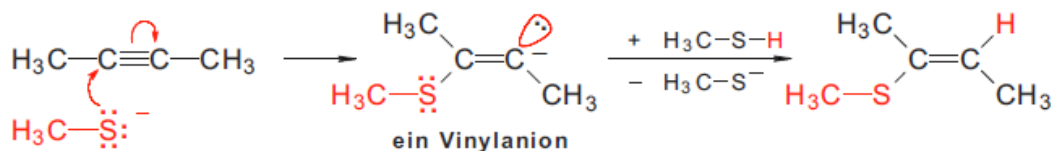


2. Реакции на нуклеофилно присъединяване. Алкините присъединяват някои нуклеофилни реагенти като например алкохоли, тиоалкохоли и 2-пиролidon в присъствие на основа. Получават се винилови производни.

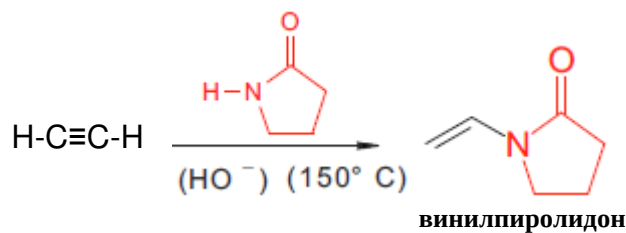
(1) Присъединяване на алкохоли и тиоалкохоли (меркаптани); в присъствие на основа се образуват съответните спрегнати основи RO^\ominus или RS^\ominus , които са силни нуклеофили:



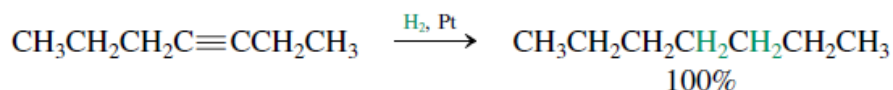
Механизъм. Междинно възниква силно базичен винил-анион, който отцепва протон от друга молекула алкохол или тиоалкохол:



(2) Присъединяване на 2-пиридон; получава се мономер, от който след полимеризация се произвежда *поливинилпиридон* (PVP). Неговият разтвор във вода е най-добрият заместител на кръвна плазма.

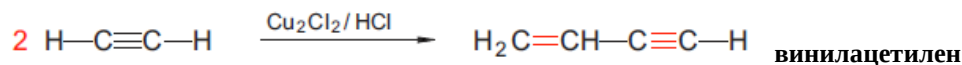


3. Каталитично хидрогениране – до алкани; например от 3-хептин ще се получи чист хептан:

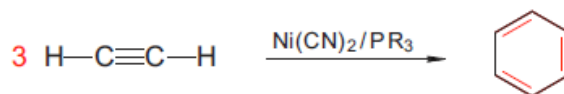


4. Полимеризация

(1) Димерът на ацетилена е известен като *винилацетилен* (1-бутен-3-ин или бут-1-ен-3-ин) и се използва като суровина за добив на 1,3-бутадиен (вж. при диени):



(2) Тримеризацията на ацетилена протича с карбоциклизация до *бензен* (вж. раздела „Арени“):



(Катализатор никелов цианид в присъствие на триалкилфосфин.)