

THE CHEMISTRY OF ACETYLENE.

Properties, electronic structure and reactivity of alkynes

O. N. TEMKIN

Based on the physical properties and electronic structure of alkynes, their reactivity toward electrophiles, nucleophiles, and metal complexes is described. The contemporary understanding of the nature of chemical bonds in metal π -complexes of alkynes is discussed.

На основе физических свойств и электронного строения алкинов рассмотрены проблемы реакционной способности алкинов по отношению к электрофилам, нуклеофилам и комплексам металлов. Изложены современные представления о природе химических связей в π -комплексах алкинов с металлами.

ХИМИЯ АЦЕТИЛЕНА.

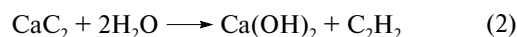
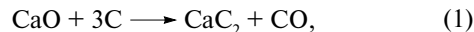
Свойства, строение и реакционная способность алкинов

О. Н. ТЕМКИН

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

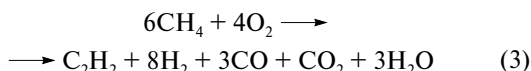
Ацетилен ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) является простейшим углеводородом, содержащим тройную связь углерод—углерод. Впервые ацетилен был получен Э. Дэви в 1836 году действием воды на ацетиленид (карбид) калия. В 1862 году М. Бертелло получил C_2H_2 в электрической дуге из углерода и водорода. После открытия в 1892 году электротермического метода получения карбида кальция А. Муассаном и Т.Л. Уилсоном по реакции (1) появилась возможность промышленного производства ацетилена из CaC_2 по реакции (2):



В начале XX века ацетилен использовали как горючий газ для освещения (уличные фонари, автомобильные фары, маяки), для сварки и резки металлов и для получения различных сортов сажи. Вместе с тем появление доступного ацетилена дало начало промышленному органическому синтезу, который развивался в первой половине века главным образом на основе ацетилена как углехимический синтез ($\text{C} \longrightarrow \text{CaC}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow$ органические продукты). Первыми промышленными продуктами были тетрахлорэтан, ацетальдегид, уксусная кислота, ацетон, этиловый спирт. Затем были разработаны методы получения таких важнейших мономеров, как изопрен, винилхлорид, винилацетат, акрилонитрил, хлоропрен и акрилаты. Возникновение промышленной химии ацетилена связано с именами М.Г. Кучерова, А.Е. Фаворского, Ф. Клаттэ, Ю. Ньюленда, У. Карозерса, В. Реппе, А.Л. Клебанского и многих других исследователей [1–3].

В связи с высокими затратами электроэнергии на 1 т CaC_2 по реакции (1) получили развитие методы производства ацетилена из природного газа и легких углеводородов. Ацетилен образуется в результате пиролиза метана (и легких углеводородов)

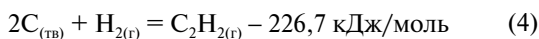
при температурах $\sim 1500^\circ\text{C}$ и термоокислительного пиролиза метана по реакции (3) (вместе с этиленом):



Для получения ацетилена используют также электродуговые и плазмохимические методы. Особенно эффективен электрокрекинг жидких углеводородов (метод Н.С. Печуро), позволяющий использовать любые СН-содержащие соединения (отходы химических производств) для получения ацетилена, этилена, водорода и сажи [4]. Хотя затраты энергии на получение 1 т ацетилена из природного газа и нефтяного сырья значительно ниже, чем в карбидном методе, в конце 50-х годов ацетилен не смог конкурировать по стоимости с олефинами (в основном этиленом и пропиленом), получаемыми из относительно дешевой в то время нефти (нефтяных фракций). К тому же в начале 60-х годов уже были разработаны альтернативные методы получения основных мономеров и полупродуктов на основе олефинового сырья (см. [5, 6]). Все это привело к сокращению мирового производства ацетилена и его доли в промышленном синтезе. Однако энергетический кризис в середине 70-х годов привел к росту цен на нефть (в 9–10 раз), природный газ (в 4–5 раз) и уголь (в 2–3 раза), что существенно сказалось на себестоимости олефинов. Эта тенденция показывает, что в перспективе ацетилен может вновь стать важнейшим альтернативным сырьем для органического синтеза наряду с синтез-газом ($\text{CO} + \text{H}_2$). Серьезное внимание привлекают и гомологи ацетилена: $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ и его изомер $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ (аллен), винилацетилен, диацетилен, которые образуются в процессах окислительного пиролиза метана, электрокрекинга углеводородов и пиролиза нефтяных фракций в производстве этилена и пропилена. На базе этих гомологов может быть построена интересная промышленная химия [7].

СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Высокая эндотермичность реакции образования ацетилена из элементов ($\Delta H_{298}^\circ = 226,7 \text{ кДж/моль}$)



делает ацетилен одним из самых богатых энергией углеводородов. Реакция образования этилена из элементов значительно менее эндотермична ($\Delta H_{298}^\circ \cong 52 \text{ кДж/моль}$). Соответственно велика вероятность инициированного цепного разложения ацетилена на элементы по реакции, обратной (4), с выделением тепла, которое и лежит в основе взрыва, детонации и самовоспламенения ацетилена. Количество тепла, выделяемого при разложении 1 кг ацетилена, примерно в 1,5 раза больше, чем при разложении 1 кг нитроглицерина, и вдвое больше, чем для такого же количества тротила. Существующие

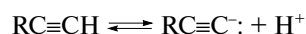
нормы и технологические приемы позволяют тем не менее создавать взрывобезопасные процессы переработки ацетилена [8]. Например, в случае 100% ацетилена при давлениях ниже 0,65 Па взрыв не вызывается при любых энергиях инициирования взрыва.

Высокая эндотермичность ацетилена приводит к высокой экзотермичности всех реакций присоединения по тройной связи. Энергии разрыва $\text{C}\equiv\text{C}$ - и $\equiv\text{C}-\text{H}$ -связей составляют 961,4 и $\sim 543 \text{ кДж/моль}$ соответственно. При этом связь $\equiv\text{C}-\text{H}$ является самой прочной среди любых $\text{C}-\text{H}$ -связей в органических молекулах.

Спектры ядерного магнитного резонанса (на ядрах ^1H и ^{13}C), характеризующие степень экранирования этих ядер электронами, свидетельствуют о сильном смещении электронной плотности от атома Н к атому углерода. Об этом же говорят сравнение дипольных моментов связей $\equiv\text{C}-\text{H}$ (1 D) и $=\text{C}-\text{H}$ (0,6 D) и результаты квантово-химического расчета эффективных (частичных) зарядов в молекулах C_2H_2 и C_2H_4 :



Большую полярность ацетиленовой $\text{C}-\text{H}$ -связи объясняют более заметным вкладом s -орбиталей в гибридную орбиталь атома углерода в ацетилене (sp -гибридизация), чем в этилене (sp^2 -гибридизация). Известно, что s -орбиталь является более электроотрицательной, чем p -орбиталь (выше сродство этой орбитали к электрону). Приведенные выше особенности строения алкинов проявляются в такой характерной черте ацетилена и монозамещенных алкинов, как повышенная по сравнению с другими углеводородами кислотность (значения pK_a алкинов находятся в интервале 21–28):



На рис. 1 представлена энергетическая диаграмма граничных молекулярных орбиталей молекул ацетилена и этилена (о методе молекулярных орбиталей (МО) см. [9]). Молекула ацетилена содержит две одинаковые по энергии (вырожденные) высшие занятые π -МО (ВЗМО) и две низшие свободные МО (НСМО) разрыхляющего типа. Потенциал ионизации ацетилена (переход к катион-радикалу $\text{C}_2\text{H}_2^+\cdot$) составляет 11,4 эВ и выше, чем у этилена, на 1 эВ. Сродство к электрону ацетилена (переход к анион-радикалу $\text{C}_2\text{H}_2^-\cdot$) ниже, чем этилена, то есть ацетилен является более слабым донором и более слабым акцептором электрона, чем этилен.

Ацетилен реагирует с электроноакцепторными реагентами (электрофилами, Е), электронодонорными реагентами — ионами и молекулами (нуклеофилами, Nu), с радикалами ($\text{H}\cdot$, $\text{CH}_3\cdot$), атомами и комплексами металлов.

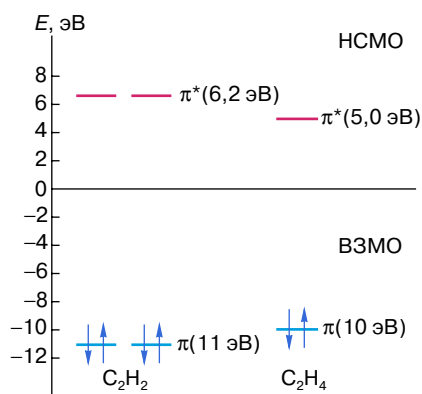
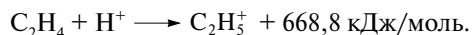
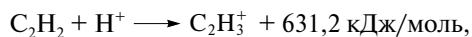


Рис. 1. Энергетические уровни π -МО и π^* -МО ацетилена и этилена

РЕАКЦИИ АЛКИНОВ С ЭЛЕКТРОФИЛАМИ, НУКЛЕОФИЛАМИ И РАДИКАЛАМИ

Простейший электрофил H^+ присоединяется в газовой фазе к алкинам с выделением тепла и образованием винильного карбокатиона ($RC^+=CH_2$) практически с нулевой энергией активации. В связи с этим большая реакционная способность алкенов по сравнению с ацетиленом по отношению к H^+ (и другим электрофилам) объясняется термодинамическими причинами: более высоким положением ВЗМО в алкене (алкен — лучший донор электронов) и соответственно большим сродством алкенов к протону по сравнению с ацетиленом:



На первой стадии взаимодействия E^+ (H^+ или другого электрофила, например иона HgX^+) с ацетиленом (схема 1) образуется симметричный π -комплекс, который:

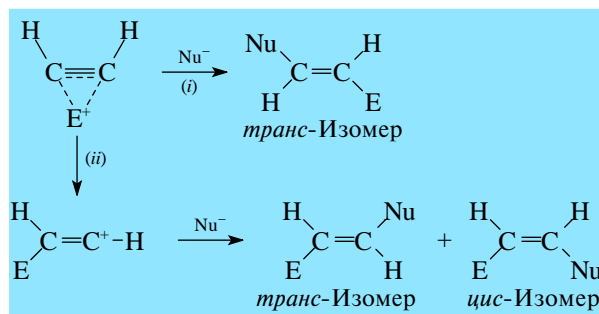
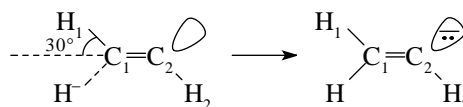


Схема 1

(i) — взаимодействует с Nu^- с образованием продукта *транс*-присоединения частиц E^+ и Nu^- или (ii) — изомеризуется в классический ион карбеня, присоединяющий Nu^- с образованием смеси *транс*- и

цис-изомеров. В π -комплексе H^+ с алкинами наблюдается очень слабое *цис*-искажение алкина и очень незначительное изменение углов $C-C-H$ и длин связей $C-C$.

В отличие от реакции с электрофилами нуклеофильные реагенты быстрее присоединяются к ацетилену (алкинам), чем к этилену (алкенам). Этот экспериментальный факт, давно отмеченный химиками, явно противоречит распределениям зарядов, положению НСМО и значениям сродства к электрону в случае этих молекул. Загадка разрешилась очень просто (Р. Хоук, 1979 год). Обсуждая реакционную способность ацетилена в реакции присоединения к нему Nu , не следует рассматривать характеристики молекулы ацетилена в исходном состоянии, так как присоединение частицы с парой электронов (Nu) к богатой электронами тройной связи из-за сильного отталкивания электронов не может происходить без энергии активации и должно вызывать сильную перестройку молекулы алкина. Действительно, оказалось, что по мере приближения к тройной связи самого простого нуклеофила H^- молекула ацетилена сильно изгибается и приобретает *транс*-конфигурацию:



энергия НСМО снижается, заряд с атакуемого атома C_1 вытесняется на C_2 и H_2 , причем на молекулу ацетилена переносится значительная часть электронной плотности с нуклеофила (с H^-). Таким образом, молекула C_2H_2 (слабый электрофил в исходном состоянии) становится сильным электрофилом в процессе взаимодействия с Nu вдоль пути реакции, причем более сильным электрофилом, чем этилен, который незначительно меняет свою геометрию до барьера. Может иметь место также и сильное *цис*-искажение ацетилена в случае тех же нуклеофилов, но с существенно большей величиной энергетического барьера, и потому оно менее вероятно. Образующийся в результате присоединения нуклеофила винильный карбоанион уже в переходном состоянии может стабилизироваться противоионом (катионом) или электрофильной частью молекулы $Nu-E$. Например, ацетилен присоединяет молекулу воды в присутствии катализатора водного раствора $NaOH$ (15 атм, $150^\circ C$) с участием двух вероятных переходных состояний (или активированных комплексов) (А) и (Б) (схема 2).

Присоединение электрона к молекуле C_2H_2 и радикалов (H^\bullet , CH_3^\bullet) также происходит с *транс*-изгибом молекулы алкина, при этом радикальные частицы присоединяются к алкенам с несколько меньшей энергией активации, чем нуклеофилы.

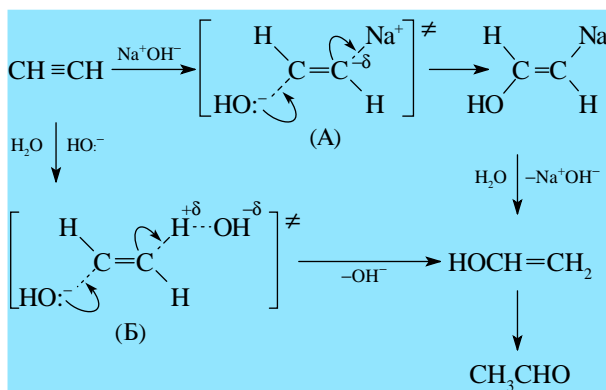
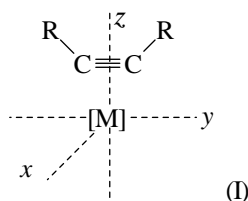


Схема 2

РЕАКЦИИ АЛКИНОВ С КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Взаимодействуя с комплексами переходных металлов и ртути (II), ацетилены образуют огромное семейство π -комплексов, играющих важную роль в химии металлоорганических соединений и катализе [8] (см. также [10]). Количество молекул алкина (A) и атомов металла (или металлосодержащих фрагментов [M]) меняется в π -комплексах в весьма широких пределах: $[M]_m(A)_n$, где $m = 1-7$, $n = 1-4$. Ацетиленовый лиганд во всех комплексах имеет *цис*-конфигурацию. Строение комплекса $[M]-(A)$ ($m = 1$, $n = 1$) может быть представлено структурой (I), где $[M]-ML_q$ (L – неацетиленовые лиганды):



Длина связи C–C в координированном алкине в комплексах $[M](A)_n$ увеличивается ($l_{C-C} = 0,124-0,135$ нм), а угол δ ($\angle C-C-R$) изменяется в интервале $128-165^\circ$. Напомним, что длина связи C–C в олефине (алкене) составляет $\sim 0,134$ нм, а угол δ равен $\sim 120^\circ$. Таким образом, воздействие металла на алкин приводит к тому, что заметно меняется гибридизация электронов у атома углерода и алкин (sp -гибридизация) по своей геометрии приближается к алкену (sp^2 -гибридизация). *Цис*-искажение алкина в π -комплексе не только делает более удобной координацию алкина металлом, поскольку заместители при тройной связи не мешают физически лигандам, связанным с металлом (ML_q), но и приводит к повышению донорных и акцепторных свойств алкина. При *цис*-искажении геометрии алкина в π -комплексе (так же, как и в циклоалкинах: циклогептине, циклооктине) снимается вырождение π - и π^* -МО и в результате повышается энергия ВЗМО и снижается энергия НСМО (рис. 2). Таким образом, алкин в

π -комплексе может быть донором двух пар π -электронов (π_\perp и π_\parallel) на подходящие по симметрии орбитали металла с образованием двух донорно-акцепторных связей $[M] \leftarrow A$ и акцептором двух пар d -электронов с подходящих по симметрии d -орбиталей металла с образованием двух так называемых дативных связей $[M] \rightarrow A$. Заштрихованные и незаштрихованные части граничных поверхностей орбиталей, из которых построены МО *цис*-алкина на рис. 2, обозначают различные знаки (\pm) угловой части волновой функции электронов в различных областях пространства. Напомним, что в атомах d -элементов (IV–VI периоды Периодической системы элементов $Sc \rightarrow Zn$, $Y \rightarrow Cd$ и $Lu \rightarrow Hg$) имеются пять d -орбиталей, на которых может быть расположено максимально 10 d -электронов (d^{10}). Граничные поверхности d -орбиталей, то есть поверхности, охватывающие области наибольшей электронной плотности, приведены на рис. 3 (координаты x , y , z структуры I). Комплексы металлов начала переходных серий, имеющие d^2-d^6 электронов, не участвующих в образовании связей с другими (кроме A)

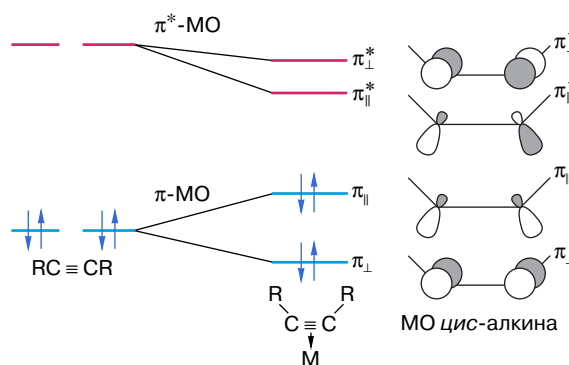


Рис. 2. ВЗМО и НСМО линейного и *цис*-искаженного ацетилена

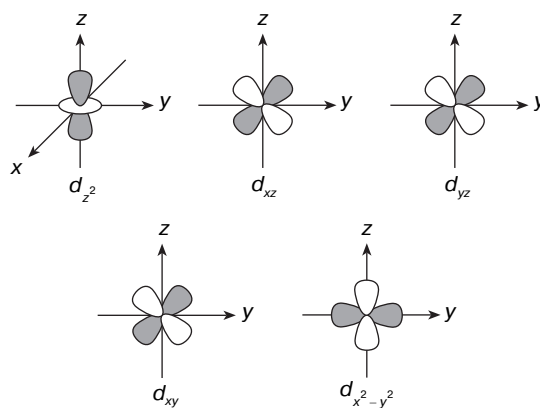
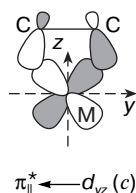
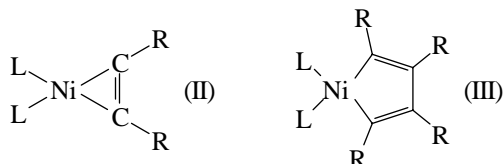


Рис. 3. Граничные поверхности d -орбиталей

лигандами (несвязывающая d^2-d^6 -конфигурация металла), образуют наиболее устойчивые π -комплексы за счет связей $\pi_{\perp} \rightarrow d_{xz}$ (a), $\pi_{\parallel} \rightarrow d_{z^2}$ (b) и $\pi_{\parallel}^* \leftarrow d_{yz}$ (c) (см. рис. 2 и 3). Например, образование связи c -типа (перекрывание занятой d -электронами d_{yz} -орбитали металла с разрыхляющей вакантной π_{\parallel}^* -МО *цис*-алкина) представлено диаграммой:

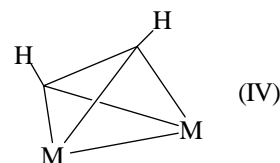


Комплексы металлов конца переходных серий образуются за счет связей b - и c -типа, причем вакантной орбиталью металла могут быть (вместо d_{z^2}) dsp -, dp - и s -орбитали. При этом в π -комплексах Ni(II), Pd(II), Pt(II), Cu(I), Ag(I), Au(I) и, вероятно, Hg(II) основной вклад в энергию связи вносит перенос $M \leftarrow A$ (b -тип), а в π -комплексах Fe(0,II), Co(0,I), Ni(0), Rh(I), Pd(0), Os(0,I), Ir(I), Pt(0) основной вклад определяется переносом $M \rightarrow A$ (c -тип). Преимущественное направление переноса заряда определяет поляризацию координированного ацетилена. Так, в случае b -типа ацетилен становится лучшим электрофилом, его H-атомы становятся более кислыми. В случае c -типа (дативная связь) на ацетилене появляется избыточная электронная плотность — в пределе образуется металлоцикл (металлациклопропен) с двумя σ -связями MC (структура II) (анион $R_2C_2^{2-}$ и катион L_2Ni^{2+}):



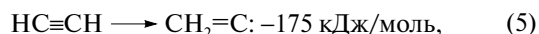
Естественно, такой алкин будет легче реагировать с электрофильными частицами (H^+) или другими ненасыщенными молекулами (например, алкинами) с образованием структуры (III) как типичный металлоорганический реагент, содержащий группу $M-R$ и способный внедрять алкин по связи $M-C$. Чем больше атомов металла в π -комплексе со связями $M-M$ (кластеры, см. [11]), тем сильнее воздействие на ацетилен, тем сильнее меняются его геометрия, энергетические характеристики и реакционная способность. В таких комплексах алкин является мостиком между 2, 3 и 4 атомами металла (обозначается приставкой μ_2 -, μ_3 - и μ_4 -). Угол δ C—C—R достигает 114° , а длина C \equiv C-связи приближается к длине простой связи C—C (0,145 нм). π -Комплексы состава $M_2(\mu_2-A)$ могут в пределе иметь структуру диме-

таллатетраэдра (IV), например $W_2(OR)_6Pu_2(C_2H_2)$ ($l_{C-C} = 0,141$ нм):



Образование дативных связей ($M \rightarrow A$) для активации алкина особенно важно, поскольку перенос $M \rightarrow A$ не только упрочняет сам π -комплекс и меняет поляризацию алкина, но, кроме того, сильно дестабилизирует, активирует алкин, вовлекая во взаимодействие разрыхляющую π^* -МО алкина [3]. Известные пути превращения ацетиленовых π -комплексов, в которых и происходит активация C \equiv C- и \equiv C—H-связей, и строение образующихся металлоорганических соединений приведены на схеме 3. Направление реакций определяется природой металла, его степенью окисления, природой лигандов, группы X и других реагентов (E, Nu, S, B).

Среди продуктов превращения первичных π -комплексов мы видим соединения, образующиеся при *транс*-присоединении Nu (2a), E (2в) и *цис*-присоединении нуклеофильного реагента X, связанного с металлом (2б). В ряде случаев σ -винильное производное металла (2) превращается в металациклопропеновый продукт (3), содержащий карбеновый (винилиденовый) лиганд. Образование этинильных соединений происходит в результате кислотной диссоциации \equiv C—H-связи и замещения иона водорода ионом металла (если металл является акцептором электронов и повышает положительный эффективный заряд на H-атоме) (1a) или в результате окислительного присоединения алкина к комплексу металла с разрывом \equiv C—H-связи (1б). Изомеризация ацетилена в винилиден (CH₂=C:) — процесс эндотермический. Энергия перехода в синглетный винилиден (все электроны спарены) (реакция (5)) составляет ~ 175 кДж/моль,



поэтому в свободном состоянии такие молекулы практически не существуют. Однако в координационной сфере π -комплекса происходит стабилизация винилиденовой группы, и такие соединения (5) легко образуются и участвуют в каталитических реакциях. Образование металлоциклов (на примере моноядерных по металлу соединений) представлено реакциями внедрения молекул S (алкин, алкен, CO₂, RNCO, CO, RNC и др.) по связи $M-C$ π -комплексов со структурой II (4a) и присоединения алкинов к карбеновым (4б) или карбиновым (4в) лигандам X. Характерной реакцией для π -комплексов Pd(II), Ni(II), Fe(0) и других металлов является образование π -циклобутadiеновых комплексов (4з). Подробнее механизмы образования и превращений этих соединений описаны в работе [8]. π -Комплексы

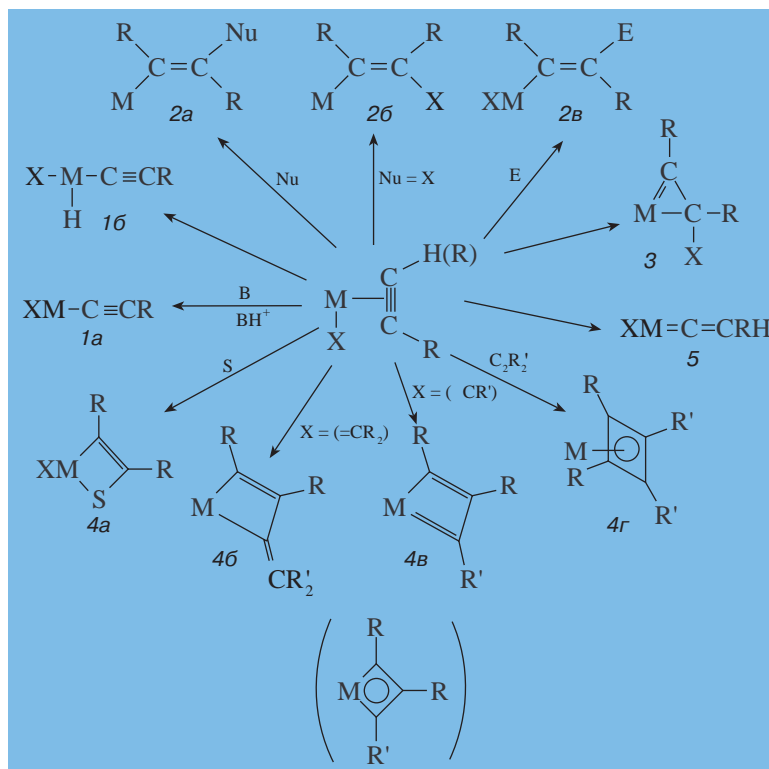


Схема 3

и σ -металлоорганические соединения алкинов возникают и при взаимодействии алкинов с поверхностью металлов (металлических катализаторов) [8, 12]. Физическими методами обнаружены π -комплексы с одним, тремя и четырьмя атомами металла на поверхности, этилильные ($RC\equiv C-M$) и винилиденовые ($CH_2=C=M$) фрагменты. Все образующиеся из π -комплексов соединения встречаются в качестве промежуточных продуктов в металлоорганических и каталитических синтезах с участием алкинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кнуляц И.Л. Ацетилен // Хим. энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1.
2. Ньюленд Ю., Фогт Р. Химия ацетилена. М.: Изд-во иностр. лит., 1947. 400 с.
3. Темкин О.Н., Флид Р.М. Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов. М.: Наука, 1968. 212 с.
4. Печуро Н.С., Песин О.Ю. // Итоги науки и техники. Технология орган. веществ. 1984. Т. 9. С. 60–102.
5. Караханов Э.А. Что такое нефтехимия // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 2. С. 65–73.
6. Темкин О.Н. Промышленный катализ и экологически безопасные технологии // Там же. № 10. С. 42–50.

7. Новые процессы органического синтеза / Под ред. С.П. Черных. М.: Химия, 1989. 399 с.

8. Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А. Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология. М.: Химия, 1991. 416 с.

9. Витковская Н.М. Метод молекулярных орбиталей: Основные идеи и важные следствия // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 6. С. 58–64.

10. Штейнгарц В.Д. Координационный катализ в химии ненасыщенных соединений // Там же. № 7. С. 47–58.

11. Темкин О.Н. Каталитическая химия // Там же. № 1. С. 57–65.

12. Zaera F. // Chem. Rev. 1995. Vol. 95. P. 2651–2693.

* * *

Олег Наумович Темкин, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова. Основные направления научных исследований – каталитическая химия, химия ацетилена, математическая химия. Автор трех монографий, двух учебных пособий и более 350 научных работ и изобретений.