

V тарау АЛКЕНДЕР (ЭТИЛЕН КӨМІРСУТЕКТЕРІ)

1. Анықтамасы және гомологтық қатары

Молекулаларында жай σ -байланыстардан бөлек бір немесе бірнеше π -байланыс бар көмірсутектер **қанықпаған көмірсутектер** деп аталады. Себебі, бір π -байланыстың түзілуі екі сутек атомын жоғалтумен тең, яғни бұл қосылыстарда көміртектің төрт валенттілігі түгелдей жай C-C және C-H байланыстарымен қанықпаған. Қанықпаған көмірсутектердің өкілдері: алкендер, алкиндер, алкадисендер.

Құрылымында бір қос байланысы бар (σ - және π -байланысынан түзілген) көмірсутектерді **алкендер** немесе **этилен көмірсутектері** деп атаймыз. Бұл топтың басқаша атауы – **олефиндер**.

Алкендердің гомологтық қатарының жалпы формуласы C_nH_{2n} , мұндағы $n=2, 3, 4, \dots$, т.с.с. бүтін сандар қатары. Алкендерде қос байланысты (винильдік) көміртек атомдары sp^2 -гибридтелген. Ең қарапайым өкілі – этилен C_2H_4 , $CH_2=CH_2$; этиленнің жақын гомологтары пропилен C_3H_6 , $CH_2=CH-CH_3$ және бутилен C_4H_8 , $CH_2=CH-CH_2-CH_3$.

2. Номенклатурасы және изомериясы

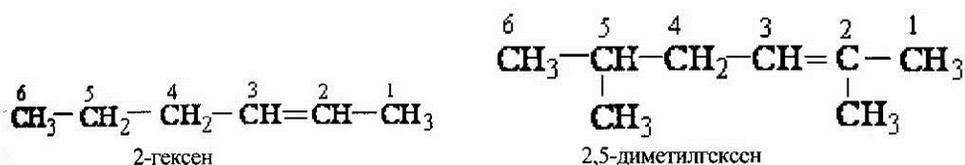
Тривиалды (дәстүрлі) номенклатура бойынша алкандардағы – **ан** жалғауының орнына – **илен** жалғауы жалғанады. **Рационал номенклатура** бойынша этилен көмірсутектерін (алкендер) этиленнің туындылары ретінде қарастырады және атайды.

Этилендік көміртек атомдарын кейде α және β әріптерімен белгілейді, олар радикалдардың орнын көрсетеді.

$CH_3-CH=CH_2$	- метилэтилен
$CH_3-CH(CH_3)-CH=CH-CH_3$	- метилизопропилэтилен
$CH_3-CH=CH-CH_3$	- симм-диметилэтилен немесе α, β -диметилэтилен
$CH_2=C(CH_3)-CH_3$	- бейсимм-диметилэтилен, α, α -диметилэтилен

ИЮПАК номенклатурасы бойынша алкендердің аттары сәйкес алкандардың аттарындағы -**ан** жалғауының орнына -**ен** жалғауы жалғану арқылы пайда болады. Негізгі тізбекті анықтаған кезде және көміртек атомдарын нөмірлегенде еселік байланыс ескеріледі. Сондықтан негізгі тізбекте қос байланыс болуы тиіс, тіпті бұл тізбек көміртек саны бойынша ең ұзын болмауы да мүмкін.

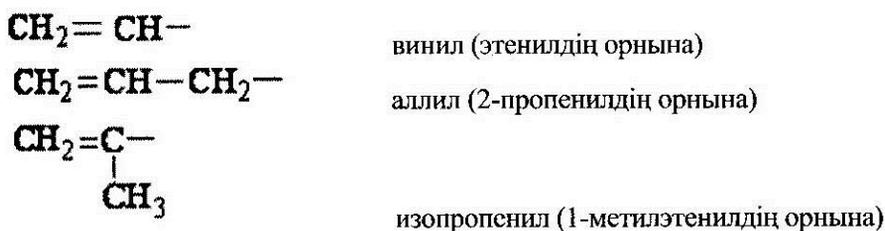
Көміртек атомдарын нөмірлегенде радикалдарға қарамай қос байланыс ең аз нөмір алатындай етіп нөмірлейді. Мысалы:



Алкендерден түзілетін бір валентті радикалдар **-енил** жұрнақтарына ие болады:



Сонымен қатар, қарапайым радикалдар үшін тривиалды атауларын қолдануға рұқсат етіледі:

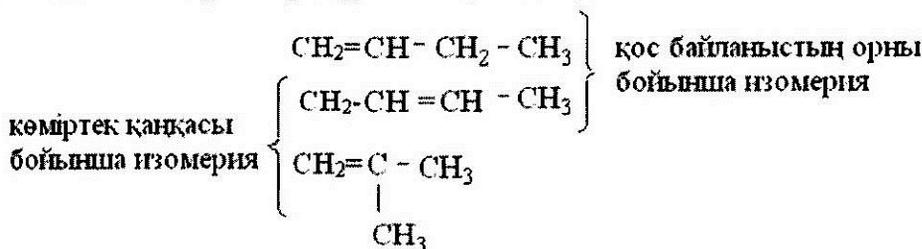


Алкендердің **изомериясы** үш факторға байланысты:

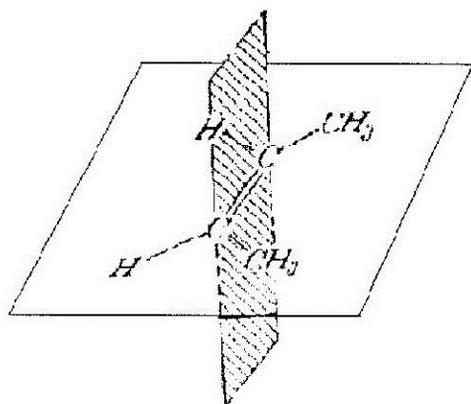
1. Көміртек қаңқасының құрылымы;
2. Қос байланыстың орны;
3. Кеңістіктік изомерия.

Гомологтық қатардың алғашқы екеуінің (этилен, пропилен) изомері жоқ.

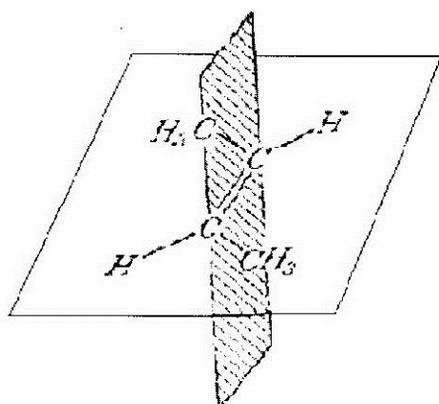
Бутиленде осы келтірілген үш түрлі изомерия да бар:



Кеңістіктік изомерияны қарастырайық. Изомерияның бұл түрі орынбасарлардың қос байланыс жазықтығына қатысты орналасуына байланысты. Кеңістіктік изомерия, сонымен бірге, винильдік көміртек атомдары әр түрлі екі орынбасармен байланысқан жағдайда ғана болады. Егер орынбасарлар қос байланыс жазықтығының бір жағында орналасса – *цис*-изомер, ал екі жағында орналасса *транс*-изомер деп аталады (14-сурет):



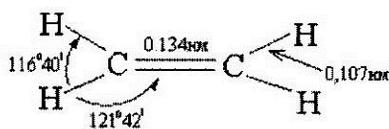
цис-изомер
(балқу темп. $-139,3\text{ }^{\circ}\text{C}$)
(қайнау темп. $+3,70\text{ }^{\circ}\text{C}$)



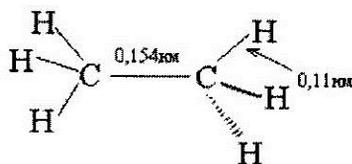
транс-изомер
(балқу темп. $-105,8\text{ }^{\circ}\text{C}$)
(қайнау темп. $+0,96\text{ }^{\circ}\text{C}$)

14-сурет. Бутилен молекуласының кеңістіктік изомериясы

Мұның себебі, алкендердің $\text{C}=\text{C}$ байланысы айналасында смін-еркін айнала алмауы. Айталық, алкандарда $\text{C}-\text{C}$ байланысынан айналу үшін небәрі 8-16 кДж/моль энергия керек болса (ол үшін молекулалардың жылулық қозғалысы жеткілікті), қос байланыстан айналу үшін π -байланысты үзетіндей 272 кДж/моль энергия қажет. Төменде этилен мен этанның сипаттамалары (байланыс ұзындықтары, бұрыштары) келтірілген:



этилен



этан

барлық бұрышы $109^{\circ}28'$

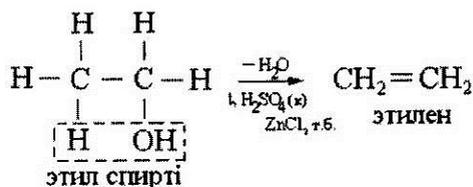
Сондықтан алкендерде осындай скі түрлі кеңістіктік изомер ғана болуы мүмкін. *Цис*-, *транс*-изомерлердің μ -диполь моменттері, балқу, қайнау температуралары әр түрлі болады. Әдетте, *транс*-изомерлер тұрақтырақ және балқу температуралары жоғарырақ келеді.

3. Алу әдістері

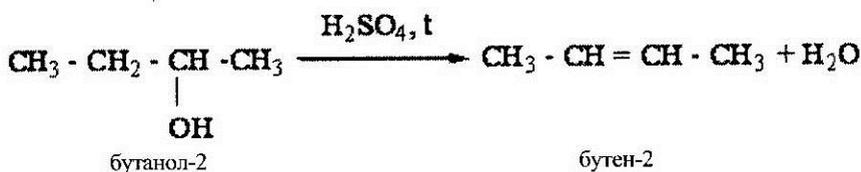
Табиғи көздері: аздаған мөлшерде табиғи газда, мұнайда (еріген күйде) кездеседі. Олефиндер мұнайды крекингілгенде, сонымен қатар аз мөлшерде ағаш пен тас көмірді құрғақ айдағанда түзіледі.

Синтетикалық алу әдістері:

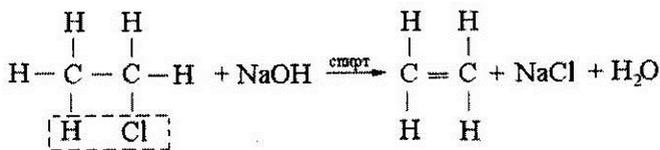
1) **Спирттерді дегидратациялау**, спирттерді суды тартып алатын агенттер қатысында қыздыру (онай, қарапайым):



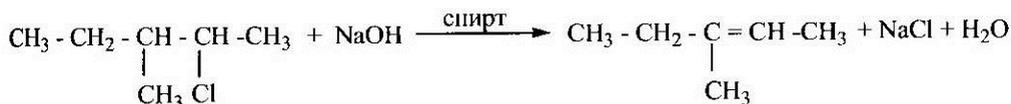
Екіншілік немесе үшіншілік спирттерді дегидратациялағанда сутек, негізінен, көрші көміртек атомдарының азырақ гидрогенделгенінен (сутегісі аз) бөлінеді. Бұл **А.М. Зайцев ережесі** деп аталады. Мұның себебі, жоғарыда алкандар тарауында қарастырылған Марковников ережесімен ұқсас, яғни байланыс энергияларына байланысты. Мысалы:



2) Алкандардың галогентуындыларын сілтінің спирттегі концентрлі ерітінділерімен қыздыра әрекеттестіру (дегидрогалогендеу):



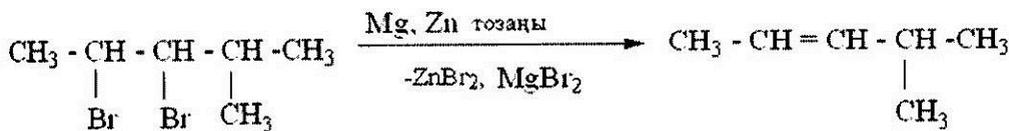
Галогенсутектің бөлінуі де **Зайцев ережесі** бойынша жүреді, үшіншілік галогентуындылармен ең оңай, біріншілік галогентуындылармен ең қиын:



3) Алкандарды дегидрлеу:



4) Галоген атомдары көрші көміртек атомдарында тұрған (вициналды) дигалогентуындыларына Zn немесе Mg-мен әсер ету арқылы (дегалогендеу):



4. Физикалық қасиеттері

Алкендер физикалық қасиеттері бойынша алкандарға ұқсас. Алайда олардың қайнау температуралары сәйкес алкандармен салыстырғанда біршама төмен, ал тығыздықтары біршама жоғары. Алғашқы үшеуі газ, $C_5=C_{17}$ сұйық, $\geq C_{18}$ қатты заттар (9-кесте).

9-кесте

Кейбір алкендердің физикалық қасиеттері

Формула	Аты	$t_6, ^\circ\text{C}$	$t_{\kappa}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Этилен	-169	-104	0,5660 (-102 °C)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	Пропилен	-185	-47	0,6090 (-47 °C)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Бутен-1	-130	-5	0,6696 (-5 °C)
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (цис)	цис-Бутен-2	-139	+4	0,6352 (0 °C)
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (транс)	транс-Бутен-2	-105	+1	0,6361 (0 °C)
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	Изобутилен	-140	-7	0,6407 (0 °C)

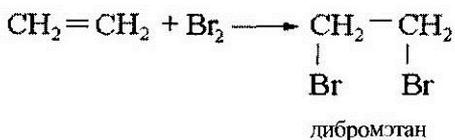
Барлық алкендер суда іс жүзінде ерімейді, органикалық еріткіштерде (метанолдан басқа) жақсы ериді, тығыздықтары судан төмен.

5. Химиялық қасиеттері

Қаныққан көмірсутектермен (алкандармен) салыстырғанда алкендер өте активті. Оларға қосылу, тотығу, полимерлену реакциялары тән. Оның себебі – қос байланыстың болуы. Қос байланыстың π -байланысы әлсіз болғандықтан, жеңіл үзіледі де, сол жерімен жоғарыда аталған реакцияларға түседі. π -электрондардың ерекшелігі – олар σ -электрондарға қарағанда қозғалғыш келеді. Сондықтан π -байланыс оңай полярланады, электрофильдермен химиялық реакцияларға жеңіл түседі. Электрофильдердің әсерінен полярланған π -байланыс гетеролиттік үзіледі. π -байланыс үзіліп, қосылу реакциясы нәтижесінде орнына жаңа σ -байланыс пайда болады. Алкендерге тән негізгі типтік реакциялар – қосылу реакциялары.

Қосылу реакциялары

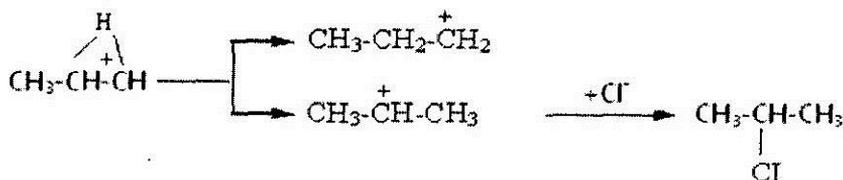
1) Галогендерді қосып алу нәтижесінде вициналды галогентуындылар (галогендер көрші көміртек атомдарында орналасқан) түзіледі:



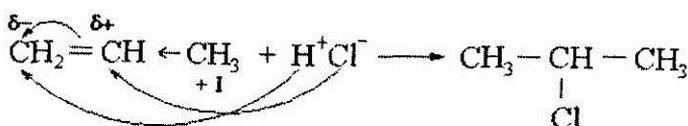
Осы реакция – бром суын түссіздендіру – алкендерге сапалық реакция болып табылады. Cl_2 – ең жеңіл, ал I_2 ең қиын қосылады.

Бромның қосылу реакциясының механизмін қарастырайық. Бромның қосылуы алкен мен галогендердің координациясы арқылы жүреді. Қос байланыс нуклеофил

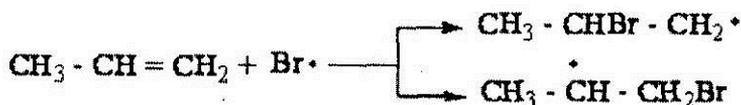
Бұл құбылыстың себепін былайша түсіндіруге болады. Иондық механизм бойынша түзілген протоний-ионнан екі түрлі карбокатион: біріншілік және екіншілік карбокатион түзілуі мүмкін; әрине, негізінен, тұрақтылығы жоғары екіншілік карбокатион түзіледі, ол галоген анионын қосып алып тұрақтанады:



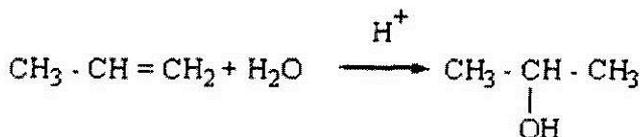
Сонымен бірге, электрондық эффектілер арқылы да түсіндіруге болады: CH_3 -тобының индуктивтік эффектісі нәтижесінде қос байланыс полярланады да, полярлы HCl молекуласын төмендегідей қосып алады:



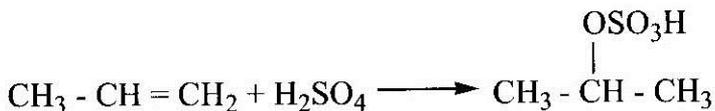
Марковников ережесі тек иондық механизм бойынша қосылғанда ғана орындалады. Пероксид қосылыстары (H_2O_2 , Na_2O_2 , т.б.) қатысында галогенсутектер алкендерге Марковников ережесіне қарама-қайшы қосылады. Бұл құбылысты **Хараш эффектісі** деп атайды. Пероксид қосылыстары қатысында галогенсутектер алкендерге иондық механизм бойынша емес, радикалдық механизм бойынша қосылады. Бірінші сатыда пероксид галогенсутекпен әрекеттесіп, галоген радикалын бөліп шығарады. Түзілген радикал пропиленмен екі түрлі радикал түзе әрекеттеседі. Екінші радикал тұрақты болғандықтан 1-бром пропан түзіледі:



4) Суды және күкірт қышқылын қосып алу. Қышқылдар қатысында су алкендерге Марковников ережесі бойынша қосылады:

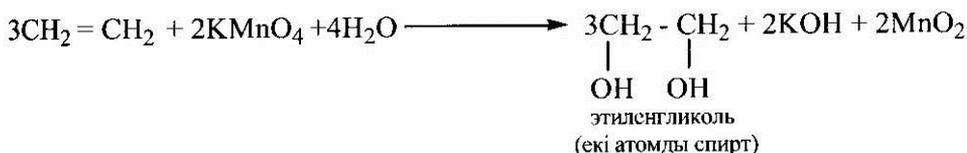


Дәл осылайша күкірт қышқылы қосылады:

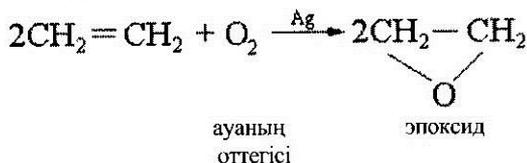


Тотығу реакциялары

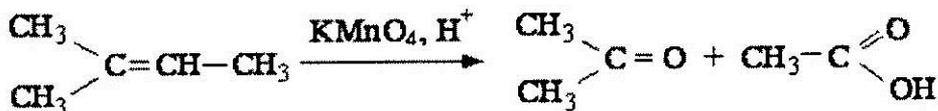
1) KMnO_4 ерітіндісімен әлсіз сілтілік немесе бейтарап ортада әрекеттесіп, түссіздендіреді (Вагнер реакциясы). Реакция нәтижесінде екі атомды спирттер (гликольдер) түзіледі:



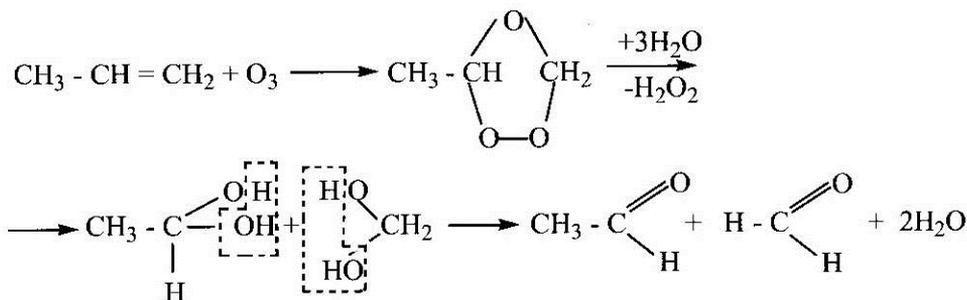
2) Күміс катализаторы қатысында алкендер органикалық оксидтер – эпоксидтерге дейін тотығады:



3) Калий перманганатының қышқылдық ерітіндісімен, хром қоспасымен алкендер қос байланыс үзіліп, қышқылдар мен кетондар түзеді:

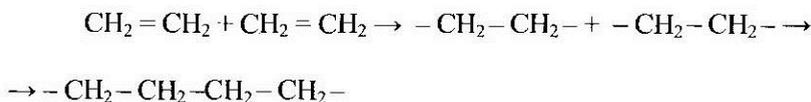


4) Озонмен әрекеттесу. Алкендер озонмен әрекеттескенде кристалды, жарылғыш заттар – озонидтер түзіледі. Соңғылар гидролизденгенде альдегидтер мен кетондарға айналады:



Полимерлену реакциялары

Алкендер үшін аса практикалық маңызды айналымдардың бірі – полимерлену. **Полимерлену** деп кіші молекулалардың үлкен молекулаларға бірігуін айтады. Полимерлердің құрамында әдетте жүздеген, мыңдаған кіші молекулалар болады. Полимерлену түрлері, механизмі, шарттары сияқты мәселелерді «Жоғары молекулалы қосылыстар химиясы» курсының еншісіне қалдырып, бұл жерде этиленнің полимерленуін схема түрінде қарастырайық:

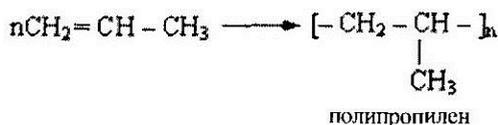


Жалпы схема түрінде:



Мұндағы **n** – **полимерлену дәрежесі** деп аталады.

Техникада, тұрмыста молекулалық массасы 6000-12000 **полиэтилен** қолданылады. Пропиленнің полимерлену схемасы:

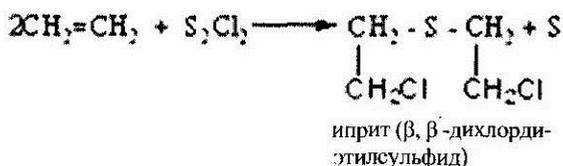


Полипропилен көбінесе техникада конструкциялық материалдар (су, газ, мұнай құбырлары, т.б.) ретінде қолданылады.

6. Маңызды өкілдері. Қолданылуы

Этилен – түссіз, әлсіз сүйкімді иісі бар газ. Одан полиэтилен, спирттер, этиленгликоль, ПВХ алынады. Сонымен қатар жылжымайтын (теплица) – көкөністердің пісуін жылдамдататын қасиетіне байланысты қолданылады.

Этилен әскери уландырғыш зат – иприт алу үшін де қолданылады:



Иприт – сарымсақ иісті, түссіз сұйықтық. Оны залалсыздандыру үшін хлорлы ізбес немесе хлораминдер Б және Т қолданылады.

Пропилен – өндірісте крекинг газдарынан немесе мұнай газынан (пропанды дегидрлеу) алынады. Көп мөлшерде полипропилен, изопропил спирті, ацетон, хлорлы аллил, глицерин алу үшін пайдаланылады.

VI тарау АЛКИНДЕР

1. Анықтамасы және гомологтық қатары

Құрылымында σ -байланыстардан басқа бір көміртек жұбы арасында 2π -байланысы (үш байланыс) бар қосылыстар алкиндер деп аталады.

Алкиндердің гомологтық қатарының жалпы формуласы C_nH_{2n-2} , мұндағы $n=2, 3, 4, \dots$, т.с.с. бүтін сандар қатары. Алкиндерде үш байланысты (ацетилендік) көміртек атомдары *sp*-гибридтелген.

Алкиндердің гомологтық қатарын ацетилен бастайды, C_2H_2 – ацетилен, сызықтық молекулалы қосылыс:

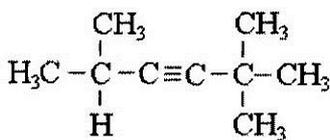


$C \equiv C$ байланысының ұзындығы 0,120 нм, C-H байланысының ұзындығы 0,106 нм, валенттік бұрышы 180° . Молекуласы сызықтық болғандықтан бұл қосылыстарда үш байланысқа қатысты *цис*-, *транс*- изомерия болмайды.

2. Номенклатурасы және изомериясы

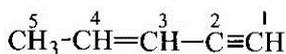
Тривиалды атау тек ацетиленде ғана бар. Рационал номенклатура бойынша алкиндерді атау үшін оларды ацетиленнің туындылары ретінде қарастырады: алдымен ацетилендік топқа жалғанған көмірсутек радикалдары аталып, сосын ацетилен сөзі қосылып айтылады.

Жүйелі (ИЮПАК) номенклатура бойынша алкандардағы –ан жұрнағы –ин жұрнағына ауыстырылады. Негізгі тізбек ретінде үш байланысы бар тізбек алынады. Нөмірлеуді үш байланыс жақын тұрған шетінен бастайды. Мысалы (жақшаның ішінде рационал номенклатура бойынша):

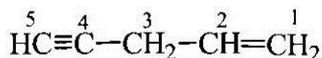


2, 2, 5-триметилгексин-3 (изопропил-
үшіншілік-бутилацетилен)

Қос байланыс және үш байланыс екеуі де бір қосылыста болған жағдайда қос байланыс аз нөмірге ие болады, яғни нөмірлеу бағытын қос байланыс анықтайды. Еселік байланыстар бірдей жағдайда болса тізбекті нөмірлеу радикалдар бойынша анықталады:



3-пентен-1-ин



1-пентен-4-ин

Екі, үш немесе одан да көп үш байланыс болса, ондай алкиндер –диин, –триин жұрнақтарына ие болады.

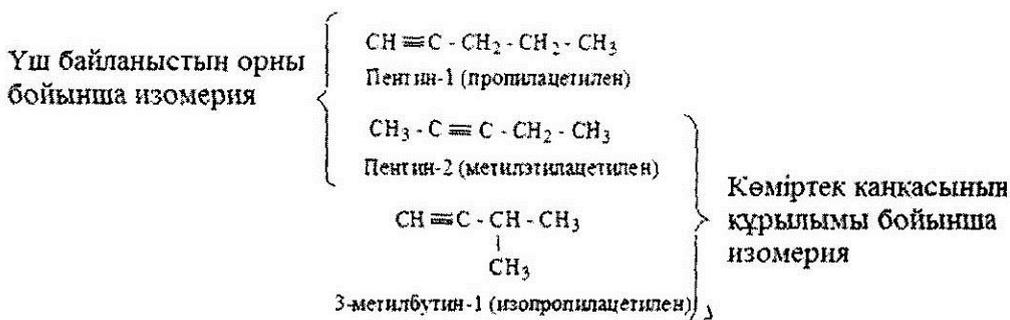
Алкиндердің радикалдары алкинил топтары деп аталады, олар **-инил** жұрнағына ие болады немесе тривиалды атаулары қолданылады:



Алкиндердің изомериясы екі факторға байланысты:

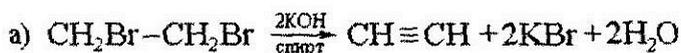
- 1) Көміртек қаңқасының құрылымы;
- 2) Үш байланыстың орны.

Гомологтық қатардың алғашқы екі мүшесінің – этин, пропин, изомері жоқ. Бутинде екі изомер (үш байланыстың орны бойынша), ал пентинде үш изомер, яғни осы екі фактор бойынша да изомерлер бар. Мысалы:



3. Алу жолдары

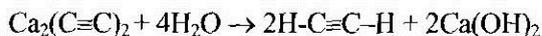
1) Алкандардың вициналды (а) немесе геминалды (б) дигалоген-туындыларына сілтілердің спирттегі ерітіндісімен әсер ету:



2) Жоғары температурада метанды немесе одан жоғары көмірсутектерді крекингілеу:



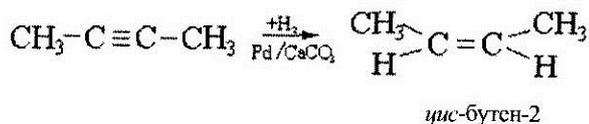
3) Кальций карбидін гидролиздеу (Велер әдісі):



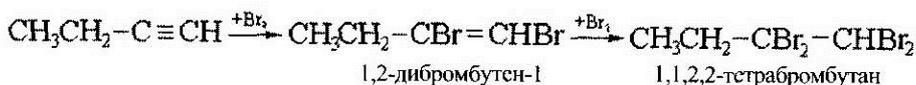
4. Физикалық қасиеттері

Гомологтық қатардың төменгі мүшелері $\text{C}_2 \div \text{C}_4$ – газ, $\text{C}_5 \div \text{C}_{16}$ сұйық, $\geq \text{C}_{17}$ қатты заттар (10-кесте).

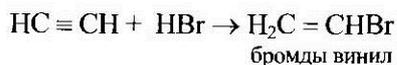
Арнайы тотықсыздандырылған палладийдің (Линднер катализаторы) үстінде *цис*-алкен түзіледі:



2) Галогендерді қосып алу. Реакция алкендерге қарағанда баяулау жүреді:

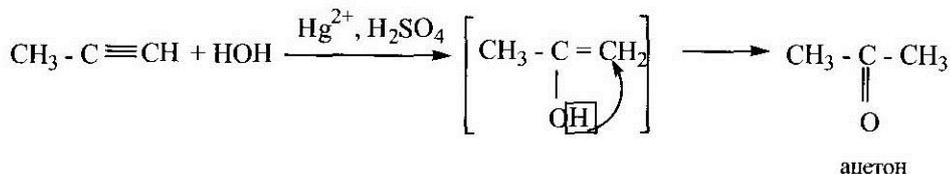
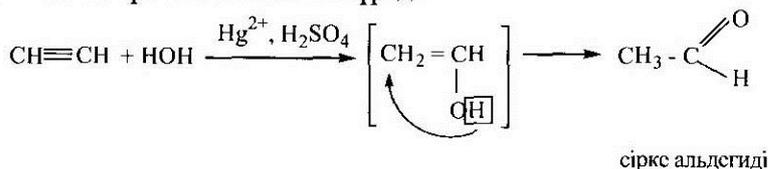


3) Галогенсутекті қосып алу. Галогенсутектердің қосылуы алкендерге қарағанда қиындау жүреді, галогенсутектің екінші молекуласы Марковников ережесі бойынша қосылады:



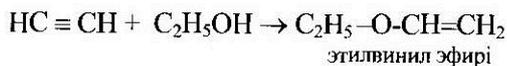
Осылайша геминалды галогентуындылар алуға болады.

4) Суды қосып алу (Кучеров реакциясы, 1881). Сынап (II) тұздары катализаторы қатысында, сұйытылған күкірт қышқылы ерітіндісінде алкиндерге су қосылып, ацетиленнен сірке альдегиді, ал оның гомологтарынан кетондар алынады. Қосылу Марковников ережесі бойынша жүреді:

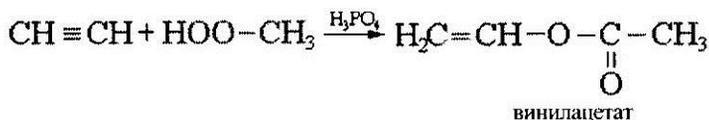


Көріп тұрғанымыздай, алдымен тұрақсыз қосылыс – гидроксил тобы қос байланысты көміртек атомымен байланысқан қанықпаған спирт түзіледі, ол қайта топтасып, альдегид немесе кетонға айналады (Эльтеков ережесі).

5) Спирттерді қосып алу. Күйдіргіш калий қатысында, қысымда ацетилен спирттерді қосып алып, алкилвинил эфирлерін түзеді:



6) **Карбон қышқылдарын қосып алу.** Фосфор қышқылы қатысында ацетилен сірке қышқылын қосып алып, винилацетат түзеді. Ол поливинилацетат синтезінің мономері, поливинилацетаттан поливинил спирті алынады:



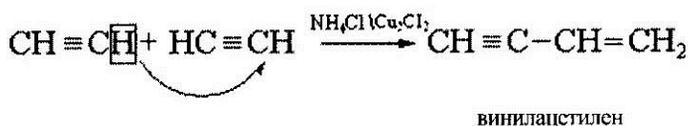
7) **Цианды сутек қышқылын қосып алу.** Cu_2Cl_2 және NH_3 -тің бірлесе катализдік әсер етуімен ацетилен циан қышқылын қосып алып, акрилонитрил түзеді:



Акрилонитрил синтетикалық каучук өндіруде қолданылады.

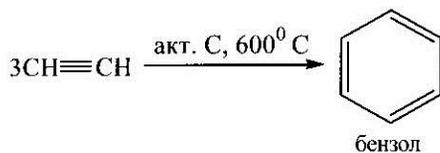
Полимерлену реакциялары

1) **Димерлену реакциясы,** ацетиленді Cu_2Cl_2 және NH_4Cl бар қышқыл ерітінділер арқылы өткізгенде жүреді:



Бұл реакцияның практикалық маңызы зор, винилацетиленнің көп мөлшері каучук синтезінде аса маңызды мономер – хлоропрен алу үшін жұмсалады.

2) **Тримерлену (Н.Д. Зелинский, Б.А. Казанский).** Ацетиленді активтенген көмірдің үстімен 600°C -де өткізсе тримерленіп, бензол түзіледі:



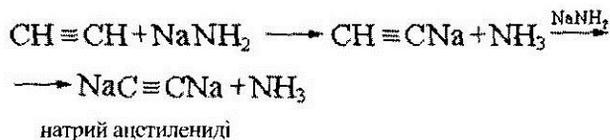
3) **Ұнтақ мыс қатысында, 300°C температурада ацетилен полимерленіп, ұнтақ полимерлік материал – купренге айналады:**



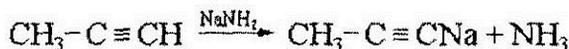
Купрен жылу изоляциялық материал ретінде қолданылады.

Ацетилендік сутек атомының реакциялары

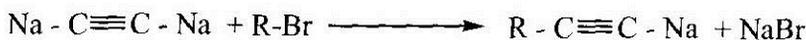
1) **Ацетиленидтер түзілу реакциялары.** Жоғарыда айтқанымыздай, ацетилендік сутек атомдары қозғалғыш және металл атомдарына орын баса алады. Түзілген қосылыстар **ацетиленидтер** деп аталады. Мысалы, натрий амидінің немесе сұйық аммиақтағы натрийдің әсерінен ацетилендік сутектің орнын сілтілік металл басып, ацетиленид түзіледі:



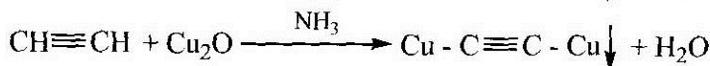
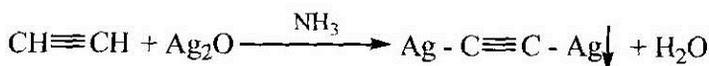
Пропинде бір ғана өнім түзіледі:



Осындай металл ацетиленидтеріне алкилгалогенидтермен әсер ете отырып, ацетиленидің жоғарғы гомологтарын алуға болады:



Ацетилениді күміс және мыс (I) оксидінің аммиактағы ерітінділері арқылы өткізгенде ақ түсті – күміс және қызылқоңыр түсті – мыс ацетиленидінің тұнбалары түзіледі:

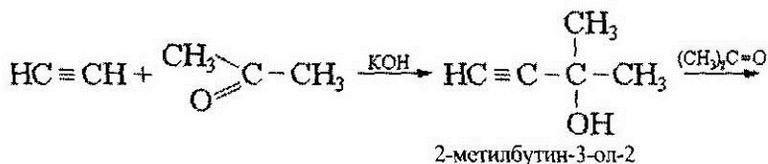


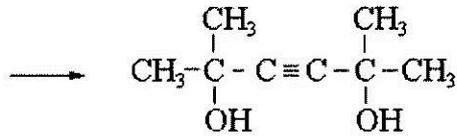
Бұл реакциялар ацетиленидік сутек атомына сапалық реакциялар болып табылады. Соңғы екі ацетиленид құрғақ күйде үйкелістен, соққыдан және ұшқыннан лезде жарылыс береді.

2) Ацетиленидік көмірсутектердің альдегидтер мен кетондарға қосылуы (алкинол синтезі). Ацетилен аздаған қысымда және Cu_2C_2 қатысында альдегидтерге қосылады. Мысалы, құмырсқа альдегидімен қосылып, ацетилен қатарының спирттерін түзеді:



Кетондар ацетиленге ұнтақ күйіндегі KOH қатысында және абсолютті эфирде қосылады (А.Е. Фаворский):





2,5-диметилгексин-3-диол-2,5

Басқа альдегидтер де осыған ұқсас қосылады.

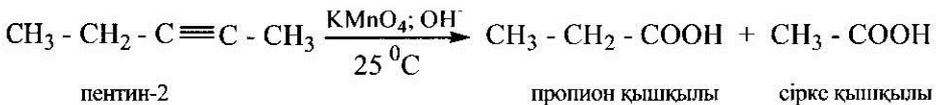
Тотығу реакциялары

1) **Жану реакциясы (қатаң жағдай).** Ацетилен құрамында көміртектің үлесі жоғары болғандықтан ауаның оттегісімен қатты күйеленіп жанады, яғни толық жанбайды деген сөз. Толық және тиімді жағу үшін оттег ағынында жағады:



Бұл кезде температура өте жоғары – 3000 °С-ге дейін жетеді. Сондықтан ацетилен техникада металдарды балқытып дәнекерлеу (сварка) және кесу үшін кеңінен қолданылады.

2) **Тотықтырғыштар – калий перманганаты, озон т.б. әсерімен алкиндер үш байланыс үзіле тотығады.** Реакция өнімдері ретінде карбон қышқылдары түзіледі:



Бұл реакция көбінесе алкиндердің құрылымын анықтау үшін қолданылады.

6. Маңызды өкілдері, қолданылуы

Ең маңызды және ең көп қолданылатын өкілі – **ацетилен**. Таза күйде ацетилен иіссіз газ. Карбидтен алынатын ацетиленнің жағымсыз иісі күкіртті сутек пен фосфиннің қоспаларына байланысты. Ацетилен ауамен аса қауіпті жарылғыш қоспа береді: сондықтан ацетиленді ацетондағы ерітінді түрінде сіңіргіш кеуекті материалдары (асбест, кизельгур, т.с.с.) бар болат баллондарда сақтайды және тасымалдайды.

Ацетиленнің өте көп мөлшері металдарды балқытып дәнекерлеу үшін қолданылады.

Ацетиленнің химия өнеркәсібінде қолданылуы жоғарыда қарастырылған химиялық реакцияларға негізделген: сірке альдегиді, этил спирті, сірке қышқылы, синтетикалық полимерлер мен талшықтар, синтетикалық каучук, т.б. алу үшін жұмсалады (1-сызба).

