

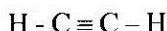
VI тарау АЛКИНДЕР

1. Анықтамасы және гомологтық қатары

Құрылымында σ-байланыстардан баска бір көміртсек 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 (ацтилендік) көміртек атомдары *sp*-гибридтеген.

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

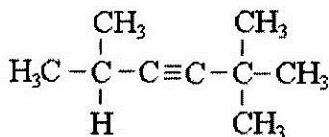


$C \equiv C$ байланысының ұзындығы 0,120 нм, $C-H$ байланысының ұзындығы 0,106 нм, валенттік бұрышы 180° . Молекуласы сызықтық болғандықтан бұл қосылыстарда үш байланысқа қатысты *цис*-, *транс*- изомерия болмайды.

2. Номенклатурасы және изомериясы

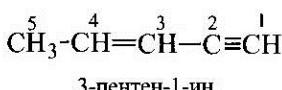
Тривиалды атау тек ацетилсіндес таған бар. Рационал номенклатура бойынша алкиндерді атау үшін оларды ацетиленнің туындылары ретінде қарастырады: алдымен ацетилендік топқа жалғанған көмірсутек радикалдары аталып, сосын ацетилен сөзі қосылып айтылады.

Жүйелі (ИЮПАК) номенклатура бойынша алкандардагы *-ан* жүрнағы *-ин* жүрнағына ауыстырылады. Негізгі тізбек ретінде үш байланысы бар тізбек алынады. Нөмірлеуді үш байланыс жақын түрган шетінен бастайды. Мысалы (жакшаның ішінде рационал номенклатура бойынша):

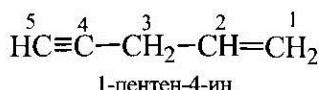


2, 2, 5-триметилгексин-3 (изопропил-
үшіншілік-бутилацетилен) Δ

Қос байланыс және үш байланыс екеуі де бір қосылыста болған жағдайда қос байланыс аз нөмірге ие болады, яғни нөмірлеу бағытын қос байланыс анықтайды. Есептік 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 *-дин*, *-триин* жүрнектарына ис болады.

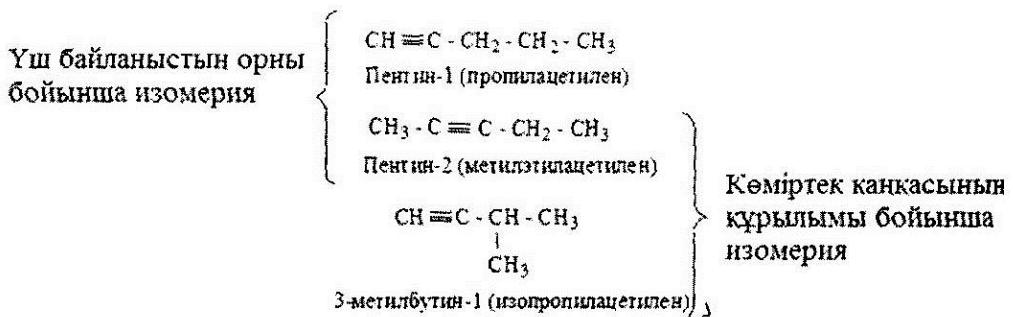
Алкиндердің радикалдары алкинил топтары дес аталауды, олар **-инил** жүрнағына ис болады немесе тривиалды атаулары қолданылады:



Алкиндердің изомериясы екі факторға байланысты:

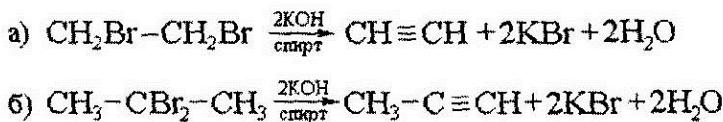
- 1) Көміртек қанқасының құрылымы;
- 2) Үш байланыстың орны.

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

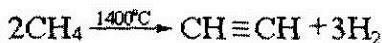


3. Алу жолдары

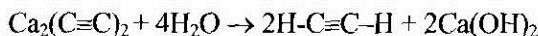
1) Алкандардың вициналды (а) немесе геминалды (б) дигалоген-туындыларына сілтілердің спирттегі ерітіндісімен эсер ету:



2) Жоғары температурада метанды немесе одан жоғары көмірсутектерді крекингілеу:



3) Кальций карбидін гидролиздеу (Велер әдісі):



4. Физикалық қасиеттері

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

Кейбір алқындердің физикалық қасиеттері

Формула	Аты	Балқу температурасы, °C	Қайнау температурасы, °C	d_4^{20}
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	Ацетилен	-84	-84	0,6200 (-84 °C)
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	Пропин	-105	-23	0,6785 (-27 °C)
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	Бутин-1	-137	9	0,6696 (-10 °C)
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	Бутин-2	-33	27	0,6880 (25 °C)

Алкиндердің суда ерігіштігі сәйкес алкендер мен алкандарға қарғанда жоғары-рақ, дегенмен ете нашар ериді.

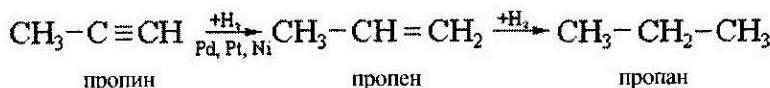
5. Химиялық қасиеттері

Алкендерге тән барлық қосып алу реакциялары алкиндерде де жүреді, тіпті оңайырақ жүреді, бірақ сатылы түрде. Оның себебі – екі π -байланыстың болуы. Алкиндерге тән тағы бір ерекшелік олардың кейбірінде ацетилендік сутек атомының (үш байланысты көміртек атомындағы) болуы. Алкиндерде үш байланысты (ацтилендік) көміртек атомдары sp -гибридтегендігін жоғарыда айттық, sp -орбитальдерде sp^2 -, sp^3 -гибридтік орбитальдермен салыстырыганда s -орбитальдің үлесі жоғары, сыйкесінше, 50, 33 және 25 %. Ал s -электрондар ядрога жақын орналасқандықтан, sp -орбитальдің электрондары ядромен берік байланысады. Соңдықтан $\equiv C - H$ байланысының ортақ электрон жұбы көміртек атомына қарай қатты ығысқан. Осы себепті бұл байланыс гетеролиттік үзіліп, протонды бөліп шығаруға бейім, яғни ацетилендік сутек атомы бар алкиндерде қышқылдық қасиет байқалады. Бұл құбылыстық қарапайым тілмен түсіндірсек, үш байланыспен байланысқан көміртек атомдары бір-бірінс қатты тартылады да, сутек атомымен байланыс әлсірейді, яғни оның үзілту женілдейді.

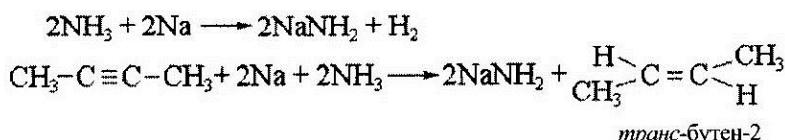
Сонымен ацетилен көмірсүтектеріне, негізінен, қосып алу және ацетилендік сутек атомының орын басу реакциялары тән.

Косып алу реакциялары

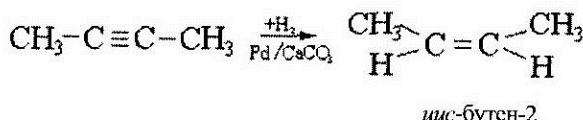
1) Сүтекті қосып алу. Катализатор қатысында сүтектің бір молекуласы қосылыпт сәйкес алкан, одан ері екінші молекуласы қосылып алкан түзіледі:



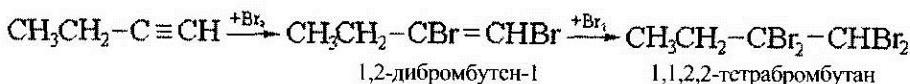
Бұл реакцияның реагентін өзгерту арқылы селективті *чис*- немесе *транс*-алкен алуға болады. Мысалы, алкиндерді сүйық аммиактағы металл натриймен немесе литиймен тотықсыздандырса, *транс*-алкен түзіледі:



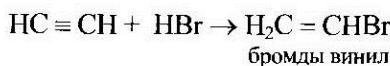
Арнайы тотықсыздандырылған палладийдің (Линднер каталлизаторы) үстінде *цис*-алкен түзіледі:



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

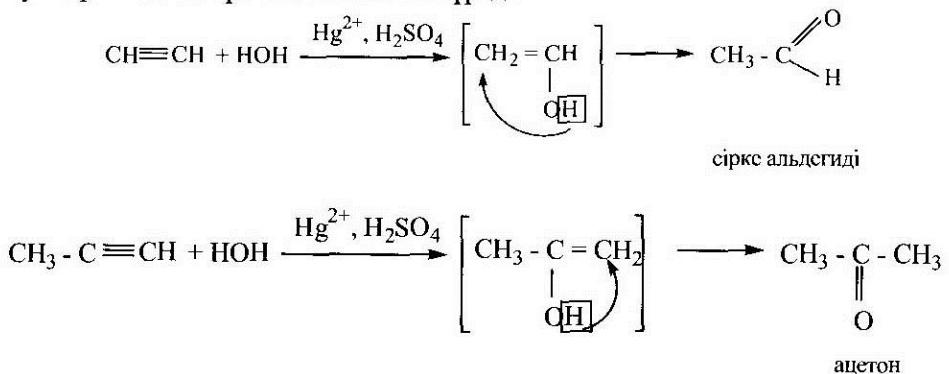


3) Галогенсүтекті қосып алу. Галогенсүтектердің қосылуы алкендерге қарағанда қындау жүреді, галогенсүтектің екінші молекуласы Марковников ережесі бойынша қосылады:



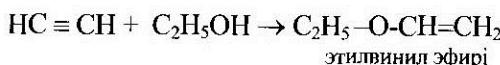
Осылайша геминалды галогентуындылар алуға болады.

4) Суды қосып алу (Кучеров реакциясы, 1881). Сынап (II) тұздары каталлизаторы қатысында, сүйытылған күкірт қышқылы ертіндісінде алкендерге су қосылып, ацетиленнен сіркс альдегиді, ал оның гомологтарынан кетондар алынады. Қосылу Марковников ережесі бойынша жүреді:

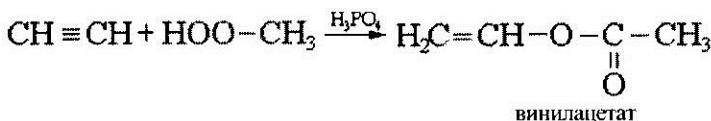


Көріп тұрганымыздай, алдымен тұрақсыз қосылыс – гидроксил тобы қос байланысты көміртек атомымен байланысқан қанықлаған спирт түзіледі, ол қайта топтасып, альдегид немесе кетонға айналады (**Эльтеков ережесі**).

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 алғып, винилацетат түзеді. Ол поливинилацетат синтезінің мономері, поливинилацетаттан поливинил спирті алынады:



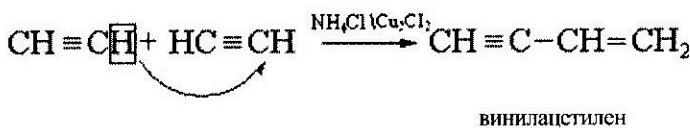
7) Цианды сутек қышқылын қосып алу. Cu_2Cl_2 және NH_3 -тің бірлесе катализдік эссе етуімен ацетилен циан қышқылын қосып алғып, акрилонитрил түзеді:



Акрилонитрил синтетикалық каучук өндіруде қолданылады.

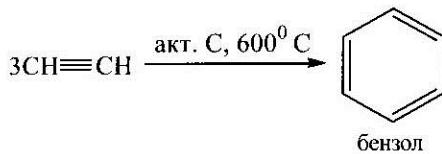
Полимерлену реакциялары

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



Бул реакцияның практикалық маңызы зор, винилацтиленнің көп мөлшері каучук синтездсүде аса маңызды мономер – хлоропропен алу үшін жүмсалады.

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



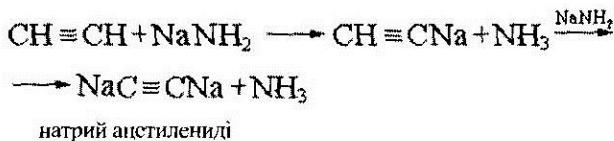
3) Үнтақ мыс қатысында, 300°C температурада ацетилен полимерленіп, үнтақ полимерлік материал – купренге айналады:



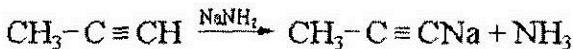
Купрен жылу изоляциялық материал растінде қолданылады.

Ацетилендік сутек атомының реакциялары

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



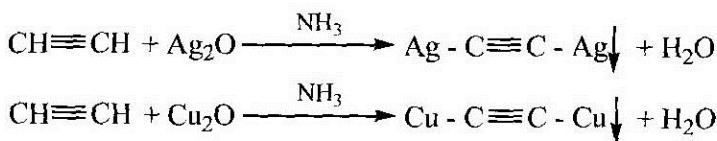
Пропинде бір гана өнім түзіледі:



Осындай металл ацетилснидтеріне алкилгалогенидтермен әсер етс отырып, ацетиленнің жоғарғы гомологтарын алуға болады:



Ацетиленді күміс жәнс мыс (I) оксидінің аммиактағы ерітінділері арқылы өткізгенде ақ тұсті – күміс және қызылқоңыр тұсті – мыс ацетилснидінің тұнбалары түзілсіді:

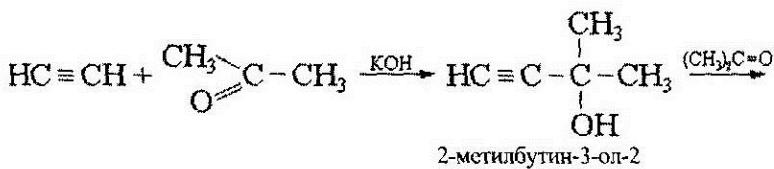


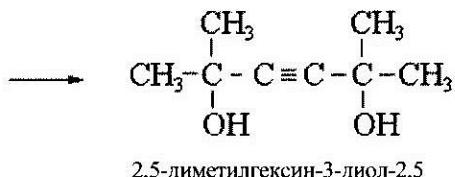
Бұл реакциялар ацетилендік сутек атомына сапалық реакциялар болып табылады. Соңғы екі ацетиленид күргақ күйде үйкелістен, сокқыдан және үшкіннан лезде жарылыс береді.

2) Ацетилендік көмірсүткөтердің альдегидтер мен кетондарға қосылуы (алкинол синтезі). Ацетилен аздаган қысымда жәнс Cu_2C_2 қатысында альдегидтерге қосылады. Мысалы, күмырска альдегидімен қосылып, ацетилен қатарының спирттерін түзеді:



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





2,5-диметилгексин-3-диол-2,5-

Басқа альдегидтер де осыған үқсас қосылады.

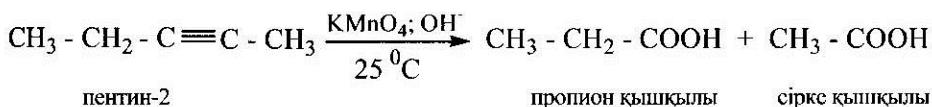
Тотығу реакциялары

1) Жану реакциясы (қатаң жағдай). Ацетилен күрамында көміртсектің үлесі жоғары болғандықтан ауаның оттегісімен қатты қүйеленіп жанады, яғни толық жанбайды деген сөз. Толық және тиімді жағу үшін оттек ағынында жағады:



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

2) Тотықтырғыштар – калий перманганаты, озон т.б. эсерімен алкиндер үш байланыс үзіле тотыгады. Реакция өнімдері ретінде карбон қышқылдары тузіледі:



Бұл реакция көбінесе алкиндердің құрылымын анықтау үшін қолданылады.

6. Маңызды өкілдері, қолданылуды

Ацетиленнің өте көп мөлшері металдарды балқытып дәнскерлесу үшін колданылады.

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

1-сызба. Аштаппен оңеркәсіптік колданытуы

