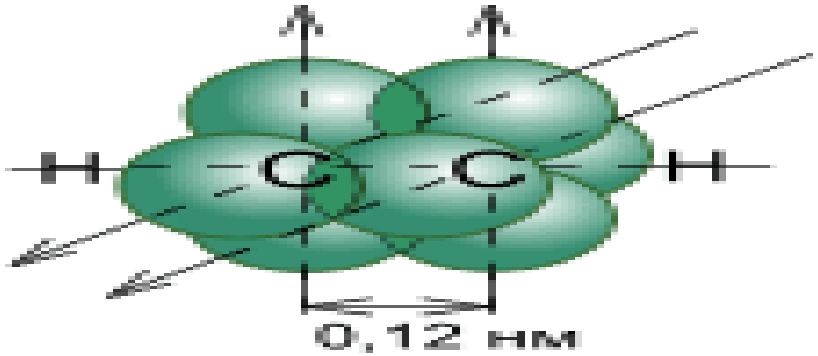
ҚАНЫҚПАҒАН АЦЕТИЛЕНДІ КӨМІРСУТЕКТЕР (АЛКИНДЕР)

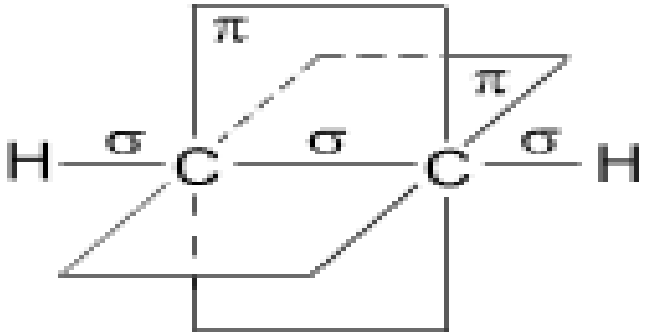
5-дәріс



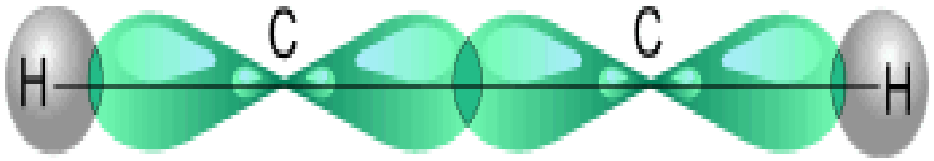
Дәріскер: х.ғ.к., доцент Бажықова К.Б.

- Молекула құрамында-C ≡ C- байланысы
- C_nH_{2n-2}.
- Гомологтық қатардың алғашқы мүшесі – ацетилен C_2H_2

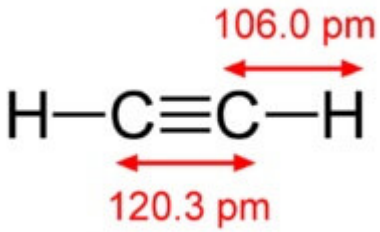




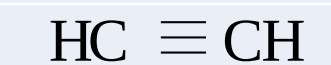
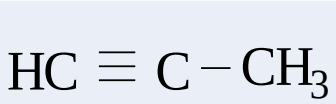
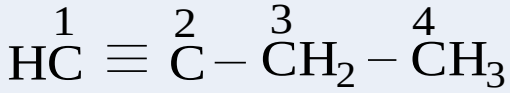
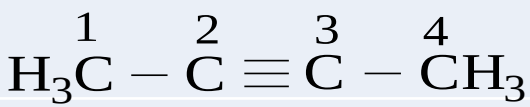
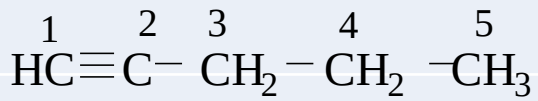
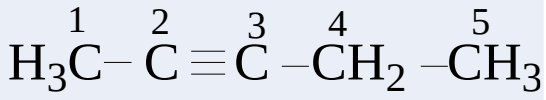
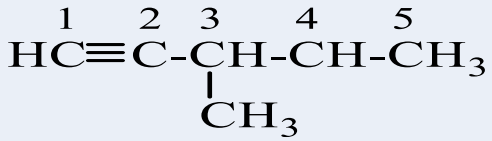
180º



0,120 *нм*



***sp*-гибридтену**

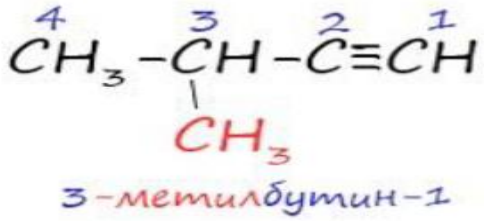
Қосылыс	Номенклатура	
	халықаралық	Рационалдық
	этин	ацетилен
	пропин	метилацетилен
	1-бутин	этилацетилен
	2-бутин	диметилацетилен
	1-пентин	пропилацетилен
	2-пентин	метилэтилацетилен
	3-метил-1-бутин	екіншілік бутилацетилен

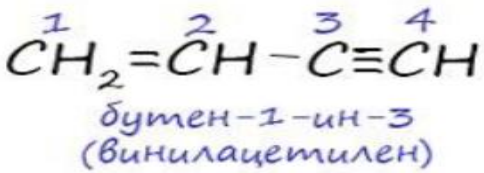
Алкиндердің радикалдары негізгі атауға –*инил* қосымшасы қосылады, *алкинил:*

$HC \equiv C$ – этинил

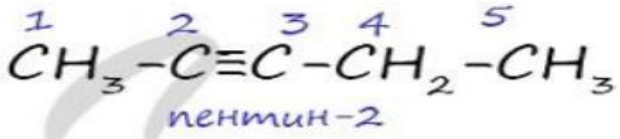
$H_3C - C \equiv C$ – 1- пропинил

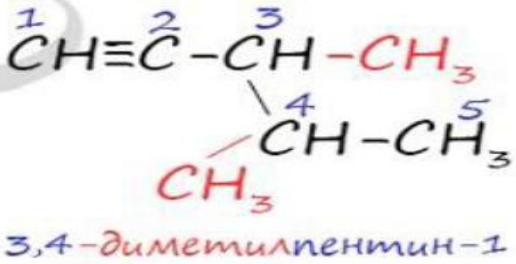
$HC \equiv C - CH_2$ – пропаргил (2-пропинил)





радикал винил
$-CH=CH_2$

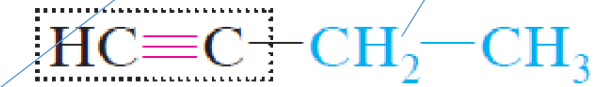




Рационалдық номенклатура



метилацетилен



этилацетилен



диметилацетилен

ИЗОМЕРИЯ

С қаңқасы бойынша (C_5H_8 бастап)

$HC \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3$

$HC \equiv C - CH(CH_3) - CH_3$

≡ байланыстың орны бойынша (C_4H_6)

$HC \equiv C - CH_2 - CH_3$

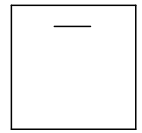
$H_3C - C \equiv C - CH_3$

Классаралық

Алкадиендер және циклоалкен (C_4H_6 бастап)

$HC \equiv C - CH_2 - CH_3$

$H_2C = CH - CH = CH_2$



Алыну жолдары. Табиғи шикізат көздері – көмір, табиғи газ, мұнай. Ацетилен және басқа гомологтарын алу үшін бастапқы зат.

1. **Карбидті әдіс.** Ацетилен өндірісте көп мөлшерде алынады.

$$CaCO_3 \xrightarrow{t} CaO + CO_2\uparrow$$

$$CaO + 3C \xrightarrow{2500^oC} CaC_2 + 2CO$$

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2\uparrow + Ca(OH)_2$$



1862 **ж. Велер** ұсынған және бүгінгі күнге дейін маңызын жоғалтпаған

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow$$



2. Пиролиздік тотықтыру әдісі. Пиролиздік тотықтыру – өнеркәсіптік әдіс.

$$4CH_4 + 4O_2 \xrightarrow{1500^\circ C} CH \equiv CH + CO_2 + CO + 5H_2O + 2H_2$$

Түзілген Н мен CO2 спирт алу үшін қолданылады.
Метанның гомологтарынан ацетилен біршама төменгі температурада алынады:

$$C_2H_6 \xrightarrow{1200^\circ C} CH \equiv CH + 2H_2 \qquad 2C_3H_8 \longrightarrow 3CH \equiv CH + 5H_2$$

Бұл әдісте шикізат ретінде табиғи газ немесе мұнай қолданылады.

3. Тікелей синтез.

Н атмосферасында және электр доғасының температурасында Н мен С тікелей синтездеу (М. Бертло 1860 ж.):

$$2C + H_2 \longrightarrow HC \equiv CH$$

Әдістің практикалық маңызы жоқ. Ацетилен көптеген органикалық қосылыстарды құрғақ айдаған кезде түзіледі.

4. Дегидрогалогендеу. Бөліну реакциясы.

$$H_3C - CHCl - CH_2Cl \xrightarrow[-2HCl]{KOH} H_3C - C \equiv CH$$

Алкендерден алкиндер алу

Көрші С атомында галоген атомы бар **дигалогентуындылар** көбінесе алкенге галогенді қосу арқылы алынады, сондықтан ол алкенді алкинге ауыстыруға мүмкіндік береді.

Вицинальді галоген туындылар

$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3-CHBr-CH_2Br \xrightarrow{KOH} CH_3-C\equiv CH$

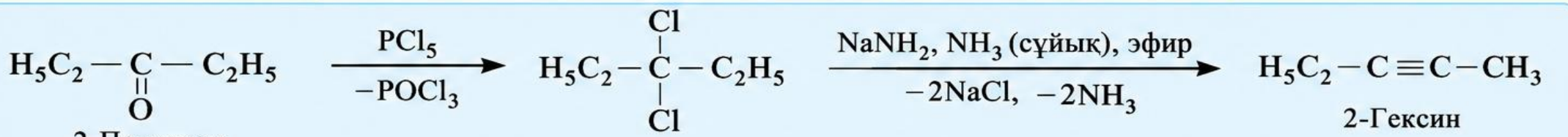
Пропен — 1,2-Дибромпропан — Пропин

$H_2C=CH-C_2H_5 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} H_2C(Br)-CH(Br)-C_2H_5 \xrightarrow[-2NaBr,\ -2NH_3]{2NaNH_2,\ NH_3\ (сұйық)} HC\equiv C-C_2H_5$

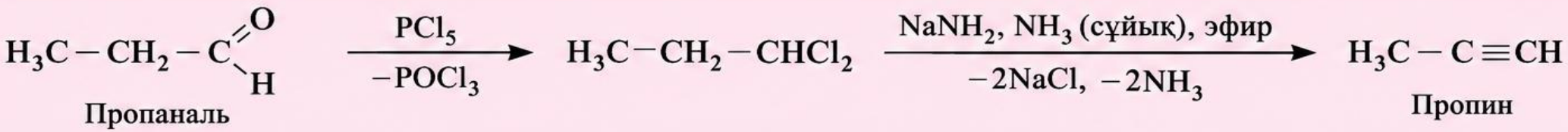
1,2-Дибромбутан — 1-Бутин

$HC\equiv C-C_2H_5 \xrightarrow{KOH,\ спирт,\ T} H_3C-C\equiv C-CH_3$ → ***Изомерлену***

Геминальді галоген туындылар



2-Пентанон — 2-Гексин



Пропаналь — Пропин

5. Ацетилен гомологтарын натрий немесе магний ацетиленидтерінен және алкилгалогенидтерден алуға болады.

$HC \equiv CNa + CH_3I \longrightarrow HC \equiv C - CH_3 + NaI$

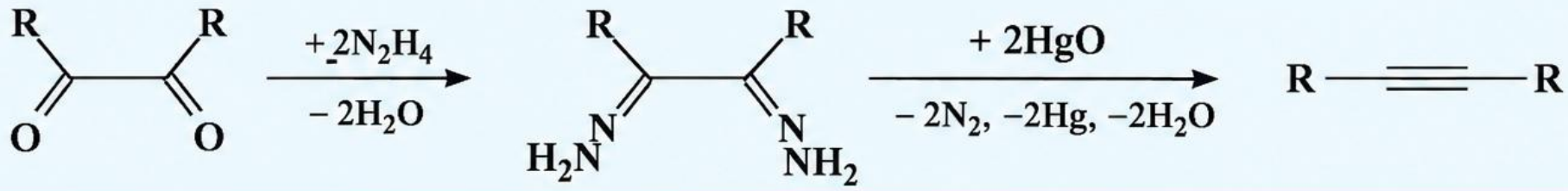
натрий ацетилениді — метилйодид — пропин (метилацетилен)

$HC \equiv CMgBr + C_2H_5Br \longrightarrow HC \equiv C - C_2H_5 + MgBr_2$

магний ацетилениді — этилбромид — бутин-1 (этилацетилен)

Иодид реакциясы → қарапайым алкинді күрделі алкиндерге алмастыруға мүмкіндік береді.

6. Дигидразоплар гидролизі



7. Қаныққпаған карбон қышқылдары тұздарының электролизі

$NaOOCCH=CHCOONa + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + 2CO_2 + 2NaOH + H_2$

1864 ж. Ф.А. Кекуле натрий фумараты және малеатының электролизімен ацетилен алған.

Химиялық қасиеттері

≡ үзілуі арқылы жүреді

қосылу

тотығу

$HC{\equiv}CH$ $pK_a = 25$

$H_2C{=}CH_2$ $pK_a = 44$

CH_3CH_3 $pK_a > 60$

Әлсіз қышқылдық қасиетіне байланысты соңында орналасқан ≡ Н атомын бір валентті металл атомдарына орынбастыруға қабілетті

қосылыс	CH_3COOH	H_2O	C_2H_5OH	$HC{\equiv}CH$	NH_3	$H_2C{=}CH_2$	CH_4
pK_a	5,0	15,7	18,0	25,0	36,0	36,5	40,0

Алкиндердің гидрленуі (каталитикалық, селективті)

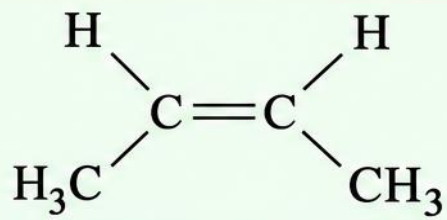
1

$$CH_3-C\equiv C-CH_3 \xrightarrow[Ni,\ t]{H_2} CH_3-CH=CH-CH_3 \xrightarrow[Ni,\ t]{H_2} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$

бутин-2 | *цис*-бутен-2 | бутан

2

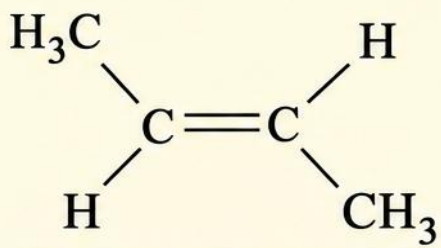
$$CH_3-C\equiv C-CH_3 \xrightarrow{H_2,\ \text{кат. Линдлара}}$$



бутин-2 | *цис*-бутен-2

3

$$CH_3-C\equiv C-CH_3 \xrightarrow[-LiNH_2]{Li,\ NH_3,\ -78\ ^\circ C}$$



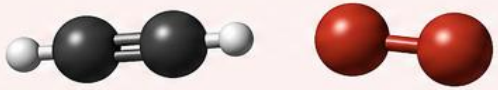
бутин-2 | *транс*-бутен-2

2. Галогендеу

- Алкиндерге галогендердің қосылуы алкендерге қарағанда **баяу** жүреді.
- Реакция барысында *транс*- және *цис*-дигалогеналкендер түзілуі мүмкін.
- Түзілген дигалогеналкендерді бөліп алуға болады, өйткені галогендердің екінші сатысы үлкен қиындықпен жүреді.

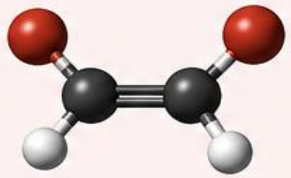
Бромдау (Br_2)

$$HC{\equiv}CH + Br_2 \longrightarrow BrCH{=}CHBr + Br_2 \longrightarrow Br_2CH{-}CHBr_2$$

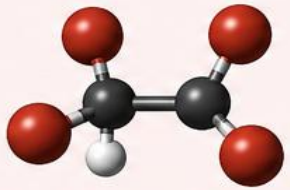


ацетилен

Br_2



1,2-дибромэтилен
(транс/цис)



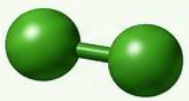
1,1,2,2-тетрабромэтан

Хлорлау (Cl_2)

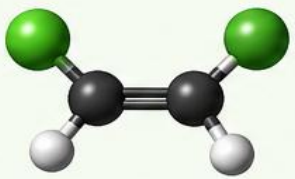
$$HC{\equiv}CH + Cl_2 \longrightarrow ClCH{=}CHCl + Cl_2 \longrightarrow Cl_2CH{-}CHCl_2$$



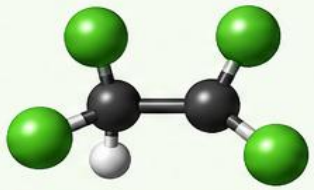
ацетилен



Cl_2



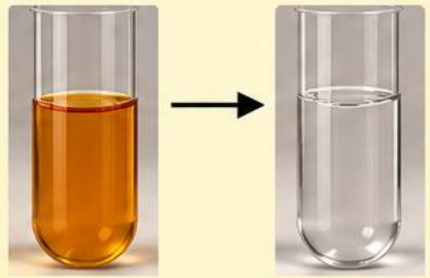
дихлорэтилен



тетрахлорэтан



Бром суымен түссіздену – қанықпаған қосылыстарға сапалық реакция.



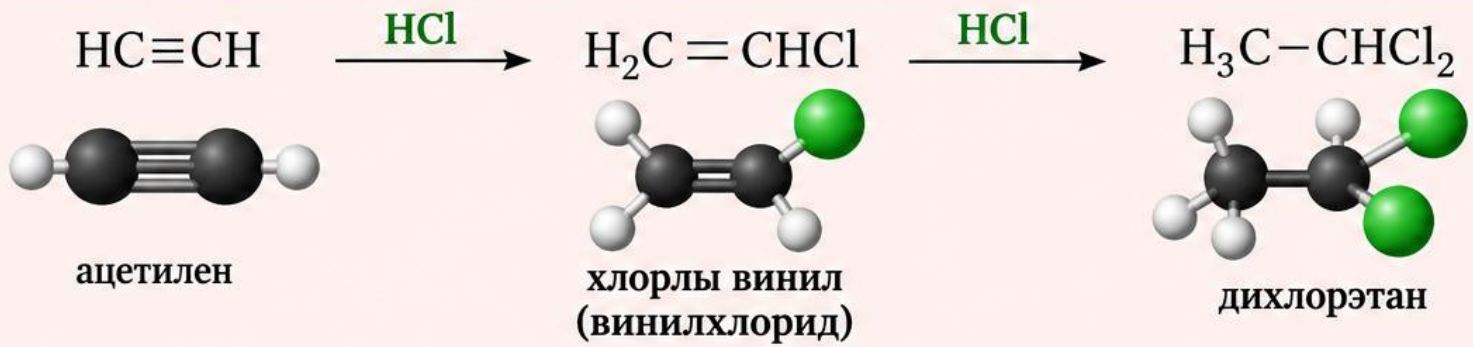
Br_2
(сулы ерітінді)

Реакциядан кейін
(түссіздену)

3. Галогенсутектердің қосылуы

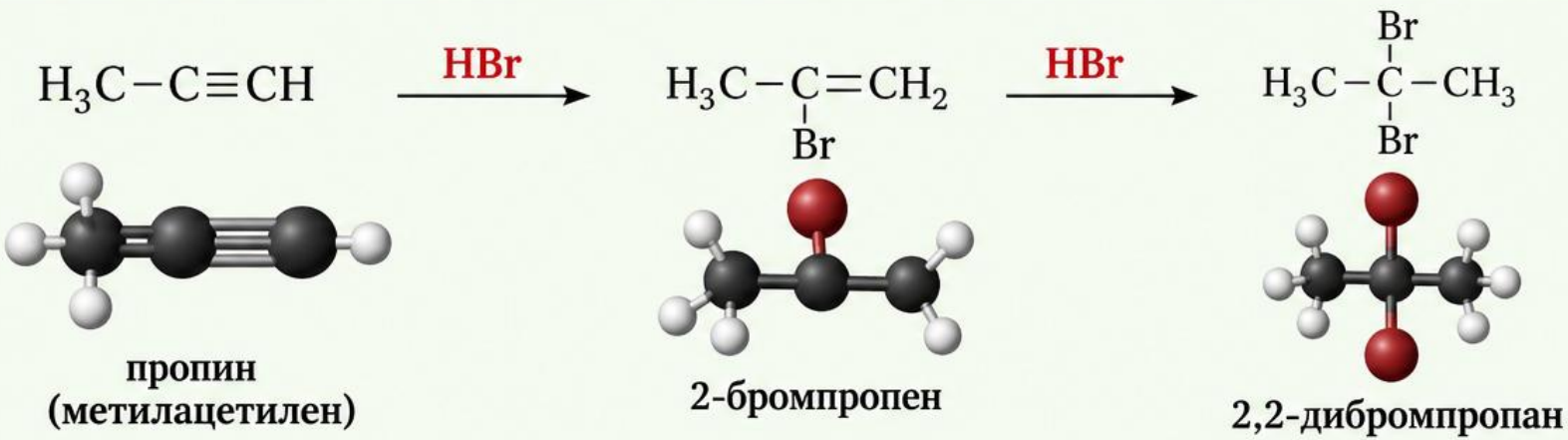
- Реакция **баяу жүреді**. 2π байланыстың Н тарту қабілетінің төмендеуінен болуы мүмкін.
- Галогенсутектердің үш байланысқа қосылуы CH_2Cl_2, $HgCl_2$ катализаторларының қатысында жылдамдатады.
- Бұл жағдайда моногалогеналкендердің және дигалогеналкандардың қоспасы түзіледі:

Ацетиленге HCl қосылуы



Ескерту:
Галогенсутектердің үш байланысқа қосылуы CH_2Cl_2, $HgCl_2$ катализаторларының қатысында жылдамдатады.

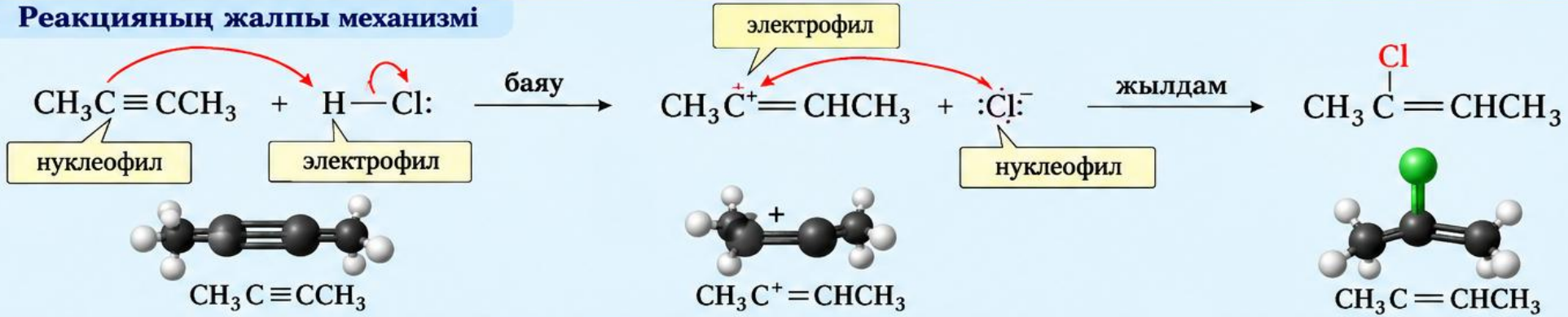
Алкилацетилендерге галогенсутектердің қосылуы (*Марковников ережесі бойынша*)



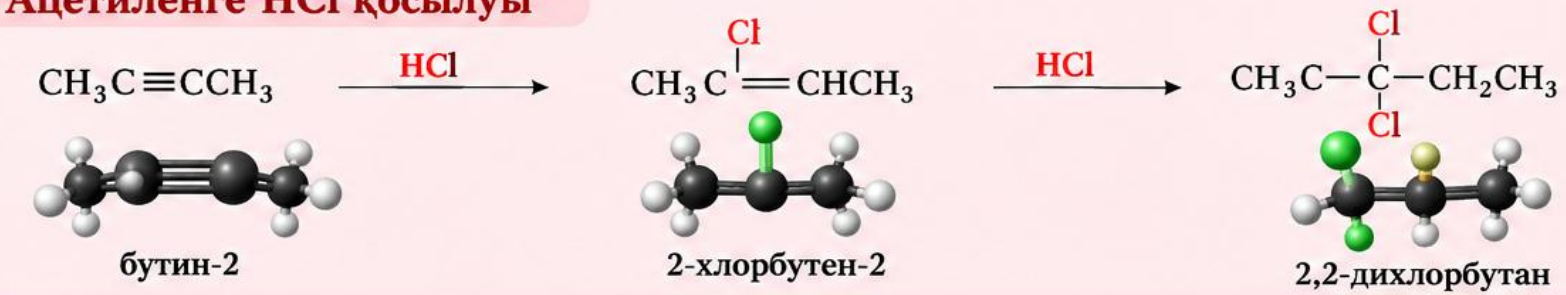
Марковников ережесі:
Галогенсутек қосылғанда сутегі көп сутегі бар көміртек атомына, ал галоген аз сутегі бар көміртек атомына қосылады.

Галогенсутектердің қосылу механизмі

1. Реакцияның жалпы механизмі



2. Ацетиленге HCl қосылуы

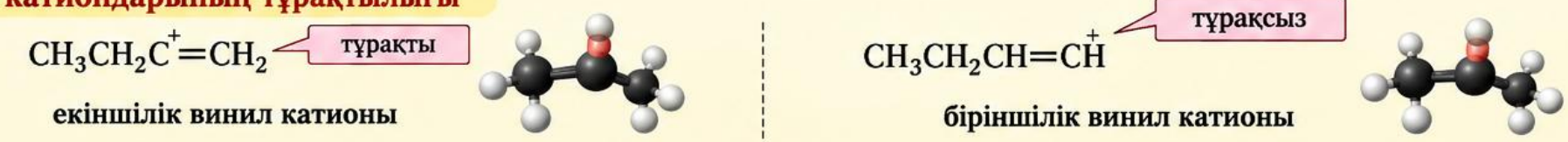


Екінші электрофильді қосу реакциясы

3. Бутин-1-ге HBr қосылуы



4. Винил катиондарының тұрақтылығы



4. Гидратация

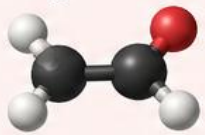
- Ацетилен H^+ ортада, $HgSO_4$ қатысында суды қосып алып, сірке альдегидін түзеді (*Кучеров реакциясы*).
- Аралық қосылыс – винил спирті.
- *М. Эльтеков* ережесі бойынша қос байланыстың маңайындағы OH тобы тұрақсыз, сондықтан ол қайта топтасып тұрақты қосылысқа айналады.

Ацетиленнің гидратациясы

$$HC \equiv CH \xrightarrow[Hg^{2+},\ H_2SO_4]{H_2O} CH_3 - CHO$$



ацетилен



сірке альдегиді



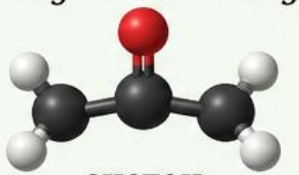
Кучеров реакциясы – алкиндердің H^+ ортада $HgSO_4$ қатысында суды қосып алуы.

Пропиннің гидратациясы

$$CH_3 - C \equiv CH \xrightarrow[Hg^{2+},\ H_2SO_4]{H_2O} CH_3 - CO - CH_3$$



пропин
(метилацетилен)



ацетон
(пропанон)



Аралық қосылыс – винил спирті, бірақ ол тұрақсыз, тез кето-формаға айналады.

Эльтеков ережесі

Қос байланыс жанындағы OH тобы CO тобына тез айналады.

$$CH_2 = CH - OH \rightleftharpoons CH_3 - CHO$$

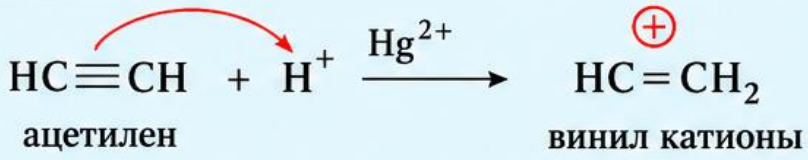
винил спирті
(тұрақсыз)

альдегид
(тұрақты)

Кучеров реакциясының механизмі

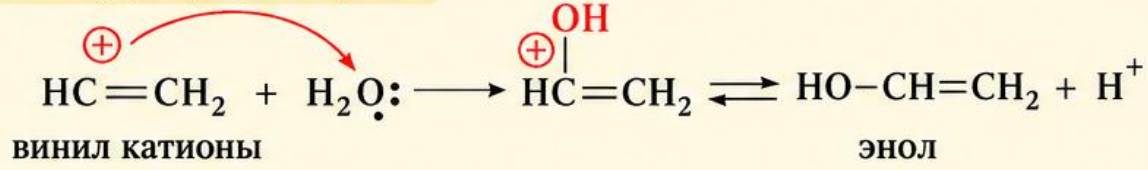
Кучеров реакциясы – сірке қышқылы, этил спирті және басқа да органикалық синтез өнімдерін алу үшін кеңінен қолданылады.

1. Протондану



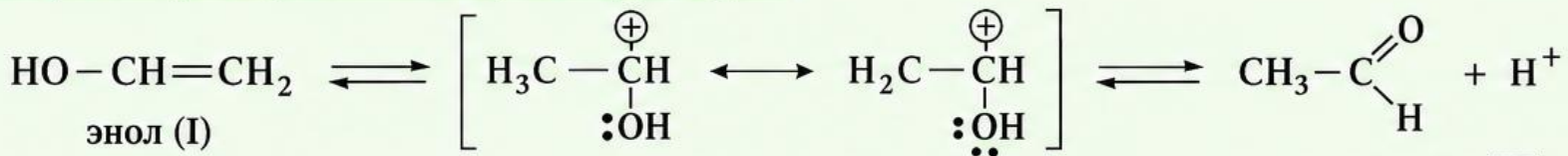
ацетилен — винил катионы

2. Судың қосылуы



винил катионы — энол

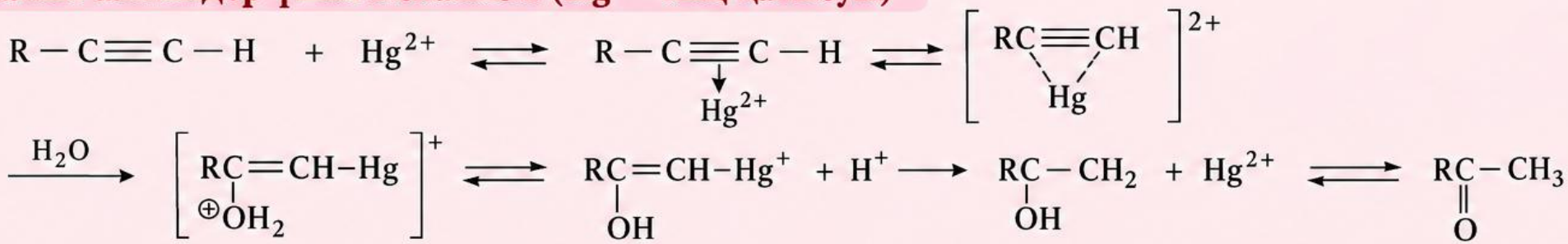
3. Таутомерия (энол → ацетальдегид)



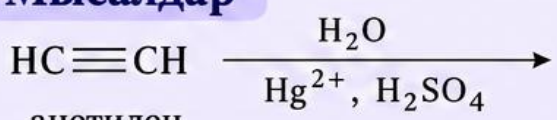
энол (I) — тұрақты катион (II) — ацетальдегид (III)

Энол пішіні тұрақсыз және ол тез ацетальдегидке (кето-пішінге) айналады (кето-енолды таутомерия).

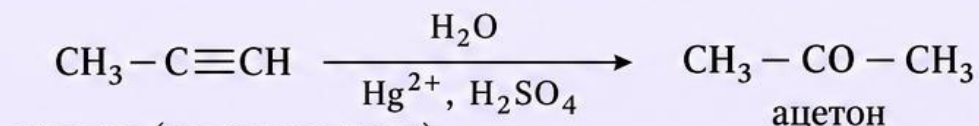
4. Жалпы алкиндер үшін механизм (Hg^{2+}-тың қатысуы)



5. Мысалдар



ацетилен — ацетальдегид (сірке альдегиді)



пропин (метилацетилен) — ацетон (кетон)

7. Полимерлену.

Ацетиленді көмірсутектер катализатор қатысында полимерленуге қабілетті және реакция жағдайына байланысты әр түрлі өнімдер түзіледі.

1). Ацетилен суы бір хлорлы мыс пен хлорлы аммоний қатысында димерленеді (димеризация):

$$HC \equiv CH + HC \equiv CH \xrightarrow{Cu_2Cl_2} H_2C = CH - C \equiv CH$$

винилацетилен

Винилацетиленнің реакциялық қабілеті жоғары, ол HCl-мен синтетикалық қаучук синтезіне қолданылатын хлоропрен түзеді:

$$H_2C = CH - C \equiv CH + HCl \longrightarrow H_2C = CH - CCl = CH_2$$

хлоропрен

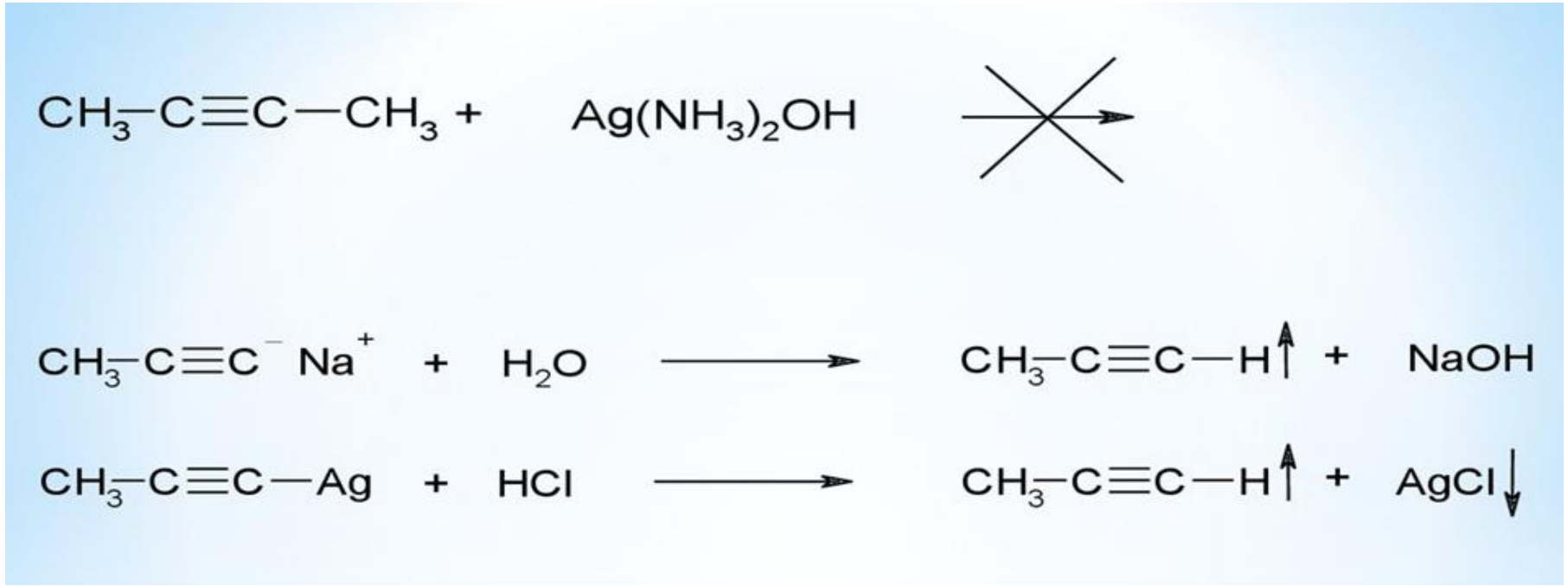
2). Активтелген көмір қатысында қыздырса бензол түзеді (тримеризация) Р.Д. Зелинский реакциясы:

$$3RC \equiv CH \xrightarrow[t]{[C]}$$



$$CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH \xrightarrow{NaNH_2} CH_3CH_2CH_2C{\equiv}C\text{-}NH_2 \xrightarrow{CH_3CH_2Br} CH_3CH_2CH_2C{\equiv}C\text{-}CH_2CH_3$$

пентин-1 **гептин-3**



$$R\text{-}C{\equiv}C\text{-}H + [Cu(NH_3)_2]Cl \rightarrow R\text{-}C{\equiv}C\text{-}Cu\downarrow + NH_4Cl + NH_3$$

Қызыл тұнба

$$R\text{-}C{\equiv}CH + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow R\text{-}C{\equiv}C\text{-}Ag\downarrow + 2NH_3 + H_2O$$

Ақ-сұр тұнба

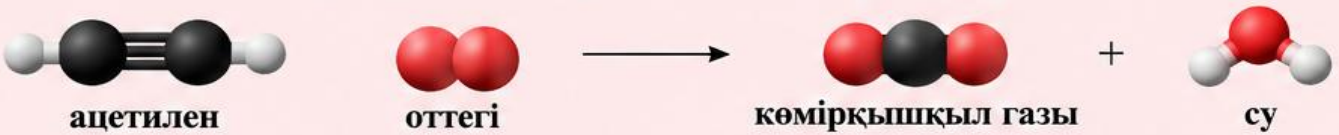
Сапалық реакция

10. Тотығу

Алкиндер тотығу реакциясында сәйкес карбон қышқылдарын береді. Тотықтырғыштар ретінде калий перманганаты, озон және т.б. қолданылады.

1. Алкиндердің жануы (ауаның артық O_2 мөлшерінде)

$$2HC \equiv CH + 5O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 2H_2O$$



Алкиндер ауадағы оттегінің артық мөлшерінде жанып, көмірқышқыл газы (CO_2) және су (H_2O) түзеді.

2. Калий перманганатымен тотығу (су қатысында)

$$CH_3 - C \equiv C - CH_3 + O + H_2O \xrightarrow{KMnO_4} 2CH_3COOH$$



Калий перманганатының қатысында алкиндер тотығып, сәйкес карбон қышқылдарын түзеді.

3. Қышқылдық ортада қыздырғанда

$$5CH_3CH_2C \equiv CCH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3CH_2COOH + 5CH_3COOH + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O$$



Қышқылдық ортада қыздырғанда алкиндер тотығып, бірнеше карбон қышқылдарын береді.

4. Байланыс тізбектің шетінде болса – CO_2 түзіледі

$$5CH_3C \equiv CH + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 \rightarrow 5CO_2 + 5CH_3COOH + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 12H_2O$$



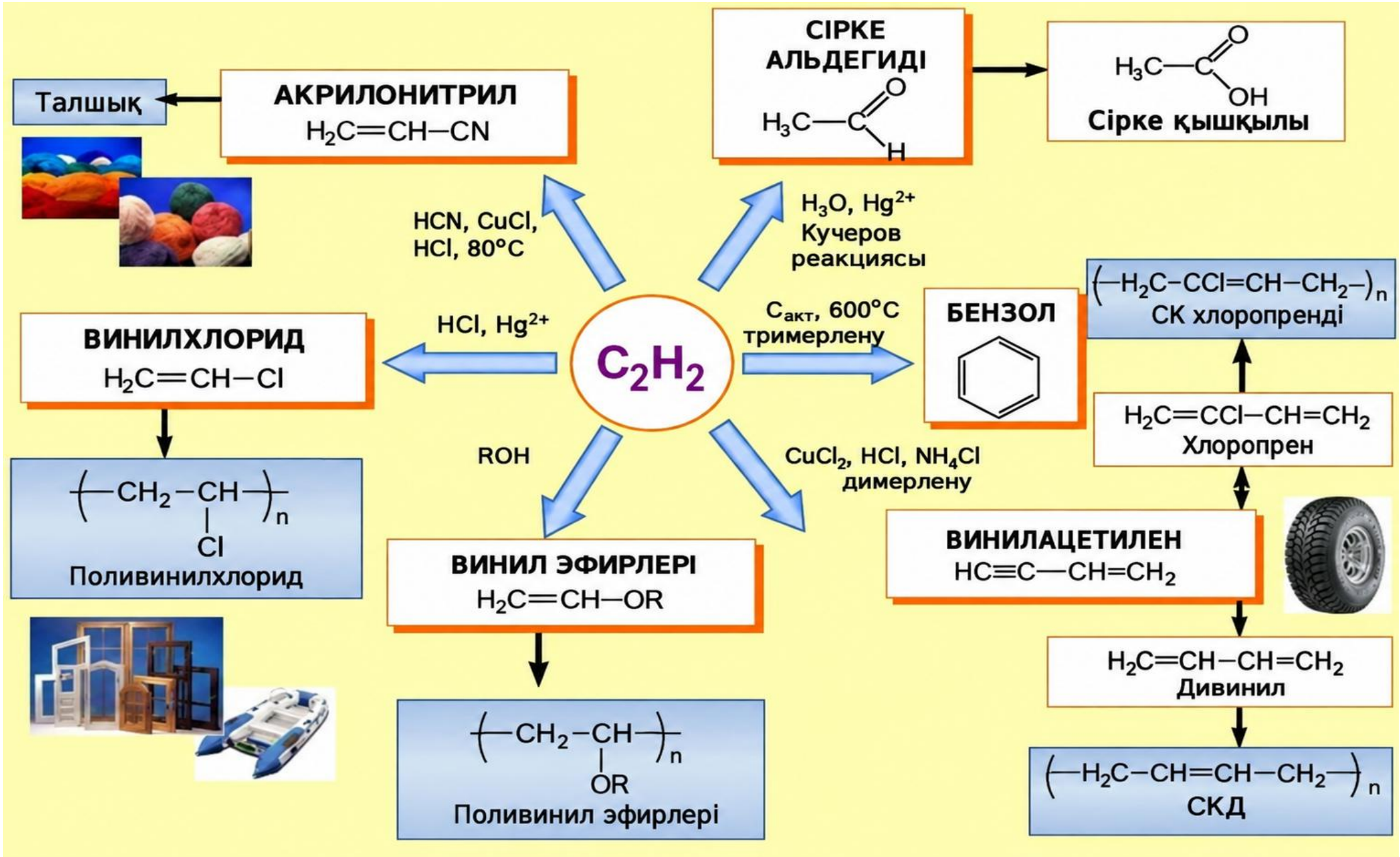
5. Бейтарап әлсіз сілтілік ортада ($KMnO_4$)

$$3CH \equiv CH + 8KMnO_4 \rightarrow 3KOOC - COOK + 8MnO_2 + 2KOH + 2H_2O$$



Бейтарап, әлсіз сілтілік ортада $KMnO_4$ әсерінен қымқызқыл түздары (оксалаттар) түзіледі.

Сапалық реакция


Талшық
АКРИЛОНИТРИЛ
$H_2C{=}CH{-}CN$
HCN, CuCl,
HCl, 80°C
СІРКЕ АЛЬДЕГИДІ
$H_3C{-}C(=O){-}H$
H_3O, Hg^{2+}
Кучеров реакциясы
$H_3C{-}C(=O){-}OH$
Сірке қышқылы
ВИНИЛХЛОРИД
$H_2C{=}CH{-}Cl$
HCl, Hg^{2+}
C_2H_2
$C_{акт}$, 600°C
тримерлену
БЕНЗОЛ
$(-H_2C{-}CCl{=}CH{-}CH_2{-})_n$
СК хлоропренді
$H_2C{=}CCl{-}CH{=}CH_2$
Хлоропрен
$(-CH_2{-}CH(Cl){-})_n$
Поливинилхлорид
ROH
$CuCl_2$, HCl, NH_4Cl
димерлену
ВИНИЛАЦЕТИЛЕН
$HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$
ВИНИЛ ЭФИРЛЕРІ
$H_2C{=}CH{-}OR$
$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$
Дивинил
$(-CH_2{-}CH(OR){-})_n$
Поливинил эфирлері
$(-H_2C{-}CH{=}CH{-}CH_2{-})_n$
СКД