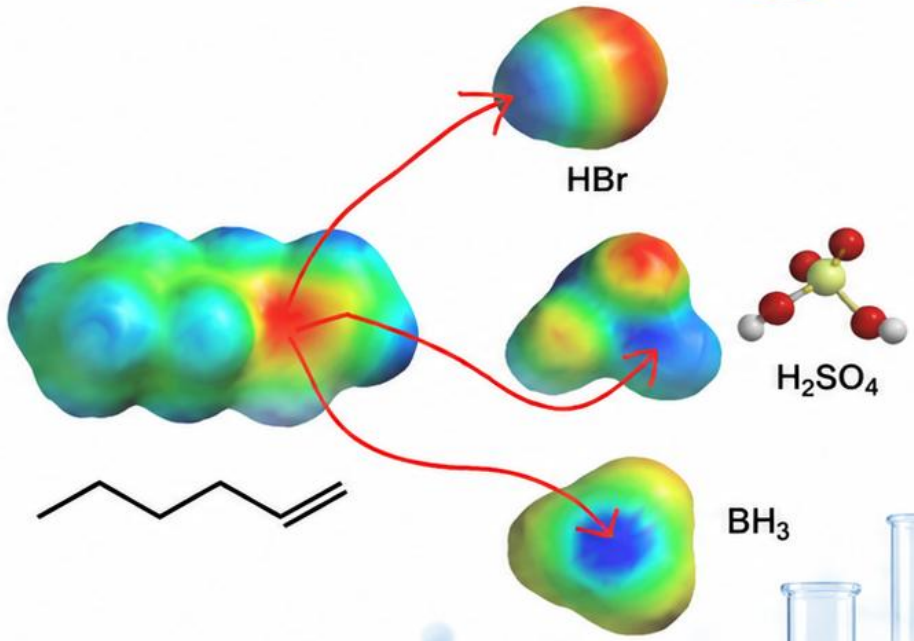
ҚАНЫҚПАҒАН ЭТИЛЕНДІ КӨМІРСУТЕКТЕР. АЛКЕНДЕР.



3-дәріс

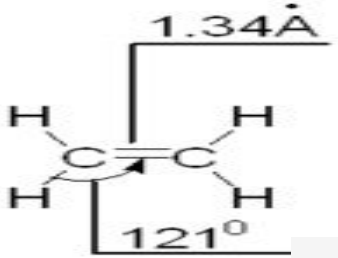
Дәріскер: х.ғ.к., доцент Бажықова К.Б.

Олефиндер
Алкендер

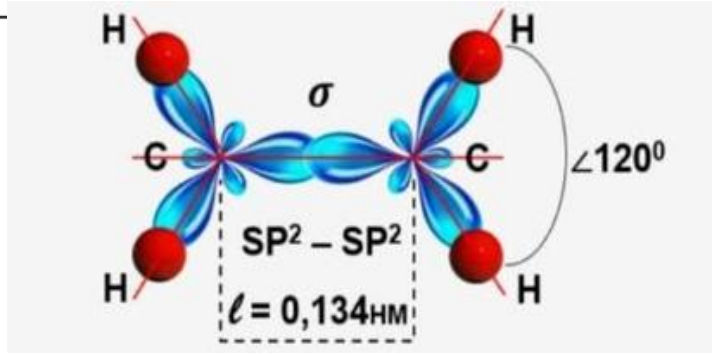
C_nH_{2n} C = C

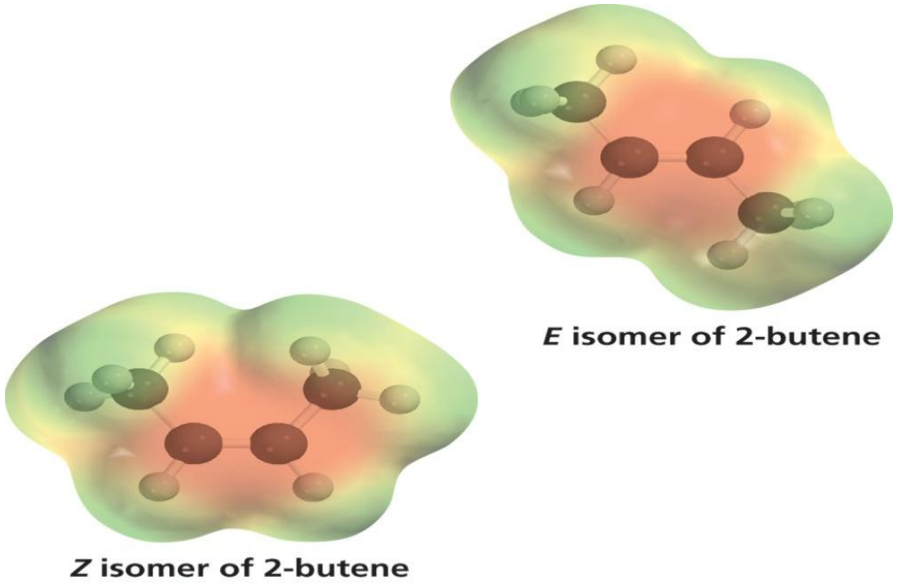
sp^2-гибридтену

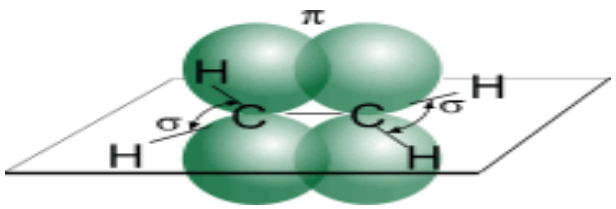
120°

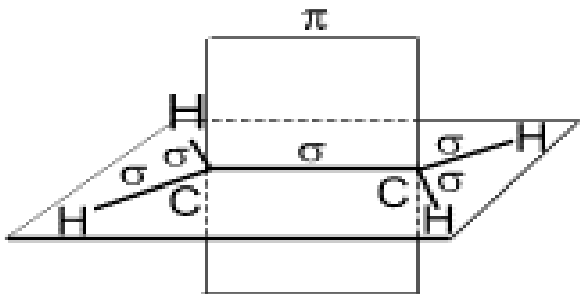


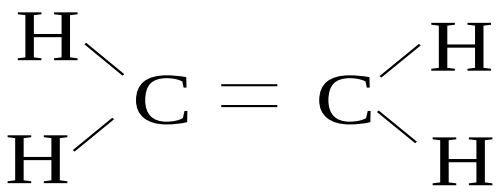
(σ + π)











https://youtu.be/PeVlccZExIs

Этилен молекуласының құрылысы

Алкендер номенклатурасы

Қосылыс	**Номенклатура**		
	халықаралық	*рационалдық*	*тривиалдық*
$H_2C = CH_2$	этен	этилен	этилен
$H_2C=CH-CH_3$	пропен	метилэтилен	пропилен
$\overset{1}{H_2C}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH_3}$	бутен-1	этилэтилен	бутилен
$\overset{1}{H_3C}-\overset{2}{CH}=\overset{3}{CH}-\overset{4}{CH_3}$	бутен-2	симметриялы диметилэтилен	псевдобутилен
$H_2C=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}-CH_3$	2-метилпропен-1	симметриясыз диметилэтилен	изобутилен

ИЗОМЕРИЯСЫ

Құрылымдық

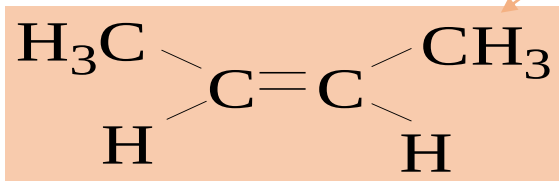
Геометриялық

C_4H_8

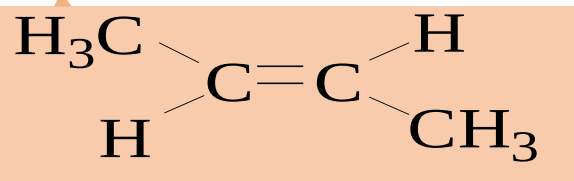
1 2 3 4
$H_2C=CH-CH_2-CH_3$

$H_2C=C(CH_3)-CH_3$

1 2 3 4
$H_3C-CH=CH-CH_3$



цис- 2-бутен



транс- 2-бутен

(C_5H_{10})

$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_3$

пентен-1

$CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH_3$

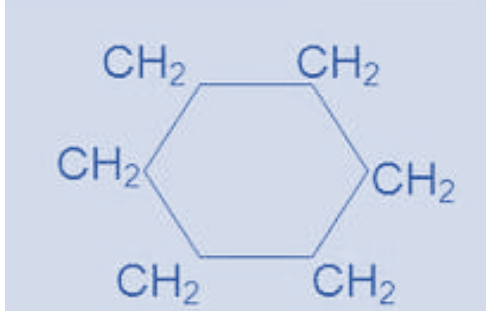
пентен-2

Классаралық изомерия

1 2 3 4 5 6
$CH_2= CH - CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

Гексен -1

C_6H_{12}



Синтездеу жолдары

Алкандармен салыстырғанда алкендер табиғатта аз және кейбір мұнайдың құрамында кездеседі.

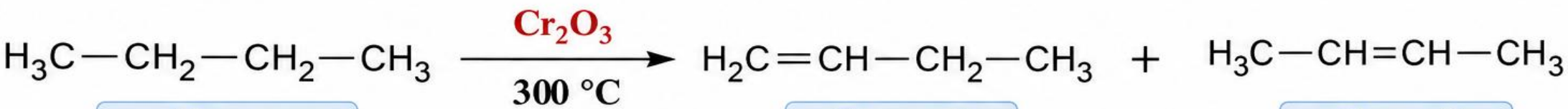
Мұнайдың құрамында көп болады. Таза күйінде мұнайдан құрамы C_6H_{12}- ден $C_{13}H_{26}$- ға дейінгі алкендер бөлініп алынады.

1. Техникалық әдіс

Техникада **С1–4** мүшесі мұнай крекингісінен алынатын өнімдердің газ тәріздес бөліктерін қысыммен немесе төменгі температурада айдау арқылы және кокс газдарынан **(этилен, пропилен)** алынады.

Өнеркәсіпте алкендерді көп мөлшерде алу үшін алкандарды **дегидрогендеу** кеңірек қолданылады.

Мысалы: бутанның дегидрогендеуі



Бутан (C_4H_{10})

Бутен-1 (C_4H_8)

Бутен-2 (C_4H_8)

2. Алкендерді Зертханалық жағдайда алудың кең тараған жолдары спирттерді дегидратациялау (суды бөлу) әдісі.

1 Этил спиртінен этилен алу (170 °C, H_2SO_4)

$$\underset{\text{этанол}}{C_2H_5OH} \xrightarrow[H_2SO_4]{170\ ^\circ C} \underset{\text{этилгидросульфат}}{CH_3CH_2OSO_3H} \longrightarrow \underset{\text{этилен}}{CH_2{=}CH_2} + H_2SO_4$$

2 Этил спиртінен этилен алу (400 °C, Al_2O_3)

$$\underset{\text{этанол}}{C_2H_5OH} \xrightarrow[Al_2O_3]{400\ ^\circ C} \underset{\text{этилен}}{CH_2-CH_2} + H_2O$$

Катализатор – H_2SO_4, H_3PO_4, P_2O_5, Al_2O_3 және т.б.

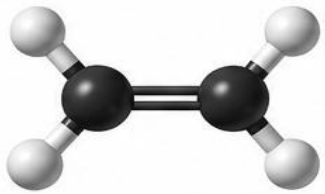
Спирт құрамынан судың бөлінуі спирт табиғатына, құрамына байланысты. Екіншілік, әсіресе үшіншілік спирттер оңай дегидратацияланады.

$$\underset{\substack{\text{бутанол-2}\\ \text{(екіншілік спирт)}}}{CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3} \xrightarrow[\text{кат}]{t^\circ,\ ^\circ C} \underset{\text{бутен-2}}{CH_3-CH=CH-CH_3} + H_2O$$

Судың бөліну реті көп жағдайда ***Зайцев ережесі*** бойынша анықталады: су түзілген кезде аз гидрогенирленген көрші С атомынан Н оңай бөлінеді және ол қозғалғыш болады.

Физикалық қасиеттері

Тура тізбекті алкендер өздерінің тармақты тізбекті изомерлеріне қарағанда жоғары температурада қайнайды. ***Қос байланыстың*** молекула ортасына қарай жылжуы қосылыстың қайнау және балқу температурасын жоғарылатады.

$C_2 – C_4$	$C_5 – C_{17}$	C_{18} – ден жоғары
газдар	сұйық	қатты заттар
		
Этилен (C_2H_4)	Гексен (C_6H_{12})	Октодецен ($C_{18}H_{36}$)

Суда ерігіштігі

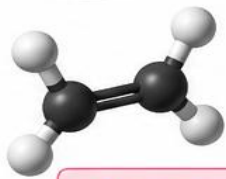
Нашар, бірақ сәйкес алкандарға қарағанда біршама жақсы ериді.



Суда нашар ериді

Тығыздықтары

$\rho < 1$, бірақ олар сәйкес алкандардан ауыр келеді.
Гомологтық қатар алкендер бойынша тығыздықтары артады.



$\rho \uparrow$

Гомологтық қатар бойынша артады

АЛКЕНДЕРДІҢ ҚАСИЕТТЕРІ

Сызықты полимерлену

қосылу

полимерлену

1. + H2 гидрлеу
2. + Br2 галогендеу
3. + HCI гидрогалогендеу
4. + H2O гидратация

орынбасу

1. + O2 жану
2. + O + H2O
3. + O (Ag)

Реакциялық қабілеттілігі σ- және π-байланыстармен анықталады.

Алкендерге қосылу, тотығу, полимерлену реакциялары тән.

Қосылу реакциясының жылдамдығы қосылушы атомдардың және қос байланыс маңайындағы орынбасушылардың табиғатымен анықталады.

Көбінесе қос байланыспен салыстырғанда α-С Н атомы орынбасуға қозғалғыш болады.

Қосылу реакциясында = байланыс электрондонорлық қасиет көрсетеді.

Сондықтан алкендерге электрофильді қосылу реакциясы (A_E) тән.

1. Гидрлеу. Алкендерге сутектің қосылуы катализатордың (Pd, Pt, Ni) қатысында жеңіл жүреді.

$$H_2C = CH_2 + H_2 \xrightarrow{\text{кат}} H_3C - CH_3$$

Қос байланыста орынбасушылар аз болса, соғұрлым алкендер жеңіл адсорбцияланып, гидрлеу реакциясы тез жүреді (*С.В. Лебедев ережесі*).

Қосылу реакциясында, қос байланыс электродонорлық қасиет көрсетеді. Сондықтан алкендерге электрофильді қосылу реакциясы (A_E) тән.



Алкендердің галогендермен қосылуы

- Реакция жылдамдығы алкеннің құрылысына және галогеннің табигатына тәуелді.
- F_2 – қосылыс, Cl_2, Br_2 – белсенді, I_2 – әдетте әрекеттеспейді.
- Қосылу реакциясы радикалдық немесе иондық механизммен жүреді.
- Оринбасушылар көбейген сайын реакция жеңілдейді (радикалдардың тұрақтылығы артады).

Жалпы теңдеу

$$\underset{\text{алкен}}{CH_2=CH_2} + X_2 \longrightarrow CH_2X-CH_2X \quad (X = F, Cl, Br, I)$$

Мысал (бром қосылуы)

$$\underset{\text{пропен}}{CH_3-CH=CH_2} + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{1,2-дибромпропан}}{CH_3-CHBr-CH_2Br}$$

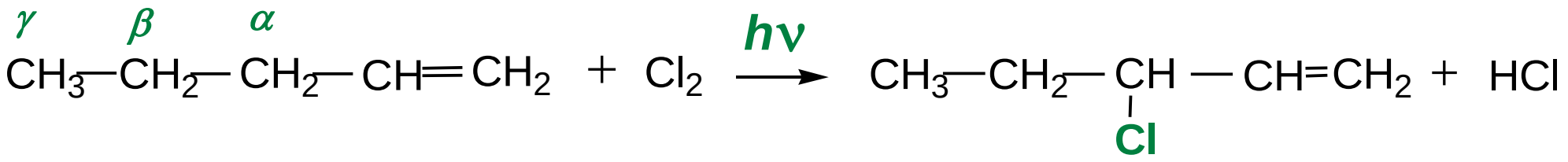
Радикалдық механизм (мысал: пропенге Br_2 қосылуы)

$$\underset{\text{пропен}}{CH_3-HC=CH_2} + Br^{\bullet} \longrightarrow \begin{cases} CH_3-C^{\bullet}H-CH_2Br & (A) \\ CH_3-CHBr-\dot{C}H_2 & (B) \end{cases}$$

Br_2 (жарық) $\longrightarrow 2Br^{\bullet}$

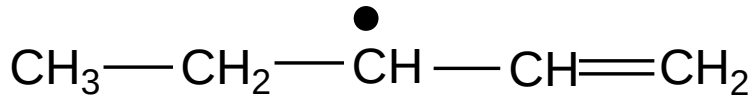
Бром радикалы алкенге қосылып, тұрақты радикал түзеді.

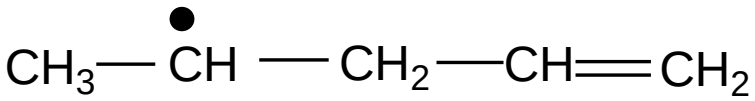
Қорытынды: галогендер алкендерге қосылып, диалогеналкандар түзеді; реакция радикалдық және иондық механизм бойынша жүреді, орынбасушылар реакцияны жеңілдетеді.

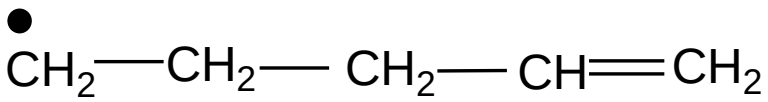


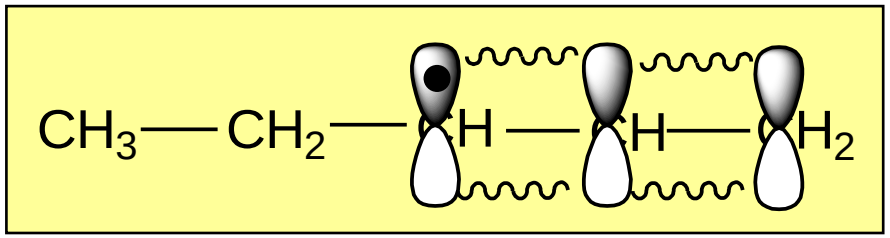
Львов
Михаил Дмитриевич
(1848–1899)

(Львов реакциясы) **S_R**









Аллил типті радикал

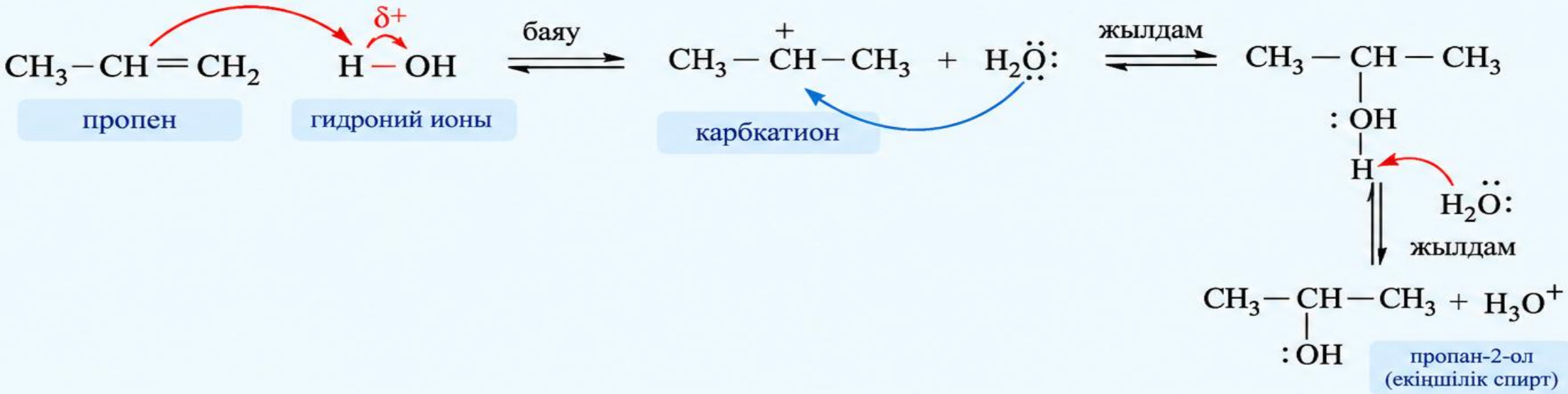
Алкендердің гидратациясы (қосылу механизмі)

1 Катализатордың протондалуы

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$

H_2SO_4 суға қосылып, H_3O^+ (H^+) түзеді.

2 Электрофильді қосылу және спирттің түзілуі



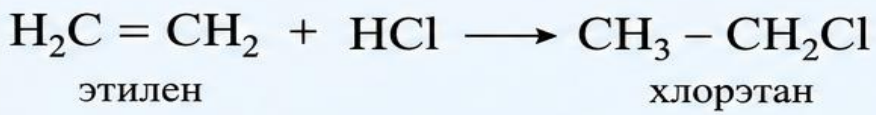
3 Қорытынды

- H^+ сутегі атомының саны көп көміртегіне қосылады;
- карбкатионға қосылып протондалған спирт түзіледі;
- су (не әлсіз негіз) артық протонды жұлып, спирт түзеді;
- қосылу реакциясының соңғы өнімі спирт, регенирленген қышқыл катализатор реакциялық қоспаға қайта түседі.

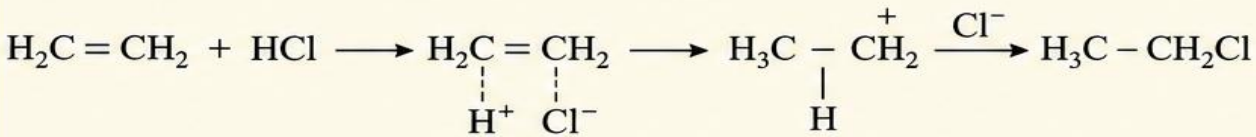
3. Гидрогалогендеу

- Алкендер галогенсутектерді (**HCl, HBr, HI**) қосып алады.
- **HF** кей жағдайларда алкендерді полимерлей отырып қосылады (әсіресе ылғал болғанда).

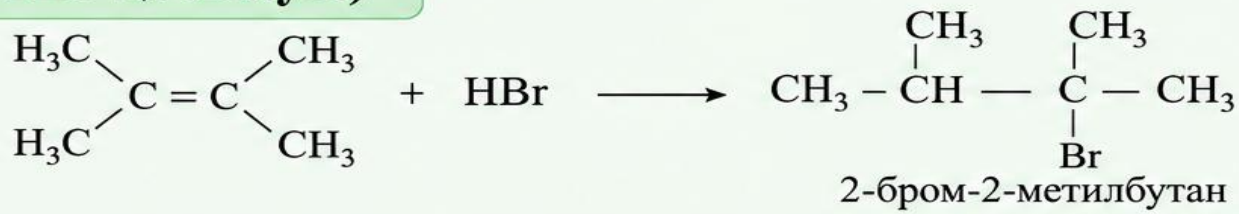
1. Жалпы реакция



2. Электрофильді механизм



3. Мысал (HBr қосылуы)

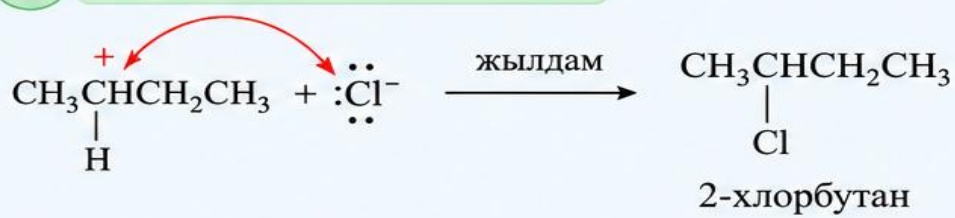


4. Реакция механизмі (екі кезең)

1 Электрофильдің қосылуы



2 Нуклеофильдің қосылуы



ХАРАШ ЭФФЕКТІСІ

Галогенсутектердің этиленді көмірсутектерге асқық тотықтар (пероксидтер) қатысында қосылуы ***Марковников ережесіне қарсы*** бағытта жүреді. Себебі – бос радикалдық механизм.

Пероксидтердің әсері

$$HO-OH \longrightarrow 2HO^{\cdot}$$

$$HO^{\cdot} + HBr \longrightarrow H_2O + Br^{\cdot}$$

Неліктен Марковников ережесіне қарсы?

- Реакция бос радикалдық механизм бойынша жүреді.
- Бірінші (1) өнім көп мөлшерде түзіледі, себебі бос электрон 5С–Н байланысының σ-электрон-дарымен қосарланған (тұрақты радикал).

Галогенсутектің алкенге қосылуы (HBr)

$$Br^{\cdot} + CH_2=CH-CH_3 \longrightarrow CH_2Br-CH-CH_3 \quad (1)$$

пропен

1-бромпропан
(негізгі өнім, көп мөлшерде)

$$CH_2-CHBr-CH_3 \quad (2)$$

2-бромпропан
(аз мөлшерде)

Тізбектің жалғасуы

$$CH_2Br-CH-CH_3 + HBr \longrightarrow CH_2Br-CH_2-CH_3 + Br^{\cdot}$$

1-бромпропан — 1,1-дибромпропан

Қорытынды: Пероксидтер (ROOR) қатысында HBr алкенге Марковников ережесіне қарсы бағытта қосылады (Хараш эффектісі).

4 Гипогалогендеу

Алкендерге гипогалогенидті қышқылдар мен олардың эфирлерінің қосылуы *Марковников ережесі* бойынша жүреді. Электртерістігі ОН аз гидрогенизирленген С атомына қарай бағытталады.

$$CH_3 - CH_2{=}CH_2 + HOCl \longrightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_2Cl$$

пропен — гипохлорлы қышқыл — 1-хлорпропан-2-ол

Марковников ережесі: Электртерістігі аз гидрогенизирленген көміртек атомына бағытталады.

5 Гидратация

Алкендерге судың қосылуы H_2SO_4, $ZnCl_2$ және т.б. катализаторлардың қатысуы арқылы спирттер түзе жүреді.

$$H_2C{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3 - CH_2OSO_3H \xrightarrow{H_2O} CH_3 - CH_2OH + H_3SO_4$$

этилсутек-сульфат — этанол

Пропеннің гидратациясы:

$$CH_3CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH_2}}$$

пропан-2-ол (изопропил спирті)

Жалпы: Алкендерге судың қосылуы қышқыл катализаторлар қатысында жүреді, Марковников ережесіне бағынады.

Қорытынды: Гипогалогендеу және гидратация – алкендердің қосылу реакциялары, олар Марковников ережесі бойынша жүреді және сәйкесінше галогенгидриндер мен спирттер түзеді.

6. Тотығу. Алкендердің тотығу реакциялары

Алкендер алкандармен салыстырғанда тотықтырғыштардың әсеріне тұрақсыз.
Тотығу нәтижесінде әр түрлі өнімдер түзіледі.

1 Жануы (толық тотығу)

Алкендер ауада жанғанда CO_2 және H_2O түзіледі:

$$H_2C = CH_2 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

Шарттары:
Оттегі, жану.

2 Этилен тотығуы (эпоксид түзілуі)

Этилендегі оттегінің күміс (Ag) катализаторы қатысында тотығуы:

$$2H_2C = CH_2 + O_2 \xrightarrow[Ag]{350°C} 2\,H_2C-CH_2\ (\text{O})$$

Өнім:
Этилен оксиді (оксіран).

3 Жұмсақ тотығу (сілтілі $KMnO_4$ ерітіндісі)

Сілтілі $KMnO_4$ ерітіндісімен этилен тотығып, этиленгликоль (гликоль) түзіледі:

$$H_2C = CH_2 \xrightarrow[O + H_2O]{KMnO_4} HOCH_2 - CH_2OH$$

Өнім:
Этиленгликоль (этандиол-1,2).

4 Қатты тотығу (қыздыру арқылы)

Егер реакцияны қыздыру арқылы жүргізсе, қос байланыс үзіліп, толық тотығу жүреді:

$$CH_2 = CH_2 + KMnO_4 \xrightarrow{t°C} 2CO_2 + 4MnO_2 + 4KOH$$

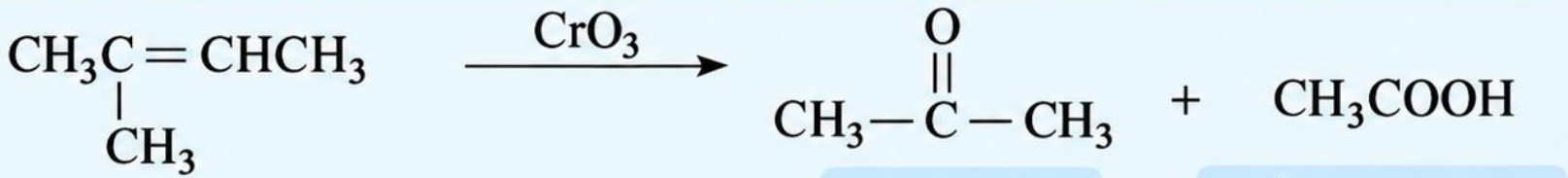
Өнімдер:
Көмірқышқыл газы, MnO_2, KOH.

Қорытынды: Алкендер тотықтырғыштарға тұрақсыз, тотықтыру жағдайына байланысты оксидтер, гликольдер немесе толық тотығу өнімдері түзіледі.

Алкендердің күшті тотықтырғыштармен тотығуы және эпоксидтер түзілуі

Күшті тотықтырғыштармен әсер етсе (**$KMnO_4$** қышқыл ерітіндісі, хромды қоспа) алкен молекуласы қос байланыс бойынша ыдырап кетон және қышқыл түзеді:

1



ацетон — сірке қышқылы

2



сірке қышқылы — пропион қышқылы

Бұл реакция алкендердің құрылысын анықтауда кеңінен қолданылады.

Алкендер асқын қышқылдар қатысында тотықса эпоксидтер түзеді.

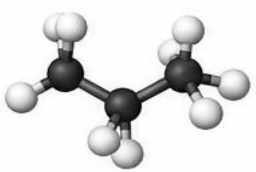


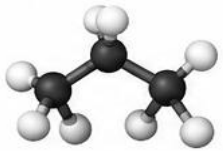
7. Алкилдеу

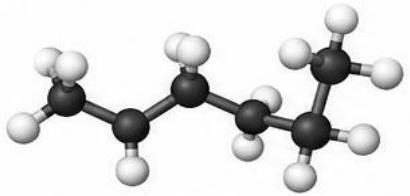
Қосу реакцияларының ішінде С тізбегінің ұзаруы арқылы жүретін процесс ерекше орын алады.

$$(CH_3)_2C=CH_2 \quad + \quad (CH_3)_3CH \xrightarrow{H_3PO_4} (CH_3)_2CH-CH_2-C(CH_3)_3$$

изобутен — изобутан — изооктан







Маңызы:
Алкилдеу арқылы тармақты құрылысты октан саны жоғары двигатель жағармайлары алынады.

8. Оксосинтез

Алкендер жоғары қысымда және температурада Co катализаторы қатысында H_2 мен CO қосып алып, альдегидтер түзеді.

$$H_2C=CH_2 \quad + \quad CO \quad + \quad H_2 \xrightarrow[100–200\ атм]{k,\ 100–150°C} CH_3-CH_2-CHO$$

этилен — пропаналь (альдегид)

Катализатор:
Co (кобальт)

Қолданылуы:
Өнеркәсіпте альдегидтер және біріншілік спирттер алу үшін кеңінен қолданылады.

Қорытынды: Алкилдеу – тармақты жоғары октанды жанармайлар алу әдісі.
Оксосинтез – альдегидтер мен біріншілік спирттер алу үшін маңызды өнеркәсіптік процесс.

9. Полимерлену. Қазіргі алкендердің түрөзгеріс техникасындағы маңызды реакциялардың бірі – А.М. Бутлеровтың ашқан полимерлену реакциясы.

$$n\,H_2C{=}CH_2 + n\,H_2C{=}CH_2 + \cdots \longrightarrow (-\,H_2C - CH_2\,-)_n$$

этилен — этилен — полиэтилен

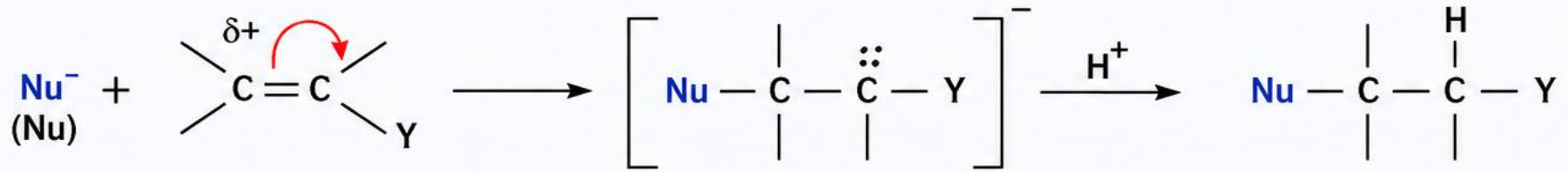
10. Алкендердің изомерленуі.

Қос байланысы тізбек шетінде орналасқан алкендер 500°C температурада Al_2O_3-нен өткізсе қос байланыс тізбек ортасына ауысып изомерленеді.

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH = CH_2 \xrightarrow[Al_2O_3]{500^\circ C} CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH - CH_3$$

3-метилбутен-1 (қос байланыс шетінде) — 3-метилбутен-2 (қос байланыс ортасында)

Нуклеофильді қосылу реакциясы



Nu^- – нуклеофил (Y – кетуші топ)

Карбаниондық интермедиат

Қосылу өнімі

ПЭВД- жоғары қысымды полиэтилен
ПЭВД- төменгі қысымды полиэтилен
СДК- синтетикалық дивинилді каучук

Этилен негізіндегі өнеркәсіптік синтездер

