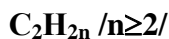


## Лекц №3

### Алкеныуд



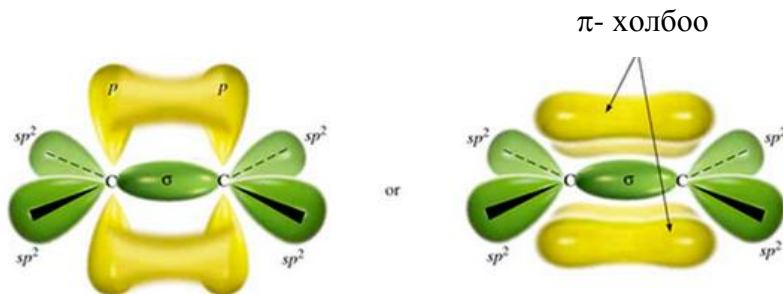
Молекулдаа хоёрлосон холбоо бүхий нүүрсустөрөгчдийг алкен буюу этилений эгнээний нүүрсустөрөгчид гэнэ.

Энэ нүүрсустөрөгчид нь нефтийн найрлаганд агуулагдаж байвал олефинууд гэж нэрлэж болно.

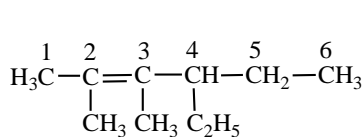
#### Алкеныудын гомолог эгнээ, бүтэц, нэршил ба изомерүүд

Алкены молекулын томъёо / $C_nH_{2n-2}$ /	Алкены байгуулалтын томъёо	Алкены нэршил	
		Системт	Уламжлалт
$C_2H_4$	$H_2C=CH_2$	Этен	Этилен
$C_3H_6$	$H_2C=CH-CH_3$	Пропен	Пропилен
$C_4H_8$	$H_2C=CH-CH_2-CH_3$	1-бутен	Бутилен
$C_5H_{10}$	$H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH_3$	1-пентен	Амилен

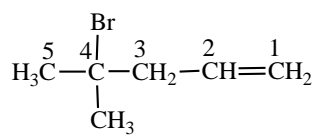
Алкеныудын, нүүрстөрөгчийн атом нь  $sp^2$  эрлийз төлөвт байх ба валентын өнцөг  $120^\circ$ , хоёрлосон холбооны урт  $0.134\text{нм}$  болно. Хоёрлосон холбоо нь энэ бүлгийн нүүрстөрөгчдийн бусдаас ялгагдах онцлог бөгөөд эдгээрийн химийн урвалд орох төрхийг илэрхийлдэг. Алкеныудын бүтцийг  $C_2H_4$ -этилений молекул дээр тайлбарлахад түүний молекул дахь  $5\sigma$  - холбоо ба  $1\pi$  холбоо харилцан перпендикуляр хавтгай дээр байрлана.  $E_{C=C}$  холбооны энерги  $615 \text{ кДж/моль}$  ( $147 \text{ ккал/моль}$ ),  $C-C$  дан холбооны энерги  $344 \text{ кДж/моль}$  ( $82 \text{ ккал/моль}$ )



Системт нэршлээр /IUPAC/ алканы “ан” төгсгөлийг “ен” төгсгөлөөр сольж нэрлэнэ. Үүний тулд гол хэлхээний нүүрстөрөгчдийг хоёрлосон холбоо аль ойр талаас нь дугаарлаж хажуугийн язгууруудын байрыг нүүрстөрөгчийн дугаараар зааж нэрлээд эцэст нь хоёрлосон холбооны байрыг зааж дугаарлагдсан нүүрстөрөгчийн тоонд харгалзах алкены нэрийг бичдэг.



2,3-диметил-4-этил-2-гексен

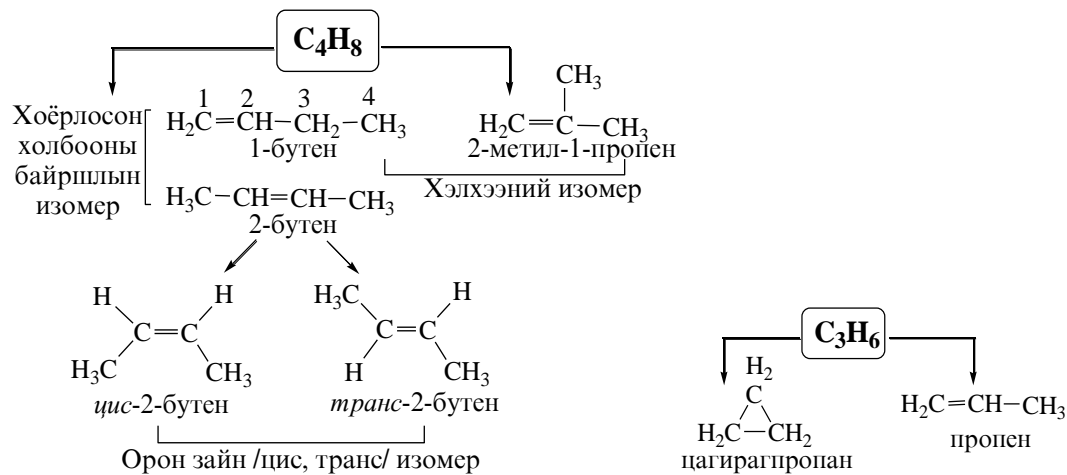


4-метил-4-бром-1-пентен

Алкены изомерийн төрөл:

- Хэлхээний изомер
- Хоёрлосон холбооны байршлын изомер
- Орон зайн /цис ба транс/ изомер

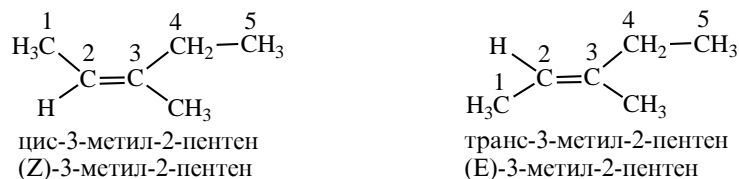
d. Ангилал хоорондын изомер /алкен нь цагирагалкантай изомер нэгдэл байдаг/



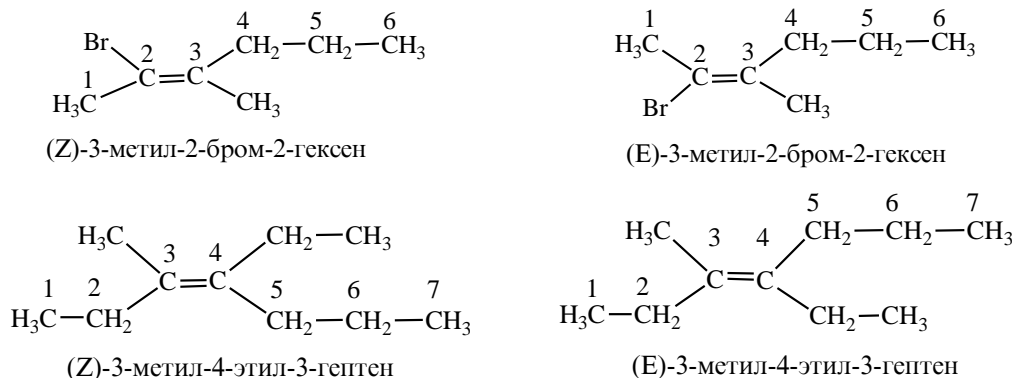
Хоёрлосон холбоотой харьцуулахад халагч бүлгийн байрлалаар ялгаатай стереоизомерүүдийг геометрийн изомер гэдэг. Геометрийн изомерүүдийг нэрлэхдээ цис, транс ба E, Z нэршлийг хэрэглэнэ.

Халагч бүлгүүд хоёрлосон холбооны нэг талд байвал цис-, хоёр талд эсрэг чиглэлтэй бол транс-изомер гэж нэрлэнэ.

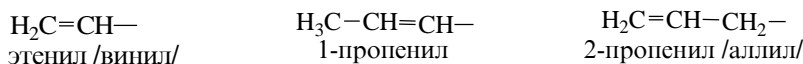
Хэрэв хоёрлосон холбооны нүүрстөрөгч дээр орших ахлах халагч бүлгүүд нэг талдаа байрлах геометрийн изомерыг Z-изомер, хоёр талд байвал E-изомер гэж нэрлэнэ. Геометрийн изомерын E, Z тэмдэглэгээг хаалтанд бичнэ.



Дараах тохиолдолд -Br ба -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> бүлгүүд илүү ахлах бүлэг болно.

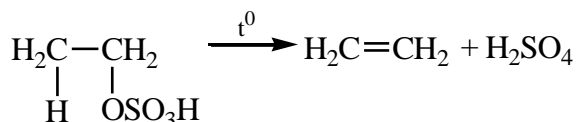
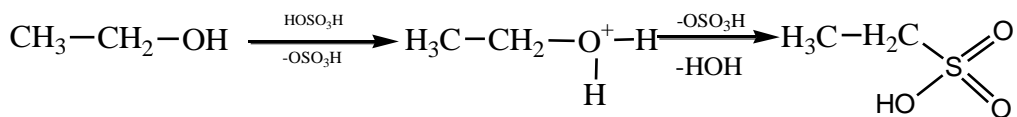


Алкены молекулаас нэг атом устөрөгчийг салгахад үлдэх нэг валенттай үлдэгдэлийг алкены язгуур гэх бөгөөд алкены нэрэн дээр “ил” дагавар залгаж нэрлэнэ. Практикт ихэвчлэн винил, аллил гэх мэт түүхэн нэршлийг хэрэглэнэ.

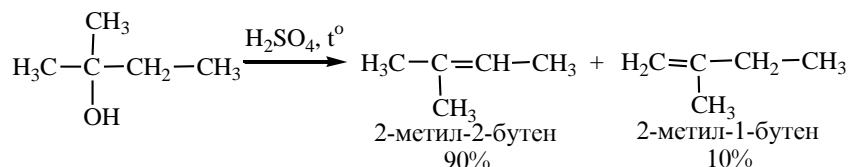


### Алкеныг гарган авах аргууд

1. Спиртийн дегидратацийн урвалаар алкеныг гаргаж авна.

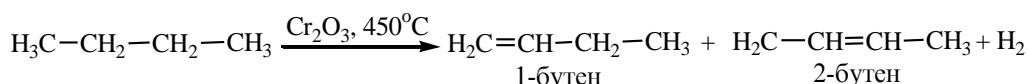


Этанолын гомологийн дегидратацийн урвал илүү нам температурт олон халагдсан изомерийг түлхүү хэмжээгээр үүсэж явагдана.



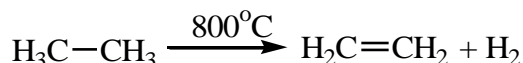
2. Алканы дегидрогенжих урвалаар янз бүрийн бүтэцтэй алкелуудыг гаргаж авна.

Үйлдвэрт алкелыг гаргаж авах үндсэн процесс болох алканы дегидрогенжих урвал хромын триоксид катализаторын оролцоотойгоор 450<sup>0</sup>С температурт явагдана.



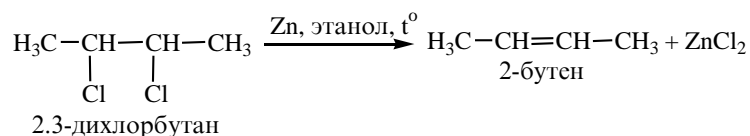
3. Алканы крекингийн урвалаар гарган авна.

Крекингийн урвал өндөр температурт явагдана.



4. Алканы вициналь дигалогент уламжлалын дегалогенжих урвалаар гарган авна.

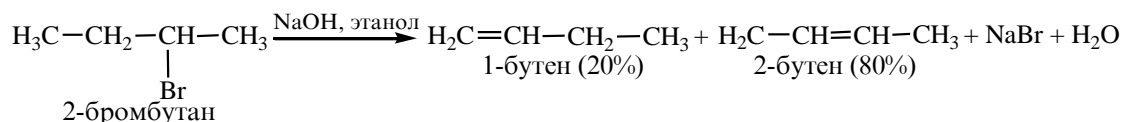
Галогены хоёр атом зэрэгцээ нүүрстөрөгчийн атомд оршиж байвал вициналь, нэг нүүрстөрөгчийн атомд орших бол геминаль дигалогент уламжлал гэнэ.



Урвал спиртийн ба цуугийн хүчлийн орчинд цайрын үйлчлэлээр явагдана.

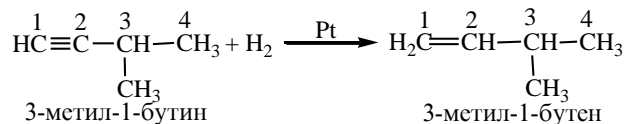
5. Алканы галогент уламжлалын дегидрогалогенжих урвалаар гарган авна.

Урвал натрийн болон калийн гидроксидын спиртэн уусмалын тусламжтайгаар Зайцевын дүрмээр явагдана.

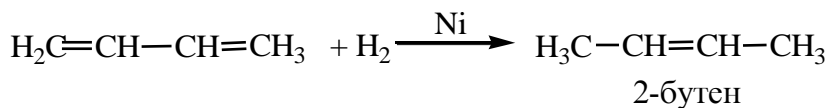


Алканы галогент уламжлалыг дегидрогалогенжүүлэхэд протон нь галогентай зэрэгцээ орших хамгийн цөөн устөрөгчийн атом агуулсан нүүрстөрөгчөөс сална. Үүнийг Зайцевын дүрэм гэнэ.

6. Алканы гидрогенжүүлэх урвалаар гарган авна.

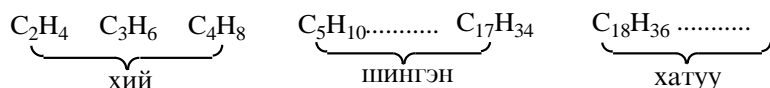


7. Алкадиеныг гидрогенжүүлэх урвалаар гарган авна.



### Алкенуудын физик шинж чанар

Жирийн байгуулалттай алккенууд нь салбарласан байгуулалттай харьцуулахад өндөр температурт буцална. Усанд бага уусдаг. Алккенуудтай харьцуулахад нягт, гэрлийн хугарлын илтгэгч зэрэг нь их байна.



Транс - изомерүүд нь цис - изомерээс бага температурт буцалдаг, нягт багатай байдаг.

### Алккенуудын химийн шинж чанар

Алкены ихэнх урвал π-молекул орбиталийн оролцоотой явагддаг ба алккенууд электрофил нэгдэх урвалд илүү идэвхтэй орно.

Этилений нүүрсустөрөгчид нь нэгдэх урвалд орохоос, гадна амархан исэлдэх ба полимержих урвалд орно.

### Электрофил нэгдэх урвал

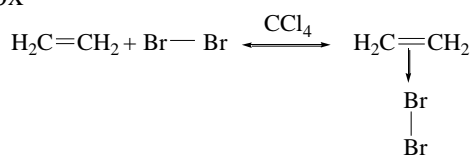
#### 1. Галогентай нэгдэх

Тетрахлорметан, хлороформ зэрэг туйлгүй уусгагчийн орчинд урвал явагдана.



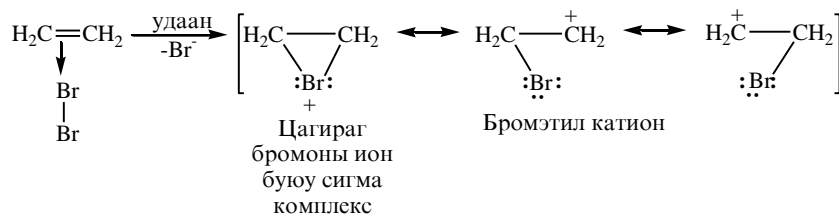
#### Урвалын механизм

#### I шат. π-комплекс үүсэх



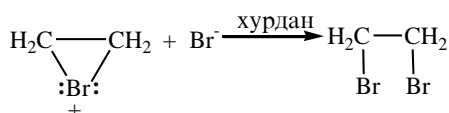
#### π-комплекс

#### II шат. Цагираг бромоны ион буюу σ-комплекс үүсэх



Цагираг бромоны ион буюу σ-комплекс нь бромэтил катионоос илүү тогтвортой завсрын бүтээгдэхүүн байдаг.

#### III шат. Цагираг бромоны ионд бромид ион нэгдэх



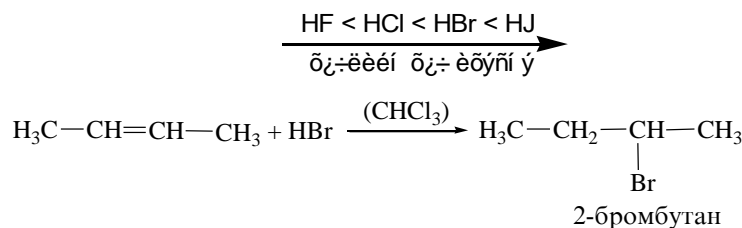
Алкены бромтой нэгдэх урвал нь анти-нэгдэх урвал байдаг.

Алкены молекулын хавтгайтай харьцуулахад эсрэг талд нь урвалжийн молекулын хэсэг очиж нэгдэх урвалыг анти-нэгдэх урвал гэж нэрлэдэг.

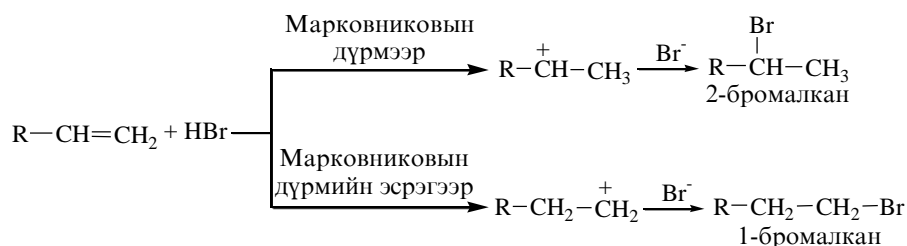
Субстратын буюу алкены молекулын хавтгайтай харьцуулахад нэгэн адил чиглэлд урвалжийн молекулын хэсэг нэгдэх тийм урвалыг син-нэгдэх урвал гэж нэрлэнэ.

## 2. Галогент устөрөгчтэй нэгдэх

Хлороформ, дихлорметан, бензол, пентан, цуугийн хүчил зэрэг уусгагчийн орчинд урвал явагдана. Бусад галогентхүчлүүдийн урвал дараах төрхтэй байна. Хүчлийн хүчил ихсэхийн хэрээр алкены гидрогалогенжих урвалын хурд өснө.



Тэгшхэмгүй алкены гидрогалогенжих урвал хоёр чиглэлээр явагдах боломжтой.



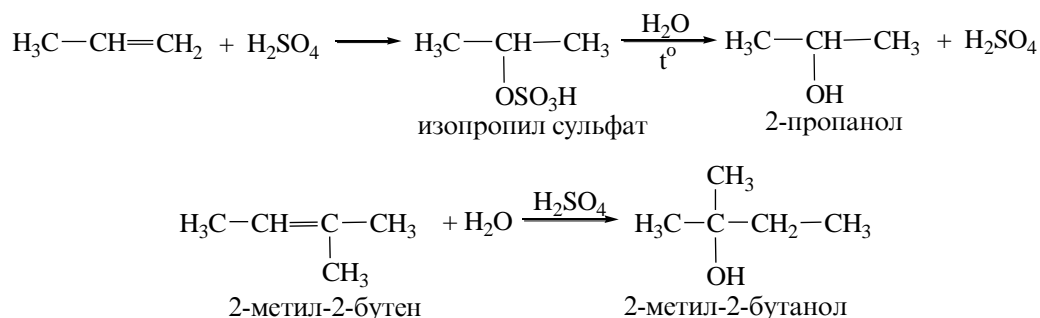
Тэгшхэмгүй алкенд галогентустөрөгчийг нэгдүүлэхэд урвалжийн протон нь  $\pi$  холбооны илүү галогенжсэн нүүрстөрөгчийн атомд нэгдэнэ. Үүнийг Марковниковын дүрэм гэнэ.

Хоёрлосон холбоондоо  $-\text{CH}_3$ ;  $-\text{OCH}_3$  зэрэг электрондонор халагч бүлэг агуулсан алкены хувьд хоёрдогч карбокатион илүү тогтвортой байдаг. Иймд урвал Марковниковын дүрмээр явагдана.

## 3. Устай нэгдэх.

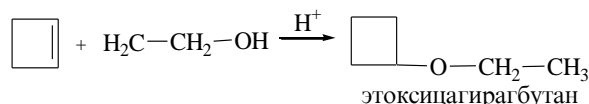
Алкены устай нэгдэх гидротацийн урвал электрофил механизмаар явагдана.

Жирийн алкенд концентрацитай хүчлийн үйлчлэлээр ус нэгдүүлэх урвал Марковниковын дүрмээр явагдаж үүссэн завсрын бүтээгдэхүүн нь ус нэгдүүлж спирт үүсгэдэг. Харин нийлмэл бүтэцтэй алкены гидратацийн урвал шингэрүүлсэн хүчлийн үйлчлэлээр явагдана.



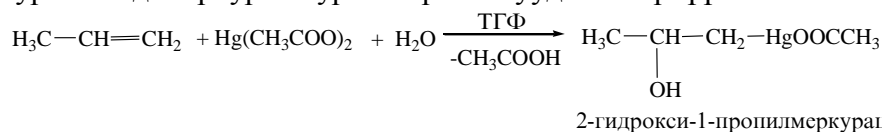
## 4. Спирттэй нэгдэх.

Урвал эрдэс хүчлийн оролцоотой явагдаж энгийн эфирүүсгэнэ.



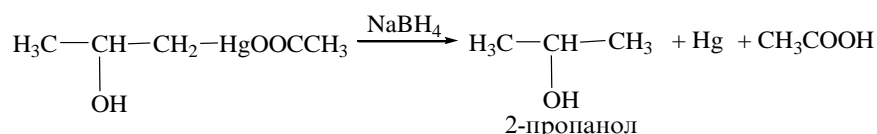
### 5. Оксимеркуржихурвал.

Оксимеркуржихбадемеркуржихурвалааралкеленуудааспиртүүснэ.



Урвал тетрагидрофураны (ТГФ) усан уусмалын орчинд явагддаг ба урвалын энэ шатыг оксимеркуржих урвал гэнэ.

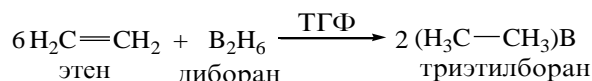
Үүссэн нэгдлийг натрийн боргидридээр үйлчлэхэд спирт үүснэ. Урвалын энэ шатыг демеркуржих урвал гэдэг.



Урвал ТГФ-ны биш, спиртийн орчинд явагдвал урвалын эцэст спирт биш нийлмэл эфир үүснэ.

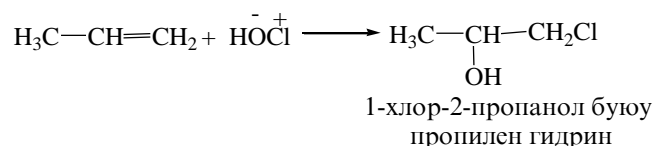
### 6. Гидроборжих урвал.

Алкенд борын гидрид нэгдэх урвалыг гидроборжих урвал гэдэг.

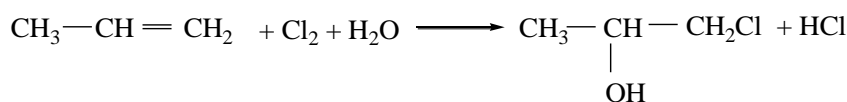


### 7. Хлорхог хүчилтэй нэгдэх.

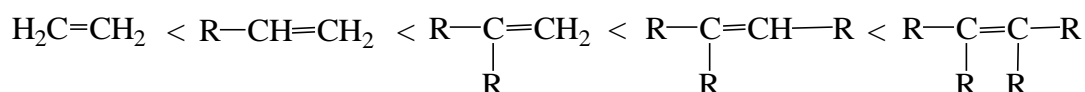
Алкенд хлорхог хүчил нэгдүүлэх урвалаар алкены хлоргидрин үүснэ.



Урвал Марковниковын дүрмээр явагдах бөгөөд хлор нь илүү гидрогенжсэн нүүрстөрөгчийн атомд нэгдэнэ. Зарим тохиолдолд урвалжаар хлор ба ус авч болно.

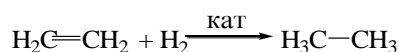


Этенийгомологийнхувьднэгдэхурвалынидэвхдараахдарааллаарөсдөгбайна.



### Устөрөгчтэй нэгдэх урвал

Гидрогенжих буюу устөрөгчийг нэгдүүлэх урвалыг ашиглан изомер алкануудын термодинамик тогтворжилтыг үнэлдэг.

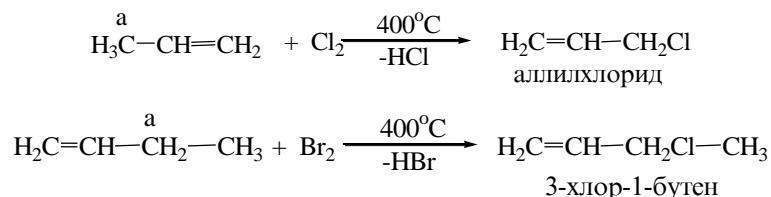


Алкены гидрогенжих урвал металл катализаторын хатуу гадаргуу дээр явагдвал гетероген катализ гэнэ. Никель, паллади, цагаан алт зэрэг металл катализатор нь өөрийн гадаргуу дээр устөрөгчийг адсорбцлон алкентай координацийн холбоо үүсгэнэ. Катализат гидрогенжих процесс

уусмалд явагдаж байвал гомоген катализ гэдэг. Ийм катализаторт трифенилфосфинродихлорид орох бөгөөд энэ катализатор бензолд уусна.

### Радикал халалцах урвал

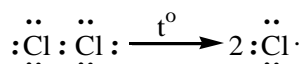
Алкены гомологийн гишүүд 400°C-аас дээш температурт галогентай  $\alpha$  буюу аллилбайрлалд халалцах урвалд орно.



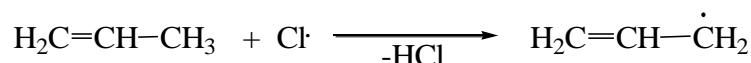
Энэ урвал радикал халалцах ( $S_R$ ) гинжин процесс бөгөөд өндөр температурын нөлөөгөөр хлорын молекул гомолит задралд орж радикал үүсгэх замаар явагдана.

#### Урвалын механизм

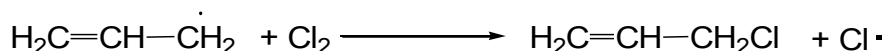
I шат. Хэлхээ өдөөгдөх



II шат. Хэлхээ өсөх буюу аллилрадикал үүсэх



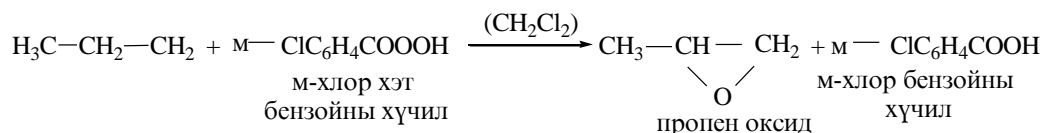
III шат. Хэлхээний өсөлт үргэлжлэх буюу бүтээгдэхүүн үүсэх



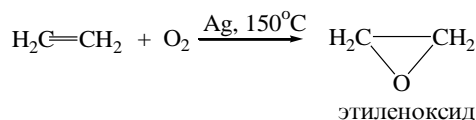
### Алкены исэлдэх урвал

1. Хэтхүчлээр исэлдүүлэх Прилежаевын урвал.

Уусгагчаар бензол, дихлорметан, эфир зэрэг туйлгүй уусгагч авна.

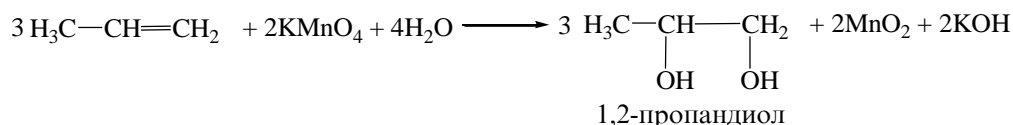


Үйлдвэрт этиленоксидыг гарган авахдаа этенийг агаарын хүчилтөрөгчөөр мөнгөн катализатор ашиглан исэлдүүлдэг.

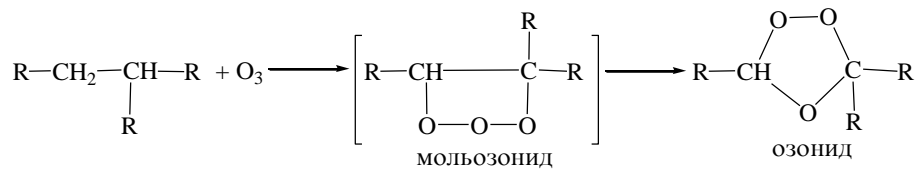


2. Алкеныг калийн перманганатын хүйтэн уусмалаар исэлдүүлэх Вагнерын урвал.

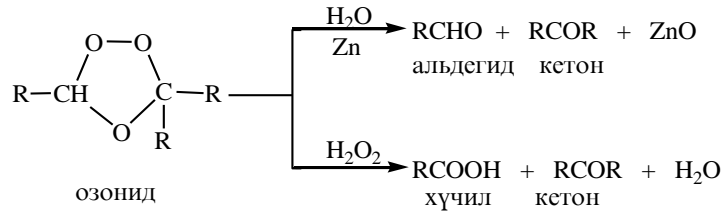
Шүлтлэг орчинд явагдах бөгөөд урвалын бүтээгдэхүүн нь гликоль байдаг.



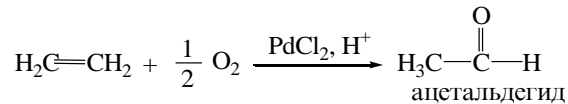
3. Алкеныг исэлдүүлэн задлах озонлизын урвал.



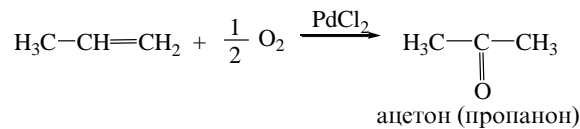
Озонид батжилгүй тэсрэмтгий тул түүнийг ус, устөрөгчийн хэтоксидоор задлана.



4. Алкеныг палладийн давсны оролцоотой хүчилтөрөгчөөр исэлдүүлэх.

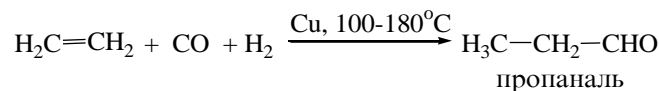


Энэ урвал нь үйлдвэрт ацетальдегид гарган авах үндсэн арга болно. Хэрэв этены гомологийн бусад гишүүнийг авбал урвалаар кетон үүснэ.



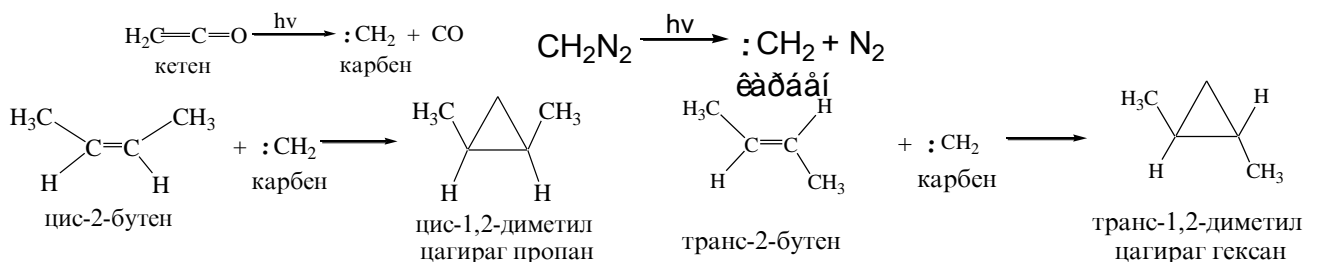
5. Алкены гидроформилжих буюу оксосинтезийн урвал.

Алкены нүүрсний моноксид ба устөрөгчтэй харилцан үйлчлэлцэх урвалыг оксосинтезийн урвал гэнэ.



**Алкены карбентай нэгдэх урвал**

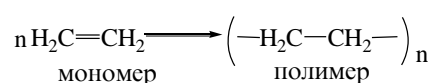
Карбен нь урвалын өндөр идэвхтэй саармаг хэсэг бөгөөд валентын давхраа дахь нүүрстөрөгчийн атомд 6 электронтой тул электрофил шинж үзүүлдэг. Кетен болон диазометаны дулааны ба фотохимийн задралаас карбеныг гарган авдаг.



Түүнчлэн дихлоркарбен (:CCl<sub>2</sub>), дибромкарбеныг (:CBr<sub>2</sub>) хүчтэй электрофилийн үүрэг гүйцэтгэгч болгон хэрэглэдэг хэрэглэдэг.

**Полимержих урвал**

π-холбооны тасрал ба σ-холбооны үүсэлтээр ханаагүй нүүрсустөрөгчдийн молекулууд нэгдэх процессыг полимержих гэнэ.



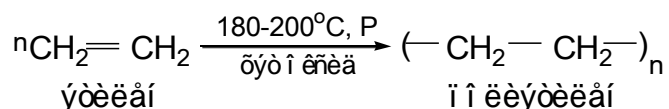


Полимержих урвалд орж байгаа бодисыг мономер, урвалаар үүссэн өндөр молекулт нэгдлийг полимер, мономерын давтагдалтын тоог полимержилтын зэрэг гэдэг. Нэгэн ижил молекулаас үүссэн полимерыг гомополимер, янз бүрийн мономерээс үүсвэл гетеро буюу сополимер гэж нэрлэнэ.

Алкены полимержилт гинжин урвалын механизмаар явагдах бөгөөд урвалжийн төрх, өдөөлтийн төрлөөс хамааруулан *чөлөөт радикалын, катионы, анионы ба ион-координацийн* гэж ангилна.

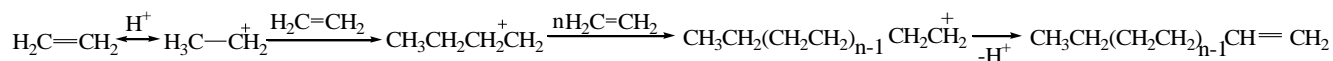
#### *Чөлөөт радикалын полимержилт*

Үйлдвэрт өндөр даралтын полиэтилен, поливинилхлорид ба тефлон гарган авах урвалууд орно.



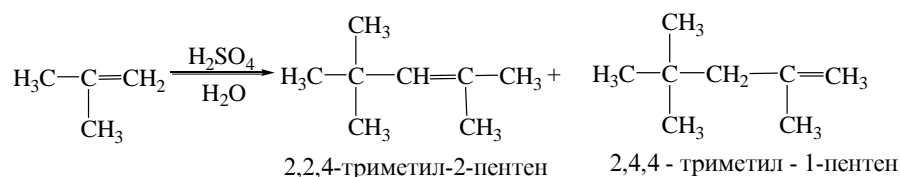
#### *Катионы полимержилт*

Хүхрийн, азотын, хайлууур хүчлүүд, борын фторид, хөнгөнцагааны хлоридын оролцоотойгоор завсрын карбкатион үүсгэх замаар явагдах полимержих урвалыг *катионы полимержилт* гэнэ. Урвалын эхний шатанд протон нь алкенд нэгдэж карбкатионыг үүсгэнэ. Дараа нь үүссэн катион хоёр дахь алкены π - системд үйлчилж илүү урт хэлхээтэй шинэ карбкатионыг үүсгэх замаар урвал гинжин механизмаар явагдана. Урвалын явцад карбкатионоос протон салснаар хэлхээ тасарч полимер үүснэ.



Катионы полимержилтийг салбар бүтэцтэй алкены димержих болон тримержих урвалыг явуулахад ашиглана.

2-метилпропены 60%-ийн хүхрийн хүчлээр димержих урвалыг авч үзье.



#### *Анионы ба ион-координацийн полимержилт*

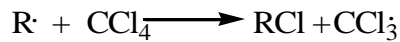
Алкены хоёрлосон холбоонд нуклеофилын нэгдэх урвалаа ранионы полимержилт өдөөгдөнө. Анионы полимержилтын жишээнд Циглер-Наттын катализатор ашиглан нам даралтын полиэтилен болон полипропиленыг гарган авах урвалууд орно.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} + \text{TiCl}_4$  найрлага бүхий металл органик нэгдлийг Циглер-Наттын катализатор гэнэ.

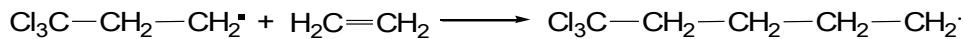
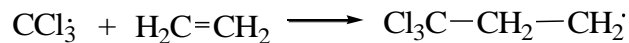
#### *Теломержих урвал*

Этений молекул нүүрстөрөгчийн тетрахлоридтай сополимержих урвалыг теломержих урвал гэнэ.

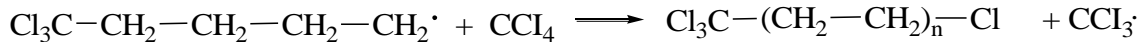
Этен ба  $\text{CCl}_4$ -ийн хольц руу бензоилын хэт оксид зэрэг урвалыг өдөөгч бодис хийхэд дараах процесс явагдана.



Урвалаар үүссэн  $CCl_3\cdot$  радикалууд этений гинжин полимержилтыг өдөөж дараах байдлаар үргэлжлэн явагддаг.

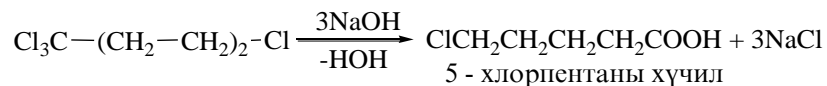


Ийм замаар үүссэн радикал нүүрстөрөгчийн тетрахлоридтой харилцан үйлчлэлцсэнээр хэлхээний өсөлт зогсоно.



Процессын дүнд үүссэн  $CCl_3\cdot$  радикал нь шинэ хэлхээний эхлэл болдог. Аль нэг төгсгөлдөө хлор агуулсан, полимержих урвалаар үүссэн бага молекулт бүтээгдэхүүнийг теломер гэж нэрлэнэ. Теломерийн хувьд  $n = 2-15$  байдаг.

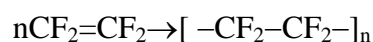
Теломержих урвалын бүтээгдэхүүний гидролизоор галоген халагдсан карбоны хүчлүүд үүсдэг.



### Алкенуудын гол төлөөлөгчид, тэдгээрийн хэрэглээ

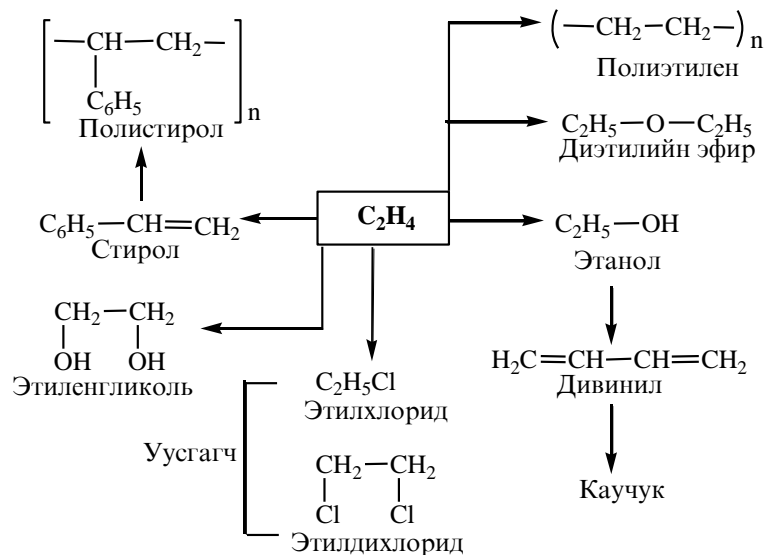
Алкенууд нь химийн идвэхээр сайн, гарган авахад хялбар, түүхий эд нь хямд учир тэдгээрээс органик синтезээр янз бүрийн бодисуудыг гарган авна. Химийн үйлдвэрт эхний 4 гишүүн нь чухал түүхий эд болдог.

Этилен  $C_2H_4$  хий, өнгө ба үнэргүй, усанд бага уусна. Агаартай тэсрэх хольц үүсгэдэг. Химийн үйлдвэрт янз бүрийн бодис гарган авахад хэрэглэнэ. Этилен ба түүнээс гарган авсан полимерийг эмнэлэгт хэрэглэж байна. Этиленийг фторжуулж тетрафтор этилен гарган түүнийг полимержуулж политетрафторэтилен болгодог.

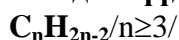


Энэ полимерийг техникт тефлон гэж нэрлэдэг ба энэ нь нягт багатай, чийг бага нэвтрүүлдэг, дулааны болон химийн үйлчлэлд тогтвортой, цахилгаан сайн тусгаарладаг учир цахилгаан техникт ашиглахаас гадна тосолгооны материал зарим будаг гаргахад хэрэглэдэг.

Хлор агуулсан чухал полимер поливинилхлорид  $[-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-]_n$  -ыг цахилгаан тусгаарлагч, дамжуулагч утасны бүрхүүл, химийн багаж аппаратын бүрхүүл, ахуйн эд зүйлс хийхэд ашигладаг.



### Алкадиенүүд

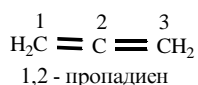


Молекулдаа хоёрлосон холбоо хоёрыг агуулсан задгай хэлхээтэй ханаагүй нүүрсустөрөгчдийг алкадиен буюу диений нүүрсустөрөгчид гэнэ.

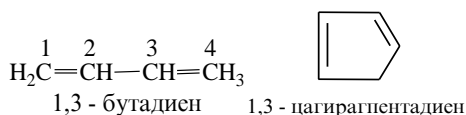
#### Ангилал ба нэршил, изомер

Диенүүд хоорондоо хоёр хоёрлосон холбооны байрлалаараа ялгагдана.

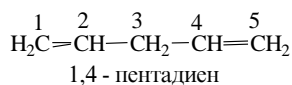
- Зэрэгцээ байрлалтай нүүрсустөрөгчийн атомууд нь хоёрлосон холбоо хоёрыг агуулсан бол зэрэгцсэн холбоотой диен буюу аллен гэж нэрлэдэг.



- Дундаа нэг дан холбоо алгассан диеныг ээлжилсэн бүтэцтэй диен гэнэ.



- Хоёр ба түүнээс дээш дан холбоог алгассан байвал тусгаарлагдсан холбоотой диен гэдэг.



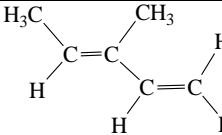
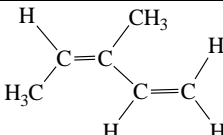
Тусгаарлагдсан хоёрлосон холбоо агуулсан нэгдлүүд алкентай төсөөтэй шинж чанар үзүүлнэ.

Ээлжилсэн бүтэцтэй диенүүд практик ач холбогдол ихтэй өвөрмөц бүтэцтэй байдаг.

Диений нүүрсустөрөгчдийг нэрлэхдээ түүнд харгалзах алканы нэрийн төгсгөлийн “н” үсгийг “диен” төгсгөлөөр сольж нэрлэдэг.

Алкадиений молекулын томъёо / $C_nH_{2n-2}$ /	Алкадиены байгуулалтын томъёо	Алкины нэршил	
		Системт	Уламжлалт
$C_4H_6$	$H_2C=CH-CH=CH_2$	1,3-бутадиен	Дивинил
$C_5H_8$	$H_2C=C(CH_3)-CH=CH_2$	2-метил-1,3-бутадиен	Изопрен

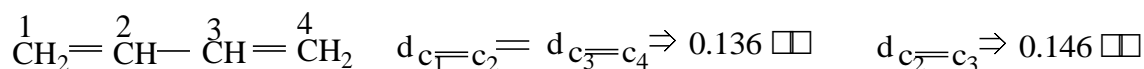
Диений нүүрсүстөрөгчийн изомер ба нэршлийг  $C_6H_{10}$  молекулын томъёо бүхий жишээн дээр авч үзье.

Изомерийн төрөл	Жишээ
Хэлхээний бүтцийн изомер	$\begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ H_3C-CH=CH-CH=CH-CH_3 \\ 2,4-гексадиен \end{matrix}$ $\begin{matrix} & & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ & & H_3C-CH=C-CH=CH_2 \\ & &   \\ & & CH_3 \\ 3-метил-1,3-пентадиен \end{matrix}$
Хоёрлосон холбооны байршлын изомер	$\begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ H_2C=CH-CH_2-CH=CH-CH_3 \\ 1,4-гексадиен \end{matrix}$ $\begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2 \\ 1,5-гексадиен \end{matrix}$
Орон зайн изомер	  <p><i>цис</i>-3-метил-1,3-пентадиен    <i>транс</i>-3-метил-1,3-пентадиен</p>
Ангилал хоорондын изомер	$\begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \\ 1-гексин ба түүний изомер \end{matrix}$

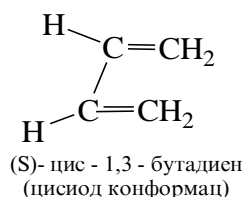
### Ээлжилсэн бүтэцтэй диенүүд

1,3-диенүүд өөрсдийн электроны бүтцээс хамаарч өвөрмөц онцлогтой байдаг. 1,3-бутадиены молекул дахь бутадиены бүх нүүрстөрөгчийн атом  $sp^2$ эрлийз төлөвт нэг хавтгай дээр орших ба  $\pi$ -электроны бие биетэйгээ параллель 4 орбиталь нь нүүрстөрөгчийн атомын цөмийн орших хавтгайтай перпендикуляр хавтгайд харилцан давхцаж нэг ерөнхий молекул орбиталь үүсгэдэг.

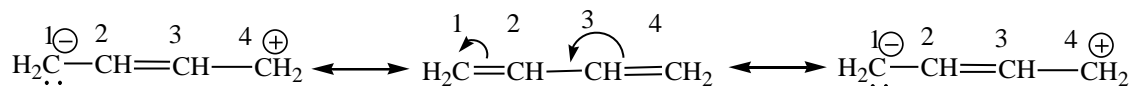
Ээлжилсэн байрлалтай 2 ширхэг хоёрлосон холбоо хоорондоо харилцан үйлчлэлцсэнээр ерөнхий молекул орбиталь үүснэ. Энэ тохиолдолд  $\pi$ -электроны хосууд тодорхой холбоонд бэхлэгддэггүй, харин бүх холбоонд тархан үл байршиж ерөнхий электрон үүл үүсгэдэг. Үүний улмаас  $C_1$  ба  $C_2$ ;  $C_3$  ба  $C_4$  атомуудын хооронд электроны нягтрал ихсэж  $C_2$  ба  $C_3$  атомын дунд багасна.  $\pi$ -холбооны үлбайршсаны улмаас  $C_2$  ба  $C_3$  атомын хооронд холбооноос гаднанэмэлт холбооилэрдэг. Үүний дүнд  $C_1$  ба  $C_2$ ;  $C_3$  ба  $C_4$  атомуудын хоорондох зай алкеныхаас их,  $C_2$  ба  $C_3$  атомын хоорондох зай дан холбооныхоос бага болдог.



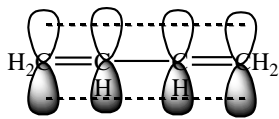
Дундаа нэг дан холбоо алгасан орших 2 ширхэг  $\pi$ -холбооны ийм харилцан үйлчлэлийг хослолын статик эффект гэнэ.  $C_2$ - $C_3$  атомын хооронд холбооны эрэмбэ ихэссэнээр бутадиены молекул цисоид (S-цис) ба трансоид (S-транс) гэсэн 2 конформац үүсгэдэг.



1,3-бутадиены молекул дахь хоёрлосон холбооны хослолоор дараах резонанс бүтцийг бичиж болно.



Үүнийг ерөнхийлөн дараах томъёогоор илэрхийлж дүрсэлнэ.

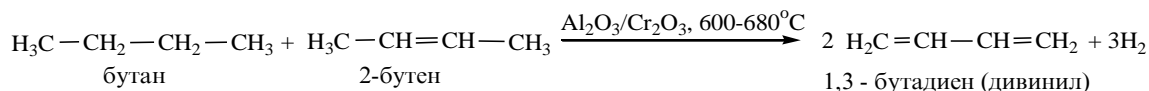


Энэ томъёонд цэгээр буюу тасархай зураасаар нүүрстөрөгчийн атомуудын хооронд электроны нягтрал жигдрэх хандлагыг гилэрхийлдэг. 1,3-бутадиены бүтцийн ийм онцлог түүний шинж чанарыг тодорхойлно.

## Гарганавахарга

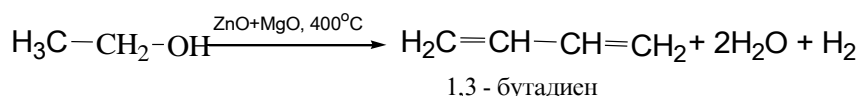
1. Алкан ба алкенаас устөрөгч салгах.

Нефтийн крекингийн процессийн дүнд үүсдэг бутан-бутены фракцийг дегидрогенжүүлнэ.



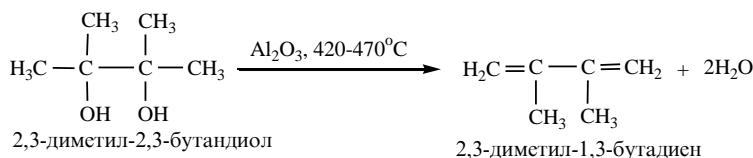
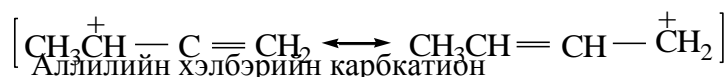
2. Лебедевийнурвал

Этанолыг цайрын ба магнийн оксидон катализаторын оролцоотой 400°C температурт дегидрогенжүүлэх ба дегидротацлах урвалыг Лебедевын урвал гэж нэрлэнэ.



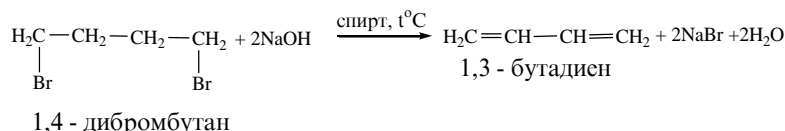
3. Хоёр атомт спиртийн ус алдах урвал.

Урвал эрдэс хүчлийн эсвэл гетероген катализаторын оролцоотой явагдана.



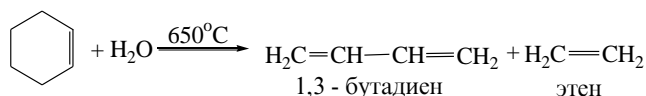
4. Алкилдигалогенидын элиминжих урвал

Энэ урвал шүлтийн спиртэн уусмалын үйлчлэлээр явагдана.



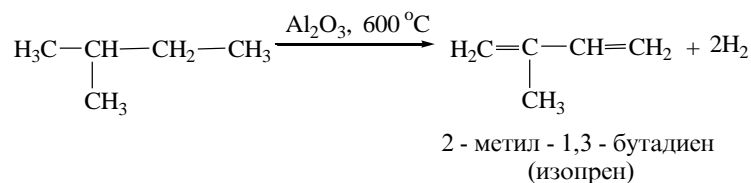
5. Дильс-Альдерынурвал

Цагираг гексен ба усны уурын хольцыг кварцан хоолой дундуур 650°C-д нэвтрүүлэхэд явагдах цагираг задрах процесс нь Дильс-Альдерын урвал юм.

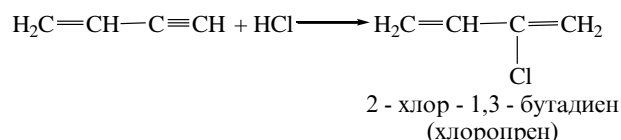


## 6. Изоалканыг дегидрогенжүүлэх урвал

Хөнгөнцагааны ба хромын оксид катализаторт 600°C-д изоалканы устөрөгчгүйжих урвалаар алкадиеныг гаргаж авна.



## 7. Винилацетилений гидрогалогенжих урвал.



## Физикийн шинж чанар

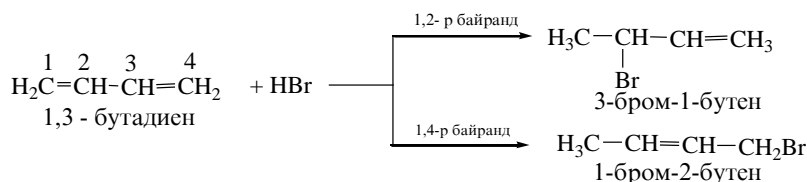
Диены физикийн шинж чанар бусад задгай хэлхээтэй нүүрсустөрөгчдийн шинж чанартай төсөөтэй. Доод диенүүд өнгө, үнэргүй хий, бусад нь устай холилдоггүй, өнгөгүй бодисууд байдаг. Практикийн ач холбогдол бүхий 1,3-бутадиен нь -5°C-д буцалдаг хий, харин изопрен нь 34°C-д буцалдаг дэгдэмхий шингэн бодис юм.

## Химийн шинж чанар

### Электрофил нэгдэх урвал

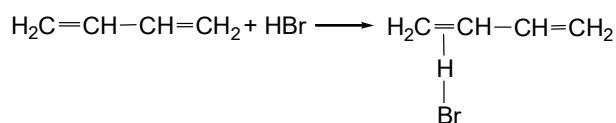
#### 1. Галогент устөрөгчтэй нэгдэх

Галогентустөрөгч 1,3-диенд нэгдэхэд хоёр өөр байгуулалтын изомер үүсдэг.



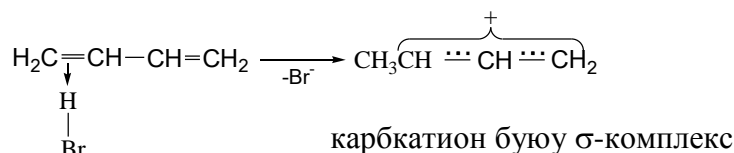
### Урвалын механизм

#### I шат. π-комплекс үүсэх

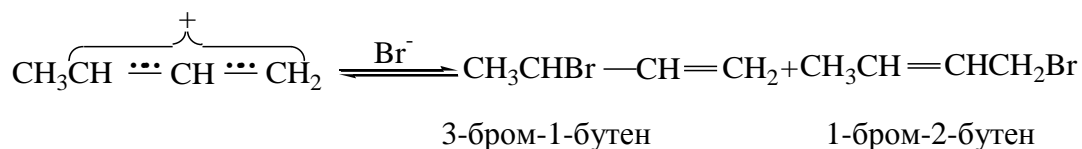


π-комплекс

#### II шат. π-комплекс нь карбкатион буюу σ-комплекс хувирах

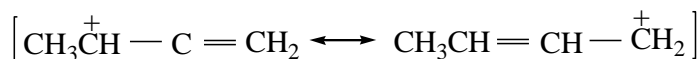


#### III шат. Бромид ионтой харилцан үйлчлэлцэж карбкатион тогтворжих



Урвалын явцад үүссэн карбкатионыг аллилийн хэлбэрийн карбкатион гэж нэрлэнэ. Ийм карбкатион гуравдагч карбкатионоос илүү батжилтай. Иймээс 1,3-диенүүд алкен ба алкиныг

бодвол электрофил нэгдэх урвалд сайн ордог. Дээрх урвалын явцад үүсдэг карбкатион нь 2 өөр урвалын төвтэй карбкатионы резонанс хэлбэр байдаг.

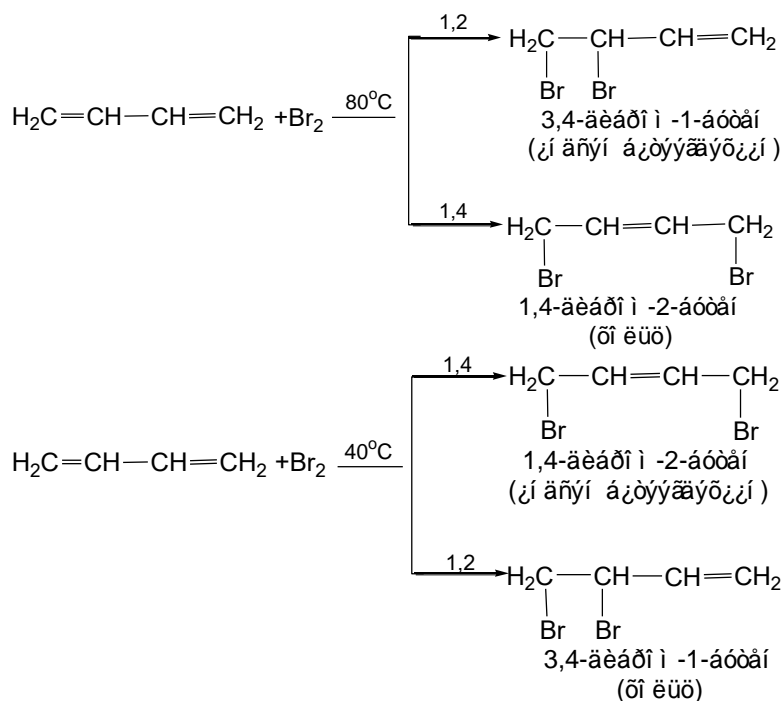


аллилийн хэлбэрийн карбкатион

Иймд 1.2-р эсвэл 1.4-р байранд нэгдэх урвал явагдаж эцэст нь бүтээгдэхүүний хольц үүсэх боловч 1.4-р байлалд үүссэн бүтээгдэхүүн нь термодинамикийн хувьд илүү батжилтай байдаг.

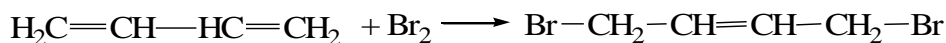
## 2. Галогентай нэгдэх урвал

Урвалаар 1.2 ба 1.4-бүтээгдэхүүний хольц үүсэх ба өндөр температурт 1.4, нам температурт 1.2-бүтээгдэхүүн түлхүү үүсдэг байна.



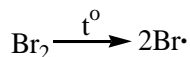
## Чөлөөт радикалын нэгдэх урвал

Нэгдэх урвал чөлөөт радикалын механизмаар явагдах үед температураас хамаарахгүйгээр 1.4-байранд үндсэн бүтээгдэхүүн үүсэх ба урвал хэт оксидын оролцоотойгоор халаалтын доор явагдана. 1.3-бутадиенд бром нэгдэх урвалыг авч үзье.

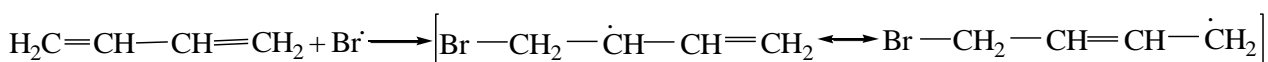


### Урвалын механизм

I шат. Чөлөөт радикал үүсэх гомолит задрал

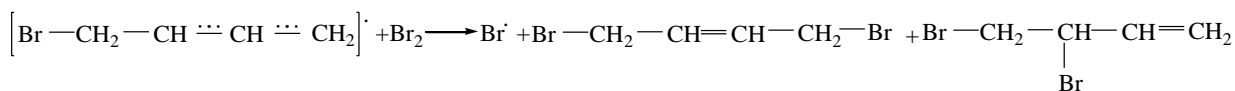


II шат. Резонанс тогтворжилттой аллилийн хэлбэрийн радикал үүсэх



аллилийн хэлбэрийн радикал

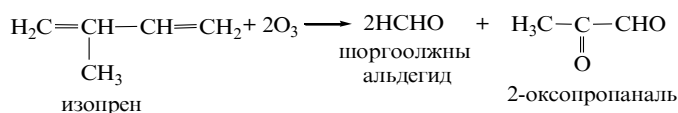
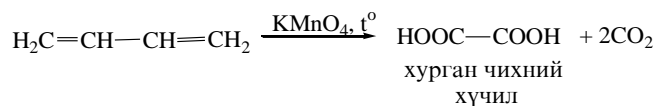
III шат. Урвалын бүтээгдэхүүн үүсэх



1,4-дибром-2-бутен                      3,4-дибром-1-бутен (хольц)  
(үндсэн бүтээгдэхүүн)

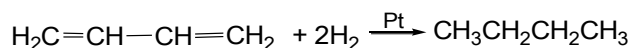
### Исэлдэх урвал

1.3-диений исэлдэх урвалаар исэлдүүлэгчийн төрх болон урвал явагдах нөхцлөөс хамаарч хүчилтөрөгч агуулсан янз бүрийн бүтээгдэхүүн үүснэ.

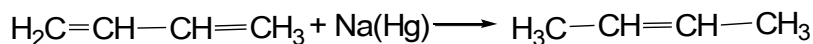


### Ангижрах урвал

Хатуу катализатор ашиглан 1.3-диенд устөрөгч нэгдүүлэх урвал алкан /бутан/ үүсгэж явагдана.



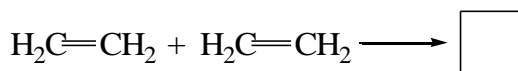
Хэрэв ус-спиртийн орчинд амальгамаар ангижруулбал алкен /2-бутен/ үүсдэг.



### Дильс-Альдерын урвал

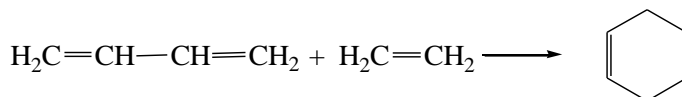
Урвалд орж байгаа бодисуудаас ямар нэгэн туслах бүтээгдэхүүн үүсгэхгүйгээр цагираг үүсэж явагдах урвал практикт ихээхэн тохиолдоно. Ийм урвалыг урвалж бүрийн π-электроны тоогоор нь ангилдаг.

1. [2π+2π]- цагираг үүсэж нэгдэх урвалд этений димержих урвал орно.

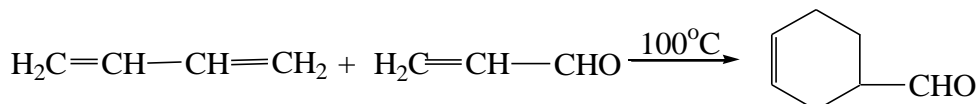


этен                      этен                      цагирагбутан

2. [4π+2π]- цагираг үүсгэн нэгдэх урвалд Дильс-Альдерын урвал орно. Дильс-Альдерын урвалд орж буй субстратыг диен, урвалжийг диенофил, үүссэн бүтээгдэхүүнийг аддукт гэж нэрлэнэ.



1,3-бутадиен                      этен /диенол/                      цагираггексен /аддукт/

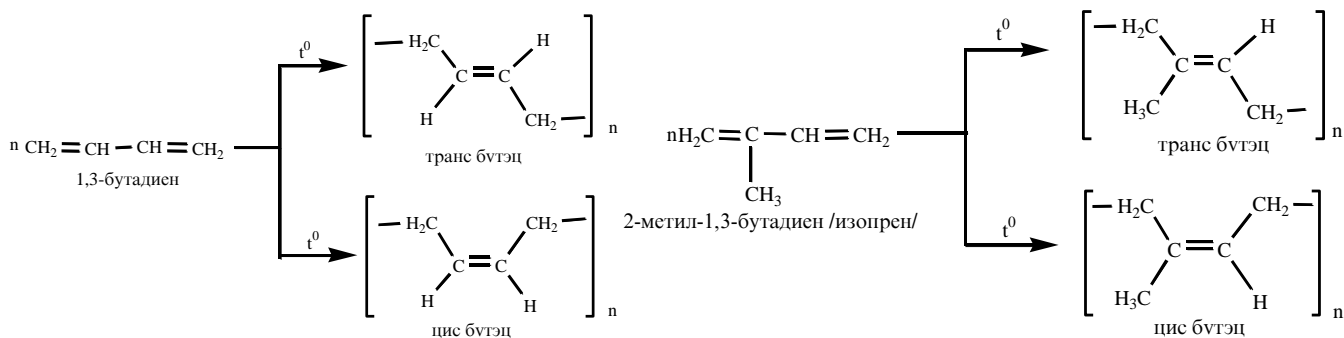


1,3-бутадиен                      акролейн                      3-цагираггексен-1-карбоальдегид

### Полимержих урвал

1.3-диений полимержих урвал 1.4-р байрлалд явагдах боловч 1.4-р байрлалд цис – эсвэл транс- бүтэц үүсэж болно.





Урвалын дүнд өндөр молекулт нэгдэл болох каучук үүснэ. Каучук уян налархай бөгөөд практикт янз бүрийн резинэн эдлэл хийхэд хэрэглэнэ.

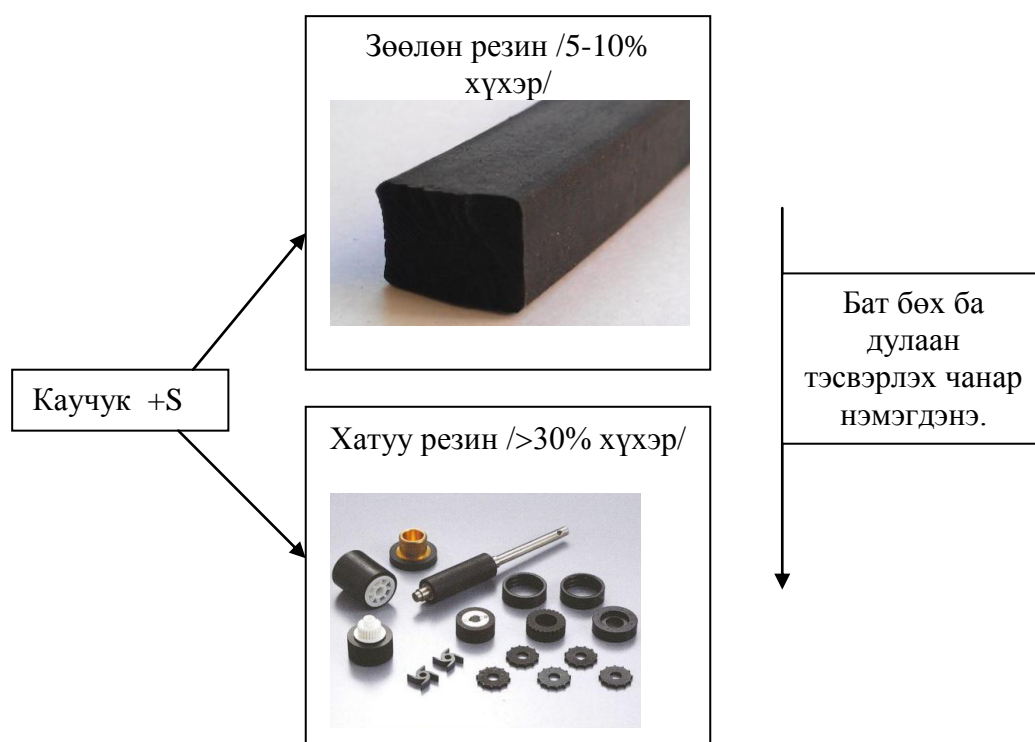
### Гол төлөөлөгчид. Каучук

Байгалийн каучукуыг Бразилийн Гевей модноос гарган авсан сүүн шингэн латексаас гарган авдаг.



Анх байгалийн каучукуыг Францын шинжээч Ш.М.Кондалин /1751/ шинжлэн судлаж байсан ба 1823 онд Ч.Р.Макинтош даавууг каучукийн уусмалд дэвтээж аваад хатаахад ус нэвтрэхгүй даавуу болж байсан.

1838 онд Ч.Н.Гудьир байгалийн каучукуыг хүхэртэй хольж механик үйлчлэлийг тэсвэрлэж чадах шинж чанар бүхий резин гарган авсан ба үүнийгээ вулканжуулах процесс гэж нэрлэжээ. Байгалийн каучукийн вулканжих буюу түүнийг хүхэртэй халаах процессын дүнд техникийн зориулалттай резин үйлдвэрлэнэ.



Түүнээс хойш олон эрдэмтэд каучукийн талаар судлаж байсан ба зохиомол каучук гарган авах үйлдвэрийн аргыг С.В.Лебедев 1927 онд анх боловсруулж этилийн спиртээс бутадиеныг гарган авсан юм.

1938-1942 онуудад Герман ба Америкт каучукийг үйлдвэрт их хэмжээгээр гарган авч байв.

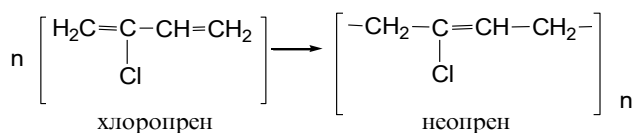
Бутадиены каучук нь физик, механикийн үзүүлэлтээрээ байгалийн каучукийг гүйцдэггүй.

Цис-1.4-полиизопрены бүтцэд изопрены хэдэн мянган үлдэгдэл агуулагдах ба түүнийг экваторын бүсэд орших ургамлаас байгалийн каучукийн суспенз болох сүүн шүүс маягаар ялгаж авна.

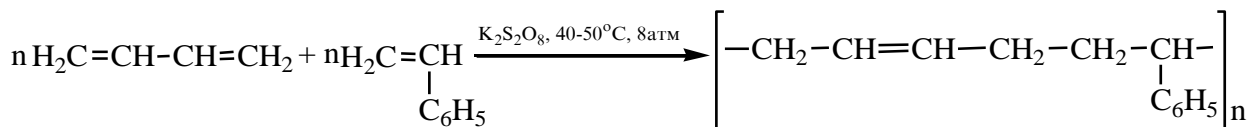
Транс-1.4-полиизопрен мөн байгалийн бүтээгдэхүүн бөгөөд түүний урт гинжин хэлхээтэй полимерыг гуттаперч гэж нэрлэнэ. Гуттаперч уян налархай чанаргүйгээрээ байгалийн каучукаас ялгаатай.

Орчин үед изопрены ба бутадиены каучукаас гадна хлорпрены ба фторопрены каучукийг ихээр үйлдвэрлэж байна.

Хлоропрены чөлөөт радикалын полимержилтоор тос, бензинд тэсвэртэй каучук болох неопреныг гарган авч практикт өргөн хэрэглэж байна.

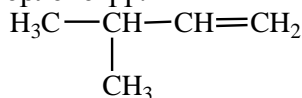


Автомашин дугуй, гутал үйлдвэрлэхэд өргөн ашигладаг бутадиен-стиролын сополимерыг дараах аргаар гарган авна.



### Шалгах асуултууд

1. Дараах нэгдлийг системт нэршлээр нэрлэнэ үү?



a. 2-метил-3-бутен

b. 3-метил-2-бутен

c. 3-метил 1-бутен

d. 2-метил-3-бутен

2. Алкены язгуурыг сонгоно уу?

a. Этинил, пропаргил

b. Винил, 2-пропенил

c. Этинил, пропинил

d. Этинил, аллил

3. Ээлжилсэн бүтэцтэй диений томъёог сонгоно уу?

a.  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$

b.  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

c.  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$

d.  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

4. Электрофиль нэгдэх урвалыг сонгоно уу?

a.  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{кат}} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$

b.  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{CCl}_4} \text{BrH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$

c.  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow[400^\circ\text{C}]{-\text{HCl}} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$

d.  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Cu}, 100-180^\circ\text{C}} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHO}$

