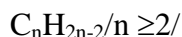


Лекц № 4

Алкин

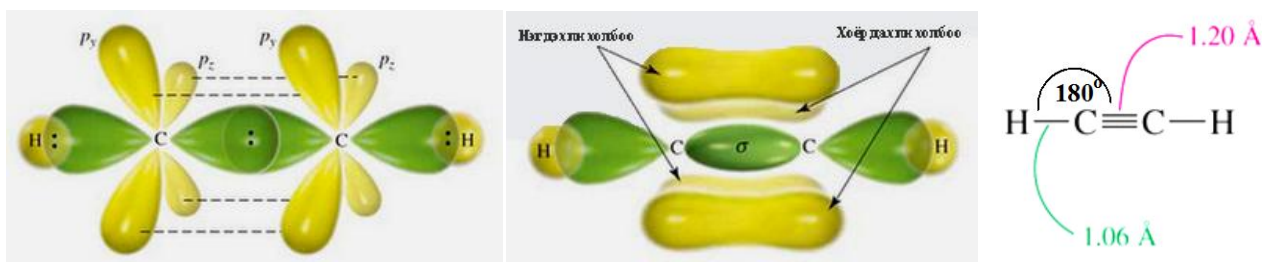


Молекулдаа σ -холбооноос гадна 2 ширхэг π -холбоо агуулдаг, өөрөөр хэлбэл sp эрлийзжилтийн төлөвтэй гурвалсан холбоо агуулсан ханаагүй нүүрсустөрөгчийг *алкин* гэнэ.

Алкины молекулын бүтэц

Алкины орон зайн ба электроны бүтцийг этинээр жишээ авч үзэхэд нүүрстөрөгчийн атомуудын хооронд үүсэх σ -холбоо sp орбиталиудын давхацлаар, 2 ширхэг π -холбоо нь эрлийзжээгүй $2p_z$ ба $2p_y$ орбиталиудын (харилцан перпендикуляр хавтгай дээр орших) давхацлаар тус тус үүснэ. sp -эрлийз төлөвт байгаа нүүрстөрөгчийн атом sp^2 , sp^3 эрлийзжилттэй нүүрстөрөгчийн атомаас илүү их цахилгаан сөрөг чанартай байдаг.

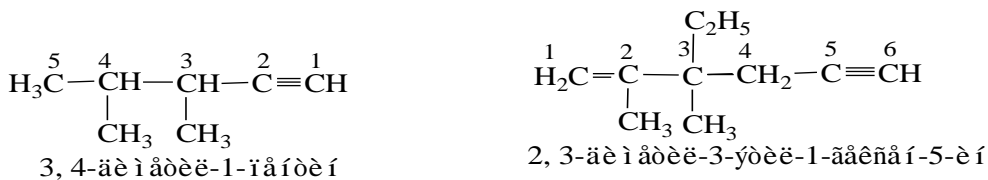
Гурвалсан холбооны энерги 829.6кДж/моль, дан холбооны буюу σ холбооны энерги 506.9кДж/моль байдаг. Гурвалсан холбооны урт 0,120нм /1,20Å/, дан холбооны урт 0,106нм1,06Å/, нүүрстөрөгчийн атом нь sp эрлийз төлөвт байгаа учир өнцөг нь 180° байдаг.



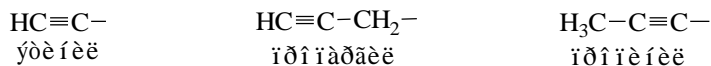
Нэршил, изомер

Алкиныг системт нэршлээр /IUPAC/ харгалзах алканы “ан” төгсгөлийг “ин” төгсгөлөөр солих ба хажуугийн язгуур болон гурвалсан холбооны байрын нүүрстөрөгчийн дугаараар заадаг. Хэрэв молекул хоёрлосон ба гурвалсан холбоо агуулсан байвал хоёрлосон холбоо ойр талаас дугаарлана.

Алкины молекулын томъёо / C_nH_{2n-2} /	Алкины байгуулалтын томъёо	Алкины нэршил	
		Системт	Уламжлалт
C_2H_2	$HC \equiv CH$	Этин	Ацетилен
C_3H_4	$CH_3 - C \equiv CH$	Пропин	Метилацетилен
C_4H_6	$CH_3 - CH_2 - C \equiv CH$	1-бутин	Этилацетилен
	$CH_3 - C \equiv C - CH_3$	2-бутин	Диметилацетилен
C_5H_8	$HC \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3$	1-пентин	Пропилацетилен
	$H_3C - C \equiv C - CH_2 - CH_3$	2-пентин	Метилэтилацетилен
	$HC \equiv C - \underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH} - CH_3$	3-метил-1-бутин	Изопропилацетилен



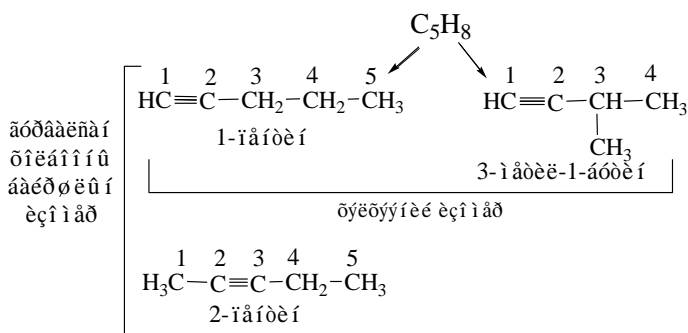
Алкины молекулаас нэг атом устөрөгчийг салгахад үлдэх нэг чөлөөт валенттай үлдэгдлийг алкины язгуур гэнэ.



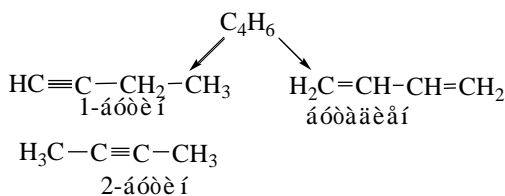
Алкины изомерийн төрөл:

- Хэлхээний изомер
- Гурвалсан холбооны байршлын изомер
- Ангилал хоорондын изомер

Алкины молекул шугаман бүтэцтэй учраас геометрийн изомер үүсгэдэггүй.

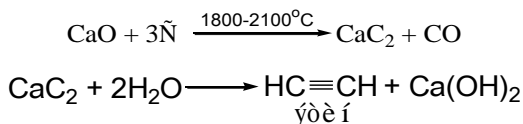


Алкин нь алкадиентай изомер нэгдэл байдаг.

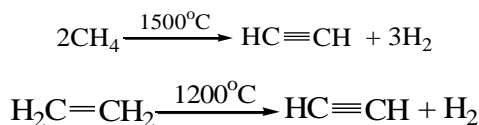


Гарган авах арга

- Этинийг гарган авах Вёлерын арга. Энэхүү аргыг ацетиленыг үйлдвэрлэх карбидын арга гэж бас нэрлэдэг.

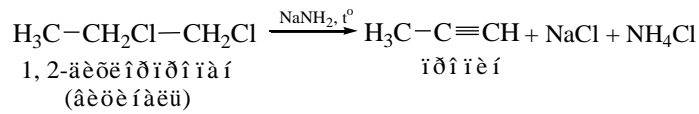
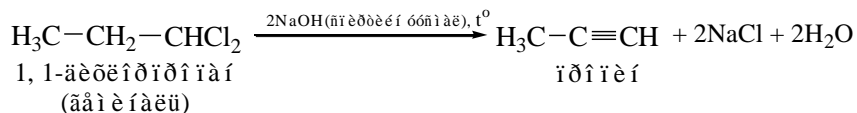


- Нүүрсустөрөгчийн дулааны задрал

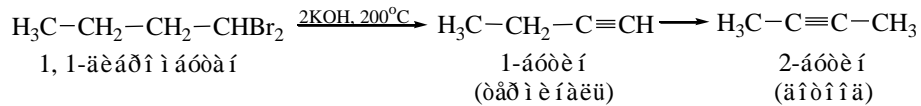


- Алкилдигалогенидын дегидрогалогенжих урвал. Дегидрогалогенжүүлэгч бодисоор шүлтийн спиртэн уусмал эсвэл натрийн амидыг /NaNH₂/ авна. Хэрэв хоёр галоген нь нэг

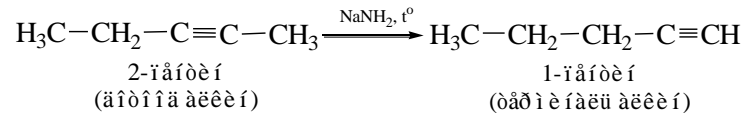
нүүрстөрөгчийн атомд байвал геминь, зэргэлдээ нүүрстөрөгчийн атомд холбогдсон бол виницаль дигалогент уламжлал гэж нэрлэдэг.



Зарим тохиолдолд дегидрогалогенжих урвалын явцад терминаль гурвалсан холбоо дотоод гурвалсан холбоонд хувирах процесс явагддаг.

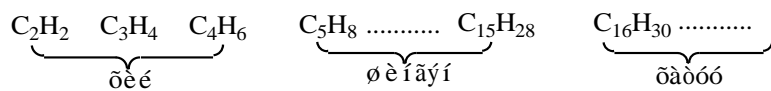


Дотоод алкиныг терминаль алкинд изомержүүлэхэд натрийн амидыг хэрэглэнэ.



Алкины физик ба химийн шинж чанар

Алкины физикийн шинж чанар алкены шинж чанартай төсөөтэй, харин терминаль алкин нь дотоод алкинаас бага температурт буцалдаг. Усанд муу уусдаг бодисууд юм.

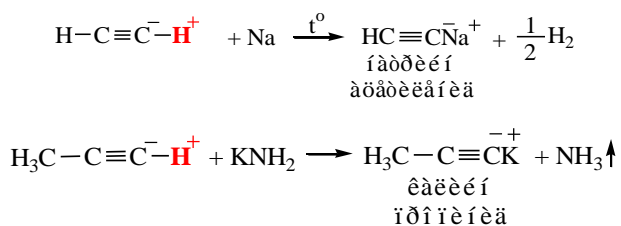


Алкины хүчиллэг шинж

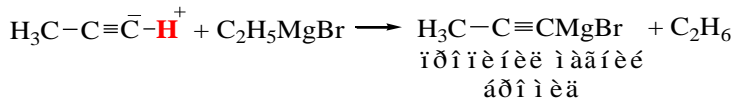
Терминаль гурвалсан холбоотой, нүүрстөрөгчийн sp эрлийз атом дээр устөрөгч агуулсан

алкинууд $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}^+$ хүчлүүд байдаг ба тэдний хүч алкен, алкан, аммиакаас илүү хүчтэй ус ба спиртээс сул байдаг онцлогтой. Алкины хүчиллэг чанар нь алкен ба алканыхаас их байдгийн учир бол гурвалсан холбооны нүүрстөрөгчийн цахилгаан сөрөг чанарын улмаас харгалзах карбкатион нь илүү тогтвортой байдагт оршино.

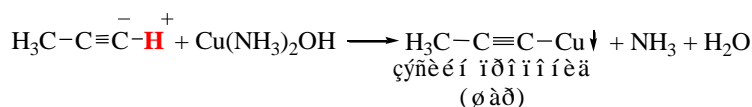
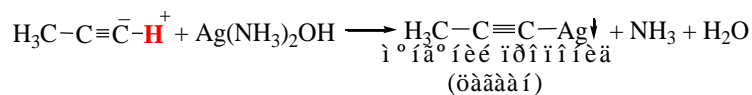
1. Терминаль алкинууд маш хүчтэй сууриудтай харилцан үйлчлэлцэж бүрэн ионжиж үүсгэдэг давсыг ацетиленид (гомологийн хувьд алкинид) гэж нэрлэдэг.



2. Терминаль алкиныг Гриньярын урвалжаар үйлчилж алкинилмагнийгалогенид гарган авах урвалыг Иоичийн урвал гэдэг.



3. Мөнгөний ба зэсийн оксидын аммиакан уусмалтай харилцан үйлчлэлцэх урвал нь терминаль алкины чанарын урвал байдаг.



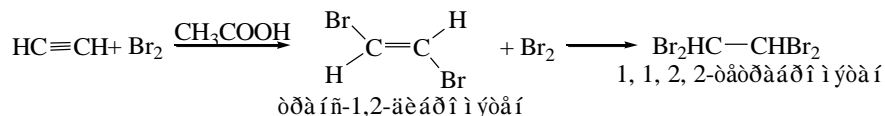
Алкинуудын молекулд гурвалсан $-\text{C}\equiv\text{C}-$ холбоо байх тул тэдгээрийн химийн шинж чанарт энэ холбоо гол үүрэг гүйцэтгэнэ. Алкины молекул 2π холбоотой учраас электрофиль урвалжийг нэгдүүлэхдээ амархан мэт боловч практикт эсрэгээр байна. Харин нуклеофиль урвалжийг сайн нэгдүүлнэ. Алкинууд электрофил урвалжтай харилцан үйлчлэлцэх урвалд алкенаас харьцангуй муу орно. Үүний учир нь алкин илүү “хатуулаг” электроны байгуулалттай байдагт оршино.

Мөн алкинууд нь амархан полимержих, изомержих, конденсацйн ба исэлдэх урвалуудад орно.

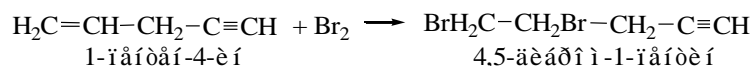
Электрофил нэгдэх урвалууд

1. Галогентай нэгдэх урвал.

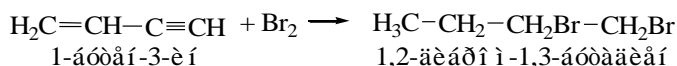
Урвал цуугийн хүчлийн орчинд анти-нэгдэх урвал маягаар явагдана.



Хэрэв уг нэгдэл хоёрлосон, гурвалсан холбоонууд дундаа хоёроос дээш дан холбоо агуулсан бол галоген нь хоёрлосон холбоонд нэгдэнэ.

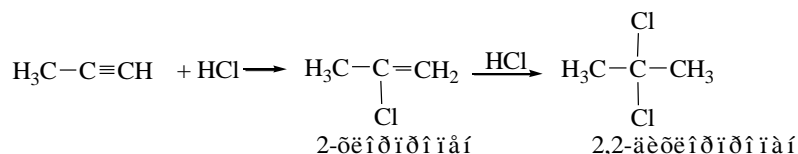


Хэрэв хоёрлосон ба гурвалсан холбоо дундаа нэг дан холбоо агуулсан байвал гурвалсан холбоонд галоген нэгддэг.

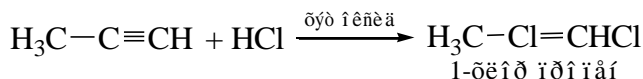


2. Галогент үстөрөгчтэй нэгдэх урвал.

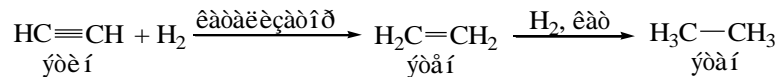
Урвал Марковниковын дүрмээр шаталж явагдана.



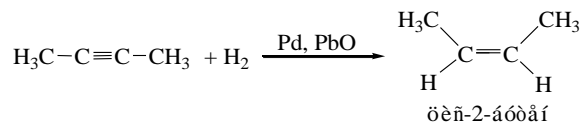
Урвалын хольцод хэт оксид нэмбэл Харашийн хэт оксидын эффект ажиглагдаж урвал радикалын механизмаар, Марковниковын дүрмийн эсрэгээр явагдана.



3. Устай нэгдэх Кучеровын урвал /гидратацийн урвал гэнэ/

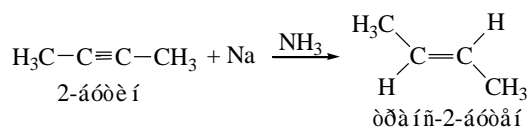


Паллади, хар тугалганы (II) оксид ба ацетатын хольцоос тогтсон катализаторыг Линдларын катализатор гэдэг. Ийм катализатор дээр явагдах гетероген процессоор алкин алкенд хувирах урвал син-нэгдэх механизмаар явагдана.

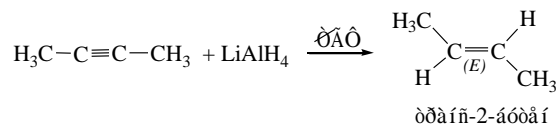


2. Натригаар ангижрах урвал

Алкиныг шингэн аммиакийн орчинд натригаар ангижруулах урвал анти-нэгдэх механизмаар явагдана.



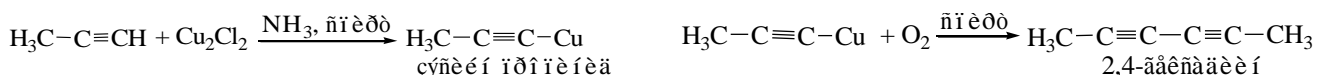
3. Алкинууд литийалюмогидридээр анти-нэгдэх механизмаар ангижирч болдог байна.



Исэлдэх урвалууд

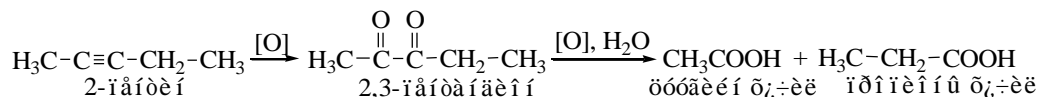
1. Глазерын урвал.

Алкиныг аммиакийн спиртен уусмалын орчинд зэсийн (I) давсаар алкинидэд хувирган улмаар агаарын хүчилтөрөгчөөр исэлдүүлж ээлжилсэн бүтэц бүхий диин гаргах процессыг Глазерын урвал гэж нэрлэдэг.



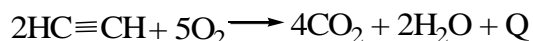
2. Алкиныг исэлдүүлэн задлах урвал

Алкиныг калийн перманганатаар исэлдүүлэхэд C-C холбоо тасарч карбоны хүчлийн хольц үүсгэнэ.



3. Алкины шатах урвал.

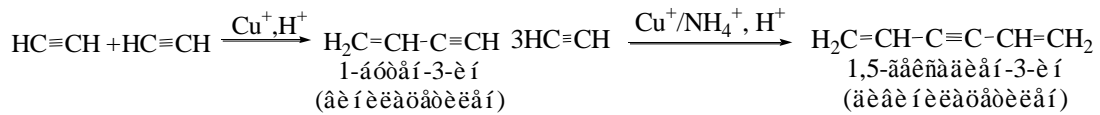
Ацетилений шатах урвалаар маш их хэмжээний дулаан ялгарна. Энэ шинж чанараар нь ацетиленийг гагнуурт өргөн хэрэглэнэ.



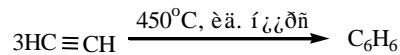
Полимержих урвалууд

1. Олигомержих урвалд орно.

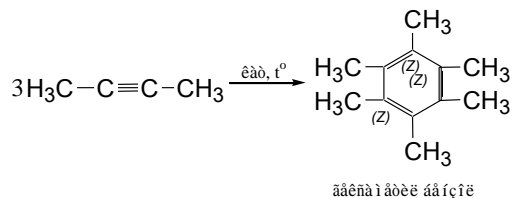
Ацетилены молекулууд хүчиллэг орчинд зэсийн (I) давсны уусмалын оролцоотой димержих, тримержих урвалд ордог.



Ацетиленыг 450°C температурт, идэвхжүүлсэн нүүрсэн катализатороор тримержүүлэхэд бензол үүсэх урвалыг Зелинский-Казанскийн урвал гэдэг.

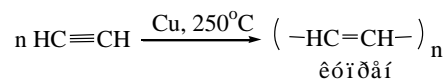


Алкиныг буюу этиний гомологийн гишүүдийг тримержүүлэхэд бензолын уламжлалууд үүснэ.



2. Полимержих урвал.

Алкинууд полимержиж ээлжилсэн бүтэцтэй полиенүүдийг үүсгэнэ. Үүний жишээнд 250°C температурт, зэс катализаторын оролцоотойгоор ацетилен полимержиж купрен үүсгэх урвал орно.

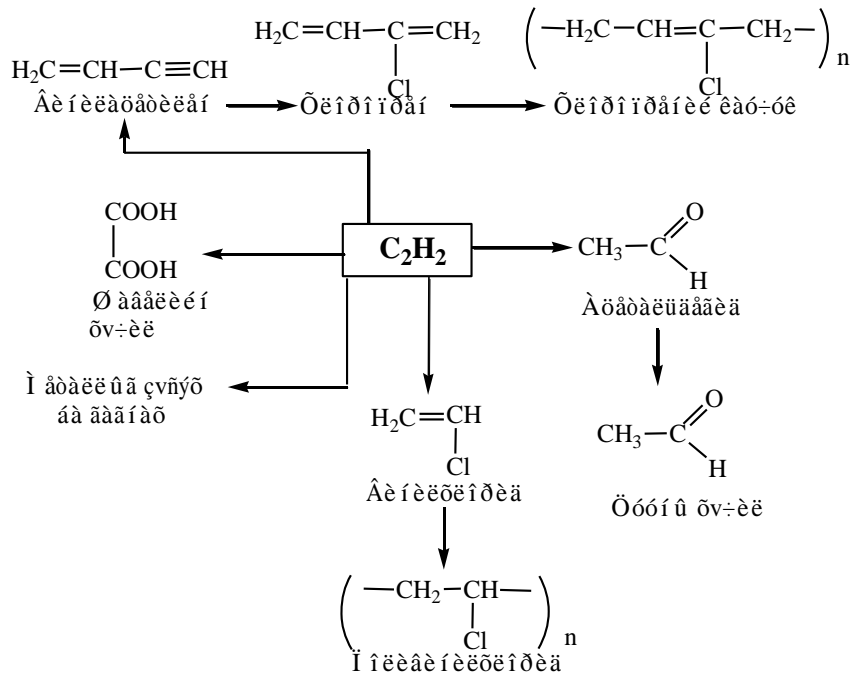


Гол төлөөлөгчид, хэрэглээ

Алкинуудын гол төлөөлөгч нь ацетилен юм. Ацетилен нь өнгөгүй, үнэргүй, хий, органик уусгагчдад сайн уусна. Ацетилен нь хүчилтөрөгчтэй холилдон шатахдаа өндөр температуртай дөл /3150-3200/ үүсгэдэг учир гагналт зүсэлтэнд өргөн хэрэглэнэ. Техникийн ацетилен нь өнгөгүй, онцлог хурц үнэртэй. Техникийн ацетиленээр удаан амьсгалвал толгой эргэх буюу хордоно.

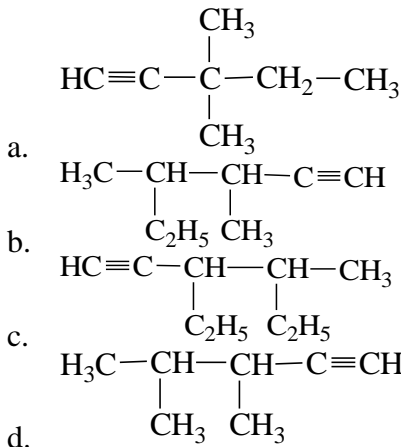


Ацетиленийг органик синтезд өргөн хэрэглэх ба хэрэглээг дараах бүдүүвчээр илэрхийлэв.



Шалгах асуултууд

- Алкинтай изомер нэгдлийг сонгоно уу?
 - Алкен
 - Алкадиен
 - Алкан
 - Арен
- 3,4-диметил-1-пентины томъёог сонгоно уу?



- Хийн гагнуурт ганг гагнахад хэрэглэдэг гол хийг сонгоно уу?
 - Метан
 - Устөрөгч
 - Ацетилен
 - Пропан
- Ацетилений тримержих урвалаар үүссэн бүтээгдэхүүн ба ашиглах катализаторыг сонгоно уу?
 - Гексаметилбензол, $\text{C}_{\text{идэвхжүүлсэн}}$
 - Купрен, Cu
 - Винилацетилен, CuCl
 - Бензол, $\text{C}_{\text{идэвхжүүлсэн}}$

