

ViTa



Алкадиены

Алкадиены (диены) – непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат две двойные связи.

Классификация

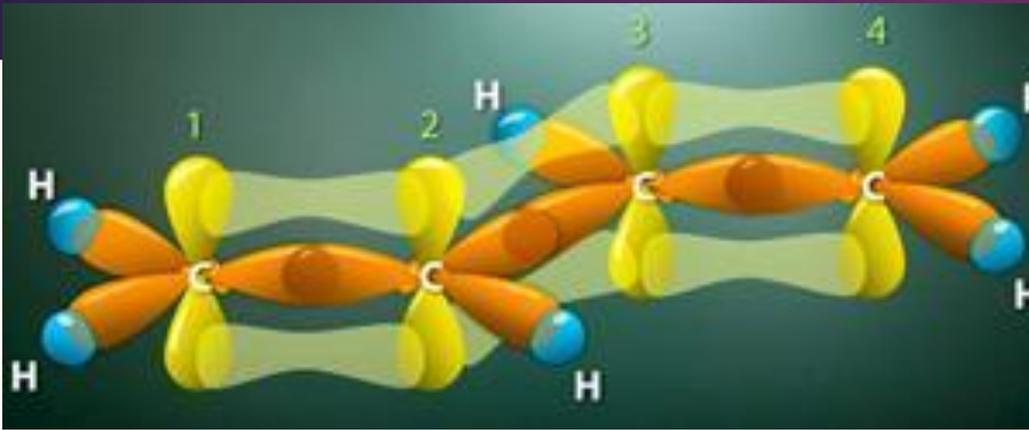
□ *Взаимное расположение двойных связей в молекулах*

*Диены с кумулированными связями – две двойные связи находятся у одного атома углерода:
 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ (пропадиен (аллен)).*

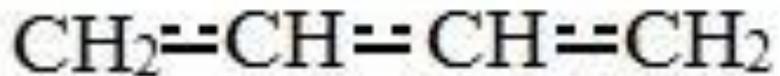
Диены с сопряженными связями – двойные связи разделены в цепи одной σ -связью: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (бутадиен-1,3).

Диены с изолированными связями – двойные связи разделены в углеродной цепи двумя или более σ -связями: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (пентадиен-1,4)

Строение молекулы БУТАДИЕНА-1,3

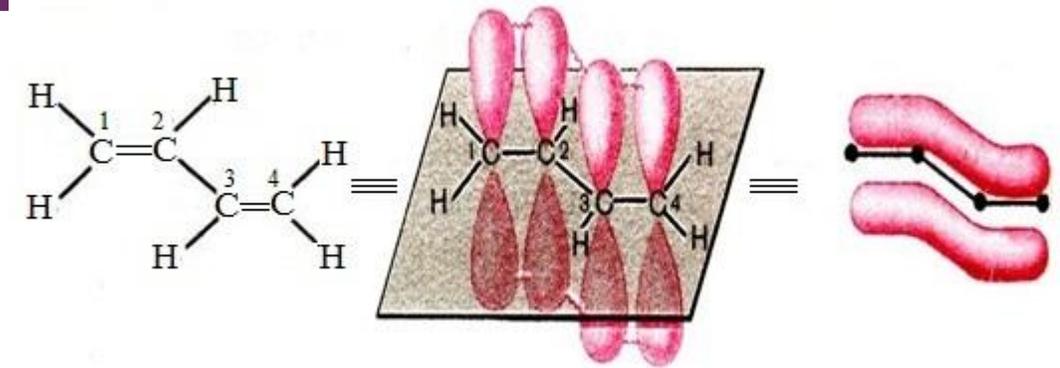


π -Электроны образуют общее π -электронное облако



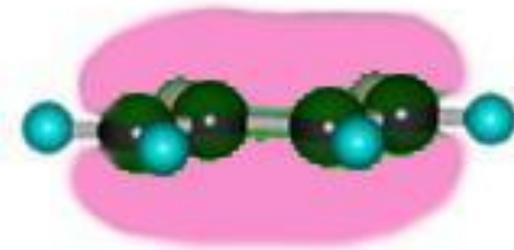
Пунктирные линии показывают область делокализации электронов.

Эта особенность строения называется **эффектом сопряжения** двойных связей и определяет реакционную способность диенов.



Образование единого π -электронного облака, охватывающего 4 атома углерода:

**π -Электронное облако
в молекуле диена**



Изомерия алкадиенов

► Структурная изомерия

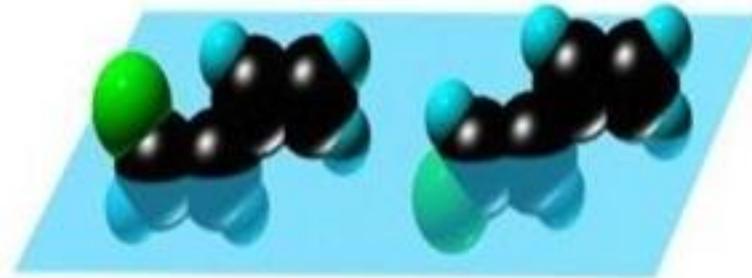
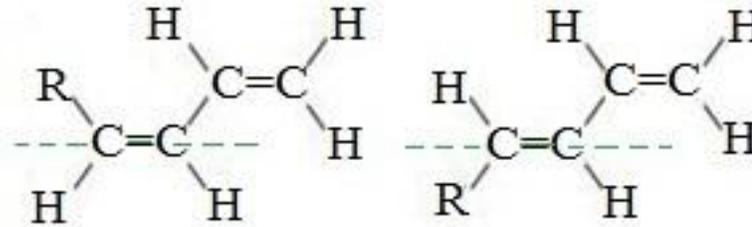
1. Изомерия положения сопряженных двойных связей	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ <p><i>гексадиен-1,3</i></p> $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ <p><i>гексадиен-2,4</i></p>				
2. Изомерия углеродного скелета	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ <p><i>пентадиен-1,3</i></p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p><i>2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)</i></p>				
3. Межклассовая изомерия с алкинами и циклоалкенами Например, формуле C_4H_6 соответствуют следующие соединения:	<table style="width: 100%; border: none;"> <tbody> <tr> <td style="width: 50%; border: none;">$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ <i>бутадиен-1,3</i></td> <td style="width: 50%; border: none;">$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ <i>циклобутен</i></td> </tr> <tr> <td style="border: none;">$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ <i>бутин-1</i></td> <td style="border: none;"></td> </tr> </tbody> </table>	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ <i>бутадиен-1,3</i>	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ <i>циклобутен</i>	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ <i>бутин-1</i>	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ <i>бутадиен-1,3</i>	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ <i>циклобутен</i>				
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ <i>бутин-1</i>					

Изомерия алкадиенов

► Пространственная изомерия

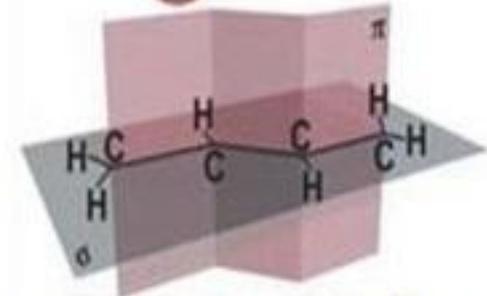
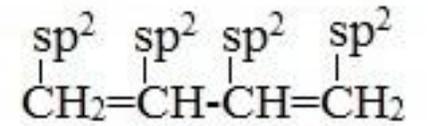
Цис-транс-изомерия, обусловленная различным взаимным расположением в пространстве заместителей относительно плоскости пи-связи, вокруг которой невозможно внутримолекулярное вращение

Пространственные изомеры диенов



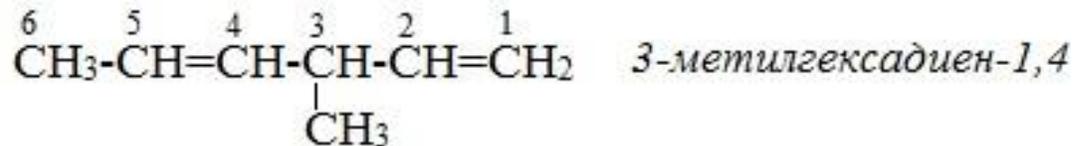
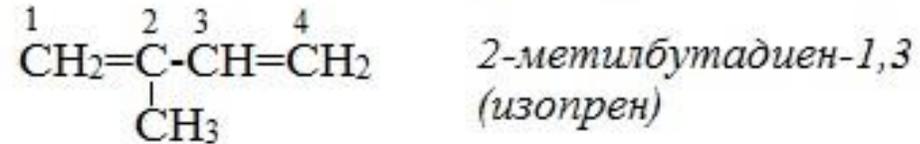
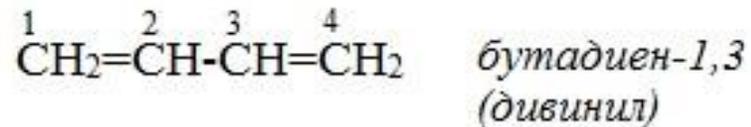
цис-изомер

транс-изомер



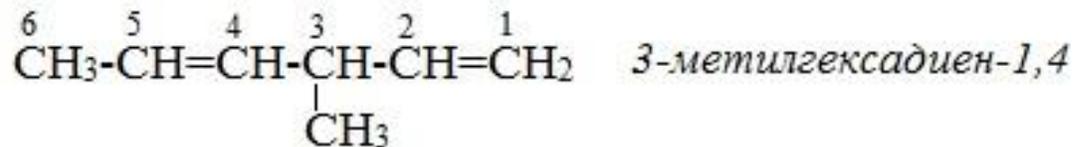
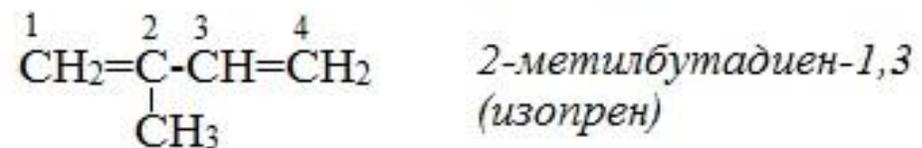
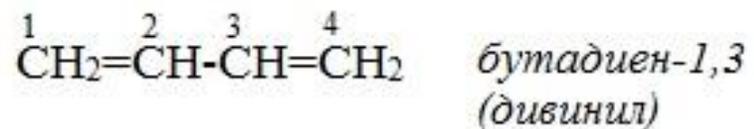
0,134 нм 0,146 нм 0,134 нм

Номенклатура



Названия алкадиенов производят от названий соответствующих алканов, заменяя окончание *-ан* на *-диен*.

Номенклатура



Названия алкадиенов производят от названий соответствующих алканов, заменяя окончание *-ан* на *-диен*.

Интересно!

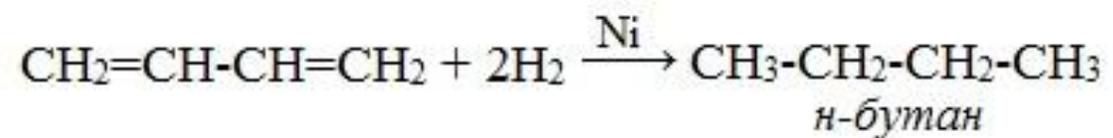
- ▶ Наибольшее значение имеют **диены с сопряженными связями**, так как они являются сырьем для получения каучуков. В химическом поведении этих диенов есть особенности, обусловленные наличием в их молекулах сопряжения. Для них характерны реакции присоединения по концам системы сопряжённых связей и образование двойной связи между срединными атомами углерода (1,4-присоединение) или к одной из двойных связей (1,2-присоединение).

Реакции присоединения

1. Гидрирование

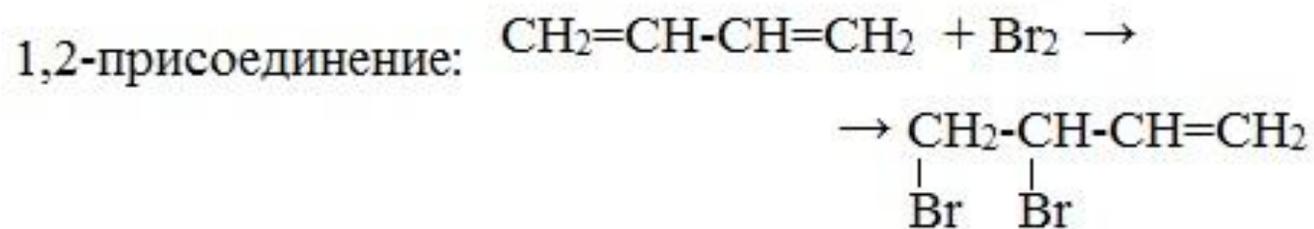
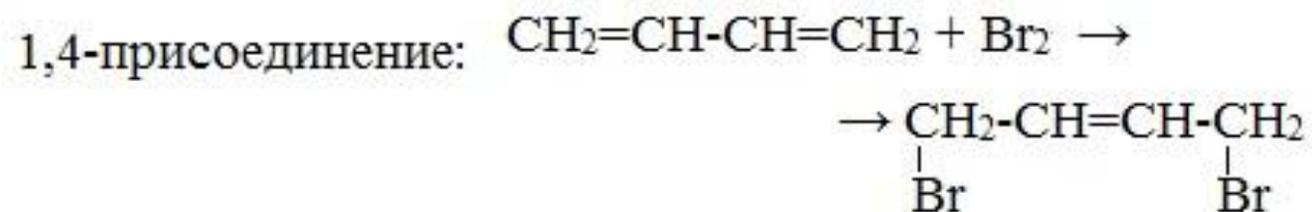


В присутствии катализатора Ni получается продукт полного гидрирования:



Реакции присоединения

2. Галогенирование

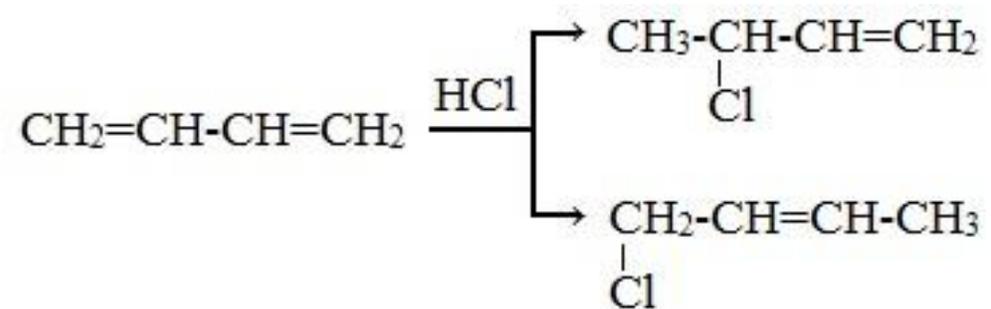


При избытке брома присоединяется еще одна его молекула по месту оставшейся двойной связи с образованием 1,2,3,4-тетрабромбутана.

Обесцвечивание бромной воды является качественной реакцией на кратную связь.

Реакции присоединения

3. Гидрогалогенирование



по электрофильному механизму (как в алкенах)

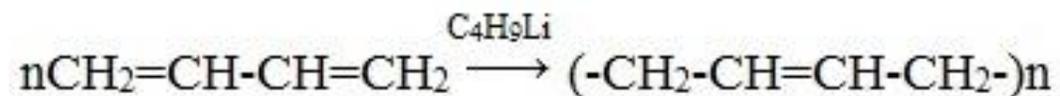
Реакции присоединения

4. Реакции полимеризации

Важнейшее свойство диенов – их способность к полимеризации, которая используется для получения синтетических каучуков.

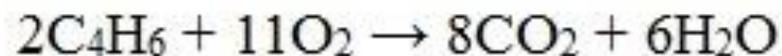
При полимеризации бутадиена-1,3, которая протекает как 1,4-присоединение, получают бутадиеновый каучук (полибутадиен).

Избирательное 1,4-присоединение происходит при использовании металлоорганических катализаторов (например, бутиллития C_4H_9Li , который не только инициирует полимеризацию, но и определенным образом координирует в пространстве присоединяющиеся молекулы диена):



Реакции

5. Горение (полное окисление)



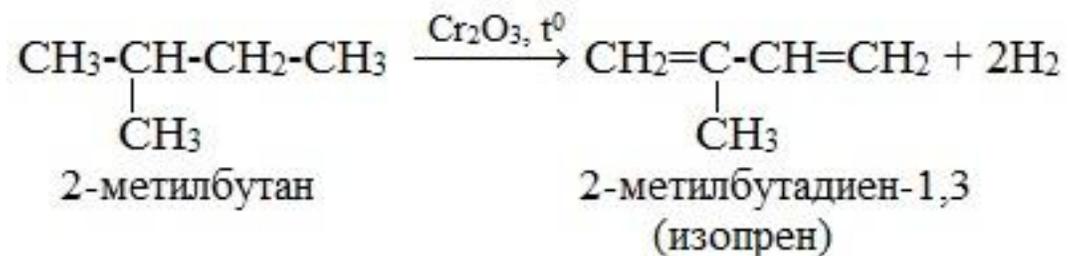
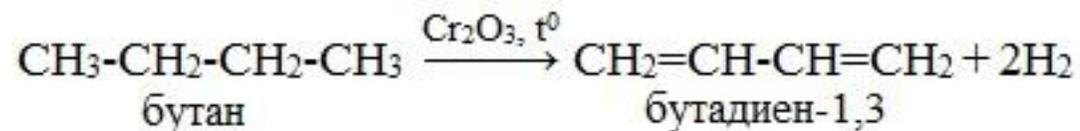
6. Диеновый синтез (реакция Дильса-Альдера)



Способы получения

1. Дегидрирование алканов

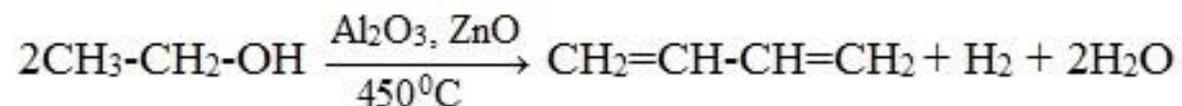
в промышленности получают бутадиена-1,3 (дивинил) из бутана и изопрен из изопентана (2-метилбутана), содержащихся в газах нефтепереработки и в попутных газах



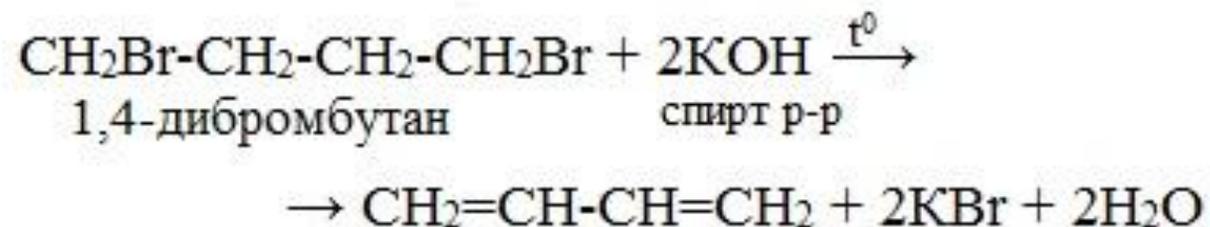
Способы получения

2. Дегидрирование и дегидратация этанола (реакция Лебедева)

Диеновые углеводороды получают в основном по способу Лебедева: из этанола на катализаторе (происходит отщепление молекул воды и водорода – образуется бутадиен-1,3)

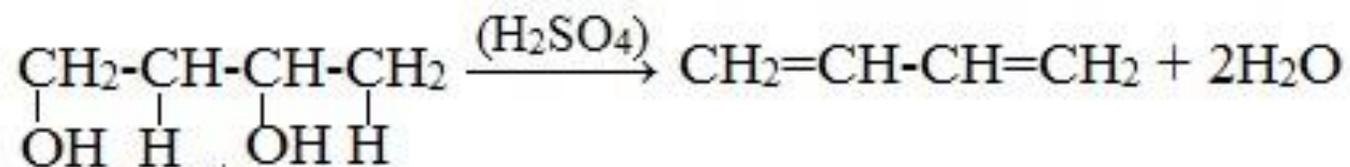


3. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов спиртовым раствором щелочи



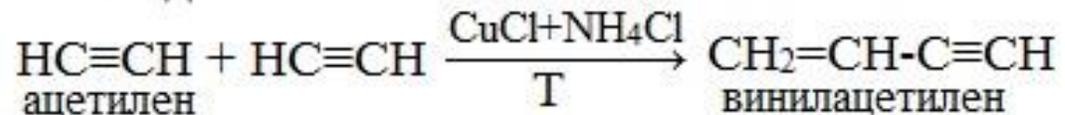
Способы получения

4. Дегидратация гликолей (двухатомных спиртов, или алкандиолов)

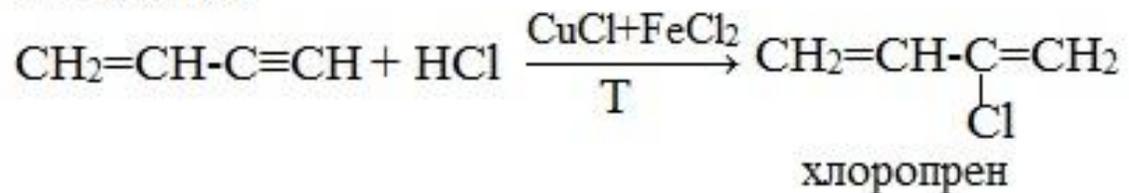


Димеризацией ацетилена и гидрохлорированием образующегося винилацетилена получают хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3).

1-я стадия

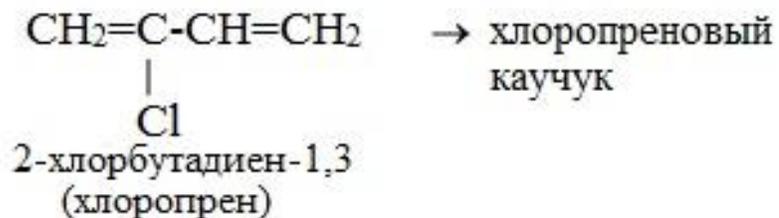
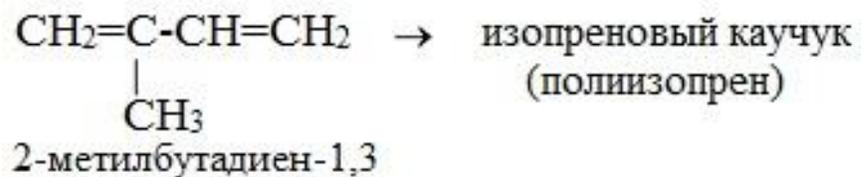
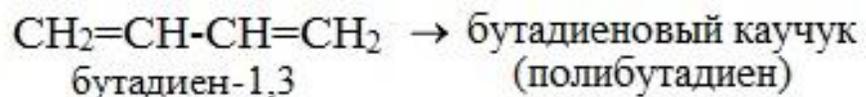


2-я стадия



Применение

Основная область применения алкадиенов – это синтез каучуков

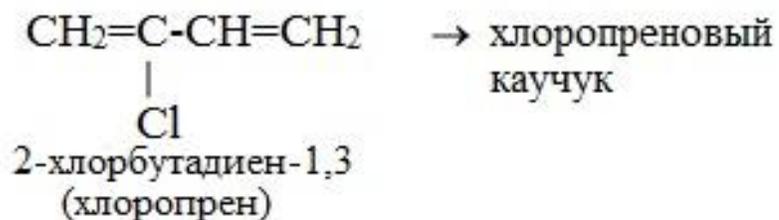
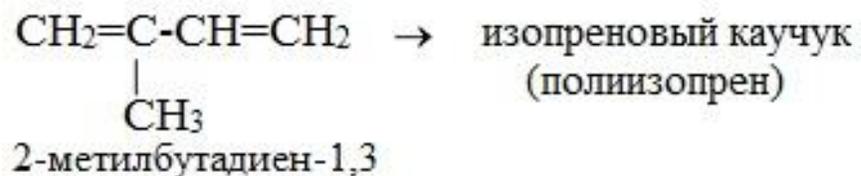
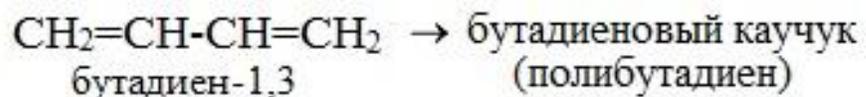


Углеводороды, содержащие две и более двойные связи в молекуле – **терпены** – широко распространены в растительных организмах, часто обладают приятным запахом. Смеси терпенов используются в производстве духов и ароматических отдушек, а также в медицине.

Жизненно важен для человека **β-каротин**, который превращается в организме в витамин А, он содержится в красных и желтых плодах. **Красный цвет β-каротина** обусловлен длинной цепочкой сопряженных двойных связей.

Применение

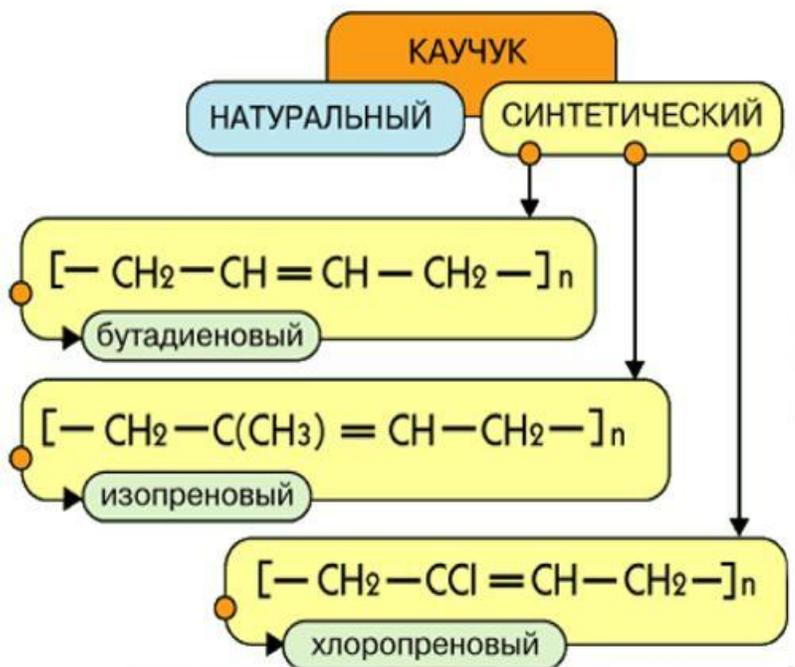
Основная область применения алкадиенов – это синтез каучуков



Углеводороды, содержащие две и более двойные связи в молекуле – **терпены** – широко распространены в растительных организмах, часто обладают приятным запахом. Смеси терпенов используются в производстве духов и ароматических отдушек, а также в медицине.

Жизненно важен для человека **β-каротин**, который превращается в организме в витамин А, он содержится в красных и желтых плодах. **Красный цвет β-каротина** обусловлен длинной цепочкой сопряженных двойных связей.

Применение



Каучуки – это эластичные высокомолекулярные материалы (эластомеры), из которых методом вулканизации (нагреванием с серой) получают резину.

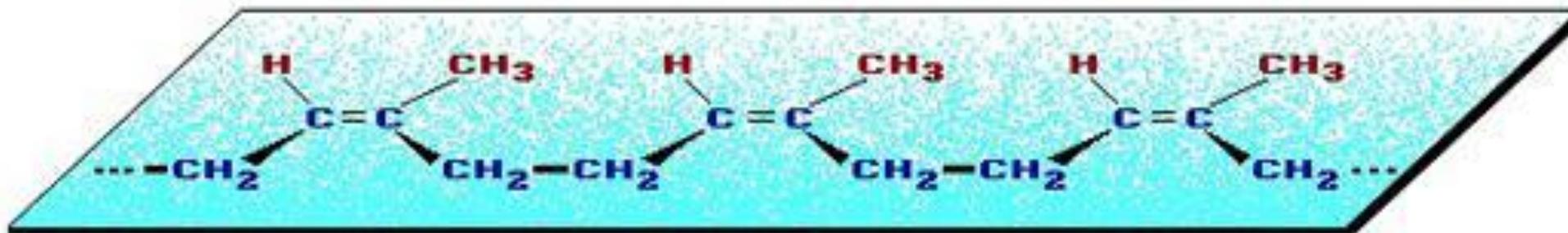
Натуральный каучук или гуттаперча

Натуральный каучук получают из латекса – млечного сока гевеи. Чтобы заставить его вытекать, на коре дерева делают V-образные надрезы. Со здорового дерева латекс можно собирать в течение 30 лет. Индейцы называли его «каучу», т.е. «слезы дерева».

Каучук, в котором все элементарные звенья находятся или в **цис-**, или в **транс-конфигурации**, называется **стереорегулярным**.

Применение

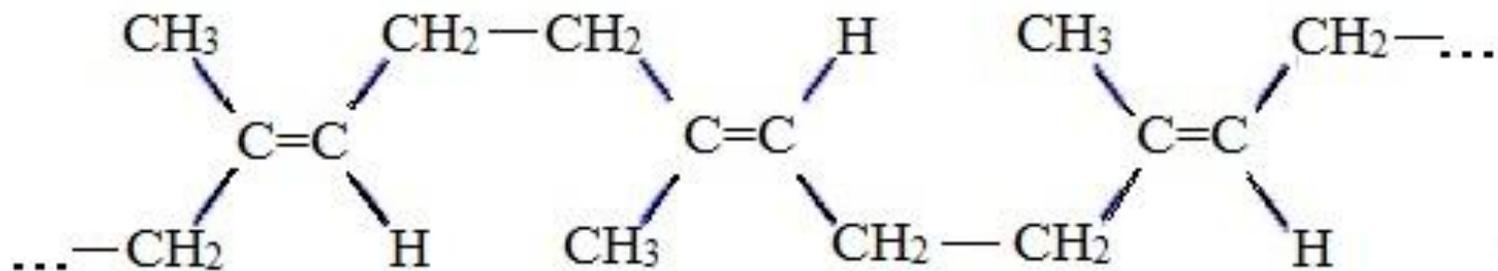
Натуральный каучук – это стереорегулярный полимер, в котором молекулы изопрена соединены друг с другом по схеме 1,4- присоединения с цис-конфигурацией полимерной цепи:



цис-полиизопрен (каучук)

Применение

Транс-полимер изопрена также встречается в природе в виде гуттаперчи:



транс-полиизопрен (гуттаперча)

Цис-форма более эластична, т.к. легко скручивается в клубок.

Транс-форма менее эластична, т.к. макромолекулы более вытянуты.

Вулканизация каучуков

Резина – это вулканизированный каучук с наполнителем (сажа). Суть процесса вулканизации состоит в том, что атомы серы присоединяются к линейным (нитевидным) молекулам каучука по месту двойных связей и как бы сшивают эти молекулы друг с другом дисульфидными мостиками, образуя трехмерный сетчатый полимер:

