ViTa

ViTa_Chem&Bio

Алкадиены

ViTa_Chem&Bio

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

Классификация

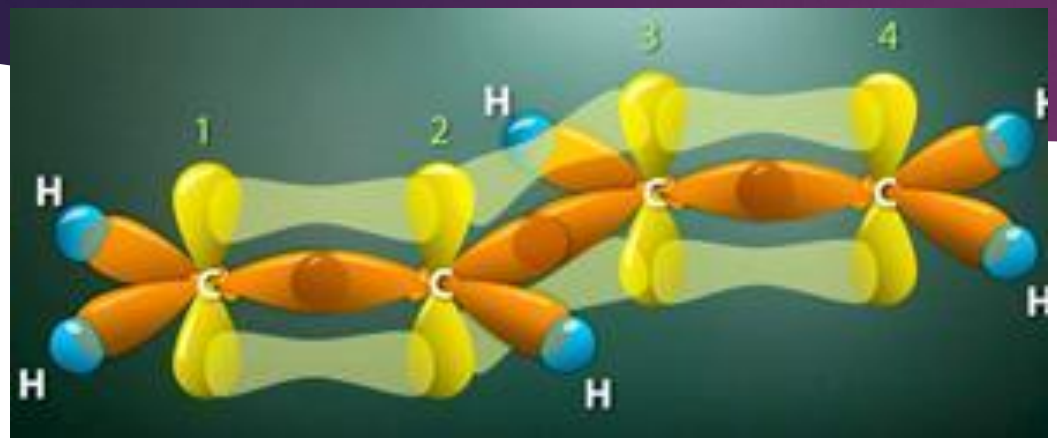
- ***Взаимное расположение двойных связей в молекулах***

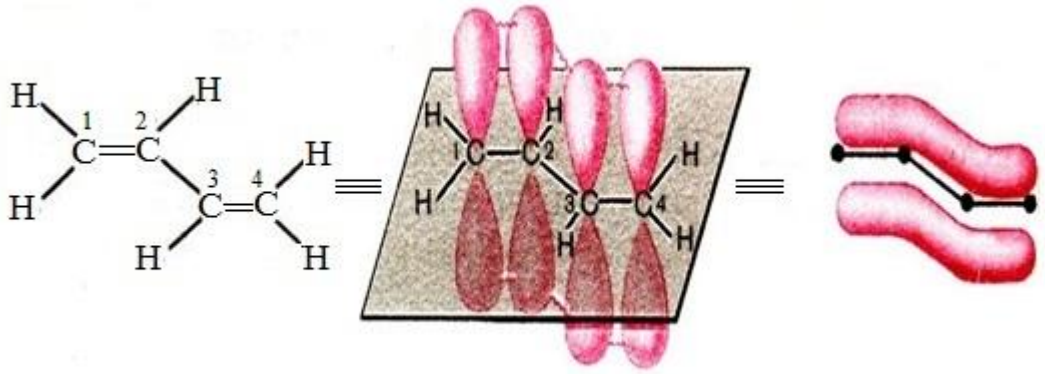
Диены с кумулированными связями *– две двойные связи находятся у одного атома углерода:* $CH_2=C=CH_2$ *(пропадиен (аллен).*

Диены с сопряженными связями – *двойные связи разделены в цепи одной σ-связью: CH2=CH–CH=CH2 (бутадиен-1,3).*

Диены с изолированные связями – *двойные связи разделены в углеродной цепи двумя или более σ-связями: CH2=CH–CH2–CH=CH2 (пентадиен-1,4)*

Строение молекулы БУТАДИЕНА-1,3





π-Электроны образуют общее π-электронное облако

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

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:

Изомерия алкадиенов

- Структурная изомерия

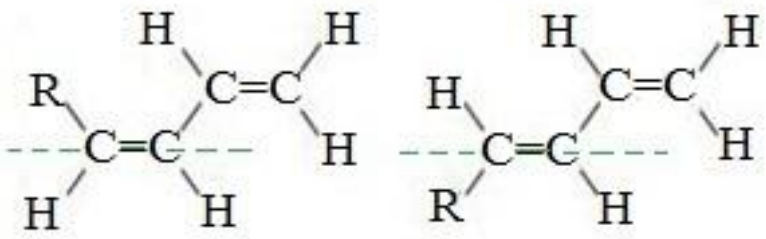
1. Изомерия положения сопряженных двойных связей	$CH_2=CH-CH=CH-CH_2-CH_3$ *гексадиен-1,3* $CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$ *гексадиен-2,4*
2. Изомерия углеродного скелета	$CH_2=CH-CH=CH-CH_3$ *пентадиен-1,3* $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ *2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)*
3. Межклассовая изомерия с алкинами и циклоалкенами Например, формуле **C_4H_6** соответствуют следующие соединения:	$CH_2=CH-CH=CH_2$ *бутадиен-1,3* $CH\equiv C-CH_2-CH_3$ *бутин-1* $CH=CH$ / CH_2-CH_2 *циклобутен*

Изомерия алкадиенов

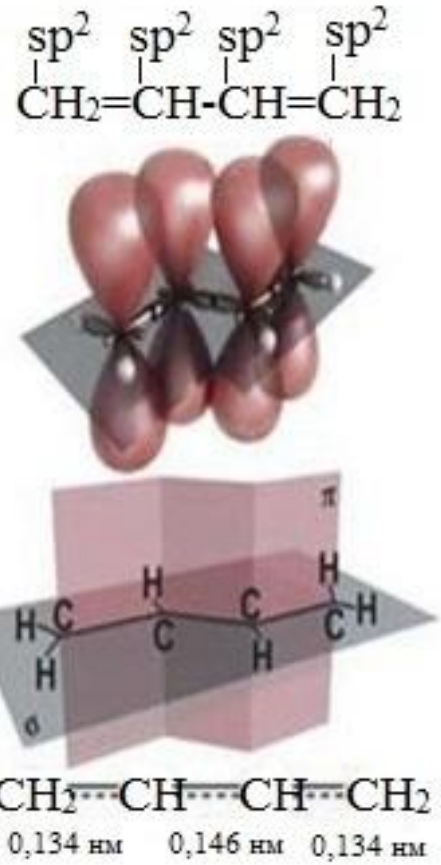
- Пространственная изомерия

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



Номенклатура

$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2}$ *бутадиен-1,3 (дивинил)*

$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{C}(CH_3)-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2}$ *2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)*

$\overset{6}{CH_3}-\overset{5}{CH}=\overset{4}{CH}-\overset{3}{CH}(CH_3)-\overset{2}{CH}=\overset{1}{CH_2}$ *3-метилгексадиен-1,4*

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

Номенклатура

$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2}$ *бутадиен-1,3 (дивинил)*

$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{C}(CH_3)-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2}$ *2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)*

$\overset{6}{CH_3}-\overset{5}{CH}=\overset{4}{CH}-\overset{3}{CH}(CH_3)-\overset{2}{CH}=\overset{1}{CH_2}$ *3-метилгексадиен-1,4*

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

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2} [CH_2{-}\underset{\underset{H}{|}}{CH}{-}CH{-}\underset{\underset{H}{|}}{CH_2}] \longrightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

бутен-2

В присутствии катализатора Ni получается продукт полного гидрирования:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

н-бутан

Реакции присоединения

2. Галогенирование

1,4-присоединение: $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow$

$$\rightarrow \underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}{-}CH{=}CH{-}\underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}$$

1,2-присоединение: $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow$

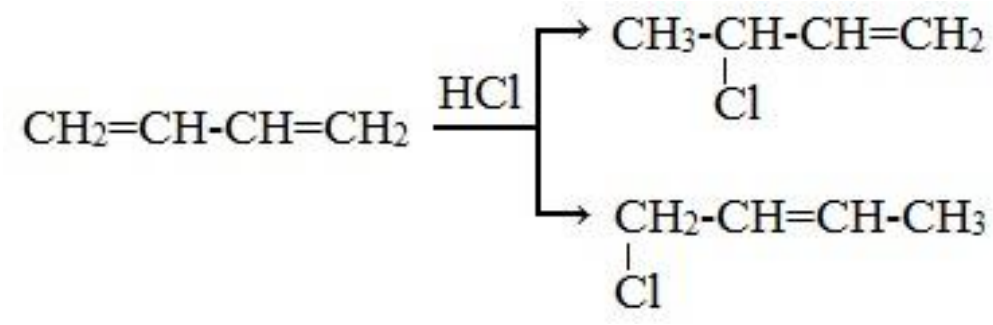
$$\rightarrow \underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}{-}\underset{\underset{Br}{|}}{CH}{-}CH{=}CH_2$$

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 металлорганических катализаторов (например, бутиллития C4H9Li, который не только инициирует полимеризацию, но и определенным образом координирует в пространстве присоединяющиеся молекулы диена):

$$nCH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{C_4H_9Li} (-CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2-)n$$

Реакции

5. Горение (полное окисление)

$$2C_4H_6 + 11O_2 \rightarrow 8CO_2 + 6H_2O$$

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

$$\underset{\text{бутан}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3} \xrightarrow{Cr_2O_3,\ t^0} \underset{\text{бутадиен-1,3}}{CH_2{=}CH\text{-}CH{=}CH_2} + 2H_2$$

$$\underset{\text{2-метилбутан}}{CH_3\text{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}CH_3} \xrightarrow{Cr_2O_3,\ t^0} \underset{\text{2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)}}{CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}\text{-}CH{=}CH_2} + 2H_2$$

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)

$$2CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow[450^0C]{Al_2O_3,\ ZnO} CH_2{=}CH\text{-}CH{=}CH_2 + H_2 + 2H_2O$$

3. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов спиртовым раствором щелочи

$$\underset{\text{1,4-дибромбутан}}{CH_2Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2Br} + \underset{\text{спирт р-р}}{2KOH} \xrightarrow{t^0}$$

$$\rightarrow CH_2{=}CH\text{-}CH{=}CH_2 + 2KBr + 2H_2O$$

Способы получения

4. Дегидратация гликолей (двухатомных спиртов, или алкандиолов)

$$CH_2(OH)-CH(H)-CH(OH)-CH_2(H) \xrightarrow{(H_2SO_4)} CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2O$$

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

1-я стадия

$$\underset{\text{ацетилен}}{HC\equiv CH} + HC\equiv CH \xrightarrow[T]{CuCl+NH_4Cl} \underset{\text{винилацетилен}}{CH_2=CH-C\equiv CH}$$

2-я стадия

$$CH_2=CH-C\equiv CH + HCl \xrightarrow[T]{CuCl+FeCl_2} \underset{\text{хлоропрен}}{CH_2=CH-C(Cl)=CH_2}$$

Применение

Основная область применения алкадиенов – **это синтез каучуков**

$CH_2=CH-CH=CH_2$ → бутадиеновый каучук (полибутадиен)
бутадиен-1,3

$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ → изопреновый каучук (полиизопрен)
2-метилбутадиен-1,3

$CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$ → хлоропреновый каучук
2-хлорбутадиен-1,3 (хлоропрен)

Углеводороды, содержащие две и более двойные связи в молекуле – ***терпены*** – широко распро странены в растительных организмах, часто обла дают приятным запахом. Смеси терпенов исполь зуют в производстве духов и ароматических отду шек, а также в медицине.

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

Применение

Основная область применения алкадиенов – **это синтез каучуков**

$CH_2=CH-CH=CH_2$ → бутадиеновый каучук (полибутадиен)
бутадиен-1,3

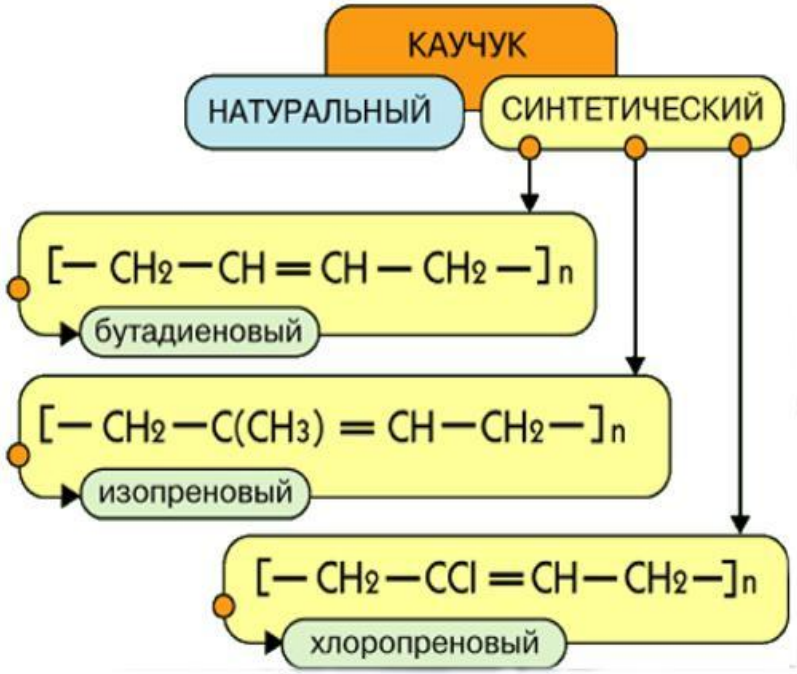
$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ → изопреновый каучук (полиизопрен)
2-метилбутадиен-1,3

$CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$ → хлоропреновый каучук
2-хлорбутадиен-1,3 (хлоропрен)

Углеводороды, содержащие две и более двойные связи в молекуле – ***терпены*** – широко распро странены в растительных организмах, часто обла дают приятным запахом. Смеси терпенов исполь зуют в производстве духов и ароматических отду шек, а также в медицине.

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

Применение



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

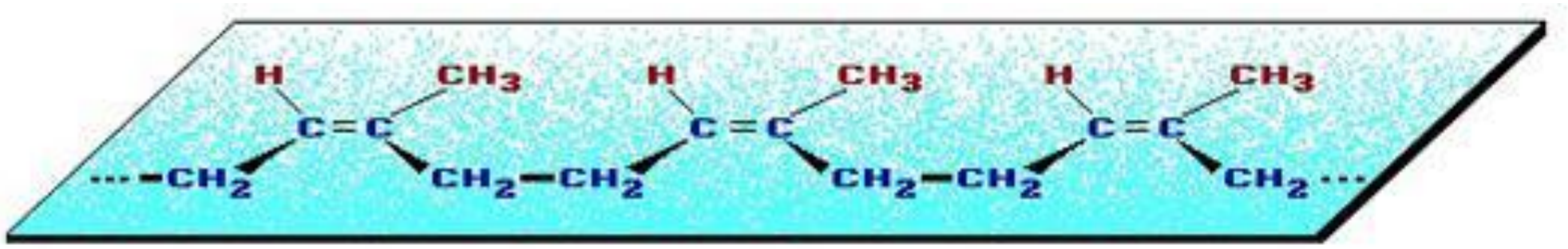
Натуральный каучук или гуттаперча

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 назвали его «кау чу», т.е. «слезы дерева».

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

Применение

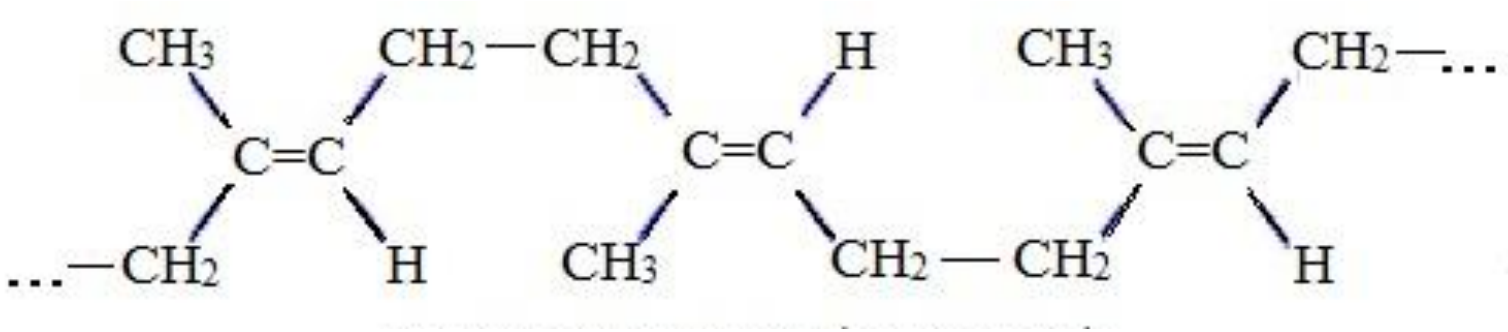
Натуральный каучук – это стереорегулярный полимер, в котором молекулы изопрена соединены друг с другом по схеме 1,4- присоединения с цис-конфигурацией полимерной цепи:



цис-полиизопрен (каучук)

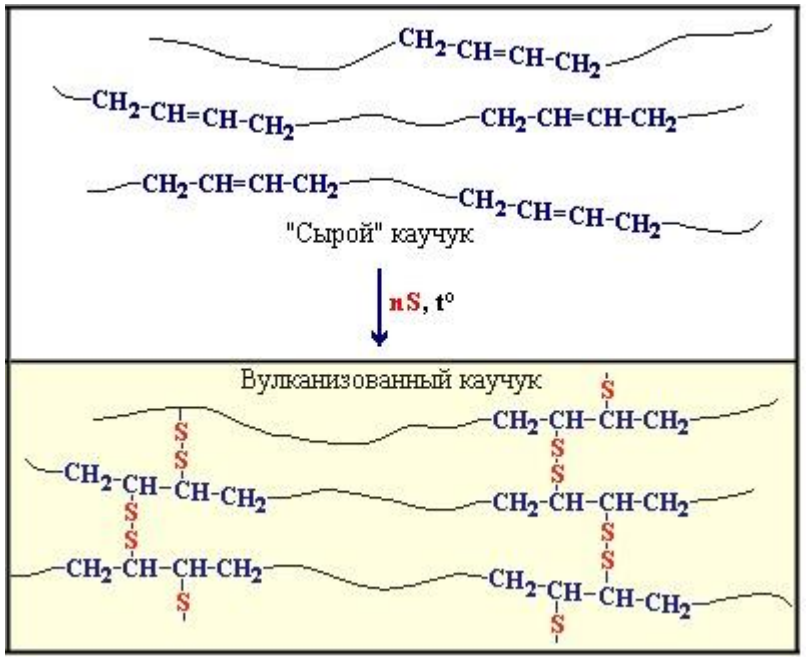
Применение

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:*