

Алкадиены

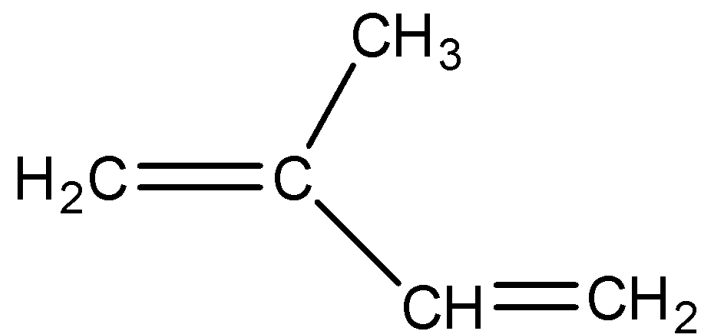
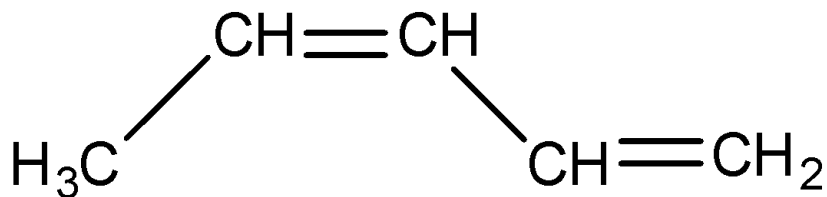
Алкадиены – ациклические углеводороды, содержащие в молекуле, помимо одинарных связей, две двойные связи между атомами углерода.

Алкадиены – ациклические углеводороды, содержащие в молекуле, помимо одинарных связей, две двойные связи между атомами углерода.

Общая формула $C_n H_{2n-2}$

Изомерия

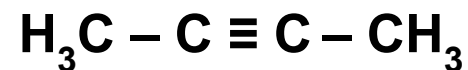
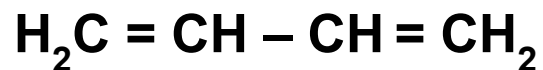
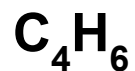
1) Структурная изомерия: изомерия углеродного скелета



2-метилбутадиен-1,3
(изопрен)

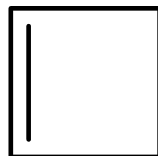
2) Межклассовая изомерия

Алкадиены изомерны алкинам и циклоалкенам



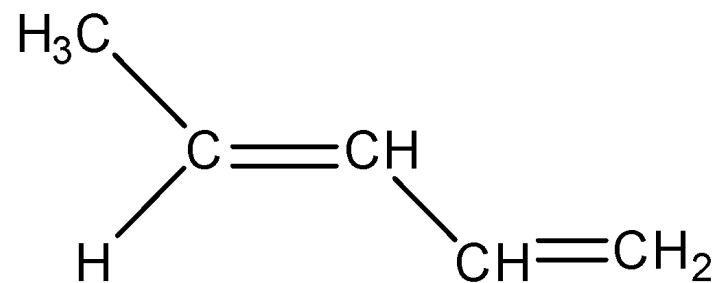
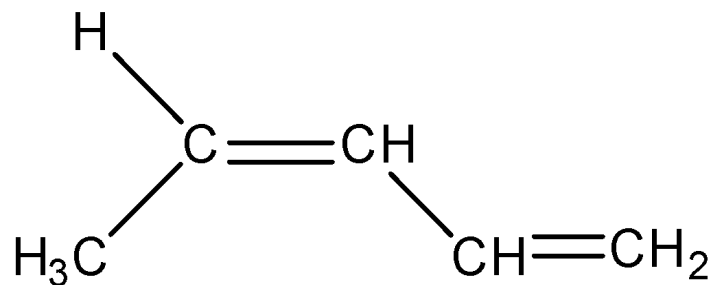
бутадиен-1,3

бутин-2

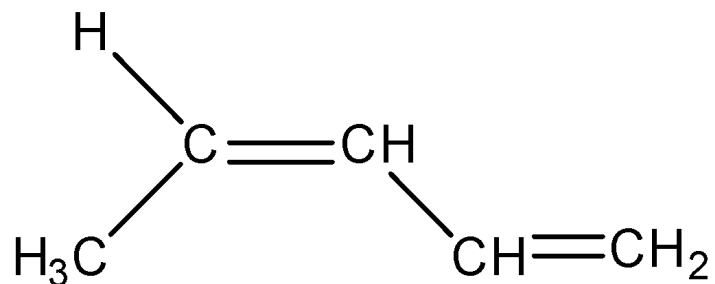


циклобутен

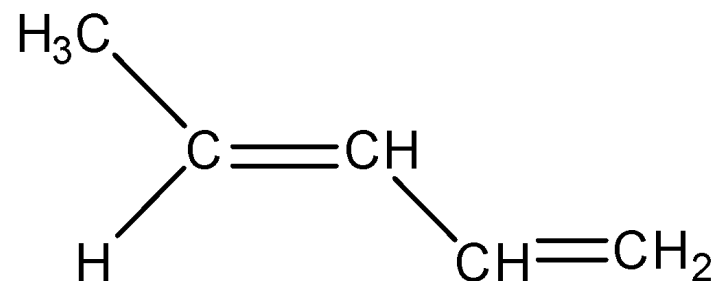
3) Цис-, транс-изомерия



3) Цис-, транс-изомерия



цис-пентадиен-1,3



транс-пентадиен-1,3

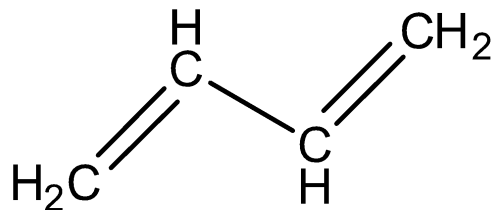
2) Изомерия положения кратных связей

В зависимости от взаимного расположения двойных связей различают три вида диенов:

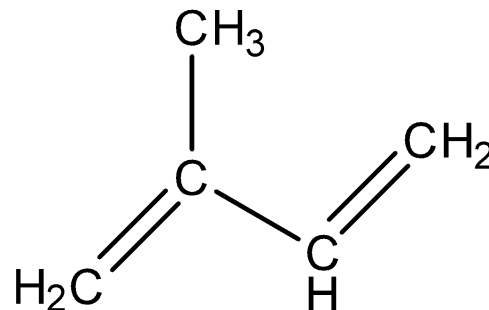
- ▶ алкадиены с **кумулированным** расположением двойных связей



- ▶ алкадиены с **сопряжёнными** двойными связями



дивинил



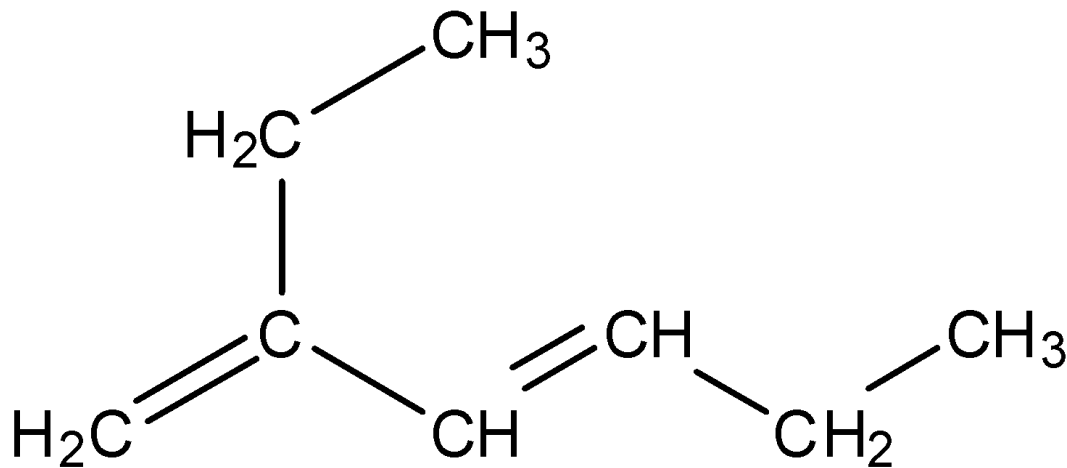
изопрен

- ▶ алкадиены с **изолированными** двойными связями



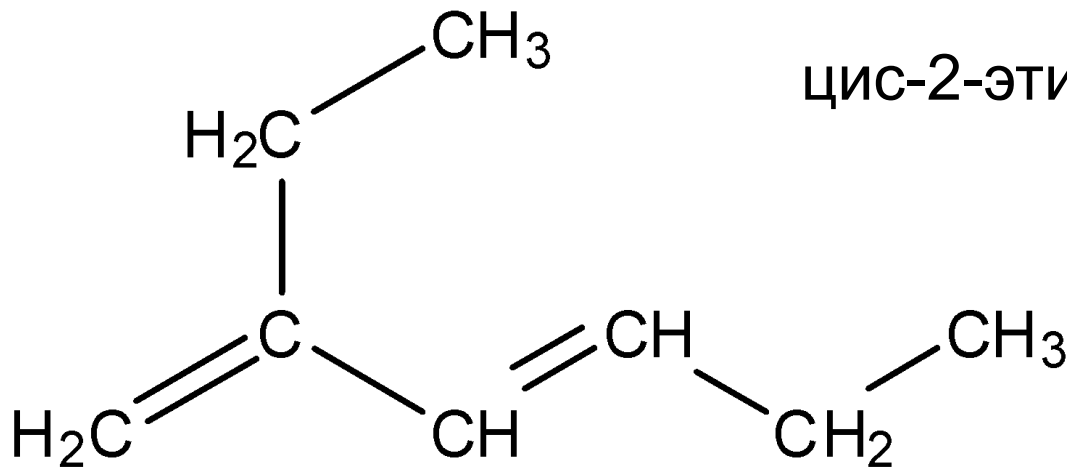
Номенклатура

При формировании названия алкадиена указывают номера атомов углерода, от которых начинаются двойные связи. Главная цепь обязательно должна содержать обе кратные связи.



Номенклатура

При формировании названия алкадиена указывают номера атомов углерода, от которых начинаются двойные связи. Главная цепь обязательно должна содержать обе кратные связи.



цис-2-этилгексадиен-1,3

Физические свойства

При нормальных условиях

пропадиен-1,2,

бутадиен-1,3 (дивинил) — газы

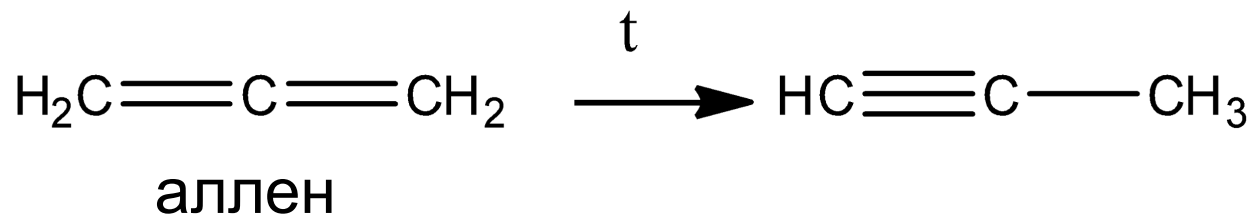
2-метилбутадиен-1,3 (изопрен) — летучая жидкость.

Алкадиены с изолированными двойными связями
(простейший из них — пентадиен-1,4) — жидкости.

Высшие диены — твёрдые вещества.

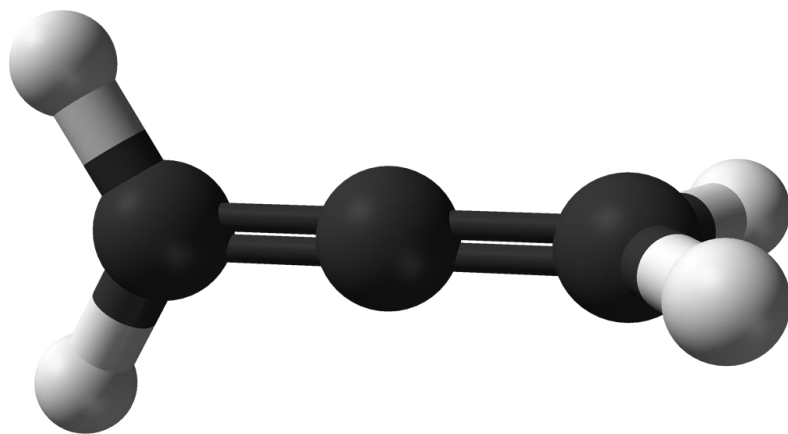
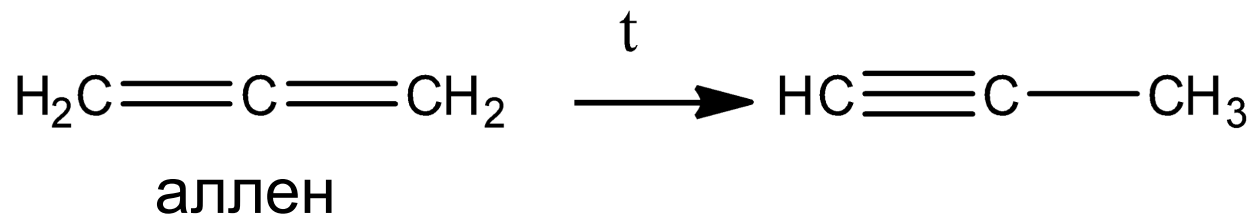
Строение алкадиенов - кумулированные

Кумулированные двойные связи имеют особую структуру. Пропадиен-1,2 (аллен) неустойчив, при нагревании перегруппировывается в пропин.

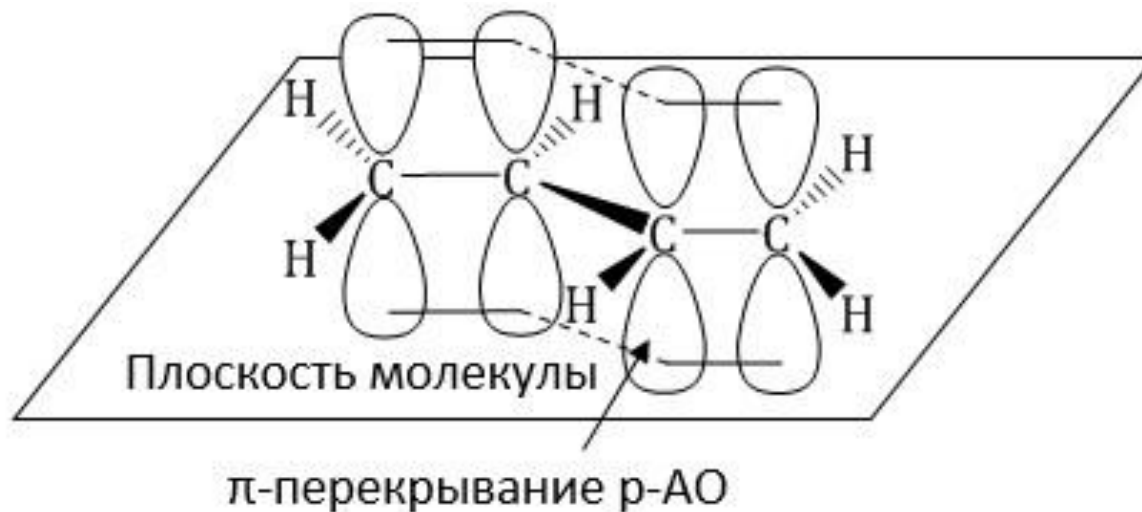


Строение алкадиенов - кумулированные

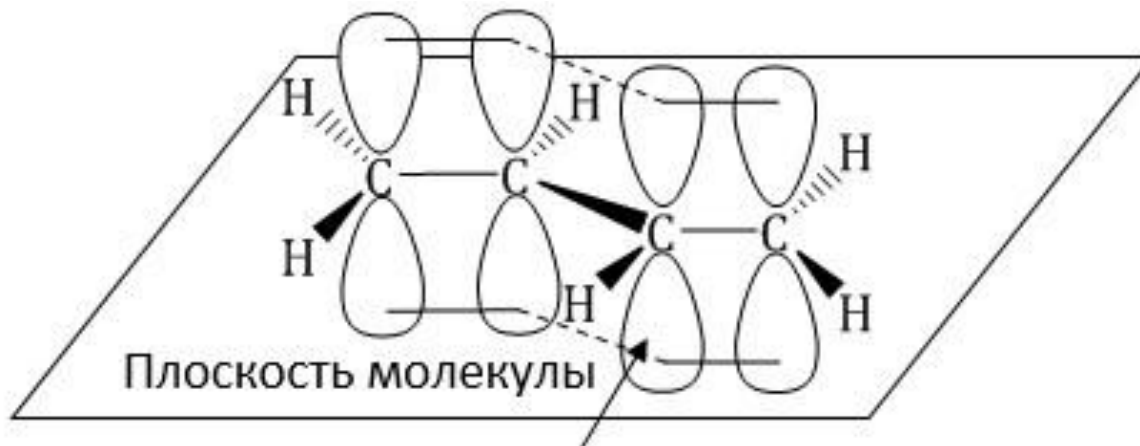
Кумулированные двойные связи имеют особую структуру. Пропадиен-1,2 (аллен) неустойчив, при нагревании перегруппировывается в пропин.



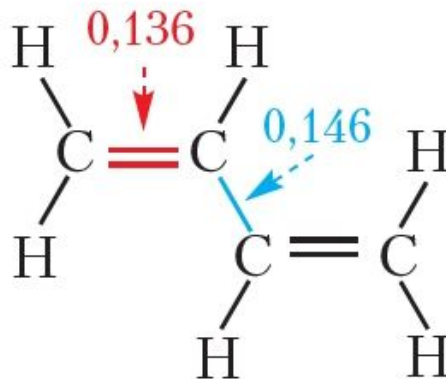
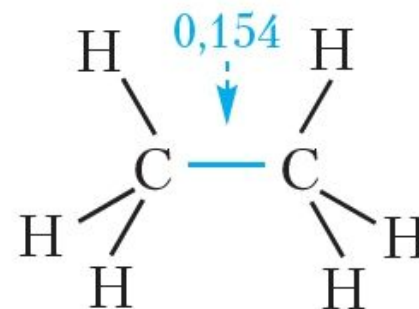
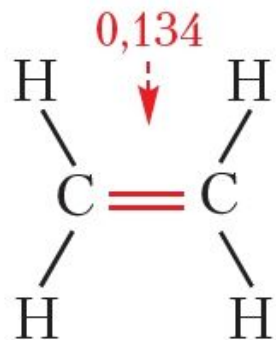
Строение алкадиенов - сопряженные



Строение алкадиенов - сопряженные

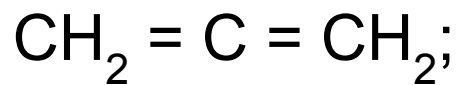


π-перекрывание p-АО



Химические свойства

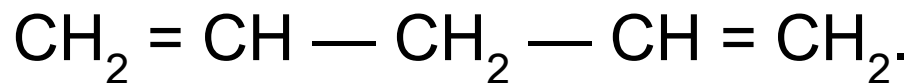
- ▶ **кумулированные** алкадиены = интересно, но сложно - не проходим



- ▶ **сопряжённые** алкадиены = интересно, полезно и не сложно - проходим

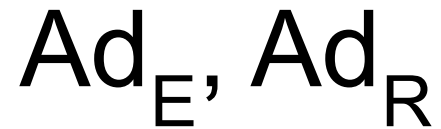


- ▶ **изолированные** алкадиены = алкены с двумя двойными связями – уже прошли



Химические свойства

Для алкадиенов характерны реакции электрофильного и радикального присоединения, окисления и полимеризации.

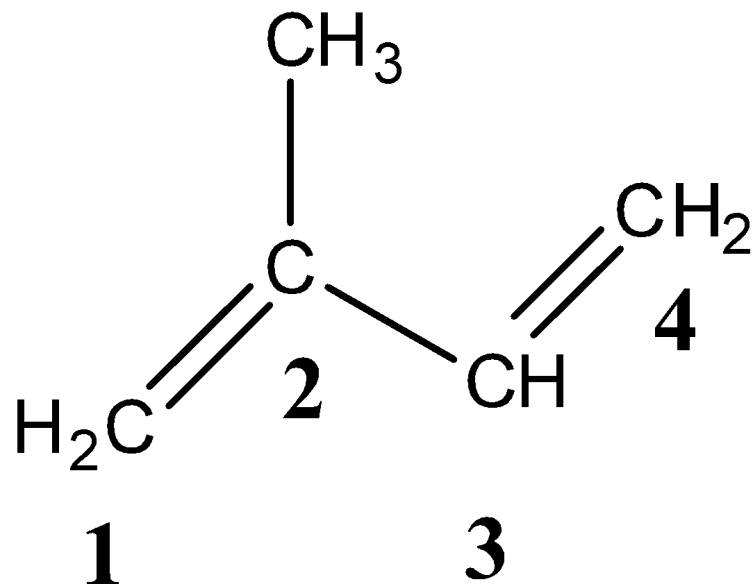


Химические свойства - присоединение

Диены, как и алкены, могут присоединять H_2 , Hal_2 , HHal , H_2O .

У **сопряженных** диенов направление реакции зависит от температуры, природы реагента, растворителя. Они могут присоединять:

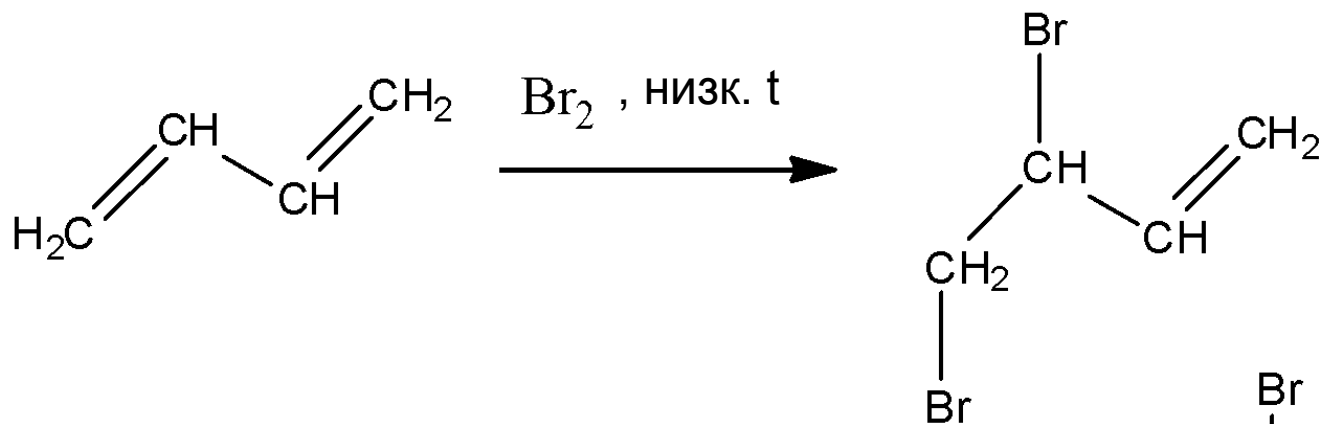
в положения 1 и 2 (1,2-присоединение),
и в положения 1 и 4 (1,4-присоединение).



Химические свойства - присоединение, галогенирование

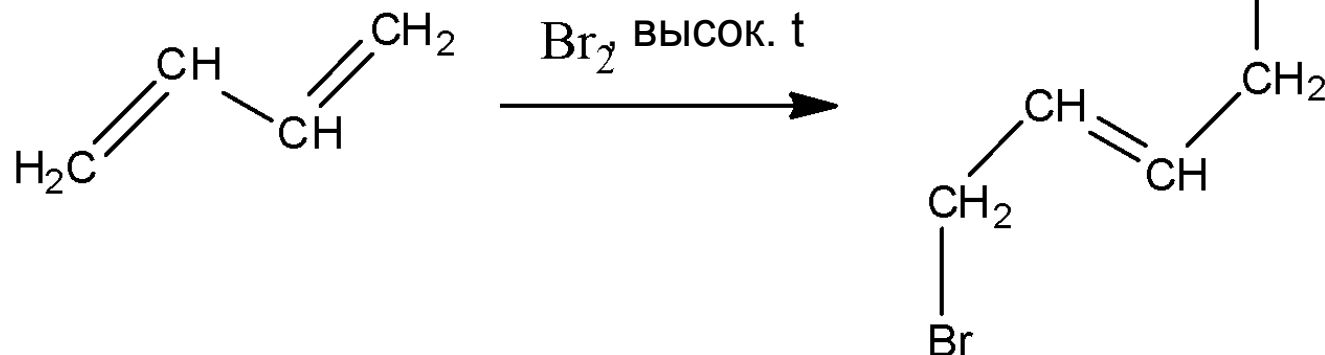
При 40 градусах присоединение идет преимущественно в 1,4 – положение (80%), при -80 градусах – в 1,2-положение (80%).

/запоминать температуры не надо



1,2-присоединение

Кинетически контролируемый – образуется быстрее, при более низкой температуре.

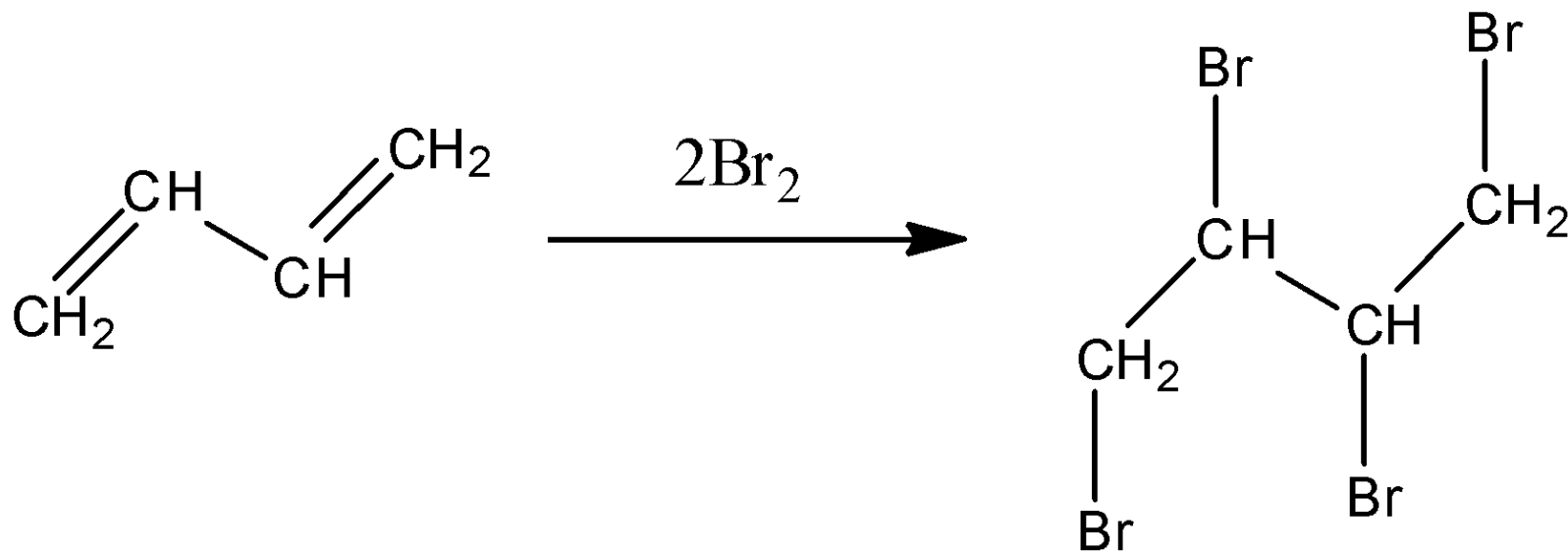


1,4-присоединение

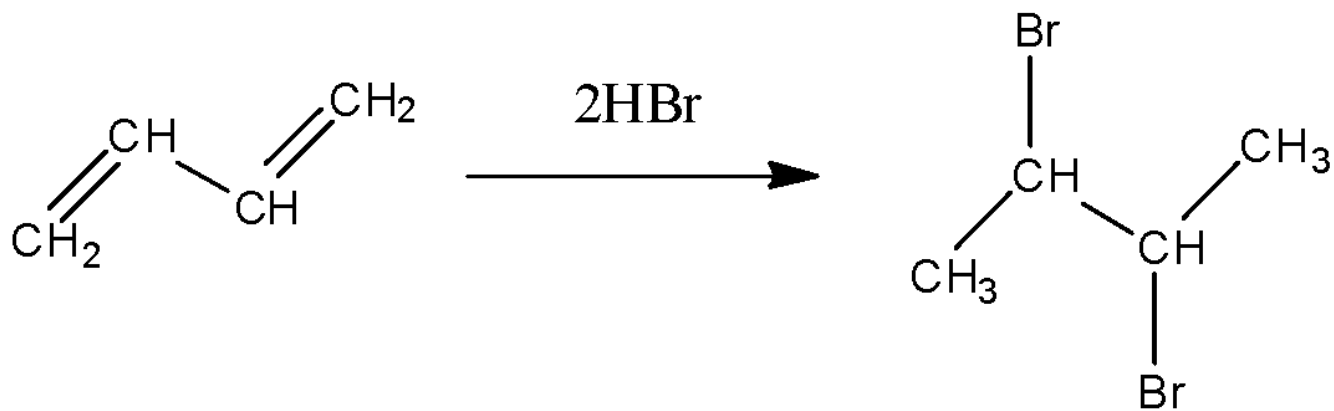
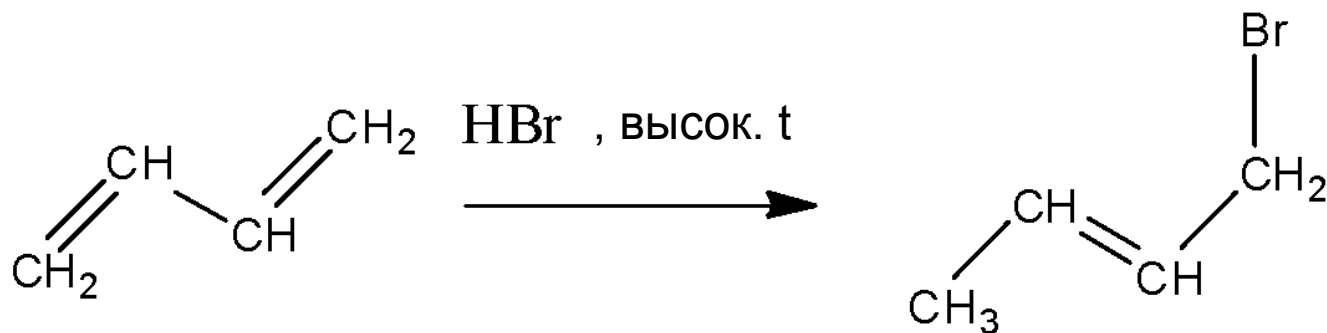
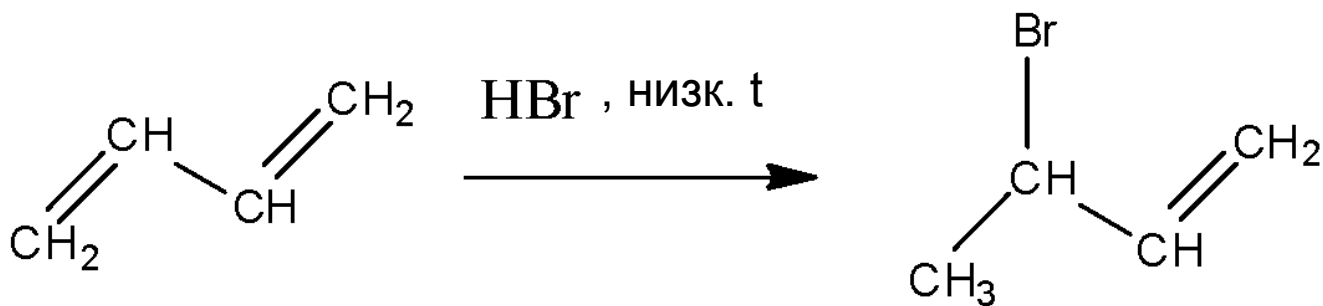
Термодинамически контролируемый – более стабильный, выгодный. Образуется при более высокой температуре

Химические свойства - присоединение, галогенирование

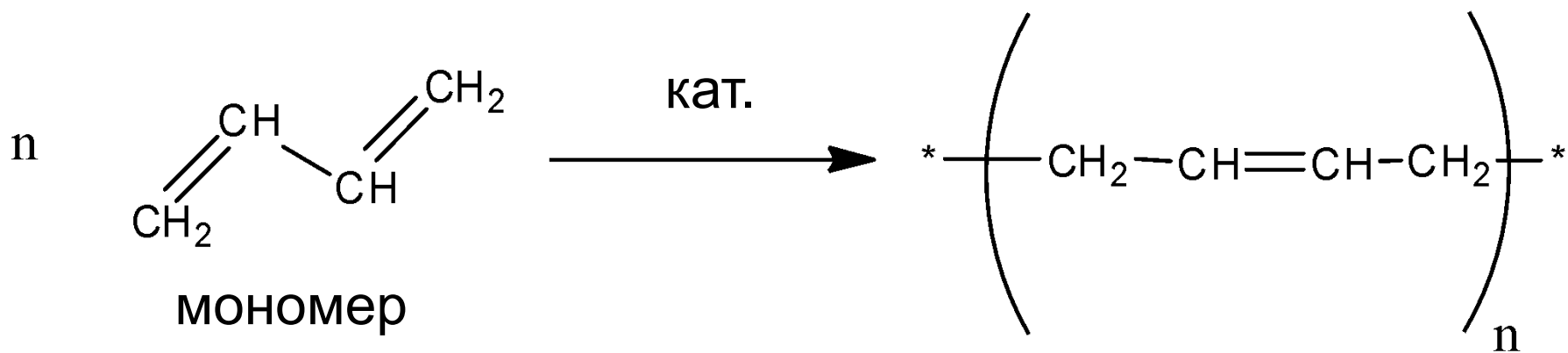
При избытке галогена - тетрагалогенпроизводное



Химические свойства - присоединение. Гидрогалогенирование - по Марковникову

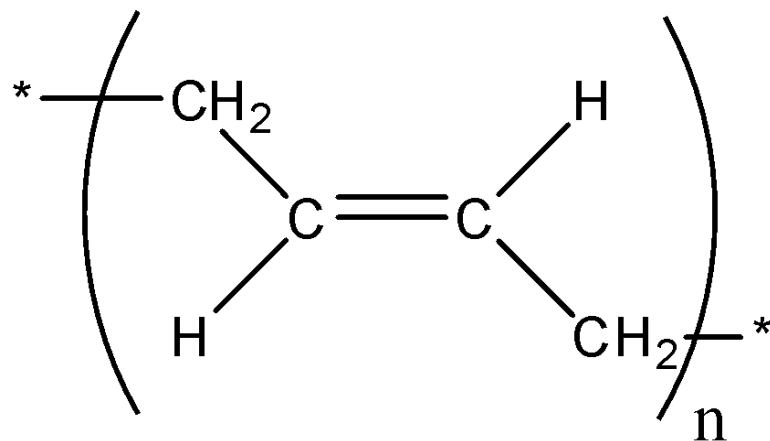
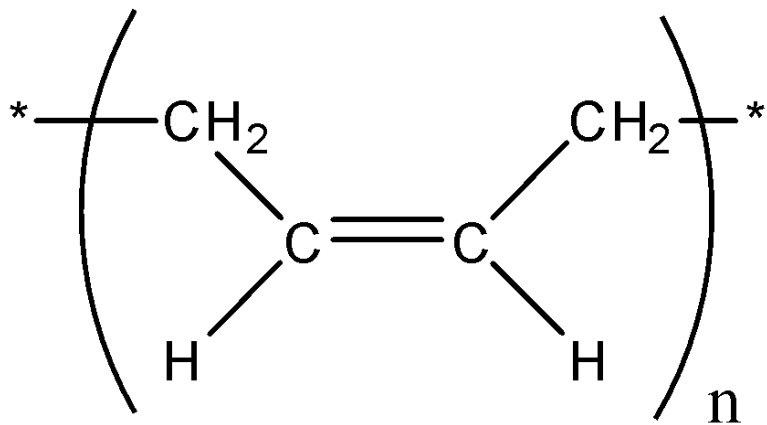


Химические свойства - полимеризация



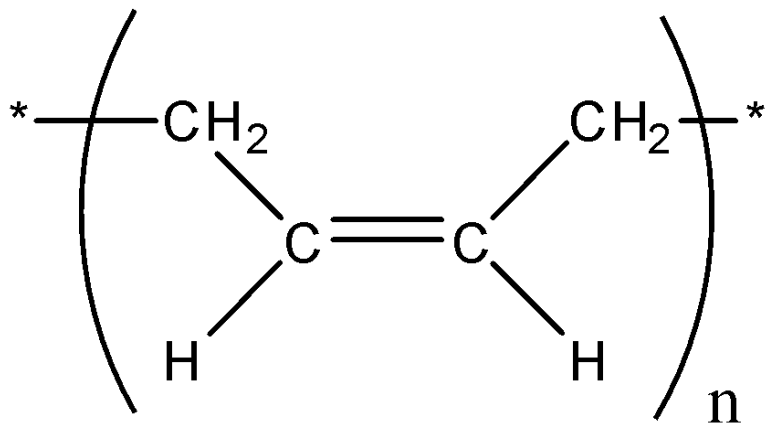
Химические свойства - полимеризация

Полимеризация сопряжённых алкадиенов протекает как 1,4-присоединение, может получаться как **цис-**, так и **транс-**конфигурация

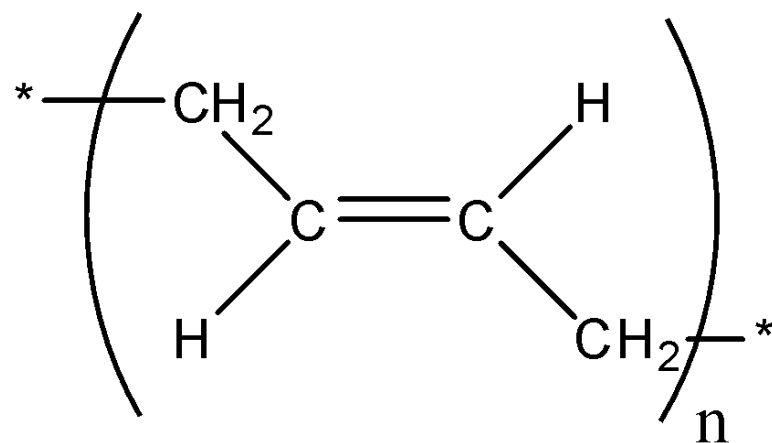


Химические свойства - полимеризация

Полимеризация сопряжённых алкадиенов протекает как 1,4-присоединение, может получаться как **цис-**, так и **транс-**конфигурация

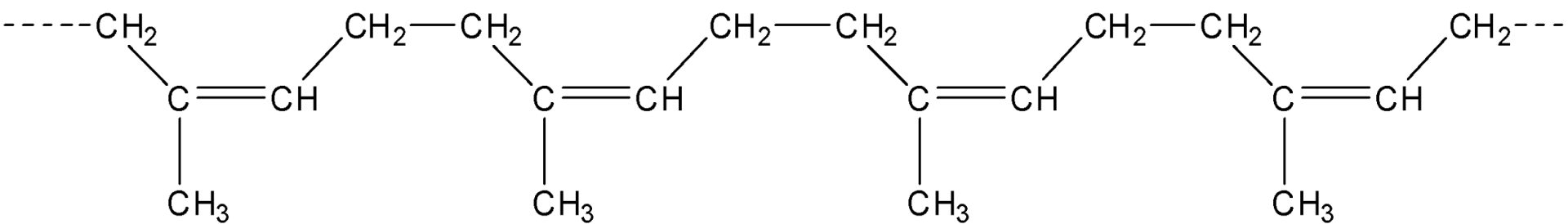


цис-полимер



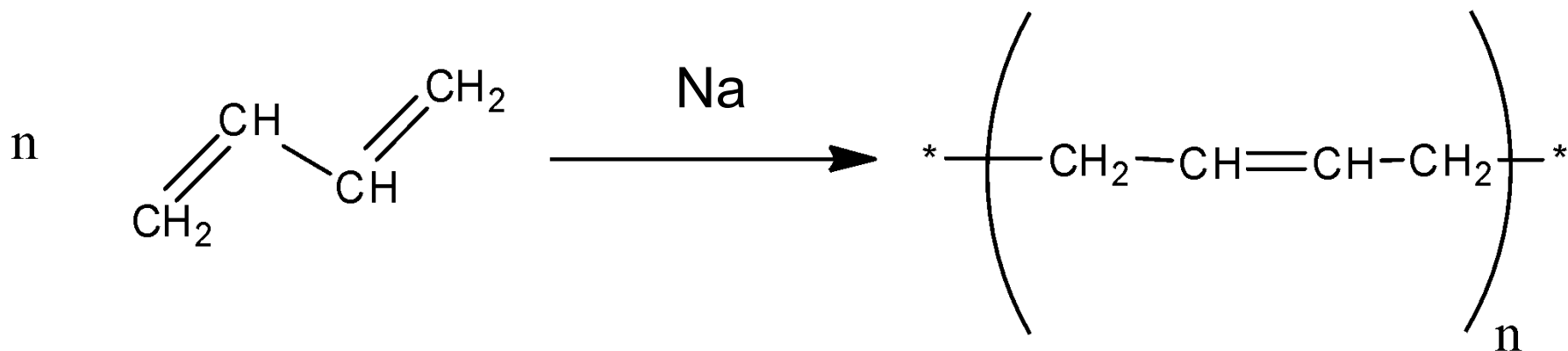
транс-полимер

Природный каучук – **цис-полиизопрен.**



Химические свойства - полимеризация Каучук

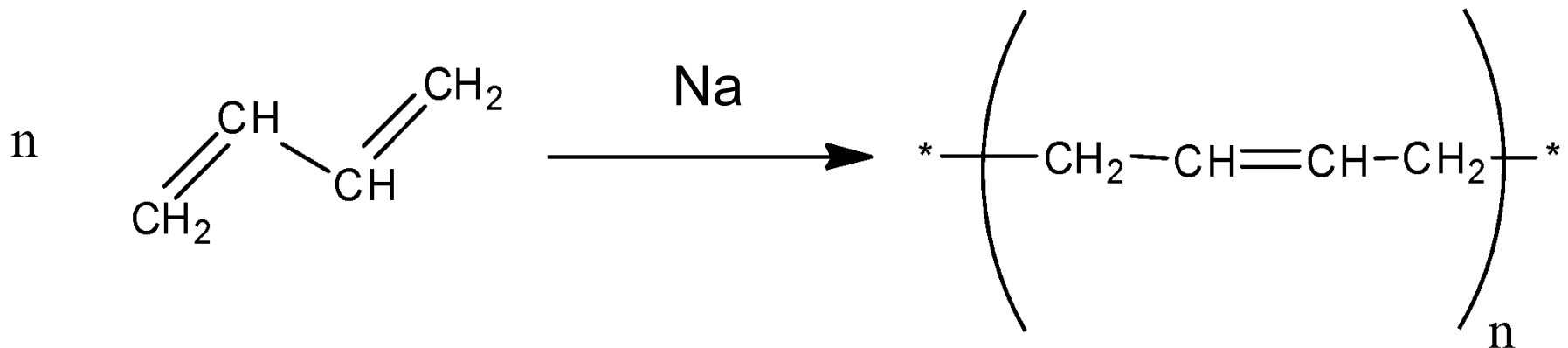
Первым синтетическим каучуком стал бутадиеновый каучук, полученный в СССР по методу С. В. Лебедева. Сырьём для его производства служил этиловый спирт, из которого на первой стадии синтезировали бутадиен-1,3 и далее, на второй стадии — полимер. БУНА – бутадиен натриевый каучук.



Химические свойства - полимеризация Каучук

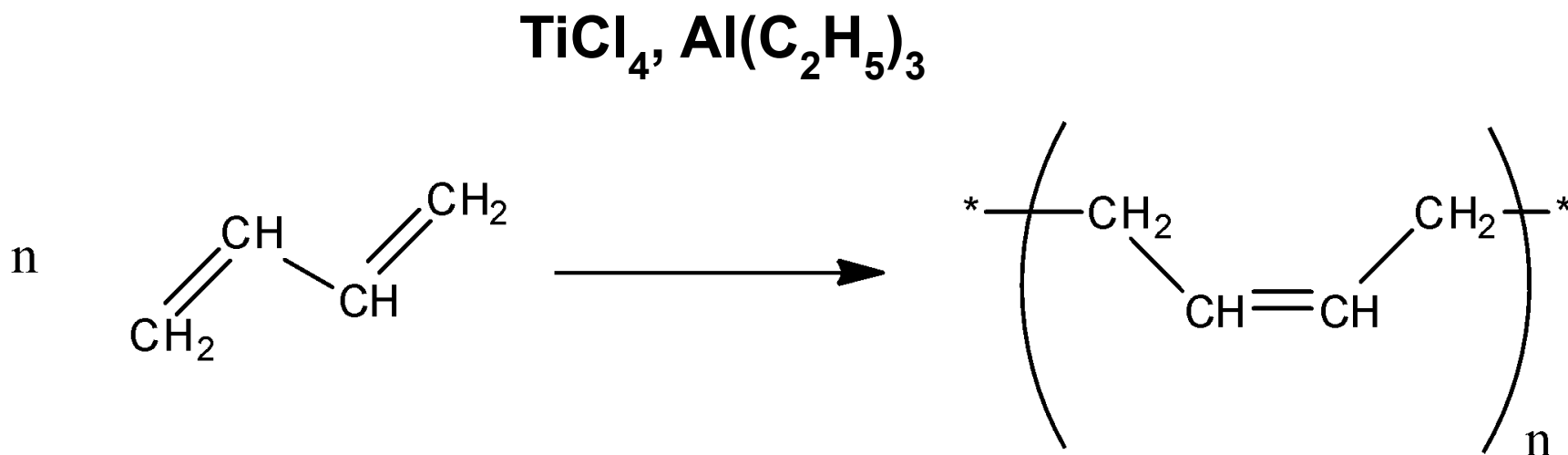
Смесь цис- и транс-изомеров, при этом нерегулярная (нестереорегулярный).

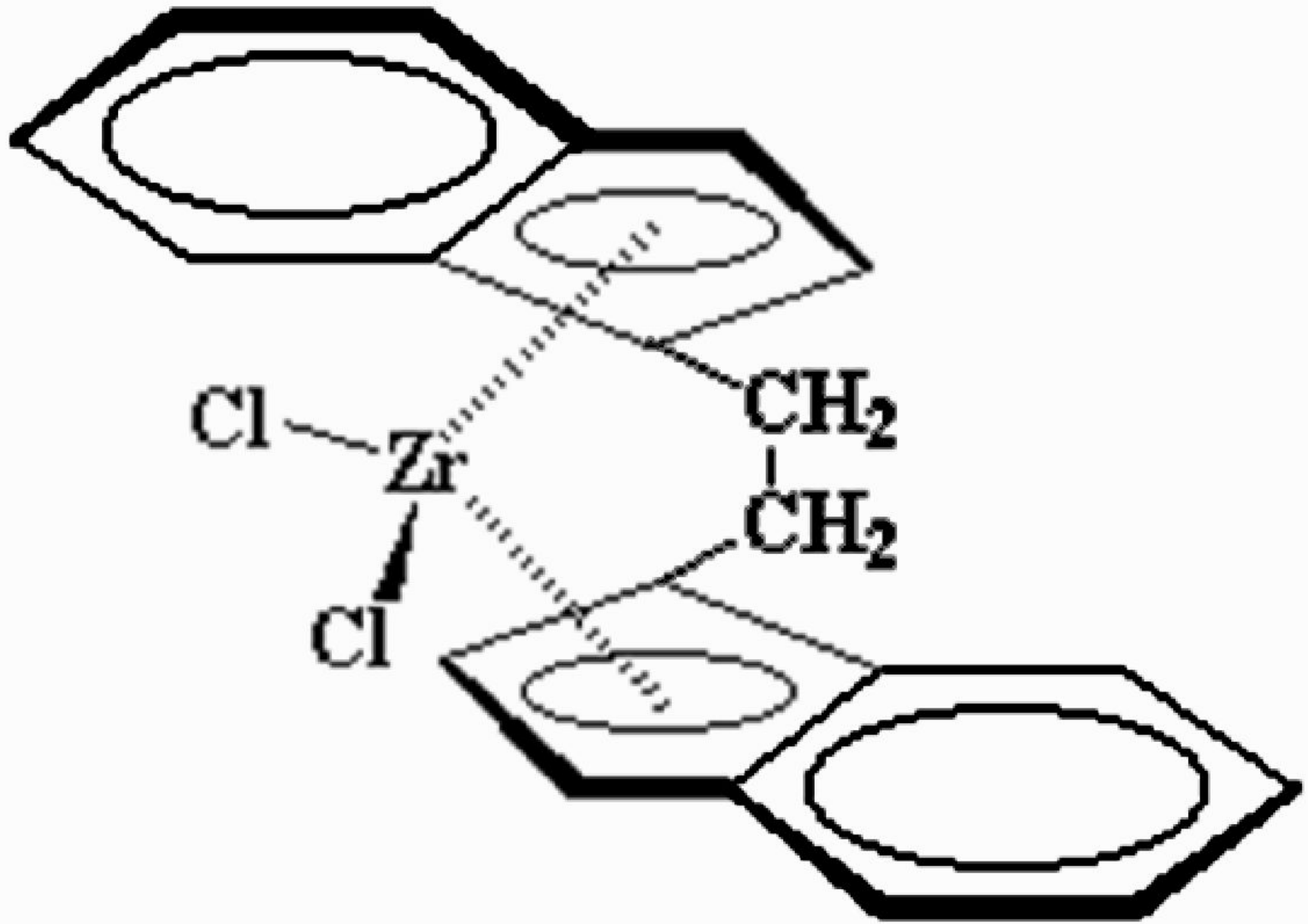
Низкая прочность, истираемость, разные свойства в партиях.



Химические свойства - полимеризация Каучук

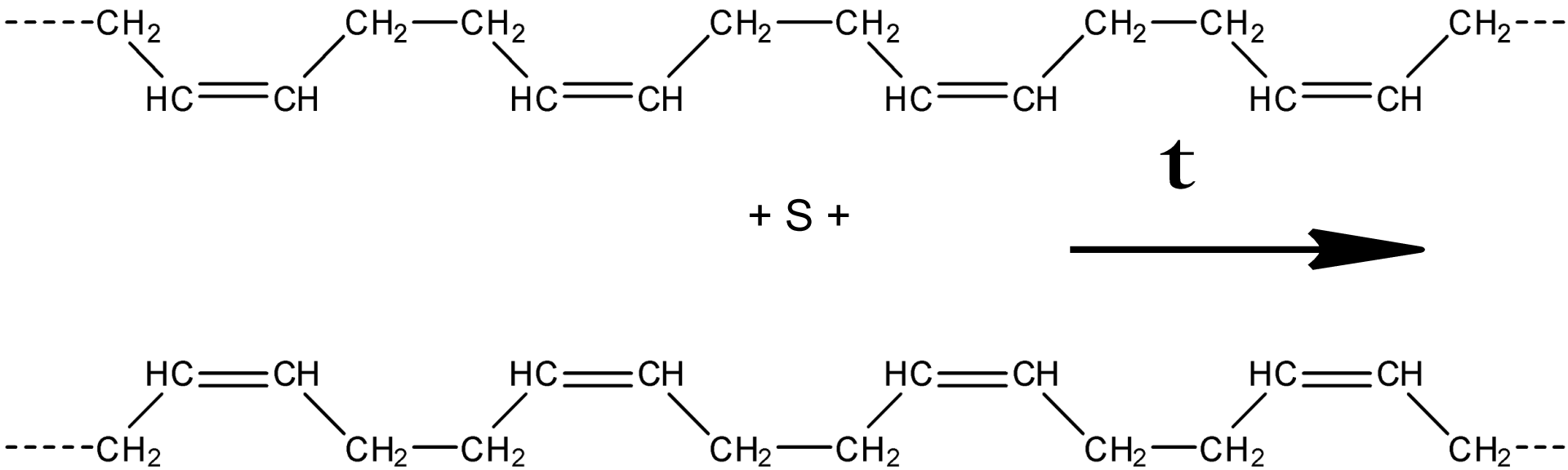
Катализаторы Циглера-Натта – Нобелевская
премия по химии 1963 год.



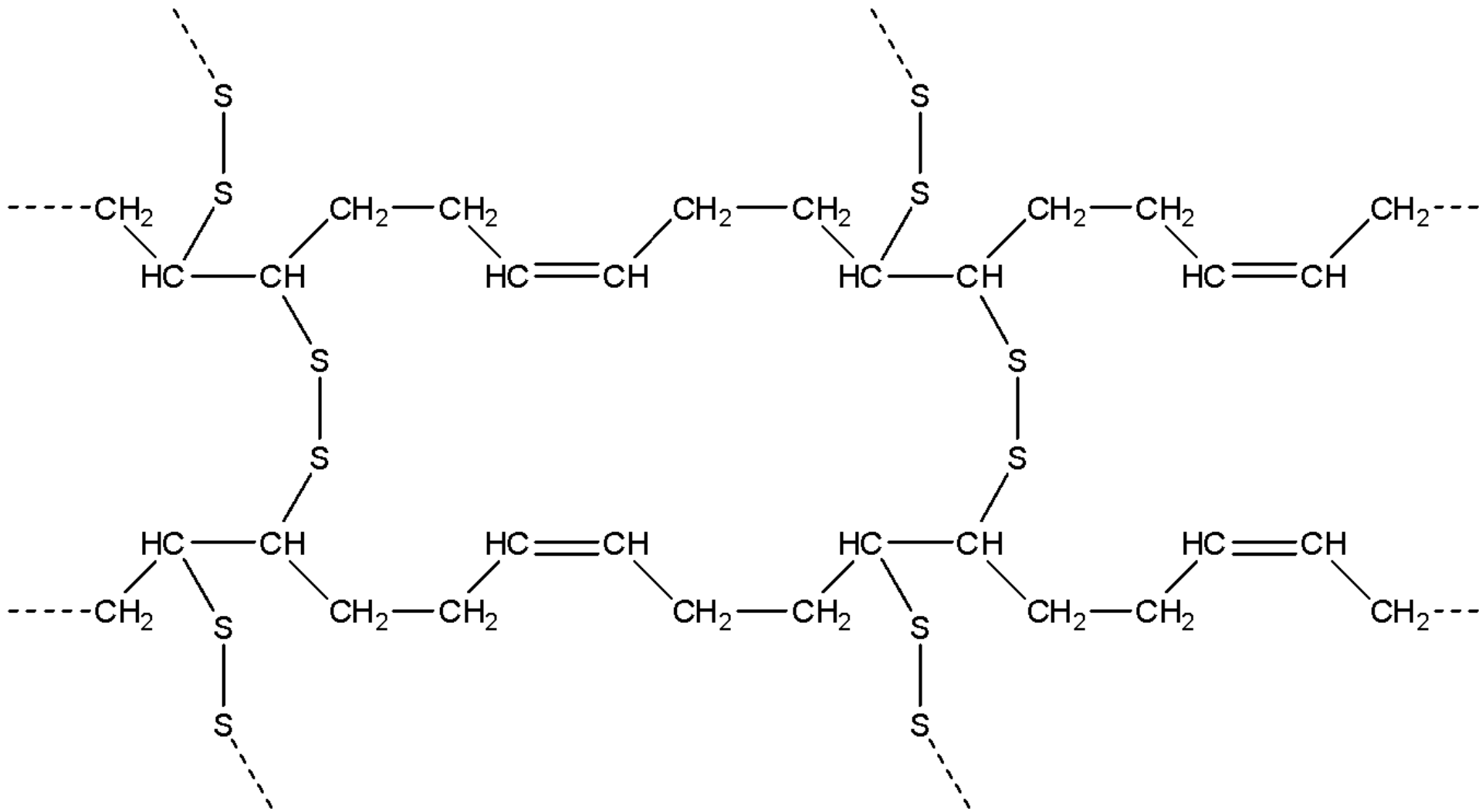


ди-хлорцирконоцен

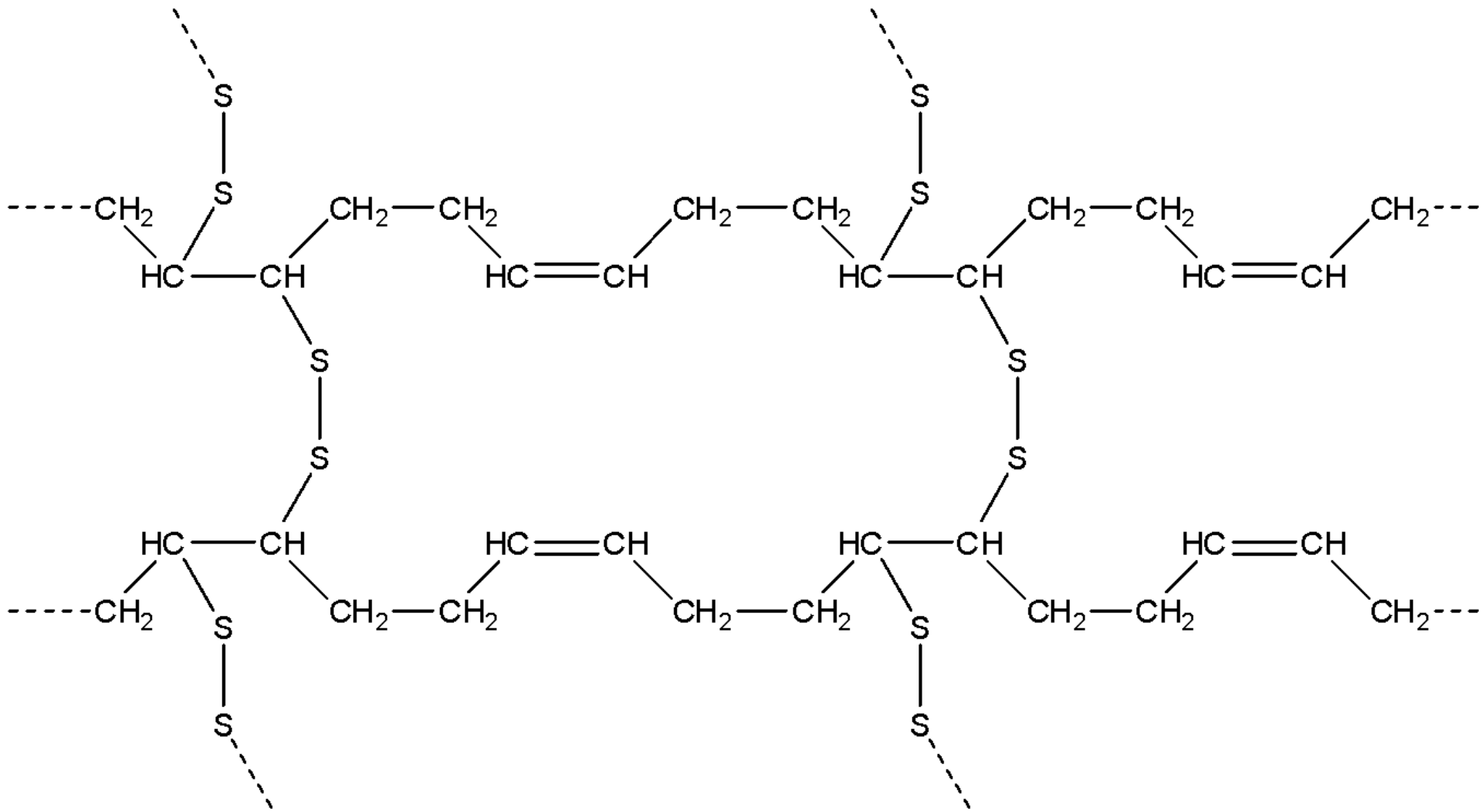
Химические свойства - вулканизация



Химические свойства - вулканизация

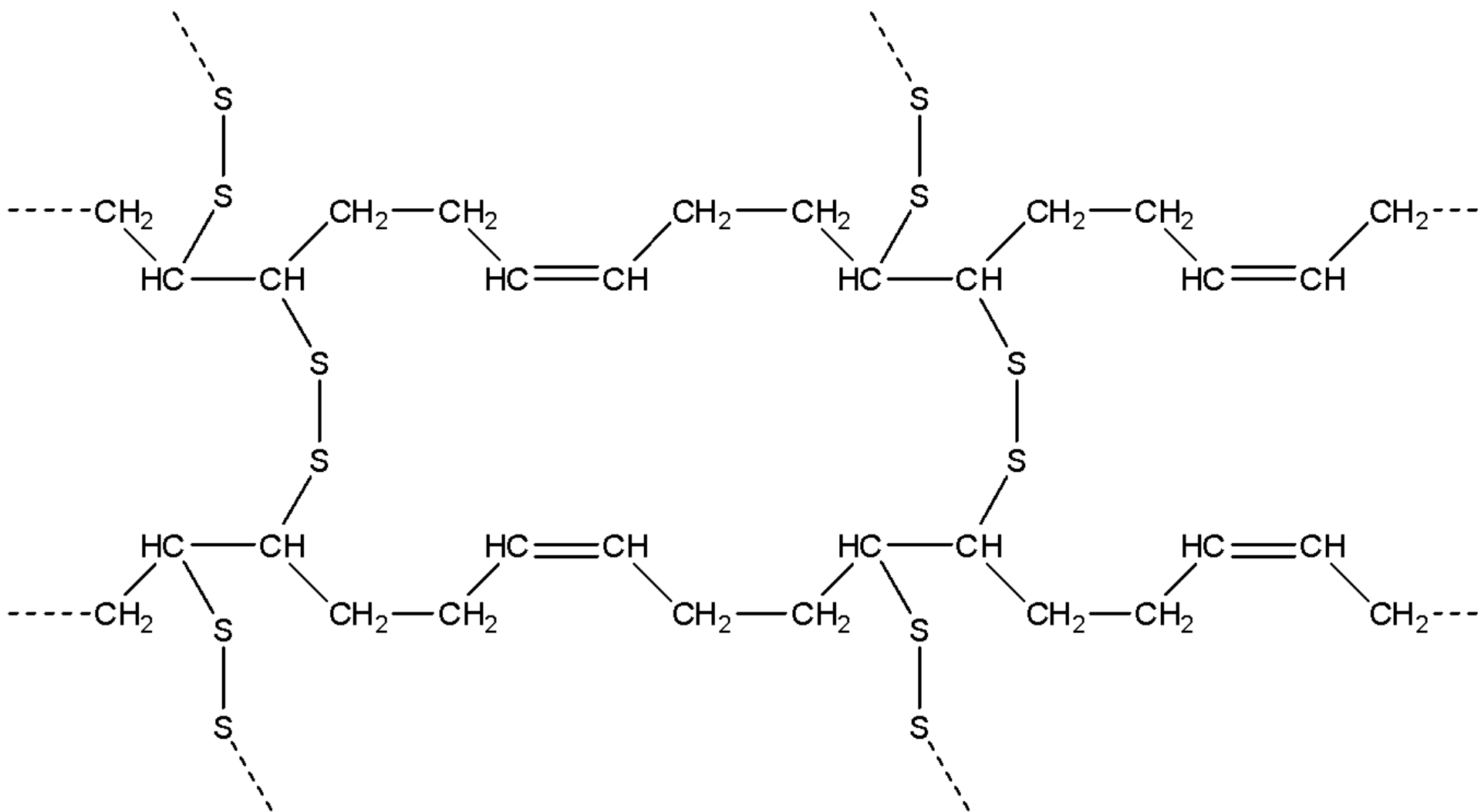


Химические свойства - вулканизация



%S = ?

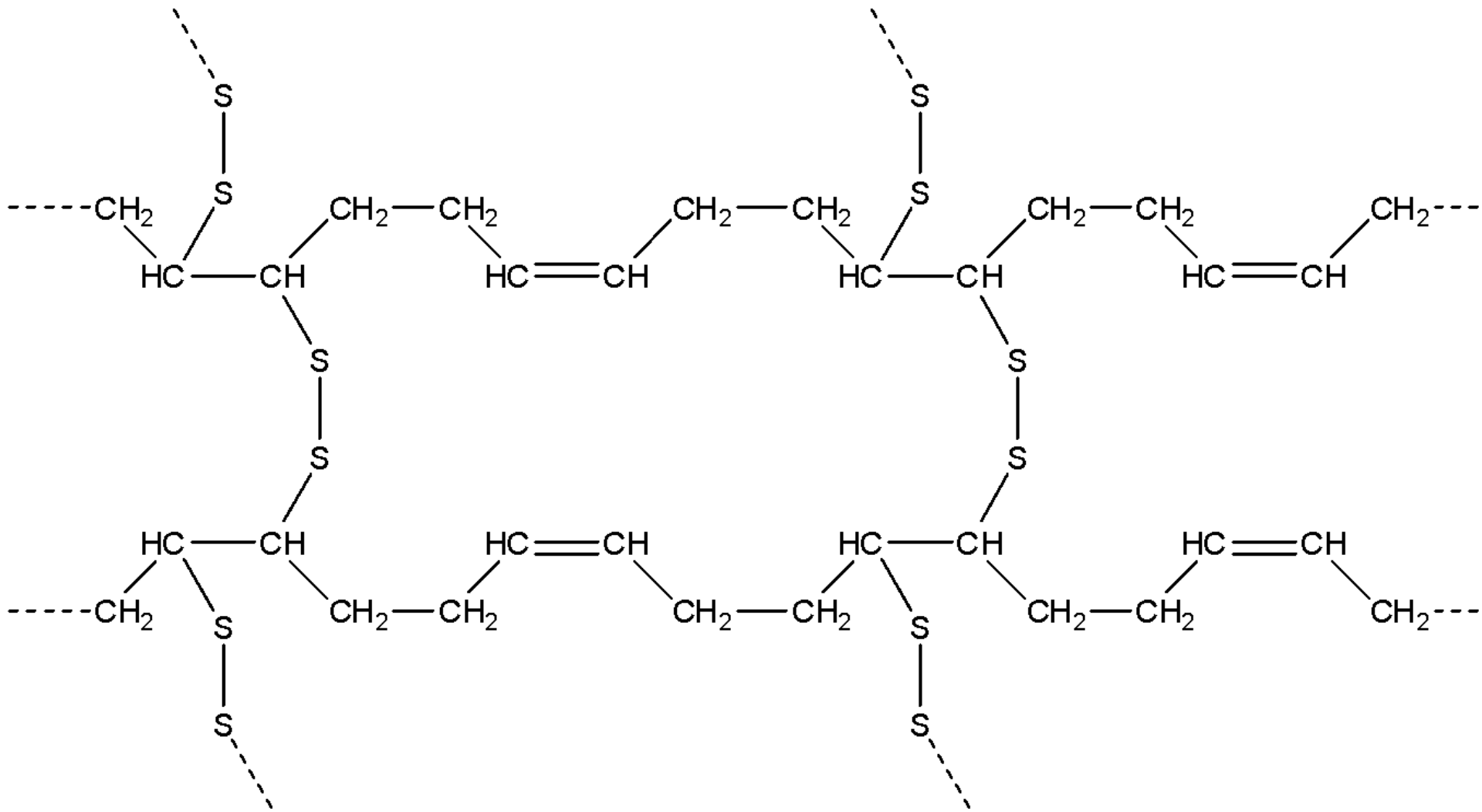
Химические свойства - вулканизация



$$M = 12 \cdot 32 + 16 \cdot 13 + 16 \cdot 14 = 816$$

$$\%S = 384 \cdot 100 / 816 = 47\%$$

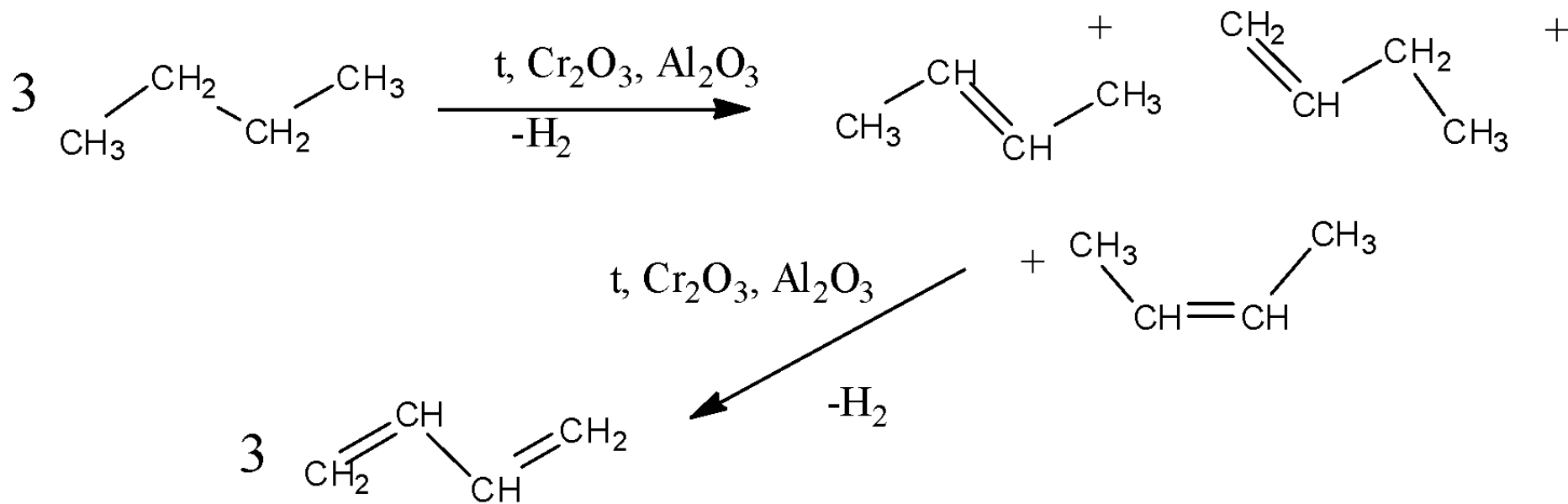
Химические свойства - вулканизация



В резине 3-10%S

Получение

Дегидрирование при повышенной температуре.

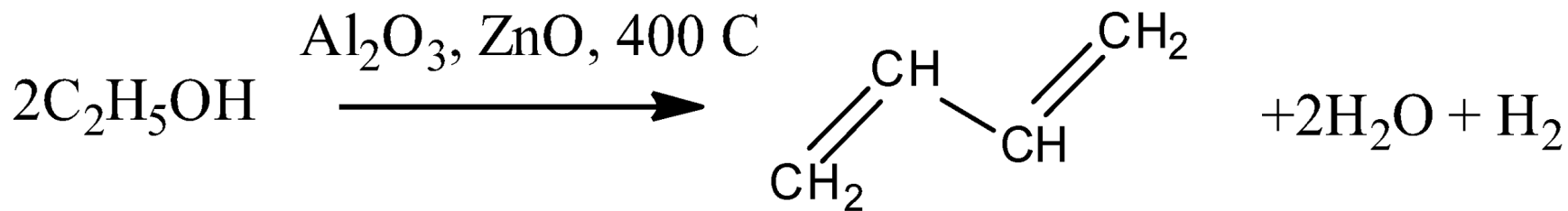


Получение

Метод Лебедева. В 1932 г. в нашей стране было налажено производство бутадиена из этанола методом, разработанным С. В. Лебедевым.

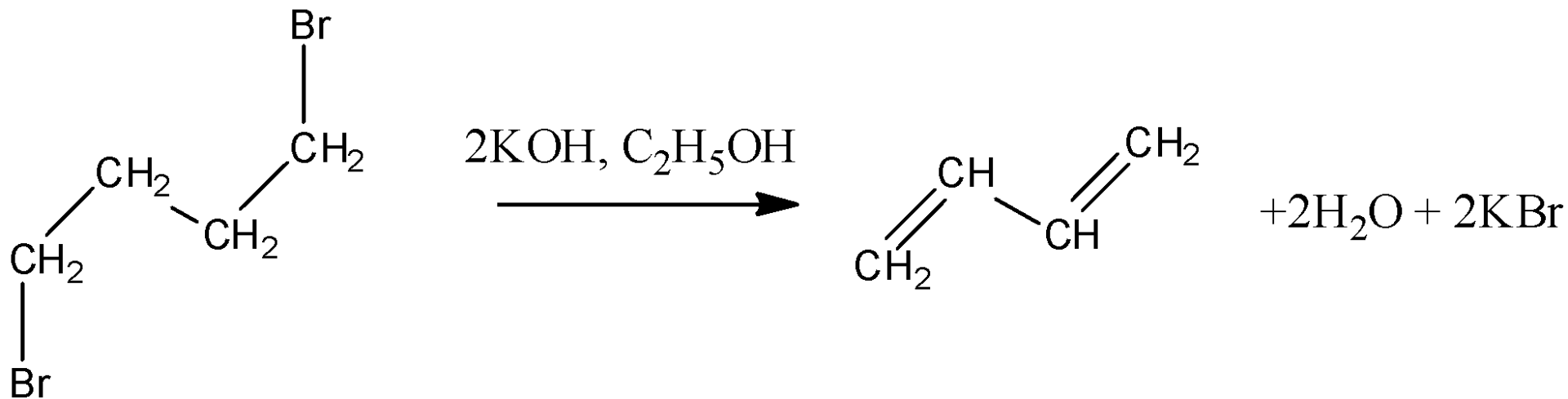
Дегидрирование и дегидратация этанола.

Катализаторы на основе оксидов алюминия и цинка.



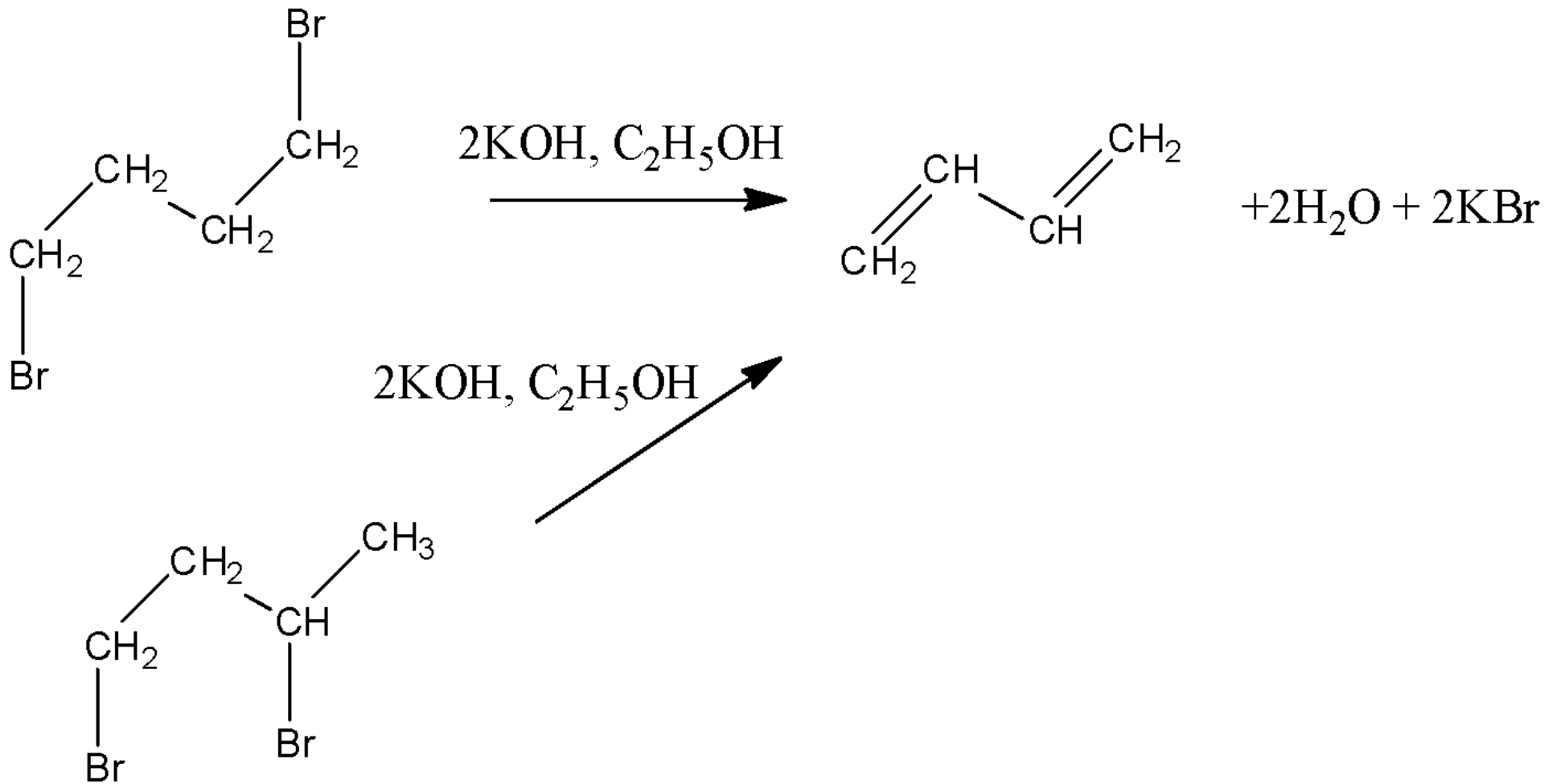
Получение

Дегидрогалогенирование дигалогеналканов



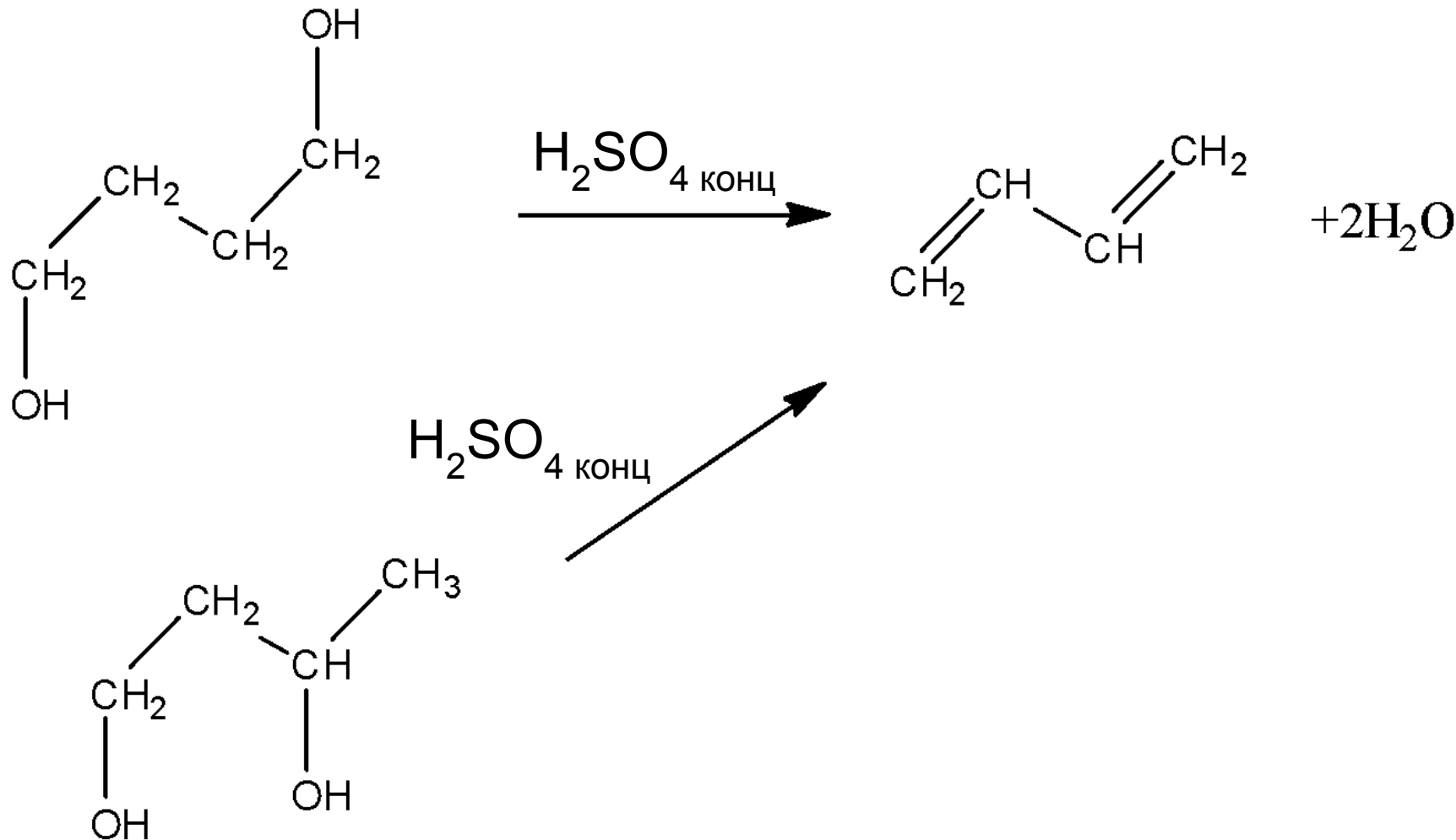
Получение

Дегидрогалогенирование дигалогеналканов



Получение

Дегидратация двухатомных спиртов



Натуральный и синтетический каучуки. Резина. Эбонит

Каучуки - продукты полимеризации диеновых углеводородов и их производных. Природный (натуральный) каучук получают из млечного сока (**латекса**) каучуконосных растений, например бразильской гевеи. Латекс содержит 30% полимерного вещества, частицы которого находятся в жидкости во взвешенном состоянии (эмульсия). Млечный сок гевеи туземцы называли **каучук** - «слёзы дерева». На воздухе сок темнеет, превращаясь в резиноподобную смолу. XV в. индейцы использовали каучук для обработки лодок, корзин, одежды и обуви для придания им водонепроницаемых свойств. В XVIII в. из каучука в Европе стали изготавливать водоотталкивающие ткани, мячи, обувь.

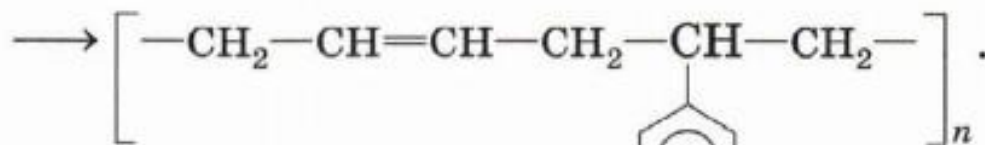


Каучуки

Бутадиен-стирольный каучук - сополимеризация бутадиена-1,3 с винилбензолом, называемым стиролом:



винилбензол
(стирол)



бутадиенстирольный каучук

Каучуки

Благодаря уникальной газонепроницаемости бутадиен-стирольный каучук используют для изготовления автомобильных камер, а также транспортёрных лент.

Синтетические каучуки являются одним из основных продуктов химической промышленности. Из них изготавливают около 50 тыс. различных изделий. Мировое производство каучуков приближается к 10 млн т/год.

Натуральный каучук имеет большой недостаток: он сохраняет свои полезные свойства только в узком интервале температур. На морозе он становится хрупким, а при нагревании — мягким и липким. Решить проблему удалось в 1839 г. Американский изобретатель Ч. Гудьир нагрел каучук с порошком серы и получил новый материал, по эластичности не уступавший каучуку, но механически и термически значительно более устойчивый. Спустя 4 года англичанин Т. Генкок назвал этот процесс **вулканизацией**, а новый материал — **резиной** (от лат. *resina* — смола).