

# Алкадиены

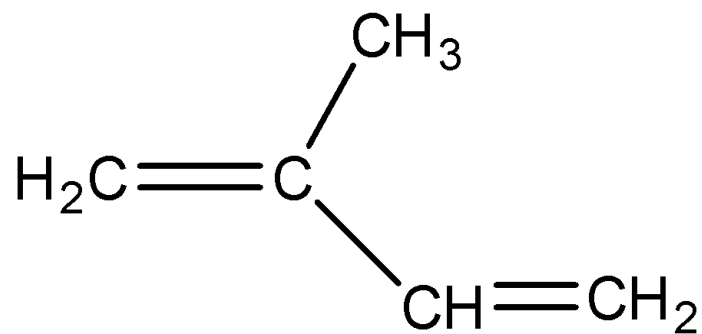
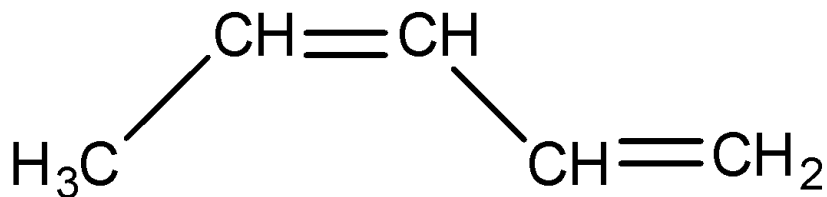
**Алкадиены** – ациклические углеводороды, содержащие в молекуле, помимо одинарных связей, две двойные связи между атомами углерода.

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

Общая формула  $C_n H_{2n-2}$

# Изомерия

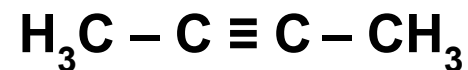
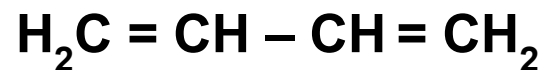
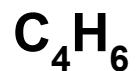
1) Структурная изомерия: изомерия углеродного скелета



2-метилбутадиен-1,3  
(изопрен)

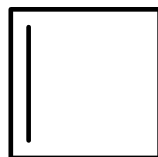
## 2) Межклассовая изомерия

Алкадиены изомерны алкинам и циклоалкенам



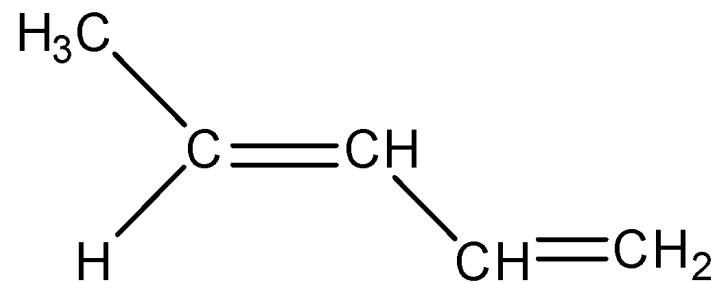
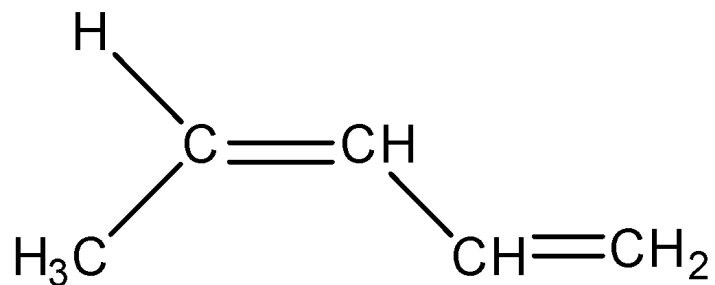
бутадиен-1,3

бутин-2

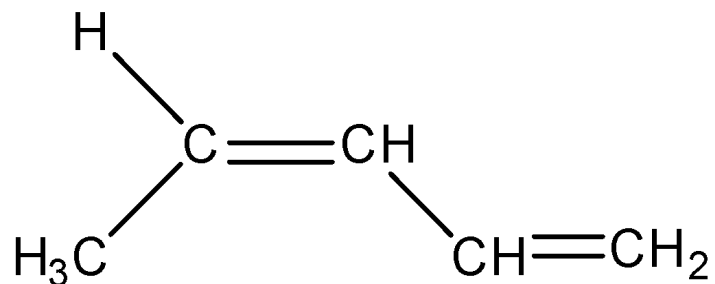


циклобутен

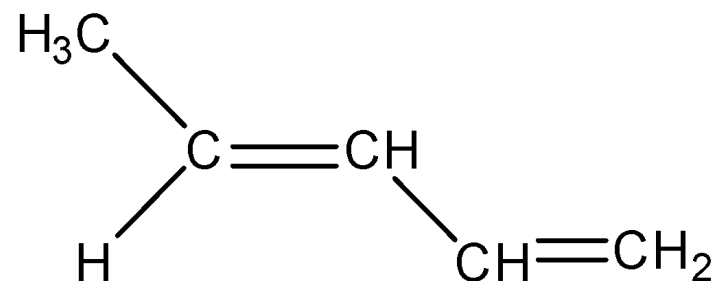
### 3) Цис-, транс-изомерия



### 3) Цис-, транс-изомерия



цис-пентадиен-1,3



транс-пентадиен-1,3

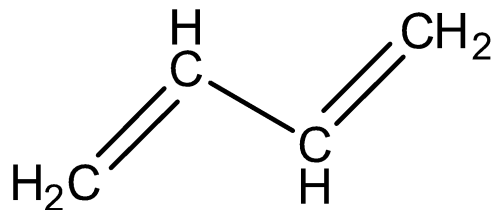
## 2) Изомерия положения кратных связей

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

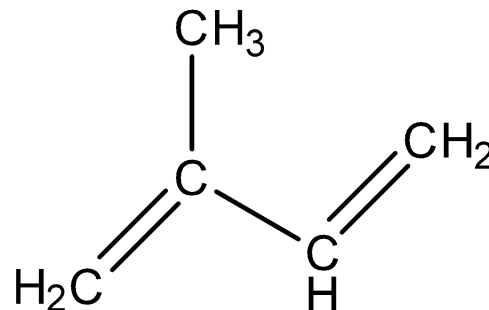
- ▶ алкадиены с **кумулированным** расположением двойных связей



- ▶ алкадиены с **сопряжёнными** двойными связями



дивинил



изопрен

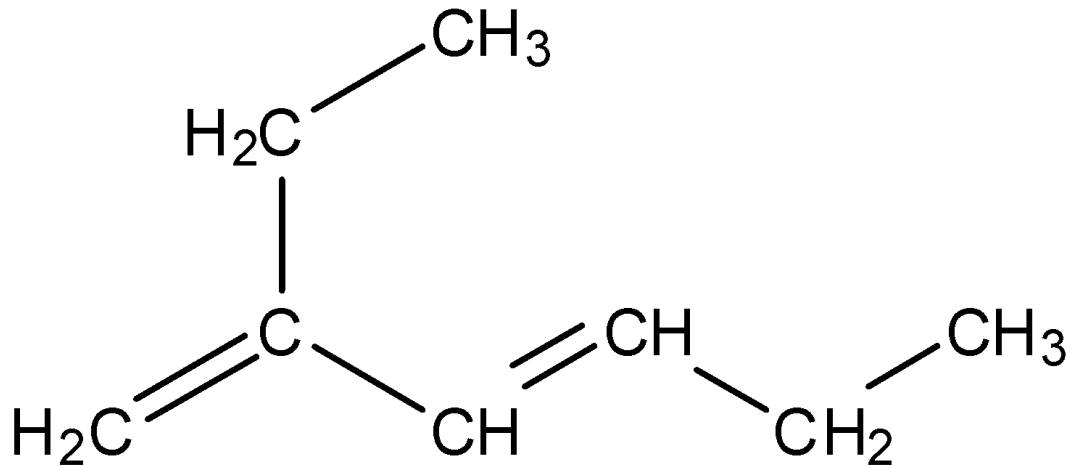
- ▶ алкадиены с **изолированными** двойными связями





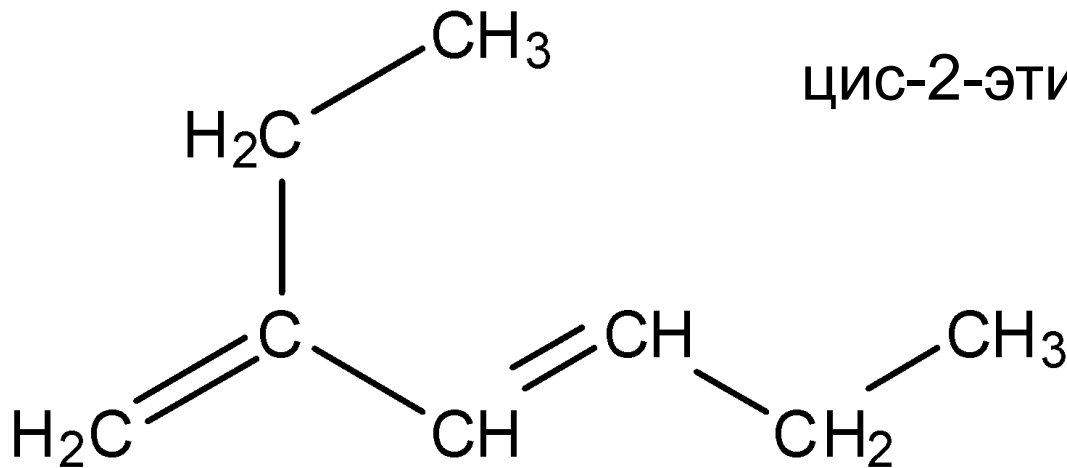
# Номенклатура

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

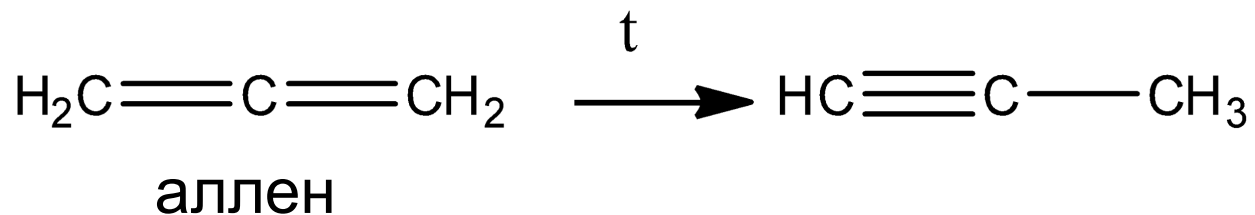
**2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)** — летучая жидкость.

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

Высшие диены — твёрдые вещества.

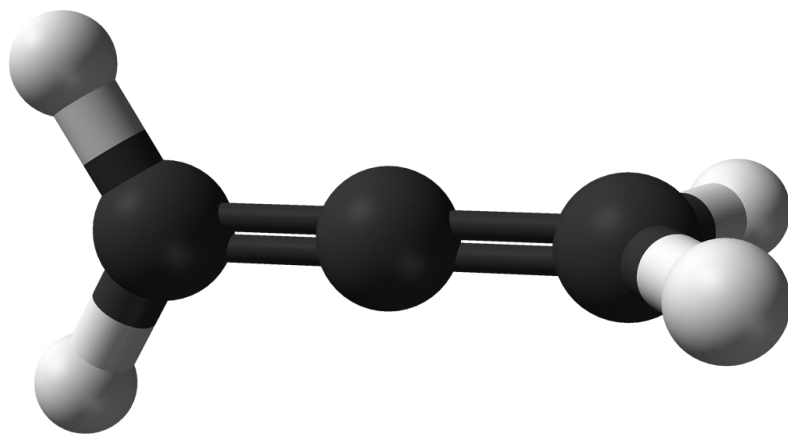
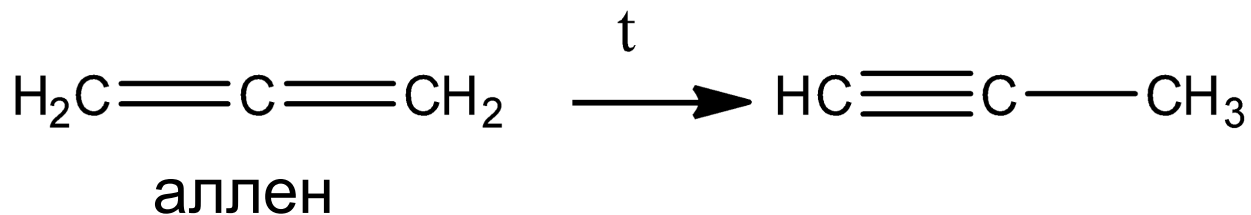
# Строение алкадиенов - кумулированные

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

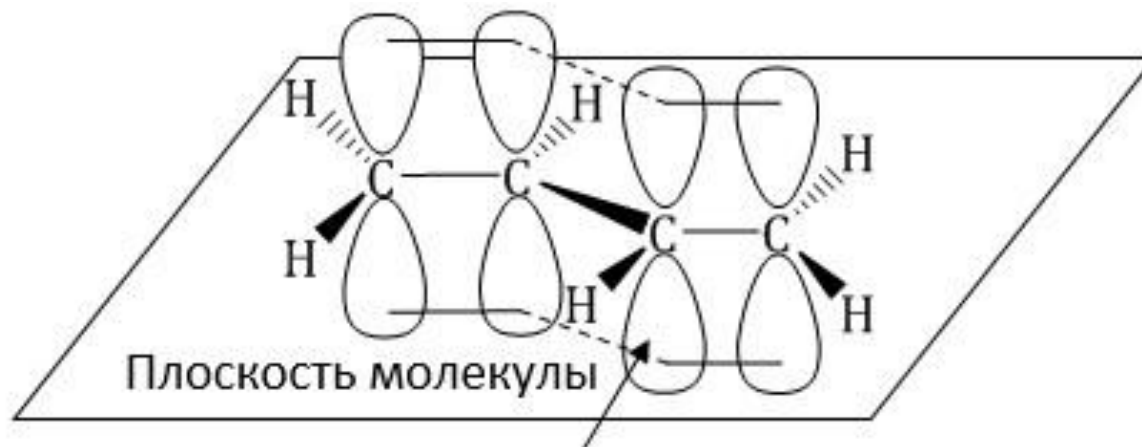


# Строение алкадиенов - кумулированные

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

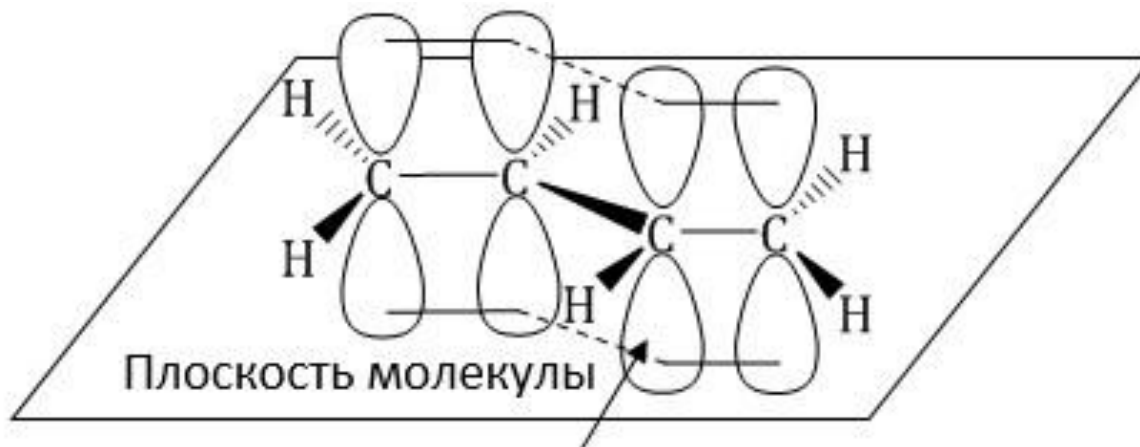


# Строение алкадиенов - сопряженные

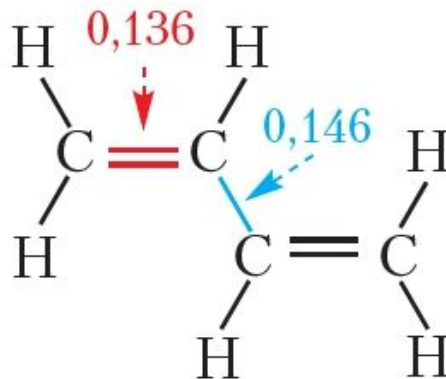
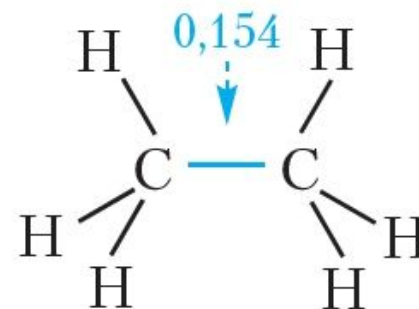
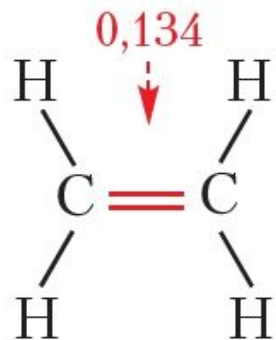


π-перекрывание p-АО

# Строение алкадиенов - сопряженные

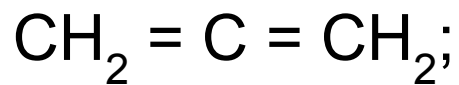


π-перекрывание p-АО



# Химические свойства

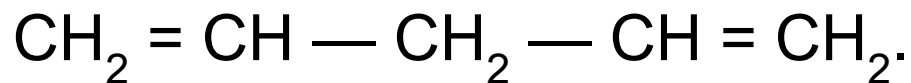
- ▶ **кумулированные** алкадиены = интересно, но сложно - не проходим



- ▶ **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.

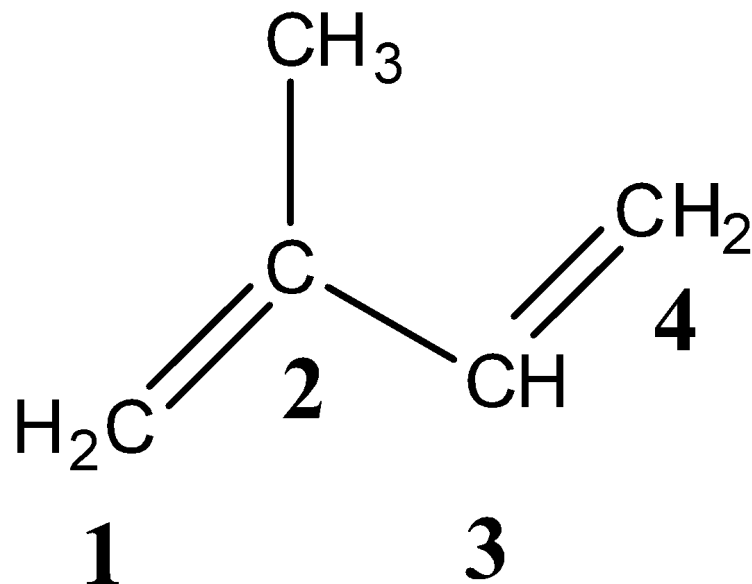


# Химические свойства - присоединение

Диены, как и алкены, могут присоединять  $\text{H}_2$ ,  $\text{Hal}_2$ ,  $\text{HHal}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

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

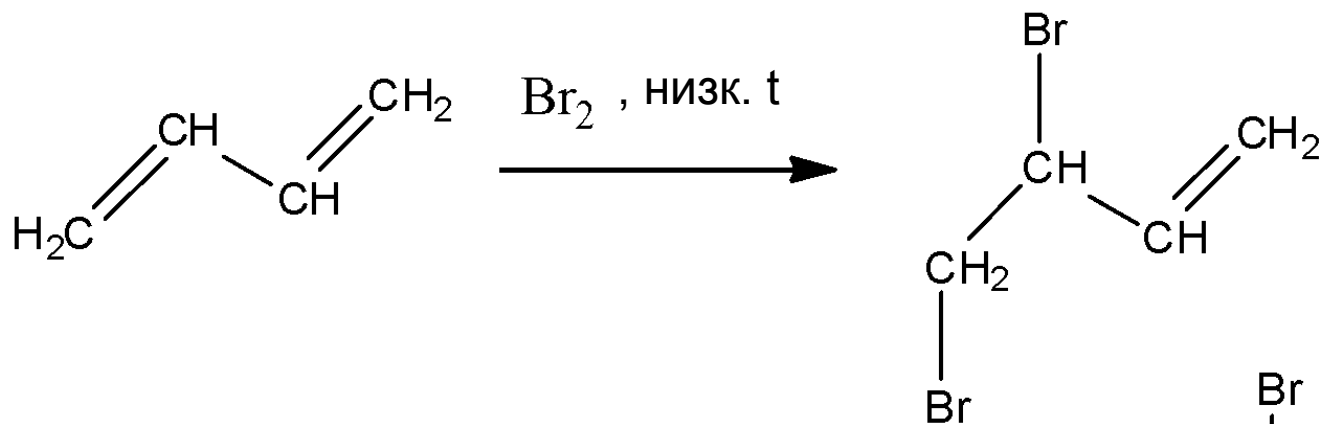
в положения 1 и 2 (1,2-присоединение),  
и в положения 1 и 4 (1,4-присоединение).



# Химические свойства - присоединение, галогенирование

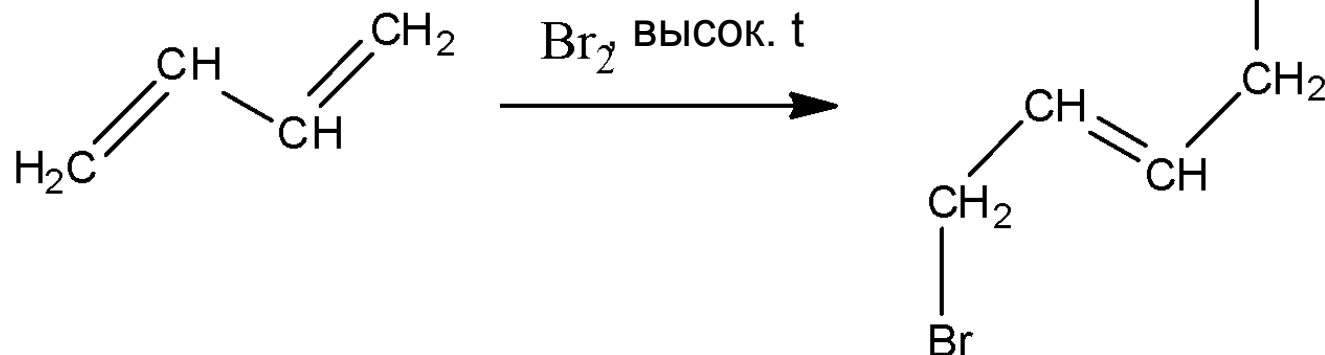
При 40 градусах присоединение идет преимущественно в 1,4 – положение (80%), при -80 градусах – в 1,2-положение (80%).

/запоминать температуры не надо



## 1,2-присоединение

Кинетически контролируемый – образуется быстрее, при более низкой температуре.

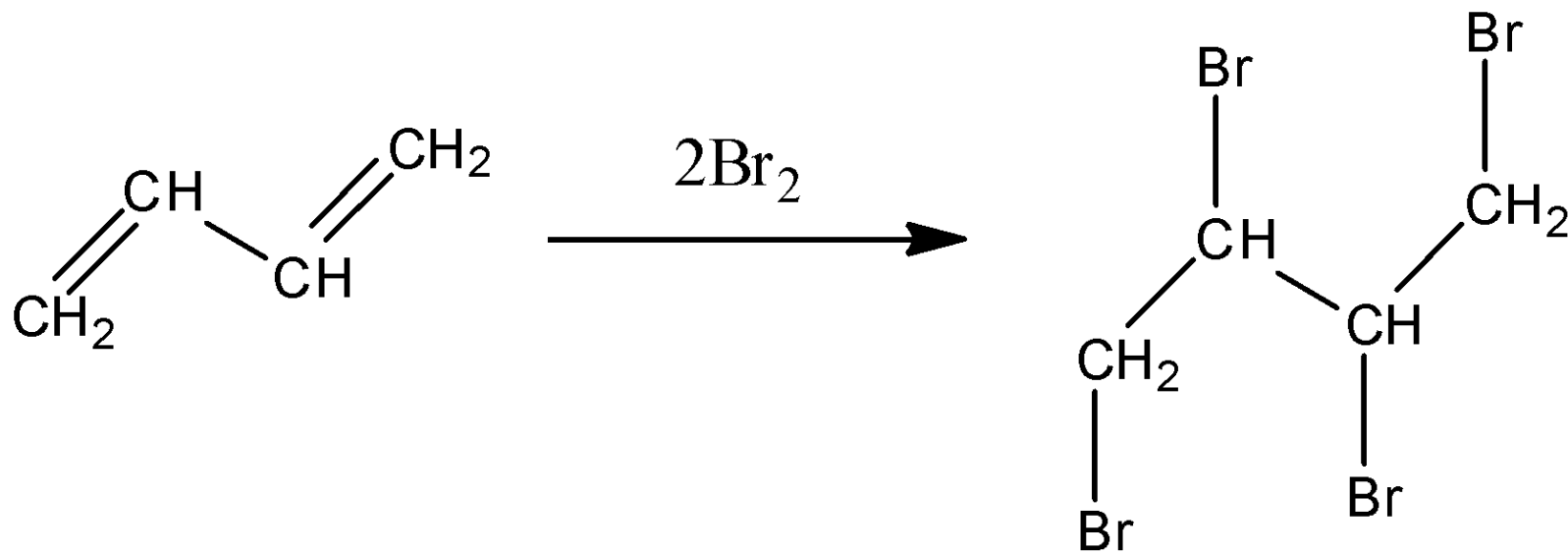


## 1,4-присоединение

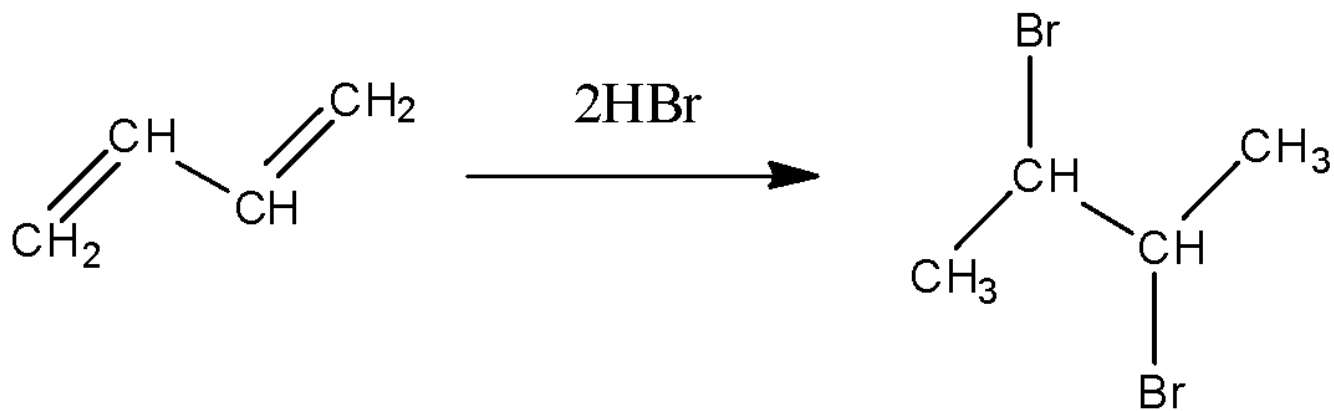
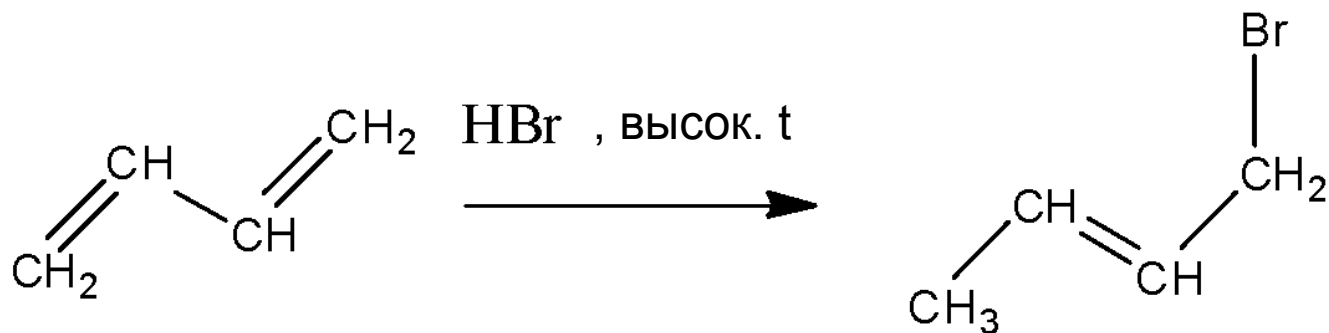
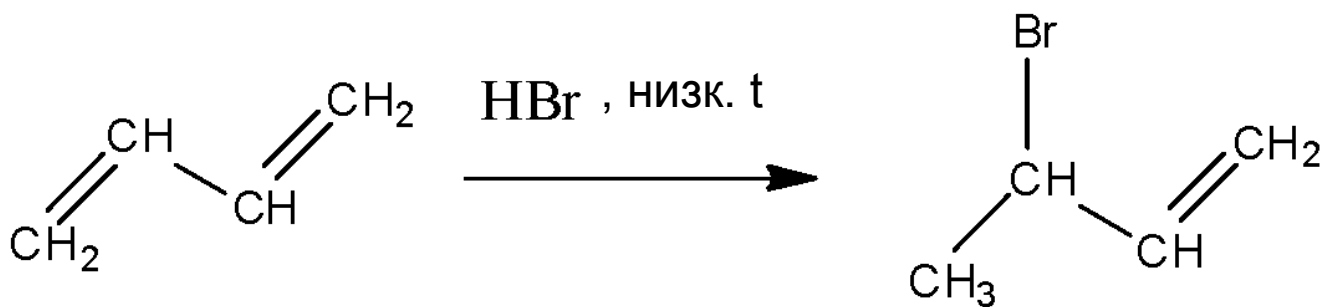
Термодинамически контролируемый – более стабильный, выгодный. Образуется при более высокой температуре

# Химические свойства - присоединение, галогенирование

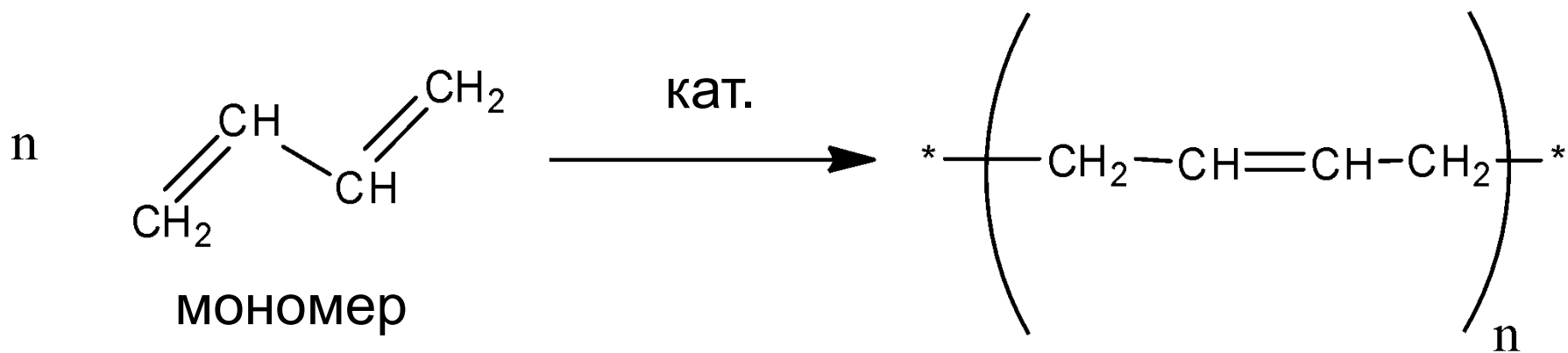
При избытке галогена - тетрагалогенпроизводное



# Химические свойства - присоединение. Гидрогалогенирование - по Марковникову

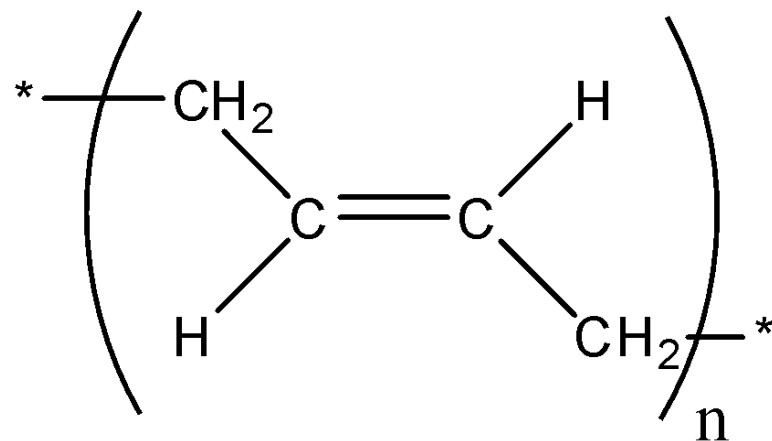
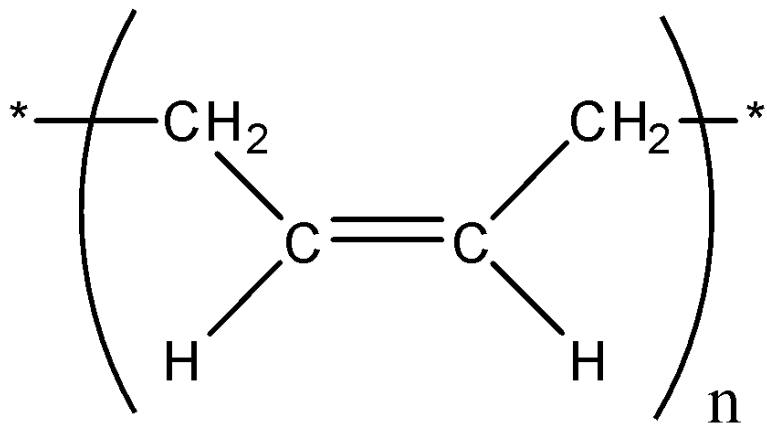


# Химические свойства - полимеризация



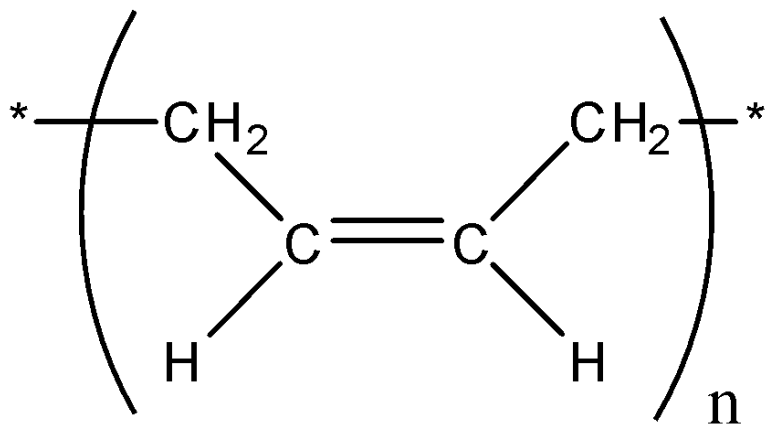
# Химические свойства - полимеризация

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

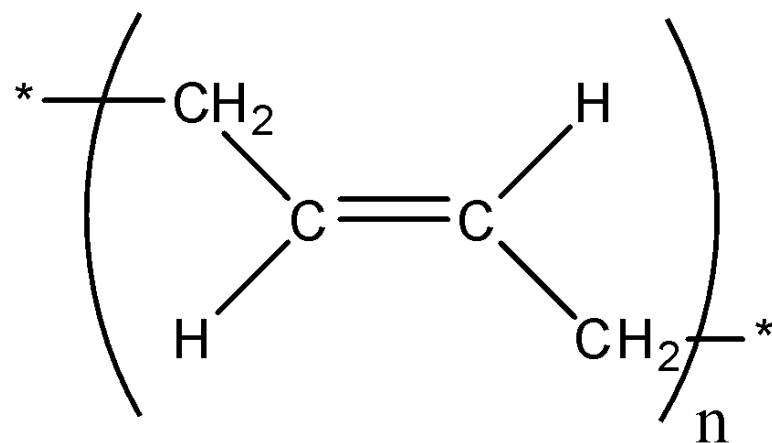


# Химические свойства - полимеризация

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



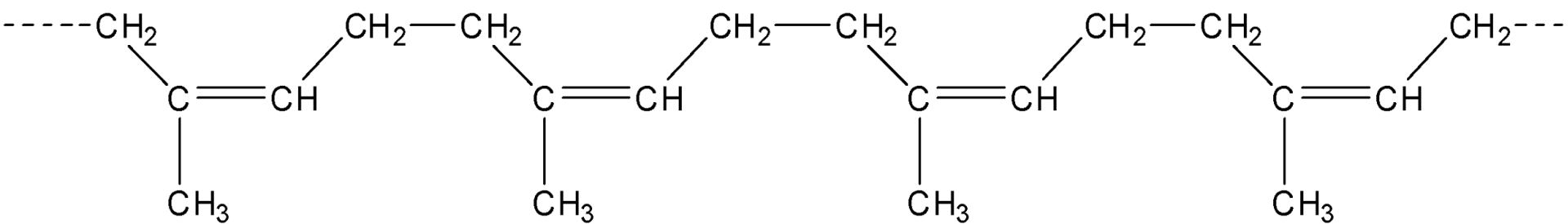
цис-полимер



транс-полимер

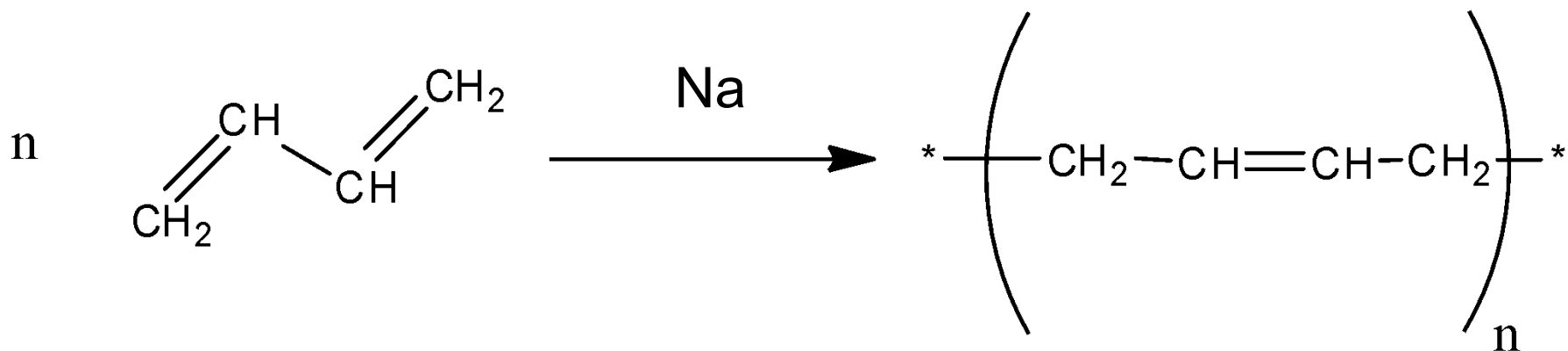


# Природный каучук – **цис-полиизопрен.**



# Химические свойства - полимеризация Каучук

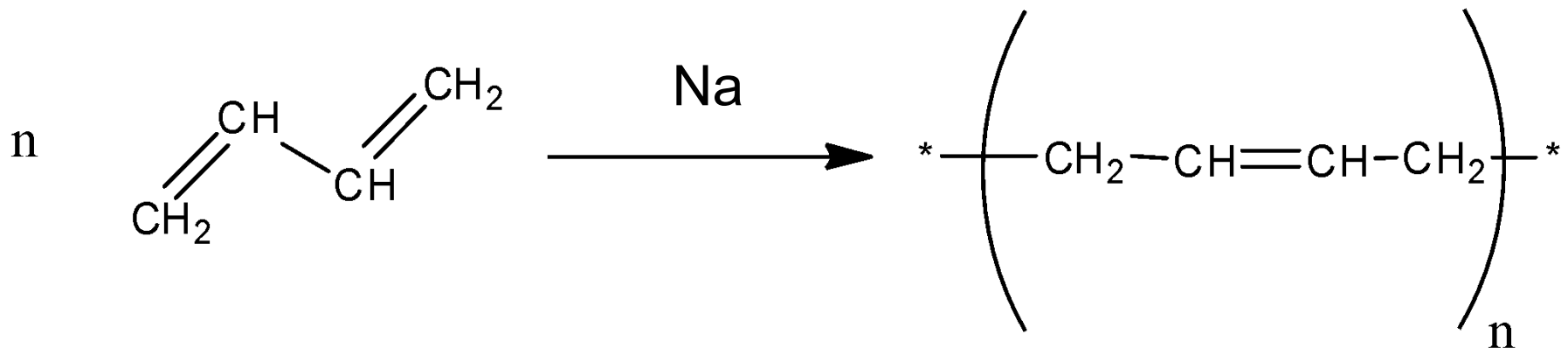
Первым синтетическим каучуком стал бутадиеновый каучук, полученный в СССР по методу С. В. Лебедева. Сырьём для его производства служил этиловый спирт, из которого на первой стадии синтезировали бутадиен-1,3 и далее, на второй стадии — полимер. БУНА – бутадиен натриевый каучук.



# Химические свойства - полимеризация Каучук

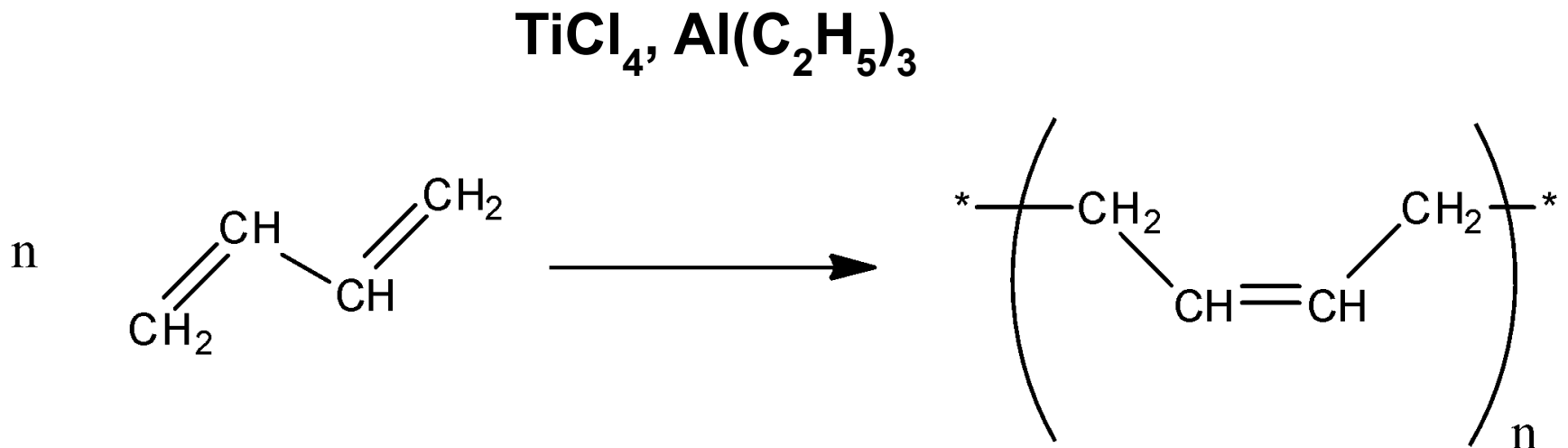
Смесь цис- и транс-изомеров, при этом нерегулярная (нестереорегулярный).

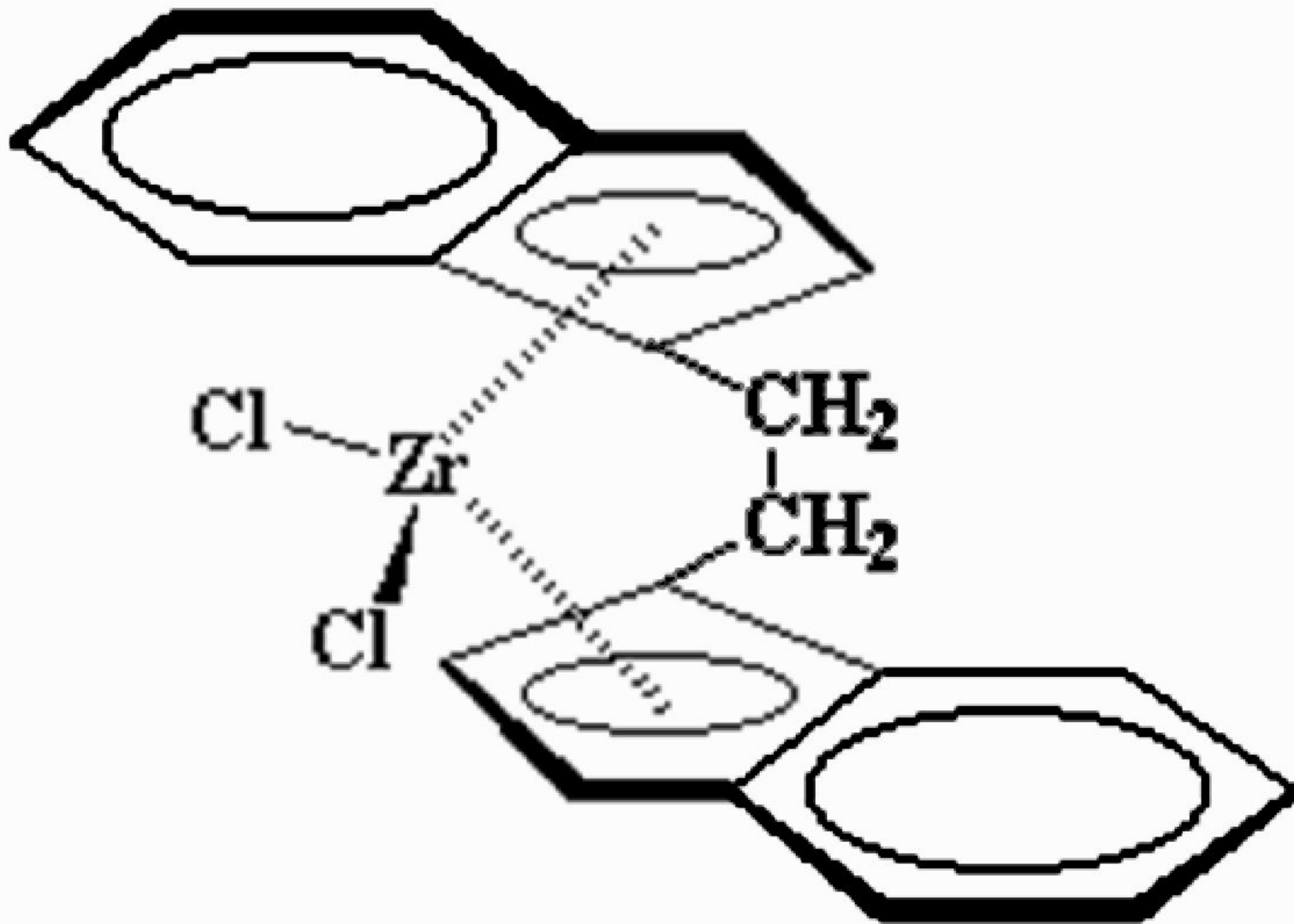
Низкая прочность, истираемость, разные свойства в партиях.



# Химические свойства - полимеризация Каучук

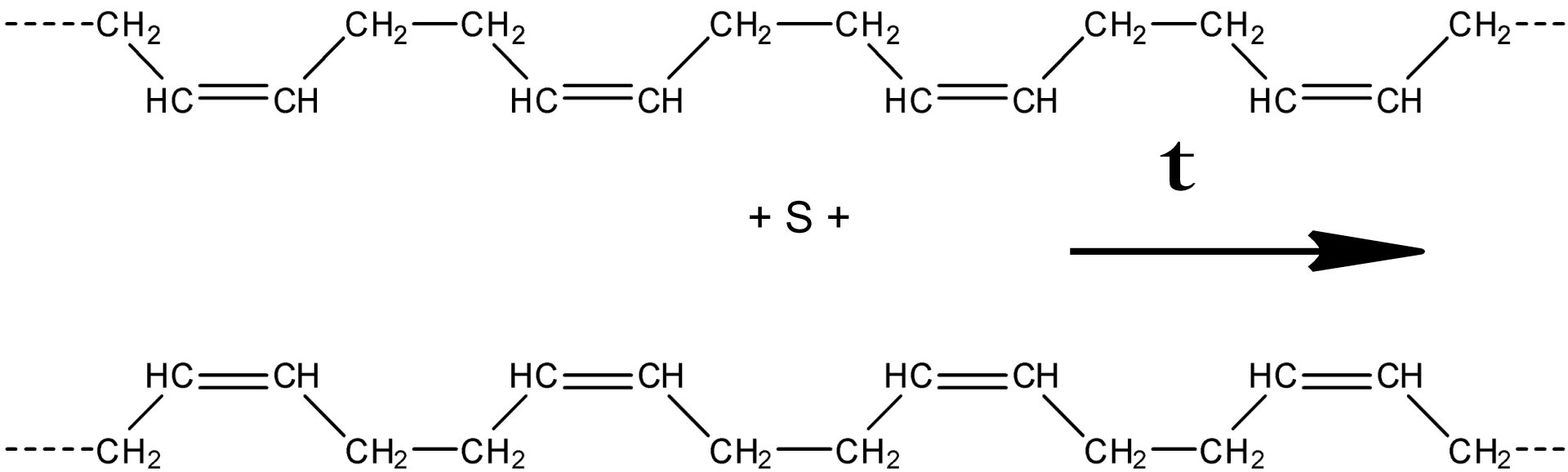
Катализаторы Циглера-Натта – Нобелевская  
премия по химии 1963 год.



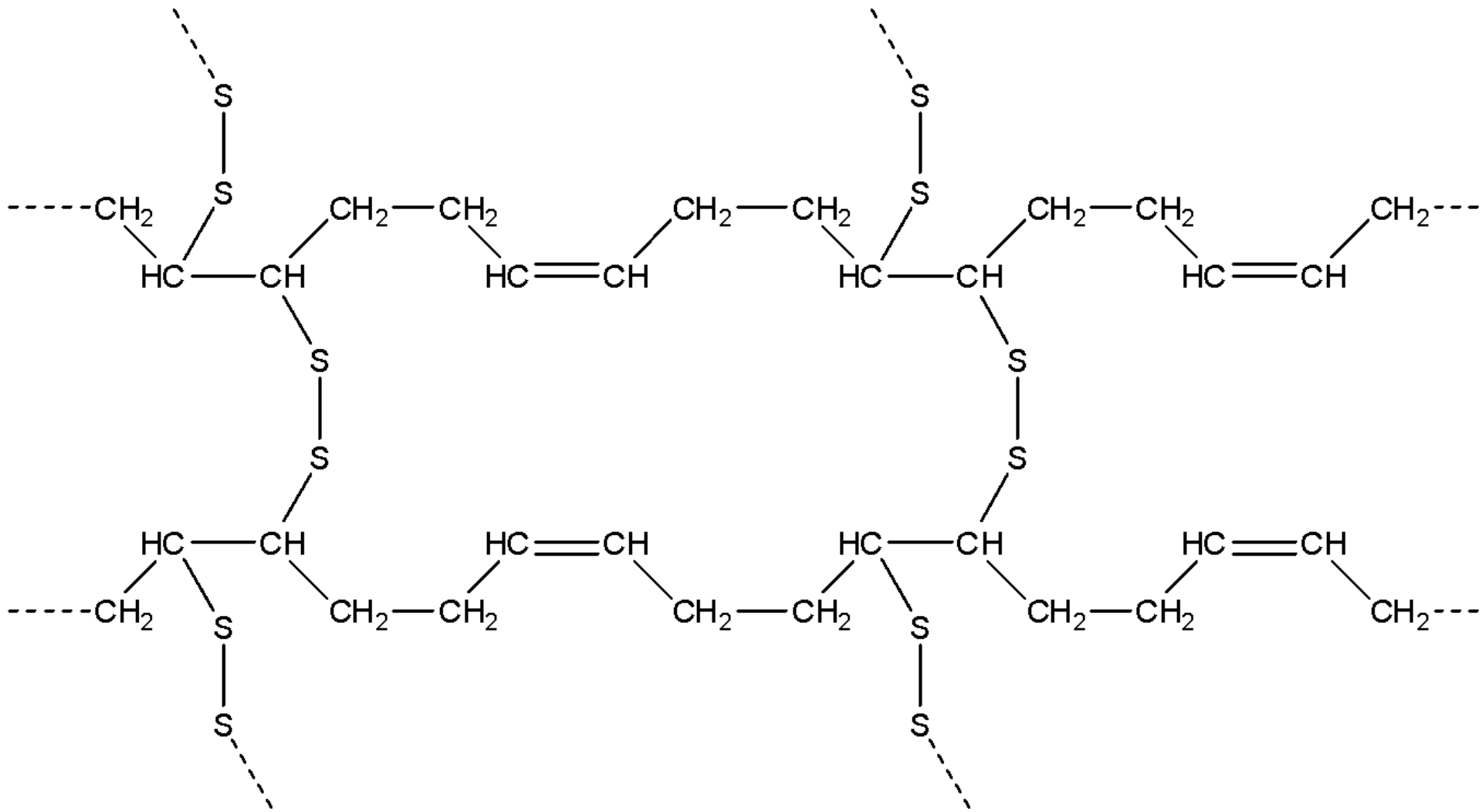


ди-хлорцирконоцен

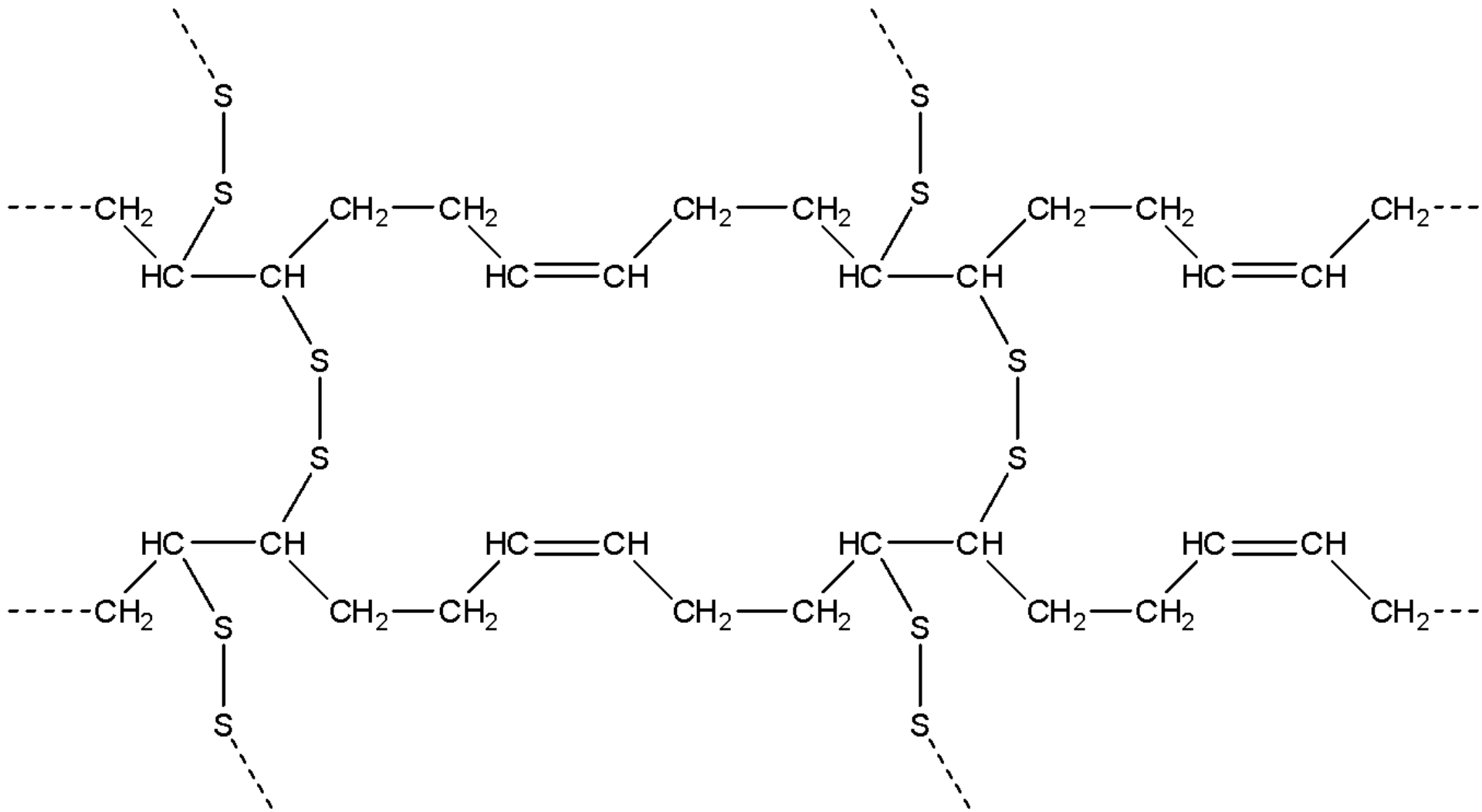
# Химические свойства - вулканизация



# Химические свойства - вулканизация



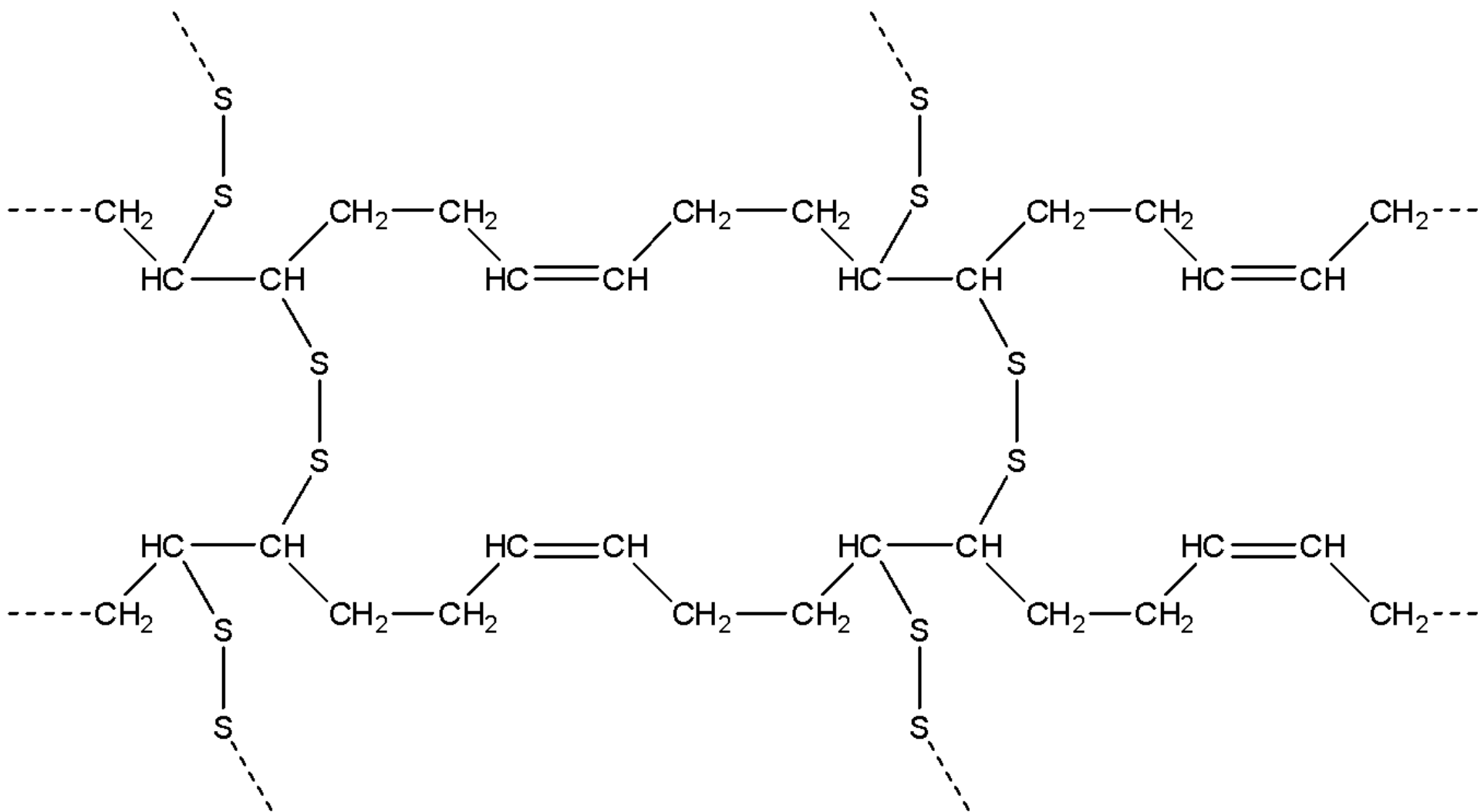
# Химические свойства - вулканизация



**%S = ?**



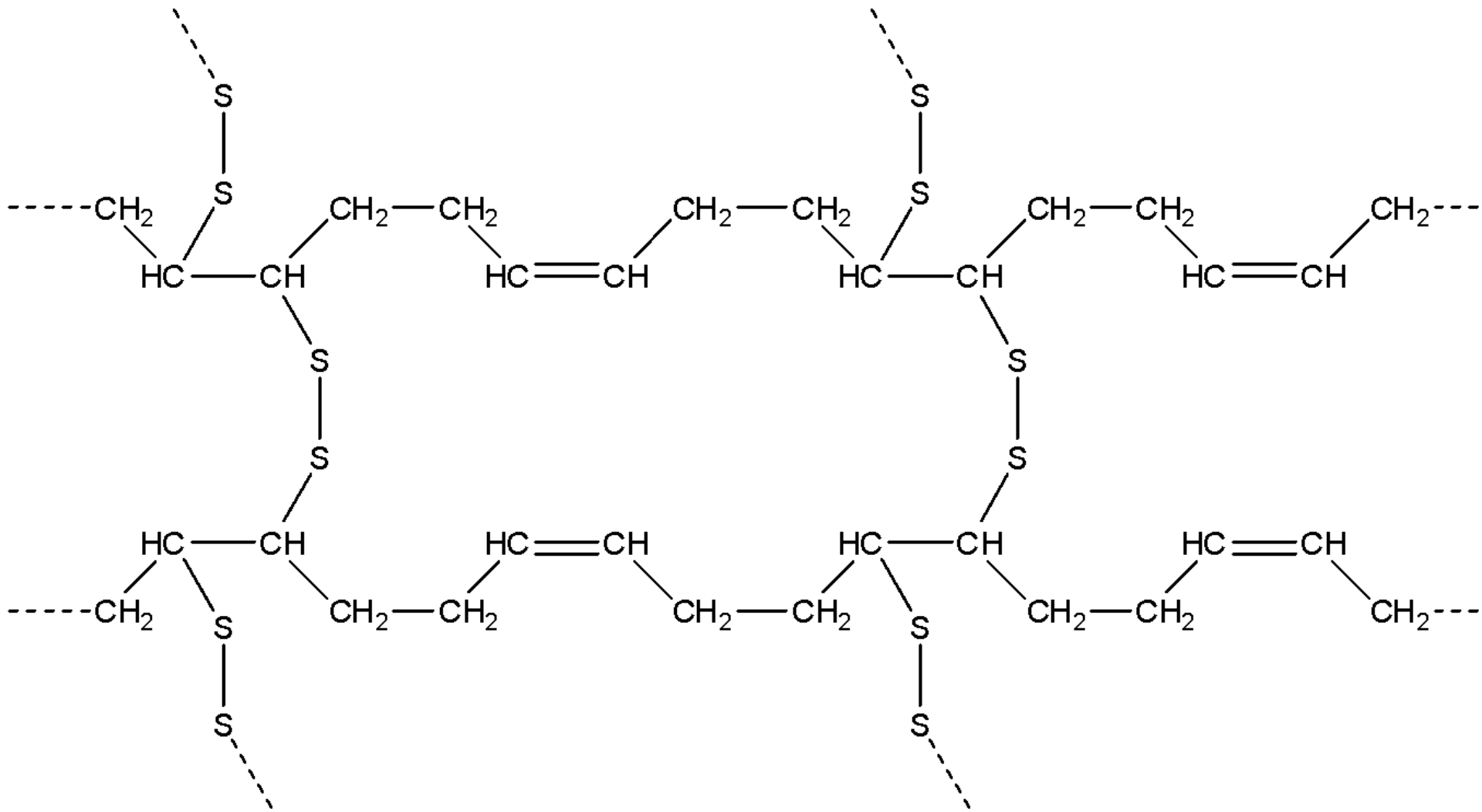
# Химические свойства - вулканизация



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

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

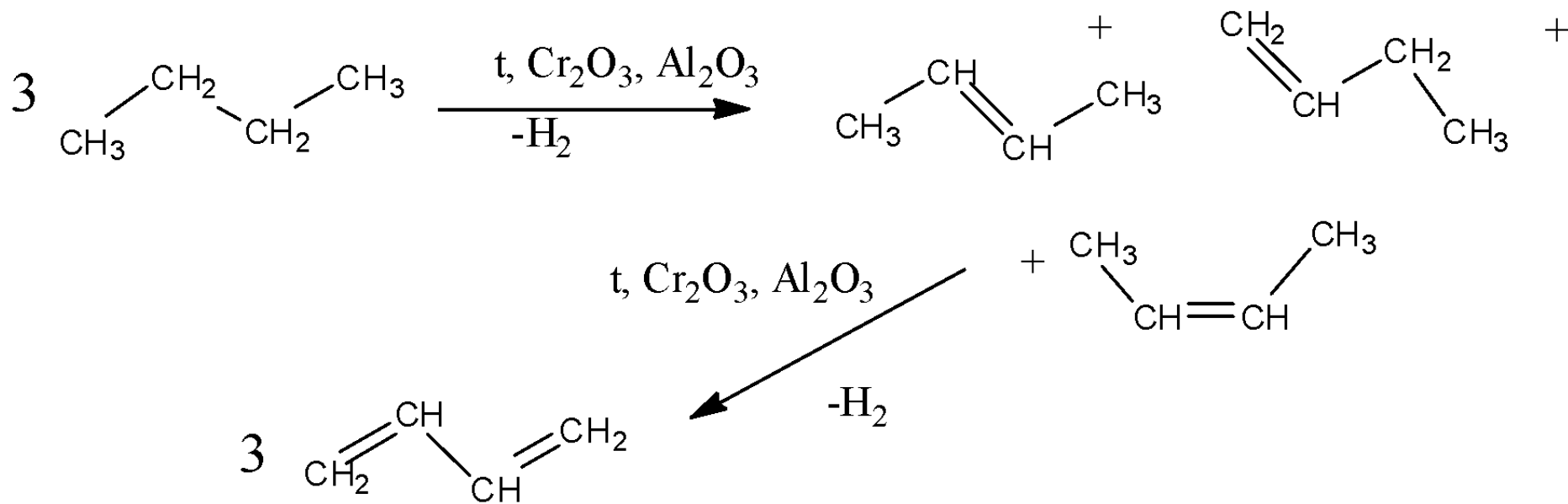
# Химические свойства - вулканизация



**В резине 3-10%S**

# Получение

Дегидрирование при повышенной температуре.

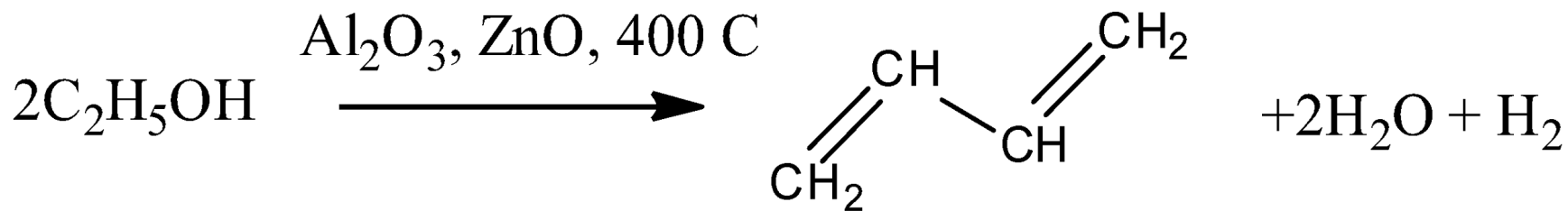


# Получение

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

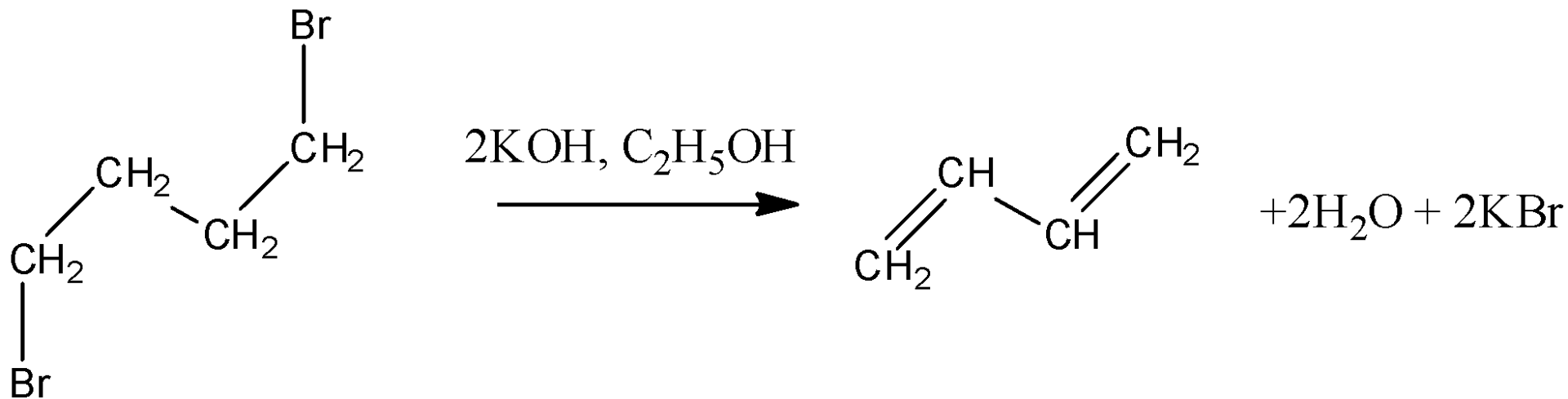
Дегидрирование и дегидратация этанола.

Катализаторы на основе оксидов алюминия и цинка.



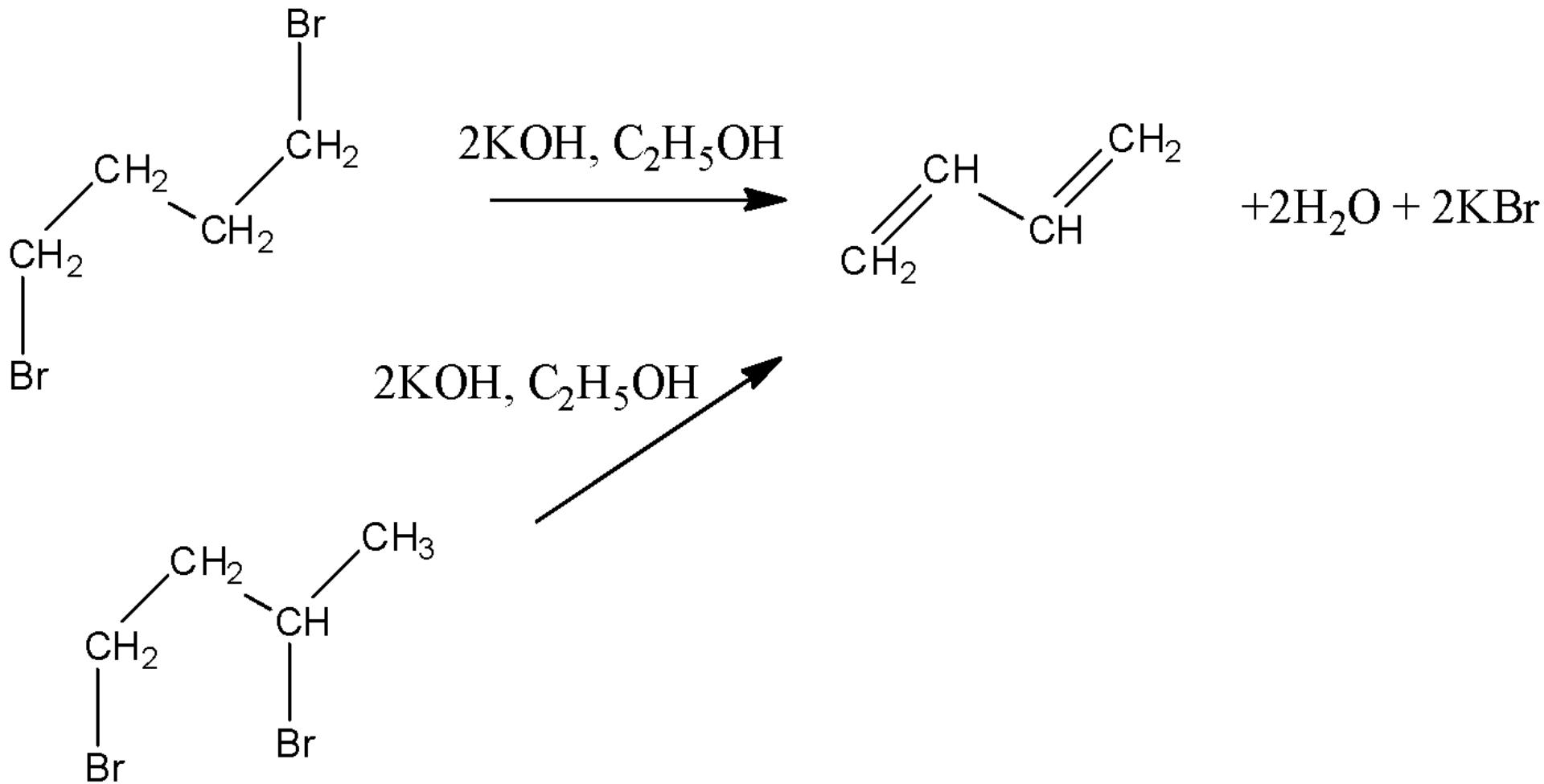
# Получение

## Дегидрогалогенирование дигалогеналканов



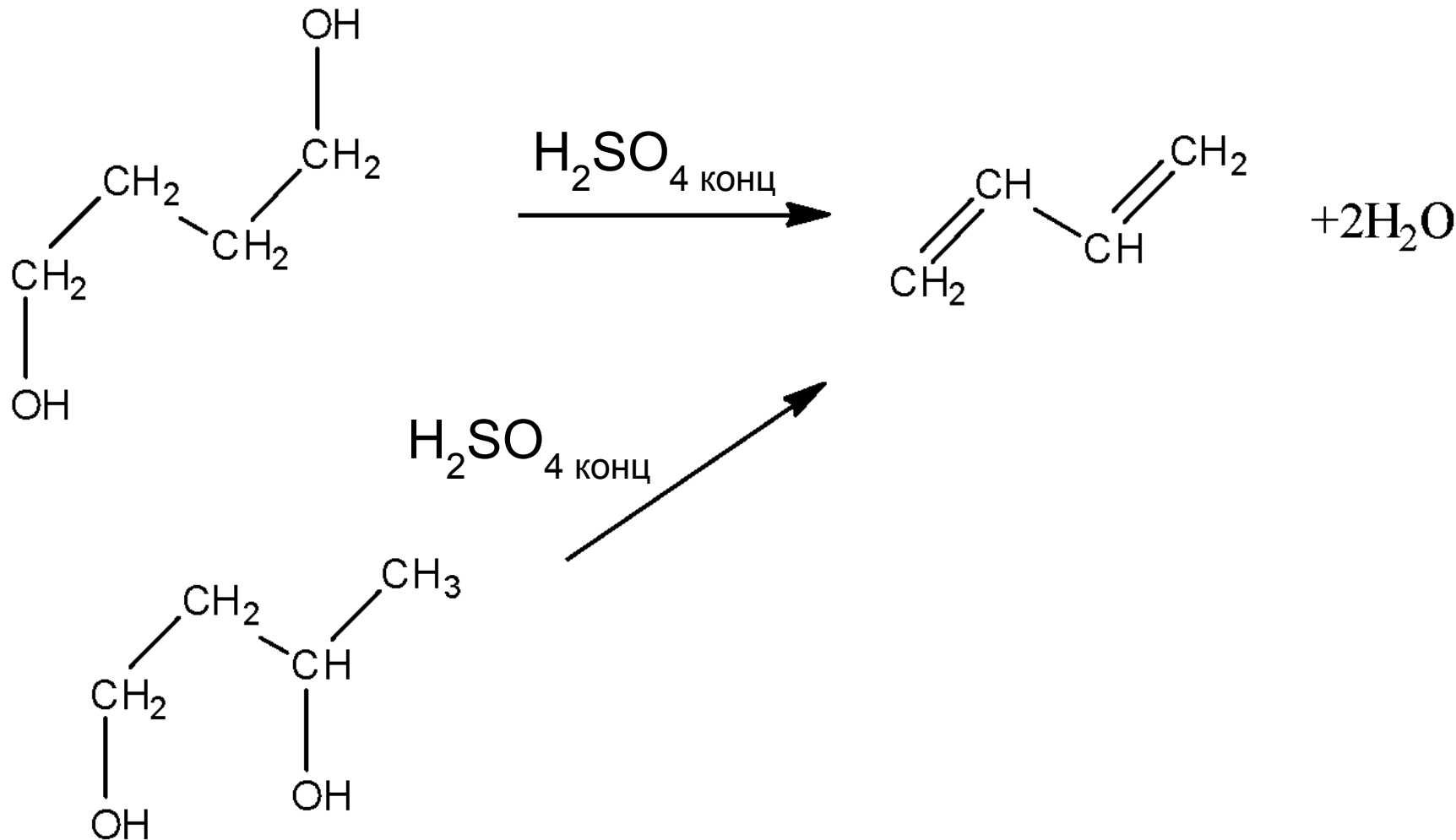
# Получение

## Дегидрогалогенирование дигалогеналканов



# Получение

## Дегидратация двухатомных спиртов







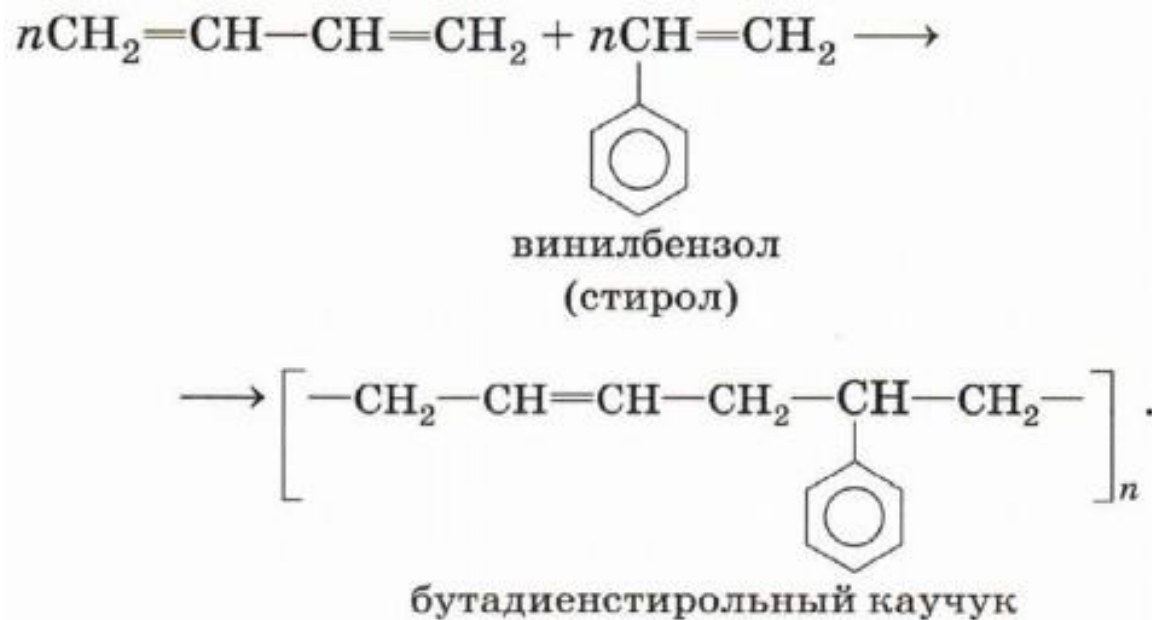
# Натуральный и синтетический каучуки. Резина. Эбонит

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:



# 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).