

Лекция № 5

Тема: «Алкадиены. Циклоалканы»

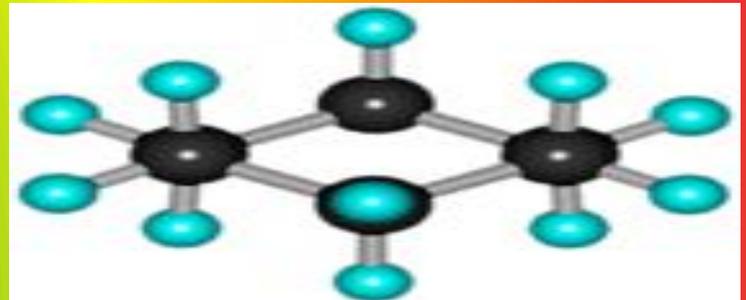
План:

1. Общая характеристика алкадиенов.
2. Особенности химических свойств диеновых углеводородов.
3. Синтетический и натуральный каучуки.

Синтез каучука по методу Лебедева.

Современные методы каучука.

4. Циклоалканы.



1. Общая характеристика алкадиенов.

- Алкадиены, как следует из их названия, представляют собой ненасыщенные углеводороды, содержащие в своем углеродном скелете две двойные связи. Их также называют диеновыми углеводородами.
- Общая формула гомологического ряда алкадиенов — C_nH_{2n-2} . Следует иметь в виду, что такая же формула соответствует и другим гомологическим рядам — например, алкинов или циклоалкенов.

Возможны три разных способа взаиморасположения двойных связей в диеновом углеводороде относительно друг друга:

1). Двойные связи расположены вплотную одна к другой. Такие углеводороды называются кумулированными:

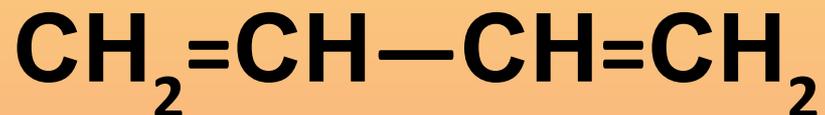


2). Двойные связи разделены более чем одной одинарной связью (σ –связями):



Такие алкадиены носят название изолированных. Их химические свойства ничем не отличаются от свойств обычных алкенов (разумеется, с учетом того, что в реакцию могут вступать две никак не зависящие друг от друга двойные связи).

3). Если двойные связи разделены в цепи только одной σ -связью, то их называют сопряженными. В этом случае в молекуле двойные и одинарные связи чередуются, как, например, в бутадиене-1,3, который является простейшим сопряженным алкадиеном:



Соединения с чередующимся расположением двойных связей отличаются по свойствам как от алкенов, так и от других типов алкадиенов.

Особенности химического поведения этих соединений объясняются наличием сопряжения.

Сопряжение — образование единого электронного облака в результате взаимодействия негибризованных p -орбиталей в молекуле с

Строение молекулы алкадиенов:

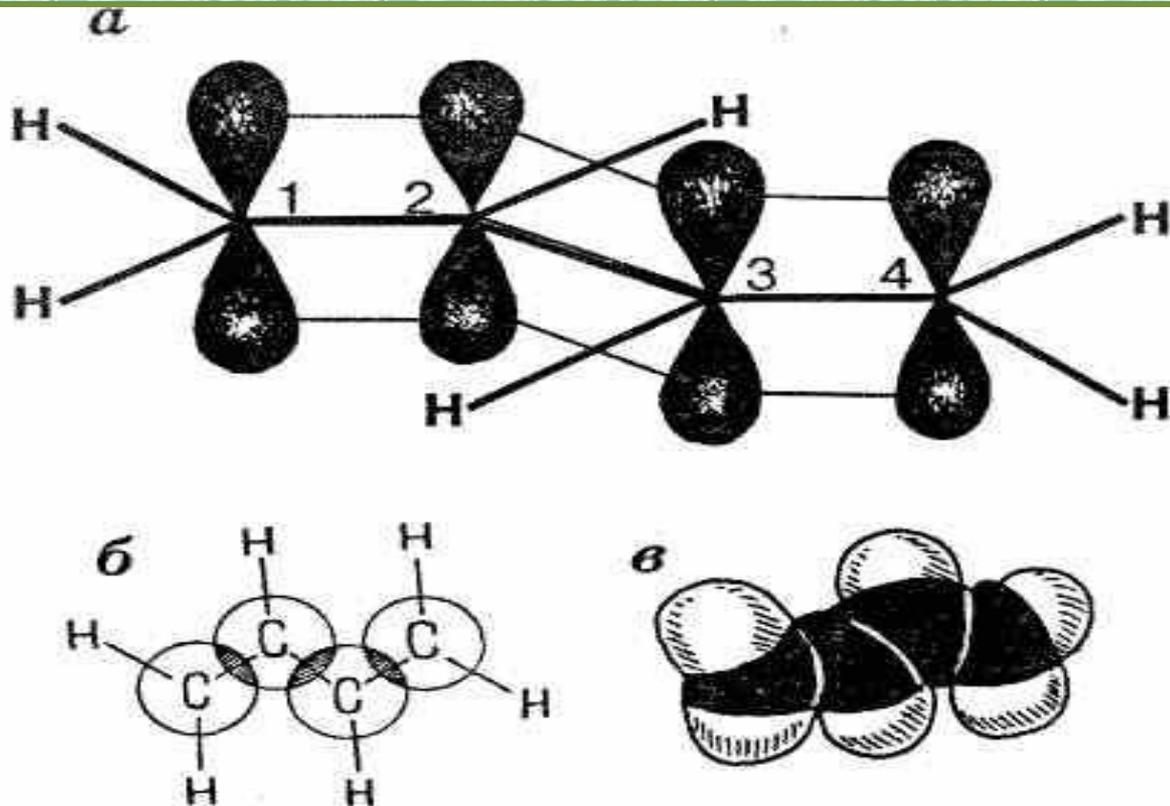
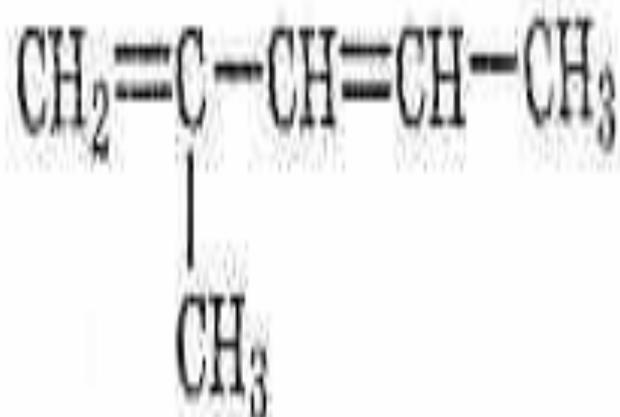


Рис.34. Электронное строение молекулы бутадиена: а) перекрывание p-электронов; б) проекция схемы а; в) структурная модель.

Номенклатура

О наличии двойных связей в молекуле алкадиена говорит суффикс – **диен**. Для указания положения двойной связи главную углеродную цепь номеруют так, чтобы в неё входили обе двойные связи, и нумерацию начинают с того конца, где ближе связи. Названия дают аналогично алканам, только окончание **-ан** меняют на окончание **-адиен**. Цифрой в конце названия указывают номера атомов углерода с двойными связями.

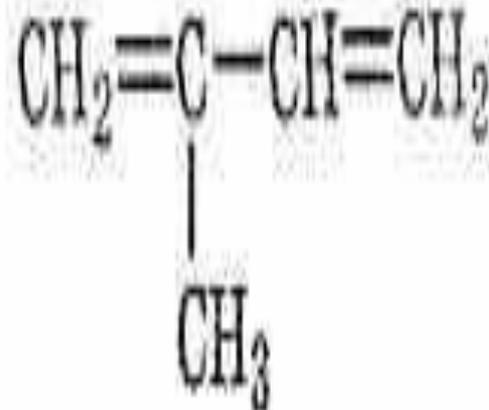
Например:



2-метил-пентадиен-1,3



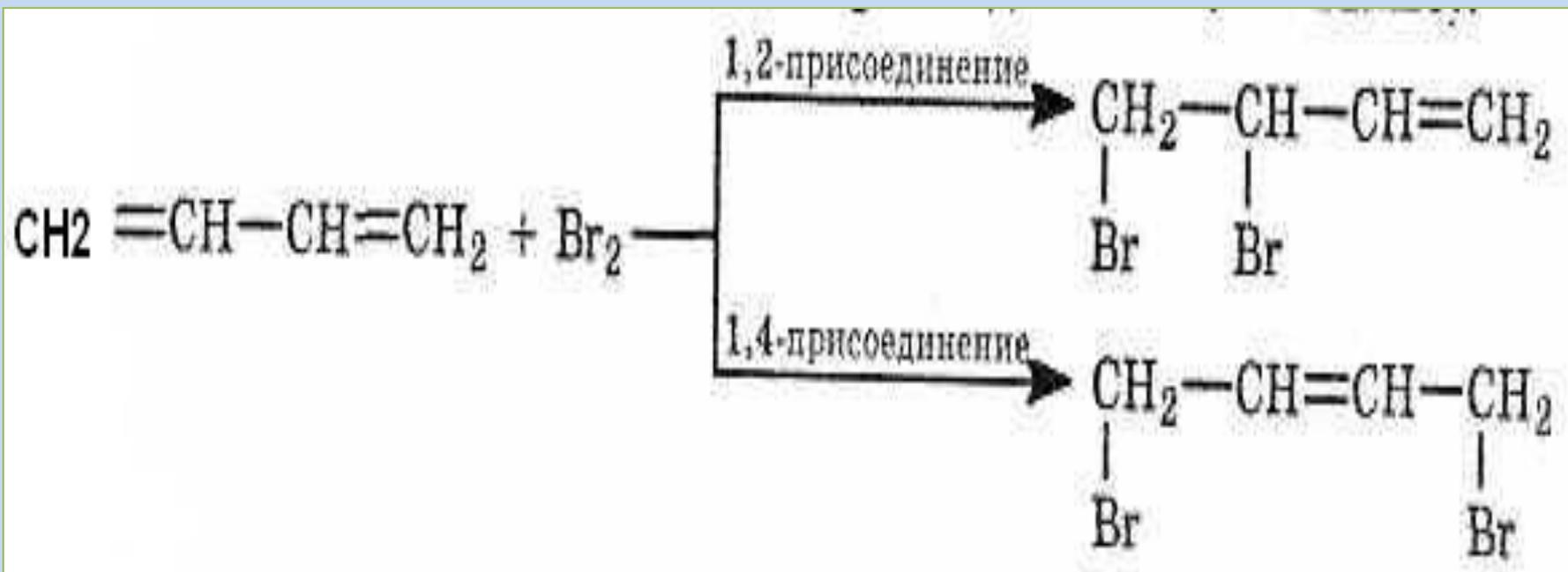
бутадиен-1,3
(дивинил)



2-метил-бутадиен-1,3
(изопрен)

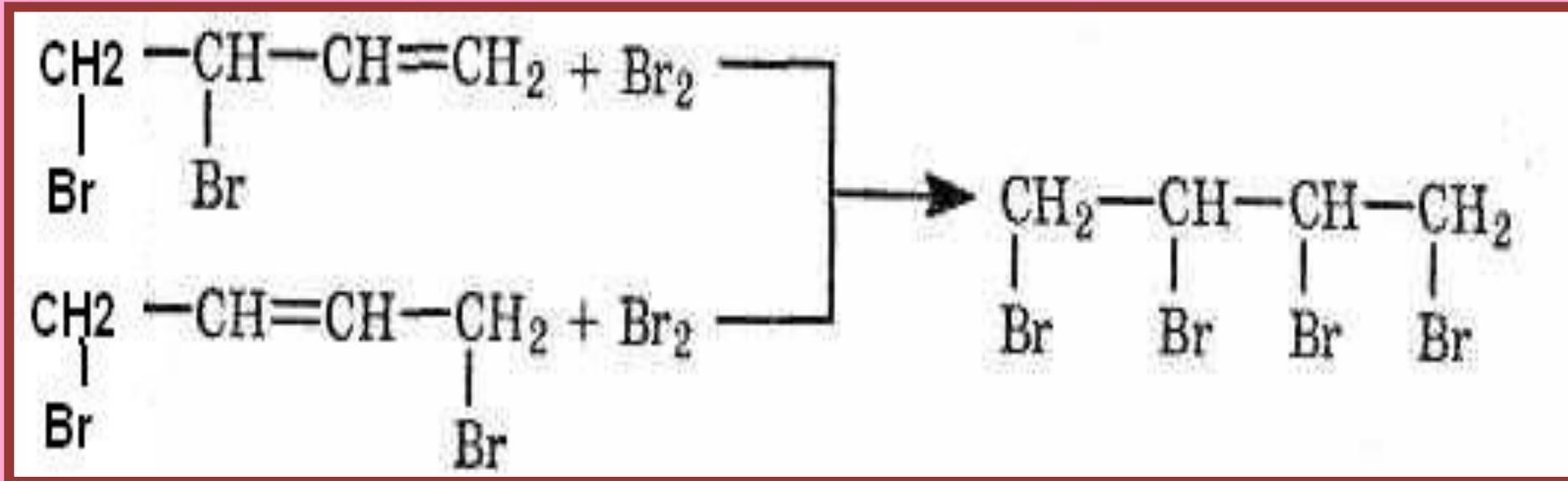
2. Особенности химических свойств диеновых углеводородов.

а). Реакция электрофильного присоединения более характерна для алкадиенов. Главная особенность химии сопряженных диенов в том, что на первой ступени образуется не только обычный



Преимущественное протекание реакции по тому или иному пути зависит от конкретных условий.

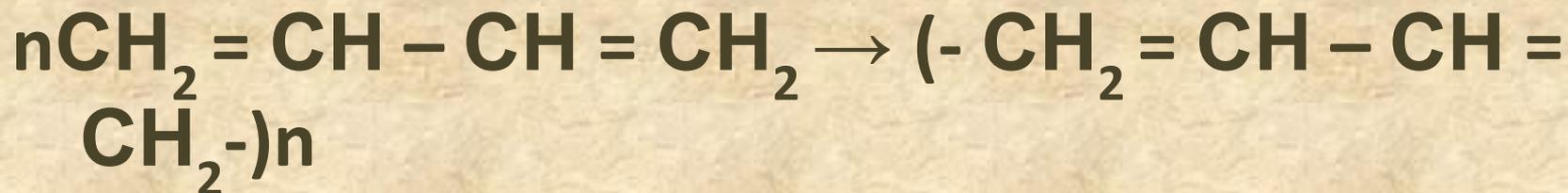
При избытке брома образуется *тетрабромид*:



Аналогичным образом присоединяются хлор, галогеноводороды, вода (в присутствии сильных кислот) и некоторые другие вещества.

б). Реакция полимеризация диеновых углеводородов

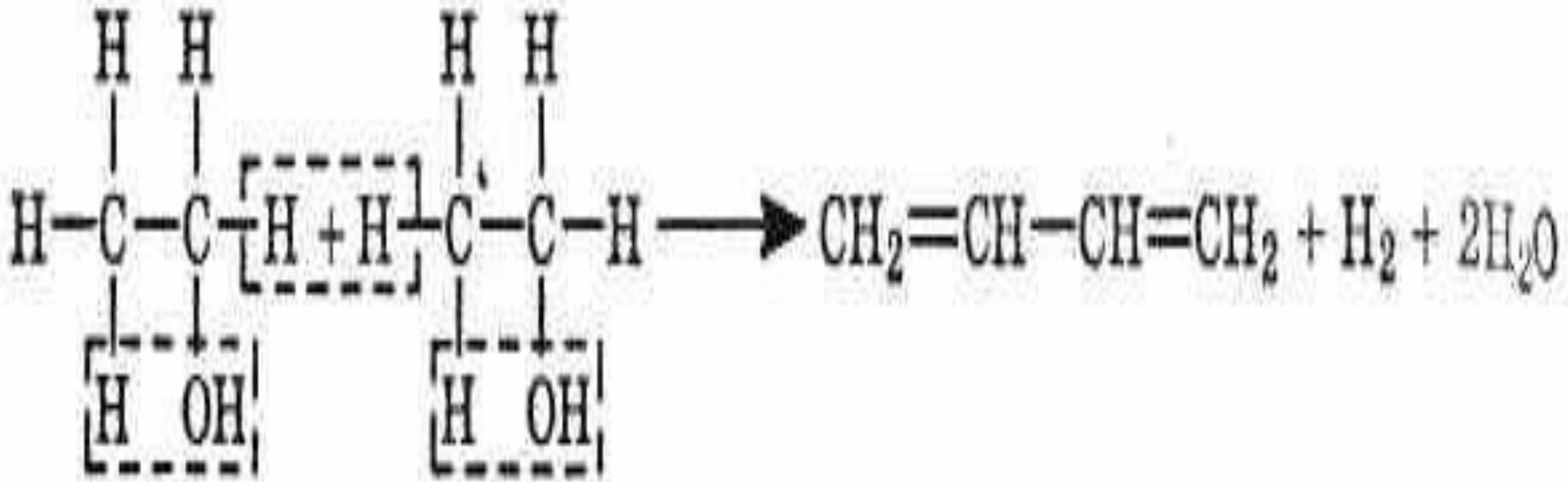
Реакция полимеризации лежит в основе синтеза каучуков:



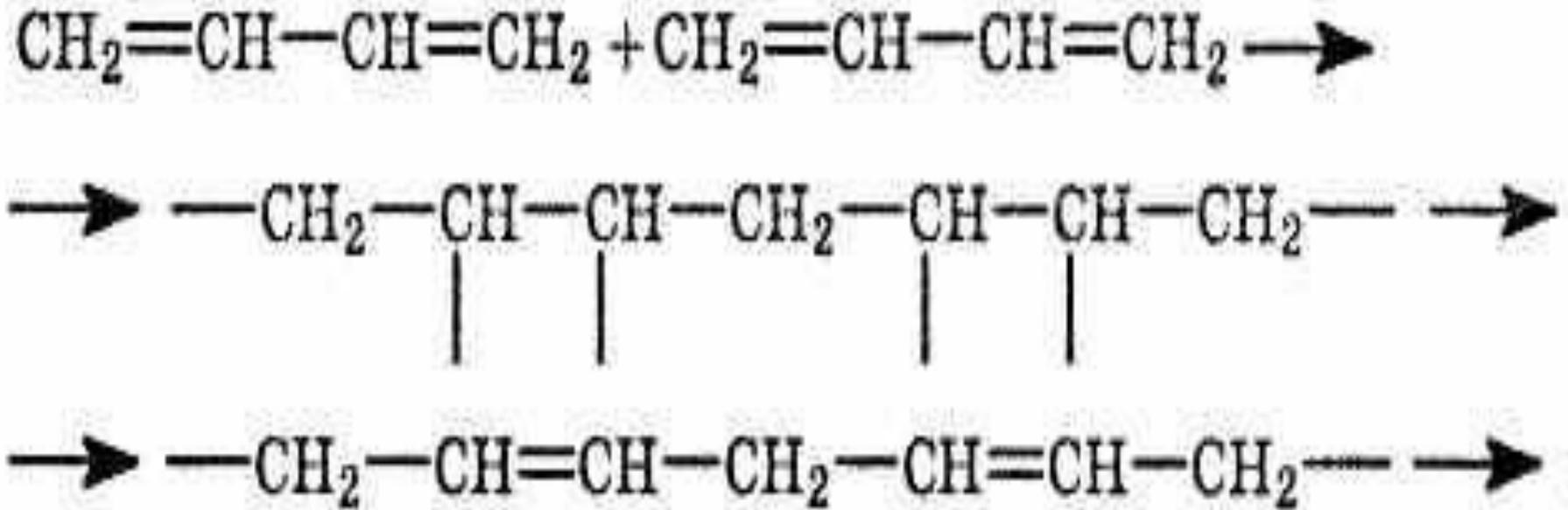
полибутадиен

Каучук имеет громадное значение в народном хозяйстве. Синтез проходит в две стадии.

1. Получение бутадиена из этилового спирта в присутствии катализатора (Al_2O_3 , ZnO):

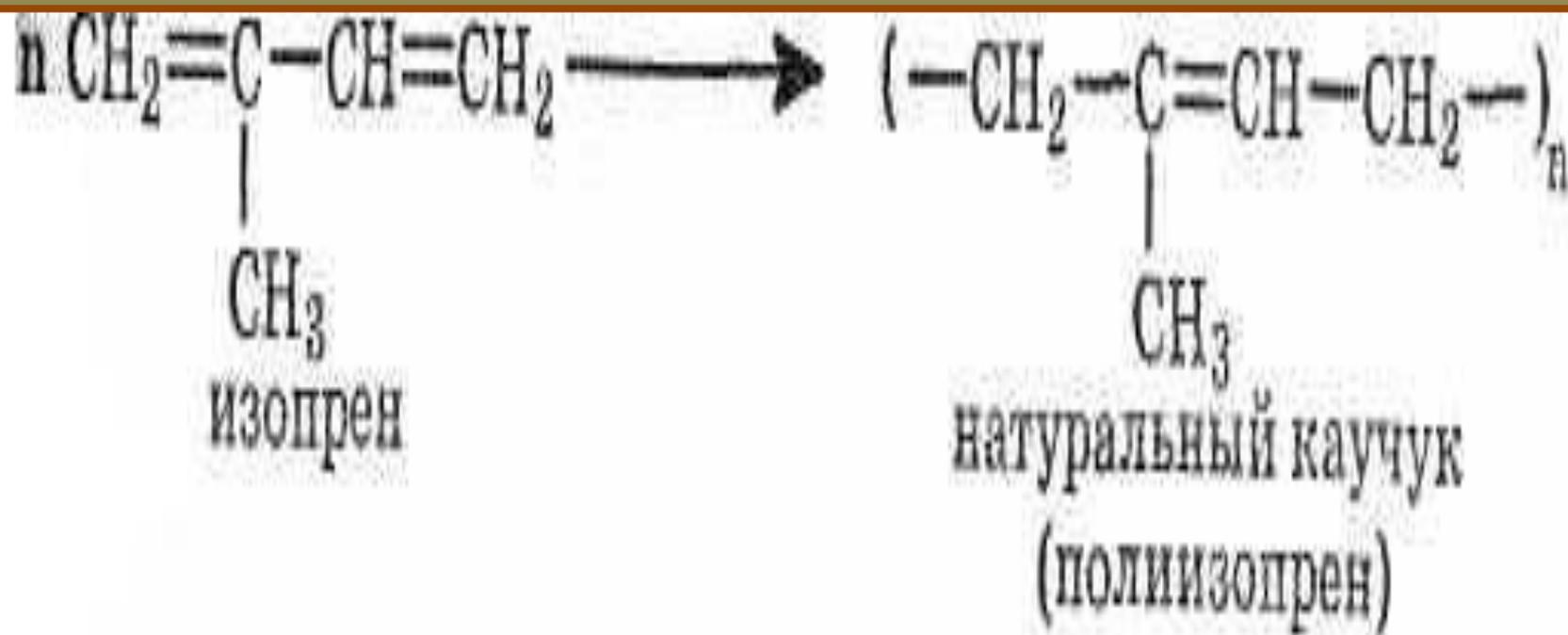


2. Полимеризация бутадиена в присутствии металлического натрия:



Строение бутадиенового каучука описывается формулой $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$

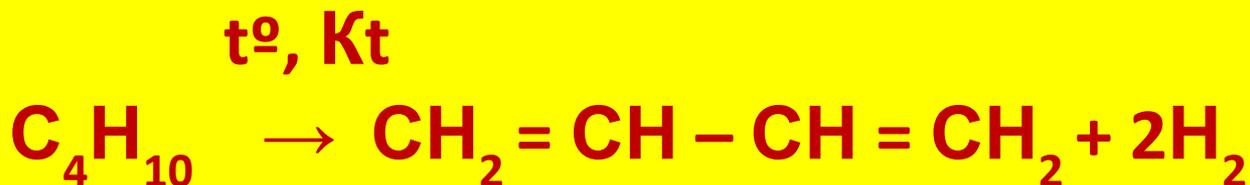
Натуральный каучук — полимер изопрена: $n=1000-3000$



Современные методы синтеза каучука.

Сырьём для синтетического каучука чаще всего служат предельные углеводороды, которые содержатся в нефтяных газах и продуктах переработки нефти. Процесс проходит ступенчато:

1. Дегидрирование



2. Полимеризация



Синтетические каучуки, также как и натуральные подвергаются вулканизации (нагр. с серой) –
получается

4. Циклоалканы.

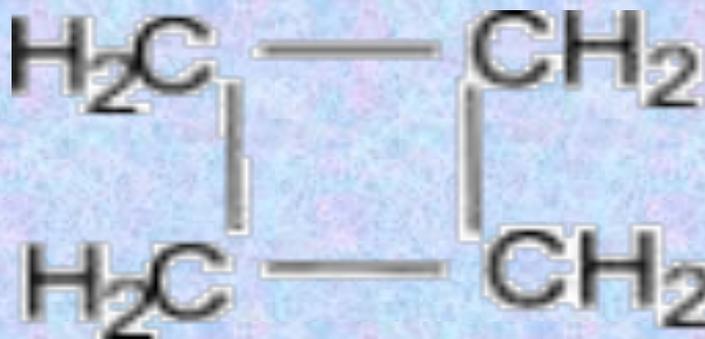
- **Циклоалканы** (циклопарафины, полиметилены, цикланы), насыщенные (предельные) моноциклические углеводороды, состоящие из **метиле-новых групп (-CH₂-)**, соединённых в замкнутые циклы ординарными связями. Циклоалканы и их производные относятся к **алициклическим соединениям**.
- По числу **атомов** углерода в цикле циклоалканы делят на малые (3 или 4 атома), обычные (5-7), средние (8-12) и большие (13 и более).
- Названия циклоалканов образуют, прибавляя префикс **"цикло"** к названию ациклического неразветвленного алкана с тем же числом атомов углерода, например **циклогексан**. Нумерацию в цикле производят таким образом, чтобы заместители получили наименьшие номера.
- Низшие циклоалканы - циклопропан и циклобутан - газы, остальные циклоалканы - жидкости или твердые

Общая формула гомологического ряда циклоалканов $C_n H_{2n}$, то есть циклоалканы изомерны этиленовым углеводородам.

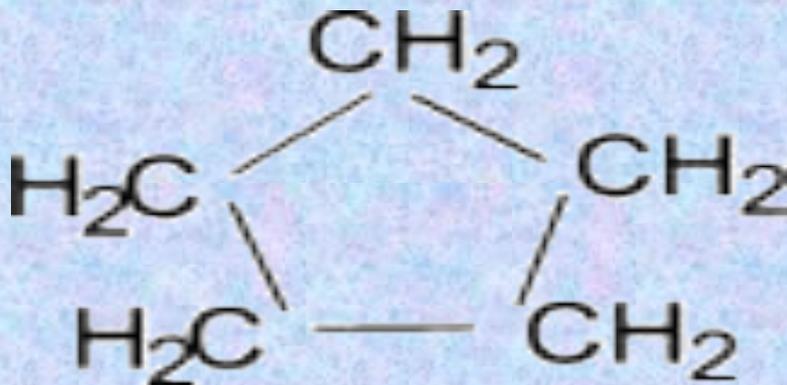
Представителями этого ряда соединений являются:



циклопропан



циклобутан



циклопентан



циклогексан

Изомерия циклоалканов

Очень часто в органической химии структурные формулы перечисленных циклоалканов изображают

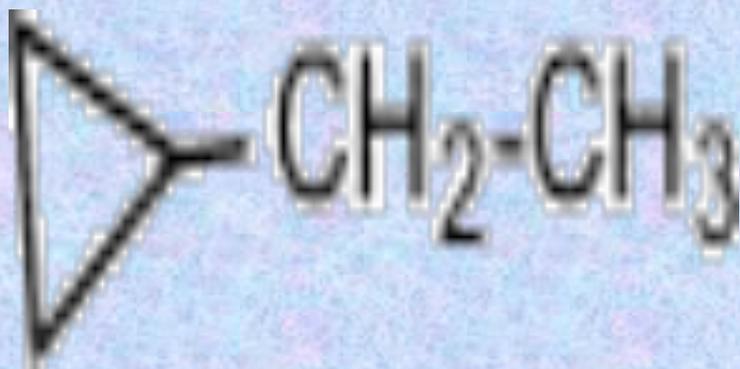
без символов С и Н простыми геометрическими фигурами

рами

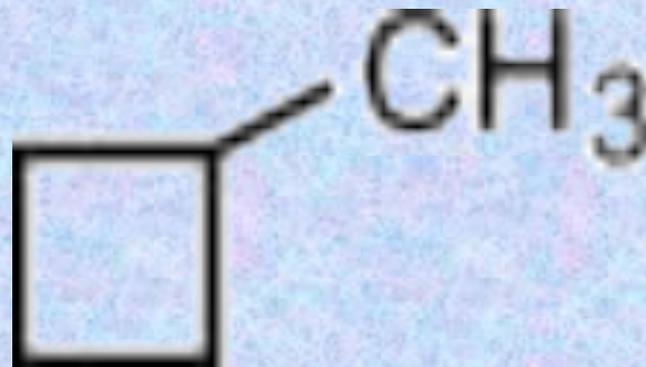


Для циклопарафинов, начиная с C_4H_8 , характерны некоторые виды структурной изомерии, связанные:

а) с числом углеродных атомов в кольце :

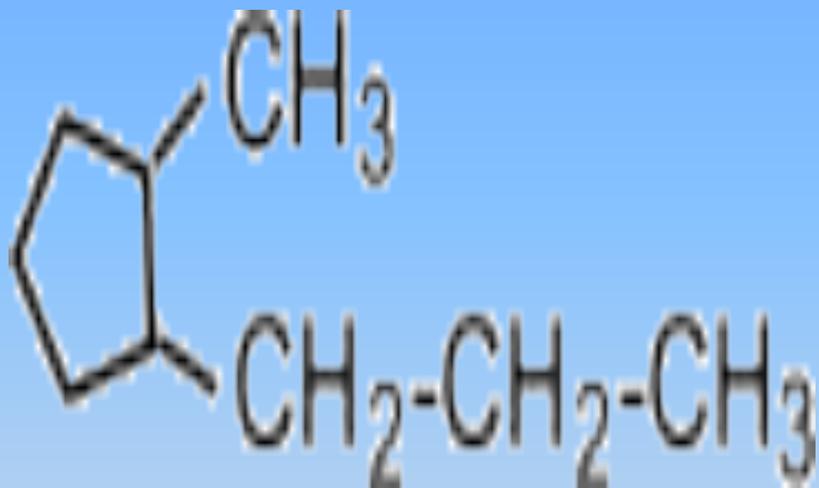


этилциклопропан

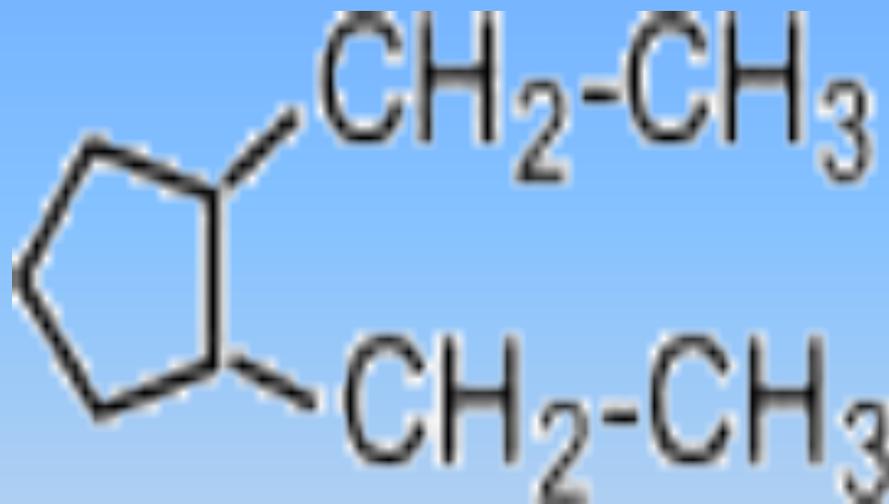


метилциклобутан

б) с числом углеродных атомов в заместителях :

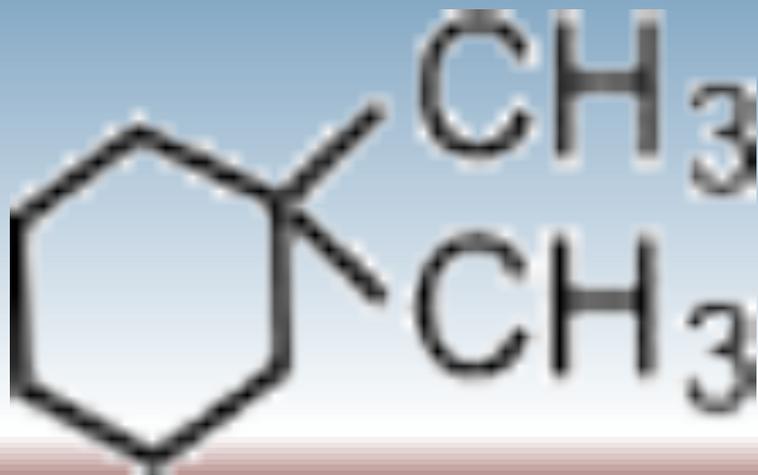


**1-метил-2-
пропилциклопентан**

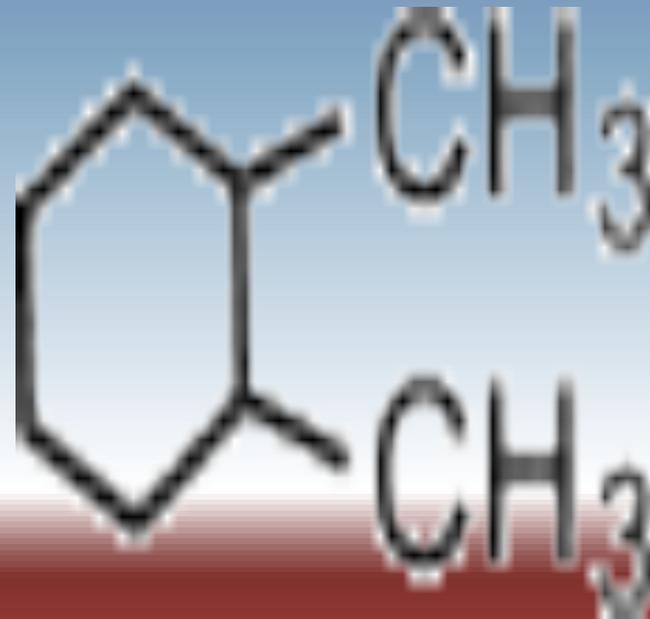


**1,2-
диэтилциклопентан**

в) с положением заместителя в кольце :



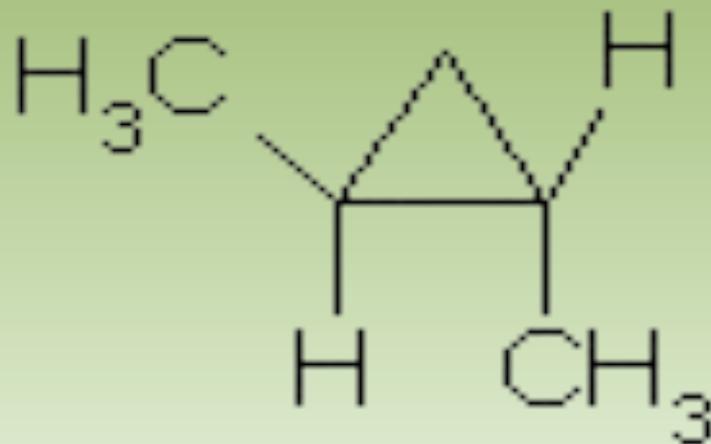
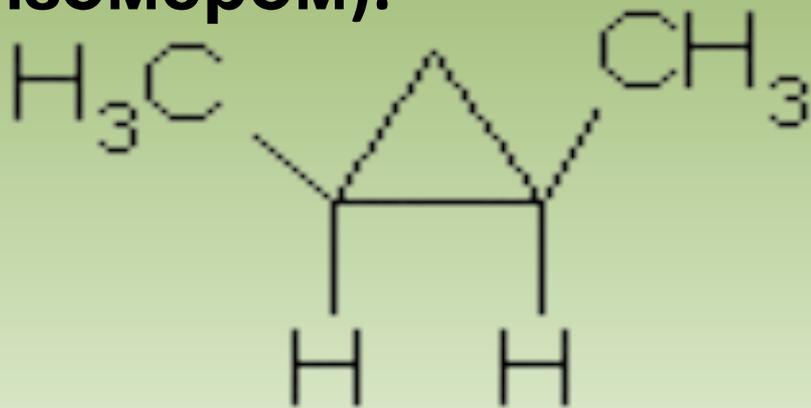
1,1-диметилциклогексан



1,2-
диметилциклогексан

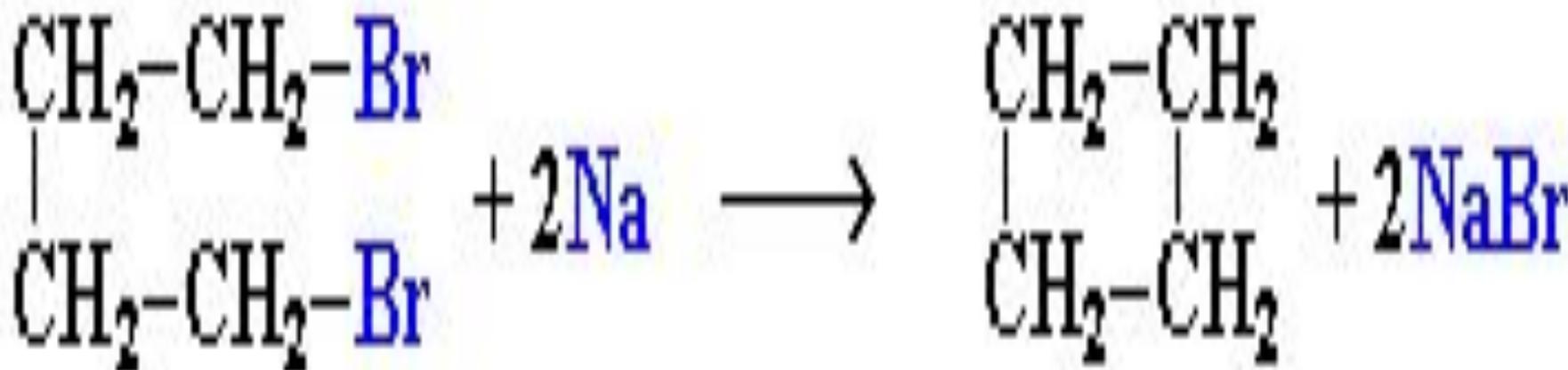
Цис-транс-изомерия в циклических

При наличии двух заместителей в циклических соединениях также возможна цис-транс-изомерия. Метильные группы в приведенных примерах могут располагаться по одну сторону плоскости кольца (такой изомер называется цис-изомером) и по разные стороны (такой изомер называется транс-изомером).



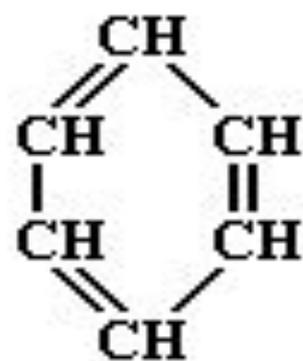
Синтез циклоалканов

- 1. При переработке нефти выделяют главным образом циклоалканы C5 - C7.
- 2. Действие активных металлов на дигалогензамещенные алканы (реакция Вюрца) приводит к образованию различных циклоалканов:

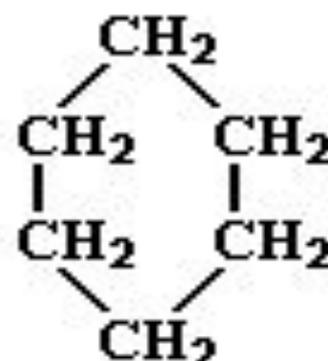
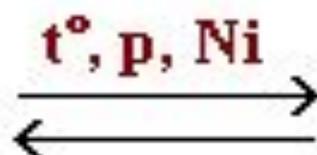
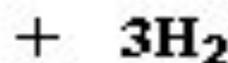


Вместо металлического натрия используется также порошкообразный цинк.

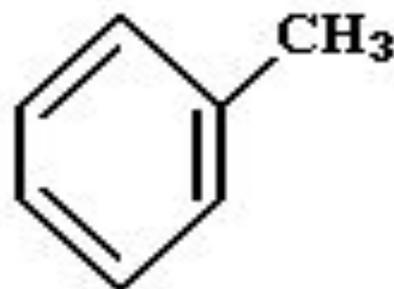
Гидрирование бензола и его гомологов



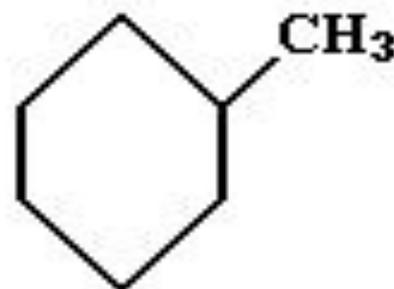
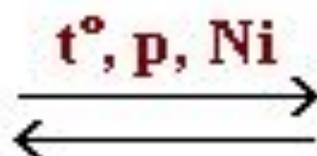
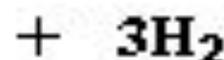
Бензол



Циклогексан



Метилбензол
(толуол)



Метилцикло-
гексан

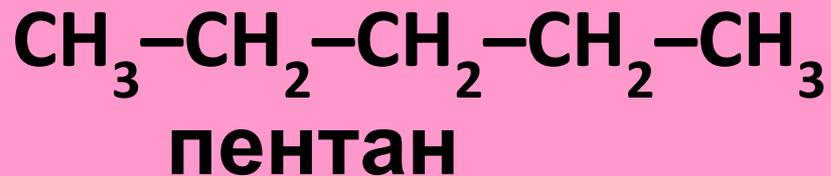
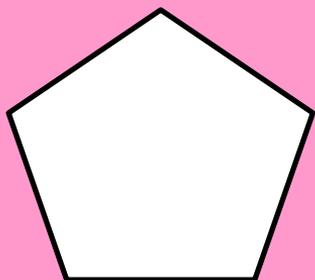
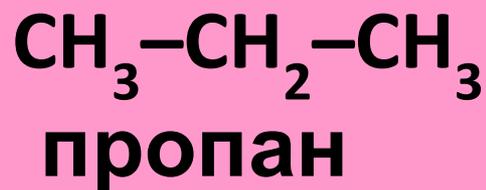
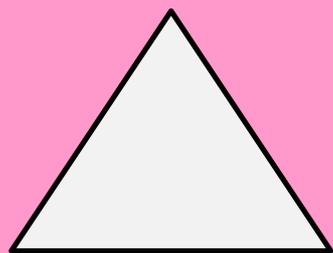
Физические свойства циклоалканов закономерно изменяются с ростом их молекулярной массы. При нормальных условиях циклопропан и циклобутан – газы, циклоалканы C₅ – C₁₆ – жидкости, начиная с C₁₇, – твердые вещества. Температуры кипения циклоалканов выше, чем у соответствующих алканов. Это связано с более плотной упаковкой и более сильными межмолекулярными взаимодействиями циклических структур.

Химические свойства циклоалканов сильно зависят от размера цикла, определяющего его устойчивость. Трех- и четырехчленные циклы (малые циклы), являясь насыщенными, тем не менее, резко отличаются от всех остальных предельных углеводородов. Валентные углы в циклопропане и циклобутане значительно меньше нормального тетраэдрического угла $109^{\circ}28'$, свойственного sp^3 -гибридизованному атому углерода.

- Это приводит к большой напряженности таких циклов и их стремлению к раскрытию под действием реагентов. Поэтому циклопропан, циклобутан и их производные вступают в реакции присоединения, проявляя характер ненасыщенных соединений. Легкость реакций присоединения уменьшается с уменьшением напряженности цикла в ряду: циклопропан > циклобутан >> циклопентан.
- Наиболее устойчивыми являются 6-членные циклы, в которых отсутствуют угловое и другие виды напряжения.
- Малые циклы (C3 – C4) довольно легко вступают в реакции гидрирования:

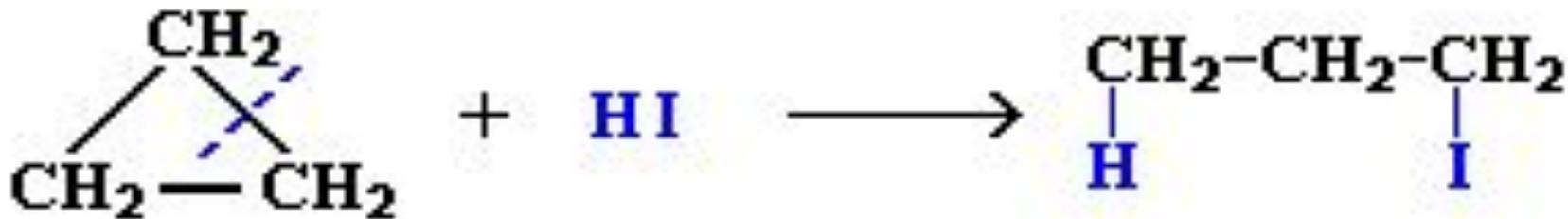
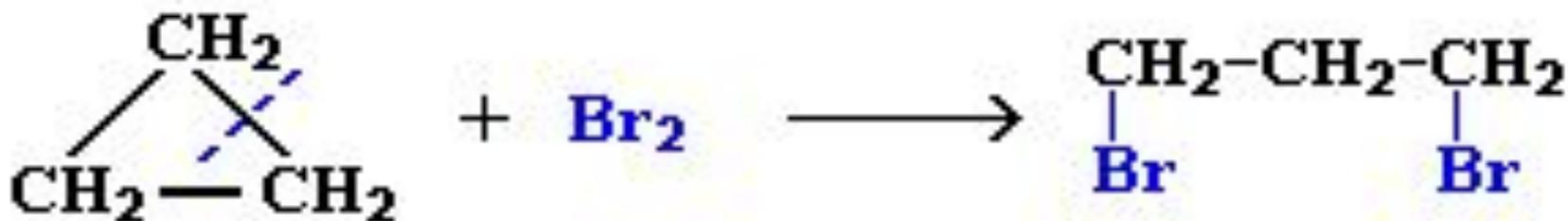
Малые циклы (С3 – С5) довольно легко вступают в реакции гидрирования:

При каталитическом гидрировании трех-четырёх- и пятичленные циклы разрываются с образованием алканов.



Реакции присоединения

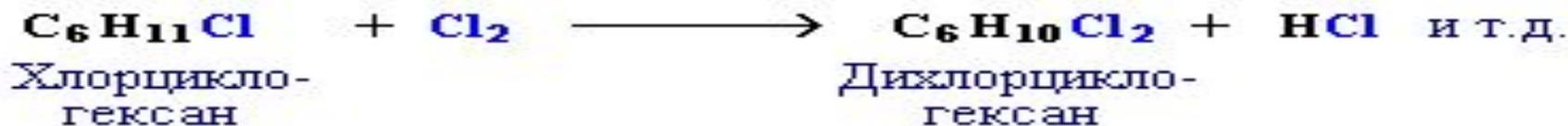
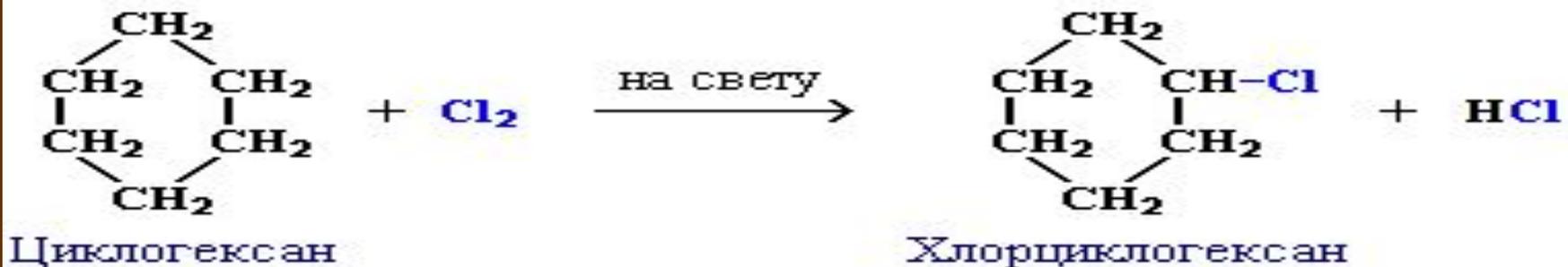
Галогенирование , гидрогалогенирование (происходит по правилу Марковникова) – циклопропан склонен к реакциям присоединения:



Реакции замещения

Для циклоалканов (C5 и выше) вследствие их устойчивости характерны реакции, в которых сохраняется циклическая структура, т.е. реакции замещения:

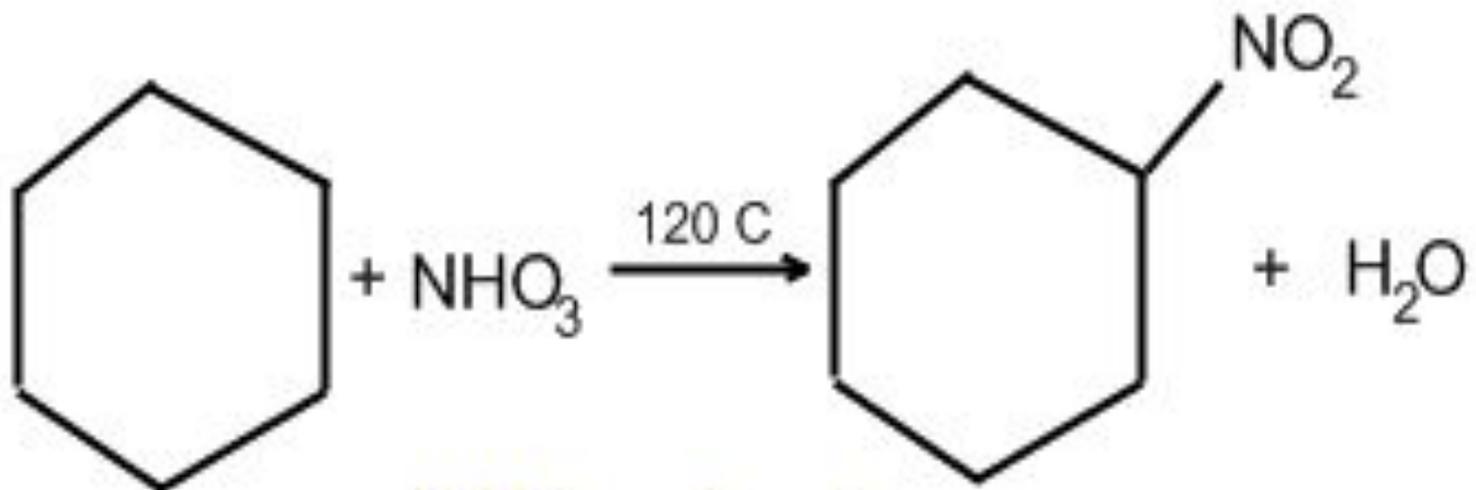
Хлорирование циклогексана



Реакция идет по цепному радикальному механизму (подобно замещению в алканах).

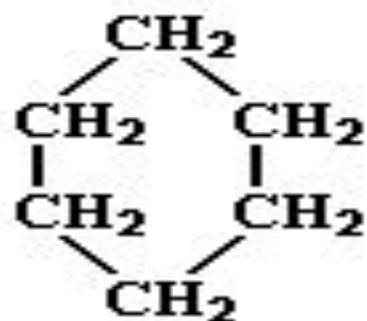
Реакция нитрования

Нитрование:

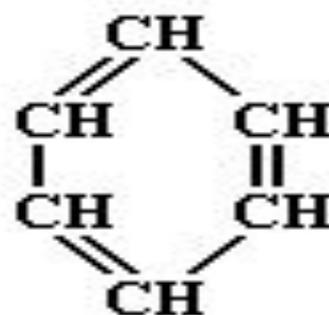
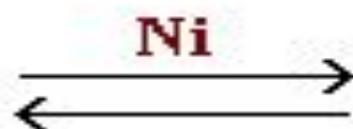


(10%-ный р-р)

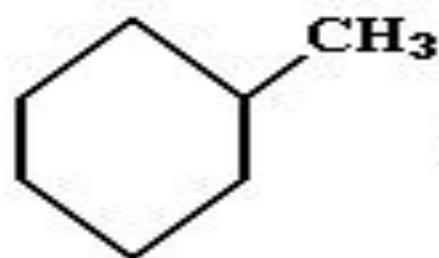
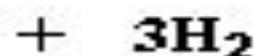
Дегидрирование циклогексана и его алкильных производных



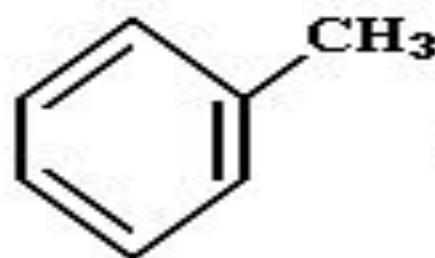
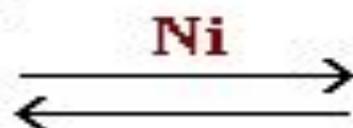
Циклогексан



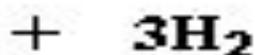
Бензол



Метилцикло-
гексан

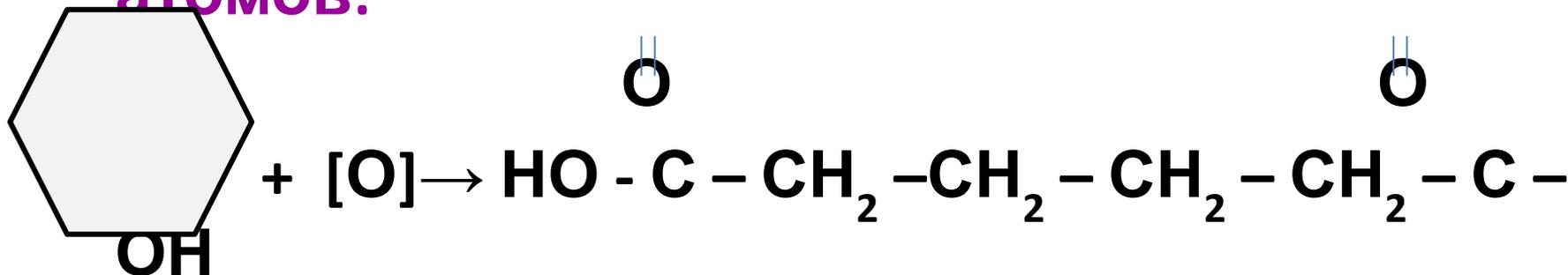


Метилбензол
(толуол)



Реакция окисления

Несмотря на устойчивость циклопарафинов к окислителям в обычных условиях, при нагревании сильные окислители превращают их в двухосновные карбоновые кислоты с тем же числом углеродных атомов:



адипиновая кислота

Применение, значение для человека

Циклоалканы широко распространены в природе, они входят в состав нефти. В нефтехимической промышленности нафтены являются источником получения ароматических углеводородов путем каталитического крекинга. Так же смолы деревьев построены на циклоалканах, циклоалканы входят в состав восточных благовоний, мускус, камфора, амбра, мятные и лимонные масла, и т.д. Они находят применение в разных областях народного хозяйства. Так, циклопентан используется в разных синтезах и как добавка к моторному топливу для повышения качества. Циклогексан используется для синтеза полупродуктов при производстве синтетических волокон найлона и капрона. Так же они содержатся в сильнейших растительных ядах, которые опасны для человека, зафиксировано примерно 100 случаев смертей

Так же интересно то, что холестерин родоначальник ациклических веществ, он содержит циклопентановый блок. Циклоалканы не обошли стороной витамины, например витамины группы «Д», а он в свою очередь является ключевым фактором, определяющим всасывание кальция. Циклоалканы присутствуют в незаменимых гормонах, без которых человеку не выжить, в желчных кислотах, и в половых гормонах - тестостерон, — основной мужской половой гормон, без которого невозможно размножение. Вообще роль циклоалканов в жизни человека огромна, она может быть полезна и может быть опасна, и можно еще очень долго перечислять, где и для