

АЛКАДИЕНЫ

Алкадиены (диены, диеновые углеводороды) –
непредельные алифатические соединения,
содержащие две двойные связи

Общая формула алкадиенов $C_n H_{2n-2}$

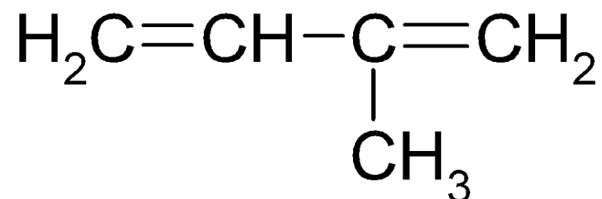
1. Изомерия алкадиенов

1.1 Структурная изомерия

Изомерия углеродного скелета



пентадиен-1,3
(дивинил)



2-метилбутадиен-1,3
(изопрен)

Изомерия положения двойных связей

Кумулированные двойные связи



Сопряжённые двойные связи



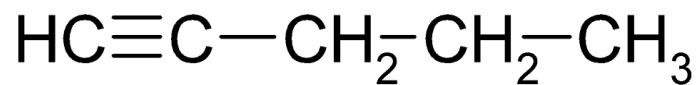
Изолированные двойные связи



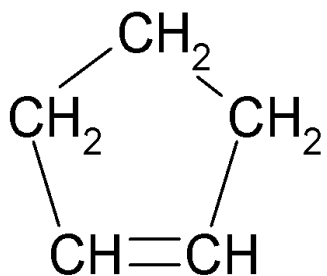
Межклассовая изомерия



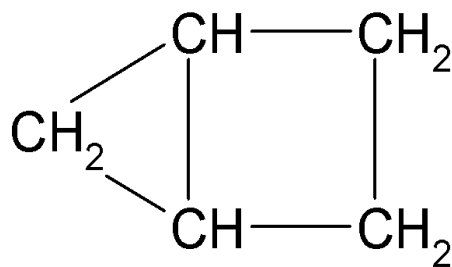
пентадиен-1,3



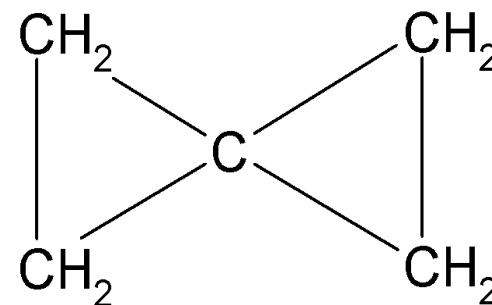
пентин-1



циклопентен

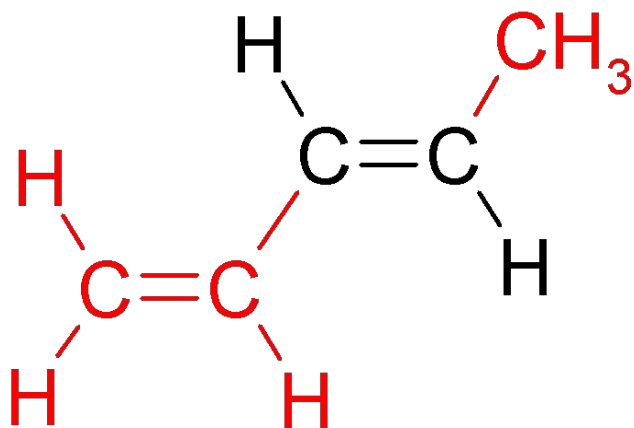


бициклопентан

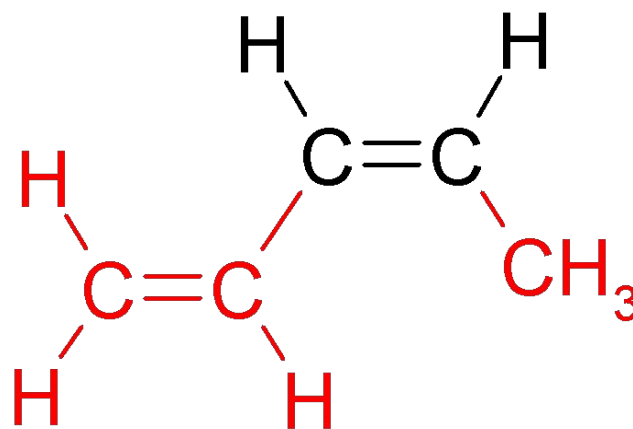


спиропентан

1.2. Пространственная изомерия



транс-пентадиен-1,3



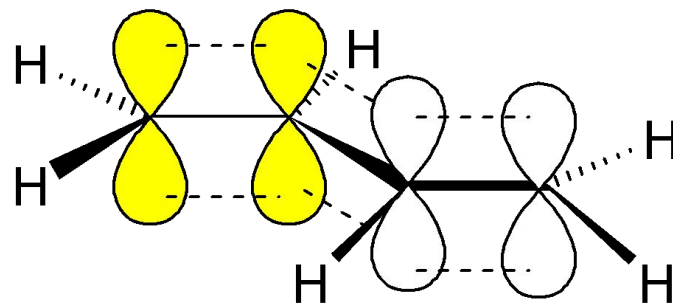
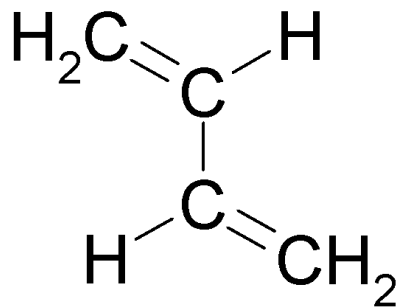
цис-пентадиен-1,3

2. Химические свойства

Особенности химического поведения сопряжённых диенов определяются наличием эффекта сопряжения (образования единого π – электронного облака). Поэтому такие алкадиены реагирует как единое целое с образованием смеси продуктов.

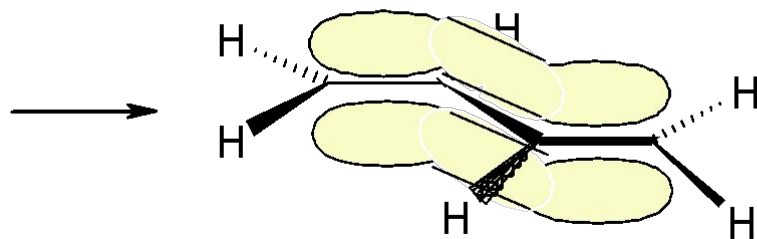
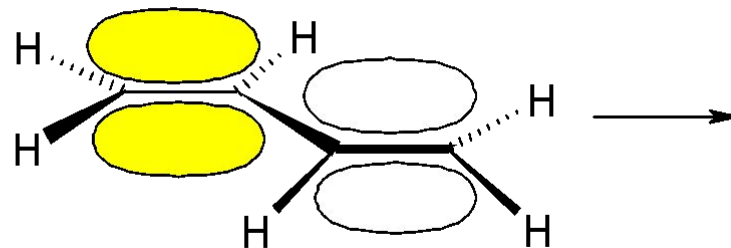
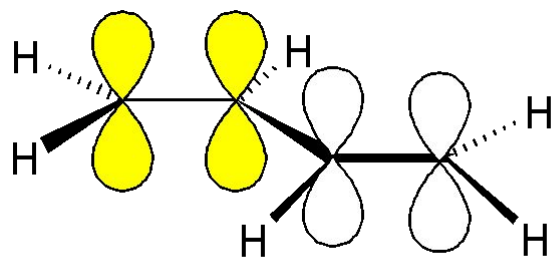
Для сопряжённых диенов наиболее характерны реакции, протекающие по механизму электрофильного и радикального присоединения. В этих реакциях сопряжённые диены более реакционноспособны, чем диены с изолированными кратными связями

π, π – сопряжение в бутадиене

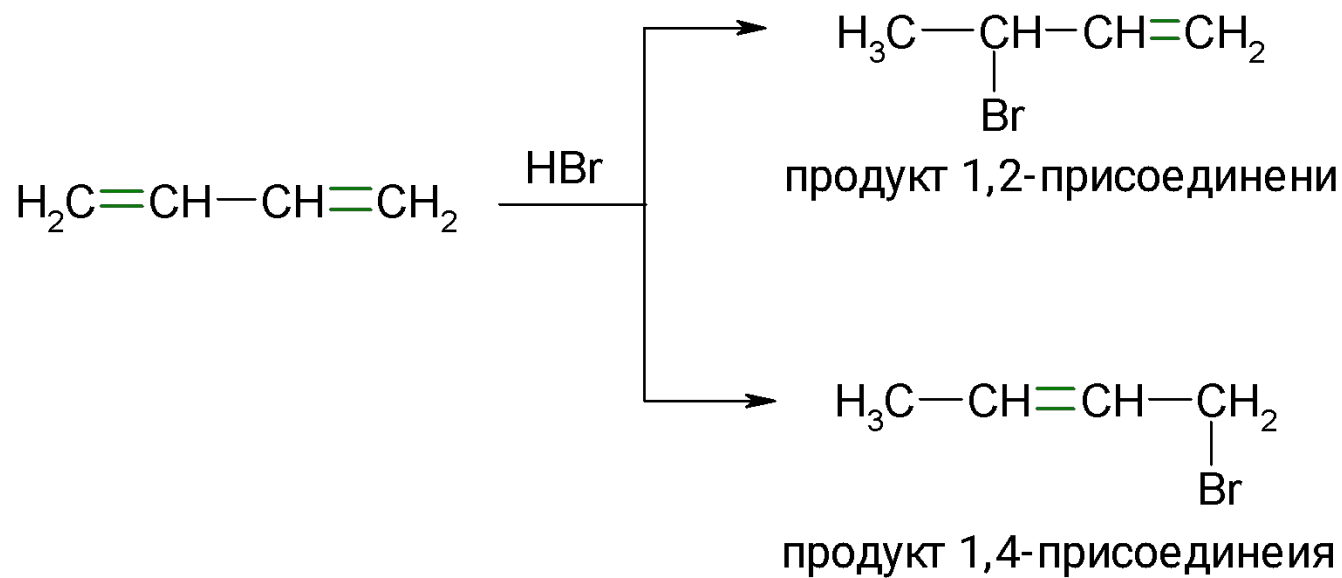
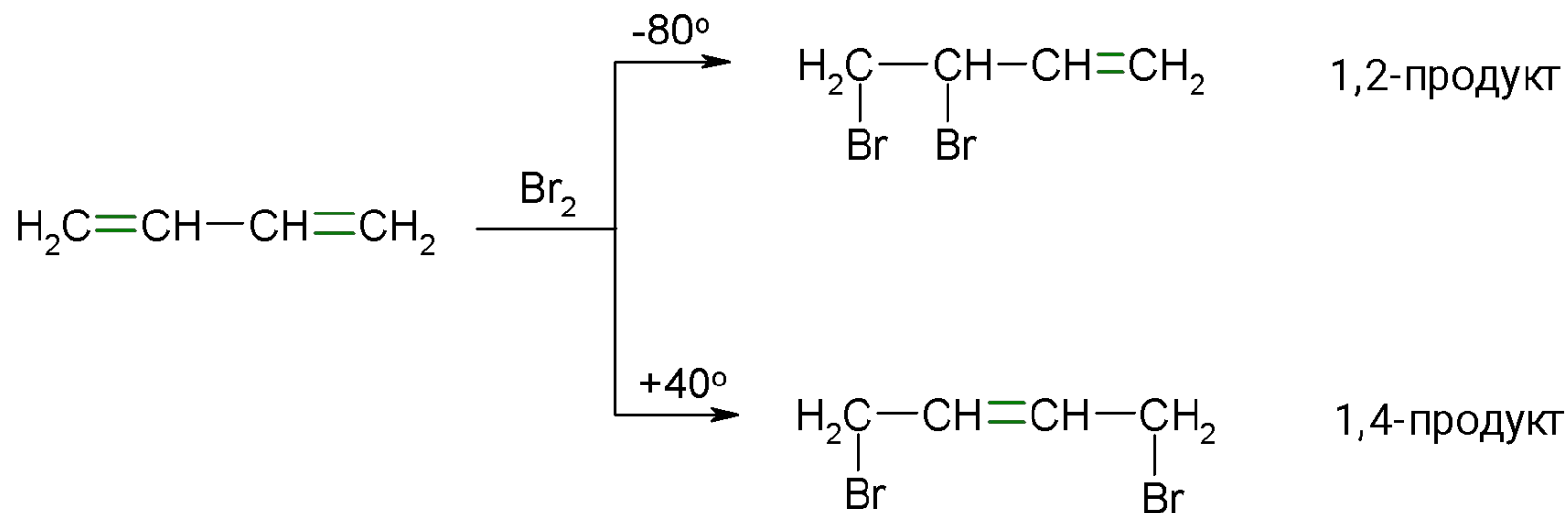


*Гипотетическая структура
молекулы*

Единая 4 π -электронная система



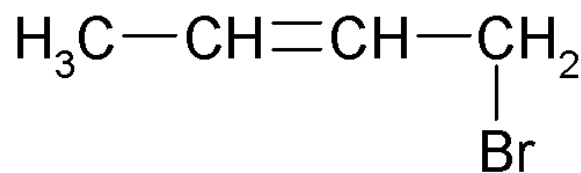
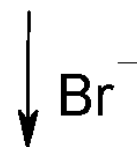
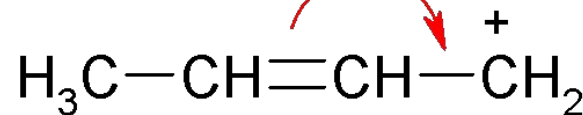
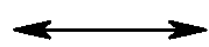
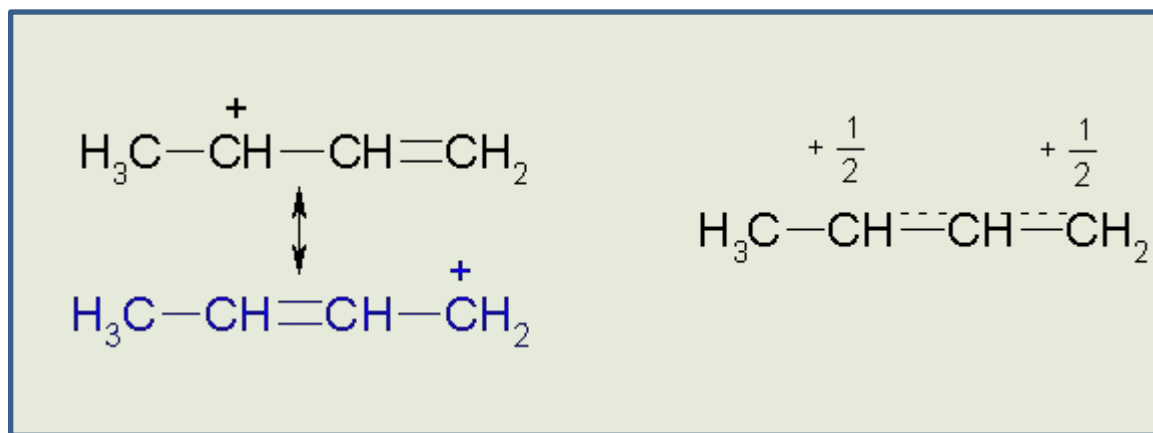
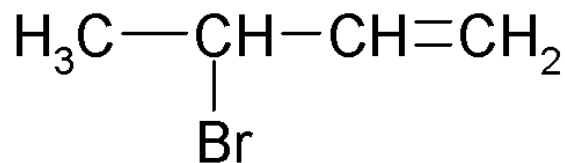
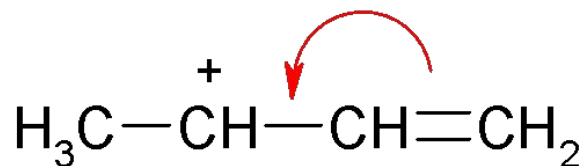
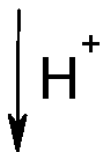
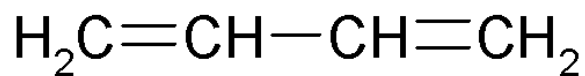
2.1. Реакции присоединения



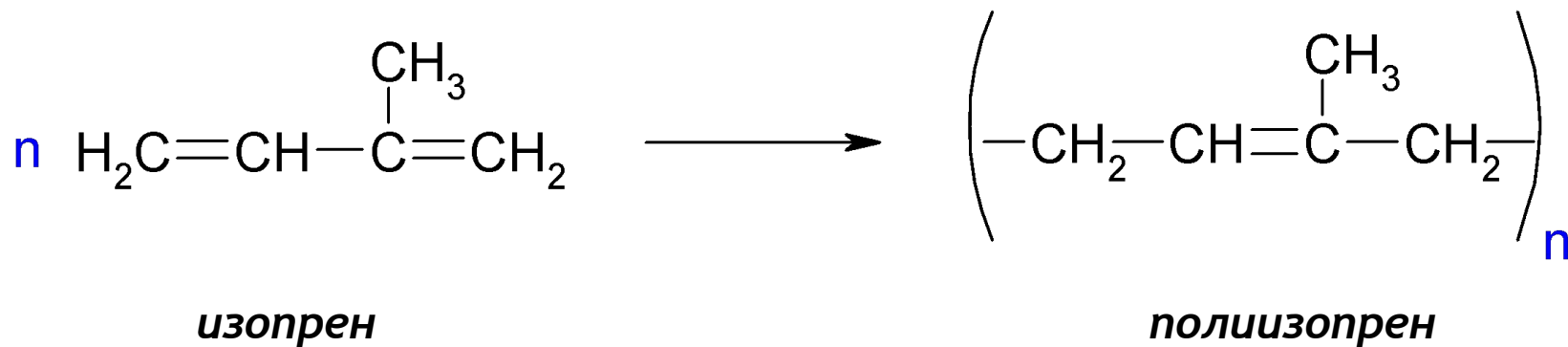
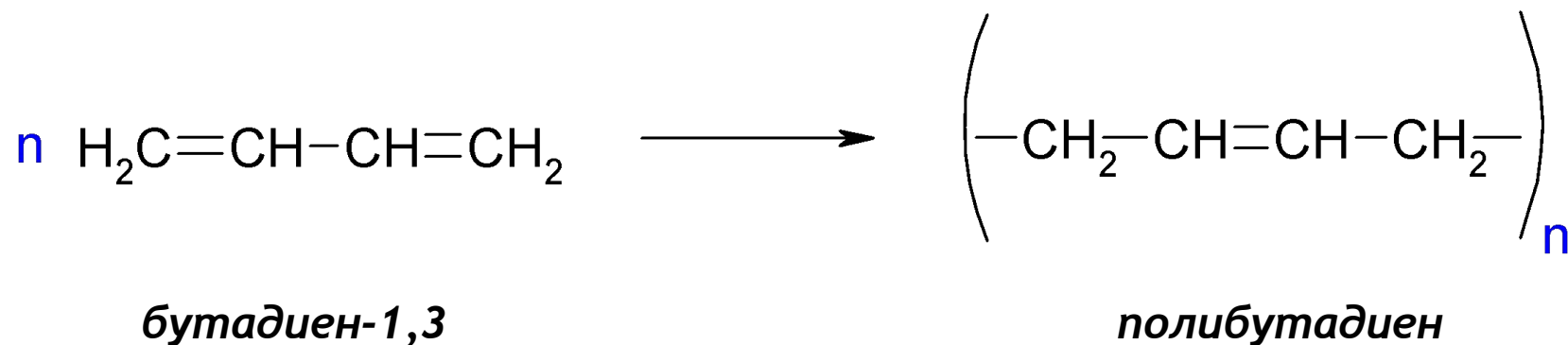
Относительное содержание 1,2- и 1,4- продуктов зависит от условий реакции - температуры, продолжительности, растворителя и т. д.

В условиях достижения равновесия преобладает 1,4- продукт; при пониженных температурах, когда равновесие ещё не достигнуто, преобладает 1,2- продукт.

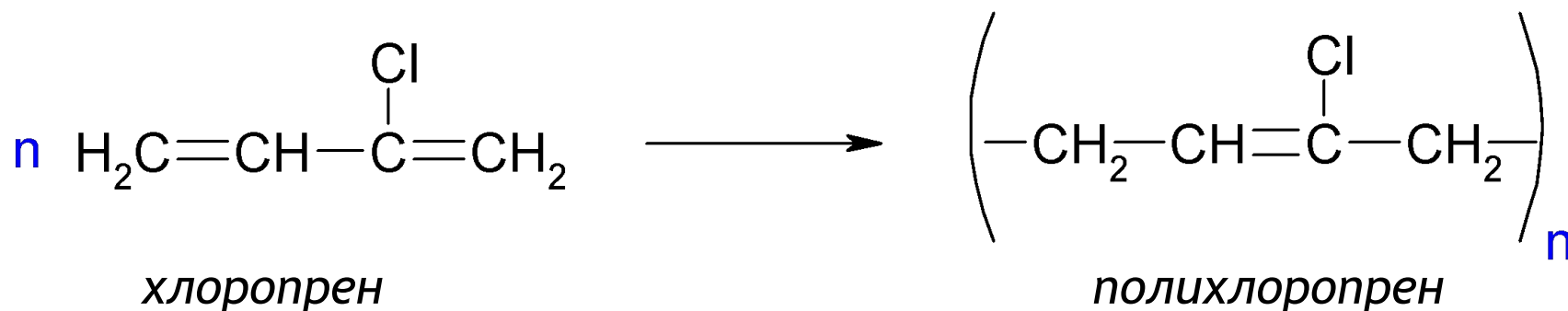
Механизм реакций электрофильного присоединения



2.2. Полимеризация



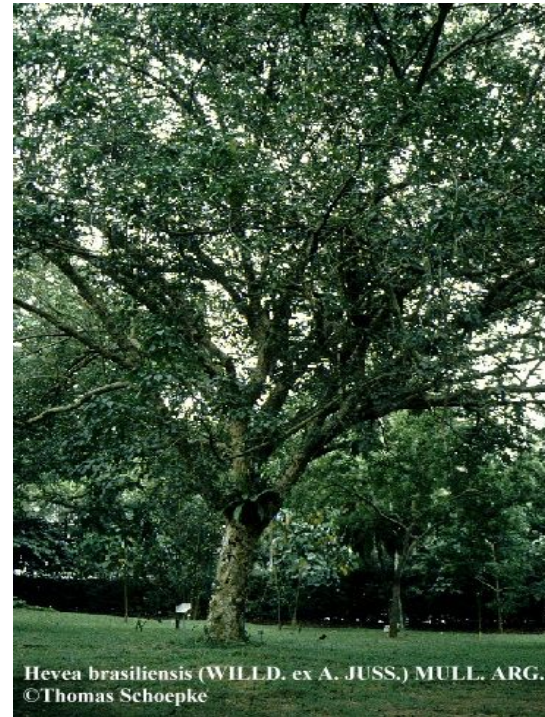
Полимеризация хлоропрена - образование хлоропренового каучука (неопрен):



- Бутадиен сополимеризуют с стиролом и получают полимер – **бутадиенстирольный каучук** (Буна S)
- сополимеризацией бутадиена с акрилонитрилом получают **бутадиен-нитрильные каучуки** (Буна N).
- Бутадиен-стирольный каучук используется для производства шин, конвейерных лент и резиновой обуви, а бутадиен-нитрильные каучуки для производства сальников, конвейерных лент и др.

Изопреновый каучук, в отличие от других типов, встречается в природе:

Природный каучук выделяют из *Hevea brasiliensis*



Бутадиен-1,3 – газ с неприятным запахом.

Изопрен – жидкость с температурой кипения 34⁰С.

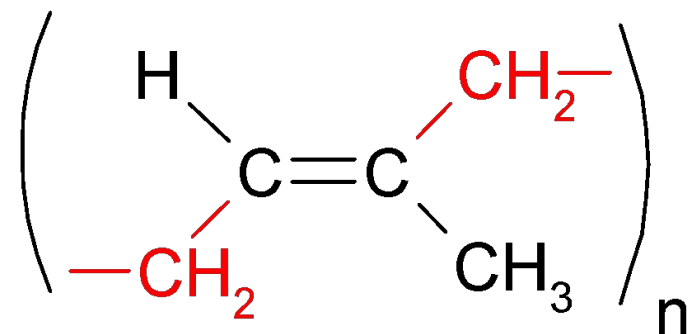
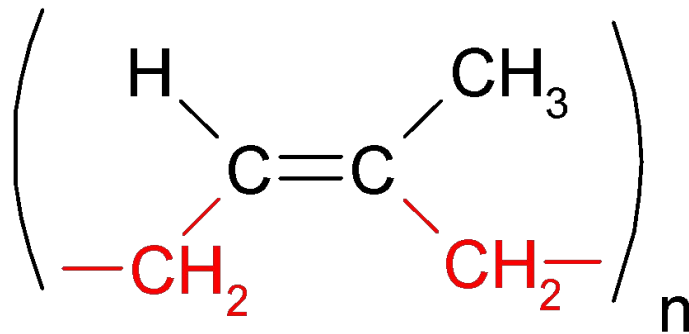
- Ещё задолго до открытия Америки индейцы изготавливали мячи из каучука.
- В Европе в начале 19 века начали производить непромокаемые плащи из ткани, пропитанной каучуком – макинтоши (от имени шотландского химика Ч. Макинтоша, 1823). Однако эта ткань липла к телу и, к тому же, каучук довольно быстро затвердевает и приобретает хрупкость.
- В 1838 году американец Ч. Гудьир (Goodyear) открыл вулканизацию каучука серой при нагревании (135-140°). Сера сшивает длинные молекулы каучука, при этом образуется ценный продукт – **резина** (от лат. *resina* — смола). Повышается прочность, теплостойкость, морозостойкость, снижается растворимость в органических растворителях.

транс – полиизопрен (гуттаперча) выделен из коры и листьев некоторых растений, произрастающих на островах Юго-Восточной Азии, в Центральной и Южной Америке.

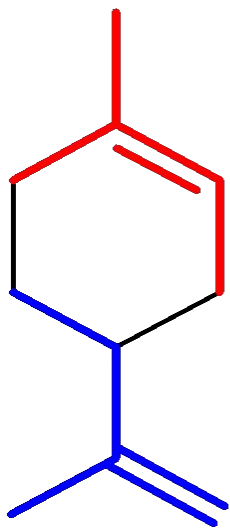
цис – полиизопрен (натуральный каучук) находится в виде коллоидной дисперсии в млечном соке (латексе) многих растений, главным образом тропических.

каучук является *цис*-полиизопреном,

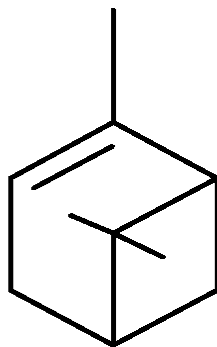
гутта – *транс*-полиизопреном:



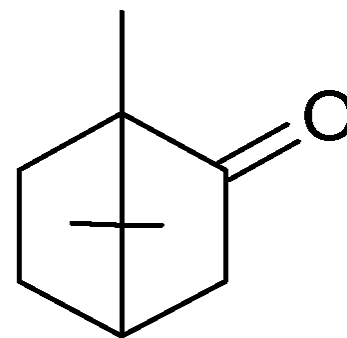
Формальными продуктами полимеризации изопрена являются **терпены** – углеводороды с общей формулой $(C_5H_8)_n$ которые вместе с их производными (**терпеноидами**) широко распространены в природе



лимонен



α-пинен

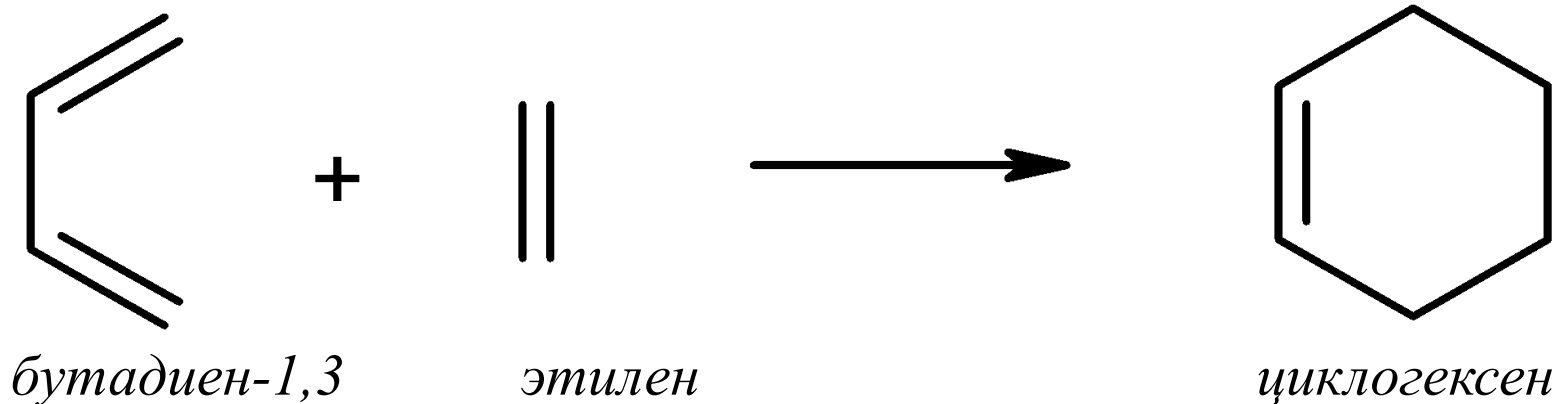


камфора

2.3. Реакция диенового синтеза (1,4 - циклоприсоединение)

(реакция Дильса-Альдера, 1928, Нобелевская премия по химии 1950).

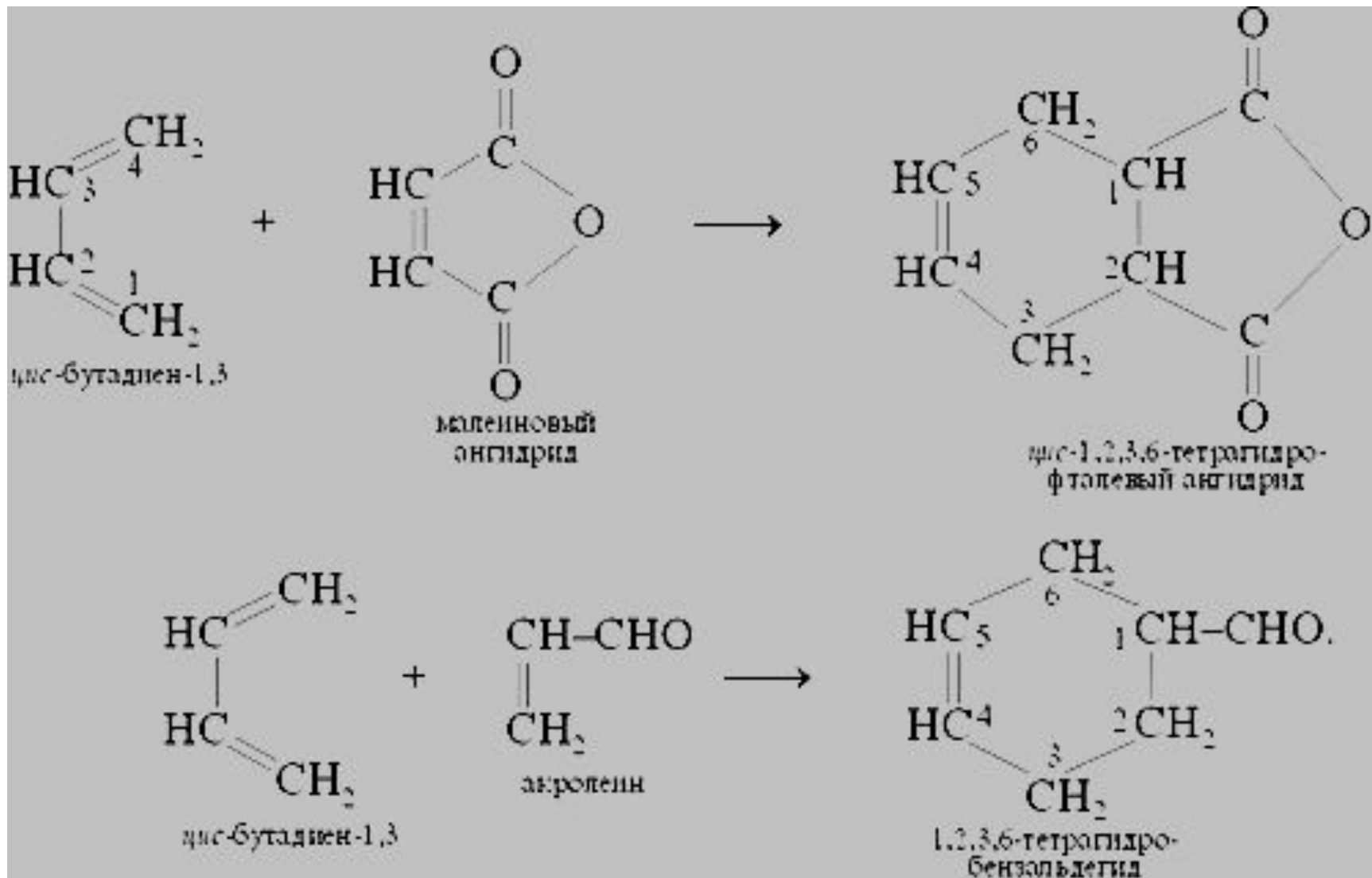
Данным методом синтезируются сложные циклические соединения



Реакция заключается во взаимодействии соединений, содержащих сопряженную систему двойных связей, с соединениями, имеющими двойную или тройную связь, активированную электрофильными группами.

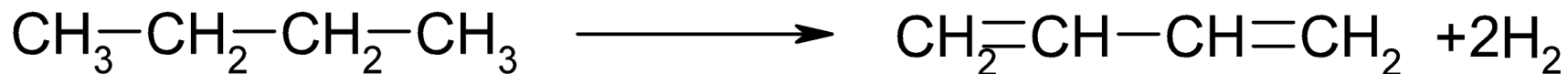
Диеновые компоненты называются *диенами*
этиленовые компонентами – *диенофилами*

Наиболее реакционноспособными диенофилами являются сопряжённые алкены с электроноакцепторными группами. Обычно используют следующие соединения:

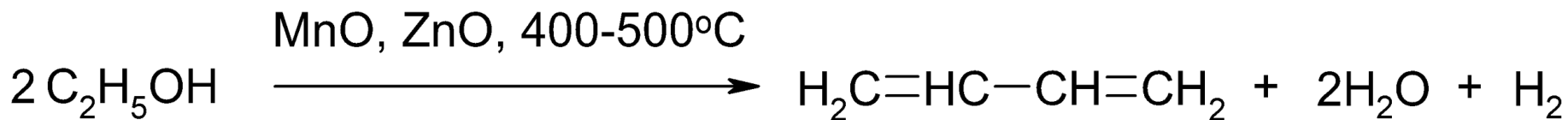


3. Способы получения алкадиенов

3.1. Дегидрогенизация алканов ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, 450-650 °C).



3.2. Реакция Лебедева



Первый в мире промышленный синтетический каучук был получен в СССР в 1932, используя бутадиен, который синтезировали по реакции С.В. Лебедева