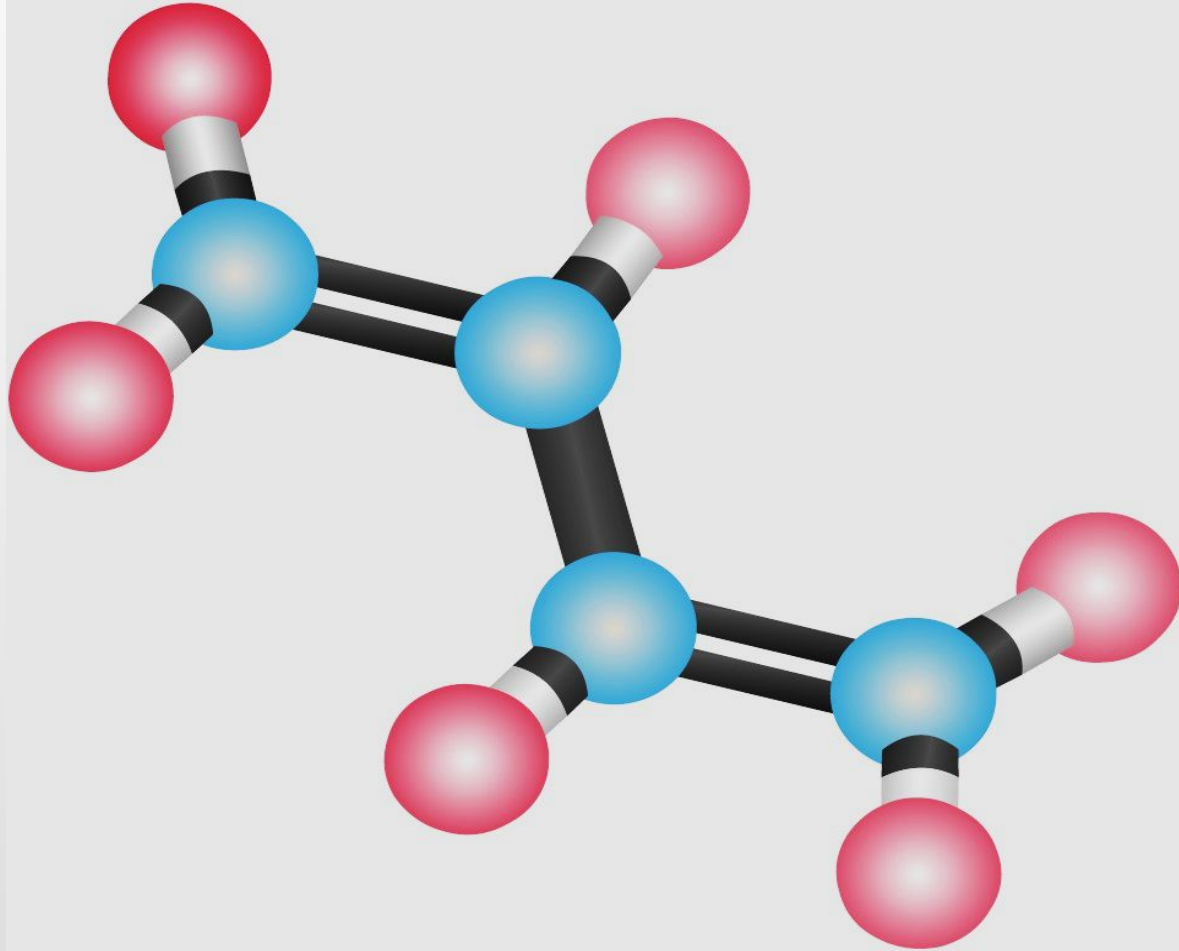


**ТЕМА 3.  
АЛКАДИЕНЫ  
(ДИЕНОВЫЕ  
УГЛЕВОДОРОДЫ,  
ДИОЛЕФИНЫ)**

# Алкадиены (диеновые углеводороды, диолефины)



- Алкадиенами называют непредельные соединения, содержащие в молекуле две двойные связи.
- Общая формула алкадиенов  $C_n H_{2n-2}$
- Этой общей формуле соответствуют также углеводороды с одной тройной связью – алкины.

# Алкадиены

**Алкадиены** - ациклические углеводороды, содержащие в молекуле помимо одинарных связей, две двойные связи между атомами углерода и соответствующие одной общей формуле  $C_nH_{2n-2}$

$C_3H_4$  - пропадиен

$C_4H_6$  - бутадиен

$C_5H_8$  - пентадиен

$C_6H_{10}$  - гексадиен

$C_7H_{12}$  - гептадиен

$C_8H_{14}$  - октадиен

$C_9H_{16}$  - нонадиен

$C_{10}H_{18}$  - декадиен

Родовой суффикс **-диен**

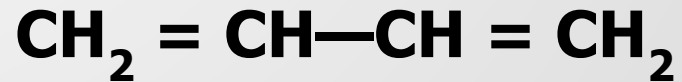


# Номенклатура алкадиенов

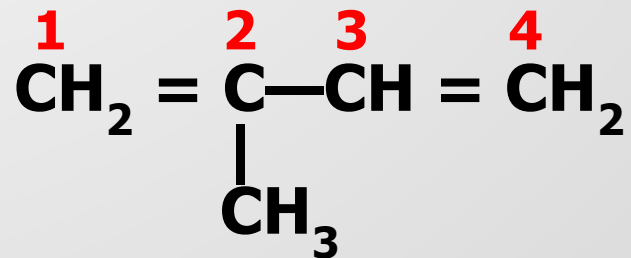
По международной заместительной номенклатуре диеновые углеводороды называют также как этиленовые, заменяя суффикс **-ен** на **-диен** (две двойные связи).

Положение каждой двойной связи обозначают цифрой. Нумерация углеродной цепи начинается с того конца, к которому ближе расположена двойная связь.

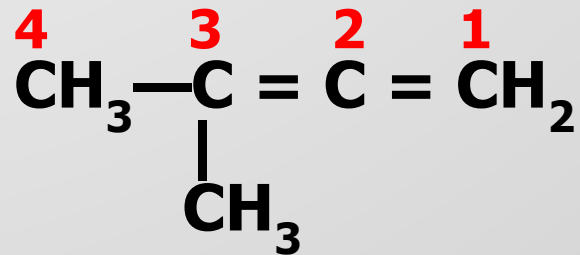
Для некоторых алкадиенов применяются тривиальные названия.



бутадиен-1,3, дивинил



2-метил-бутадиен-1,3, изопрен



3-метилбутадиен-1,2

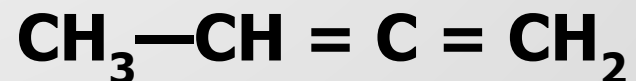
# Классификация алкадиенов

В зависимости от взаимного расположения двойных связей диеновые углеводороды можно разделить на три основные типа:

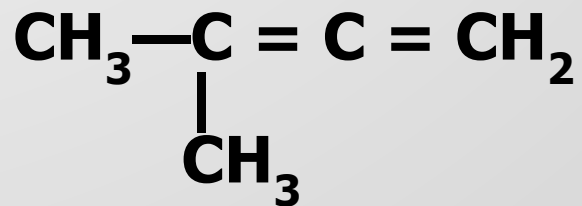
1. Диеновые углеводороды, в молекуле которых две двойные связи находятся у одного атома углерода, называются алкадиенами **с кумулированными или алленовыми двойными связями** - аллен и его гомологи.



пропадиен, аллен



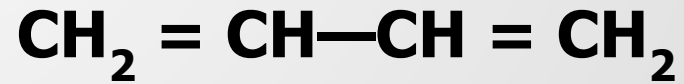
бутадиен-1,2, метилаллен



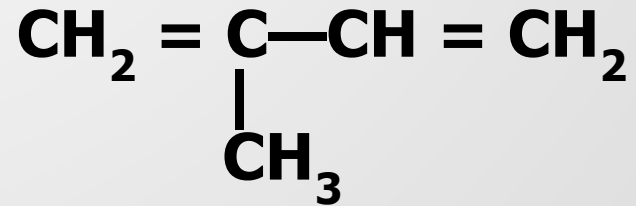
3-метилбутадиен-1,2

## Классификация алкадиенов

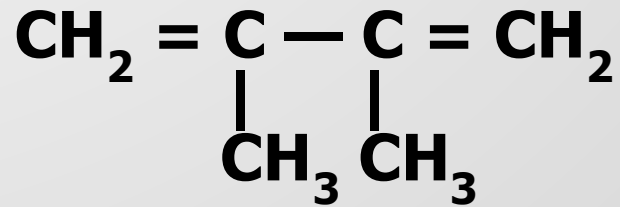
2. Диеновые углеводороды, в молекуле которых двойные связи разделены одной простой связью, называются алкадиенами с **сопряженными или конъюгированными двойными связями** – дивинил и его гомологи.



бутадиен-1,3, дивинил



2-метилбутадиен-1,3, изопрен



2,3-диметилбутадиен-1,3



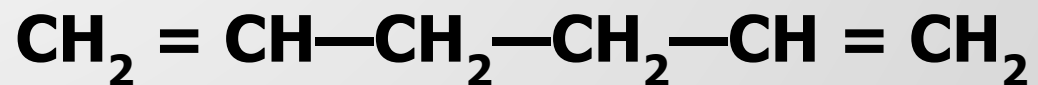
пентадиен-1,3

## Классификация алкадиенов

3. Диеновые углеводороды, в молекуле которых двойные связи разделены двумя и более простыми связями, называются **алкадиенами с изолированными или несопряженными связями.**



пентадиен-1,4

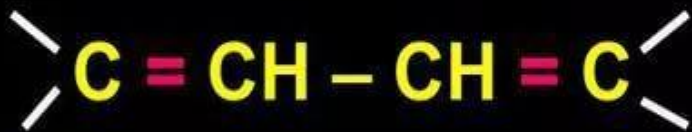


гексадиен-1,5

# КЛАССИФИКАЦИЯ ДИЕНОВ



Кумулированные



Сопряженные



Изолированные

- Диеновые углеводороды с кумулированными двойными связями очень неустойчивы и легко изомеризуются в ацетиленовые углеводороды. По свойствам они очень напоминают соединения ряда ацетилена.
- Для диеновых углеводородов с изолированными связями характерны обычные реакции этиленовых углеводородов, только в них могут принимать участие не только одна, но и обе двойные связи.
- Наибольший теоретический и практический интерес представляют алкадиены с сопряженными двойными связями. В промышленности они находят широкое применение в качестве мономеров в синтезе технически важных полимерных материалов.

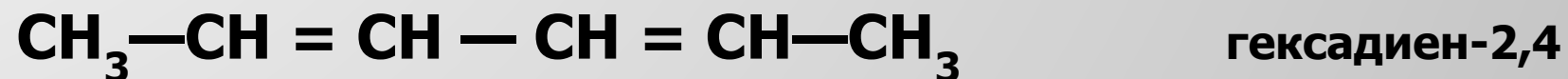
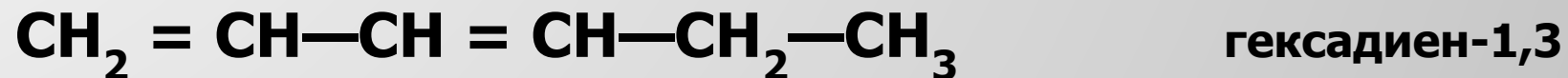


# Алкадиены с сопряженными двойными связями (алкадиены-1,3)

## 1. Структурная изомерия сопряженных алкадиенов

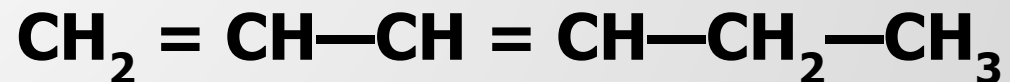
Для алкадиенов с сопряженными двойными связями характерны следующие виды структурной изомерии:

### 1) Изомерия положения сопряженных двойных связей

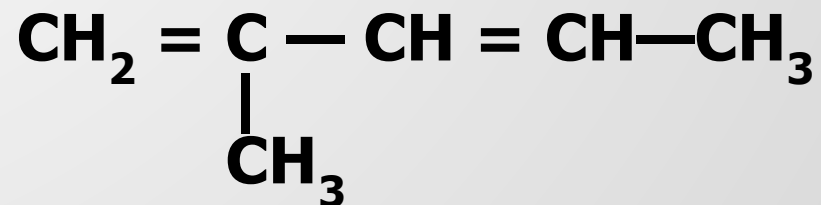


## Структурная изомерия сопряженных алкадиенов

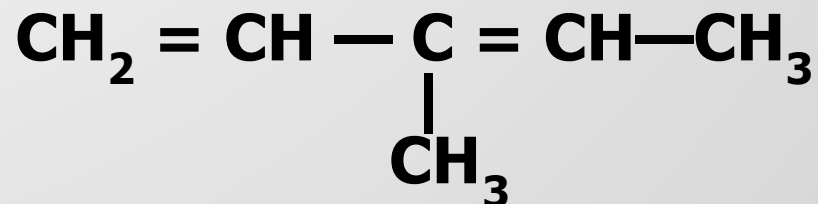
### 2) Изомерия углеродного скелета



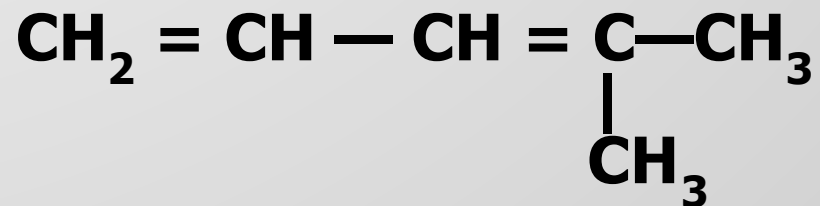
гексадиен-1,3



2-метилпентадиен-1,3



3-метилпентадиен-1,3

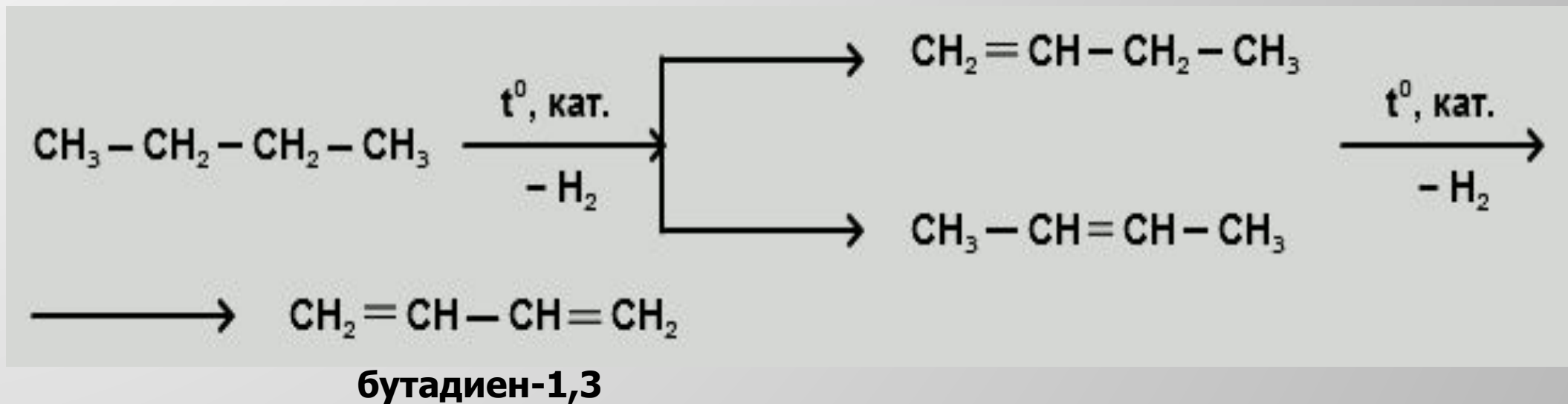


4-метилпентадиен-1,3

## 2. Способы получения сопряженных алкадиенов

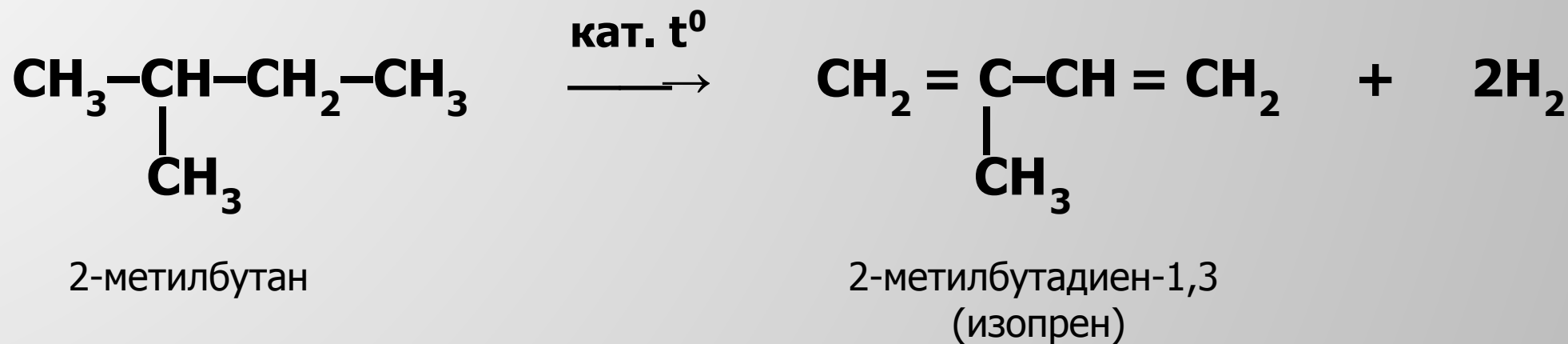
### 1. Каталитическое дегидрирование алканов

Одним из самых распространенных промышленных способов получения бутадиена-1,3 (дивинила) является двухстадийное каталитическое дегидрирование бутана через стадию образования бутенов:



## 1. Каталитическое дегидрирование алканов

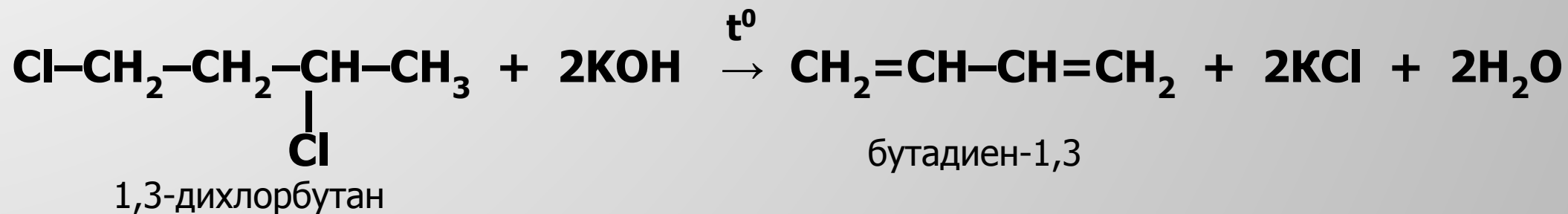
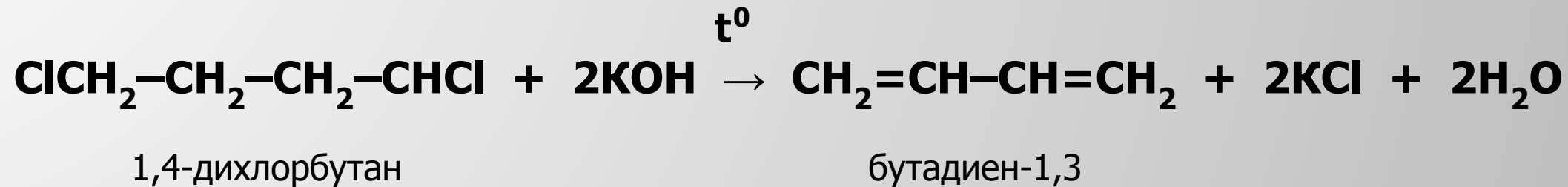
При каталитическом дегидрировании 2-метилбутана через стадию образования алкенов получают 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен):





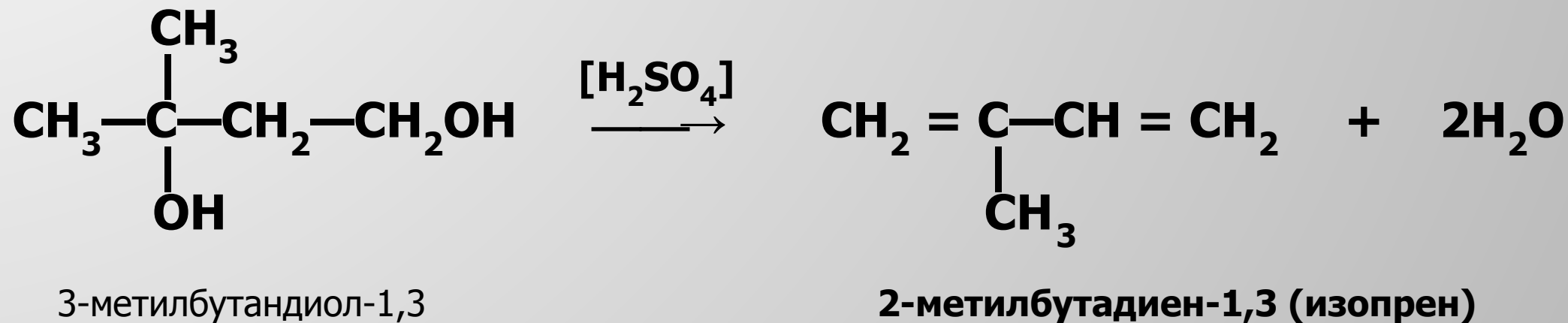
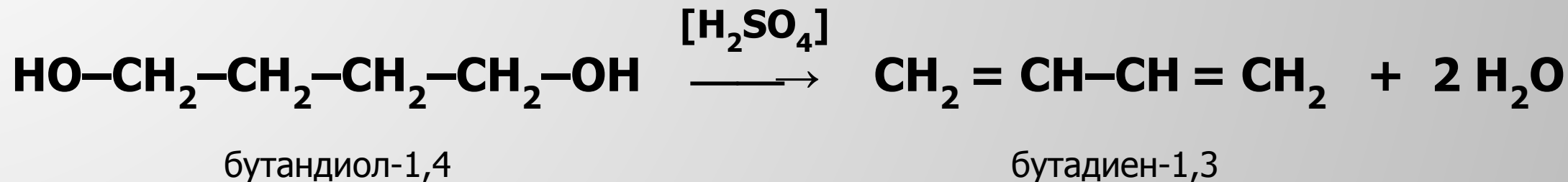
### 3. Дегидрогалогенирование диагалогеналканов

При действии на дигалогеналканы спиртового раствора щелочи происходит отщепление двух молекул галогеноводорода с образованием алкадиенов:

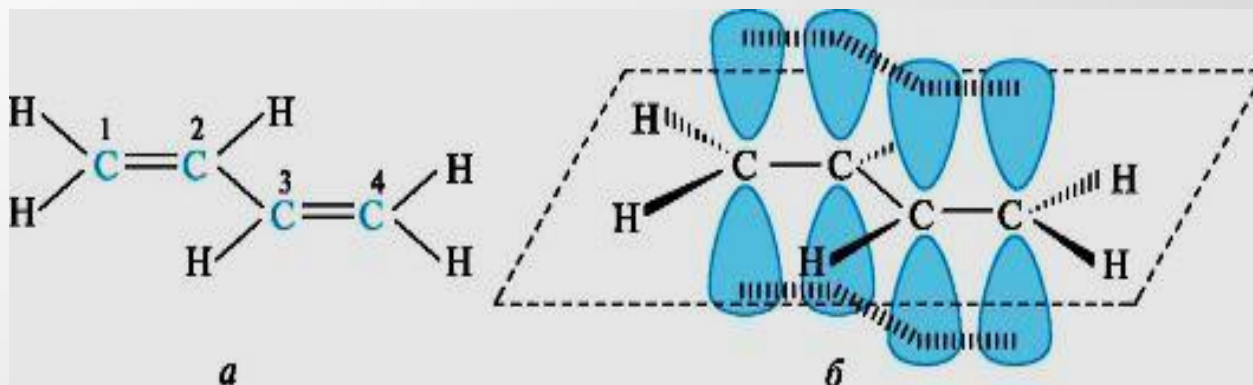


## 4. Дегидратация алкандиолов (метод Реппе)

В присутствии катализаторов ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) алкандиолы отщепляют две молекулы воды с образованием алкадиенов:



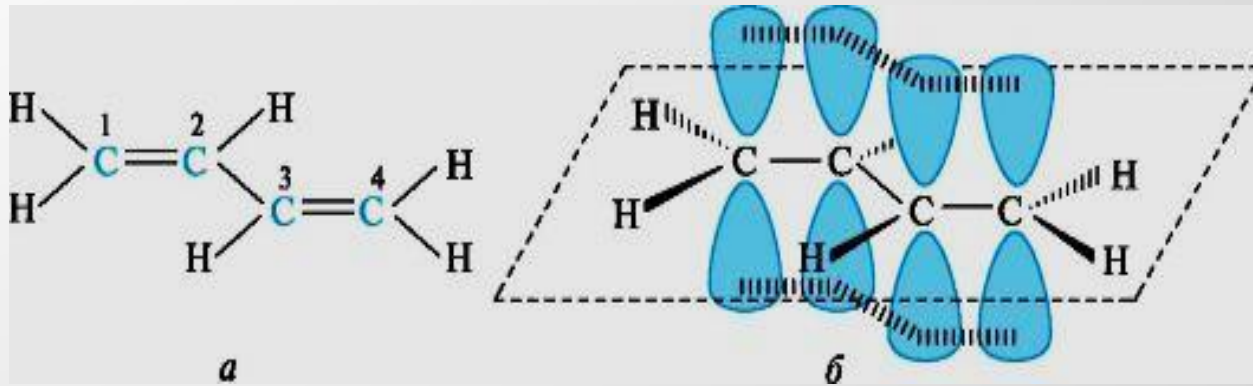
### 3. Строение сопряженных алкадиенов



- Сопряженные алкадиены-1,3 отличаются рядом особенностей, которые обусловлены их электронным строением.
- Две сопряженные  $\pi$ -связи образуют общее электронное облако – все четыре углеродных атомов находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и расположены в одной плоскости, а в перпендикулярной плоскости находятся негибридизованные  $2p$ -орбитали всех четырех углеродных атомов:

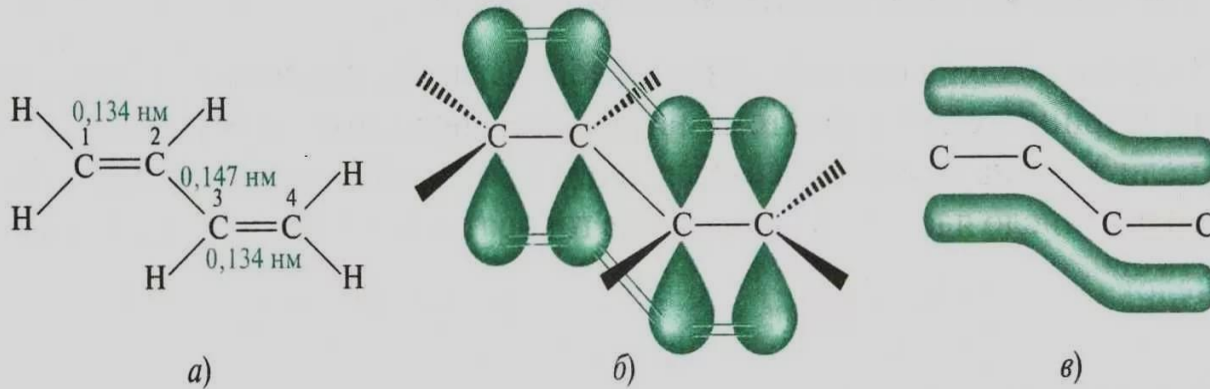


## Строение сопряженных алкадиенов



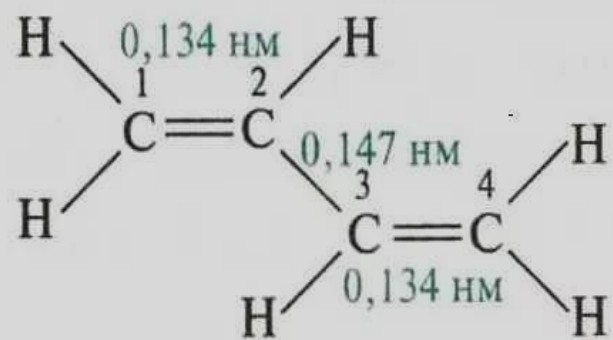
- В такой системе каждый атом углерода связан с соседним  $\sigma$ -связями, образованными за счет перекрывания  $sp^2$ -орбиталей.
- У каждого атома углерода имеется по одной p-орбитали, которые перекрываются не только у первого и второго, третьего и четвертого углеродных атомов, но также у второго и третьего атомов углерода, образуя общее для всех четырех углеродных атомов  $\pi$ -электронное облако, в котором электроны могут свободно перемещаться по всей длине углеродной цепи.

## Строение сопряженных алкадиенов

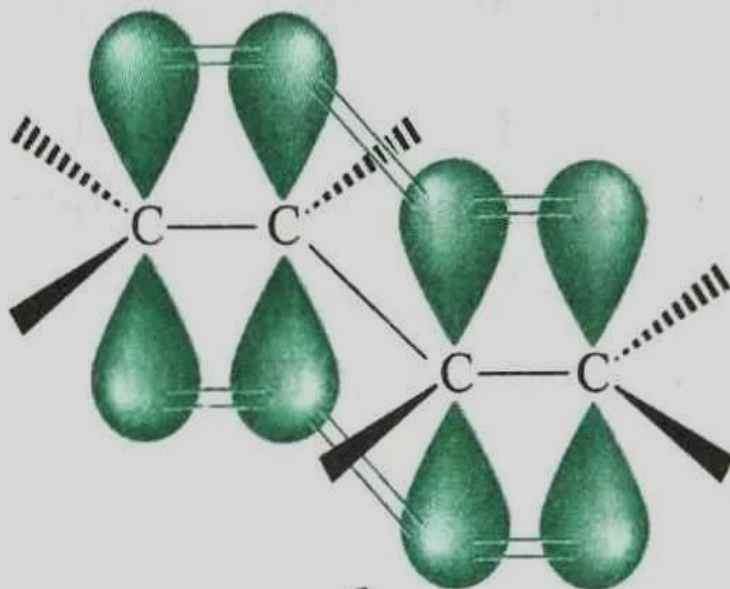


Образование сопряженной системы в молекуле бутандиена-1,3:  
а — длина C—C-связей; б — перекрывание p-АО; в — делокализованная  $\pi$ -МО

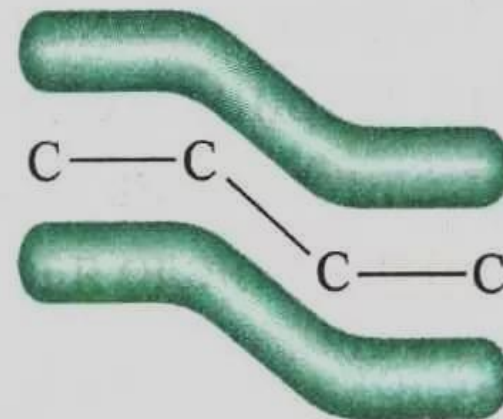
- Таким образом, в молекуле бутадиена электроны становятся *делокализованными* и принадлежат всей сопряженной системе, а не локализуются между парами атомов углерода в  $\pi$ -связях.
- Эффект сопряжения способствует понижению общей энергии молекулы (внутренняя энергия молекулы на  $14,7 \text{ кДж/моль}$  становится ниже, чем можно было ожидать при отсутствии этого эффекта).
- Поэтому алкадиены с сопряженными двойными связями более устойчивы по сравнению с алкадиенами с кумулированными и изолированными двойными



*a)*



*б)*



*в)*

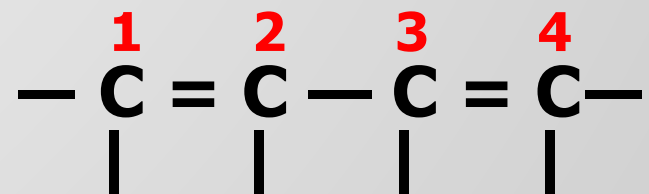
Образование сопряженной системы в молекуле бутандиена-1,3:  
*a* — длина C—C-связей; *б* — перекрывание  $p$ -АО; *в* — делокализованная  $\pi$ -МО

## 4. Химические свойства сопряженных алкадиенов

### 4.1. Реакции присоединения

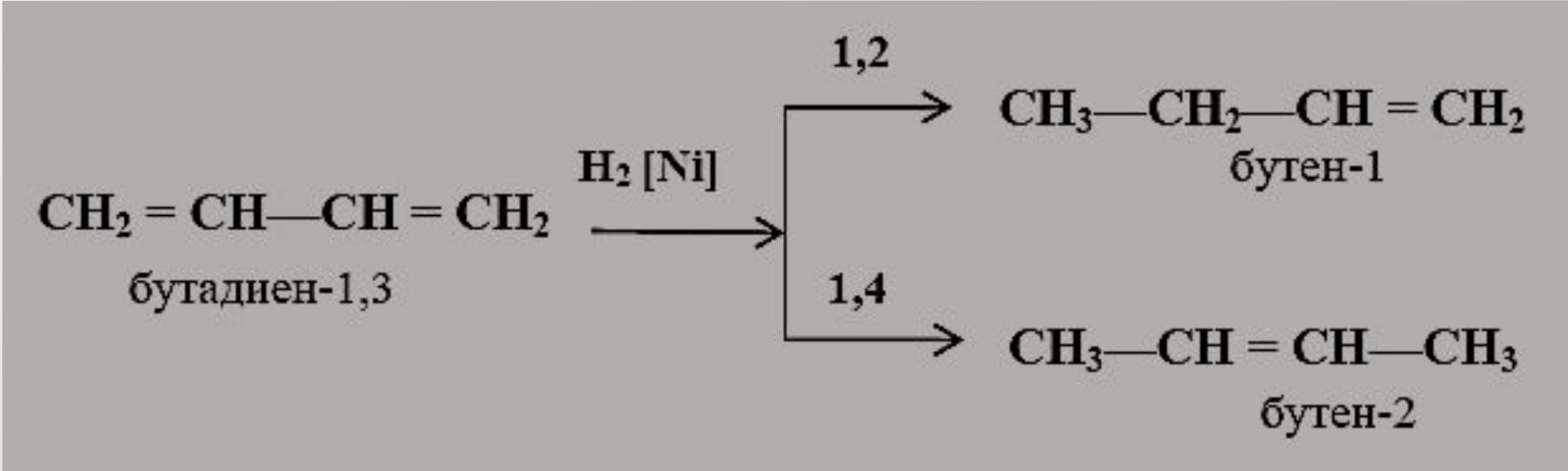
Сопряженные алкадиены присоединяют реагент не только по одной или двум отдельным двойным связям (1,2-присоединение), но и к противоположным концам молекулы алкадиена (1,4-присоединение) с перемещением двойной связи.

Выход продуктов 1,2 или 1,4-присоединения определяется характером реагента и условиями проведения реакции.



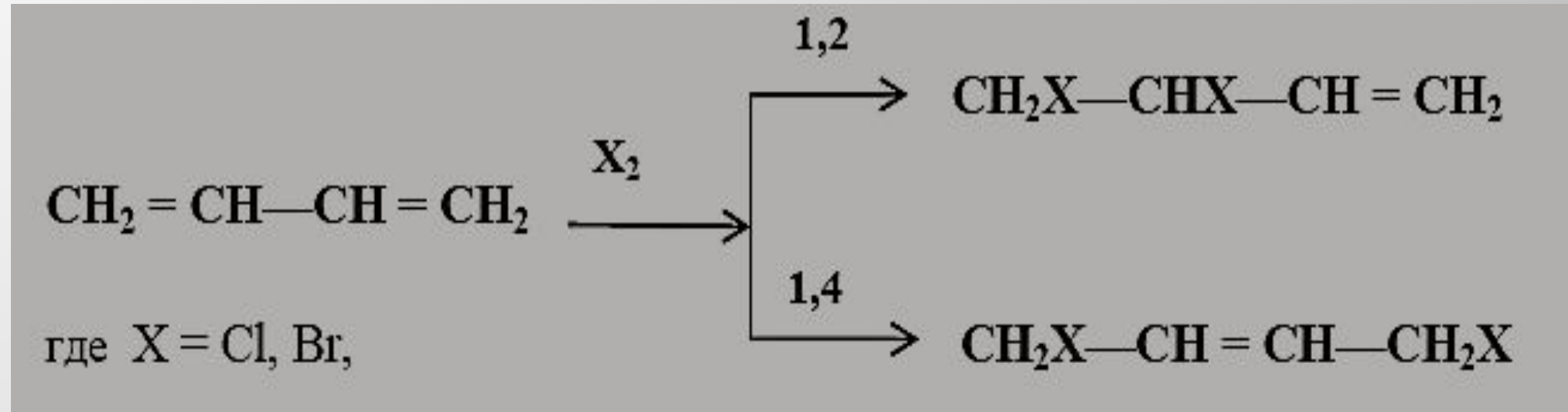
# 1. Реакции гидрирования

При каталитическом гидрировании бутадиена-1,3 водородом в присутствии катализатора – никеля образуются продукты как 1,2-, так и 1,4-присоединения:



## 2. Реакции галогенирования

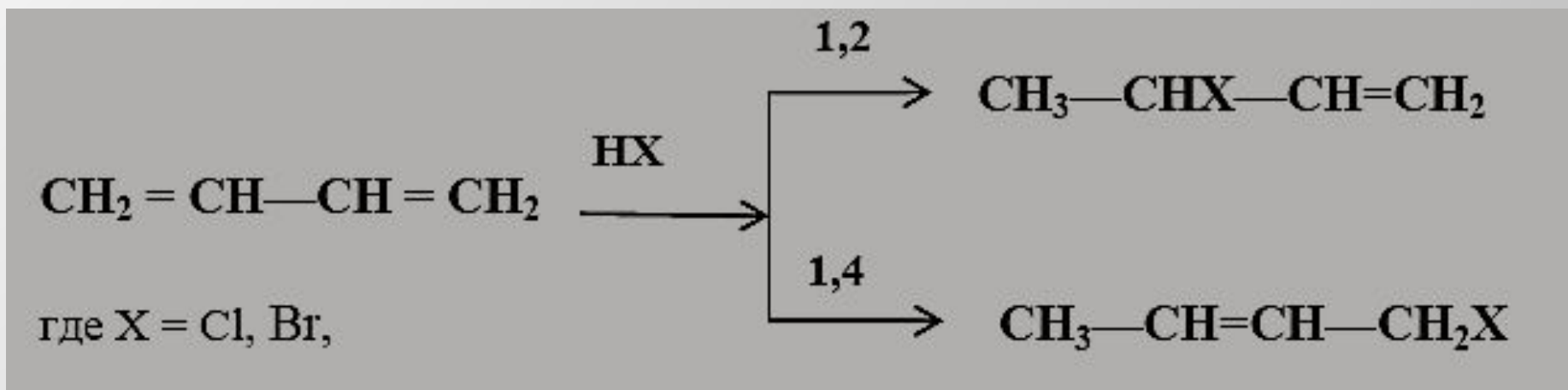
В результате присоединения галогенов к бутадиену-1,3 образуются продукты 1,2 и 1,4-присоединения:



В случае присоединения хлора к 1,3-бутадиену получается примерно равное количество (по 50%) 1,2- и 1,4-продуктов присоединения, а в случае же присоединения брома получается 34% продукта 1,2-присоединения и 66% продукта 1,4-присоединения.

### 3. Реакции гидрогалогенирования

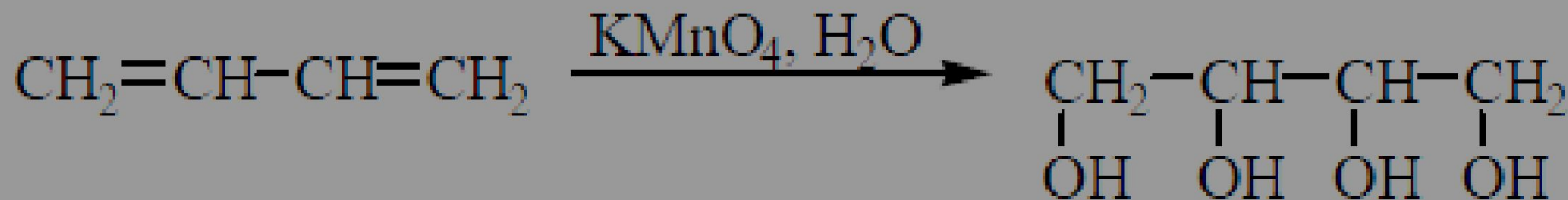
В результате присоединения галогеноводородов к 1,3-бутадиену образуются продукты 1,2 и 1,4-присоединения:



## 4.2. Реакции окисления

### 1. Реакция гидроксирования

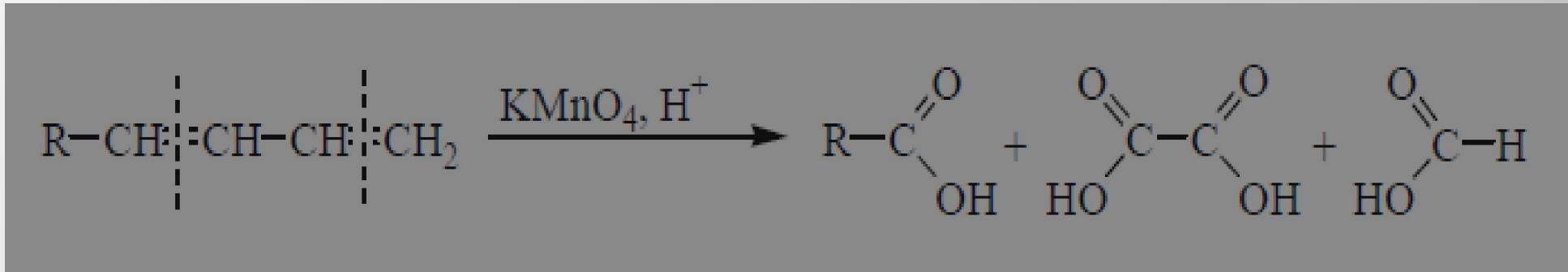
Алкадиены-1,3 окисляются перманганатом калия ( $\text{KMnO}_4$ ) в водных растворах в слабощелочной среде при комнатной температуре с образованием многоатомных спиртов:





## 2. Окисление сильными окислителями

При взаимодействии с концентрированными растворами окислителей ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) алкадиены-1,3 расщепляются по двойным связям с образованием карбоновых кислот и бифункциональных производных:



Реакции окисления с разрывом двойных связей, как и в случае алкенов, используются для установления структуры алкадиенов.

### 4.3. Полимеризация сопряженных диенов

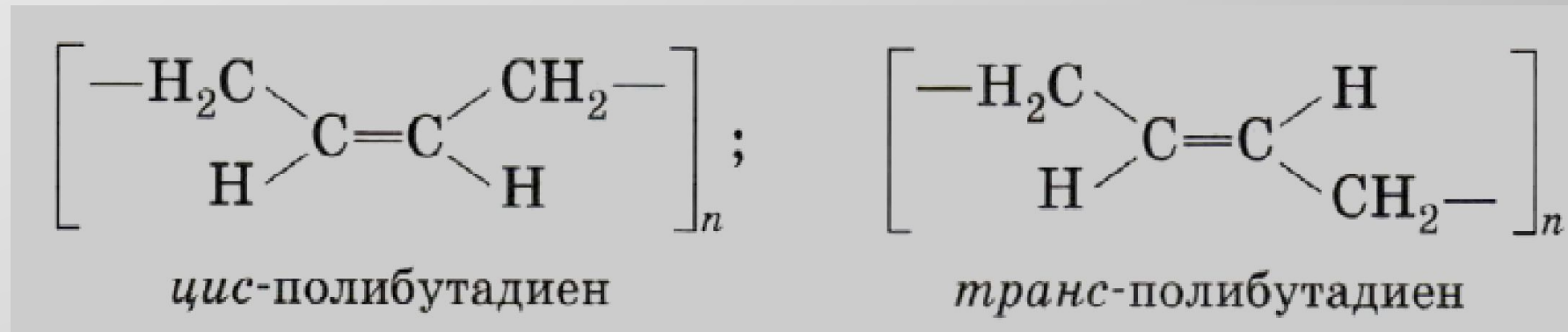
Важной особенностью диеновых углеводородов с сопряженными связями является способность их полимеризоваться в каучукоподобные продукты.

Полимеризацией бутадиена-1,3 получают полибутадиен (синтетический бутадиеновый каучук):



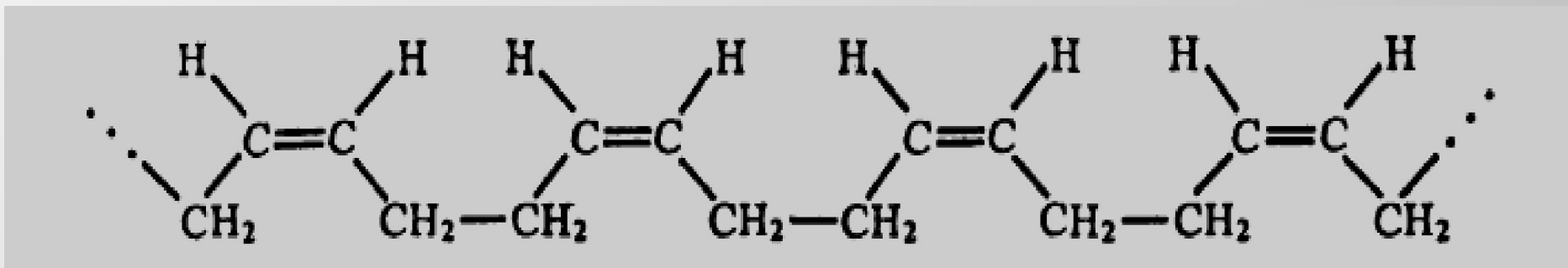
Полимеризация происходит в 1,4-положения (1,4-присоединение).

В этом случае двойная связь оказывается центральной в элементарном звене, а элементарное звено, в свою очередь, может принимать как цис-, так и транс-конфигурацию:

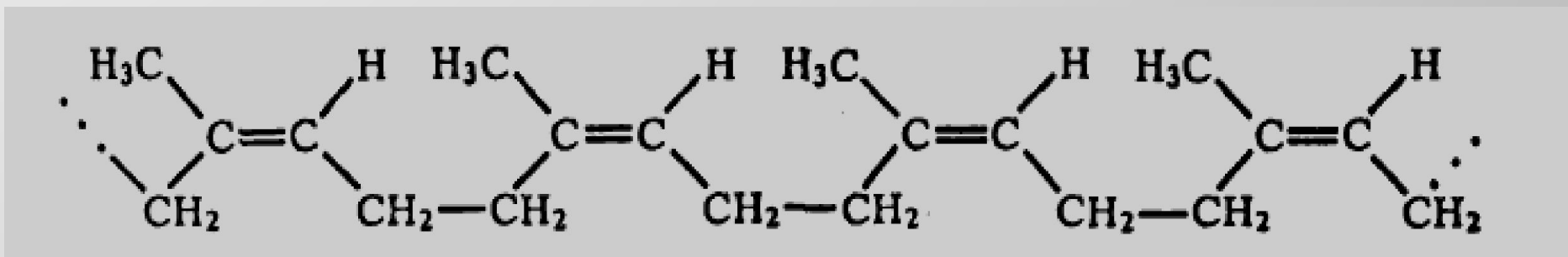


Каучуки, в котором все элементарные звенья находятся или в цис-, или транс-конфигурации, называются **стереорегулярными**.

Наиболее ценные продукты получают при стереорегулярной (пространственно упорядоченной) полимеризации в 1,4-положении с образованием цис-конфигурации каждого остатка (цис-расположение  $\text{CH}_2$ -групп элементарного звена относительно двойной связи):



**цис-полибутадиен**



**цис-полиизопрен (натуральный каучук)**

# Натуральный каучук

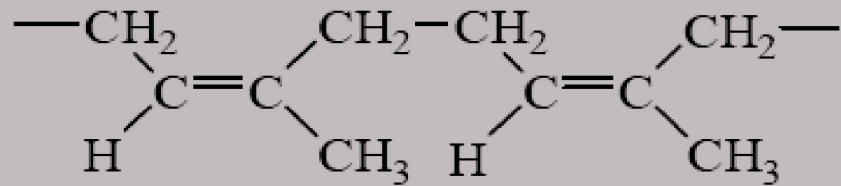


Сбор млечного сока

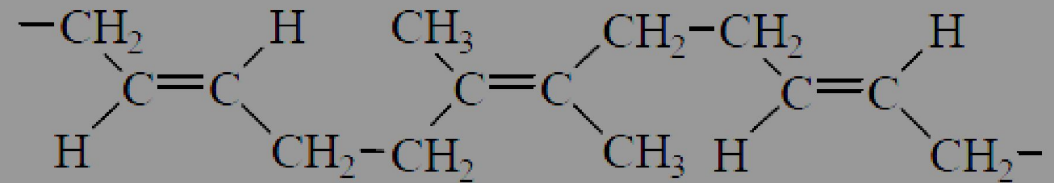
- Натуральный каучук добывается из сока некоторых растений. К каучуковым растениям относятся гевея, гваюлла, кок-сагыз, тау-сагыз, обыкновенный одуванчик. При коагуляции млечного сока этих растений выделяется каучук.
- В настоящее время промышленное значение имеет получение натурального каучука только на основе культивированных плантаций тропического дерева гевеи (Бразилия, Америка, Африка, Индия).

## Натуральный каучук

По химическому составу и строению натуральный каучук представляет собой стереорегулярный цис-полимер изопрена, транс-изомер изопрена встречается в природе в виде **гуттаперчи**.



цис-полиизопрен (натуральный каучук)



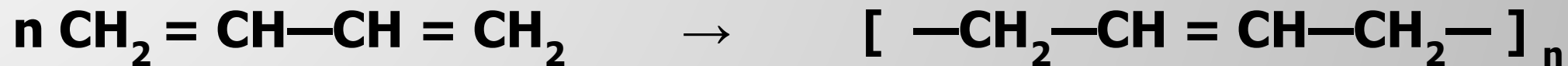
транс-полиизопрен (гуттаперча)

Натуральный каучук имеют только немногие страны. Остальные либо покупают натуральный каучук, либо заменяют его синтетическим. Первым в организации крупного промышленного производства синтетического каучука был Советский Союз.

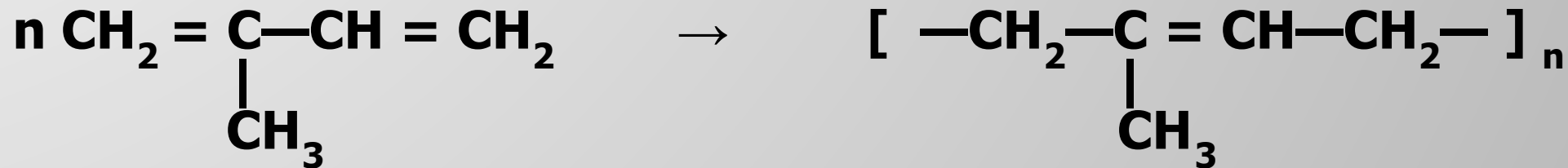
## Синтетический каучук

В настоящее время производят синтетические каучуки на основе следующих мономеров: дивинила, изопрена, хлоропрена.

**Бутадиеновые каучуки** – наиболее распространенный тип синтетических каучуков. Их получают полимеризацией бутадиена-1,3:



**Изопреновый каучук** имеет строение, подобное природному каучуку (цис-1,4), но превосходящий его по многим показателям. Получают изопреновый каучук полимеризацией изопрена:



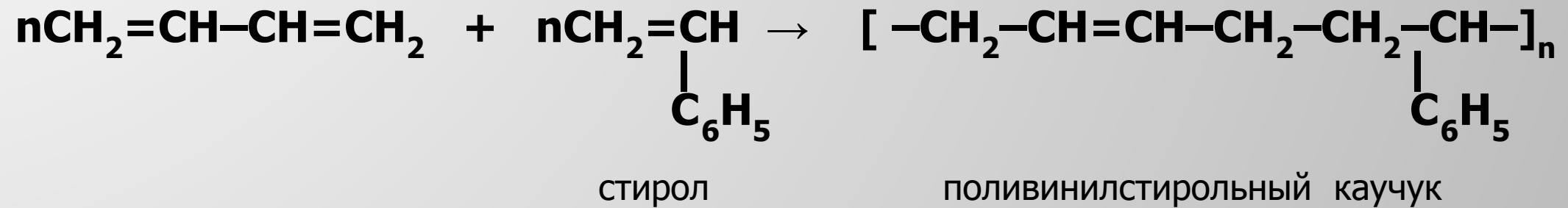
**Хлоропреновый каучук или полихлоропрен** получают полимеризацией хлоропрена:



Полихлоропрен обладает высокой светостойкостью и маслостойкостью. Инертен ко многим органическим растворителям.

Большое значение имеет сополимеризация алкадиенов с другими мономерами: стиролом ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ ), акрилонитрилом ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ ), что позволяет значительно улучшать свойства каучука.

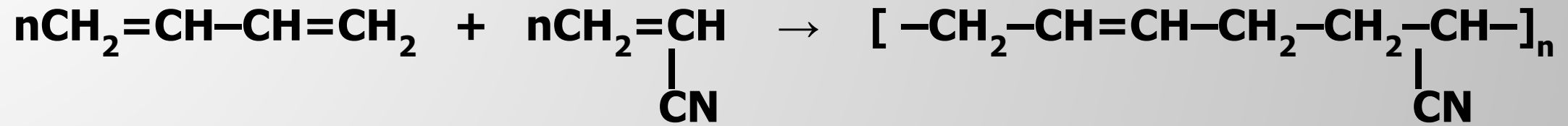
**Поливинилстирольный (бутадиенстирольный) каучук** получают сополимеризацией бутадиена со стиролом. Этот каучук состоит на 80% из продуктов 1,4-присоединения и на 20% - 1,2-присоединения:



Поливинилстирольный каучук устойчив к механическим воздействиям, к истиранию, применяется для изготовления шин.



**Поливинилакрилонитрильный (батадиеннитрильный) каучук** получают сополимеризацией бутадиена с акрилонитрилом:



акрилонитрил

поливинилакрилонитрильный каучук

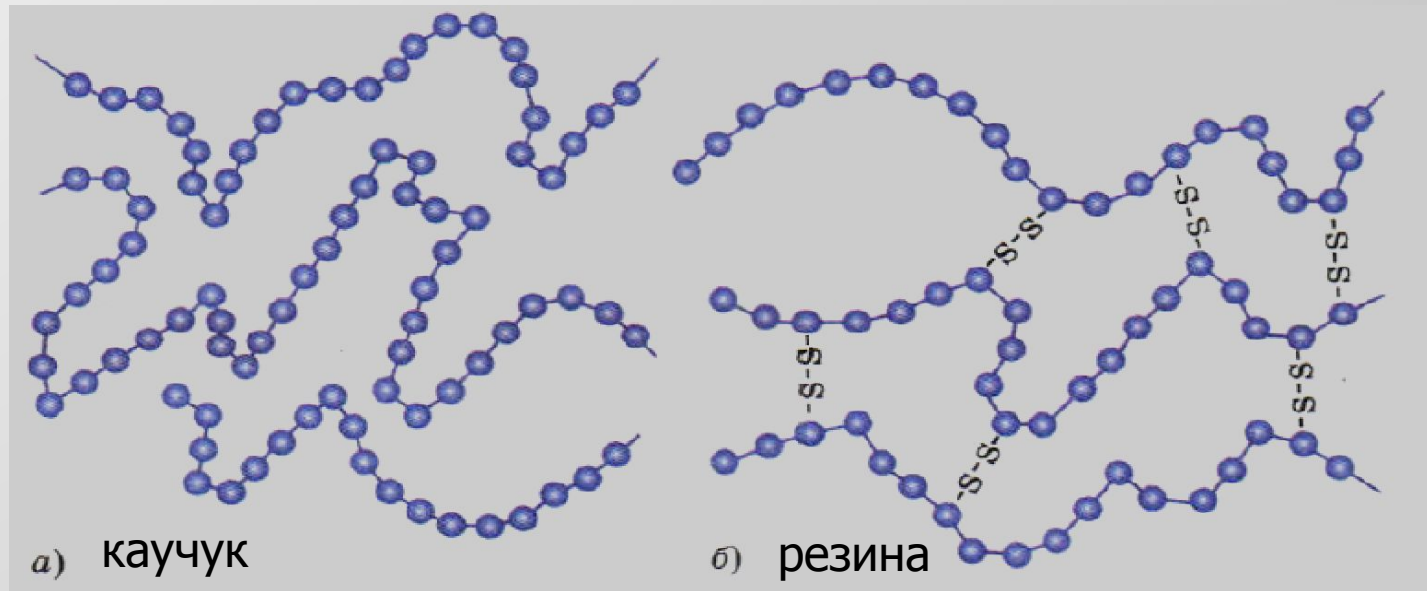
Поливинилакрилонитрильный каучук устойчив к действию бензина и масел, используется для изготовления бензопроводов.

Различные виды синтетического и натурального каучука очень широко применяются в промышленности транспортных средств, машиностроении, электротехнике, обувной промышленности и т.д.

Каучук – пластичный материал. Для того чтобы придать ему прочность, износостойчивость, эластичность, стойкость к изменениям температуры, к действию растворителей и химических реагентов, каучук подвергают вулканизации нагреванием с серой или ее соединениями (вулканизатор).

В процессе вулканизации происходит «сшивание» линейных молекул каучука в еще более крупные сетчатые (трехмерные) молекулы. В результате такой обработки каучук превращается в технический продукт – **резину**, которая содержит до 5% серы.

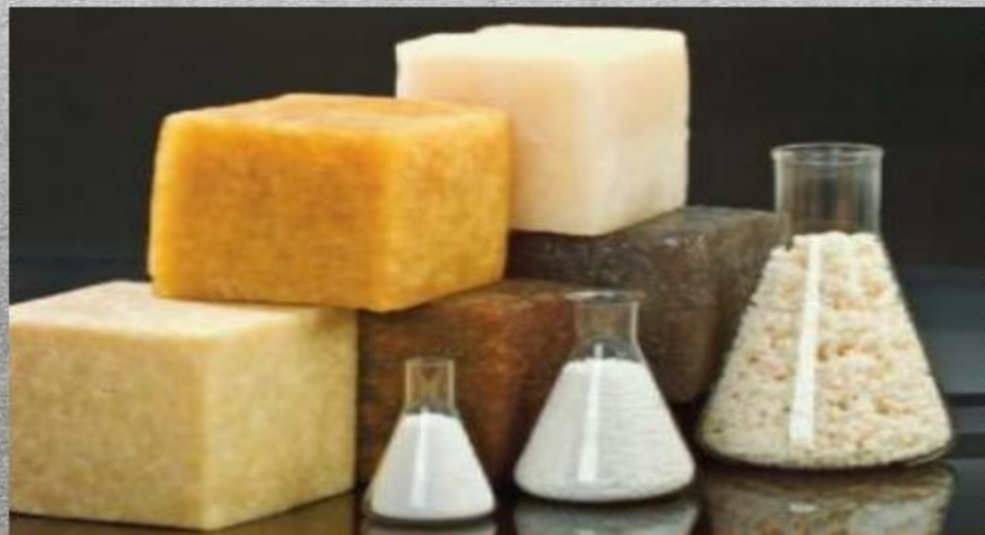
Вулканизированный каучук, содержащий более 30% серы, называется **эбонитом**.



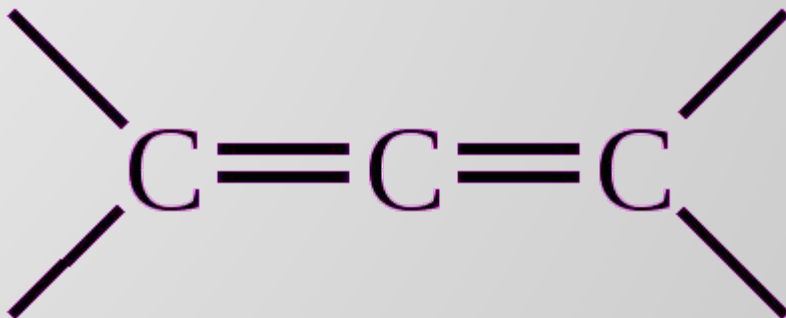
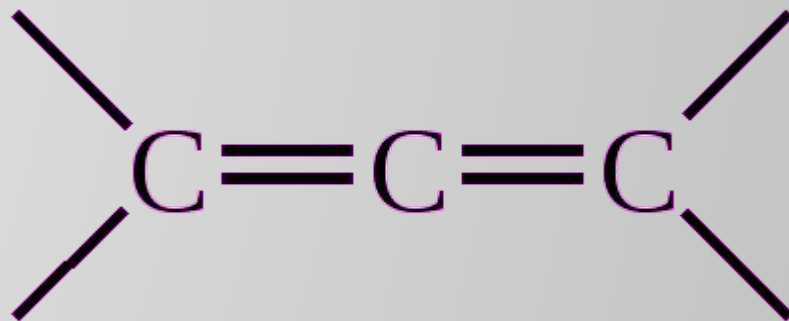
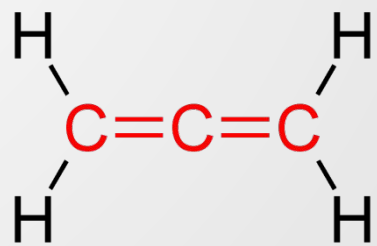
- Сопряженные диены являются исходными веществами для получения синтетических каучуков.



- Каучук — натуральный или синтетический эластомер, характеризующийся эластичностью, водонепроницаемостью и электроизоляционными свойствами, из которого путём вулканизации получают резины и эбониты.







# Гомологический ряд

Общая формула диеновых углеводородов  
 $C_nH_{2n-2}$

- $C_3H_4$  – пропадиен
- $C_4H_6$  – бутадиен
- $C_5H_8$  – пентадиен
- $C_6H_{10}$  – гексадиен
- $C_7H_{12}$  – гептадиен
- $C_8H_{14}$  – октадиен
- $C_9H_{16}$  – нонадиен
- $C_{10}H_{18}$  – декадиен