

Алкадиены



Диеновые углеводороды



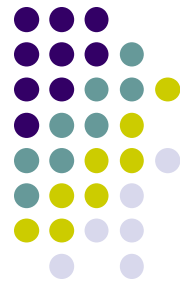
Диеновые углеводороды или алкадиены – это непредельные углеводороды, содержащие две двойные углерод - углеродные связи.



По международной номенклатуре алкадиены называют так же , как и алкены, но только вместо окончания **–ен** здесь употребляется **–диен**.



Физические свойства



Пропандиен-1,2; бутадиеен-1,3 – газы.

2-метилбутадиеен-1,3 – летучая жидкость.

Диены с изолированными двойными связями – жидкости.

Высшие диены – твердые вещества.

История получения

Первый алкадиен (изопрен) получен в 1861 г. английским химиком К. Уильямсом, при нагревании кусочка натурального каучука без доступа воздуха.

В 1862 г. французский ученый Жозеф Каванту получил дивинил, пропуская через нагретую железную трубку сивушное масло.

В 1882 г. английский ученый Уильям Тилден получил изопрен из скипидара.

В 1928 г. был получен синтетический каучук полимеризацией бутадиена-1,3 советским ученым Сергеем Лебедевым.

Номенклатура алкадиенов

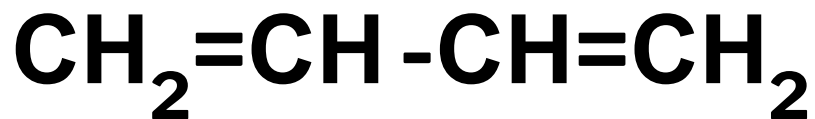
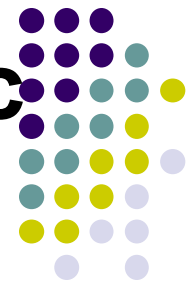


Правила:

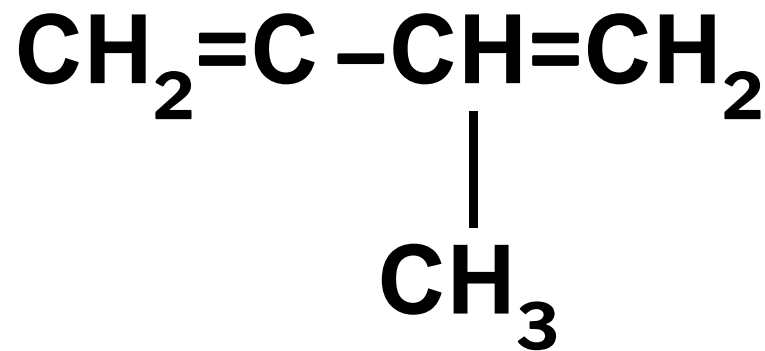
1. Главная цепь должна содержать обе двойные связи.
2. Нумерацию ведут с того конца где ближе кратная связь.
3. Называют заместители и указывают атомы углерода от которого они отходят.
4. Указывают название алкадиена и атомы углерода от которых образована двойная связь.

В названии появляется суффикс

– **ДИЕН**



бутадиен-1,3
(дивинил)



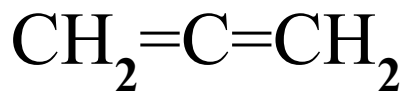
2-метилбутадиен-1,3
(изопрен)



Классификация по положению двойных связей



1) *Кумулированные*, т.е. с двумя двойными связями, примыкающими к одному атому углерода.



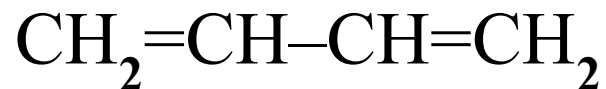
пропадиен (аллен)

2) *Изолированные*, т.е. с двумя двойными связями, разделенными несколькими простыми связями.

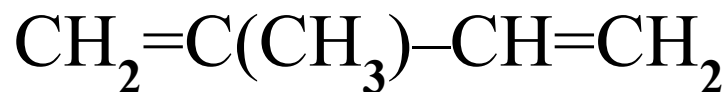




3) *Сопряженными*, т.е. с двумя двойными связями, разделенными одной простой связью.



бутадиен -1,3 (дивинил)



2-метилбутадиен -1,3 (изопрен)

Наибольший интерес представляют углеводороды с сопряженными двойными связями.



Изомерия алкадиенов



1. Структурная:

а) изомерия углеродного скелета

б) изомерия положения двойных связей.

2. Пространственная:

а) цис-транс изомерия

3. Межклассовая изомерия

(алкины, циклоалкены)

Изомерия и номенклатура алкадиенов



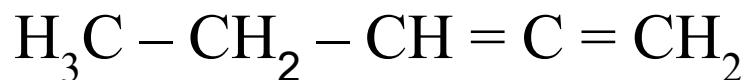
Изомерия: 1. структурная

2. пространственная

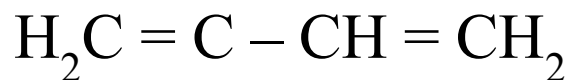
3. положение кратной связи



пентадиен-1,4



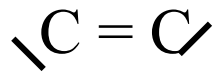
пентадиен-1,2



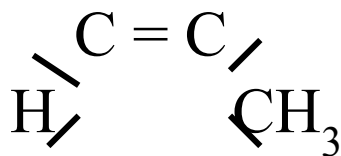
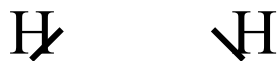
2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)



пентадиен-1,3



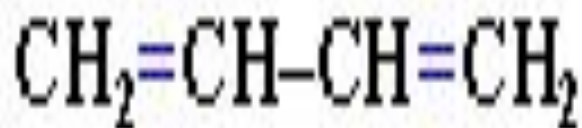
цис-пентадиен-1,3



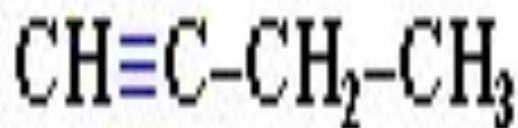
транс-пентадиен-1,3

С алкинами и циклоалкенами

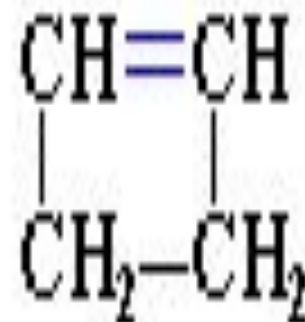
Например, формуле C_4H_6 соответствуют следующие соединения:



бутадиен-1,3



бутин-1

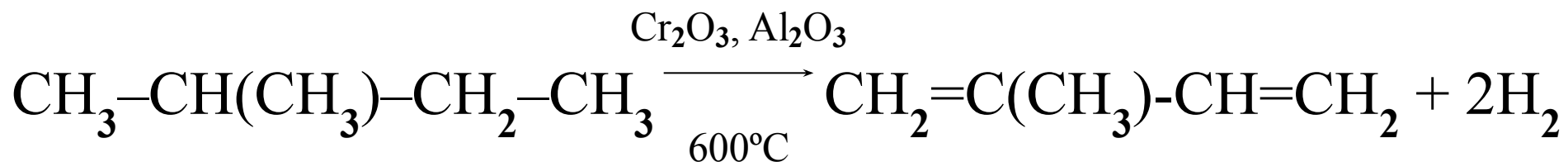
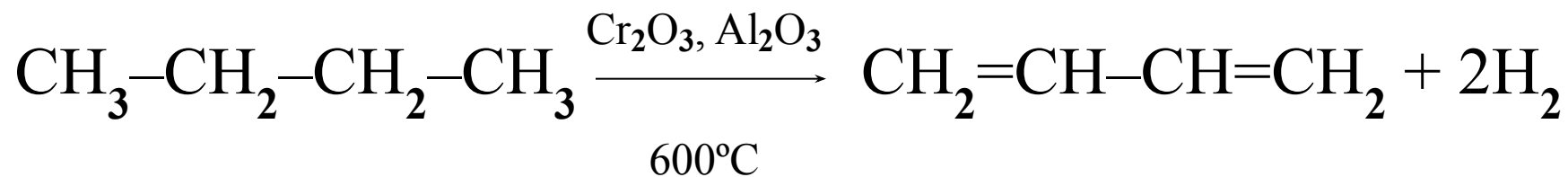


циклобутен

Получение



1) Дегидрирование алканов



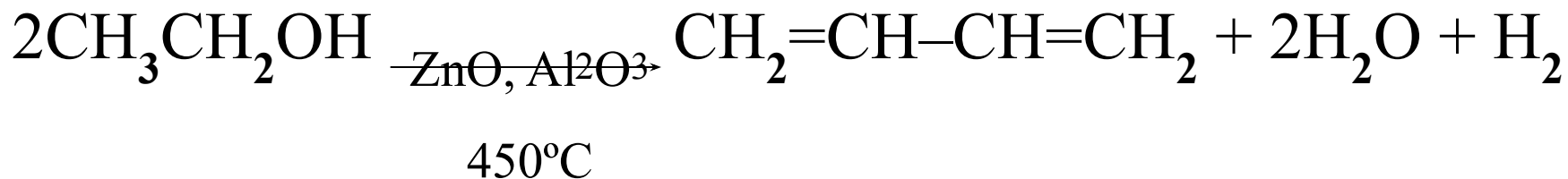


Сергей Васильевич Лебедев - советский учёный-химик, основоположник промышленного способа

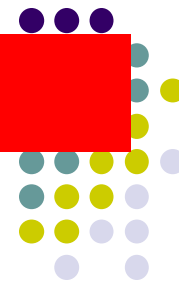
получения синтетического каучука. В 1932 году разработал способ синтеза **синтетического каучука** на основе бутадиена, получаемого из спирта.



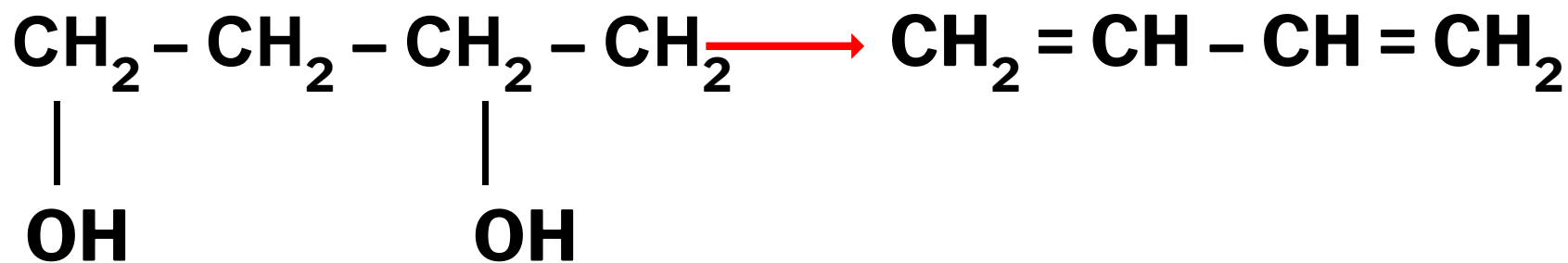
2) Реакция Лебедева



Получение алкадиенов

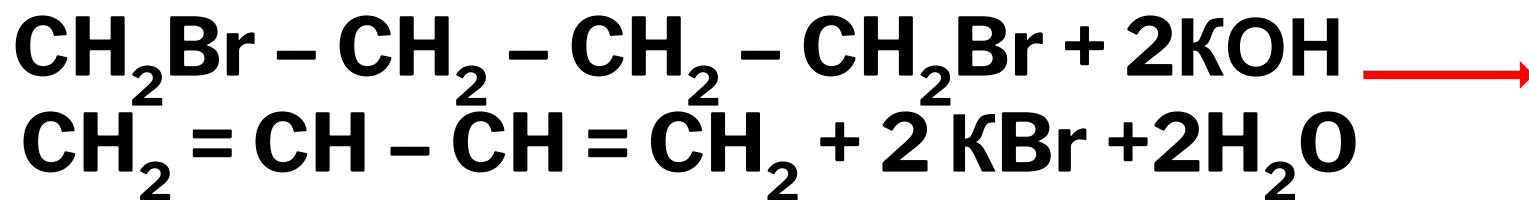


4) Дегидратация двухатомных спиртов



5) Действие спиртового раствора щелочи на дигалогеналканы (дегидрогалогенирование)

спирт



Химические свойства



Запомните!

В сопряженных диенах присоединение преимущественно идет в положения 1 и 4.



Химические свойства

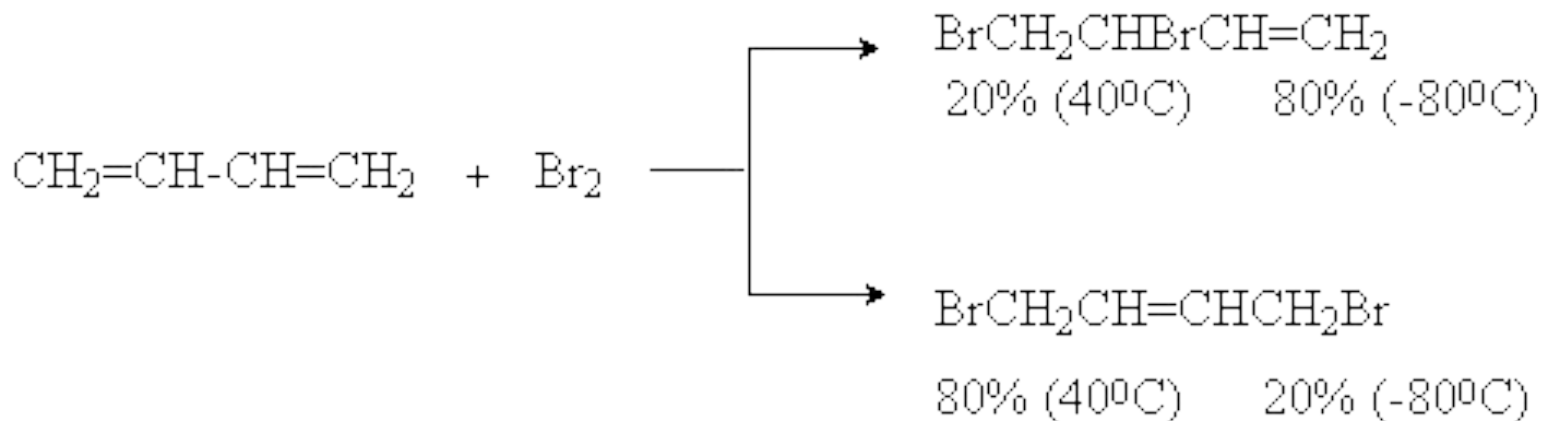


Реакции присоединения

1) Гидрирование

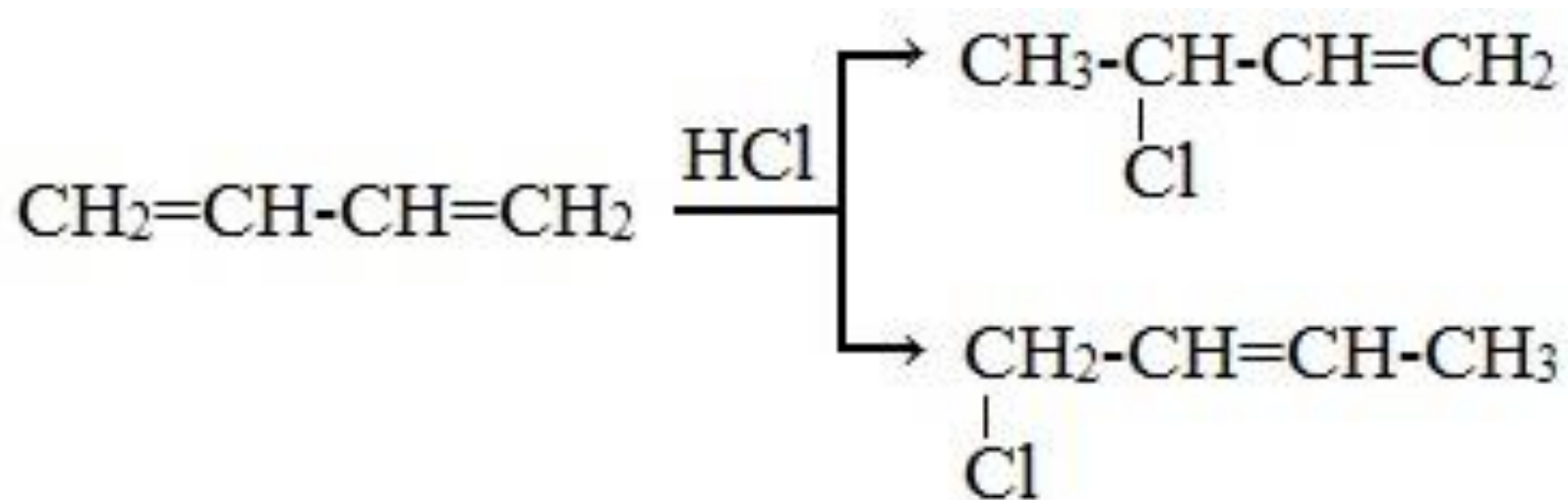


2) Галогенирование

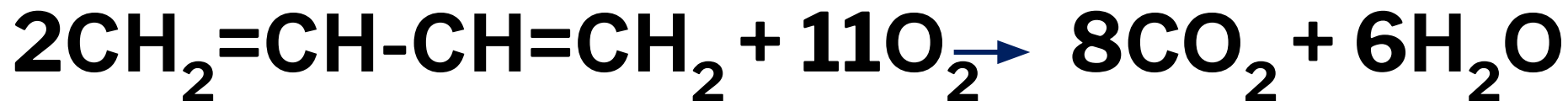




3) Гидрогалогенирование

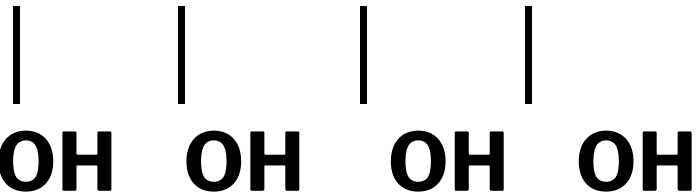
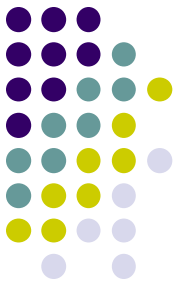


Горение бутадиена-1,3



или



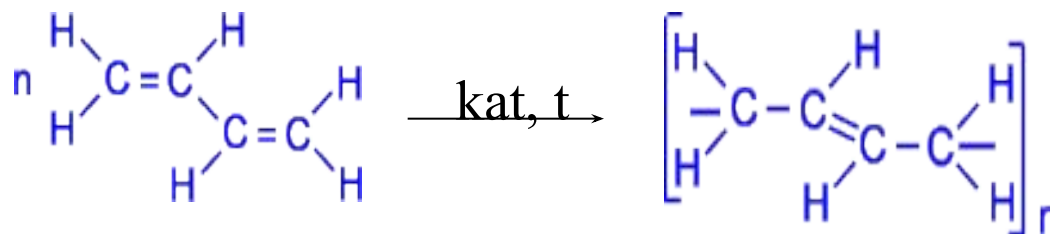
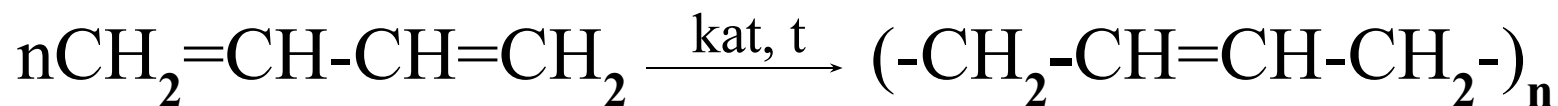


бутантетраол-1,2,3,4 (многоатомный спирт)

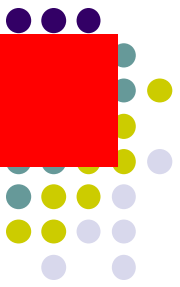




Полимеризация – наиважнейшее
свойство алкадиенов с точки зрения
промышленности.



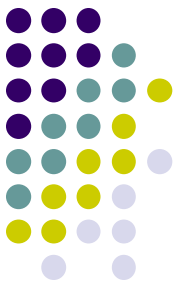
Применение алкадиенов



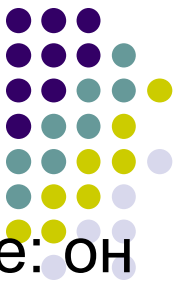
Основной областью применения диеновых углеводородов является получение каучуков различных марок, а на их основе – получение резин с различными свойствами (эластичность, бензо- и маслостойкость, стойкость к истиранию, к действию высоких и низких температур, действию кислот и щелочей...)



Открытие натурального каучука



- Каучук существует столько лет, сколько и сама природа. Окаменелые остатки каучуконосных деревьев, которые были найдены, имеют возраст около трёх миллионов лет. Каучук на языке индейцев тупи-гуарани означает «слёзы дерева». Каучуковые шары из сырой резины найдены среди руин цивилизаций инков и майя в Центральной и Южной Америке, возраст этих шаров не менее 900 лет.
- Первое знакомство европейцев с натуральным каучуком произошло пять веков назад. Собственно, история каучука началась, как ни странно, с детского мячика и школьной резинки.



- В 1770 году британский химик Джозеф Пристли (Joseph Priestley) впервые нашёл ему применение: он обнаружил, что каучук может стирать то, что написано графитовым карандашом. Тогда такие куски каучука называли гуммиэластиком («смолой эластичной»).
- В 1791 году английский фабрикант Самуэль Пил (Samuel Peal) запатентовал способ сделать одежду водонепроницаемой с помощью обработки её раствором каучука в скипидаре.
- Во Франции к 1820 г. научились изготавливать подтяжки и подвязки из каучуковых нитей, сплетённых с тканью.

Первая резина

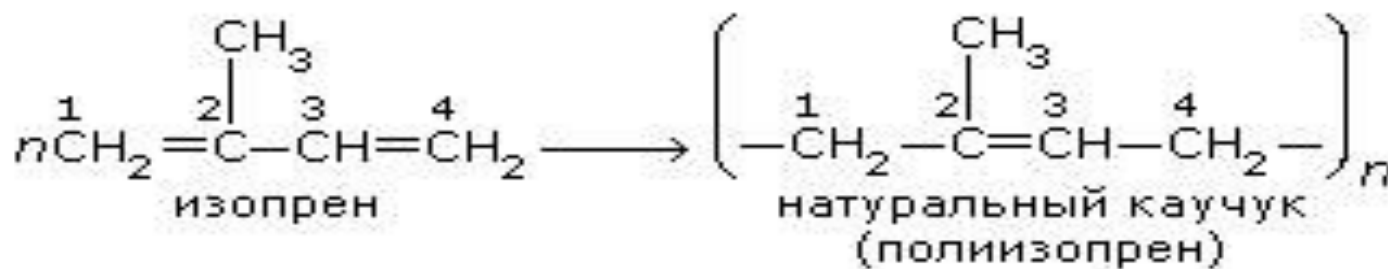
- В 1834 году немецкий химик Фридрих Людерсдорф (Friedrich Ludersdorf) и американский химик Натаниель Хейвард (Nathaniel Hayward) обнаружили, что добавление серы к каучуку уменьшает или даже вовсе устраняет липкость изделий из каучука. Через некоторое время он обнаружил кожеподобный материал — резину. Этот процесс был назван *вулканизацией*. Открытие резины привело к широкому её применению: к 1919 году было предложено уже более 40 000 различных изделий из резины.



Состав и строение натурального каучука



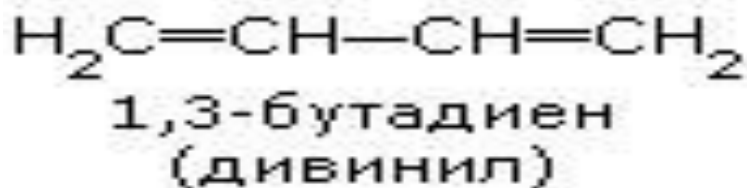
- *Натуральный (природный) каучук* (НК) представляет собой высокомолекулярный непредельный углеводород, молекулы которого содержат большое количество двойных связей; состав его может быть выражен формулой $(C_5H_8)_n$ (где величина n составляет от 1000 до 3000); он является полимером изопрена:



Получение синтетического каучука



- В разработке синтеза каучука Лебедев пошёл по пути подражания природе. Поскольку натуральный каучук — полимер диенового углеводорода, то Лебедев воспользовался также диеновым углеводородом, только более простым и доступным — бутадиеном



- Сырьём для получения бутадиена служит этиловый спирт. Получение бутадиена основано на реакциях дегидрирования и дегидратации спирта.



напишите все вещества.

Диены

110. Напишите структурные формулы следующих углеводородов:

1) бутадиен-1,2;

2) октадиен-1,4;

3) 2-метилпентадиен-2,4;

4) 2-метилгексадиен-1,5;

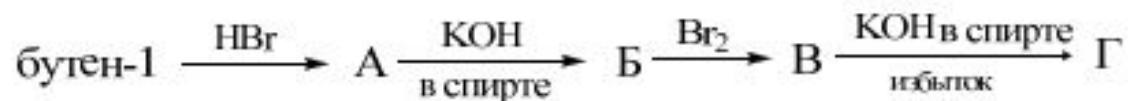
5) 2-этилпентадиен-1,3;

10) 2,3-диметилбутадиен-1,3;

11) 2,3-диэтилпентадиен-1,3;



124. Напишите формулы соединений в следующей схеме и назовите их:



125. Напишите уравнения реакций бутадиена-1,3 со следующими веществами (в молярных соотношениях 1 : 1): а) водород (катализатор); б) бром; в) бромистый водород.



123. Как получить 1,3-бутадиен из следующих соединений? Укажите необходимые реагенты и условия.

1) 1,4-дибромбутан;

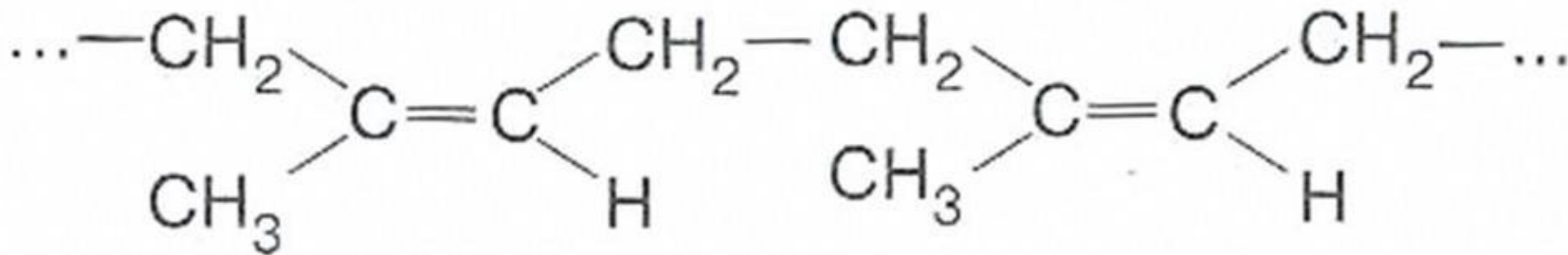
2) $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$;

3) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$;

4)
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$$

5)
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$

Натуральный и синтетический каучук



Полиизопрен – натуральный каучук

До конца 1930-х гг. в промышленности использовали натуральный каучук, выделяемый из млечного сока растений каучуконосцев (гевея). В XVв. млечным соком пропитывали лодки, корзины, одежду, факелы, емкости для жидкостей. В 1823г Английский ученый Чарлз Макинтош придумал непромокаемую ткань и наладил производство из нее плащей («макинтош»). Новый материал имел недостаток: он сохранял свои полезные свойства в узком интервале температур (на морозе – хрупкий, на солнце – мягкий и липкий).

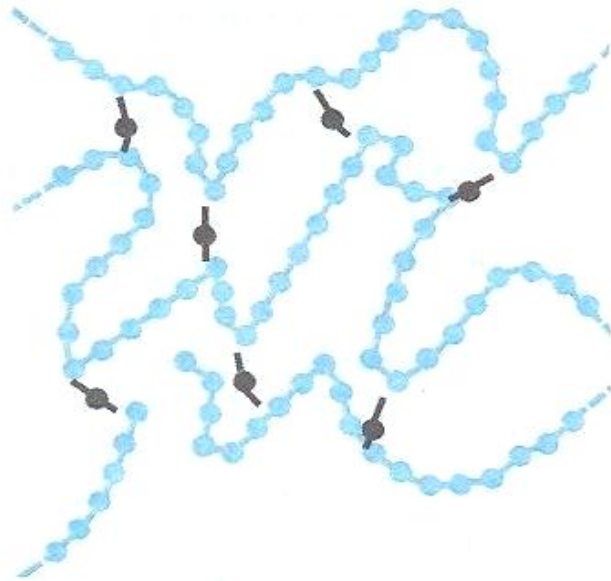
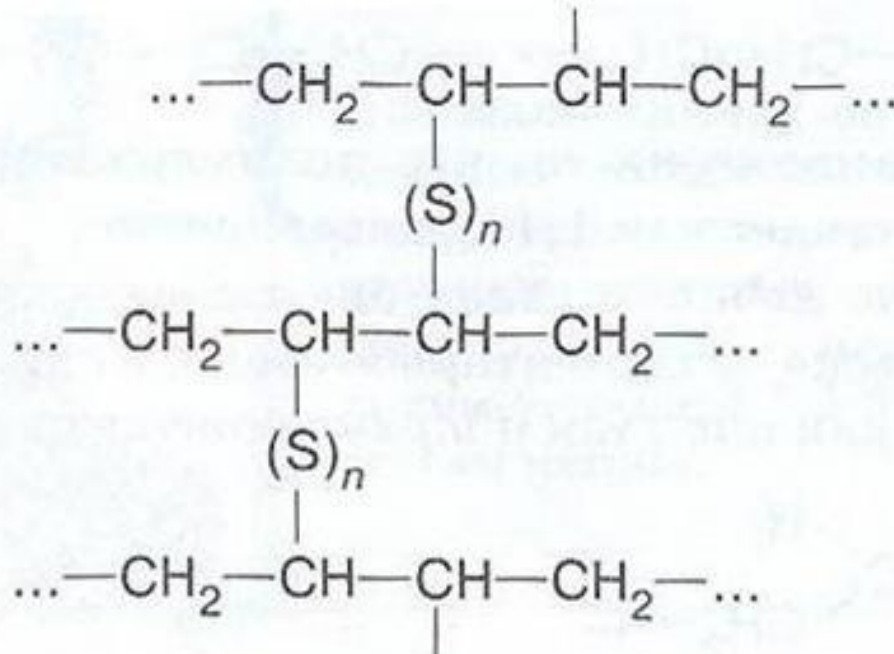


Схема строения вулканизированного каучука

Большое распространение получили резины, произведенные на основе сополимеров алкадиенов с сопряженными двойными связями и алкенов. Такие резины характеризуются высокой морозоустойчивостью, прочностью и эластичностью, маслобензостойкостью, пониженной газопроницаемостью, устойчивы к действию ультрафиолетового излучения, окислителей.

В 1839г. Гудбиром была открыта вулканизация каучука. При нагревании с серой происходит сшивание полимерных цепей за счет сульфидных мостиков, что приводит к увеличению прочности, устойчивости к истиранию, повышению химической устойчивости.



Каучук, в котором все элементарные звенья находятся или в цис-, или в транс-конфигурации, называют стереорегулярным.

Современная химическая промышленность вырабатывает несколько видов синтетического каучука. В качестве мономеров используют изопрен, бутадиен, хлоропрен и т.д.

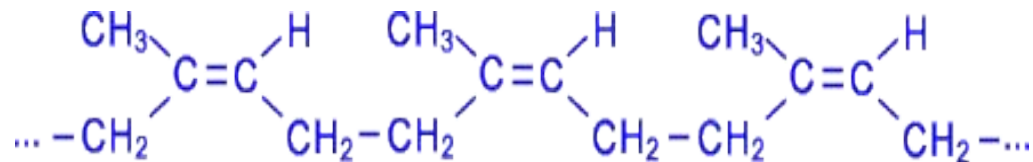
Натуральный каучук



Натуральный каучук получают из млечного сока (*латекса*) каучуконосного дерева гевеи, растущего в тропических лесах Бразилии.

При нагревании без доступа воздуха каучук распадается с образованием диенового углеводорода – **2- метилбутадиена-1,3** или **изопрена**.

Каучук – это полимер, в котором молекулы изопрена соединены друг с другом по схеме 1,4-присоединения с *цис*- конфигурацией полимерной цепи.

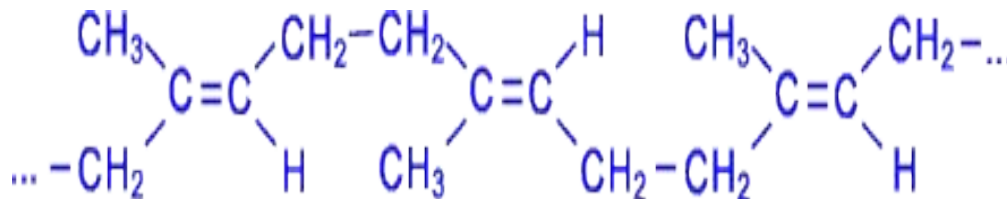


цис - полиизопрен (каучук)





транс- Полимер изопрена также встречается в природе в виде *гуттаперчи*.



транс - полиизопрен (гуттаперча)

Натуральный каучук обладает уникальным комплексом свойств: эластичностью, износоустойчивостью, клейкостью, водо- и газонепроницаемостью, хороший изолятор, растворимость в органических растворителях.

Недостатки: при высокой t – размягчается, при низкой t – хрупкий.



Получение резины

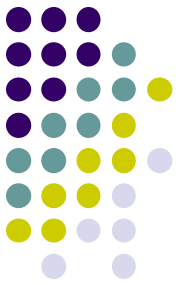


Для придания каучуку необходимых физико-механических свойств: прочности, эластичности, стойкости к действию растворителей и агрессивных химических сред – каучук подвергают вулканизации нагреванием до 130-140°C с серой.

Вулканизация – процесс получения резины из каучука.

Атомы серы присоединяются по месту разрыва некоторых двойных связей и линейные молекулы каучука "сшиваются" в более крупные трехмерные молекулы – *получается резина*, которая по прочности значительно превосходит невулканизированный каучук.





Резина обладает большой эластичностью, прочностью, устойчива к действию растворителей. Ее получают путем вулканизации каучука.



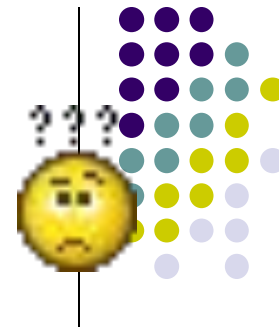


Широко применяются сополимерные каучуки – продукты совместной полимеризации (сополимеризации) бутадиена с другими непредельными соединениями.

Например: Каучук полученный из бутадиена-1,3 (80% по массе) и стирола $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ (20% по массе) (СКС), широко используют при производстве автомобильных шин и резиновых изделий.



Контрольные вопросы



. Диеновые углеводороды имеют общую формулу:

- а) $C_n H_{2n+2}$, б) $C_n H_{2n}$, в) $C_n H_{2n-2}$, г) $C_n H_n$.

. Кратные связи в углеводороде $H_3C - CH = CH - CH = CH_2$ называются:

- а) Кумулированные б) Сопряженные в) Изолированные

. Название углеводорода с формулой $CH_2 = CH - C = CH - CH - C_2H_5$



- а) 3-метил-5-этилгексадиен-1,3 б) 2-этил-4-метилгексадиен-3,5
в) 3,5-диметилгептадиен-4,6 г) 3,5-диметилгептадиен-1,3

4. Получение бутадиена-1,3 из этилового спирта называется реакцией:

- а) Лебедева б) Зелинского в) Вюрца г) Кучерова

5. Алкадиены способны присоединять:

- а) водород б) галогеноводороды в) галогены г) все ответы верны

6. Для алкадиенов наиболее характерны реакции:

- а) замещение б) присоединение в) обмен г) изомеризация





Задача 3: Алкен неразветвленного строения содержит двойную связь при первом атоме углерода. Образец этого алкена массой 0,84г присоединяет максимально 1,6 г брома. Определите формулу алкена и назовите его.



Задача

- Относительная плотность паров углеводорода по водороду равна 41. Массовая доля водорода в нем равна 12,2%. Выведите молекулярную формулу углеводорода.