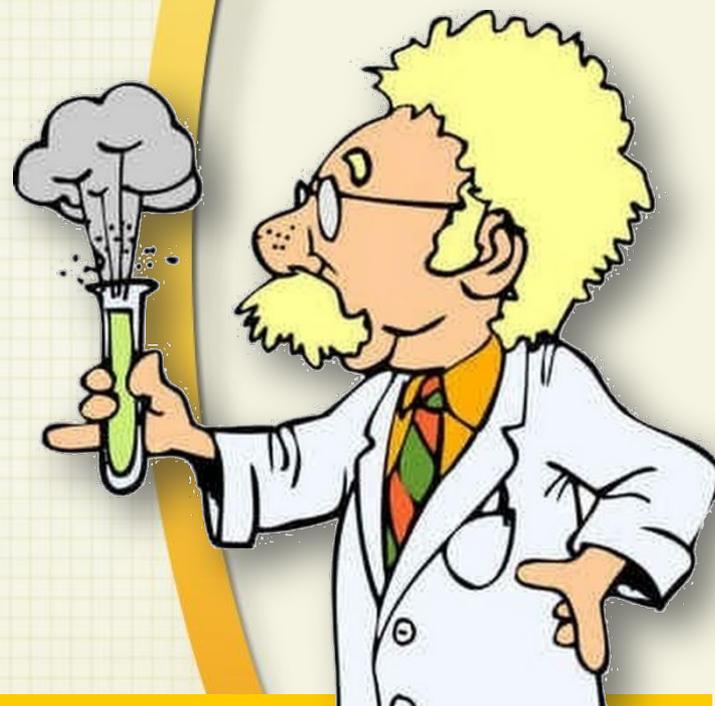
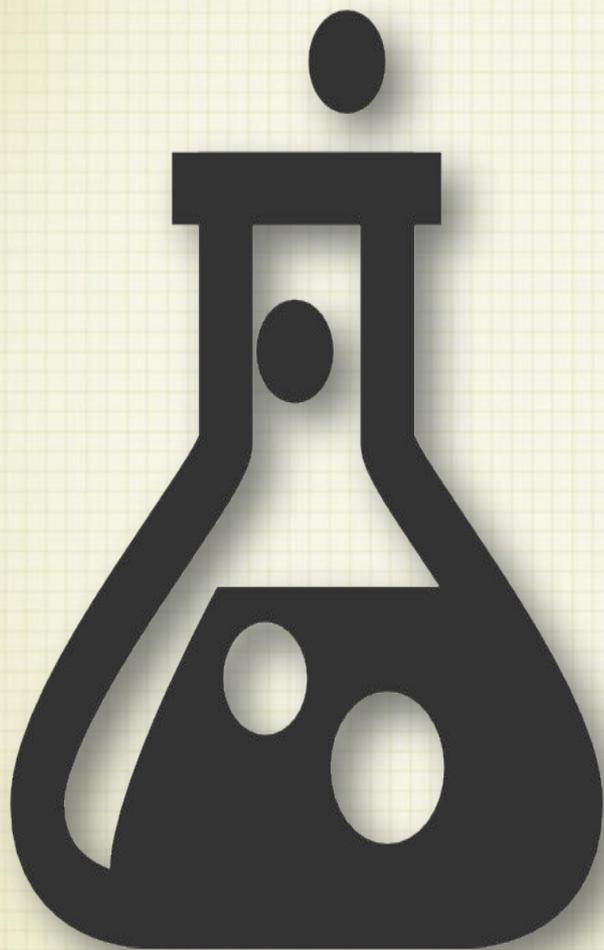


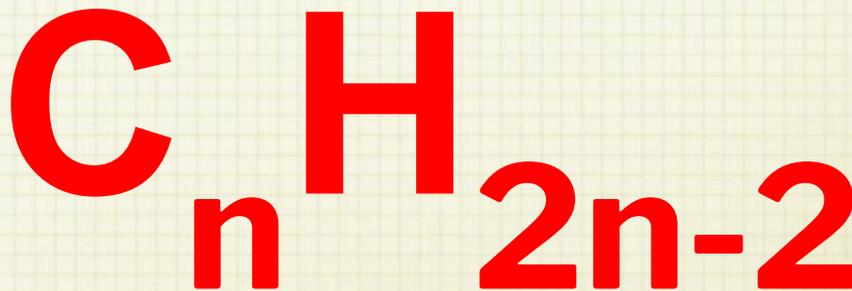
Алкадиены



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

□ **Диеновые углеводороды или алкадиены**
— это непредельные углеводороды,
содержащие две двойные связи.

Общая формула алкадиенов

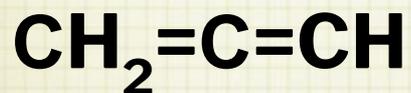


Диен

ы

Кумулированные

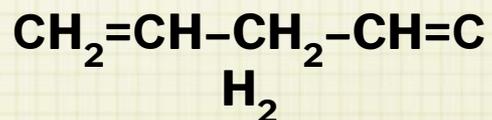
Пропадиен-1,2
или аллен



2

С изолированными
двойными связями

Пентадиен-1,4



С сопряжёнными
двойными связями

Бутадиен-1,3
или дивинил



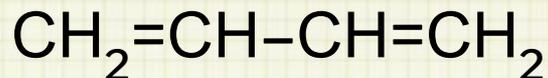
Электронное строение диенов

- π -электроны двойных связей образуют единое π -электронное облако (*сопряженную систему*) и делокализованы между всеми атомами углерода.
- Кратность связей (число общих электронных пар) между атомами углерода **имеет промежуточное значение**: нет чисто одинарной и чисто двойных связей. Строение бутадиена более точно отражает формула с делокализованными «полуторными» связями.

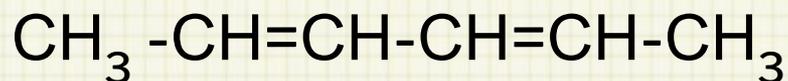


Сопряженные двойные связи

1. Сопряженные двойные связи разделены одной σ -связью:



бутадиен -1, 3 (дивинил)



гексадиен-2, 4

Сопряженные диены отличаются характерными свойствами, обусловленными электронным строением молекул, а именно, непрерывной последовательностью четырех sp^2 -атомов углерода.

Алкадиены с сопряжёнными двойными связями

Пример: $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$

Другие названия: сопряжённые диены, 1, 3-диены.

Особый характеристический признак: двойные углерод углеродные связи находятся при соседних атомах углерода и чередуются с одинарной связью.

Тип гибридизации: атом углерода, образующий двойные связи находится в состоянии sp^2 -гибридизации, остальные - в состоянии sp^3 -гибридизации

Геометрия молекул: четыре атома углерода, образующие сопряжённую систему, находятся в одной плоскости

Кумулированные связи

□ Кумулированные двойные связи расположены у одного атома углерода:



□ Подобные диены (аллены) относятся к довольно редкому и **неустойчивому типу соединений.**

Алкадиены с кумулированными двойными связями

Пример: $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$

Другие названия: кумулированные диены, 1,2-диены.
аллены

Особый характеристический признак: обе двойные углерод-углеродные связи находятся при одном атоме углерода.

Тип гибридизации: атом углерода, образующий две двойные связи находится в состоянии

sp - гибридизации, атомы углерода, образующие по одной двойной связи, - в состоянии

sp^2 - гибридизации

Изолированные двойные связи

- Изолированные двойные связи разделены в цепи двумя или более σ -связями:



- Диены этого типа проявляют свойства, характерные для алкенов.

Алкадиены с изолированными двойными связями

Пример: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$

Другие названия: диеновые углеводороды с изолированными двойными связями, 1,4-диены, 1,5-диены, и т.д.

Особый характеристический признак: между атомами углерода, которые образуют двойные углерод-углеродные связи, находится хотя бы один атом углерода, образующий только одинарные связи

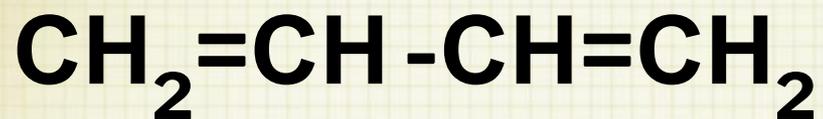
Тип гибридизации: атомы углерода, образующий двойные связи, находится в состоянии sp^2 - гибридизации, остальные - в состоянии sp^3 - гибридизации

Номенклатура алкадиенов

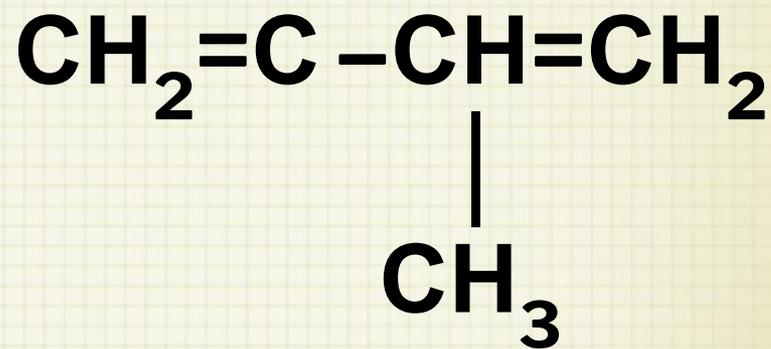
- ❑ Главная цепь должна содержать обе двойные связи.
- ❑ Нумерацию ведут с того конца где ближе кратная связь.
- ❑ Называют заместители и указывают атомы углерода от которого они отходят.
- ❑ Указывают название алкадиена и атомы углерода от которых образована двойная связь.

В названии появляется суффикс

– **ДИЕН**



бутадиен-1,3
(дивинил)



2-метилбутадиен-1,3
(изопрен)



Изомерия алкадиенов

1. Структурная:

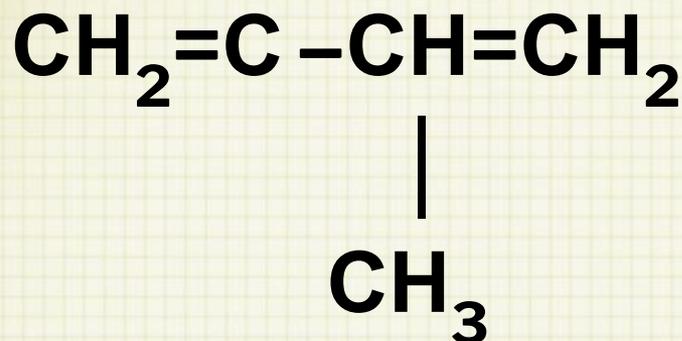
- а) изомерия углеродного скелета
- б) изомерия положения двойных связей.

2. Пространственная:

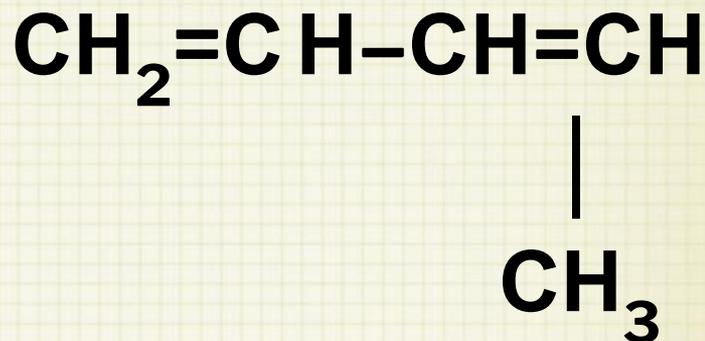
- а) цис-транс изомерия

3. Межклассовая изомерия (алкины, циклоалкены)

Изомерия углеродного скелета



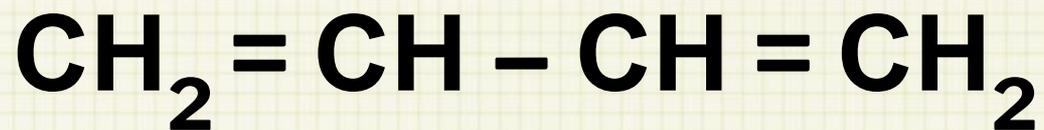
**2-
метилбутадиен-
1,3
(изопрен)**



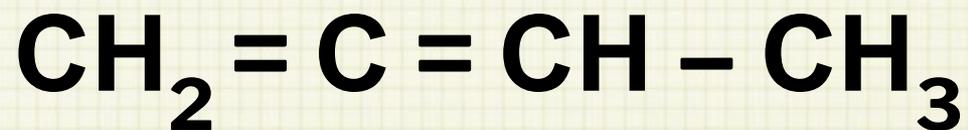
пентадиен-1,3



Изомерия положения двойных связей



бутадиен-1,3

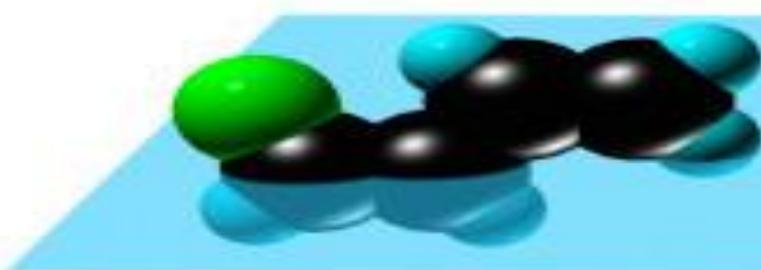
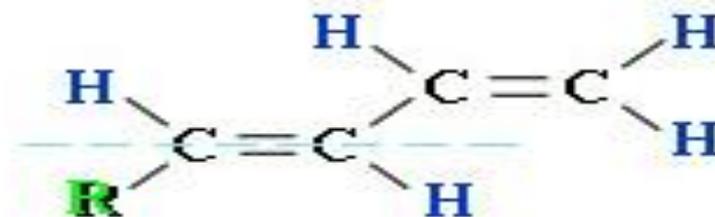
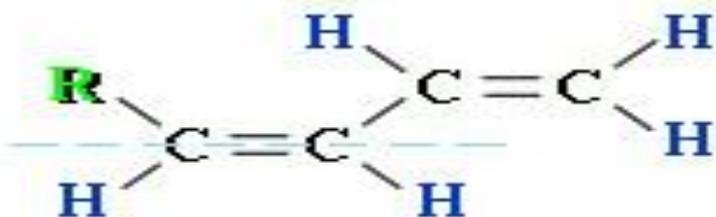


бутадиен - 1,2

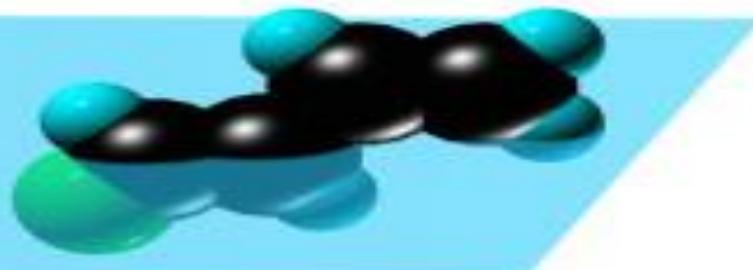
Пространственная изомерия

Диены, имеющие различные заместители при углеродных атомах у двойных связей, подобно алкенам, проявляют **цис-транс-изомерию**.

Пространственные изомеры диенов



цис-изомер



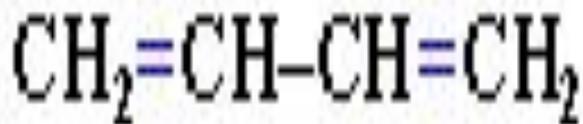
транс-изомер

Кроме того, возможен поворот по σ -связи, разделяющей двойные связи, приводящий к поворотным изомерам. Некоторые химические реакции сопряженных диенов идут избирательно только с определенным поворотным изомером.

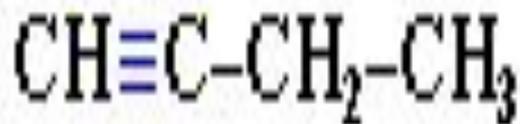
Межклассовая изомерия

С алкинами и циклоалкенами

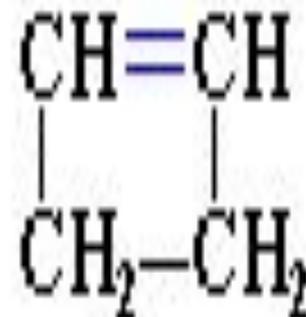
Например, формуле C_4H_6 соответствуют следующие соединения:



бутадиен-1,3

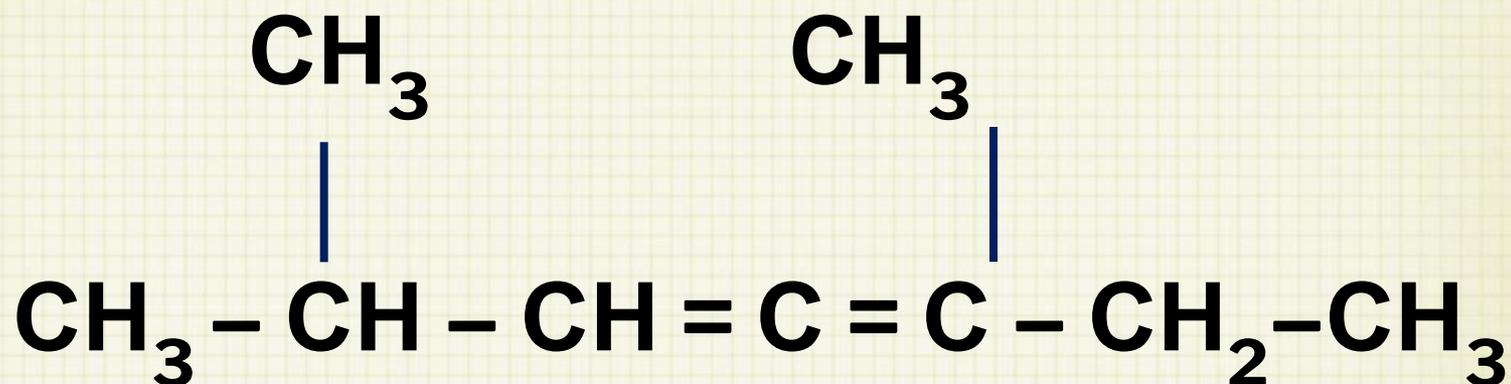


бутин-1



циклобутен

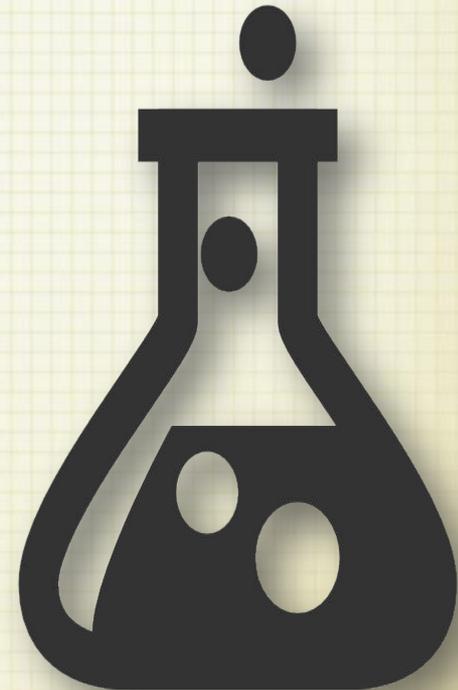
Назвать вещество и составить формулы
изомеров каждого вида



Физические свойства

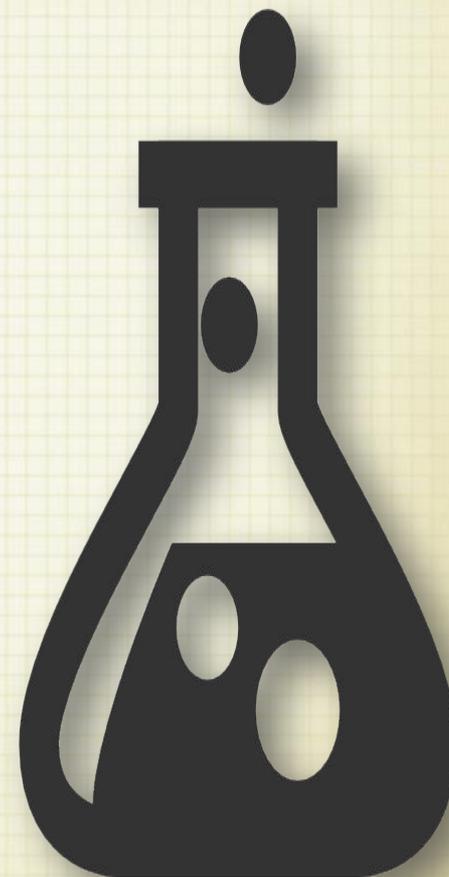
Бутадиен -1,3 (дивинил) – легко сжижающийся бесцветный газ с неприятным запахом, $t_{пл.} = -108,9^{\circ}\text{C}$, $t_{кип.} = -4,5^{\circ}\text{C}$; растворяется в эфире, бензоле, не растворяется в воде. Горюч, взрывоопасен. В малых концентрациях раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных путей.

Диены с изолированными двойными связями – жидкости. Высшие диены – твердые вещества.



Физические свойства

2- Метилбутадиен -1,3 (изопрен)–
бесцветная летучая с характерным
запахом жидкость, $t_{пл} = -146^{\circ}\text{C}$,
 $t_{кип} = 34,1^{\circ}\text{C}$; растворяется в
большинстве углеводородных
растворителях, эфире, спирте, не
растворяется в воде. Взрывоопасна. В
высоких концентрациях действует на
нервную систему, угнетает
кроветворение; в малых количествах
раздражает слизистые оболочки глаз и
дыхательных путей. ПДК в воздухе –
0,04 мг/л; в воде – 0,005 мг/л. При
превышении ПДК - угнетает рост
растений, вызывает гибель



Химические свойства сопряжённых алкадиенов

- ❑ Присоединение галогенов, галогеноводородов, воды и других полярных реагентов происходит по электрофильному механизму (как в алкенах).
- ❑ Помимо присоединения по одной из двух двойных связей (1,2-присоединение), для сопряженных диенов характерно так называемое 1,4-присоединение, когда в реакции участвует вся делокализованная системы из двух двойных связей.
- ❑ Соотношение продуктов 1,2- и 1,4- присоединения зависит от условий реакции (с повышением температуры обычно увеличивается вероятность 1,4-присоединения).

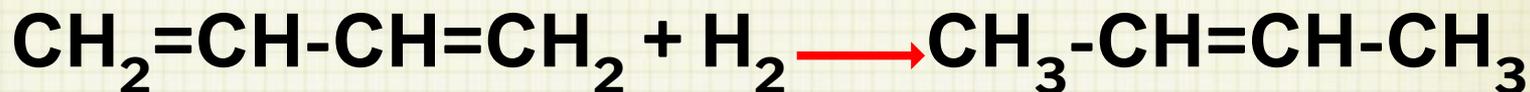


Гидрирование

1,2-присоединение



1,4-присоединение

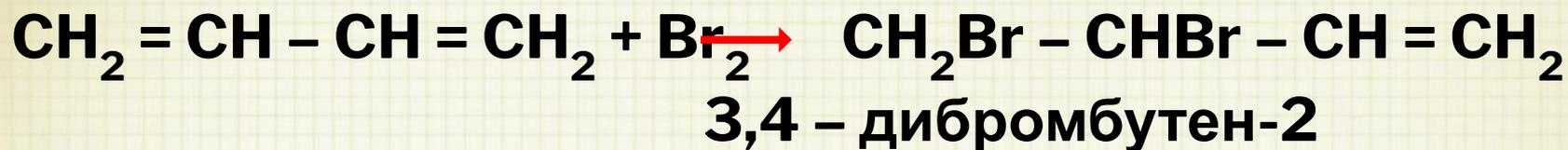


В присутствии катализатора Ni получается продукт полного гидрирования:

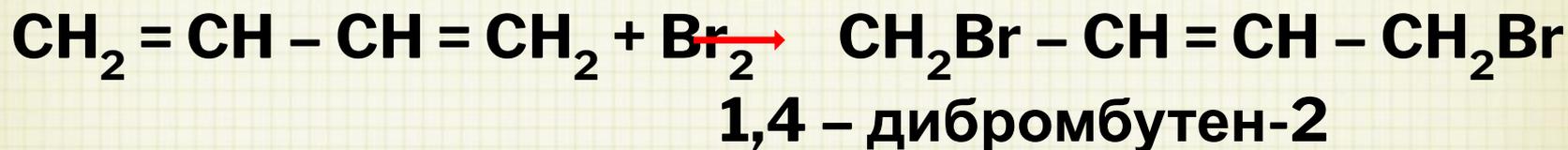


Галогенирование

1,2-присоединение



1,4-присоединение



При избытке брома присоединяется еще одна его молекула по месту оставшейся двойной связи с образованием 1,2,3,4-тетрабромбутана.

(Напишите уравнения реакций)

Гидрогалогенирование

по правилу Марковникова

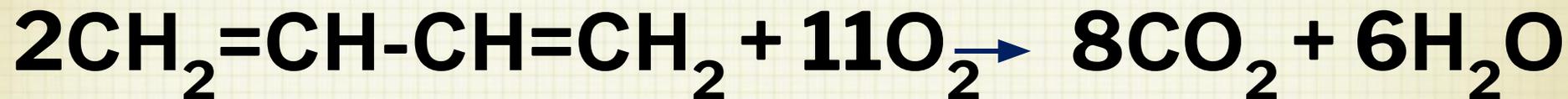
1 стадия



3-хлорбутен -1

2 стадию запишите самостоятельно

Горение бутадиена-1,3

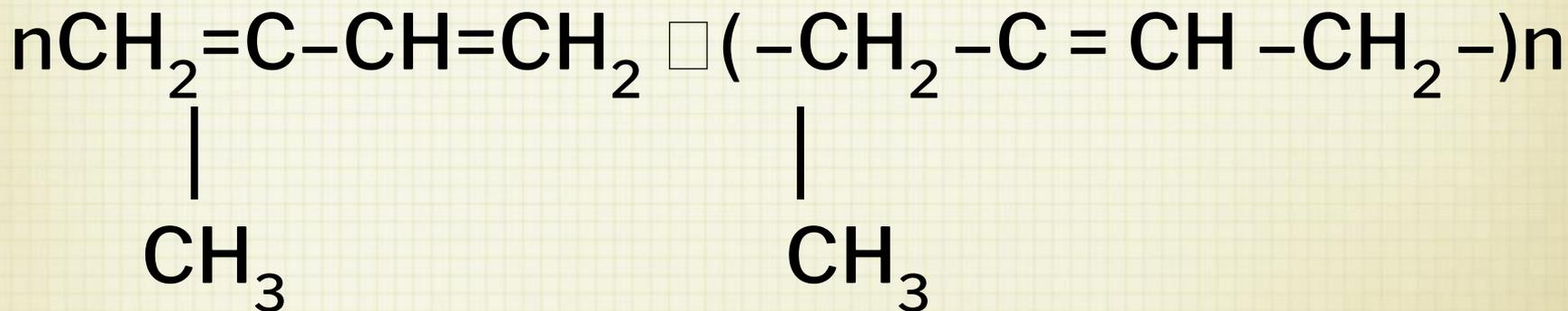
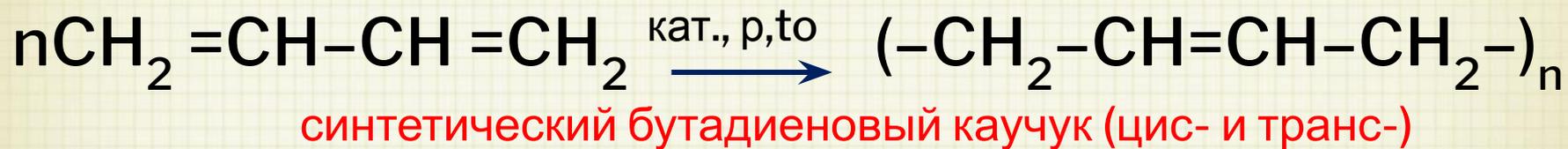


или

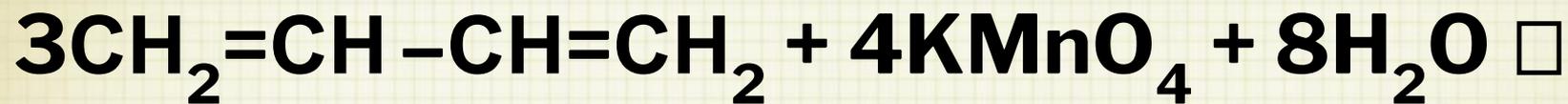


Реакция полимеризации

Реакция протекает преимущественно по 1,4-механизму, при этом образуется полимер с кратными связями, называемый **каучуком**



Реакции окисления



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



Получение алкадиенов

1. Каталитическое дегидрирование алканов (через стадию образования алкенов). Этим путем получают в промышленности дивинил из бутана, содержащегося в газах нефтепереработки и в попутных газах



Каталитическим дегидрированием изопентана (2- метилбутана) получают изопрен



Получение алкадиенов

2) дегидрированием алкенов

500-600⁰С, MgO, ZnO



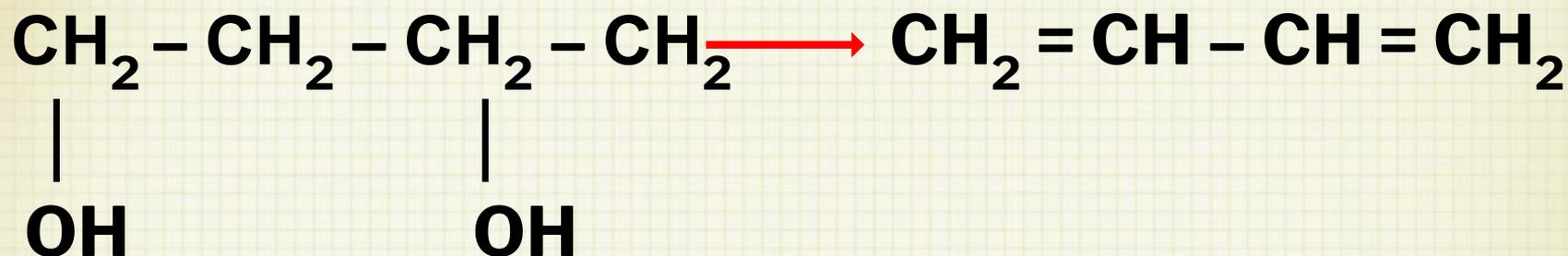
3) Синтез Лебедева

425^o, Al₂O₃, ZnO



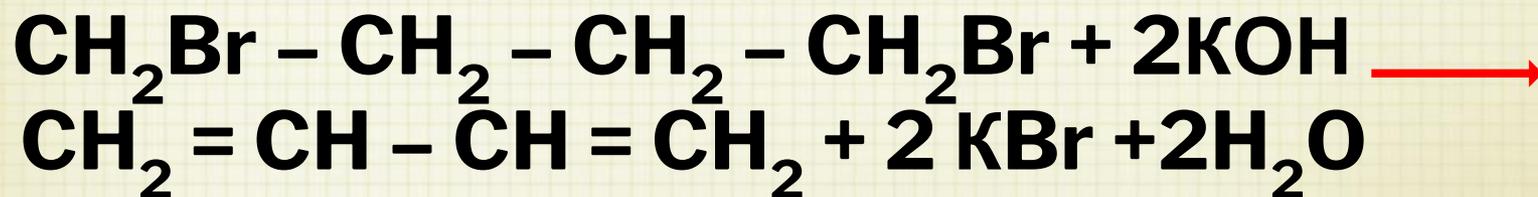
Получение алкадиенов

4) Дегидратация двухатомных спиртов



5) Действие спиртового раствора щелочи на дигалогеналканы (дегидрогалогенирование)

спирт



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...)

