

# АЛКАДИЕНЫ

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

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

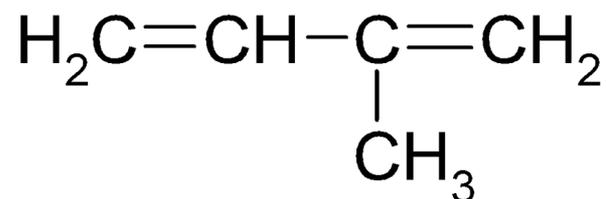
# 1. Изомерия алкадиенов

## 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



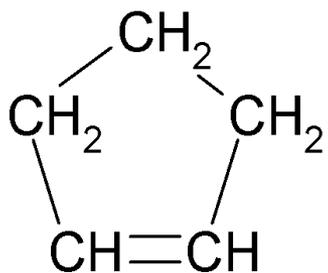
## Межклассовая изомерия



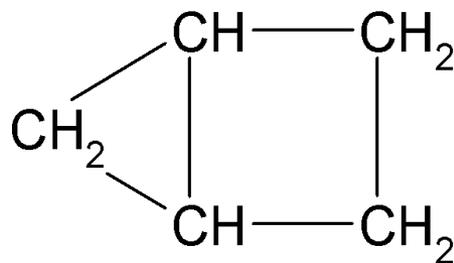
*пентадиен-1,3*



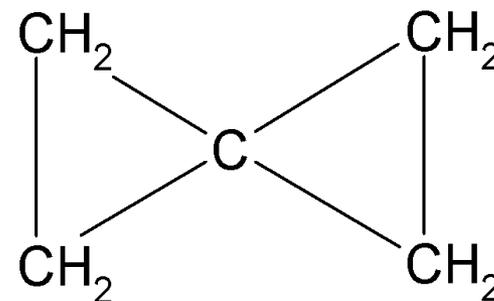
*пентин-1*



*циклопентен*

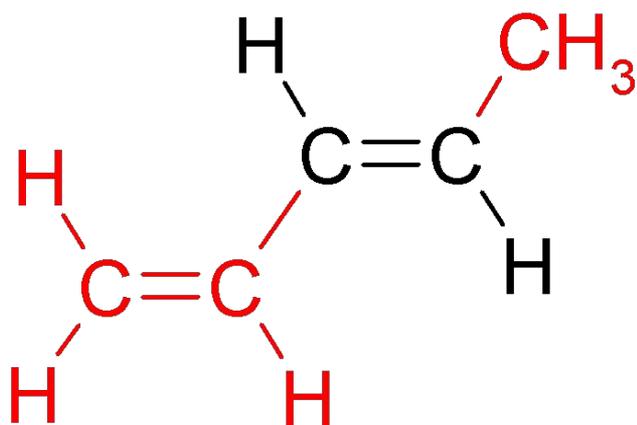


*бициклопентан*

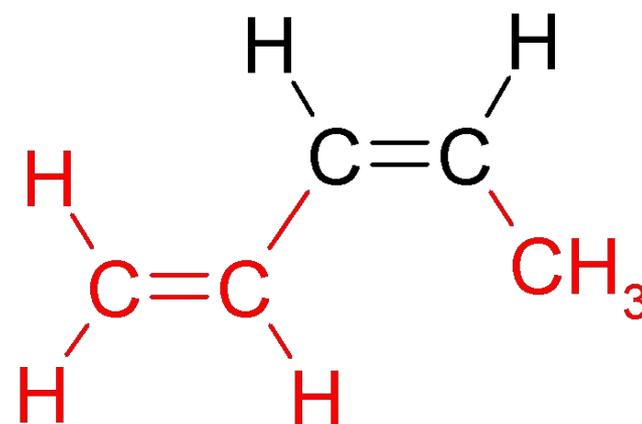


*спиропентан*

## 1.2. Пространственная изомерия



*транс-пентадиен-1,3*



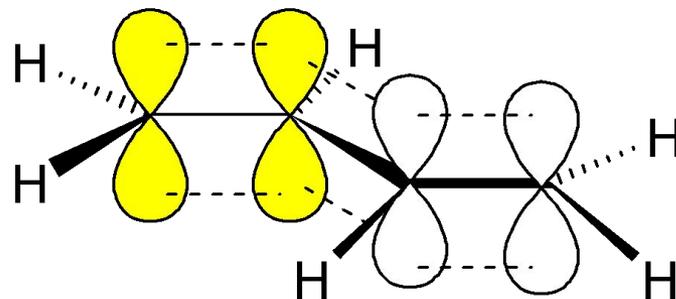
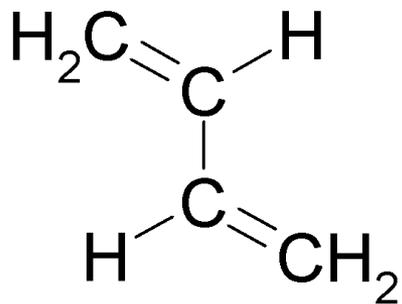
*цис-пентадиен-1,3*

## 2. Химические свойства

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

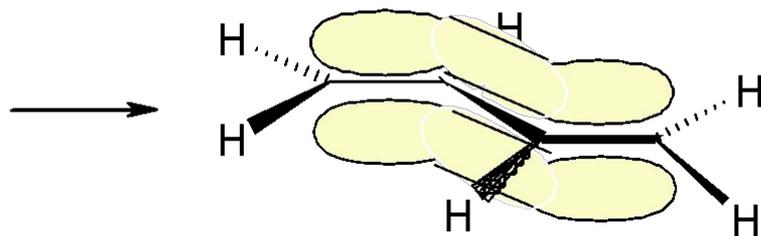
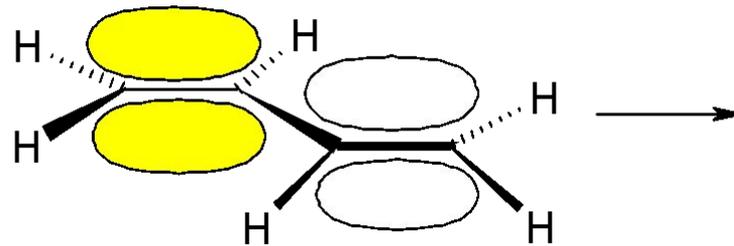
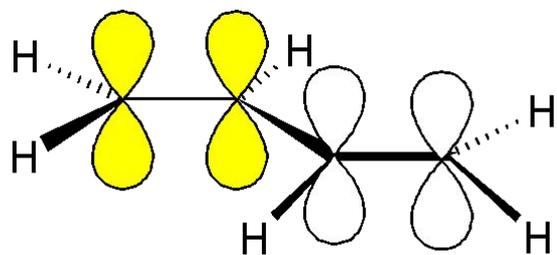
Для сопряжённых диенов наиболее характерны реакции, протекающие по механизму электрофильного и радикального присоединения. В этих реакциях сопряжённые диены более реакционноспособны, чем диены с изолированными кратными связями

## $\pi, \pi$ – сопряжение в бутадиене

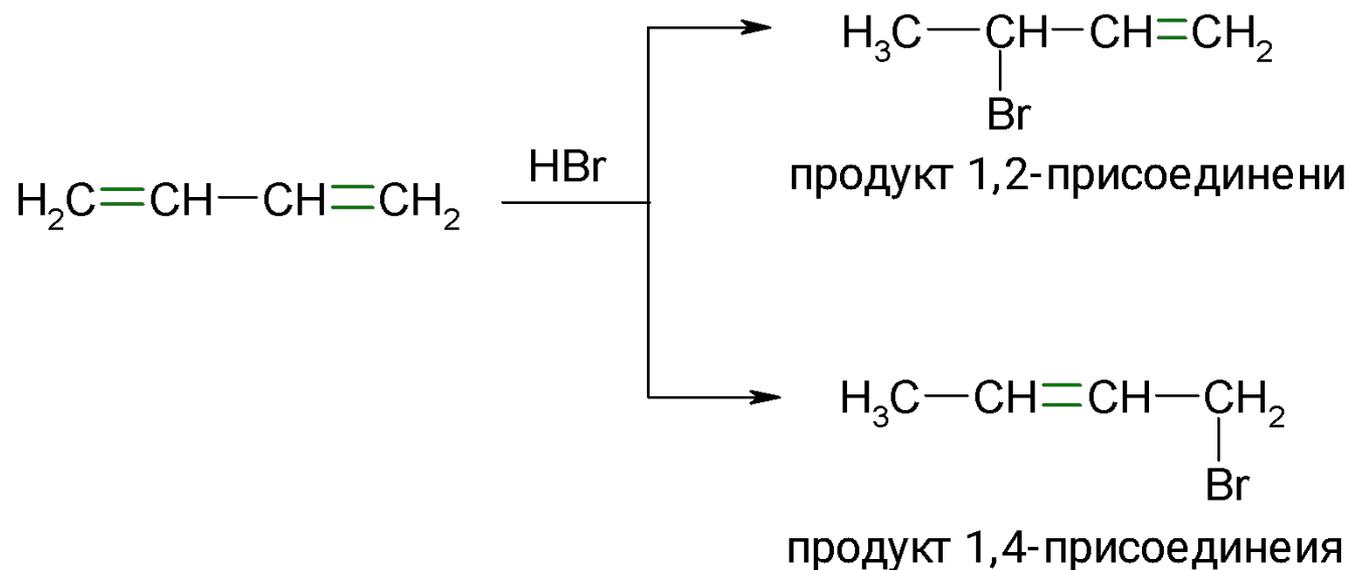
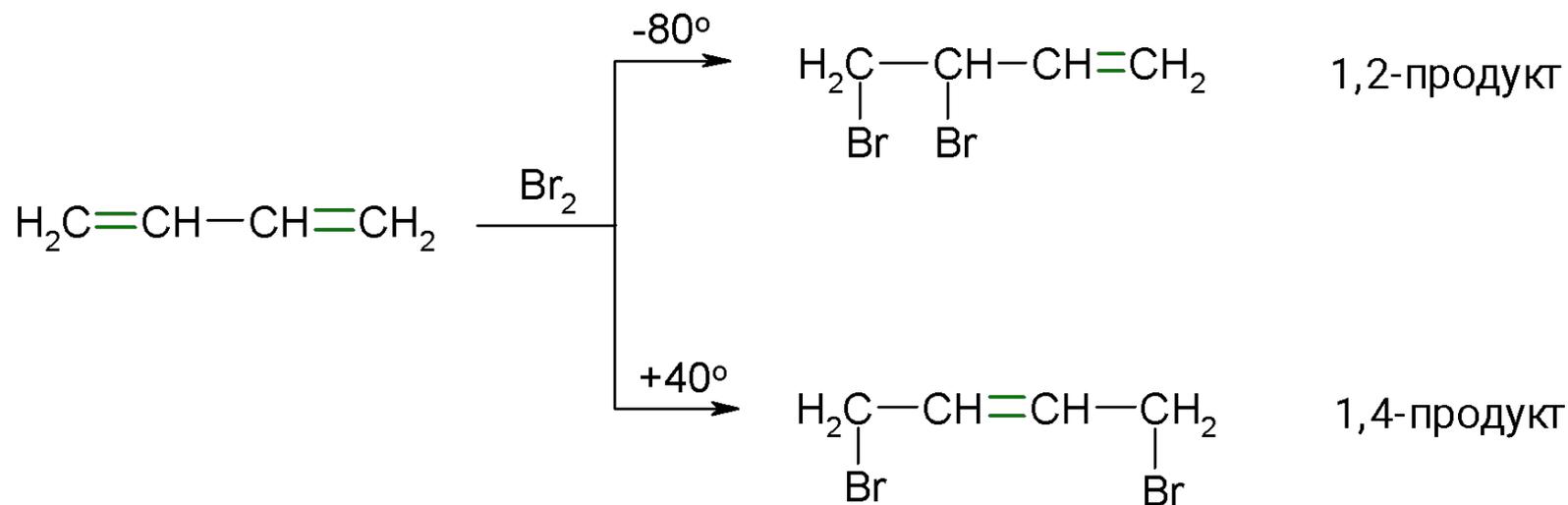


*Гипотетическая структура  
молекулы*

*Единая 4  $\pi$ -электронная система*



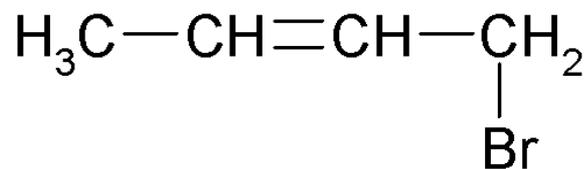
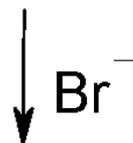
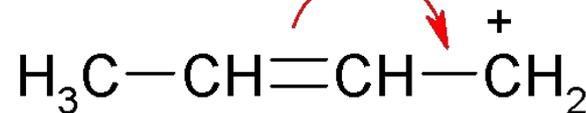
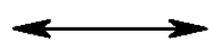
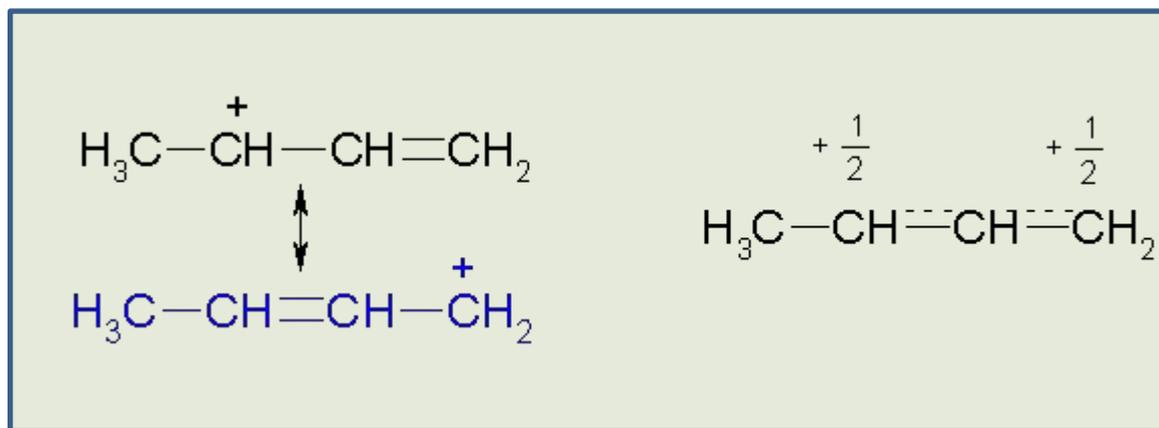
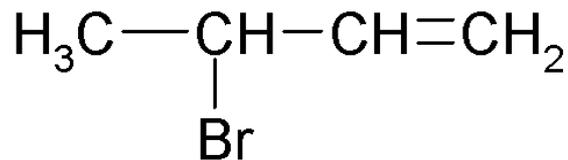
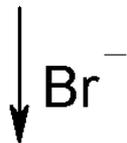
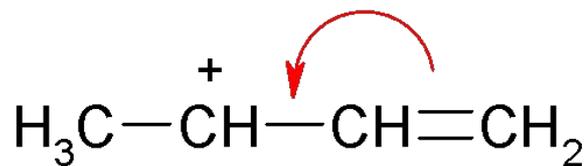
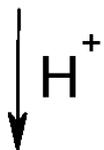
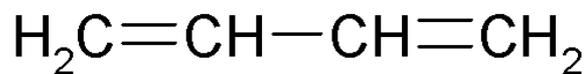
## 2.1. Реакции присоединения



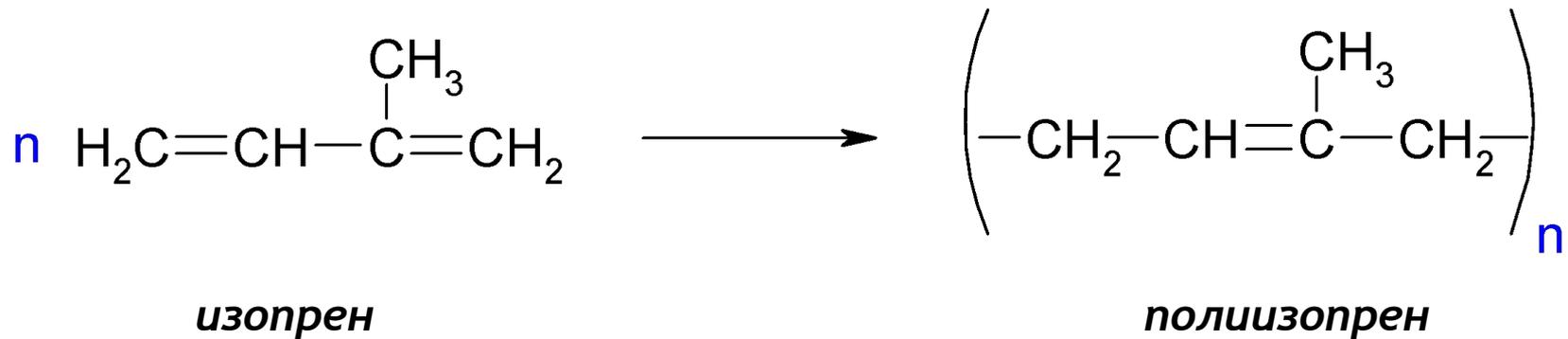
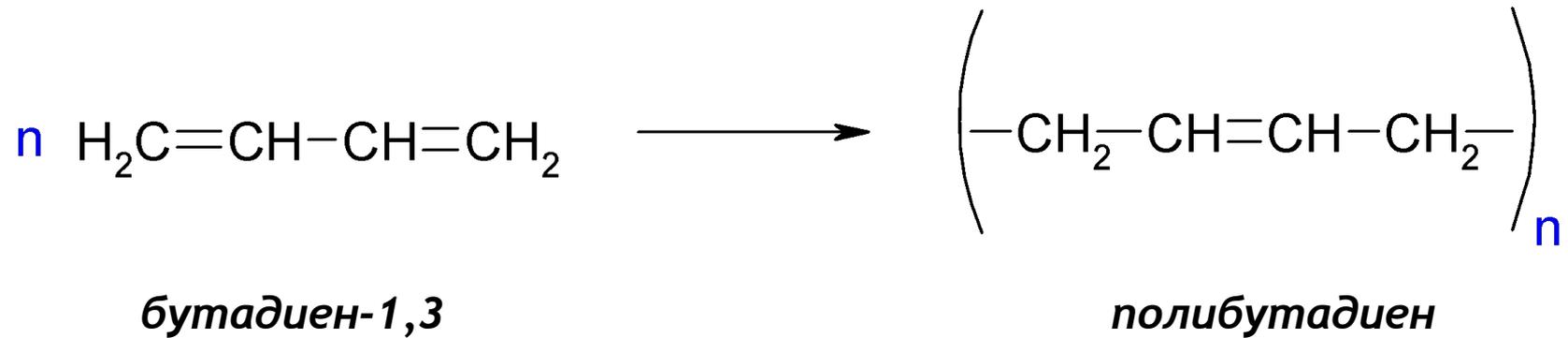
Относительное содержание 1,2- и 1,4- продуктов зависит от условий реакции - температуры, продолжительности, растворителя и т. д.

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

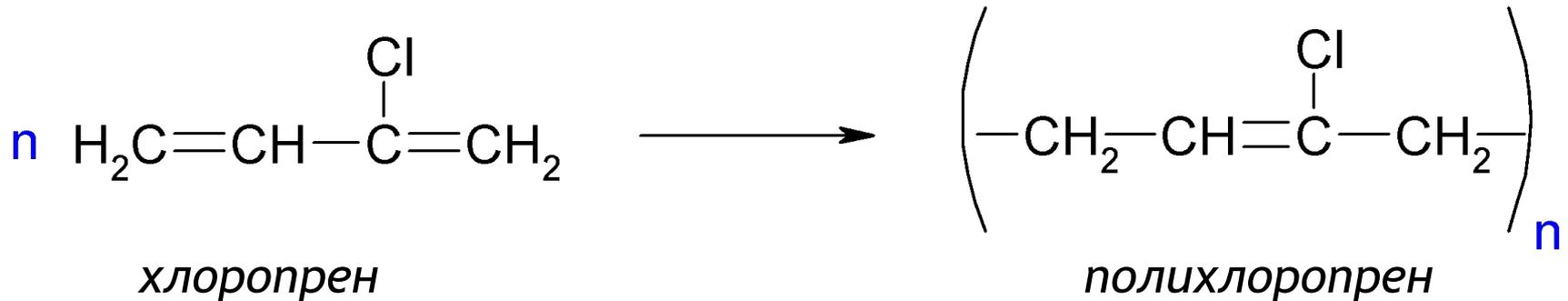
# Механизм реакций электрофильного присоединения



## 2.2. Полимеризация



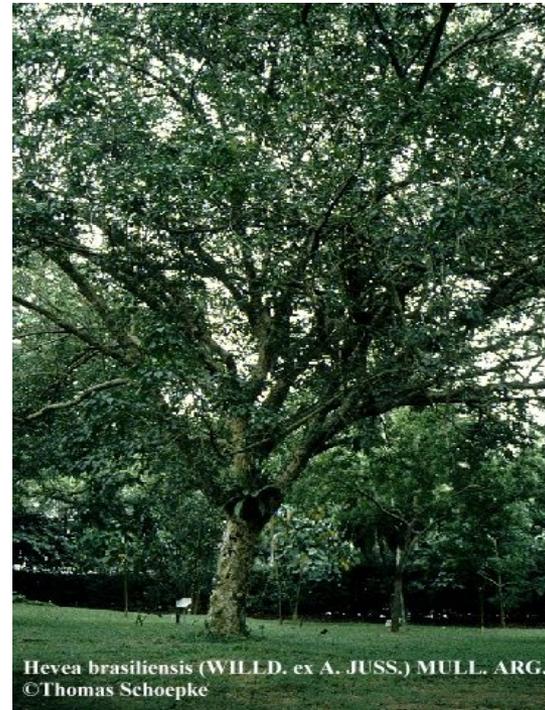
# Полимеризация **хлоропрена** - образование хлоропренового каучука (неопрен):



- 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*



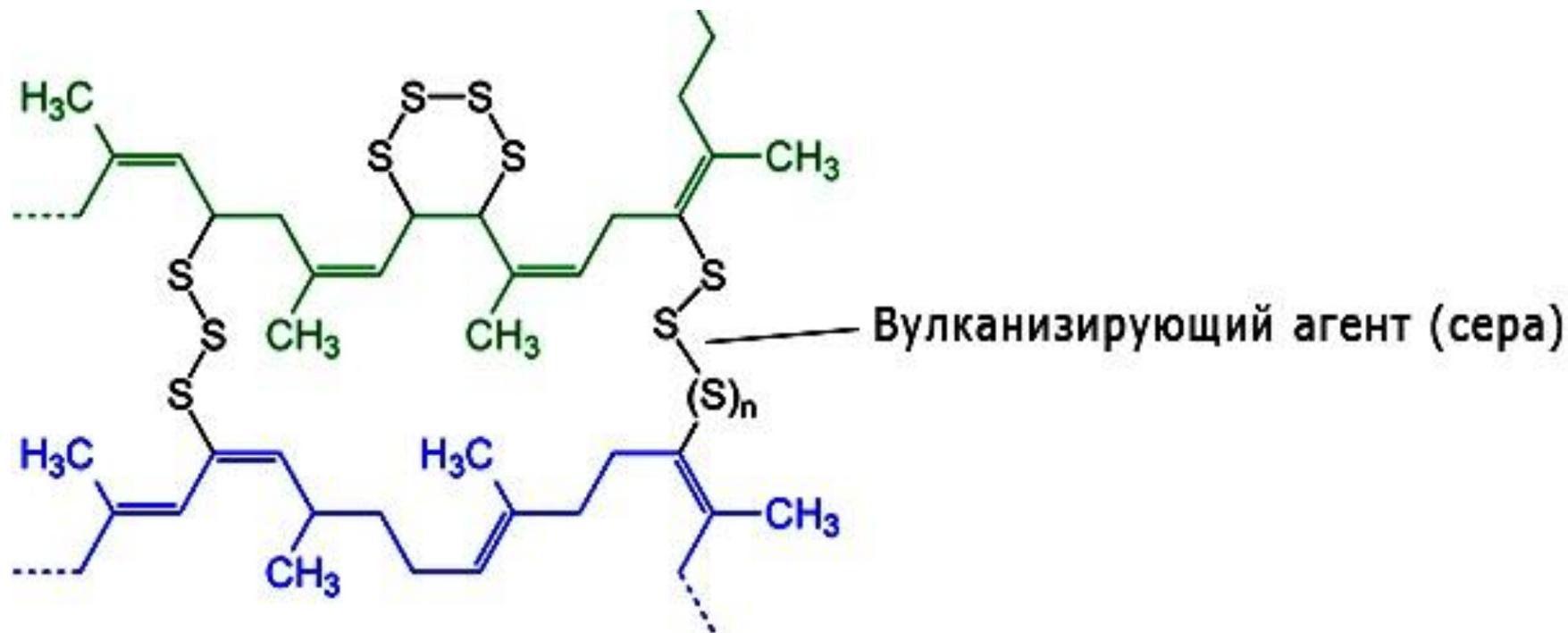
*Бутадиен-1,3* – газ с неприятным запахом.

*Изопрен* – жидкость с температурой кипения  $34^{\circ}\text{C}$ .

- 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.

## *Общая схема процесса вулканизации каучука*

В результате вулканизации, осуществляемой нагреванием каучука с серой, пероксидами, оксидами металлов, диаминами и др., образуются поперечные связи между полимерными цепями, например, дисульфидные:

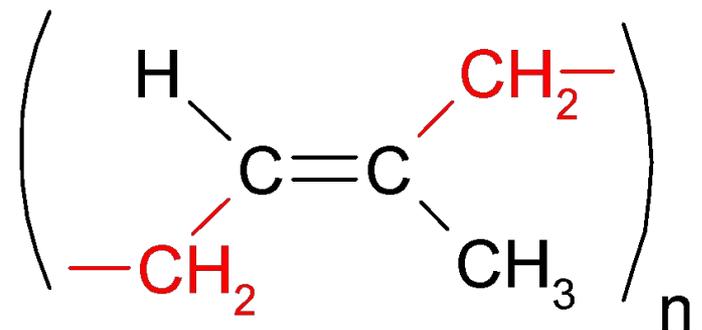
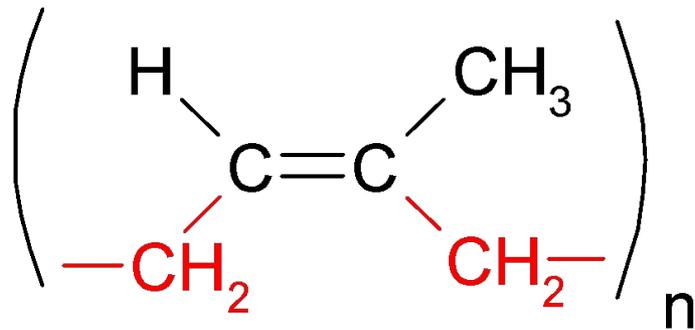


*транс* – полиизопрен (гуттаперча) выделен из коры и листьев некоторых растений, произрастающих на островах Юго-Восточной Азии, в Центральной и Южной Америке.

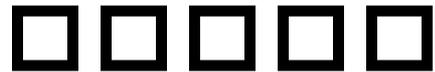
*цис* – полиизопрен (натуральный каучук) находится в виде коллоидной дисперсии в млечном соке (латексе) многих растений, главным образом тропических.

*каучук* является *цис*-полиизопреном,

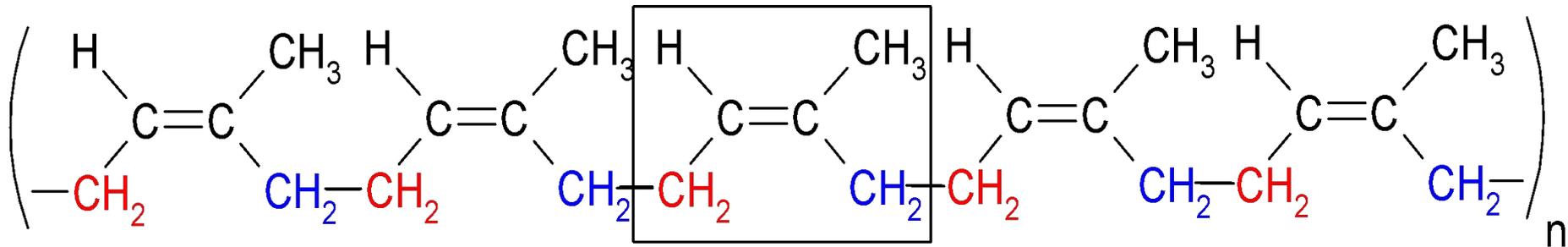
*гутта* – *транс*-полиизопреном:



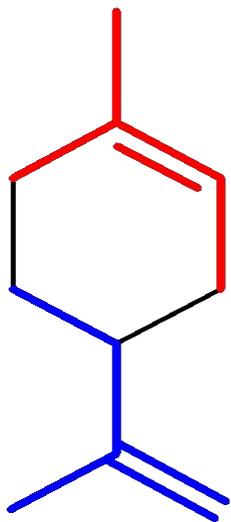
изопреновые остатки в каучуке и гутте связаны по принципу “голова к хвосту”



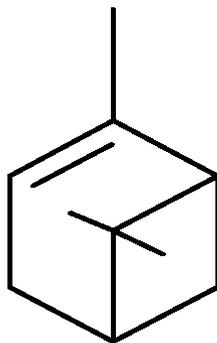
Это правило называется правилом Ружички или изопреновое правило



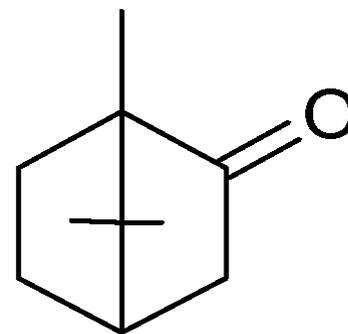
Формальными продуктами полимеризации изопрена являются **терпены** – углеводороды с общей формулой  $(C_5H_8)_n$  которые вместе с их производными (**терпеноидами**) широко распространены в природе



*лимонен*



*α-пинен*

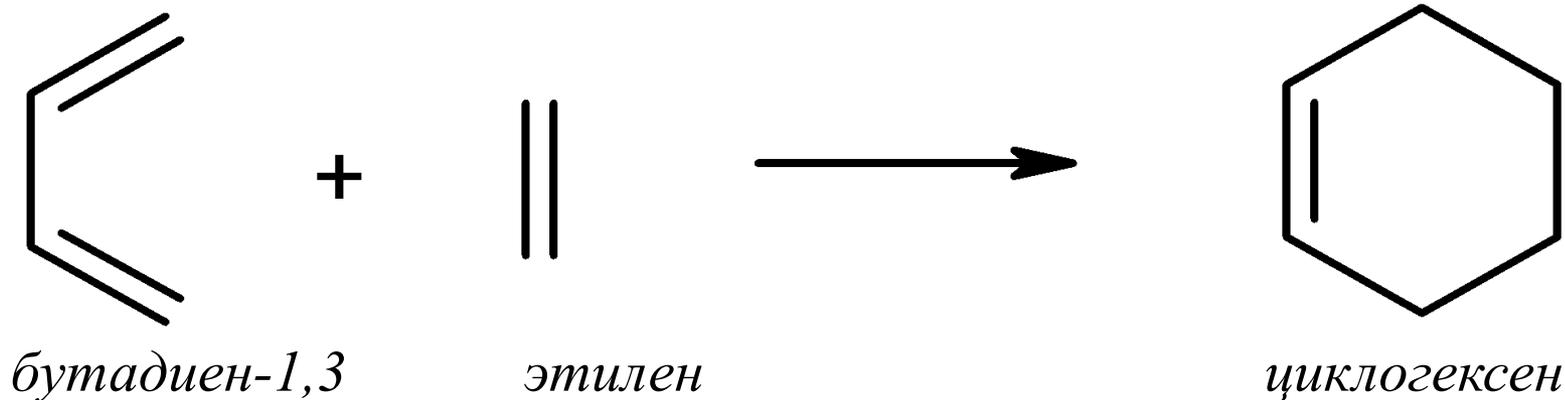


*камфора*

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

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

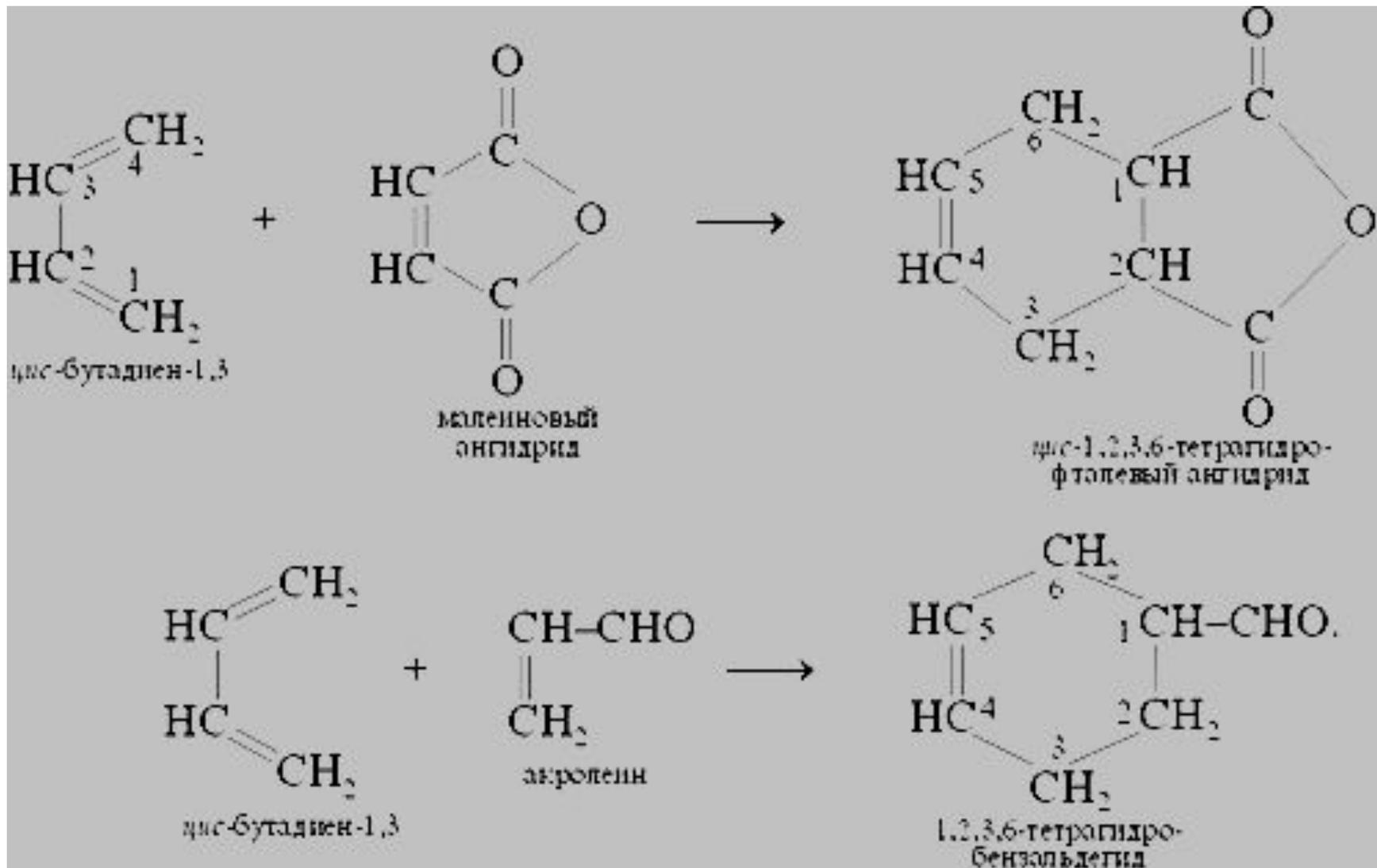
Данным методом синтезируются сложные циклические соединения



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:

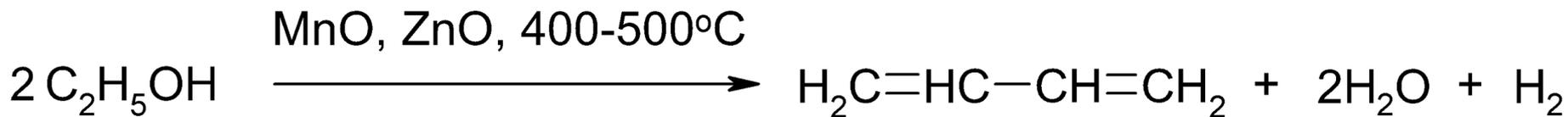


### 3. Способы получения алкадиенов

#### 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