

Тема 6: Алкадиены

1. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия
2. Химические свойства. Сопряженные диены (1,3-бутадиен и изопрен). Сопряжение двойных связей (π, π -сопряжение) и реакции электрофильного присоединения. 1,2- и 1,4-присоединение.
3. Способы получения и практическое использование
4. Каучук. Синтетические каучуки

1. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия

Диеновые углеводороды (диены, алкадиены, диолефины) – непредельные углеводороды, молекулы которых содержат две двойные связи.

Принципы построения названий алкадиенов аналогичны таковым для алкенов. Отличие состоит в добавлении суффикса –**ди**- (два) перед суффиксом –**ен**, означающим присутствие в молекуле двойной связи. Таким образом, суффикс –**диен** в названии вещества указывает на наличие в нем двух двойных связей.

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

Классификация диенов:

Свойства диеновых углеводородов определяется в первую очередь **взаимным** расположением двойных связей:

1. Кумулированные:

$CH_2=C=CH_2$ – пропандиен – двойные связи расположены рядом, соединения называются *аллены*;

2. Сопряжённые или конъюгированные:

$CH_2=CH-CH=CH_2$ – бутадиен-1,3 (дивинил) - две двойные связи разделены одной простой;

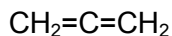
3. Изолированные или несопряжённые:

$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ – гептадиен-1,3 – две двойные связи разделены двумя и более простыми – несопряжённые диены.

Номенклатура

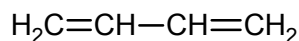
1. Тривиальная

Часто используют тривиальные названия:

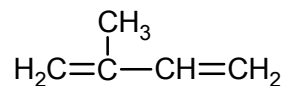


пропандиен-1,2

аллен



бутадиен-1,3
дивинил;



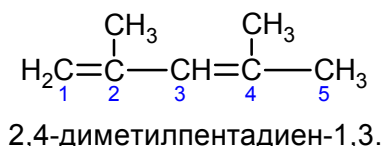
2-метилбутадиен-1,3
изопрен.

2. Международная

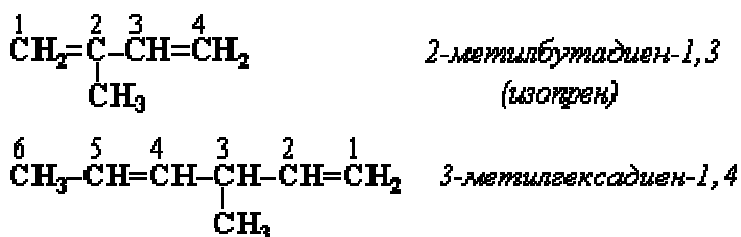
По правилам IUPAC главная цепь молекулы алкадиена должна включать обе двойные связи. Нумерация атомов углерода в цепи проводится так, чтобы двойные связи получили наименьшие номера. Названия алкадиенов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода), в которых последняя буква заменяется окончанием –диен.

Местоположение двойных связей указывается в конце названия, а заместителей – в начале названия.

Например:



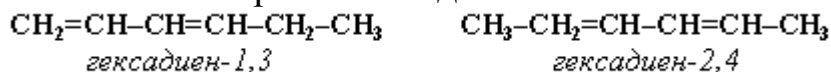
Название "дивинил" происходит от названия радикала $-\text{CH}=\text{CH}_2$ "винил".



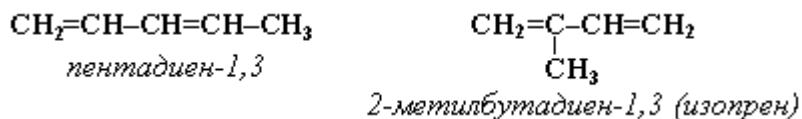
Изомерия

Структурная изомерия

1. Изомерия положения сопряженных двойных связей:

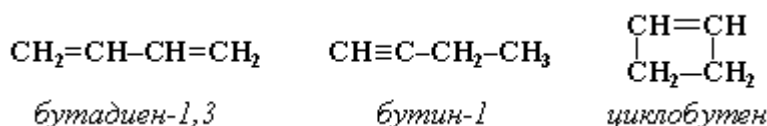


2. Изомерия углеродного скелета:



3. Межклассовая изомерия с алкинами и циклоалкенами.

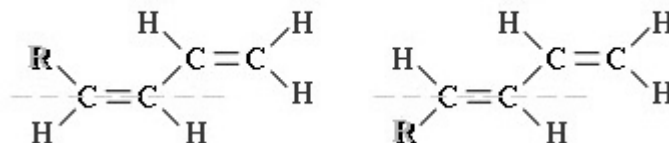
Например, формуле C_4H_6 соответствуют следующие соединения:



Пространственная изомерия

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

Пространственные изомеры диенов



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.

Физические свойства

Некоторые физические свойства диенов представлены в таблице. Общие закономерности, свойственные для гомологических рядов, прослеживаются и для диеновых углеводородов. Например, бутадиен-1,3 – газ, метилбутадиен-1,3 – жидкость.

Наибольшее практическое значение имеют *дивинил* или *бутадиен-1,3* (легко сжижающийся газ, $t_{\text{кип}} = -4,5^\circ\text{C}$) и *изопрен* или *2-метилбутадиен-1,3* (жидкость с $t_{\text{кип}} = 34^\circ\text{C}$).

Диен	Формула	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}
Аллен (пропадиен)	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	-135,2	-34,3	0,6699
Метиаллен (бутадиен-1,2)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	-136,2	+10,3	0,6940
Дивинил (бутадиен-1,3)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-108,9	-4,5	0,6270
Пипериллен (пентадиен-1,3)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-87,5	42	0,6760
Изопрен (2-метилбутадиен-1,3)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	-145,9	34,1	0,6810
Диизопропенил (2,3-диметилбутадиен-1,3)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	-76	69,6	0,7260
Дивинилметан (пентадиен-1,5)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	-148,3	25,9	0,6610

Электронное строение

Делокализованные π -связи. Сопряжение

Ковалентная связь считается *локализованной*, если ее электронная пара находится в поле двух ядер и связывает только два атома.

Делокализованная связь – связь, электронная пара которой рассредоточена между *несколькими* (более 2) ядрами атомов (подобие металлической связи).

Такая делокализация (рассредоточение) электронов характерна для сопряженных π -связей, т.е. кратных связей, чередующихся с одинарными.

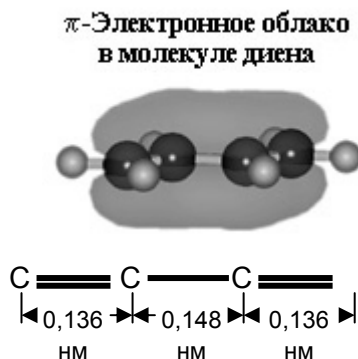
Рассредоточение электронов – энергетически выгодный процесс, т.к. приводит к снижению энергии молекулы. Необходимым условием делокализации π -электронов является перекрывание p -АО соседних sp^2 -или sp -атомов, лежащих в одной плоскости. С помощью атомно-орбитальной модели можно показать, как происходит делокализация π -связей в молекуле бутадиена:



Делокализация π -электронов приводит к тому, что в сопряженной системе связи становятся нецелочисленными (дробными), т.е. ни двойными или тройными, ни одинарными. Иначе говоря, связи имеют *нецелочисленный* порядок. Соответственно, длины делокализованных связей имеют промежуточные значения между длинами одинарных и кратных связей.

Таким образом, молекула представляет собой сопряжённую систему, нет “чистых” двойных и одинарных связей, а π -электронная плотность распределена по всей молекуле с образованием единой молекулярной орбитали. Это явление получило название **мезомерного эффекта** или **эффекта сопряжения**, этот эффект ведёт к понижению общей энергии системы и это вещество довольно устойчиво.

Образование единого π -электронного облака, охватывающего 4 атома углерода:

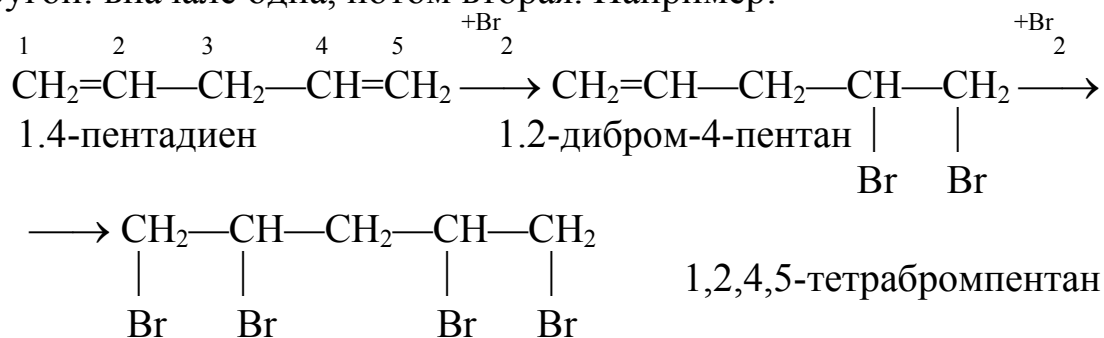


приводит к возможности присоединения реагента по концам этой системы, т.е. к атомам C_1 и C_4 . Поэтому дивинил и изопрен наряду с присоединением 1 моля реагента по одной из двойных связей (1,2- или 3,4-) вступают в реакции *1,4-присоединения*. Соотношение продуктов 1,2- и 1,4- присоединения зависит от условий реакции (с повышением температуры обычно увеличивается вероятность 1,4-присоединения).

Химические свойства

Химические свойства диенов с кумулированными и с изолированными двойными связями

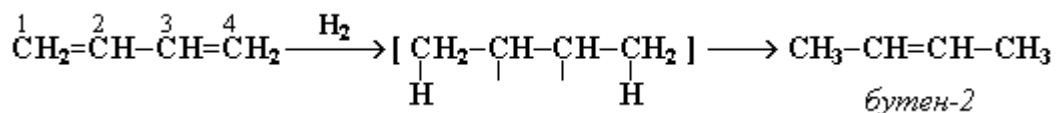
По свойствам эти углеводороды близки к этиленовым углеводородам и вступают в обычные реакции присоединения. Отличие их состоит в том, что каждой молекуле этих диенов может последовательно присоединиться две молекулы реагента (например, H_2 , Br_2 , HCl и т.п.). При этом обе двойные связи реагируют независимо одна от другой: вначале одна, потом вторая. Например:



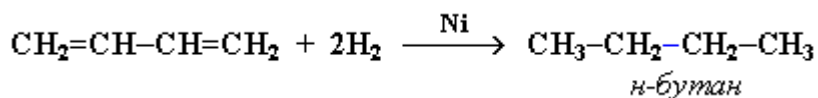
Химические свойства диенов с сопряженными двойными связями

1. Гидрирование

При гидрировании бутадиена-1,3 получается бутен-2, т.е. происходит **1,4-присоединение**. При этом двойные связи разрываются, к крайним атомам углерода C_1 и C_4 присоединяются атомы водорода, а свободные валентности образуют двойную связь между атомами C_2 и C_3 :

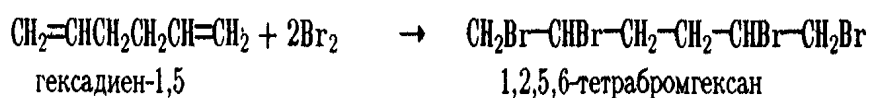


В присутствии катализатора Ni получается продукт полного гидрирования:



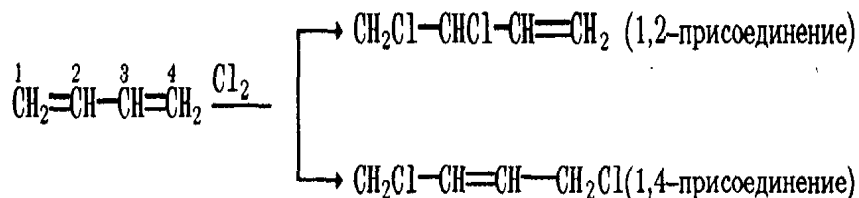
2. Галогенирование

• Диены, содержащие несопряжённые двойные связи ведут себя как обычные алкены. Присоединение идёт независимо к каждой из этих связей:



или присоединение идёт только по одной связи, а вторая не затрачивается 1,4-присоединение.

- Присоединение Br_2 , Cl_2 к соединениям с сопряженными связями идёт своеобразно: реагент присоединяется или по одной или по двум отдельным двойным связям (1,2-присоединение) или реагент присоединяется по противоположным концам молекулы (1,4 – присоединение):

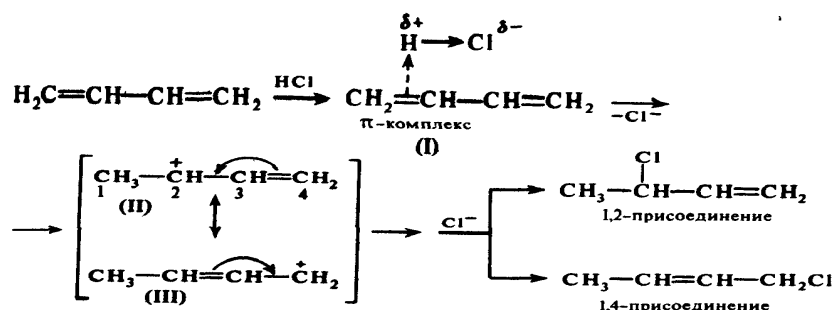


Выход того или иного продукта зависит от реагента и условий реакции. Например, присоединение бромоводорода в присутствии пероксидных соединений идёт в 1,4-положение, а в отсутствие – в 1,2-положение.

3. Гидрогалогенирование, гидратации

Присоединение галогенов, галогеноводородов, воды и других полярных реагентов происходит по электрофильному механизму (как в алкенах).

- При взаимодействии соединений с сопряженными связями с реагентом происходит перераспределение электронной плотности а молекуле (динамический эффект сопряжения):



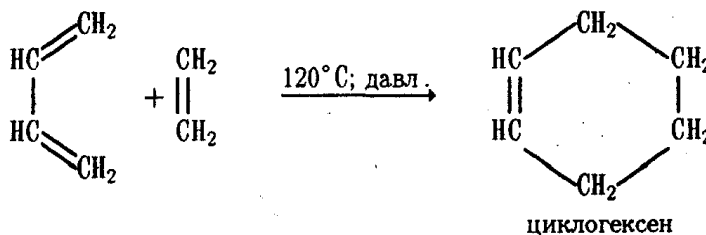
4. Диеновый синтез (реакция Дильса-Альдера) – конденсация сопряженных диенов с диенофилами (соединениями, содержащими, напр., связь C=C, активированную группами =CO, -COOH, -CN и др.). Продукты диенового синтеза – циклические соединения; напр., из бутадиена и малеинового ангидрида образуется тетрагидрофталевый ангидрид.

Используется для синтеза полициклических соединений. Открыт О. Дильсом и К. Альдером в 1928 г.

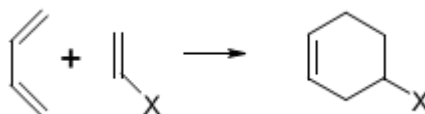
В реакцию вступают циклические и ациклические 1,3-диены или соединения с фрагментами -C=C-C=O , -C=C-CN , $\text{-C=C-C}\equiv\text{C-}$.

В органическом синтезе широко применяется реакция присоединения к сопряженным диенам соединений, содержащих кратные

связи (так называемых диенофилов). Реакция идет как 1,4-присоединение и приводит к образованию циклических продуктов:



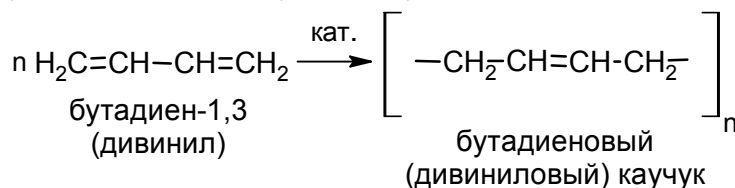
Сам этилен является слабым диенофилом, поэтому реакция с его участием происходит в жестких условиях. Введение электроноакцепторных заместителей в диенофил приводит к существенному увеличению скорости реакции:



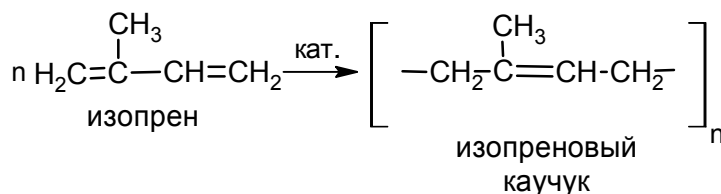
Механизм: образование 2 новых связей происходит синхронно. На данный момент не доказано однозначно, что в переходном состоянии обе молекулы находятся в одной плоскости.

5. Полимеризация сопряженных диенов

Практически важной является полимеризация сопряженных диенов, которая также протекает в основном по типу 1,4-присоединения. Полимеризацией бутадиена-1,3 получают бутадиеновый (дивиниловый) каучук:

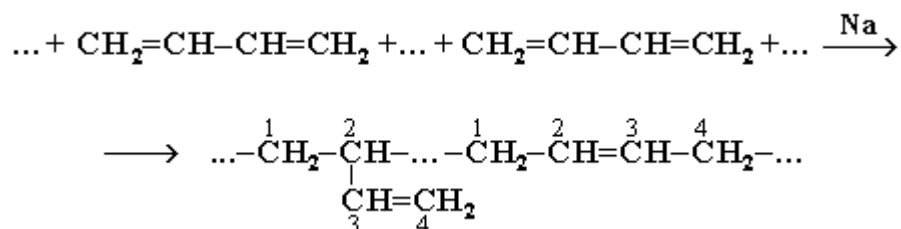


Аналогичная реакция с 2-метилбутадиеном (изопреном) дает синтетический изопреновый каучук, который по строению и свойствам близок к натуральному:

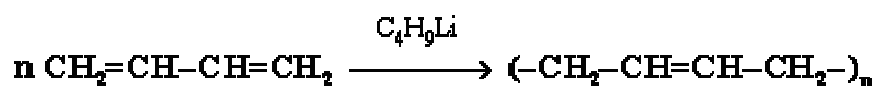


Таким образом, основной областью применения сопряженных диенов является синтез каучуков.

Первый синтетический каучук, полученный по методу **С.В. Лебедева** при полимеризации дивинила под действием металлического натрия, представлял собой полимер нерегулярного строения со смешанным типом звеньев 1,2- и 1,4-присоединения:

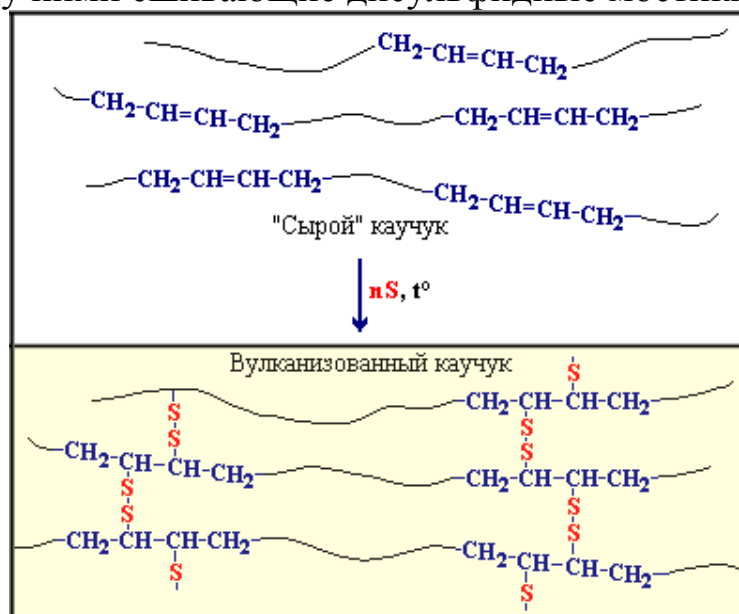


В присутствии органических пероксидов (радикальная полимеризация) также образуется полимер нерегулярного строения со звеньями 1,2- и 1,4- присоединения. Каучуки нерегулярного строения характеризуются невысоким качеством при эксплуатации. Избирательное 1,4-присоединение происходит при использовании металлоорганических катализаторов (например, бутиллития $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$, который не только инициирует полимеризацию, но и определенным образом координирует в пространстве присоединяющиеся молекулы диена):



Таким способом получен стереорегулярный 1,4-цис-полиизопрен – синтетический аналог натурального каучука. Данный процесс идет как ионная полимеризация.

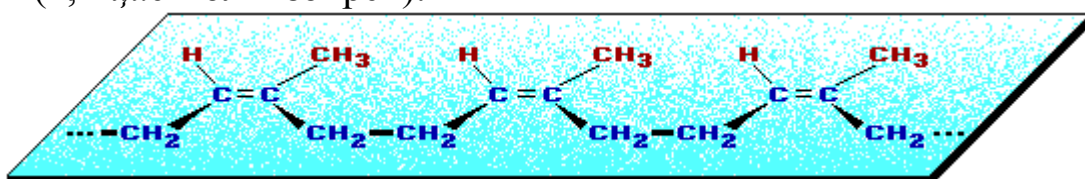
Для практического использования каучуки превращают в резину. Резина – это вулканизированный каучук с наполнителем (сажа). Суть процесса вулканизации заключается в том, что нагревание смеси каучука и серы приводит к образованию трехмерной сетчатой структуры из линейных макромолекул каучука, придавая ему повышенную прочность. Атомы серы присоединяются по двойным связям макромолекул и образуют между ними сшивающие дисульфидные мостики.



Сетчатый полимер более прочен и проявляет повышенную упругость – высокоэластичность (способность к высоким обратимым деформациям).

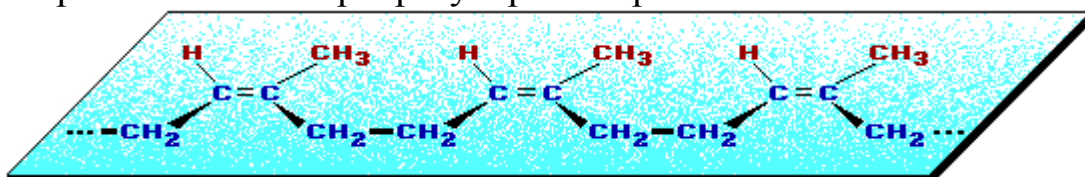
В зависимости от количества сшивающего агента (серы) можно получать сетки с различной частотой сшивки. Предельно сшитый натуральный каучук – эбонит – не обладает эластичностью и представляет собой твердый материал.

Пространственное строение макромолекул, образованных диеновыми мономерами. В структурном звене таких макромолекул имеется двойная связь (например, в 1,4-полибутадиене или 1,4-полиизопрене). В этом случае возможны *цис*- и *транс*- изомерные формы: Примером стереорегулярного полимера этого типа является натуральный каучук (1,4-*цис*-полиизопрен):



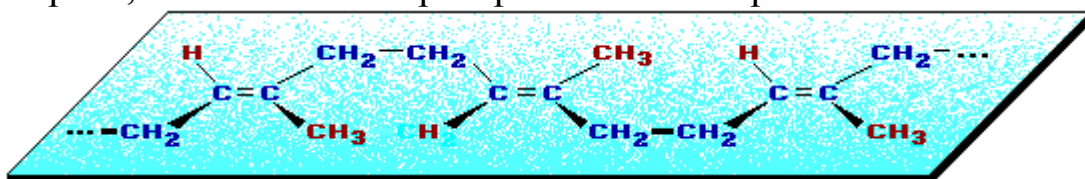
Натуральный каучук – природный высокомолекулярный непереломный углеводород состава $(C_5H_8)_n$, где $n = 1000 - 3000$.

Установлено, что этот полимер состоит из повторяющихся звеньев 1,4-*цис*-изопрена и имеет стереорегулярное строение.



1,4-*цис*-полиизопрен

Другой природный полимер – гуттаперча – также состоит из звеньев 1,4-изопрена, но имеет иное пространственное строение:



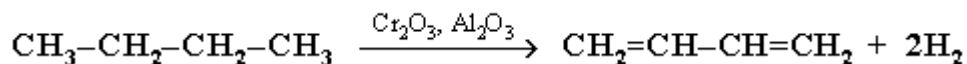
1,4-*транс*-полиизопрен

Полиизопреновые структуры с невысокой степенью полимеризации содержатся в смоле хвойных деревьев, в эфирных маслах растений (герани, розы, лаванды, лимона и др.), входят в состав некоторых липидов.

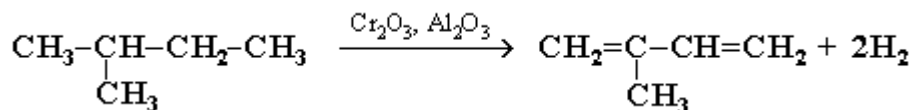
3. Получение алкадиенов

Общие способы получения диенов аналогичны способам получения алкенов.

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

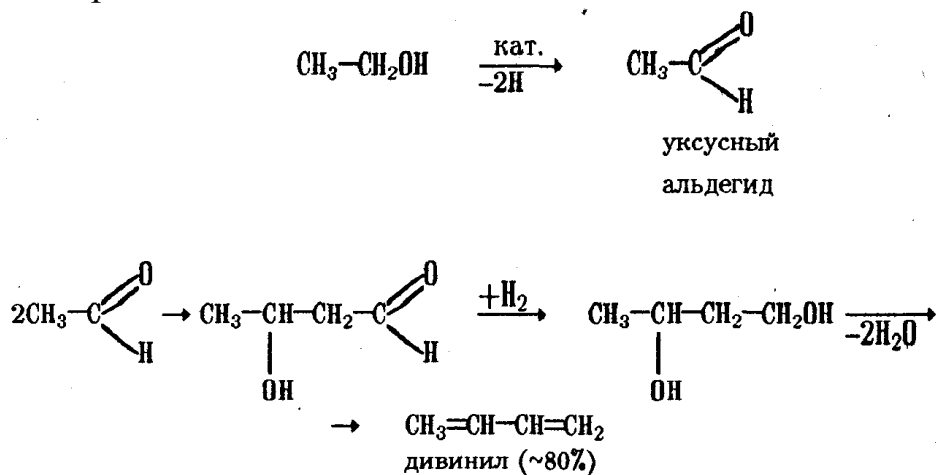


Каталитическим дегидрированием изопентана (2-метилбутана) получают изопрен:

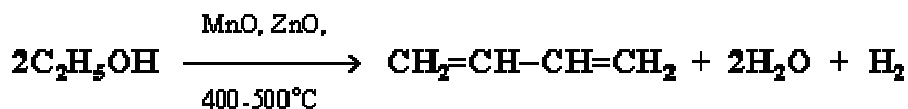


2. Синтез дивинила по Лебедеву:

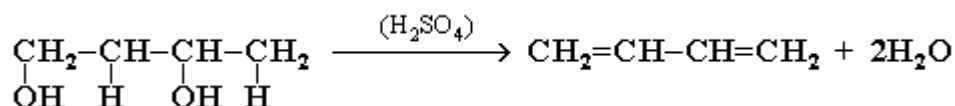
Бутадиен-1,3 можно получить по методу Лебедева (1932) из этилового спирта с использованием катализаторов ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$) при температуре 450°C с отщеплением H_2 и H_2O . В ходе реакции уксусный альдегид подвергается альдольной конденсации:



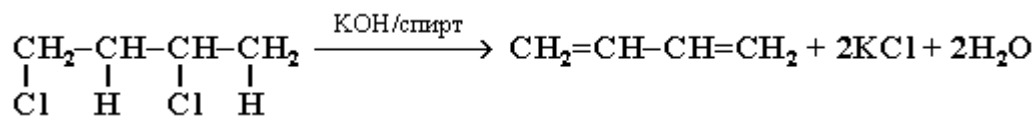
Итоговое уравнение:



3. Дегидратация гликолей (двухатомных спиртов, или алкандиолов):



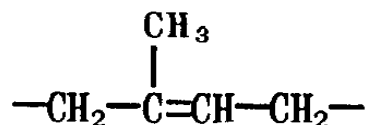
4. Действие спиртового раствора щелочи на дигалогеналканы:



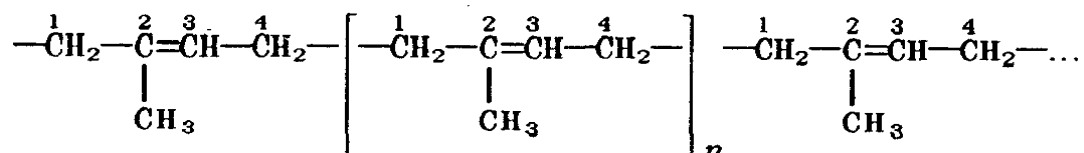
4. Каучуки. Синтетические каучуки

Дивинил и изопрен вступают в полимеризацию и сополимеризацию (т.е. совместную полимеризацию) с другими непредельными соединениями, образуя каучуки. Каучуки – это эластичные высокомолекулярные материалы (эластомеры), из которых методом вулканизации (нагреванием с серой) получают резину.

Природные или натуральные – непредельный полимер получают из сока гевеи бразильской, он содержится также в растениях (кок-сагыз, тау-сагыз, гваюла). Было установлено, что каучук является полимером изопрена:



Соединяясь между собой в 1,4-положение, такие группы образуют макромолекулу каучука, имеющего цис-строение, где $n = 1500 \dots 2200$:



Натуральный каучук состоит из смеси молекул полиизопрена различной длины. На основе рентгеноструктурного анализа было установлено, что натуральный каучук имеет структурное звено – **цис-форма**. В природе встречается полиизопрен, структурным звеном является **транс-форма**, он называется гуттаперчей и имеет худшие механические свойства, он практически не эластичен.

Ценные **свойства** каучука:

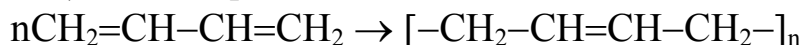
- устойчивость к износу;
- эластичность;
- водонепроницаемость;
- газонепроницаемость;
- изоляционные свойства;
- хорошая растворимость в органических растворителях.

Если к каучуку добавить много серы (атомы серы как бы сшивают отдельные цепи) и образуется **эбонит** – твёрдый неэластичный материал, если серы мало, то образуется **резина** (вулканизация каучука).

Синтетические каучуки – аналоги натурального каучука, их получают из мономеров путём цепной полимеризации (один вид мономера) или сополимеризации (два вида мономеров). В 1932 г. был получен первый синтетический каучук на основе бутадиена-1,3.

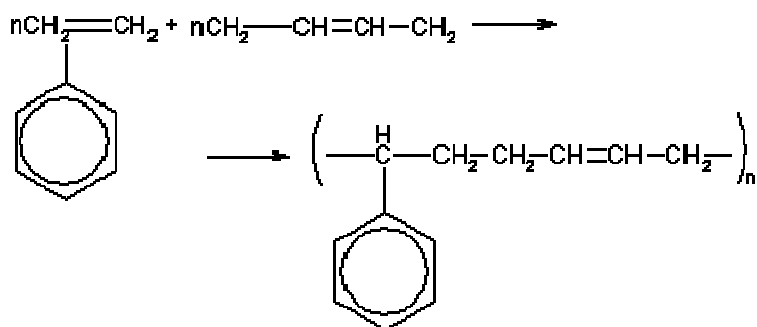
Основные типы синтетических каучуков:

- наиболее распространены **бутадиеновые** каучуки, их получают полимеризацией бутадиена-1,3 (дивинила) на катализаторах Циглера-Ната - $[(Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4)]$:

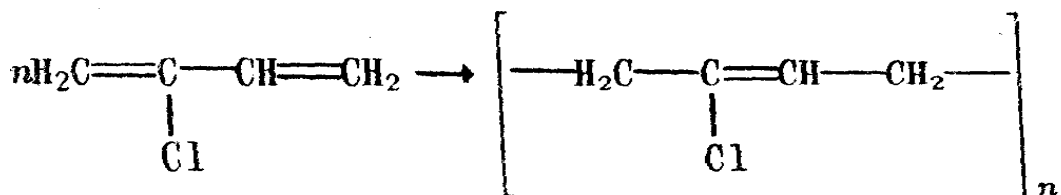


Эти каучуки относятся к каучукам общего назначения. Они обладают высокой морозо-и износо-устойчивостью:

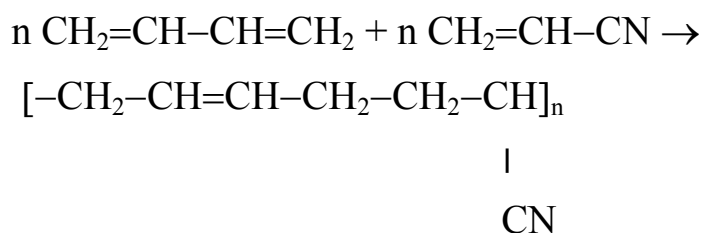
- **бутадиен-стирольный** каучук образуется в результате сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола. Его используют для изготовления шин, содержит до 25% стирола:



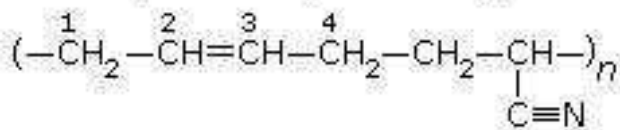
- **хлоропреновый** каучук получают полимеризацией хлоропрена:



- **бутадиен-нитрильный** каучук получают при совместной полимеризации бутадиена-1,3 и акронитрила:



Каучук специального назначения, отличается высокой масло- и бензостойкостью, устойчив к нагреванию и износу, в виде латекса применяется при производстве бумаги.

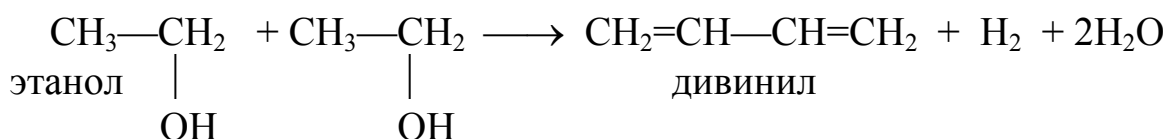


бутадиен-нитрильный каучук

Отдельные представители

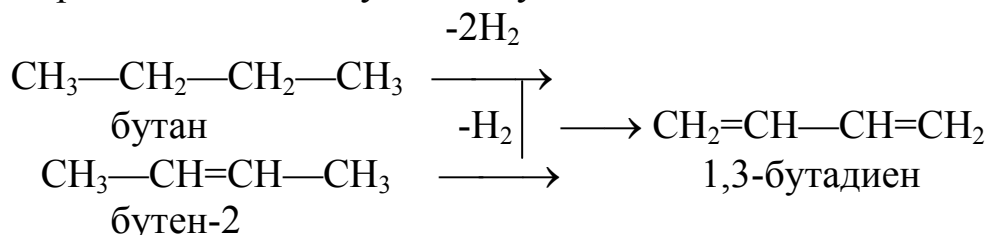
1,3-бутадиен (дивинил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

В обычных условиях это газ, легко конденсирующийся в жидкость, кипящую при $-4,5^\circ\text{C}$. Имеет большое хозяйственное значение, так как является исходным веществом для получения синтетического каучука. В России 1,3-бутадиен получают в огромных количествах по методу С.В. Лебедева (1874-1934) исходя из этилового спирта $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$. При пропускании последнего над специальным катализатором при нагревании ($400-500^\circ\text{C}$) происходят сложные процессы дегидратации и дегидрирования, которые можно представить следующей суммарной схемой:

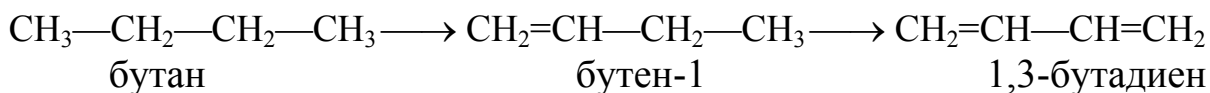


Очень важным в экономическом отношении явилось разрешение проблемы получения исходного в этом процессе вещества – этанола – из не пищевого сырья.

1,3-бутадиен может быть получен также из бутан-бутиленовой фракции газов крекинга путем каталитического дегидрирования содержащихся в ней бутана и бутиленов:



Этот процесс имеет важное значение для использования газов крекинга. Кроме того, ценным сырьем для получения 1,3-бутадиена является попутный нефтяной газ, также содержащий значительное количество бутана. Последний подвергают дегидрированию при $590-600^\circ\text{C}$, пропуская через слой катализатора ($\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$); при этом образуется бутилен. Его очищают и также подвергают дегидрированию, пропуская в смеси с водяным паром при $625-675^\circ\text{C}$ над оксидами магния, цинка и другими - получается бутадиен:

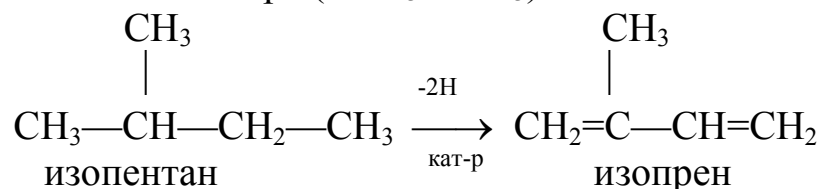


Получение 1,3-бутадиена из бутана может проводиться в одну стадию, но с меньшим выходом.

2-Метил-1,3-бутадиен (изопрен). Этот углеводород является гомологом 1,3-бутадиена и имеет строение ${}^1\text{CH}_2={}_2\text{C}-{}_3\text{CH}={}_4\text{CH}_2$



Изопрен – бесцветная жидкость, температура кипения которой +34 °С. Его полимером является натуральный каучук. Сухой перегонкой каучука изопрен был получен впервые в чистом виде. Разработаны различные методы синтетического получения изопрена. Наиболее экономически выгодна реакция дегидрирования изопентана (2-метилбутана), которую ведут при 600 °С под небольшим давлением в присутствии катализатора (Cr₂O₃-Al₂O₃) по схеме:



Сам изопентан может быть получен из некоторых бензиновых фракций при перегонке нефти.

Путем полимеризации из изопрена получается продукт, весьма близкий к натуральному каучуку. Реакция протекает подобно полимеризации 1,3-бутадиена.