# АЛКАДИЕНЫ (ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

Диеновые углеводороды или алкадиены – это непредельные углеводороды, содержащие две двойные углерод - углеродные связи. Общая формула алкадиенов CnH2n-2.  
В зависимости от взаимного расположения двойных связей диены подразделяются на три типа:

1)     углеводороды с *кумулированными* двойными связями, т.е. примыкающими к одному атому углерода. Например, пропадиен или аллен CH2=C=CH2;

2)     углеводороды с *изолированными* двойными связями, т.е разделенными двумя и более простыми связями. Например, пентадиен -1,4 CH2=CH–CH2–CH=CH2;

3)     углеводороды с *сопряженными* двойными связями, т.е. разделенными одной простой связью. Например, бутадиен -1,3 или дивинил CH2=CH–CH=CH2, 2-метилбутадиен -1,3 или изопрен

|  |
| --- |
| CH2=С–CH=CH2.           I          CH3 |

Наибольший интерес представляют углеводороды с сопряженными двойными связями.

### Физические свойства

Бутадиен -1,3 – легко сжижающийся газ с неприятным запахом, tпл.= -108,9C, tкип.= -4,5C; растворяется в эфире, бензоле, не растворяется в воде.  
2- Метилбутадиен -1,3 – летучая жидкость, tпл.= -146C, tкип.= 34,1C; растворяется в большинстве углеводородных растворителях, эфире, спирте, не растворяется в воде.

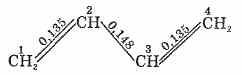
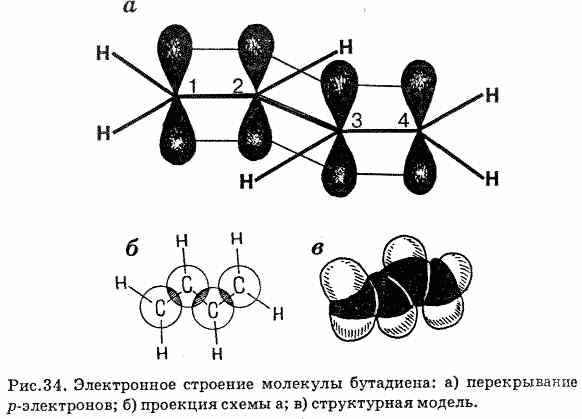
### Химические свойства

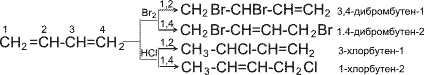
Атомы углерода в молекуле бутадиена-1,3 находятся в sp2 - гибридном состоянии, что означает расположение этих атомов в одной плоскости и наличие у каждого из них одной p- орбитали, занятой одним электроном и расположенной перпендикулярно к упомянутой плоскости.

|  |  |
| --- | --- |
| img002  a) | img004  b) |
| Схематическое изображение строения молекул дидивинила (а) и вид модели сверху (b). Перекрывание электронных облаков между С1–С2 и С3–С4 больше, чем между С2–С3. | |

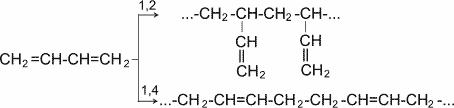
p- Орбитали всех атомов углерода перекрываются друг с другом, т.е. не только между первым и вторым, третьим и четвертым атомами, но и также между вторым и третьим. Отсюда видно, что связь между вторым и третьим атомами углерода не является простой - связью, а обладает некоторой плотностью - электронов, т.е. слабым характером двойной связи. Это означает, что - электроны не принадлежат строго определенным парам атомов углерода. В молекуле отсутствуют в классическом понимании одинарные и двойные связи, а наблюдается делокализация - электронов, т.е. равномерное распределение - электронной плотности по всей молекуле с образованием единого - электронного облака.  
Взаимодействие двух или нескольких соседних - связей с образованием единого - электронного облака, в результате чего происходит передача взаимовлияния атомов в этой системе, называется *эффектом сопряжения*.

Сопряжение — образование единого электронного облака в результате взаимодействия негибридизованных р-орбиталей в молекуле с чередующимися двойными и одинарными связями.  
Рассмотрим строение бутадиена. Экспериментально установлено расположение всех атомов углерода в одной плоскости, определены межатомные расстояния. Оказалось, что длина связи между углеродными атомами (в нм) такова:

  
Крайние связи (C1—С2 и С3—С4) имеют несколько большую длину, чем двойная связь в этилене (0,132 нм), центральная связь С2—С3 короче простой связи О—С (0,154 нм). Чтобы объяснить это, обратимся к электронному строению бутадиена.  
У каждого атома углерода имеются три гибридные sp2-орбитали, которые при перекрывании образуют σ-связи. Негибридизированные р-электронные орбитали (их четыре), образующие σ -связи, перекрываются не только между первым и вторым, третьим и четвертымπ атомами углерода, но также между вторым и третьим. Хотя 2,3-перекрывание меньше 1,2- и 3,4-перекрывания (рис. 34), все же оно вызывает уменьшение длины центральной связи С2—С3.  
При перекрывании р-орбиталей в бутадиене получаются π-электронное облако. Сопряжение связей часто изображают пунктиром:  
  
Основная особенность сопряженной системы заключается в том, что она реагирует как единое целое.  
Таким образом, молекула бутадиена -1,3 характеризуется системой сопряженных двойных связей.  
Такая особенность в строении диеновых углеводородов делает их способными присоединять различные реагенты не только к соседним углеродным атомам (1,2- присоединение), но и к двум концам сопряженной системы (1,4- присоединение) с образованием двойной связи между вторым и третьим углеродными атомами. Отметим, что очень часто продукт 1,4- присоединения является основным.  
Рассмотрим реакции галогенирования и гидрогалогенирования сопряженных диенов.



Как видно, реакции бромирования и гидрохлорирования приводят к продуктам 1,2- и 1,4- присоединения, причем количество последних зависит, в частности, от природы реагента и условий проведения реакции.  
Важной особенностью сопряженных диеновых углеводородов является, кроме того, их способность вступать в реакцию полимеризации. Полимеризация, как и у олефинов, осуществляется под влиянием катализаторов или инициаторов.  
Она может протекать по схемам 1,2- и 1,4- присоединения.



## 7-

Если присоединение НВr идет при –80 °С, то образуется 80 % продукта присоединения в положении 1,2 и 20 % — в положение 1,4; если же реакцию проводить при 40 °С, то соотношение продуктов будет обратным.

## Полимеризация диеновых соединений

В упрощенном виде реакцию полимеризации бутадиена -1,3 по схеме 1,4 присоединения можно представить следующим образом:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| img008 | –––– | img009 . |

В полимеризации участвуют обе двойные связи диена. В процессе реакции они разрываются, пары электронов, образующие - связи разобщаются, после чего каждый неспаренный электрон участвует в образовании новых связей: электроны второго и третьего углеродных атомов в результате обобщения дают двойную связь, а электроны крайних в цепи углеродных атомов при обобщении с электронами соответствующих атомов другой молекулы мономера связывают мономеры в полимерную цепочку.

Элементная ячейка полибутадиена представляется следующим образом :

img011 .

Как видно, образующийся полимер характеризуется *транс*- конфигурацией элементной ячейки полимера. Однако наиболее ценные в практическом отношении продукты получаются при стереорегулярной (иными словами, пространственно упорядоченной) полимеризации диеновых углеводородов по схеме 1,4- присоединения с образованием *цис*- конфигурации полимерной цепи. Например, *цис-* полибутадиен

img013 .

## Натуральный и синтетический каучуки

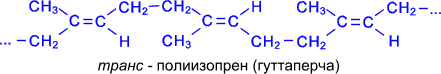
Натуральный каучук получают из млечного сока (латекса) каучуконосного дерева гевеи, растущего в тропических лесах Бразилии.

При нагревании без доступа воздуха каучук распадается с образованием диенового углеводорода – 2- метилбутадиена-1,3 или изопрена. Каучук – это стереорегулярный полимер, в котором молекулы изопрена соединены друг с другом по схеме 1,4- присоединения с *цис*- конфигурацией полимерной цепи :

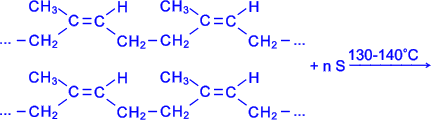


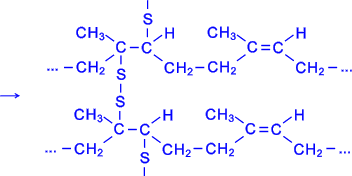
Молекулярная масса натурального каучука колеблется в пределах от 7**.**104 до 2,5**.**106.

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



Натуральный каучук обладает уникальным комплексом свойств: высокой текучестью, устойчивостью к износу, клейкостью, водо- и газонепроницаемостью. Для придания каучуку необходимых физико-механических свойств: прочности, эластичности, стойкости к действию растворителей и агрессивных химических сред – каучук подвергают вулканизации нагреванием до 130-140С с серой. В упрощенном виде процесс вулканизации каучука можно представить следующим образом :

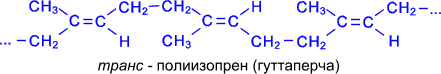


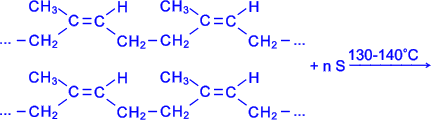


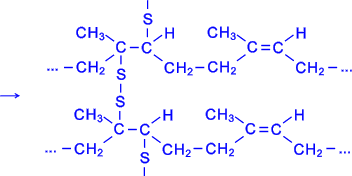
Атомы серы присоединяются по месту разрыва некоторых двойных связей и линейные молекулы каучука "сшиваются" в более крупные трехмерные молекулы – получается резина, которая по прочности значительно превосходит невулканизированный каучук. Наполненные активной сажей каучуки в виде резин используют для изготовления автомобильных шин и других резиновых изделий.

В 1932 году С.В.Лебедев разработал способ синтеза синтетического каучука на основе бутадиена, получаемого из спирта. И лишь в пятидесятые годы отечественные ученые осуществили каталитическую стереополимеризацию диеновых углеводородов и получили стереорегулярный каучук, близкий по свойствам к натуральному каучуку. В настоящее время в промышленности выпускают каучук,

в котором содержание звеньев изопрена, соединенных в положении 1,4, достигает 99%, тогда как в натуральном каучуке они составляют 98%. Кроме того, в промышленности получают синтетические каучуки на основе других мономеров – например, изобутилена, хлоропрена, и натуральный каучук утратил свое монопольное положение.







#### Получение

Углеводороды с сопряженными двойными связями получают:

1)     дегидрированием алканов, содержащихся в природном газе и газах нефтепереработки, при пропускании их над нагретым катализатором

CH3–CH2–CH2–CH3  ––600С;Cr2O3,Al2O3  CH2=CH–CH=CH2 + 2H2

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| CH3– | CH–CH2–CH3  ––600С;Cr2O3,Al2O3  CH2=  I CH3 | C–CH=CH2 + 2H2  I CH3 |

2)     дегидрированием и дегидратацией этилового спирта при пропускании паров спирта над нагретыми катализаторами (метод акад. С.В.Лебедева)

2CH3CH2OH  ––450С;ZnO,Al2O3  CH2=CH–CH=CH2 + 2H2O + H2

Д/З. Выучите тему по конспекту и по учебнику.

Запишите структурные формулы алкадиенов

а) бутадиен-1,3

б) 2-метилбутадиен-1,3

в) 2-хлорбутадиен-1,3.

1. Дано вещество: CH2=CH─CH2─CH2─CH3 Напишите формулы двух его изомеров, назовите.

2. С какими из перечисленных веществ взаимодействует бутен – 1: Cl2, HBr, H2O, HNO3, бутен – 1, пентан? Запишите возможные уравнения реакций, назовите получившиеся вещества.

3. Дано вещество: CH3─C=CH─CH3. Запишите формулы двух его гомологов, назовите. 

ا

CH3

4. Запишите уравнения:

а) гидрирование пропена; б) горение пентана; в) гидратация пропена;

г) присоединение HCl к гексену – 1. Назовите получившиеся вещества.