

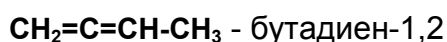
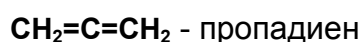
6. АЛКАДИЕНЫ (ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

Это непредельные углеводороды, в молекулах которых присутствуют две двойные связи. Общая формула алкадиенов - C_nH_{2n-2} , где $n \geq 4$.

6.1. Гомологический ряд алканов. Изомерия.

Диены могут быть:

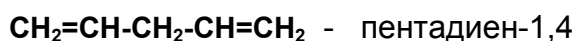
а) **кумулированными** – обе двойные связи принадлежат одному атому углерода



б) **сопряженными** (конъюгированными) - разделены одной простой связью



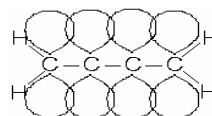
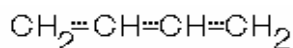
в) **изолированными** - разделены двумя и более простыми связями



Наибольшее практическое значение имеют диены с сопряженными связями.

6.2. Строение молекулы сопряженных диенов

Определение длин связей показало, что простые связи в молекулах конъюгированных диенов короче, чем в алканах (у бутадиена-1,3 - 0.146 нм, а у этана - 0.154 нм. Двойные же связи, напротив, длиннее (у бутадиена-1,3 - 0.134 нм, у этилена - 0.132 нм). Объясняется это тем, что в молекуле сопряженных диенов происходит процесс **сопряжения**, ведущий к выравниванию связей вследствие взаимодействия орбиталей p-электронов двух π -связей с образованием общей электронной орбитали, как изображено на рисунке. В сопряженной системе электроны уже не принадлежат определенным связям, они **делокализованы** по всем атомам молекулы. Сопряжение придает молекуле большую устойчивость. В диенах с кумулированными или изолированными связями эффекта сопряжения нет.



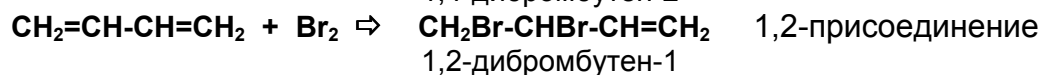
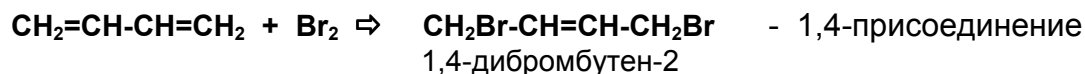
Для алкадиенов характерны те же виды изомерии, что и для алкенов: изомерия углеродного скелета, изомерия положения двойной связи и цис-транс-изомерия. При названии диенов главную цепь выбирают так, чтобы она содержала обе двойные связи и номеруют с того конца, с которого ближе к двойным связям.

6.3. Физические и химические свойства диенов

Характерной особенностью диенов, как и других соединений с кратными связями, являются реакции присоединения. Однако, в отличие от алкенов, присоединение к диенам идет ступенчато. У кумулированных и изолированных диенов вначале взаимодействует одна связь, затем вторая. Особенностью сопряженных диенов является то, что двойные связи в их молекулах функционируют как единое целое и присоединение идет преимущественно по крайним положениям сопряженной системы (1,4-присоединение) с образованием новой двойной связи в центре системы. Параллельно, однако, идет второстепенная реакция - присоединение по одной из

двойных связей (1,2-присоединение). Диены имеют типичные свойства ненасыщенных соединений - обесцвечивают бромную воду и раствор перманганата калия.

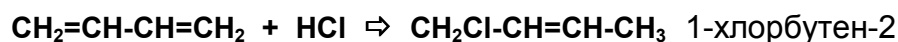
1. Галогенирование сопряженных диенов происходит постепенно, Сначала взаимодействует одна двойная связь и образуется дигалогенопроизводное, затем вторая связь с образованием тетрагалогенопроизводного.



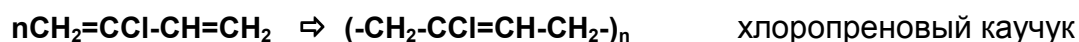
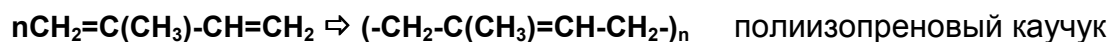
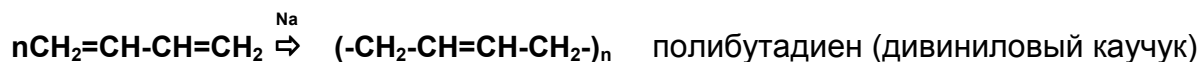
2. Гидрирование (гидрогенизация) идет по типу 1,4-присоединения с перемещением двойной связи на первой стадии (катализаторы Pt, Pd, Ni).



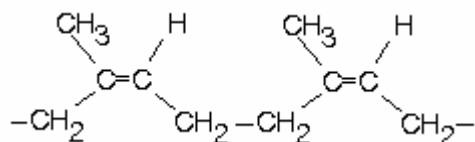
3. Гидрогалогенирование идет с перемещением двойной связи



4. Реакции полимеризации также проходят с перемещением двойной связи и приводят к образованию каучуков.



Натуральный каучук - это полимер изопрена, который синтезируется растениями типа гевеи. В отличие от искусственного изопренового каучука природный каучук имеет стереорегулярное строение - метиленовые группы (-CH₂-) находятся в цис-положении. Такое строение цепи придает природному каучуку высокую эластичность, стойкость к износу и т. д. При синтезе искусственного изопренового каучука не удастся получить строго стереорегулярное строение, однако использованием некоторых катализаторов можно значительно увеличить степень его стереорегулярности.

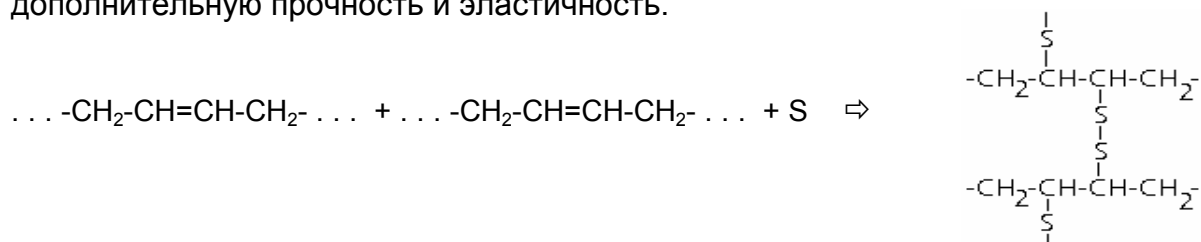


участок цепи натурального каучука

Молекулы каучуков не вытянуты в линию, а сильно выгнуты, свернуты в клубки, что придает им эластичность. Под нагрузкой они распрямляются и каучук удлиняется. После снятия нагрузки вследствие внутреннего теплового движения цепей, молекулы возвращаются к прежнему состоянию. Другие природные полимеры, такие как целлюлоза, не имеют такой эластичности, как каучуки, так как целлюлоза построена из

жестких 6-членных циклов и имеет линейное строение. Поэтому по прочности она превышает каучук, а по эластичности уступает ему.

Для улучшения качества натуральных и искусственных каучуков их подвергают **вулканизации** - нагревают с серой или серосодержащими соединениями - с получением резины. Появление поперечных связей в каучуках сообщает резине дополнительную прочность и эластичность.



6.4. Получение диенов

1. **Бутадиен**, необходимый для получения искусственного дивинилового каучука, получают несколькими способами. Первым был синтез бутадиена из этилового спирта по методу С.В.Лебедева при 580°C и с участием катализаторов - Al_2O_3 , ZnO .



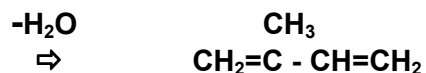
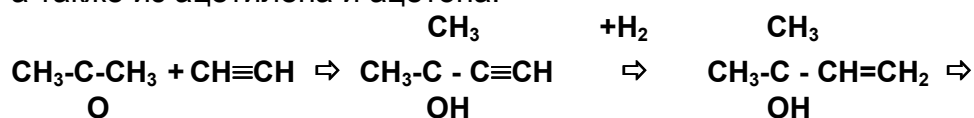
В настоящее время бутадиен получают более дешевым способом из бутана. Реакция дегидрирования бутана катализируется оксидами хрома и алюминия:



2. **Изопрен**, необходимый для получения изопренового каучука, синтезируют из изопентана путем его дегидрирования.



а также из ацетилену и ацетона:



3. **Хлоропрен** получают из винилацетилену:

