АЛКАДИЕНЫ

[диолефины; диены (от греч. „ди"- два)- ненасыщенные] углеводороды, имеющие две двойные связи.

I Гомологический ряд.

$CH_2=C=CH_2$ пропадиен (аллен)

$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}=\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_3$ бутадиен-1,2

$\boxed{C_nH_{2n-2}}$ - общая формула

(в зависимости от взаимного расположения двойных связей)

- диены с кумулированными связями: $CH_2=C=CH_2$ пропадиен
- ! диены с сопряженными связями: $CH_2=CH-CH=CH_2$ бутадиен-1,3 (дивинил)
- диены с изолированными связями: $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ гептадиен-1,6

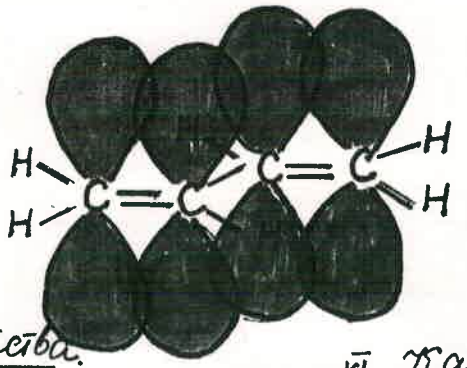
II Изомерия:

углеродного скелета, положения двойных связей, пространственная (цис-, транс-)

III Строение:

$H_2C \overset{0,136}{=} CH \overset{0,146}{-} CH \overset{0,136}{=} CH_2$

бутадиен-1,3 →



$H_2C \cdots CH \cdots CH \cdots CH_2$

эффект сопряжения

Вывод: атомы (С) находятся в sp^2-гибридизации; плоское строение, укорачивание связи (C_3-C_2) происходит в результате: сопряжения и гибридизации.

IV Химические свойства.

① присоединения.

1) $CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow[Ni]{+H_2}$ $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ / $CH_3-CH=CH-CH_3$ $\xrightarrow[Ni]{H_2}$ $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

гидрирование

2) $CH_2=CH-CH=CH_2 + Br_2$ → $CH_2Br-CH-CH=CH_2$ (1); $CH_2Br-CH=CH-CH_2Br$ (2)

При 40°С ... (1) 20% и 80% (II)

При -80°С ... (II) 80% и 20% (I)

3) $CH_2=CH-CH=CH_2 + HCl$ → $CH_3-CHCl-CH=CH_2$ (80%); $CH_3-CH=CH-CH_2Cl$ (20%)

правило Марковникова.

механизм реакции:

$CH_2=CH-CH=CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_2=CH-\overset{+}{C}H-CH_3 \leftrightarrow CH_3-CH=CH-\overset{+}{C}H_2$ →

→ $\underset{\oplus}{CH_2 \cdots CH} \cdots CH-CH_3 \xrightarrow{Cl^-}$ 1,4-присоединение (20%); 1,2-присоединение (80%)

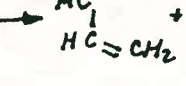
② полимеризация

$n\,CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow (-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n$

V Получение.

получение бутадиена-1,3

а) $2C_2H_5OH \xrightarrow[Kt\,(Al_2O_3+ZnO)]{450°C} 2H_2O + H_2 + CH_2=CH-CH=CH_2$ (Лебедев С.В., 1927)

б)  $\xrightarrow{500°}$ $HC=CH_2$ / $HC=CH_2$ $+ CH_2=CH_2$ (Н.Д. Зелинский)

в) $CH_3-CH=CH-CH_3$ / $CH_3-CH_2-CH=CH_2$ $\xrightarrow[Kt]{600°}$ $CH_2=CH-CH=CH_2$

получение изопрена (20 методов!)

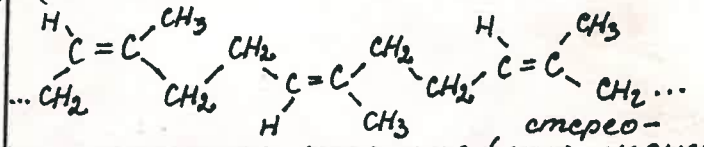
а) $CH_3-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-CH_3 \xrightarrow[Kt;\ -P]{550°} CH_2=\underset{CH_3}{C}-CH=CH_2$

б) переработкой нефти

в) $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \xrightarrow{AlCl_3} H_3C-CH-CH_2-CH_3$

VI Каучук. („kao"- дерево, „чоу"- течь, плакать)

$(C_5H_8)_n$ - полимер изопрена



стерео-регулярное строение (цис-изомер)

Свойства: высокая эластичность; термопластичность.

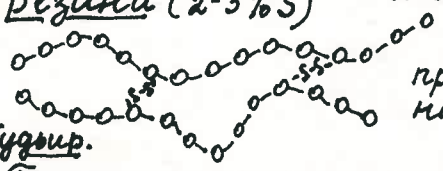
Синтез (состоит из 2-х этапов)

1. синтез диенов
2. полимеризация диенов (Kt-Na)

Вулканизация каучука (смесь каучука, серы, наполнителей (с) нагревают) → (30% S - эбонит - жесткий материал)

↓

резина (2-3% S)



пространственная структура

Гудьир.

Транс-полиизопрен: гуттаперча

Синтетические каучуки

С.В. Лебедев.

$[-CH_2-CH=CH-CH_2-]$ бутадиеновый - водо- и газонепроницаемы (обувь, производство кабелей, в шину)

$[-CH_2-\underset{CH_3}{C}=CH-CH_2-]$ изопреновый - превосходит природный по эластичности и износостойкости (шины)

$[-CH_2-\underset{Cl}{C}=CH-CH_2-]$ хлоропреновый - устойчив к действию >t°, бензинов, масел. используется: производство кабелей, трубо-