

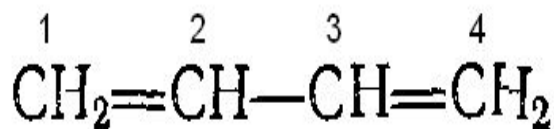
ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКАДИЕНЫ ИЛИ ДИОЛЕФИНЫ)

I. Номенклатура и изомерия.

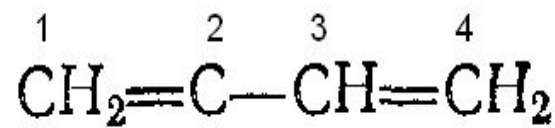
Классификация

- Непредельные соединения, содержащие в молекуле две двойные связи, называют диеновыми углеводородами. Их называют также алкадиенами или диолефинами.
- Общая формула таких соединений C_nH_{2n-2} .
- По систематической номенклатуре диеновые углеводороды называют также как этиленовые, заменяя суффикс –ен на –диен (две двойные связи).

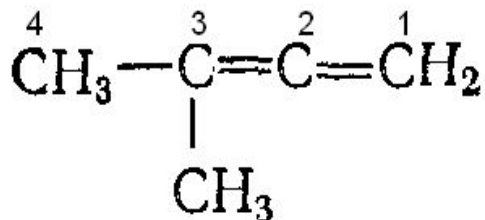
- Положение каждой двойной связи обозначается цифрой. Нумерологию производят так, чтобы эти цифры имели меньший порядковый номер:



Бутадиен-1,3 (дивинил)



2 - метилбутадиен - 1,3 (изопрен)



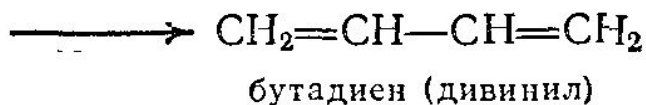
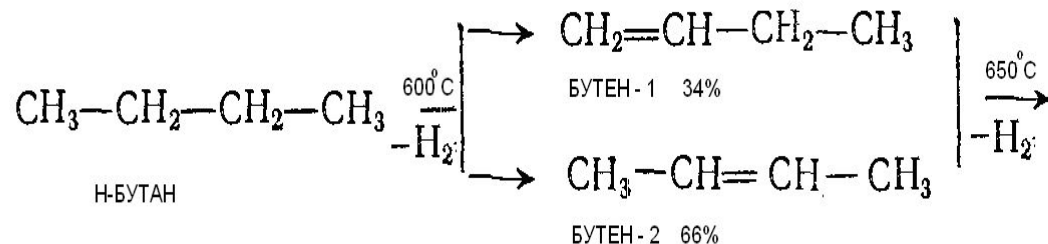
3-метилбутадиен -1,2 (несимметричный
диметилаллен)

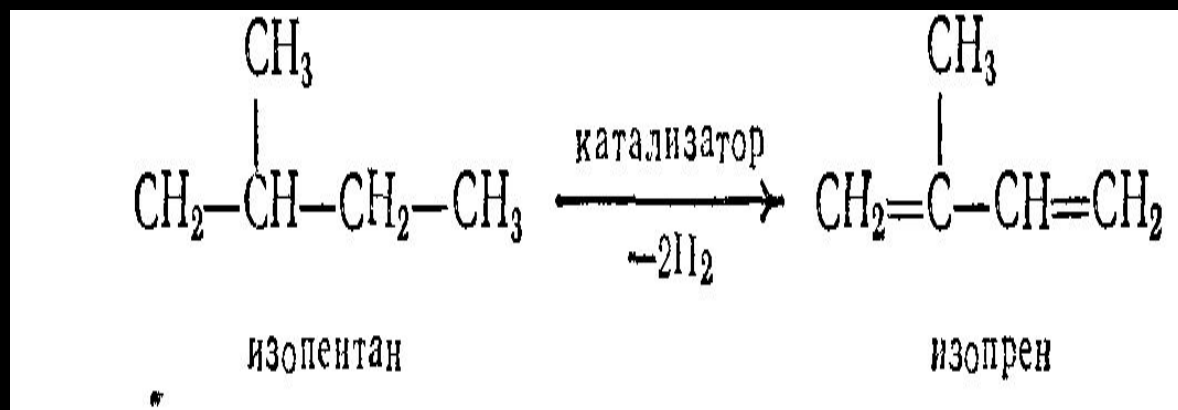
- Довольно часто применяют рациональные и тривиальные названия (дивинил, изопрен и т.д.). Свойства диеновых углеводородов определяются их строением и, в первую очередь, взаимным расположением двух двойных связей в молекуле. Если эти связи расположены рядом, то они называются **кумулярованными или алленовыми**: $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ (пропадиен (аллен)). Две двойные связи могут быть разделены одной простой связью. Такие связи называют сопряженными или **конъюгированными**: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (бутадиен-1,3 (дивинил)). Диены, в молекулах которых двойные связи разделены двумя или несколькими простыми связями, называют диенами с **изолированными или несопряженными** связями:
 - $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (гептадиен – 1,6).

II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

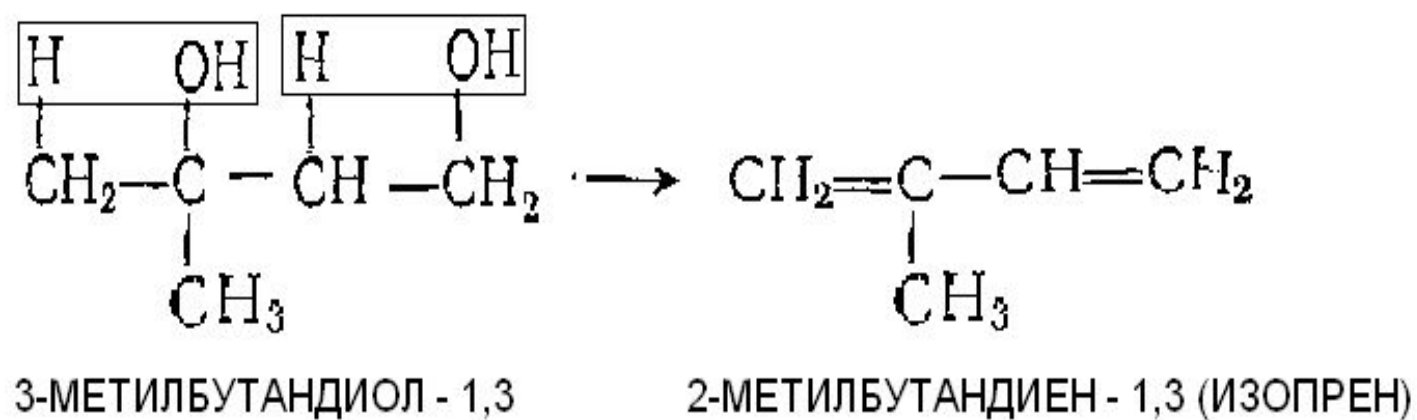
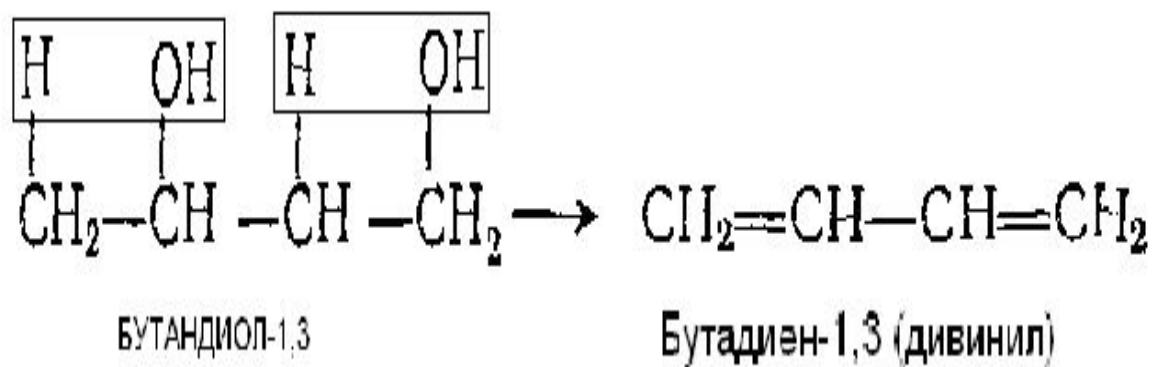
- Рассмотрим некоторые способы получения наиболее важных представителей диеновых углеводородов – производных алкадиенов – 1,3.
- 1. Дивинил и изопрен могут быть выделены из продуктов пиролиза нефти.
- Пиролиз: парофазный крекинг при более высоких температурах (650-900°C) и атмосферном давлении.
- Термический крекинг: жидкофазный процесс, переработка тяжелых фракций и остатков от переработки нефти, а также легких фракций - керосина, газойля при 470-540°C и давлении 3,9-5,9 МПа; и парофазный процесс, переработка гудрона, битумов и крекинг-остатков при 550-600°C и нормальном давлении.

- 2. Основной промышленный способ получения бутадиена – 1,3 (дивинила) состоит в дегидрировании н-бутана или н-бутилена над хромо-алюминиевым катализатором (оксид хрома на оксиде алюминия) Дегидрированием изопентана или изоалленов (пентан-пентеновой фракции газов крекинга нефти) получают изопрен:





- Процесс получения изопрена сложнее чем получение бутадиена-1,3, так как в условиях дегидрирования могут получаться разные изомеры.
- 3. Дивинил и изопрен получают также дегидратацией гликолей:

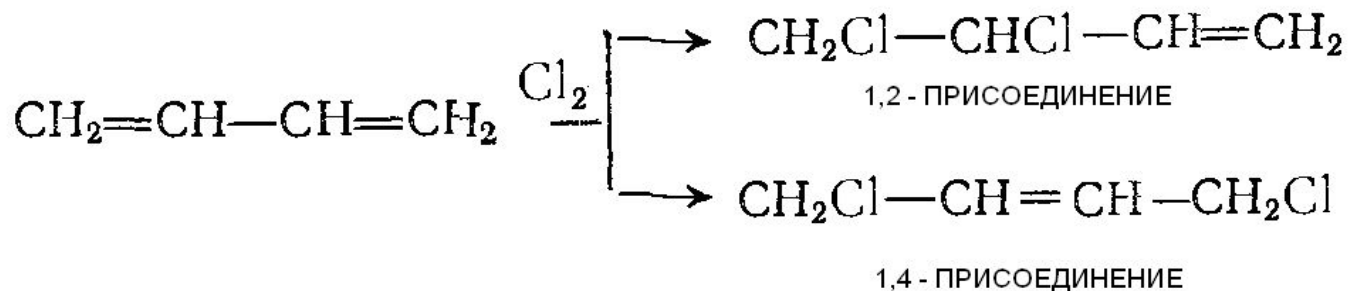


- 4. Впервые в нашей стране дивинил был получен методом каталитического превращения этилового спирта по С.В. Лебедеву (1931г). Этот метод был затем положен в основу промышленного синтеза дивинила. Процесс протекает с применением дегидратирующе-дегидрирующих катализаторов ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$) при 450°C :

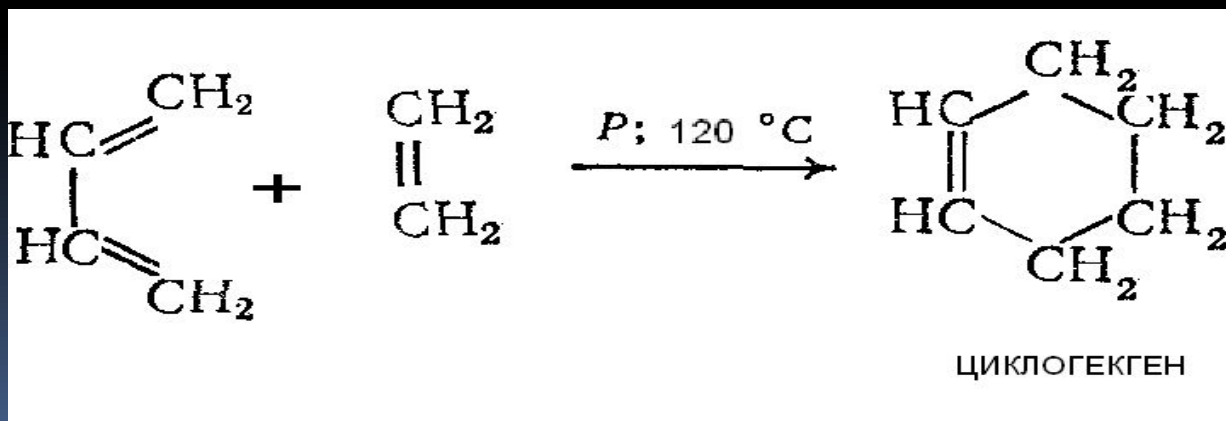
III. Химические свойства

- 1. Реакции присоединения.
- Диены, соединение несопряженные двойные связи, ведут себя как обычные алкены. Присоединение идет независимо к каждой из этих связей.
- При этом, может затрачиваться две молекулы реагента (галогена, галогеноводорода и др.):
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 + 2\text{Br}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$

Выход продуктов 1,4 – или 1,2 – присоединения определяются характером реагента и условиями проведения реакции. Например, присоединение бромоводорода в присутствии пероксидных соединений идет в 1,4 – положения, а в отсутствие – в положение 1,2.

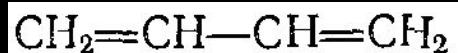


- Молекула бутадиена - 1,3, представляющая собой сопряженную систему π -электронов, нет «чистых» двойных и одинарных связей, а наблюдается довольно равномерное распределение π -электронной плотности по всей молекуле с образованием единой молекулярной орбитали. Система $\dots\text{-CH=CH-CH=CH-}$ ведет себя не как сумма изолированных двойных связей, а как единое целое эффективно передающее взаимное влияние атомов. Схематично это выглядит следующим образом:

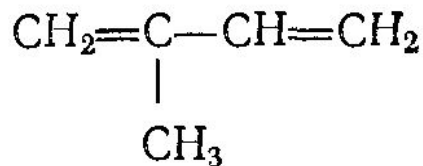


Отдельные представители. Каучуки

- Дивинил (бутадиен - 1,3) Бесцветный газ с характерным неприятным запахом, сжигающийся при температуре - 50С. Является одним из важнейших мономеров для производства синтетических каучуков и латексов, пластмасс и других органических соединений.

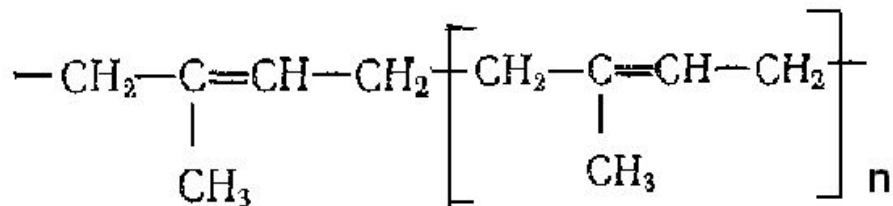


- Изопрен (2-метилбутадиен-1,3)
Бесцветная жидкость с температурой кипения =34оС. Является основной структурной единицей природного (натурального) каучука и других соединений. Служит мономером для получения синтетического каучука.



Каучук

- Каучук – высокомолекулярное соединение, имеет огромное техническое значение, служит основой для производства разнообразных резиновых изделий. Делится на два класса: натуральные каучуки и синтетические.
- Натуральный каучук – природный непредельный полимер (C_5H_8) n с молекулярной массой от 15000 до 500000, содержащийся в млечном соке некоторых тропических деревьев (гевеи бразильской и др.) и растениях (кос-сагыз, тау-сагыз, гваюла). Млечный сок (латекс), полученный подсечкой каучуконосных деревьев, коагулируют различными способами (например, действием кислот и т.д.)

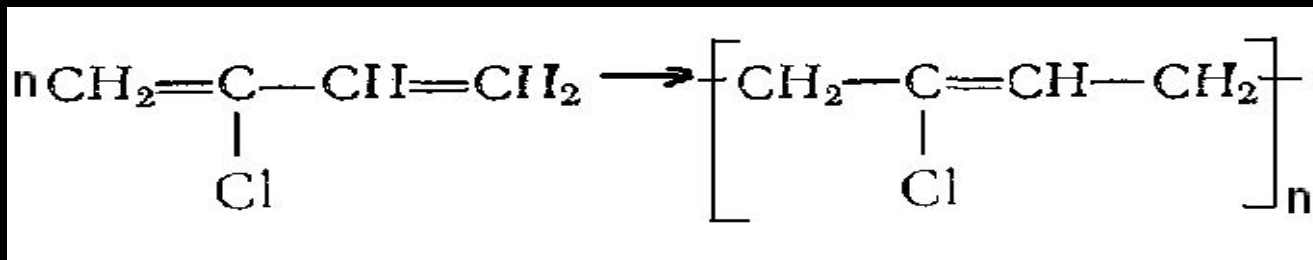


- Соединения, связанные между собой в 1,4-положение, такие группы образуют макромолекулу каучука, и имеют цис-строение. Натуральные каучуки обладают высокой эластичностью. Он растворяется в алифатических и ароматических углеводородах, образуя вязкие растворы. Подобно диеновым углеводородам, каучук склонен к реакциям присоединения (например, с бромом, HBr и др.). Разновидностью каучука является гутаперча (менее эластичная), имеющая транс-1,4-строение.
- Синтетические каучуки – аналоги натурального каучука, полученные синтетическим путем из мономеров (каучукогенов) – бутадиена-1,3, изопрена, хлоропрена и др. Основной метод их получения – цепная полимеризация.
- Для улучшения свойств каучука полимеризацию каучукогенов проводят совместно с другими непредельными мономерами (стиролом, акрилонитрилом, изобутиленом и др.).

Основные типы синтетических каучуков.

- Бутадиеновые каучуки – наиболее распространенный тип СК. Их получают полимеризацией бутадиена-1,3 (дивинила). Они обладают высокой износо- и морозостойкостью. Находят применение для изготовления уплотнителей и герметизирующих составов при крупнопанельном строительстве. Изопреновый каучук – применяют в производстве шин, резинотехнических изделий, для изоляции кабелей и др.
- Бутадиен – стирольный каучук – при содержании 40-50% связанного стирола каучук используют для изготовления плиток, для полов.

Бутадиен – нитрильный каучук – получают совместной полимеризацией бутадиена-1,3 и акрилонитрила $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$. Его отличают высокое масло – и бензостойкость. Устойчив к нагреванию и износу. В виде латекса применяется в производстве бумаги и нетканых текстильных изделий. Хлоропреновый каучук (наирит, неопрен) – получают полимеризацией хлоропрена:



Также применяется в производстве резинотехнических изделий, клеев, для изоляции проводов и кабелей. Особый интерес представляют фторкаучуки, обладающие высокой масло – и термостойкостью, а также стойкостью к химическим реагентам. Их получают из фторированных алкенов или их производных (например, трифторхлорэтилена, винилиденфторида и др.).

- Особенно высокой термической устойчивостью и рядом других особенностей отличаются кремнийорганические (силиконовые) каучуки. Обладают высокой свето-, озono- и теплостойкостью. Устойчивы к различным маслам и нефтепродуктам, ко многим органическим растворителям. Отличаются высокой износостойкостью и негорючестью. Применяют в качестве изоляции проводов и кабелей, обкладки химической аппаратуры и валов. Служат в производстве резинотехнических изделий и клеев.
- В связи с высокой пластичностью, термической неустойчивостью натуральные и синтетические каучуки нельзя использовать непосредственно. Для придания каучукам прочностных свойств, эластичности и термостойкости их подвергают обработке серой или ее соединениями (например, S_2Cl_2 – хлорид серы) – вулканизируют. Этот процесс заключается в образовании новых поперечных (мостиковых) связей между полимерными цепями. В результате такой обработки каучук превращается в технический продукт – резину, которая содержит до 5% серы. Кроме серы в резину входят различные наполнители, пластификаторы, красители, антиоксиданты и др. Вулканизированный каучук, содержащий по массе свыше 30% серы, называется эбонитом.

Применение каучуков в строительстве

Особенно широко используется в строительстве резина. Она может входить в элементы строительных конструкций, начиная с фундамента и заканчивая деталями отделки. В строительных конструкциях, которые работают в условиях ударных нагрузок и вибрации, упругость, присущая резине, является важным качеством. Каучук может улучшить и свойства обычного бетона. Если к цементной массе вместо воды добавить суспензию синтетического каучука, то бетон приобретает повышенную водонепроницаемость, устойчивость против масел и агрессивных жидкостей. Кроме того, он не растрескивается при резких колебаниях температуры.

- Из резины создано много различных тепло - и звукоизоляционных материалов для полов. Например, широкое распространение получил резиновый линолеум – релин, применяемый в жилищном строительстве. Релин применяется и в виде плиток – резиновый паркет. Каучуки часто вводят в асфальт для повышения его износостойкости и безопасности движения на дорогах.
- При крупнопанельном строительстве нельзя обойтись без герметиков – материалов, которые изолируют внутренние помещения от «улицы». Главное из свойств – эластичность, которое позволяет повторять за панелью (при температурных колебаниях) каждое движение без потери герметизирующих свойств. В качестве таких герметиков используют тиокоп, полиизобутилен и другие каучуковые композиции.
- Гибкий, прочный, водостойкий и морозоустойчивый кровельный материал для крыш можно получать из отходов невулканизированной резины и древесных опилок. (Индулин)

Домашнее задание

- Л1 гл.11 § 11.3
4,5 стр.213