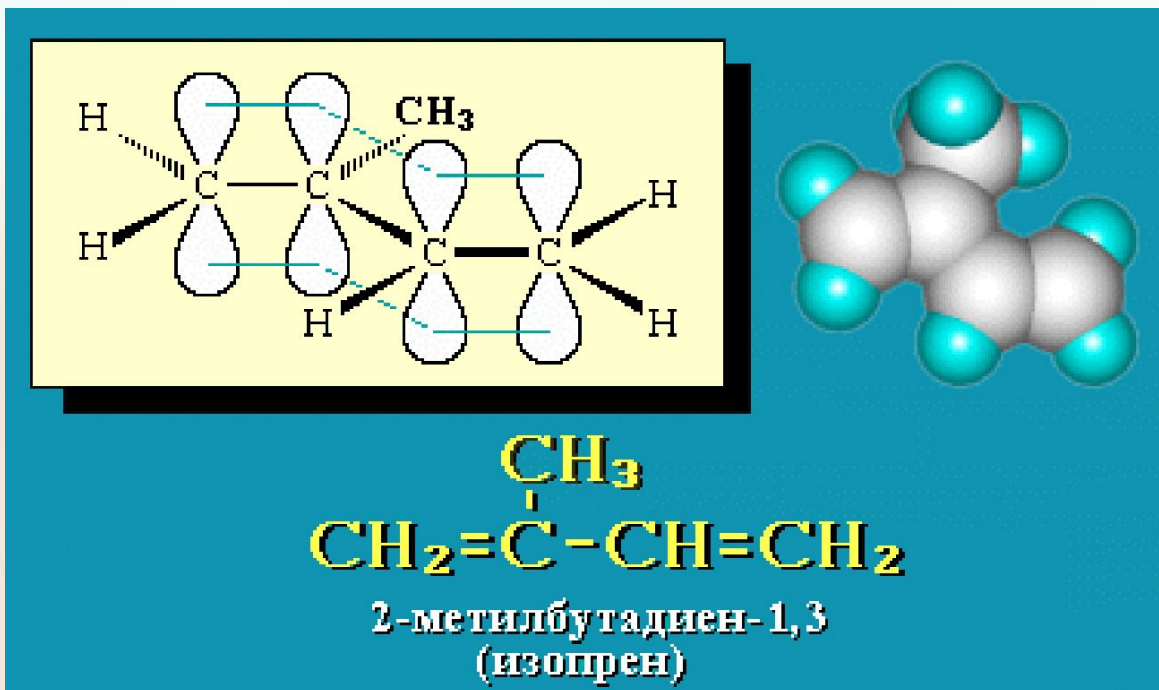


# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ, РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЛКАДИЕНОВ



# Алкадиены

---

*Непредельные соединения, содержащие в молекуле две двойные связи, называются диеновыми углеводородами (алкадиенами).*



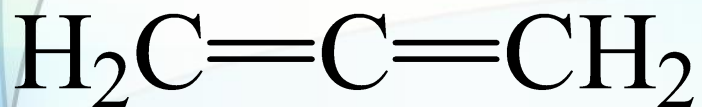
диолефины

# Алкадиены

---

---

## Строение и классификация



**кумулированный**  
пропадиен  
(аллен)



**сопряженный**  
бутадиен-1,3  
(дивинил)



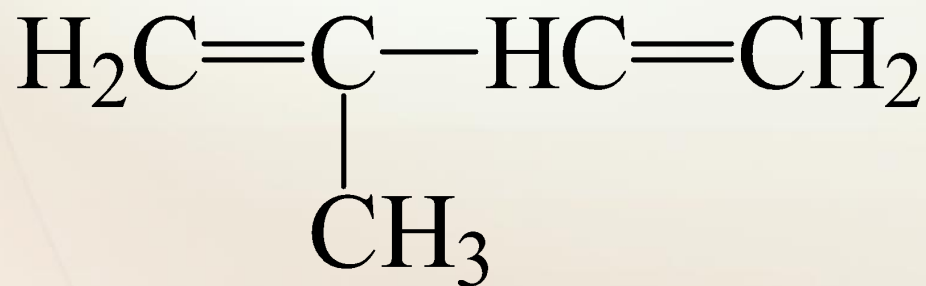
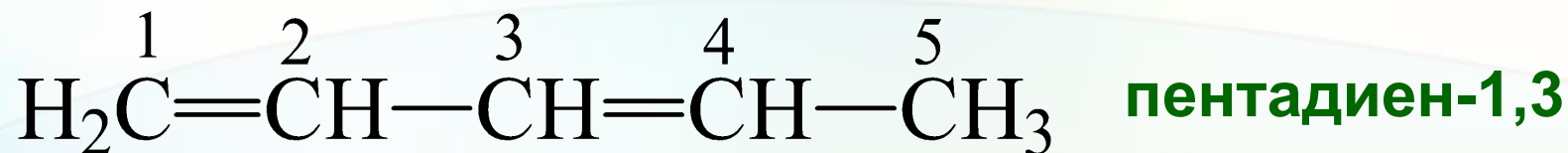
**изолированный**  
пентадиен-1,4

# Алкадиены

---

---

## Номенклатура и изомерия

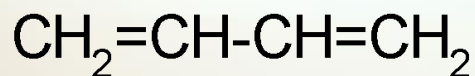


2-метилбутадиен  
(изопрен)

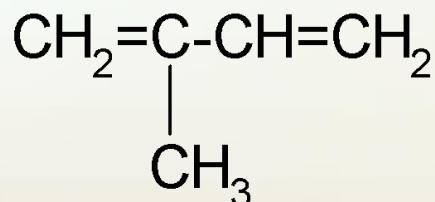
# Алкадиены

## Строение и классификация

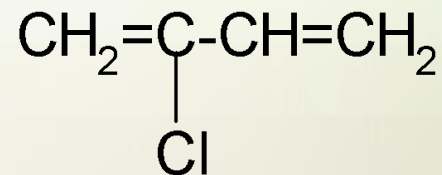
Наибольшего внимания заслуживают углеводороды с сопряженными двойными связями, в них двойные связи разделены одной простой



1,3-бутадиен  
дивинил



2-метил-1,3-бутадиен  
изопрен



2-хлор-1,3-бутадиен  
хлоропрен

# Алкадиены

## Строение и классификация

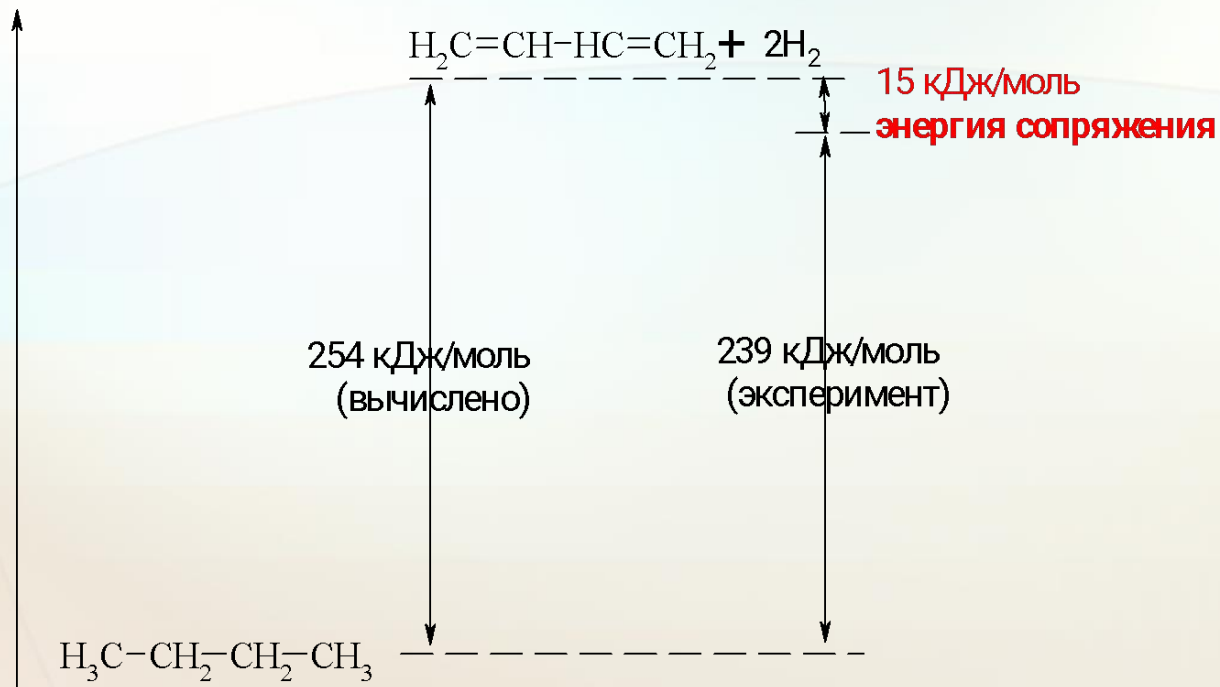
Сопряженный диен более устойчив, чем воображаемый диен с двумя независимыми двойными связями

Теплоты гидрирования алкенов и диенов

Соединение	Теплоты гидрирования, кДж/моль
$\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ (Пропен)	126
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ (1-Пентен)	127
$\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ (1,4-Пентадиен)	254
$\text{CH}_2\text{=CH-CH=CH}_2$ (1,3-Бутадиен)	239

# Алкадиены

## Строение и классификация



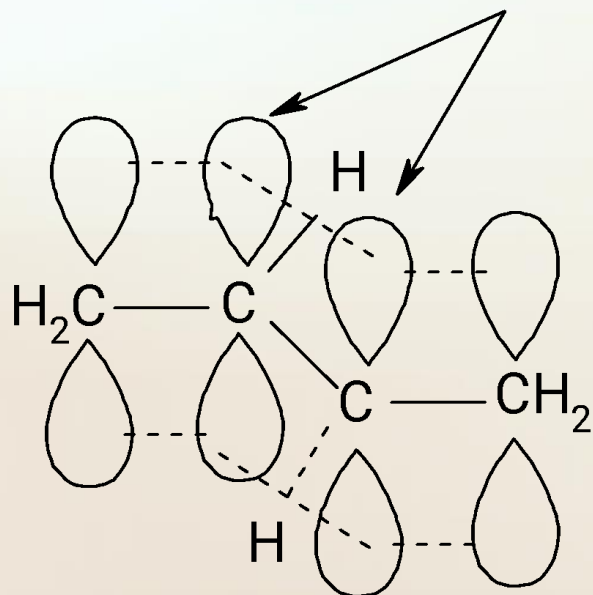
**Выигрыш энергии (15 кДж/моль) называется энергией сопряжения**

# Алкадиены

## Строение и классификация

Электроны обеих  $\pi$ -связей активно взаимодействуют друг с другом. Длины углерод-углеродных связей в диеновой системе в известной мере усредняются

(p-p)- $\pi$ -связи

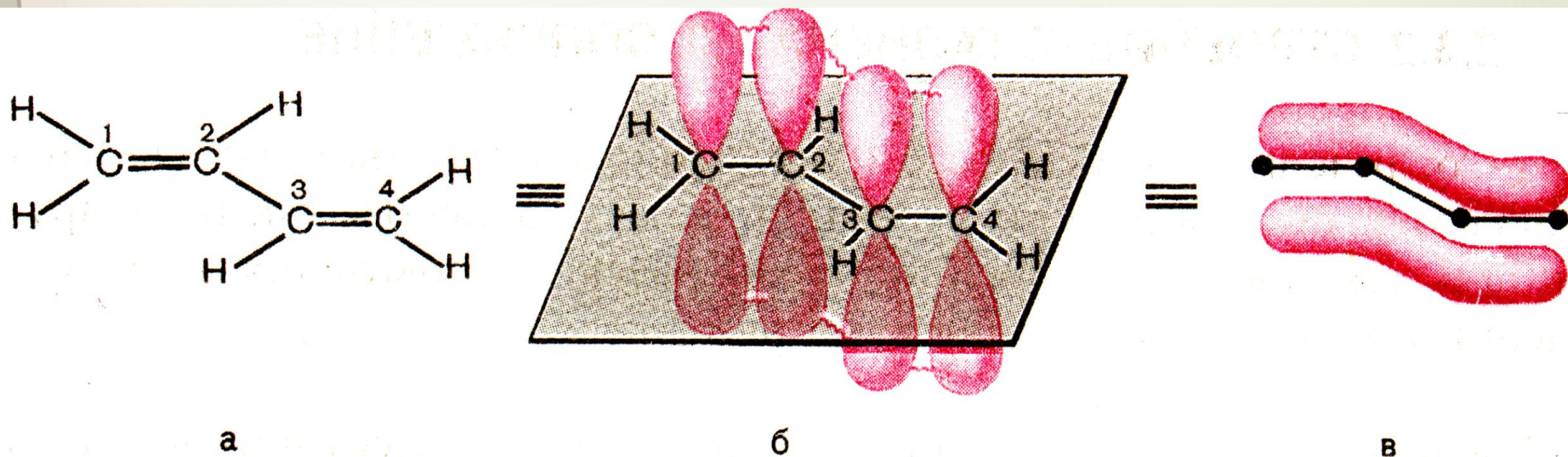




# Алкадиены

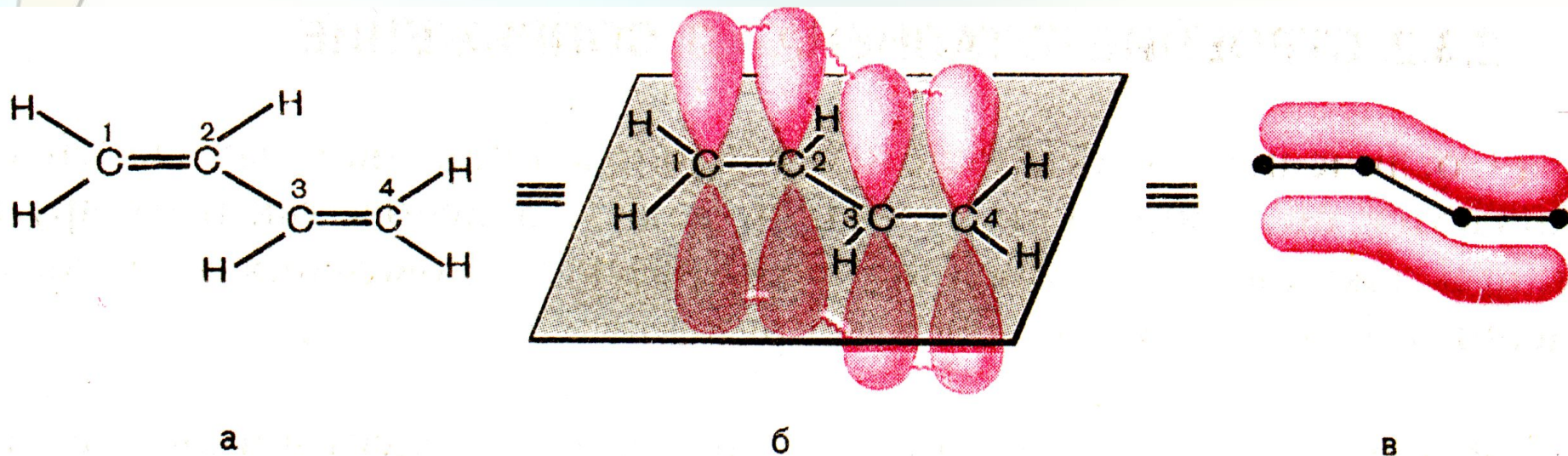
## Строение и классификация

**Сопряжение** — это образование единого электронного облака в результате взаимодействия негибризованных  $p_z$ -орбиталей в молекуле с чередующимися двойными и одинарными связями.



# Алкадиены

## Строение и классификация

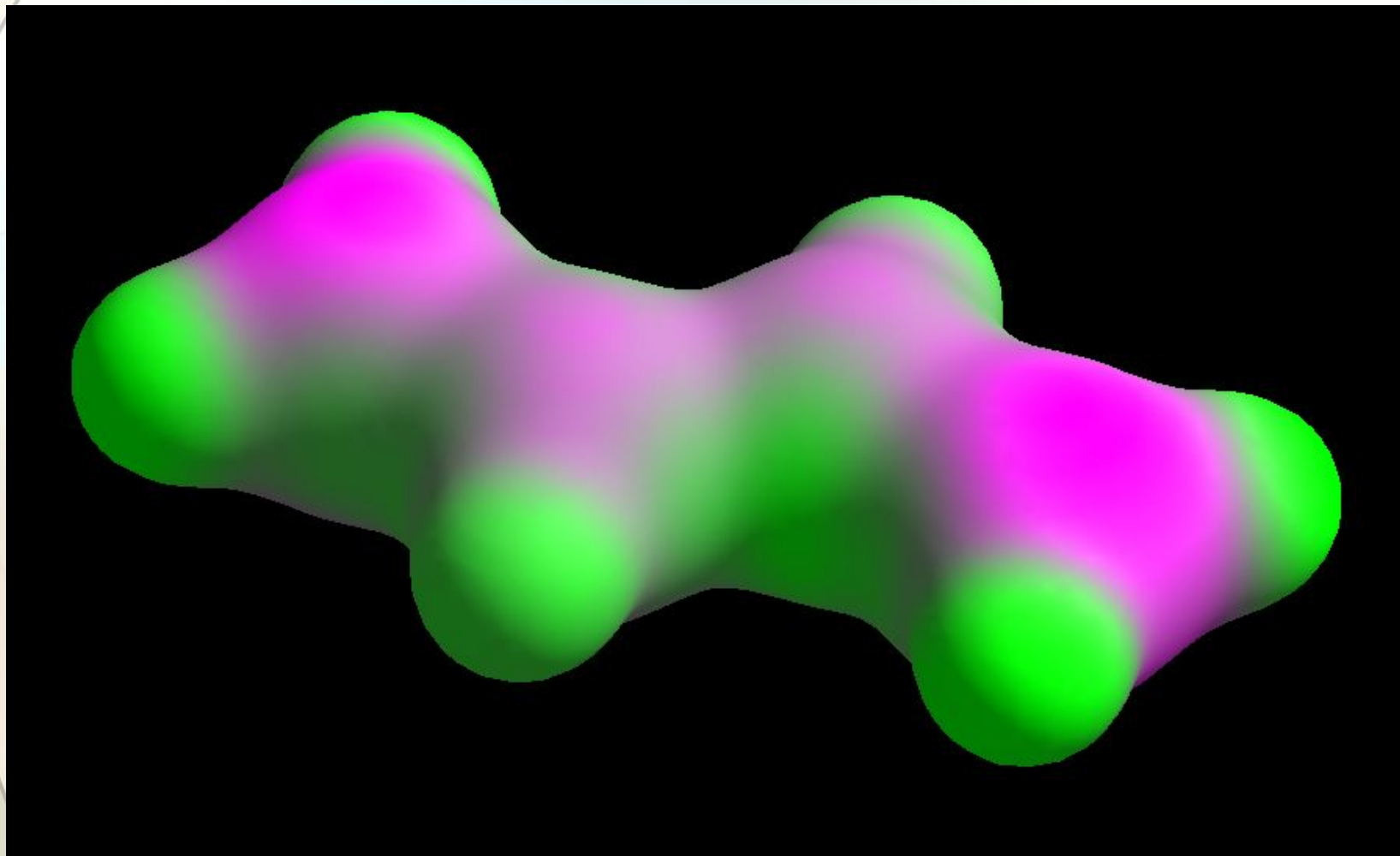


**Делокализация** электронной плотности — это ее распределение по всей сопряженной системе, по всем связям и атомам.

# Алкадиены

---

---

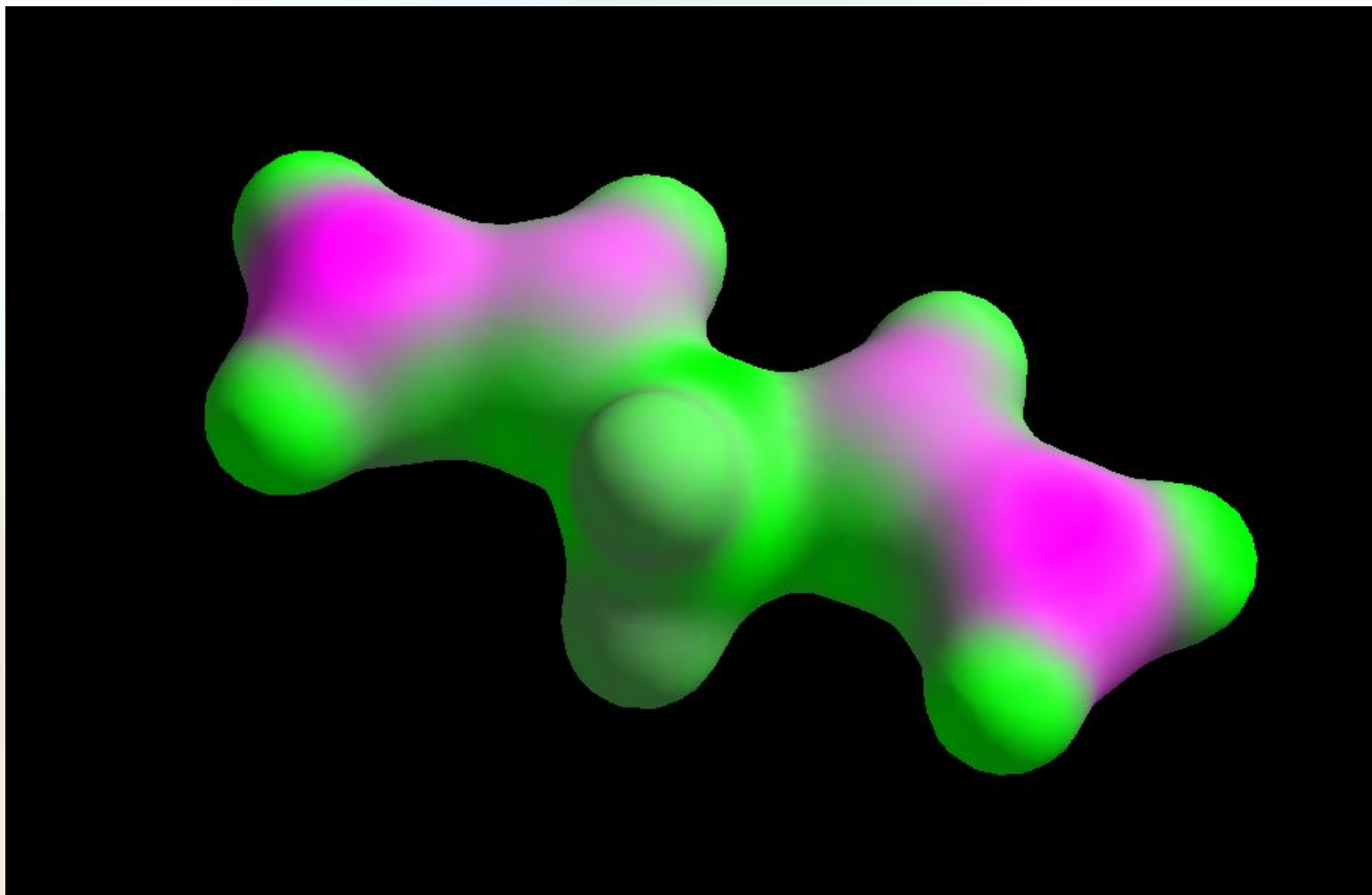


бутадиен-1,3

# Алкадиены

---

---



пентадиен-1,4

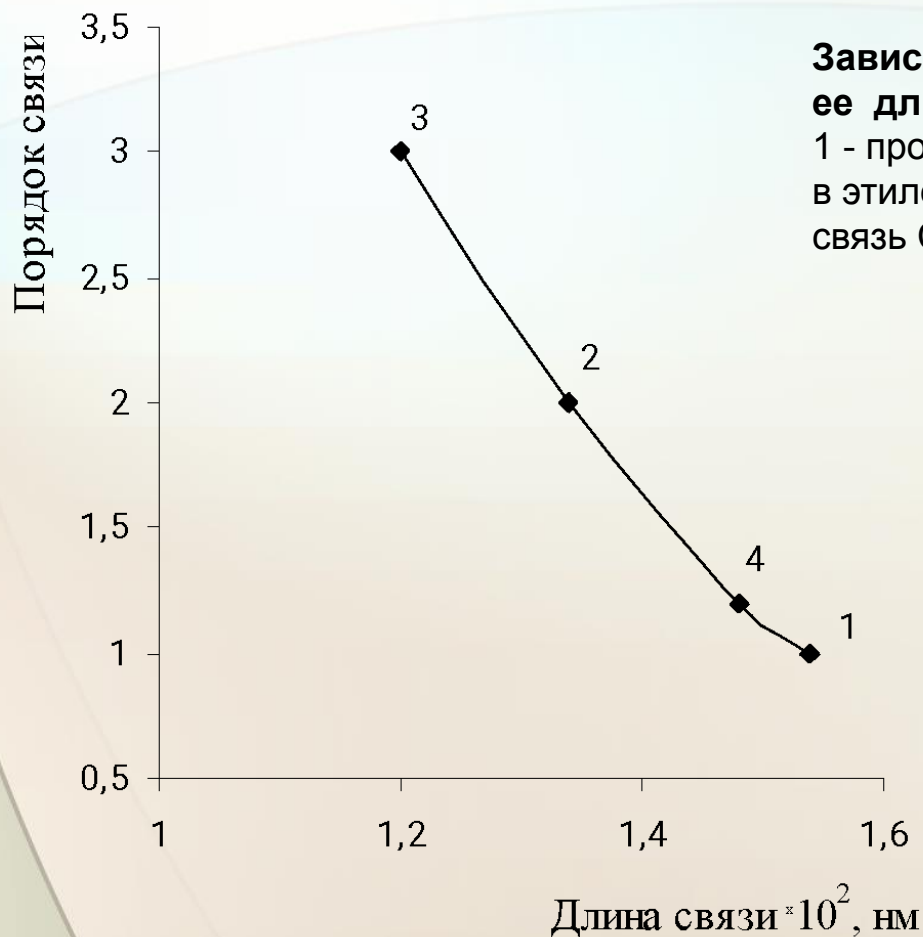
# Алкадиены

## Строение и классификация

Соединение	Длина двойной связи (C=C), нм	Длина одинарной связи (C-C), нм
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,136	0,146
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	0,134	—
$\text{CH}_3-\text{CH}_3$	—	0,154

# Алкадиены

## Строение и классификация



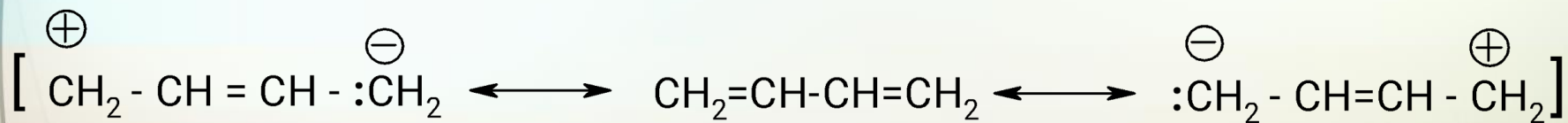
**Зависимость порядка связи углерод-углерод от ее длины:**

1 - простая связь C-C в этане; 2 - двойная связь C=C в этилене; 3 - тройная связь C≡C в ацетилене; 4 - связь C2-C3 (кратность 1,2) в 1,3-бутадиене

# Алкадиены

## Строение и классификация

Теория резонанса описывает сопряжение двойных связей в молекуле 1,3-бутадиена набором следующих резонансных структур

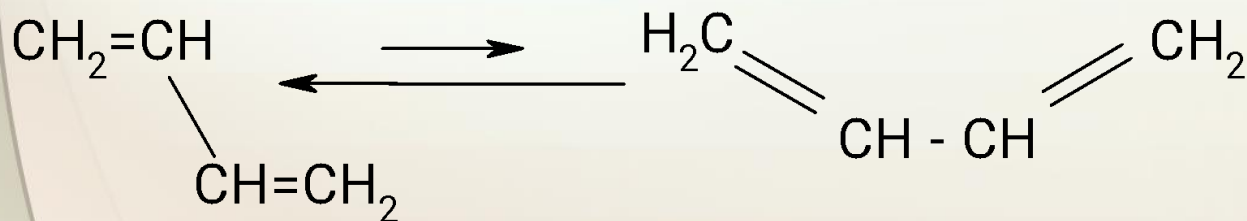


Энергию сопряжения приравнивают к снижению энергии молекулы вследствие делокализации электронов.

# Алкадиены

## Строение и классификация

Увеличение  $\pi$ -характера  $C_2 - C_3$ -связи приводит к тому, что вращение вокруг нее затрудняется. Поэтому становятся возможными различные конформеры с «трансoidным» и «цисoidным» расположением винильных групп



S-транс

S-цис

$\Delta H = 4$  ккал/моль

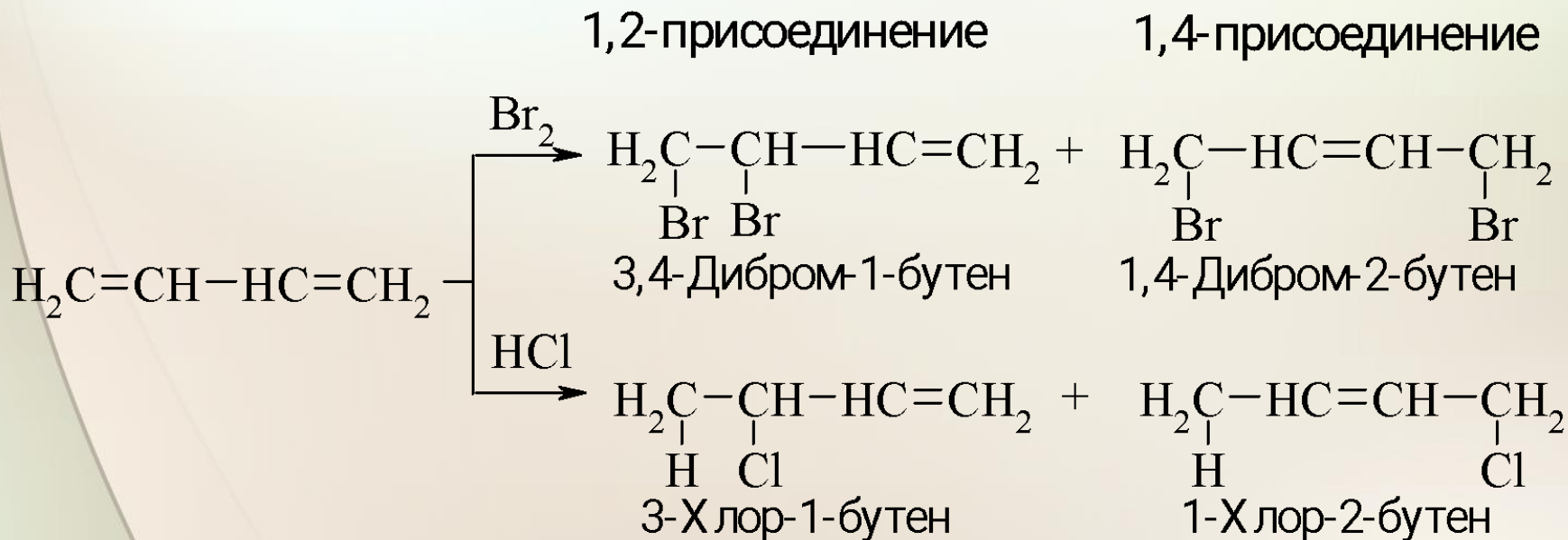


# Алкадиены

## Химические свойства

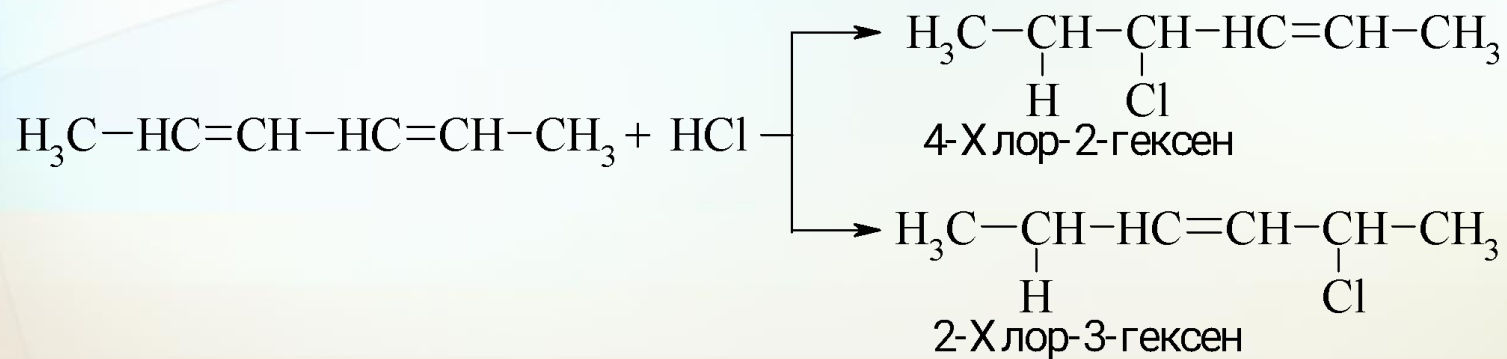
### Реакции присоединения $Ad_E$

Для сопряжения диенов характерны реакции **электрофильного присоединения** галогенов, галогеноводородов. Особенностью этих реакций является присоединение не только по каждой из двойных связей (1,2 - присоединение), но и по концам сопряженной системы (1,4 - присоединение)



# Алкадиены

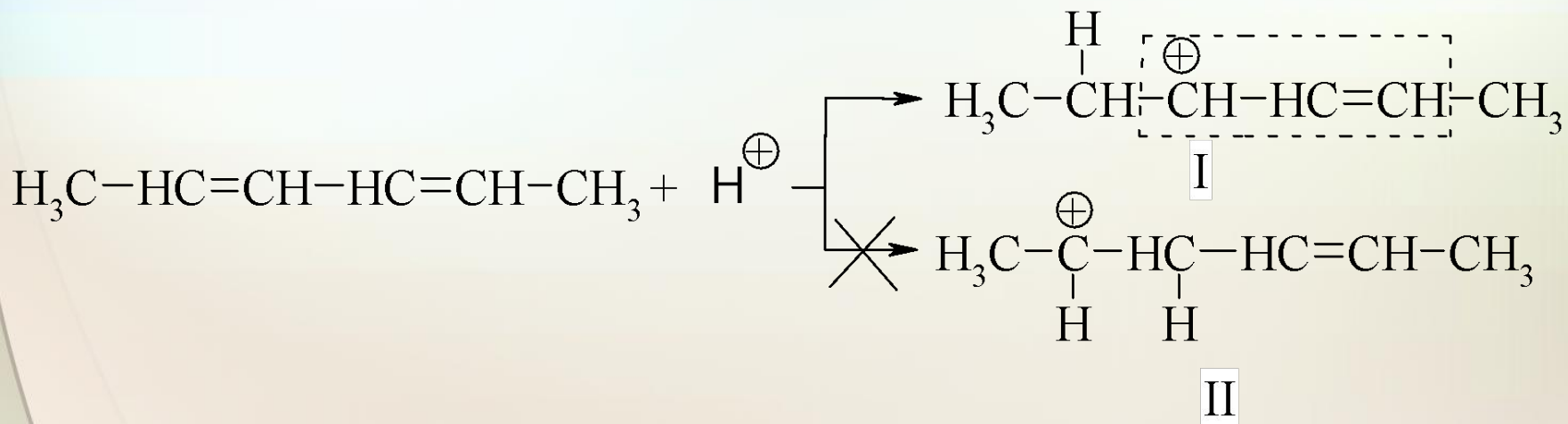
## Реакции присоединения $Ad_E$



# Алкадиены

## Реакции присоединения $Ad_E$

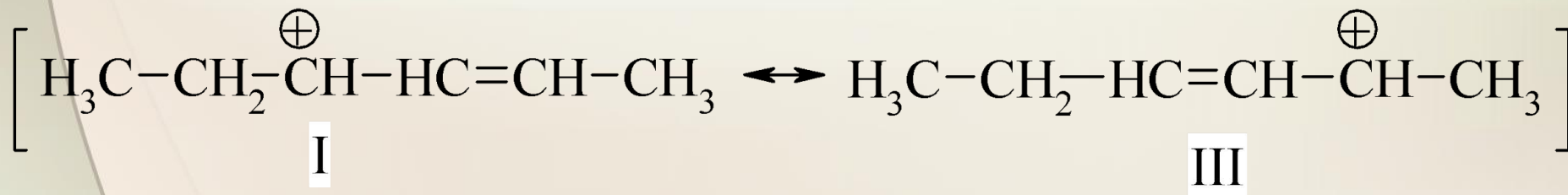
Первая стадия - присоединение протона - протекает с образованием более устойчивого карбокатиона



# Алкадиены

## Реакции присоединения Ad<sub>E</sub>

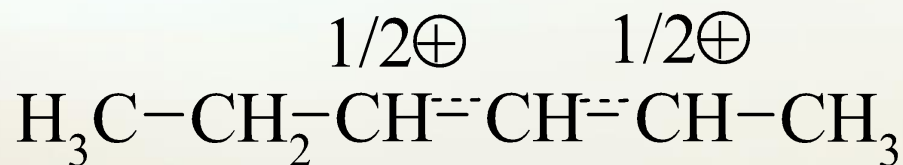
В аллильном карбокатионе положительно заряженный углерод находится в  $\alpha$ -положении по отношению к двойной связи. Такой катион более устойчив, чем третичный, вследствие распределения заряда: половина положительного заряда находится на одном атоме углерода, а половина - на другом, два  $\pi$ -электрона распределены по  $p$ -орбиталям трех атомов углерода



# Алкадиены

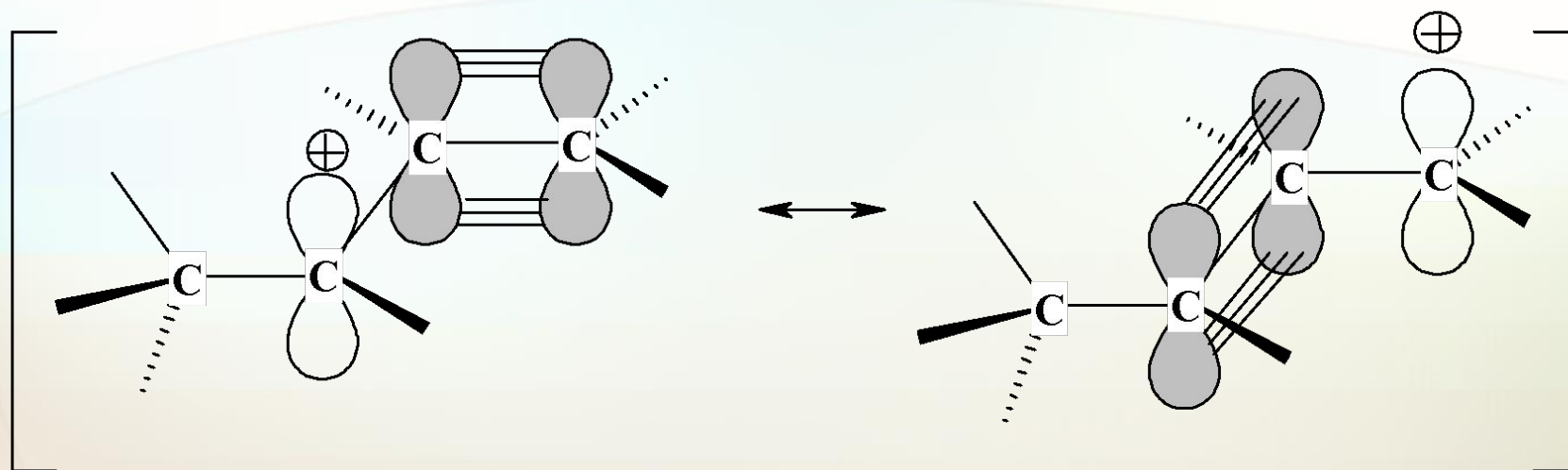
## Реакции присоединения $\text{Ad}_E$

Ни одна из граничных структур с локализованными зарядами (I и II), в которых различно только (!) разделение  $\pi$ -электронов, не показывает правильно строение карбокатиона. Реальная частица представляет собой нечто промежуточное между ними - резонансный гибрид этих структур



# Алкадиены

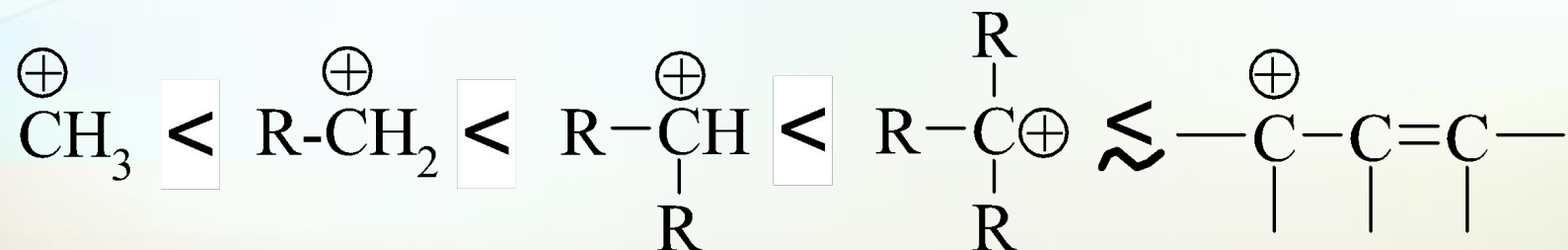
## Реакции присоединения $Ad_E$



# Алкадиены

## Реакции присоединения $Ad_E$

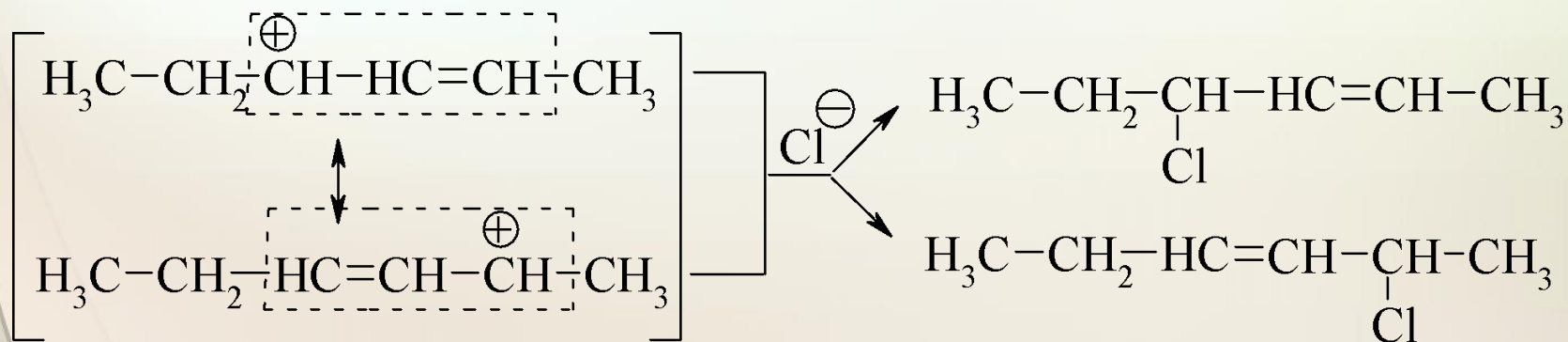
### Ряд устойчивости карбокатионов



# Алкадиены

## Реакции присоединения $Ad_E$

Вторая стадия - присоединение аниона брома к любому из положительно заряженных атомов углерода. Поскольку в аллильном карбокатионе имеется два реакционных центра, присоединение нуклеофила может протекать в двух направлениях – 1,2-присоединение и 1,4-присоединение

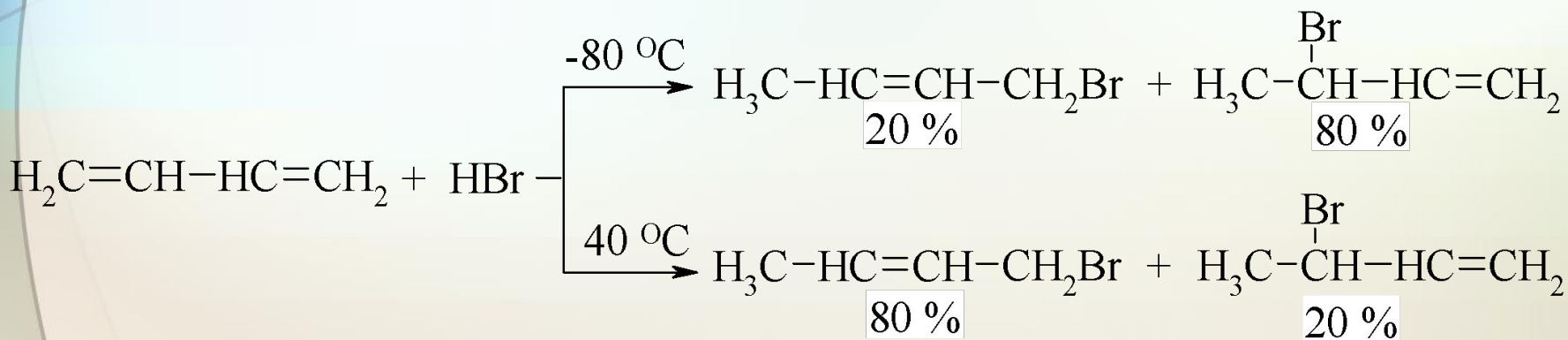




# Алкадиены

## Реакции присоединения $Ad_E$

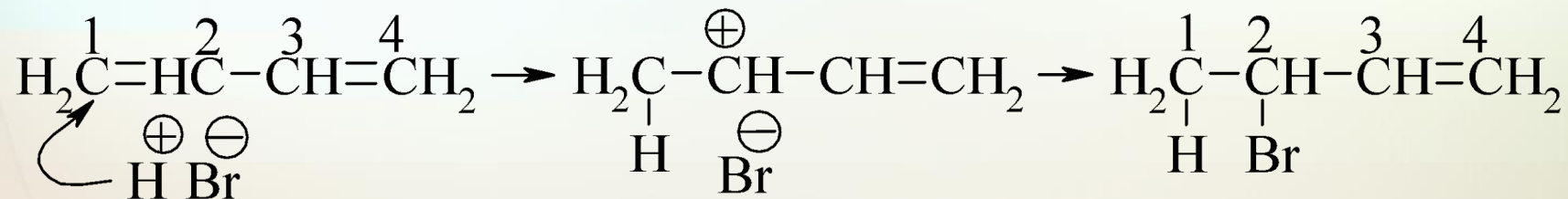
**1,2- и 1,4-Присоединение. Кинетический контроль, термодинамический контроль.**



# Алкадиены

## Реакции присоединения $\text{Ad}_E$

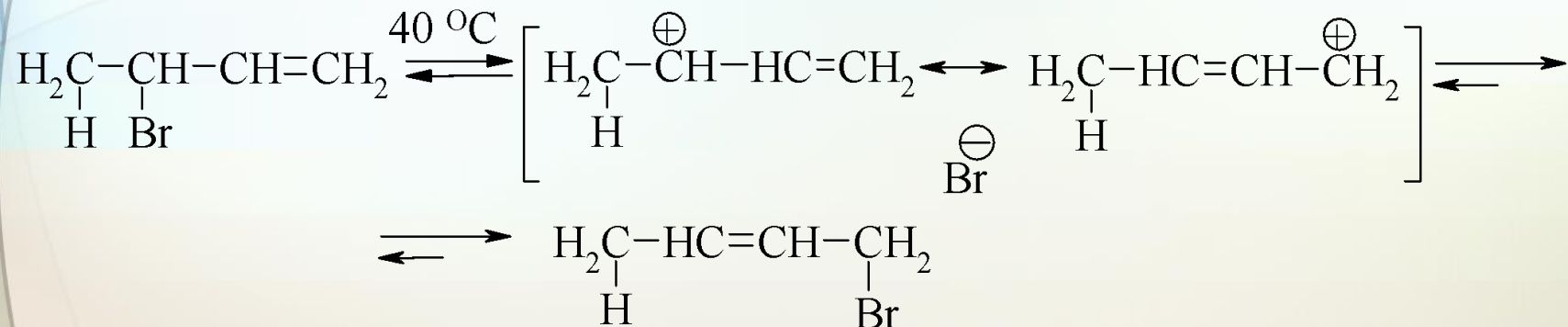
при  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  образуется кинетически контролируемый продукт реакции



# Алкадиены

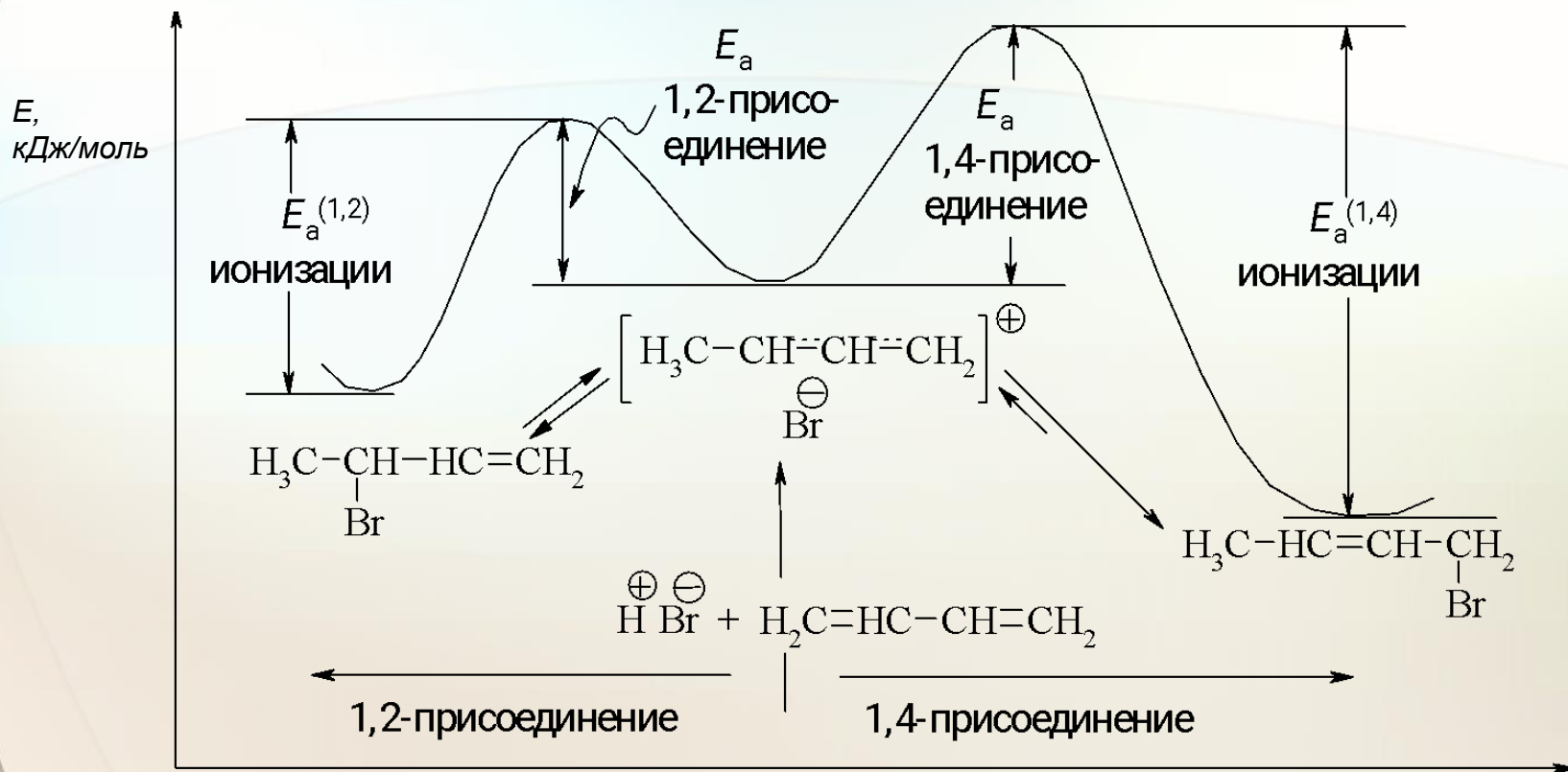
## Реакции присоединения $Ad_E$

при 40 °C образуется **термодинамически контролируемый** продукт реакции



**Термодинамически контролируемый продукт** – это более устойчивый продукт, который накапливается не в результате более быстрого образования, а в результате равновесия.

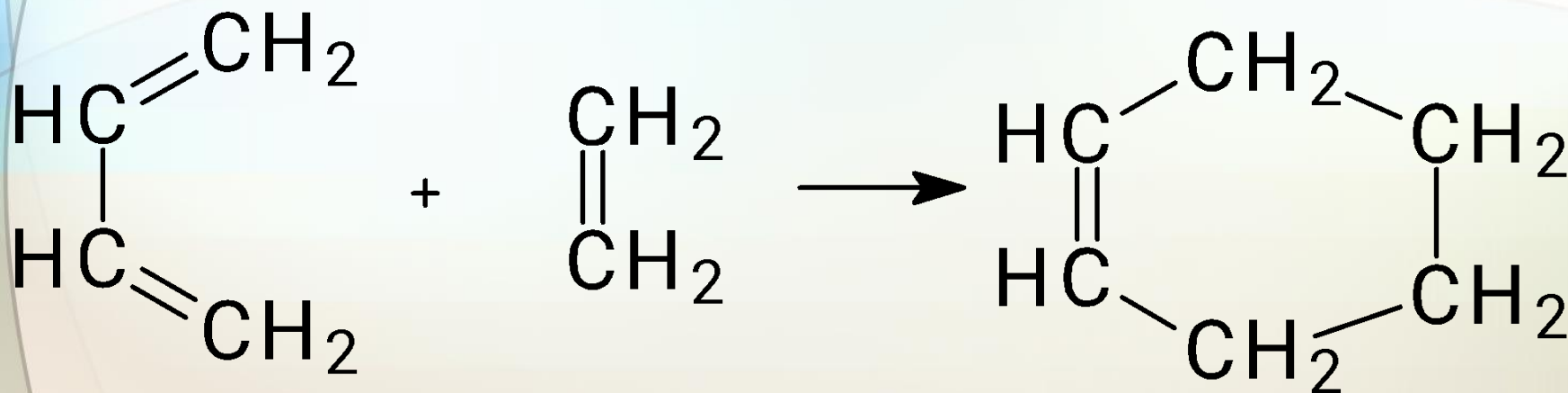
# Алкадиены



# Алкадиены

## Химические свойства

Диеновые синтезы (реакция Дильса-Альдера)



диенофилы

# Алкадиены

---

---

## Химические свойства

Диеновые синтезы (реакция Дильса-Альдера)

1928 г.



**Отто Дильс**  
1876-1954

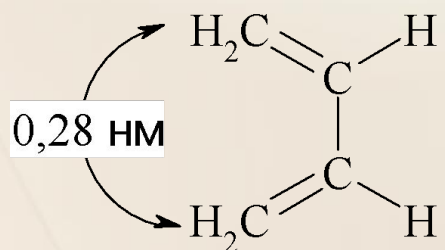
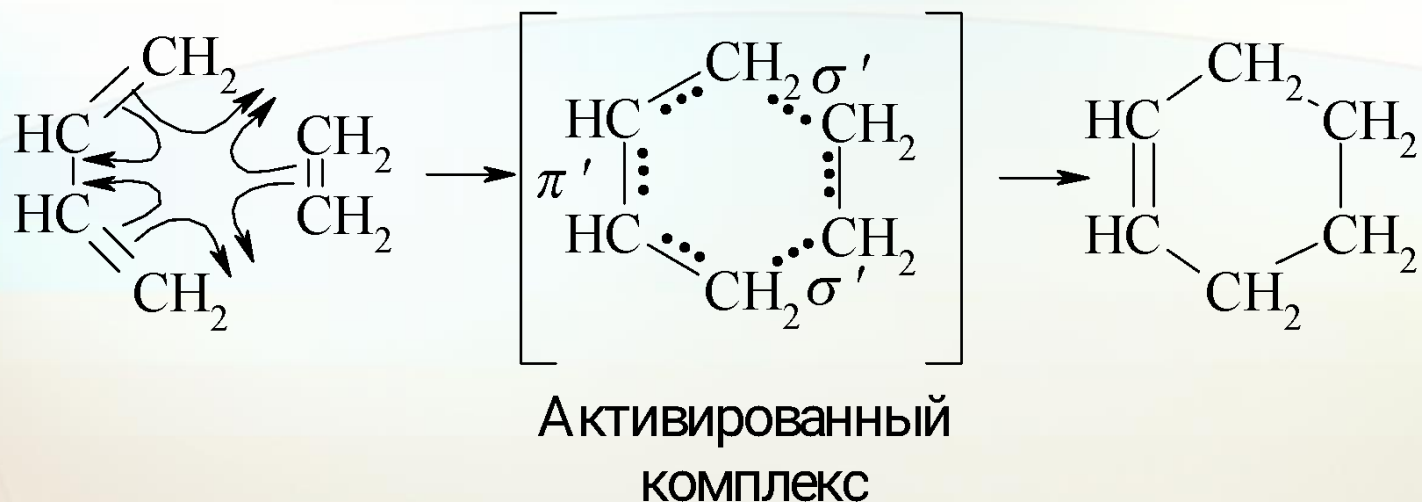
**Нобелевская премия  
по химии (1950 г.)**



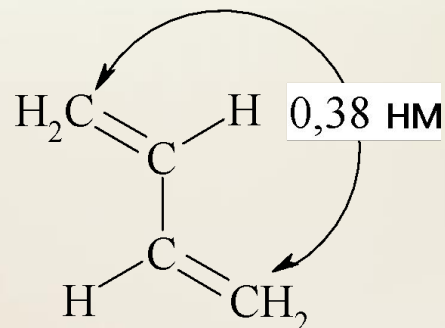
**Kurt Alder**  
1902-1958

# Алкадиены

## Диеновые синтезы (реакция Дильса-Альдера)



S-цис-конформация  
вступает в реакцию



S-транс-конформация  
не вступает в реакцию

# Алкадиены

## Диеновые синтезы (реакция Дильса-Альдера)

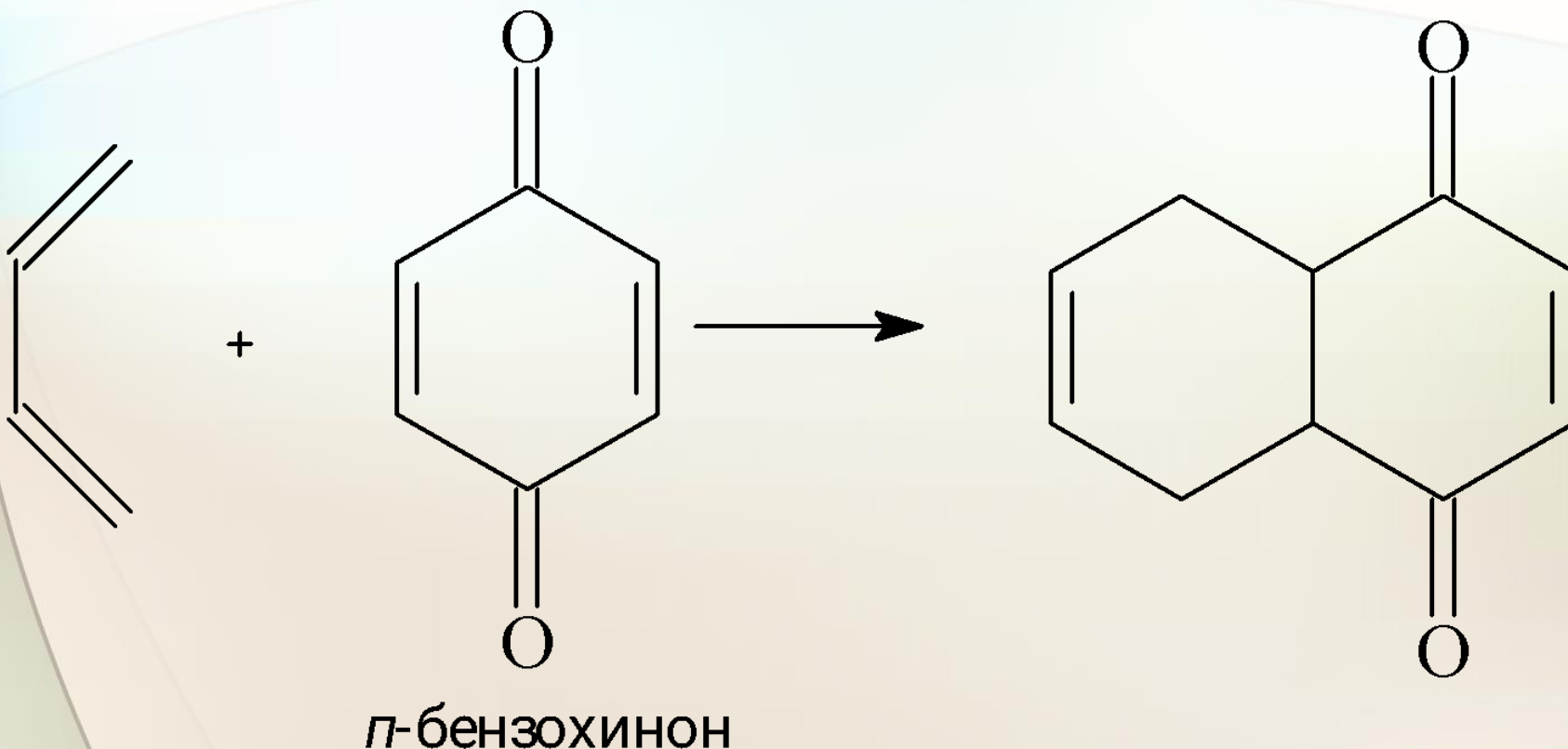




# Алкадиены

## Химические свойства

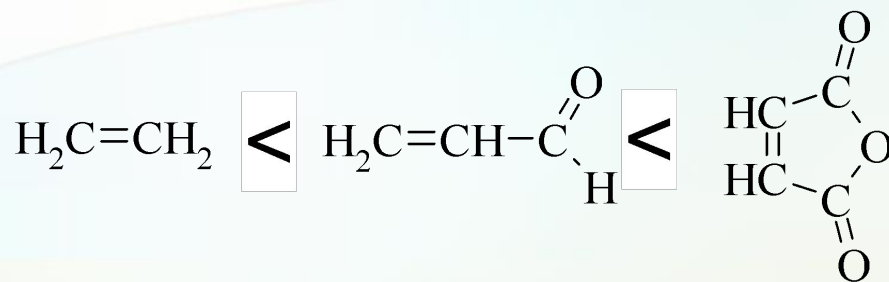
Диеновые синтезы (реакция Дильса-Альдера)



# Алкадиены

## Диеновые синтезы (реакция Дильса-Альдера)

### Реакционная способность диенофилов



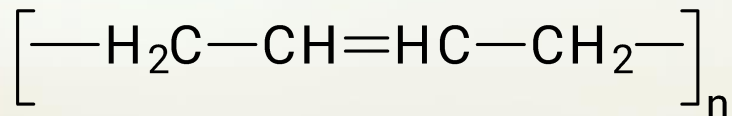
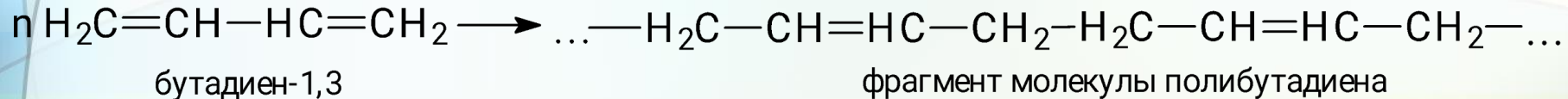
# Алкадиены

---

---

## Химические свойства

### Реакции полимеризации

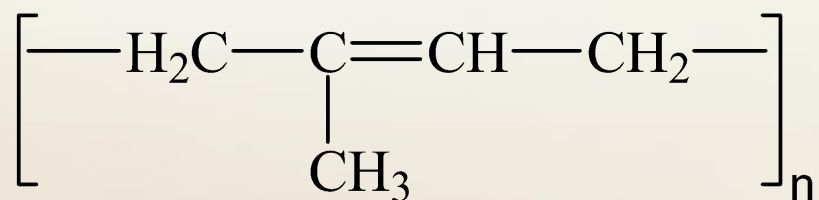
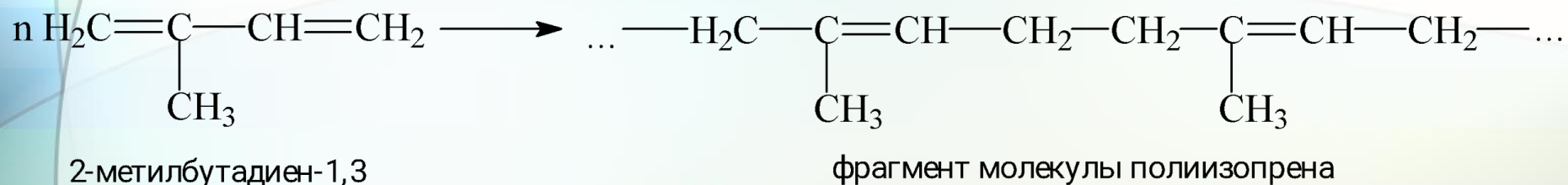


**Полимеризация** диенов с сопряженными двойными связями легко проходит как по ионному, так и по радикальному механизму

# Алкадиены

## Химические свойства

### Реакции полимеризации



# Алкадиены

---

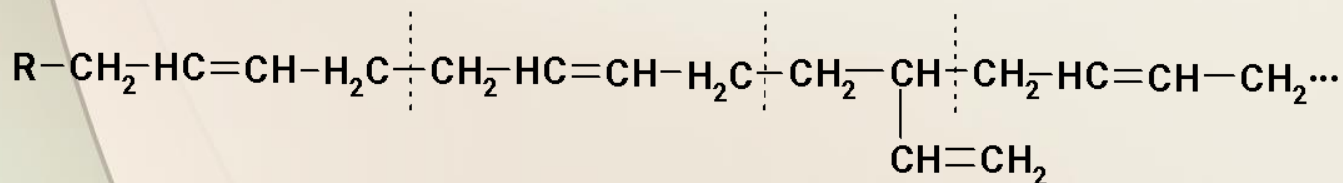
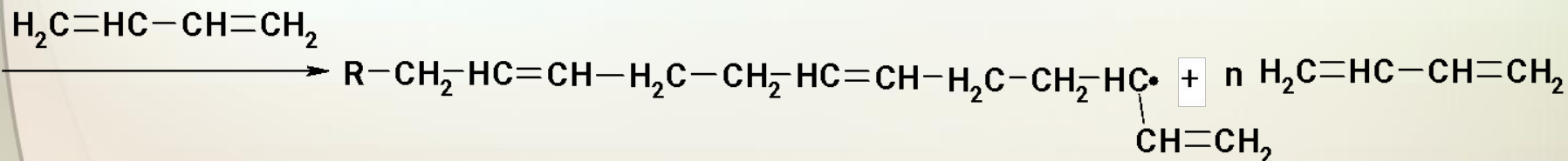
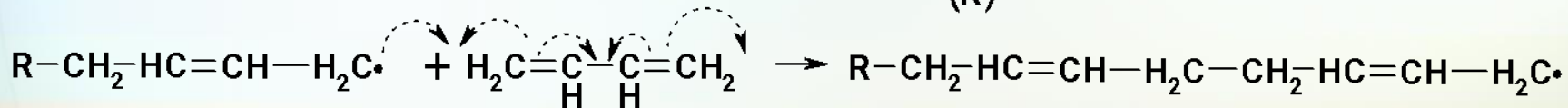
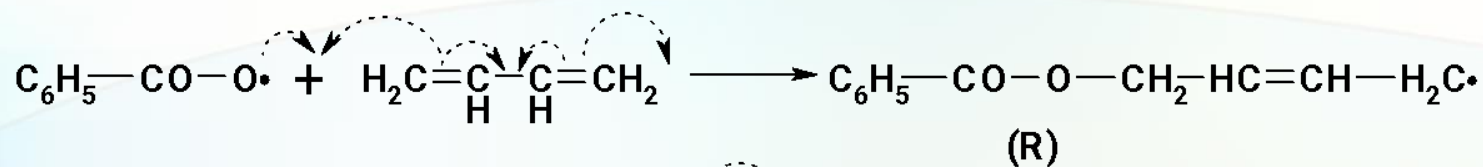
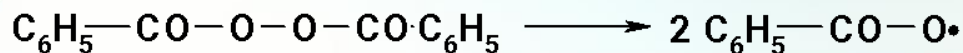
---

## Реакции полимеризации

Полимеризация сопряженных диенов приводит к высокомолекулярным соединениям – каучукам. Полимеризация обычно проходит по свободнорадикальному или анионному механизму

# Алкадиены

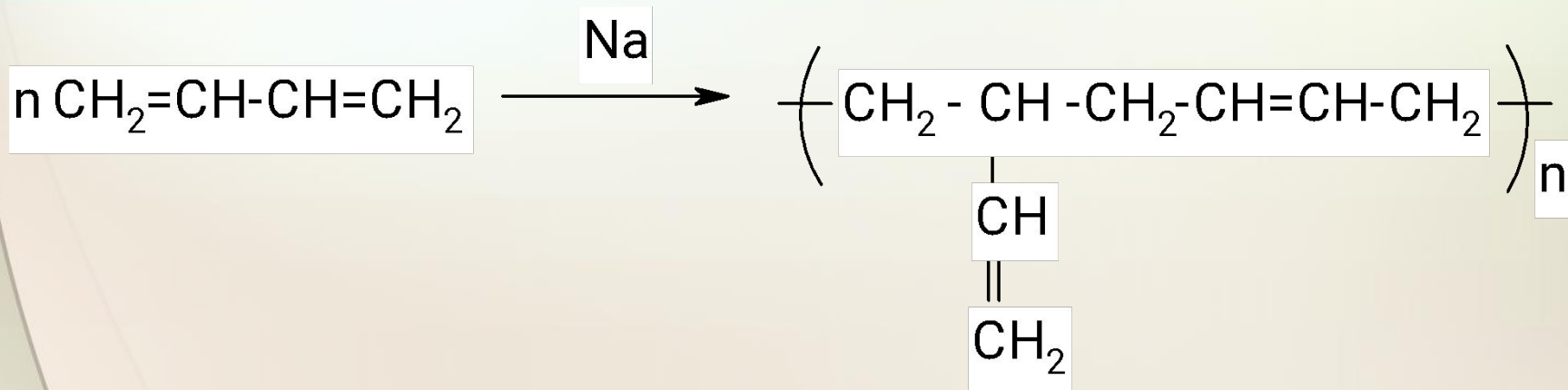
## Реакции полимеризации



# Алкадиены

## Каучуки

В 1926-1928 гг. в СССР С.В.Лебедевым был разработан промышленный метод получения синтетического каучука из бутадиена



# Алкадиены

---

---

## *Номенклатура и изомерия*

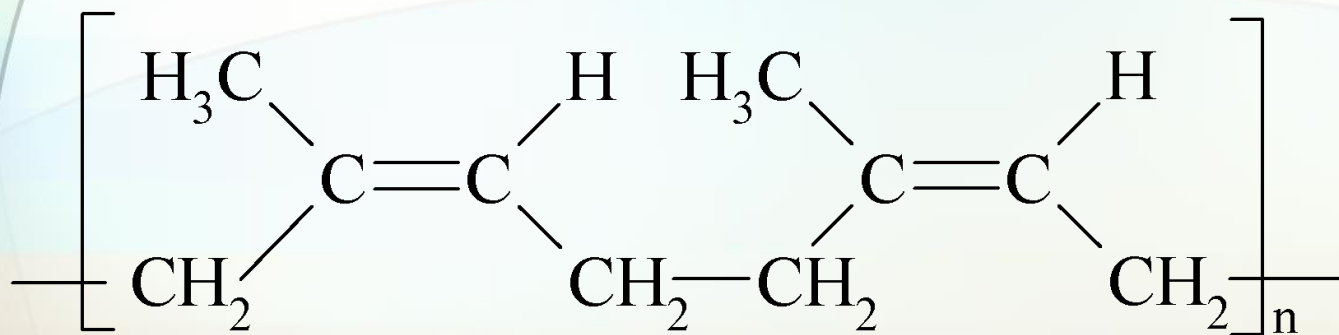


**ЛЕБЕДЕВ**  
**Сергей Васильевич**  
**(25.VII.1874 - 2.V.1934)**



# Алкадиены

## Каучуки



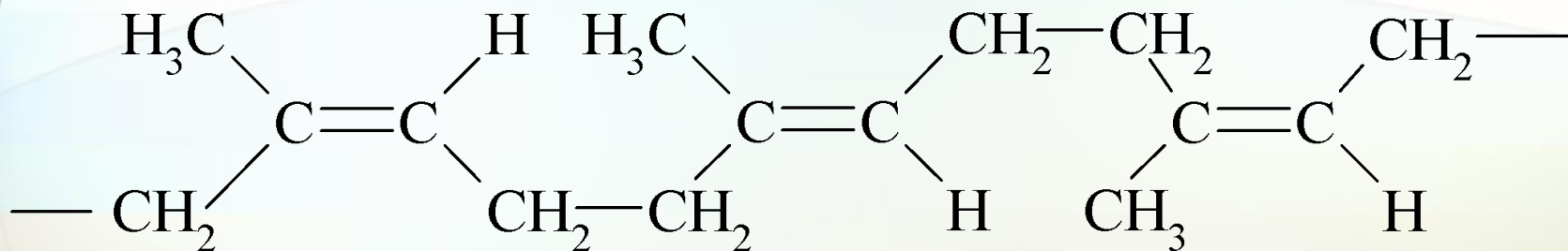
цис-1,4-Полиизопрен

НК и СКИ

катализатор Циглера-Натта

# Алкадиены

## Каучуки



*trans*-1,4-Полиизопрен

Гуттаперча

# Алкадиены

---

---

## Каучконосы

### ГЕВЕЯ БРАЗИЛЬСКАЯ (*Hevea brasiliensis*)



**ГЕВЕЯ БРАЗИЛЬСКАЯ (*Hevea brasiliensis*)** Содержание каучука в млечном соке у этого каучукового дерева бассейна Амазонки, достигает 40—50%. Каучук, добываемый из этого растения, составляет 90—92% мирового производства натурального каучука. В настоящее время гевея бразильская широко культивируется в тропической Азии (остров Шри-Ланка, полуостров Малакка, Малайский архипелаг), Африке (Нигерия).

# Алкадиены

## Каучуконосы



**ГЕВЕЯ БРАЗИЛЬСКАЯ**  
*(Hevea brasiliensis)*



# Алкадиены

---

---

## Каучуконосы



# Алкадиены

## Каучуконосы



**Добытчик каучука, коагулирующий собранный латекс, сначала собирая его на палку, а затем удерживая ее над чаном с дымом**



**Переработка каучука на плантации в Восточном Камеруне**

# Алкадиены

## Каучуконосы

На полях кок-сагыза. Фото 1943 года



Одуванчик кок-сагыз (*Taraxacum kok-saghyz* Rodin) открыт в 1931 г. Распространен в долинах восточного Тянь-Шаня (Нарынкольский район Алма-Атинской обл.). В культуре его возделывали в России, Казахстане, Белоруссии, на Украине (в 1956 г. здесь засевалось 7 тыс. га), в странах Прибалтики, Швеции, Северном Китае, США. Эффективный каучуконос. В корнях содержится 6-11% каучука (в корнях дикорастущих растений - до 27%), который по качеству не уступает каучуку из гевеи.

# Алкадиены

---

---

## Каучуконосы



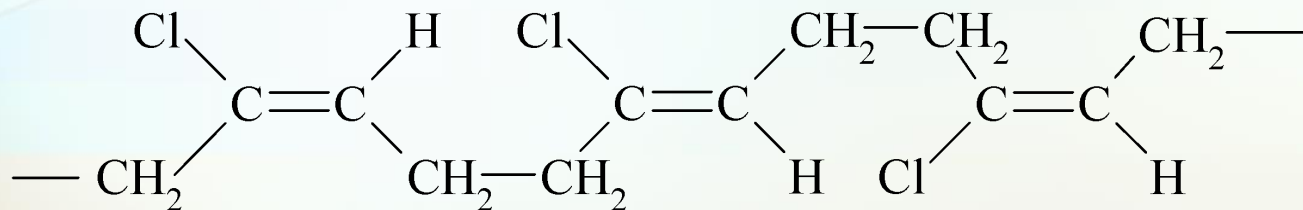
## Кок-сагыз



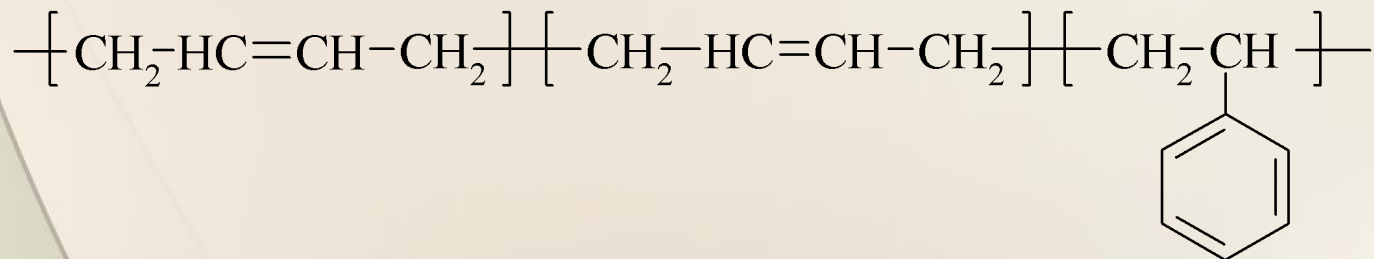
# Алкадиены

## Каучуки

### Хлоропреновый каучук



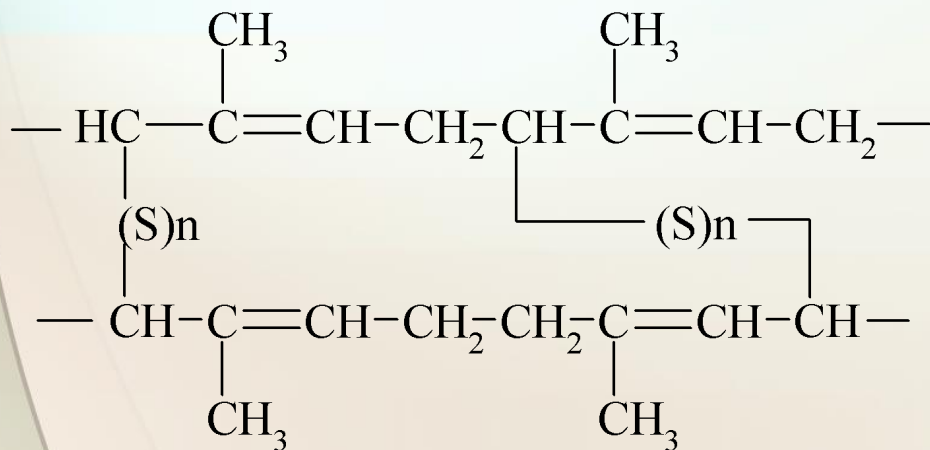
### Бутадиен-стирольный каучук



# Алкадиены

## Вулканизация

(Гудьир, 1839 г.)



# Алкадиены

---

---

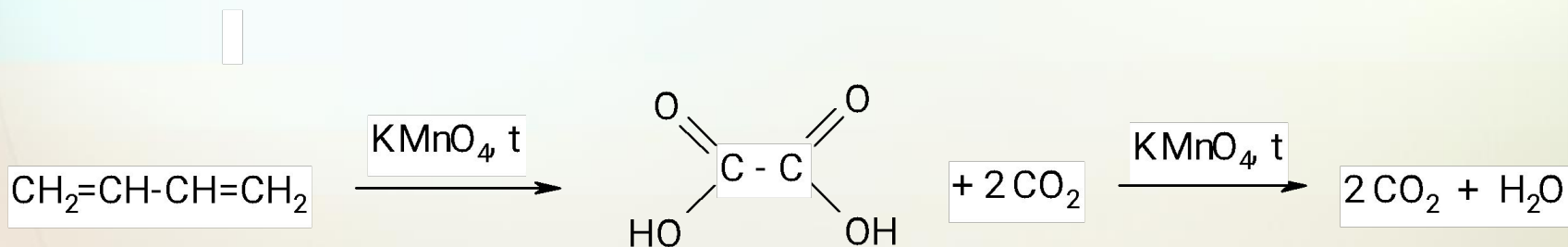


**Гудьир**  
Чарльз Нельсон  
1800 — 1860

# Алкадиены

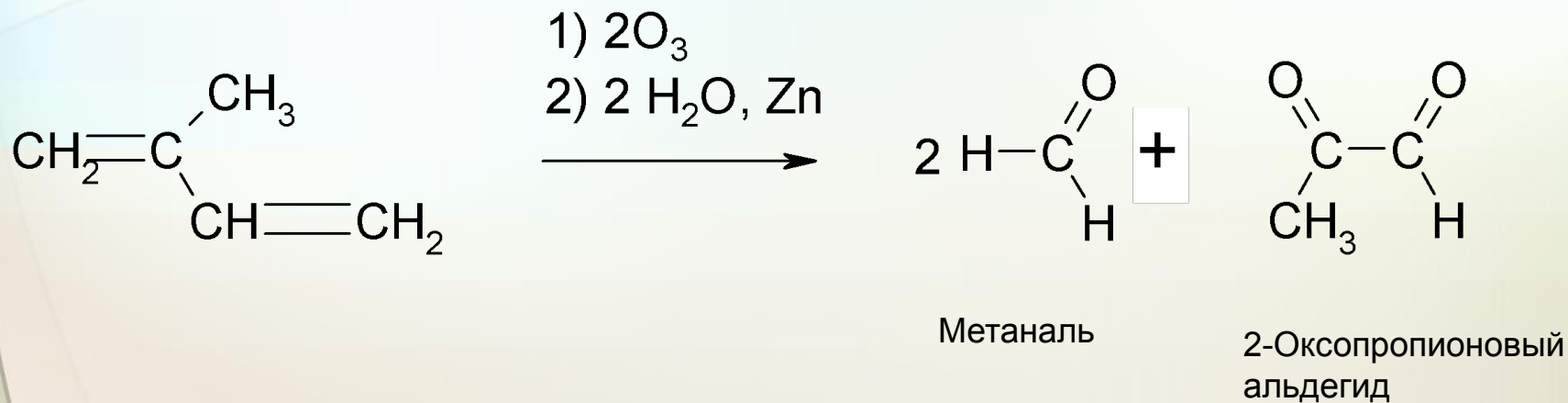
## Окисление сопряженных диенов

В зависимости от используемого окислителя и условий реакции окисление сопряженных диенов может протекать с образованием различных кислородсодержащих соединений



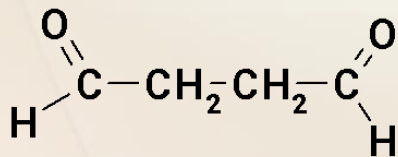
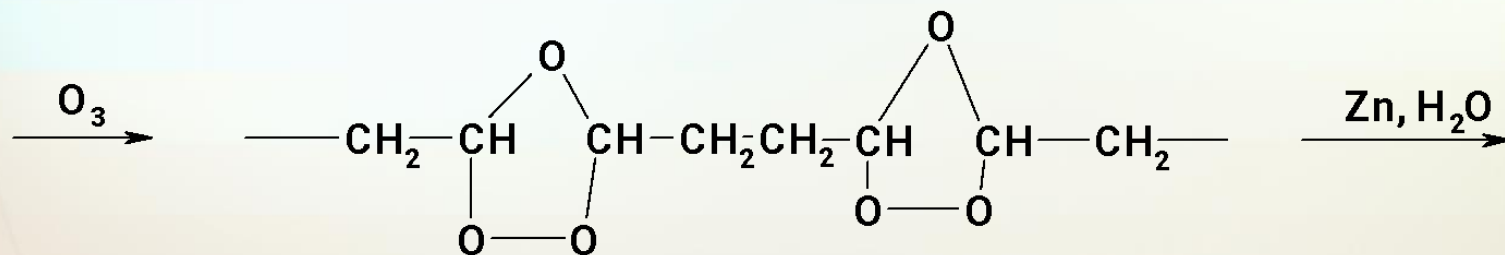
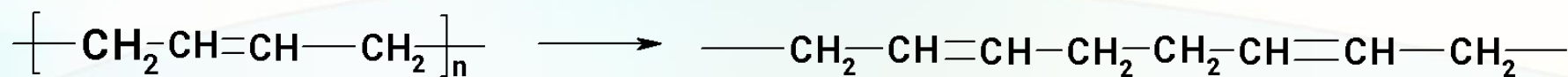
# Алкадиены

## Окисление сопряженных диенов



# Алкадиены

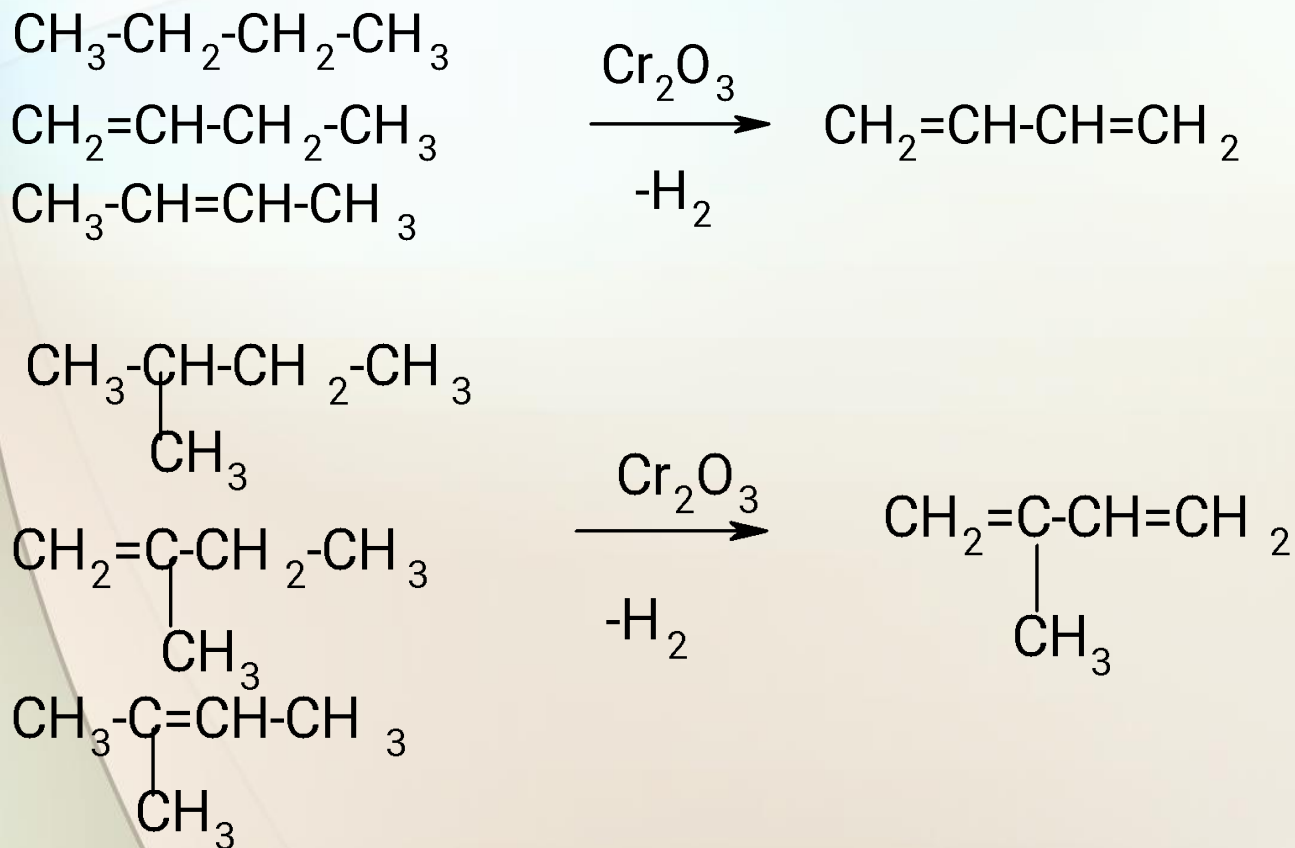
## Озонолиз полимеров



# Алкадиены

## Методы получения диенов

### Дегидрирование алканов и алкенов



# Алкадиены

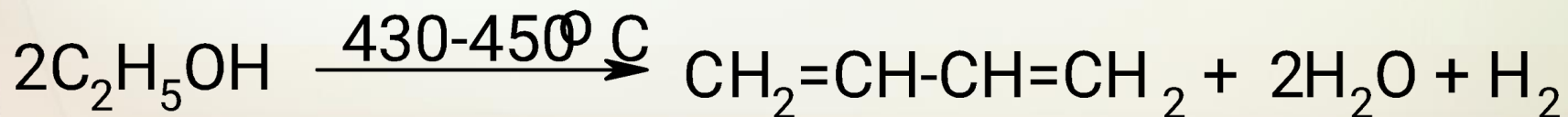
---

---

## Методы получения диенов

### Получение дивинила по методу С.В.Лебедева

Первым промышленным методом получения дивинила было термическое превращение этилового спирта на катализаторе ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$ )





# Алкадиены

---

---

## Методы получения диенов

### Дегидратация гликолей (Реппе)



# Алкадиены

## Методы получения диенов

### По реакции Принса

