

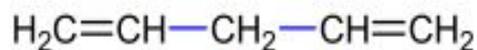
*«Индейцы называли его «кау чу», то есть «слезы дерева». Никто не подозревал, что с течением времени каучук станет дороже золота...»*

**Альфред Шклярский**

**Диены**  
(диолефины  
,  
алкадиены)



# Классификация диеновых УВ

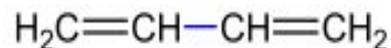


пентадиен-1,4

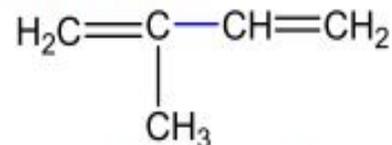


гексадиен-1,5

диены с **изолированными** двойными связями

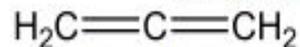


бутадиен-1,3



метилбутадиен-1,3

диены с **сопряженными** двойными связями



пропадиен



бутадиен-1,2

диены с **кумулированными** двойными связями

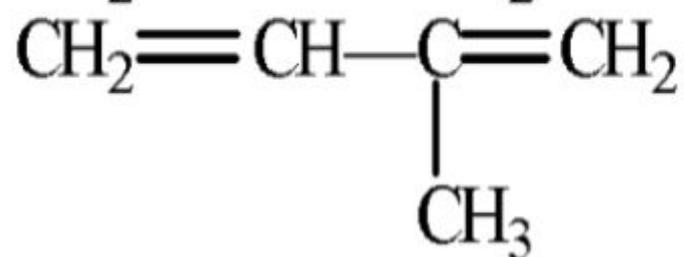
- Для алкадиенов характерны те же **ВИДЫ ИЗОМЕРИИ**, что и для алкенов:
  - 1) изомерия положения двойных связей
    - 2) изомерия углеродного скелета.
      - 3) цис-транс-изомерия.



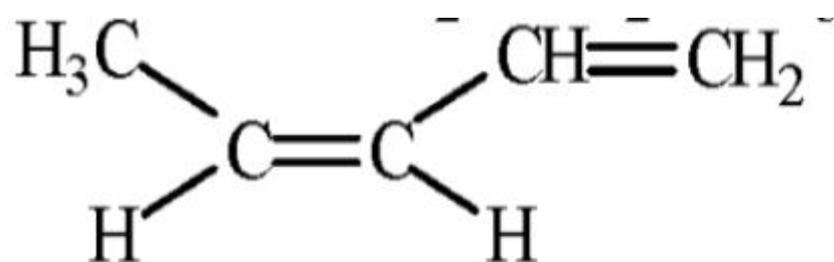
пентадиен-1,3



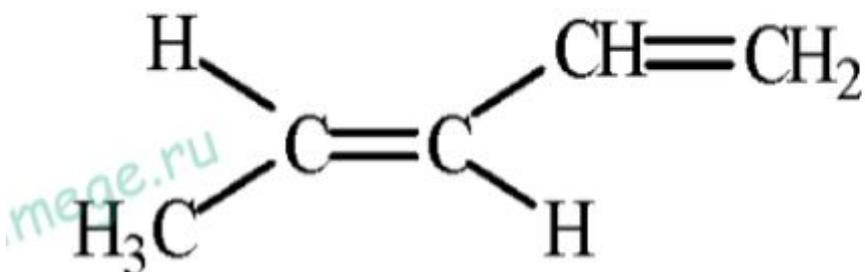
пентадиен-1,4



2-метилбутадиен-1,3



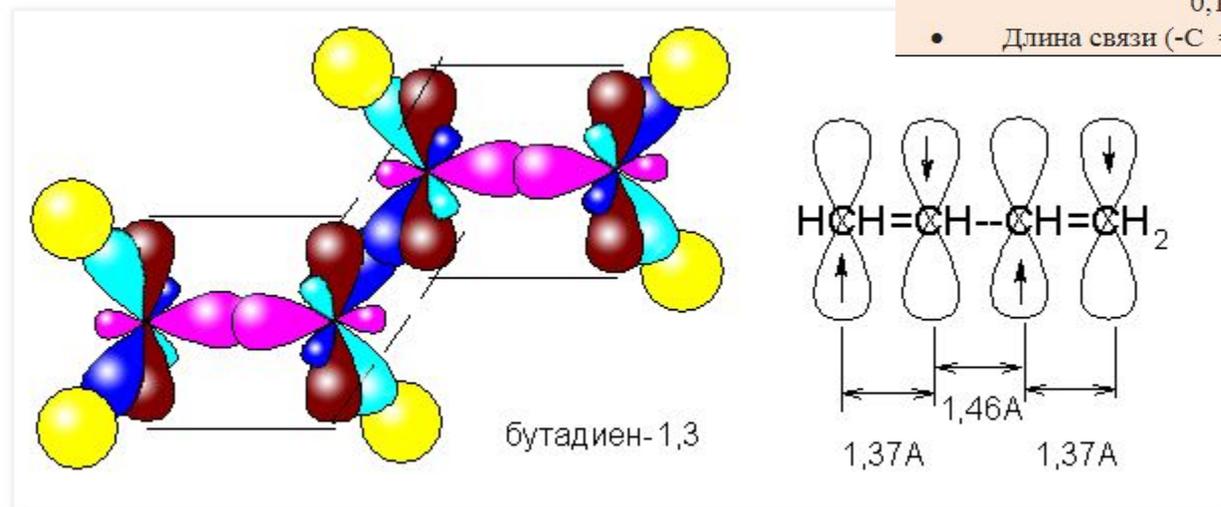
цис-пентадиен-1,3



транс-пентадиен-1,3

У сопряженных диенов наблюдается перекрывание соседних p-орбиталей (между атомами углерода, «формально» разделенными простой связью). Такое перекрывание имеет место в реальности, хотя в структурных формулах оно не отражается. На самом деле, в молекуле бутадиена-1,3, например, не существует «чистых» простых или двойных связей, а все связи «усреднены» и представляют собой нечто среднее между простой и двойной связью.

- $sp^2$  гибридизация
- Плоское-тригональное строение
- Связи  $\sigma$  и  $\pi$  (вращение относительно двойной C-C связи не возможно)
- Угол HCH =  $120^\circ$
- Длина связи (-C = C - C = C - C -)

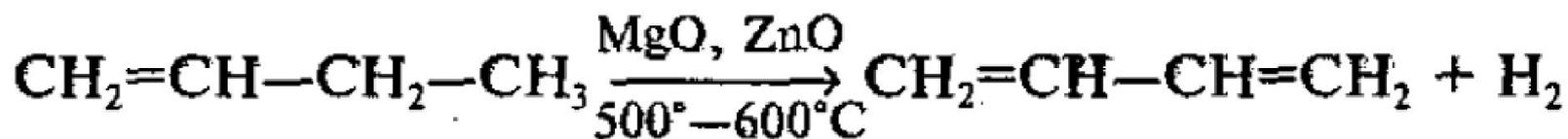
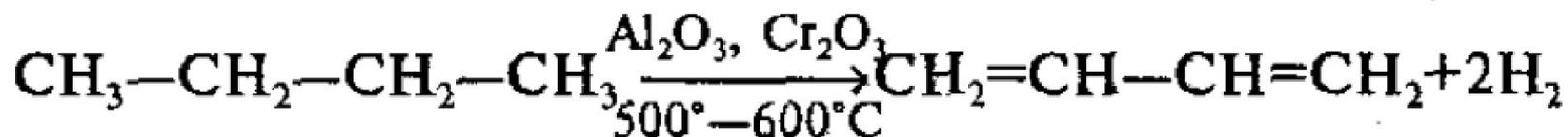


0,135    0,148    0,154

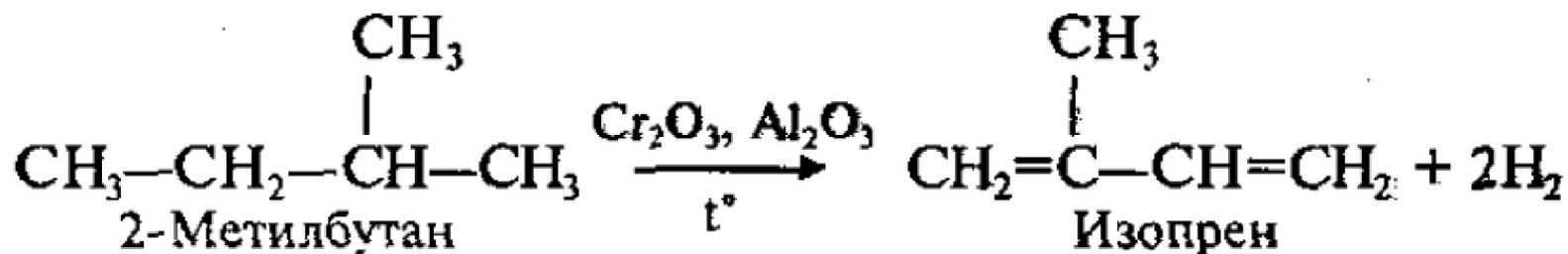
• Длина связи (-C = C - C = C - C -)

# Получение алкадиенов

*Дегидрирование н-бутана или бутена-1:*



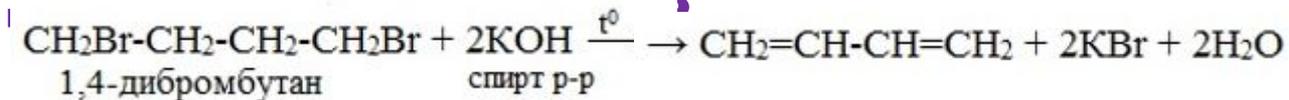
**Получение изопрена**



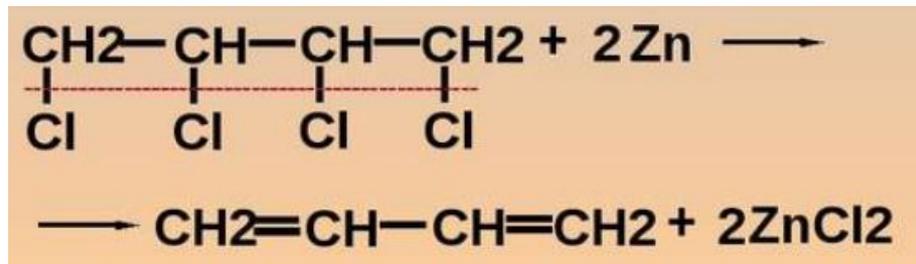
# Лабораторные способы получения

- Дегидрогалогенирование

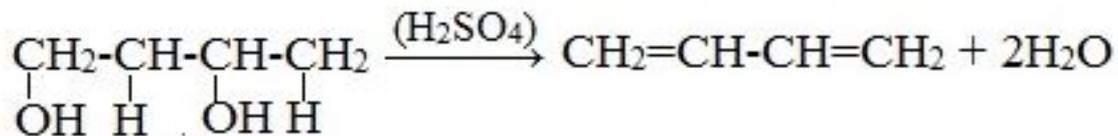
## дигалогеналканов



## Дегалогенирование тетрагалогеналканов



Дегидратация гликолей (двухатомных спиртов, или алкандиолов)

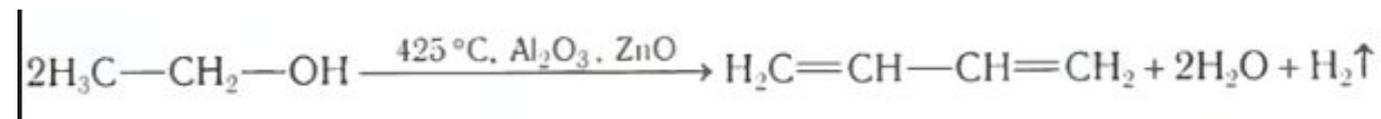
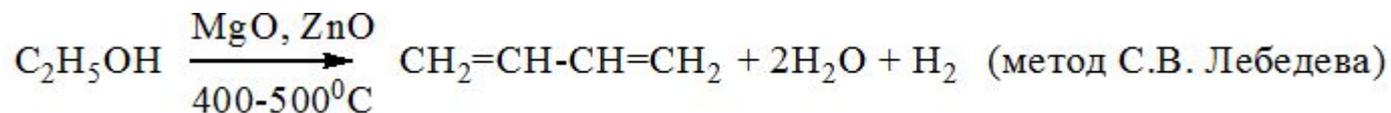


# УСПЕХИ РУССКОЙ НАУКИ

## Лебедев С.В.



Советский химик, академик АН СССР. Основные исследования посвящены полимеризации, изомеризации и гидрогенизации непредельных соединений. В 1910 г. впервые получил образец синтетического бутадиенового каучука. В 1926 - 1928 гг. разработал одностадийный способ получения бутадиена из этанола. В 1928 г. получил синтетический каучук полимеризацией бутадиена под действием металлического натрия. На основе этого каучука разработал методы получения резины и резинотехнических изделий.



# Немного истории

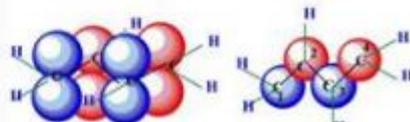
Впервые синтетический каучук получил в 1929 г. С.В.Лебедев



В ответ мировые газеты писали:

«Новость из страны Советов является очередной ложью. Изготовить синтетический каучук в принципе невозможно»

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ БУТАДИЕНА-1,3



длина двойных связей  $C_1 - C_2$ ;  $C_3 - C_4$  - 0,136 нм  
в алкенах - 0,134 нм

длина одинарной связи  $C_2 - C_3$  - 0,146 нм  
в алканах - 0,154 нм

Для изготовления 1 шины по методу Лебедева уходило около 500 килограммов картошки



## Физические свойства



**Бутадиен -1,3 (дивинил)** – легко сжижающийся газ с неприятным запахом,  $t_{пл.} = -108,9^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{кип.} = -4,5^{\circ}\text{C}$ ; растворяется в эфире, бензоле, не растворяется в воде.

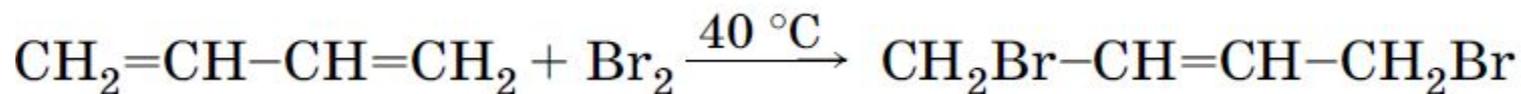
**2- Метилбутадиен -1,3 (изопрен)** – летучая жидкость,  $t_{пл.} = -146^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{кип.} = 34,1^{\circ}\text{C}$ ; растворяется в большинстве углеводородных растворителях, эфире, спирте, не растворяется в воде.



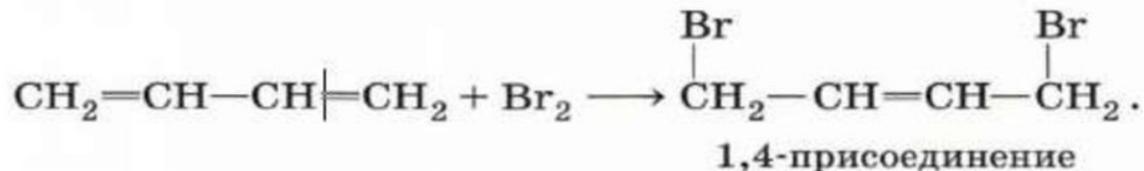
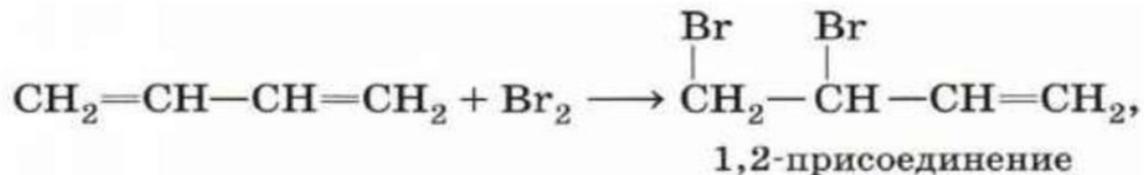
# Химические свойства

Реакции, протекающие с расщеплением  $\pi$ -связей

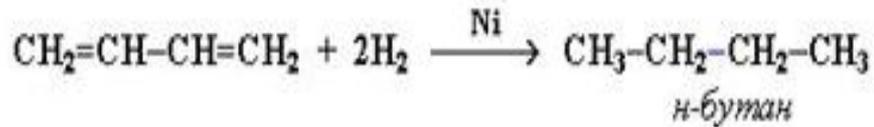
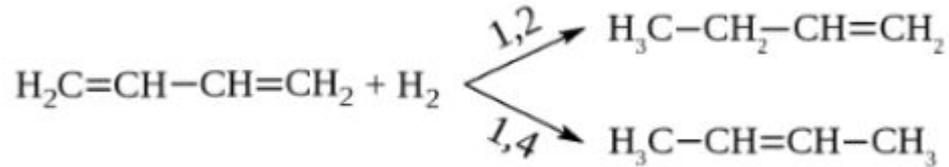
Галогенирование



**Особенностью алкадиенов с сопряжёнными двойными связями является способность присоединять молекулы как в положения 1 и 2 (1,2-присоединение), так и в положения 1 и 4 (1,4-присоединение):**



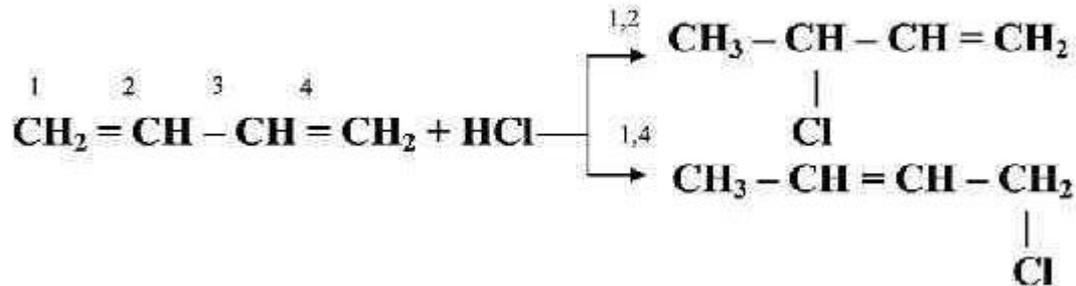
## ГИДРИРОВАНИЕ



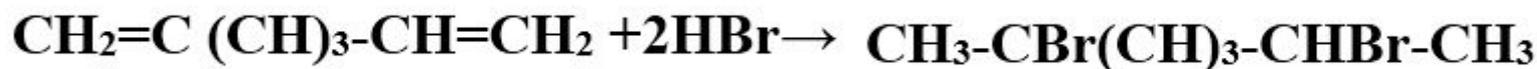
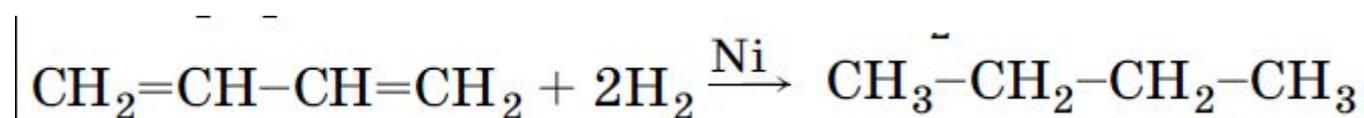
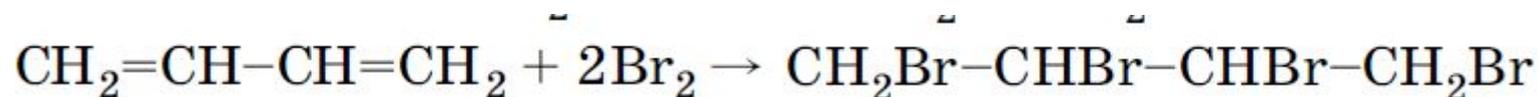
## ГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ



1 – бромбутен - 2



Для задач на вывод МФ всегда берется  
полное гидрирование, галогенирование и  
гидрогалогенирование.



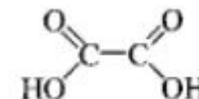
Правило Марковникова!

# Реакции окисления

- диен +  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (KOH)  $\rightarrow$  тетраол +  $\text{MnO}_2$  + KOH ( $\text{K}_2\text{MnO}_4$ )  
$$3\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + 4\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2} + 4\text{MnO}_2 + 4\text{KOH}$$

## ЖЕСТКОЕ ОКИСЛЕНИЕ

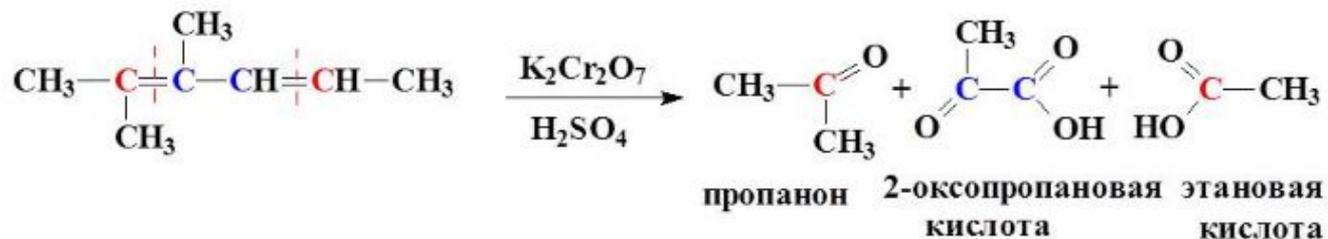
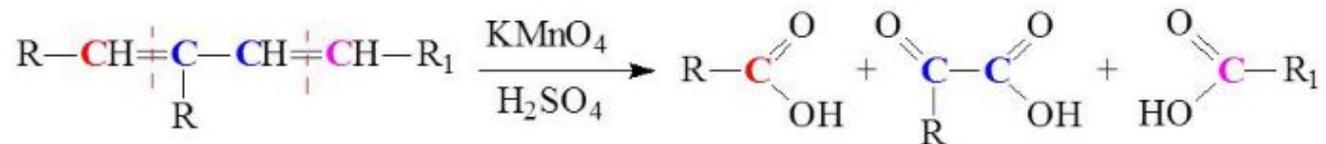
- **!!!**  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$



Но щавелевая кислота никогда не получится в сернокислом растворе перманганата калия. Он сразу его окисляет до  $\text{CO}_2$ . Поэтому суммарное уравнение окисления выглядит так:

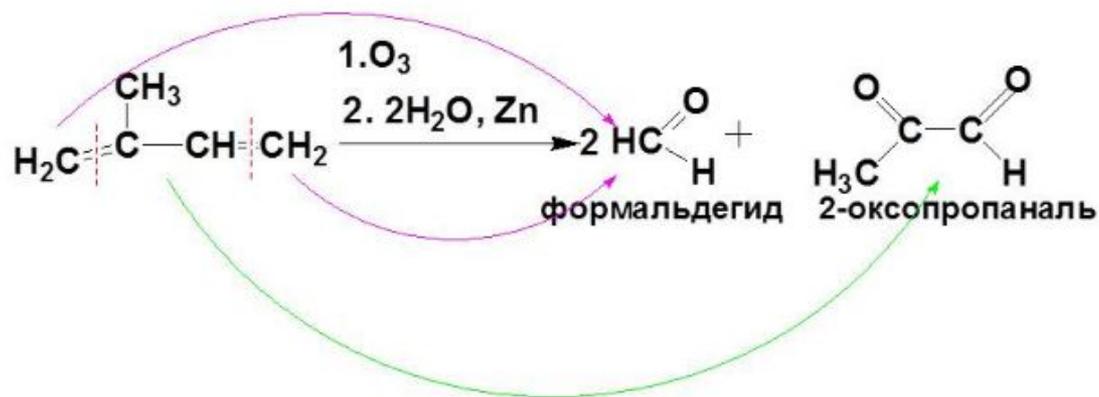
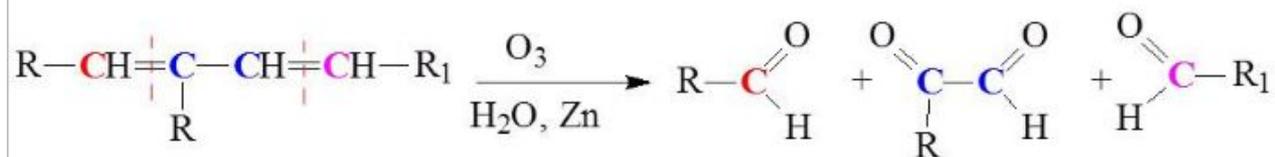
- **дивинил** +  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 20\text{CO}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- **аллен** +  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 15\text{CO}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- **изолированные** диены с концевыми двойными СВЯЗЯМИ
- +  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{COOH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH} + 2\text{CO}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

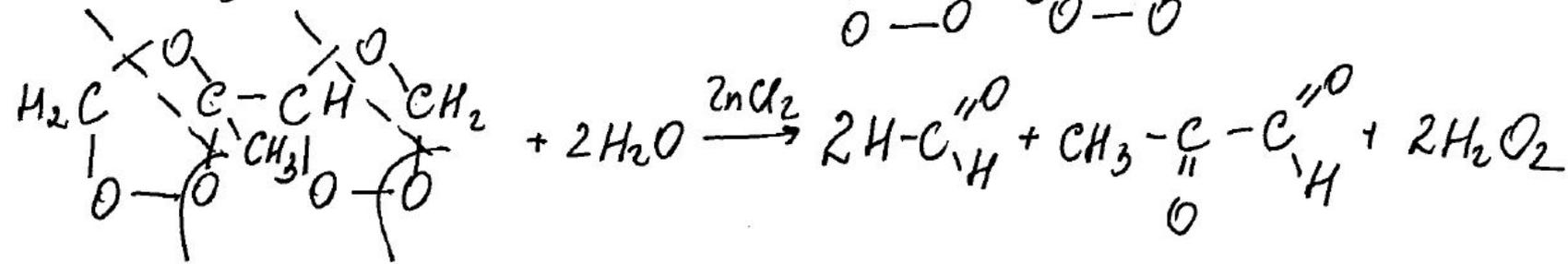
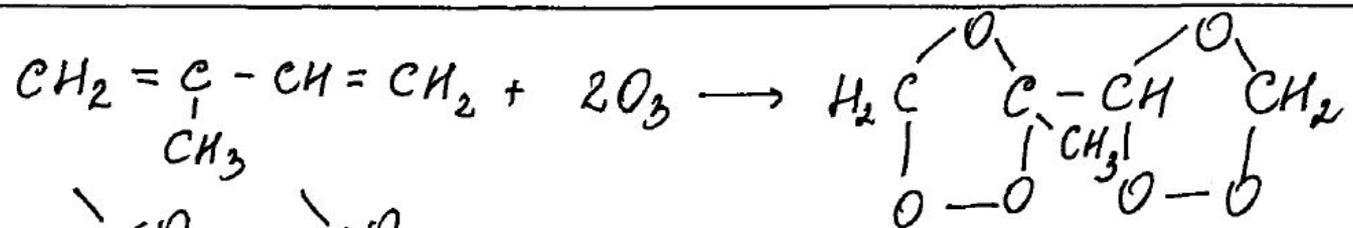
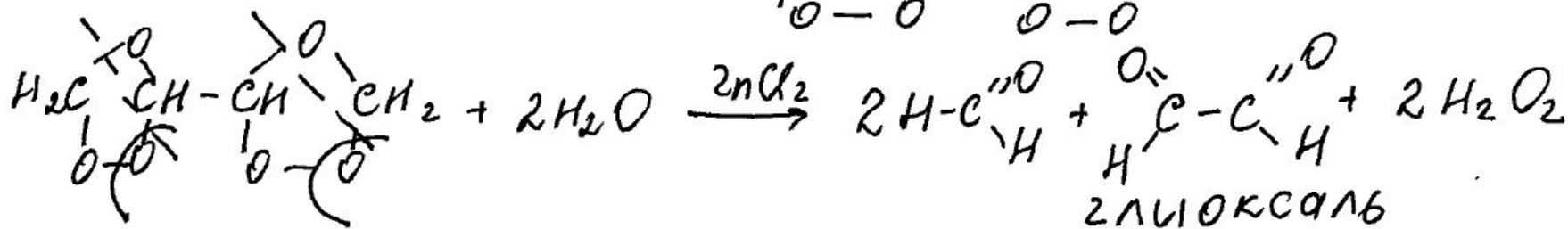
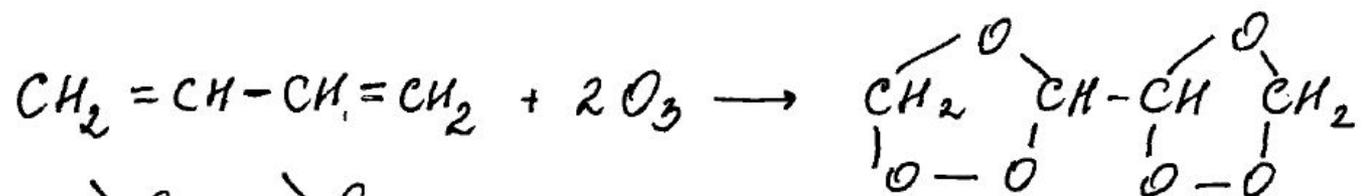
б) **Жесткое окисление** диенов кипящим раствором  $\text{KMnO}_4$  или  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в кислой среде приводит к полному разрыву двойных связей. Могут образовываться карбоновые кислоты, кетоны **и соединения с двумя функциональными группами**:



# Озонирование диенов

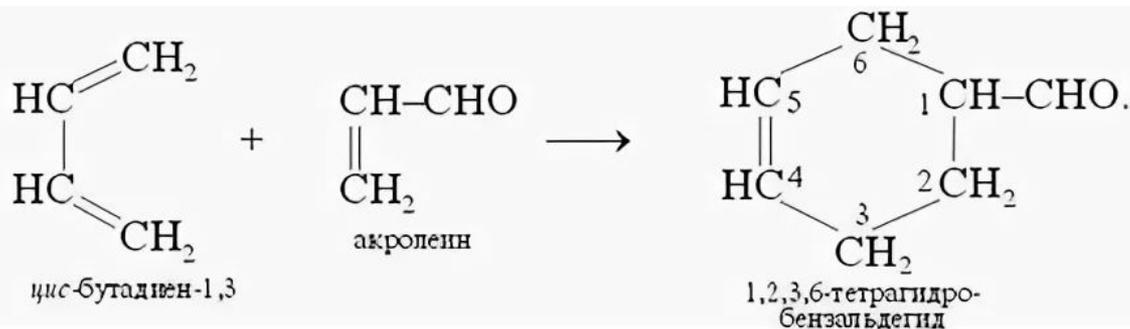
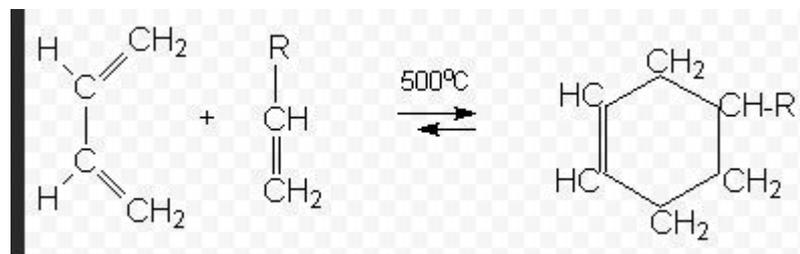
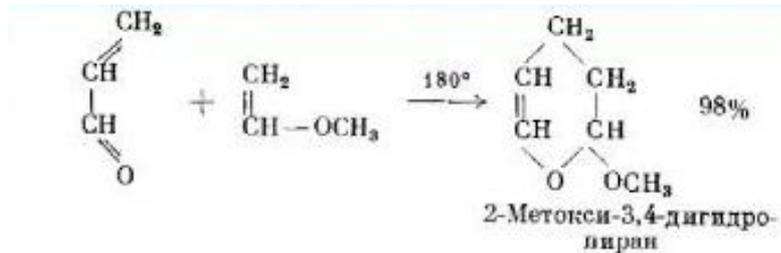
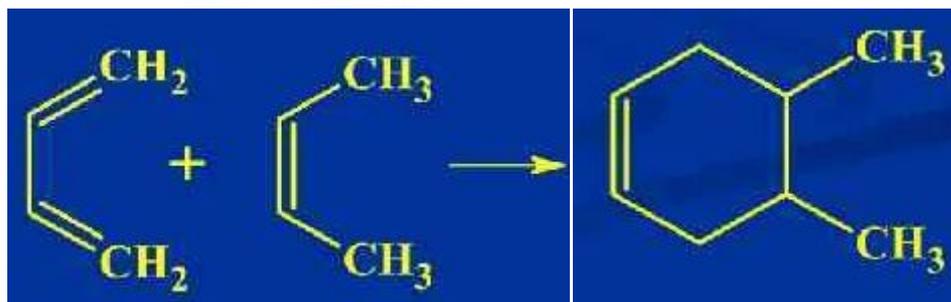
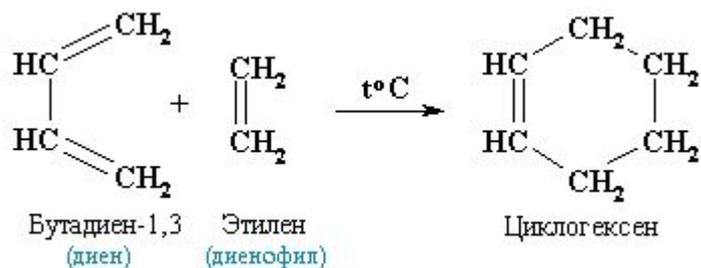
в) **Озонолиз** – образуются альдегиды и кетоны:





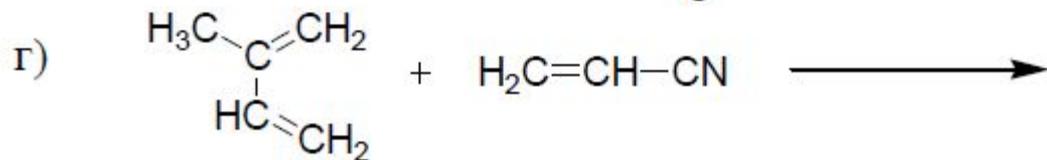
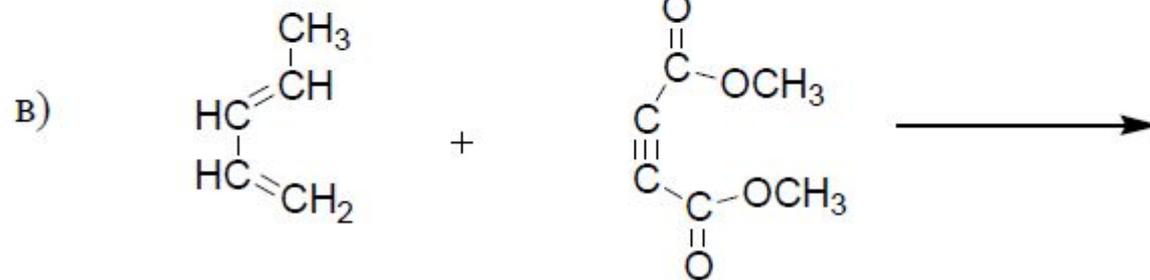
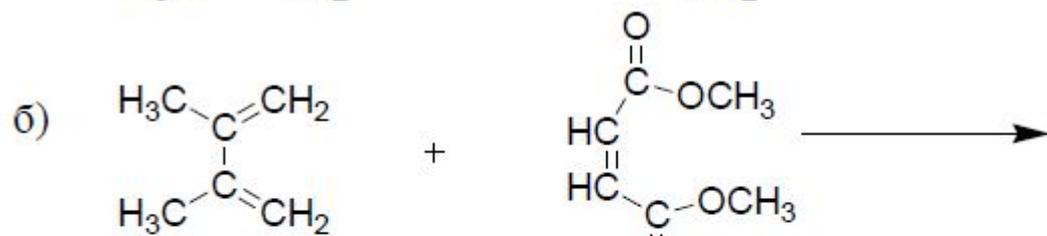
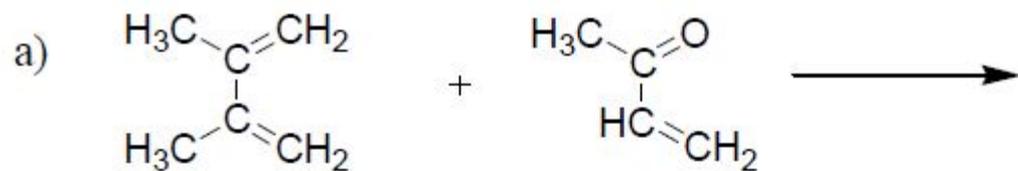
Реакции диенового синтеза  
(Дильса-Альдера, 1950 г.  
Нобелевская премия)

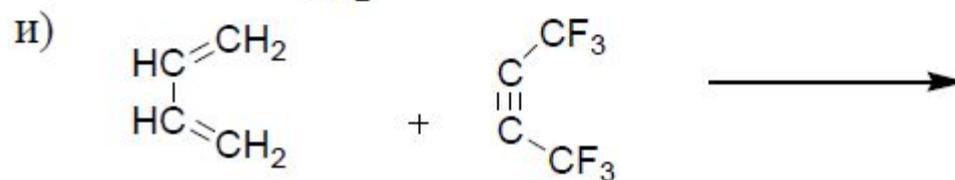
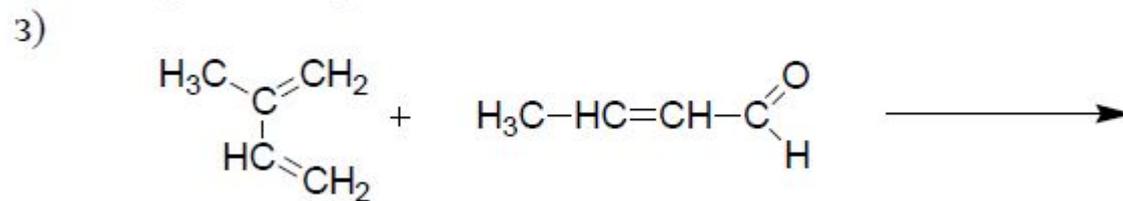
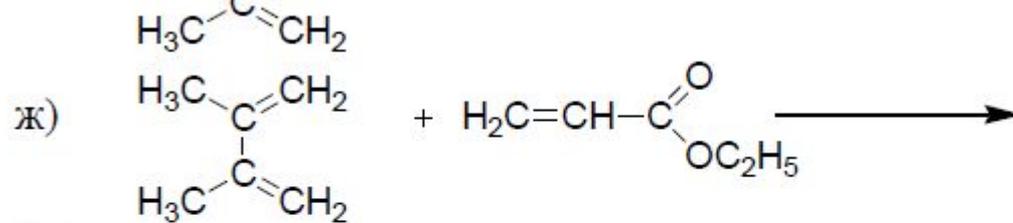
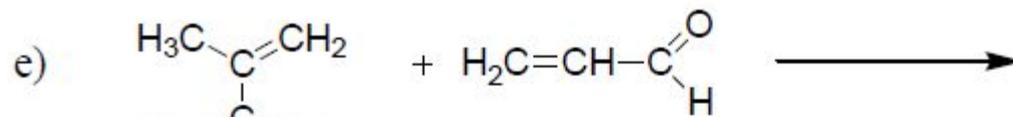
- В органическом синтезе широко применяется реакция присоединения к **сопряженным** диенам соединений, содержащих кратные связи (так называемых диенофилов). Реакция идет как **1,4-присоединение** и приводит к образованию циклических продуктов:

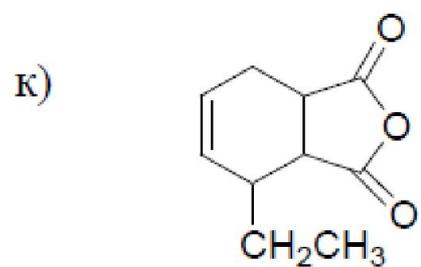
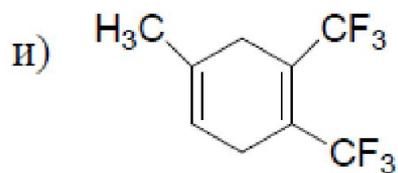
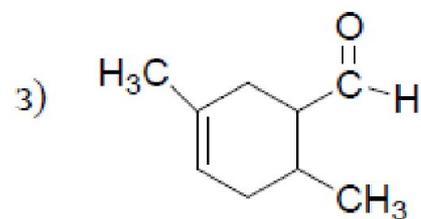
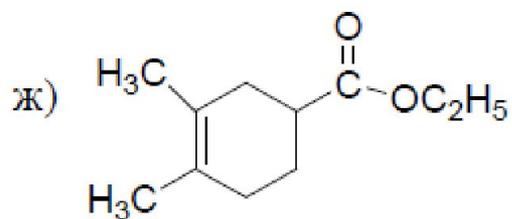
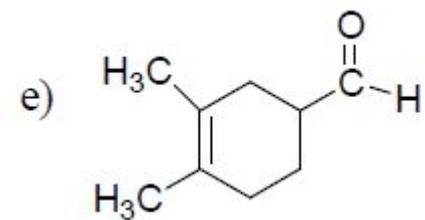
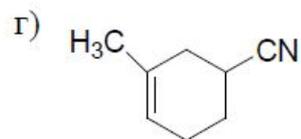
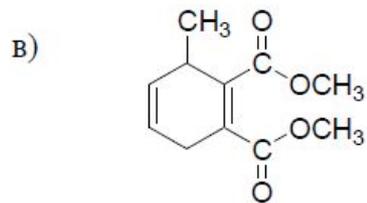
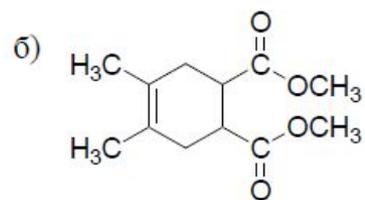
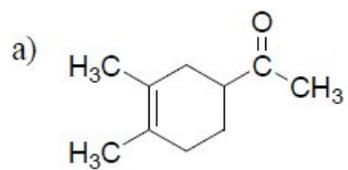


Продуктами реакции Дильса–Альдера являются шестичленные циклические соединения, многие из которых обладают высокой биологической активностью: используются как лекарственные препараты, средства защиты растений, полупродукты органического синтеза. За открытие реакции диенового синтеза в 1950 г. ученые были удостоены Нобелевской премии.

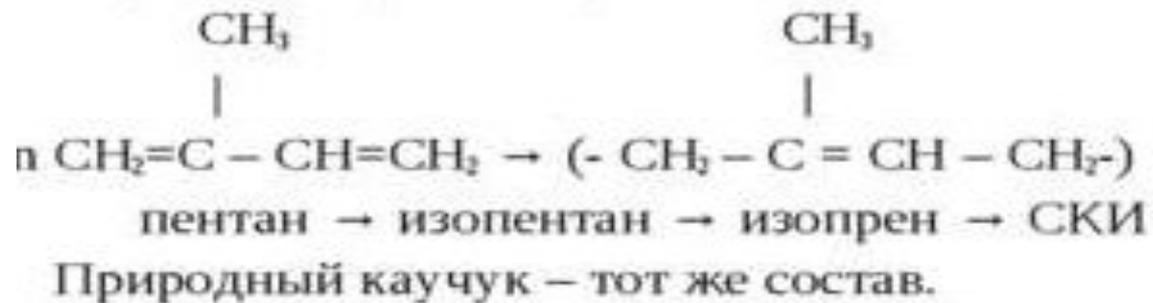
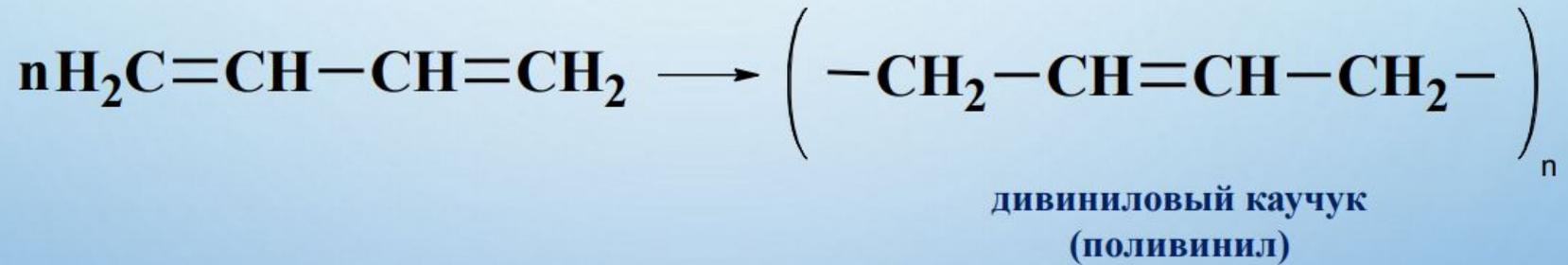
Напишите продукт реакции Дильса–Альдера:





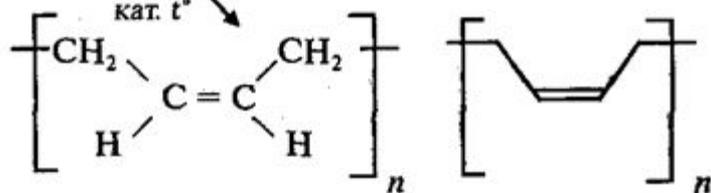
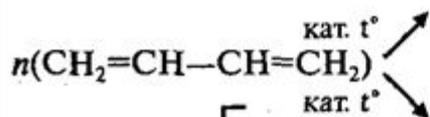
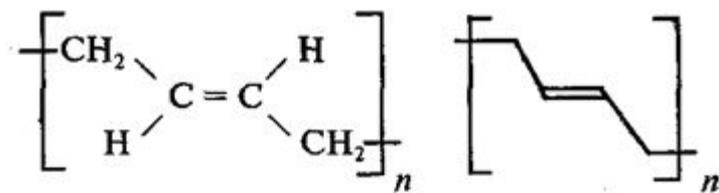


# Реакции полимеризации

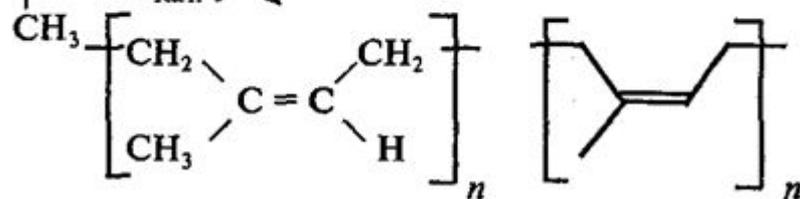
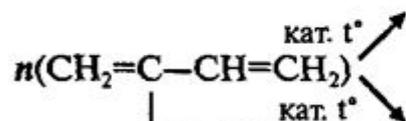
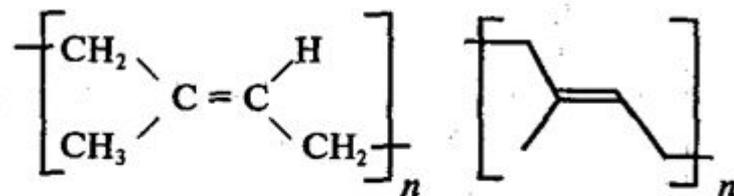


## Получение каучуков

### 1. Получение бутадиенового каучука (метод Лебедева)



### 2. Получение изопренового каучука

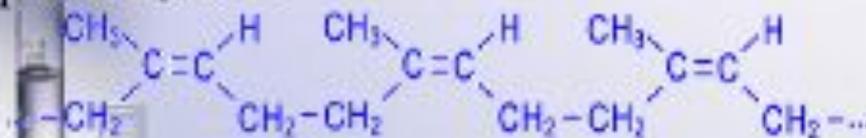


# Натуральный каучук

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.



цис - 1,4-полиизопрен (каучук)



# Натуральный каучук



Каучук существует столько лет, сколько сама природа. Окаменелые остатки каучуконосных деревьев, которые были найдены, имеют возраст около трех миллионов лет. Каучук на языке индейцев означает «слезы дерева». Каучуковые шары из сырой резины найдены среди руин цивилизаций инков и майя в Центральной и Южной Америке, возраст этих шаров не менее 900 лет.

История использования каучука началась с того, что в 1770 году английский священник и химик Джозеф Пристли случайно обнаружил, насколько хорошо кусочек каучука стирает с листа бумаги карандашные линии. Это было лучше, чем хлебный мякиш. Так появилась «резинка» (ластик).





### Применение каучуков

