

АЛКАДІЄНИ

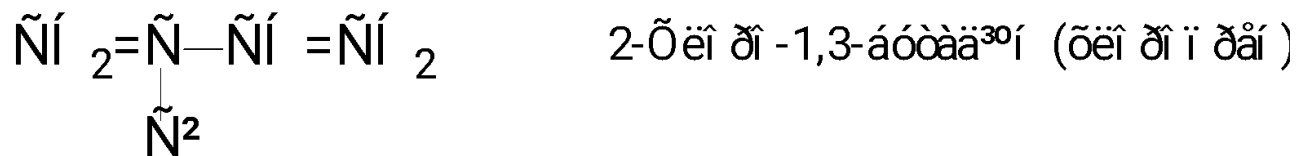
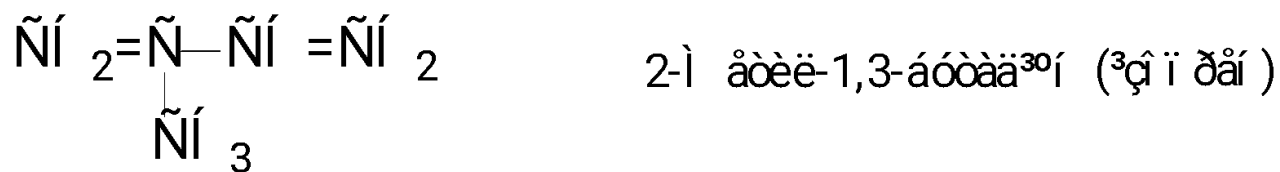
Алкадієнами (дієновими вуглеводнями або дієнами) називаються вуглеводні з відкритим ланцюгом, у молекулах яких є два подвійні **C=C**-зв'язки. Загальна формула алкадієнів $C_n H_{2n-2}$.

За номенклатурою IUPAC вони мають суфікс **-дієн**. Їх назви утворюють аналогічно до назв алкенів.

Положення подвійних зв'язків в головному ланцюзі позначається локантами, що ставляться перед перед, або після назви головного ланцюга.

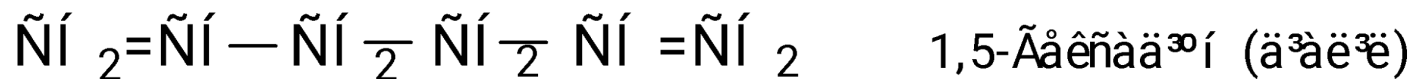
- За взаємним розміщенням подвійних зв'язків алкадієни поділяються на дієни з *кумуляваними, спряженими та ізольованими подвійними зв'язками*.
- **1. Дієни з кумульованими зв'язками (аленові дієни)** - це сполуки, у яких подвійні зв'язки знаходяться біля одного і того ж атома вуглецю.
 - $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$ Пропадієн (ален)
 - $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C} = \text{CH}_2$ 1,2-Бутадієн (метилален)

2. Дієни зі спряженими подвійними зв'язками (кон'юговані дієни) - це сполуки, у яких подвійні зв'язки розділені одним ординарним зв'язком.



3. Дієни з ізольованими подвійними зв'язками -

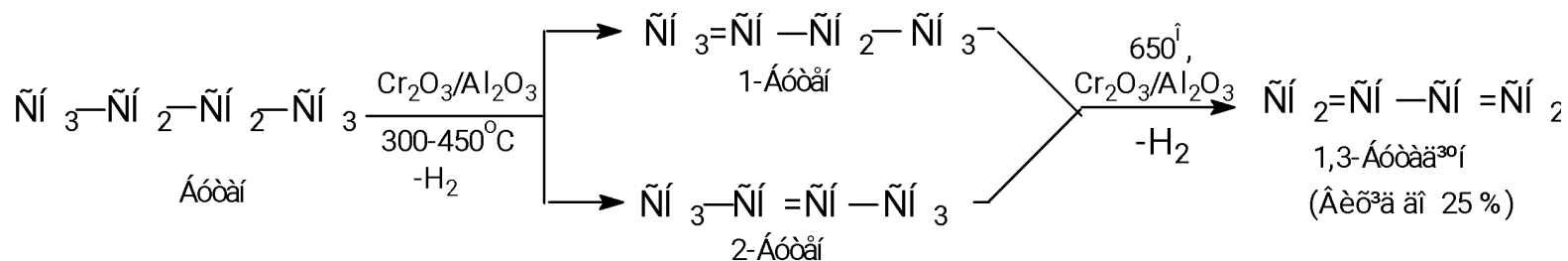
вуглеводні, подвійні зв'язки яких розділені більше ніж одним ординарним зв'язком.



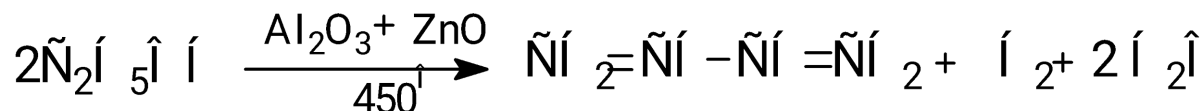
Найважливіший тип алкадієнів - спряжені дієни

МЕТОДИ ДОБУВАННЯ СПРЯЖЕНИХ ДІЄНІВ

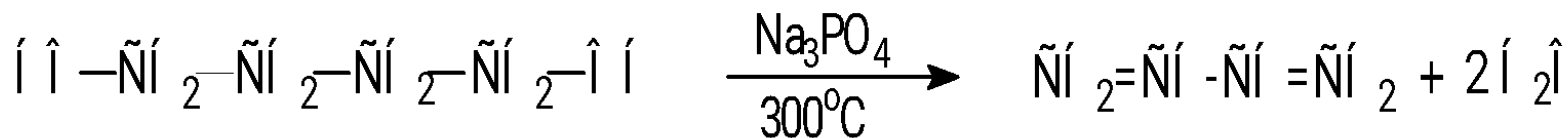
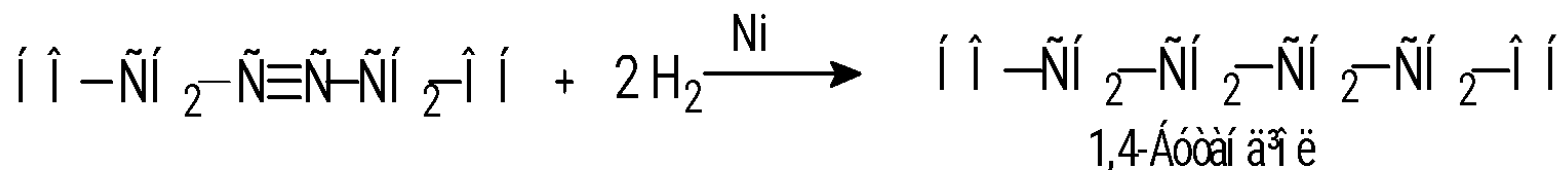
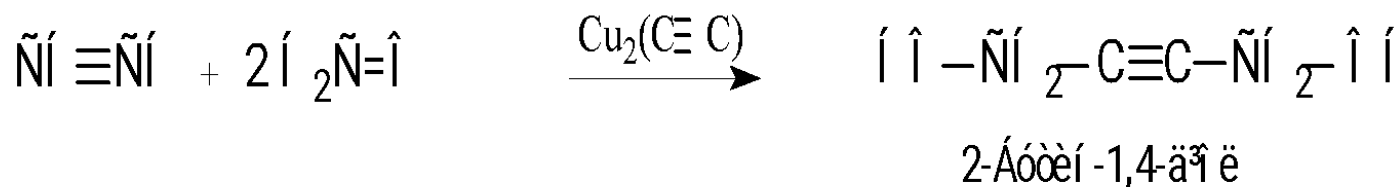
- 1. Дегідрування алканів або їх сумішей з алкенами.



- 2. Дегідратація спиртів
- 2.1. Метод С.В.Лебедєва на основі етилового спирту:

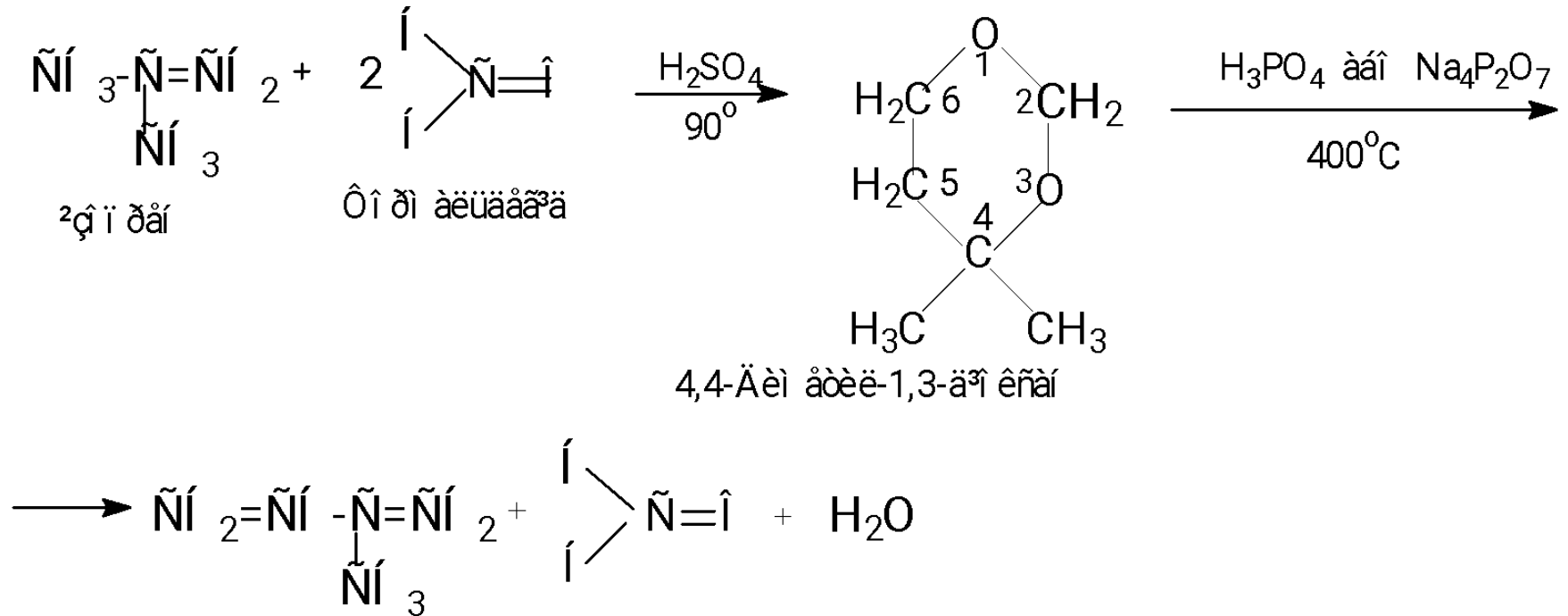


2.2. Дегідратація діолів. Дотепер у промисловості застосовують дегідратацію двоатомних спиртів (діолів). Наприклад, 1,4-бутандіол, який добувають реакцією конденсації ацетилену і формальдегіду за В.Реппе при нагріванні з водовідщеплюючими засобами утворює 1,3-бутадієн:



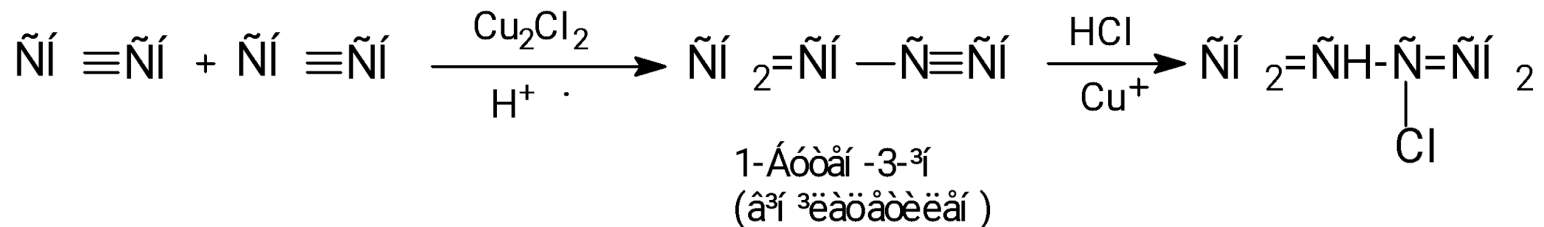
3. Конденсація алкенів з альдегідами (метод Прінса)

Ще один промисловий метод добування ізопрену базується на використанні ізобутилену і формальдегиду.



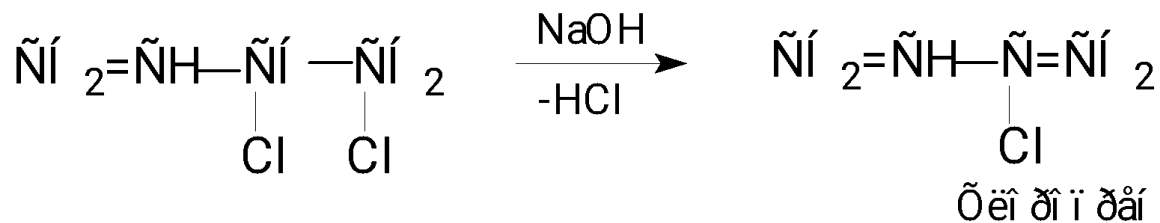
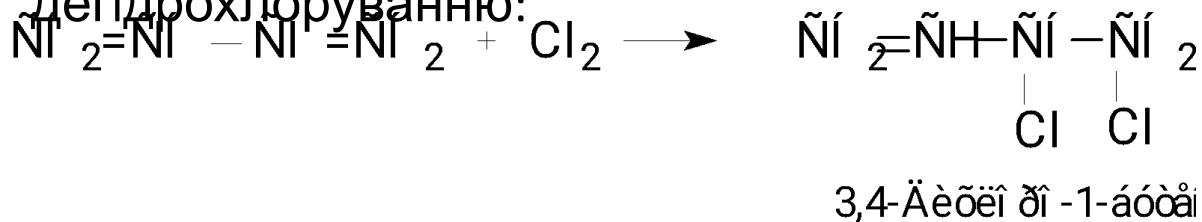
4. Добування хлоропрену

- 4.1. З ацетилену (Ю.Ньюленд)



- 4.2. З 1,3-бутадієну

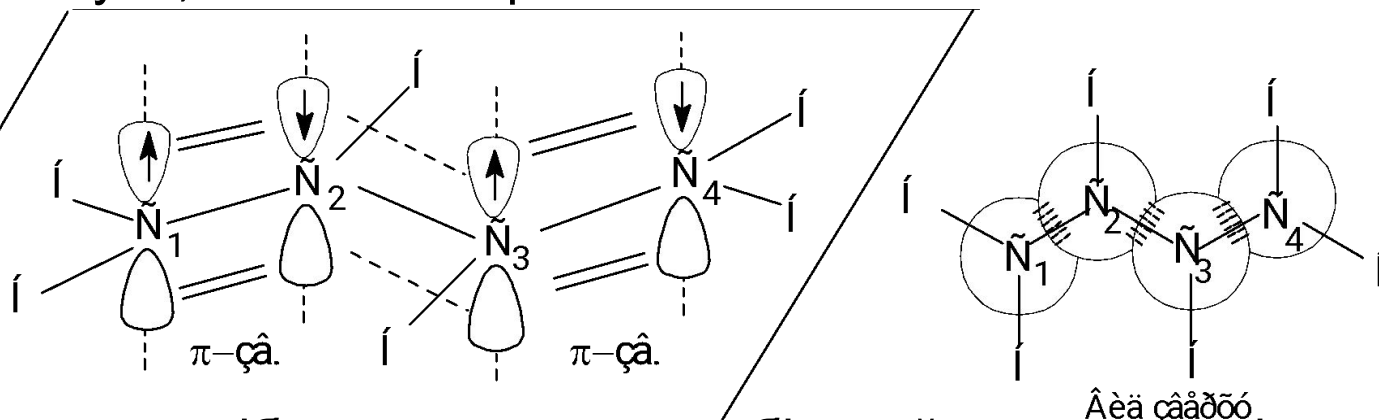
- Це сучасніший і безпечніший метод в порівнянні з виробництвом на основі вінілацетилену. 1,3-Бутадієн шляхом хлорування перетворюють у 3,4-дихлоро-1-бутен, який далі підлягає дегідрохлоруванню:



БУДОВА ДІЄНІВ

- **Будова 1,3-бутадієну.**

- В молекулі 1,3-бутадієну всі атоми вуглецю перебувають в sp^2 гібридному стані. Молекула плоска (всі 10 атомів молекули лежать в одній площині). В цій же площині розташовані і σ -зв'язки молекули, які показані рисками.

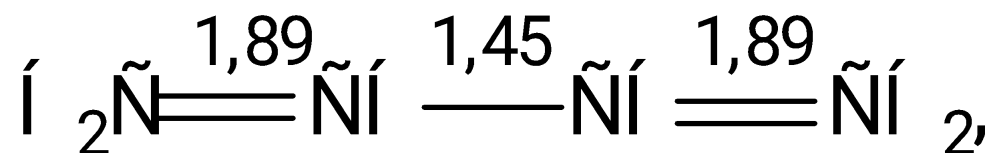


- Вісі чотирьох негібридизованих $2p$ -орбіталей розташовані перпендикулярно до цієї площини і паралельні між собою. $2p$ -Орбіталі C_1 , C_2 і $C_3 - C_4$ попарно перетинаються між собою, утворюючи два π -зв'язки (на рисунку показані двома рисками). Разом з тим, перетинання p -орбіталей відбувається і в просторі між C_2 і C_3 . Отже має місце, π - π -спряження (на рисунку показане пунктирними лініями), в результаті чого утворюється єдина спряжена π -електронна система молекули.

Така система характеризується підвищеною термодинамічною стабільністю.

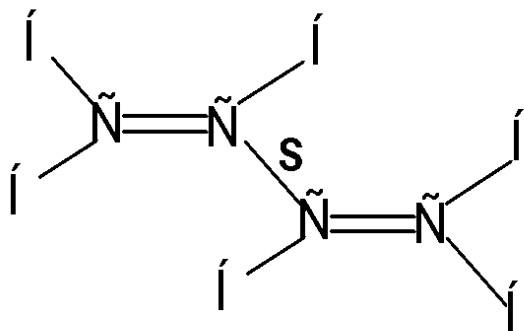
Так, реальна ентальпія 1,3-бутадієну на 13,6 кДж/моль менша, ніж розрахована. Цю різницю внутрішньої енергії називають енергією спряження або енергією резонансу.

- Перерозподіл електронної густини за рахунок π-π-спряження позначається так:

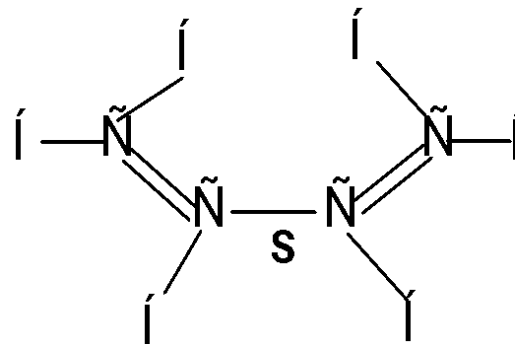


- Отже в молекулі 1,3-бутадієну нема окремо подвійних і одинарних вуглець-вуглецевих зв'язків, що і зумовлює деякі особливості поведінки 1,3-бутадієну. Зокрема приєднання до спряженої системи може відбутися як в положення 1,4-, так і в положення 1,2-.

1,3-Бутадієн завдяки своїй будові може існувати у вигляді двох просторових конформерів. Перехід з одного в другий здійснюється у результаті обертання навколо зв'язку C₂-C₃, однак, цей перехід утруднений через наявність π-π-спряження. Тому обидва ізомери можуть бути легко розділені.



S-ò ðàí ñ-Áóòäâ³⁰í -1,3
 (òðàí ñî çäí à ðí çì ãù áí í ÿ Ñ=Ñ
 çâ'ÿçê^{3â}) â^{3â}áí î ñí î î àèí àðí î ãí
 Ñ-Ñ-çâ'ÿçê^ó)



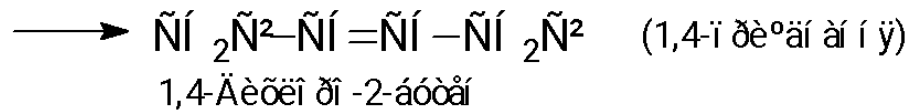
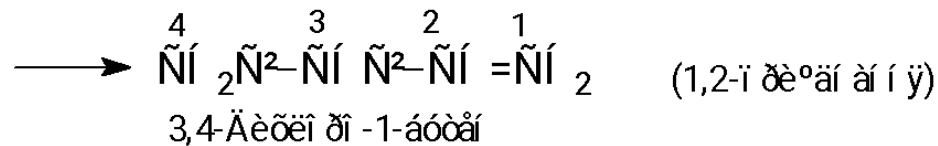
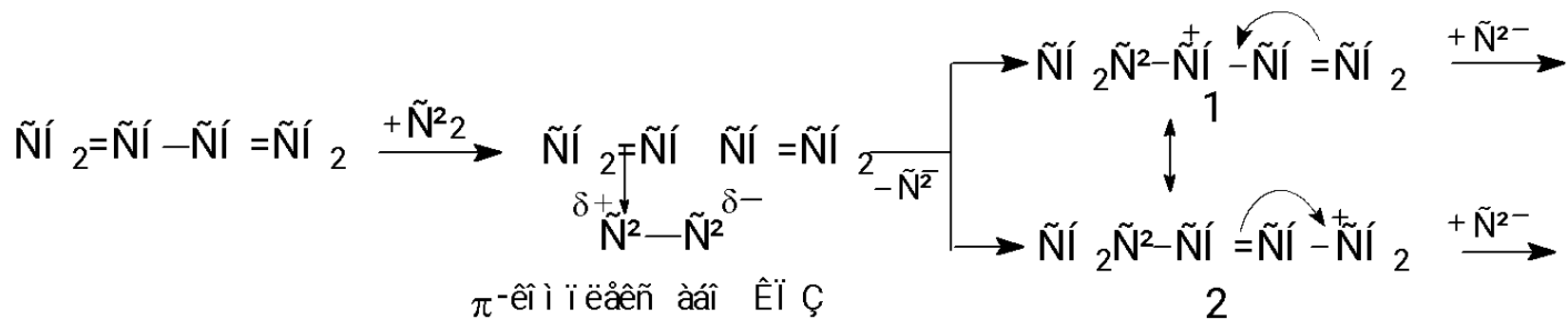
S-òèñ-Áóòäâ³⁰í -1,3
 (òèñî çäí à ðí çì ãù áí í ÿ Ñ=Ñ
 çâ'ÿçê^{3â})

- *S*-*транс*-форма стабільніша, ніж *S*-*цис*-форма приблизно на 10-12 кДж/моль і біля 96% молекул 1,3-бутадієну-1,3 перебуває в *S*-*транс*-формі.

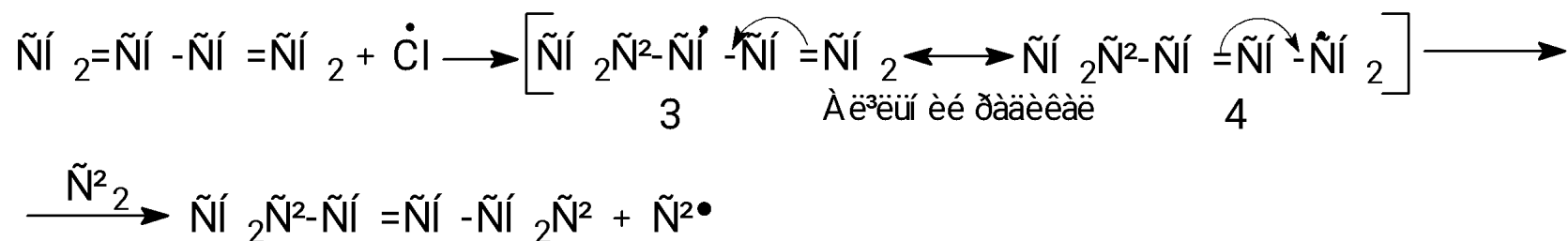
ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Дієнові вуглеводні зі спряженими зв'язками

- реакції приєднання, аналогічно алкенам. Але алкадієни, в порівнянні з алкенами, мають **більшу реакційну здатність**.
- **1. Реакції електрофільного і радикального приєднання (A_E і A_R)**
До алкадієнів приєднуються як галогени, так і галогенводні за йонним або радикальним механізмами.
- **1.1. Приєднання галогенів**
Приєднання галогенів за йонним механізмом протікає в положення 1,2 та 1,4. Вихід 1,4-продукту зростає з підвищенням температури і при переході від хлору до йоду. Цей продукт енергетично вигідніший, ніж продукт 1,2-приєднання.

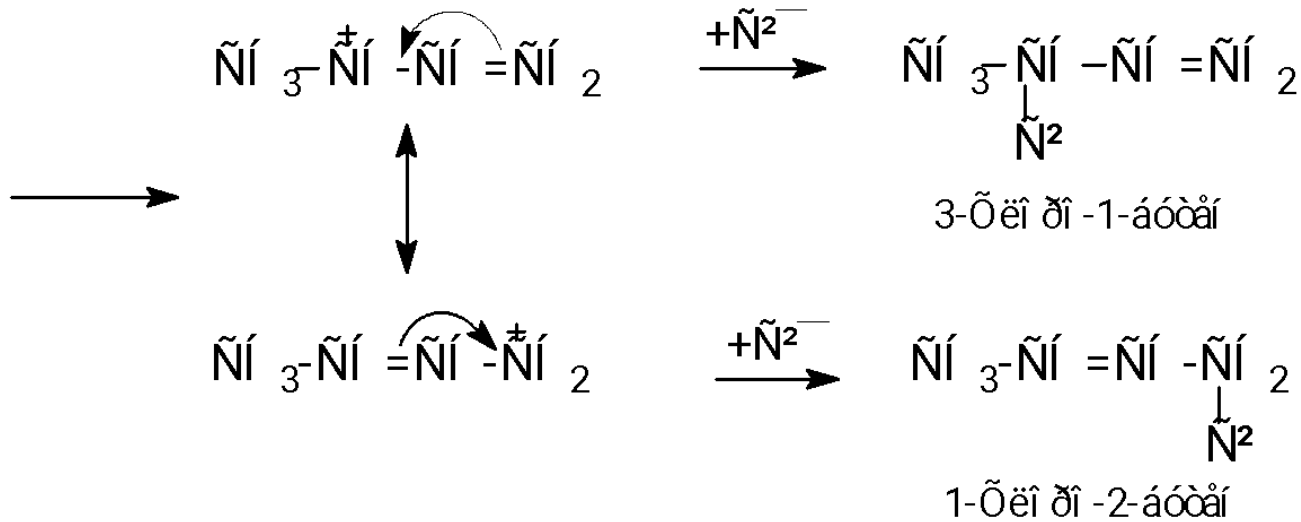
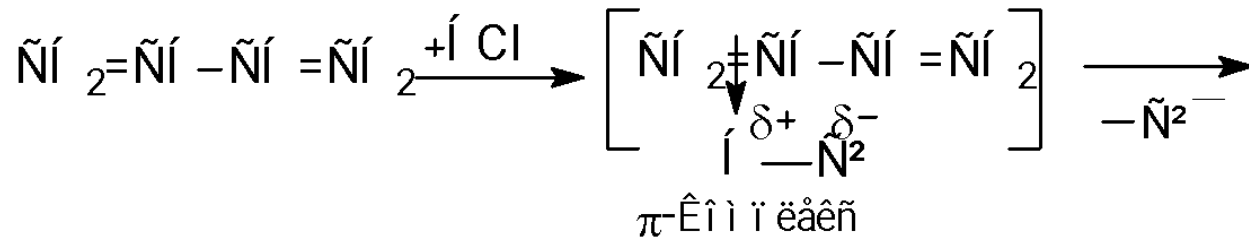


Приєднання галогенів за радикальним механізмом протікає через стадію утворення проміжного спряженого радикалу (алільного типу) з подвійною реакційною здатністю. Його будову так само можна подати двома граничними структурами (3) і (4). Цей радикал далі відриває атом від молекули хлору. Причому переважно утворюються продукти 1,4-приєднання:



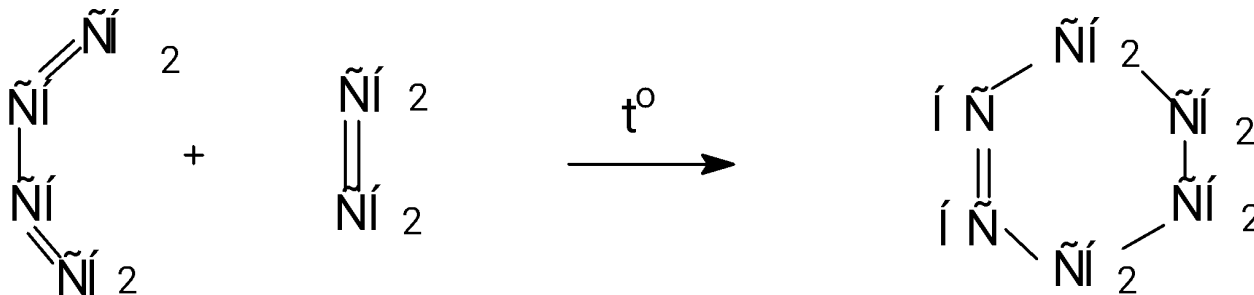
1.2. Приєднання галогеноводнів

- Алкадієни приєднують галогановодні переважно, за йонним механізмом, аналогічно приєднанню галогенів.

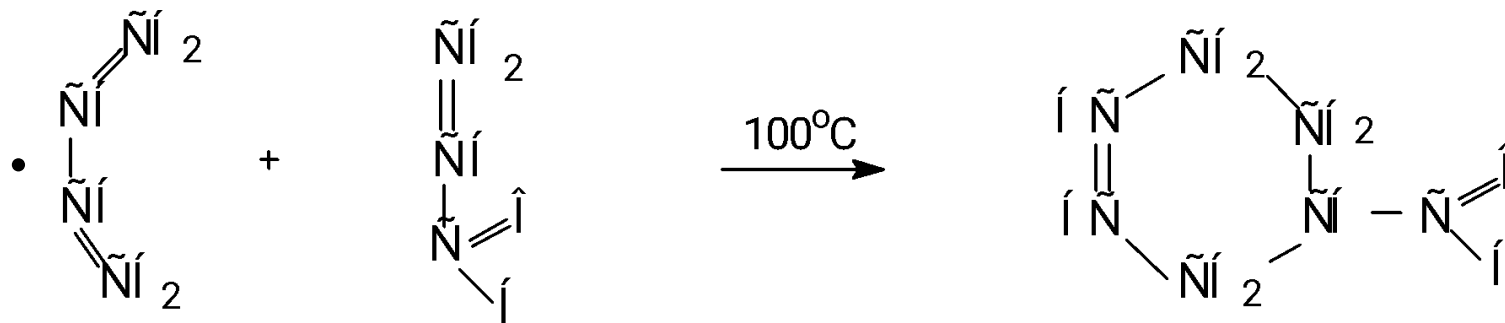


2. Дієновий синтез (реакція О.Дільса-К.Альдера, 1928 р.)

- Реакція дієнового синтезу - це приєднання спряжених алкадієнів до алкенів або алкінів з утворенням циклічних сполук (реакції циклоприєднання):



- Реакції дієнового синтезу легко протікають, якщо алкени містять електронно-акцепторні групи.

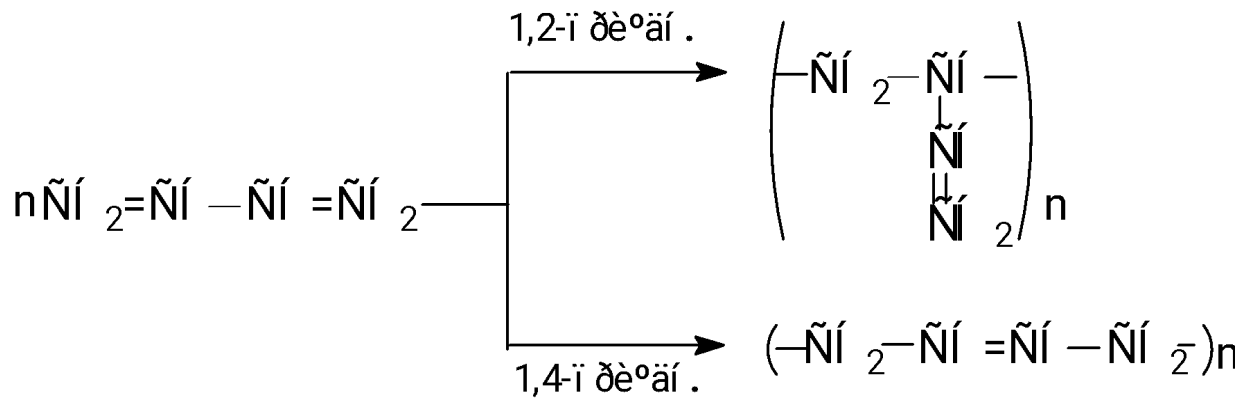


ï ð ï á àü
ä³óí î ô³ë

Òåòðäãäðí ááí çí éí èé
àëüääãä (3-òèèèí äâê-
ñáí èàðáàëüääãä)

3. Полімеризація алкадієнів

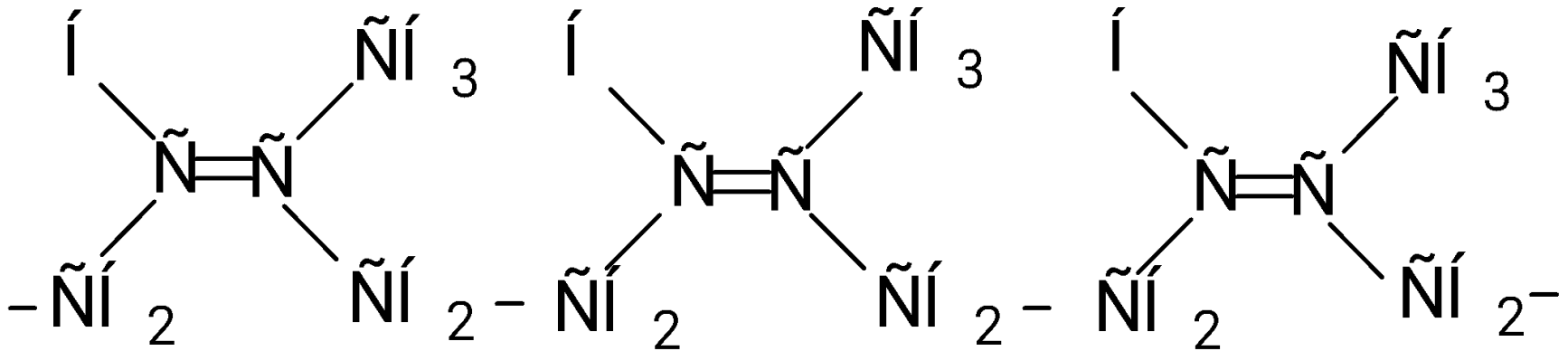
- 1,3-Алкадієни можуть легко полімеризуватися за участю положень 1,4- або 1,2-. У реальних системах реакція відбувається одночасно за обома варіантами, але переважає 1,4-приєднання:



- Продукти полімеризації алкадієнів називаються **синтетичними каучуками** або скорочено - СК.
- .
- .

Каучуки і гуми

- Каучуки діляться на натуральний і синтетичні.
- **Натуральний каучук** - природний ненасичений полімер ізопрену в *цис*-формі з молекулярною масою від 15 тис. до 500 тис., що добувається з соку тропічних дерев родини Гевеї бразильської. Ланки ізопрену приєднані одна до одної в 1,4-положеннях.

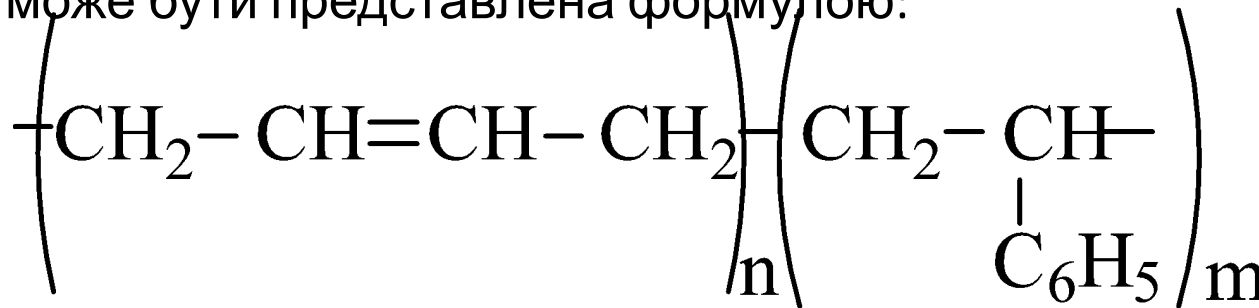


транс-Форма зустрічається в природі у вигляді гутаперчі.

Синтетичні каучуки - аналоги натурального каучуку, що одержують синтетичним шляхом, переважно полімеризацією 1,3-алкадієнів. Бутадієнові каучуки (СКБ) - полімери 1,3-бутадієну. Відомі бутадієнові каучуки з 1,4-*цис*-, 1,4-*транс*- та 1,2-будовою. Це каучуки загального призначення.

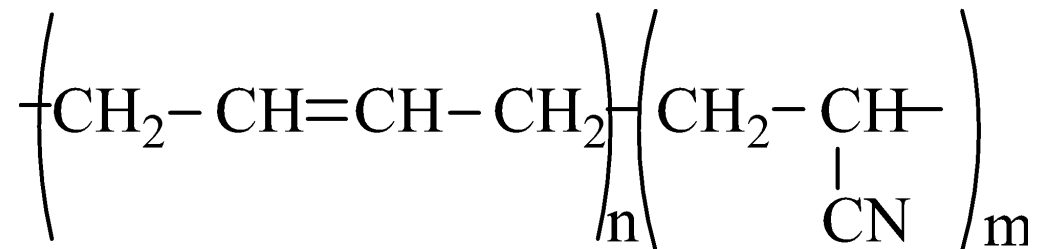
Ізопреновий каучук (СКИ) - одержують полімеризацією ізопрену в присутності каталізаторів Циглера-Натта, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ і TiCl_4 . За своїми властивостями цей каучук наближається до натурального.

- Бутадієн-стирольні каучуки - одержують спільною полімеризацією 1,3- бутадієну і стиролу (стирену). Вони характеризуються високою стійкістю до стирання і використовуються для виготовлення автомобільних шин. Їх будова може бути представлена формулою:

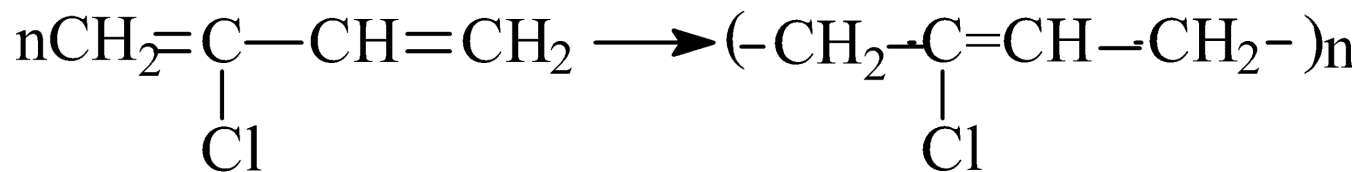


- Вміст зв'язаного стирену до 20%.

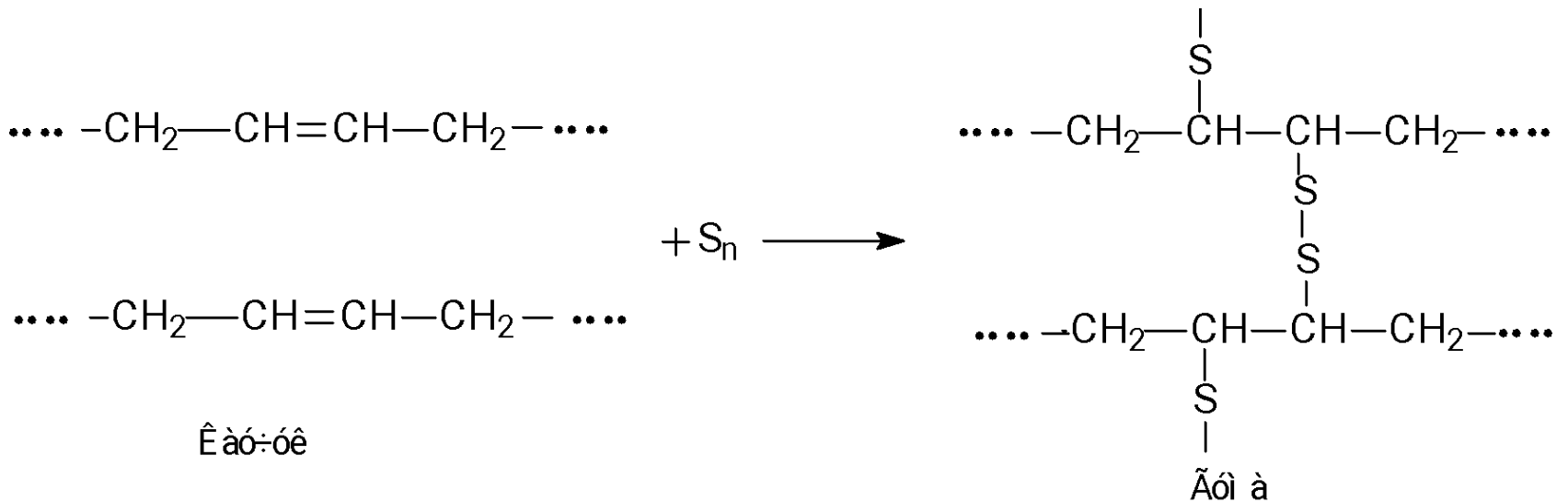
Бутадиєн-нітрильний каучук (СКН) - одержують спільною полімеризацією 1,3-бутадієну та акрилонітрилу (до 40% зв'язаного акрилонітрилу $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$)



- Хлоропреновий каучук ("Наірит" або "Неопрен") - отримують полімеризацією хлоропрену:



Каучуки характеризуються високою пластичністю, еластичністю але низькою пружністю та механічною міцністю. Для збільшення цих показників каучук перетворюють на гуму. Для цього до каучуку додають невелику кількість сірки і нагрівають до 130-150°. Цей процес називається вулканізацією. Суть вулканізації полягає в утворенні нових поперечних (місткових) зв'язків між полімерними макромолекулами. Сьогодні вулканізацію здійснюють не тільки сіркою, але і органічними пероксидами та іншими сполуками.



- Гуми, на відміну від каучуків, не розчиняються в органічних розчинниках, мають високу еластичність і механічну міцність.