

Лекція № 5

Тема: Аліфатичні вуглеводні. Алкадієни (дієнові вуглеводні).

Мета: Вивчити будову і класифікацію алкадієнів, їх властивості. Розглянути практичне застосування дієнових вуглеводнів.

План

1. Класифікація.
2. Будова, номенклатура та ізомерія дієнових вуглеводнів.
3. Одержання алкадієнів.
4. Фізичні властивості алкадієнів.
5. Хімічні властивості дієнових вуглеводнів.
6. Окремі представники. Застосування алкадієнів.

Дієнові вуглеводні (алкадієни) - це ненасичені органічні сполуки, які містять у складі молекули два подвійних зв'язки (чотири атоми Карбону є у стані sp^2 -гібридизації) між атомами Карбону.

Вуглеводні, що мають відкритий вуглецевий ланцюг називають *алкадієнами*, а циклічні – *циклоалкадієни*.

Загальна формула дієнових вуглеводнів C_nH_{2n-2} .

1. Класифікація

В молекулах дієнових вуглеводнів два подвійних зв'язки можуть знаходитись у різних положеннях один відносно другого. Залежно від розміщення подвійних зв'язків алкадієни поділяють на три типи:

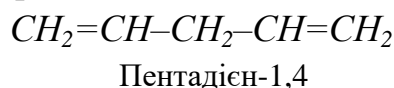
1) *кумуляовані* – алкадієни, у яких подвійні зв'язки у карбоновому ланцюзі розташовані поруч, наприклад:



2) *спряжені* або *кон'юговані* - алкадієни, у яких подвійні зв'язки у карбоновому ланцюзі розділені одним одинарним С–С-зв'язком, наприклад:



3) *ізолювані* - алкадієни, у яких подвійні зв'язки у карбоновому ланцюзі розділені двома і більше одинарними С–С-зв'язками, наприклад:

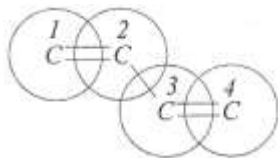


2. Будова, номенклатура та ізомерія дієнових вуглеводнів

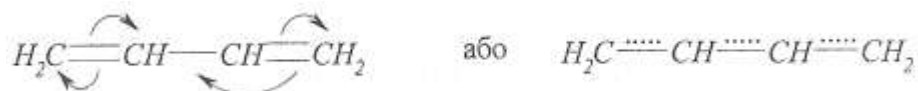
Будова. Найбільше значення мають дієни зі спряженими подвійними зв'язками. Розглянемо їх будову на прикладі 1,3-бутадієну (дивінілу).

У молекулах спряжених алкадієнів чотири сусідні атоми Карбону знаходяться у стані sp^2 -гібридації, унаслідок чого спостерігається ефект π,π -спряження. За рахунок π,π -спряження утворюється спільна електронна густина з чотирьох не гібридизованих p -електронів, змінюється довжина зв'язків між атомами Карбону, зменшується енергія молекули.

В результаті електронографічних досліджень було встановлено, що подвійні зв'язки в молекулі між першим і другим, а також між третім та четвертим атомами Карбону дещо довші (0,136 нм), ніж подвійний зв'язок в молекулі етилену (0,134 нм). Простий зв'язок між другим і третім вуглецевими атомами коротший за звичайний σ -зв'язок (0,146 нм і 0,154 нм відповідно). Причина такого вирівнювання довжин вуглець-вуглецевих зв'язків полягає в тому, що $2p$ -орбіталі усіх чотирьох атомів Карбону перекриваються між собою з утворенням однієї π -електронної хмари (однак це перекривання між другим і третім атомами Карбону дещо менше):



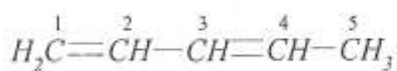
Таким чином, в молекулі 1,3-бутадієну, яка являє собою делокалізовану систему π -електронів, немає „чистих” подвійних і простих зв'язків. Таке вирівнювання (делокалізацію) π -електронної густини можна зобразити схемою:



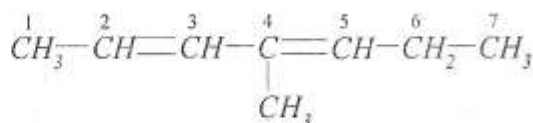
Взаємодія двох сусідніх π -зв'язків сприяє процесу взаємного впливу атомів в цій системі (ефект спряження) і пониженню загальної енергії молекули.

Електронна густина спряженої системи π -зв'язків значно легше поляризується, ніж ізольованих π -зв'язків. Тому дієнові вуглеводні зі спряженими подвійними зв'язками легше ніж алкени, вступають у реакції за рахунок розриву π -зв'язків. Оскільки при поляризації електронна густина спряжених π -зв'язків веде себе як єдина система, то переважає приєднання реагенту по кінцях спряженої системи, тобто у положення 1,4.

Номенклатура. За систематичною номенклатурою дієнові вуглеводні називають замінюючи суфікс *-ан* на *-дієн* (два подвійних зв'язки). Нумерацію вуглецевих атомів здійснюють так, щоб сума цифр, якими позначають положення подвійних зв'язків, була найменшою:



1,3-пентадієн
(але не 2,4-пентадієн)



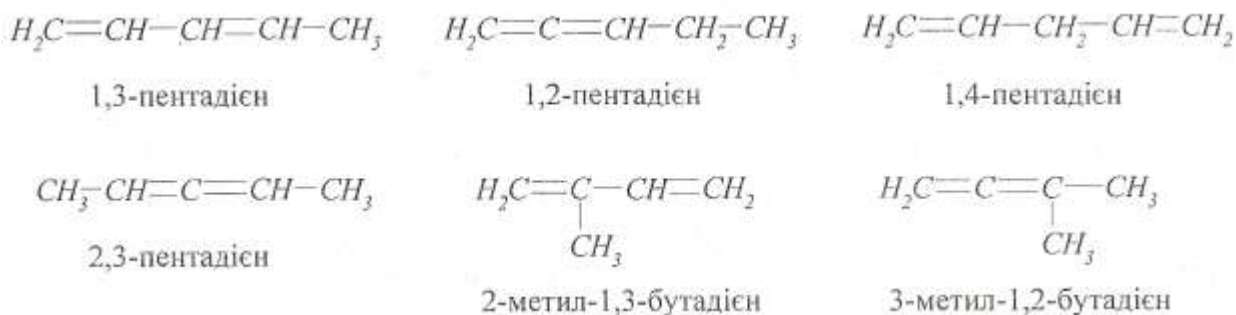
4-метил-2,4-гептадієн (але не 4-метил-3,5-гептадієн)

В систематичній номенклатурі зберігаються такі тривіальні назви, як *ален* (1,2-пропадієн), *дивініл* (1,3-бутадієн), *ізопрен* (2-метил-1,3-бутадієн).

Ізомерія. Для алкадієнів характерні ті ж види ізомерії, що і для алкенів:

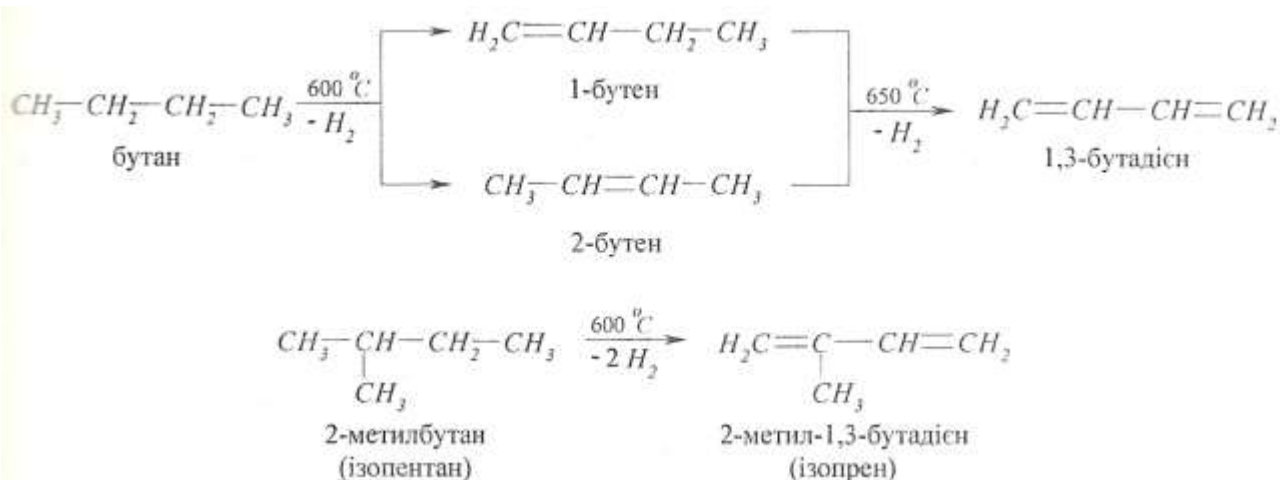
- ізомерія карбонового скелета
- ізомерія положення подвійних зв'язків;
- геометрична (цис-, транс-) ізомерія;
- міжкласова ізомерія (з алкінами).

Наприклад, для дієна з молекулярною формулою C_5H_8 можливі такі ізомери:



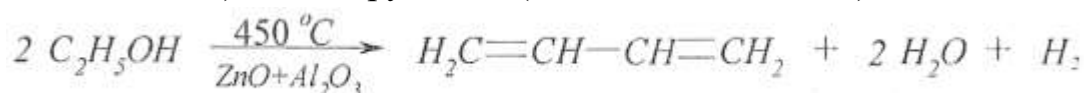
3. Одержання алкадієнів

1) *із продуктів крекінгу нафти.* Основним промисловим способом одержання дивінілу (1,3-бутадієну) та ізопрену (2-метил-1,3-бутадієну) є дегідрування відповідних бутан-бутенової або ізопентан-пентенової фракції над каталізатором (Cr_2O_3 або Al_2O_3):



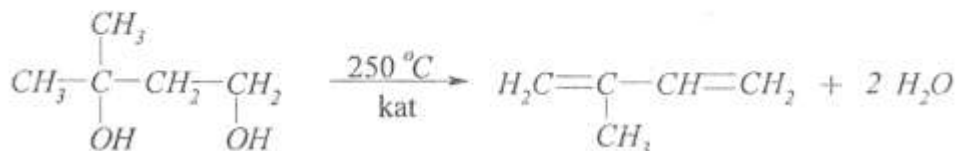
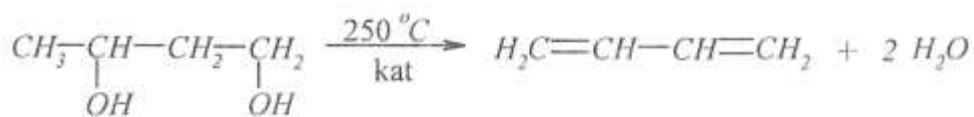
Вихідні речовини (сировина) виділяються з продуктів нафтопереробки або супутніх газів.

2) *з етилового спирту.* Вперше дивініл був одержаний за методом С.В.Лебедева (1874-1934) з етилового спирту. В подальшому цей метод був покладений в основу його промислового синтезу (1932 р.). Як каталізатор використовуються оксиди алюмінію та цинку, які сприяють одночасній дегідратації (відщепленню води) та дегідруванню (відщепленню водню):

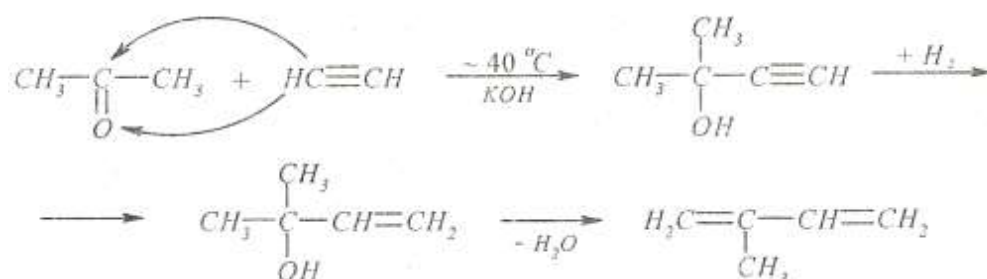


В наш час цей спосіб має обмежене застосування, так як його використовують лише при наявності дешевого синтетичного етилового спирту.

3) Дивініл та ізопрен одержують в невеликих кількостях з продуктів піролізу нафти, а також дегідратацією гліколей (двоатомних спиртів):



4) Ізопрен можна одержати з ацетилену та ацетону (метод А.Е.Фаворського):



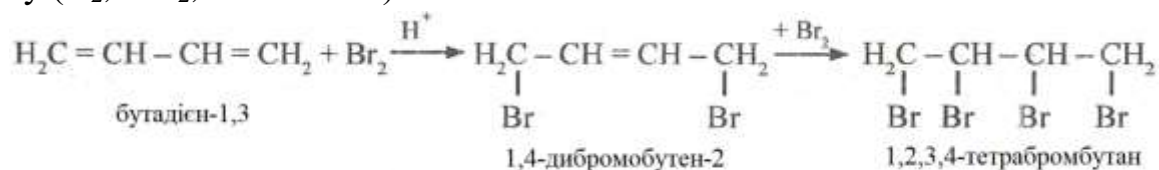
Світове виробництво 1,3-бутадієну та ізопрену перевищує кілька млн. тонн в рік, так як вони використовуються у виробництві синтетичного каучуку (СК).

4. Фізичні властивості алкадієнів

Дивініл (бутадієн-1,3) та ізопрену (2-метил-1,3-бутадієну) за звичайних умов - газоподібна речовина, має неприємний запах. Ізопрен (2-метилбутадієн-1,3) та інші найпростіші алкадієни - леткі рідини. Звичайні закономірності зміни фізичних властивостей, які характерні для гомологічних рядів вуглеводнів, властиві для дієнових вуглеводнів. Для алкадієнів зі спряженими подвійними зв'язками характерні аномально високі показники заломлення світла. Алкадієни поглинають ультрафіолетове випромінювання в довгохвильовій ділянці спектру.

5. Хімічні властивості дієнових вуглеводнів

Дієни, що містять ізольовані або кумульовані подвійні зв'язки, поведуть себе як звичайні алкени. Приєднання проходить незалежно за кожним подвійним зв'язком. При цьому на одну молекулу дієну можуть витрачатися дві молекули реагенту (H_2 , Hal_2 , HHal та ін.):



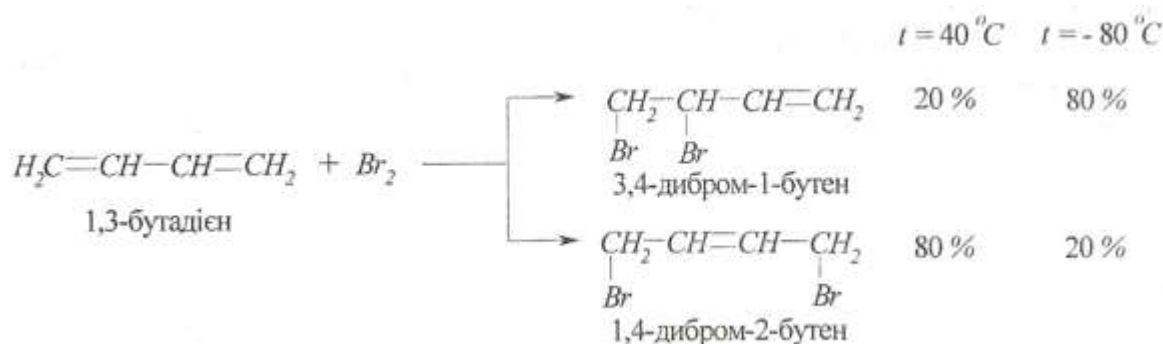
Особливості хімічних властивостей алкадієнів зі спряженими подвійними зв'язками

Алкадієни, які містять спряжені подвійні зв'язки, мають високу реакційну здатність і відрізняються рядом особливостей. Ці особливості зумовлені тим, що систему спряжених подвійних зв'язків слід розглядати як єдине ціле, а не як просту комбінацію двох подвійних зв'язків.

Реакції приєднання

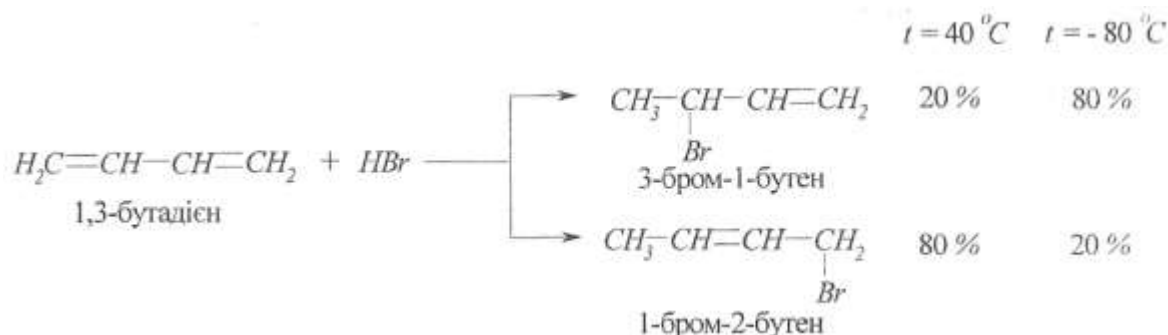
Наявність π,π -спряження у 1,3-алкадієнів проявляється в їх реакціях приєднання, що протікають у двох напрямках: 1,2- та 1,4-приєднання. Співвідношення ізомерних продуктів приєднання визначається температурою проведення реакції, полярністю розчинника, характером реагенту. За низьких температур і в неполярних розчинниках приєднання відбувається переважно у положення 1,2, а при підвищених температурах і в полярних розчинниках – у положення 1,4, оскільки цей ізомер більш термодинамічно стійкий.

1. Галогенування.



При низькій температурі в основному одержується продукт 1,2-приєднання, оскільки швидкість його утворення вища. При підвищенні температури зростає частка продукту 1,4-приєднання, так як він є термодинамічно стійкішим.

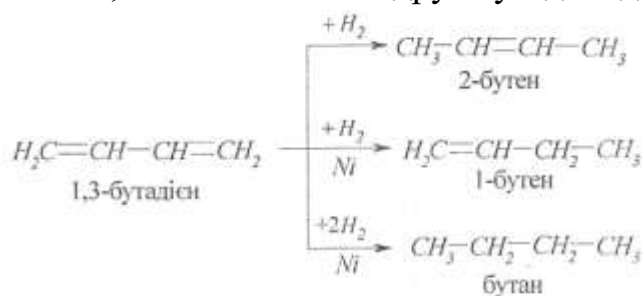
2. Приєднання електрофільних реагентів (HHal , HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O) відбувається подібно до галогенування:



3. Гідратування.

Вихід продуктів 1,4- або 1,2-приєднання залежить від характеру реагенту та від умов проведення реакції. Наприклад, водень в момент виділення ($\text{Zn}+\text{HCl}$)

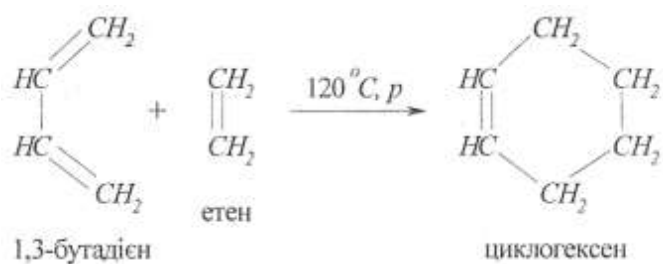
приєднується в положення 1,4, а газоподібний гідроген (над каталізатором – *Ni*) – в положення 1,2 або повністю гідує бутадієн до бутану:



Дієновий синтез

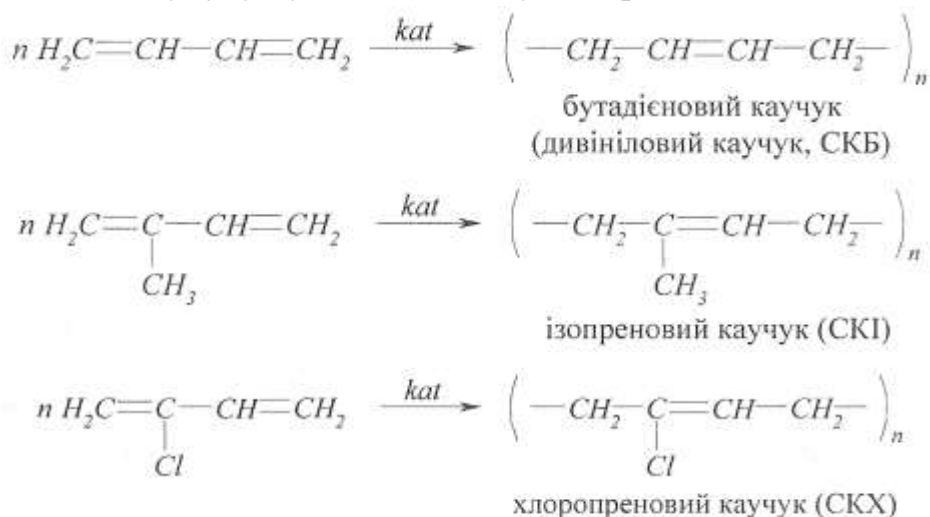
Однією з найважливіших реакцій, яка застосовується для одержання багатьох циклічних сполук, є реакція **дієнового синтезу**. Цей вид реакції полягає в 1,4-приєднанні алкену або алкіну до дієнового вуглеводню зі спряженими подвійними зв'язками. Такі реакції відомі як синтез Дільса-Альдера.

Найпростішим прикладом дієнового синтезу може бути реакція приєднання етену до 1,3-бутадієну:



Реакції полімеризації

1,3-Алкадієни легко полімеризуються, головним чином, шляхом 1,4-приєднання. Полімеризація 1,3-алкадієнів, в залежності від умов проведення а також природи каталізатора, може відбуватися за вільнорадикальним або йонним механізмом. В результаті утворюються полімери - каучуки, які мають широке використання в промисловості і побуті. Уперше промислове виробництво синтетичного каучуку було здійснено у 1932р.:



Продукти полімеризації спряжених дієнів називають **синтетичними канчуками (СК)**.

Важливе значення має перетворення каучуків у гуму – **процес вулканізації**.

Якісні реакції алкадієнів

Алкадієни, як і алкени виявляють за знебарвленням бромної води і розчину калій перманганату у кислому середовищі.

6. Окремі представники. Застосування алкадієнів

Спряжені алкадієни широко використовують для одержання синтетичних каучуків, шестичленних циклічних органічних сполук, а також низки ненасичених органічних сполук етиленового ряду.

Дивініл (бутадієн-1,3) $H_2C=CH-CH=CH_2$ – безбарвний газ з різким неприємним запахом, який зріджується при температурі $-4,5^\circ C$. Служить однією з найважливіших вихідних речовин (мономером) для виробництва синтетичних каучуків і латексів, пластмас та інших органічних сполук.

Ізопрен (2-метилбутадієн-1,3) $H_2C=C(CH_3)-CH=CH_2$ – безбарвна рідина з температурою кипіння $34,1^\circ C$. Сам ізопрен в природі не зустрічається, але сполуки, вуглецевий скелет яких побудований з ізопренових ланок, поширені в рослинному та тваринному світі. Їх називають ізопреноїдними сполуками. Він є структурною складовою природного каучуку та інших сполук (терпенів, каротиноїдів тощо). Використовується для одержання синтетичного каучуку.

Хлоропрен (2-хлорбутадієн-1,3) $H_2C=CCl-CH=CH_2$ – безбарвна токсична рідина. Як сировина для одержання хлоропрену використовується **вінілацетилен** $H_2C=CH-C\equiv CH$. Його застосовують для виробництва хлоропренового синтетичного каучуку.

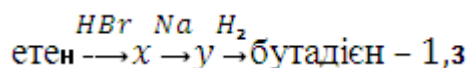
2,3-Диметилбутадієн-1,3 $H_2C=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$ – рідина, яка кипить при $69,6^\circ C$. Легко полімеризується з утворенням „метилкаучуку”.

Аллен (пропадієн) $H_2C=C=CH_2$ – аллен відноситься до кумульованих дієнів. Він утворюється при піролізі бензину. Може бути використаний для одержання високомолекулярної сполуки – поліаллена, що має стереорегулярну структуру, а також для різних синтезів.

Контрольні питання і завдання

1. Які сполуки називають алкадієнами? Які є типи алкадієнів? Які з них мають найбільше технічне значення? Запишіть формули і назвіть найважливіших представників цього типу алкадієнів.

2. Охарактеризуйте природу хімічних зв'язків у молекулі бутадієну-1,3. В якому валентному стані знаходиться кожен з атомів Карбону в бутадієні-1,3?
3. Який тип реакцій характерний для спряжених алкадієнів? В які положення і за яких умов вони відбуваються?
4. Здійсніть наступні перетворення:
 $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow \text{каучук}$.
5. Алкадієн масою 2,7г повністю прореагував з 16г бромом. Знайдіть молекулярну формулу вихідної сполуки.
6. Яку масу бутадієну-1,3 можна добути з 10л бутану (н.у.), об'ємна частка домішок в якому становить 10%? Укажіть умови перебігу реакції.
7. Обчисліть скільки кілограмів дивінілу можна одержати зі 100л етанолу, якщо масова частка спирту 96%, а густина $0,8\text{г}/\text{см}^3$. Масова частка виходу дивінілу становить 75% від теоретично можливого.
8. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити наступні перетворення:



Назвіть сполуки x та y , вкажіть умови перебігу реакцій.

9. Укажіть продукти приєднання 2моль гідроген хлориду до:
 - а) 1моль пентадієну-1,4;
 - б) 1моль пентадієну-1,3.
10. На реакцію гідрування 10,8г дієну витрачено 8,96л водню (н.у.). Назвіть утворену сполуку і її кількість.
11. Визначте, скільки бутадієну-1,3 можна одержати з 5л бутану (н.у.), що містить 10% домішок?

Література

1.1 с. 89-97

2.2 с. 63-69

Завдання для СРС № 4. Поняття про натуральний і синтетичний каучук.

Вулканізація каучуків.

Література

1.1 с. 409-413

2.2 с. 392-396