

§ 17. Алкадыены

Вядомы вугледадароды з дзвюма двайнымі сувязямі ў малекуле. Нагадаем, што наяўнасць двайной сувязі вуглярод-вуглярод абазначаецца суфіксам *-ен*, а адпаведны клас злучэнняў называецца алкен*ы*. Наяўнасць у малекуле двух двайных сувязей абазначаецца *-дыен*, а адпаведны клас злучэнняў называецца **алкадыены**.

Выведзем агульную малекулярную формулу алкадыенаў. Нагадаем, што агульная формула алканаў C_nH_{2n+2} . З папярэдняга параграфа вы даведаліся, што малекула алкену ўтвараецца ў выніку адшчаплення ад малекулы алкану двух атамаў вадароду. Такім чынам, утварэнне адной двайной сувязі прыводзіць да памяншэння змяшчэння вадароду ў малекуле на два атамы, таму агульная формула алкенаў C_nH_{2n} . Утварэнне яшчэ адной двайной сувязі паменшыць змяшчэнне атамаў вадароду ў малекуле яшчэ на два, такім чынам, агульная формула алкадыенаў C_nH_{2n-2} .

Назвы алкадыенаў складаюцца па тых самых правілах, як і алкенаў, толькі суфікс *-ен* замяняецца на *-дыен*.

Прывядзём некалькі прыкладаў формул і назваў алкадыенаў:



пентадыен-1,2



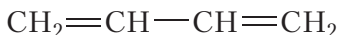
пентадыен-1,3



пентадыен-1,4

Як бачна, узаемнае размяшчэнне двайных сувязей у малекулах алкадыенаў можа быць розным.

Найбольшую практычную цікавасць уяўляюць алкадыены, у малекулах якіх двайныя сувязі раздзелены *адной адзінарнай* сувяззю. Такія алкадыены называюцца *спалучанымі* алкадыенамі. Найпрасцейшым прадстаўніком спалучаных дыенаў з'яўляецца бутадыен-1,3:

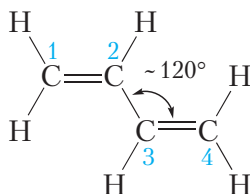


Гэта бясколернае газападобнае рэчыва з рэзкім пахам ($t_{\text{кіп}} = -4\text{ }^{\circ}\text{C}$). Разгледзім яго будову падрабязней.

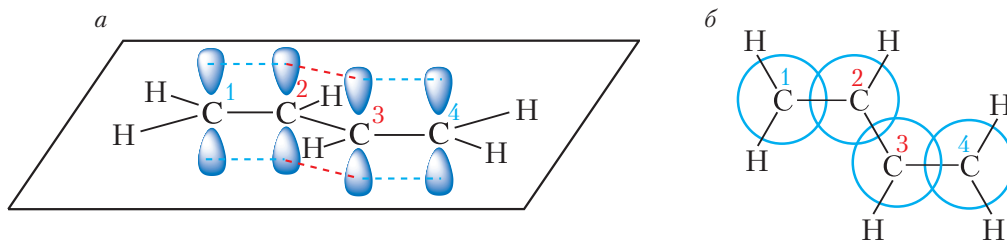
Будова бутадыену-1,3

Усе чатыры атамы вугляроду ў малекуле бутадыену-1,3 знаходзяцца ў стане sp^2 -гібрыдызацыі. Тры гібрыдныя арбіталі кожнага атама вугляроду размяшчаюцца ў адной плоскасці пад вугламі 120° . Адпаведна, атамы

ў малекуле бутадыену-1,3 таксама размяшчаюцца ў адной плоскасці, валентныя вуглы прыкладна роўныя 120° :



Негібрыдныя p -арбіталі кожнага атама вугляроду размяшчаюцца перпендыкулярна плоскасці малекулы. Пры перакрыванні негібрыдных p -арбіталей утвараюцца π -сувязі:

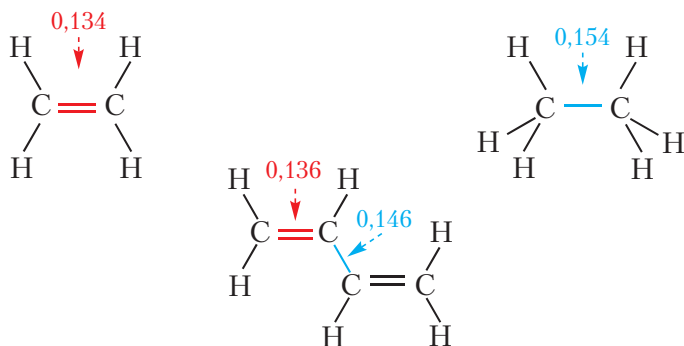


Мал. 17.1. Схема ўтварэння π -сувязей у малекуле бутадыену-1,3:
а — від збоку; б — від зверху

З малюнка 17.1, б відаць, што перакрыванне негібрыдных p -арбіталей адбываецца паміж звязанымі двайнымі сувязямі атамамі вугляроду $C(1)=C(2)$ і $C(3)=C(4)$. Але, акрамя таго, у дадзенай малекуле маецца перакрыванне p -арбіталей паміж *другім* і *трэцім* атамамі вугляроду. Такім чынам, π -сувязі ў малекуле бутадыену-1,3 не з'яўляюцца ізаляванымі, яны ўтвараюць адзіную *спалучаную* сістэму, якая ахоплівае ўсе чатыры атамы вугляроду. Іншымі словамі, π -электроны ў малекуле бутадыену не належаць асобным сувязям. У гэтым выпадку кажуць, што π -электроны *дэлакалізаваны*.

Спалучэнне прыводзіць да некаторага выраўноўвання даўжынь двайных і адзінарных сувязей у малекуле бутадыену-1,3.

З малюнка 17.2 відаць, што двайныя сувязі ў малекуле бутадыену-1,3 некалькі даўжэйшыя, чым у малекуле этылену, у той час як сувязь $C(2)-C(3)$ у малекуле бутадыену-1,3 істотна карацейшая, чым у малекуле этану. Эфект спалучэння аказвае ўплыў і на хімічныя ўласцівасці дыенаў, пра якія пойдзе гаворка ніжэй.

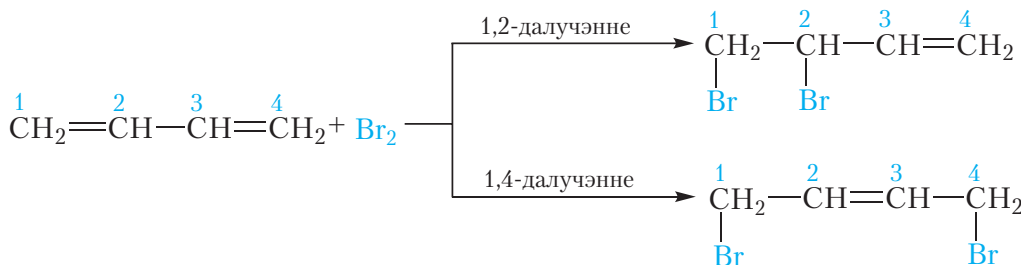


Мал. 17.2. Даўжыні сувязей (нм) у малекуле бутадыену-1,3 у параўнанні з даўжынямі сувязей у малекулах этылену і этану

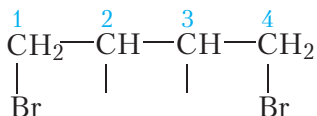
Хімічныя ўласцівасці спалучаных алкадыенаў

1. Галагенаванне. Далучэнне галагенаў

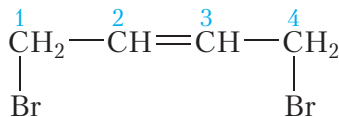
Так як у малекулах алкадыенаў маюцца двайныя сувязі, для іх, як і для алкенаў, характэрны рэакцыі далучэння. Алкадыены абясколерваюць бромную ваду, далучаюць галагенавадароды і г. д. Аднак з-за эфекту спалучэння рэакцыі далучэння тут маюць свае асаблівасці. Так, у выпадку далучэння да малекулы бутадыену-1,3 адной малекулы броду могуць быць атрыманы два прадукты. Адзін з іх утвараецца ў выніку далучэння малекулы броду па любой з двайных сувязей (прадукт *1,2-далучэння*). У гэтым выпадку бутадыен-1,3 паводзіць сябе падобна алкенам. Другі прадукт атрымліваецца ў выніку *1,4-далучэння*:



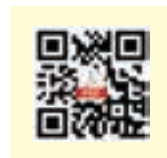
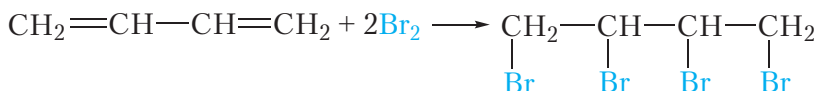
Працэс 1,4-далучэння можна схематычна паказаць наступным чынам. Атамы броду далучаюцца па крайніх атамах вугляроду:



Пры гэтым у другога і трэцяга атамаў вугляроду з'яўляюцца свабодныя валентнасці, за кошт якіх утвараецца π -сувязь унутры малекулы:



У малекулах прадуктаў 1,2- і 1,4-далучэння маецца двайная сувязь, таму кожная такая малекула можа далучыць адну малекулу броду. Пры наяўнасці дастатковай колькасці броду ўтвараецца рэчыва, якое змяшчае чатыры атамны броду ў малекуле:

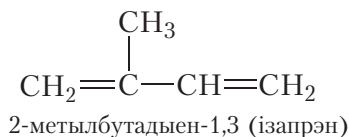


* Гідрыраванне дыенаў

2. Полімерызацыя

Дзякуючы наяўнасці двайных сувязей алкадыены, таксама як і алкены, могуць уступаць у рэакцыю полімерызацыі. Полімерызацыя спалучаных алкадыенаў мае вялікае прамысловае значэнне, паколькі на гэтым працэсе заснавана вытворчасць *каўчукаў* — палімераў, якія праяўляюць высокую эластычнасць і маюць шырокае практычнае прымяненне.

Акрамя сінтэтычных каўчукаў, што атрымліваюцца ў прамысловасці па рэакцыі полімерызацыі спалучаных дыенаў, існуе *натуральны каўчук*. Натуральны каўчук сустракаецца ў прыродзе і ўяўляе сабой прадукт полімерызацыі 2-метылбутадыену-1,3, ці *ізапрэну*:

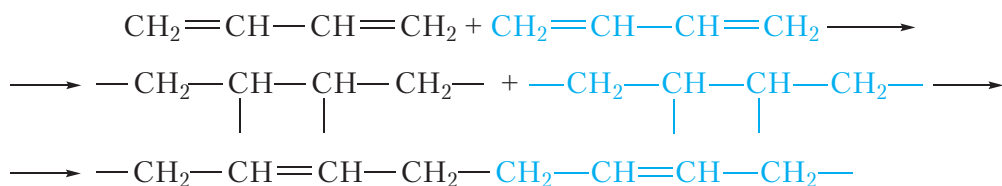


Натуральны каўчук атрымліваюць з млечнага соку некаторых раслін, у асноўным з бразільскай гевет. Для гэтага на ствалах дрэў гевет робяць надрэзы. Сок, які вылучаецца з надрэзаў, змяшчае да 40–50 % растваранага поліізапрэну (натуральнага каўчуку).

З-за шырокага прымянення вырабаў на аснове каўчуку ужо ў пачатку XX стагоддзя аб'ёмы вытворчасці натуральнага каўчуку аказаліся недастатковымі, таму пачалася інтэнсіўная распрацоўка метадаў атрымання сінтэтычных аналагаў. Сінтэз каўчуку полімерызацыяй бутадыену-1,3 у прамысловым маштабе ўпершыню ў свеце быў ажыццёўлены ў СССР у 1930 годзе на аснове спосабу, распрацаванага С. В. Лебедзевым.

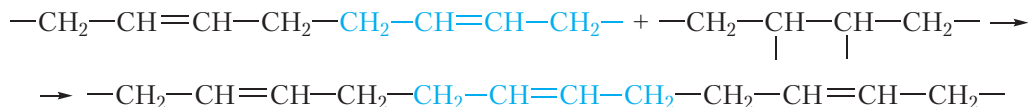
Разгледзім рэакцыю полімерызацыі бутадыену-1,3, па якой атрымліваюць сінтэтычны каўчук. Працэс полімерызацыі можна прадставіць як рэакцыю далучэння малекул бутадыену-1,3 адна да адной, якая мнагакратна паўтараецца. Як вы ўжо ведаеце, спалучаныя алкадыены могуць уступаць у рэакцыі 1,2- і 1,4-далучэння. Уласцівасці каўчуку маюць толькі прадукты рэакцыі полімерызацыі, што працякае як 1,4-далучэнне — *1,4-полімерызацыя*. Пакажам гэты працэс схематычна.

Спачатку за кошт разрыву двайных сувязей адбываецца злучэнне дзвюх малекул бутадыену-1,3:

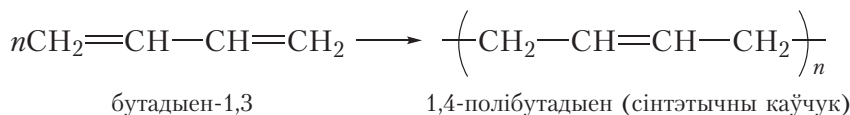


Пры гэтым за кошт свабодных валентнасцей, якія з'явіліся ў другога і трэцяга атамаў вугляроду, у сярэдзіне малекул утвараюцца π -сувязі.

Да часціцы, якая ўтварылася, далучаецца наступная малекула бутадыену-1,3:

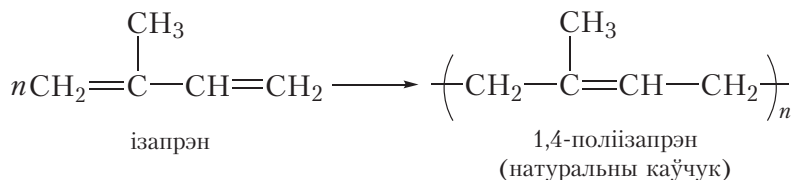


У выніку мнагакратнага паўтарэння працэсу 1,4-далучэння ўтвараецца малекула палімера. Працэс полімерызацыі выражаецца наступным ураўненнем:



Прадукт полімерызацыі называецца 1,4-полібутадыен. Полібутадыен з'яўляецца *сінтэтычным каўчукам*.

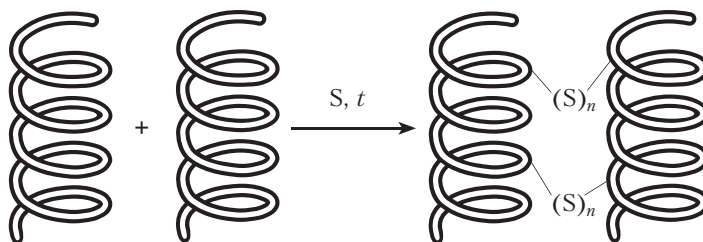
Прывядзём ураўненне рэакцыі полімерызацыі ізапрэну:



Уласцівасці каўчуку. Важнейшай уласцівасцю каўчуку з'яўляецца эластычнасць, гэта значыць здольнасць расцягвацца і сціскацца, а потым аднаўляць ранейшую форму пасля спынення дзеяння сілы. Высокая эластычнасць каўчуку тлумачыцца тым, што яго макрамалекулы маюць форму спіралей, якія могуць расцягвацца і сціскацца, падобна спружынам.

Эластычнасць каўчуку праяўляецца толькі пры невялікіх нагрузках. Калі каўчук расцягваць з дастаткова вялікай сілай, адбудзецца не толькі выпростванне макрамалекул, але і зрушэнне іх адносна адна адной. Апошняе прывядзе да незваротнай дэфармацыі каўчуку.

Вулканізацыя каўчуку. Натуральны і сінтэтычны каўчукі выкарыстоўваюцца пераважна ў выглядзе *гумы*, паколькі яна валодае значна больш высокай трываласцю, эластычнасцю і шэрагам іншых каштоўных уласцівасцей. Для атрымання гумы каўчук падвяргаюць *вулканізацыі* — награванню каўчуку з серай. Пры гэтым сера ўступае ў хімічнае ўзаемадзеянне са спіралепадобнымі малекуламі каўчуку, як бы «сшываючы» іх адна з адной (мал. 17.3).



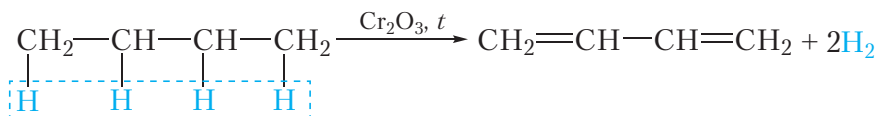
Мал. 17.3. Схема вулканізацыі каўчуку

«Сшытыя» малекулы не могуць зрушвацца адносна адна адной нават пры высокіх нагрузках, таму ў выніку вулканізацыі павышаецца эластычнасць матэрыялу.

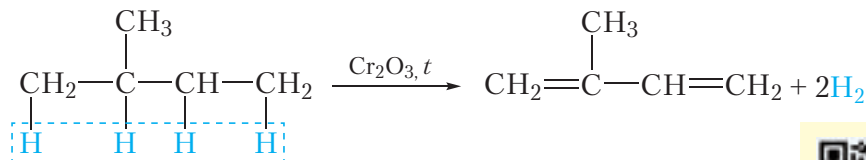
Атрыманне спалучаных алкадыенаў

Манамеры для вытворчасці каўчукаў — бутадыен-1,3 і ізапрэн у цяперашні час сінтэзуюць з прадуктаў нафтаперапрацоўкі.

Бутадыен утвараецца пры дэгідрыраванні бутану:



Ізапрэн атрымліваюць дэгідрываннем 2-метылбутану:



З іншымі метадамі атрымання спалучаных дыенаў вы можаце пазнаёміцца, перайшоўшы па спасылцы ў QR-кодзе.



* Іншыя метады атрымання дыенаў

Вуглевадароды нецыклічнай будовы, у малекулах якіх маюцца дзве двайныя сувязі, называюцца алкадыенамі.

Агульная формула алкадыенаў $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Алкадыены, у малекулах якіх двайныя сувязі $\text{C}=\text{C}$ раздзелены адной адзінарнай сувяззю, называюцца спалучанымі алкадыенамі. У малекулах спалучаных алкадыенаў π -электроны дэлакалізаваны.

Спалучаныя алкадыены здольны ўступаць у рэакцыі 1,2- і 1,4-далучэння.

У выніку рэакцыі полімерызацыі спалучаных алкадыенаў утвараюцца каўчукі — палімеры, якія праяўляюць высокую эластычнасць і маюць вялікае практычнае значэнне.

Награваннем каўчуку з серай атрымліваюць гуму. Гэты працэс называецца вулканізацыяй.

Бутадыен-1,3 і ізапрэн атрымліваюць па рэакцыі дэгідрывання бутану і 2-метылбутану адпаведна.

Пытанні і заданні

1. Напішыце структурныя формулы двух спалучаных алкадыенаў саставу C_5H_8 і назавіце іх. Якое з прыведзеных вамі рэчываў можа існаваць у выглядзе *цыс*- і *транс*-ізамераў?

2. Напішыце ўраўненні рэакцый, якія працякаюць, і назавіце рэчывы, што атрымліваюцца ў выніку далучэння да малекулы бутадыену-1,3: а) адной малекулы броду; б) адной малекулы вадароду; в) двух малекул броду. Улічыце магчымасць утварэння прадуктаў 1,2- і 1,4-далучэння.

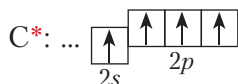
3. Напішыце формулы магчымых прадуктаў, якія ўтвараюцца пры паслядоўным далучэнні да малекулы бутадыену-1,3 спачатку адной малекулы броду, а потым адной малекулы хлору.

4. Якімі асаблівасцямі будовы тлумачыцца эластычнасць каўчуку?
5. Як доследным шляхам даказаць наяўнасць двайных сувязей у макрамалекулах каўчуку?
6. Прывядзіце формулы натуральнага і сінтэтычнага (бутадыенавага) каўчукаў. Ці з'яўляюцца гамолагамі іх манамеры?
- 7*. Адзін з відаў сінтэтычных каўчукаў — бутылкаўчук — характарызуецца такімі каштоўнымі ўласцівасцямі, як высокая эластычнасць, хімічная ўстойлівасць, газанепранікальнасць. Ён выкарыстоўваецца для вырабу аўтамабільных камер, мембран, прагумаваных тканін, электраізаляцыйных матэрыялаў і інш. Бутылкаўчук сінтэзуюць шляхам сумеснай полімерызацыі 2-метылпрапену (ізабутылену) і ізапрэну. Макрамалекулы бутылкаўчуку змяшчаюць звёны абодвух манамераў.
 - а) Напішыце структурныя формулы манамерных звёнаў бутылкаўчуку.
 - б) Бутылкаўчук масай 26,22 г можа абясколерыць 48 г 5%-га раствора броду ў CCl_4 . Разлічыце, колькі манамерных звёнаў ізабутылену прыпадае на адно манамернае звяно ізапрэну ў бутылкаўчуку.

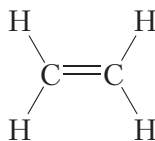
§ 18. Алкіны

Атамы вугляроду могуць быць звязаны паміж сабой не толькі адзінальнымі ці двайнымі, але таксама трайнымі сувязямі. Найпрасцейшым вуглеводародам, які змяшчае трайную сувязь, з'яўляецца *этын*, або *ацэтылен*, $\text{HC}\equiv\text{CH}$. Разгледзім яго будову.

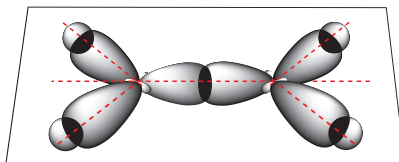
Кожны атам вугляроду ў ацэтылене ўтварае чатыры хімічныя сувязі. Утварэнне гэтых сувязей адбываецца за кошт чатырох атамных арбіталей:



Успомнім будову этылену:



Атамы вугляроду ў гэтай малекуле знаходзяцца ў стане sp^2 -гібрыдызацыі. За кошт sp^2 -гібрыдных арбіталей кожны атам вугляроду ўтварае тры σ -сувязі: дзве сувязі з атамамі вадароду і адну — з суседнім вуглеводародам:



Мал. 18.1. Утварэнне σ -сувязей у малекуле этылену