

§ 17. Алкадиены

Известны углеводороды с двумя двойными связями в молекуле. Напомним, что наличие двойной связи углерод-углерод обозначается суффиксом *-ен*, а соответствующий класс соединений называется алкены. Наличие в молекуле двух двойных связей обозначается *-диен*, а соответствующий класс соединений называется **алкадиены**.

Выведем общую молекулярную формулу алкадиенов. Напомним, что общая формула алканов C_nH_{2n+2} . Из предыдущего параграфа вы узнали, что молекула алкена образуется в результате отщепления от молекулы алкана двух атомов водорода. Таким образом, образование одной двойной связи приводит к уменьшению содержания водорода в молекуле на два атома, поэтому общая формула алкенов C_nH_{2n} . Образование ещё одной двойной связи уменьшит содержание атомов водорода в молекуле ещё на два, следовательно, общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2} .

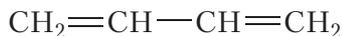
Названия алкадиенов составляются по тем же правилам, как и алкенов, только суффикс *-ен* заменяется на *-диен*.

Приведём несколько примеров формул и названий алкадиенов:



Как видно, взаимное расположение двойных связей в молекулах алкадиенов может быть различным.

Наибольший практический интерес представляют алкадиены, в молекулах которых двойные связи разделены *одной одинарной* связью. Такие алкадиены называются *сопряжёнными* алкадиенами. Простейшим представителем сопряжённых диенов является бутадиен-1,3:

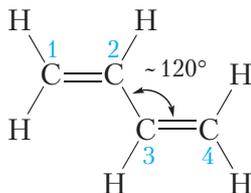


Это бесцветное газообразное вещество с резким запахом ($t_{\text{кип}} = -4 \text{ }^\circ\text{C}$). Рассмотрим его строение подробнее.

Строение бутадиена-1,3

Все четыре атома углерода в молекуле бутадиена-1,3 находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Три гибридные орбитали каждого атома углерода располагаются в одной плоскости под углами 120° . Соответственно, атомы

в молекуле бутадиена-1,3 также располагаются в одной плоскости, валентные углы примерно равны 120° :



Негибридные p -орбитали каждого атома углерода располагаются перпендикулярно плоскости молекулы. При перекрывании негибридных p -орбиталей образуются π -связи:

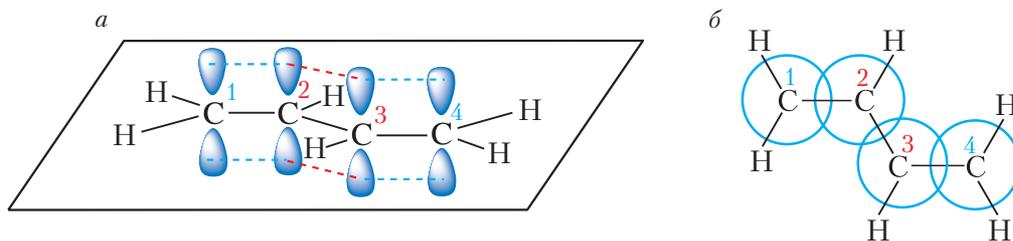


Рис. 17.1. Схема образования π -связей в молекуле бутадиена-1,3:
а — вид сбоку; б — вид сверху

Из рисунка 17.1, б видно, что перекрывание негибридных p -орбиталей происходит между связанными двойными связями атомами углерода $C(1)=C(2)$ и $C(3)=C(4)$. Но, кроме того, в данной молекуле имеется перекрывание p -орбиталей между *вторым* и *третьим* атомами углерода. Таким образом, π -связи в молекуле бутадиена-1,3 не являются изолированными, они образуют единую *сопряжённую* систему, охватывающую все четыре атома углерода. Другими словами, π -электроны в молекуле бутадиена не принадлежат отдельным связям. В этом случае говорят, что π -электроны *делокализованы*.

Сопряжение приводит к некоторому выравниванию длин двойных и одинарных связей в молекуле бутадиена-1,3.

Из рисунка 17.2 видно, что двойные связи в молекуле бутадиена-1,3 несколько длиннее, чем в молекуле этилена, в то время как связь $C(2)-C(3)$ в молекуле бутадиена-1,3 существенно короче, чем в молекуле этана. Эффект сопряжения оказывает влияние и на химические свойства диенов, о которых пойдёт речь ниже.

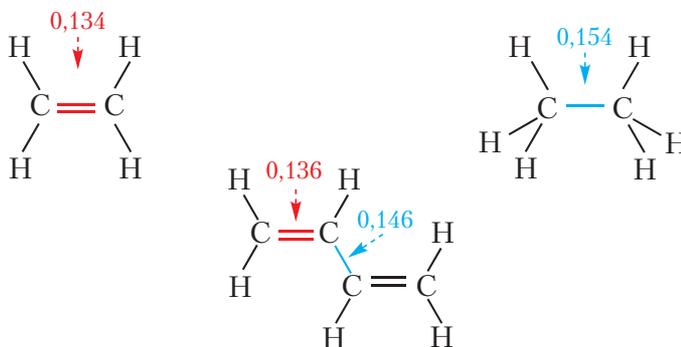
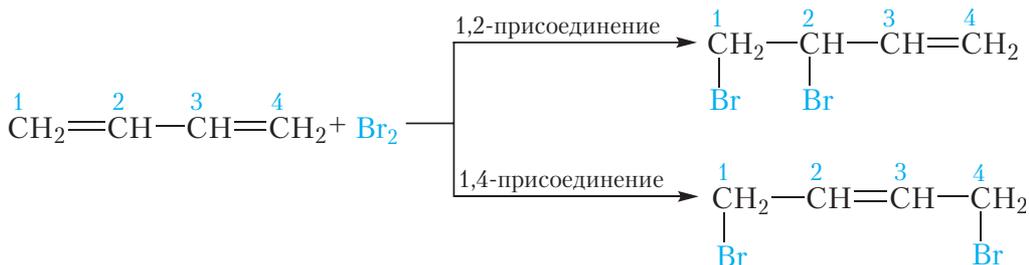


Рис. 17.2. Длины связей (нм) в молекуле бутадиена-1,3 в сравнении с длинами связей в молекулах этилена и этана

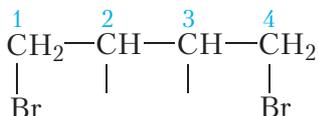
Химические свойства сопряжённых алкадиенов

1. Галогенирование. Присоединение галогенов

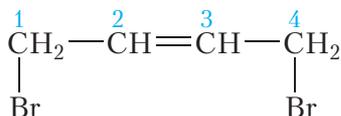
Так как в молекулах алкадиенов имеются двойные связи, для них, как и для алкенов, характерны реакции присоединения. Алкадиены обесцвечивают бромную воду, присоединяют галогеноводороды, водород и т. д. Однако из-за эффекта сопряжения реакции присоединения здесь имеют свои особенности. Так, в случае присоединения к молекуле бутадиена-1,3 одной молекулы брома могут быть получены два продукта. Один из них образуется в результате присоединения молекулы брома по любой из двойных связей (продукт *1,2-присоединения*). В этом случае бутадиен-1,3 ведёт себя подобно алкенам. Другой продукт получается в результате *1,4-присоединения*:



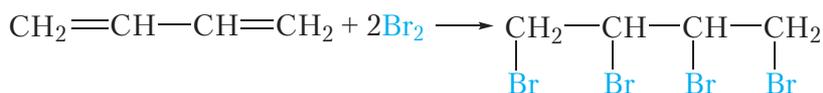
Процесс 1,4-присоединения можно схематично представить следующим образом. Атомы брома присоединяются по крайним атомам углерода:



При этом у второго и третьего атомов углерода появляются свободные валентности, за счёт которых образуется π -связь в середине молекулы:



В молекулах продуктов 1,2- и 1,4-присоединения имеется двойная связь, поэтому каждая такая молекула может присоединить ещё одну молекулу брома. При наличии достаточного количества брома образуется вещество, содержащее четыре атома брома в молекуле:

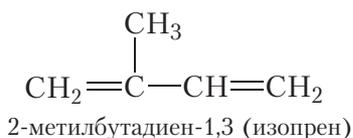


* Гидрирование диенов

2. Полимеризация

Благодаря наличию двойных связей алкадиены так же, как и алкены, могут вступать в реакцию полимеризации. Полимеризация сопряжённых алкадиенов имеет большое промышленное значение, поскольку на этом процессе основано производство *каучуков* — полимеров, обладающих высокой эластичностью и имеющих широкое практическое применение.

Кроме синтетических каучуков, получаемых в промышленности по реакции полимеризации сопряжённых диенов, существует *натуральный каучук*. Натуральный каучук встречается в природе и представляет собой продукт полимеризации 2-метилбутадиена-1,3, или *изопрена*:



Натуральный каучук получают из млечного сока некоторых растений, в основном из бразильской гевеи. Для этого на стволах деревьев гевеи делают надрезы. Сок, выделяющийся из надрезов, содержит до 40–50 % растворённого полиизопрена (натурального каучука).

Из-за широкого применения изделий на основе каучука, уже в начале XX века объёмы производства натурального каучука оказались недостаточными, поэтому началась интенсивная разработка методов получения синтетических аналогов. Синтез каучука полимеризацией бутадиена-1,3 в промышленном масштабе впервые в мире был осуществлён в СССР в 1930 году на основе способа, разработанного С. В. Лебедевым.

Свойства каучука. Важнейшим свойством каучука является эластичность, то есть способность растягиваться и сжиматься, а затем восстанавливать прежнюю форму после прекращения действия силы. Высокая эластичность каучука объясняется тем, что его макромолекулы имеют форму спиралей, которые могут растягиваться и сжиматься, подобно пружинам.

Эластичность каучука проявляется только при небольших нагрузках. Если каучук растягивать с достаточно большой силой, произойдёт не только выпрямление макромолекул, но и смещение их относительно друг друга. Последнее приведёт к необратимой деформации образца.

Вулканизация каучука. Natural and synthetic rubbers are used preferentially in the form of *resin*, as it has significantly higher strength, elasticity and a number of other valuable properties. To obtain resin, rubber is subjected to *vulcanization* – heating of rubber with sulfur. In this process, sulfur enters into a chemical interaction with spiral-shaped molecules of rubber, as if «sewing» them together (fig. 17.3).

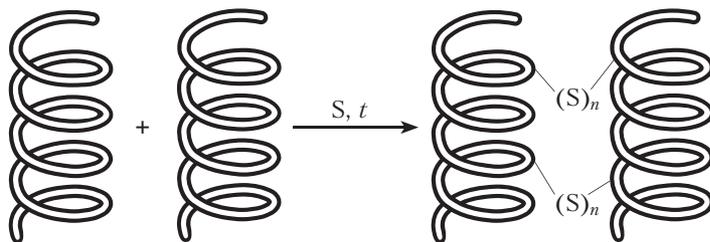


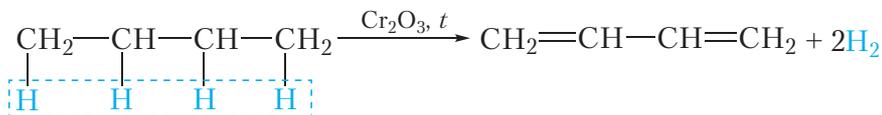
Рис. 17.3. Схема вулканизации каучука

«Сшитые» молекулы не могут смещаться относительно друг друга даже при высоких нагрузках, поэтому в результате вулканизации повышается эластичность материала.

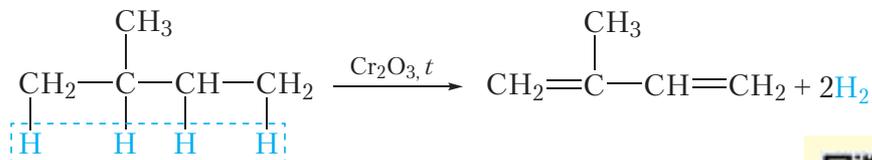
Получение сопряжённых алкадиенов

Мономеры для производства каучуков – бутадиен-1,3 и изопрен – в настоящее время синтезируют из продуктов нефтепереработки.

Бутадиен образуется при дегидрировании бутана:



Изопрен получают дегидрированием 2-метилбутана:



С другими методами получения сопряжённых диенов вы можете познакомиться, перейдя по ссылке в QR-коде.



* Другие методы получения диенов

Углеводороды нециклического строения, в молекулах которых имеются две двойные связи, называются алкадиенами.

Общая формула алкадиенов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Алкадиены, в молекулах которых двойные связи $\text{C}=\text{C}$ разделены одной одинарной связью, называются сопряжёнными алкадиенами. В молекулах сопряжённых алкадиенов π -электроны делокализованы.

Сопряжённые алкадиены способны вступать в реакции 1,2- и 1,4-присоединения.

В результате реакции полимеризации сопряжённых алкадиенов образуются каучуки — полимеры, обладающие высокой эластичностью и имеющие большое практическое значение.

Нагреванием каучука с серой получают резину. Этот процесс называется вулканизацией.

Бутадиен-1,3 и изопрен получают по реакции дегидрирования бутана и 2-метилбутана соответственно.

Вопросы и задания

1. Напишите структурные формулы двух сопряжённых алкадиенов состава C_5H_8 и назовите их. Какое из приведённых вами веществ может существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров?

2. Напишите уравнения протекающих реакций и назовите вещества, которые получаются в результате присоединения к молекуле бутадиена-1,3: а) одной молекулы брома; б) одной молекулы водорода; в) двух молекул брома. Учтите возможность образования продуктов 1,2- и 1,4-присоединения.

3. Напишите формулы возможных продуктов, образующихся при последовательном присоединении к молекуле бутадиена-1,3 сначала одной молекулы брома, а затем одной молекулы хлора.

4. Какими особенностями строения объясняется эластичность каучука?

5. Как опытным путём доказать наличие двойных связей в макромолекулах каучука?

6. Приведите формулы натурального и синтетического (бутадиенового) каучуков. Являются ли гомологами их мономеры?

7*. Один из видов синтетических каучуков — бутилкаучук — характеризуется такими ценными свойствами, как высокая эластичность, химическая стойкость, газонепроницаемость. Он используется для изготовления автомобильных камер, мембран, прорезиненных тканей, электроизоляционных материалов и др. Бутилкаучук синтезируют путём совместной полимеризации 2-метилпропена (изобутилена) и изопрена. Макромолекулы бутилкаучука содержат звенья обоих мономеров.

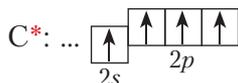
а) Напишите структурные формулы мономерных звеньев бутилкаучука.

б) Бутилкаучук массой 26,22 г может обесцветить 48 г 5%-го раствора брома в CCl_4 . Рассчитайте, сколько мономерных звеньев изобутилена приходится на одно мономерное звено изопрена в бутилкаучуке.

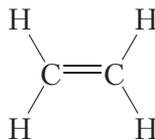
§ 18. Алкины

Атомы углерода могут быть связаны между собой не только одинарными или двойными, но также тройными связями. Простейшим углеводородом, содержащим тройную связь, является *этин*, или *ацетилен*, $\text{HC} \equiv \text{CH}$. Рассмотрим его строение.

Каждый атом углерода в ацетилене образует четыре химические связи. Образование этих связей происходит за счёт четырёх атомных орбиталей:



Вспомним строение этилена:



Атомы углерода в этой молекуле находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. За счёт sp^2 -гибридных орбиталей каждый атом углерода образует три σ -связи: две связи с атомами водорода и одну — с соседним углеродом:

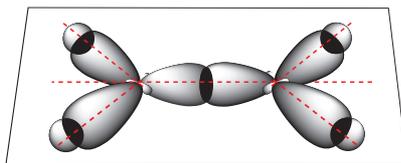


Рис. 18.1. Образование σ -связей в молекуле этилена