

## Лекція за темою «Алкадієни»

*Алкадієнами називають вуглеводні аліфатичного ряду, які містять два подвійні зв'язки.*

Загальна формула алкадієнів  $C_nH_{2n-2}$ .

За взаємним розміщенням подвійних зв'язків у молекулі розрізняють три основні типи алкадієнів:

1. Алкадієни з **кумуляваними** подвійними зв'язками (подвійні зв'язки розміщені біля одного атома Карбону):  $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ . Такі сполуки ще називають **аленами** за тривіальною назвою найпростішого представника цього ряду — алену  $CH_2=C=CH_2$ .

2. Алкадієни зі **спряженими** подвійними зв'язками (подвійні зв'язки розділені одним простим зв'язком):  $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ .

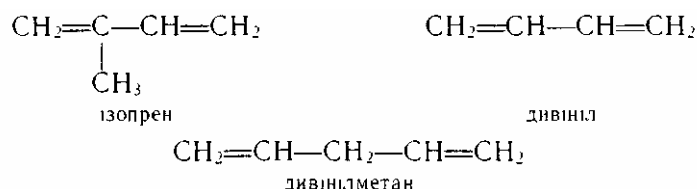
3. Алкадієни з **ізолюваними** подвійними зв'язками (подвійні зв'язки розділені двома або більше простими зв'язками):  $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C}-(\text{C})_n-\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ , де  $n \geq 1$ .

## Номенклатура

Назви алкадієнів за номенклатурою ІЮПАК утворюють аналогічно алкенам. Наявність двох подвійних зв'язків позначають суфіксом **-дієн**, вказуючи положення кожного з них у головному карбоновому ланцюзі:

$CH_2=CH-CH=CH_2$  -бута-1,3-дієн;  $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$  -2-метилбута-1,3-дієн.

Крім того, для деяких алкадієнів використовують тривіальні та раціональні назви:



## Будова

У молекулі алкадієнів з кумульованою системою подвійних зв'язків атом Карбону, який утворює два подвійні зв'язки, знаходиться в стані *sp*-гібридизації, а

сусідні з ним атоми Карбону — в  $sp^2$ -гібридизації. Ці три атоми Карбону розміщені в просторі лінійно, а  $\pi$ -зв'язки знаходяться в двох взаємно перпендикулярних площинах. Чотири замісники при атомах Карбону в  $sp^2$ -гібридизації також розміщені у двох взаємно перпендикулярних площинах.

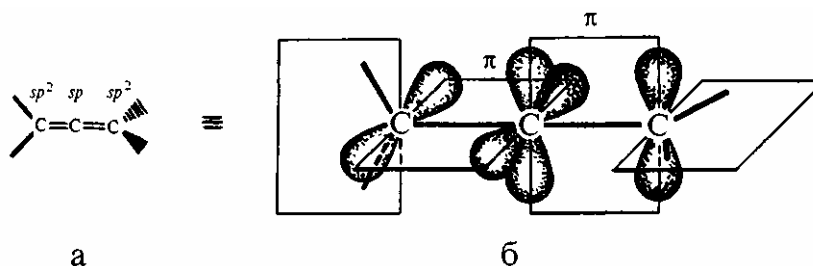


Схема просторової будови аленів

Внаслідок такої просторової будови молекули аленів, в яких при кожному з атомів Карбону в  $sp^2$ -гібридизації знаходяться різні замісники, є хіральними, і тому для них можлива оптична ізомерія, наприклад:



енантимери 1,3-диметилалену

Якщо подвійні зв'язки в молекулі розділені одним  $\sigma$ -зв'язком (алкадієни зі спряженими зв'язками), то в цьому випадку відбувається додаткове перекривання  $p$ -електронних хмар сусідніх  $\pi$ -зв'язків ( $\pi, \pi$ -спряження) і утворюється спільна  $\pi$ -електронна система, в якій  $\pi$ -електрони вже не належать окремим зв'язкам, а делокалізовані по всій системі.

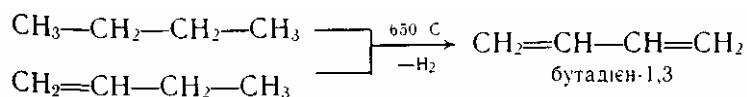
Алкадієни з ізольованими подвійними зв'язками побудовані аналогічно алкенам. Особливості будови алкадієнів різних типів виявляються в їх реакційній здатності. Зокрема, алкадієни з кумульованими та ізольованими зв'язками за хімічними властивостями у багатьох випадках нагадують алкени. Вони легко вступають у численні реакції приєднання, тільки в них бере участь не один, а два подвійні зв'язки. Алкадієни зі спряженими подвійними зв'язками виявляють своєрідні хімічні властивості.

## Алкадієни зі спряженими зв'язками

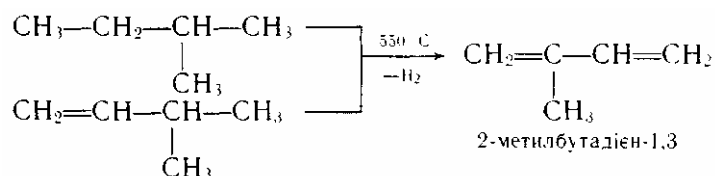
### Способи добування

Для добування алкадієнів зі спряженими зв'язками існує багато методів, з яких найчастіше застосовують дегідрування алканів і алкенів, дегідратацію діолів і ненасичених спиртів.

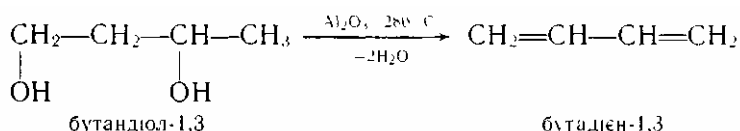
**1) Каталітичне дегідрування алканів і алкенів.** Цей метод широко використовується у промисловості для одержання бута-1,3-дієну (дивінілу) і 2-метилбута-1,3-дієну (ізопрену). Реакція проходить у присутності змішаного алюмохромового каталізатора  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для одержання бута-1,3-дієну дегідруванню піддають бутан-бутенову фракцію нафти:



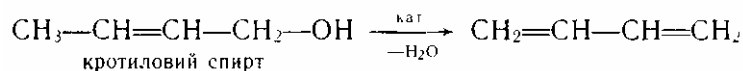
Ізопрен одержують дегідруванням ізопентан-ізопентенової фракції нафти:



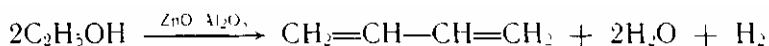
**2) Дегідратація діолів (гліколів).** 1,3-, 1,4-Діоли в присутності мінеральних кислот або алюміній оксиду відщеплюють воду з утворенням спряжених алкадієнів, наприклад:



**3) Дегідратація ненасичених спиртів.** Метод має важливе промислове значення для добування бута-1,3-дієну та ізопрену. Бута-1,3-дієн добувають дегідратацією кротилового спирту:

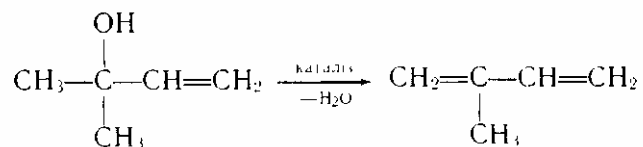


У 1928 р. російський хімік С.В. Лебедев розробив одностадійний спосіб добування бута-1,3-дієну з етилового спирту шляхом каталітичного дегідрування і дегідратації на змішаному цинк-алюмінієвому каталізаторі:



Реакція проходить через стадію утворення кротилового спирту. Ізопрен

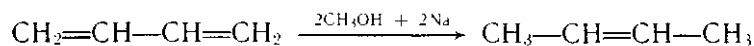
одержують дегідратацією ненасиченого спирту 2-метилбут-3-ен-2-олу:



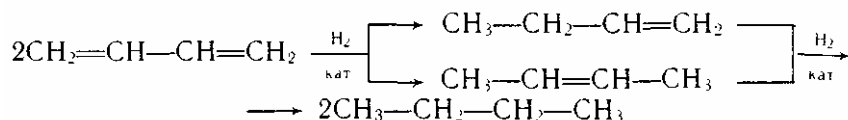
### *Хімічні властивості*

Для алкадієнів зі спряженими зв'язками характерні реакції приєднання і полімеризації, властиві алкенам. Проте поряд із цим у хімічній поведінці алкадієнів-1,3 є деякі особливості. По-перше, порівняно з алкенами спряжені дієни виявляють вищу реакційну здатність. По-друге, в реакціях електрофільного приєднання найчастіше утворюється два продукти, з яких один є результатом приєднання за місцем розриву подвійного зв'язку (1,2-приєднання), а другий — до кінців спряженої системи (1,4-приєднання). Співвідношення цих продуктів залежить від умов проведення реакції (температура, розчинник), а також природи електрофільного реагенту.

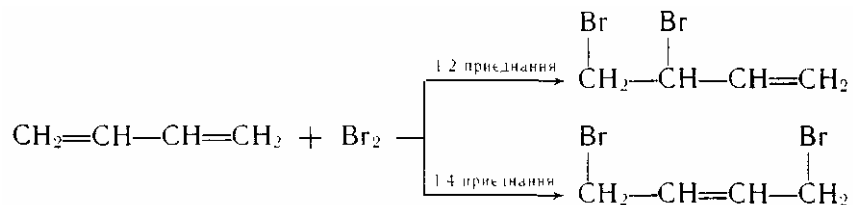
**1) Гідрування.** Водень в момент виділення утворює з алкадієнами-1,3 звичайно продукти 1,4-приєднання, наприклад:



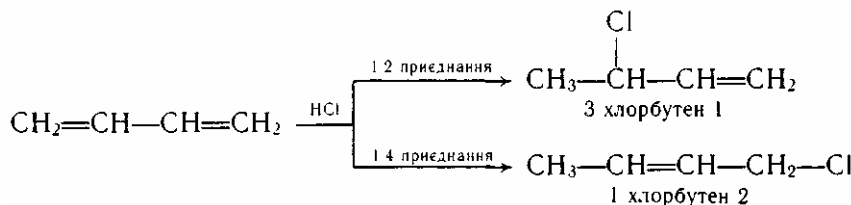
У присутності каталізаторів (Ni, Pt) алкадієни-1,3 приєднують водень в 1,2- і 1,4-положення з утворенням відповідних алкенів, які піддаються дальшому гідруванню до алканів:



**2) Приєднання галогенів.** Приєднання галогенів до спряжених дієнів приводить до утворення суміші продуктів 1,2- і 1,4-приєднання, склад якої залежить від природи галогену, структури дієнового вуглеводню і умов проведення реакції. Як правило, при підвищенні температури і переході від хлору до йоду збільшується вихід продукту 1,4-приєднання. Наприклад, у процесі бромовання бута-1,3-дієну при температурі  $-80^\circ\text{C}$  утворюється переважно продукт 1,2-приєднання (3,4-дибромобут-1-ен), а при  $40^\circ\text{C}$  — продукт 1,4-приєднання (1,4-дибромобут-2-ен):

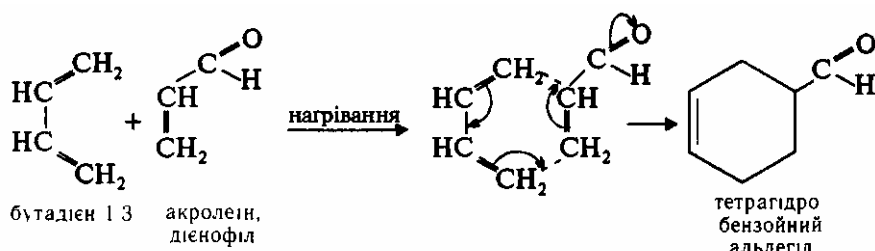


3) *Приєднання галогеноводнів.* Як і у випадку галогенування, приєднання галогеноводнів до спряжених дієнів відбувається з утворенням продуктів 1,2- і 1,4-приєднання:



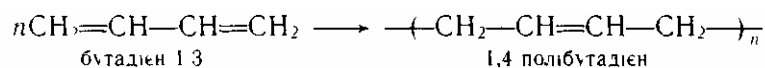
4) *Реакція Дільса-Альдера (дієновий синтез).* Реакція Дільса-Альдера основана на взаємодії спряжених дієнів з речовинами, які мають у своєму складі подвійний або потрійний карбон-карбоний зв'язок, що дістали в даному випадку назву **дієнофіли**. Особливо легко ця реакція відбувається з дієнофілами, які містять активований подвійний зв'язок, тобто коли подвійний зв'язок знаходиться в спряженні з електроноакцепторною або електронодонорною групою (-CN, -NO<sub>2</sub>, -CHO, -COR, -COOH, -COOR, галогени, -OR та ін).

У процесі реакції спряжені дієни приєднують дієнофіли в положення 1,4 з утворенням циклічних структур:

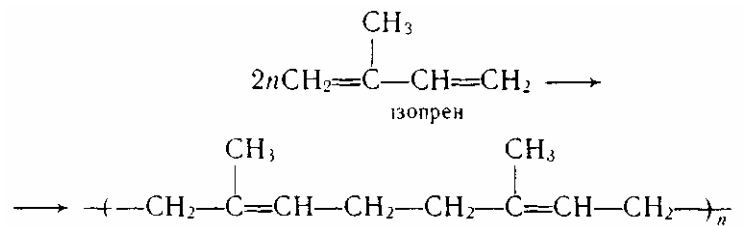


Реакція Дільса-Альдера проходить за молекулярним механізмом, який характеризується синхронним процесом розриву і утворення зв'язків у реагентах. Ця реакція відноситься до реакцій [4 + 2]-циклоприєднання, оскільки в ній бере участь 4π-електронна система дієну і 2π-електронна система дієнофілу. Реакція вперше була відкрита в 1928 р. німецькими хіміками О. Дільсом і К. Альдером. Дієновий синтез широко використовується для синтезу поліциклічних сполук, у тому числі при синтезі біологічно активних сполук складної будови.

**5) Полімеризація.** Важлива властивість алкадієнів зі спряженими зв'язками-їх схильність до полімеризації. Як ініціатори частіше застосовують органічні та неорганічні перокси, металоорганічні сполуки, лужні метали. Утворення полімеру проходить переважно за типом 1,4-приєднання:



При полімеризації заміщених дієнів 1,4-приєднання здійснюється за принципом «голова до хвоста», наприклад:

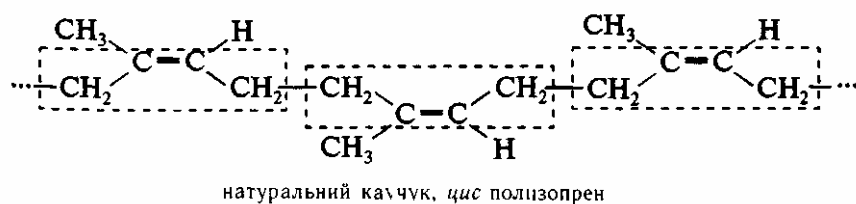


Реакції полімеризації спряжених дієнів мають велике значення у виробництві синтетичного каучуку.

### *Натуральний і синтетичний каучук*

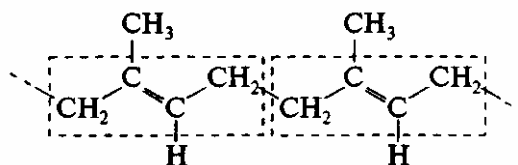
**Натуральний (природний) каучук** добувають коагуляцією латексу (молочний сік) тропічної рослини гевеї, що росте головним чином у Бразилії. Молочний сік, який виділяється при підсочці дерев, містить 20-60 % каучуку. Його осаджують додаванням мурашиної або оцтової кислоти.

За хімічною будовою натуральний каучук є лінійний стереорегулярний полімер ізопрену (поліізопрен), який має *цис*-конфігурацію ізопренових ланок:



Молекулярна маса натурального каучуку становить у середньому 100000-150000.

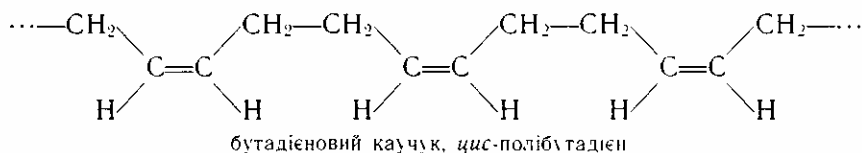
У природі зустрічається також поліізопрен з *транс*-конфігурацією ізопренових ланок, який дістав назву **гуттаперча**:

гутаперча, *транс*-поліізопрен

Гутаперча, на відміну від натурального каучука, не еластична.

**Синтетичний каучук.** Велика потреба промисловості в каучуку і відсутність у багатьох країнах, у тому числі і в нашій, природної сировини зумовили розроблення синтетичних способів його добування.

Вперше в промисловому масштабі синтетичний каучук одержано в 1932 р. в СРСР полімеризацією бута-1,3-дієну в присутності металічного натрію (метод С.В. Лебедева). Добутий цим методом полімер містить приблизно 70 % ланок 1,2-приєднання і 30 % ланок 1,4-приєднання. Через невеликий вміст фрагментів 1,4-приєднання такий каучук поступається натуральному в еластичності. У наступні роки полімеризацією бута-1,3-дієну з металоорганічними каталізаторами був добутий лінійний стереорегулярний бутадієновий каучук з *цис*-конфігурацією мономерних ланок, який за властивостями не поступається натуральному:

бутадієновий каучук, *цис*-полібутадієн

У теперішній час промисловість виробляє багато видів синтетичних каучуків з різними властивостями. Так, полімеризацією ізопрену в присутності комплексних каталізаторів Ціглера-Натта добувають **ізопреновий каучук** стереорегулярної будови, полімеризацією 2-хлоробута-1,3-дієну (хлоропрену)  $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$  — **хлоропреновий каучук**. Одержані також співполімери бута-1,3-дієну зі стиреном  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$  (бутадієн-стиреновий каучук), з акрилонітрилом  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$  (бутадієн-нітрильний каучук) та ін.

**Вулканізація каучуку.** Для надання каучуку підвищеної міцності, еластичності, стійкості до зміни температури і дії хімічних реагентів його піддають вулканізації, яка полягає в обробці каучуку сіркою при нагріванні. В результаті вулканізації відбувається поперечне зшивання лінійних молекул полімеру за рахунок утворення сірчаних містків. При цьому каучук перетворюється на еластичну масу, звану **гуму**.

### **Окремі представники. Застосування**

**Бута-1,3-дієн** (дивініл)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Безбарвний газ із характерним запахом. При 20 °С існує переважно у вигляді *транс*-ізомеру. Добре розчиняється в ефірі і бензені, не розчиняється у воді. При температурі 420 °С самозапалюється. Використовується для добування синтетичних каучуків, пластиків, у синтезі аліциклічних сполук.

**2-Метилбута-1,3-дієн** (ізопрен). Безбарвна рідина (т. кип. 34,1 °С), не розчиняється у воді, добре розчинна у більшості вуглеводневих розчинників. У високих концентраціях виявляє наркотичну дію, в малих-подразнює слизові оболонки дихальних шляхів і очей. Ізопрен-основа багатьох природних сполук, таких, як натуральний каучук, терпени, стероїди. Широко використовується в промисловості для добування ізопренового каучуку, запашних речовин, лікарських засобів.