

Глава 4. АЛКАДИЕНЫ (C_nH_{2n-2})

Алифатические углеводороды с двумя двойными связями могут иметь системы связей трех видов:

(а) кумулированные ($\text{C}=\text{C}=\text{C}'$);

(б) изолированные ($\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}=\text{C}'$);

(в) сопряженные ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}'$).

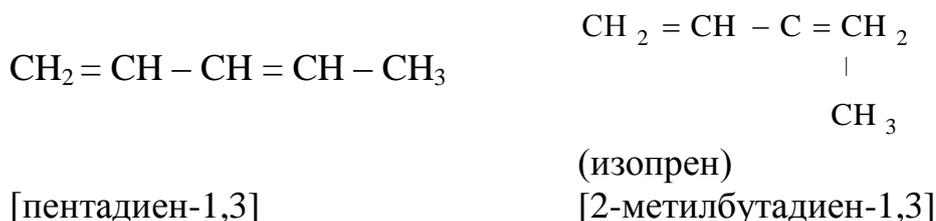
Диены с изолированными двойными связями проявляют свойства простых олефинов. Их отличие в том, что в реакциях присоединения участвуют обе двойные связи, которые автономны.

Кумулированные диены – гораздо менее устойчивые соединения, чем изолированные и сопряженные, мало применимы и представляют интерес в основном с точки зрения стереохимии.

Наибольший практический интерес представляют СОПРЯЖЕННЫЕ ДИЕНЫ, которые являются исходными для получения каучуков и резины и широко распространены в природе (многочисленные терпены).

4.1. Изомерия сопряженных диенов

1. Структурная изомерия:



2. Пространственная цис-транс-изомерия.

Этот вид изомерии имеет большое практическое значение, так как в значительной мере определяет свойства, например каучуков, получаемых из сопряженных диенов. Так, натуральный каучук имеет цис-строение, а гуттаперча транс-строение звеньев полиизопрена.

4.2. Физические свойства диенов

Общие закономерности, свойственные для гомологических рядов, прослеживаются и для диеновых углеводородов (табл. 7).

Название	Формула	Т пл., °С	Т кип., °С	Плотность, d, г/см ³
Пропадеин (аллен)	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	- 135,2	- 34,3	0,670
Бутадиен-1,2	$\text{CH}=\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	- 136,2	- 10,3	0,694
Бутадиен-1,3 (дивинил)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	- 108,9	- 4,5	0,627
Пентадиен-1,3 (пиперилен)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	- 87,5	42	0,676
2-метилбу- тадиен-1,3 (изопрен)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	- 145,9	34,1	0,681
2,3-диметил- бутадиен-1,3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	- 76	69,6	0,726
Пентадиен-1,4 (дивенилметан)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	- 148,3	25,9	0,661

4.3. Химические свойства сопряженных диенов

Эти углеводороды отличаются исключительно высокой реакционной способностью и значительной устойчивостью.

Углероды при двойных связях находятся во втором валентном состоянии (sp^2 - гибридизация орбиталей). В молекулах сопряженных диенов четыре соседних углерода имеют по одной негибридной p -орбитали, которые перекрываются не только между ($\text{C}_1 - \text{C}_2$) и ($\text{C}_3 - \text{C}_4$), но и, в результате пространственного расположения, между ($\text{C}_2 - \text{C}_3$), образуя общее для всех четырех углеродных атомов единое π -электронное облако (рис. 10), – э ф ф е к т с о п р я ж е н и я (М-эффект).

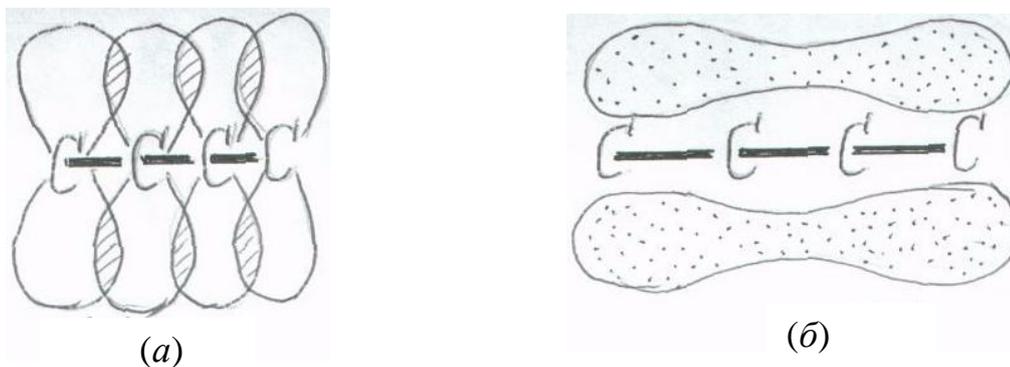
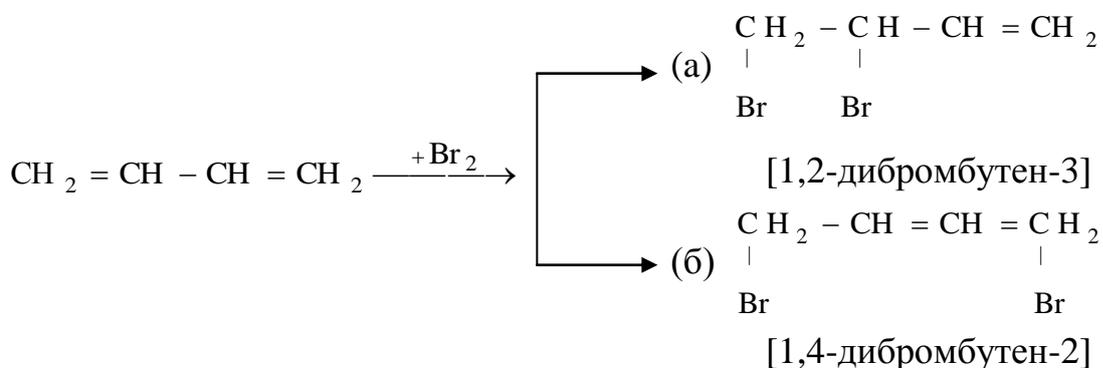


Рис. 10. Перекрытие p -орбиталей (эффект сопряжения) в молекуле бутадиена-1,3 (а) и образование единой π -электронной системы (б)

Эта способность электронного строения молекул сопряженных диенов и определяет специфику свойств последних.

4.3.1. Присоединение

Реакции присоединения к диенам могут проходить по двум направлениям: (а) обычное (1, 2) - присоединение и (б) (1, 4) - присоединение по концевым углеродным атомам сопряженной системы с образованием новой двойной связи в положении $C_2 = C_3$:



Выход 1,2 и 1,4 - продуктов присоединения зависит от характера присоединяющихся веществ и условий взаимодействия:

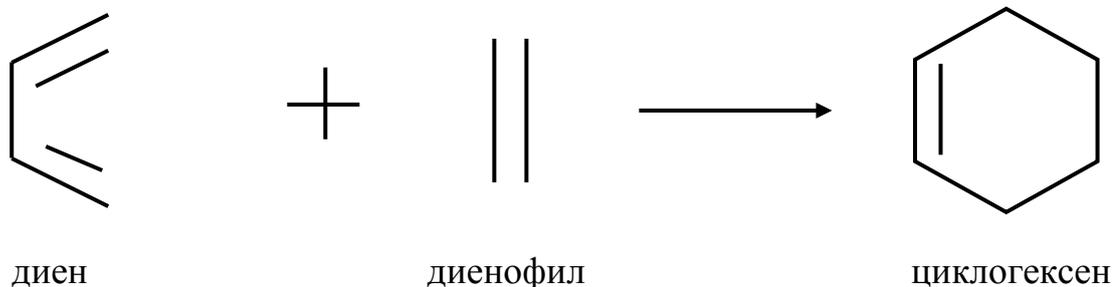
1,2 - присоединение более характерно для полярных молекул (HX);

1,4 - присоединение – для молекул типа H_2 , Br_2 , Cl_2 и т.д.

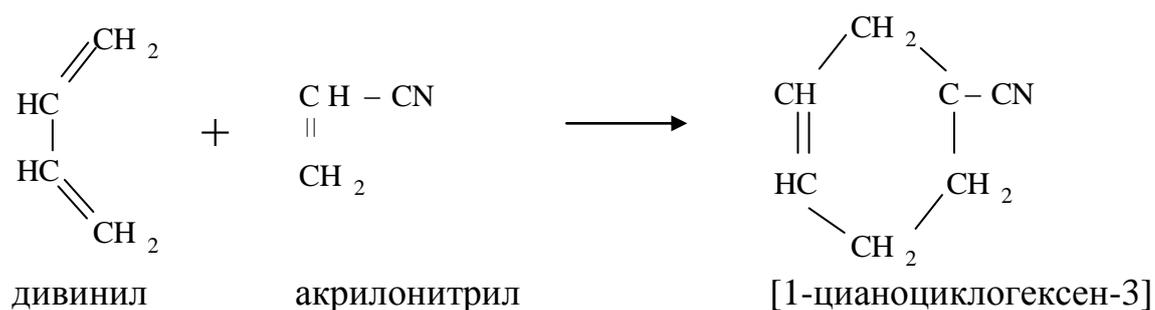
Также влияют условия проведения реакций: взаимодействие с HBr при 0°C дает 80 % выхода продукта 1,2 - присоединения и 20 % в 1,4; при 40°C результат противоположный (80 % 1,4 - присоединения)

4.3.2. Диеновый синтез

Реакция 1,4 - присоединения к сопряженным диенам различных соединений с двойной связью были открыты Дильсом и Альдером и имеют большое препаративное значение (Нобелевская премия 1950 г.). В общем плане они имеют следующий вид:



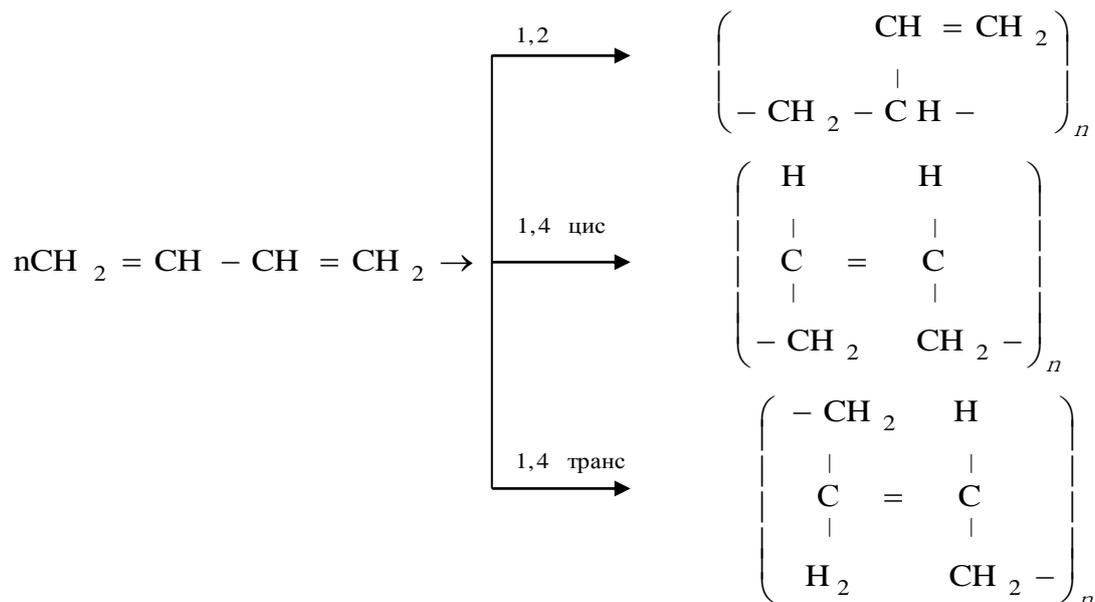
В качестве диенофилов могут выступать различные соединения, содержащие $\text{>C}=\text{C}<$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ или $-\text{N}=\text{B}-$ связи. Сами алкены являются довольно слабыми диенофилами. Реакция протекает быстрее, если двойная связь активирована электроноакцепторными группировками:



Реакция Дильса-Альдера является настолько общей, что используется для установления наличия сопряженных систем двойных связей в молекулах (например, определение диенового числа у жиров).

4.3.3. Полимеризация

В присутствии ряда реагентов на свету 1,3-диены полимеризуются или по типу 1,2- или 1,4-присоединения. В последнем случае возможно образование цис- и транс-изомеров:

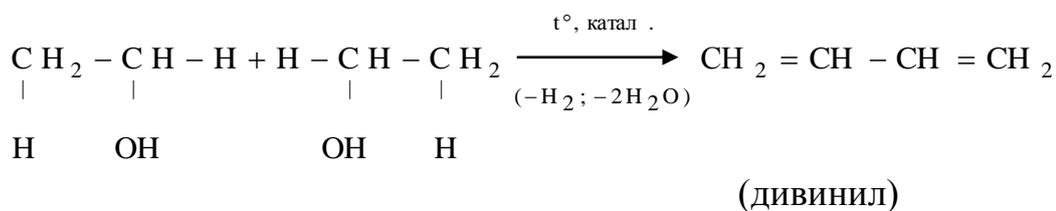


полибутадиены (каучуки) различного строения

4.4. Получение диенов

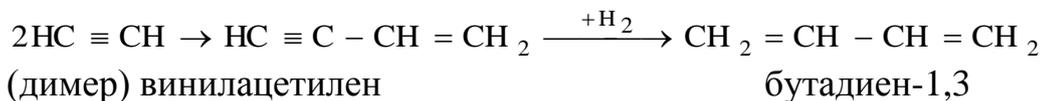
1. Синтез дивинила из этилового спирта.

Получение бутадиена-1,3 из этилового спирта было предложено в 1910 г. С.В. Лебедевым (1874–1934).

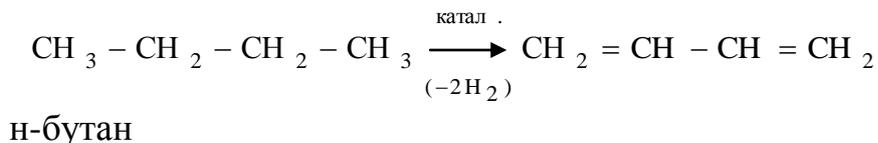


В 1932 г. в нашей стране начали работать первые заводы СК.

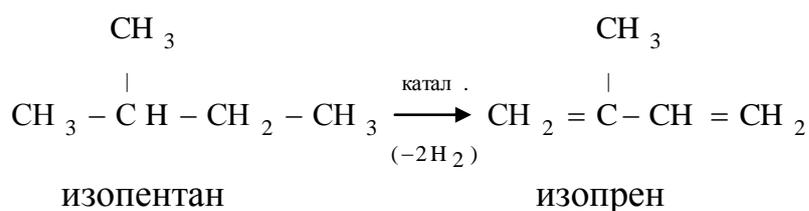
2. Из ацетилена



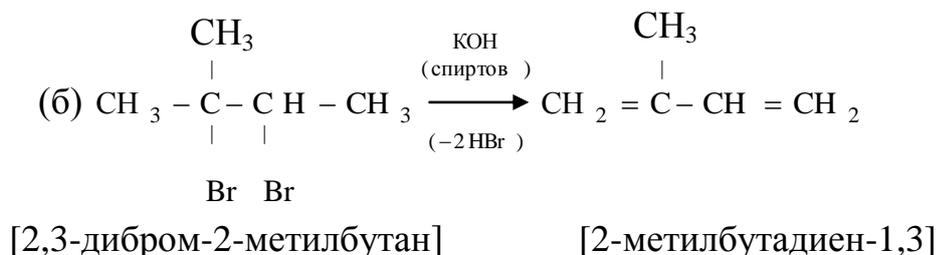
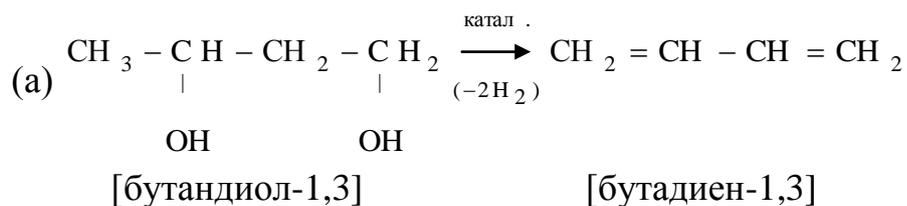
3. Из бутана и бутенов



4. Изопрен получают дегидрированием изопентана:



5. Лабораторные работы – дегидратация двухатомных спиртов (а) или дегидрогалогенирование дигалогенидов (б):



4.5. Использование диенов

Сопряженные диены составляют основу сырья для получения синтетических каучуков, при последующей вулканизации которых получают резину.

В природе широко распространены соединения, которые могут быть представлены как олигоизопрены $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$, – терпены, дитерпены, каротиноиды (где $n = 2 \div 8$). Природный каучук – полиизопрен.