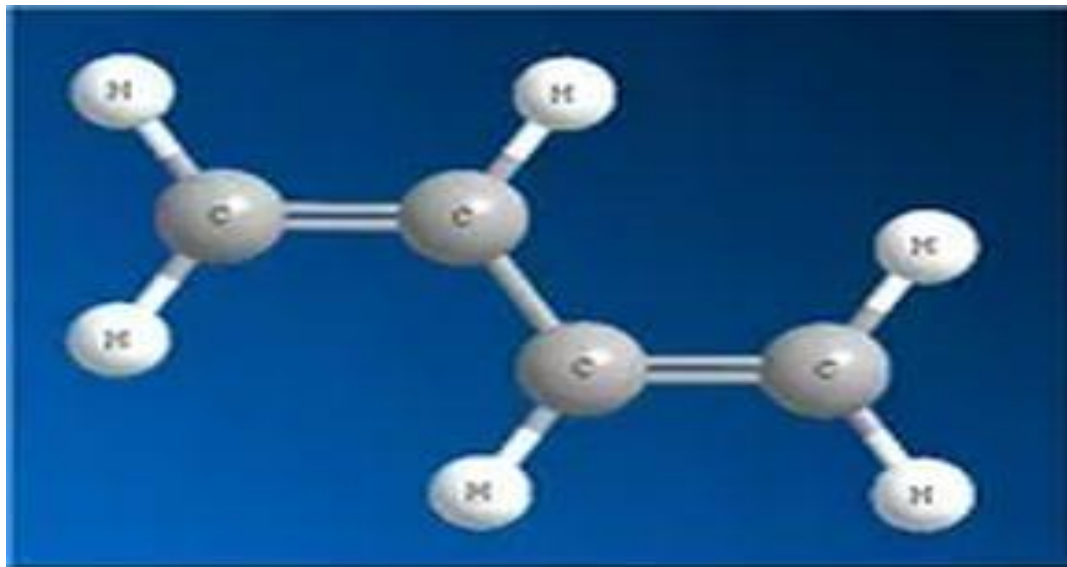


Алкадиены

Специальность: Фармация

Составитель: преподаватель химии,
биологии, экологии ГАПОУ «Казанский
медицинский колледж»

алимуллина Лилия Наилевна



Казань, 2017

Строение алкадиенов

? В зависимости от взаимного расположения двойных связей различают три вида диенов:

? алкадиены с кумулированным расположением двойных связей



? алкадиены с сопряжёнными двойными связями



? алкадиены с изолированными двойными связями

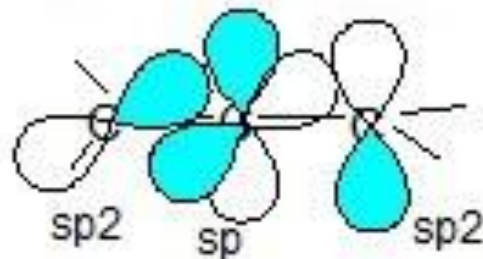
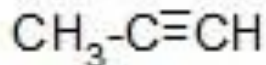
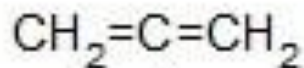


Алкадиены — ациклические углеводороды, содержащие в молекуле, помимо одинарных связей, две двойные связи между атомами углерода и соответствующие общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Строение алкадиенов

Кумулированные двойные связи имеют особую структуру. Аллен неустойчив, при нагревании перегруппировывается в метилацетилен. Наибольшее практическое значение имеют сопряженные диены.

Аллен:



Сопряжение

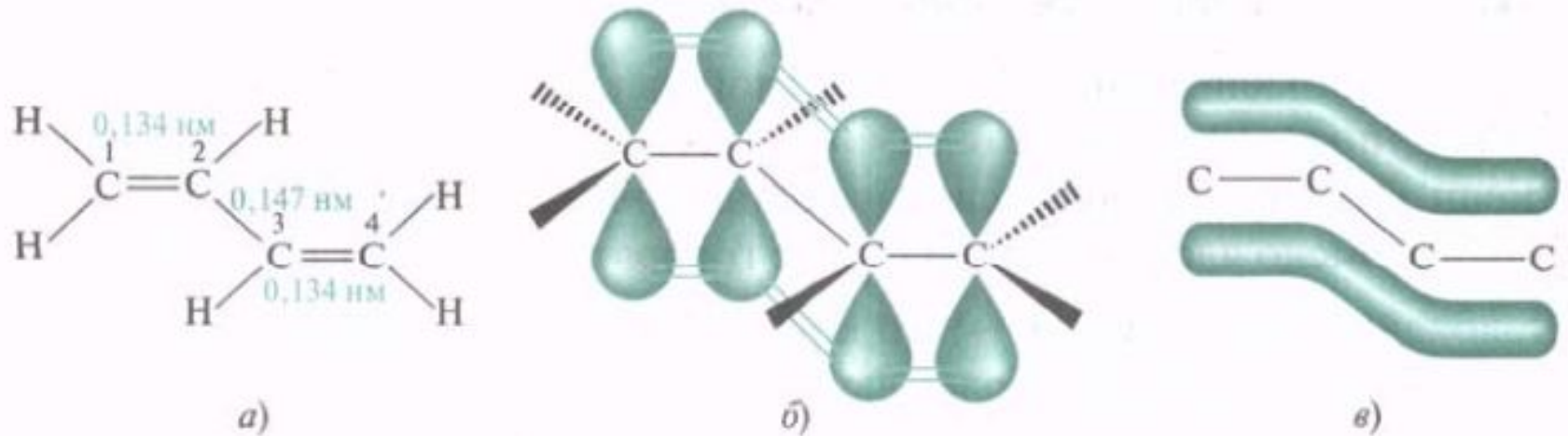


Рис. 2.9. Образование сопряженной системы в молекуле бутандиена-1,3:
a — длина C—C-связей; *б* — перекрывание *p*-АО; *в* — делокализованная π -МО

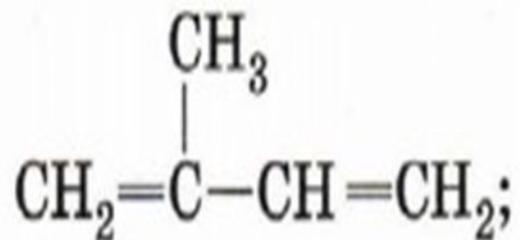
Изомерия и номенклатура алкадиенов

Структурная изомерия:

изомерия углеродного скелета



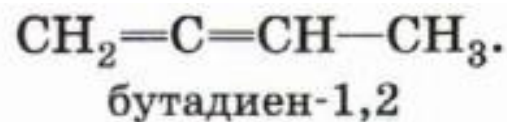
пентадиен-1,3



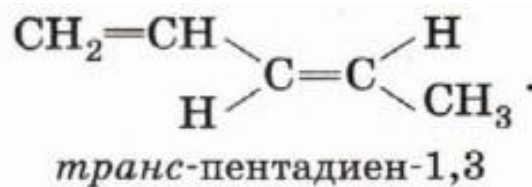
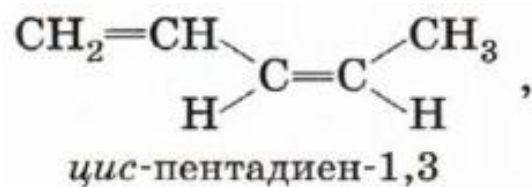
2-метилбутадиен-1,3
(изопрен)



? изомерия положения кратных связей



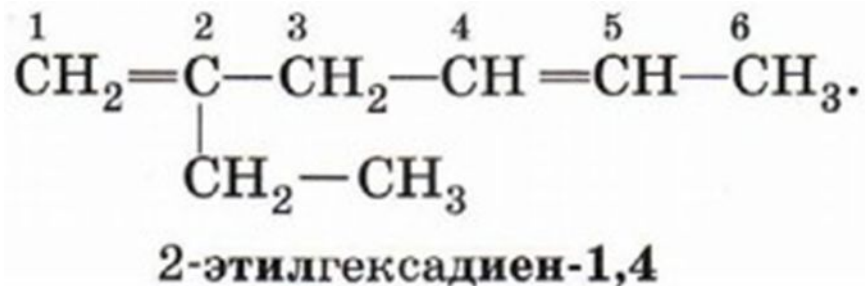
Цис-, транс-изомерия (пространственная или геометрическая):



Алкадиены изомерны соединениям классов алкинов и циклоалкенов

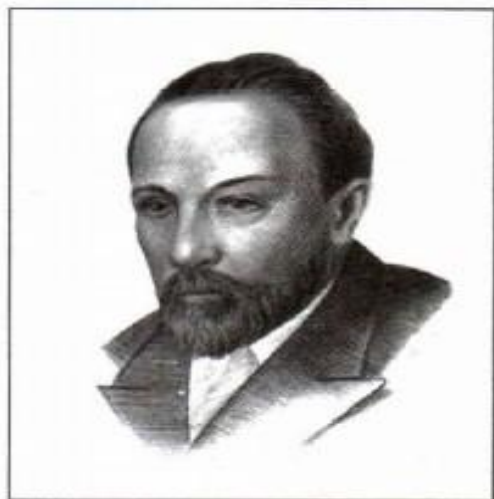
При формировании названия алкадиена указывают номера атомов углерода, от которых начинаются двойные связи. Главная цепь обязательно должна содержать обе кратные связи.

Например:



Получение алкадиенов

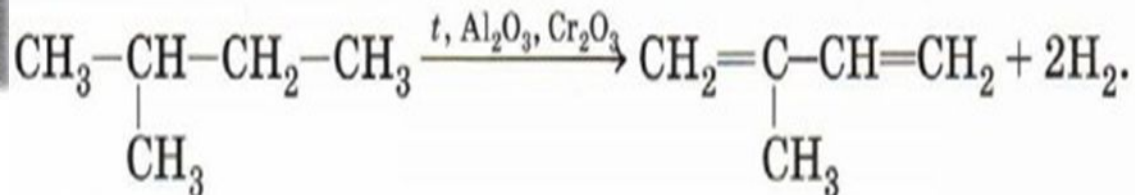
- ? Происходит ступенчатое дегидрирование бутана над смешанными катализаторами (оксид хрома (III) и оксид алюминия, оксид магния и оксид цинка) при повышенной температуре.



**Лебедев Сергей Васильевич
(1874—1934)**

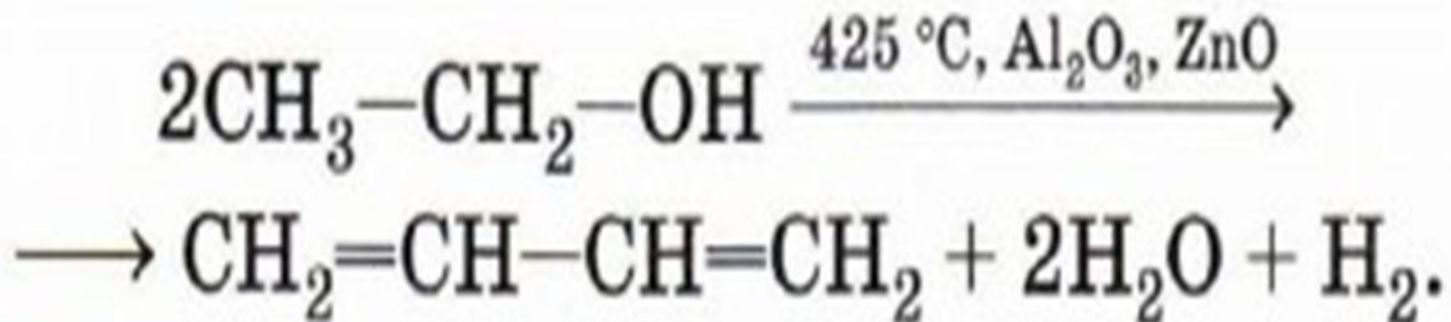
.....

Отечественный химик, академик. Основные научные исследования посвящены полимеризации, изомеризации и гидрированию непредельных углеводородов. Получил (1928) синтетический каучук полимеризацией бутадиена-1,3 под действием натрия.



Получение алкадиенов

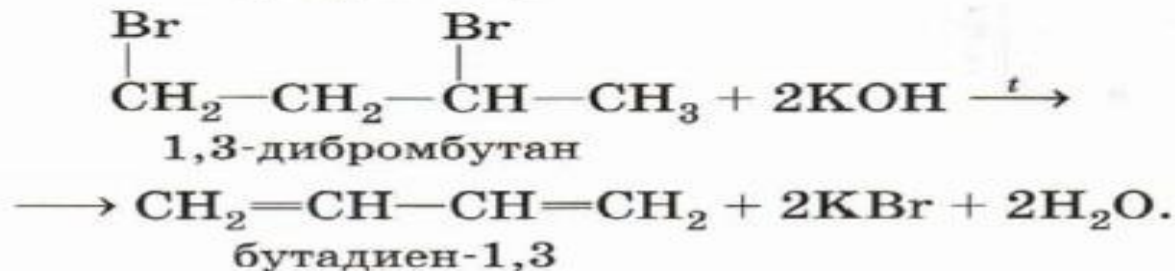
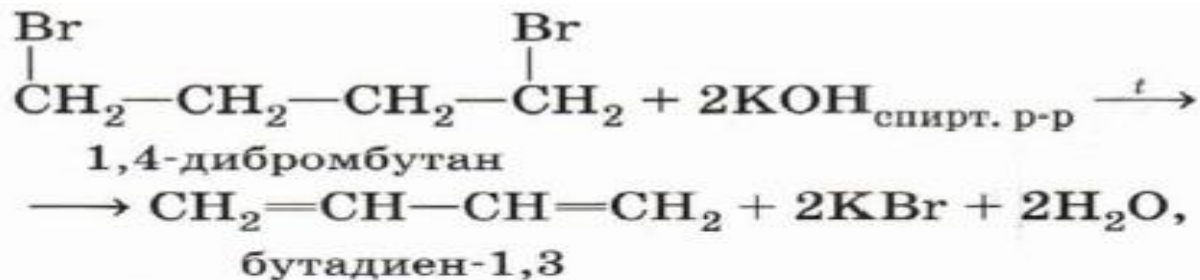
? **Метод Лебедева.** В 1932 г. в нашей стране было налажено производство бутадиена из этилового спирта методом, разработанным С. В. Лебедевым. Идет реакция одновременного дегидрирования и дегидратации этанола. Катализаторы смешанные на основе оксидов алюминия и цинка.



Получение алкадиенов

Дегидрогалогенирование дигалогеналканов

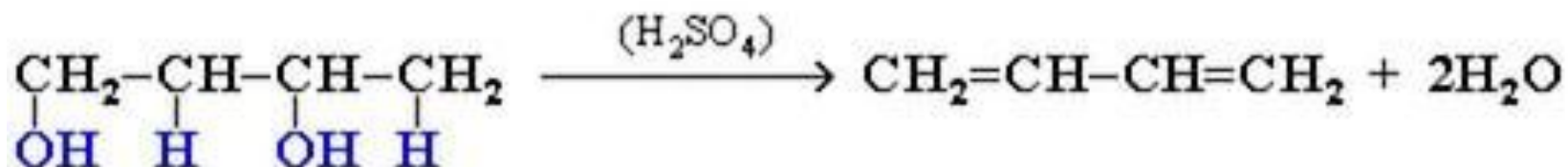
Для получения алкадиенов можно применять стандартный способ создания кратных связей — дегидрогалогенирование.



Существенным является расположение галогенов в молекуле дигалогенида. Так, например, в случае 2,3-дибромбутана или 2,2-дибромпропана образуются соответствующие алкины

Получение алкадиенов

- ? **Дегидратация двухатомных спиртов в присутствии концентрированной серной кислоты:**



- ? **Бутадиол-1,4** **Бутадиен-1,3**
- ? Приведите реакцию дегалогенирования 1,2,3,4-тетрабромбутана цинком.
-



Физические свойства алкадиенов

В обычных условиях пропадиен-1,2 и бутадиен-1,3 — газы, 2-метилбутадиен-1,3 — летучая жидкость. Алкадиены с изолированными двойными связями (простейший из них — пентадиен-1,4) — жидкости. Высшие диены — твёрдые вещества.



Химические свойства алкадиенов

- ? Для алкадиенов характерны реакции молекулярного, электрофильного и радикального присоединения, окисления и полимеризации.
- ? Кумулированные алкадиены – наиболее реакционноспособные, т.к. имеется напряжение, возникающие в молекуле при появлении двух двойных связей у одного атома углерода.

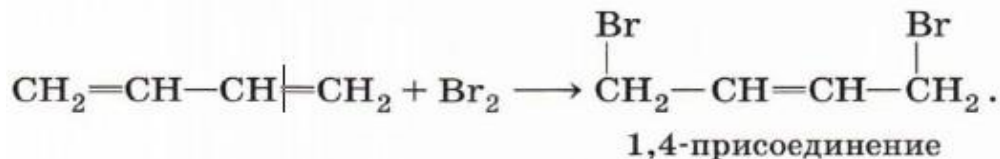
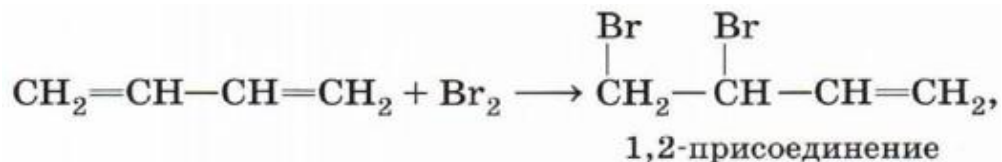


Химические свойства алкадиенов

Реакции присоединения

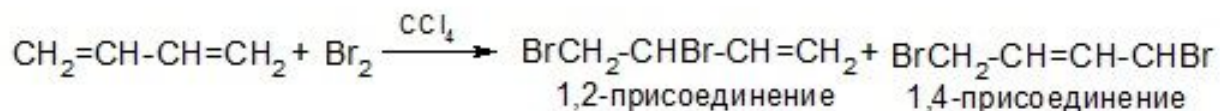
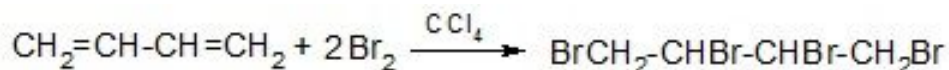
У сопряженных алкадиенов направление реакции зависит от температуры, природы реагента, растворителя.

Алкадиены способны присоединять водород, галогены, галогеноводороды. Особенностью алкадиенов с сопряжёнными двойными связями является способность присоединять молекулы как в положения 1 и 2 (1,2-присоединение), так и в положения 1 и 4 (1,4-присоединение). Так, при температуре 40 градусов присоединение идет преимущественно в 1,4 – положение (80%), при 80 градусах – в 1,2-положение (80%).

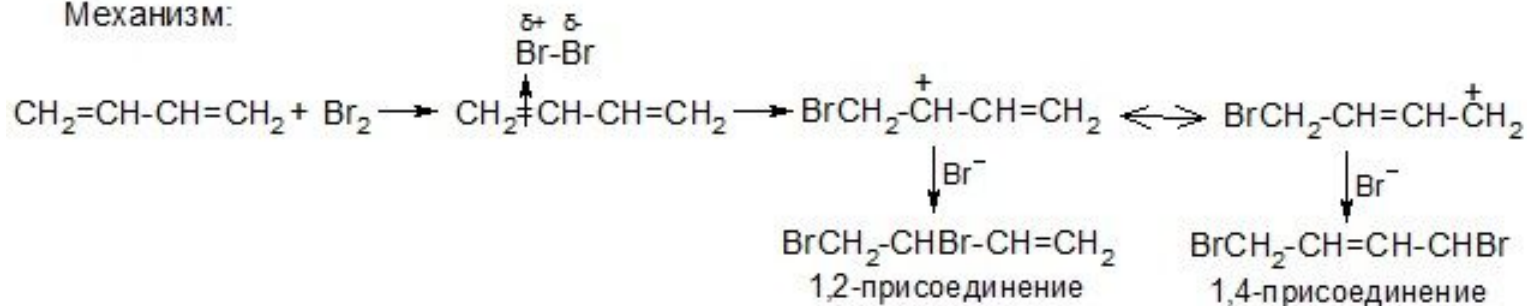


Химические свойства алкадиенов

? Галогенирование



Механизм:

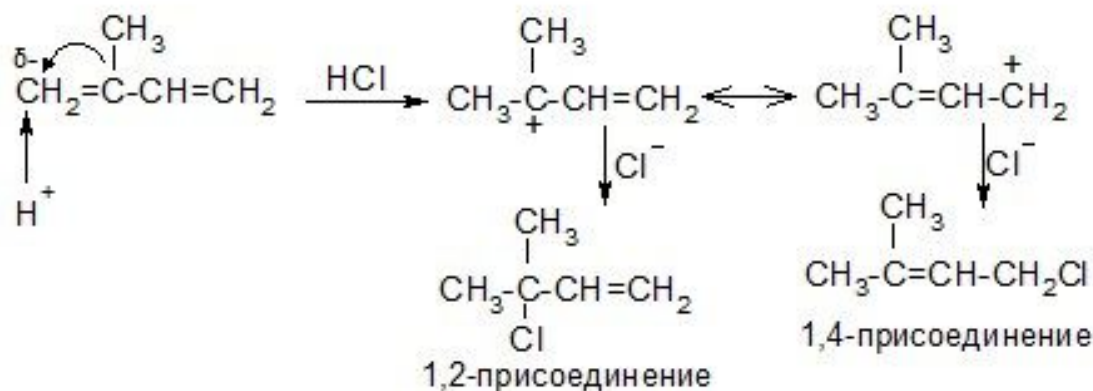


t°C	1,2-изомер	1,4-изомер
+40	20%	80%
-80	80%	20%



Химические свойства алкадиенов

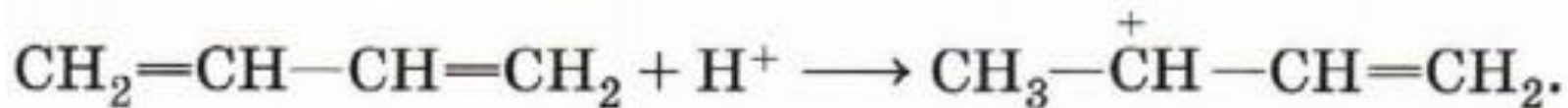
? Гидрогалогенирование



- ? При температуре 80 градусов идет присоединение галогеноводорода преимущественно в 1,2-положение (80%), при температуре 40 градусов – в 1,4-положение (80%).

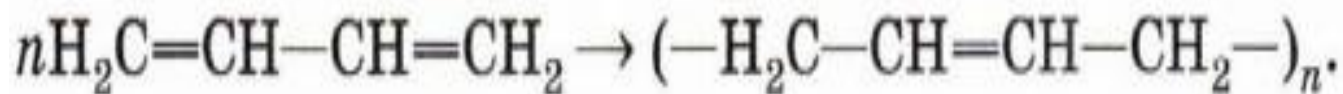
Химические свойства алкадиенов

Рассмотрим причины, по которым в случае алкадиенов с сопряжёнными двойными связями возможно 1,4-присоединение на примере реакции гидробромирования (присоединения HBr). Реакция протекает по механизму электрофильного присоединения и начинается с присоединения электрофильной частицы, катиона водорода, к молекуле алкадиена:



Химические свойства алкадиенов

? **Реакции полимеризации.** Важнейшим свойством диенов является способность полимеризоваться под воздействием катионов или свободных радикалов. Полимеризация этих соединений является основой получения синтетических каучуков:



бутадиен-1,3

синтетический
бутадиеновый каучук



Химические свойства алкадиенов

Полимеризация сопряжённых алкадиенов протекает как 1,4-присоединение. В этом случае двойная связь оказывается центральной в элементарном звене, а элементарное звено, в свою очередь, может принимать как **цис-**, так и **транс-**конфигурацию:



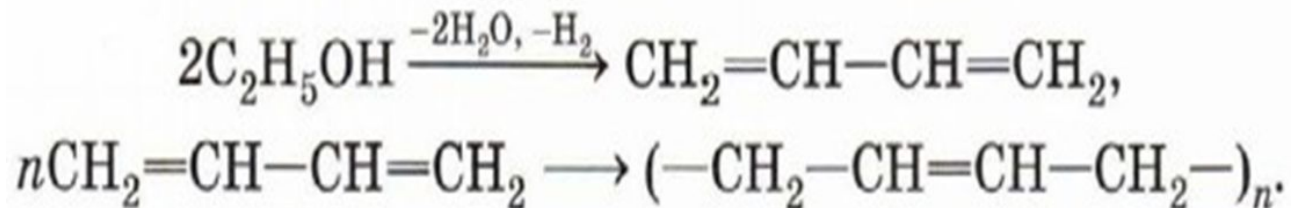
Натуральный и синтетический каучуки. Резина. Эбонит

? Каучуками называют продукты полимеризации диеновых углеводов и их производных. Природный (натуральный) каучук получают из млечного сока (**латекса**) каучуконосных растений, например бразильской гевеи. Латекс содержит примерно 30% полимерного вещества, крохотные частицы которого находятся в жидкости во взвешенном состоянии (эмульсия). Млечный сок гевеи туземцы называли **каучук**, что в переводе означает «слёзы дерева». На воздухе сок постепенно темнеет, превращаясь в резиноподобную смолу. Уже в XV в. индейцы использовали каучук для обработки лодок, корзин, одежды и обуви для придания им водонепроницаемых свойств. В XVIII в. каучук был завезён в Европу, где из него стали изготавливать водоотталкивающие ткани, мячи, обувь.



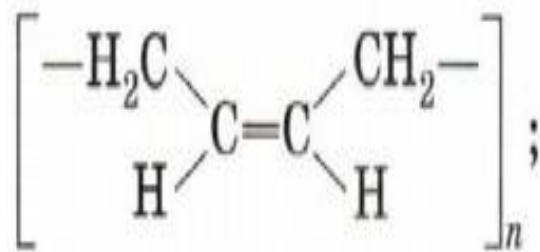
Каучуки

? Первым синтетическим каучуком, прошедшим испытание практикой, стал бутадиеновый каучук (СКВ), полученный в СССР по методу С. В. Лебедева. Сырьём для его производства служил этиловый спирт, из которого на первой стадии синтезировали бутадиен-1,3 и далее, на второй стадии — полимерный продукт:

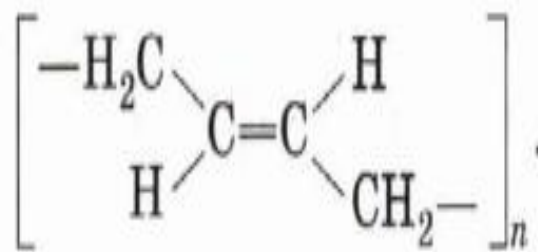


Каучуки

Синтетическому каучуку никак не удавалось придать качества натурального полимера. Причину этого удалось разгадать только в 40-х гг. XX в.: в бутадиеновом каучуке элементарные звенья содержат двойную связь и поэтому могут иметь и **цис**-, и **транс**-конфигурацию:



цис-полибутадиен



транс-полибутадиен

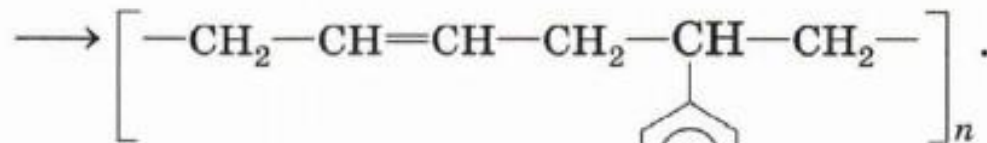


Каучуки

? Некоторые синтетические каучуки представляют собой сополимеры. В качестве примера приведём **бутадиенстирольный каучук**, получаемый сополимеризацией бутадиена-1,3 с винилбензолом, называемым стиролом:



винилбензол
(стирол)



бутадиенстирольный каучук

Каучуки

- ? Благодаря уникальной газонепроницаемости бутадиенстирольный каучук используют для изготовления автомобильных камер, а также транспортёрных лент.
 - ? Синтетические каучуки являются одним из основных продуктов химической промышленности. Из них изготавливают около 50 тыс. различных изделий. Мировое производство каучуков приближается к 10 млн т/год.
 - ? Натуральный каучук имеет большой недостаток: он сохраняет свои полезные свойства только в узком интервале температур. На морозе он становится хрупким, а при нагревании — мягким и липким. Решить проблему удалось в 1839 г. Американский изобретатель Ч. Гудьир нагрел каучук с порошком серы и получил новый материал, по эластичности не уступавший каучуку, но механически и термически значительно более устойчивый. Спустя 4 года англичанин Т. Генкок назвал этот процесс **вулканизацией**, а новый материал — **резиной** (от лат. *resina* — смола).
-



Продукт частичной вулканизации каучука и называется резиной. Такой полимер имеет разветвлённую пространственную структуру и обладает значительно большей прочностью. Резина имеет самые разнообразные области применения в технике, в быту, в промышленности (рис. 26).



Рис. 26. Применение резины в народном хозяйстве: 1 — ластик; 2 — резиновые перчатки; 3 — плащи и сапоги; 4 — шланги; 5 — автомобильные покрышки

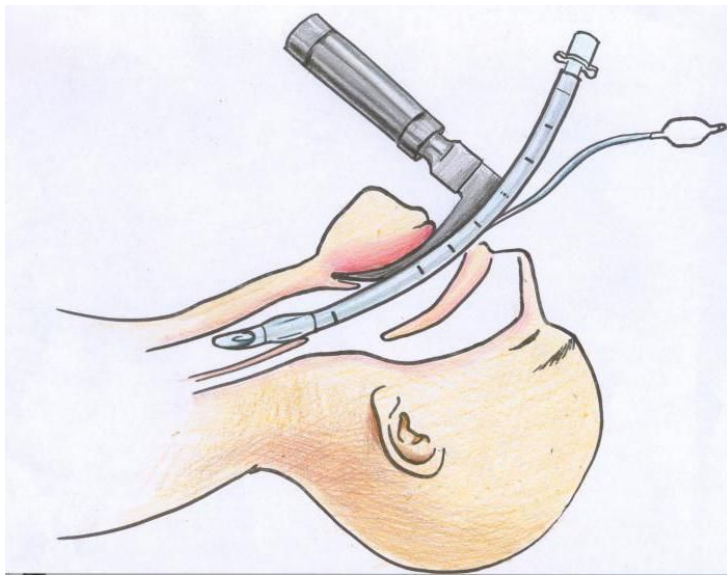
Отдельные представители

- ? **Аллен(пропадиен)** – бесцветный газ, $t_{\text{пл.}} = -136 \text{ C}$, $t_{\text{кип.}} = -34,5 \text{ C}$. Растворяется в бензоле, петролейном эфире, не растворяется в воде. Легко полимеризуется в полиаллен, при нагревании с водой превращается в ацетон. Применяется для получения сополимеров с этиленом.
- ? **Дивинил (1,3-бутадиен)** – бесцветный газ, $t_{\text{пл.}} = -108,91 \text{ C}$, $t_{\text{кип.}} = -4,47 \text{ C}$. Применяется для получения каучуков, пластиков.
- ? **Изопрен (2-метил-1,3-бутадиен)** – бесцветная жидкость. $t_{\text{пл.}} = -120 \text{ C}$, $t_{\text{кип.}} = -34,067 \text{ C}$. Применяется для синтеза изопренового каучука, в производстве душистых и лекарственных средств. В высоких концентрациях является наркотиком, в малых – лакриматором (вызывает слезоточивость).
- ? С воздухом алкадиены образуют взрывоопасные смеси, например 1,3-бутадиен при содержании его от 1,6 до 10,8 об.%.



Каучуки в медицине

? Трубки, шланги в аппаратах искусственного дыхания и кровообращения делают из каучука, трубочки в анализаторах для количественного определения биохимических показателей биологических жидкостей организма человека.



Каучуки в медицине

? Резиновые перчатки, резиновые фартуки в операционных и перевязочных хирургических отделений.



Каучуки в медицине

? Производство катетеров, зондов, трубочек фонендоскопов.



Токсикологическое действие на организм человека

- ? Алкадиены действуют на организм человека как наркотики, причем более сильно, чем соответствующие алканы и алкены. С увеличением молекулярной массы алкадиенов их наркотическое действие усиливается.
- ? При работе с диеновыми углеводородами необходимо иметь на рабочем месте противогаз, использовать герметичную аппаратуру и вентиляцию.



Использованная литература

- ? 1. Органическая химия./Под ред. Н.А. Тюкавкиной.- М.: «ГЭОТАР Медиа», 2013.
- ? 2. Пустовалова Л.М., Органическая химия. СПО.- Ростов на/Д «Феникс», 2013.
- ? 3. Г.М. Чернобельская, И.Н. Чертков, Химия. Для учащихся медицинских училищ. Издательство «Медицина», Москва, 1985 г.
- ? 4. Ю.М. Ерохин, Химия. - М.: «Академия», 2013 г.
- ? 5. Учебно – методические пособия, разработанные преподавателем.

