

• Алкадиены (диены) – непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат две двойные связи.

Общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2} .

Свойства алкадиенов в значительной степени зависят от взаимного расположения двойных связей в их молекулах. По этому признаку различают три типа двойных связей в диенах.

1. *Изолированные* двойные связи разделены в цепи двумя или более σ -связями:



Разделенные sp^3 -атомами углерода, такие двойные связи не оказывают друг на друга взаимного влияния и вступают в те же реакции, что и двойная связь в алкенах. Таким образом, алкадиены этого типа проявляют химические свойства, характерные для алкенов.

2. *Кумулированные* двойные связи расположены у одного атома углерода:



Подобные диены (аллены) относятся к довольно редкому типу соединений.

3. *Сопряженные* двойные связи разделены одной σ -связью:



Сопряженные диены представляют наибольший интерес. Они отличаются характерными свойствами, обусловленными электронным строением молекул, а именно, непрерывной последовательностью 4-х sp^2 -атомов углерода.

Отдельные представители этих диенов широко используются в производстве синтетических каучуков и различных органических веществ.

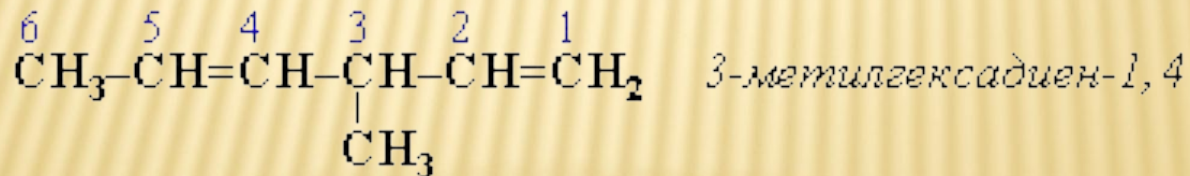
5.1. Номенклатура алкадиенов

По правилам IUPAC главная цепь молекулы алкадиена должна включать обе двойные связи. Нумерация атомов углерода в цепи проводится так, чтобы двойные связи получили наименьшие номера. Названия алкадиенов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода), в которых последняя буква заменяется окончанием *-диен*.

Местоположение двойных связей указывается в конце названия, а заместителей – в начале названия.

Например: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ бутадиен-1,3,дивинил.

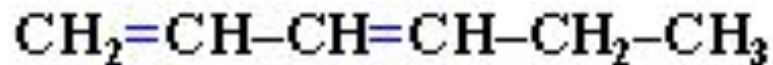
Название "дивинил" происходит от названия радикала $-\text{CH}=\text{CH}_2$ "винил".



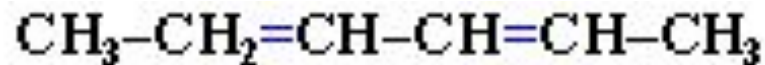
5.2. Изомерия сопряженных диенов

Структурная изомерия

1. Изомерия положения сопряженных двойных связей:

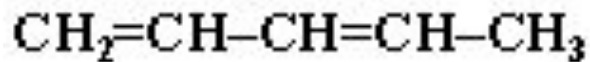


гексадиен-1,3

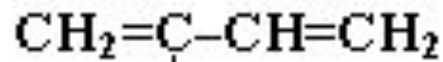


гексадиен-2,4

2. Изомерия углеродного скелета:



пентадиен-1,3

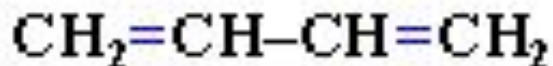


CH₃

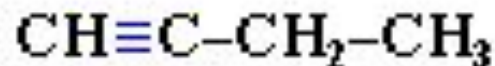
2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)

3. Межклассовая изомерия с алкинами и циклоалкенами.

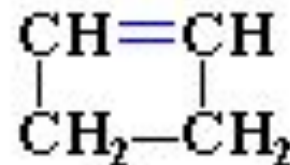
Например, формуле C_4H_6 соответствуют следующие соединения:



бутадиен-1,3



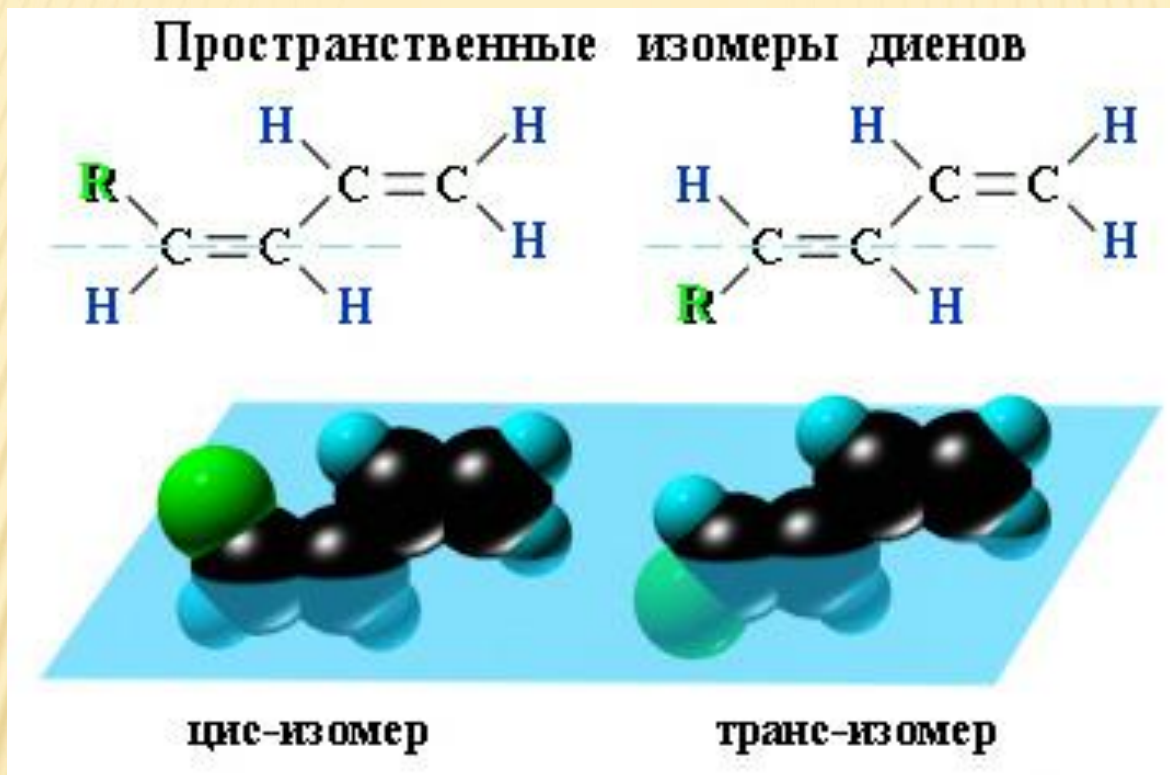
бутин-1



циклобутен

Пространственная изомерия

Диены, имеющие различные заместители при углеродных атомах у двойных связей, подобно алкенам, проявляют *цис-транс*-изомерию.



Кроме того, возможен поворот по σ -связи, разделяющей двойные связи, приводящий к поворотным изомерам. Некоторые химические реакции сопряженных диенов идут избирательно только с определенным поворотным изомером.

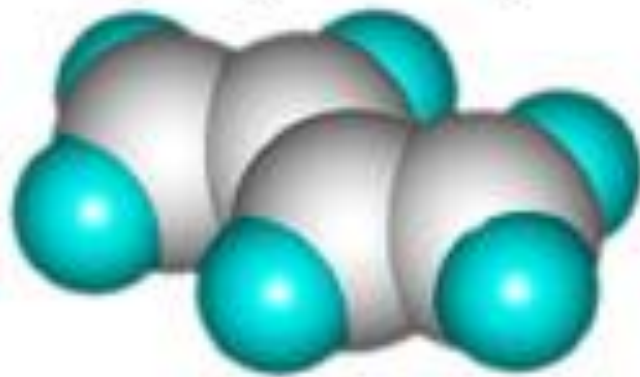
5.3. Свойства сопряженных алкадиенов

Наибольшее практическое значение имеют *дивинил* или *бутадиен-1,3* (легко сжижающийся газ, т.кип = - 4,5 °С) и *изопренили 2-метилбутадиен-1,3* (жидкость с т.кип = 34 °С).

По химическим свойствам диеновые углеводороды подобны алкенам. Они легко окисляются и вступают в *реакции присоединения*. Однако сопряженные диены отличаются некоторыми особенностями, которые обусловлены делокализацией (рассредоточением) π -электронов (см. [часть I, раздел 4.10](#)).

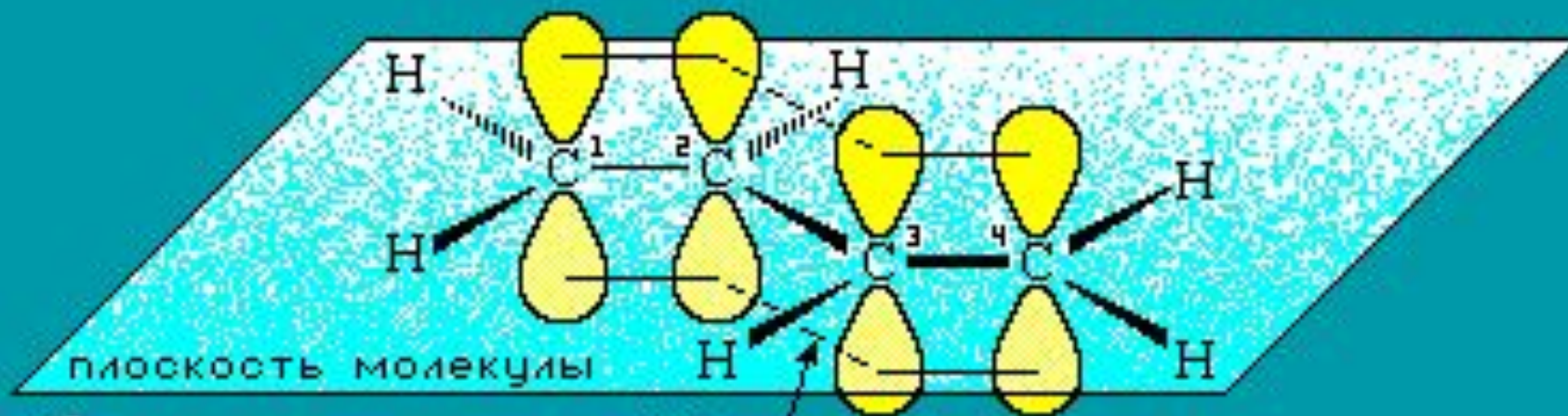
Молекула бутадиена-1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ содержит четыре атома углерода в sp^2 -гибризованном состоянии и имеет плоское строение.

**Модель
бутадиена-1,3**



π -Электроны двойных связей образуют единое π -электронное облако (сопряженную систему) и делокализованы между всеми атомами углерода.

Делокализация π -связей:



π -перекрывание p-АО
атомов C2 и C3

Порядок связей (число общих электронных пар) между атомами углерода имеет промежуточное значение между 1 и 2, т.е. нет чисто одинарной и чисто двойных связей. Строение бутадиена более точно отражает формула с делокализованными СВЯЗЯМИ.

Бутадиен-1,3

Гипотетическая структура молекулы с локализованными π -связями:



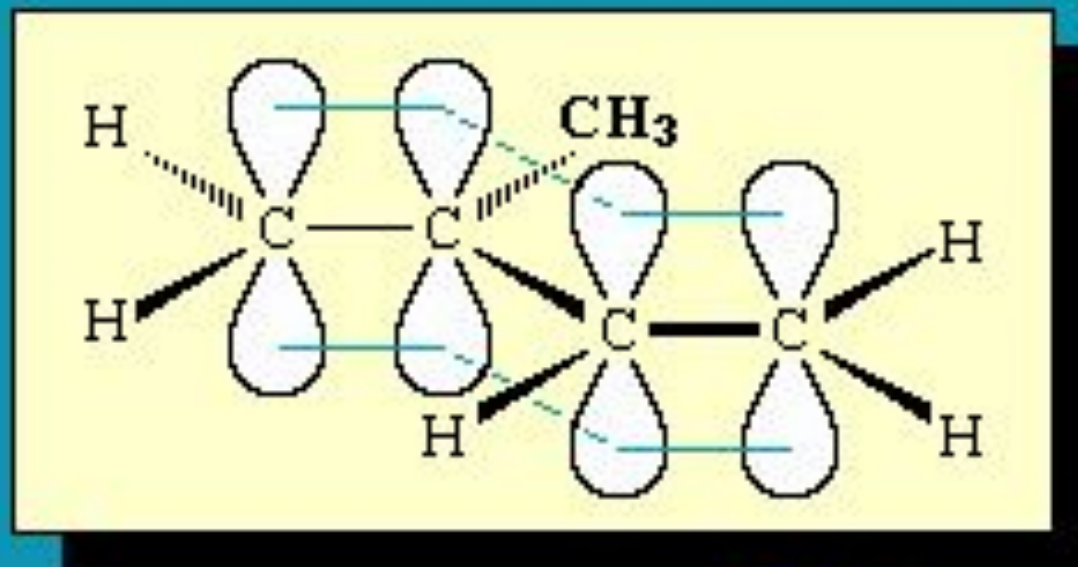
длина связи → теор. 0,133 нм 0,154 нм 0,133 нм

Реальная структура молекулы с делокализованными π -связями



длина связи → практ. 0,135 нм 0,148 нм 0,135 нм

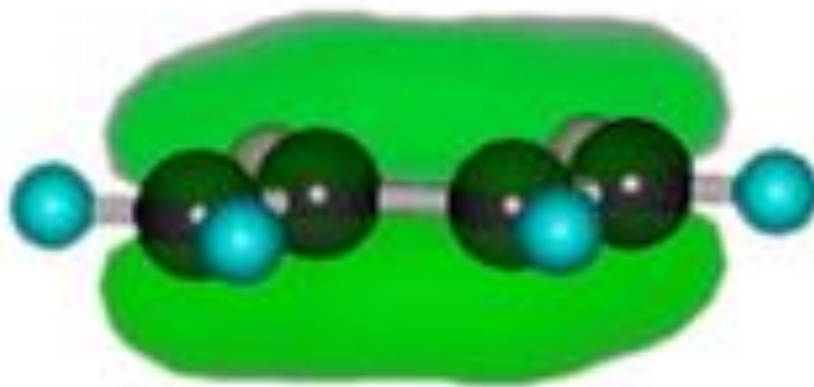
Аналогично построены молекулы изопрена:



2-метилбутадиен-1,3
(изопрен)

Образование единого π -электронного облака, охватывающего 4 атома углерода:

π -Электронное облако в молекуле диена

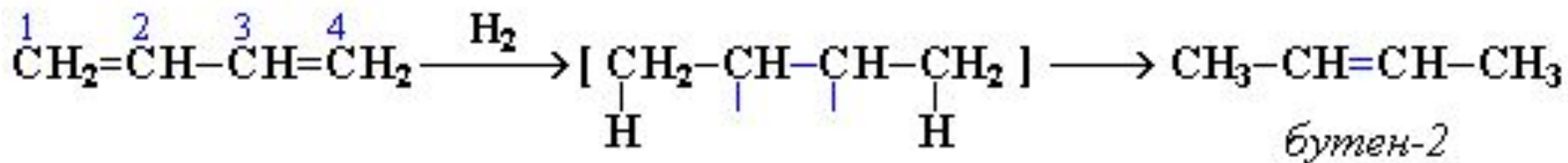


приводит к возможности присоединения реагента по концам этой системы, т.е. к атомам C_1 и C_4 . Поэтому дивинил и изопрен наряду с присоединением 1 моля реагента по одной из двойных связей (1,2- или 3,4-) вступают в реакции *1,4-присоединения*. Соотношение продуктов 1,2- и 1,4- присоединения зависит от условий реакции (с повышением температуры обычно увеличивается вероятность 1,4-присоединения).

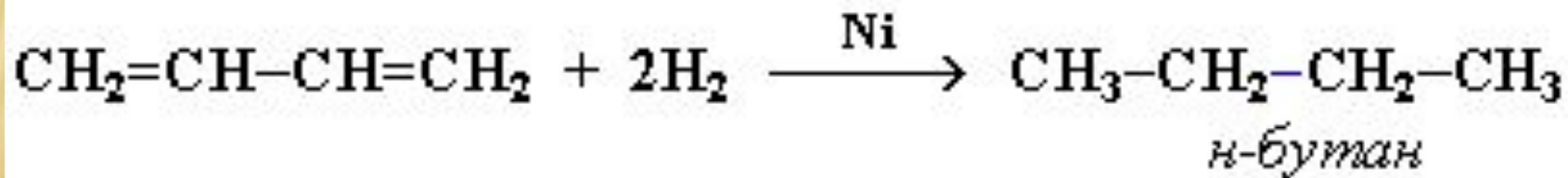
5.3.1. Реакции присоединения к сопряженным диенам

1. Гидрирование

При гидрировании бутадиена-1,3 получается бутен-2, т.е. происходит 1,4-присоединение. При этом двойные связи разрываются, к крайним атомам углерода C_1 и C_4 присоединяются атомы водорода, а свободные валентности образуют двойную связь между атомами C_2 и C_3 :

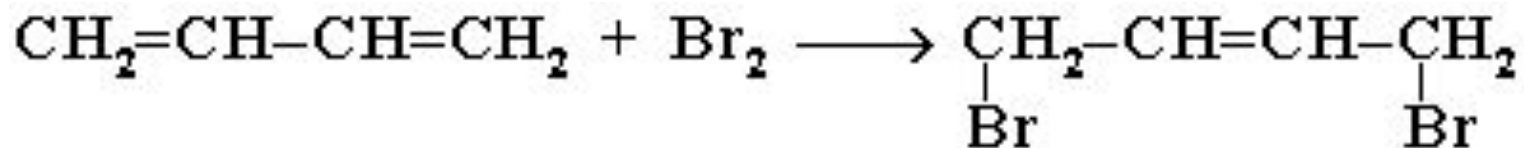


В присутствии катализатора Ni получается продукт полного гидрирования:

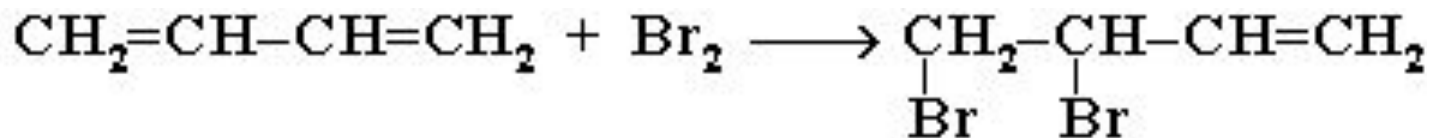


2. Галогенирование

1,4-присоединение:



1,2-присоединение:



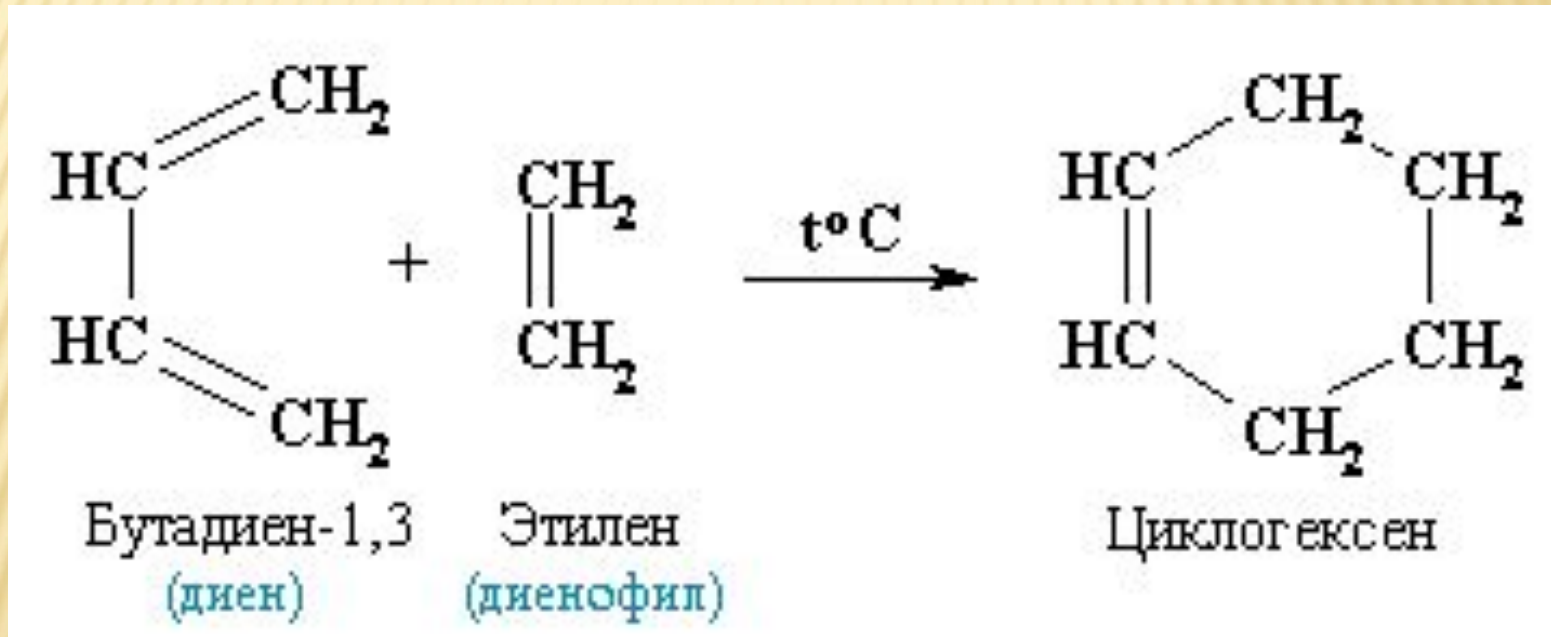
При избытке брома присоединяется еще одна его молекула по месту оставшейся двойной связи с образованием 1,2,3,4-тетрабромбутана.

Присоединение галогенов, галогеноводородов, воды и других полярных реагентов происходит по электрофильному механизму (как в алкенах).

К реакциям присоединения относятся реакции *полимеризации*, характерные для диенов. Этот процесс имеет важное значение в производстве синтетических каучуков.

3. Диеновый синтез (реакция Дильса-Альдера)

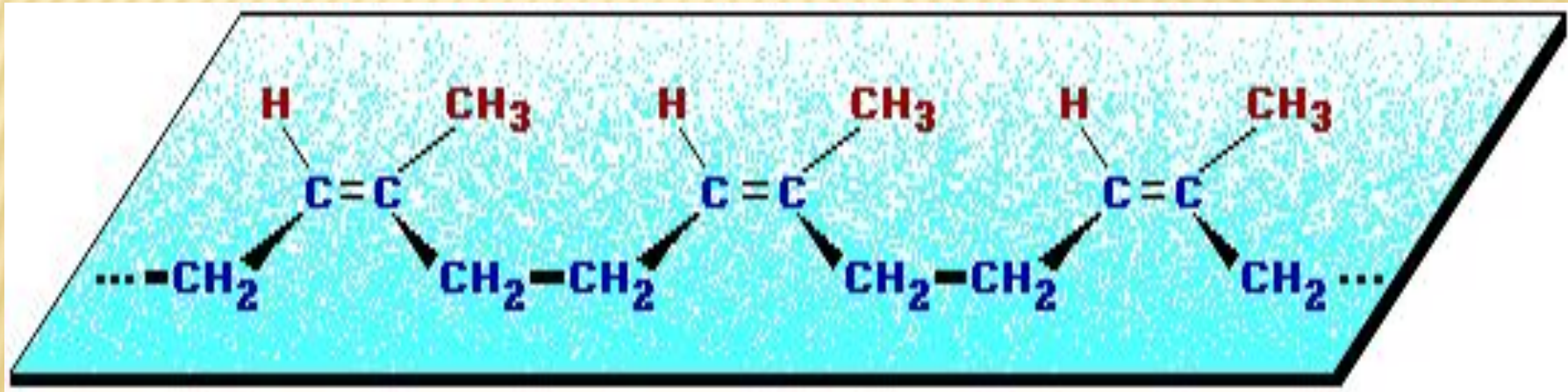
В органическом синтезе широко применяется реакция присоединения к сопряженным диенам соединений, содержащих кратные связи (так называемых диенофилов). Реакция идет как 1,4-присоединение и приводит к образованию циклических продуктов:



5.3.2. Полимеризация сопряженных диенов. Каучуки

Дивинил и изопрен вступают в полимеризацию и сополимеризацию (т.е. совместную полимеризацию) с другими непредельными соединениями, образуя каучуки. Каучуки – это эластичные высокомолекулярные материалы (эластомеры), из которых методом вулканизации (нагреванием с серой) получают резину.

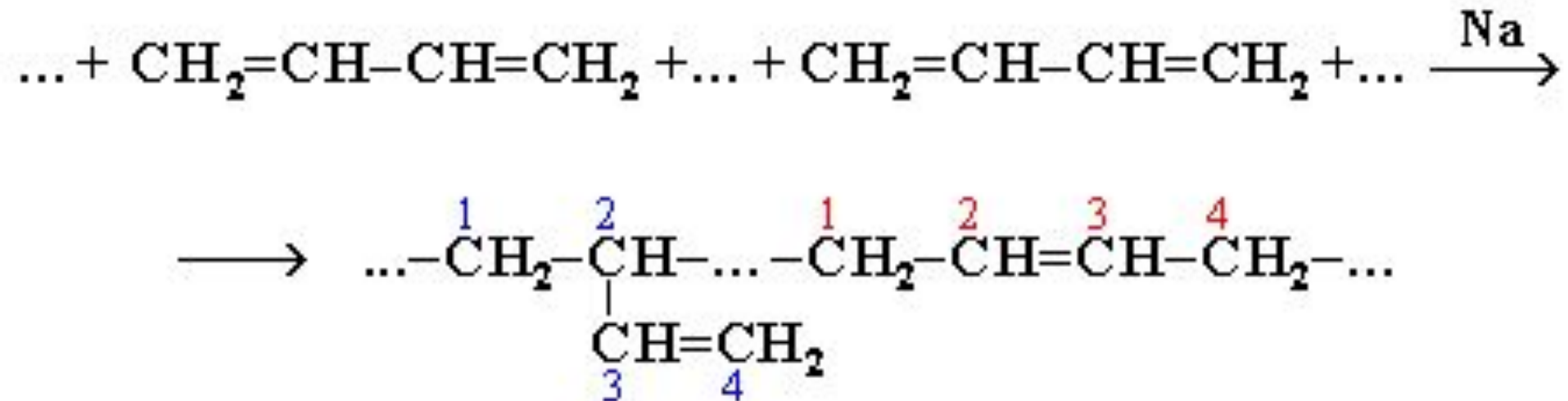
Натуральный каучук – природный высокомолекулярный непредельный углеводород состава $(C_5H_8)_n$, где n составляет 1000-3000 единиц. Установлено, что этот полимер состоит из повторяющихся звеньев 1,4-*цис*-изопрена и имеет стереорегулярное строение:



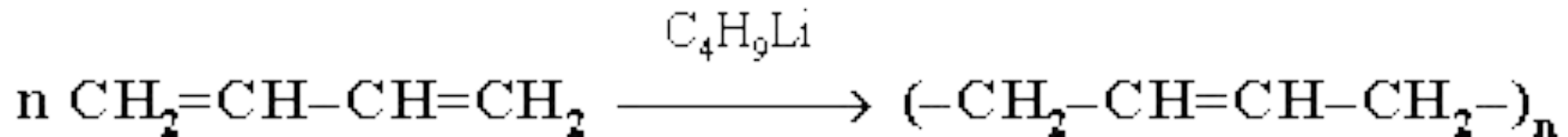
В природных условиях натуральный каучук образуется не путем полимеризации изопрена, а другим, более сложным способом.

Полимеризация 1,3-диенов может протекать либо по типу 1,4-присоединения, либо по смешанному типу 1,2- и 1,4-присоединения. Направление присоединения зависит от условий проведения реакции.

Первый синтетический каучук, полученный по методу С. В. Лебедева при полимеризации дивинила под действием металлического натрия, представлял собой полимер нерегулярного строения со смешанным типом звеньев 1,2- и 1,4-присоединения:



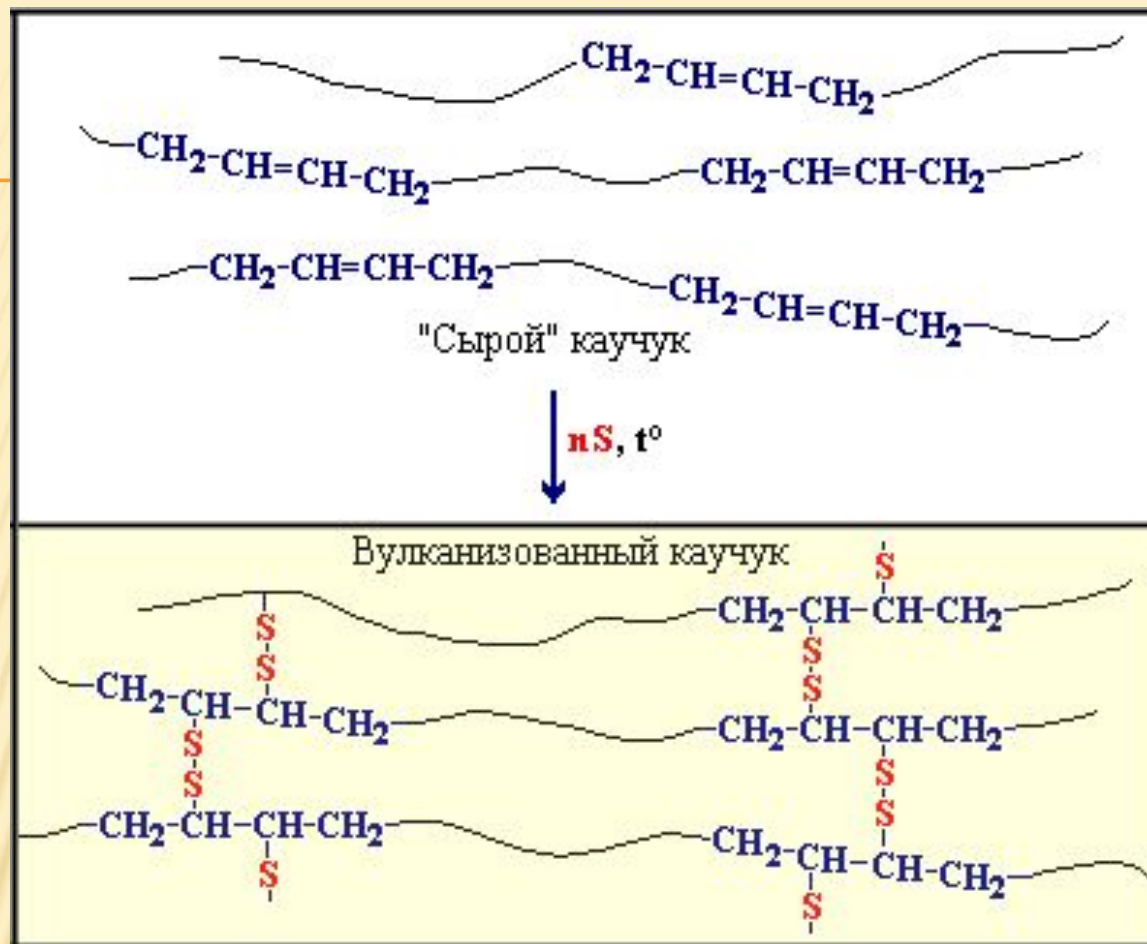
В присутствии органических пероксидов (радикальная полимеризация) также образуется полимер нерегулярного строения со звеньями 1,2- и 1,4-присоединения. Каучуки нерегулярного строения характеризуются невысоким качеством при эксплуатации. Избирательное 1,4-присоединение происходит при использовании металлоорганических катализаторов (например, бутиллития C_4H_9Li , который не только инициирует полимеризацию, но и определенным образом координирует в пространстве присоединяющиеся молекулы диена):



Таким способом получен стереорегулярный 1,4-*цис*-полиизопрен – синтетический аналог натурального каучука. Данный процесс идет как ионная полимеризация.

Для практического использования каучуки превращают в резину.

Резина – это вулканизированный каучук с наполнителем (сажа). Суть процесса вулканизации заключается в том, что нагревание смеси каучука и серы приводит к образованию трехмерной сетчатой структуры из линейных макромолекул каучука, придавая ему повышенную прочность. Атомы серы присоединяются по двойным связям макромолекул и образуют между ними сшивающие дисульфидные мостики:



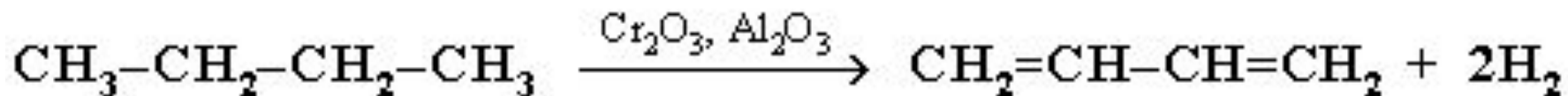
Сетчатый полимер более прочен и проявляет повышенную упругость – высокоэластичность (способность к высоким обратимым деформациям).

В зависимости от количества сшивающего агента (серы) можно получать сетки с различной частотой сшивки. Предельно сшитый натуральный каучук – *эбонит* – не обладает эластичностью и представляет собой твердый материал.

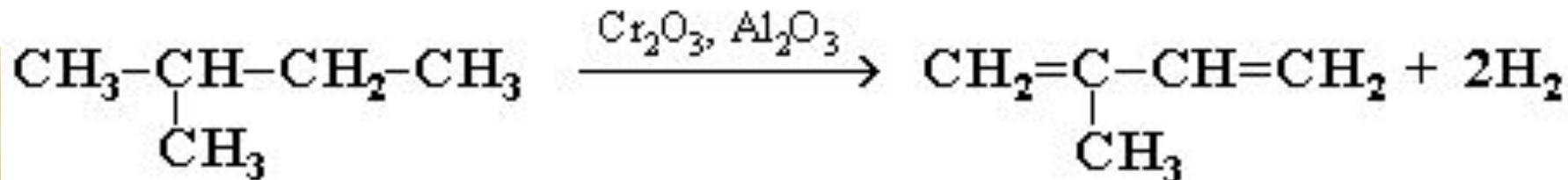
5.4. Получение алкадиенов

Общие способы получения диенов аналогичны способам получения алкенов.

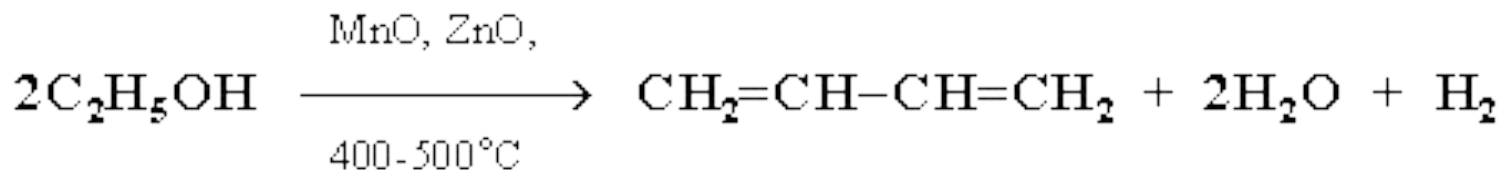
1. Каталитическое двухстадийное дегидрирование алканов (через стадию образования алкенов). Этим путем получают в промышленности дивинил из бутана, содержащегося в газах нефтепереработки и в попутных газах:



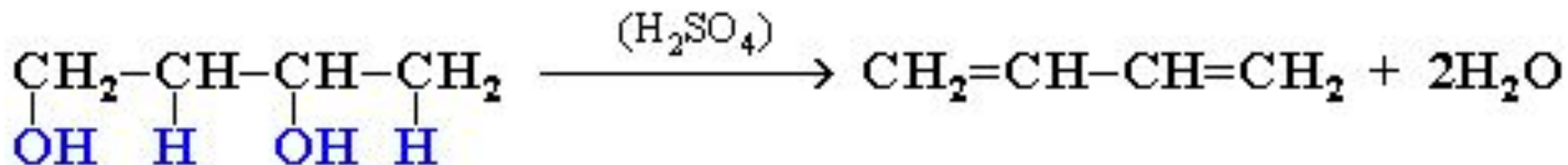
Каталитическим дегидрированием изопентана (2-метилбутана) получают изопрен:



2. Синтез дивинила по Лебедеву:



3. Дегидратация гликолей (двухатомных спиртов, или алкандиолов):



4. Действие спиртового раствора щелочи на дигалогеналканы (дегидрогалогенирование):

