

ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

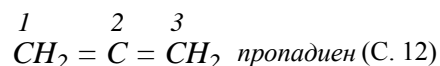
НОМЕНКЛАТУРА. КЛАССИФИКАЦИЯ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

1. Углеводороды, содержащие в углеродной цепи две двойные связи, называются *диеновыми*. Их называют алкадиенами или диолефинами.

2. Общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2} (как у ацетиленов).

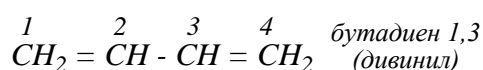
3. В зависимости от взаимного расположения двойных связей *алкадиены* можно разделить на три основных типа:

а) Диены с *кумулярованными* двойными связями, то есть примыкающими к одному атому углерода (положение 1,2) Например:

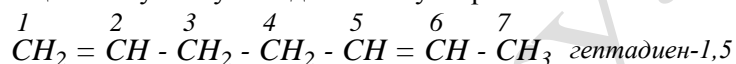


б) Диены с *сопряженными* двойными связями (положение 1.3)

Например:



в) Диены с *изолированными* двойными связями (положение 1,4, 1,5 и т.д). Эти диены в реакциях ведут себя как олефины, но в реакцию могут вступать две молекулы реагента.

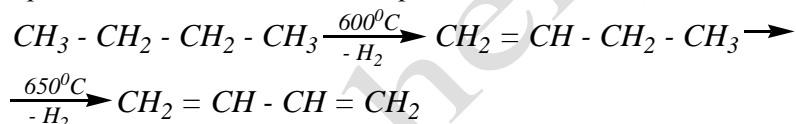


Диены первого типа неустойчивы. Наибольшее значение имеют диены с сопряженными связями, которые используются в производстве полимерных материалов. В дальнейшем будем рассматривать их.

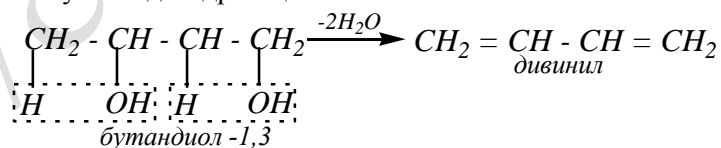
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Способы получения 1,3-алкадиенов в большинстве случаев не отличаются от способов получения олефинов, только соответствующие реакции необходимо проводить дважды.

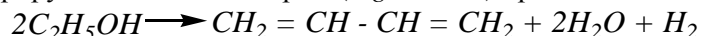
4. Основной промышленный способ получения дивинила состоит в дегидрировании бутана (бутилена) над хромалюминиевым катализатором (Cr_2O_3 на Al_2O_3):



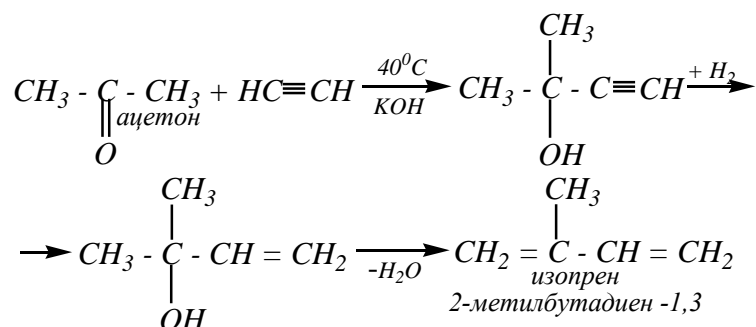
5. Алкадиены-1,3 также получают дегидратацией гликолей:



6. Метод С.В Лебедева – каталитическое превращение этилового спирта. Процесс протекает над дегидратирующим и дегидрирующим катализатором ($MgO - ZnO$) при $450^\circ C$:



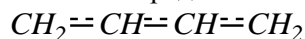
7. Изопрен в промышленности получают реакцией конденсации ацетона с ацетиленом (реакция А.Е Фаворского):



ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

8. Общие закономерности, свойственные для гомологических рядов, прослеживаются и для диеновых углеводородов.

9. Атомы углерода в бутадиене-1,3 находятся в состоянии Sp^2 -гибридизации (как и в олефинах), то есть каждый углеродный атом образует три σ -связи и одну π -связь. Так как каждый атом углерода принимает участие в образовании π -связи, наблюдается равномерное распределение π -электронной плотности по всей молекуле. Схематично это можно представить следующим образом:

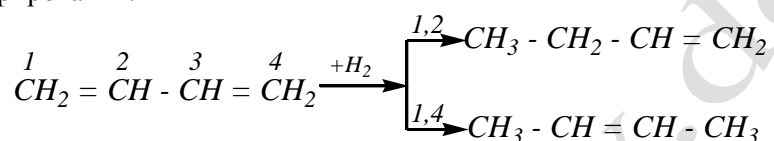


10. Как и в случае алкенов, для алкадиенов характерны реакции присоединения, которые происходят как по электрофильному механизму (в обычных условиях), так и по радикальному (в жестких условиях).

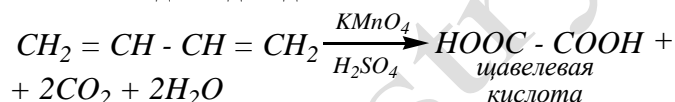
11. Алкадиены присоединяют реагент не только по одной из двойных связей (1,2-присоединение), но и к крайним атомам сопряженной системы (1,4-присоединение) с перемещением двойной связи к середине цепи.

12. Характерные реакции присоединения (как и у олефинов) – гидрирование, галогенирование и т.д.

Схема реакции гидрирования:



13. Реакции окисления и озонирования алкадиенов идут так же, как и олефинов, только в результате образуются двухосновные кислоты или диальдегиды:

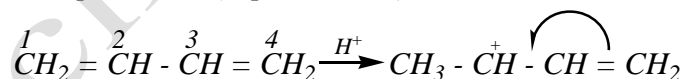


Пример 1

Объясните двоякое присоединение к диенам с сопряженными двойными связями (присоединение-1,2 и присоединение-1,4) на примере реакции бутадиена с хлористым водородом.

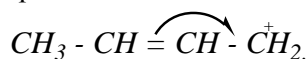
Решение:

Процесс присоединения, как и в случае олефинов, идет по электрофильному механизму и начинается с атаки протоном (H^+) π -электронного облака одной из двойных связей. Присоединение идет по правилу Марковникова с образованием карбкатиона (первая стадия):

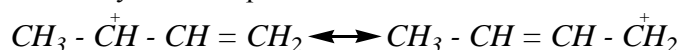


Положительный заряд на втором углеродном атоме, по соседству с которым находится двойная связь с подвижными π -электронами, притягивает к себе эти электроны. В результате притяжения двойная связь перемещается в центр молекулы, а четвертый углеродный атом, лишившийся электрона, заряжается положительно.

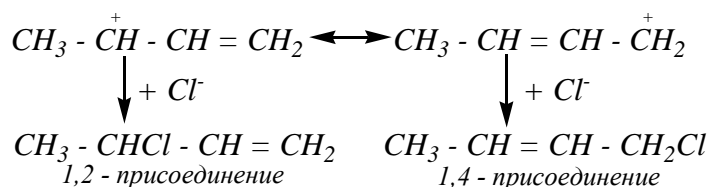
Таким образом, возникает карбкатион строения



в котором взаимодействие между π -электронами двойной связи и положительным зарядом вновь приводит к первоначальному карбкатиону с положительным зарядом на втором углеродном атоме. Условно это можно изобразить следующим образом:



На второй стадии хлор-ион атакует 2-й или 4-й углеродный атом, которые обладают дефицитом электронов:

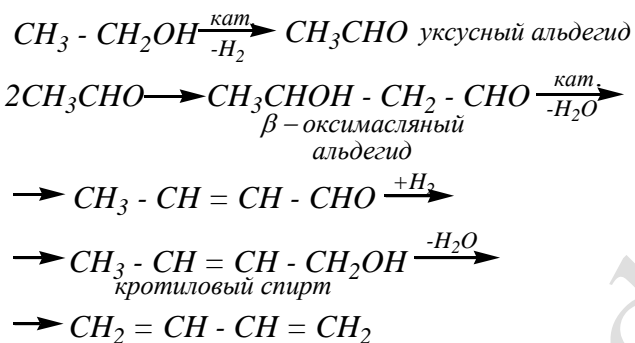


Пример 2

Покажите механизм процесса образования дивинила по методу С.В. Лебедева.

Решение:

Процесс состоит в одновременном дегидрировании и дегидратации спирта на смешанном катализаторе (окись цинка и окись алюминия или магния) при температуре 400-450⁰С:



Пример 3

Напишите реакцию гипогалогенирования бутадиена-1,3.

Решение:

Реакция гипогалогенирования – это действие гипогалогенными кислотами (HOBr , HOCl и т.д.). Присоединение идет по правилу Марковникова. Однако в гипогалогенных кислотах положительно заряжены галогены, а отрицательно – гидроксогруппа $-\text{OH}$, поэтому галогены направляются к наиболее гидрогенизированному атому углерода.

Схема реакции:



Гипогалогенные кислоты присоединяются преимущественно в 1,2-положения.