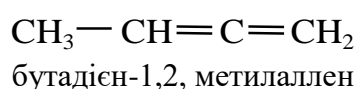
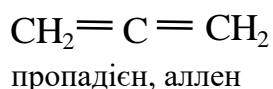


Курта С.А. Органічна хімія
ЛЕКЦІЯ №5

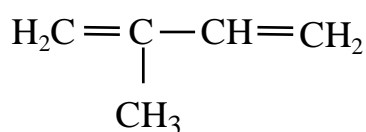
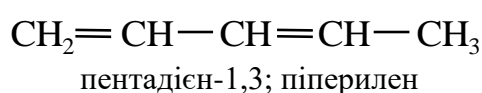
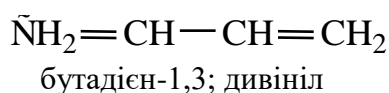
РОЗДІЛ 6. ДІЄНОВІ ВУГЛЕВОДНІ (АЛКАДІЄНИ)

Дієновими вуглеводнями (алкадієнами або дієнами) називають вуглеводні з відкритим ланцюгом, які містять два подвійних зв'язки. Загальна формула алкадієнів C_nH_{2n-2} і за номенклатурою IUPAC вони мають суфікс *-дієн* (заміна суфікса *-ан* на *-адієн*). За розташуванням подвійних зв'язків один відносно одного алкадієни поділяють на: *кумулявані, спряжені та ізольовані*.

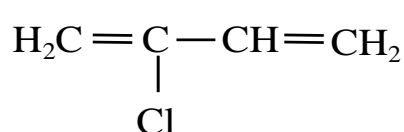
Кумульовані (алленові) дієни – це сполуки, які містять подвійні зв'язки біля одного атома карбону:



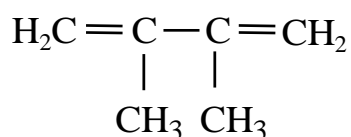
Спряжені (кон'юговані) дієни – це сполуки, у яких подвійні зв'язки розділені одним простим зв'язком:



2-метилбутадієн-1,3; ізопропен

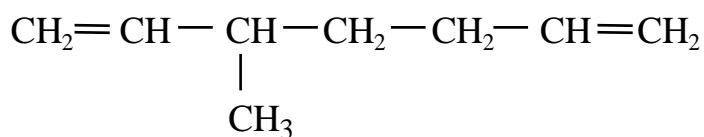
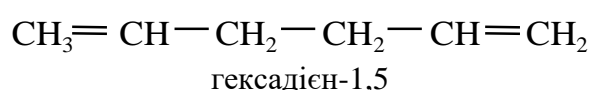
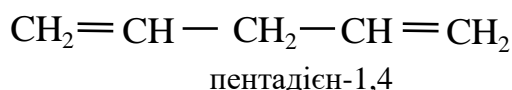


2-хлорбутадієн-1,3; хлоропроєн



2,3-диметилбутадієн-1,3

Дієни з ізольованими подвійними зв'язками – це вуглеводні, подвійні зв'язки яких розділені між собою більш ніж одним простим зв'язком.



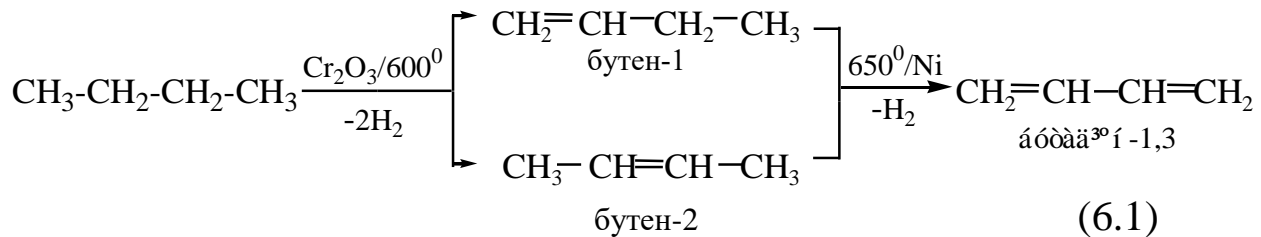
3-метилгептадієн-1,6

Найбільш важливий тип алкадієнів – спряжені дієни (бутадієн-1,3 або дивініл, ізопрен і т. д.).

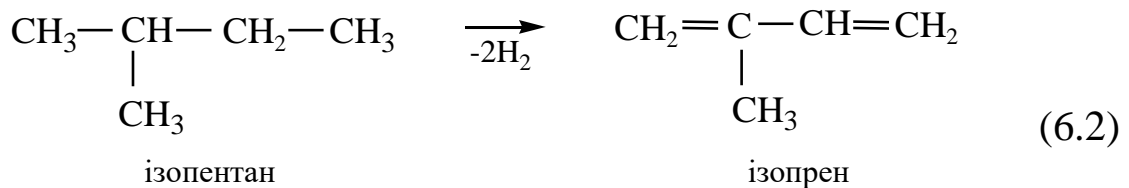
6.1. Методи одержання

Дегідрування алканів або їх сумішей з алкенами

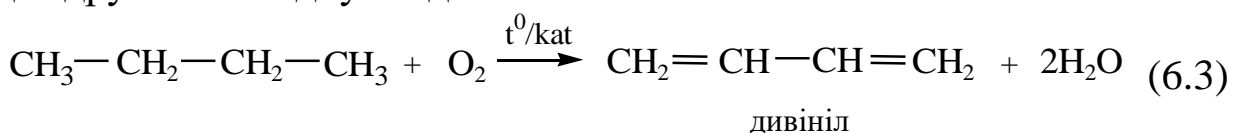
У промисловості дієнові вуглеводні зі спряженими зв'язками у великих масштабах отримують дегідруванням бутану (із супутних газів нафти) чи, переважно, бутан-бутенової фракції продуктів переробки нафти (піроліз або каталітичний крекінг алканів):



З ізопентан-ізоаміленової фракції – продуктів піролізу нафти – отримують ізопрен:

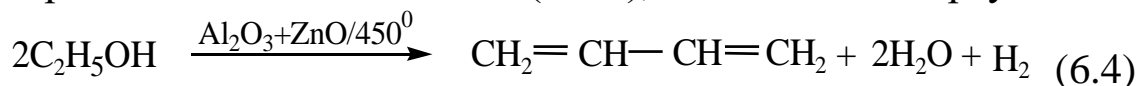


Реакція дегідрування ендотермічна, тобто проходить з поглинанням тепла. Більш прогресивним й економічним методом отримання алкадієнів з продуктів переробки нафти нині є окиснювальне дегідрування в одну стадію:

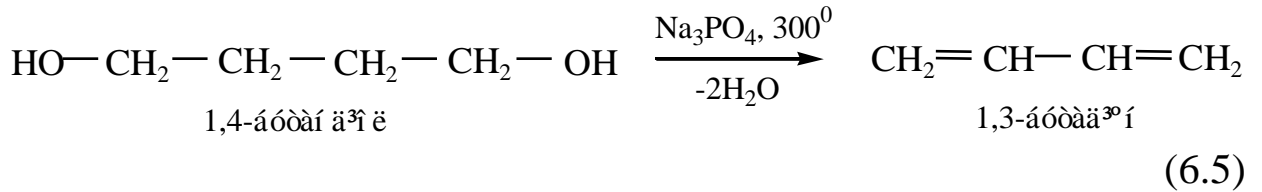


Дегідратація спиртів

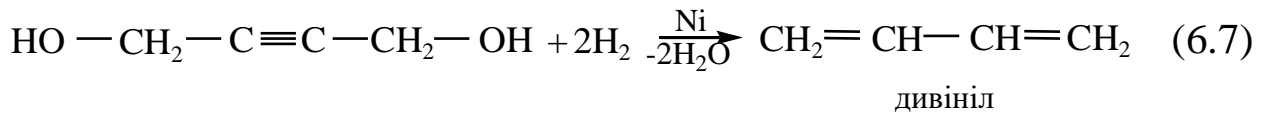
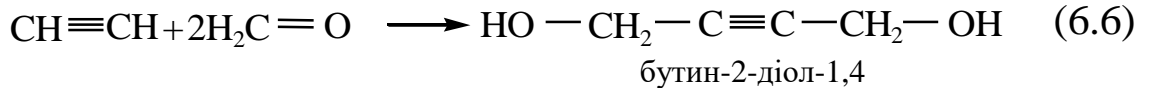
Першим промисловим методом отримання дивінілу був метод, який розроблений С.В. Лебедєвим (1932), з етилового спирту:



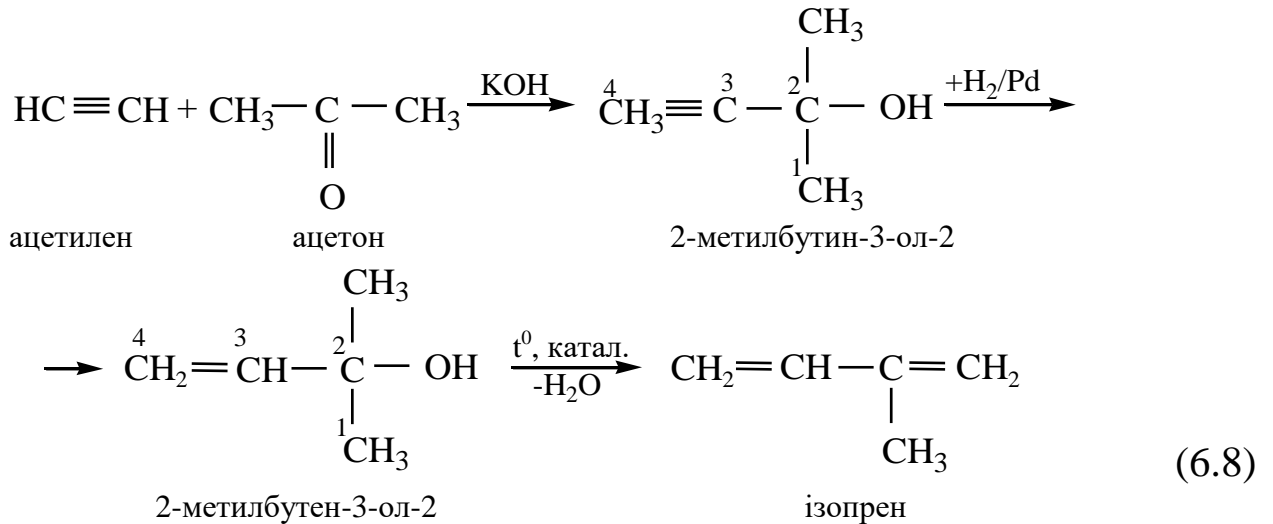
Отримав поширення метод синтезу алкадієнів дегідратацією двохатомних спиртів (гліколів):



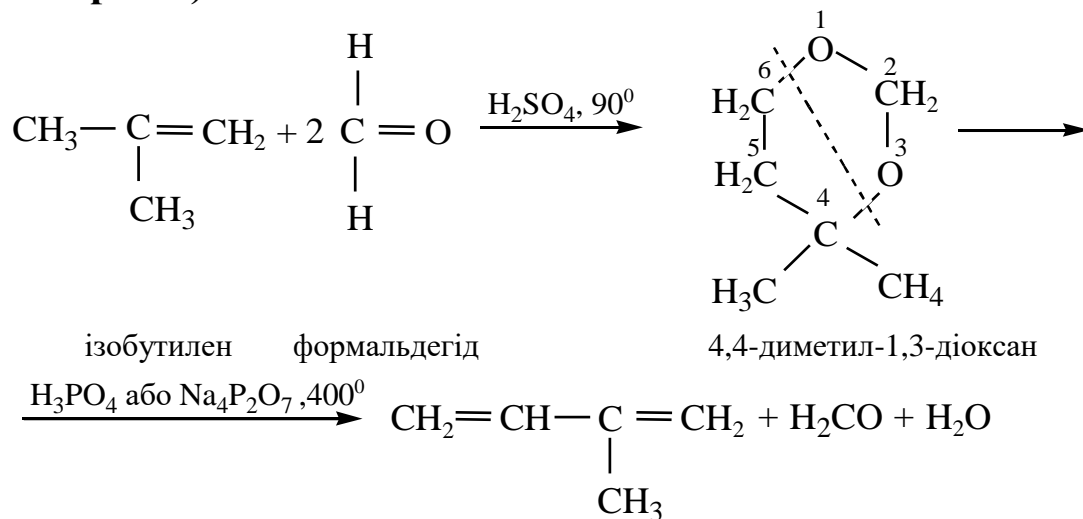
Спочатку бутандіол отримували реакцією конденсації ацетилену й формальдегіду (В. Реппе):



Аналогічно ізопрен отримують з ненасиченого спирту 2-метилбутен-3-ол-2 (А.Е. Фаворський):



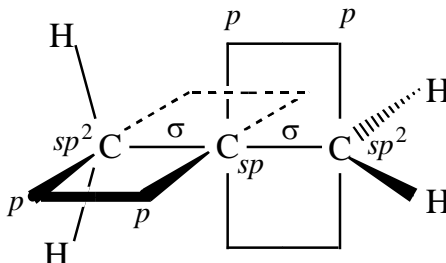
Більш перспективним промисловим методом отримання ізопрену є метод отримання з ізобутилену і формальдегіду (реакція Г. Прінса):



6.2 Фізичні властивості

Алкадієни – гази (дивініл, аллени – C_3 ; C_4), інші – рідини.

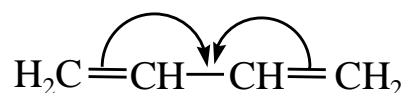
У молекулі аллена (пропадієна) два π -зв'язки розташовуються під кутом 90° один до одного:



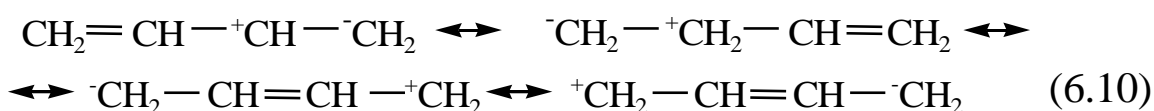
Для алкадієнів зі спряженими подвійними зв'язками характерні аномально високі показники заломлення світла, що вказує на високу електронну поляризацію молекули.

Порівнюючи експериментальні й розрахункові значення теплоти гідрування спряжених дієнів, можна зробити висновок, що спряжені сполуки завжди мають меншу енергію гідрування, ніж теоретично розраховані, на 13–16 кДж/моль. Це свідчить про те, що під час утворення спряжених сполук виділяється більше енергії, ніж під час утворення неспряжених сполук того ж складу, тобто спряжені системи є більш стабільними. Цю різницю енергії називають енергією спряження (резонансу).

Методом електронографії встановлено, що всі атоми карбону бутадієну лежать в одній площині, а два π -зв'язки утворюють спільну електронну хмару бічним перекриттям p -АО другого й третього атомів карбону. Така делокалізація π -електронів збільшує стійкість молекули й називається вирівнюванням зв'язку. При цьому зменшується довжина зв'язку C_2-C_3 (0,148 нм замість 0,154 нм в алканів), тобто спостерігається своєрідне стиснення (скорочення) зв'язку C_2-C_3 . Схематично це показують за допомогою класичних структурних формул:



або резонансних структур:



6.3 Хімічні властивості

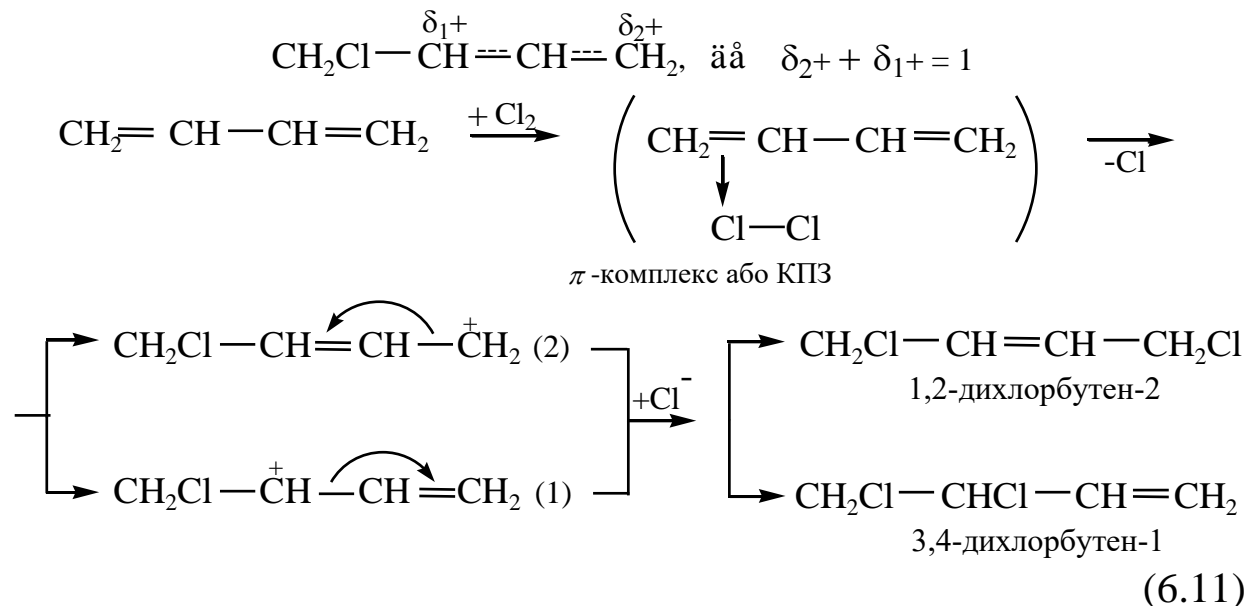
6.3.1 Реакції приєднання

Особливості будови алкадієнів дозволяють їм вступати в реакції приєднання в положення 1,4 або 1,2.

Реакції електрофільного й радикального приєднання

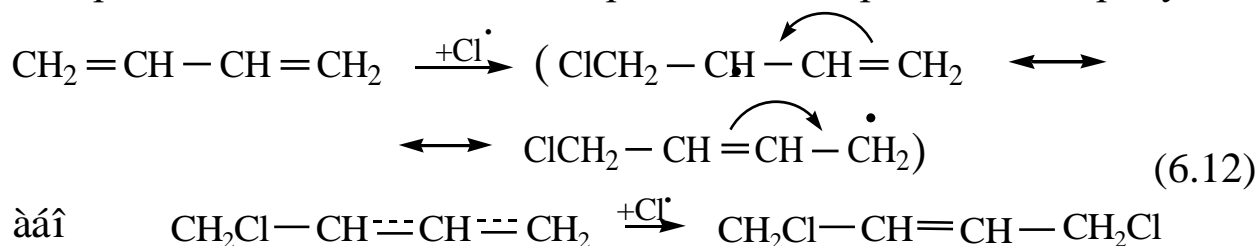
До алкадієнів приєднуються галогени, галогеноводні за іонним або радикальним механізмом.

1. Приєднання галогенів. Приєднання галогенів у положення 1,2- або 1,4- за іонним механізмом залежить, у першу чергу, від температури. Механізм приєднання галогенів до дієнів аналогічний до механізму для алкенів. Утворений π -комплекс швидко перетворюється в спряжений карбокатион, який зображений двома граничними структурами 1 і 2 або одною з точковими делокалізованими зв'язками:

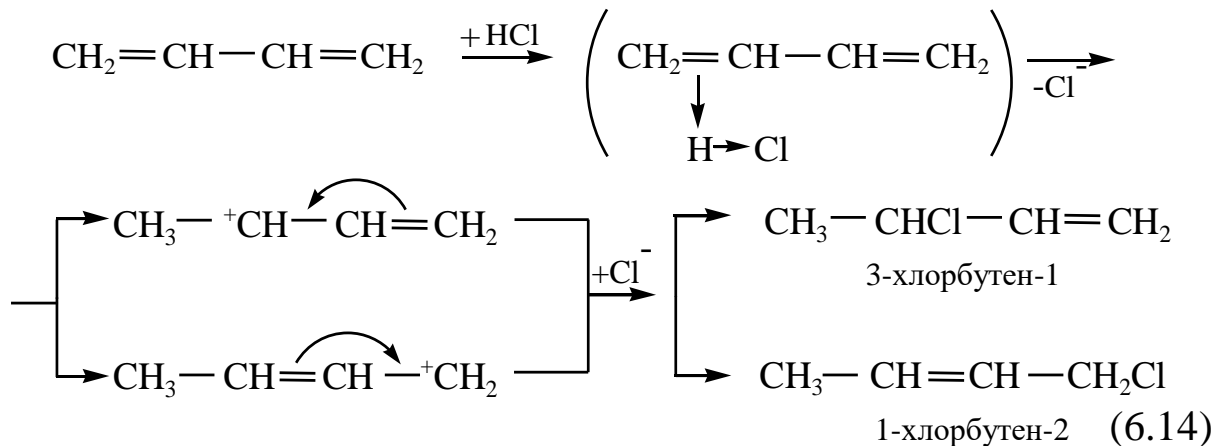


Приєднання нуклеофільного Cl^- приводить до 1,2- і 1,4-продуктів. Вихід 1,4-продукту збільшується з підвищенням температури під час переходу від Cl до I й енергетично більш вигідний.

Подібно проходить приєднання галогенів за радикальним механізмом з утворенням проміжного спряженого радикалу з подвійною реакційною здатністю. Утворюються, як правило, 1,4-продукти:

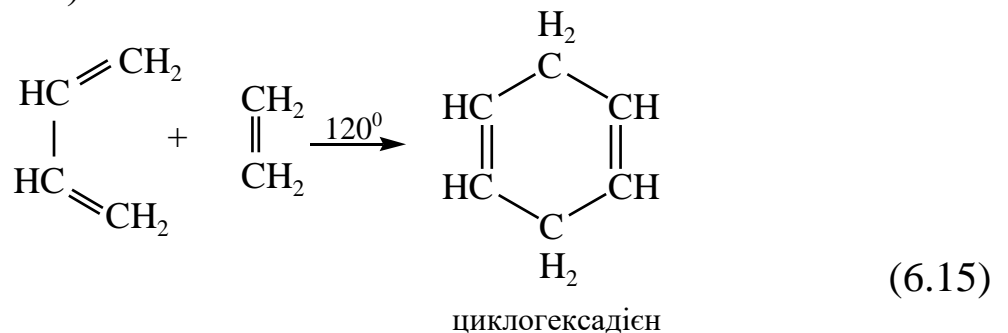


2. Приєднання гідрогенгалогенідів. Алкадієни приєднують галогеноводні як за іонним, так і за радикальним механізмом аналогічно до дії галогенів. У випадку електрофільного приєднання реакція починається з електрофільної атаки протоном π -електронної хмари одного з подвійних зв'язків, у результаті чого утворюється нестійкий π -комплекс, який швидко переходить у спряжений карбокатион, що зображений двома резонансними структурами:

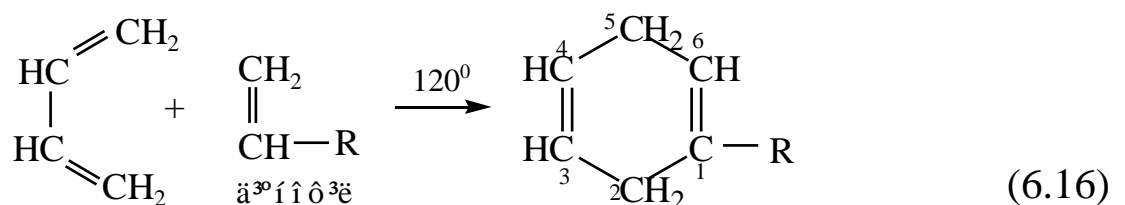


6.3.2. Дієновий синтез (реакція О. Дільса–К. Альдера, 1926)

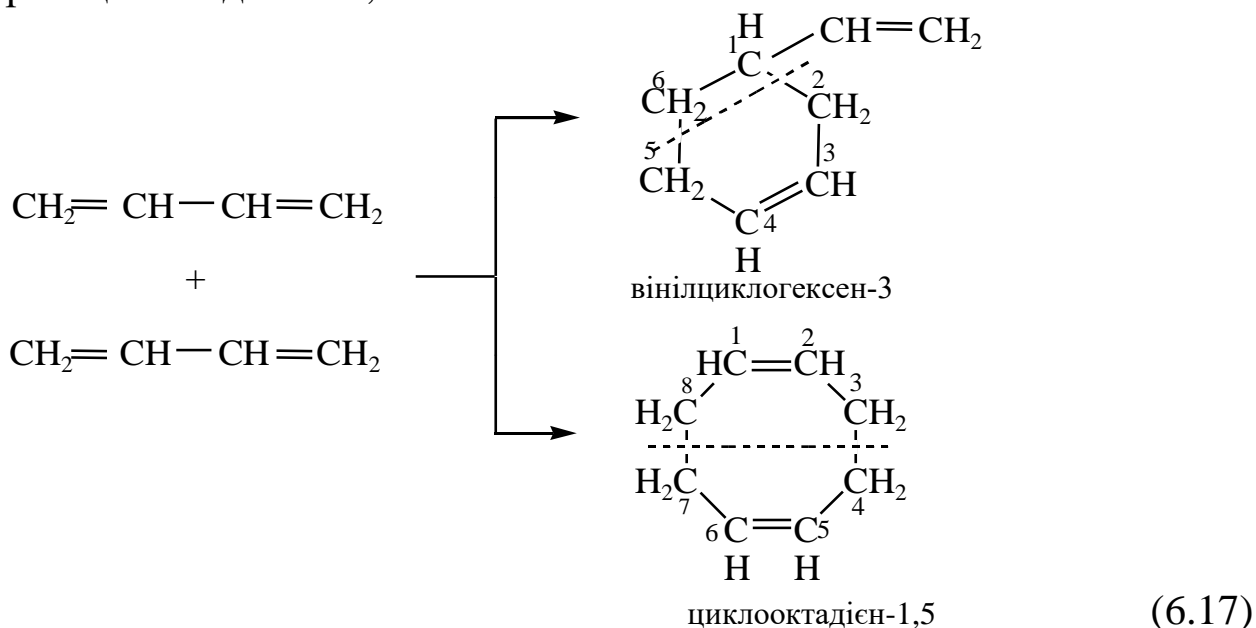
Реакція дієнового синтезу – це приєднання спряжених алкадієнів до алкенів або алкінів з утворенням циклічних сполук (реакції циклоприєднання):



Реакції дієнового синтезу легко протікають, якщо алкени містять електроноакцепторні групи ($-\text{NO}_2$; $-\text{C}\equiv\text{N}$; $-\text{COH}$; $-\text{COOH}$, $-\text{R}$). Такі алкени називаються дієнофілами:

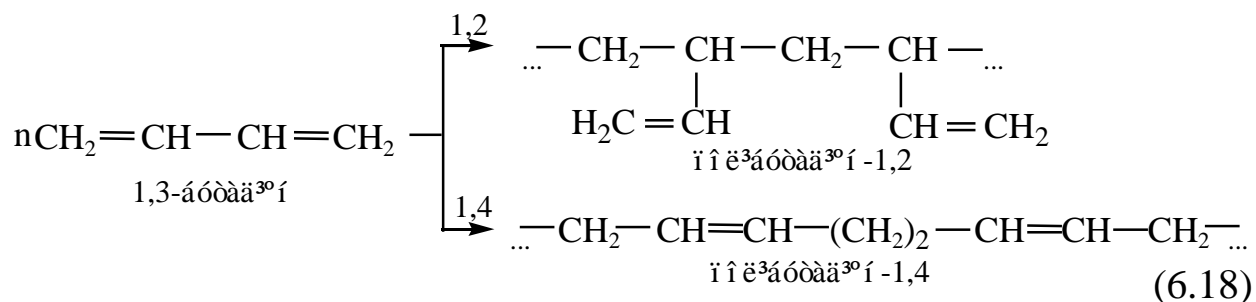


Частковим випадком реакції дієнового синтезу є реакції димеризації алкадієнів-1,3:



6.3.3 Полімеризація алкадієнів

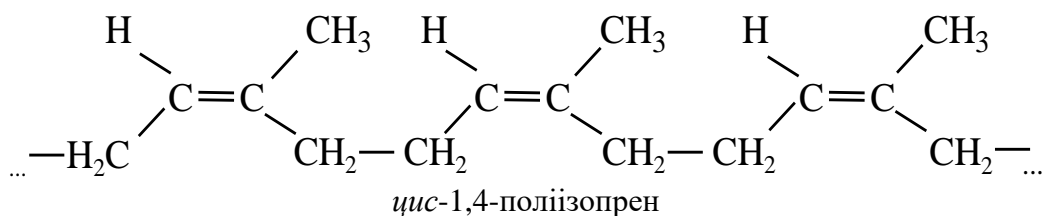
Алкадієни-1,3 можуть полімеризуватися за радикальним, аніонним, катіонним і аніонно-радикальним механізмами. Більш практичне значення мають радикальний та іонний механізми. При цьому дієни вступають у реакцію полімеризації в положеннях 1,4- або 1,2. У реальних системах приєднання в 1,4- і 1,2-положеннях проходить одночасно, особливо за радикальним механізмом:



Продукти полімеризації алкадієнів-1,3 називають синтетичними каучуками.

Залежно від механізму реакції полімеризації, процес ініціюють органічними пероксидами, лужними металами або металоорганічними сполуками.

Важливим є те, що з'являється можливість отримувати стереорегулярний тип полідієнів (синтетичних каучуків). Так, у випадку ізопрену на каталізаторах Циглера-Натта утворюється *цис*-конфігурація поліізопрену – аналога натурального каучуку:



Дієнові каучуки розділяють на натуральні й синтетичні.

Натуральний каучук – природний ненасичений полімер ізопрену-1,4 в *цис*-формі з молекулярною масою від 15 тис. до 500 тис., добувають із соку тропічних дерев (гевея бразильська та ін.).

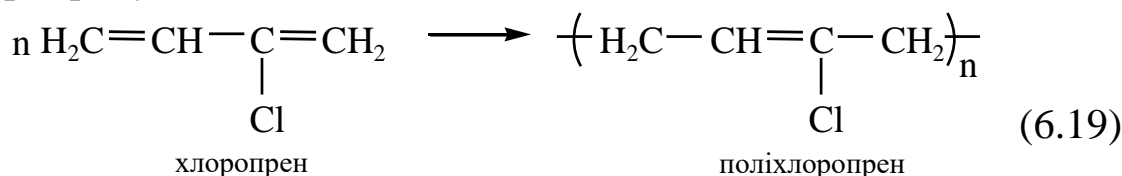
Ланки ізопрену приєднані один до одного в положення 1,4. *транс*-Форма існує у вигляді гутаперчі.

Синтетичні каучуки – аналоги натурального каучуку, отримують синтетичним шляхом з алкадієнів-1,3.

Бутадієнові каучуки (СКБ) – отримують із бутадієну-1,3 в присутності пероксидних ініціаторів або каталізаторів аніонної полімеризації. Відомі бутадієнові каучуки з 1,4-*цис*-, 1,4-*транс*- і 1,2-будовою. Це каучуки загального призначення.

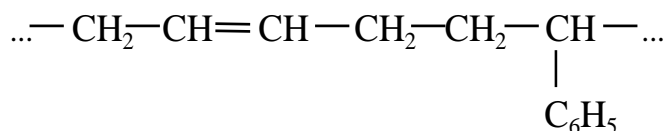
Ізопреновий каучук (СКІ) – отримують полімеризацією ізопрену в присутності комплексних елементорганічних сполук Al, Li, V і т. д., (каталізаторів Циглера–Натта – $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ з TiCl_4 . За своїми властивостями цей каучук не поступається натуральному.

Хлоропреновий каучук (наїрит) – отримують полімеризацією хлоропрену:

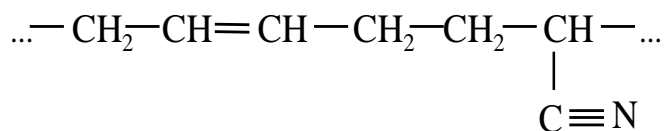


Велике практичне застосування із синтетичних каучуків отримали співполімери алкадієнів-1,3 з іншими вінільними мономерами.

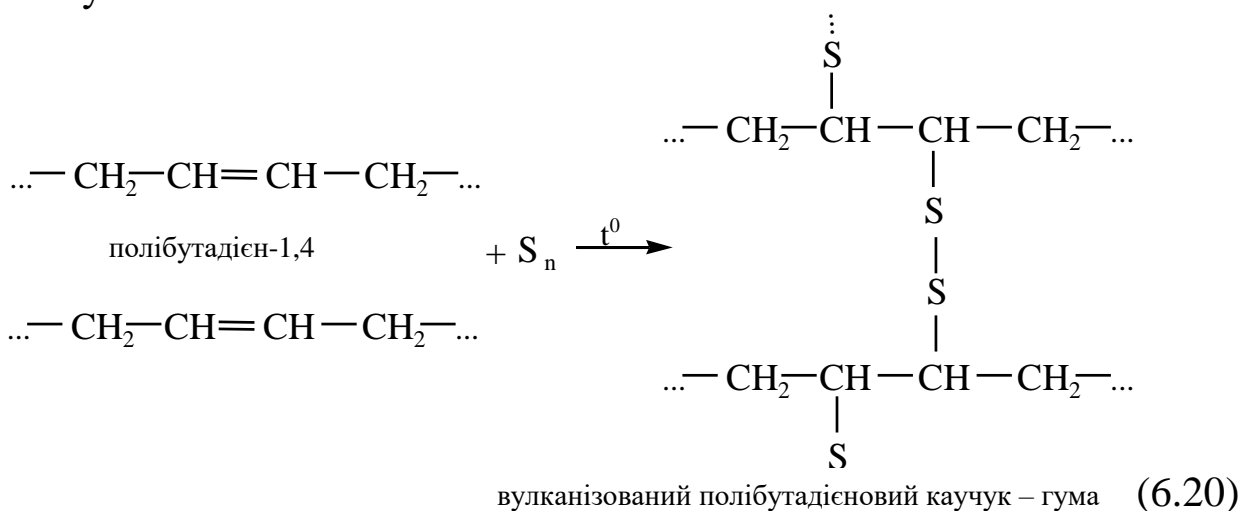
Бутадієнстирольні каучуки (БСК) – отримують співполімеризацією бутадієну-1,3 і стирену, мають будову макроланцюга й містять приблизно 20–60 % зв'язаного стирену:



Бутадієннітрильний каучук (БНК) – отримують співполімеризацією бутадієн-1,3 й акрилонітрилу (до 40 % зв'язаного акрилонітрилу):



Практичне значення має процес вулканізації каучуків (перетворення їх в гуми). Сутність вулканізації полягає в утворенні нових поперечних (мостикових) зв'язків між полімерними ланцюгами. Вулканізацію здійснюють сіркою, пероксидними та іншими сполуками:



Гуми, на відміну від каучуків, нерозчинні в органічних розчинниках і володіють меншою пластичністю.

6.3. Питання для самоконтролю. Алкадієни

- Дієни. Будова, ізомерія, номенклатура, методи одержання, хімічні властивості. Лабораторні й промислові способи одержання.
- Дієнові вуглеводні. Класифікація, будова та просторова ізомерія алкадієнів. Реакції приєднання, полімеризації, дієновий синтез.
- Які орбіталі беруть участь в утворенні ковалентних зв'язків у молекулах 1,3-бутадієну; 1,3-пентадієну?
- Які види ковалентних зв'язків присутні в молекулах 2-метил-1,3-пентадієну; 1,3-гексадієну?
- Напишіть для 1,3-бутадієну *S-цис* і *S-транс*-конфігурації.
- Назвіть вуглеводні:
 $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$; $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$; $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$
- Напишіть формули таких вуглеводнів: а) 2,4-гексадієну; 2-метил-1,4-гексадієну; 2,5-диметил-1,5-гексадієну.
- Напишіть структурні формули ізомерних дієнових вуглеводнів складу C_5H_8 . Вуглеводні назвіть.

9. Напишіть структурні формули всіх дієнових вуглеводнів складу C_6H_{10} , головний ланцюг яких складається з п'яти атомів карбону. Вуглеводні назвіть.

10. Напишіть формули будови *цис*-полібутадієну і *транс*-поліізопрену, якщо полімеризація проходить як 1,4-приєднання.

11. Отримайте дивініл й ізопрен дегідрогенізацією відповідних сумішей насичених і ненасичених вуглеводнів.

12. Дивініл отримайте з ацетилену з проміжним утворенням: а) оцтового альдегіду; б) пропаргілового спирту; в) вінілацетилену.

13. Отримайте ізопрен: а) з ацетилену за методом Фаворського; б) з ізобутилену й формальдегіду.

14. Для 1,3-пентадієну, ізопрену й хлоропрену напишіть реакції димеризації.

15. Напишіть реакції 1,4-полімеризації: а) 2-метил-1,3-бутадієну; б) 1,3-пентадієну. Використайте озоноліз для доведення будови отриманих полімерів. На прикладі (а) покажіть структуру стереорегулярного полімеру.

16. Напишіть реакції дієнового синтезу для 2,4-гексадієну з акрилонітрилом і малеїновим ангідридом.

17. Приєднайте 1 моль HCl : до 1,3-пентадієну; 1,4-пентадієну. Укажіть найбільш реакційноздатний у реакціях приєднання атом карбону. Продукти приєднання піддайте озонолізу.

18. За методом Лебедева отримайте дивініл. Напишіть для нього реакції гідратування, бромовання і гідробромовання.

19. Напишіть схему утворення ізопрену з ізопентилового спирту й реакцію гідрохлорування ізопрену.

20. Напишіть схему отримання 2-хлоро-1,3-бутадієну (хлоропрену) з ацетилену, реакцію полімеризації хлоропрену. Використайте озоноліз для доведення будови полімеру.

21. Отримайте 2,3-диметил-1,3-бутадієн і подайте схему його полімеризації.

22. Наведіть реакцію бромовання 2,4-гексадієну в присутності пероксиду алкілу та покажіть механізм цієї реакції.

23. Напишіть реакції 2-метил-1,3-пентадієну з бромом і гідрогенбромідом. Розгляньте механізм останньої реакції. Для 1,3-пентадієну, 2,4-гексадієну, 3-метил-1,4-гептадієну напишіть реакцію озонолізу.

24. Яка міжмолекулярна сила або сили утримують молекули полімеру (наприклад полівінілхлориду) близько один від одного? Ураховуючи це, як ви можете пояснити вплив пластифікатора на фізичні властивості полімеру?

25. Дивініл. Одержання в промисловості та використання. Синтетичні каучуки, методи одержання і вулканізації в гуму.

26. Які полімерні матеріали можуть бути отримані на основі співполімеризації дивінілу: а) з етиленом; б) з пропіленом? На прикладі (а) розгляньте механізм реакції.

6.5. СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: При-карпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 599 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія : підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ластухін Ю. О., Воронов С. А. – Л. : Центр Європи, 2001. – 864 с.
3. Несмеянов А. Н. Начала органической химии : в 2 кн. / Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. – М. ; Л. : Химия, 1969–1970. – Т. 1. – 663 с.; Т. 2. – 824 с.
4. Робертс Дж. Основы органической химии : в 2 ч. / Робертс Дж., Кассерио М. – М. : Мир, 1978. – Ч. 1. – 842 с.; Ч. 2. – 888 с.
5. Курта С. А. Будова речовини : навчально-методичний посібник / Курта С. А. – Івано-Франківськ ; Калуш : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2007. – 162 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25395 від 20.08.2008 р.).
6. Курта С. А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2009 р. – 262 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2009 р.).
7. Хімія : збірник тестів для абітурієнтів, які вступають на спеціальності “Хімія” та “Агрохімія і ґрунтознавство” / Курта С. А., Лучкевич Є. Р., Матківський М. Г. та ін. – Івано-Франківськ : Плай, 2005. – 184 с.
8. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 295 с.
9. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 978-966-8969-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аХТел.: (0342) 71-04-40,e-mail:printsv@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.
10. Стельмах Г.І., Микитин І.М., Курта С.А., Лясковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних та практичних робіт з курсу «Хімія ВМС». МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2019, 92 с.
11. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Лясковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2019, 119 с.
12. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 193 с.(друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2019 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№95904 від 10..02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.
13. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№95470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського

