

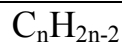
## Лекція № 5

**Тема:** Алкадієни. Алкіни.

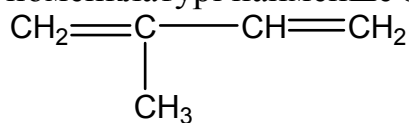
План.

1. Класифікація. Будова. Номенклатура.
2. Методи добування.
3. Хімічні властивості.

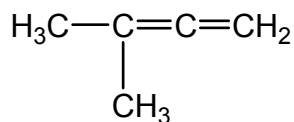
1.Алкадієни – ненасичені вуглеводні з двома подвійними етиленовими зв'язками. Алкадієни або дієнові вуглеводні ізомерні відповідним алкінам і мають загальну формулу:



За систематичною номенклатурою ІЮПАК дієнові вуглеводні називають так, як етиленові, але суфікс –ен замінюють на суфікс –дієн. Положення подвійних зв'язків позначають цифрами, які вказують, після яких вуглецевих атомів розміщені ці зв'язки. Нумерують вуглецевий ланцюг так. Щоб цифри, які вказують положення подвійних зв'язків, мали в номенклатурі найменше значення. Наприклад,



2 метилбутадієн-1,3



3 метилбутадієн

Дієни називають також за історичною номенклатурою. Наприклад, бутадієн – 1,3 називають дивінілом; 2 – метилбутадієн – 1,3 – ізопреном.

Класифікація. Залежно від взаємного розміщення подвійних зв'язків алкадієни поділяють на 3 групи.

1. алєни: подвійні зв'язки розміщені біля одного атома вуглецю.

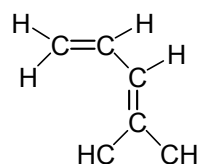
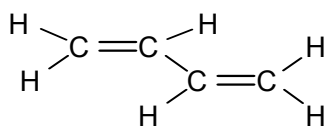
Наприклад: пропадієн – 1,2  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$

2. алкадієни з ізольованими подвійними зв'язками: подвійні зв'язки відділені однією або кількома групами:



3. спряжені: послідовно чергуються, подвійний зв'язок  $\text{C}=\text{C}$ , одинарний зв'язок  $\text{C}-\text{C}$  і знову подвійний зв'язок  $\text{C}=\text{C}$  (чергування  $\Pi$ - і  $\sigma$ - зв'язків).

Першим представником гомологічного ряду спряжених дієнів є бутадієн – 1,3. Він існує в двох формах: S-транс- та S-цис-бутадієн – 1,3



S-транс-Бутадиєн – 1,3  
валентні кути =  $120^{\circ}$

S-цис-Бутадиєн – 1,3

S-Транс-форма майже на 11 кДж/моль стабільніша, ніж S-цис-форма.

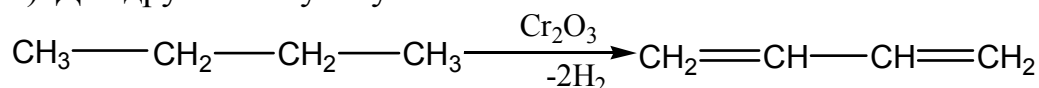
Всі атоми в молекулі бутадиєну – 1,3 розташовані в одній площині.

Довжина зв'язку між атомами вуглецю  $C_2-C_3$  дорівнює 0,148 нм, а  $C=C$  – 0,137 нм.

При заміщенні атому водню в бутадиєні 1,3 різними функцій ними групами замість статичного ефекту спряження отримуємо динамічний ефект спряження.

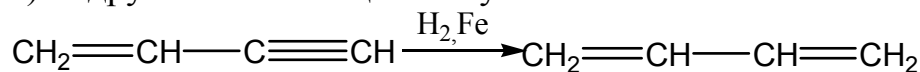
## 2.Методи добування

1) Дегідрування бутану:

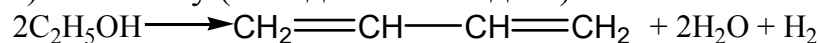


бутан                      1,3 – бутадиєн

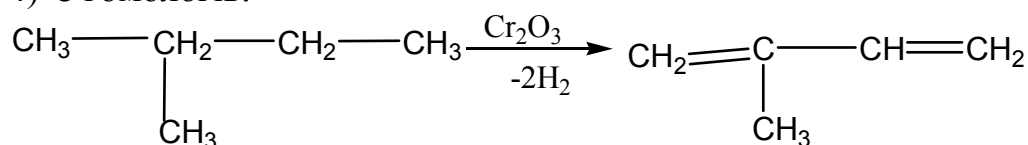
2) Гідрування вініл-ацетилену:



3) З етанолу (метод С.В. Лебедева)

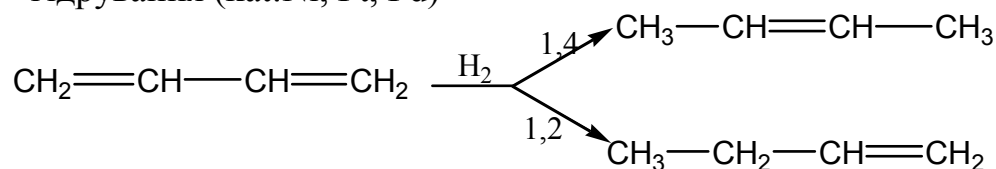


4) З гомологів:

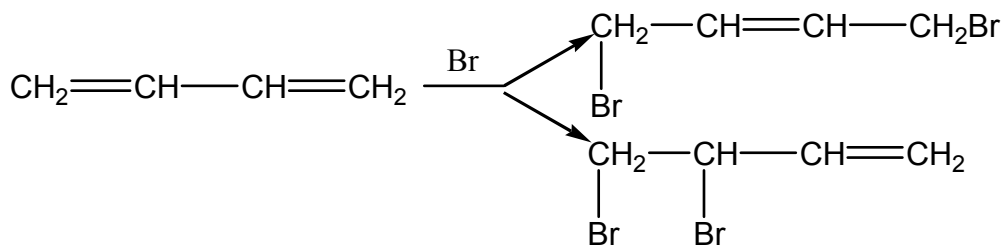


## 3.Хімічні властивості:

- гідрування (kat:Ni, Pt, Pd)

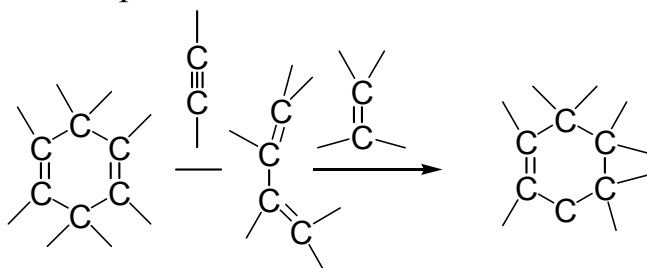


- галогенування. Хлор і бром залежно від умов реакції можуть приєднуватися до спряжених дієнів, як за іонним, так і за радикальним механізмом. При галогенуванні бромною водою, бромна вода знебарвлюється, ця реакція є якісною.



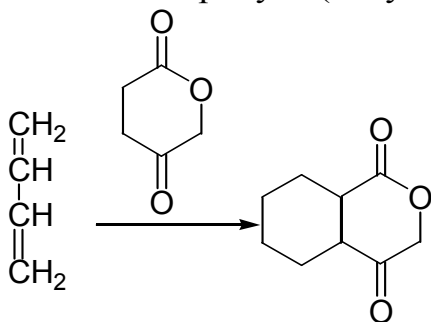
- приєднання галоген-водню: дієни приєднують вуглеводні аналогічно галогенуванню і утворюють продукти 1,2 – і – 1,4 - приєднання, а також здатні до алільного перегрупування.

- діє новий синтез (реакція Дільса-Альдера). Дієновим синтезом називають реакцію 1,4 – приєднання до спряжених дієнів речовин, які мають подвійний або потрійний зв'язок.



В діє новому синтезі беруть участь спряжені дієни та ненасичена сполука (дієнофіл). Дієнофілами може бути значна кількість органічних сполук. Високореакційноздатними є такі дієнофіли, подвійний зв'язок яких активований електроноакцепторними групами.

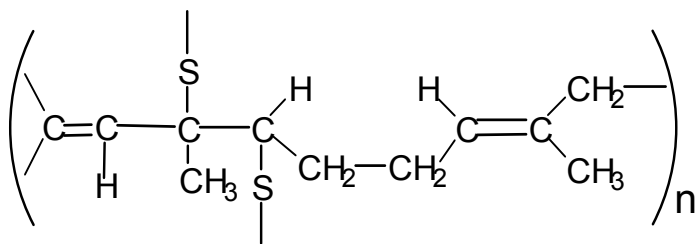
Типовим прикладом дієнового синтезу є приєднання малеїнового ангідриду до дивінілу в 1,4 – положення, в результаті якого утворюється циклічний продукт (аддукт) – ангідрид 1,2,3,6 – тетрагідофталенової кислоти.



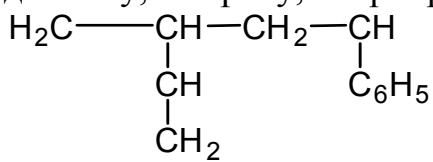
Реакція спряжених алкадієнів з малеїновим ангідридом використовується для їх ідентифікації а також для кількісного визначення спряжених дієнів і в органічному синтезі.

- полімеризація



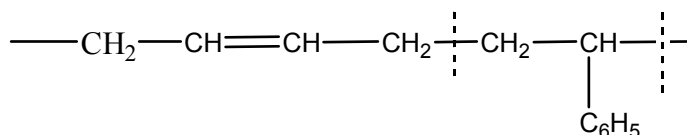


У 1930 р. С.В. Лебедєв добув з етанолу синтетичний каучук. У сучасній промисловості синтетичний каучук добувають переважно полімеризацією дивінілу, ізопрену, хлоропрену, стиролу, акрилонітрилу.



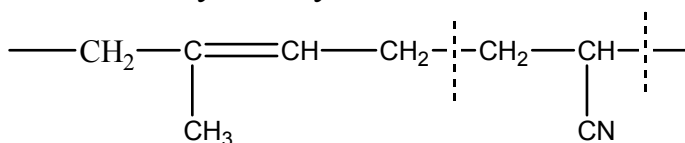
стирол

В теперішній час синтетичні каучуки одержують методами сумісної полімеризації бутадієну, ізопрену, хлоропрену зі стиролом акрилонітрилом:



Залишок бутадієну

залишок стиролу



Залишок ізопрену

залишок акрилонітрилу

Синтетичний може вулканізувати ся і перетворюватися при цьому на гуму. Каучук та вироби з гуми грають велику роль у техніці та побуті.

**1. Будова.** Алкінами називають вуглеводні, які мають один потрійний зв'язок  $\text{C}\equiv\text{C}$ , який складається із одного  $\sigma$ - зв'язку і двох  $\pi$  - зв'язків. Довжина  $\text{C}\equiv\text{C} = 0,120$  нм, характерна  $sp$ - гібридизація.

Енергія зв'язку  $\text{C}\equiv\text{C} = 840 - 833$  кДж/моль

Ацетиленові вуглеводні мають валентний кут  $= 180^\circ$

атом С знаходиться в  $sp$ -гібридному стані.

$2s \rightarrow 2-\sigma_{зв}$ .  $2p \rightarrow 2\Pi_{зв}$ .

$\sigma$ - зв'язок між атомами вуглецю утворюється шляхом перекривання двох гібридизованих  $sp$ - орбіталей атома вуглецю, а два  $\pi$  - зв'язка утворюються шляхом перекривання двох взаємноперпендикулярних пар «чистих» або негібридизованих  $p$ -орбіталей сусідніх атомів вуглецю.

Перший представник гомологічного ряду -  $\text{CH}\equiv\text{CH}$ -ацетилен.

Має лінійну конформацію, всі атоми  $\text{CH}\equiv\text{CH}$  розташовані в одній площині, не відбувається просторова ізомерія.

Загальна формула:  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

**Номенклатура.**

1) тривіальна

ацетилен  $\text{CH}\equiv\text{CH}$

2) раціональна

$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-H}$  - метилацетилен

3) ІЮПАК: при формуванні назв ацетиленових вуглеводнів в назвах відповідних алканів закінчення – ан замінюють на – ін (ин) ( $\text{CH}=\text{CH}$  етин).

Якщо вуглеводень має одинарний, подвійний або потрійний зв'язок, нумерують той ланцюг, в якому знаходиться подвійний зв'язок, потім  $\text{C}\equiv\text{C}$ , потім  $\text{C-C}$ .

**Ізомерія.** 1) карбонового скілету:

$\text{H-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

1- пентин

$\text{CH}\equiv\text{C-CH-CH}_3$

$\text{CH}_3$

3-метил-1- бутин

2). положення функції  $\text{H-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

1- пентин

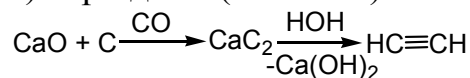
$\text{H}_3\text{C-C}\equiv\text{C-CH}_3\text{-CH}_3$  2-пентин

Радикали утворилися від назви алкінів + суфікс – иніл:  $\text{CH}\equiv\text{C-}$  етиніл.

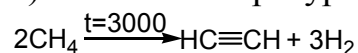
## 2. Методи добування.

промисловість ( $\text{CH}\equiv\text{CH}$ ):

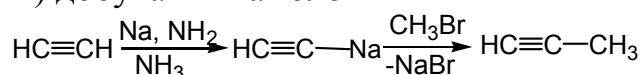
а) карбідний (спікання):



б) високотемпературний крекінг( 3 алканів):

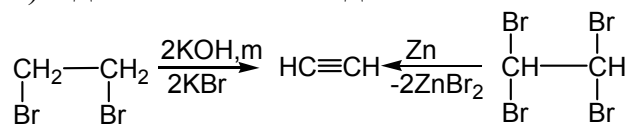


в) добування гомологів



мають сутотеоретичне значення віцінальних

1) з діалогенних похідних



## 3. Фізичні властивості.

Нижчі члени гомологічного ряду алкінів – газоподібні речовини до бутину. Густина алкінів значно вище ніж у алкенів та алканів.

Алкіни-1 не симетричні, мають невеликий дипольні 0,75-1D моменти.

ІЧ валентні коливання  $\text{C}\equiv\text{C}$  значно відрізняються від алканів  $2100\text{-}2300\text{cm}^{-1}$ .

УФ: до 200 нм







