

ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (ДИЕНЫ)

1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Из названия класса видно, что молекула диенов должна содержать две двойные связи. Следовательно, общая формула гомологического ряда диеновых углеводородов будет такая же, как и для ряда ацетиленов: C_nH_{2n-2} .

По химическим свойствам диены делятся на три группы.

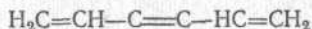
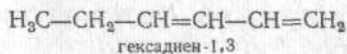
I группа. Диены с соседним положением двойных связей, называемым *алленовым* или *кумулярованным*. Эти соединения мало устойчивы, легко перегруппировываются в алкины и не будут рассматриваться в этом курсе. Их простейший представитель — аллен $CH_2=C=CH_2$.

II группа. Диены, у которых двойные связи разделены более чем одной простой связью, называются *диенами с изолированными связями*. Их реакции ничем не отличаются от реакций алкенов с той лишь разницей, что в реакции могут вступать одна или две связи (простейший представитель диаллил $H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$).

III группа. Диены с 1,3-положением двойных связей (двойные связи разделены одной простой связью) несколько отличаются по свойствам от алкенов и настолько важны с практической точки зрения, что это послужило причиной их выделения в отдельную группу. Диены с таким расположением двойных связей называют *сопряженными диенами*. Обычно, когда речь идет просто о диенах, подразумеваются всегда именно 1,3-диены.

Наличие двух или более двойных связей обозначают окончаниями *-диен*, *-триен* и т. д., обе двойные связи должны входить в главную цепь. Общие родовые названия углеводородов (разветвленных и не разветвленных) с двумя, тремя двойными связями и т. д. — *алкадиены*, *алкатриены* и т. д.

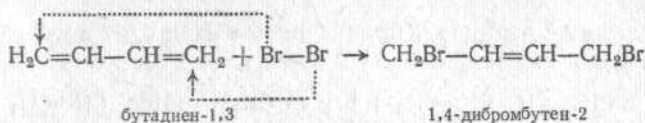
Цепи нумеруют так, чтобы положения двойных связей обозначались наименьшими номерами:



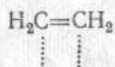
2. ЭФФЕКТ СОПРЯЖЕНИЯ

Теория парциальных валентностей. Вещества с сопряженными двойными связями обладают характерной особенностью: они способны вступать в реакции присоединения таким образом, что присоеди-

нение происходит к первому и четвертому атомам углерода, при этом между вторым и третьим атомами углерода возникает двойная связь.

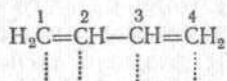


Теория, объясняющая эту особенность соединений с сопряженными двойными связями, была развита в 1899 г. Тиле. Хотя эта теория в наши дни во многом устарела, в свое время она сыграла важную роль в химии диенов. Согласно этой теории у каждого из атомов углерода, соединенных двойной связью, остается способность к присоединению, так как при образовании кратной связи сродство атомов углерода не используется полностью, а сохраняется *остаточная*, или *парциальная, валентность*. Она условно обозначается пунктиром:

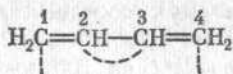


Атомы брома притягиваются силами парциальных валентностей, двойная связь между атомами углерода разрывается, и каждая из освобождающихся единиц валентности насыщается единицами валентности брома.

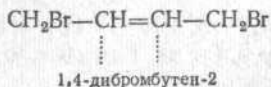
В молекуле дивинила у каждого из атомов углерода есть парциальные валентности:



Парциальные валентности второго и третьего атомов углерода насыщают друг друга, вследствие чего образуется некоторое подобие двойной связи. Чтобы отличить эту двойную связь от обыкновенной двойной связи, Тиле обозначал ее дугообразной линией:

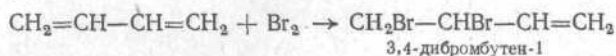


Таким образом, незамкнутые парциальные валентности остаются лишь у первого и четвертого атомов углерода, к которым и присоединяются оба атома брома. При этом двойные связи между первым и вторым и между третьим и четвертым атомами углерода разрываются. Освободившиеся валентности второго и третьего атомов углерода насыщают друг друга, между этими атомами возникает обычная двойная связь, и у каждого из них остаются парциальные валентности:

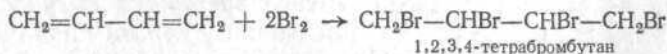


Следует отметить, что теория Тиле не имеет общего характера: частично присоединение идет обычным путем, т. е. по месту двойной связи.

Так, наряду с реакцией, приведенной выше, идет и другая реакция (около 25%):

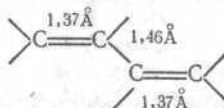


При действии избытка брома происходит присоединение галогенов по обоим связям:



Сопряжение. Более обоснованная теория сопряженных двойных связей создана лишь недавно.

С помощью физических методов, например метода дифракции электронов, установлена следующая конфигурация молекулы бутадиена:

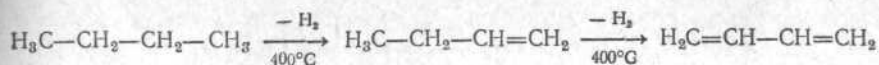


Расстояние между атомами углерода, связанными двойной связью, несколько больше этого расстояния в этилене (1,32 Å). Центральная простая связь явно короче нормальной связи C—C в насыщенных углеводородах (1,54 Å). Исходя из этого можно предположить, что средняя C—C-связь приближается по своей природе к двойной связи. Все атомы молекулы бутадиена расположены в одной плоскости и все валентные углы равны 120°. π-Связи расположены в плоскости, перпендикулярной плоскости, в которой расположены все атомы молекулы. При таком расположении π-связей возможно перекрывание p-орбит не только между первым и вторым, третьим и четвертым атомами углерода, но частично и между вторым и третьим атомами (см. стр. 40, рис. 14).

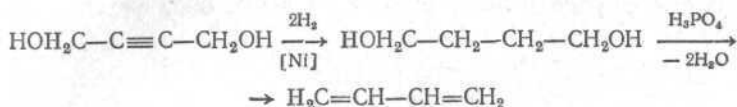
Такое взаимодействие двух соседних π-связей, называемое *сопряжением*, сказывается и на энергетическом состоянии молекулы — внутренняя энергия молекулы на 3,5 ккал/моль ниже, чем можно было бы ожидать при отсутствии перекрывания π-связей. Сопряжение по существу представляет собой дополнительное взаимодействие между атомами C² и C³, вследствие чего связи C¹—C² и C³—C⁴ удлиняются, а связь C²—C³ укорачивается. В сопряженных системах π-электроны образуют общее для всей молекулы π-электронное облако.

3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВАЖНЕЙШИХ ДИЕНОВ

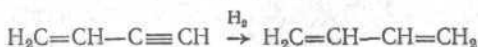
Бутадиен-1,3 (т. кип. —3° С). 1) Поставленным дегидрированием бутана над медно-хромовыми катализаторами:



2) Восстановлением и последующей дегидратацией бутин-2-диола-1,4 (см. гл. VI):

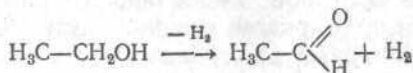


3) Осторожным гидрированием винилацетилена над катализатором (Fe):

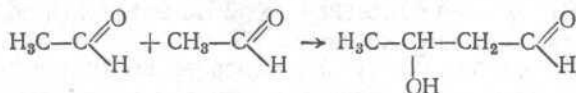


4) Синтез по Лебедеву из этилового спирта над окисными катализаторами, содержащими Zn, Mg, Al.

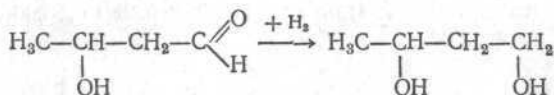
Первой стадией процесса является дегидрирование этилового спирта в ацетальдегид:



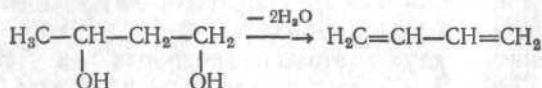
На второй стадии ацетальдегид димеризуется в альдоль:



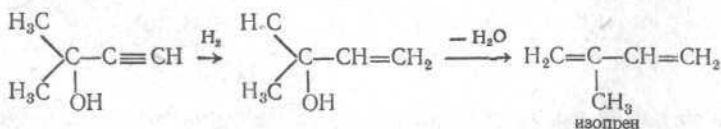
Затем альдоль восстанавливается водородом, получающимся на первой стадии, в бутандиол-1,3:



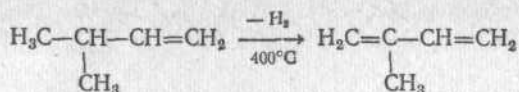
И, наконец, диол дегидратируется в бутадиен:



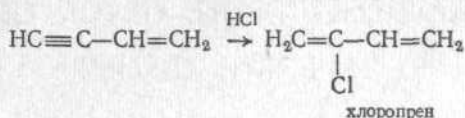
Изопрен, 2-метилбутадиен-1,3 (т. кип. 34° С). Образующийся из ацетилена и ацетона 2-метил-бутин-3-ол-2 (см. стр. 118) осторожно восстанавливают до 2-метил-бутен-3-ола-2, последний дегидратируют и получают изопрен:



В последние годы разработан метод дегидрирования 3-метилбутена-1 прямо в изопрен над медно-хромовыми катализаторами:



Хлоропрен, 2-хлорбутадиен-1 (т. кип. 59°C). При присоединении хлористого водорода к винилацетилену легко образуется хлоропрен:

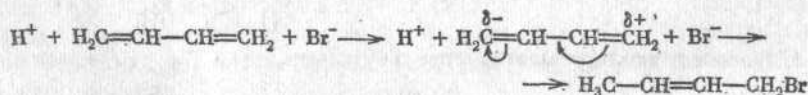


4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Обладая способностью вступать в обычные реакции, характерные для этиленовых углеводородов, углеводороды с сопряженными связями имеют и некоторые особенности.

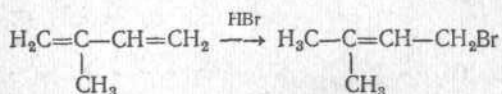
1. Реакции присоединения. Вещества, содержащие сопряженные двойные связи, обладают рядом специфических особенностей, вызванных взаимным влиянием электронных систем обеих двойных связей. Так называемый статический эффект сопряжения, о котором говорилось выше, обуславливает некоторое понижение общей энергии молекулы по сравнению с энергией такой же молекулы, но содержащей две несопряженные двойные связи.

Сопряжением двойных связей обусловлен и динамический эффект сопряжения, связанный с перераспределением плотности электронного облака молекулы под влиянием атакующего агента. В случае присоединения бромистого водорода к дивинилу это перераспределение выражается в поляризации молекулы дивинила под влиянием ионов водорода и брома:



Присоединение двух атомов водорода к системе типа $\text{X}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{X}$ дает в основном продукты 1,4-присоединения, имеющие строение $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{X}$.

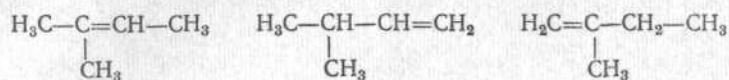
Галогеноводороды также могут присоединяться в положение 1,4. Так, изопрен с бромистоводородной кислотой дает продукт присоединения в положение 1,4:



Однако наряду с этим частично идет и присоединение в положение 1,2. По-видимому, водород «в момент выделения»* присоединяет-

* Водород, получаемый действием кислот на металлы (Zn, Fe).

ся исключительно в положение 1,4, но при восстановлении газообразным водородом в присутствии катализаторов присоединение часто происходит как в положение 1,4, так и в положение 1,2. Так, изопрен, присоединяя водород в присутствии платины, дает смесь веществ:



Бром также часто присоединяется по обоим направлениям, а иногда даже исключительно в положение 1,2.

2. Реакции полимеризации. Важным свойством углеводородов этого типа является их способность к полимеризации.

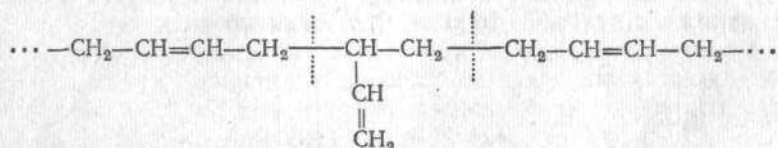
Для диеновых углеводородов с сопряженными двойными связями особенно характерна способность под действием различных катализаторов или света, особенно ультрафиолетовых лучей, а иногда и самопроизвольно, полимеризоваться с образованием высокомолекулярных углеводородов.

Число мономерных звеньев, входящих в молекулу полимера, может изменяться от двух (димер) до десятков тысяч. В последнем случае молекулярный вес полимеров достигает нескольких миллионов.

Порядок соединения отдельных полимерных звеньев может быть различным.

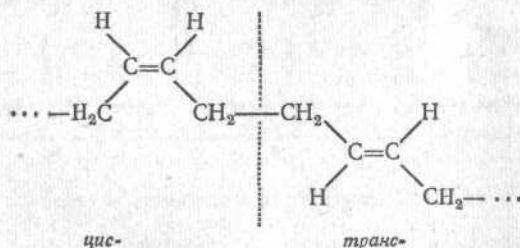
Полимеризация 1,3-диенов идет за счет раскрытия двойных связей в положениях 1,4 или 1,2; и в том и в другом случае в полимерной цепи или в ее боковом ответвлении остается по одной двойной связи на каждое звено мономера.

Поэтому, например, при полимеризации бутадиена получают полимеры (полибутадиены) строения

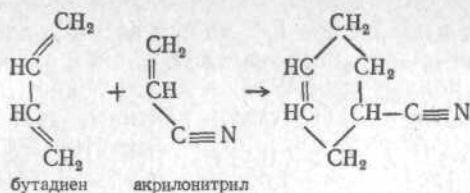


(пунктирными линиями разделены звенья мономера).

Звенья главной цепи полибутадиена могут иметь *цис*- или *транс*-конфигурацию:



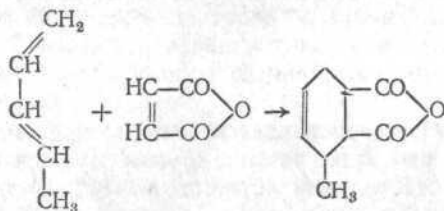
3. Реакция диенового синтеза (реакция Дильса—Альдера). Диеновые углеводороды способны присоединять в положение 1,4 производные алкенов с активированной двойной связью и образованием шестичленных циклов с одной двойной связью:



Двойная связь называется активированной и легко вступает в подобные реакции, если по соседству с ней расположены какие-либо электроотрицательные группы (CN, COOR, COR, CHO и др.).

5. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ДИЕНОВ

После того как наличие двойных связей доказано обычными реакциями (см. стр. 109), проводят реакцию с маленовым ангидридом. Если присутствуют 1,3-диены, то почти во всех случаях образуются кристаллические продукты диенового синтеза:



В ИК-спектрах диеновых соединений также проявляется полоса $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, однако вследствие сопряжения эта полоса сдвинута в область более низких частот ($1620-1600 \text{ см}^{-1}$), чем для алкенов.

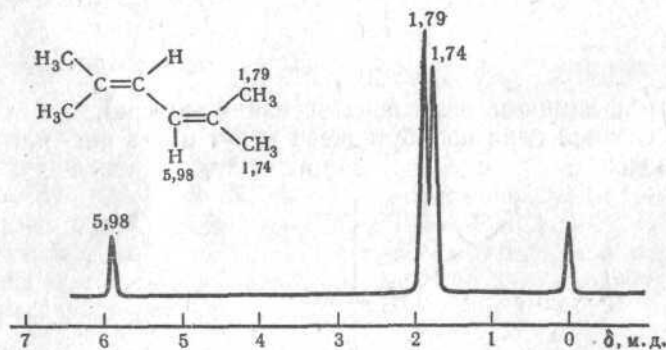


Рис. 40. ПМР-спектр симм-тетраметилбутадиена

В УФ-области диены интенсивно поглощают в области $200-220 \text{ см}^{-1}$ и могут быть легко и точно определены с помощью обычных УФ-спектрометров. Увеличение цепи сопряжения сдвигает полосу поглощения

в длинноволновую область примерно на 20 нм на каждую двойную связь.

Спектры ПМР диенов не имеют принципиальных отличий от спектров простых алкенов. На рис. 40 приведен спектр ПМР *симм*-тетраметилбутадиена. В нем эквивалентные *транс*-CH₃-группы дают синглет (интенсивность 6 протонов) в области 1,74 м. д., *цис*-CH₃-группы (интенсивность 6 протонов) также дают синглет. Два эквивалентных =C—H-протона дают синглет.

6. КАУЧУКИ

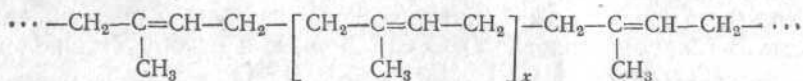
Каучуком называется высокомолекулярный эластичный продукт, получаемый из млечного сока бразильской гевеи.

Выделяющийся при подсочке (из надрезов на коре) млечный сок (латекс), содержащий каучук в виде золя, коагулирует при высушивании, окислении дымом или под действием кислот. При этом получают сырой каучук, содержащий примеси белковых веществ и кислородсодержащих смол, которые ухудшают качество получаемого каучука. Освобожденный от примесей каучук имеет состав (C₅H₈)_x.

Каучук легко растворим в бензоле, сероуглероде и хлороформе. В результате обработки серой или хлористой серой S₂Cl₂ каучук вулканизуется — превращается в эластичную массу, называемую *вулканизованным каучуком* или *резиной* (0,5—5% серы).

Вулканизация обусловлена образованием мостикоподобных связей (—S— или —S—S—) между отдельными линейными цепями каучука, что приводит к утрате им пластичности, но увеличению прочности, эластичности и т. д. При большом числе сернистых мостиков образуются твердые вулканизаты — эбонит (30—50% серы).

В настоящее время общепринята гипотеза, согласно которой натуральный каучук представляет собой ненасыщенный ациклический углеводород, построенный из периодически повторяющихся изопреновых групп C₅H₈, соединенных в очень длинную цепь:

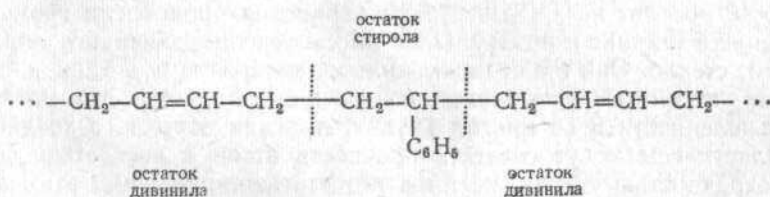


Длинная цепь углеродных атомов в результате свободного вращения вокруг связей —C—C— может принимать всевозможные конформации. При большой длине молекулы энергетически наиболее выгодна скрученная форма молекулы. При наложении внешней силы молекулы частично распрямляются, но при снятии напряжения снова стараются прийти в исходное состояние, этим объясняется эластичность полимерной цепи.

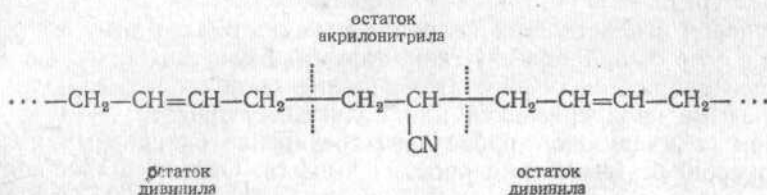
Молекулярный вес каучука составляет около 1 500 000, однако эта цифра характеризует лишь усредненный молекулярный вес, поскольку каучук представляет собой смесь однотипно построенных молекул с различной длиной цепи.

способ позволяет получать совместные полимеры — *сополимеры* — различных диенов и соединений, содержащих винильную группу. Например, исследования эмульсионной полимеризации привели к разработке (1930 г.) методов совместной полимеризации дивинила со стиролом, нитрилом акриловой кислоты и т. д.

При совместной полимеризации получается не смесь двух высокомолекулярных соединений, а вещество, полимерная молекула которого образована из молекул обоих мономеров. Примером может служить сополимер дивинила и стирола:



или дивинила с нитрилом акриловой кислоты:



Резины, получаемые из сополимеров дивинила с акрилонитрилом, отличаются большой стойкостью к действию бензина, керосина, нефтяных масел.

Хлоропреновые каучуки — продукты полимеризации хлоропрена — имеют ряд ценных качеств, например маслостойкость, дающих им преимущества перед натуральным каучуком при применении для некоторых видов технических изделий. Недостатком хлоропренового каучука является его несовместимость (невозможность получения однородных смесей) с дивинильными каучуками и с натуральным каучуком.

Бутилкаучуки — продукт совместной низкотемпературной полимеризации изобутилена и небольших количеств диенов (изопрена, дивинила) — обладают в вулканизованном виде рядом очень ценных свойств: они мало проницаемы для газов, не изменяются под действием кислорода воздуха (не «стареют»), не разрушаются озоном и ультрафиолетовыми лучами и т. д. Однако сложность технологии получения бутилкаучука препятствует пока увеличению его производства.

У синтетических каучуков несколько ниже эластичность, чем у натурального каучука. В то же время синтетические каучуки обладают специфическими свойствами, далеко превосходящими свойства натурального каучука: масло- и бензостойкостью, теплостойкостью, газонепроницаемостью, светостойкостью, химической стойкостью и др.

7. ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ

Пластическими массами (пластмассами) называются материалы на основе природных или синтетических высокомолекулярных соединений, способные под воздействием высокой температуры и давления переходить в пластическое состояние, а также принимать и сохранять любую заданную форму.

Несмотря на то что широкое производство пластмасс началось всего 40—50 лет назад, в настоящее время они приобрели громадное значение в технике и в быту. Пластмассы успешно заменяют металлы, дерево, стекло. Они стали незаменимыми материалами в машиностроении, в электро- и радиотехнике, в авиа- и судостроении, в химической промышленности и во многих других отраслях народного хозяйства.

Пластмассы могут сочетать прочность стали с легкостью дерева и прозрачностью стекла, не имея недостатков, присущих этим материалам. Пластмассы легко поддаются механической обработке, не гниют, стойки к действию сильных кислот, щелочей и других агрессивных сред.

Основой в пластмассах является высокомолекулярное вещество, природное (пески, асфальты) или синтетическое. В настоящее время наибольшее значение имеют синтетические полимеры, получаемые полимеризацией или поликонденсацией.

При *полимеризации* происходит соединение одинаковых молекул (мономеров) без выделения простых веществ. Образующийся полимер имеет молекулярный вес, равный сумме молекулярных весов реагирующих молекул. Если в образовании полимера участвует два или несколько мономеров, то такая полимеризация называется совместной полимеризацией или *сополимеризацией*.

При *поликонденсации* соединение мономеров и образование полимера происходит в результате взаимодействия функциональных групп и сопровождается выделением таких простых веществ, как H_2O , HCl , NH_3 и т. д., следовательно, молекулярный вес полимера не равен сумме молекулярных весов мономеров.

Высокомолекулярные соединения представляют собой вязкие жидкости или твердые вещества, обычно размягчающиеся при нагревании. Обычно их классифицируют и различают по химической природе полимера, например поливинилхлоридные, феноло-формальдегидные, меламино-формальдегидные и т. д.

Некоторые пластмассы, например полиэтилен, полиамиды, почти полностью состоят из полимера, в других же содержание высокомолекулярных соединений не превышает 20—60%, а остальное составляют *наполнители* (древесная мука, стеклянное волокно, асбест и др.). Назначение наполнителей — изменение свойств пластмасс в желаемом направлении: придание им механической прочности, твердости, огнестойкости и других свойств. Введение наполнителей широко используется при изготовлении пластмасс из феноло-формальдегидных, мочевино-формальдегидных, эпоксидных и некоторых других полимеров, а также и в производстве резины (например, сажа).

В пластмассы добавляют так называемые пластификаторы — вещества, придающие полимеру пластичность. Увеличивая количество пластификатора, можно получать гибкие, довольно эластичные материалы, напоминающие резину.

Часто в пластмассы вводят так называемые стабилизаторы — вещества, предохраняющие высокомолекулярное соединение от разложения в процессе переработки и от действия тепла и света в процессе эксплуатации, а также красители, придающие изделиям желаемую окраску.

Рассмотрим несколько важнейших полимерных материалов.

Поливинилхлорид получают полимеризацией хлористого винила $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ под действием света или при нагревании.

Благодаря дешевизне, доступности, устойчивости к агрессивным средам пластмассы из поливинилхлорида широко используются в технике и быту.

Пластифицированный поливинилхлорид широко применяется для изоляции кабелей и проводов связи, для производства искусственной кожи, линолеума, пленочных материалов и т. д. Путем переработки поливинилхлорида без применения пластификаторов получают твердую пластическую массу — *винипласт*. Он легко сваривается и поддается механической обработке. Винипласт применяется для изготовления вентиляционных и канализационных труб, трубопроводов, насосов.

Полиметилметакрилат $\left(-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}}- \right)_n$ получают полимери-

зацией метилметакрилата. Он обладает очень важным свойством — прозрачностью. Изделия из этого полимера (органическое стекло) легко формуются при 100°C и склеиваются. Во многих случаях он с успехом заменяет обычно силикатное стекло. Единственным недостатком его является сравнительная мягкость.

Фторсодержащие полимеры. Фторсодержащие полимеры обладают непревзойденной стойкостью к химическим и температурным воздействиям.

Пластические массы на основе политетрафторэтилена получили название *фторопласта-4* (в США — тефлон). Они отличаются высокой термостойкостью (от -183°C до $+300^\circ\text{C}$). На фторопласт-4 не действуют горячая дымящая азотная кислота, концентрированная серная кислота, расплавленный едкий натр. Лишь расплавленный металлический натрий постепенно разрушает его.

Фторопласт-4 незаменим при изготовлении ответственных деталей приборов и аппаратуры, работающих в жестких условиях, в том числе электроизоляционных материалов, арматуры, применяемой в химическом машиностроении, специальных пленок и др.

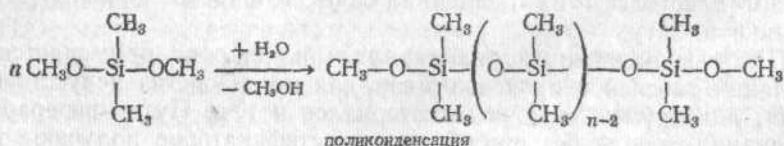
Недостатком фторопласта-4 является сложность его переработки в изделия, для чего требуются специальные приемы, поскольку материал нерастворим ни в одном из растворителей, не имеет опре-

деленной температуры плавления и даже в размягченном состоянии обладает низкой текучестью.

Политрифторхлорэтилен, или *фторопласт-3*, несколько уступает фторопласту-4 по устойчивости к термическим и химическим воздействиям, но легче перерабатывается в изделия.

Сополимер трифторхлорэтилена и винилиденфторида $\text{CH}_2=\text{CF}_2$, содержащий более 50% фтора по весу, обладает хорошими эластическими свойствами и относится к группе так называемых *фторкаучуков*. Применяется в тех случаях, когда изделия из каучука должны выдерживать высокие температуры или действие химически агрессивных веществ.

Кремнийсодержащие полимеры. В последние годы большое значение приобрели и кремнийсодержащие полимерные вещества:



Введение кремния в молекулу полимера значительно повышает его термостойкость. Полиалкилсилоксаны нашли широкое применение в производстве термостойких смазок и резин.