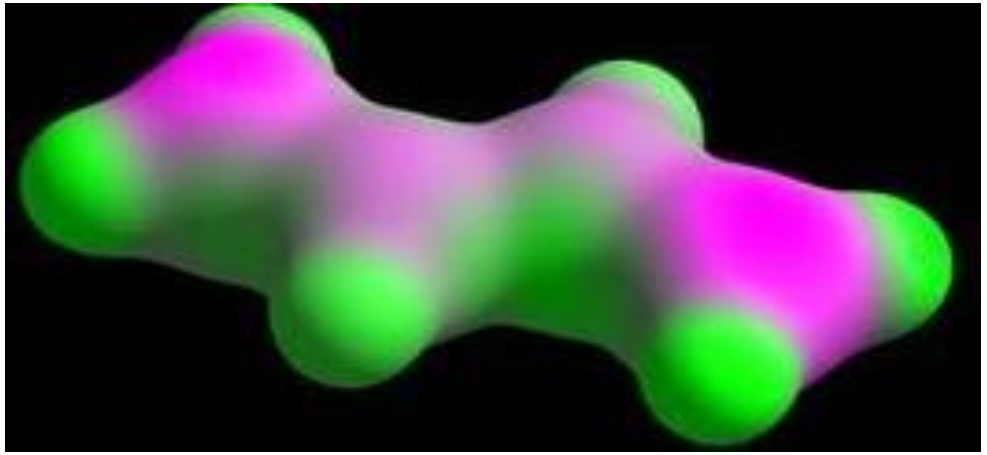
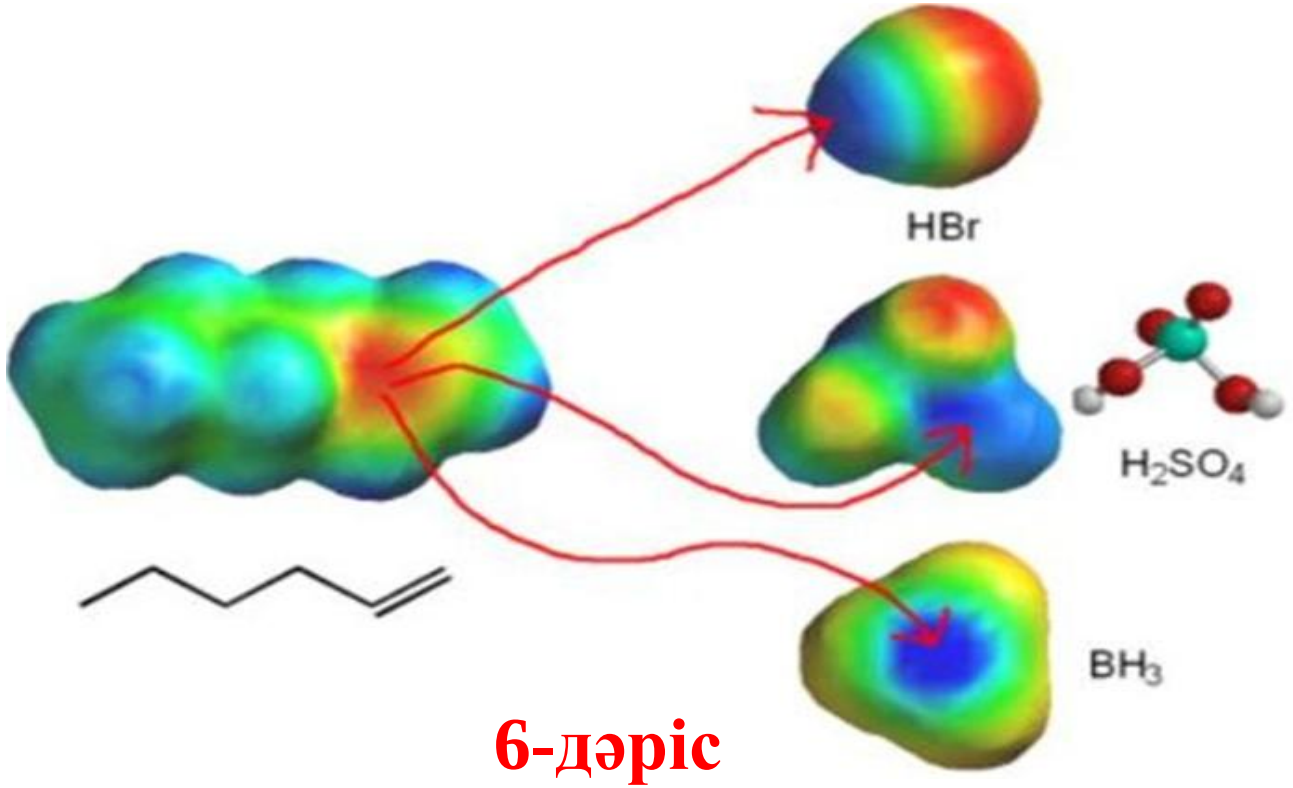
# АЛКАДИЕНДЕР






*Дәріскер: х.ғ.к., доцент  Бажықова К.Б.*

**6-дәріс**

# *Диенді көмірсутектер* немесе *алкадиендер*

$C_nH_{2n-2}$

## Екі қос байланыстың (2π) молекулада орналасу ретіне қарай

*Қатарланған* (кумулирленген) алкадиендер

2π байланыс бір С атомының маңында қатарынан орналасқан

***аллен* және гомологтары (-1,2):**

$H_2C = C = CH_2$ пропандиен (аллен)

Қосарланған (сопряженные) алкадиендер

2π байланыс бір-бірінен бір және екі байланыс арқылы бөлінсе, яғни алма-кезек орналасқан

**дивинил және гомологтары (-1,3):**

$H_2C = CH - CH = CH_2$ бутадиен-1,3 (дивинил)

Дараланған (изолированные) алкадиендер

2π байланыс бір-бірінен екі немесе одан да көп жай байланыстар (σ) арқылы бөлектеніп орналасқан

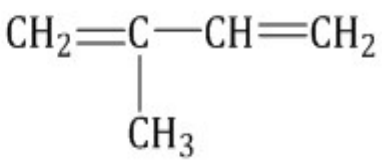
**диаллил**

$H_2C = CH - CH_2 - CH = CH_2$ пентадиен-1,4

| Қосылыс | Номенклатура | |
|---|---|---|
| | халықаралық | Рационалдық |
| $H_2C=C=CH_2$ | пропандиен-1,2 | аллен |
| $H_3C - CH=C=CH_2$ | бутадиен-1,2 | метилаллен |
| $H_2C=CH - CH= CH_2$ | бутадиен-1,3 | дивинил |
| $H_2C=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH=CH_2$ | 2-метилбутадиен-1,3 | изопрен |
| $CH_3-HC=CH-CH=CH_2$ | пентадиен-1,3 | пиперилен |
| $H_2C=CH- CH_2 - CH_2 - CH=CH_2$ | гексадиен-1,5 | диаллил |

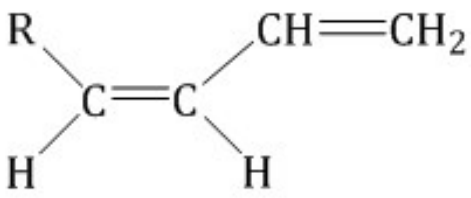
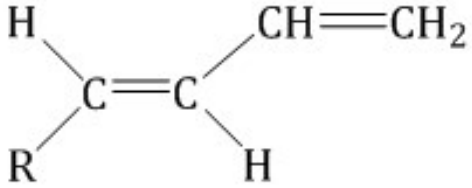
# Изомерия

## 1 Құрылымдық

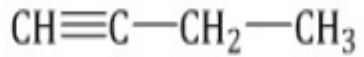
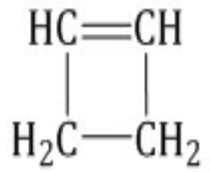
| Пентадиен-1,3 | 2-Метилбутадиен-1,3 |
|---|---|
|  |  |

| Гексадиен-1,3 | Гексадиен-2,4 |
|---|---|
|  |  |

## 2 Кеңістіктік

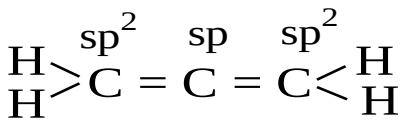
| *цис*-Алкадиен | *транс*-Алкадиен |
|---|---|
|  |  |

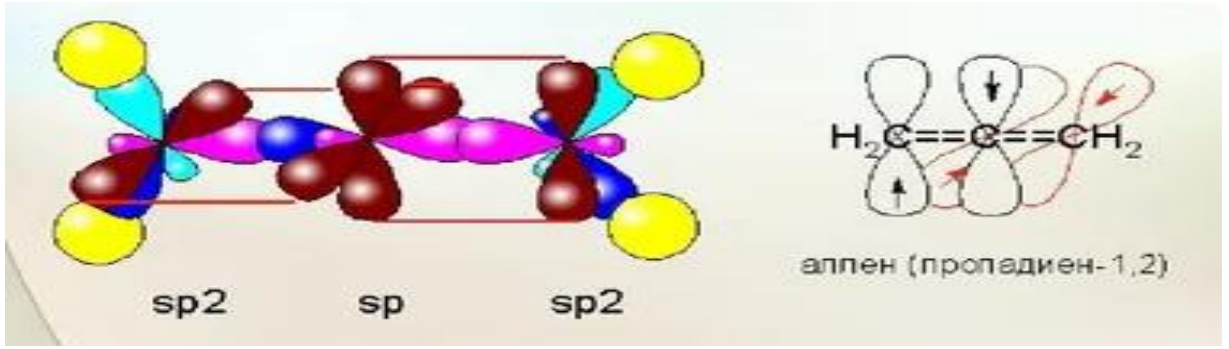
## 3 Классаралық

| Бутадиен-1,3 | Бутин-1 | Циклобутен |
|---|---|---|
|  |  |  |

**Кеңістіктік құрылысы**

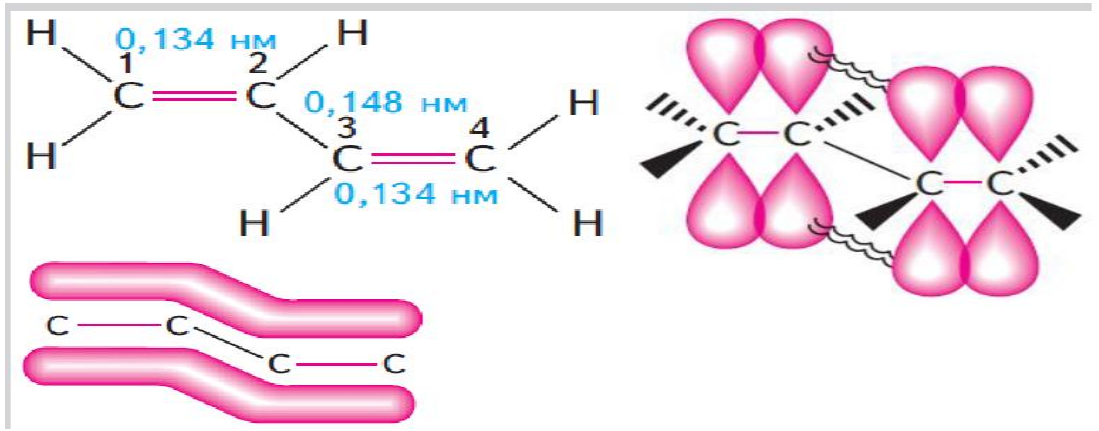
4С атомдары бір жазықтықта емес өзара перпендикуляр 2 жазықтықта орналасады. Аллен молекуласындағы С атомдарының үшеуі де бір түзудің бойында орналасқан:




## ҚОСАРЛАНҒАН БАЙЛАНЫСТАРДЫҢ ТАБИҒАТЫ

**Бутадиен-1,3** $H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$



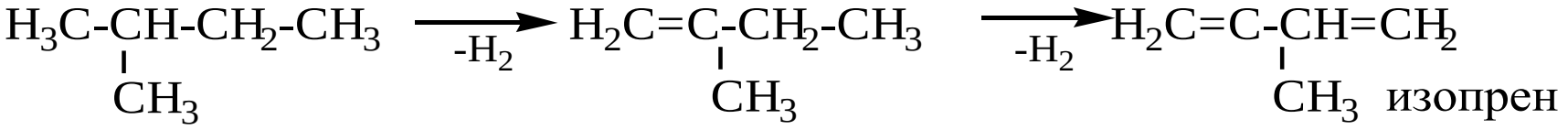

$H_2C$ ------ $CH$ ------ $CH$ ------ $CH_2$

## АЛЫНУ ЖОЛДАРЫ.

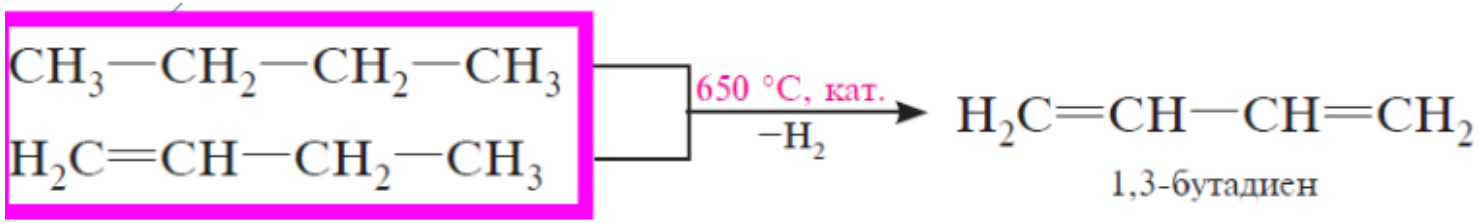
Алкендердің алыну жолына ұқсас, реакцияны 2 рет жүргізу керек, немесе бастапқы зат ретінде құрамында қос байланысы бар қосылыс қолданылады. Маңызды алкадиендер- **дивинил** және **изопрен.**

**1.** Өндірісте бутанның бутиленді немесе изопентанның амиленді қоспаларын хром оксиді (Cr2O3) катализаторы қатысында дегидрогенизациялау :

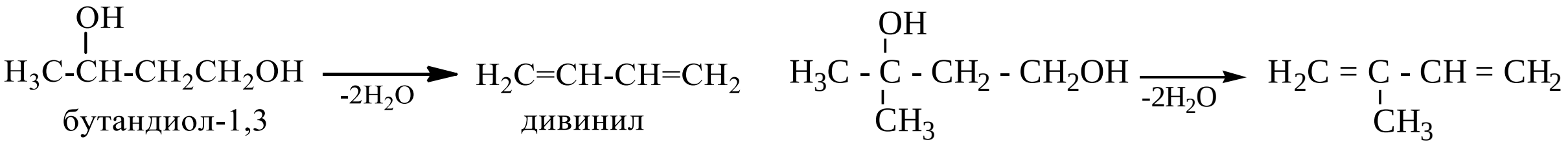


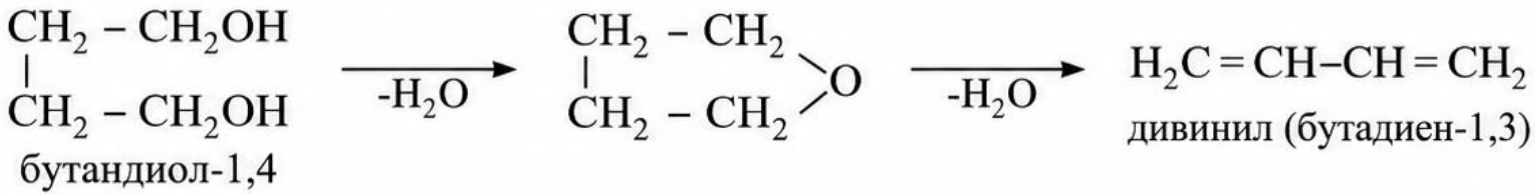




**Мұнайдың бутан-бутенді фракциясы**




**2.** Өндірісте екі атомды спирттерді (гликольдер) дегидратациялау :

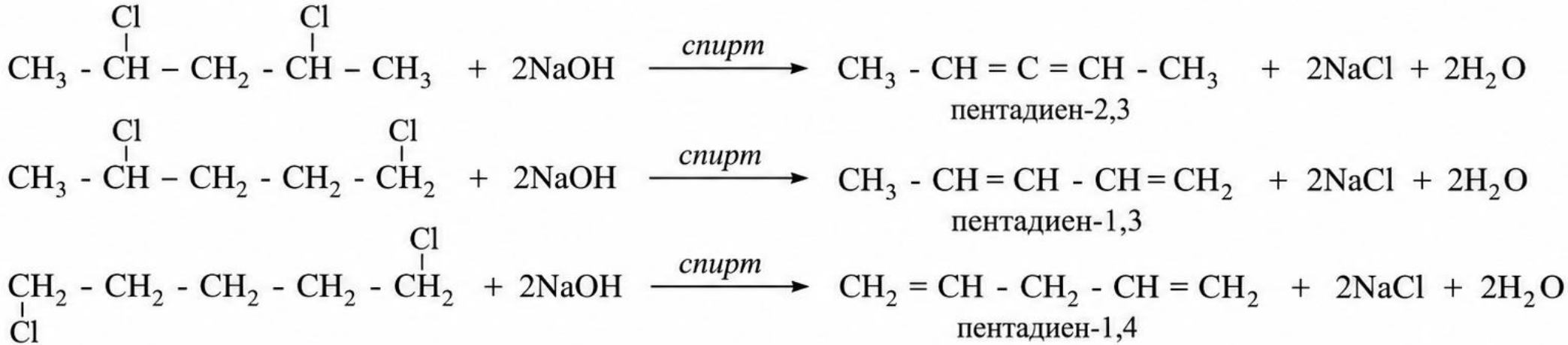




бутандиол-1,4

дивинил (бутадиен-1,3)

**3. Дигалоген туындыларды дегидрогалогендеу.**

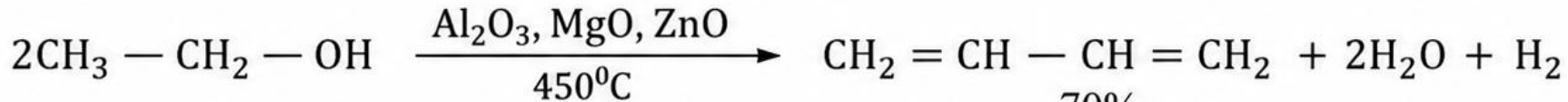


пентадиен-2,3

пентадиен-1,3

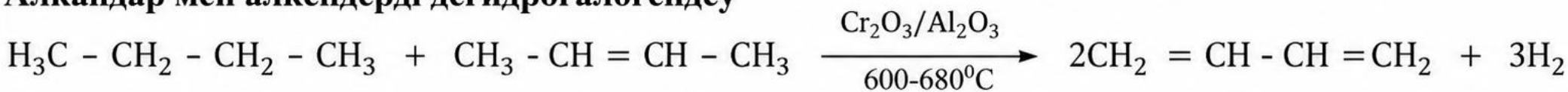
пентадиен-1,4

**4. Өнеркәсіптік көлемде дивинилді өндірудің** 1927 ж. С.В. Лебедев ұсынған әдісінің маңызы зор. Әдіс этил спиртінің $Al_2O_3 + ZnO$ катализаторының қатысуында термиялық өзгеруіне негізделген.



70%.

**5. Алкандар мен алкендерді дегидрогалогендеу**



## ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

***Алкендерге ұқсас***

- Қосарланған молекула қосарланбаған молекулаға қарағанда тұрақтырақ.

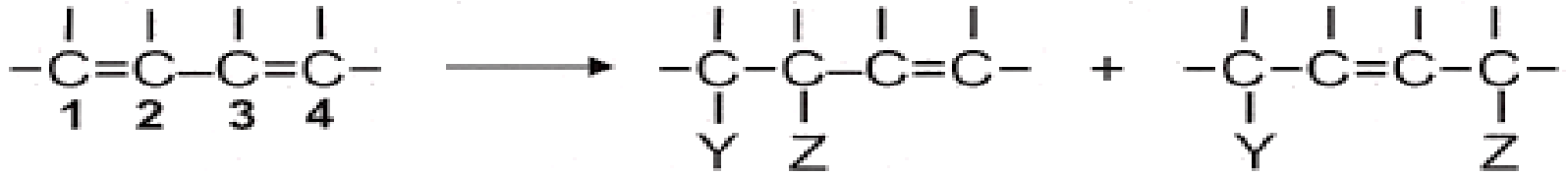
Қосылу реакция алкендердегідей, бірақ реакцияға реагенттің 2 молекуласы қатысады.

-Қосарланған системаларда 2 қанықпаған орталық тұтас  болады.

-*Қосарланған системалардағы қосылу реакциялары* :

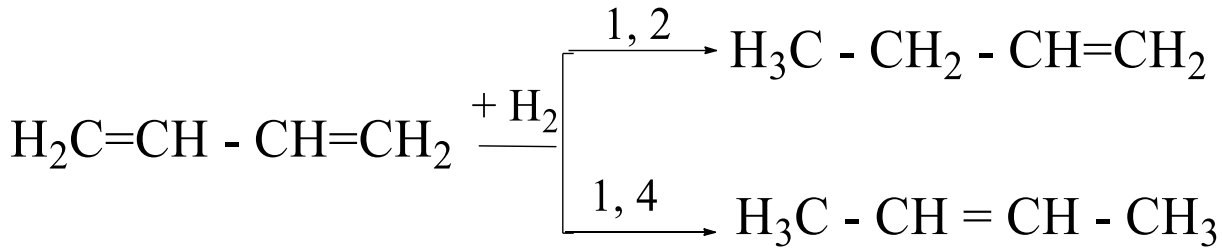
1,4-орынды жүйеде 2 және 3 атомдардың арасында жаңа қос байланыс немесе екі байланыстың біреуінің орнында түзіледі, екіншісі өзгеріссіз қалады.

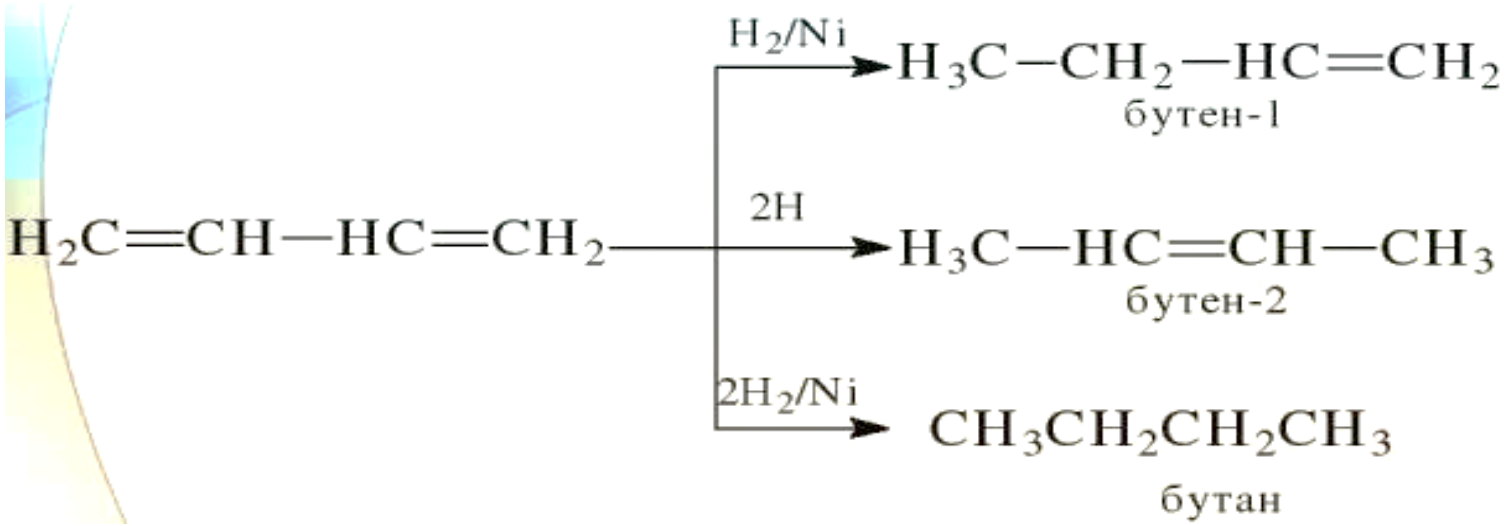
Бірінші түрі 1,4- қосылу, ал екіншісі 1,2- қосылу.




**1,2- қосылу** **1,4- қосылу**

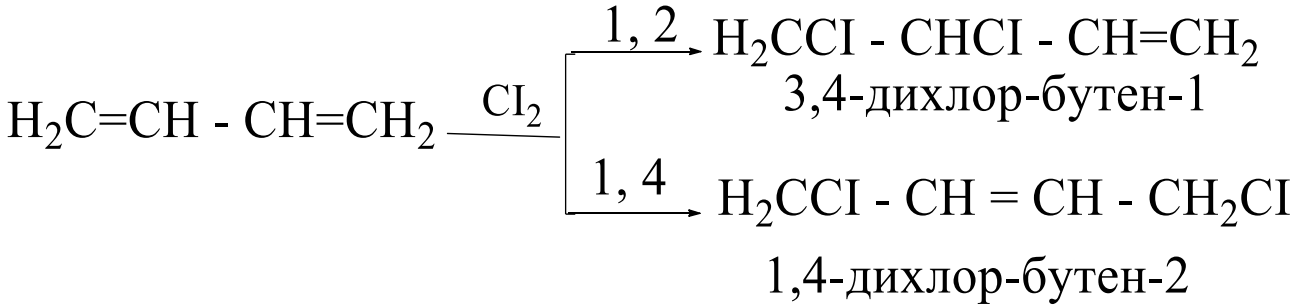
**1. Гидрлеу.** 1,3-бутадиен катализатордың қатысында сутекті 1,2- және 1,4- жағдайларға қосылып алкендер түзеді:



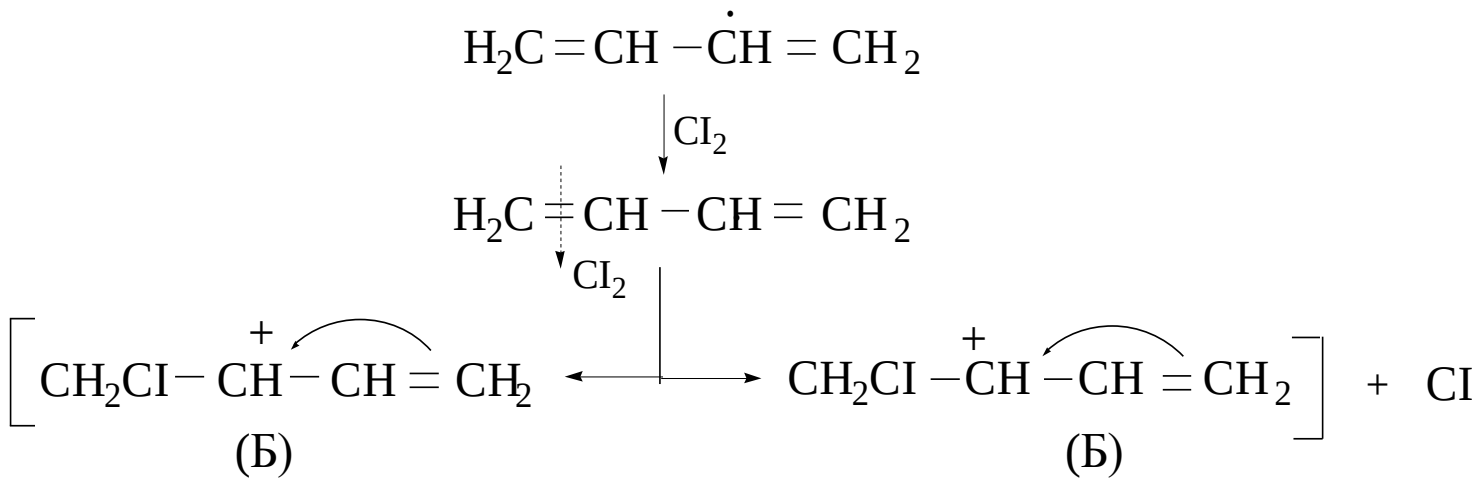
**2. Галогендеу. Галоген** 1,2- және 1,4- жағдайларда қосылады, 1,4-өнімнің мөлшері диенді қосылыстардың құрылысына, галогеннің табиғатына және реакция жағдайына тәуелді.

Температура жоғарылағанда және хлордан иодқа қарай ауысқанда 1,4-өнімнің мөлшері артады:



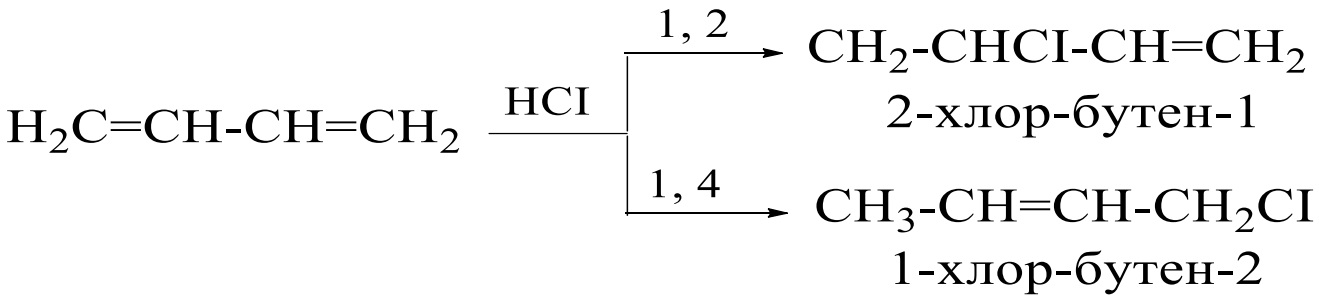

*Галогендеу иондық, әрі радикалдық механизммен жүреді.*

Иондық механизмде бастапқы пайда болған π-комплекс (А) тез арада 2-і және 4-і С атомдарында оң зарядтары бар қосарланған карбкатионға (Б) немесе (В) айналады. Екі карбкатион Cl анионын қосып алып 1,2- және 1,4- өнімдерді береді:

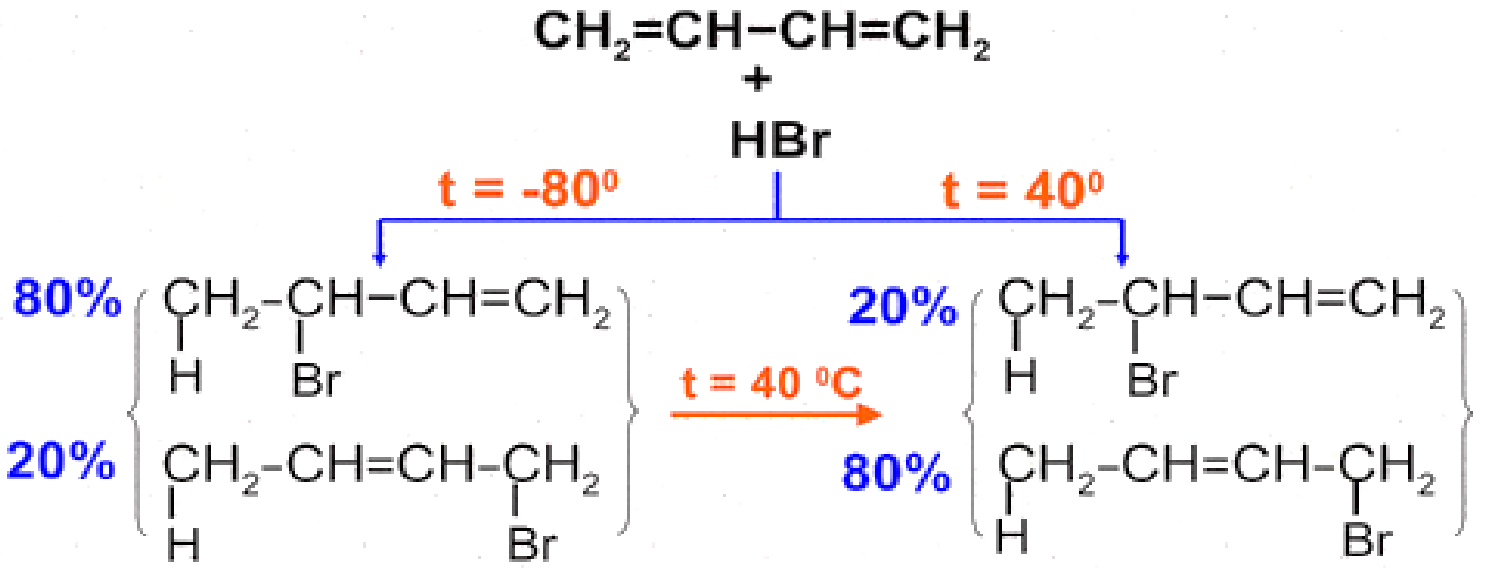


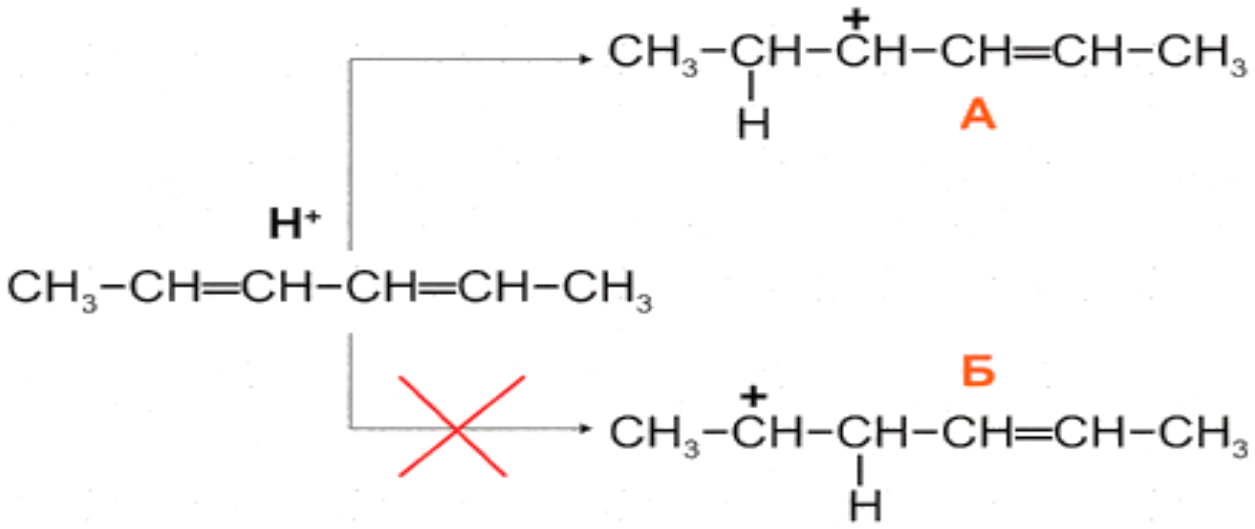
**3. Гидрогалогендеу.**

Қосарланған системаға галогенсутектердің қосылуы жоғарыдағы заңдылықтар бойынша жүреді:



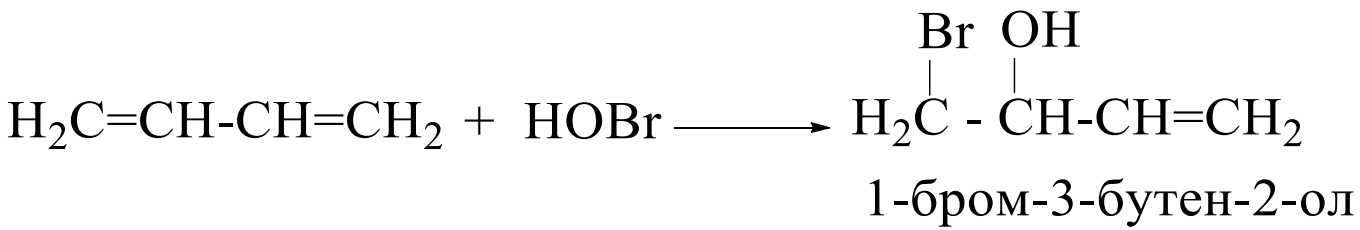

1,2-қосылу өнімі жылдам түзіледі.
Бірақ тұрақсыз.
Көп жағдайда 1,4-жағдайдағы өнім
Түзіледі.



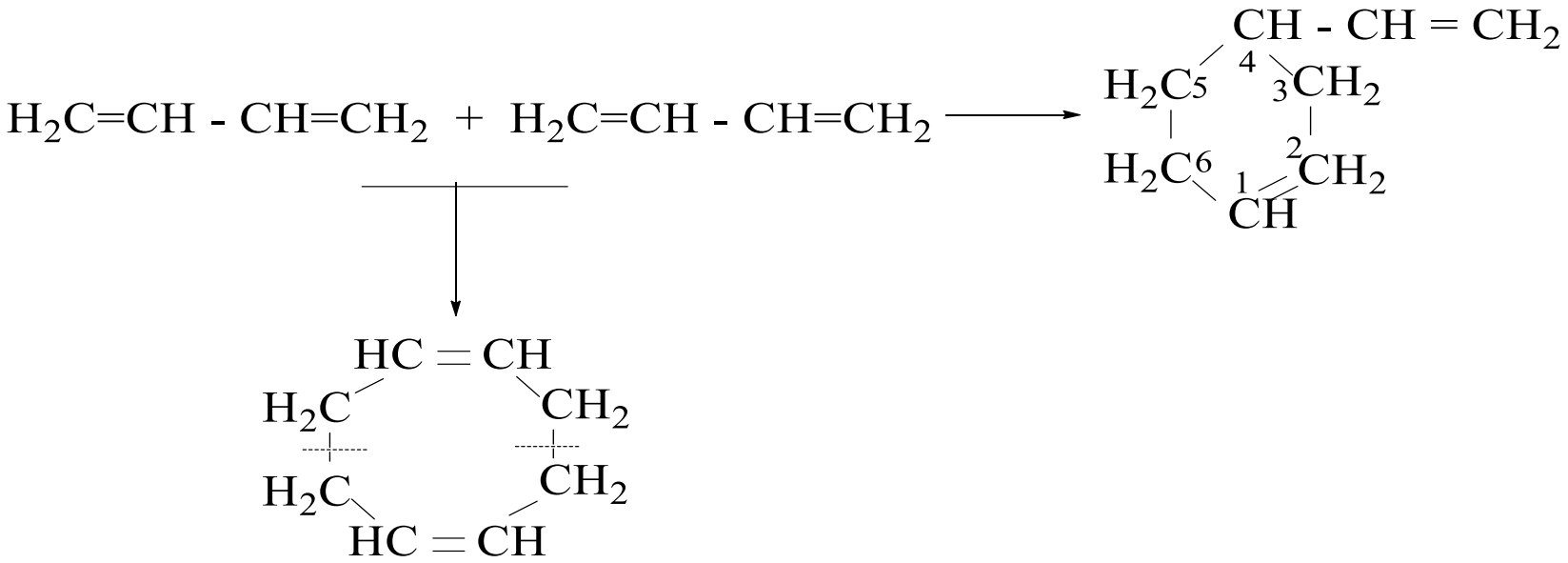


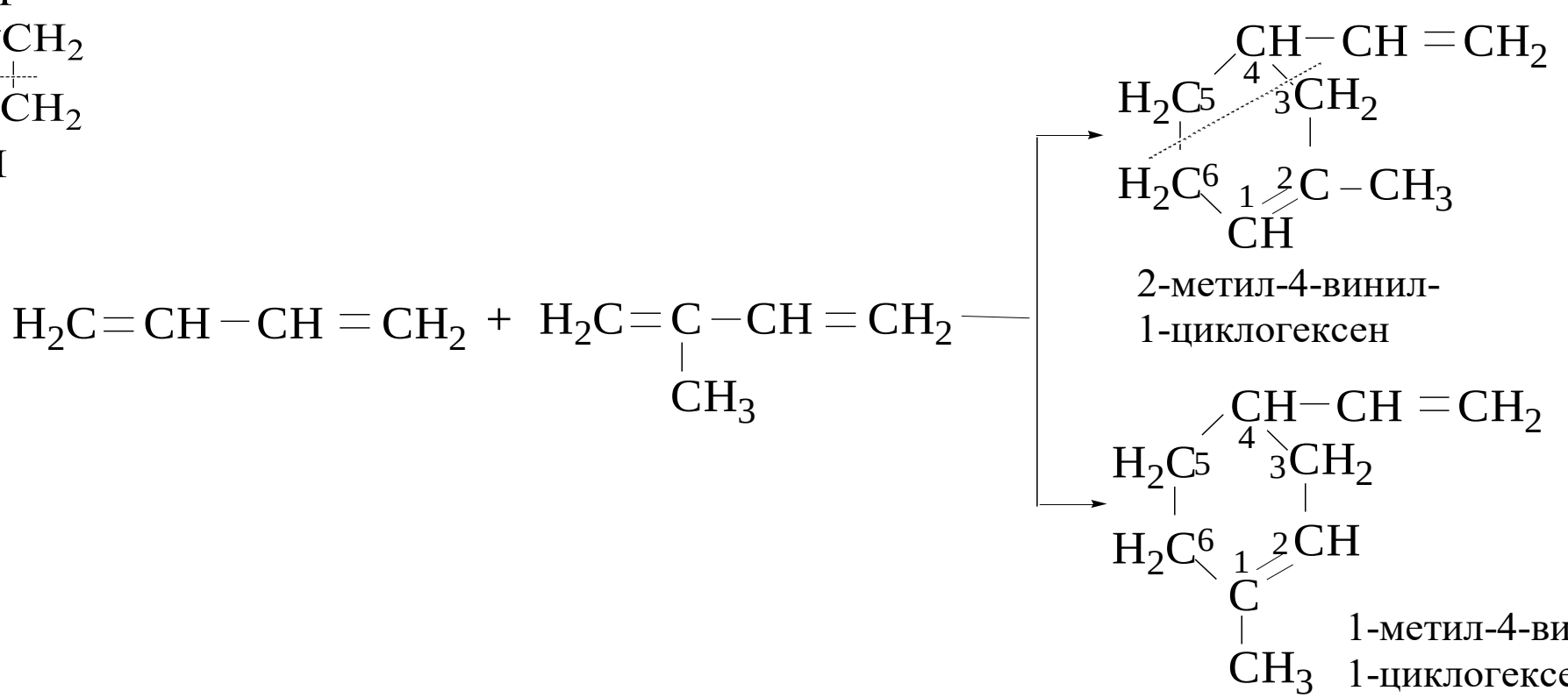

**4. Гипогалогендеу.** Гипогалогенді қышқылдар мен олардың эфирлері 1,2-жағдайға қосылады.

Реакцияда жүйе тепе-теңдік жағдайынан алыс болады (C-O байланысы C-HaI салыстырғанда берік), ал 1,2-өнім түзілуі кезінде активтелу энергиясы 1,4-өнімдегіден кем болады.



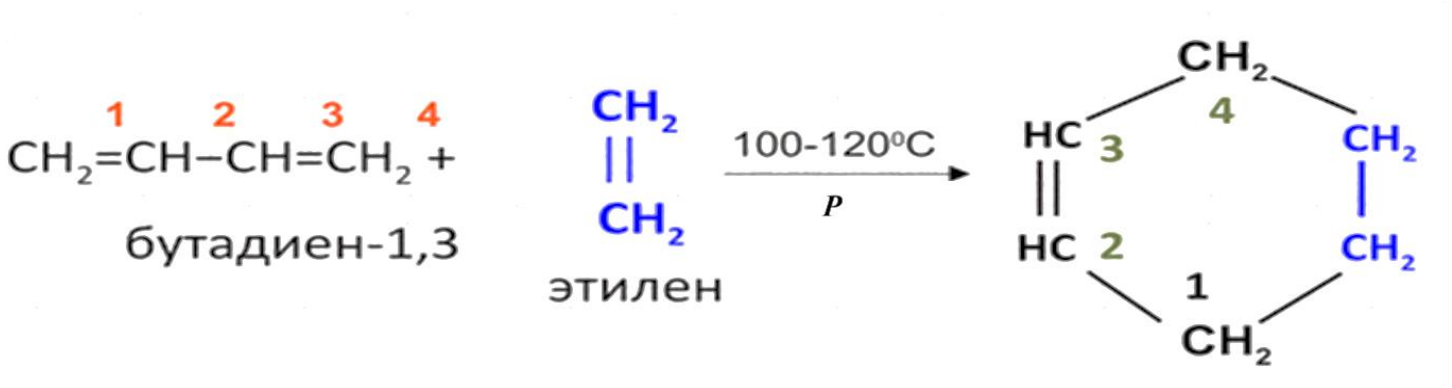
**5. Димеризация.** Диенді көмірсутектердің молекулары қыздырған кезде бір-бірімен бірі 1,2-, ал екіншісі 1,4-жағдайға қосылуға қабілетті, димеризацияланады. Бір мезгілде аз мөлшерде екі молекуланың да 1,4-жағдайға қосылу өнімі түзіледі:

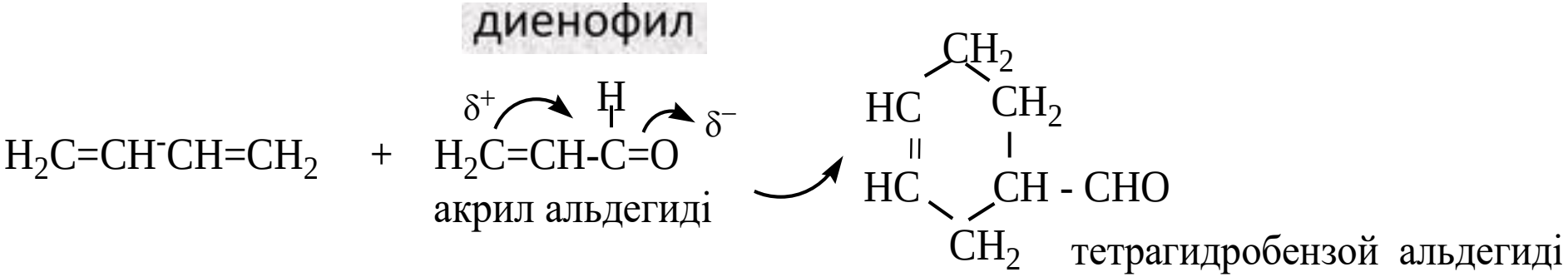




**7. Диендік синтез.**

Алкадиендер қос немесе үш байланыстарға қосылып, тұйық тізбекті өнімдер түзеді. Әсіресе, құрамында активті қос байланысы бар қосылыстармен реакция жеңіл жүреді (Дильс-Альдер реакциясы немесе диендік синтез)

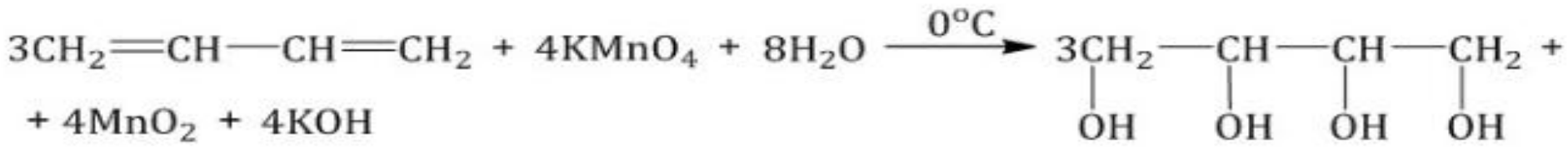


**8. Тотығу.**

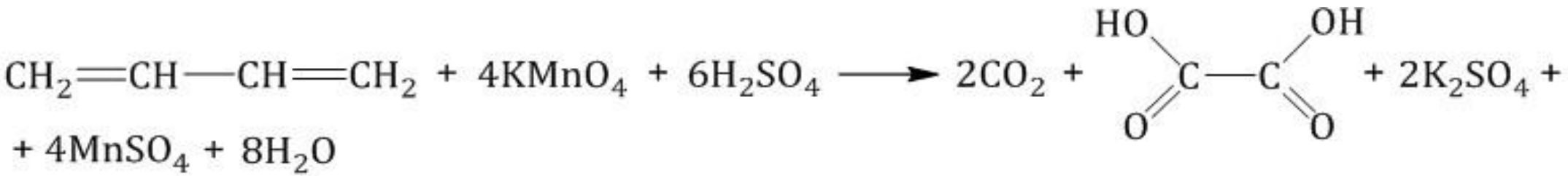
Жұмсақ тотығу төменгі температурада калий перманганаты қатысында. Перманганат ерітіндісін түссізденеді.

Алкадиен молекуласында тек **π-байланыс** үзіліп =байланыстағы С атомы тотығады. Төрт атомды спирт түзіледі.

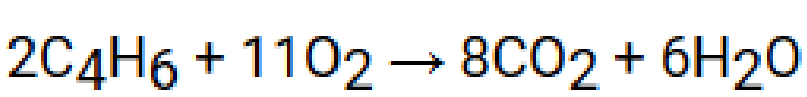


Қатаң жағдайда перманганат немесе хром (VI) қосылыстары ерітіндісімен тотығып **C=C** және қос байланыс қасындағы **C-H** байланысы толық үзіледі.

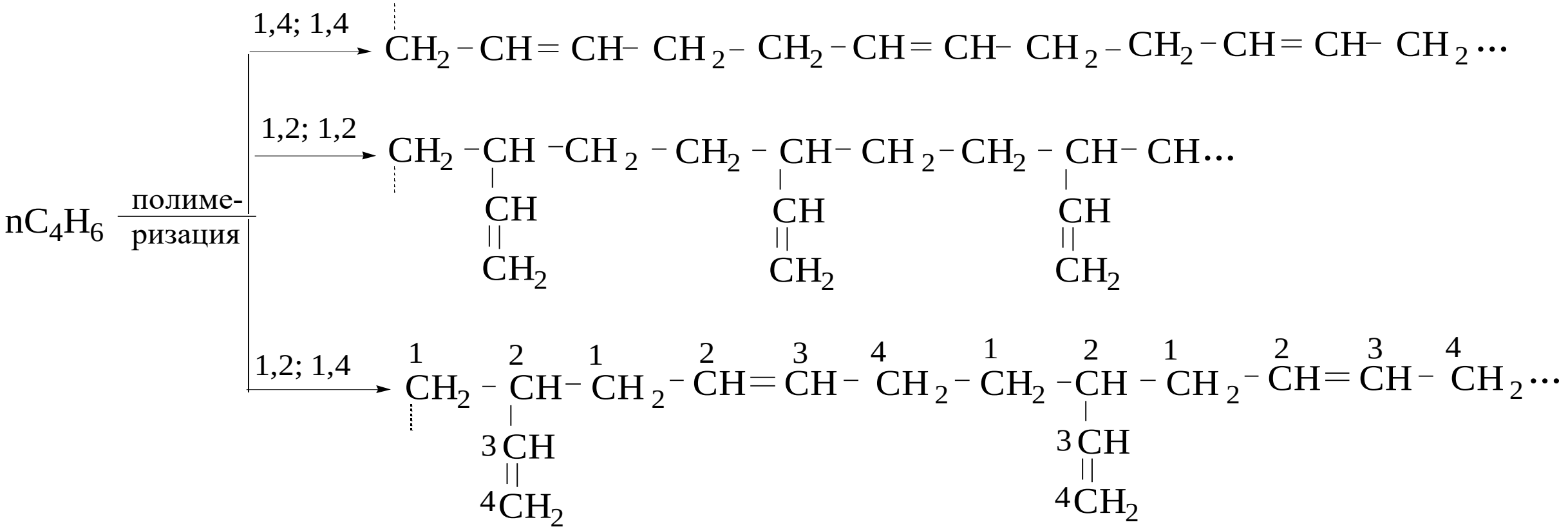
.



**$C_nH_{2n-2}$ + (3n-1)/2$O_2$ → n$CO_2$ + (n-1)$H_2O$ + Q**

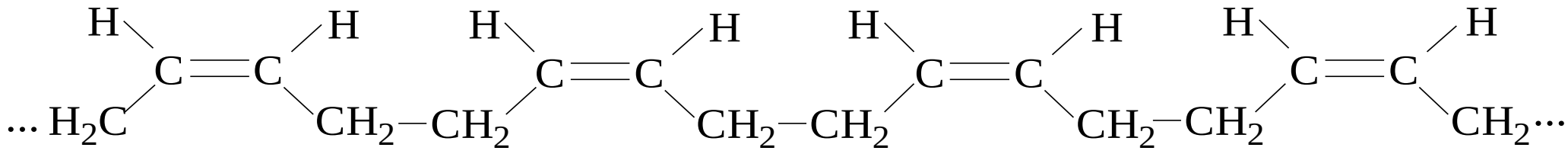


Полимеризация кезінде  жеке молекулалар бір-бірімен 1,2- жағдайға немесе 1,4- жағдайға қосылуы мүмкін:

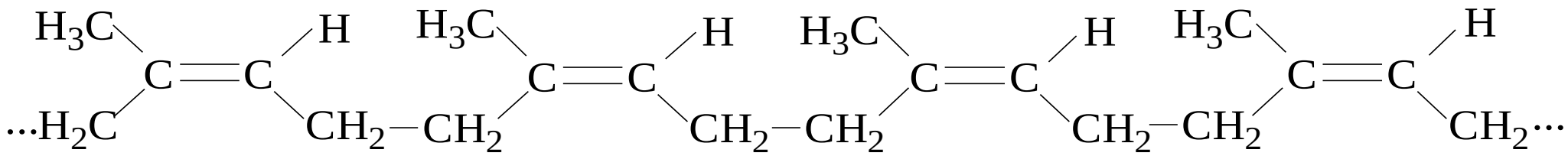


Аса құнды өнімдер әр бөлігі цис- конфигурацияда болатын 1,4-жағдайға стереоретті полимерленгенде алынады.

Мұндай реакция алюминий немесе литийорганикалық металдарының негізінде дайындалған катализаторларда жүргізіледі (К. Циглер, Дж. Натта, А.А. Коротков):



*цис*-полибутадиен



*цис*-полиизопрен

***Каучук*** - резеңке алатын шикізат

Каучук

Табиғи

көк сағыз, тау сағыз, гевея атты өсімдіктердің шырынынан алады

Жасанды

эмульсиялы полимеризациялау әдісімен алынады. Жасанды каучук-молекулалық массасы өте үлкен сызықты полимер.

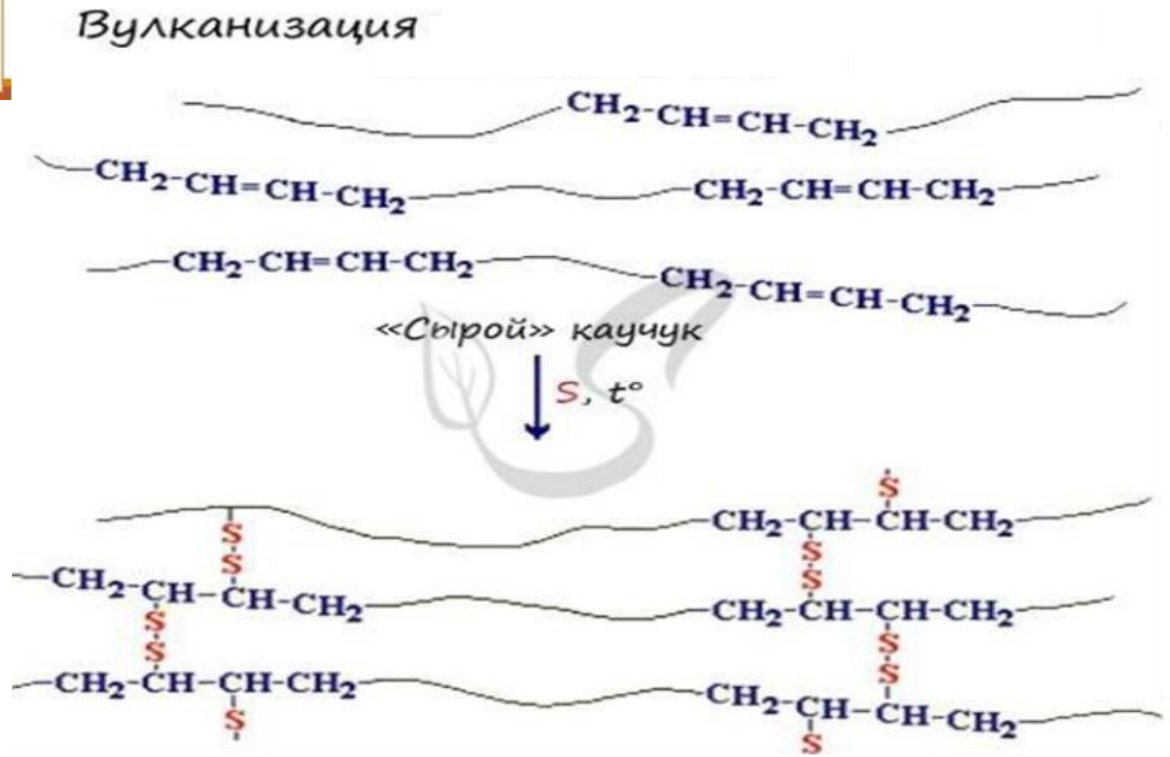
**табиғи**

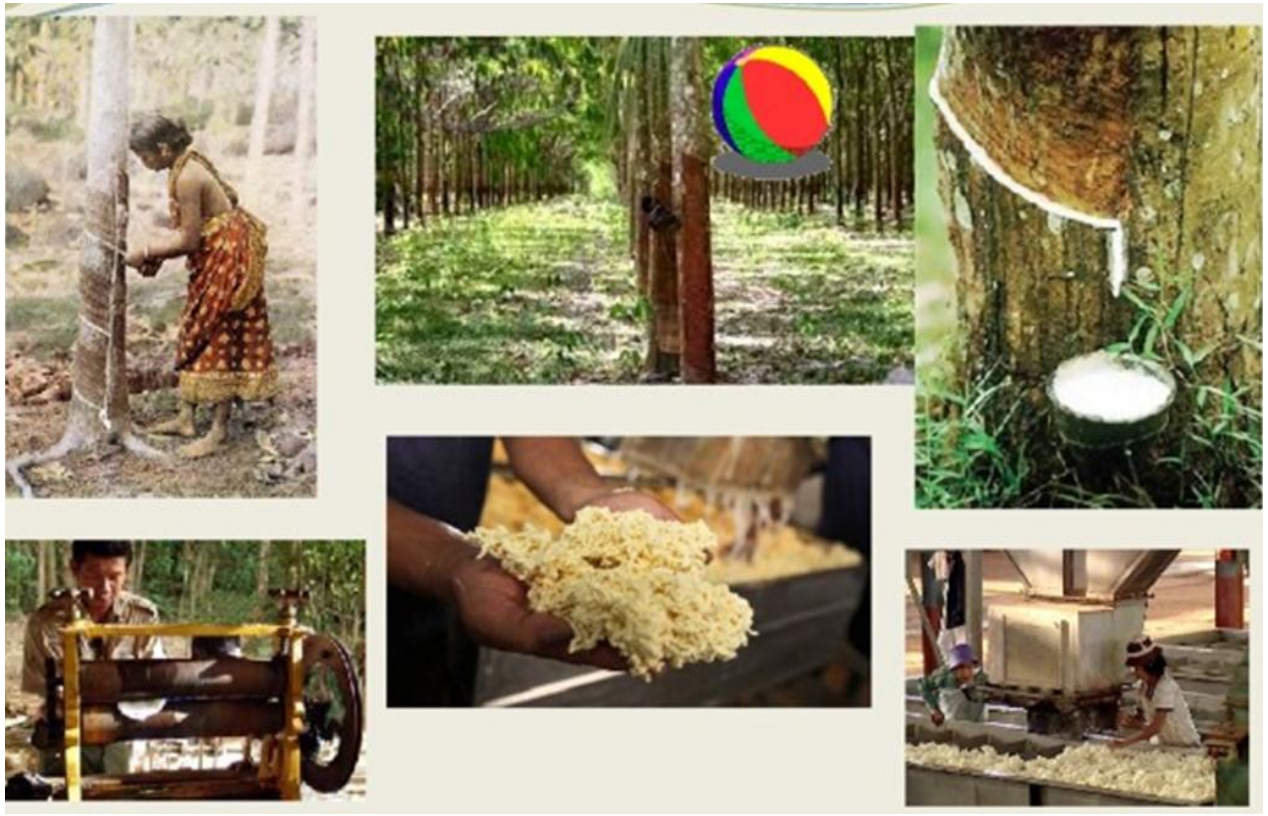
$$(-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2-)_n$$

цис-полиизопрен.

**синтетикалық**

$$(-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n$$





**Қызықты мәлімет**

Каучук атауы үндіс тіліндегі *«каучу»* – «ағаштың жылауы» деген сөзден шыққан.
Чарльз Гудьир 1839 жылы вулканизацияны ашқан.
Бір гевея ағашы жылына 3–5 кг каучук береді.
Әлемдегі табиғи каучуктың 90%-ға жуығы Оңтүстік-Шығыс Азиядан (Таиланд, Индонезия, Малайзия) алынады.






Көк-сағыз жинау, 1943ж.




Көк сағыз алқабы

**https://youtu.be/Si648Ij76vk**

https://youtu.be/mUtvZ_MXllY