

VII тарау АЛКАДИЕНДЕР (ДИЕН КӨМІРСУТЕКТЕРІ)

1. Анықтамасы, гомологтық қатары, классификациясы

Құрылымында екі қос байланысы бар көмірсутектер алкадиендер немесе диен көмірсутектері деп аталады.

Диендердің гомологтық қатарының жалпы формуласы C_nH_{2n-2} , мұндағы $n=3,4,5,\dots$, т.с.с. бүтін сандар қатары.

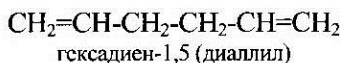
Қос байланыстардың орналасуы бойынша диендер былайша бөлінеді:

1) Қос байланыстар көрші орналасқан диендер – **аллендік** немесе **кумуляденген** қос байланысты диендер деп аталады. Бұл қосылыстар тұрақсыз және жылдам алкиндерге қайта топтасады. Олардың қарапайым өкілі $CH_2=C=CH_2$ аллен.

2) Қос байланыстар бір жай байланыспен бөлінген, яғни 1,3-орындарда қос байланыстары бар диендер **қосарланған** қос байланысты диендер деп аталады. Практикалық тұрғыдан ең маңыздылары осылар. Әдетте, диен көмірсутектері туралы сөз болғанда осыларды айтады. Мысалы:



3) Қос байланыстар екі немесе одан да көп жай байланыстар арқылы бөлінген диендер **оқшауланған** қос байланысты диендер деп аталады. Бұлардың химиялық қасиеттері алкендерден айырмашылығы жоқ, тек реакцияға бір немесе екі қос байланыс түсуі мүмкін, яғни қос байланыстар бір-бірінен тәуелсіз реакцияға түседі. Қарапайым өкілі:



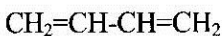
Практикалық маңызы және химиялық қасиеттерінің ерекшелігіне байланысты 1,3-диендерді (қосарланған) қарастырамыз.

2. Изомериясы және номенклатурасы

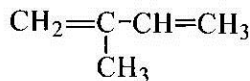
Диен көмірсутектерінің изомериясы екі факторға байланысты:

- 1) Көміртек қаңқасының құрылымы;
- 2) Қос байланыстың орны.

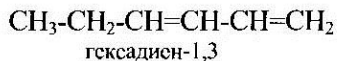
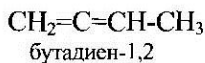
ИЮПАК номенклатурасы бойынша екі немесе одан да көп қос байланыстың болуы -диен, -триен, т.с.с. жұрнақтармен белгіленеді. Барлық қос байланыстардың орындары ең аз нөмірге ис болатындай етіп нөмірлейді. Сонымен қатар, кең таралған диендердің тривиалды аттары да бар. Мысалы (жақшаның ішінде тривиалды аттары):



бутадиен-1,3 (дивинил)



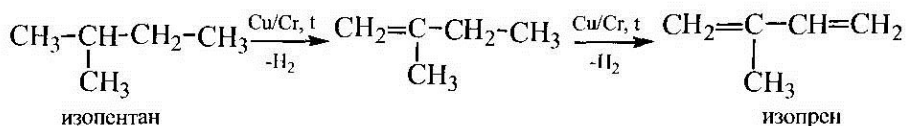
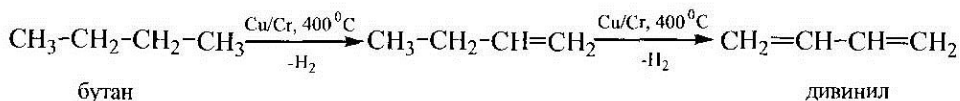
2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)



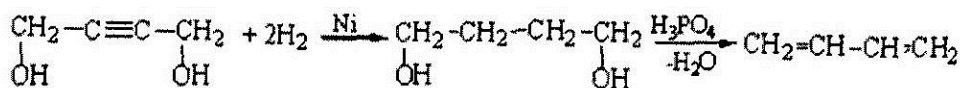
3. Алу жолдары

Диен көмірсутектерін алу жолдары, негізінен, алкендерді алуға ұқсас. Айырмашылығы тиісті реакцияларды сатылы түрде – екі рет жүргізу немесе бір қос байланысы бар қосылыстарды пайдалану керек.

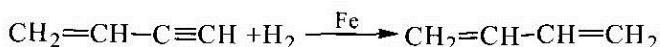
1) Сәйкес алкандарды мыс-хром катализаторлары үстінде сатылы дегидрлеу:



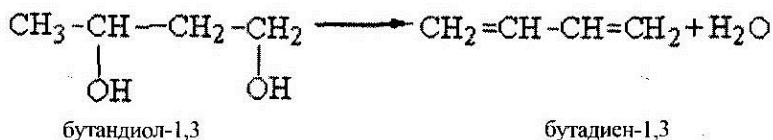
2) Бутин-2-диола-1,4-ті гидрлеу және сусыздандыру:



3) Винилацетиленді Fe катализаторы үстінде гидрлеу:

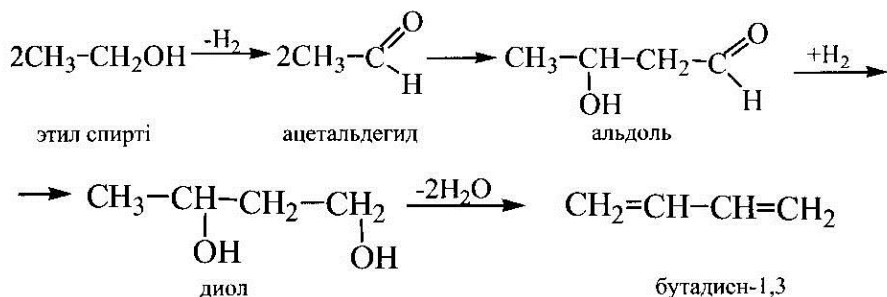


4) Гликольдерді сусыздандыру:

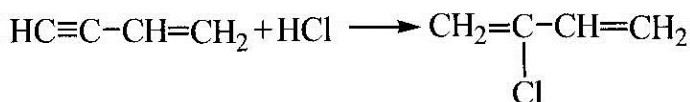


Осылайша изопренді 3-метилбутандиол-1,3-тен алуға болады.

5) Лебедев бойынша этил спиртінен синтездеу. Процесс бір мезгілде дегидрлеу, конденсациялау, спиртті сусыздандырудан тұрады. Этил спирті Zn, Mg, Al-ден тұратын оксидтік катализаторлар арқылы өткізеді:

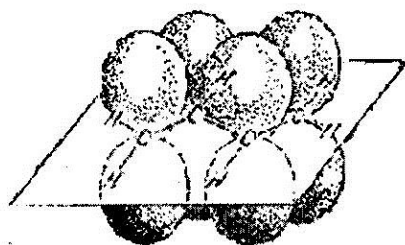


9) Винацетиленге хлорлы сутек қосып, хлоропрен алады:



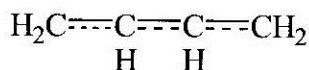
4. Химиялық қасиеттері

Алкадиендердің химиялық қасиеттері олардың молекулаларында болатын қосарлану эффектісіне байланысты. Осы құбылысты қарастырайық. Қосарланған қос байланысты қосылыстардың көрнекті өкілі бутадиен-1,3. Оның молекуласында барлық көміртек атомдары sp^2 -гибридтелген және олар бір жазықтықта орналасқан. π -байланыстар молекуладағы атомдар жазықтығына перпендикуляр орналасқан (әрбір көміртек атомында бір p -орбитальден, 15-сурет):



15-сурет. Бутадиен молекуласының құрылысы

Мұндай жағдайда p -орбитальдер тек бірінші мен екінші, үшінші мен төртінші көміртек атомдары арасында ғана емес, аздап екінші және үшінші көміртек атомдары арасында да бүркесуі мүмкін. Шынында да, бутадиенде қос байланыстардың ұзындығы $0,137$ нм, яғни алкендердегімен салыстырғанда ($0,132$ нм) көбірек. Ал жай байланыстың ұзындығы ($0,146$ нм) алкандармен ($0,154$ нм) салыстырғанда қысқарақ. Яғни, бутадиенде қос байланыс және жай байланыс бір-біріне жақындай түскен, ол көрші π -байланыстардың әрекеттесуімен түсіндіріледі және қосарлану деп аталады. Бұл энергетикалық тұрғыдан тиімді. Айталық, бутадиеннің түзілу энергиясы қосарлану жоқ сондай молекулаыкіне қарағанда $16,7$ кДж/моль-ге төмен. Мұндай қосарланған жүйелерде—электрондар бүкіл молекулаға ортақ π -электрон бұлтын түзеді. Бұл күйді дәлірек көрсету үшін бутадиеннің құрылымын былайша беруге болады:

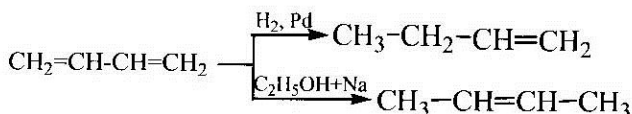


Диен көмірсутектері құрылымының осы ерекшелігі: олардың химиялық қасиеттерінде көрініс береді – олар қос байланыстардың біріне ғана емес (1,2-) қосарланған жүйенің шеткі атомдарына, яғни, 1,4-орындарға да қосып ала алады. Бұл кезде қос байланыс ортаға ауысады.

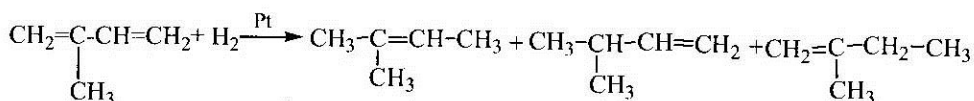
Қосып алу реакциялары

Жоғарыда айтылғандай, алкадиендерге қосылу реакциялары қос байланыстардың біріне немесе шеткі орындарға, қос байланыстарға тиіспей, 1,4-орындарға қосылып, жаңа қос байланыс түзіле жүруі мүмкін. Қосылудың бірінші түрі (қос байланыстың біріне қосылу) 1,2-қосылу, ал екіншісі 1,4-қосылу деп аталады. Нақты қосылу түрі реагенттердің табиғатына, реакция шарттарына байланысты анықталады.

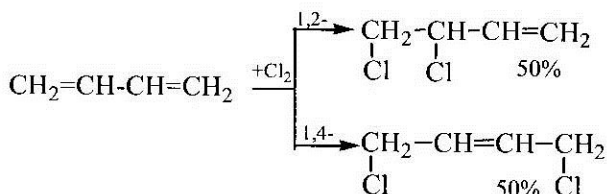
1) **Гидрлеу.** Бутадиенге сутек реакция шарттарына қарай – сутек «бөліну сәтінде» негізінен, 1,4-орынға, ал катализатор қатысында 1,2-орынға қосылады:



Изопрен платина катализаторы қатысында үш түрлі алкеннің қоспасын береді:

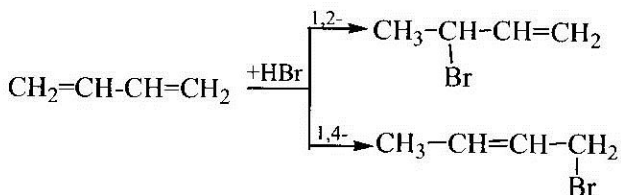


2) **Галогендеу.** Галогендердің қосылуы да диеннің құрылымына, галогеннің табиғатына және реакцияның шарттарына байланысты. Мысалы, 1,4-өнімнің шығымы температура жоғарылаған сайын және хлордан йодқа қарай артады:



Қосылу реакциялары алкендердегі сияқты иондық немесе радикалдық механизм бойынша жүруі мүмкін.

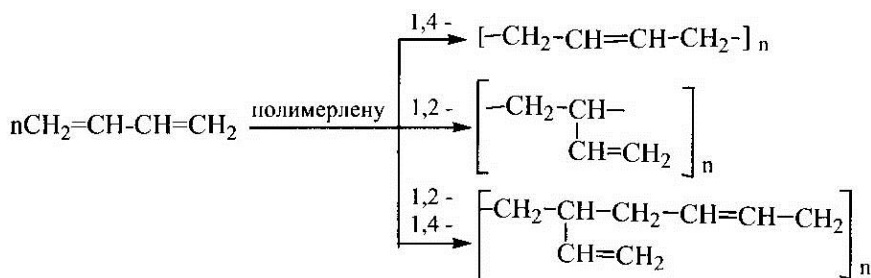
4) **Галогенсутектердің қосылуы.** Галогенсутектер диендерге реакция шарттарына қарай 1,2- және 1,4-орындарға қосылады:



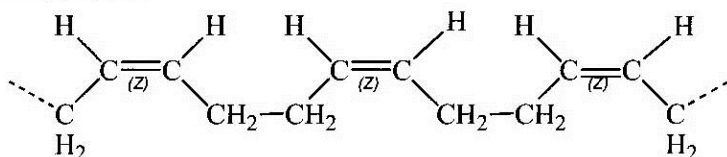
4) **Полимерлену.** Полимерлену реакциялары аса маңызды практикалық рөл атқарады – полимерлену нәтижесінде синтетикалық каучук түзіледі. Полимерлену

катализаторлар, инициаторлар қатысында, қыздыру және қысымның әсерімен жүреді. Өнеркәсіпте тізбектік полимерленудің маңызы үлкен. Жылдамдығы бойынша изопрен жылдамырақ, ал бутадисн жайырақ полимерленеді. Катализаторлар ретінде сілтілік металдар, металорганикалық қосылыстар, ал инициаторлар ретінде органикалық және бейорганикалық пероксидтер қолданылады.

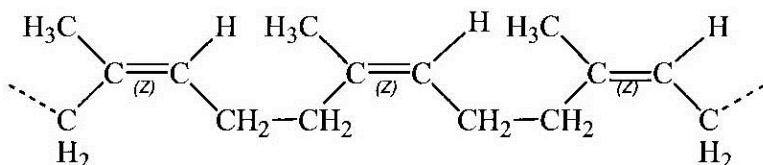
Полимерлену кезінде мономерлер бір-бірімен 1,2-, 1,4- немесе аралас 1,2- және 1,4- орындар бойынша қосылады. Мысалы:



Физика-химиялық қасиеттері бойынша 1,4-орындар бойынша стереореттеулі құрылымды, *цис*-конфигурациялы полимерлер бағалы. Бұлайша полимерлену К. Циглер, Дж. Натт, А.А. Коротковтың металорганикалық катализаторлары (алюминий-, литийорганикалық катализаторлар) қатысында жүзеге асады. Олардың құрылымы төмендегідей:

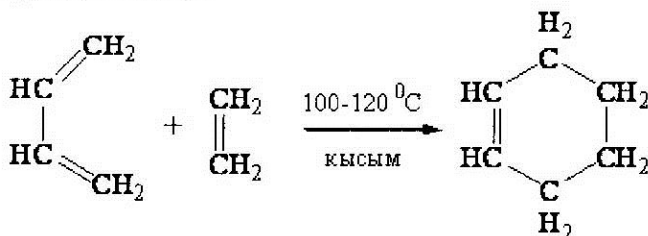


цис-полибутадиен



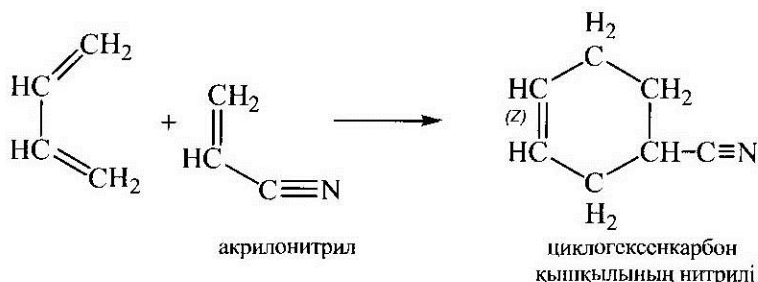
цис-полиизопрен

5) Диен синтезі (Дильс-Альдер реакциясы, 1928). 1,3-диендер 1,4-орындарға белсенді қос байланыстары бар алкендерді қосып алады. Диснге қосылатын қосылыс – диенофил деп аталады:



циклогексен

Циклогексеннің шығымы онша көп емес. Егер қос байланысқа көрші, оны активтендіретін электртерістігі жоғары топтар (нитрил, альдегидтік, ангидрид, т.с.с.) болса, реакция жылдам және жұмсақ жағдайларда жүреді:



Бұл реакция алты мүшелі циклды қосылыстарды алуға, сонымен бірге, диен көмірсутектерін идентификациялау үшін аса маңызды. Бұл реакцияны ашқаны үшін Дильс пен Альдер 1950 ж. Нобель сыйлығына ие болды.

5. Маңызды өкілдері

Аса маңызды өкілі **бутадиен-1,3 (дивинил)** – оңай сұйылатын, жағымсыз иісті газ ($t_{\text{к}} = -4,5 \text{ }^\circ\text{C}$). Алу жолдары жоғарыда қарастырылды. Өте көп мөлшерде синтетикалық каучук алу үшін қолданылады. Техникалық талаптарға сай, физика-химиялық, механикалық, т.б. қасиеттері жоғары каучуктер алу үшін бутадиеннің стиролмен, акрилонитрилмен, т.б. сополимерлерін алады.

Изопрен (2-метил бутадиен-1,3), қайнау температурасы $34 \text{ }^\circ\text{C}$ сұйықтық. Изопреннің өзі табиғатта кездеспейді, бірақ құрылымы соған ұқсас қосылыстар – изопреноидтар – табиғатта кең таралған. Олар табиғи каучук, терпендер, каротиноидтар. Негізінен синтетикалық каучук алу үшін қолданылады, изопрен каучук табиғи каучукке өте ұқсас.

Табиғи каучук туралы түсінік. Каучук табиғатта кейбір өсімдіктердің – гевея, көксағыз, таусағыз, бақ-бақ, т.б. сүт-шырынында кездеседі. Сүт-шырын коагуляцияланып, каучук бөлінеді. Өнеркәсіптік маңыздысы – мәдени өсірілген, тропикалық гевея ағашы. Гевея ағашы аз ғана елдерде (Бразилия) кездеседі.

Химиялық табиғаты бойынша табиғи каучук стереореттесулі *цис*-полиизопрен (құрылымы жоғарыда келтірілді). Бензолда, күкіртті сутекте, хлороформда оңай ериді. *Транс*-полиизопрен де табиғатта гуттаперча түрінде кездеседі.

Каучук өте пластикалық материал болғандықтан, оған бағалы қасиеттер – механикалық, химиялық және термоберіктік, эластикалық, т.с.с. беру үшін күкірт, күкірттің қосылыстарын (S_2Cl_2), әр түрлі толтырғыштар (күйе, т.б.) қосып, вулканизациялайды. Бұл кезде каучуктың сызықтық құрылымды макромолекулалары көлденең «тігіліп», үш өлшемді кеңістіктік құрылымды резина (0,5-5% S) пайда болады. Күкірттің мөлшері 30-50% болса қатты материал эбонит түзіледі.

Каучуктер техникада негізінен шина өндірісінде, ал жеңіл өнеркәсіпте аяқ киім өндірісінде пайдаланылады.