

# ТЕМА: АЛКАДИЕНЫ. КАУЧУКИ.

## Изучение нового материала

Темой нашего занятия являются соединения с двумя двойными связями. Данную тему будем изучать по ранее записанному плану. Вспомним основные пункты

План изучения класса веществ

1. Состав и строение
2. Номенклатура и изомерия
3. Физические свойства
4. Химические свойства
5. Способы получения
6. Направления применения

### 1. Состав и строение.

Запишем определение алкадиенов

**Алкадиены** - ациклические непредельные УВ, содержащие в молекуле две двойные связи между атомами углерода. Название класса: *ди* – два, *ен* – обозначение двойной связи.

Общая формула алкадиенов –  $C_nH_{2n-2}$

Различают три вида алкадиенов:

1) алкадиены с кумулированным расположением двойных связей

$CH_2=C=CH-CH_3$  (двойные связи расположены рядом)

2) алкадиены с сопряженным расположением двойных связей

$CH_2=CH-CH=CH-CH_3$  (двойные связи разделены одной одинарной связью)

3) алкадиены с изолированным расположением двойных связей

$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$  (двойные связи разделены двумя и более одинарными связями)

### 2. Номенклатура и изомерия

У алкадиенов наблюдаются все виды изомерии, характерные для алкенов, перечислите их, пожалуйста.

(Структурная (изомерия углеродного скелета, изомерия положения кратных связей, межклассовая изомерия), пространственная (цис-, транс-) изомерия).

Изомерия углеродного скелета:

$CH_2=CH-CH_2-CH=CH-CH_3$  гексадиен-1,4

$CH_2=CH-CH-CH=CH_2$  3-метилпентадиен-1,4

|

$CH_3$

Изомерия положения кратных связей

$CH_2=CH-CH=CH-CH_3$  пентадиен – 1,3

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

Межклассовая изомерия

$CH_2=CH-CH_2-CH=CH-CH_3$  гексадиен-1,4

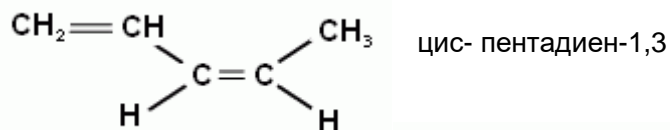
$CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$  гексин-2



циклогексен

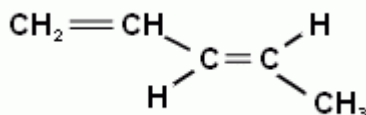
Пространственная изомерия

$CH_2=CH-CH=CH-CH_3$  пентадиен-1,3



цис- пентадиен-1,3

транс- пентадиен-1,3



### 3. Физические свойства

Низшие диены являются газами или жидкостями, высшие диены- твердыми веществами. Более подробно рассмотрим наиболее важных представителей: *бутадиен-1,3* является бесцветным газом ( $t_{\text{кип.}} = -4,5 \text{ C}^0$ ) с характерным запахом, *изопрен* – летучая жидкость ( $t_{\text{кип.}} = 34,1 \text{ C}^0$ ), обладает приятным запахом.

#### 4. Химические свойства

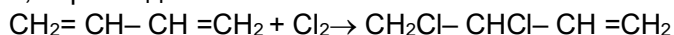
Сравним строение алкенов и алкадиенов. Что между ними общего?

(У алкенов имеется одна двойная связь. Алкадиены имеют две двойные связи.)

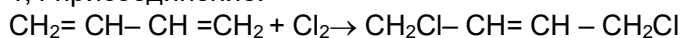
Таким образом можно предположить, что и для алкадиенов будут характерны такие же типы реакций, в частности реакции присоединения (гидрирования, галогенирования, гидрогалогенирования), реакции полимеризации. Но, из-за наличия двух двойных связей, эти реакции должны протекать несколько по иному.

**Учитель:** Особенностью реакций присоединения к алкадиенам с сопряженными двойными связями является способность присоединять молекулы как по месту разрыва двойной связи (1,2-присоединение), так и к крайним углеродным атомам (1,4-присоединение) .

1,2 присоединение:

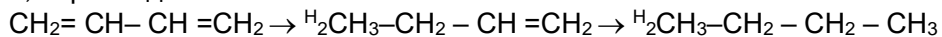


1,4 присоединение:



Оба вида присоединения протекают параллельно. Выход того или иного продукта определяется условиями протекания реакции и характером реагента. Так атомарный водород присоединяется в положение 1,4, а молекулярный водород над катализатором – в 1,2 положение, либо происходит полное гидрирование (слайд 9).

1,2 присоединение:



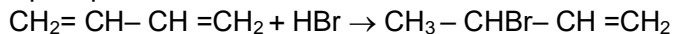
бутан

1,4 присоединение:

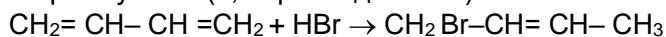


Запишите реакцию присоединения бромоводорода, учитывая правило Марковникова.

Проверим себя .

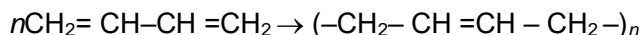


3-бромбутен-1 (1,2 присоединение)

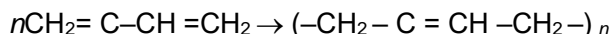


1-бромбутен-2 (1,4 присоединение)

Реакции полимеризации идут преимущественно по 1,4 положениям, при этом получают высокомолекулярные синтетические каучуки :



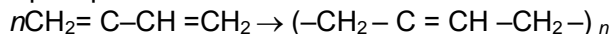
*бутадиен-1,3 бутадиеновый каучук*



*изопрен изопреновый каучук*

Запишите уравнение реакции получения хлоропренового каучука, если мономером для его получения является хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3).

Проверим себя.



*хлоропрен хлоропреновый каучук*

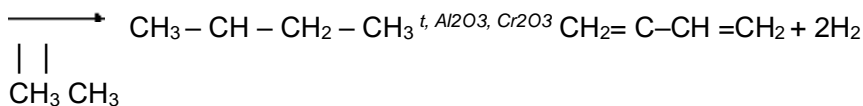
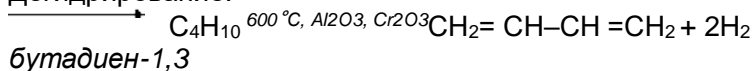
Каучуки бывают природные (натуральные) и синтетические. Учитель демонстрирует коллекции каучука, учащиеся отмечают в тетрадь свойства. Природный каучук является липким, эластичным, резиноподобным материалом. Синтетические каучуки обладают такими свойствами как: высокая износостойкость, устойчивость к многократным деформациям, высокая устойчивость к органическим растворителям .

Каучуки – исходное сырье для получения резины. Процесс получения резины из каучука называют **вулканизацией**. Получающаяся резина содержит около 5% S, и по своим свойствам значительно превосходит исходный продукт

### 5. Способы получения

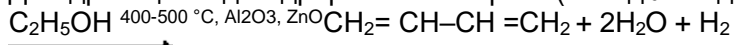
Бутадиен-1,3, изопрен и другие алкадиены имеют огромное промышленное значение, они служат сырьем для получения синтетических полимеров, производство которых составляет миллионы тонн в год. Рассмотрим промышленные способы получения алкадиенов :

Дегидрирование:

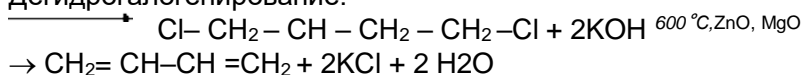


изопрен (2-метилбутадиен-1,3)

Дегидратация и дегидрирование спиртов (метод Лебедева):



Дегидрогалогенирование:

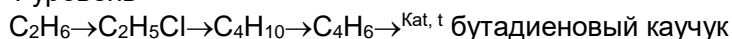


### 6. Направления применения

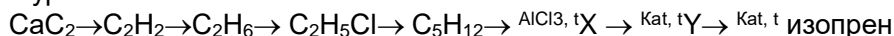
Алкадиены применяются для производства каучука и резины, о них мы уже говорили

Перед вами цепочки, осуществите превращения:

1 уровень



2 уровень



**Домашнее задание:** законспектировать данный материал в тетрадь, выучить.

Приложение 1

### « Знакомство европейцев с каучуком »

Каучук существует столько лет, сколько и сама природа. Окаменелые остатки каучуконосных деревьев, которые были найдены, имеют возраст около трёх миллионов лет. Каучук на языке индейцев тупи-гуарани означает «слёзы дерева» («кау» – дерево, «учу» – плакать, течь).

Каучуковые шары из сырой резины найдены среди руин цивилизаций инков и майя в Центральной и Южной Америке, возраст этих шаров не менее 900 лет.

Первое знакомство европейцев с натуральным каучуком произошло почти пять веков назад. Собственно, история каучука началась, как ни странно, с детского мячика и школьной резинки. В 1493 году корабль Христофора Колумба во время второго путешествия в Америку пристал к острову, названному именем Эспаньола (Гаити). Высадившись на берег, испанцы были удивлены весёлой игрой индейцев, похожей на наш баскетбол. Они в такт песне подбрасывали чёрные шары, которые, упав на землю, делали, словно живые, высокие и забавные прыжки. Взяв эти шары в руки, испанцы нашли, что они довольно тяжелы, липки и пахнут дымом.

Индейцы скатывали их из загустевшего млечного сока, вытекавшего из порезов на коре дерева гевеи. Колумб привёз несколько кусков этого удивительного вещества на родину, но в те времена он никого не заинтересовал. Индейцы делали из него непромокаемые калоши, которые в жару прилипали к ногам, а, растянувшись, больше уже не сжимались.

Много лет испанцы пытались повторить водонепроницаемые вещи (обувь, одежду, головные уборы) индейцев, но все попытки были неудачными.

Первые попытки сделать каучуковую обувь вызывали только смех. Галоши или сапоги хорошо служили в дождь, но стоило выглянуть и припечь солнцу, как они растягивались, начинали прилипать. В мороз же такая обувь становилась хрупкой, как стекло.

Следующие два века каучук для Европы был просто любопытной заморской диковинкой.

В 1731 году правительство Франции отправило математика и географа Шарля Кондамина в географическую экспедицию по Южной Америке. В 1736 он отправил обратно во Францию несколько образцов каучука вместе с описанием продукции, производимой из него людьми, населяющими Амазонскую низменность. После этого резко возрос научный интерес к изучению этого вещества и его свойств.

В 1770 году британский химик Джозеф Пристли впервые нашёл ему применение: он обнаружил, что каучук может стирать то, что написано графитовым карандашом. Тогда такие куски каучука называли гуммиластиком («смолой эластичной»).

В 1791 году английский фабрикант Самуэль Пил запатентовал способ сделать одежду водонепроницаемой с помощью обработки её раствором каучука в скипидаре.

Во Франции к 1820 г. научились изготавливать подтяжки и подвязки из каучуковых нитей, сплетённых с тканью.

В Англии британский химик и изобретатель Чарльз Макинтош пропитал каучуком плотную материя, и она стала непромокаемой. Так появились первые плащи-макинтоши, а потом и первые галоши, и сумки для перевозки почты. Правда, потом стал очевиден большой недостаток всей этой продукции, делавший её совершенно непригодной: в сильную жару материал становился слишком мягким, а в холодную погоду затвердевал, как камень.

В США вещи из каучука стали популярными в 1830-х годах, резиновые бутылки и обувь, сделанные южноамериканскими индейцами, импортировались в больших количествах. Другие резиновые изделия завозились из Англии, а в 1832 году в городе Роксбери штата Массачусетс Джон Хаскинс и Эдвард Шафе организовали первую «каучуковую» фабрику в США.

Открытие в 1839 году резины, полученной от нагревания каучука и серы, привело к широкому её применению.

Внимание капиталистов всех стран обратилось на добычу каучука. Бразилия оказалась владелицей громадных богатств. Чтобы сохранить их, правительство Бразилии издало закон, запрещающий под страхом смерти вывоз семян и молодых деревьев гевеи. Но было поздно. По совету ботаника Дж. Гукера, англичанин Викгем поехал в 1876 году на берега Амазонки, где собрал 70000 семян Гевеи и тайком доставил их в ботанический сад в Кью. Семена были высеяны, но взошло только 4%. Однако через несколько дней сеянцы достигли полуметровой высоты. Затем они были отправлены на остров Цейлон, а оттуда разосланы на Яву, в Бирму, Австралию и др.

В нашей стране не было известно природных источников для получения натурального каучука, а из других стран каучук к нам не завозился. Впервые в промышленных масштабах синтетический каучук был получен выдающимся русским ученым С.В. Лебедевым.

Приложение2

### **«История открытия вулканизации резины».**

История открытия Чарльзом Гудийром вулканизации резины – одна из самых запутанных и непостижимых историй. Этот человек не имел права на успех. Он не обладал нужными знаниями и подготовкой. Он сталкивался с трудностями, перед которыми спасовал бы любой другой. Часто он даже не знал, чего добивался.

Гудийр начал опыты с бразильской эластичной смолой, изготавливая дома тонкие пленки при помощи скалки для теста. Он смешивал сырую смолу с любым попадавшимся под руку веществом: солью, перцем, сахаром, песком, касторовым маслом, даже с супом – следуя великолепному логическому заключению, что рано или поздно он перепробует все, что есть на земле, и наконец наткнется на удачное сочетание. Житель Нью-Хэвена Ральф Стилл одолжил Гудийру денег, и тот открыл на них лавку. На полках красовались сотни пар галош. Но в первый же жаркий день они растаяли и превратились в дурно пахнущее месиво.

Гудийр закрыл свою лавку и занялся опытами, смешивая с резиновой смолой множество веществ: орешник, сыр, чернила и все это никуда не годилось, за исключением магнезии. Когда он смешал фунт магнезии с фунтом резиновой смолы, получился материал белее резиновой смолы и гибкий и прочный, как кожа. Он изготовил из него обложки для книг, чехлы для роялей, показал публике, получил горячее одобрение, смеялся от радости – и через месяц убедился, что его вновь постигла полная неудача.

В то время Гудийр думал, что его рецепт с магнезией можно еще как-то усовершенствовать. Он кипятил смесь смолы и магнезии в водном растворе негашеной извести и получал пласты резины, которая была гораздо глаже и прочнее прежней.

Газеты восхваляли его как человека, спасшего резиновую промышленность. Но через три недели Гудийр обнаружил, что одной капли самой слабой кислоты – даже яблочного сока – было достаточно, чтобы нейтрализовать негашеную известь и разрушить материал. Многократные опыты требовали денег, и в итоге исследователь оказался в долговой тюрьме; именно там, продолжая опыты, он обнаружил, что липкость исчезает, если посыпать каучук серой и высушить его. Уже выйдя из тюрьмы, Гудийр, опять же по рассеянности, положил кусочек каучука с серой не на стол, а на горячую плиту. Ошибка оказалась открытием, потому что на плите Гудийр обнаружил не липкую смесь, а сухой мягкий упругий кусок... уже резины. Под действием серы при умеренном нагревании каучук приобретал большую прочность, твердость, становился менее чувствительным к переменам температуры. Процесс называли вулканизацией, а вулканизированный каучук – резиной.

Вот как описывала первые испытания нового материала дочь Гудийра: «Я случайно увидела, что отец держит у огня маленький кусочек резины, и заметила, что в тот день он был необычайно взволнован каким-то открытием. Он вышел из дома и прибил кусок гвоздем к стене. Стояли сильные холода. На следующее утро отец принес этот кусочек в дом и торжественно поднял его над головой. Резина была такой же гибкой, как и раньше. Это доказывало ценность открытия».

Вулканизация резины послужила толчком для развития электропромышленности, так как резина является прекрасным материалом для изоляции. Еще при жизни Гудийра в Соединенных Штатах, Англии, Франции и Германии выросли корпуса огромных фабрик, на которых работало более шестидесяти тысяч человек и изготовлялось пятьсот видов различных резиновых изделий, в общей сложности на 8 миллионов долларов в год. Окрыленный успехом, Гудийр стал тратить больше, чем зарабатывал. Он умер в 1860 году, оставив после себя двести тысяч долларов долга, но друзья уже не считали его сумасшедшим.

«Гудийер Тайр энд Раббер» (Goodyear Tyre and Rubber), резинотехническая фирма США. Основана в 1898. Главный производитель синтетического каучука в США, выпускает также военную продукцию; 1-е место в мире по производству шин.