Алкадиены - это класс непредельных углеводородов, имеющих в своем составе две двойные связи между атомами углерода.

Общая формула : C_nH_{2n-2}

Номенклатура: по систематической номенклатуре используется суффикс - диен с указанием месторасположения двойных связей.

Первый член гомологического ряда алкадиенов :

Формула	Систематическая номенклатура	Рациональная номенклатура
$CH_2 = C = CH_2$	пропадиен	аллен

КЛАССИФИКАЦИЯ ДИЕНОВ

1. По расположению двойных связей:

Виды диенов	Пример соединения	Примечание
кумулированные	$CH_2 = C = CH — CH_3$	двойные связи расположены у соседних атомов углерода
изолированные	$CH_2 = CH \leftarrow CH_2 \leftrightarrow CH_2 \rightarrow CH = CH_2$	Двойные связи расположены на расстоянии двух и более одинарных сигма связей
сопряженные	$CH_2 = CH — CH = CH_2$	двойные связи расположены через одну одинарную сигма связь

СТРОЕНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ

Рассмотрим особенности строения сопряженных алкадиенов на примере бутадиена-1,3

$$CH_2 = CH - CH = CH_2$$

По структурной формуле видно, что в молекуле бутадиена-1,3 две двойные связи расположены через одну сигма связь.

Значит, следует ожидать, что длины связей между атомами углерода должны быть: 0,134 нм , 0,154 нм, 0,134 нм.

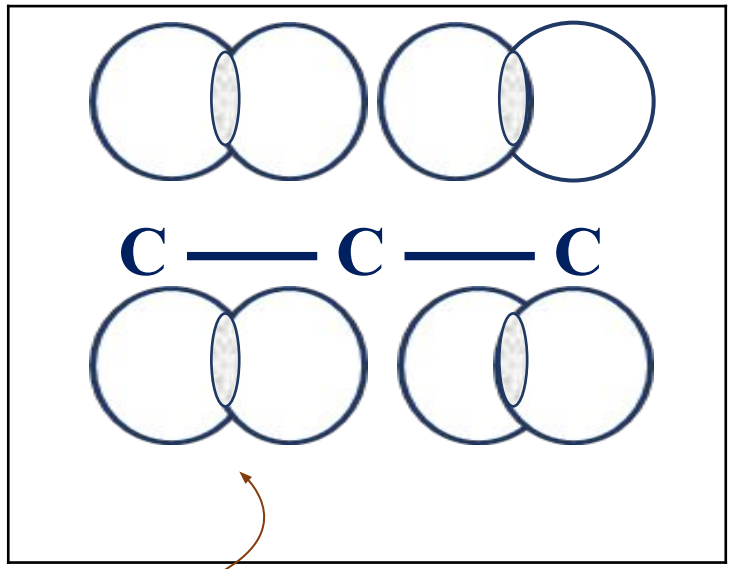
Но исследования показали, что длины связей между атомами углерода в бутадиене-1,3 одинаковые и равны 0,145 нм.

Почему так получилось?

Для ответа на этот вопрос рассмотрим углеродный скелет соединения:

C = C —— C = C

Теперь нарисуем электронные p-орбитали, которые образуют π-связи в соединении:

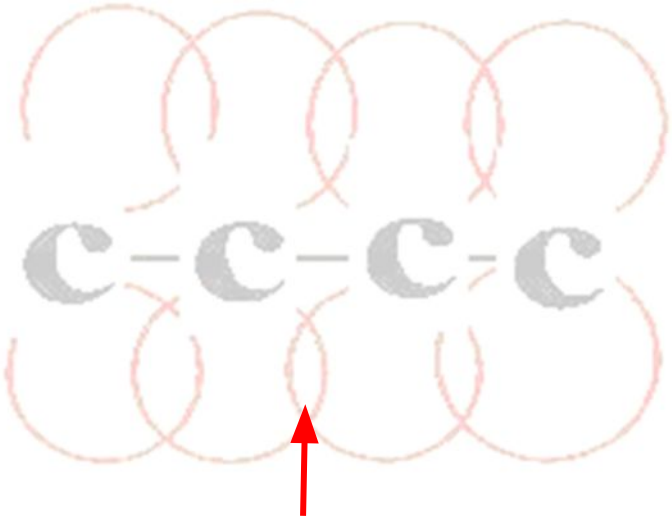


Гантелеобразные орбитали p-электронов между атомами углеродов C_1 и C_2, C_3 и C_4 перекрываются, образуя π-связи.

Оказывается, р-электронные орбитали образуют еще дополнительное перекрывание между атомами углерода C_2 и C_3. Почему?

Это происходит потому, что диаметры р-электронных орбиталей (гантелеобразных орбиталей) больше, чем расстояние одинарной сигма-связи.

Поэтому они сначала соприкасаются своими границами, потом начинаются тянутся друг к другу, так как энергии между ними одинаковые. И образуют дополнительное перекрывание электронных орбиталей.



дополнительное перекрывание

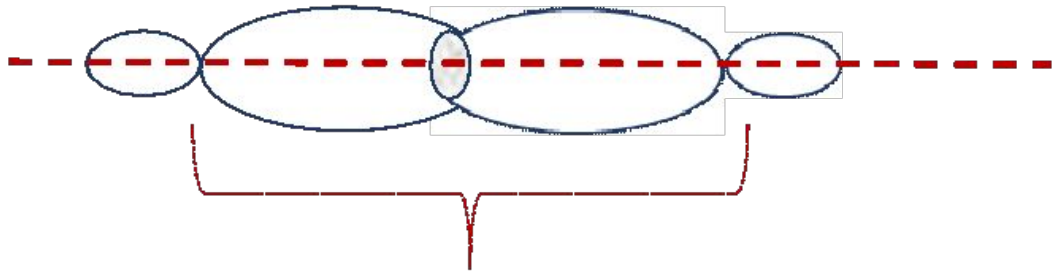
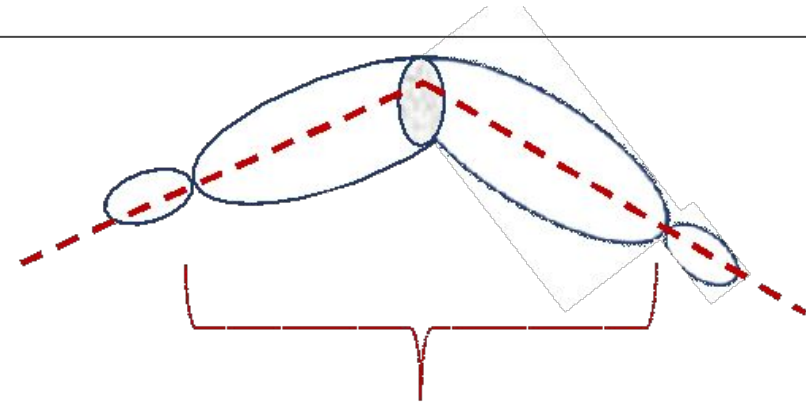
В результате притягивания соседних орбиталей C_2 и C_3:

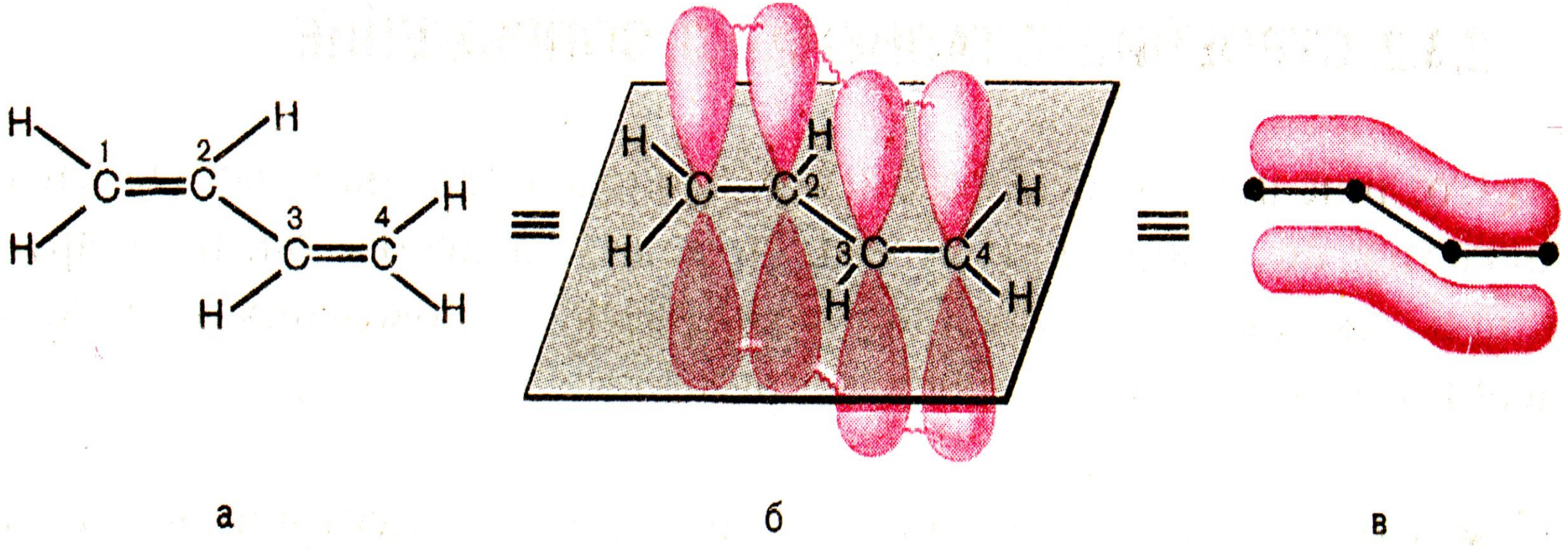
- площади перекрывания p-орбиталей между углеродами C_1 и C_2, C_3 и C_4 уменьшаются;

- **это приводит к растяжению двойной связи, т.е. длина двойной связи слегка увеличивается от 0,134 нм до 0,145 нм;**

- под влиянием силы притяжения верхних и нижних долей гантелеобразных орбиталей одинарная сигма-связь слегка становится изогнутой и образует «банановую связь»;

- легкий изгиб прямой сигма-связи слегка укорачивает исходную длину одинарной связи от 0,154 нм до 0,145 нм.

	
в норме гибридные орбитали образуют перекрывания по прямой линии	под влиянием притяжения гантелеобразных орбиталей над и под линией сигма связи происходит «изгиб» сигма связи, которая приводит к укорочению длины одинарной связи



Молекула бутадиена-1,3

Перекрывание р-электронных орбиталей
всех 4 атомов углерода

Равномерное распределение энергии π-связей между 4 атомами углерода

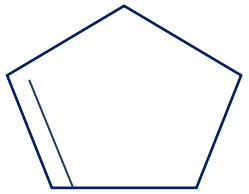
ИЗОМЕРИЯ АЛКАДИЕНОВ

1. Структурная изомерия

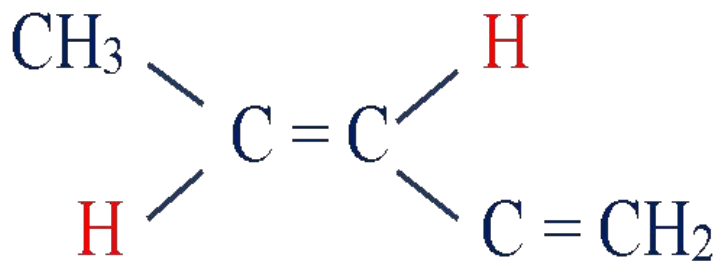
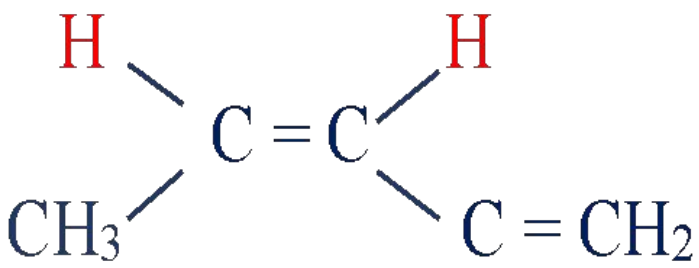
Структурные изомеры — это соединения с одинаковым составом, которые отличаются порядком связывания атомов в молекуле, т.е. строением молекул.

2. Пространственная изомерия

Пространственные изомеры имеют одинаковый состав, но отличаются друг от друга формой расположения молекул в пространстве.

Виды структурной изомерии		Примеры соединений-изомеров	
изомерия углеродного скелета	изменение порядка соединения атомов углерода с образованием боковых С-С-связей	$CH_2 = CH - CH_2 - CH = CH_2$ пентадиен-1,4	$CH_2 = C - CH = CH_2$ | CH_3 2-метилбутадиен-1,3
изомерия по положению кратных связей	изменение места расположения кратных связей	$CH_2 = CH - CH_2 - CH = CH_2$ пентадиен-1,4	$CH_2 = CH - CH = CH - CH_3$ пентадиен-1,3
межклас-совая изомерия	Общей формуле C_nH_{2n-2} отвечают разные классы углеводородов: Алкадиены; Алкины; Циклоалкены	$CH_2 = CH - CH_2 - CH = CH_2$ пентадиен-1,4 (алкадиен)	$CH \equiv C - C_3H_7$ пентин-1 (алкин)  циклопентен (циклоалкен)

Пространственная изомерия алкадиенов

	
транс-изомер	цис-изомер
одинаковые заместители расположены на разных плоскостях	одинаковые заместители расположены на одной плоскости

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ

1. **Сопряженные диены более устойчивы за счет равномерного распределения избыточной энергии двух π-связей.**

2. **Образование π-π-сопряжения в устойчивых диенах приводит к взаимосвязанной работе двух кратных связей, т.е. две кратные связи вступают в химические взаимодействия одновременно.**

3. **В результате взаимосвязанной работы двух кратных связей происходит одновременный разрыв двух π-связей.**

4. **Но присоединяют только крайние атомы углерода при двойной связи. Такое присоединение называют 1,4-присоединение.**

Рассмотрим этапы 1,4-присоединения на примере гидрохлорирования пентадиена-1,3

пентадиен-1.3	$CH_2 = CH - CH = CH - CH_3$ π- π-сопряжение
на сопряженный фрагмент молекулы действует внешний заместитель - радикал метил - CH_3, который отдает электронную плотность в сторону четвертого атома углерода	$\overset{1}{C}H_2 = \overset{2}{C}H - \overset{3}{C}H = \overset{4}{C}H \leftarrow \overset{5}{C}H_3$ π- π-сопряжение
у четвертого атома углерода увеличивается энергия, поэтому дополнительная энергия π-связи смещается в сторону третьего атома углерода по мезомерному эффекту	$\overset{1}{C}H_2 = \overset{2}{C}H - \overset{3}{C}H = \overset{4}{C}H \leftarrow \overset{5}{C}H_3$

теперь энергия увеличивается у третьего атома углерода, и по индуктивному эффекту смещается в сторону второго атома углерода	$\overset{1}{CH_2} = \overset{2}{CH} \leftarrow \overset{3}{CH} = \overset{4}{CH} \leftarrow \overset{5}{CH_3}$
избыток энергии второго атома углерода смещается в сторону первого атома углерода смещением энергии π-связи	$\overset{1}{CH_2} = \overset{2}{CH} \leftarrow \overset{3}{CH} = \overset{4}{CH} \leftarrow \overset{5}{CH_3}$

теперь энергия увеличивается у третьего атома углерода, и по индуктивному эффекту смещается в сторону второго атома углерода	$\overset{1}{CH_2} = \overset{2}{CH} \leftarrow \overset{3}{CH} = \overset{4}{CH} \leftarrow \overset{5}{CH_3}$
избыток энергии второго атома углерода смещается в сторону первого атома углерода смещением энергии π-связи	$\overset{1}{CH_2} = \overset{2}{CH} \leftarrow \overset{3}{CH} = \overset{4}{CH} \leftarrow \overset{5}{CH_3}$
В результате распределения энергии в молекуле возникают частичные заряды (δ+ и δ-)	$\overset{\delta-}{CH_2} = \overset{\delta+}{CH} \leftarrow \overset{\delta-}{CH} = \overset{\delta+}{CH} \leftarrow \overset{5}{CH_3}$
Пентадиен-1,3 сначала присоединяет электрофильную частицу (голодную частицу) – катион водорода. Катион водорода присоединяется к крайнему атому углерода, который заряжен отрицательно.	$\overset{\delta-}{CH_2} = \overset{\delta+}{CH} \leftarrow \overset{\delta-}{CH} = \overset{\delta+}{CH} \leftarrow \overset{5}{CH_3} + H^+ \rightarrow$ $CH_3 - C^+H - CH = CH - CH_3$ образуется карбокатионная частица

Далее происходит перемещение π-связи от третьего углерода в сторону второго, за счет которого компенсируется недостаток энергии второго атома углерода. Теперь положительный заряд перемещается от второго атома углерода к четвертому атому углерода.	$CH_3 - C^+H - CH = CH - CH_3 \rightarrow$ **карбокатионная частица** $CH_3 - CH = CH - C^+H - CH_3$
И к полученному карбокатиону присоединяется хлорид-анион	$CH_3 - CH = CH - C^+H - CH_3 + Cl^- \rightarrow$ $CH_3 - CH = CH - CH - CH_3$ | Cl **4-хлорпентен-2**

Таким образом, гидрохлорирование пентадиен-1,3 протекает по 1,4-присоединению, т.е. катион водорода присоединяется к первому частично отрицательно заряженному атому углерода, а хлорид-анион - к четвертому частично положительно заряженному атому углерода

$$CH_2 = CH - CH = CH - CH_3 + HCl \rightarrow CH_3 - CH = CH - \underset{\underset{Cl}{|}}{CH} - CH_3$$