

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

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я Д И Е Н О В

1. По расположению двойных связей:

Виды диенов	Пример соединения	Примечание
кумулированны е	$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$	двойные связи расположены у соседних атомов углерода
изолированны е	$\text{CH}_2 = \text{CH} \leftarrow \text{CH}_2 \leftrightarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} = \text{CH}_2$	Двойные связи расположены на расстоянии двух и более одинарных сигма связей
сопряженные	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	двойные связи расположены через одну одинарную сигма связь

СТРОЕНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ

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



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**.

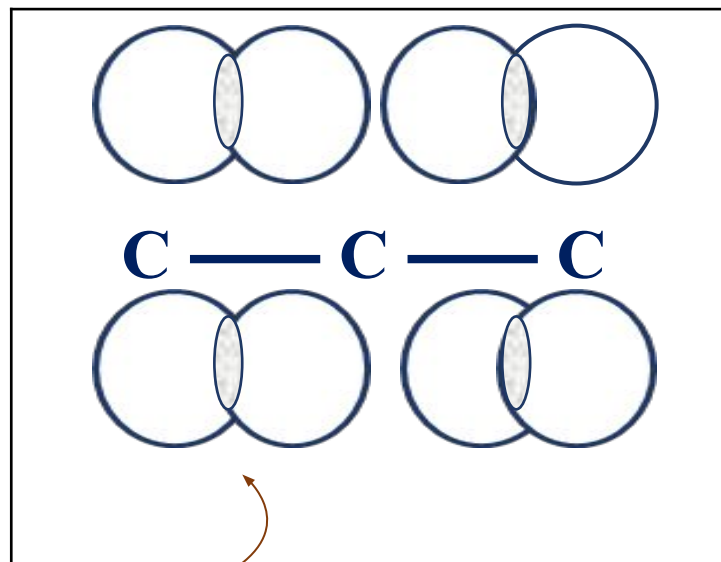
Но исследования показали, что длины связей между атомами углерода в бутадиене-1,3 одинаковые и равны **0,145 нм**.

Почему так получилось?

Для ответа на этот вопрос рассмотрим углеродный скелет соединения:



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

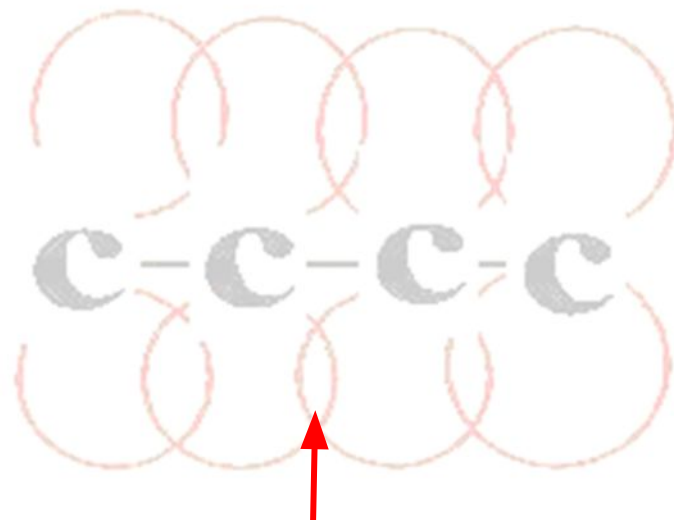


Гантелеобразные орбитали p-электронов между атомами углеродов C_1 и C_2 , C_3 и C_4 перекрываются, образуя π -связи.

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**.

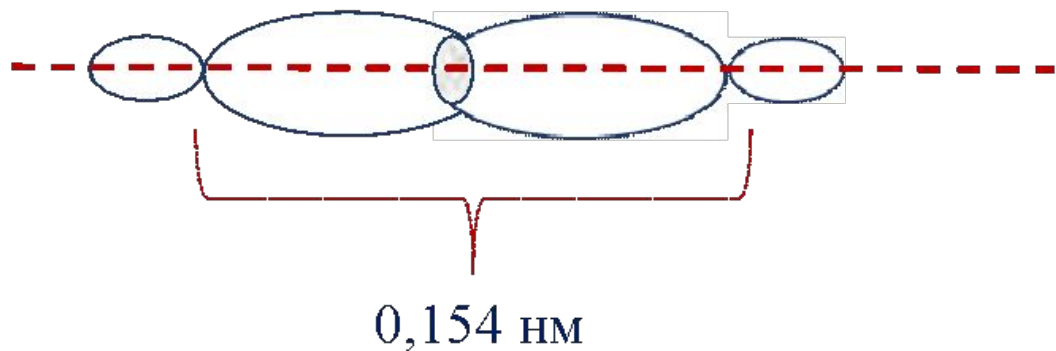
Поэтому они сначала соприкасаются своими границами, потом начинают тянуться друг к другу, так как энергии между ними одинаковые. И образуют дополнительное перекрывание электронных орбиталей.



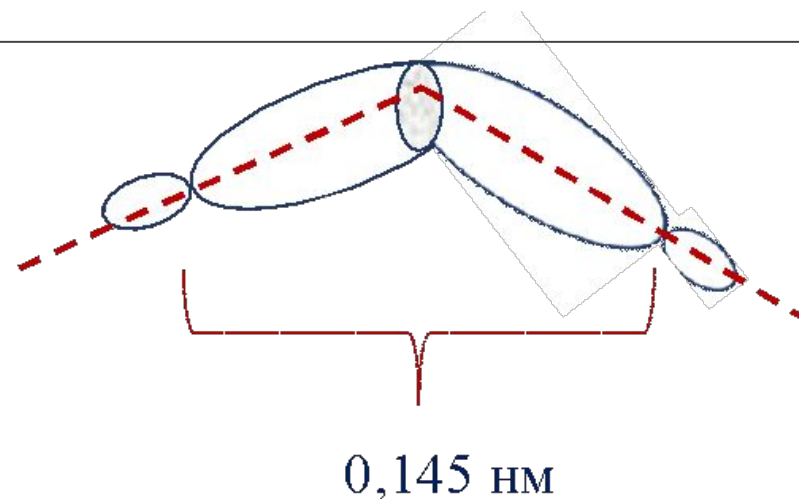
дополнительное перекрывание

В результате притягивания соседних орбиталей C_2 и C_3 :

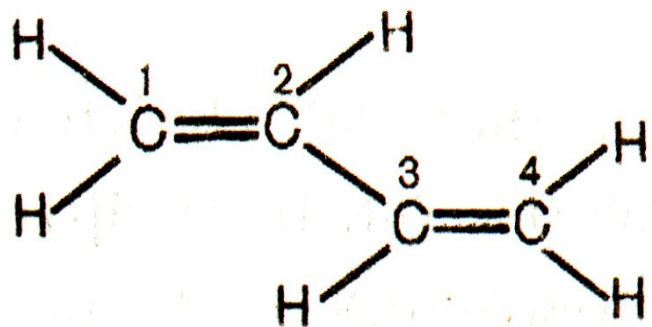
- площади перекрывания p-орбиталей между углеродами C_1 и C_2 , C_3 и C_4 уменьшаются;**
- это приводит к растяжению двойной связи, т.е. длина двойной связи слегка увеличивается от 0,134 нм до 0,145 нм;**
- под влиянием силы притяжения верхних и нижних долей гантелеобразных орбиталей одинарная сигма-связь 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**

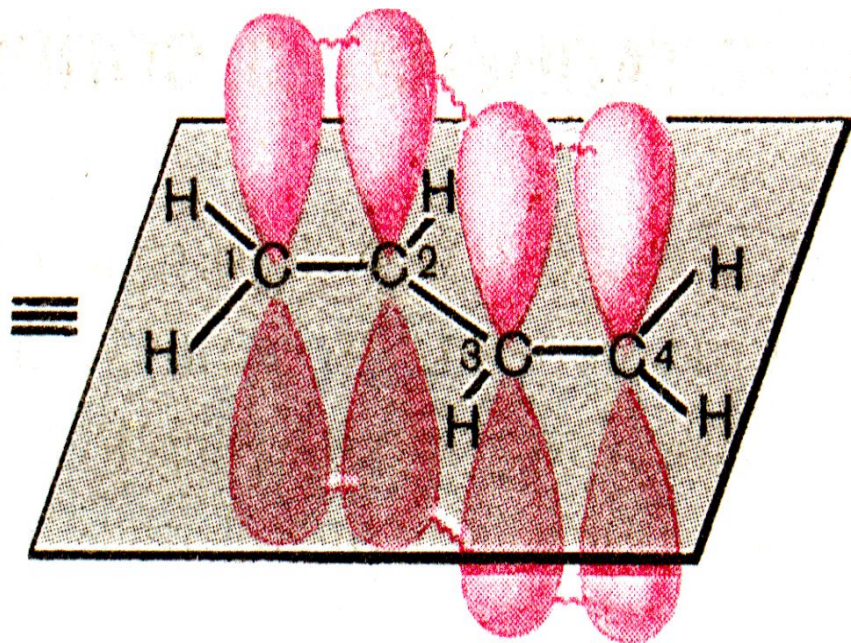


под влиянием притяжения гантелеобразных орбиталей над и под линией сигма связи происходит «изгиб» сигма связи, которая приводит к укорочению длины одинарной связи



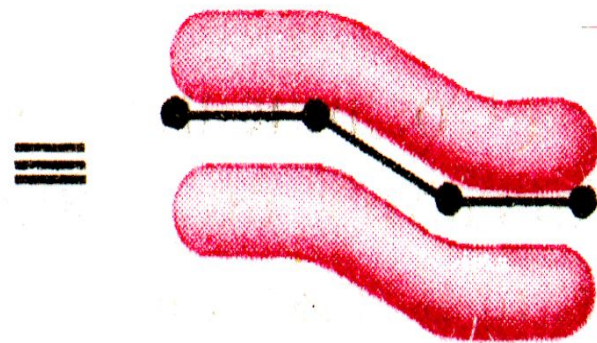
а

Молекула бутадиена-1,3



б

Перекрывание р-электронных
орбиталей
всех 4 атомов углерода



в

Равномерное
распределение
энергии π-связей
между 4 атомами
углерода

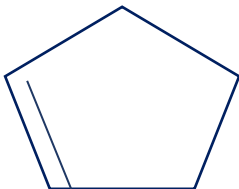
ИЗОМЕРИЯ АЛКАДИЕНОВ

1. Структурная изомерия

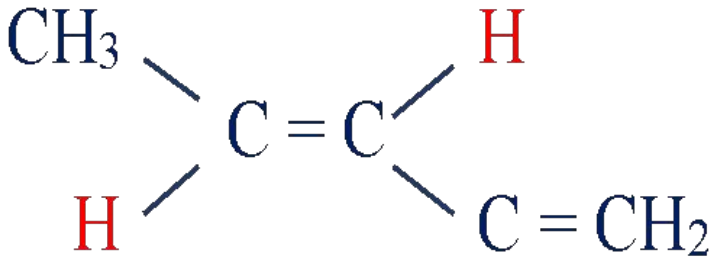
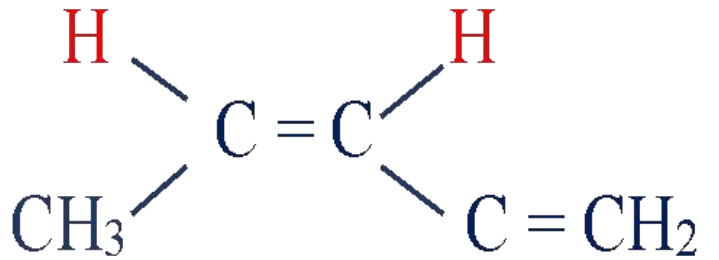
Структурные изомеры — это соединения с **одинаковым составом**, которые **отличаются порядком связывания атомов** в молекуле, т.е. строением молекул.

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	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ пентадиен-1,4	$\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$ CH_3 2-метилбутадиен-1,3
изомерия по положению кратных связей	изменение места расположения кратных связей	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ пентадиен-1,4	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ пентадиен-1,3
межклассовая изомерия	Общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ отвечают разные классы углеводородов: Алкадиены; Алкины; Циклоалкены	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ пентадиен-1,4 (алкадиен)	$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{C}_3\text{H}_7$ пентин-1 (алкин)  циклопентен (циклоалкен)

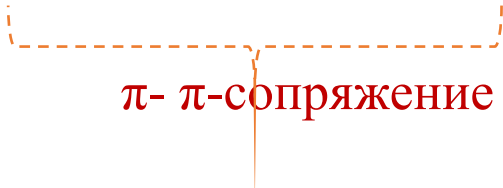
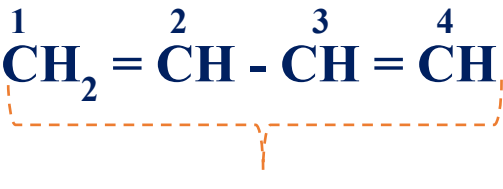
Пространственная изомерия алкадиенов

	
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**.

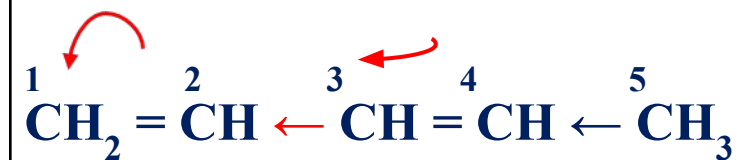
Рассмотрим этапы 1,4-присоединения на примере гидрохлорирования пентадиена-1,3

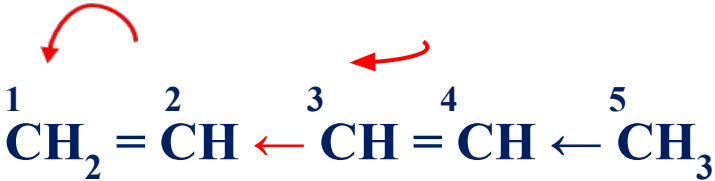
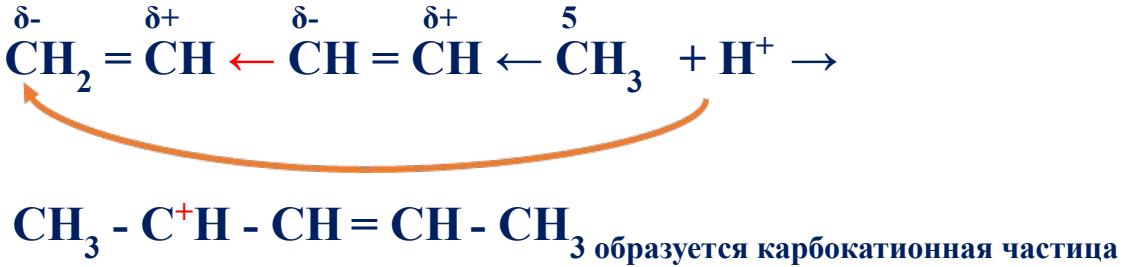
пентадиен-1.3	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$  π- π-сопряжение
на сопряженный фрагмент молекулы действует внешний заместитель - радикал метил - CH_3 , который отдает электронную плотность в сторону четвертого атома углерода	$\overset{1}{\text{CH}_2} = \overset{2}{\text{CH}} - \overset{3}{\text{CH}} = \overset{4}{\text{CH}} \leftarrow \overset{5}{\text{CH}_3}$  π- π-сопряжение
у четвертого атома углерода увеличивается энергия, поэтому дополнительная энергия π-связи смещается в сторону третьего атома углерода по мезомерному эффекту	$\overset{1}{\text{CH}_2} = \overset{2}{\text{CH}} - \overset{3}{\text{CH}} = \overset{4}{\text{CH}} \leftarrow \overset{5}{\text{CH}_3}$ 

теперь энергия увеличивается у третьего атома углерода, и по индуктивному эффекту смещается в сторону **второго атома** углерода



избыток энергии второго атома углерода смещается в сторону первого атома углерода смещением энергии π -связи



теперь энергия увеличивается у третьего атома углерода, и по индуктивному эффекту смещается в сторону второго атома углерода	 $^1\text{CH}_2 = ^2\text{CH} \leftarrow ^3\text{CH} = \text{CH} \leftarrow ^5\text{CH}_3$
избыток энергии второго атома углерода смещается в сторону первого атома углерода смещением энергии π-связи	 $^1\text{CH}_2 = ^2\text{CH} \leftarrow ^3\text{CH} = ^4\text{CH} \leftarrow ^5\text{CH}_3$
В результате распределения энергии в молекуле возникают частичные заряды (δ^+ и δ^-)	 $\delta^- \text{CH}_2 = \delta^+ \text{CH} \leftarrow \delta^- \text{CH} = \delta^+ \text{CH} \leftarrow ^5\text{CH}_3$
Пентадиен-1,3 сначала присоединяет электрофильную частицу (голодную частицу) – катион водорода. Катион водорода присоединяется к крайнему атому углерода, который заряжен отрицательно.	 $\delta^- \text{CH}_2 = \delta^+ \text{CH} \leftarrow \delta^- \text{CH} = \delta^+ \text{CH} \leftarrow ^5\text{CH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow$ $\text{CH}_3 - \text{C}^+\text{H} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 \text{ образуется карбокатионная частица}$

Далее происходит перемещение π -связи от третьего углерода в сторону второго, за счет которого компенсируется недостаток энергии второго атома углерода.

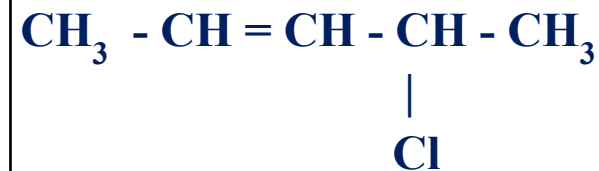
Теперь положительный заряд перемещается от второго атома углерода к четвертому атому углерода.



карбокатионная частица



И к полученному карбокатиону присоединяется хлорид-анион



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

