Классификация алкадиенов по взаимному расположению кратных связей в молекуле. Особенности электронного и пространственного строения сопряженных алкадиенов.

**Алкадиены** – это непредельные (ненасыщенные) нециклические углеводороды, в молекулах которых присутствуют две двойные связи между атомами углерода С=С.

Общая формула алкадиенов CnH2n-2 (как у алкинов, а также циклоалкенов), где n ≥ 3.

Наличие двух двойных связей между атомами углерода очень сильно влияет на свойства углеводородов. В этой статье мы подробно остановимся на свойствах, способах получения и особенностях строения алкадиенов.

[Строение, изомерия и гомологический ряд алкадиенов](https://chemege.ru/stroenie-izomeriya-alkadieny/)

[Химические свойства алкадиенов](https://chemege.ru/ximicheskie-svojstva-alkadieny/)

[Получение алкадиенов](https://chemege.ru/poluchenie-alkadieny/)

**Строение алкадиенов**

Свойства алкадиенов определяются их строением и**взаимных расположением двойных связей в молекуле**.

**Изолированные двойные связи** разделены в углеродной цепи двумя или более σ-связями С–С. Например, в пентадиене-1,4:

**CH**2**=CH–CH**2**–CH=CH**2

Изолированные алкадиены проявляют свойства алкенов.

**Кумулированные двойные связи** расположены в углеродной цепи у одного атома углерода.

**Например**, пропадиен:

**CH**2**=C=CH**2

Кумулированные алкадиены неустойчивы.

**Сопряженные двойные связи** разделены одной σ-связью С-С.

**Например**, бутадиен-1,3:

**CH**2**=CH–CH=CH**2

Сопряженные алкадиены обладают характерными свойствами, которые отличаются от свойств алкенов.

**Строение сопряженных алкадиенов**

Молекула бутадиена-1,3 содержит четыре атома углерода в **sp**2**—**гибридизованном состоянии.

π-Электроны двойных связей образуют единое π-электронное облако ***(сопряженную систему***) и делокализованы (равномерно распределены) между всеми атомами углерода.



Это соответствует плоскому строению молекулы бутадиена-1,3.

|  |
| --- |
| Образуется **единая сопряженная π-система**, которая может вступать во взаимодействие целиком, используя все четыре р-орбитали π-связей.  |

Реальное строение бутадиена более точно отражает формула с **делокализованными «полуторными» связями.**



Аналогичное устроены и другие сопряженные алкадиены.

**Например**, 2-метилбутадиен-1,3:



Сопряжение в молекуле алкадиенов можно также схематично изобразить так:

**Изображение с сайта orgchem.ru**

**Изомерия алкадиенов**

Для  алкадиенов характерна **структурная и пространственная изомерия**.

**Структурная изомерия**

Для  алкенов характерна **структурная изомерия – изомерия углеродного скелета, изомерия положения кратных связей и межклассовая изомерия**.

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

**Изомеры положения двойных связей** отличаются положением двойных связей.

|  |
| --- |
| **Например.***Изомеры положения двойных связей с формулой С*6*Н*10*— гексадиен-1,3 и гексадиен-2,4* |

|  |  |
| --- | --- |
| Гексадиен-1,3 | Гексадиен-2,4 |
| https://chemege.ru/wp-content/uploads/2019/11/%D0%B3%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D0%B5%D0%BD-13.jpg | https://chemege.ru/wp-content/uploads/2019/11/%D0%B3%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D0%B5%D0%BD-24.jpg |

**Межклассовые изомеры —**это вещества разных классов с различным строением, но одинаковым составом. Алкадиены являются межклассовыми изомерами с алкинами и циклоалкенами с общей формулой — **C**n**H**2n-2.

|  |
| --- |
| **Например.***Межклассовые изомеры с общей формулой  С*4*Н*6*— бутадиен-1,3, бутин-1, циклобутен* |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Бутадиен-1,3 | Бутин-1 | Циклобутен |
| https://chemege.ru/wp-content/uploads/2019/11/%D0%B1%D1%83%D1%82%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D0%B5%D0%BD.jpg | https://chemege.ru/wp-content/uploads/2019/11/%D0%B1%D1%83%D1%82%D0%B8%D0%BD-1-1.jpg | https://chemege.ru/wp-content/uploads/2019/11/%D1%86%D0%B8%D0%BA%D0%BB%D0%BE%D0%B1%D1%83%D1%82%D0%B5%D0%BD.jpg |

**Изомеры углеродного скелета** отличаются строением углеродного скелета.

|  |
| --- |
| **Например.***Изомеры углеродного скелета, которые соответствуют формуле С*5*Н*8*— пентадиен-1,3 и 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)* |

|  |  |
| --- | --- |
| Пентадиен-1,3 | 2-Метилбутадиен-1,3 |
| https://chemege.ru/wp-content/uploads/2019/11/%D0%BF%D0%B5%D0%BD%D1%82%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D0%B5%D0%BD-13.jpg | https://chemege.ru/wp-content/uploads/2019/11/2-%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%B8%D0%BB%D0%B1%D1%83%D1%82%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D0%B5%D0%BD-13.jpg |

**Пространственная изомерия**

Для некоторых алкадиенов характерна **пространственная изомерия:** ***цис-транс*-изомерия** и **оптическая**.

Алкадиены, которые обладают достаточно большим углеродным скелетом, могут существовать в виде**оптических изомеров**. В молекуле алкадиена должен присутствовать **асимметрический** **атом углерода** (атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями).

***Цис-транс*-изомерия** обусловлена отсутствием вращения по двойной связи у некоторых алкадиенов.

Алкадиены, имеющие у каждого из двух атомов углерода при двойной связи **различные заместители**, могут существовать в виде двух изомеров, отличающихся расположением заместителей относительно плоскости π-связи.

Алкадиены, в которых одинаковые заместители располагаются по одну сторону от плоскости двойной связи, это ***цис*-изомеры**. Алкадиены, в которых одинаковые заместители располагаются по разные стороны от плоскости двойной связи, это***транс*-изомеры.**

|  |  |
| --- | --- |
| *цис*-Алкадиен | *транс*-Алкадиен |
| https://chemege.ru/wp-content/uploads/2019/11/%D1%86%D0%B8%D1%81-%D0%B0%D0%BB%D0%BA%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D0%B5%D0%BD.jpg | https://chemege.ru/wp-content/uploads/2019/11/%D1%82%D1%80%D0%B0%D0%BD%D1%81-%D0%B0%D0%BB%D0%BA%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D0%B5%D0%BD.jpg |

*Цис-транс*-изомерия **не характерна** для тех алкадиенов, у которых хотя бы один из атомов углерода при двойной связи имеет **два одинаковых** соседних атома.

|  |
| --- |
| **Например.***Для бутадиена-1,3 цис-транс-изомерия не характерна, так как у одного из атомов углерода при двойной связи есть два одинаковых заместителя (два атома водорода)* |

**CH**2**=CH–CH=CH**2

**Номенклатура алкадиенов**

В названиях алкадиенов для обозначения двух двойных связей используется суффикс -ДИЕН.

|  |
| --- |
| **Например,** алкадиен имеет название бутадиен-1,3. |



При этом правила составления названий (номенклатура) для алкадиенов в целом такие же, как и для алканов.

Для простейших алкадиенов применяются также исторически сложившиеся (тривиальные) названия:

|  |  |
| --- | --- |
| **Тривиальное название** | **Формула алкадиена** |
| Дивинил | https://chemege.ru/wp-content/uploads/2019/11/%D0%B1%D1%83%D1%82%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D0%B5%D0%BD.jpg |
| Изопрен | https://chemege.ru/wp-content/uploads/2019/11/2-%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%B8%D0%BB%D0%B1%D1%83%D1%82%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D0%B5%D0%BD-13.jpg |

**Химические свойства сопряженных алкадиенов**

**Сопряженные алкадиены**– непредельные нециклические углеводороды, в молекулах которых две двойные связи образуют сопряженную систему.

Химические свойства алкадиенов похожи на свойства алкенов. Алкадиены также легко вступают в реакции присоединения и окисления.

|  |
| --- |
| Химические свойства сопряженных алкадиенов отличаются от алкенов некоторыми особенностями,  которые обусловлены **делокализацией электронной плотности π-связей.**  |

**1. Реакции присоединения**

Для алкадиенов характерны реакции присоединения по одной из двойных связей С=С, либо по обоим связям. Реакции с водой, галогенами и галогеноводородами протекают по механизму электрофильного присоединения. При присоединении одной молекулы реагента к алкадиену рвется только одна двойная связь. При присоединении двух молекул реагента к алкадиену разрываются обе двойные связи.

|  |
| --- |
| Помимо присоединения **по одной**из двух двойных связей (1,2-присоединение), для сопряженных диенов характерно так называемое **1,4-присоединение,** когда в реакции участвует **вся делокализованная система** из двух двойных связей, реагент присоединяется к 1 и 4 атому углерода сопряженной системы, а двойная связь образуется между 2 и 3 атомами углерода. |

**1.1. Гидрирование алкадиенов**

Гидрирование алкадиенов протекает в присутствии металлических катализаторов, при нагревании и под давлением.

При присоединении одной молекулы водорода к дивинилу образуется смесь продуктов (бутен-1 и бутен-2):



Соотношение продуктов 1,2- и 1,4- присоединения зависит от условий реакции.

|  |
| --- |
| **При комнатной и повышенной температуре основным продуктом реакции является 1,4-продукт (бутен-2).** |

При полном гидрировании дивинила образуется бутан:



**1.2. Галогенирование алкадиенов**

Присоединение галогенов к алкадиенам происходит даже при комнатной температуре в растворе (растворители — вода, CCl4).

|  |
| --- |
| При взаимодействии с алкадиенами  красно-бурый раствор брома в воде (бромная вода) обесцвечивается. Это**качественная реакция на двойную связь.** |

|  |
| --- |
| **Например,** при взаимодействии бутадиена-1,3 с бромной водой преимущественно протекает 1,4 присоединение и образуется 1,4-дибромбутен-2: |



Побочным продуктом бромирования дивинила является 3,4-дибромбутен-1:



При полном бромировании дивинила образуется 1,2,3,4-тетрабромбутан:



**1.3. Гидрогалогенирование алкадиенов**

Алкадиены взаимодействуют с галогеноводородами. При присоединении хлороводорода к бутадиену-1,3 преимущественно образуется 1-хлорбутен-2:

.  

3-Хлорбутен-1 образуется в небольшом количестве.

При присоединении полярных молекул к алкадиенам образуется смесь изомеров. При этом выполняется правило Марковникова.

|  |
| --- |
| **Правило Марковникова:** при присоединении полярных молекул типа НХ к алкадиенам водород преимущественно присоединяется к **наиболее гидрогенизированному атому углерода** при двойной связи. |

**1.4. Полимеризация**

**Полимеризация** — это процесс многократного соединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) друг с другом с образованием высокомолекулярного вещества (полимера).

**nM → M**n  (**M** – это молекула мономера)

|  |
| --- |
| Полимеризация алкадиенов протекает преимущественно по 1,4-механизму, при этом образуется полимер с кратными связями, называемый  **каучуком.** |

Продукт полимеризации дивинила (бутадиена) называется **искусственным каучуком:**



При полимеризации изопрена образуется **природный (натуральный) каучук**:



**2. Окисление алкадиенов**

Реакции окисления в органической химии сопровождаются увеличением числа атомов кислорода (или числа связей с атомами кислорода) в молекуле и/или уменьшением числа атомов водорода (или числа связей с атомами водорода).

В зависимости от интенсивности и условий окисление можно условно разделить на мягкое и жесткое.

**2.1. Мягкое окисление алкадиенов**

Мягкое окисление алкадиенов протекает при низкой температуре в присутствии перманганата калия. При этом раствор перманганата обесцвечивается.

В молекуле алкадиена разрываются **только π-связи** и окисляются атомы углерода при двойных связях. При этом образуются четырехатомные спирты.



|  |
| --- |
| **Обесцвечивание алкадиенами водного раствора перманганата калия, как и в случае алкенов – качественная реакция на двойную связь.** |

**2.2. Жесткое окисление**

При жестком окислении под действием перманганатов или соединений хрома (VI) происходит **полный разрыв двойных связей С=С и связей С-Н у атомов углерода при двойных связях**. При этом у окисляемых атомов углерода образуются связи с атомами кислорода.

Так, если у атома углерода окисляется одна связь, то образуется группа С-О-Н (спирт). При окислении двух связей образуется двойная связь с атомом углерода: С=О, при окислении трех связей — карбоксильная группа СООН, четырех — углекислый газ СО2.

Можно составить таблицу соответствия окисляемого фрагмента молекулы и продукта:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Окисляемый фрагмент** | **KMnO**4**, кислая среда** | **KMnO**4**, H**2**O, t** |
| **>C=** | >C=O | >C=O |
| **-CH=** | -COOH | -COOK |
| **CH**2**=** | CO2 | K2CO3 |

При окислении бутадиена-1,3 перманганатом калия в среде серной кислоты возможно образование щавелевой кислоты и углекислого газа:



**2.3. Горение алкадиенов**

Алкадиены, как и прочие углеводороды, горят в присутствии кислорода с образованием углекислого газа и воды.

В общем виде уравнение сгорания алкадиенов выглядит так:

**C**n**H**2n-2**+ (3n-1)/2O**2**→ nCO**2**+ (n-1)H**2**O + Q**

|  |
| --- |
| **Например**, уравнение сгорания бутадиена: |

2C4H6 + 11O2 → 8CO2 + 6H2O

**Получение алкадиенов**

**1. Дегидрирование алканов**

Отщепление водорода от бутана — это промышленный способ получения дивинила**.**Реакция протекает при нагревании в присутствии оксида хрома (III):



Изопрен получают каталитическим дегидрированием изопентана (2-метилбутана):



**2. Синтез Лебедева**

Нагревание этанола в присутствии катализатора (смесь оксидов Al2O3, MgO, ZnO) – это промышленный способ получения дивинила из этанола (синтез Лебедева).

При этом образуются бутадиен-1,3, вода и водород:



**3. Дегидратация двухатомных спиртов**

Под действием серной кислоты вода отщепляется от бутандиола-1,3. При этом образуется дивинил и вода:

****

**4. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов**

Под действием спиртовых растворов щелочей протекает отщепление атомов галогена и водорода и образуются вода, соль и алкадиен.

При этом атомы галогенов в дигалогеналкане должны располагаться не у одного и не у соседних атомов углерода.

1,3-Дихлорбутан реагирует со спиртовым раствором гидроксида калия с образованием бутадиена-1,3: