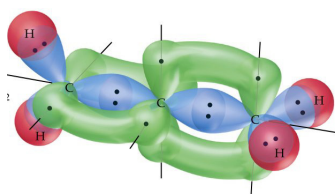


ДИЕНИ (АЛКАДИЕНИ)

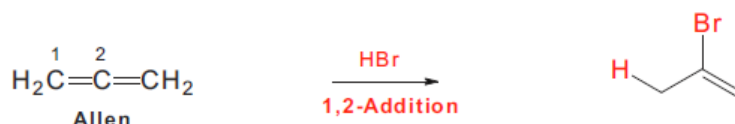
Видове диени

(1) Диени със струпани двойни връзки – алени. Това са диени, в които има две двойни връзки при един и същ въглероден атом. Най-простият представител е 1,2-пропадиен ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$), известен с тривиалното наименование *ален*. Разбира се за да е възможно това, трябва централният въглероден атом със струпани π -връзки да бъде в sp -хибридизация, т. е. въглеродната верига на алена е линейна (Фиг. 1), а двете π -връзки лежат в две взаимно перпендикулярни равнини:

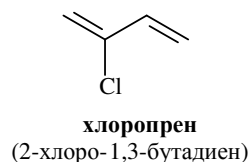
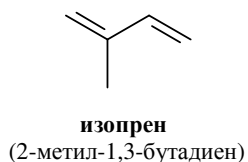
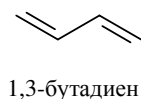


Фиг. 1: Орбитален модел на ален ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$)

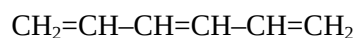
Електрофилното присъединяване на една молекула бромоводород към ален протича по правилото на Марковников, получава се 2-бромпропен:



(2) Диени със спрегнати двойни връзки (спрегнати диени). При тях има редуване на двойни и единични връзки. Най-малкият представител на този хомоложен ред е 1,3-бутадиен¹ ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$). Много важни за каучуковата индустрия са също диените *изопрен* и *хлоропрен*:



Подобен строеж имат и други спрегнати системи с двойни връзки: спрегнати триени, тетраени и т. н., общо наименование *спрегнати полиени*. Примери:



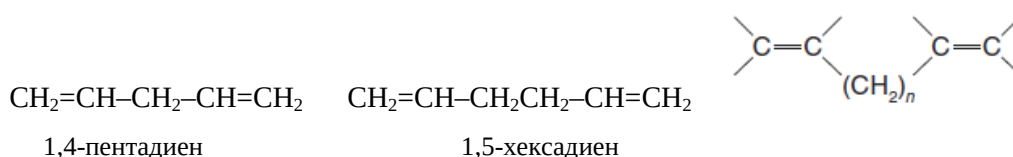
1,3,5-хексатриен

¹ Молекулен модел на бутадиена със съответните параметри е даден в началото на този раздел. Припомнете си: $1 \text{ m} = 10^{10} \text{ \AA}$; $1 \text{ m} = 10^3 \text{ nm}$; $1 \text{ m} = 10^6 \text{ \mu m}$; $1 \text{ m} = 10^9 \text{ nm}$; $1 \text{ m} = 10^{12} \text{ pm}$ или $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$. Дължината на химичните връзки обикновено се дава в *пикометри* (pm) или в *ангстрьоми* (\AA).

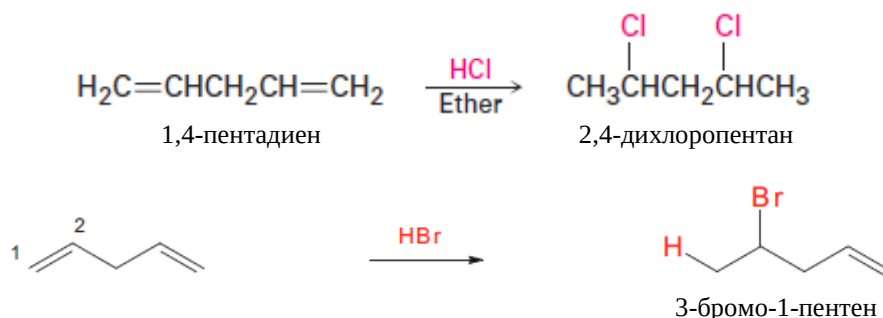


Спрегнатите диени притежават по-специални химични свойства поради взаимното влияние на двете двойни връзки. Припомнете си молекулните орбитали на бутадиена² и факта, че връзката C2-C3 е частично двойна! По-нататък ще бъдат разгледани по-подробно свойствата именно на спрегнатите диени.

(3) Диени с изолирани (отдалечени) двойни връзки, например 1,4-пентадиен или 1,5-хексадиен (двойните връзки са разделени чрез n на брой метиленови групи):



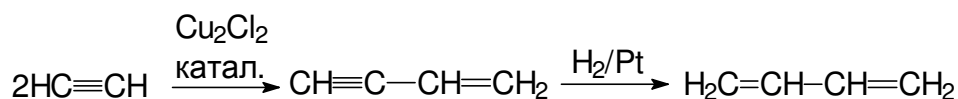
При този тип диени всяка двойна връзка е относително самостоятелна в химическо отношение, взаимното им влияние е пренебрежимо слабо. Например всяка двойна връзка присъединява халогеноводород сама за себе си, като при това се спазва правилото на Марковников.



СПРЕГНАТИ ДИЕНИ

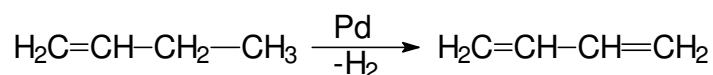
Получаване на 1,3-бутадиен

(1) От димера на ацетилена – *винилацетилен* – чрез частично каталитично хидрогениране:

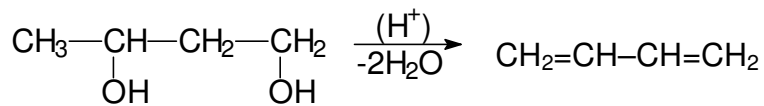


(2) При каталитично дехидрогениране на 1-бутен или на 2-бутен над палладиев катализатор:

² http://ochemist.lostribesource.org/orgchem/pdf/mo_pictures.pdf

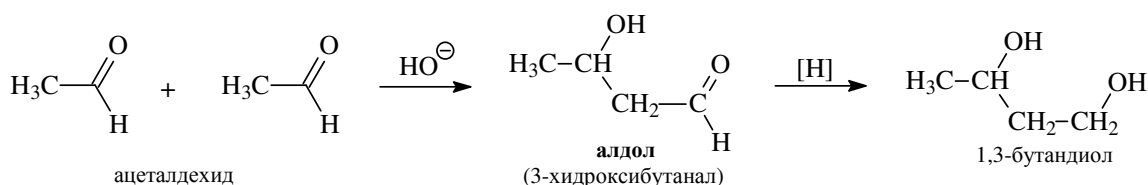


(3) При дехидратация на 1,3-бутандиол, напр. с конц. сярна киселина:



1,3-Бутадиен възниква също така и чрез сярнокисела дехидратация на други бутандиоли: 1,4-бутандиол или 1,2-бутандиол (помислете как биха могли да се синтезират тези бутандиоли!).

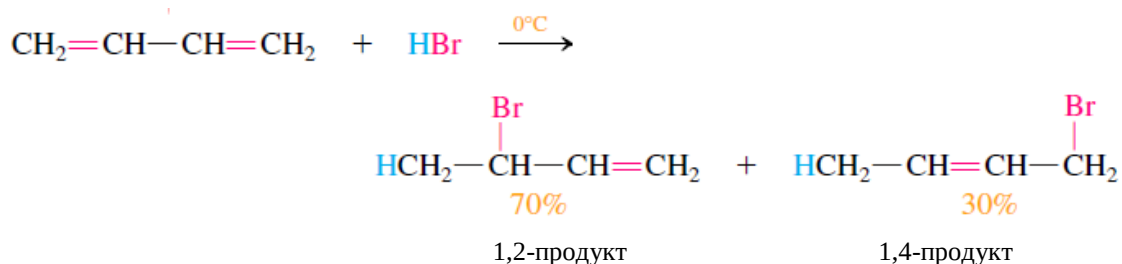
А как се получава 1,3-бутандиол? Лесно – чрез базично катализирана алдолна кондензация на ацеталдехид (вж. там) и редукция на получения алдол до диол:



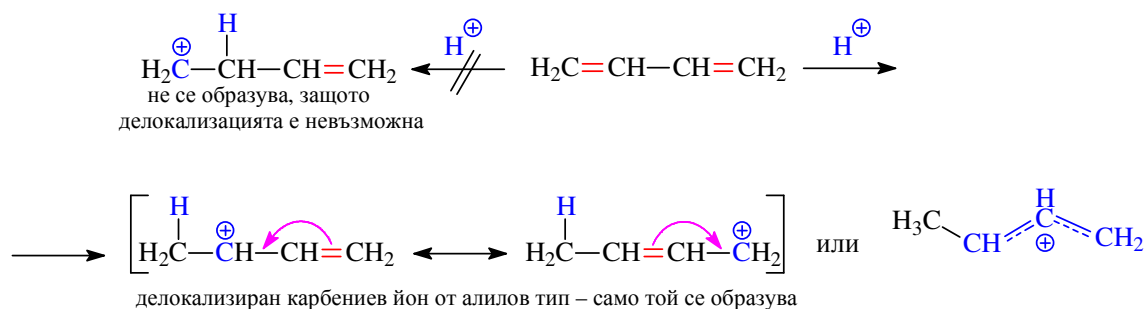
Полученият след кротонизация на алдола кротонов алдехид (2-бутенал) по аналогичен път през 2-бутен-1-ол също може да се превърне в 1,3-бутадиен.

Химични свойства

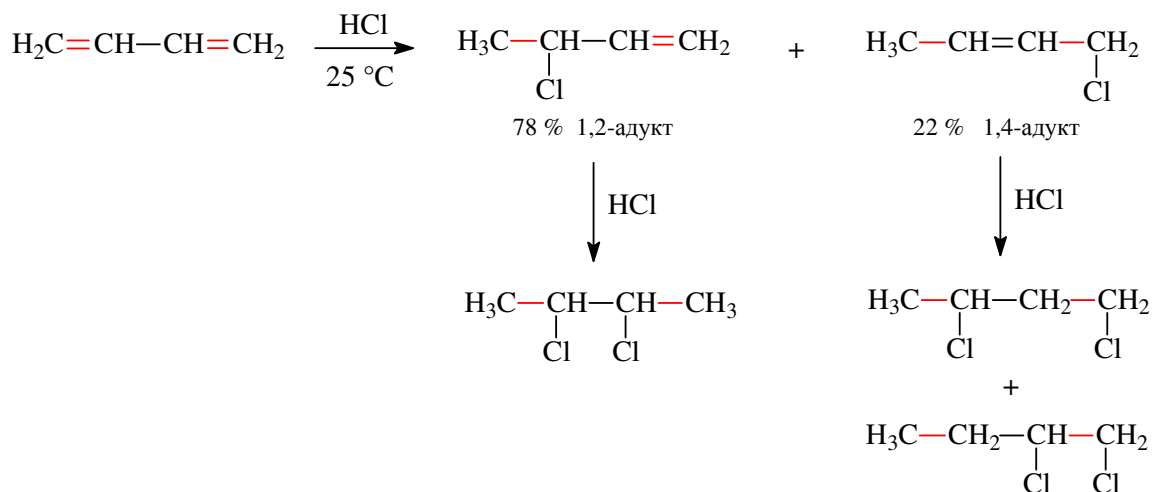
1,2- и 1,4-Присъединяване към спрегнати диени. Поради взаимното влияние на двете спрегнати двойни връзки присъединяването на един еквивалент халогеноводород (например HBr при 0 °C) води до образуването на смес от два продукта:



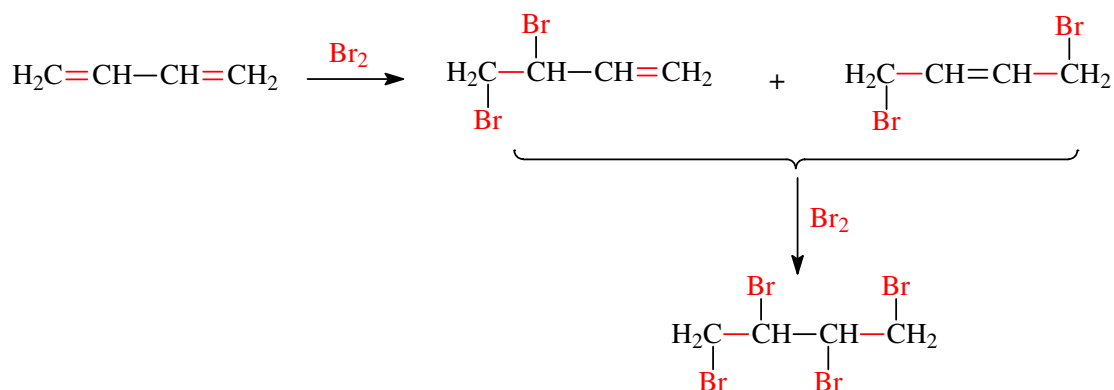
Както се вижда от схемата, в случая 1,2-присъединяването се подчинява на правилото на Марковников, докато при 1,4-присъединяването за региоселективност не може да се говори. Теоретичното обяснение на тези опитни резултати се крие във възможността за делокализация на положителния заряд в междинно образуващия се карбокатион от алилов тип:



Присъединяването на хлороводород протича по същия механизъм. При реакция с втора молекула HCl се образува смес от три различни дихалогенбутани (дайте им наименования по IUPAC!):

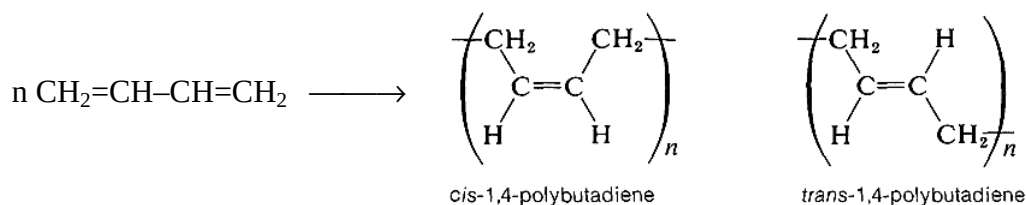


Молекула халоген (в примера това е Br₂) също се присъединява отначало на 1,2- и на 1,4-място, а следващата молекула бром води до получаването на 1,2,3,4-тетрабромбутан (назовете всички халогенопроизводни по IUPAC!):



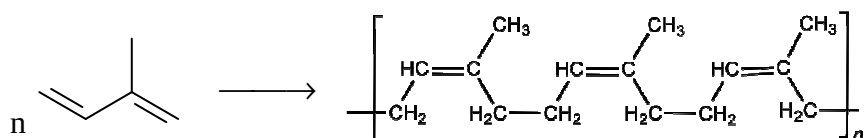
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ³

(1) Полимеризацията на бутадиена е едно от неговите най-важни промишлени приложения – получаващият се полибутадиен (*цис* или *транс*) е синтетичен каучук:

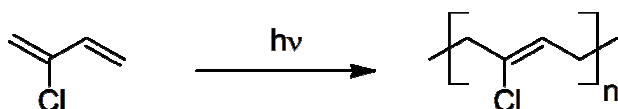


Полибутадиенът е износоустойчив и се използва в производството на автомобилни гуми.

(2) Полиизопренът е основната съставна част на естествения каучук:



(3) При полимеризацията на хлоропрен се добива маслоустойчив синтетичен каучук **неопрен** (полихлоропрен) с много добри технически качества:



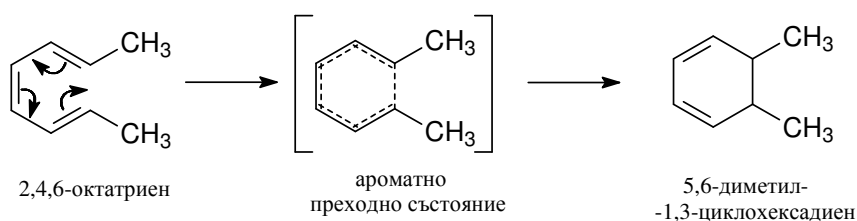
ПЕРИЦИКЛИЧНИ РЕАКЦИИ

Определение. Това са органични реакции, при които се осъществява *циклично преходно състояние*, съпроводено с цикличен съгласуван електронен пренос. Перицикличните реакции най-често са молекулни прегрупировки, протичащи през ароматно преходно състояние с участието на шест делокализирани π -електрона. Както следва от теорията за ароматния строеж, ароматното преходно състояние е относително стабилно, а това води до по-ниска активираща енергия и по-голяма реакционна скорост (кинетичен контрол). Най-важните перициклични реакции са:

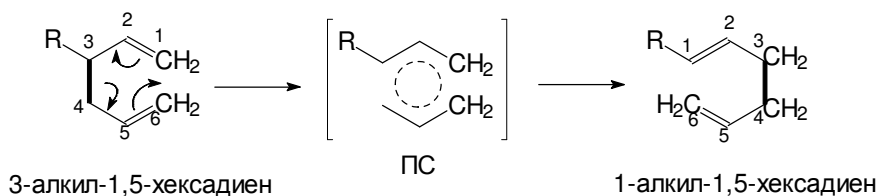
³ Повече за полимеризацията на бутадиена и неговите аналози прочетете в раздела „Синтетични полимери“: <http://ochemist.losttribesource.org/orgchem/pdf/polymer.zip>

(1) **Реакции на циклоприсъединяване** (присъединяване, водещо до сключване на пръстен). Частен случай на циклоприсъединяване е **диеновият синтез**⁴, който представлява термично [4+2]циклоприсъединяване. Поради голямото значение на тази реакция за органичния синтез, тя ще бъде по-детайлно обсъдена по-долу.

(2) **Електроциклични реакции** (при тях от спрегнат отворено-верижан полиен се сключва нов карбоцикъл). Една от π -връзките се трансформира в нова σ -връзка чрез цикличен електронен пренос в ароматното преходно състояние.



(3) **Сигматронни прегрупировки** (прегрупировки, при които в рамките на един карбоцикъл става формално преместване на една σ -връзка). Изходните вещества и продуктите са конституционни изомери, различават се по вида на въглеродната верига. В преходното състояние (ПС) се образува ароматен π -електронен секстет:



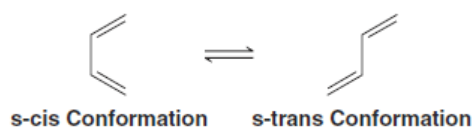
Този вид термично превръщане носи името **прегрупировка на Коуп**.

Диенов синтез (реакция на **Дийлс-Алдер**⁵). Поради частично двойния характер на връзката C2-C3 свободното въртене около нея е затруднено и това определя два конформера на бутадиена: s-цис и s-транс⁶. При това по-голямата част от молекулите се намират в по-стабилната s-транс форма по същите причини, поради които **транс**-алкените са по-стабилни от **цис**-изомерите им (пространствено пречене).

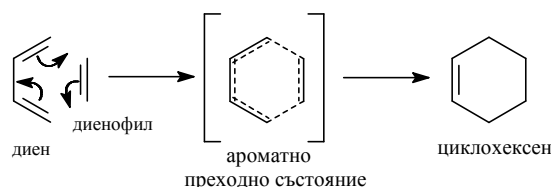
⁴ Препоръчителна статия на английски за диеновия синтез:
http://chemwiki.ucdavis.edu/Organic_Chemistry/Hydrocarbons/Alkenes/Reactivity_of_Alkenes/Diels-Alder_Cycloaddition

⁵ **Otto Diels** (1876-1954) е роден в Хамбург. Учил е в Берлин при Емил Фишер. Бил е професор в Университета на гр. Кийл и негов ректор. – **Kurt Alder** (1902-1958) е роден в Königshütte, Германия. Учил е химия в Кийл, където през 1926 г. е защитил докторска дисертация под ръководството на Ото Дийлс. Работил е в заводите I.G. Farben и Buna. През 1940 г. заема катедрата по химия на Университета в Кьолн. Реакцията на **Diels-Alder** е открита през 1928 г., а Нобеловата награда им е присъдена през 1950 г.

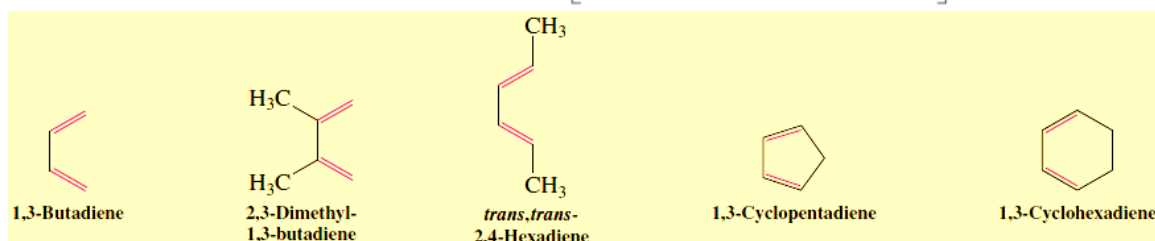
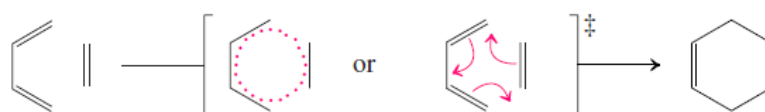
⁶ Означението „s” при s-цис и s-транс произлиза от “single bond” (единична връзка).



При диеновия синтез обаче реагира само онази част от молекулите в равновесната смес, които са в s-цис конформация:



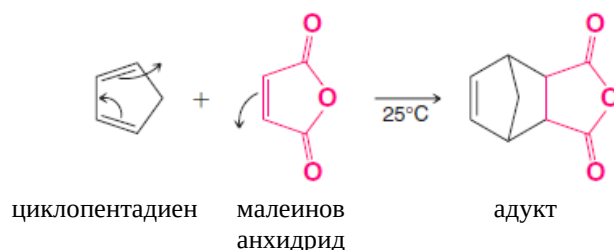
Друг начин на изразяване:



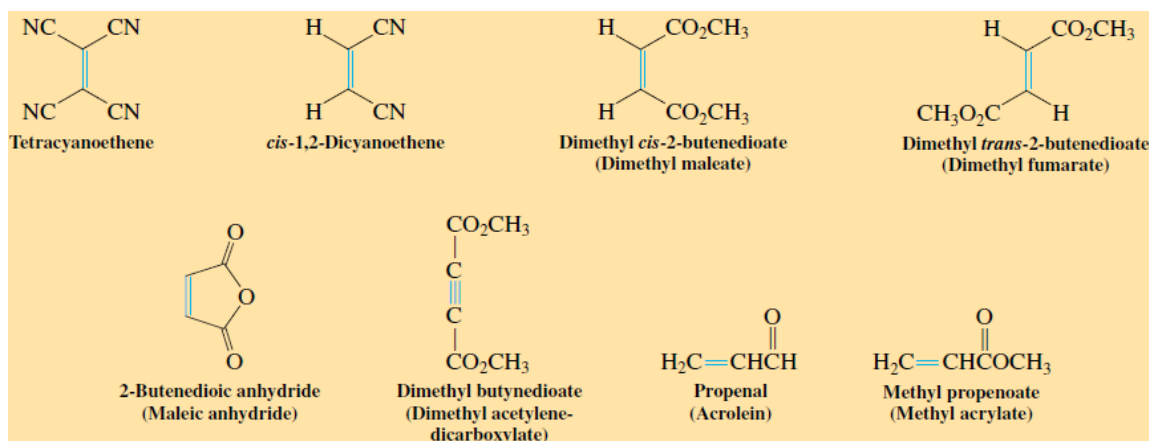
Фиг. 2: Често използвани диени

Съединението, което предоставя двете спрегнати двойни връзки (4 π -електрона), носи най-общо названието **диен** (Фиг. 2), а другият реактант – **диенофил** (два π -електрона). Диените реагират по-лесно, когато имат електронодонорни заместители.⁷ Трябва да се отбележи, че самите незаместени 1,3-бутадиен и етилен реагират трудно и при драстични условия (200 °С, налягане 350 atm). Диенофилите са особено реактивоспособни, ако към двойната връзка е налице спрегната електроноакцепторна група (с –M-ефект), като карбонилна, нитро, циано и др. Често употребявани диенофили (Фиг. 3) са малеинов анхидрид, *p*-бензохинон, акролеин и др.

Циклопентадиенът реагира много по-бързо, тъй като s-цис конформацията на диеновия фрагмент е фиксирана в пръстен:

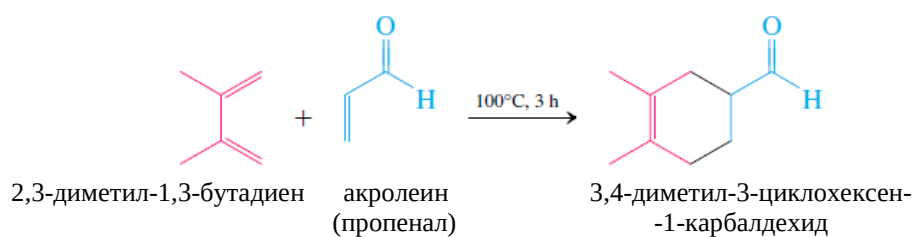


⁷ По правило *диенът* трябва да има *повишена*, а *диенофилът* – *понижена* електронна плътност за успешното осъществяване на диеновия синтез.

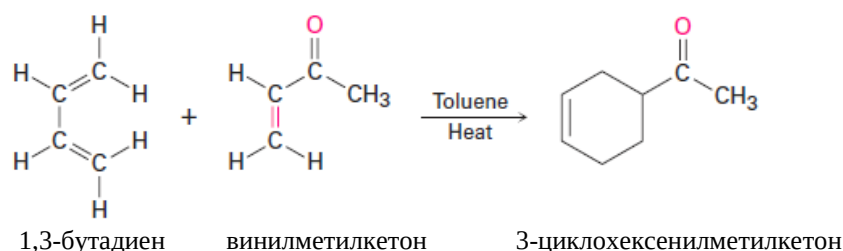


Фиг. 3: Някои често използвани диенофили

Положителният индукционен ефект на метиловите групи (+I-ефект) в 2,3-диметил-1,3-бутадиен повишава електронната плътност на π -връзките и поради това също подобрява реакционната му способност като диен:



Друг аналогичен пример, но със спрегнат кетон вместо алдехид, е следният:



Съединения с тройна връзка също могат да играят ролята на диенофили, например диметилацетилендикарбоксилат (Фиг. 3). Интересен случай е димеризацията на циклопентадиена при стайна температура – едната молекула играе ролята на диен, а другата – на диенофил. При нагряване над 200 °С димерът се разпада обратно на циклопентадиен, процесът е известен като *ретро-реакция* на Дийлс-Алдер:

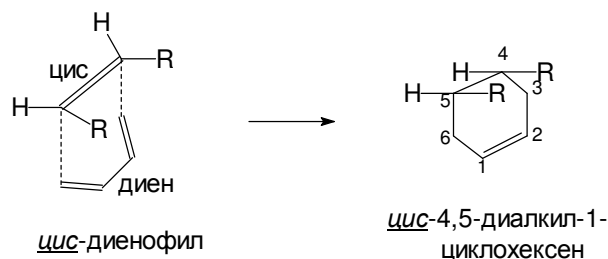


Стереохимия на реакцията на Дийлс-Алдер. Установено е, че се запазва първоначалната конфигурация на диенофила, а диенът реагира винаги в *s*-цис конформация.



Фиг. 4: Ото Дийлс и Курт Алдер⁵

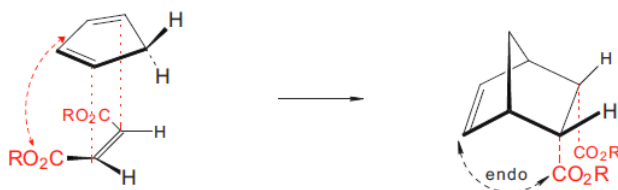
ция.



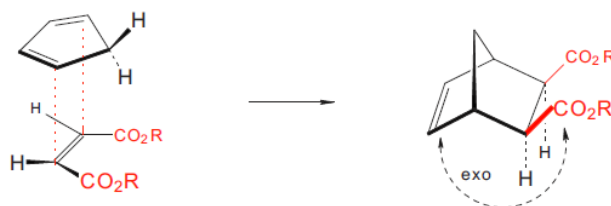
Това означава, че взаимодействието протича стереоспецифично: т. е. от даден стереоизомер на изходното вещество се образува само един стереоизомерен продукт (от *цис*-диенофил \longrightarrow *цис*-диалкилциклохексен; от *транс*-диенофил \longrightarrow *транс*-диалкилциклохексен).

В зависимост от начина на сближаване на диена и диенофила се получават адукти с различна конфигурация. Да разгледаме реакцията между циклопентадиен и диалкилов естер на малеиновата киселина.

(а) При ендо-сближаване⁸ (двете карбоксилни групи са „навътре” под петатомния пръстен) адуктът има ендо-конфигурация, т. е. с диаксиално разположени заместители спрямо циклохексеновия пръстен:

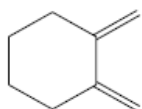


(а) При екзо-сближаване⁸ (двете карбоксилни групи са „навън”, т. е. извън петатомния пръстен) адуктът има екзо-конфигурация с диекваториално разположение на заместителите спрямо циклохексеновия пръстен:



⁸ Представките *ендо* и *екзо* означават съответно „навътре” и „навън”.

Толкова ли е важна реакцията на *Дийлс-Алдер* за органичния синтез, че да заслужава световно признание и Нобелова награда? Да, това е една едностадийна относително проста за лабораторно и промишлено изпълнение реакция, в резултат на която се сключват различно заместени шестатомни пръстени. При подходящ подбор на изходните диен и диенофил може да се синтезират сложни тридименсионални молекули, много от които са сродни на природни съединения от растителен или животински произход. Диеновият синтез е голяма крачка на човечеството към лабораторния синтез на сложно построени органични молекули с полезно приложение.⁹



Задача. Изразете реакциите на Дийлс-Алдер (диенов синтез) на *тетрацианоетен* със следните диени: (а) 1,3-бутадиен; (б) циклопентадиен; (в) 1,2-диметиленциклохексан (формулата вляво); (г) изразете реакцията на диметилацетилендикарбоксилат с циклопентадиен.

И. Иванов © 7.03.2016

Bookmarks: 05.08.2016

⁹ Благодаря на *Л. Раев* и *Б. Илиев* за внимателния прочит на тази глава и за предложените поправки и препоръки.