

ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

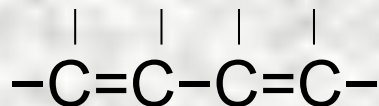
Углеводороды, содержащие в углеродной цепи две двойные связи называются диеновыми. Их общая формула:



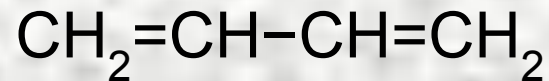
Классификация диенов

По взаимному расположению двойных связей различают следующие диены:

1. Диены с чередующимися двойными и простыми связями (сопряженные диены):



Сопряженные двойные
связи

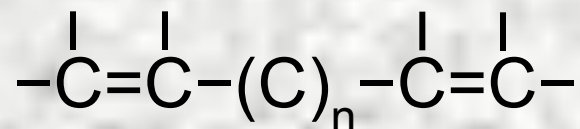


бутадиен-1,3
(дивинил)

ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Классификация

2. Диены с изолированными двойными связями – двойные связи разделены более чем одной простой СВЯЗЬЮ:



изолированные
двойные связи

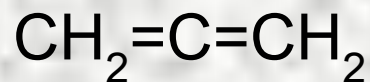
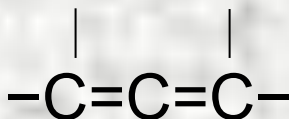


пентадиен-1,4

ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

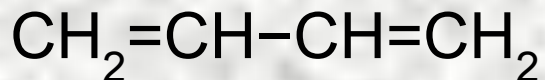
Классификация

3. Диены с непосредственно примыкающими друг к другу двойными связями – кумулированные двойные связи (аллены):



пропадиен

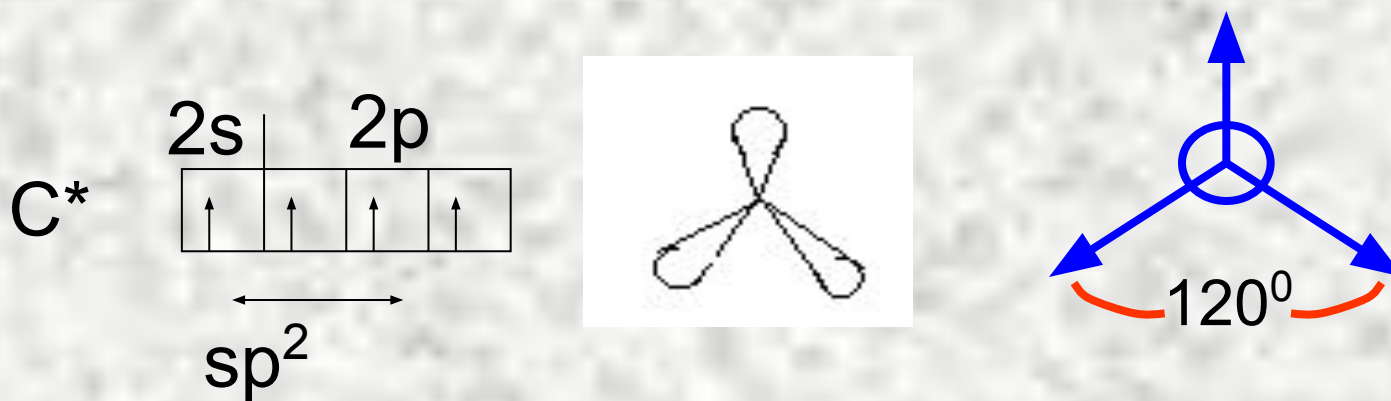
СТРОЕНИЕ ДИЕНОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ



бутадиен-1,3 (дивинил)

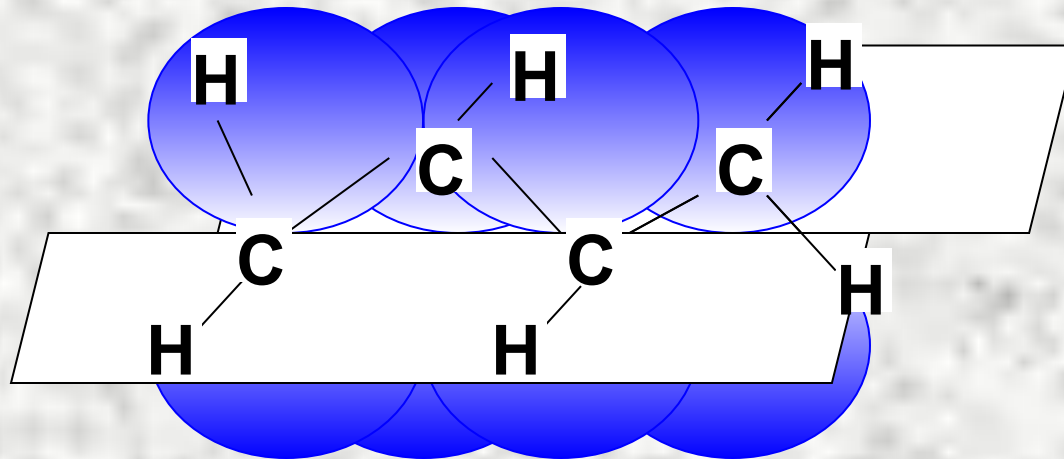
СТРОЕНИЕ ДИЕНОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ

В дивиниле все атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации:



Облака всех четырех негибридизованных p -электронов перекрываются с образованием единого π -электронного облака:

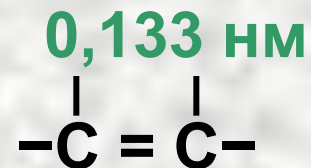
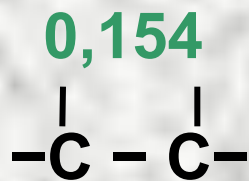
ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ



Отдельные π -электроны не закреплены попарно в определенных связях, а делокализованы по всей сопряженной системе. В этой связи строение дивинила более точно передается формулой:

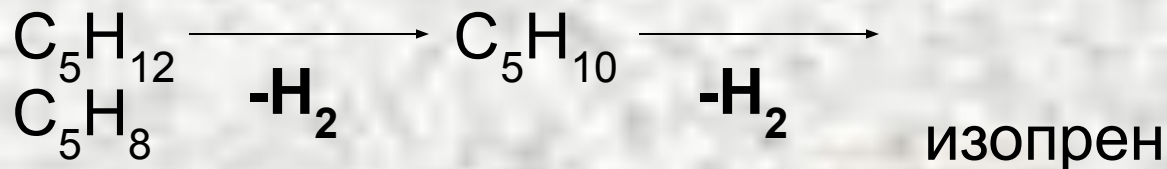
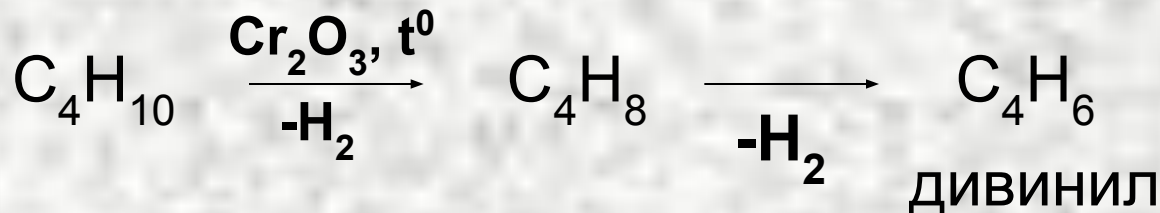


ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ



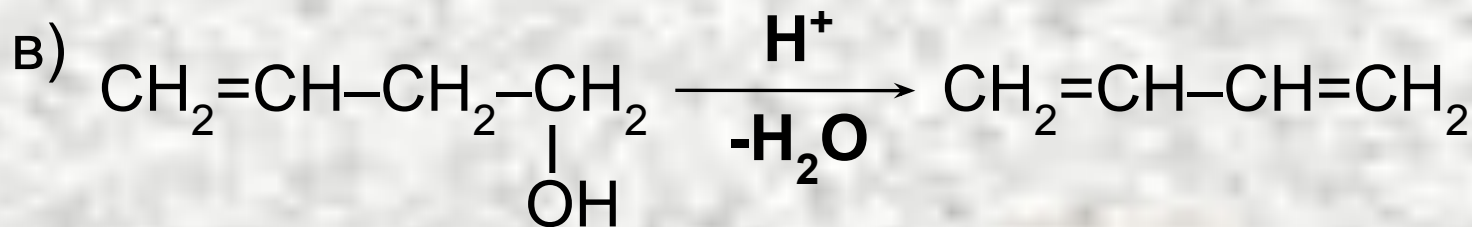
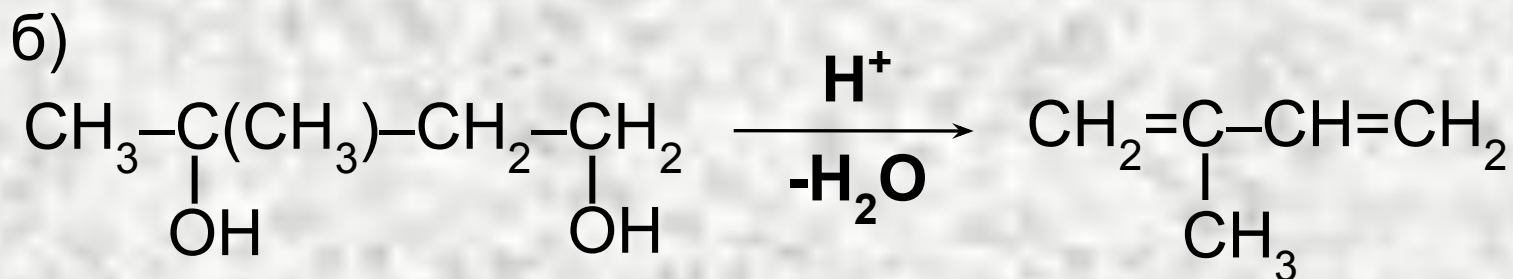
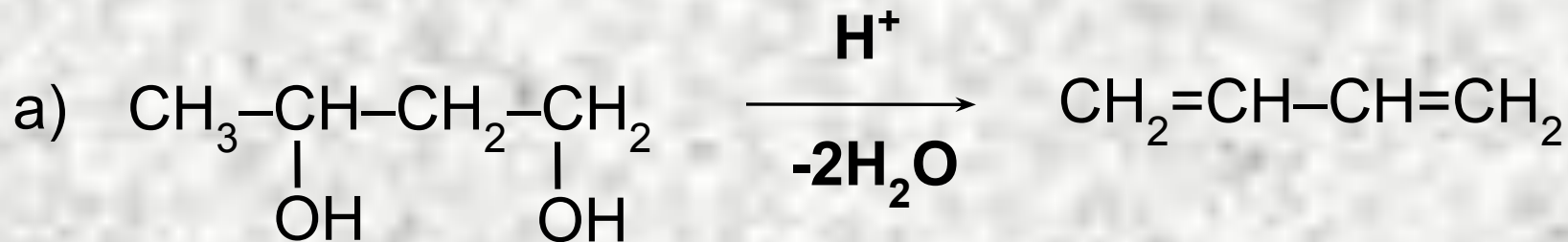
ПОЛУЧЕНИЕ ДИВИНИЛА И ИЗОПРЕНА

1. Дегидрогенизация предельных углеводородов:



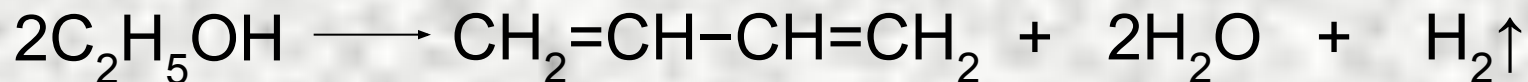
ПОЛУЧЕНИЕ ДИВИНИЛА И ИЗОПРЕНА

2. Дегидратация спиртов:



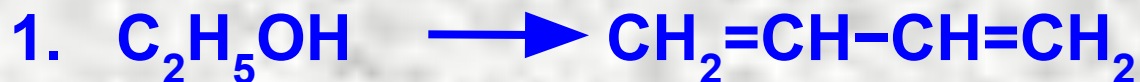
ПОЛУЧЕНИЕ ДИВИНИЛА И ИЗОПРЕНА

г) Метод Лебедева (ZnO , Al_2O_3 , 400°C)

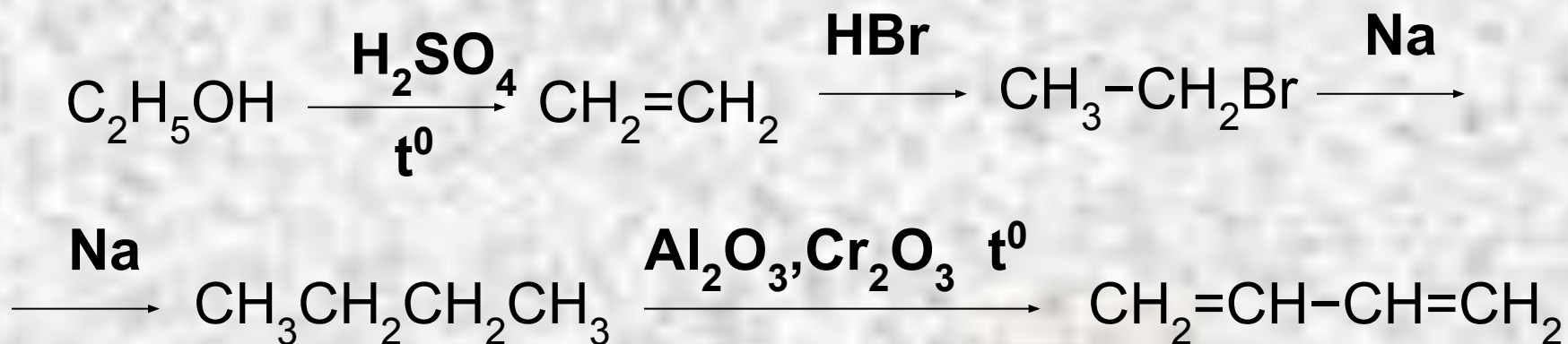


ЗАДАЧИ НА СИНТЕЗ

Предложить схему следующего синтеза

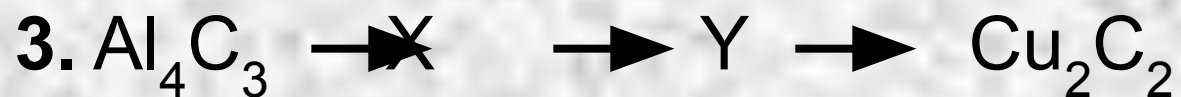


Решение:



ЗАДАЧИ НА СИНТЕЗ

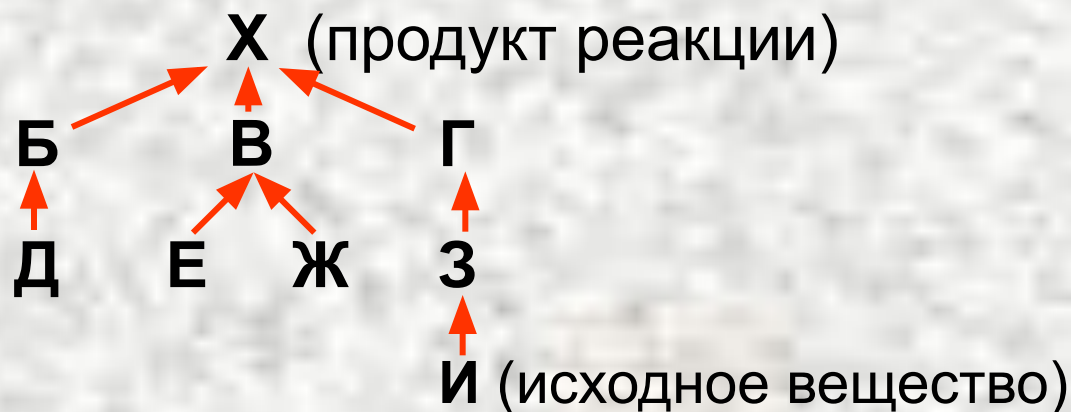
Предложить схему следующих синтезов



РЕШЕНИЕ ЗАДАНИЙ НА СИНТЕЗ

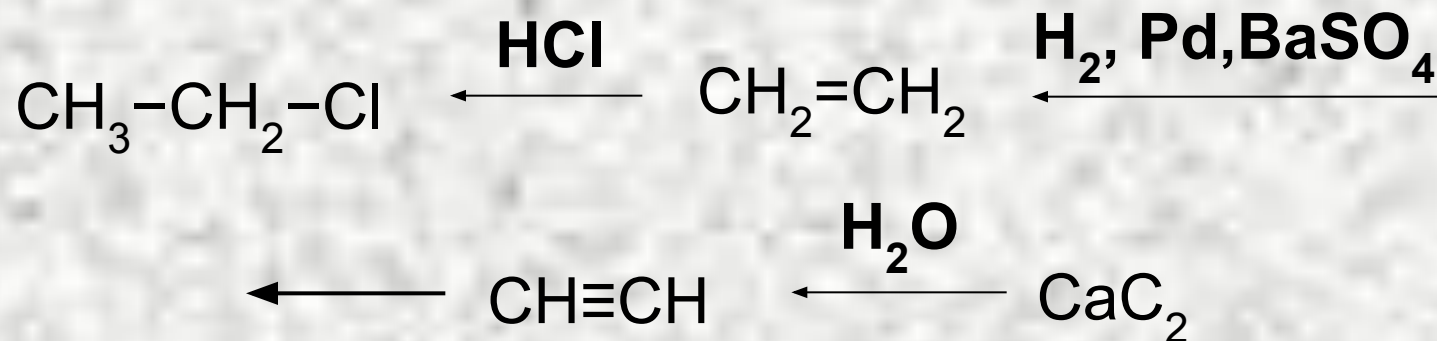
Решение задач на синтез лучше начинать с конца: другими словами планирование синтеза ведут от продукта к исходному веществу.

Например вам нужно получить соединение **X**. Для этого обдумывают, с помощью какой одностадийной реакции это можно сделать и из какого соединения. Предположим это соединение **Г**. Тогда смотрим из какого соединения тоже в одну стадию можно получить **Г**. Если это вещество **З**, ищем продуктом какой одностадийной реакции оно является и так далее пока не придем к исходному веществу **И**:

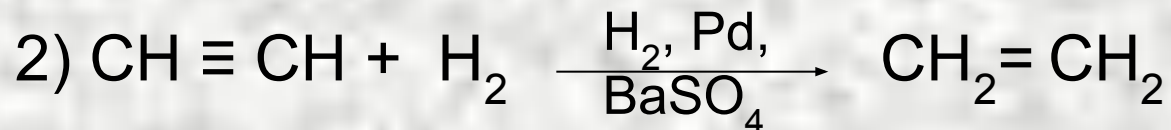
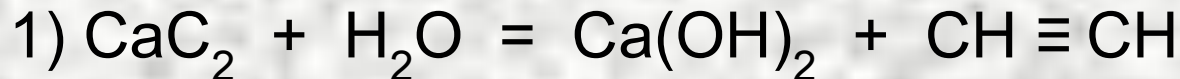


РЕШЕНИЕ ЗАДАНИЙ НА СИНТЕЗ

ВОЗМОЖНАЯ СХЕМА СИНТЕЗА ХЛОРЭТАНА



Уравнения реакций:



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВ

Типичными реакциями для диенов, как и для алкенов являются реакции электрофильного присоединения.

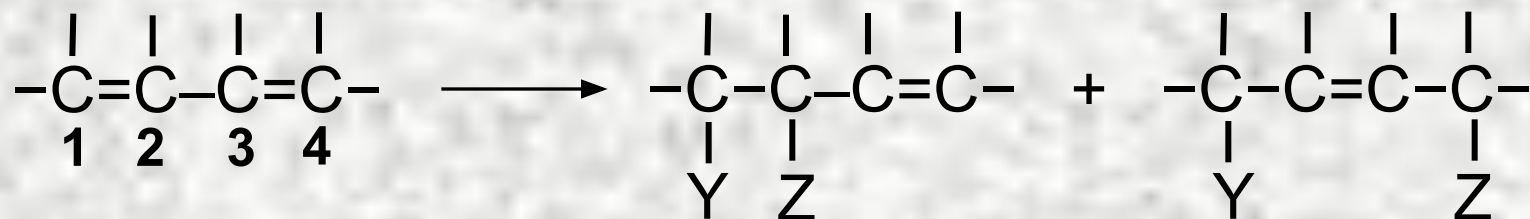
При этом поведение диенов с **изолированными** двойными связями не отличается от поведения алкенов: двойные связи реагируют независимо, т.е. так, как если бы они находились в разных молекулах.

Реакции присоединения к диенам с **сопряженными** двойными связями могут идти двояко:

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВ

1) в концевые положения системы – **положения 1,4** с образованием новой двойной связи между атомами **2** и **3**

2) или по месту одной из двойных связей, в то время как другая связь остается незатронутой:

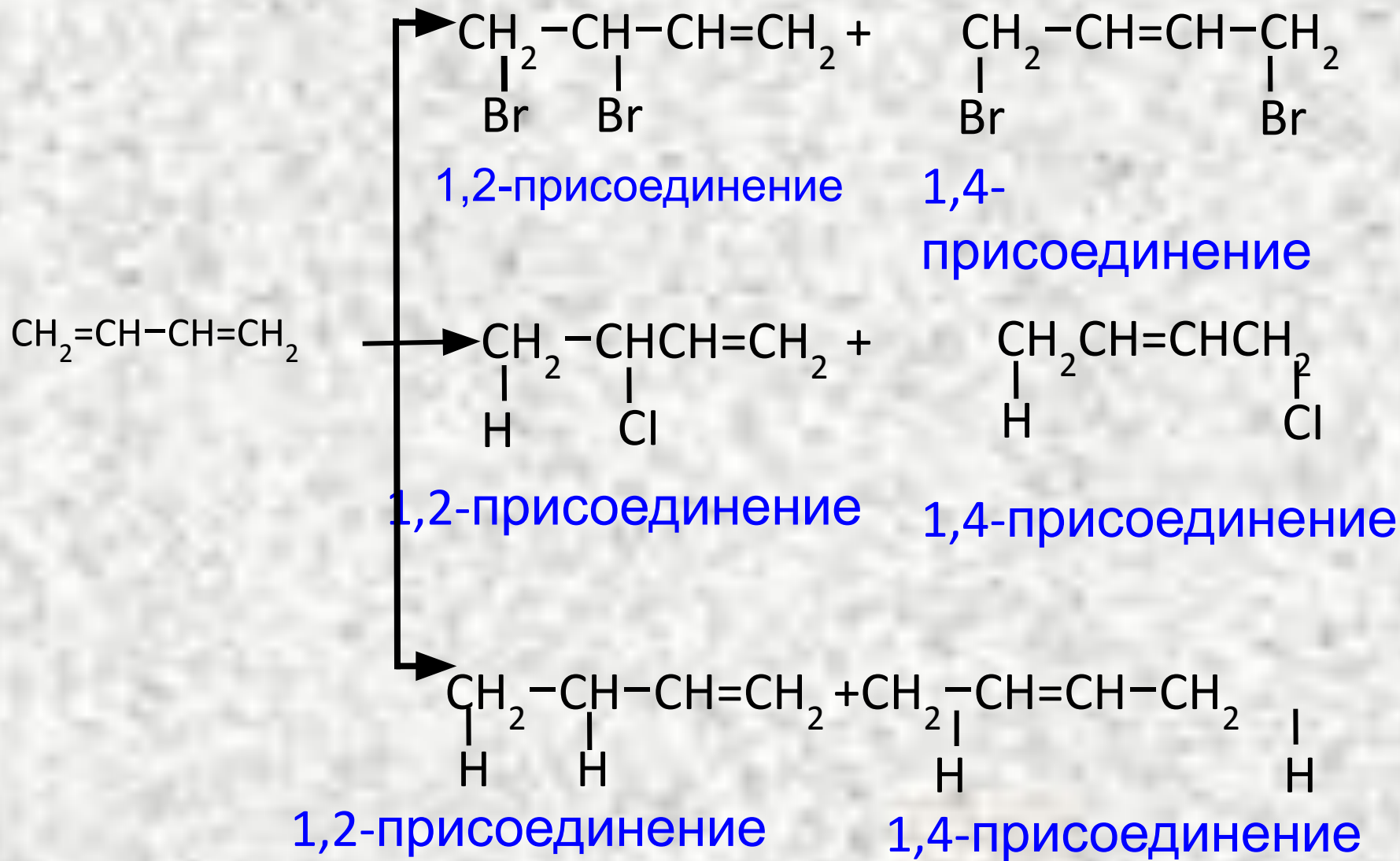


1,2-присоединение 1,4-присоединение

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВ

Примеры

⋮

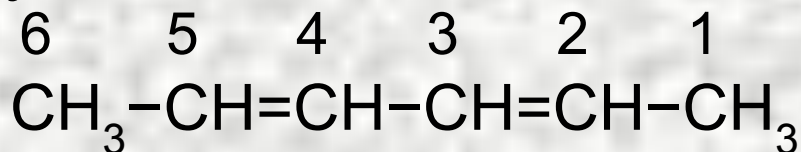


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВ

Механизм электрофильного присоединения к диенам

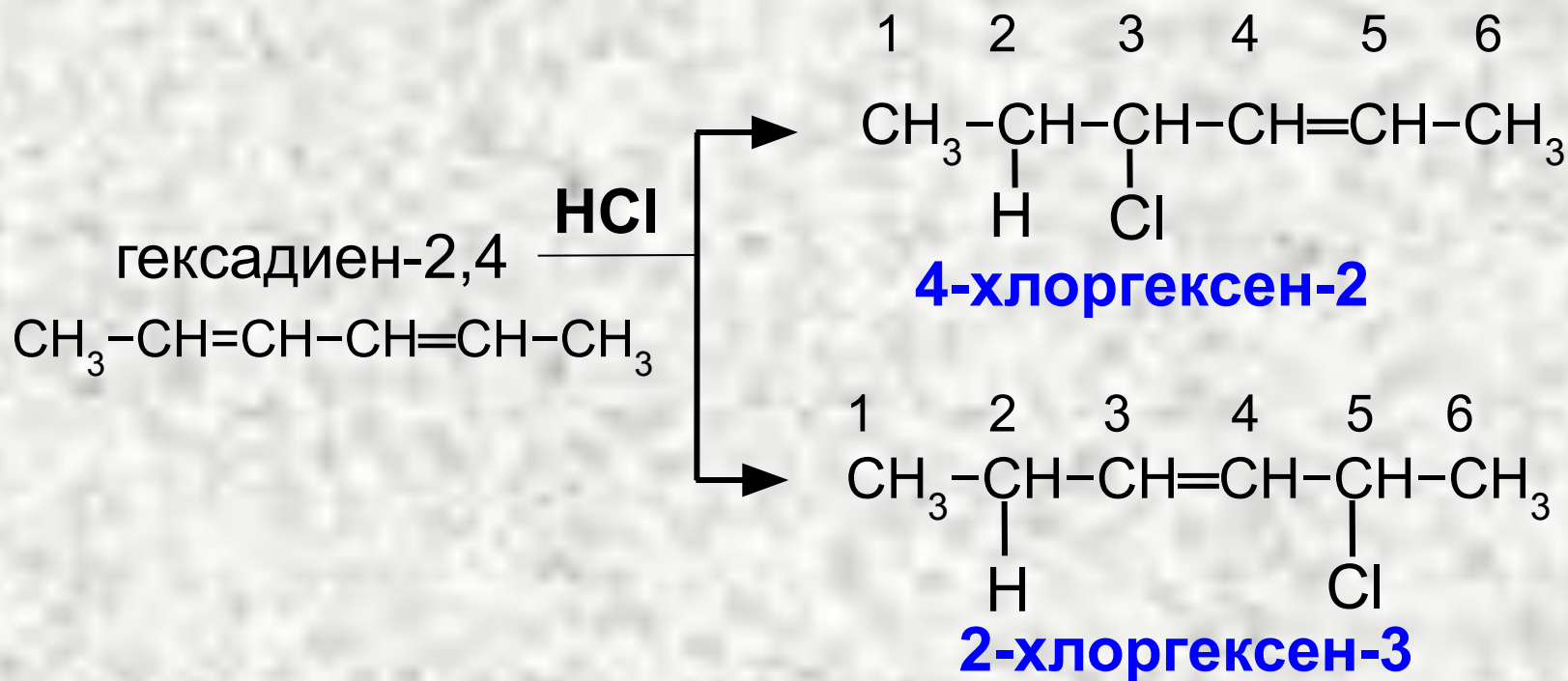
Ранее было показано, что электрофильное присоединение представляет собой двухстадийный процесс и первая стадия протекает в направлении образования наиболее устойчивого карбкатиона.

Применим это положение для случая присоединения, например HCl к гексадиену-2,4, которое приводит к 4-хлоргексену-2 и 2-хлоргексену-3:



гексадиен-2,4

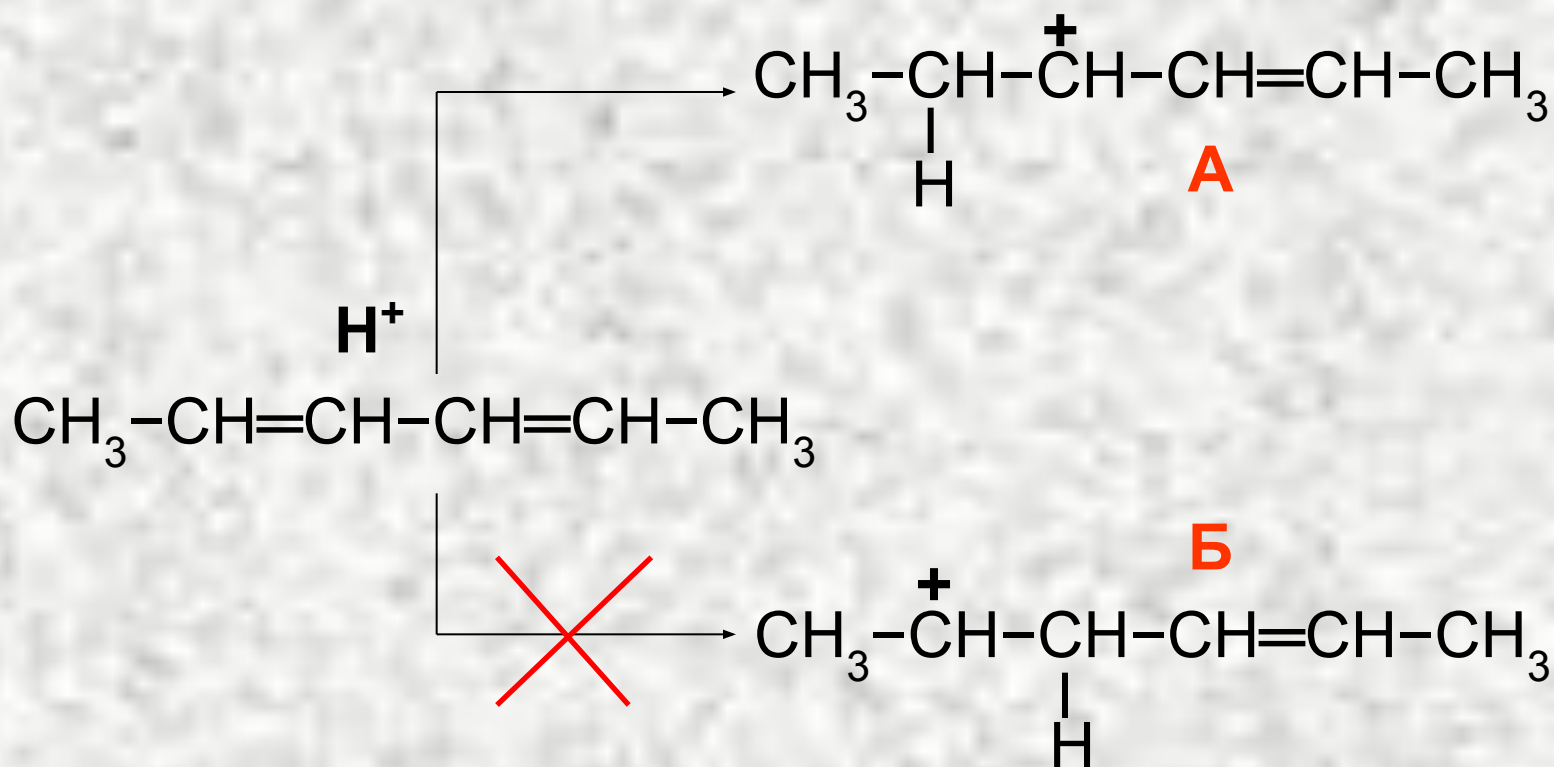
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВ



Образуется два продукта: продукт 2,3-присоединения и продукт 2,5-присоединения

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВ

Образование этих продуктов показывает, что водород присоединяется к С-2 с образованием карбкатиона **А**, а не к С-3 с образованием карбкатиона **Б**:



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВ

Оба карбкатиона являются вторичными, но **А** устойчивее, чем **Б**. Карбкатион **А** является не просто вторичным карбкатионом: это аллильный карбкатион – в нем атом углерода, несущий положительный заряд, связан с атомом углерода при двойной связи.

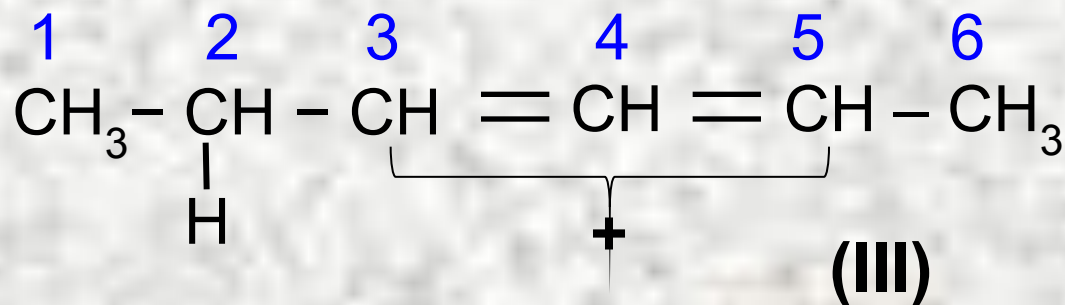
Соседство положительного заряда и двойной связи приводит к смещению π-электронов, в результате чего положительный заряд переносится на другой атом углерода – **делокализуется между атомами углерода**. Условно это можно изобразить, нарисовав для аллильного карбкатиона две резонансные структуры, в которых положительный заряд находится на разных атомах углерода:

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВ



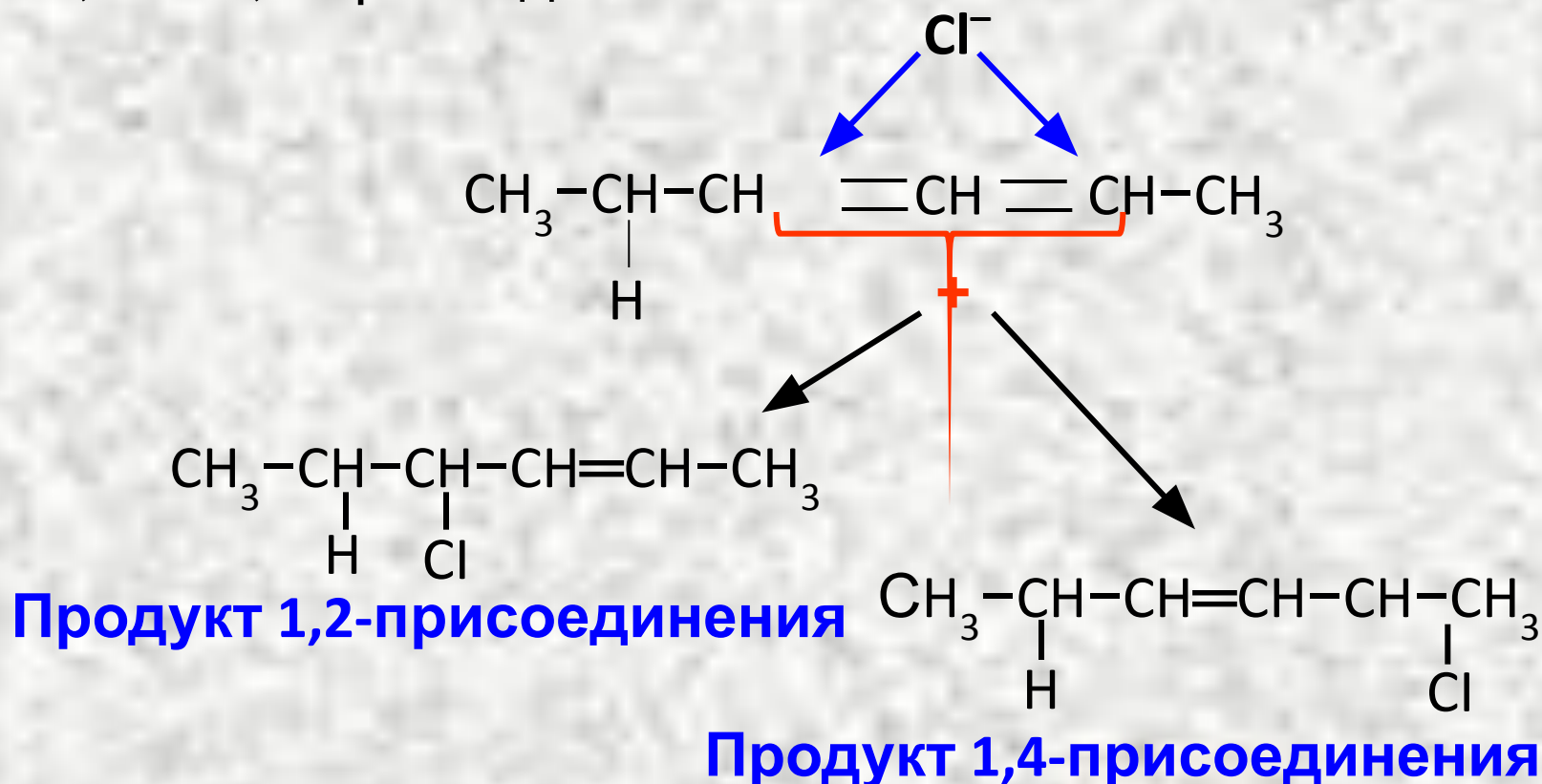
Резонансные (канонические, мезомерные) структуры показывают лишь возможное предельное распределение электронной плотности в молекуле (карбокатионе и др.), которое в действительности не реализуется.

В реальной частице распределение электронов является промежуточным:



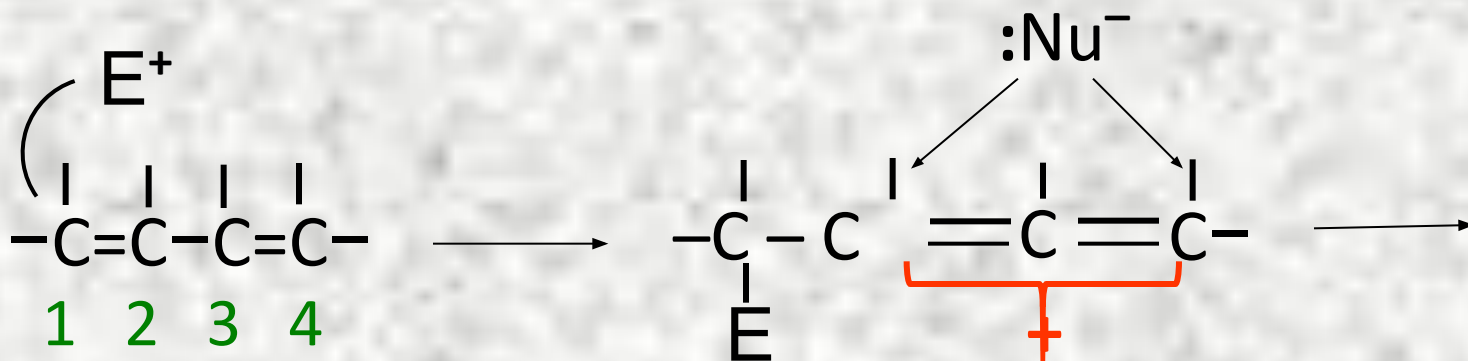
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВ

На второй стадии отрицательный ион хлора Cl^- может присоединиться к любому из атомов углерода карбокатиона III и в результате образуются продукты 1,2- и 1,4-присоединения:



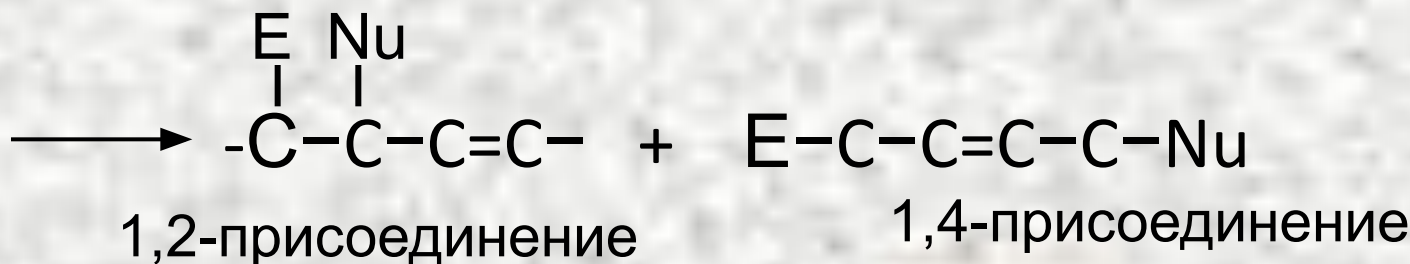
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВ

Таким образом электрофильное присоединение к сопряженным диенам может быть представлено общей схемой:



**присоединение E^+ к концу
сопряженной системы**

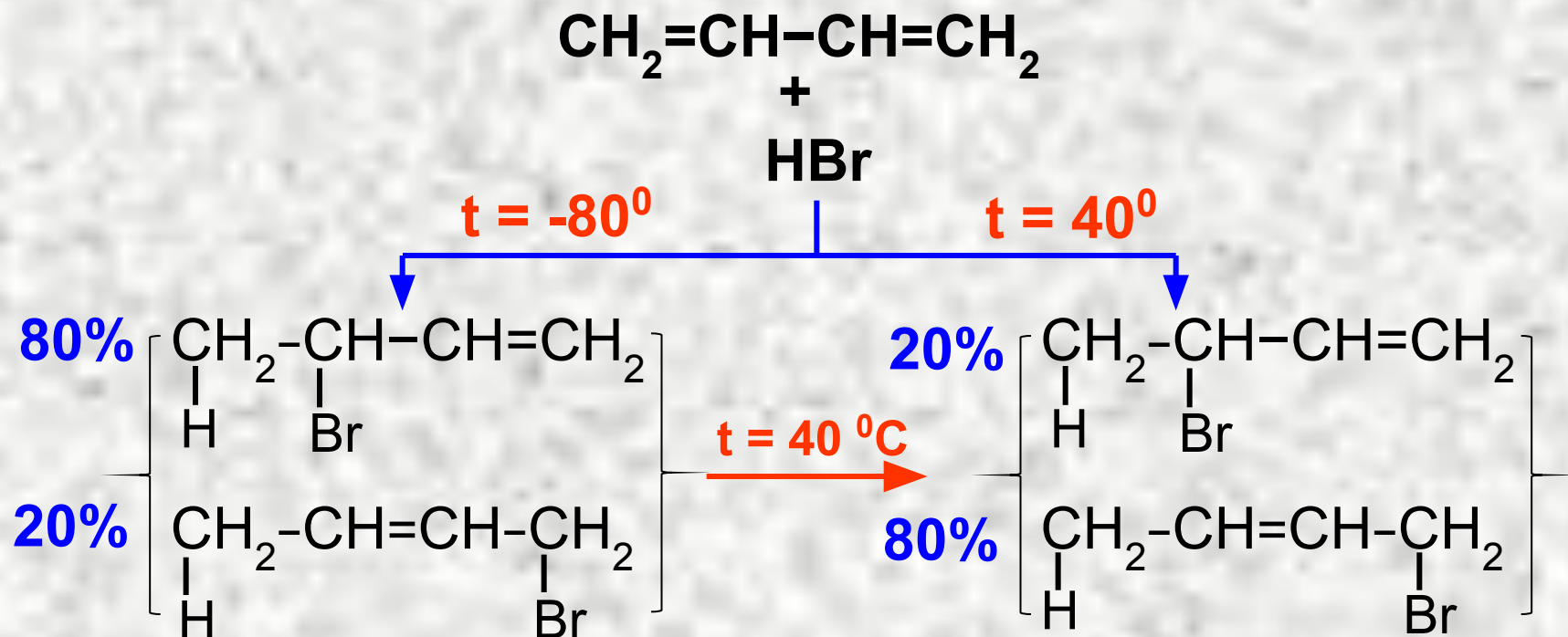
аллильный карбкатион



1,2-присоединение

1,4-присоединение

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВ



Продукт 1,2-присоединения образуется быстрее, но он менее устойчив к нагреванию, чем продукт 1,4-присоединения.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВ

ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ

Важной реакцией в синтетической химии является **диеновый синтез** – 1,4-присоединение алкена к сопряженным диенам (реакция Дильса-Алдера, 1928 г)

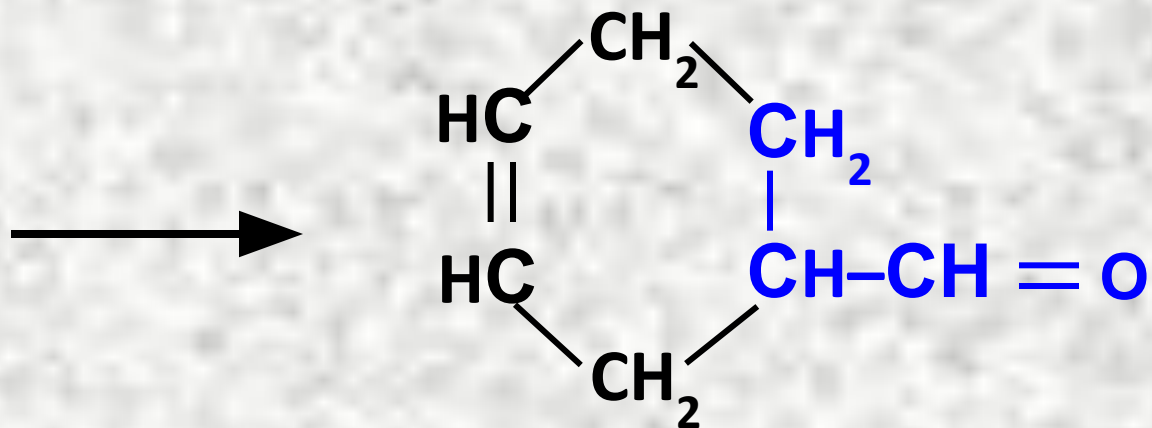
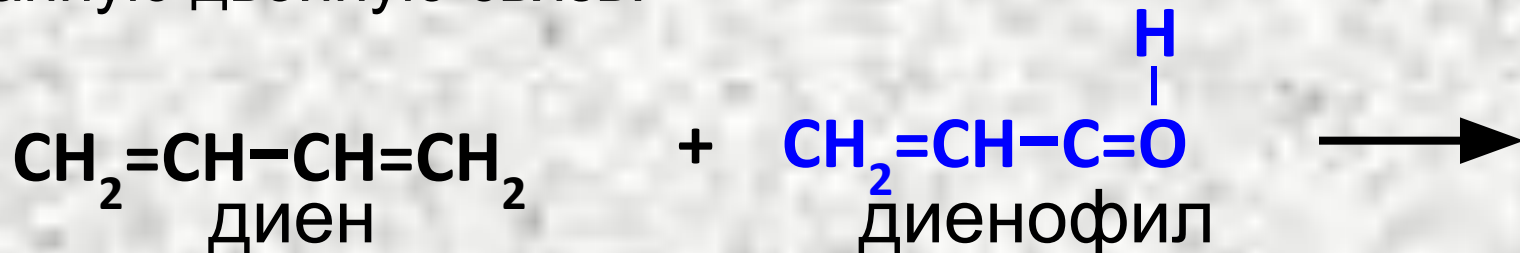


ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Особенно легко диен взаимодействует с соединением, содержащим активированную двойную связь – с **диенофилом**:

ДИЕНовый Синтез

Особенно легко диен взаимодействует с **диенофилом** – соединением, содержащим активированную двойную связь:



Тетрагидробензойный альдегид

ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ

Сравнение алкенов и диенов:



Общая схема реакции:

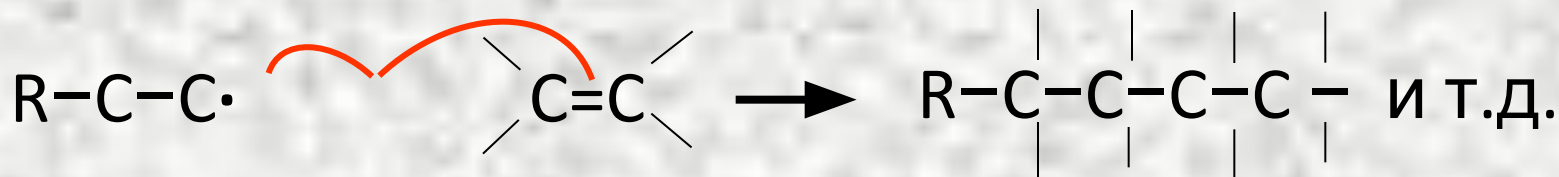
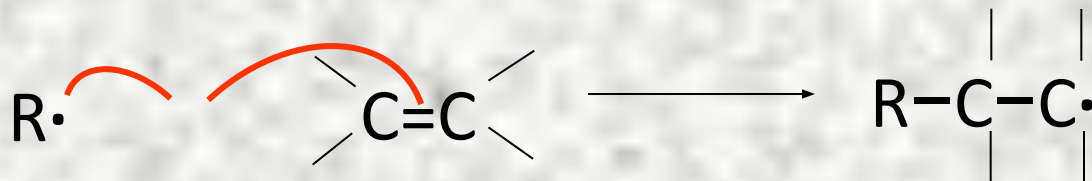


линейный полимер алкена

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ

Механизм

:



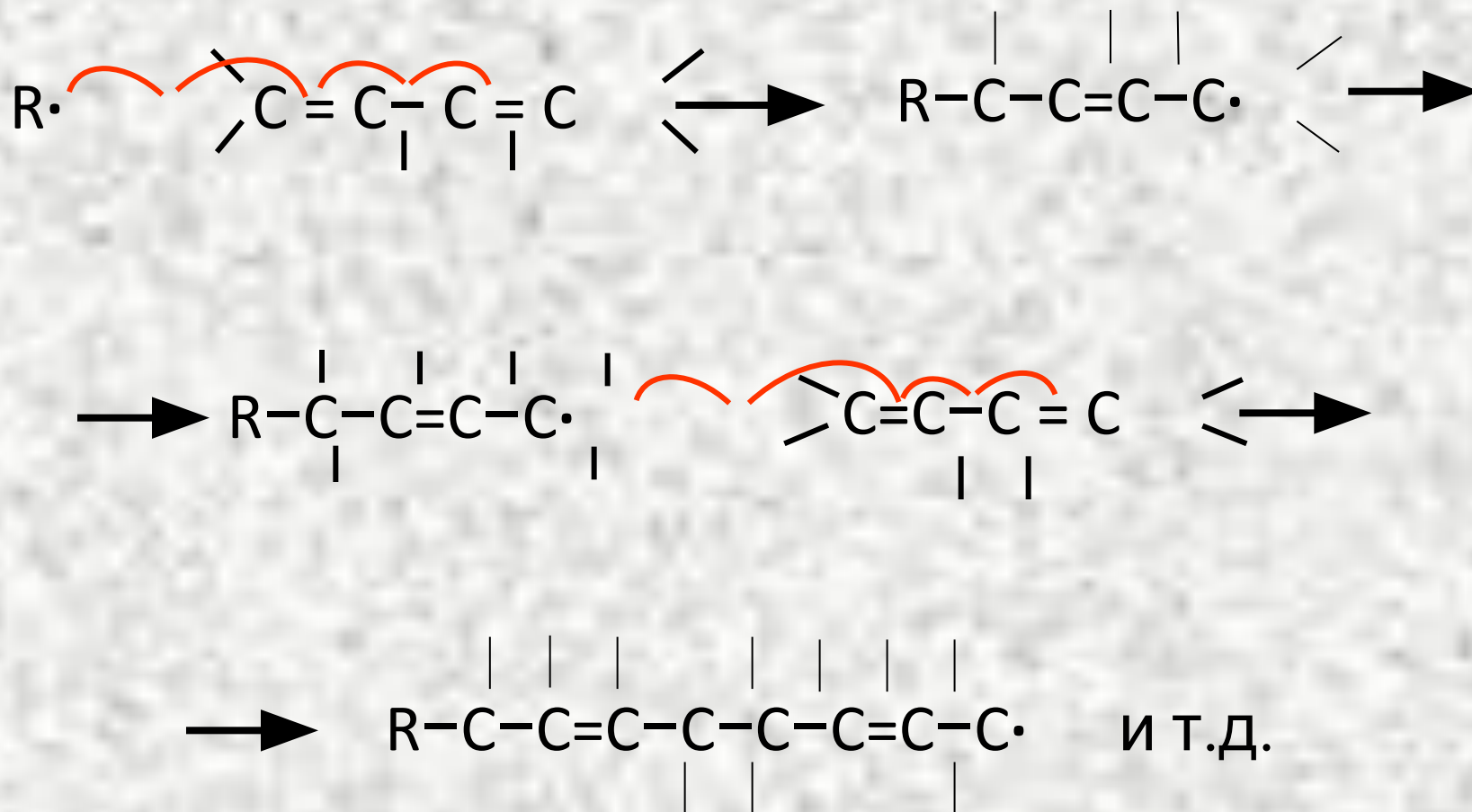
Общая схема реакции:



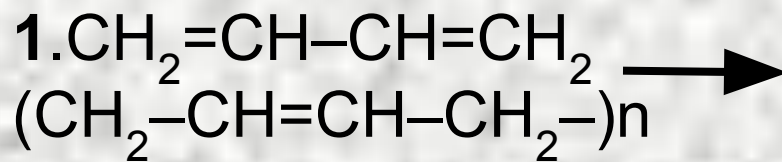
1,4-присоединение; линейный полимер диена

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ

Механизм:



Важнейшие диены, используемые в качестве мономеров в реакциях полимеризации

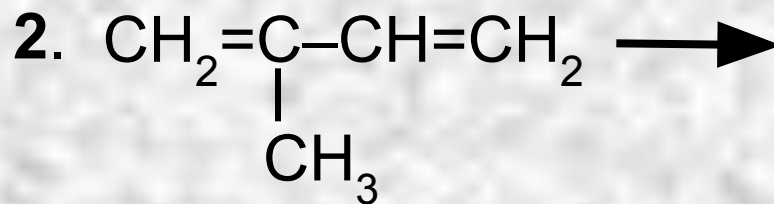


бутадиен-1,3

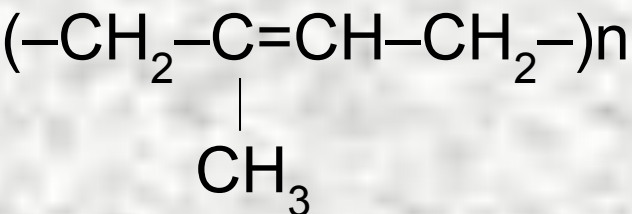
(дивинил)

полибутадиен

(синтетический каучук)

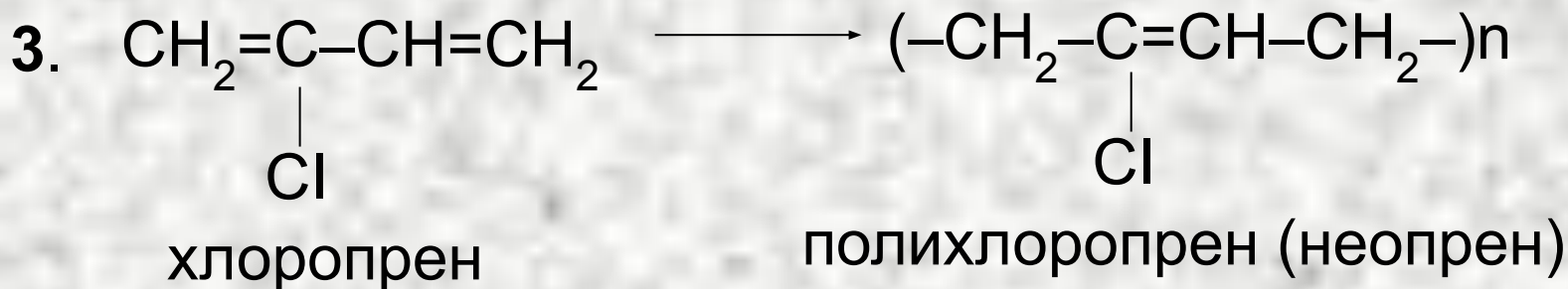


изопрен

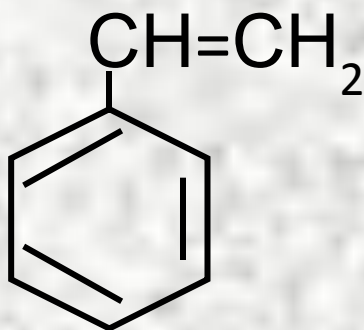


(натуральный каучук)

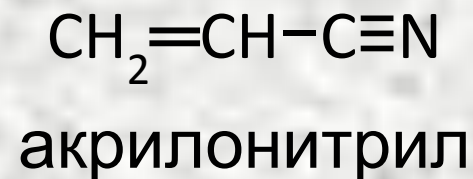
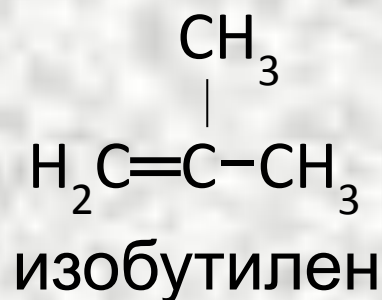
ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ



Диены часто сополимеризуют с другими мономерами:



Стирол (винилбензол)



Особенно ценными свойствами обладают полимеры, получаемые методом блок-сополимеризации.