

# ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

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



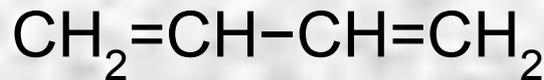
## Классификация диенов

По взаимному расположению двойных связей различают следующие диены:

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



Сопряженные двойные  
связи

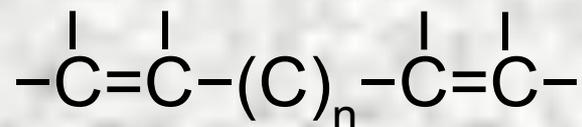


бутадиен-1,3  
(дивинил)

# ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

## Классификация

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



изолированные  
двойные связи

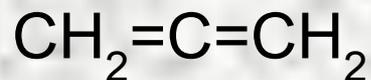
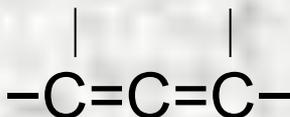


пентадиен-1,4

# ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

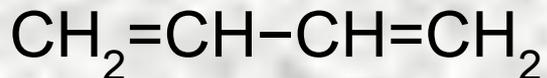
## Классификация

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



пропадиен

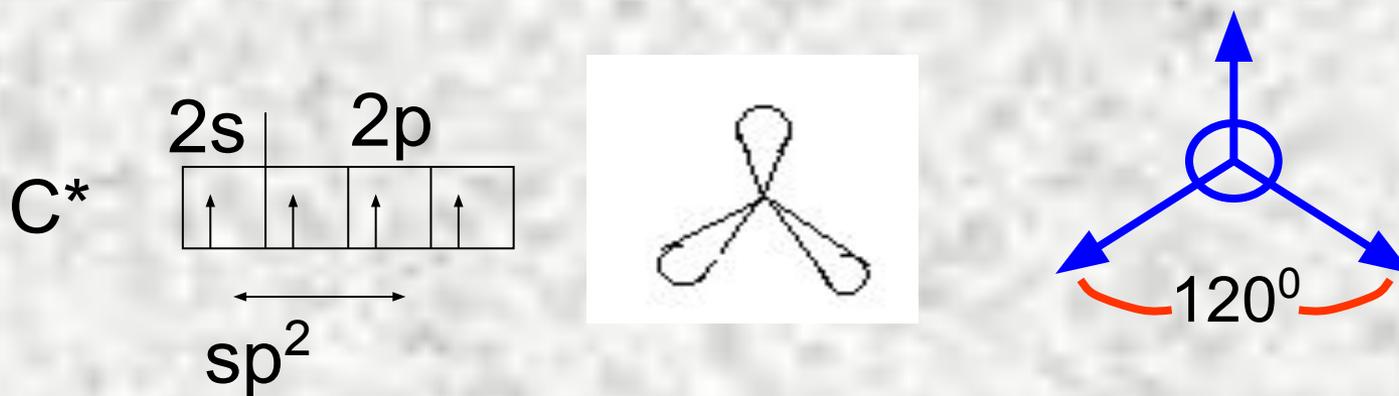
## СТРОЕНИЕ ДИЕНОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ



бутадиен-1,3 (дивинил)

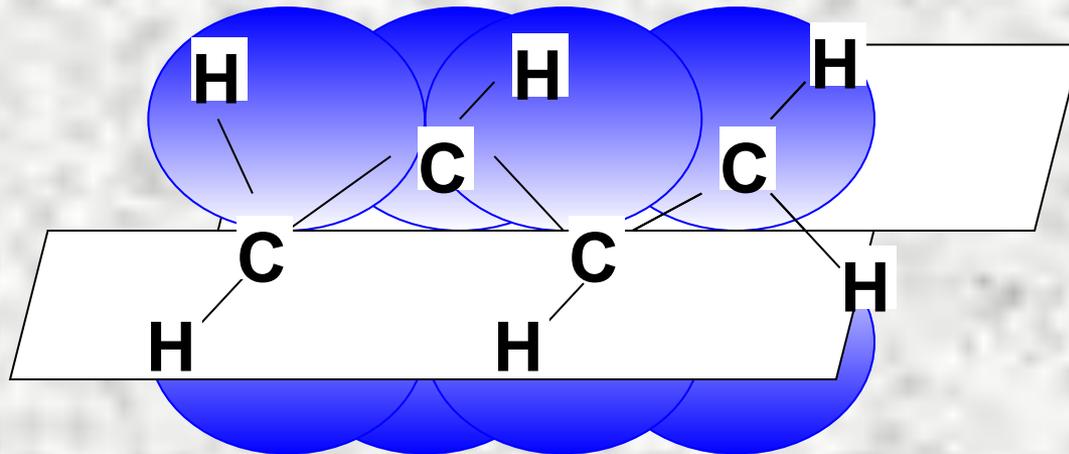
# СТРОЕНИЕ ДИЕНОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ

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



Облака всех четырех негибридизованных  $p$ -электронов перекрываются с образованием единого  $\pi$ -электронного облака:

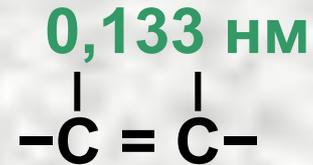
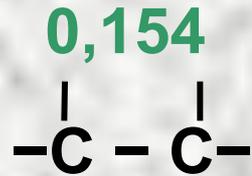
# ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ



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

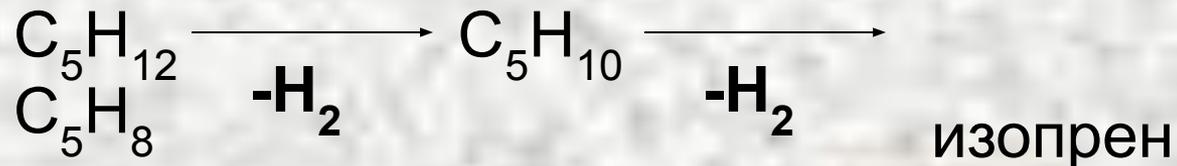
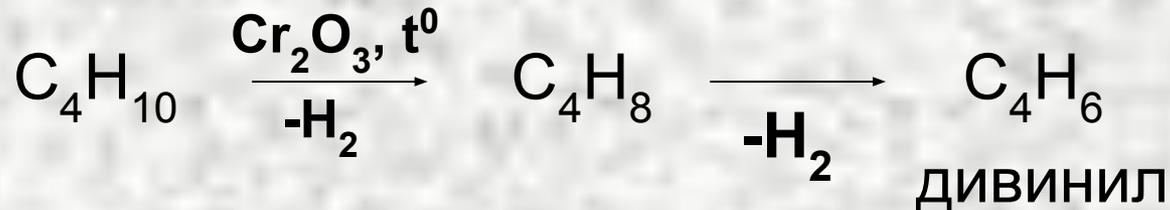


# ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ



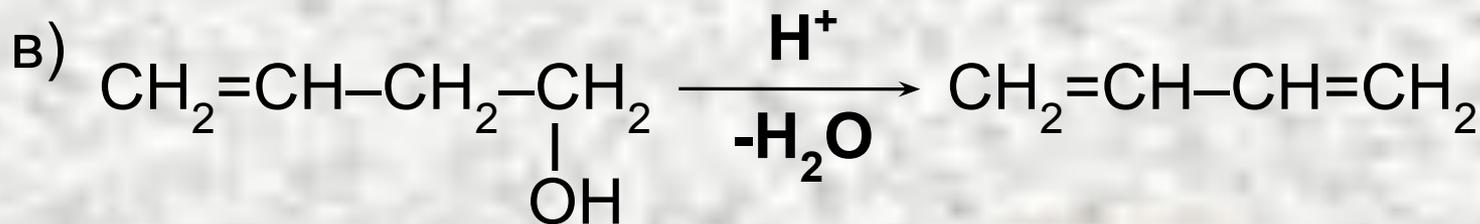
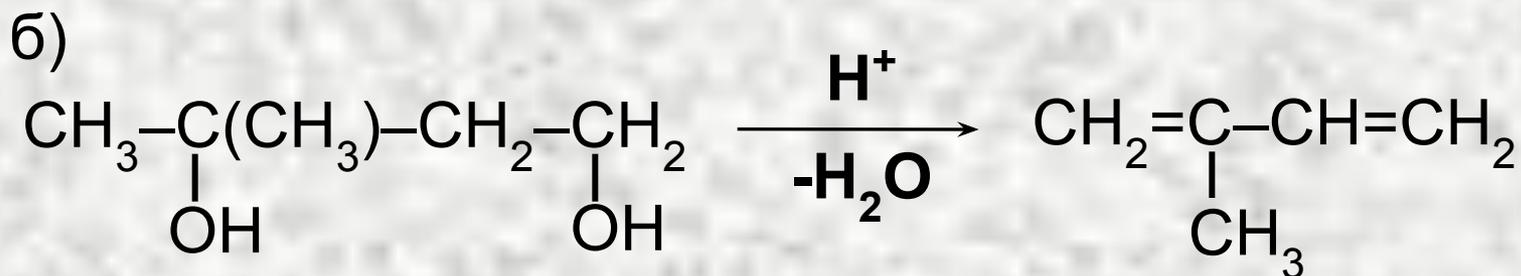
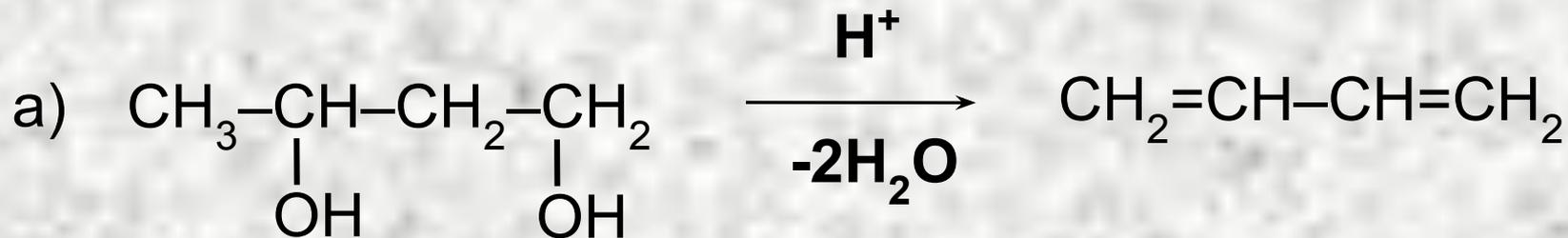
## ПОЛУЧЕНИЕ ДИВИНИЛА И ИЗОПРЕНА

1. Дегидрогенизация предельных углеводородов:



# ПОЛУЧЕНИЕ ДИВИНИЛА И ИЗОПРЕНА

## 2. Дегидратация спиртов:



## ПОЛУЧЕНИЕ ДИВИНИЛА И ИЗОПРЕНА

г) Метод Лебедева ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $400^\circ\text{C}$ )

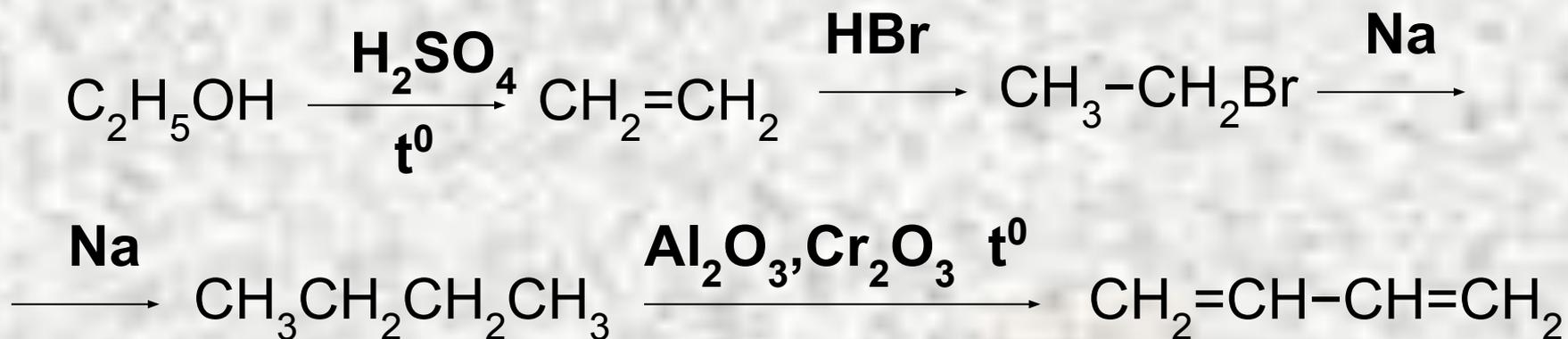


### ЗАДАЧИ НА СИНТЕЗ

Предложить схему следующего синтеза

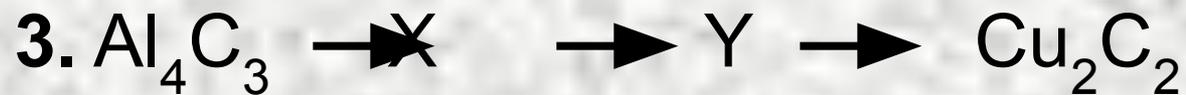


*Решение:*



## **ЗАДАЧИ НА СИНТЕЗ**

**Предложить схему следующих синтезов**



## РЕШЕНИЕ ЗАДАНИЙ НА СИНТЕЗ

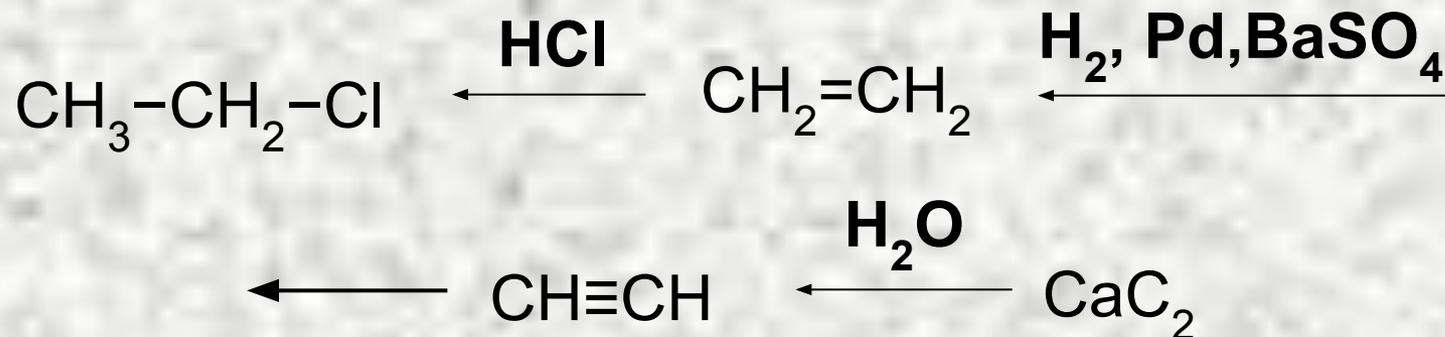
Решение задач на синтез лучше начинать с конца: другими словами планирование синтеза ведут от продукта к исходному веществу.

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.

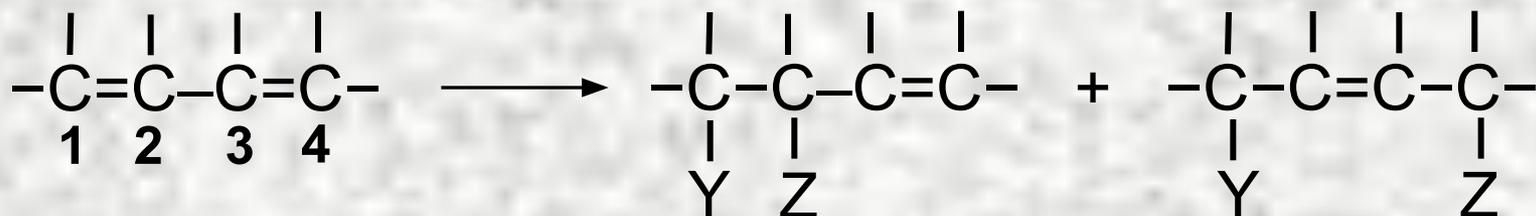
При этом поведение диенов с **изолированными** двойными связями не отличается от поведения алкенов: двойные связи реагируют независимо, т.е. так, как если бы они находились в разных молекулах.

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:

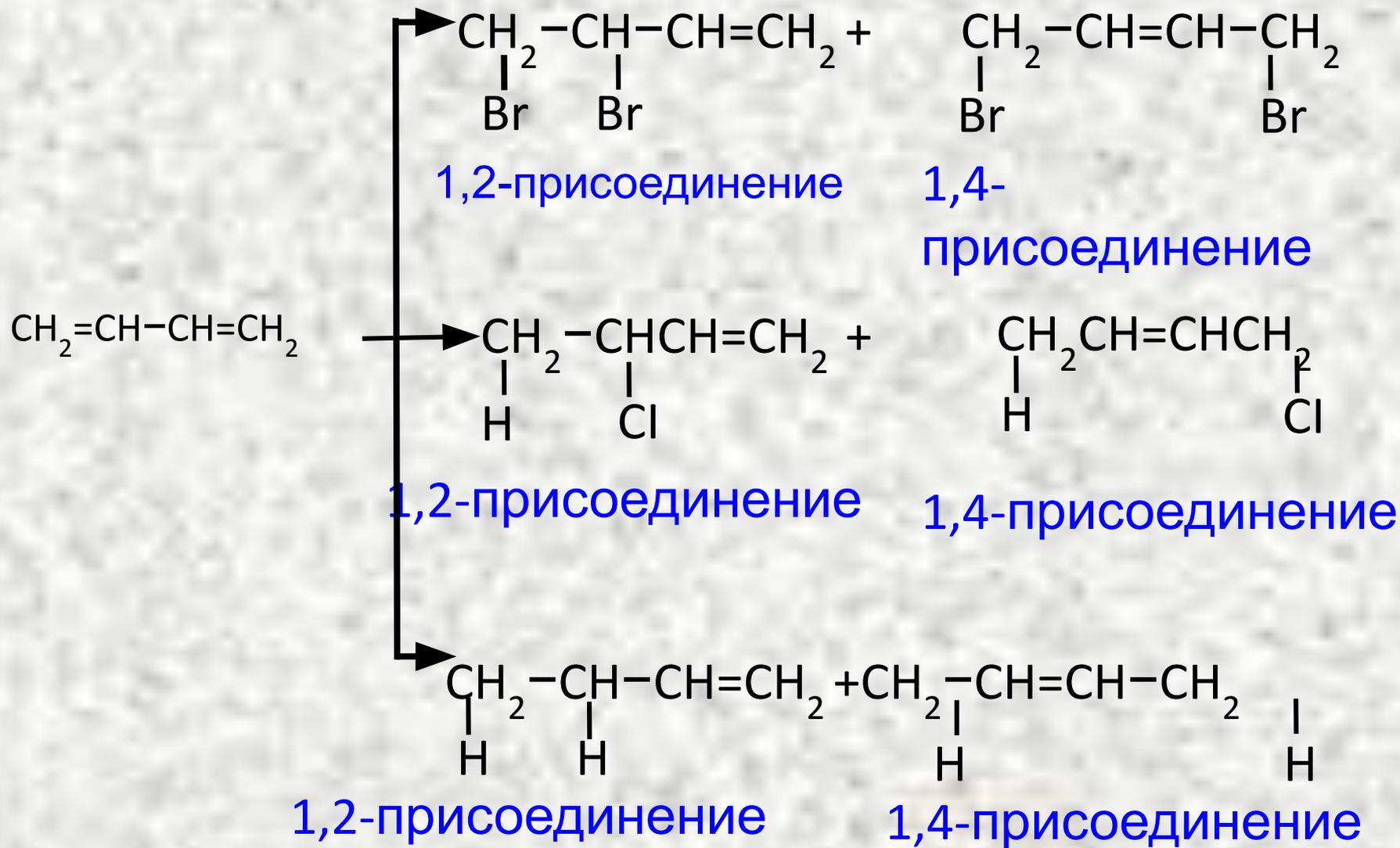


1,2-присоединение      1,4-присоединение

# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВ

## Примеры

⋮

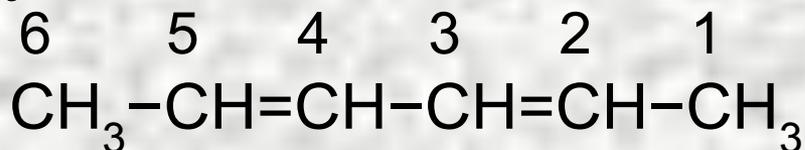


## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВ

### Механизм электрофильного присоединения к диенам

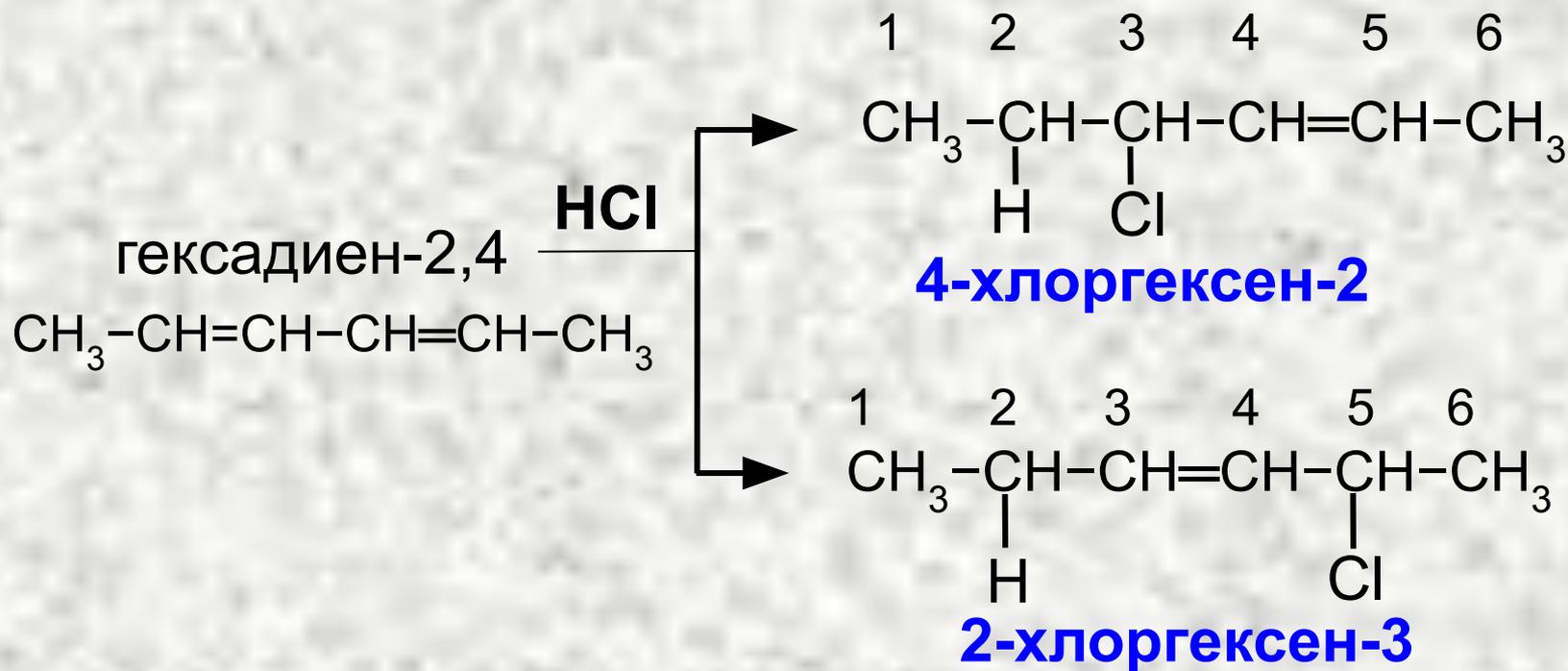
Ранее было показано, что электрофильное присоединение представляет собой двухстадийный процесс и первая стадия протекает в направлении образования наиболее устойчивого карбкатиона.

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

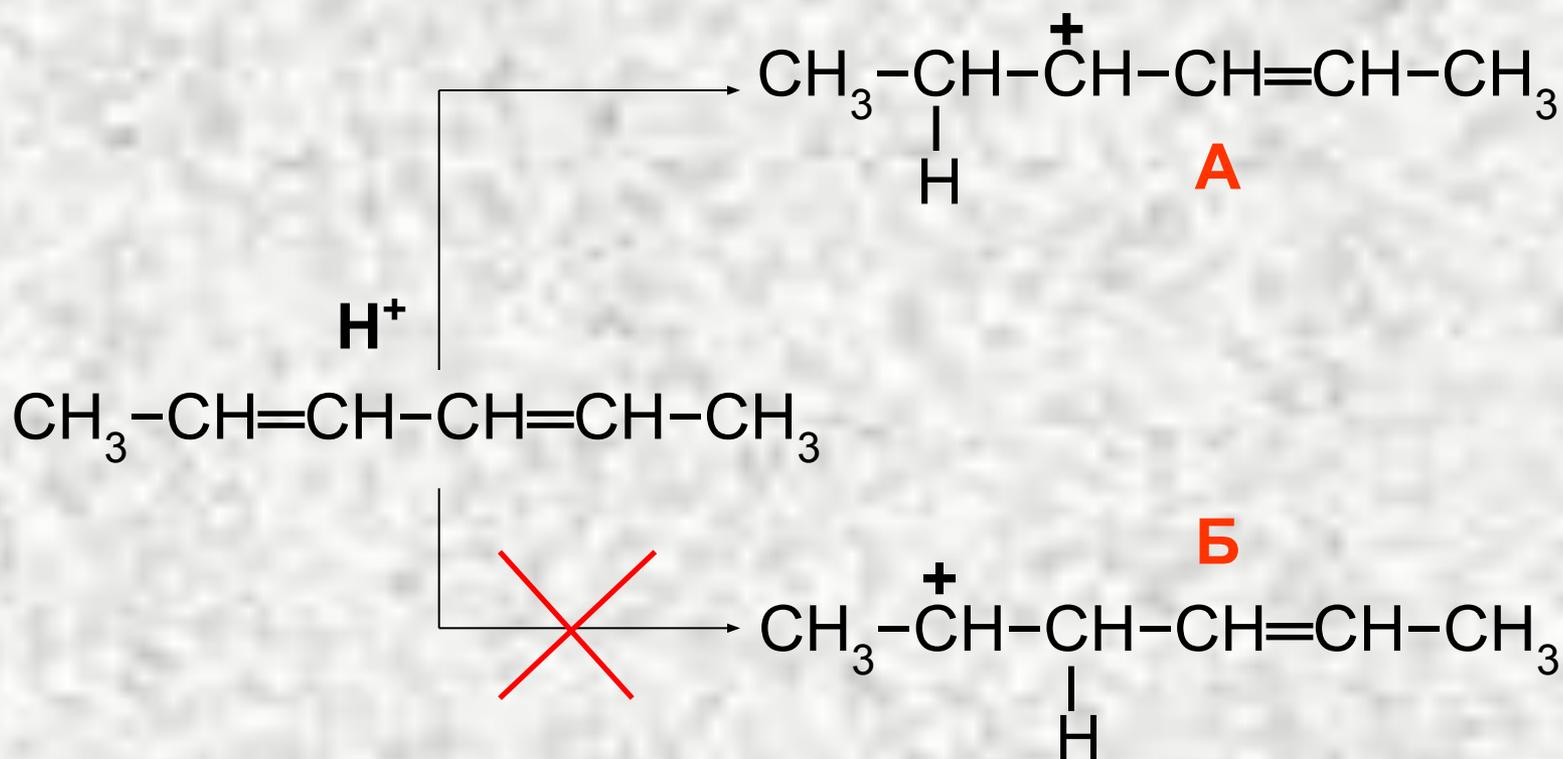
# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВ



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.

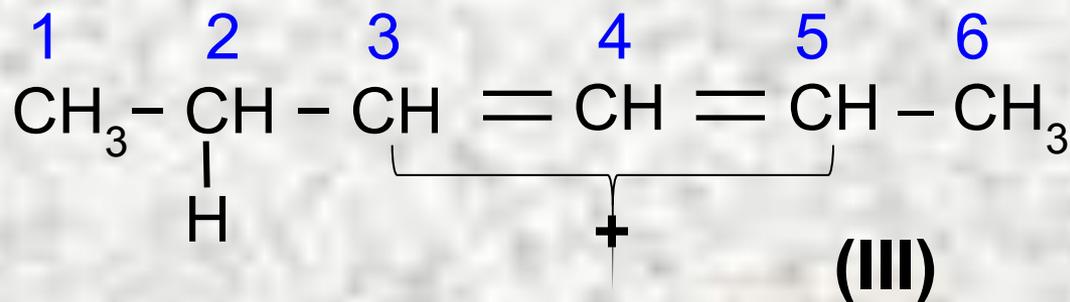
Соседство положительного заряда и двойной связи приводит к смещению π-электронов, в результате чего положительный заряд переносится на другой атом углерода – **делокализуется между атомами углерода**. Условно это можно изобразить, нарисовав для аллильного карбкатиона две резонансные структуры, в которых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

# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВ



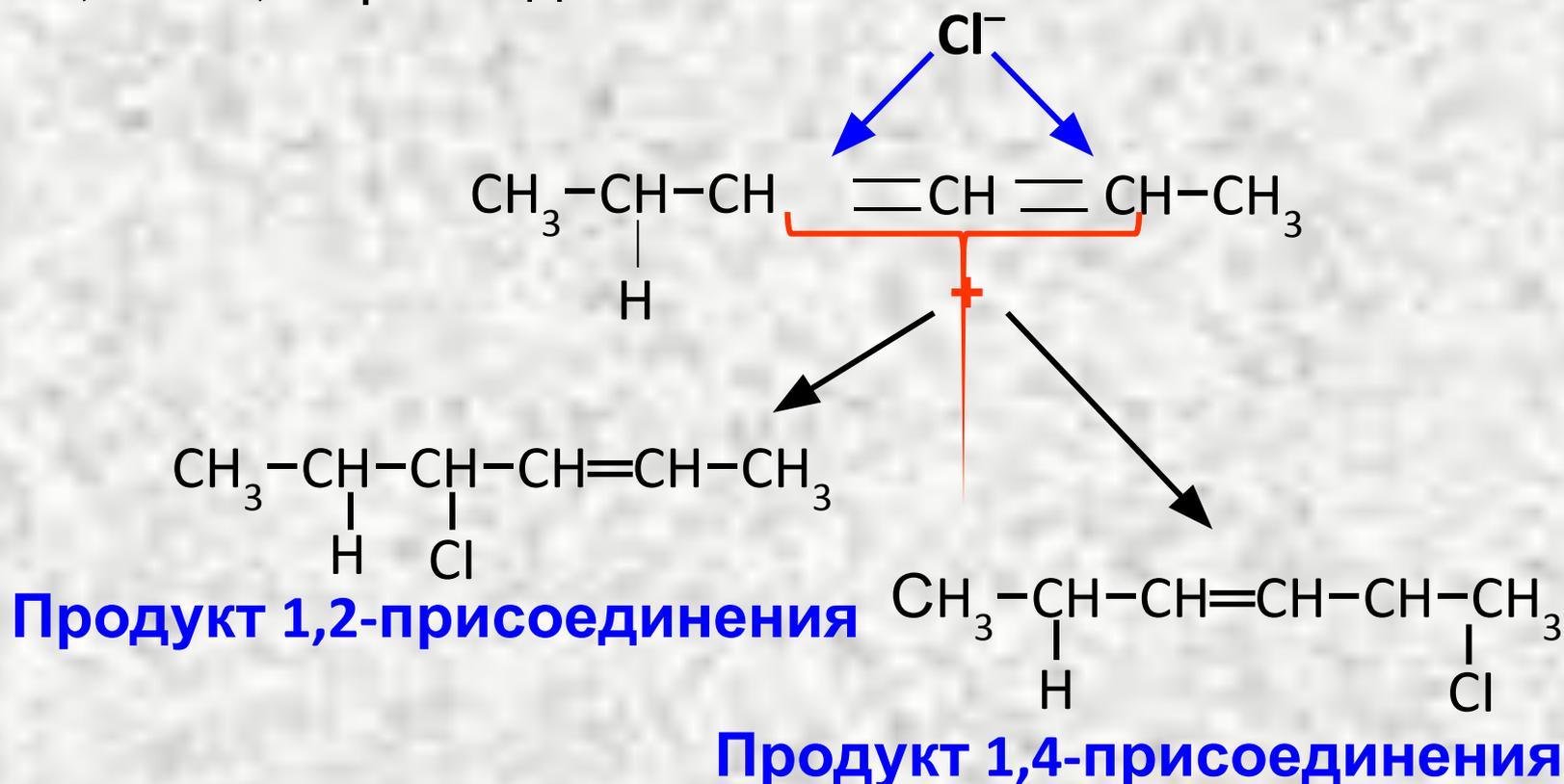
Резонансные (канонические, мезомерные) структуры показывают лишь возможное предельное распределение электронной плотности в молекуле (карбокатионе и др.), которое в действительности не реализуется.

В реальной частице распределение электронов является промежуточным:



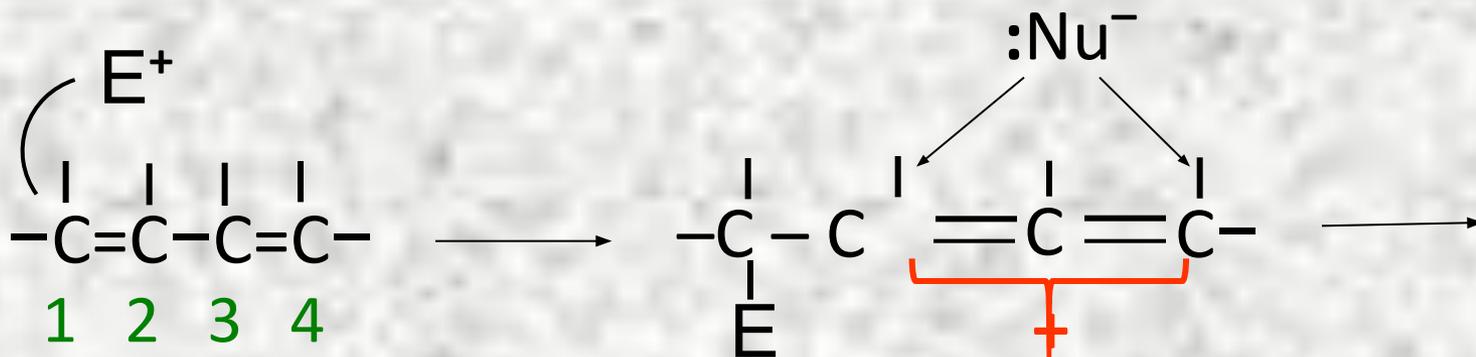
# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВ

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



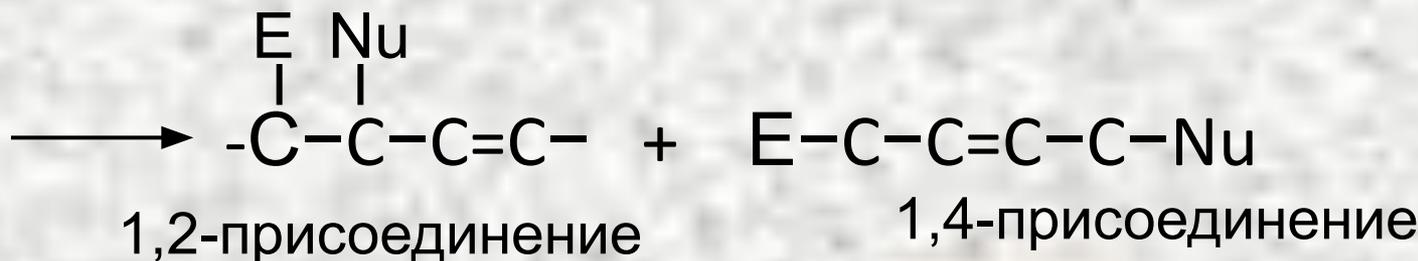
# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВ

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

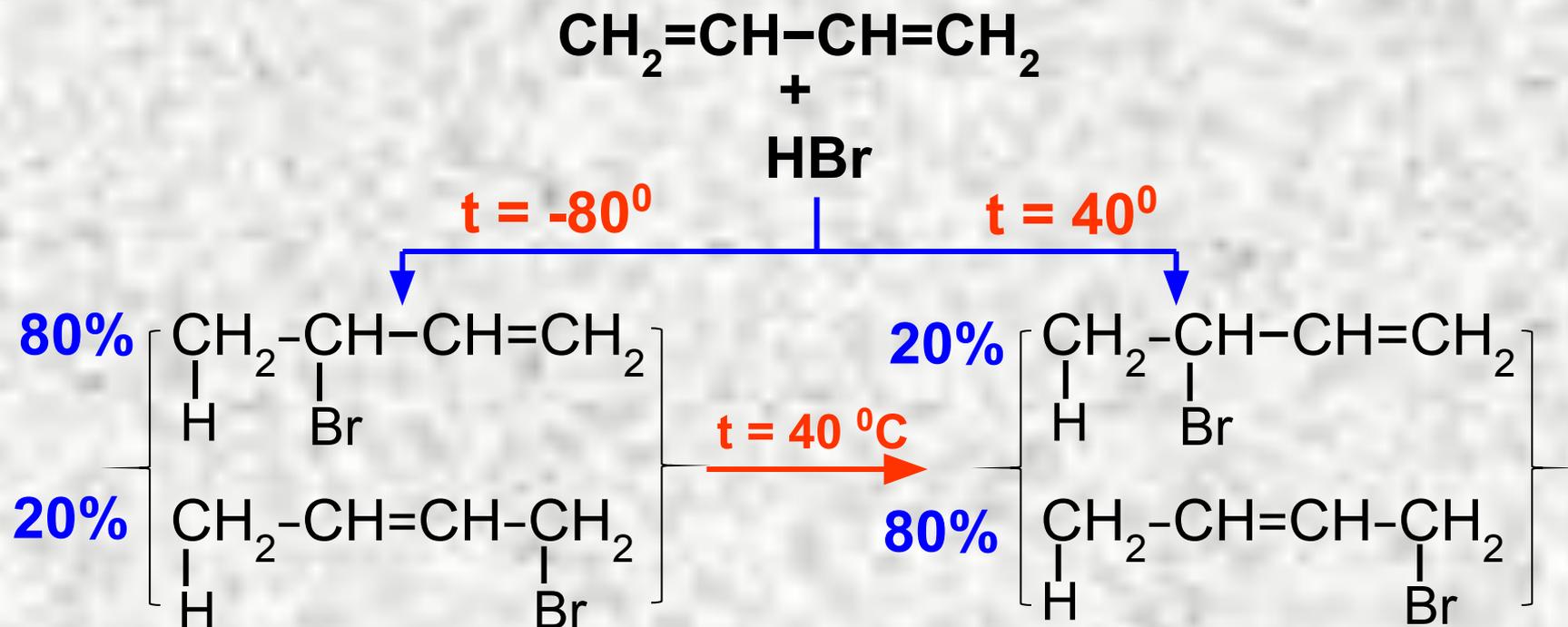


присоединение  $\text{E}^+$  к концу  
сопряженной системы

аллильный карбкатион



# 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)

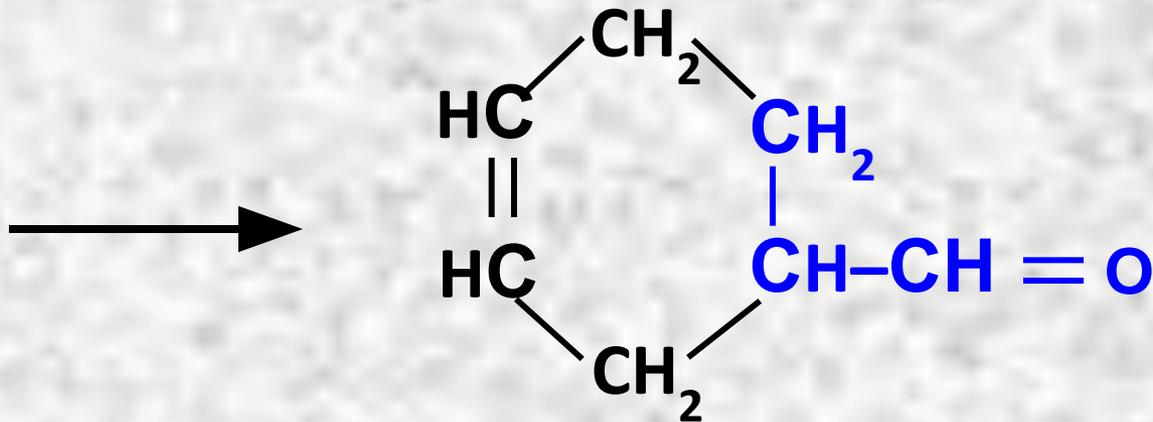
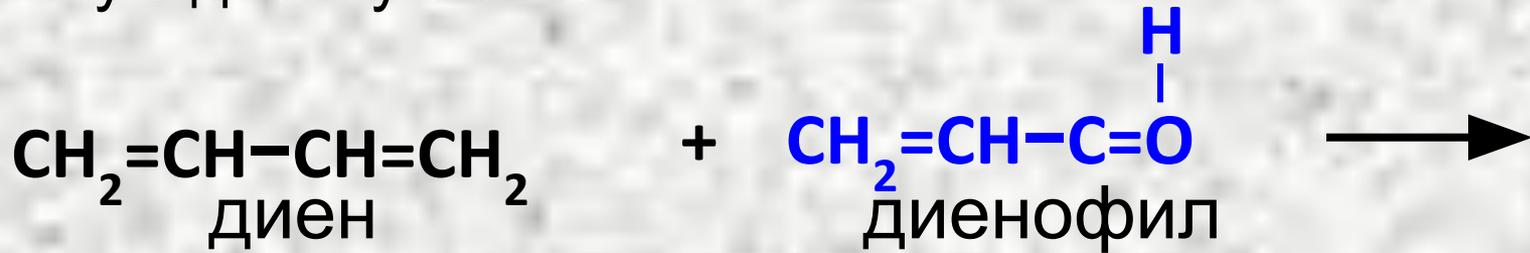


# ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

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:

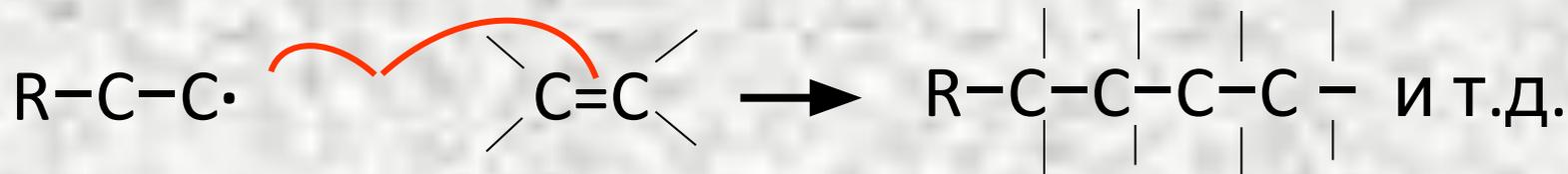
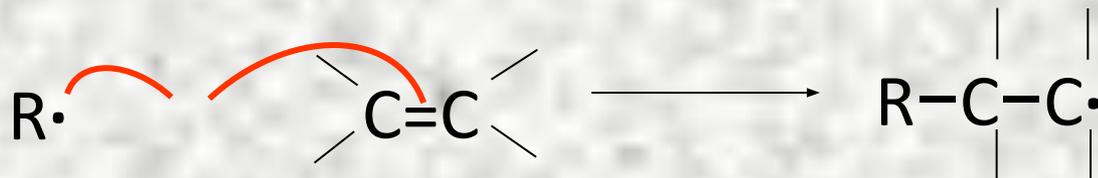


линейный полимер алкена

# ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ

## Механизм

:



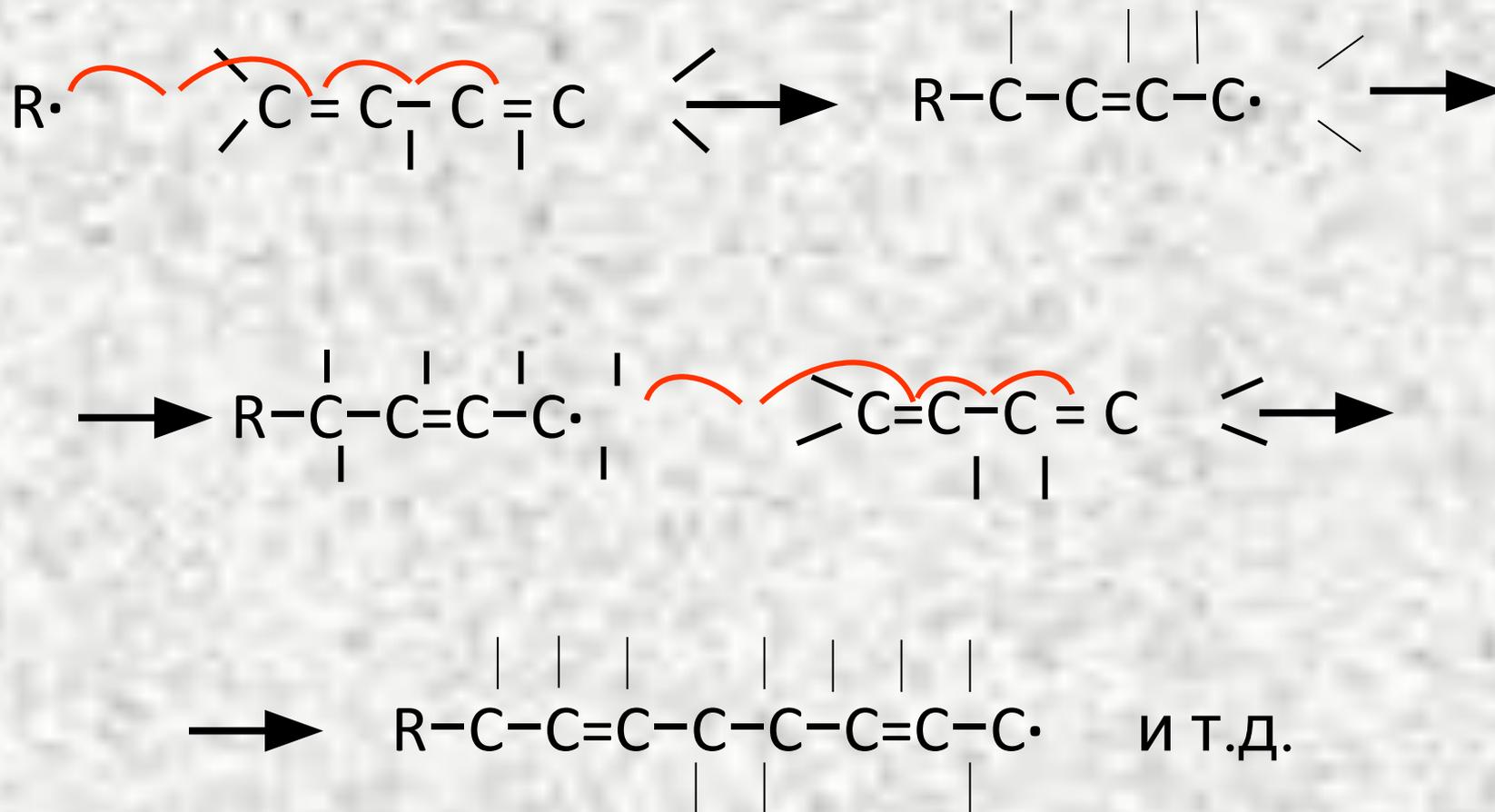
Общая схема реакции:



1,4-присоединение; линейный полимер диена

# ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ

Механизм:



## Важнейшие диены, используемые в качестве мономеров в реакциях полимеризации

