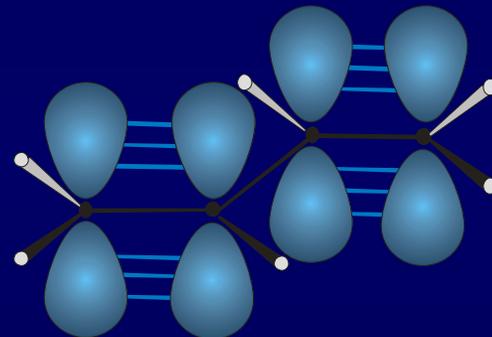
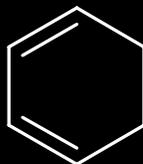
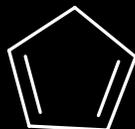


# ДИЕНЫ



1,2-диены  
(аллены)



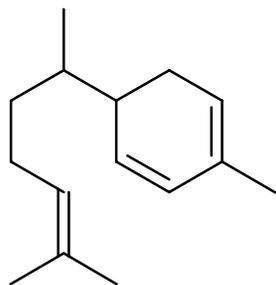
1,3-диены  
(сопряженные диены)



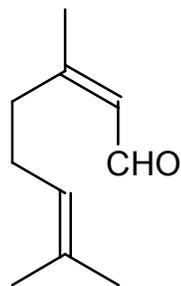
несопряженные  
диены

Собственно, **ДИЕНАМИ** называют углеводороды, содержащие две двойных углерод-углеродных связи

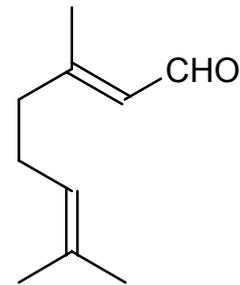
## Примеры природных диенов и полиенов



**зингиберен**  
(имбирное масло)

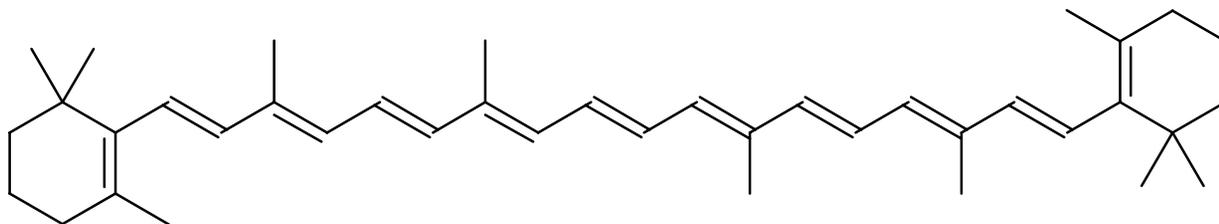


**нераль**  
(E)-изомер



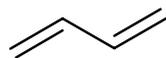
**гераниаль**  
(E)-изомер

**цитраль**  
(сильный запах лимона)



**В $\delta$ В $\beta$ -каротин**

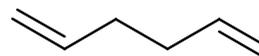
## Изомерия диенов



бутадиен-1,3



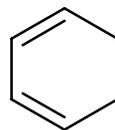
аллен



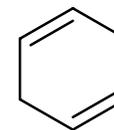
гексадиен-1,5



циклопентадиен-1,3

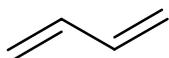


циклогексадиен-1,3

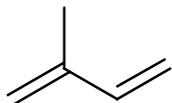


циклогексадиен-1,4

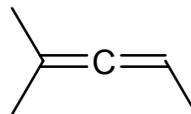
## Номенклатура диенов



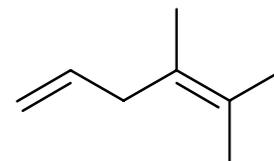
бутадиен-1,3



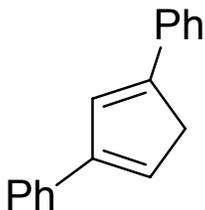
2-метил-бутадиен-1,3  
(изопрен)



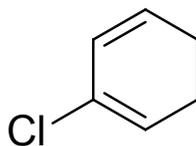
2-метилпентадиен-2,3



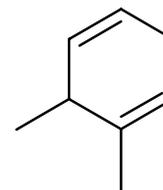
4,5-диметилгексадиен-1,4



1,3-Дифенилциклопентадиен-1,3

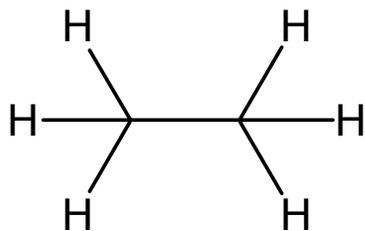


2-Хлор-циклогексадиен-1,3



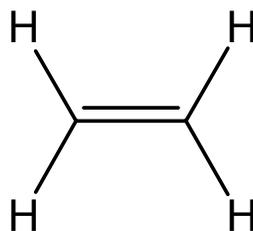
2,3-Диметил-циклогексадиен-1,4

## Строение 1,3-бутадиена и аллена



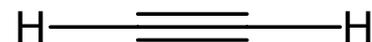
**Этан**

C-C	1.54A
C-H	1.095A
H-C-H	109°



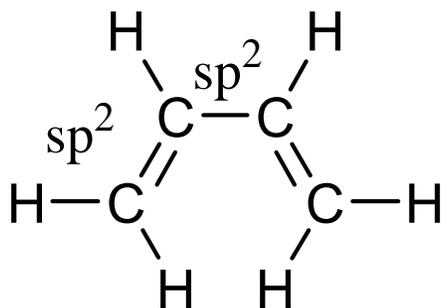
**Этилен**

C-C	1.33A
C-H	1.076A
H-C-H	120°



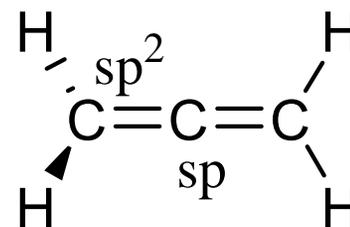
**Ацетилен**

C-C	1.20A
C-H	1.061A
H-C-H	180°



**1,3-Бутадиен**

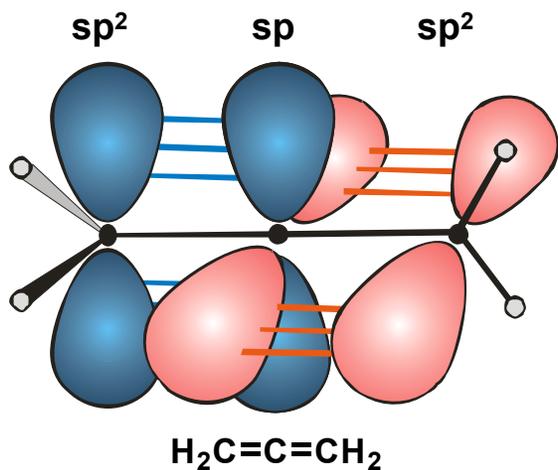
C(1)-C(2):	1.34A
C(2)-C(3):	1.46A



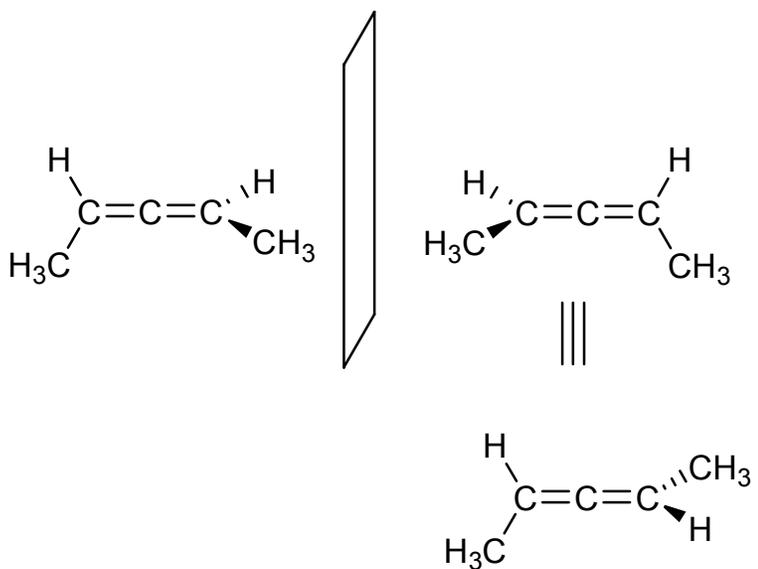
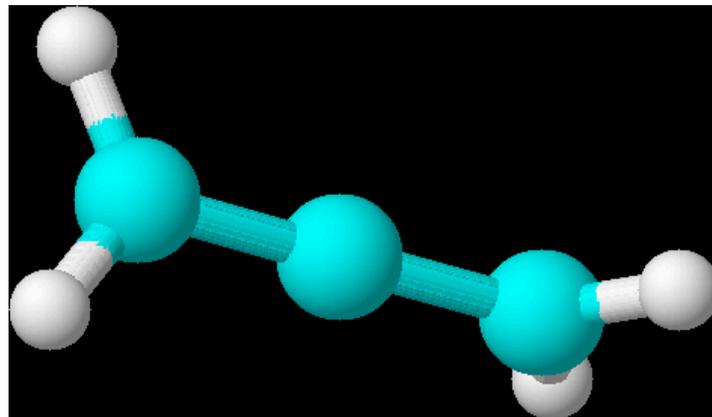
**Аллен**

C-C	1.31A
C-H	1.087A

# Строение аллена

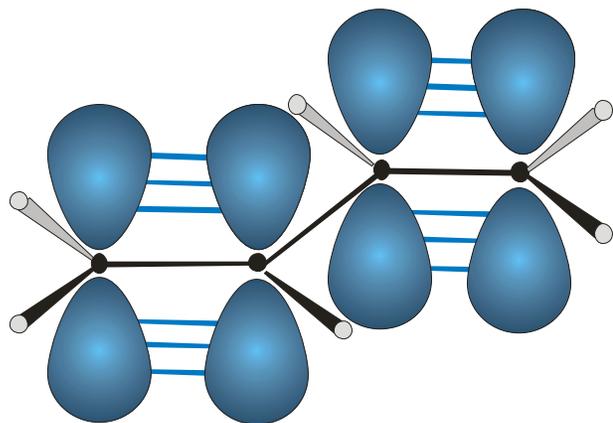


молекула  
линейна

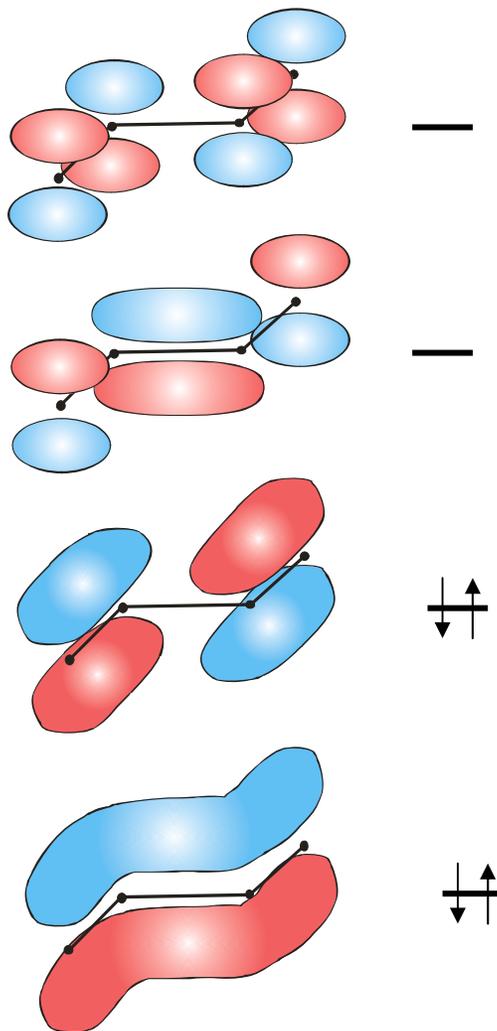


-проявление т.н.  
**аксиальной хиральности**

## Строение бутадиена

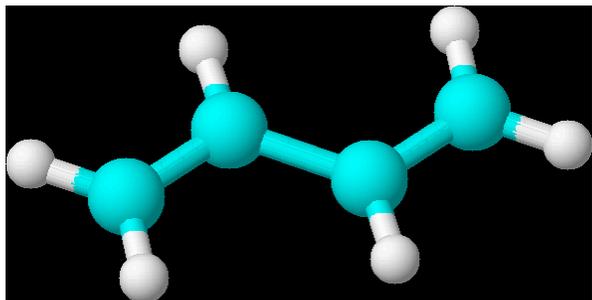


Двойные связи в бутадиене-1,3 являются **сопряженными**

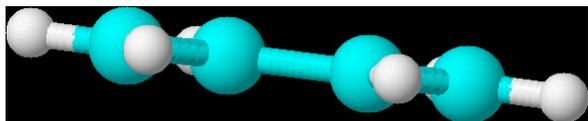


Перекрывание четырех базисных p-орбиталей приводит к образованию четырех молекулярных  $\pi$ -орбиталей. Две из них – **связывающие (СМО)** Две – **разрыхляющие (РМО)**.

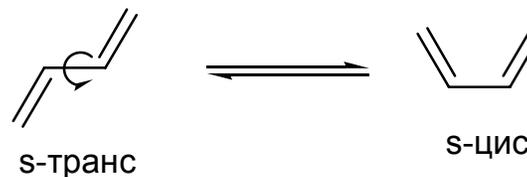
## Конформации бутадиена



Наиболее выгодный энергетически конформер бутадиена (обозначается ***s-транс***)



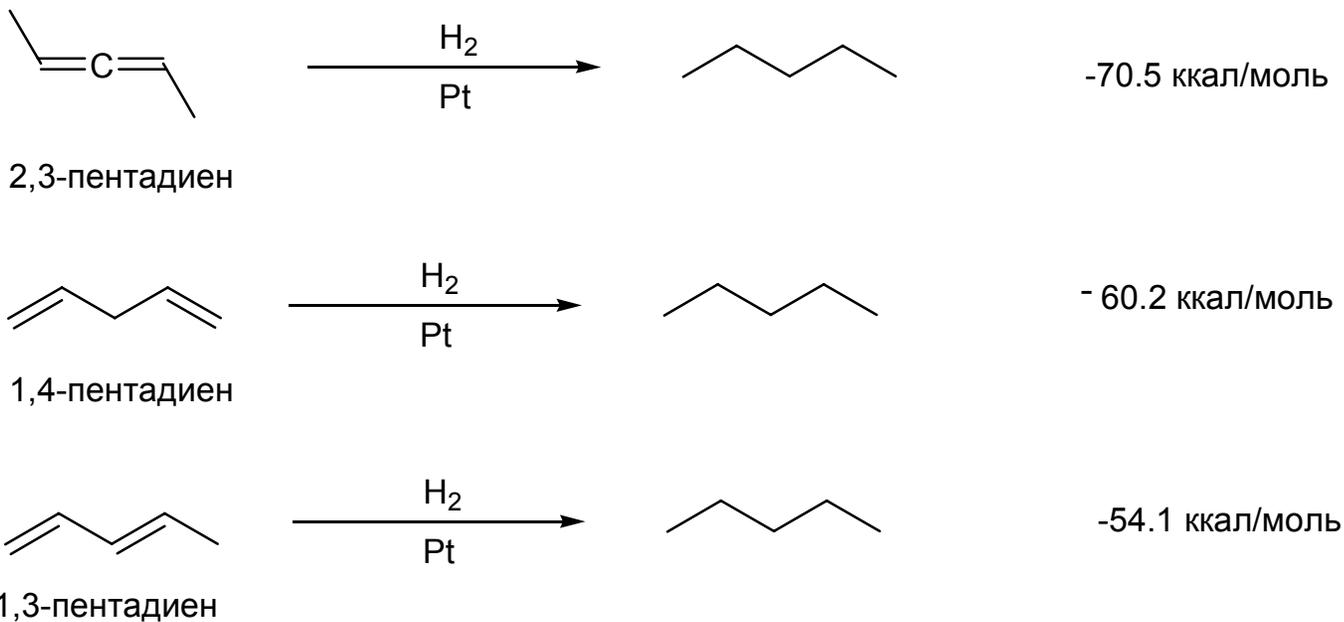
Для бутадиена возможен и другой конформер (обозначается ***s-цис***):



Энергия активации  $\sim 5$  ккал/моль (для этана – 3 ккал/моль)

s-транс-конформер  $\sim$  на 3 ккал/моль **стабильнее** s-цис-конформера.

## Относительная устойчивость диенов

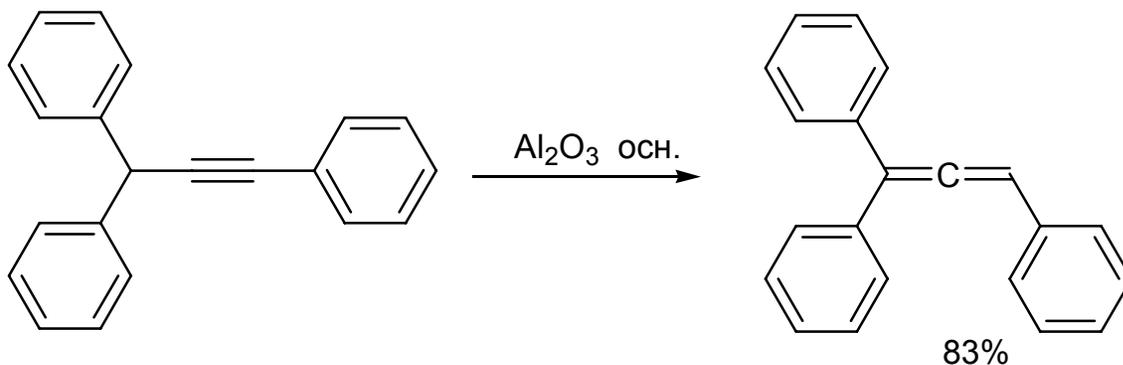
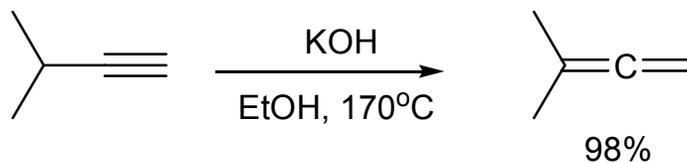


**Самым стабильным** является **сопряженный** диен.

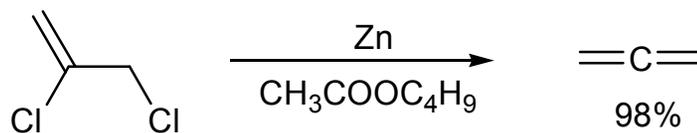
2,3-Пентадиен (с кумулированными связями) **наименее** стабилен

# Получение диенов

## 1. Получение алленов ацетилен-алленовой перегруппировкой

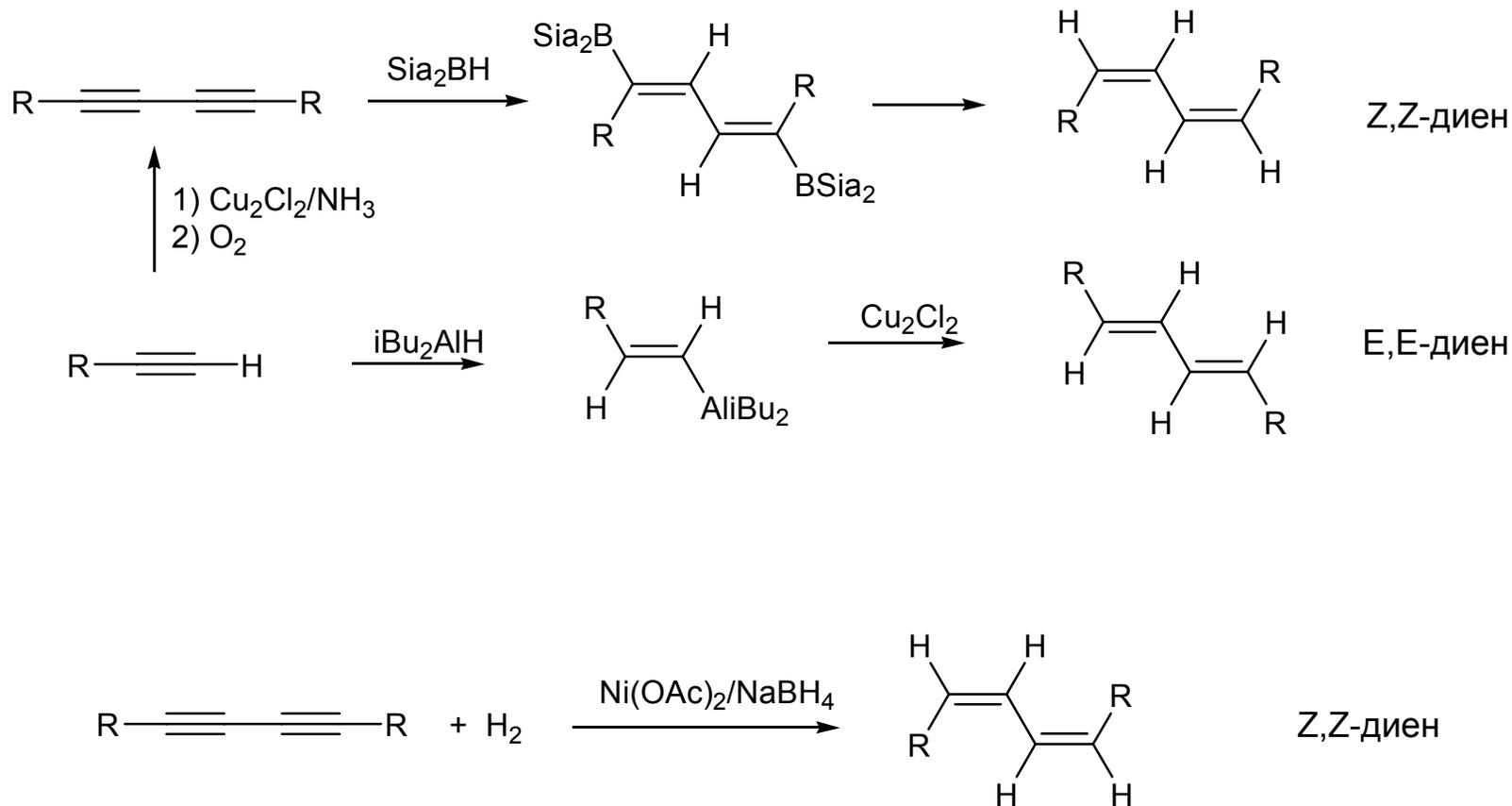


## 2. Дегалогенирование 2,3-дихлорпропена

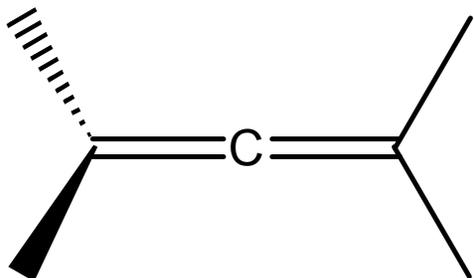


## Получение диенов

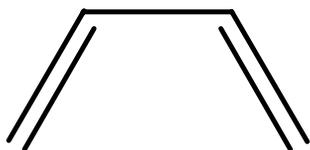
3. Получение сопряженных и несопряженных диенов стереоселективным восстановлением соответствующих диалкинов



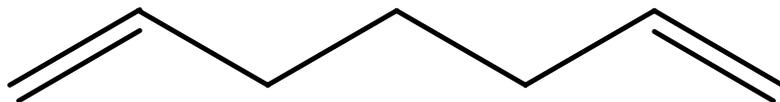
## Химические свойства диенов



Своеобразно вступает в реакцию электрофильного присоединения



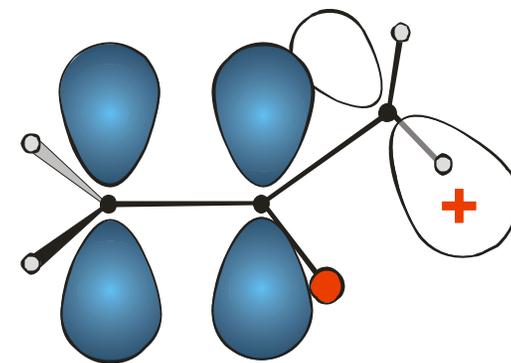
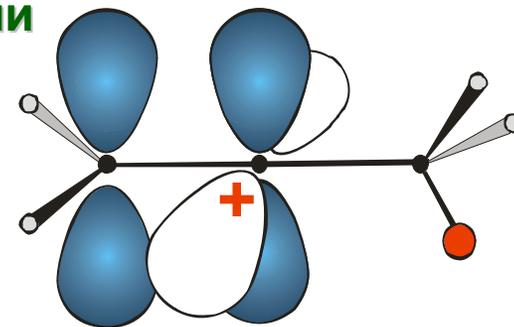
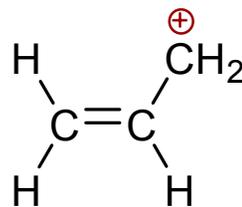
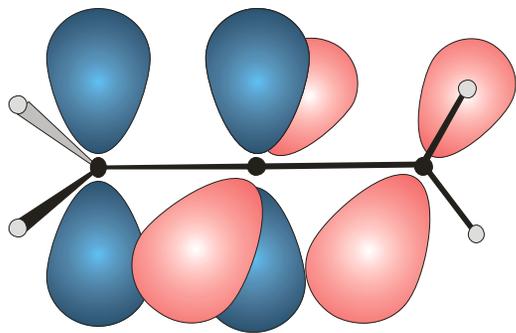
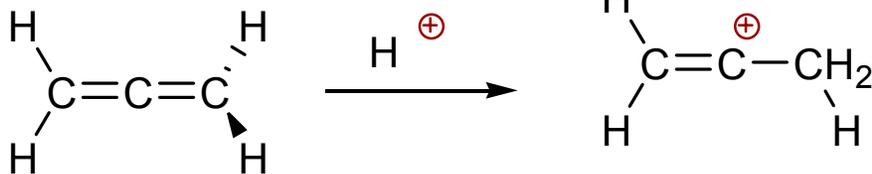
1. Своеобразно вступает в реакцию электрофильного присоединения
2. Реагирует с алкенами с образованием шестичленных циклов;
3. Полимеризуется



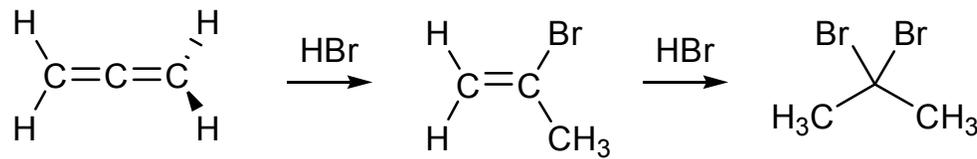
Реакционная способность аналогична обычным алкенам

# А. Химические свойства алленов

## А1. Взаимодействие алленов с галогеноводородами

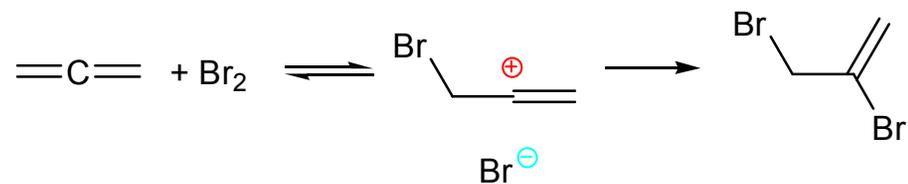


«повернутый» аллил-катион



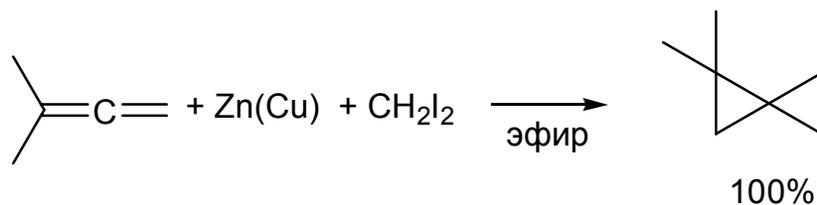
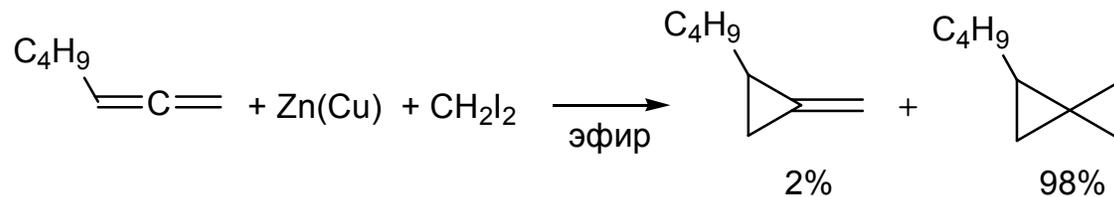
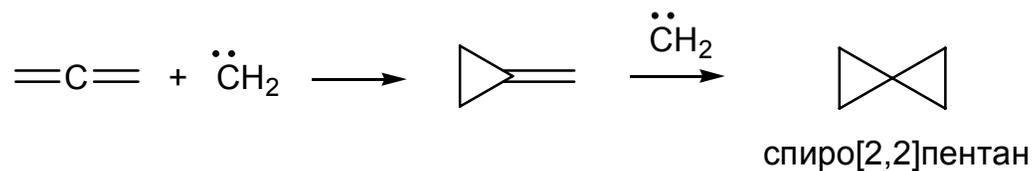
## A2. Взаимодействие алленов с галогенами

протекает аналогично:



### А3. Взаимодействие алленов с карбенами

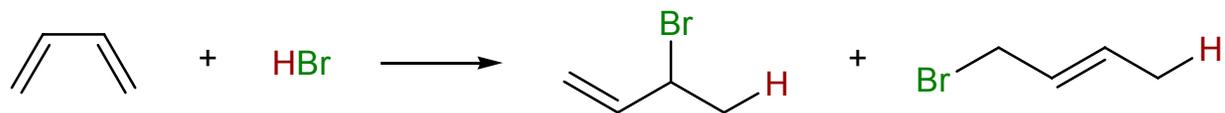
С **карбенами** аллены образуют спиро-соединения:



## Б. Химические свойства 1,3-диенов

### Б1. Взаимодействие 1,3-диенов с галогенами и галогеноводородами

Оба процесса идут с образованием двух продуктов: 1,2- и 1,4-присоединения

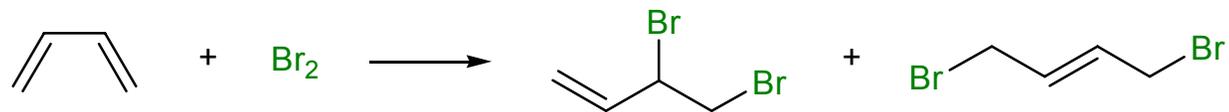


3-бром-1-бутен

1-бром-2-бутен

Продукт  
1,2-присоединения

Продукт  
1,4-присоединения



3,4-дибром-1-бутен

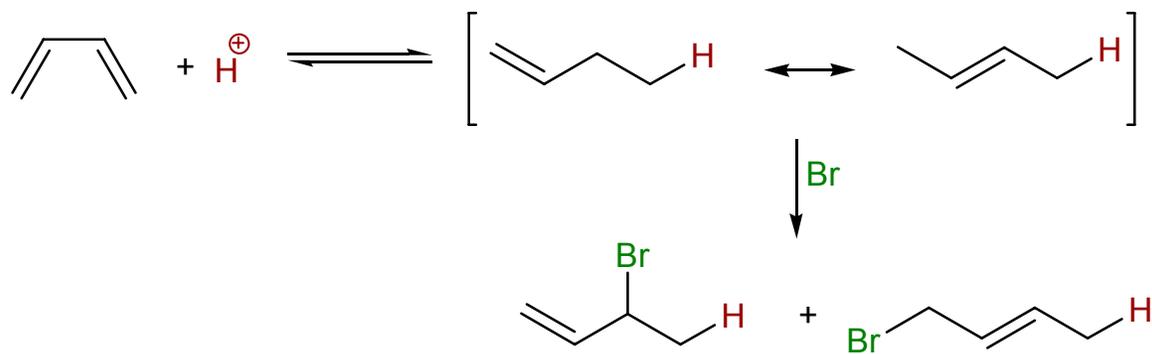
1,4-дибром-2-бутен

Продукт  
1,2-присоединения

Продукт  
1,4-присоединения

## Б1. Взаимодействие 1,3-диенов с галогенами и галогеноводородами

Температурная зависимость распределения продуктов реакции бутадиена и HBr



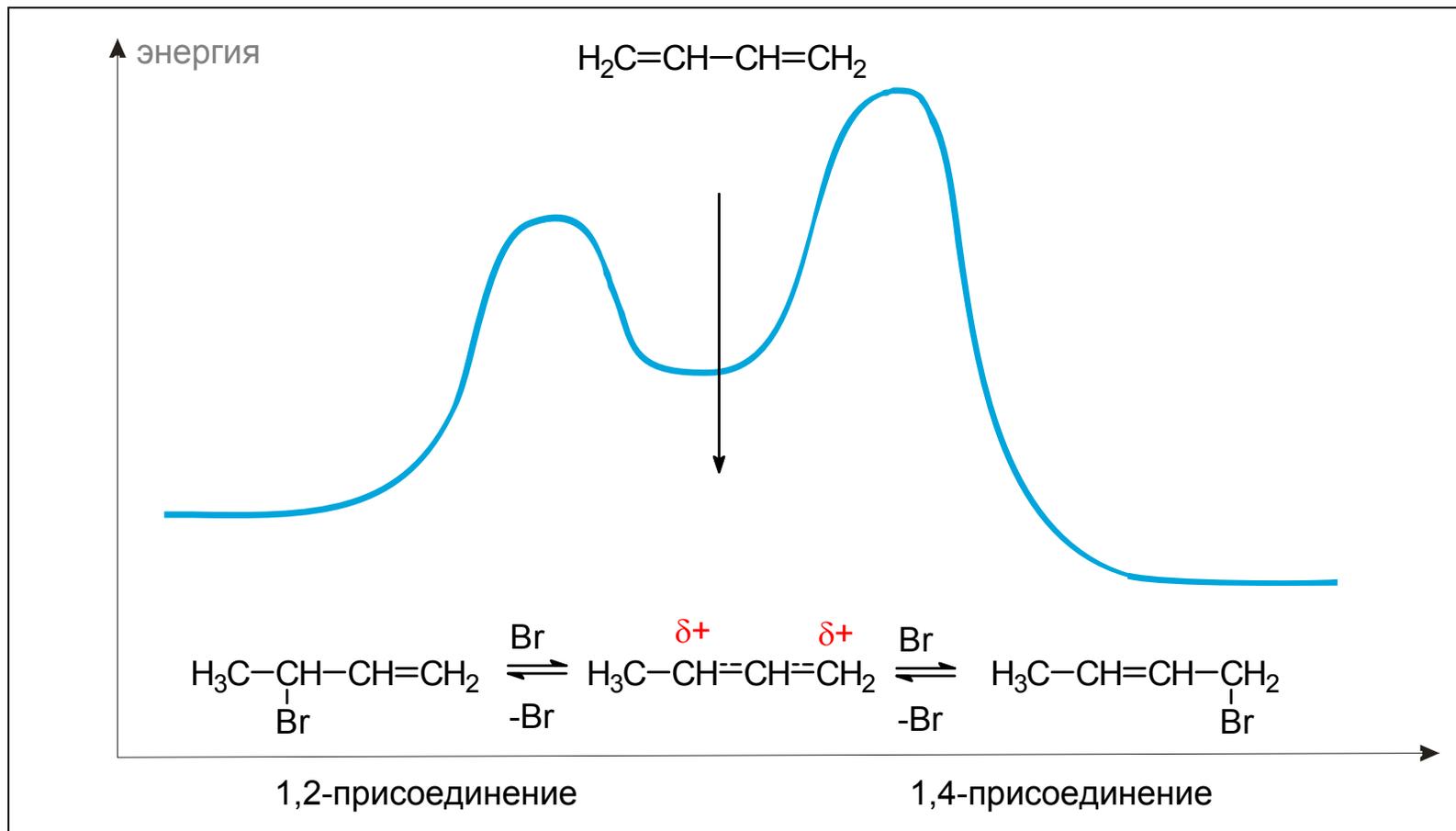
1,2-присоединение

1,4-присоединение

-80 °C	80%	20%
0 °C	70%	30%
+40 °C	20%	80%

## Б1. Взаимодействие 1,3-диенов с галогенами и галогеноводородами

Энергетическая диаграмма для реакции присоединения бромистого водорода к 1,3-бутадиену.

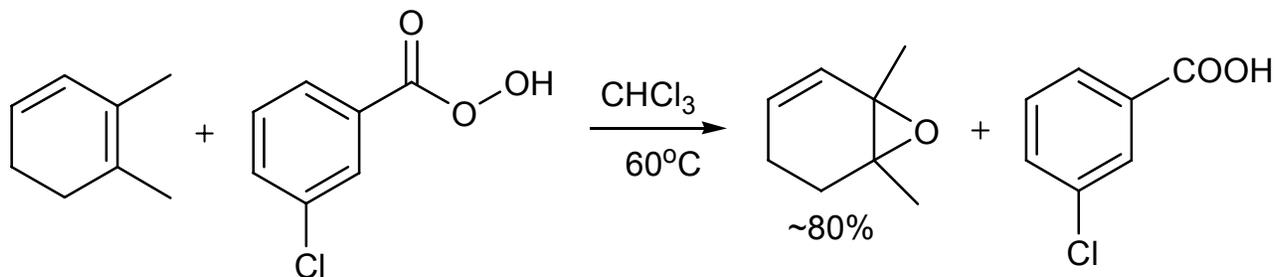


Продукт 1,2- присоединения – **кинети́ческий** продукт реакции

Продукт 1,4- присоединения – **термодинами́ческий** продукт реакции

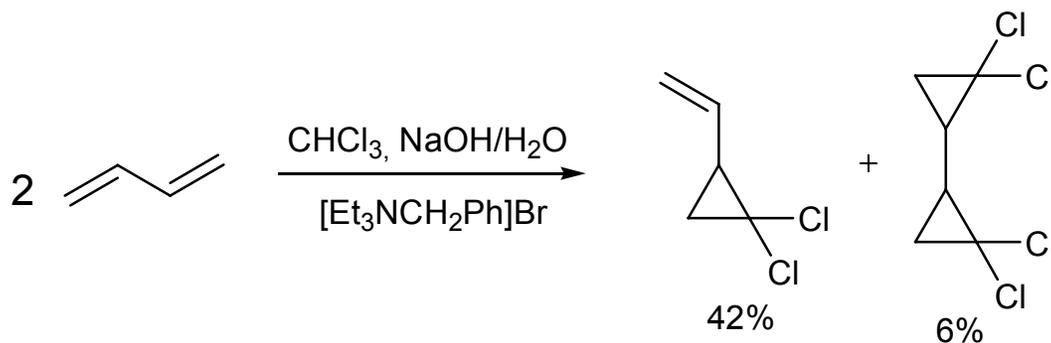
## Б2. Взаимодействие 1,3-диенов с надкислотами

Протекает только в положение 1,2-:



## Б3. Взаимодействие 1,3-диенов с карбенами

Протекает только в положение 1,2-:



## Б4. Гидроборирование 1,3-диенов

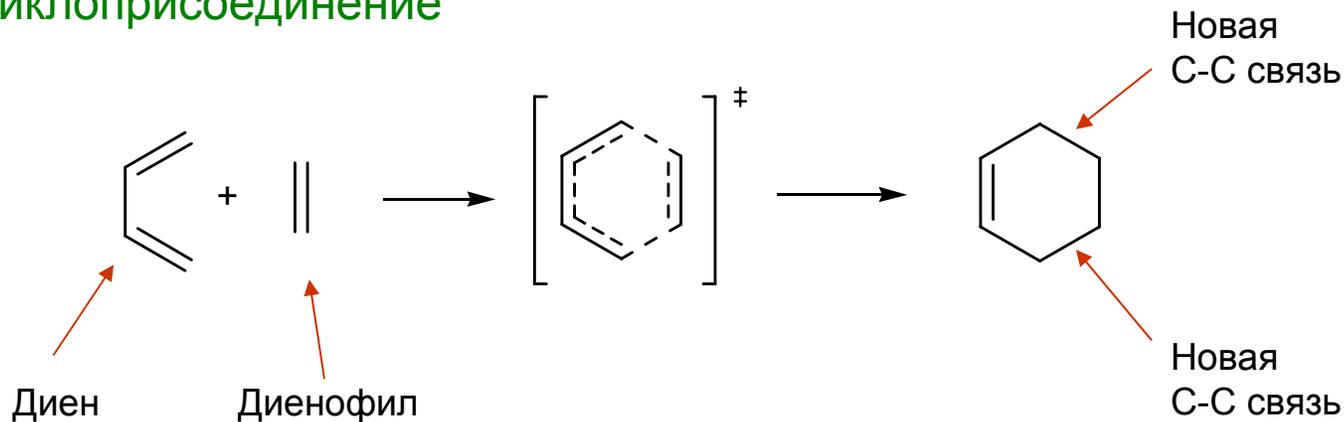


**Несопряженные** диены могут образовывать продукты **двойного** гидроборирования:

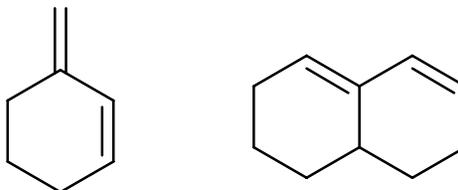


## Б5. Реакция Дильса-Альдера (диеновый синтез)

[4+2]-циклоприсоединение

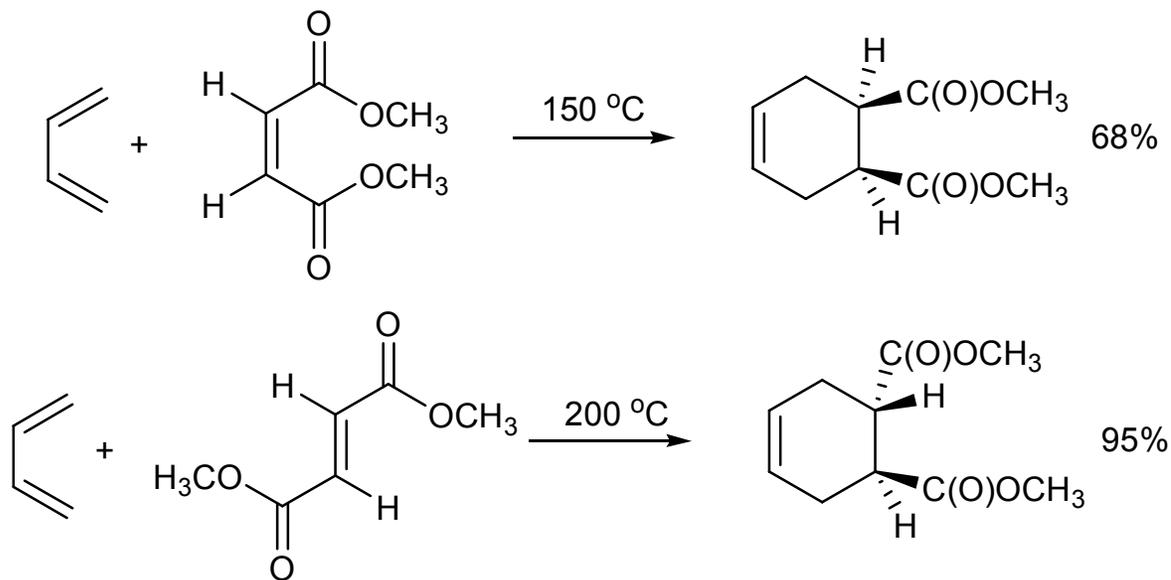


Реагирует диен только в s-цис-конформации. Поэтому диены:



не реагируют!

Сtereoхимия реакции Дильса-Альдера



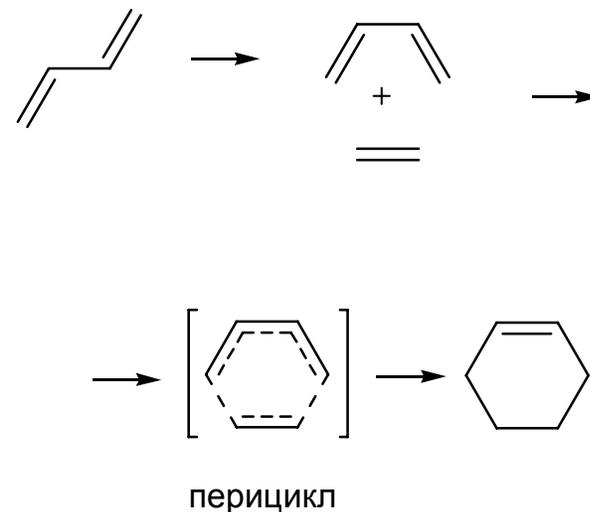
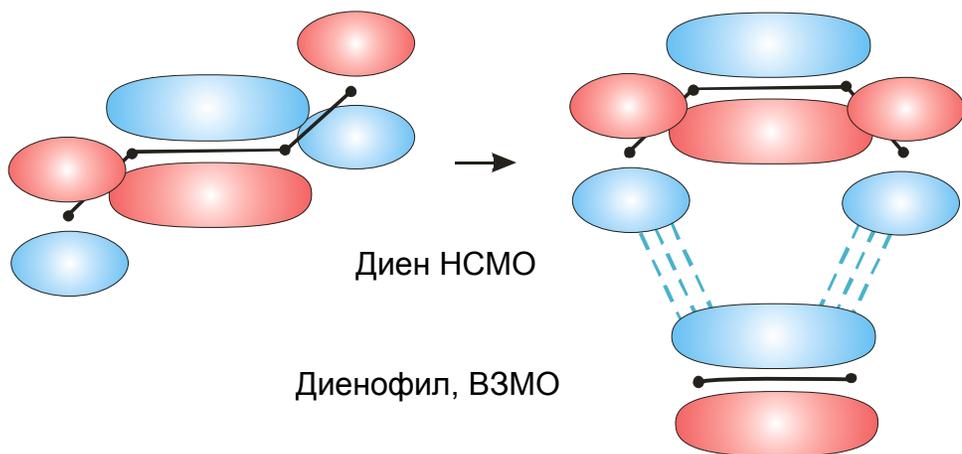
Процесс **стереоспецифичный!**

### Механизм реакции Дильса-Альдера

**Перициклическая** (т.е. протекающая через образование циклического переходного состояния) реакция.

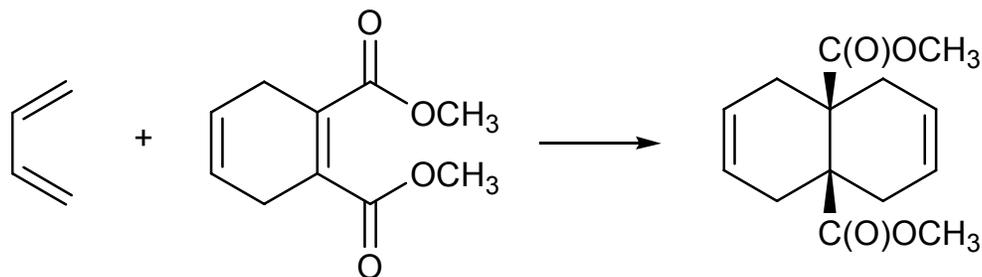
Разрыв «старых»  $\pi$ -связей и образование «новых»  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей происходят одновременно, через образование переходного состояния с круговой делокализацией электронов - **перицикла**

В реакции Дильса-Альдера к образованию шестичленного циклического продукта приводит взаимодействие **нижней свободной** молекулярной орбитали (**НСМО**) диена с **высшей занятой** молекулярной орбиталью (**ВЗМО**) диенофила.

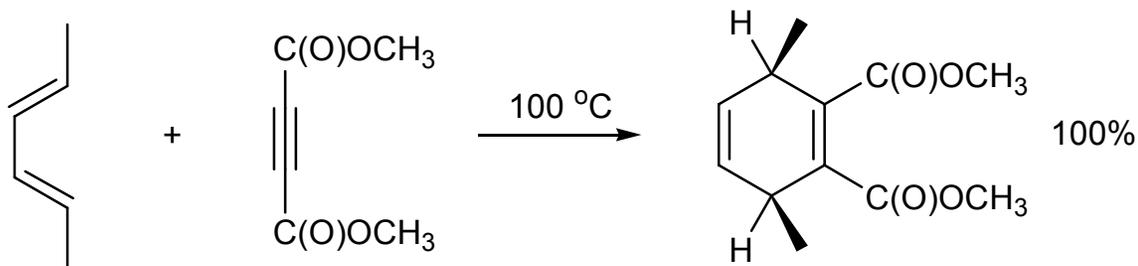


## Б5. Реакция Дильса-Альдера (диеновый синтез)

Наиболее реакционноспособными диенофилами являются алкены, у которых двойная связь сопряжена с электроноакцепторной группой

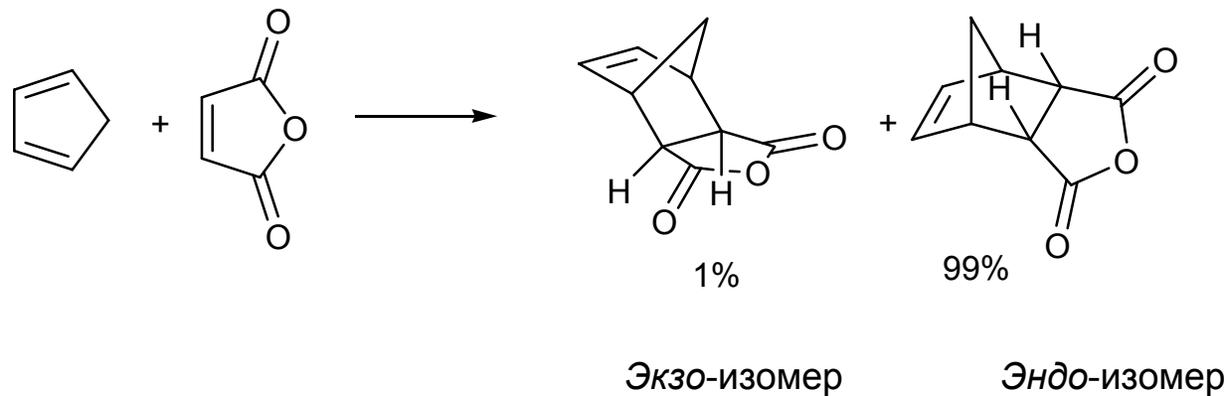


В качестве диенофилов могут выступать ацетилены и другие соединения с кратной связью



## Б5. Реакция Дильса-Альдера (диеновый синтез)

При образовании бициклических соединений чаще всего образуются **эндо**-изомеры:



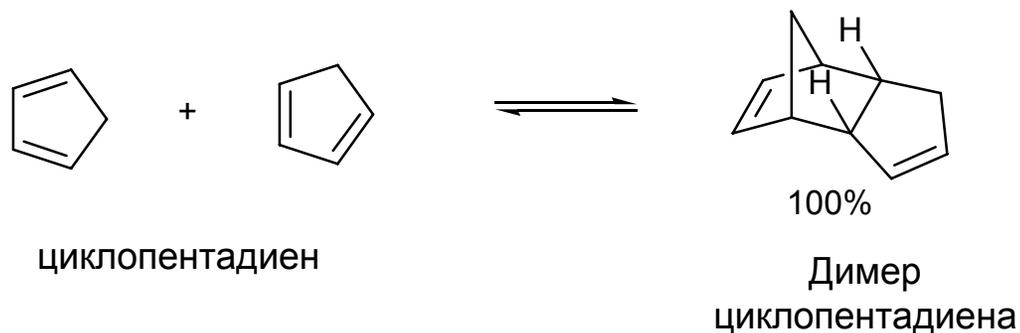
*Exo* – вне, снаружи

*Endo* – внутри.

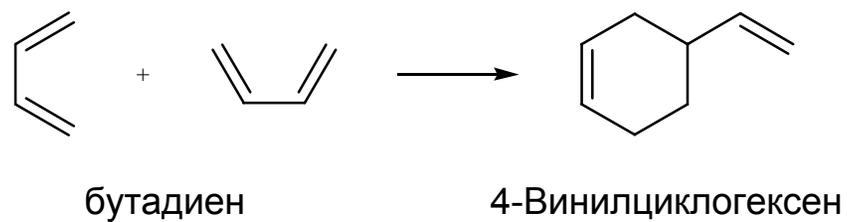
Для бициклических систем *экзо*- указывает на то, что заместитель повернут в сторону мостика, а *эндо*- – в противоположную сторону.

## Б5. Реакция Дильса-Альдера (диеновый синтез)

Иногда одно и то же вещество может выступать и как диен, и как диенофил

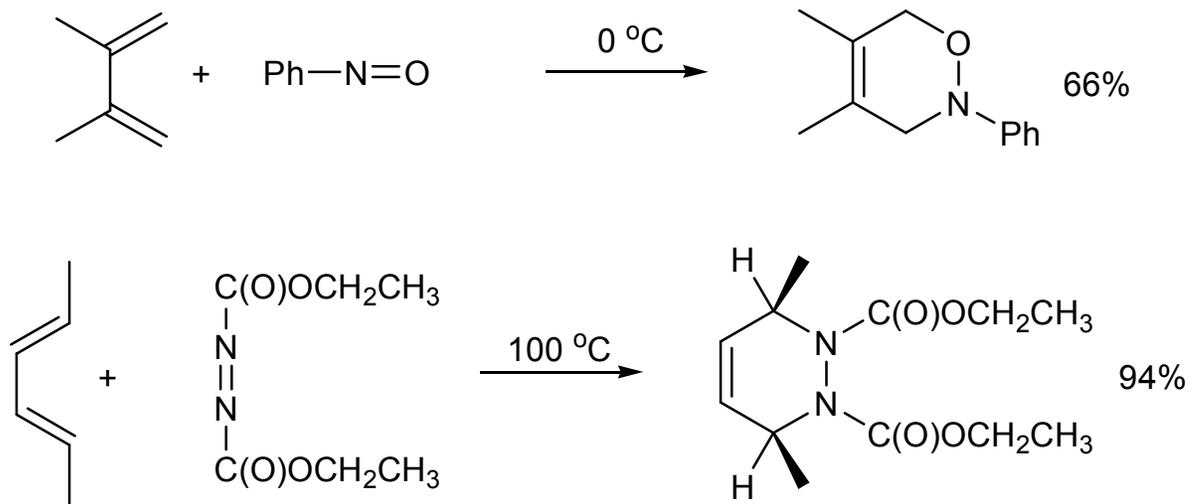


Термолиз димера циклопентадиена приводит к циклопентадиену.



## Б5. Реакция Дильса-Альдера (диеновый синтез)

Непредельные соединения с неуглеродной кратной связью иногда также выступают в качестве диенофилов



## Б6. Полимеризация 1,3-диенов

Основное различие между полимеризацией алкенов и полимеризацией 1,3-диенов заключается в том, что в первом случае образуется по существу, алкан, а во втором – полимер с большим числом изолированных двойных связей.

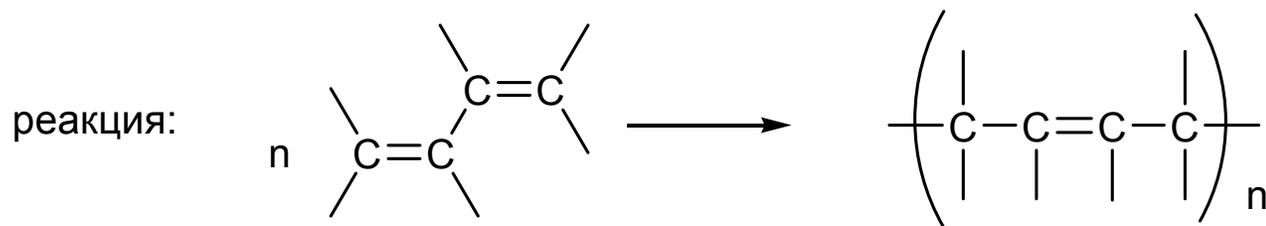
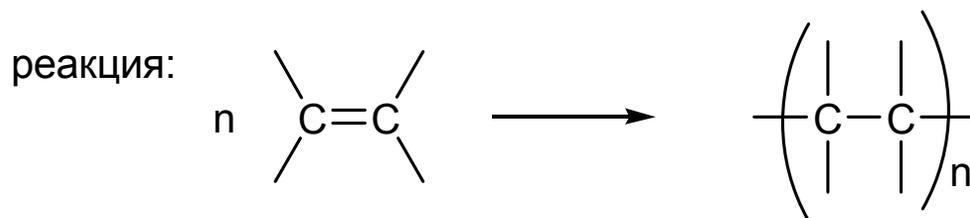


### ЛЕБЕДЕВ

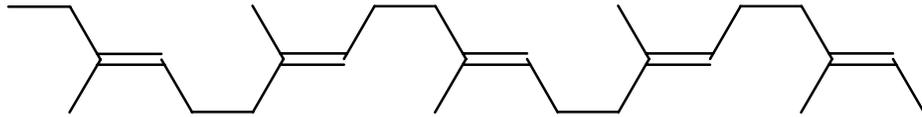
Сергей Васильевич  
(1874 - 1934)

Разработал (1926-1928 гг.)  
промышленный способ  
получения бутадиена из  
этилового спирта.

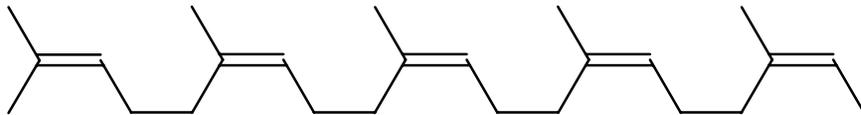
Получил из бутадиена (1928 г.)  
синтетический каучук.



Наибольшее практическое значение имеют регулярные полимеры:



***транс***-полиизопрен (гуттаперча)



***цис***-полиизопрен (натуральный каучук)



Одна гевея может дать не больше трех кг каучукового сока в год



**Терпены** - класс углеводородов, природных органических веществ, вторичных растительных метаболитов состава  $(C_5H_8)_n$ , которые можно представить в виде олигомеров изопрена.

Терпеновые группы могут формировать цепочки и циклы.

По числу терпеновых групп различают:

Монотерпены,  $C_{10}H_{16}$ ,

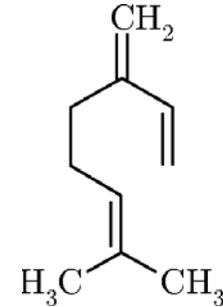
Сесквитерпены (полутерпены)  $C_{15}H_{24}$ ,

Дитерпены,  $C_{20}H_{32}$ ,  $(C_{10}H_{16})_2$

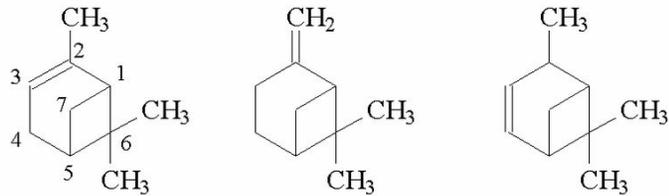
Тритерпены,  $C_{30}H_{48}$ ,  $(C_{10}H_{16})_3$

Тетратерпены,  $C_{40}H_{60}$ ,  $(C_{10}H_{16})_4$

Политерпены — соединения с большим числом  $(C_{10}H_{16})_n$



Мирцен, монотерпен

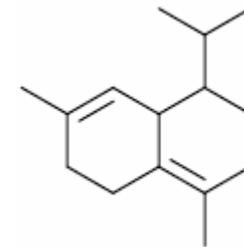


I

II

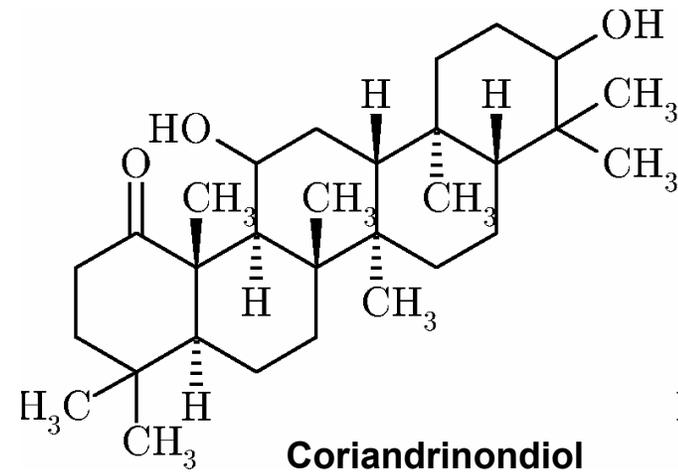
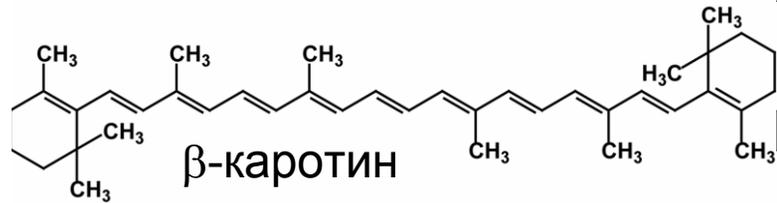
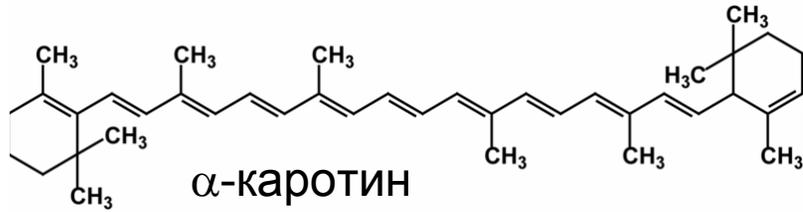
III

Пинены



Кадинен, сесквитерпен

**Каротин** (от лат. *carota* — морковь) — желто-оранжевый пигмент, из группы каротиноидов.



## Отдельные представители

**Аллен  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$**  – бесцветный газ; т.пл.  $-136,2\text{ }^\circ\text{C}$ , т.кип.  $-34,5\text{ }^\circ\text{C}$ .

Аллен и его аналоги в промышленности практически не используется, однако находит применение в органическом синтезе при получении простагландинов, феромонов, витаминов, лекарственных препаратов.

Соединения с кумулированными двойными связями встречаются в природе.

**Бутадиен  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$**  – бесцветный газ со слабым запахом; т. пл.  $-108,9\text{ }^\circ\text{C}$ , т. кип.  $-4,5\text{ }^\circ\text{C}$ .

Получают каталитическим дегидрированием бутан-бутеновой фракции нефтепереработки, а также пропусканием паров этилового спирта над смешанным катализатором (способ Лебедева, к настоящему времени устарел).

Мировое производство – несколько миллионов тонн.

Используется в качестве исходного соединения для получения бутадиенового каучука (цис-полибутадиен получают полимеризацией бутадиена с использованием катализатора  $\text{TiI}_2\text{Cl}_2 / \text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ) и различных сополимеров (АБС – пластик, бутадиен-стирольный каучук и т.п.)

**Изопрен  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$**  – бесцветная жидкость с характерным запахом; т. пл.  $-146\text{ }^\circ\text{C}$ , т. кип.  $34\text{ }^\circ\text{C}$ .

Получают взаимодействием изобутилена с формалином с последующим пиролизом аддукта; дегидрированием изопентана или же извлекают из С5-фракции пиролиза нефти (получаемый последним способом изопрен является, фактически, побочным продуктом производства этилена). Мировое производство – более миллиона тонн.

Используется главным образом для получения цис-полиизопрена и различных сополимеров.



**Циклопентадиен** – бесцветная жидкость с характерным запахом; т. пл.  $-97\text{ }^\circ\text{C}$ , т. кип.  $41\text{ }^\circ\text{C}$ .

Выделяют из С5-фракции пиролиза нефти.

Используется для получения металлоценовых комплексов, инсектицидов.

## Заключение

1. Ряд термодинамической устойчивости диенов:  
1,3-диены > несопряженные диены > 1,2-диены  
1,3-диены существуют в двух конформациях: s-транс и s-цис. Более стабильной обычно является конформация s-транс.
2. Диены вступают в реакции с электрофильными реагентами подобно алкенам. 1,3-диены реагируют с галогенами и галогенводородами с образованием продуктов 1,2- и 1,4- присоединения. Гидроборирование и эпоксидирование 1,3-диенов идет как 1,2- присоединение.
3. Специфической реакцией 1,3-диенов является циклоприсоединение (реакция Дильса-Альдера)
4. Подобно алкенам диены полимеризуются. Обычно пролимеризация протекает как процесс 1,4-присоединения, причем конфигурация образующейся двойной связи определяет свойства образующегося полимера.

## Программа

Диены, брутто-формула, представители класса.

Изомерия. Номенклатура.

Аллен, бутадиен: геометрия и электронное строение, сравнение с этаном, этиленом и ацетиленом.

Физические свойства диенов.

Получение алленов: ацетилен-алленовой перегруппировкой, дегалогенированием. Получение 1,3-диенов исходя из диацетиленов.

Промышленные способы получения бутадиена и изо-прена.

Химические свойства диенов.

Гидрирование диенов, определение относительной устойчивости различных диенов.

Взаимодействие алленов с галогенводородами, галогенами, карбенами.

Взаимодействие 1,3-диенов с галогенводородами, галогенами, образование продуктов 1,2- и 1,4-присоединения, кинетический и термодинамический контроль процесса. Взаимодействие 1,3-диенов с карбенами, гидридами бора, надкислотами.

Реакция диенового синтеза (реакция Дильса-Альдера) и ее механизм. Диены и диенофилы.

Полимеризация диенов, полибутадиен, полиизопрен. Каучуки. Вулканизация каучуков. Резина.

Понятие о строении терпенов