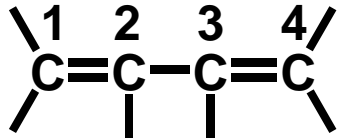


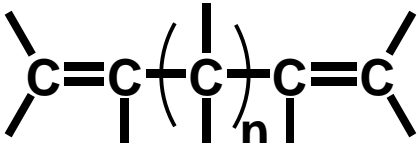
***Copyright* Stefan E. Boiadjev, PhD**  
**© 2018**

08. Алкадиени, изопрен, алени, полиени и циклични аналози. Електронна структура и изомерия. Хидриране – ефект на спрежението. Присъединителни реакции – 1,2- и 1,4-продукти. Перициклени реакции. Механизъм и стереохимия на реакцията на Дилс-Алдер. Правила на Удуърд-Хофман. Полимеризация на диени.

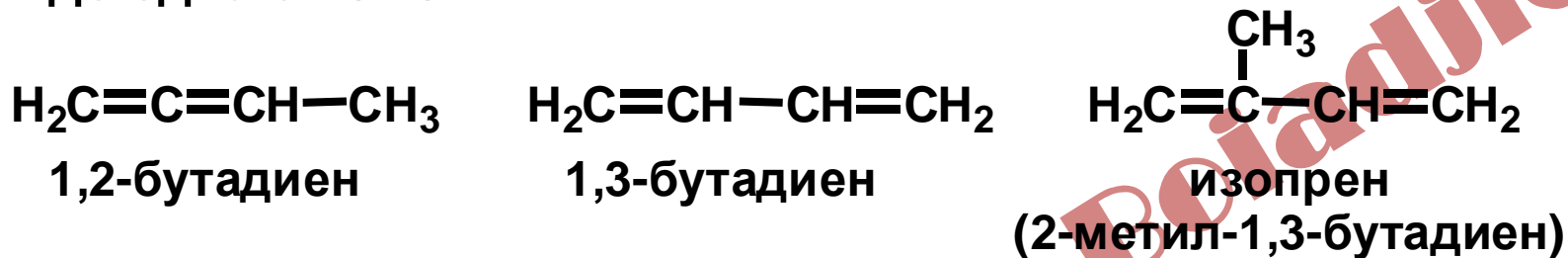
Диен – въглеводород с две двойни връзки; окончание **-диен**. Те може да са разположени:

➤ кумулирани, **струпани**;  1,2-алкадиен (**струпани**, кумулирани, C=C; алени)

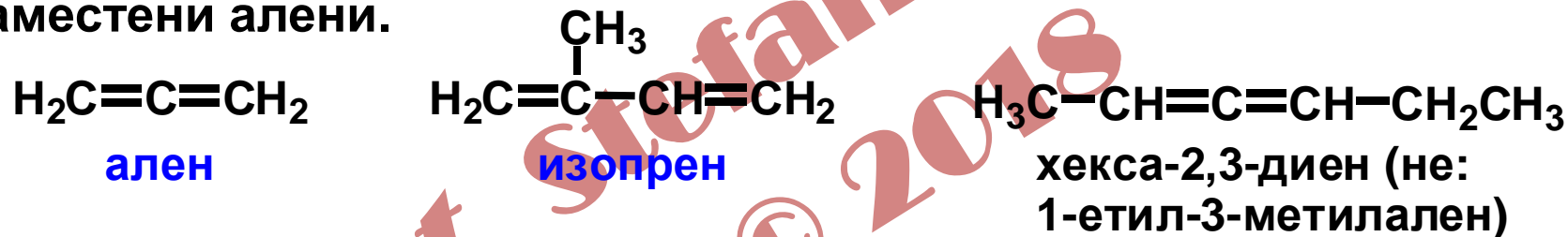
➤ **спрегнати**;  1,3-алкадиен (**спрегнати** C=C връзки)

➤ **изолирани**.  алкадиен (**изолирани** C=C връзки)

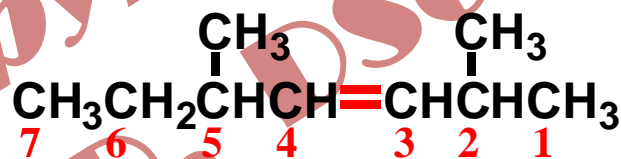
Номенклатура: за главна се избира най-дългата верига, която съдържа и двете двойни връзки. Тя се номерира от по-близкия край до една от C=C.



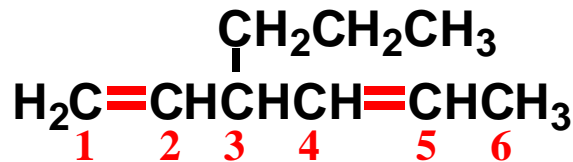
IUPAC запазва наименованията ален и изопрен, но не и за заместени алени.



Правилно е номерата на двойните връзки да **предхождат** **непосредствено** наставката **-ен** или **-диен**, но....

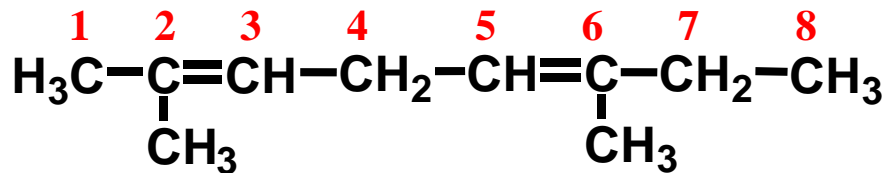


2,5-диметил-3-хептен  
2,5-диметилхепт-3-ен

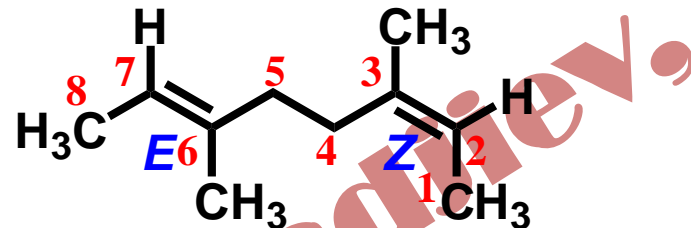


3-пропил-1,4-хексадиен    старо  
3-пропилхекса-1,4-диен    ново

Примери:



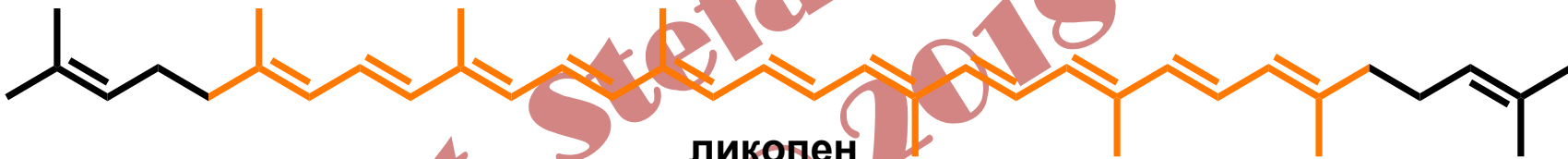
2,6-диметил-2,5-октадиен



3,6-диметил-(2Z,6E)-диен

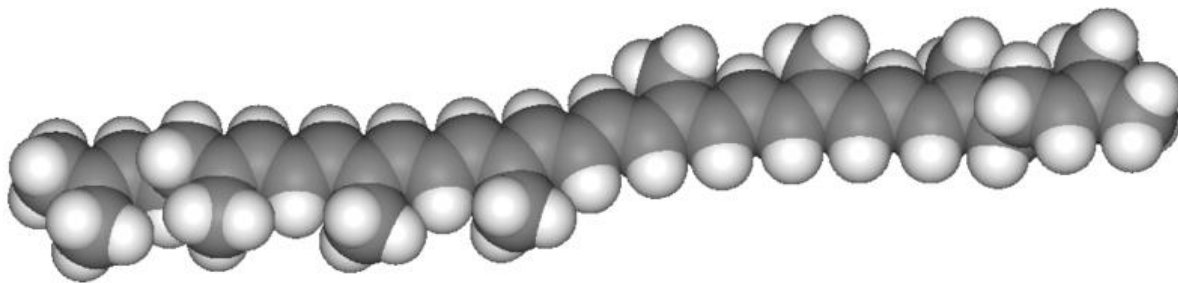
По-малък номер получава Z двойната връзка (пред E).

Полиени:



ликопен

В ликопен 13 двойни връзки, от които 11 са спрегнати. Червен цвят. Полиметинови багрила, цианинови багрила.



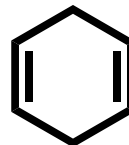
# Циклични аналози:



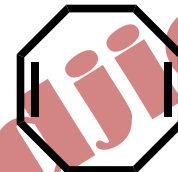
спрегнати



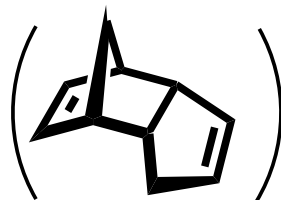
1,3-циклопентадиен



неспрегнати



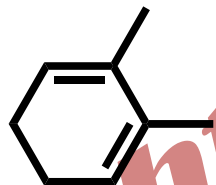
циклобутадиен  
(нестабилен,  $< 5s$ )



1,4-циклохексадиен

1,5-циклооктадиен

1,3-дициклопентадиен  
тривиално



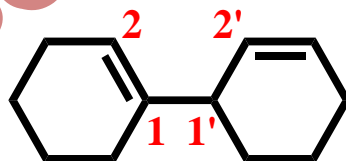
2,3-диметилцикло-  
хекса-1,3-диен



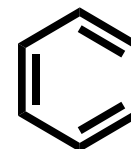
3-метилен-  
циклохексен



норборнадиен



[1,1'-бициклохексан]-1,2'-диен

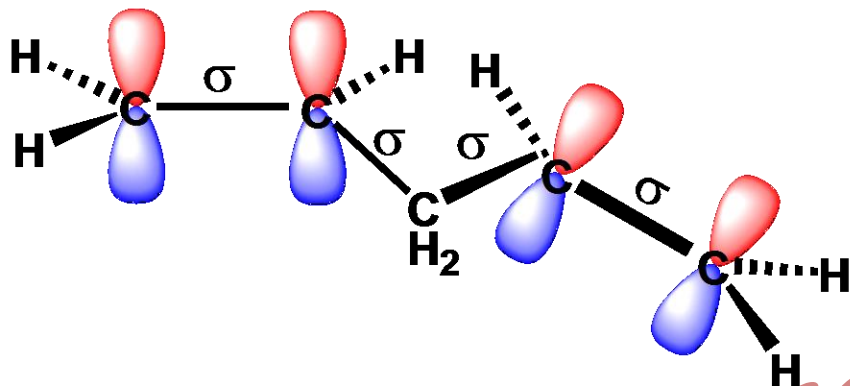


?

# Електронна структура

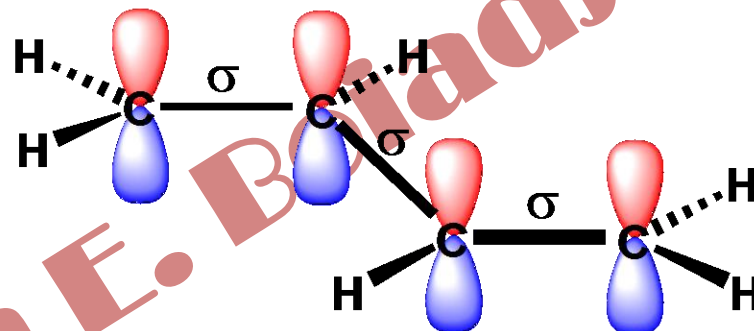
Беше разгледана подробно в тема 03 – МО.

неспрегнати

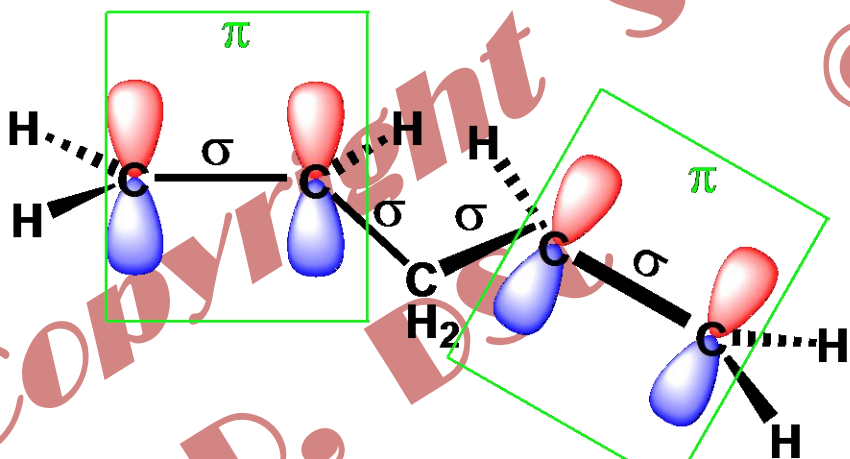


връзки формирани от  $sp^3-sp^2$  орбитали

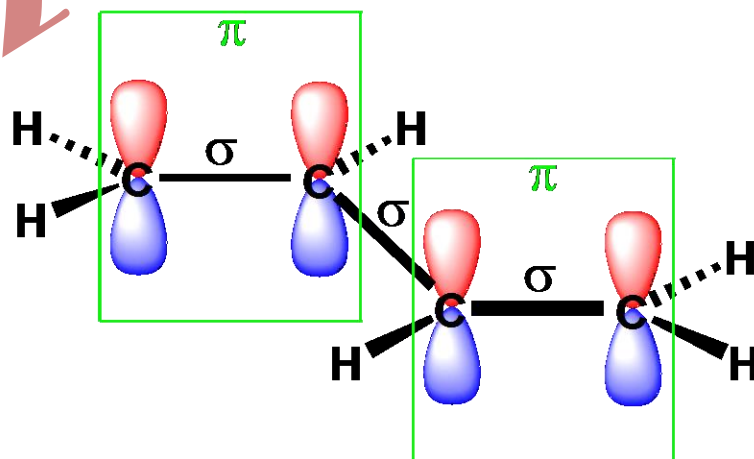
спрегнати диени



връзка формирана от  $sp^2-sp^2$  орбитали



равнините на  $\pi$ -връзките се пресичат под  $\sim 109^\circ$



равнините на  $\pi$ -връзките са почти паралелни

$\psi_2^*$



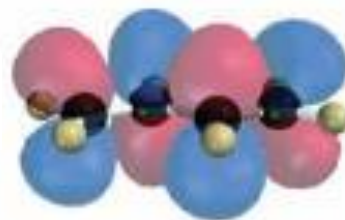
възлова  
равнина

$\psi_1$



етилен

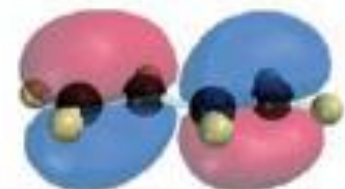
$\psi_4^*$



$\psi_3^*$



$\psi_2$



$\psi_1$



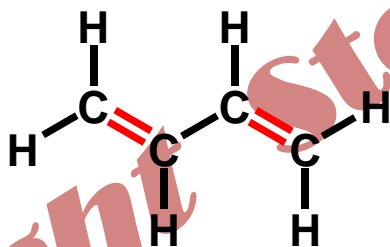
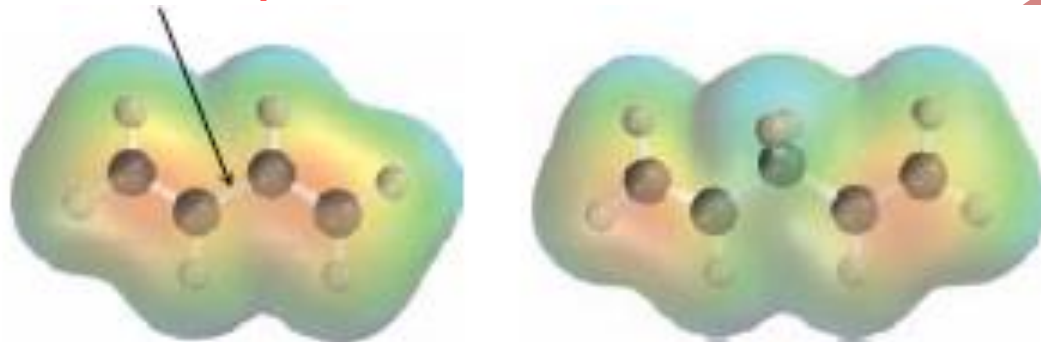
1,3-бутадиен

$\psi_1$  обхваща 4-те С; изравняване на електронна плътност; делокализация на  $\pi$  електроните.

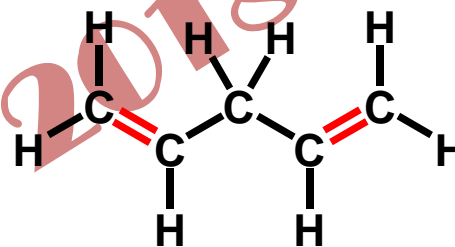
Copyright  
PhD

# Разпределение на електронна плътност в 1,3-бутадиен и 1,4-пентадиен:

Частично двойна връзка



1,3-бутадиен  
спрегната



1,4-пентадиен  
неспрегната

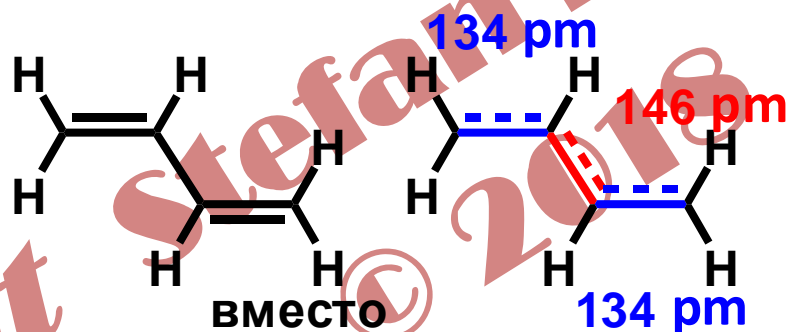
Copyright © Stela  
PhD, DSc

© 2019



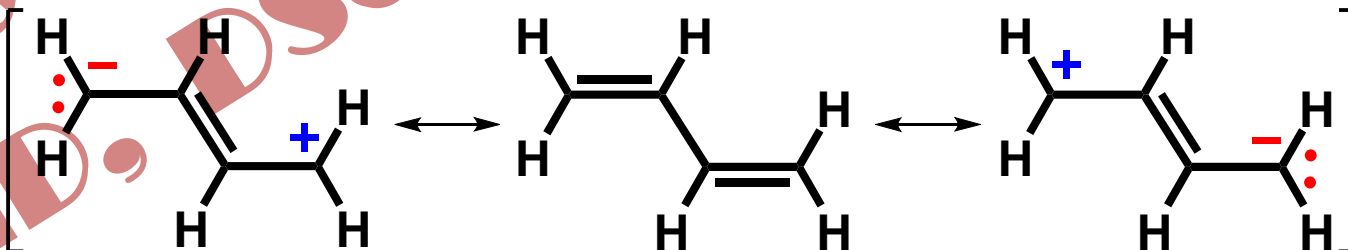
Спрежението се отразява в скъсяване на C(2)–C(3)  $\sigma$ -връзката и удължаване на C(1)–C(2) и C(3)–C(4) връзките.

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	154 pm	$\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^3}$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	133 pm	$\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}_{\text{sp}^2}$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	149 pm	$\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}_{\text{sp}^3}$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	146 pm	$\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}_{\text{sp}^2}$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	134 pm	$\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}_{\text{sp}^2}$

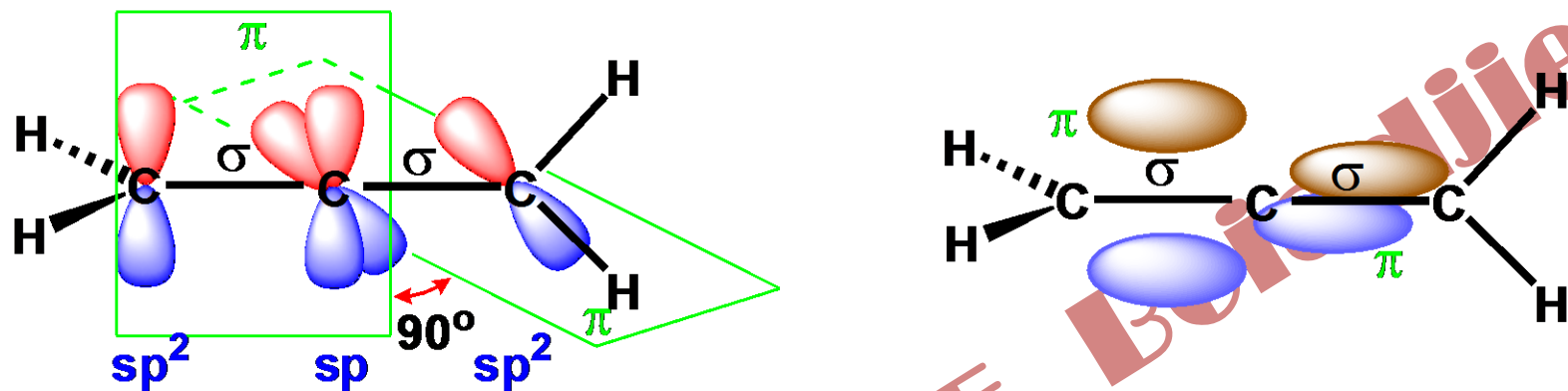


Порядък C(1)–C(2) и C(3)–C(4) – 1.89; C(2)–C(3) – 1.45, т.е. частично двойна. Мислимите гранични структури отчитат преобладаване

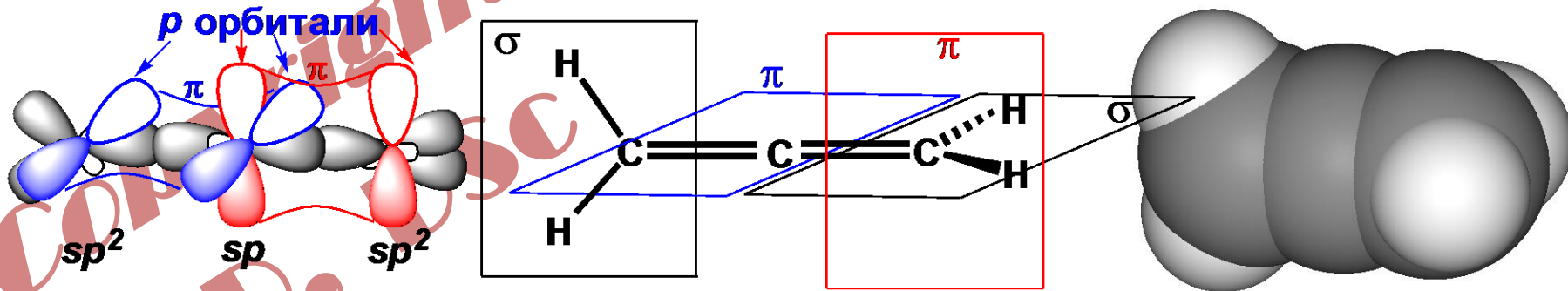
на  $\psi_1$ :



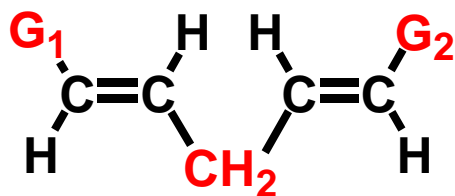
## Електронна структура на ален:



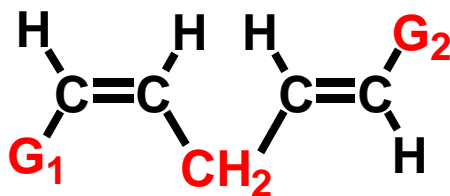
Равнините на двете  $\pi$  връзки са перпендикулярни. Съответно, равнините дефинирани от  $H-C(1)-H$  и  $H-C(3)-H$  са перпендикулярни, в следствие на което се наблюдава интересна стереохимия – възможна хиралност.



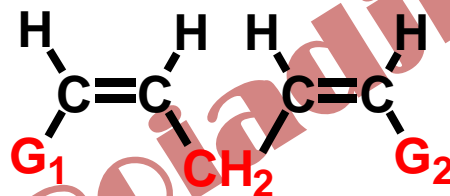
Изомери:            верижни, позиционни,  
конфигурационни



транс, транс

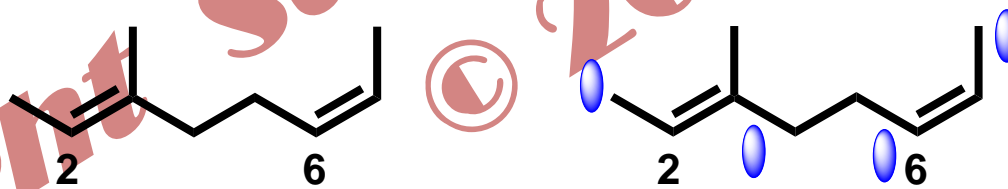


цис, транс



цис, цис

Когато двойните връзки са дизаместени – *цис* / *транс* са недвусмислени, но не се препоръчват от IUPAC, в три- и тетразаместени – губят еднозначност.



3-метил-2-**цис?**-6-цис-октадиен **е погрешно**

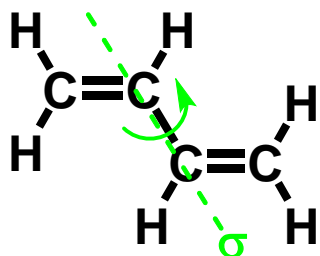
3-метил-(2*E*,6*Z*)-окта-2,6-диен

Старшинство:  $H < CH_3 < C_2H_5 < C_3H_7$

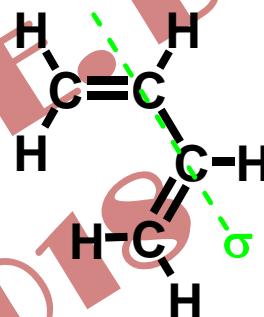
## Конформационни изомери в 1,3-диени

Възникват от въртене около свързващата двойните връзки  $\sigma$ -връзка; не е толкова свободно както в алкани.

Когато се отбелязва взаимното пространствено разположение на двойни връзки вследствие ротация около проста C—C връзка се използва *s-транс* и *s-цис*.



*s-транс*-1,3-бутадиен

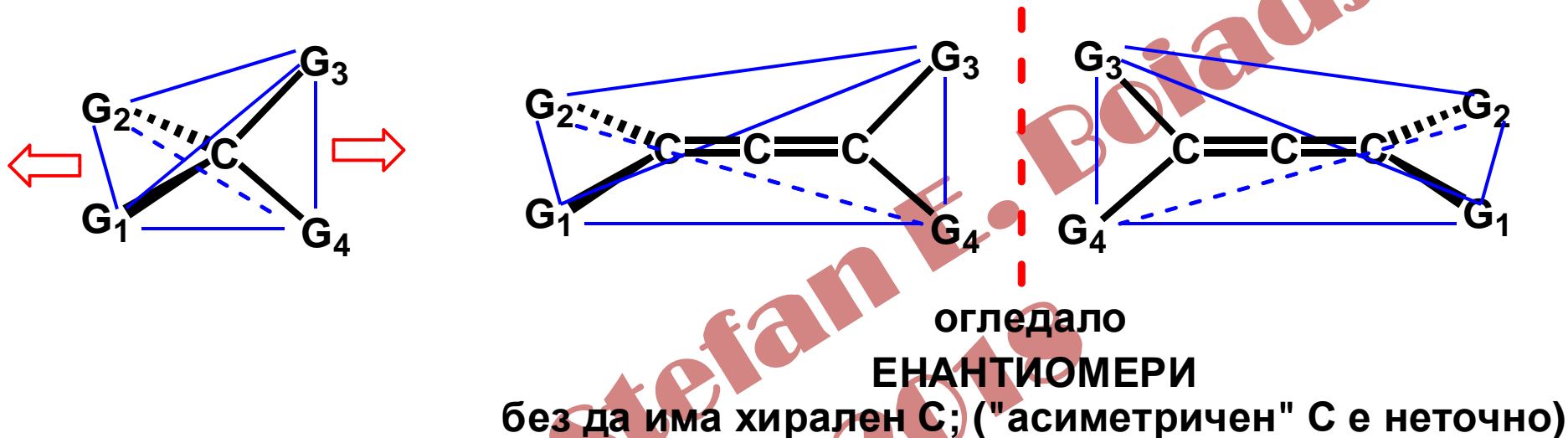


*s-цис*-1,3-бутадиен

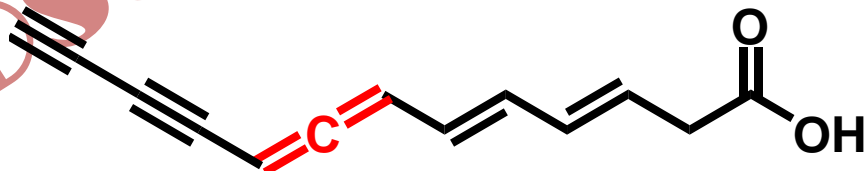
*s-Транс* стереоизомерът е по-стабилен от *s-цис*.

Copyright  
PhD, DSC

В алени са възможни енантиомери когато по двойки групите  $G_1 / G_2$  и  $G_3 / G_4$  са различни. (Хиралност – в следваща тема, 28.)



Природният антибиотик митомин е оптично активен, без да има хирален въглероден атом. Хиралността произтича от аленовата система.



## Хидриране – ефект на спрежението

Топлина на хидриране: количество топлина, отделящо се при хидриране на един мол,  $-\Delta H$ .

Различните диени отделят в някои случаи различно от теоретично изчисленото за 2 x топлината на хидриране на структурно аналогичен алкен. По топлината на хидриране се съди за стабилността на изходния диен в сравнение със съответния алкен.

Copyright  
PhD, DSC

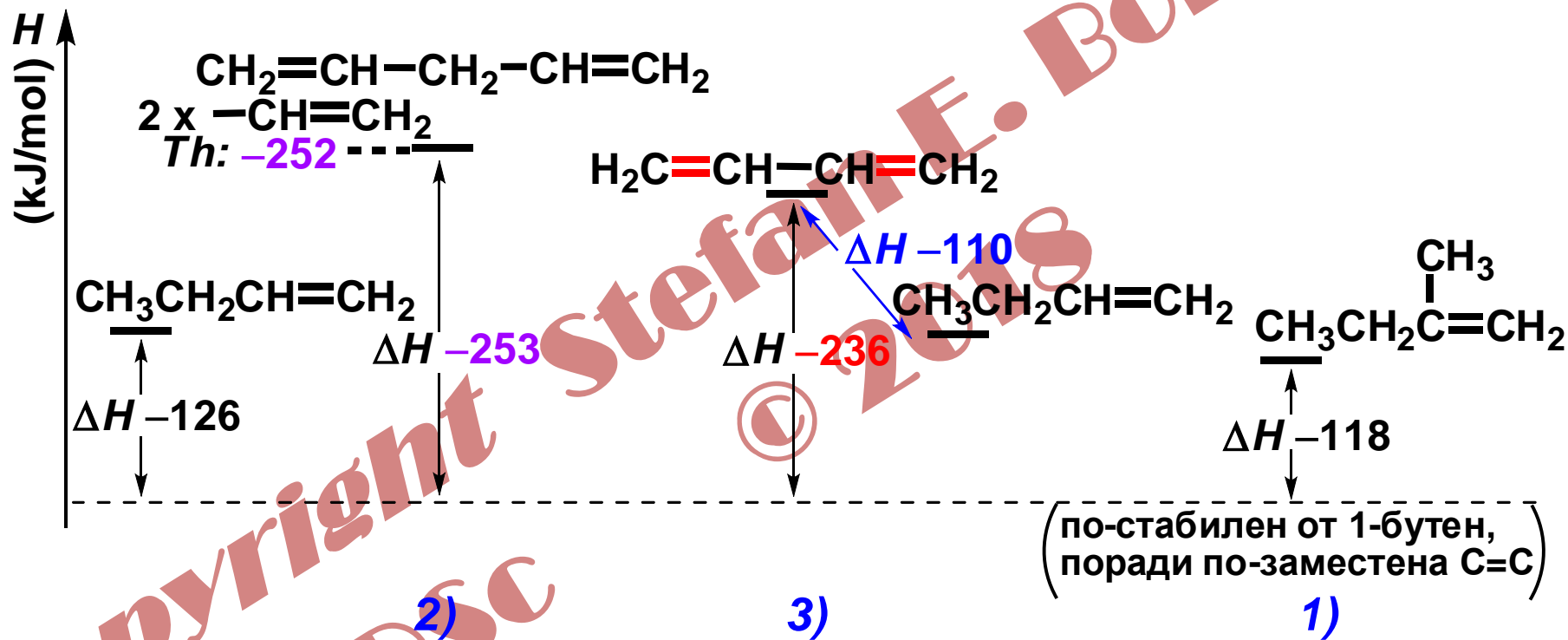
Steliana E. Boiadjieva,  
© 2019

алкен, алкадиен	продукт	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	- 126
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	- 118
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	- 253
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	- 236
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	- 229
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	- 297

1) По-заместен алкен е по-стабилен;

2) Диен с изолирани C=C връзки отделя теоретичното количество топлина; еднакво стабилен спрямо 2 x стандарта;

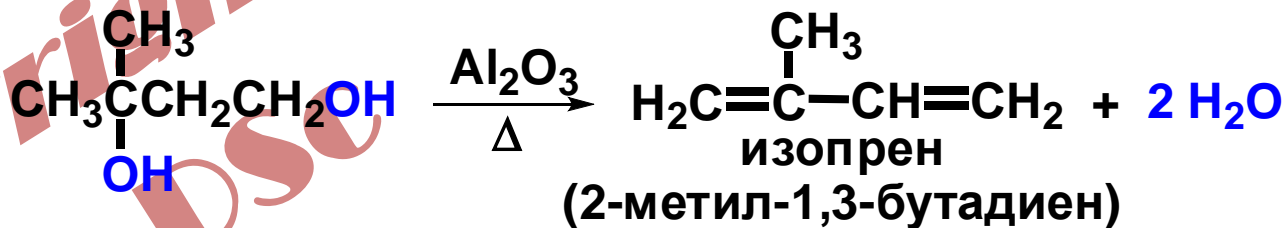
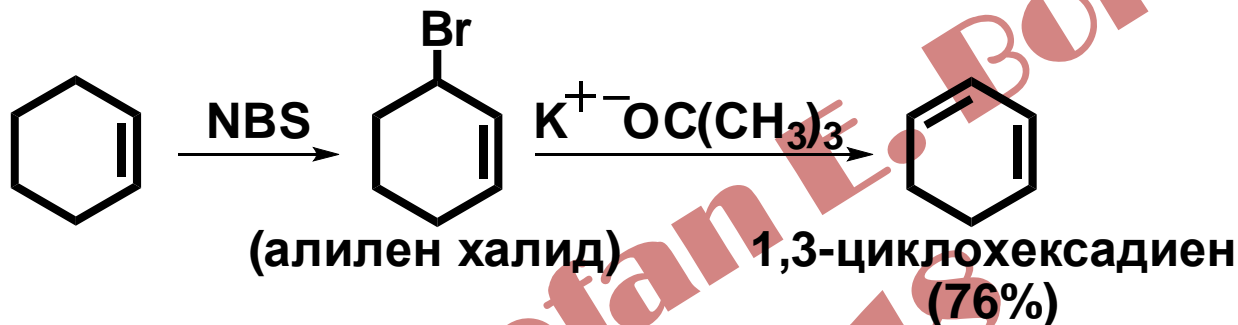
- 3) 1,3-Бутадиенът е по-стабилен, 16 kJ/mol разлика.  
 Понижението на неговата енергия се дължи на спрежението;
- 4) Аленът е по-нестабилен от 1,3-бутадиен; “кумулирана”  
 вътрешна енергия





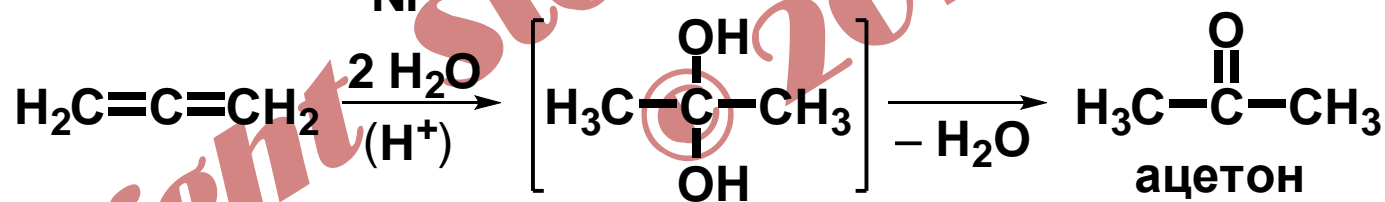
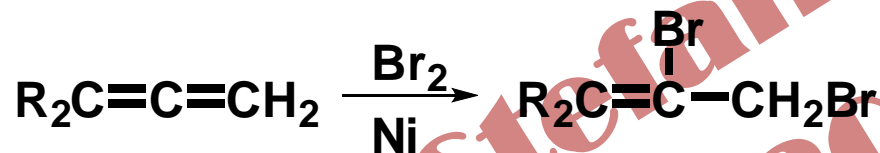
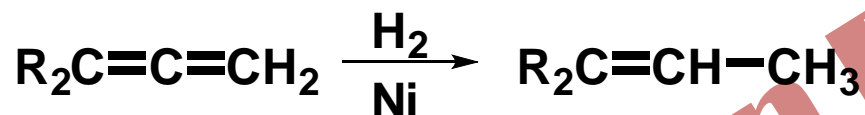
## Получаване на диени

Само идея: дехидриране, дехидратиране, дехидрохалогениране (същите основни методи за формиране на една двойна връзка).

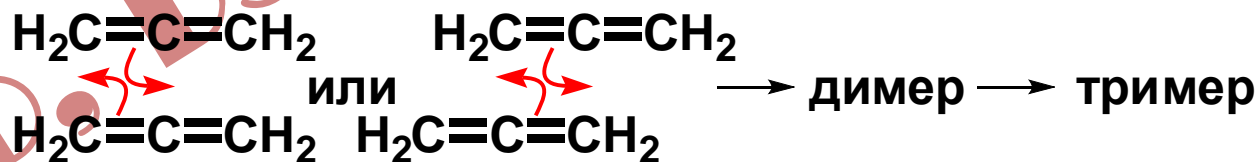


## Характерни реакции на алени:

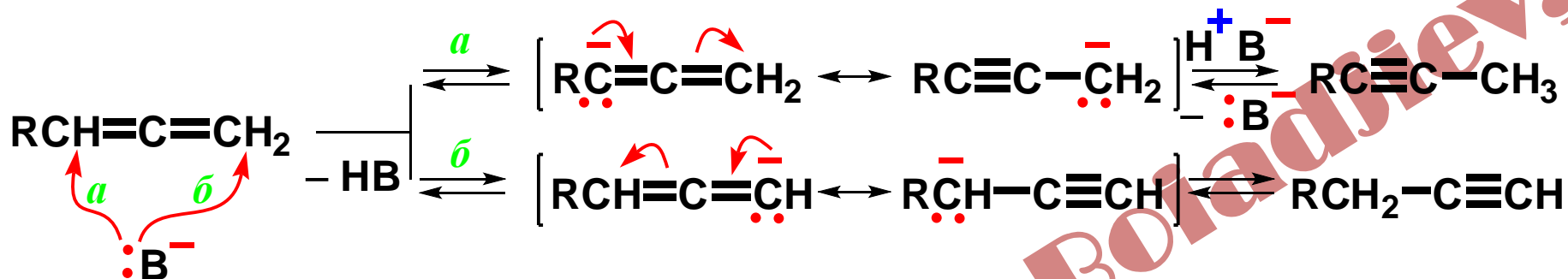
- Хидриране
- Халогениране
- Присъединяване по  $A_E$  механизъм (съгласно правилото на Марковников се присъединяват вода, халогеноводород и други полярни водородсъдържащи реагенти)



## Димеризация и полимеризация на алени

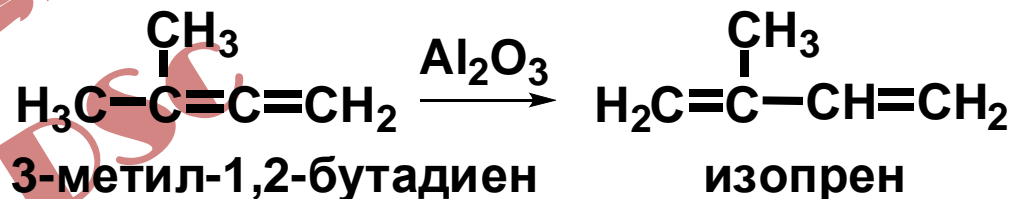


Изомеризация на алени до по-стабилните алкини:



Силната база В може да отнеме протон от две различни позиции до два йона, които са стабилизирани. В условия на термодинамичен контрол се образува по-заместеният алкин когато В е  $\text{RO}^-$  (от  $\text{ROH} + \text{Na}$ ) или терминален алкин когато В е  $\text{NH}_2^-$  (до сол – ацетиленид).

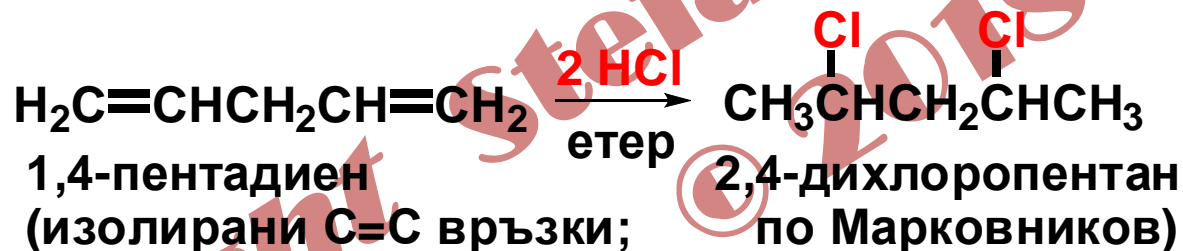
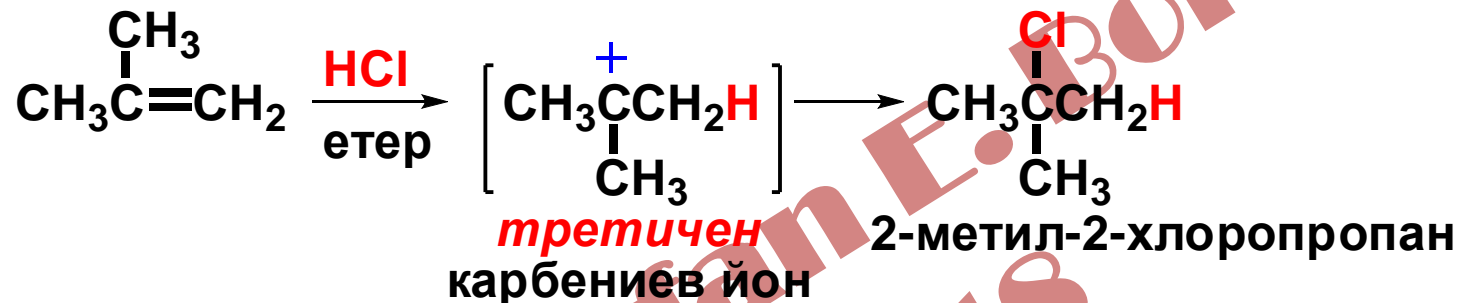
Изомеризация до по-стабилната 1,3-диенова структура:



## Присъединителни реакции; 1,2- и 1,4-присъединяване

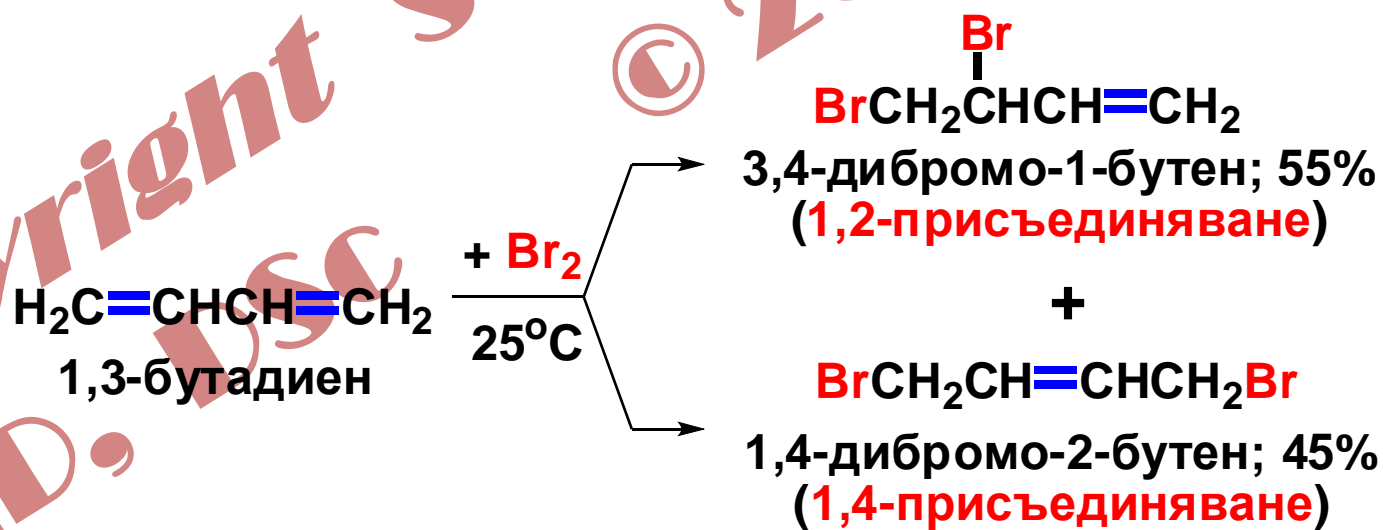
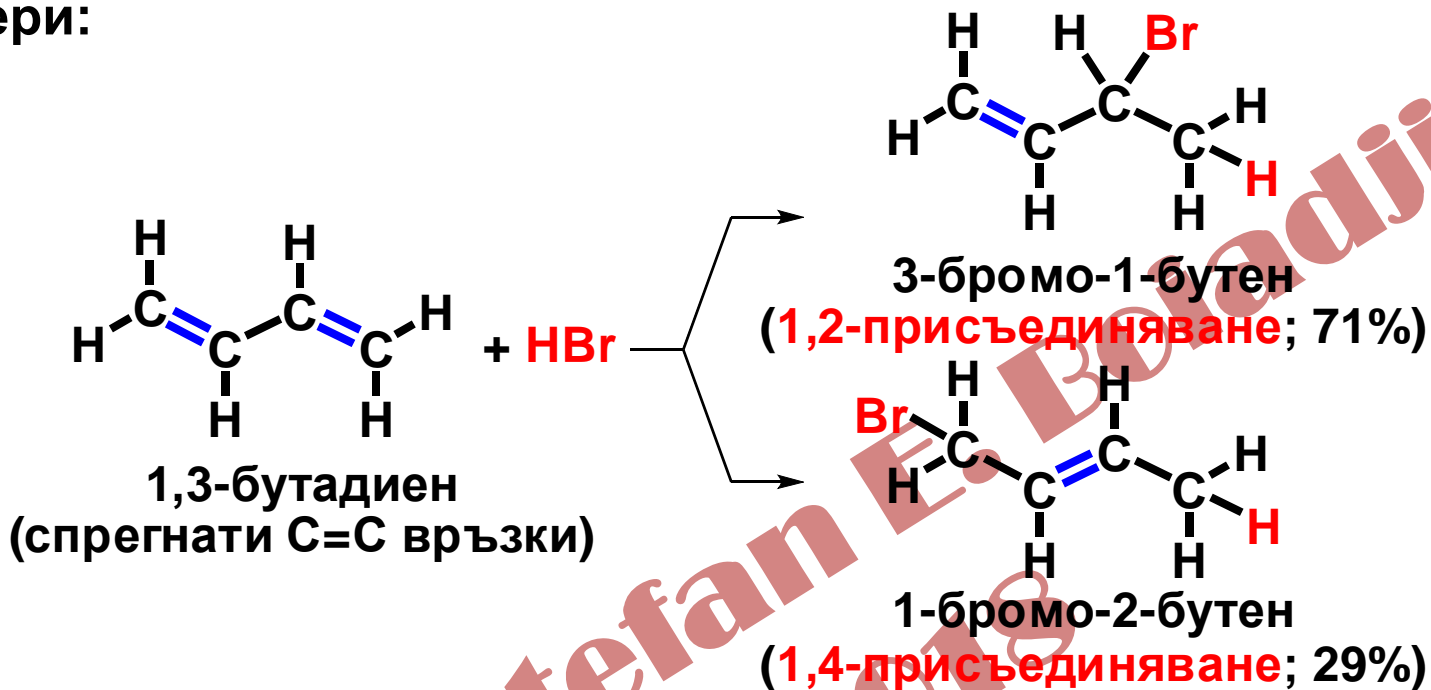
Преговор: Региоселективността на  $A_E$  присъединяване към алкен по Марковников се дължи на по-стабилния карбениев йон.

Същата логика е валидна за диприсъединяване към неспрегнат диен.

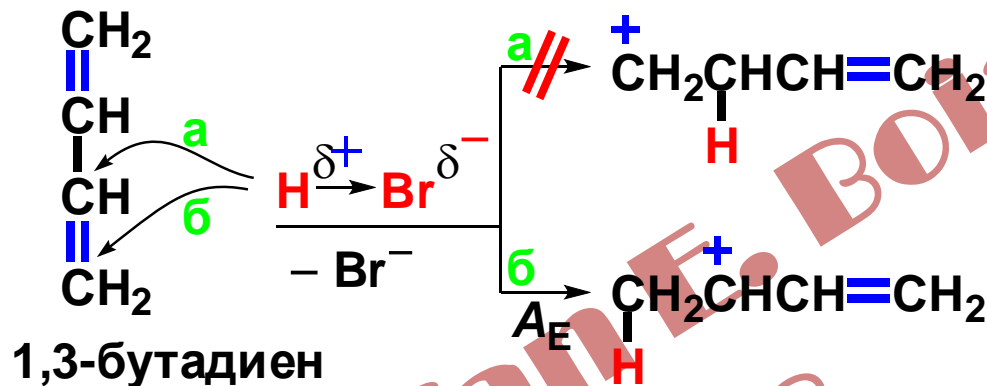


Присъединяването към спрегнати диени дава смес от два продукта (без отчитане на *цис-/транс* изомери). Реакцията става по два начина – 1,2-присъединяване и 1,4-присъединяване. В първия случай продуктът е типичен по Марковников; във втория – двойната връзка е мигрирала до C(2) и фрагментите от халогеноводород или халоген са присъединени към C(1) и C(4).

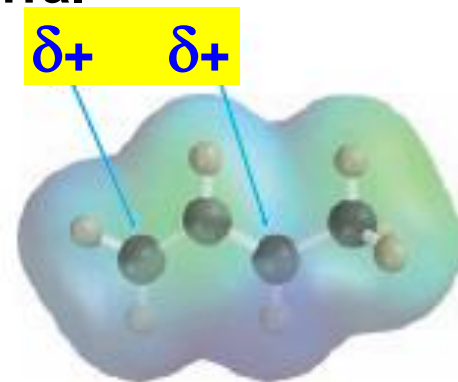
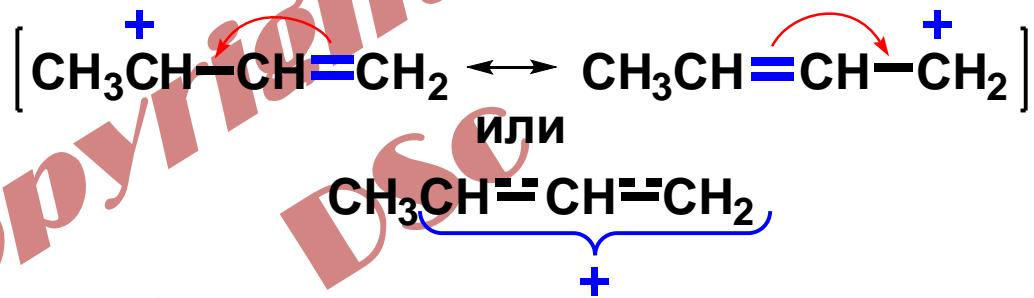
Примери:



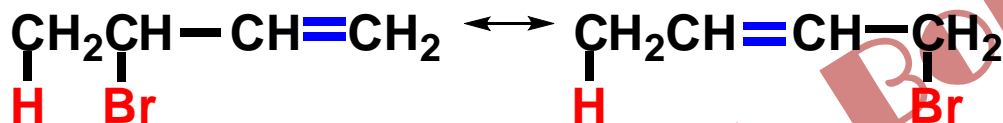
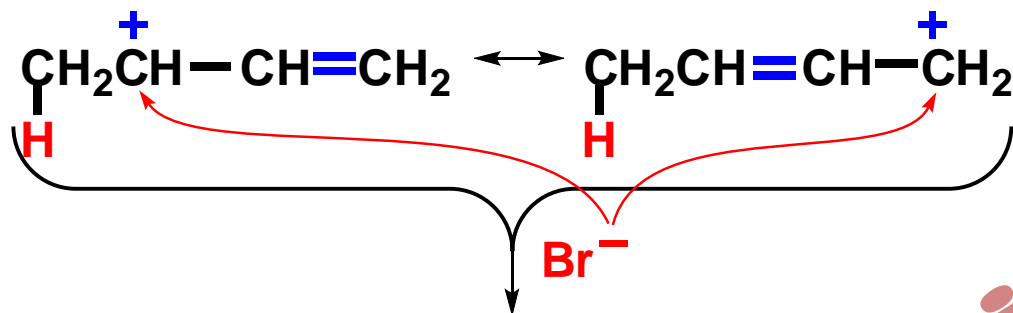
Първата стъпка е скоростопределящо протониране на С(1), с което се получава **по-стабилният алилов йон**. Първичният, по-нестабилен карбениев йон не се формира.



Стабилизацията на всеки алилов карбениев йон се дължи на делокализация на (+) заряд. Следователно не само правилото на Марковников определя продуктите от реакцията.



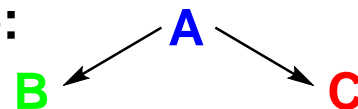
Бромидният анион може да се присъедини към един от двата (+) центъра, водейки до различни продукти.



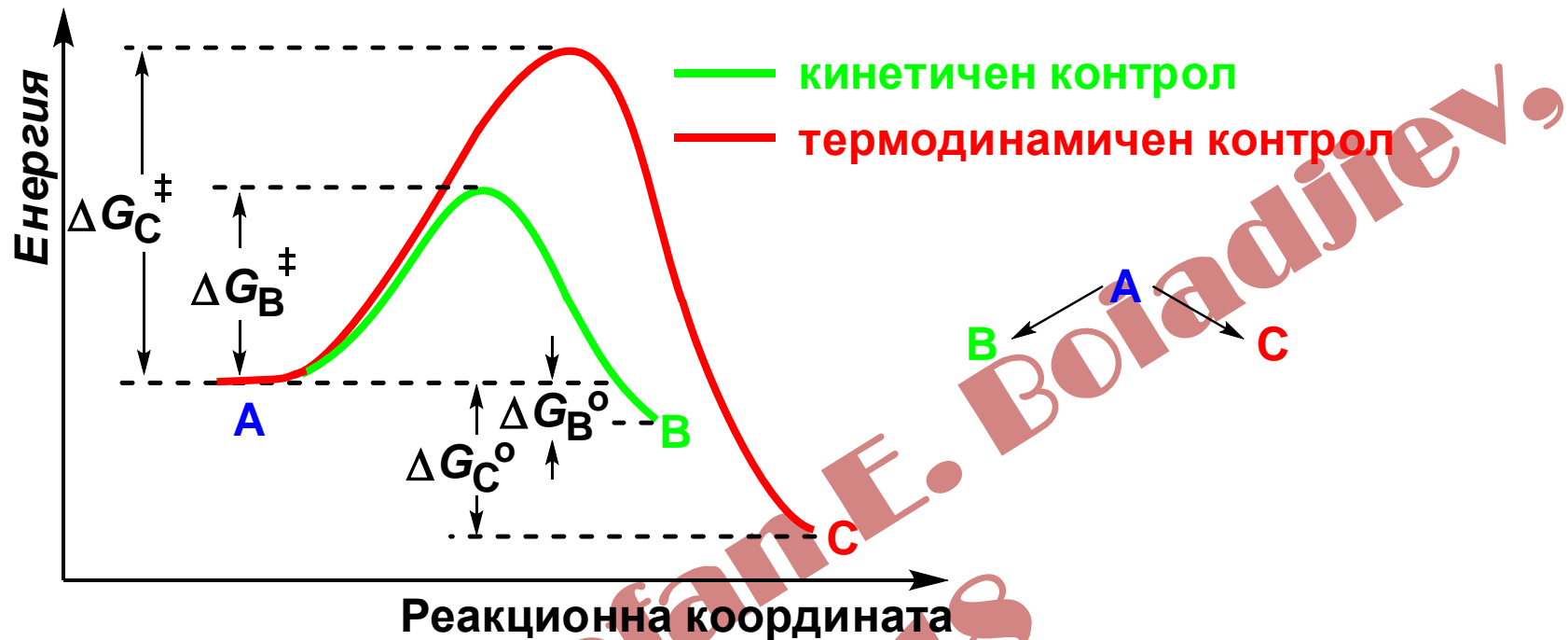
3-бромо-1-бутен; 71% (1,2-присъединяване)    1-бромо-2-бутен; 29% (1,4-присъединяване)

	1,2-адукт	1,4-адукт
при 0°C:	71%	29%
при 40°C:	15%	85%

Кинетичен и термодинамичен контрол – преговор:



Разглеждат се паралелни реакции от **A** до **B** и **C**. Приемаме, че **C** е по-стабилният продукт от **B** ( $\Delta G_C^\circ > \Delta G_B^\circ$ ), но **C** се образува по-бавно ( $\Delta G_C^\ddagger > \Delta G_B^\ddagger$ ). Енергетичната диаграма е:



Когато реакцията е проведена при ниска температура и двете са необратими, **В е главният продукт** тъй като се формира по-бързо (няма значение, че С е по-стабилен).

Изходът от необратима реакция зависи само от относителните скорости, но не от стабилността на продуктите. Такива реакции са под кинетичен контрол.

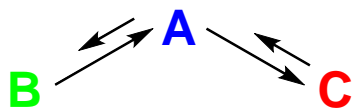


кинетичен контрол  
(необратими; в по-меки условия)



термодинамичен контрол  
(обратими; в твърди условия)



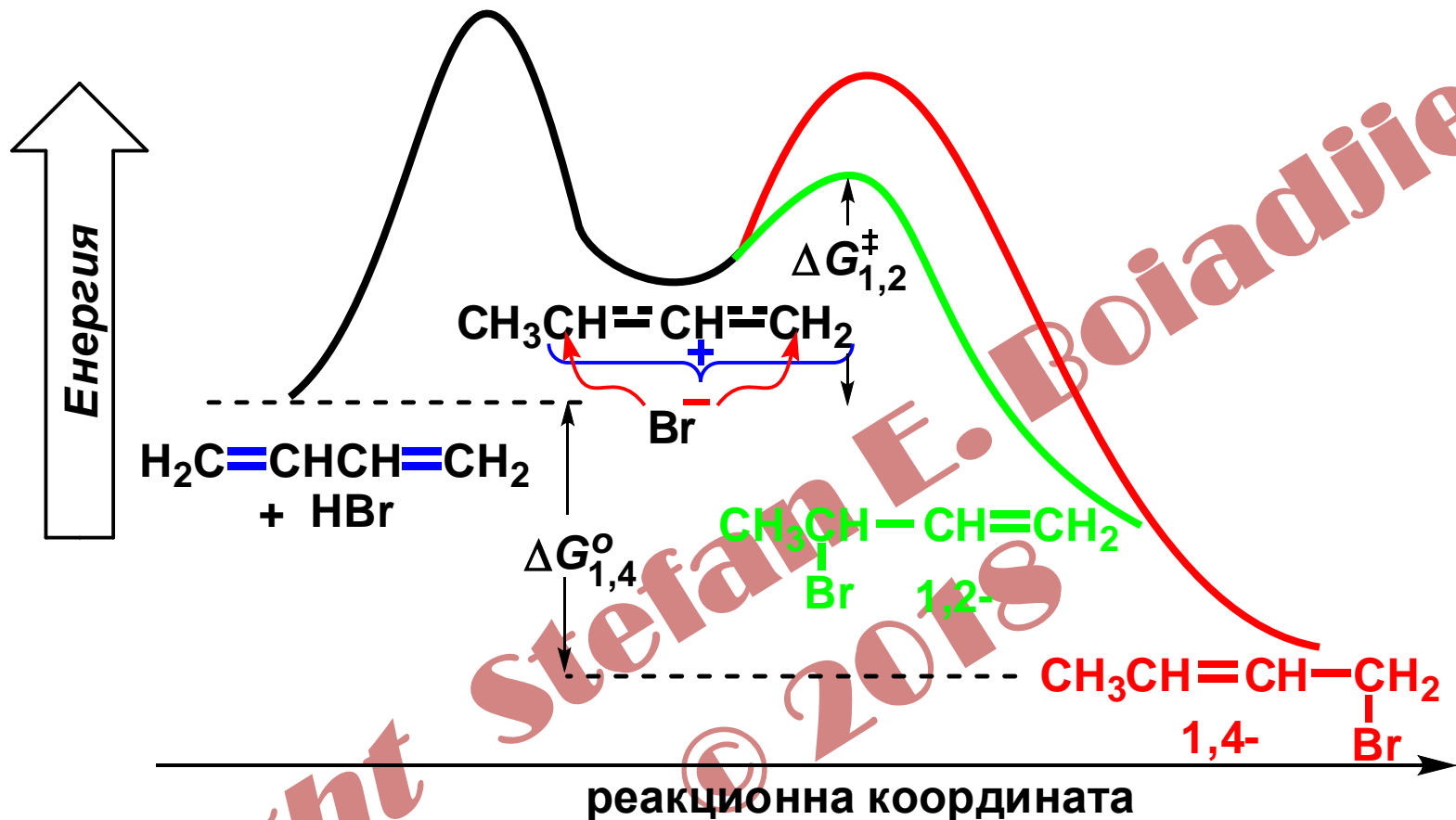


**термодинамичен контрол**  
(при по-висока температура;  
обратими)

*Изходът от действително обратими реакции зависи само от стабилността на продуктите, но не от относителните скорости. Такива реакции са под термодинамичен контрол (под равновесен контрол).*

Когато провеждаме споменатото взаимодействие при по-висока температура и реакциите са обратими, се постига равновесие. Тъй като С е по-стабилният продукт, той е главният продукт, независимо че В се формира по-бързо (В има възможност да се върне до А и от него до С).

При  $0^{\circ}\text{C}$  HBr се присъединява към 1,3-бутадиен под кинетичен контрол. Доминира продуктът на 1,2-присъединяване (79:21) защото той се образува по-бързо и не се постига равновесие. При по-висока температура от  $40^{\circ}\text{C}$ , присъединяването е обратимо и под термодинамичен контрол и се получава смес 15:85 в полза на по-стабилния 1,4-адукт (по-стабилен защото полученият алкен е с по-заместена  $\text{C}=\text{C}$ ).

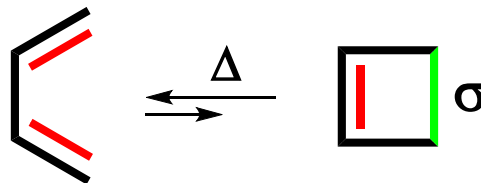


**НЕ ВИНАГИ НАЙ-СТАБИЛНИЯТ ПРОДУКТ СЕ ОБРАЗУВА НАЙ-БЪРЗО!**

При висока температура решаващ е термодинамичният фактор – продуктът на 1,4-присъединяване преобладава.

При по-ниска температура се образува по-бързо продуктът на 1,2-присъединяване. Той е резултат от кинетичен контрол на реакцията.

## Перициклени реакции



1,3-Алкадиените участват в много разнообразни реакции на циклизация.

**Перициклена реакция протича през едно пръстенно преходно състояние чрез съгласуван електронен пренос. Тя е съгласувана реакция – всички промени във връзките се извършват едновременно (няма интермедиати).**

Перициклените реакции са от три основни типа:

- Електроциклена реакция
- Циклоприсъединяване (Дилс-Алдер)
- Сигматропна прегрупировка

Преди 1960-те са описвани като “реакции без механизъм”. В първа статия от 1965 Удуърд и Хофман извеждат правила за протичане на перициклени реакции, базиране на запазване на орбиталната симетрия. Разглеждат се граничните HOMO / LUMO.

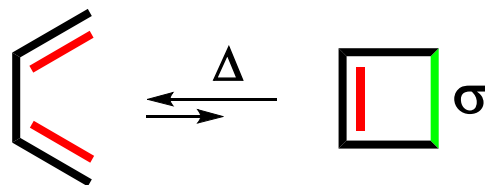
Една перициклена реакция може да протече само когато симетрията на МО в реактанта е еднаква със симетрията на МО в продукта. С други думи, дяловете на реактантните МО трябва да имат правилния алгебричен знак за да се свържат в преходното състояние до продукта.

Необходимата енталпия на активиране се доставя чрез:

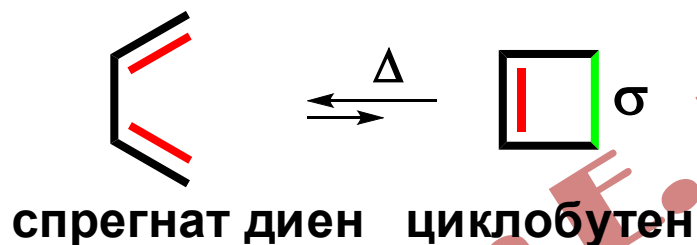
- Топлина – термично активиране; термична реакция
- УВ светлина – фотохимично активиране; фотохимична р-я.

Когато симетриите на МО в реактанта и продукта си съответстват (корелират) реакцията е позволена по симетрия; когато симетриите не корелират – реакцията е забранена по симетрия.

**Електроциклена реакция – перициклен процес на циклизация на ациклен полиен.** Една  $\pi$ -връзка се разкъсва, други  $\pi$ -връзки променят мястото си, една нова  $\sigma$ -връзка се формира и се образува пръстенно съединение.



Перициклените реакции са обратими и равновесието зависи от конкретния случай. В равновесието триен  $\rightleftharpoons$  циклохексадиен е предпочетен цикленият продукт, но в равновесието диен  $\rightleftharpoons$  циклобутен е предпочетено по-малко напрегнатото ациклено съединение.



За термични реакции се използва електронната конфигурация на основното състояние за да се идентифицира НОМО; за фотохимични реакции се използва възбуденото състояние – бившата LUMO в реактанта.

В един ациклен полиен дяловете на граничните МО може да са:



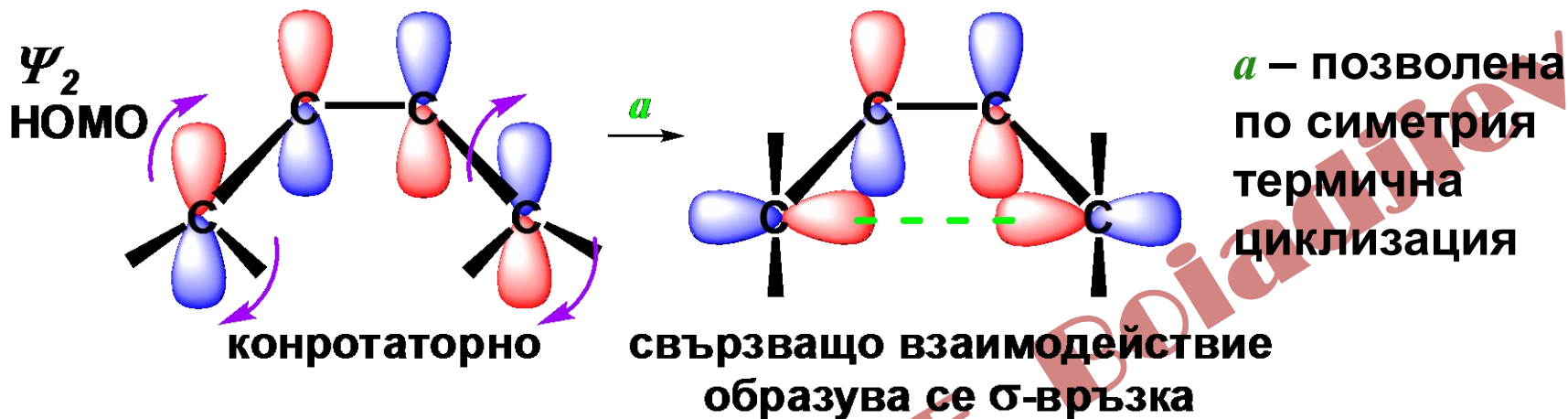
с еднакъв знак от една и съща страна; от различни страни.



$\sigma$ -Връзка в първия случай ще се формира ако тези орбитали се **завъртят в противоположни посоки** – лявата по посока на часовника, дясната, обратно на часовника. Такова завъртане се нарича **дисротаторно**.

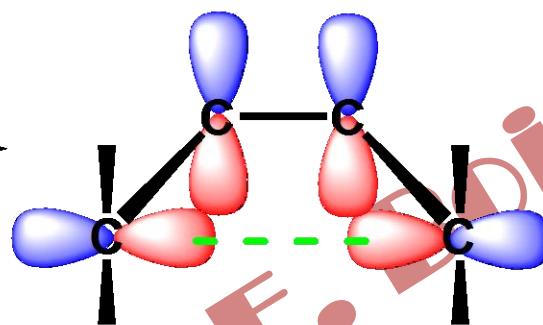
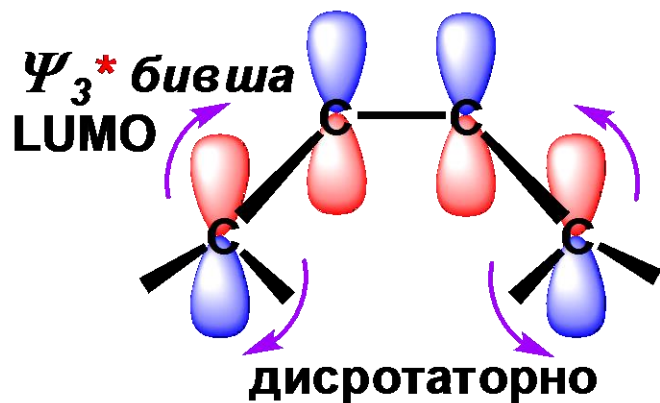


**Завъртане в една и съща посока** за да се образува  $\sigma$ -връзка се нарича **конротаторно**.



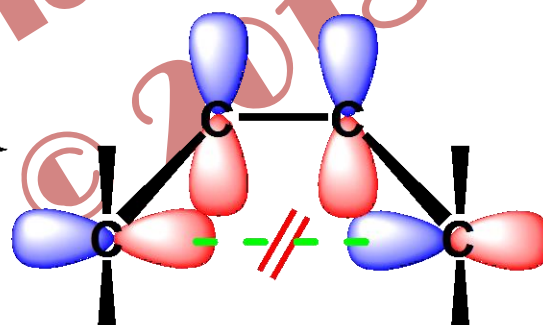
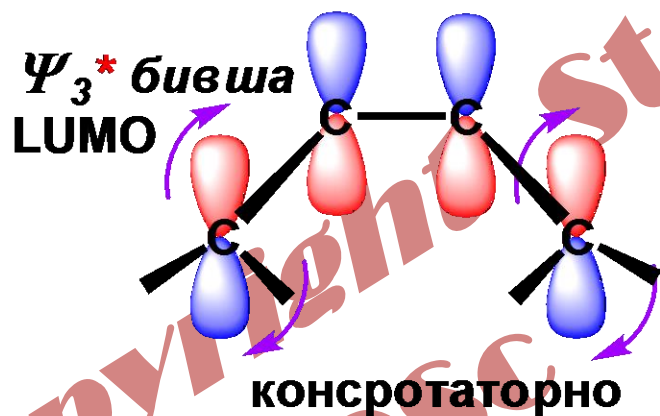
За да се формира  $\sigma$ -връзката в термична електроциклена реакция на 1,3-бутадиен в *s-цис* конформация (важно условие) е необходимо **завъртане на двете *p*-орбитали в една и съща посока – конротаторно**. Завъртане **в противоположни посоки (дисротаторно)** не води до формиране на  $\sigma$ -връзка.

В съответна фотохимична реакция 1,3-бутадиенът е във възбудено състояние – разглежда се “бившата” му LUMO,  $\psi_3^*$ .



свързващо взаимодействие  
образува се  $\sigma$ -връзка

$a$  – позволена  
по симетрия  
фотохимична  
циклизация



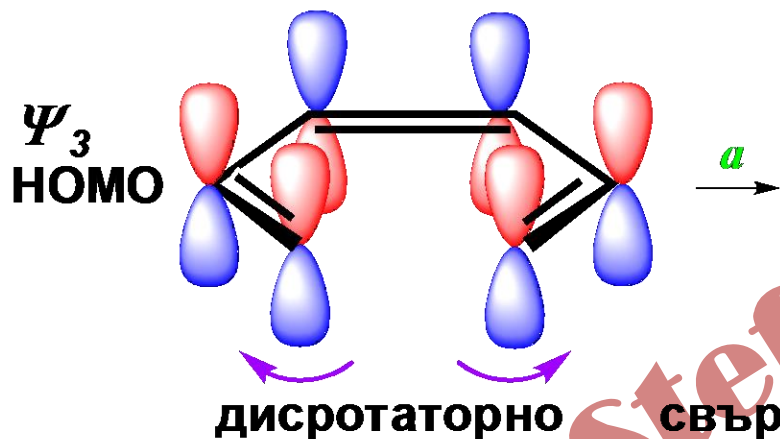
антисвързващо взаимодействие  
не се образува  $\sigma$ -връзка

$b$  – забранена  
по симетрия  
фотохимична  
циклизация

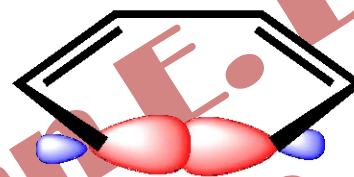
Изводът е противоположен на термичната реакция – дисротаторно въртене дава циклобутен, но консротаторно въртене не води до продукт.



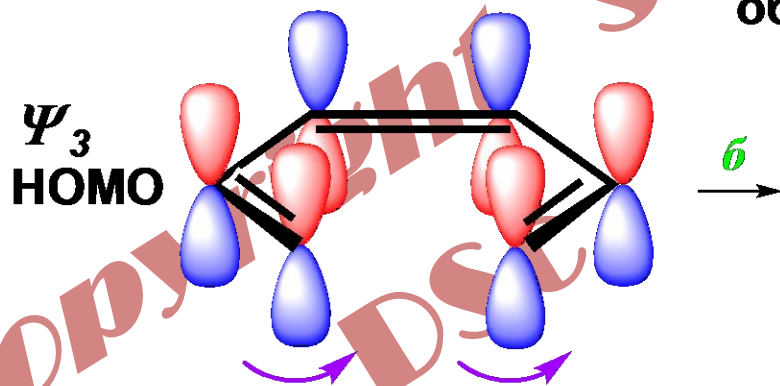
Когато ациклената  $\pi$ -система съдържа  $6\pi$  електрона, както в хекса-1,3,5-триен, изводът е: дисротаторната термично активирана циклизация е разрешена по симетрия, а конротаторната е забранена.



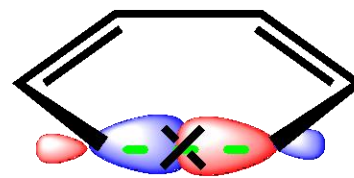
свързващо взаимодействие  
образува се  $\sigma$ -връзка



$a$  – позволена  
по симетрия  
термична  
циклизация

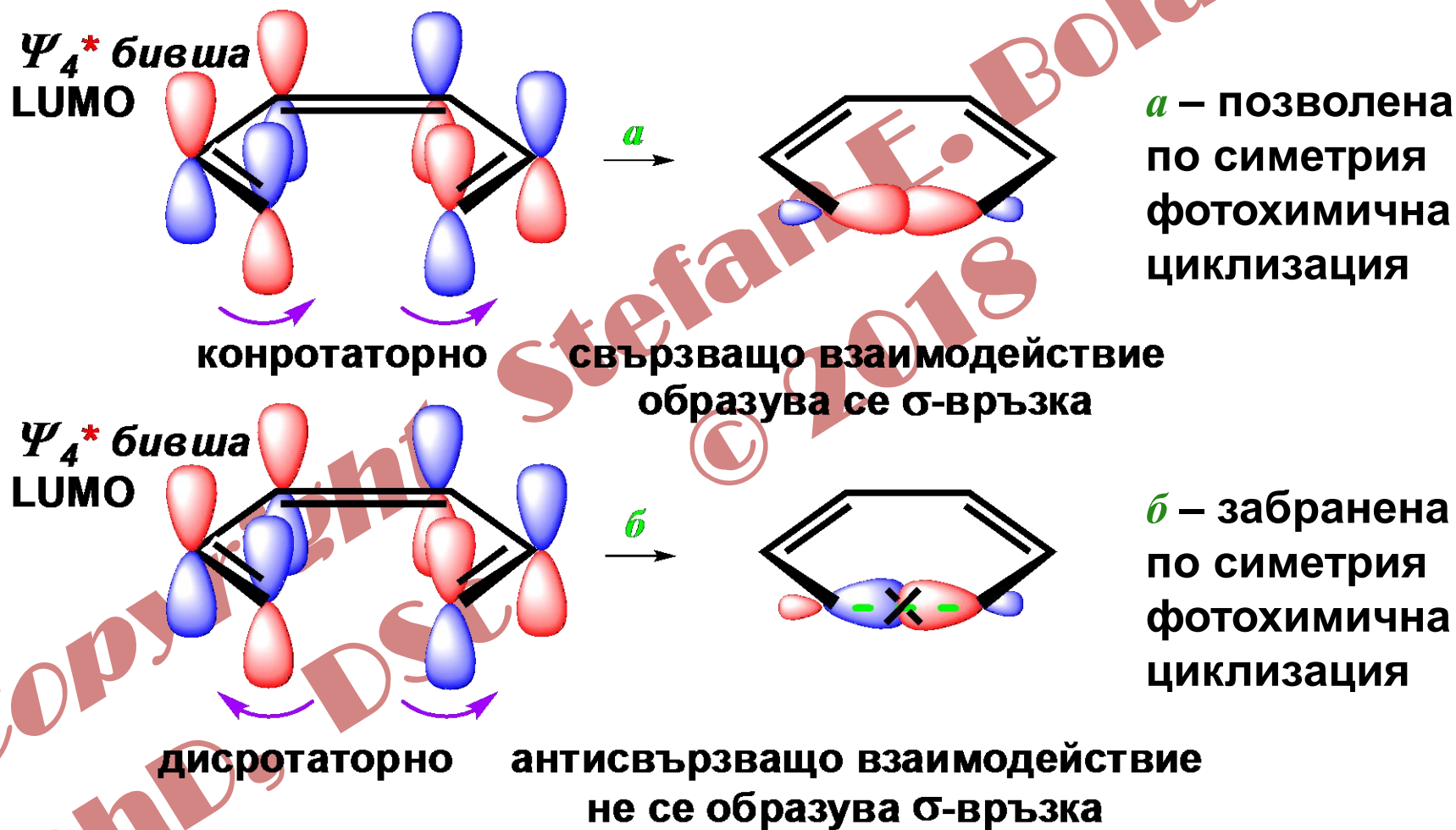


антисвързващо взаимодействие  
не се образува  $\sigma$ -връзка

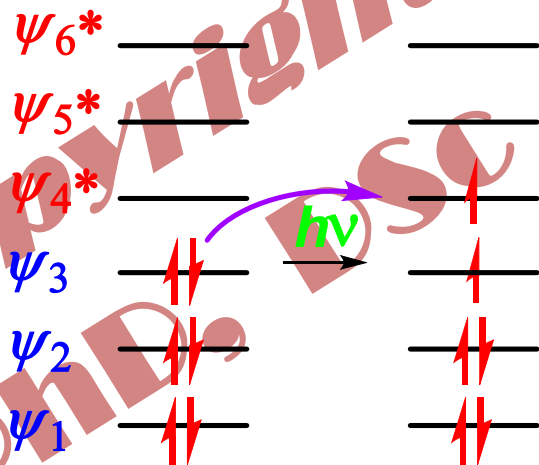
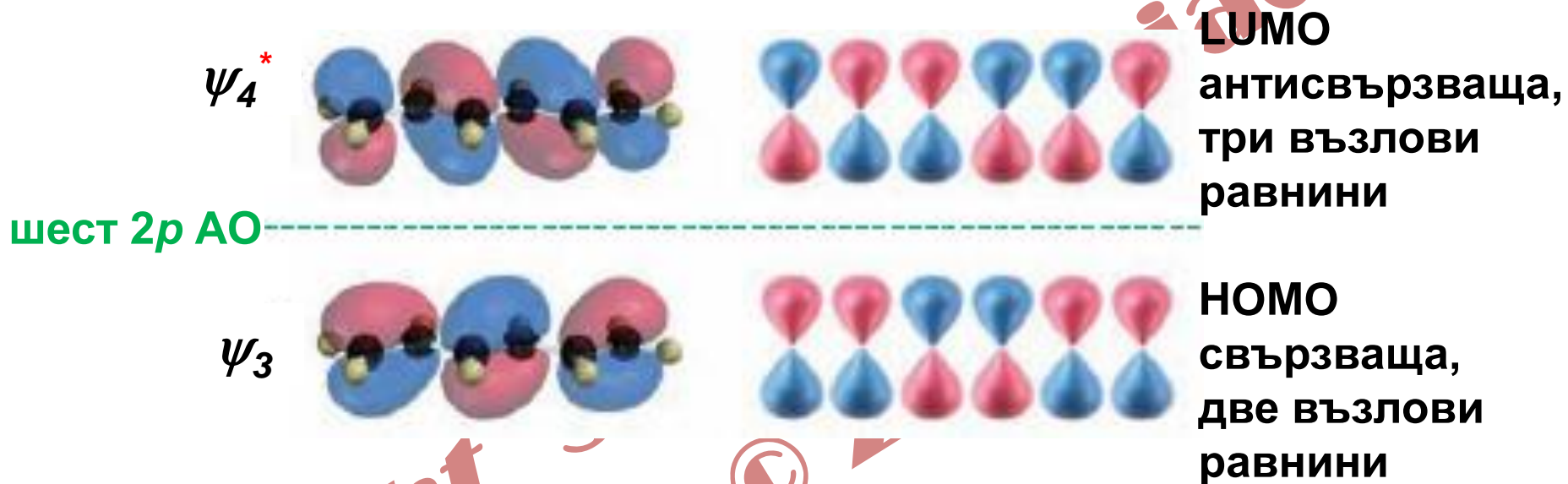


$b$  – забранена  
по симетрия  
термична  
циклизация

Фотохимичната циклизация на 6 $\pi$  електрон-съдържащия хекса-1,3,5-триен е позволена с конротаторно въртене, но е забранена по симетрия с дисротаторно въртене.



Приносът на К. Фукуи: вместо анализ на всички участващи МО в реактанти и продукти е достатъчно да се преценят граничните МО – HOMO и LUMO в зависимост от начина на активиране или от типа реакция. В предходния пример:



Следва, че за електроциклени реакции на хекса-1,3,5-триен трябва да се разгледат  $\psi_3$  за термична реакция и  $\psi_4^*$  за фотохимична реакция. Същите са съществени МО и за отваряне на циклохекса-1,2-диенов пръстен.

## Правило на Удуърд-Хофман за запазване на орбиталната симетрия в електроциклени реакции

Условия за провеждане на реакцията	Реакциите са разрешени по симетрия когато крайните $p$ -орбитали в молекули с общ брой $\pi$ -електрони се завъртат	
	4.n	4.n + 2
Термично активиране	конротаторно	дисротаторно
Фотохимично активиране	дисротаторно	конротаторно

$n = 1, 2$  и т.н.

Тези теоретично изведени формулировки имат много по-голямо значение за предсказване и обяснение на стереохимията на подобни реакции. Експериментално наблюдаваната стереохимия на продуктите се дължи на стереоорбитален ефект – подходяща пространствена ориентация на крайните  $p$ -орбитали.



**Роберт Б. Удуърд**  
**1965 Нобелова**  
**награда за**  
**«изключителни**  
**постижения в**  
**изкуството на**  
**органичния синтез»**  
**1917-1979**



**Роалд Хофман, заедно с Кеничи Фукуи**  
**1981 Нобелова награда за**  
**«теориите описващи хода на химичните**  
**реакции»**

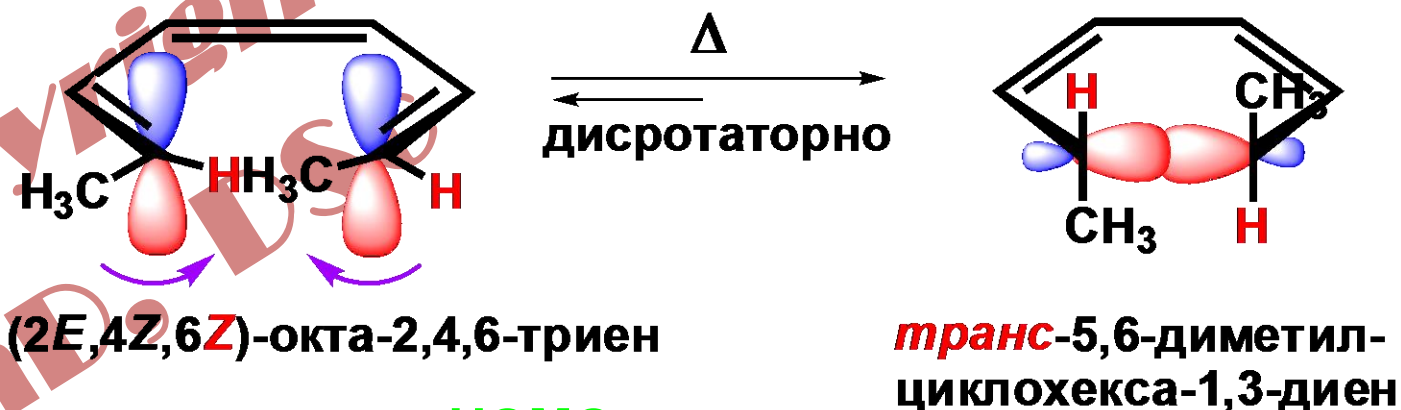
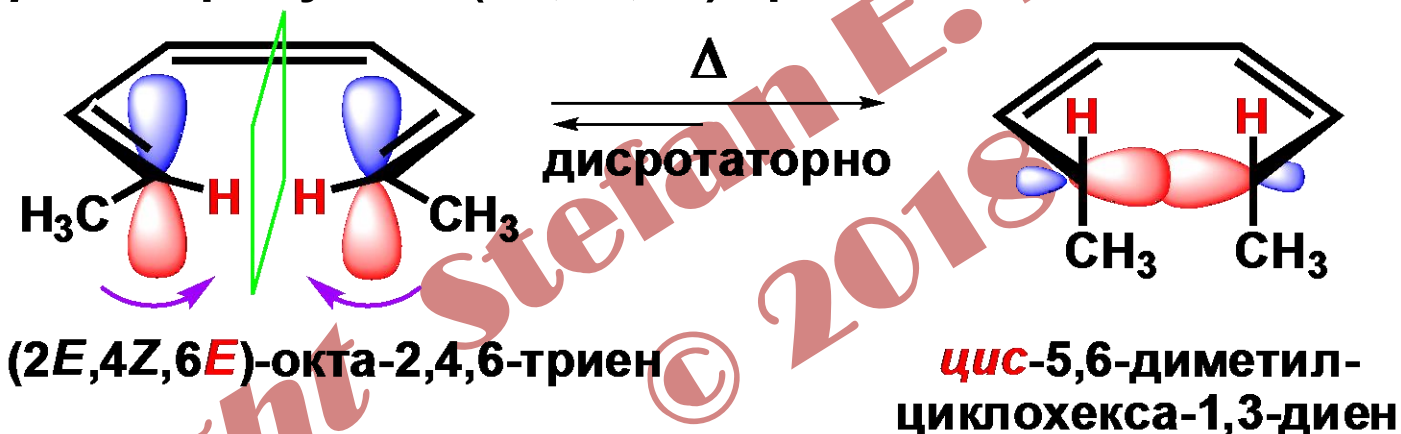


Woodward, R. B.; Hoffmann, R. "Stereochemistry of Electrocyclic Reactions". *Journal of the American Chemical Society* 87 (2): 395, **1965**.  
Woodward, R. B.; Hoffmann, R. "The Conservation of Orbital Symmetry". *Angewandte Chemie International Edition* 8 (11): 781–853, **1969**.

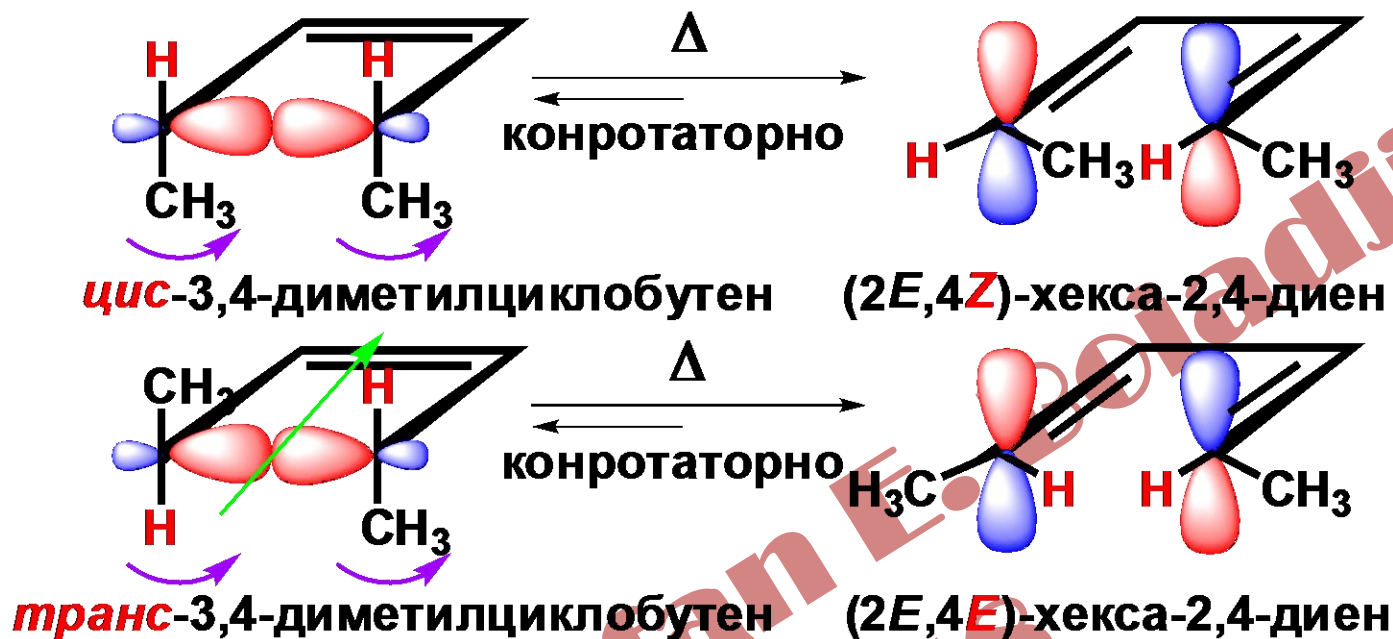
Стереохимията на една електроциклена реакция се определя от симетрията на НОМО в полиена.

### Стереохимия на термични електроцикленни реакции

Дисротаторна **термична циклизация** на окта-2,4,6-триен ( $6\pi e^-$ ) дава **стереоспецифично** само *цис*- продукт от (2*E*,4*Z*,6*E*)-триена и само *транс*- продукт от (2*E*,4*Z*,6*Z*)-триена.



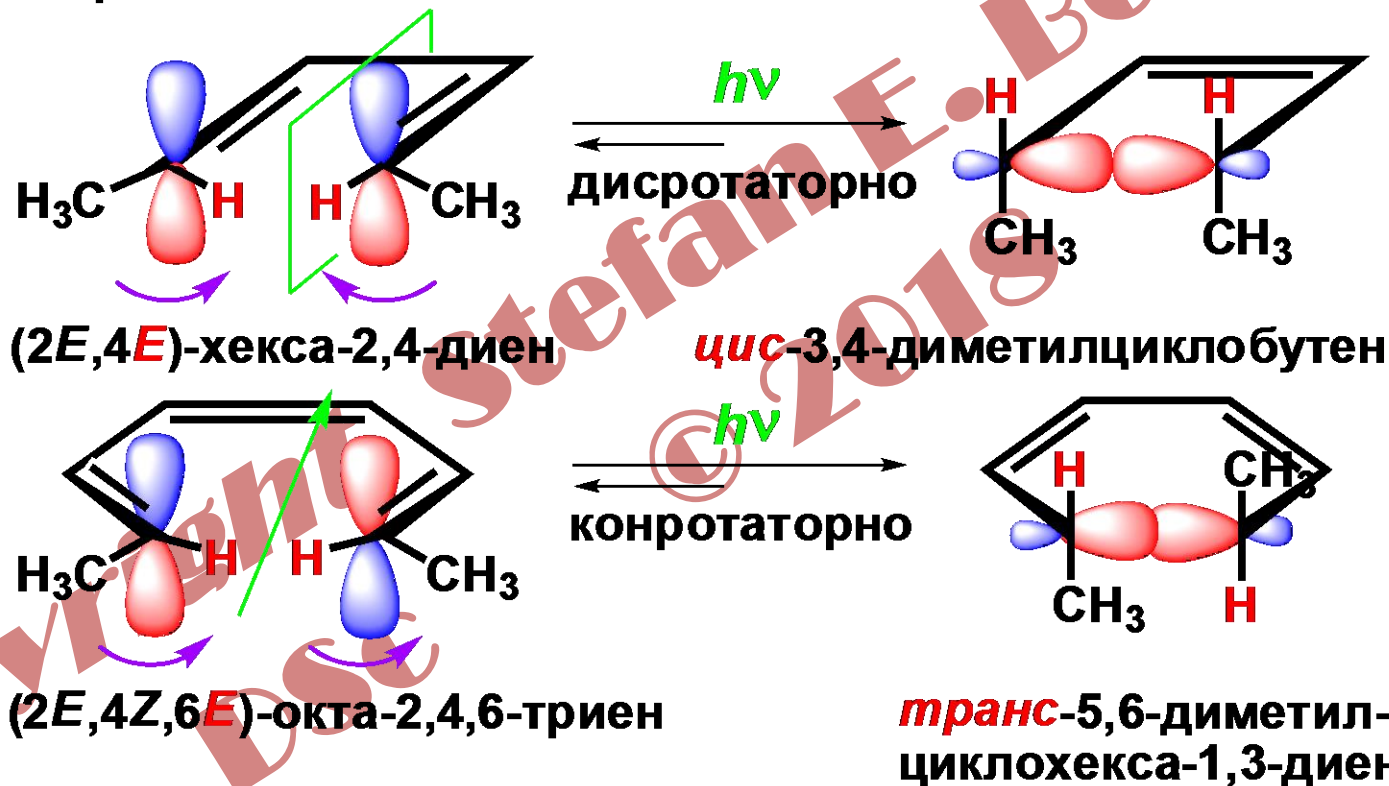
Равнина на симетрия в НОМО при дисротаторна циклизация.



На практика реакцията с участие на спрегнат диен ( $4\pi e^-$ ) се наблюдава само като обратна реакция. Пръстенът на 3,4-диметилциклобутен се отваря конротаторно като *цис*-изомерът дава само (2*E*,4*Z*)-хекса-2,4-диен, докато *транс*-изомерът – само (2*E*,4*E*)-хекса-2,4-диен. **Определящ елемент на симетрия в НОМО е  $C_2$ -ос.**

## Стереохимия на фотохимични електроциклени реакции

(2*E*,4*E*)-Хекса-2,4-диенът циклизира фотохимично по дисротаторен път, докато термичната реакция е конротаторна. Аналогично, (2*E*,4*Z*,6*E*)-окта-2,4,6-триенът циклизира фотохимично по конротаторен път, но термичната реакция е дисротаторна.



Реакциите са стереоспецифични и водят до показаните изомери.



## Реакции на циклоприсъединяване

В тях се формира циклен продукт (адукт) от две молекули, съдържащи  $\pi$ -системи. Перициклена присъединителната реакция, съпроводена с циклизация между 1,3-диен, участващ в 1,4-присъединяване, и диенофил, участващ в 1,2-присъединяване (като алкен), се нарича **реакция на Дилс-Алдер** (4+2, шестцентрово циклоприсъединяване). Тя е:

- метод за синтез на шестчленен пръстен
- съгласувана реакция, протича в една стъпка
- [4+2] циклоприсъединяване, в което участват  $4\pi$  и  $2\pi e^-$ .

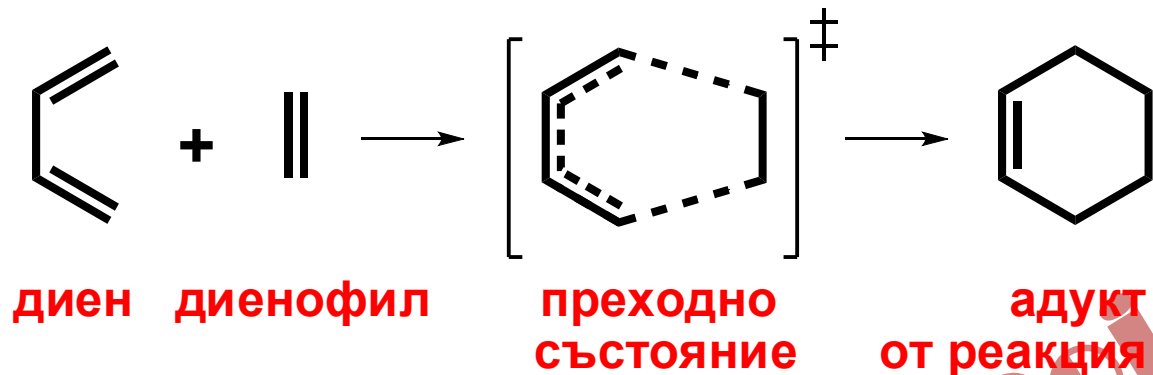


Ото Дилс



Курт Алдер

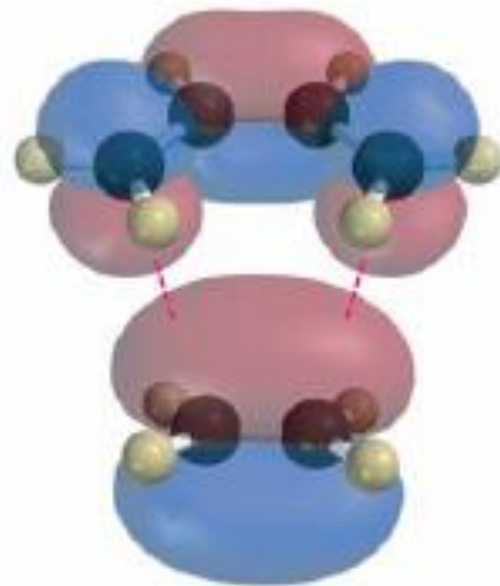
Нобелова награда 1950  
за “тяхното откритие и  
развитие на диеновия синтез”



**Механизъм** – протича като съгласуван процес през едно шестчленно преходно състояние.

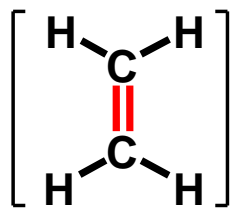
Представата е за подход на единия реактант отгоре /отдолу/ спрямо  $\pi$ -системата на втория реактант. Осъществява се челно ( $\sigma$ -) припокриване на двете  $p$ -орбитали в диенофила и две  $p$ -орбитали на C(1) и C(4) в диена.

В преходното състояние, двата алкенови въглерода и C(1),C(4) в диена се рехибридизират от  $sp^2$  до  $sp^3$  и се формират две прости връзки, докато C(2),C(3) остават  $sp^2$  хибридизирани и между тях се формира нова двойна връзка в циклохексеновия продукт.

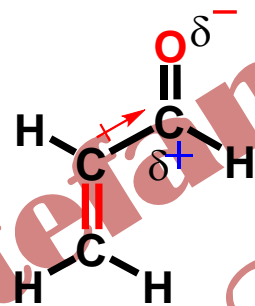


## Характеристики – диенофил

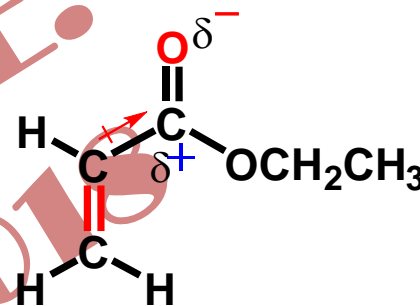
Реакцията на Дилс-Алдер протича най-бързо когато **в диенофила** (“обичащ диен”) **има електроноакцепторни групи** (въпреки че не сме се запознали все още с тях). Самият етилен реагира бавно, но пропенал, етилпропеноат, малеинов анхидрид, бензохинон, акрилонитрил и подобни съединения са много реактивоспособни. Алкини, като метилпропиноат също реагират като диенофили.



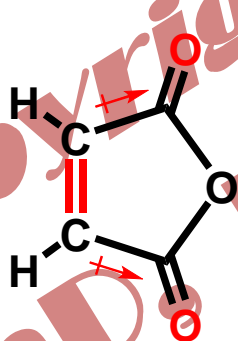
етилен  
не реагира



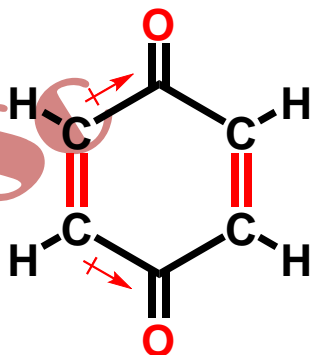
акролеин  
(пропенал)



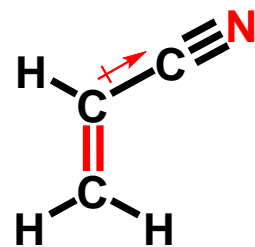
етилакрилат  
(етилпропеноат)



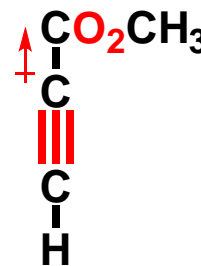
малеинов  
анхидрид



бензохинон

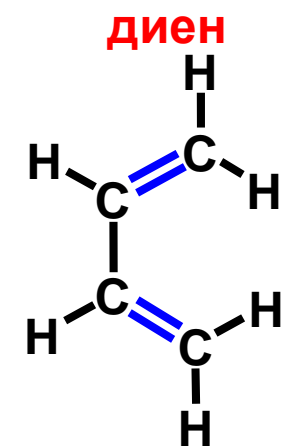


акрилонитрил

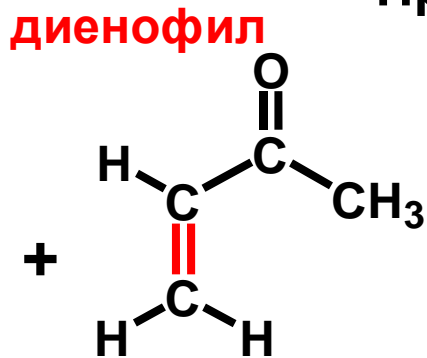


метилпропиноат

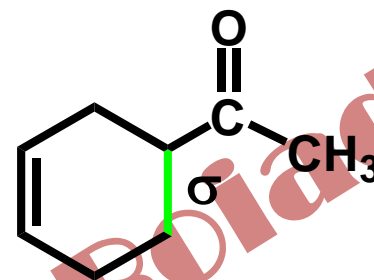
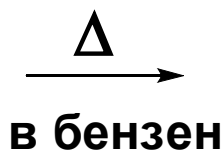
Пример:



1,3-бутадиен (винил метил кетон)

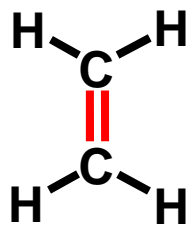
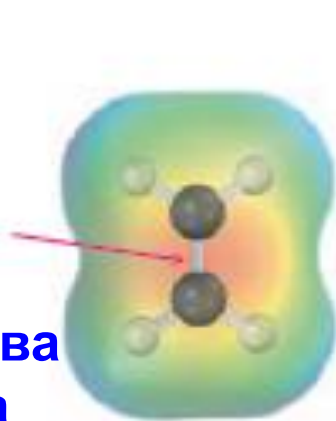


3-бутен-2-он

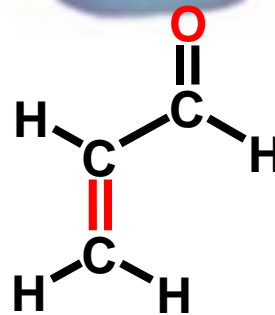
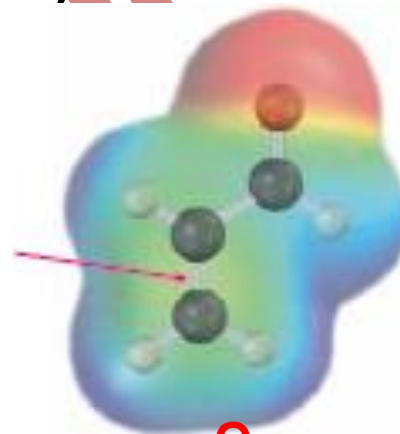


3-циклохексенил метил кетон  
96%

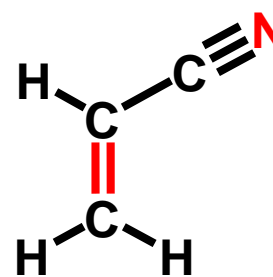
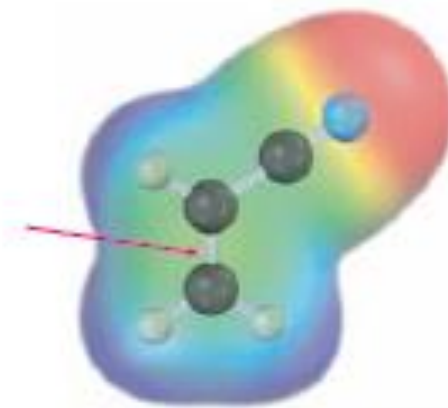
$\pi$ -Електронната  
плътност в  
диенофила трябва  
да е понижена за  
успешна реакция.



етилен

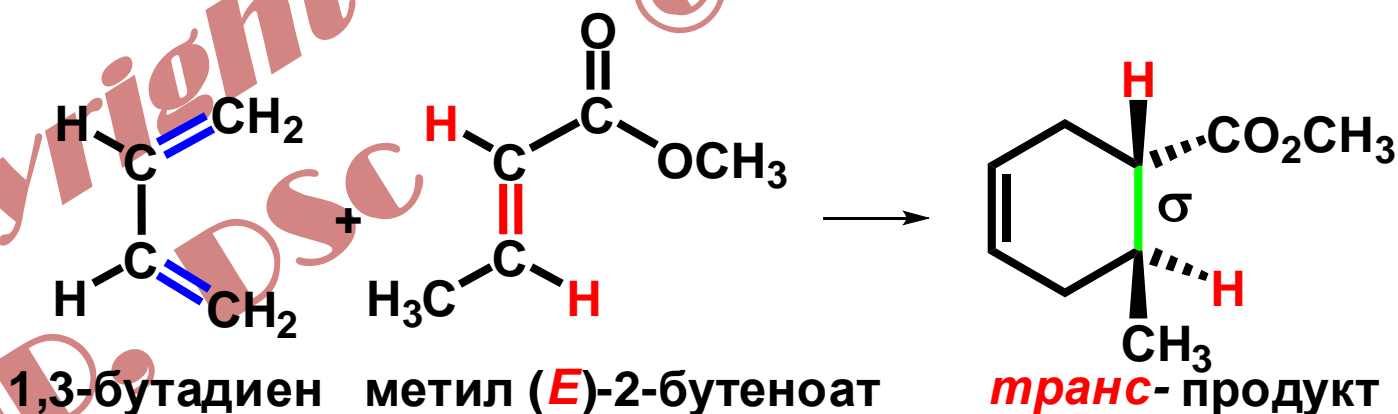
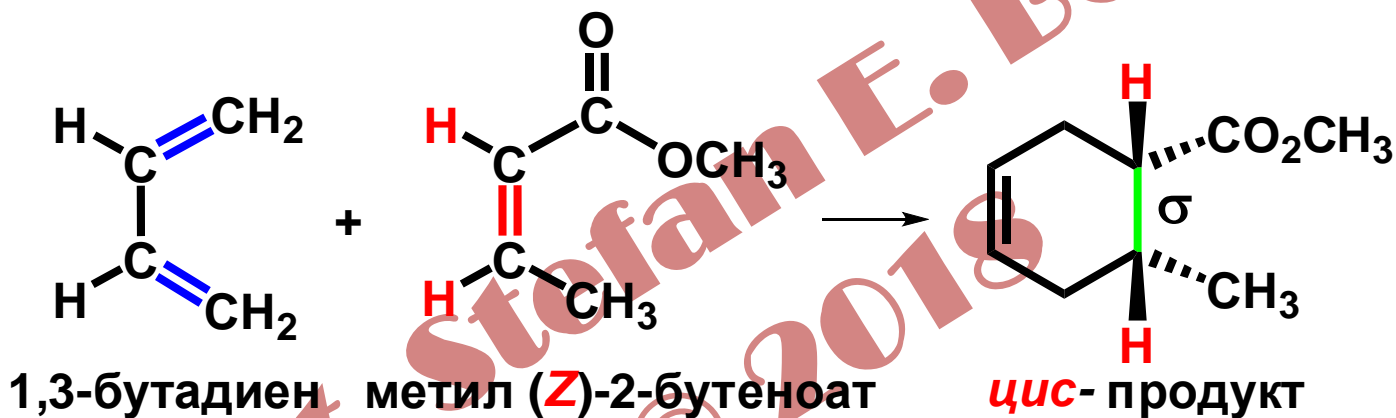


пропенал



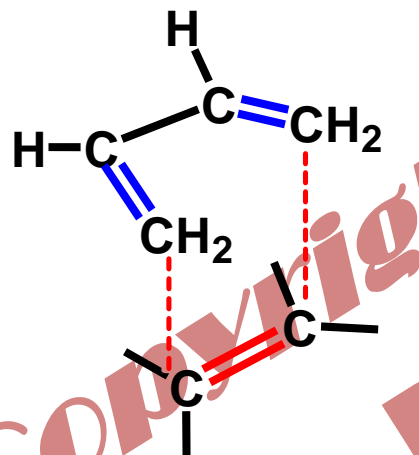
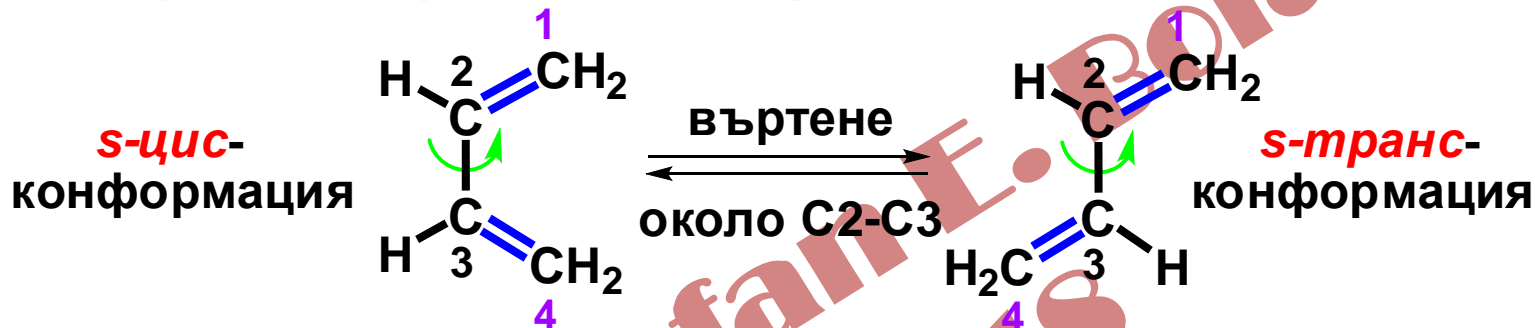
акрилонитрил

Една от най-полезните характеристики на Дилс-Алдер реакцията е нейната **стереоспецифичност**, което означава, че като **продукт се образува единствен стереоизомер** от единия изомер на диенофила. От *цис*-2-бутеноат се формира само *цис*-заместен циклохексен, а от *транс*-2-бутеноат – само *транс*-заместен циклохексен. Стереохимията на диена се запазва.



## Диен

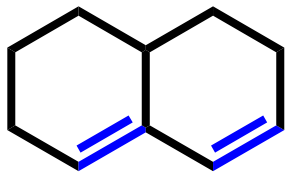
Диенът трябва да може да реализира *s-цис* конформация. Единствено в *s-цис* конформацията C(1) и C(4) са достатъчно близко за реакция през циклено преходно състояние.



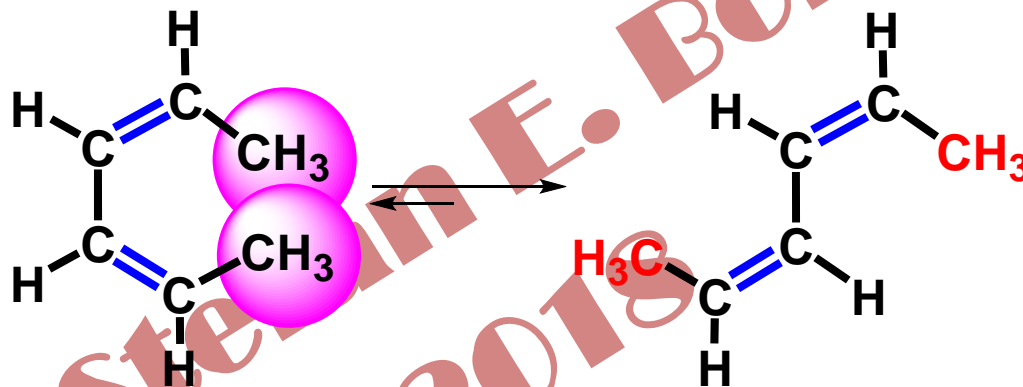
няма реакция поради  
отдалечени краища на диена

В *s-транс* конформация краищата на диена са отдалечени за припокриване с *p*-орбиталите на диенофила.

Два примера за диени, които не могат да приемат *s*-цис конформация и не реагират в реакция на Дилс-Алдер. Двойните връзки в бицикления диен са фиксирани в *s*-транс по геометрични ограничения, в (2*Z*,4*Z*)-хексадиена стеричното напрежение между двете метилови групи не позволява приемане на *s*-цис геометрия.



обездвижен  
*s*-транс-диен

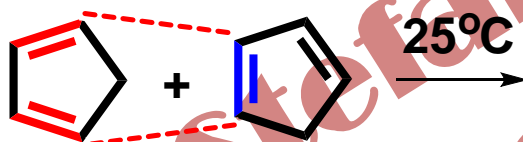
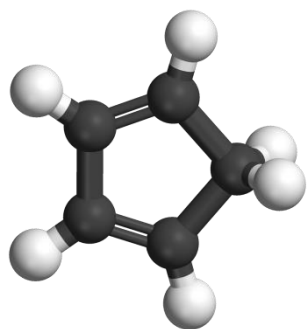


стерично напрежение  
в *s*-цис конформация

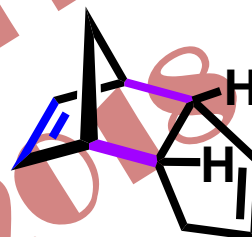
(2*Z*,4*Z*)-хексадиен  
*s*-транс е по-стабилна

Copyright © 2018 Stefan E. Borodjien, PhD, DSC

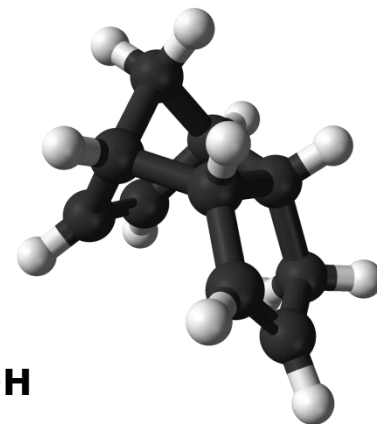
И обратното – някои диени с фиксирана *s*-*цис* геометрия са много реактивни в Дилс-Алдер циклоприсъединяване. Например, **1,3-циклопентадиенът** реагира със себе си при стайна температура и **димеризира** за няколко часа. Едната молекула се държи като диен, а втората – като диенофил. Мономерът се регенерира чрез термичен крекинг.



1,3-циклопентадиен  
(*s*-*цис*)



дициклопентадиен





## Механизъм на Дилс-Алдер

За успешно циклоприсъединяване **крайните  $p$  орбитални дялове на двата реактанта трябва да имат правилната симетрия** за да се свържат. Това може да стане по два начина: **супра** (*suprafacial*) и **антара** (*antarafacial*). Супра циклоприсъединяване се извършва когато свързващото взаимодействие е между дяловете от **едното лице на единия реактант и дяловете от едно и също лице на другия реактант**.

### Супра присъединяване

Подобните, взаимодействащи орбитални дялове са от една и съща страна на  $\pi$ -системата.



или

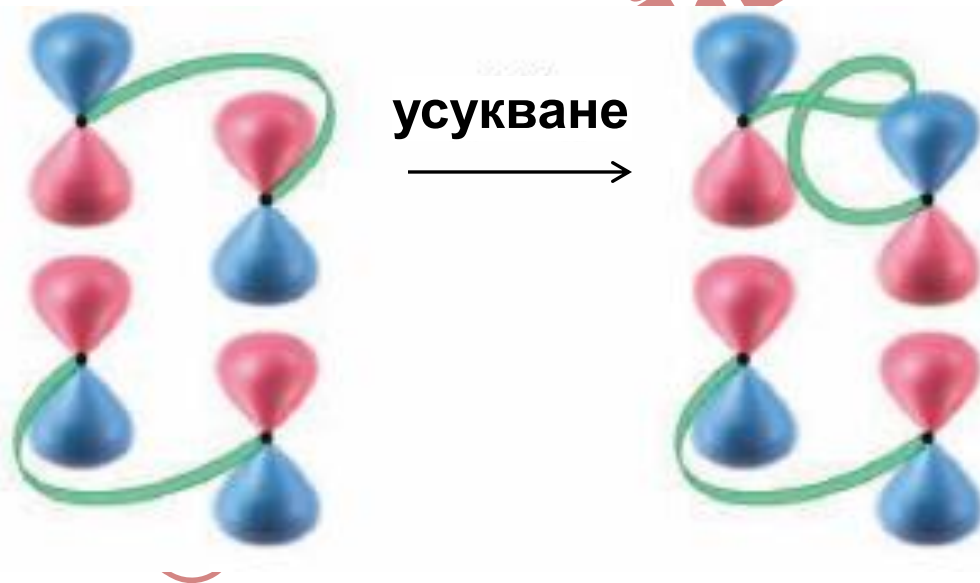


Антара циклоприсъединяване протича между орбиталните дялове от една и съща страна на единия реактант и дяловете от противоположни лица на другия реактант.

### Антара присъединяване

Подобните орбитални дялове са на противоположни страни;

Подобните дялове са на едно и също лице на  $\pi$ -системата.



Copyright  
PhD, DSC

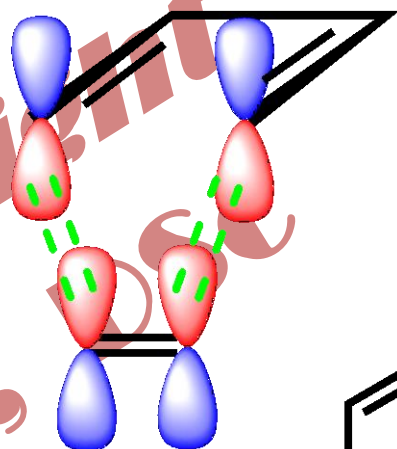
## Стереохимия на Дилс-Алдер

Според теорията за граничните орбитали, циклоприсъединяване се извършва когато се осъществява свързващо взаимодействие между HOMO на единия реагент и LUMO на другия. Интуитивно – единият участник “дарява” електрони на другия. Най-лесно се предават  $e^-$  от HOMO (с най-висока енергия). Приемащият  $e^-$  участник трябва да има вакантна орбитала – LUMO.

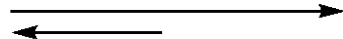
За **[4 + 2]** циклоприсъединяване (реакция на Дилс-Алдер) избираме произволно LUMO на диена и HOMO на диенофила. Техните симетрии са такива, че присъединяването е **супра**, когато **реакцията е термична**.

диен  
в основно  
състояние  
LUMO

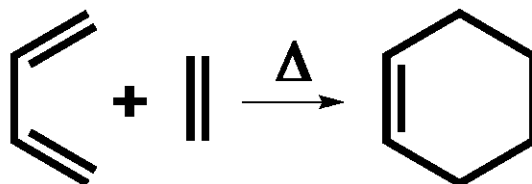
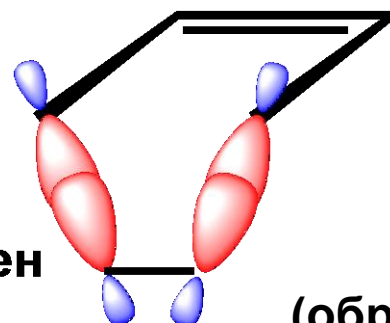
диенофил  
в основно  
състояние  
HOMO



супра

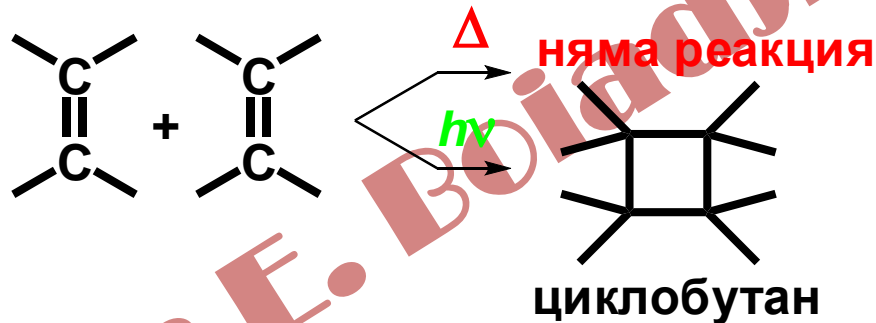


циклохексен



(обратният  
избор води до  
същия резултат  
– проверете)

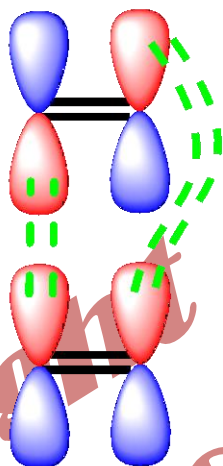
Термично активирана [4+2] реакция на Дилс-Алдер е разрешена и протича лесно със супра стереохимия. Противното е вярно за циклоприсъединяване с участие на  $4n$  общ брой електрони, напр. димеризация на два алкена:



Термично активиране

алкен 2  
в основно  
състояние  
LUMO

алкен 1  
в основно  
състояние  
HOMO



↑↓ антара

напрежение,  
няма реакция

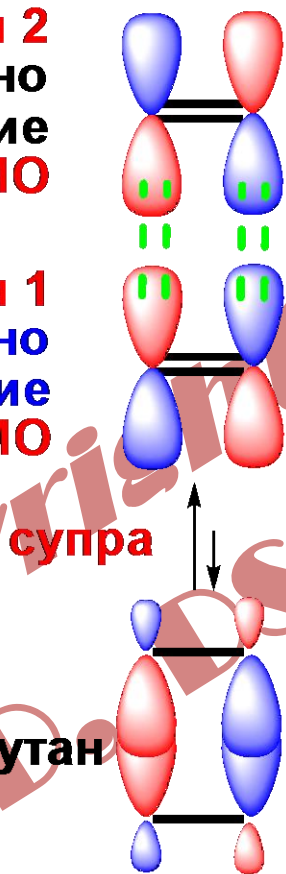
Циклобутаново производно не може да се формира термично от [2+2] съгласувано циклоприсъединяване поради геометрични ограничения в преходното състояние на антара присъединяването.

Два алкена може да реагират до циклобутан само **фотохимично** в **[2+2] циклоприсъединяване**. УВ светлината възбужда електрон от  $\psi_1$  до  $\psi_2^*$ , която става НОМО във възбуденото състояние на единия алкен. Взаимодействие между тази НОМО и LUMO от втория алкен се осъществява със **супра** стереохимия.

### Фотохимично активиране

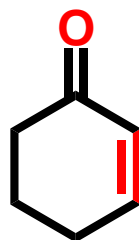
**алкен 2**  
в основно  
състояние  
**LUMO**

**алкен 1**  
възбудено  
състояние  
**НОМО**

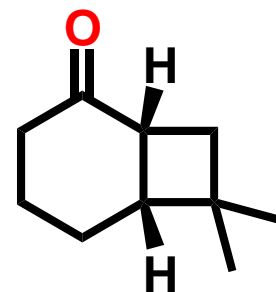
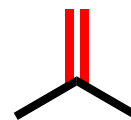


циклобутан

Такава фотохимична реакция протича особено добре с  $\alpha,\beta$ -ненаситени карбонилни съединения и е един подходящ метод за синтез на циклобутанов пръстен.



+



2-циклохексенон

2-метилпропен

40%

## Стереохимични правила за реакции на циклоприсъединяване

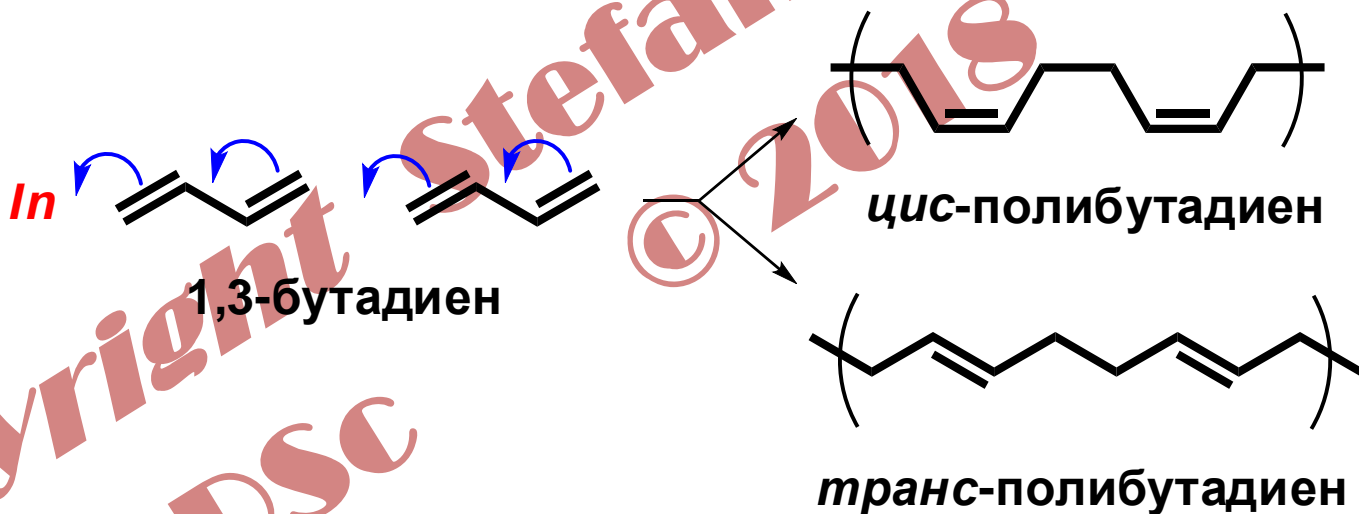
Реакция	Циклоприсъединяването протича като	
общ брой $\pi$ -електрони	4.n	4.n + 2
<b>Термична</b>	антара	супра
<b>Фотохимична</b>	супра	антара

n = 1, 2 и т.н.

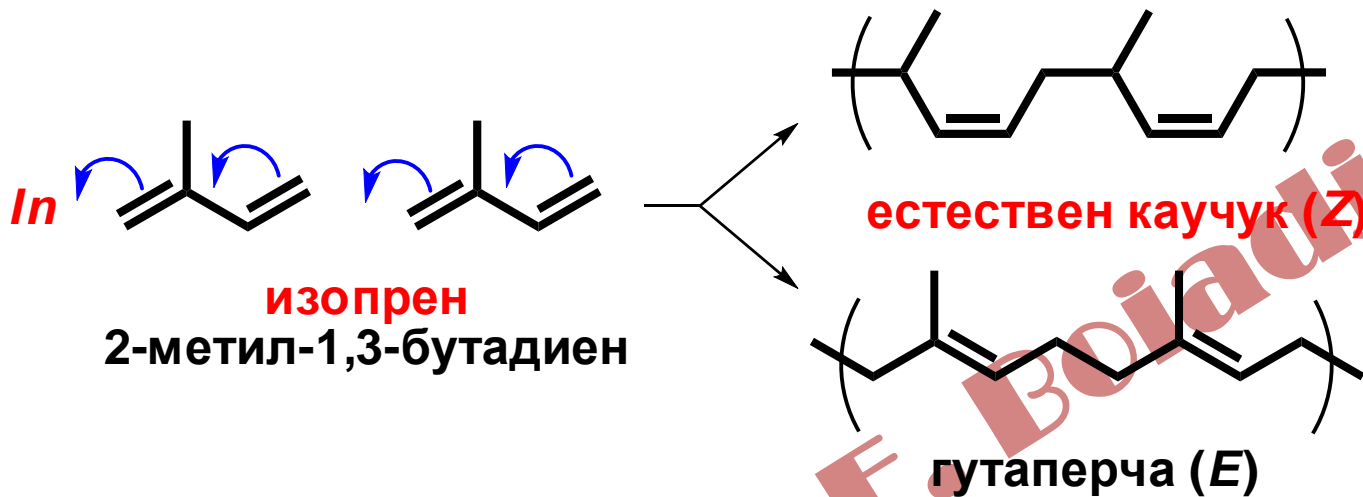
В обобщение – както електроциклените, така и циклоприсъединителните реакции протичат винаги с обратна стереохимия при термично активиране, спрямо фотохимично активиране. Термичната реакция на Дилс-Алдер с [4+2]  $\pi$ -електрона е супра-присъединяване, а електроциклената е дисротаторна.

## Полимеризация на диени

Диените полимеризират, както обикновени алкени, но с по-сложни структури на полимерите получени от спрегнати диени, поради запазване на двойна връзка на всеки 4 C атома по веригата и възможни *цис-* / *транс-* изомери. Инициаторът (*In*) може да е радикал или киселина. Показаната линейна полимеризация на 1,3-бутадиен е 1,4-присъединяване към растящата полимерна верига (**хомополимеризация**).



Линейна полимеризация може да се извърши между 1,3-бутадиен и други ненаситени съединения. В такъв случай се говори за **съполимеризация**.



**Естественият каучук** е природен (в латекс, млечен сок на тропически дървета) линеен хомополимер на изопрен. Съдържа 1500-8000 мономерни звена, свързани винаги “глава към опашка”,  $M_w = 1 \times 10^5 - 1 \times 10^6$ . Двойните връзки в каучука са с Z-конфигурация (цис-1,4-полимер).

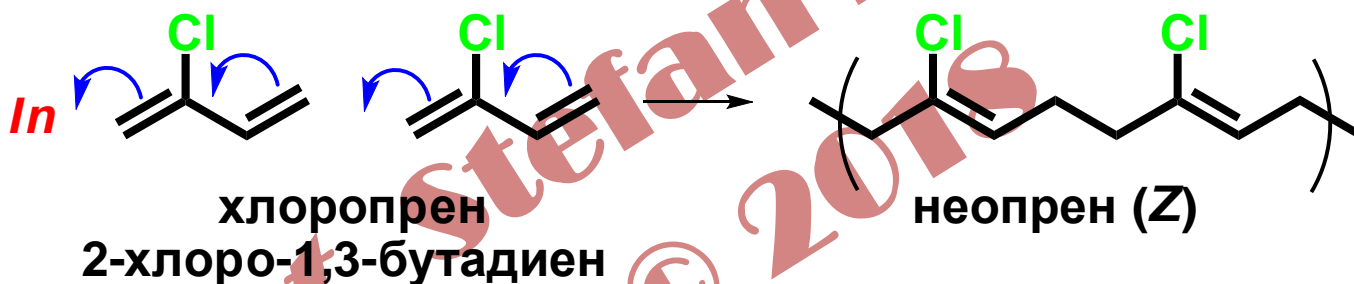
По-твърд и по-крехък е **гутаперча**, който е с E-конфигурация (транс-1,4-полимер на изопрена) на двойните връзки.



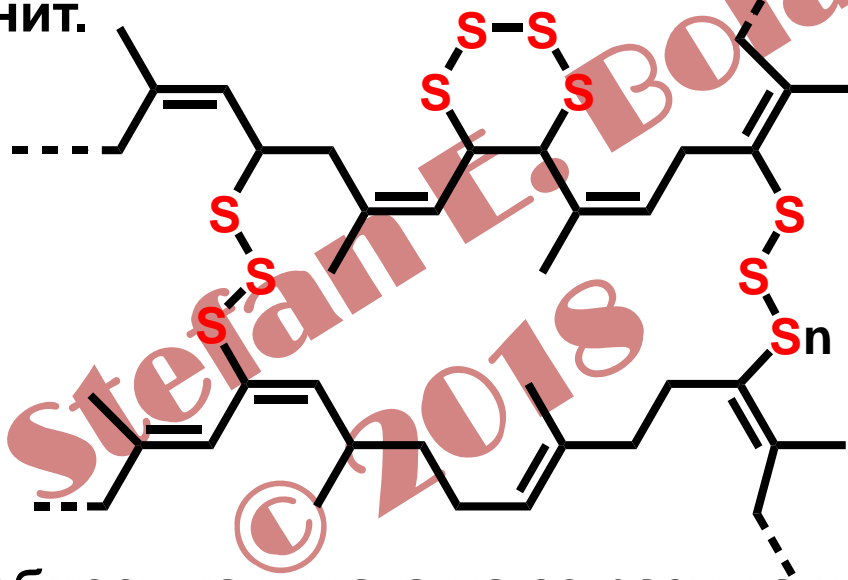


**Синтетичен каучук** се получава чрез хомополимеризация на различни 1,3-алкадиени или съполимеризацията им с други диени или алкени.

**Неопрен** – полимер от хлоропрен (2-хлоро-1,3-бутадиен); изкуствена гума с отлични качества, като водоустойчивост. Използва се за индустриални маркучи и тръби, ортопедични скоби, електрична изолация, водолазни костюми.



Както естествената, така и изкуствените гуми са твърде меки и крехки за редица приложения. Свойствата им се подобряват значително чрез **вулканизация – нагряване със сяра**. Процесът омрежва полимерните вериги със серни мостове, което води до по-твърд, но еластичен продукт. С повече сяра се получава твърд материал – ебонит.



Необикновената способност на гумата да се разтяга и после свива до оригиналната си форма се дължи на неравномерната структура на полимера от наличие на двойни връзки. Те причиняват сгъвки и чупки във веригата, което пречи на съседни вериги да се ориентират заедно. Разтягането изпъва произволно сгънатите вериги, но те не могат да се приплъзнат поради омрежването. След отпускане полимерът възвръща произволна форма.

***Copyright* Stefan E. Boiadjev, PhD**  
**© 2018**