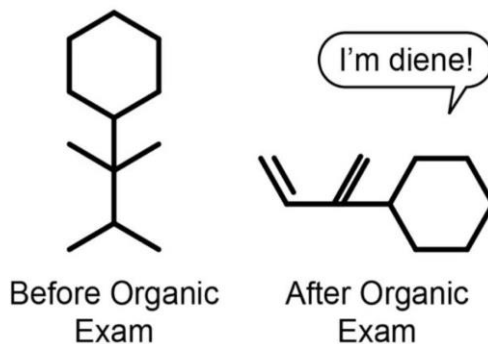
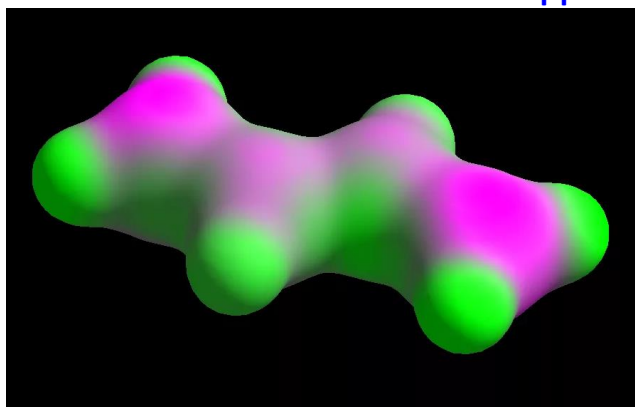


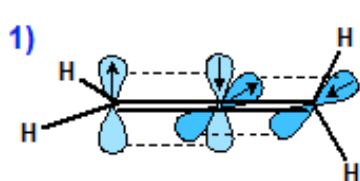
Диены



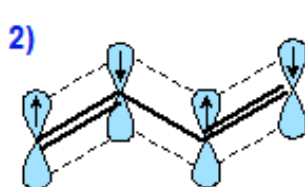
Диены: кумулированные, изолированные и сопряженные

Диенами называют углеводороды, содержащие две двойные C=C связи. Диены бывают:

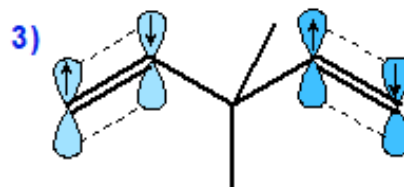
- 1) **кумулированные**, или **1,2-диены** (**аллены**);
- 2) **сопряженные**, или **1,3-диены**;
- 3) **изолированные диены**.



1,2-диены (аллены)



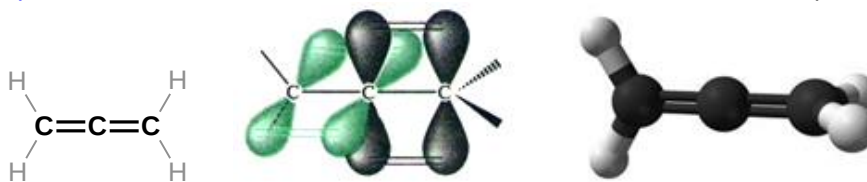
1,3-диены (сопряженные диены)



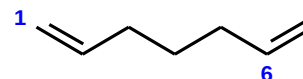
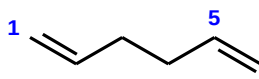
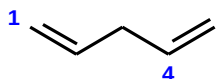
изолированные диены

1. **Кумулированные диены**, или **1,2-диены**, содержат две C=C связи у одного и того же атома углерода. Простейший из 1,2-диенов (**пропадиен-1,2**) носит тривиальное название **аллен**, поэтому кумулированные диены часто называют **алленами**. Аллены малоустойчивы, высокоактивны и в общем курсе органической химии не рассматриваются.

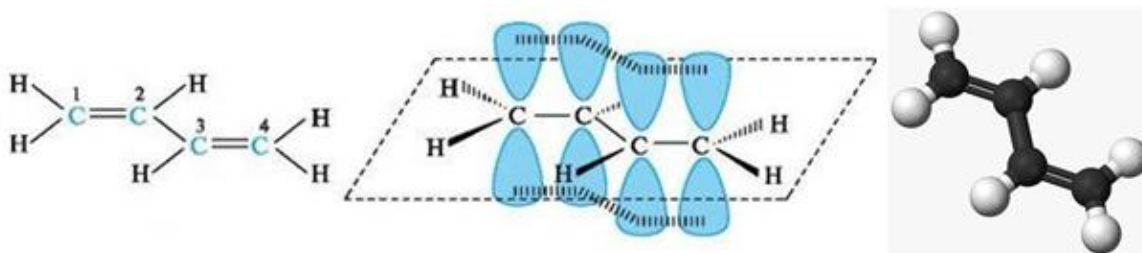
В **алленах** центральный атом углерода находится в sp -гибридизации, а два крайних – в sp^2 -гибридизации; облака двух π -связей взаимно перпендикулярны, из-за чего **сопряжение кратных связей отсутствует**. Концевые заместители в 1,2-диеновой системе взаимно перпендикулярны:



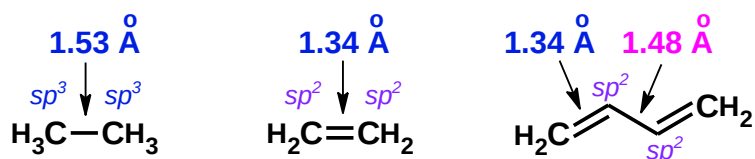
2. В **изолированных диенах** две C=C связи разделены одной или большим числом метиленовых (CH_2) групп. Например, **1,4-диен**, **1,5-диен** и **1,6-диен** представляют собой изолированные диены. Две C=C связи в изолированных диенах не влияют друг на друга, и **их реакционная способность идентична алкенам**.



3. В **сопряженных диенах**, или **1,3-диенах**, 4 соседних атома углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. В наиболее выгодных конформациях (соответствующих минимумам энергии) все 10 атомов диенового фрагмента (в **бутадиене-1,3** это 4C + 6H) **располагаются в одной плоскости**; 4 негибридные p -орбитали располагаются перпендикулярно этой плоскости и перекрываются, образуя **общее электронное облако**. Такое образование единого электронного облака в результате перекрывания p -орбиталей называют **сопряжением**:

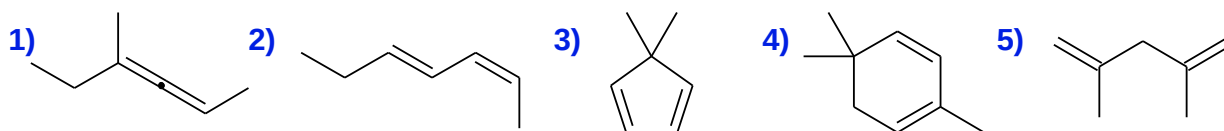


Сопряжение вызывает перераспределение электронной плотности в системе π -связей и приводит к **выравниванию связей по длине и энергии**. Так, длина одинарной связи C–C в алкане – 1,53 Å, длина C=C связи алкена – 1,34 Å; а вот в сопряженном **бутадиене-1,3** длина C=C связи остается такой же, как в алкене (1,34 Å), а C–C связь укорачивается с 1,53 Å до 1,48 Å. Таким образом, одинарная C–C связь, которая образована двумя углеродами в sp^2 -гибридизации, становится частично кратной:



Сопряжение в диенах можно увидеть – оно отражается в геометрии молекулы. Большую часть времени молекулы диенов будут находиться в конформациях, в которых **все атомы, участвующие в системе сопряжения, располагаются в одной плоскости**. При этом p -орбитали становятся параллельны друг другу, и их перекрывание наиболее эффективно. Следует отметить, что для взаимодействия π -орбиталей их строго параллельное расположение необязательно (хотя и желательно). Угол между орбиталями ослабляет, но не уничтожает взаимодействие – орбитали перестанут перекрываться, только когда будут перпендикулярны друг другу.

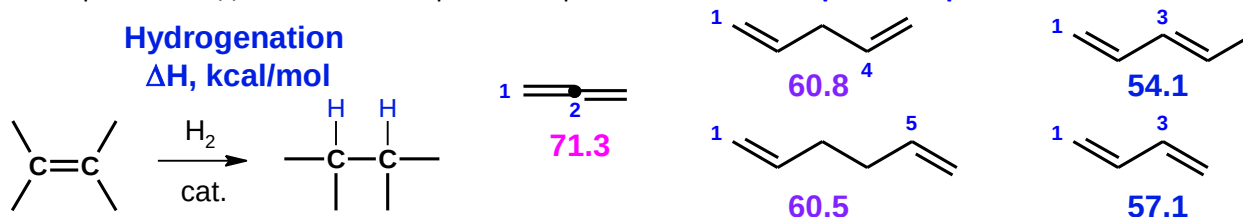
Задача 1. Назовите соединения по IUPAC. Найдите кумулированные (1,2-), сопряженные (1,3-) и изолированные диены:



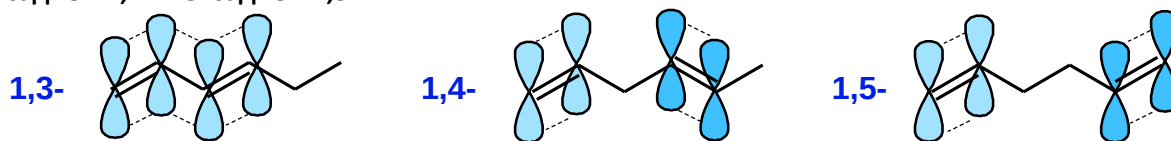
Ответ. 1) 4-метилгекса-2,3-диен; 2) (2Z,4E)-гепта-2,4-диен; 3) 5,5-диметилциклопента-1,3-диен; 4) 2,5,5-триметилциклогекса-1,3-диен; 5) 2,4-диметилпента-1,4-диен.

Кумулированные диены: 1; **сопряженные диены:** 2, 3, 4; **изолированные диены:** 5.

Сопряжение – энергетически выгодный процесс, приводящий к стабилизации молекулы. Выигрыш в энергии при сопряжении можно установить экспериментально. Так, теплота гидрирования монозамещенных **алкенов** состава $RCH=CH_2$ составляет ~ 30 ккал/моль. Для **несопряженных диенов** (пентадиена-1,4 и гексадиена-1,5) теплота гидрирования равна сумме теплот гидрирования двух индивидуальных связей $HC=CH_2$ (~ 60 ккал/моль). Однако теплота гидрирования **сопряженных бутадиена-1,3** и **пентадиена-1,3** (57 и 54 ккал/моль, соотв.) несколько меньше, чем удвоенная теплота гидрирования связи $HC=CH_2$. Это означает, что сопряженные диены содержат меньше внутренней энергии (и более устойчивы), чем несопряженные диены. Этот выигрыш в энергии и называют **энергией сопряжения**:

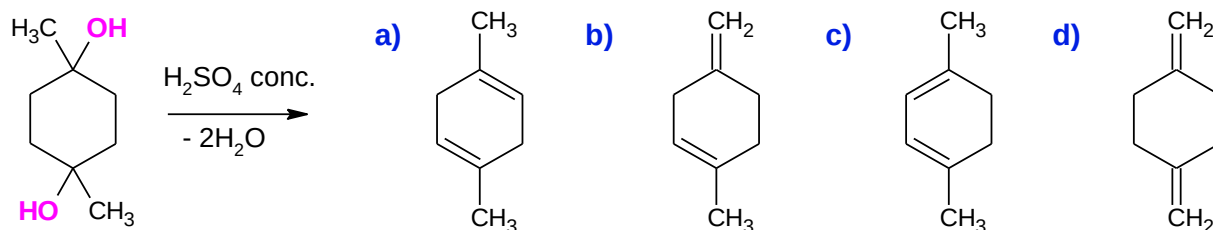


Сопряженные диены более устойчивы по сравнению с несопряженными изомерами. Так, сопряженный **гексадиен-1,3** стабильнее, чем изомерные ему несопряженные **гексадиен-1,4** и **гексадиен-1,5**:



Если в реакции возможно образование сопряженных и несопряженных изомеров, то **преимущественно будет образовываться более устойчивый СОПРЯЖЕННЫЙ изомер.**

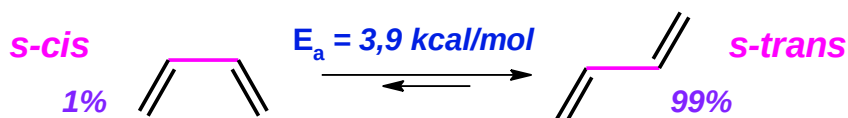
Задача 2. Какой из изомеров является основным продуктом дегидратации **1,4-диметилциклогексан-1,4-диола**? По какому правилу идет данная реакция?



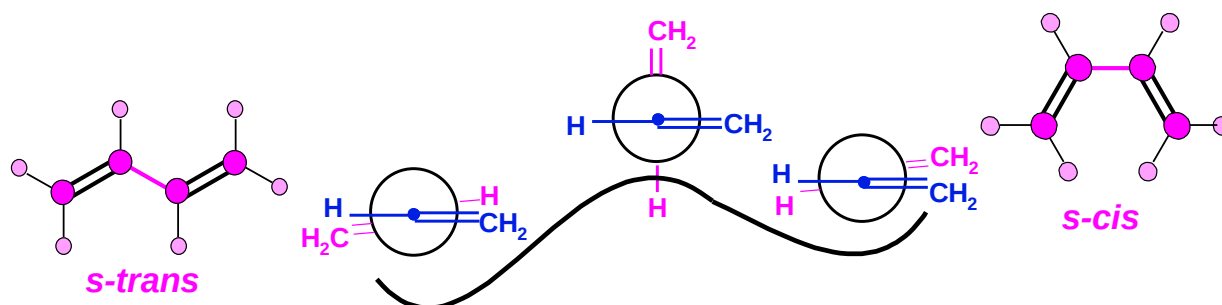
Ответ. Правило Зайцева. Преимущественно образуется наиболее устойчивый изомер – сопряженный диен (с).

Несмотря на то, что в **1,3-диенах** центральная **C₂–C₃** связь укорочена по сравнению с **C–C** связью в алканах, сопряжение двойных C=C связей настолько слабое, что практически не препятствует вращению вокруг центральной **C₂–C₃** связи. Барьер вращения (энергия, необходимая для вращения вокруг связи) составляет всего 4 ккал/моль, что почти равно барьеру вращения вокруг центральной **C–C** связи в **бутане**. Однако даже слабые взаимодействия могут быть очень важными.

Вследствие сопряжения молекулы **бута-1,3-диена** в основном существуют в виде **двух устойчивых планарных (плоских) конформеров**, имеющих названия **s-цис** и **s-транс** (от **s – single**), то есть возникающих в результате затруднения вращения вокруг **одинарной (single)** связи. При комнатной температуре в равновесии находится 1% **s-цис**- и 99% **s-транс**-формы:



При этом плоские **s-цис**- и **s-транс**-формы – это **заслоненные конформации**! Известно, что для алканов **заслоненные конформации** наименее энергетически выгодны (им соответствуют максимумы энергии). Однако в случае **1,3-диенов** **заслоненные плоские конформации** более энергетически выгодны, чем **заторможенные неплоские конформации**. Почему так происходит? Потому что стабилизация конформации за счет **сопряжения** выше, чем ее дестабилизация за счет отталкивания близко расположенных заместителей. А вот из **s-цис**- и **s-транс**-форм **s-транс-форма более устойчива**, поскольку в ней нет отталкивания атомов водорода при **C(1)** и **C(4)**:



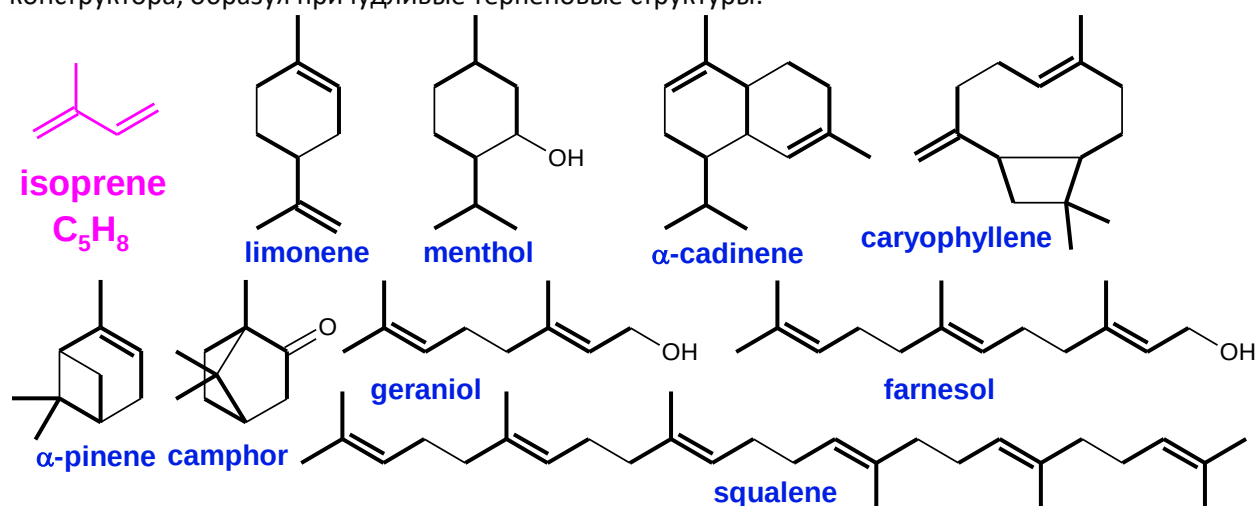
Терпены и терпеноиды



Тайная жизнь бывает не только у домашних животных. У растений он еще более загадочна и удивительна. Так, **растения общаются между собой** (знаменитое «Plant-Plant Communication»). А еще многие растения, как заведённые, синтезируют **терпены** – соединения, состоящие из фрагментов **изопрена** и имеющие загадочное назначение.

Кстати, сам **изопрен (2-метилбута-1,3-диен)** впервые получил английский химик Чарльз Уильямс в 1860 году пиролизом натурального **каучука**, и он же дал веществу название **без какого-либо объяснения его значения**.

Все **терпены** состоят из 2-х или более фрагментов изопрена (C₅). При этом молекулы большинства терпенов содержат несколько двойных C=C связей. Простые **терпены**, как правило, имеют состав **(C₅H₈)_n**; у более сложных количество водородов может отличаться как в большую, так и в меньшую стороны. Изопреновые рогульки сцепляются между собой как детали конструктора, образуя причудливые терпеновые структуры:



Терпены получили свое название от *terpentine* – скипидар (лат. *Oleum terebinthinae*, **терпентиновое масло**), поскольку их впервые выделили из **скипидара** – жидкости, образующейся при перегонке смол хвойных деревьев (**живицы**). Производные терпенов, содержащие атомы кислорода (и иногда азота и серы), называют **терпеноидами**. Для краткости **терпены** и **терпеноиды** называют одним термином «**терпены**».

При перегонке с водой **живица** дает до 30% **скипидара**; в остатке получается твердая смола – **канифоль**. Состав всех фракций скипидара почти точно описывается одной и той же брутто-формулой **C₅H₈**, поскольку все они состоят в основном из терпенов.

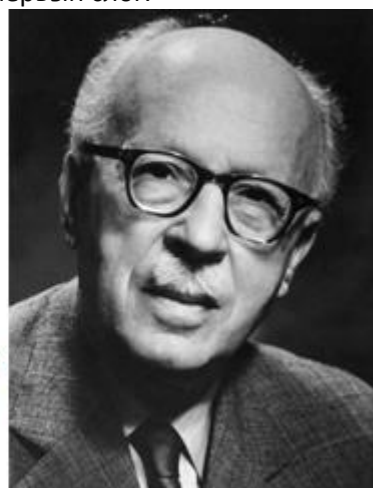


Терпены классифицируют по числу изопреновых фрагментов (точнее, по числу их пар):
монотерпены (C10) состоят из 2-х фрагментов **изопрена**,
сесквитерпены (C15), «полуторные») – из 3-х фрагментов **изопрена**,
дитерпены (C20) – из 4-х фрагментов **изопрена**,
тритерпены (C30) – из 6-ти фрагментов **изопрена**,
тетратерпены (C40) – из 8-ми фрагментов **изопрена**.

Существуют также гораздо более массивные **политерпены** – природные полимеры **каучук** и **гуттаперча** (о которых пойдет речь далее).

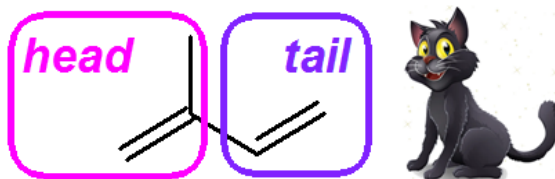
В основе номенклатуры терпенов лежат их исторически сложившиеся тривиальные названия – чаще всего происшедшие от тех растений, из которых они были впервые выделены.

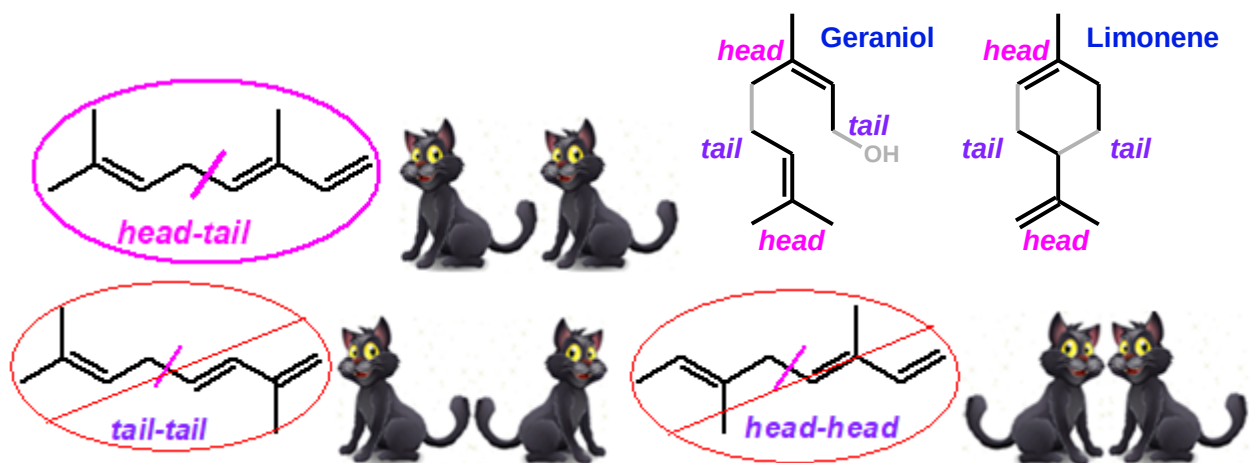
Знакомьтесь. **«Король терпенов»** – гениальный химик – лучший из лучших – **Леопольд (Лавослав) Ружичка**. Его фамилия в переводе с хорватского означает «Розочка», поэтому ударение в фамилии Р'ужичка падает на первый слог.



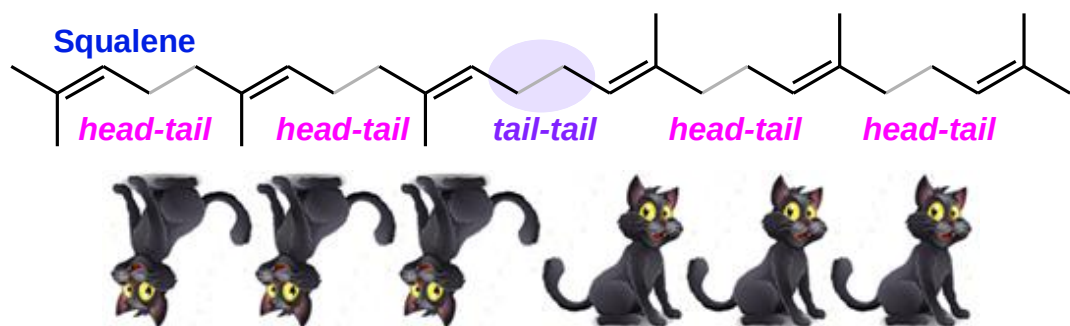
Лавослав Степанович (Леопольд) Ружичка (1887-1976) – фантастически одаренный человек, швейцарский химик хорватского происхождения. Лауреат Нобелевской премии по химии 1939 года «За работы по полиметиленам и высшим терпенам».

В 1953 году Лавослав Ружичка сформулировал **«правило Ружички»** («правило гераниола»): звенья **изопрена** в **терпенах** соединяются по типу **«голова к хвосту»**. Если считать, что в **изопрене** есть разветвленная **«голова»** и неразветвленный **«хвост»**, то изопреновые фрагменты соединяются по принципу «голова к хвосту» (изредка – «хвост к хвосту» и никогда – «голова к голове»):

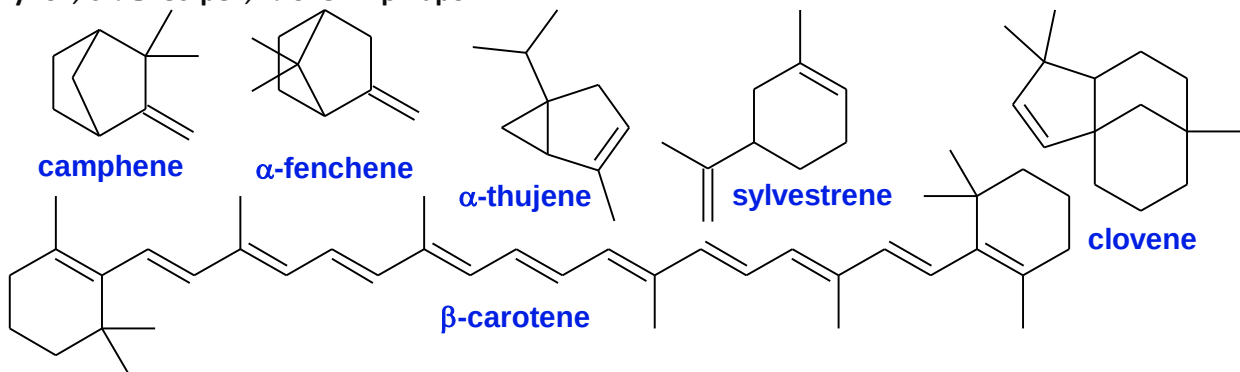




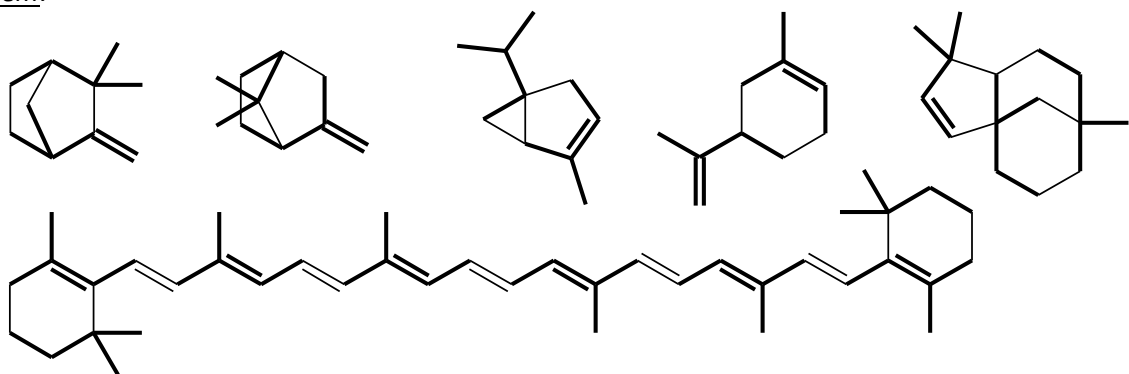
Однако «правило Ружички» справедливо только по отношению к небольшим терпенам. В более сложных структурах (три- и тетратерпеноиды, каротиноиды и стероиды) некоторые звенья изопрена могут соединяться по типу «хвост к хвосту». В нециклических молекулах такое соединение, как правило, присутствует однократно в центре:



Задача 3. Разделите на изопреновые фрагменты следующие терпены: камфен, α -фенхен, α -туйон, силвестрен, кловен и β -каротин:



Ответ.



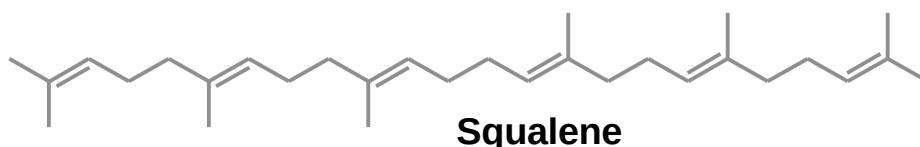
Сопряжение и цвет

Вещество воспринимается как **окрашенное**, если оно поглощает одну часть солнечного (белого) света и отражает другую часть. **ВЕЩЕСТВО ОКРАШЕНО В ТОТ ЦВЕТ, ДЛИНЫ ВОЛН КОТОРОГО ОНО ОТРАЖАЕТ (НЕ ПОГЛОЩАЕТ)**. Трава **зеленая**, потому что при освещении белым светом она **отражает зеленые волны спектра** (и поглощает красные и синие). Банан **желтый**, потому что он **отражает желтые волны** (и поглощает все остальные). Собачка **белая**, так как она отражает все волны спектра:



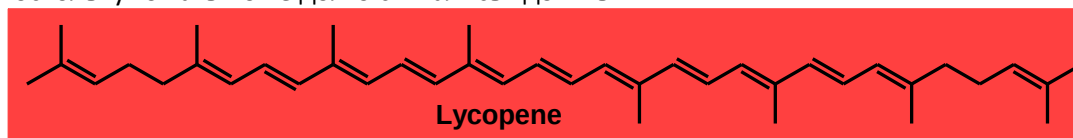
Способность молекул поглощать свет возникает при наличии в их них **хромофоров** – групп атомов, состоящих из достаточно длинной **цепочки сопряженных двойных связей** и (что желательно) **присоединенных к ней электронодонорных/электроакцепторных заместителей**.

Например, не имеющий системы сопряженных связей тритерпен **скавален** ($C_{30}H_{50}$) – это **бесцветная** жидкость. Свое название **скавален** получил потому, что был впервые обнаружен в 1916 году в печени глубоководной акулы (по латыни *squalene* означает «акула»):

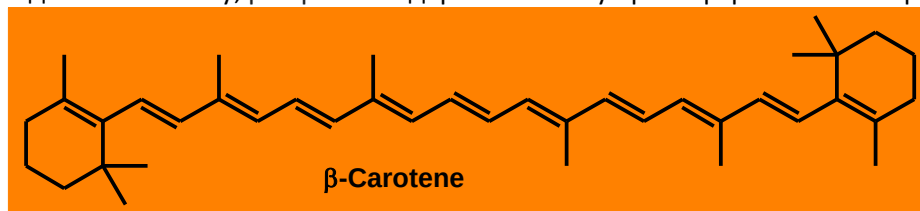


А вот тетратерпен **ликопин** ($C_{40}H_{56}$) имеет систему из 11-ти сопряженных $C=C$ связей (которая является хромофором, хотя не содержит ни акцепторных, ни донорных групп), поэтому он окрашен – причем в **красный** цвет. Этот пигмент придает красный цвет томатам и арбузам.

Ликопин был выделен в 1910 году из плодов томата и получил свое название от латинского названия томата *Lycopersicon esculentum* (которое происходит от греч. *lykopersikon* – «волчий персик», где *lykos* – «волк»). Ситуация похожа на русское название «волчьи ягоды», поскольку томаты тоже долго считались ядовитыми:



Циклическим изомером ликопина является желто-оранжевый пигмент **β -каротин** (от лат. *carota* – «морковь»), он же **провитамин А**, который и придает моркови ярко-оранжевый цвет. Подобно ликопину, β -каротин содержит систему-хромофор из 11-ти сопряженных $C=C$ связей:

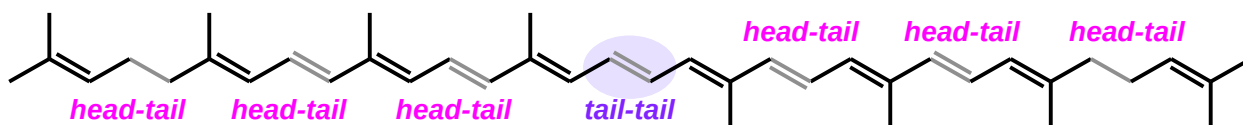


Задача 4. В молекуле тетратерпена **ликопина**, состоящей из 8-ми изопреновых фрагментов, имеется сопряженная система из 11-ти $C=C$ связей.

1) Сколько изопреновых фрагментов соединяется способом «голова-хвост» и «хвост-хвост»?

2) Вопрос для суперпродвинутых: сколько **геометрических** (то есть цис-/транс-) **изомеров** может быть у **ликопина**?

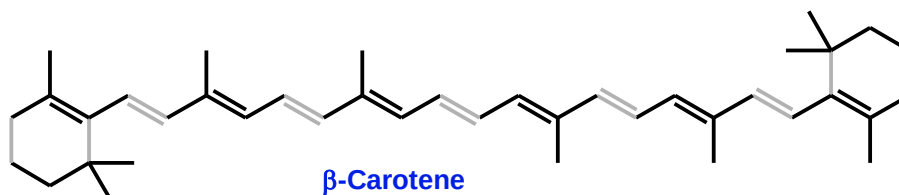
Ответ. 1) Соединение по принципу «хвост-хвост» только одно – в центре молекулы:



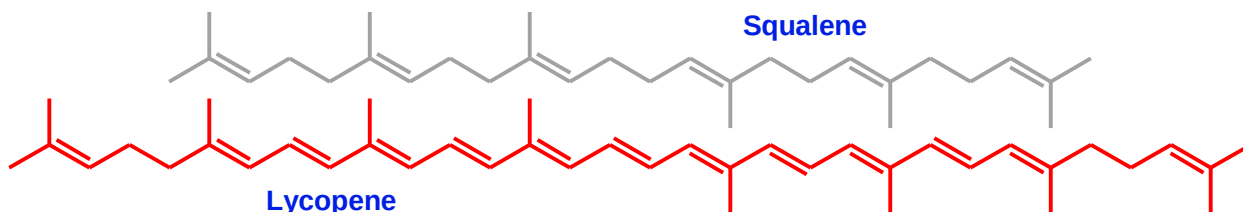
2) Может существовать **72** геометрических изомера ликопина (поверим на слово Википедии).

Задача 5. Разделите на изопреновые фрагменты молекулу тетратерпена **β-каротина**.

Ответ.



Задача 6. Объясните, почему тритерпен **скавален** – это бесцветное вещество, а похожий на него по строению тетратерпен **ликопин** ярко окрашен?



Ответ. В молекуле **скавалена** нет системы сопряженных связей, играющей роль хромофора.

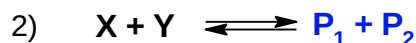
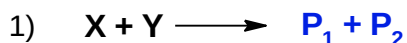
Реакционная способность сопряженных диенов

Прежде чем говорить о реакционной способности **сопряженных диенов**, придется сказать пару фраз о **термодинамике** и **кинетике**.

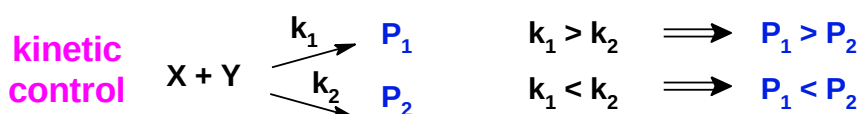
Термодинамический и кинетический контроль реакции

Данная тема подробно разбирается на сайте сотрудника химфака МГУ А.В. Чепракова (www.orgchem.avchem.ru).

Представим себе реакцию двух веществ **X** и **Y** с образованием двух продуктов (products) **P₁** и **P₂**. Реакция может быть 1) **необратимой**; 2) **обратимой**:



1. В случае **необратимой** реакции соотношение продуктов **P₁** и **P₂** будет определяться отношением констант скоростей их образования. Это называется **кинетическим контролем** – больше получается того продукта, который образуется быстрее. Результат реакции определяют скорости, то есть **кинетика**:



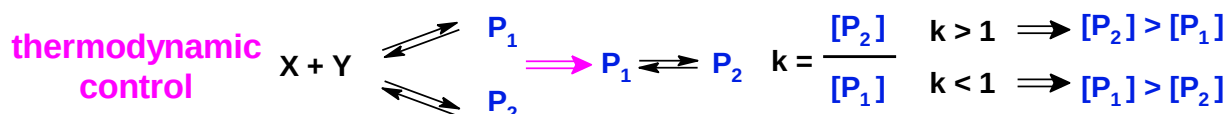
Если скорости образования двух продуктов равны, то реакция будет **неселективной**: два продукта образуются в соотношении 1 : 1. Если скорости не равны, то появится **селективность** –

образуется больше того продукта, чья относительная константа скорости образования больше (то есть спортсмен, который бежит быстрее, придет к финишу первым).

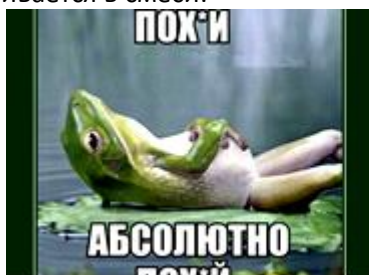


Продукт
кинетического
контроля
реакции

2. Если реакция образования P_1 и P_2 обратима, то продукты P_1 и P_2 обратимо превращаются друг в друга. Такой процесс описывает наука об обратимых процессах – **термодинамика** – с помощью констант равновесия. Константа равновесия определяется относительной стабильностью продуктов реакции (то есть значением термодинамической функции энергии Гиббса):



В **равновесной смеси** постепенно накапливается более устойчивое вещество (содержащее меньше энергии). Это называется **термодинамическим контролем реакции**. Это более сложная идея, чем в кинетике, но тоже вполне постижимая – выгоднее обладать меньшей энергией, это придает жизни устойчивость. Тот, у кого много энергии, бестолково бежит и ищет приключений. Продукт с минимумом энергии уже познал дзен – он никуда не спешит, ни во что не вступает и постепенно накапливается в смеси:



Продукт
термодинамического
контроля
реакции

Какие реакции подчиняются кинетическому, а какие термодинамическому контролю?

I. Если равновесных процессов нет (**реакции необратимы**), то и термодинамического контроля нет, есть только **кинетический контроль**.

II. Если равновесные процессы есть (**реакции обратимы**), то все сложнее. **Состояние равновесия** не достигается мгновенно (для этого должен накопиться продукт реакции, поэтому сначала скорость обратной реакции очень мала). Для установления равновесия может потребоваться много времени. При **повышении температуры** реакционной смеси скорости как прямой, так и обратной реакций увеличиваются, и **равновесие устанавливается быстрее**.

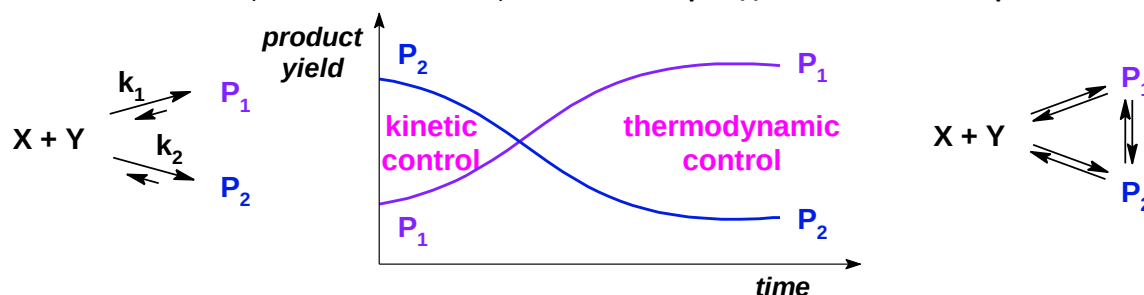
II.1. **До установления равновесия работает кинетический контроль**, который максимально проявляется при небольшом времени проведения реакции и при низких температурах.

II.2. **После установления равновесия вступает в силу термодинамический контроль**. Это происходит быстрее при повышенных температурах, но произойдет и при низких, если дать реакционной смеси постоять подольше.

II.3. Распределение продуктов в **обратимом равновесном процессе** зависит от внешних условий (например, температуры). В **обратимых реакциях** при достижении равновесия всегда **преобладает термодинамически наиболее стабильный продукт**.

Если вести наблюдение (с помощью хроматографии или ЯМР) за обратимой реакцией, приводящей к двум или более продуктам, то можно увидеть следующую картину. В начале процесса (в первых пробах реакционной смеси) соотношение продуктов будет соответствовать

кинетическому контролю. Затем это соотношение начнет плавно меняться и дойдет до равновесных величин (станет постоянным) – это и есть **термодинамический контроль**:

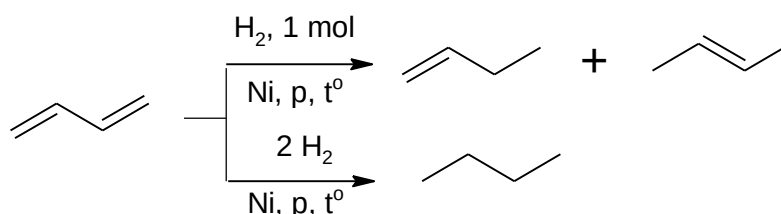


Реакции сопряженных диенов

В химическом поведении **1,3-диенов** есть особенности, которые обусловлены наличием в их молекулах сопряжения. Так, для **1,3-диенов** характерны **реакции присоединения по концам системы сопряжённых связей (1,4-присоединение)** наряду с присоединением по одной из двойных связей (**1,2-присоединение**).

1. Гидрирование

Гидрирование **1,3-диенов** (присоединение водорода) протекает в присутствии металлических катализаторов при нагревании и под давлением. При взаимодействии **бутадиена-1,3 (дивинила)** с одним эквивалентом H_2 образуется смесь продуктов **1,2-** и **1,4-присоединения** – **бутена-1** и **бутена-2** (про 1,2- и 1,4-присоединение см. далее). При полном гидрировании дивинила образуется **бутан**:

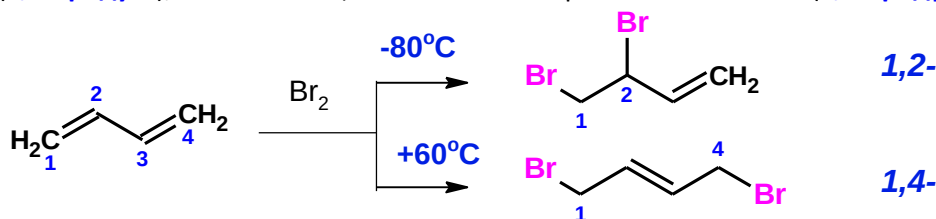


2. Галогенирование и гидрогалогенирование. Электрофильное присоединение

Электрофильное присоединение Hal_2 и $HHal$ к **сопряженным диенам** представляет собой классический пример общего явления **противоположности кинетического и термодинамического контроля реакции**.

2.1. Галогенирование

При взаимодействии **1 моля сопряженного диена** с **1 молем Br_2** образуется не одно, а **ДВА соединения**. Это **продукты 1,2- и 1,4-присоединения**, то есть присоединения как по одной $C=C$ связи (**1,2-продукт**), так и по концевым атомам сопряженной системы (**1,4-продукт**):



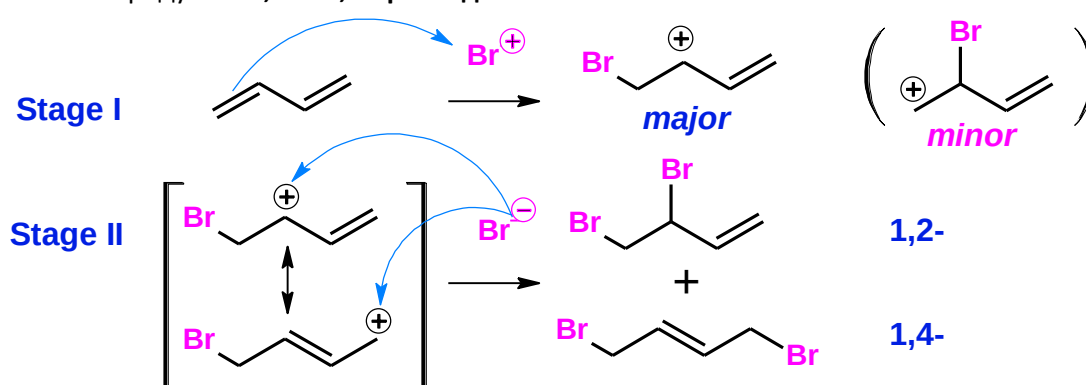
Соотношение продуктов 1,2- и 1,4-присоединения зависит от **температуры реакции**. Например, соотношение **продуктов 1,2- и 1,4-присоединения** Br_2 к **1,3-бутадиену** меняется на противоположное при изменении температуры с -80°C до $+40^\circ\text{C}$. При **низких температурах** преобладает продукт **1,2-присоединения**, при **высоких температурах** – продукт **1,4-присоединения**:

t° реакции	продукт 1,2-присоединения, %	продукт 1,4-присоединения, %
-80°C	80	20
-15°C	54	46
$+40^\circ\text{C}$	20	80
$+60^\circ\text{C}$	10	90

Следует отметить, что **данная реакция обратима**. Если взять, например, смесь двух изомерных дибромидов состава **54:46** (полученную при присоединении брома к **1,3-бутадиену** в гексане при -15°C) и нагреть ее до $+60^\circ\text{C}$, состав смеси изменится на **10:90** в пользу продукта **1,4-присоединения**.

Реакция **диена** с бромом – это обычная реакция электрофильного присоединения, которая идет в две стадии. При обсуждении механизма не будем упоминать все загадочный циклический интермедиат – бромониевый ион. Будем считать, что на первой стадии к диену присоединяется электрофил Br^+ с образованием наиболее устойчивого карбокатиона (по правилу Марковникова). То есть Br^+ присоединяется к сопряженной системе $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ по атому C_1 , а не C_2 ; в этом случае карбокатион стабилизирован за счет сопряжения с π -электронами соседней $\text{C}=\text{C}$ связи.

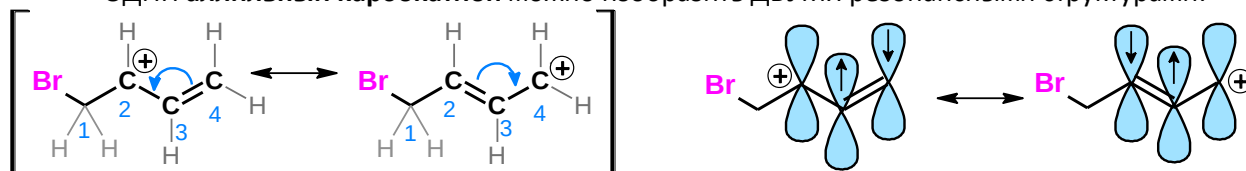
На второй стадии к образовавшемуся карбокатиону присоединяется нуклеофил Br^- с образованием продуктов **1,2- и 1,4-присоединения**:



Разберем механизм реакции подробнее.

На **первой стадии** образуется устойчивый **аллильный карбокатион**, который стабилизирован за счет **делокализации заряда (+)** с участием p -орбиталей соседней $\text{C}=\text{C}$ связи. При этом образуется общая для трех атомов углерода (углеродов $\text{C}_2-\text{C}_3-\text{C}_4$) электронная система из трех p -орбиталей, на которых находятся два электрона. **Положительный заряд сосредоточен в основном на атомах углерода C_2 и C_4 ; на среднем атоме C_3 положительного заряда нет.**

ОДИН аллильный карбокатион можно изобразить ДВУМЯ резонансными структурами:

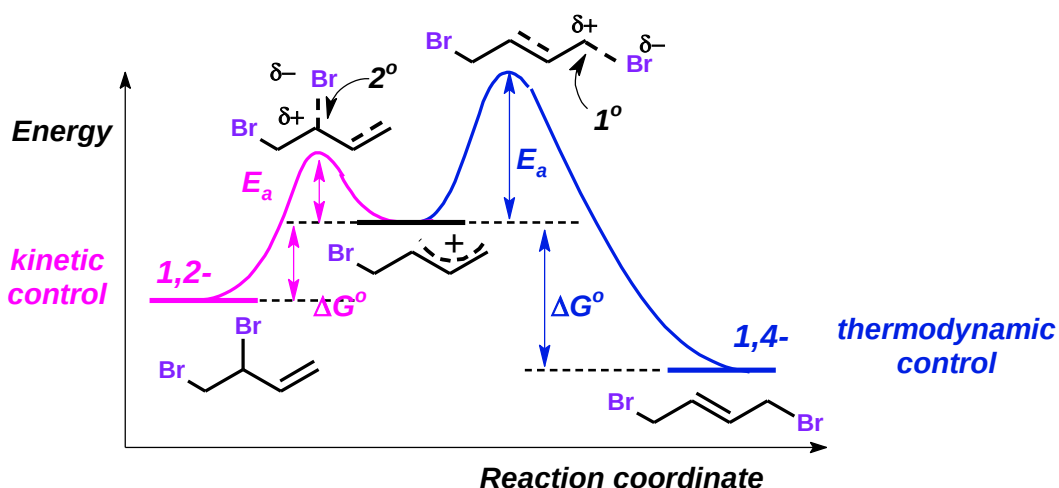


Образовавшийся **аллильный карбокатион** – частица с двумя реакционными центрами. Поэтому на второй стадии **ОДИН И ТОТ ЖЕ КАРБОКАТИОН** присоединяет анион Br^- по двум разным положениям в процессе двух параллельных (конкурирующих, но обратимых) реакций, превращаясь в продукты как 1,2-, так и 1,4-присоединения.

Продукт 1,2-присоединения – это **кинетически** контролируемый продукт реакции. Он образуется **быстрее**, потому что у него **ниже энергия активации** (для его образования нужно меньше энергии). Кинетический контроль работает в условиях низких температур, когда в системе мало энергии.

Продукт 1,4-присоединения – это **термодинамически** контролируемый продукт. Он **более устойчив** (содержит меньше энергии).

Рассмотрим энергетическую диаграмму **ВТОРОЙ СТАДИИ** реакции; в центре – исходное соединение (карбокатион), слева и справа – продукты реакции (1,2- и 1,4-дибромиды):



Если бы образование 1,2- и 1,4-продукта происходило **необратимо**, то главным продуктом реакции был бы **продукт 1,2-присоединения** (с более низкой энергией активации), а соотношение продуктов определялось бы соотношением констант скоростей. Этот случай соответствует **кинетическому контролю**.

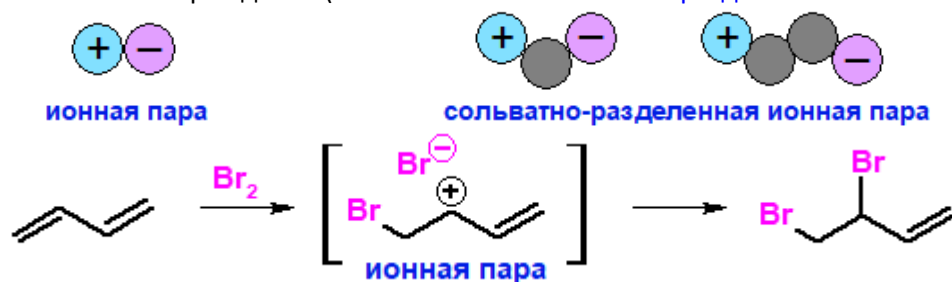
В **обратимом равновесном процессе** распределение продуктов зависит от внешних условий (температуры). Однако на практике достичь состояния равновесия трудно, и соотношение продуктов реакции часто отвечает неравновесным условиям. **Продукт 1,4-присоединения** (как более термодинамически стабильный) будет преобладать в смеси, **когда равновесие достигнуто**. В этом случае реакции подчиняются **термодинамическому контролю**.

При низкой температуре (-80°C) присоединение Br_2 к **1,3-бутадиену** подчиняется **кинетическому контролю** с образованием преимущественно **продукта 1,2-присоединения**. Однако при температуре $+40^{\circ}\text{C}$ и выше процесс становится обратимым, и реакция подчиняется **термодинамическому контролю**. Соотношение **продуктов 1,2- и 1,4-присоединения** соответствует равновесному состоянию для данной температуры с преобладанием более стабильного **продукта 1,4-присоединения**.

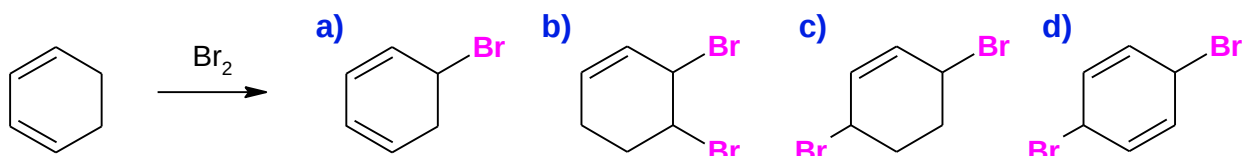
Почему продукт **1,4-присоединения** **более устойчив**? Ну это понятно: **1,4-продукт** – это дизамещенный алкен (RCH=CHR'), в то время как **1,2-продукт** – монозамещенный по C=C связи алкен (RCH=CH_2). А вот почему **продукт 1,2-присоединения** имеет **более низкую энергию активации**? На этот счет существуют разные версии. Так (см. диаграмму выше), в случае атаки Br^- на **карбокатион** образуются два переходных состояния. В одном из них (приводящем к 1,2-продукту) заряд (+) локализован на вторичном (2°) атоме углерода C_2 ; в другом (приводящем к 1,4-продукту) – заряд (+) локализован на первичном (1°) атоме углерода C_4 . Значит, первое переходное состояние будет иметь более низкую энергию, поскольку в нем заряд (+) локализован на более замещенном атоме углерода.

Еще одно объяснение состоит в том, что реакции проводят в органических растворителях с невысокой полярностью (типа хлороформа, эфира, ТГФ). В таких растворителях катионы и анионы не могут «отплыть» далеко друг от друга и держатся вместе (это называется «**ионная пара**»).

Поэтому атака Br^- легче идет по положению 2, то есть рядом с местом присоединения Br^+ . Вероятность атаки Br^- по положению 4 намного ниже – для этого молекулы растворителя должны «отогнать» Br^- от места зарождения (это называется «**сольватно-разделенная ионная пара**»):

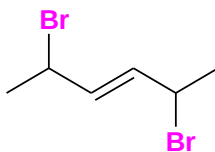


Задача 7. Укажите преобладающий продукт реакции **циклогексадиена-1,3** с бромом в мольном соотношении 1:1 при 1) -80°C ; 2) $+40^\circ\text{C}$.



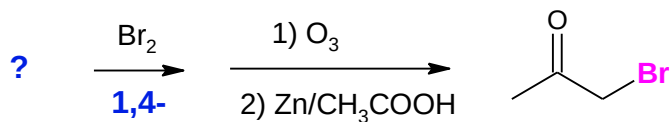
Ответ. 1) b; 2) c.

Задача 8. В результате присоединения 1 моля Br_2 к диеновому углеводороду образовался **2,5-дибромгексен-3**. Назовите исходный диен.

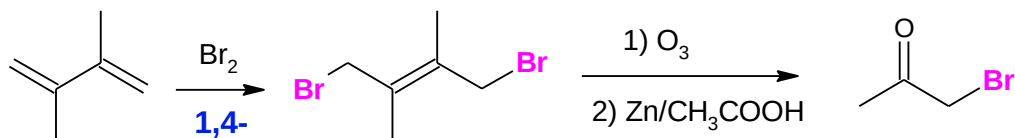


Ответ. Гекса-2,4-диен.

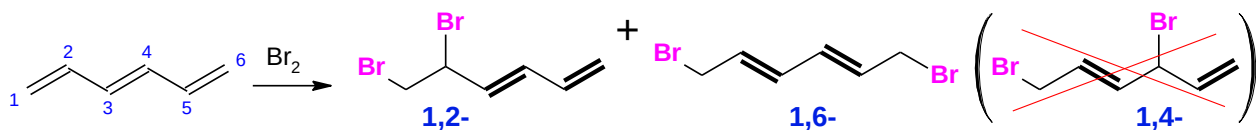
Задача 9. Продукт 1,4-присоединения брома к диеновому углеводороду при озолизе дает бромацетон. Назовите исходный диен.



Ответ. 2,3-Диметилбута-1,3-диен.

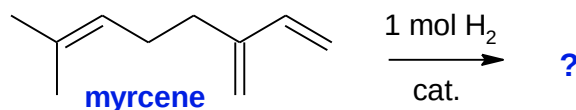


Задача 10. Гекса-1,3,5-триен реагирует с 1 эквивалентом Br_2 , давая смесь продуктов 1,2- и 1,6-присоединения. Продуктов 1,4-присоединения не наблюдается. Объясните это явление.

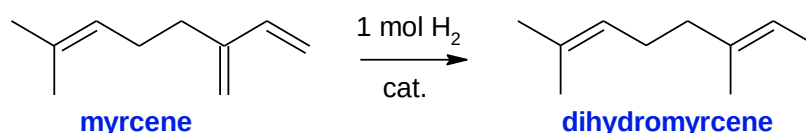


Ответ. Данная задача имеет принципиальное значение. В результате реакции образуются более стабильные соединения. Надо объяснить, почему **1,2-** и **1,6-**продукты более устойчивы по сравнению с **1,4-продуктом** (произнеса волшебное слово «сопряжение»).

Задача 11. Непредельные терпены гидрируются водородом на катализаторе. Нарисуйте **дигидромирцен** – наиболее устойчивый продукт присоединения одного эквивалента H_2 к монотерпену **мирцену**:

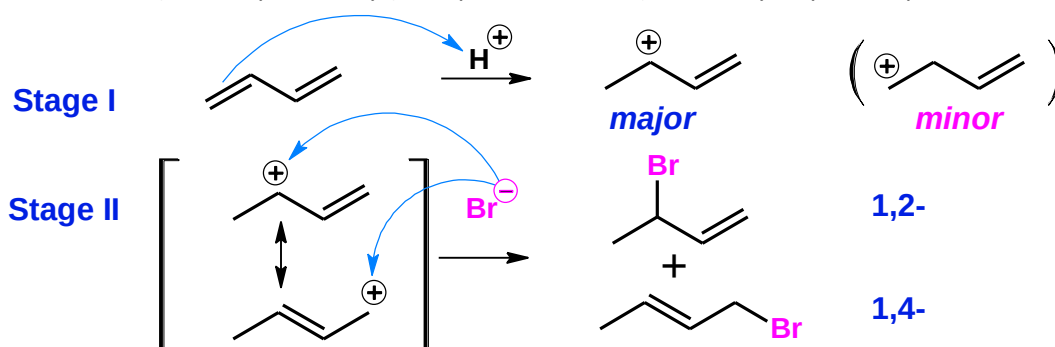


Ответ. При наличии в молекуле мирцена **изолированной C=C связи** и **системы сопряженных C=C связей** водород в первую очередь **присоединяется к сопряженной системе** (с преимущественным образованием более устойчивого продукта **1,4-присоединения**):

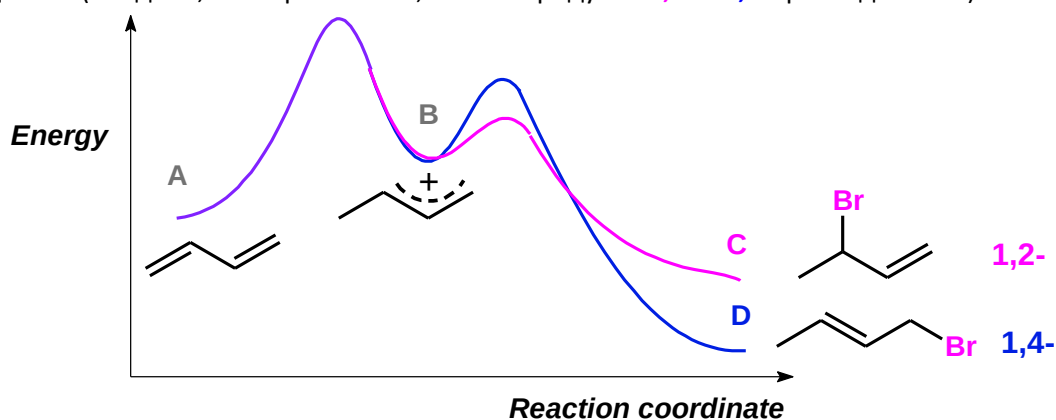


2.2. Гидрогалогенирование

Присоединение **1 моля галогеноводорода (HHal)** к **1 молю сопряженного диена** идет аналогично присоединению Hal_2 . Первым к молекуле диена присоединяется H^+ с образованием наиболее устойчивого карбокатиона (по Марковникову). Затем присоединяется Br^- ко вторичному (1,2-присоединение) или первичному (1,4-присоединение) атомам углерода карбокатиона:



Энергетическая диаграмма **ДВУХ СТАДИЙ** реакции присоединения HBr к **1,3-бутадиену** выглядит так (**A** – диен, **B** – карбокатион, **C** и **D** – продукты **1,2-** и **1,4-**присоединения):



Для усвоения материала еще раз скажем то же, что и раньше, но другими словами:

Продукт 1,2-присоединения (**кинетически контролируемый продукт**) является менее устойчивым, но **образуется быстрее**, поскольку для его образования требуется **меньшая энергия**

активации. Этот изомер преимущественно образуется тогда, когда в системе мало энергии (при низких температурах).

Продукт 1,4-присоединения (**термодинамически контролируемый продукт**) имеет **более высокую энергию активации**, но он **более устойчив**, и его образование термодинамически выгодно. Этот изомер преимущественно образуется при высоких температурах (при образовании равновесной смеси).

Для западного человека добавим понятное им объяснение **различия в энергиях активации и устойчивости 1,2- и 1,4-продуктов** как обычно – **через деньги**. Вот как объясняет эту тему **James Ashenhurst**, создатель сайта **Master Organic Chemistry** (masterorganicchemistry.com), входящего в топ-10 самых посещаемых сайтов по органической химии в мире.

Аналогия: тратить много денег на качественные инструменты или покупать дешевые дрянные инструменты, которые постоянно ломаются



Картинка со смыслом.
На банке надпись
"Traditions"

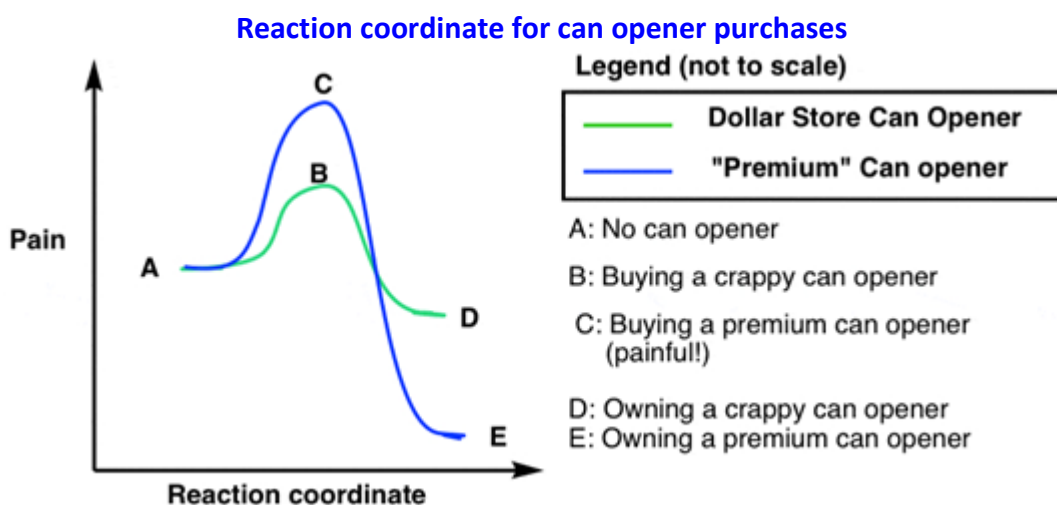


«Когда я был беден, то приобретал вещи в магазине «все за 1 доллар». Там я приобрел за 1 доллар **консервный нож**. После этого небольшого финансового удара моя жизнь несколько улучшилась (я смог есть консервированные равиоли), однако ненадолго. В течение следующей недели мой консервный нож за 1 доллар открыл (плохо!) 3-4 банки, а затем рассыпался на части при попытке вскрыть 800-мл банку соуса для спагетти.

Я решил, что больше не облажаюсь, поэтому пошел в дорогой хозяйственный магазин и истратил 7 долларов за нож. Этот удар по моему кошельку был больнее, но новый консервный нож был превосходного качества. И он не подвел меня все последующие годы».

Короче говоря, **кинетически контролируемые продукты** похожи на **дешевые товары мерзкого качества** (низкая энергия активации, но и низкая устойчивость). **Термодинамически контролируемые продукты – дорогие товары премиум-класса** (высокой цены и устойчивости).

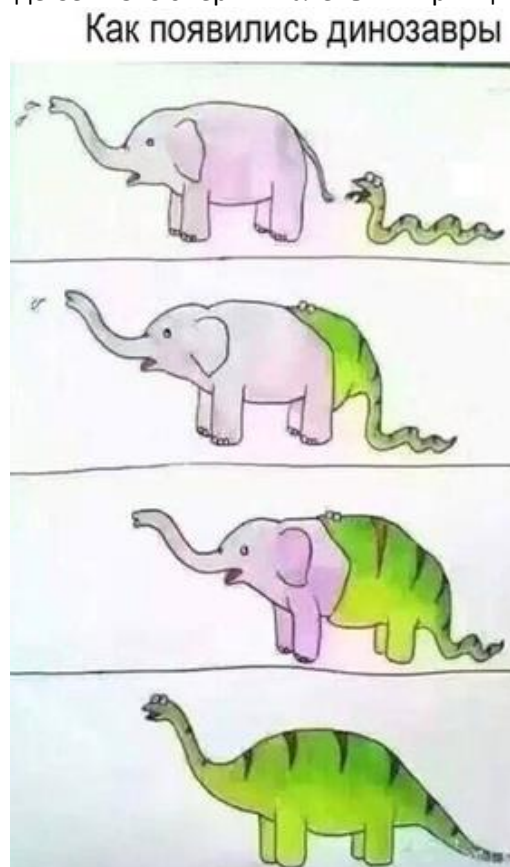
Далее товарищ **Ashenhurst** увлекся и даже выдал следующий график:



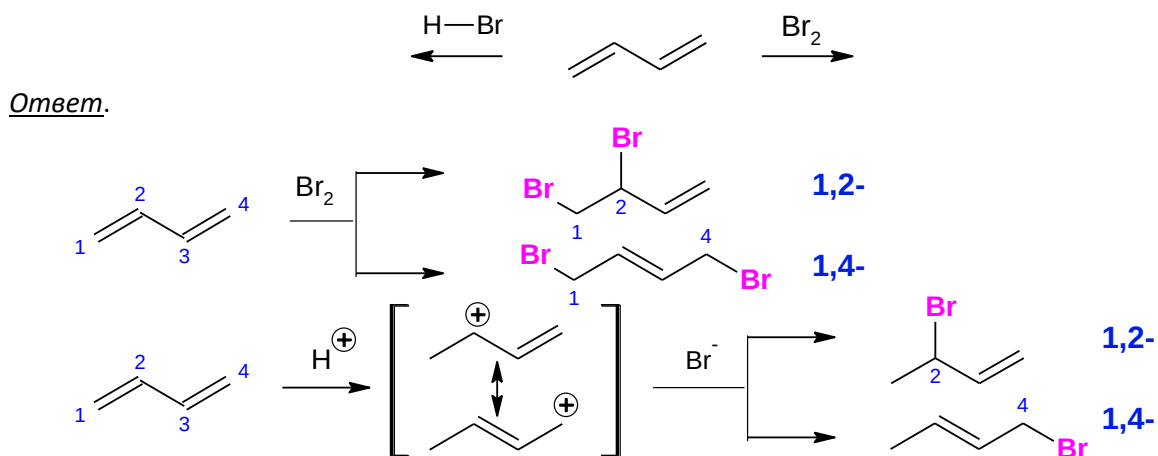
Уровень боли vs ситуация. **A:** нет консервного ножа; **B:** покупка дерьмового ножа; **C:** покупка премиум-ножа (удар по бюджету!); **D:** владение дешевым ножом; **E:** владение премиум-ножом

В интернетах есть картинки энергетической диаграммы реакции 1,2- и 1,4-присоединения, сопровождаемые глубокомысленными подписями. Теперь и вы в курсе, можете гордиться. Слева

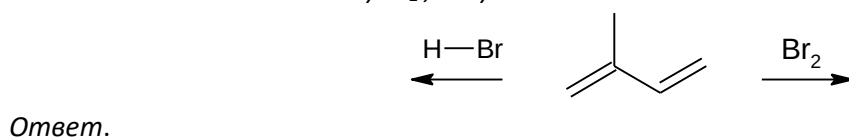
– тест на общую эрудицию: из какого литературного произведения взялся слон, съеденный удавом? (Ответ для не блещущих эрудицией: Антуан де Сент-Экзюпери «Маленький принц»):

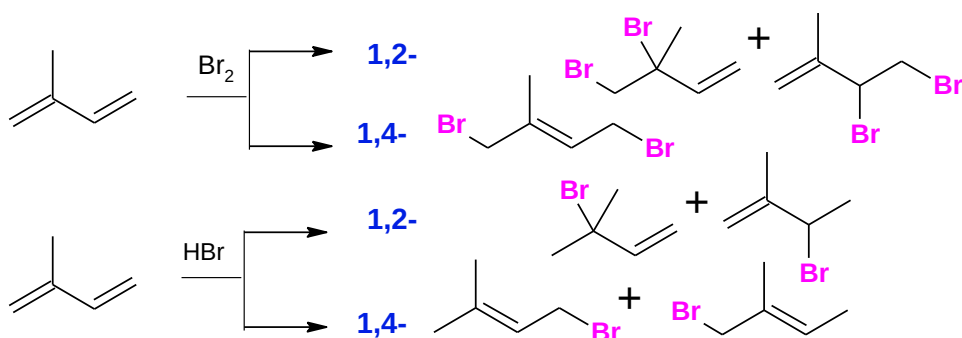


Задача 12. Напишите продукты 1,2- и 1,4-присоединения к **бутадиену-1,3** 1 экв. 1) Br_2 , 2) HBr :

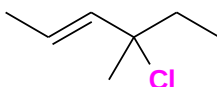


Задача 13. Напишите продукты 1,2- и 1,4-присоединения к **2-метилбутадиену-1,3** эквимольных количеств 1) Br_2 ; 2) HBr :

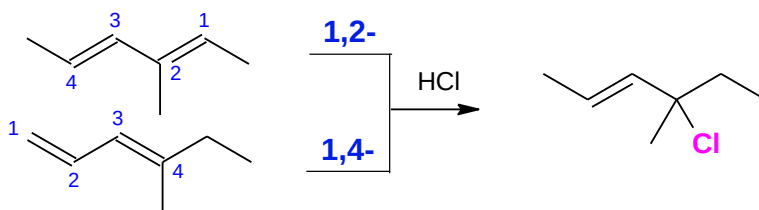




Задача 14. В результате присоединения 1 моля HCl к диеновому углеводороду образовался **4-метил-4-хлоргексен-2** (в качестве **одного из** продуктов реакции). Назовите исходный диен.



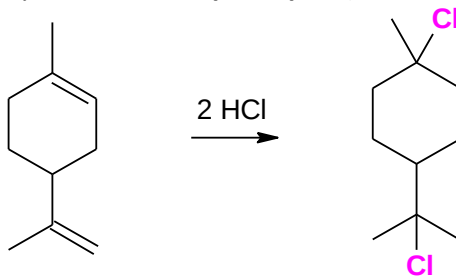
Ответ. Это может быть продукт как 1,2-, так и 1,4-присоединения:



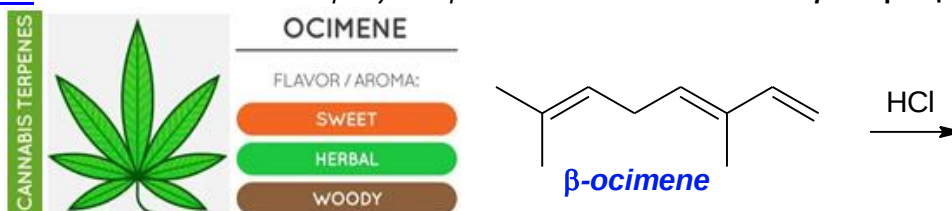
Задача 15. Напишите продукт реакции присоединения 2 моль HCl к монотерпену **лимонену**:



Ответ. Поскольку лимонен – диен с изолированными $\text{C}=\text{C}$ связями, то образуется банальный дважды-Марковниковский продукт – т.н. **дигидрохлорид** (или дихлоргидрат) **лимонена**:

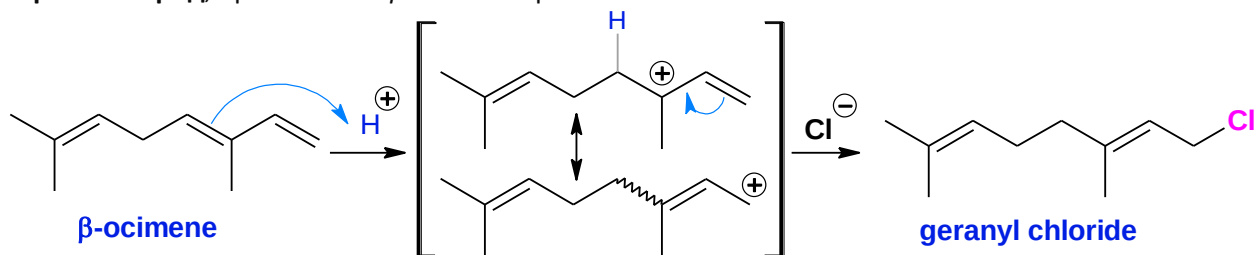


Задача 16. Напишите основной продукт присоединения 1 моля HCl к **транс-β-оцимену**:



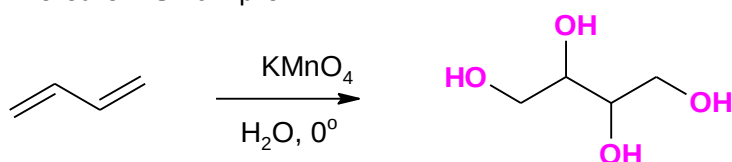
Ответ. Очень красивая задача. В молекуле **оцимена** три $\text{C}=\text{C}$ связи, причем одна изолированная, а две другие образуют сопряженную систему. Сопряженная система $\text{C}=\text{C}$ связей более реакционноспособна, поэтому молекула HCl будет преимущественно присоединяться по ней. При этом могут образоваться продукты как 1,2-, так и 1,4-присоединения, из которых более

энергетически выгодны продукты 1,4-присоединения. Из всех из них наиболее устойчив т.н. **геранилхлорид**, причем это *транс*-изомер:



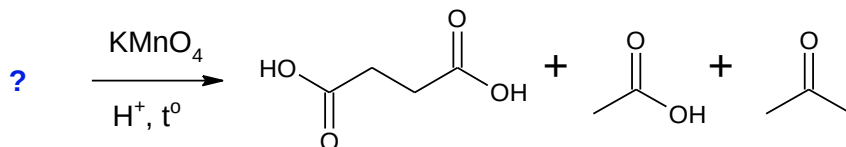
3. Окисление диенов

1. **Мягкое окисление** диенов перманганатом калия при низкой температуре приводит к образованию четырехатомных спиртов. Для тех, кто впервые видит подобные соединения, они кажутся неустойчивыми, но это не так: например, углеводы (сахара) и их производные содержат похожие фрагменты многоатомных спиртов:

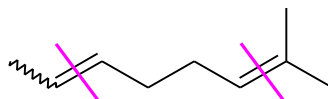


2. **Окисление диенов в жестких условиях** (перманганатом калия или озоном) аналогично алкенам ведет к разрыву двух C=C связей с образованием нескольких осколков (кислот или кетонов).

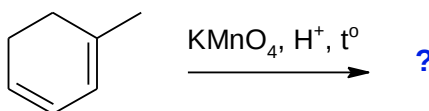
Задача 17. Какое строение имеет диен состава C_9H_{16} , если при его окислении в жестких условиях образуются бутан-1,4-диовая и этановая кислоты и ацетон (диметилкетон)?



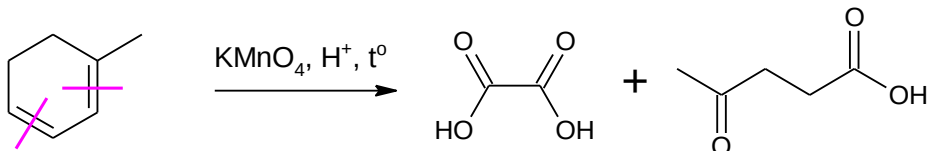
Ответ. 2-Метилгекса-2,6-диен.



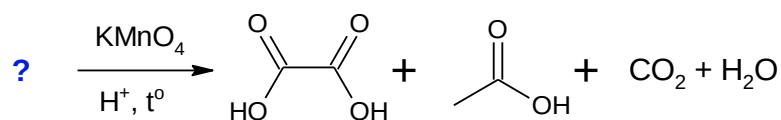
Задача 18. Какие продукты образуются при окислении в жестких условиях 1-метилциклогексадиена-1,3?



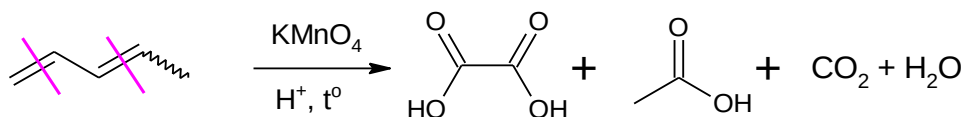
Ответ. Щавелевая кислота и 4-оксопентановая кислота.



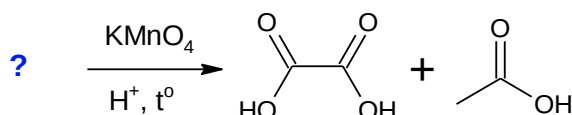
Задача 19. Какое строение имеет диен состава C_5H_8 , если при его окислении в жестких условиях образуются щавелевая ($HOOC-COOH$) и уксусная (этановая) кислоты, CO_2 и H_2O ?



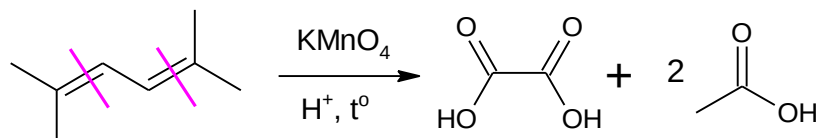
Ответ. Пента-1,3-диен.



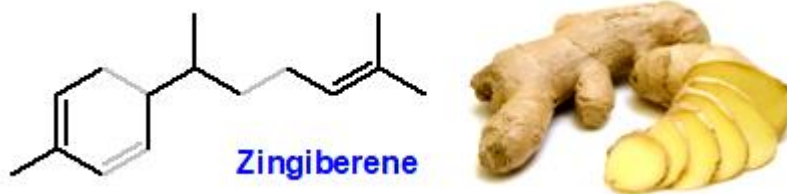
Задача 20. Какое строение имеет диен состава C_8H_{14} , если при его окислении в жестких условиях образуются щавелевая кислота и ацетон?



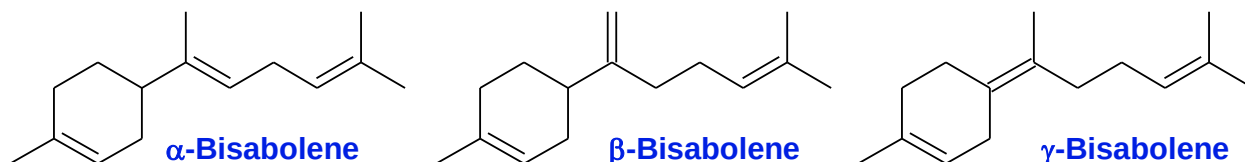
Ответ. 2,5-Диметилгекса-2,4-диен.



Среди моноциклических циклогексановых сесквитерпенов («полуторных» терпенов состава C_{15}) широко распространены терпены ряда **бисаболана** – **цингиберен** (зингиберен) и **бисаболены**. **Цингиберен** входит в состав эфирного масла имбиря (*Zingiber officinale*); он назван в честь имбиря и отвечает за его характерный запах и вкус:

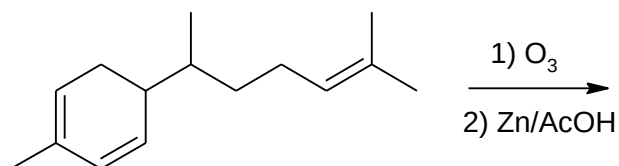


Бисаболены названы в честь африканских деревьев «бисаб», из смолы которых были выделены. Известны три изомера (α , β и γ), из которых **β -бисаболен** является основным компонентом эфирного масла имбиря (но при этом гораздо менее влияет на вкус и запах имбиря, чем минорный компонент **цингиберен**):

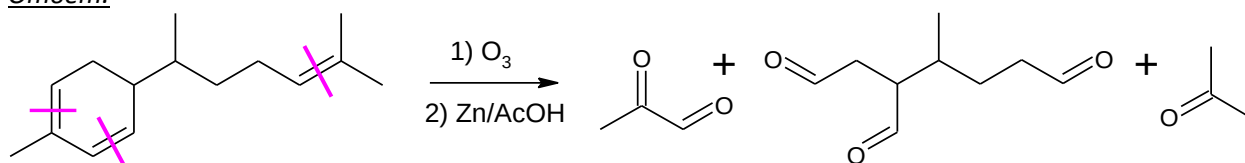


Озонолиз позволяет по продуктам распада определить строение исходного соединения терпена.

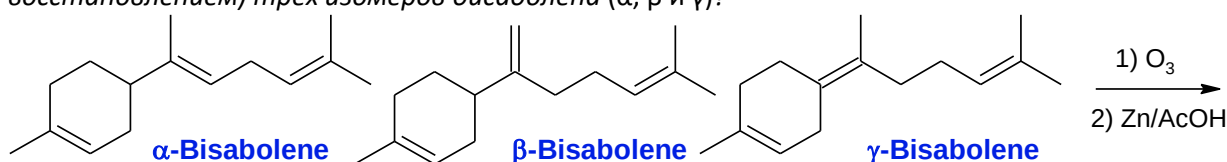
Задача 21. Какие продукты получают при озонолизе (с последующим восстановлением) **цингиберена** – компонента, отвечающего за запах и вкус имбиря?



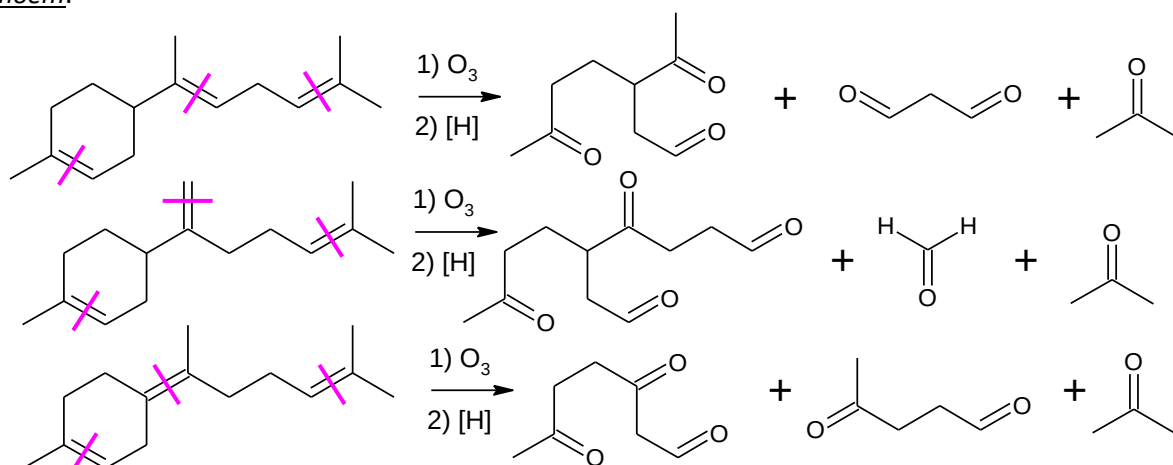
Ответ.



Задача 22. Какие соединения образуются в результате озонирования (с последующим восстановлением) трех изомеров бисаболена (α , β и γ)?

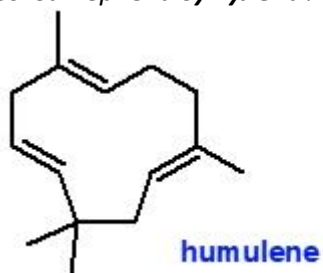


Ответ.

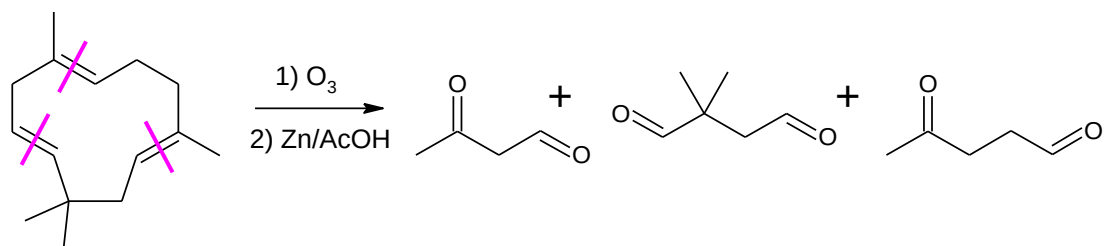


Сесквитерпен **гумулен** (также известный как **α -кариофиллен**) является одним из главных компонентов эфирного масла из цветущих шишек хмеля (*Humulus lupulus*), от которого и получил свое название. **Гумулен** и его эпоксиды, образующиеся в процессе пивоварения, придают пиву специфический «хмелевый» аромат.

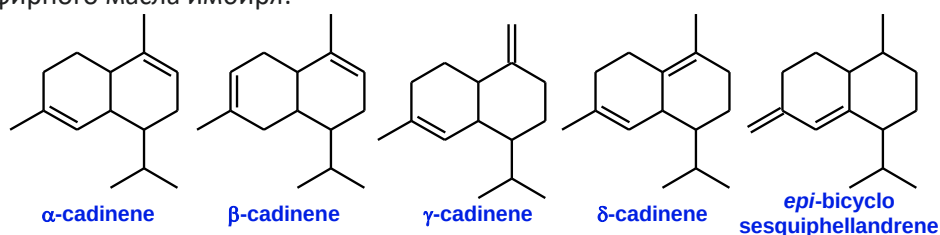
Задача 23. Какие соединения образуются в результате озонирования (с последующим восстановлением) сесквитерпена **гумулена**?



Ответ.



Сесквитерпен **кадинен** получил своё название от английского просторечного названия можжевельника колючего – *Cade juniper* (лат. *Juniperus oxycedrus*), из эфирного масла которого он впервые был выделен. В природе встречается несколько изомеров кадинена. **α -Кадинен**, **β -кадинен (изозингиберен)** и **γ -кадинен** являются компонентами эфирного масла атласского кедра, сандалового дерева, можжевельника, кипариса. **δ -Кадинен** содержится в эфирном масле камфорного дерева. **Эпи-бициclosесесквифелландрен** является одним из главных компонентов эфирного масла имбиря:



Задача 24. Какие соединения образуются в результате озонирования (с последующим восстановлением) каждого из пяти изомеров сесквитерпена **кадинена**?

Ответ. Сами-сами.