

Диены. Часть II



4. Полимеризация диенов

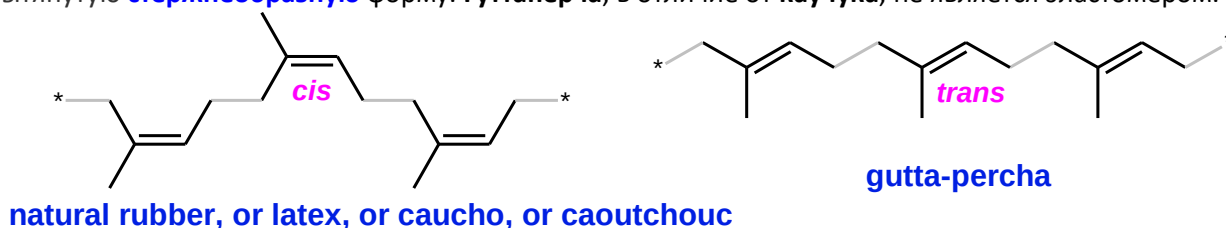
Важнейшим свойством **сопряженных диенов** является их способность к **полимеризации** с образованием **каучуков** – эластичных полимеров (эластомеров), непроницаемых для воды и газов. **Природные каучуки** синтезируются растениями и по своему строению являются **полимерными терпенами**.

Каучук и гуттаперча – природные полимеры

Природные полимеры **изопрена** (2-метилбутадиена-1,3) являются продуктами 1,4-полимеризации (про 1,2- и 1,4-полимеризацию диенов см. далее). Таких природных полимеров два – **каучук** и **гуттаперча**.

Каучук содержится в млечном соке дерева **гевея бразильская**. Натуральный каучук – это **цис-1,4-полиизопрен**, то есть неопределенный **стереорегулярный** полимер, в котором **все звенья содержат C=C связь в цис-конфигурации**. Макромолекулы **каучука** закручены в **спирали**, за счет чего **каучук** проявляет упругость и эластичность, то есть является **эластомером**.

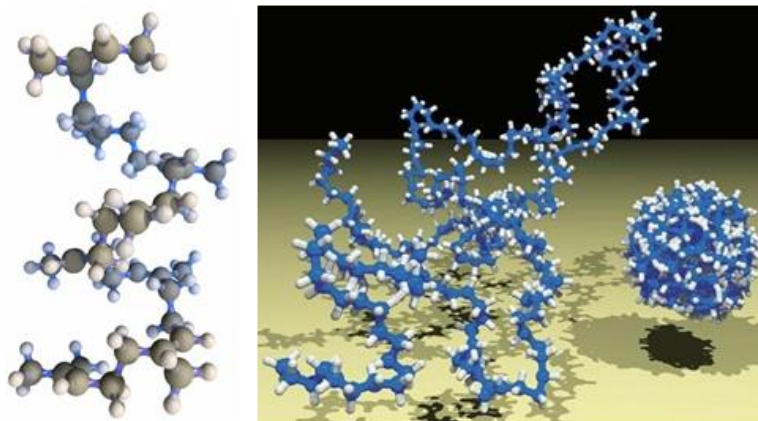
Другой природной разновидностью полиизопрена является **гуттаперча**, выделяемая из сока деревьев семейства сапотовых. Гуттаперча – это также неопределенный **стереорегулярный** полимер, но со структурой **транс-1,4-полиизопрена** (звенья содержат **C=C связь в транс-конфигурации**). Макромолекулы **гуттаперчи** состоят из выпрямленных звеньев и имеют вытянутую **стержнеобразную** форму. **Гуттаперча**, в отличие от **каучука**, не является эластомером.



Каучук является **эластомером** – то есть эластичным и упругим материалом, который при небольшом усилии может растягиваться (увеличиваясь в длину до 10 раз), а при снятии нагрузки **БЫСТРО** (мгновенно) возвращаться к исходному размеру – и все это при комнатной температуре!

Материалов, подобных **каучуку**, мало. За счет чего **каучук** проявляет свои волшебные эластичные свойства? В учебниках про полимеры долго и нудно и ~~бестолково~~ объясняется феномен уникального полужидкого-полутвердого агрегатного состояния полимеров (т.н. высокоэластического состояния). Но ~~умные~~ люди объясняют проще, их мнение и приведем.

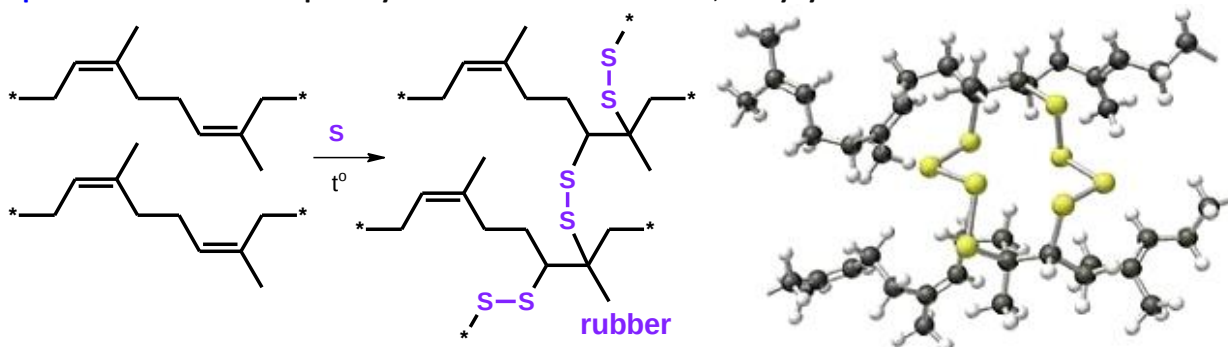
Макромолекулы каучука закручены в спирали и ведут себя подобно пружине: при растяжении они распрямляются, а при снятии нагрузки – вновь сжимаются (при сжатии наоборот – сжимаются, а затем вновь распрямляются). Именно этим и объясняется исключительно высокая эластичность каучука. Макромолекулы каучука любят сворачиваться в клубки. На картинке показана спиральная молекула **каучука** в виде ленты и свернутой в клубок:



А вот молекулы **гуттаперчи** стержнеобразны и могут плотно укладываться одна вдоль другой. Поэтому, в отличие от липкого и эластичного каучука, **гуттаперча** не обладает эластичностью и имеет твердую и хрупкую консистенцию.

Резина – вулканизированный каучук

Природный каучук представляет собой эластичную клейкую массу (он применяется, в частности, для изготовления лейкопластырей). Для увеличения прочности к каучуку добавляют **серу** и наполнители (типа сажи), из этой смеси формуют изделия, а затем нагревают. Процесс нагревания каучука с серой называется **вулканизацией**; в этом процессе происходит частичная «сшивка» полимерных цепей **каучука** сульфидными мостиками (они могут состоять из нескольких атомов серы). В результате образуется эластичный и гораздо более прочный на разрыв материал – **резина**. По-английски **резину** обычно называют **rubber**, а **каучук** – **natural rubber**:



Если к **каучуку** добавить слишком много серы, то при вулканизации молекулы «сошьются» во многих местах. При этом материал превратится в жесткую 3Д сеть и утратит эластичность – получится твердый **эбонит**, из которого и изготавливают знаменитые **ЭБОНИТОВЫЕ ПАЛОЧКИ**:

Если человек притягивается
ко всему отрицательному,
это значит, что он такой
положительный, или его просто
сильно потёрли об
эбонитовую палочку.



Краткая история каучука

Дерево **гевея** (*Hevea brasiliensis*) растет в Южной Америке. Ее млечный сок (**латекс**) затвердевает на воздухе и превращается в эластичный водонепроницаемый материал – **каучук**. Индейцы

делали из каучука мячи для игр, непромокаемую одежду и обувь, сосуды для воды. На картинке – сбор сока (латекса) с бразильской гевеи:



В Европу каучук завозили с колониальными экспедициями начиная с Колумба. В 1770 году английский химик Престли нашел каучуку первое применение: стирать грифельные изображения – так появился **ластик**. Затем англичанин Торстон (1820) усовершенствовал устройство для поддержания штанов – появились **подтяжки с каучуковой вставкой**. Шотландец Макинтош (1823) изобрел водонепроницаемый плащ, поместив слой каучука между кусками ткани. Мода на **макинтоши** быстро сменилась разочарованием: в холод плащи трескались, в жару расплзались.

Наконец, в 1839 году американец Чарльз Гудьир изобрел технологию **вулканизации** (нагревание каучука с серой), что позволило получать гораздо более прочную и эластичную **резину**. На картине справа – Чарльз Гудьир с куском резины:



После изобретения вулканизации резина начала победное шествие по планете. Одним из первых резиновых изделий стал **презерватив** (1855, в России завод в Санкт-Петербурге был открыт в 1860 году). Революционным событием стало изобретение **резинки для трусов**. Каучук потребовался всем и одновременно. Бразилия с ее плантациями **гевеи бразильской** переживала экономический бум. Император Педру II ввел смертную казнь за вывоз семян гевеи из страны. Тем не менее, в 1876 году из Бразилии были тайно вывезены 70 тысяч семян, и в английских колониях в Юго-Восточной Азии были заведены свои плантации гевеи.

Самым известным резиновым изделием в мире считается не то, что обычно думают, а... ТА-ДА-ДА-ДАМ... **резиновая уточка для ванн**. У нее даже есть свой праздник – **5 июня, День резиновых уточек для ванной!**



К началу 20 века существовало уже более 40 тысяч наименований резиновых изделий. Но настоящий бум возник с развитием автомобилестроения – необходимо было производить **АВТОМОБИЛЬНЫЕ ШИНЫ**. Поскольку в год одно дерево гевеи дает всего 1-2 кг каучука, настоятельно требовался способ получения резины синтетическим путем.

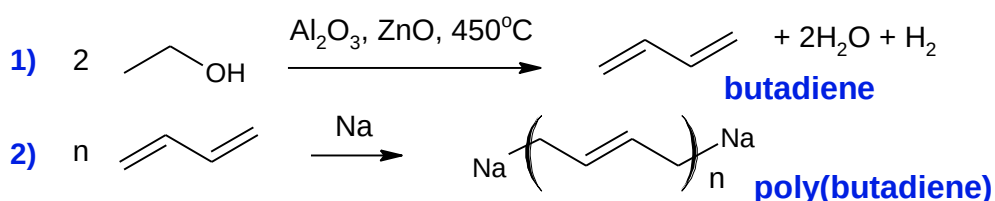
В СССР ситуация с каучуком была особенно острой – в холодной стране южная гевея расти не хотела, а кругом были враги и торговая блокада. 1926 году Высший совет народного хозяйства СССР объявил конкурс на производство **синтетического каучука**. Конкурс выиграл выдающийся химик **Сергей Васильевич Лебедев** и его команда. Они предложили метод получения не изопренового, а более простого **бутадиенового каучука из этилового спирта**.



Сергей Васильевич Лебедев (1874-1934) – русский (затем советский) химик, основоположник производства синтетического каучука. Академик АН СССР (1932). Разработал метод синтеза бутадиенового каучука из этанола («реакция Лебедева»).

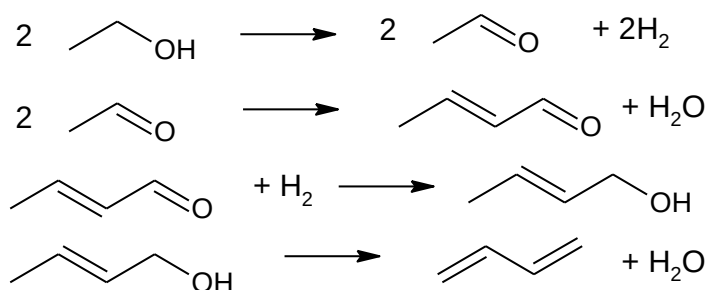
Метод Лебедева состоит из двух стадий:

- 1) синтез бутадиена из этанола;
- 2) анионная полимеризация бутадиена в присутствии натрия.



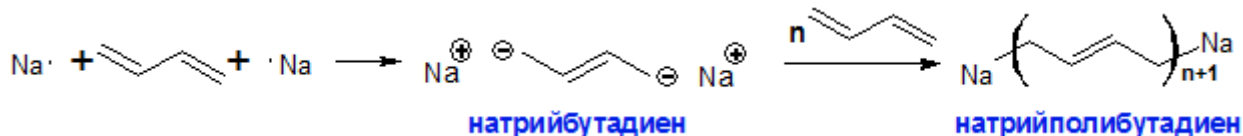
Синтез бутадиена из этанола, названный **реакцией Лебедева** (пиролиз этанола в присутствии алюмо-цинковых катализаторов), состоит одновременно из 4-х стадий:

- 1) дегидрирование этанола в ацетальдегид;
- 2) кротоновая конденсация 2-х молекул ацетальдегида;
- 3) гидрирование кротонового альдегида;
- 4) дегидратация кротонового спирта.



Вначале сырьем для синтеза **бутадиена** служил **этиловый спирт**, получаемый брожением **картофеля** (для производства **одной автомобильной шины** требовалось до **500 кг картофеля**, и это в голодной стране!). Постепенно метод был усовершенствован.

Анионная полимеризация 1,3-диенов идет в присутствии порошкового натрия или калия при 60-80°C. Правда, полученный таким способом бутадиеновый каучук имеет сильно разветвленную структуру, что препятствует его широкому применению:



Благодаря работам Лебедева **СССР** первым в мире начал промышленное производство **синтетического каучука**. В 1930 году в Ленинграде был построен Опытный завод «Литер Б», который вплоть до 1990 года (до гибели Советского Союза) занимал первое место в мире по производству искусственного каучука.

В основу изучения химии сопряженных диенов легли работы Сергея Васильевича Лебедева. Благодаря им был открыт так называемый «диеновый синтез», за который Отто Дильс и Курт Альдер были удостоены Нобелевской премии в 1950 году.

Жизнь и работа Сергея Лебедева – готовый сценарий для крутейшего сериала (будем надеяться, его еще снимут). А вот история производства резины в СССР еще более занята.

Чудо-одуванчик кок-сагыз – советский каучуконос



Плантации кок-сагыза в СССР

Растения-каучуконосы хорошо растут не далее 10° на север и юг от экватора (эта полоса шириной 1300 км известна как «каучуковый пояс»). Хотя СССР был самой большой по площади страной в мире, но до «каучукового пояса» он, увы, не дотягивался.

За год до начала серийного выпуска искусственного каучука по методу Лебедева товарищ Сталин дал указание найти свой, местный **каучуконос**, чтобы не зависеть от поставок каучука из-за

рубежа. В итоге было найдено каучуконосное чудо-растение – **казахский одуванчик кок-сагыз**, и началась его массовая культивация. Занятно, что после запуска производства синтетического каучука приказ о культивировании кок-сагыза отменить забыли, и в СССР более 20 лет (до 1954 года) выращивали это стратегическое сырье.

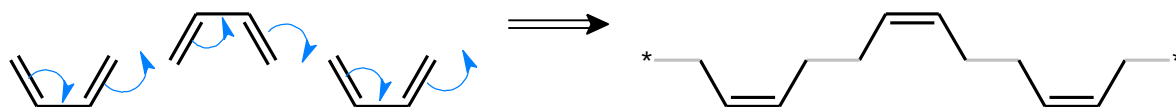
На вид **кок-сагыз** (*Taraxacum kok-saghyz* Rodin) – обычный одуванчик, но ботаник-профи наметанным глазом наверняка обнаружит у него до ста характерных признаков. **Вот он какой, КОК-САГЫЗ – цветочек аленький желтенький:**



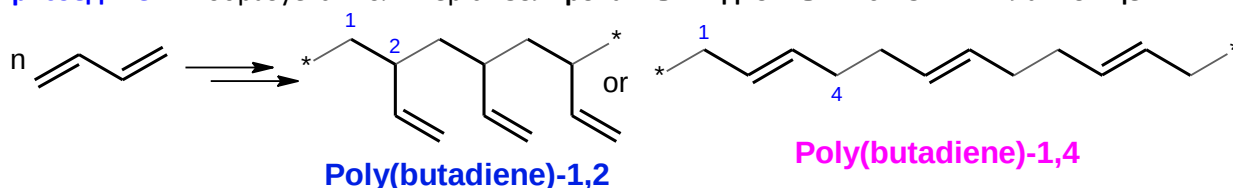
Чудо-одуванчик кок-сагыз – это растение-монстр. В его корнях содержится 4–11% **каучука** (в отдельных корнях до 23%), по качеству не уступающего каучуку из гевеи. В корнях также содержится до 45% полисахарида **инулина** (полимера *D*-фруктозы) – сырья для пищевой и фармацевтической промышленности. **Инулин** также можно превратить в **этанол** и использовать в качестве биотоплива. Кроме того, в корнях кок-сагыза обнаружен терпен **скавален** (тот самый, который есть в печени глубоководной акулы) – ценное косметическое сырье.

Полимеризация сопряженных диенов. Продукты 1,2- и 1,4-полимеризации

Полимеризация **алкенов** приводит к **высокомолекулярным алканам**. А вот в результате полимеризации **сопряженных диенов** образуются **высокомолекулярные алкены** (то есть полимеры, **содержащие C=C связи**). При полимеризации в мономере-диене π -электроны одной C=C связи тратятся на образование σ -связи между мономерами, а другая π -связь сохраняется:

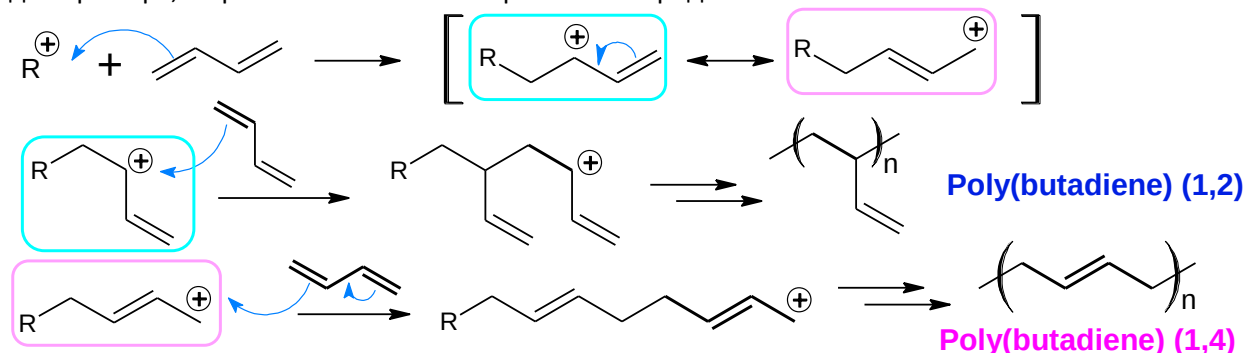


Аналогично присоединению к сопряженным **1,3-диенам**, **полимеризация 1,3-диенов** может идти как по **1,2-**, так и по **1,4-положениям** (хотя 1,4-присоединение всегда преобладает). В случае **1,2-присоединения** C=C связи оказываются в боковых группах полимера. А вот при **1,4-присоединении** образуется полимер с **изолированными двойными связями в главной цепи**:

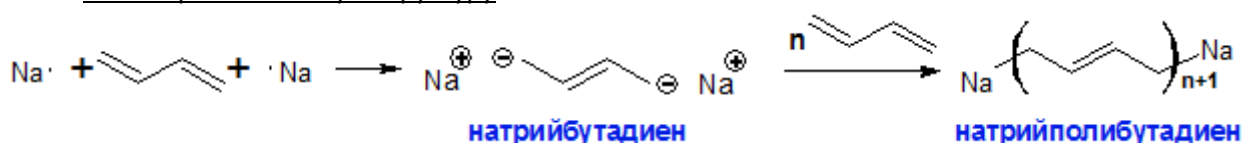


В процессе **катионной полимеризации** 1,3-диена образуется аллильный карбокатион с делокализованной электронной плотностью, который может реагировать по положениям 2 и 4. Катионная полимеризация диенов (**бутадиена, изопрена**) ведет к образованию макромолекул, на

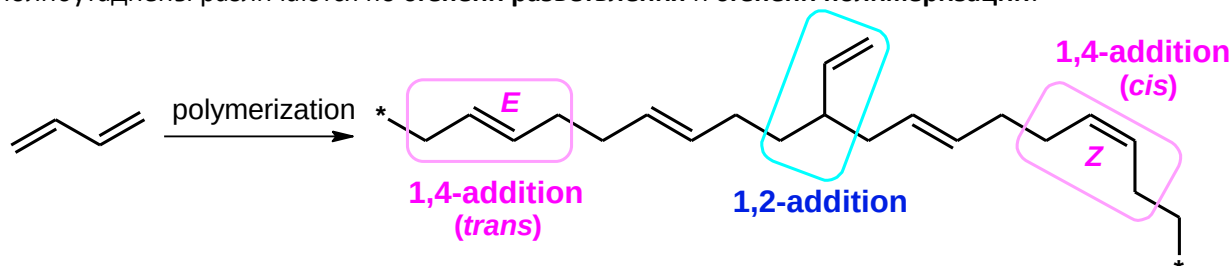
75-90% построенных из 1,4-звеньев. Механизм катионной полимеризации **бутадиена** приведен для примера, в промышленности она применяется редко:



Анионная полимеризация 1,3-диенов идет в присутствии порошкового натрия или калия при 60-80°C (С.В.Лебедев, 1930). Правда, полученный таким способом **бутадиеновый каучук** имеет сильно разветвленную структуру:

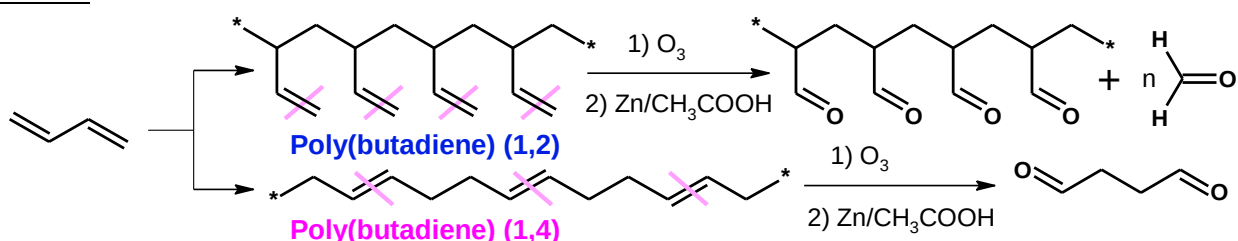


В результате **1,4-полимеризации** могут образоваться полимеры как с *транс*-, так и с *цис*-конфигурацией С=С связи в цепи; свойства таких полимеров будут различаться. Так, "**high cis**"-полибутадиен обладает высокой эластичностью (похож на каучук) и пользуется большим спросом, тогда как "**high trans**"-полибутадиен неэластичен и хрупок (похож на гуттаперчу) и мало кому нужен. Содержание же **1,2-звеньев** (продуктов 1,2-присоединения, т.н. «винила») в полибутадиене обычно составляет всего несколько %. В дополнение трем видам изомерии, полибутадиены различаются по **степени разветвления** и **степени полимеризации**:

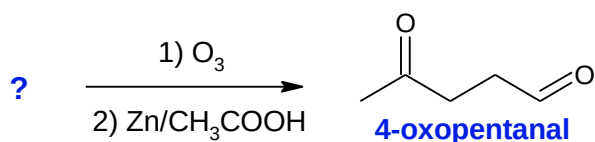


Задача 25. Какие продукты образуются при озонлизе (с последующим восстановлением) **полибутадиена**, если полимеризация происходит как а) 1,2-; б) 1,4-присоединение?

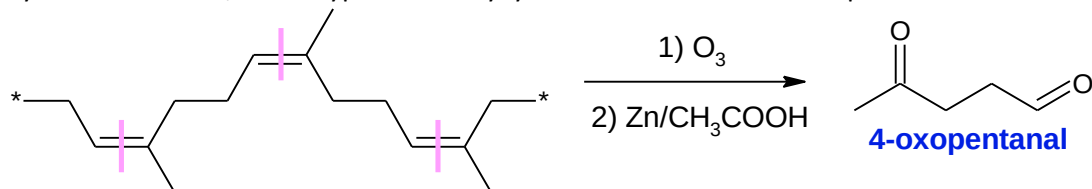
Ответ.



Задача 26. Озонолиз **натурального каучука** приводит в основном к получению **4-оксопентаналь**. Что по этим результатам можно сказать о строении каучука?

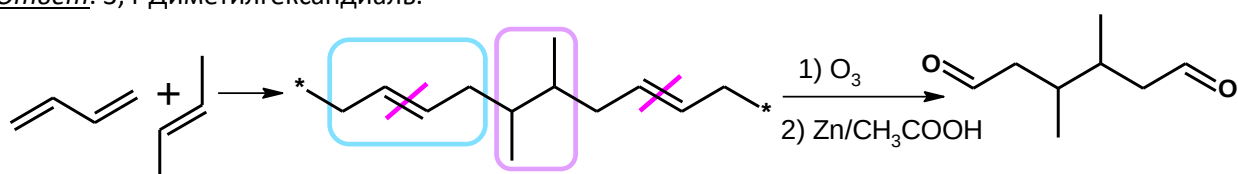


Ответ. По результатам озонлиза невозможно определить конфигурацию C=C связей в цепи, поэтому можно сказать, что натуральный каучук состоит из звеньев изопрена:



Задача 27. Какое соединение преимущественно образуется при озонлизе сополимера **бутадиена-1,3 с бутеном-2**?

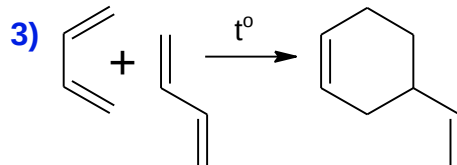
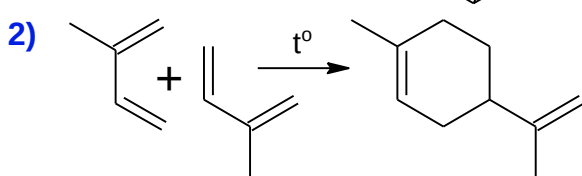
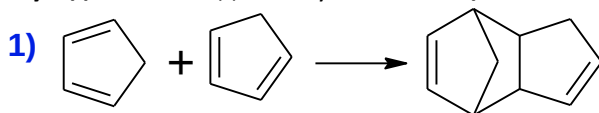
Ответ. 3,4-Диметилгександаль.



5. Реакция Дильса-Альдера (диеновый синтез)

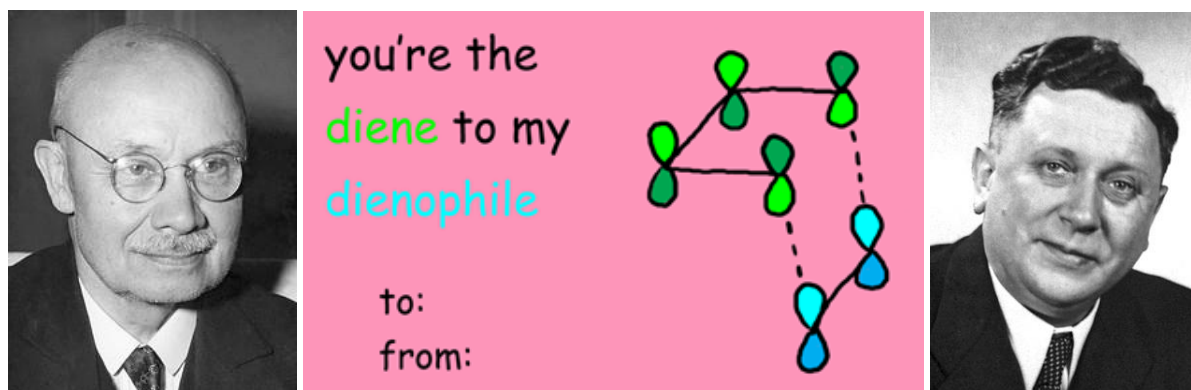
Толчком для изучения **диеновых углеводородов** послужили исследования С. В. Лебедева, благодаря которым и был открыт так называемый «диеновый синтез». Сергей Лебедев был настолько занят каучуком, что другие свои открытия не протоколировал. Существуют три версии, согласно которым Лебедев предположительно впервые получил **продукт димеризации диенов**:

- 1) из **циклопентадиена** Лебедев получил **димер циклопентадиена**, или
- 2) из **изопрена** Лебедев получил монотерпен **лимонен**, или
- 3) из **бутадиена** Лебедев получил **винилциклогексен**:



Пока Лебедев бился за каучук, не отвлекаясь на публикацию остальных своих открытий, немецкие химики Отто Дильс и Курт Альдер в 1928 году заявили об обнаружении очень важной в

синтетическом отношении реакции циклоприсоединения к сопряженным диенам, за которую они в итоге получили **Нобелевскую премию по химии в 1950 году**.

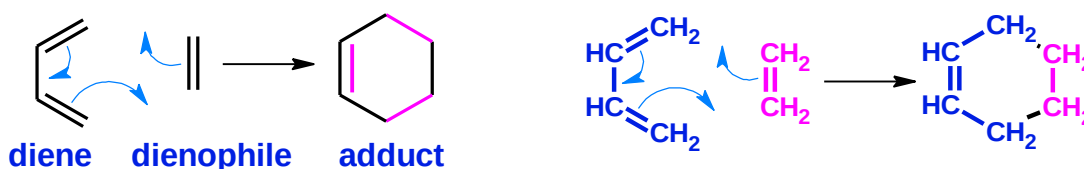


Немецкие химики Отто Дильс (1876-1954) и Курт Альдер (1902-1958)

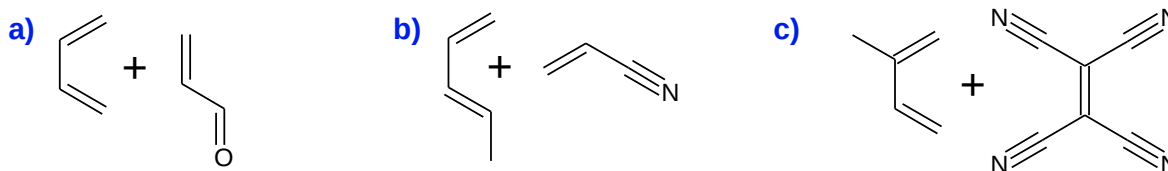
Реакция Дильса-Альдера – это **согласованное [4+2]циклоприсоединение диенофилов к сопряженным диенам**. Реакция представляет собой присоединение **4π**-электронной системы **диена** к **2π**-электронной системе второго реагента (который называют «любителем диенов» – **диенофилом**) с образованием продукта – **6-членного цикла** (его называют **аддуктом**). В процессе реакции одновременно перемещаются парами 6 электронов (то есть 3 пары электронов); при этом рвутся 3 π-связи в исходных реагентах и одновременно образуются 3 новые связи в аддукте: 2 σ-связи и 1 π-связь. С точки зрения диена происходит 1,4-присоединение.

Условия реакций Дильса-Альдера крайне просты – смесь **диена** и **диенофила** нагревают в растворителе (а часто без растворителя). С очень активными диенами реакция идет при комнатной температуре или даже при охлаждении.

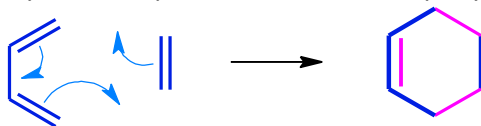
Схема реакции Дильса-Альдера:

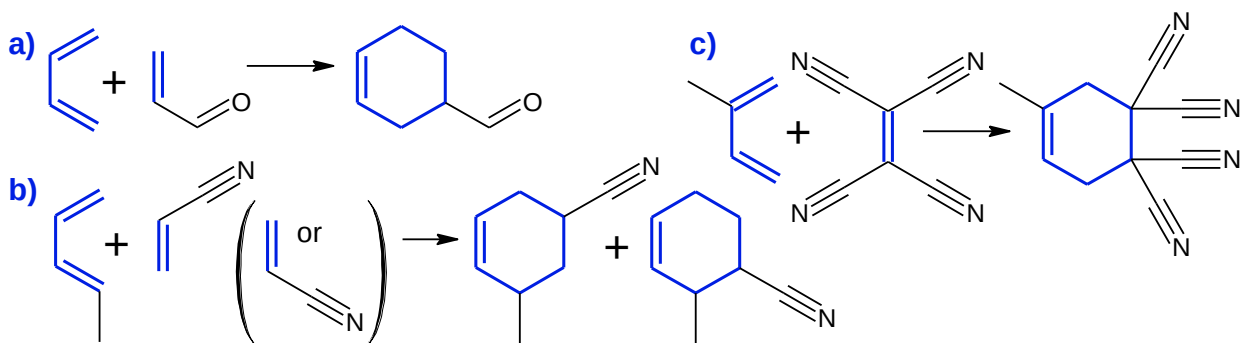


Задача 28. Напишите схемы реакции Дильса-Альдера, используя в качестве диена и диенофила: а) бутадиен-1,3 и кротоновый альдегид; б) пентадиен-1,3 и акрилонитрил (образуется два продукта); в) 2-метилбутадиен-1,3 и тетрацианоэтилен:

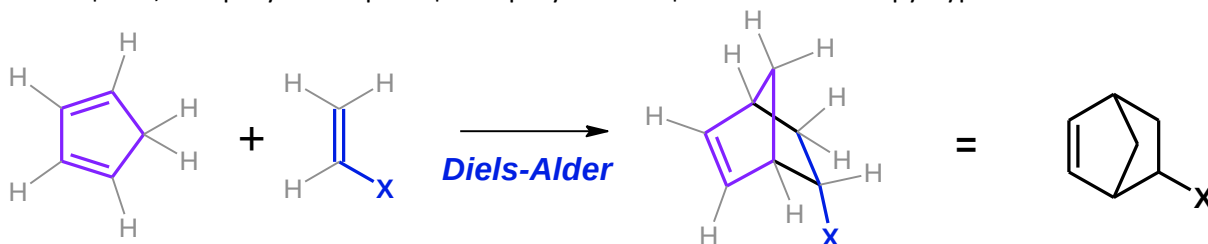


Ответ. В результате реакции образуется **6-членный цикл с двойной связью**. Все фрагменты исходных соединений, не участвующие в процессе, остаются в продукте на своих местах:

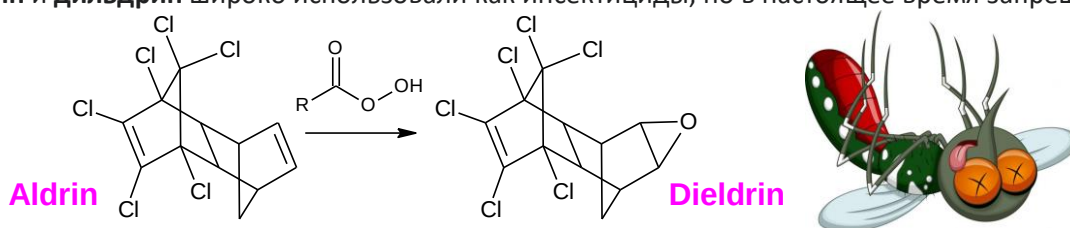




Единственная техническая трудность в написании реакции Дильса-Альдера – надо научиться рисовать **мостиковые бициклические структуры**. Если диеновая система является частью цикла, то в результате реакции образуются бициклические 3D структуры с «мостиками»:

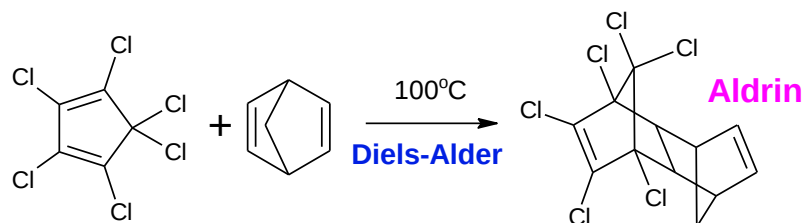


В честь Курта **Альдера** и Отто **Дильса**, открывших реакцию диенового синтеза, были названы **высокотоксичные хлорсодержащие инсектициды альдрин** и **дильдрин**. **Альдрин**, впервые синтезированный Куртом Альдером в 1946 году, не поддаётся биоразложению, и поэтому считается одним из самых опасных пестицидов (входит в т.н. «**грязную дюжину**»). Ранее **альдрин** и **дильдрин** широко использовали как инсектициды, но в настоящее время запрещены.

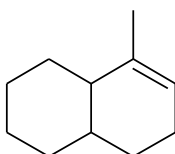


Задача 29. Из каких диена и диенофила по реакции Дильса-Альдера получается **альдрин**?

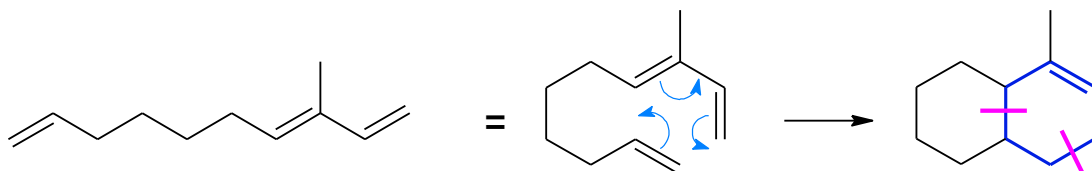
Ответ.



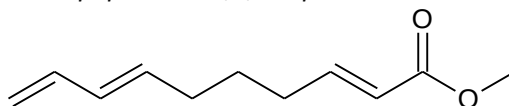
Задача 30 (для продвинутых). Из каких диенов и диенофилов получен данный бицикл?



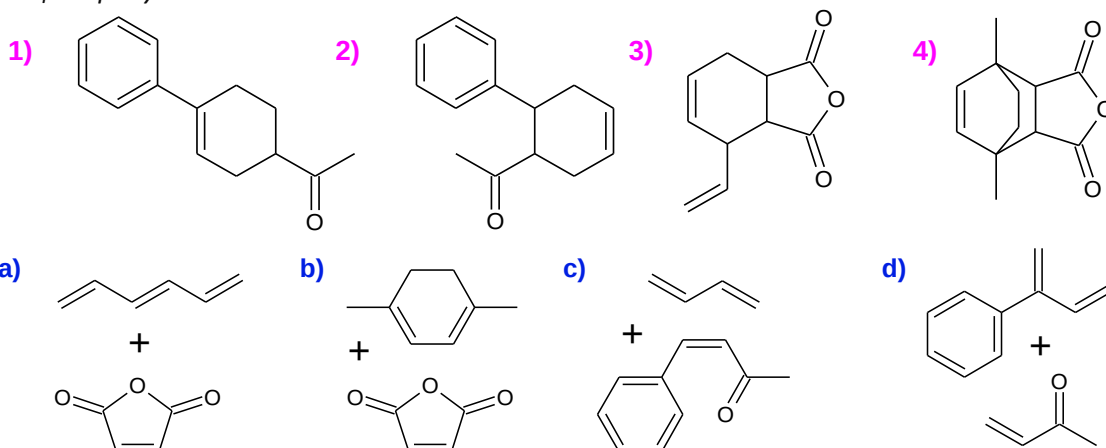
Ответ. Это результат внутримолекулярной конденсации Дильса-Альдера:



Задача 31 (для продвинутых). Нарисуйте продукт внутримолекулярной конденсации Дильса-Альдера для метилового эфира дека-2,7,9-триеновой кислоты:



Задача 32. Выберите пару **диена** и **диенофила** (варианты **a-d**), из которых получаются следующие продукты диенового синтеза:



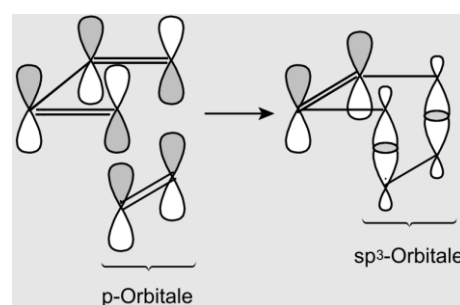
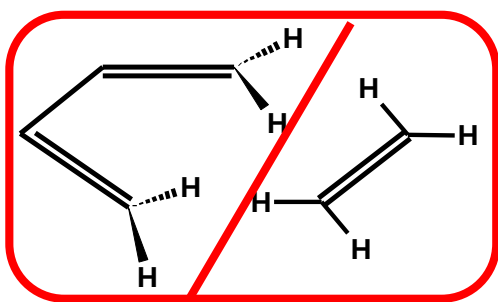
Ответ. 1 – d; 2 – c; 3 – a; 4 – b;

Механизм реакции Дильса-Альдера. Перициклические реакции

Реакция Дильса-Альдера относится к перициклическим реакциям. **Перициклическими** называют реакции, которые протекают **согласованно** (в одну стадию), при этом участвующие в них орбитали в переходном состоянии перекрываются в непрерывном **цикле**. Такие реакции имеют странное на первый взгляд название «**согласованные**», однако это просто калька с англ. **concerted reactions**. Слово concerted вызывает ассоциации с концертом – то есть дружными совместными действиями (в этом и смысл термина).

В процессе реакции исходные вещества (**диен + диенофил**) превращаются в продукт в одну стадию **без образования какого-либо интермедиата**. То есть получается, что **у реакции нет механизма**. Чтобы хоть что-то изобразить, стрелками рисуют смещение электронных пар (смещать их можно в любую сторону). Все электроны (3 пары) перемещаются одновременно. Если бы это было не так, то образовывались бы **интермедиаты** (радикалы, катионы или анионы), а их отсутствие подтверждается тем, что реакция не требует катализатора, а на ее скорость зависит только от температуры.

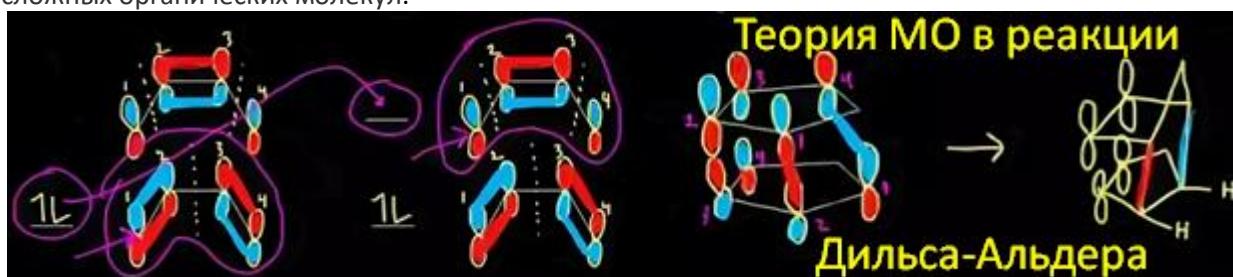
Что касается стереохимии, то в процессе реакции молекула **диена** подходит к **диенофилу** **снизу** или **сверху** (но не сбоку), чтобы могли образоваться σ -связи за счет **осевого перекрывания p -орбиталей**. Взаимодействие молекул **диена** и **диенофила** **в одной плоскости** (с **боковым перекрыванием p -орбиталей**) **невозможно** из-за стерических препятствий – поскольку концевые атомы (группы) **диена** и **диенофила** мешают сближению:



Если все так просто, то почему в интернетах полно картинок с механизмом реакции Дильса-Альдера, и выглядят они устрашающе? Да, химики-синтики тоже смотрят на них с ужасом! Мало кто любит квантовую физику (химию), а объяснение механизма перicyклических реакций, к сожалению, идет с привлечением именно **квантовых теорий**.

Без паники!!! В данном курсе этот материал не рассматривается!

Хотя перicyклические реакции были известны еще в 19 веке, объясняющая их теория появилась лишь в 1965 году, когда Роберт Вудворд и Роальд Гофман выдвинули **теорию орбитальной симметрии** (известную как **правила Вудворда-Гофмана**). Основная идея данной теории – принцип сохранения симметрии взаимодействующих молекулярных орбиталей (МО). **Правила Вудворда-Гофмана** позволяют предсказать, будут ли согласованные реакции иметь низкую или высокую энергию активации. За свою работу Гофман получил Нобелевскую премию в 1981 году; Роберт Вудворд получил свою Нобелевку раньше (в 1965 году) и за другое – за синтез сложных органических молекул.



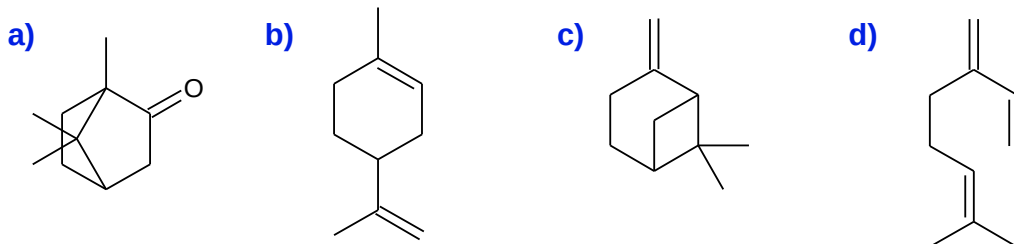
Теория орбитальной симметрии основана на следующих постулатах:

1. Реакция возможна, если она имеет низкую энергию активации.
2. Реакция возможна, если она протекает через стадию образования комплекса, в котором имеет место максимальное связывание.
3. Максимальное связывание наблюдается тогда, когда в процессе участвуют фронтальные орбитали (**ВЗМО** и **НСМО** – **высшая занятая** и **низшая свободная МО**; англ. **HOMO** и **LUMO**), а связывание происходит долями орбиталей с одинаковым знаком волновой функции (на рис. выше эти доли одного цвета) – то есть когда орбитали соответствуют друг другу по симметрии.

Согласованные реакции, для которых предсказана низкая энергия активации, называются **разрешенными по симметрии**, с высокой энергией активации – **запрещенными по симметрии**.

Реакции **[4+2]присоединения** в основном экзотермичны, поскольку в них рвутся **3 π -связи**, а образуются **2 σ -связи** и **1 π -связь** (σ -связи более стабильны, чем π -связи). Тем не менее многие из таких реакций обратимы – это означает, что при высокой температуре аддукт распадается на исходные реагенты (идет т.н. «**ретродииеновый распад**»).

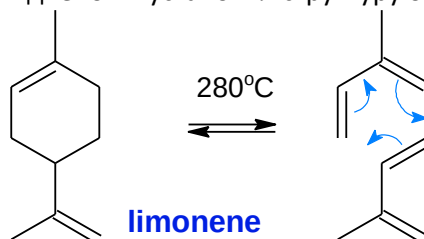
Задача 33. Какой терпен при нагревании до 280°C образует две молекулы изопрена в результате ретродииенового распада: а) камфора, б) лимонен, в) β -пинен, г) мирцен?



Ответ. Лимонен (b). Продукт диенового синтеза (Дильса-Альдера) в обязательном порядке содержит 6-членное кольцо с двойной связью.

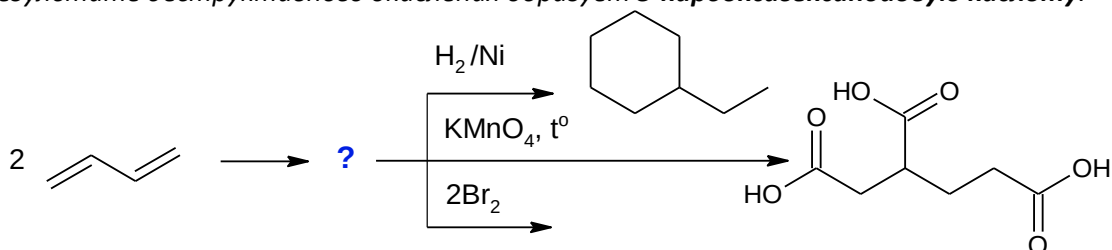
Многие **терпены** склонны к реакциям термической изомеризации. Часто эти превращения являются реакциями «ретродиенового распада», обратными **реакции Дильса-Альдера**.

Так, в 1910 году С.В. Лебедев установил, что при нагревании **изопрена** в запаянной ампуле образуется монотерпен **лимонен**. Таким образом, именно Лебедев первым провел реакцию циклодимеризации сопряженных диенов и установил структуру образующегося продукта:

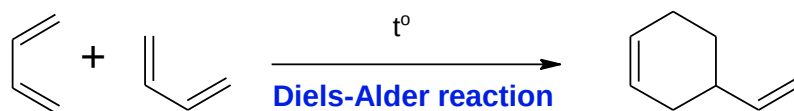


Задача 34. При термической полимеризации **бутадиена-1,3** в качестве побочного продукта образуется **циклический димер**, не склонный к дальнейшей полимеризации. Установите строение этого димера и предложите механизм его образования, если известно, что димер:

- 1) при гидрировании превращается в **этилциклогексан**;
- 2) способен присоединять 2 моля Br_2 ;
- 3) в результате деструктивного окисления образует **3-карбоксигександиовую кислоту**.



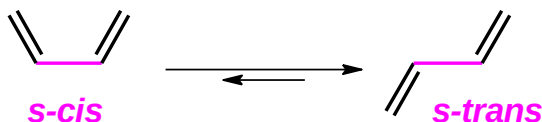
Ответ. Циклический димер бутадиена-1,3 – это продукт реакции Дильса-Альдера:



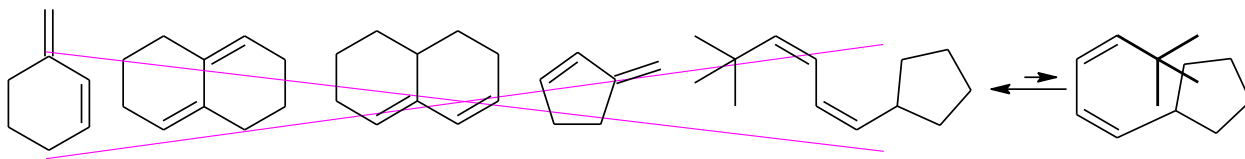
Особенности реакции Дильса-Альдера

5.1. Диены в реакции Дильса-Альдера

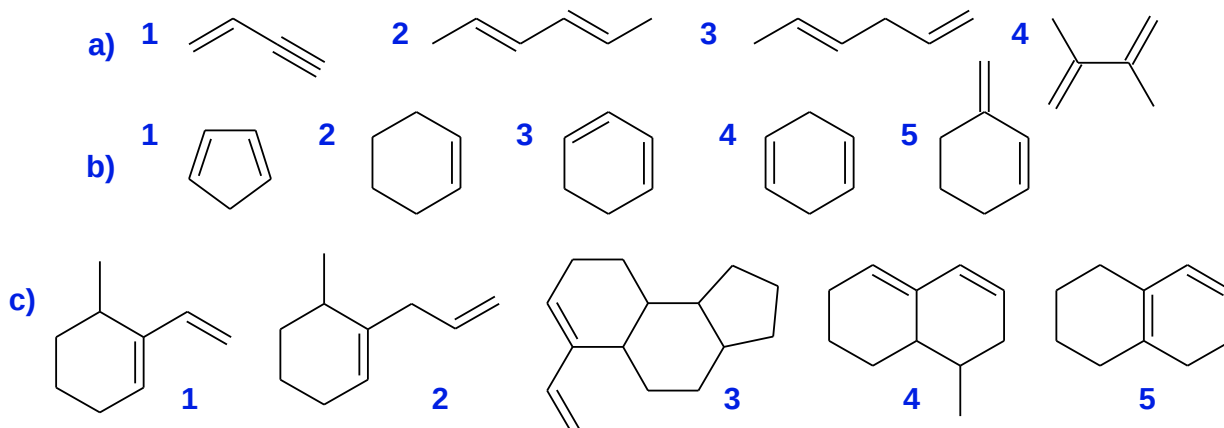
Для участия в реакции **диен** должен иметь возможность принять **s-цис-конформацию** или быть встроенным в цикл, где такая геометрия закреплена:



Диены, которые существуют в закреплённой *s-транс*-конформации, в реакцию Дильса-Альдера **не вступают** (в случае справа объёмный **трет-бутил** препятствует *s-цис*-конформации):

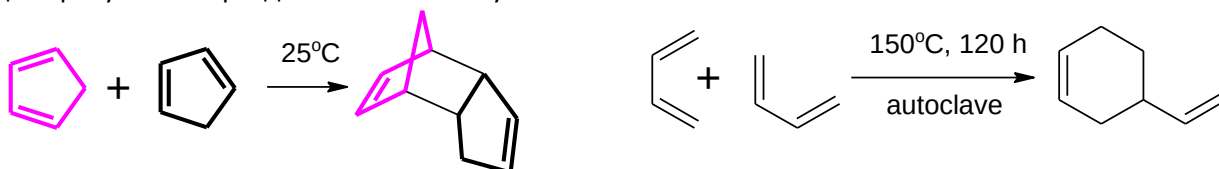


Задача 35. Какие из соединений могут выступать в роли **диена** в реакции Дильса-Альдера?



Ответ. a) 2, 4; b) 1, 3; c) 1, 3, 5.

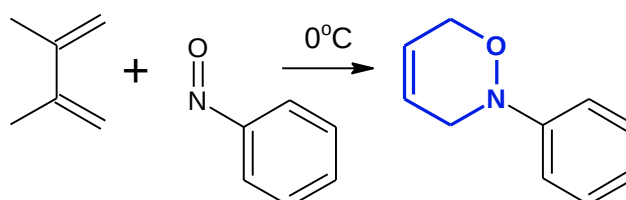
Чем жестче закреплена *s-цис*-конформация диена, тем легче идет реакция. Поэтому циклические диены с закреплённой циклом *s-цис*-конформацией обычно более активны, чем нециклические. Одним из наиболее **активных диенов** является **циклопентадиен-1,3**; он настолько активен, что самопроизвольно димеризуется уже при комнатной температуре. А вот **бутадиен-1,3** димеризуется в гораздо более жестких условиях:



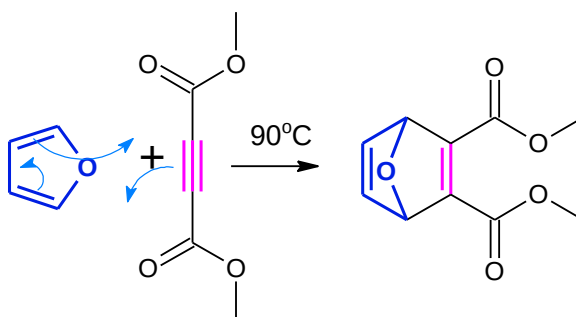
5.2. Диенофилы в реакции Дильса-Альдера

Если название «**диен**» говорит о наличии в молекуле двух C=C связей, то из названия «**диенофил**» можно сделать вывод только о любовных предпочтениях данного вещества – перед нами **ЛЮБИТЕЛЬ ДИЕНОВ**. Поэтому требуются пояснения насчет его структуры.

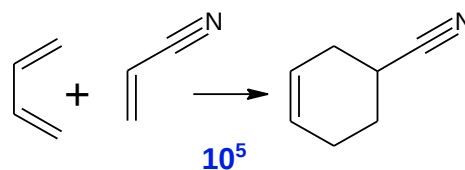
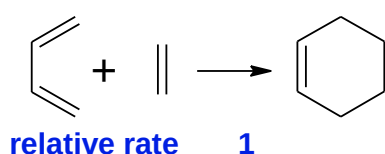
Диенофил должен иметь кратную связь (**π -связь**), причем помимо двойной C=C связи это может быть тройная **C≡C** связь или, например, связи с участием гетероатомов **N=N** и **N=O**:



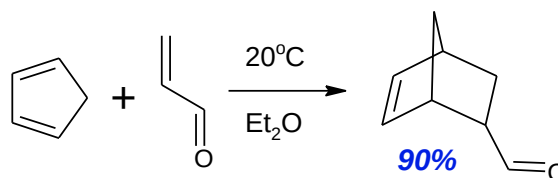
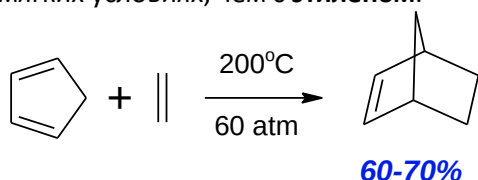
Если в молекуле диенофила присутствует **тройная C≡C связь**, то в результате реакции циклоприсоединения она превращается в **двойную C=C связь**, то есть образуется **6-членный цикл с двумя C=C связями**:



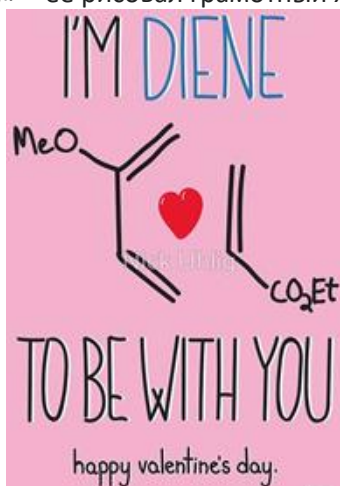
Поскольку в процессе реакции электронная плотность передается от диена к диенофилу, желательно, чтобы диенофил содержал **акцепторный заместитель** (лучше сильный, мезомерного типа). Так, реакция **бутадиена-1,3** с **акрилонитрилом** (содержащим акцептор $C\equiv N$) идет в 10^5 раз быстрее, чем с **этиленом**:



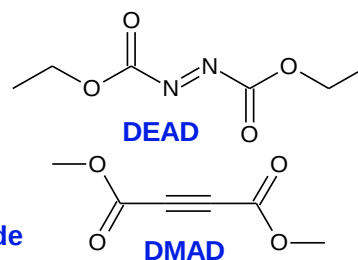
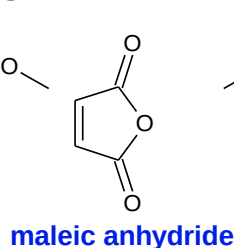
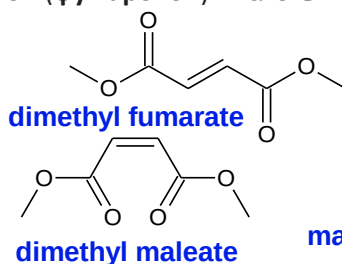
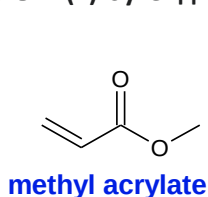
А реакция **циклопентадиена** с **акролеином** (с акцептором $C=O$) протекает в намного более мягких условиях, чем с **этиленом**:



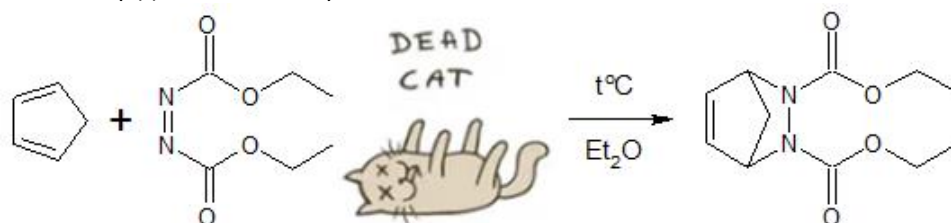
В общем случае **скорость реакции Дильса-Альдера увеличивается, если диенофил содержит электроноакцепторный заместитель, а диен – электронодонорный**. Именно такой вариант изображен на «валентинке» – ее рисовал грамотный химик (респект ему):



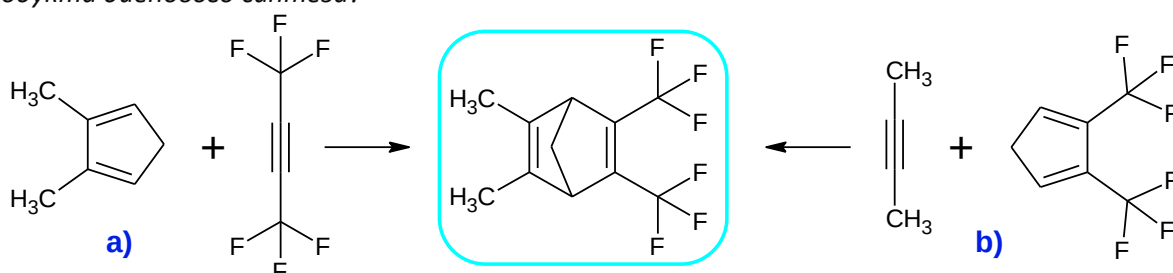
Популярными диенофилами являются **диметиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты (ДМАД)**, **малеиновый ангидрид**, а также сложные эфиры (*Z*)-бутендиовой (малеиновой) кислоты и (*E*)-бутендиовой (фумаровой) кислоты:



Для взрывчатого вещества **диэтилазодикарбоксилата** (**diethyl azodicarboxylate**), обладающего к тому же канцерогенными свойствами, придумали зловещую аббревиатуру **DEAD** или даже **DEADCAT** («дохлая кошка»):



Задача 36. Какую пару диена и диенофила следует выбрать для получения следующего продукта диенового синтеза?



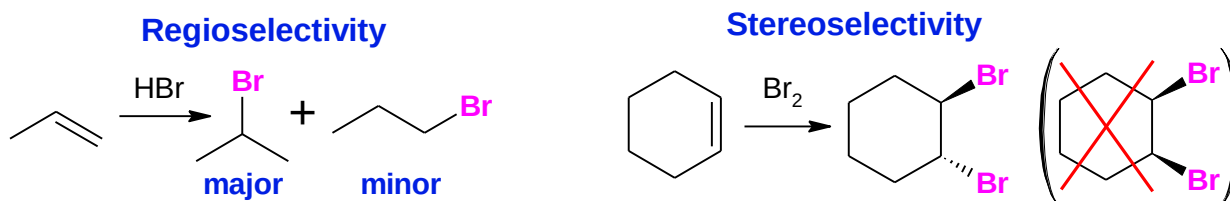
Ответ. Пару (а), где **диенофил** содержит акцепторные заместители **CF₃**.

Регио- и стереоселективность реакции Дильса-Альдера

Если в реакции возможно образование нескольких продуктов, но ПРЕИМУЩЕСТВЕННО образуется один из них, такую реакцию называют **селективной**. Если селективность реакции составляет 100% (то есть образуется ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ОДИН продукт из всех возможных), такую реакцию называют **специфичной**.

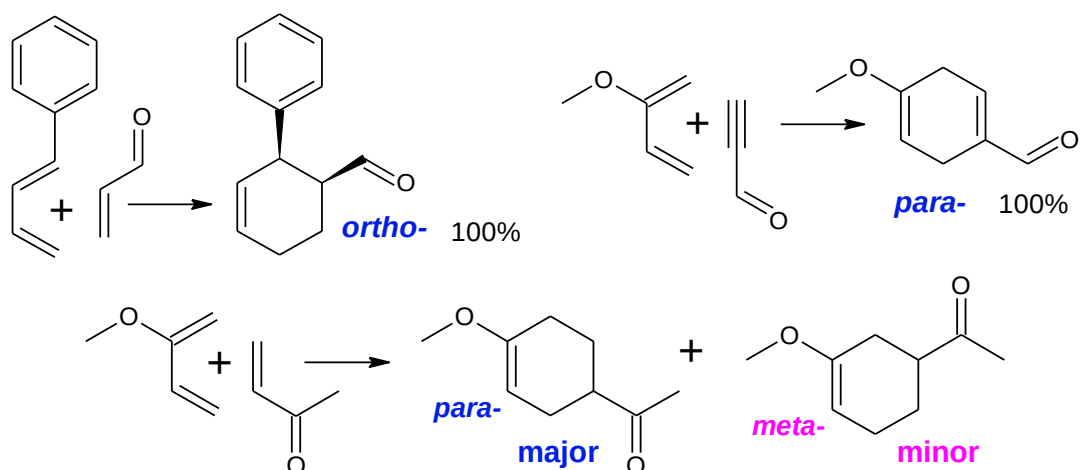
Селективность бывает **РЕГИО-** и **СТЕРЕО-**.

- В **региоселективной** реакции преимущественно образуется один **СТРУКТУРНЫЙ ИЗОМЕР**: например, присоединение HBr к пропену идет по правилу Марковникова с образованием преимущественно **2-бромбутана**, а не **1-бромбутана**.
- В **стереоселективной** реакции преимущественно образуется один **СТЕРЕОИЗОМЕР**: так, присоединение Br₂ к алкену дает исключительно **транс-**, а не **цис-дибромциклоалкан** (эта реакция не просто стереоселективна, она стереоспецифична):



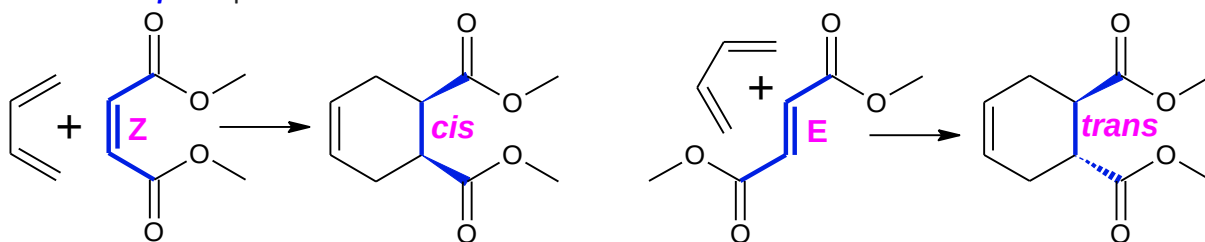
1. Региоселективность реакции Дильса-Альдера

Если молекулы как **диена**, так и **диенофила** несимметричны, в результате реакции Дильса-Альдера могут образоваться два **региоизомера**. Практика показала, что в случае образования **КАРБОУциклов** (про гетероциклы как-нибудь в другой раз) преимущественно получаются изомеры с заместителями а **орто-** или **пара-положениях**, но не в **мета-**положении:

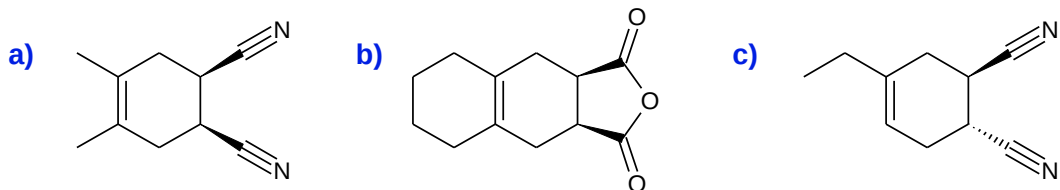


1. Стереоселективность реакции Дильса-Альдера

Поскольку реакция Дильса-Альдера протекает как согласованный процесс, то в ней наблюдается высокая **диастереоселективность** (что такое энантиомеры и диастереомеры, см. конспект про сахара). **Конфигурация исходных диенофилов сохраняется в продукте реакции.** Так, из **(Z)-алкенов** образуются изомеры с **цис**-расположением заместителей в кольце, а из **(E)-алкенов** – с **транс**-расположением:



Задача 37. Из каких диенов и диенофилов получены следующие продукты диенового синтеза?

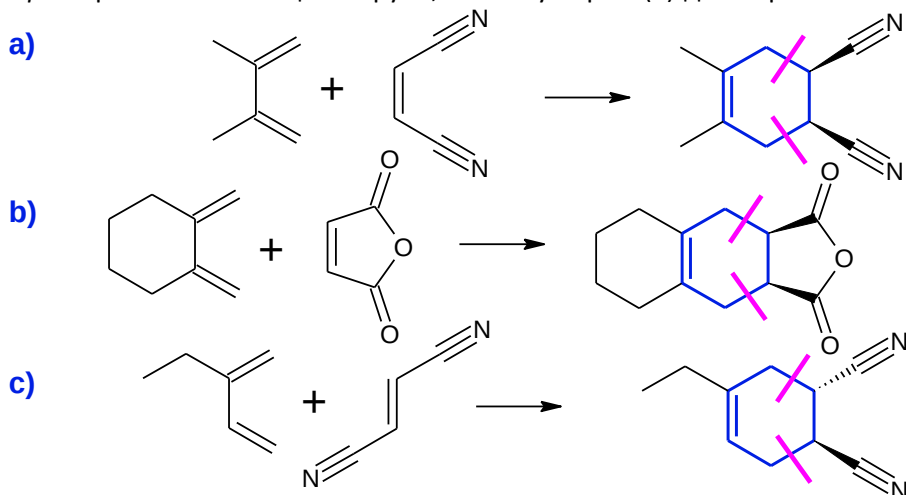


Ответ. Ищем 6-членный цикл с двойной связью.

a) В продукте **цис**-расположение цианогрупп, поэтому берем (Z)-диенофил.

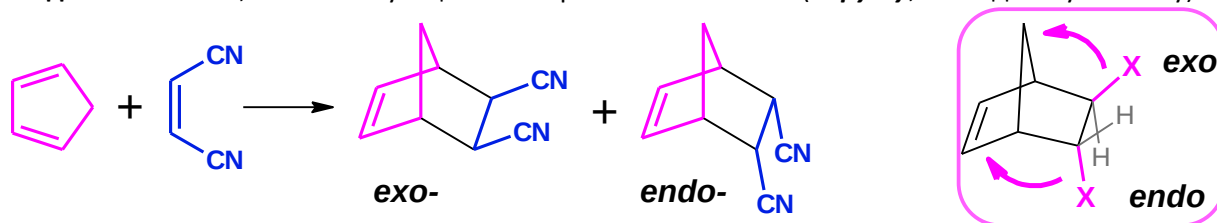
b) Диенофил – малеиновый ангидрид; в нем **цис**-конфигурация C=O групп зафиксирована циклом.

c) В продукте **транс**-расположение цианогрупп, поэтому берем (E)-диенофил.

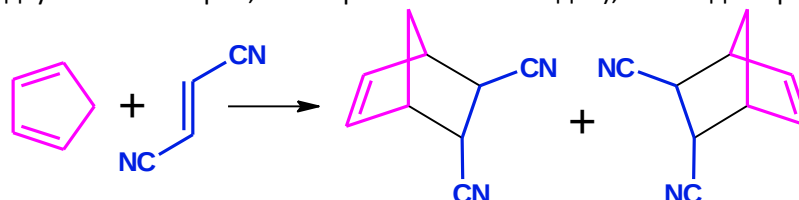


Если **диен** циклический, то в результате циклоприсоединения образуется бициклическая мостиковая структура. В случае неодинаковых мостиков **диенофил в цис-конфигурации** может дать два продукта присоединения – **эндо-** и **экзо-**.

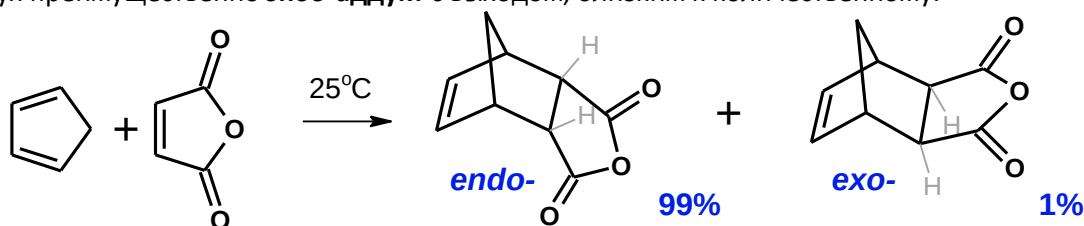
Если в бициклической структуре с двумя неодинаковыми мостиками (старшим считают более длинный мостик) заместитель направлен **в сторону старшего мостика**, соответствующий изомер называется **эндо-** (*внутрь*, к старшему мостику). Если заместитель направлен **в сторону младшего мостика**, соответствующий изомер называется **экзо-** (*наружу*, к младшему мостику):



А вот **транс-диенофил** даст только один продукт – **транс-изомер**, правда в виде рацемата (смеси двух энантиомеров, или зеркальных антиподов), но это для продвинутых:



В большинстве реакций Дильса-Альдера преимущественно образуется **эндо-аддукт**. Например, **циклопентадиен** реагирует при комнатной температуре с **малеиновым ангидридом**, образуя преимущественно **эндо-аддукт** с выходом, близким к количественному:



Преимущественное образование **эндо-аддукта** можно объяснить взаимодействием электроноакцепторного заместителя в диенофиле с π-электронной системой диена, в результате которого заместитель «заворачивается вовнутрь». Связывание между группами C=O диенофила и задней стороной диена в переходном состоянии приводит к тому, что в продукте новая C=C связь и C=O группы оказываются по одну сторону молекулы (в **эндо-положении**):

