

ΣΥΖΥΓΙΑΚΑ ΔΙΕΝΙΑ

Δομή

- Ως **συζυγιακά διένια** ορίζουμε τους υδρογονάνθρακες που στην ανθρακική τους αλυσίδα περιέχουν δυο **διπλούς δεσμούς** με κύριο χαρακτηριστικό την εναλλαγή των δεσμών (απλών και διπλών) στο μόριο.



Για παράδειγμα, το **1,3-βουταδιένιο** είναι ένα **συζυγιακό διένιο** (αφού στο μόριο εναλλάσσονται οι απλοί και οι διπλοί δεσμοί), σε αντίθεση με το **1,4-εξαδιένιο** που είναι ένα απλό αλκένιο με δυο διπλούς δεσμούς, αφού μεταξύ των διπλών δεσμών παρεμβάλλονται δυο απλοί.

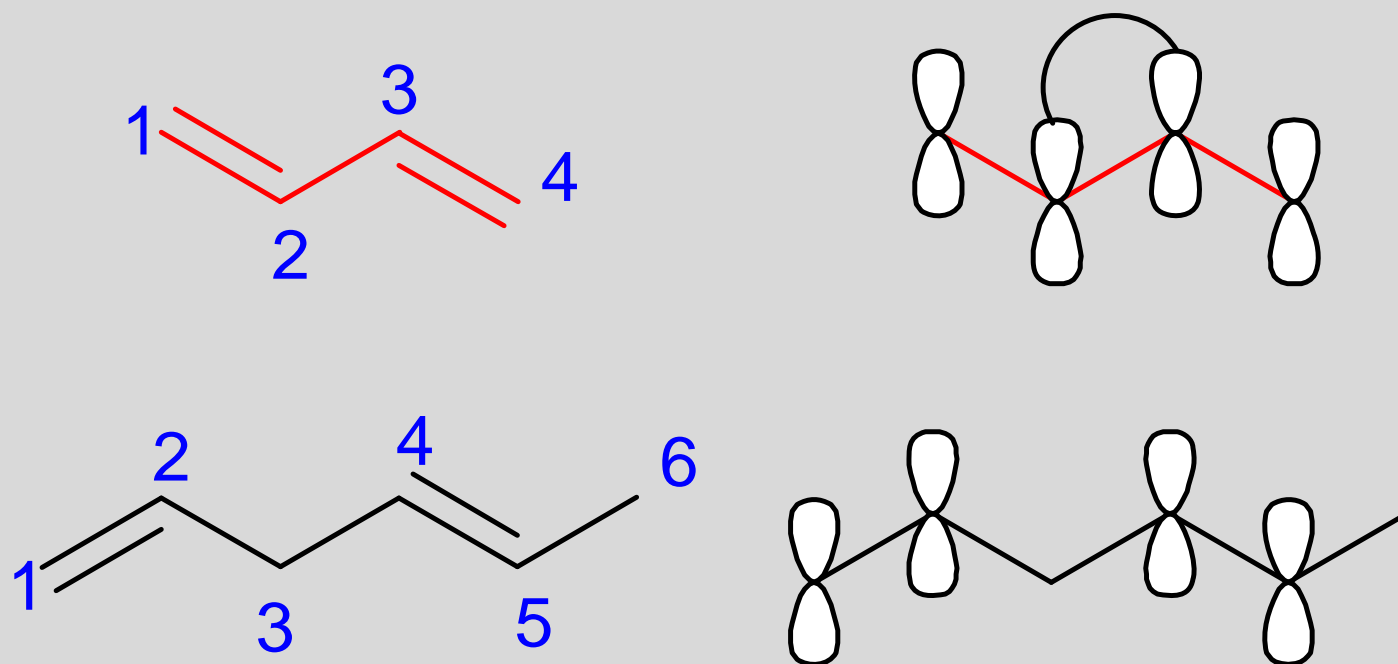


Ένα **συζυγιακό διένιο** σε σύγκριση με ένα απλό αλκένιο με πολλούς διπλούς έχει τις παρακάτω διαφορές:

1. είναι θερμοδυναμικά σταθερότερο, και
2. επιδεικνύει διαφορετική συμπεριφορά στις αντιδράσεις προσθήκης.

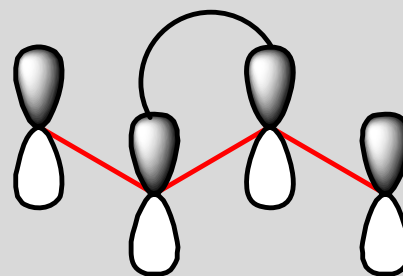
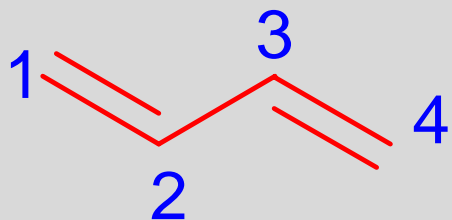
Η αυξημένη θερμοδυναμική σταθερότητα των **συζυγιακών διενίων** οφείλεται στην αλληλεπίδραση ανάμεσα στα **p τροχιακά** των γειτονικών διπλών δεσμών.

Για παράδειγμα, στο **1,3-βουταδιένιο** λόγω της δεσμικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των **p τροχιακών** των C2 και C3, ο δεσμός C2—C3 δεν είναι ένας κλασσικός απλός δεσμός και έχει μερικό χαρακτήρα διπλού δεσμού. Αντίθετα, στο μόριο του **1,4-εξαδιενίου** δεν μπορεί να υπάρξει τέτοιου είδους αλληλεπίδραση.



Έτσι στο μόριο του **1,3-βουταδιενίου** τα π ηλεκτρόνια δεν εντοπίζονται μόνο μεταξύ των διπλών δεσμών C1—C2 και C3—C4, αλλά και μεταξύ των C2 και C3 με αποτέλεσμα να είναι **απεντοπισμένα** σε ολόκληρο το μόριο.

Το τελευταίο προκαλεί τη σταθεροποίηση του μορίου, και είναι χαρακτηριστικό ότι η σταθερότητα ενός **συζυγιακού διενίου** αυξάνεται με την έκταση της συζυγίας.



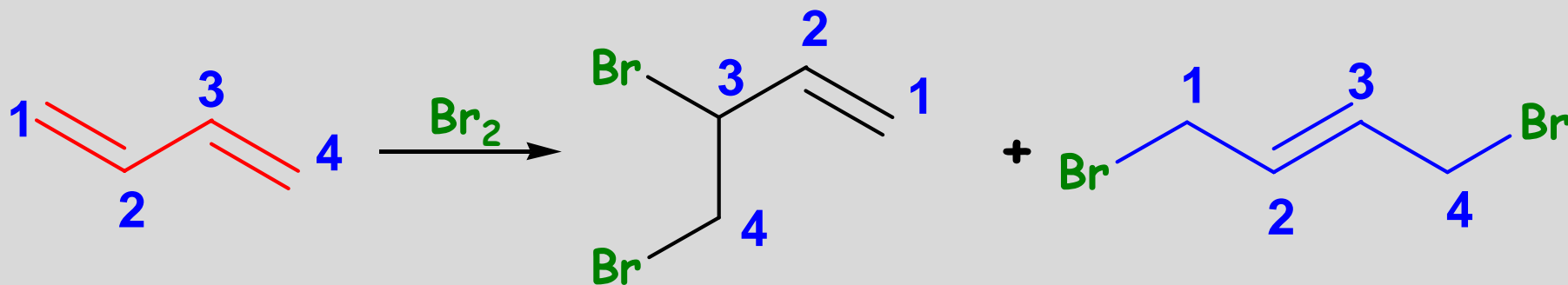
Τέλος, άλλη μια απόδειξη του χαρακτηριστικού ότι ο απλός δεσμός C2—C3 του μορίου αυτού έχει μερικό χαρακτήρα διπλού δεσμού, είναι το γεγονός ότι το μήκος του είναι 1,48 Å. Αντίστοιχα, ένας κλασσικός απλός έχει μήκος 1,54 Å, και ένας αντίστοιχος διπλός 1,33 Å.

Αντιδράσεις προσθήκης σε συζυγιακά διένια

Οι αντιδράσεις **προσθήκης** των **συζυγιακών διενίων** σε σύγκριση με τις αντίστοιχες αντιδράσεις των απλών αλκενίων παρουσιάζουν τελείως διαφορετικά χαρακτηριστικά.

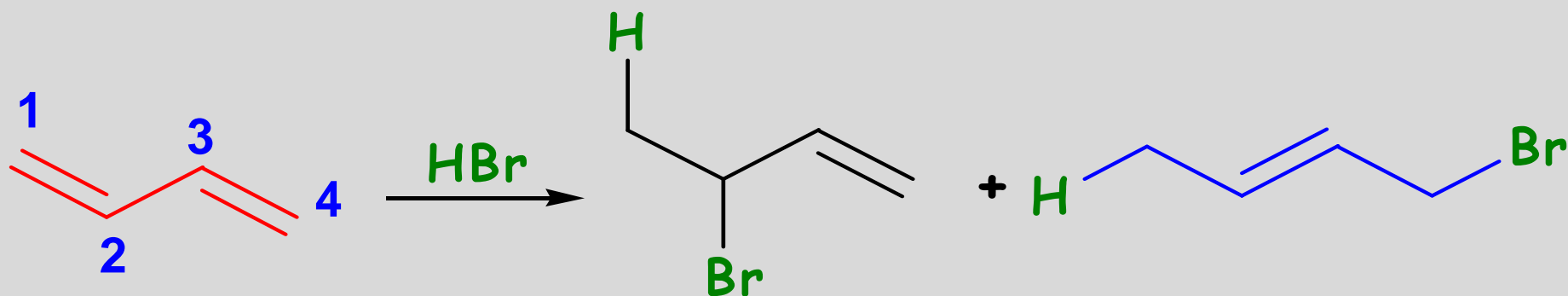
Έτσι, ενώ στα αλκένια η ύπαρξη κλασσικών διπλών δεσμών οδηγεί στο σχηματισμό των γνωστών προϊόντων προσθήκης, στα **συζυγιακά διένια** η ύπαρξη μη συμβατικών (κλασσικών) διπλών δεσμών οδηγεί στο σχηματισμό τελείως διαφορετικών προϊόντων προσθήκης.

Κλασσικό παράδειγμα αντίδρασης **προσθήκης** σε **συζυγιακό διένιο** αποτελεί η προσθήκη **βρομίου** στο **1,3-βουταδιένιο**:



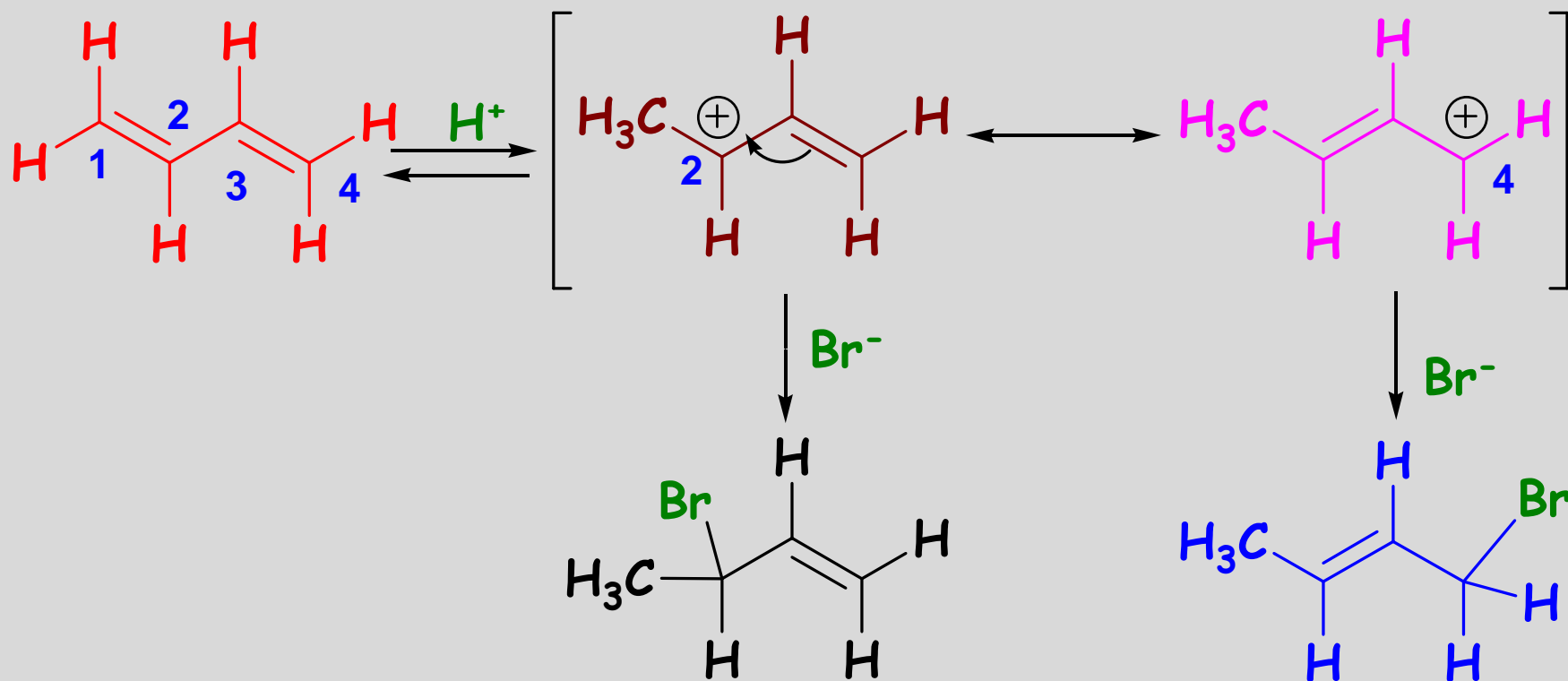
Κατά την αντίδραση αυτή, εκτός από το **3,4-διβρομο-1-βουτένιο** που είναι το αναμενόμενο προϊόν προσθήκης σε διπλό δεσμό (**1,2-προσθήκη**), σχηματίζεται και το **1,4-διβρομο-2-βουτένιο** (προϊόν **1,4-προσθήκης**). Η ένωση αυτή έχει το χαρακτηριστικό ότι ο διπλός της δεσμός είναι πλέον μεταξύ των ανθράκων C2 και C3.

Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουμε και στην αντίδραση προσθήκης **υδραλογόνων** σε **συζυγιακά διένια**. Για παράδειγμα, η παρακάτω αντίδραση **υδροβρομίωσης** του **1,3-βουταδιενίου** είναι δυνατόν να δώσει το αφενός το αναμενόμενο (κατά Markovnikov) προϊόν της **1,2-προσθήκης** και αφετέρου το προϊόν της **1,4-προσθήκης**.



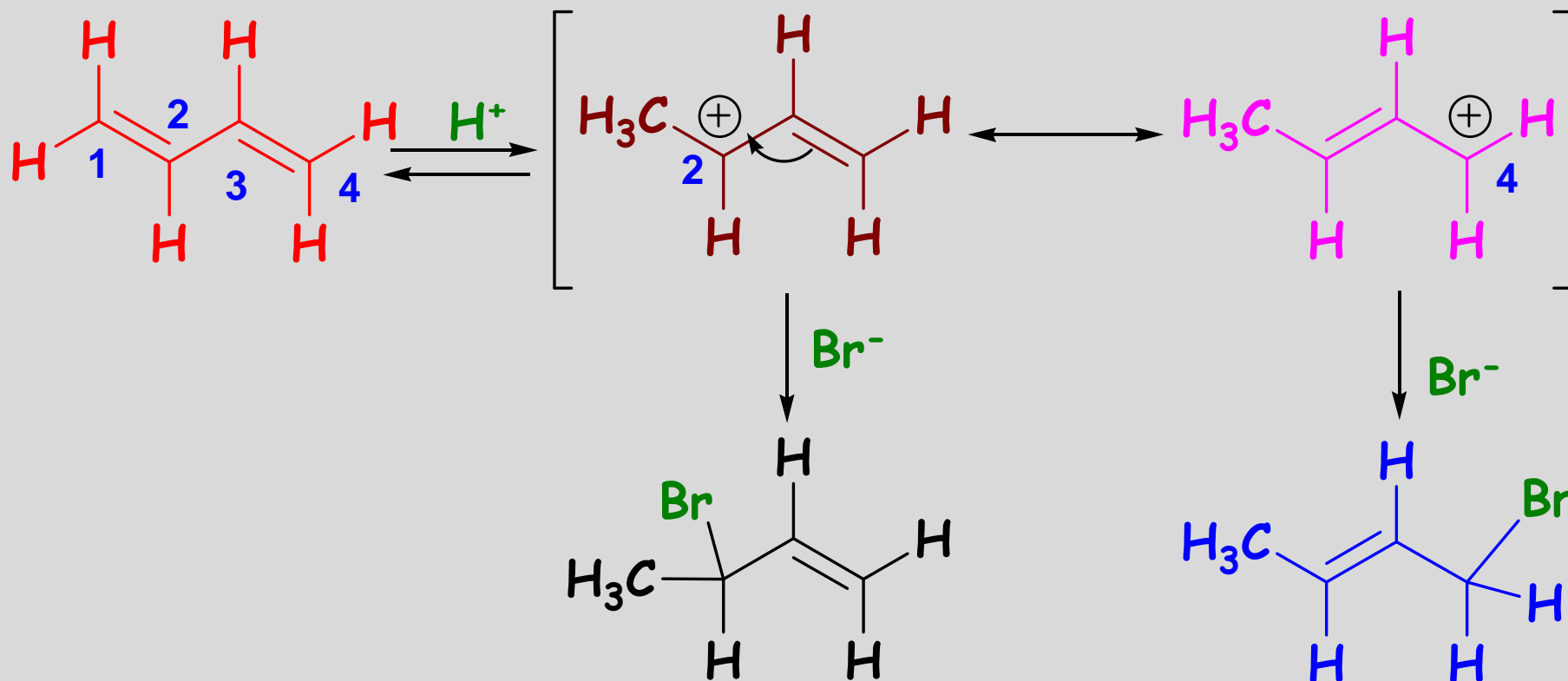
Για να απαντηθεί το ερώτημα πως και γιατί κατά τις αντιδράσεις προσθήκης στα **συζυγιακά διένη** σχηματίζονται τα προϊόντα της **1,4-προσθήκης**, θα πρέπει να μελετήσουμε λεπτομερώς τον μηχανισμό της αντίδρασης.

Για παράδειγμα, στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται ο μηχανισμός **υδροβρομίωσης** του **1,3-βουταδιενίου**.



Αναλυτικότερα, η αντίδραση ξεκινά με την προσθήκη **πρωτονίου** σχηματίζοντας ως **ενδιάμεσο**, ένα **δευτεροταγές καρβοκατιόν**. Το **καρβοκατιόν** αυτό είναι **αλλυλικό** (αφού έχει το θετικό φορτίο στον άνθρακα που γειτονεύει με το διπλό δεσμό) με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η μεσομερείωσή (δομή συντονισμού) του σχηματίζοντας και το **πρωτοταγές καρβοκατιόν** (λιγότερο σταθερή μορφή).

Τέλος, με προσθήκη **Br⁻** τα δυο αυτά καρβοκατιόντα δίνουν τα προϊόντα της **1,2-** και **1,4-προσθήκης** αντιστοίχως.

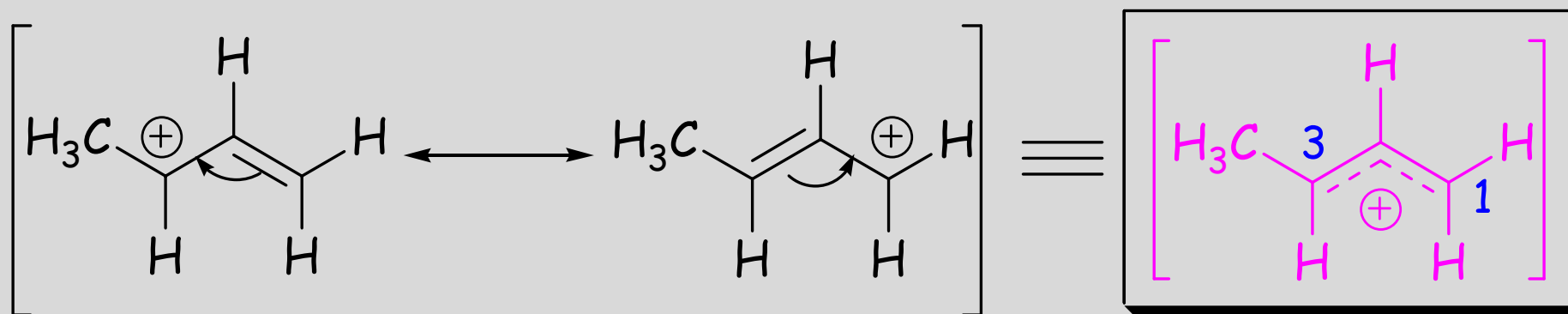


Αλλυλικά καρβοκατιόντα

Αφού τα **αλλυλικά καρβοκατιόντα** εμπλέκονται ως **ενδιάμεσα** στις αντιδράσεις των **συζυγιακών διενίων** είναι πολύ χρήσιμη η μελέτη και σε βάθος γνώση των ιδιοτήτων τους.

Στην πραγματικότητα ένα **αλλυλικό καρβοκατιόν** δεν αποτελεί ένα αυτοτελές χημικό είδος, ούτε μπορεί να περιγραφεί ως μια ισορροπία μορφών συντονισμού, αλλά αποτελεί ένα **υβρίδιο** πολλών δομών.

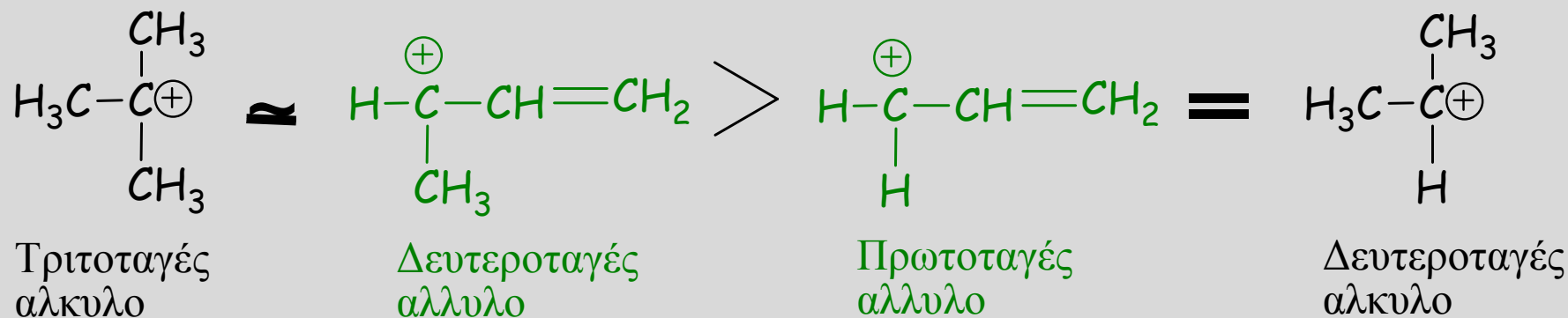
Για παράδειγμα, κατά την προσθήκη πρωτονίου στο **1,3-βουταδιένιο** δεν σχηματίζεται αυτοτελώς κανένα από τα περιγραφέντα ενδιάμεσα, αλλά ένα **υβρίδιο** των δυο δομών συντονισμού, στο οποίο τα π ηλεκτρόνια είναι **απεντοπισμένα** και το θετικό φορτίο εντοπίζεται στους άνθρακες C1 και C3, όπως χαρακτηριστικά απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα:



Όσον αφορά τη σταθερότητα των **αλλυλικών καρβοκατιόντων** μεταξύ τους, αλλά και σε σχέση με τα αντίστοιχα **αλκυλο καρβοκατιόντα**, θα πρέπει να τονιστεί:

Ένα δευτεροταγές **αλλυλικό καρβοκατιόν** είναι σταθερότερο από το αντίστοιχο δευτεροταγές **αλκυλο καρβοκατιόν** και περίπου ίσης σταθερότητας με ένα τριτοταγές **αλκυλο καρβοκατιόν**.

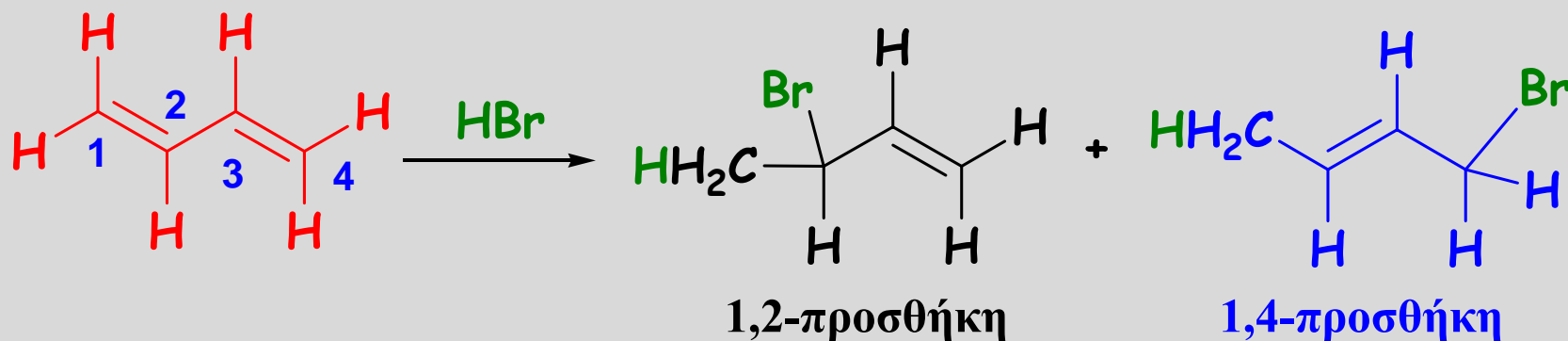
Σχηματικά η σειρά σταθερότητας των **καρβοκατιόντων** είναι:



Αυξανόμενη σταθερότητα

Προσδιορισμός των προϊόντων προσθήκης σε συζυγιακά διένια

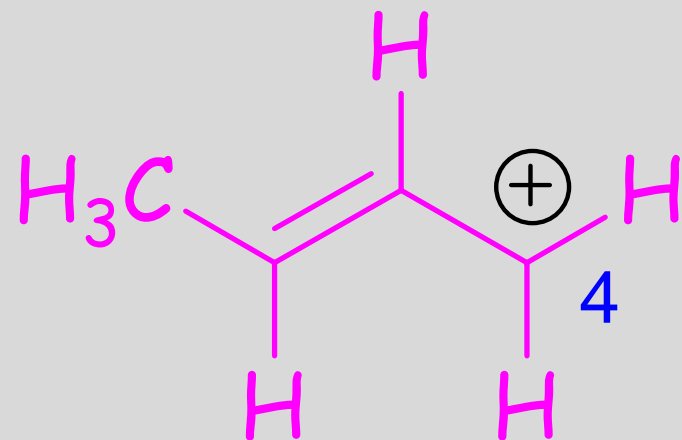
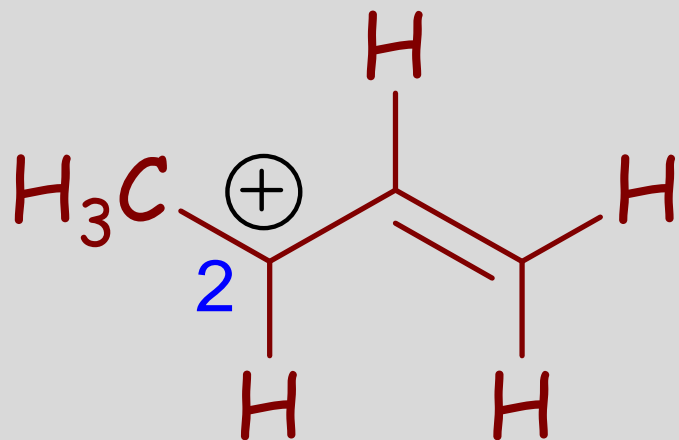
Για να προσδιοριστούν οι διάφορες παράμετροι των αντιδράσεων προσθήκης στα συζυγιακά διένια, μελετήθηκε πειραματικά η **προσθήκη** του **υδροβρομίου** στο **1,3-βουταδιένιο**. Έτσι αποδείχθη ότι η αναλογία σχηματισμού των προϊόντων **1,2-** και **1,4-** προσθήκης μεταβάλλεται σημαντικά σε σχέση με τη θερμοκρασία της αντίδρασης.



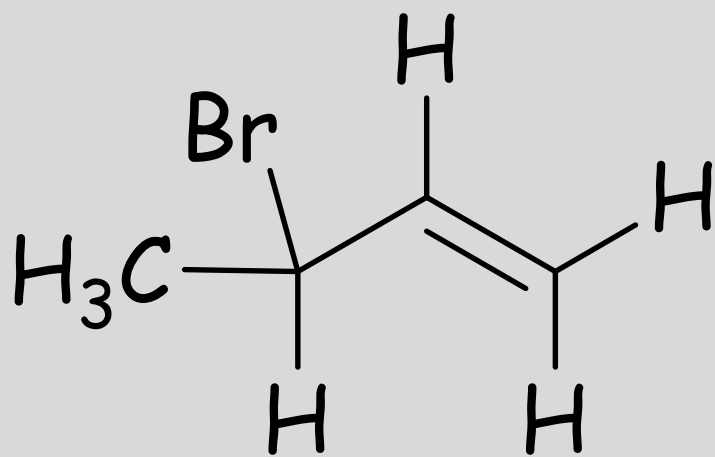
Συγκεκριμένα, το ποσοστό της **1,2**-προσθήκης μειώνεται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η εξήγηση της παρατήρησης αυτής είναι απλή και αφορά:

1. τα διαφορετικής σταθερότητας ενδιάμεσα που σχηματίζονται. Το δεδομένο αυτό μεταφράζεται σε διαφορετική ενέργεια ενεργοποίησης σχηματισμού για κάθε διαφορετικό προϊόν, και
2. τη θερμοδυναμική σταθερότητα εκάστου προϊόντος ξεχωριστά.

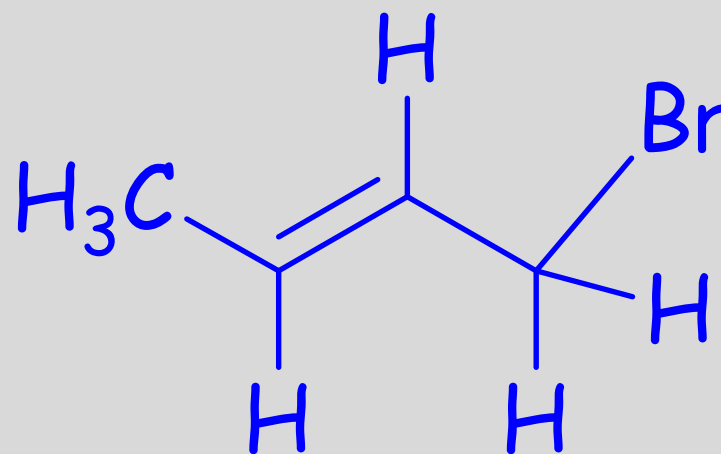
Όσον αφορά την πρώτη παράμετρο, θα πρέπει να τονιστεί ότι το **ενδιάμεσο που οδηγεί στο προϊόν της 1,2-προσθήκης** είναι το **δευτεροταγές αλλυλικό καρβοκατιόν**, άρα είναι σταθερότερο (χαμηλότερης ενέργειας) από το αντίστοιχο **ενδιάμεσο της 1,4-προσθήκης** που είναι **πρωτοταγές καρβοκατιόν**.



Όσον αφορά τη δεύτερη παράμετρο, το **προϊόν της 1,4-προσθήκης** είναι θερμοδυναμικά σταθερότερο από το **προϊόν της 1,2-προσθήκης**, επειδή ο διπλός δεσμός που περιέχει είναι περισσότερο υποκατεστημένος (είναι γνωστό ότι ένας εσωτερικός διπλός δεσμός είναι σταθερότερος από έναν αντίστοιχο ακραίο).



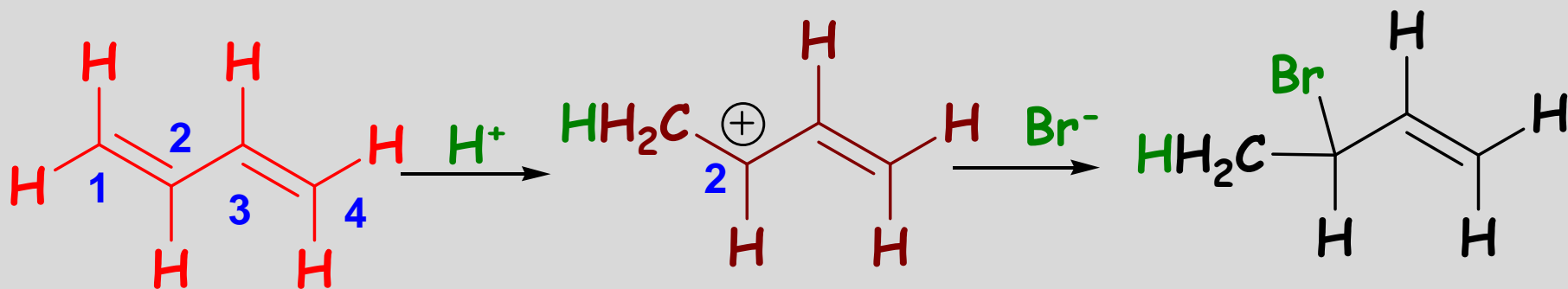
1,2-προσθήκη



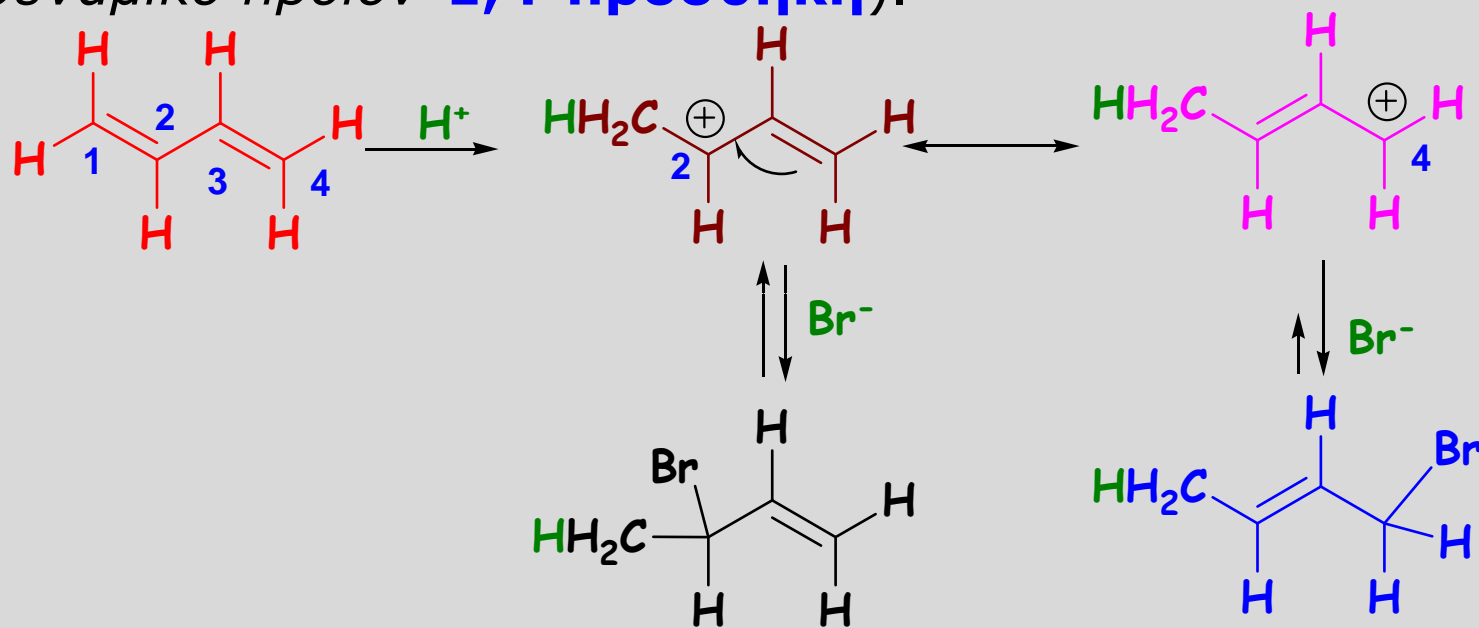
1,4-προσθήκη

Έτσι, επανεξετάζοντας και αναλύοντας περαιτέρω το μηχανισμό της αντίδρασης, θα πρέπει να επισημανθεί ότι η πραγματοποίησή της σε :

1. χαμηλή θερμοκρασία: συνεπάγεται το σχηματισμό του προϊόντος της **1,2-προσθήκης**, που έχει μικρή ενέργεια ενεργοποίησης σχηματισμού (το **ενδιάμεσό** της είναι σταθερότερο). Στην περίπτωση αυτή λέγεται ότι η αντίδραση γίνεται υπό κινητικό έλεγχο, το δε προϊόν της **1,2-προσθήκης** ονομάζεται ως *κινητικό προϊόν*.



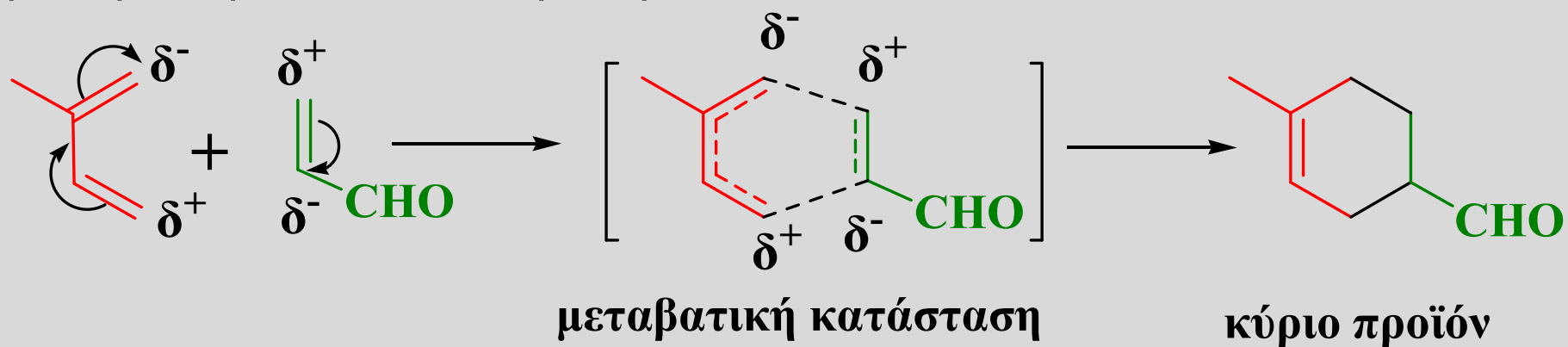
2. υψηλή θερμοκρασία: έχει ως επακόλουθο η προσφερόμενη θερμική ενέργεια να βοηθά αφενός το σχηματισμό του προϊόντος της **1,4-προσθήκης** (το **ενδιάμεσο** της οποίας απαιτεί υψηλότερη ενέργεια σχηματισμού), και αφετέρου τη ταχύτερη ισορροπία μεταξύ αντιδρώντων-προϊόντων. Στην περίπτωση αυτή σχηματίζεται το θερμοδυναμικά σταθερότερο προϊόν (**1,4-προσθήκη**), αφού το ασταθέστερο προϊόν (**1,2-προσθήκη**) μετατρέπεται ευκολότερα στο ενδιάμεσο καρβοκατιόν που με τη σειρά του δίνει τα δυο πιθανά προϊόντα. Η αντίστροφη αυτή πορεία είναι πολύ δυσκολότερη για το σταθερότερο προϊόν της **1,4-προσθήκης**, το οποίο τελικά υπερισχύει, μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους. (θερμοδυναμικός έλεγχος - *θερμοδυναμικό προϊόν-1,4-προσθήκη*).



Αντίδραση Diels-Alder

Η σημαντικότερη όμως αντίδραση των **συζυγιακών διενίων**, αφορά την αντίδρασή τους με τα **αλκένια** που οδηγεί στο σχηματισμό ποικίλων **κυκλοεξενικών παραγώγων**.

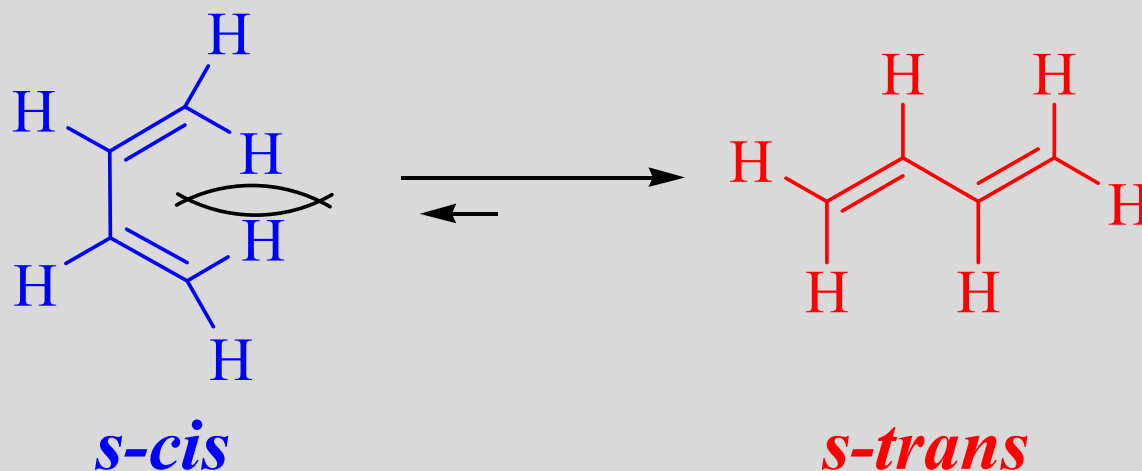
Τα **αλκένια** που χρησιμοποιούνται στις αντιδράσεις **Diels-Alder** ονομάζονται **διενόφιλα**. Ένα παράδειγμα **διενόφιλου** είναι η **προπενάλη** που αντιδρά με το **2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο** δίνοντας ως προϊόν την **4-μεθυλοκυκλοεξ-3-ενοκαβοξαλδεΰδη**, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Ο μηχανισμός της αντίδρασης δεν είναι πολικός ή ομολυτικός, αλλά λαμβάνει χώρα μέσω του ταυτόχρονου σχηματισμού και διάσπασης των δεσμών (**σύγχρονη αντίδραση**).

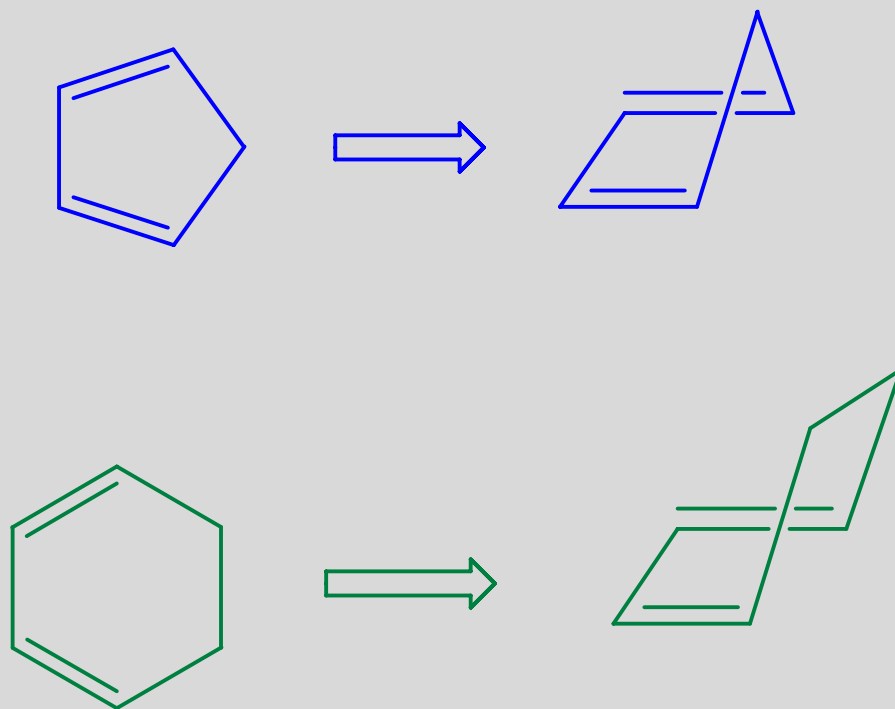
Τα χαρακτηριστικά μιας αντίδρασης **Diels-Alder** είναι τα ακόλουθα:

1. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα ευκολότερα εάν ο διπλός δεσμός του διενόφιλου είναι υποκατεστημένος με ομάδα που έλκει ηλεκτρόνια κυρίως με μεσομέρεια (πχ. $-\text{CN}$, $-\text{CO}-$, $-\text{NO}_2$ κλπ.).
2. Προϋπόθεση για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση είναι το **συζυγιακό διένιο** να υιοθετήσει την ***s-cis* διαμόρφωση**, δηλαδή τη διαμόρφωση στην οποία οι δυο διπλοί δεσμοί έχουν την ίδια κατεύθυνση. Η άλλη διαμόρφωση κατά την οποία οι δυο διπλοί δεσμοί έχουν αντίθετη κατεύθυνση λέγεται ***s-trans* διαμόρφωση**. Βέβαια η ***s-cis* διαμόρφωση** λόγω των στερεοχημικών παρεμποδίσεων είναι ασταθέστερη της αντίστοιχης ***s-trans***, αλλά η υιοθέτησή της είναι αναγκαία για την πραγματοποίηση της αντίδρασης.

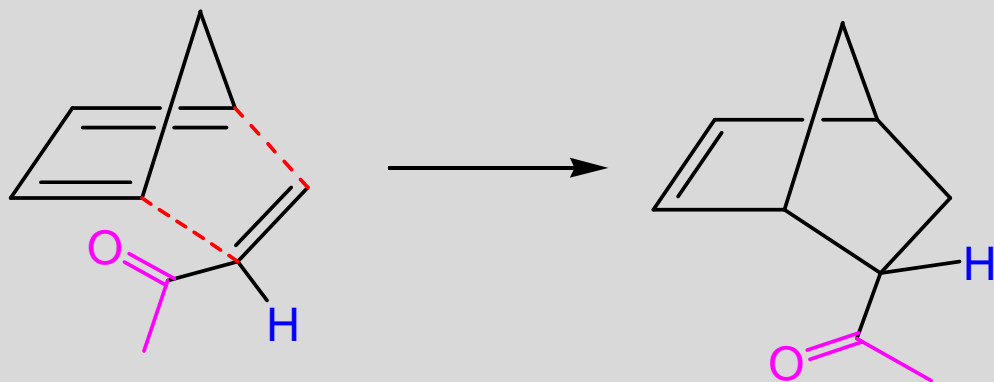


Είναι ευνόητο ότι τα **συζυγιακά διένα** που δεν έχουν τη δυνατότητα να υιοθετήσουν την ***s-cis* διαμόρφωση** δεν δίνουν την αντίδραση **Diels-Alder**. Αντίθετα, είναι ιδιαίτερα δραστικά τα **διένα** των οποίων η ***s-cis* διαμόρφωση** είναι η μοναδική πιθανή λόγω δομικών περιορισμών.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων **διενίων** είναι το **κυκλοπενταδιένιο** και το **1,3-κυκλοεξαδιένιο**, όπως αυτά παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα:

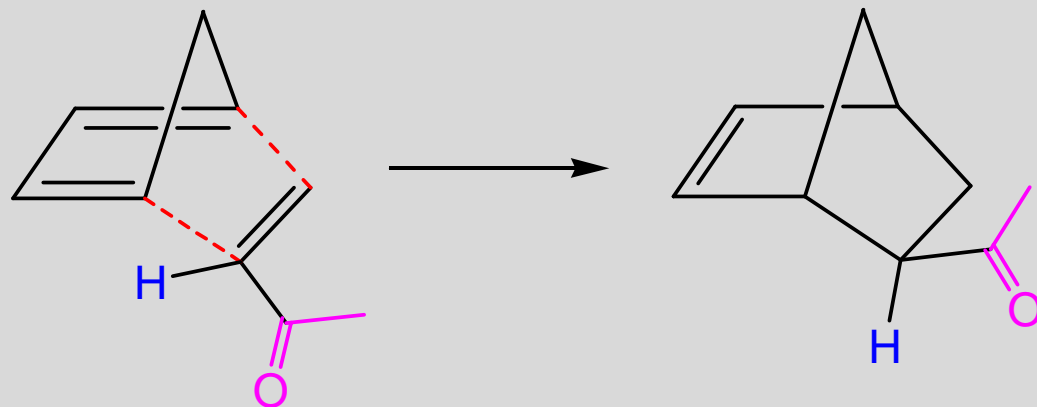


Στις περιπτώσεις που η αντίδραση Diels-Alder δίνει ως προϊόντα δικυκλικές ενώσεις, σε μεγαλύτερο ποσοστό σχηματίζεται το **ενδο** προϊόν έναντι του ισομερούς του **εξω** προϊόντος. Στη συνέχεια δίνονται παραδείγματα τέτοιων προϊόντων που προέρχονται από το πενταδιένιο:



ενδο προσανατολισμός
αντιδρώντων

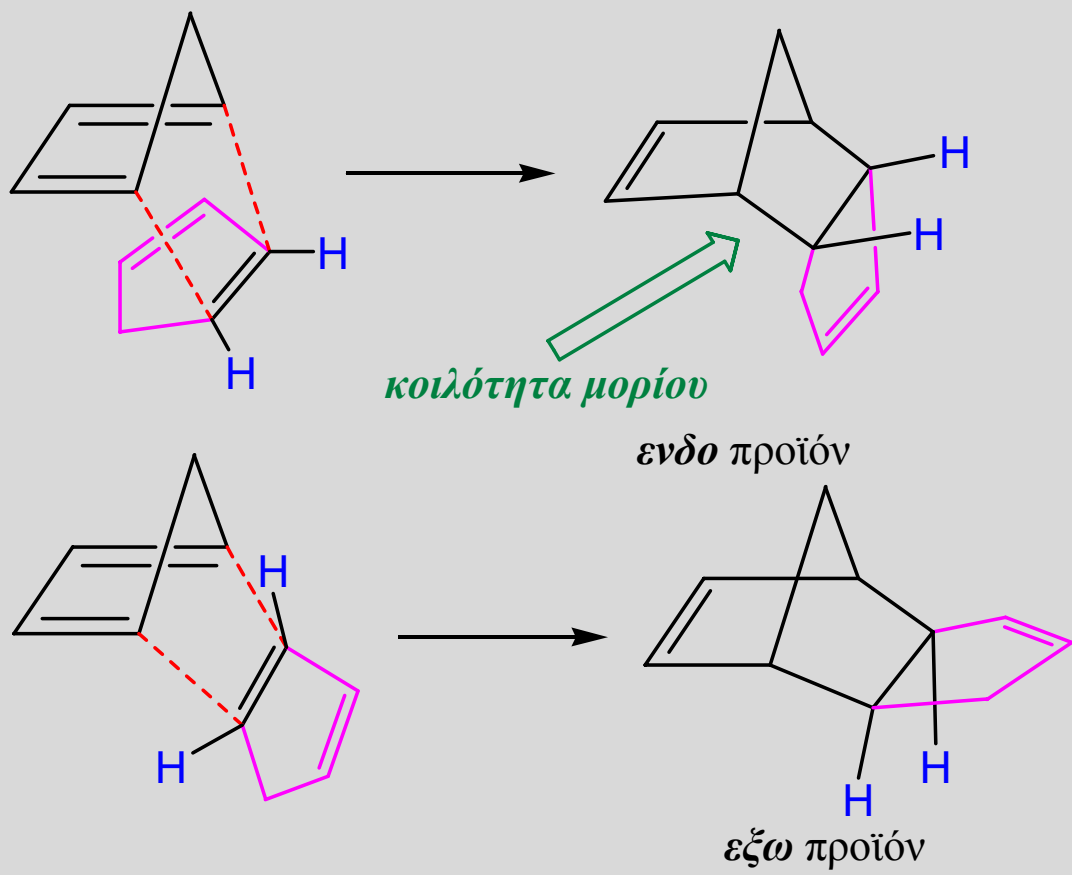
ενδο προϊόν



εξω προσανατολισμός
αντιδρώντων

εξω προϊόν

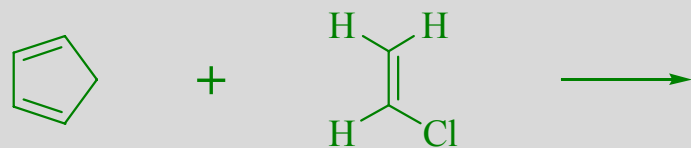
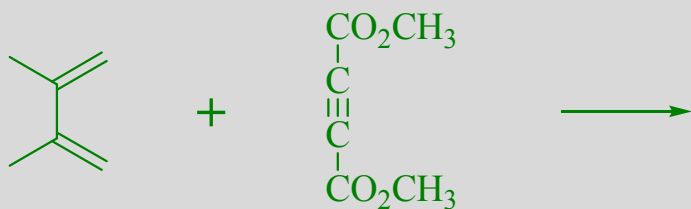
ενδο προϊόν : η ομάδα (ή οι ομάδες) που φέρει το διενόφιλο βρίσκεται στην κοιλότητα του μορίου
εξω προϊόν : η ομάδα (ή οι ομάδες) που φέρει το διενόφιλο βρίσκεται εκτός της κοιλότητας του μορίου



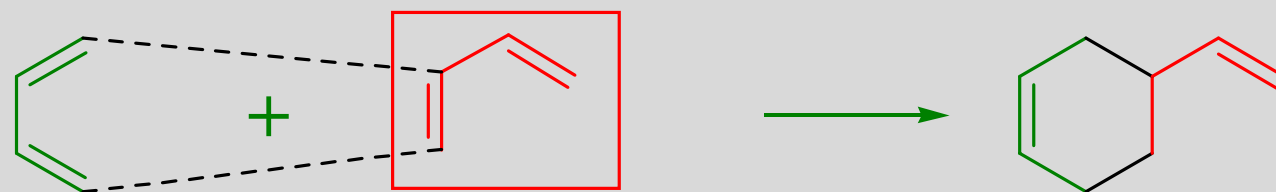
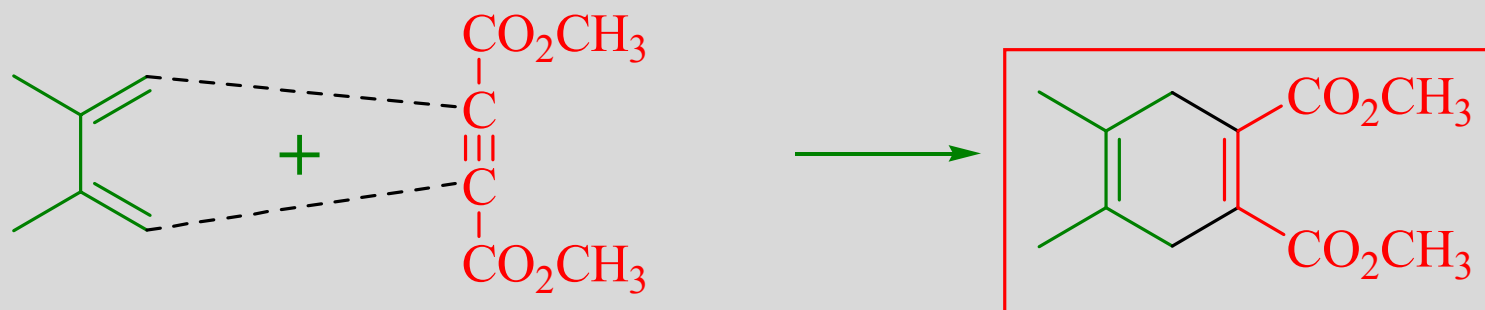
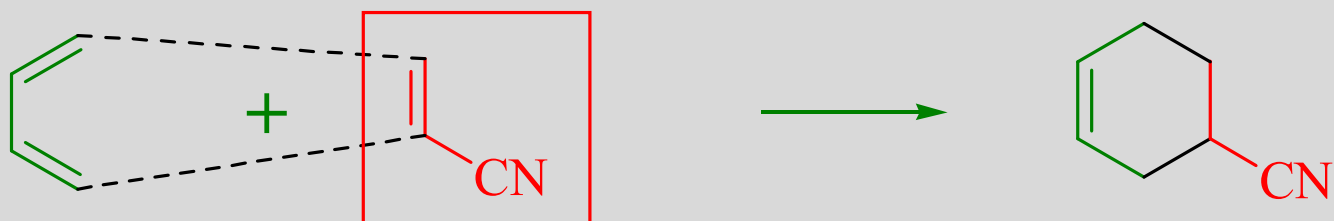
ενδο προϊόν : η ομάδα (ή οι ομάδες) που φέρει το διενόφιλο βρίσκεται στην κοιλότητα του μορίου
εξω προϊόν : η ομάδα (ή οι ομάδες) που φέρει το διενόφιλο βρίσκεται εκτός της κοιλότητας του μορίου

Άσκηση

Συμπληρώστε τα κενά των παρακάτω αντιδράσεων χρησιμοποιώντας τα κατάλληλα μόρια:



Απάντηση



Οι διακεκομμένες γραμμές συνδέουν τους άνθρακες που αντιδρούν.

Η αντίδραση του πενταδιενίου και του εξαδιενίου οδηγεί κατά κύριο λόγο στο σχηματισμό των **ενδο-προϊόντων**, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

