

# Dienes

- alkene ที่มีพันธะคู่ 2 พันธะ

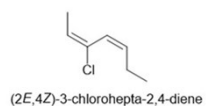
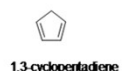
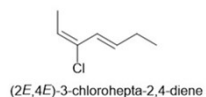
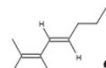
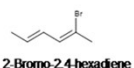
การเรียกชื่อแบบ IUPAC

- อ่านชื่อเหมือน alkane แล้วตัด \_\_\_\_\_ne ออก

- เติมตัวเลขตำแหน่งของพันธะคู่

- เติม \_\_\_\_\_diene

- ตัวอย่าง



1

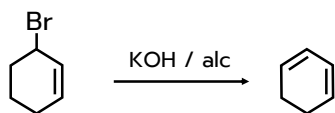
## ประเภทของ Dienes

- Cumulative dienes  $-C=C=C-$   
 $CH_2=C=CH-CH_3$  (1,2-butadiene)  
 $CH_2=C=CH_2$  (1,2-propadiene or allene)
- Conjugated dienes  $-C=C-C=C-$   
 $CH_3-CH=CH-CH=CH_2$  (1,3-pentadiene)
- Isolated dienes  $-C=C-C-C=C-$   
 $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$  (1,4-pentadiene)  
 $(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_3$   
 (.....)

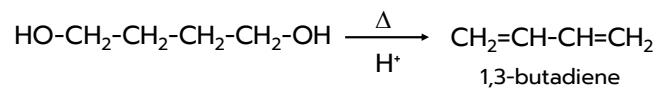
2

## การเตรียม Dienes

- Dehydrohalogenation of allylic halides



- Dehydration of alcohols

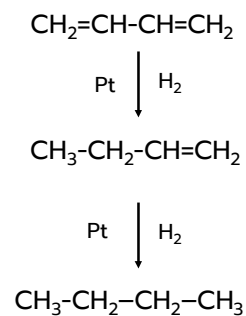


3

3

## ปฏิกิริยาของ Dienes

- Hydrogenation



4

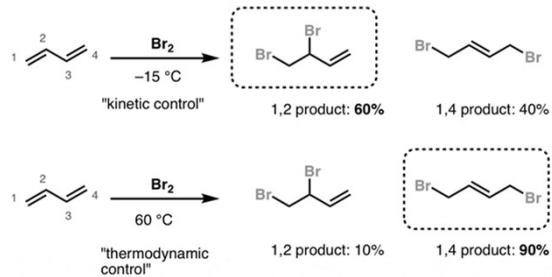
4

## ปฏิกิริยาของ Dienes

### 2. Halogenation (X<sub>2</sub>)

- Conjugated diene to Alkene
- ตัวอย่าง bromination of butadiene

1,2 and 1,4- addition of Br<sub>2</sub> to butadiene as a function of temperature



5

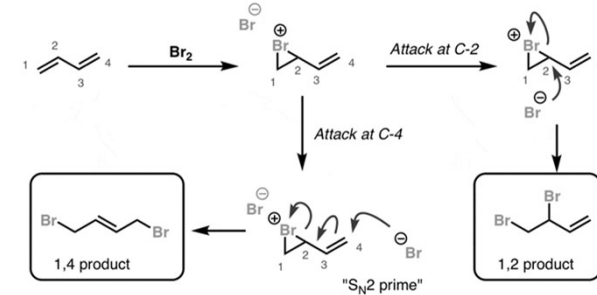
5

## ปฏิกิริยาของ Dienes

### 2. Halogenation (X<sub>2</sub>)

- Conjugated diene to Alkene
- กลไก bromination of butadiene

1,2 and 1,4- addition of Br<sub>2</sub> to butadiene



6

6

## ปฏิกิริยาของ Dienes

### 2. Halogenation (X<sub>2</sub>)

- Conjugated diene to Alkene
- กลไก bromination of butadiene
- ประเภทของผลผลิตถูกควบคุมโดยอุณหภูมิ

- ที่อุณหภูมิต่ำ bromide ion (Br<sup>-</sup>) อยู่ใกล้สารบรอมินัม bromonium ion (C1-Br<sup>+</sup>-C2) มีโอกาสที่จะเกิดการเติมที่ C2 มากกว่า C4 จึงได้ major product เป็น 1,2-product
- ที่อุณหภูมิสูง Br<sup>-</sup> เคลื่อนไหวได้มากกว่า เกิดการชนกับ C2 และ C4 ได้พอๆ กัน ความเสถียรของโครงสร้างผลิตผลจึงเป็นตัวกำหนด major product ซึ่ง 1,4-product (more substituted alkene) มีความเสถียรกว่า 1,2-product

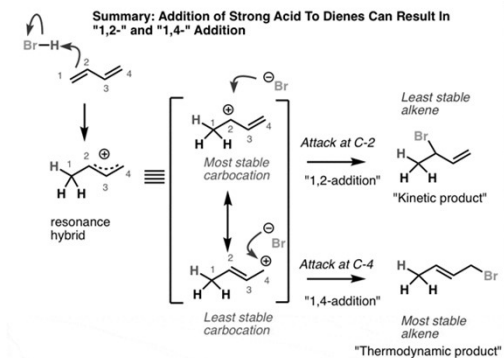
7

7

## ปฏิกิริยาของ Dienes

### 3. Hydrohalogenation (HX)

- Conjugated diene to Alkene
- ตัวอย่างและกลไก hydrobromination of butadiene



8

8

## ปฏิกิริยาของ Dienes

### 3. Hydrohalogenation (HX)

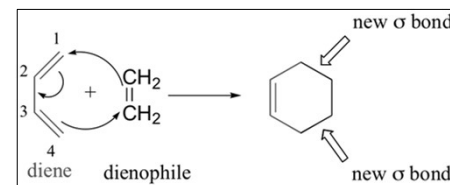
- Conjugated diene to Alkene
- ตัวอย่างและกลไก hydrobromination of butadiene
- ประเภทของผลผลิตถูกควบคุมโดยอุณหภูมิ
  - ที่อุณหภูมิต่ำ สารมีรอยันต์อยู่ในรูปที่มีพลังงานต่ำกว่าหรือเสถียรมากกว่า (C2+) มีโอกาสที่จะเกิดการเติมที่ C2+ ได้มาก เกิด major product แบบ 1,2-product
  - ที่อุณหภูมิสูง สารมีรอยันต์เปลี่ยนรูปกลับไปมาระหว่าง C2+ และ C4+ ความเสถียรของโครงสร้างผลผลิตเป็นตัวกำหนด major product โดยพบว่า major product เป็น 1,4-product (more substituted alkene)

9

## ปฏิกิริยาของ Dienes

### 4. Diels-Alder Cycloaddition

- conjugate diene ทำปฏิกิริยากับ alkene ได้ผลิตผลเป็น cycloalkene
- เรียก alkene ในปฏิกิริยานี้ว่า dienophile (electron lover)



- C<sub>1</sub> และ C<sub>4</sub> ของ diene และ C ของ alkene เกิดการ rehybrid จาก sp<sup>2</sup> เป็น sp<sup>3</sup> เพื่อเกิดพันธะเดี่ยวในผลิตผล
- C<sub>1</sub> และ C<sub>4</sub> ของ diene เกิดการ rehybrid จาก เพื่อเกิดพันธะคู่<sup>10</sup>ในผลิตผล

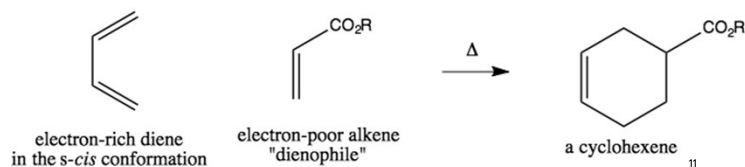
10

## ปฏิกิริยาของ Dienes

### 4. Diels-Alder Cycloaddition

- ถ้าหาก dienophile มีหมู่แทนที่เป็น electron-withdrawing group จะทำให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้เร็วและให้ผลผลิตสูง
- ตัวอย่าง

#### Diels-Alder cycloaddition

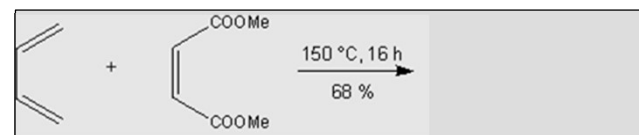


11

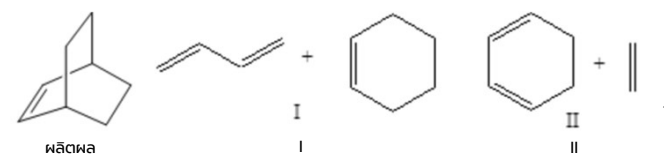
## ปฏิกิริยาของ Dienes

### 4. Diels-Alder Cycloaddition

- แบบฝึกหัด
- 1. จงเขียนโครงสร้างผลิตผล



2. จากโครงสร้างของผลิตผล จงเลือกสารตั้งต้น (I หรือ II)

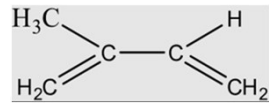


12

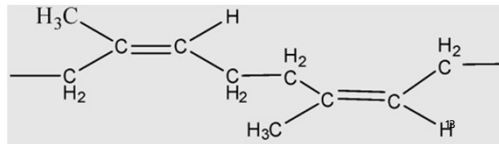
## ตัวอย่างของ Dienes

ยางธรรมชาติ

- เป็น polymer ของ *cis*-isoprene
- *cis*-isoprene ชื่อ IUPAC คือ *cis*-2-methyl-1,3-butadiene
- ปฏิกิริยา polymerization เป็นแบบ 1,4-addition



*cis*-isoprene



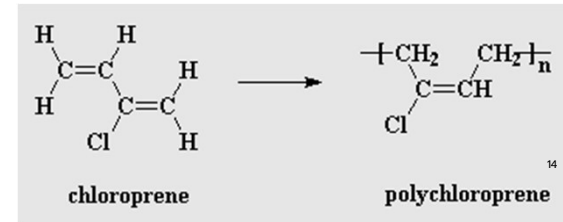
natural rubber (polyisoprene)

13

## ตัวอย่างของ Dienes

ยางสังเคราะห์

- ยางสังเคราะห์โดยทั่วไปมีสมบัติเฉพาะตัว แต่โดยทั่วไปมีความทนทานต่อการขูดและการสึกกร่อน และมีเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่ายางธรรมชาติ
- ตัวอย่าง ยางสังเคราะห์ neoprene
- Monomer คือ chloroprene (*trans*-2-chloro-1,3-butadiene)
- เกิดปฏิกิริยา polymerization แบบ 1,4-addition



14