

ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

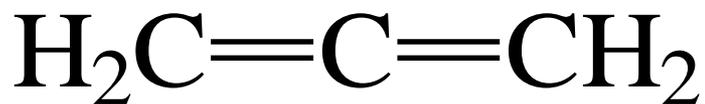
Непредельные соединения, содержащие в молекуле две двойные связи, называются диеновыми углеводородами (алкадиенами).



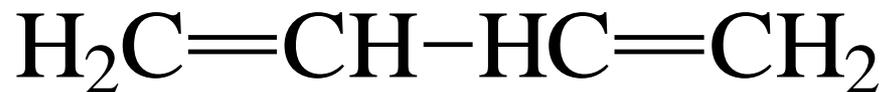
диолефины

Алкадиены

Строение и классификация



кумулярованный
пропадиен
(аллен)



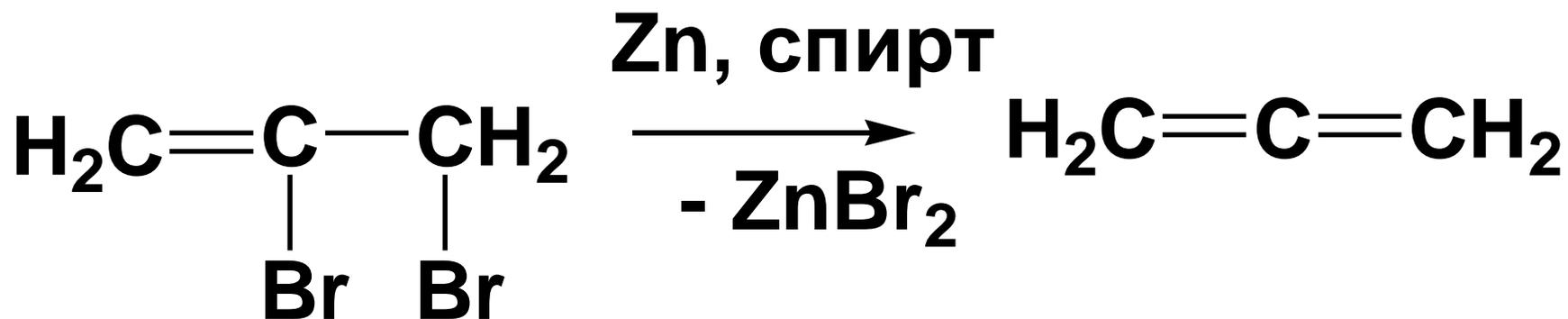
сопряженный
бутадиен-1,3
(дивинил)



изолированный
пентадиен-1,4

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЛЕНОВ И СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ

1. Алены (диены-1,2) могут быть получены из дигалогеналкенов дегалогенированием под действием $Zn_{мет}$



2. Бутадиен-1,3

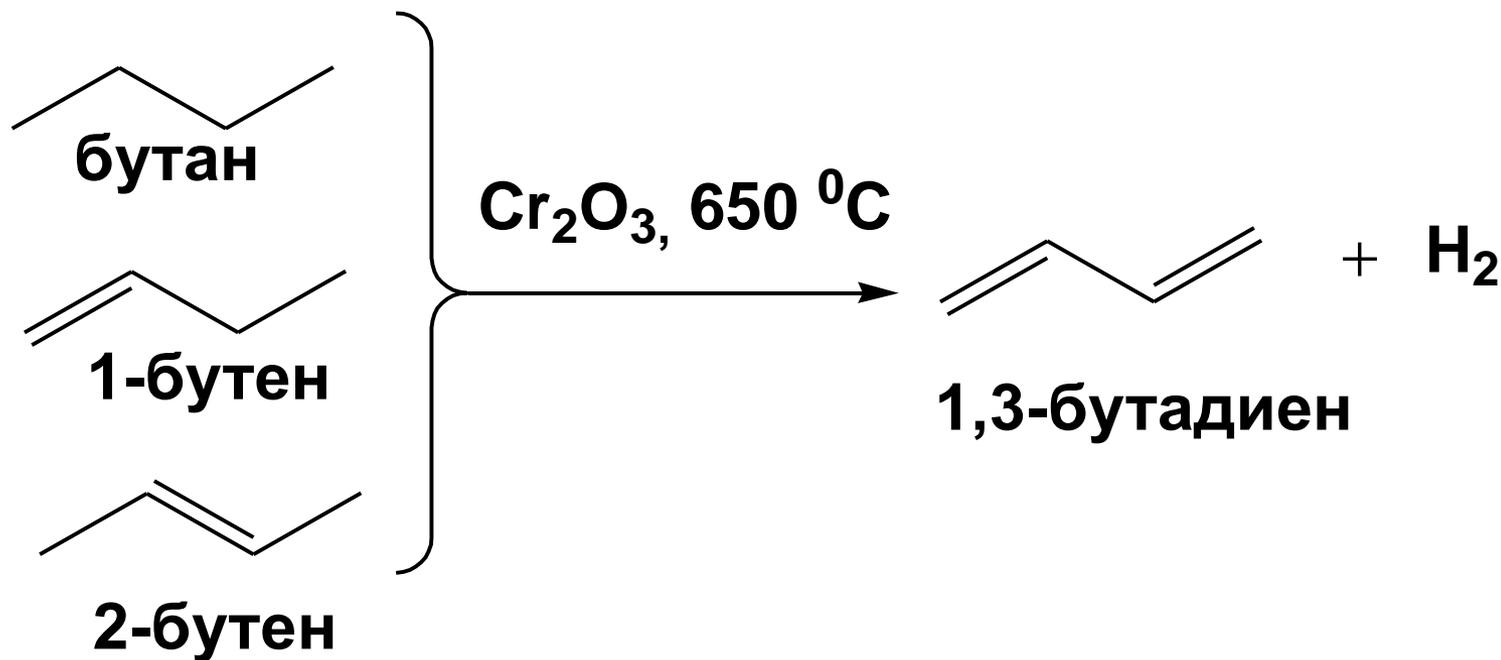
а) **Метод Лебедева (1933 г)**

Алкадиены



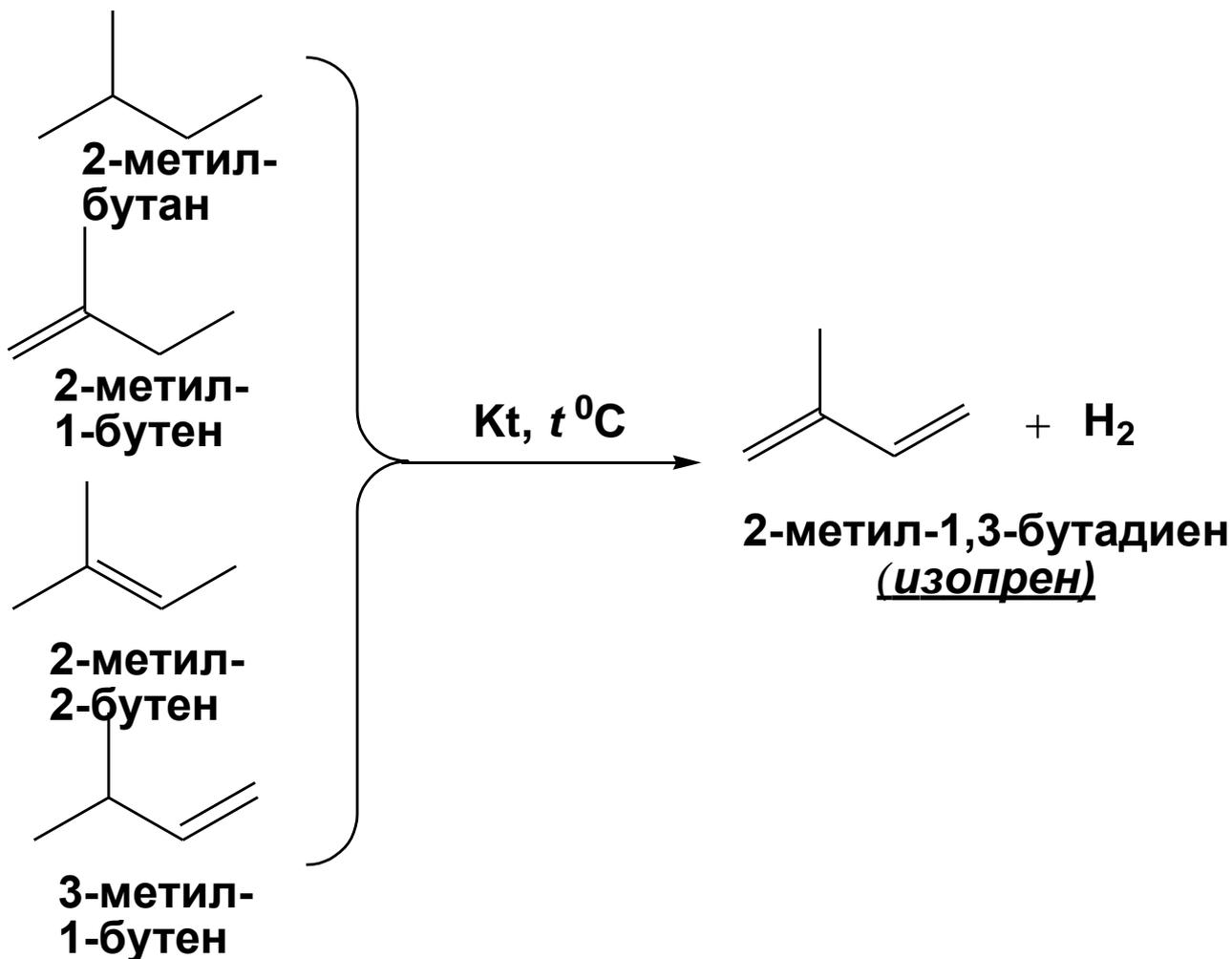
ЛЕБЕДЕВ
Сергей Васильевич
(25.7.1874 - 2.5.1934)

б) Дегидрированием бутан-бутеновой фракции нефти



3) Изопрен

дегидрированием изопентан- изопентеновой фракции нефти



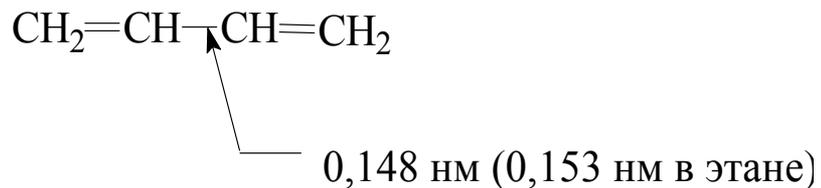
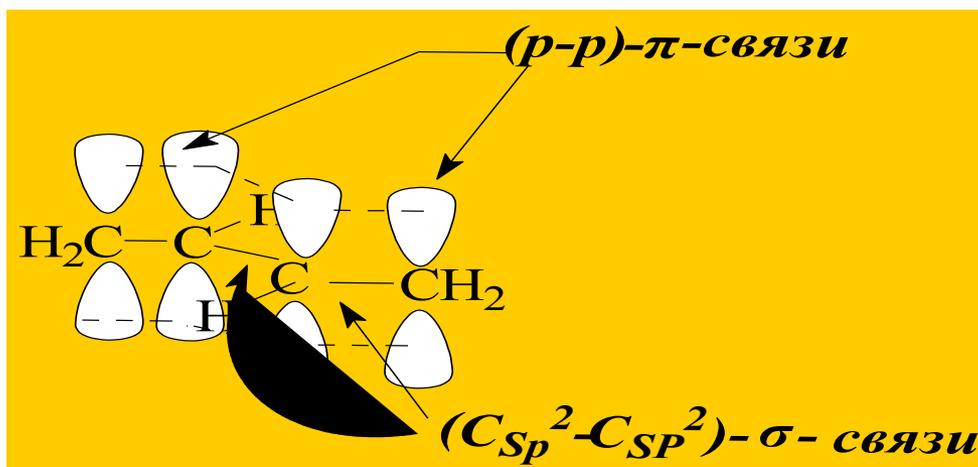
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Физ. свойства подобны другим алифатическим углеводородам.

C_4 -газы, не имеющие ни цвета, ни запаха.

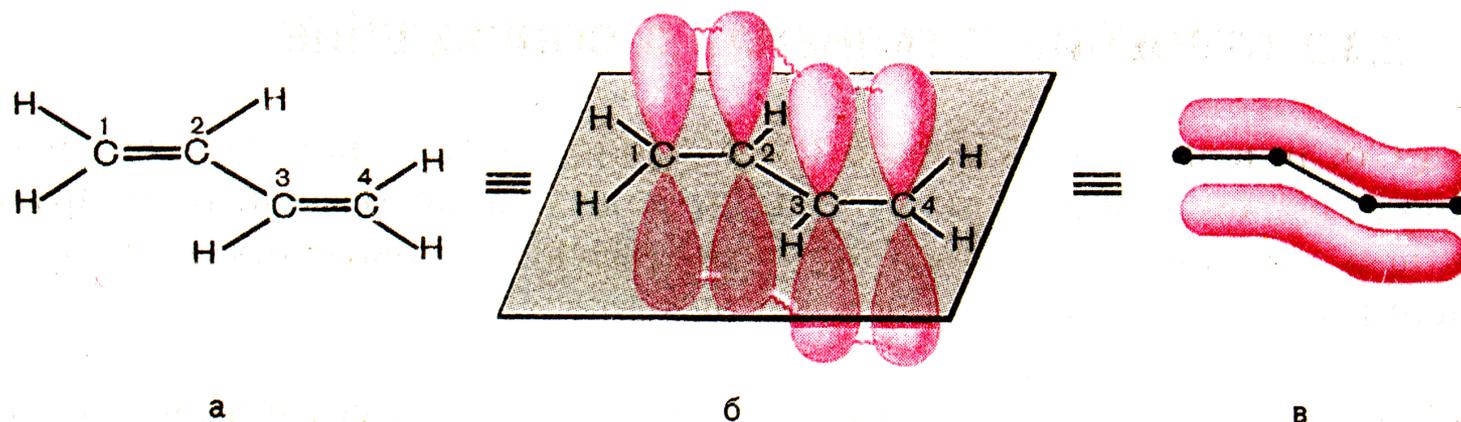
Диены с 5 и выше C -атомами являются жидкостями, не смешивающимися с водой.

- Электронное строение:



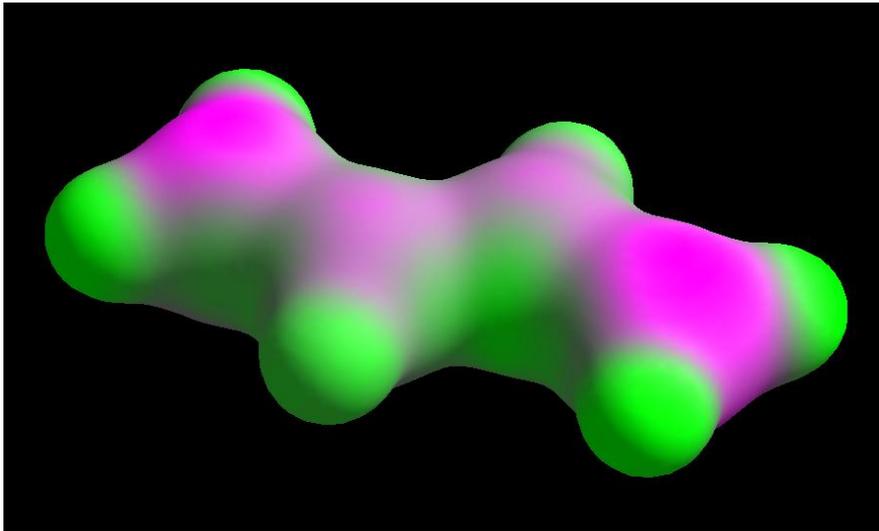
Строение и классификация

Сопряжение — это образование единого электронного облака в результате взаимодействия негибризованных p_z -орбиталей в молекуле с чередующимися двойными и одинарными связями.

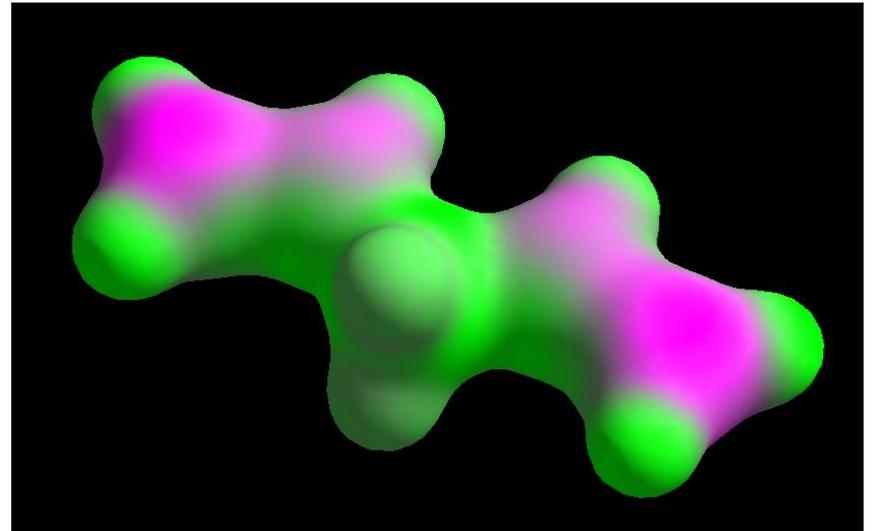


Делокализация электронной плотности — это ее распределение по всей сопряженной системе, по всем связям и атомам.

Алкадиены



бутадиен-1,3



пентадиен-1,4

Алкадиены

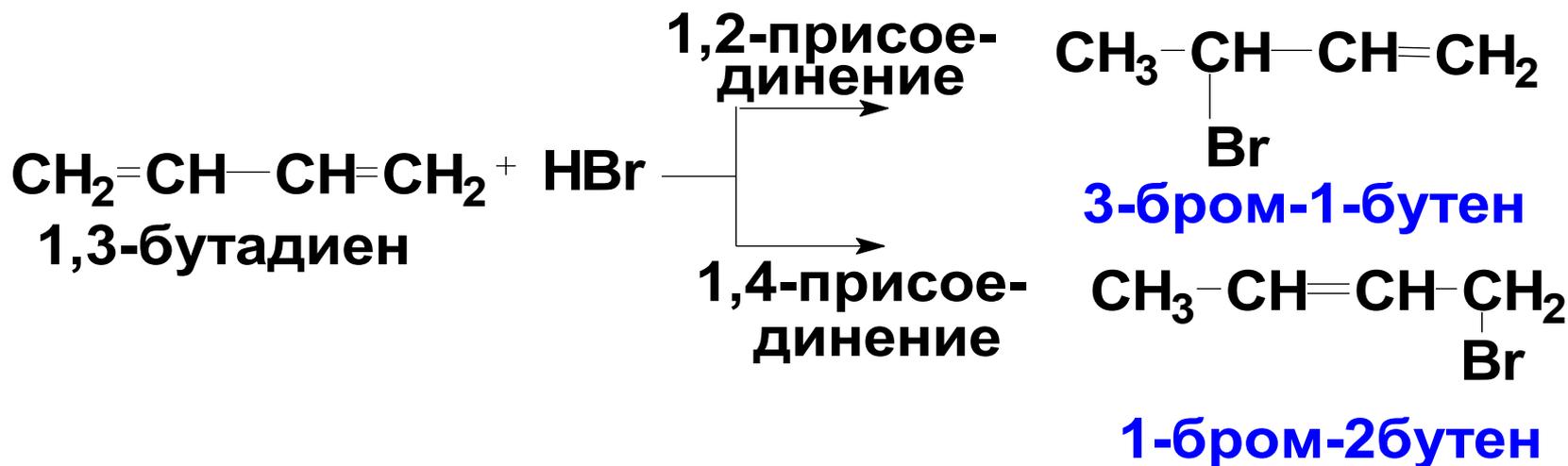
Строение и классификация

Соединение	Длина двойной связи (C=C), нм	Длина одинарной связи (C-C), нм
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,136	0,146
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	0,134	—
CH_3-CH_3	—	0,154

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- Химические свойства диенов сходны со свойствами алкенов. Рассмотрим некоторые характерные особенности:

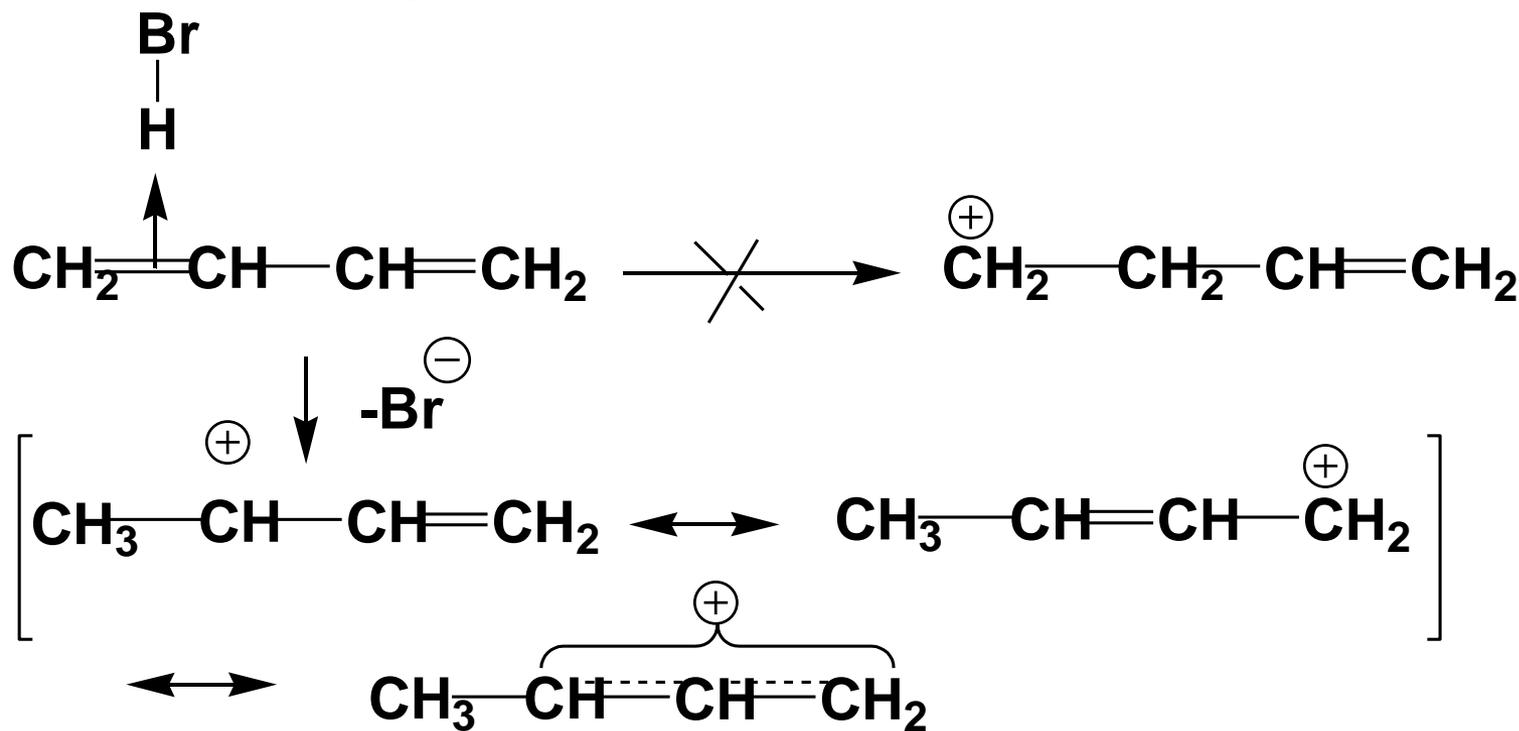
1. Гидрогалогенирование



Механизм (A_E):

- *Стадия 1* – образование π - комплекса:

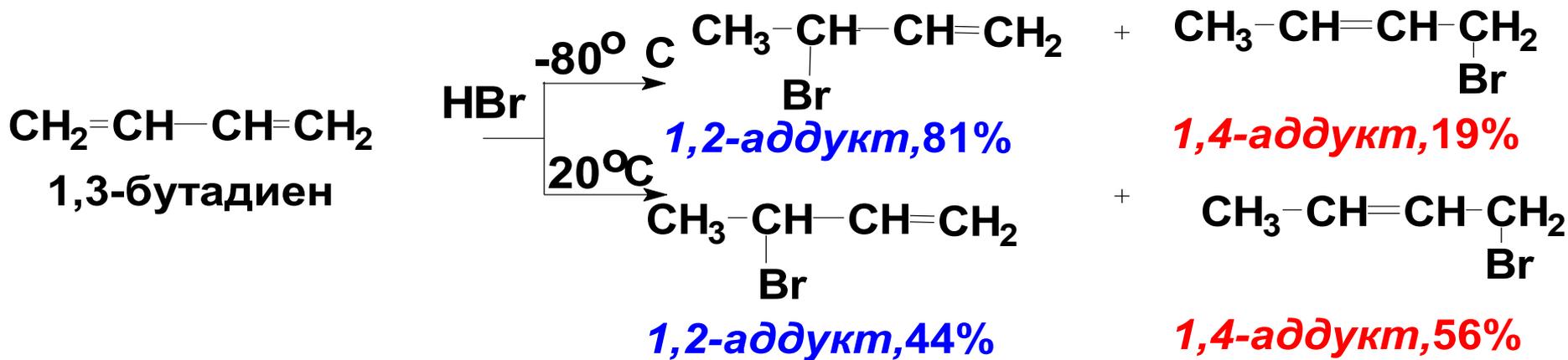
Стадия 2 – перегруппировка π-комплекса в σ-комплекс с образованием резонансно-стабилизированного карбокатиона аллильного типа (скорость лимитирующая стадия):



карбокатион аллильного типа

Стадия 3 – стабилизация карбокатиона
взаимодействием с бромид - ионом:

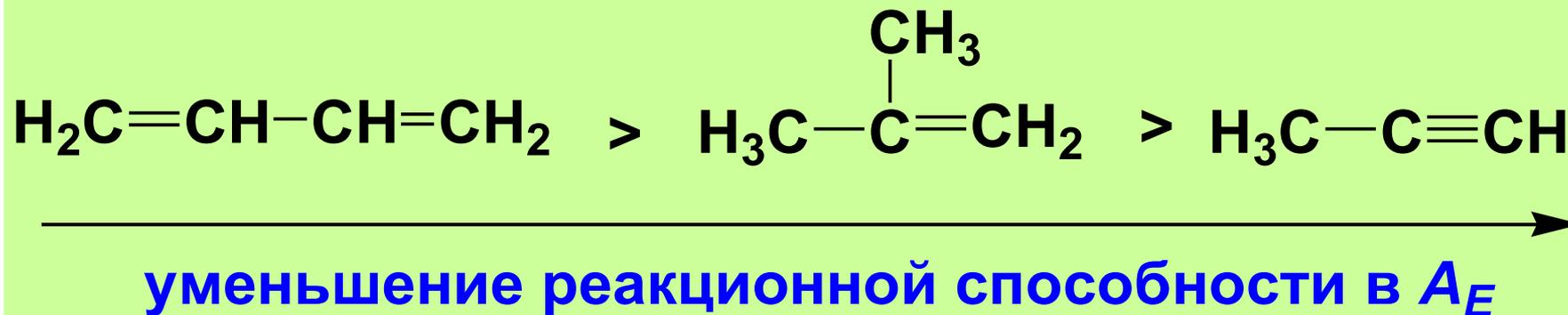
Соотношение продуктов 1,2- и 1,4-присоединения зависит от условий реакции : при **низких T** образуется продукт **1,2**-присоединения, при **высоких** – более устойчивый продукт **1,4**-присоединения:



Карбокатионы аллильного типа характеризуются повышенной устойчивостью.

Они более устойчивы, чем третичные карбокатионы.

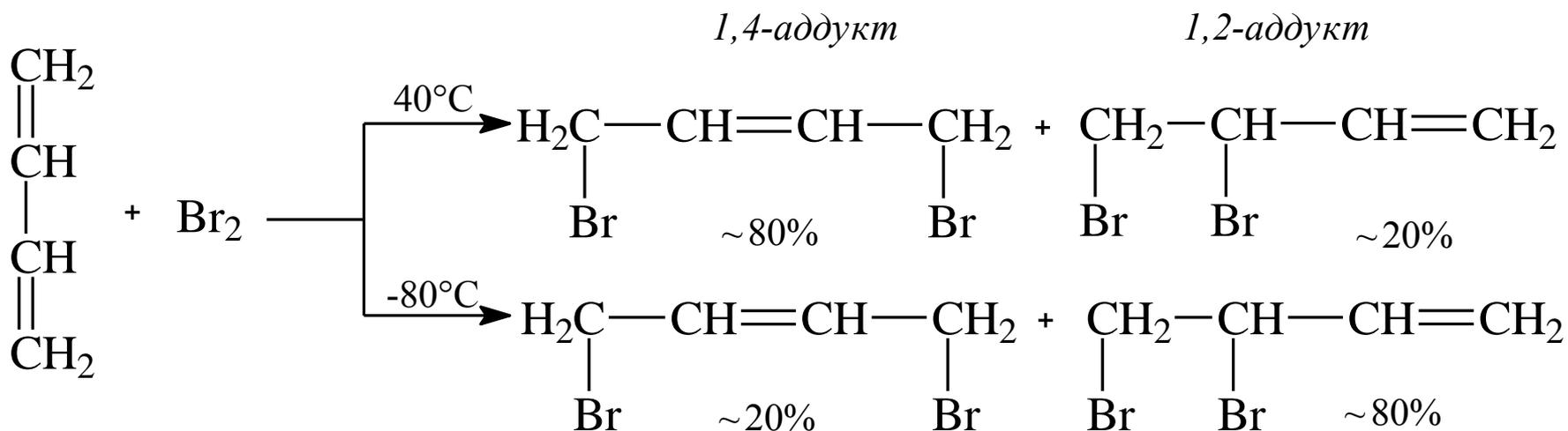
По этой причине диены в реакциях A_E более реакционноспособны, чем алкены и алкины:



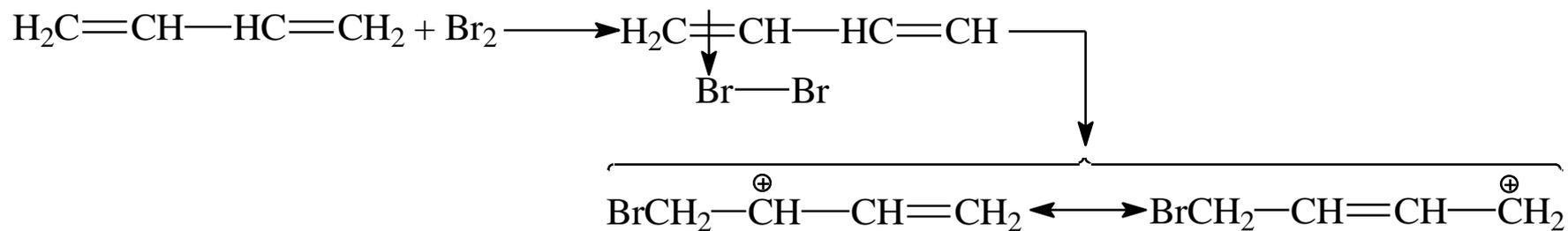
**Несимметричные диены
присоединяют HBr по правилу
Марковникова.**

**Так, при взаимодействии HBr с
2-метил-1,3-бутадиеном (**изопреном**)
образуются 3-бром-3-метилбут-1-ен
(1,2-присоединение, условия?) и
1-бром-3-метилбут-2-ен (1,4-присое-
динение, условия?).**

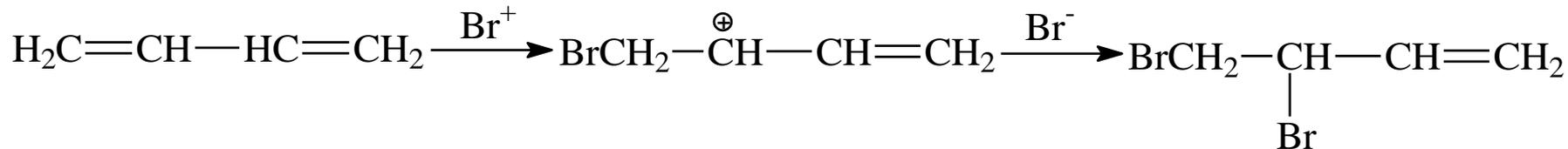
2. Галогенирование



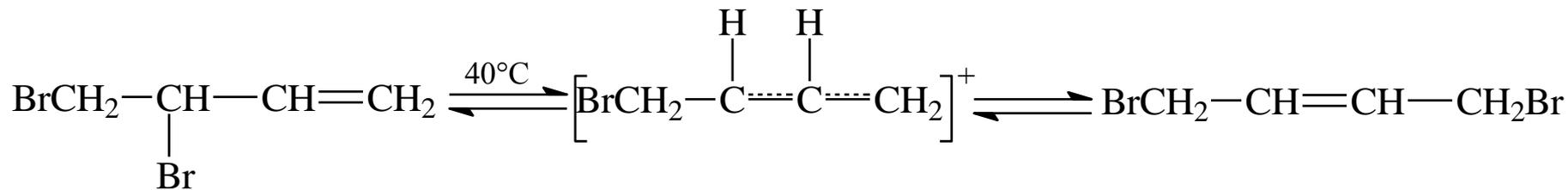
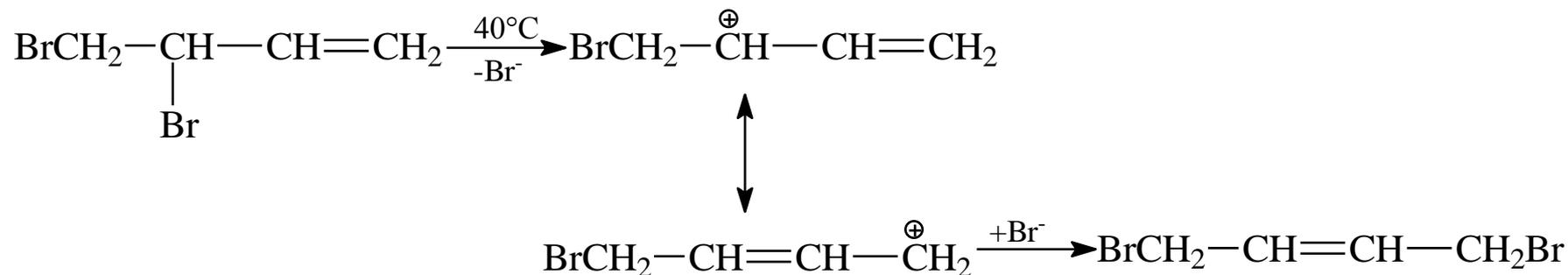
Галогенирование



Галогенирование



образование кинетически контролируемого продукта

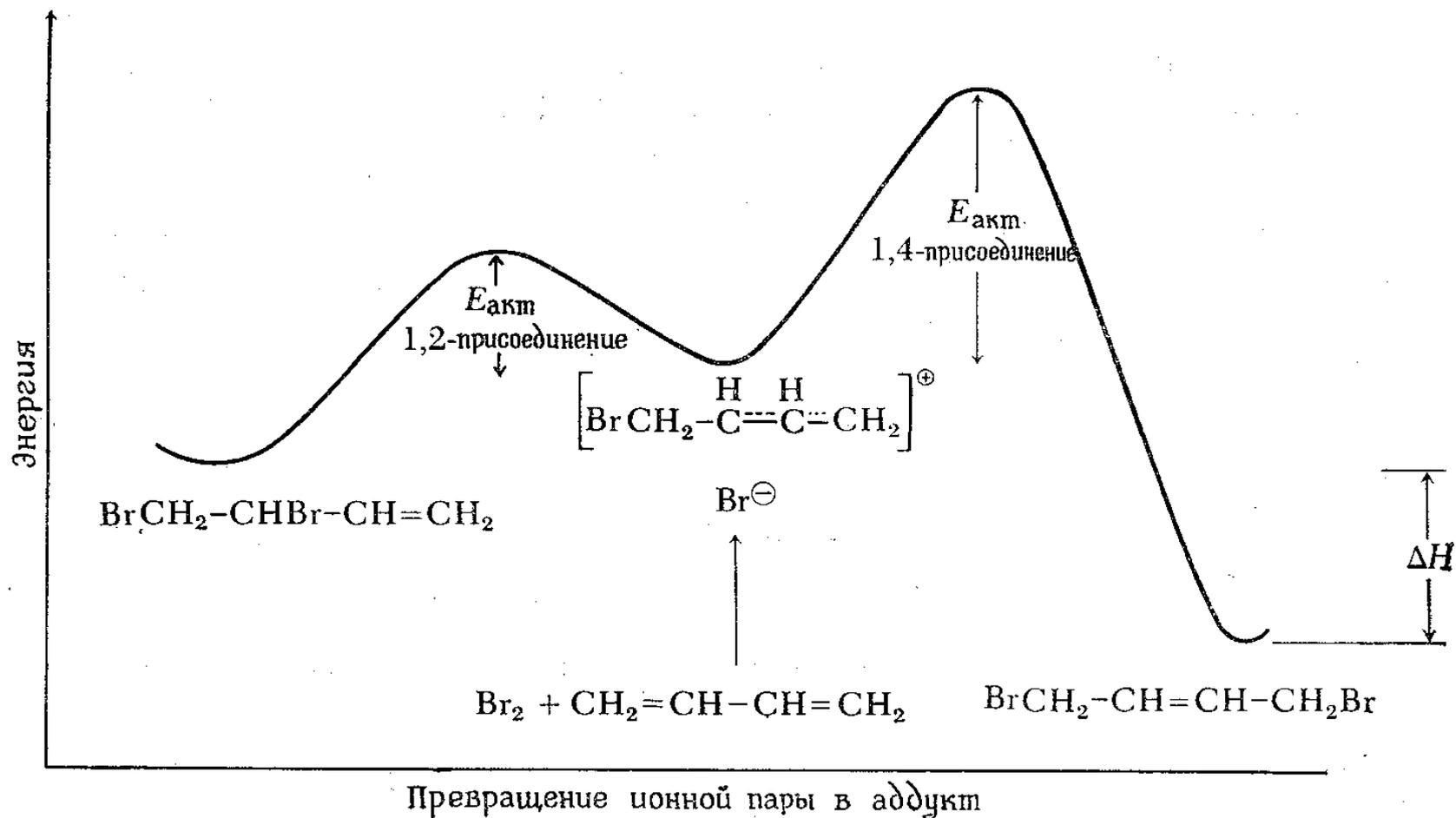


1,2-аддукт

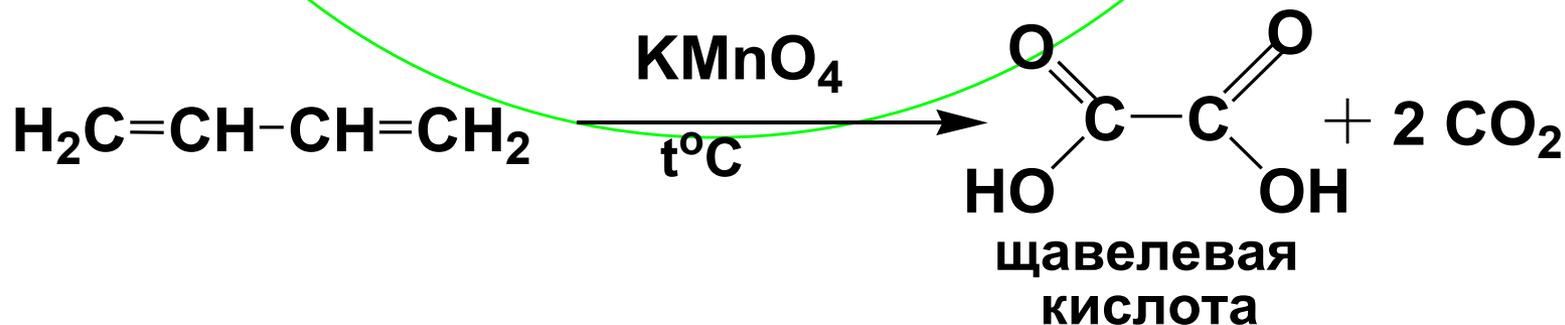
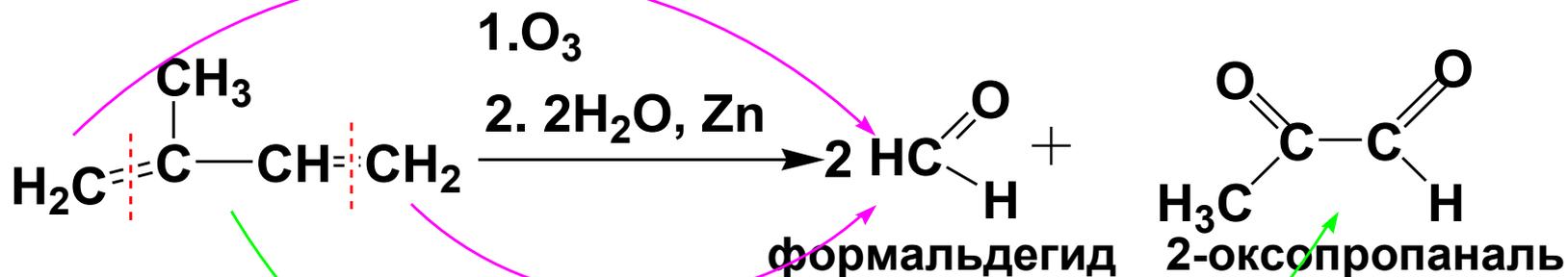
1,4-аддукт

Образование термодинамически контролируемого продукта реакции

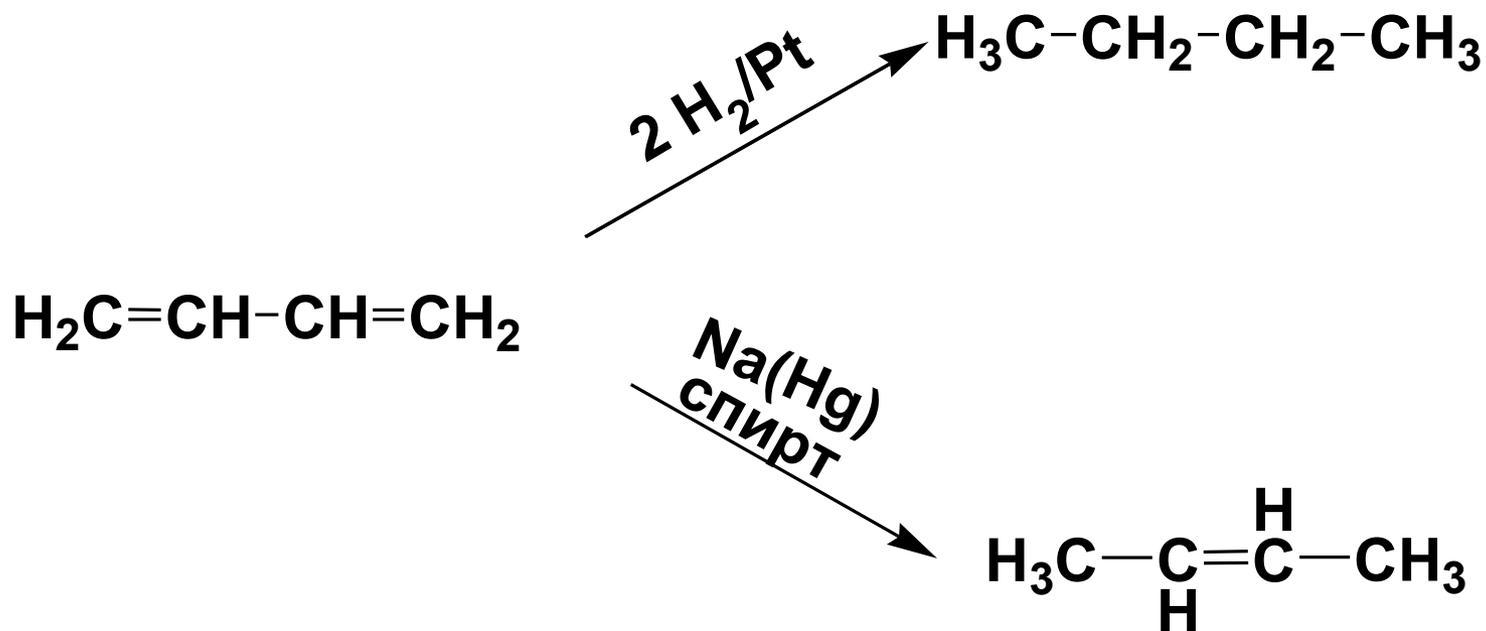
Галогенирование



3. Окисление сопряженных диенов

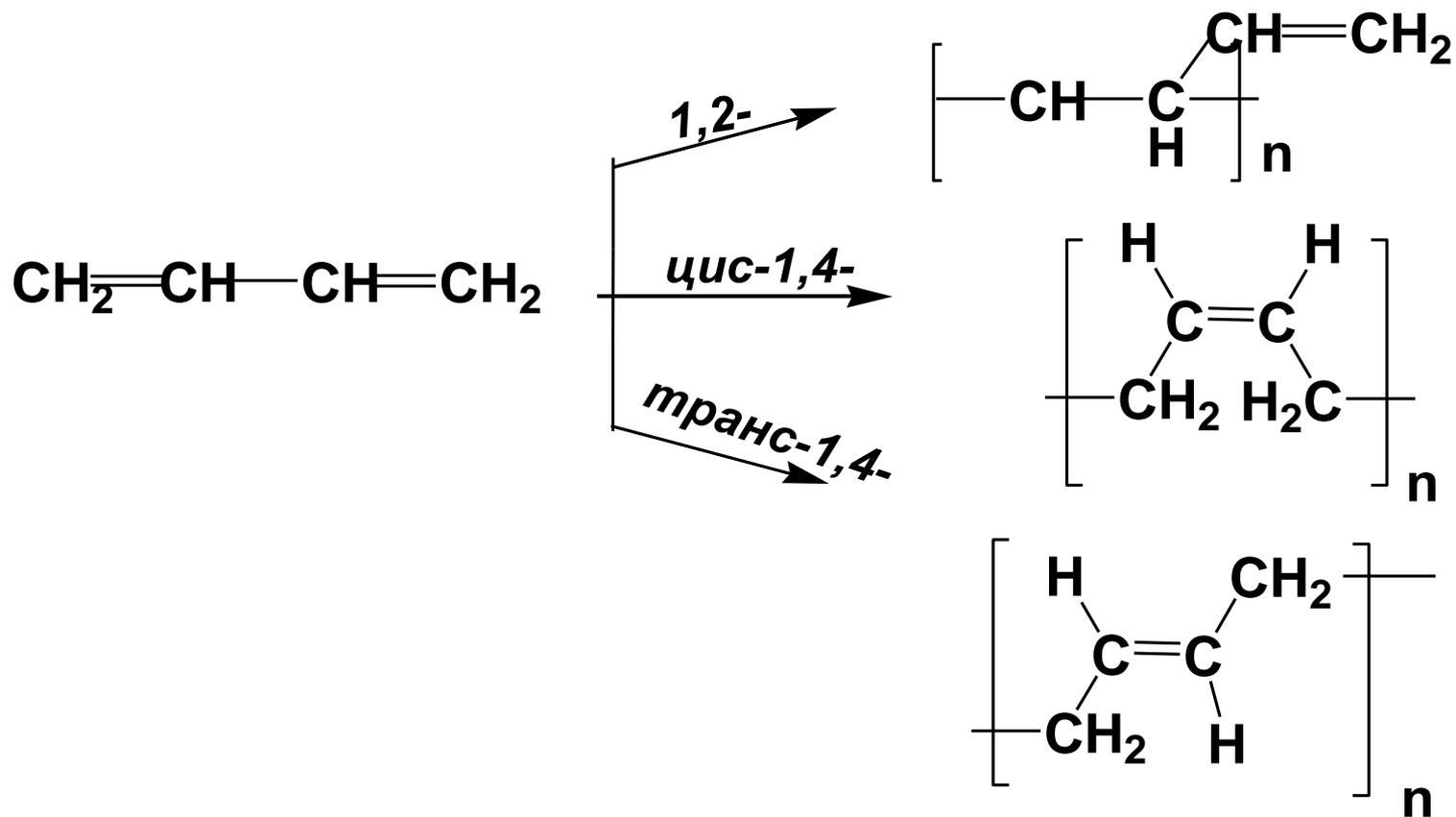


4. Восстановление сопряженных диенов



5. Полимеризация сопряженных диенов

Полимеризация по типу «голова к хвосту» может протекать путем 1,2- и 1,4-присоединения, причем в случае 1,4-присоединения возможно образование либо *цис*-, либо *транс*-структур:

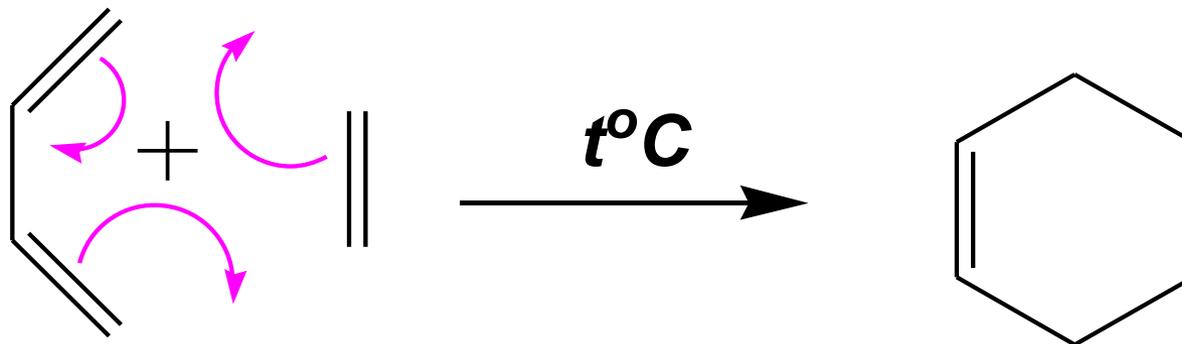


**Полимеризация сопряженных диенов
приводит к высокомолекулярным
соединениям – каучукам**

(Учебник, стр. 177-178).

6. Циклоприсоединение. Реакция Дильса-Альдера.

Реакции циклоприсоединения протекают с образованием продуктов циклического строения без отщепления каких-либо атомов и групп. К числу этих реакций относится [4π+2π]-циклоприсоединения (р-ция Дильса-Альдера).

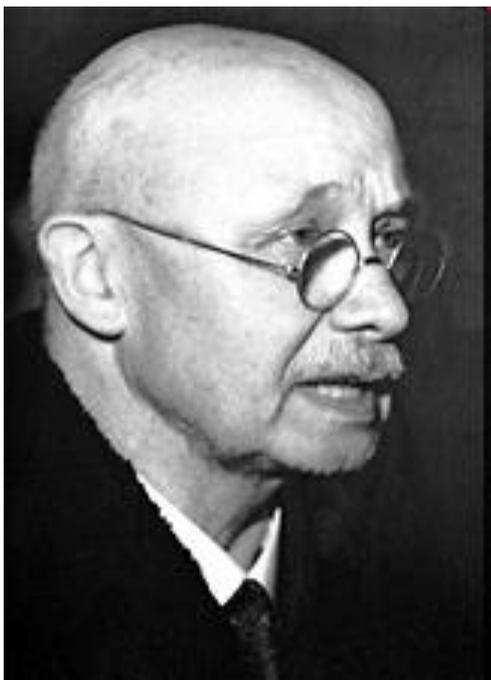


1,3-бутадиен
(диен)

этилен
(диенофил)

циклогексен
(аддукт)

Диеновые синтезы (реакция Дильса-Альдера)



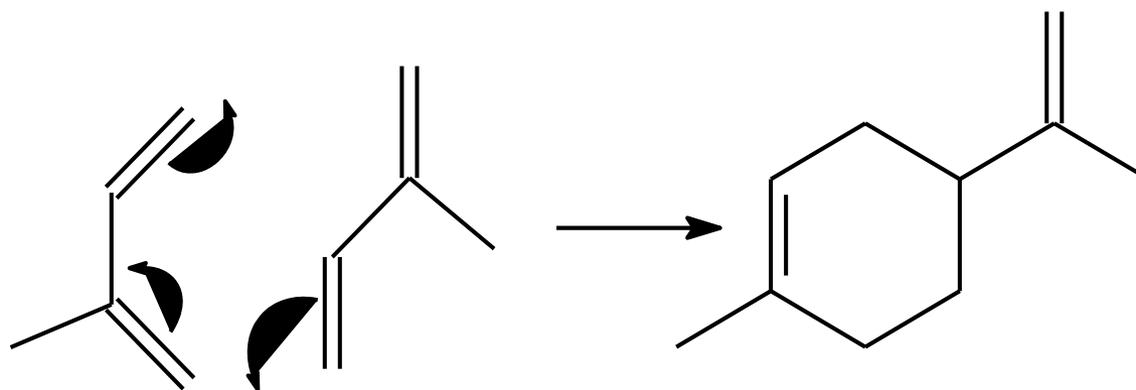
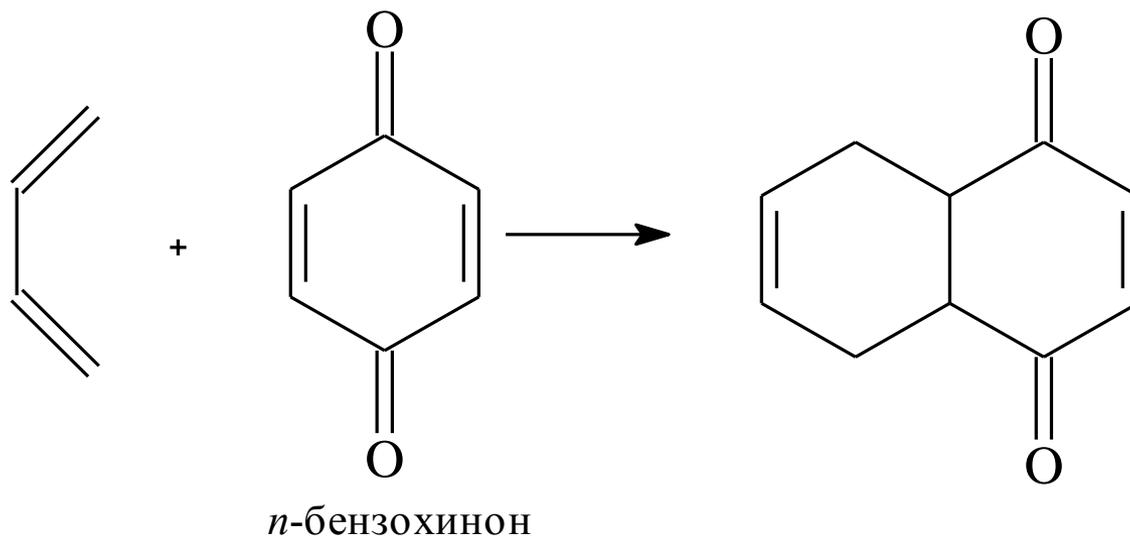
**Отто Дильс
1876-1954**

**Нобелевская премия
по химии (1950 г.)**



**Курт Альдер
1902-1958**

Диеновые синтезы (реакция Дильса-Альдера)



Реакции Дильса-Альдера ускоряются электронодонорными заместителями в диене (эти заместители повышают уровень энергии ВЗМО диена как донора) и электроноакцепторными заместителями в диенофиле (эти заместители снижают уровень энергии НСМО диенофила как акцептора). Учебник, стр. 168-170.

