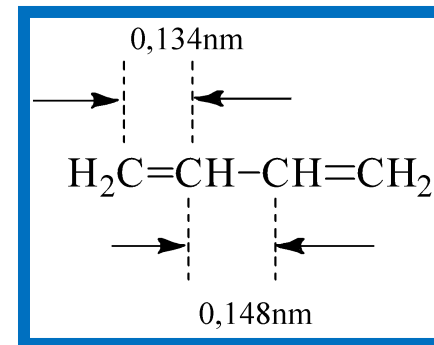


Диеновые углеводороды

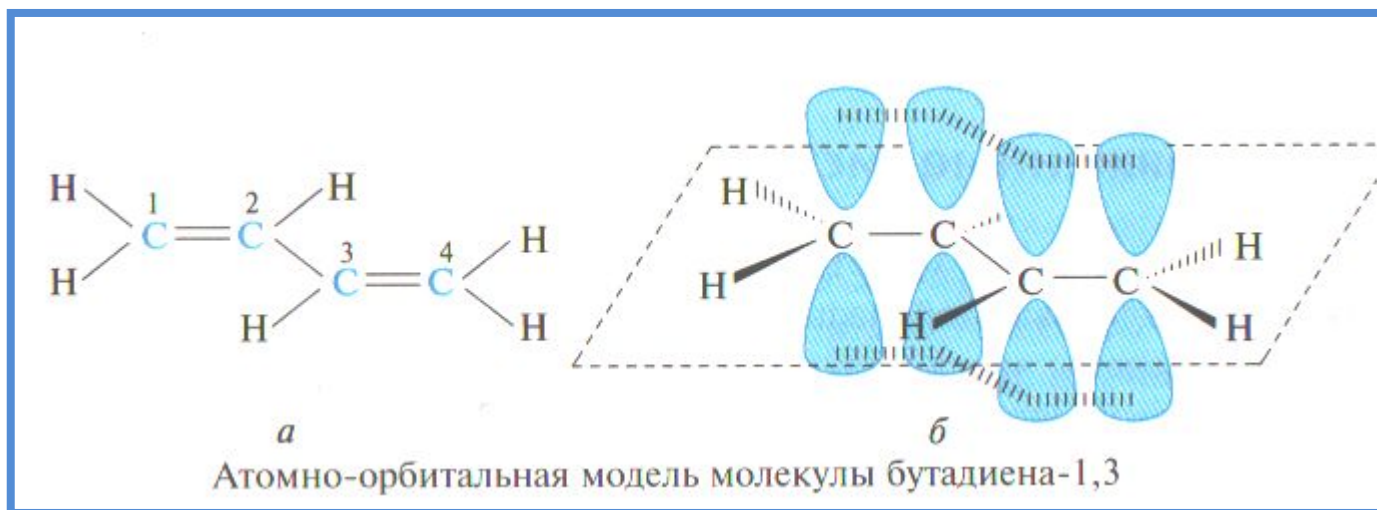
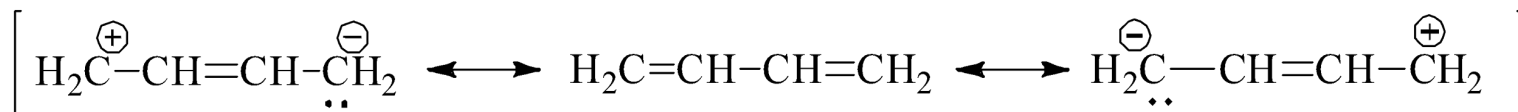


Формула	Тривиальная	ИЮПАК
$H_2C=C=CH_2$	Аллен	1,2-пропадиен
$H_3C-CH=C=CH_2$	Метилаллен	1,2-бутадиен
$H_2C=CH-CH=CH_2$	Дивинил	1,3-бутадиен
$H_3C-CH=CH-CH=CH_2$	Пипирилен	1,3-пентадиен
$H_2C=C(CH_3)-CH=CH_2$	Изопрен	2-метил-1,3-бутадиен
$H_2C=CH-CH_2-CH=CH_2$	Дивинилметан	1,4-пентадиен

Сопряженные диены



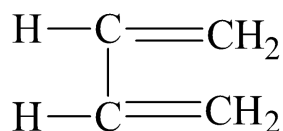
Теория резонанса описывает сопряжение двойных связей в 1,3-бутадиене резонансными структурами



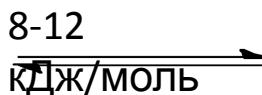
В связи с частичным перекрыванием
p-орбиталей s^3 и s^4 в молекуле бутадиена
существует возможность появления
новых конформаций:

(S)-

цис-(цисоидная)

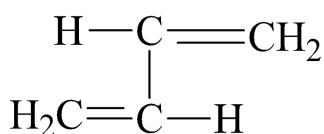


(S)-цис-1,3-
бутадиен



(S)-

транс-(трансоидная)



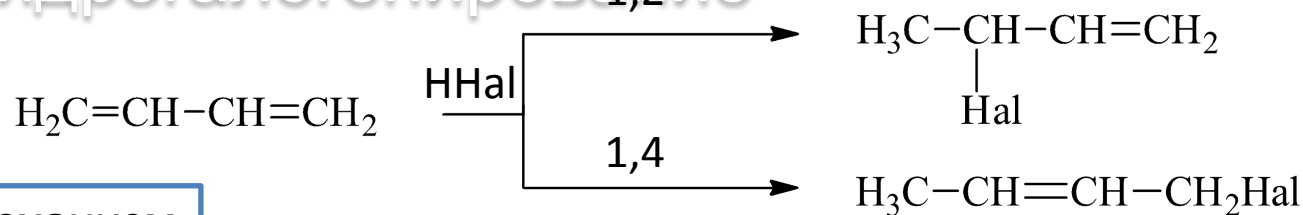
(S)-транс-1,3-
бутадиен

Химические свойства сопряженных диенов

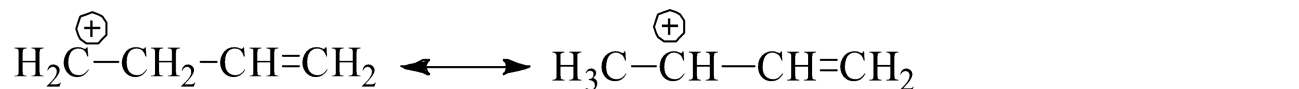
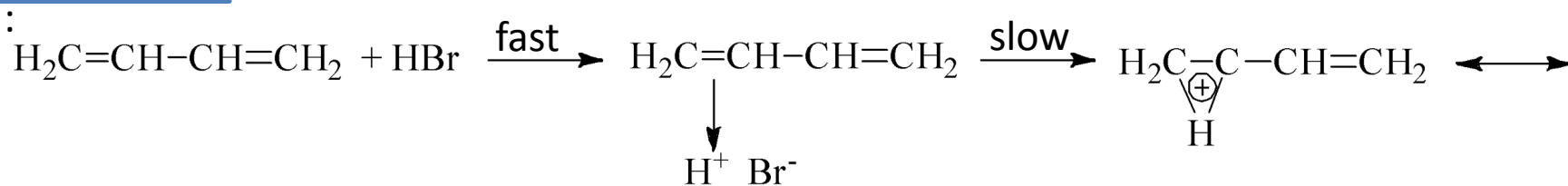
1. Реакция электрофильного присоединения (Идет как 1,2 и 1,4 присоединение)

A)

Гидрогалогенирование



Механизм



Нестабильн

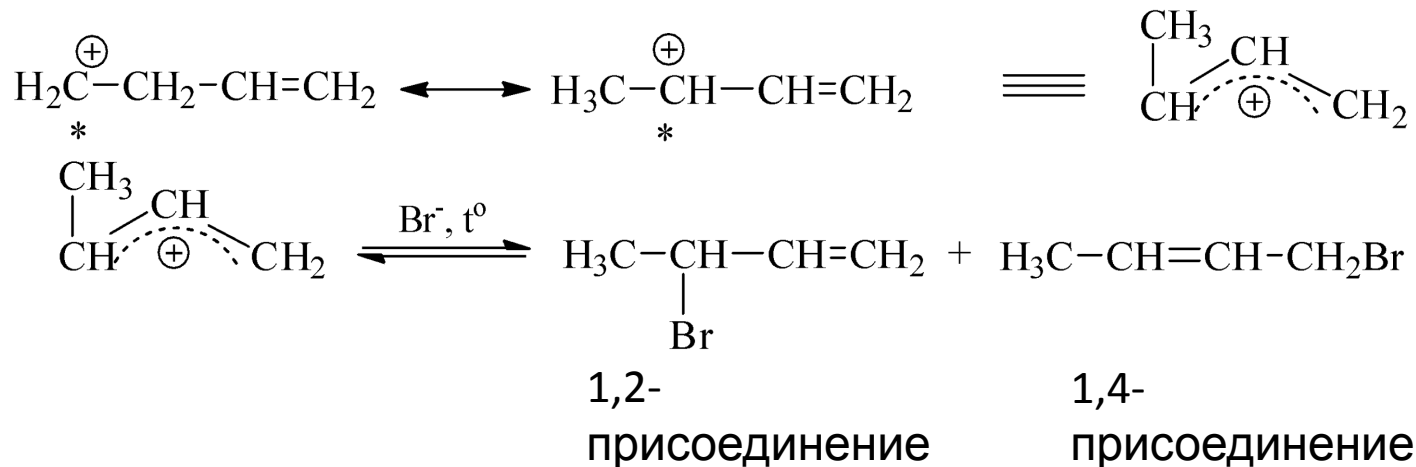
Стабильный катион аллильного

н

типа

В аллильном катионе 2 электрона между 3 атомами углерода ($2\bar{e}-3c$)

2 реакционных центра:



1,4-присоединение энергетически более выгодно

4/5 – 1,4

1/5 – 1,2

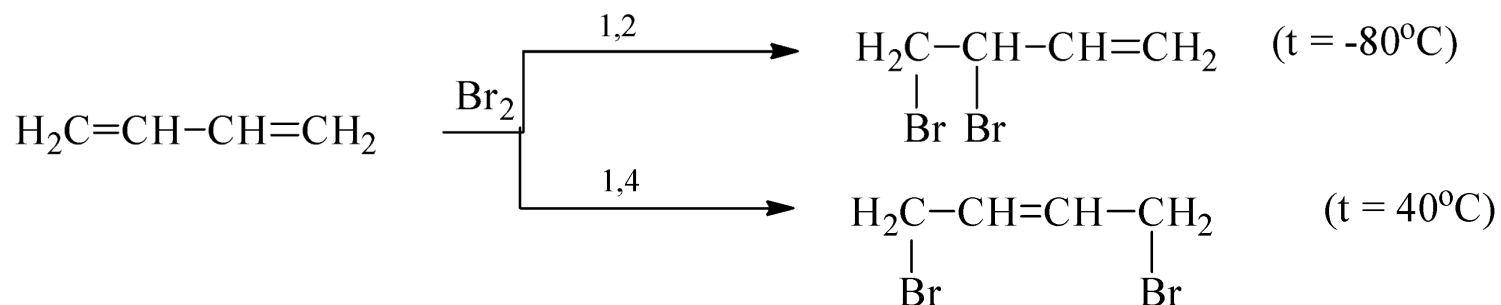
Состав конечных продуктов зависит от температуры и скорости

реакции

Несимметричные диены присоединяют $H\text{Hal}$ по правилу Марковникова

Б)

Галогенирование

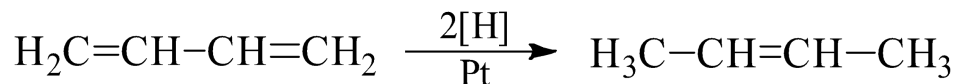


При повышенных температурах термодинамический контроль, преобладает 1,4-присоединение.

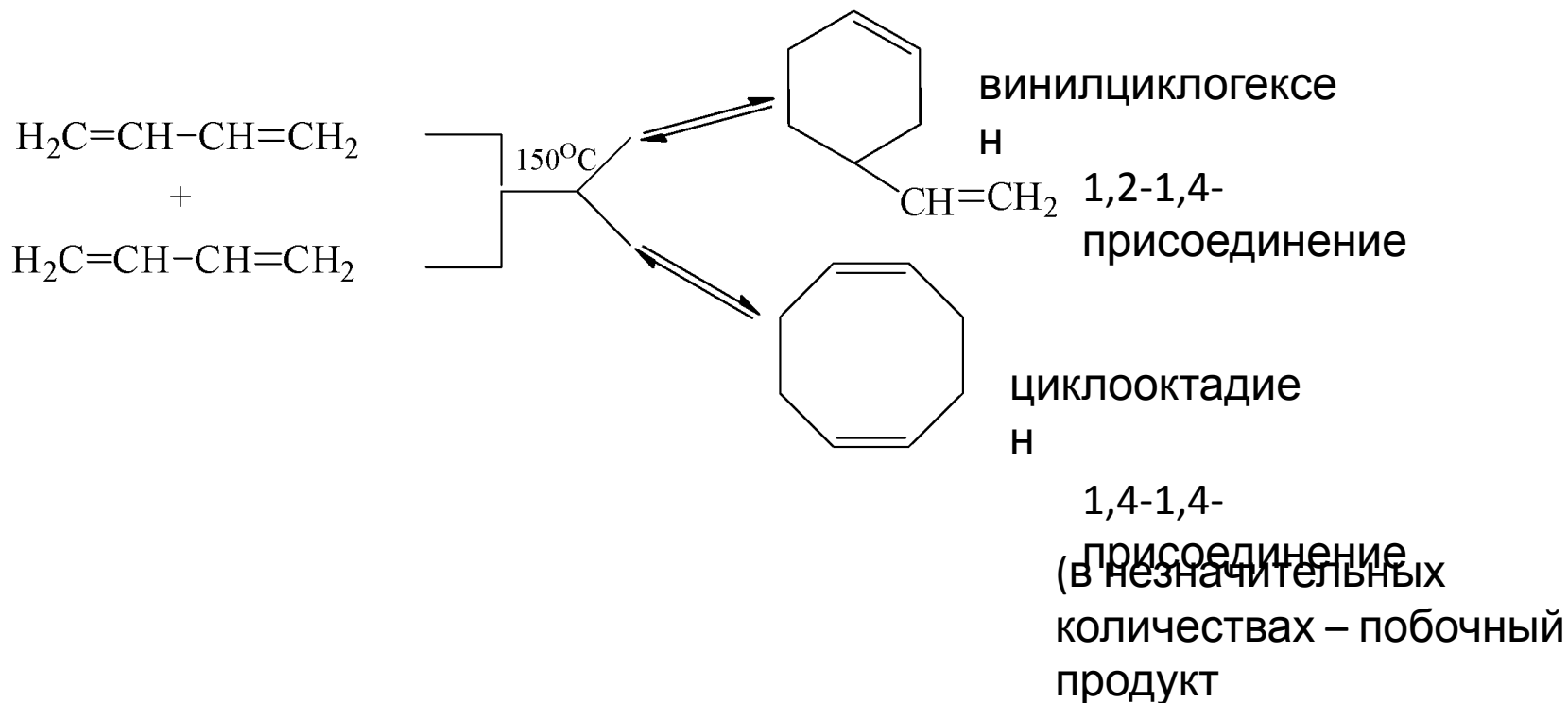
При низких температурах – кинетический контроль, преобладает 1,2-присоединение.

В) Присоединение

водорода



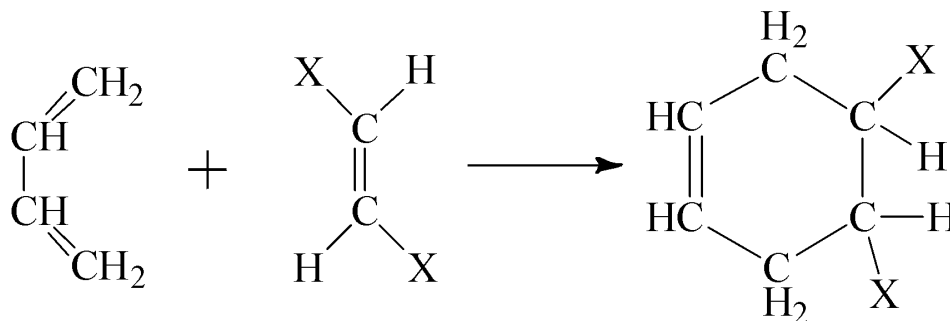
2. Димеризация сопряженных диенов



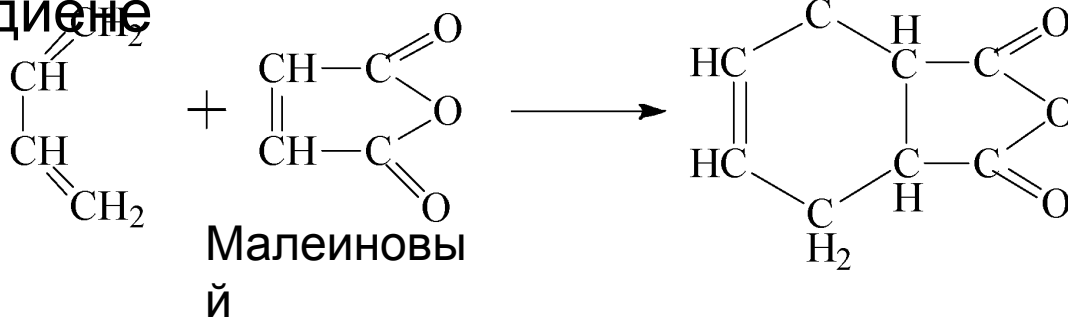
Данная реакция – частный случай диенового синтеза: одна молекула реагирует в цисоидной форме, другая – в трансоидной.

3. Диеновый синтез или реакция Дильса-Альдера

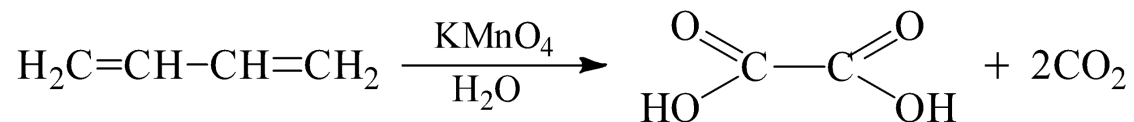
1950г. – Нобелевская премия по химии



- Поскольку система их 4-х π-электронов взаимодействует с системой из двух π-электронов её называют «4+2-циклоприсоединением».
- X – электроноакцепторная группа:
- Алкен с электроноакцепторными заместителями – диенофил
- Реакцию облегчают донорные заместители (-OH, -SH, -NH₂ и др.) в диене

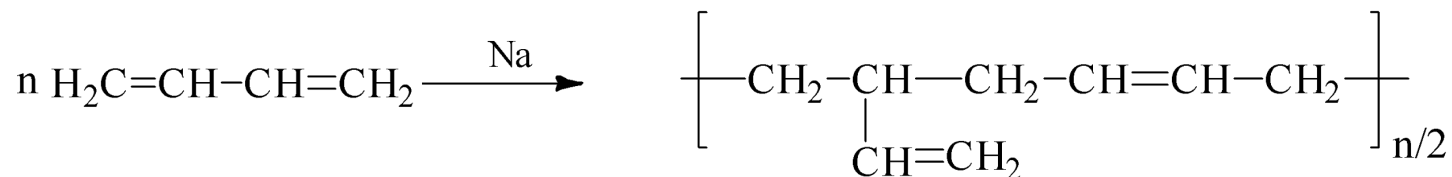


5. Окисление сопряженных диенов



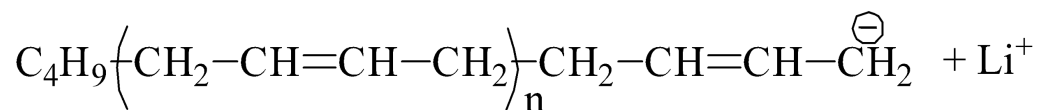
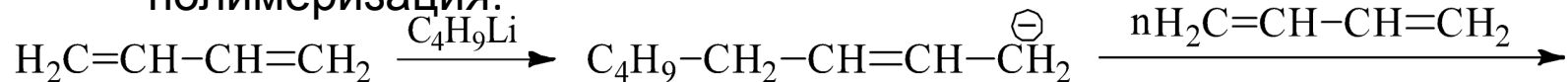
6. Полимеризация 1,3-диенов

1926-1928гг. С.В. Лебедев – промышленный метод получения синтетического каучука из бутадиена:



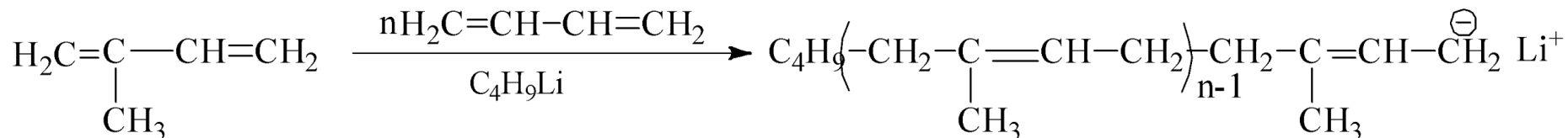
Анионная

полимеризация:



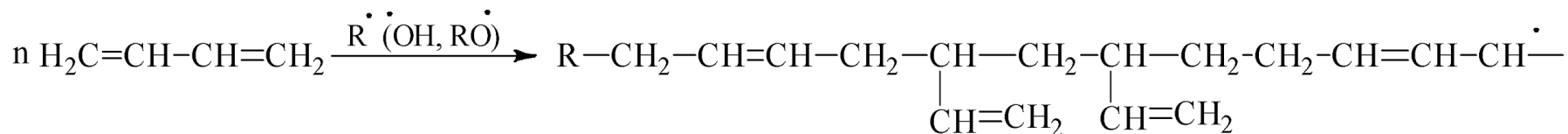
Полимеризация

изопрена:

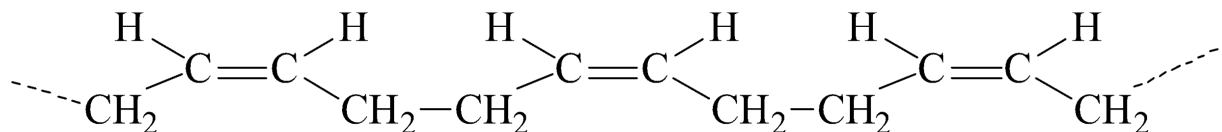


Натуральный каучук тождественен продуктам анионной полимеризации изопрена.

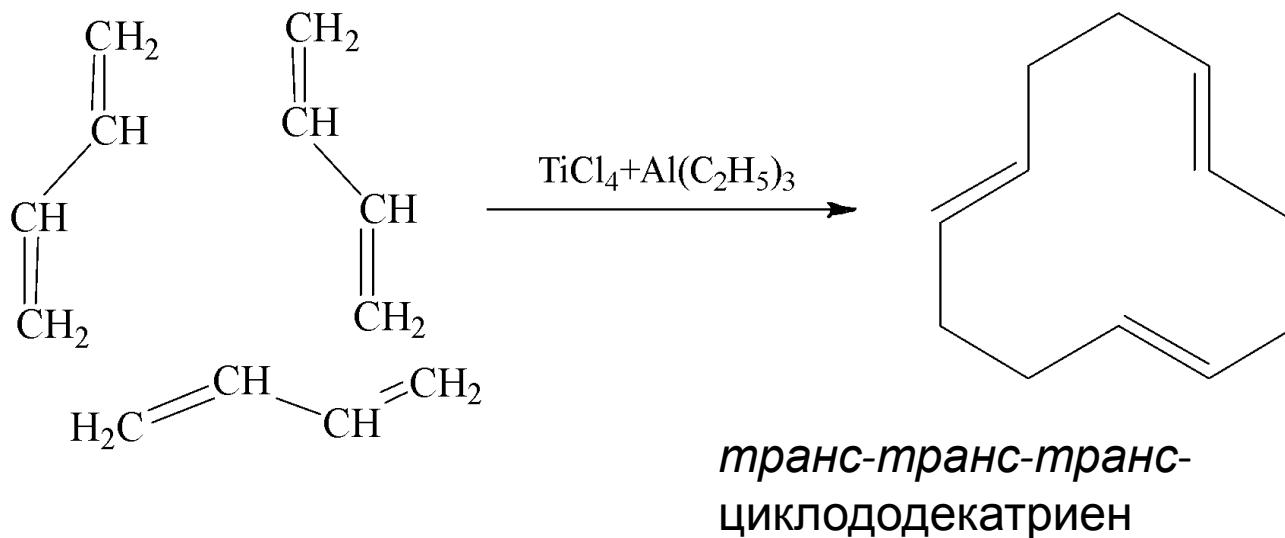
Радикальная полимеризация – смешанная (1,2 и 1,4)



На катализаторах Циглера-Натта идет стереорегулярная полимеризация:



Тримеризация диена на катализаторе Циглера-Натта:



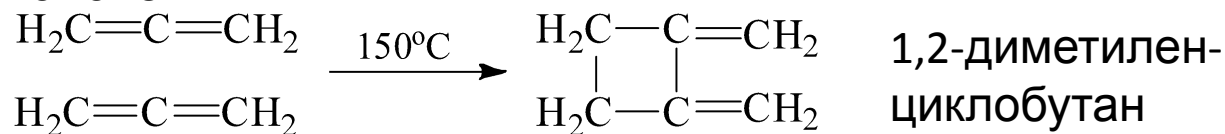
Тримеризация идет в 1,4-положения

Аллены

1. Димеризация

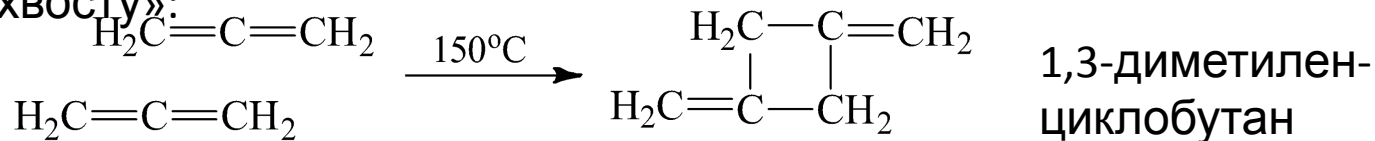
А) «Голова к

голове»:



Б) «Голова к

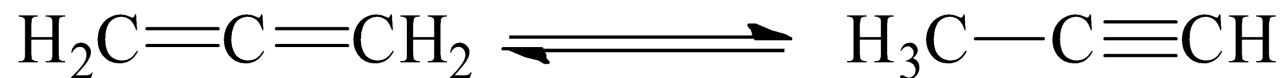
хвосту»:



2. Взаимодействие с водой:



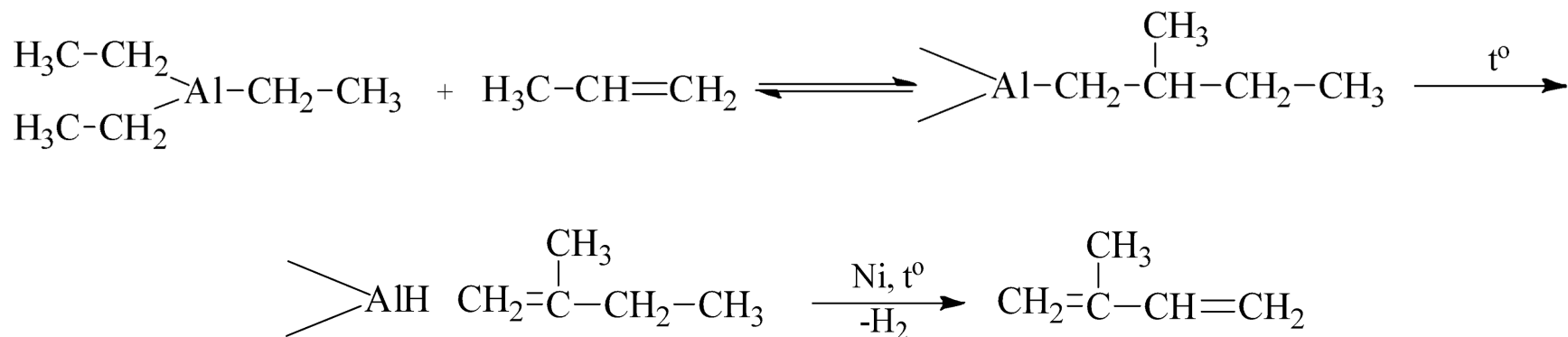
3. Изомеризация (аллен-ацетиленовая перегруппировка Фаворского)



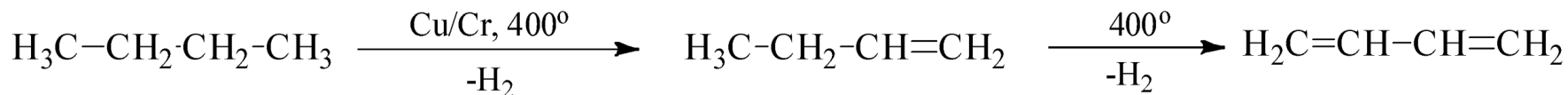
Метилацетилен стабильнее аллена

Способы получения диенов

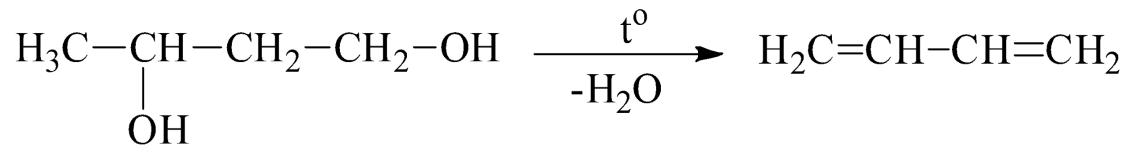
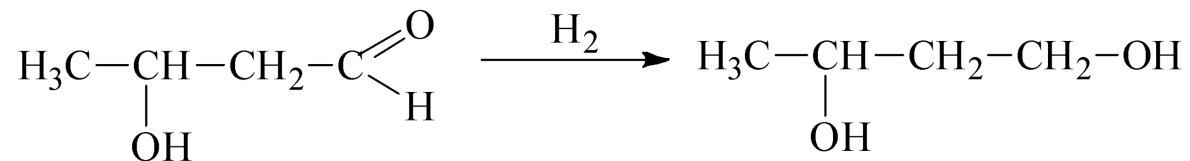
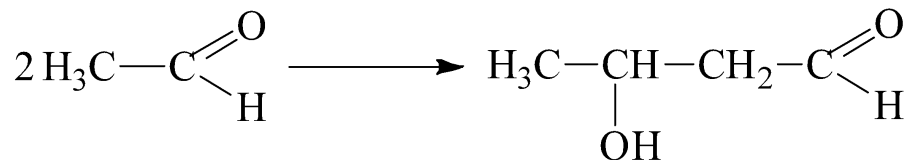
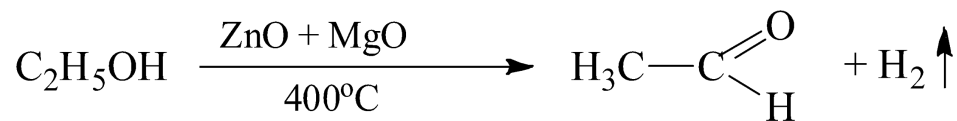
1. Получение изопрена по Циглеру



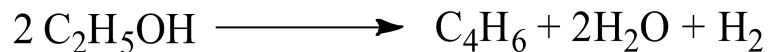
2. Дегидрирование бутана:



3. Синтез 1,3-бутадиена по Лебедеву из этанола:



Дегидрирование, гидрирование и дегидратация катализируются одними и теми же катализаторами



4. Синтез 1,3-бутадиена по Вальтеру-Реппе:

