

# Лекция 12

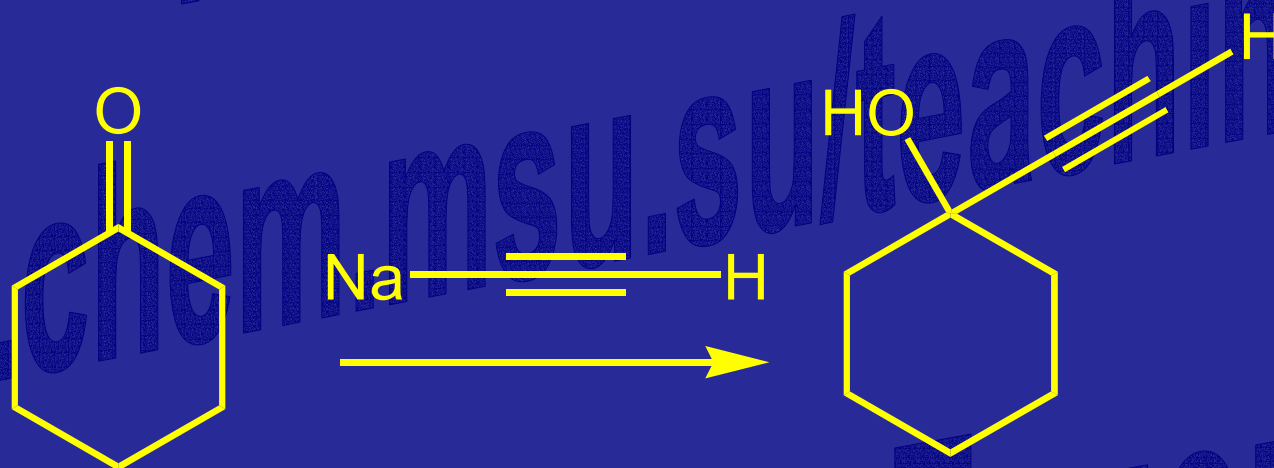
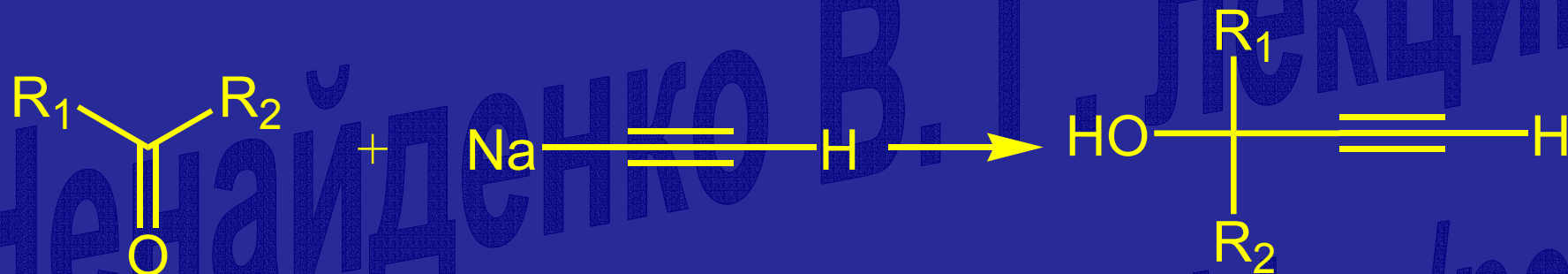
## Химия диенов

◆ Fesina lente

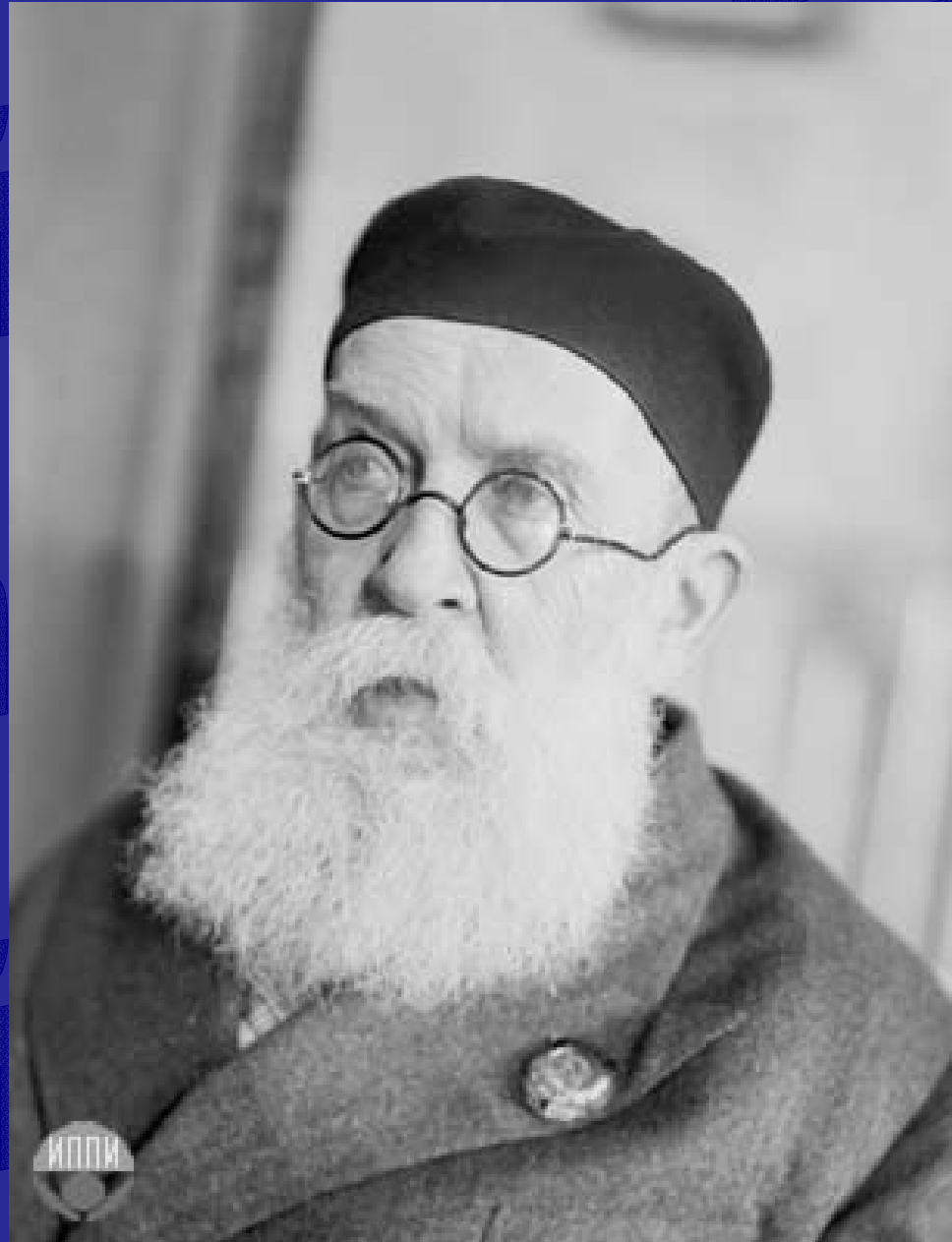
◆ Спеша медленно

- ◆ Ацетилен-алленовая изомеризация. Смещение тройной связи в терминальное положение. Конденсация терминальных алкинов с кетонами и альдегидами (А.Е. Фаворский, В. Реппе).
- ◆ Типы диенов. Изолированные, кумулированные и сопряженные диены. Изомерия и номенклатура. Стереохимия 1,3-дизамещенных алленов. Относительная стабильность изомерных диенов.
- ◆ Методы синтеза кумуленов и 1,3-диенов: раскрытие дибромциклопропанов, дегидрирование алканов, синтез Фаворского-Реппе, реакции гомо-сочетания и кросс-сочетания на металлокомплексных катализаторах. Бутадиен-1,3, особенности строения. Молекулярные орбитали 1,3-диенов.
- ◆ Химические свойства 1,3-диенов. Галогенирование и гидрогалогенирование 1,3-диенов. Аллильный катион. 1,2- и 1,4-присоединение, термодинамический и кинетический контроль. Эпоксидирование, циклопропанирование, гидробоирирование.
- ◆ Реакция Дильса-Альдера с алкенами и алкинами, стереохимия реакции и ее применение в органическом синтезе, диены и диенофилы. Структурные и электронные требования для участия в реакции Дильса-Альдера. Специфические свойства 1,4- и 1,5-диенов.
- ◆ Циклизация бутадиена на металло-комплексных катализаторах. Полимеризация диенов-1,3. Строение каучуков и современные проблемы химии эластомеров.

# Реакция терминальных ацетиленов с карбонильными соединениями

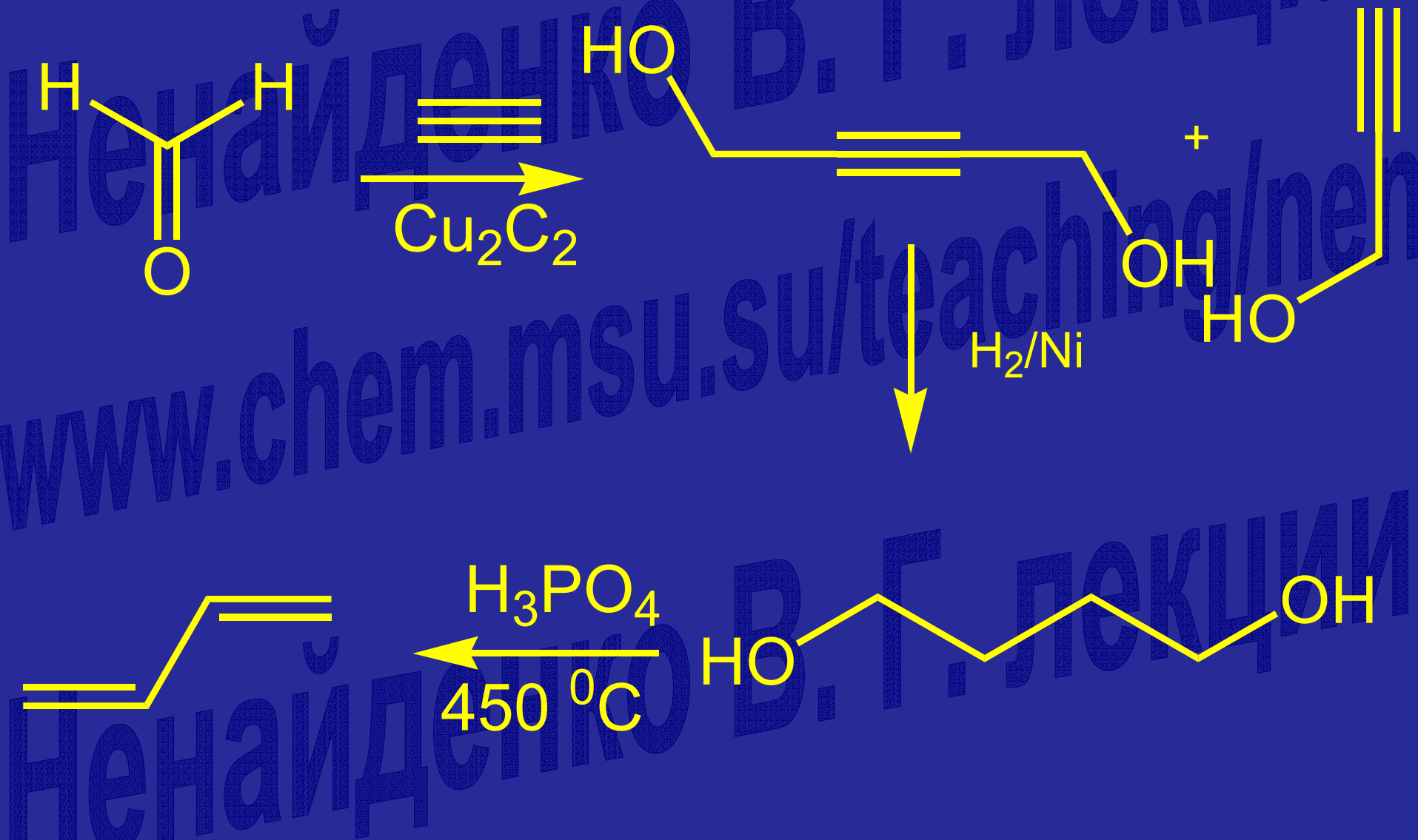


# Фаворский Алексей Евграфович (1860-1945)

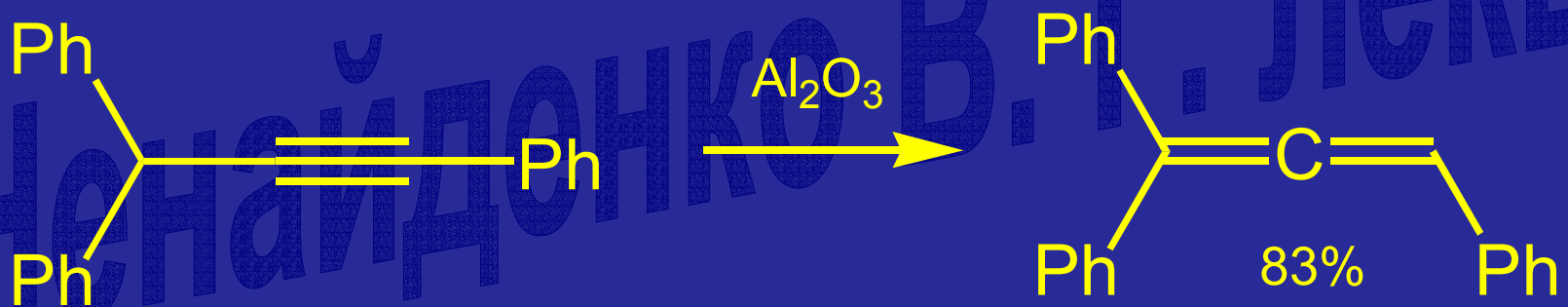
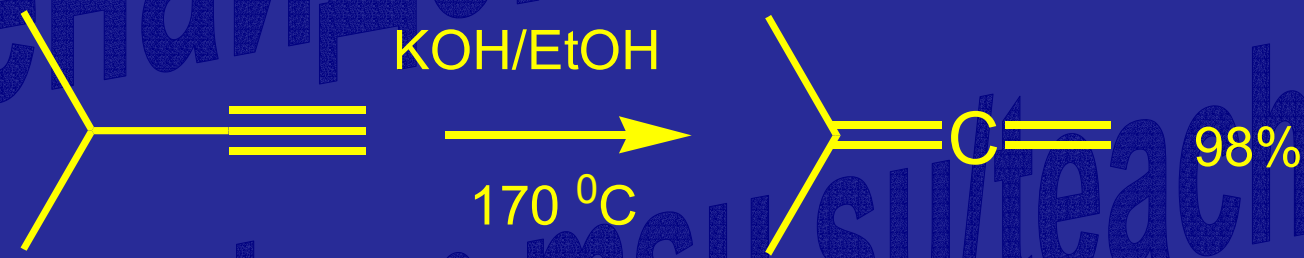




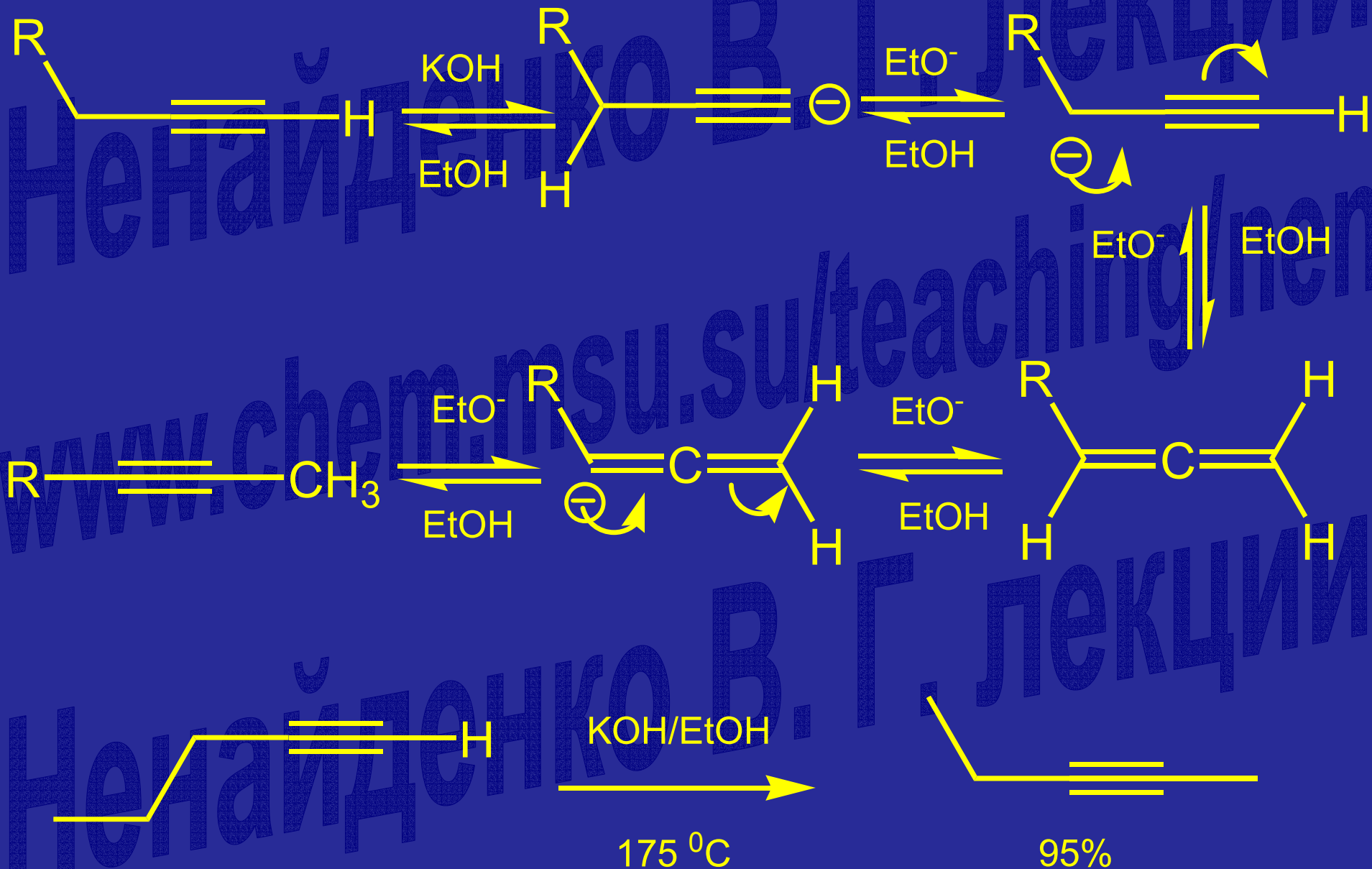
# Синтез бутадиена по Реппе-Фаворскому



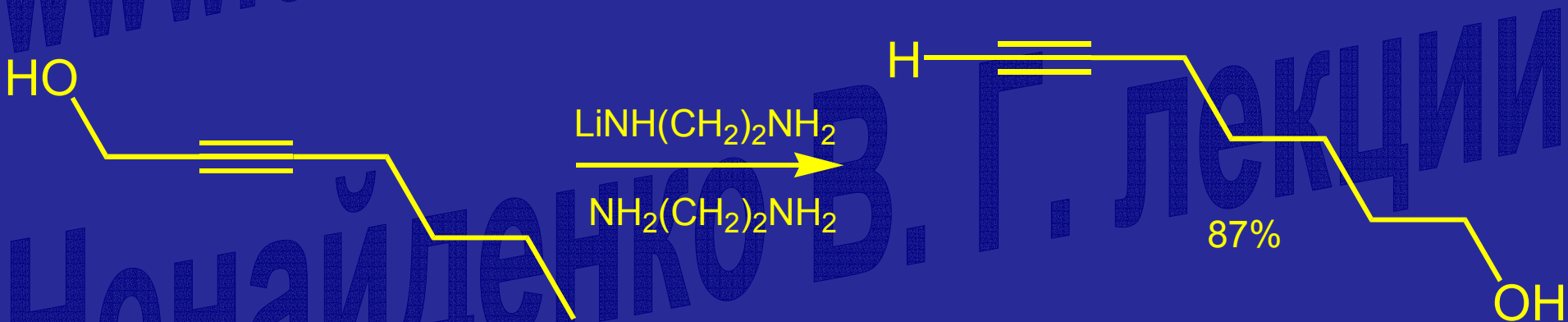
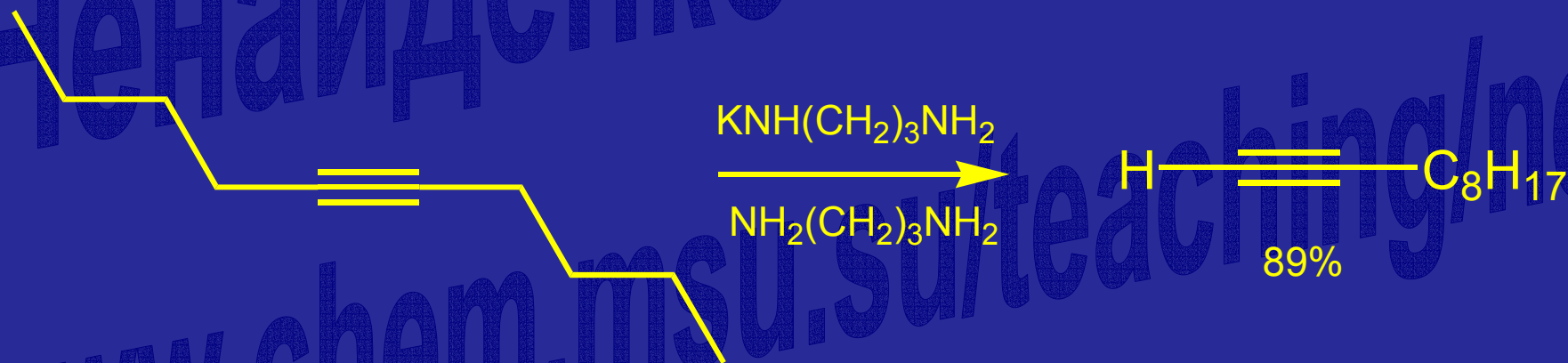
# Перегруппировка Фаворского



# Механизм перегруппировки Фаворского

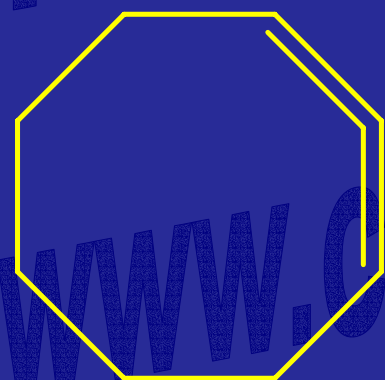


# Получение терминальных ацетиленов

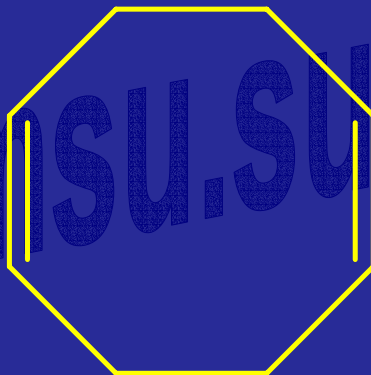




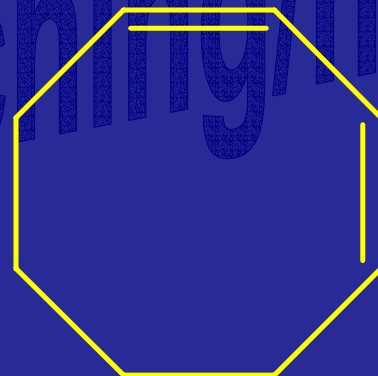
# Типы диенов



кумулятивный  
1,2-циклооктадиен

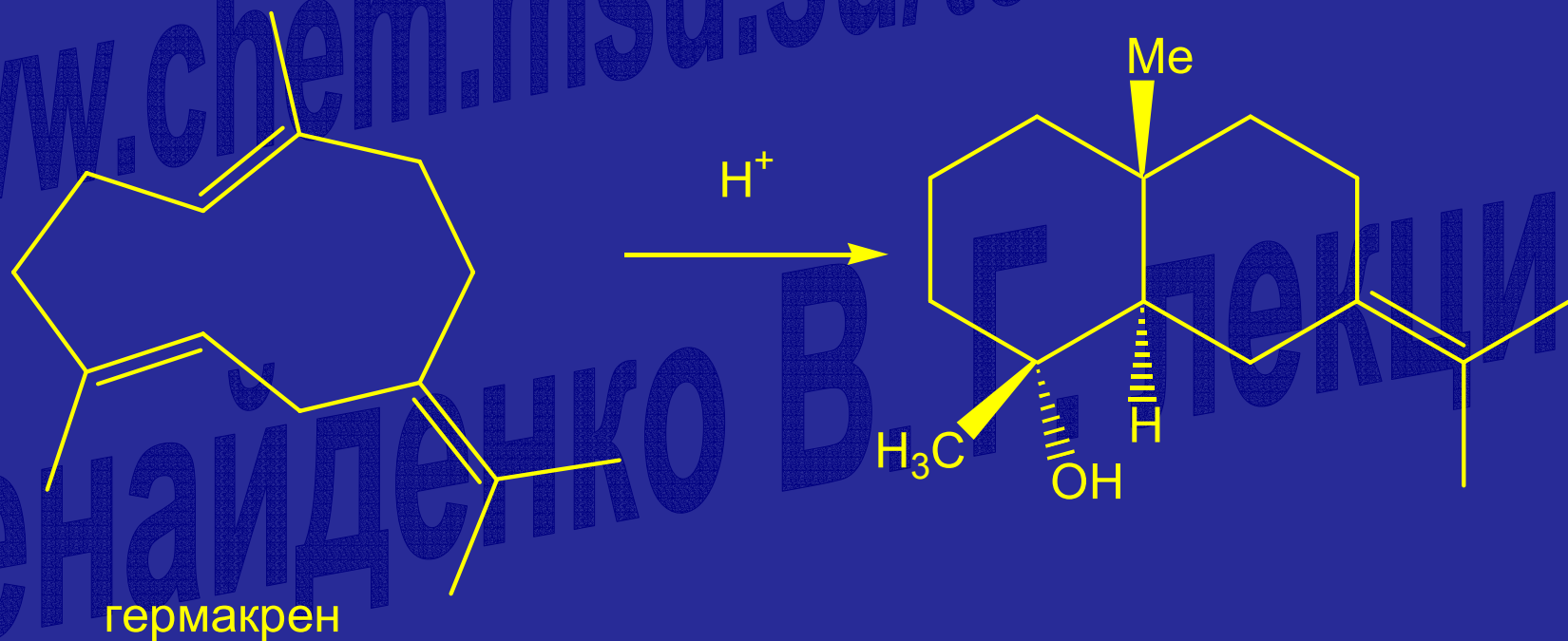
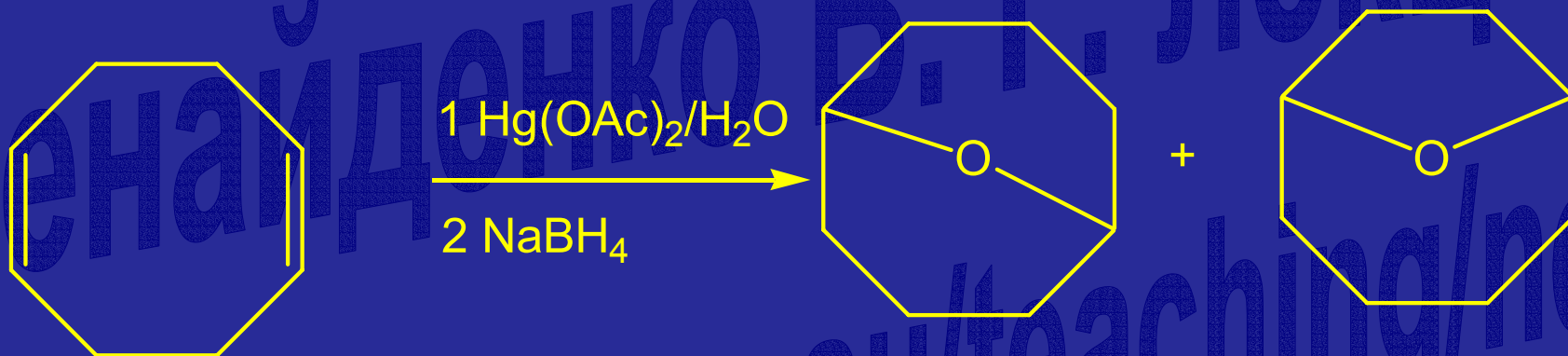


изолированный  
1,5-циклооктадиен

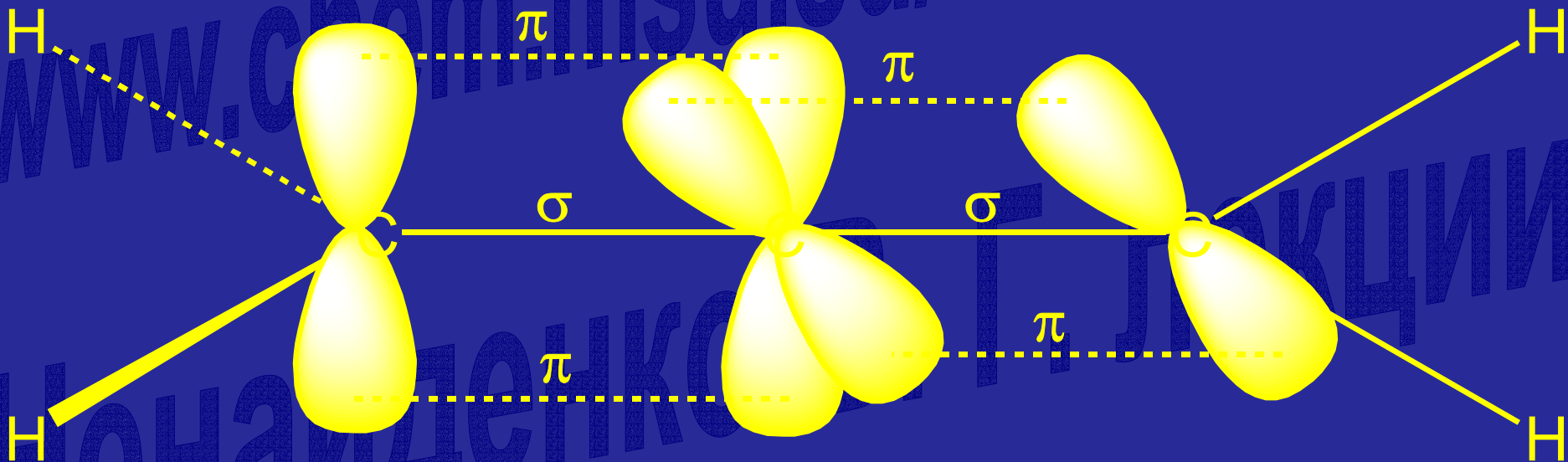
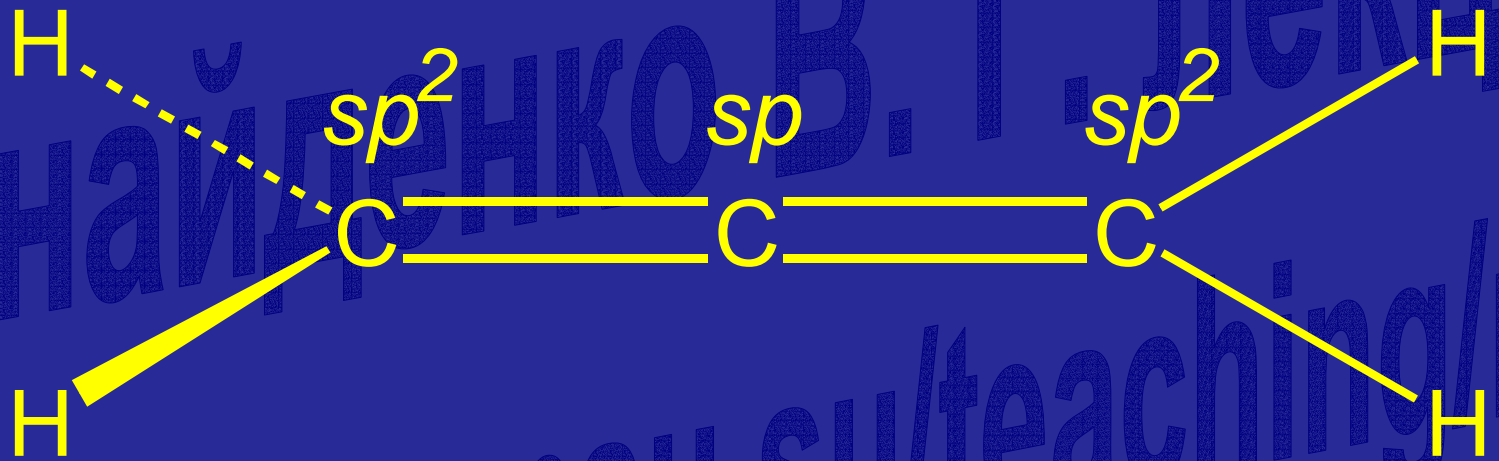


сопряженный  
1,3-циклооктадиен

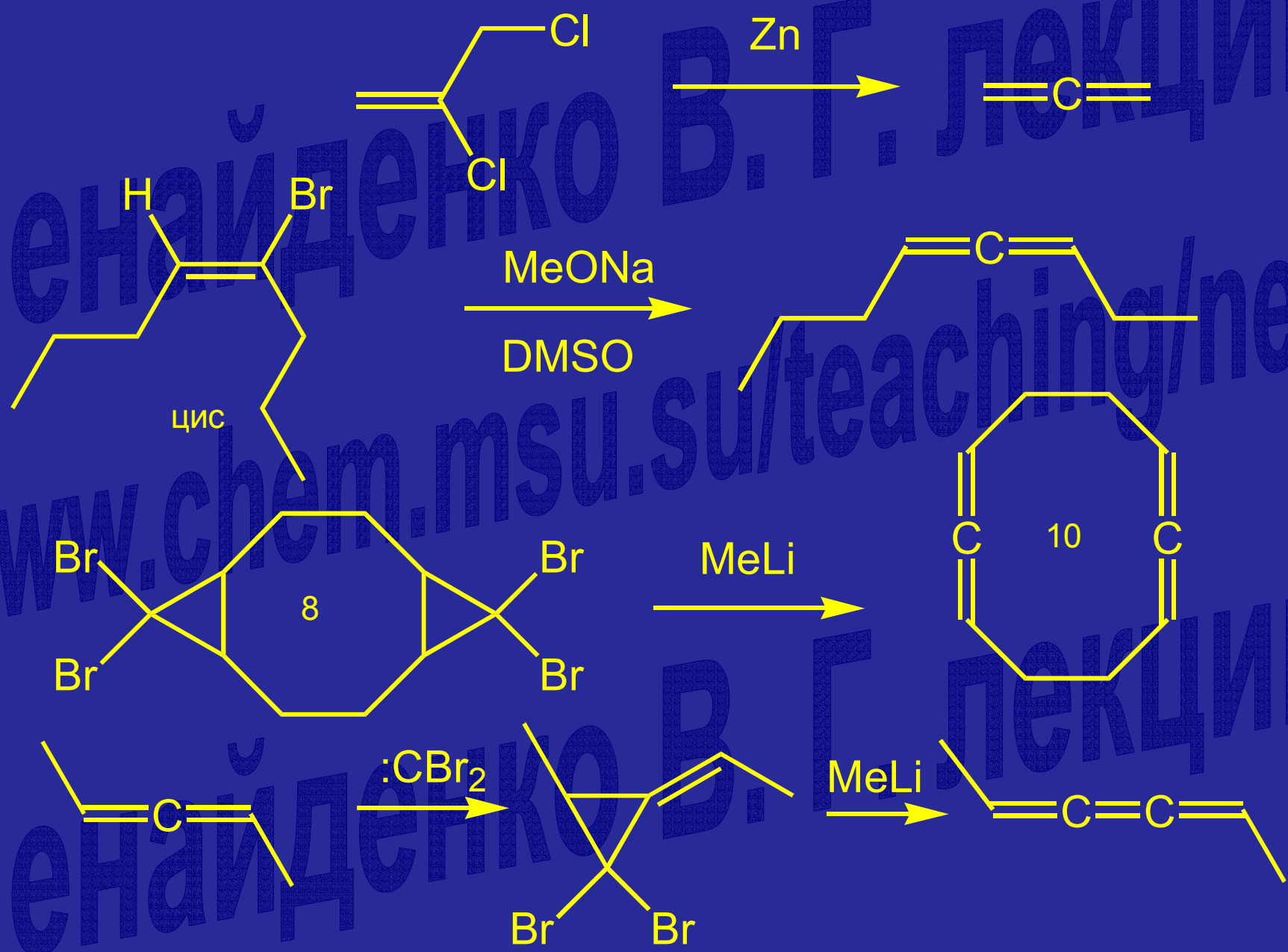
Задание: объясните образование продуктов реакции



# Аллены

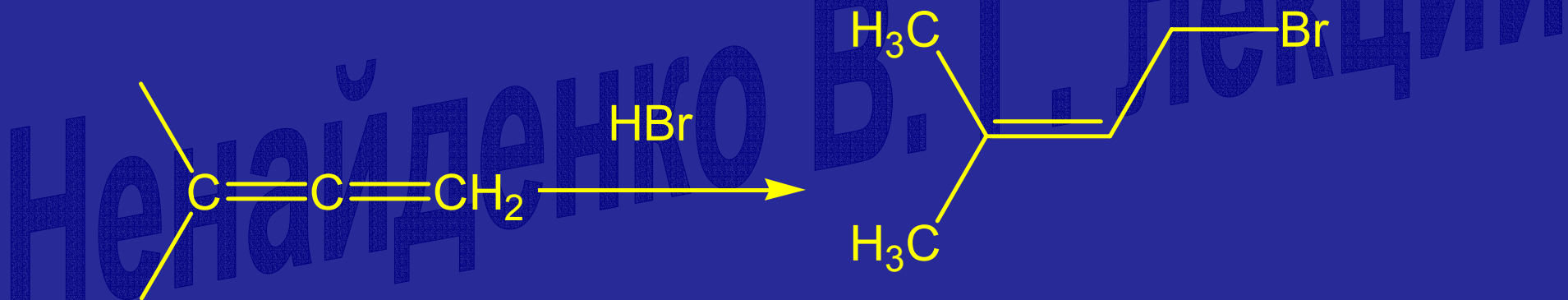
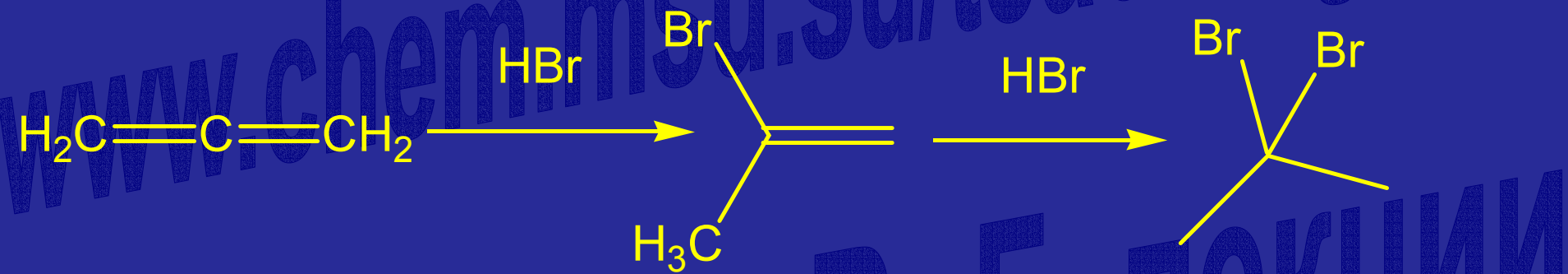
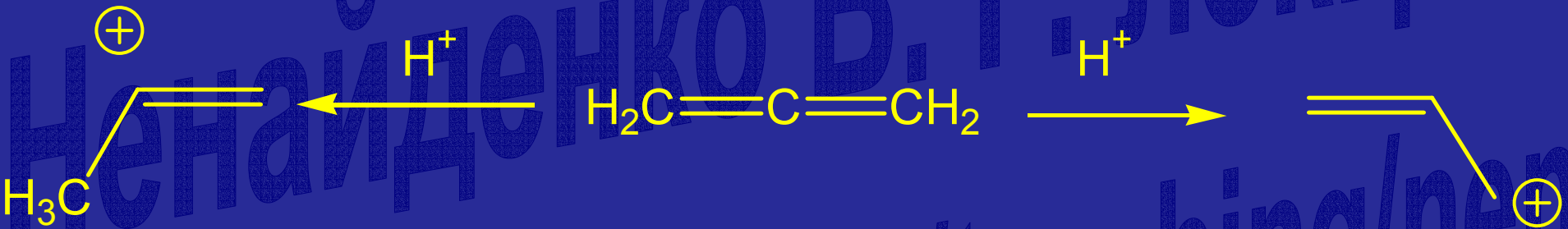


# Получение алленов

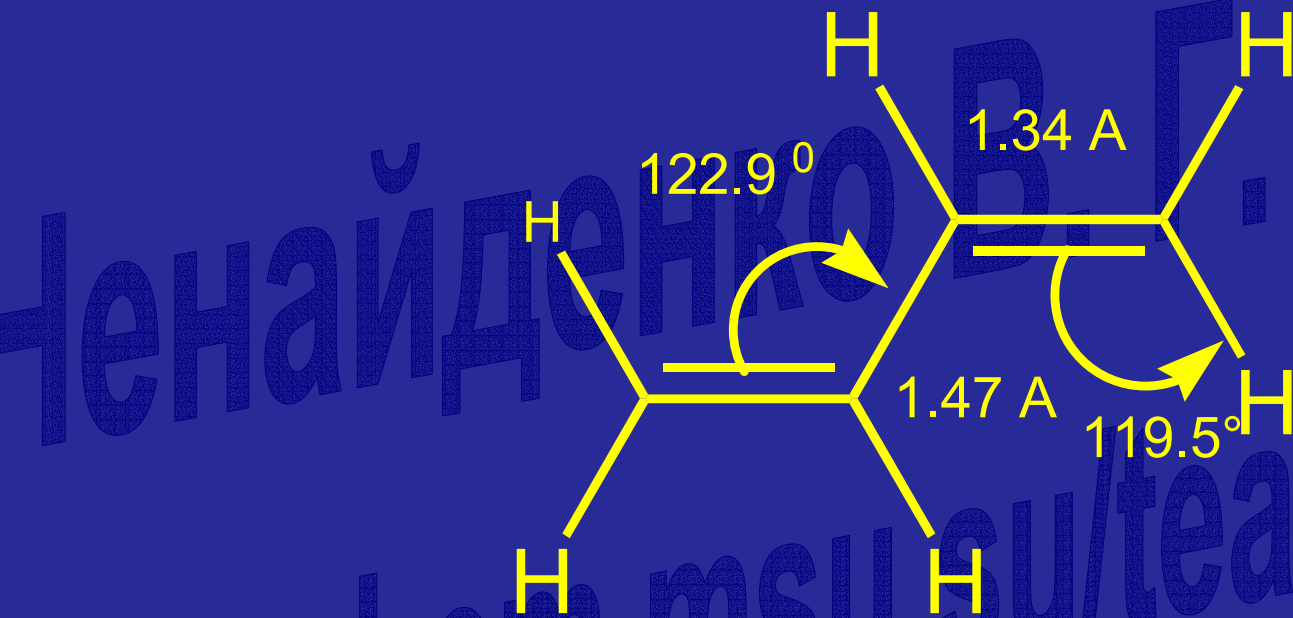




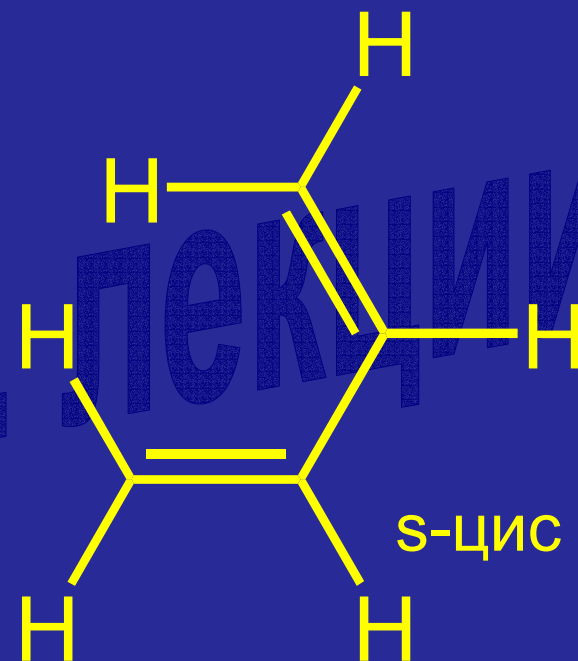
# Свойства алленов



# Сопряженные диены

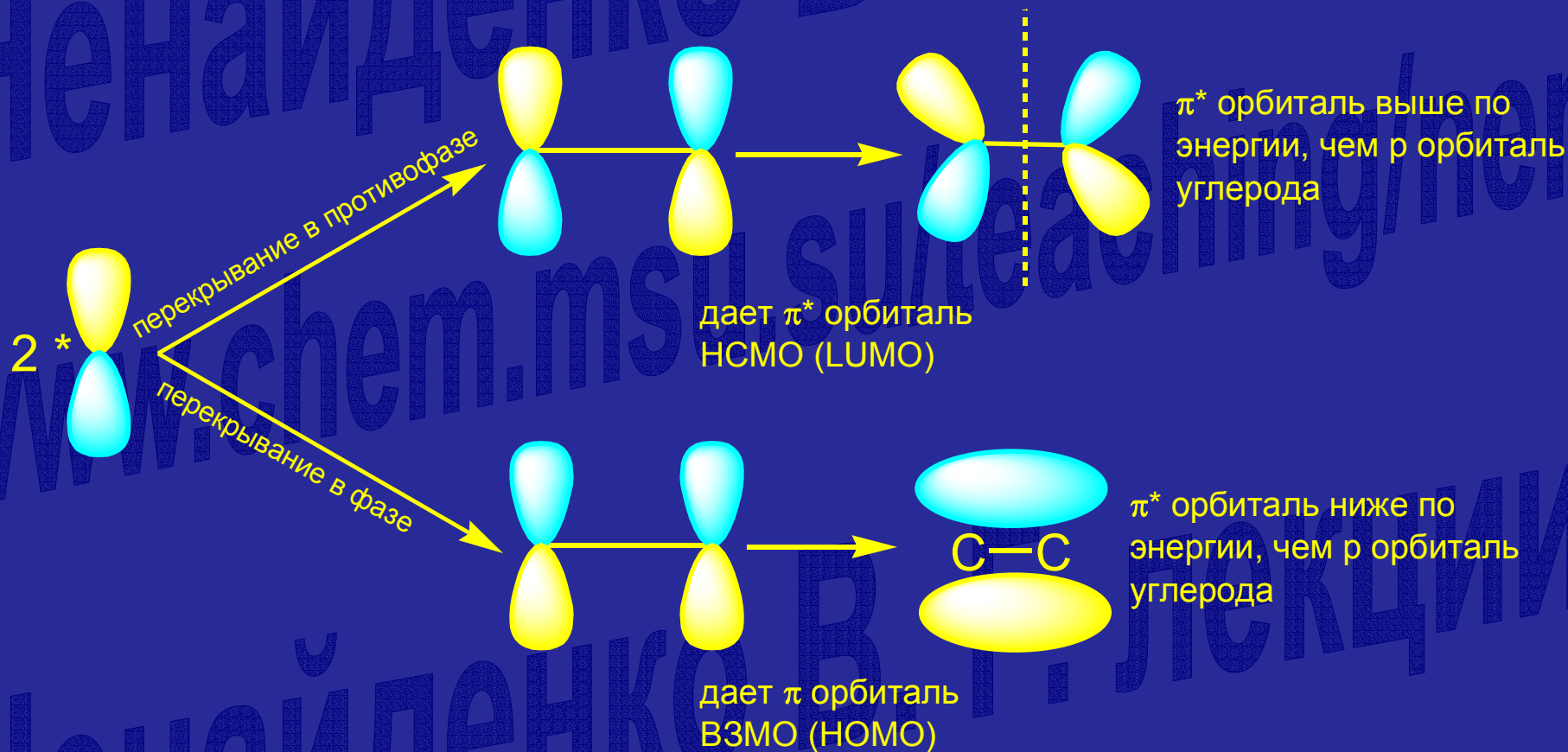


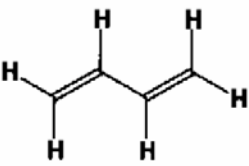
3.9 ккал/моль



# Молекулярные орбитали этилена

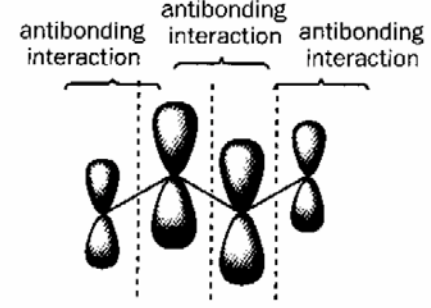
увеличение уровня энергии



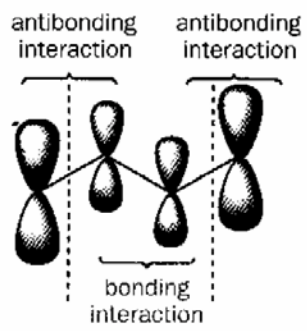


butadiene

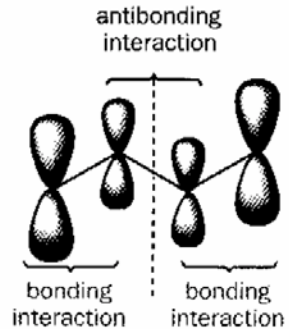
↑ increasing energy of orbitals



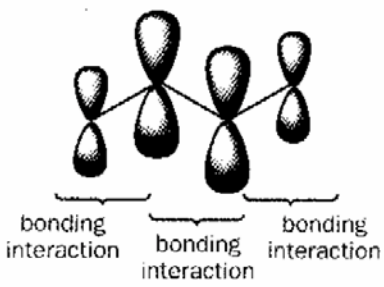
$\psi_4$  - 3 nodal planes  
0 bonding interactions  
3 antibonding interactions  
overall - antibonding orbital



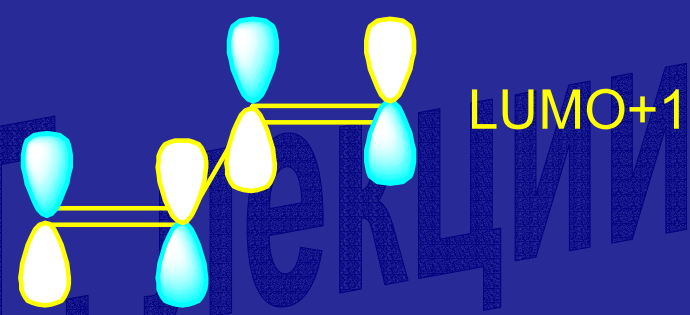
$\psi_3$  - 2 nodal planes  
1 bonding interaction  
2 antibonding interactions  
overall - antibonding orbital



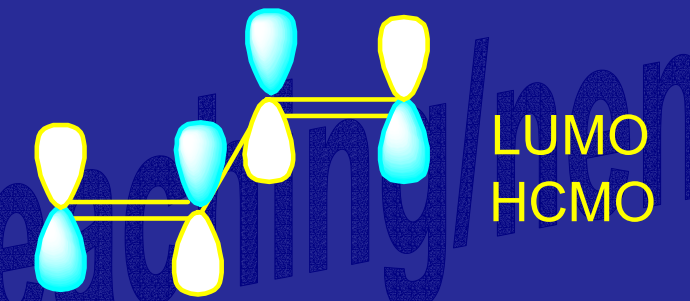
$\psi_2$  - 1 nodal plane  
2 bonding interactions  
1 antibonding interaction  
overall - bonding orbital



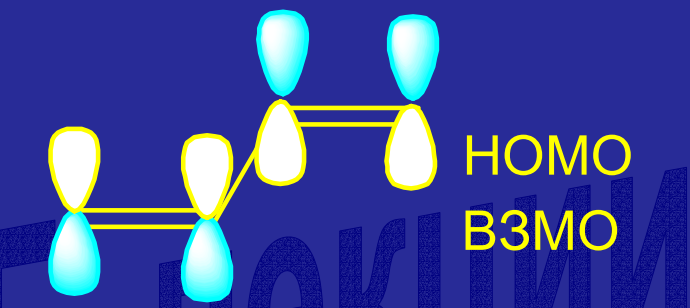
$\psi_1$  - 0 nodal planes  
3 bonding interactions  
0 antibonding interactions  
overall - bonding orbital



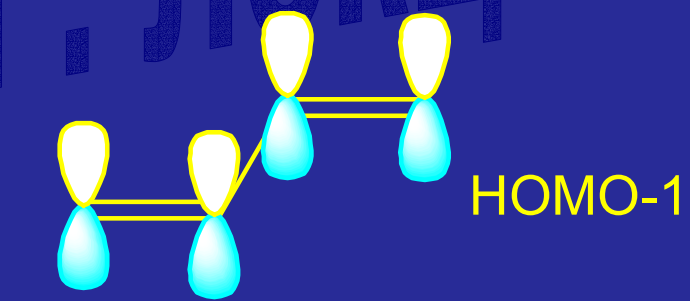
LUMO+1



LUMO  
HOMO

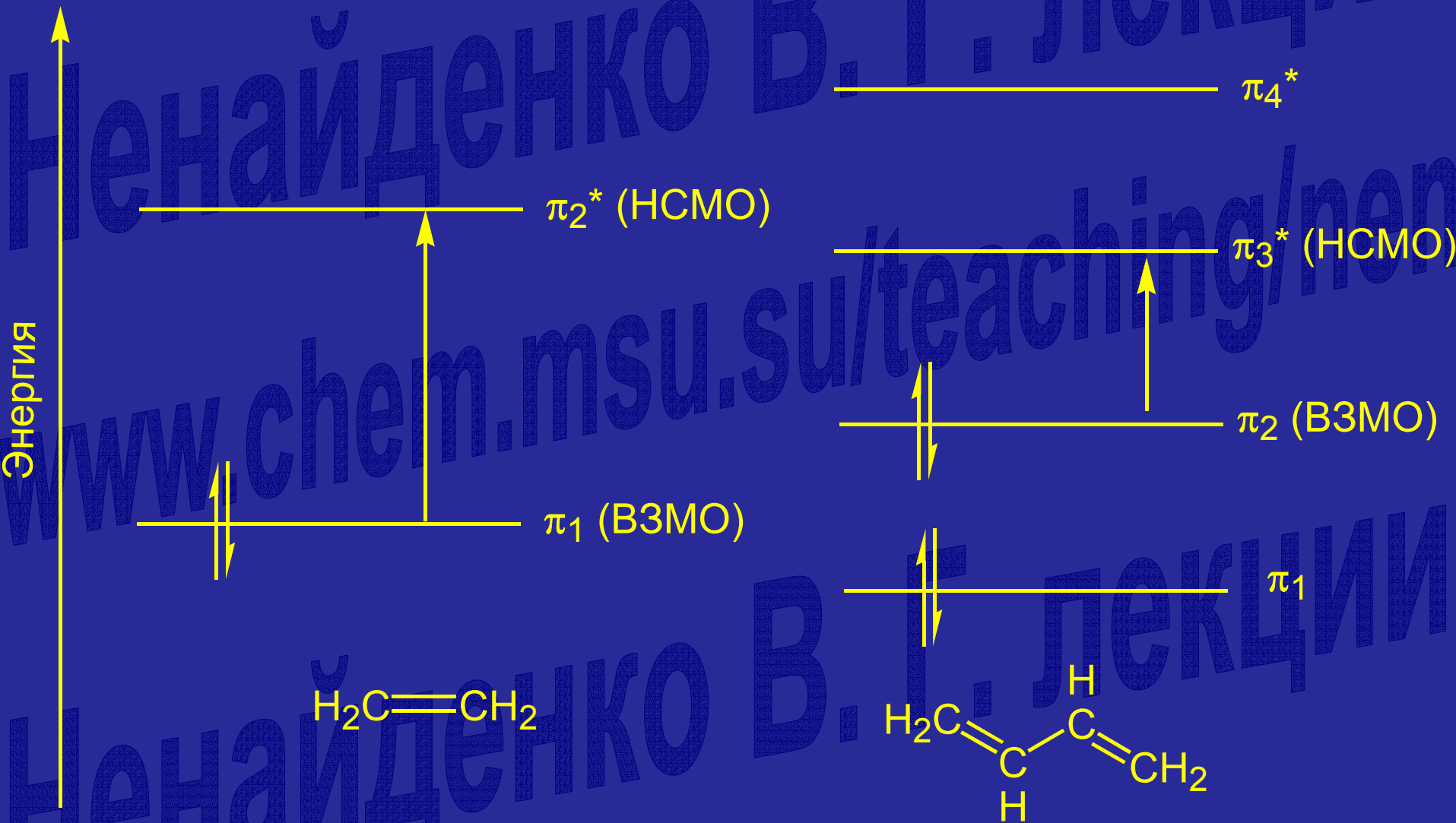


HOMO  
B3MO



HOMO-1





Длина волны поглощения	Поглощаемый цвет	Пропускаемый цвет	$R(\text{CH}=\text{CH})_n R,$
200-400	ультрафиолет	-	< 8
400	Фиолетовый	Жёлто-зелёный	8
425	Синий	Жёлтый	9
450	Голубой	Оранжевый	10
490	Зелёно-голубой	Красный	11
510	Зелёный	Пурпурный	
530	Жёлто-зелёный	Фиолетовый	
550	Жёлтый	Синий	
590	Оранжевый	Голубой	
610	Красный	Зелёно-голубой	
730	Пурпурный	Зелёный	

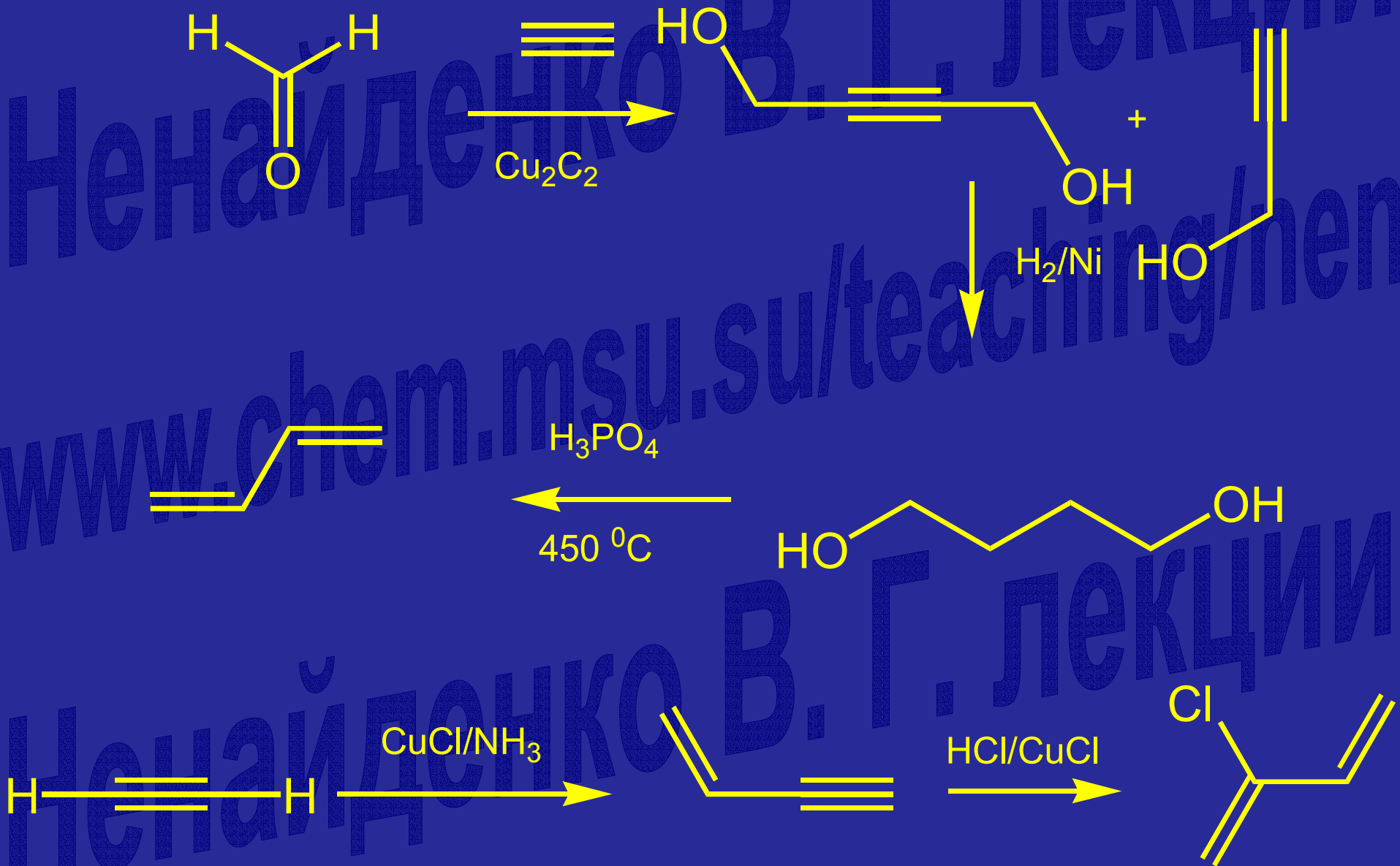


Ликопен придает окраску томатам



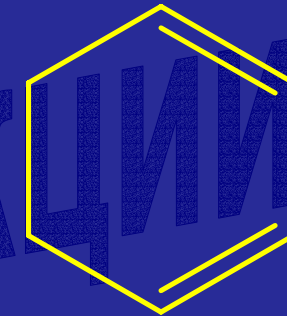
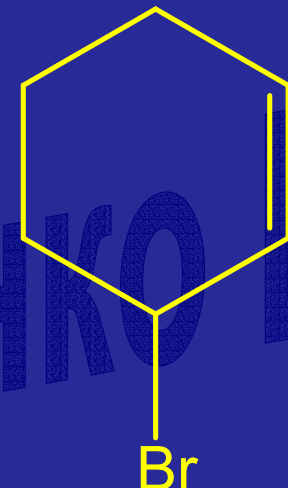
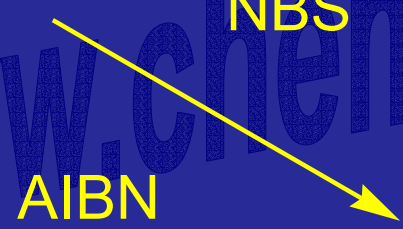
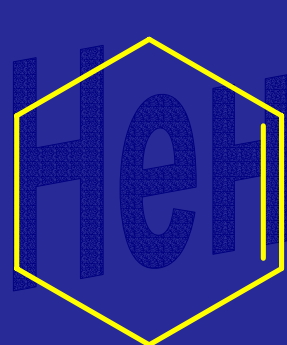
Каротин придает окраску моркови

# Синтез диенов. Фаворский-Реппе

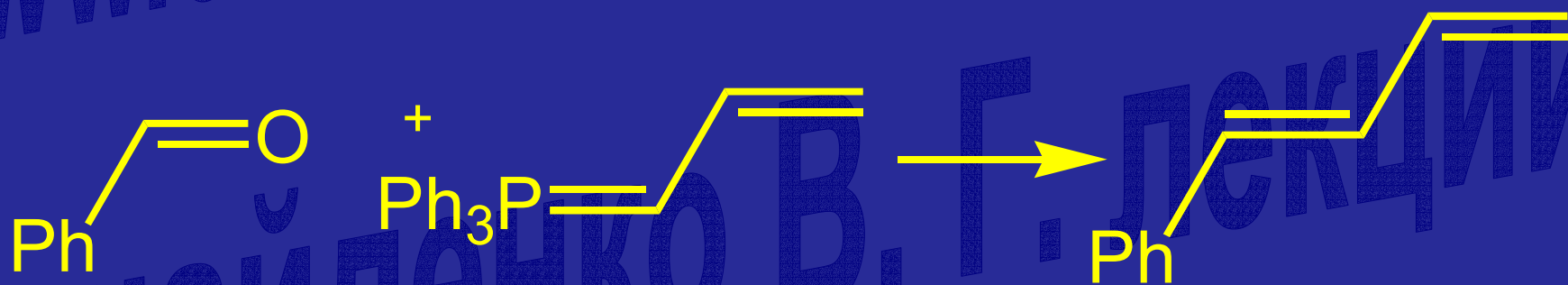
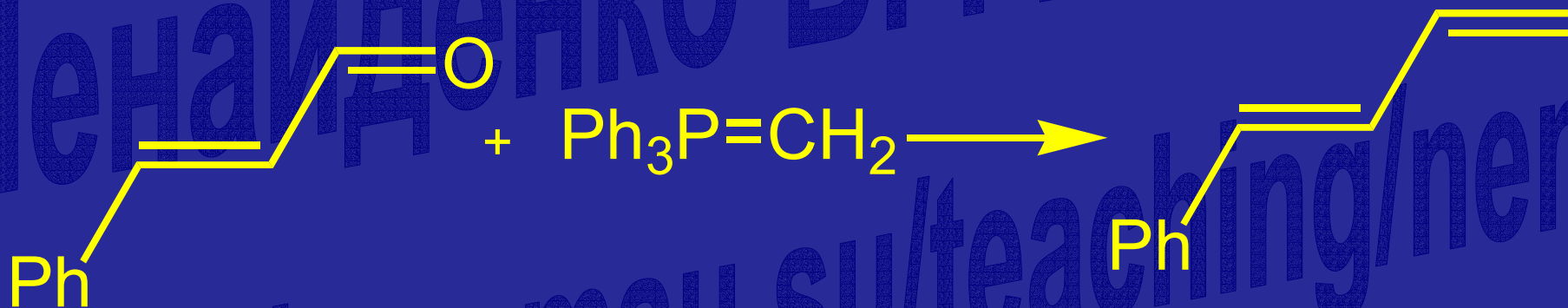




# Элиминирование



# Реакция Виттига

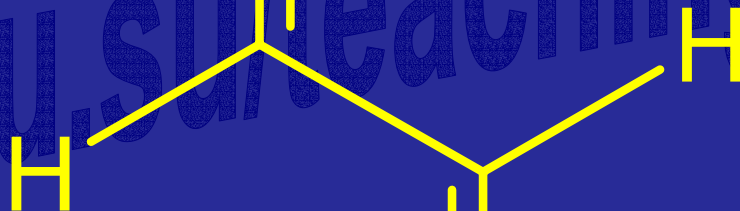


# Восстановление диенов

R



P-2-Ni/H<sub>2</sub>

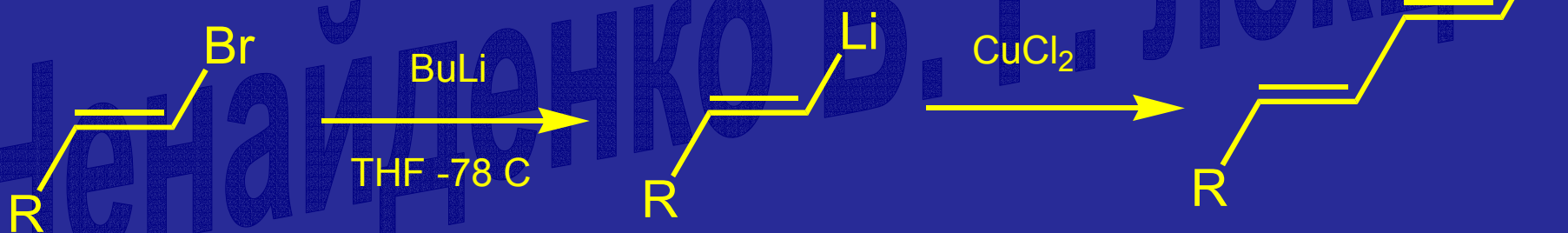
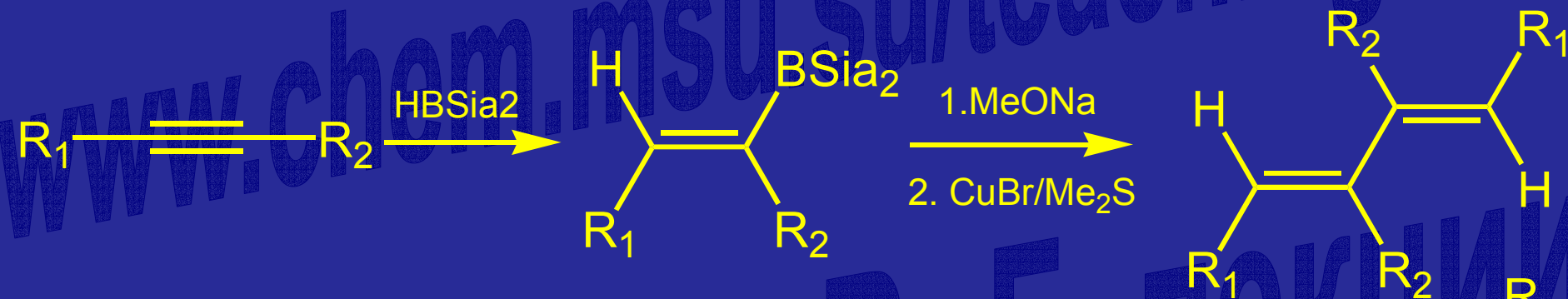


R

H

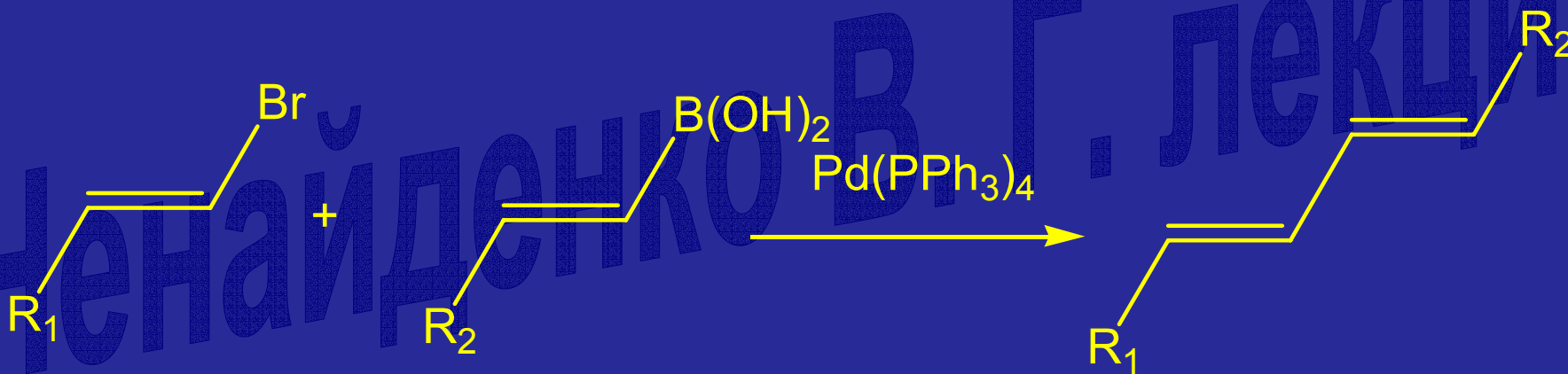
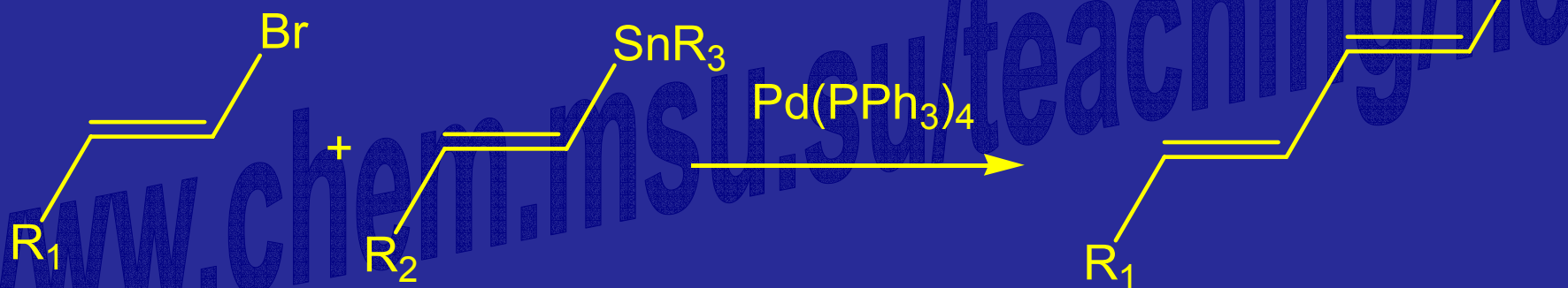
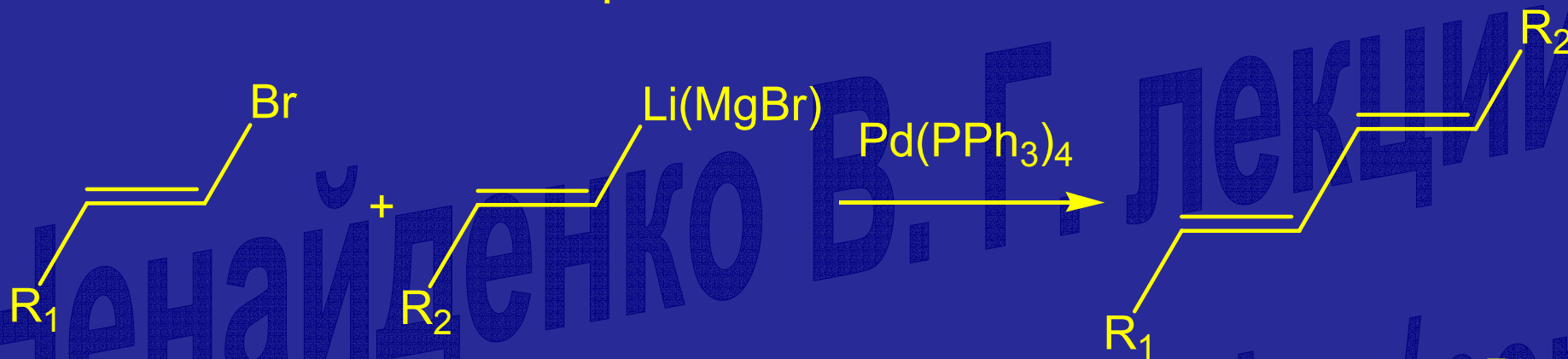
R

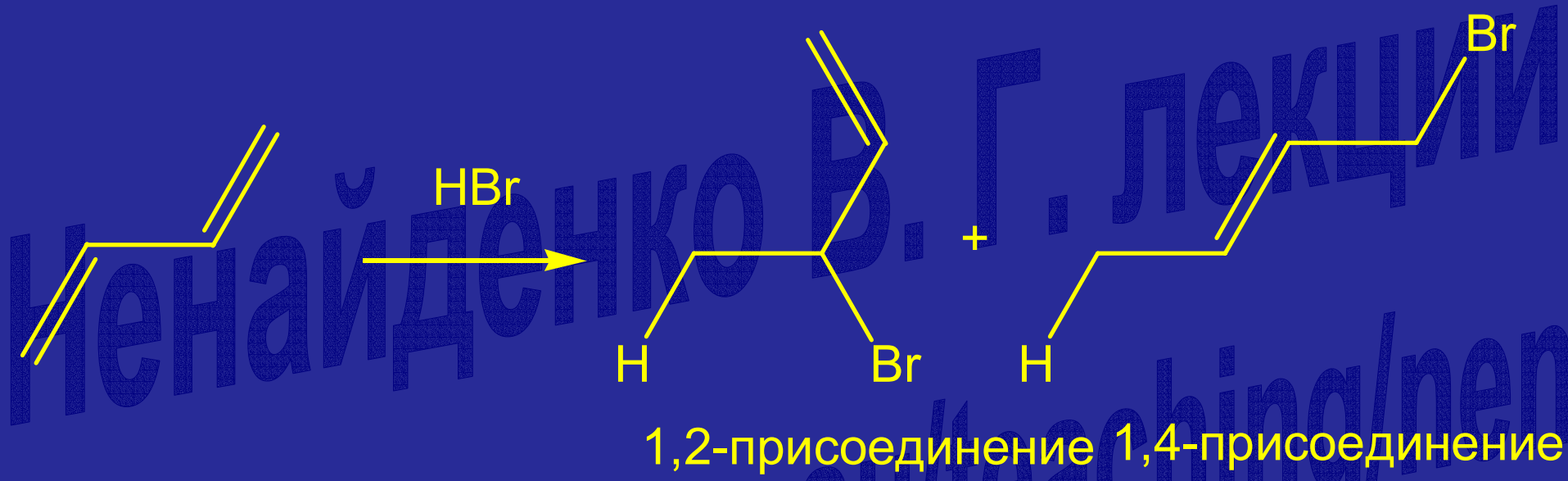
# Гомосочетание

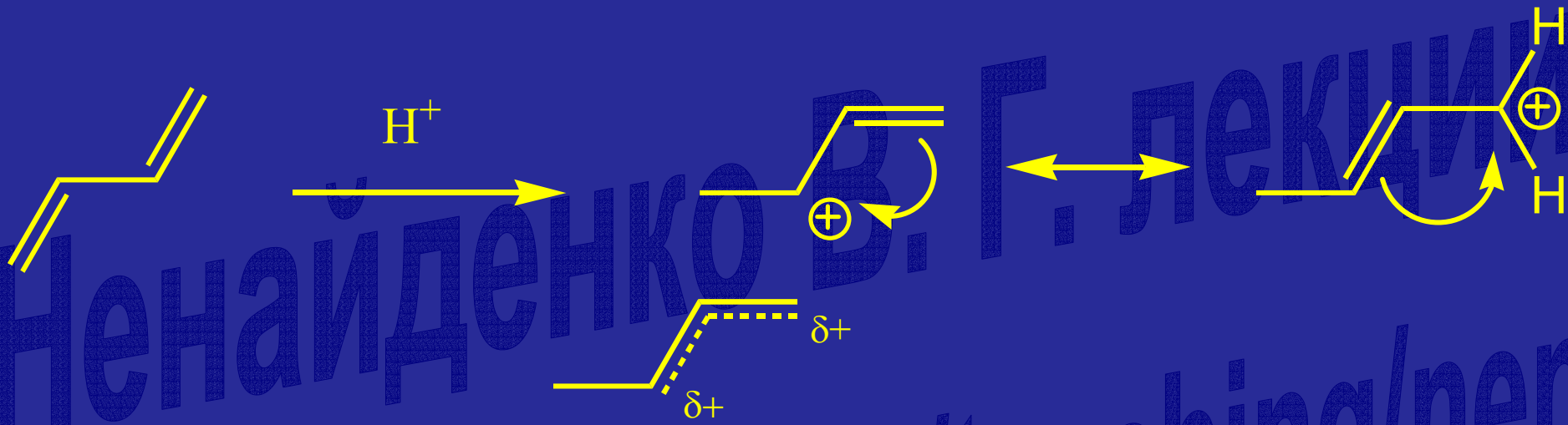




# Кросс-сочетание







-80 °C

80

20

0 °C

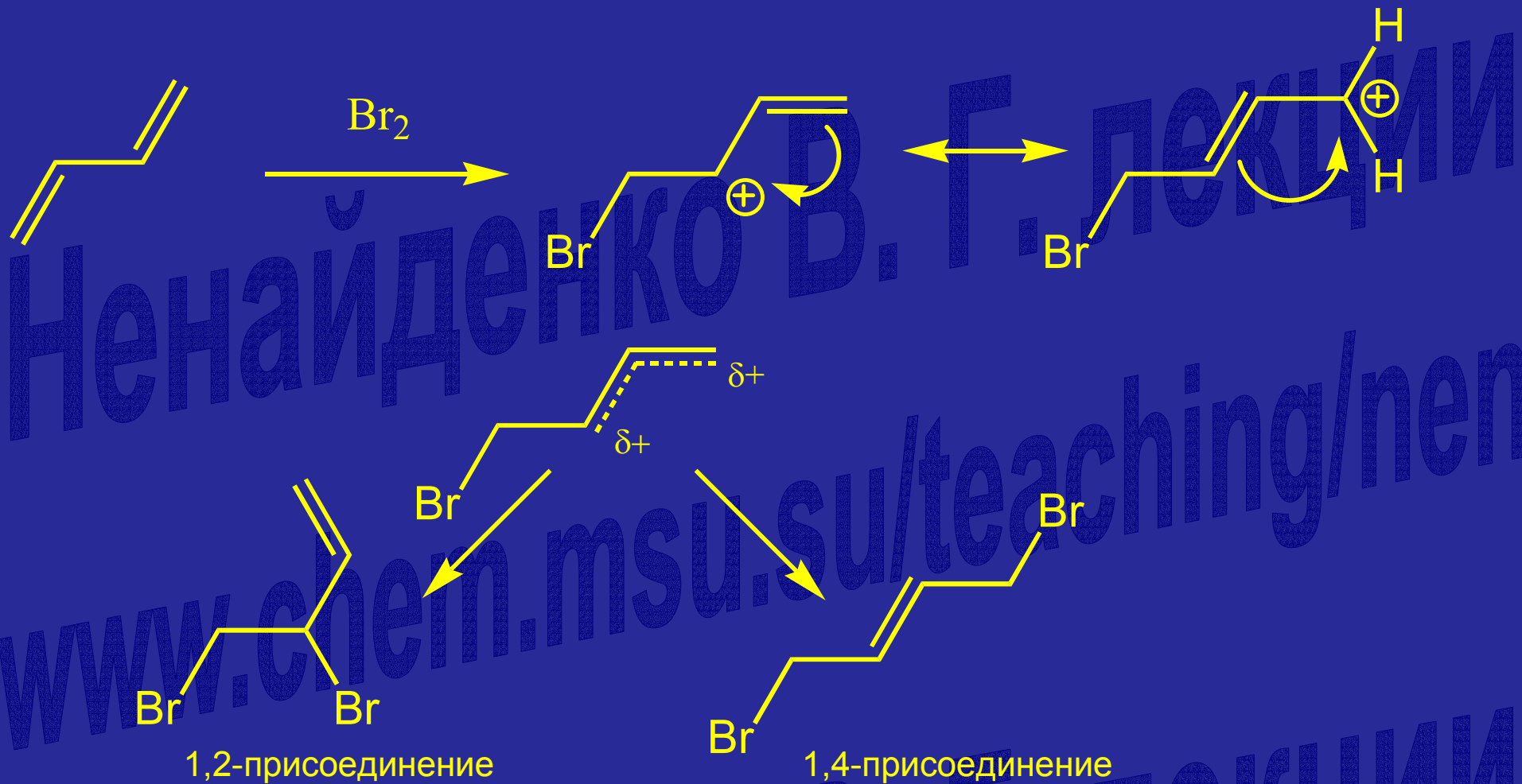
70

30

+40 °C

20

80



-80 °C

80

20

0 °C

54

46

+40 °C

20

80

+60 °C

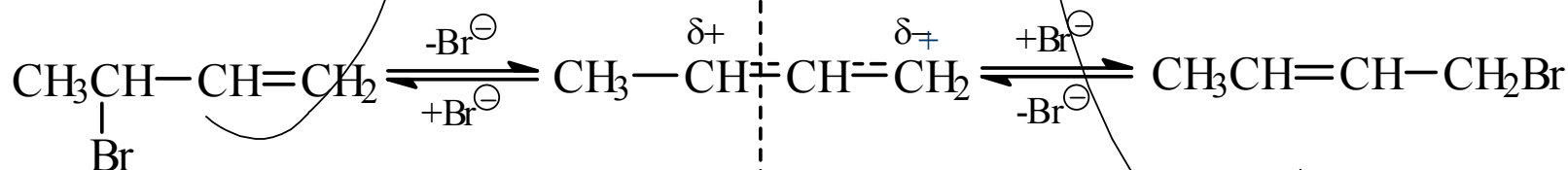
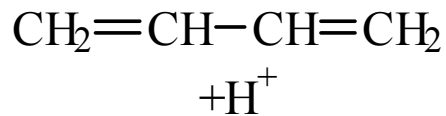
10

90



# Кинетический и термодинамический контроль

энергия

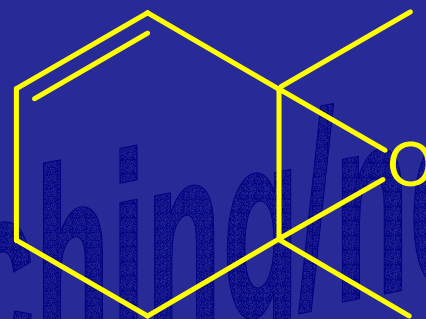


1,2-присоединение

1,4-присоединение

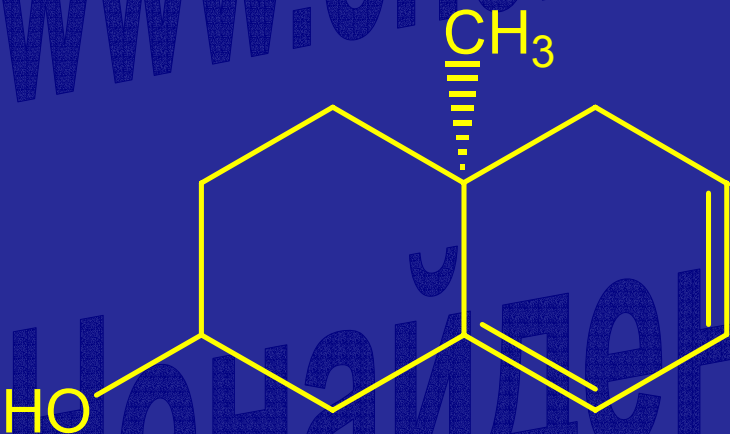
Окисление

MCPBA

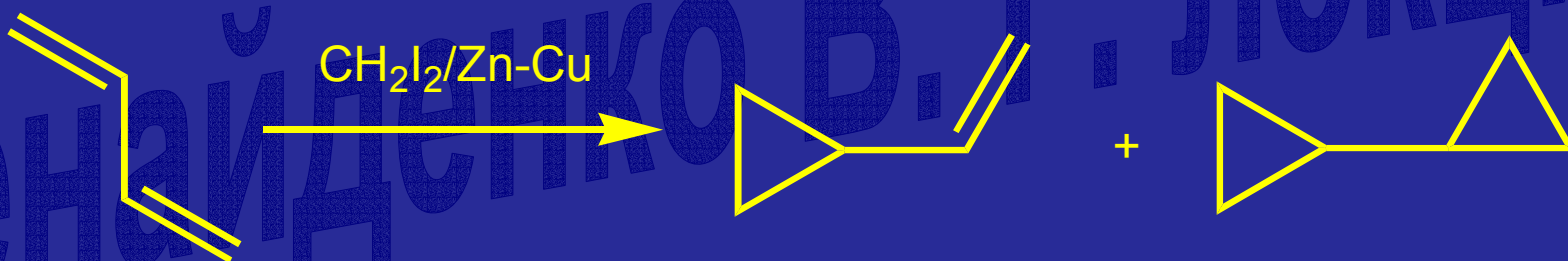
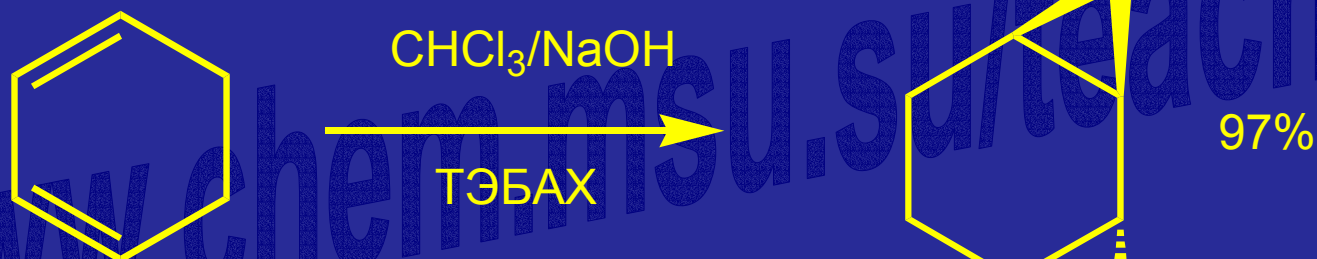
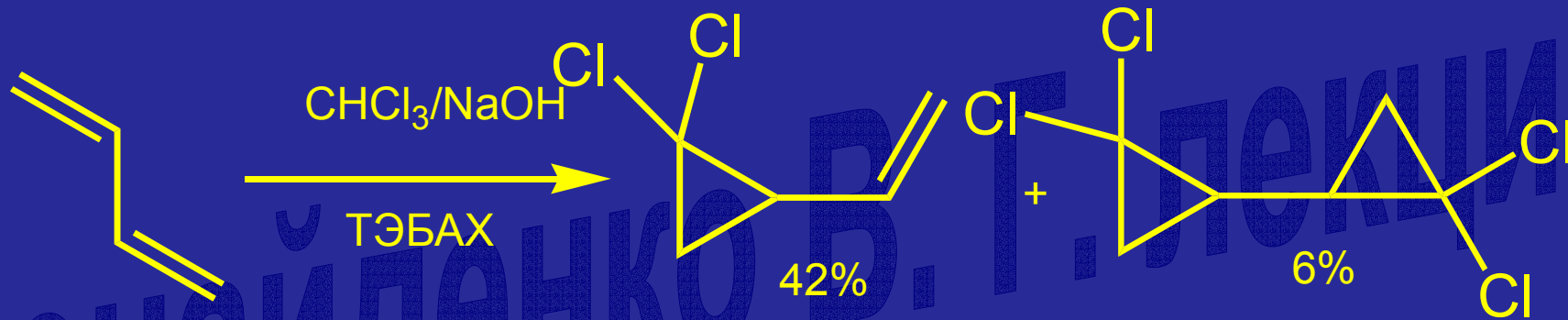


80%

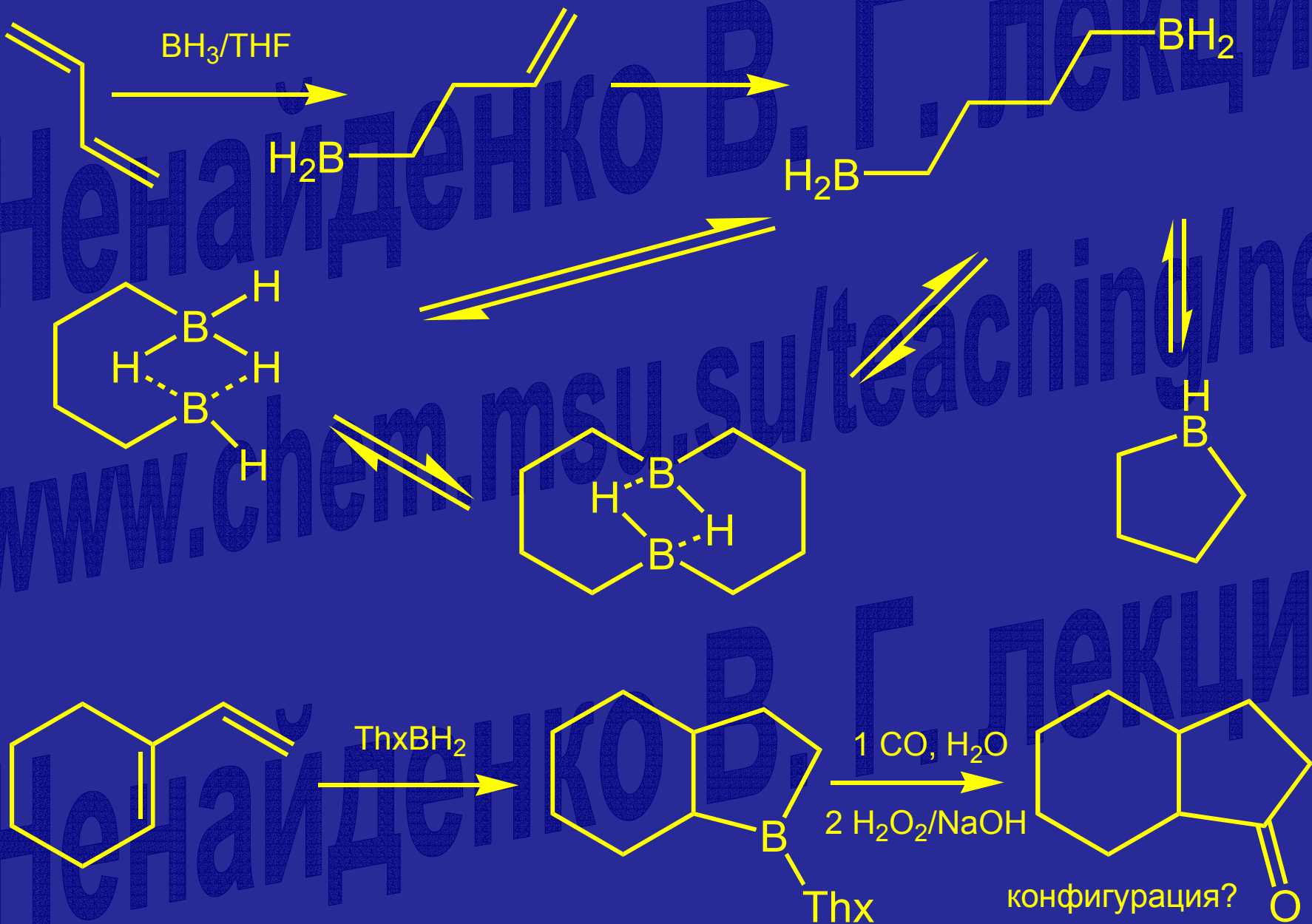
MCPBA



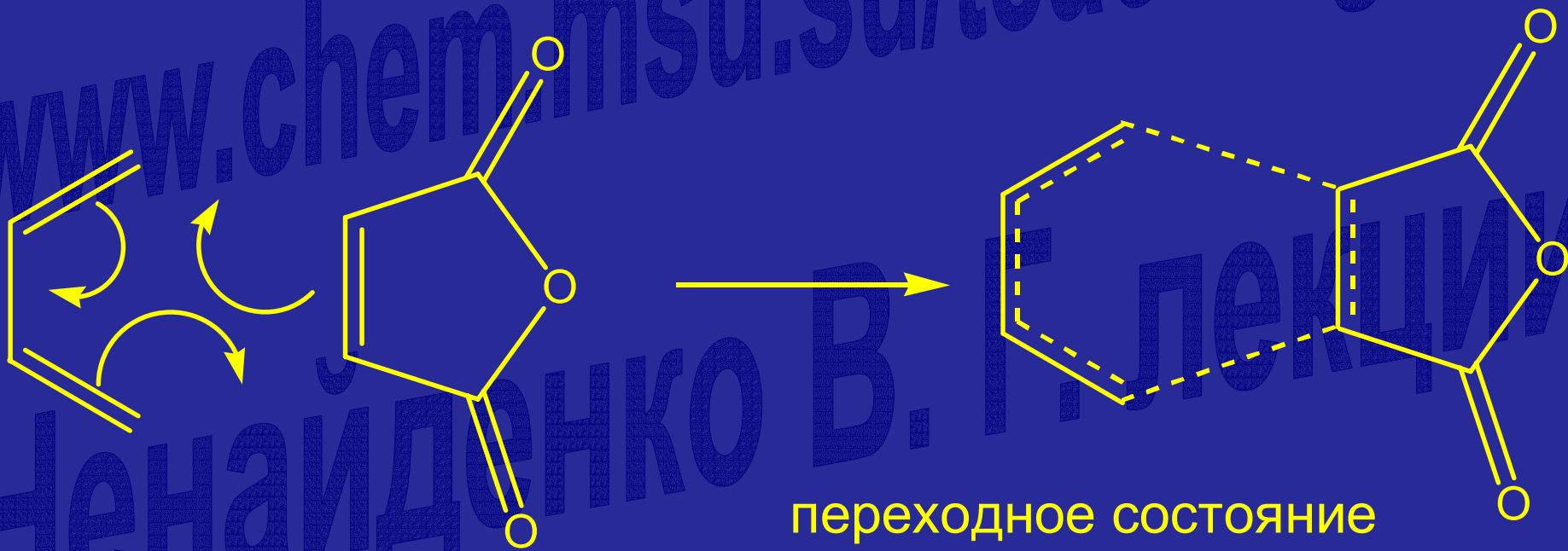
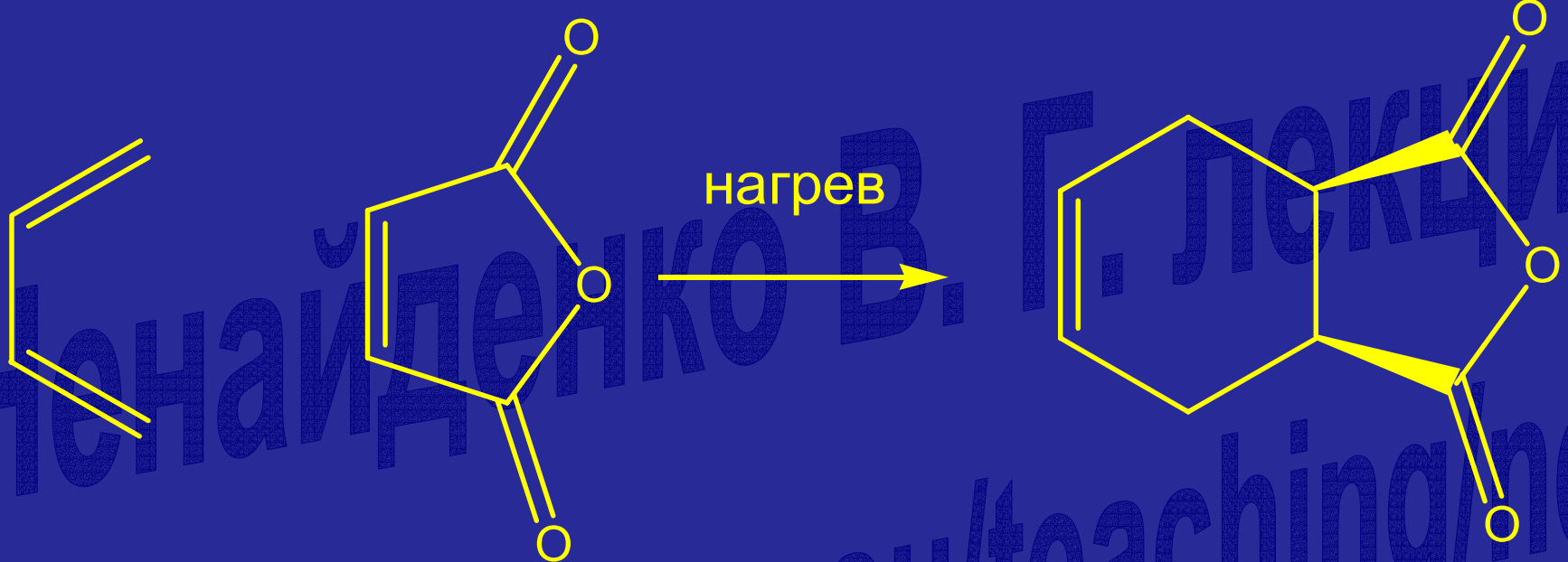
78%



# Гидроборирование



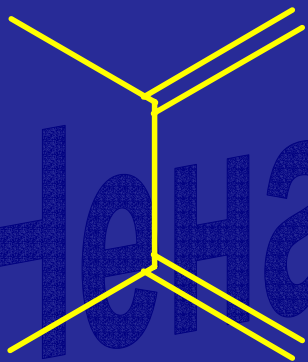




переходное состояние  
6 $\pi$ -электронов

# Нобелевская премия по химии 1950г Отто Дильс и Курт Альдер



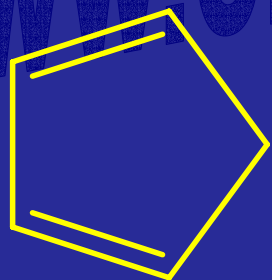
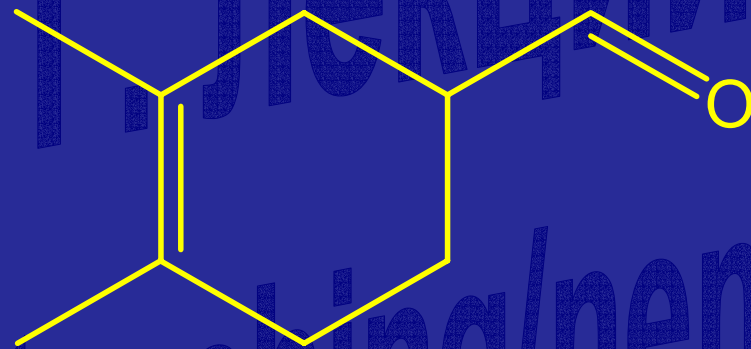


диен

+

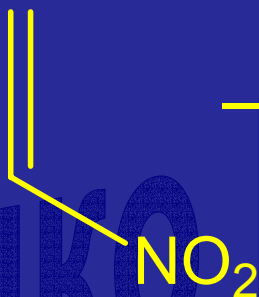


диенофил

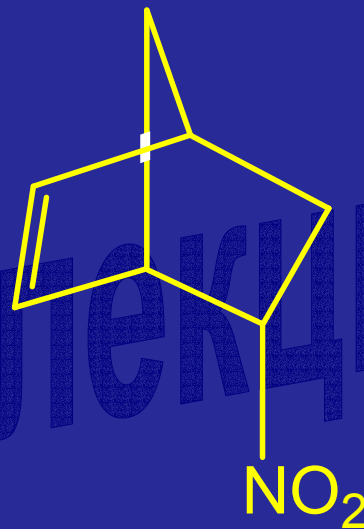


диен

+

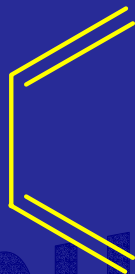


диенофил





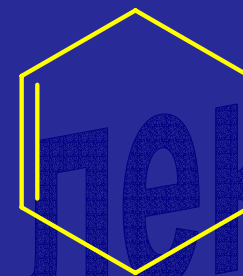
s-транс



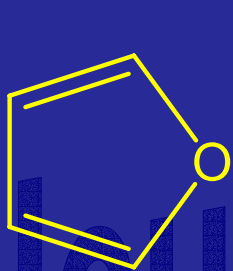
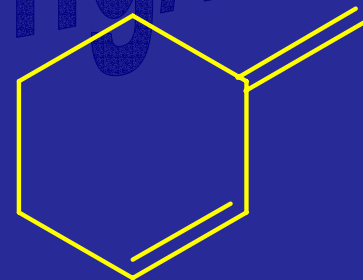
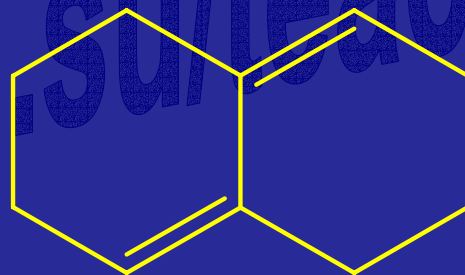
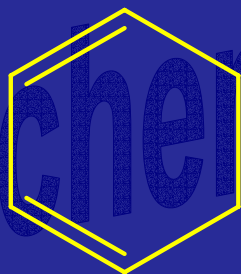
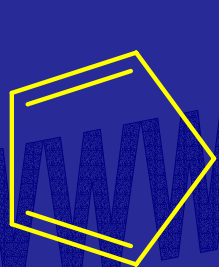
s-цис



CO<sub>2</sub>Et



CO<sub>2</sub>Et



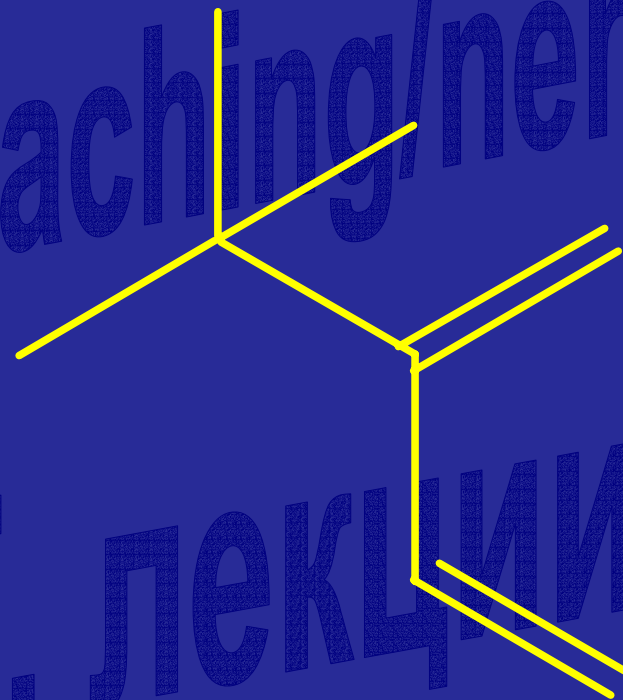
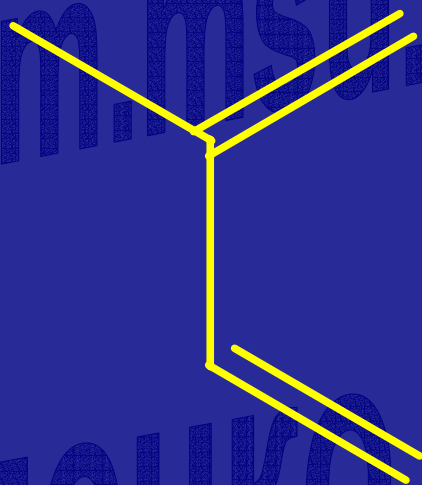
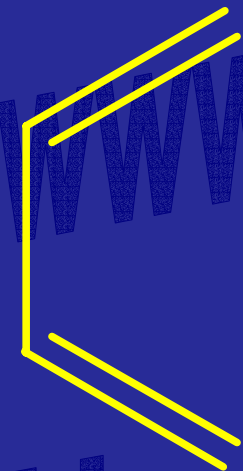
отличные диены

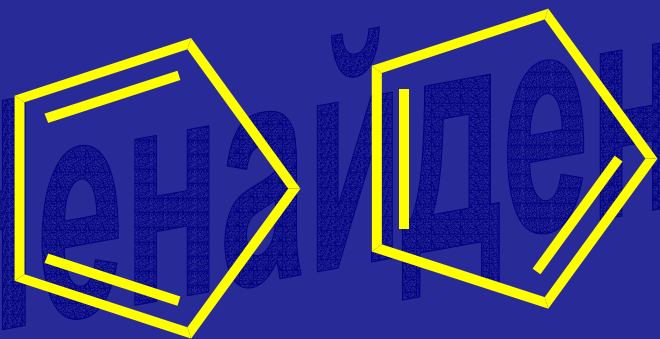
не участвуют в реакции Д-А  
так как не могут принять s-цис  
конформацию



## ◆ Домашнее задание

Расположите диены в порядке увеличения активности в Д-А





диен

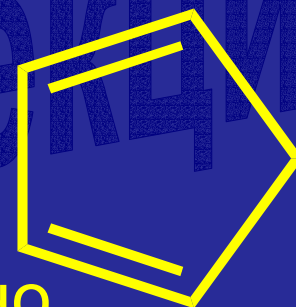
диенофил



ретро реакция Д-А

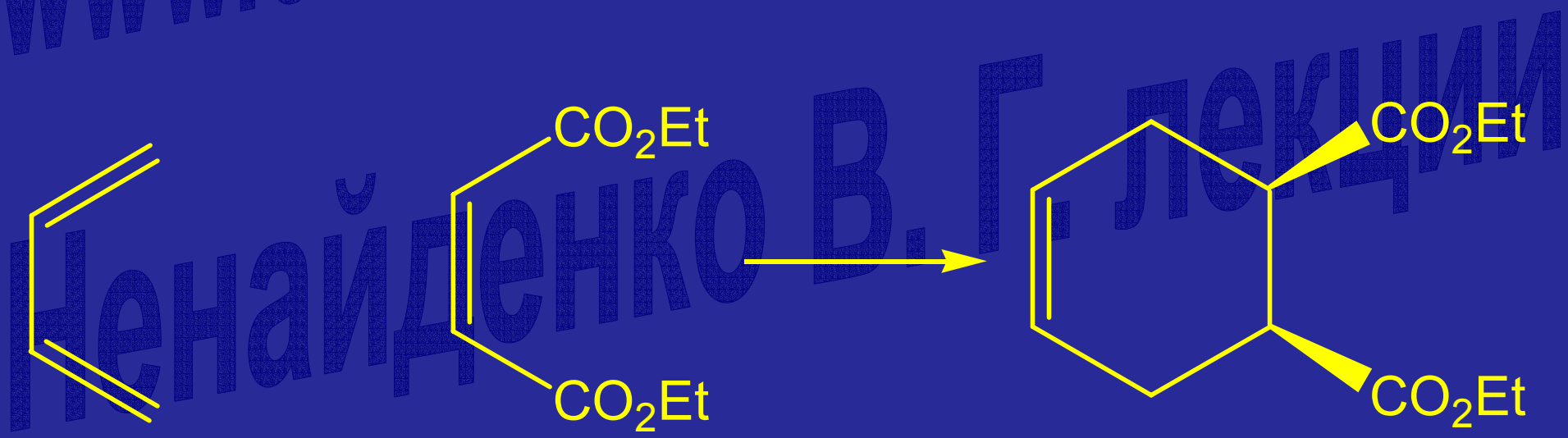


нагрев

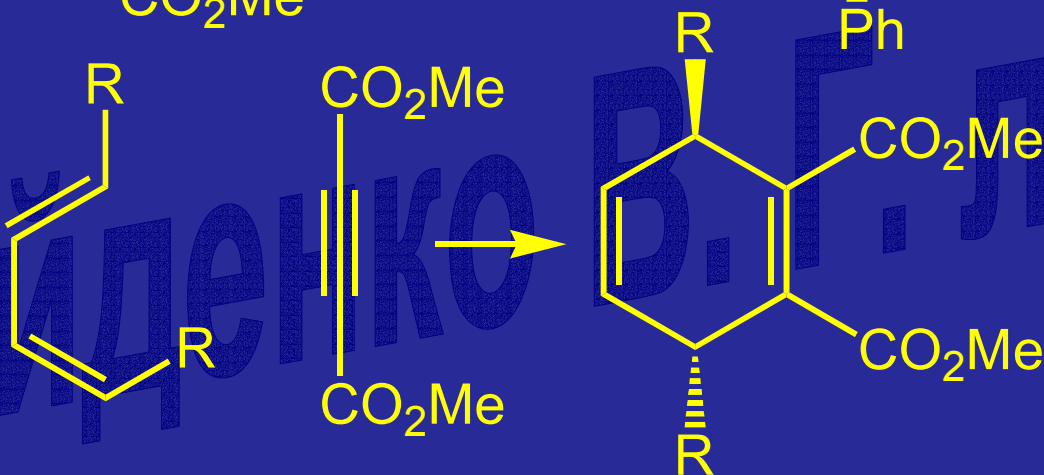
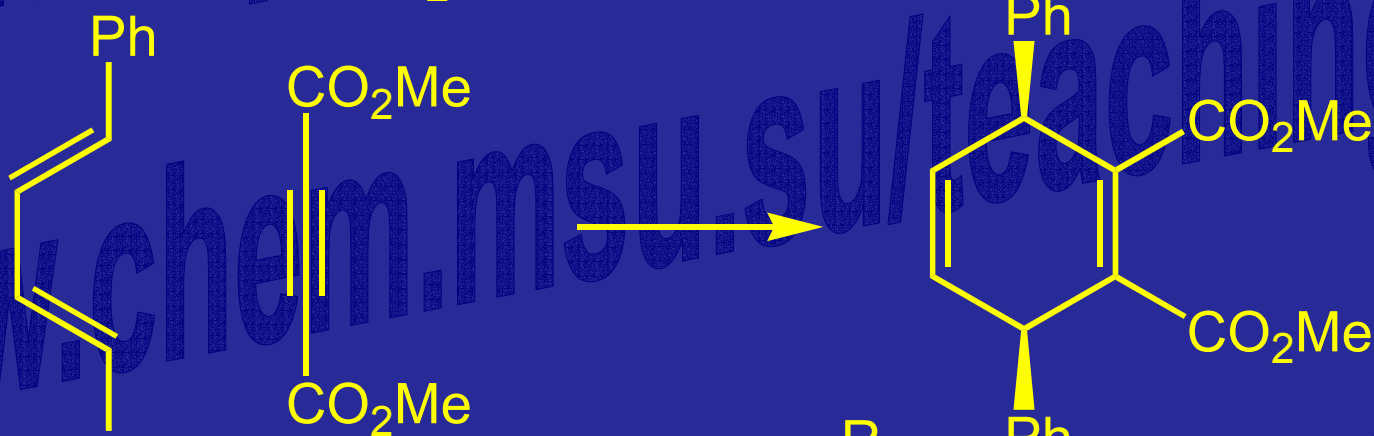
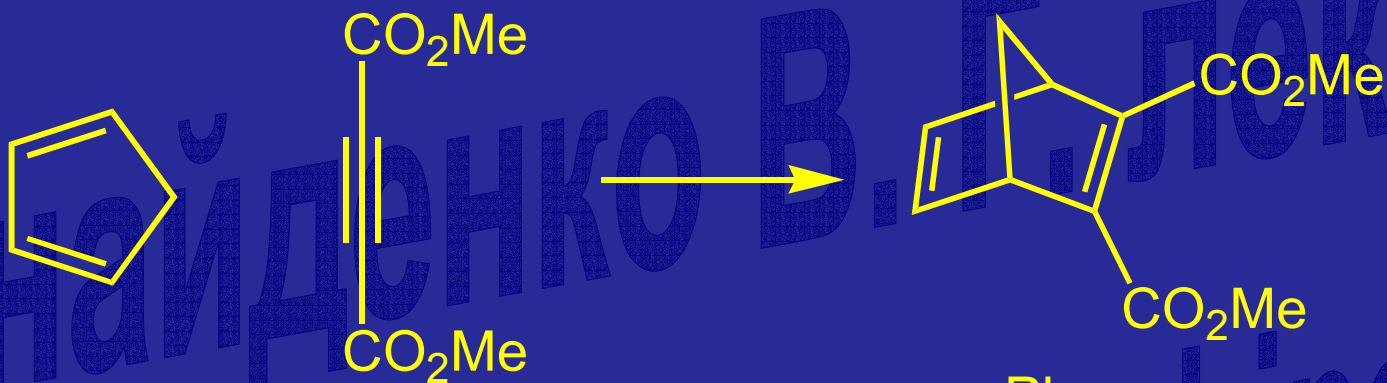


самопроизвольно  
димеризуется

# Реакция Д-А стереоселективна

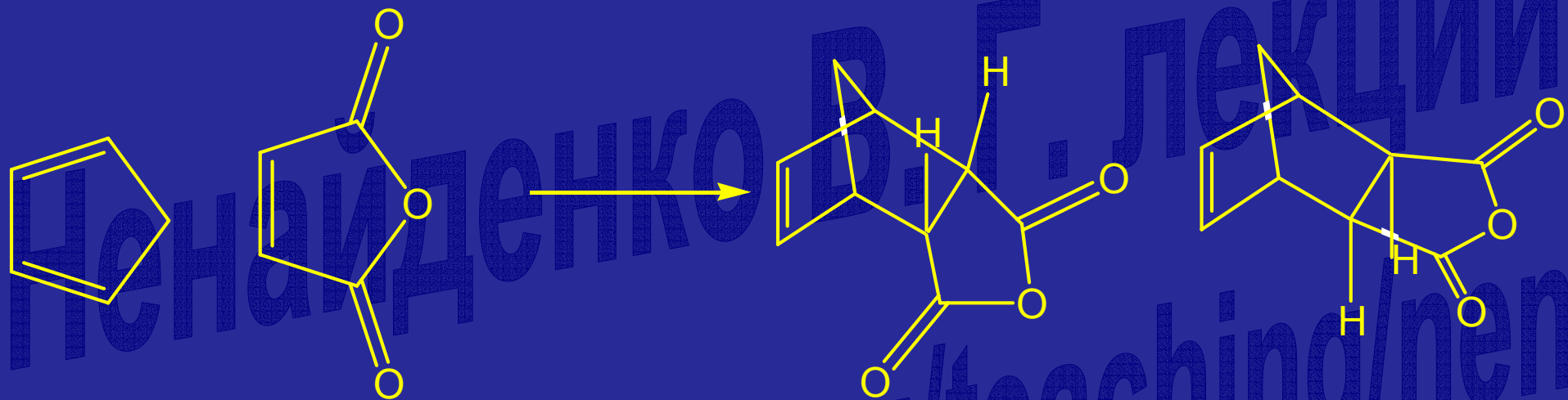


# Ацетилены как диенофилы



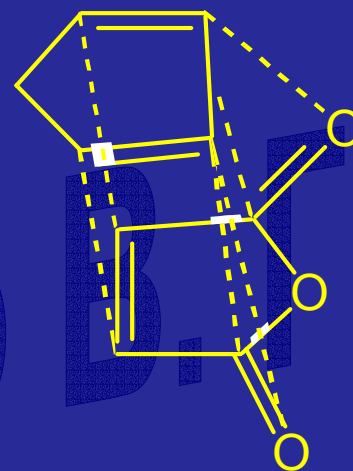


# Реакция Д-А эндо-стереоселективна

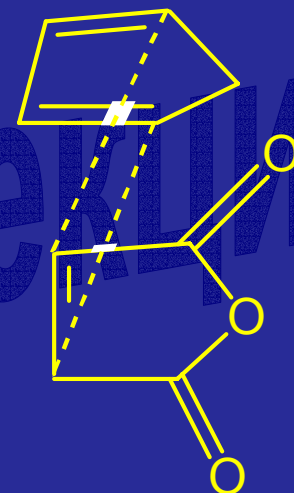


99%  
ЭНДО

1%  
ЭКЗО

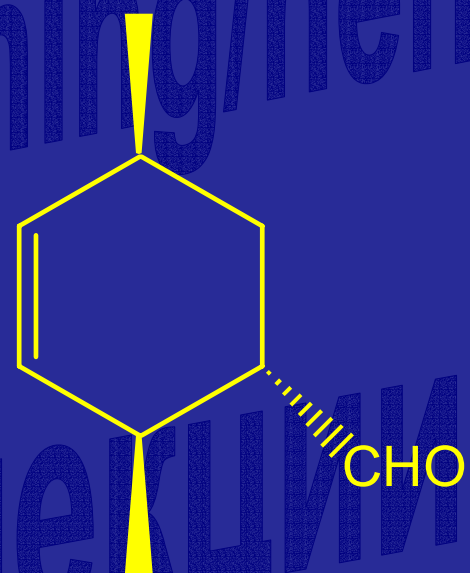
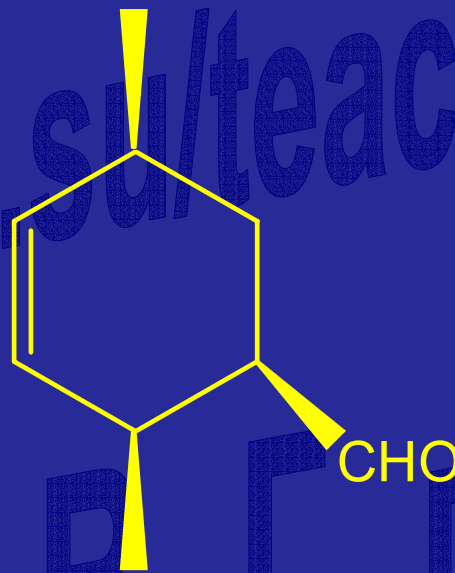


правило Альдера

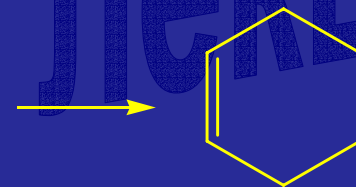
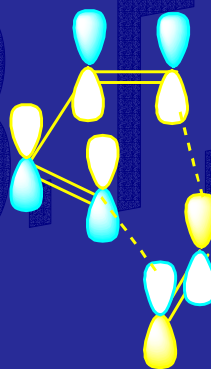
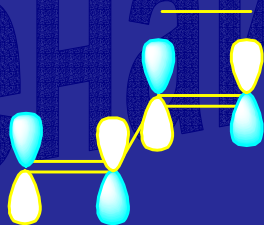


вторичные орбитальные взаимодействия

Задание: какой из изомеров образуется?

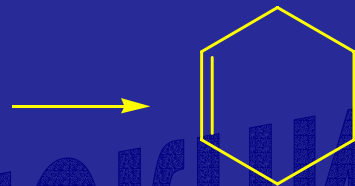
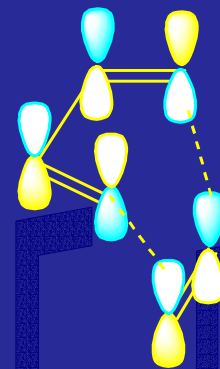
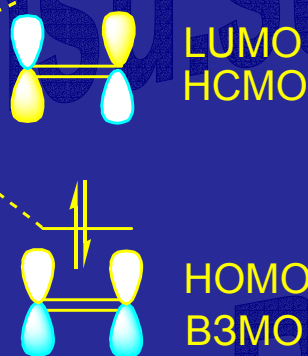
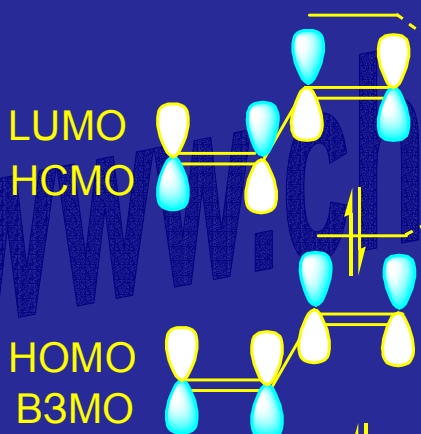


# Орбитальные взаимодействия в Д-А



Нормальная реакция Д-А

НОМО диена взаимодействует с LUMO диенофила  
(донорные диен-акцепторный диенофил)



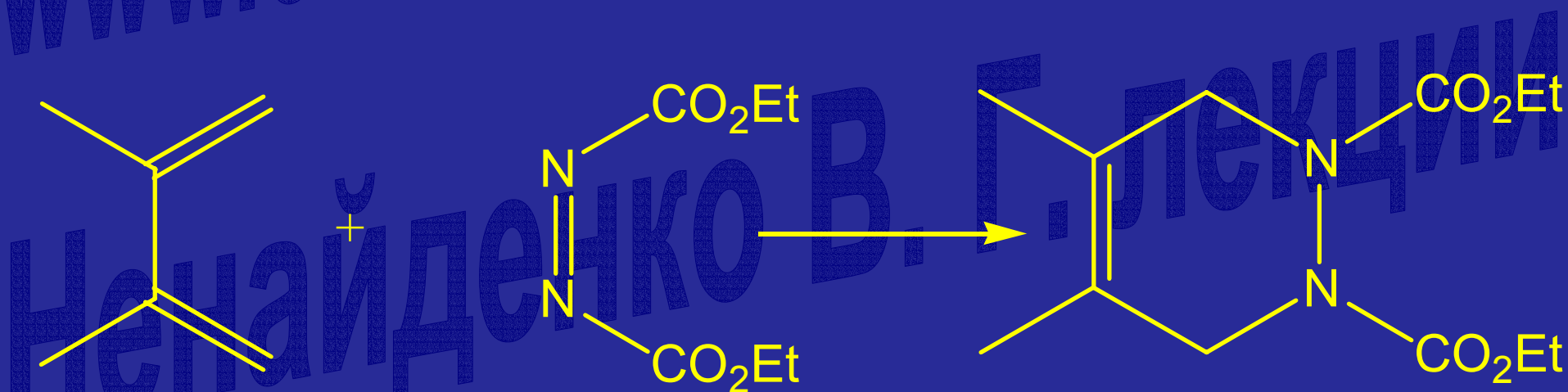
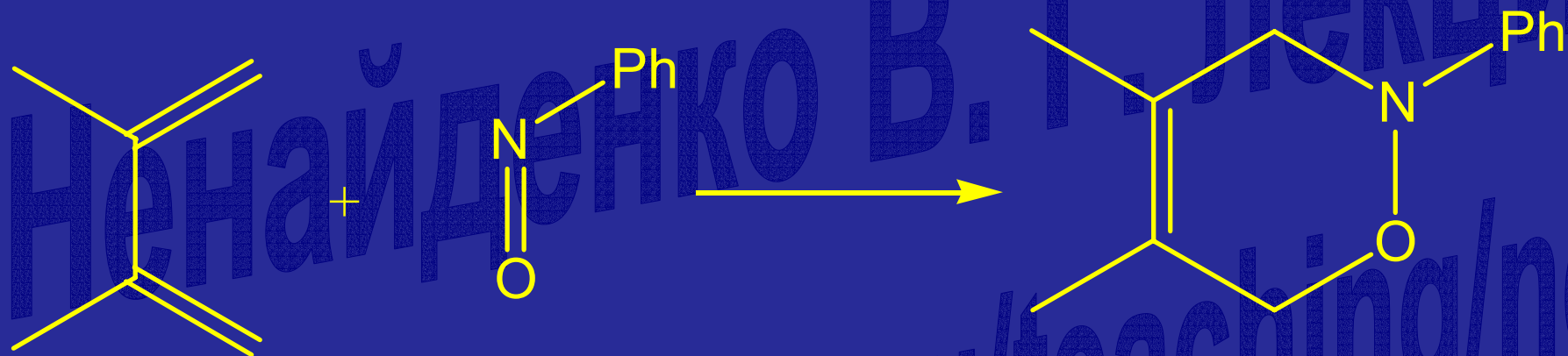
реакция Д-А с обратными электронными требованиями  
LUMO диена взаимодействует с НОМО диенофила  
-(акцепторный диен -донорный диенофил)

диен

диенофил



# Гетеродиенофилы





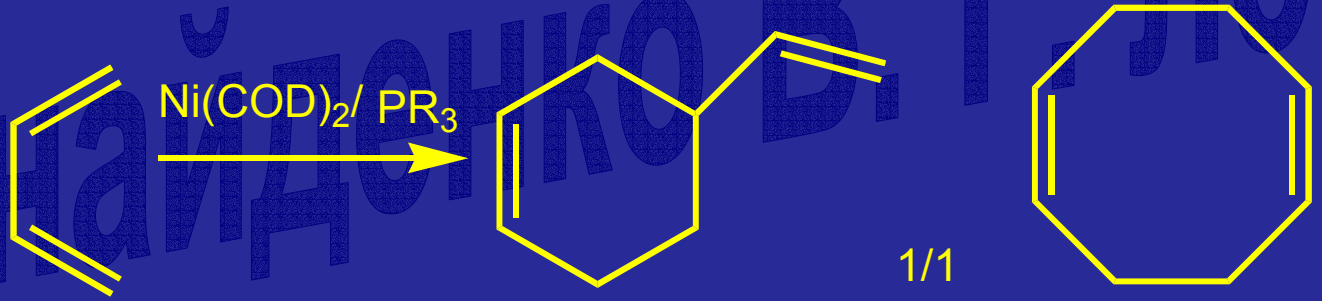
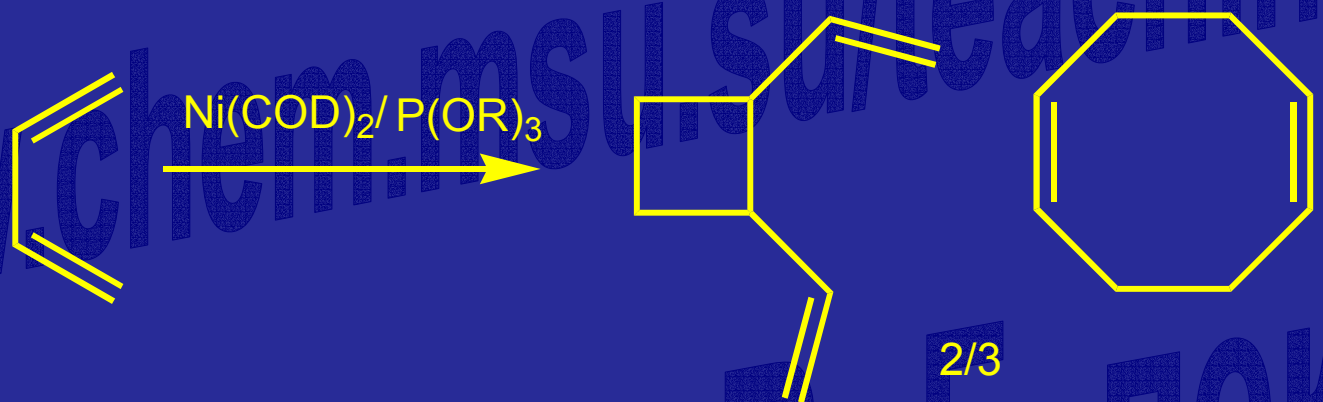
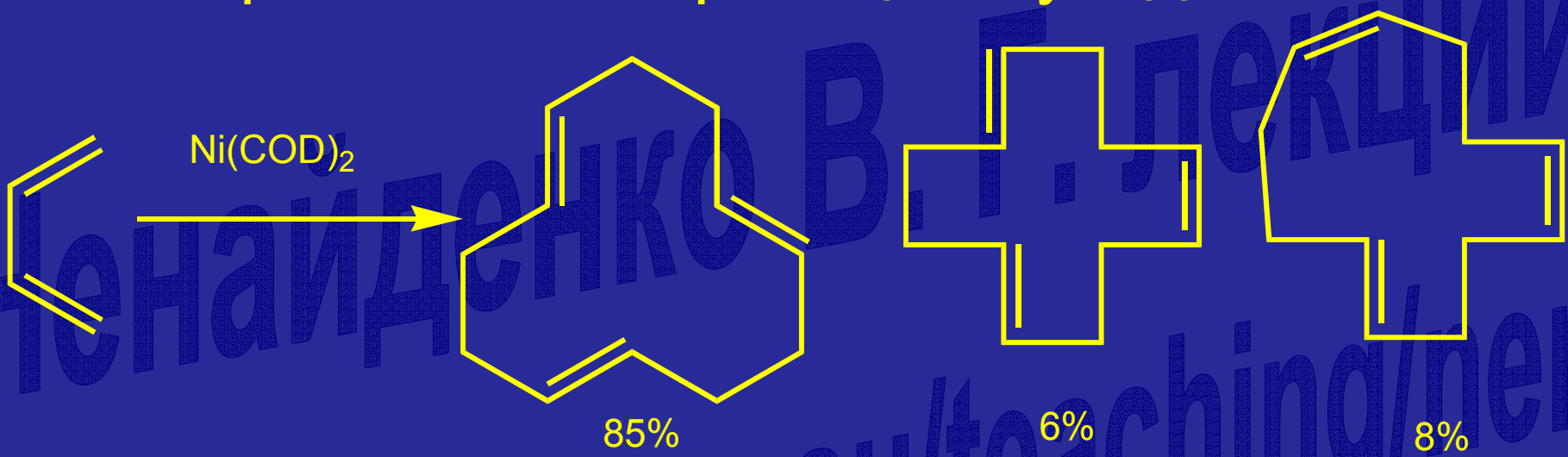
# Правила сохранения орбитальной симметрии

Р. Б. Вудвард (1917-1979) Нобелевская премия 1965

Р. Хоффман (р. 1937) Нобелевская премия 1981

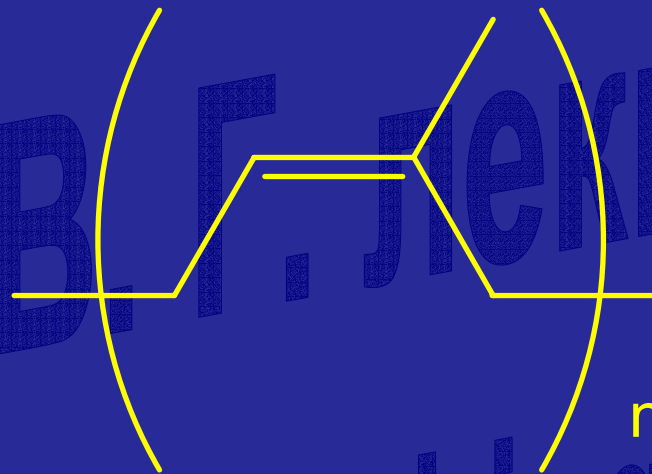
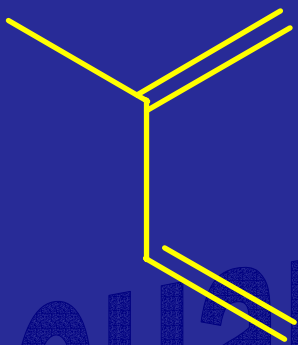


# Циклоолигомеризация бутадиена

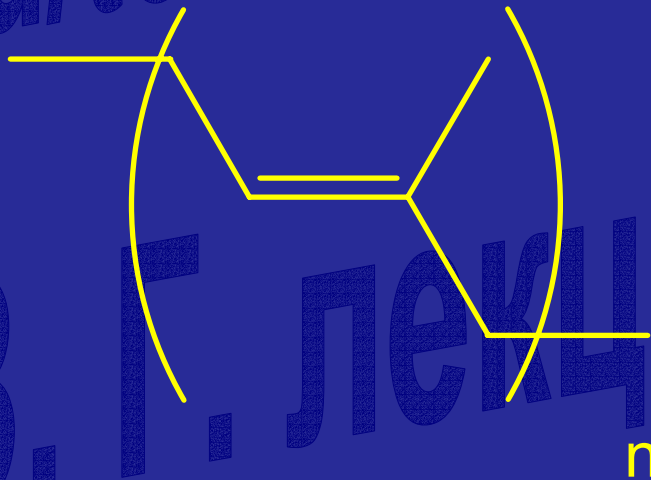
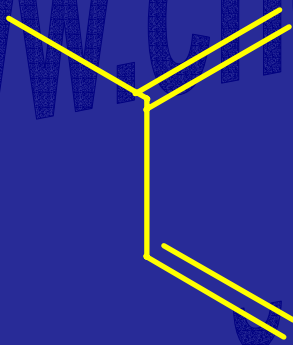


# Полимеризация

- ◆ Радикальная
- ◆ Катионная
- ◆ Анионная
- ◆ Посмотреть самостоятельно лекции и учебник



цис-полиизопрен-каучук



транс-полиизопрен-гуттаперча