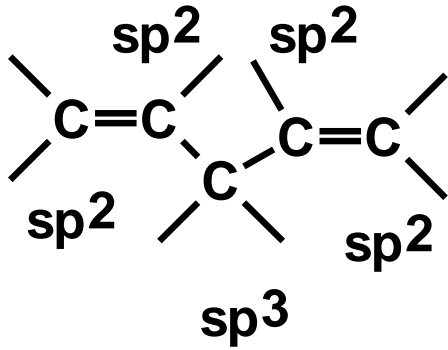
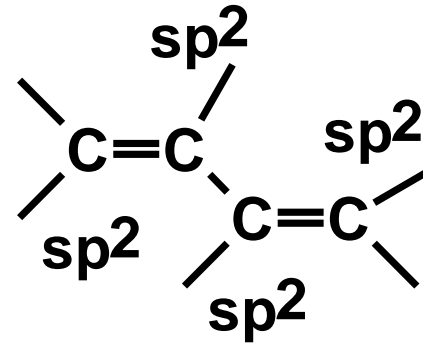


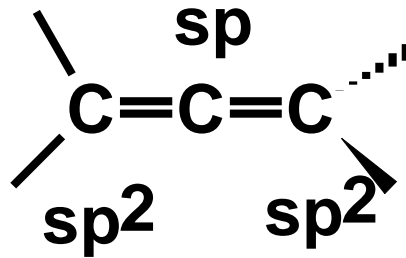
Dieny



izolowany układ
wiązań podwójnych



sprzężony układ
wiązań podwójnych

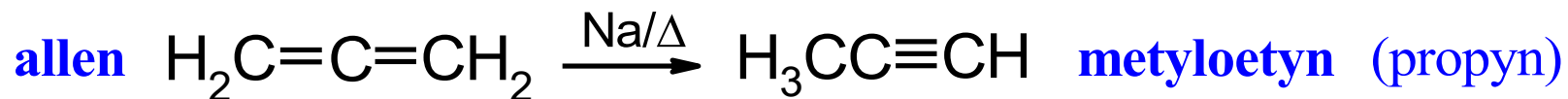


skumulowany układ
wiązań podwójnych

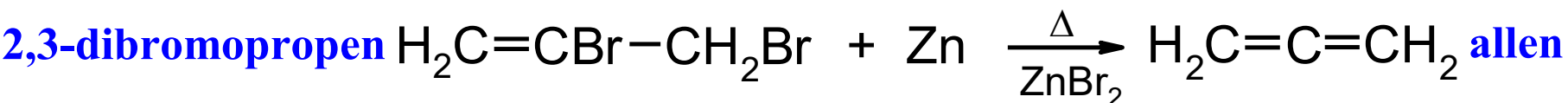
alleny

Allen

Allen, czyli propadien jest izomerem konstytucyjnym metyloetynu i podczas ogrzewania bardzo łatwo przekształca się w metyloetyln pod wpływem sodu

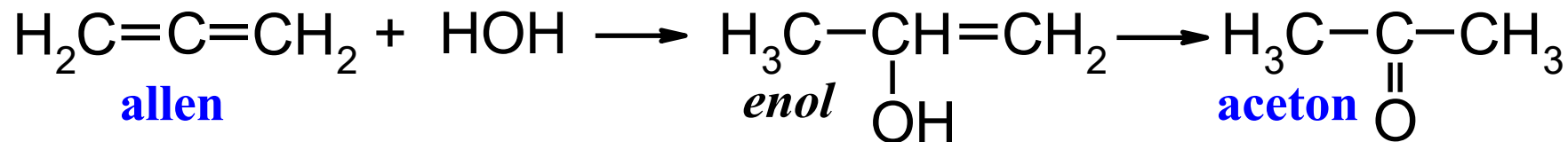


Można go otrzymać z 2,3-dibromopropenu poprzez eliminację bromu za pomocą cynku

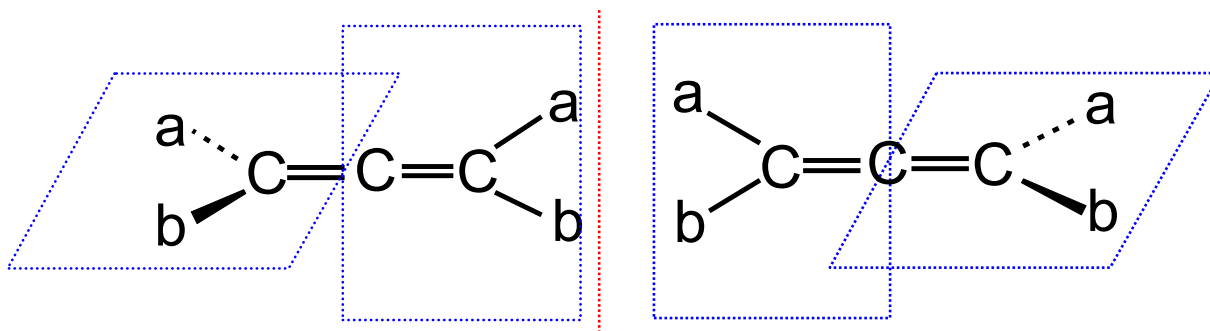


Allen i jego homologi nazywane są *kumulenami*; znane są również związki zawierające kilka skumulowanych podwójnych wiązań C=C

Allen ma właściwości związków nienasyconych, tzn. ulega reakcjom **addycji elektrofilowej**.



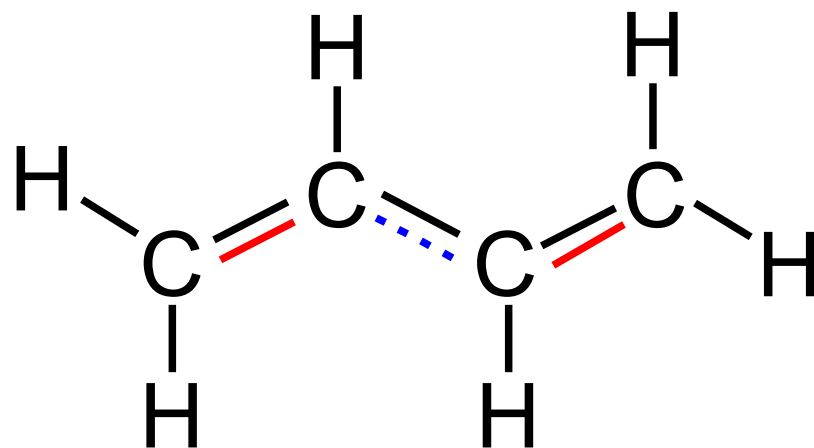
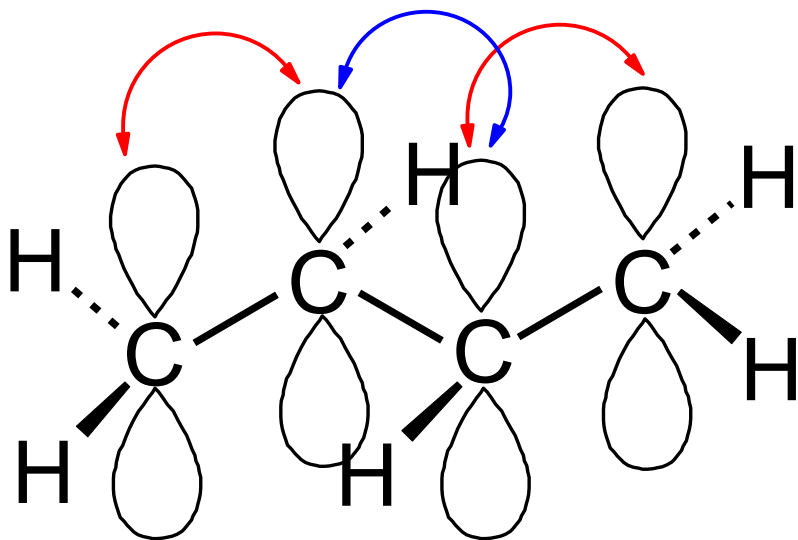
Podstawione aleny tworzą trwałe stereoizomery *cis*- lub *trans*-; wiązanie C=C pomiędzy C1 i C2 jest prostopadłe do wiązania C=C pomiędzy atomami C2 i C3
związki mają się do siebie jak odbicia lustrzane

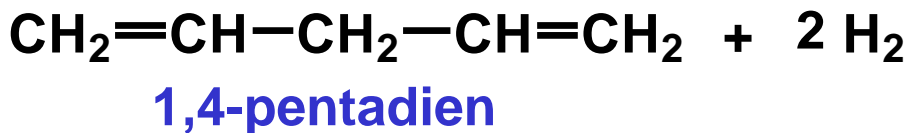


Stereoizomery podstawionego **allenu**

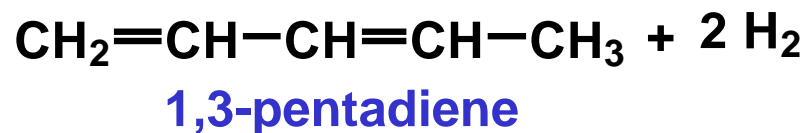
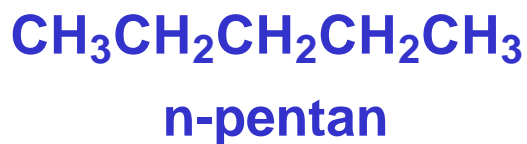
Dieny sprzężone

Większa trwałość dienów sprzężonych wynika z **mezomerii**, (delokalizacji elektronów), w tym wypadku nakładaniem się obu sprzężonych orbitali π , a faktycznie czterech orbitali p

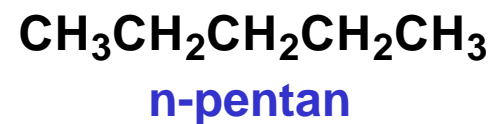




$$\Delta H = - 61 \text{ kcal/mol}$$

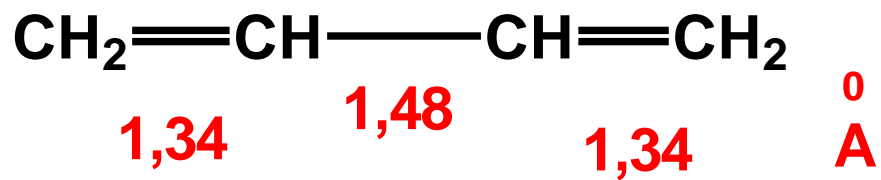
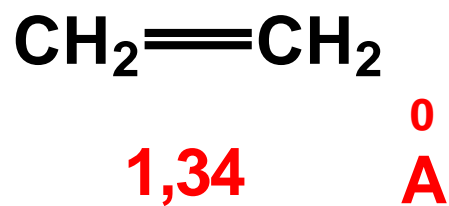
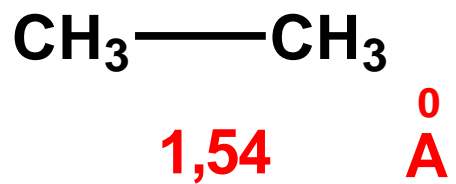


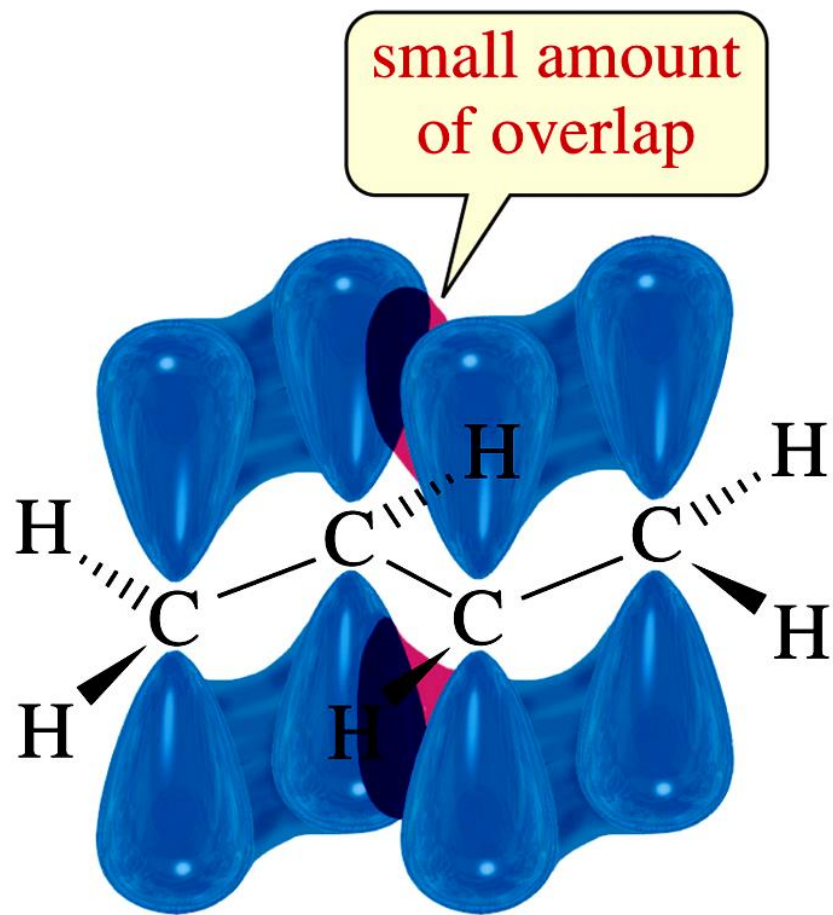
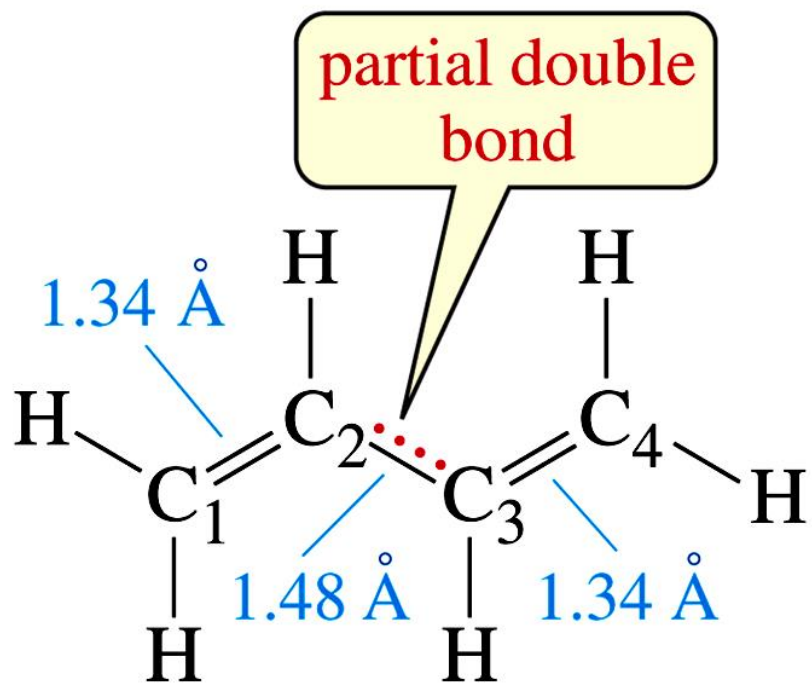
$$\Delta H = - 54 \text{ kcal/mol}$$

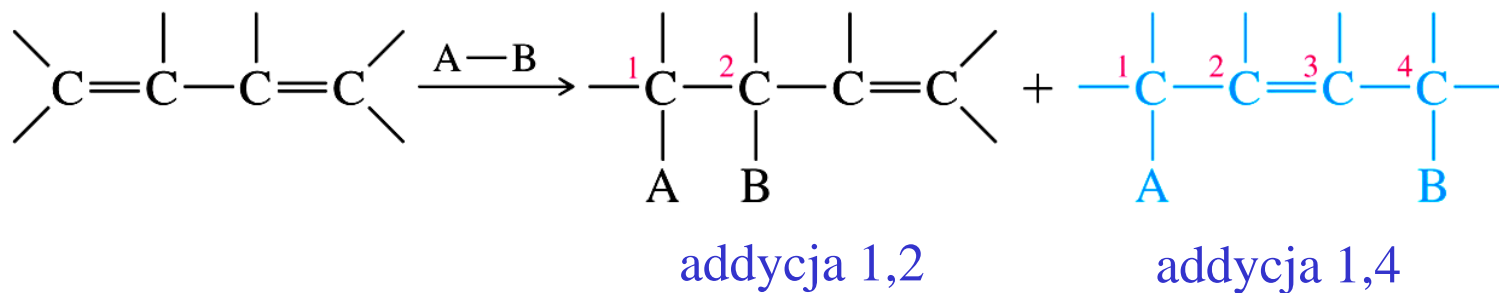
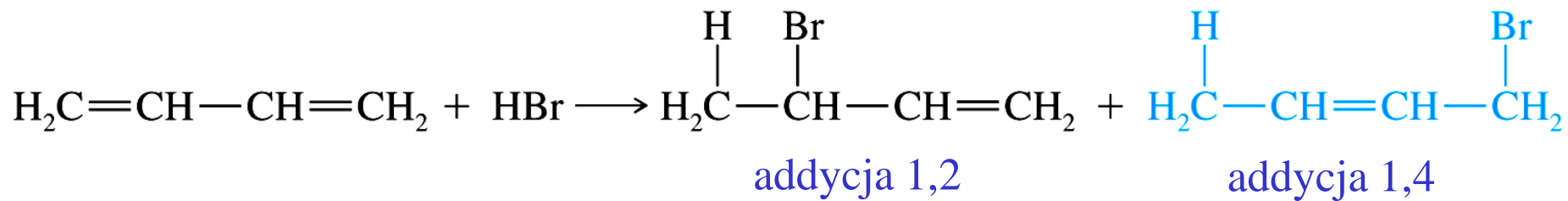


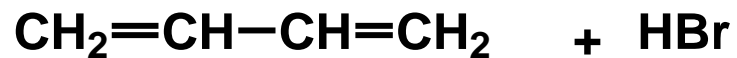
Wniosek:

**dieny sprzężone są bardziej trwałe
niż dieny izolowane**



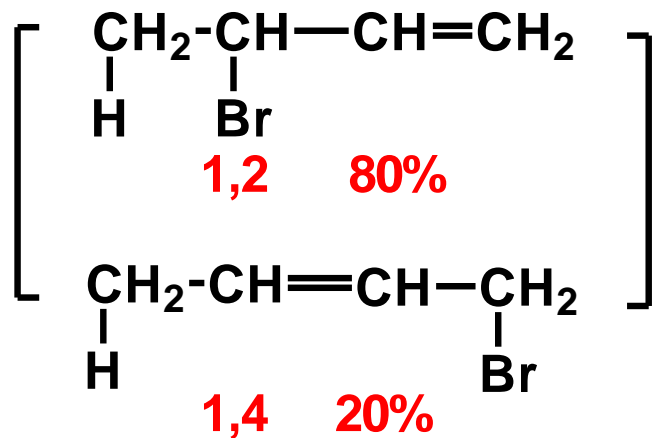




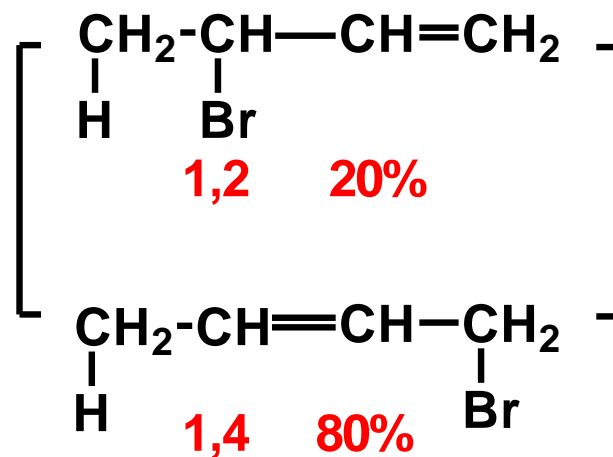


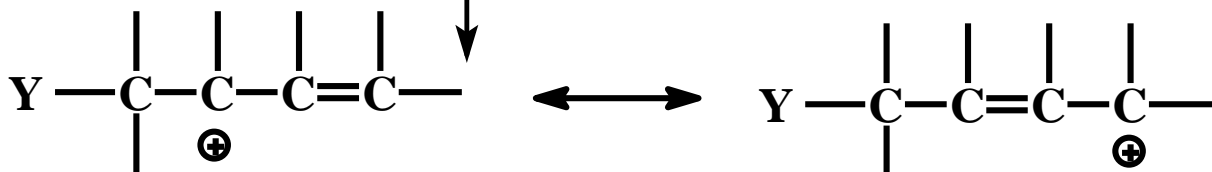
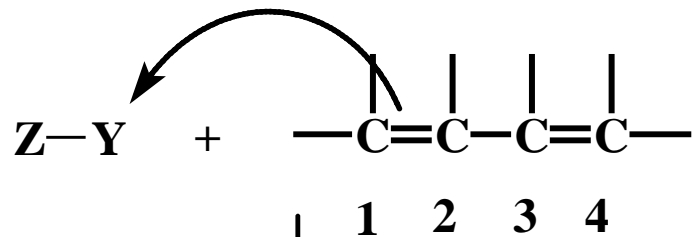
- 80°C

+40°C

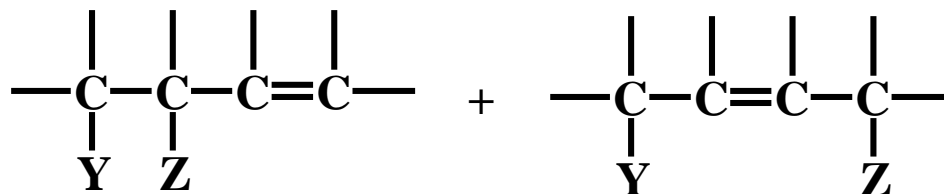
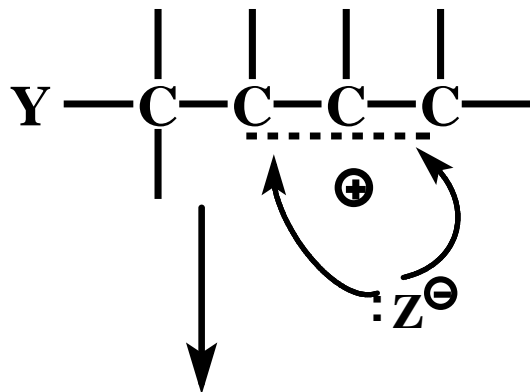


+40°C



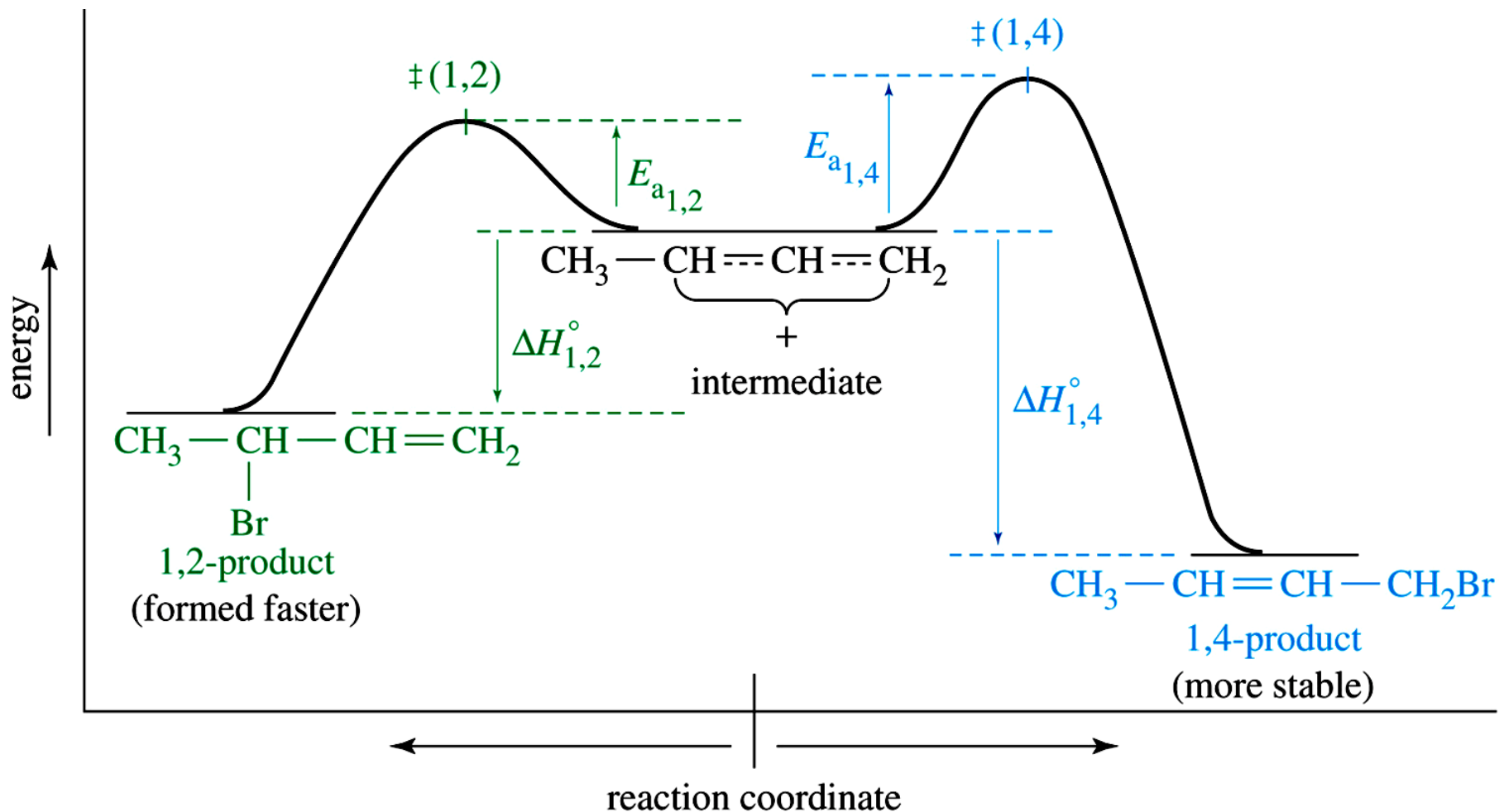


kation allilowy



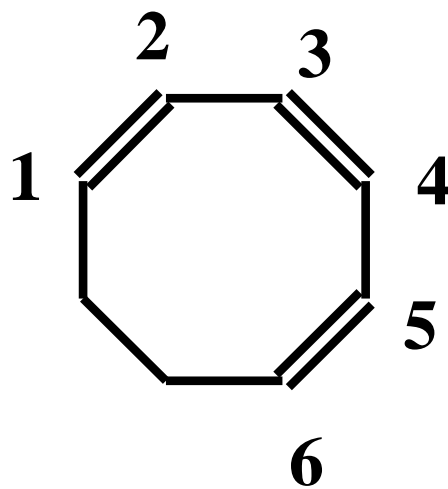
addycja 1,2

addycja 1,4

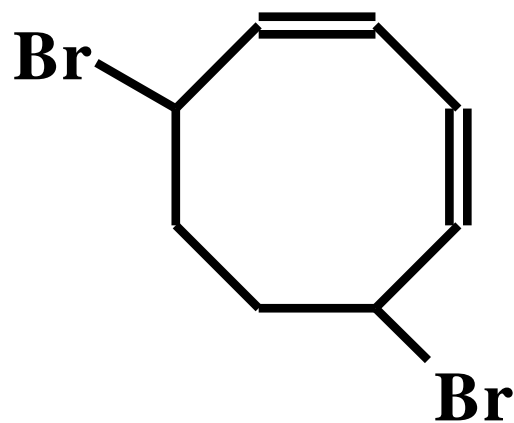


kontrola kinetyczna

kontrola termodynamiczna



1,3,5-cyklooktatrien



1,6-dibromo-2,4-cyklooktadien

addycja 1,6

Reakcja Dielsa Aldera; Synteza układów cyklicznych

The Nobel Prize in Chemistry 1950

"for their discovery and development of the diene synthesis"



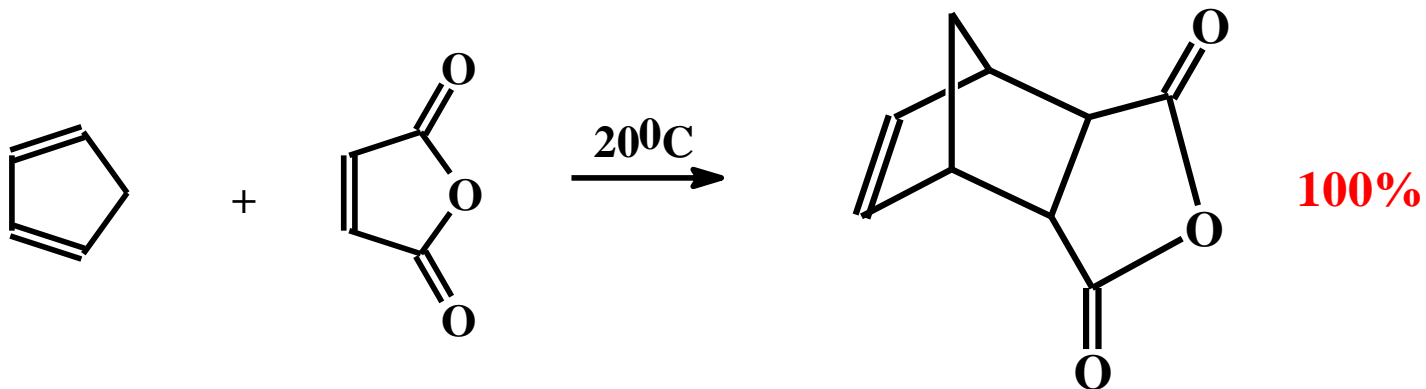
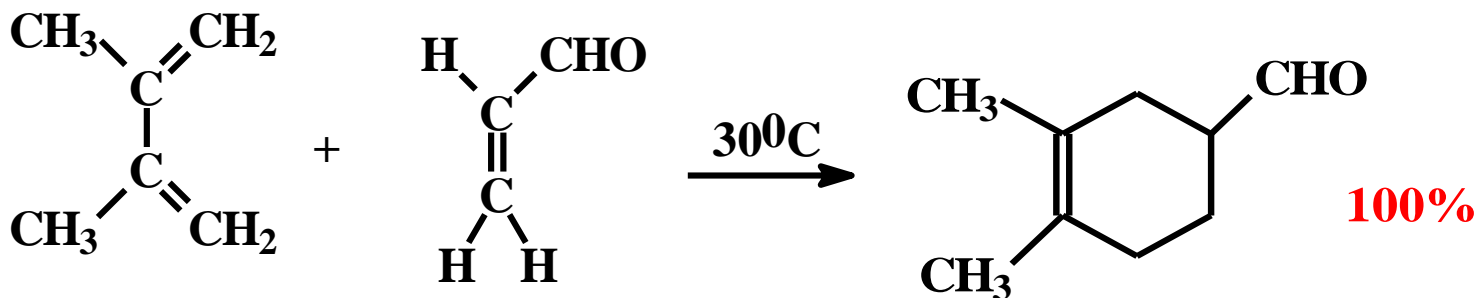
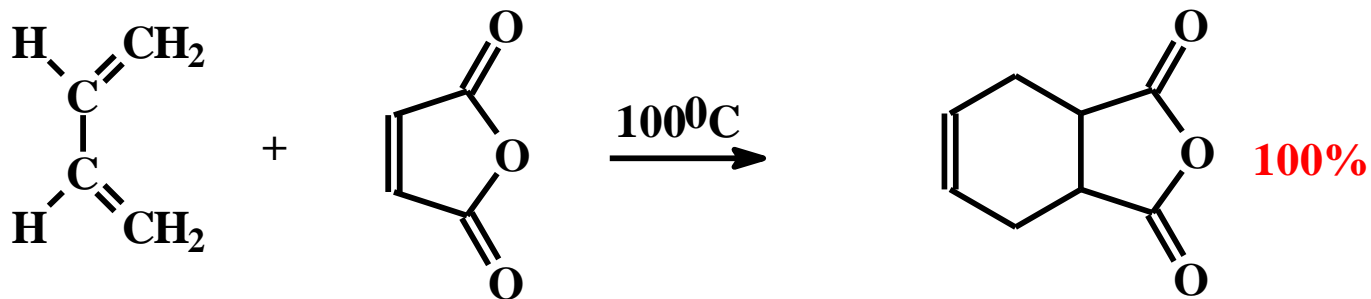
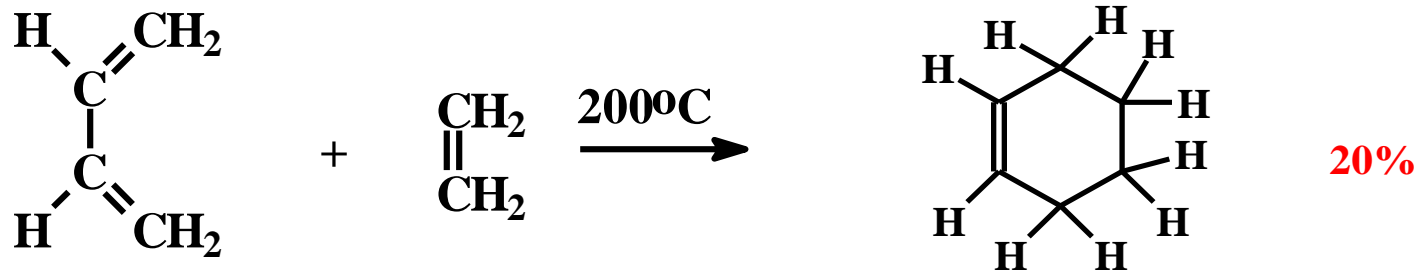
Otto Paul Hermann Diels

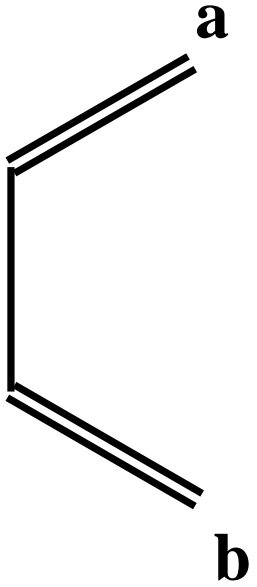
1876-1954



Kurt Alder

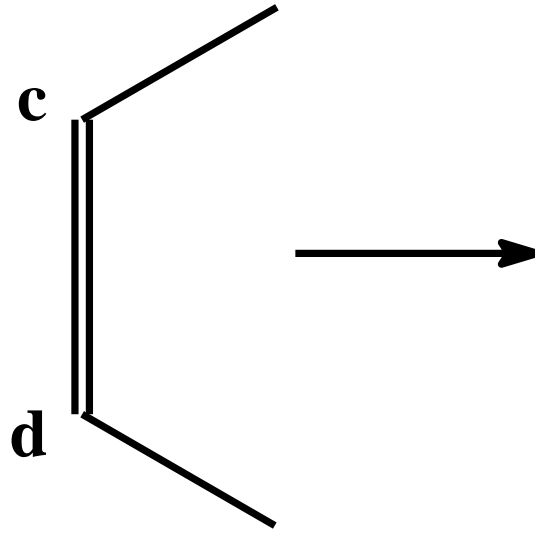
1902-1958



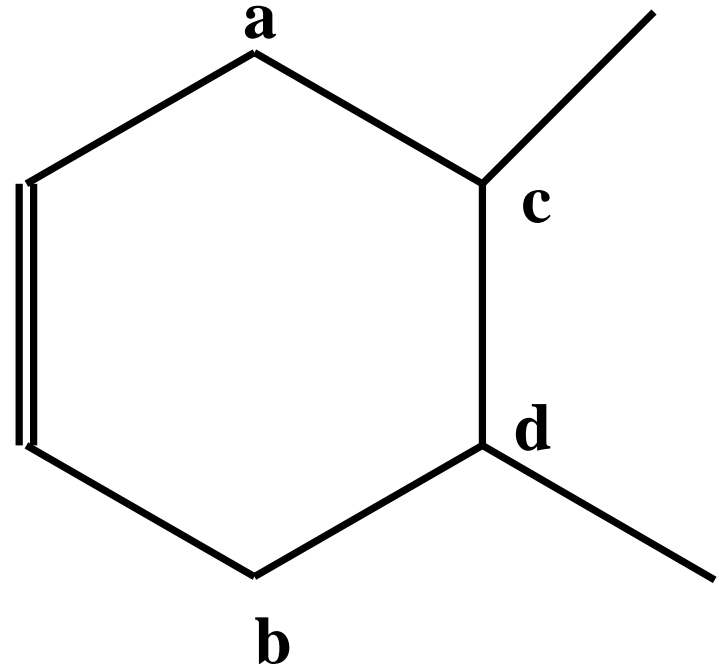


DIEN

+

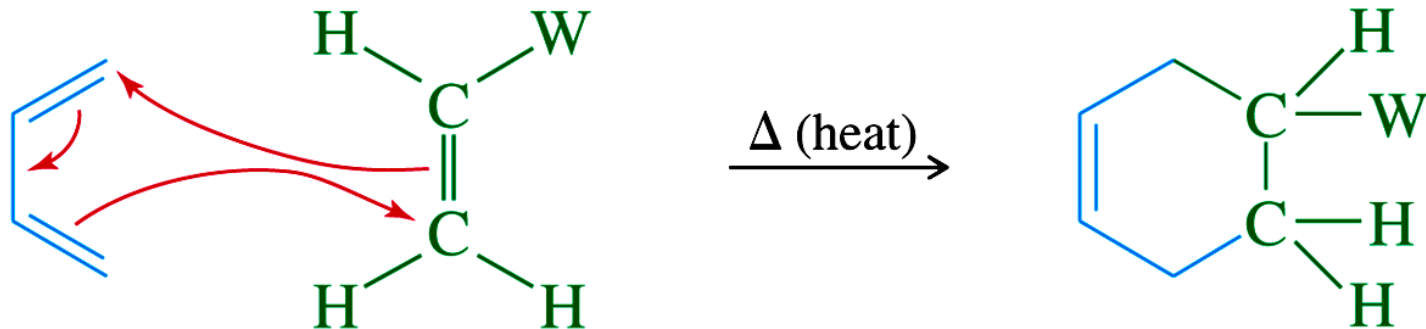


DIENOFIL



ADDUKT

Reakcja Dielsa-Aldera jest reakcją jednoetapową
dien reaguje z ubogim w elektrony alkenem tworząc cykloheksen



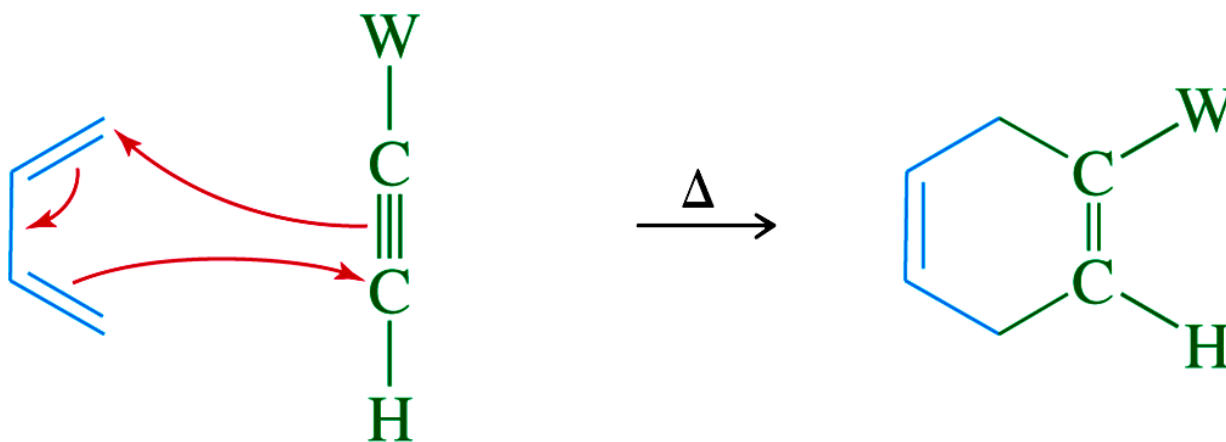
dien

dienofil

bogaty w elektrony

ubogi w elektrony

dien reaguje z ubogim w elektrony alkinem tworząc cykloheksadien

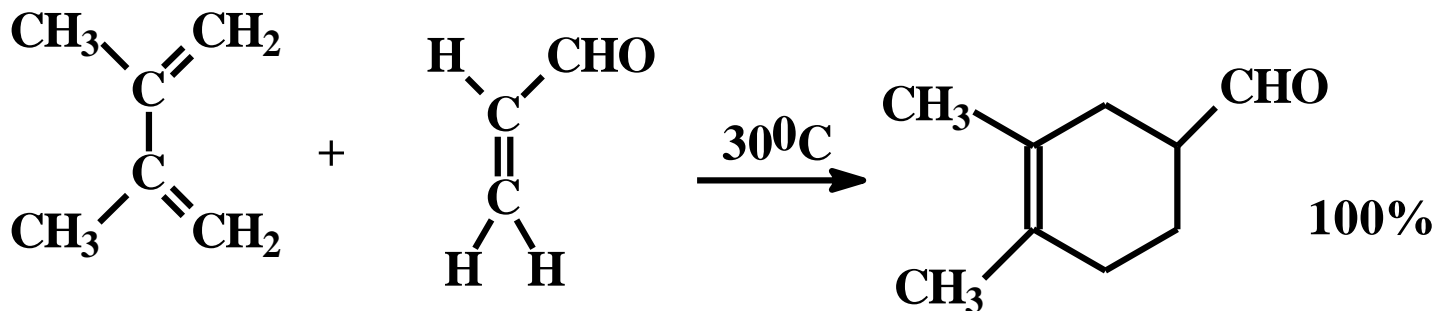
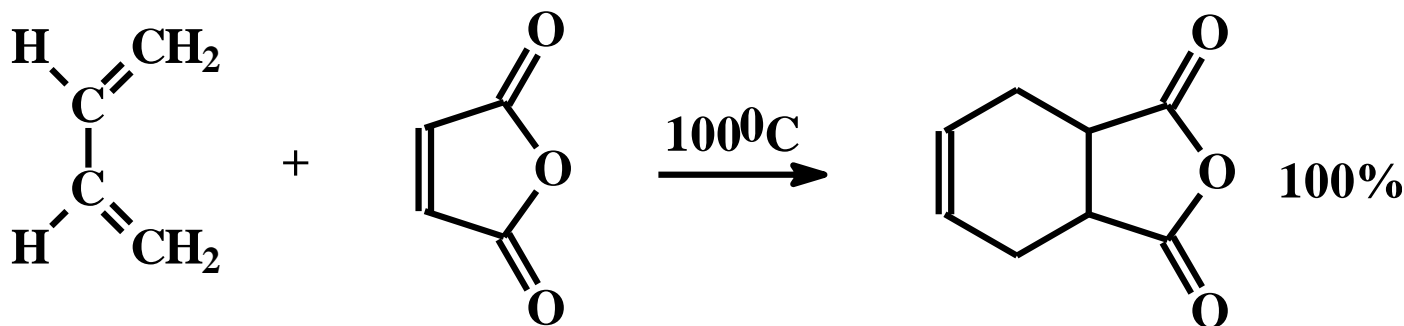
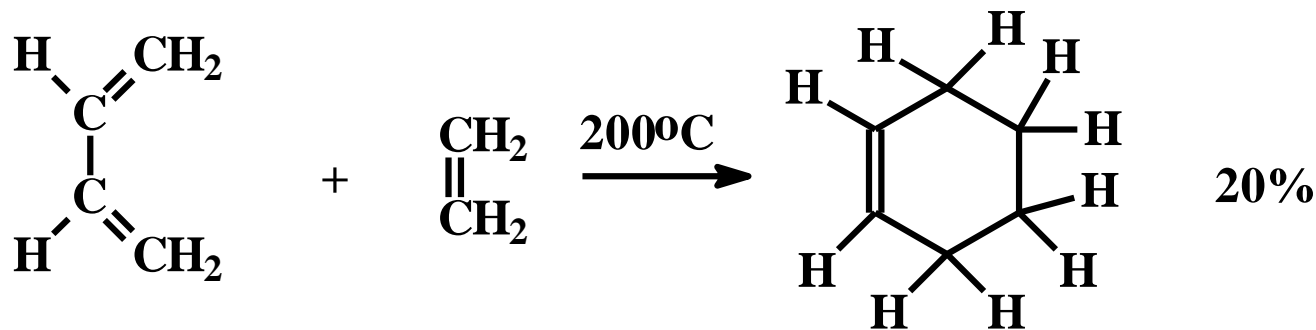


dien

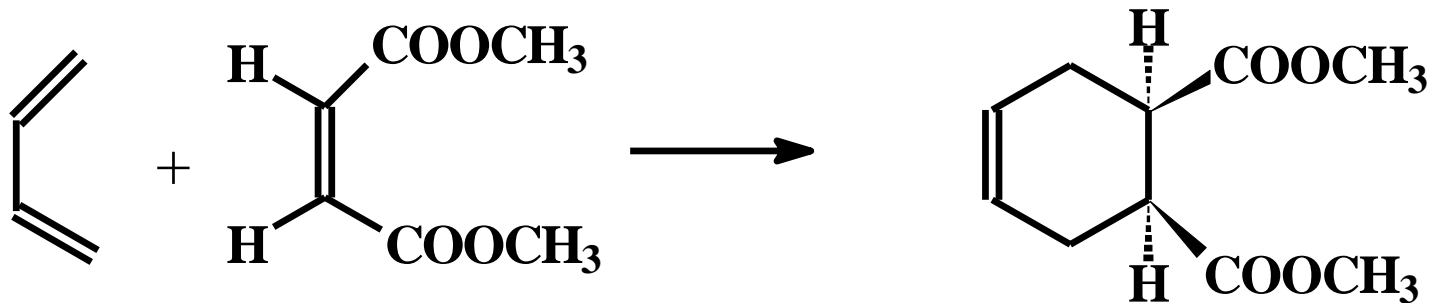
dienofil

Dien powinien posiadać podstawniki elektronodonorowe

Dienofil elektronoakceptorowe

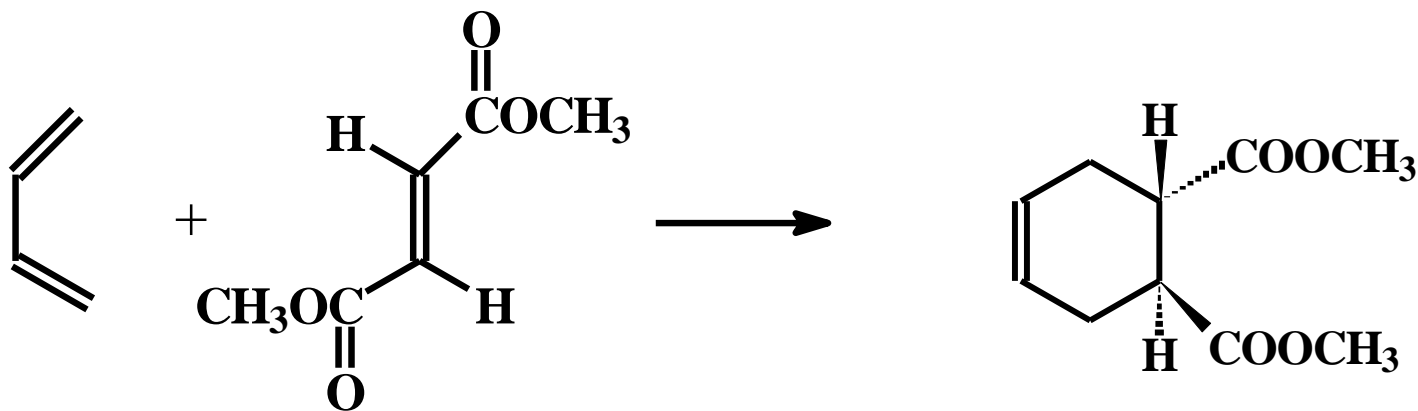


Reakcja cykloaddycji jest reakcją syn addycji i konfiguracja dienofila zostaje zachowana w addukcie



cis - dienofil

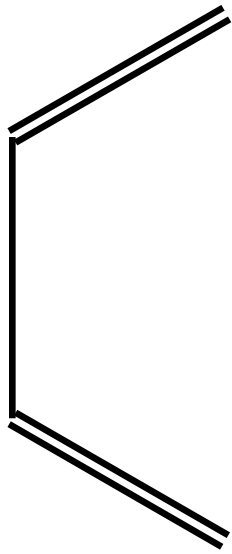
cis - addukt



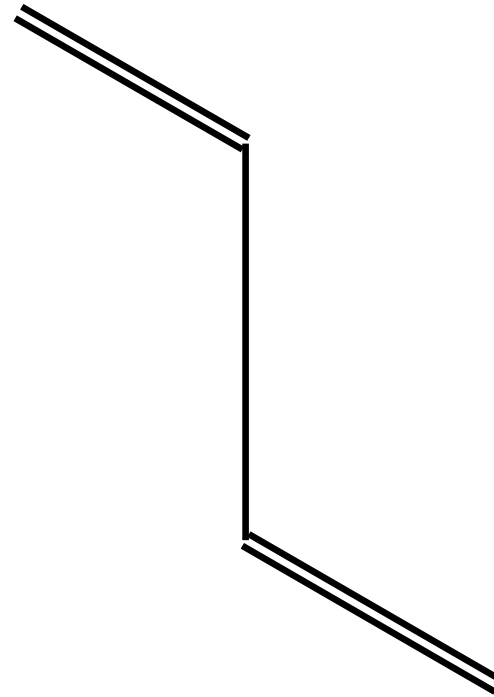
trans - dienofil

trans - addukt

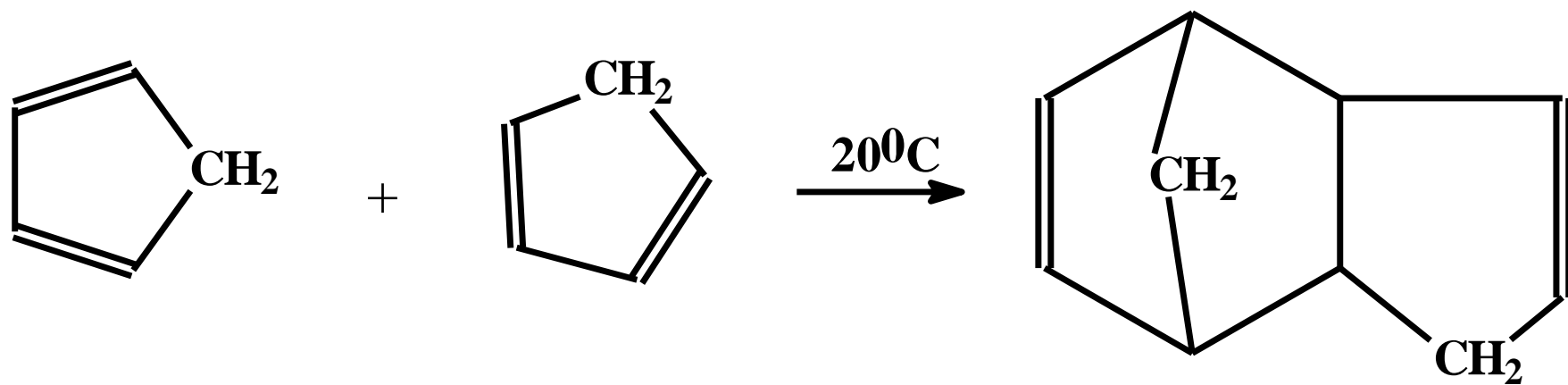
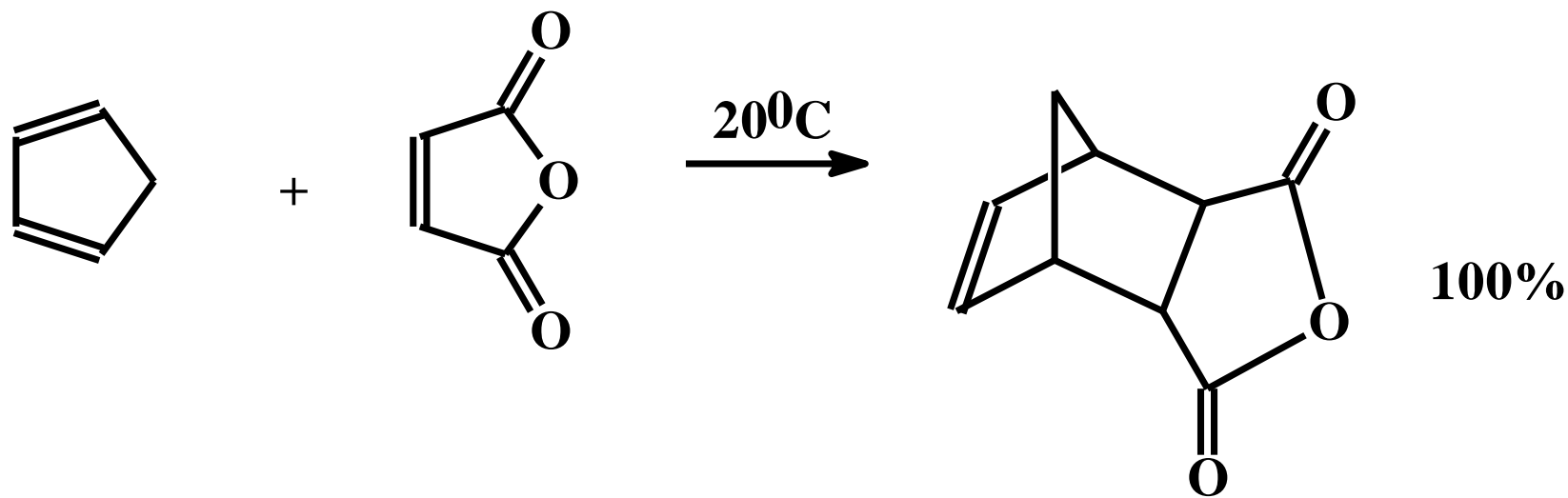
Dieny reagują w konformacji s-cis



s - cis

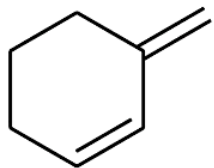


s - trans

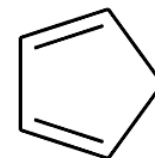
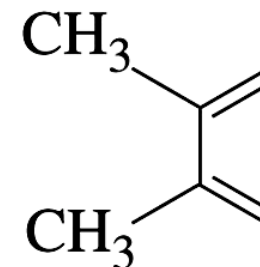
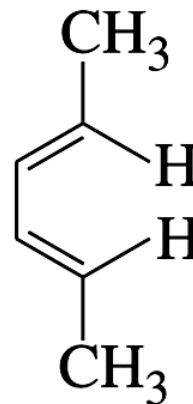
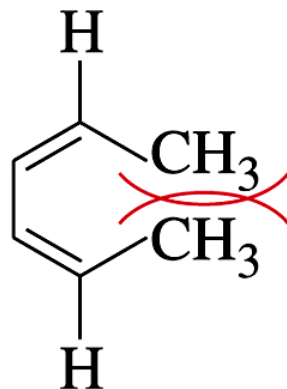


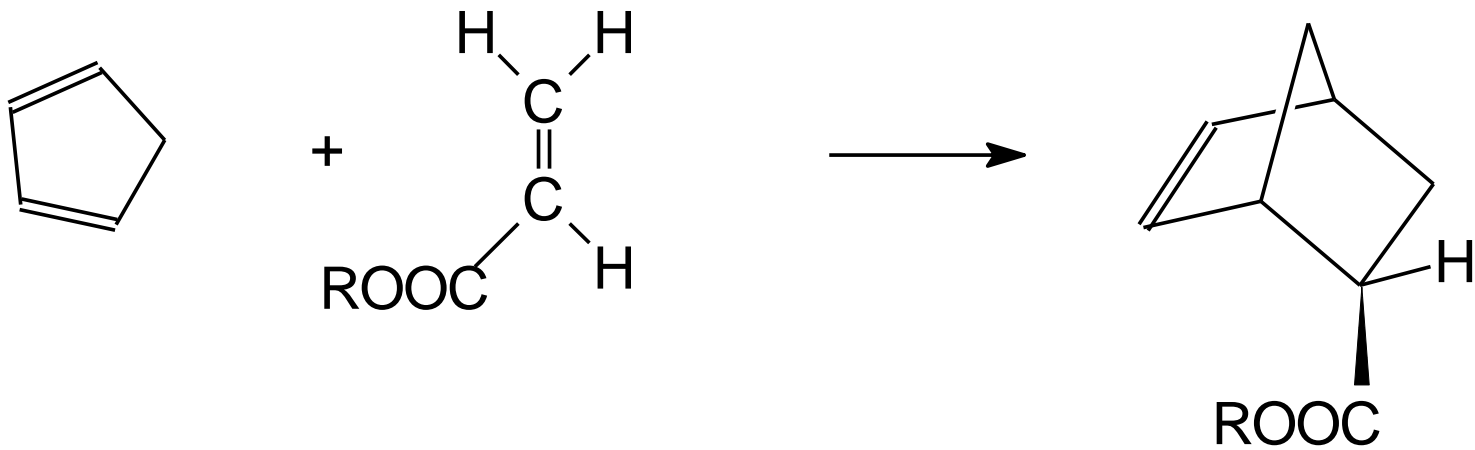
szybkość reakcji Dielsa-Aldera

← wolniej tak jak butadien szybciej →

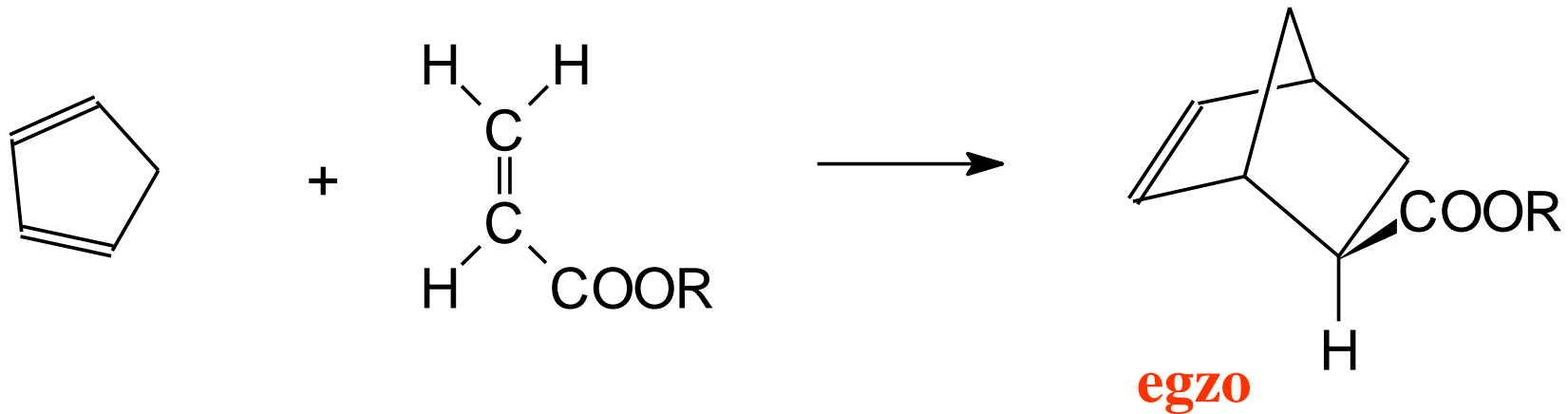


brak reakcji
Dielsa-Aldera

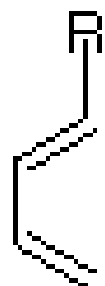




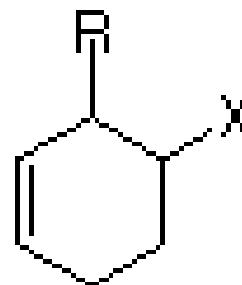
endo



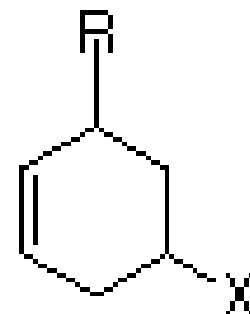
egzo



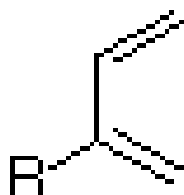
+



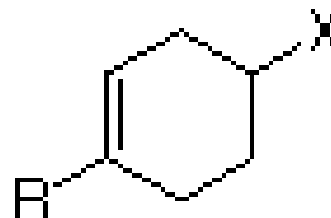
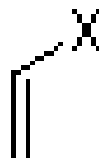
produkt
główny



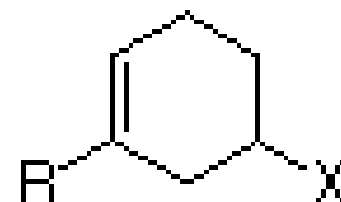
produkt
uboczny



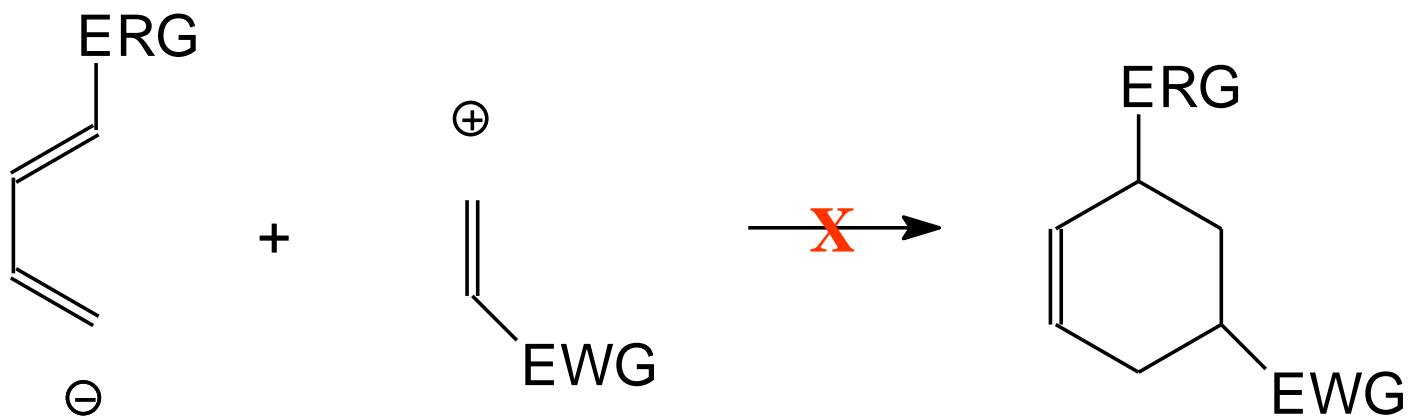
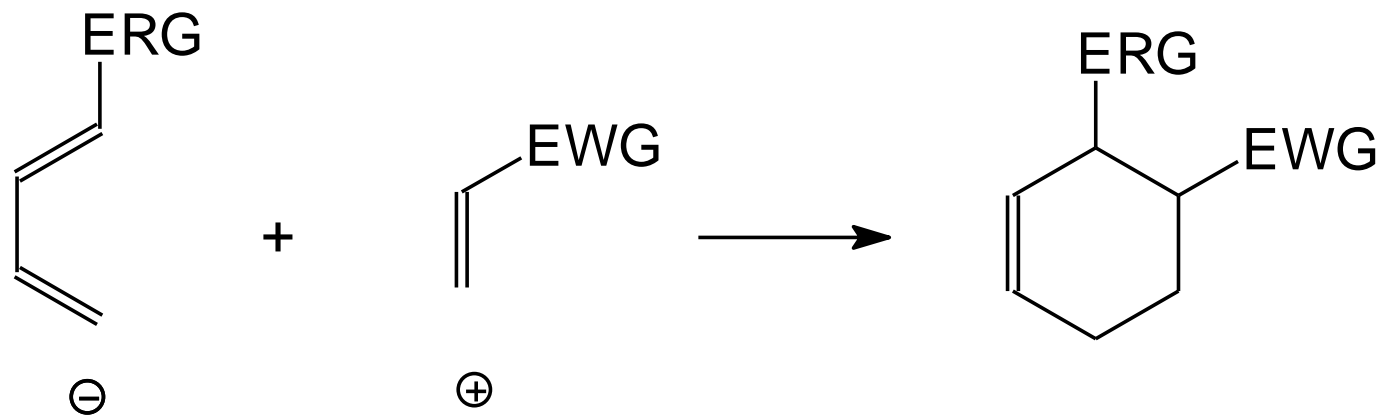
+



produkt
główny



produkt
uboczny



ERG – gr. elektronodonorowe (-OR, -NH₂, -OH)

EWG – gr. elektronoakceptorowe (-X, -COOR, -NO₂)

