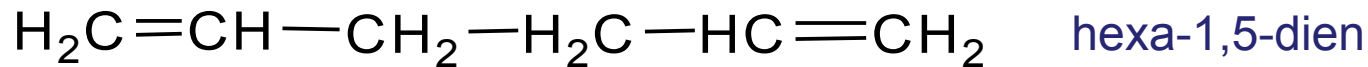


Dieny

Dieny

Typy dienů: **isolované**
kumulované
konjugované



Násobné vazby nejsou v konjugaci a neovlivňují se a reagují tedy samostatně reakcemi, které jsou charakteristické pro alkeny \longrightarrow adiční reakce

Vodíkové atomy v allylové pozici jsou reaktivní v reakcích \longrightarrow substitucích radikálových

Dieny

Typy dienů:

isolované

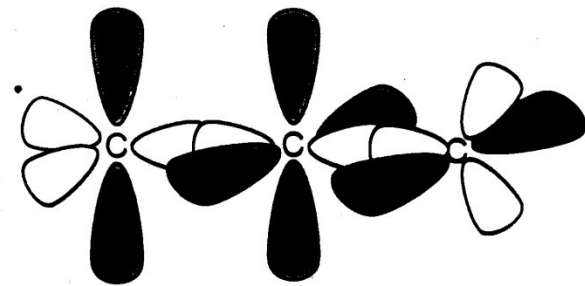
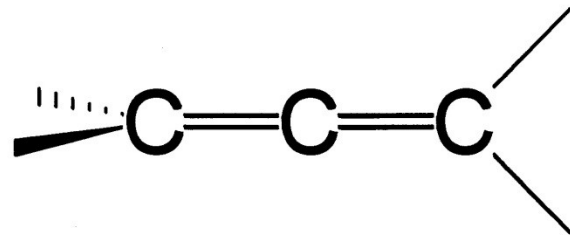
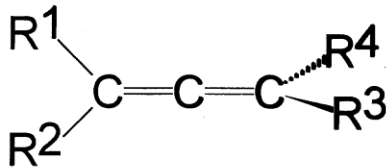
kumulované

konjugované



1. Látky isomerují na alkyny

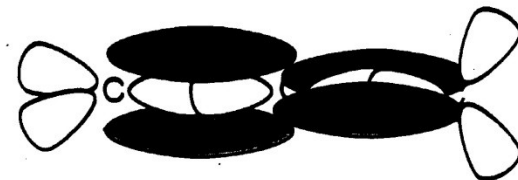
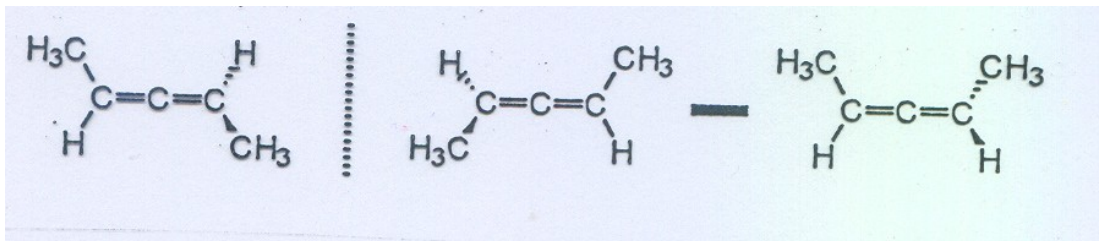
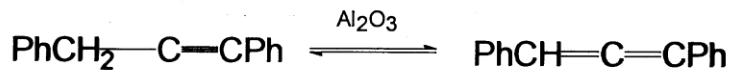
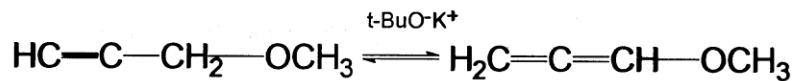
2. podléhají nukleofilní adici s atakem nukleofilu na centrální uhlíkový atom



sp²

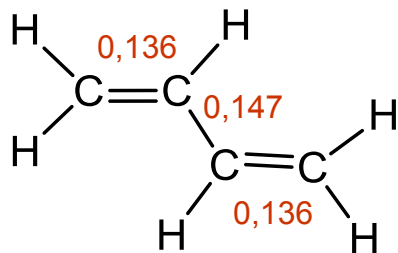
sp

sp²



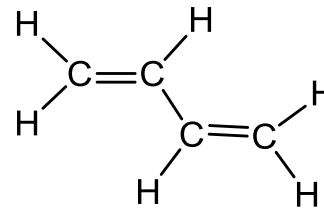
Dieny

Konjugované dieny

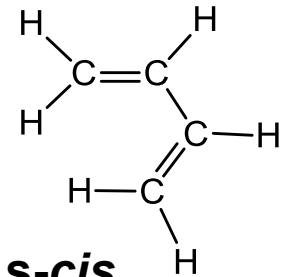


C-C 0,154 nm
C=C 0,134 nm

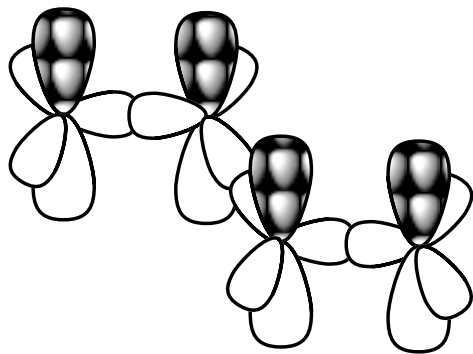
ISOMERIE u konjugovaných dienů



s-trans

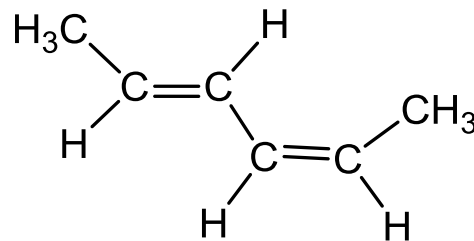


s-cis

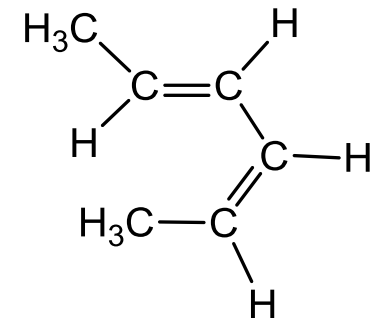


Geometrická isomerie

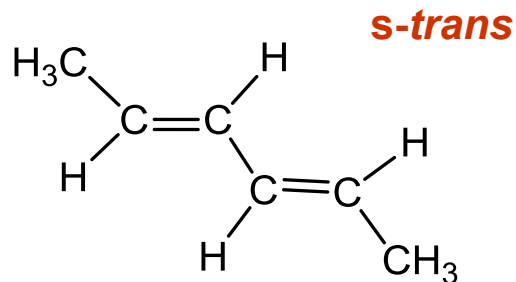
Konformace (konformační isomerie)
– rotace je omezena



trans, cis-hexa-2,4-dien

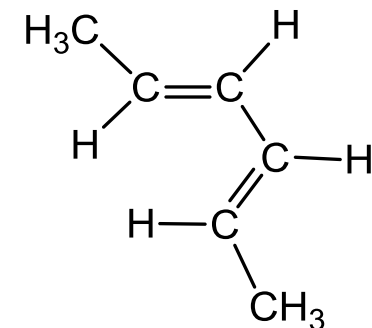


s-cis



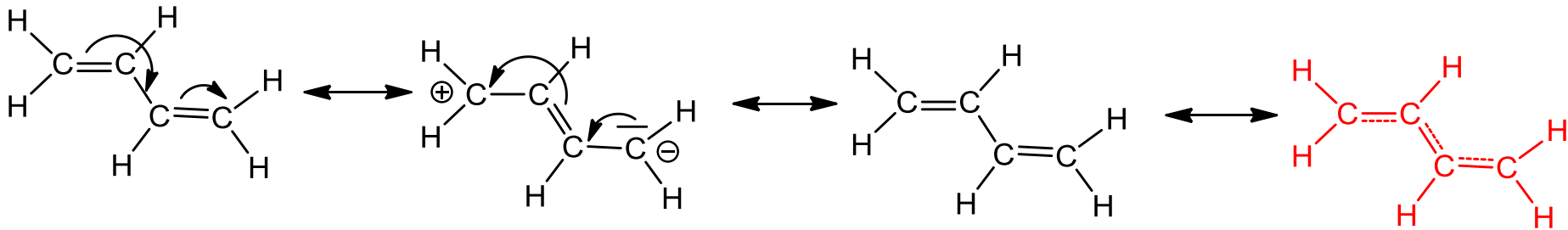
s-trans

trans, trans-hexa-2,4-dien



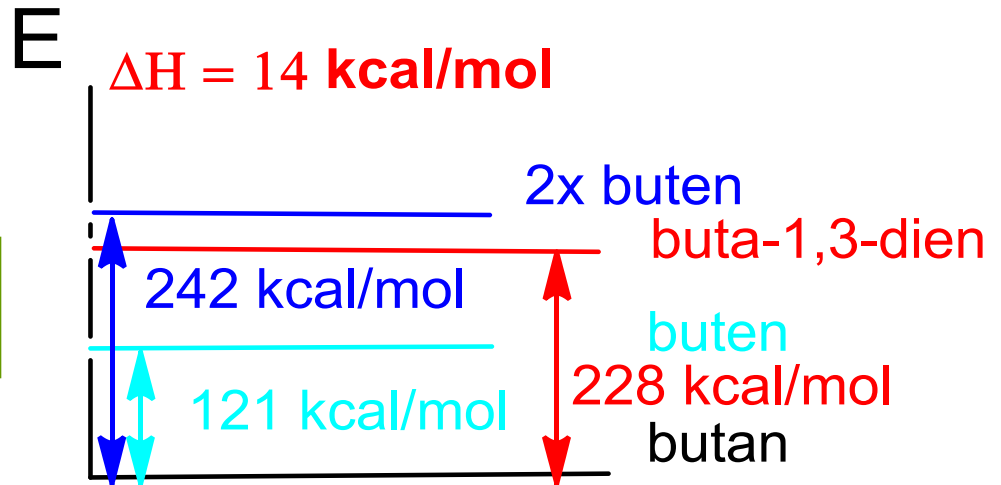
Dieny

KONJUGACE



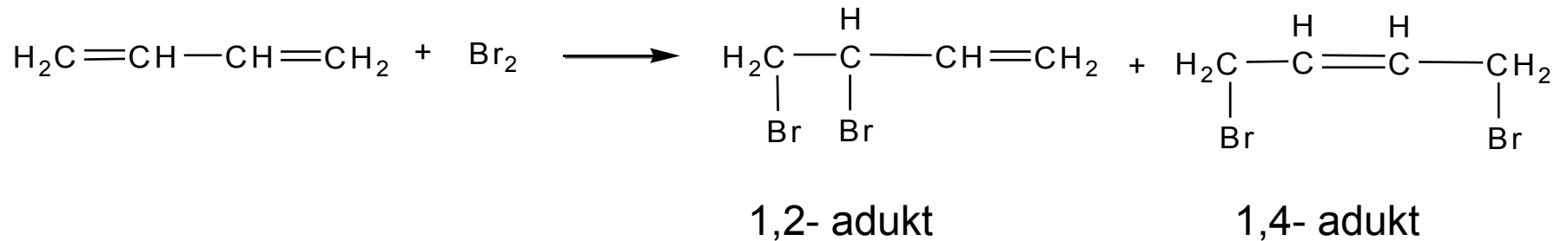
RESONANČNÍ ENERGIE

Hydrogenační tepla – poskytnou obraz o konjugaci



Dieny

REAKTIVITA KONJUGOVANÝCH DIENŮ - konjugované adice

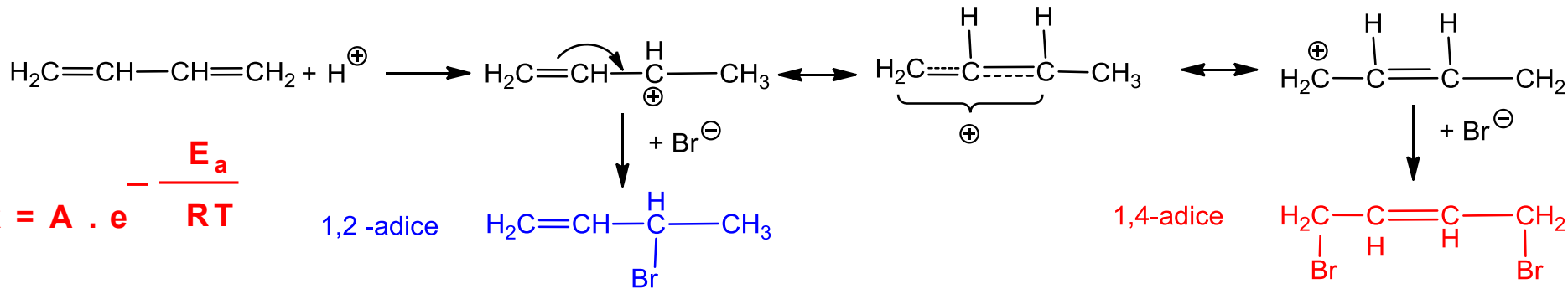


Výsledek záleží hodně na teplotě, při které se reakce provádí

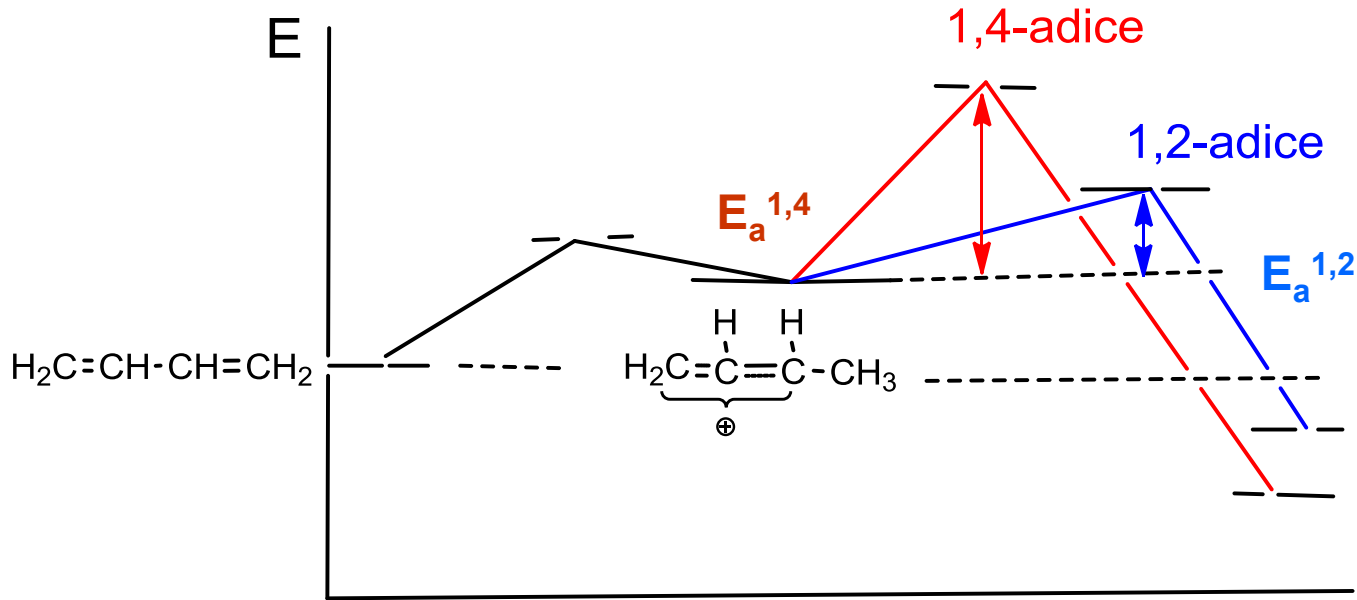
Buta-1,3-dien	reagent	teplota °C	1,2-adukt %	1,4-adukt %
	Cl ₂	25	100	0
	Cl ₂	100	0	100
	HBr	-80	90	10
	HBr	40	0	100

Dieny

MECHANISMUS



$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$



**1,2-adice jsou ukázkou kineticky řízeného procesu,
 1,4-adice jsou ukázkou termodynamicky řízeného procesu**

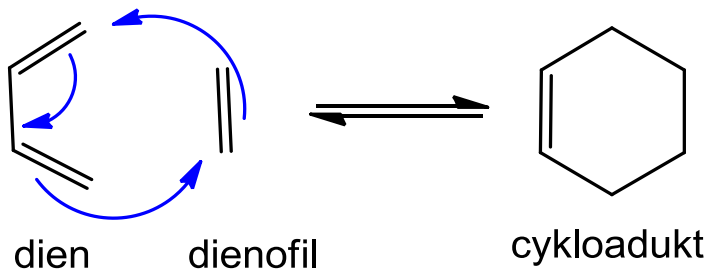
r.k.

Dieny

Dielsovy – Alderovy cykloadiční reakce

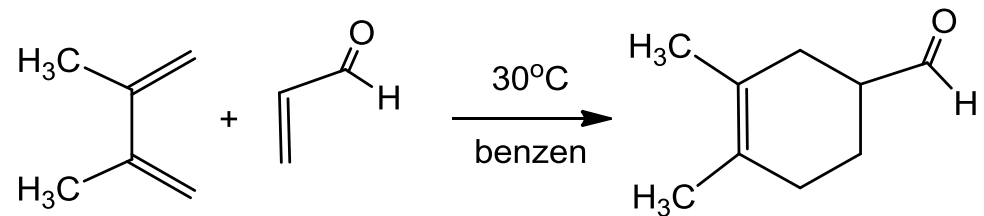
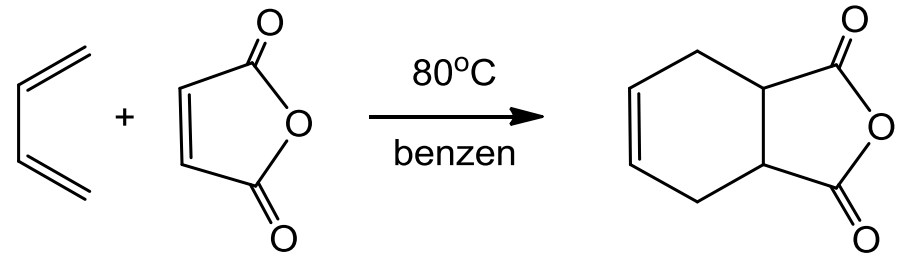
objeveny 1928, Nobelova cena 1950

2 složky reakce : dien + dienofil



[4 + 2] cykloadice

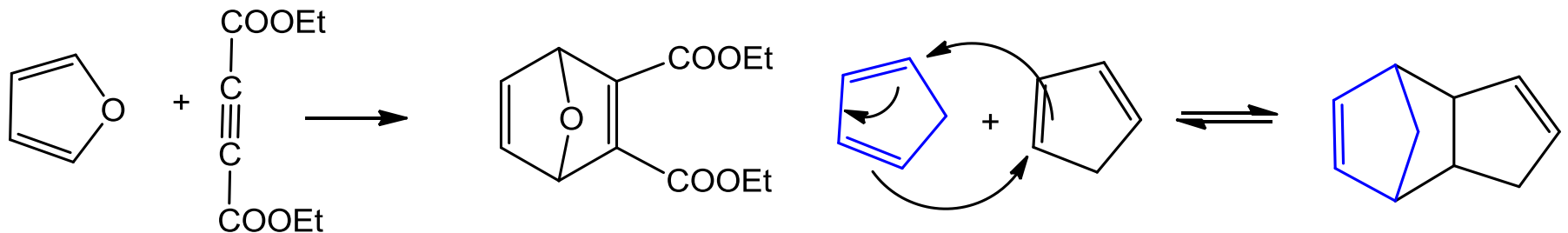
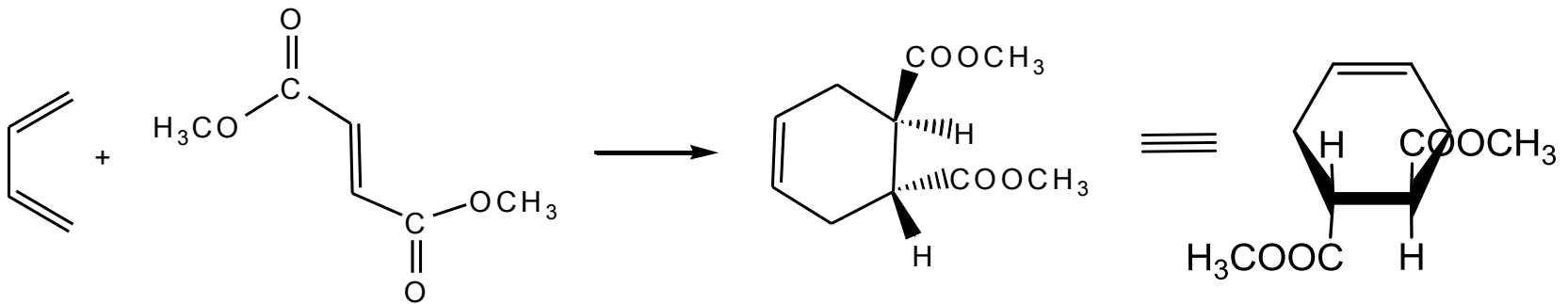
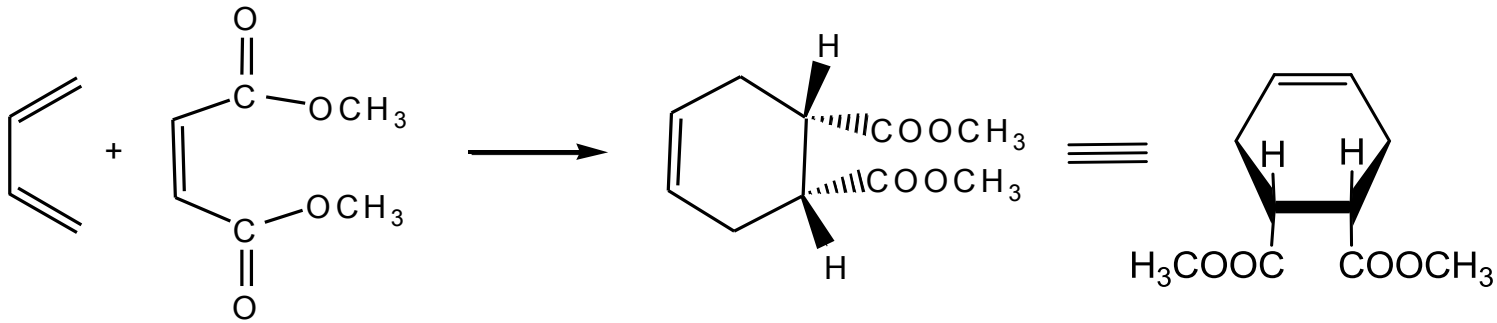
dobře probíhají reakce když jedna složka má akceptorní a druhá donorní substituci



Dieny

Dielsovy – Alderovy cykloadiční reakce

reakce jsou stereospecifické

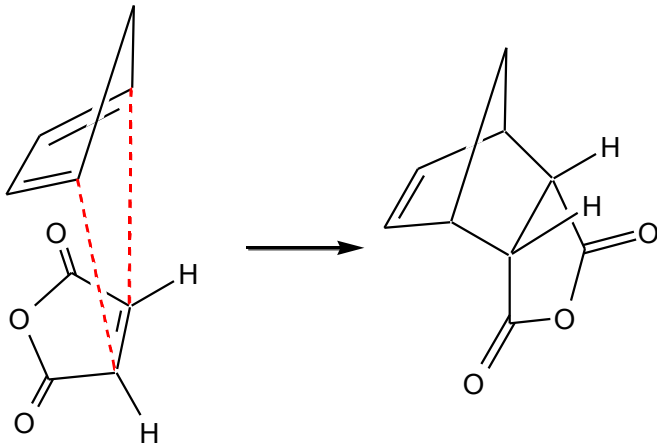


Dieny

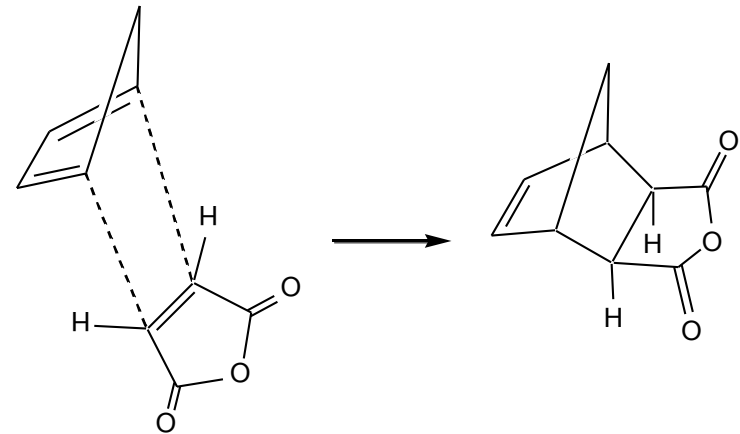
Dielsovy – Alderovy cykloadiční reakce

reakce jsou stereospecifické

Oba reakční partneři tzn. dien a dienofil reagují při reakci tak, že se vůči sobě orientují v přechodovém stavu reakce tak, že vzniká **především *endo*-produkt** (*exo*-produkt v minimální koncentraci).



endo - produkt

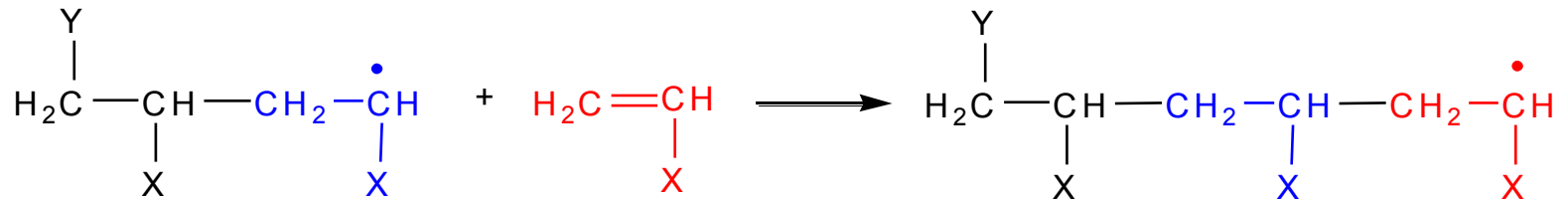
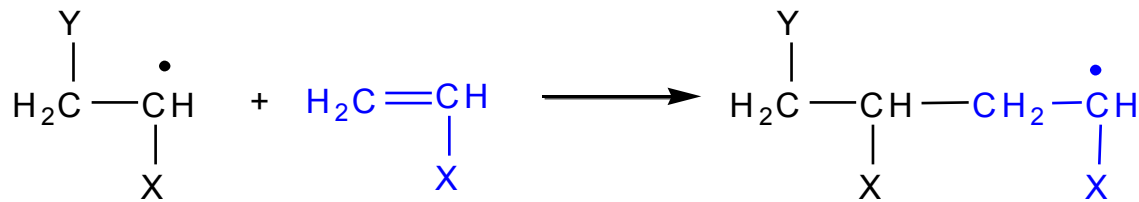
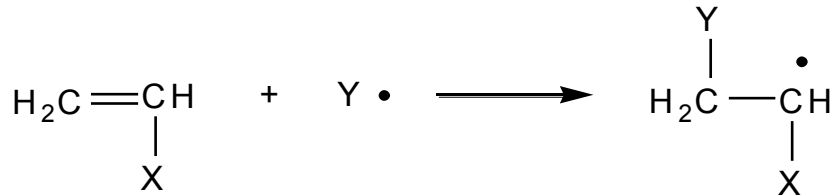
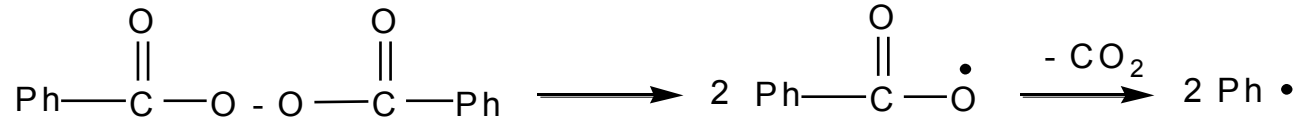


exo – produkt (vzniká v malém množství)

dva největší kruhy od spojnice kruhů
směřují od sebe (*trans*-)

Dieny

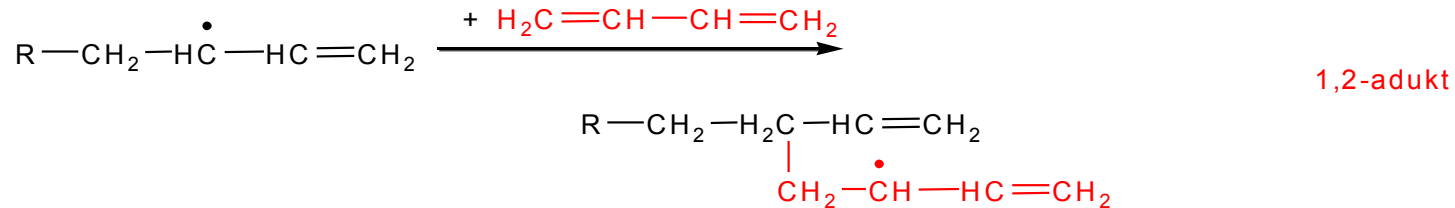
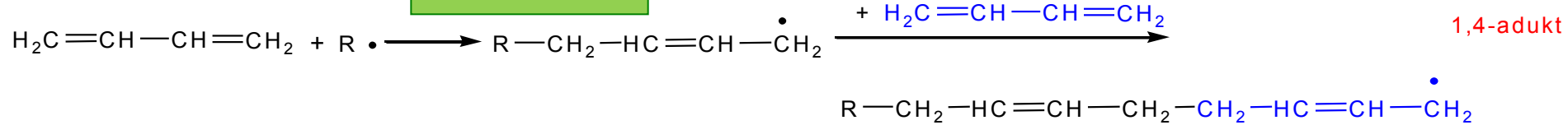
POLYMERACE



Dieny

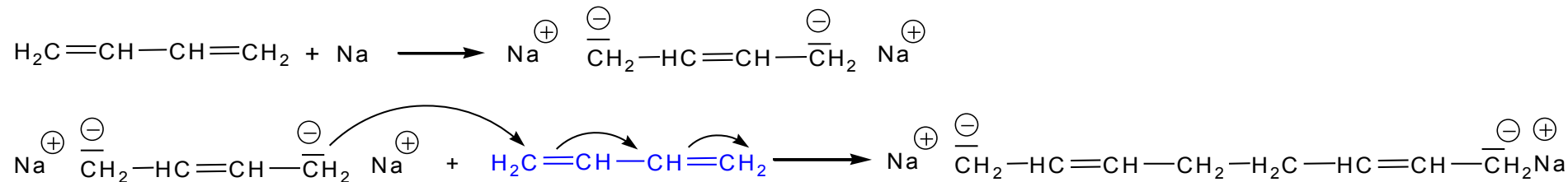
POLYMERACE

radikálová



Poměr 1,4 : 1,2 aduktu je v syntetickém kaučuku 3 : 1

aniontová

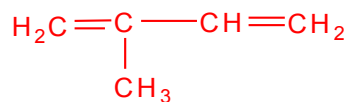
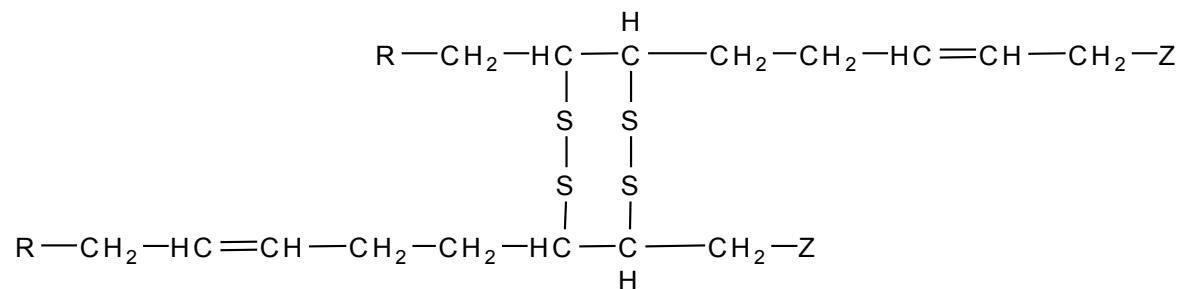


Dieny

POLYMERACE

v polymerním řetězci kaučuku stále zůstávají volné násobné vazby a to se projevuje i jeho vlastnostech - je pružný, neudrží stálý tvar

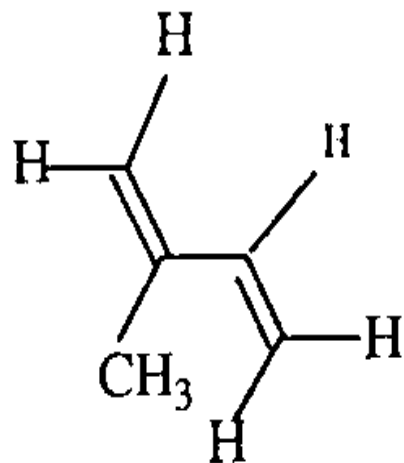
Ke zlepšení fyzikálních vlastností, zpevnění materiálu se provádí **vulkanizace** – t.j proces spočívající v reakci polymeru s práškovou sírou, kdy se utvářejí nové kovalentní vazby na úkor násobných vazeb prostřednictvím vazeb –S-S-



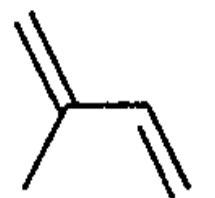
přírodní kaučuk je tvořen isoprenovými jednotkami s konfigurací (Z)

2-methylbuta-1,3-dien = isopren

Isoprenoidy – terpeny a terpenoidy

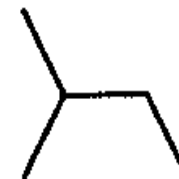


hlava



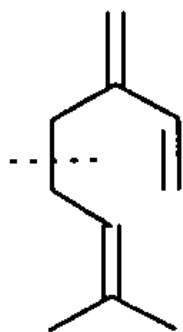
ocas

hlava

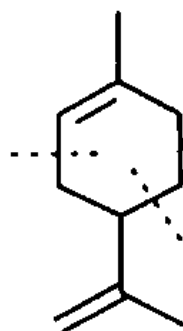


ocas

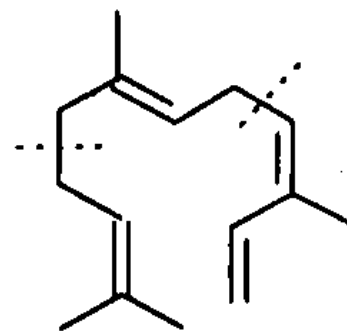
5.1.1.



myrcen



limonen



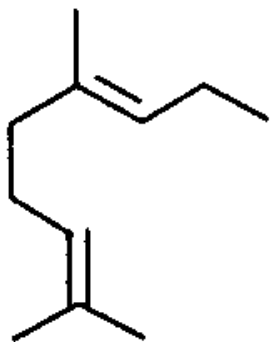
farnesen

6.1.2.

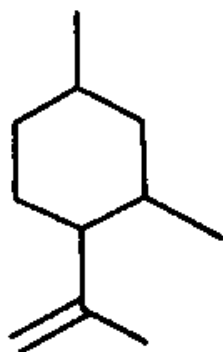
Isoprenoidy – terpeny a terpenoidy

MONOTERPENY

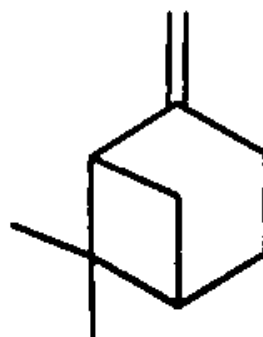
2 isoprenové jednotky = 10 C atomů



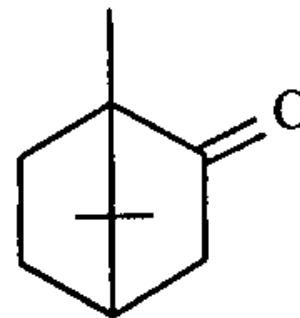
geraniol



menthol



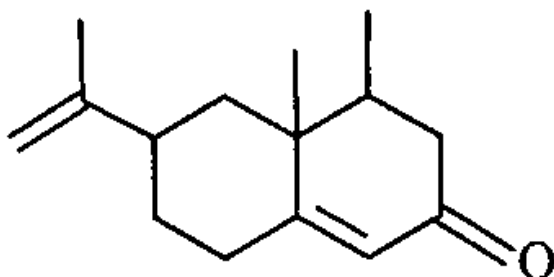
β -pinen



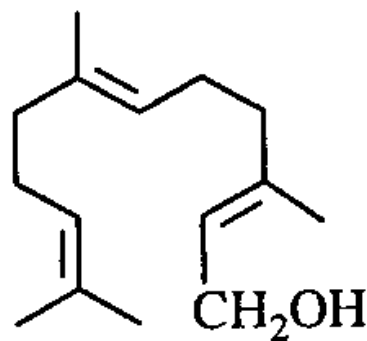
kafr

SESKVITERPENY

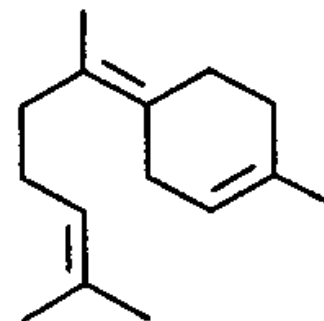
3 isoprenové jednotky = 15 C atomů



nootkaton



farnesol

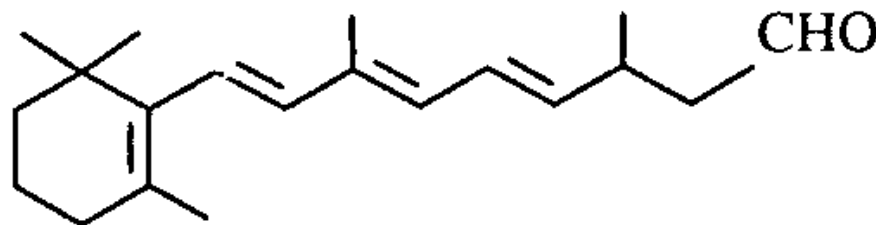


bisabolen

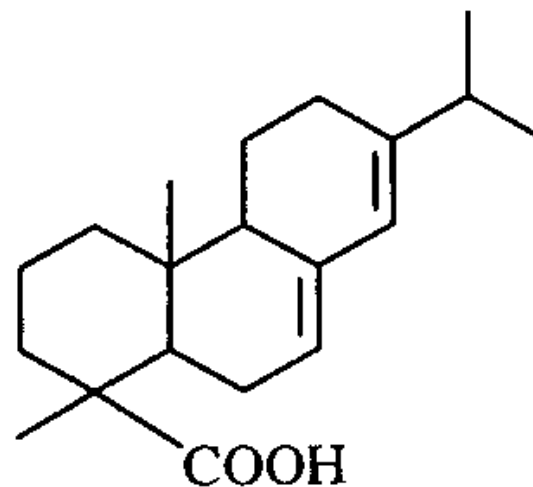
Isoprenoidy – terpeny a terpenoidy

DITERPENY

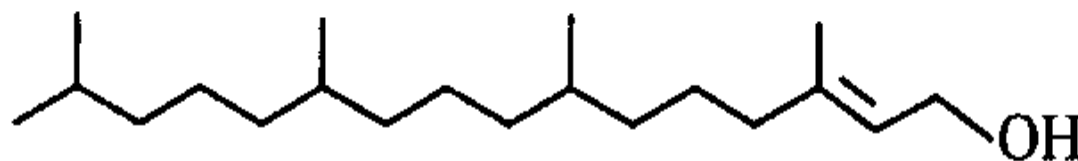
4 isoprenové jednotky = 20 C atomů



retinal



kyselina abietová

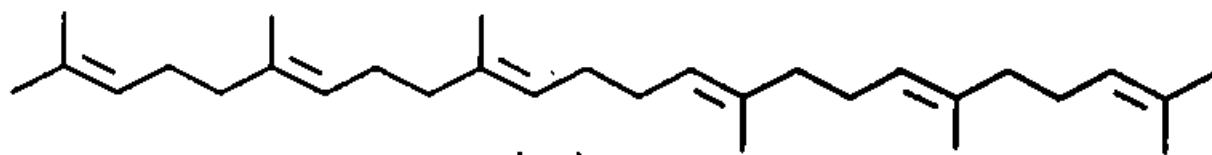


fytol

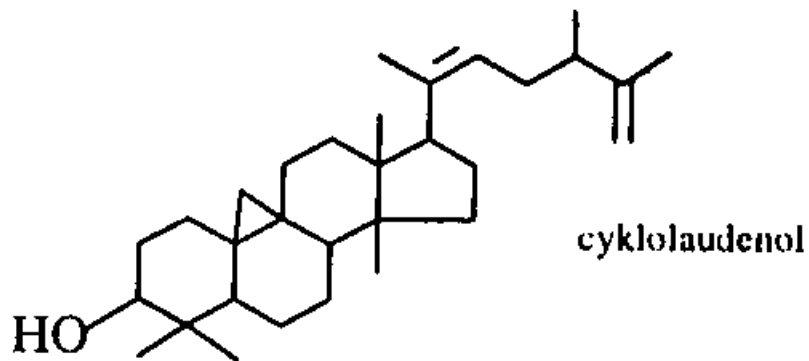
Isoprenoidy – terpeny a terpenoidy

6 isoprenové jednotky = 30 C atomů

TRITERPENY



skvalen

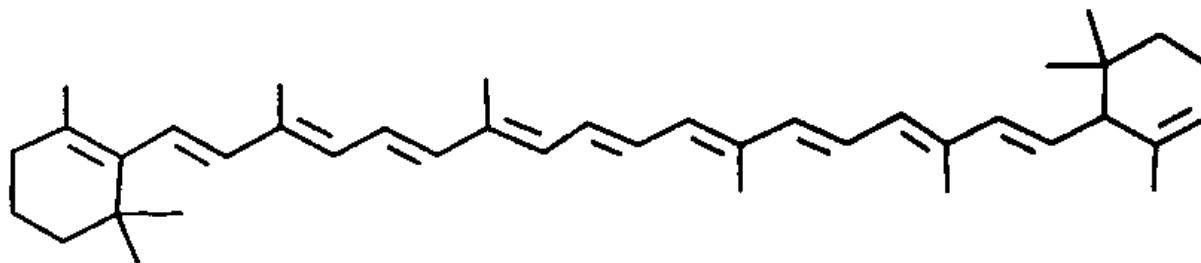


cyklolaudenol

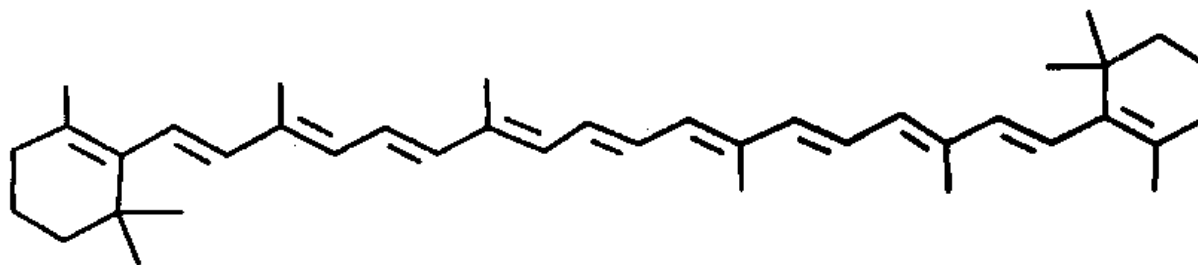
Isoprenoidy – terpeny a terpenoidy

TETRATERPENY

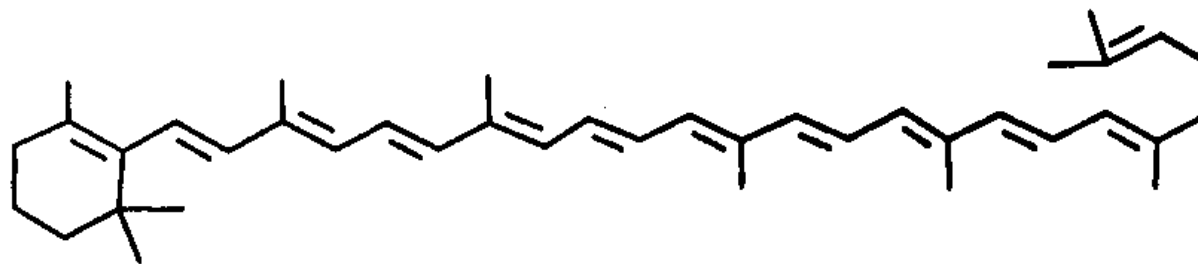
8 isoprenové jednotky = 40 C atomů



α -karoten



β -karoten



γ -karoten

Isoprenoidy – terpeny a terpenoidy

TETRATERPENY

8 isoprenové jednotky = 40 C atomů

