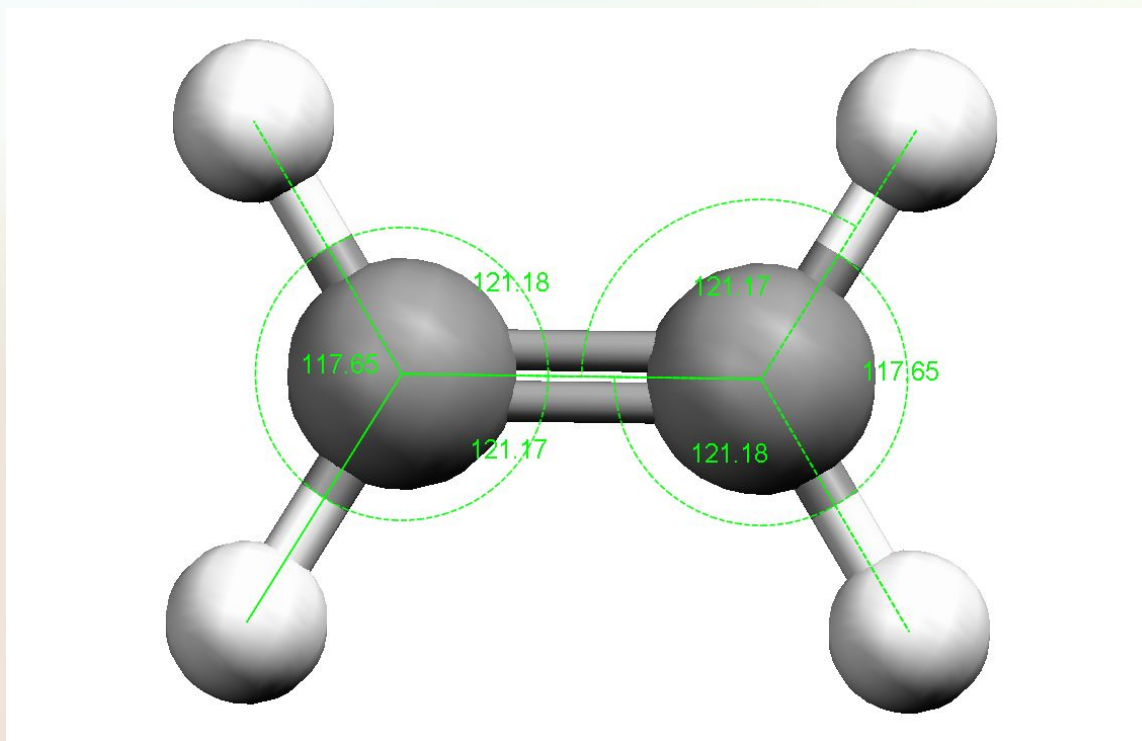


# № 9. Электрофильное присоединение (АЕ) к ненасыщенным соединениям.



# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛКЕНОВ, алкинов и алкадиенов.

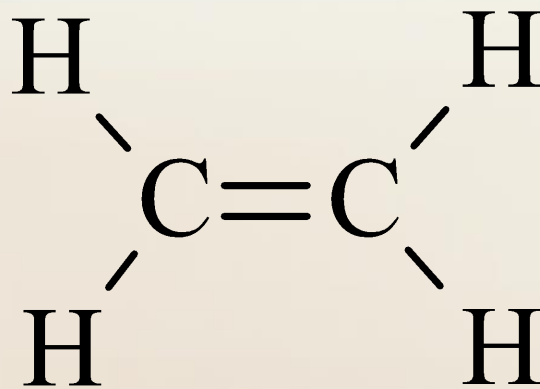


# Алкены

---

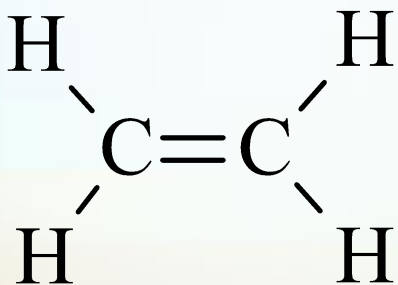
---

**Алкенами называются ненасыщенные углеводороды, молекулы которых содержат одну двойную связь.**



**олефины**

**Этилен** — самое производимое органическое соединение в мире; общее мировое производство этилена составило 113 миллионов тонн и продолжает расти на 2—3 % в год.

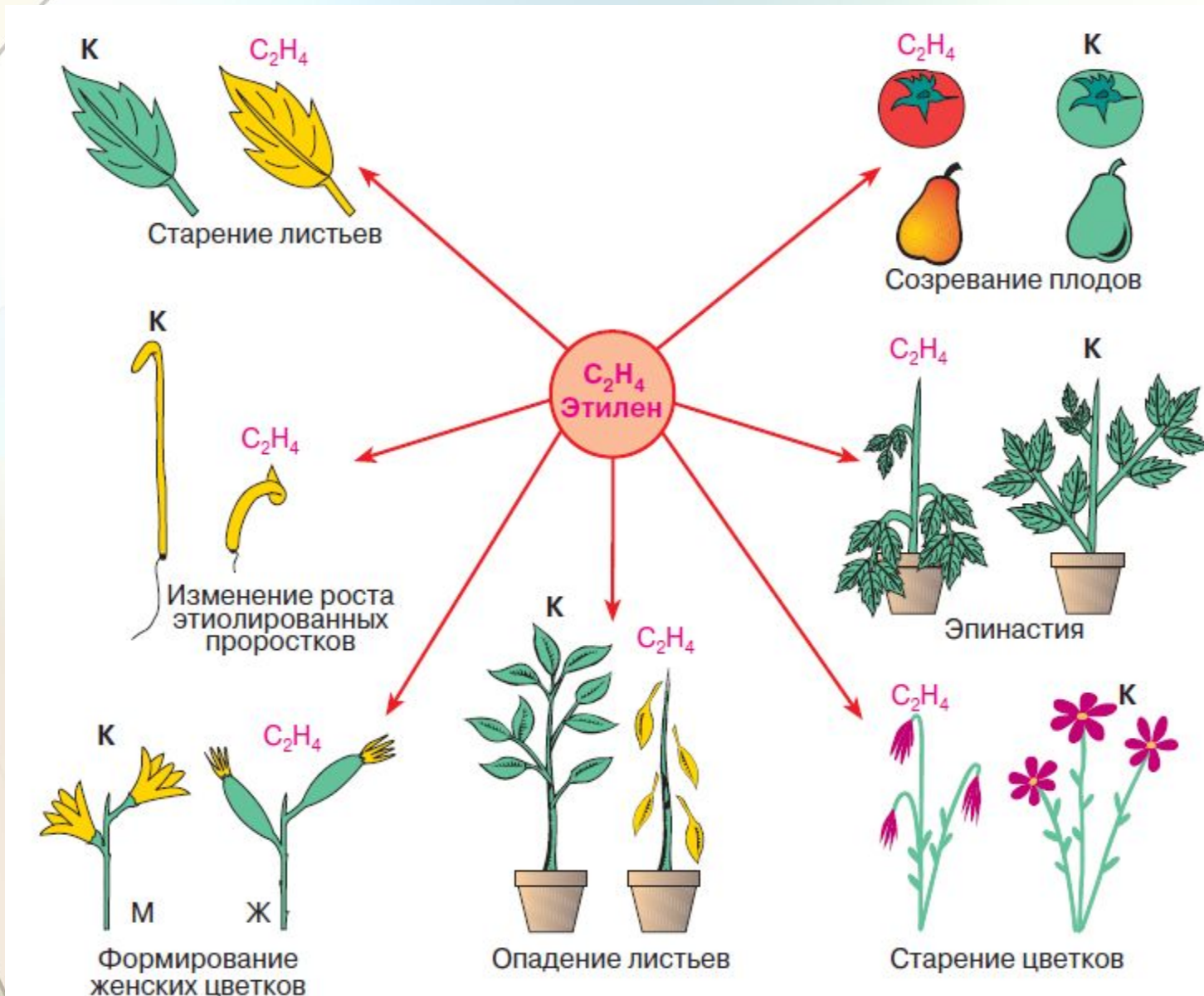


**Этилен** образуется в растениях и является **фитогормоном**.

**Фитогормоны** — низкомолекулярные органические вещества, вырабатываемые растениями и имеющие регуляторные функции

- низкие концентрации (до  $10^{-11}$  М)
- вызывают различные физиологические и морфологические изменения в чувствительных к их действию частях растений

# Действие этилена на растения впервые описано русским ученым Д. Н. Нелюбовым в 1901.

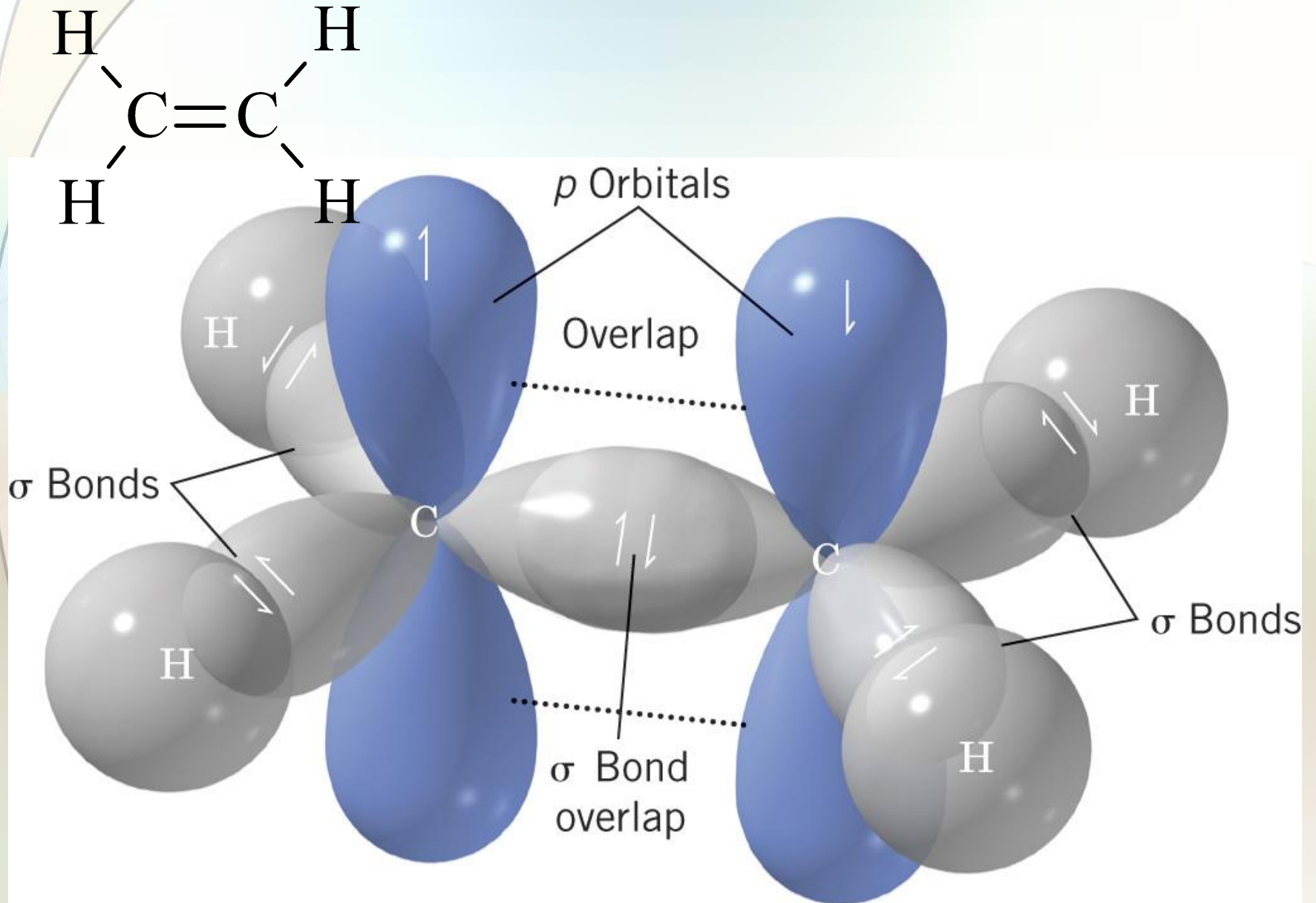




**Эпинастией** называется явление усиленного роста на верхней стороне растительного органа.  
(раскрывание лепестков в цветке)

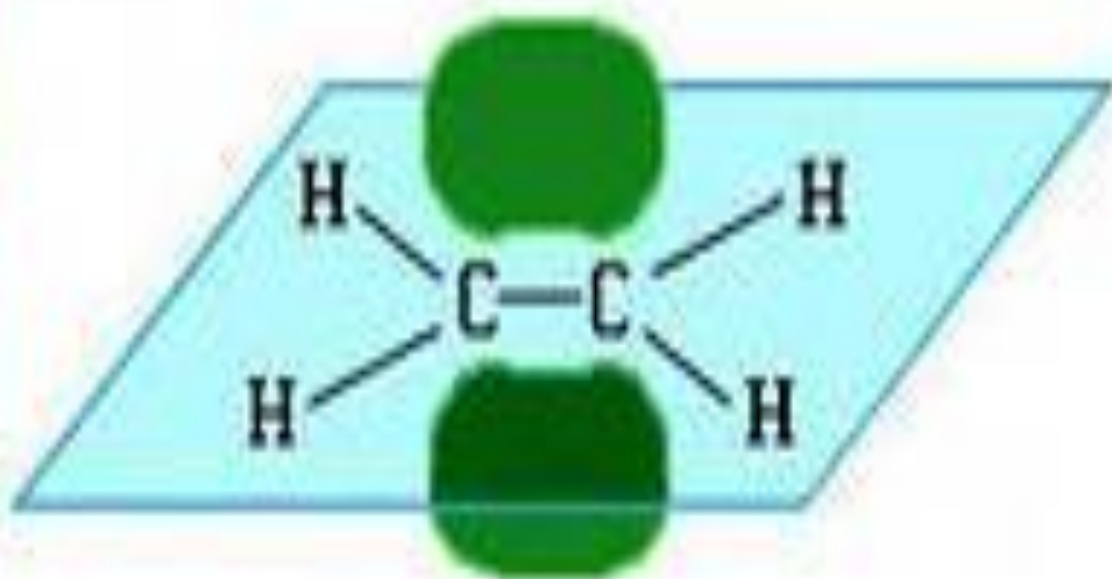
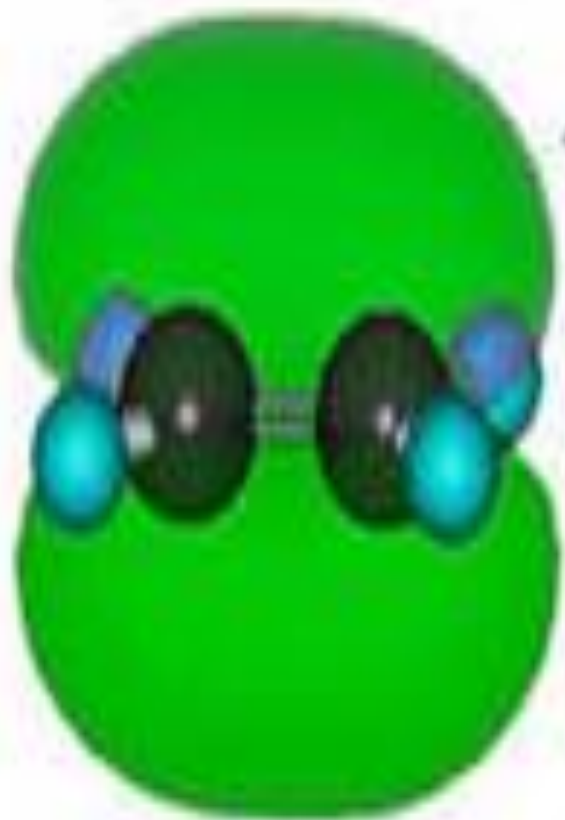
**Гипонастией** называется усиленный рост на нижней поверхности органа (образование кочана капусты сопровождается усиленным ростом нижних поверхностей листьев, вследствие чего раскрытые сначала листья завертываются и образуют кочан).

# Электронное строение этилена





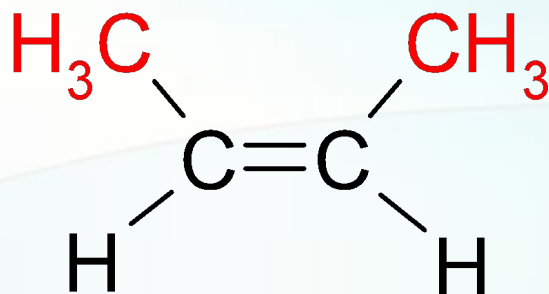
$\pi$ -электронное  
облако



$\pi$ -МО (по результатам расчета)

Схематическое изображение

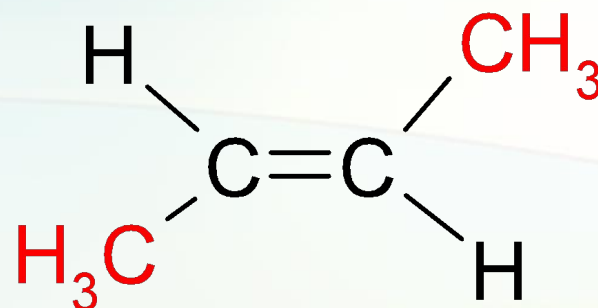
# Геометрическая изомерия



*цис-бутен-2*

$T_{\text{кип}} = 4^{\circ}\text{C}$

**(Z)-бутен-2**



*транс-бутен-2*

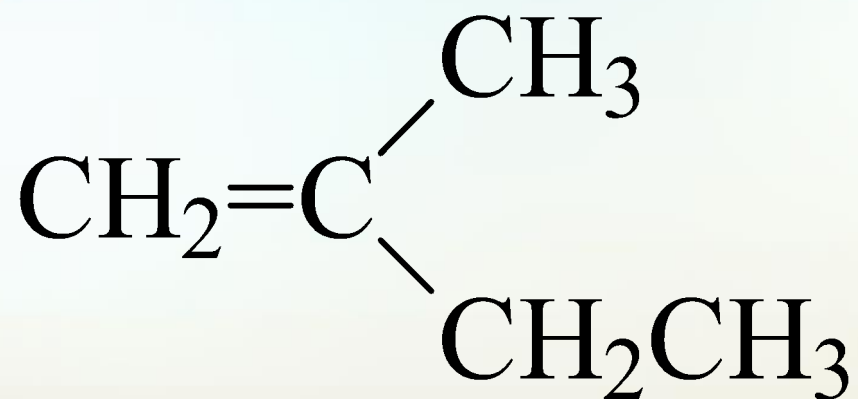
$T_{\text{кип}} = 1^{\circ}\text{C}$

**(E)-бутен-2**

**π- диастереомеры**

# Пространственная геометрическая изомерия

---



**2-метилбутен-1**

**не обладает геометрической изомерией !**

# Химические свойства

- Для алкенов характерны реакции присоединения

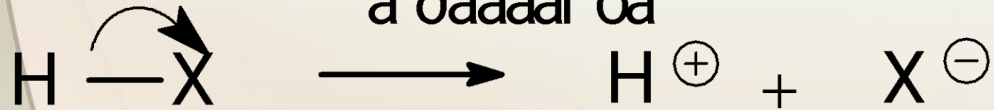


## Ионизация молекулы реагента



Ñì àù áí èå ýëåêòðî í í î ã î áëèèè

â ðåàããáí òå



Реагенты

HHal, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ,

## Поляризация молекулы реагента

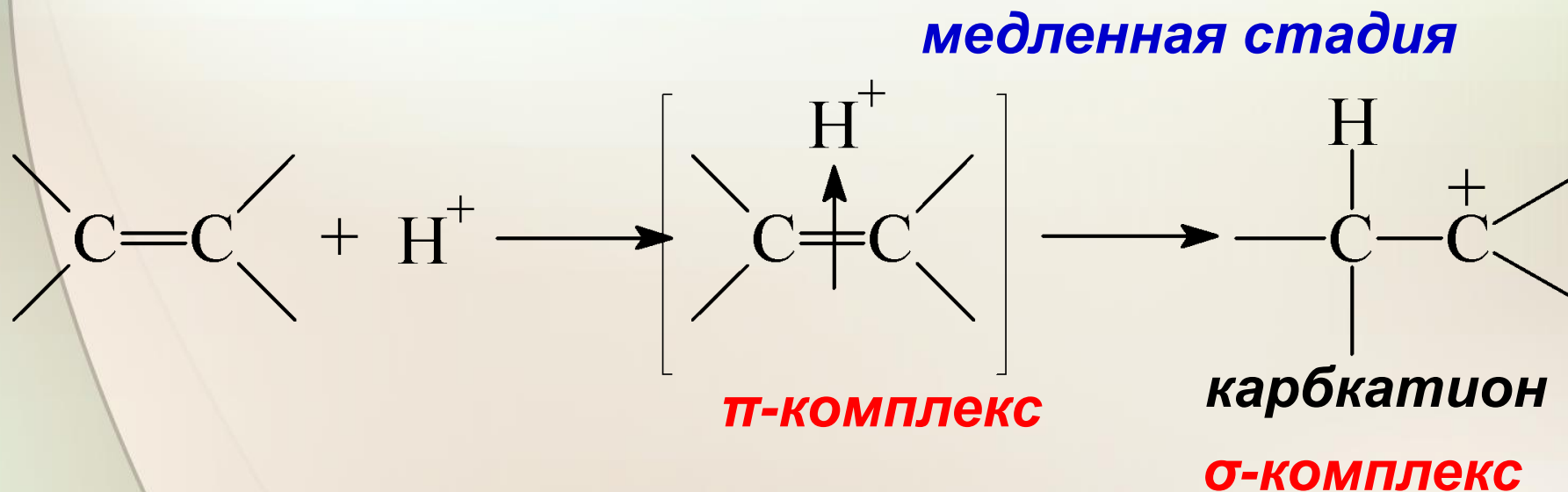




# Гетеролитический электрофильный механизм, $A_E$ (от англ. addition electrophilic)

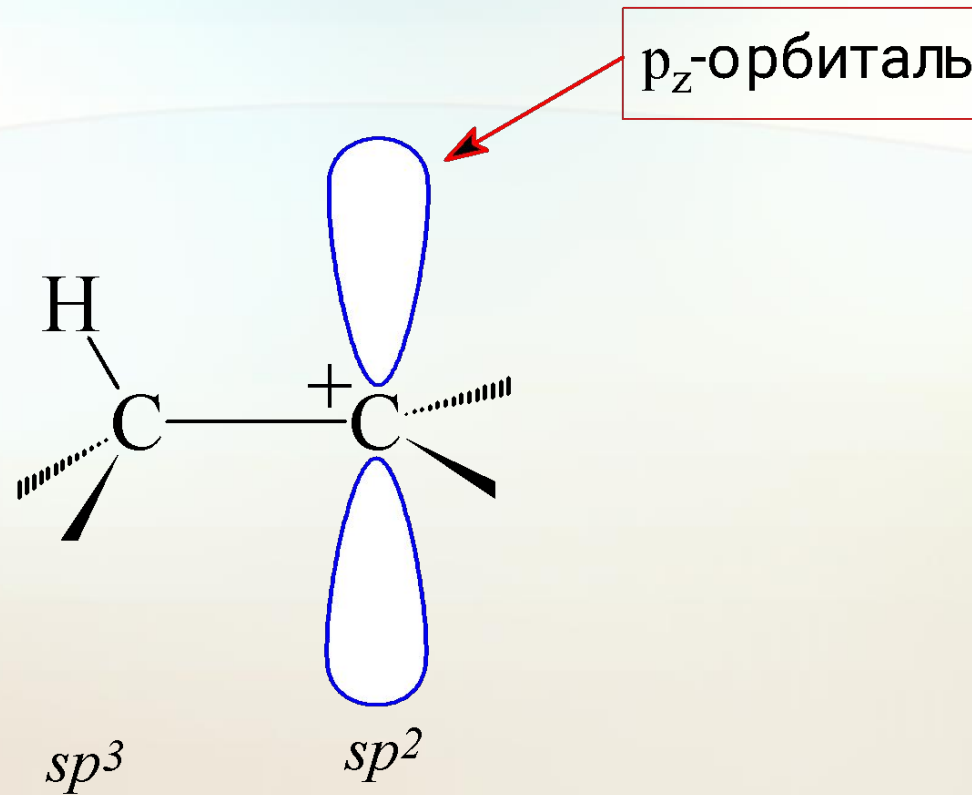
## 1 стадия.

*Атака алкена электрофилом с образованием карбкатиона*



# Реакции электрофильного присоединения

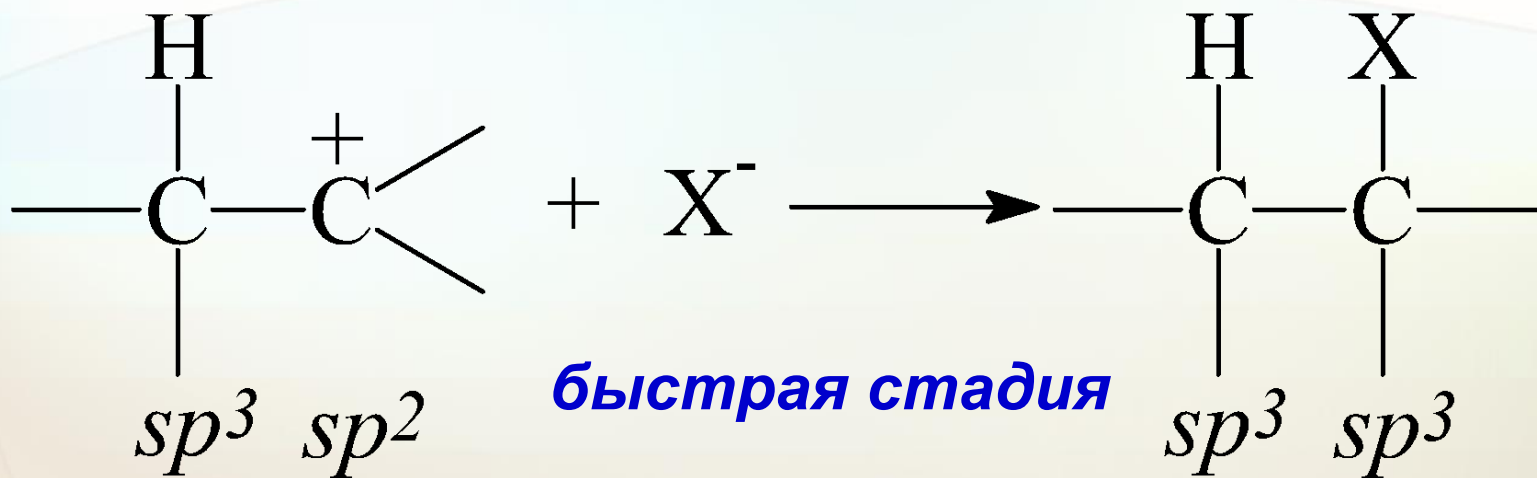
**1 стадия**



**карбокатион**

# Реакции электрофильного присоединения

*2 стадия*

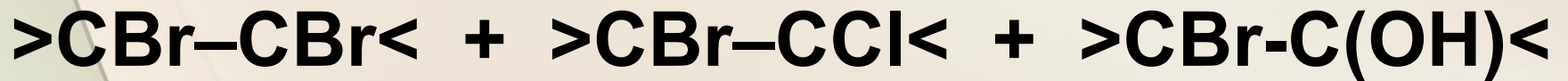




*карбокатион*

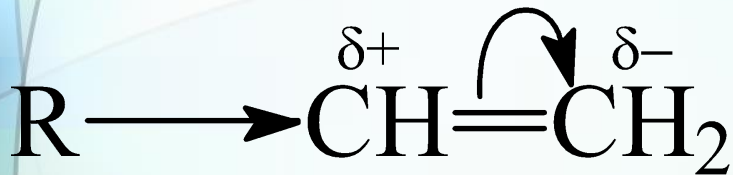


*(2 ст.)*

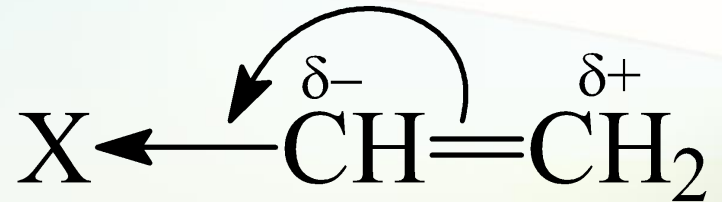


# Статический фактор (до вступления в реакцию)

---

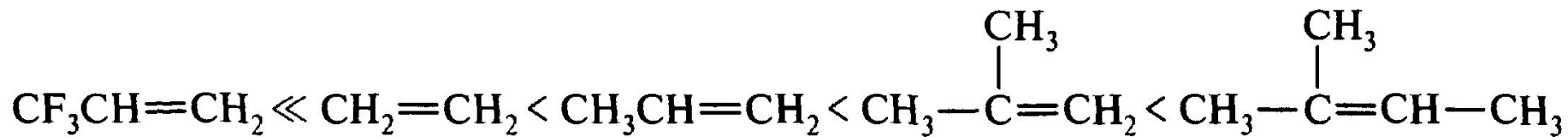


**+I-эффект**



**-I-эффект**

Увеличение скорости реакции алкенов с галогенами



*-I-эффект*

*+I-эффект*

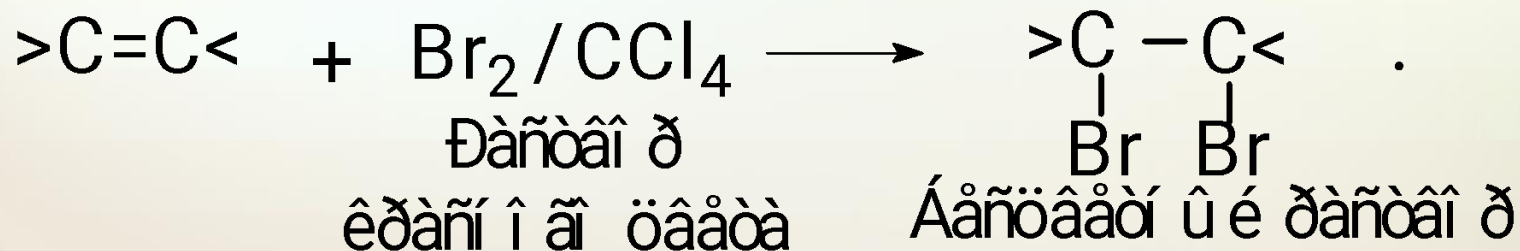
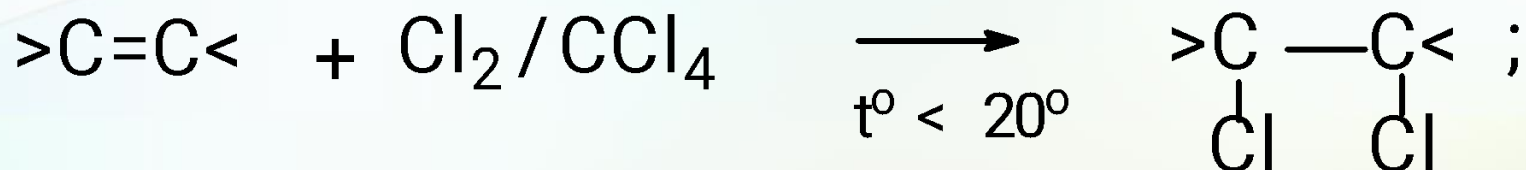


Олефин  $\text{Br}-\text{CH}=\text{CH}_2 < \text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}_2 < \text{CH}_2=\text{CH}_2 <$   
Скорость 0,03 0,03 1

Олефин  $< \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$   
Скорость 2 5 10

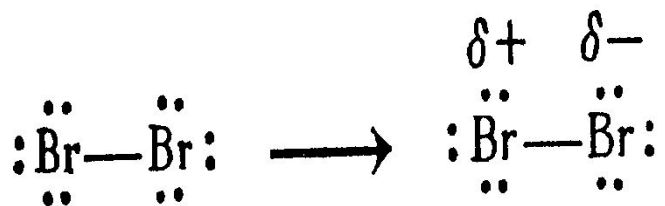
# 1. Галогенирование

(получение вицинальных дигалогеналканов)

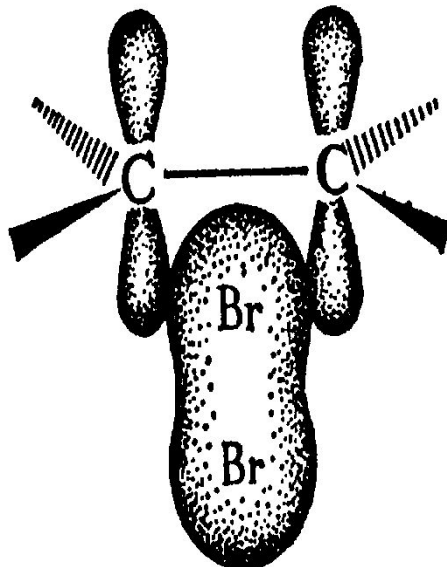
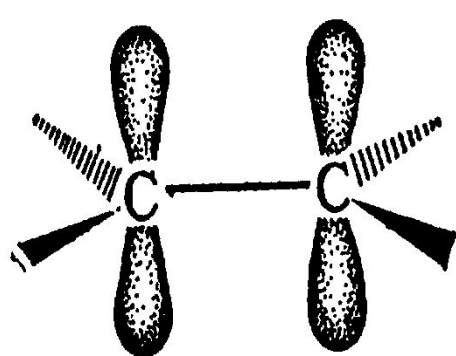


**Качественная реакция**

1.

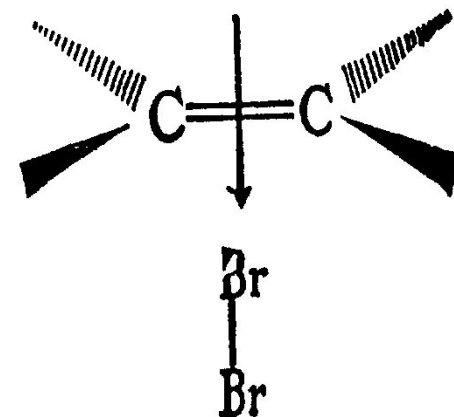


**1 стадия**

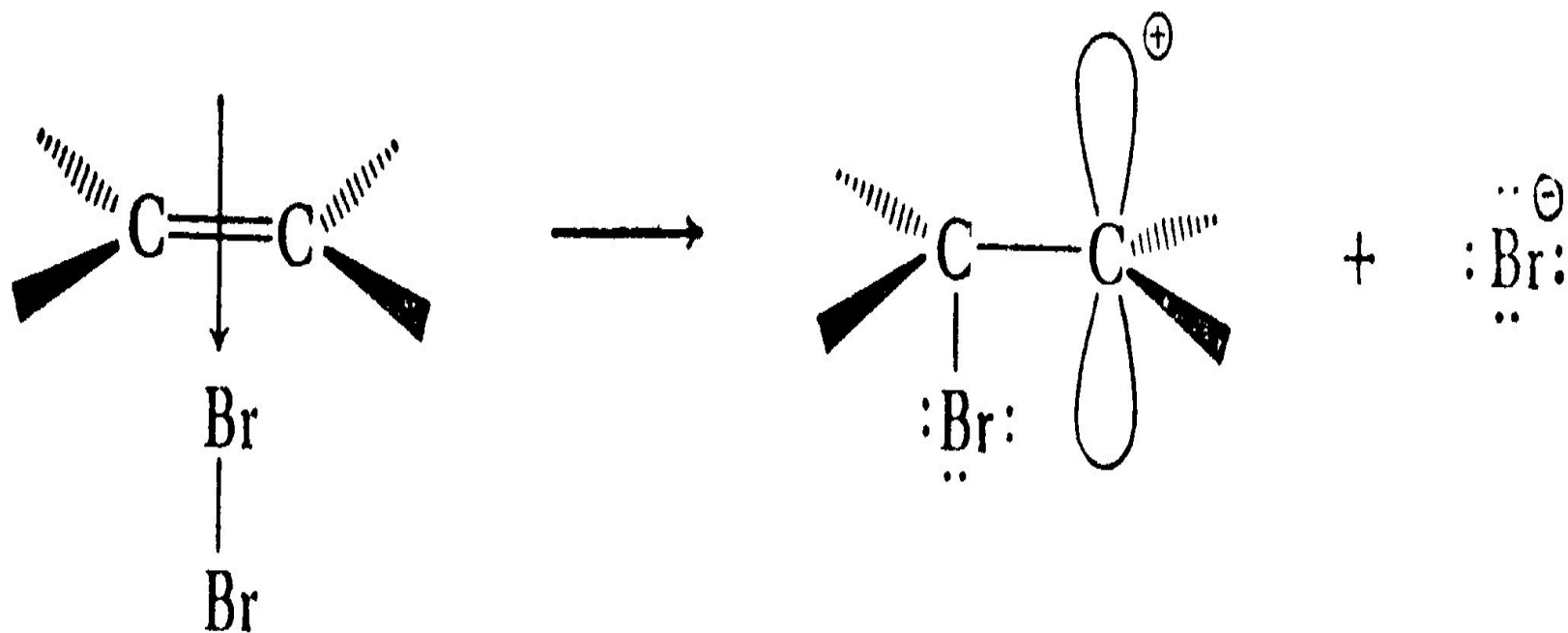


**$\pi$ -комплекс**

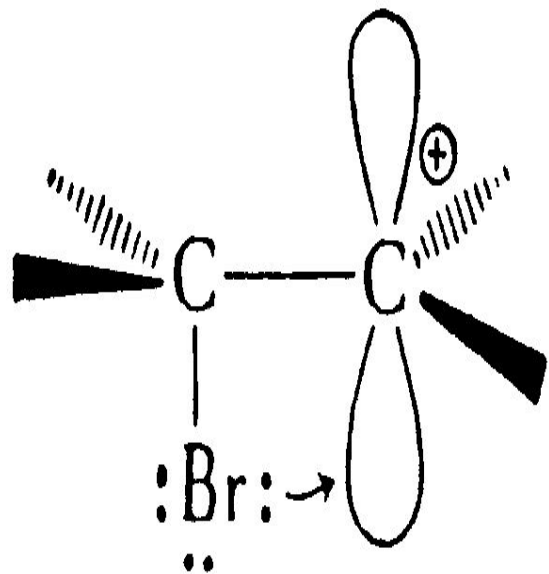
также  
можно  
записать  
как



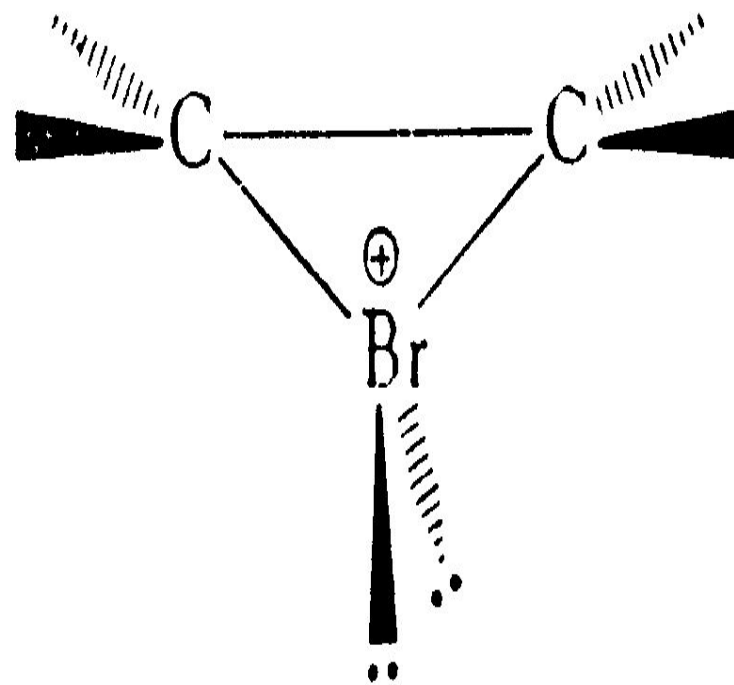
## 2. $\pi$ -Комплекс разрушается и образуется $\sigma$ -комплекс:



3.



$\sigma$ -комплекс

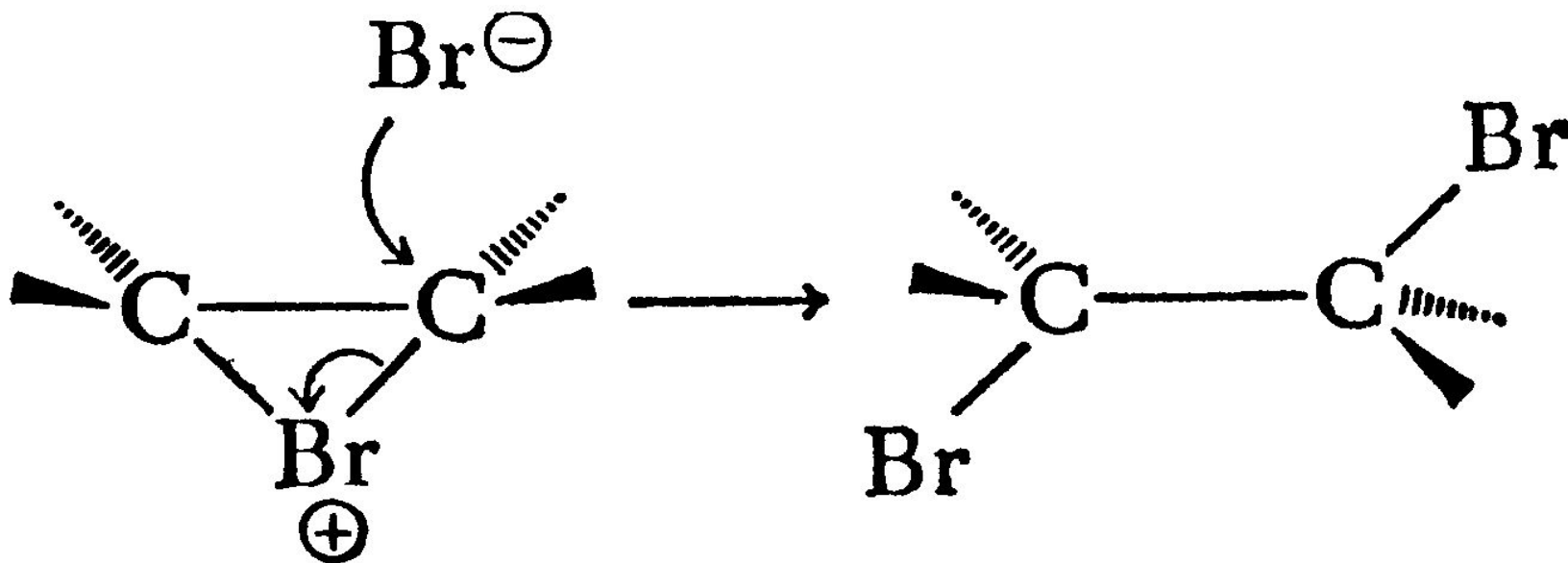


циклический  
ион брома

## 4. Нуклеофил (анион $\text{Br}^-$ )

**2 стадия**

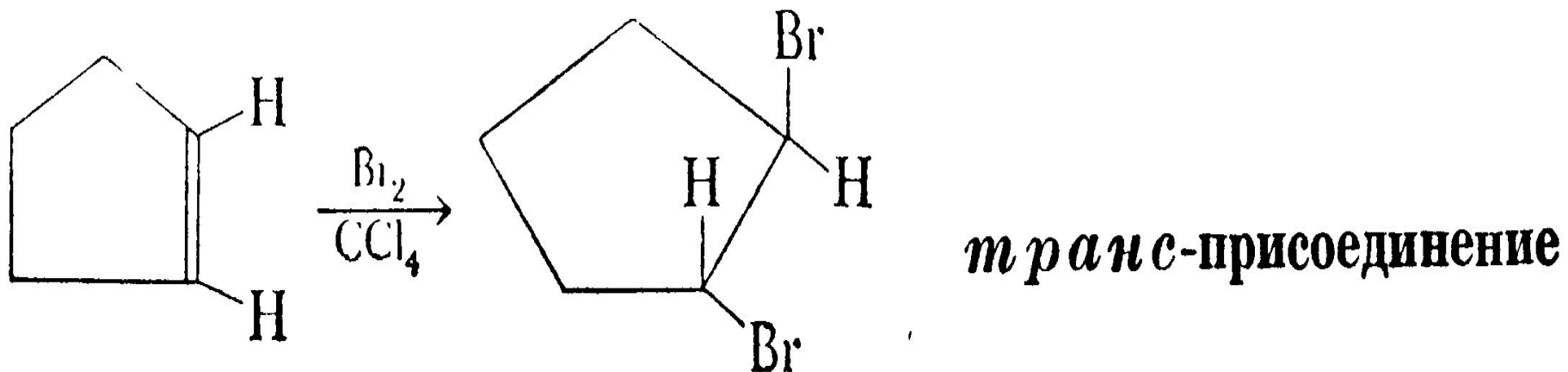
**«Атака с противоположной стороны»**



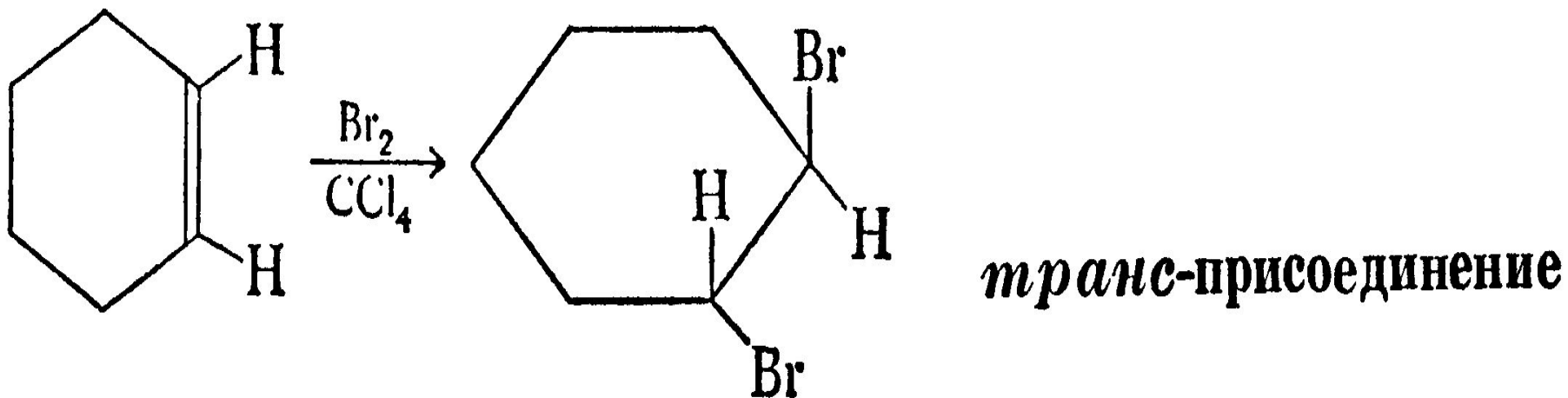
**Транс(анти)-присоединение,  
A<sub>E</sub> - Стереоселективная реакция**



# Стереохимия реакций присоединения к двойной связи

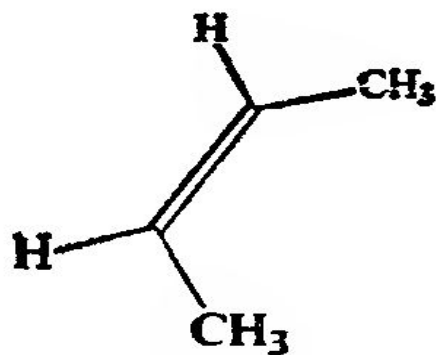


**Транс (анти)-присоединение**

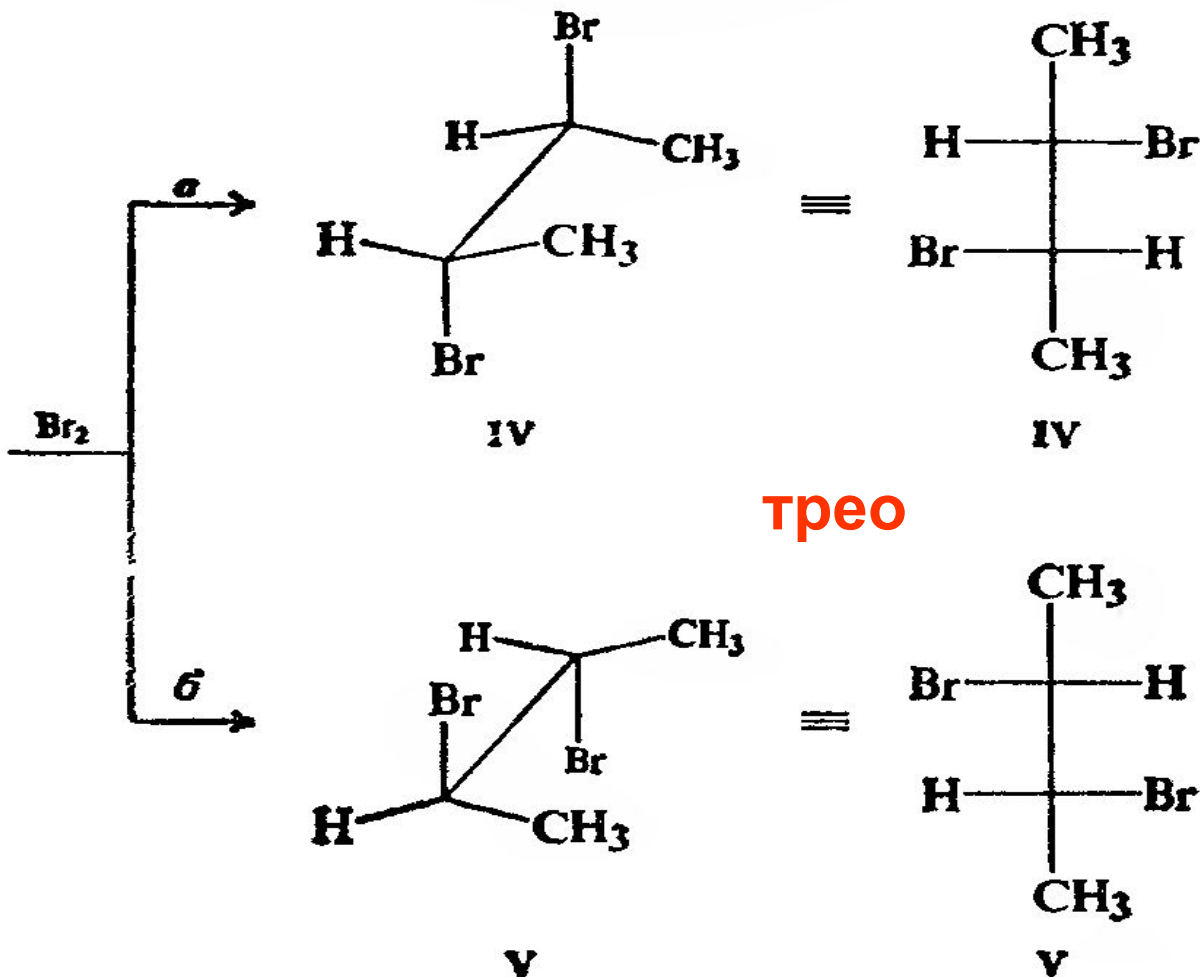


# Продукты транс-присоединения

*транс-Присоединение*



*цис-бутен-2*

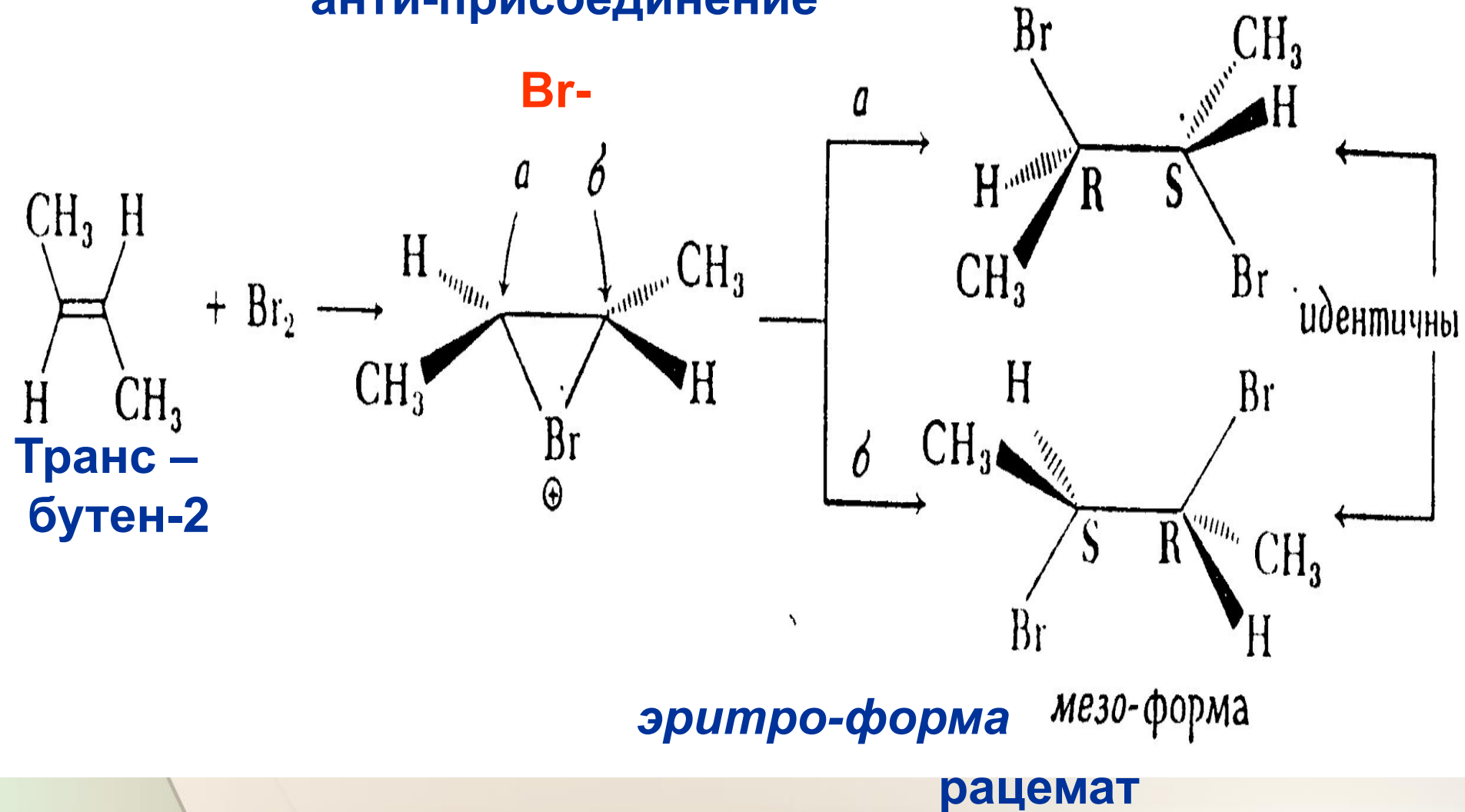


**рацемат**

IV и V - энантиомеры,  
рацемический 2,3-дибромбутан

# Продукты транс-присоединения

## анти-присоединение



# Стереохимия реакций присоединения к двойной связи

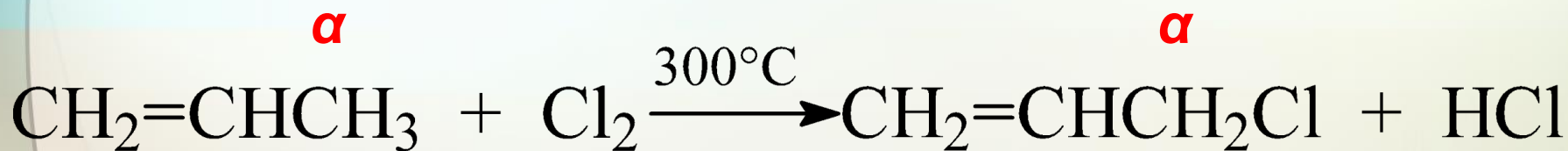
## Транс (анти)-присоединение

Из **цис-изомера** образуется рацемическая смесь энантиомеров с  $R,R$ - и  $S,S$ -конфигурацией (**трео-форма**), из **транс-алкена** – рацемат с  $R,S$ - и  $S,R$ -конфигурацией (**эритро-форма**).

# Аллильное замещение галогенами, реакция Львова (1883)

---

Свободно-радикальное замещение





**Львов Михаил  
Дмитриевич**

**(1848–1899),**

**профессор (Россия).**

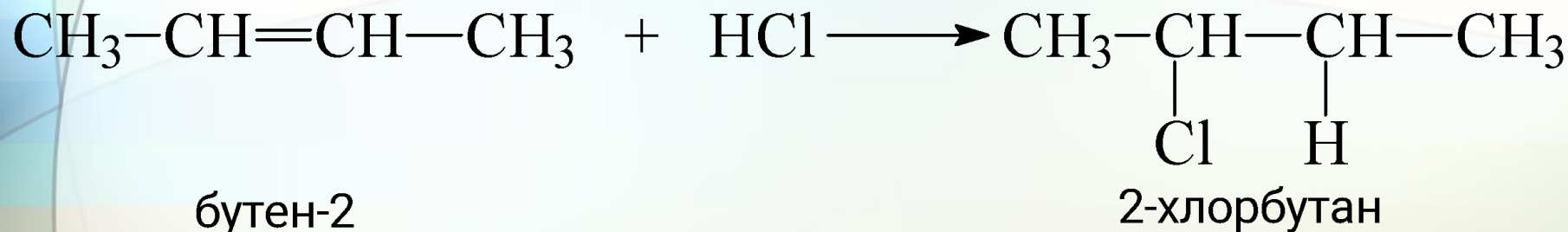
**Ученик А.М.Бутлерова.**

**Основные работы  
посвящены выявлению  
эмпирических  
закономерностей в связи с  
развитием теории  
химического строения.**



## 2. Гидрогалогенирование

---



**симметричный алкен**

$\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$  порядок уменьшения реакционной способности по отношению к алкенам

# Гидрогалогенирование

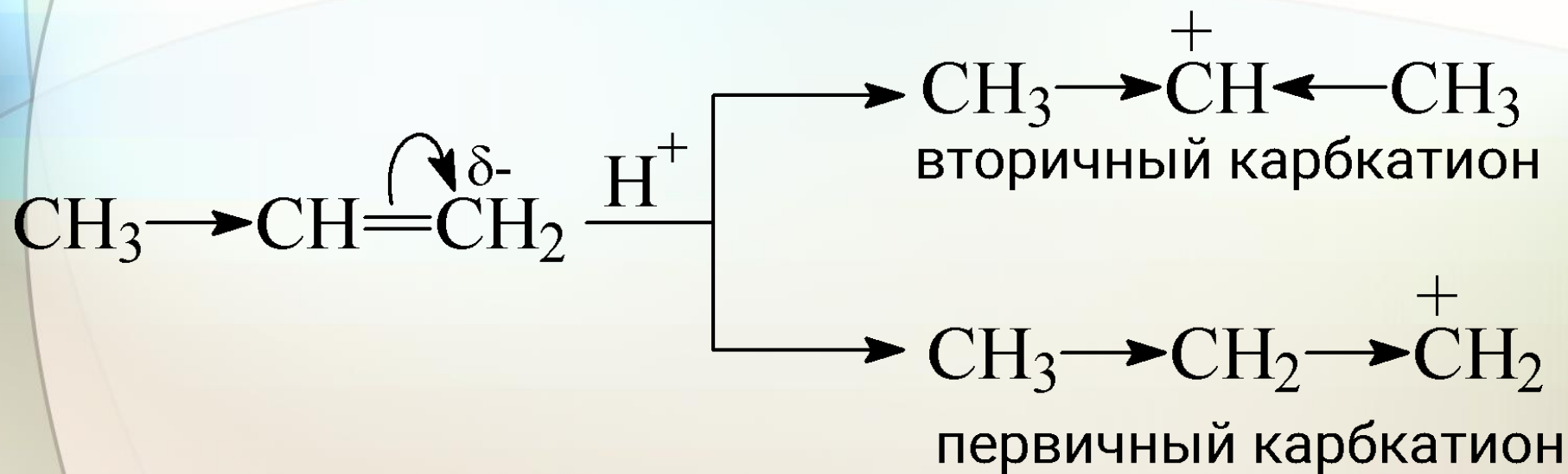
## Несимметричный алкен



*региоселективность реакции*

**Влияние заместителей на стабильность и энергетические характеристики переходного состояния носит название**

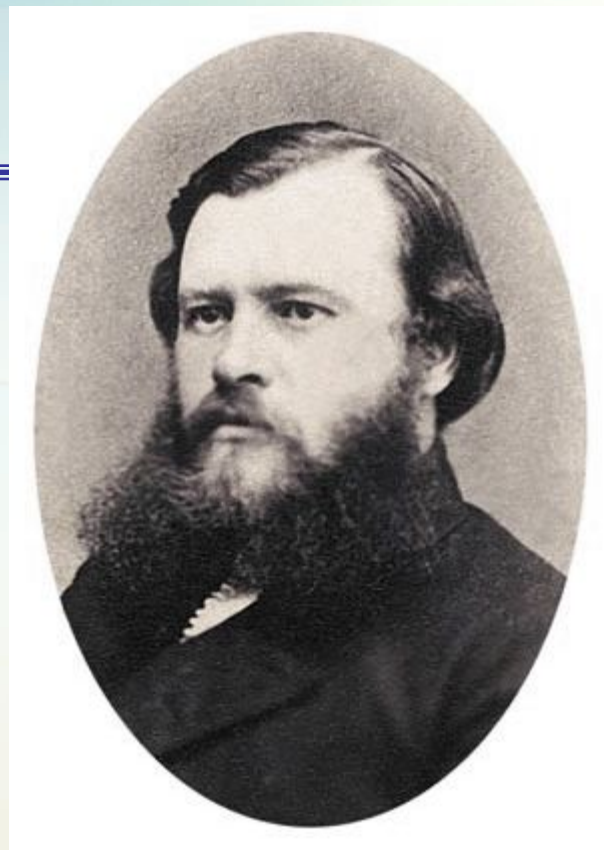
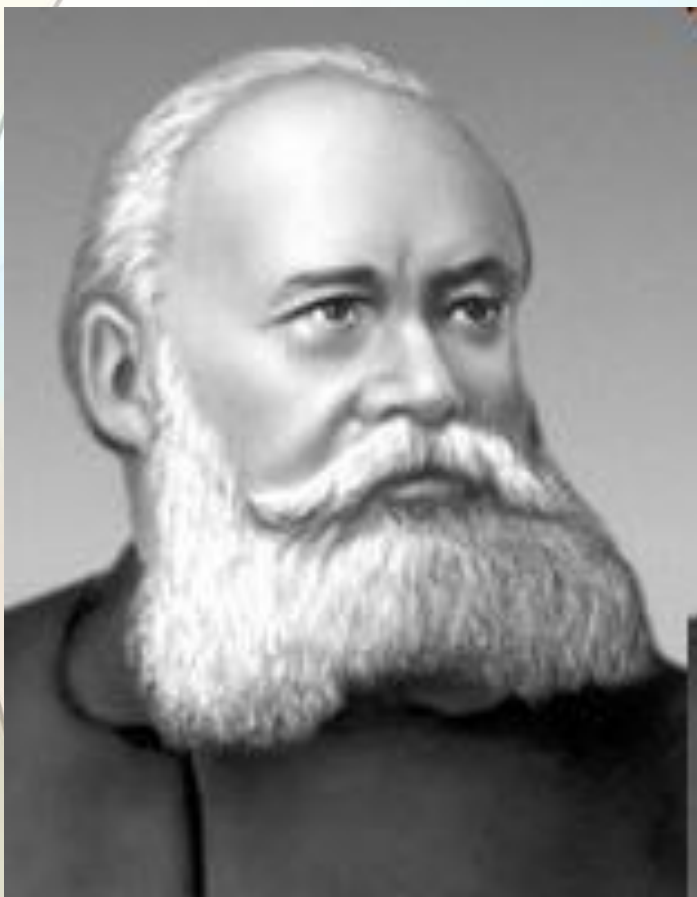
**динамического фактора.**





## **Правило В.В. Марковникова (1869):**

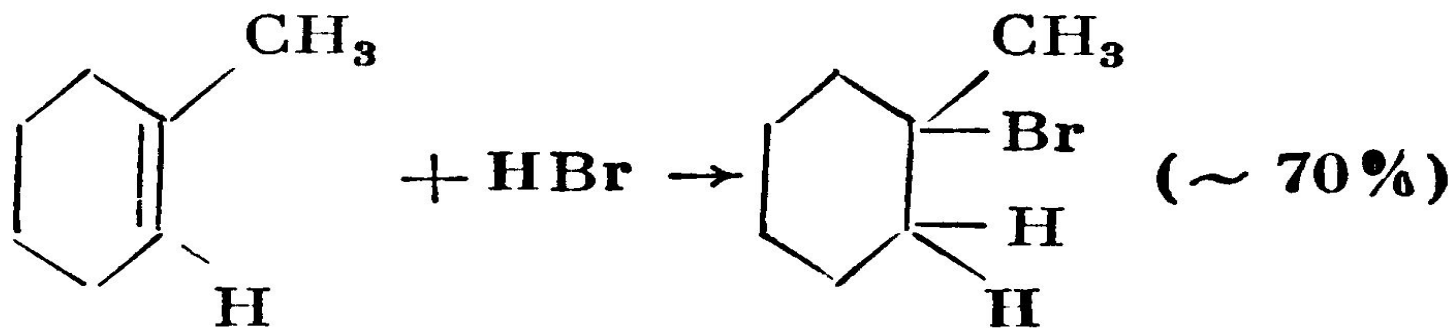
*при взаимодействии реагентов типа  $HX$  с несимметричными алкенами водород присоединяется к более «гидрогенизированному» атому углерода двойной связи.*



**МАРКОВНИКОВ**  
**Владимир Васильевич**  
**13.12.1837 – 29.01.1904**

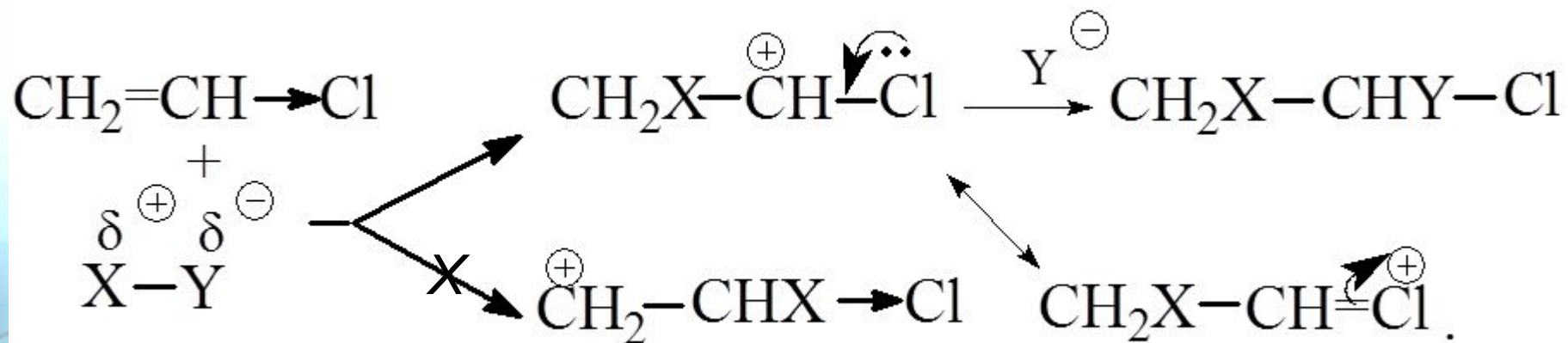
**Направление присоединения реагентов типа  $HX$  к несимметричным алкенам определяется относительной устойчивостью промежуточно образующихся карбокатионов.**

# присоединения по правилу Марковникова:





# Винилхлорид

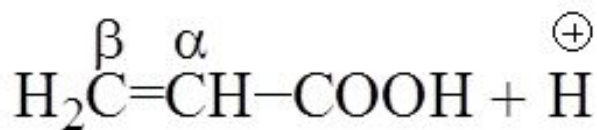
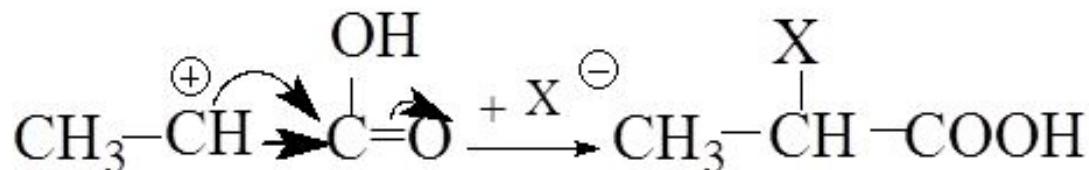


Подчиняется правилу Марковникова

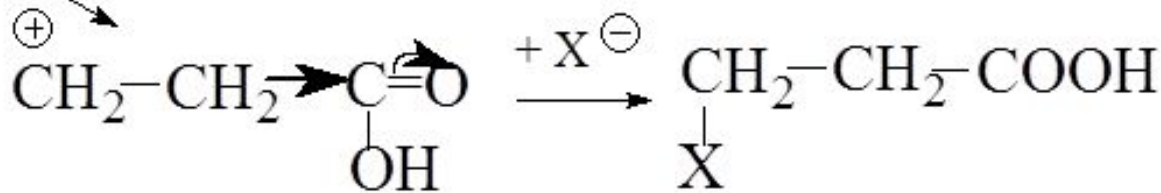




# Реакции присоединения по двойной связи $\alpha, \beta$ -ненасыщенных карбонилсодержащих соединений



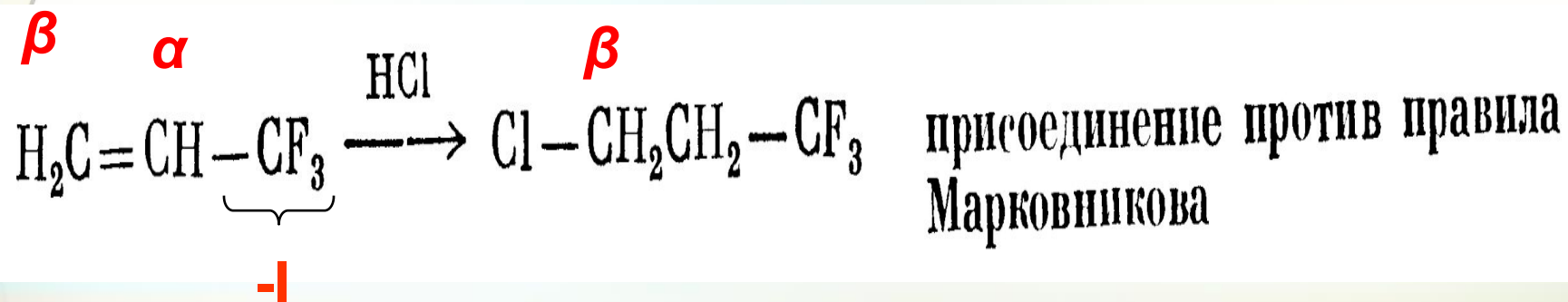
проявляются и -I, и -M



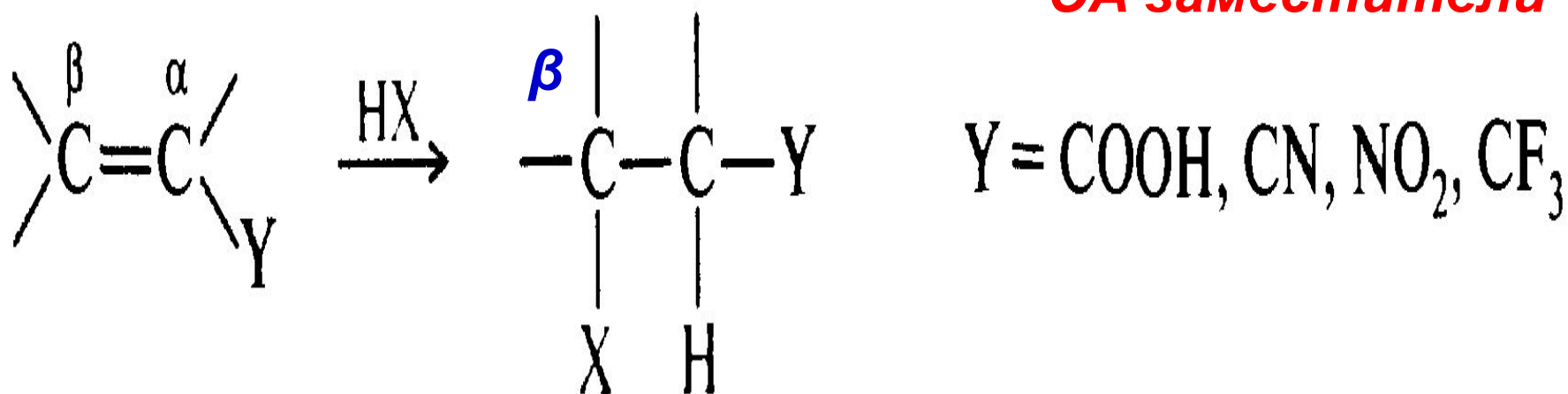
проявляется только -I

**АЕ против правила Марковникова**

# АЕ против правила Марковникова



**ЭА заместители**



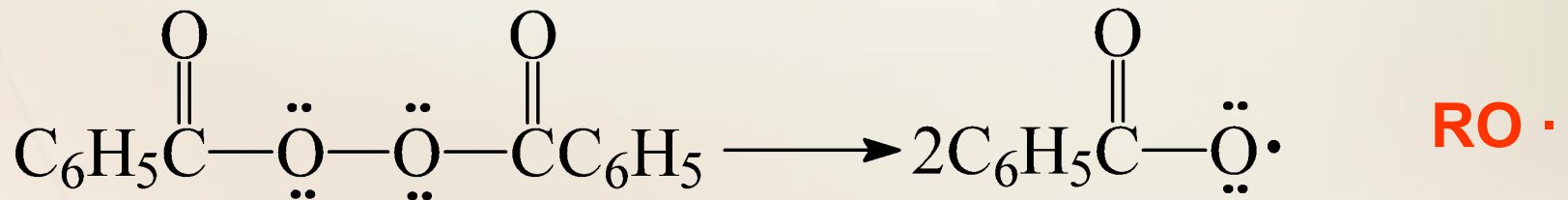
**АЕ против правила Марковникова**

# Свободно-радикальное присоединение, $A_R$

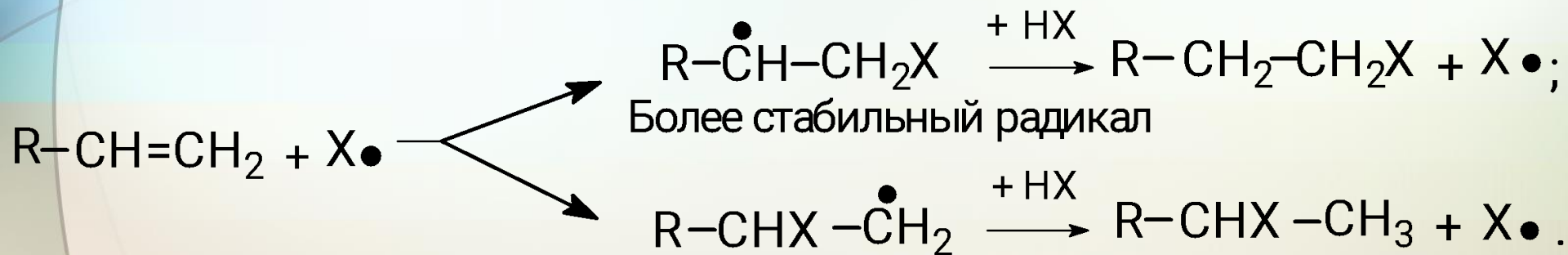
## Перекисный эффект Хараша



*против правила Марковникова*



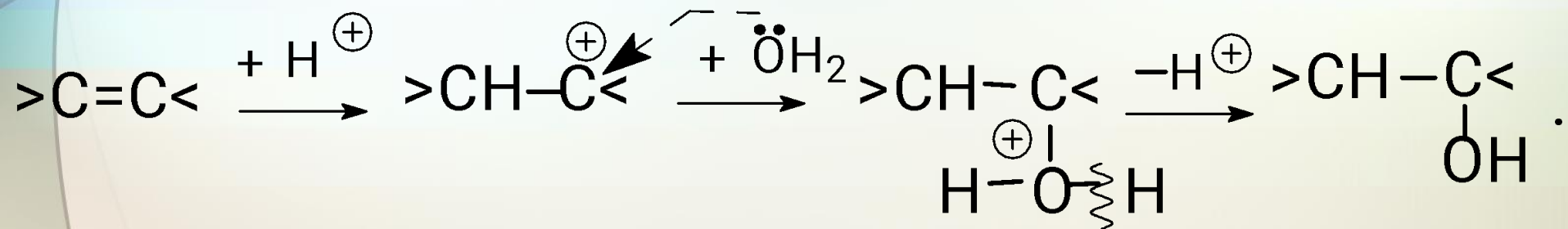
# Радикальное присоединение ( $Ad_R$ )



### 3. Гидратация

(присоединение воды)

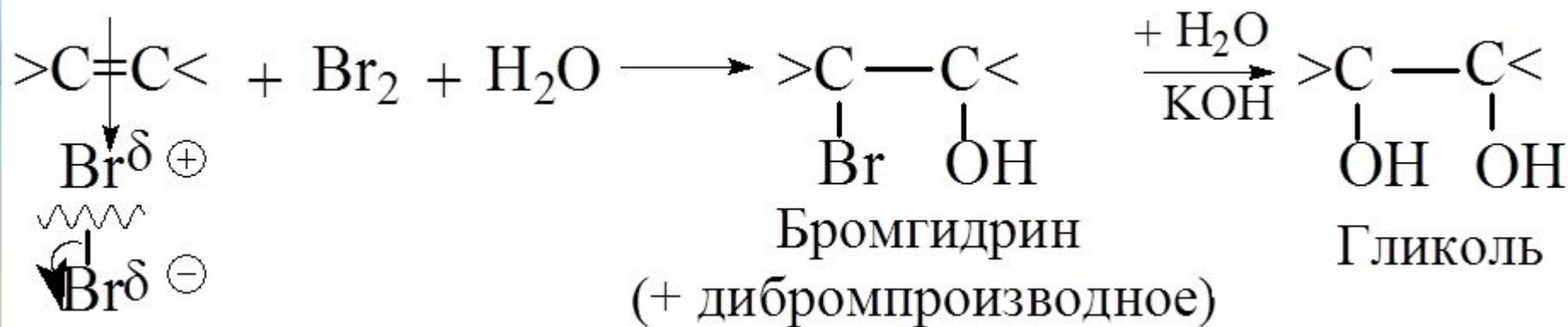
### получение спиртов



- В реакциях несимметричных алкенов соблюдается правило Марковникова:



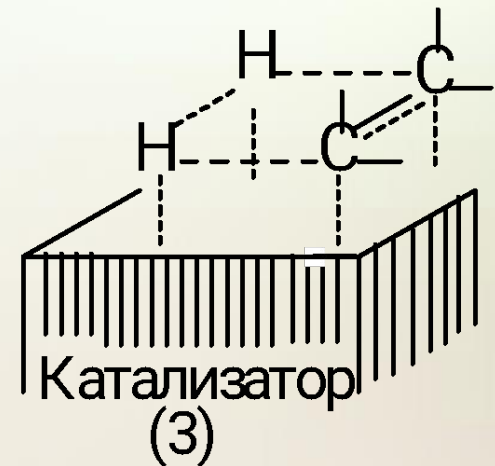
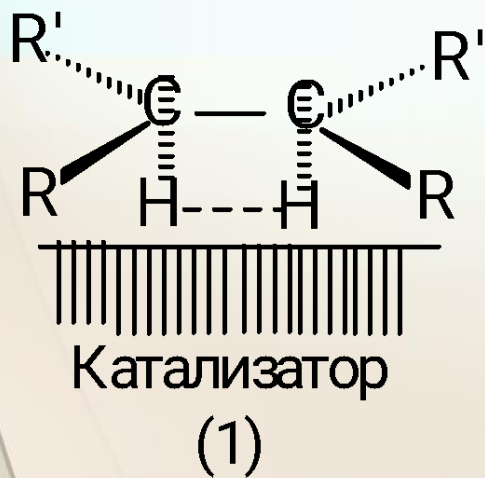
## 4. Присоединение галогенов в присутствии ВОДЫ (получение галогенгидринов)



$HO^- - Br^+$  бромноватистая кислота



# 5. Присоединение водорода (каталитическое гидрирование; *получение алканов*):



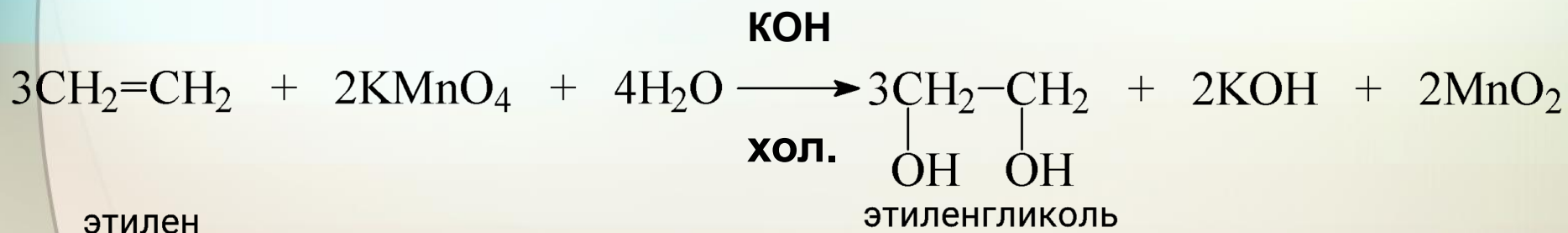
**цис-присоединение**

(или **син-присоединение**)

# 6. Гидроксилирование

по Вагнеру  
(1888)

## Реакция с перманганатом калия (получение гликолей):



**цис-гликоль, виц.диол**



# ВАГНЕР

## Егор Егорович

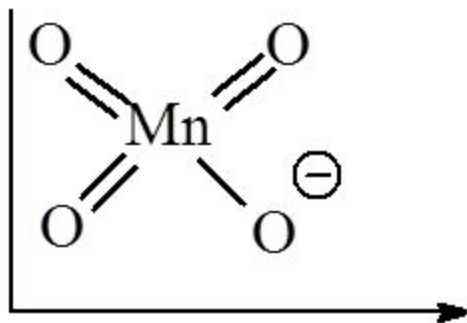
9.XII.1849 – 27.XI.1903

*русский химик-органик,  
работал с А. М. Бутлеровым,  
с Н. А. Меншуткиным. С 1886  
профессор кафедры химии  
Варшавского университета.*

# Реакция Вагнера

(качественная реакция на двойную связь)

**ЦИС-ГЛИКОЛЬ**

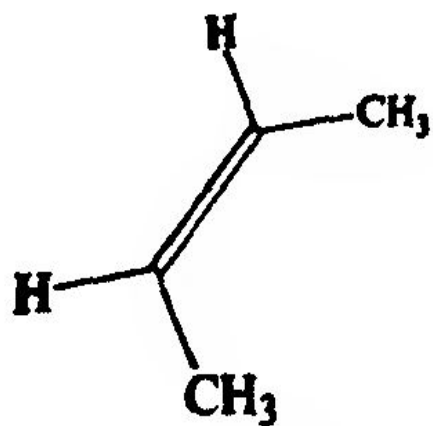


Продукт

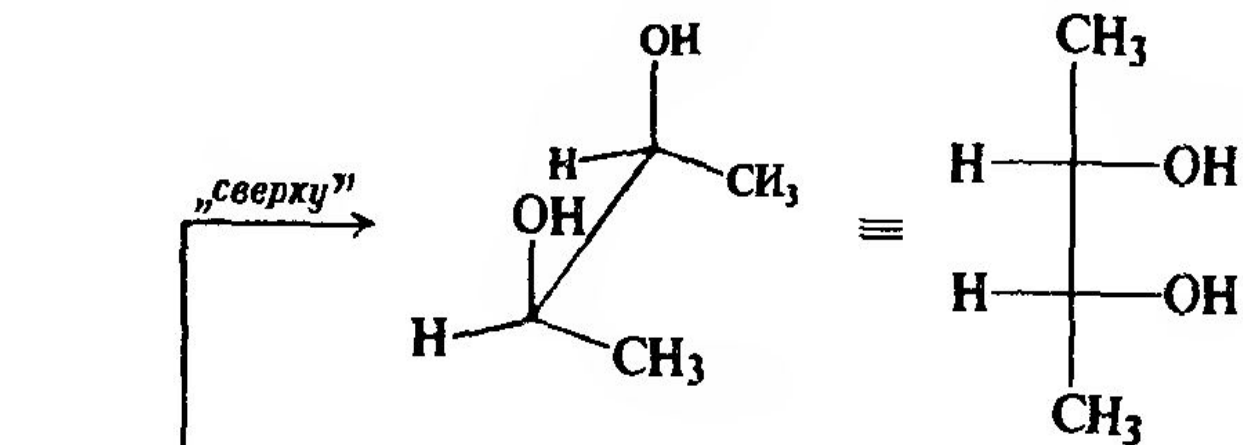
**цис-присоединения**

# Продукты цис-присоединения

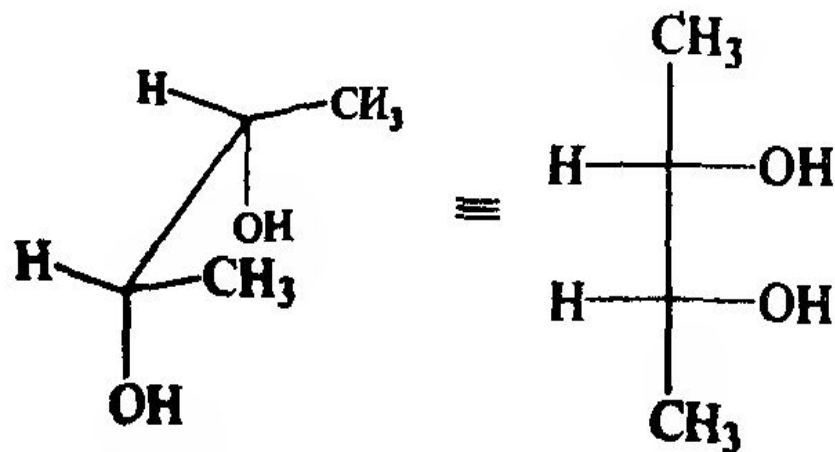
## цис-Присоединение



цис-бутен-2



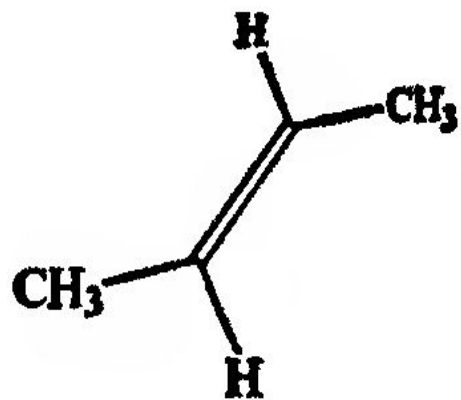
Эритро, мезо



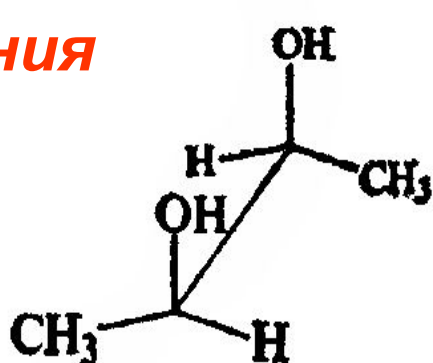
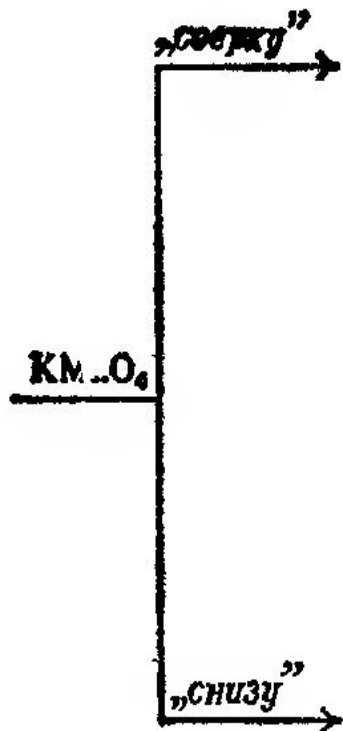
I  
цис-бутандиол-2,3

# цис-Присоединение

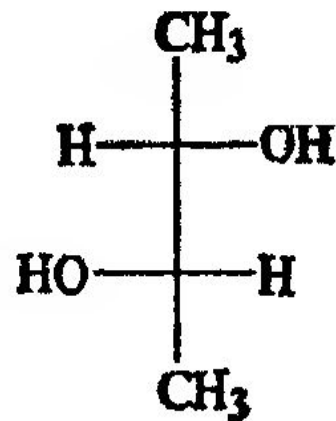
## Продукты цис-присоединения



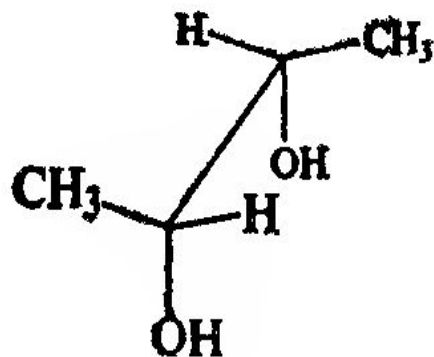
транс-бутен-2



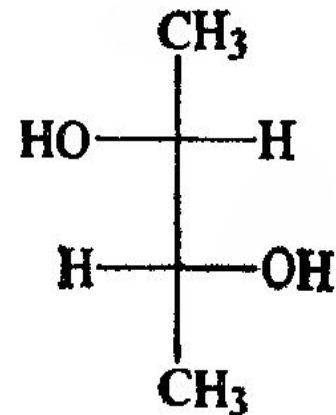
≡



трео



≡



II и III - энантиомеры,  
рацемический бутандиол-2,3

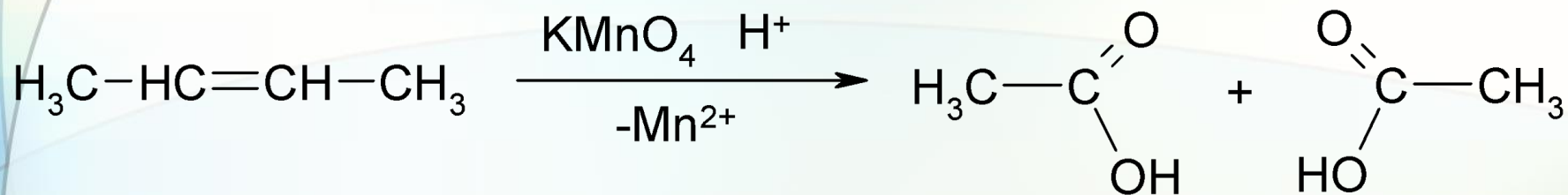
# Продукты цис-присоединения

(каталитическое гидрирование,  
гидроксилирование)

{ из **цис-алкенов** получают **эритро-изомеры**,  
а из **транс-алкенов** – **трео-изомеры**.

**цис - присоединение**

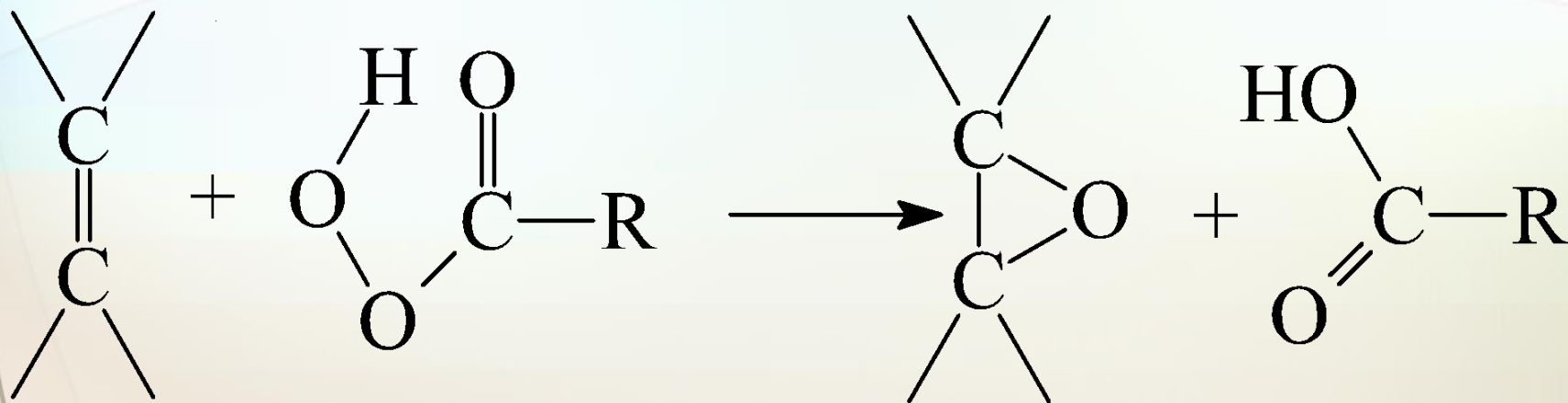
# Окисление





# 7. Присоединение надкислот (получение эпоксидов):

## Реакция Прилежаева (1908)

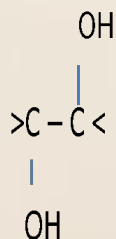
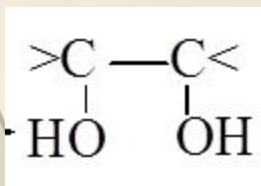


надкислота

эпоксид

$\text{H}_2\text{O}$  (  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  )

транс – виц. диол





**Прилежаев  
Николай  
Александрович**

**(1877- 1944),  
Химик- органик, член  
корреспондент АН СССР  
(1933), академик АН БССР  
(1940).**

# Реакция Прилежаева

(Транс (анти)-присоединение)

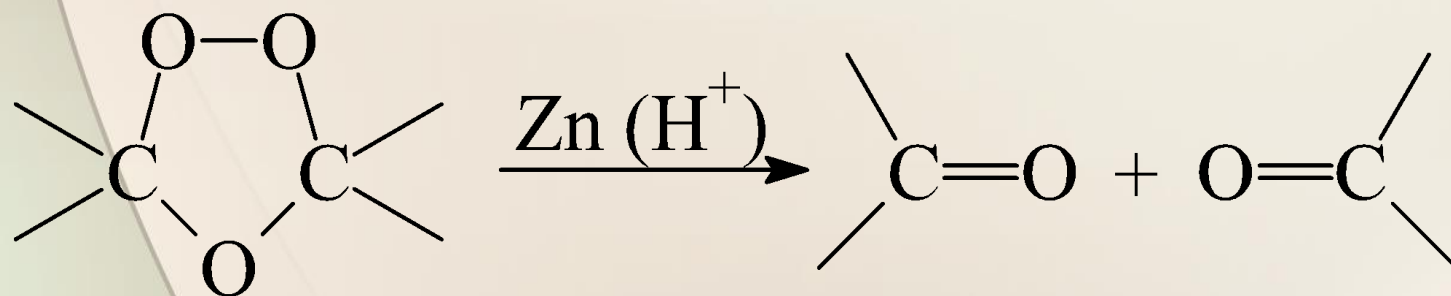
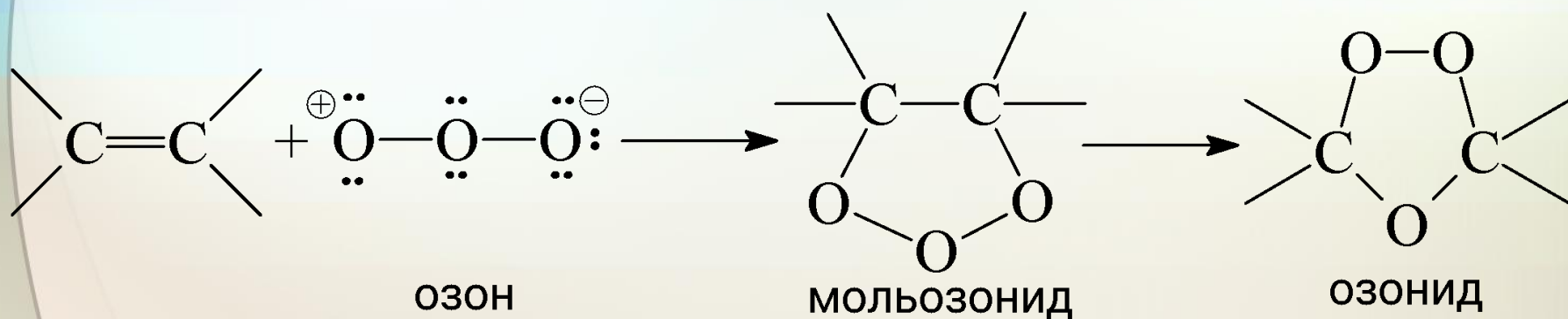
из **цис-алкенов** образуются **трео-изомеры**,  
а из **транс-алкенов** – **эритро-изомеры**

# 8. Присоединение озона

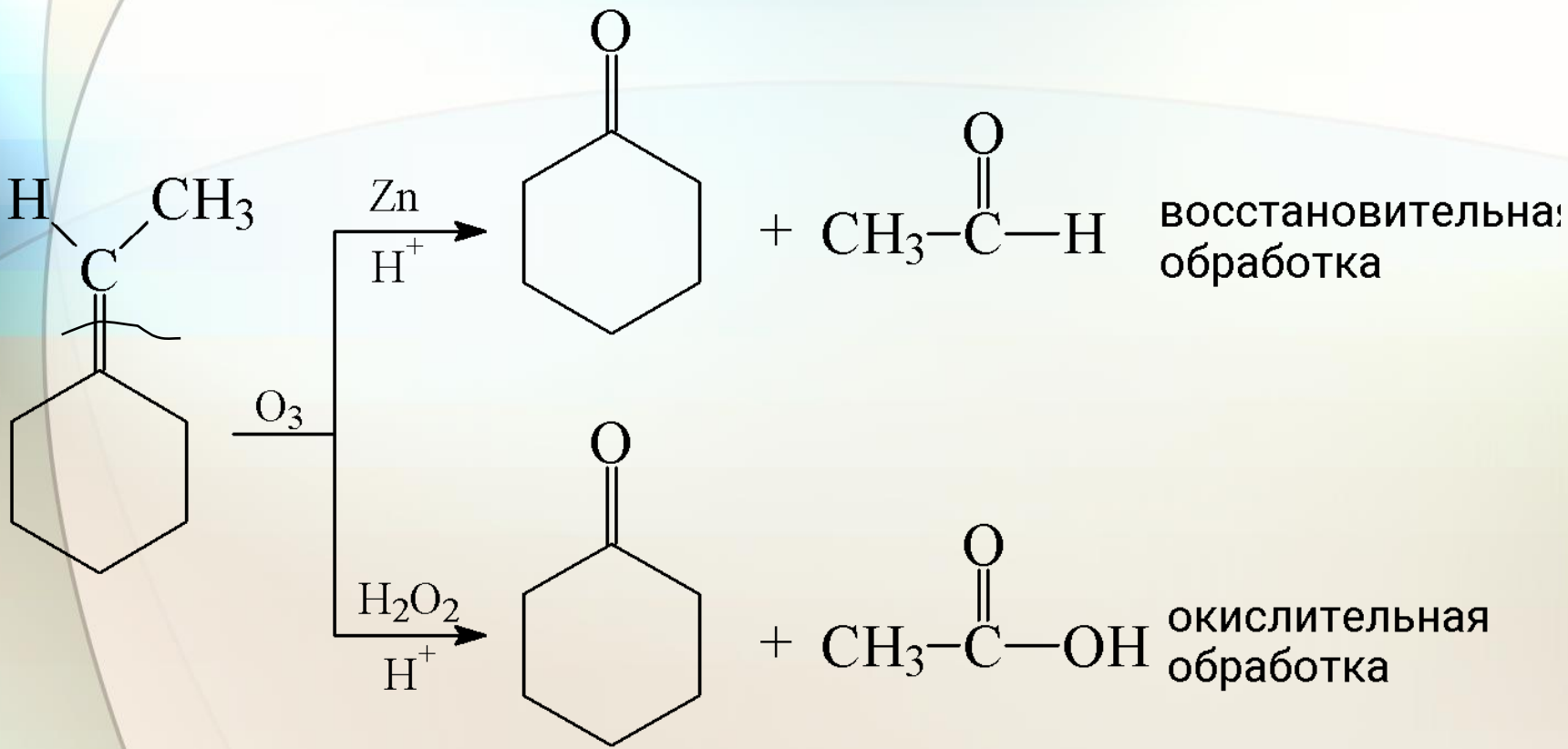
(озонирование и озонлиз,

получение карбонильных соединений)

## Озонолиз



# Озонолиз



# 9. Присоединение карбокатионов

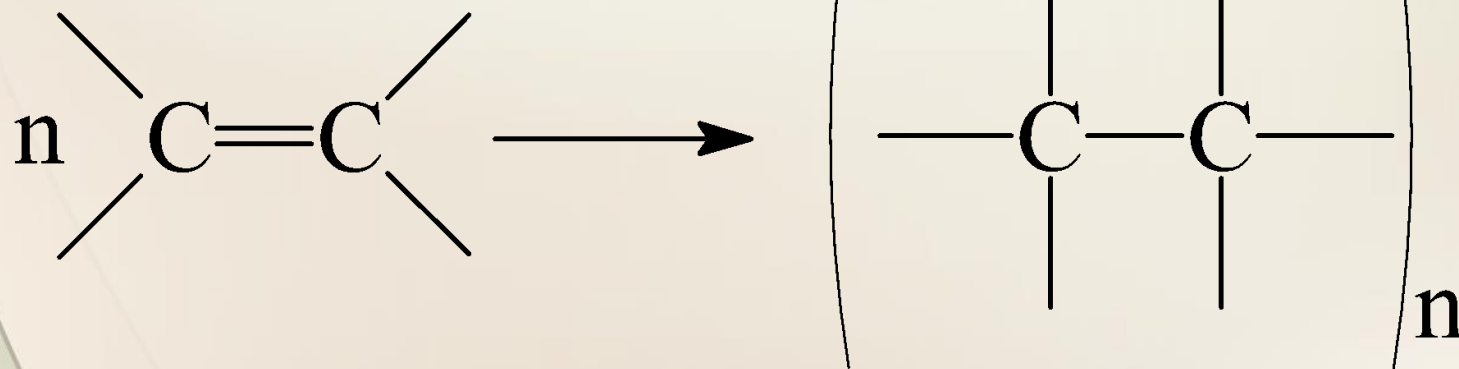
(димеризация, олигомеризация и полимеризация).

---

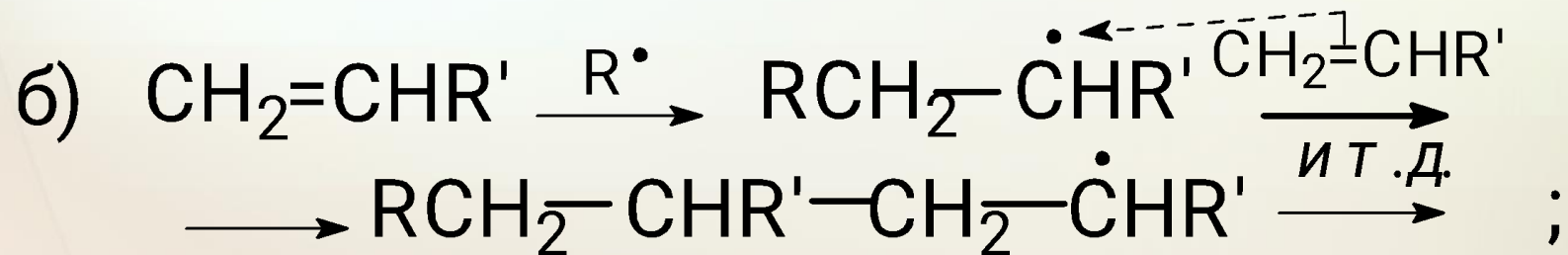
---

## Реакция полимеризации —

это последовательное присоединение молекул ненасыщенных соединений друг к другу с образованием высокомолекулярного продукта — полимера.



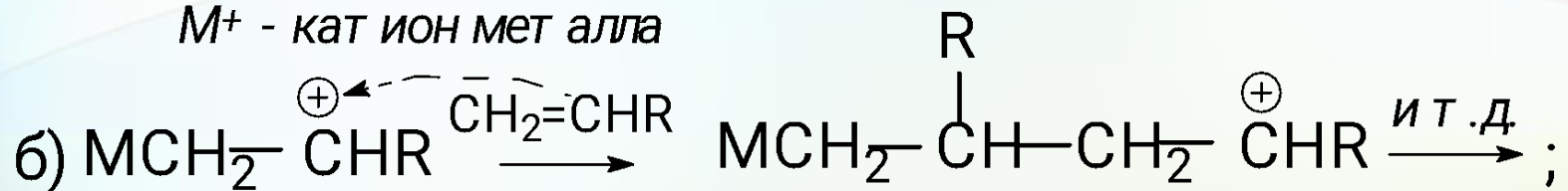
# 1) **Радикальная полимеризация** (инициируется перекисями):



в) обрыв цепи – рекомбинация радикалов

## 2) Катионная полимеризация

(инициируется катионами):

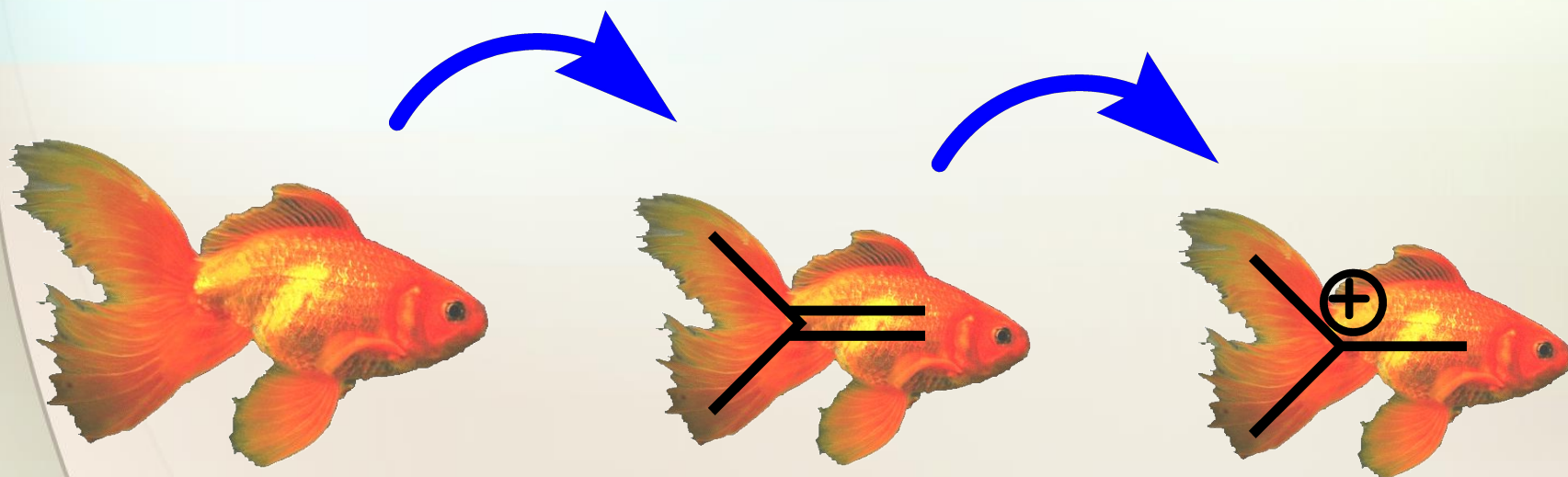


в) обрыв цепи— отщепление  $H^{\oplus}$  с образованием двойной связи.

**BF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, H<sup>+</sup>, катализатор Циглера -Натта  
комплекс Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>·TiCl<sub>4</sub>,**

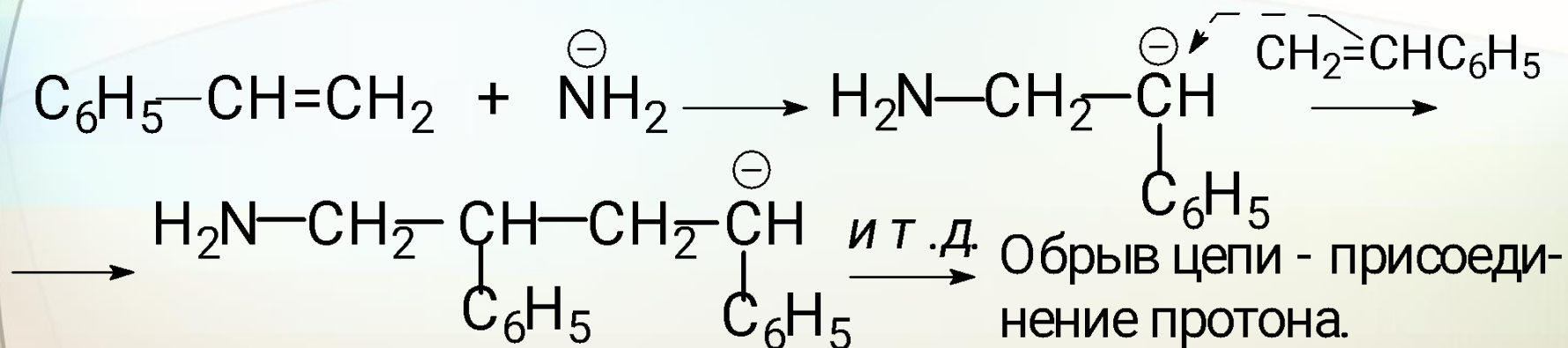
**Нобелевская премия, 1963**



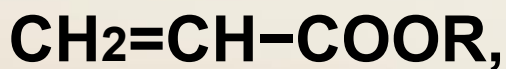


**Полимеризация идет «голова к хвосту»**

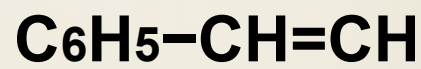
### 3) Анионная полимеризация (инициируется основаниями Льюиса):



Акрилонитрил



Акрилаты

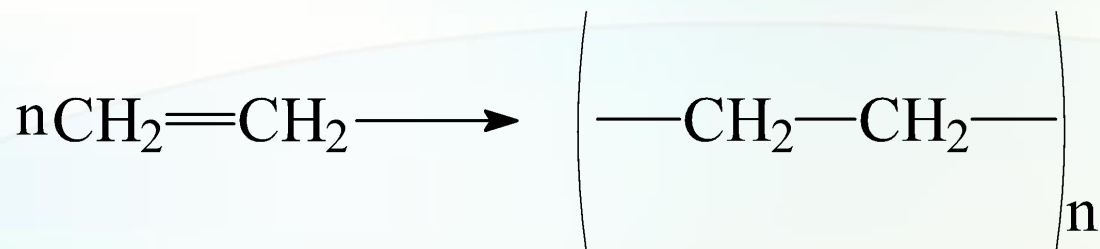


Стирол

В качестве оснований Льюиса применяются алкоголяты металлов, металлические литий и натрий, алкилмагнигалогениды.

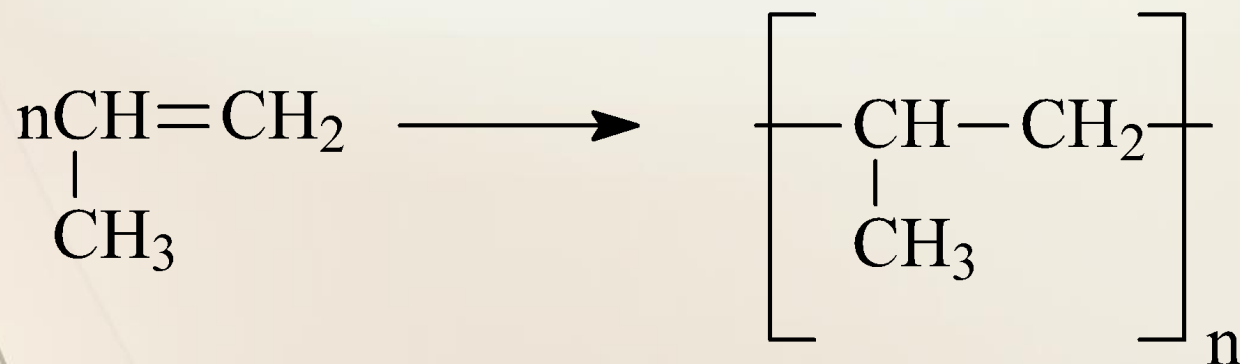
# Реакция полимеризации

**1500 атм, 200°**



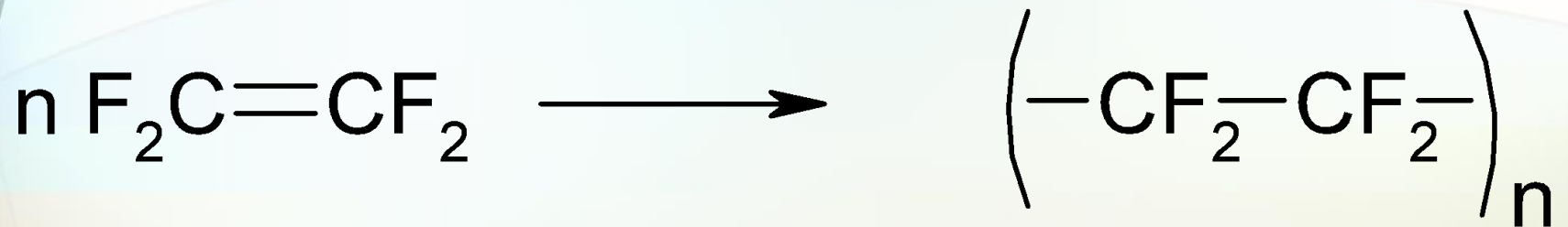
**полиэтилен**

(ок. 16 млн. тонн в 1980 году)



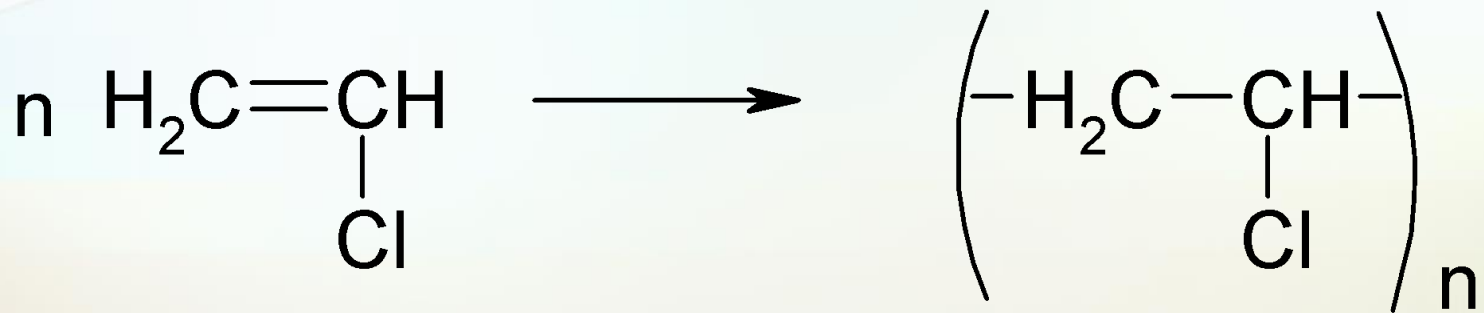
**полипропилен**

- **Полифторэтилен** (фторпласт-4, фторлон-4, **тефлон**), является продуктом полимеризации тетрафторэтилена:



Тефлон является хорошим диэлектриком, очень устойчив к действию окислителей, щелочей, кислот, органических растворителей. Применяется в производстве изделий электротехнической, радиотехнической и химической промышленности.

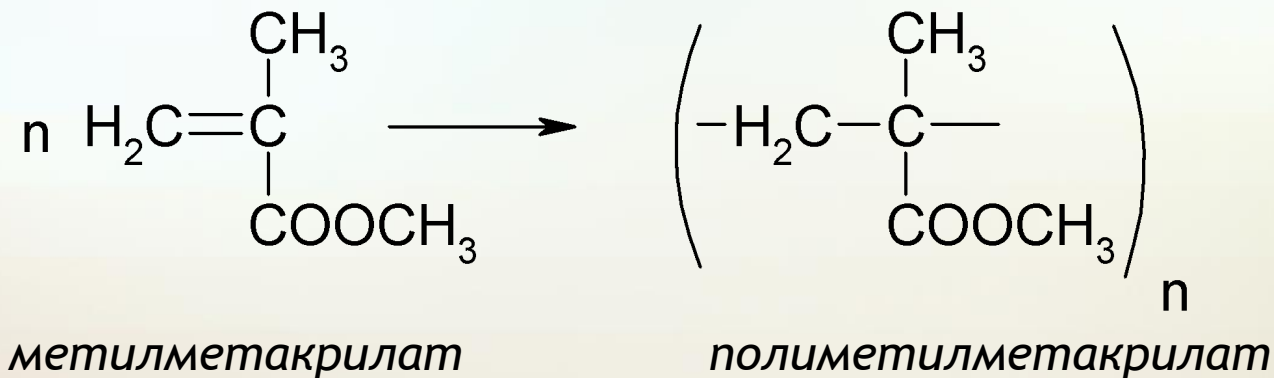
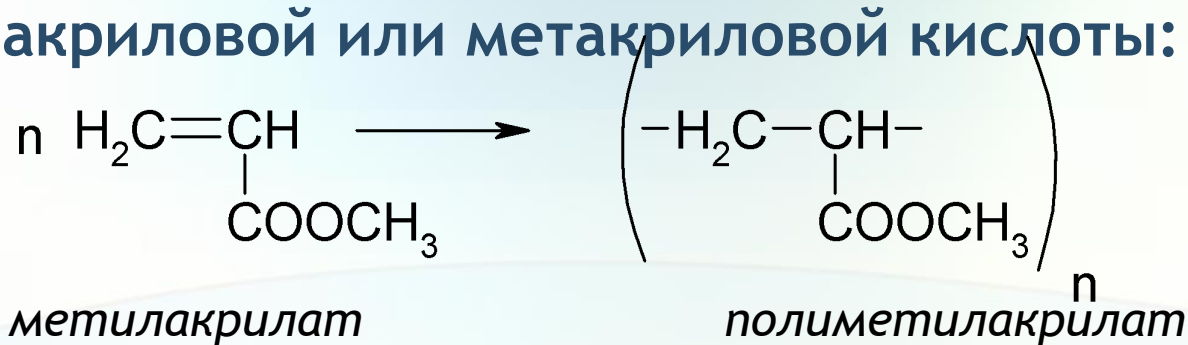
- **Поливинилхлорид (ПВХ)** получают полимеризацией хлорэтилена (винилхлорида):



На основе поливинилхлорида получают:

- пластмассы,
- пластизоли,
- поливинилхлоридное волокно.

- **Полиакрилаты** являются полимерами сложных эфиров акриловой или метакриловой кислоты:



Применяются для производства органического стекла, пленок, лакокрасочных материалов, клеев и пропиточных составов для бумаги, кожи, дерева, ткани и др. Полиакрилаты широко используют в медицине, в частности в стоматологии, для изготовления искусственных челюстей и зубов, для пломбирования. Из полимеров и сополимеров на основе акрилатов изготавливают протезы и контактные линзы.

15.03.2013

# Пломбировочный материал на основе мономера бисфенол-А-диглицидилметакрилата (Bis-GMA)

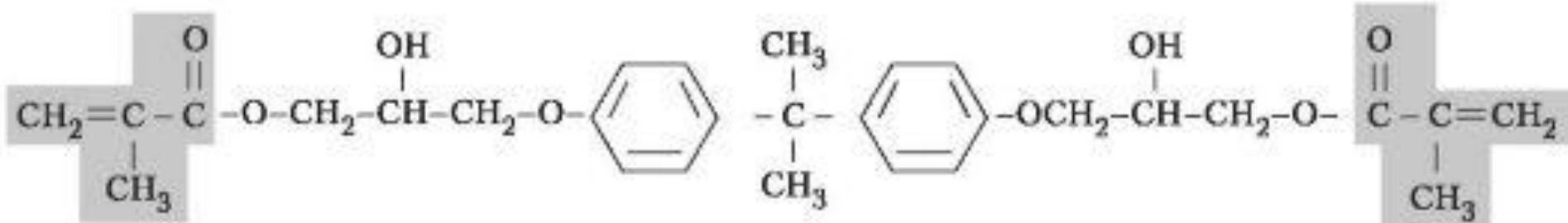


Rafael L. Bowen

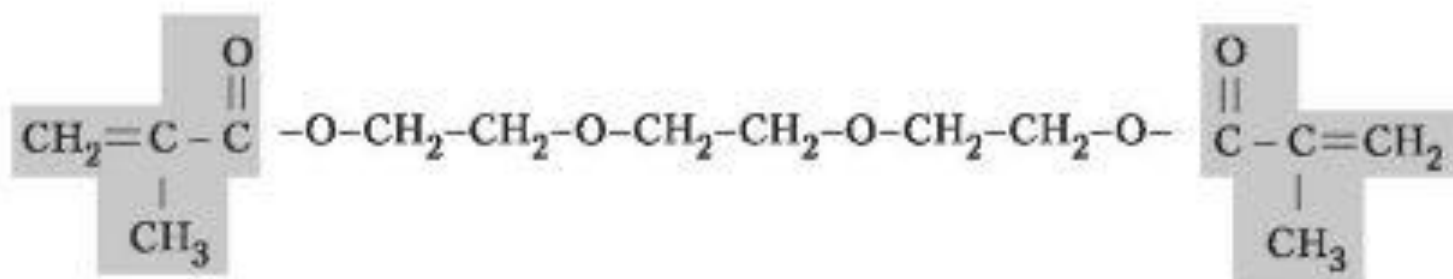
1962 год - Боуен (R.L. Bowen) создал полимерный пломбировочный материал на основе мономера бисфенол-А-диглицидилметакрилата (Bis-GMA) и силанизированного органического наполнителя.

**Бис-ГМА**

## СТРУКТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ ОСНОВНЫХ МОНОМЕРОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ КОМПОЗИТОВ



Бис-ГМА — продукт взаимодействия дифенилопропана  
(бис-фенола А) с глицидилметакрилатом



ТГМ-3 — диметакрилат триэтиленгликоля

■ — концевые полимеризационноспособные группы



# • АЛКИНЫ

ацетилен ( $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ )

Общая формула алкинов

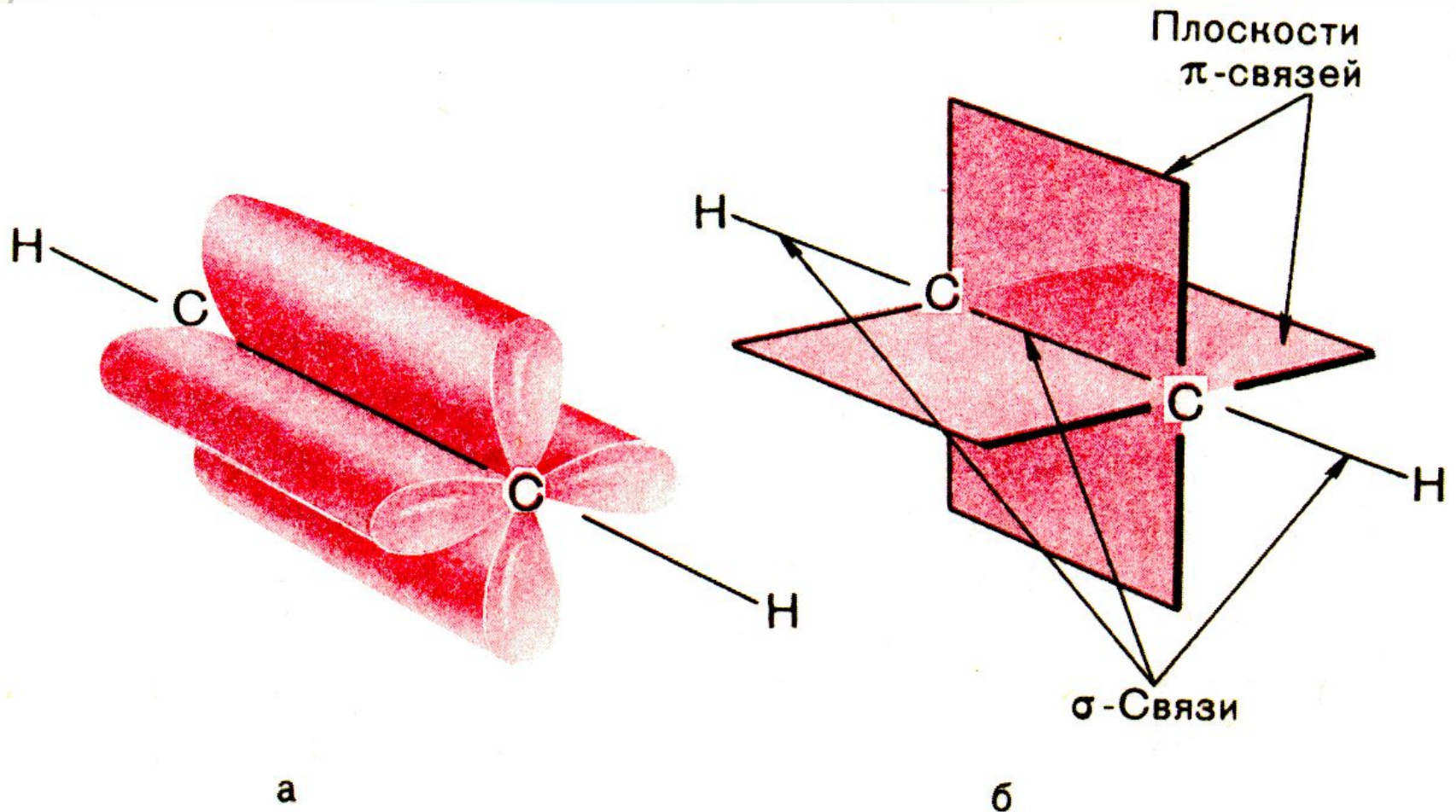


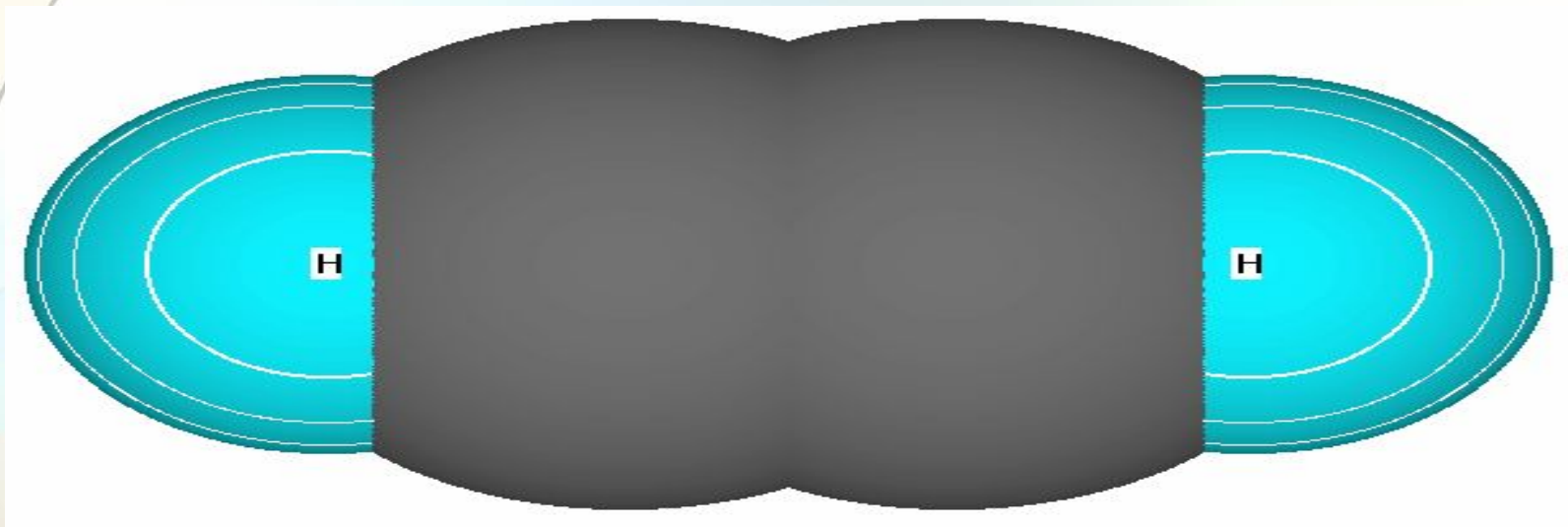
*Низшие алкины обладают наркотическим эффектом; ацетилен использовался для ингаляционного наркоза под названием **нарцилен**.*

*Ацетилен также вызывает ускорение созревания плодов.*

# Алкины

## Строение алкинов





***ацетилен (H-C≡C-H)***

## • Химические свойства (кислотность).

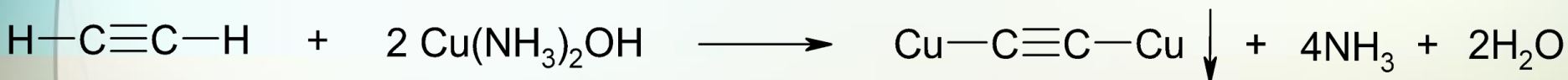


*пропин*

*амид натрия*

*метилацетиленид натрия*

*аммиак*

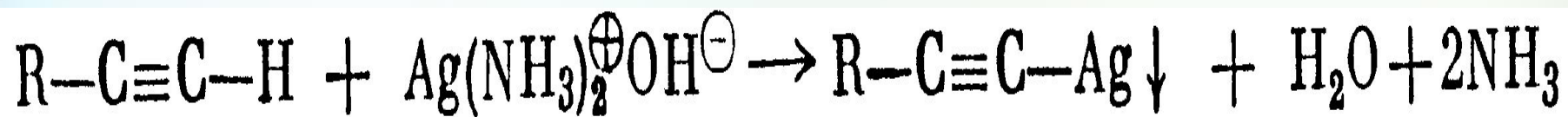


*аммиачный водный раствор  
хлорида меди(I)*

*ацетиленид меди(I)*

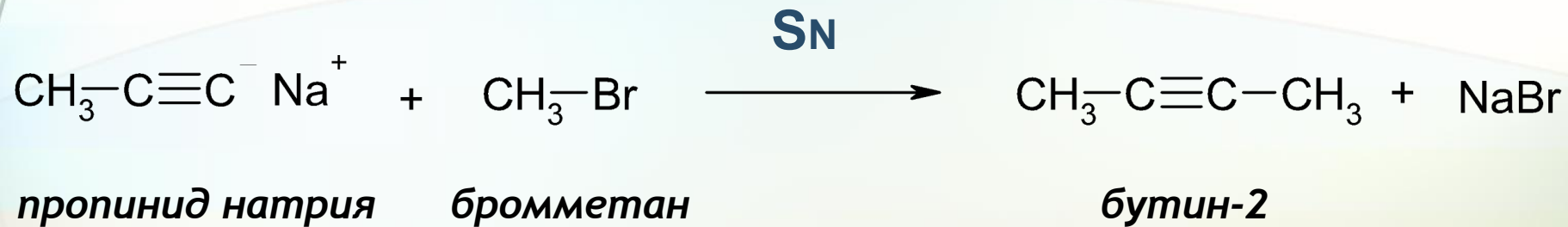
**качественная реакция на концевую тройную связь**

# Аммиачный раствор оксида серебра.



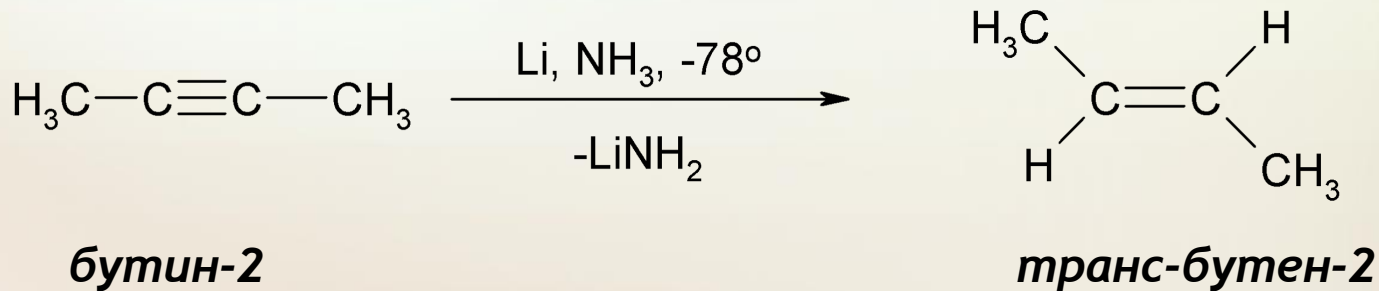
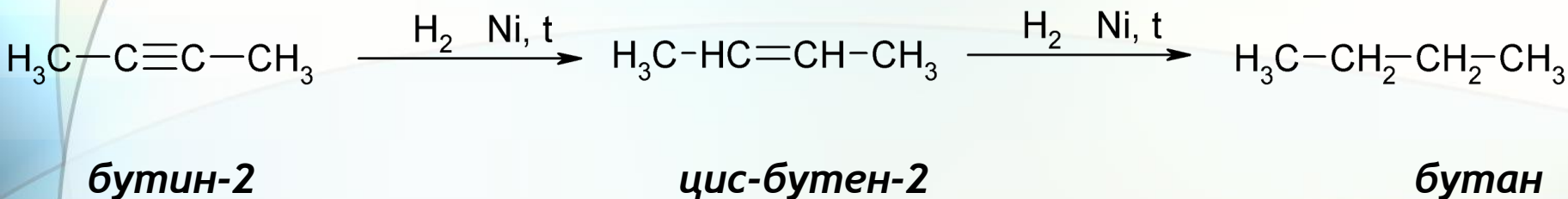
**качественная реакция на концевую тройную связь**

# Взаимодействие алкилгалогенидов с ацетиленидами металлов



# • Реакции присоединения к алкинам, АЕ

## • 1. Гидрирование - присоединение водорода.



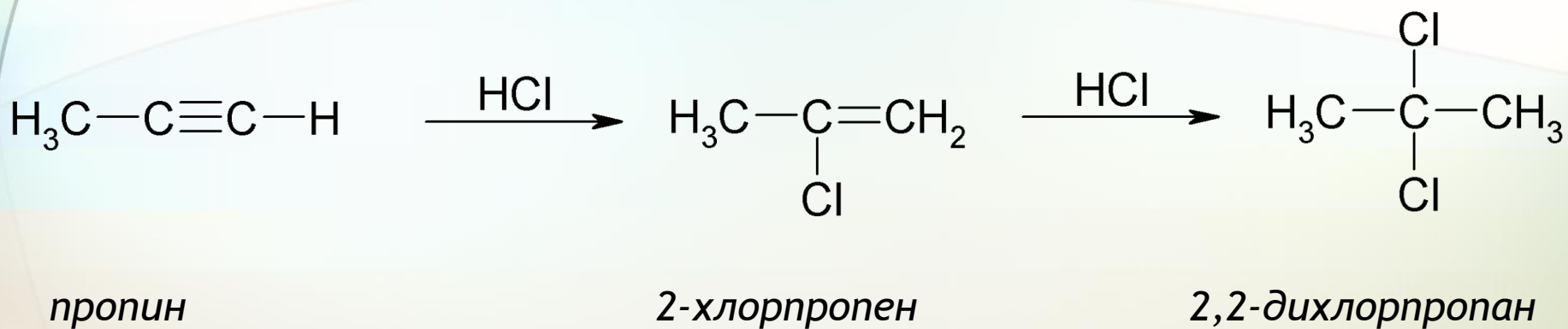
## • 2. Присоединение галогенов



Присоединение галогенов идёт по механизму электрофильного присоединения  $A_E$

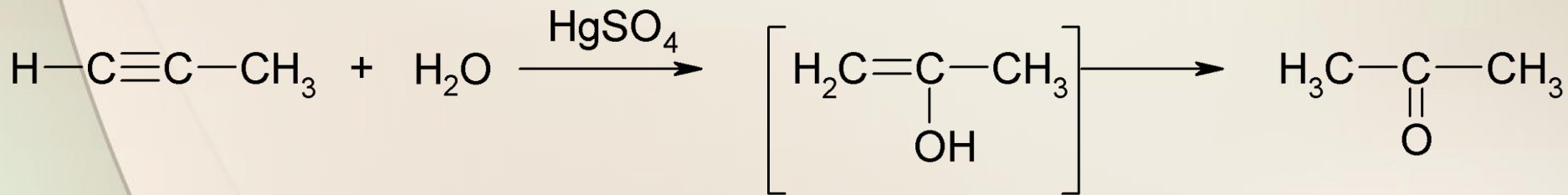
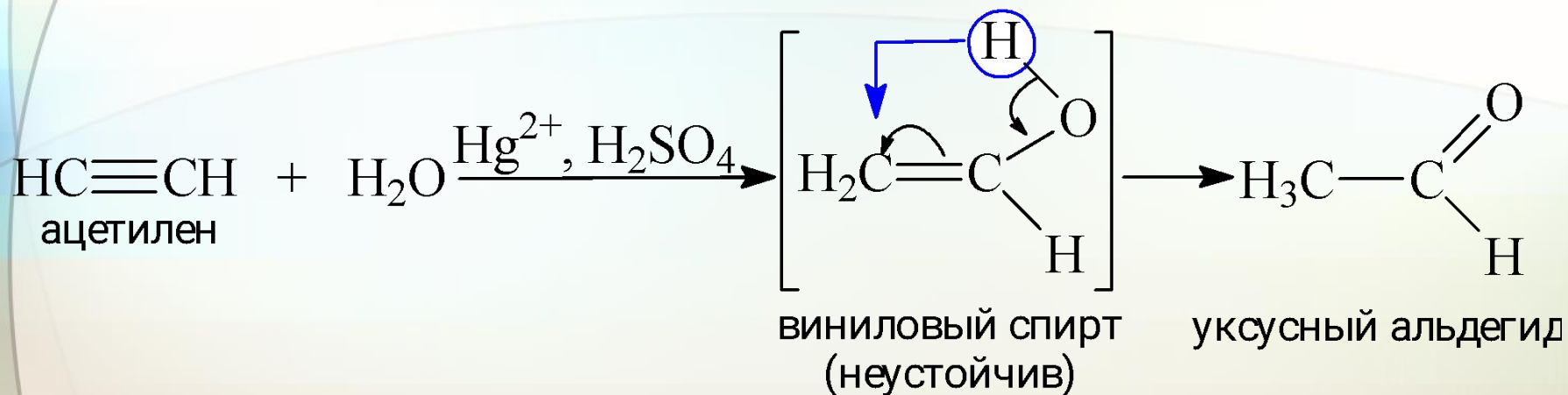


• **3. Гидрогалогенирование -  
присоединение галогеноводородов  
(HCl, HBr, HI)**



**AE**

- 4. Гидратация - присоединение воды (реакция Кучерова, 1881)



*пропин*

*пропенол-2*

*ацетон*



**КУЧЕРОВ**  
**Михаил**  
**Григорьевич**

**(3.VI.1850 - 26.VI.1911)**

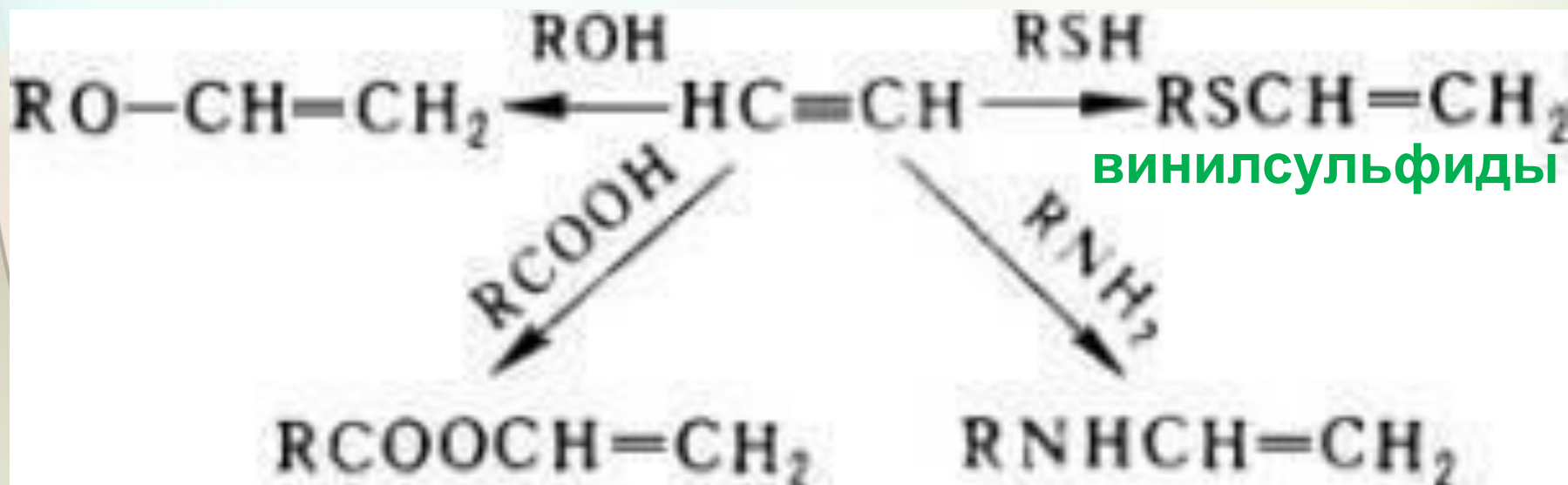
***Русский химик-органик***

***Русское физико-химическое общество учредило (1915) премию имени М. Г. Кучерова для начинающих исследователей-химиков.***

## 5. Винилирование (реакция Реппе, 1939-1945)

**Винилирование** — присоединение ацетиленов к спиртам, кислотам, аминам или меркаптанам (катализаторы — алкоголяты и соли щелочных металлов):

простой виниловый эфир



сложный виниловый эфир

виниламины

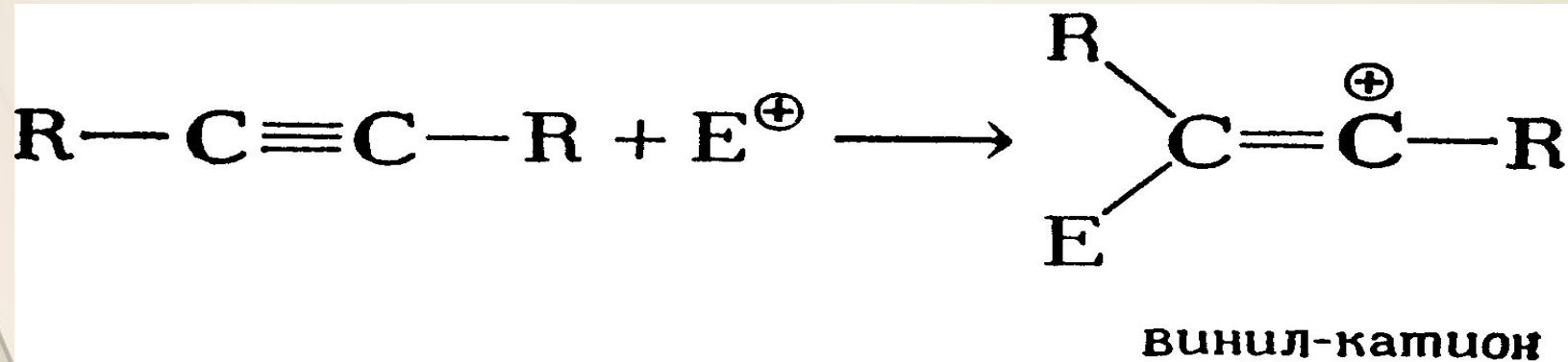
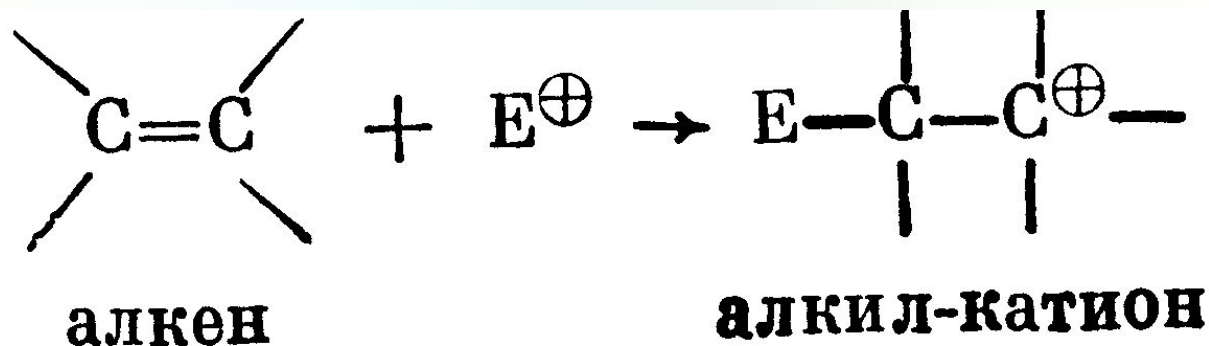


***РЕППЕ (Рерре),  
Вальтер Юлиус***

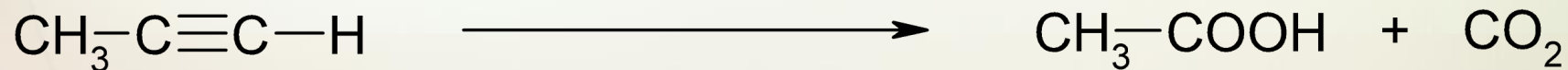
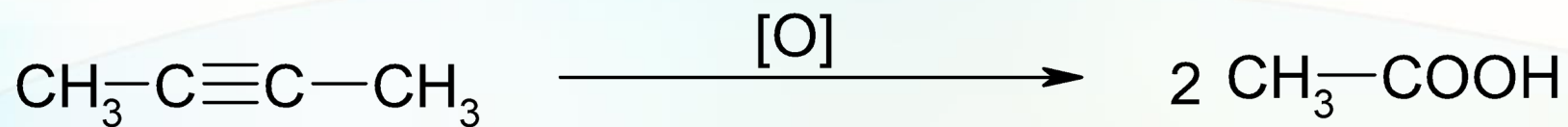
*29 июля 1892 г. – 26 июля  
1969 г.*

***немецкий химик-органик***

Реакции присоединения галогенов к алкинам, как и другие реакции электрофильного присоединения, происходят медленнее, чем реакции присоединения к алкенам.



## • Окисление алкинов



# АЛКАДИЕНЫ

- Алкадиены (диены, диеновые углеводороды) - непредельные алифатические соединения, содержащие две двойные связи
- Общая формула алкадиенов  $C_n H_{2n-2}$

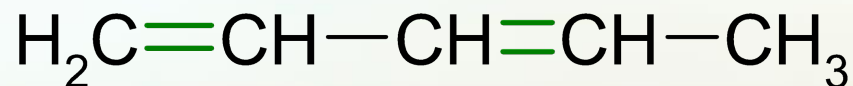


# Изомерия положения двойных связей

Кумулированные двойные связи



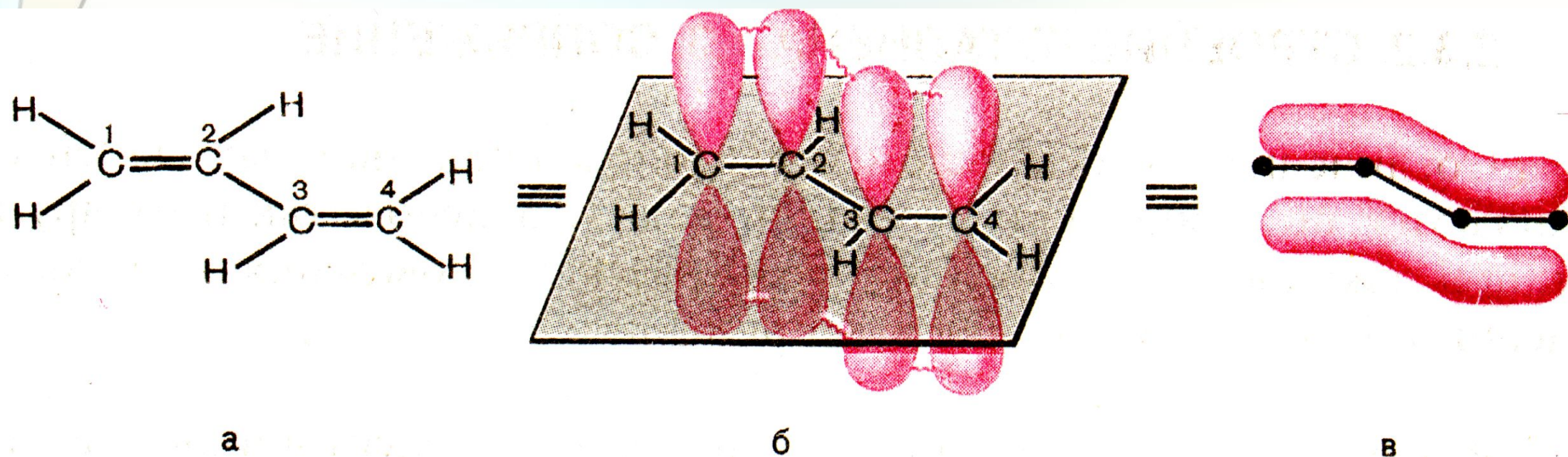
Сопряжённые двойные связи



Изолированные двойные связи

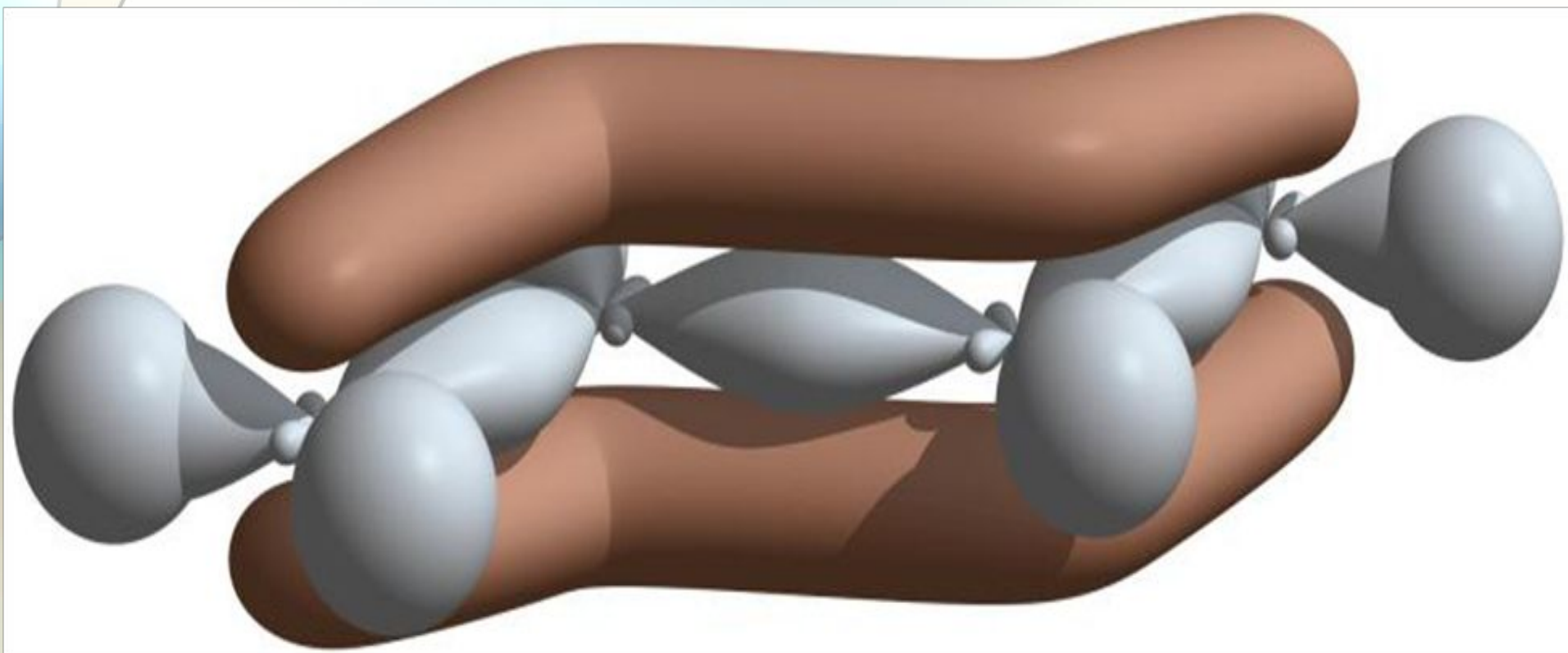


# Алкадиены

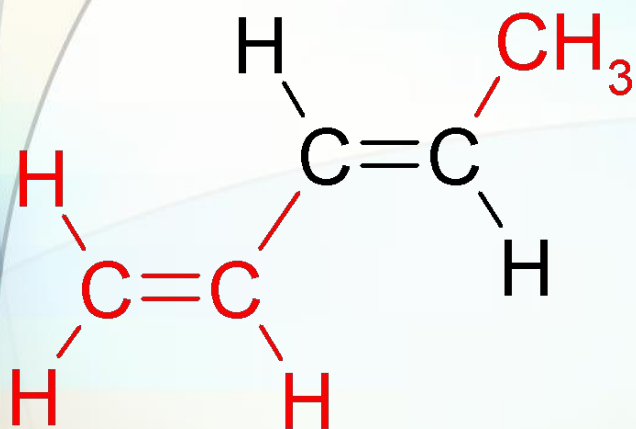


***Делокализация*** электронной плотности — это ее распределение по всей сопряженной системе, по всем связям и атомам.

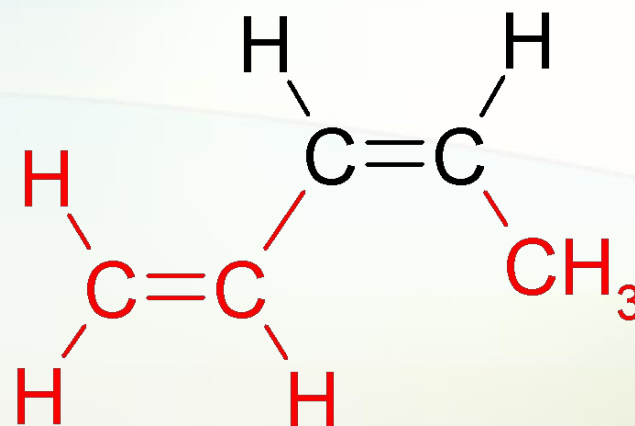
# Сопряженные диеновые углеводороды



# Геометрическая изомерия



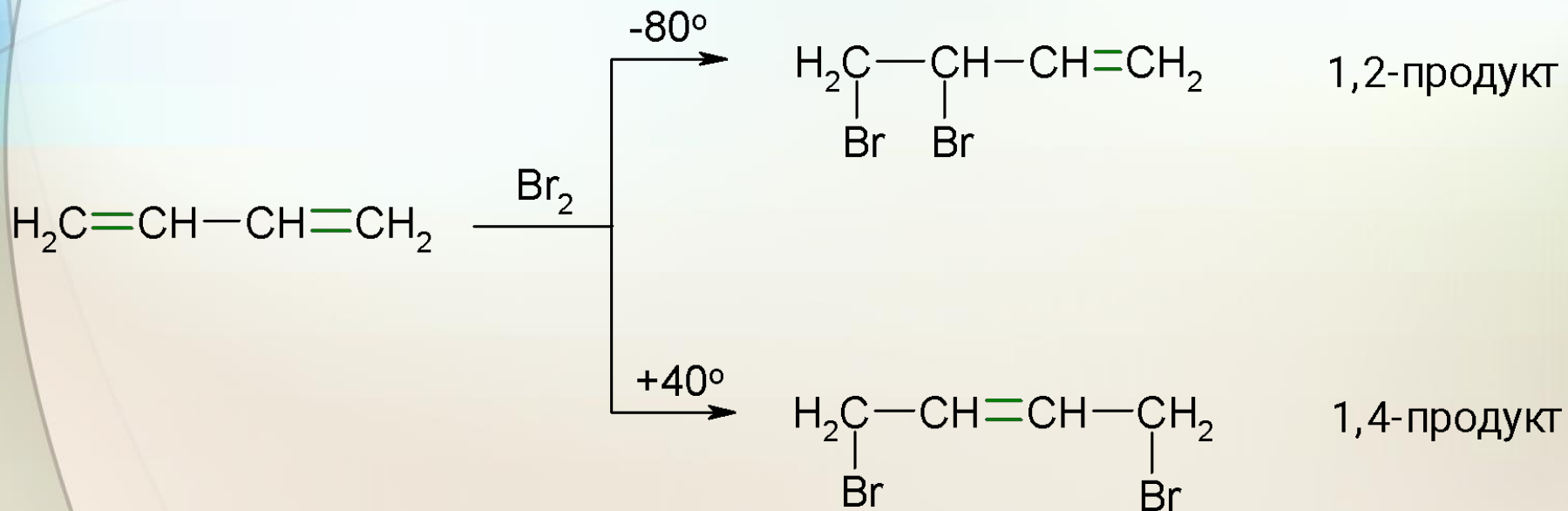
*транс-пентадиен-1,3*

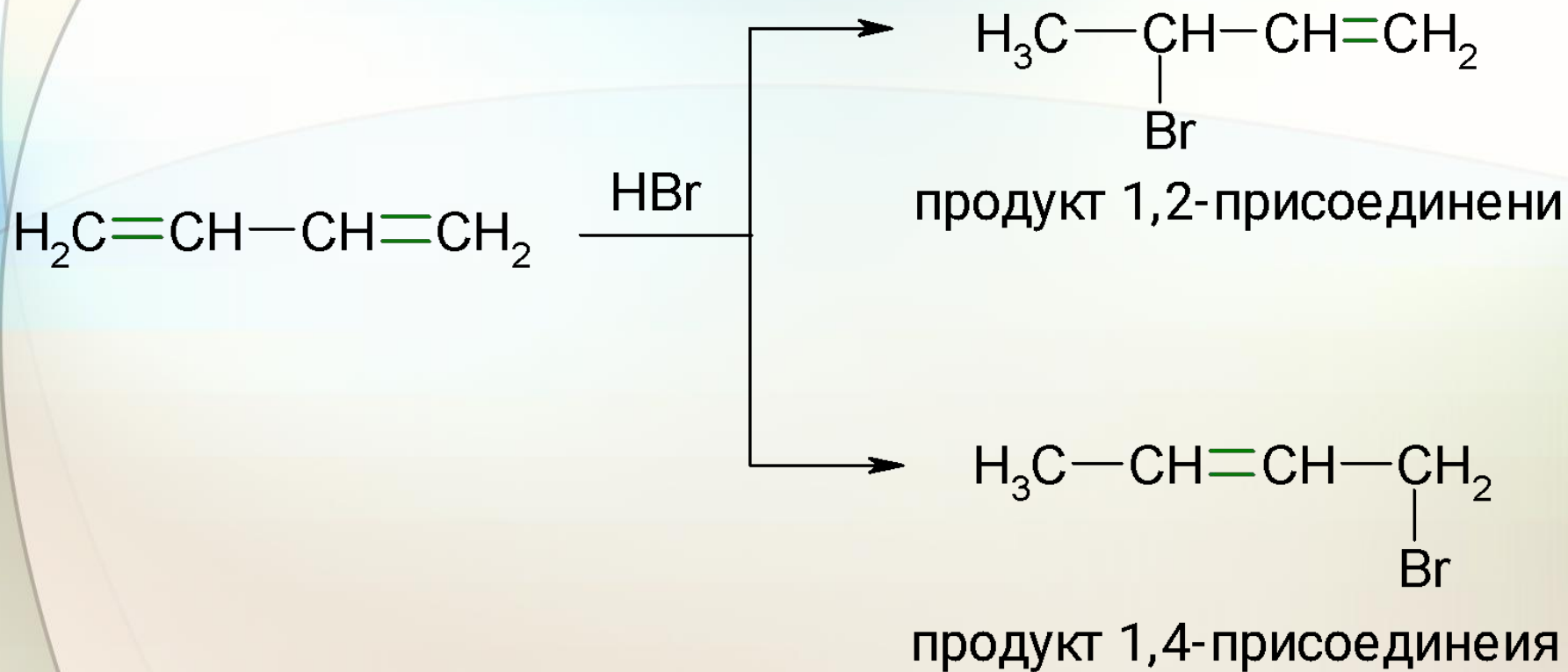


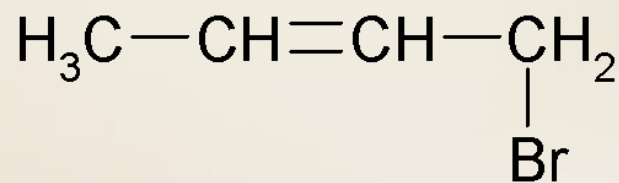
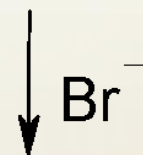
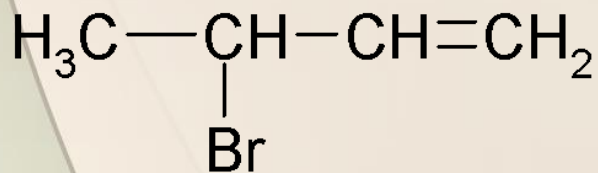
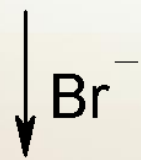
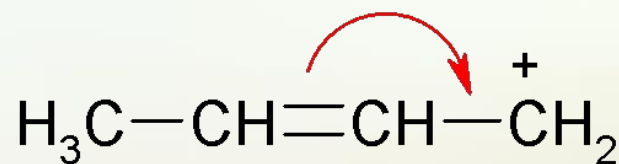
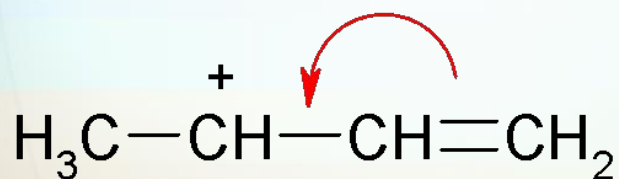
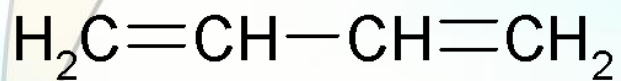
*цис-пентадиен-1,3*

# Химические свойства

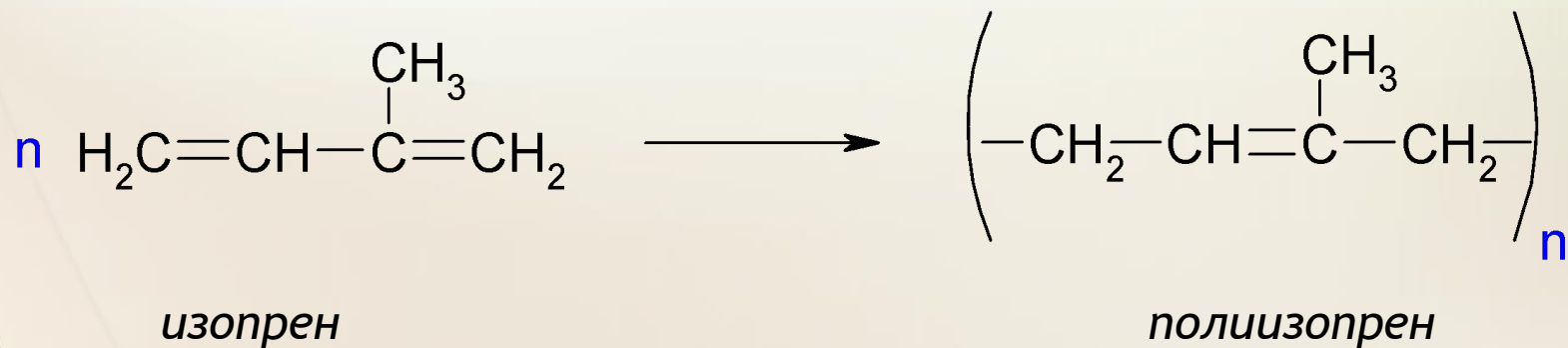
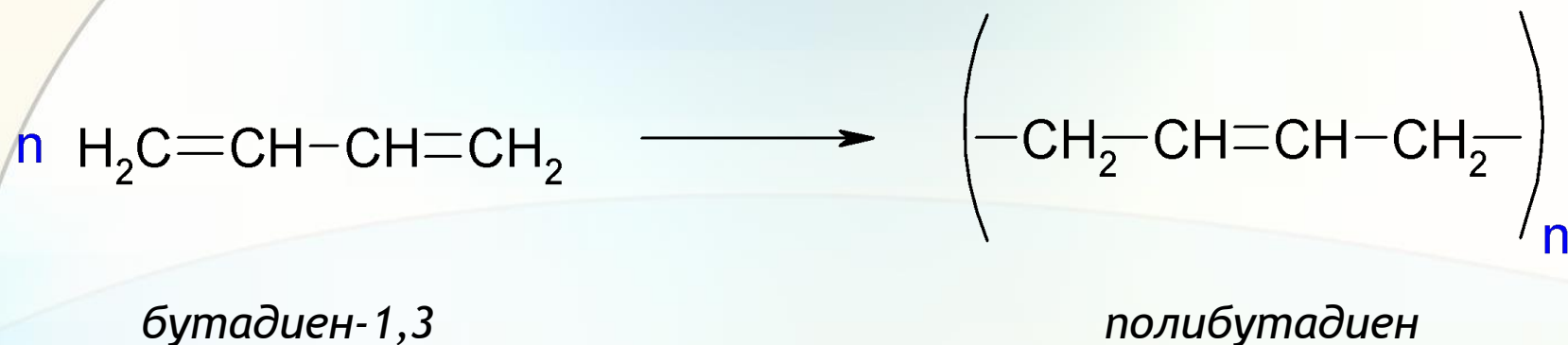
## Реакции присоединения, A<sub>E</sub>







# Полимеризация







# **ЛЕБЕДЕВ**

**Сергей Васильевич**

**(25.VII.1874 - 2.V.1934)**

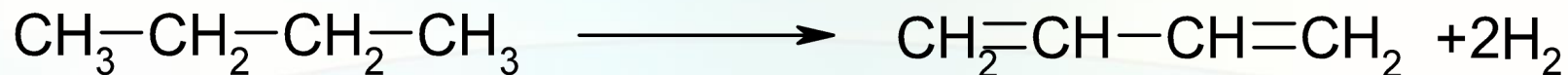
*академик (Россия).*

*Впервые получил (1910)  
образец синтетического  
бутадиенового каучука.  
Разработал (1926–1928)  
одностадийный способ  
получения бутадиена из  
этанола*

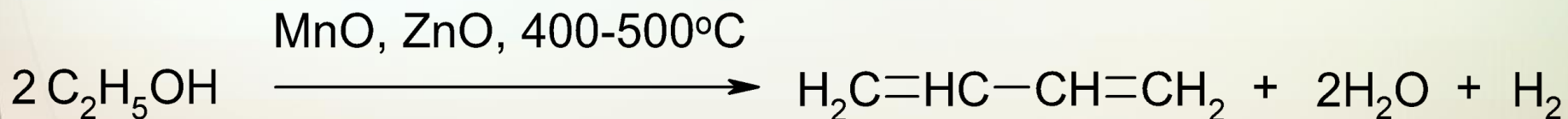


## • Получение алкадиенов

- Дегидрогенизация алканов ( $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 450-650 °С).



- Реакция Лебедева



Первый в мире промышленный синтетический каучук был получен в СССР в 1932, используя бутадиен, который синтезировали по реакции С. В. Лебедева

# Природный каучук выделяют из *Hevea brasiliensis*



*Hevea brasiliensis* (WILLD.  
ex A. JUSS.) MUELL.  
©Thomas Schoepke



*Hevea brasiliensis* (WILLD. ex A. JUSS.) MULL. ARG.  
©Thomas Schoepke

15.03.2013



# Алкадиены

---

---

## Каучконосы

### ГЕВЕЯ БРАЗИЛЬСКАЯ (*Hevea brasiliensis*)



**ГЕВЕЯ БРАЗИЛЬСКАЯ (*Hevea brasiliensis*)** Содержание каучука в млечном соке у этого каучукового дерева бассейна Амазонки, достигает 40—50%. Каучук, добываемый из этого растения, составляет 90—92% мирового производства натурального каучука. В настоящее время гевея бразильская широко культивируется в тропической Азии (остров Шри-Ланка, полуостров Малакка, Малайский архипелаг), Африке (Нигерия).



# Алкадиены

## Каучуконосы



**ГЕВЕЯ БРАЗИЛЬСКАЯ**  
*(Hevea brasiliensis)*



- Ещё задолго до открытия Америки индейцы изготавливали мячи из каучука.
- В Европе в начале 19 века начали производить непромокаемые плащи из ткани, пропитанной каучуком - макинтоши (от имени шотландского химика Ч. Макинтоша, 1823). Однако эта ткань липла к телу и, к тому же, каучук довольно быстро затвердевает и приобретает хрупкость.

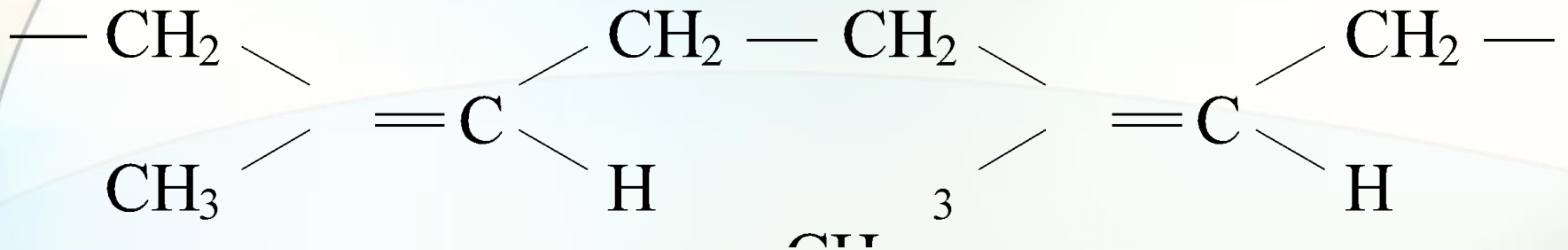


- Гутту выделяют из растений рода *Palauquium* (Малайзия)
- В СССР гутту получали из Бересклета бородавчатого

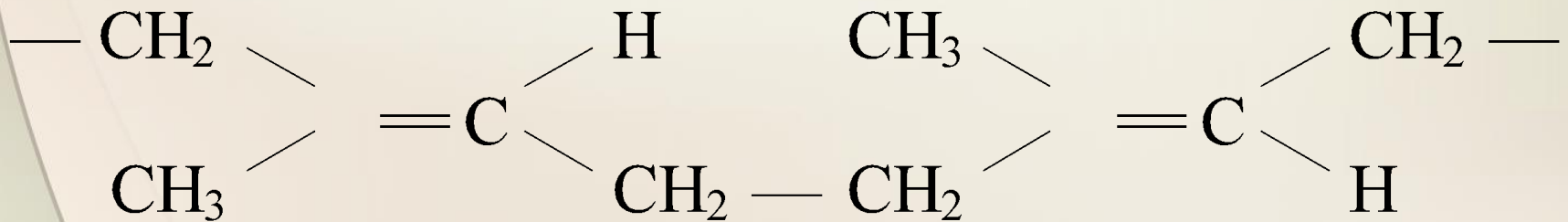




- **Натуральный каучук, цис-полиизопрен**



**Гуттаперча, транс-полиизопрен**



# Алкадиены

## Каучуконосы



# Каучуконосы



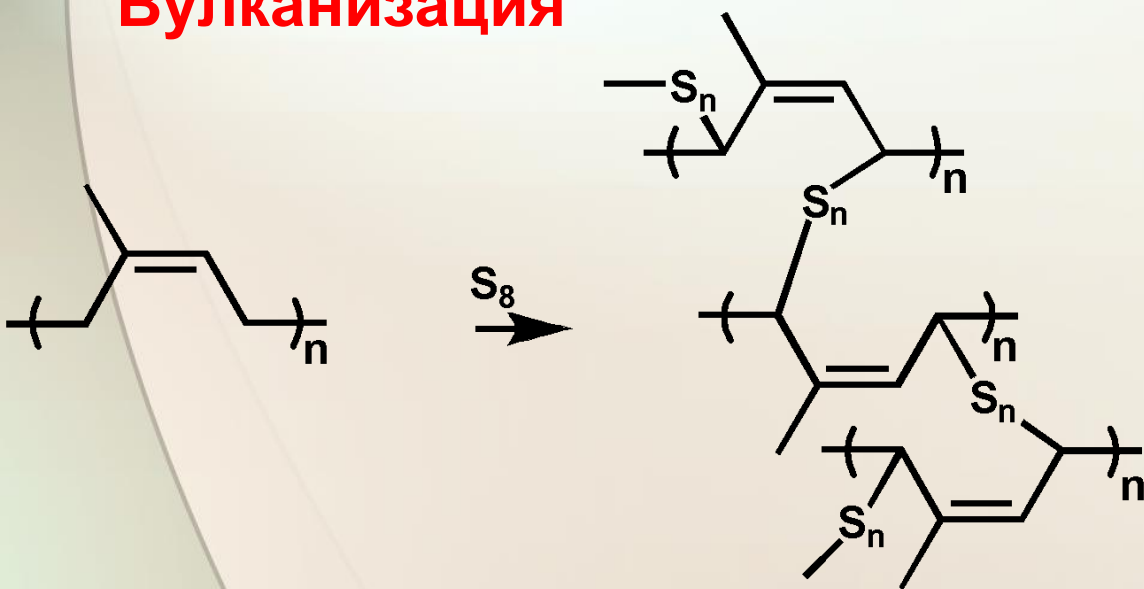
**Добытчик каучука (серингеро) , коагулирующий собранный латекс, сначала собирая его на палку, а затем удерживая ее над чаном с дымом**



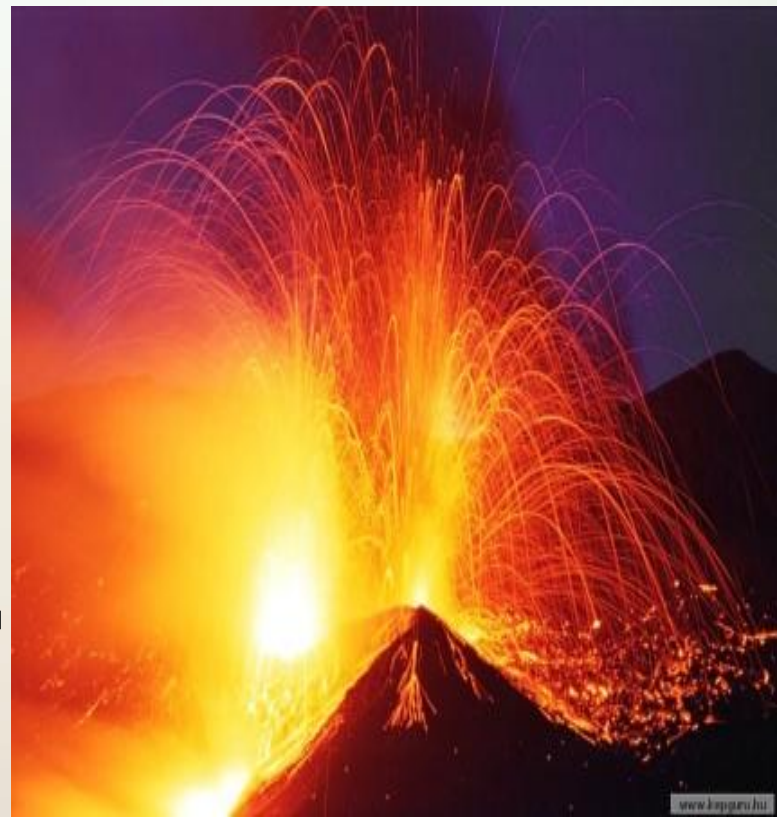
**Переработка каучука на плантации в Восточном Камеруне**

- В 1838 году американец Ч. Гудьир (Goodyear) открыл вулканизацию каучука серой при нагревании (135-140°). Сера сшивает длинные молекулы каучука, при этом образуется ценный продукт - резина (от лат. *resina* – смола). Повышается прочность, теплостойкость, морозостойкость, снижается растворимость в органических растворителях.

## Вулканизация



резина, эбонит





# Алкадиены

## Каучуконосы



На полях кок-сагыза. Фото 1943 года

Одуванчик кок-сагыз (*Taraxacum kok-saghyz* Rodin) открыт в 1931 г. Распространен в долинах восточного Тянь-Шаня (Нарынкольский район Алма-Атинской обл.). В культуре его возделывали в России, Казахстане, Белоруссии, на Украине (в 1956 г. здесь засевалось 7 тыс. га), в странах Прибалтики, Швеции, Северном Китае, США. Эффективный каучуконос. В корнях содержится 6-11% каучука (в корнях дикорастущих растений - до 27%), который по качеству не уступает каучуку из гевеи.

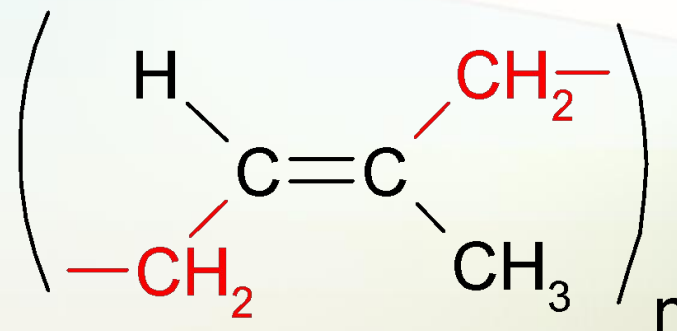
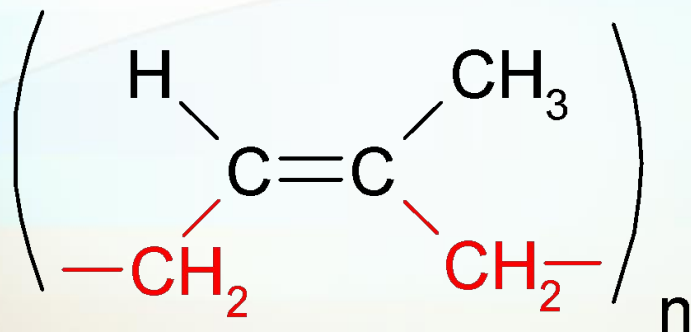
# Каучуконосы

---



**Кок-сагыз**

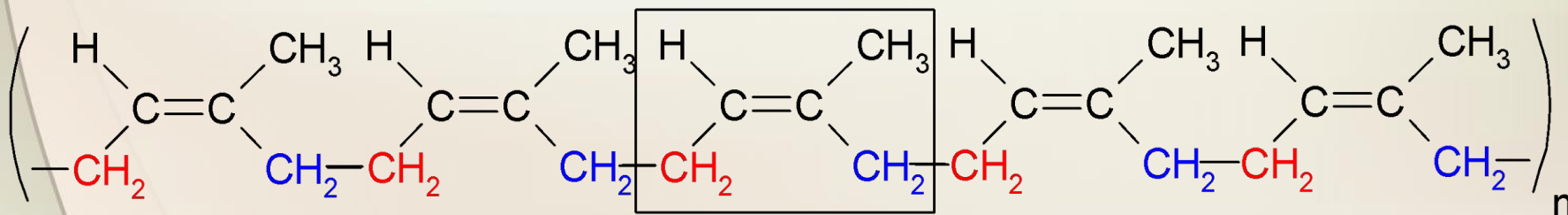
- **Каучук** является *цис*-полиизопреном,  
**гутта** - *транс*-полиизопреном:



- изопреновые остатки в каучуке и гутте связаны по принципу “голова к хвосту”

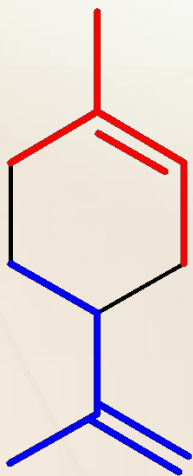


- Это правило называется правилом Ружички или  
**«изопреновое правило»**

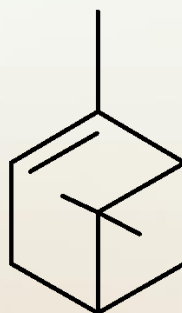




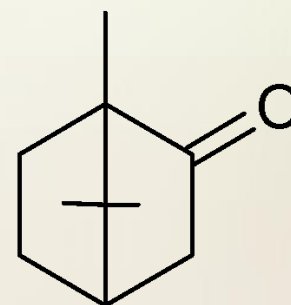
- Формальными продуктами полимеризации изопрена являются **терпены** - углеводороды с общей формулой  $(C_5H_8)_n$  которые вместе с их производными (**терпеноидами**) широко распространены в природе



лимонен

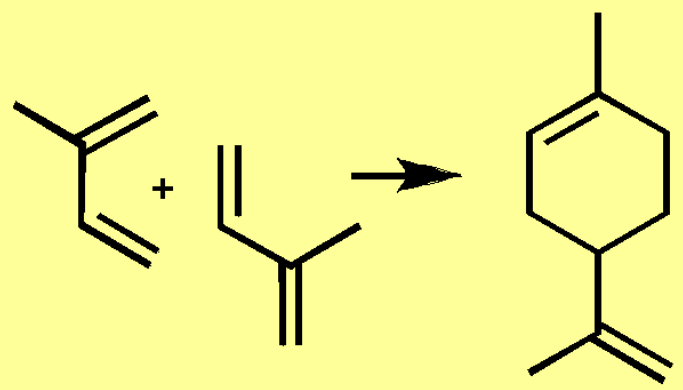


$\alpha$ -пинен

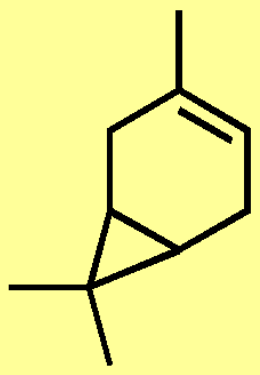


камфора

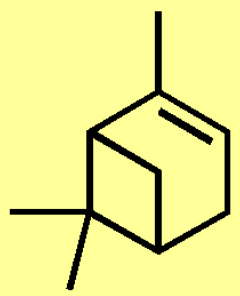
# Терпены



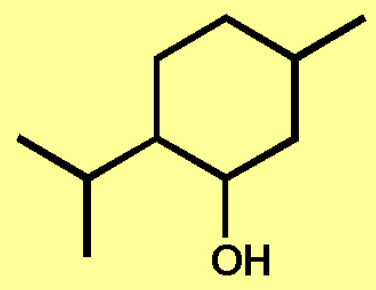
ЛИМОНЕН



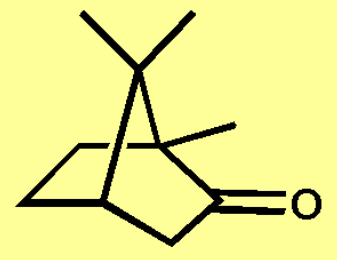
карен



пинен



ментол



камфора

- **Реакция диенового синтеза**  
(реакция Дильса-Альдера, 1928,  
Нобелевская премия по химии 1950).



*бутадиен-1,3*

*этилен*

*циклогексен*

**Спасибо  
за  
Ваше внимание!**