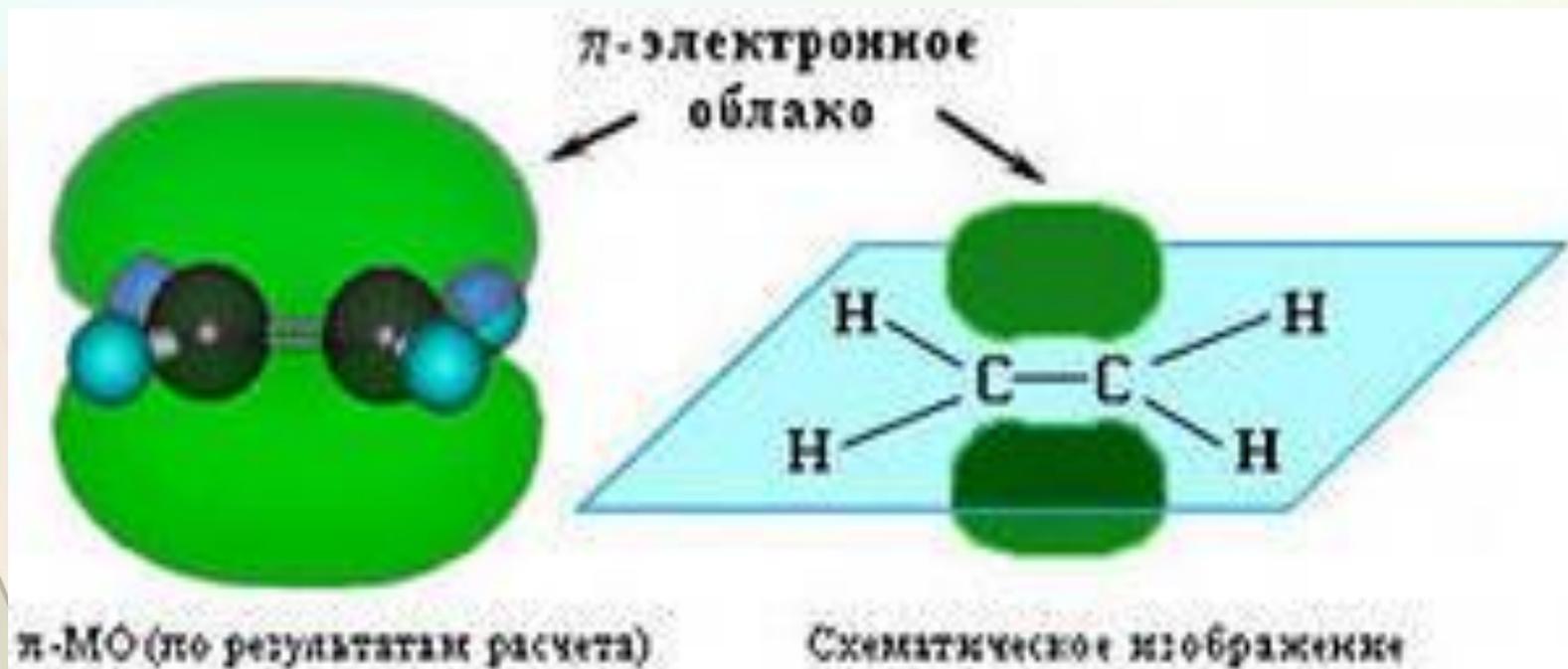
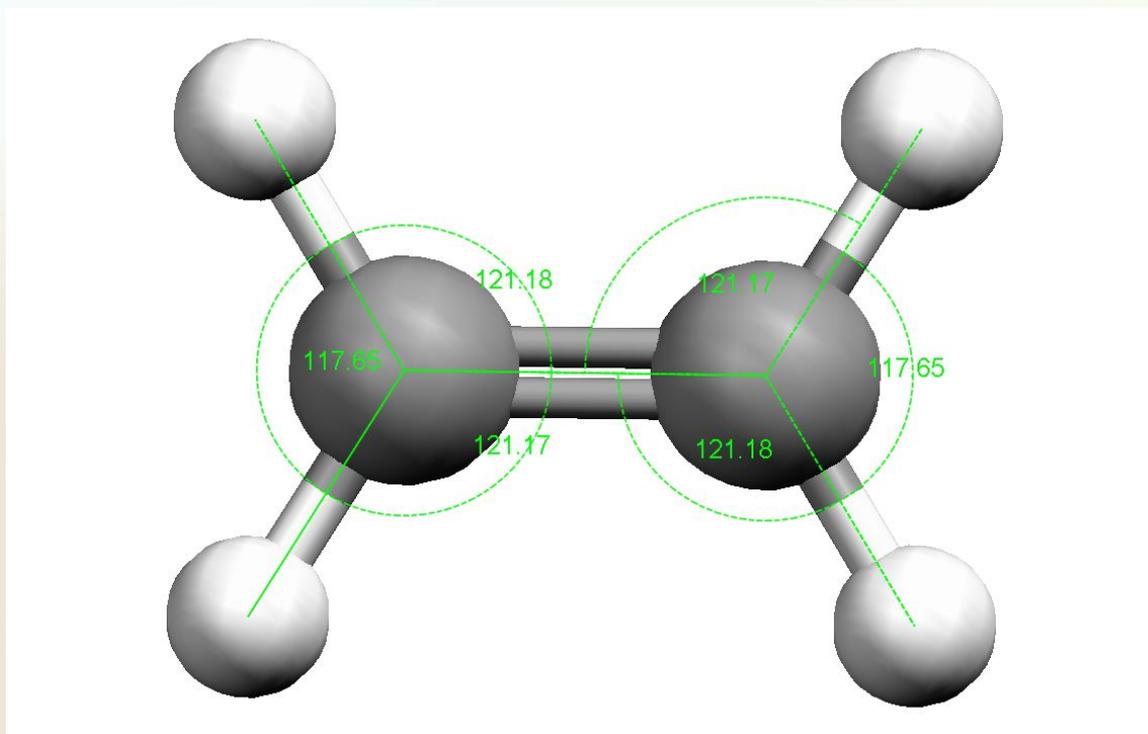


№ 9. Электрофильное присоединение (A_E) к ненасыщенным соединениям.

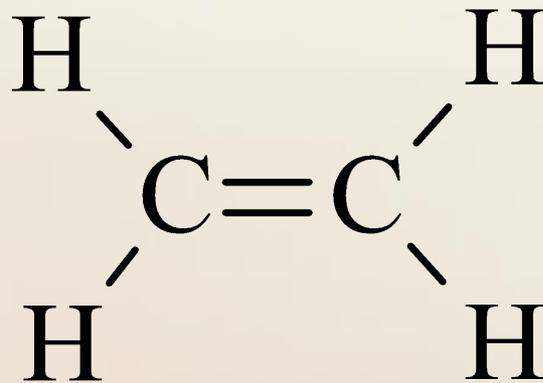


ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛКЕНОВ, алкинов и алкадиенов.



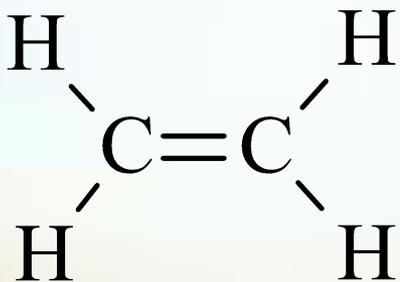
Алкены

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.

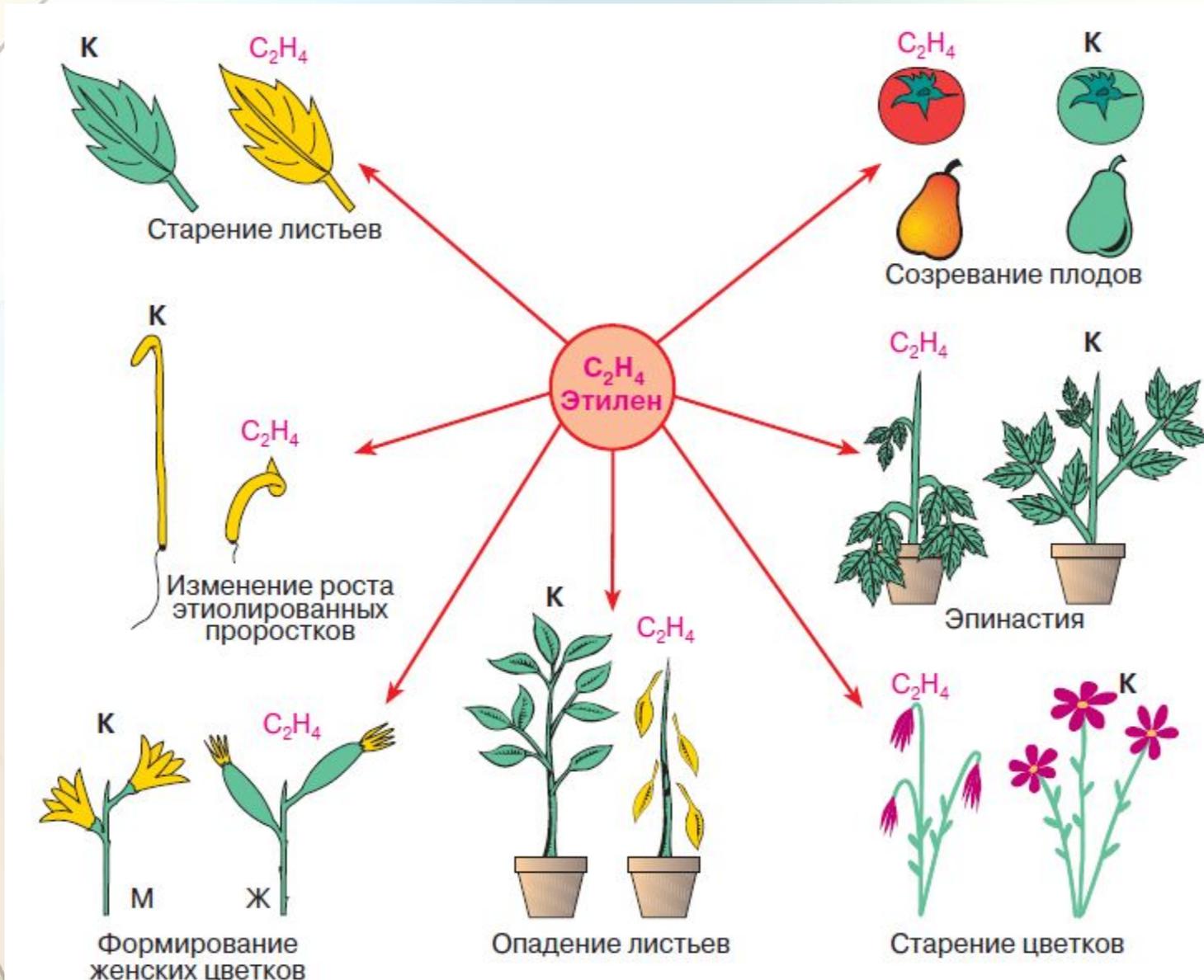


Этилен образуется в растениях и является **фитогормоном**.

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

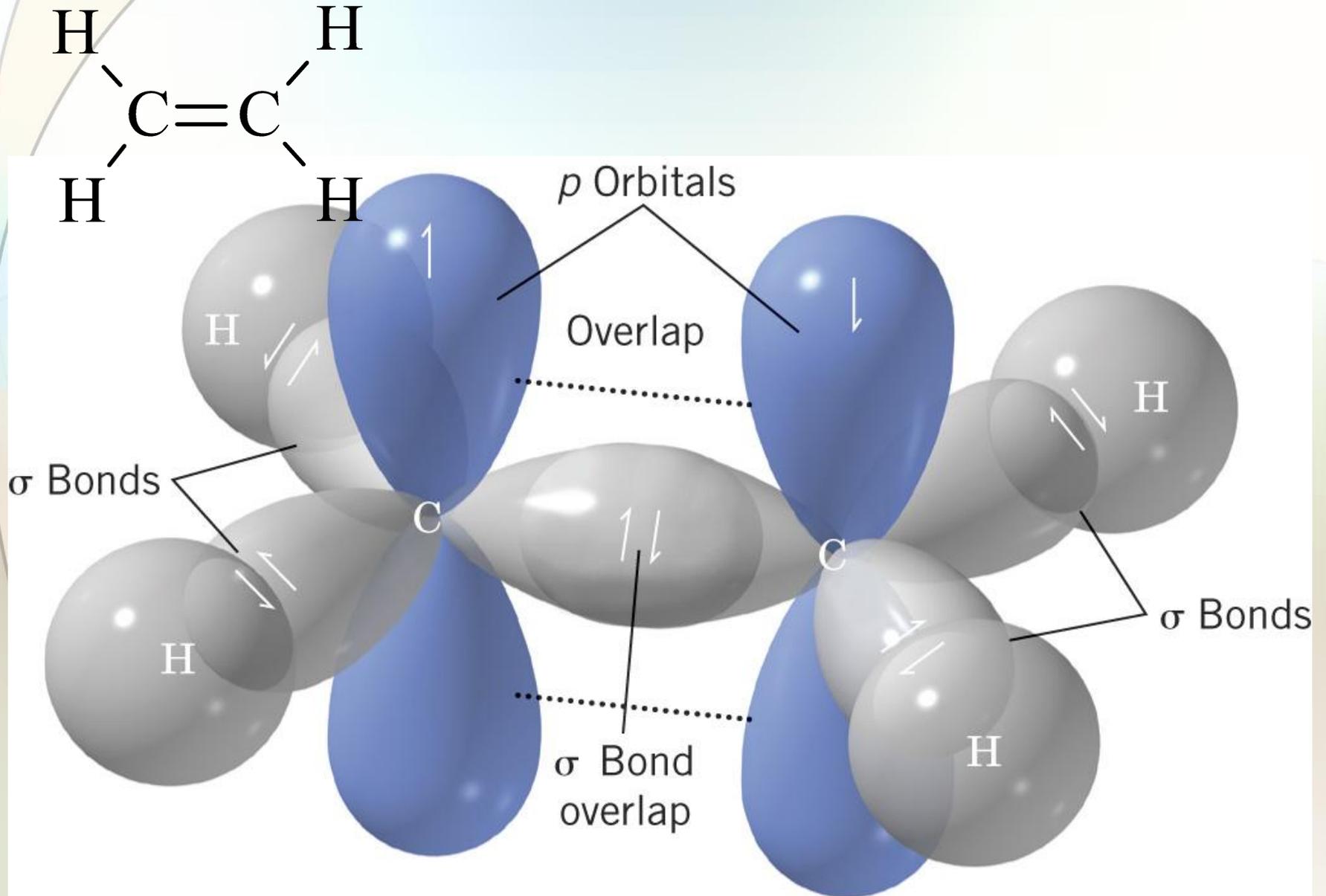
Действие этилена на растения впервые описано русским ученым Д. Н. Нелюбовым в 1901.



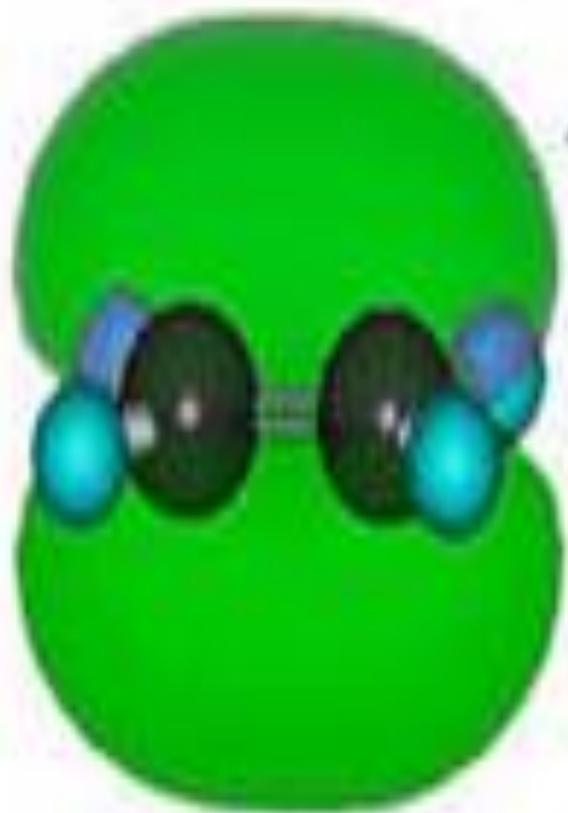
Эпинастией называется явление усиленного роста на верхней стороне растительного органа.
(раскрывание лепестков в цветке)

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).

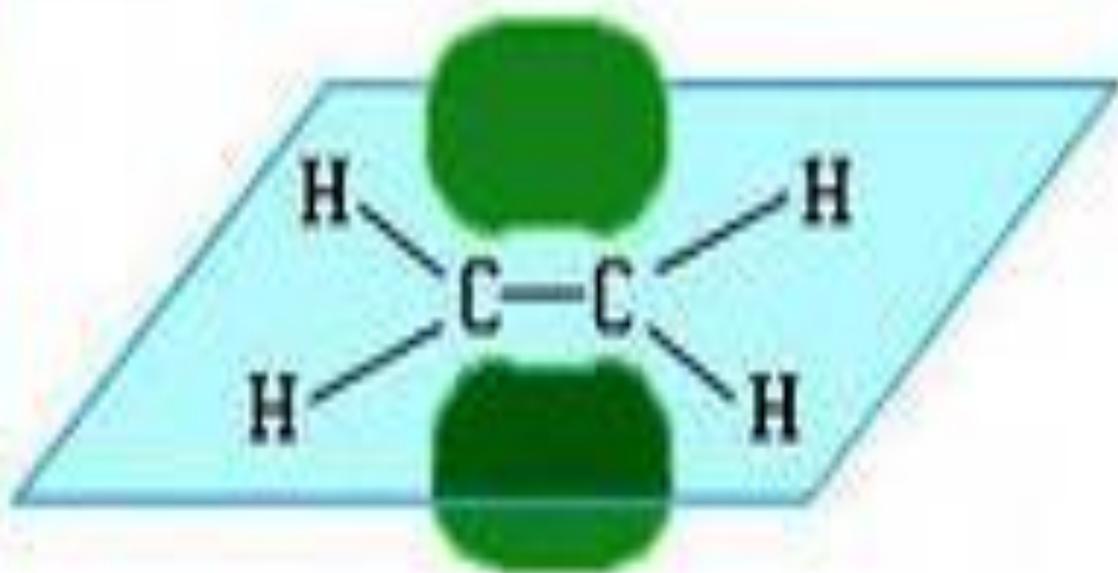
Электронное строение этилена



π-электронное
облако

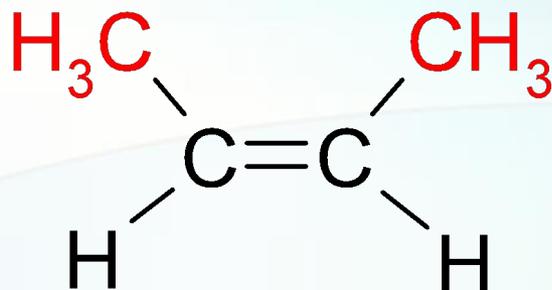


π-МО (по результатам расчета)



Схематическое изображение

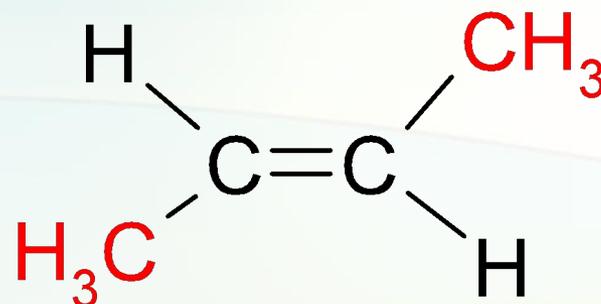
Геометрическая изомерия



цис-бутен-2

$T_{\text{кип}} = 4^{\circ}\text{C}$

(Z)-бутен-2



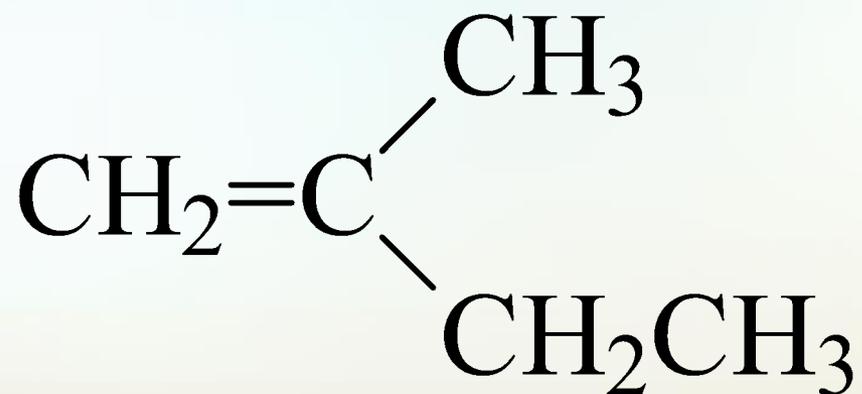
транс-бутен-2

$T_{\text{кип}} = 1^{\circ}\text{C}$

(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 ãî î áëèèè

â ðåàããáí òå



Реагенты

HHal, H₂O, H₂SO₄ ,

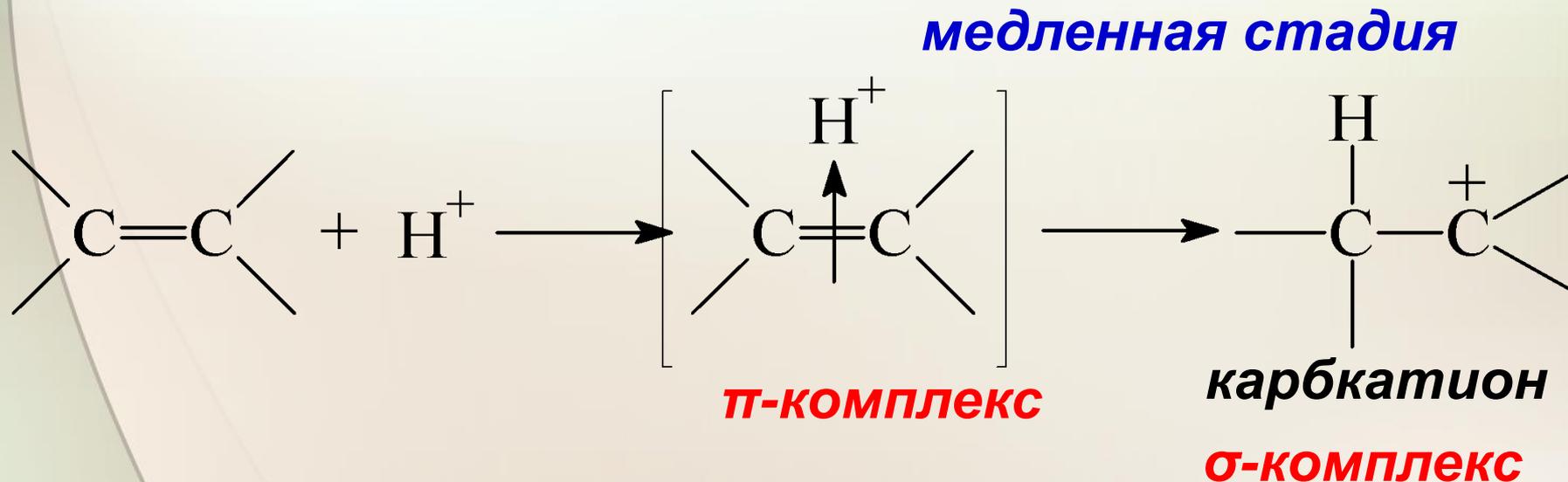
Поляризация молекулы реагента



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

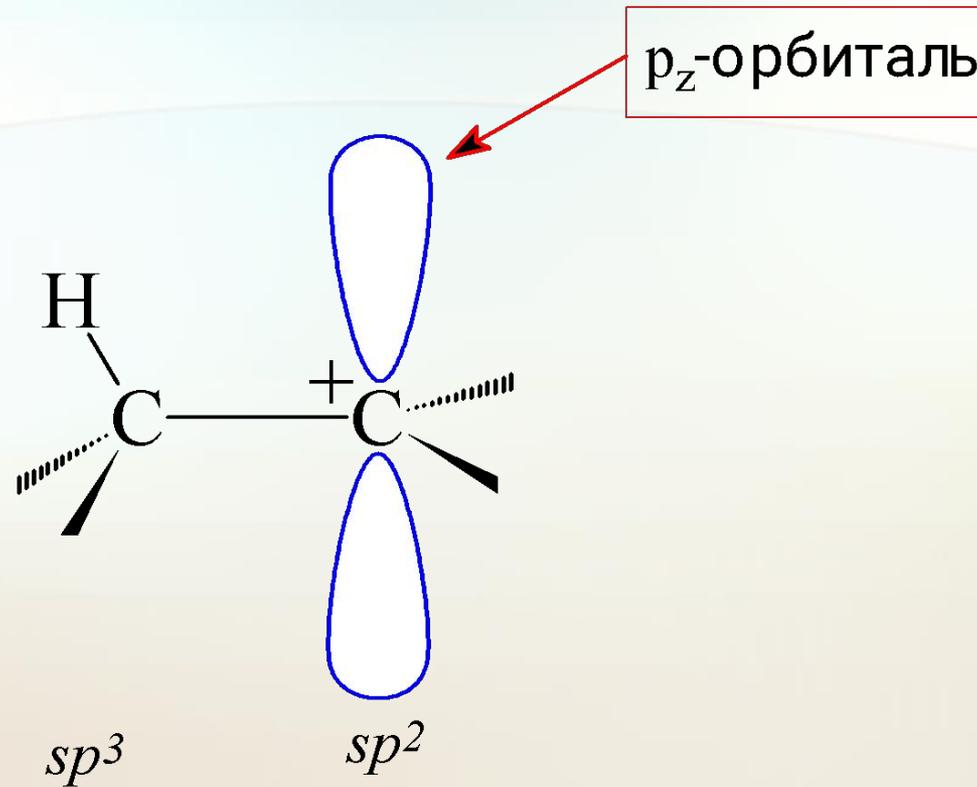
1 стадия.

Атака алкена электрофилом с образованием карбкатиона



Реакции электрофильного присоединения

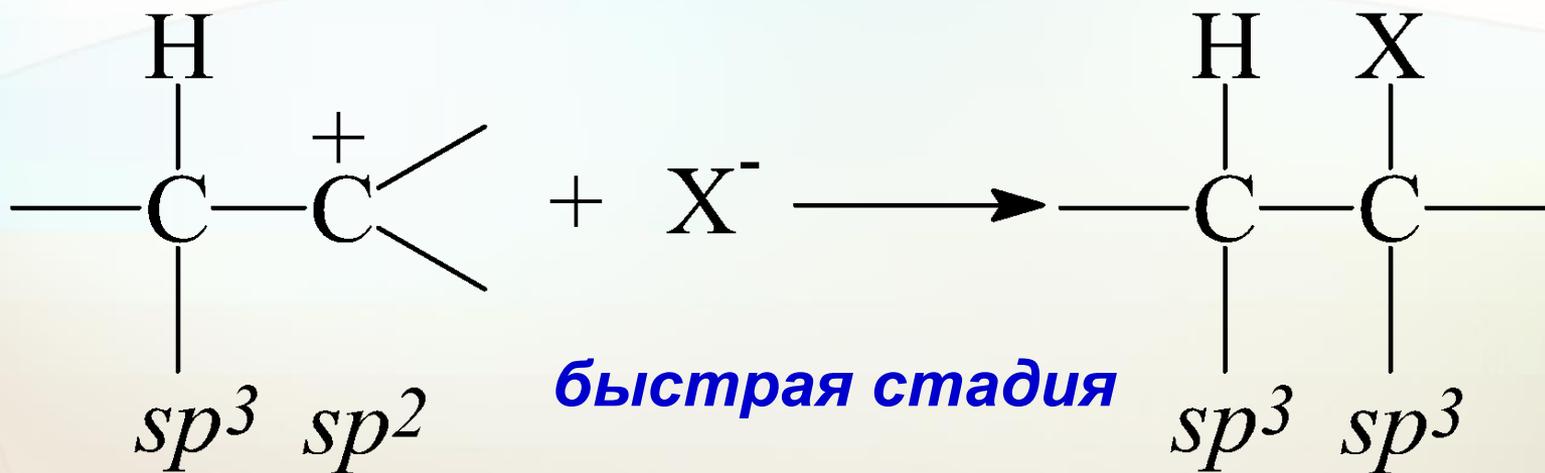
1 стадия

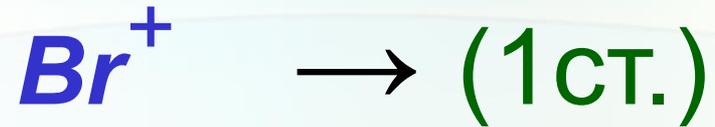


карбокатион

Реакции электрофильного присоединения

2 стадия





карбокатион



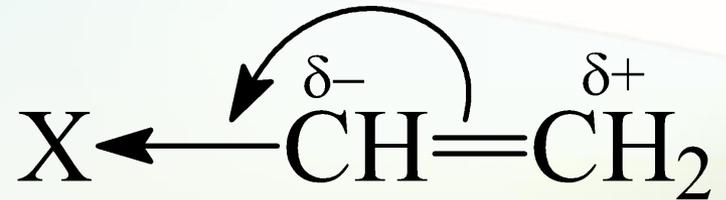
(2 ст.)



Статический фактор (до вступления в реакцию)

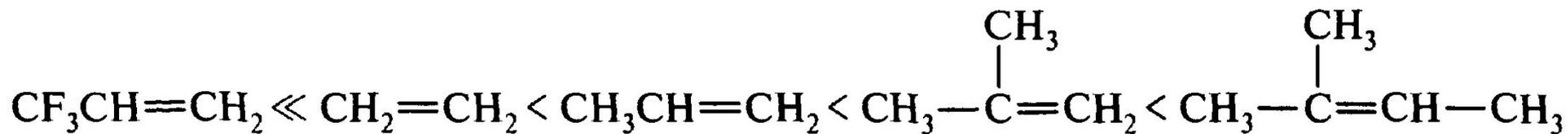


+I-эффект



-I-эффект

Увеличение скорости реакции алкенов с галогенами



-I-эффект

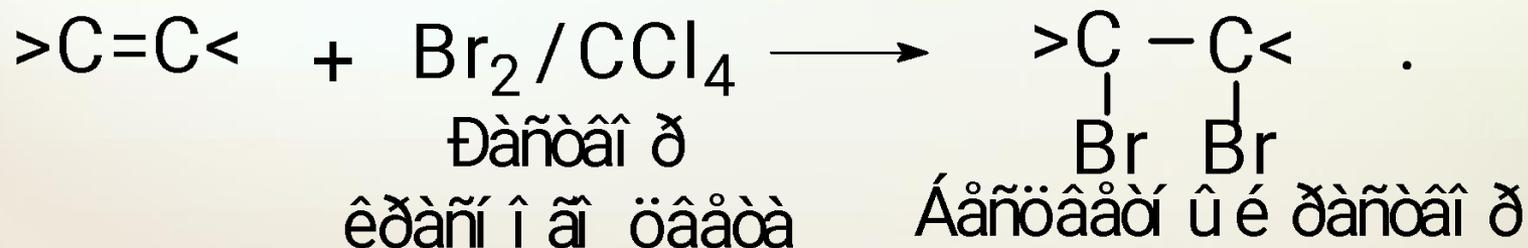
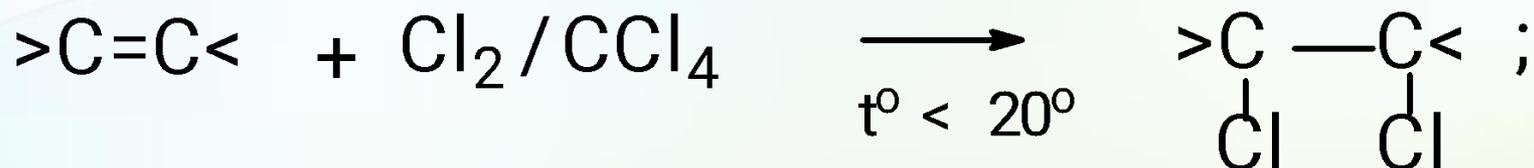
+I-эффект

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

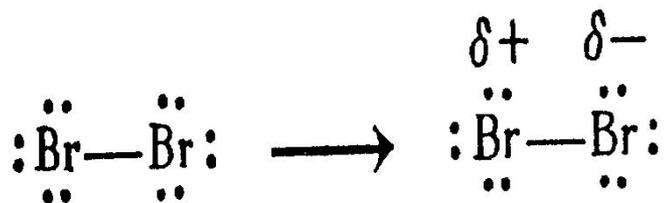
1. Галогенирование

(получение вицинальных дигалогеналканов)

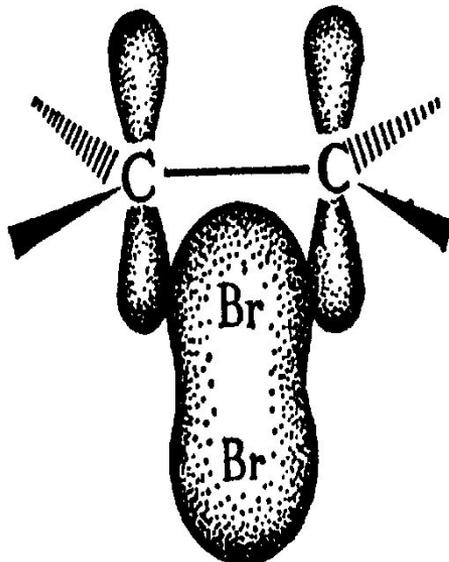
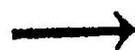
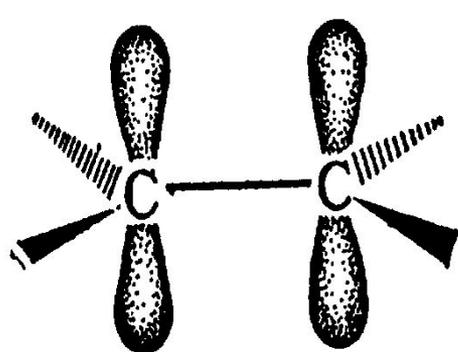


Качественная реакция

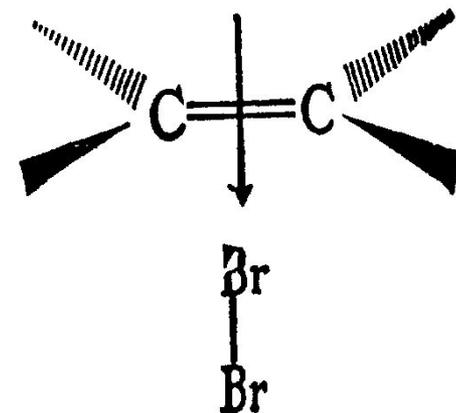
1.



1 стадия

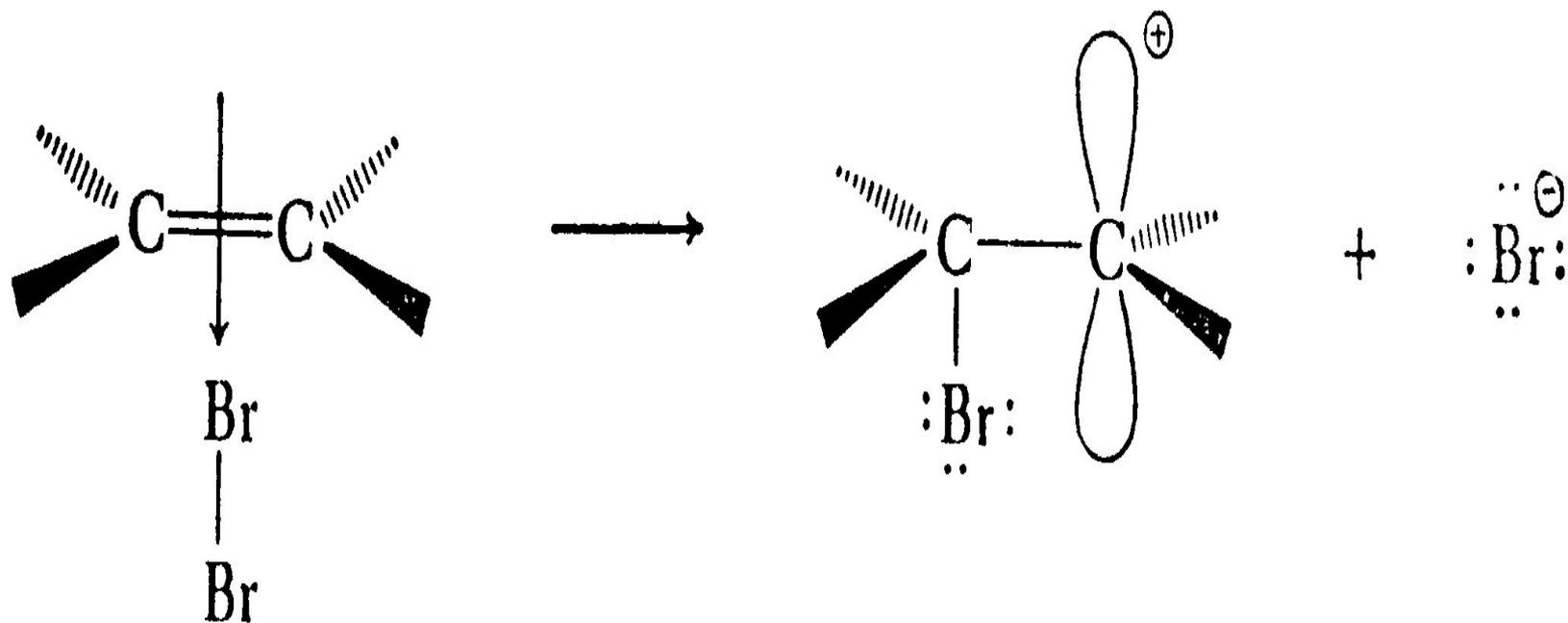


также
можно
записать
как

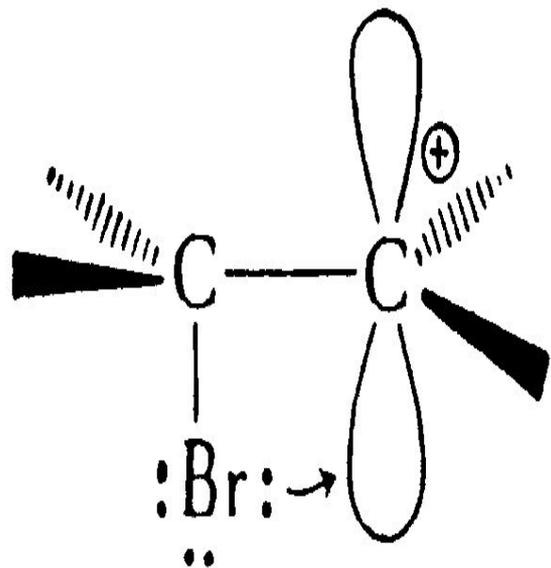


π -комплекса

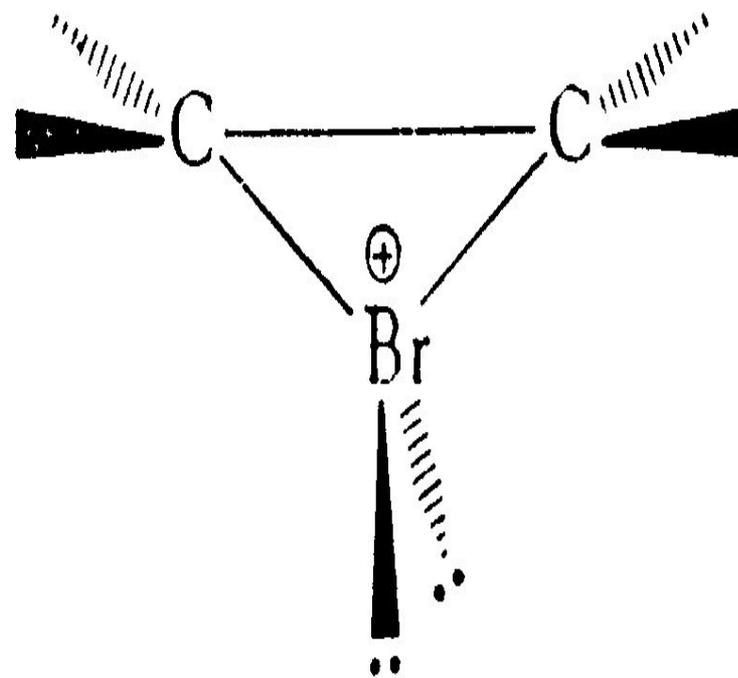
2. π -Комплекс разрушается и образуется σ -комплекс:



3.



σ -комплекс

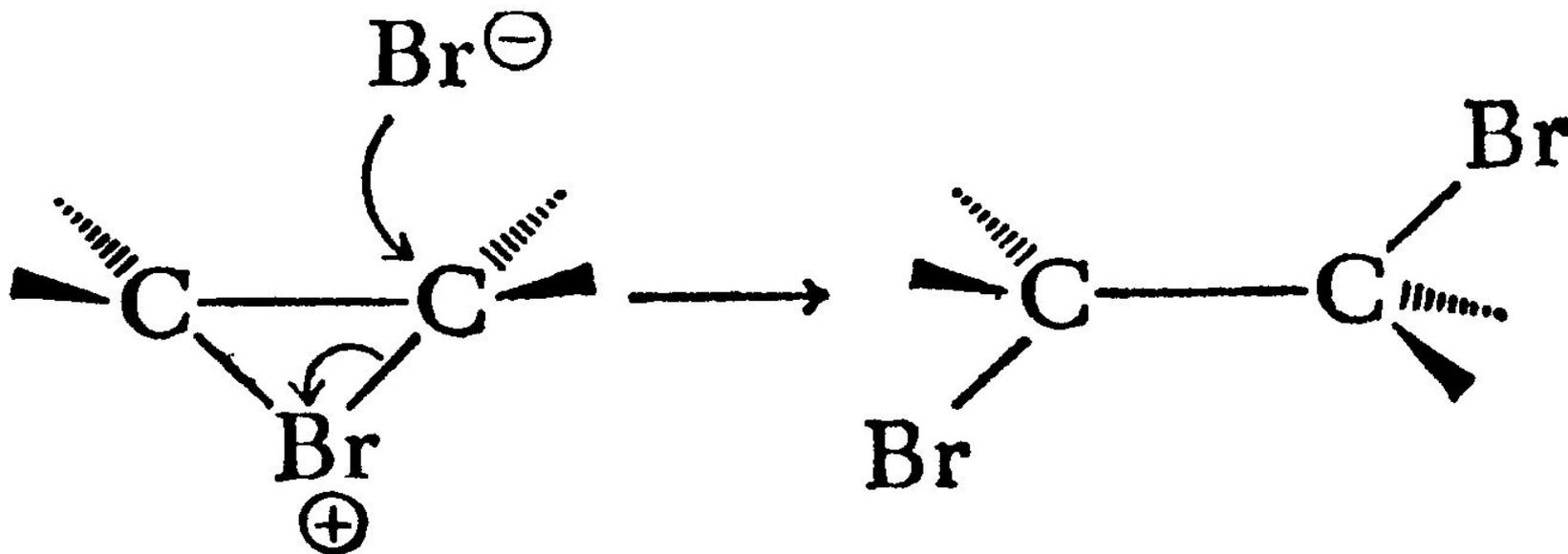


циклический
ион брома

4. Нуклеофил (анион Br^-)

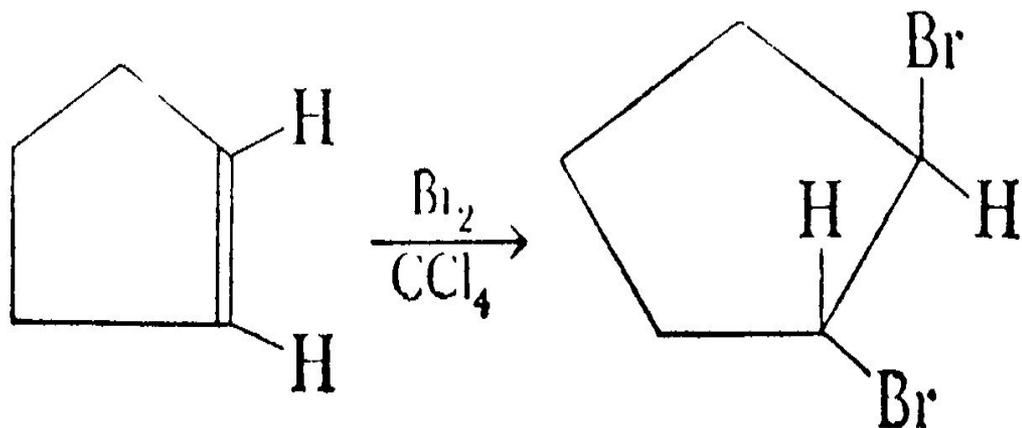
2 стадия

«Атака с противоположной стороны»



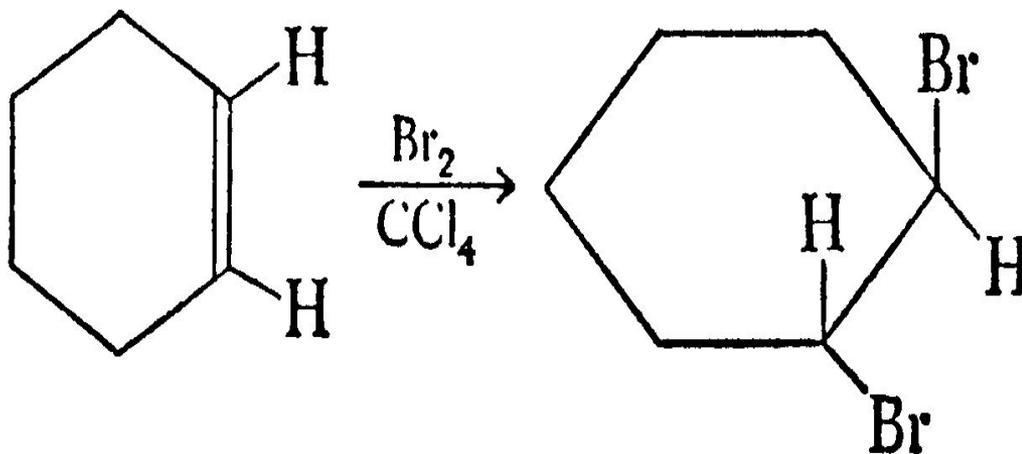
**Транс(анти)-присоединение,
A_E - Стереоселективная реакция**

Стереохимия реакций присоединения к двойной связи



транс-присоединение

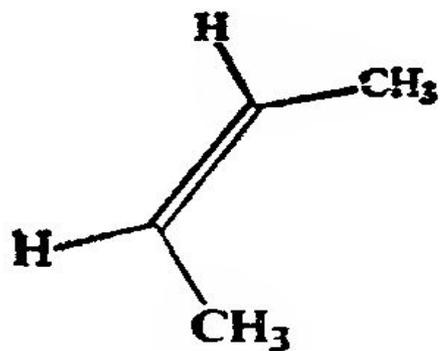
Транс (анти)-присоединение



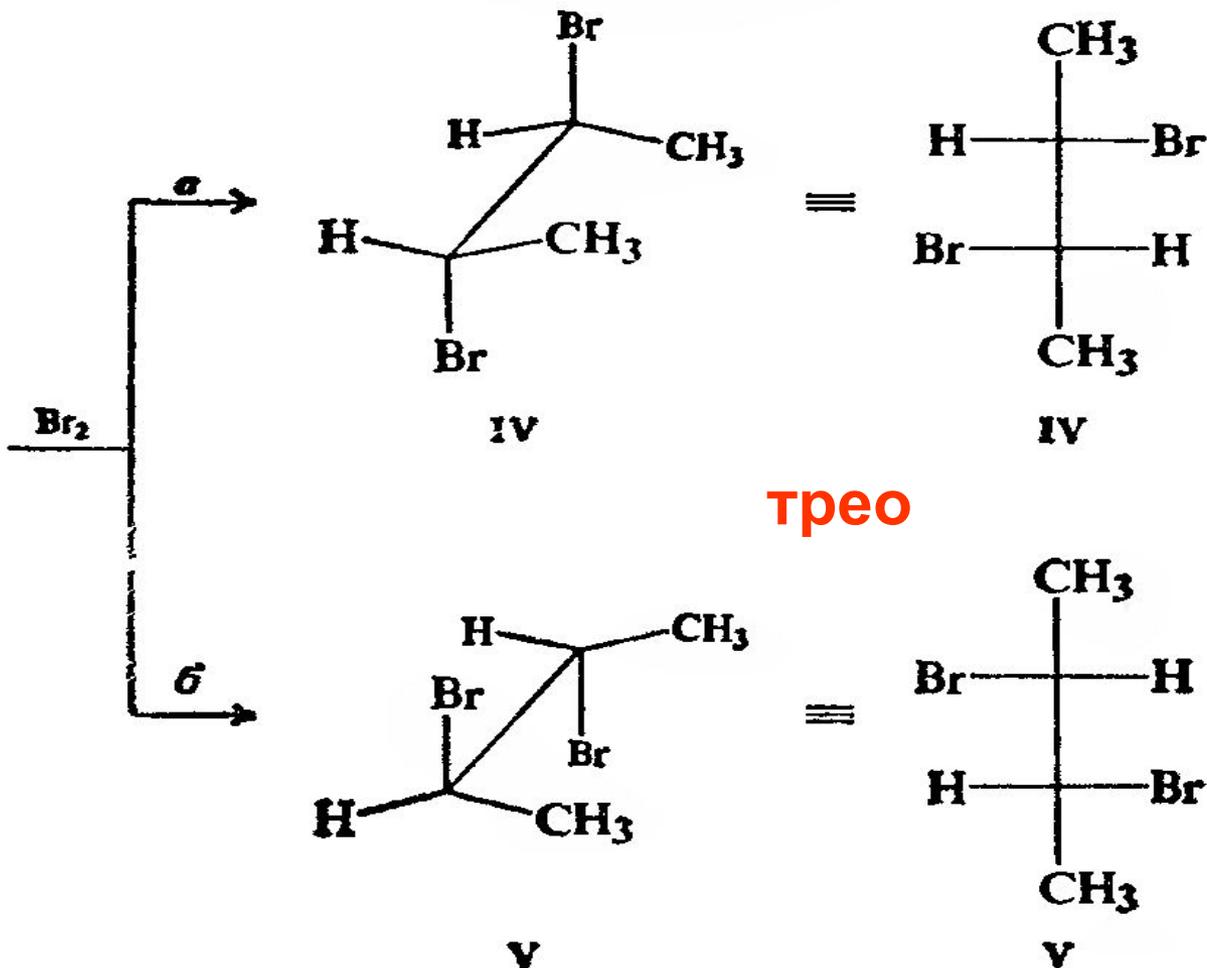
транс-присоединение

Продукты транс-присоединения

транс-Присоединение



цис-бутен-2



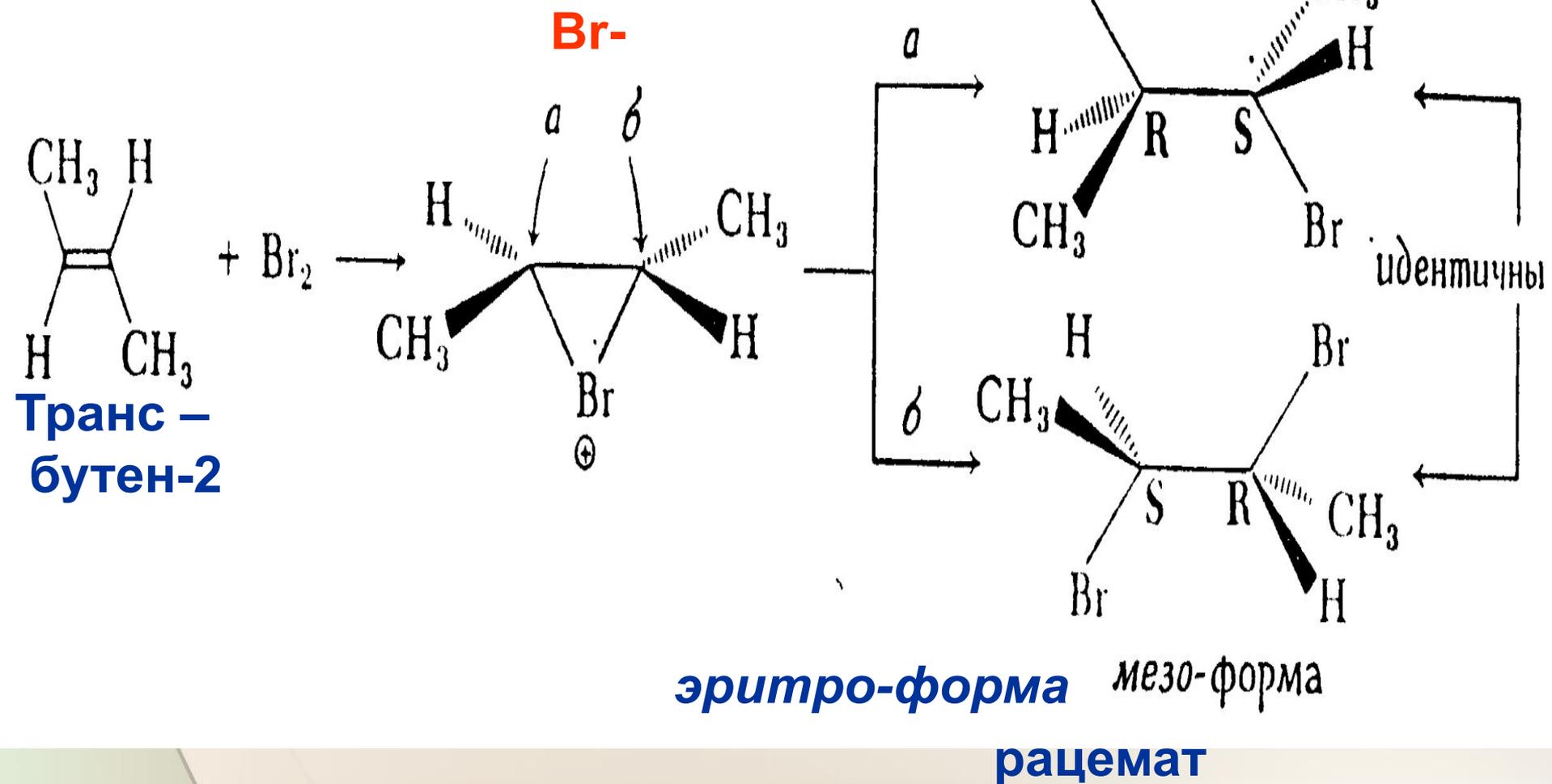
трео

рацемат

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

Продукты транс-присоединения

анти-присоединение



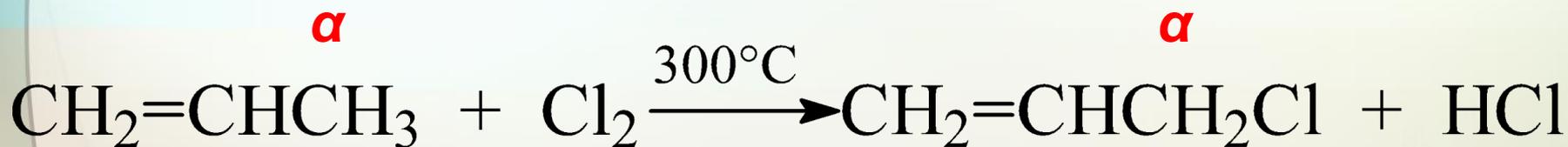
Стереохимия реакций присоединения к двойной связи

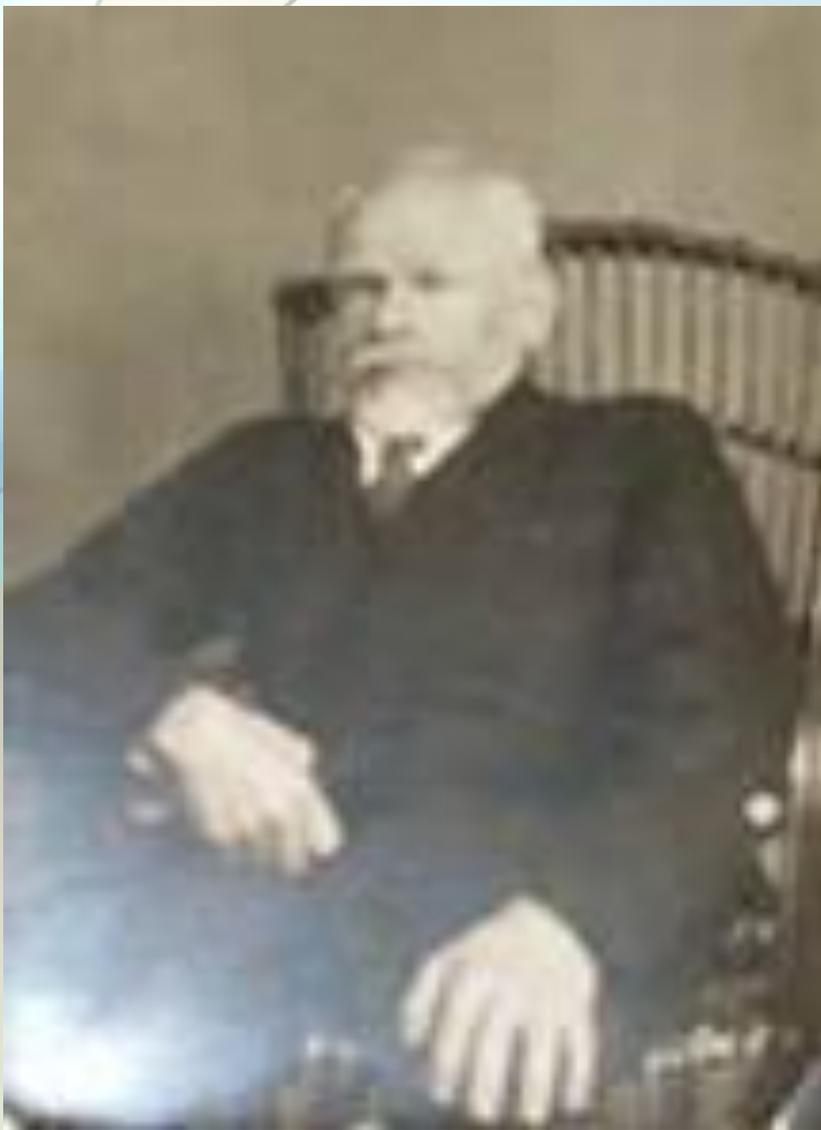
Транс (анти)-присоединение

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**

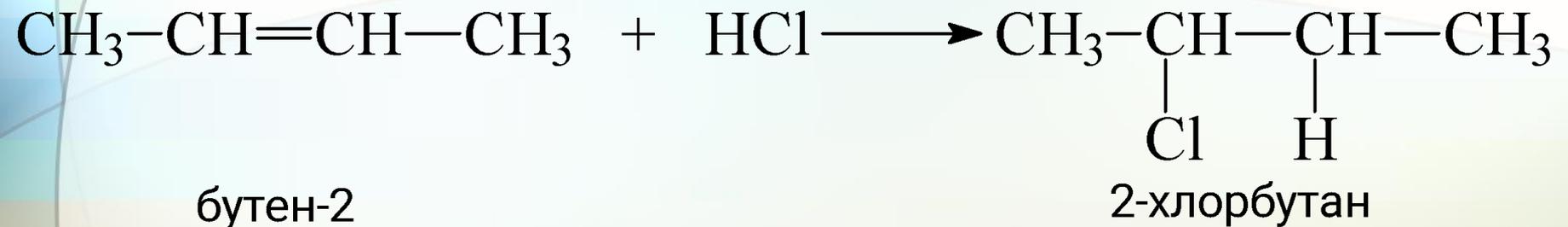
(1848–1899),

профессор (Россия).

Ученик А.М.Бутлерова.

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

2. Гидрогалогенирование

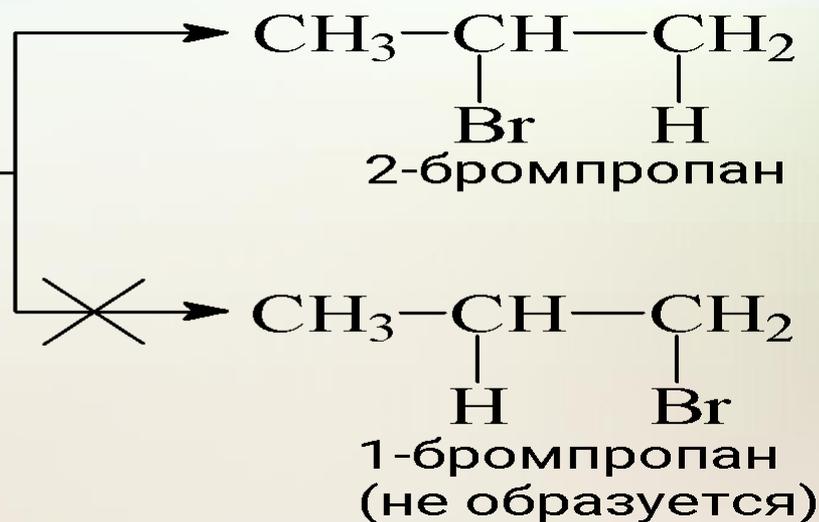


симметричный алкен

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

Гидрогалогенирование

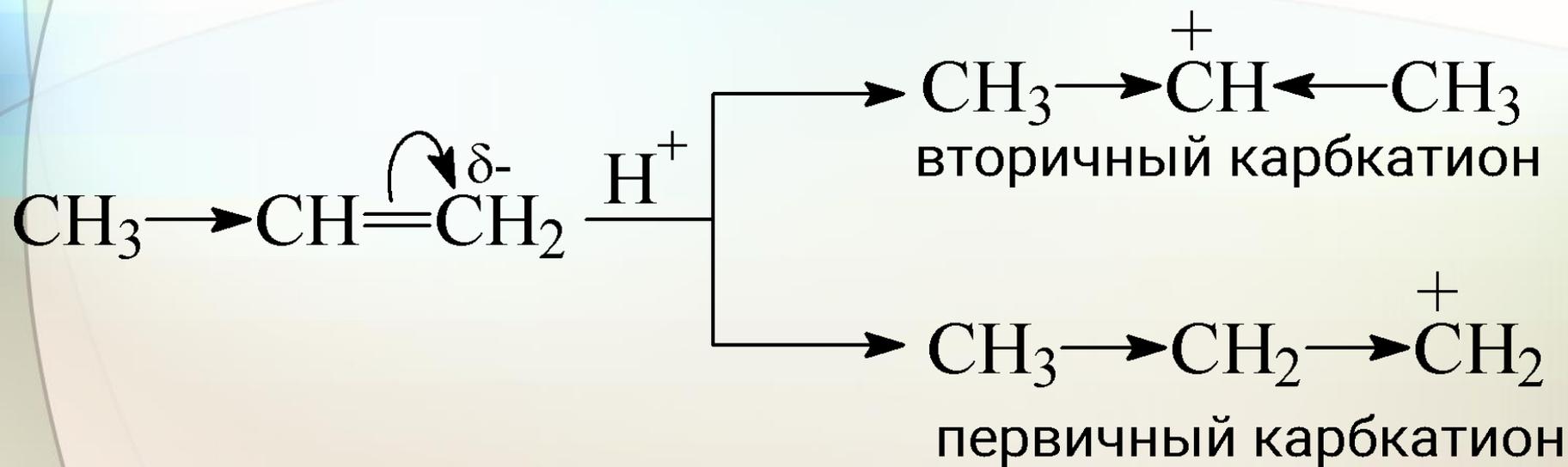
Несимметричный алкен



региоселективность реакции

Влияние заместителей на стабильность и энергетические характеристики переходного состояния носит название

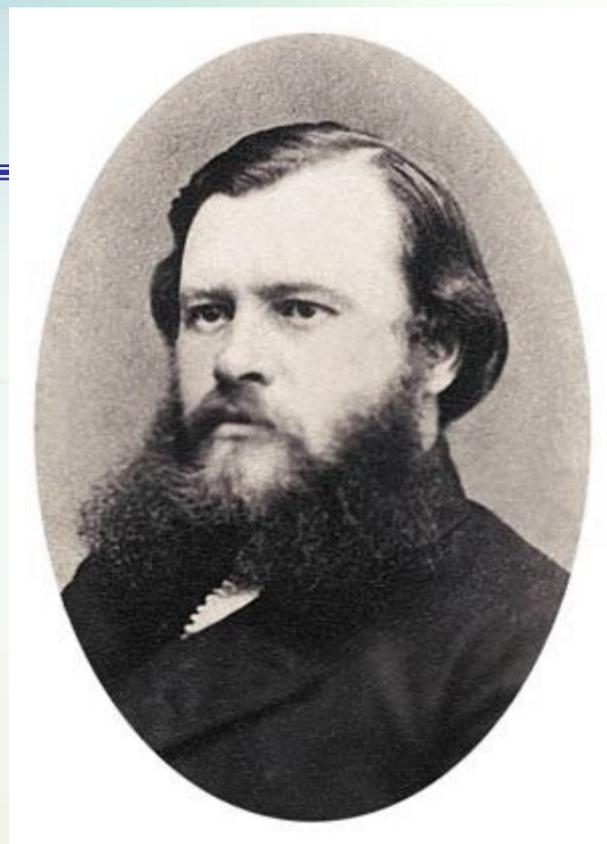
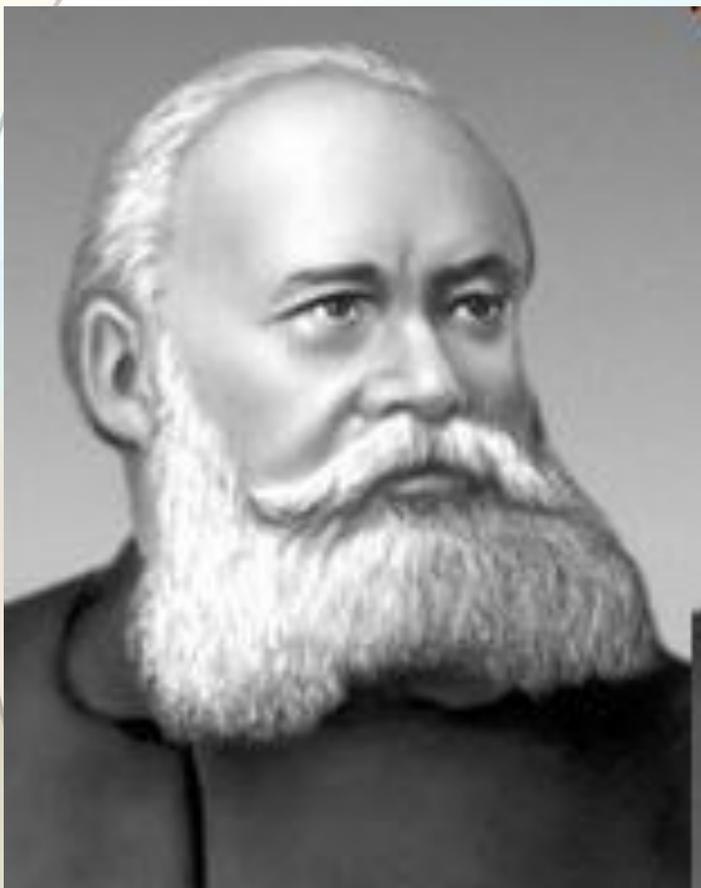
динамического фактора.





Правило В.В. Марковникова (1869):

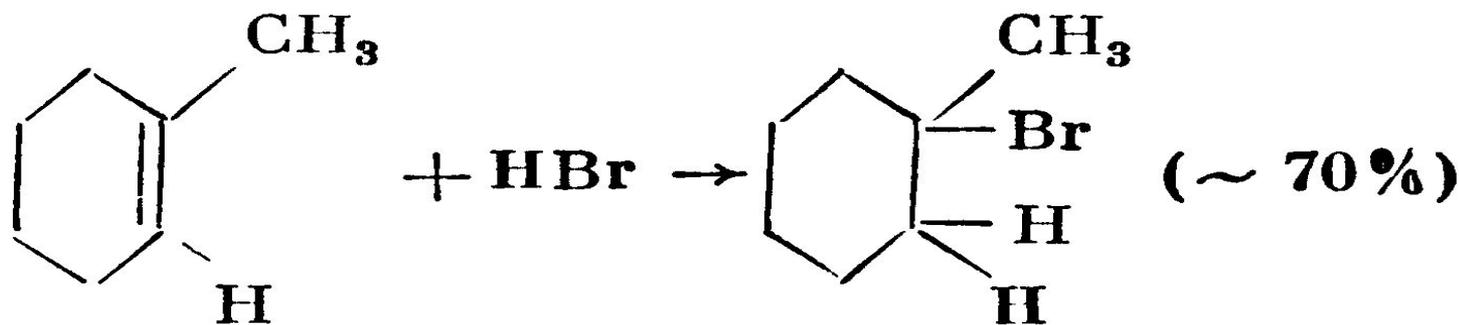
при взаимодействии реагентов типа HX с несимметричными алкенами водород присоединяется к более «гидрогенизированному» атому углерода двойной связи.



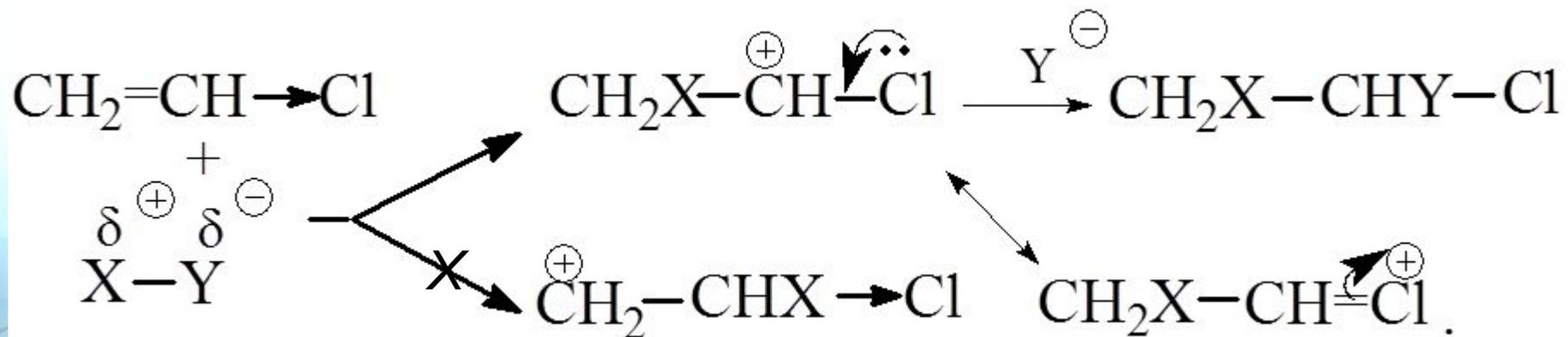
МАРКОВНИКОВ
Владимир Васильевич
13.12.1837 – 29.01.1904

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

присоединения по правилу Марковникова:



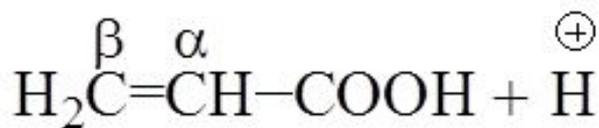
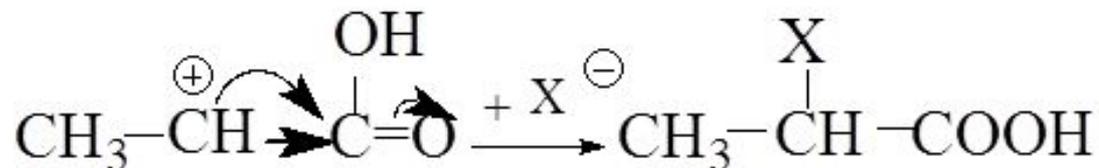
Винилхлорид



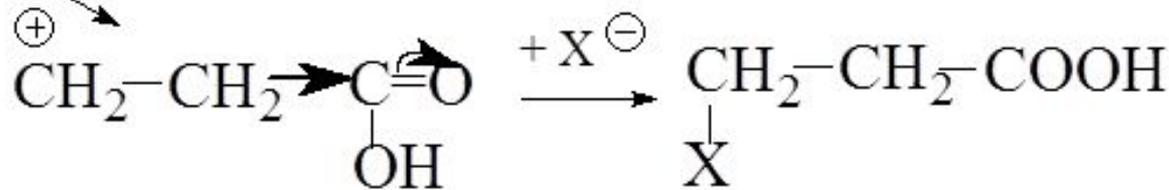
Подчиняется правилу Марковникова



Реакции присоединения по двойной связи α, β -ненасыщенных карбонилсодержащих соединений



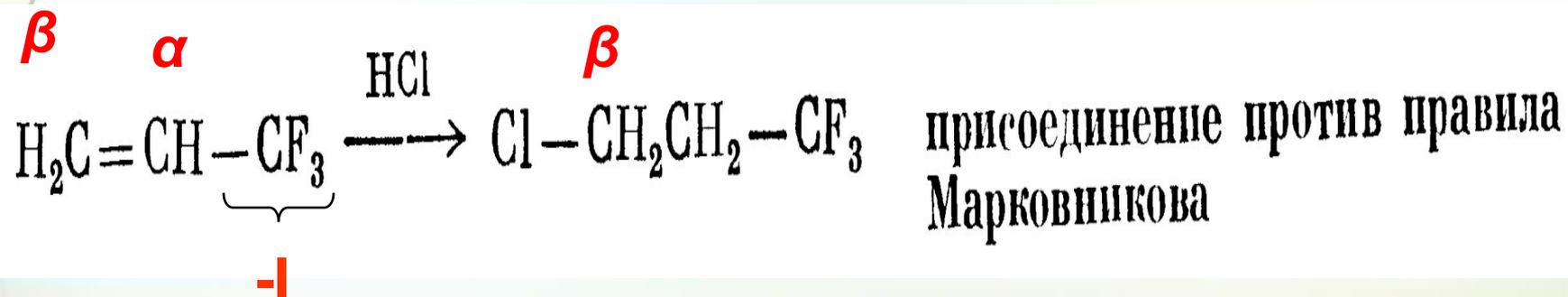
проявляются и -I, и -M



проявляется только -I

АЕ против правила Марковникова

АЕ против правила Марковникова

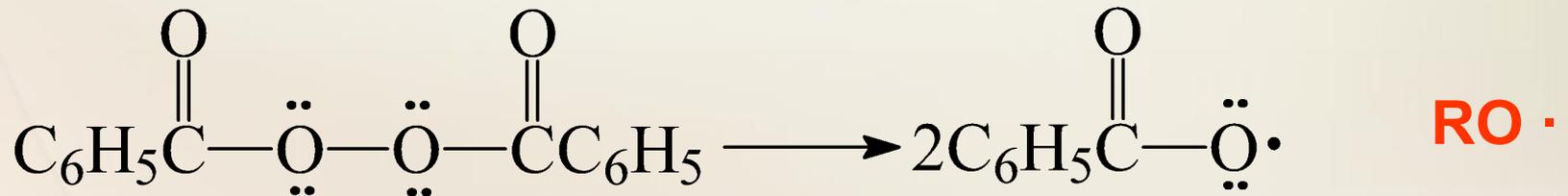


Свободно-радикальное присоединение, A_R

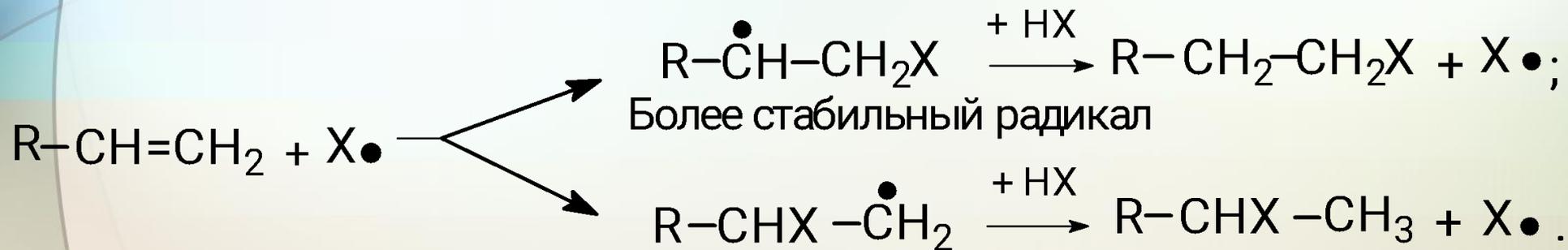
Перекисный эффект Хараша



против правила Марковникова



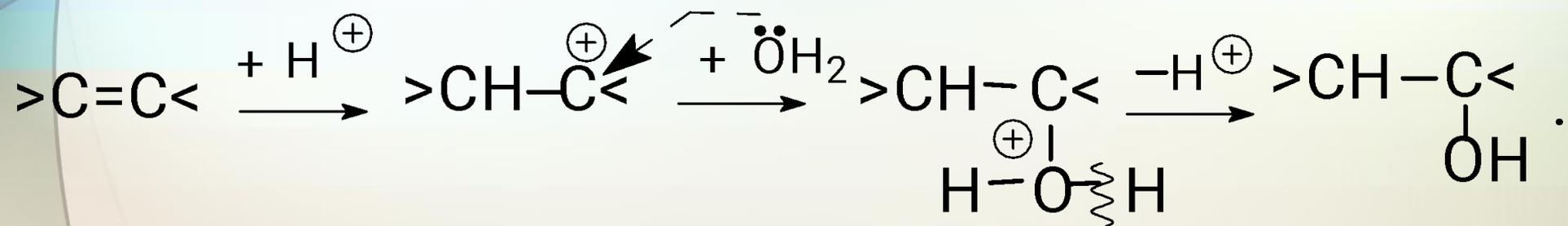
Радикальное присоединение (Ad_R)



3. Гидратация

(присоединение воды)

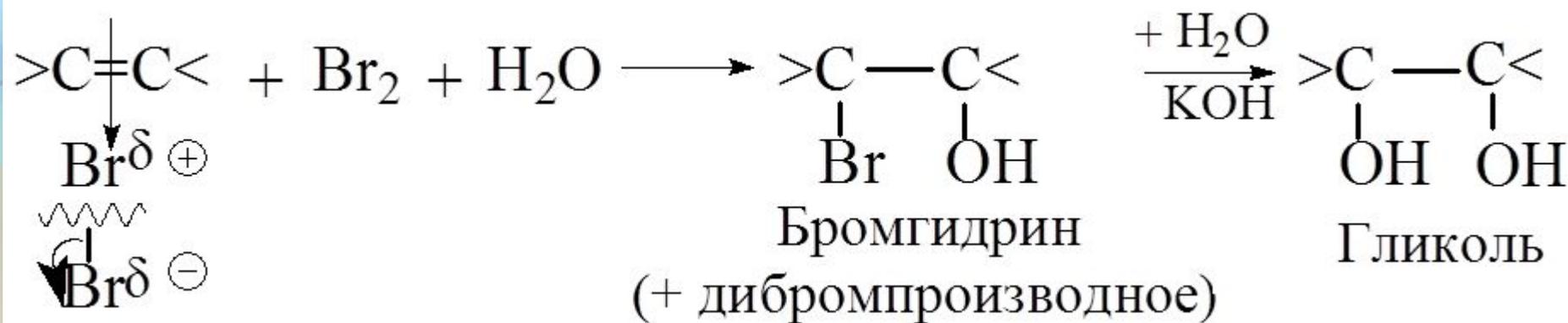
получение спиртов



- В реакциях несимметричных алкенов соблюдается правило Марковникова:

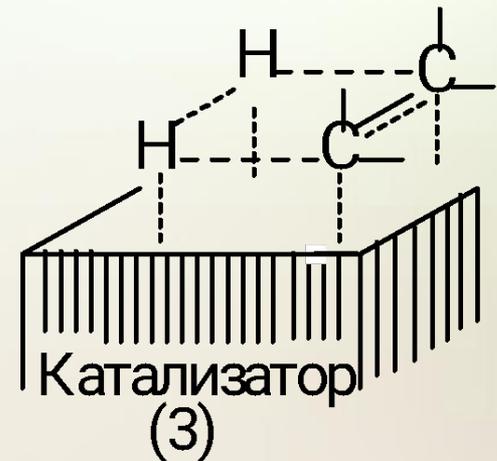
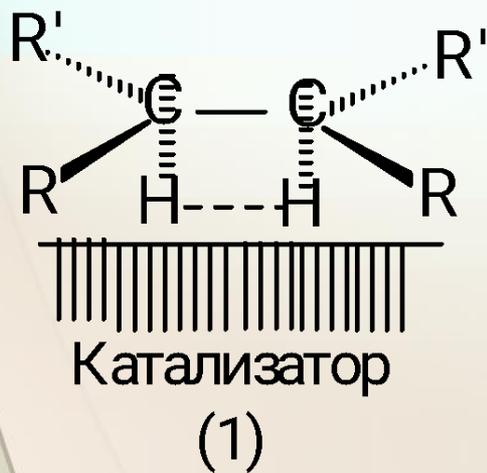


4. Присоединение галогенов в присутствии ВОДЫ (получение галогенгидринов)



$HO^- - Br^+$ 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

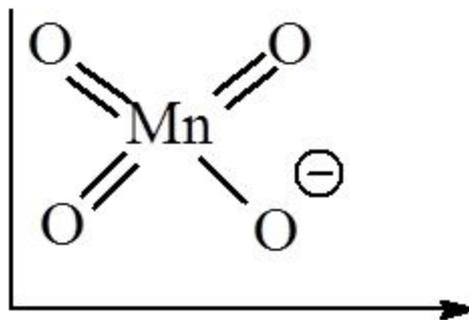
9.XII.1849 – 27.XI.1903

*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

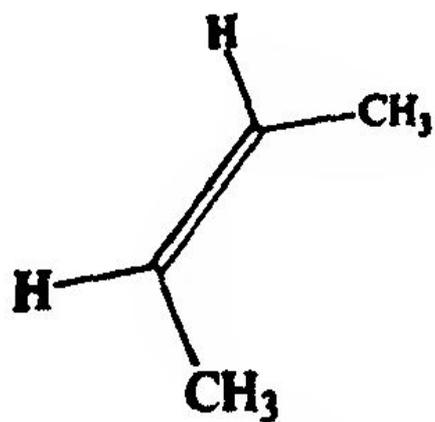


Продукт

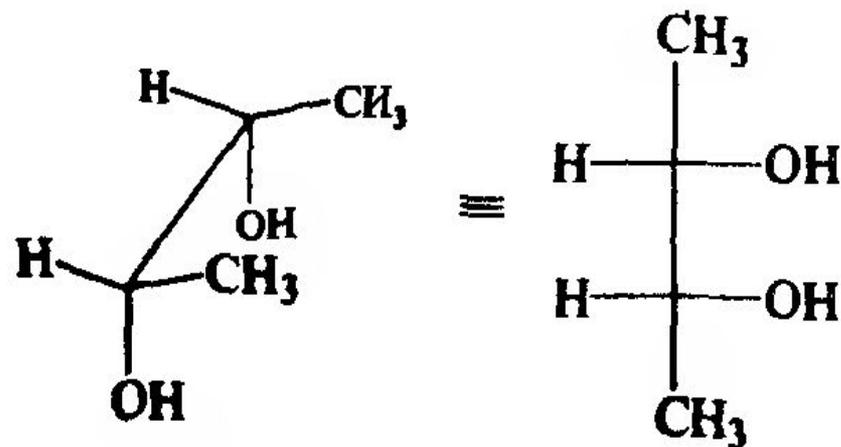
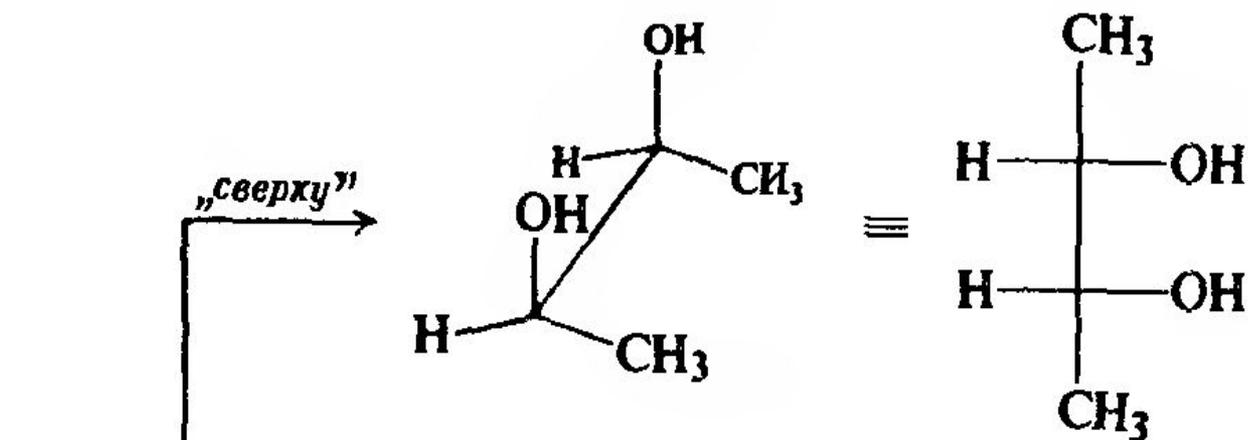
цис-присоединения

Продукты цис-присоединения

цис-Присоединение



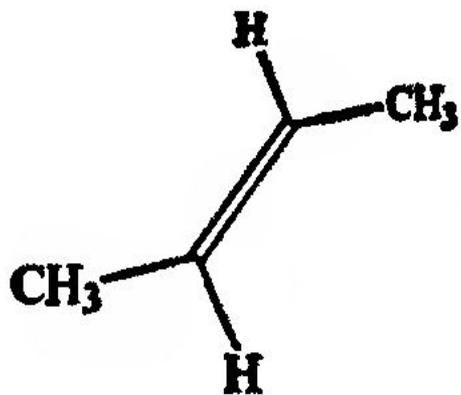
цис-бутен-2



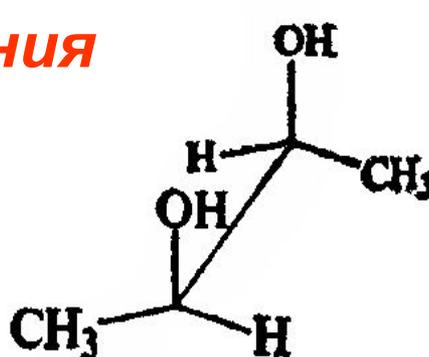
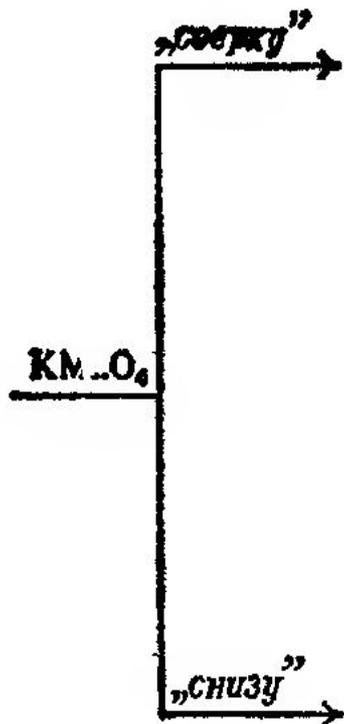
I
цис-бутандиол-2,3

цис-Присоединение

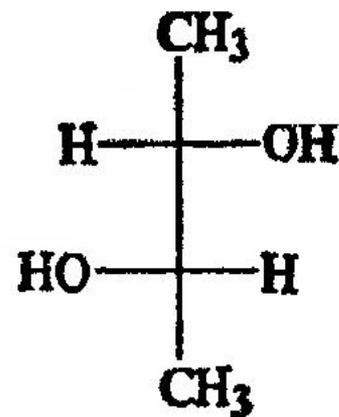
Продукты цис-присоединения



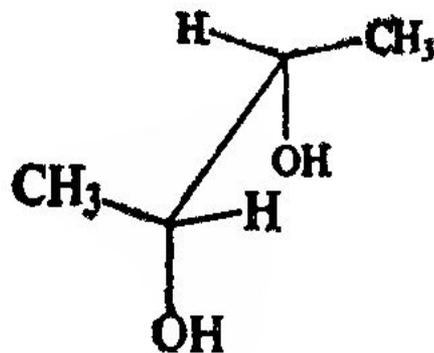
транс-бутен-2



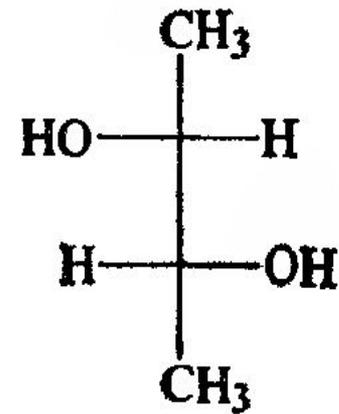
≡



трео



≡



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

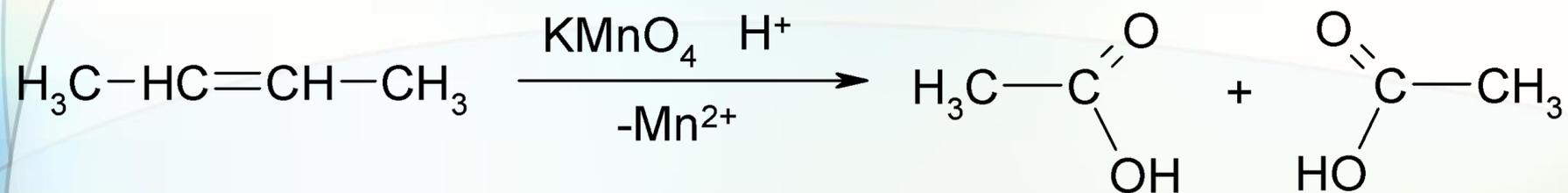
Продукты цис-присоединения

(каталитическое гидрирование,
гидроксилирование)

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

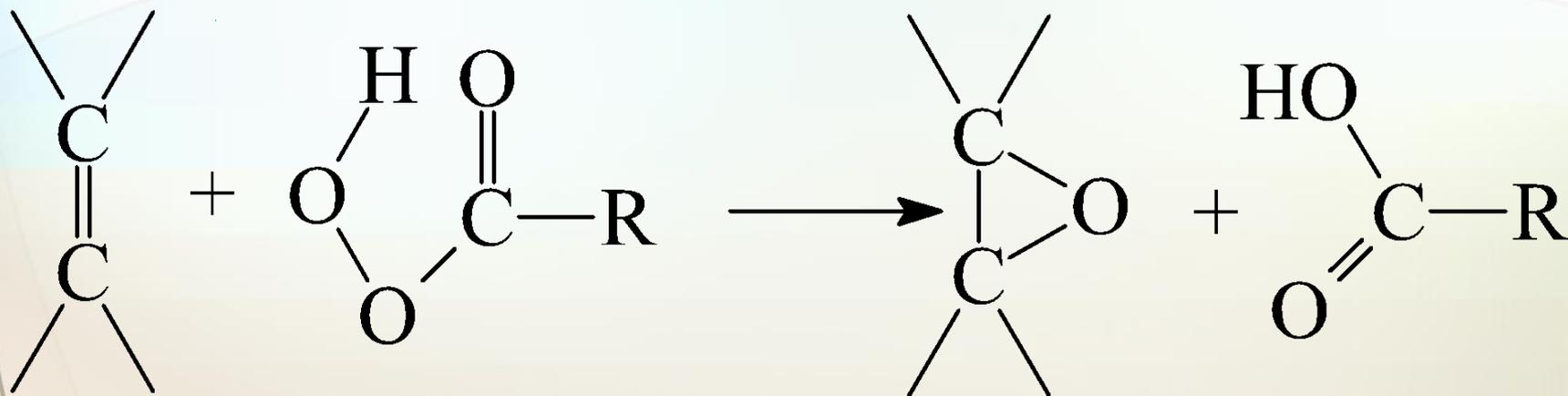
цис - присоединение

Окисление



7. Присоединение надкислот (получение эпоксидов):

Реакция Прилежаева (1908)

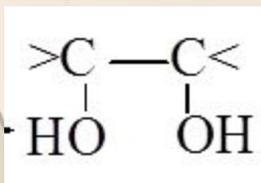


надкислота

эпоксид

H_2O (H^+ или 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)

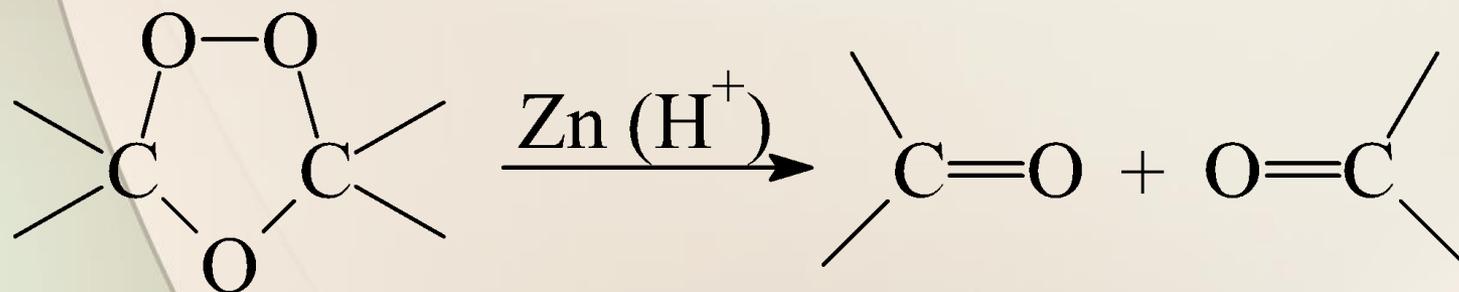
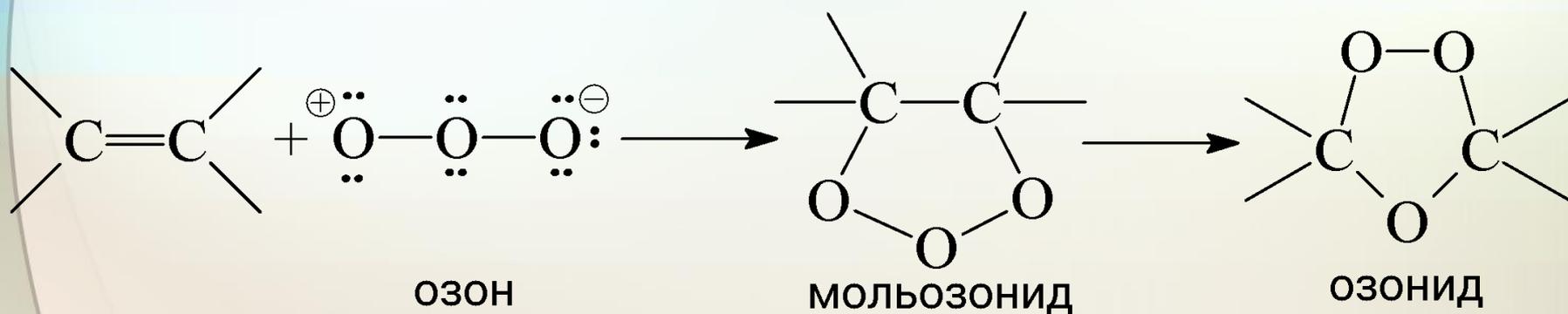
из **цис-алкенов** образуются **трео-изомеры**,
а из **транс-алкенов** – **эритро-изомеры**

8. Присоединение озона

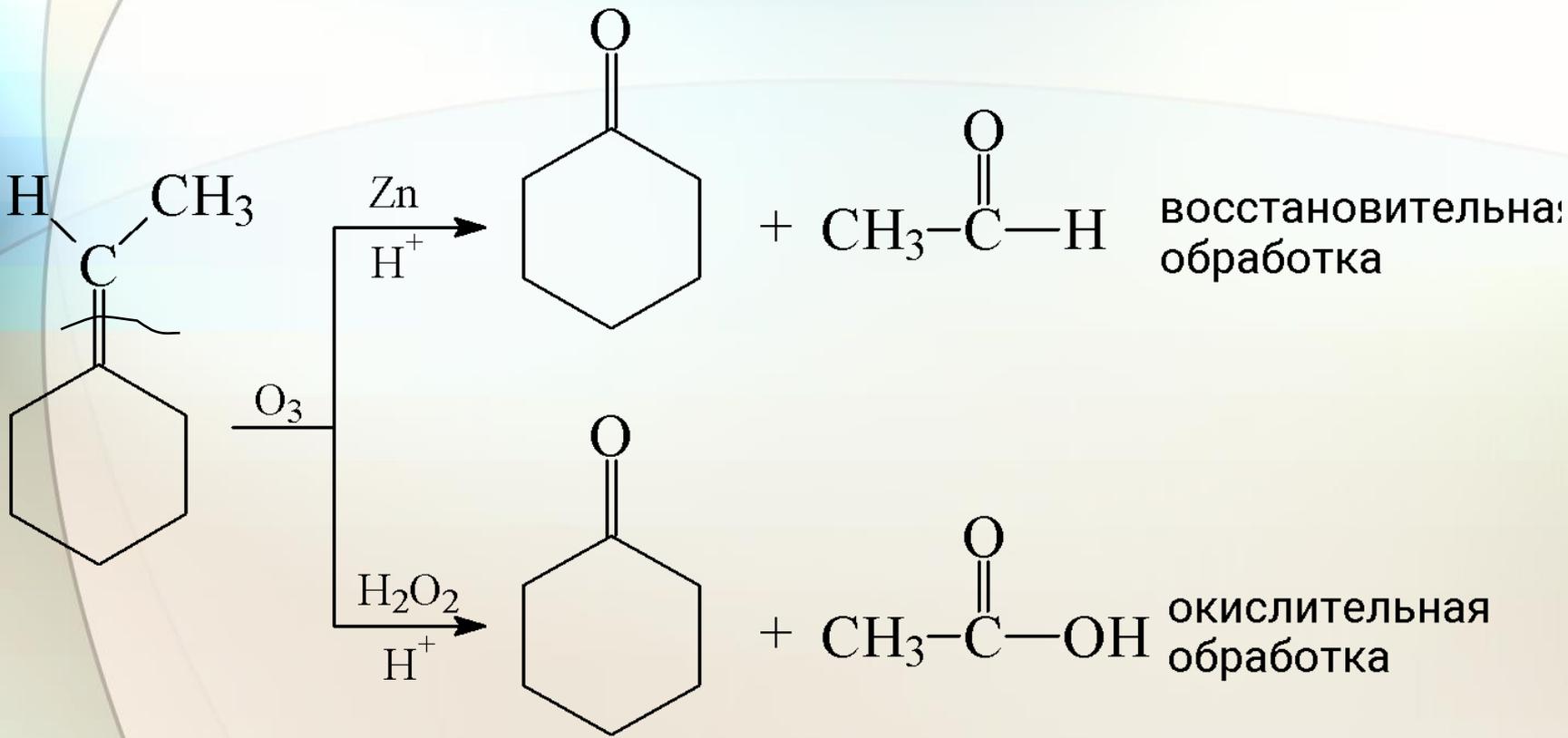
(озонирование и озонлиз,

получение карбонильных соединений)

Озонлиз



Озонолиз

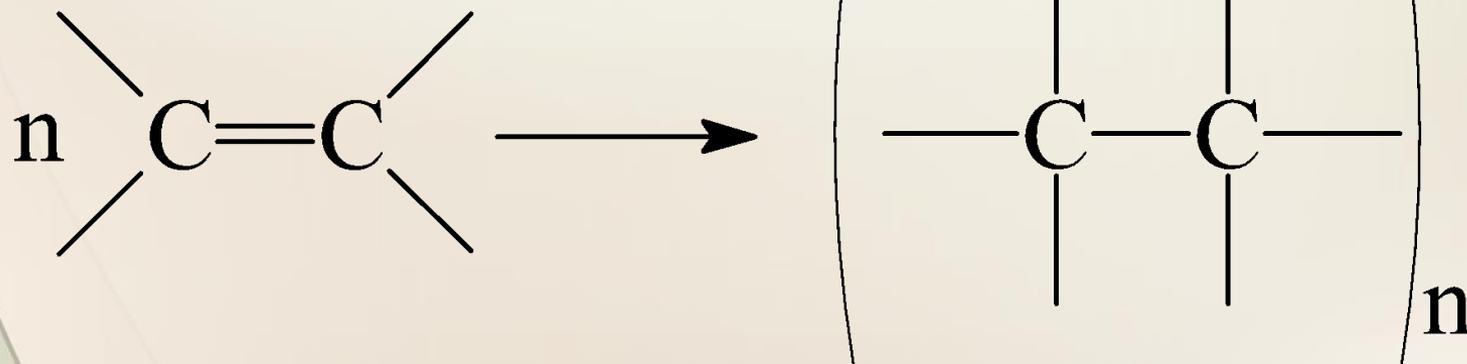


9. Присоединение карбокатионов

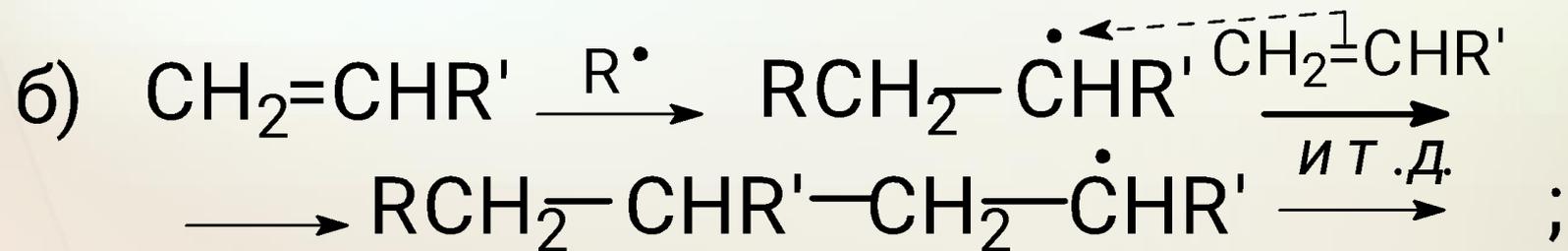
(димеризация, олигомеризация и полимеризация).

Реакция полимеризации —

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



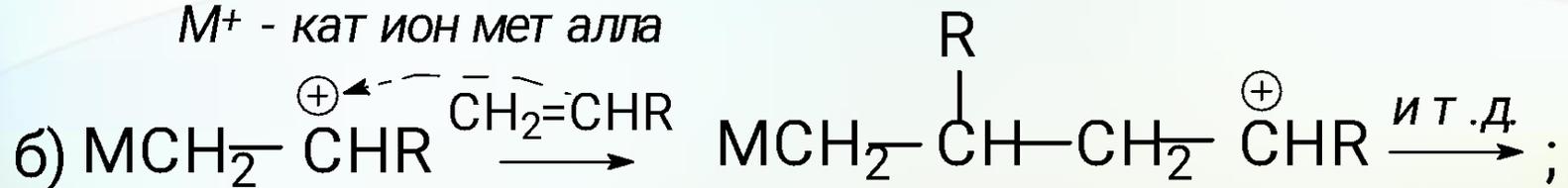
1) **Радикальная полимеризация** (инициируется перекисями):



в) обрыв цепи – рекомбинация радикалов

2) Катионная полимеризация

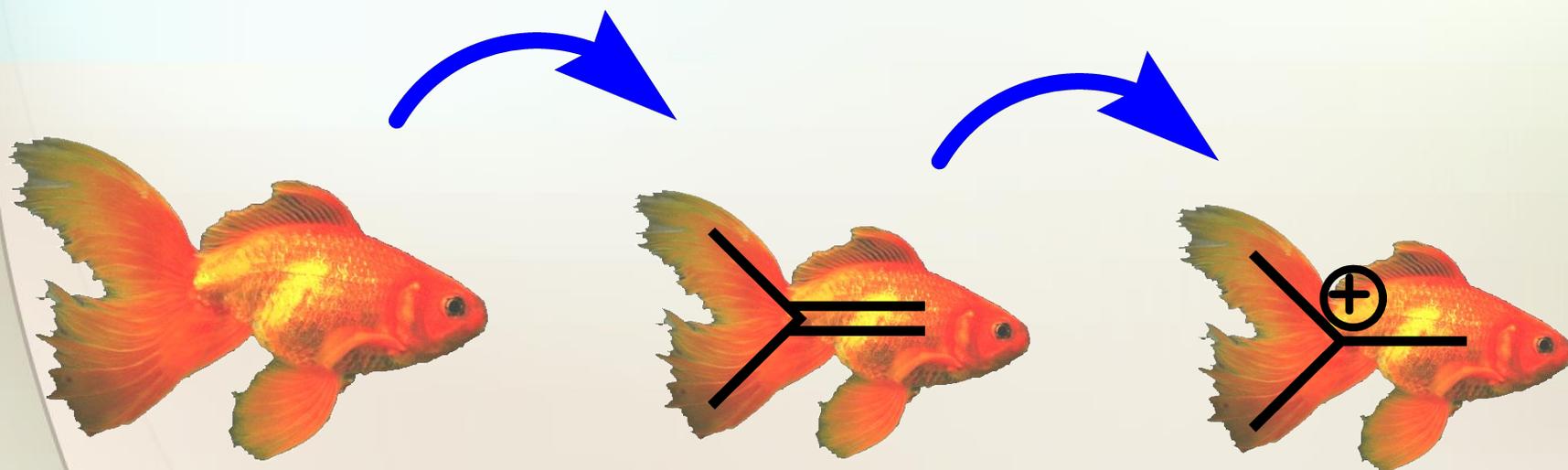
(инициируется катионами):



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

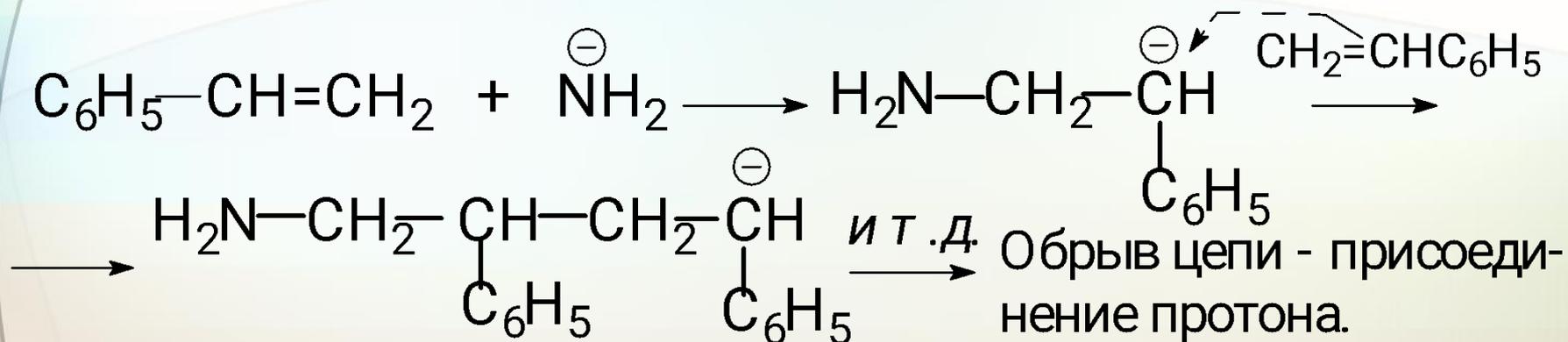
**BF₃, AlCl₃, H⁺, катализатор Циглера -Натта
комплекс Al(C₂H₅)₃·TiCl₄,**

Нобелевская премия, 1963



Полимеризация идет «голова к хвосту»

3) Анионная полимеризация (инициируется основаниями Льюиса):



Акрилонитрил



Акрилаты

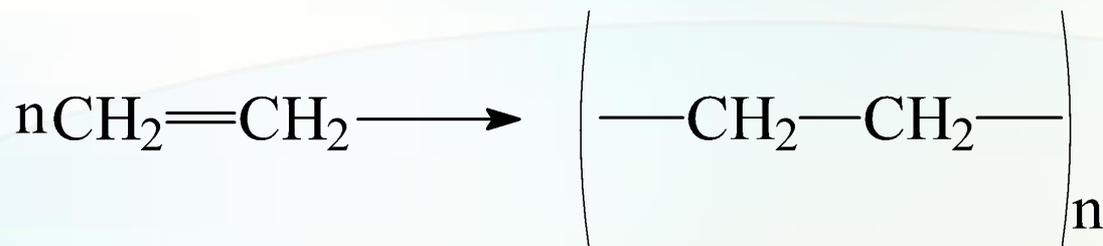


Стирол

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

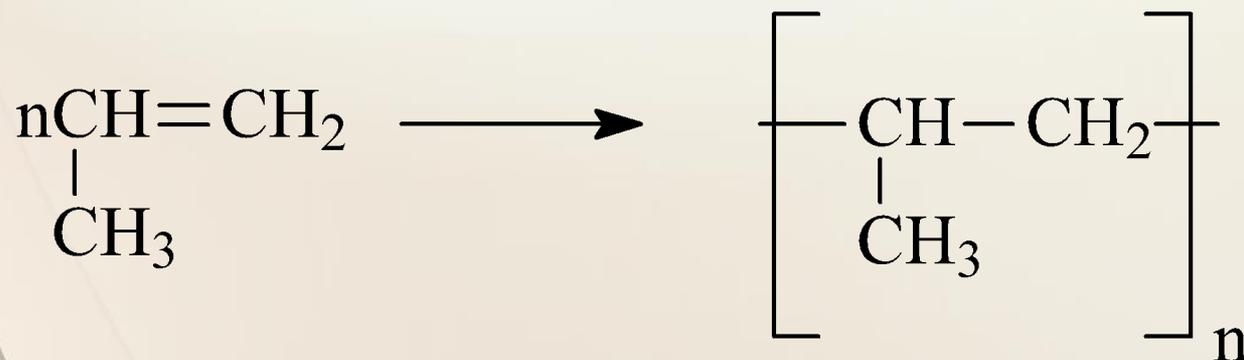
Реакция полимеризации

1500 атм, 200°



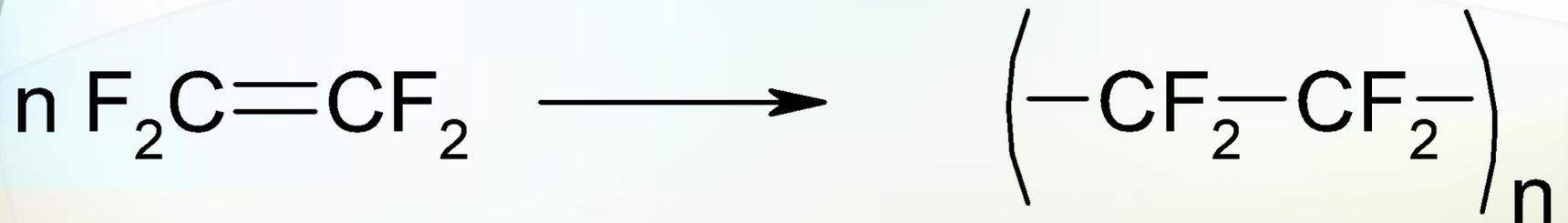
полиэтилен

(ок. 16 млн. тонн в 1980 году)



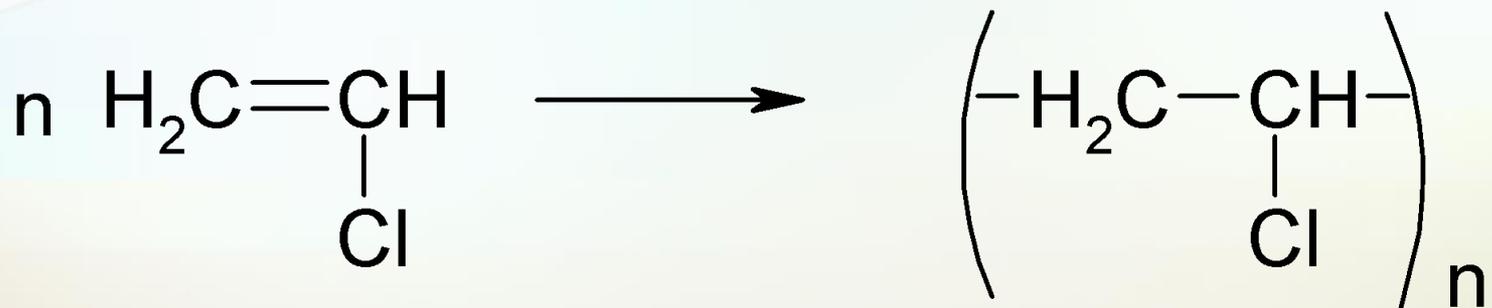
полипропилен

- **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.

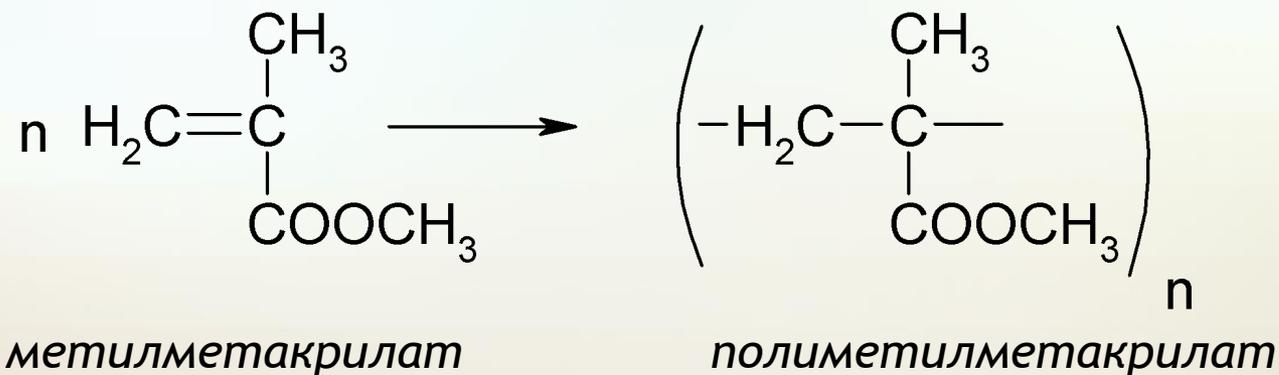
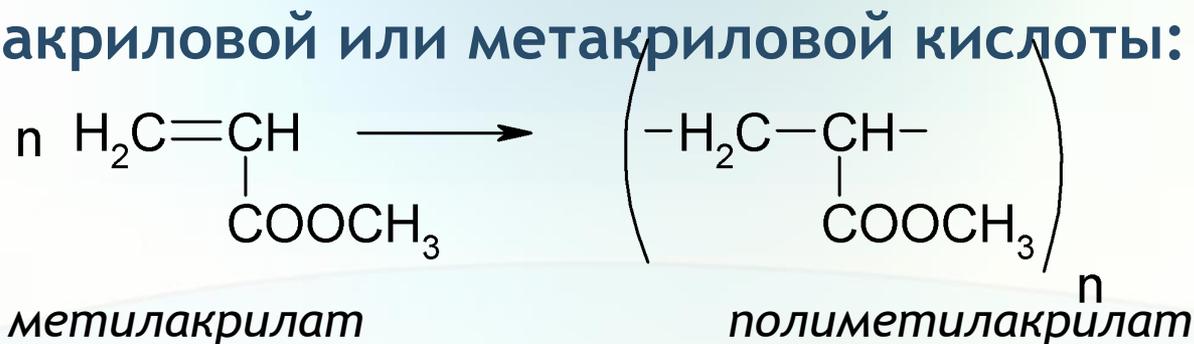
- **Поливинилхлорид (ПВХ)** получают полимеризацией хлорэтилена (винилхлорида):



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.

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

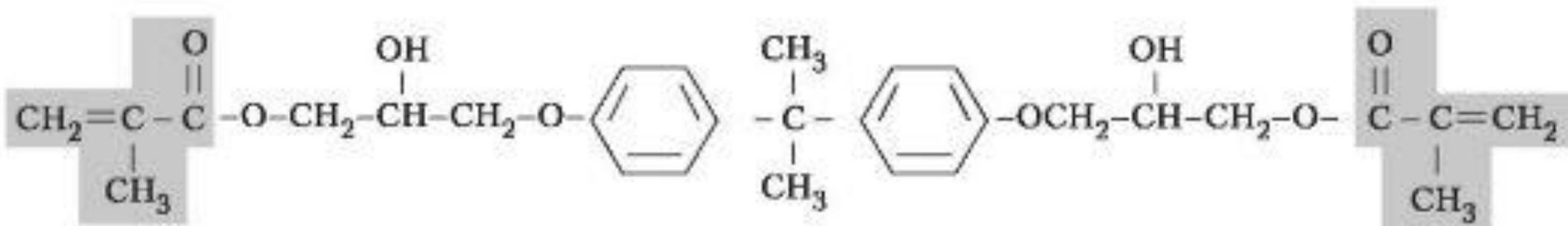


Rafael L. Bowen

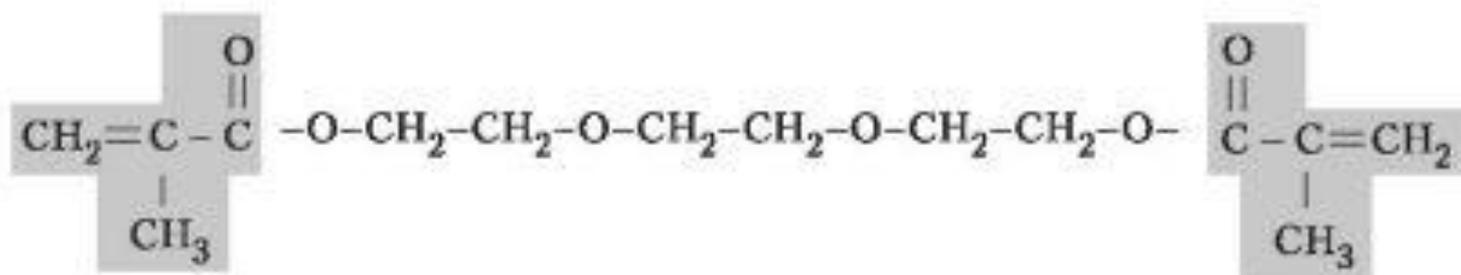
1962 год - Боуен (R.L. Bowen) создал полимерный пломбировочный материал на основе мономера бисфенол-А-диглицидилметакрилата (Bis-GMA) и силанизированного органического наполнителя.

Бис-ГМА

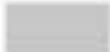
СТРУКТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ ОСНОВНЫХ МОНОМЕРОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ КОМПОЗИТОВ



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

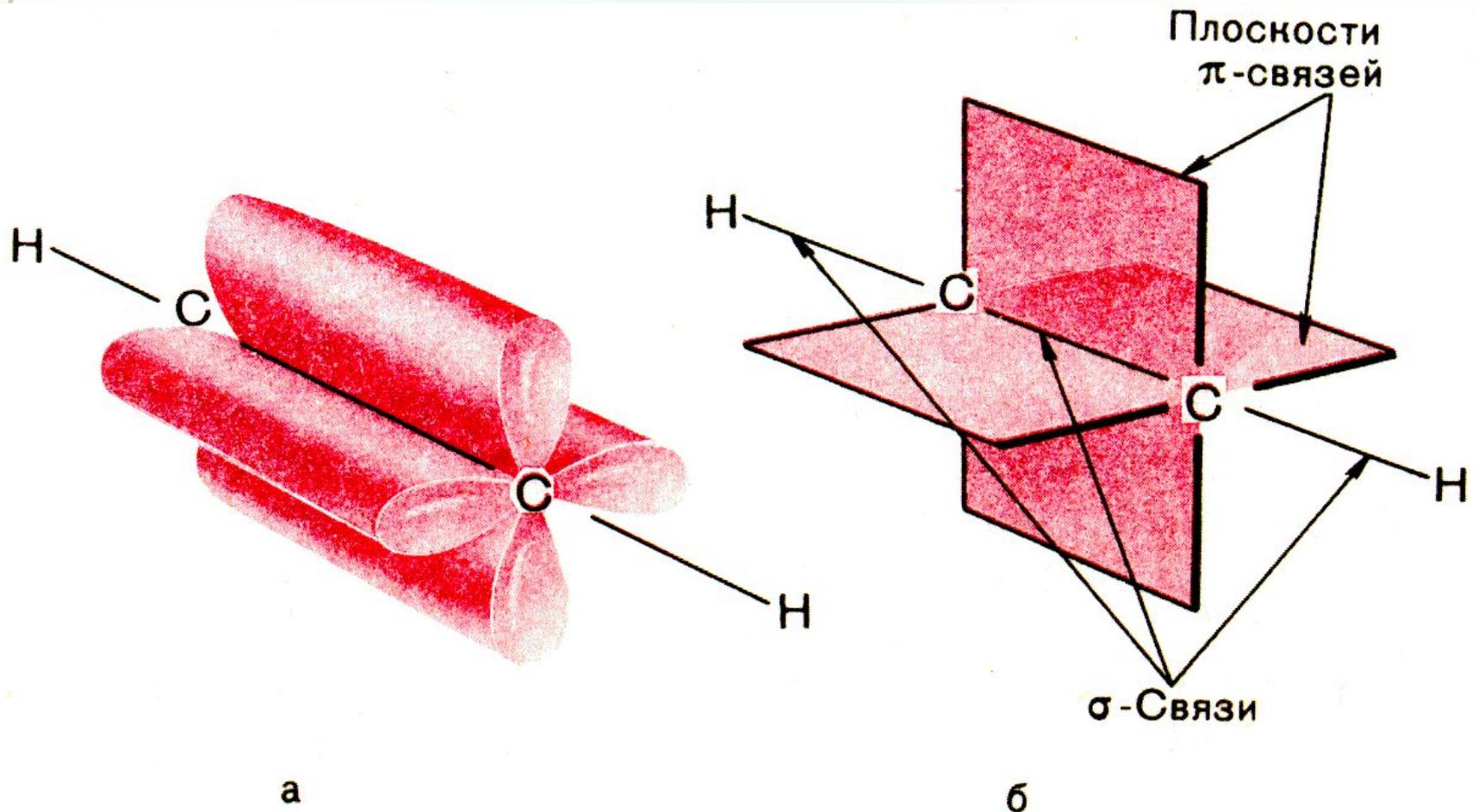


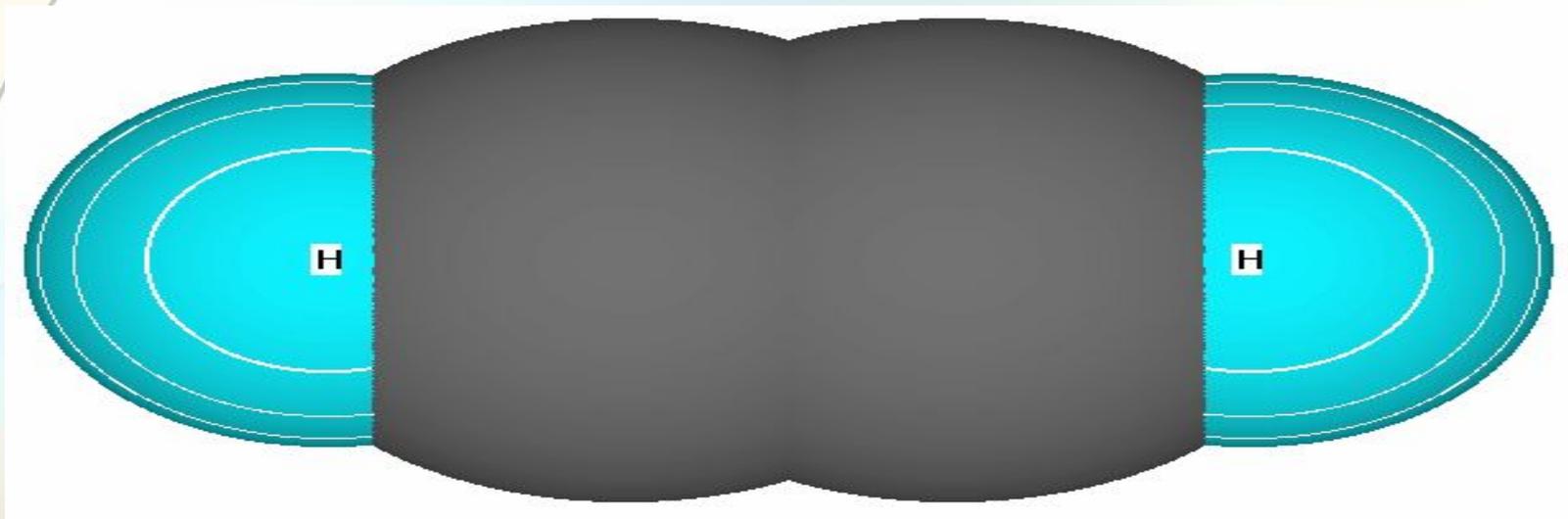
*Низшие алкины обладают наркотическим эффектом; ацетилен использовался для ингаляционного наркоза под названием **нарцилен**.*

Ацетилен также вызывает ускорение созревания плодов.

Алкины

Строение алкинов





ацетилен (H-C≡C-H)

• Химические свойства (кислотность).



пропин

амид натрия

метилацетиленид натрия

аммиак

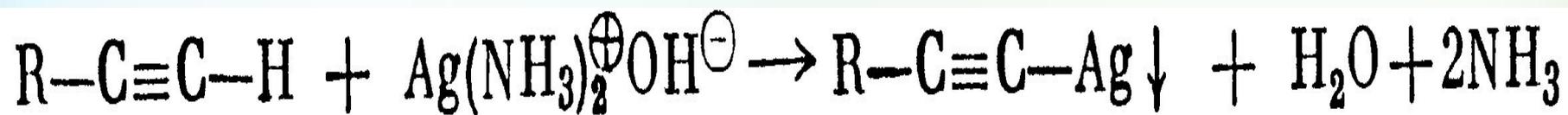


*аммиачный водный раствор
хлорида меди(I)*

ацетиленид меди(I)

качественная реакция на концевую тройную связь

Аммиачный раствор оксида серебра.



качественная реакция на концевую тройную связь

Взаимодействие алкилгалогенидов с ацетиленидами металлов

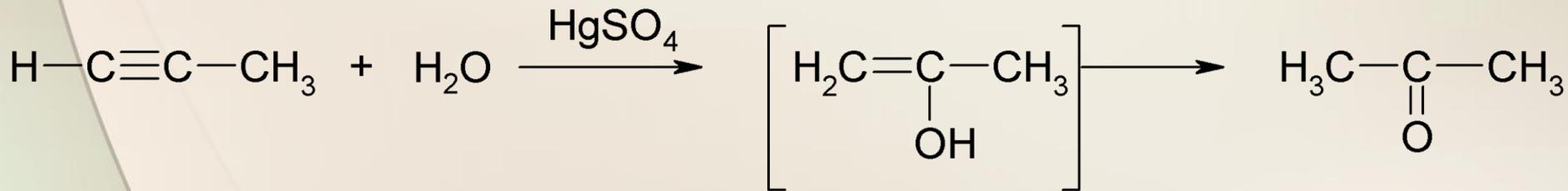
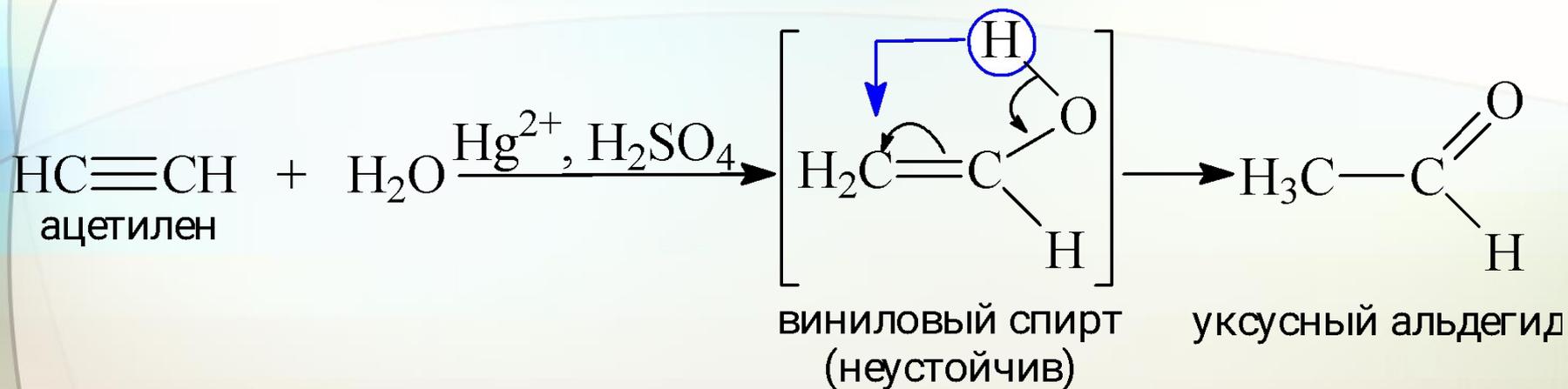


• 2. Присоединение галогенов



Присоединение галогенов идёт по механизму электрофильного присоединения A_E

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



пропин

пропенол-2

ацетон



КУЧЕРОВ
Михаил
Григорьевич

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

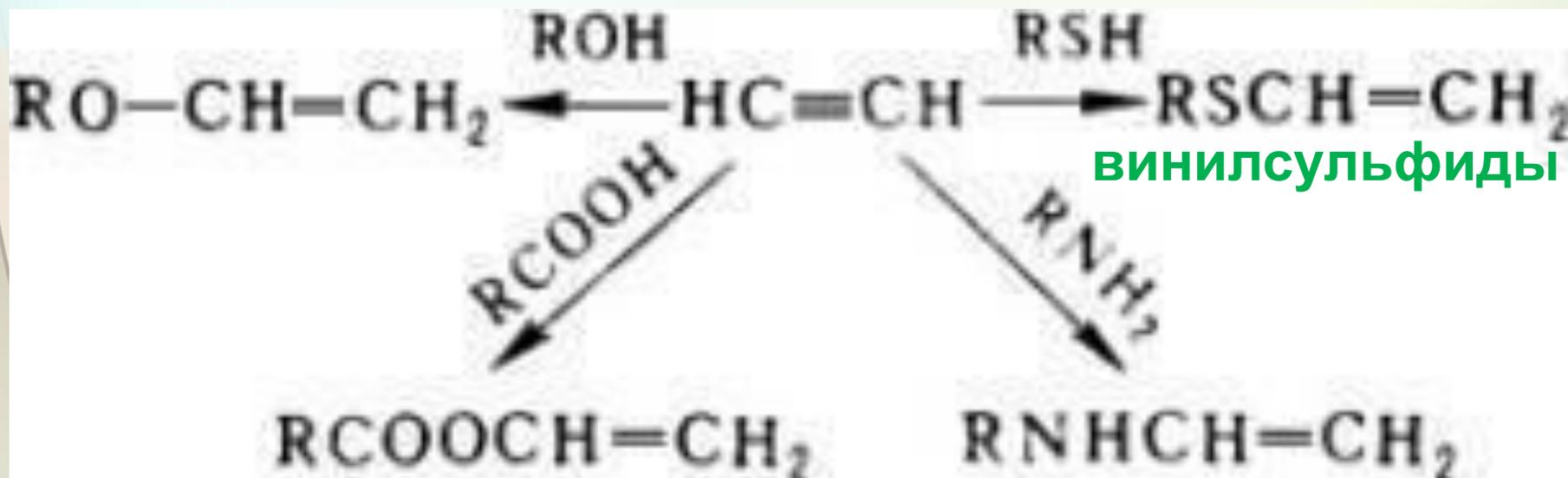
Русский химик-органик

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

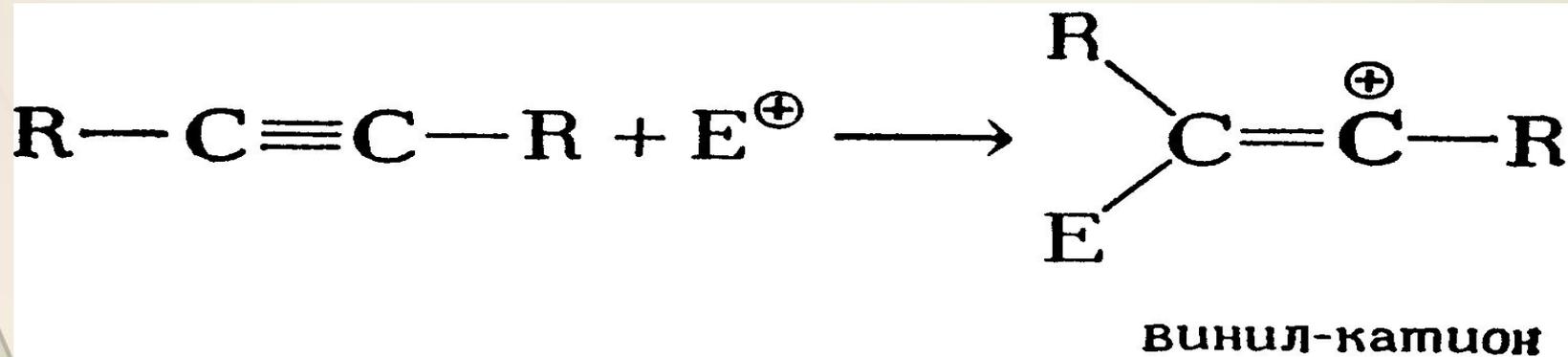
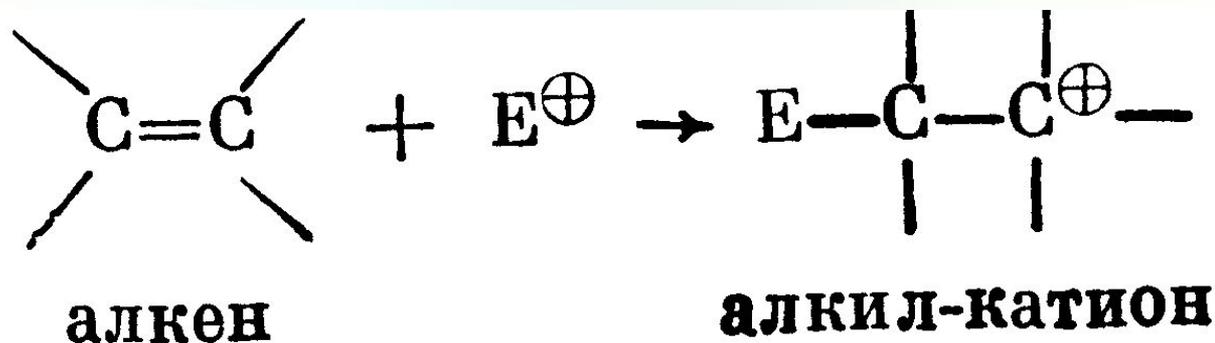


***РЕППЕ (Рерре),
Вальтер Юлиус***

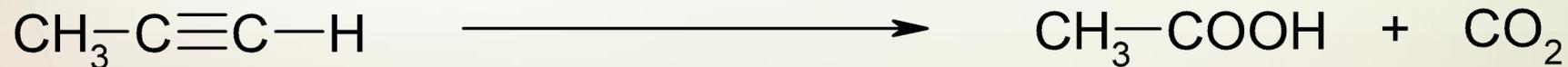
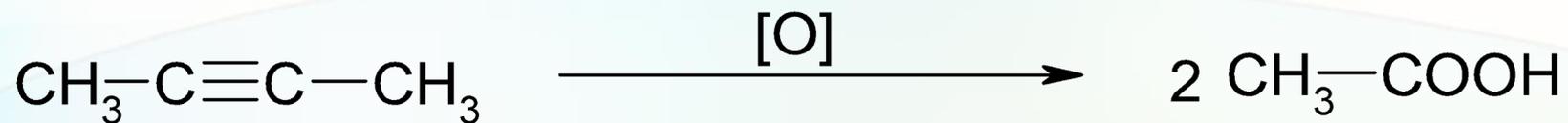
*29 июля 1892 г. – 26 июля
1969 г.*

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



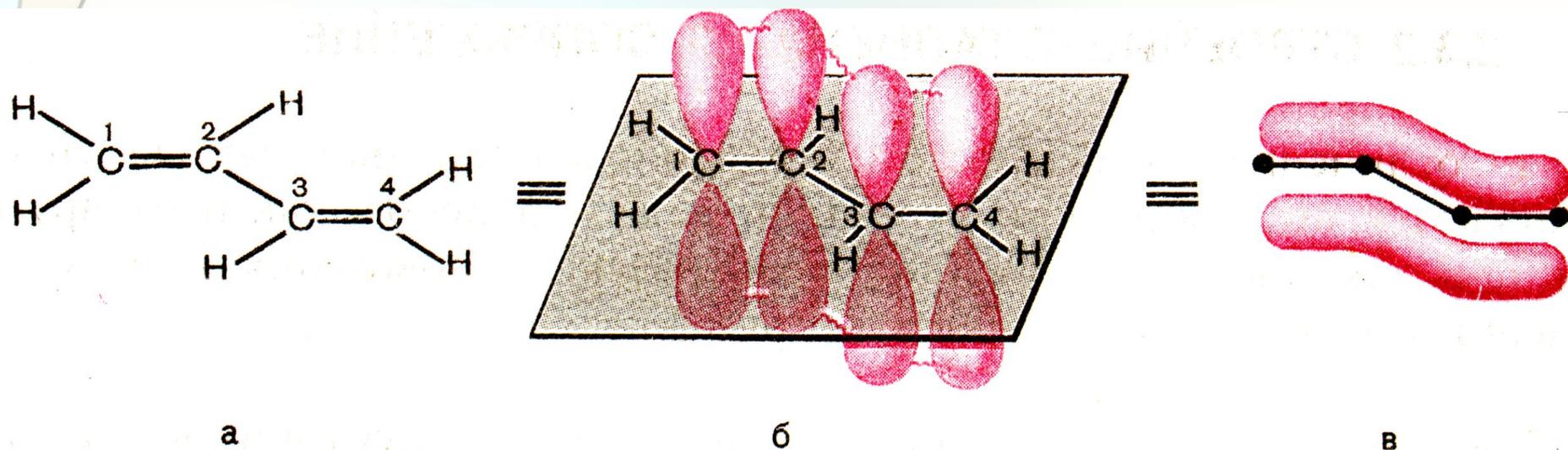
Сопряжённые двойные связи



Изолированные двойные связи

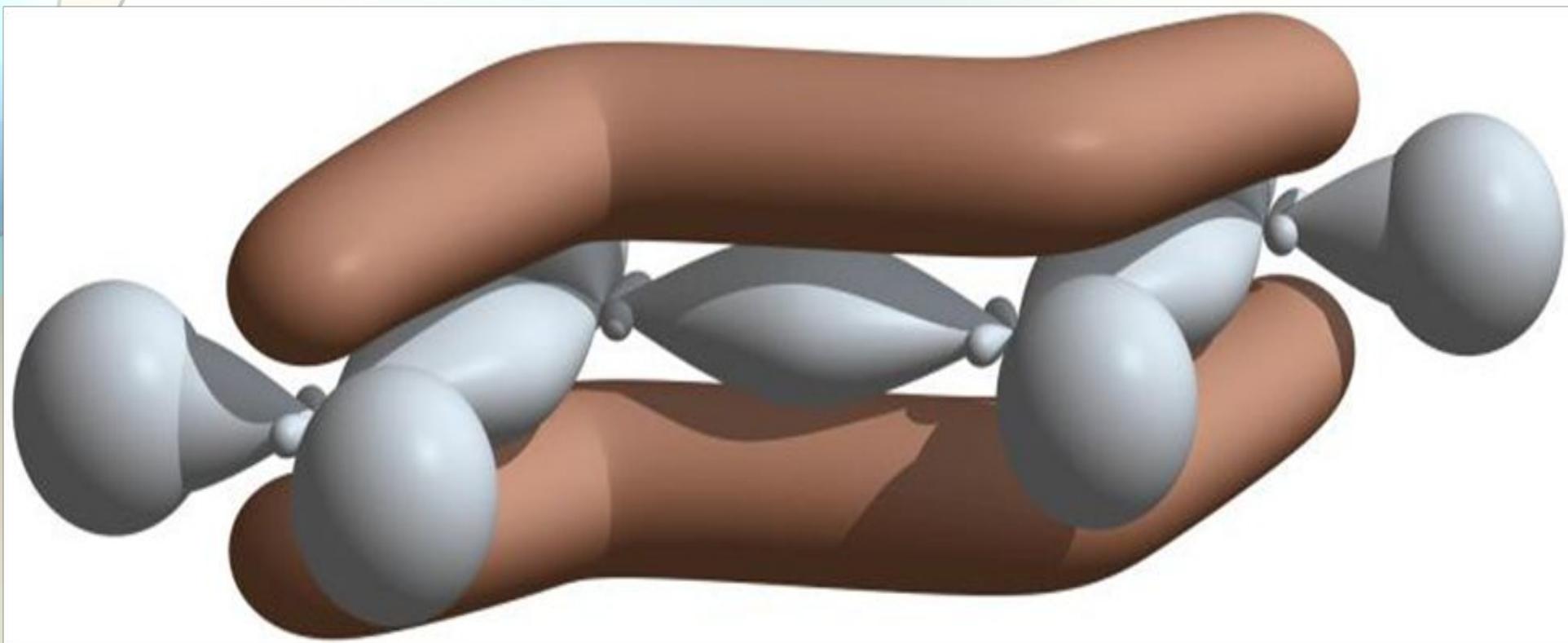


Алкадиены

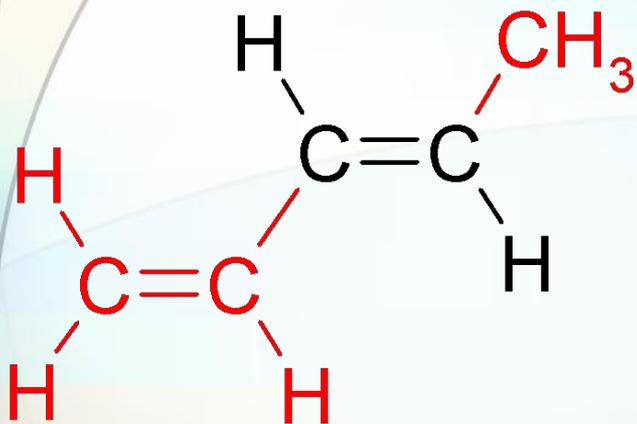


Делокализация электронной плотности — это ее распределение по всей сопряженной системе, по всем связям и атомам.

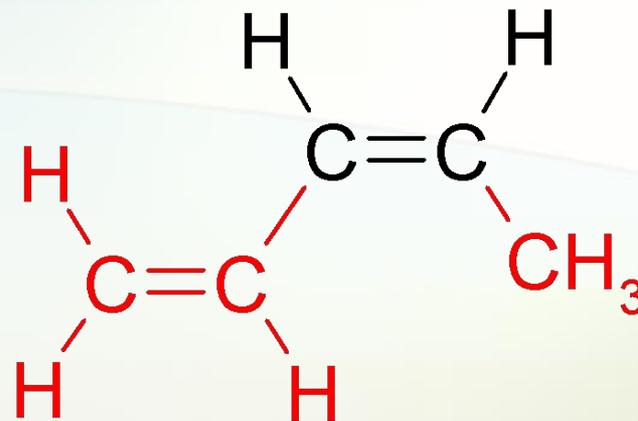
Сопряженные диеновые углеводороды



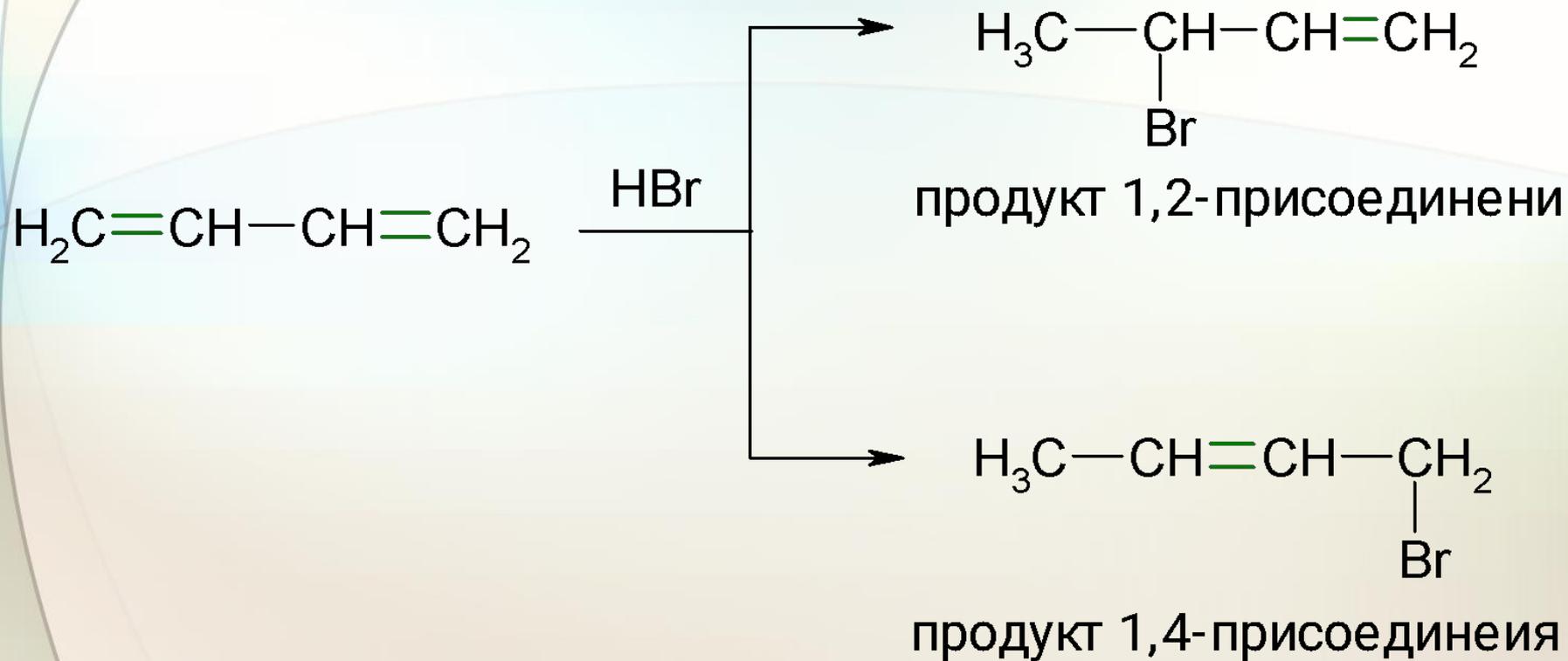
Геометрическая изомерия

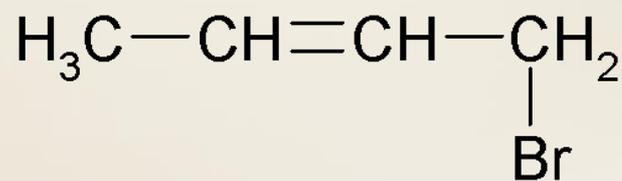
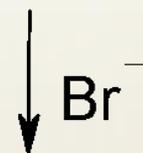
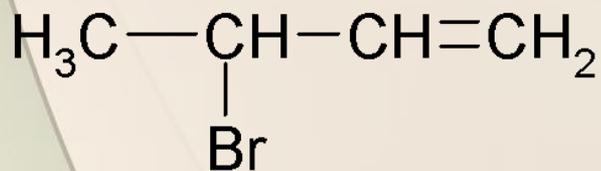
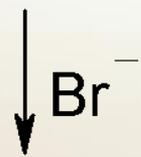
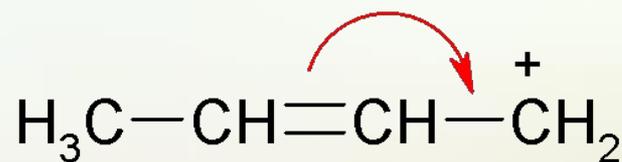
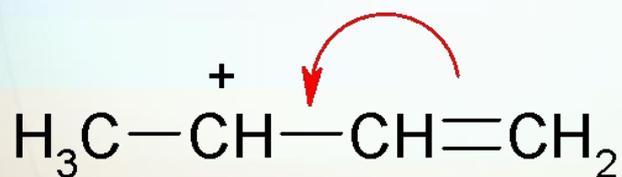
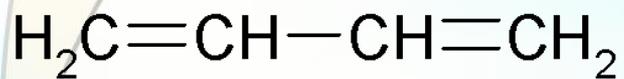


транс-пентадиен-1,3

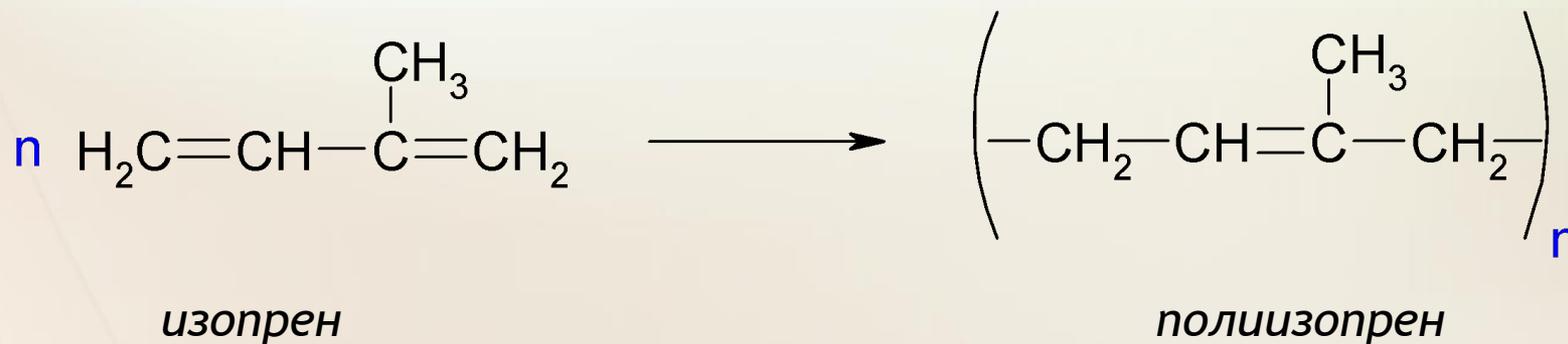
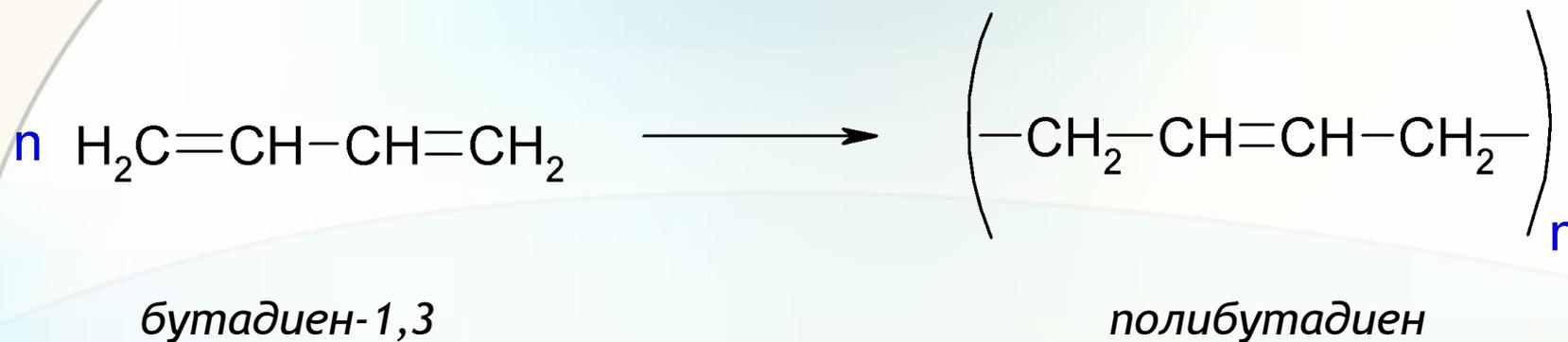


цис-пентадиен-1,3





Полимеризация



ЛЕБЕДЕВ

Сергей Васильевич

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

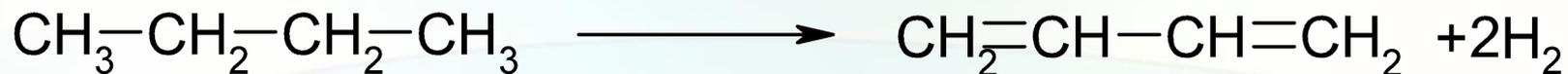
академик (Россия).

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

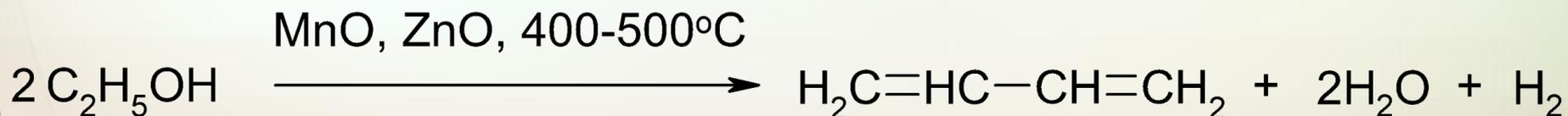


• Получение алкадиенов

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



- Реакция Лебедева

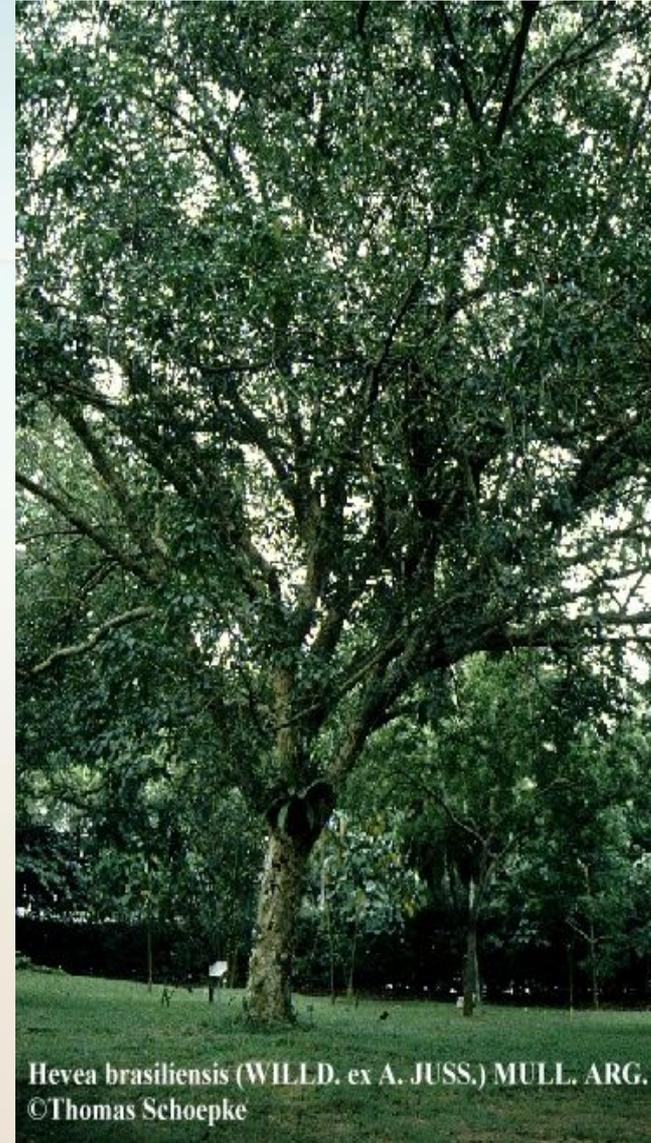


Первый в мире промышленный синтетический каучук был получен в СССР в 1932, используя бутадиен, который синтезировали по реакции С. В. Лебедева

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*)



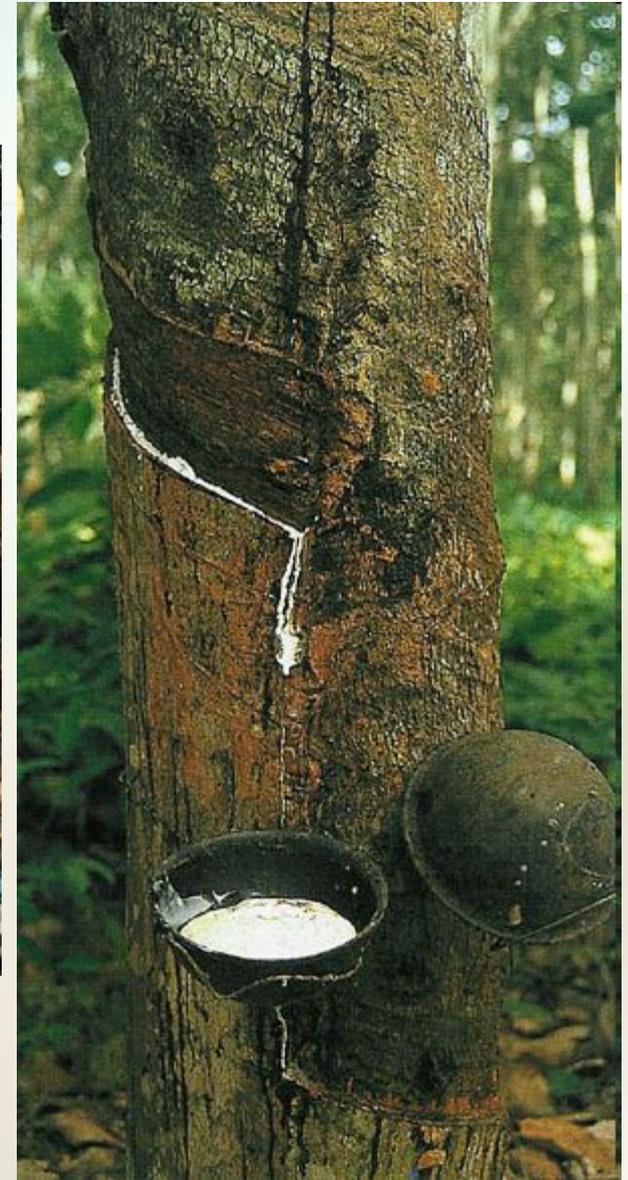
ГЕВЕЯ БРАЗИЛЬСКАЯ (*Hevea brasiliensis*) Содержание каучука в млечном соке у этого каучукового дерева бассейна Амазонки, достигает 40—50%. Каучук, добываемый из этого растения, составляет 90—92% мирового производства натурального каучука. В настоящее время гевея бразильская широко культивируется в тропической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

Алкадиены

Каучуконосы



ГЕВЕЯ БРАЗИЛЬСКАЯ
(Hevea brasiliensis)

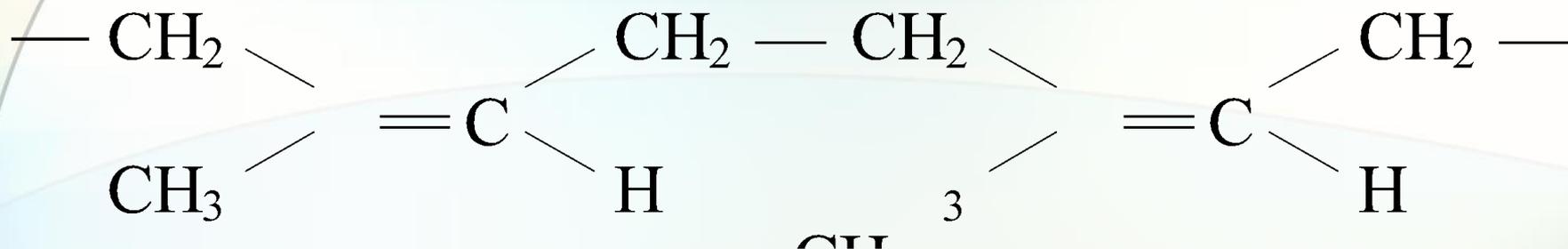


- Ещё задолго до открытия Америки индейцы изготавливали мячи из каучука.
- В Европе в начале 19 века начали производить непромокаемые плащи из ткани, пропитанной каучуком - макинтоши (от имени шотландского химика Ч. Макинтоша, 1823). Однако эта ткань липла к телу и, к тому же, каучук довольно быстро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

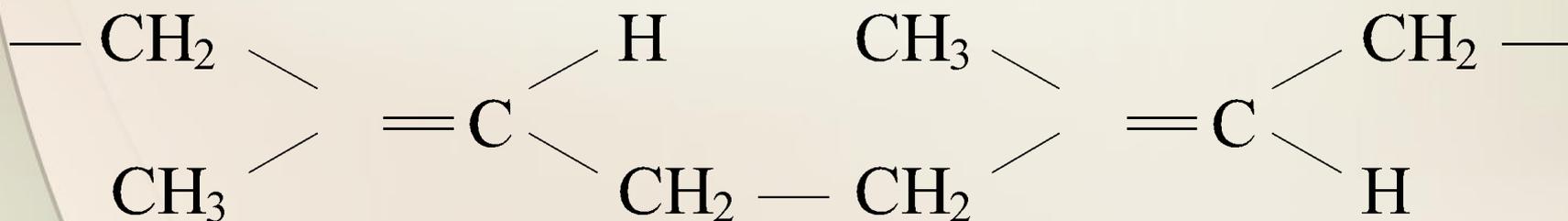
- Гутту выделяют из растений рода *Palauquium* (Малайзия)
- В СССР гутту получали из Бересклета бородавчатого



- **Натуральный каучук, цис-полиизопрен**



Гуттаперча, транс-полиизопрен



Алкадиены

Каучуконосы



Каучуконосы



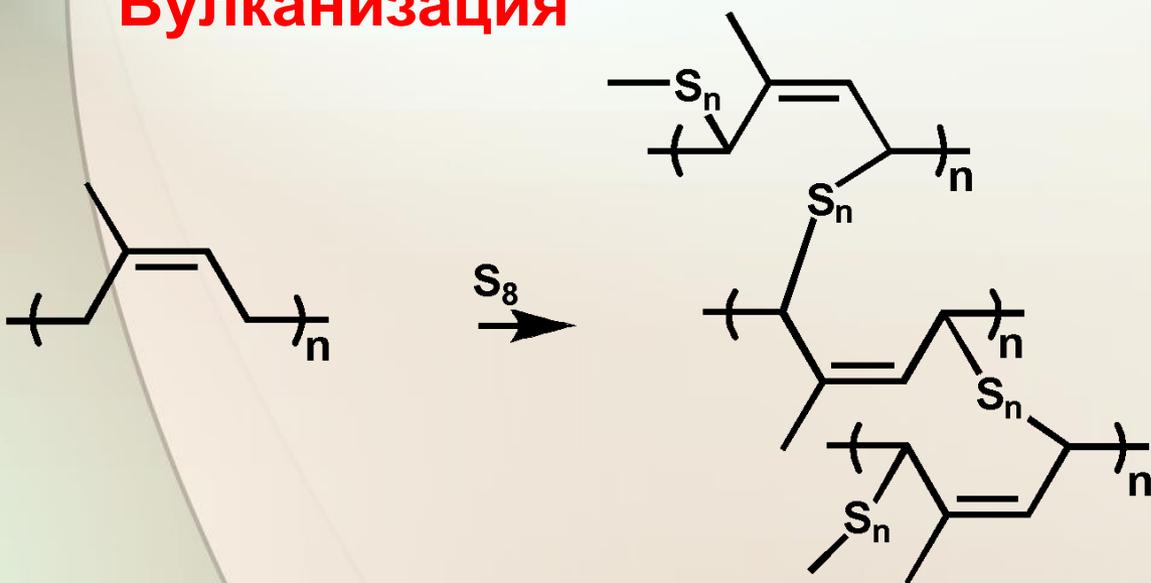
Добытчик каучука (серингеро) , коагулирующий собранный латекс, сначала собирая его на палку, а затем удерживая ее над чаном с дымом



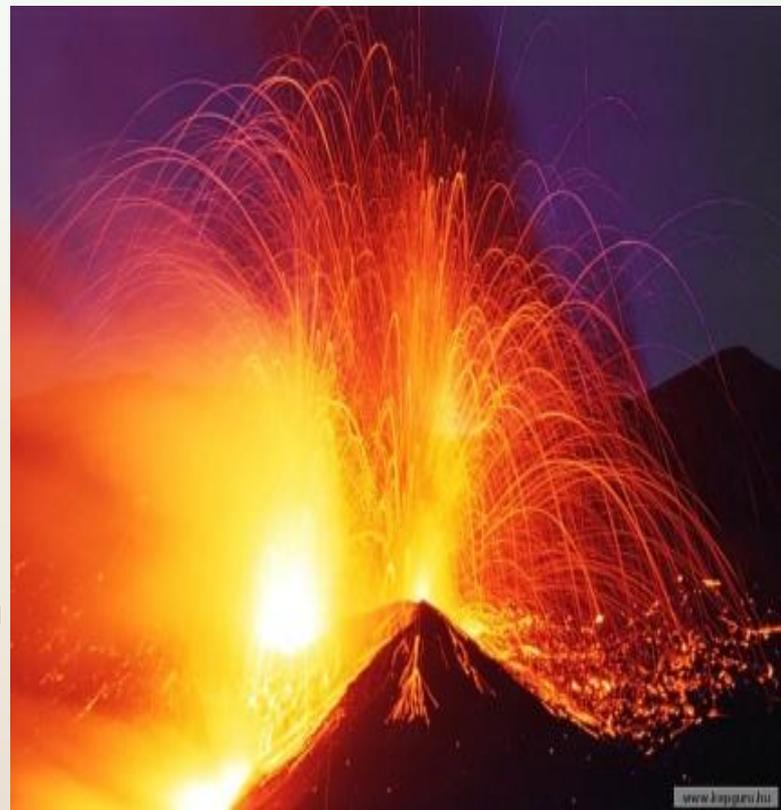
Переработка каучука на плантации в Восточном Камеруне

- 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

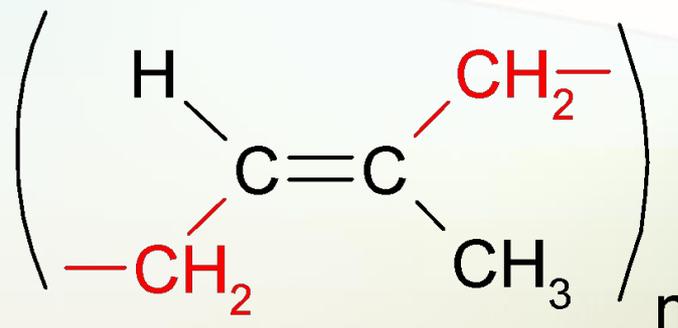
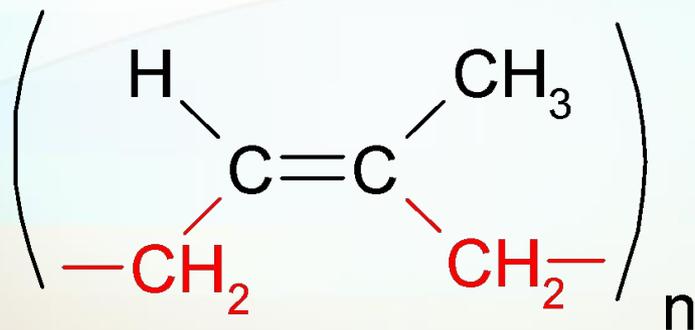
Одуванчик кок-сагыз (*Taraxacum kok-saghyz* Rodin) открыт в 1931 г. Распространен в долинах восточного Тянь-Шаня (Нарынкольский район Алма-Атинской обл.). В культуре его возделывали в России, Казахстане, Белоруссии, на Украине (в 1956 г. здесь засевалось 7 тыс. га), в странах Прибалтики, Швеции, Северном 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

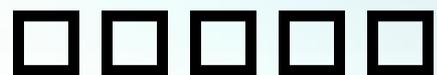


Кок-сагыз

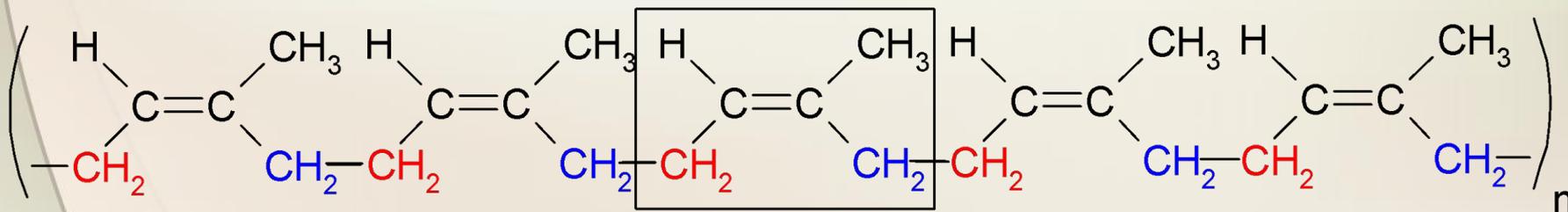
- **Каучук** является *цис*-полиизопреном,
гутта - *транс*-полиизопреном:



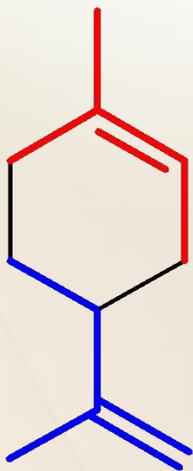
- изопреновые остатки в каучуке и гутте связаны по принципу “голова к хвосту”



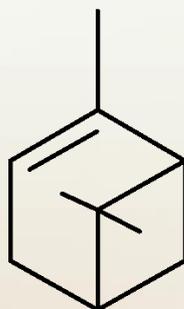
- Это правило называется правилом Ружички или
«изопреновое правило»



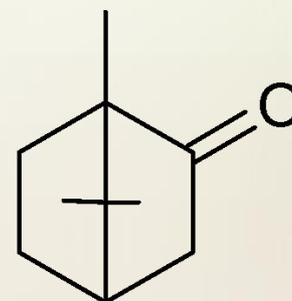
- Формальными продуктами полимеризации изопрена являются **терпены** - углеводороды с общей формулой $(C_5H_8)_n$ которые вместе с их производными (**терпеноидами**) широко распространены в природе



лимонен

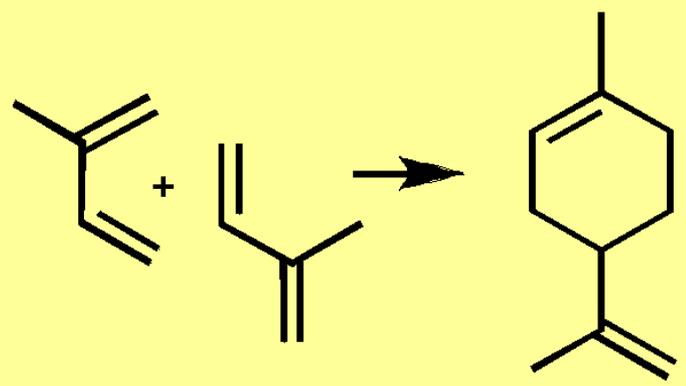


α -пинен

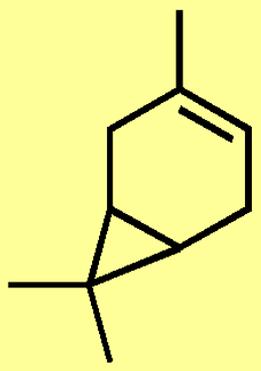


камфора

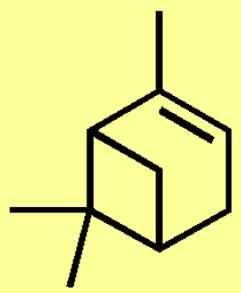
Терпены



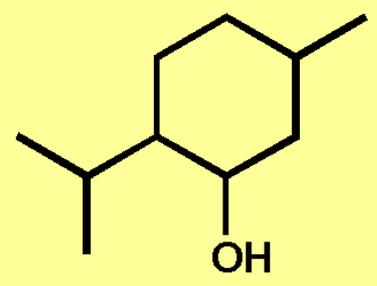
ЛИМОНЕН



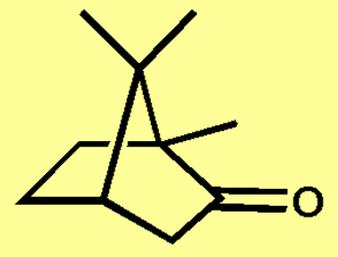
карен



пинен

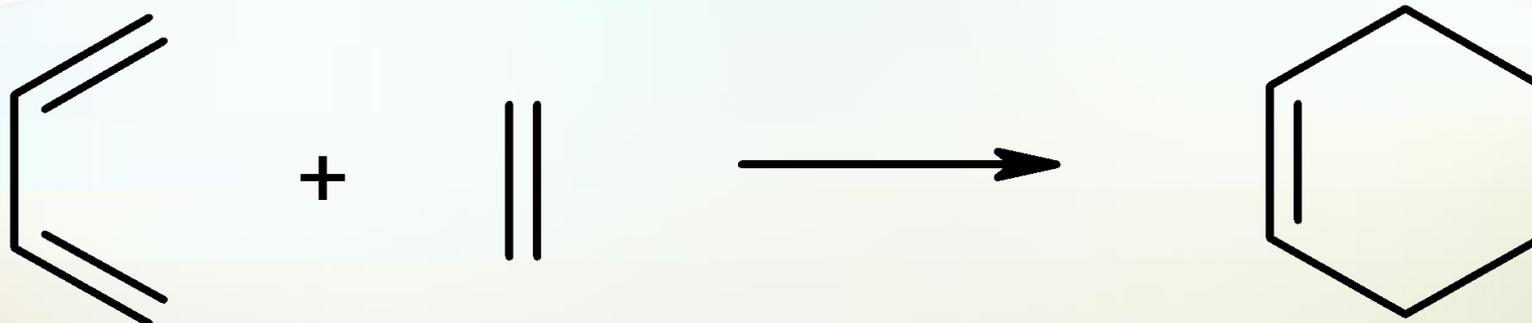


ментол



камфора

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



бутадиен-1,3

этилен

циклогексен

**Спасибо
за
Ваше внимание!**