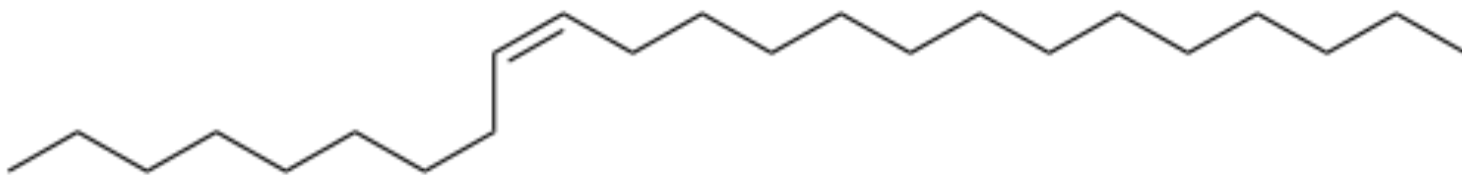
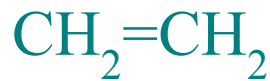
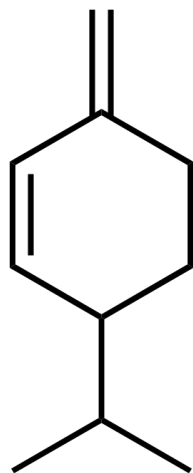


- *Что будет, если положить яблоко в пакет к зелёным томатам или банану?*

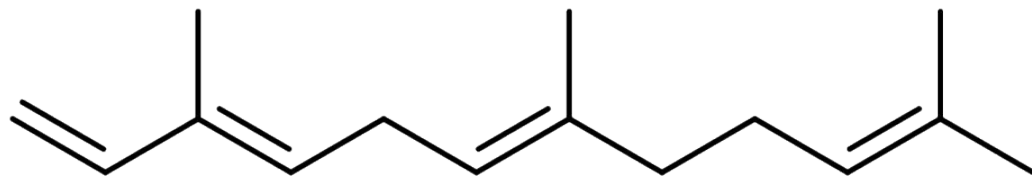
*Природные алкены*



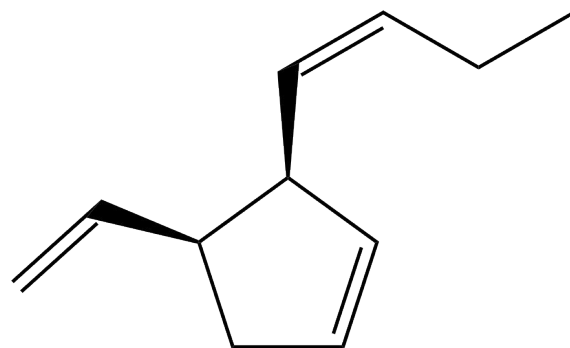
(Z)-9-трикозен – половой гормон домашней мухи



$\beta$ -фелландрен -  
содержится в  
эвкалиптовом масле,  
определяет его запах



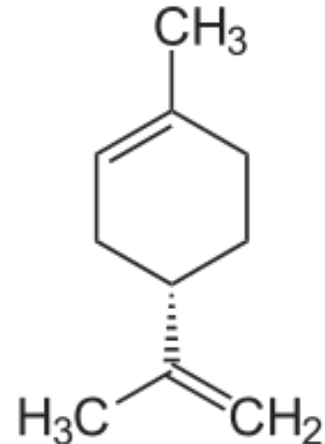
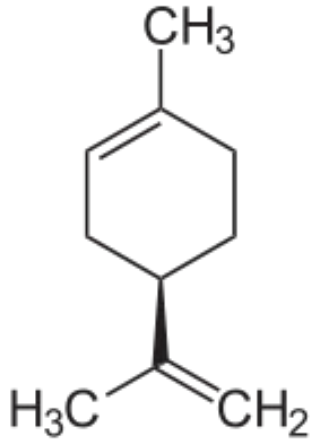
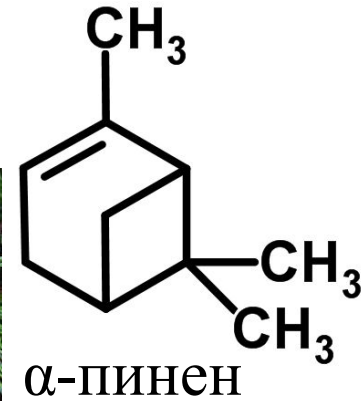
$\alpha$ -фарнезен - содержится в кожуре яблока,  
придавая запах зелёного яблока



мультифидин- половой  
аттрактант многих  
видов водорослей



# Терпены



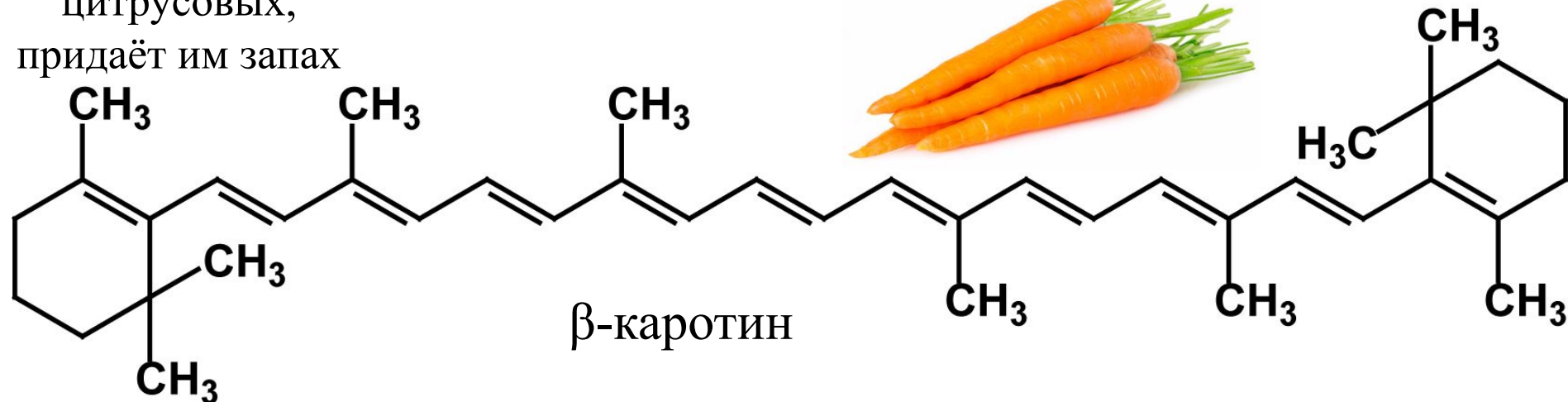
- Двойные связи встречаются в терпенах.
- Эти соединения общей формулы  $(C_5H_8)_n$ , с углеродным скелетом, формально являющимся производным изопрена.

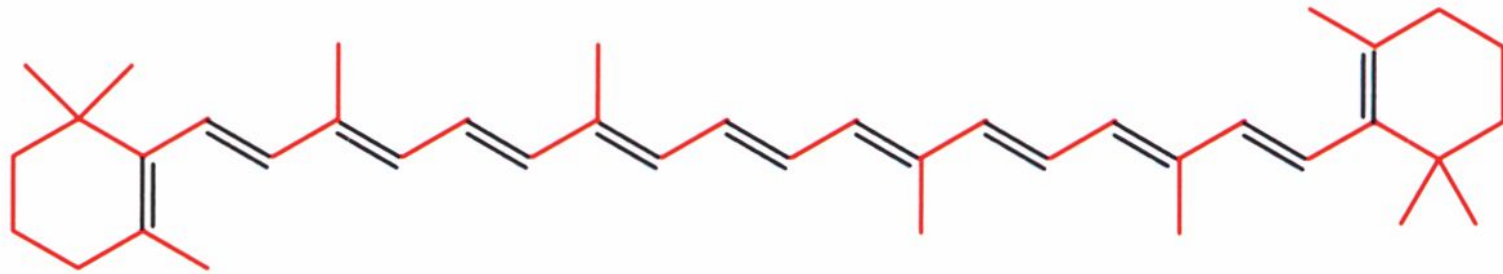
R-лимонен  
кожура

S-лимонен

цитрусовых,

придаёт им запах





- **β-каротин**- жёлто-оранжевый пигмент моркови, тыквы и др. растений, лисичек.

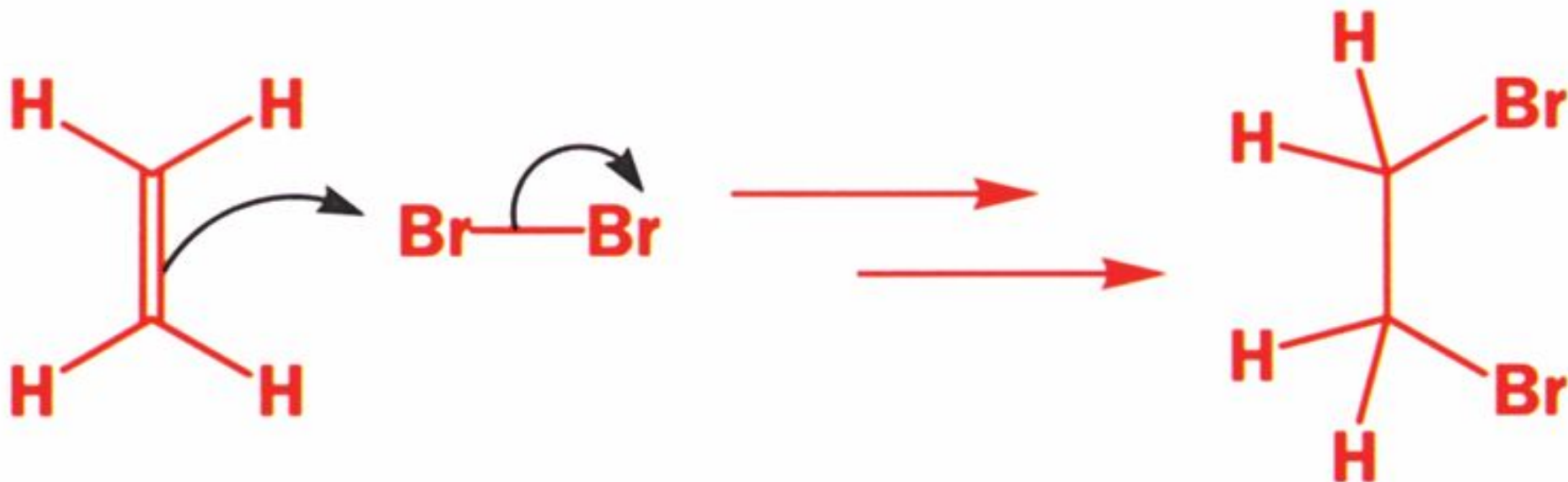


- Розовое озеро Сасык (Крым). Это уникальное озеро меняет свой цвет в зависимости от активности водорослей Дунаниеллы солоноводной, выделяющих **β-каротин**. В мае озеро розовое, а с июня по август концентрация пигмента уменьшается и вода становится бордовой.



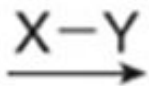
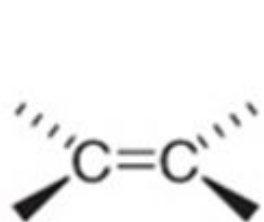
# Алкены – это нуклеофилы!

- Нуклеофил представляет собой реагент, который образует связь с партнёром по реакции (электрофилом) путём предоставления электрофилу своих связывающих электронов.
- $\pi$ -связь в нейтральных углеродных соединениях делает их нуклеофилами.



# Химические свойства алкенов

- Поскольку атомы углерода двойной связи являются тригональными плоскими, элементы X и Y могут быть добавлены к ним с одной и той же стороны (**син** присоединение) или с противоположных сторон (**анти** присоединение).
- Два варианта присоединения:

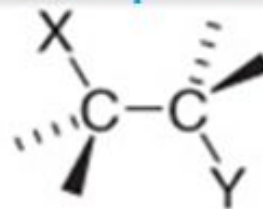


**Син-присоединение**



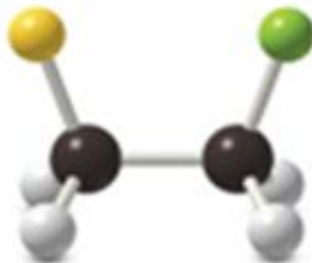
или

**Анти-присоединение**



X и Y присоединяются по одну сторону от двойной связи

X и Y присоединяются по разные стороны



или



# Четыре паттерна реакций присоединения алкенов

## 1. Карбокатионный.

- Взаимодействие алкена с кислотой приводит к карбокатиону
- Карбокатион атакуется нуклеофилом

**Региоселективность:** по Марковникову

**Стереоселективность:** *син* + *анти*

**Реакции, проходящие по данному паттерну:**

Присоединение HCl, HBr, HI, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

# Четыре паттерна реакций присоединения алкенов

## 2. Трехчленное кольцо.

- Взаимодействие алкена с электрофилом приводит к циклическому трёхчленному катиону
- Карбокатион атакуется нуклеофилом сзади по наиболее замещённому атому углерода с раскрытием цикла

**Региоселективность:** по Марковникову

**Стереоселективность:** *анти*

**Реакции, проходящие по данному паттерну:**

Присоединение галогенов  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ , галогены в нуклеофильных растворителях  $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Br}_2/\text{ROH}$ , оксимеркурирование  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , затем  $\text{NaBH}_4$ , оксимеркурирование со спиртом  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{ROH}$ , затем  $\text{NaBH}_4$



# Четыре паттерна реакций присоединения алкенов

## 3. Синхронный.

- Превращение алкена происходит по разным механизмам, но всегда образуются две новые связи в результате синхронного процесса.

**Региоселективность:** против Марковникова (для  $\text{BH}_3$ )

**Стереоселективность:** *син*

**Реакции, проходящие по данному паттерну:**

Гидроборирование ( $\text{BH}_3$ , затем  $\text{H}_2\text{O}_2, \text{NaOH}$ ), гидрирование  $\text{Pd/C}, \text{H}_2$ ,  
эпоксидирование  $\text{RCO}_3\text{H}$ , дигидроксилирование  $\text{OsO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$ ,  
циклопропанирование (карбены –  $\text{CHCl}_3 + \text{NaOH}$ )

# Четыре паттерна реакций присоединения алкенов

## 4. Радикальный.

- Пероксиды нагревают или облучают УФ с образованием радикалов, которые взаимодействуют с  $\text{HBr}$  с образованием радикала брома.
- Радикал брома присоединяется к алкену с образованием наиболее стабильного радикала.
- Этот радикал отщепляет протон от  $\text{HBr}$  и превращается в галогеналкан.

**Региоселективность:** против Марковникова

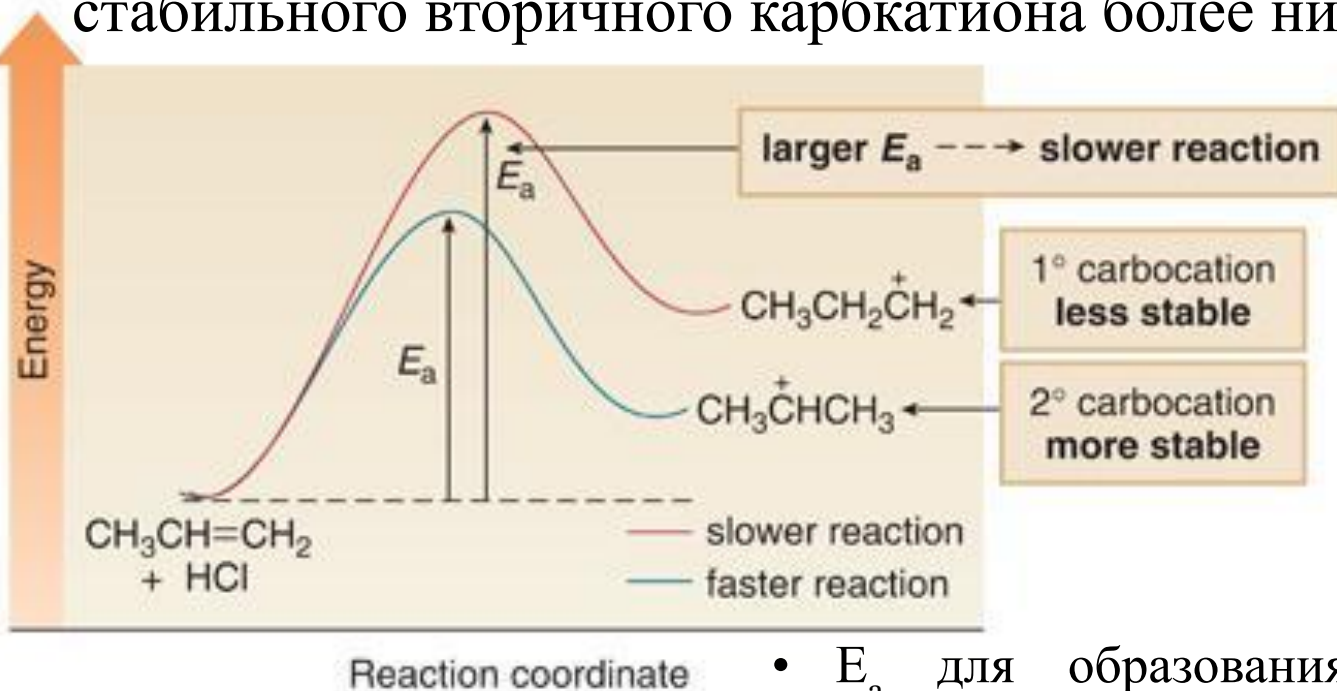
**Стереоселективность:** *син* + *анти*

**Реакции, проходящие по данному паттерну:**

присоединение  $\text{HBr}$  в присутствии бензоилпероксида

# Электрофильное присоединение и постулат Хаммонда

- Согласно постулату Хаммонда, путь [2] предпочтителен, поскольку образование карбокатиона является эндотермическим процессом, поэтому более стабильная промежуточная частица образуется быстрее. Путь [2] намного быстрее, чем Путь [1], поскольку переходное состояние для формирования более стабильного вторичного карбокатиона более низкое по энергии.

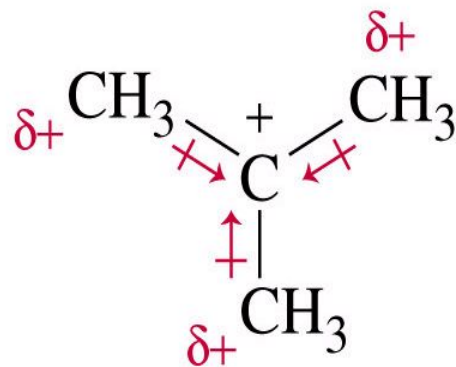


- $E_a$  для образования более стабильного вторичного карбокатиона меньше, чем  $E_a$  для первичного карбокатиона. Вторичный карбокатион образуется быстрее.

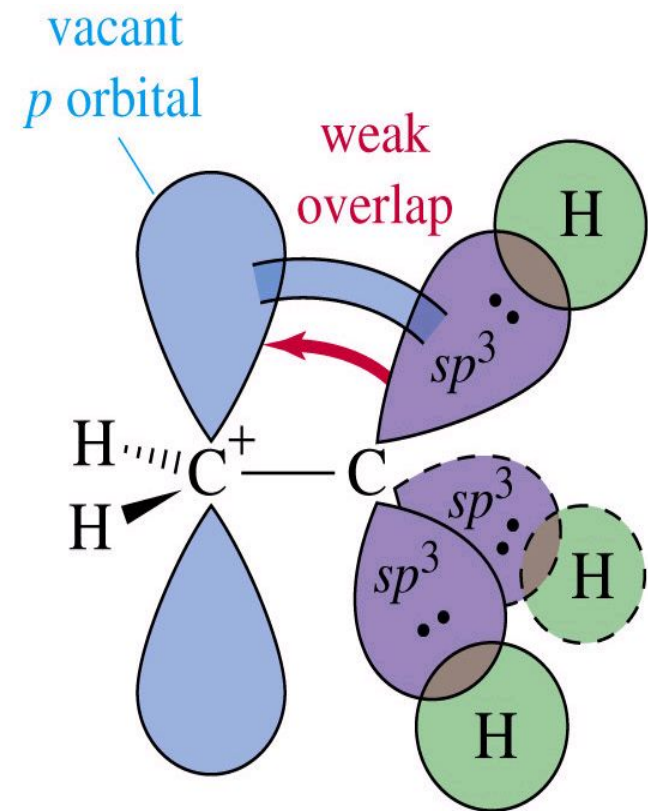
# Стабильность карбокатионов чем более замещённый, тем стабильнее (ниже энергия)

- электронодонорные алкильные группы стабилизируют карбокатион посредством
  - 1) индуктивного эффекта и
  - (2) гиперконъюгации

carbocation stability:  
 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > ^+\text{CH}_3$



inductive effect

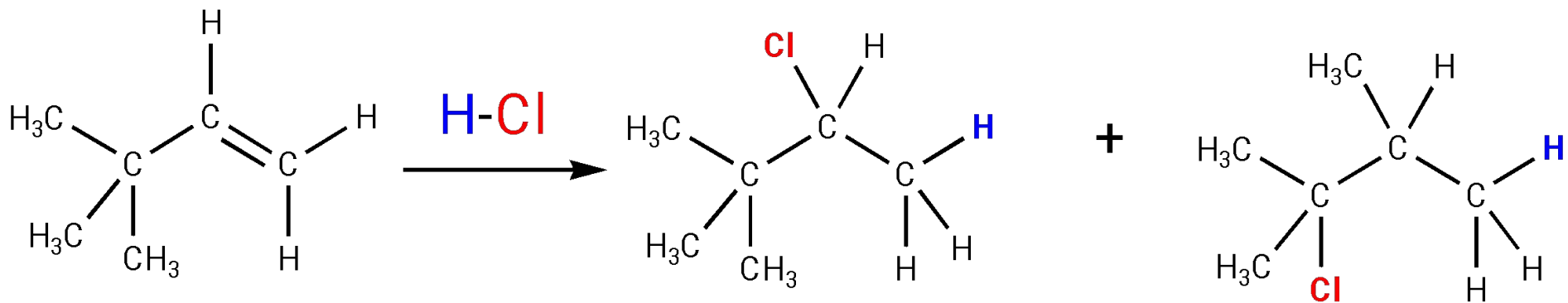
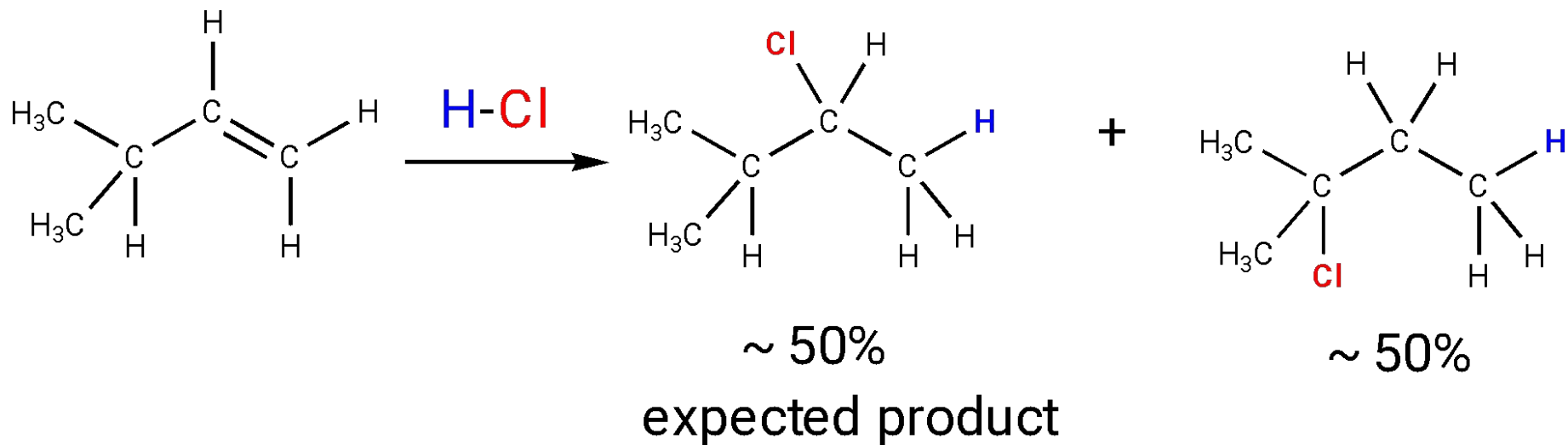


carbocation    alkyl group

hyperconjugation

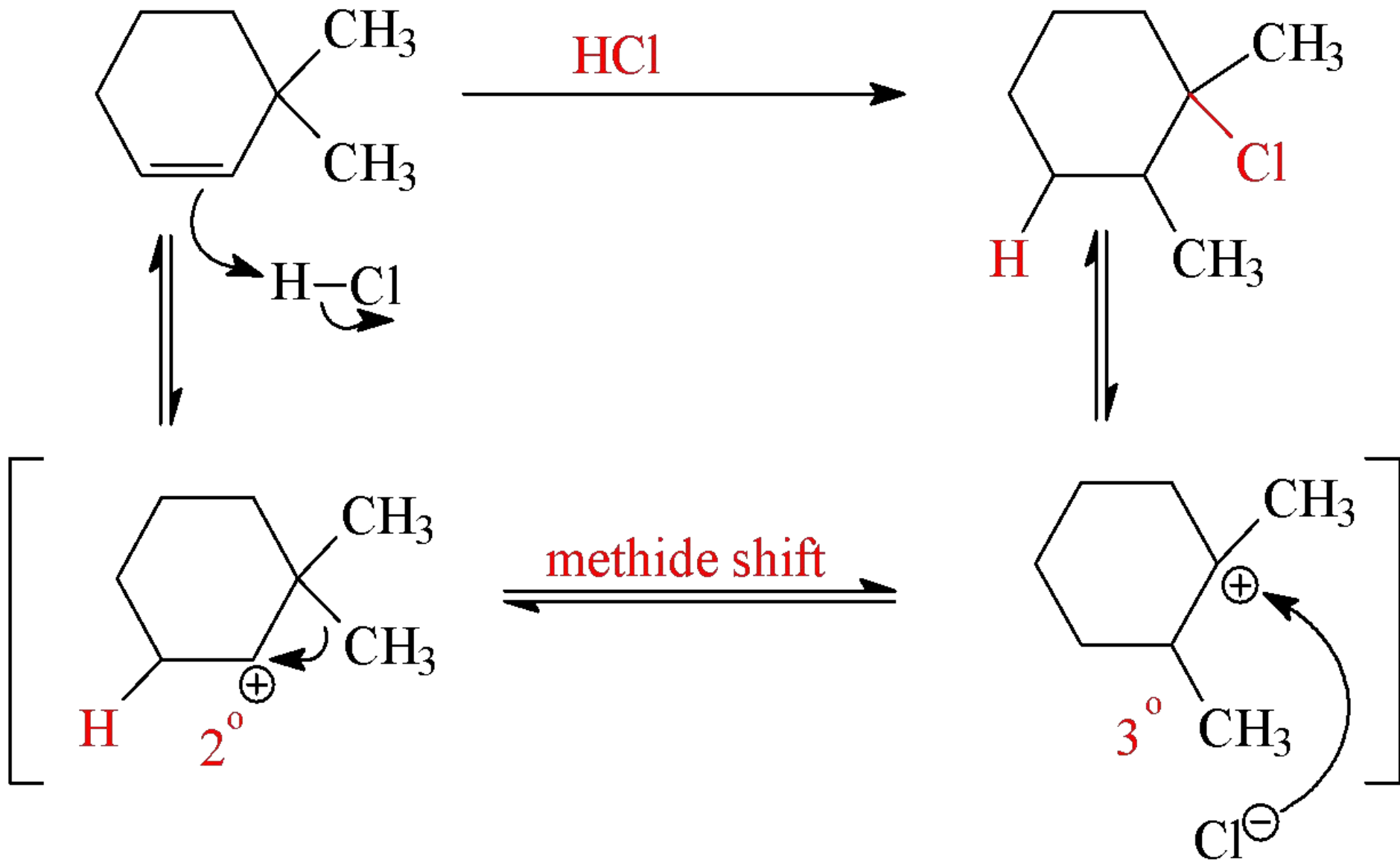
# Перегруппировки карбокатионов

- Карбокатионы могут перегруппировываться с формированием более стабильного карбокатиона. В перегруппировках происходят гидридные и метильные сдвиги.



- Перемещающийся атом или группа атомов движется вместе с электронной парой*

# Перегруппировки карбокатионов



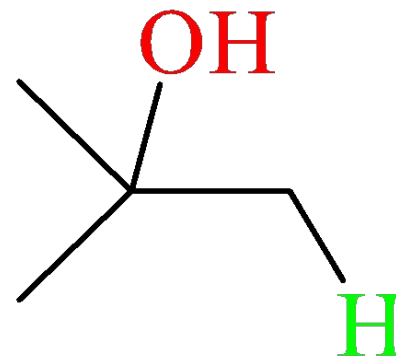
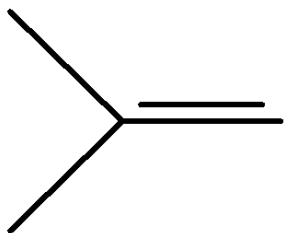
# Оксимеркурирование

(взаимодействие с ацетатом ртути)

1)  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  in

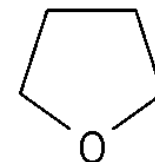
THF/ $\text{H}_2\text{O}$

2)  $\text{NaBH}_4$

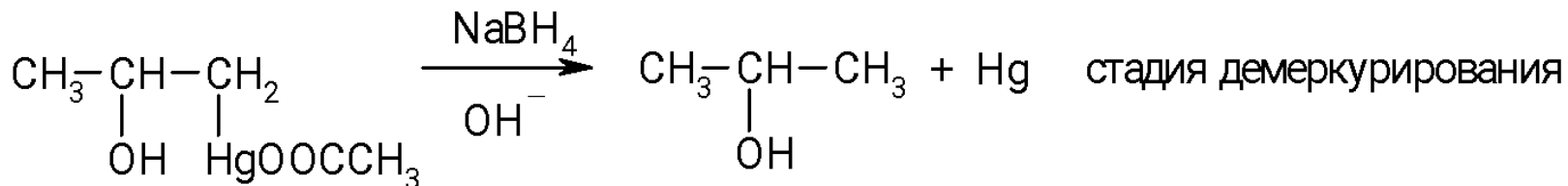
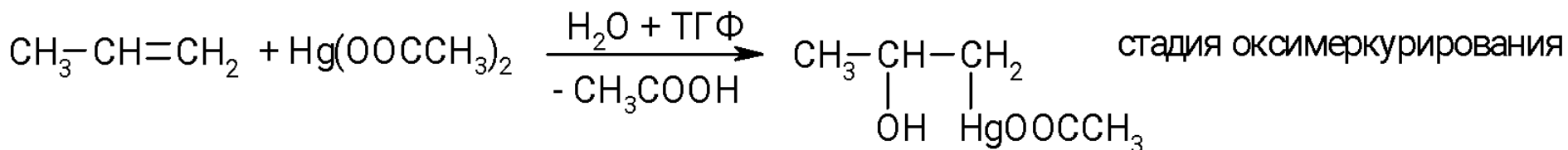
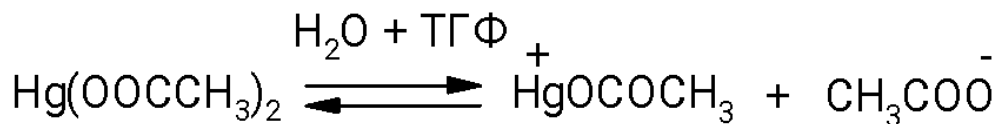


• Марковниковское присоединение

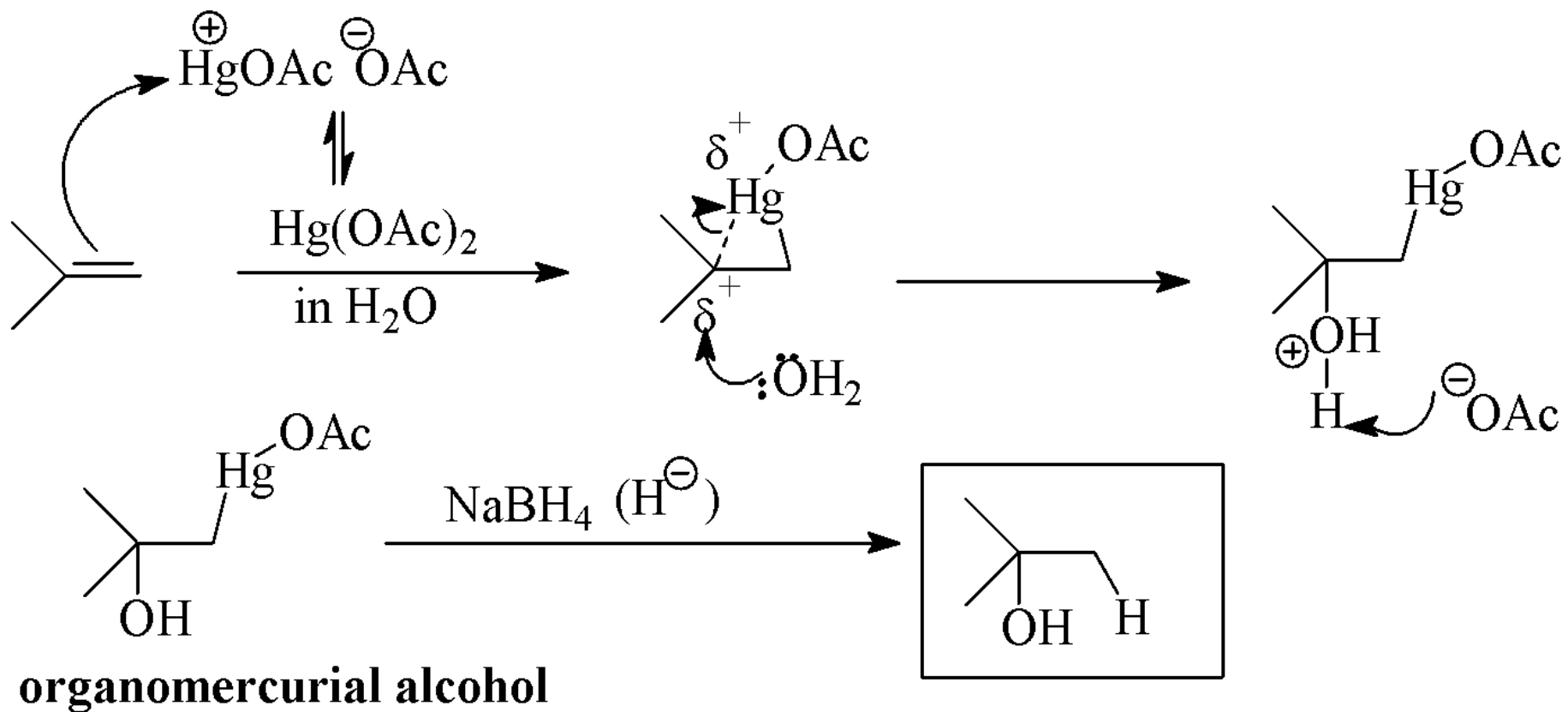
• Региоселективная реакция



тетрагидрофуран

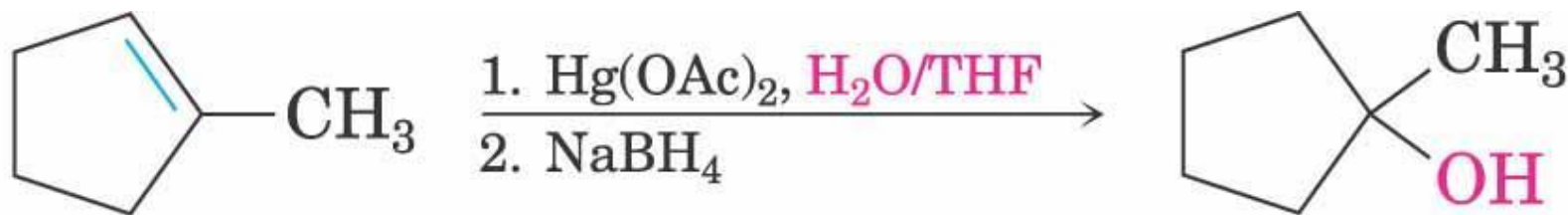


# Механизм оксимеркурирования





# Пример оксимеркурирования



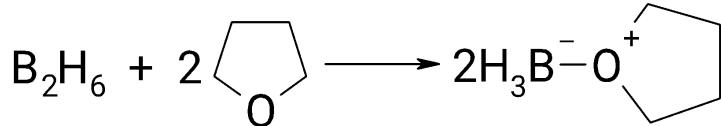
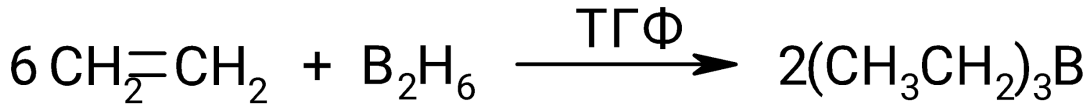
1-Methylcyclopentene

1-Methylcyclopentanol  
(92%)

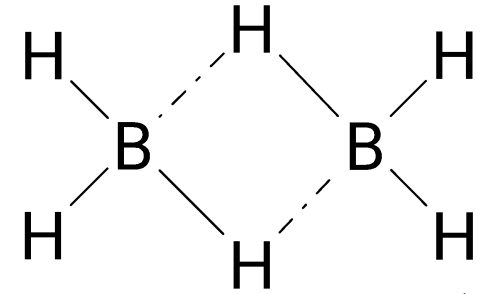
©2004 Thomson - Brooks/Cole

- a) Хороший способ синтеза спиртов
- b) Присоединение по Марковникову
- c) Высокие выходы 😊
- d) Нет перегруппировок 😊

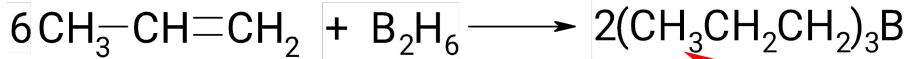
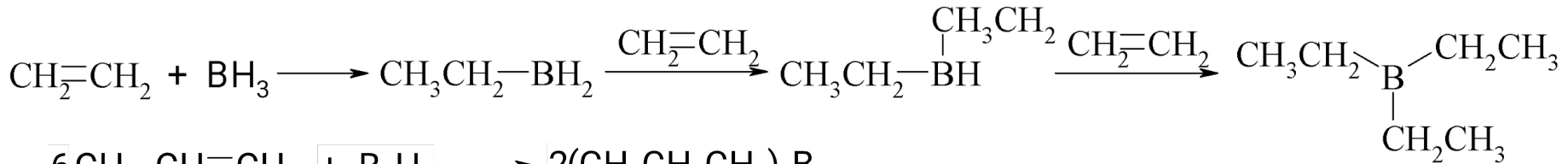
# Гидроборирование



кислота Льюиса    основание Льюиса



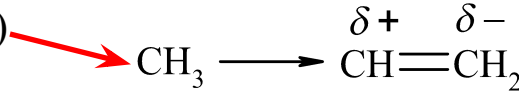
Диборан – димер борана



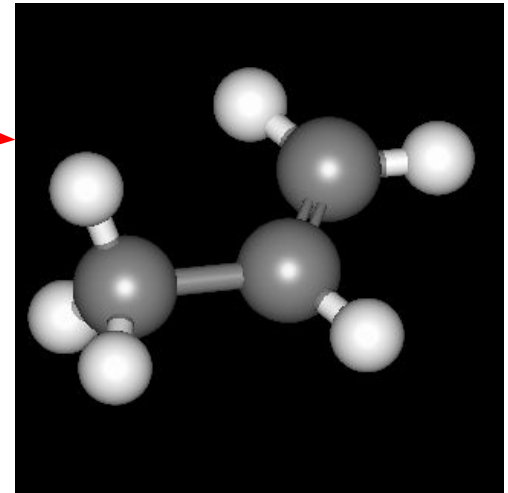
против правила Марковникова:

1. из-за пространственных препятствий;
2. из-за большей электронной плотности на атоме C1

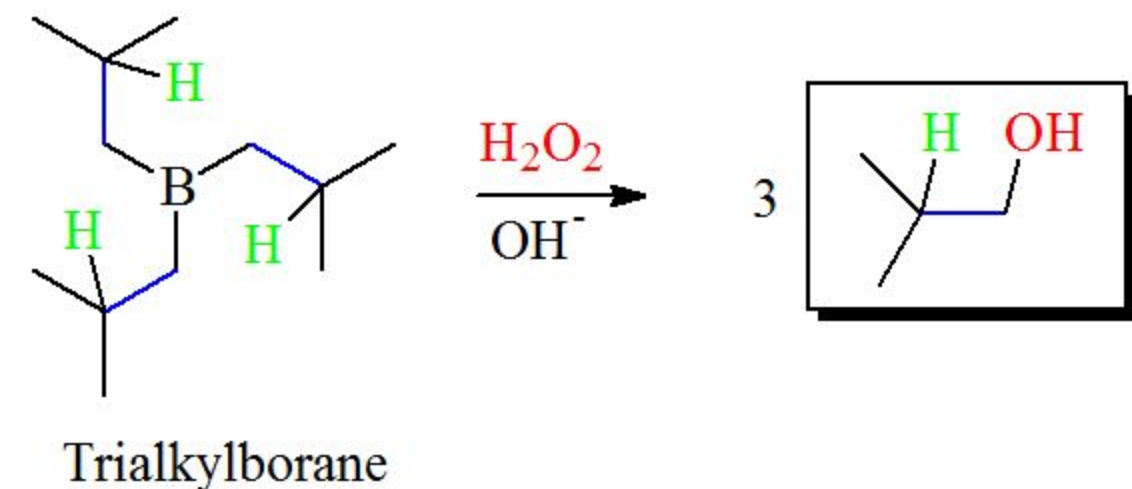
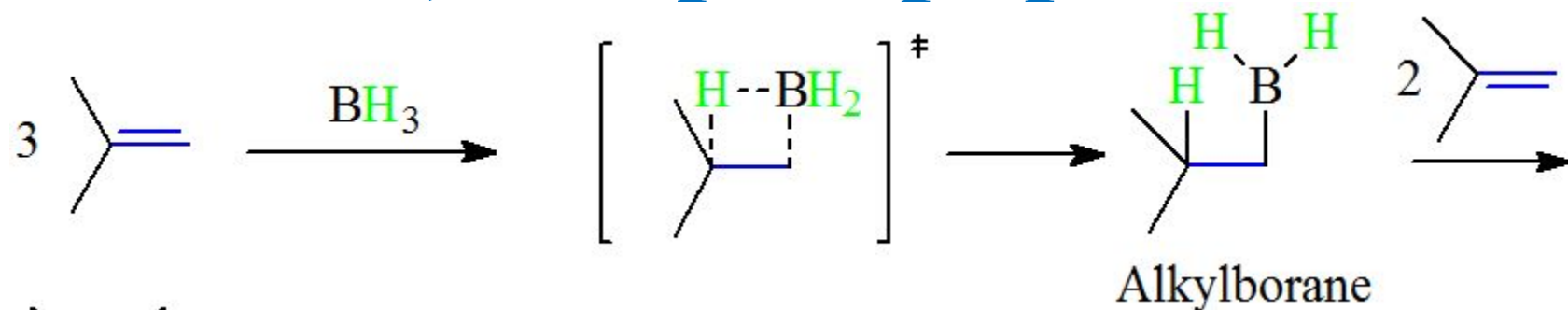
(бор – электрофильный конец связи B–H)



**Регииоcелективная реакция** – реакция, в ходе которой химическим изменениям (атаке реагента) подвергается преимущественно одно из двух или нескольких положений молекул субстрата.



# h) Гидроборирование



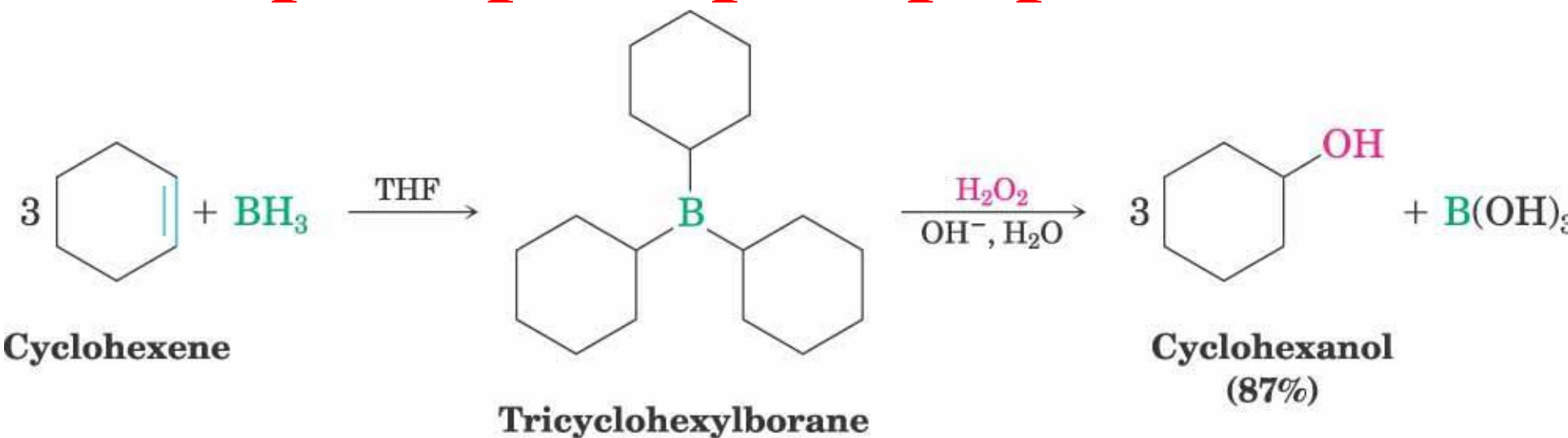
9-borabicyclononane  
or 9-BBN

or



- Направление присоединения борана к двойной связи определяется стерическим контролем реакции. Для увеличения региоселективности часто используют производные борана, например, 9-BBN.
- Триалкилборат в конечном итоге гидролизуется в щелочной среде

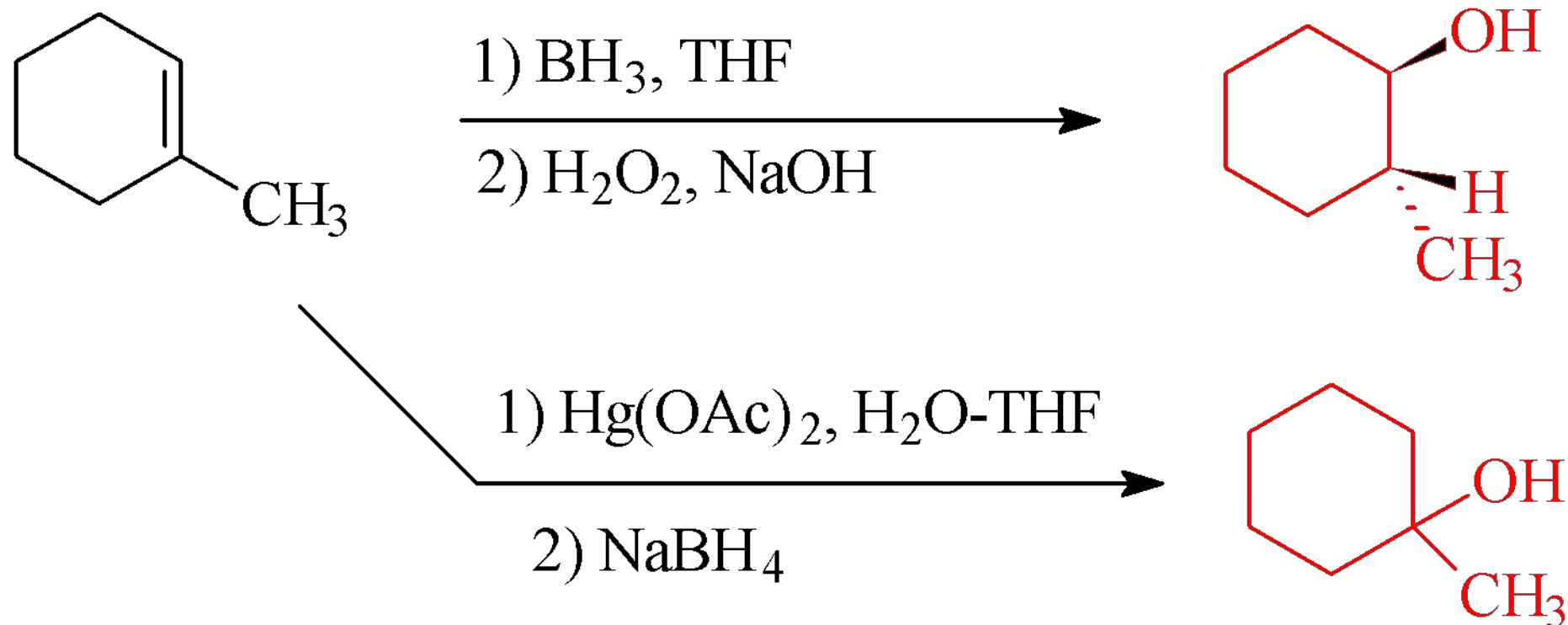
# Пример гидроборирования



©2004 Thomson - Brooks/Cole

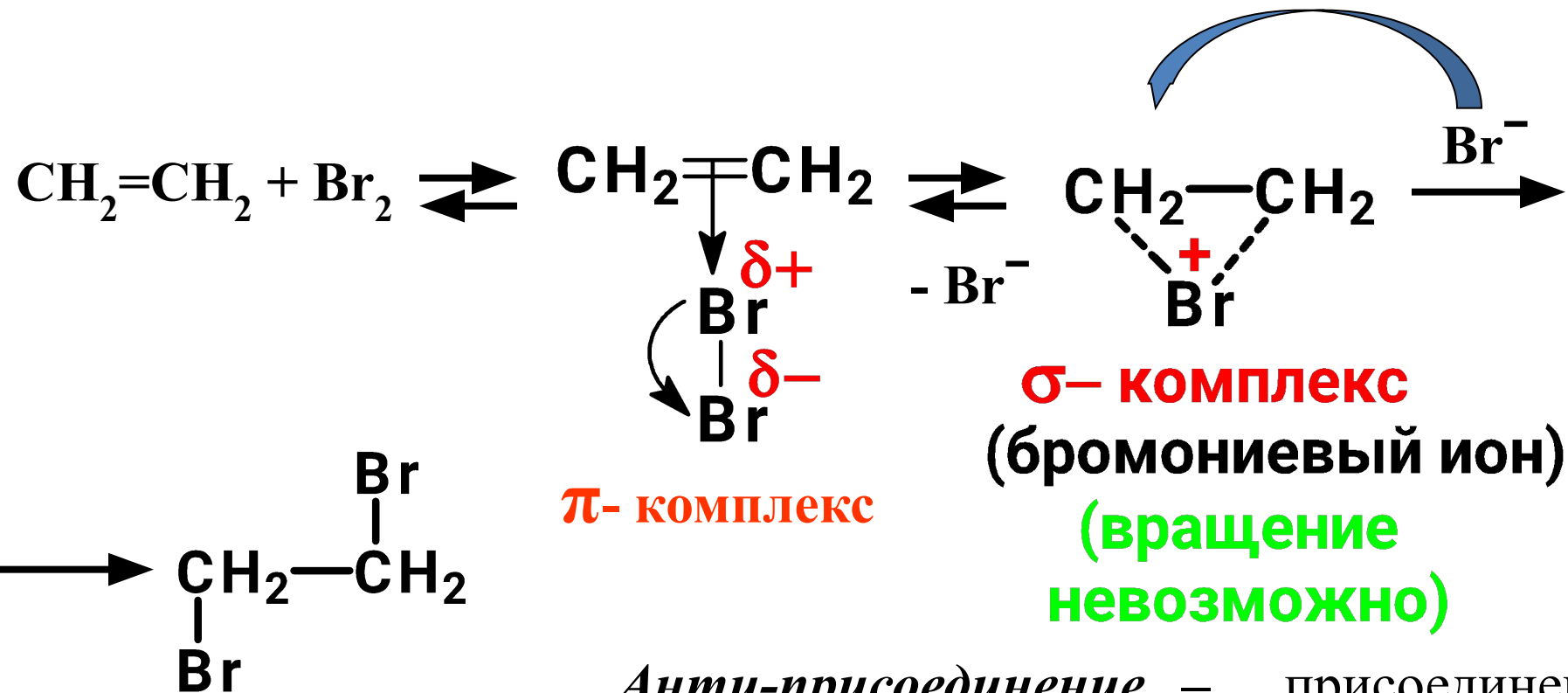
- a) Хороший способ синтеза спиртов
- b) Реакция идёт против правила Марковникова ★
- c) Высокие выходы 😊
- d) Нет перегруппировок 😊

## 2 дополняющих друг друга реакций гидратации алкенов



- Оксимеркурирование – даёт более замещённые спирты
- **Гидроборирование** – даёт менее замещённые спирты

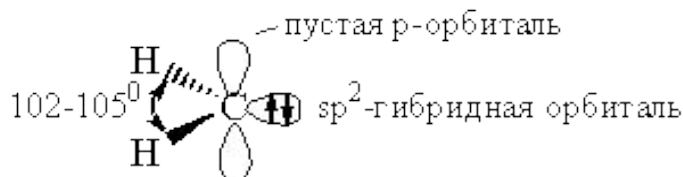
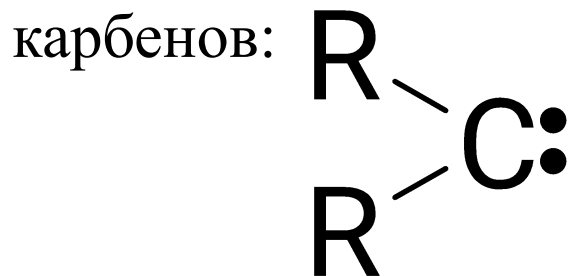
# Галогенирование алкенов



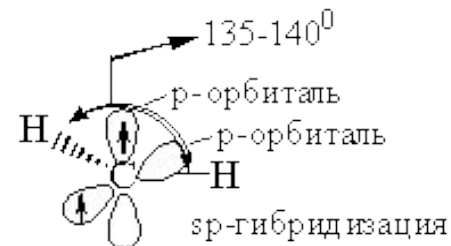
*Анти-присоединение* – присоединение фрагментов атакующего реагента с противоположных сторон относительно плоскости молекулы алкена.

# Присоединение карбенов

- Карбенами называют нейтральные нестабильные частицы с двухкоординационным атомом углерода, в которых атом углерода содержит только шесть валентных электронов. Общая формула карбенов:

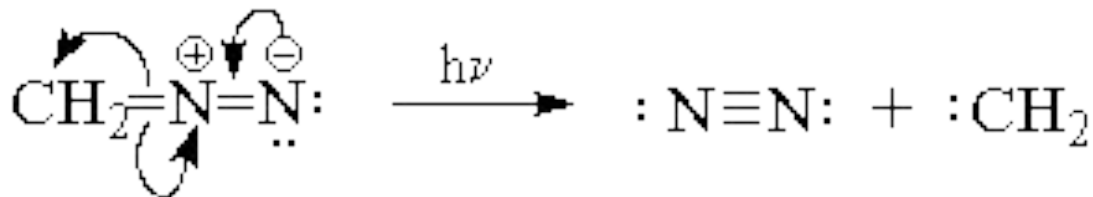


синглетный метилен  
(углерод sp<sup>2</sup>-гибриден)

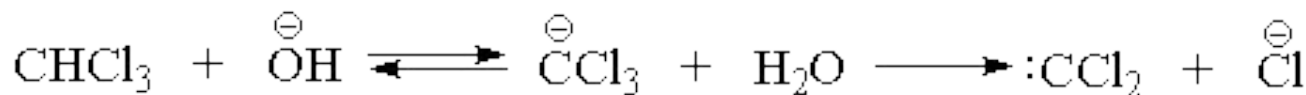
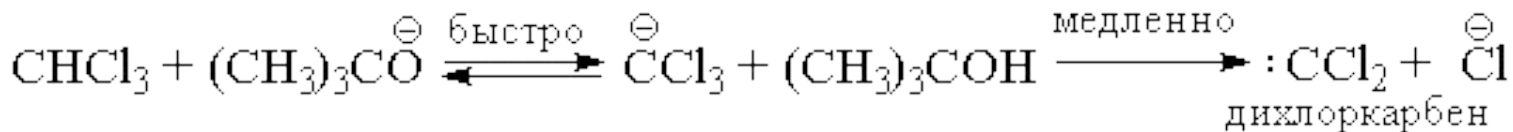
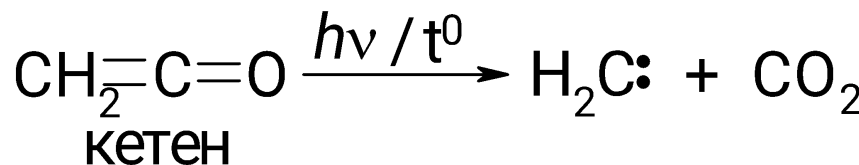


триплетный метилен  
(углерод sp-гибриден)

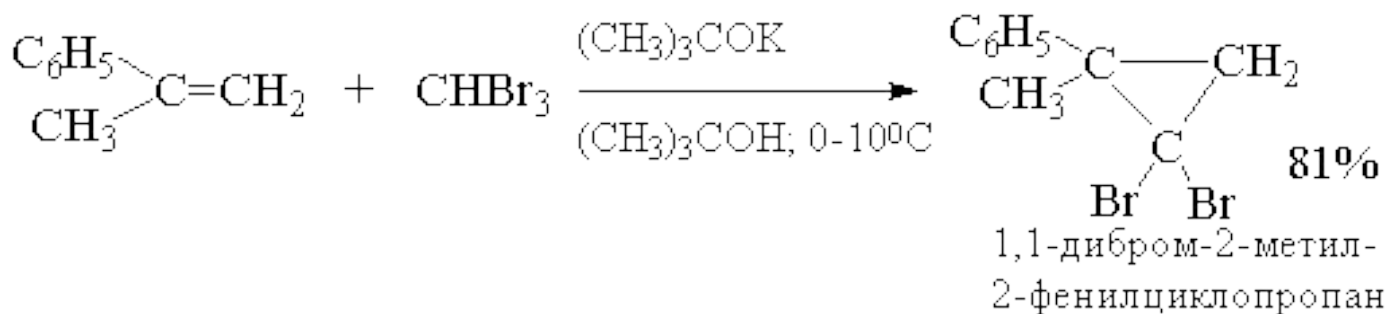
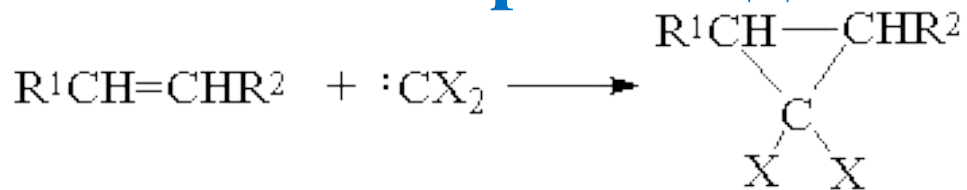
## Методы генерации карбенов:



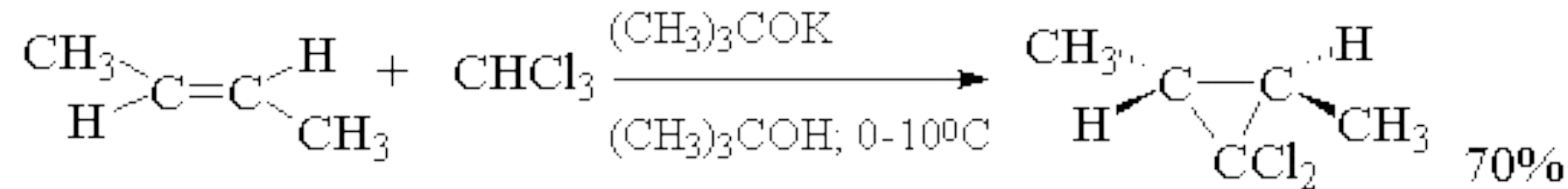
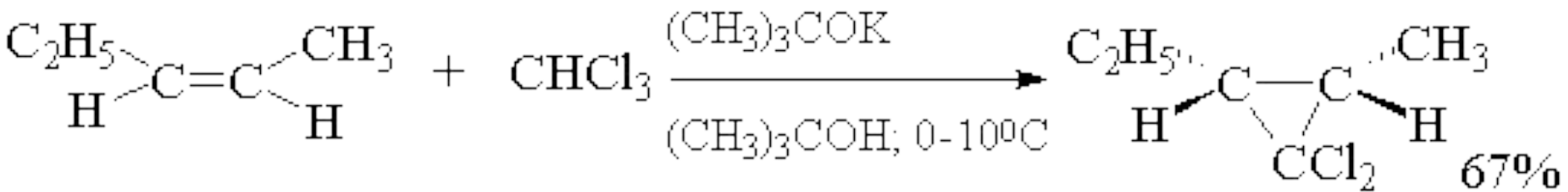
дiazометан



# Присоединение карбенов к двойной связи с образованием производных циклопропана

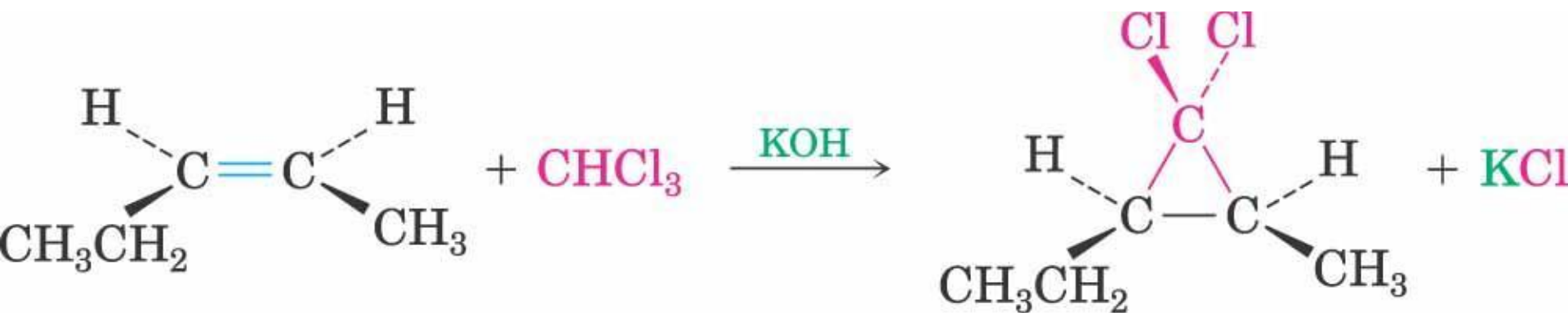


- Присоединение синглетного карбена происходит с сохранением геометрии при двойной связи

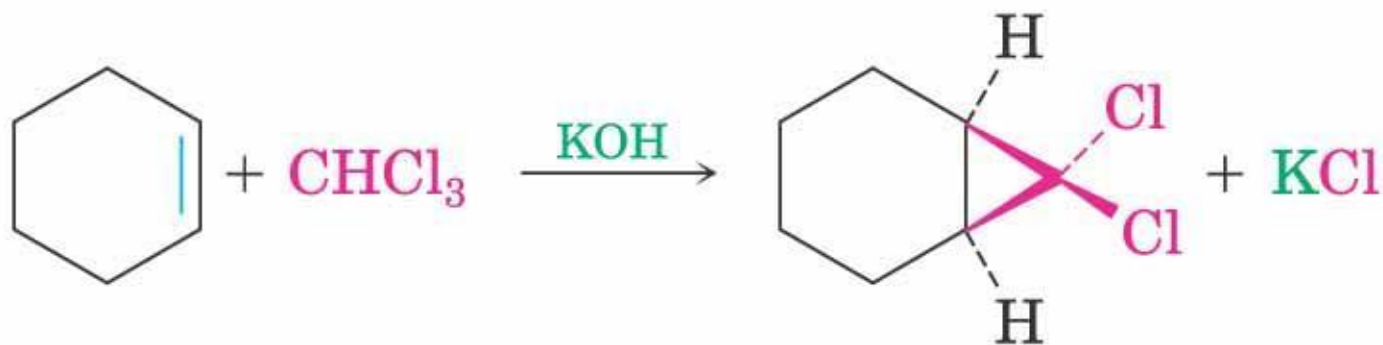




# Реакции дихлоркарбена

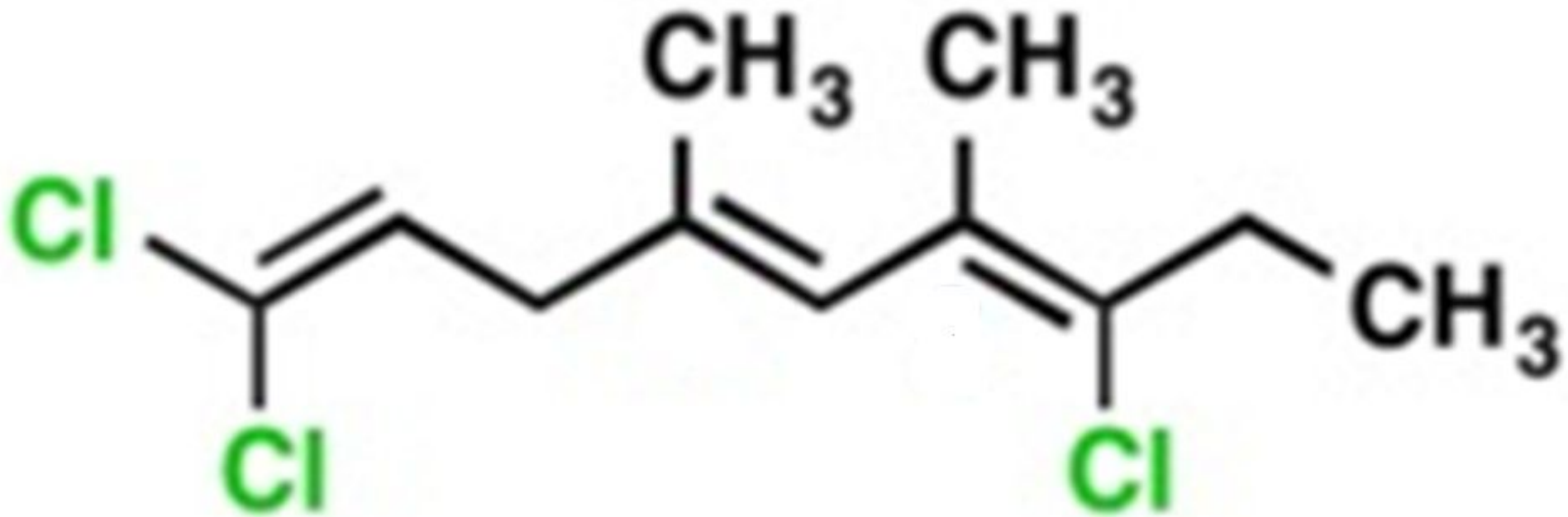


*cis*-2-Pentene

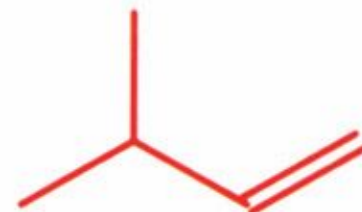
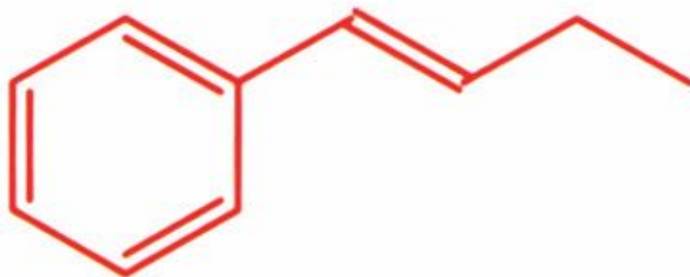
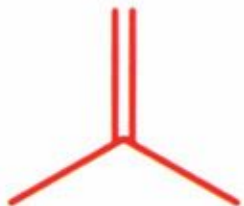


Cyclohexene

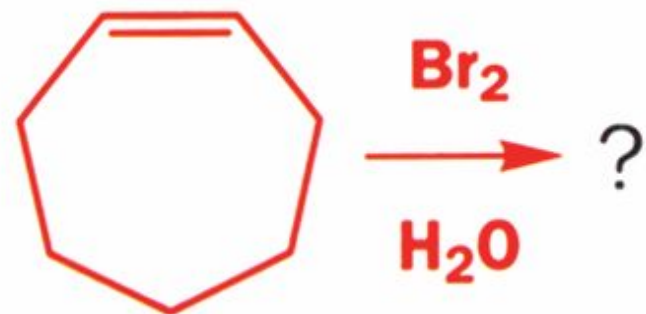
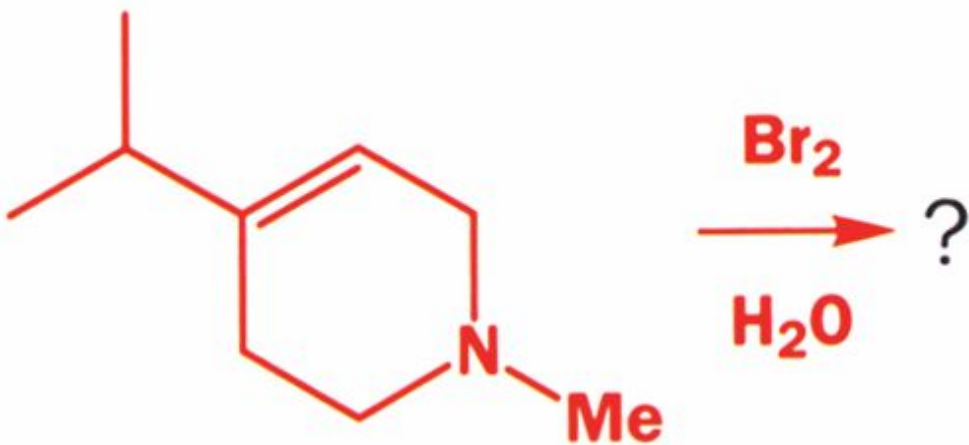
- Какое название имеет следующее соединение?



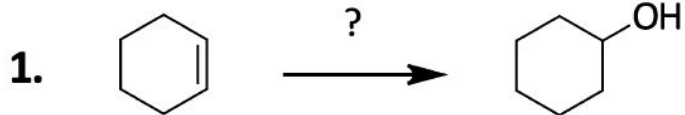
- Предскажите продукты реакции присоединения HCl к следующим алкенам:



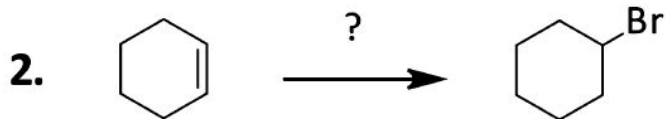
- Какие продукты образуются при присоединении бромной воды к приведённым ниже алкенам?



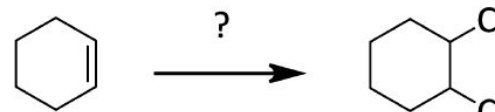
# • Напишите реагенты для реакций присоединения



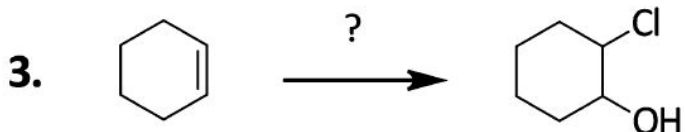
- a.)  $\text{H}_2\text{O}$
- b.)  $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+$
- c.)  $\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4$
- d.)  $\text{H}_2\text{O}_2, \text{OsO}_4$



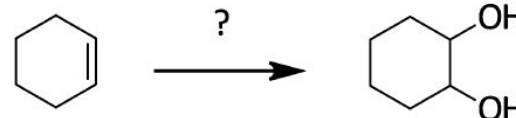
- a.)  $\text{HBr}, \text{H}_2\text{O}$
- b.)  $\text{CH}_3\text{Br}, \text{H}_2\text{O}$
- c.)  $\text{Br}_2, \text{CH}_3\text{Br}$
- d.)  $\text{HBr}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$



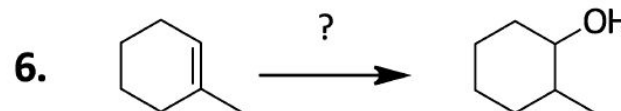
- a.)  $\text{HCl}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$
- b.)  $\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$
- c.)  $\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$
- d.)  $\text{Cl}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2$



- a.)  $\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}_2$
- b.)  $\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$
- c.)  $\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$
- d.)  $\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}_2$

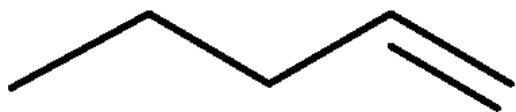


- a.)  $\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$
- b.)  $\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O}$
- c.)  $\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$
- d.)  $\text{OsO}_4, \text{H}_2\text{O}_2$



- a.)  $\text{BH}_3, \text{H}_2\text{O}_2, \text{OH}^-$
- b.)  $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$
- c.)  $\text{OsO}_4, \text{H}_2\text{O}_2$
- d.)  $\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$

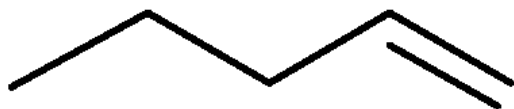
• Напишите продукты реакций гидратации



i)  $\text{BH}_3$



ii)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaOH}$



$\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$



- Обработка 4-пентен-1-ола водным  $\text{Br}_2$  даёт циклический бромэфир, а не ожидаемый бромгидрин. Предложите механизм, используя изогнутые стрелки, чтобы показать движение электронов.

