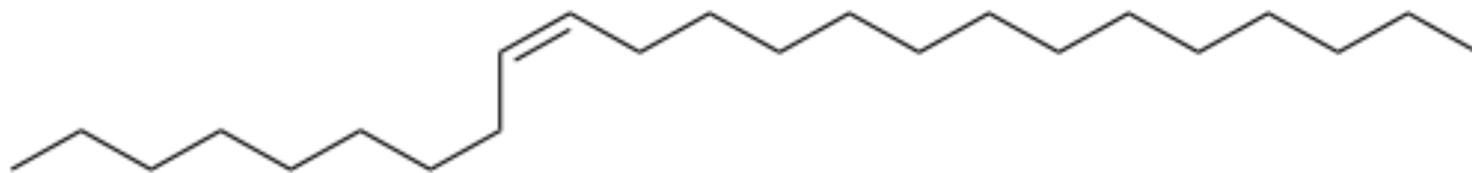
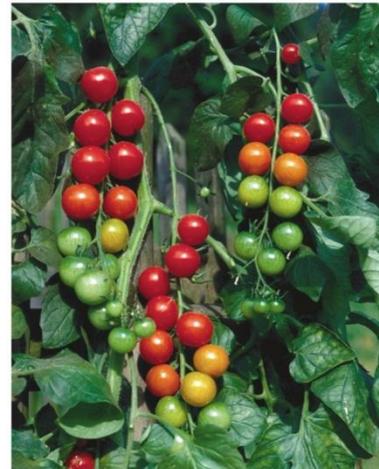
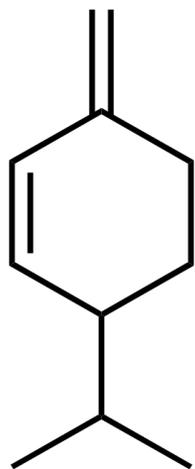


- *Что будет, если положить яблоко в пакет к зелёным томатам или банану?*

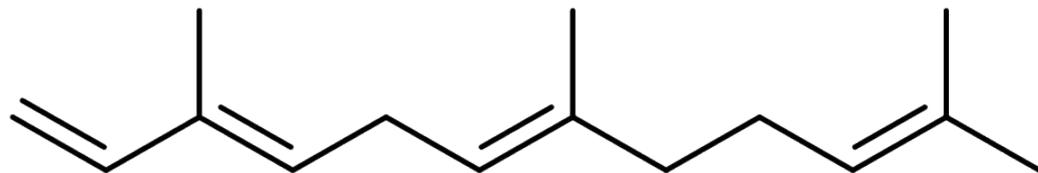
Природные алкены



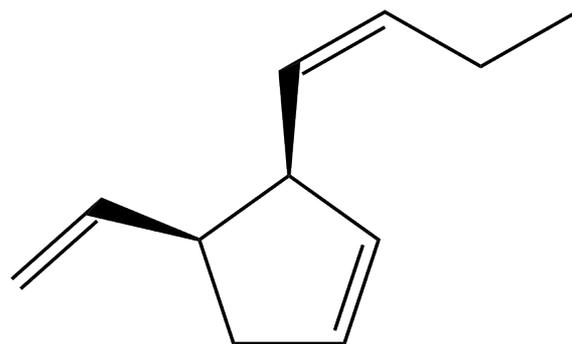
(Z)-9-трикозен – половой гормон домашней мухи



β -фелландрен -
содержится в
эвкалиптовом масле,
определяет его запах



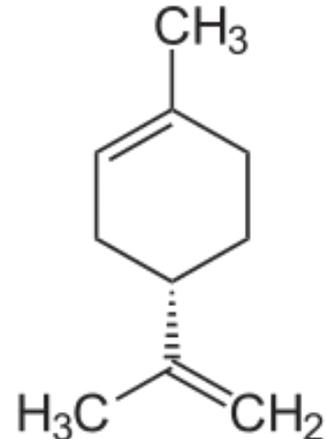
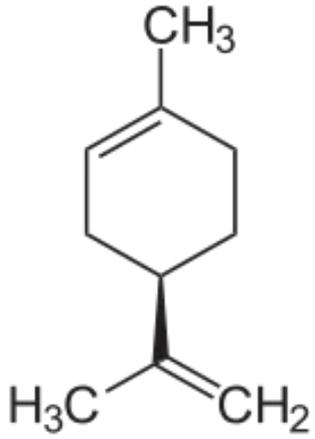
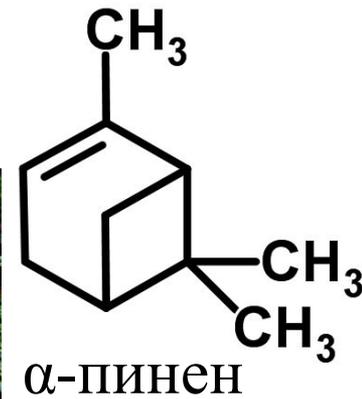
α -фарнезен - содержится в кожуре яблока,
придавая запах зелёного яблока



мультифидин- половой
аттрактант многих
видов водорослей



Терпены



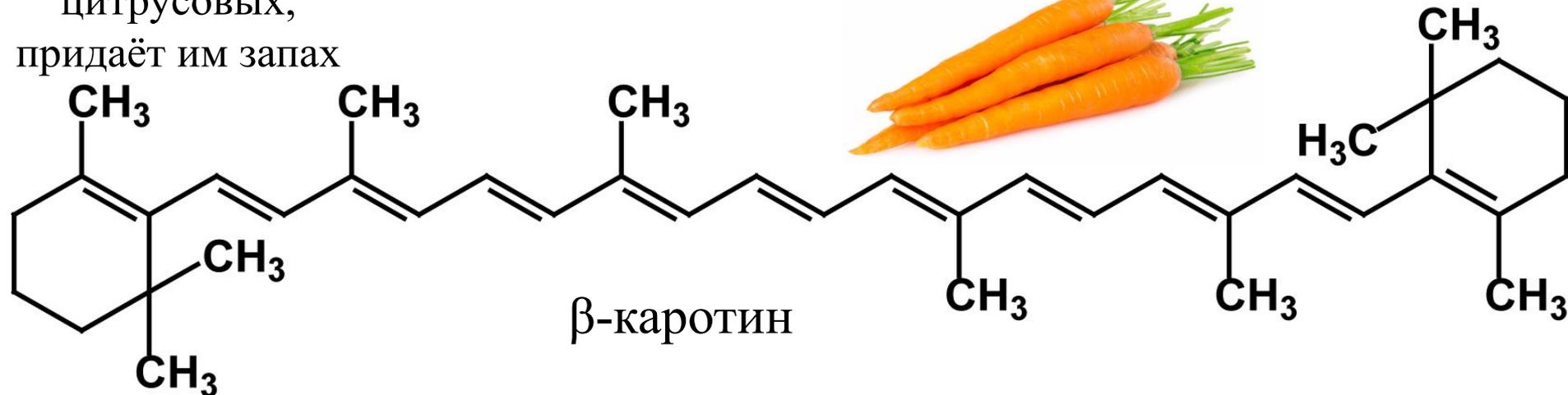
- Двойные связи встречаются в терпенах.
- Эти соединения общей формулы $(C_5H_8)_n$, с углеродным скелетом, формально являющимся производным изопрена.

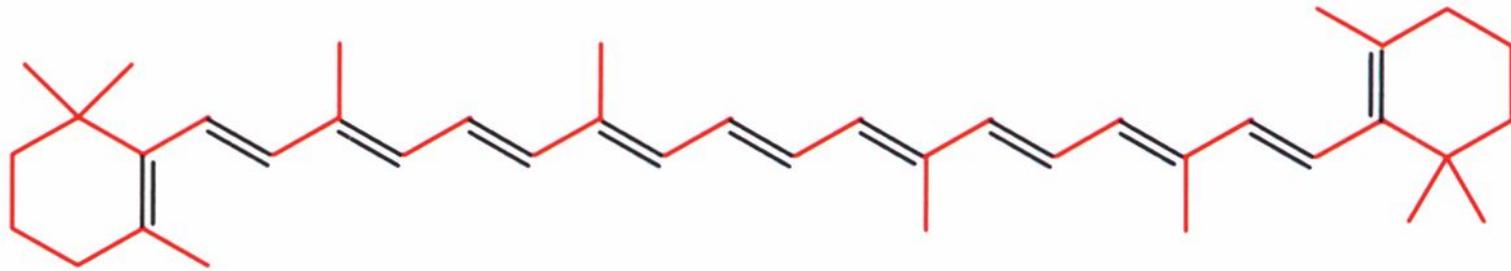
R-лимонен
кожура

S-лимонен

цитрусовых,

придаёт им запах





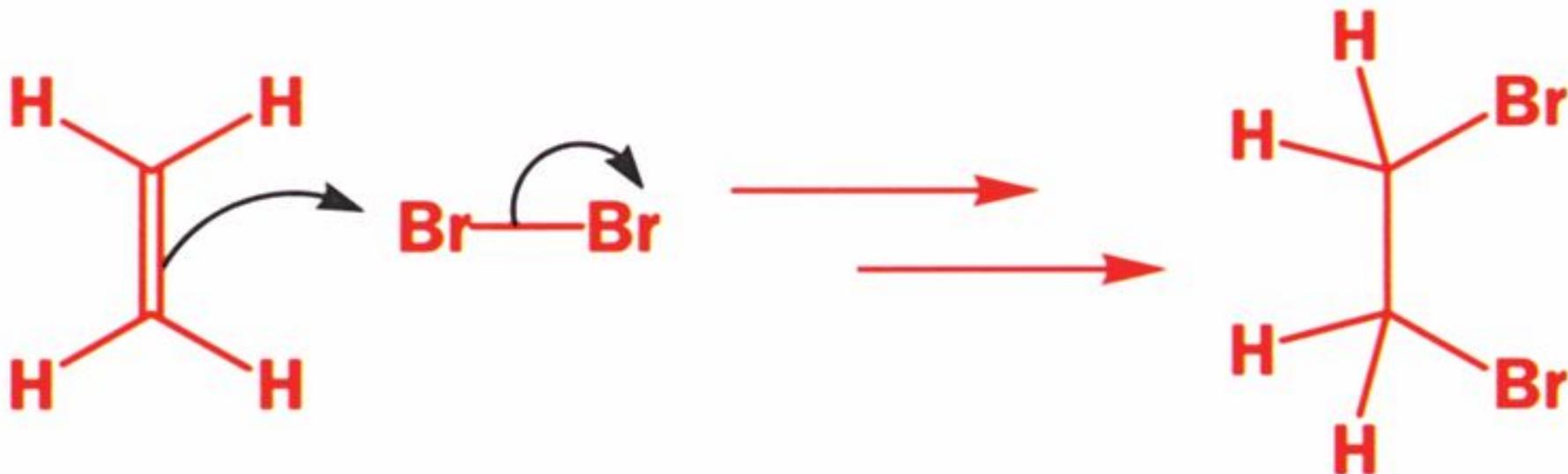
- **β-каротин**- жёлто-оранжевый пигмент моркови, тыквы и др. растений, лисичек.



- 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.

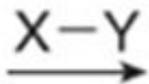
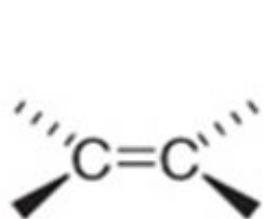
Алкены – это нуклеофилы!

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

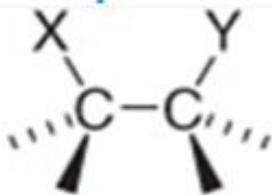


Химические свойства алкенов

- 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:

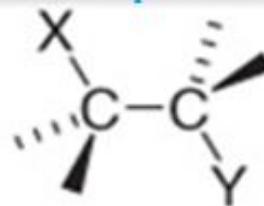


Син-присоединение



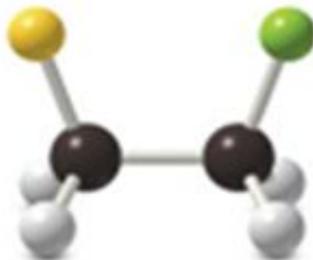
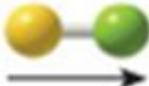
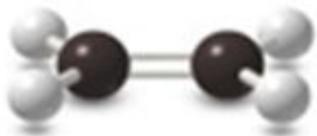
или

Анти-присоединение

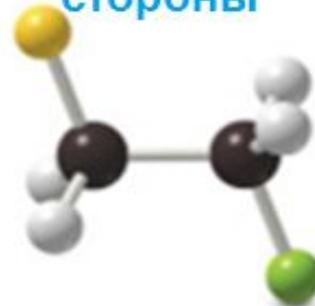


X и Y присоединяются по одну сторону от двойной связи

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, H₃O⁺ (H₂O+H₂SO₄)

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 Cl_2 , Br_2 , I_2 , галогены в нуклеофильных растворителях $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$, Br_2/ROH , оксимеркурирование $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, H_2O , затем NaBH_4 , оксимеркурирование со спиртом $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, ROH , затем 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 BH_3)

Стереоселективность: *син*

Реакции, проходящие по данному паттерну:

Гидроборирование (BH_3 , затем $\text{H}_2\text{O}_2, \text{NaOH}$), гидрирование $\text{Pd/C}, \text{H}_2$, эпоксицирование RCO_3H , дигидроксилирование OsO_4 и 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 HBr с образованием радикала брома.
- Радикал брома присоединяется к алкenu с образованием наиболее стабильного радикала.
- Этот радикал отщепляет протон от HBr и превращается в галогеналкан.

Региоселективность: против Марковникова

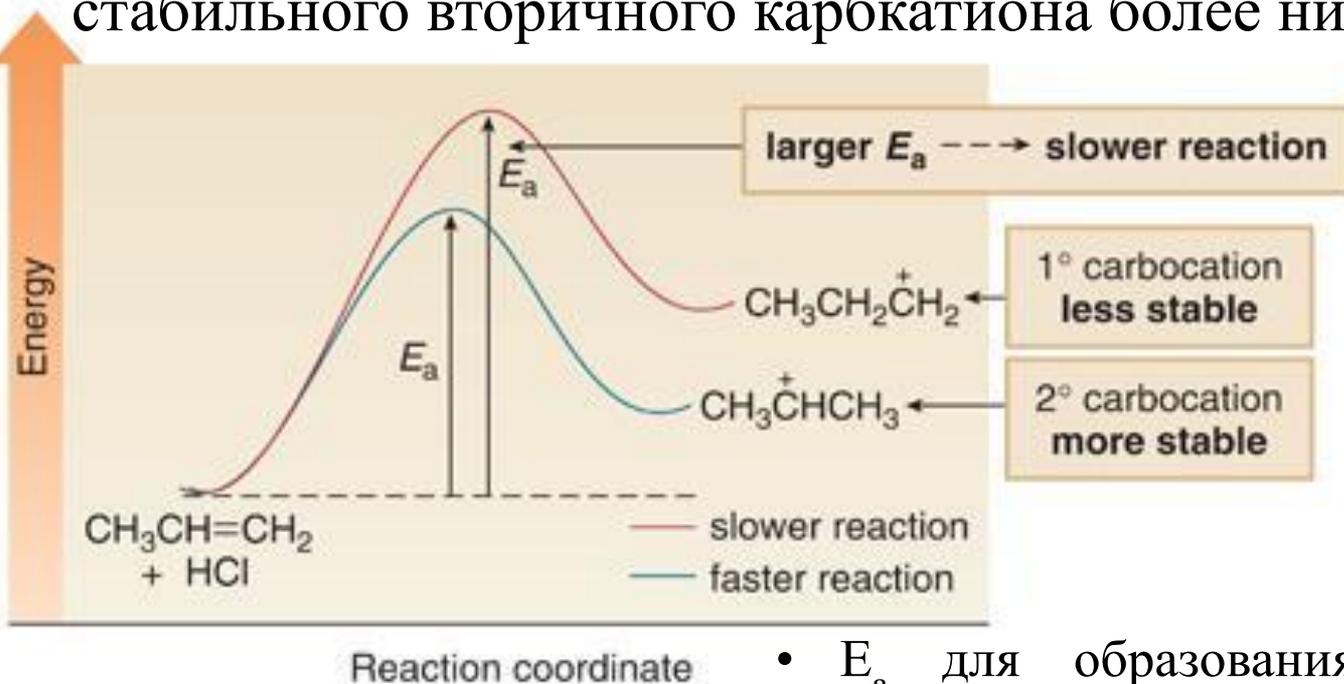
Стереоселективность: *син* + *анти*

Реакции, проходящие по данному паттерну:

присоединение 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.

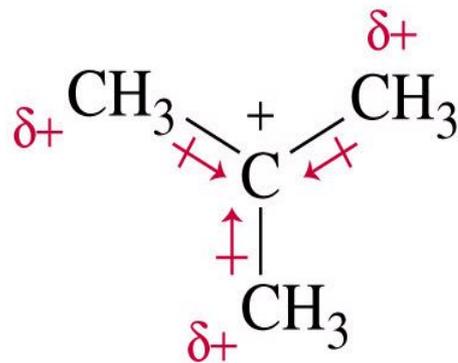


- E_a для образования более стабильного вторичного карбокатиона меньше, чем E_a для первичного карбокатиона. Вторичный карбокатион образуется быстрее.

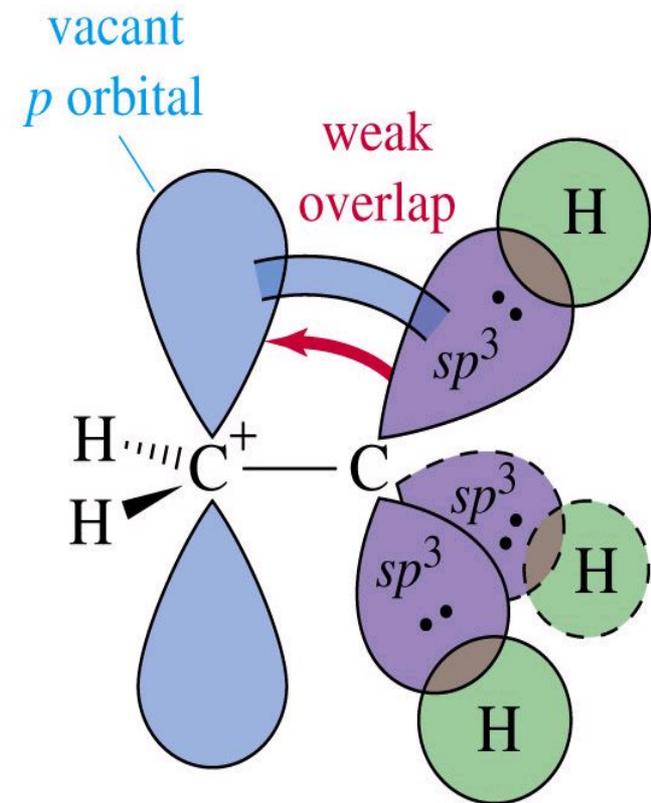
Стабильность карбокатионов чем более замещённый, тем стабильнее (ниже энергия)

- 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

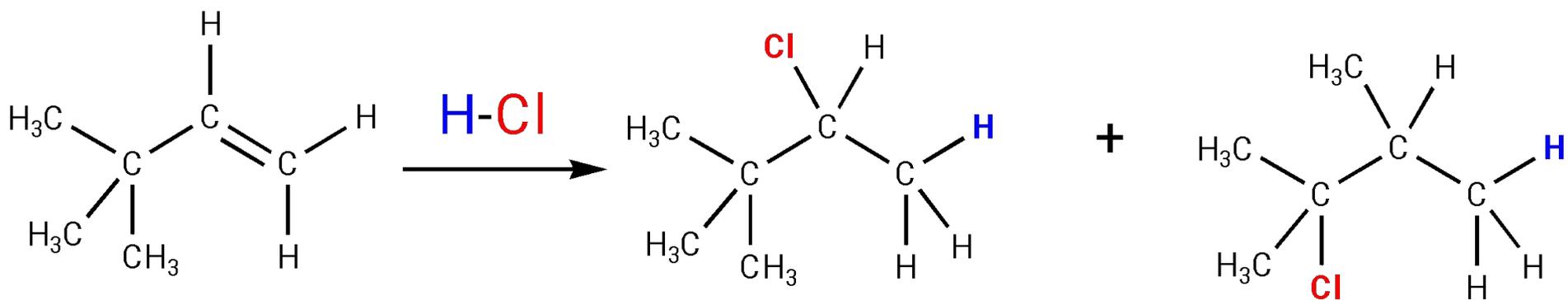
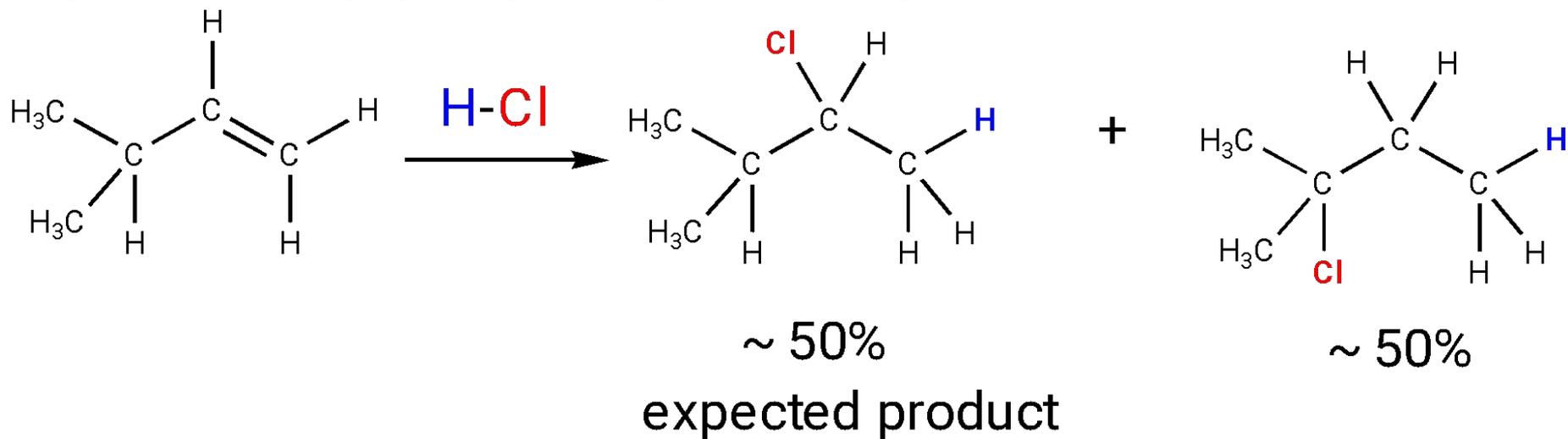


carbocation alkyl group

hyperconjugation

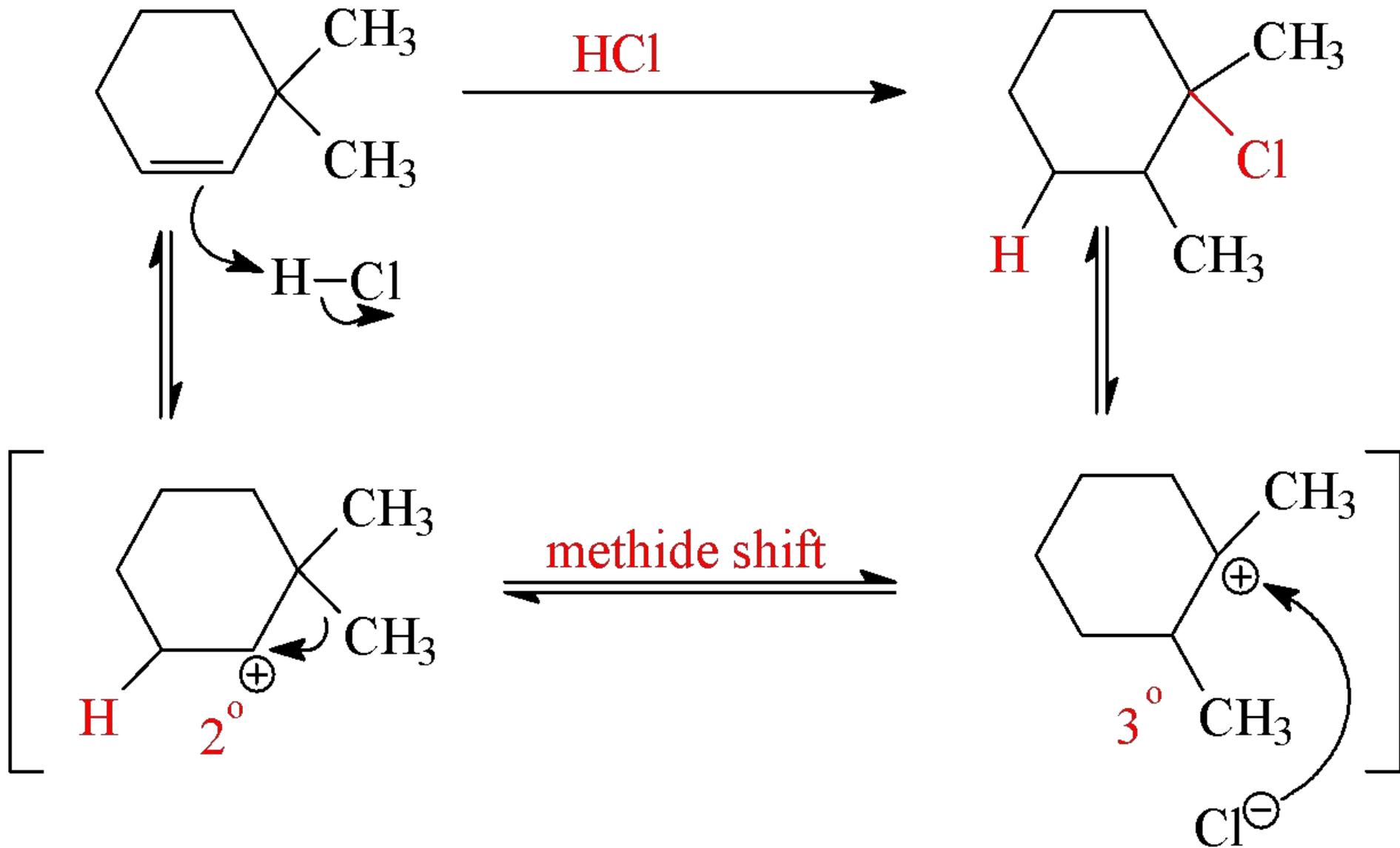
Перегруппировки карбокатионов

- 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



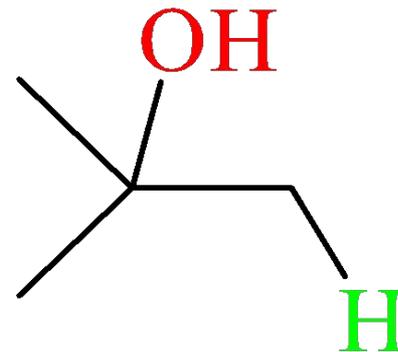
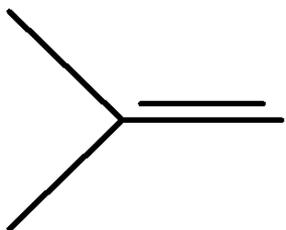
Оксимеркурирование

(взаимодействие с ацетатом ртути)

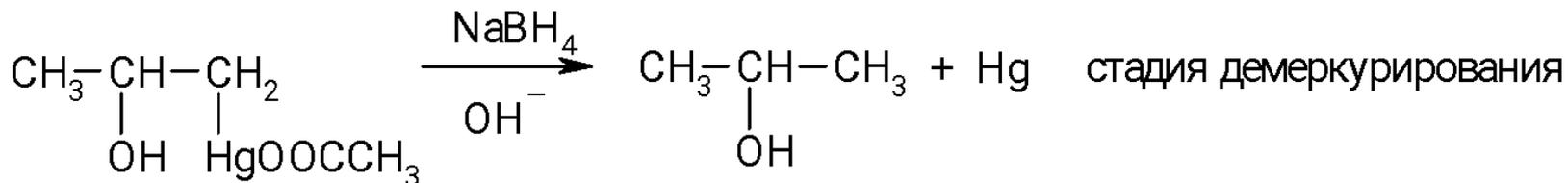
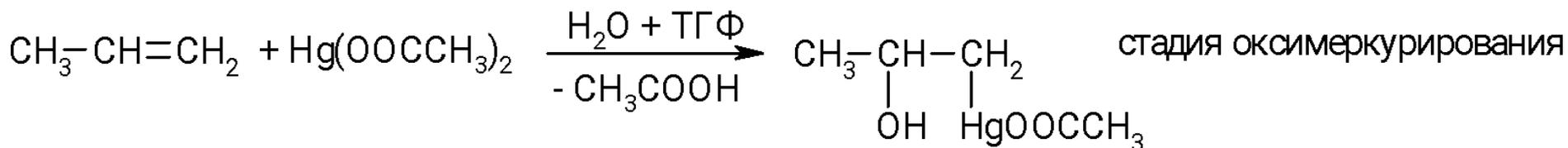
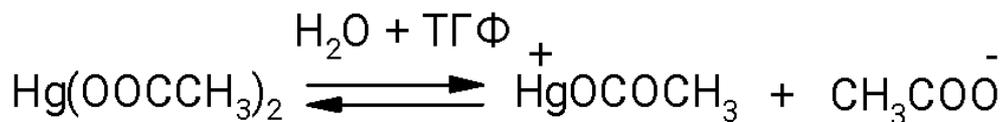
1) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ in

THF/ H_2O

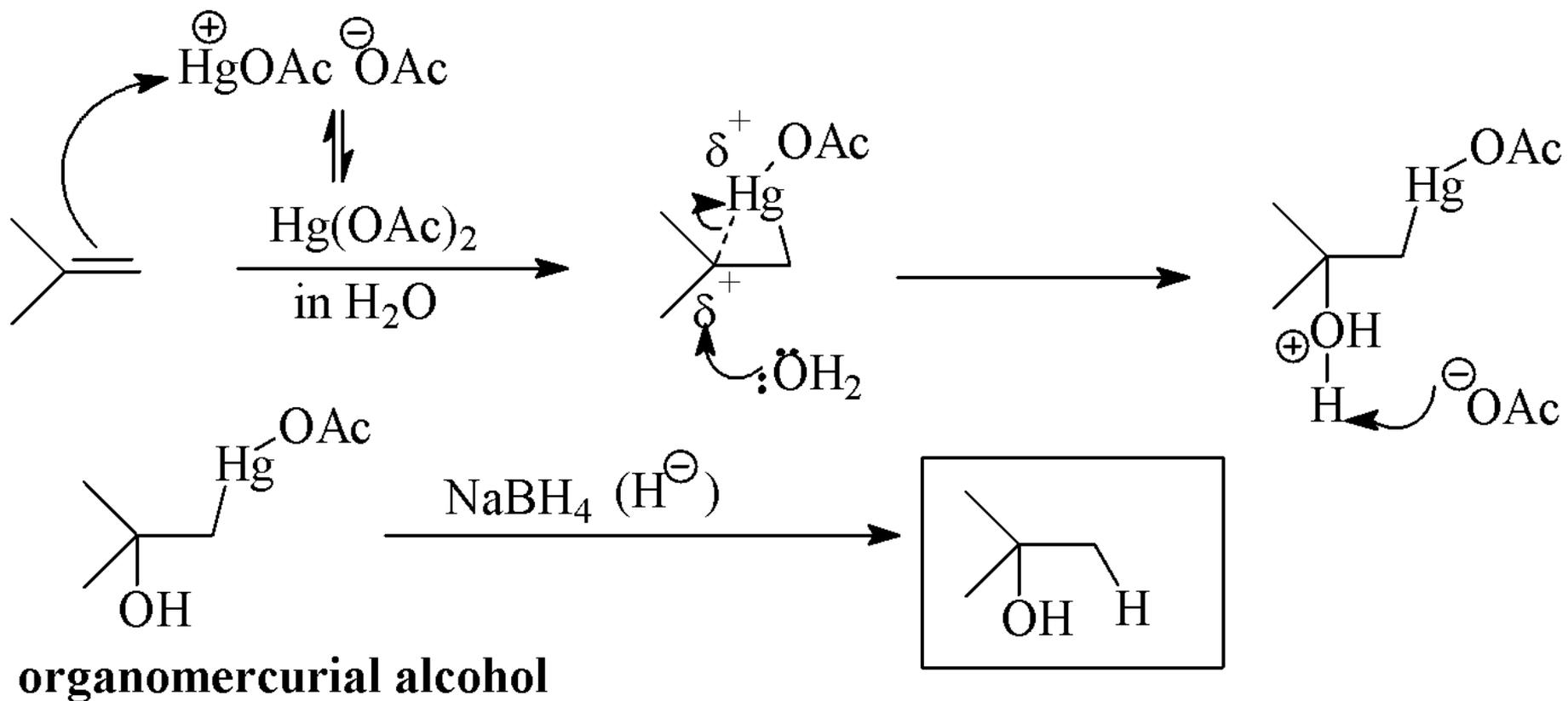
2) NaBH_4



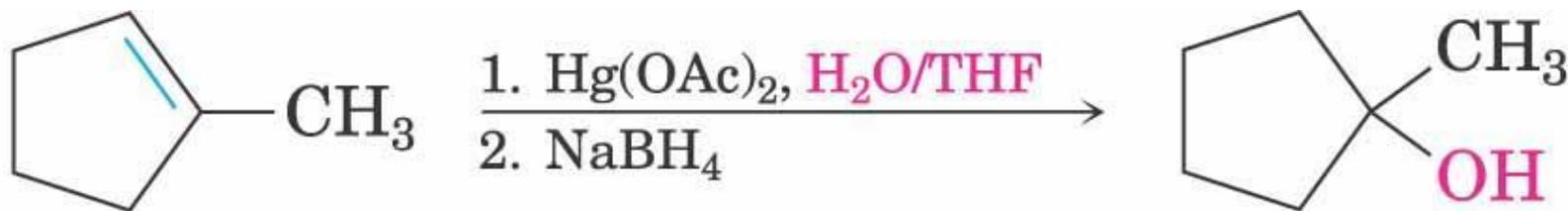
- Марковниковское присоединение
- Региоселективная реакция



Механизм оксимеркурирования



Пример оксимеркурирования



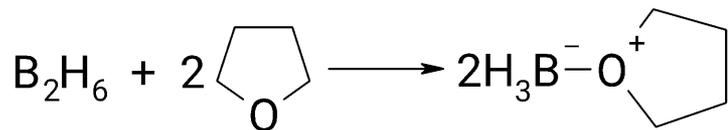
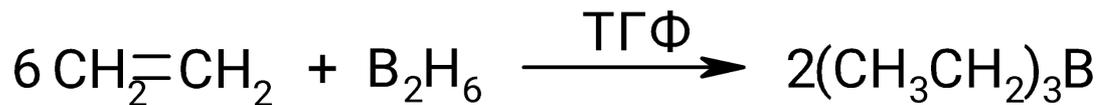
1-Methylcyclopentene

1-Methylcyclopentanol
(92%)

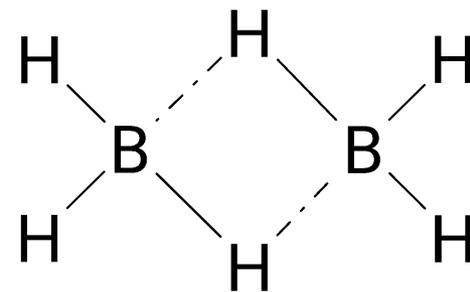
©2004 Thomson - Brooks/Cole

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

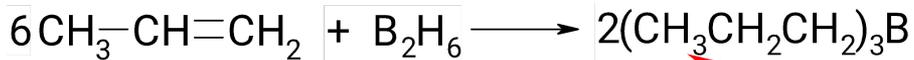
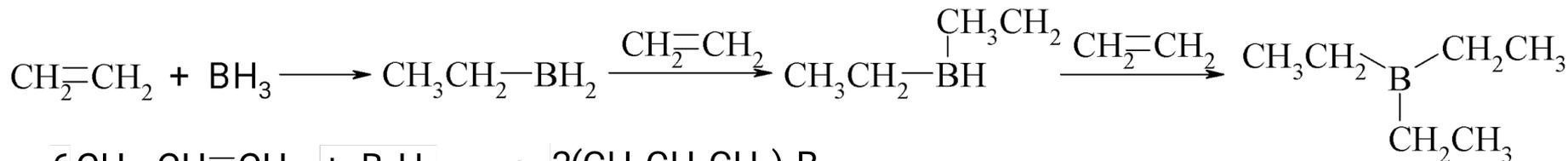
Гидроборирование



кислота Льюиса основание Льюиса



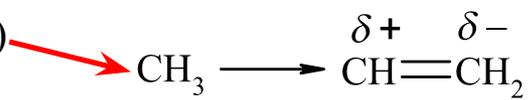
Диборан – димер борана



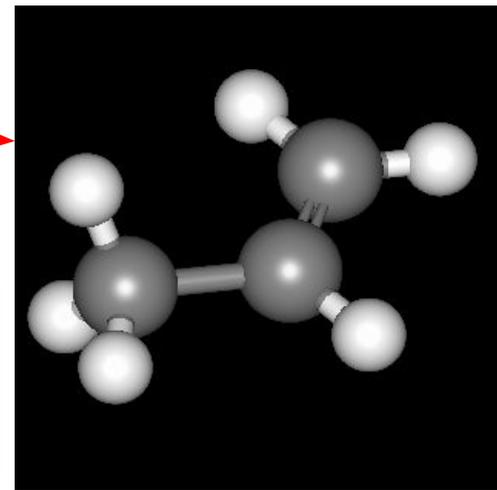
против правила Марковникова:

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

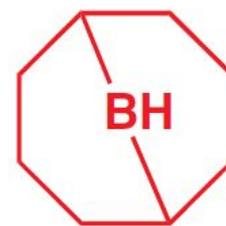
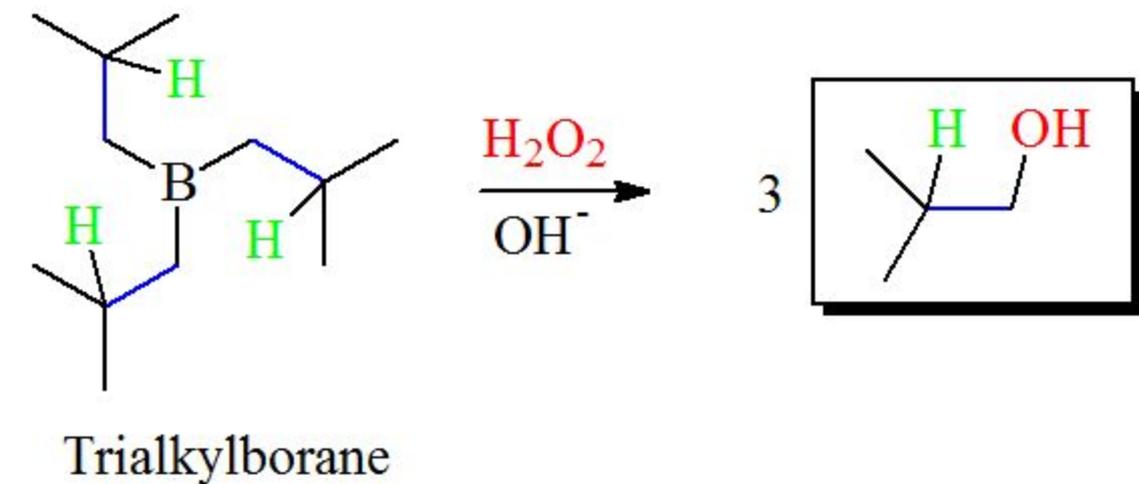
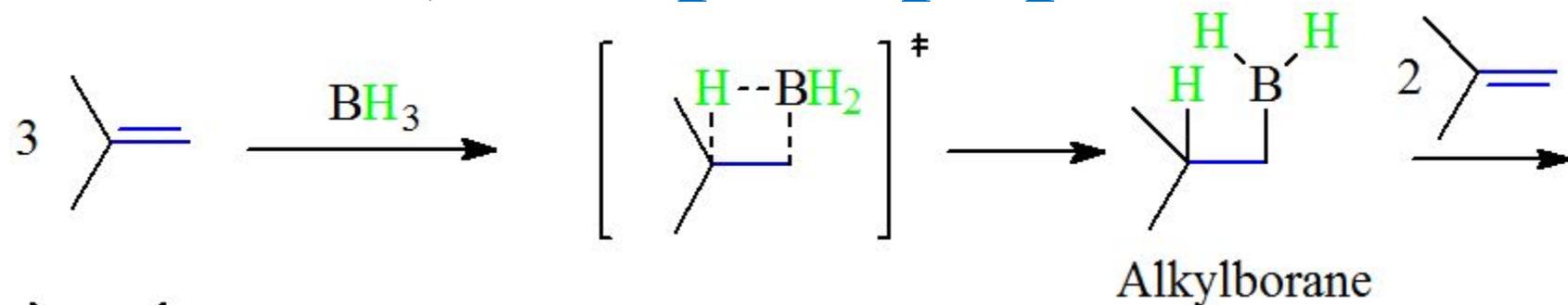
(бор – электрофильный конец связи B–H)



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

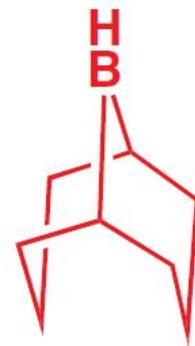


h) Гидроборирование



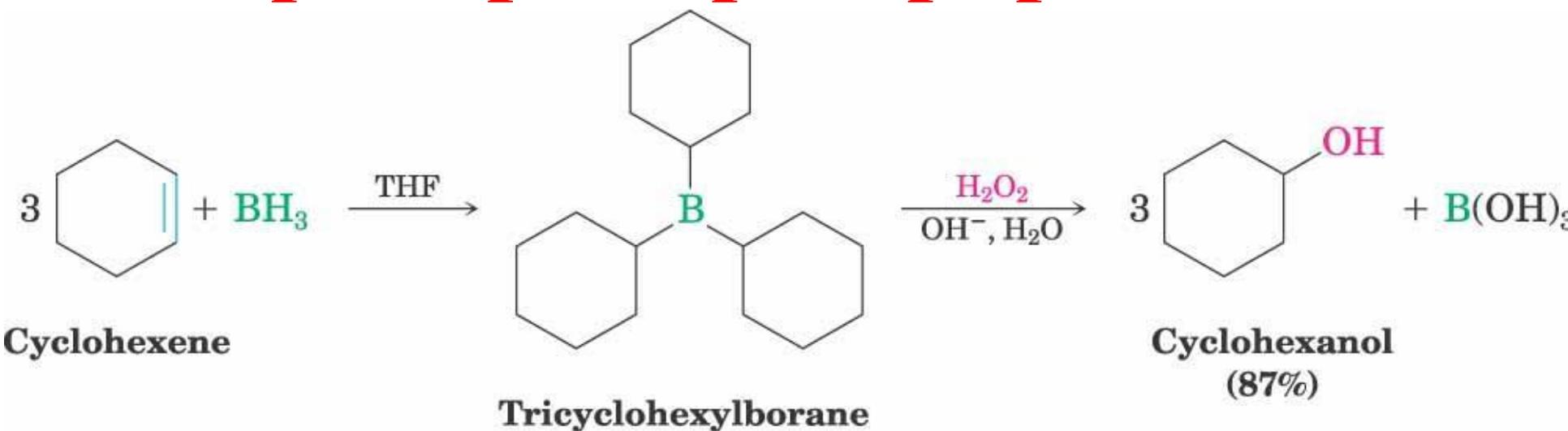
9-borabicyclononane
or 9-BBN

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

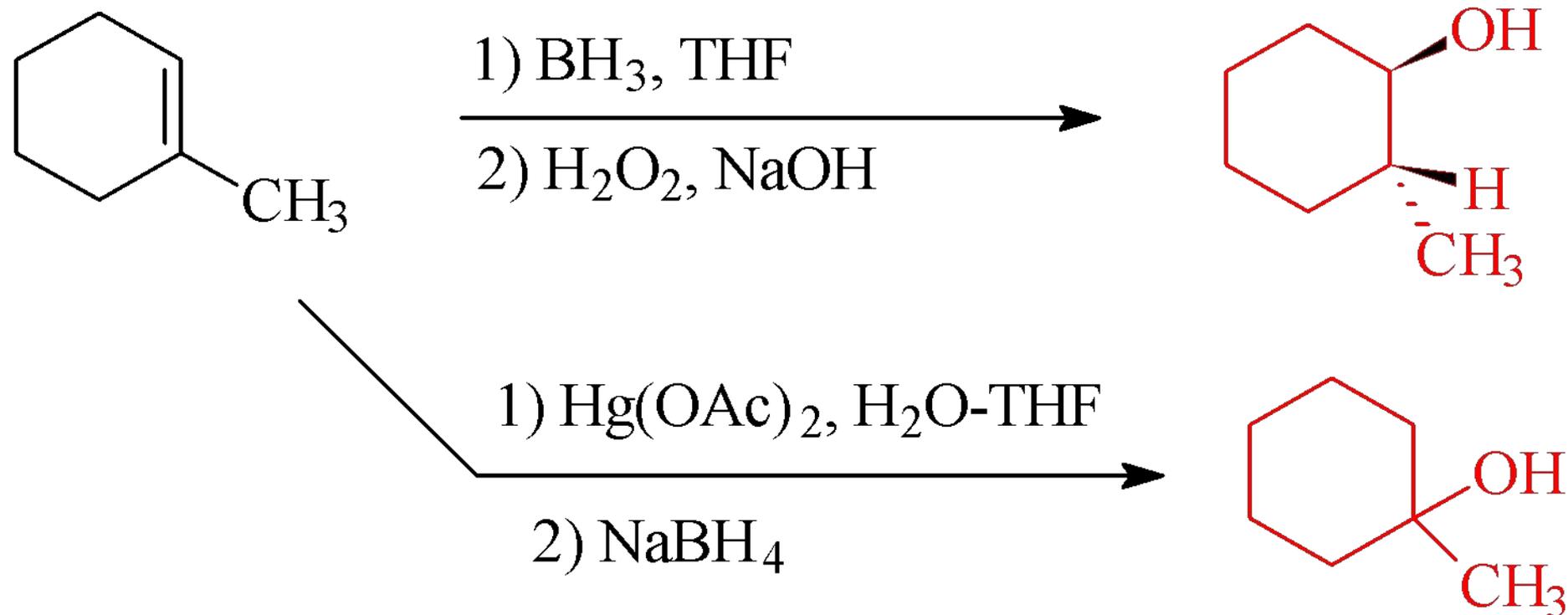
Пример гидроборирования



©2004 Thomson - Brooks/Cole

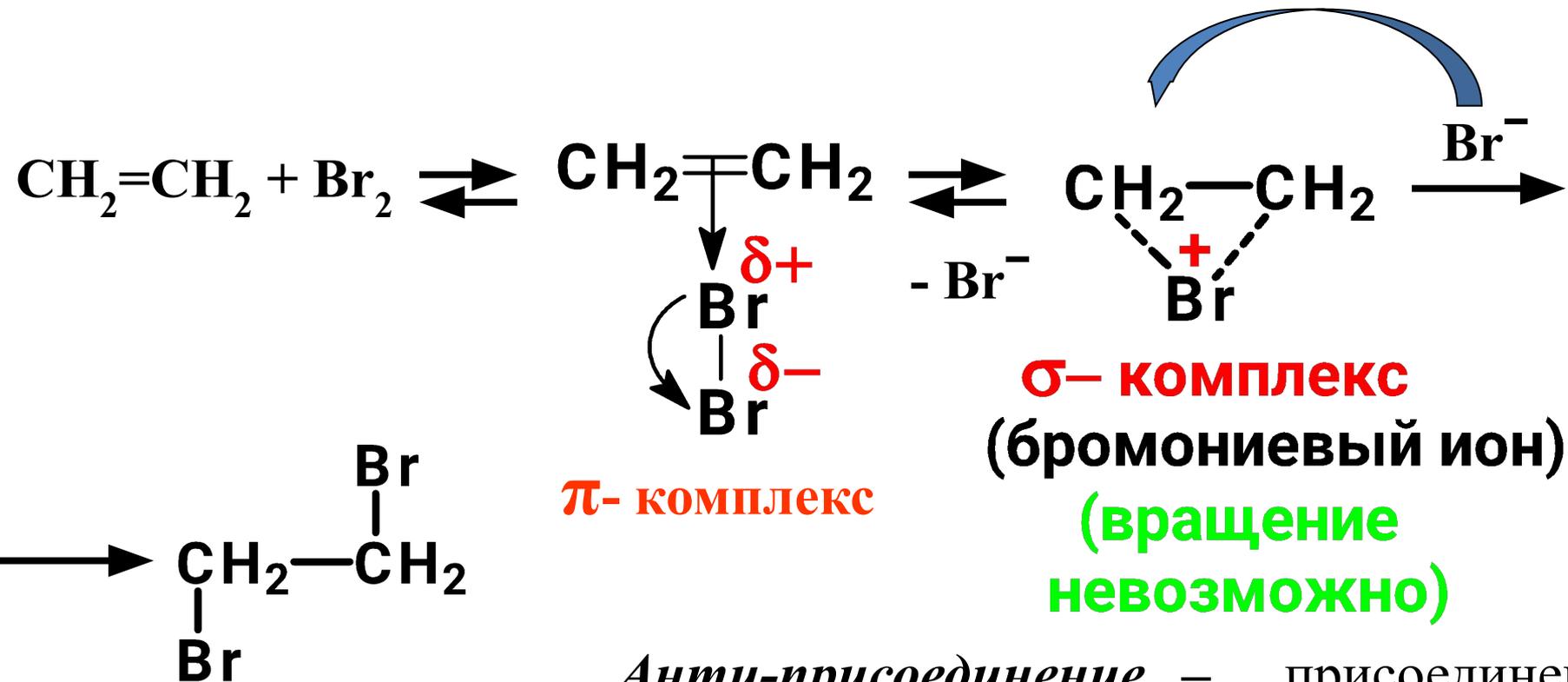
- a) Хороший способ синтеза спиртов
- b) Реакция идёт против правила Марковникова ★
- c) Высокие выходы 😊
- d) Нет перегруппировок 😊

2 дополняющих друг друга реакций гидратации алкенов



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

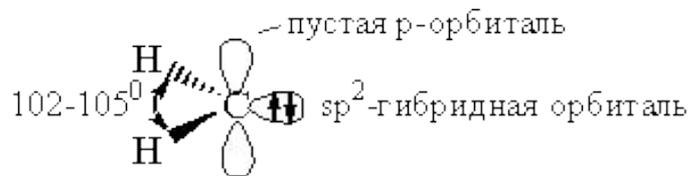
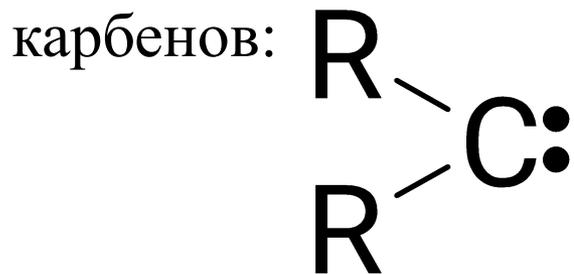
Галогенирование алкенов



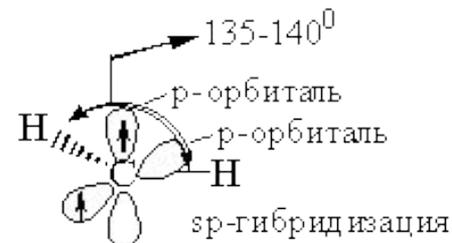
Анти-присоединение – присоединение фрагментов атакующего реагента с противоположных сторон относительно плоскости молекулы алкена.

Присоединение карбенов

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

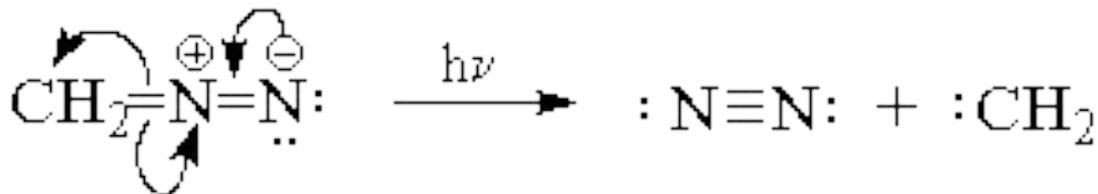


синглетный метилен
(углерод sp²-гибриден)

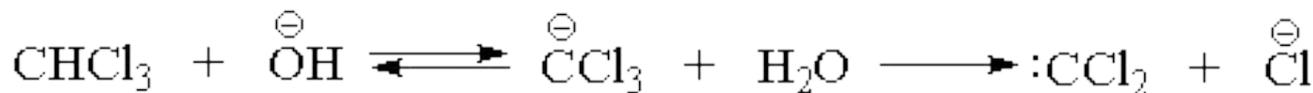
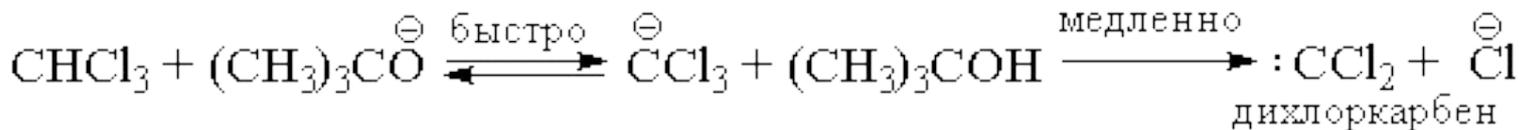
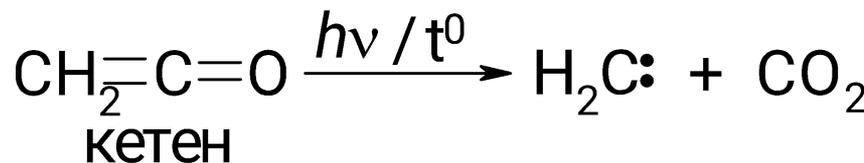


триплетный метилен
(углерод sp-гибриден)

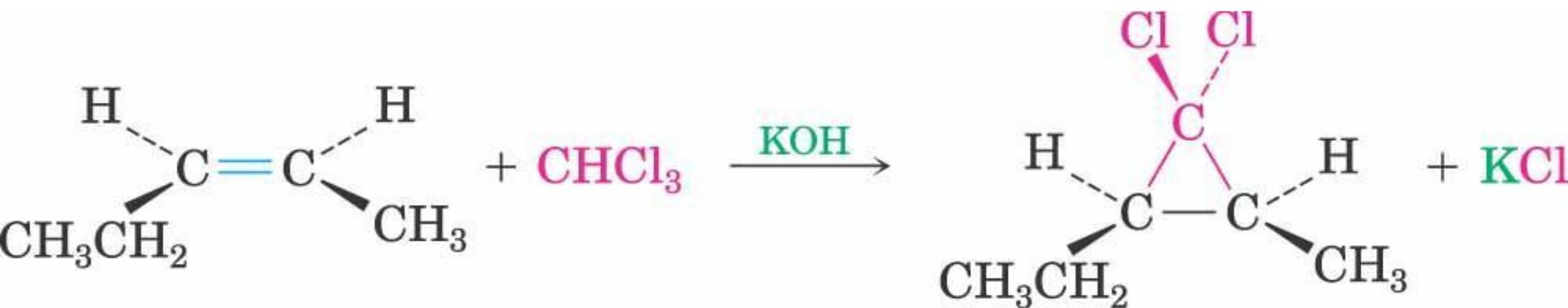
Методы генерации карбенов:



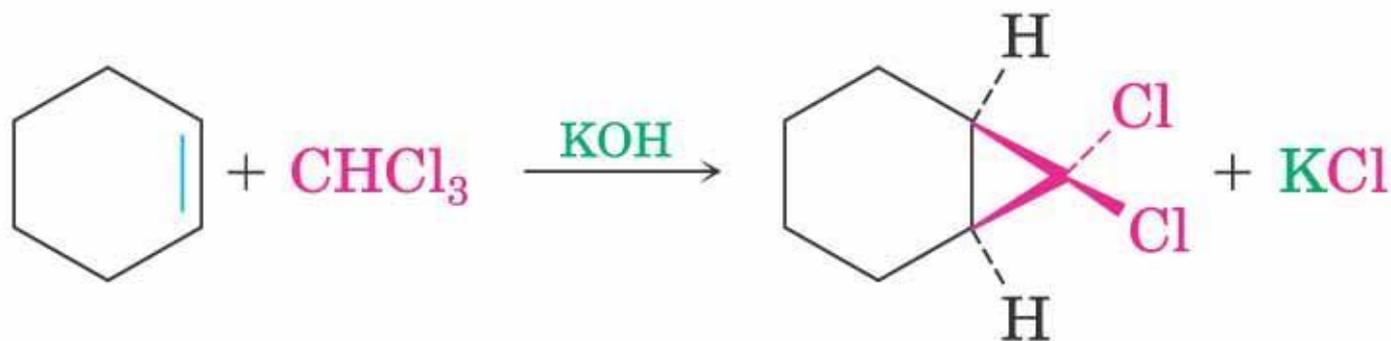
дiazометан



Реакции дихлоркарбена

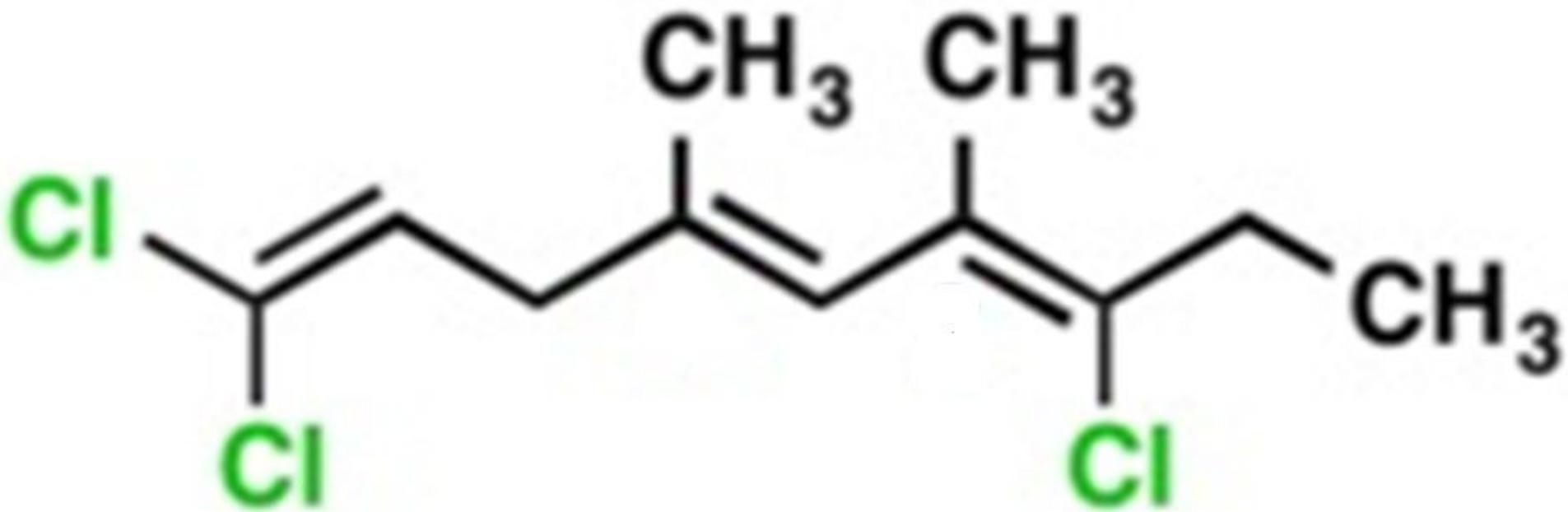


cis-2-Pentene

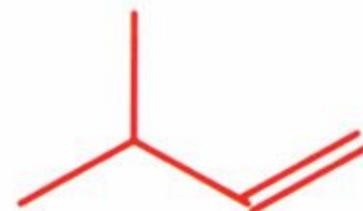
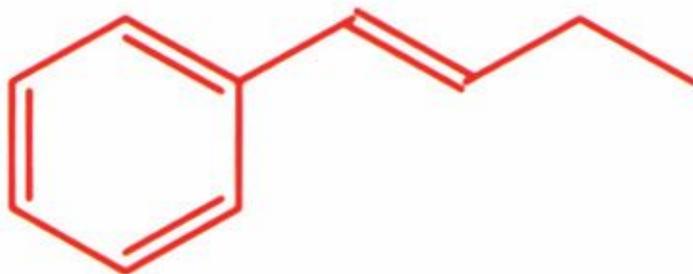
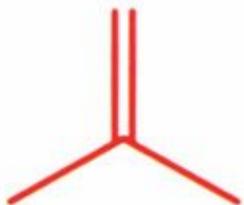


Cyclohexene

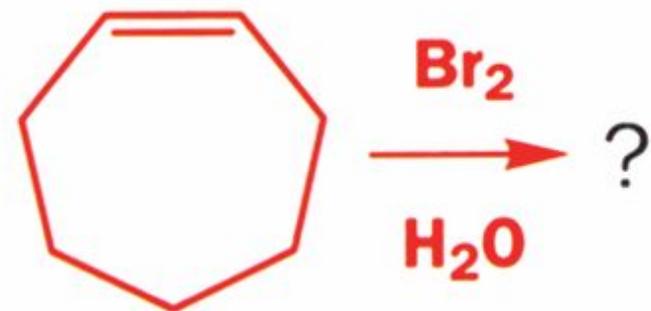
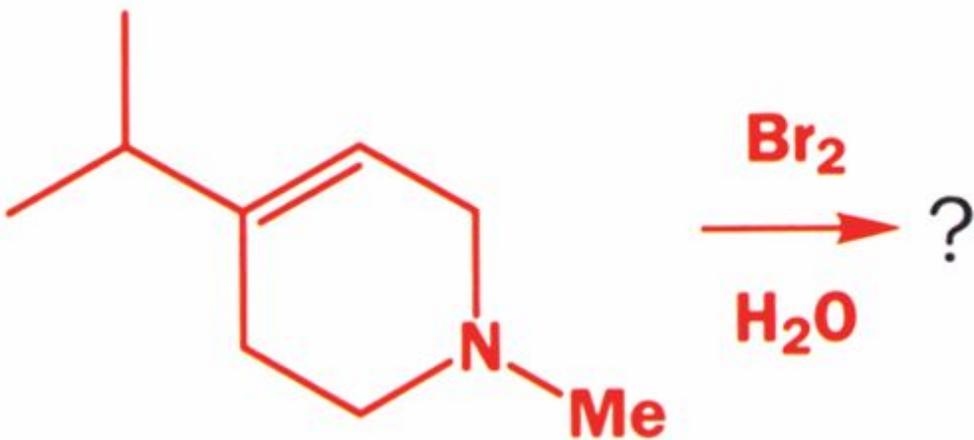
- Какое название имеет следующее соединение?



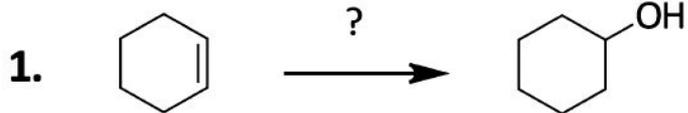
- Предскажите продукты реакции присоединения HCl к следующим алкенам:



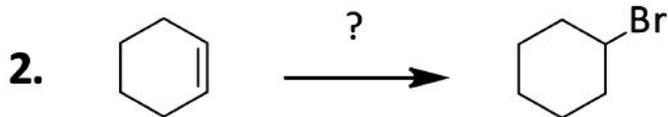
- Какие продукты образуются при присоединении бромной воды к приведённым ниже алкенам?



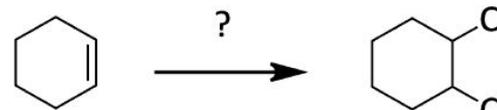
• Напишите реагенты для реакций присоединения



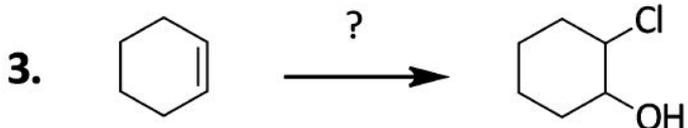
- a.) H_2O
- b.) $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+$
- c.) $\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4$
- d.) $\text{H}_2\text{O}_2, \text{OsO}_4$



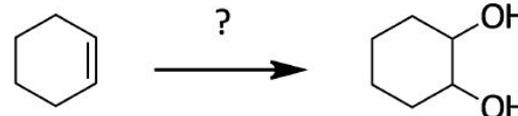
- a.) $\text{HBr}, \text{H}_2\text{O}$
- b.) $\text{CH}_3\text{Br}, \text{H}_2\text{O}$
- c.) $\text{Br}_2, \text{CH}_3\text{Br}$
- d.) $\text{HBr}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$



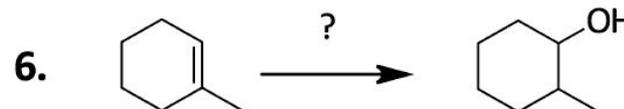
- a.) $\text{HCl}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$
- b.) $\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$
- c.) $\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$
- d.) $\text{Cl}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2$



- 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.) $\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}_2$

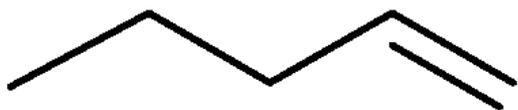


- a.) $\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$
- b.) $\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O}$
- c.) $\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$
- d.) $\text{OsO}_4, \text{H}_2\text{O}_2$



- 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.) $\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$

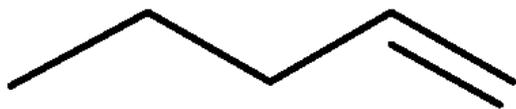
• Напишите продукты реакций гидратации



i) BH_3



ii) H_2O_2 , NaOH



H^+ , H_2O



- Обработка 4-пентен-1-ола водным Br_2 даёт циклический бромэфир, а не ожидаемый бромгидрин. Предложите механизм, используя изогнутые стрелки, чтобы показать движение электронов.

