

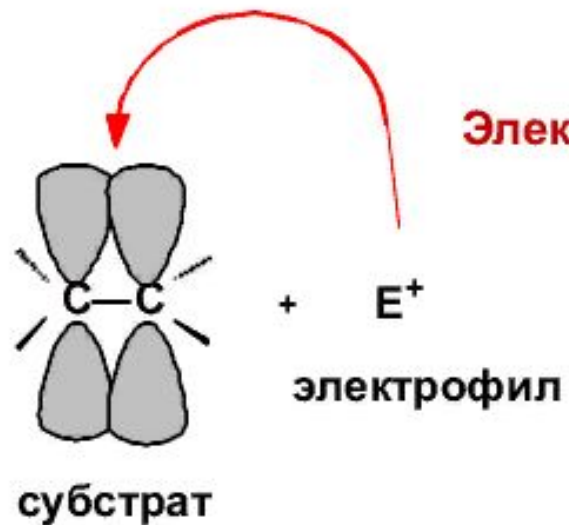
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ АЛКЕНОВ

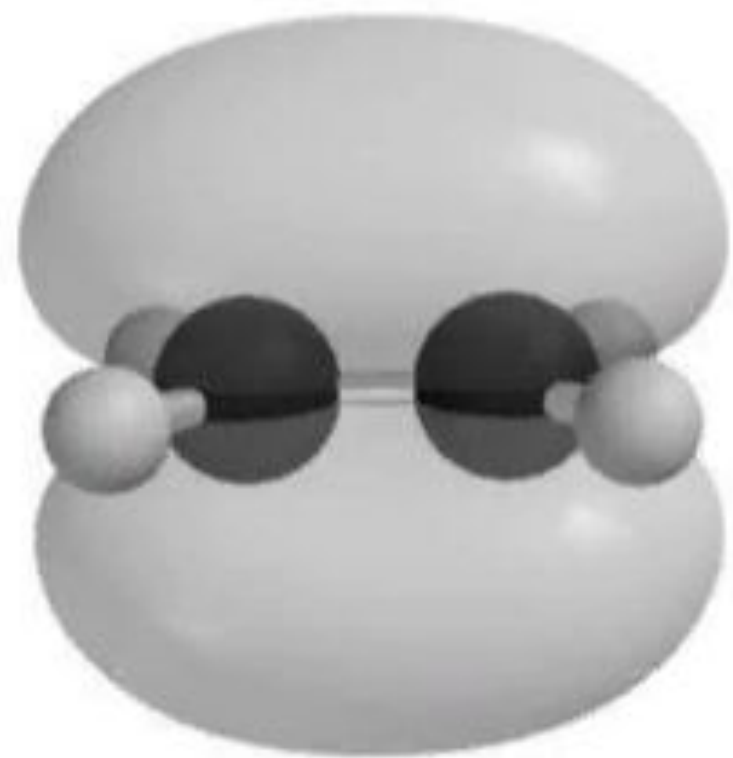
π -Доноры (нуклеофилы)

Электронная структура
этилена



Подвержены электрофильной атаке





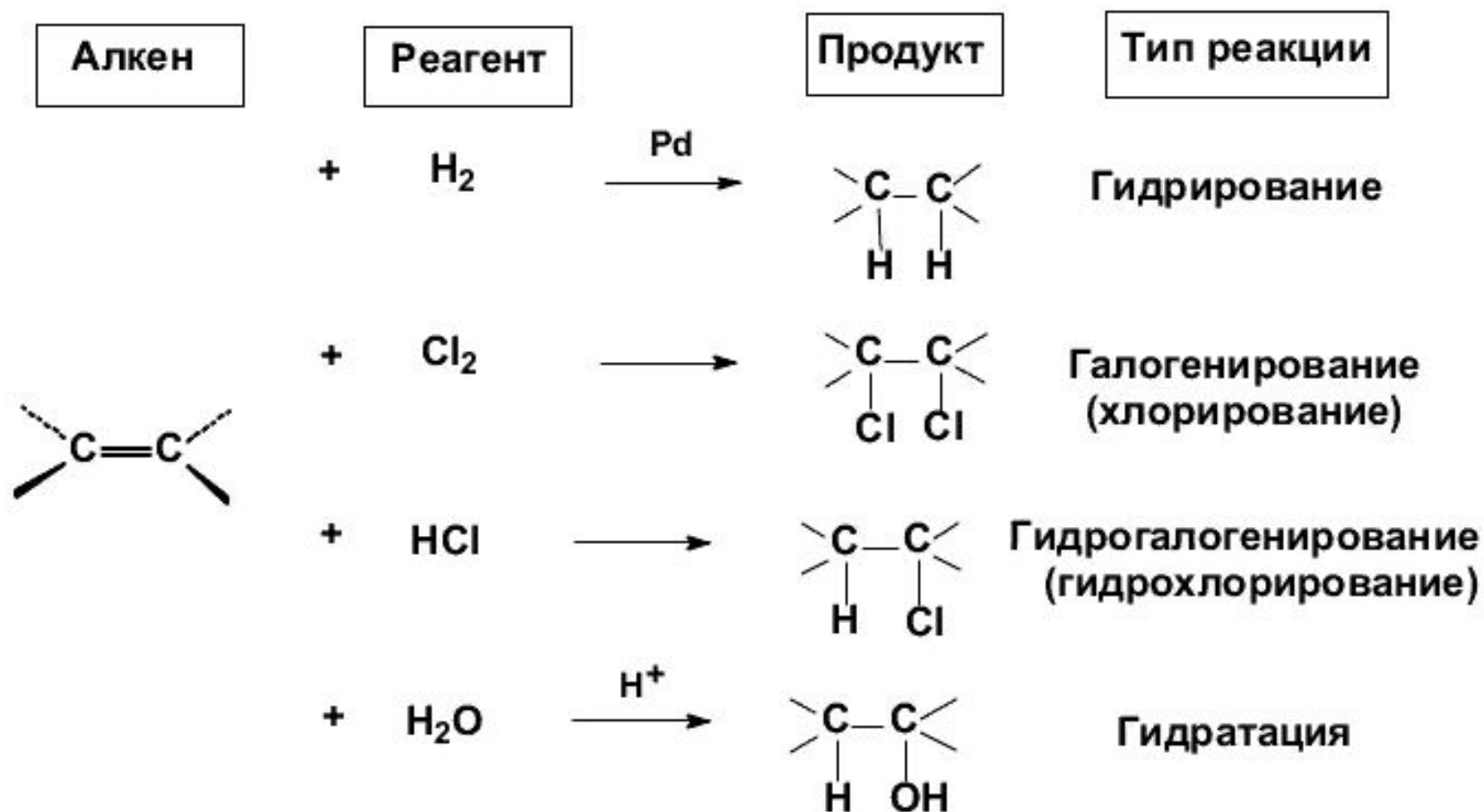
Двойная углерод-углеродная

π -связь является

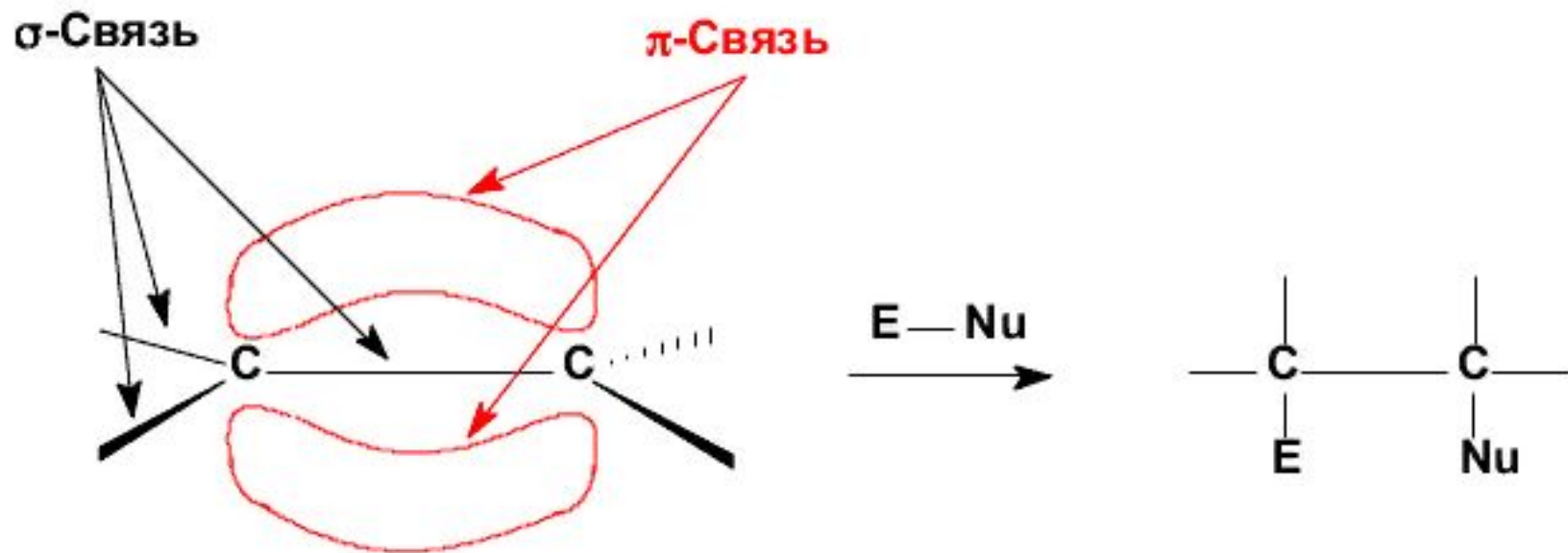
донором электронов

Реакционная способность ненасыщенных углеводородов

Типичные реакции алкенов — реакции присоединения



ОБЩАЯ СХЕМА РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ



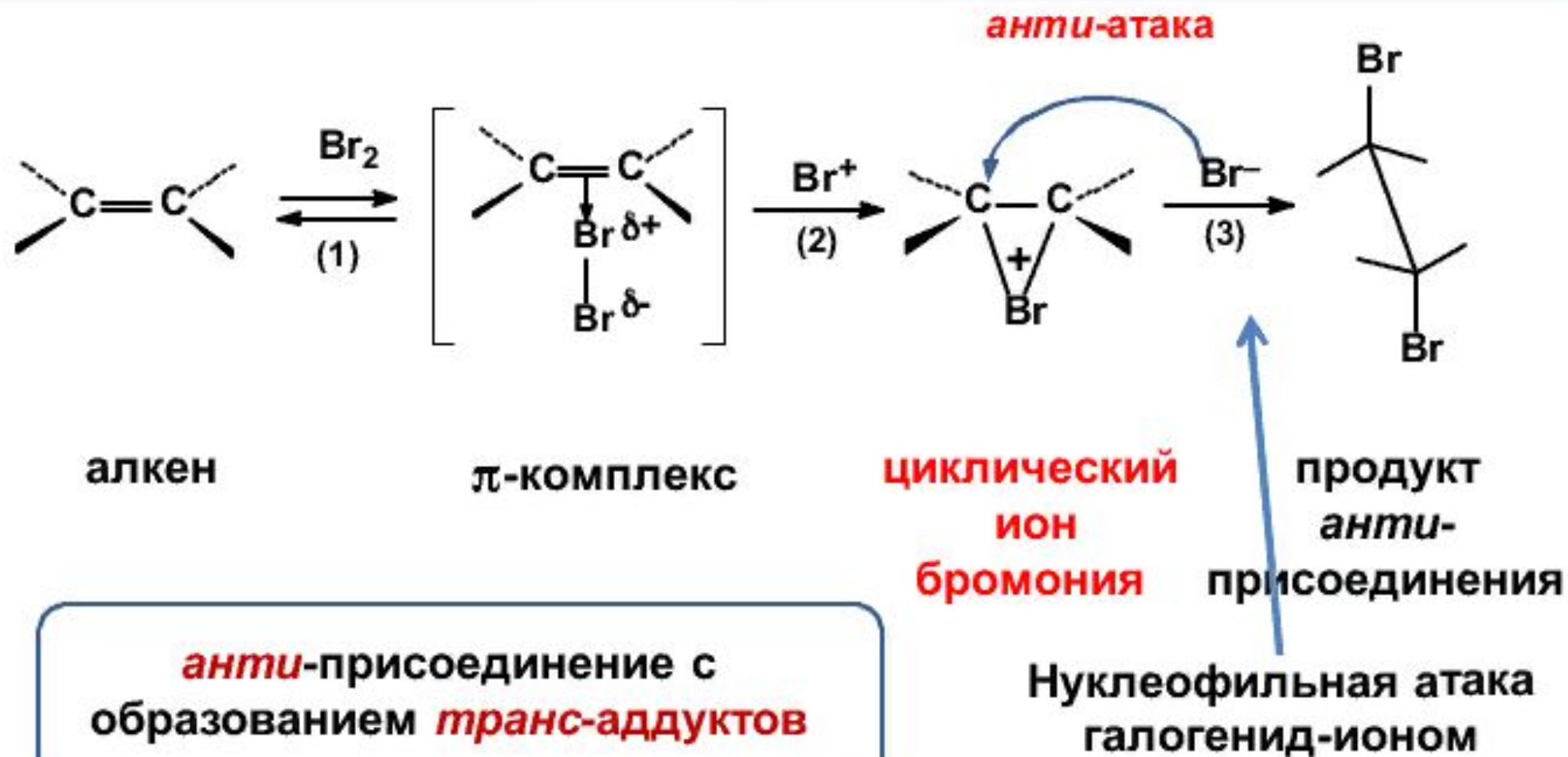
Электрофильное присоединение A_E

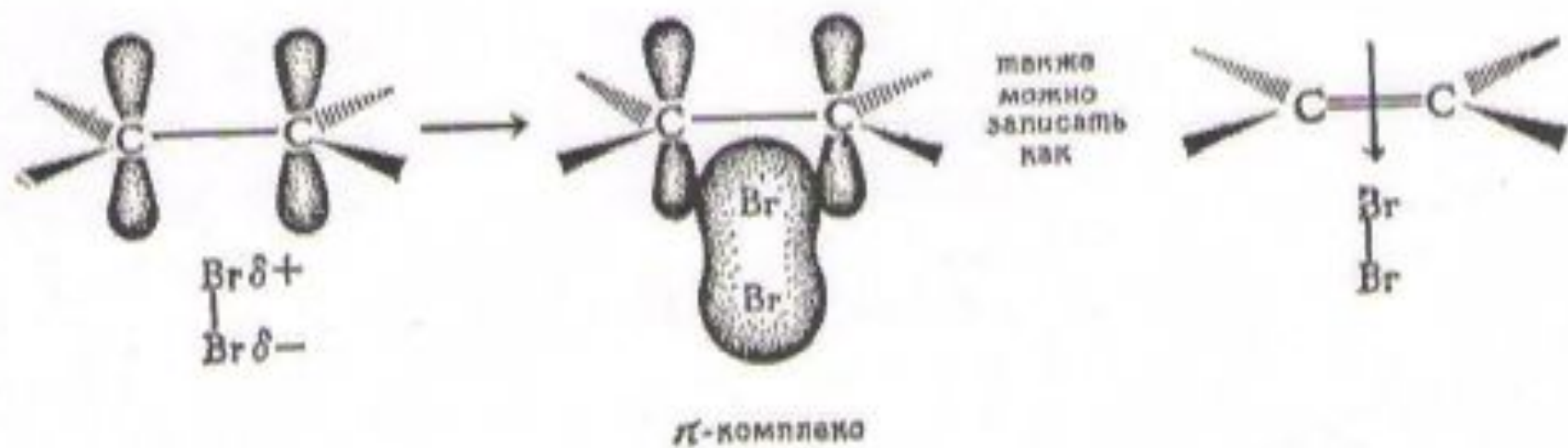


СХЕМЫ МЕХАНИЗМОВ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ (A_E)

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ К АЛКЕНАМ

Основные стадии





Строение циклического иона бромония

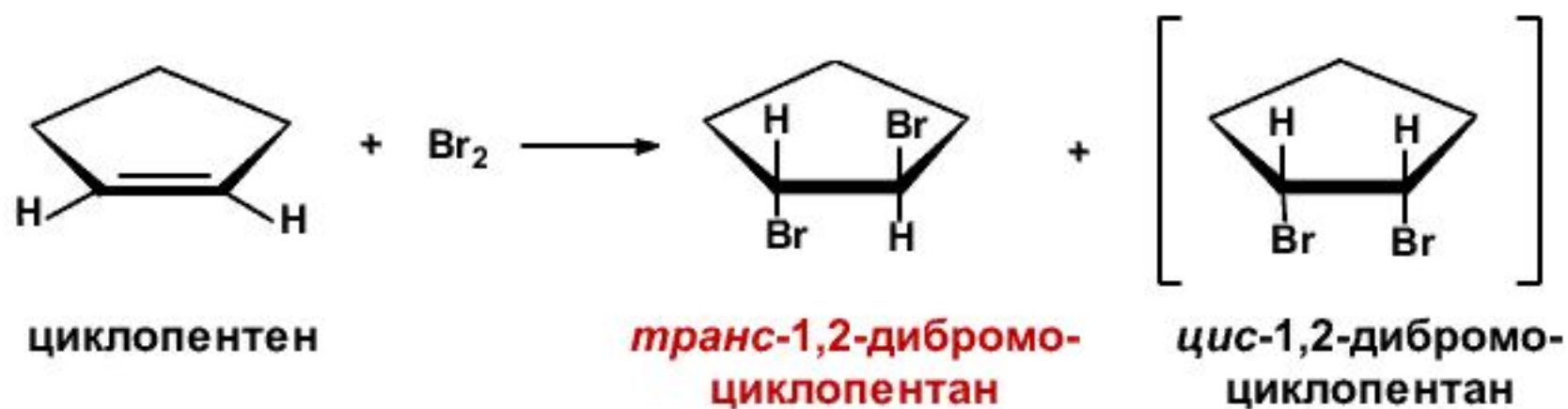


Скорости бромирования алкенов

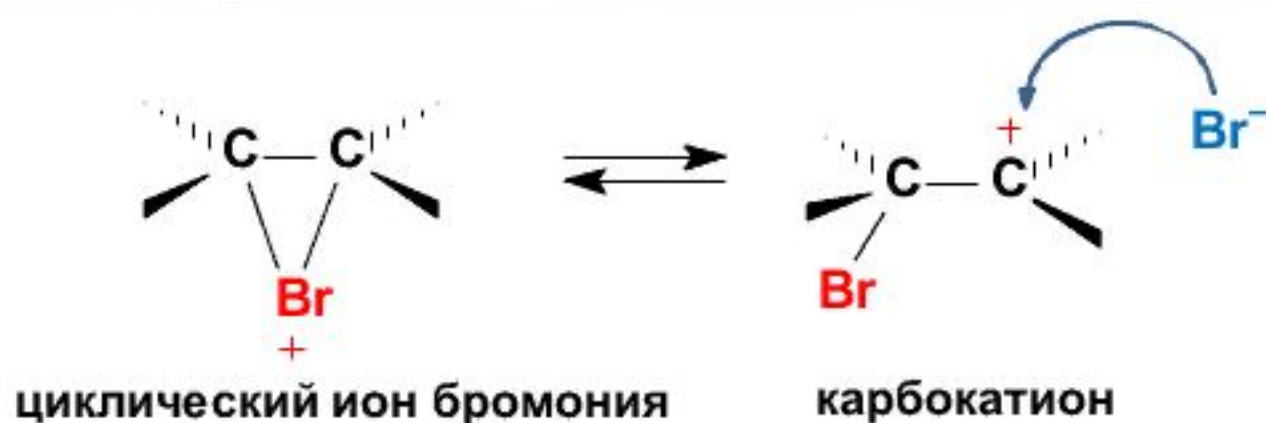
Соединение	Формула	Относительная скорость
Бромистый винил	$\text{CH}_2=\text{CHBr}$	<0,03
Этилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1,0
Пропилен	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	2,0
<i>ассим</i> -Диметилэтилен	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	5,5
Тетраметилэтилен	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	14,0

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ

- **Стереоселективность** — предпочтительность образования одного из нескольких возможных **стереоизомеров**



Равновесие между ионом галогенония и карбокатионом



ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ К АЛКЕНАМ

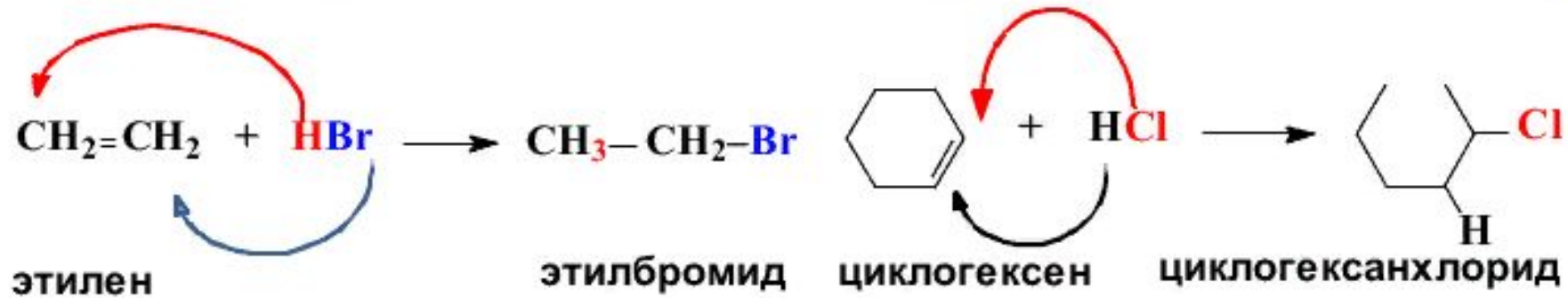
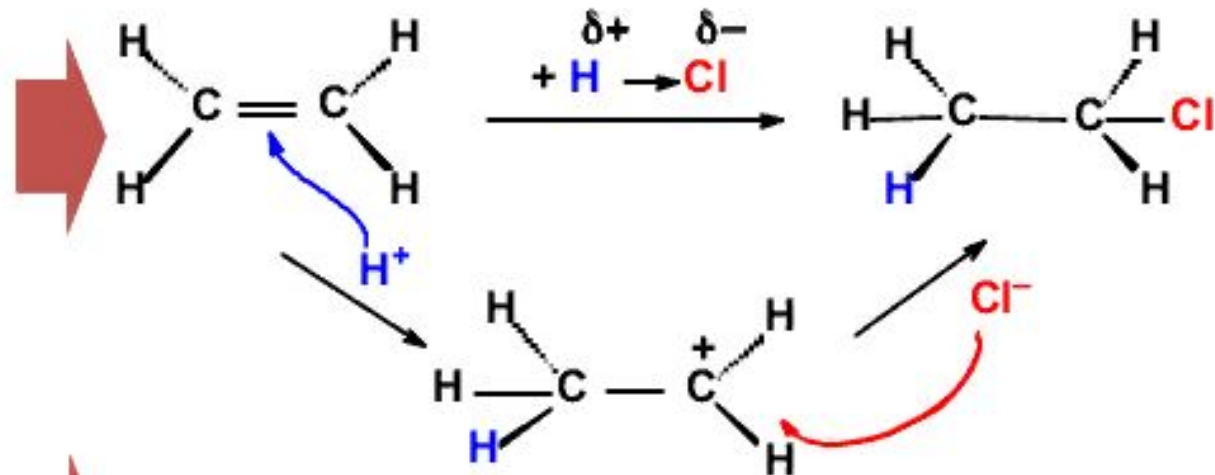
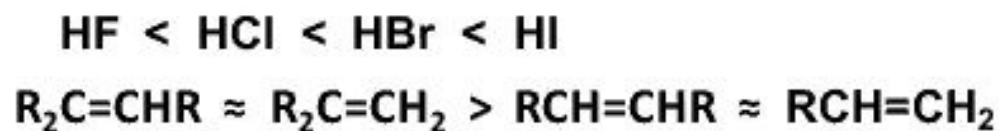


Схема механизма реакций гидрогалогенирования

Гетеролитический
электрофильный
механизм A_E



Легкость
присоединения:



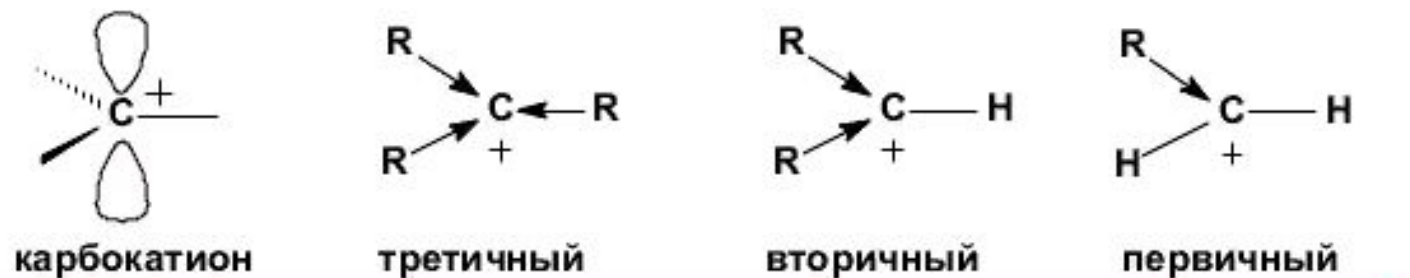
ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИИ

Динамический фактор

Статические факторы

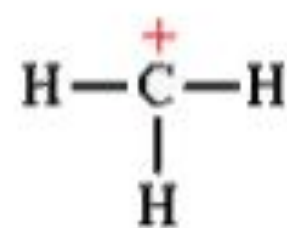


Электронный и пространственный факторы



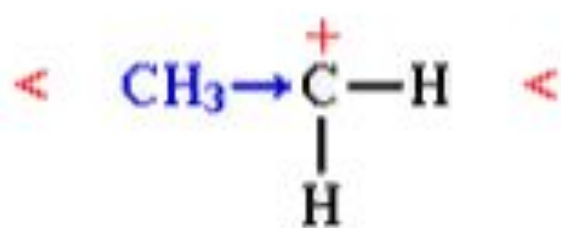
Уменьшение стабильности катионов \rightarrow

Устойчивость карбокатиона возрастает с увеличением числа алкильных групп, которые за счет +I-эффекта уменьшают положительный заряд на атоме углерода:

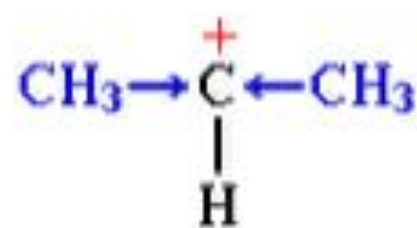


метил-катион

(наименее
устойчивый)



*первичный
карбокатион*



*вторичный
карбокатион*

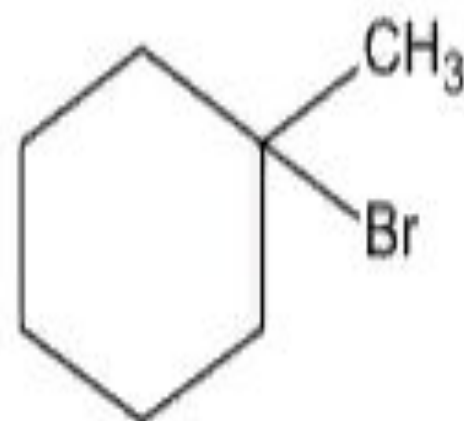
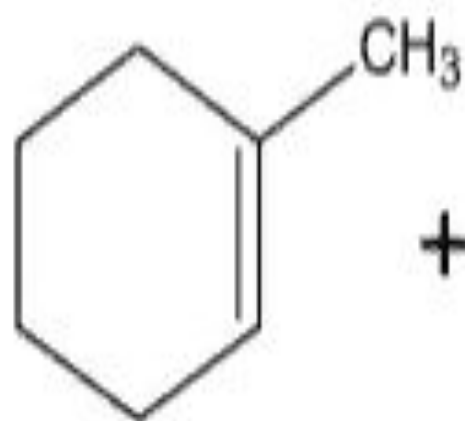


*третичный
карбокатион
(наиболее
устойчивый)*



Увеличение электрофильности

Увеличение реакционной способности



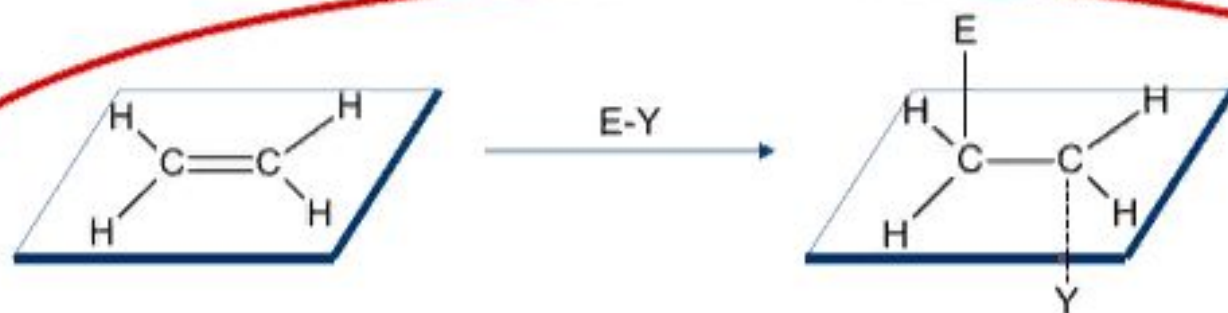
1-метилциклогексен

1-бromo-1-метилциклогексан
70%

Стереоселективность реакций A_E

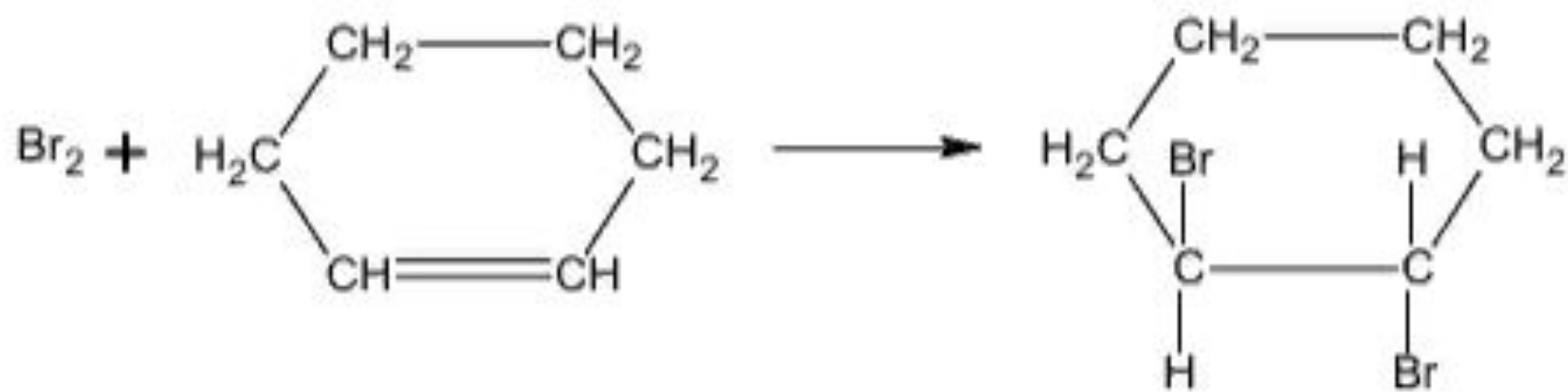


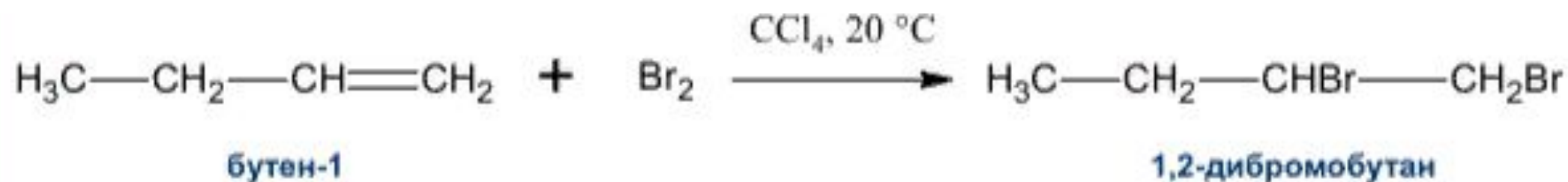
Цис-присоединение реагента X-Y к этилену по четырехцентровому механизму



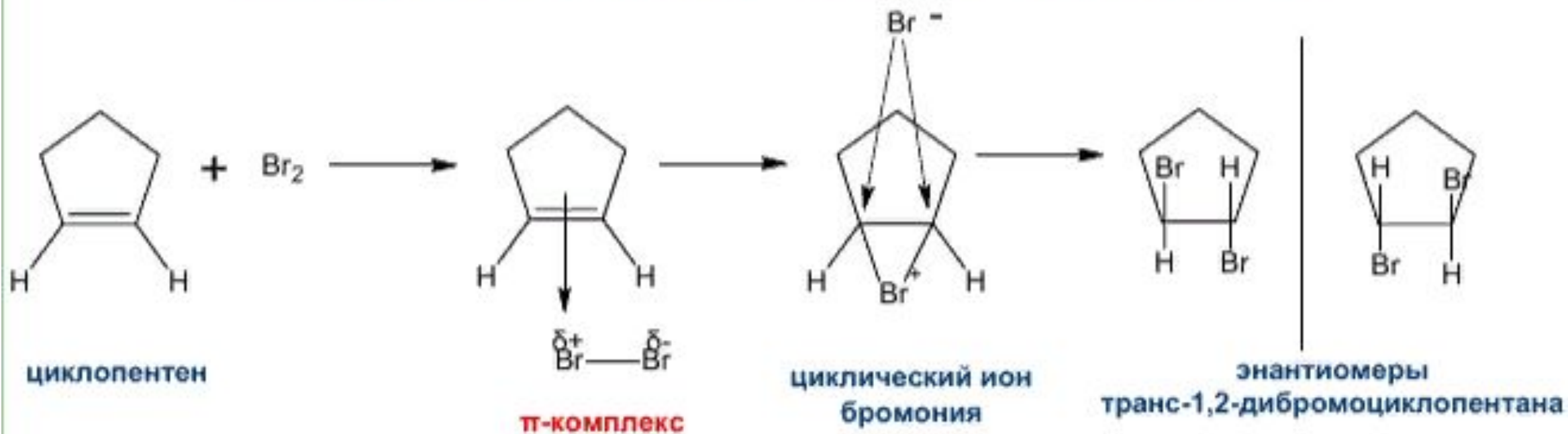
Продукт *транс*-присоединения реагента X-Y к этилену

Транс-присоединение к двойной связи объясняется тем, что на первой и второй стадиях атака происходит с разных сторон двойной связи



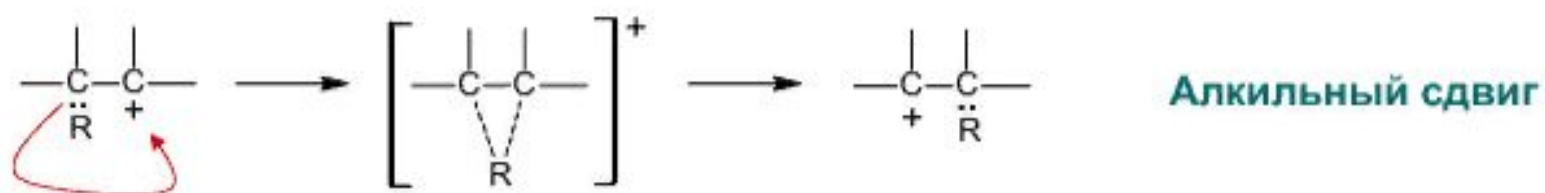
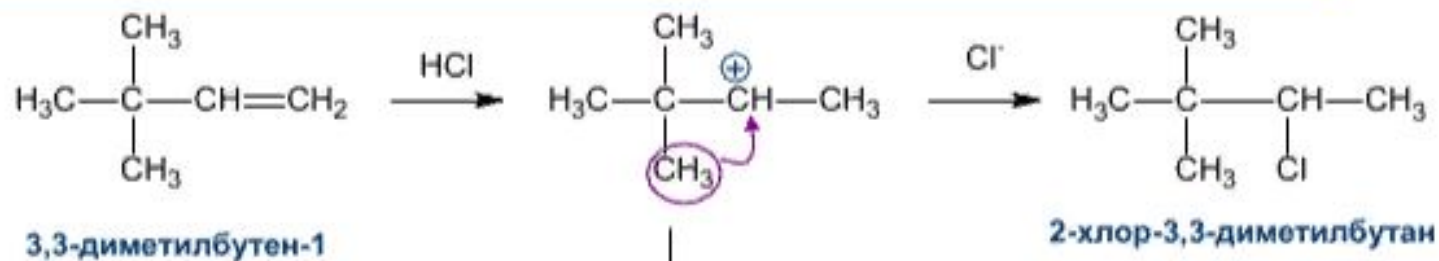


Быстрое обесцвечивание раствора брома без выделения бромоводорода используется как простой визуальный тест на ненасыщенность

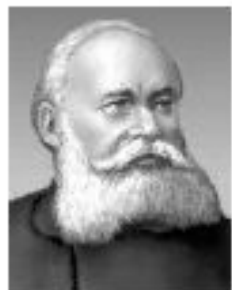


Образуются эквимольные количества энантиомерных продуктов **транс-присоединения**

Перегруппировки



РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИЙ ГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЯ



Марковников
Владимир
Васильевич
1837 – 1904

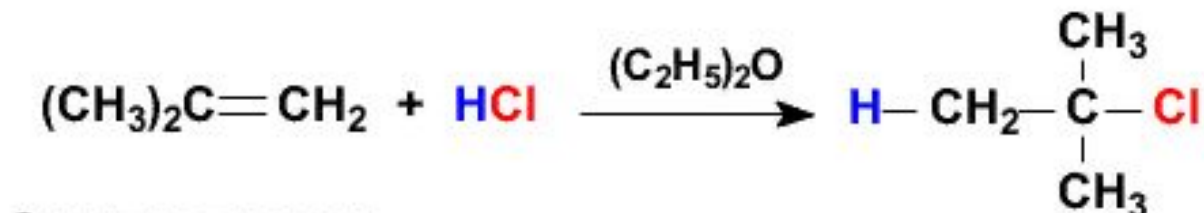
- При взаимодействии галогеноводородов, воды и других реагентов типа HX с несимметричными алкенами водород присоединяется к атому углерода, связанному с максимальным числом атомов водорода, т. е. к наиболее «гидрогенизированному» атому углерода двойной связи.



1-метилциклогексен

1-бromo-1-метил-
циклогексан, 91%

*Реакции
протекают
с высокой
региоселективностью*



2-метилпропен
(изобутилен)

2-хлоро-2-метилпропан
(трет-бутилхлорид), 94%

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ВОДЫ (ГИДРАТАЦИЯ)

Катализаторы – сильные кислоты (серная, азотная, хлорная)

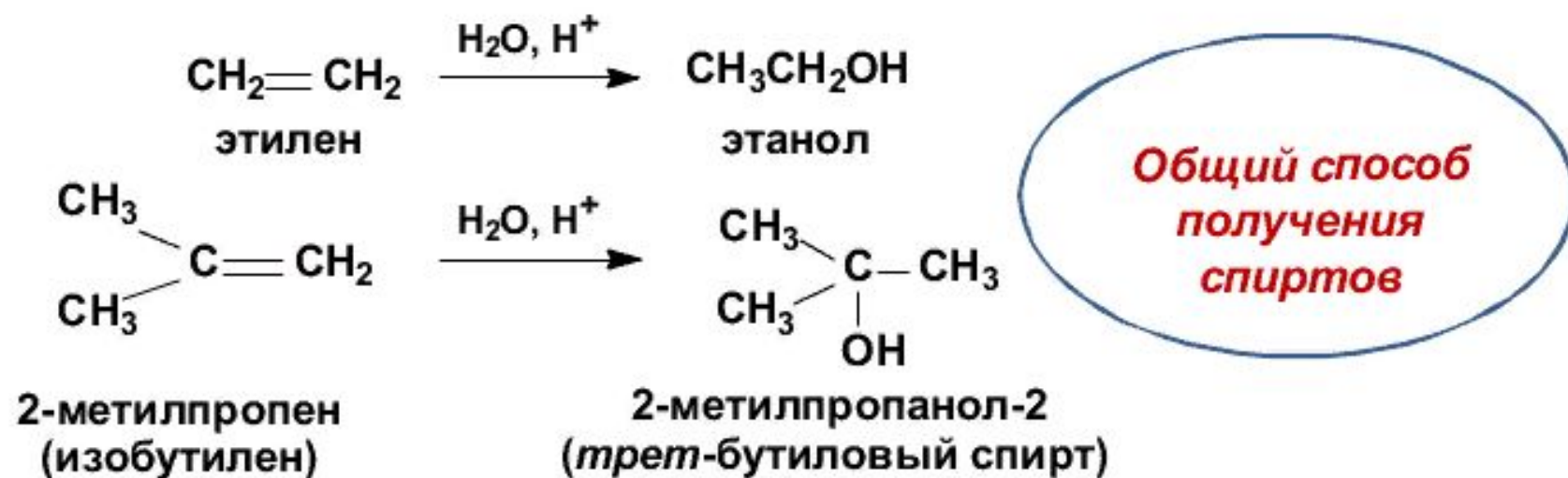
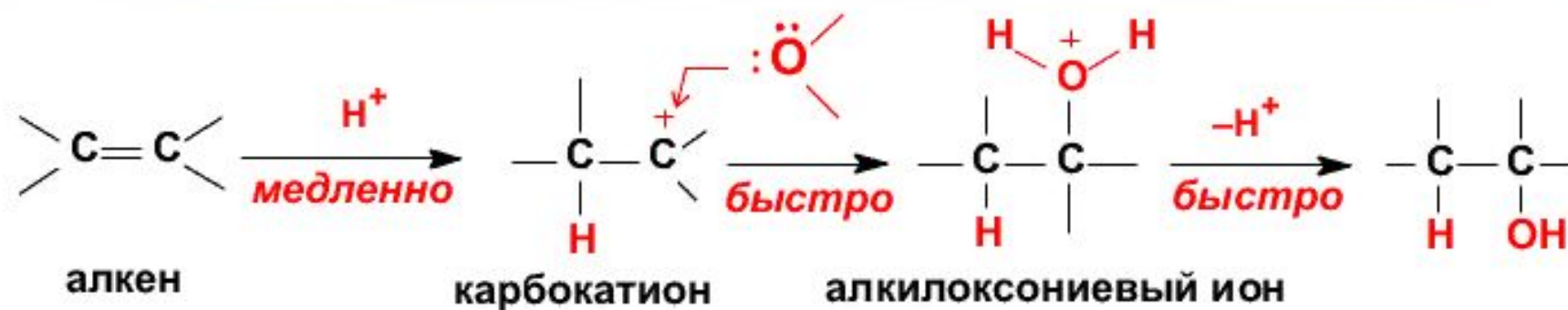
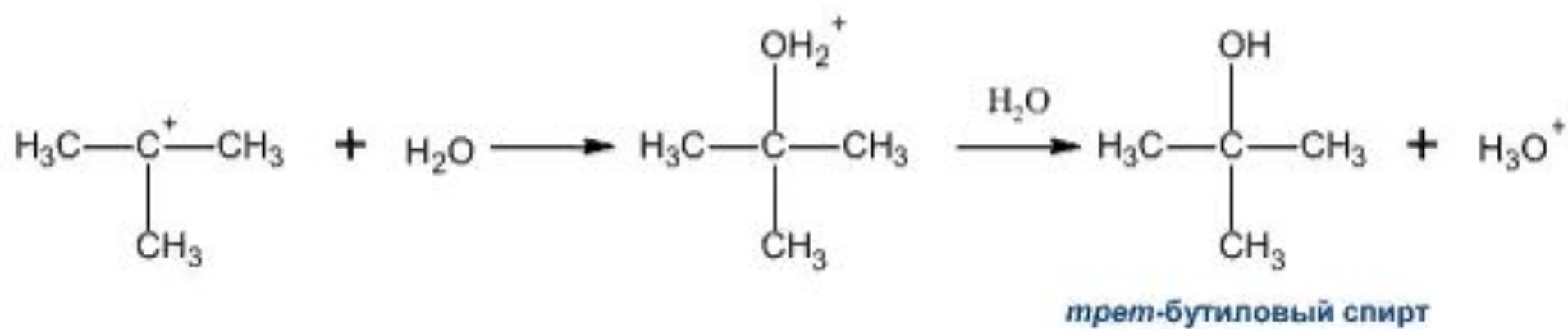
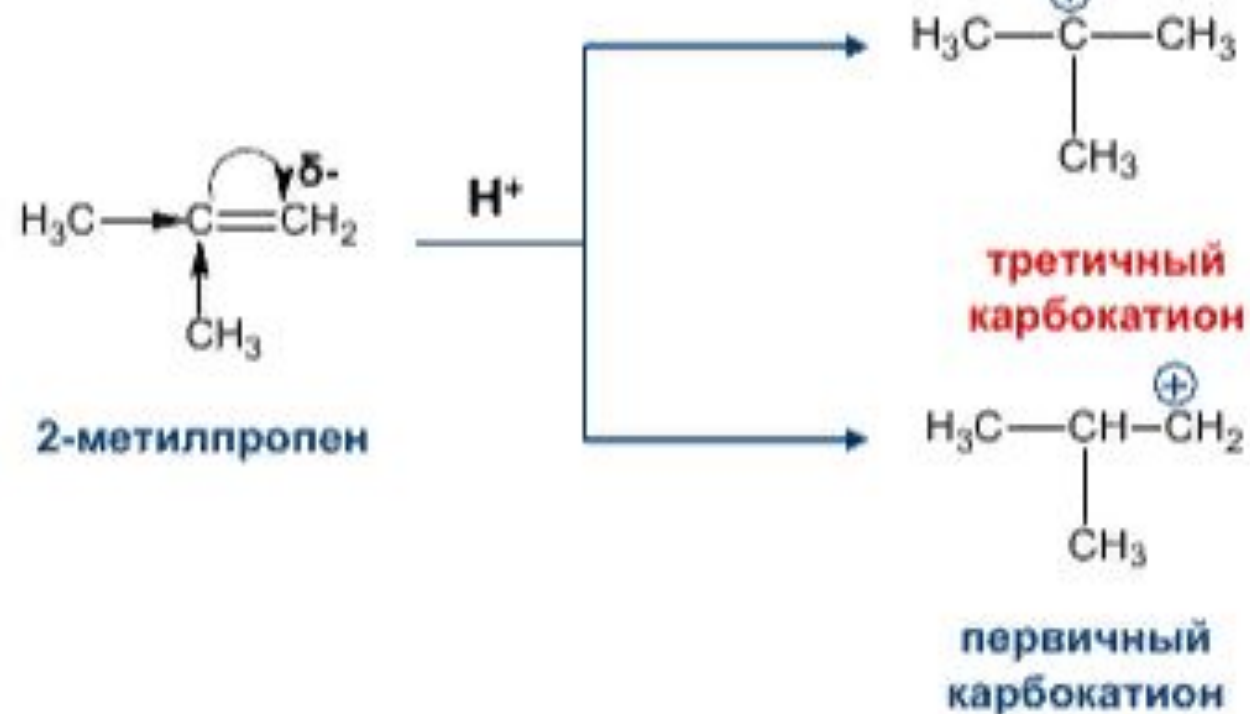


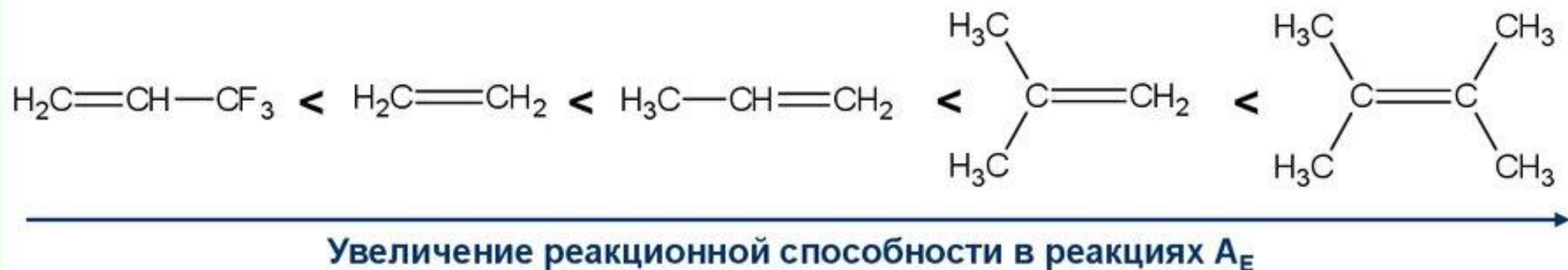
Схема механизма реакции гидратации (A_E)





Сравнительная оценка реакционной способности алкенов в реакциях A_E

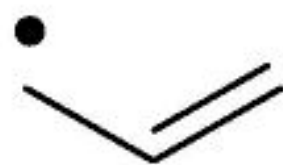
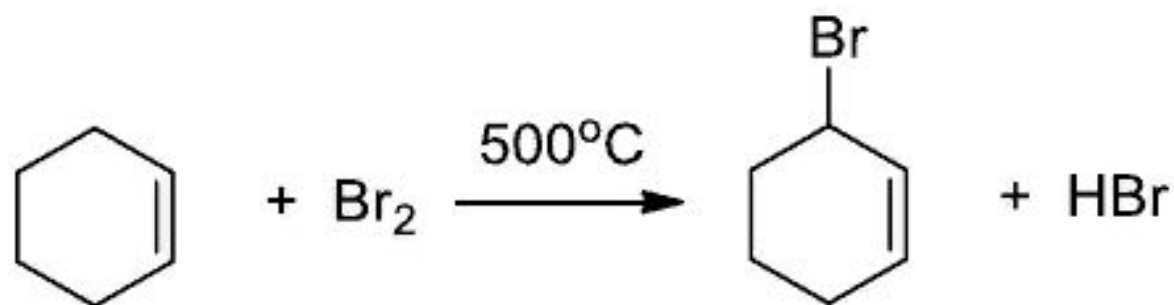
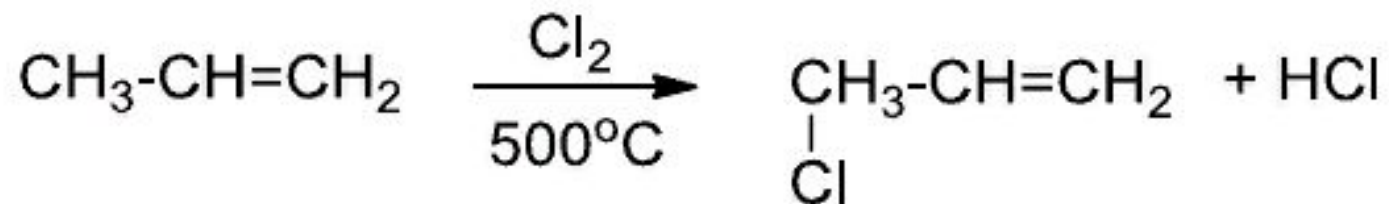
Реакция A_E протекает тем легче, чем большая электронная плотность сосредоточена между атомами углерода, связанными двойной связью



Сопряжение двойной связи с бензольным кольцом приводит к увеличению скорости реакции A_E

Реакции радикального замещения в алкенах

Аллильное замещение



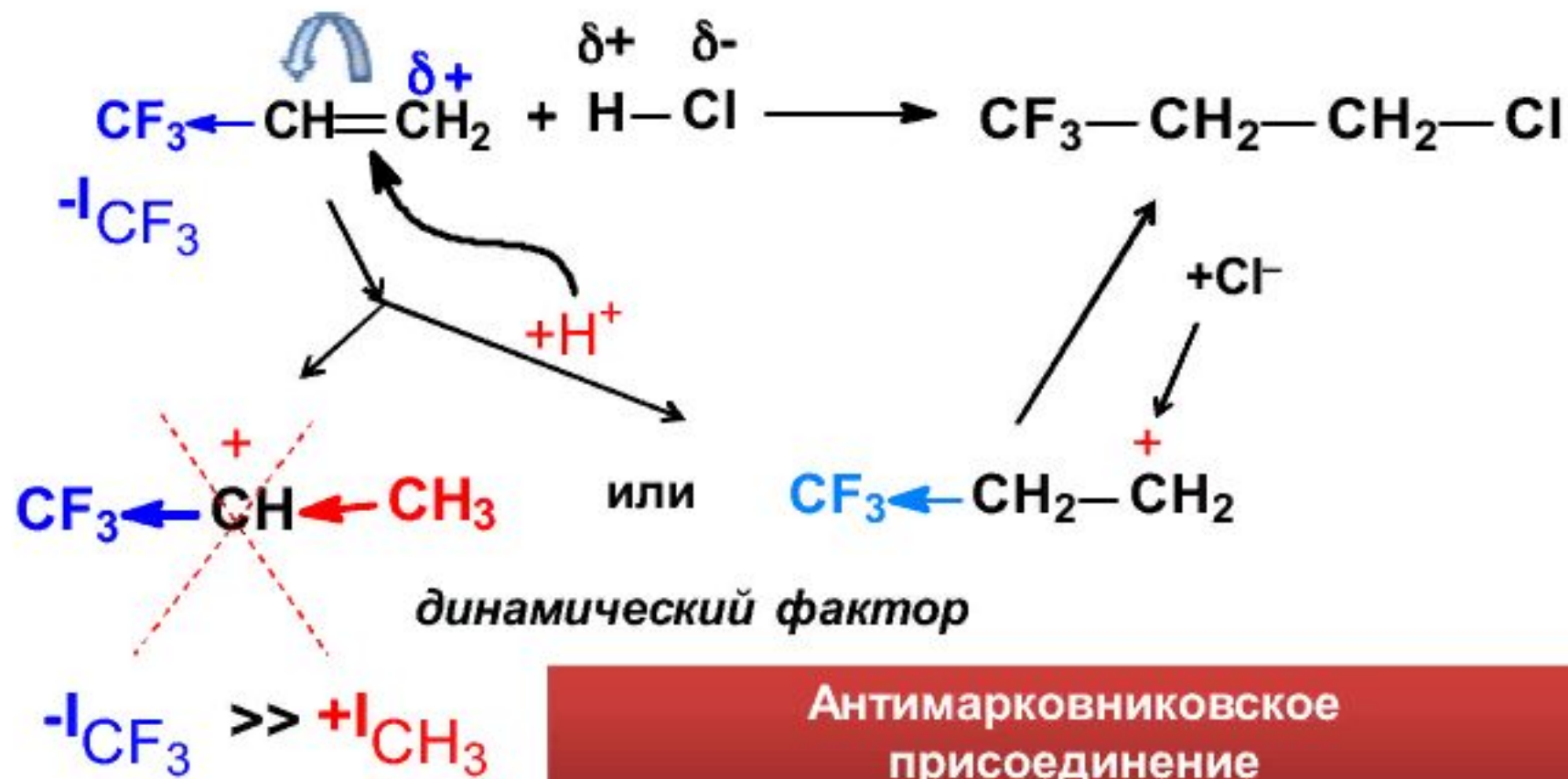
более стабилен, чем



ИСКЛЮЧЕНИЯ ИЗ ПРАВИЛА МАРКОВНИКОВА

ПРИСОЕДИНЕНИЕ К АЛКЕНАМ С ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Статические факторы

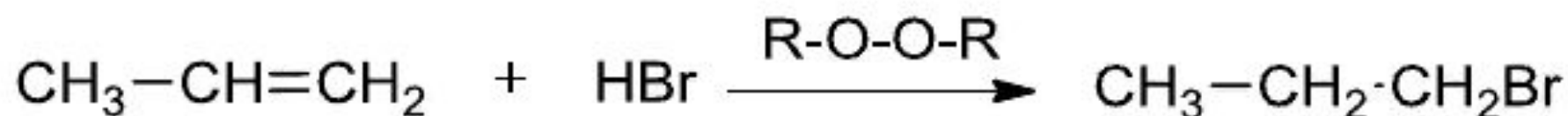


Реакции радикального присоединения Ad_R

Перекисный эффект Хараша (Караша).

В 1933 г. М.Хараш и Ф.Майо (Чикагский университет)* показали, что направление присоединения бромистого водорода к алкенам может проходить против правила Марковникова, если реакцию проводить в присутствии перекисей.

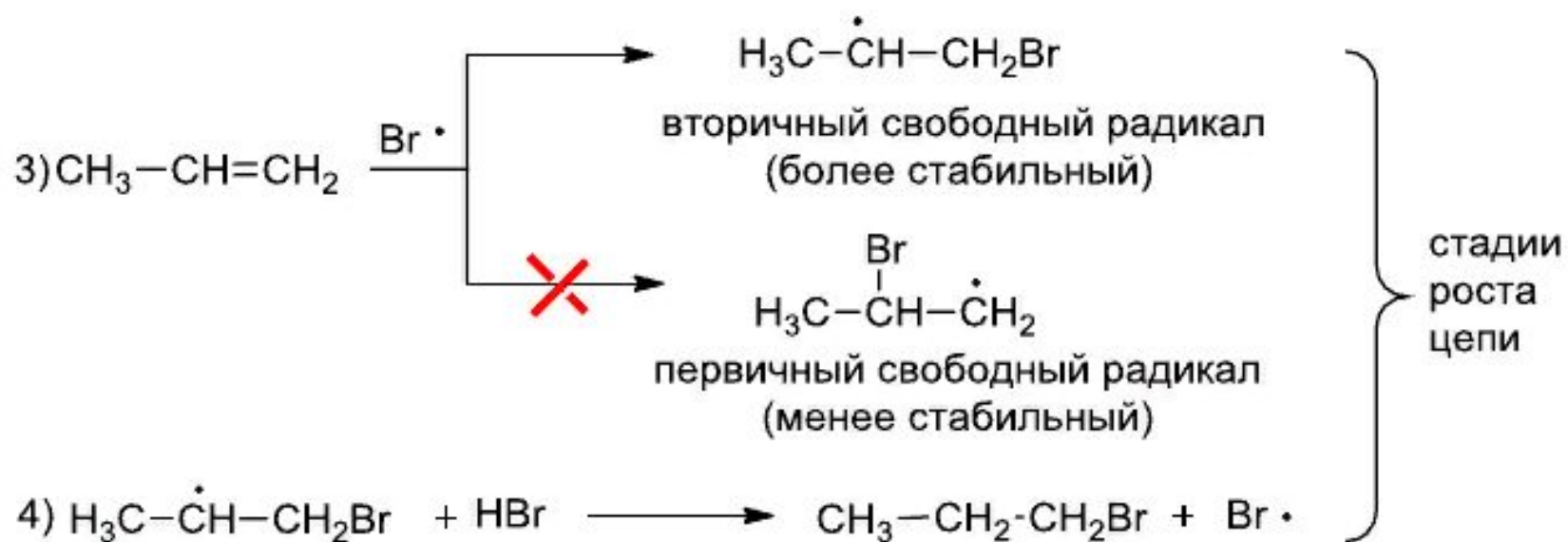
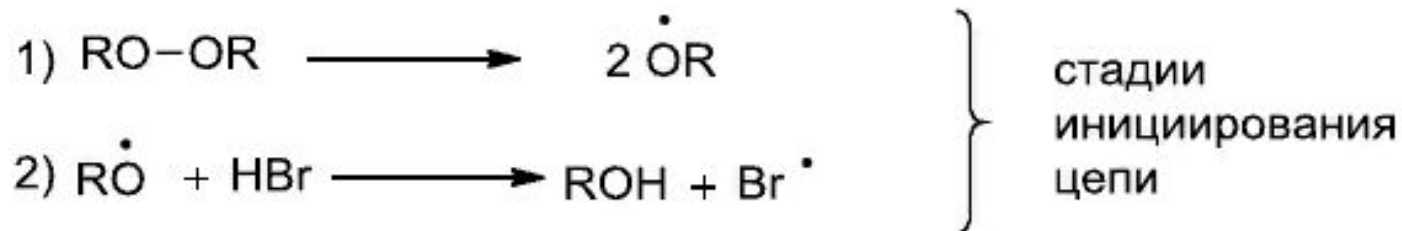
Органические перекиси – это соединения, содержащие фрагмент R-O-O-R.



Другие галогеноводороды (HCl, HI) не реагируют с непредельными соединениями по радикальному механизму. В HCl прочная связь и её гомолиз в данных условиях не возможен. При гомолизе HI, образующийся I^* обладает низкой реакционной способностью и почти не присоединяется к кратной связи.

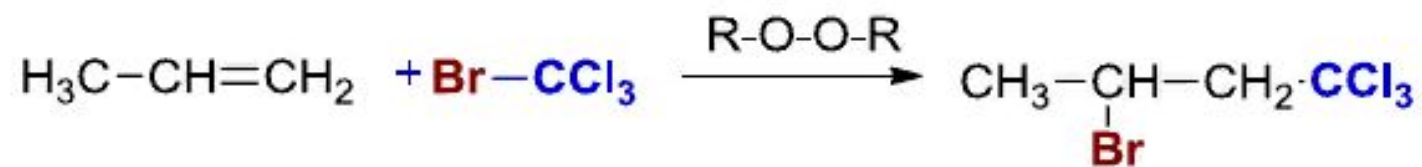
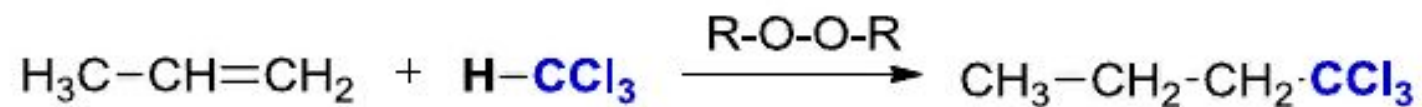
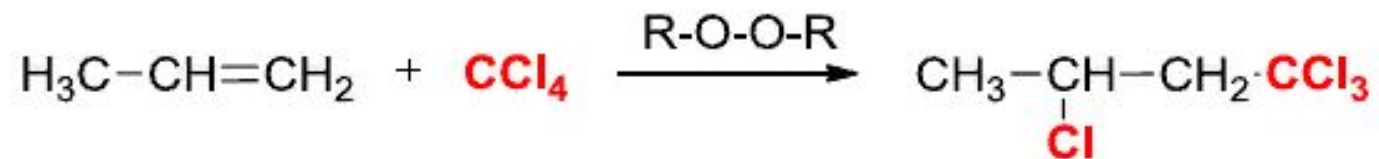
Реакции радикального присоединения Ad_R

Механизм реакции:



Реакции радикального присоединения Ad_R

Другие реакции радикального присоединения



Перекисный эффект наблюдается и в реакциях присоединения к алкинам:

