

Электрофильное присоединение к кратным связям

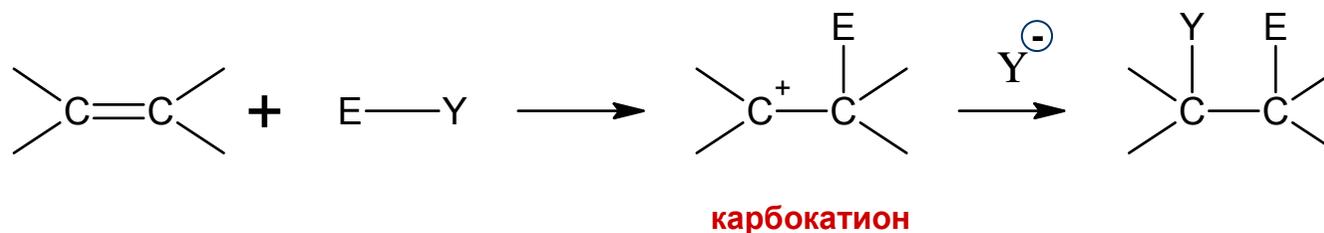
Лекция 6



Реакции присоединения

Реакции присоединения включают разрыв π - или σ -связей в молекулах с присоединением по месту разрыва других молекул или частиц, например *присоединение по кратным связям*

Электрофильное присоединение A_E (addition electrophilic)



Реагенты, действие которых при химических реакциях сопровождается принятием электронов (электрофилы) окажутся наиболее подходящими для инициирования реакций двойных связей.

Электрофилы

Электрофильные реагенты (E, E⁺) – это частицы, образующие новые ковалентные связи за счет пары электронов партнера

- положительно заряженные ионы



протон



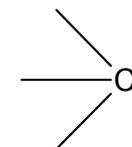
галоген-катионы



нитроил-катион

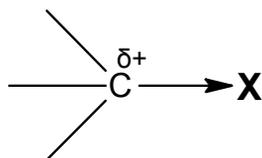


нитрозил-катион



карбокатион

- нейтральные молекулы, имеющие электронодефицитный центр



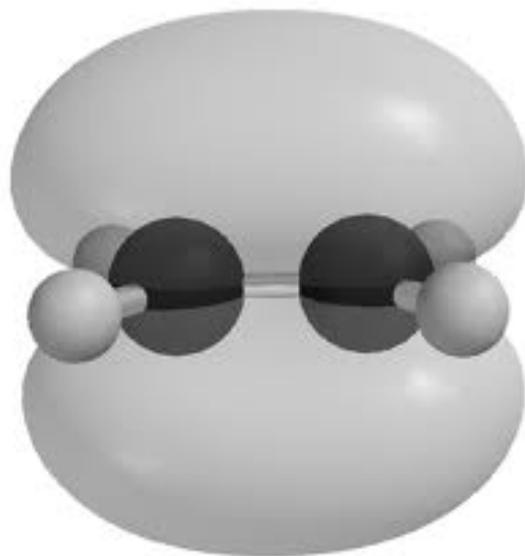
X – группа с – I- и/или
– M-эффектом



Триоксид серы



Кислоты Льюиса

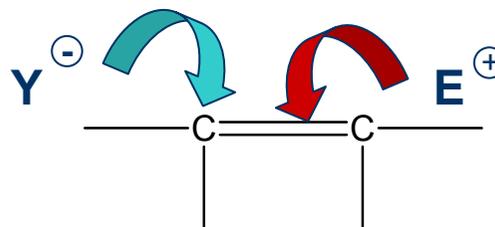


Двойная углерод-углеродная

π -связь является

донором электронов

Электронные переходы в реакциях A_E

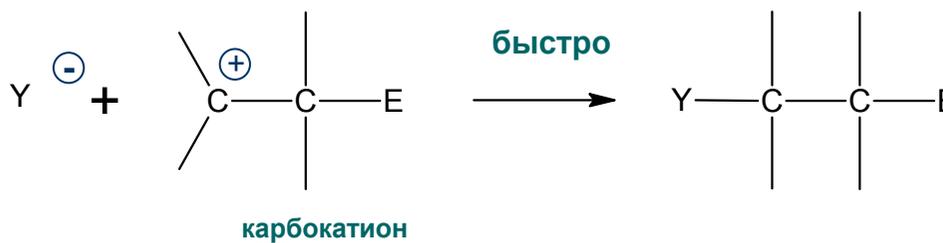


Двухстадийный процесс

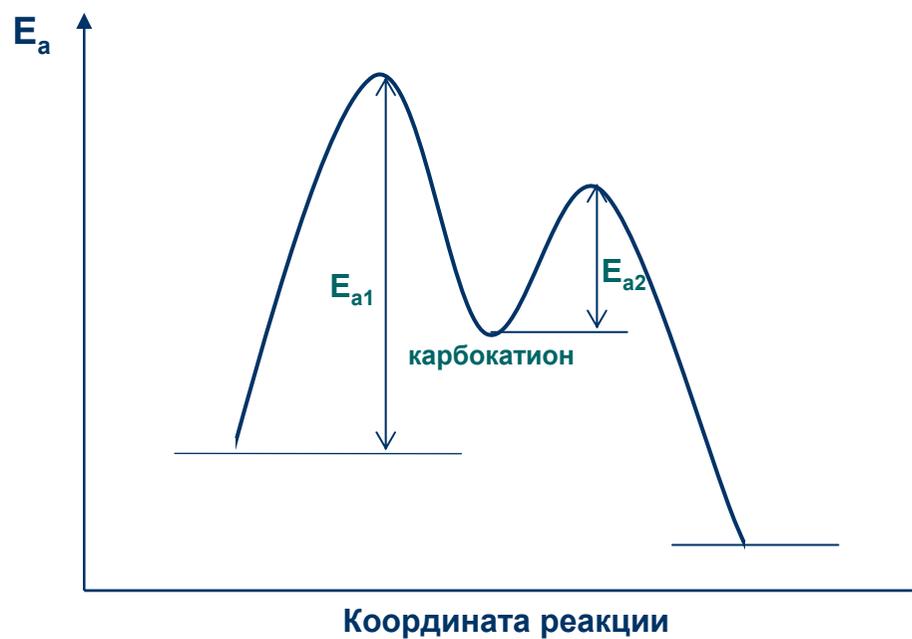
1 стадия



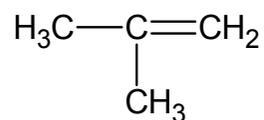
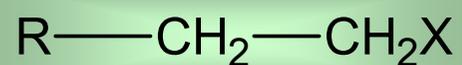
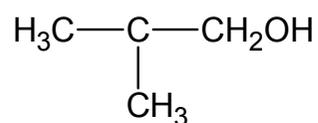
2 стадия



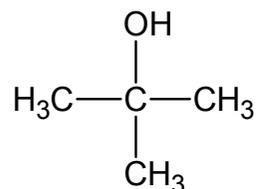
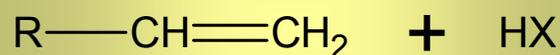
Изменение энергии системы вдоль координаты реакции при механизме A_E



Присоединение галогенводородов и воды к несимметрично замещенному алкену

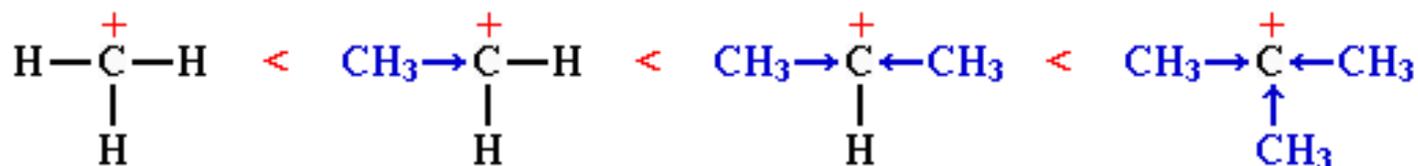


2-метилпропен



Устойчивость карбокатионов

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



метил-катион

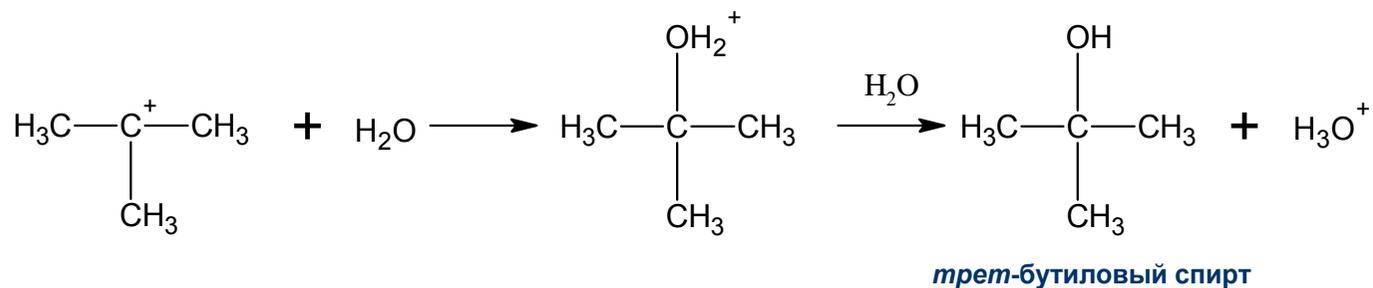
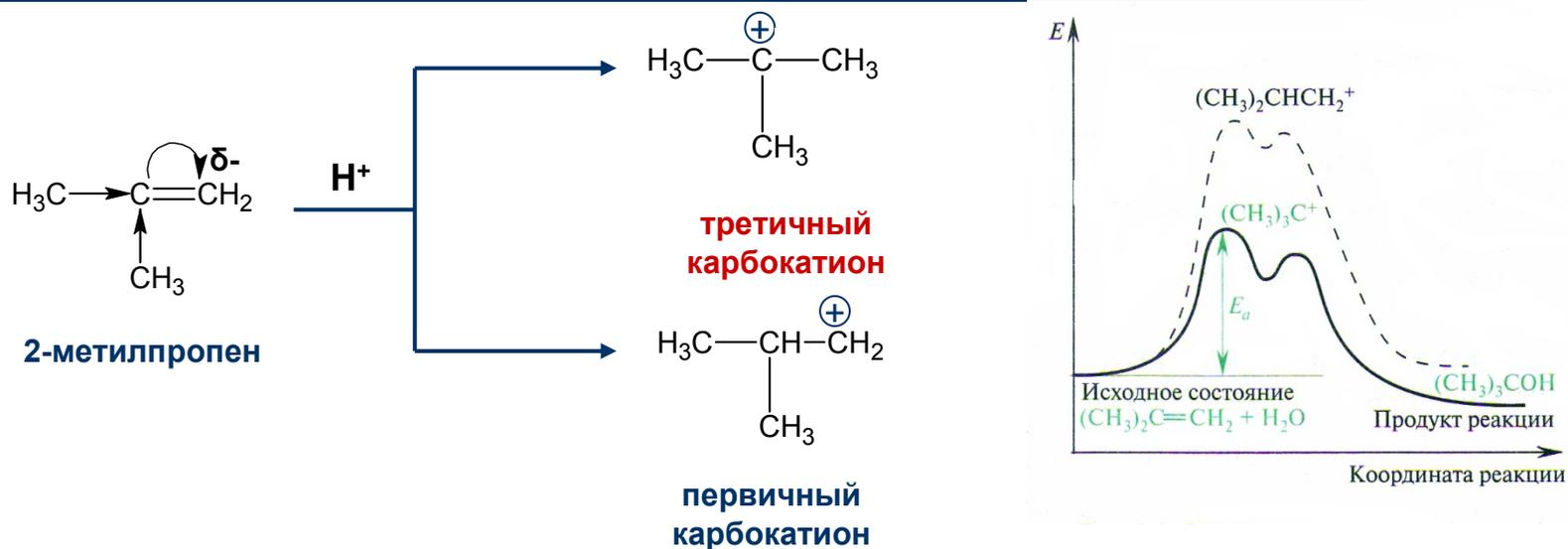
(наименее
устойчивый)

*первичный
карбокатион*

*вторичный
карбокатион*

*третичный
карбокатион*
(наиболее
устойчивый)

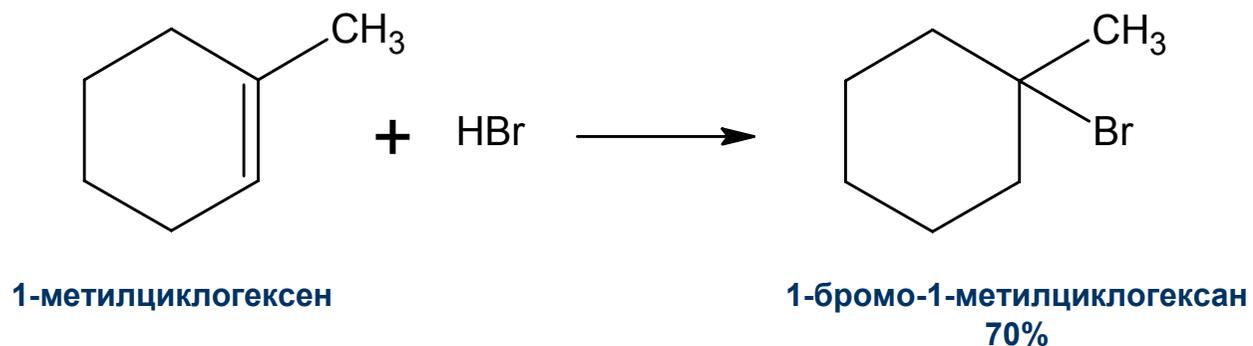
Электрофильное присоединение к 2-метилпропену II



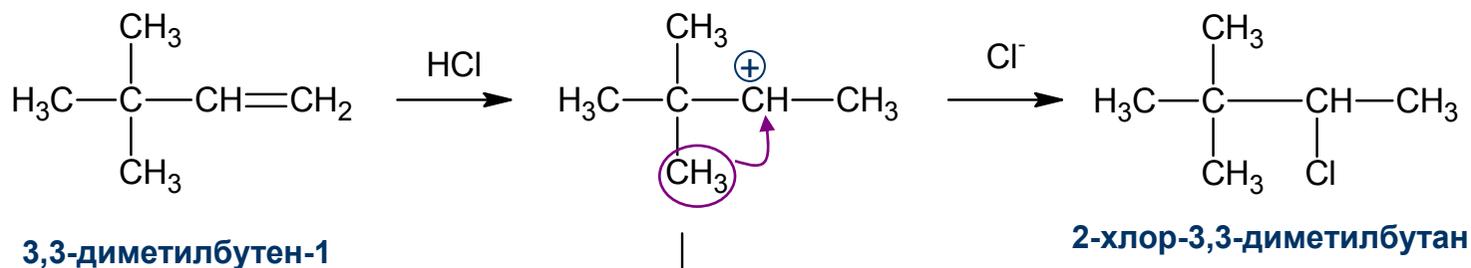
Присоединение галогенводородов (гидрогалогенирование)



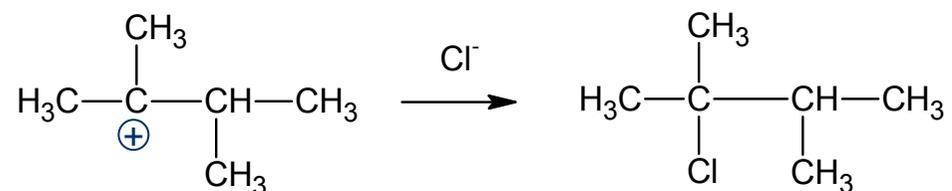
Увеличение электрофильности
Увеличение реакционной способности



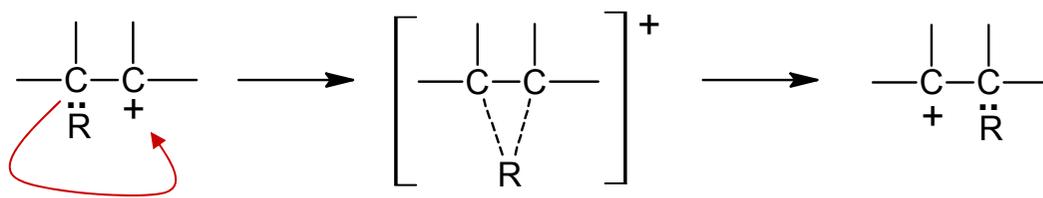
Перегруппировки



перегруппировка



2-хлор-2,3-диметилбутан



Алкильный сдвиг

Правило Марковникова (1869)

При присоединении реагентов типа HX к несимметричным алкенам атом водорода присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода двойной связи

Отрицательная часть реагента присоединяется более замещенному (менее гидрогенизированному) концу двойной связи

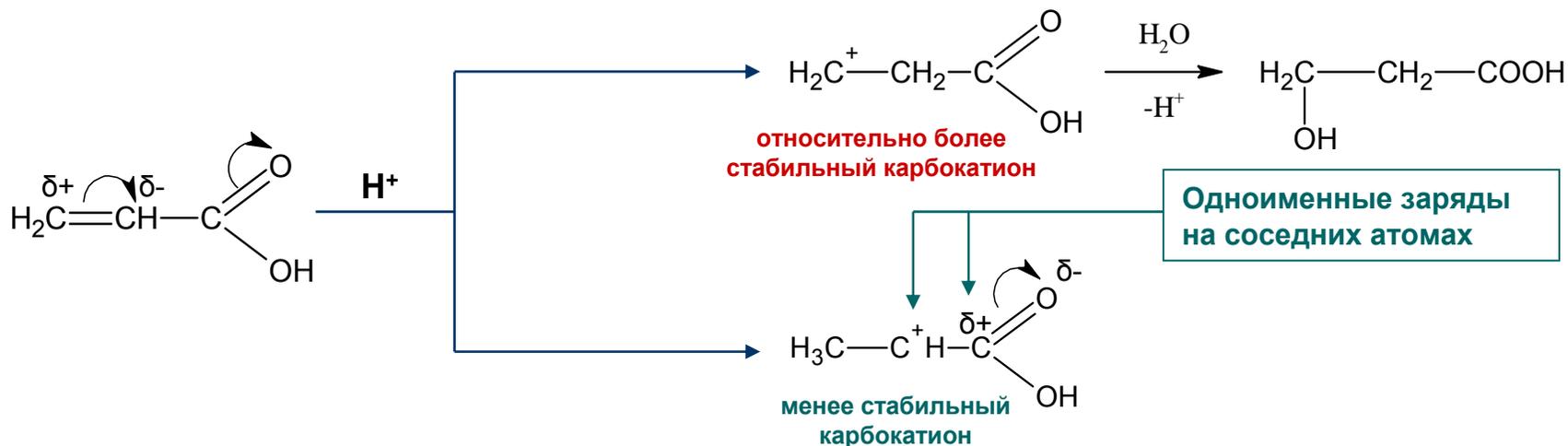
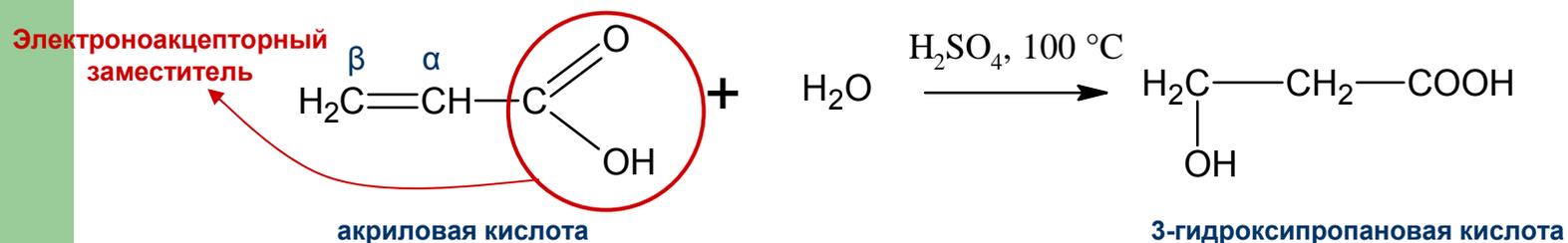
Найдешь ли справедливость тут,
Где действуют двойные связи:
Где много водорода — так ещё дадут,
Где мало — так отнимут сразу!

Правило Марковникова применимо только к самим алкенам!

Правило Марковникова **не выполняется**

Ненасыщенные соединения, содержащие электроноакцепторные заместители при кратной связи

Гидратация α,β -ненасыщенных карбоновых кислот:



Характер совместного действия заместителей

| Заместитель | Электронные эффекты | | Характер совместного действия |
|---|---------------------|------------|-------------------------------|
| | индуктивный | мезомерный | |
| Алкильные группы (R) | +I | - | Электродонорный |
| -O ⁻ | +I | +M | |
| -NH ₂ , -NHR, -NR ₂ | -I | +M | |
| -OH, -OR | -I | +M | |
| -NH ₃ ⁺ , -NR ₃ ⁺ | -I | - | Электроноакцепторный |
| Галогены (F, Cl, Br, I) | -I | +M | |
| C=O | -I | -M | |
| -COOH, -COOR | -I | -M | |
| -NO ₂ | -I | -M | |
| -C≡N | -I | -M | |
| -SO ₃ H | -I | -M | |

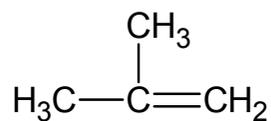
Правило региоселективности A_E ненасыщенных соединений

Направление присоединения реагентов типа HX к двойной углерод-углеродной связи несимметричных ненасыщенных соединений определяется относительной стабильностью промежуточно образующихся карбокатионов

Перекисный эффект

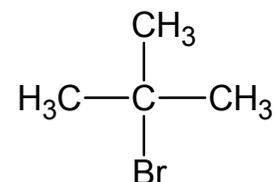
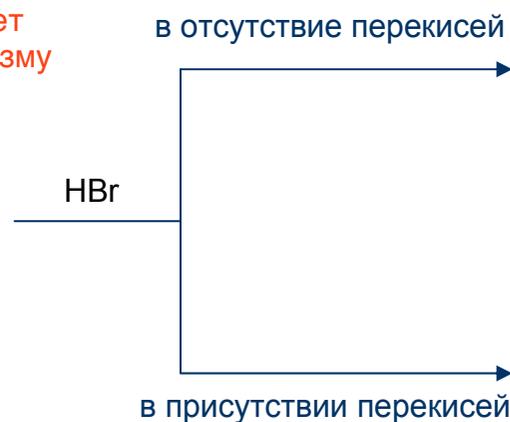


Присоединение протекает по радикальному механизму



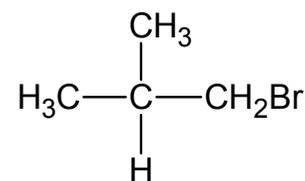
~~1-метилпропен-1~~

2-метилпропен-1



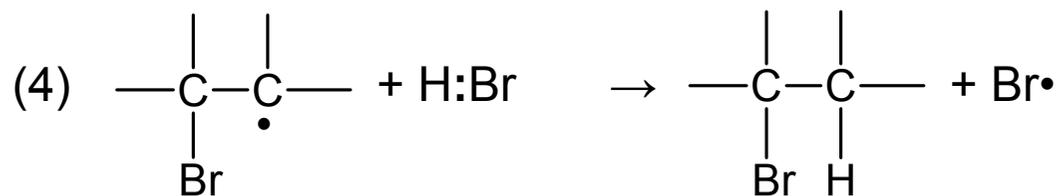
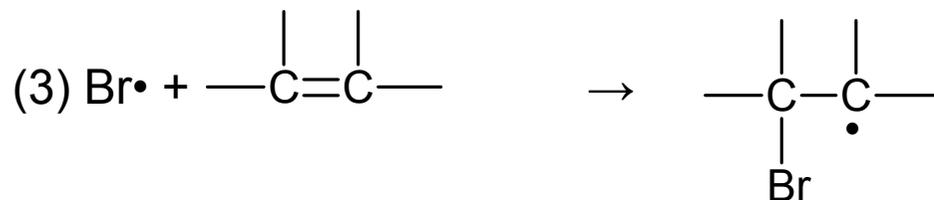
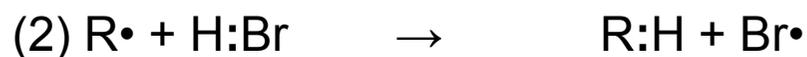
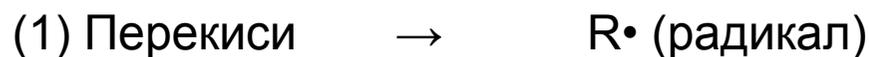
2-бromo-2-метилпропан

По правилу
Марковникова

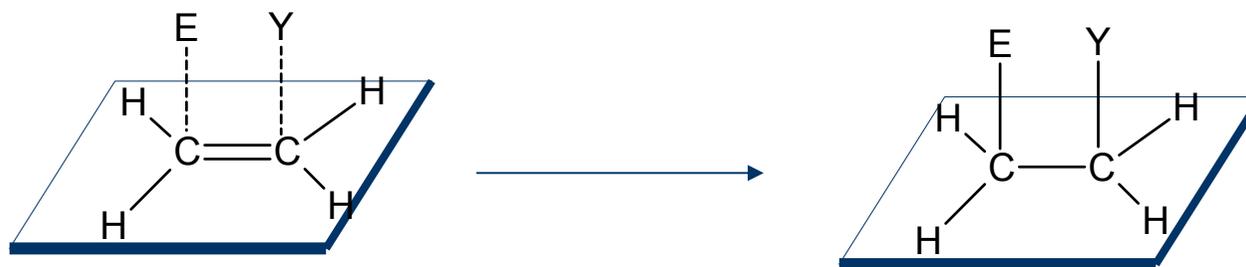


1-бromo-2-метилпропан

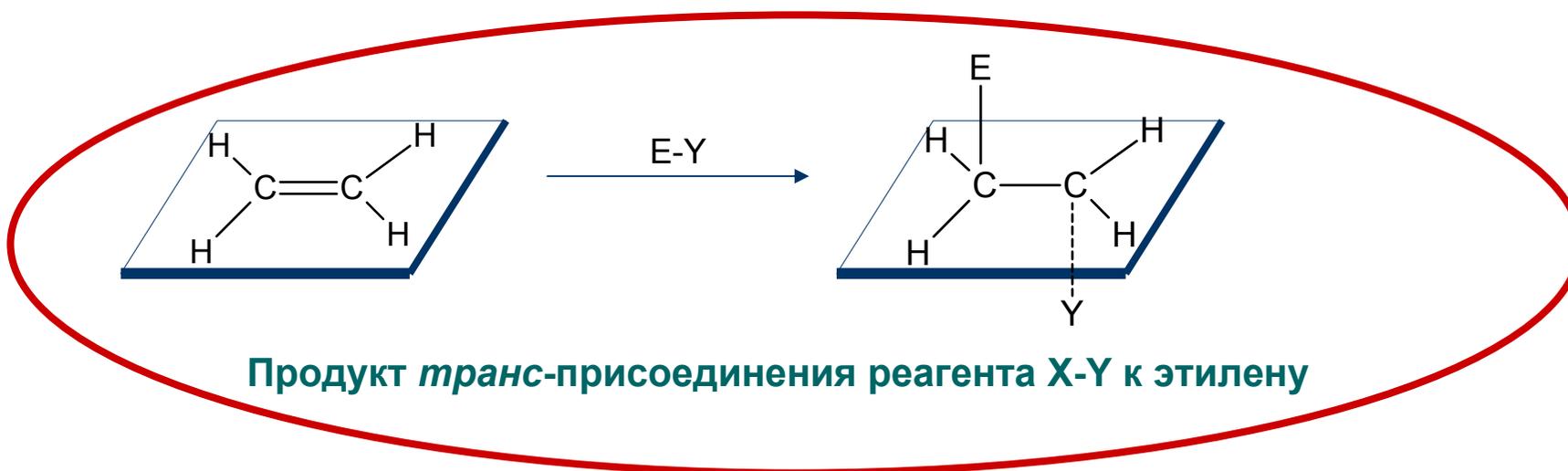
Против
правила
Марковникова



Стереоселективность реакций A_E



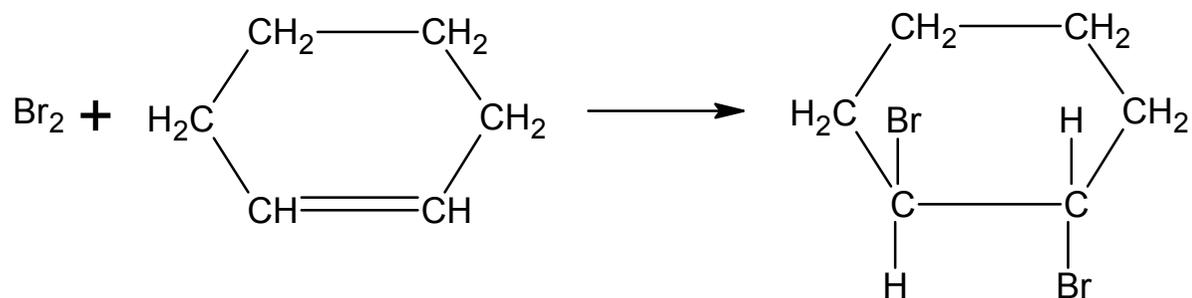
Цис-присоединение реагента $X-Y$ к этилену по четырехцентровому механизму



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

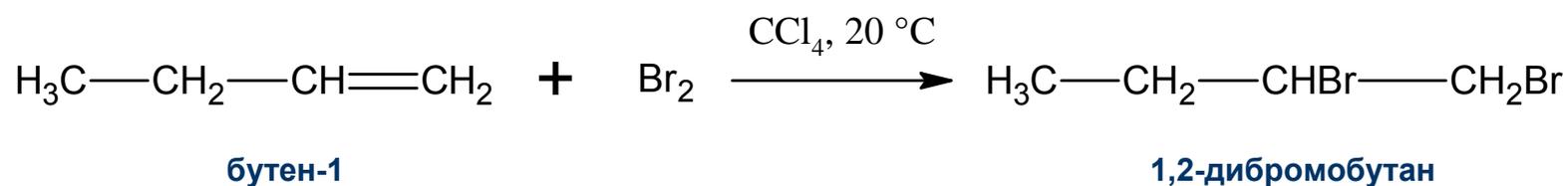
Стереоселективность реакций A_E

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

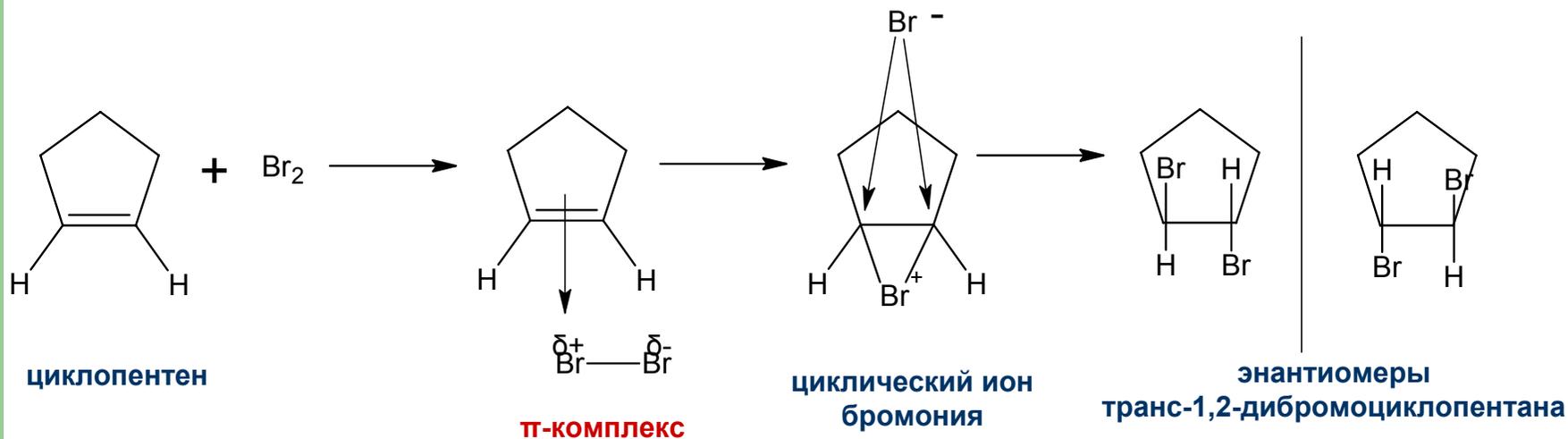


Образование π -комплексов.

Присоединение галогенов (галогенирование)

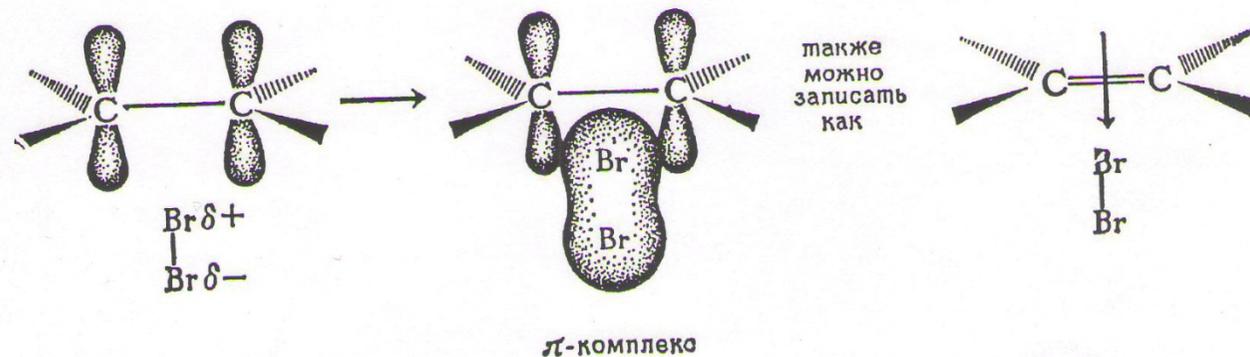


Быстрое обесцвечивание раствора брома без выделения бромоводорода используется как простой визуальный тест на ненасыщенность



Образуются эквимольные количества энантимерных продуктов
транс-присоединения

Образование π -КОМПЛЕКСОВ



Строение циклического иона бромония

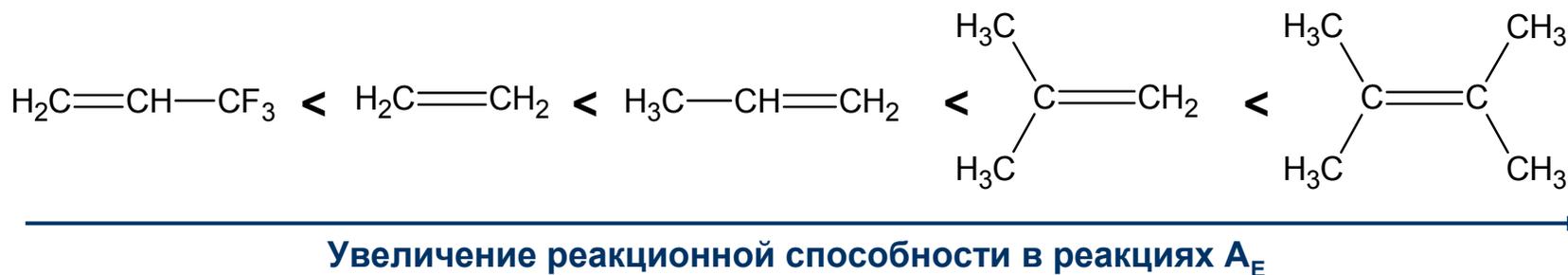


Скорости бромирования алкенов

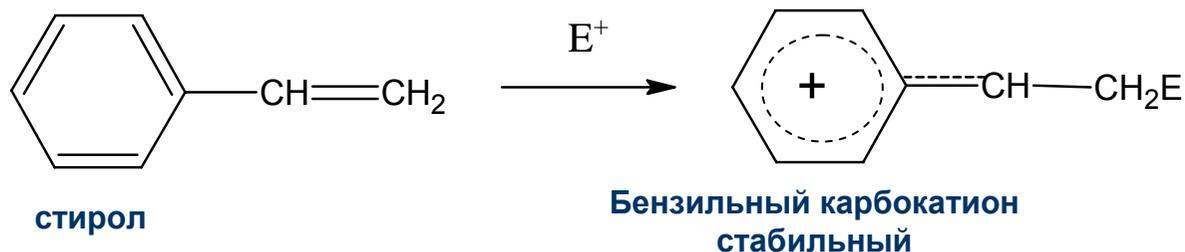
| Соединение | Формула | Относительная скорость |
|-----------------------------|---|------------------------|
| Бромистый винил | $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ | <0,03 |
| Этилен | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | 1,0 |
| Пропилен | $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ | 2,0 |
| <i>ассим</i> -Диметилэтилен | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$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

Сравнительная оценка реакционной способности алкенов в реакциях A_E

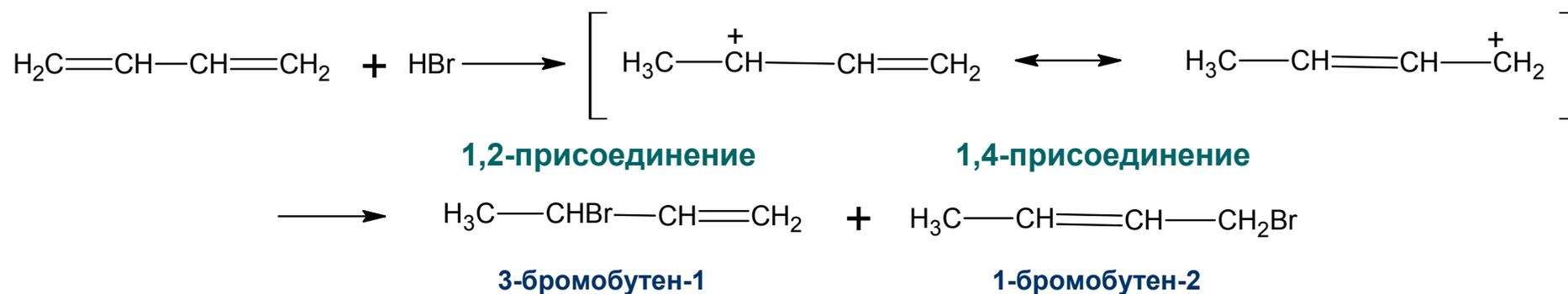
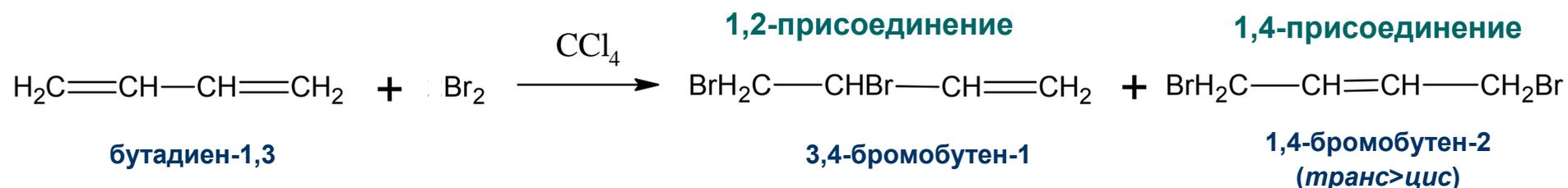
Реакция A_E протекает тем легче, чем большая электронная плотность сосредоточена между атомами углерода, связанными двойной связью



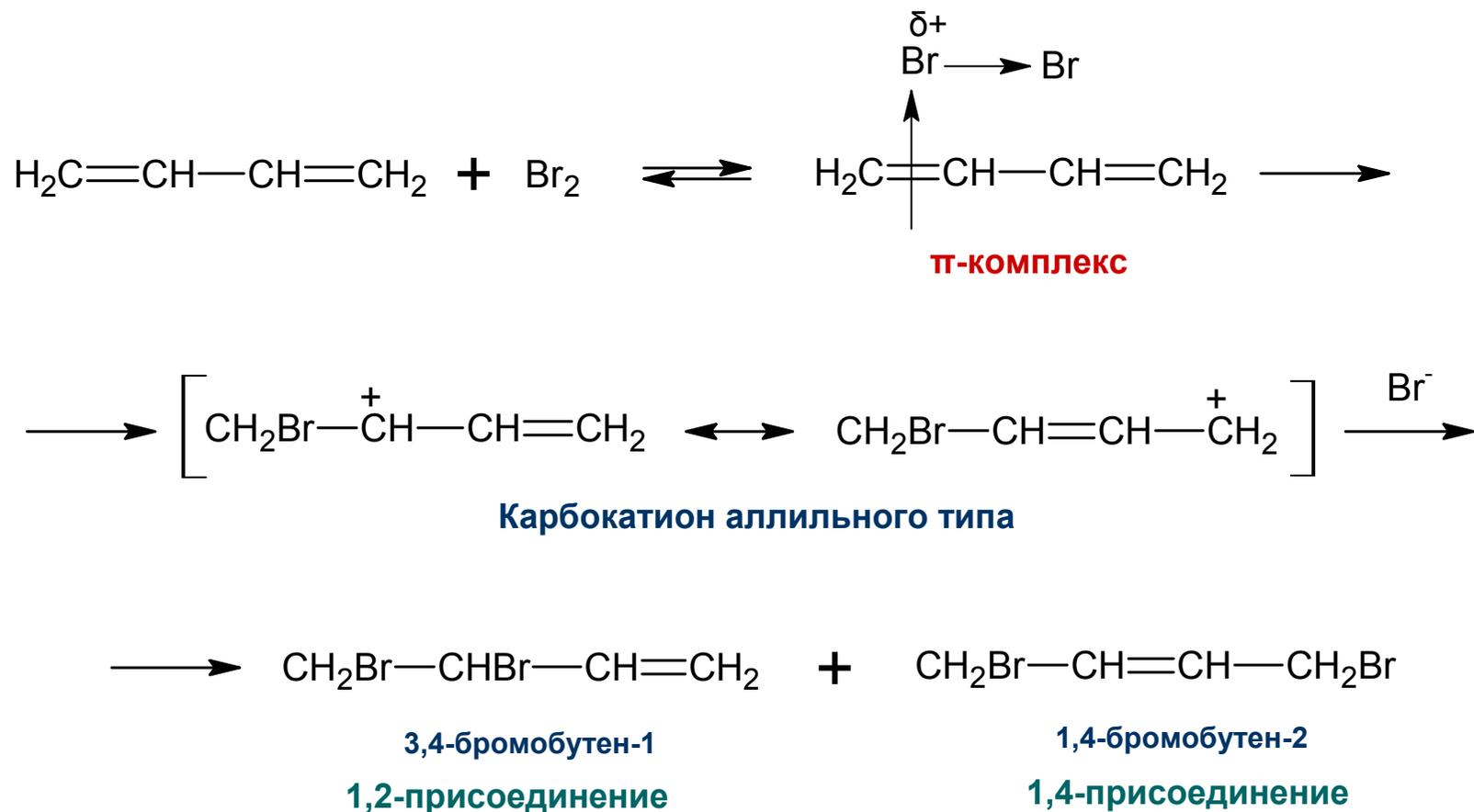
Сопряжение двойной связи с бензольным кольцом приводит к увеличению скорости реакции A_E



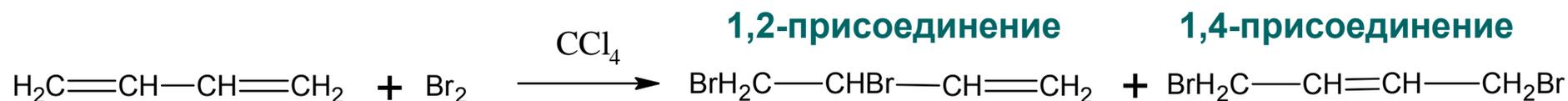
Галогенирование и гидрогалогенирование симметричных алкадиенов



Галогенирование симметричных алкадиенов: механизм реакции



Контроль реакций галогенирования и гидрогалогенирования алкадиенов



Температура проведения реакции

40 °C

- 80 °C

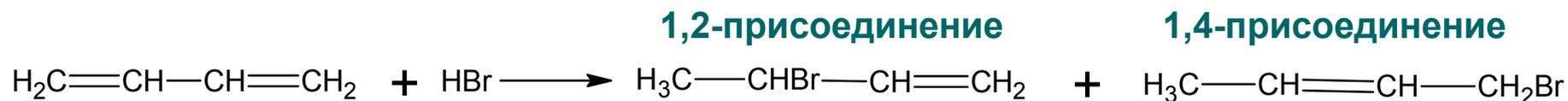
Содержание изомера в смеси

20%

80%

80%

20%



Температура проведения реакции

40 °C

0 °C

Содержание изомера в смеси

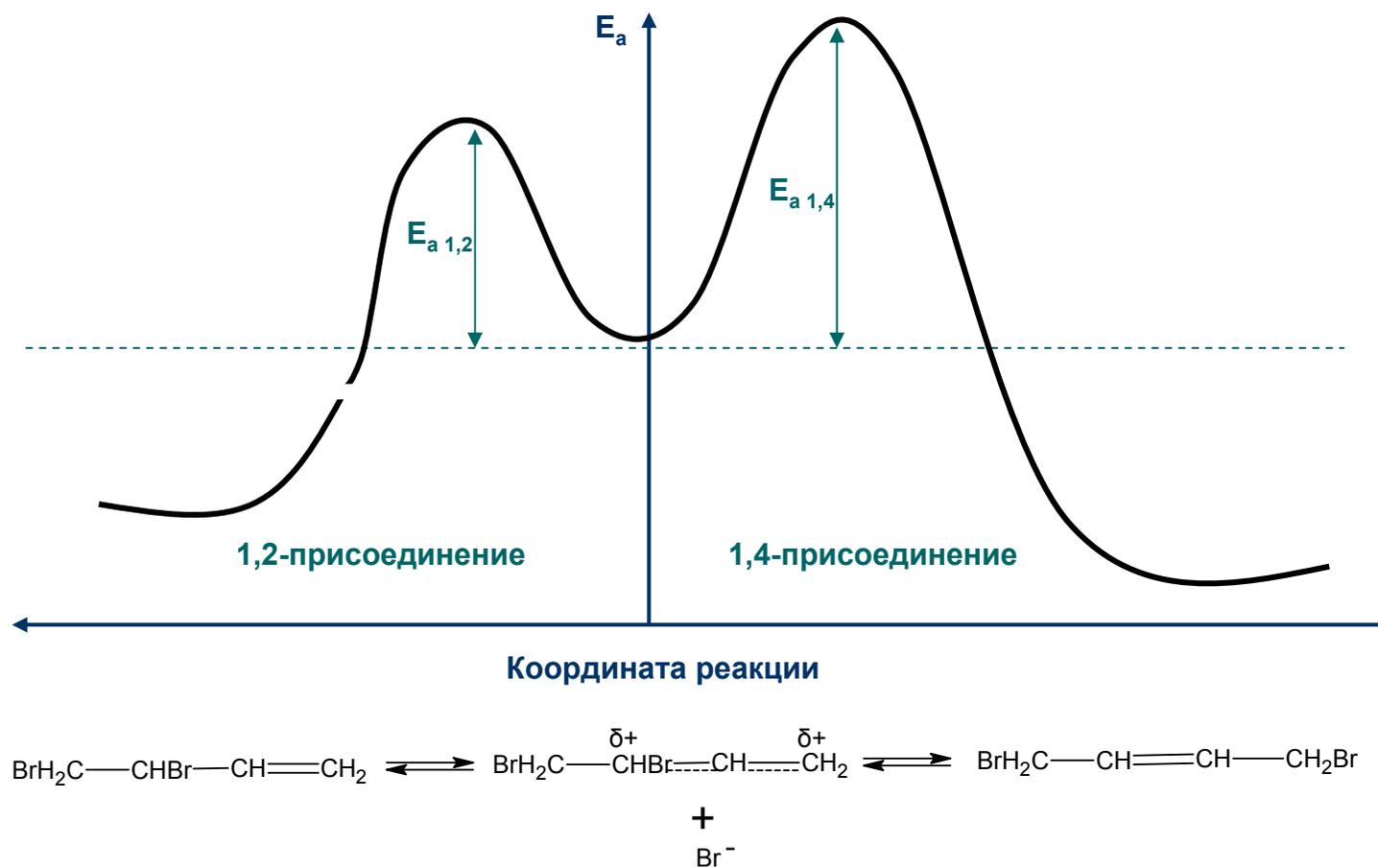
15%

85%

71%

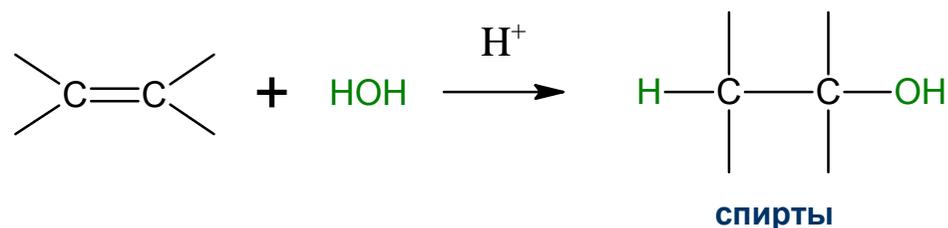
29%

Энергетическая диаграмма реакций 1,2- и 1,4-присоединения



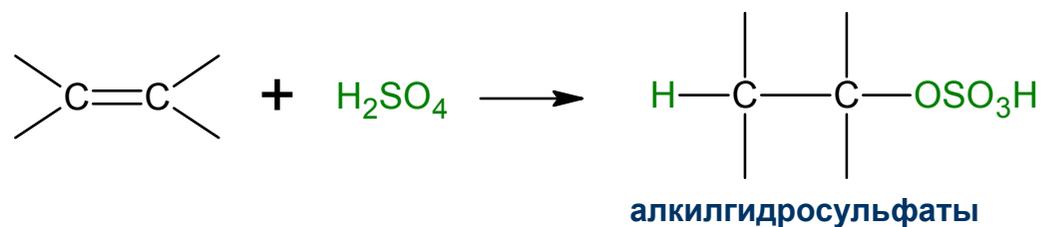
Типичные реакции A_E алкенов

1) Присоединение воды (гидратация)

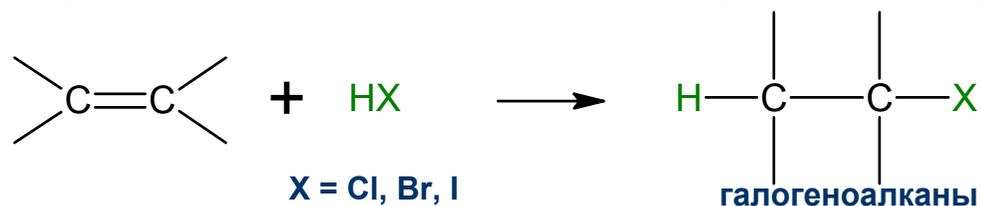


Необходимо присутствие сильной кислоты (H₂SO₄, HNO₃, HClO₄)

2) Присоединение серной кислоты

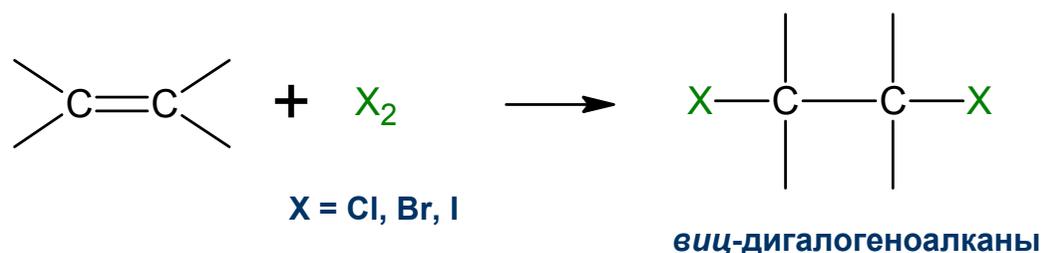


3) Присоединение галогенводородов (гидрогалогенирование)

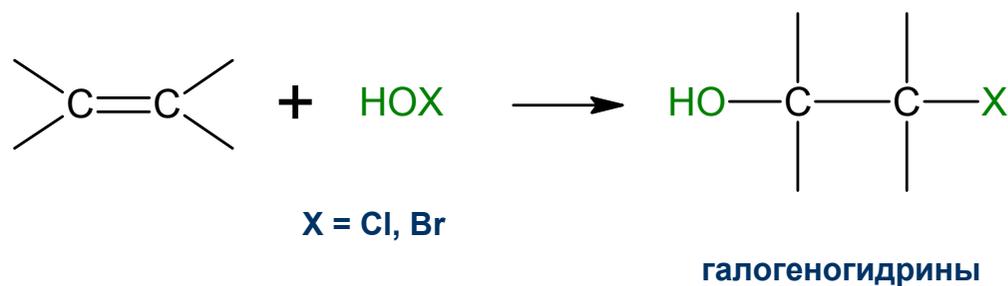


Типичные реакции A_E алкенов

4) Присоединение галогенов (галогенирование)

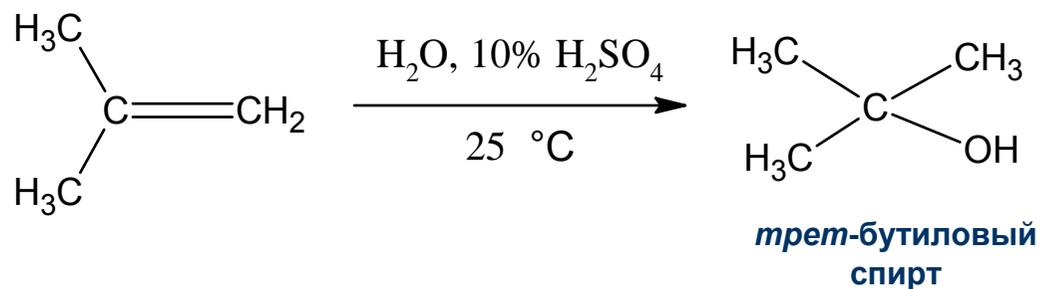
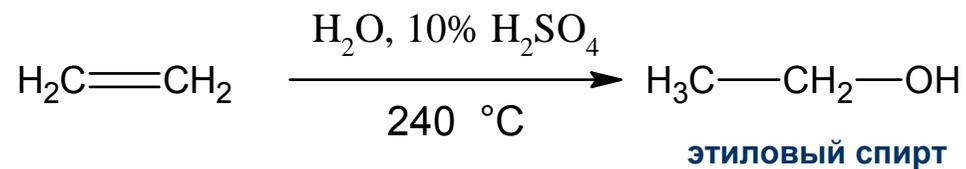


5) Присоединение хлорноватистой или бромноватистой кислот

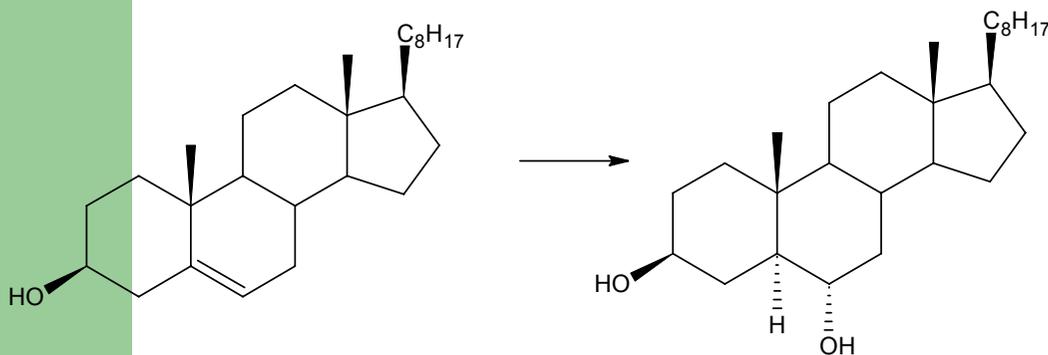
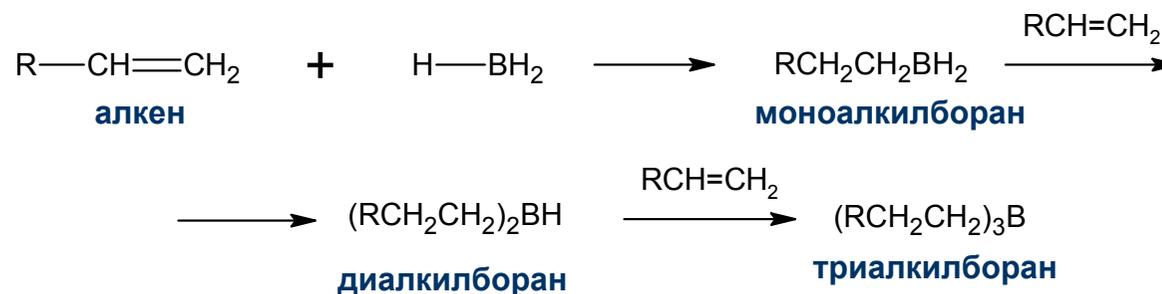


Практическое значение реакций A_E

Получение спиртов, имеющих промышленное значение

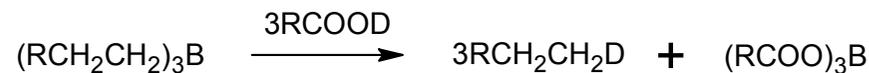


Практическое значение реакций A_E : реакции гидроборирования-окисления



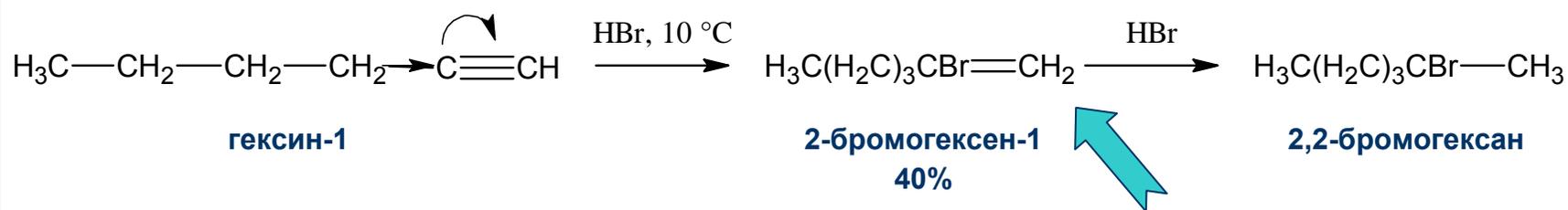
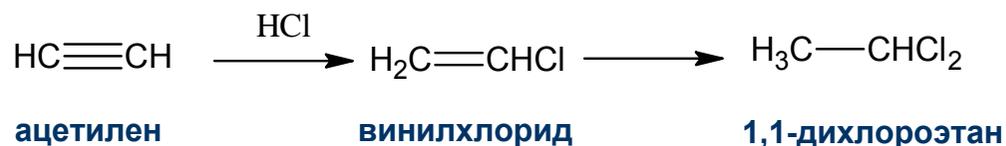
**Синтез сложных соединений с
определенным пространственным
строением**

Получение меченых углеводородов



Электрофильное присоединение в алкинах

Присоединение галогеноводородов



Присоединение по правилу Марковникова

Присоединение *против* правила Марковникова

