

Электрофильное присоединение к кратным связям

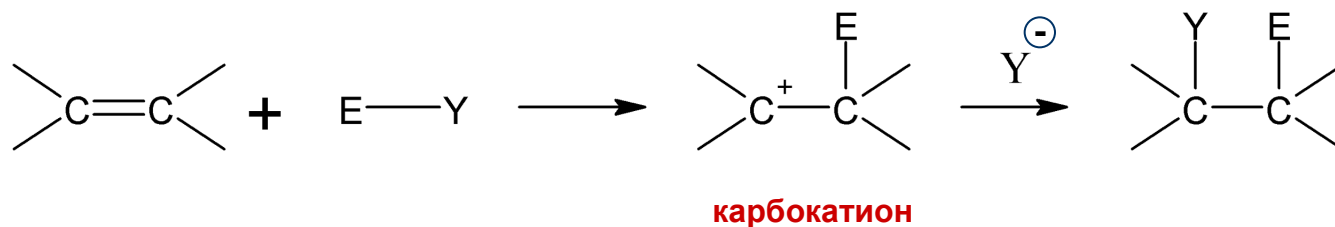
Лекция 6



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**

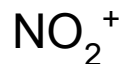
- положительно заряженные ионы



протон



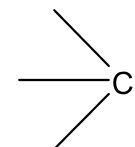
галоген-катионы



нитроил-катион

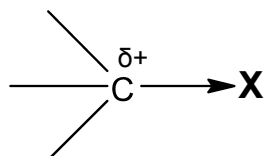


нитрозил-катион



карбокатион

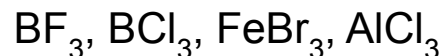
- нейтральные молекулы, имеющие электронодефицитный центр



X – группа с I- и/или
– M-эффектом

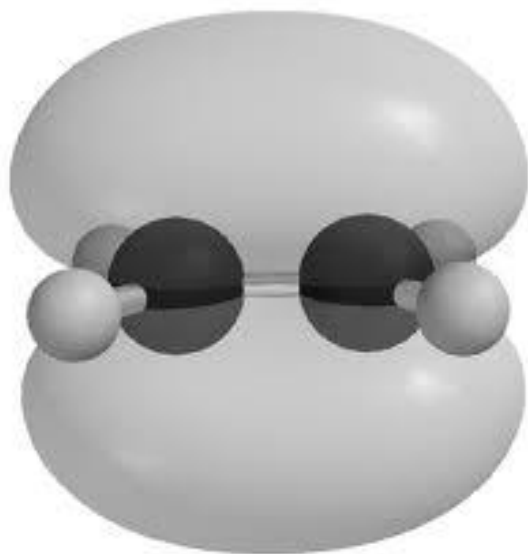


Триоксид серы



Кислоты Льюиса

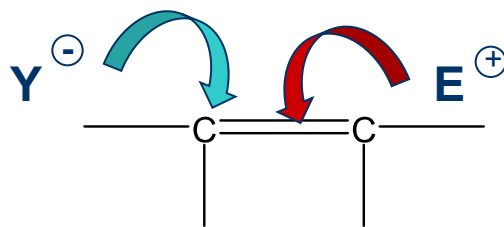
π-СВЯЗЬ



**Двойная углерод-углеродная
π-связь является
донором электронов**

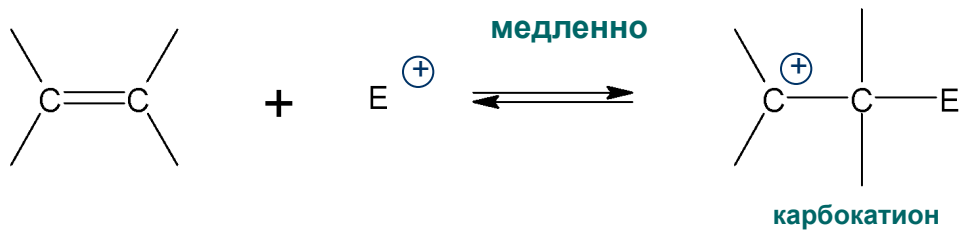
Электронные переходы в реакциях

A_E

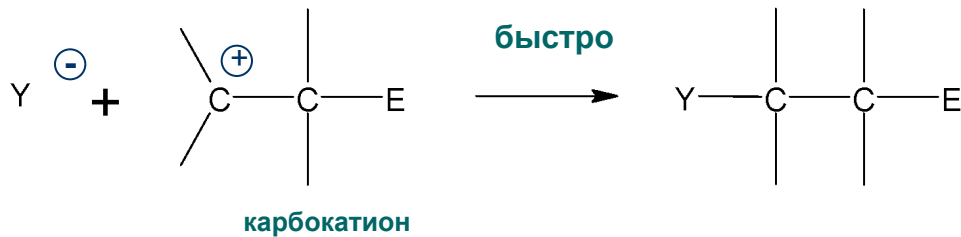


Двухстадийный процесс

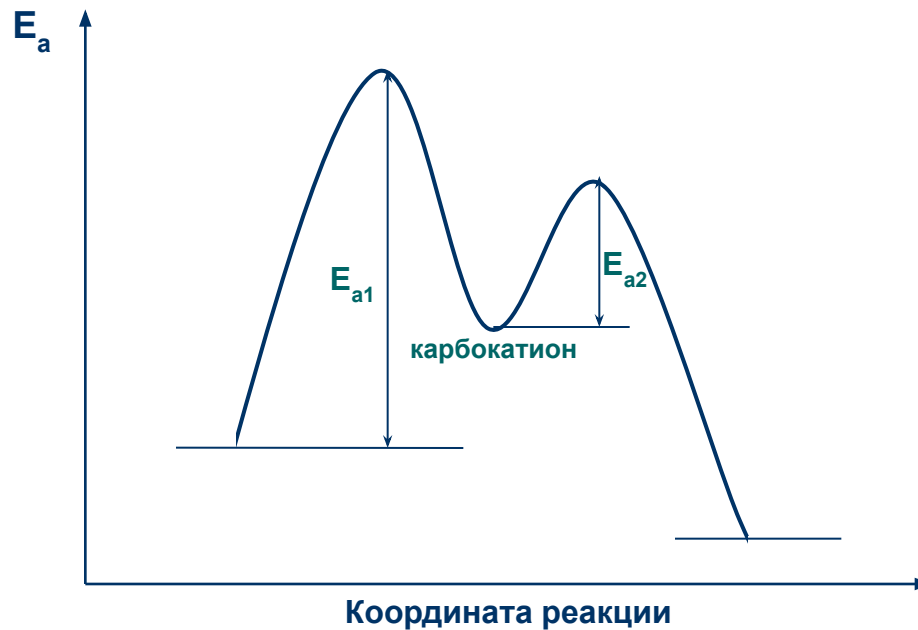
1 стадия



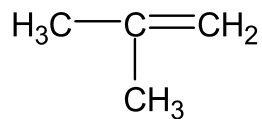
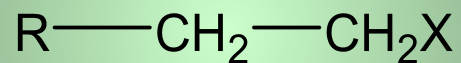
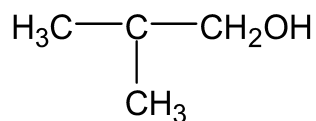
2 стадия



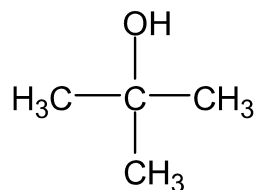
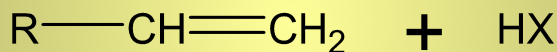
Изменение энергии системы вдоль координаты реакции при механизме A_E



Присоединение галогенводородов и воды к несимметрично замещенному алкену



2-метилпропен





В.В. Марковников
(1837 — 1904)

Правило Марковникова

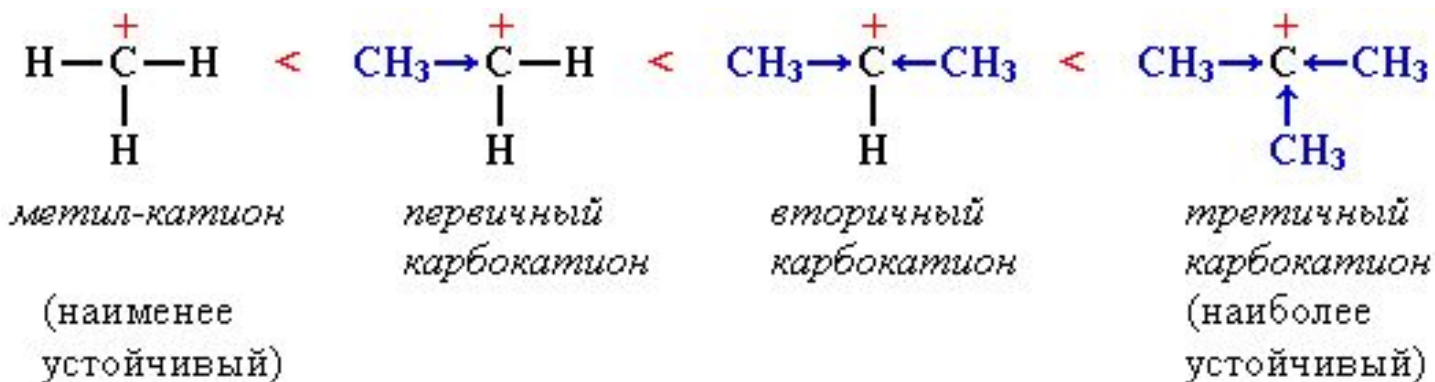
В реакциях электрофильного присоединения по двойной связи водород присоединяется к **наиболее гидрированному атому углерода**:



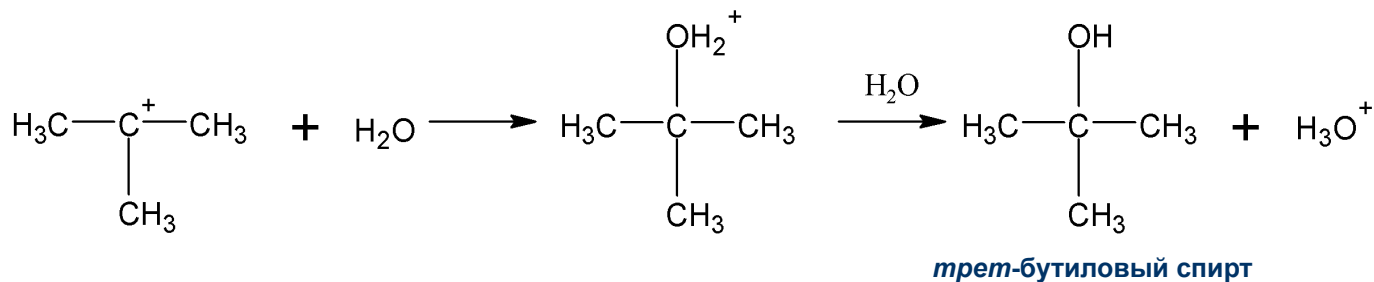
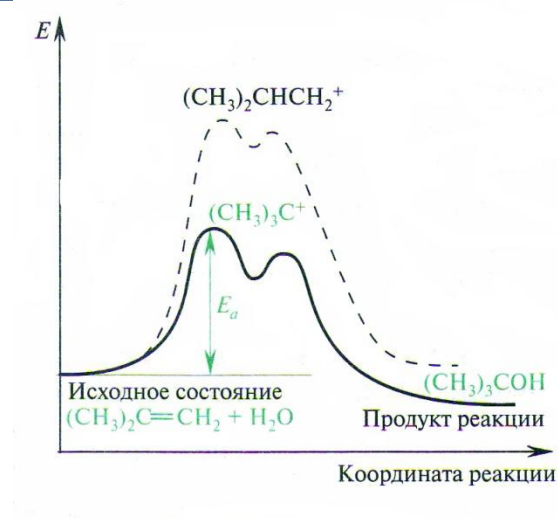
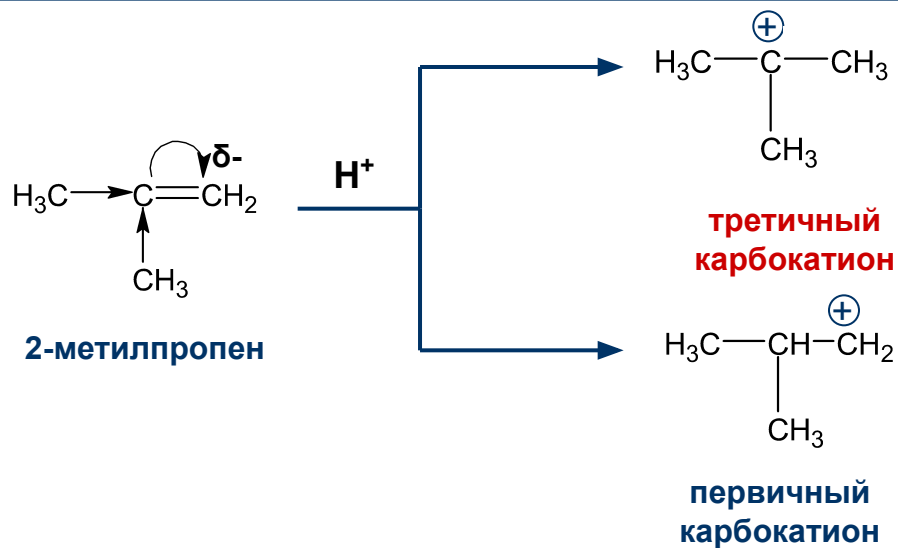
Направление присоединения определяется относительной стабильностью промежуточно образующихся карбокатионов.

Устойчивость карбокатионов

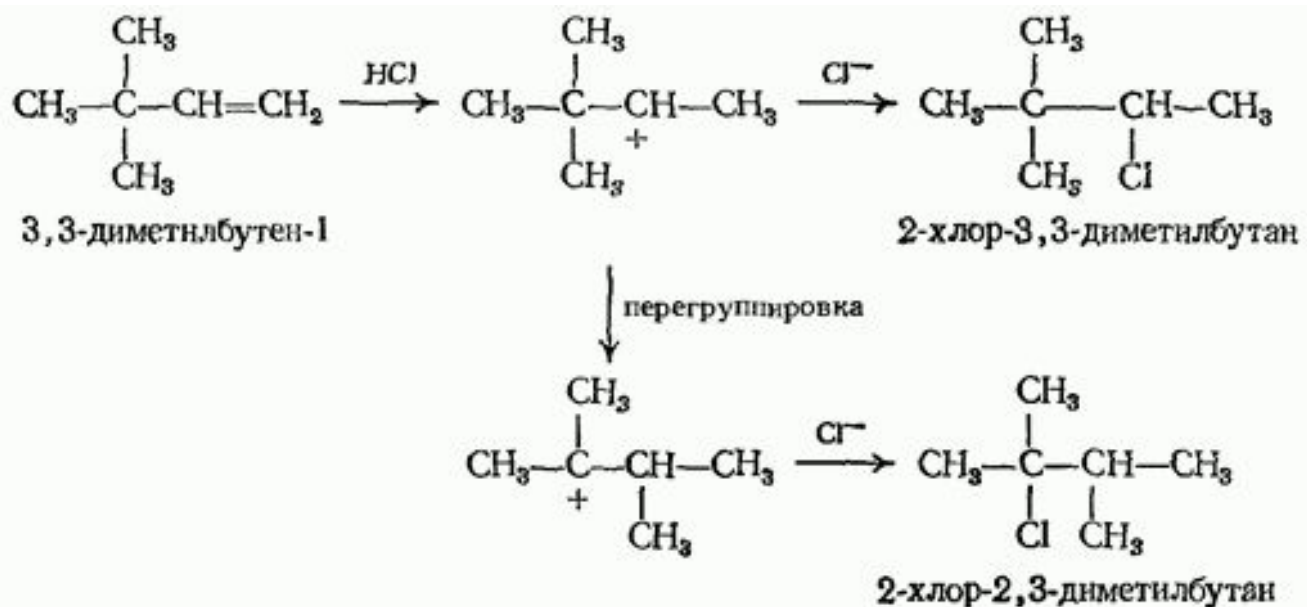
Устойчивость карбокатиона возрастает с увеличением числа алкильных групп, которые за счет +I-эффекта уменьшают положительный заряд на атоме углерода:



Электрофильное присоединение H_2O к 2-метилпропену



Перегруппировки карбокатионов

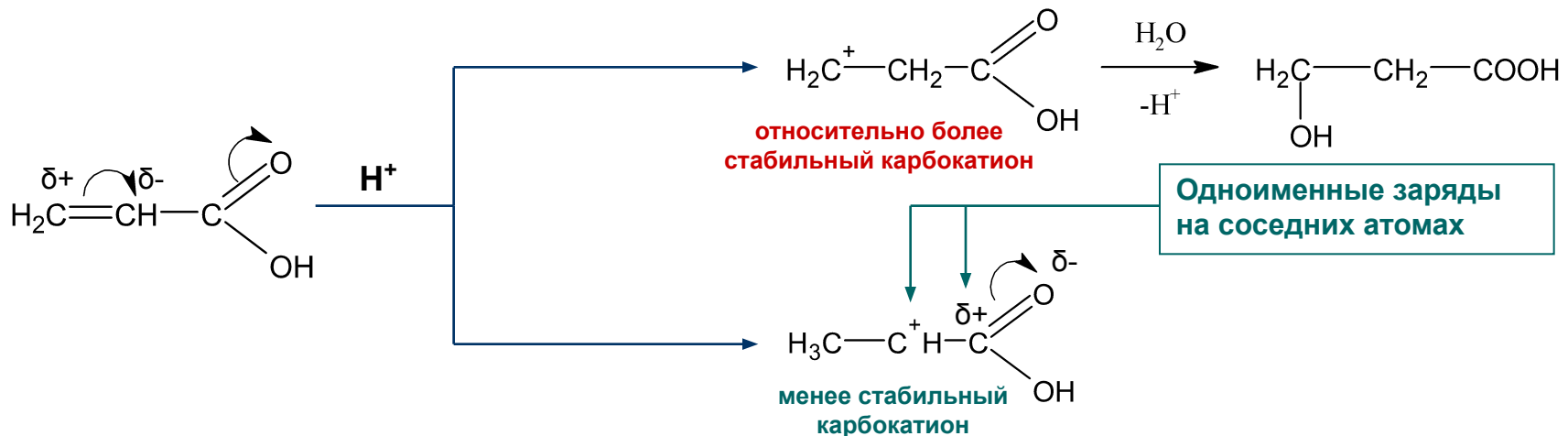
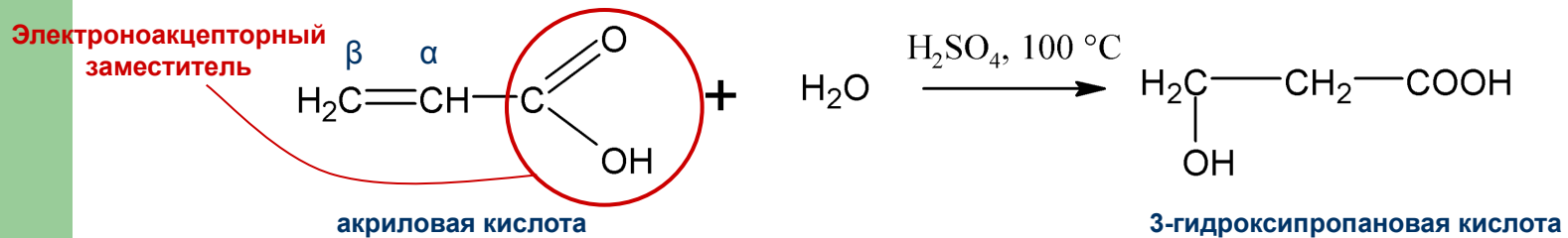


Миграция метильной группы (1,2-сдвиг) может превратить первоначально образовавшийся вторичный карбокатион в более устойчивый третичный; из этого нового иона образуется значительное количество продукта.

Правило Марковникова **не выполняется**

Ненасыщенные соединения, содержащие электроноакцепторные заместители при кратной связи

Гидратация α,β -ненасыщенных карбоновых кислот:



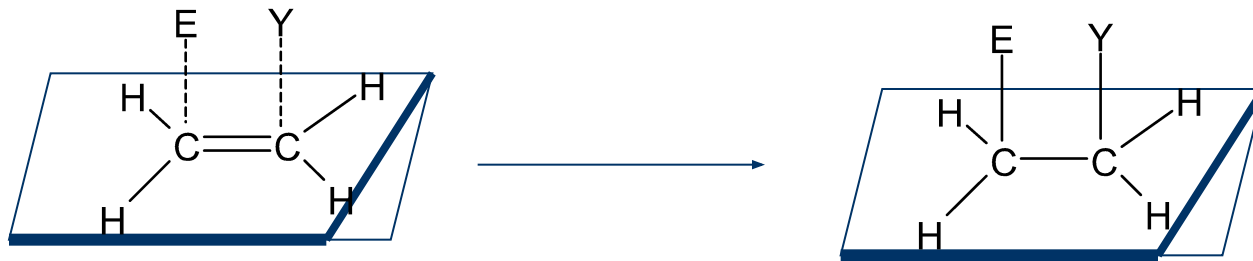
Характер совместного действия заместителей

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	

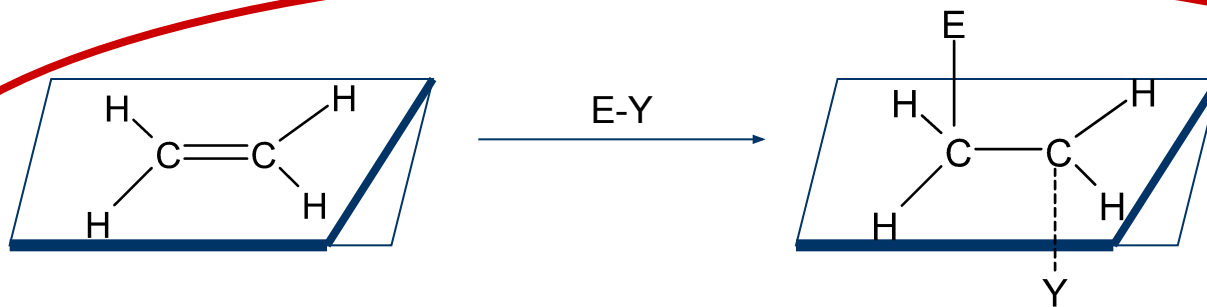
Правило региоселективности A_E ненасыщенных соединений

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

Стереоселективность реакций A_E



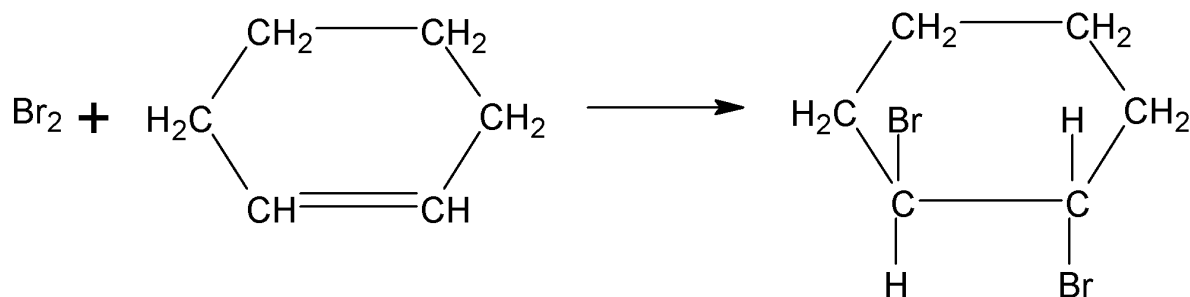
Цис-присоединение реагента $X-Y$ к этилену по четырехцентровому механизму



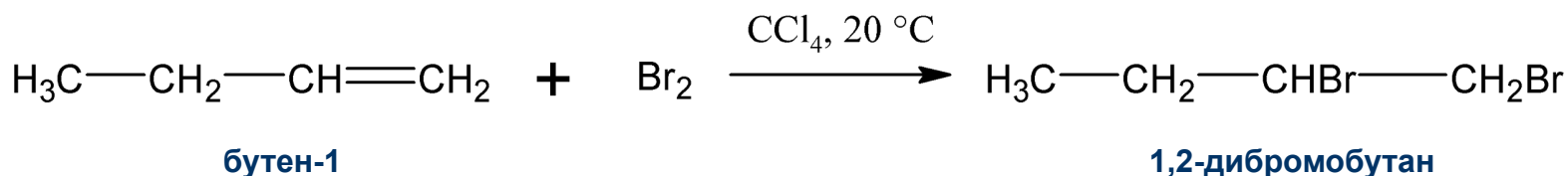
Продукт *транс*-присоединения реагента $X-Y$ к этилену

Стереоселективность реакций A_E

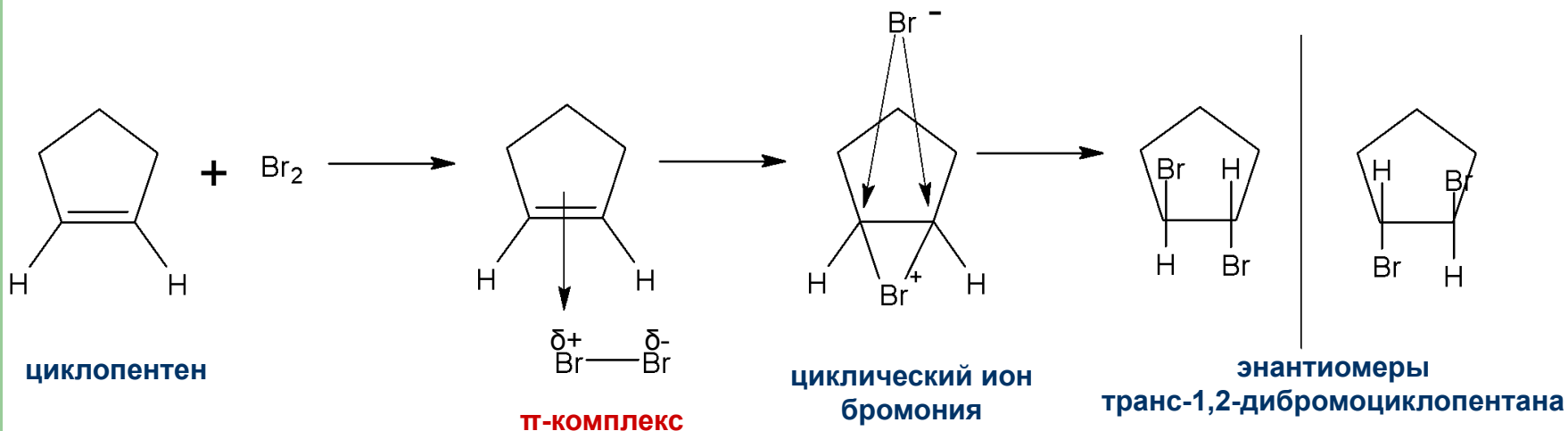
Транс-присоединение к двойной связи объясняется тем, что на первой и второй стадиях атака происходит с разных сторон двойной связи



Образование π -комплексов. Присоединение галогенов (галогенирование)

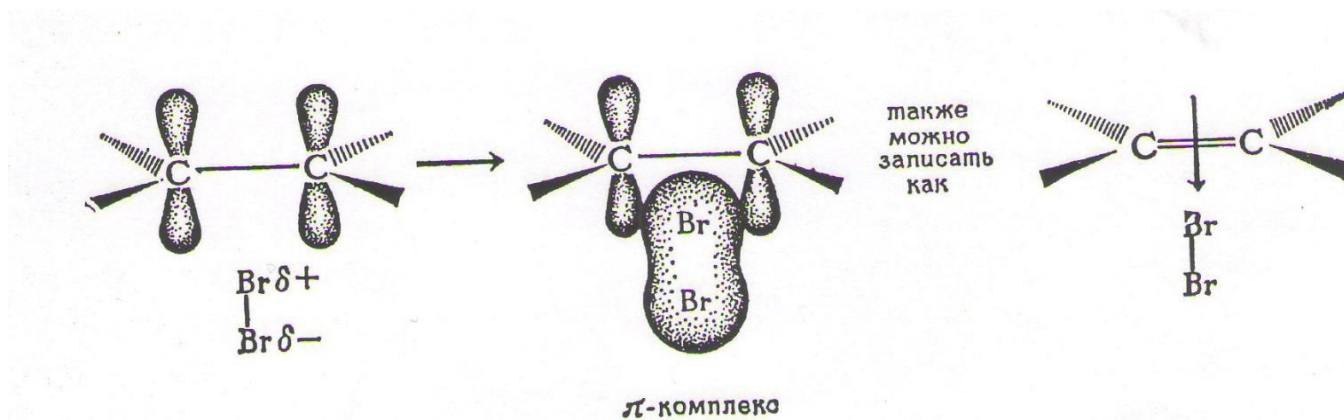


Быстрое обесцвечивание раствора брома без выделения бромоводорода используется как простой визуальный тест на ненасыщенность

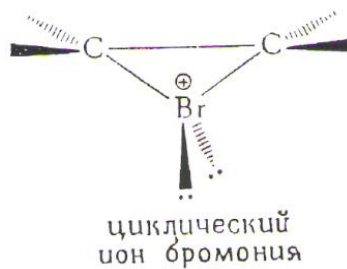


Образуются эквимоллярные количества энантимерных продуктов **транс-присоединения**

Образование π -комплекса и бромониевого катиона



Строение циклического иона

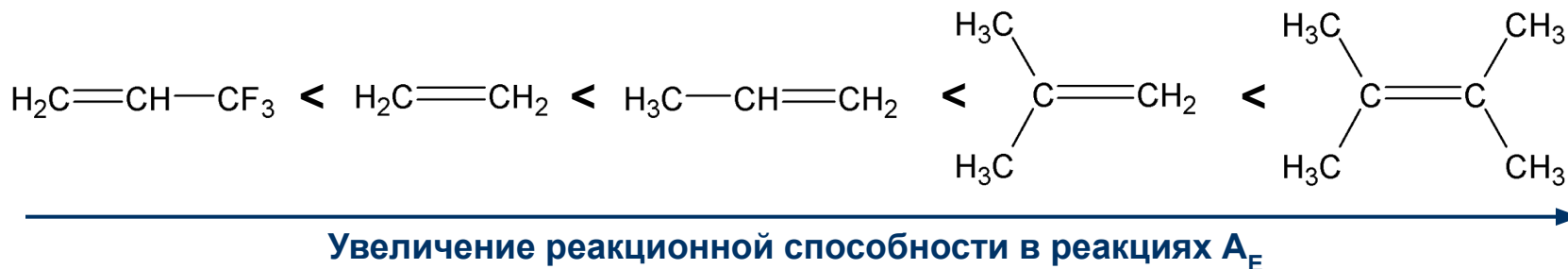


Скорости бромирования алкенов

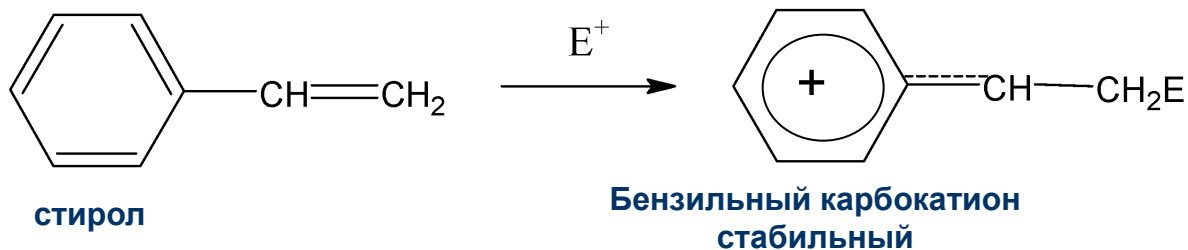
Соединение	Формула	Относительная скорость
Бромистый винил	$\text{CH}_2=\text{CHBr}$	<0,03
Этилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1,0
Пропилен	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	2,0
<i>ассим</i> -Диметилэтилен	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	5,5
Тетраметилэтилен	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$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

Сравнительная оценка реакционной способности алкенов в реакциях A_E

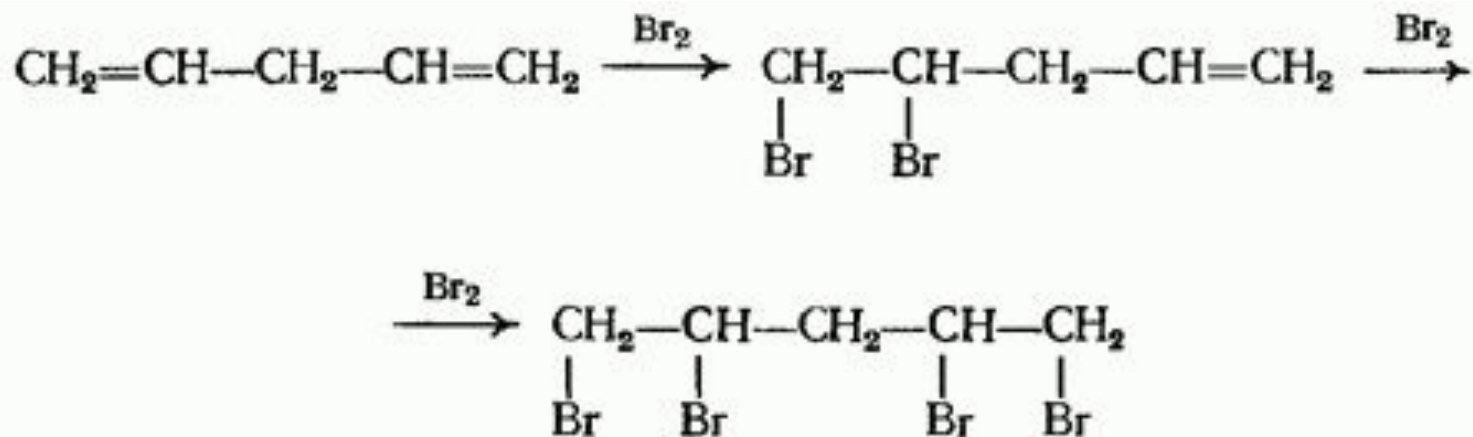
Реакция A_E протекает тем легче, чем большая электронная плотность сосредоточена между атомами углерода, связанными двойной связью



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

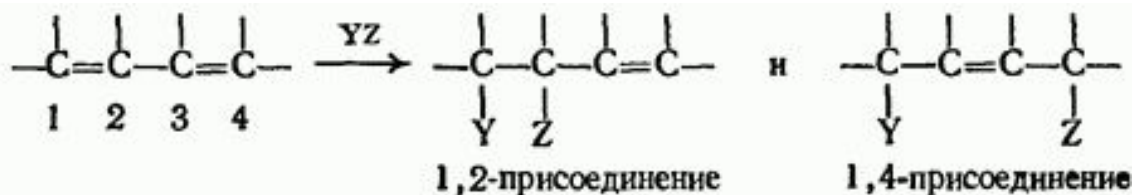
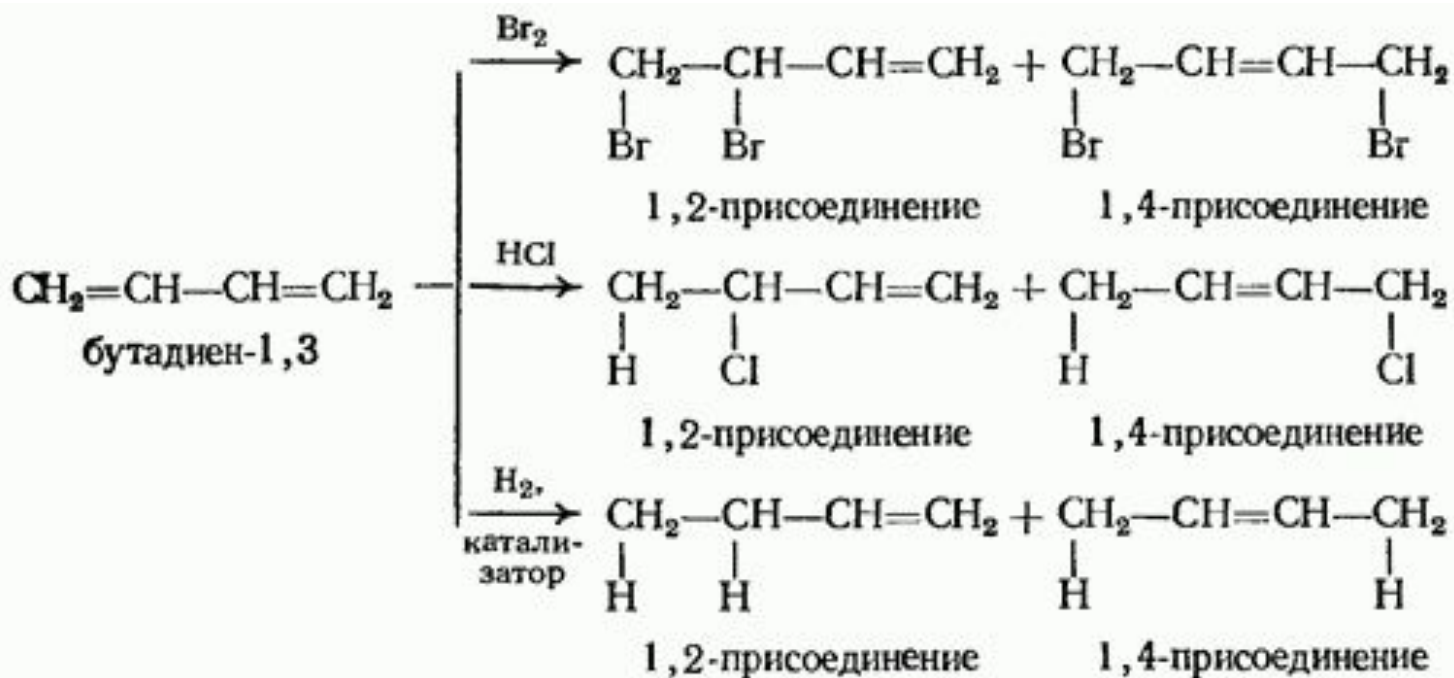


Галогенирование и гидрогалогенирование алкадиенов

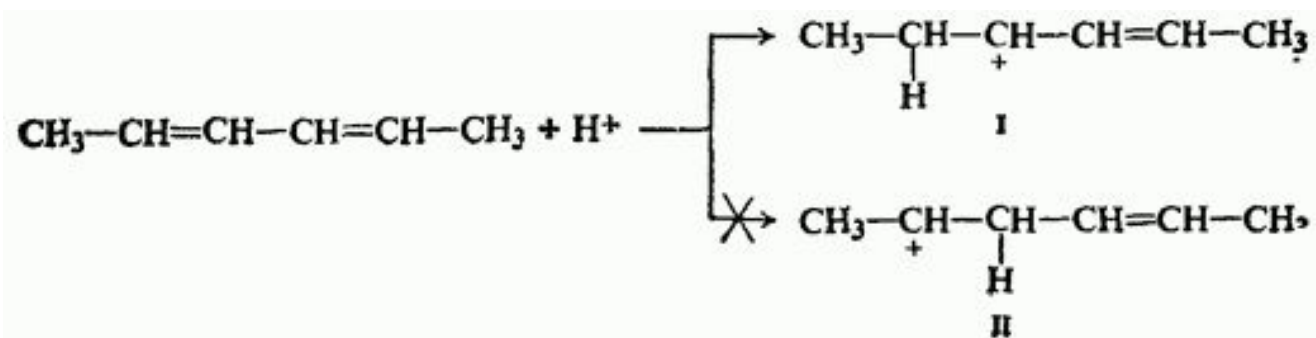


В диенах с изолированными двойными связями двойные связи реагируют независимо, т. е. так, как если бы они находились в разных молекулах.

Галогенирование и гидрогалогенирование сопряженных алкадиенов



A_E в сопряженных алкадиенах

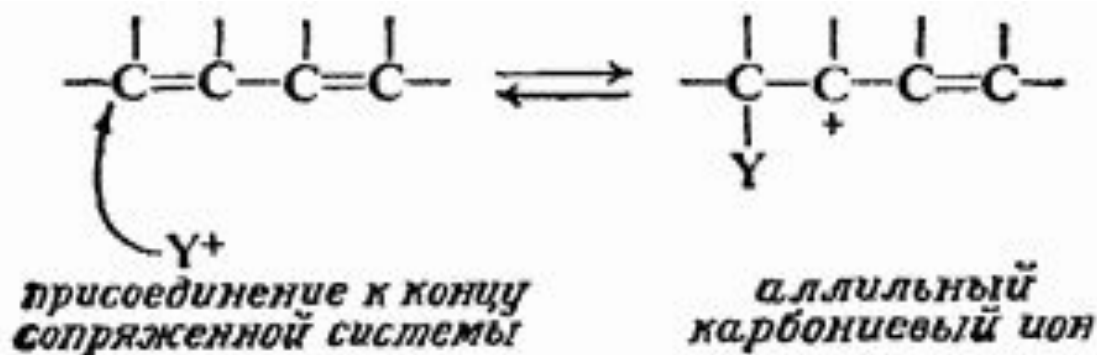


Как же можно объяснить то, что один из ионов предпочтительнее, хотя они оба являются вторичными?

- Ион I представляет собой не просто вторичный карбокатион: это аллильный карбокатион. Он очень устойчив за счет резонансной стабилизации.
- Аллильный карбокатион почти так же устойчив, как третичный бутильный карбокатион.

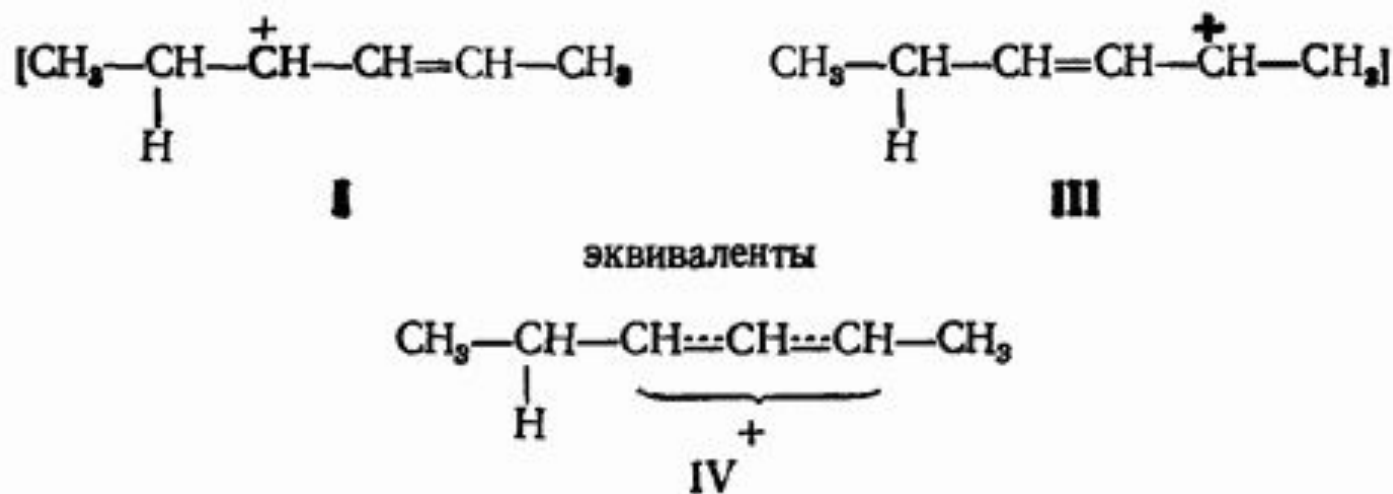
A_E в сопряженных алкадиенах

Таким образом, на первом этапе электрофильного присоединения к сопряженным диенам образуется аллильный карбокатион. Т. е. на первой стадии должно происходить присоединение электрофила к одному из концов сопряженной системы.



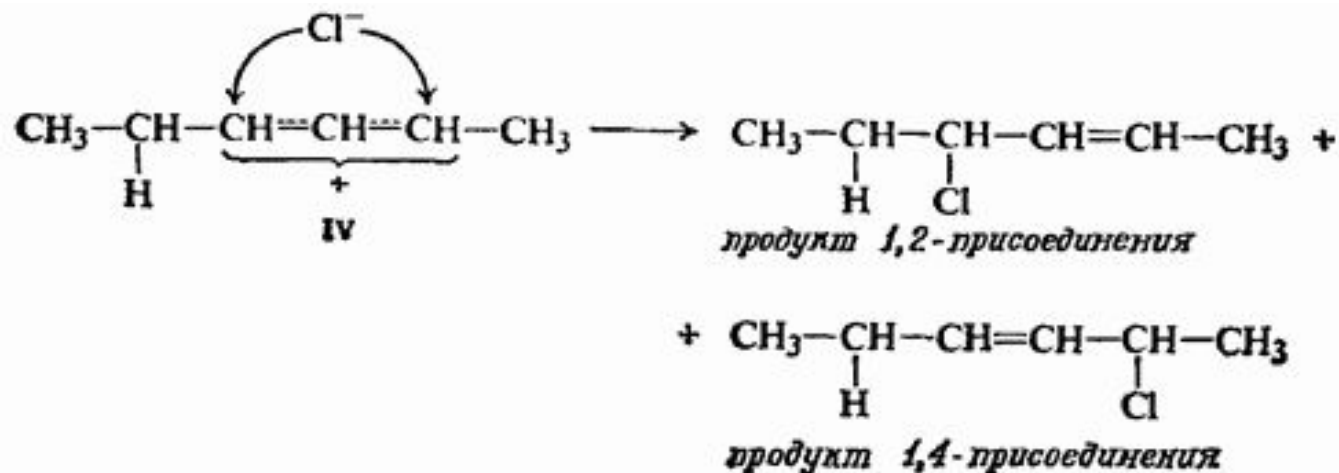
A_E в сопряженных алкадиенах

Резонансная стабилизация аллильного карбокатиона:

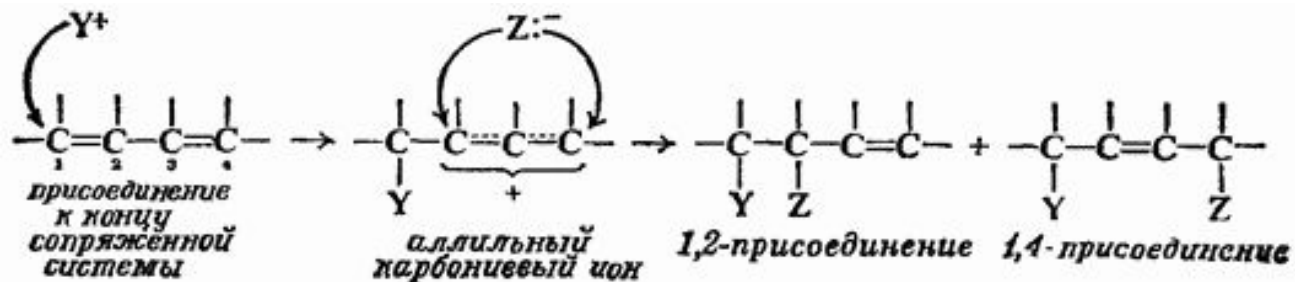


A_E в сопряженных алкадиенах

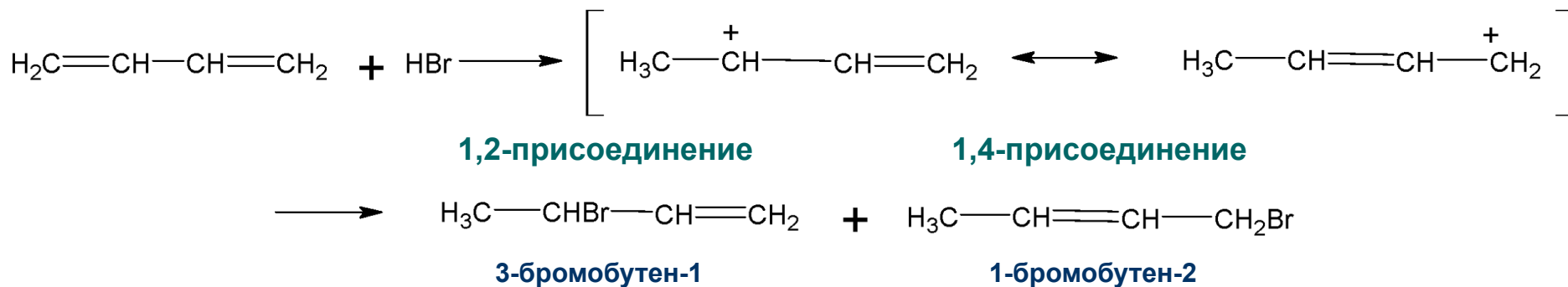
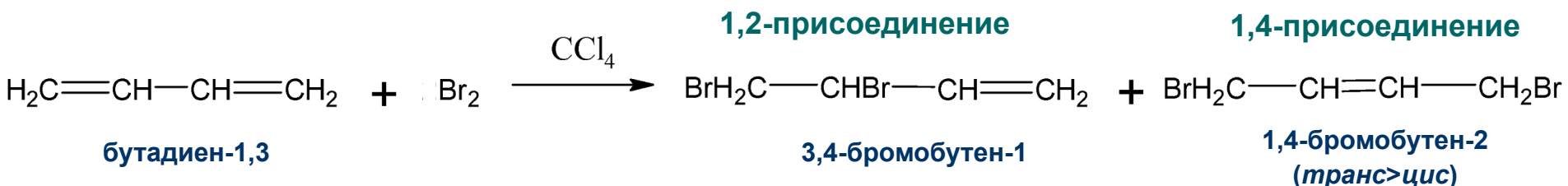
Финальная стадия:



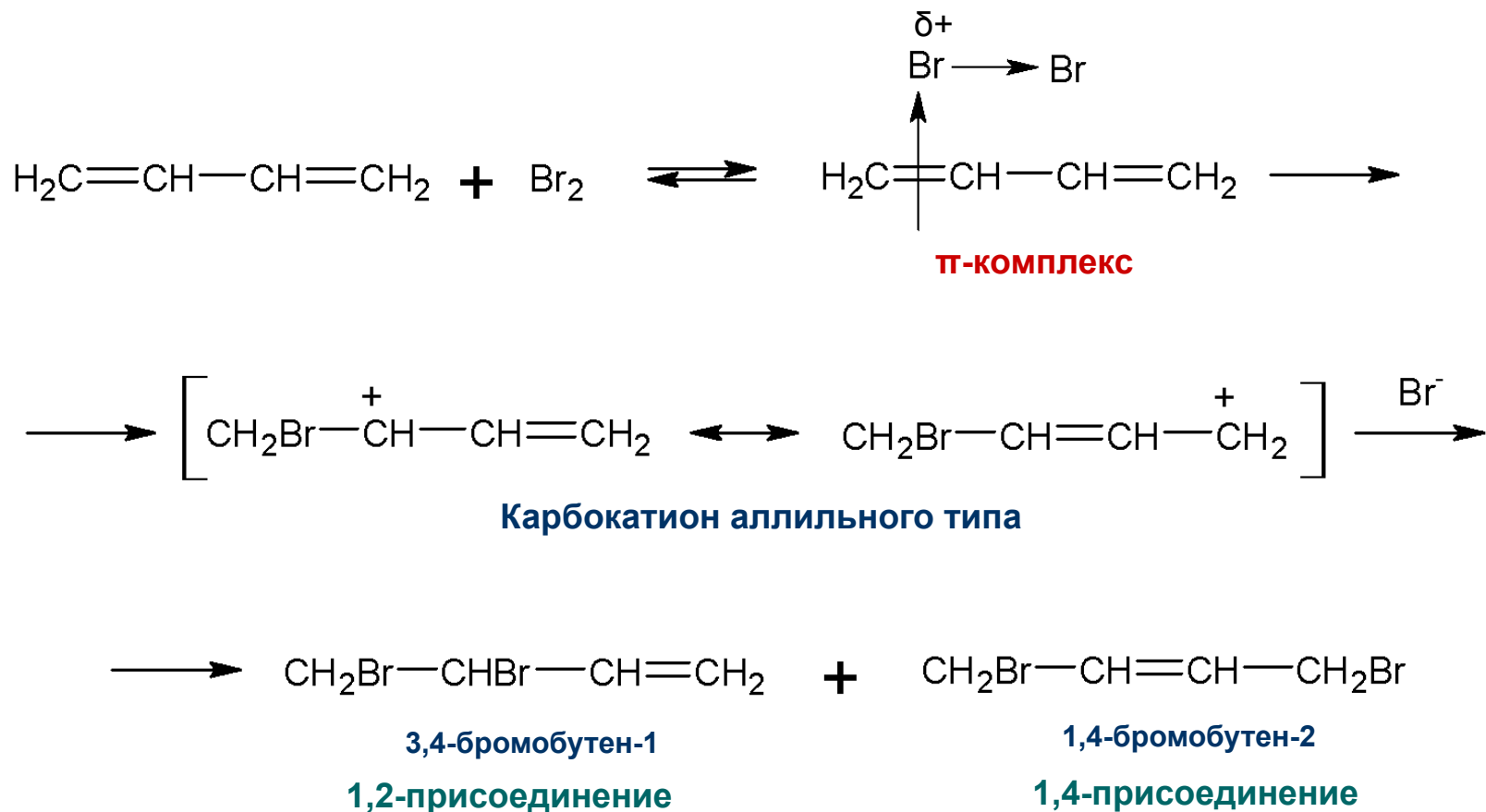
В общем виде:



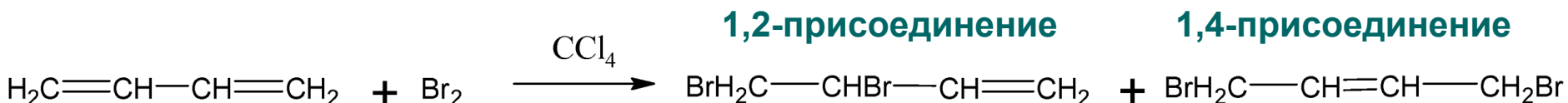
Галогенирование и гидрогалогенирование симметричных алкадиенов



Галогенирование симметричных алкадиенов: механизм реакции



Контроль реакций галогенирования и гидрогалогенирования алкадиенов



Температура проведения реакции

40 °C

- 80 °C

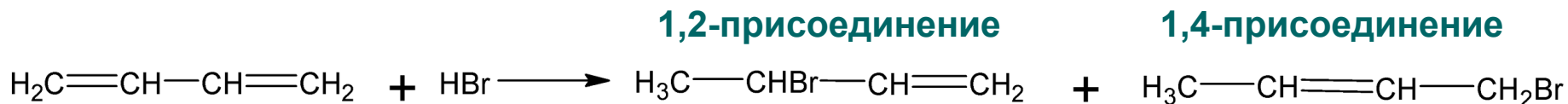
20%

80%

Содержание изомера в смеси

80%

20%



Температура проведения реакции

40 °C

0 °C

15%

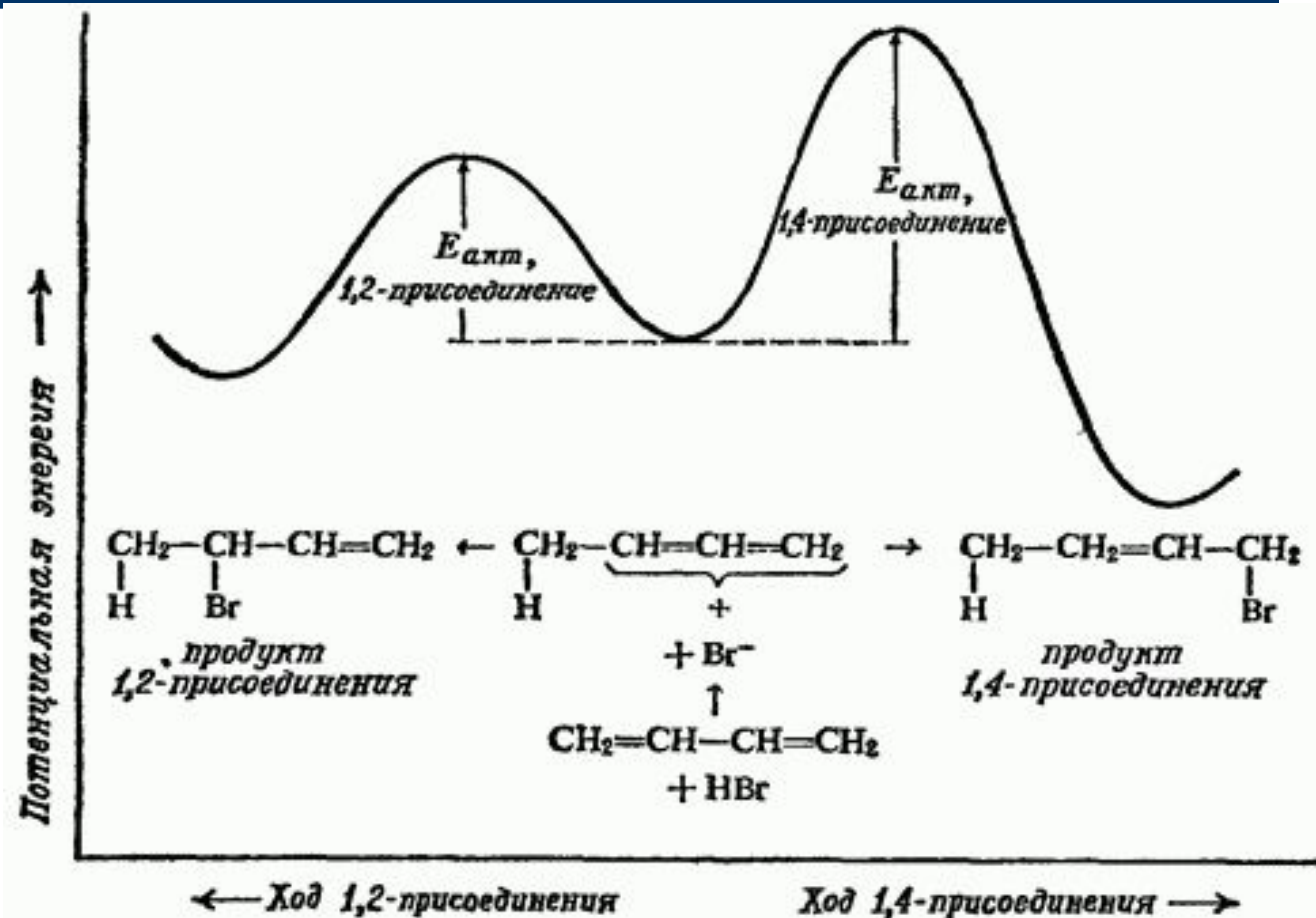
71%

Содержание изомера в смеси

85%

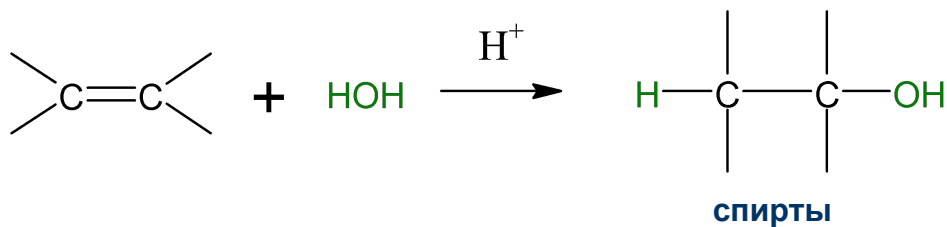
29%

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



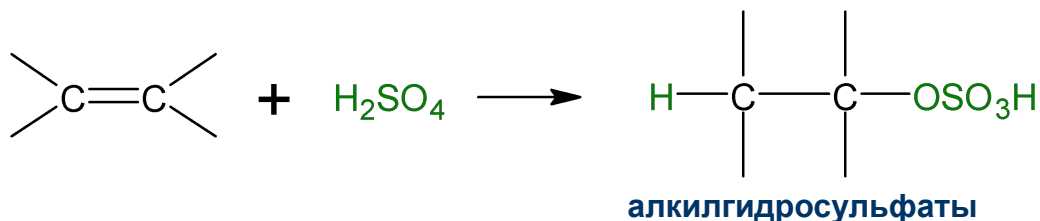
Типичные реакции A_E алкенов

1) Присоединение воды (гидратация)

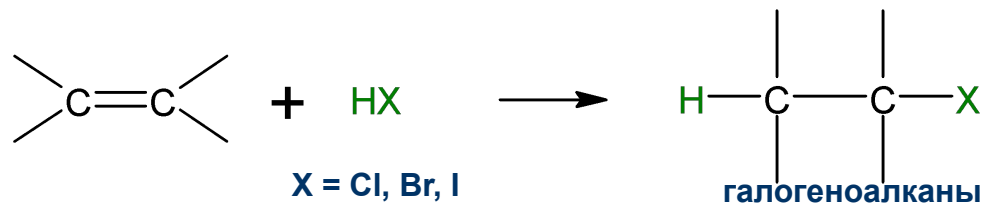


Необходимо присутствие сильной кислоты (H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4)

2) Присоединение серной кислоты

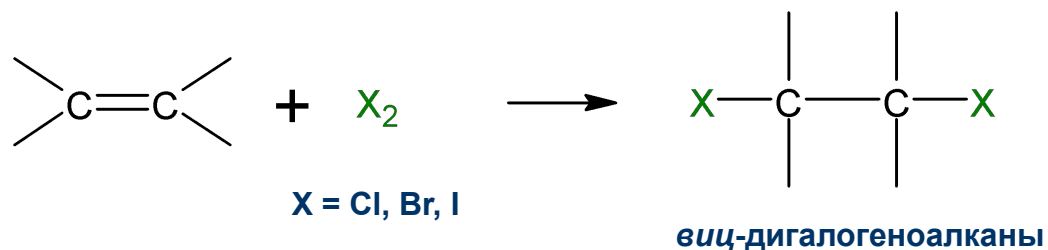


3) Присоединение галогенводородов (гидрогалогенирование)

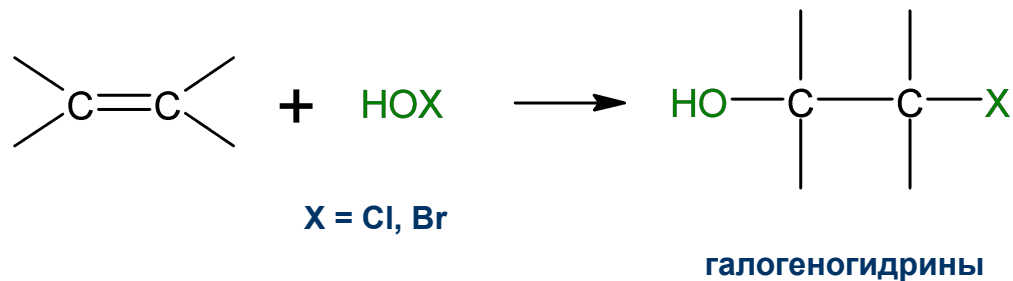


Типичные реакции A_E алкенов

4) Присоединение галогенов (галогенирование)

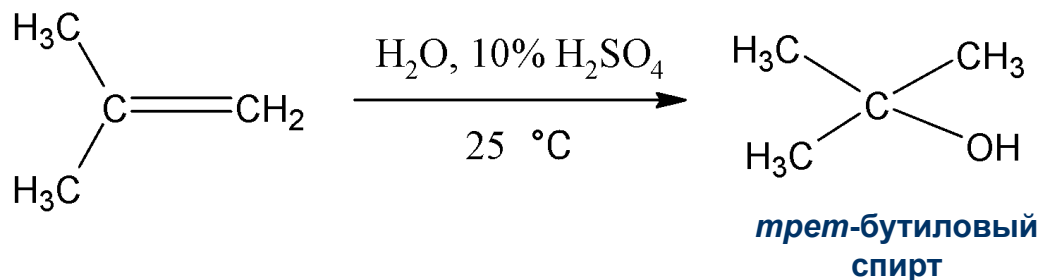
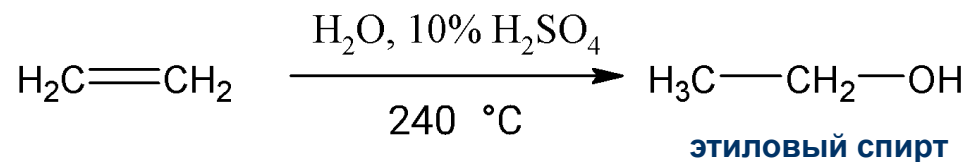


5) Присоединение хлорноватистой или бромноватистой кислот

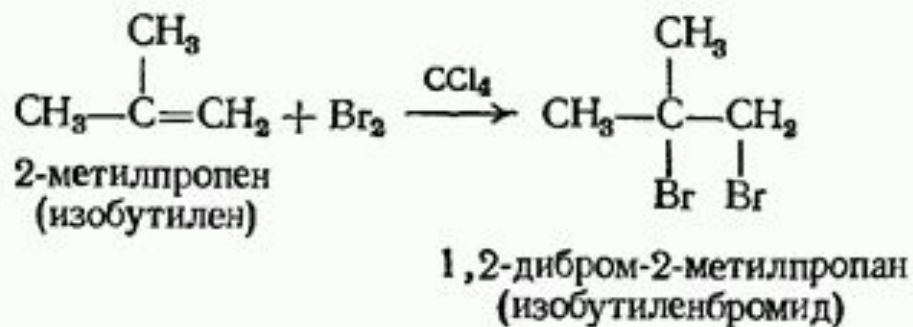
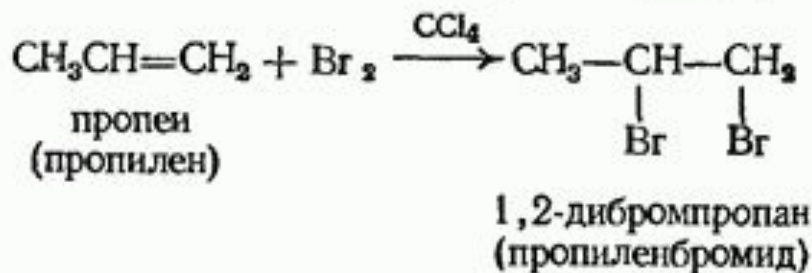
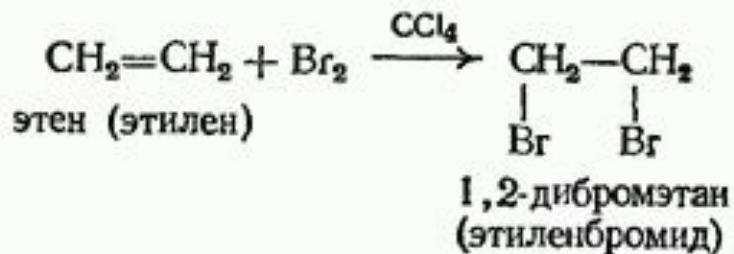


Практическое значение реакций A_E

Получение спиртов, имеющих промышленное значение



Получение вицинальных дигалогенидов



A decorative graphic on the left side of the slide, consisting of a light green vertical bar and a dark blue horizontal bar with rounded ends.

Благодарю за внимание!