

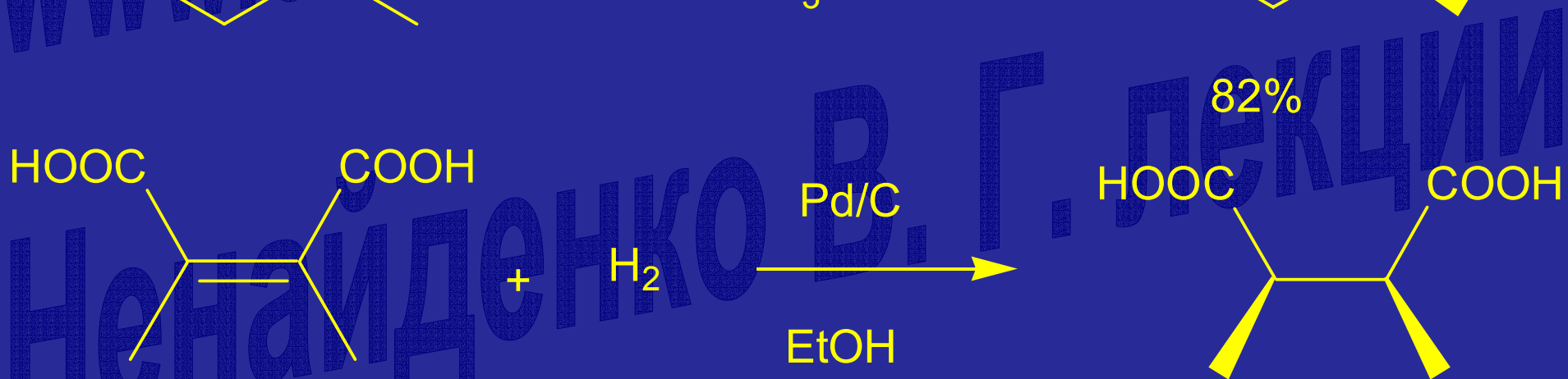
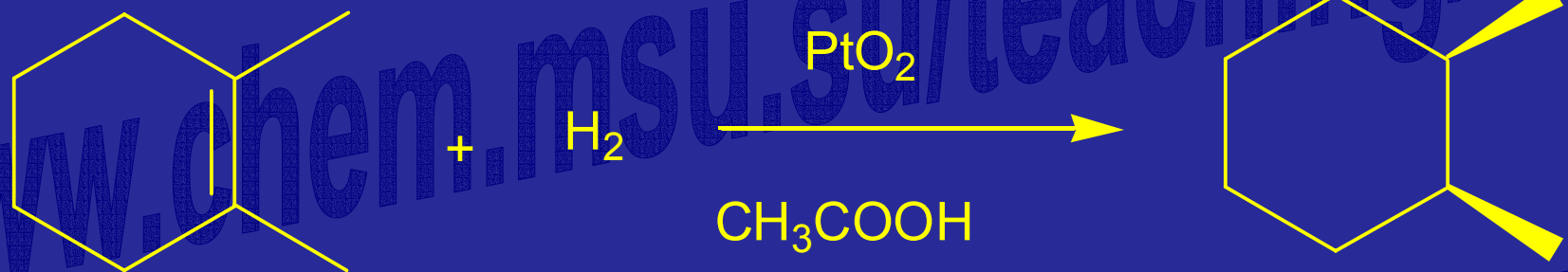
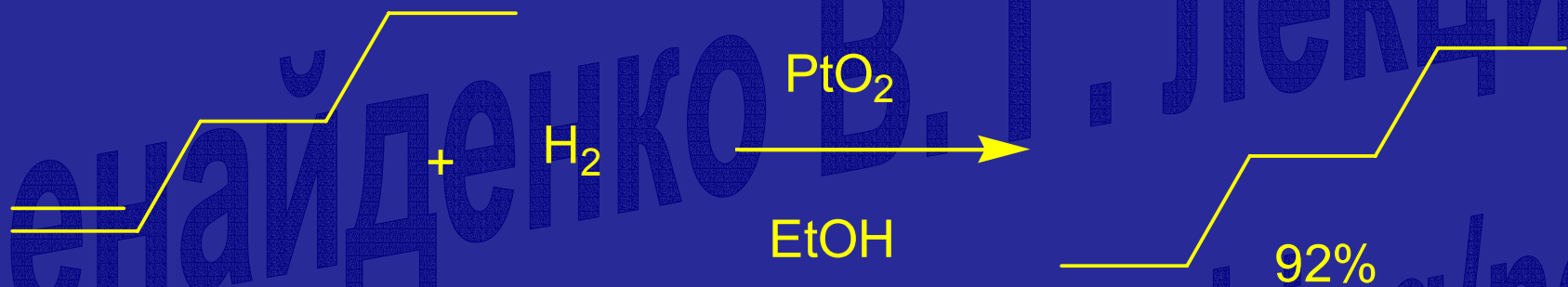
Лекция 8

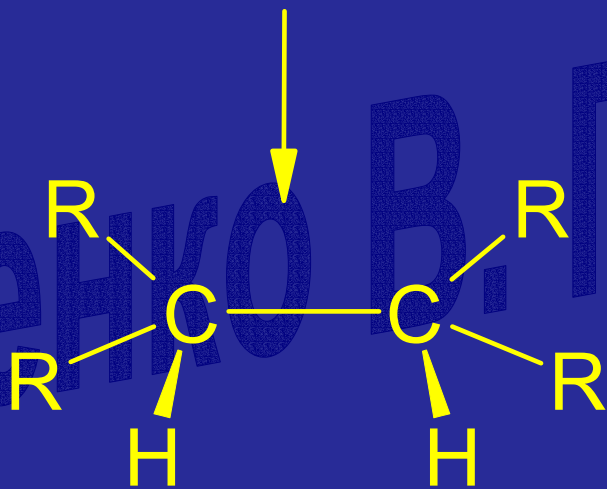
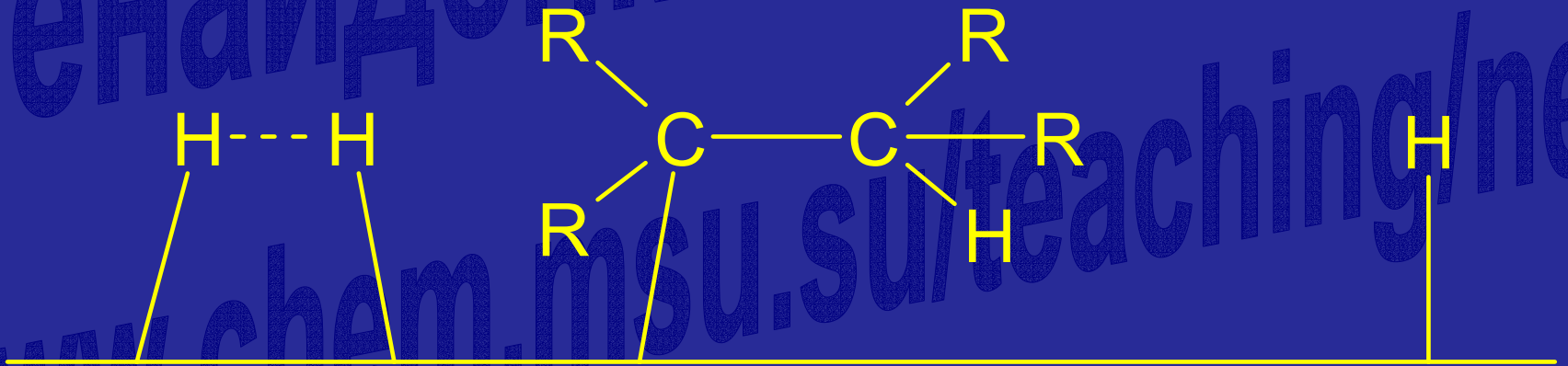
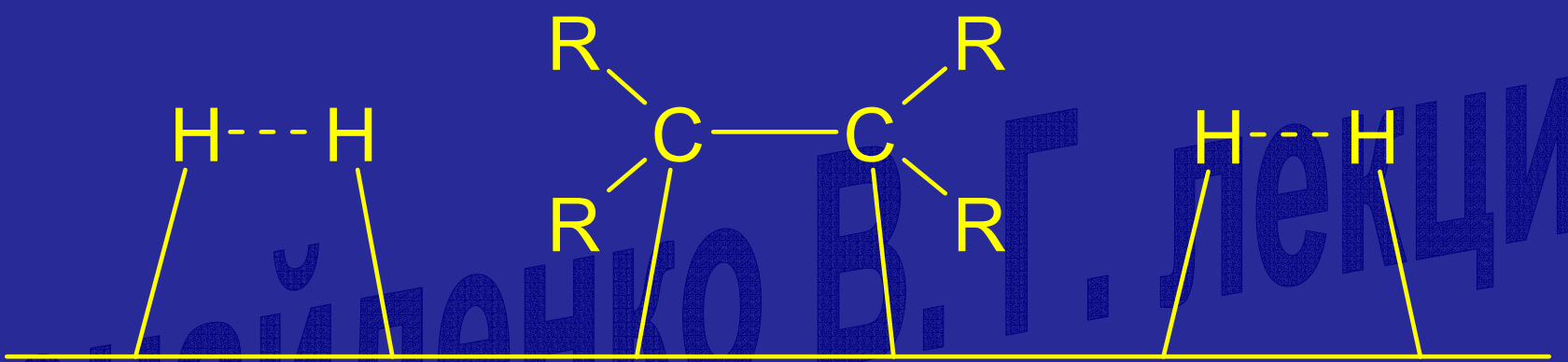
Алкены. Реакционная способность

- ◆ Qui discit sine libro, is haurit aquam cribro-
- ◆ Кто учится без книги, черпает воду решетом

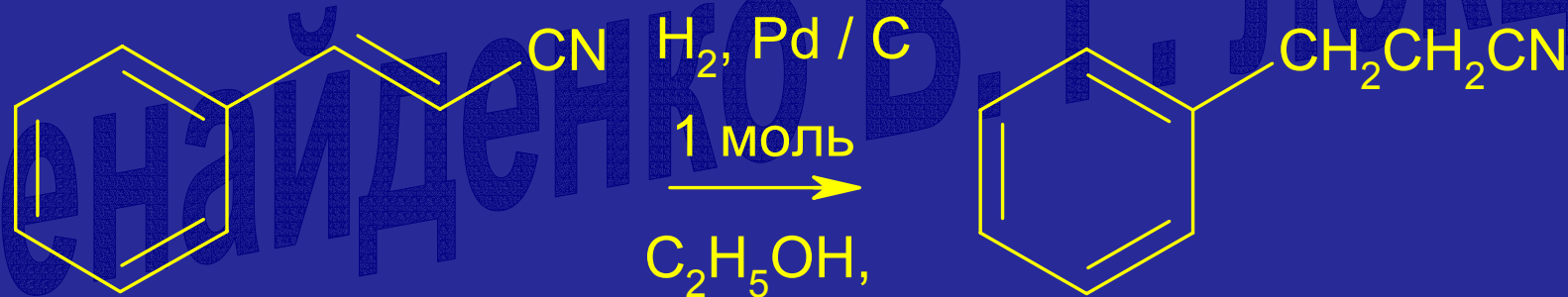
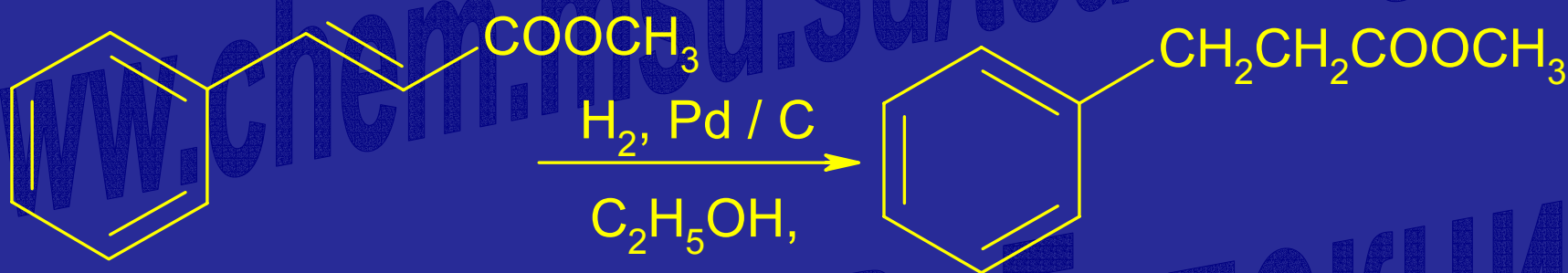
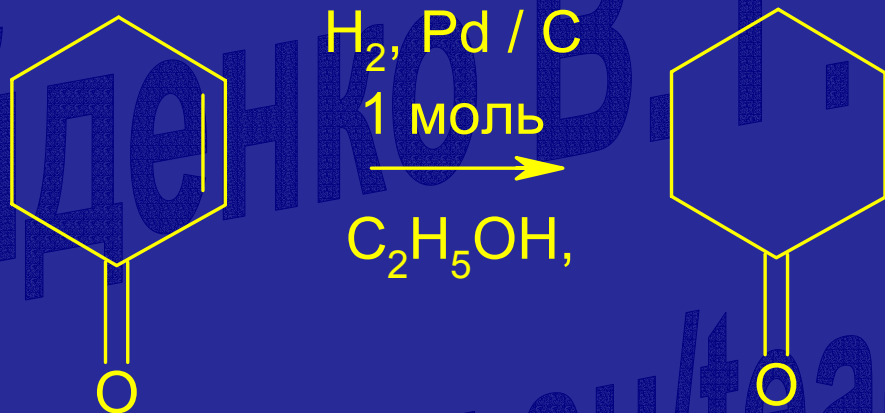
- ♦ Химические свойства алкенов. Ряд стабильности алкенов, выведенный на основе теплот гидрирования. Гетерогенное и гомогенное гидрирование алкенов. Электрофильное присоединение (Ad_E). Общее представление о механизме реакций, π комплексы, ониевые ионы. Стере- и региоселективность.
- ♦ Галогенирование: механизм, стереохимия. Процессы, сопутствующие Ad_E -реакциям: сопряженное присоединение, гидридные и алкильные миграции. Гидрогалогенирование, гидратация. Промышленный метод синтеза этанола и пропанола-2. Гидроксимеркурирование. Правило В.В. Марковникова, индуктивный и мезомерный эффекты.

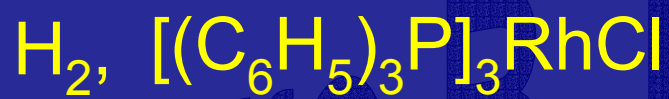
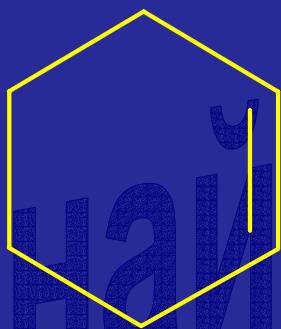
Гидрирование алкенов



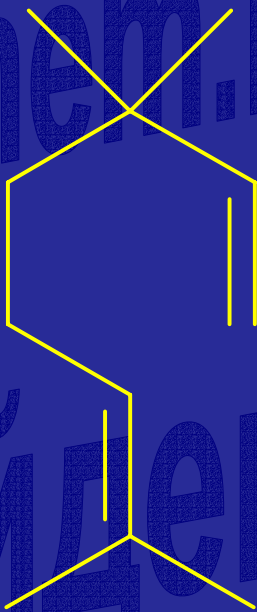
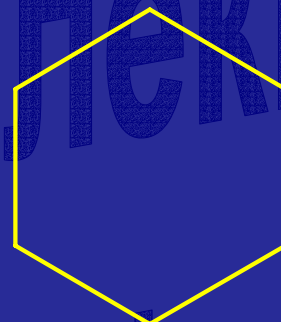


CO, CN группы и бензольное кольцо
не восстанавливаются в этих условиях

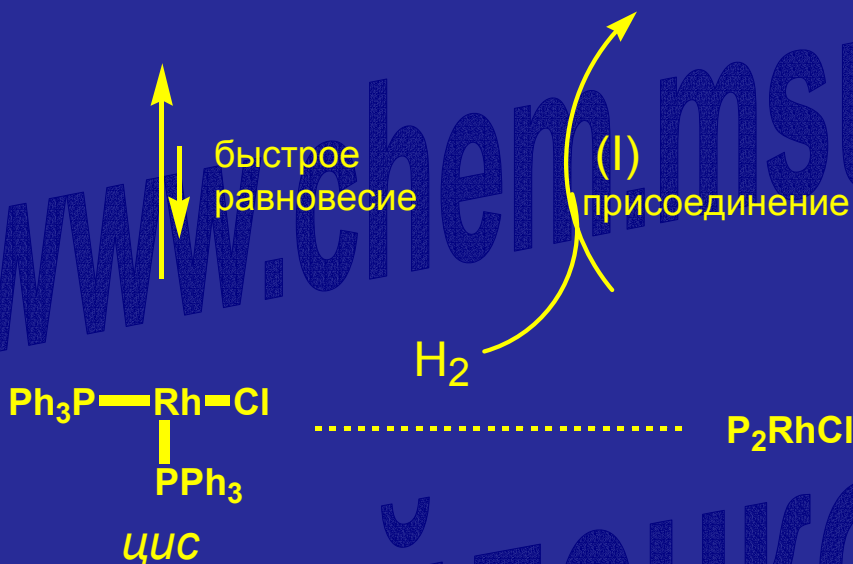
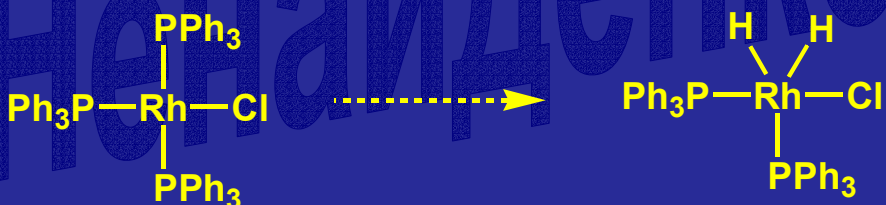




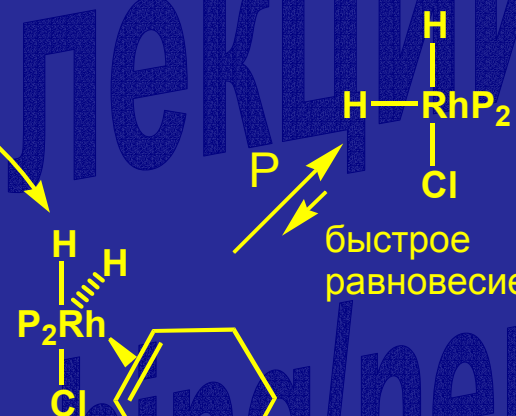
бензол,



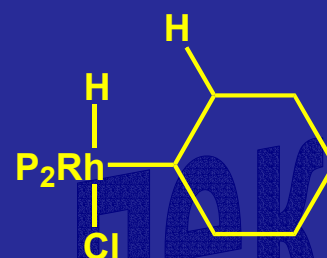
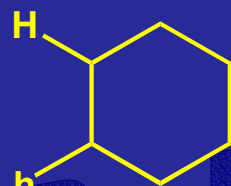
Каталитический цикл гидрирования простых алкенов катализатором Вилкинсона



(III)
ассоциация



(III)
миграция



(IV)
элиминирование

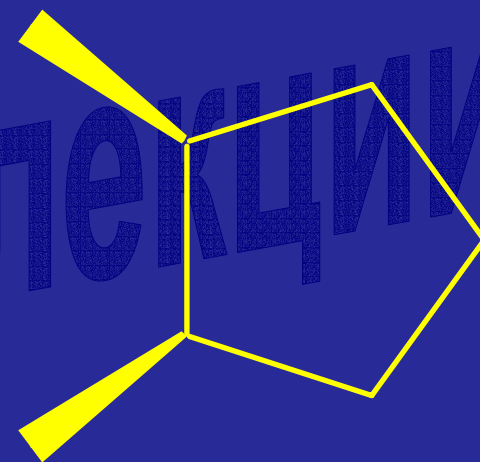
примерно 10 циклов в минуту в мягких условиях

Восстановление с помощью диимида



или Ni

диимид

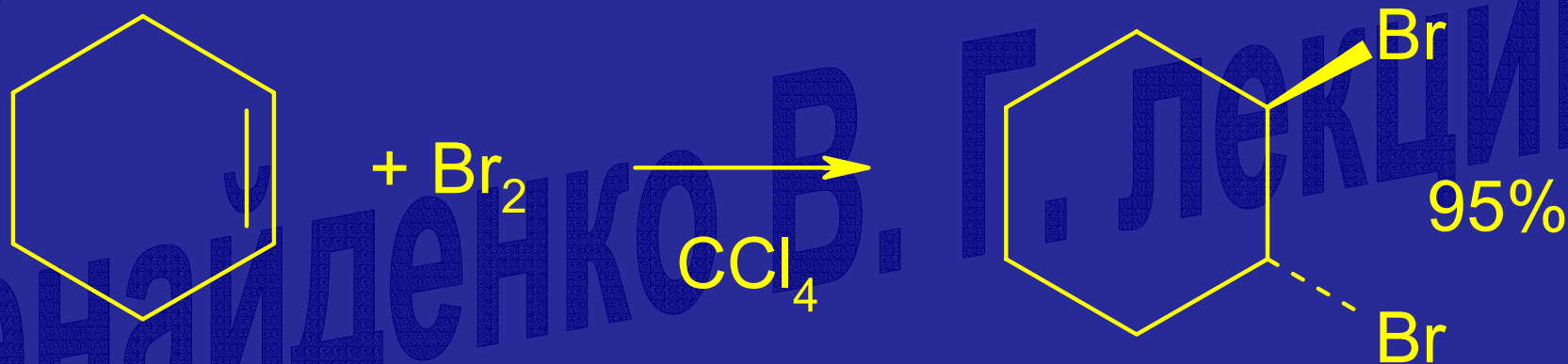
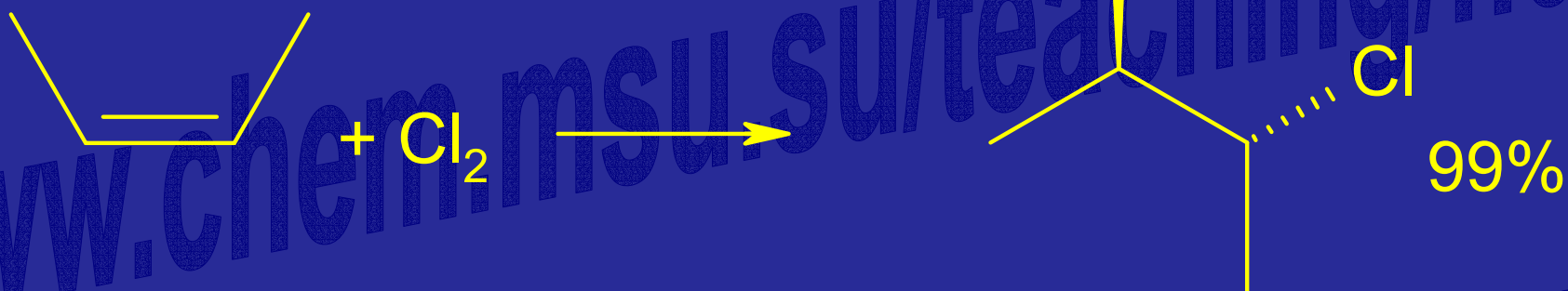
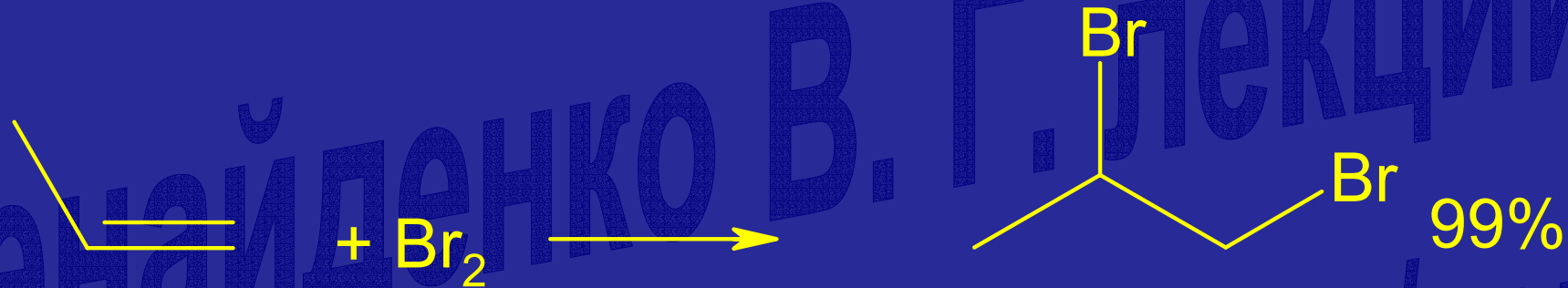


Электрофильное присоединение Ad_E

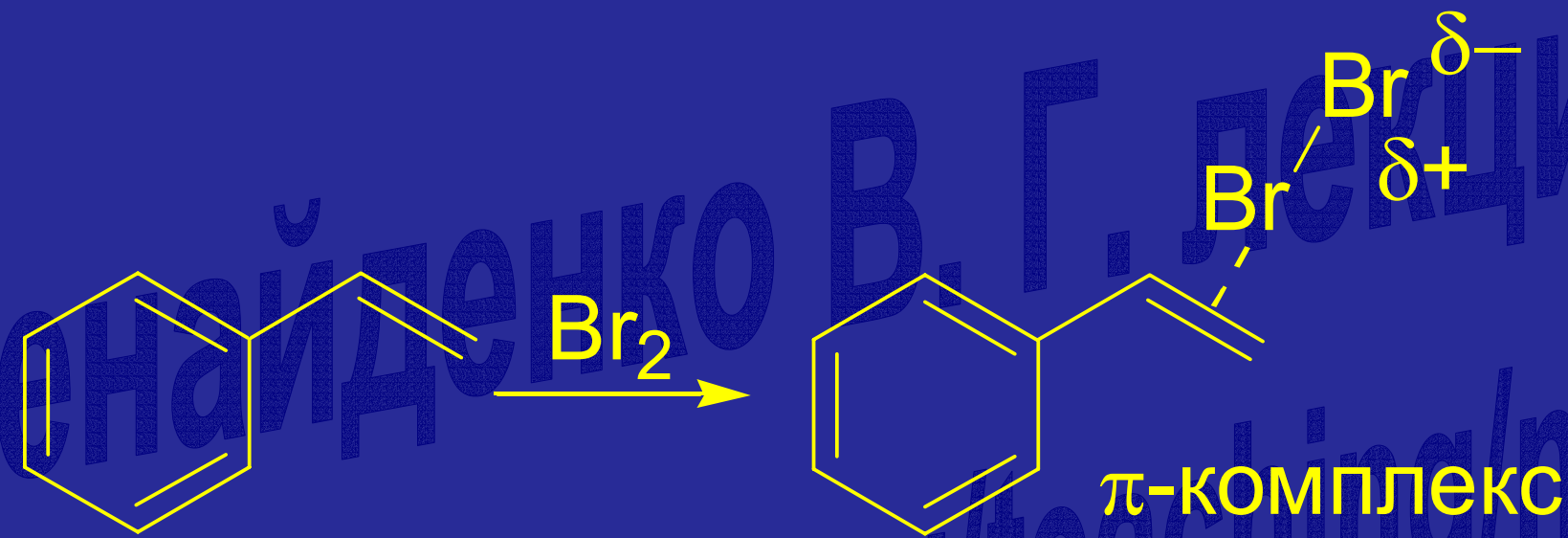


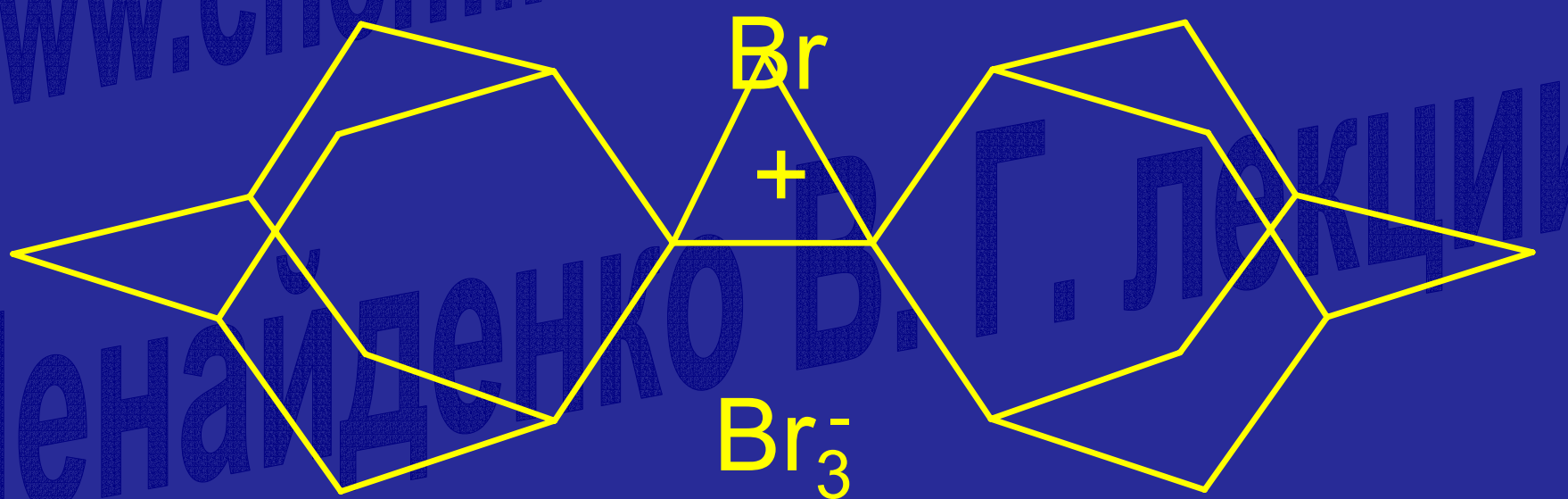
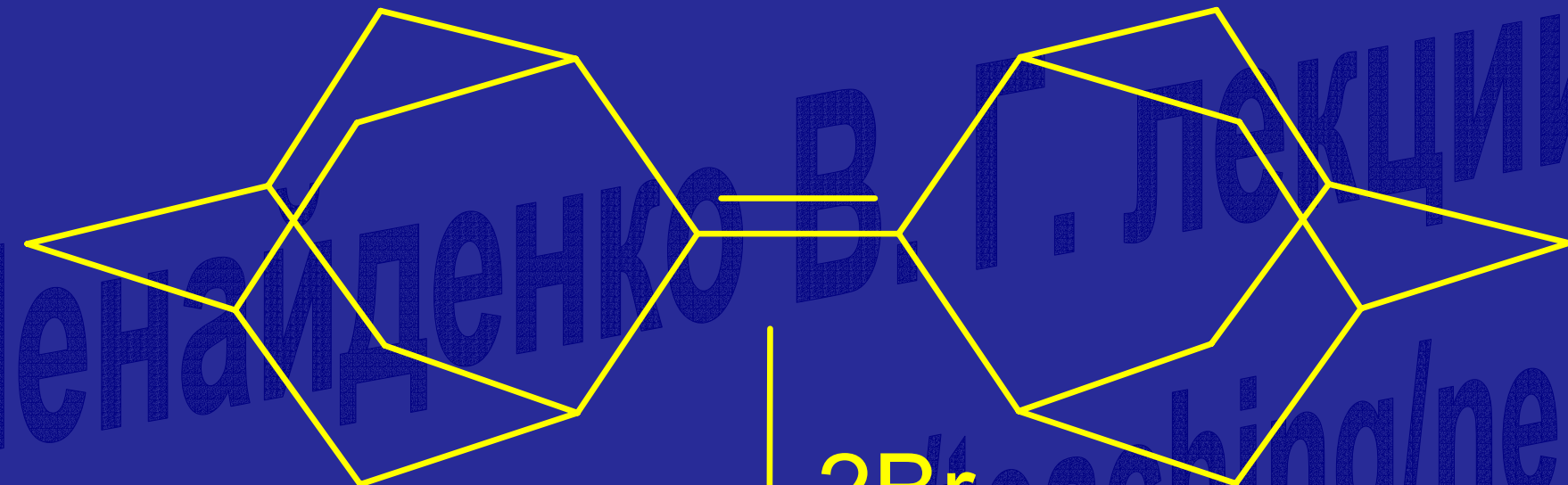
чем устойчивее промежуточный карбокатион, тем быстрее идет реакция

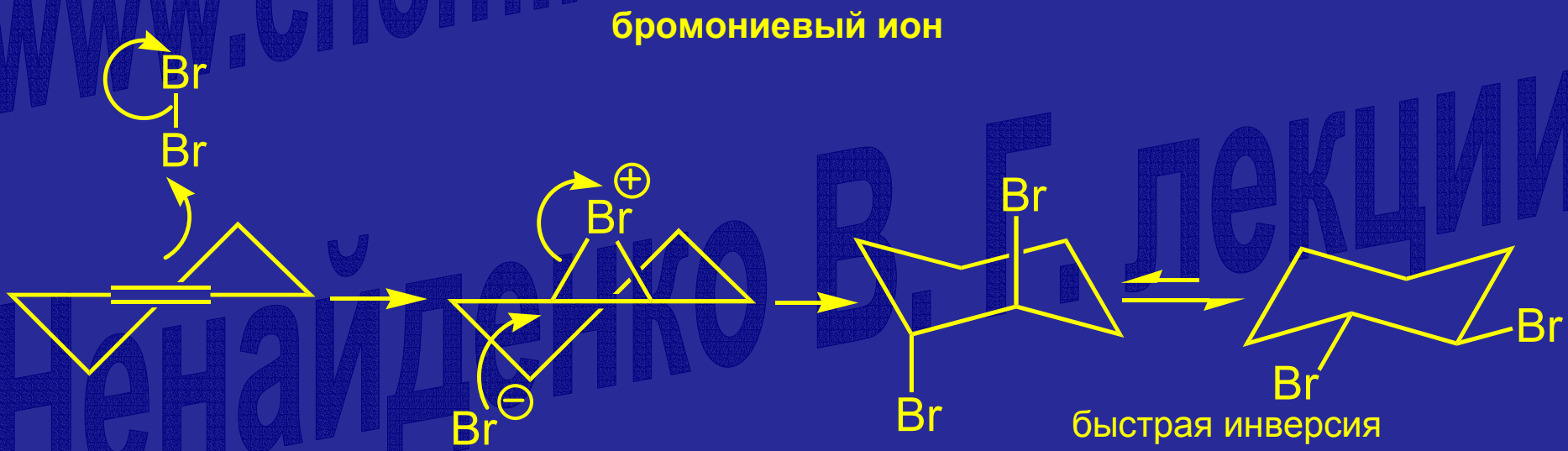
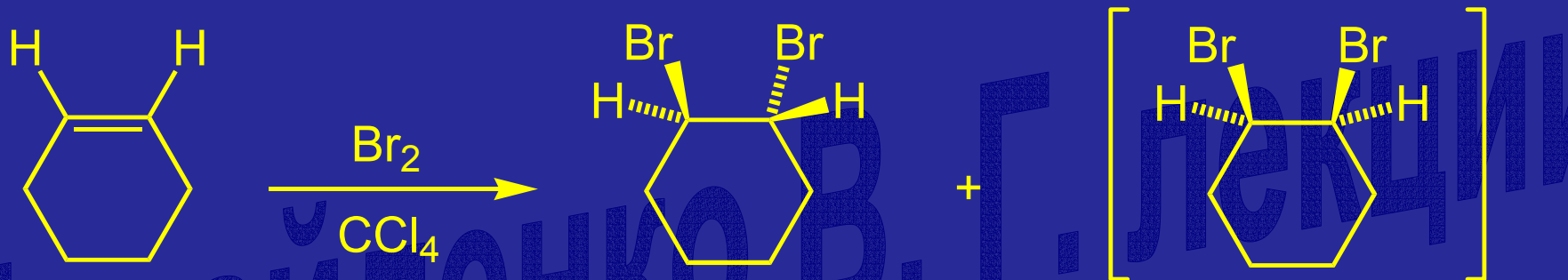
Присоединение галогенов

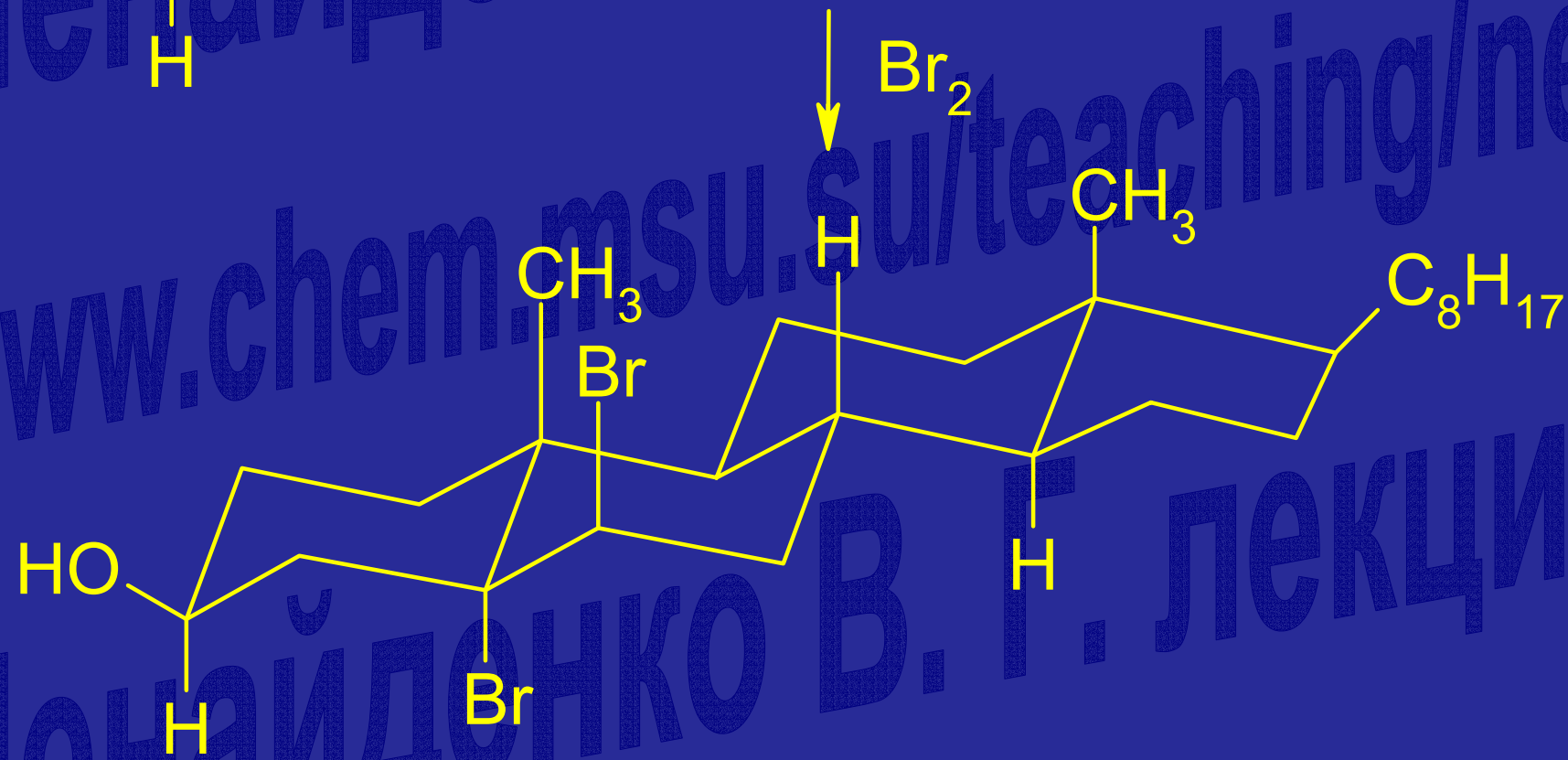
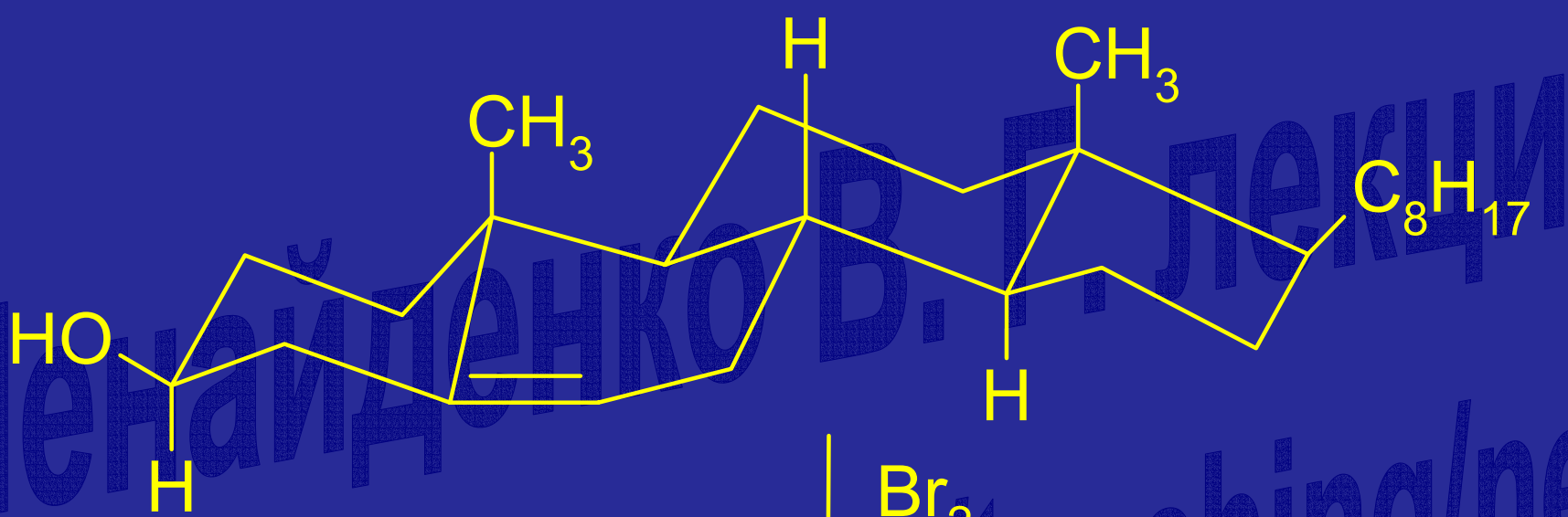


транс-1,2-дибромциклогексан



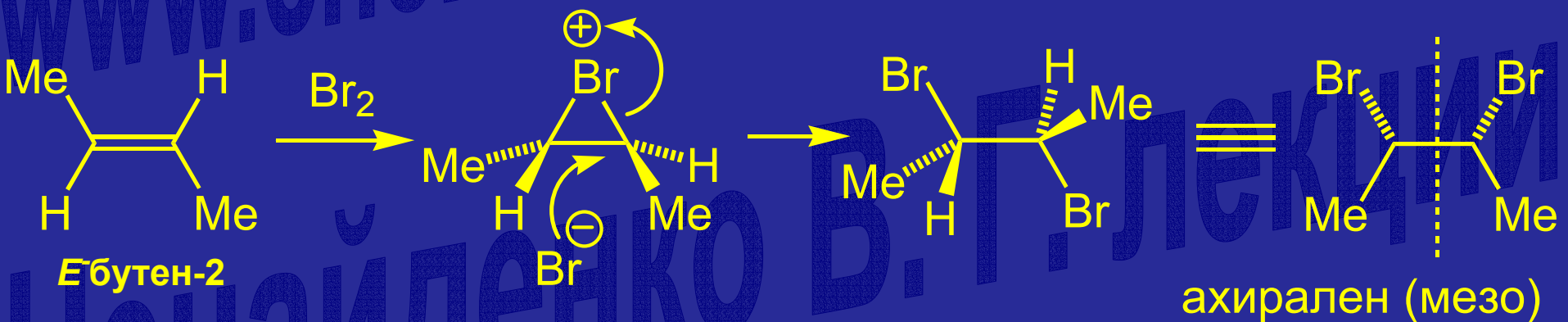
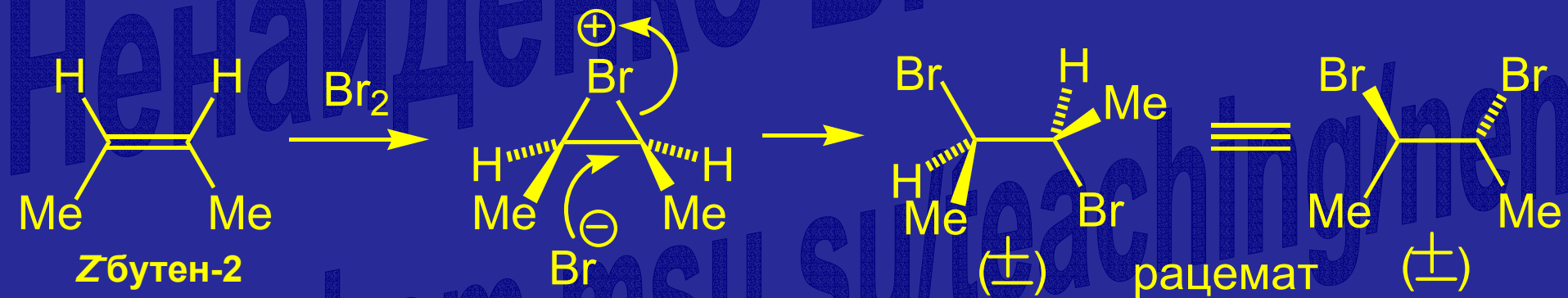






диаксиальный бромид холестерина

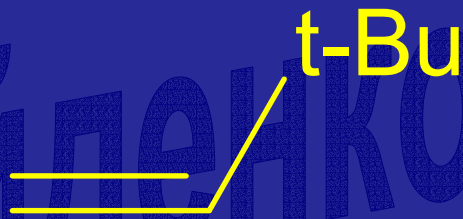
Присоединение брома происходит стереоспецифично *транс*



Относительные скорости бромирования



1



27

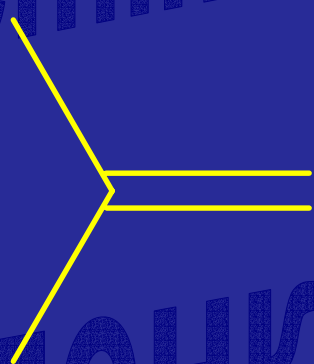


100

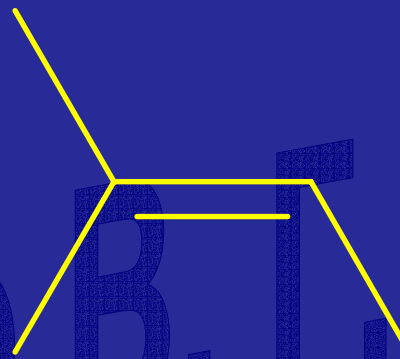
2700



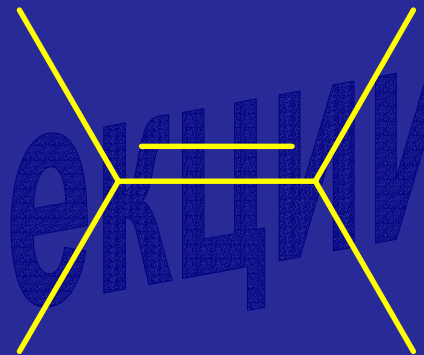
1750



5700

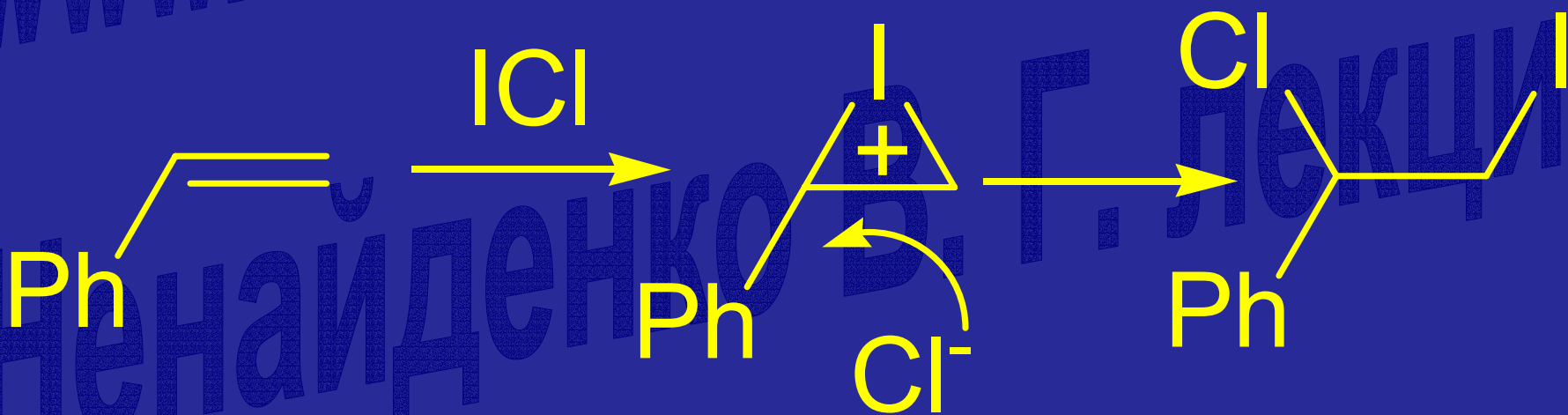


18000

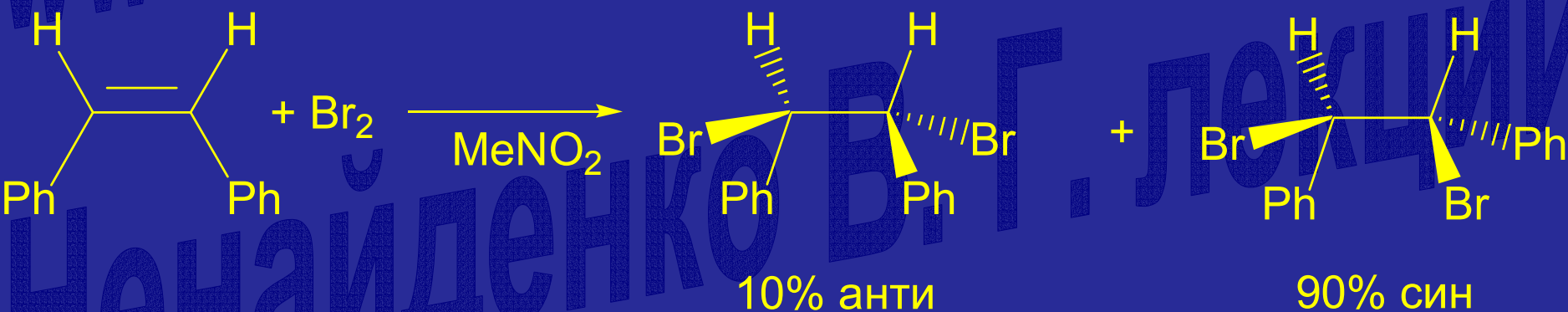
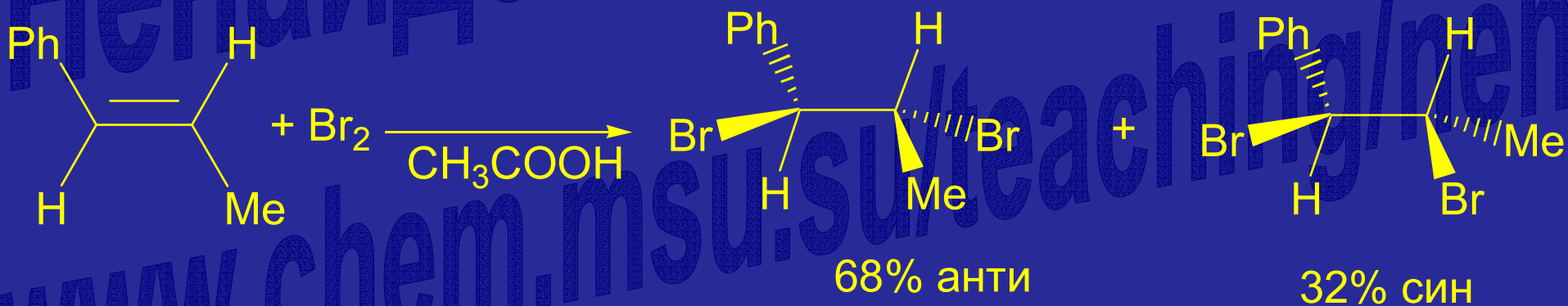


1900000

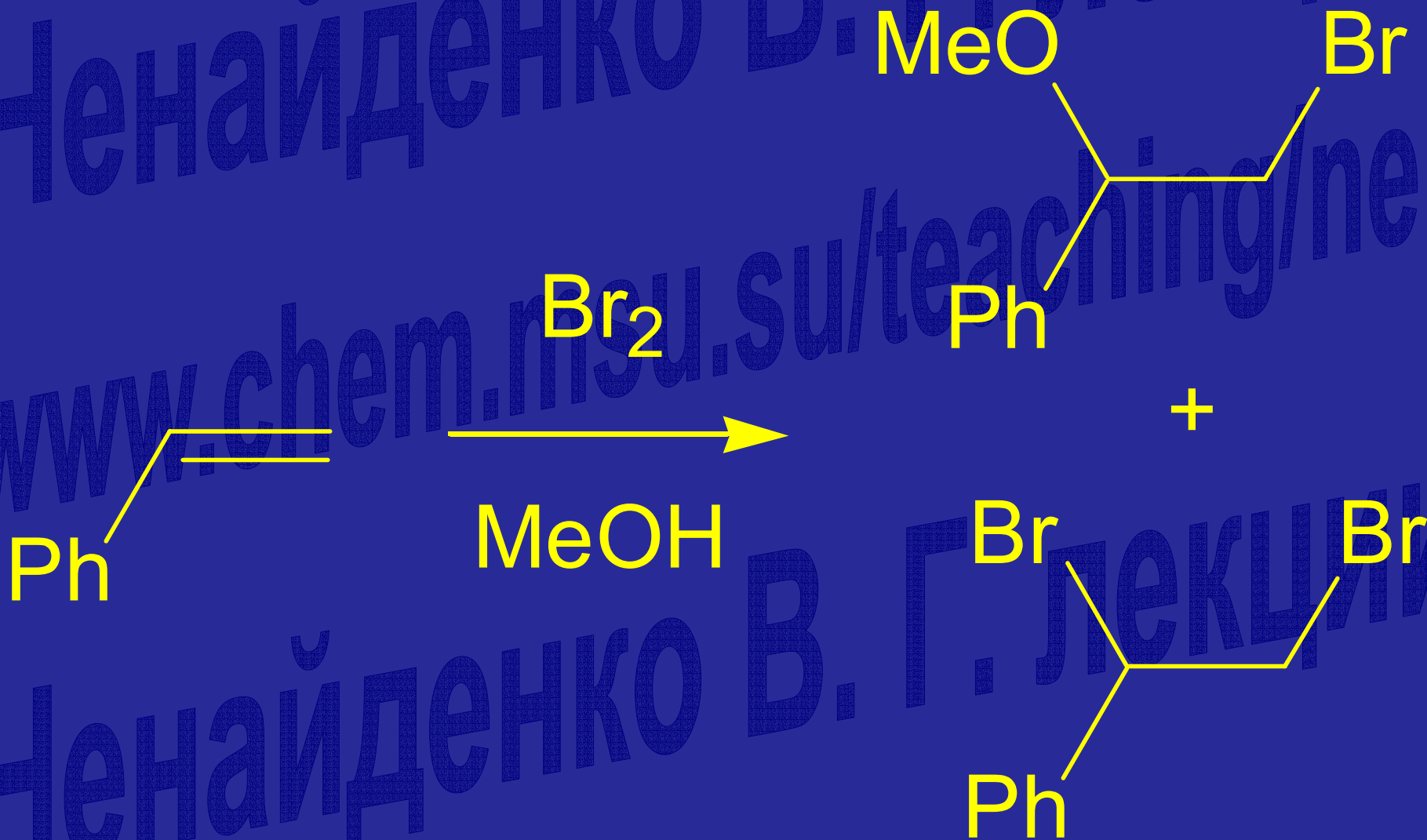
1,2-диiodиды не образуются

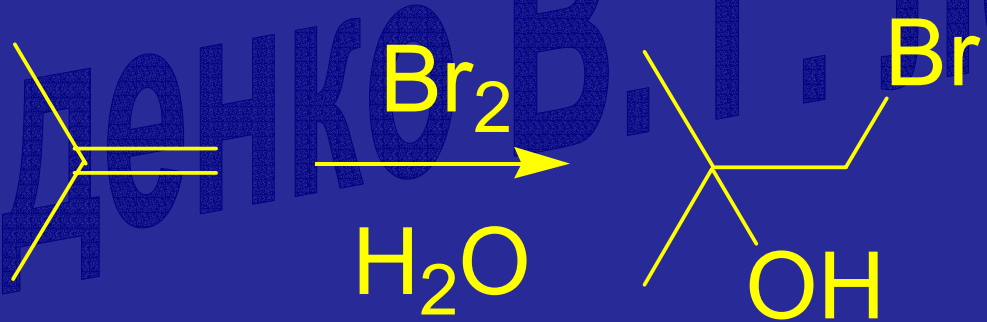
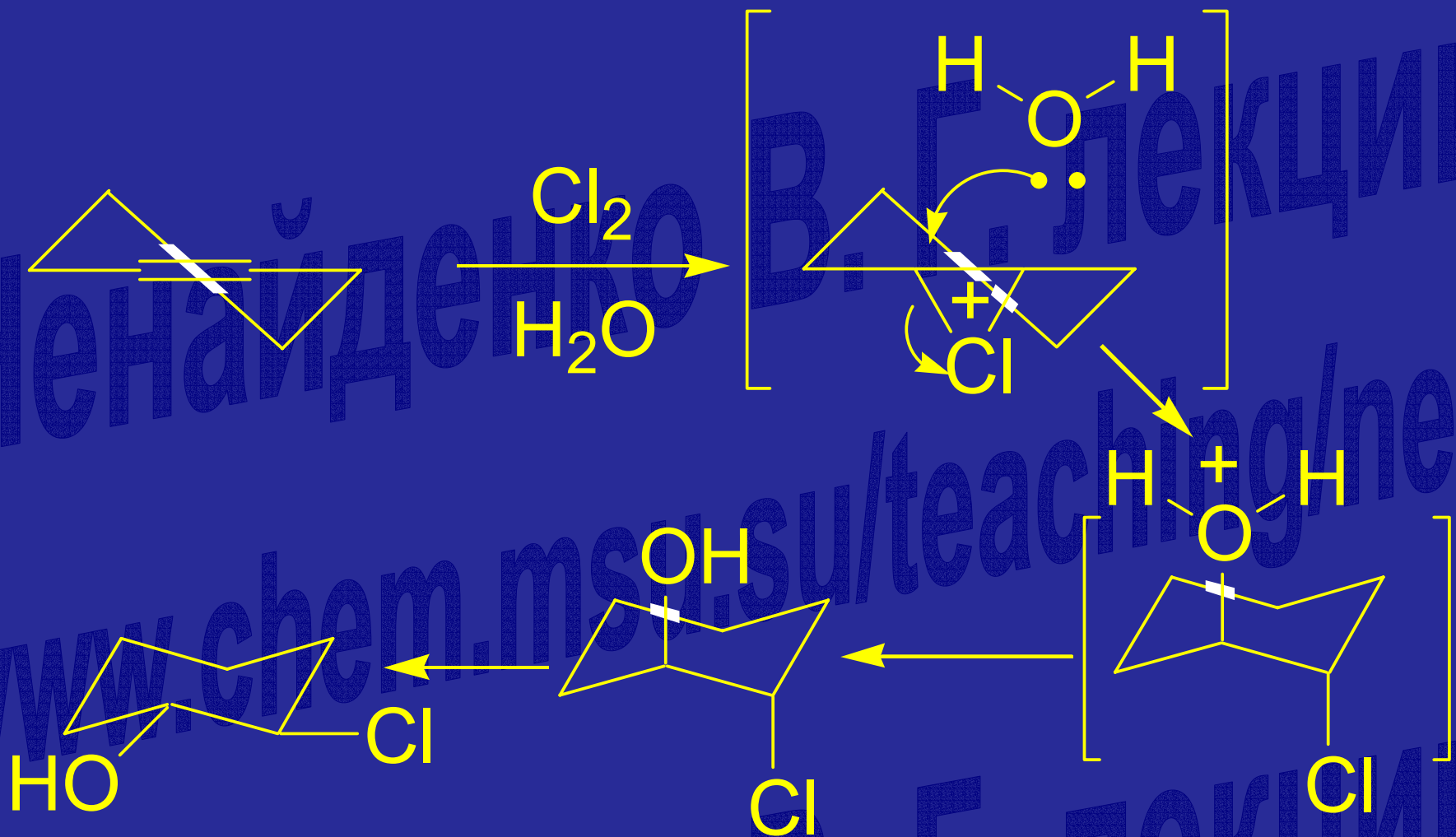


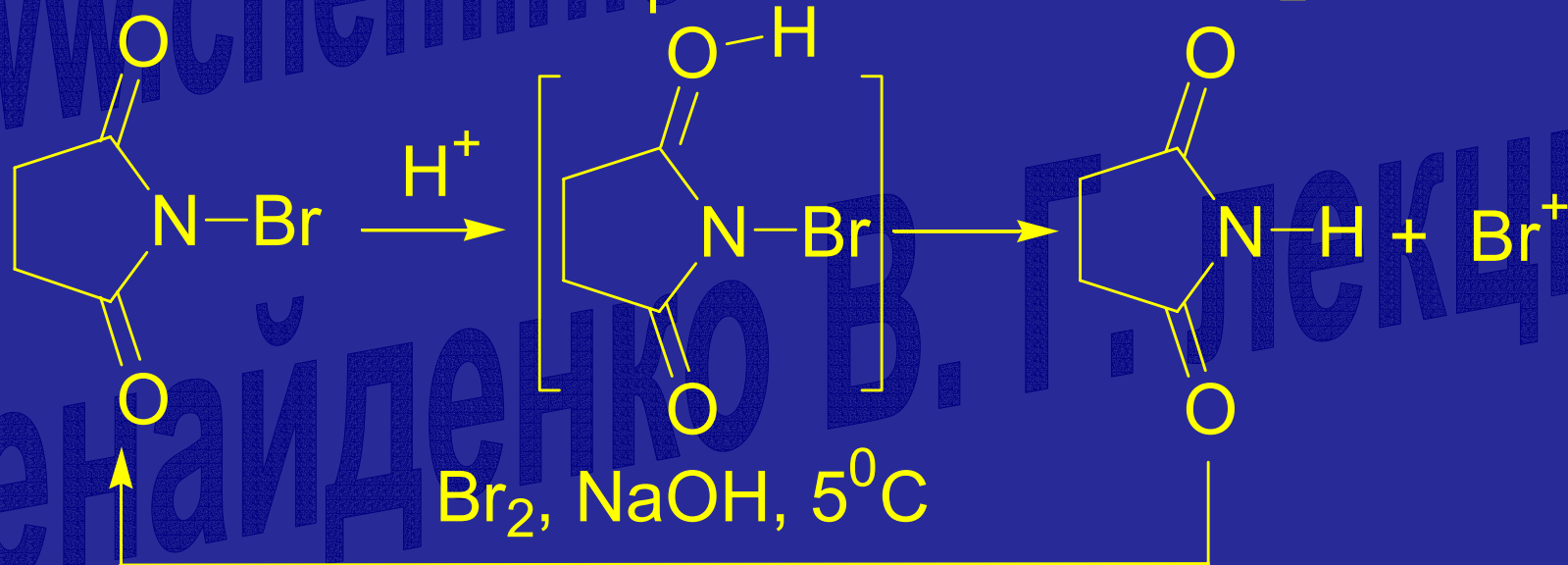
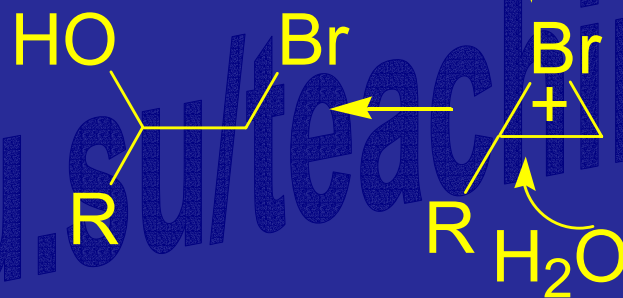
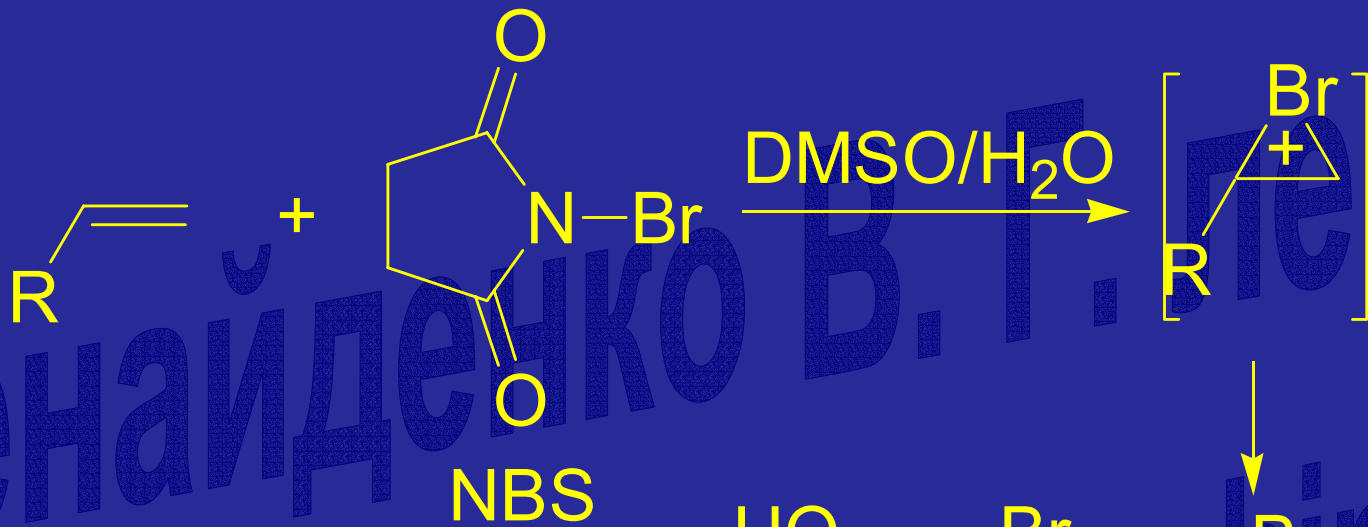
В ряде случаев наблюдается не только анти-присоединение (арильные заместители и полярные растворители)

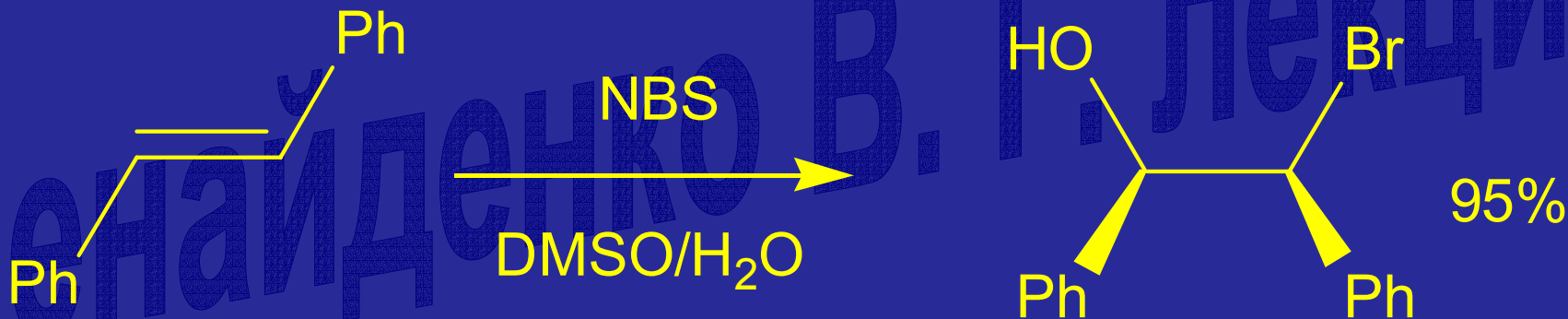
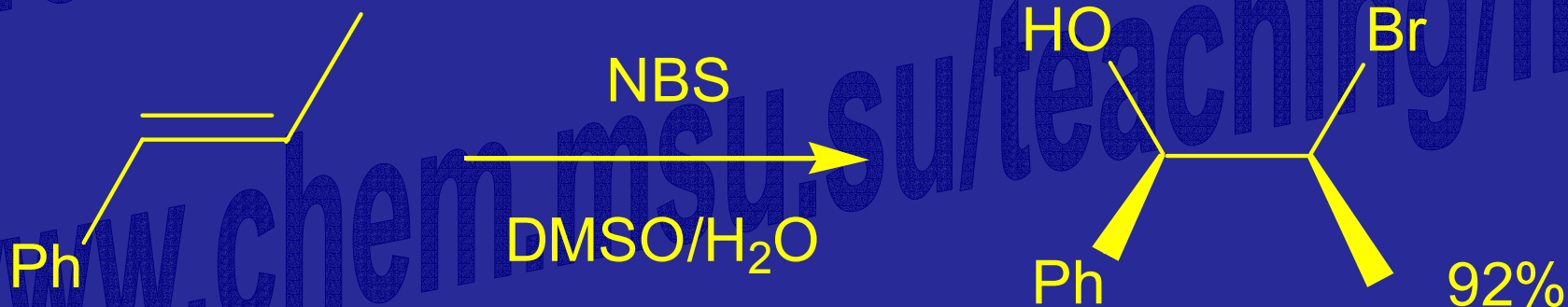
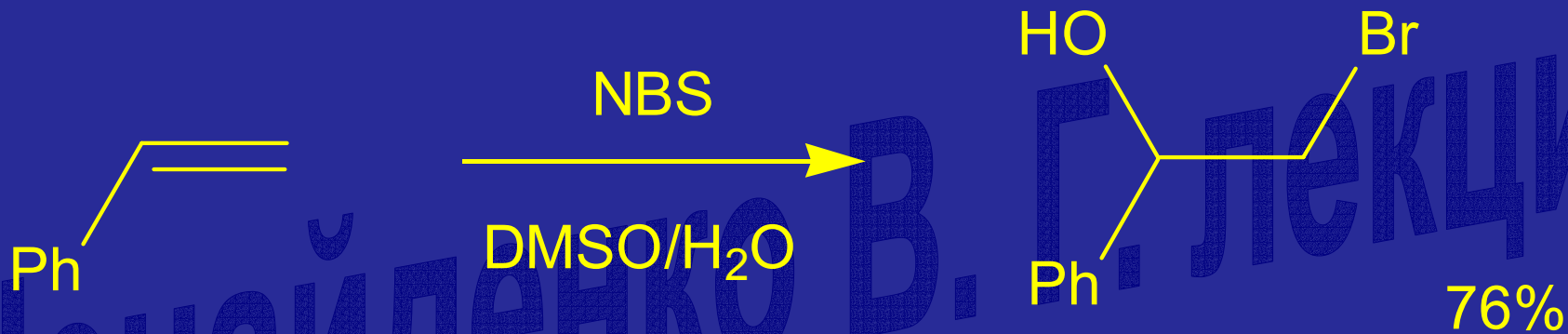


Участие растворителя в Ad_E -реакциях

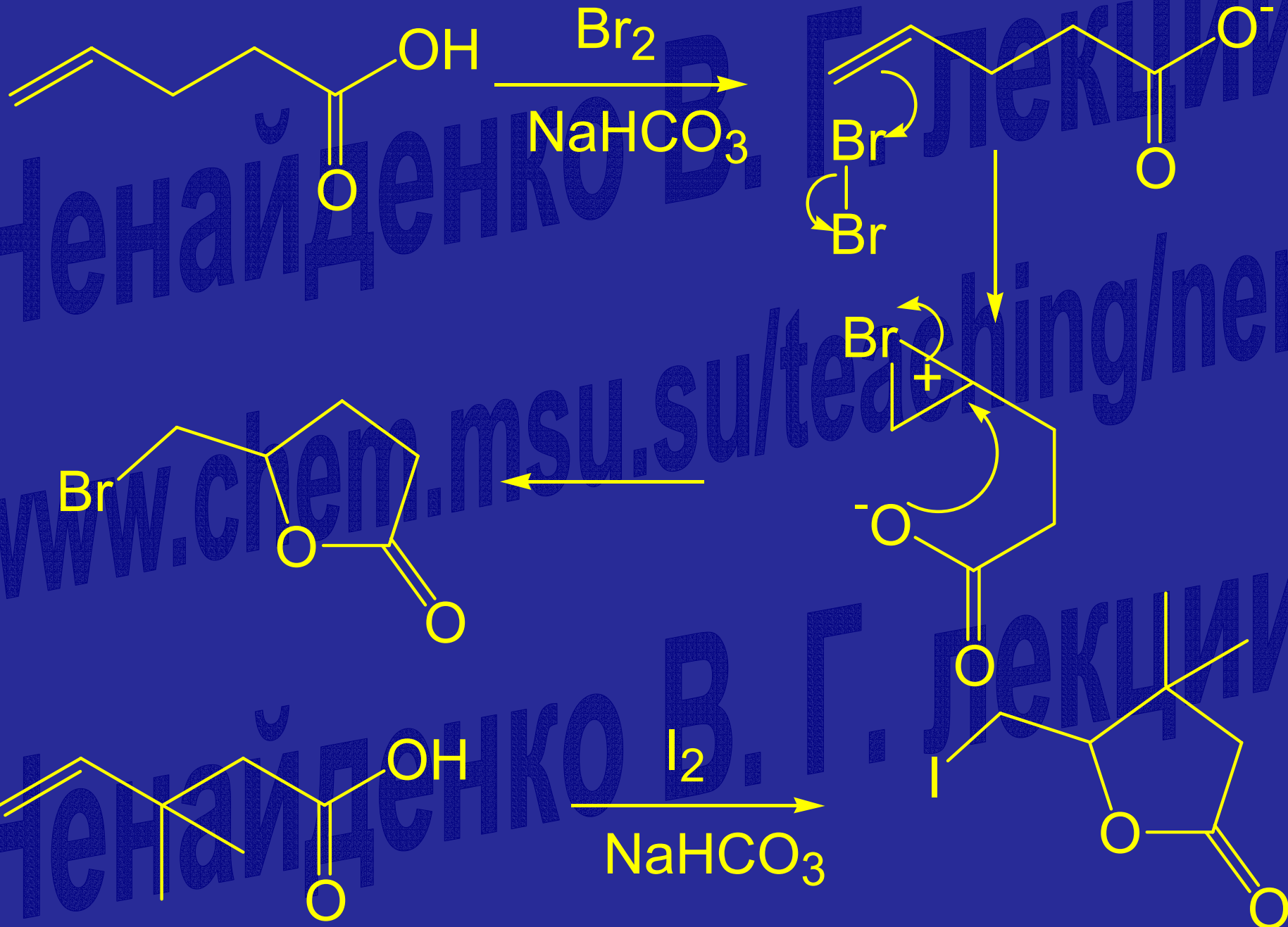




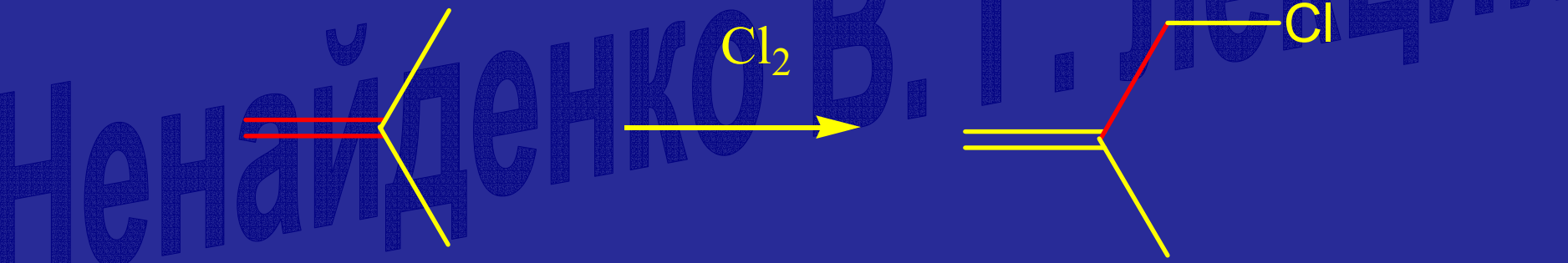
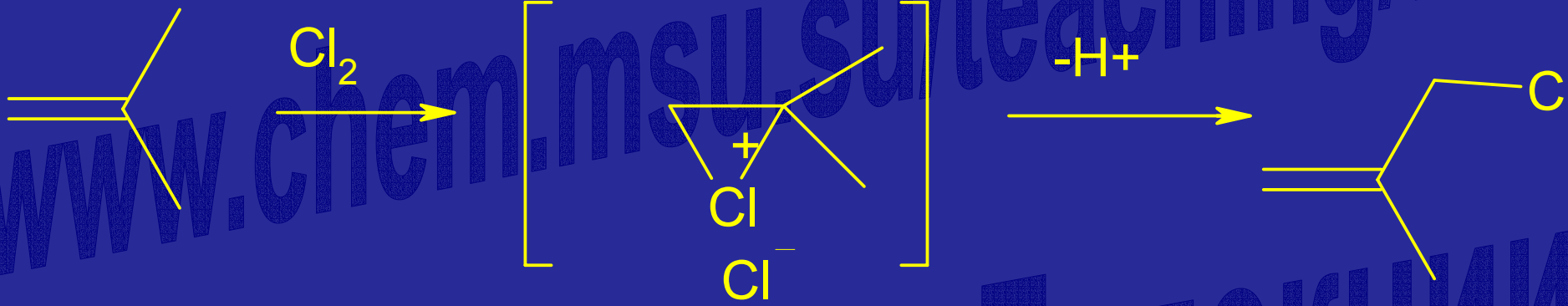
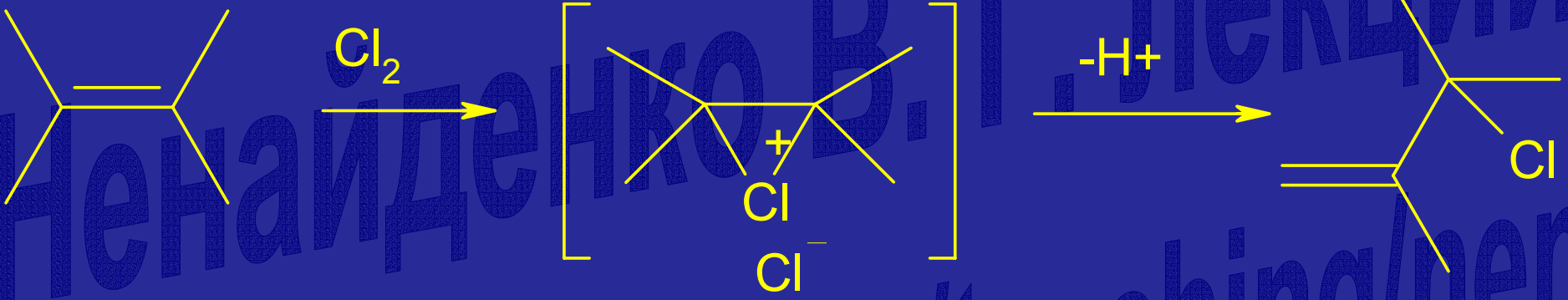




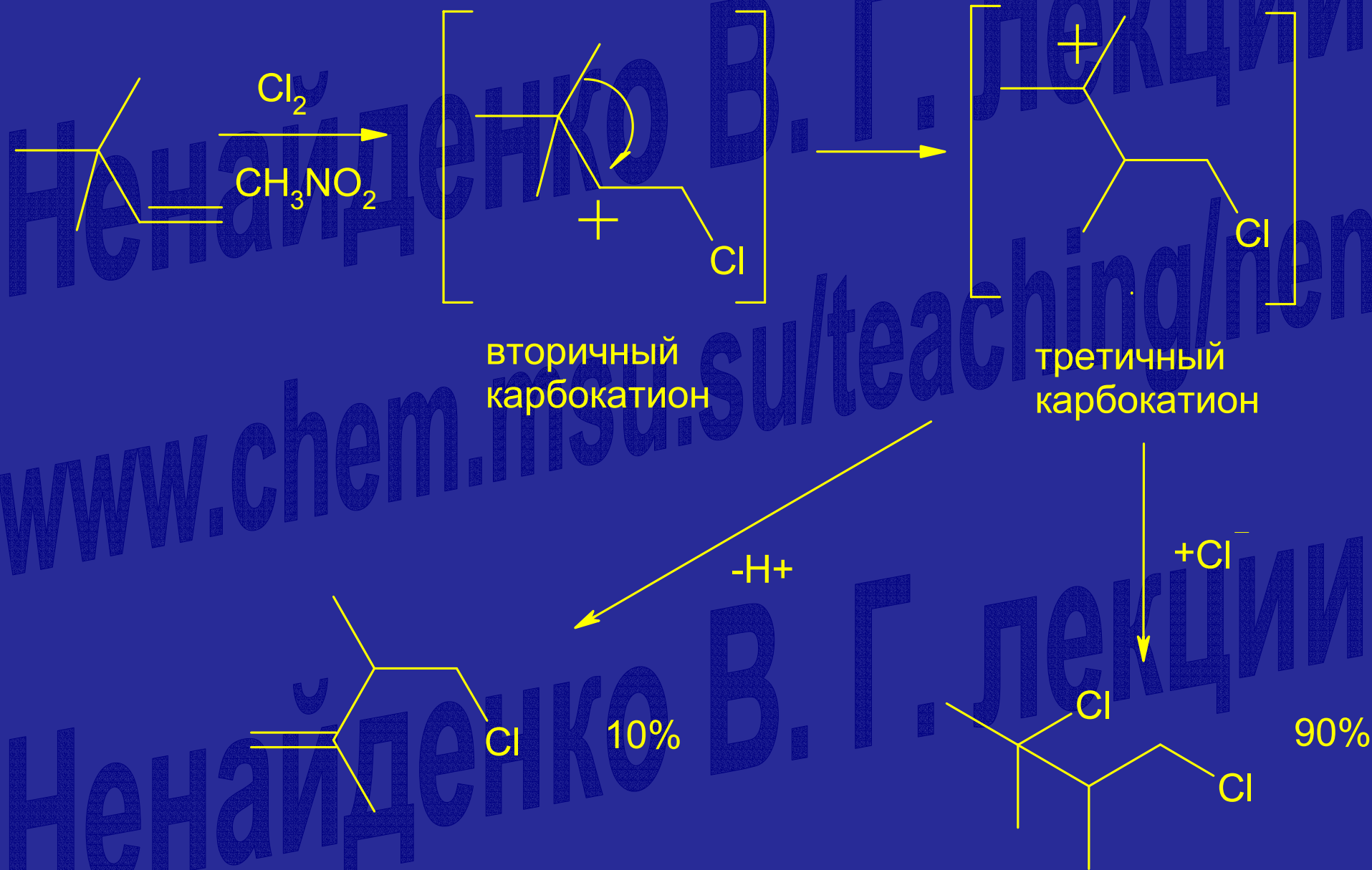
Бром(иод)лактонизация



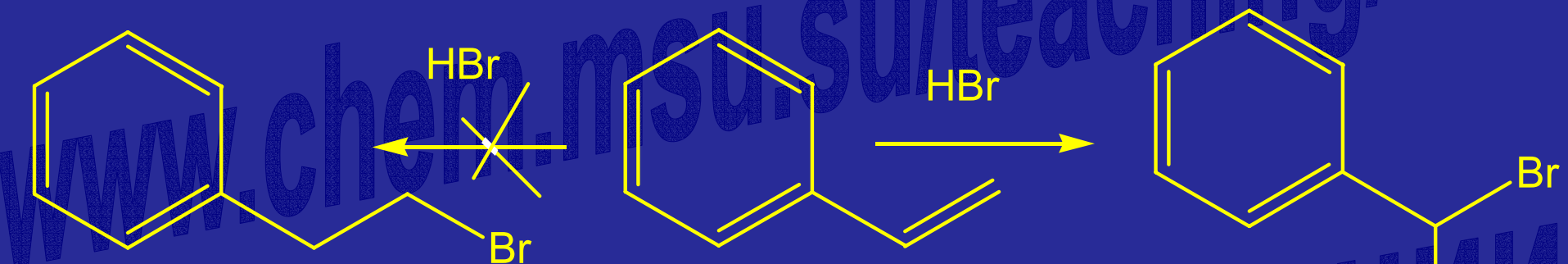
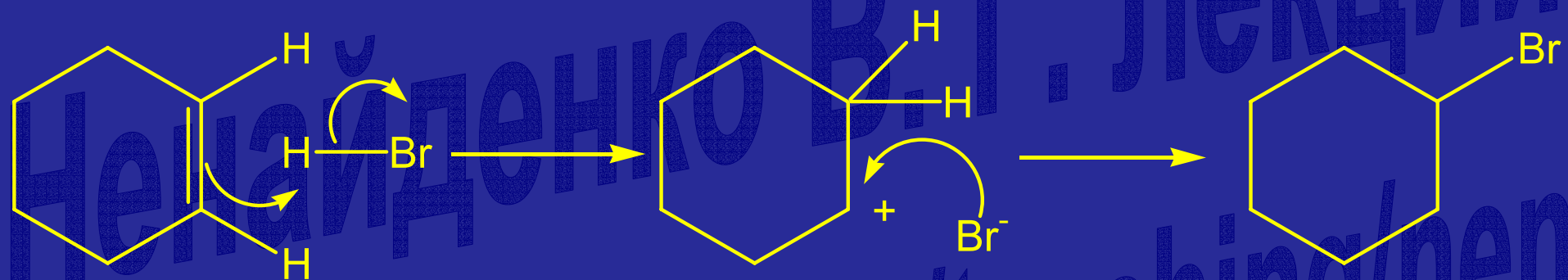
Стабилизация карбокатионов за счет выброса протона



Скелетные перегруппировки



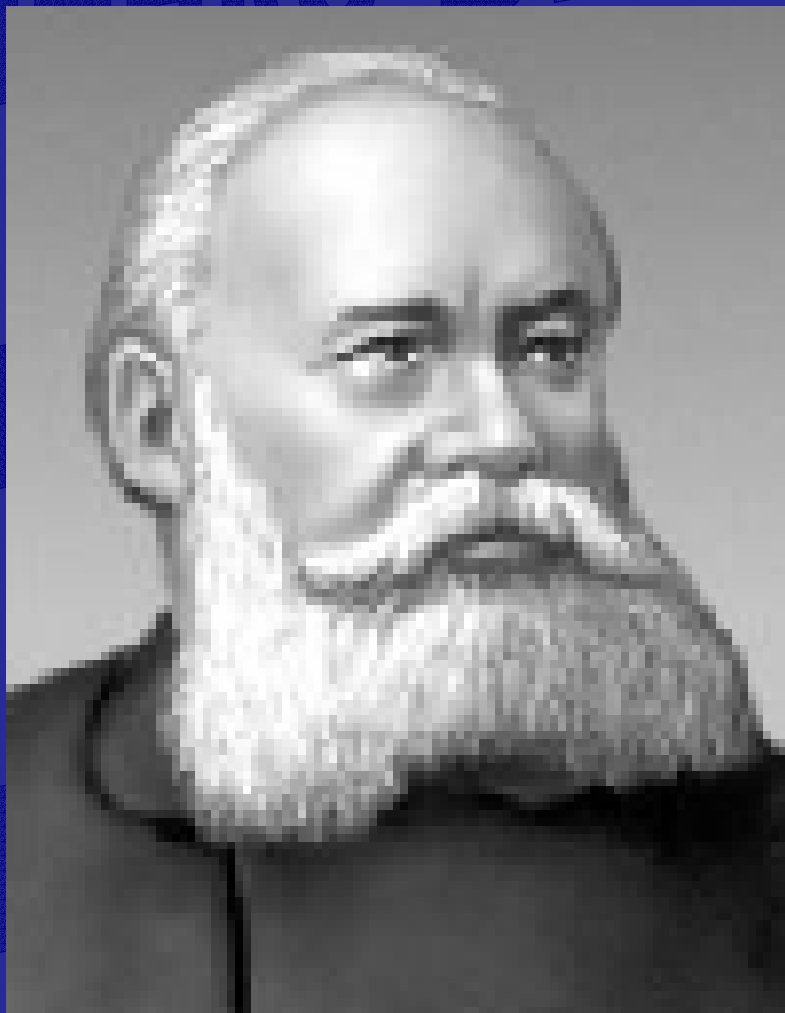
Присоединение галогеноводородов

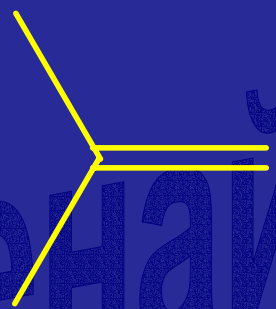


Правило Марковникова



Марковников Владимир Васильевич (1837-1904)
1869 - правило





HCl



94%



HCl



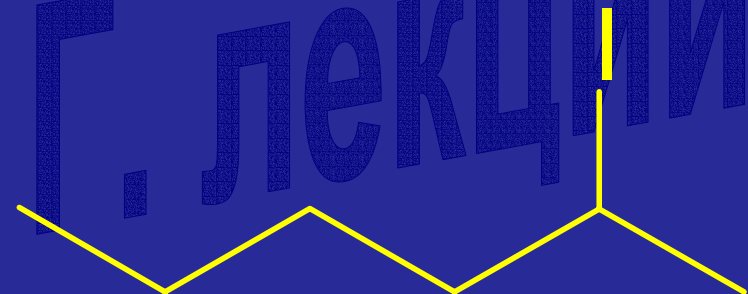
91%



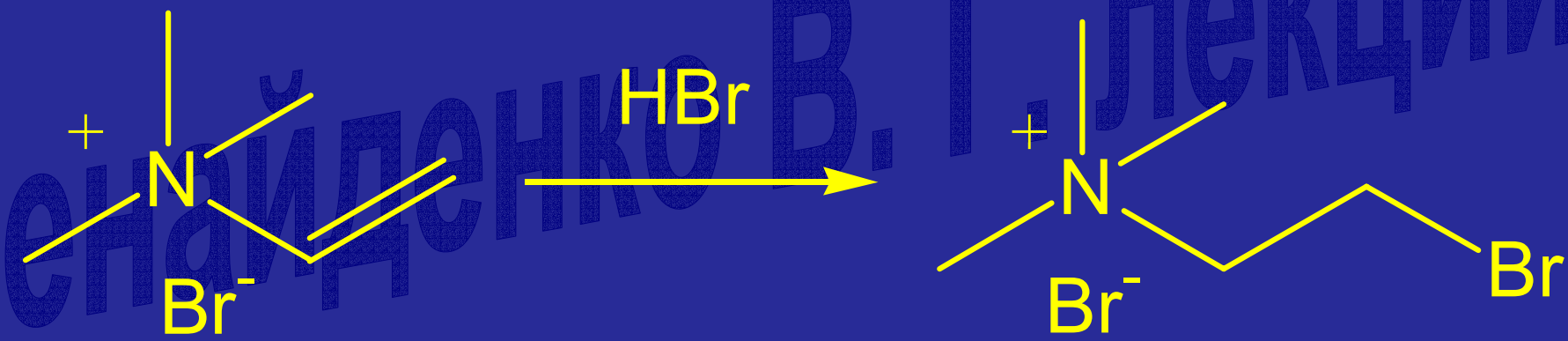
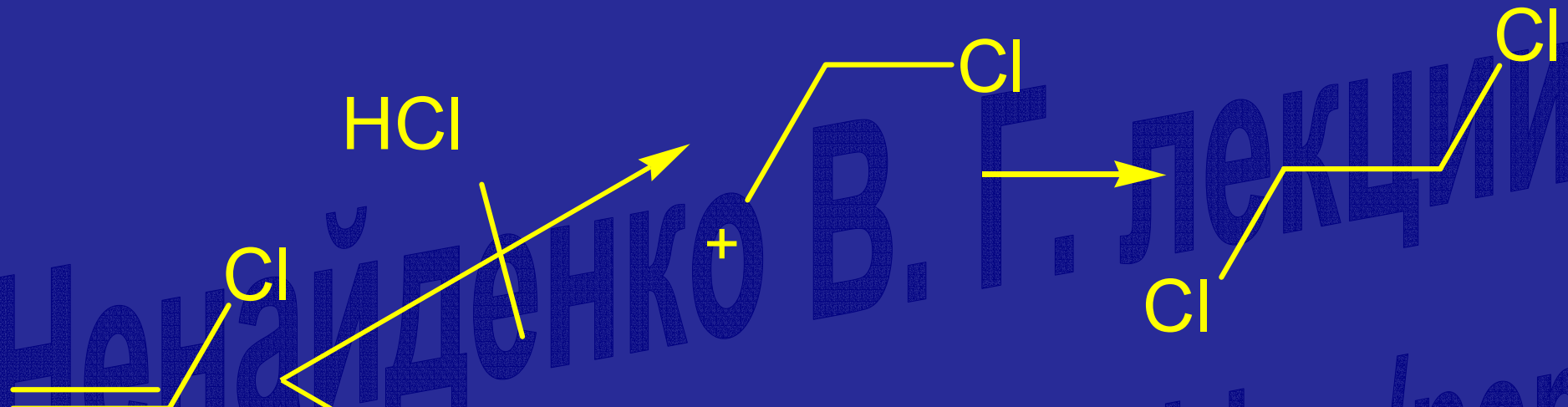
KI/H₃PO₄



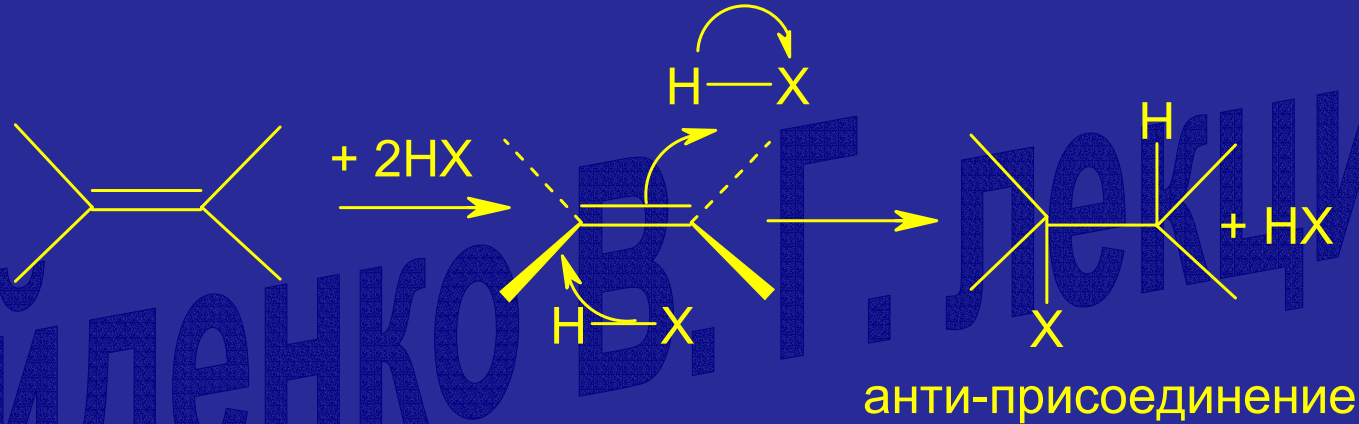
AcOH



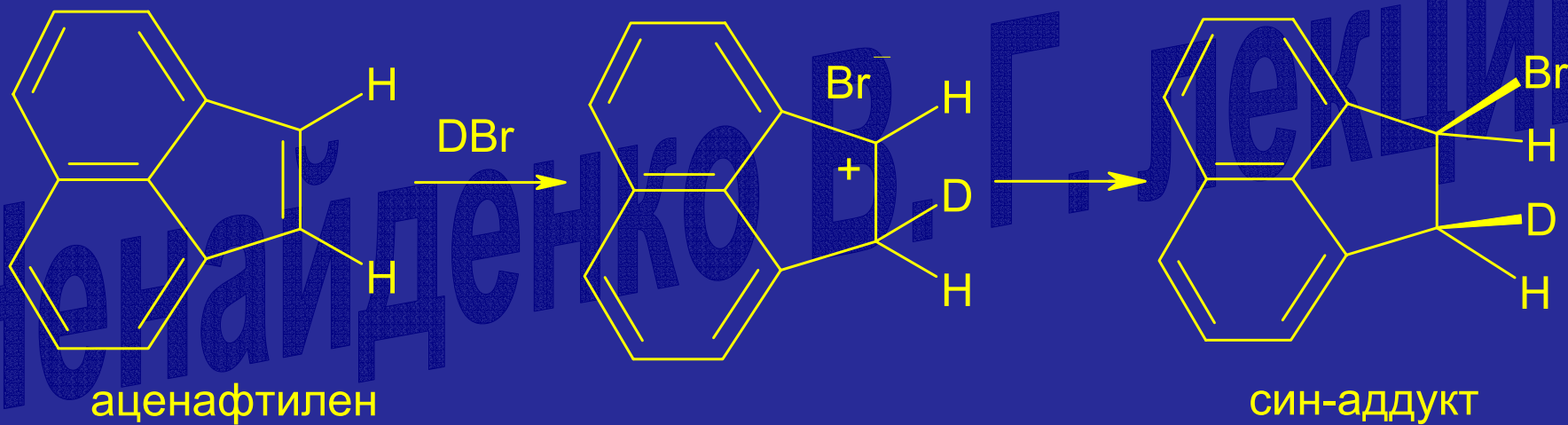
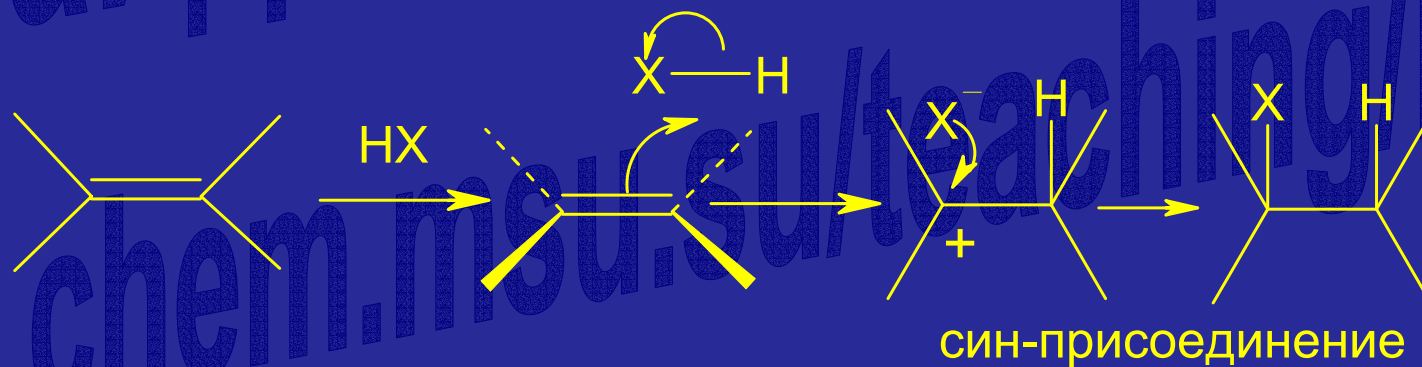
93%

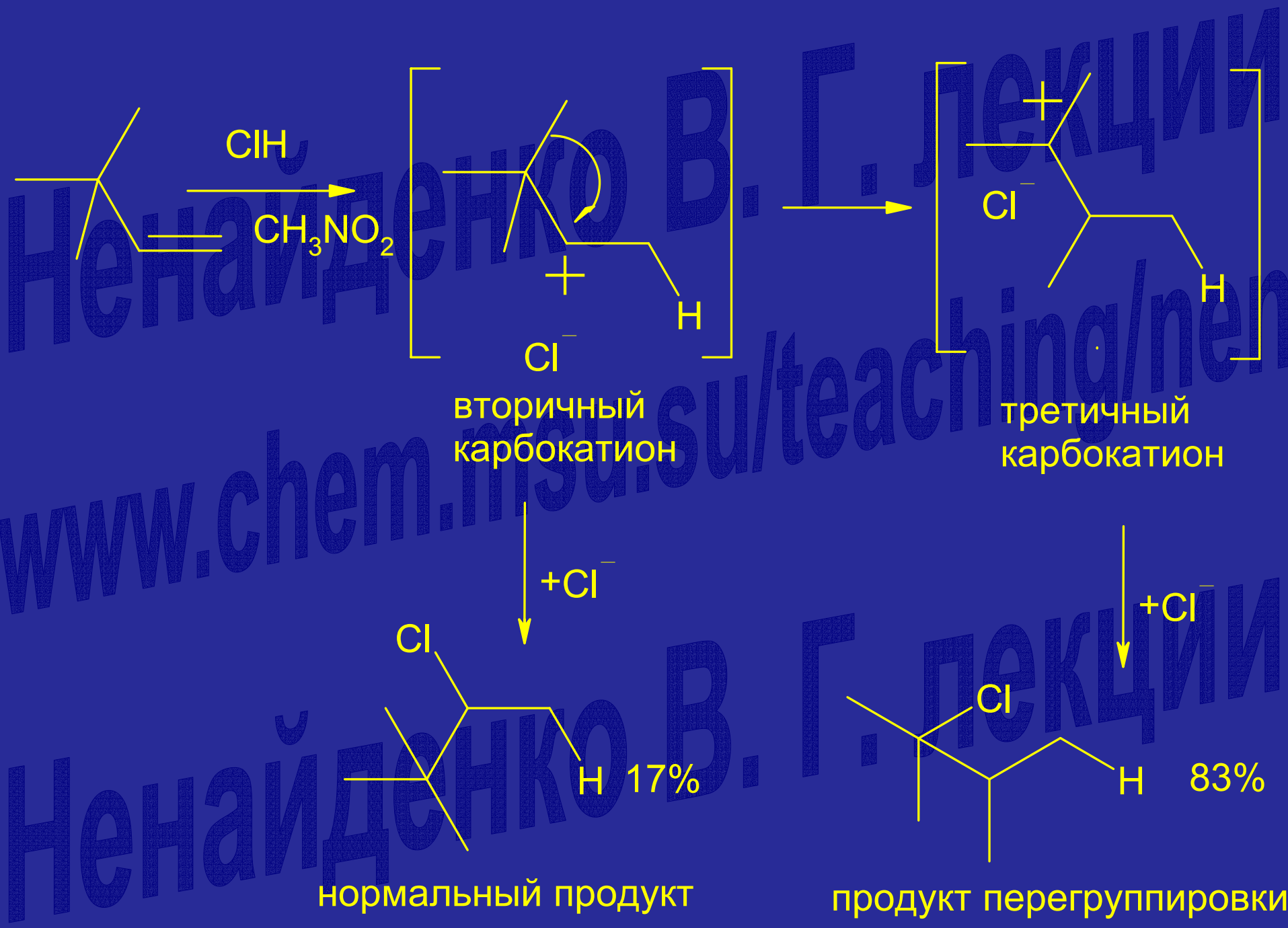


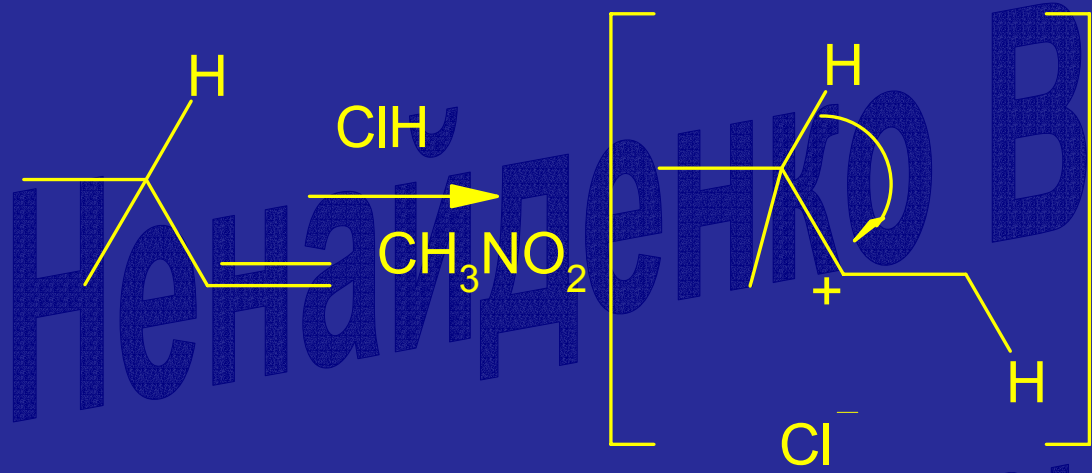
Ad_E3



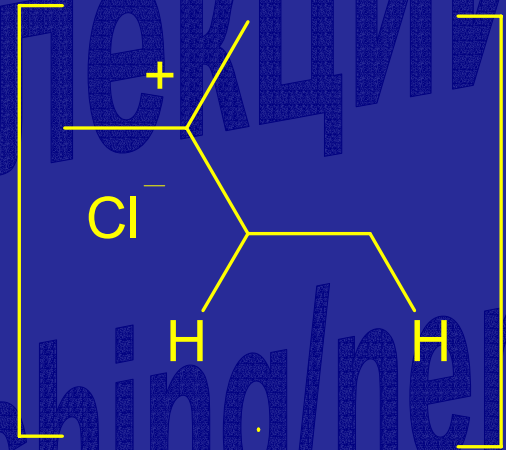
Ad_E2



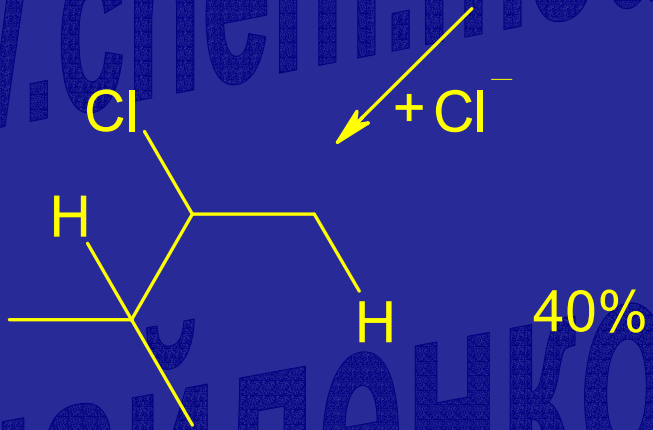




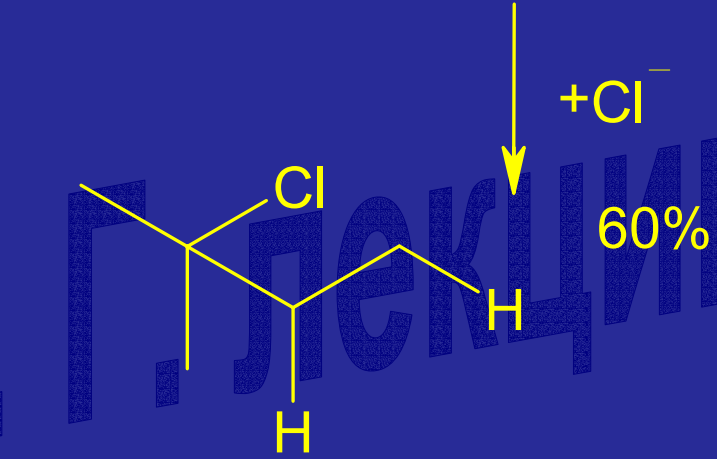
вторичный карбокатион



третичный карбокатион

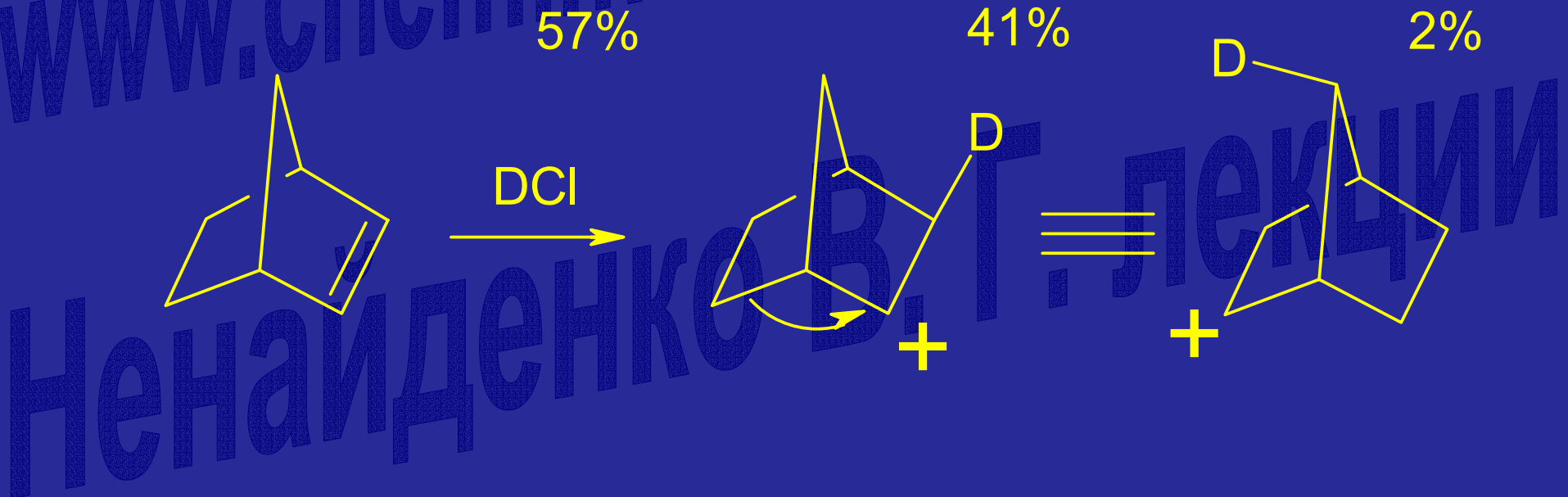
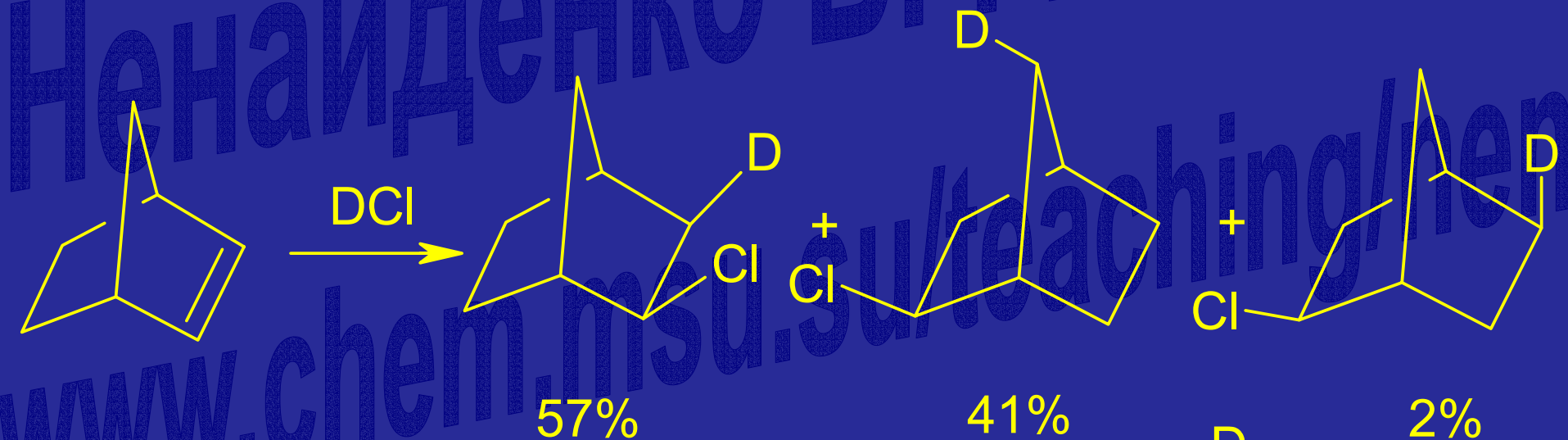


нормальный продукт



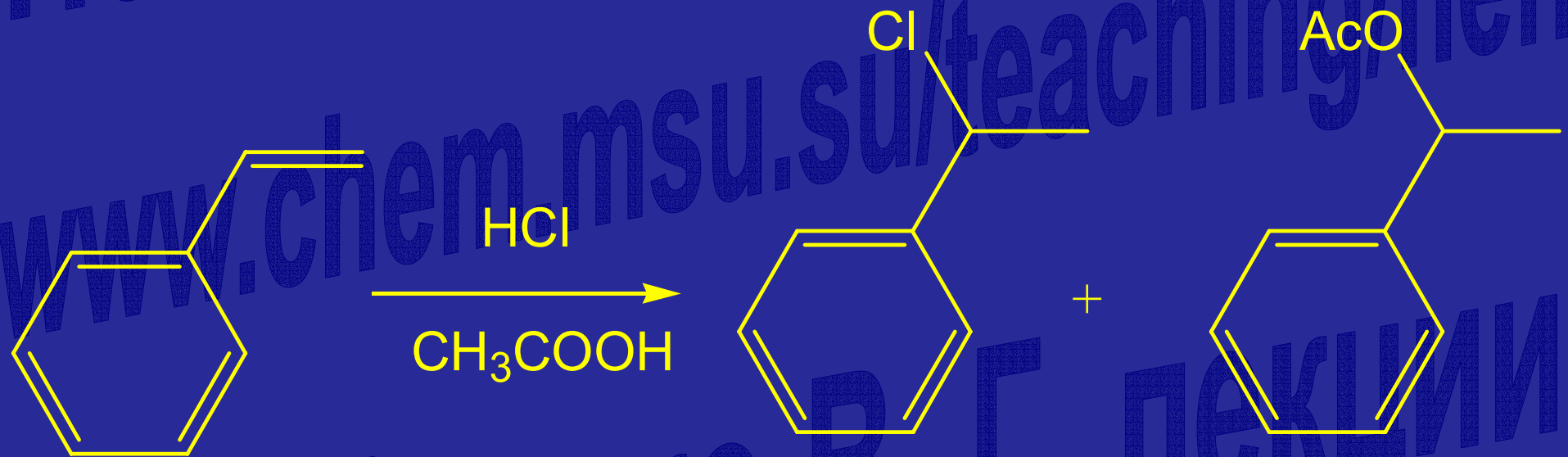
продукт перегруппировки

Норборнен – модель для изучения перегруппировок



Ненайденко В. Г. лекции

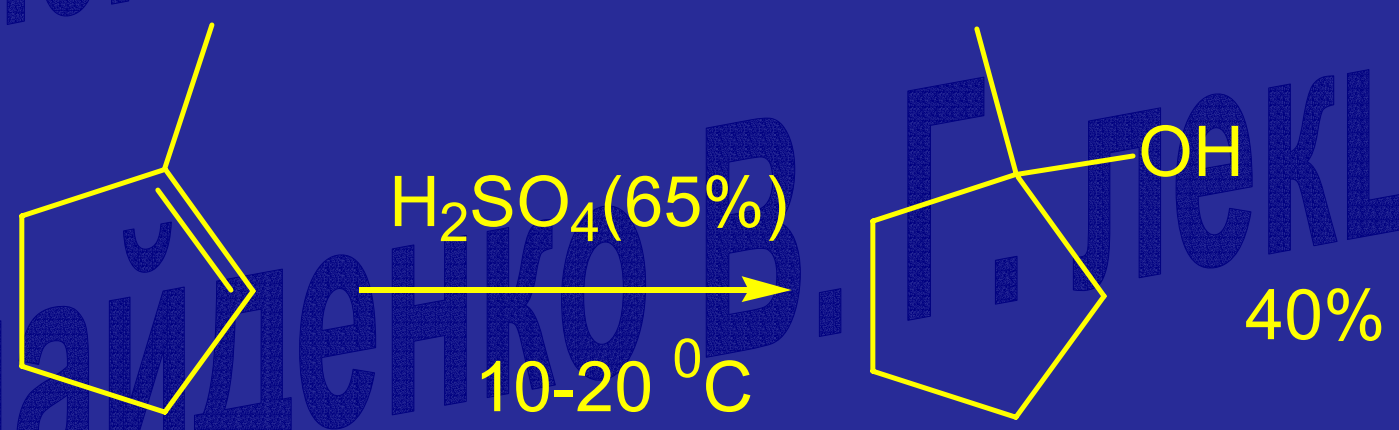
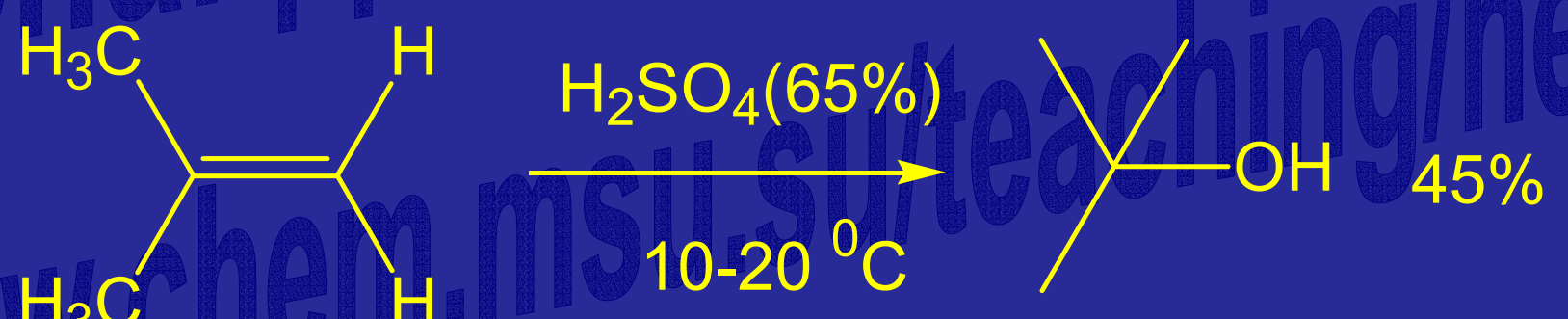
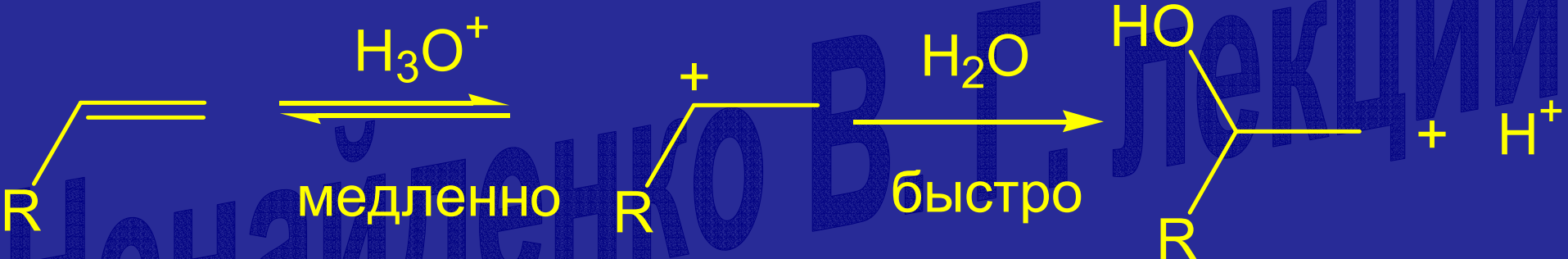
www.chem.msu.su/teaching/nen

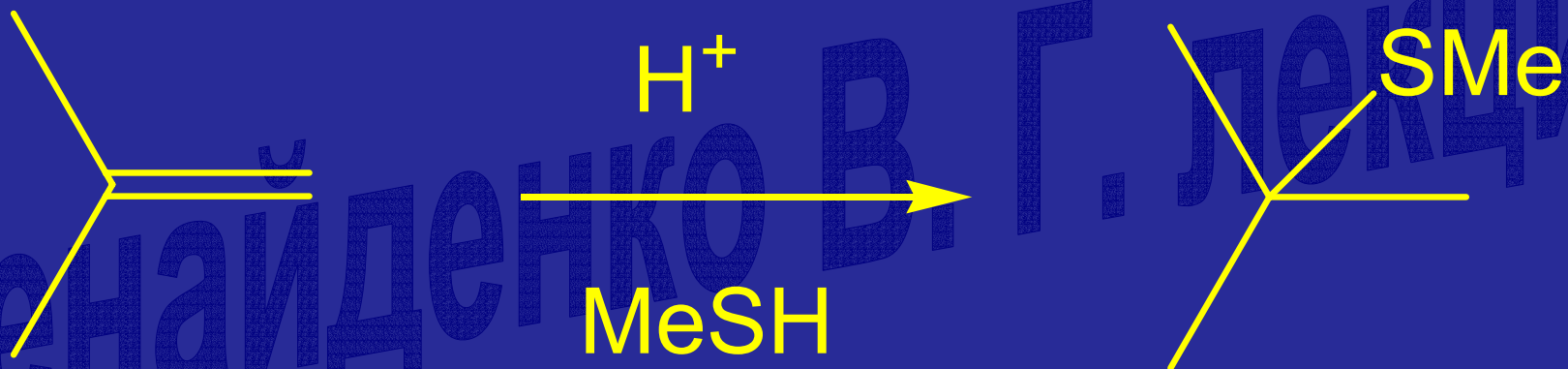
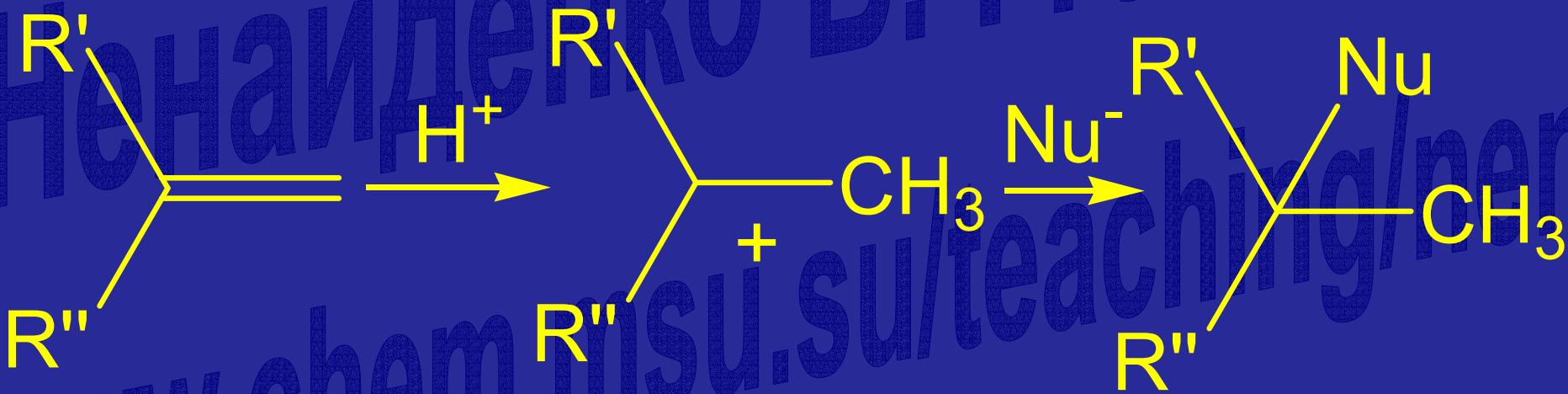


Ненайденко В. Г. лекции

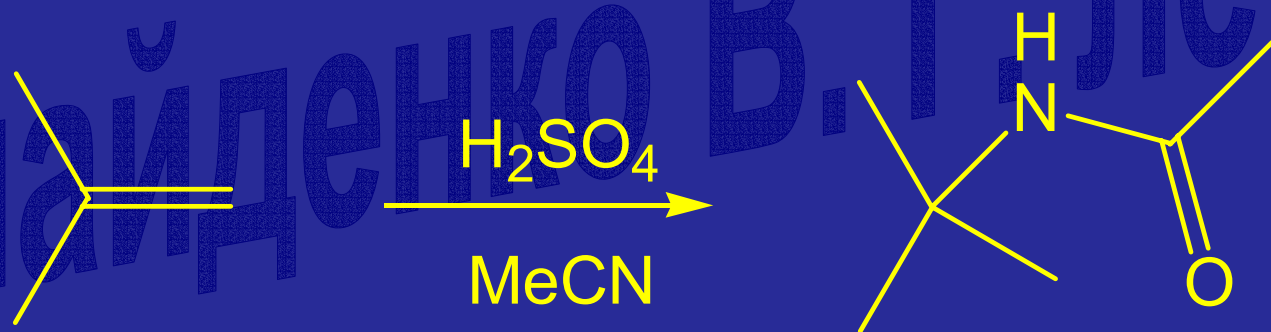
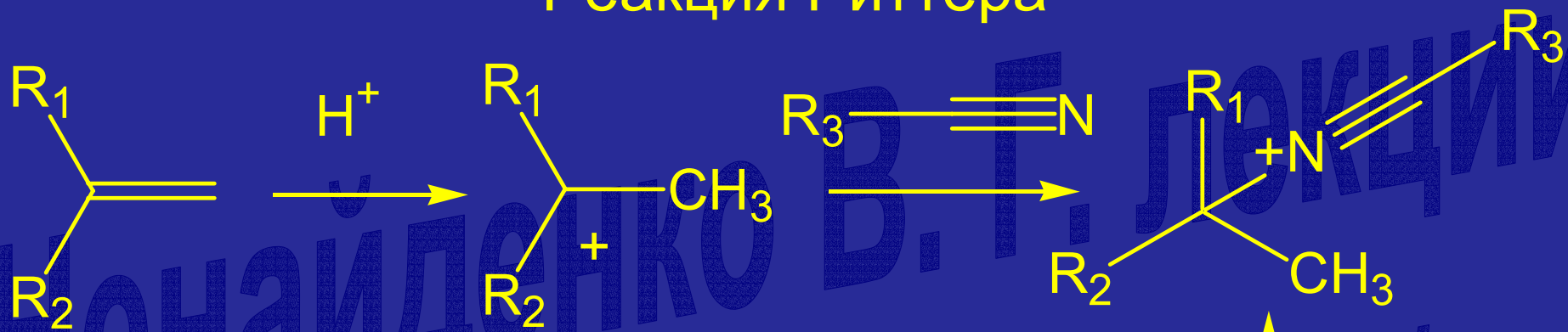
Реакция гидратации



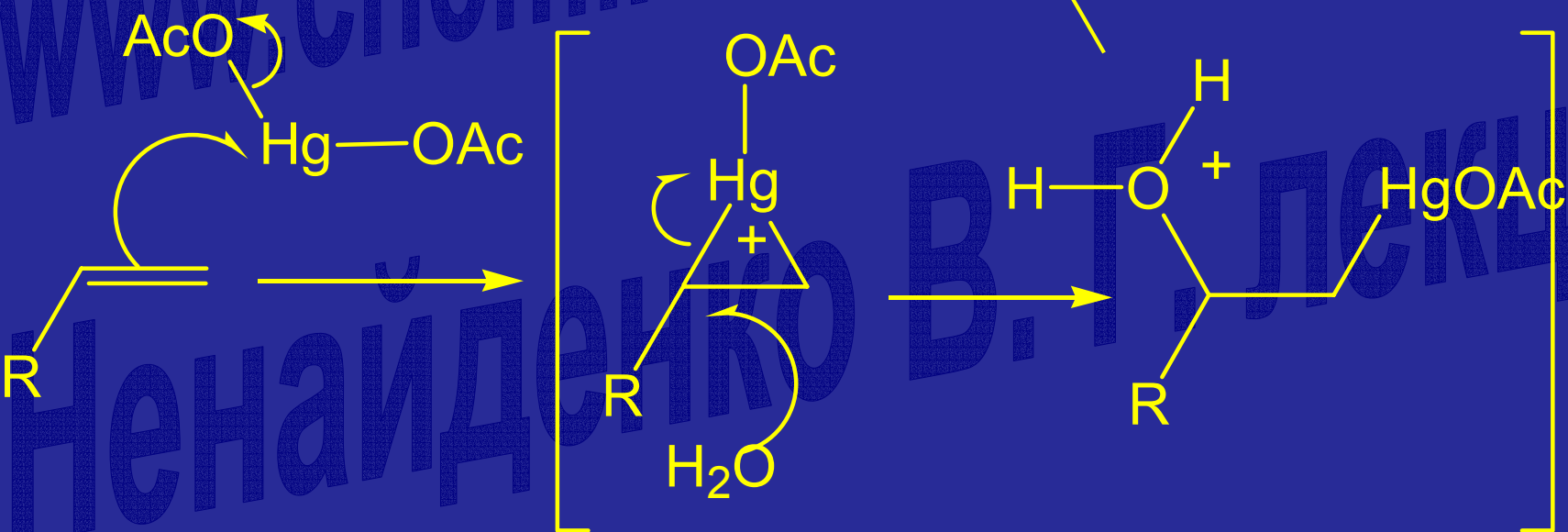
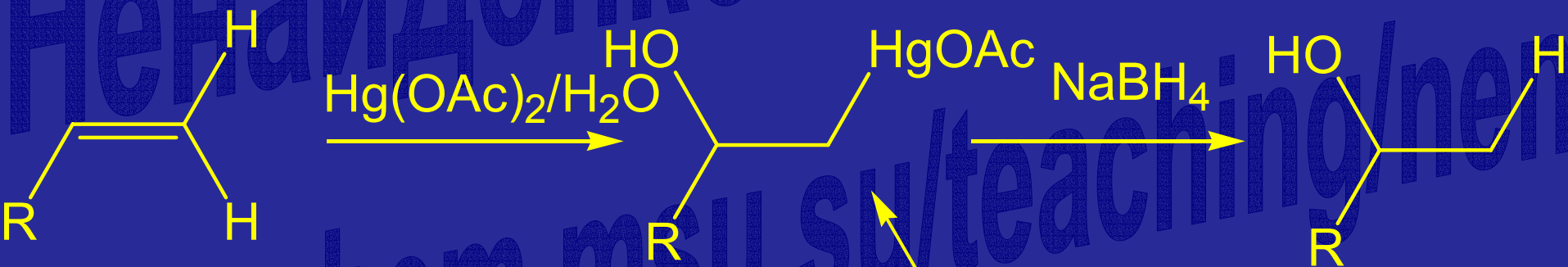


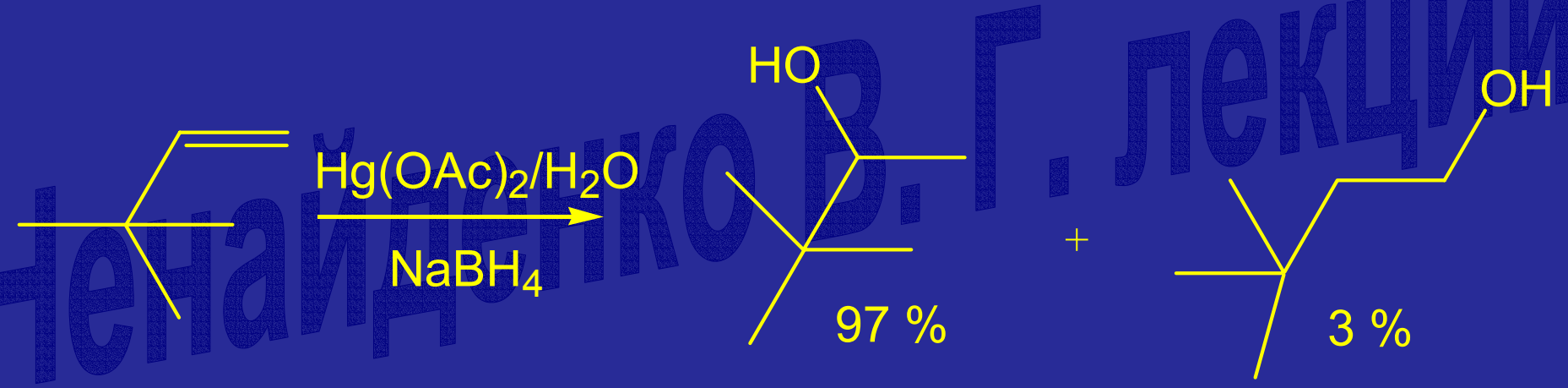
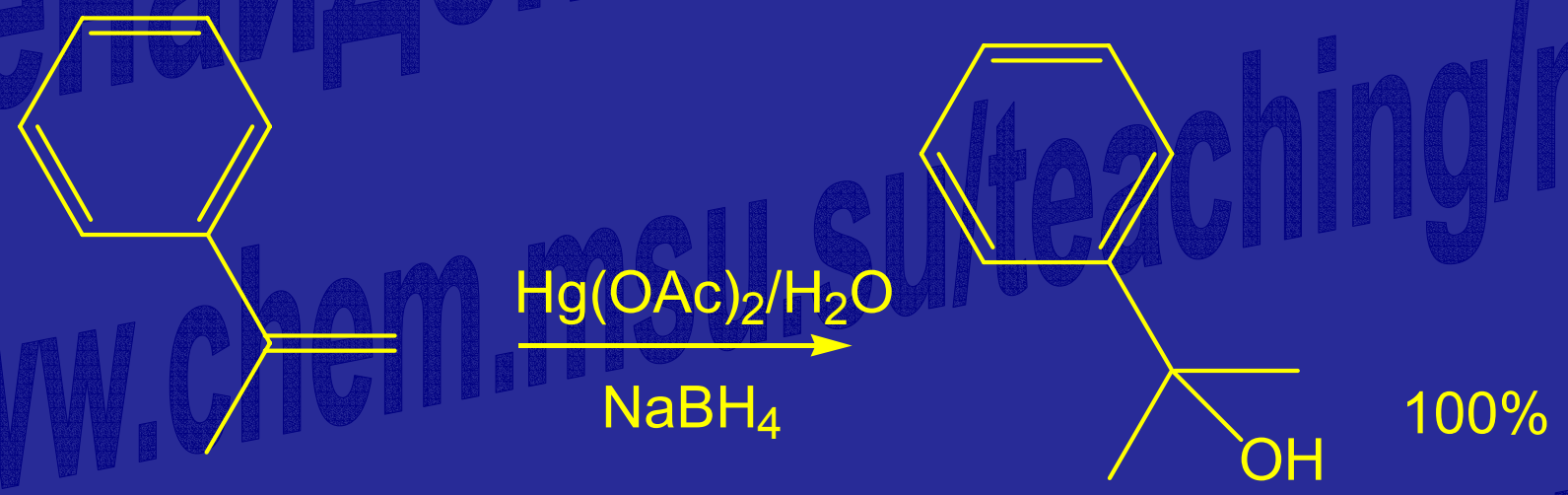
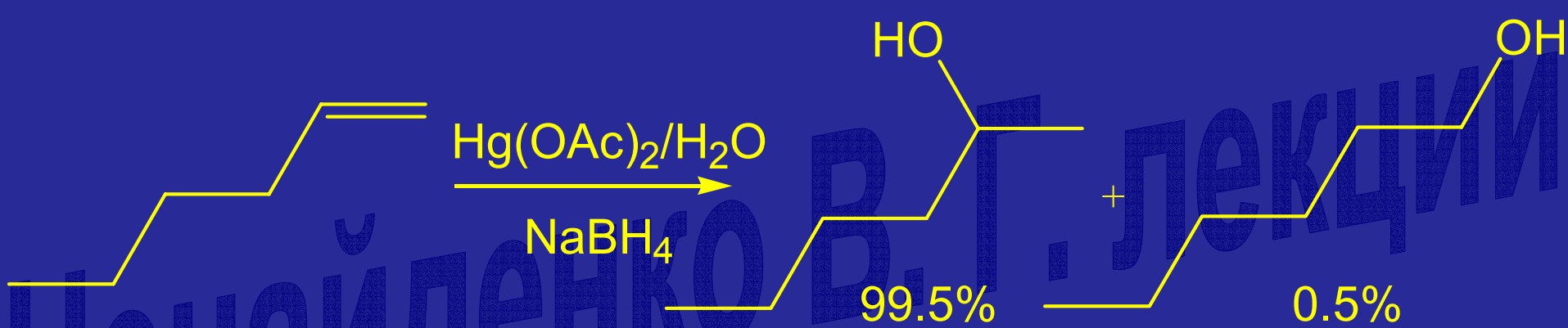


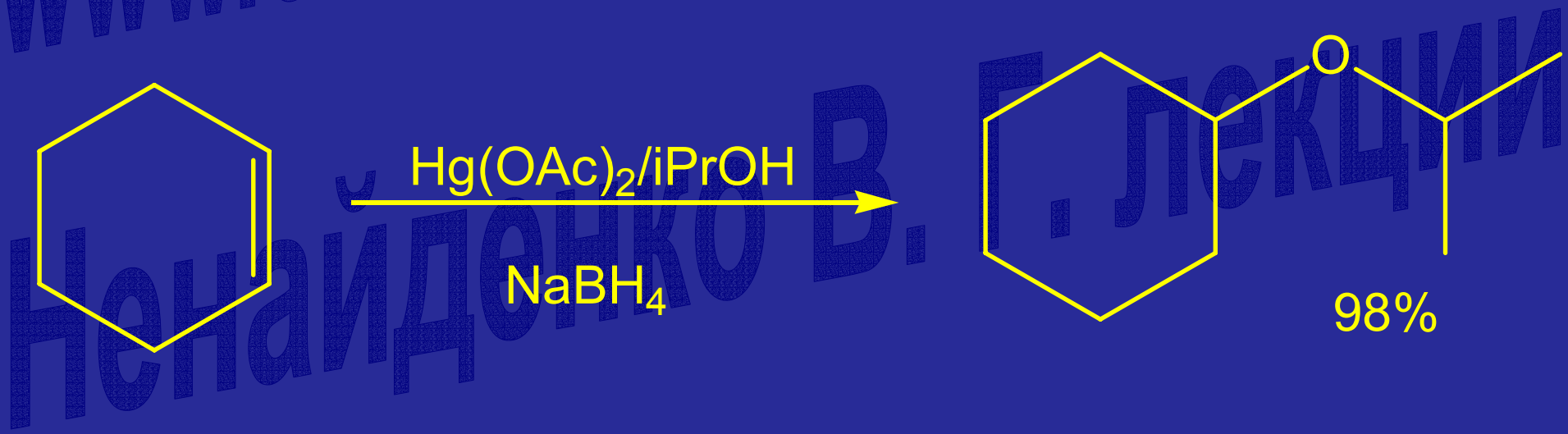
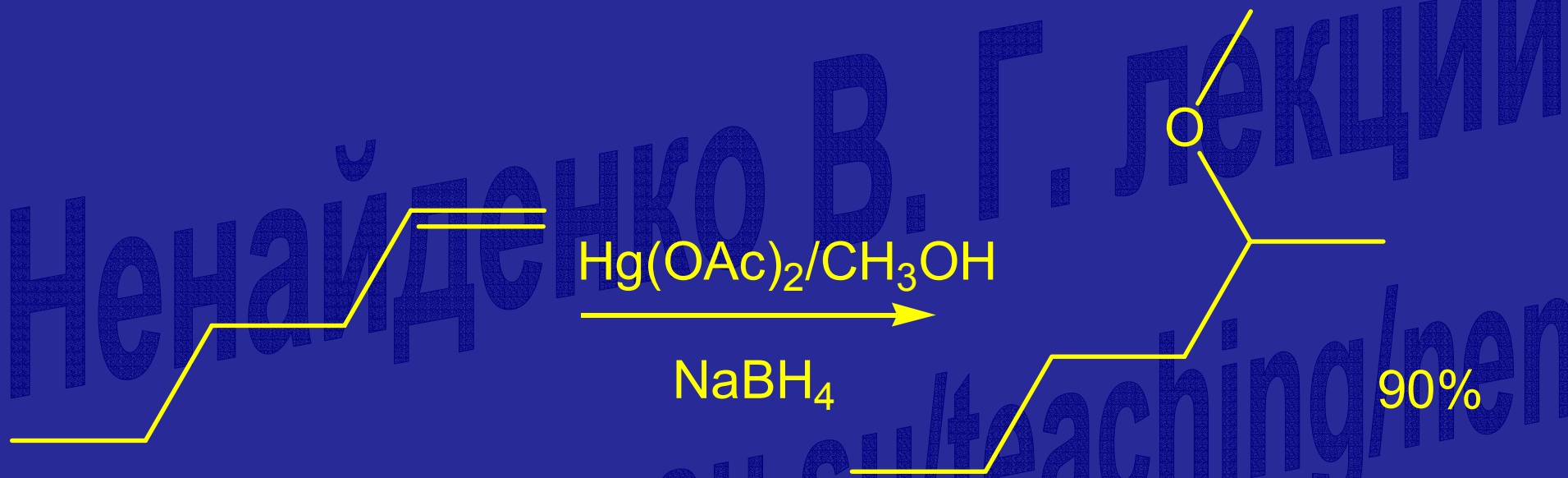
Реакция Риттера



Реакция гидрокси(сольвата)меркурирования







Ненайденко В. Г. лекции
www.chem.msu.su/teaching/nen

