

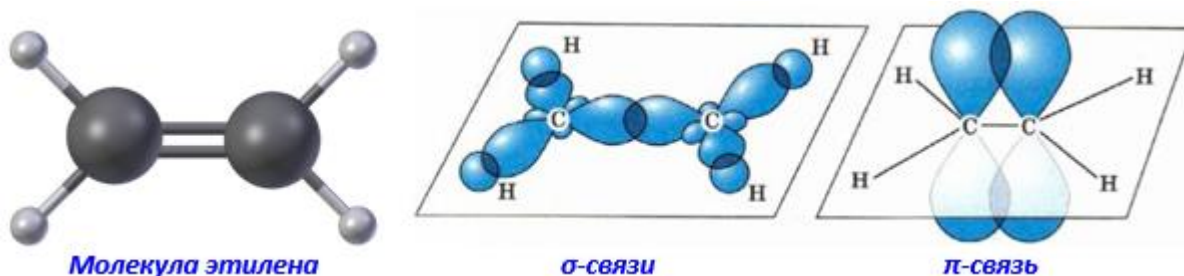
Алкены

Алкены (олефины, этиленовые углеводороды) – это **непредельные углеводороды**, содержащие **одну двойную связь** $C=C$. Общая формула алкенов C_nH_{2n} .

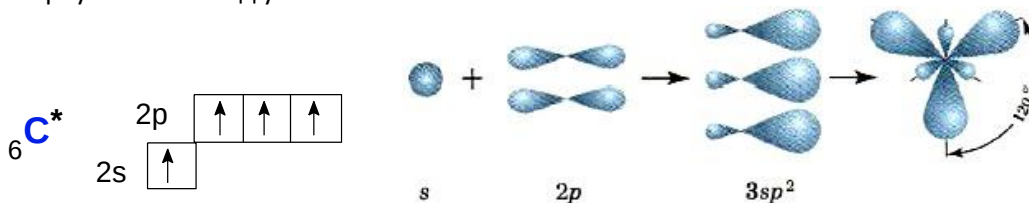
Вообще **непредельными** называют углеводороды, содержащие как двойные ($C=C$), так и тройные ($C\equiv C$) кратные связи. «Непредельность» выражается в способности веществ вступать в реакции присоединения с образованием **предельных**, или **насыщенных углеводородов** – алканов.

Еще одно название алкенов – **олефины** – пришло из глубины веков. Впервые **этилен** был получен в 1669 году немецким химиком и врачом Бехером действием серной кислоты на этиловый спирт. Однако идентифицировать полученный газ Бехер не смог, и названия ему не присвоил. Вторично и тем же способом «воздух Бехера» был получен голландскими химиками Дейманом, Потс-ван-Трооствиком, Бондом и Лауверенбургом в 1795 году. Они назвали его «маслородным газом», так как при взаимодействии с хлором он образовывал маслянистую жидкость (**дихлорэтан**). По-французски «маслородный» – *oléfiant*. Когда были обнаружены другие углеводороды того же типа, название «олефины» стало общим для всех соединений с $C=C$ связями (алкенов, диенов, полиенов).

Строение молекул алкенов

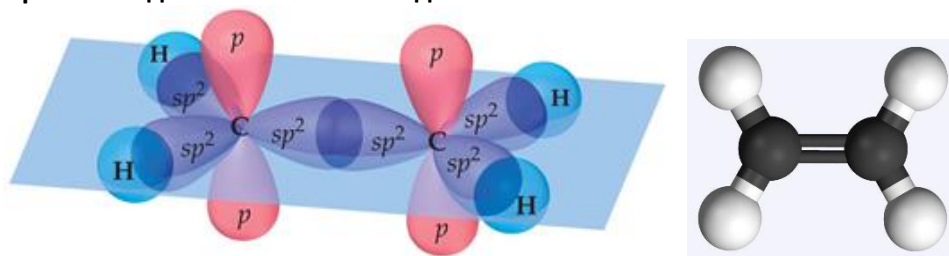


В молекулах алкенов атомы углерода $C=C$ связи находятся в состоянии **sp^2 -гибридизации**. При **sp^2 -гибридизации** (тригональной) смешиваются три орбитали: одна s -орбиталь и две p -орбитали; в результате возникают **три** одинаковых **гибридных sp^2 -орбитали** в форме асимметричной гантели. Эти три орбитали располагаются **в одной плоскости** и направлены к вершинам треугольника под углом 120° :



За счет перекрывания трех гибридных sp^2 -орбиталей **каждый атом углерода** $C=C$ связи образует **три σ -связи**: с другим углеродом и еще двумя заместителями. Заместители находятся в одной плоскости с валентным углом между ними в 120° – в этом случае заместители располагаются максимально далеко друг от друга.

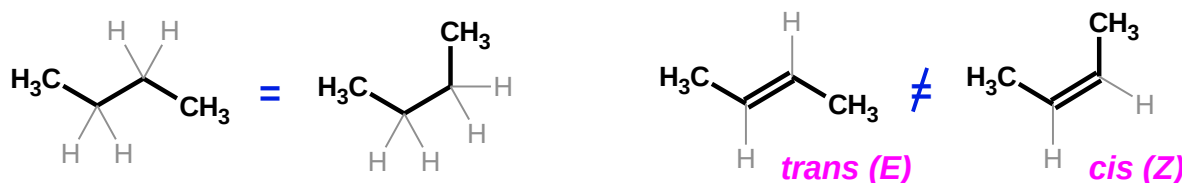
Оставшиеся негибридные p -орбитали атомов углерода $C=C$ связи располагаются перпендикулярна плоскости гибридных орбиталей и образуют **π -связь**. Плоскость π -связи перпендикулярна плоскости σ -связей. Таким образом, весь **фрагмент с двойной связью** становится **ПЛОСКИМ**, причем в одной плоскости находится **ШЕСТЬ атомов**:



Двойная C=C связь короче и крепче одинарной C—C связи (длина 0,133 нм против 0,154 нм; энергия связи 712 кДж/моль против 369 кДж/моль). Несмотря на то, что двойная C=C связь прочнее одинарной, наличие избыточной электронной плотности (подвижных электронов легко поляризуемой π -связи) делает алкены химически гораздо более активными, чем алканы.

Z/E (цис/транс) изомерия алкенов

Вокруг одинарных C—C связей возможно практически свободное вращение, поэтому молекулы алканов могут приобретать разнообразную форму (разные конформации). **Вращение вокруг двойной C=C связи в нормальных условиях невозможно**, что приводит к появлению у алкенов особого вида изомерии — **геометрической изомерии** (она же **цис/транс-** или **Z/E-изомерия**). Геометрические изомеры отличаются пространственным расположением заместителей относительно π -связи:

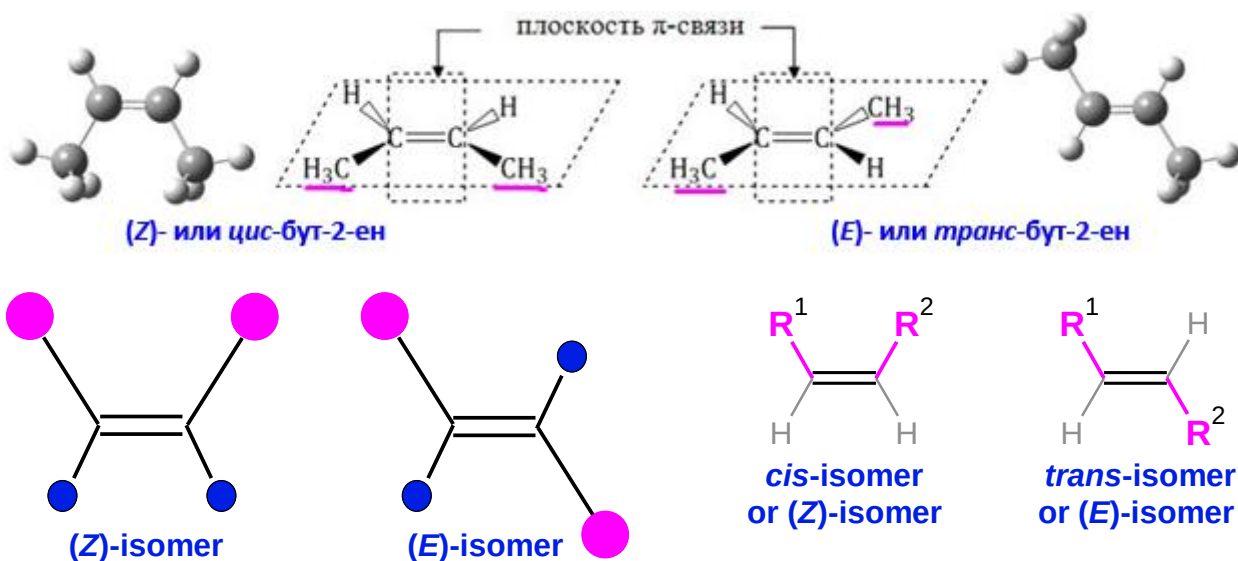


Геометрические изомеры содержат разное количество энергии и имеют **различные физические и химические свойства**. Переход одного геометрического изомера в другой требует разрыва π -связи и идет при высоких температурах, облучении УФ-светом или при действии катализатора.

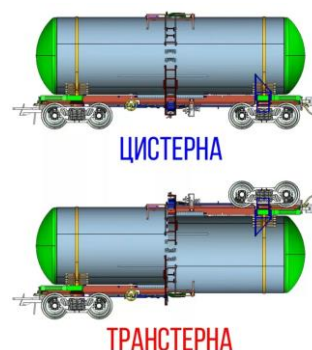
Определение конфигурации двойной связи

По правилам IUPAC, геометрические изомеры называют следующим образом. У каждого из углеродов C=C связи есть по ДВА заместителя (не считая соседнего =C). Надо определить **старший** заместитель из пары у каждого из углеродов (про старшинство см. далее). Если эти **старшие заместители** расположены по одну сторону плоскости π -связи — это будет **(Z)-изомер**, по разные стороны — **(E)-изомер** (от нем. *Zusammen/Entgegen* — *вместе/напротив*).

Если у каждого из углеродов C=C связи есть по ОДНОМУ водороду и ОДНОМУ заместителю, **отличному от водорода**, то такие изомеры можно называть **цис-** и **транс-** (вместо Z- и E-):

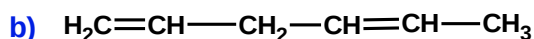
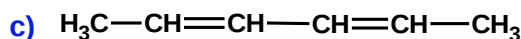
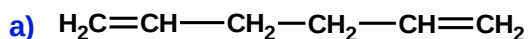


Из двух вариантов названий (*цис/транс* или *Z/E*) более универсальной является **Z/E-номенклатура**, которая используется IUPAC и позволяет называть алкен с любым набором заместителей. **Цис/транс-номенклатура** является частным случаем **Z/E-номенклатуры** и используется только для α,β -дизамещенных при C=C связи алкенов.

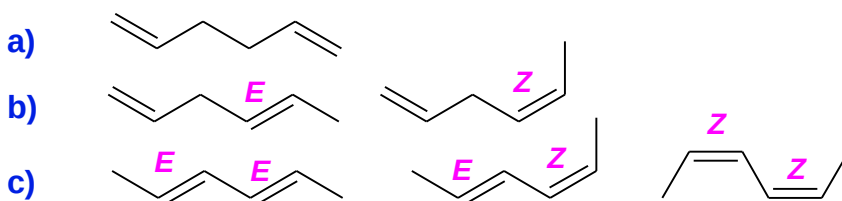


Задача 1. Сколько **геометрических** (то есть *E,Z*) изомеров имеют:

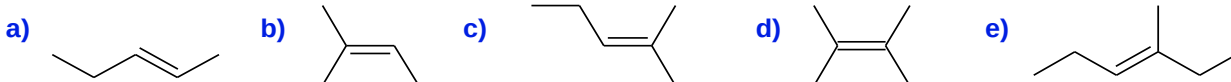
а) гекса-1,5-диен; б) гекса-1,4-диен; в) гекса-2,4-диен? **Назовите конфигурации всех изомеров:**



Ответ. а) 1 изомер; б) 2 изомера; в) 3 изомера:



Задача 2. Какое соединение не имеет стереоизомеров (то есть геометрических изомеров)?



Ответ. (с). Если у углерода C=C связи два одинаковых заместителя, то стереоизомеров не будет.

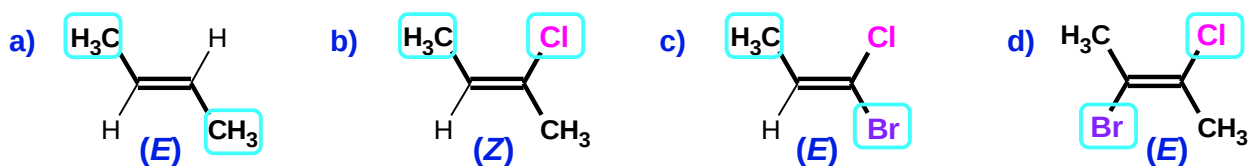
Как определить старшинство заместителей

1. Старшинство заместителей определяется **порядковым номером элемента**. Например, для атомов **водорода, углерода, хлора** и **брома** порядок старшинства следующий: $\text{H} < \text{C} < \text{Cl} < \text{Br}$.

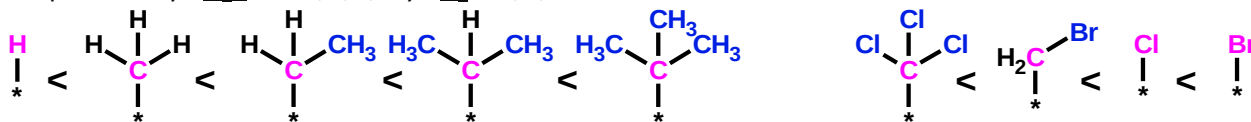
2. У каждого из углеродов C=C связи есть по ДВА заместителя (не считая соседнего =C). Для определения старшинства этих заместителей поступают следующим образом. Сначала в каждом заместителе рассматривают **первый слой атомов** – то есть атомы, **непосредственно** связанные с углеродами C=C связи. Например, в указанных ниже примерах надо сравнить старшинство заместителей:

- CH_3 и H (левая и правая сторона C=C связи);
- CH_3 и H (левая сторона C=C связи), CH_3 и Cl (правая сторона C=C связи);
- CH_3 и H (левая сторона C=C связи), Cl и Br (правая сторона C=C связи),
- CH_3 и Br (правая сторона C=C связи), CH_3 и Cl (левая сторона C=C связи).

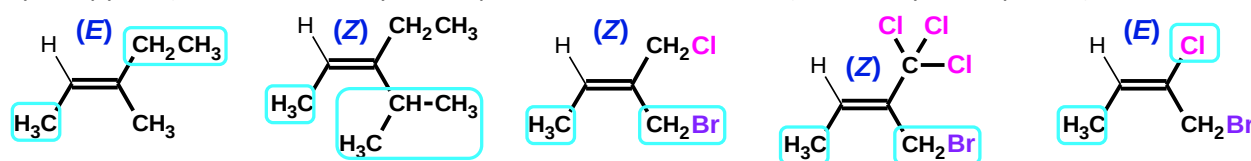
Если рассматривать во всех указанных заместителях первый слой атомов (в H , Cl и Br он же единственный), то в соответствии с порядковым номером элементов порядок старшинства следующий: $\text{H} < \text{CH}_3 < \text{Cl} < \text{Br}$, то есть CH_3 старше H , Cl старше CH_3 , а Br старше Cl . Соответственно, указанные изомеры будут иметь следующую *E,Z*-конфигурацию:



3. Если первый слой атомов в заместителях одинаковый, переходят ко второму слою и т.д. Например, этил (CH_2CH_3) старше метила (CH_3), поскольку первый слой у них одинаковый (C), а второй слой у CH_2CH_3 – C,H,H, а у CH_3 – H,H,H:



При этом количество атомов с меньшим порядковым номером в слое не имеет значения (не суммируется), то есть CH_2Br будет старше как CH_2Cl , так и CCl_3 (поскольку Br старше Cl):



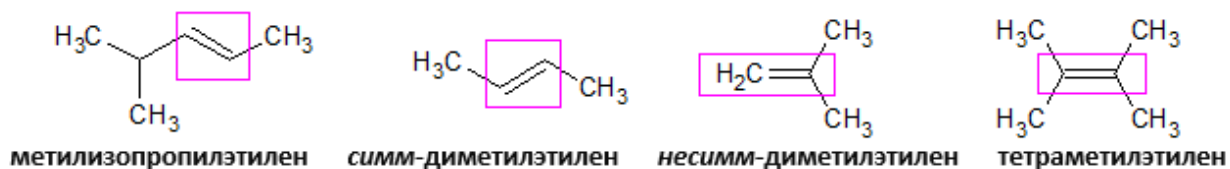
Номенклатура алкенов

Родоначальником ряда алкенов является **этилен**. Для простейших алкенов сохранились исторически сложившиеся названия, содержащие суффикс **-илен**: **пропилен**, **бутилен**.

Заместители, содержащие двойные связи, также имеют тривиальные названия:

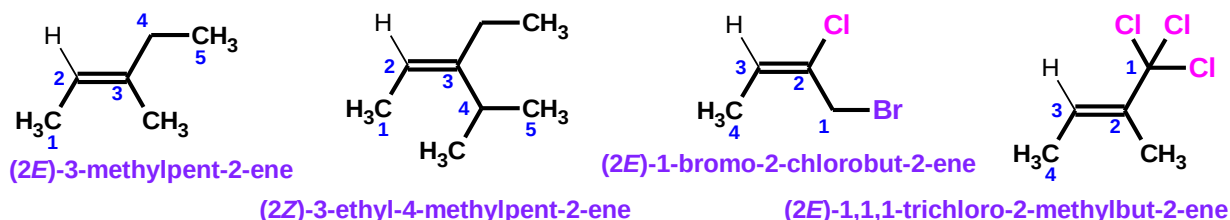


По **рациональной номенклатуре** алкены называют как производные первого представителя ряда – **этилена**. Любой алкен рассматривают как **этилен**, у которого один или несколько атомов водорода замещены алкильными группами:



Названия алкенов **по IUPAC** строятся следующим образом:

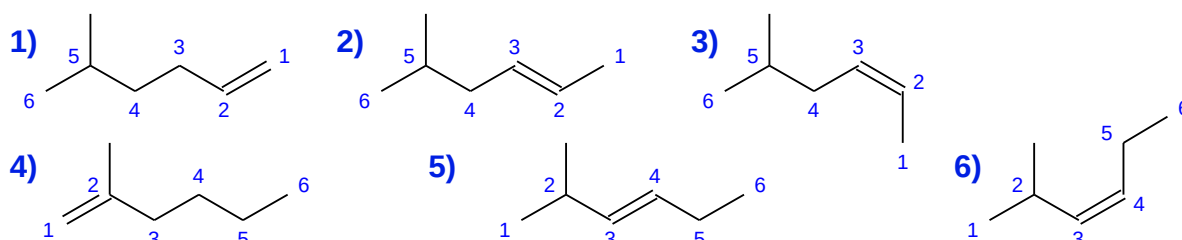
1. Если в соединении нет функциональных групп, то названия **алкенов** строятся так же, как названия **алканов**, но окончание меняется с **-АН** на **-ЕН**. При наличии в молекуле двух двойных связей окончание будет **-ДИЕН**, трех – **-ТРИЕН** и т.д.
2. Находят самую длинную углеродную цепь, содержащую двойную связь.
3. Нумерация цепи идет таким образом, чтобы **атомы углерода C=C связи получили наименьший номер** (чтобы двойная связь была ближе к началу цепи). Перед окончанием **-ЕН** ставят номер первого атома углерода, образующего двойную связь.
4. При прочих равных учитывают **правило локантов** – то есть если связь C=C находится на равном расстоянии от концов цепи, начало нумерации определяют остальные заместители (сумма их локантов/числовых индексов должна быть наименьшей).
5. Если по связи C=C возможна **геометрическая изомерия**, то определяют конфигурацию (**E** или **Z**) и ставят дескриптор в начале названия с указанием номера первого атома C при двойной связи:



6. Сейчас международный язык научного общения – английский. А раньше наука по историческим причинам ориентировалась на Францию. Поскольку в английском языке ударение в словах падает на первый слог, а во французском – на последний, этот феномен отражен и в номенклатуре.

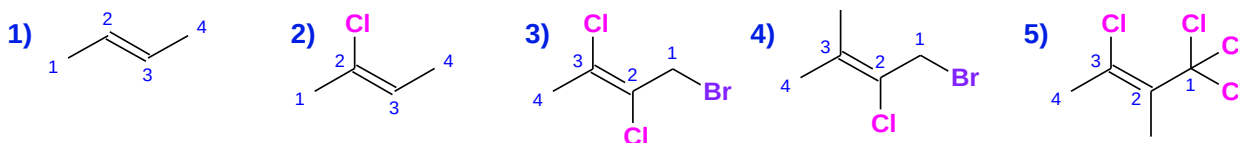
Согласно рекомендациям IUPAC 1993 года, **цифры ставятся непосредственно перед той частью названия**, к которой они относятся. Раньше цифры ставили, наоборот, **после** части названия, к которой они относятся. Например, в старых учебниках вы увидите название **бутен-2**, а в новых – **бут-2 ен**. Поскольку на слух второй вариант воспринимается проще, его и будем употреблять.

Задача 3. Назовите изомерные **изогексены** по IUPAC:



Ответ. 1) 5-метилгекс-1-ен; 2) (2E)-5-метилгекс-2-ен; 3) (2Z)-5-метилгекс-2-ен; 4) 2-метилгекс-1-ен; 5) (3E)-2-метилгекс-3-ен; 6) (3Z)-2-метилгекс-3-ен.

Задача 4. Назвать соединения по IUPAC:



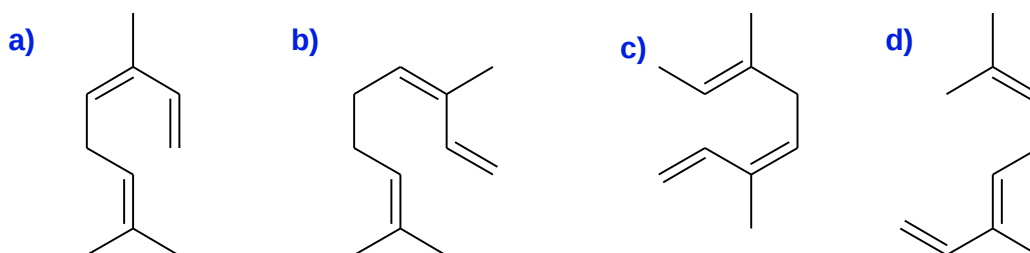
Ответ. 1) (2E)-бут-2-ен; 2) (2Z)-2-хлорбут-2-ен; 3) (2E)-1-бром-2,3-дихлорбут-2-ен; 4) 1-бром-3-метил-2-хлорбут-2-ен; 5) (2Z)-2-метил-1,1,1,3-тетрахлорбут-2-ен.

Задача 5. Выберите конфигурацию из вариантов **a-d** для диенов **1** и **2**:

a) (2E,4E); b) (2Z,4Z); c) (2E,4Z); d) (2Z,4E):



Задача 6. Какая структурная формула соответствует (3E)-3,7-диметилокта-1,3,6-триену:

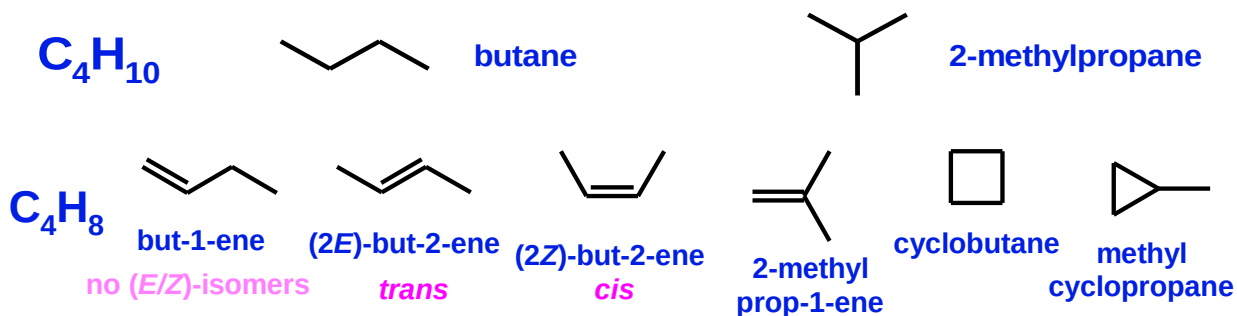


Если у **алканов** есть всего один вид изомерии – изомерия углеродного скелета, то у **алкенов** к нему добавляется еще несколько вариантов изомерии.

Виды изомерии у алкенов:

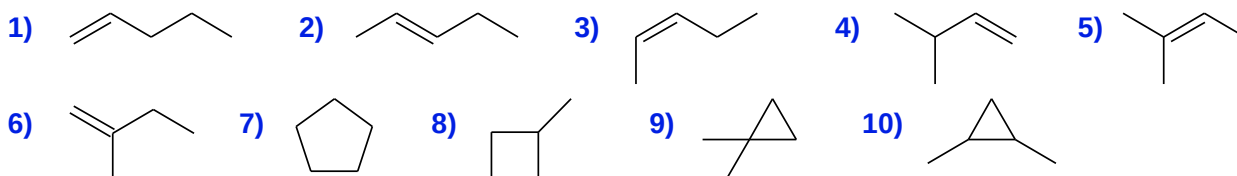
1. Изомерия углеродного скелета (например, **бутен** и **изобутен**).
2. Изомерия положения двойной связи (например, **бут-1-ен** и **бут-2-ен**).
3. **Геометрические изомеры** относительно двойной связи (**(E)-бут-2-ен** и **(Z)-бут-2-ен**).
4. Межклассовая изомерия: **алкены изомерны циклоалканам** (**бутен** и **циклобутан**), поскольку как при образовании C=C связи, так и при замыкании цикла происходит потеря двух атомов водорода.

Число изомеров у **алкенов** больше, чем у **алканов**. Если, например, у алкана состава **C₄H₁₀** всего два изомера – **бутан** и **изобутан** (**2-метилпропан**), то изомеров состава **C₄H₈** будет шесть – **бутен-1**; **(E)-бутен-2**; **(Z)-бутен-2**, **изобутен**, **циклобутан** и **2-метилциклопропан**:



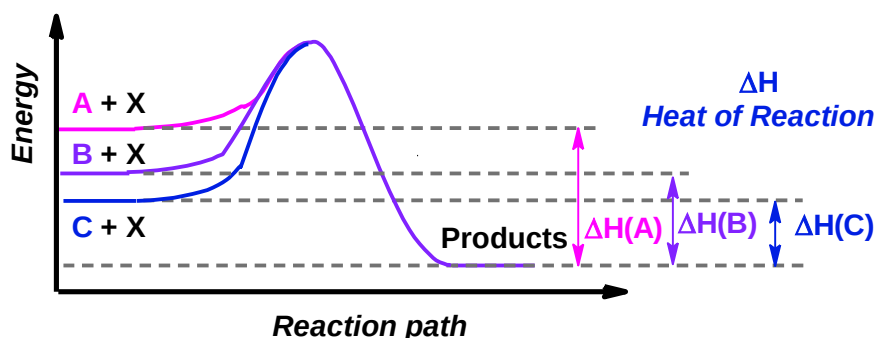
Задача 7. Нарисуйте все возможные изомеры состава **C₅H₁₀** и назовите их по IUPAC.

Ответ. 1) пент-1-ен; 2) (2E)-пент-2-ен; 3) (2Z)-пент-2-ен; 4) 3-метилбут-1-ен; 5) 2-метилбут-2-ен; 6) 2-метилбут-1-ен; 7) циклопентан; 8) метилциклобутан; 9) 1,1-диметилциклопропан; 10) 1,2-диметилциклопропан:



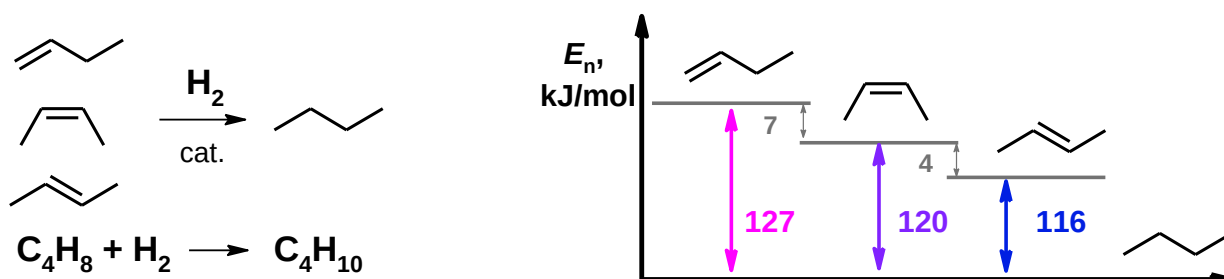
Зависимость устойчивости алкенов от замещения при C=C связи

Чем меньше внутренней энергии содержит молекула, тем вещество устойчивее (термодинамически стабильнее). Для оценки устойчивости используют термодинамические данные: например, измеряют теплоту сгорания веществ. При этом при сжигании в одинаковых условиях трех **изомеров** (имеющих одинаковую брутто-формулу) **A**, **B** и **C** конечные продукты сгорания их будут одинаковыми, а вот тепловой эффект реакции – разным. Тепловой эффект реакции (ΔH) будет тем больше, чем больше внутренней энергии содержал конкретный изомер:



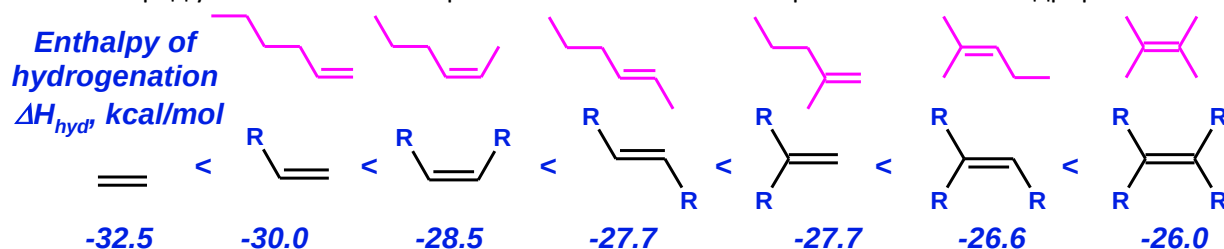
Однако для оценки устойчивости алкенов лучше использовать не реакцию сжигания, а реакцию гидрирования. **Гидрирование** (присоединение водорода) – значительно более щадящий метод, и он более чувствителен к небольшим различиям в энтальпиях. Еще в 1935 году профессор Киясатаковский (Kiasatakowski) и его коллеги из Гарварда измерили теплоту **гидрирования этилена** над порошковым металлическим катализатором, содержащим адсорбированный H_2 . Затем были получены аналогичные данные и для других алкенов.

Тепловой эффект реакции гидрирования служит мерой стабильности алкенов (то есть позволяет определять относительные устойчивости алкенов). Так, три изомера бутена – **бутен-1**, **цис-бутен-2** и **транс-бутен-2** – при гидрировании в одинаковых условиях поглощают по 1 молю водорода и образуют один и тот же продукт – **н-бутан**. При этом выделяется разное количество тепла (наименьшее в случае **транс-бутена-2** и наибольшее в случае **бутена-1**):



При гидрировании **транс-бутена-2** выделяется энергии на 4 кДж/моль меньше, чем в случае **цис-бутена-2**. Это означает, что **транс**-изомер содержит меньше энергии, то есть он на 4 кДж/моль устойчивее **цис**-изомера. В **транс**-изомере два объёмных заместителя расположены по разные стороны от двойной связи, и пространственные затруднения меньше, чем в случае **цис**-изомера. В свою очередь, оба геометрических изомера **бутена-2** более устойчивы, чем **бутен-1**.

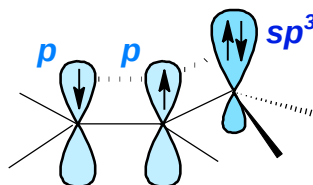
Вот ряд устойчивости изомеров **гексена** на основании сравнения теплот гидрирования:



Из вышеприведенных данных следует, что:

- 1) **стабильность алкенов увеличивается с увеличением замещения при C=C связи;**
- 2) **транс-изомеры более устойчивы, чем цис-изомеры.**

Почему устойчивость алкенов растет с увеличением замещения при C=C связи (то есть по мере замещения C–H на C–C связи)? Алкильные заместители – доноры электронов. Гибридная sp^3 -орбиталь σ -связи алкильной группы частично перекрывается с p -орбиталями π -связи (этот эффект называется **гиперконъюгация**, или **сверхсопряжение**), что позволяет передавать электронную плотность с заполненных σ -орбиталей C–C связи на вакантную π -орбиталь C=C связи. Такое взаимодействие ведет к уменьшению энергии молекулы:

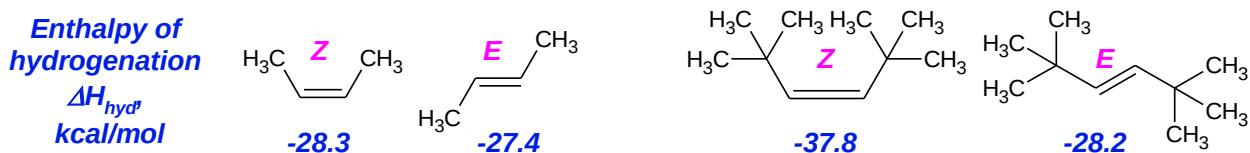


Разную устойчивость алкенов еще можно объяснить сравнением энергий и длин связей атомов углерода в различной гибридизации: $C(sp^3)-C(sp^2)$ и $C(sp^3)-C(sp^3)$. Чем больше доля s -

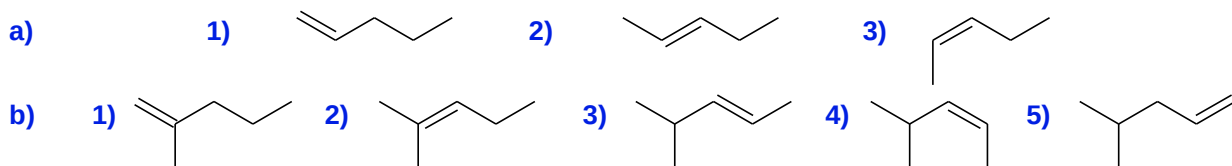
орбитали в гибридной орбитали, тем гибридная орбиталь короче, а связь с ее участием прочнее. В **бутене-2** имеются две более короткие и прочные σ -связи $C(sp^3)-C(sp^2)$, а в менее устойчивом **бутене-1** – только одна такая связь:



Разную устойчивость **цис**- и **транс**-изомеров объясняют стерическими затруднениями. В **цис**-алкене заместители находятся ближе друг к другу, чем в **транс**-алкене. А чем сильнее заместители мешают друг другу, тем больше напряжение в молекуле и меньше ее устойчивость. Если для **цис**- и **транс**-изомеров **бутена-2** (как и для изомеров **гексена-2**) разница в устойчивости составляет ~ 1 ккал/моль, то для **цис**- и **транс**-изомеров **ди-трет-бутилэтилена** с огромными **трет**-бутильными заместителями при $C=C$ связи разница в устойчивости составляет уже ~ 10 ккал/моль:

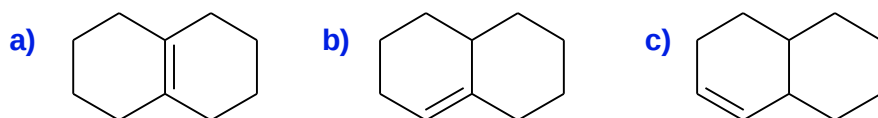


Задача 8. Определите наиболее устойчивый изомер в ряду **a** и **b**:



Ответ. a) 2; b) 2.

Задача 9. Какой из изомеров выделяет больше всего теплоты при гидрировании?



Ответ. Наибольший тепловой эффект реакции у наименее устойчивого изомера (с).

Физические свойства алкенов

По физическим свойствам **алкены** (и вообще **олефины**) похожи на **алканы**. Олефины неполярны и поэтому практически не растворимы в воде, но хорошо растворимы в неполярных растворителях (бензол, эфир, хлороформ). **Плотность** алкенов составляет 0,6-0,8 г/мл. Алкены от C_2 до C_4 – газы, от C_5 до C_{17} – жидкости, далее идут твердые вещества.

Температуры кипения алкенов повышаются на $20-30^\circ C$ при увеличении цепи на один углеродный атом. Разветвление понижает температуру кипения; **цис**-изомеры кипят при более высокой температуре, чем **транс**-изомеры.

Перемещение двойной связи в центр молекулы вызывает повышение **температуры плавления**; **транс**-изомеры плавятся при более высокой температуре, чем **цис**-изомеры.

Получение алкенов

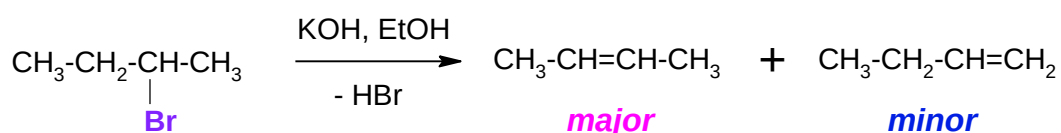


Кадр из мультфильма «Тайная жизнь домашних животных» (2016)

Правило Зайцева

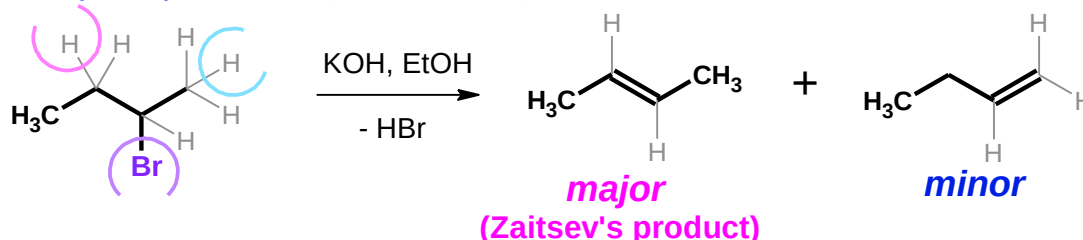
Алкены часто получают с помощью **реакций элиминирования** – отщепления атомов (или групп) от двух соседних атомов углерода. Данные реакции идут по **правилу Зайцева**: в результате реакции элиминирования преимущественно образуется **наиболее устойчивый, то есть наиболее замещенный алкен** (алкен с наибольшим числом заместителей при C=C связи). Это правило было открыто русским химиком **Александром Михайловичем Зайцевым** в 1875 году.

Например, из **2-бромбутана** в результате элиминирования **HBr** (отщепления **H⁺** и **Br⁻** от соседних атомов углерода) образуется **бутен**. При этом **Br⁻** отщепляется от того атома углерода, у которого он находится, а вот **H⁺** может отщепиться от любого из двух соседних атомов углерода. В результате образуются два продукта реакции (**бутен-1** и **бутен-2**), но в неравных количествах. Преимущественно образуется **более устойчивый бутен-2**:

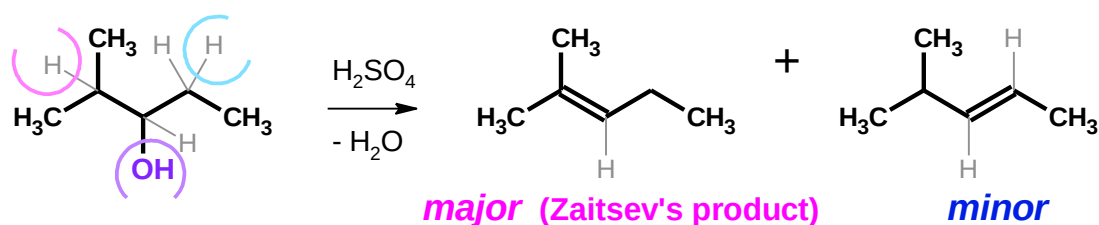


Алкены обычно получают либо из галогенпроизводных (отщеплением **HHal**), либо из спиртов (отщеплением **H₂O**). При этом **реагенты** в реакциях элиминирования отличаются.

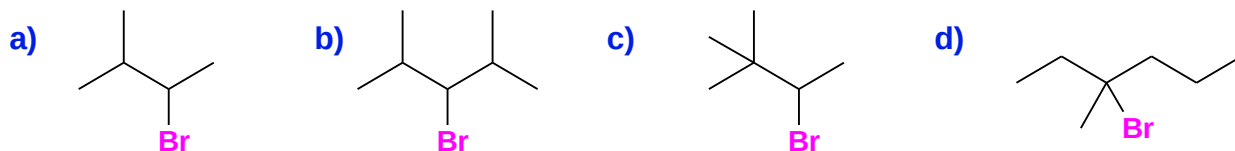
1. Как показано выше, **алкилгалогениды** образуют **алкены** в результате **дегидрогалогенирования**, то есть отщепления **HHal**. Поскольку **HHal** – это кислота (HCl, HBr), то отщепление **кислоты** проводят **спиртовым раствором щелочи** (KOH в этаноле):



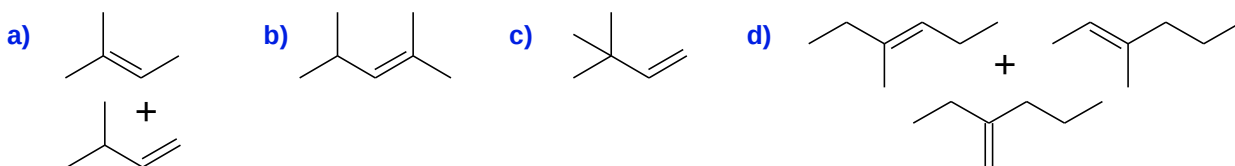
2. Спирты образуют **алкены** в результате **дегидратации**, то есть отщепления молекулы воды (**H₂O**). Для отщепления молекулы воды требуется **кислый водоотнимающий агент** (кислая среда нужна для превращения плохой уходящей группы **HO⁻** в хорошую уходящую группу **H₂O**). Реакцию обычно проводят, нагревая спирт с **серной** или **фосфорной кислотой**:



Задача 10. Сколько всего алкенов может образоваться при дегидрогалогенировании алкилгалогенидов (с учетом как мажорных, так и минорных продуктов):

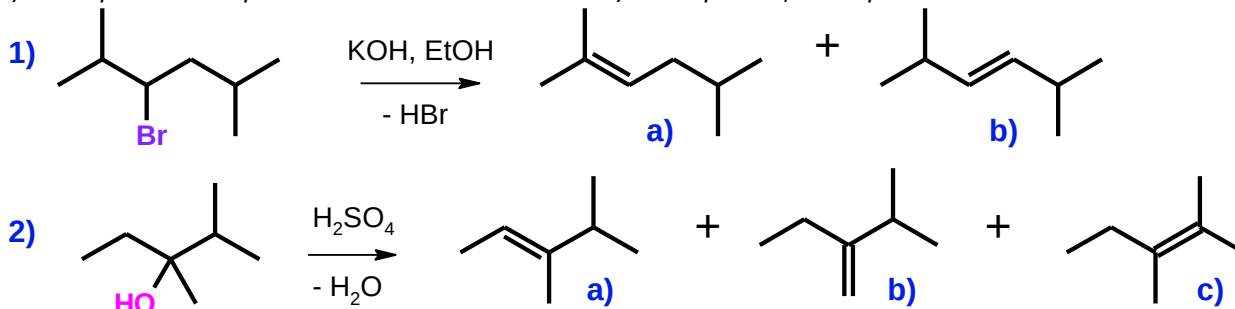


Ответ. a) 2; b) 1; c) 1; d) 3.



Задача 11. Какие алкены преимущественно образуются при:

1) дегидрогалогенировании алкилгалогенида и 2) дегидратации спирта?



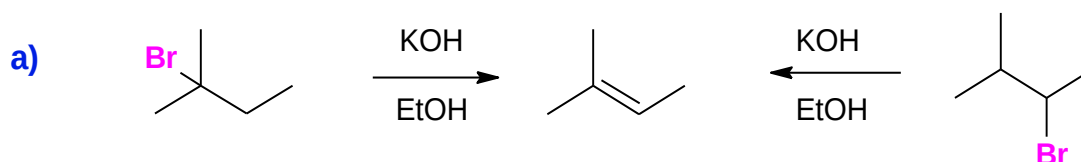
Ответ. 1) а; 2) с.

Задача 12. Из каких алкилгалогенидов реакцией элиминирования можно получить:

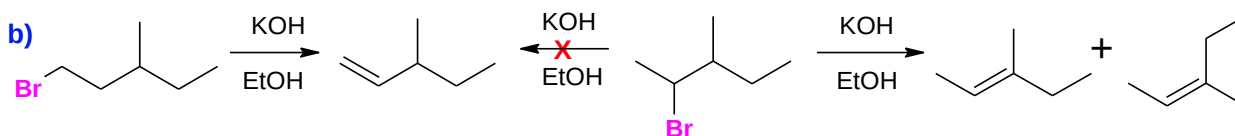
а) триметилэтилен; б) 3-метилпент-1-ен?



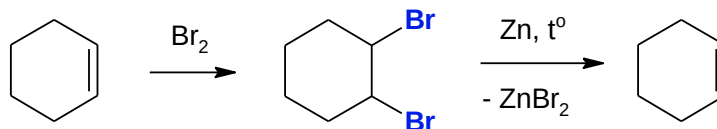
Ответ. а) Триметилэтилен можно получить как из 2-бром-2-метилбутана, так и из 2-бром-3-метилбутана:



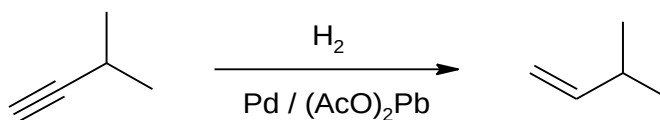
б) 3-Метилпентен-1 можно получить только из 1-бром-3-метилпентана, причем в качестве единственного продукта реакции. При дегидрогалогенировании 2-бром-3-метилпентана в основном образуется продукт по Зайцеву – 3-метилпентен-2 (в виде смеси цис/транс-изомеров):



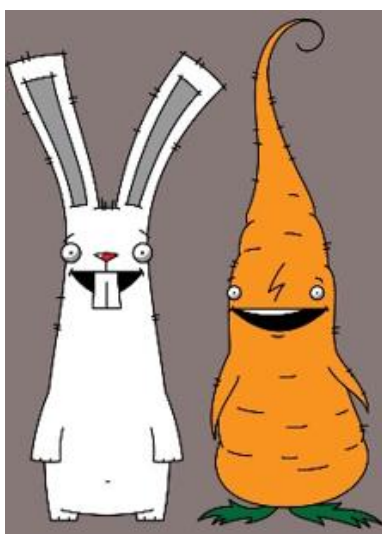
3. Для получения **алкенов** иногда используют метод отщепления галогенов от **вицинальных дигалогенидов** (содержащих два атома галогена у соседних углеродов; от латинского *vicinalis* – соседний). Реакция идет в присутствии двухвалентных металлов (**Zn** или **Mg**). Эта реакция важна как метод, позволяющий временно «защитить» двойную связь – алкен может быть насыщен бромом, а затем регенерирован:



4. В некоторых случаях **алкины** (ацетиленовые углеводороды) доступнее соответствующих **алкенов**. В таких случаях **алкены** получают из **алкинов** частичным гидрированием с использованием дезактивированных («отравленных») катализаторов. Чтобы катализатор **не мог восстанавливать алкен далее до алкана**, активность катализатора снижают добавлением солей тяжелых металлов (например, «отравляют» слишком активный **палладий** ацетатом **свинца**):



В честь кого названы правила Зайцева и Марковникова



Знакомьтесь: русские химики-органики, представители **Казанской химической школы**.

Александр Михайлович Зайцев (1841-1910) – член-корреспондент Петербургской Академии наук (1885), профессор **Императорского Казанского университета**. Вёл исследования спиртов, разработал методы их синтеза при помощи цинкорганических соединений. Автор правила отщепления галогеноводородов от алкилгалогенидов.

Владимир Васильевич Марковников (1838-1904) – представитель **Казанской химической школы**, основатель собственной научной школы в Московском университете. Автор правила присоединения галогеноводородов к непредельным углеводородам (1869). Исследовал кавказские нефти, открыл нафтенy. Один из организаторов Русского химического общества (1868).

Императорский Казанский университет – первый нестоличный из 12-ти Императорских университетов Российской империи; основан императором Александром I в 1804 году. На фото – Императорский Казанский университет и один из самых известных его студентов. Кто такой?



(Ответ. Это Лев Толстой в 1848 году)

Далее речь пойдет о химических реакциях алкенов, но сначала требуется разобраться тему устойчивости карбокатионов (промежуточных частиц в превращениях алкенов).

Устойчивость карбокатионов

В химических реакциях образуются **нестабильные интермедиаты** (промежуточные частицы, обладающие высокой реакционной способностью) – **радикалы, карбокатионы или карбанионы**. Если возможно образование нескольких промежуточных частиц, то реакция будет проходить **предпочтительно через образование наиболее устойчивого интермедиата**.

Характерные для алкенов реакции электрофильного присоединения идут через образование **карбокатионов** (частиц с положительным зарядом на атоме углерода). Карбокатионы – короткоживущие частицы. Их **высокая реакционная способность** объясняется стремлением достроить внешний электронный уровень до устойчивого октета. **Стабильность карбокатионов тем выше, чем по большему объему можно распределить (делокализовать) их положительный заряд**.

Карбокатионы «бедны» электронами, поэтому они стабилизируются соседними группами, «богатými» электронами – **электронодонорными заместителями**.

В общем случае **заместитель X** может сдвигать общую электронную пару связи **C–X** ближе либо к себе (тогда **X** называется **АКЦЕПТОРОМ** электронов), либо к атому C (тогда **X** называется **ДОНОРОМ** электронов). Сдвиг общей для двух атомов электронной пары по ближе к одному из атомов носит название «**ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ**».

Характер индуктивного эффекта зависит от электроотрицательности атомов (групп атомов). Рассмотрим два карбокатиона, в которых рядом с положительно заряженным атомом углерода **C⁺** находятся группы **CN₃** или **CF₃**.

Группа **CN₃** является **донором электронов**. В **CN₃** группе у атома углерода есть избыток электронной плотности (электронные пары связей **C–N** смещены к углероду из-за того, что атом C более электроотрицателен, чем N). Поэтому **CN₃** группа проявляет положительный индуктивный эффект (**+ I**) по отношению к **C⁺** – общая пара электронов связи **H₃C–C⁺** смещается к **C⁺** и частично гасит на нем заряд «+».

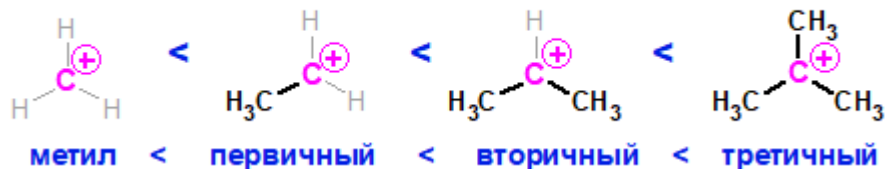
Напротив, **CF₃** группа является **акцептором электронов**. В **CF₃** группе на атоме углерода недостаток электронной плотности (электронные пары связей **C–F** смещены ко фтору из-за того, что атом F более электроотрицателен, чем атом C). Поэтому **CF₃** группа проявляет отрицательный индуктивный эффект (**- I**) по отношению к **C⁺** – общая пара электронов связи **F₃C–C⁺** смещена к **F₃C** группе, что увеличивает заряд «+» на углероде **C⁺**.

Таким образом, **CN₃** группа (донор) стабилизирует карбокатион, а **CF₃** группа (акцептор) дестабилизирует карбокатион:

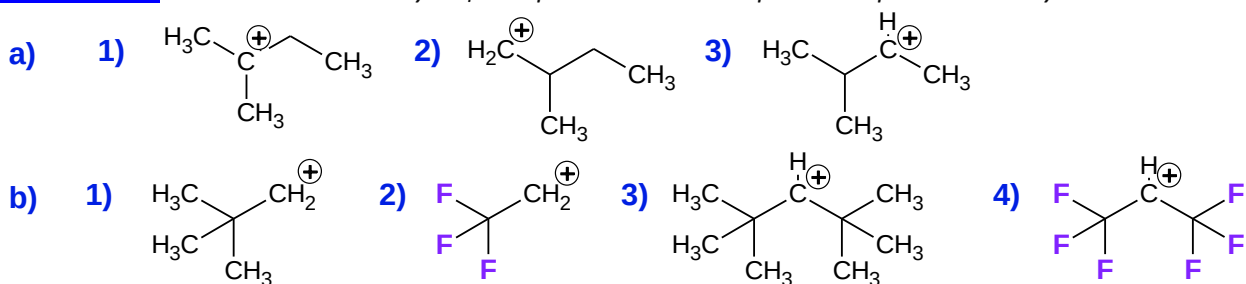


Поскольку **алкильные заместители** являются **донорами электронов** и стабилизируют карбокатион, то чем больше таких заместителей у атома C^+ , тем карбокатион устойчивее:

Устойчивость карбокатионов

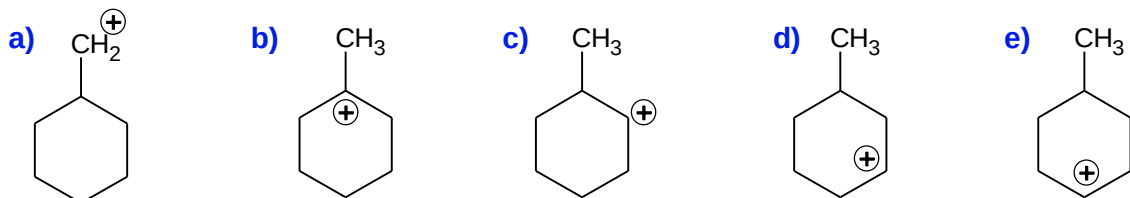


Задача 13. Расположите следующие карбокатионы в порядке возрастания их устойчивости:



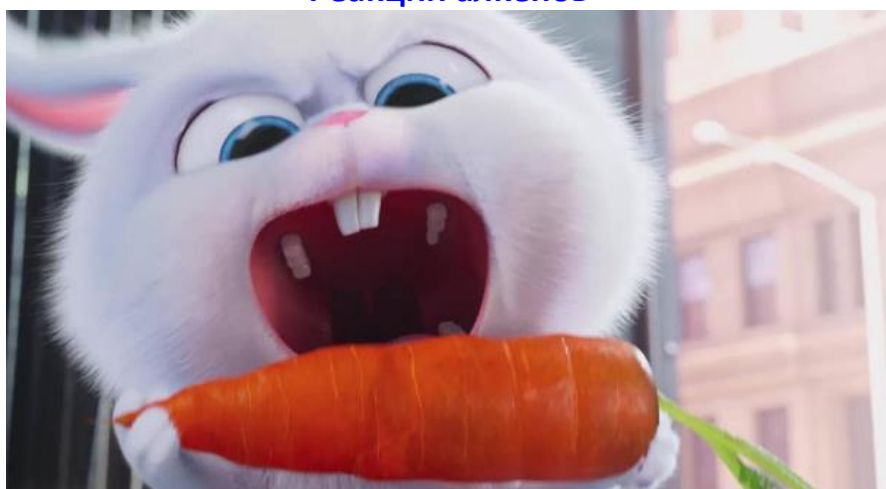
Ответ. a) $2 < 3 < 1$; b) $4 < 2 < 1 < 3$.

Задача 14. Какой из карбокатионов **a-e** самый устойчивый?



Ответ. b) – третичный.

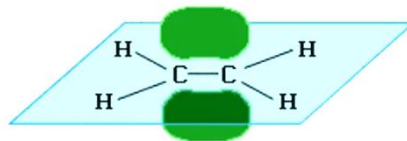
Реакции алкенов



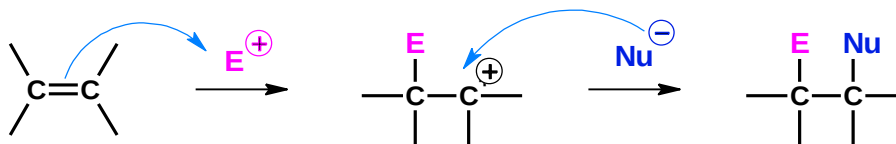
Алкены **высокоакреакционноспособны**, легко окисляются, реагируют без катализатора с большим количеством веществ; реакции протекают, как правило, **селективно**.

Алкены – непредельные соединения. Их «непредельность» выражается в способности вступать в **реакции присоединения** по кратной (двойной) C=C связи с образованием предельных, или насыщенных углеводородов – алканов.

Двойная C=C связь состоит из прочной **σ-связи** и менее прочной **π-связи**. Между двумя атомами углерода сосредоточен **избыток электронной плотности**, а электроны **π-связи** легкодоступны для атаки **электрофила** («любителя электронов»):



Исходя из вышесказанного, наиболее типичными реакциями алкенов будут реакции **электрофильного присоединения (Ad_E, Addition electrophilic)**. В этих реакциях сначала к одному из атомов углерода C=C связи присоединяется **электрофил** – частица с зарядом (+) (или хотя бы имеющая дефицит электронов) с образованием интермедиата – **карбокатиона**. Затем ко второму атому углерода C=C связи присоединяется **нуклеофил** – частица с зарядом (–) (или имеющая избыток электронов) с образованием конечного продукта:



1. Галогенирование алкенов (присоединение Hal₂).

Алкены легко реагируют с растворами **Br₂** или **Cl₂** в инертном растворителе типа CCl₄, образуя **дигалогениды**. Присоединение галогена происходит быстро уже при комнатной температуре и не требует облучения УФ-светом:



Несмотря на незамысловатость реакции галогенирования, с ней все не так просто. Поэтому придется вернуться к ней после обсуждения реакции гидрогалогенирования.

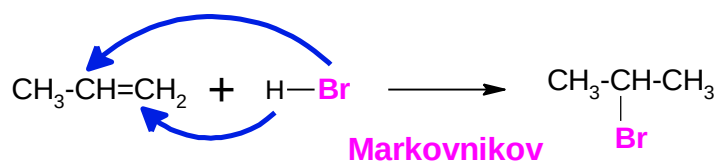
Правило Марковникова

Присоединение молекулы брома **Br₂** к алкенам идет однозначно, поскольку по связи C=C присоединяются два одинаковых заместителя (**Br** и **Br**). Если же по C=C связи идет присоединение несимметричного реагента типа **HBr**, то могут образоваться два изомера:



Подавляющее большинство реакций электрофильного присоединения к алкенам идет по **правилу Марковникова**. Есть два определения этого правила: старое и современное.

Определение, сформулированное В.В. Марковниковым в 1896 году: «При ионном присоединении кислоты к двойной C=C связи **водород присоединяется к атому углерода, который имеет большее число атомов водорода (более гидрогенизирован)**»:



Современная трактовка правила Марковникова звучит следующим образом: «**Реакции электрофильного присоединения к кратным связям идут через преимущественное образование наиболее стабильных карбокатионов**».

Поскольку западному человеку проще все объяснять через деньги (там, где у нас сердце и душа – у них кошелек), то в англоязычных учебниках правило Марковникова трактуют следующим образом: «The **Markovnikov's rule** may be summarized as "**the rich get richer and the poor get poorer**" or "**them that has gets**": a carbon rich in substituents will gain more substituents and the carbon with more hydrogens attached will get the hydrogen in many organic addition reactions».

Перевод. **Правило Марковникова** можно сформулировать как «**богатые становятся богаче, а бедные – беднее**» или «**кто имеет, тот и получает**». Углерод, богатый заместителями, получает еще больше заместителей, а углерод-«лошара» с водородами опять получает водород.



Наши люди тоже решили не отставать:

Правило Зайцева: Водород отщепляется оттуда, где его меньше.

Правило Марковникова: Водород присоединяется туда, где его больше.

В сущности, **правила Марковникова и Зайцева** отражают одно и то же явление: в обоих случаях преимущественно образуется более устойчивый (содержащий меньше энергии) продукт.

Разберем подробнее присоединение **HHal** к связи C=C.

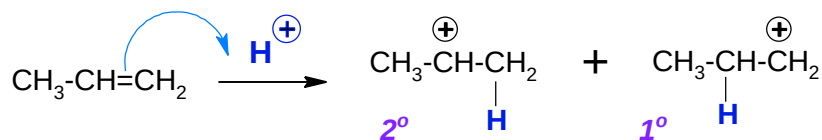
2. Гидрогалогенирование алкенов (присоединение HHal).

Алкены легко реагируют с **HCl**, **HBr** или **HI** с образованием соответствующих **алкилгалогенидов**. Реакцию проводят, пропуская газообразный **HHal** непосредственно через **алкен**. Иногда используют растворитель средней полярности (например, уксусную кислоту). Водные растворы не применяют, чтобы не происходило присоединения воды к алкенам.

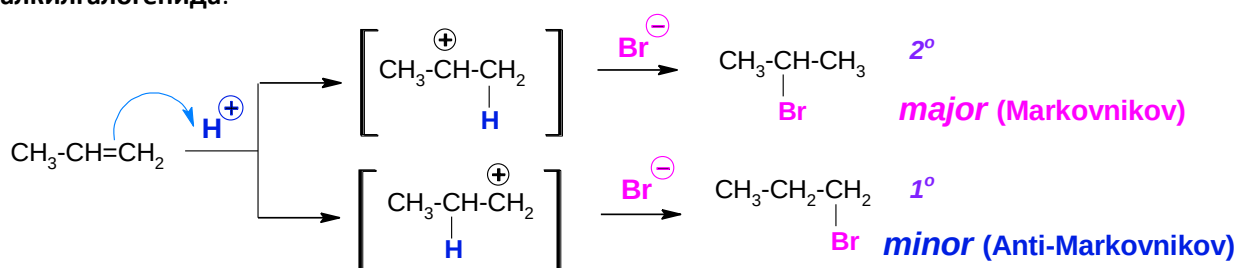
На примере присоединения **HHal** к C=C связи рассмотрим **механизм реакции электрофильного присоединения (A_{DE})**. Молекула **HHal** в растворе диссоциирует на катион **H⁺** и анион **Hal⁻**. Катион **H⁺** – это **электрофил** («любитель электронов»). Анион **Hal⁻** – это **нуклеофил** («любитель положительных зарядов»). Первым C=C связь с доступными π-электронами атакует **ЭЛЕКТРОФИЛ**.

Механизм реакции **электрофильного присоединения** двухстадийный.

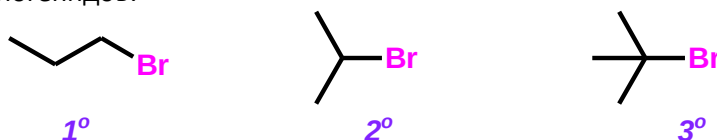
1. Первая стадия (медленная). Первым по С=С связи присоединяется **электрофил H^+** . Он забирает два легкодоступных π -электрона С=С связи и с их помощью присоединяется так, чтобы в результате образовался **более стабильный карбокатион** (преимущественно). Поскольку алкильные группы – это доноры электронов, то более устойчивым будет **карбокатион с большим числом алкильных заместителей у положительно заряженного атома углерода**; в указанном ниже случае это **вторичный (2°)**, а не первичный (1°) карбокатион:



2. Вторая стадия (быстрая). К карбокатиону присоединяется **нуклеофил Hal^-** с образованием конечного продукта присоединения – преимущественно **вторичного (2°)**, а не первичного (1°) алкилгалогенида:

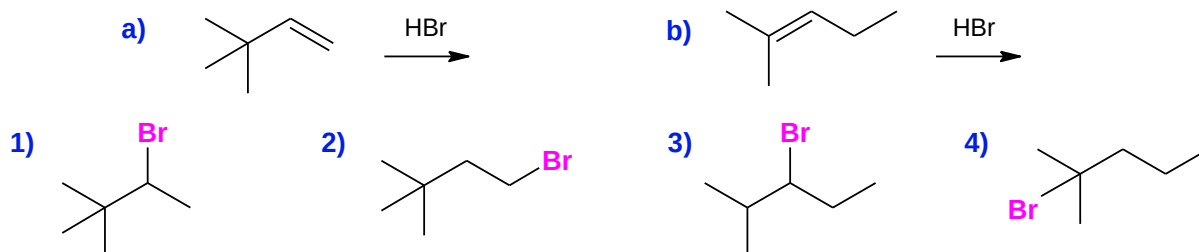


В результате реакции преимущественно образуются **более замещенные галогенпроизводные** (третичный > вторичный > первичный алкилгалогенид), то есть атом галогена присоединяется к атому углерода с наибольшим количеством алкильных заместителей. Это так называемые **«Марковниковские» продукты**. Примеры первичного, вторичного и третичного алкилгалогенидов:



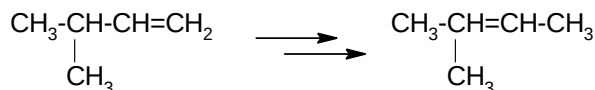
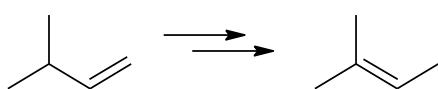
Легкость, с которой различные **галогеноводороды** присоединяются к алкенам, определяется их кислотностью (способностью генерировать протон при диссоциации). С уменьшением кислотности **$HNaI$** падает и легкость присоединения: **$HI > HBr > HCl > HF$** . Это еще раз подтверждает, что лимитирующей стадией в данной реакции является присоединение протона к двойной связи.

Задача 15. Какой продукт образуется при присоединении HBr к а) 3,3-диметилбут-1-ену; б) 2-метилпент-2-ену?

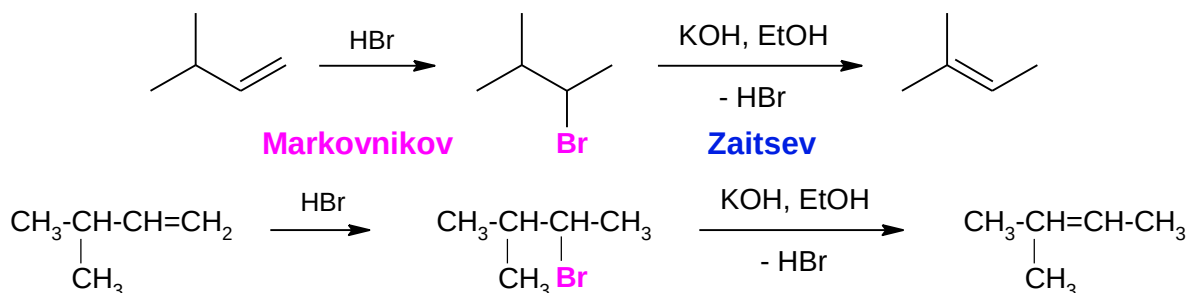


Ответ. а) 1; б) 4.

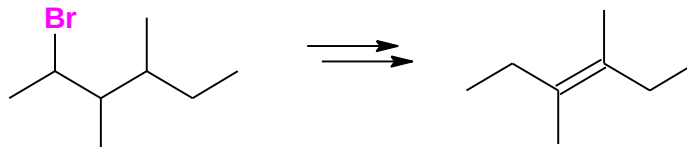
Задача 16. Из 3-метилбутена-1 получите 2-метилбутен-2:



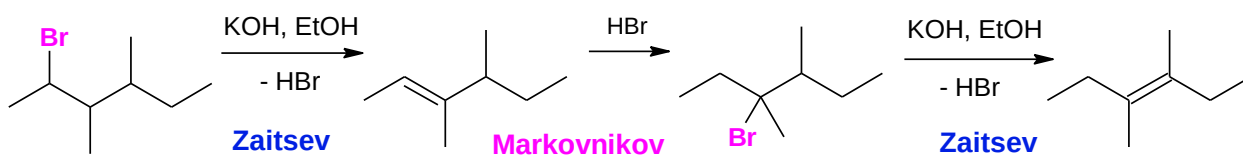
Ответ. Требуется получить из менее устойчивого алкена более устойчивый. Поэтому подойдут реакции, идущие по правилам Марковникова/Зайцева – присоединение/отщепление HAl :



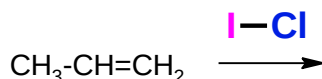
Задача 17. Из 2-бром-3,4-диметилгексана получите 3,4-диметилгексен-3:



Ответ. Поскольку надо получить наиболее устойчивый алкен из всех возможных, то поможет Зайцев-Марковников-Зайцев:

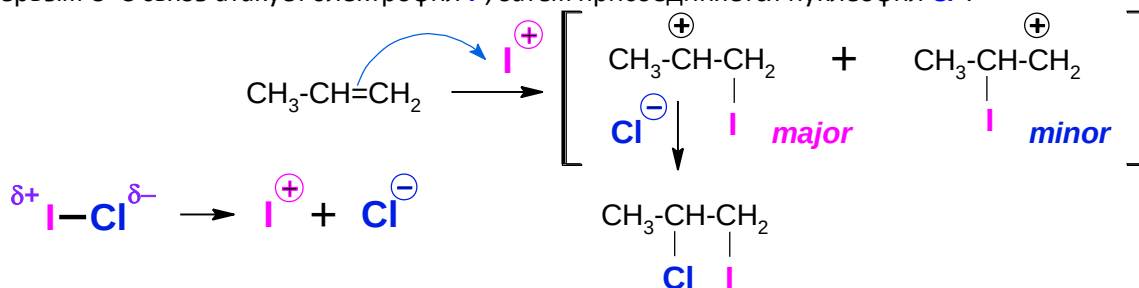


Задача 18. Напишите продукт присоединения по Марковникову смешанного галогенида I-Cl к пропену:



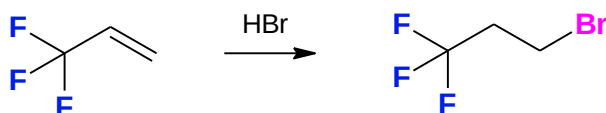
Ответ. В молекуле I-Cl атом хлора более электроотрицателен, чем атом йода.

- 1) Связь I-Cl разрывается гетеролитически с образованием ионов I^+ и Cl^- .
- 2) Первым C=C связь атакует электрофил I^+ , затем присоединяется нуклеофил Cl^- :

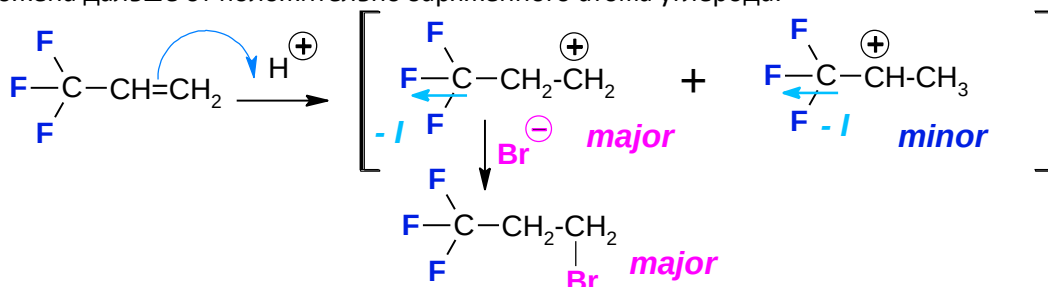


В редких случаях галогеноводороды присоединяются к алкенам формально **против правила Марковникова**. Подобное присоединение наблюдается, если **при двойной связи алкена находятся сильные электроноакцепторные группы**.

Задача 19. Объясните, почему присоединение HBr к 3,3,3-трифторпропену-1 приводит к преимущественному образованию «**анти-Марковниковского**» продукта?



Ответ. Формально (по «старому» правилу Марковникова) образуется «анти-Марковниковский» продукт, но на самом деле правило Марковникова в новой его версии соблюдается – реакция идет **через образование более стабильного карбокатиона**. Группа CF_3 – очень сильный акцептор; она проявляет отрицательный индуктивный эффект ($-I$) и дестабилизирует карбокатион. Из двух образующихся карбокатионов более устойчив тот, у которого сильная акцепторная группа (CF_3) расположена дальше от положительно заряженного атома углерода:

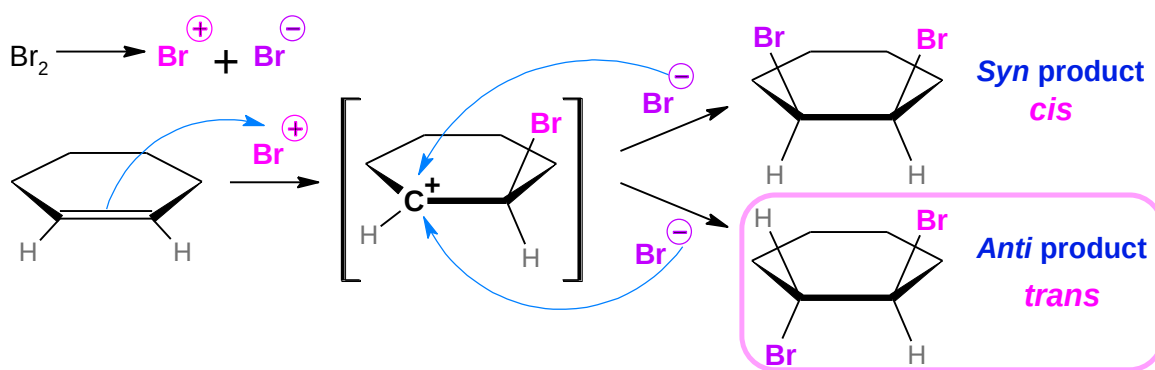


1. Еще раз о **галогенировании** алкенов (дубль 2).

Алкены легко реагируют с растворами Br_2 или Cl_2 в инертном растворителе типа CCl_4 , образуя **вицинальные дигалогениды** (I_2 значительно менее активен). Вицинальными называют дигалогениды с атомами галогена у соседних атомов углерода (от лат. *vic* – рядом). Присоединение галогена происходит быстро уже при комнатной температуре и не требует облучения УФ-светом.

Рассмотрим стереохимию реакции на примере присоединения молекулы **брома** к **циклогексену**. Свободное вращение вокруг углерод-углеродных связей в циклогексановом кольце невозможно, поэтому стереохимический результат реакции хорошо виден.

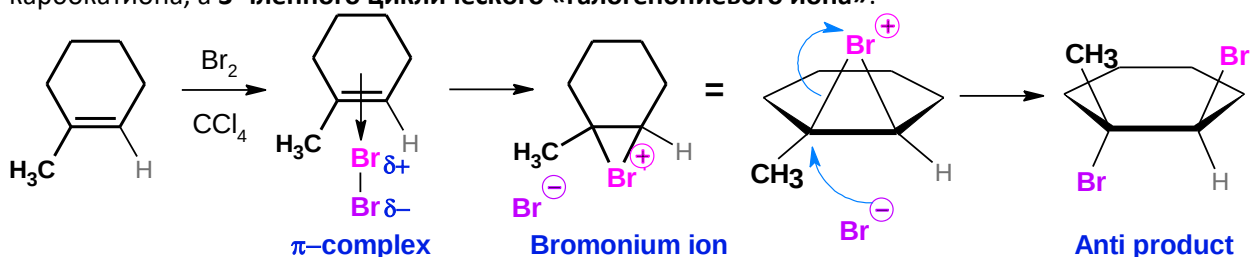
Представим себе, что Br_2 взаимодействует с **алкеном** аналогично HBr . Тогда сначала к $\text{C}=\text{C}$ связи должен присоединиться **электрофил** Br^+ с образованием промежуточного **карбокатиона**, а уже затем к карбокатиону – **нуклеофил** Br^- . Поскольку карбокатион – это плоская частица (с sp^2 -гибридизацией углерода), то присоединение нуклеофила Br^- должно идти **нестереоселективно** по отношению к первому атому Br и приводить к образованию смеси **цис-** и **транс-**дибромидов в соотношении $\sim 50:50$:



Однако ряд экспериментов показал, что все немного сложнее:

1. Реакция присоединения Hal_2 действительно протекает в две стадии:
 - i) присоединение электрофила Hal^+ с образованием карбониевого иона с зарядом «+»;
 - ii) присоединение к карбониевому иону нуклеофила Hal^- .
2. Однако присоединение двух атомов галогена идет не просто **стереоселективно** (то есть с преимущественным образованием одного продукта), а **стереоспецифично** – с исключительным 100%-ным образованием **транс**-дибромида! То есть процесс протекает исключительно как **анти-присоединение** (**транс**-присоединение). Такая стереохимия убедительно подтверждает идею двухстадийного процесса, но **делает необходимым его видоизменение**.

То, что присоединение двух атомов галогена к $\text{C}=\text{C}$ связи идет **исключительно ТРАНС-способом**, выглядит **ОЧЕНЬ СТРАННЫМ**. После долгих дебатов был предложен следующий механизм электрофильного присоединения галогенов к алкенам, включающий образование не карбокатиона, а **3-членного циклического «галогенониевого иона»**:



1. На первом этапе молекула Br_2 поляризуется под действием электронов π -связи алкена. Атом галогена, получивший частичный положительный заряд, образует с электронами π -связи нестабильный интермедиат, называемый **π -комплексом** или **комплексом с переносом заряда**.
2. Далее от π -комплекса отделяется анион брома Br^- с превращением π -комплекса не в карбокатион, а в **циклический катион бромония** (содержащий 3-членный цикл).
3. На последнем этапе нуклеофил Br^- атакует один из двух атомов углерода 3-членного цикла бромониевого иона **с тыла по отношению к атому брома**. Нуклеофильная атака приводит к раскрытию 3-членного цикла и образованию **вицинального дигалогенида** – **анти**-продукта.

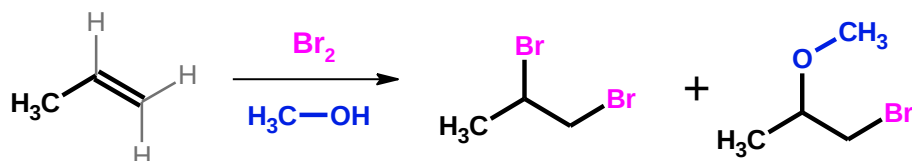
Идея о возникновении бромоний-иона может показаться странной, но это единственное логичное объяснение **исключительного ТРАНС-присоединения** двух атомов галогена к $\text{C}=\text{C}$ связи.

3. Сопряженное электрофильное присоединение.

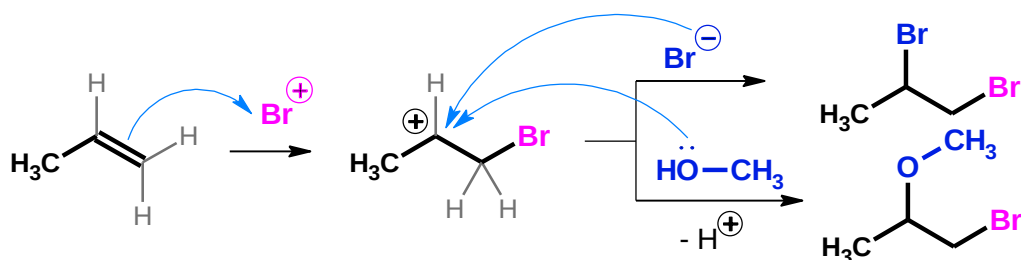
Если в реакционной смеси имеется **один электрофил**, но **несколько нуклеофилов**, то образуются добавочные продукты реакции электрофильного присоединения к $\text{C}=\text{C}$ связи с

включением **сторонних нуклеофилов**. Такие реакции с участием растворителя или иного «внешнего» нуклеофильного агента носят название **реакций сопряженного присоединения**.

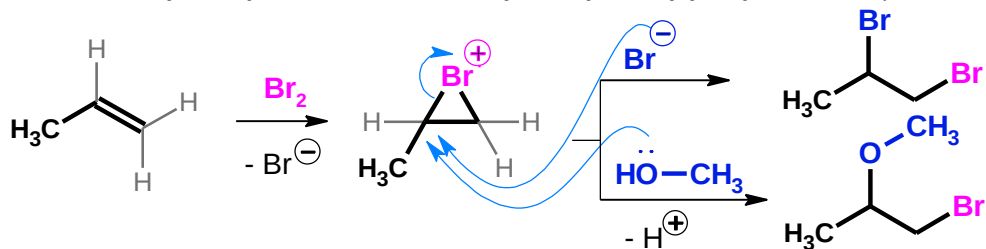
Например, при взаимодействии **пропена** с **бромом** в **метиловом спирте** образуются два продукта – помимо присоединения к C=C связи двух атомов **Br** происходит еще и присоединение атома **Br** и **OCH₃** группы из спирта. При этом образование второго продукта протекает строго по правилу Марковникова (нуклеофил **H₃C–O[–]** присоединяется к более замещенному атому углерода):



Поскольку в **реакциях сопряженного присоединения** соблюдается **правило Марковникова**, это означает, что частица, атакующая первой (**Br⁺**), присоединяется так, словно в качестве интермедиата образуется наиболее устойчивый **карбокатион**, а не **циклический ион бромония**:



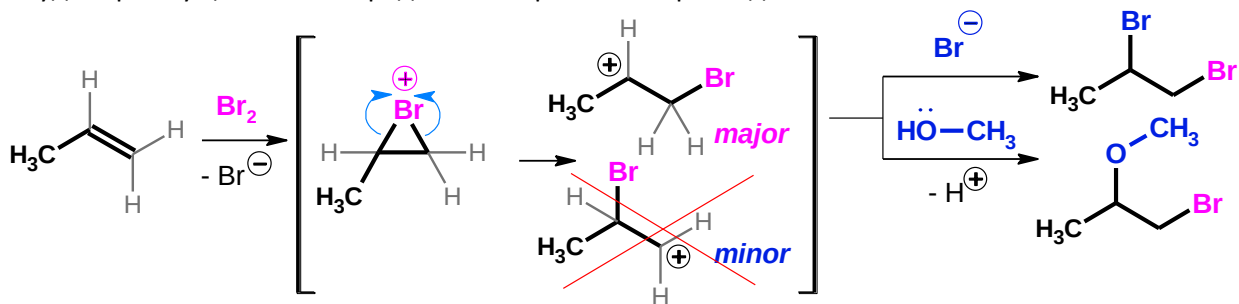
Если бы в качестве интермедиата выступал **циклический ион бромония** (как постулировано выше), то для образования Марковниковского продукта он подвергся бы нуклеофильной атаке по **более замещенному и стерически менее доступному атому углерода**, что просто абсурдно:



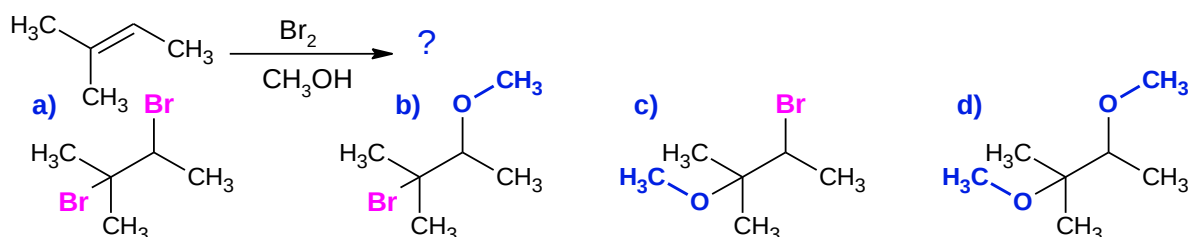
Возникает вопрос. Так что же в реальности промежуточно образуется – **карбокатион** или **галогенониевый ион**? Это **ОЧЕНЬ МУТНЫЙ ВОПРОС**. Для обычных студентов это перебор. Для ~~упоротых~~ упорных можно предложить следующий компромисс. В переходном состоянии одна связь **C–Br** в ионе бромония частично разрывается, и **ион бромония становится подобен карбокатиону**. Короче говоря, **карбокатион, он как суслик – его никто не видит, но он там есть!** Поскольку более замещенные карбокатионы более стабильны, частичный разрыв связи **C–Br** произойдет у более замещенного углерода. Следовательно, нуклеофильная атака будет происходить по более замещенному атому углерода, хотя стерически он и менее доступен. Кто понял, тот молодец!



Лайфхак для студентов. Для предсказания структуры продукта сопряженного электрофильного присоединения удобнее считать, что эти реакции идут с образованием промежуточных карбокатионов (хотя это не всегда так). Тот из гипотетических карбокатионов, который стабильнее, и будет преимущественно определять направление присоединения:



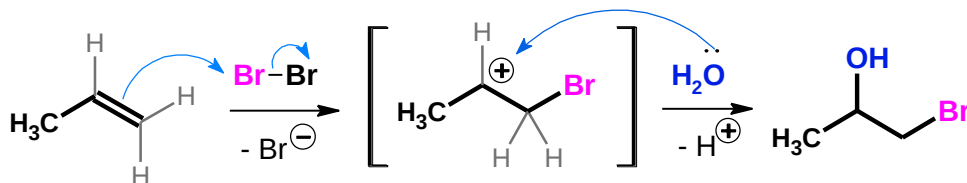
Задача 20. Укажите продукты реакции 2-метилбутена-2 с бромом в метаноле:



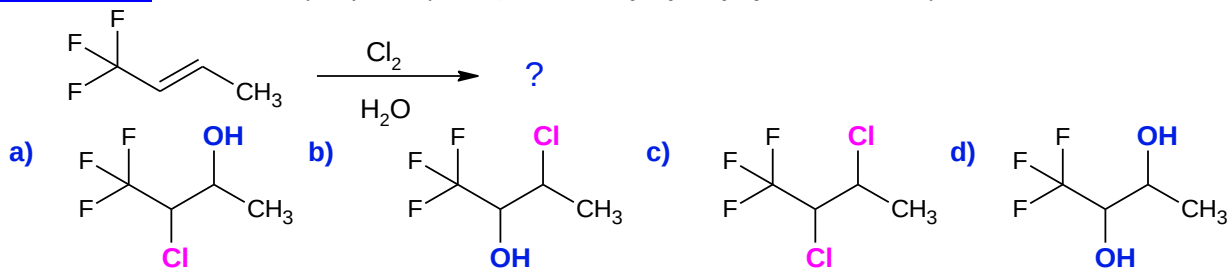
Ответ. а) и с).

Именно из-за образования побочных продуктов сопряженного присоединения реакции гидрогалогенирования и галогенирования алкенов не проводят в водных растворах. Присоединение хлора или брома к алкенам в присутствии воды приводит к продуктам гипогалогенирования. Продукты гипогалогенирования содержат группы Hal и OH у соседних атомов углерода и носят название галогенгидринов.

Так, реакция пропена с бромной водой (раствором брома в воде) протекает с первоначальной электрофильной атакой брома по $\text{C}=\text{C}$ связи и последующим присоединением к образующемуся карбокатиону (или бромониевому иону) нуклеофила – воды. Промежуточный карбокатион – очень реакционноспособная частица; образовавшись, он немедленно реагирует с любым имеющимся в реакционной смеси нуклеофилом, не выбирая. А поскольку в бромной воде воды намного больше, чем брома, то в основном образуются продукты сопряженного присоединения – галогенгидрины, а не дигалогениды:

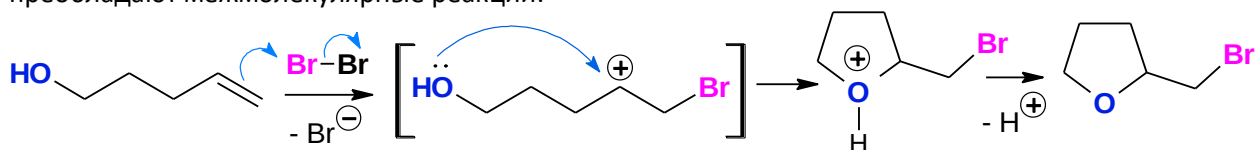


Задача 21. Укажите продукты реакции 1,1,1-трифторбутена-2 с хлорной водой:



Ответ. (а) + (с). Следует учесть, что CF_3 группа – акцептор, который дестабилизирует карбокатион.

Если нуклеофил (например, OH группа) имеется в самой молекуле алкена, то может идти **внутримолекулярная реакция сопряженного присоединения** с образованием циклического продукта – но только если при этом образуются энергетически выгодные **5- или 6-членные циклы**. Внутримолекулярные реакции имеют огромное преимущество перед межмолекулярными в том случае, когда в результате образуются устойчивые **5- и 6-членные циклы**; в остальных случаях преобладают межмолекулярные реакции:

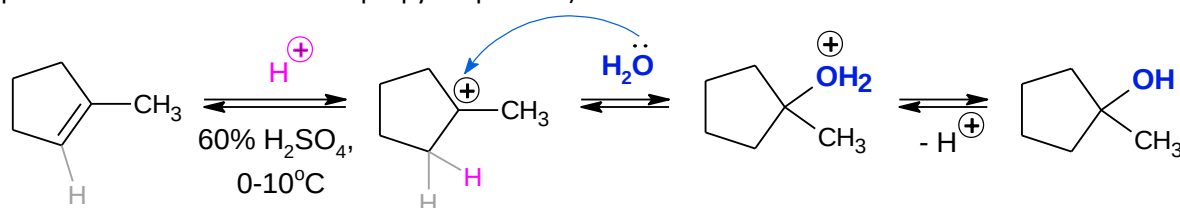


4. Гидратация алкенов (присоединение молекулы воды по C=C связи).

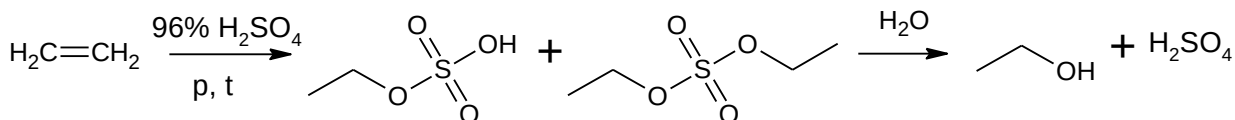
В результате взаимодействия **алкенов** с **водным раствором серной кислоты** образуются **спирты** – продукты **гидратации алкенов**, то есть продукты присоединения воды по C=C связи. Присоединение H_2O к C=C связи протекает **по правилу Марковникова**.

По идее, при взаимодействии **алкенов** с серной кислотой (H_2SO_4) по C=C связи должны присоединяться электрофил H^+ и нуклеофил HSO_4^- . Однако анионы сильных кислородных кислот типа HSO_4^- не проявляют нуклеофильных свойств, поскольку они стабилизированы за счет эффективной делокализации отрицательного заряда. Поэтому роль нуклеофила берет на себя растворитель – вода.

Гидратация алкенов – очень проблемная реакция. Она полностью обратима (обратная реакция – дегидратация спиртов) и протекает с образованием карбокатионов, которые склонны к перегруппировкам из менее устойчивых в более устойчивые. Поэтому в лаборатории данный метод если и применяется, то только для получения **третичных спиртов** (поскольку третичные карбокатионы не склонны к перегруппировкам):



Однако гидратация простейших олефинов – **этилена** и **пропилена** – имеет большое значение в промышленности. Так, **гидратация этилена** – основной способ получения синтетического **этанола**. **Этилен** растворяют под давлением в концентрированной (96%-ной) серной кислоте с естественным разогревом до 60-80°C. В таких экстремальных условиях **этилен** присоединяет по C=C связи молекулу серной кислоты (H^+ и HSO_4^-) с образованием **этилсульфата** и даже **диэтилсульфата**. Эту смесь сульфатов гидролизуют, разбавляя водой, и отгоняют **этанол**:



Задача 22. Объясните, почему алкены гидратируются (присоединяют воду) в кислой среде и не гидратируются в водных растворах щелочей?



Ответ. Гидратация – это типичная реакция электрофильного присоединения, для которой требуется электрофил. В кислой среде электрофилом является **протон (H^+)**. В водных растворах

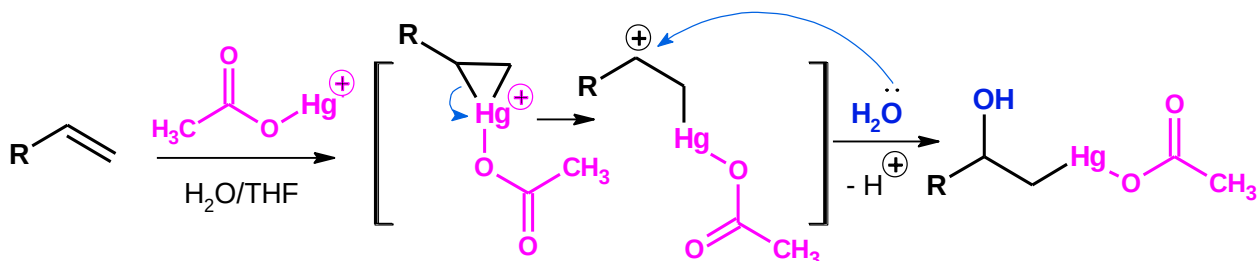
щелочей (например, NaOH) электрофильной частицы нет: катионы металлов типа Na^+ – очень слабые электрофилы, а гидроксид-ион HO^- – типичный нуклеофил.

5. Гидратация алкенов через оксимеркурирование – демеркурирование.

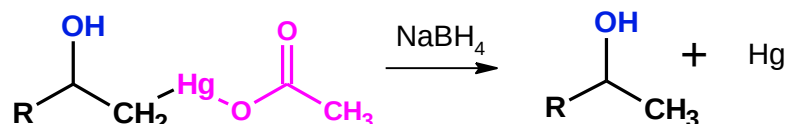
Для беспрепятственного присоединения воды к алкенам был разработан удобный лабораторный метод гидратации – **оксимеркурирование – демеркурирование**. Метод основан на том, что электрофильная атака на $\text{C}=\text{C}$ связь может осуществляться некоторыми ионами металлов, среди которых особое положение занимает **катион Hg^{2+}** .

Суммарно двухстадийный процесс оксимеркурирования–демеркурирования представляет собой **гидратацию алкена по правилу Марковникова в исключительно мягких условиях** и практически без побочных продуктов.

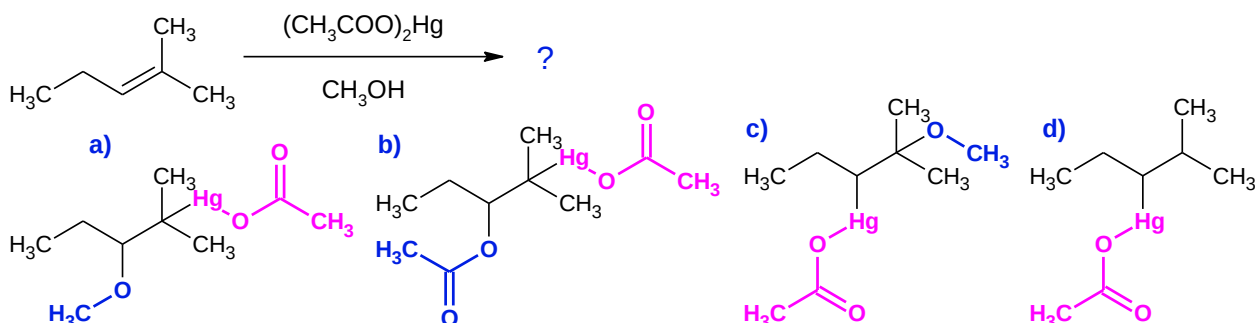
Стадия 1 – Оксимеркурирование. Ацетат ртути $(\text{AcO})_2\text{Hg}$ в очень мягких условиях (при 20°C) присоединяется к **алкену** в водном тетрагидрофуране ($\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$) с образованием ртутьорганического соединения. В роли электрофила выступает катион AcOHg^+ , в роли нуклеофила – вода. Присоединение протекает в соответствии с правилом Марковникова – то есть катион AcOHg^+ присоединяется к наименее замещенному атому углерода с образованием более устойчивого карбокатиона:



Стадия 2 – Демеркурирование. Связь $\text{C}-\text{Hg}$ в ртутьорганических соединениях легко расщепляется под действием боргидрида натрия (NaBH_4) с образованием новой связи $\text{C}-\text{H}$:



Задача 23. Укажите основной продукт реакции оксимеркурирования для **2-метилпентена-2** и $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ в **метаноле**:



Ответ. Продукт присоединения по правилу Марковникова (с).

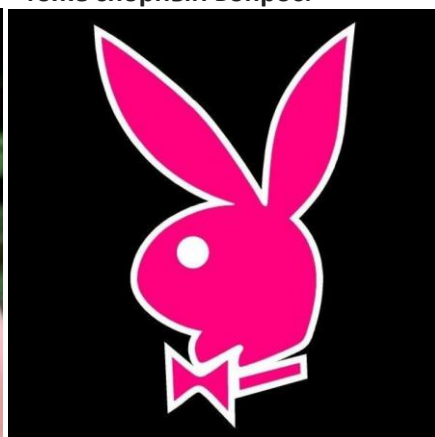
О зайцах и кроликах

В конспекте в качестве зайца фигурирует персонаж из фильма «Тайная жизнь домашних животных» (*The Secret Life of Pets*, 2016). Этот белый **вроде-бы-кролик Снежок**, глава подпольного движения брошенных домашних животных (*информация из Википедии*), обладает подозрительной

длины и формы ушами. Углубление в тему показало, что американцы с трудом отличают зайцев от кроликов. Так, знаменитый американский ушастый кролик **jackrabbit** («ослиный кролик») – на самом деле заяц. **Слева – американский jackrabbit, который заяц:**



Кем является символ Playboy – тоже спорный вопрос:



Зайчики PlayBoy: Рене Зелвегер («Дневник Бриджит Джонс», 2001) и Риз Уизерспун (в великолепном стёбном фильме «Блондинка в законе», 2001, с сюжетом «Золушка наоборот»)

Как отличить зайца от кролика по внешнему виду:

Если так и не запомнили, чем отличается заяц от кролика, то вот:

Кролик - это половина зайца



Справа – мясной кролик-гигант. Если заяц в два раза крупнее кролика, то даже страшно представить, что там такое бегают по лесу