

Алкены. Часть II

6. В данном курсе рассматриваются ДВЕ реакции, которые формально идут **против правила Марковникова**. Да, есть и такие реакции!

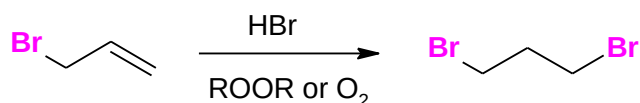
Первая реакция – гидробромирование по Харашу, вторая – гидроборирование.



Кадр из мультфильма «Тайная жизнь домашних животных»

6.1. Гидробромирование по Харашу. Эффект Хараша. Радикальное присоединение.

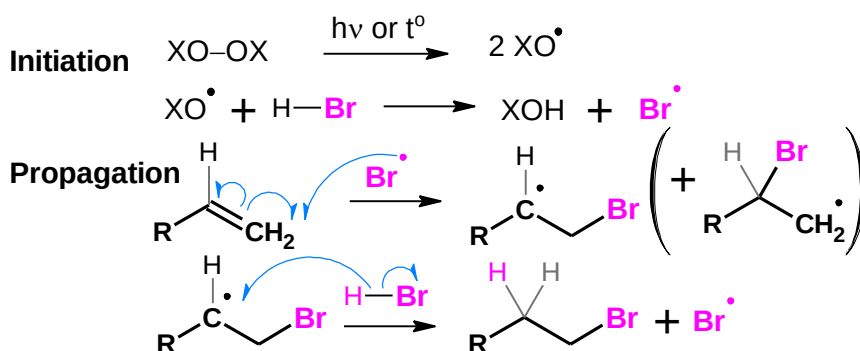
В 1933 году Моррис Хараш (Morris Selig Kharasch) из Чикагского университета показал, что **присоединение HBr к алкенам в присутствии перекисей (ROOR) идет против правила Марковникова**:



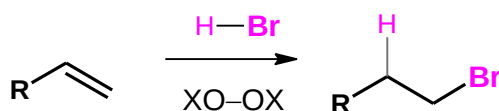
Пероксиды $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$ содержат слабую связь $\text{O}-\text{O}$, которая легко разрывается гомолитически с образованием радикалов $\text{RO}^\bullet$. Поэтому **пероксиды** (перекиси) часто используют в качестве **инициаторов радикальных цепных реакций**. В присутствии каталитических количеств перекисей **механизм присоединения HBr к алкенам** меняется с электрофильного на **цепной радикальный**; при этом изменяется **порядок присоединения частиц** к $\text{C}=\text{C}$ связи.

При **электрофильном присоединении HBr** к $\text{C}=\text{C}$ связи сначала присоединяется катион H^+ с образованием наиболее устойчивого карбокатиона, а затем анион Br^- – в результате получается «Марковниковский» алкилбромид.

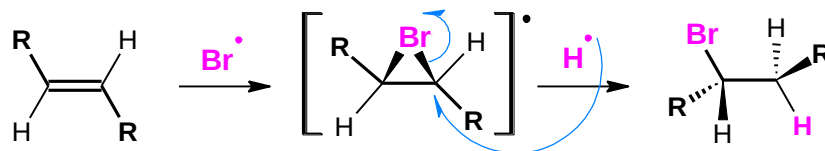
При **радикальном присоединении** первым присоединяется радикал $\text{Br}^\bullet$ с образованием **наиболее устойчивого радикала**, а затем радикал $\text{H}^\bullet$ – в результате получается «анти-Марковниковский» алкилбромид.



Общее уравнение:



Радикальные реакции присоединения **HBr** к **алкенам** протекают как **анти-присоединение** (то есть **H** и **Br** присоединяются по разные стороны плоскости C=C связи), что объясняется опять же образованием циклического бромониевого радикала, раскрытие которого происходит «с тыла»:



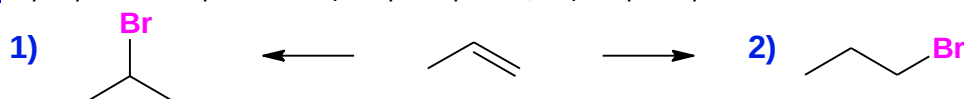
Аномальное гидрогалогенирование в присутствии перекисей характерно **только для HBr**, но не **HF**, **HCl** или **HI**. Почему именно **HBr**?

В молекулах **H-Cl** и **H-F** связь **H-Hal** слишком прочная. Если в иницируемых облучением или высокой температурой радикальных реакциях достаточно энергии для разрыва этой связи, то образующиеся при распаде перекиси радикалы **RO•** на такое не способны. В молекуле **H-I** связь рвется гораздо легче; однако образующийся радикал йода **I•** слишком слаб и не может продолжить цепь (поэтому йод служит **ингибитором** радикальных реакций). А вот молекула **H-Br** является промежуточным вариантом, подходящим для радикального присоединения.

Эффект Хараши характерен только для терминальных (концевых) монозамещённых алкенов состава **R-CH=CH₂**. Но зато у них он проявляется очень ярко – вплоть до того, что как раз подобрать условия **присоединения по Марковникову** становится проблемой. Даже следы перекисей (от которых чрезвычайно трудно избавиться) переключают присоединение с электрофильного на свободнорадикальное («антимарковниковское»).

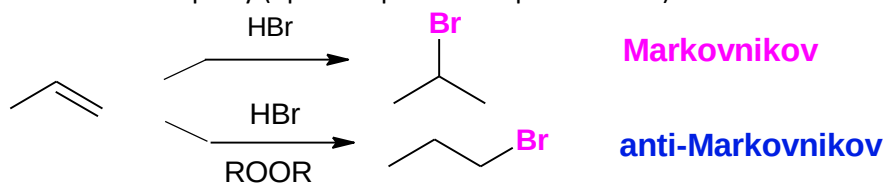
К сожалению, из-за сложных условий реакции присоединение по Харашу к **алкенам** редко применяется на практике. Однако это не мешает широко использовать реакцию в синтетических цепочках для получения «антимарковниковских» продуктов. Бумага, как говорится, всё стерпит.

Задача 1. Превратите пропен в 1) 2-бромпропан; 2) 1-бромпропан:

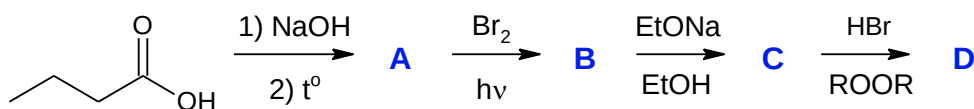


Ответ. 1) присоединение **HBr** по Марковникову;

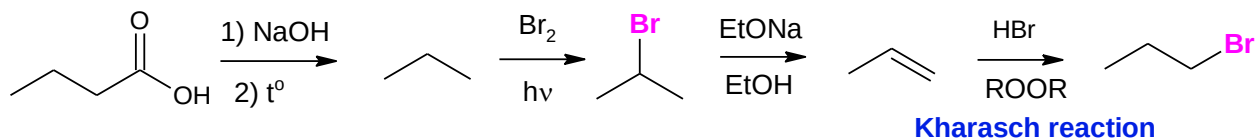
2) присоединение **HBr** по Харашу (против правила Марковникова):



Задача 2. Осуществите следующие превращения:

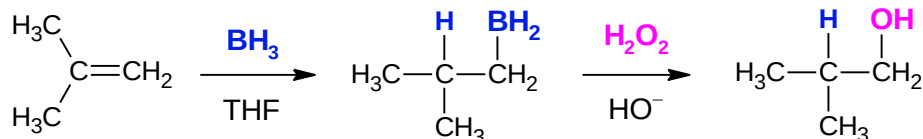


Ответ.



6.2. Гидроборирование. Согласованные реакции

Гидроборирование алкенов представляет собой реакцию присоединения **гидридов бора** по C=C связи **против правила Марковникова**. Реакция гидроборирования была открыта Гербертом Брауном в 1959 году и с тех пор широко используется в органическом синтезе:



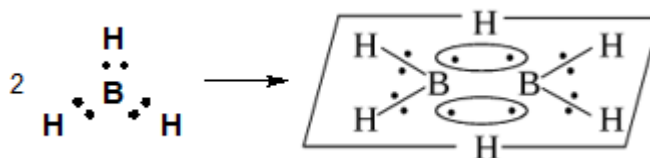
За исследование **органоборанов** в качестве важных промежуточных продуктов реакций Герберт Браун (Броварник) получил Нобелевскую премию по химии в 1979 году.



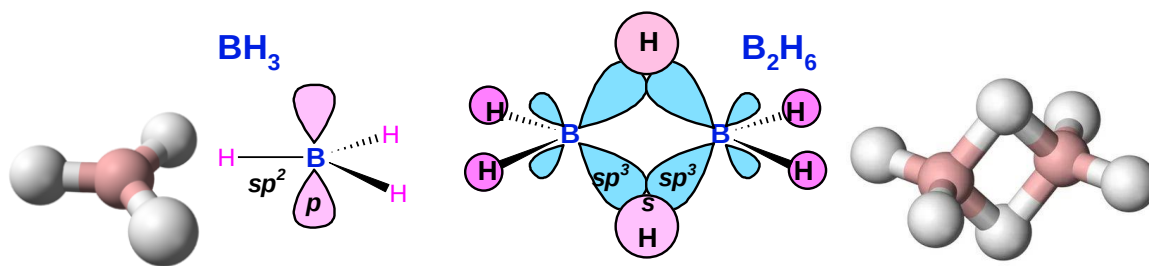
Герберт Браун, он же **Герберт Броварник** (1912-2004) – американский химик. До чего приятно смотреть на красивые умные лица.

Начать придется с реагентов. Сначала расскажем про **боран (BH₃)**. У несчастного атома **бора** (№ 5, III группа) на внешней электронной оболочке есть всего 3 электрона (его электронная конфигурация **1s²2s²2p¹**). Вот как с такими данными создать имидж благородного газа с заполненной внешней электронной оболочкой? Отдать 3 электрона, получив заряд 3+, нереально, достроить оболочку до октета (8e) – тоже. И что прикажете бору делать?

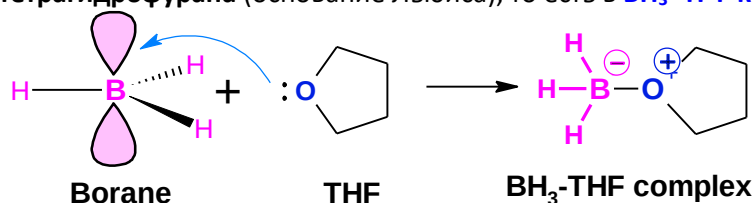
Ну бор делает что может – он образует простейший гидрид **боран (BH₃)**, где у него секстет электронов (6e) на внешней электронной оболочке. Поэтому **боран** – крайне нестабильное вещество. Бору позарез не хватает еще пары электронов до октета, взять их негде, но жить-то как-то надо. И бор нашел выход из патовой ситуации – **боран (BH₃)** самопроизвольно димеризуется в более стабильный **диборан (B₂H₆)**. Волшебным образом союз двух «нищих» приводит к выходу из нищеты:



В молекуле диборана есть необычные структурные особенности. Так, в молекуле **борана (BH₃)** все 4 атома лежат в одной плоскости, а атом бора находится в **sp²**-гибридизации (3 гибридные **sp²**-орбитали образуют σ-связи с водородами; негибридная **p**-орбиталь вакантна). А вот в молекуле **диборана (B₂H₆)** гибридизация бора близка к **sp³**. Диборан представляет собой необычную мостиковую структуру (характерную для электронодефицитных молекул) с двумя 2-х-электронными 3-х-центровыми «банановыми» связями **B–H...B**:



Диборан – ядовитый вонючий газ. К тому же он мгновенно воспламеняется на воздухе и при этом не слишком активен как реагент, поэтому химики не любят с ним работать. Однако при растворении в простых эфирах типа **тетрагидрофурана (ТГФ)** диборан становится великолепным гидроборирующим агентом. В таком растворе **боран** превращается из димера B_2H_6 в энергетически более выгодный донорно-акцепторный **комплекс борана** (электронодефицитная кислота Льюиса) и **тетрагидрофурана** (основание Льюиса), то есть в **BH_3 -ТГФ комплекс**:



На практике **эфирный раствор диборана** – это **стабилизированный растворителем боран**, с которым удобно работать и который быстро вступает в реакцию **гидроборирования** и количественно присоединяется к $C=C$ связи алкена уже при комнатной температуре.

Механизм **реакции гидроборирования** представляет собой т.н. **согласованное присоединение**. Этот механизм сильно отличается от обычного **электрофильного присоединения** к алкенам. Рассмотрим характерные признаки обоих механизмов.

Электрофильное присоединение Hal_2 к алкенам имеет следующие признаки:

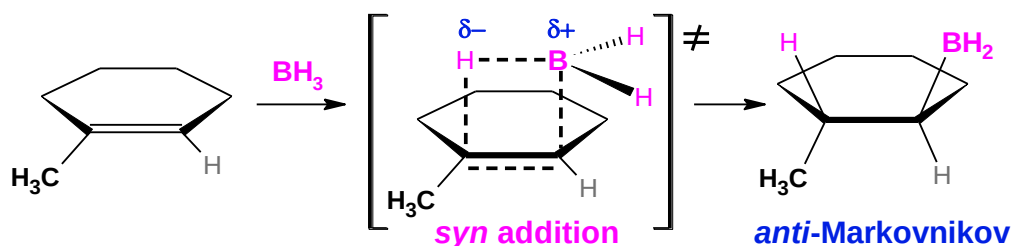
1. Это **двухстадийный процесс**: сначала к $C=C$ связи присоединяется электрофил с образованием карбокатиона (или мостикового иона), к которому затем присоединяется нуклеофил.
2. Процесс идет как **анти**-присоединение.
3. В реакции образуются **Марковниковские продукты**.

Согласованное присоединение BH_3 к алкенам имеет следующие признаки:

1. Это **однотайная согласованная реакция**;
2. Процесс идет как **син**-присоединение.
3. В реакции образуются **анти-Марковниковские продукты**.

Согласованные реакции – это **однотайные** реакции, идущие **без образования интермедиатов**. В **согласованных реакциях** определяющими являются не электронные факторы (индуктивный и мезомерный эффект заместителей), а **стерические факторы** – **минимизация пространственных препятствий к сближению реагентов**.

При взаимодействии **алкена** с BH_3 к $C=C$ связи присоединяются частицы H и BH_2 . Поскольку атомный радиус бора намного больше радиуса водорода, стерический фактор благоприятствует **присоединению бора к менее замещенному (и более доступному) атому углерода $C=C$ связи** – то есть присоединение BH_3 идет **против правила Марковникова**. Частицы H и BH_2 присоединяются одновременно по одну сторону плоскости $C=C$ связи, то есть это **син**-присоединение:

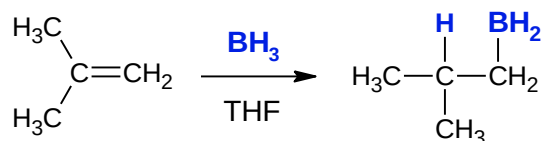


Далее следует поэтическое (мужской вариант) описание механизма реакции, взятое с полезного и толкового сайта сотрудника химфака МГУ А.В. Чепракова (www.orgchem.avchem.ru):



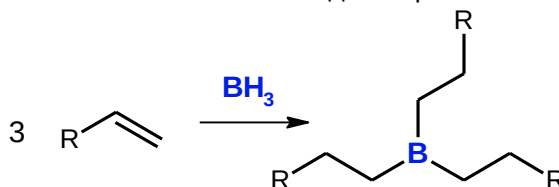
«Боран, получающийся в небольшой равновесной концентрации диссоциацией комплекса с эфирным растворителем и имеющий пустую p -орбиталь на боре, является **электрофилом**. Плоский боран подходит к плоскому же олефину так, чтобы зацепить π -орбитали двойной связи своей вакантной p -орбиталью – это то, что называется электрофильной атакой. Это очень похоже на дозаправку самолёта в воздухе: **боран** в роли самолёта с пустыми баками подлетает сверху и немного спереди к туше самолета-дозаправщика (**алкену**), опускает свой шланг (**пустую p -орбиталь**) в лоно дозаправщика (в богатую электронами **толщу π -связи**) и начинает качать топливо (то есть **электроны π -связи**) на бор. Одновременно разрывается связь В-Н и водород переселяется на соседний с «люком» атом углерода. В таких случаях рисуют переходное состояние – умозрительную конструкцию, показывающую взаимное расположение реагентов в момент реакции. Рвущиеся и образующиеся связи показывают пунктиром, а конструкцию заключают в квадратные скобки и помечают значком $\neq$ (конец цитаты)».

Региоселективность присоединения BH_3 можно объяснить на основе не только стерических, но и **электронных факторов**. Бор обладает меньшей электроотрицательностью (2,0), чем **водород** (2,2). Поэтому фактически к $\text{C}=\text{C}$ связи идет присоединение H^- и BH_2^+ , то есть правило Марковникова соблюдается:

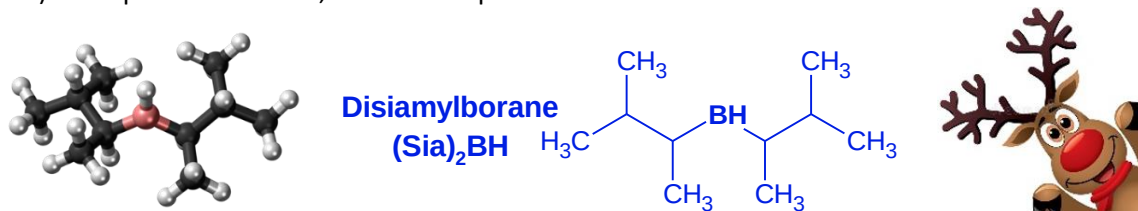


В итоге как электронный, так и стерический фактор благоприятствуют **присоединению бора к менее замещенному** (и более доступному) **атому углерода $\text{C}=\text{C}$ связи**. При этом **стерический фактор играет решающую роль**.

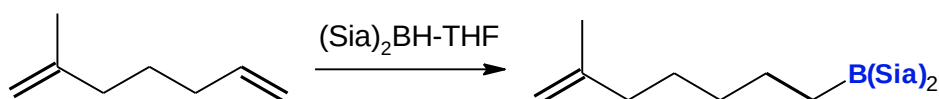
Поскольку в молекуле BH_3 есть три атома водорода, то к одной молекуле BH_3 может присоединиться 1, 2 или 3 молекулы **алкена**. Монозамещенные алкены ($\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$) при взаимодействии с **бораном** образуют **триалкилбораны**; для более замещенных при $\text{C}=\text{C}$ связи алкенов гидроборирование можно остановить на стадии образования **моно-** или **диалкилборана**:



Так как определяющим в реакции гидроборирования является **стерический фактор**, **селективность** реакции можно значительно увеличить, если использовать в качестве реагента **пространственно затрудненный диалкилборан** R_2BH . Большое значение в органическом синтезе приобрел **бис(3-метилбутан-2-ил)боран**, более известный под тривиальным названием **дисиамилборан**, или **$(Sia)_2BH$** (*амил* – старое название *пентила*; **Sia** = *sec-iso-amyl* = *втор-изо-пентил*). Этот реагент ветвист, как олени рога:



Дисиамилборан с его ветвистой структурой позволяет селективно гидроборировать **монозамещенную C=C связь** в присутствии **более замещенных C=C связей** – поскольку из-за своих размеров пристыковаться к полизамещенным C=C связям **$(Sia)_2BH$** не в состоянии:



Алкилбораны сами по себе мало кому интересны, поэтому их обычно не выделяют, а сразу используют для синтеза целевых продуктов. **Алкилбораны** являются ключевыми реагентами для самых разнообразных превращений. Вы же не думаете, что Нобелевские премии раздают за что попало? Вот и Герберт Браун получил свою не зря.

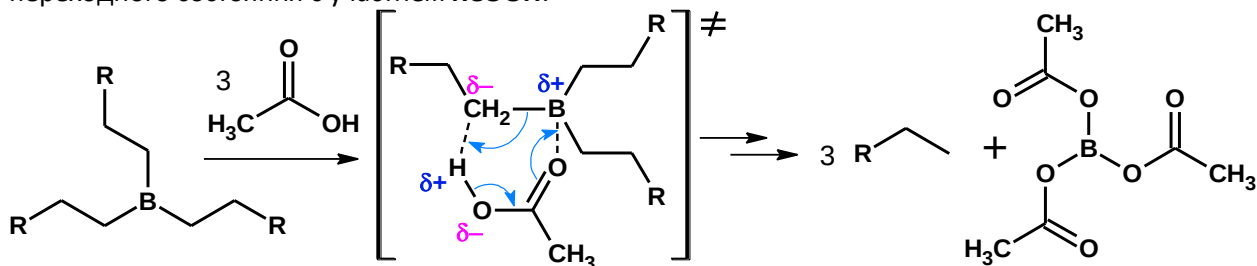
Расщепление алкилборанов до алканов и спиртов

Расщепление **алкилборанов** можно проводить без окисления и с окислением. В первом случае из алкилборанов получаются **АЛКАНЫ**, во втором – **СПИРТЫ**.

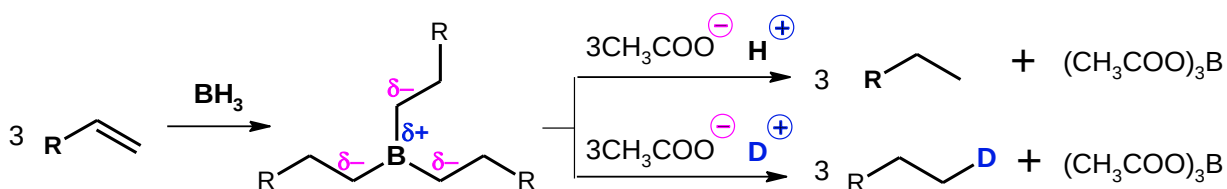
1. Расщепление алкилборанов до алканов.

В **алкилборанах** связь **C–B** легко расщепляется под действием кислот **H–X**. Поскольку атом бора обладает меньшей электроотрицательностью (2,0) по сравнению с углеродом (2,5), то расщепление связи **$C^{\delta-}-B^{\delta+}$** при обработке кислотой **H^+-X^-** идет с образованием связей **C–H** и **B–X**. Таким образом, под действием кислот **алкилбораны** **$R-BH_2$** превращаются в **алканы** **$R-H$** .

Как ни странно, в данной реакции карбоновые кислоты **$RCOOH$** реагируют активнее более сильных минеральных кислот типа **HCl** и **HBr**. С учетом этого факта для протолиза триалкилборанов был предложен механизм через образование 6-членного циклического переходного состояния с участием **$RCOOH$** :



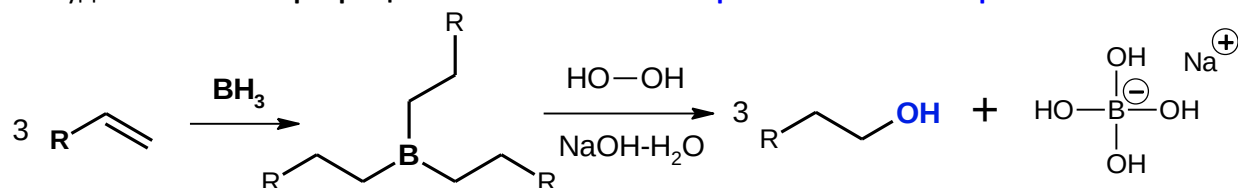
Гидроборирование алкенов с последующим кислотным расщеплением – удобный способ **превращения алкенов в алканы**. Этот метод особенно важен для **введения изотопной дейтериевой метки** в алкан с помощью **дейтероуксусной кислоты** (**CH_3COOD**):



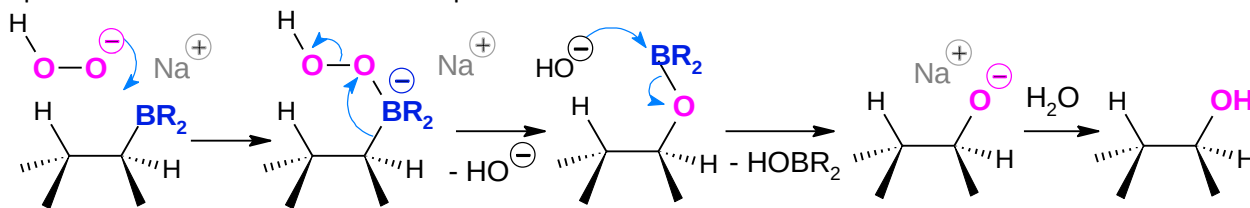
2. Расщепление алкилборанов до спиртов.

Гораздо более интересным является **расщепление триалкилборанов перекисью водорода в щелочной среде** (можно галогенами). При обработке **триалкилборанов** щелочным раствором H_2O_2 происходит **окисление** связи **C-B** до **C-OH**, в результате чего образуются **спирты**.

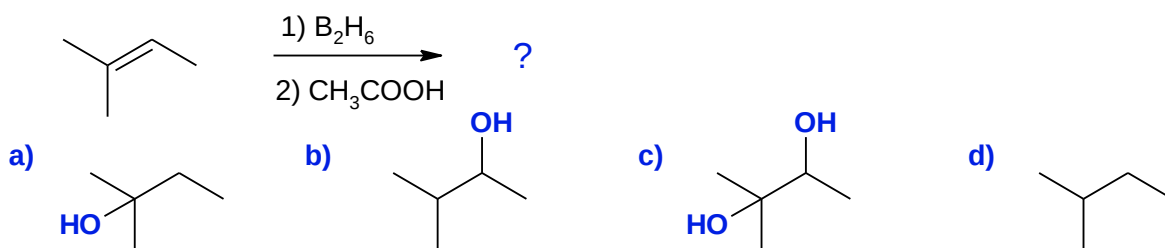
Гидроборирование алкенов с последующим окислительным расщеплением алкилборанов – это удобный способ **превращения алкенов в «анти-Марковниковские» спирты**:



Стоит отметить, что при окислении пероксид-анионом связи **R-BR₂** группа **BR₂** замещается на **OH** с **полным сохранением конфигурации** алкильного заместителя **R**. Образующийся в процессе боратный интермедиат претерпевает **перегруппировку** с потерей иона **HO⁻**. Движущей силой этой перегруппировки является как разрыв слабой связи **O-O**, так и образование очень прочной связи **B-O** взамен менее прочной связи **C-B**:

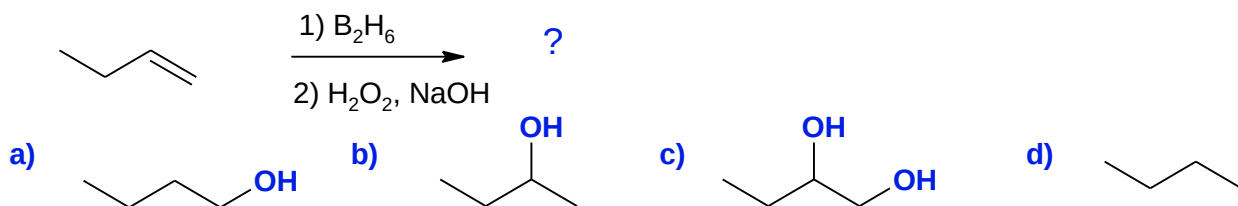


Задача 3. Какой продукт образуется при обработке **триметилэтилена** дибораном с последующим действием **уксусной кислоты**?



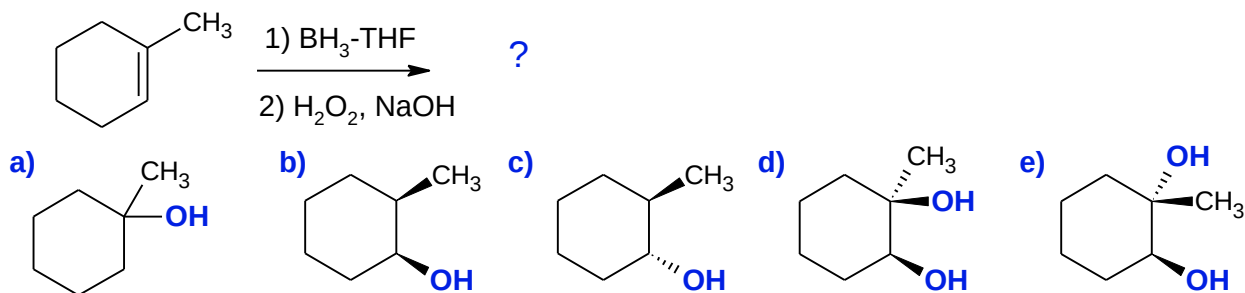
Ответ. d).

Задача 4. Какой продукт образуется при обработке **бутена-1** дибораном с последующим действием **перекиси водорода в щелочной среде**?



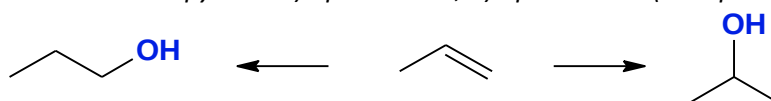
Ответ. a).

Задача 5. Какой спирт образуется при гидроборировании **1-метилциклогексена**:



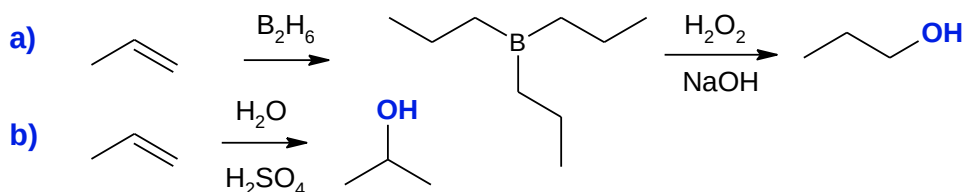
Ответ. c). Поскольку происходит **цис**-присоединение **H** и **BH₂** к связи **C=C**, а затем замена **BH₂** на **OH** без изменения конфигурации, то в итоге образуется спирт (c).

Задача 6. Из пропена синтезируйте: а) пропанол-1; б) пропанол-2 (изопропанол).



Ответ. а) «анти-Марковниковский» спирт (гидроборирование-окисление);

б) «Марковниковский» спирт (гидратация; хотя лучше оксимеркурирование/демеркурирование).

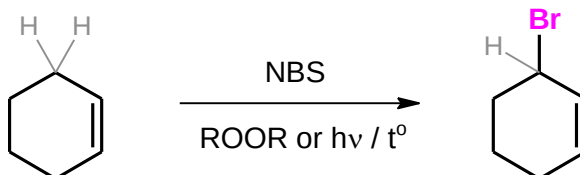


7. Реакции с сохранением двойной связи. Аллильное галогенирование.

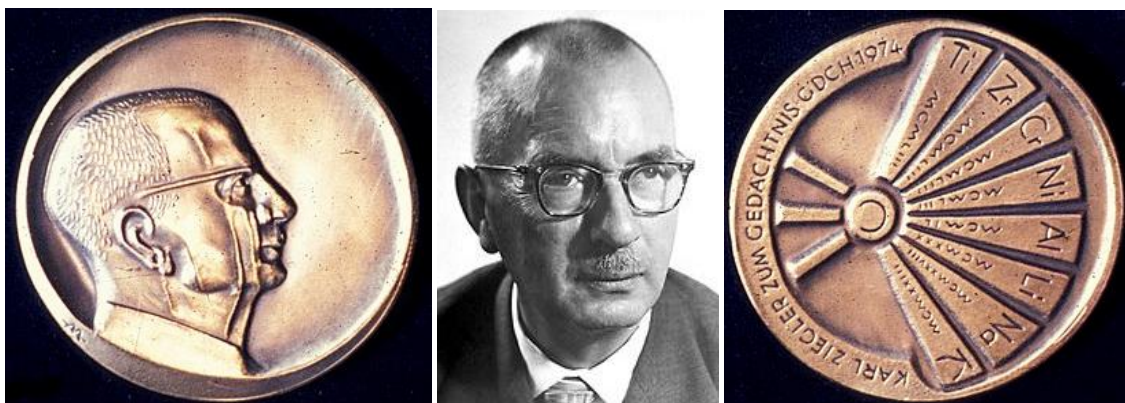
Двойная **C=C** связь является **главным** реакционным центром в **алкенах**, но (к счастью для химиков и к несчастью для студентов) **не единственным**. Помимо **C=C** связи, в олефинах есть т.н. **аллильное положение** – атом углерода в **α-положении к двойной связи** (то есть соседний с двойной связью). Если у этого углерода есть атомы водорода, то они легко вступают в реакции.

7.1. Аллильное бромирование алкенов **N-бромсукцинимидом (NBS)** по Циглеру.

Наиболее известная реакция с участием **аллильного положения** в алкенах – **аллильное бромирование по Волю-Циглеру**. В 1942 году знаменитый немецкий химик Карл Циглер повторил работу Альфреда Воля (1919) и установил, что реакция **алкенов с N-бромсукцинимидом в присутствии перекисей** является общим методом **бромирования алкенов в аллильное положение**. В данных условиях происходит не присоединение брома по **C=C** связи, а **замещение атома водорода в аллильном положении** (α-положении к **C=C** связи) на атом брома:

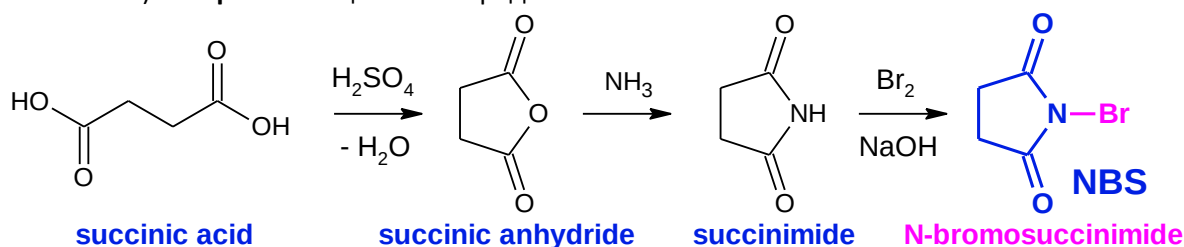


Эта реакция интересна не только своей полезностью, но и тем, что она практически не изменилась со времен ее открытия. **N-бромсукцинимид (NBS)** является единственным реагентом для данного превращения; иницирование светом возможно, но применяется редко; реакция идет в кипящем четыреххлористом углероде (**CCl₄**).

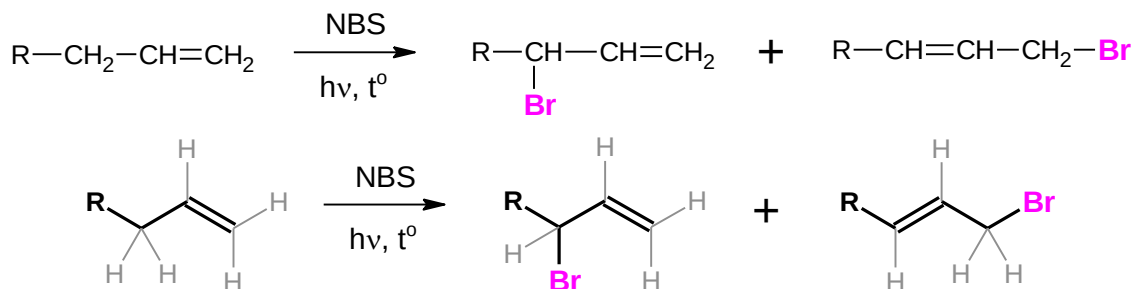


Карл Циглер (*Karl Waldemar Ziegler*, 1898-1973) – немецкий химик, лауреат Нобелевской премии 1963 года за открытие металлокомплексных катализаторов полимеризации олефинов («катализаторы Циглера-Натты»).

Так пугающий своим названием студентов **N-бромсукцинимид (NBS)** на самом деле прост. Он образуется при взаимодействии **сукцинимид** (*succinimide*) – то есть **имида янтарной кислоты** (*succinic acid*) – с **бромом** в щелочной среде:



NBS бромует **алкены** исключительно по **аллильному атому углерода**. При этом если C=C связь терминальная (концевая), то образуется не один, а **ДВА аллильных галогенида** – причем в одном из них происходит изменение положения двойной связи:



Как можно объяснить:

- 1) бромирование алкена исключительно в **аллильное положение** и
- 2) образование при бромировании **алкена-1 сразу двух продуктов** (причем в одном произошло изменение положения двойной связи)?

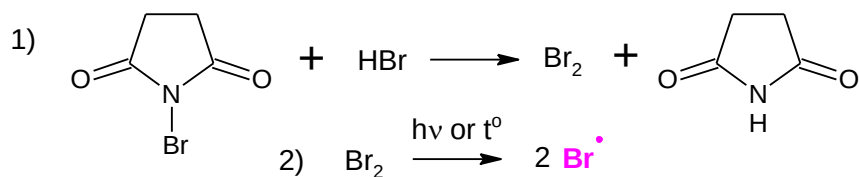
Ответ на этот вопрос – **особая стабильность аллильного радикала**, образующегося в качестве интермедиата в процессе реакции (это будет разбираться далее).

Бромирование алкенов **N-бромсукцинимидом** по Циглеру идет по механизму **цепного радикального замещения**. Реальным реагентом в этой реакции является **не NBS**, а молекулярный **бром** (Br_2 сначала образуется при разложении **NBS**, а затем в ходе реакции регенерируется из **HBr** и **NBS**). При облучении или нагревании **молекулярного брома** образуются радикалы брома $\text{Br}\cdot$. Появление радикалов $\text{Br}\cdot$ вызывает иницирование цепи.

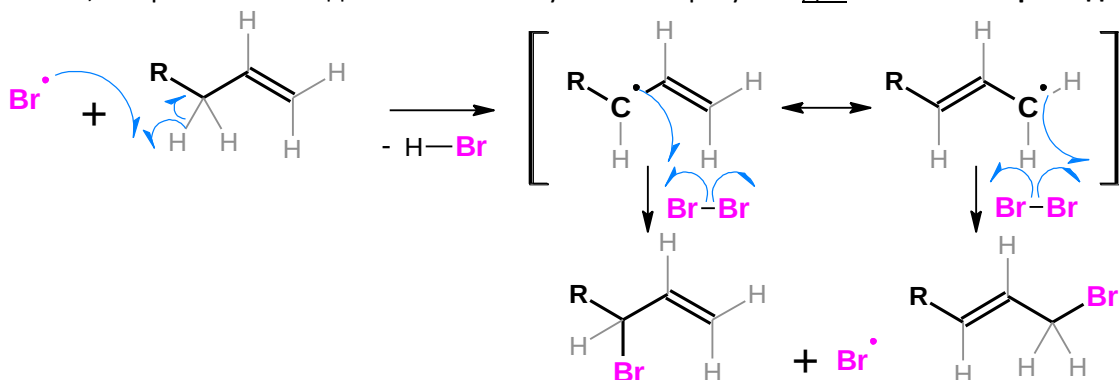
В условиях реакции аллильного бромирования по Волю-Циглеру ни **N-хлорсукцинимид**, ни **N-йодсукцинимид не работают** – аллильного хлорирования или йодирования не получается.

Механизм реакции аллильного бромирования включает следующие стадии:

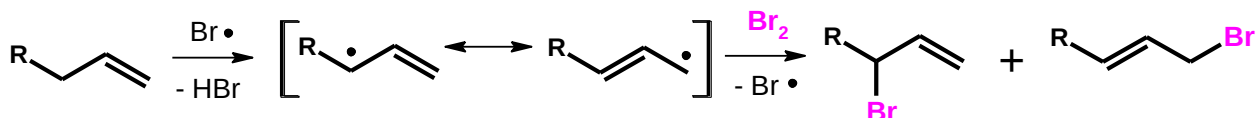
I. **Инициирование цепи** – образование радикалов брома $\text{Br}\cdot$ при облучении или нагревании молекулярного брома (Br_2 появляется в смеси в результате разложения **NBS**):



II. Рост цепи. Поскольку **аллильный радикал** – это частица с делокализованной электронной плотностью, то при его взаимодействии с молекулой Br_2 образуется два аллильных бромида:



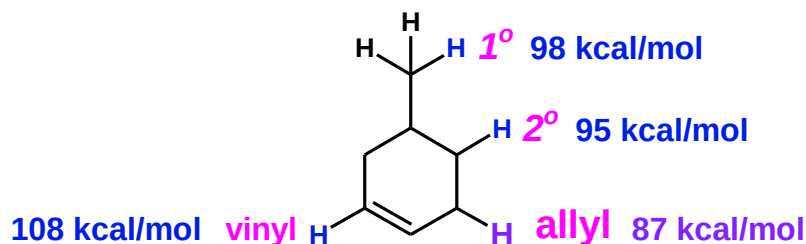
Общее уравнение:



Возникает вопрос – а почему в процессе реакции бром не присоединяется к $\text{C}=\text{C}$ связи? Ответ простой – концентрация брома очень мала, а растворитель неполярный (CCl_4): в таких условиях скорость реакции электрофильного присоединения невысока. Присоединение по $\text{C}=\text{C}$ связи просто не успевает конкурировать с аллильным замещением.

Направление радикального галогенирования определяется **стабильностью радикала**, образующегося в качестве интермедиата. Бромирование в аллильное положение определяется более низкой **энергией $\text{C}-\text{H}$ связи** в аллильном положении по сравнению с энергией $\text{C}-\text{H}$ связей обычной метиленовой или метильной группы.

На рисунке ниже приведены значения энергий $\text{C}-\text{H}$ связей на примере **4-метилциклогексена-1**. Оторвать атом водорода от углерода в **аллильном положении** на 8 ккал/моль легче, чем от **вторичного атома углерода (2°)** и на 11 ккал/моль легче, чем от **первичного углерода (1°)**. И на целых 20 ккал/моль(!) легче, чем оторвать атом водорода в **винильном положении** (при двойной связи):

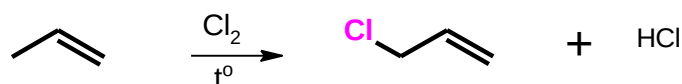


Устойчивость аллильного радикала обусловлена эффектом **делокализации неспаренного электрона**, приводящего к выигрышу в энергии (см. далее).

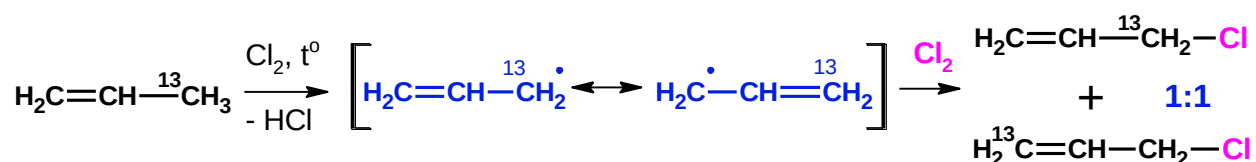
7.2. Хлорирование пропилена при 400-500°C (высокотемпературное хлорирование).

Данная реакция считается родственной аллильному галогенированию по Циглеру; она лежит в основе промышленного способа получения **аллилхлорида**.

В сверхжестких условиях (вплоть до 500°C) обычное электрофильное присоединение Cl_2 к $\text{C}=\text{C}$ связи **пропилена** становится обратимой реакцией, причем равновесие сильно смещается в сторону исходных реагентов. С этой реакцией присоединения начинает успешно конкурировать реакция **радикального замещения атома водорода в аллильном положении**:



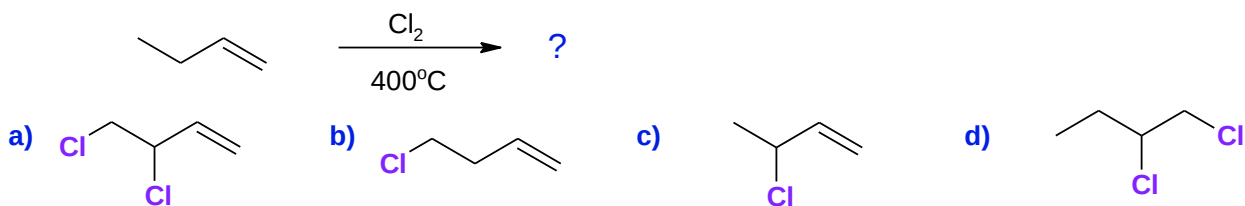
Если в реакцию ввести меченый изотопом ^{13}C по аллильному положению **пропен**, то в результате реакции получится смесь ДВУХ меченых **аллилхлоридов** в соотношении 50:50. В промежуточном радикале электронная плотность делокализована, и ее дефицит наблюдается у обоих концевых атомов углерода (меченого и немеченого), к которым и присоединяется Cl :



Высокотемпературное хлорирование не годится для лабораторного синтеза и не применимо к сложным **алкенам**, поскольку органические соединения плохо выдерживают температуры выше 250-300°C (за исключением простых соединений из 3-5 атомов углерода или ароматических соединений).

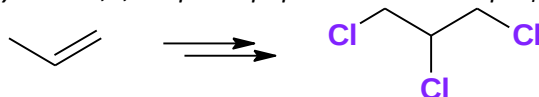
С учетом аллильного бромирования по Циглеру можно сказать, что **реакции радикального замещения водорода в аллильном положении** столь же типичны для **алкенов**, как и процессы электрофильного присоединения по $\text{C}=\text{C}$ связи.

Задача 7. Какой продукт образуется при действии хлора на бутен-1 при 400°C:



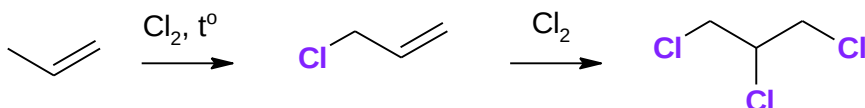
Ответ. c).

Задача 8. Из пропена получите 1,2,3-трихлорпропан наиболее рациональным способом:



Ответ. Сначала следует провести селективное **аллильное хлорирование** (в газовой фазе, при 400°C), а затем **электрофильное присоединение хлора** по связи $\text{C}=\text{C}$ в полярном растворителе.

Если сначала присоединить хлор по $\text{C}=\text{C}$ связи, то получится алкан (хлорированный), а реакции алканов протекают с гораздо более низкой селективностью по сравнению с алкенами.

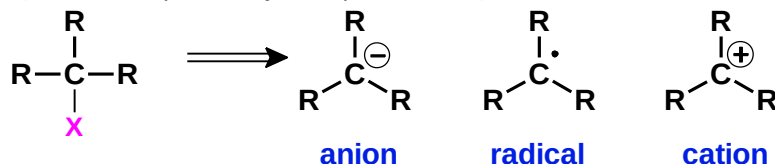


Ну и, наконец, разбираем многократно анонсированную тему – **почему аллильные радикалы (и заодно аллильные карбокатионы) столь устойчивы?**

Устойчивость аллильных радикалов и карбокатионов

Устойчивость аллильного радикала/карбокатиона обусловлена эффектом **делокализации неспаренного электрона/положительного заряда**, что приводит к выигрышу в энергии.

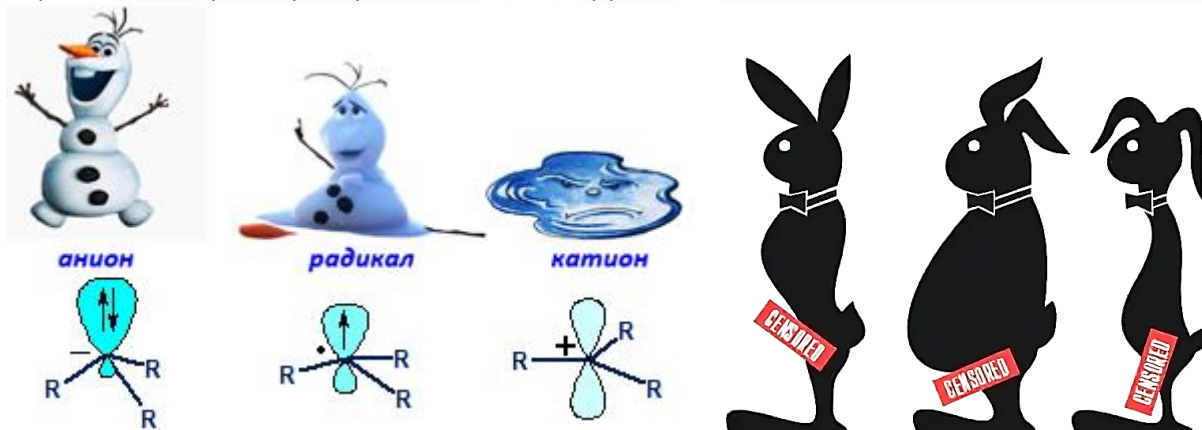
Когда из молекулы **алкана** (с атомами углерода в sp^3 -гибридизации) образуется **радикал**, **карбокатион** или **карбанион**, это достигается за счет потери одного заместителя. При этом у атома углерода, потерявшего один заместитель, геометрия может оставаться прежней – *тетраэдрической* (соответствующей sp^3 -гибридизации), а может меняться на более плоскую:



1. **Карбанион** имеет **пирамидальное строение**. В **карбанионе** атом углерода остается в sp^3 -гибридизации (на одной из 4-х sp^3 -гибридных орбиталей находится пара электронов).

2. **Карбокатион** имеет **плоское строение**. В **карбокатионе** гибридизация атома углерода меняется с sp^3 на sp^2 , при этом негибридная p -орбиталь остается свободной (вакантной).

3. **Радикалы** могут иметь как **плоское** (с sp^2 -гибридизацией), так и **пирамидальное** (с sp^3 -гибридизацией) строение в зависимости от заместителей. Например, радикал $\cdot CH_3$ плоский, а $\cdot CF_3$ пирамидальный. Часто реализуется промежуточный вариант – радикалы принимают форму «**подтаявшей пирамиды**» (shallow pyramid) с промежуточной между sp^2 и sp^3 гибридизацией углерода. Так, в *трет*-бутил-радикале $\cdot C(CH_3)_3$ группы CH_3 отклоняются от плоскости всего на 20° .

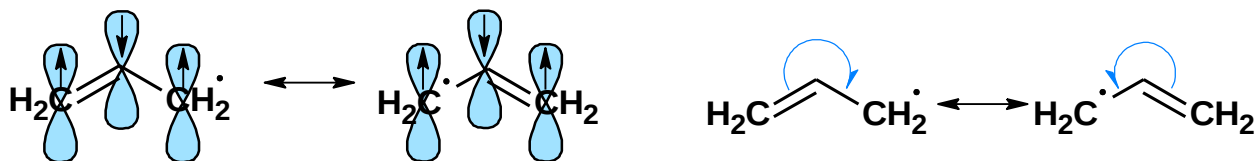


Рассмотрим строение аллильного радикала. **Аллильный радикал имеет плоское строение с атомом углерода sp^2 -гибридизации**. Из этого следует, что:

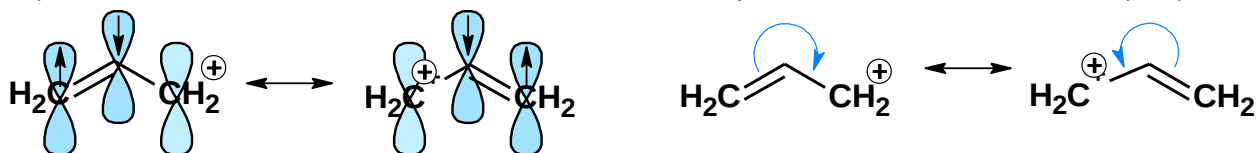
- 1) аллильный фрагмент плоский;
- 2) **три соседних** атома углерода в нем находятся в состоянии sp^2 -гибридизации;
- 3) у трех соседних атомов углерода есть по одной негибридной p -орбитали, перпендикулярной этой плоскости; причем эти три орбитали могут перекрываться.

В **аллильном радикале** три p -орбитали трех соседних атомов углерода перекрываются и образуют **общее электронное облако**; на этих **трех p -орбиталях** находятся **три** электрона. В итоге недостаток электронной плотности (нехватка одного электрона) получается **делокализованным**, что приводит к **выигрышу в энергии**. Электронное строение радикала невозможно описать одной

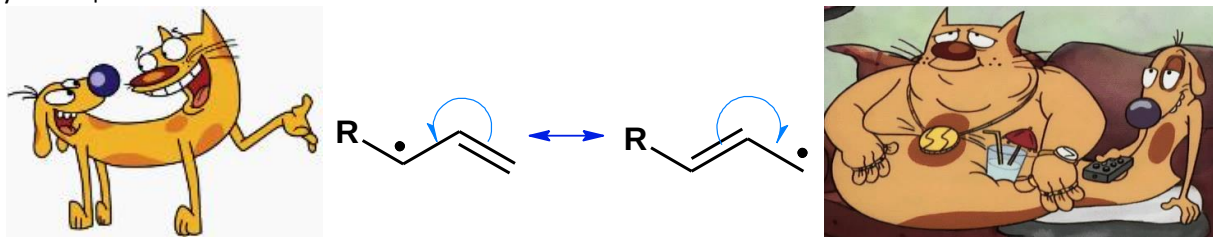
канонической формулой (с точным распределением электронной плотности между атомами), зато можно описать суммой двух т.н. **резонансных структур**:



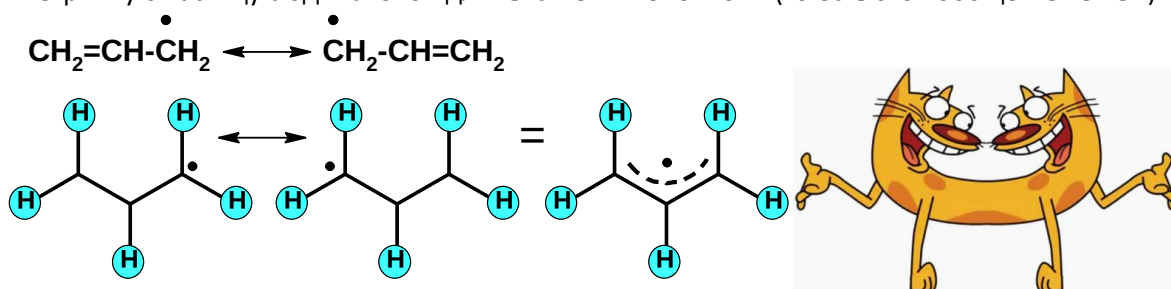
Для **аллильных карбокатионов** ситуация аналогична **аллильным радикалам** – наличие рядом с зарядом «+» пары π-электронов C=C связи ведет к увеличению стабильности аллильного карбокатиона за счет **делокализации положительного заряда** по 3-м соседним атомам углерода:



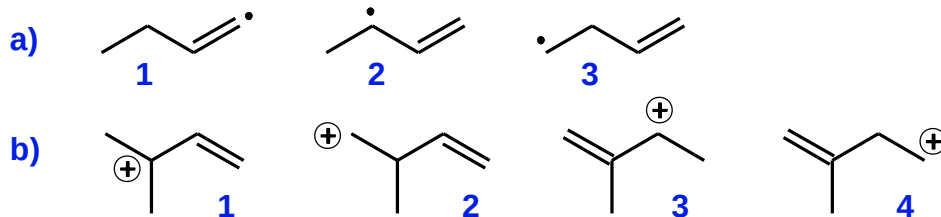
Следует отметить, что **недостаток электронной плотности** в аллильном радикале/карбокатионе **ощущают только два концевых атома углерода** – у центрального углерода с электронами все в порядке. Таким образом, **делокализация электронной плотности в аллильном радикале/катионе** приводит к появлению **ДВУХ реакционных центров в ОДНОЙ частице**. Частица напоминает знаменитого мутанта **КОТОПСА** с двумя головами на одном туловище:



При этом **пропенильный радикал** $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot$ представляет собой полностью симметричную частицу с одинаковой длины связями C–C и C–H (то есть это вообще **КОТОКОТ**):

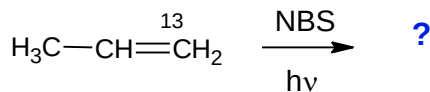


Задача 9. Расположите следующие **a)** радикалы и **b)** катионы в порядке возрастания их устойчивости (легкости образования):

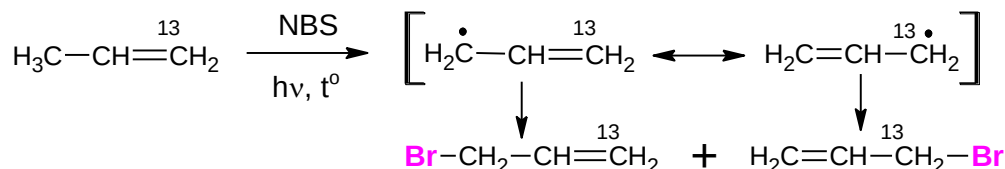


Ответ. а) $1 < 3 < 2$; б) $2 \approx 4 < 3 < 1$. Сопряжение вносит гораздо больший вклад в стабилизацию, чем донорный эффект алкильных заместителей.

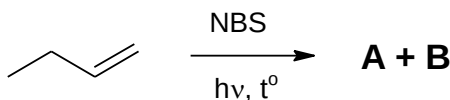
Задача 10. Меченый изотопом ^{13}C пропилен превращается в аллилбромид в результате свободнорадикального бромирования. Что можно сказать о положении меченого атома в полученном веществе?



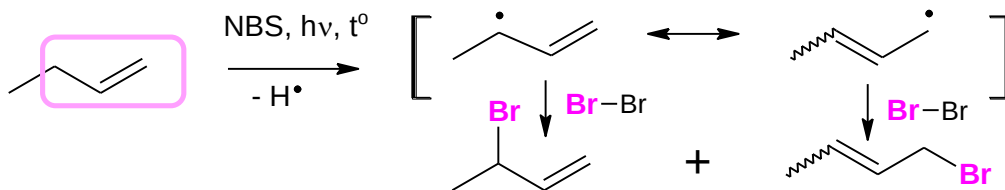
Ответ. Образуется два аллильных галогенпроизводных с разным положением метки:



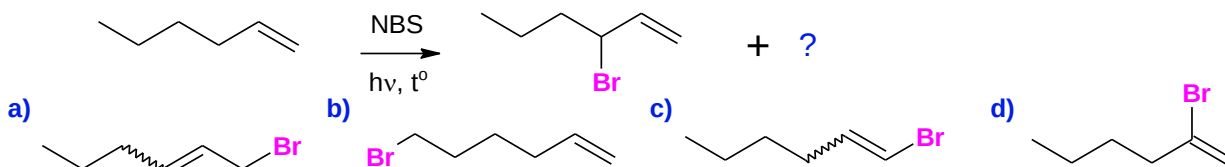
Задача 11. В реакции **бутена-1** с NBS (по Волю-Циглеру) образуется два изомерных бромбутена. Нарисуйте схему реакции.



Ответ. Волнистой линией (wavy line) изображают связь с неопределенной (Z/E)-конфигурацией.

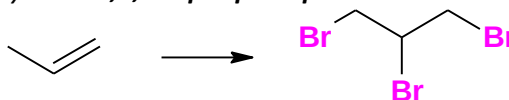


Задача 12. В реакции **гексена-1** с NBS (по Волю-Циглеру) образуется два изомерных бромгексена, одним из которых является **3-бромгексен-1**. Кто является вторым изомером?

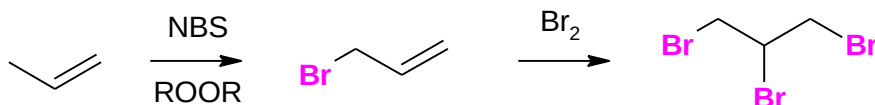


Ответ. a).

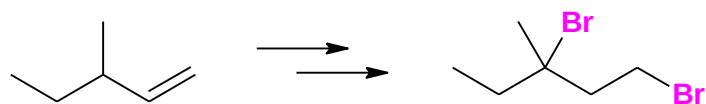
Задача 13. Из **пропена** получите **1,2,3-трибромпропан** наиболее рациональным способом:



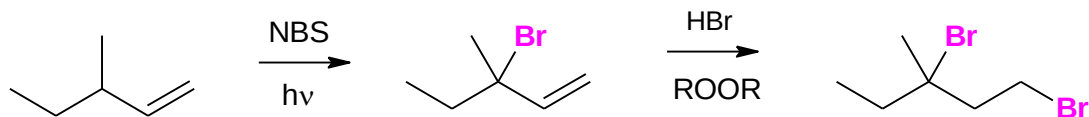
Ответ. Сначала селективное аллильное бромирование, затем электрофильное присоединение брома по C=C связи. Первоначальное превращение алкена в алкан ведет к потере селективности.



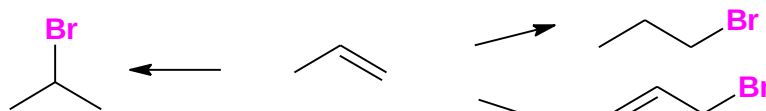
Задача 14. Из **3-метилпентена-1** получите **1,3-дибром-3-метилпентан**:



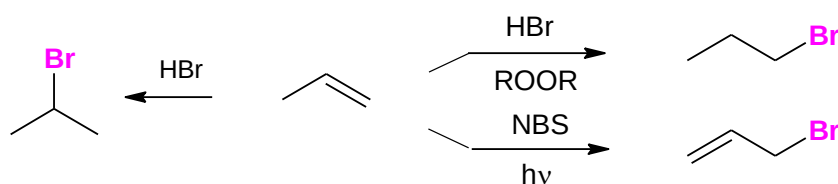
Ответ. Заковыристая задача. Аллильное бромирование + гидробромирование по Харащу.



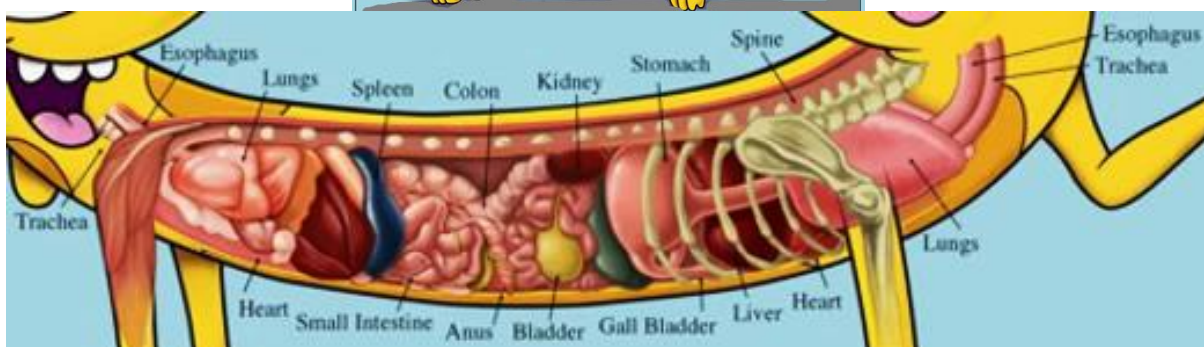
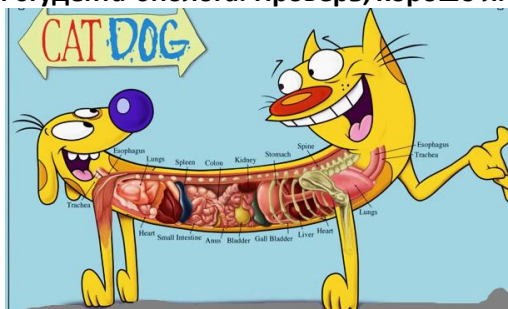
Задача 15. Превратите **пропен** в 1) 2-бромпропан; 2) 1-бромпропан; 3) 3-бром-пропен-1:



Ответ. 1) присоединение HBr по Марковникову; 2) присоединение HBr по Харащу (против Марковникова); 3) аллильное галогенирование.

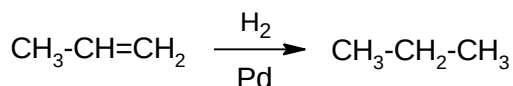
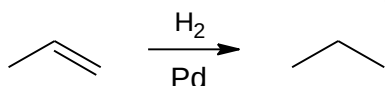


Анатомия котопса. Тест для студента-биолога. Проверь, хорошо ли ты разбираешься в печени:

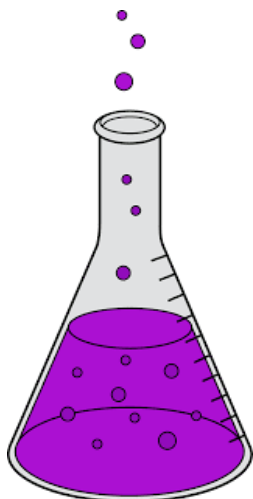


8. Восстановление алкенов

В присутствии катализаторов гидрирования (Pt, Pd, Ni) алкены присоединяют 1 моль H_2 , превращаясь в соответствующие алканы. В ряде случаев гидрирование требует повышенной температуры и давления. Катализаторы гидрирования должны иметь развитую поверхность; их роль заключается в понижении энергии активации:



9. Окисление алкенов



Знакомьтесь:

Слева – **Егор Егорович Вагнер** (1849-1903) – русский химик-органик, представитель Казанской химической школы. Ученик А.М. Зайцева. Проводил определение структуры непредельных органических соединений окислением с помощью слабого раствора перманганата калия в щелочной среде. Метод получил название «окисление по Вагнеру» или «перманганатная проба» (1888). Изучал структуру терпенов (с помощью своего способа окисления), открыл камфеновую перегруппировку – «перегруппировку Вагнера-Меервейна» (1899).

Справа – **Николай Александрович Прилежаев** (1877-1944) – русский (затем советский) химик-органик. Член-корреспондент АН СССР. Профессор Киевского Политеха (1915-1923), белорусских Госуниверситета (1924-1934) и Политеха. Занимался реакциями окисления, продолжил работу Егора Вагнера. Открыл реакцию окисления алкенов надкислотами (реакция Прилежаева, 1909).

Окисление алкенов с сохранением углеродного скелета

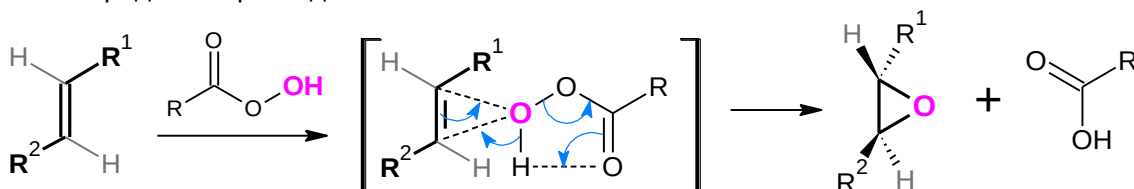
9.1. Окисление надкислотами (эпоксидование) – реакция Прилежаева

Алкены при взаимодействии с **надкислотами** (перкислотами, кислотами-перекисями) $\text{RC}(=\text{O})\text{-}\textcolor{violet}{\text{OOH}}$ в неполярной среде образуют **окиси алкенов** (α -окиси), они же **эпоксиды**, поэтому реакция получила название **реакции эпоксибования**.

Эпоксиды как только не называют. Официально эти 3-членные гетероциклы из двух атомов углерода и одного кислорода по номенклатуре ИЮПАК имеют название **оксираны**:

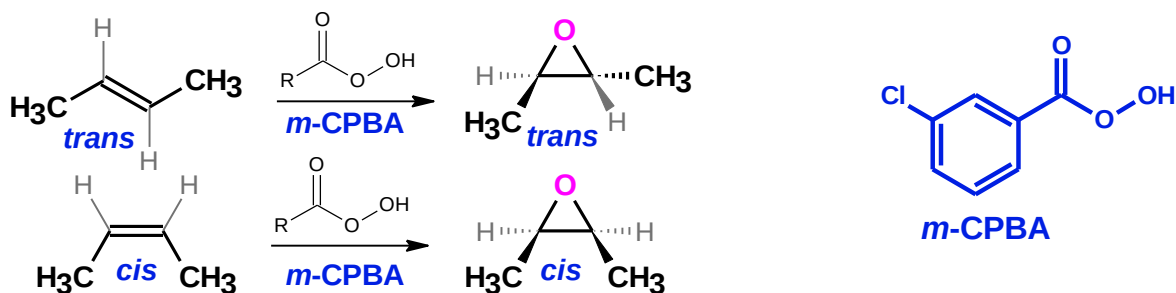


Эпоксидование протекает как **согласованное син-присоединение** по С=С связи одного атома кислорода из пероксида:



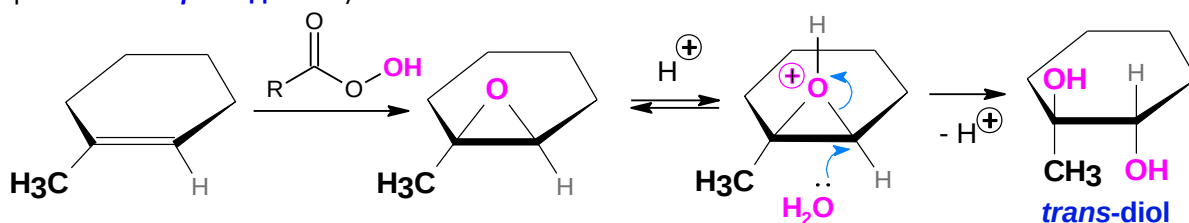
В качестве надкислоты чаще всего используют конкретно **мета-хлорпербензойную кислоту** (*meta-chloroperbenzoic acid*, **m-CPBA**) в хлористом метиле (CH_2Cl_2). Почему именно ее? В отличие от других перкислот, *m*-CPBA не теряет свойств в течение длительного времени (до года) и безопасна при обращении.

Окисление *E/Z*-изомеров алкенов идет стереоспецифично, то **есть конфигурация С=С связи** исходного **алкена** в образовавшемся **эпоксиде полностью сохраняется**:

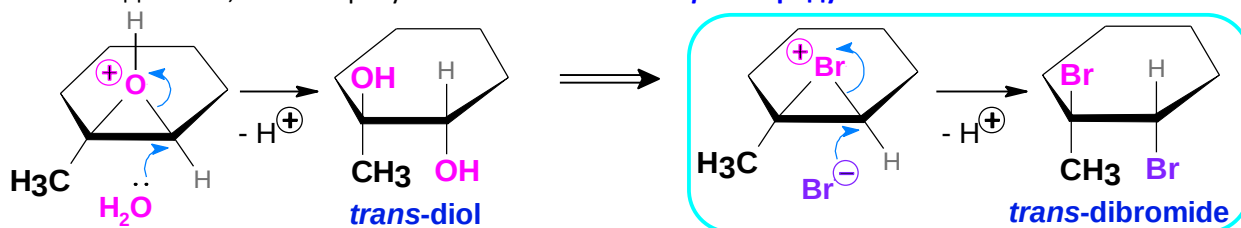


Трехчленное кольцо **оксиранов** (эпоксидов) легко раскрывается под действием разных нуклеофильных реагентов. Например, **гидролиз эпоксидов** (взаимодействие с водой) катализируется как кислотами, так и основаниями. В обоих случаях образуются **вицинальные диолы – гликоли** (то есть диолы с OH группами у соседних атомов углерода).

При **кислотном катализе** сначала происходит протонирование атома кислорода **эпоксида**. Затем нуклеофил (молекула H_2O) атакует цикл с тыла по отношению к эпоксидному кислороду (это ключевая стадия реакции). В результате такой атаки образуются исключительно **транс-диолы** (при щелочном гидролизе нуклеофилом служит HO^- ; такой гидролиз также приводит к образованию **транс-диолов**):



Кстати, аналогия именно с этим процессом и сподвигла химиков выдвинуть теорию образования **3-членного «бромониевого иона»** как интермедиата при присоединении Br_2 к $\text{C}=\text{C}$ связи. Ведь и там, и там образуются **исключительно транс-продукты**:



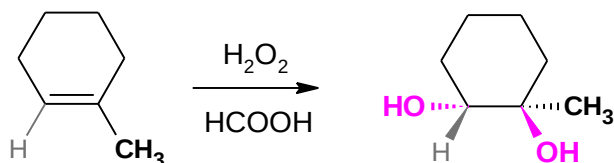
Заметим, что при присоединении к **алкену** не Br_2 , а HBr (когда к $\text{C}=\text{C}$ связи присоединяется не Br^+ , а протон H^+) 3-членный мостиковый ион с H^+ вместо Br^+ не рисуют. В отличие от больших атомов **брома** и **кислорода**, маленький **водород** не может так «раскорячиться»:



Возвращаемся к эпоксидированию. Двухстадийный процесс:

- 1) эпоксидирование алкена;
- 2) последующий гидролиз эпоксида

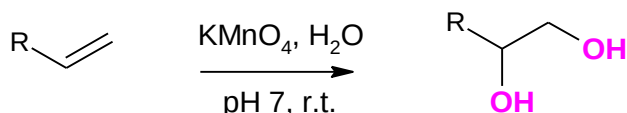
суммарно соответствует реакции **анти-гидроксилирования алкенов**. Обе стадии можно **совместить**, обрабатывая **алкен** перекисью водорода в муравьиной или трифторуксусной кислоте ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}$ или $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CF}_3\text{COOH}$). В данных условиях **алкен** сразу превращается в **транс-диол** (**транс-гликоль**):



9.2. Окисление перманганатом калия в мягких условиях – реакция Вагнера

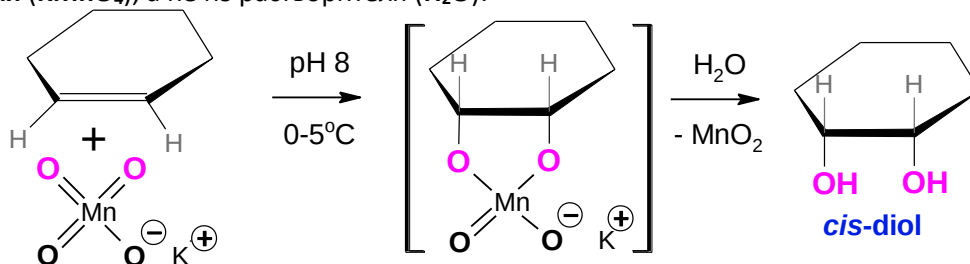
Окисление алкенов холодным водным раствором KMnO_4 – это метод **син-гидроксилирования** алкенов, приводящий к **цис-диолам** (**цис-гликолям**).

Метод был разработан русским ученым Егором Вагнером еще в 1888 году и до сих пор продолжает широко использоваться. Взаимодействие **алкена** с KMnO_4 при **охлаждении** идет без разрыва углеродного скелета. По $\text{C}=\text{C}$ связи присоединяются две OH группы, и в результате образуются **вицинальные диолы** (**гликоли**). Если $\text{C}=\text{C}$ связь терминальная (концевая), то стереохимия реакции не видна:



Перманганат калия (KMnO_4) – сильный окислитель; он способен дальше окислять образующийся **виц-диол**, что нежелательно. Поэтому условия реакции тщательно контролируют: реакцию проводят 1%-ным водным раствором KMnO_4 в слабощелочной среде ($\text{pH} \sim 8$) при $0-5^\circ\text{C}$. Но даже в столь мягких условиях выходы гликолей невелики.

В реакции Вагнера анион MnO_4^- присоединяется двумя атомами кислорода по одну сторону $\text{C}=\text{C}$ связи (**син-присоединение**). Первоначально образуется циклический эфир марганцевой кислоты, который немедленно гидролизует до **цис-диола**. В 1957 году группа Кеннета Вайберга установила, что при окислении алкена меченым $\text{KMn}^{18}\text{O}_4$ оба атома кислорода в гликоле оказались мечеными. Это означает, что **оба атома кислорода переходят в гликоль из окислителя (KMnO_4)**, а не из растворителя (H_2O):



Помимо реакции Вагнера, есть еще один метод **син-гидроксилирования алкенов** – только уже с высокими выходами. Метод был предложен Рудольфом Криге в 1936 году; в качестве окислителя в нем выступает **тетраоксид осмия (OsO_4)** – о-о-очень дорогой и очень токсичный реагент, поэтому его используют только для синтеза малых количеств труднодоступных веществ.

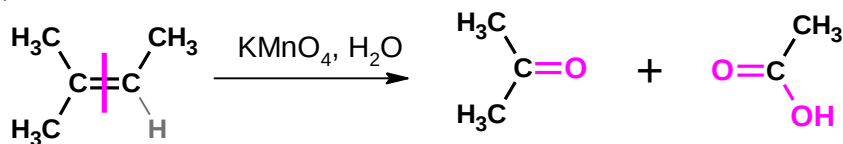
Окисление алкенов с расщеплением углеродного скелета

9.3. Взаимодействие алкенов с окислителями в жестких условиях

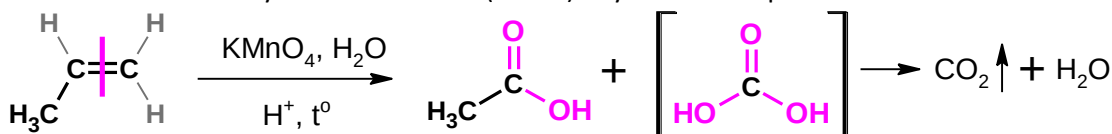
При взаимодействии алкена с раствором сильного окислителя (перманганат калия, дихромат калия, хромовый ангидрид, хромовая кислота, азотная кислота) в **жестких условиях** первоначально образующийся **гликоль** подвергается окислительной деструкции. **Молекула**

алкена расщепляется по месту двойной связи с окислением осколков до **кислот** либо **кетонов** (в зависимости от строения **алкена**).

Окислению подвергаются **только C=C и C-H связи** (C-C связи не затрагиваются). Это означает, что если у атома углерода, образующего C=C связь, есть **один алкильный заместитель и один водород**, такой осколок окисляется до **карбоновой кислоты**, если **два алкильных заместителя** – до **кетона**:

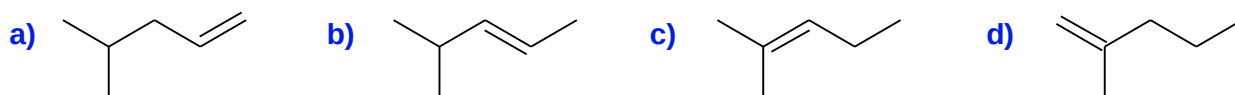


Концевая =CH₂ группа окисляется в жестких условиях до CO₂, поскольку образующаяся в результате ее окисления угольная кислота (H₂CO₃) неустойчива и разлагается на CO₂ и H₂O:

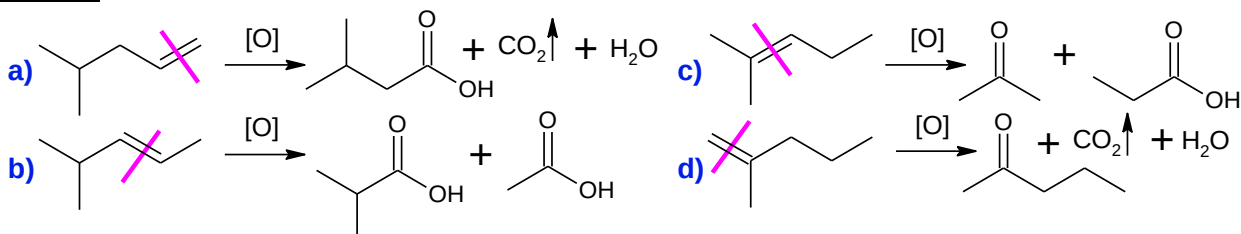


Реакции исчерпывающего окисления имеют ограниченное применение – ранее (до появления ЯМР спектроскопии и прочих информативных методов анализа) их использовали **для определения строения исходного алкена по продуктам окисления**.

Задача 16. Какие соединения образуются при окислении KMnO₄ в жестких условиях:

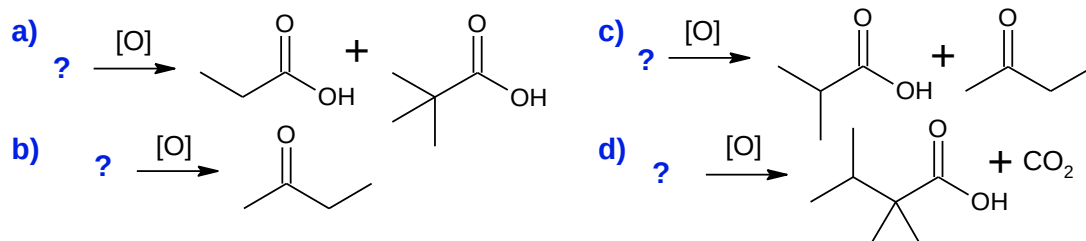


Ответ.

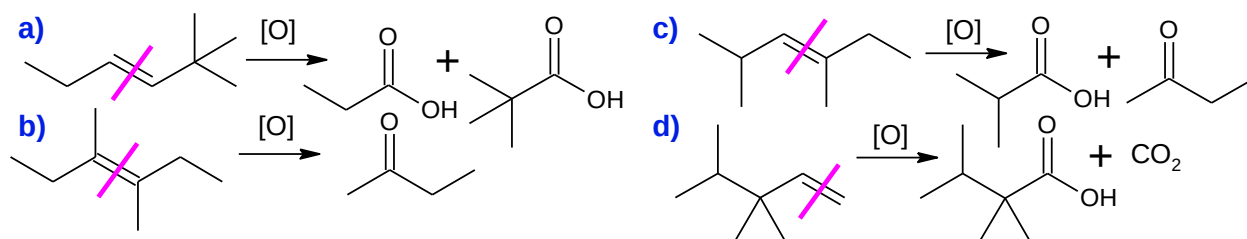


Задача 17. Установите строение изомерных алкенов состава C₈H₁₆, при окислении перманганатом калия в жестких условиях которых образовались следующие продукты:

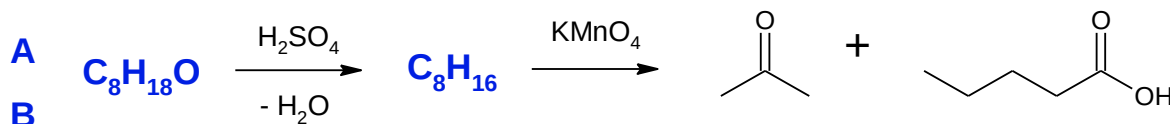
- a) пропановая и 2,2-диметилпропановая кислоты; б) только бутан-2-он;
 c) изобутановая кислота и бутан-2-он; d) 2,2,3-триметилбутановая кислота, CO₂ и H₂O.



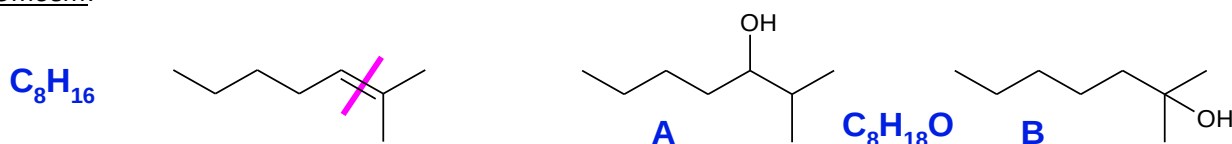
Ответ. Для примера показаны (E)-изомеры; по продуктам данной реакции определить E/Z-изомерию исходных соединений невозможно.



Задача 18. При дегидратации двух изомерных спиртов **A** и **B** состава **C₈H₁₈O** образуется один и тот же алкен, при окислении которого в жестких условиях получается смесь ацетона (диметилкетона) и пентановой кислоты. Определите структуры исходных спиртов.



Ответ.



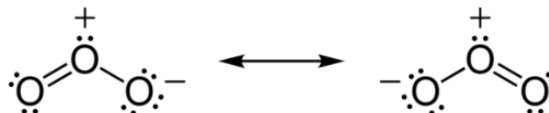
9.4. Озонолиз

Реакция с **озоном** (**озонолиз**) в течение многих лет служила **основным методом определения строения алкенов**, а также применялась в синтезе карбонильных соединений.

Озон (**ozone**, от др.-греч. ὄζω – пахну) – это не интернет-магазин, а аллотропная модификация кислорода, голубой газ состава **O₃** с резким специфическим запахом («запахом свежести»). При сжижении озон приобретает цвет индиго. **Вот так выглядит чистый жидкий озон** (слева, в пробирке):

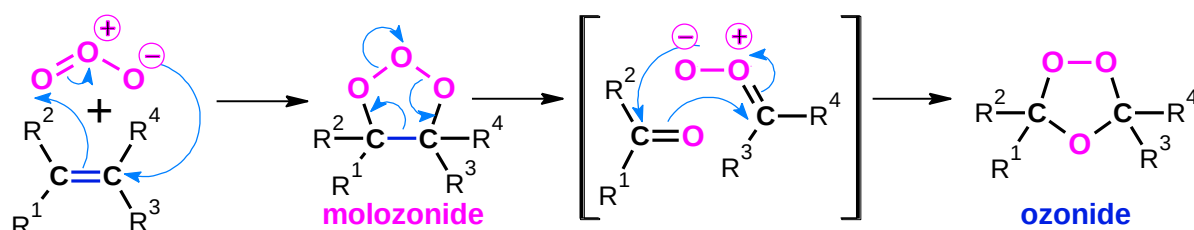


Озон (O₃) получают в **озонаторах** действием электрического разряда на **кислород**. Озон (**O₃**) – мощный окислитель, намного сильнее кислорода (**O₂**). Молекулу **озона** можно изобразить двумя резонансными структурами; обе связи O–O в ней имеют одинаковую длину:



Озонирование **алкенов** – мягкая и селективная реакция: она идет при очень низких температурах и не затрагивает практически ничего, кроме кратных связей. Однако сам процесс озонолиза трудоемок, взрывоопасен и требует применения специальной аппаратуры. Реакция проводится пропусканием тока 5-10%-ного раствора **озона** в кислороде через раствор **алкена** в хлористом метиле или этилацетате при температуре от -80° до -100°С.

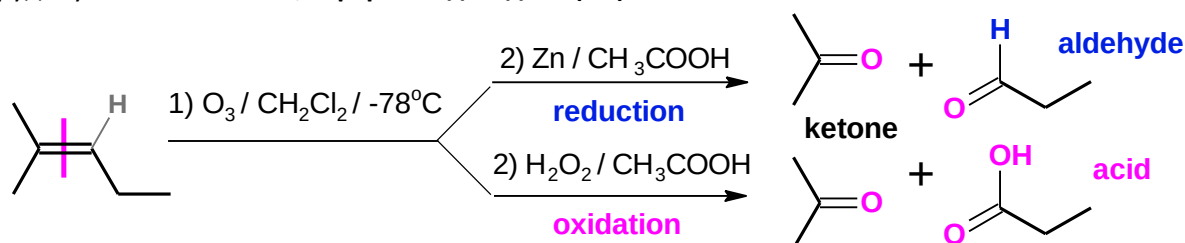
Механизм этой сложной реакции был установлен Рудольфом Криге в 1950-56 годах. Первым продуктом является т.н. **мольозонид (1,2,3-триоксолан)**, который неустойчив и легко распадается с раскрытием цикла и образованием нормального **озонида (1,2,4-триоксолана)**:



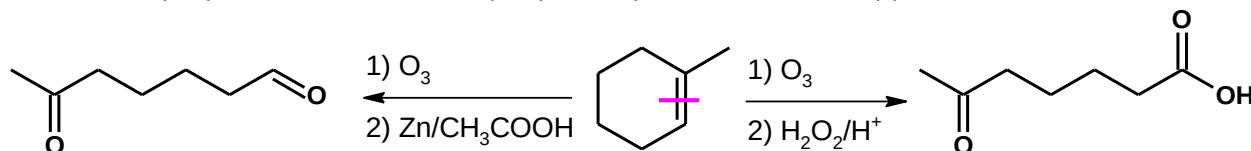
Образующиеся **озониды** очень нестабильны и **разлагаются со взрывом**. Поэтому их обычно не выделяют, а расщепляют с помощью либо **восстановителей**, либо **окислителей**.

1. При **окислительном разложении** озониды обрабатывают **перекисью водорода**. В итоге образуется **смесь кислот и кетонов** (аналогичная окислению алкенов KMnO_4 в жестких условиях).

2. При **восстановительном разложении** озониды обрабатывают **цинком в уксусной кислоте** или более мягкими реагентами типа диметилсульфида (Me_2S) и трифенилфосфина (Ph_3P). В итоге образуется **смесь альдегидов и кетонов**. Алкены с концевой двойной связью $=\text{CH}_2$ образуют не трудноуловимый газ CO_2 , а **формальдегид $\text{H}_2\text{C}(=\text{O})$** .

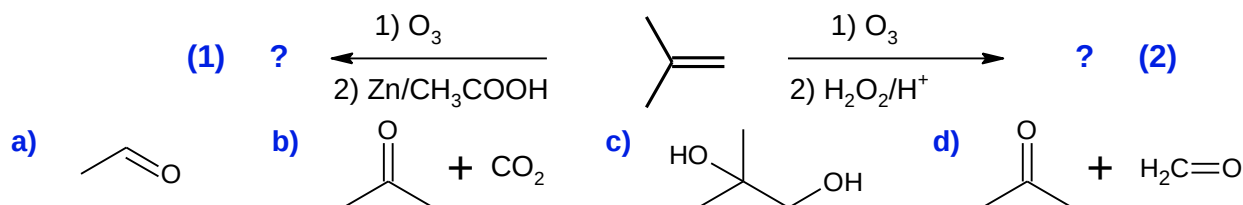


Если окислительному расщеплению подвергается **циклический алкен** с $\text{C}=\text{C}$ связью в цикле, то образуется не два, а **ОДИН продукт** с двумя окисленными группами:



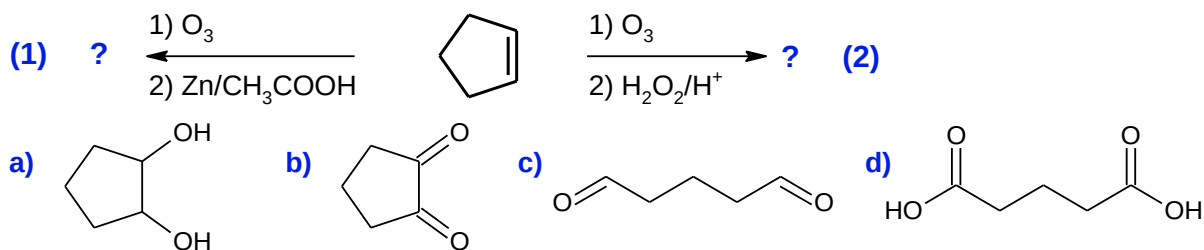
Идентификация продуктов озонлиза позволяет установить структуру исходного алкена.

Задача 19. Какие продукты образуются при действии на **изобутилен** озона с последующей обработкой 1) цинком в кислой среде; 2) подкисленным раствором перекиси водорода?



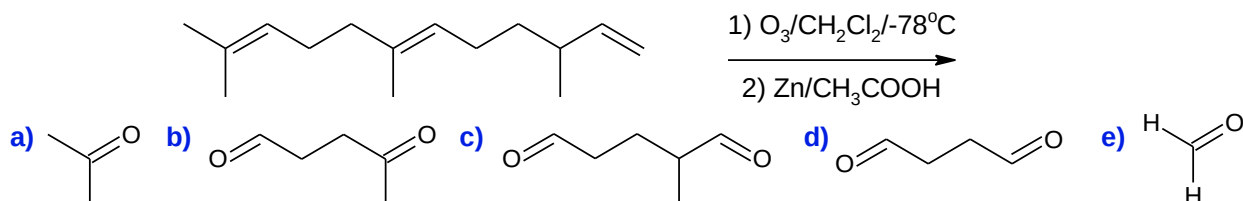
Ответ. 1) d; 2) b.

Задача 20. Какие продукты образуются при действии на **циклопентен** озона с последующей обработкой 1) цинком в кислой среде; 2) подкисленным раствором перекиси водорода?

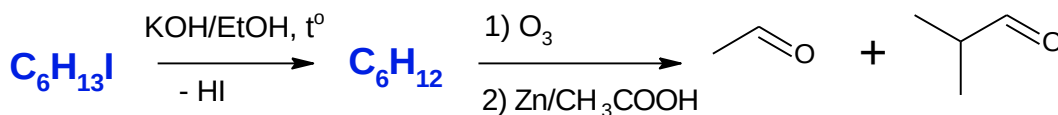


Ответ. 1) c; 2) d.

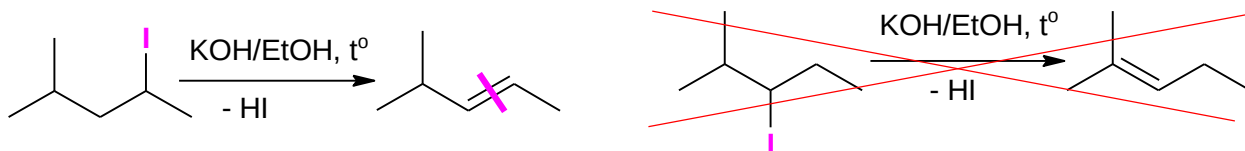
Задача 21. Выберите соединение, которое **НЕ** образуется в реакции:



Задача 22. Алкилиодид состава $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{I}$ обработали спиртовым раствором KOH. Полученный продукт подвергли озонолузу, в результате чего образовалась смесь двух альдегидов – этанового (уксусного) и изобутанового. Определите структуру исходного алкилиодида.

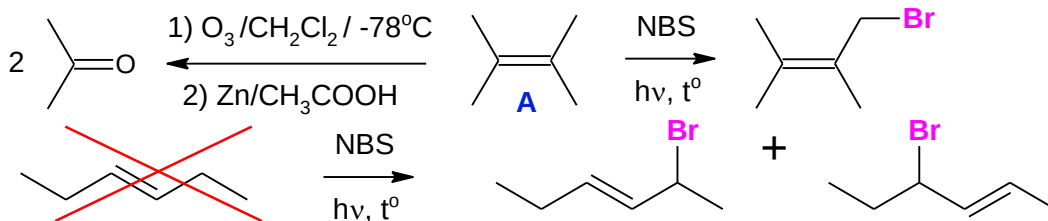


Ответ. Алкилиодид при отщеплении HI образует алкен **4-метилпентен-2**. Из двух алкилиодидов только один образует данный алкен по правилу Зайцева – это **2-йод-4-метилпентан**:

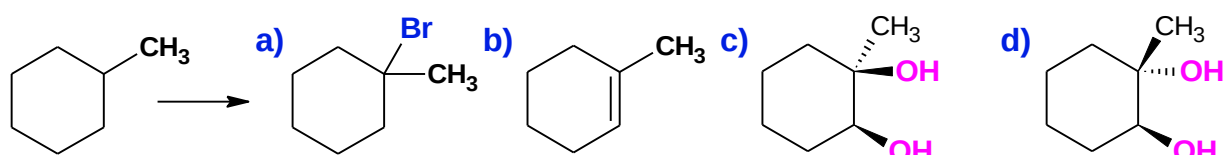


Задача 23. При озонолузе вещества **A** состава C_6H_{12} образуется только один продукт состава $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Свободнорадикальное бромирование вещества **A** приводит также к единственному продукту состава $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$. Приведите структуру **A** и схемы реакций.

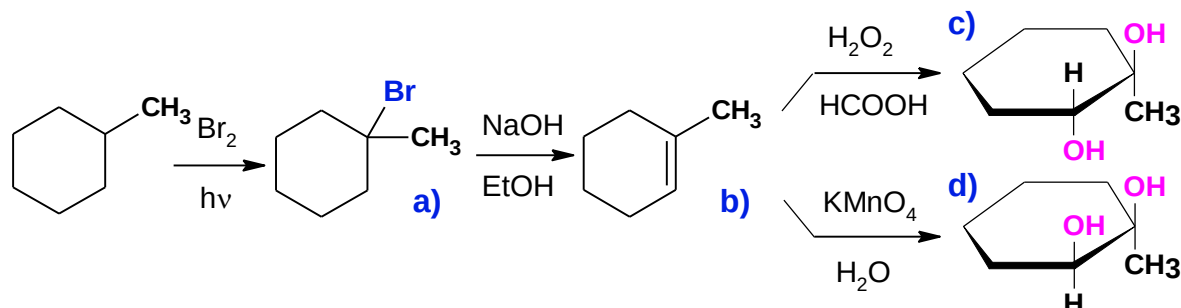
Ответ. Вещество **A** – симметричный алкен (относительно C=C связи). Из двух возможных вариантов условиям задачи удовлетворяет один – **тетраметилэтилен**:



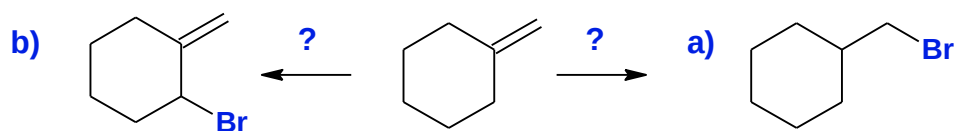
Задача 24. Из **метилциклогексана** получите: а) 1-бром-1-метилциклогексан; б) 1-метилциклогексен; в) и г) *цис*- и *транс*-1-метилциклогександиолы-1,2.



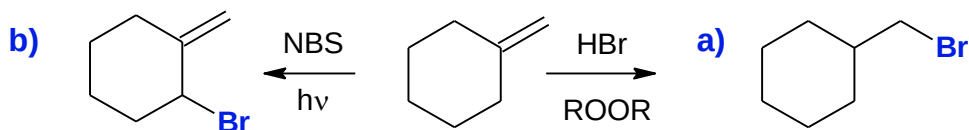
Ответ. **c)** окисление по Вагнеру (**цис-гидроксилирование**); **d)** окисление по Прилежаеву с раскрытием эпоксидного цикла (**анти-гидроксилирование**).



Задача 25. Из метилениклогексана получите: а) (бромметил)циклогексан; б) 2-бром-1-метилениклогексан:



Ответ. **a)** Гидробромирование по Харау; **b)** аллильное бромирование.

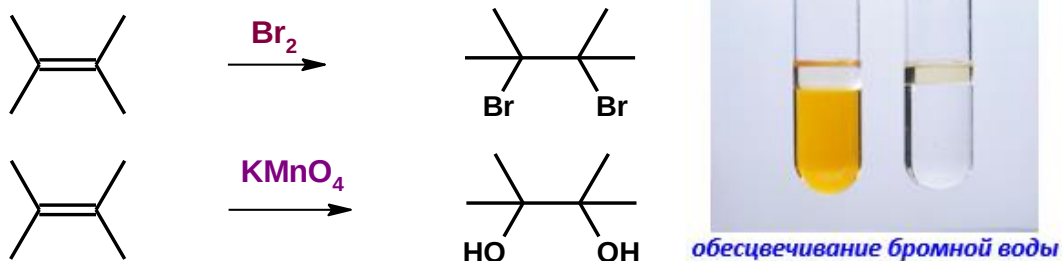


10. Качественные реакции на кратные связи

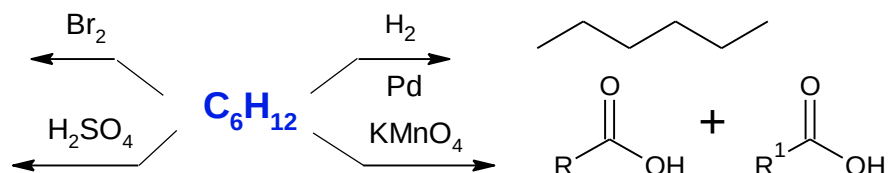
Качественные реакции позволяют быстро идентифицировать то или иное соединение. Для этого выбирают реакцию, которая идет с высокой скоростью и вызывает легко наблюдаемые изменения («анимацию»): появление/исчезновение характерной окраски или осадка; выделение пузырьков газа и т.д.

Алкены и алкины – соединения с кратными связями – лучше всего идентифицировать с помощью следующих реакций:

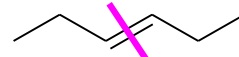
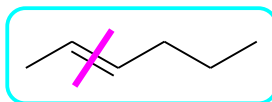
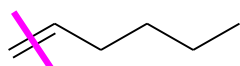
- Обесцвечивание** раствора **брома в CCl₄** или раствора **брома в воде** (т.н. «бромной воды»).
- Обесцвечивание** раствора **перманганата калия** (проба Байера). В этом случае исчезает розовое окрашивание и появляется бурый осадок диоксида марганца (**MnO₂**).



Задача 26. Углеводород состава **C₆H₁₂** обесцвечивает бромную воду, растворяется в конц. серной кислоте, превращается в н-гексан при гидрировании, а при окислении избытком KMnO₄ образует смесь двух карбоновых кислот **RCOOH** и **R'COOH**. Какова структура углеводорода?



Ответ. Гексен-2. Существует три гексена, образующих при гидрировании *n*-гексан: гексен-1, гексен-2 и гексен-3. Из них при окислении в жестких условиях гексен-3 (симметричный) образует ОДНУ кислоту (пропановую), гексен-1 – ОДНУ кислоту (пентановую) и CO₂, а вот гексен-2 – ДВЕ кислоты (этановую и бутановую).



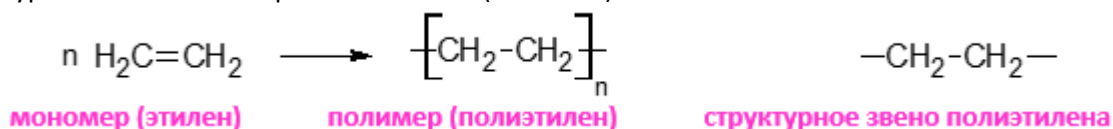
11. Полимеризация алкенов

Полимеры – высокомолекулярные соединения, состоящие из повторяющихся **структурных звеньев**. Молекулы полимеров называют **макромолекулами** (от греч. makrós – большой, длинный), а количество структурных звеньев в них (число **n**) называют **степенью полимеризации**.

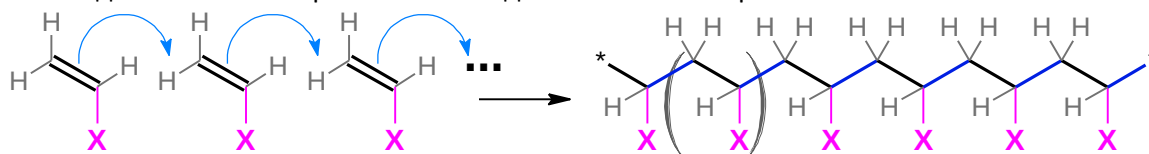
Полимер образуется путем последовательного присоединения малых молекул, называемых **мономерами**:



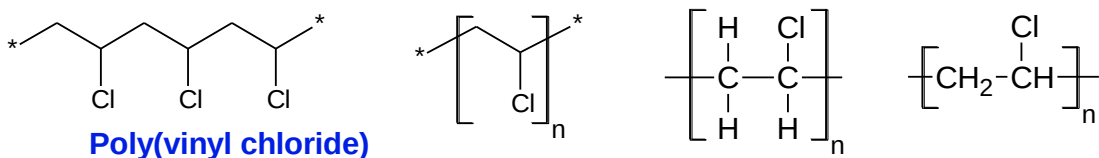
Молекула мономера и структурное звено **одинаковы по составу**, но имеют **различное строение**. Например, в молекуле мономера **этилена** (H₂C=CH₂) присутствует двойная связь, а в структурном звене полимера **полиэтилена** (-CH₂-CH₂-) её нет:



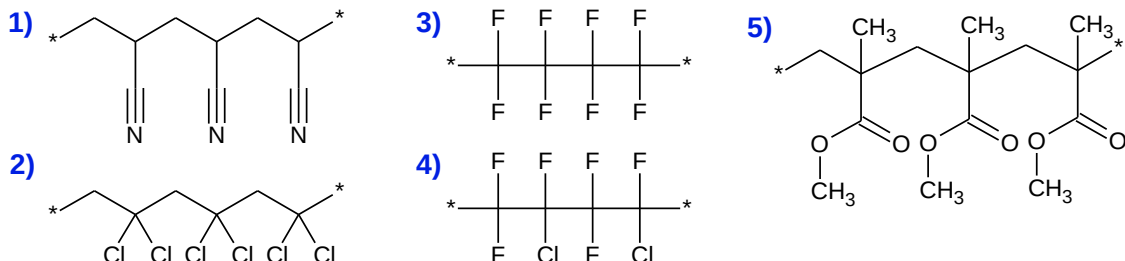
Полимеры, полученные из **олефинов**, называют **полиолефинами** (так, из **этилена** получают **полиэтилен**, из **пропилена** – **полипропилен** и т.д.). Несмотря на схожесть названий мономера и полимера, **мономером является алкЕн**, а **полимером – высокомолекулярный алкАн**, так как соединение мономерных звеньев идет за счет π-электронов C=C связи алкена:



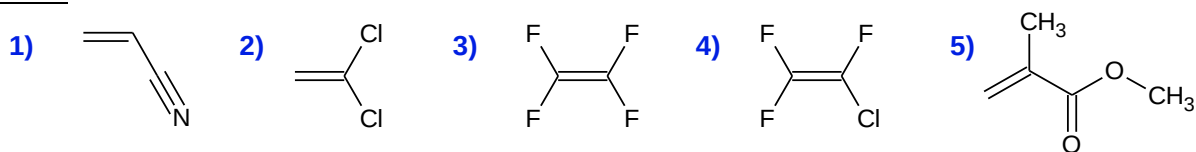
Изображают структуры полимеров по-разному. Вот так, например, можно изобразить структуру **поливинилхлорида**:



Задача 27. Из каких мономеров были получены следующие полимеры: орлон (1), саран (2), тефлон (3), фторопласт-3 (4), плексиглас (оргстекло, 5)?



Ответ.



Получают полимеры реакцией **полимеризации** – соединением молекул мономеров без выделения побочных продуктов. Есть также реакция **поликонденсации**, в результате которой помимо **полимера** образуются побочные низкомолекулярные продукты (вода, спирт, HCl и др.).

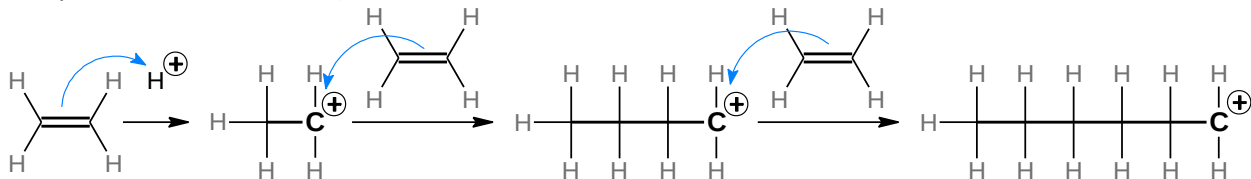
Полимеризацию подразделяют на **радикальную** и **ионную** (катионную и анионную) в зависимости от типа активных частиц, участвующих в реакции.

Радикальная полимеризация применяется наиболее часто, как правило, ее инициируют термическим разложением перекисей.

Анионная полимеризация для **алкенов** идет с трудом, так как обычно **алкены** не присоединяют анионы и не образуют устойчивых карбанионов.

Катионная полимеризация идет по механизму электрофильного присоединения. Особенно легко она протекает в случае **алкенов**, имеющих **электронодонорные заместители**. В качестве инициаторов выступают кислотные катализаторы H_2SO_4 , HF , H_3PO_4 , BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 . Галогеноводороды (HHal) не применяют в качестве инициаторов полимеризации из-за высокой нуклеофильности аниона Hal^- (образовавшийся при присоединении H^+ карбокатион моментально реагирует с Hal^- , а не с другой молекулой алкена).

Рассмотрим механизм **катионной полимеризации алкенов** на примере превращения **этилена** в **полиэтилен**. Полимеризация начинается с присоединения H^+ по $\text{C}=\text{C}$ связи **этилена**. Образовавшийся карбокатион атакует следующую молекулу **этилена** (по механизму электрофильного присоединения). Рост цепи продолжается до тех пор, пока катион остается устойчивым, а в реакционной смеси имеется достаточно молекул алкена. Цепь в итоге обрывается из-за разрушения катионного центра (например, присоединением аниона или выбросом протона с образованием $\text{C}=\text{C}$ связи):



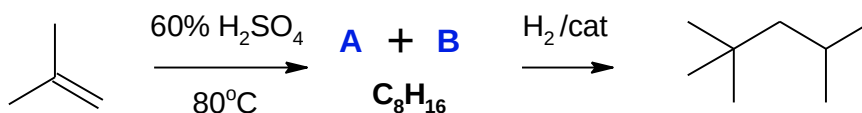
Когда для полимеризации используют фосфорную или серную кислоты, то обычно получаются не полимеры, а **олигомеры** (состоящие из небольшого числа мономеров). Так, в промышленности широко используют реакцию **димеризации изобутилена**. Под действием серной кислоты **изобутилен** димеризуется, образуя **смесь изооктенов**. Эту смесь затем

гидрируют, получая **изооктан** (2,2,4-триметилпентан). **Изооктан** – это знаменитая добавка к бензинам для повышения их антидетонационных свойств. Именно **изооктан** используют для **оценки детонационной стойкости топлива** с помощью т.н. **«октанового числа»**, которое определяет качество бензина.

За эталон взята смесь **изооктана** и **н-гептана**. Октановое число соответствует содержанию (в % по объёму) **изооктана** в эталонной смеси. Изооктан с трудом самовоспламеняется даже при высоких степенях сжатия; детонационная стойкость **н-гептана**, наоборот, крайне низка. Для товарного бензина октановое число обычно находится в пределах 70–95 (то есть его детонационная стойкость такая же, как и у смеси **гептана** с 70–95% **изооктана**):



Задача 28. Под действием 60%-ной серной кислоты изобутилен (C_4H_8) **димеризуется** и превращается в смесь **двух алкенов А и В** общей формулы C_8H_{16} в соотношении **80:20**. Гидрирование каждого из алкенов дает один и тот же алкан – 2,2,4-триметилпентан (**изооктан**). Напишите структуру алкенов **А и В** и предложите механизм реакции.



Ответ. В кислой среде изобутилен протонируется, превращаясь в карбокатион. Этот карбокатион присоединяется по связи $C=C$ к другой молекуле изобутилена (по Марковникову). Новый димерный карбокатион в условиях реакции не вступает в дальнейшую реакцию полимеризации, а стабилизируется за счет отщепления протона. В результате получается смесь 20% более замещенного алкена (по Зайцеву) и 80% менее замещенного алкена (анти-Зайцев). Такой результат объясняется тем, что *трет*-бутил – а он огромный, как баобаб – мешает основанию (H_2O) подойти к CH_2 -группе для отщепления протона:

