

АЛКЕНЫ. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ. ПРАВИЛО МАРКОВНИКОВА

Вадим Э. Матулис, Виталий Э. Матулис, Т. А. Колевич

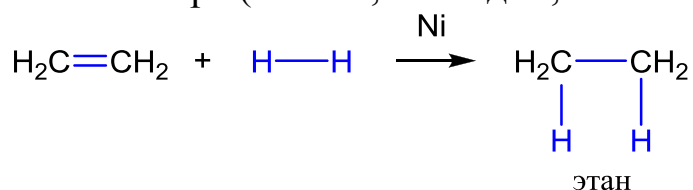
1. Этилен

Химические свойства алкенов определяются наличием в их молекулах двойной связи. Для алкенов характерны реакции **присоединения**. При этом происходит разрыв π -связи, прочность которой меньше, чем σ -связи.

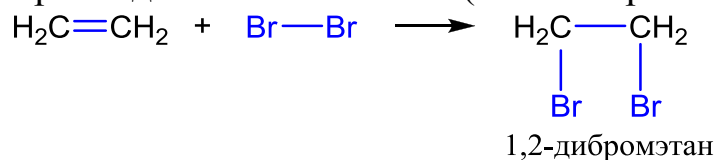
Очевидно, что алканы не могут вступать в реакции присоединения.

Молекулы алкенов могут присоединять водород, галогены, галогеноводороды и воду. Рассмотрим эти реакции более подробно на примере этилена.

1. Присоединение водорода (гидрирование) протекает в присутствии катализатора (никель, палладий, платина):

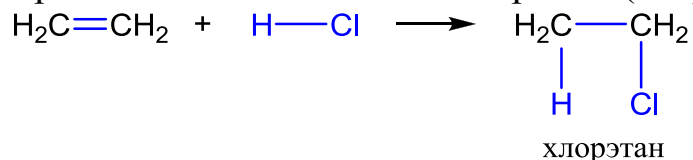


2. Присоединение галогенов (галогенирование):

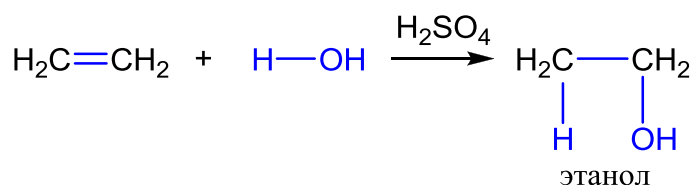


При пропускании этилена через растворы брома в воде или других растворителях (четырёххлористый углерод, хлороформ CHCl_3), имеющие желтую окраску, растворы обесцвечиваются вследствие взаимодействия этилена с бромом. Эта реакция, наряду с реакцией обесцвечивания водного раствора перманганата калия, является качественной реакцией на соединения, молекулы которых содержат двойную связь.

3. Присоединение галогеноводородов (гидрогалогенирование):



4. Присоединение воды (гидратация) протекает в присутствии катализатора (серная или фосфорная кислота):

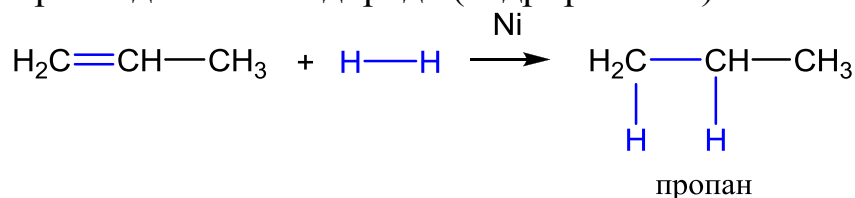


Во всех перечисленных реакциях происходит разрыв π -связи в молекуле этилена, в то время как остальные связи сохраняются.

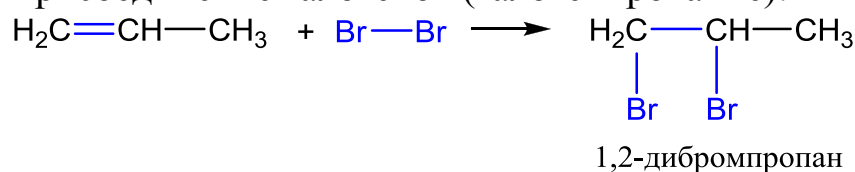
2. Гомологи этилена

Молекулы других алкенов также содержат двойную связь и, следовательно, будут проявлять сходные свойства. Рассмотрим присоединение водорода, галогенов, галогеноводородов и воды к гомологам этена.

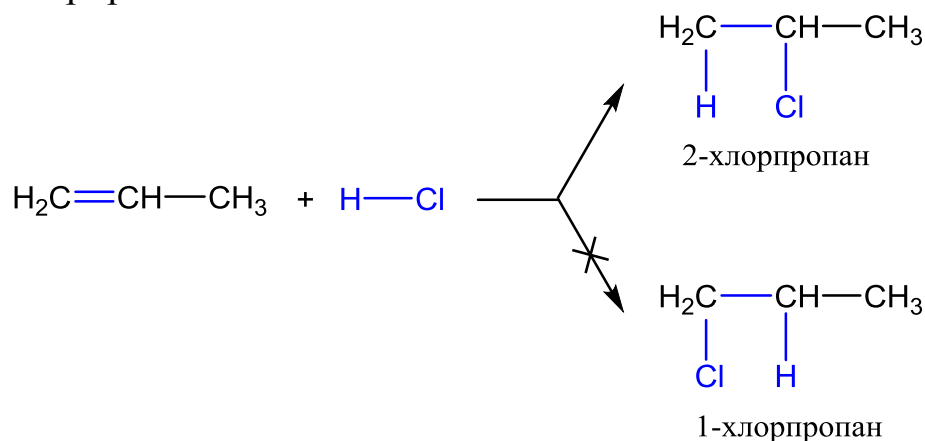
1. Присоединение водорода (гидрирование):



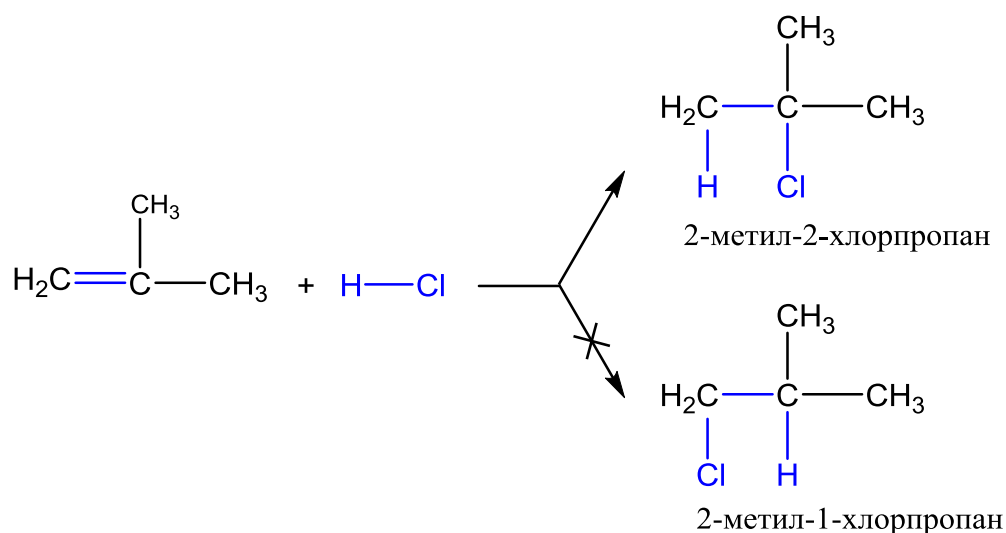
2. Присоединение галогенов (галогенирование):



3. Присоединение галогеноводородов (гидрогалогенирование).
При взаимодействии пропена с хлороводородом из двух возможных продуктов реакции преимущественно образуется 2-хлорпропан:



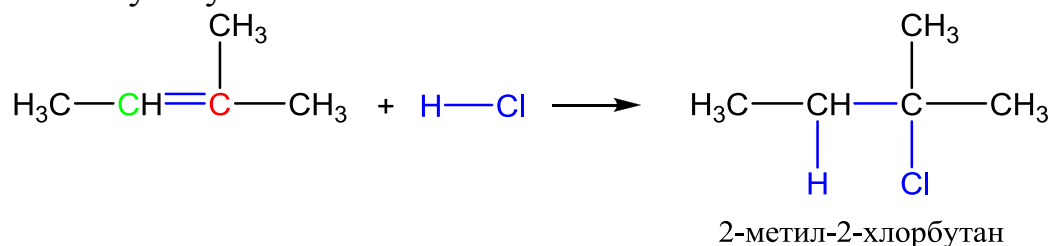
То же (образование одного из двух возможных продуктов) наблюдается при присоединении хлороводорода к метилпропену:



Можно заметить, что в обоих случаях водород присоединяется к тому атому углерода двойной связи, с которым соединено больше атомов водорода (более гидрогенизированному атому углерода). Эта закономерность называется правилом Марковникова.

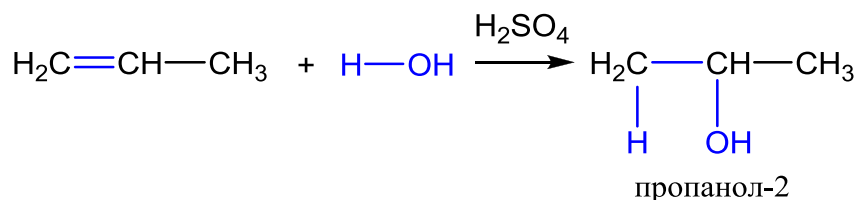
Правило Марковникова: при присоединении молекул типа НХ к несимметричным алкенам атом водорода присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода двойной связи

В качестве еще одной иллюстрации правила Марковникова запишем уравнение реакции присоединения хлороводорода к метилбутену-2:



Более гидрогенизированным является атом углерода, выделенный зеленым цветом. Действительно, с этим атомом углерода соединен один атом водорода, в то время как у другого атома углерода двойной связи (выделен красным цветом) атомы водорода отсутствуют. В соответствии с правилом Марковникова водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода.

4. Присоединение воды (гидратация). Присоединение воды к пропену и другим несимметричным алкенам протекает в соответствии с правилом Марковникова:

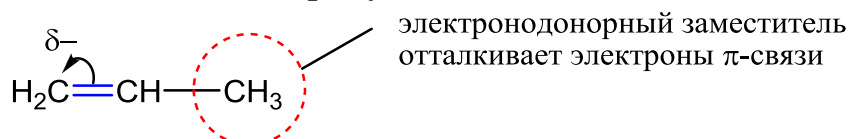


3. Объяснение правила Марковникова.

Электродонорные и электроакцепторные заместители

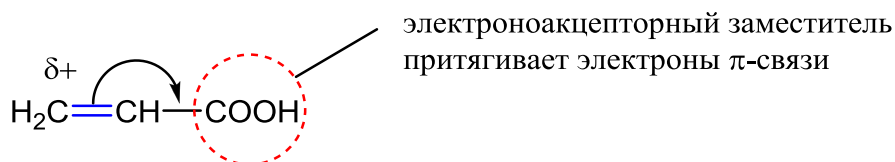
Правило Марковникова объясняется влиянием заместителей на электроны π -связи. По этому признаку все заместители можно разделить на две группы:

1. Заместители, которые отталкивают электроны π -связи (электродонорные заместители). К электродонорным заместителям относятся алкильные радикалы $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ и др., гидроксильная группа $-\text{OH}$ и аминогруппа $-\text{NH}_2$. Смещение электронов π -связи под действием электродонорного заместителя показано на рисунке:



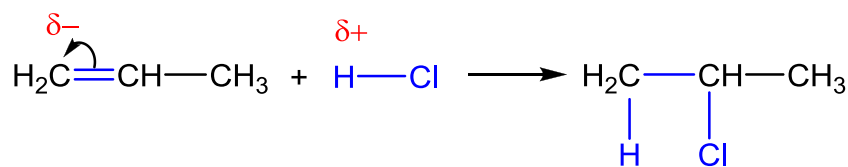
Смещение π -электронов связи $\text{C}=\text{C}$ под действием электродонорного заместителя

2. Заместители, которые притягивают электроны π -связи (электроакцепторные заместители). К электроакцепторным заместителям относятся карбоксильная группа $-\text{COOH}$ и нитрогруппа $-\text{NO}_2$. Смещение электронов π -связи под действием электроакцепторного заместителя показано на рисунке:



Смещение π -электронов связи $\text{C}=\text{C}$ под действием электроакцепторного заместителя

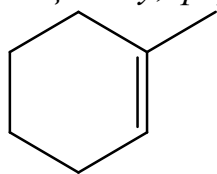
Рассмотрим присоединение хлороводорода к пропену с учетом влияния заместителей на электроны π -связи:



Положительно заряженный атом водорода молекулы хлороводорода должен присоединяться к атому углерода двойной связи, несущему отрицательный заряд. Этим атомом углерода является более гидрогенизированный атом C(1), что соответствует правилу Марковникова.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Запишите уравнение реакции взаимодействия бутена-1 с хлороводородом. Почему образуется только один продукт?
2. Запишите уравнение реакции гидратации 2-метилпропена.
3. Запишите уравнение реакции присоединения бромоводорода к веществу, формула которого:



4. Предскажите продукт следующей реакции:



5. Предскажите продукт следующей реакции:

