

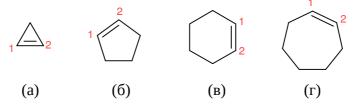
Алкени и циклоалкени $(олефини)^1$

Номенклатура. Названията се образуват от името на съответния алкан, като наставката —**ан** се заменя с —**ен**, а мястото на двойната връзка се отбелязва с локант пред корена на наименованието. При цикличните алкени пред

корена се добавя представката *цикло*-, като локантът се поставя пред "*цикло*". Най нисшият алкен е етилен (етен), а най-нисшият циклоалкен е циклопропен. Общата формула на алкените е $\mathbf{C_nH_{2n}}$, а на циклоалкените – $\mathbf{C_nH_{2n-2}}$. Примери:

$$CH_2$$
= CH_2 C_2H_4 етен (етилен); CH_2 = CH - CH_3 C_3H_6 пропен (пропилен); CH_2 = CH - CH_2 - CH_3 C_4H_8 1-бутен (α -бутилен); CH_3 - CH = CH - CH_3 C_4H_8 2-бутен (β -бутилен); C = CH_2 C_4H_8 2-метил-1-пропен (изобутилен); и т. н

Циклоалкени (Фиг. 1). Въглеродните атоми при двойната връзка получават наймалки номера.



Фиг. 1: (а) циклопропен C_3H_4 ; (б) циклопентен C_5H_8 ; (в) циклохексен C_6H_{10} ; (г) циклохептен C_7H_{12} .

Да не забравяме, че при едновременно наличие на двойна и тройна връзка, двойната има предимство и тя определя номерацията на веригата. *Примери*:

- (1) СН₃-СН=С(СН₃)-С≡СН, наименование: **3-метил-2-пентен-4-ин**;
- (2) CH_3 -C=C- CH_2 -CH= $C(CH_3)_2$, наименование: **2-метил-2-хептен-5-ин**.

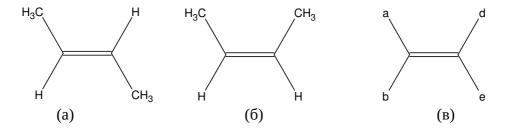
Изомерия. 1-Бутен и 2-бутен са позиционни изомери, а изобутиленът е техен верижен изомер. Освен *конституционна*² изомерия (верижна или позиционна) при някои алкени е възможна пространствена *цис-транс*-изомерия (стереоизомерия),

_

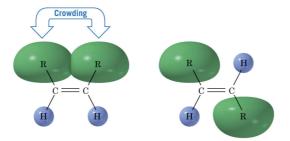
¹ Посвещавам тази глава на Ж.Г.

² IUPAC препоръчва този термин вместо "стуктурна".

наречена още геометрична, както в примерите на Фиг. 2. Тя се дължи на факта, че не е възможно свободно въртене около двойната връзка. За да се превърне даден μ ис-изомер в *транс*-изомер, е необходимо π -връзката да се разкъса, да стане завъртане около σ -връзката и π -връзката отново да се образува. Условието даден алкен да има геометрични изомери е заместителите при всеки от въглеродните атоми на двойната връзка да са различни, т. е. $\mathbf{a} \neq \mathbf{b}$ и $\mathbf{d} \neq \mathbf{e}$ (Фиг. 2в). Обикновено *транс* изомерите са термодинамично по-стабилни поради пространствено отблъскване в *цис*-формата (Фиг. 3). Z/E-Номенклатурата, въведена от IUPAC, произлиза от немските думи "zusammen" (Z) – заедно и "entgegen" (E) – срещуположно, като старшинството на заместителите се определя от сумата на поредните номера на съответните елементи в периодичната система, също както по правилото на Кан-Инголд-Прелог за означаване на R/S-конфигурацията (вж. там). Това означава, че не винаги *цис*- отговаря на Z-конфигурация и не винаги *транс*- съответства на E-конфигурация (пример: 1-бромо-1,2-дихлороетен). Е/Z-Номенклатурата е по-всеобхватна и се прилага не само към алкени, но и към всякакви молекули, съдържащи двойна връзка.



Фиг. 2: (a) *транс*-2-бутен или (*E*)-2-бутен; (б) *цис*-2-бутен или (*Z*)-2-бутен; (в) когато $\mathbf{a} \neq \mathbf{b}$ и $\mathbf{d} \neq \mathbf{e}$, са възможни *геометрични E*/*Z*-изомери (или *цис-транс*).

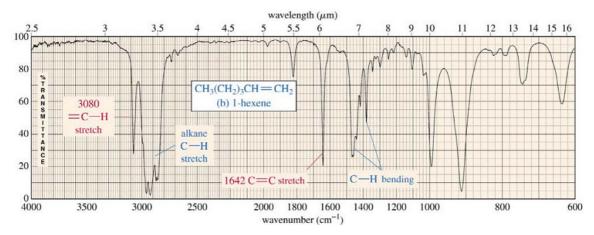


Фиг. 3: При *цис*-изомера (вляво) има пространствено отблъскване между обемистите заместители R и поради това *транс*-изомерът е по-стабилен.

Физични свойства. Етиленът, пропиленът и бутилените са газове, по-висшите (от пентен нагоре) са течности, а висшите са твърди восъкоподобни безцветни вещест-

ва [напр. 1-октадеценът ($C_{18}H_{36}$) има т.т. 17-18 °C]. Олефините са добре разтворими в неполярни разтворители и трудно разтворими във вода.

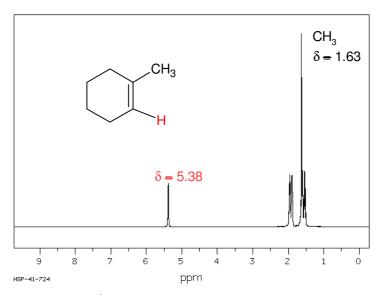
ИЧ-Спектри (IR). Валентните трептения на връзката C=C е в интервала 1600-1670 см⁻¹. На Фиг. 4 е даден ИЧ-спектър на 1-хексен.



Фиг. 4: ИЧ-спектър на 1-хексен с означения на характеристичните ивици.

В *спектрите на* 1 Н-ЯМР най-често за двойната връзка се съди по наличието на сигнал при $\delta = 4,5-6,5$ м.ч., който се дължи на протони при въглерод, свързан с двойната връзка:

Ако при съседните въглеродни атоми има други протони, обикновено се наблюдава сложна спин-спинова система. На Фиг. 5 е показан примерен спектър на 1-метилциклохексен.



Фиг. 5: ¹H-ЯМР-Спектър на 1-метил-1-циклохексен (мултиплетите между 1.5 и 2.0 м.ч. се дължат на метиленовите протони).

Получаване на алкени и циклоалкени

Реакции на елиминиране (символ E). Това са реакции, при които се създава двойна (или тройна) връзка. За да може да се осъществи елиминиране (отцепване) на малка молекула A–B, е необходимо изходното вещество да съдържа заместителите A и B при съседни въглеродни атоми. Най-често единият заместител (напр. A) е водород, а другият (B) – добра напускаща група. Добра напускаща група е тази, която след елиминирането дава стабилен, слабо базичен анион или неутрална молекула (както при реакциите на нуклеофилно заместване S_N). Ето защо продуктите, които се елиминират най-често са вода H-OH (дехидратация), халогеноводород, H-Hal или HX (дехидрохалогениране, отделят се HCl, HBr или HI), сярна киселина, H- OSO_2OH , но може да се елиминира също молекула водород, H—H (дехидрогениране, обикновено каталитично), молекула халоген (Hal) $_2$ (дехалогениране, T. E. отцепване на Cl $_2$, Er $_2$ или E1).

Така например, за да се елиминира **халогеноводород** НХ, е необходимо да се използва основа $(:B^{\ominus})$, която способства отделянето на протона:

Нарича се още β -елиминиране, тъй като заместителите A и B са при два съседни въглеродни атома, условно означавани с α и β . Известни са и реакции на α -елиминиране, когато A и B са при един и същ въглероден атом (вж. изонитрилна реакция).

Примери за конкретни реакции на елиминиране (назовават се с представката ∂e -):

1. Дехидрохалогениране (Е1 или Е2). Интересно е да се види, че дори в един относително прост пример като отцепване на бромоводород от 2-бромобутан с помощта на натриев етоксид $CH_3CH_2O^{\ominus}Na^{\oplus}$ като основа, се получават три изомерни бутена, като разбира се преобладава 2-бутен (с общ добив 81%) в съгласие с правилото на $3a\ddot{u}ueb$ (вж. по-долу).

Br
$$CH_3CH_2O \hookrightarrow$$
 $CH_3CH_2O \hookrightarrow$ $CH_3CH_2CH \rightleftharpoons CH_2$ $CH_3CH_2CH \rightleftharpoons CH_2$ $CH_3CH_2CH \rightleftharpoons CH_2$ $CH_3CH_2CH \rightleftharpoons CH_3$ CH_3 CH_3

В следните два примера алкените се изолират с добри добиви при сравнително меки условия – разтворител етанол и умерена температура. Основата отново е натриев етоксид:

Аналогично се добиват и циклоалкени. От стереохимична гледна точка е установено, че за образуване на преходното състояние бимолекулното елиминиране изисква антиперипланарно разположение на отцепващите се заместители (в случая H и Br), както е показано на схемата:

Най-често използваните базични аниони (основи) са: хидроксид HO^{\ominus} , метоксид CH_3O^{\ominus} , етоксид $C_2H_5O^{\ominus}$, *теме* бутоксид CH_3O^{\ominus} , амид CH_3O^{\ominus} , амид CH_3O^{\ominus} и др. п., а противойони обикновено са CI_3O^{\ominus} или CI_3O^{\ominus} или C

- 2. Дехидратиция (дехидратиране) на алкохолите става в присъствие на силна минерална киселина, напр. сярна или фосфорна.
- (a) алкени от алкохоли (*E*1 или *E*2) в присъствие на сярна киселина. Етилен се получава най-просто от етилов алкохол, изобутилен от *тетилов* алкохол:

$$\begin{array}{c} H \quad H \\ -C \quad C \quad H \quad \frac{CH_2}{180^{\circ}C} \quad H \quad H \\ \hline H \quad OH \\ \hline \text{Ethanol} \\ \text{(a 1° alcohol)} \end{array} \quad \begin{array}{c} CH_2 \\ + \text{H}_2\text{O} \\ H \quad DH \end{array} \quad \begin{array}{c} CH_3 \\ -C \quad OH \quad \frac{20\% \text{ H}_2\text{SO}_4}{85^{\circ}C} \quad CH_3 \\ -CH_3 \quad CH_3 \quad CH_3 \\ \hline CH_3 \quad CH_3 \quad CH_3 \quad CH_3 \\ \hline CH_3 \quad CH_3 \quad CH_3 \quad CH_3 \quad CH_3 \\ \hline CH_3 \quad CH_3 \quad$$

(б) във връзка с дехидратацията на алкохоли следва да се спомене, че циклохексен се произвежда лесно от евтината суровина фенол, продукт от преработката на каменовъгления катран. Първият етап е каталитично хидрогениране до съответния алкохол и той след това се подлага на дехидратация:

3. Дехалогениране (E2) – от вицинални дихалогенопроизводни с цинков прах. Реакцията всъщност е окислително-редукционна (цинкът е редуктор), но протича аналогично на бимолекулното елиминиране.

4. *Дехидрогениране* (дехидриране) – елиминиране на молекула водород при катализатор Pt, Pd:

Алканите могат да се дехидрогенират в промишлени условия и без катализатор, но при твърде висока температура: 750 °C.

Мономолекулно елиминиране (Е1)

То протича в два стадия. При първия се осъществява бавна йонизация на молекулата на субстрата до *карбениев йон*. Образувалата се в резултат на това йонна двойка представлява всъщност междинен продукт. Вторият стадий е бързо отцепване на

протон от карбениевия йон под действие на основа (в примера – водата). Пример – хидролиза на *трет*-бутилхлорид (2-метил-2-хлоропропан):

І стадий: Бавна спонтанна йонизация на изходното халогенопроизводно:

трет-бутилхлорид (субстрат)

II стадий: *Бързо* захващане на протон от основата (водата също е слаба основа!) и възникване на алкен:

$$H$$
— \ddot{O} : + H — \ddot{G} — α CH_3 H — \ddot{O} — C H + H C CH_3 изобутилен

Бавната йонизация на молекулата на субстрата е скоростоопределящ стадий за цялата реакция, поради което реакцията се определя като мономолекулна. Скоростта на реакцията зависи единствено от концентрацията на субстрата:

$$v = k [R-X]$$

т. е. реакцията е от първи порядък (Х е халоген или добра напускаща група).

Освен даденият по-горе пример, хидролизата на mpem-бутилхлорид, аналогично може да се отбележи и метанолизата на mpem-бутилбромид — също по механизъм E1:

$$CH_{3} \xrightarrow{C} \xrightarrow{Br} : \xrightarrow{CH_{3}OH} : \overrightarrow{Br} : \xrightarrow{H_{3}C} \xrightarrow{C} \xrightarrow{H_{3}C} \xrightarrow{H} \xrightarrow{H_{3}C} C = C \xrightarrow{H} + \xrightarrow{H} \xrightarrow{C} \xrightarrow{C} CH_{3}$$

Както вече знаем, стабилността спада от третични към първични карбениеви йони (карбокатиони) до метил-катион:

$$R_3C^{\oplus} > R_2CH >> RCH_2 > CH_3$$

Следователно по механизъм E1 елиминирането ще протича най-лесно при третични халогенопроизводни или при третични алкохоли, но е възможно също и при вторични:

$$\begin{array}{c} X \\ R-CH-CH-R \xrightarrow{\downarrow} R-CH-CH-R \xrightarrow{\oplus} RCH=CHR \\ \downarrow \\ H \end{array}$$

втор. халогеналкан

Трябва да се има предвид, че един и същ субстрат (халогенопроизводно, алкохол) може в зависимост от реакционните условия (температура, разтворител, реагент) да реагира както по мономолекулен, така и по бимолекулен механизъм, а често и по смесен механизъм, т. е. част от молекулите – по единия, друга част – по другия механизъм.

При алкохолите е необходимо първоначално хидроксилната група да се превърне в добра напускаща група като се протонира, но най-бавният стадий си остава образуването на карбениев йон. Под действието на основа, намираща се в реакционната среда, той се депротонира до алкен (в случая 2-бутен):

Ролята на основа може да играе хидрогенсулфатният йон $HOSO_2O^{\ominus}$ (ако се използва сярна киселина) или дори молекула вода (ако реакцията се провежда във водна среда).

Бимолекулно елиминиране (Е2)

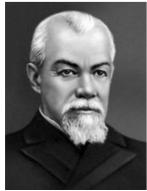
Бимолекулното елиминиране (E2) протича по т. нар. *съгласуван*³ механизъм, което означава, че атаката на базичния анион за свързване на протона и отделянето на напускащата група става едновременно, т. е. съгласувано. В преходното състояние протонът все още не е докрай откъснат, а напускащата група – бром – все още не е докрай напуснала субстрата като анион. Това се означава с частични валентни връзки и частични електрични заряди: δ^{\ominus} .

.

³ Англ. concerted. Нарича се също синхронен механизъм.

Преходно състояние

Наречен е "бимолекулен", тъй като според кинетичното уравнение скоростта на реакцията зависи както от концентрацията на базата, така и от концентрацията на субстрата, т. е. реакцията е от *втори порядък*:



Фиг. 6: А. М. Зайцев

$$v = k [C_2H_5ONa][CH_3CH(Br)CH_3]$$

В органичната химия обикновено порядък и молекулност на реакцията съвпадат.

Преходното състояние на реакцията E2 изисква точно определена пространствена конформация на елиминиращите се частици, т. е. **H** и **Br** (респ. **A** и **B**) трябва да са в антиперипланарно положение.

Правило на Зайцев⁴ (1875 г.). При елиминирането на НВг от 2-бромопропан е възможен само един алкен – пропен, тъй като е все едно от кой съседен (β или β) въглероден атом ще се отцепи протонът:

Това е валидно за всички случаи, когато при съседните β -въглеродни атоми има равен брой протони – продуктът може да е един единствен олефин.

Ако обаче се използва 2-бромобутан като субстрат, има две възможности за отделяне на протона (β или β), при това ще се получат два позиционни изомера, 1-бутен и 2-бутен:

⁴ Александр Михайлович Зайцев (1841-1910) – руски химик-органик, любим ученик на А. М. Бутлеров. Завършил е Казанския университет (Русия). В периода 1862-1865 г. е усъвършенствал образованието си в лабораториите на Колбе в Марбургския университет (Германия) и на Вюрц в Париж. От 1865 г. е професор в Казанския университет.

Статистически вероятността да се отцепи протон от метиловата група ($\mathrm{CH_3}$) е поголяма, отколкото от метиленовата ($\mathrm{CH_2}$), в съотношение 3:2. Ето защо статистически трябва да очакваме че ще се получи смес от 60 % 1-бутен и 40 % 2-бутен. Реалните резултати от експеримента обаче са 19:81 % в полза на 2-бутена! Следователно тук е налице ясно изразено предпочитание – протонът се отделя предимно от онзи въглероден атом, при който е имало по-малко водородни атоми, т. е. от метиленовата ($\mathrm{CH_2}$), а не от метиловата ($\mathrm{CH_3}$) група. Това е една *региоселективна реакция*.

Ако при възможност за образуване на конституционно изомерни продукти, се получава само единият от тях, реакцията е **региоспецифична**. Ако се образува смес от очакваните изомери в съотношение, различно от статистически очакваното, реакцията е **региоселективна**.

Правилото на Зайцев гласи, че при възможност за получаване на изомерни алкени се получава предимно онзи от тях, в който има повече алкилови заместители около двойната връзка. Или с други думи – водород се отделя от онзи съседен въглероден атом, при който има по-малък брой водородни атоми. Обяснението е, че при *Е*2-реакциите по-големият брой алкилови групи стабилизират преходното състояние, а освен това крайният продукт 2-бутен е термодинамично по-стабилен (по-беден на вътрешна енергия) от 1-бутен, т. е. важна роля играе както кинетичният, така и термодинамичният контрол:

Ето конкретен пример – елиминиране на хлороводород с помощта на алкохолна калиева основа:

$$(K^{+}) \xrightarrow{H\overset{\circ}{\mathbb{Q}}} \xrightarrow{\hspace{0.5cm}} H \xrightarrow{\hspace{0.5cm}} CH \xrightarrow{\hspace{0.5cm}}$$

Правилото на Зайцев е в сила също и при дехидратацията на алкохоли със сярна киселина, както показва следният пример (реакцията е *E*1):

Правилото на Зайцев не бива да се възприема абсолютно – региоселективността зависи от повече фактори и от някои реакционни параметри. При съпоставка на следните две реакции се набива в очи колко съществен например е обемът на използваната база при дехидрохалогенирането:

Очевидно тук става дума за невъзможност на обемистия *трет*-бутоксиден анион $(CH_3)_3C-O^{\ominus}$ да проникне към метиленовата група, докато отнемането на протон от пространствено по-достъпната крайна метилова група не е проблем.

Както беше споменато, при дехидратацията на алкохоли в кисела среда хидроксилната група става добра напускаща група след като предварително се протонира до хидроксониев йон, който по-нататък се отцепва като молекула вода. Водата служи накрая и като основа, като подпомага отделянето на протона:

$$\begin{array}{c|c} & -C - C \\ \hline & \vdots \\ OH H \\ H_2O - H \\ \hline \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} & -C - C \\ \hline & \vdots \\ OH H \\ \hline H \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} & -C - C \\ \hline & \vdots \\ H_2O - C \\ \hline & \vdots \\ H_2O - C \\ \hline \end{array}$$

Друг често използван метод за получаване на алкени е превръщането на алкохолната група –ОН в *тозилат*, т. е. естер на *р*-толуенсулфонова киселина, за краткост наричана с тривиалното название *"тозилова киселина*" или Ts–OH. В този случай добрата напускаща тозилокси-група ($-OSO_2C_6H_4-CH_3$ или -OTs) след отделяне от субстрата се превръща в стабилен слабо базичен анион $OSO_2C_6H_4-CH_3$ (*"тозилат*"-йон). В крайна сметка заедно с протона се елиминира *р*-толуолсулфонова киселина.

ОН +
$$CI = \frac{\text{Тозил (Ts)}}{\text{О}}$$
 — CH_3 — $O-Ts$ + $O-Ts$ +

Успоредно протича и нуклеофилно заместване на тозилокси-групата до метоксици-клохексан.

Правило на Хофман. Отнася се главно за по-особени реакции на елиминиране – т. нар. *хофманово разпадане* на кватернерни (четвъртични) амониеви хидроксиди $[R_4N^{\oplus}]^{\ominus}$ ОН, при което освен вода се отцепва и триалкиламин. За основа служи самият хидроксиден йон:

$$R \xrightarrow{|\bigoplus|} CH_2 \xrightarrow{CH_2} H \xrightarrow{+} OH \longrightarrow R_3N + CH_2 = CH_2 + H_2O$$

Съгласно *правилото на Хофман* протонът се отделя от онзи въглероден атом, при който има повече водородни атоми – от крайната метилова група (обратно на правилото на Зайцев), затова се получава главно 1-бутен и съвсем малко 2-бутен. Следната схема илюстрира *правилото на Хофман и хофмановото елиминиране*:

Тук обяснението е, че триалкиламониевата група е твърде обемиста и поради това насочва основата ${}^{\Theta}$ ОН към крайната метилова група, която е пространствено подостъпна за откъсване на протона.

Трябва винаги да се държи сметка за това, че при едни и същи условия заедно с елиминирането (E) протича и конкурентната реакция на нуклеофилно заместване (S_N). Това е така, защото много често основите са едновременно и нуклеофилни реагенти. Коя реакция ще преобладава, зависи от реакционните условия (температура, разтворител и пр.). Този проблем се обсъжда по-детайлно при теорията за реакциите на нуклеофилно заместване (вж. в раздела "Халогенопроизводни"). Условно се приема, че за елиминиране на халогеноводород по-успешно се използва реактивът алкохолен разтвор на калиева основа (КОН/ЕtOH), а за заместване на халоген с хидроксилна група — воден разтвор на натриева основа (NaOH/H₂O). Следната схема е добра илюстрация за конкурентността между двете реакции E2 и S_N2 :

$$(a) \qquad + \qquad Nu - H \qquad + \qquad X^{-}$$

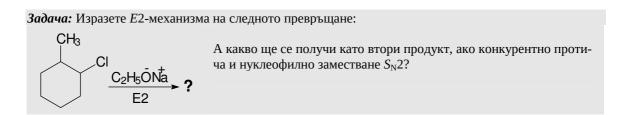
$$(b) \qquad C \qquad + \qquad X^{-}$$

$$(b) \qquad C \qquad + \qquad X^{-}$$

$$(b) \qquad C \qquad + \qquad X^{-}$$

$$S_{N^{2}} \qquad Nu - C \qquad + \qquad X^{-}$$

По правило, ако реагентът е добър нуклеофил, но слаба основа (например I^{Θ}), ще преобладава нуклеофилното заместване, обаче силните основи обикновено са и добри нуклеофили (например $C_2H_5O^{\Theta}$) и тогава двете реакции (E и S_N) протичат успоредно. Относително силни основи, но слаби нуклеофили, са пространствено запречените амини, като например триетиламин (C_2H_5)₃N: или диизопропиламин [(C_2H_3)₂CH]₂NH и др. Те се използват за ефективно елиминиране на халогеноводород.



Химични свойства

Реакции на електрофилно присъединяване (A_E)

Те протичат по два различни механизма в зависимост от това, дали се присъединяват несиметрични реагенти от типа $^{\delta \oplus} A - B^{\delta \ominus}$ или симетрични молекули като халоген (Cl₂, Br₂, I₂) и т. п.

(1) Присъединяването на H-Hal (H-X) от типа $^{\delta \oplus}$ А-В $^{\delta \ominus}$ към несиметрични алкени е **региоселективна** реакция (образува се *предимно* единият от възможните изомерни продукти). За да стане по-ясно това, първо ще разгледаме присъединяването на HBr към един симетрично заместен етилен: R^1 –CH=CH– R^2 , където R^1 и R^2 може да са еднакви или различни. Въпреки че тук са възможни два продукта (а) и (б), те структурно са много сходни и – както може статистически да се очаква – се получават с почти еднакви добиви:

$$R^{1}-CH=CH-R^{2} + H-Br \longrightarrow R^{1}-CH-CH_{2}-R^{2} + R^{1}-CH_{2}-CH-R^{2}$$

$$R^{1}-CH-CH_{2}-R^{2} + R^{1}-CH_{2}-CH-R^{2}$$

$$R^{1}-CH-CH_{2}-R^{2} + R^{1}-CH_{2}-CH-R^{2}$$

$$R^{1}-CH-CH_{2}-R^{2} + R^{1}-CH_{2}-R^{2}$$

$$R^{1}-CH-CH_{2}-R^{2} + R^{1}-CH-R^{2}$$

$$R^{1}-CH-CH_{2}-R^{2} + R^{2}-CH-R^{2}$$

$$R^{1}-CH-CH_{2}-R^{2} + R^{2}-R^{2}$$

$$R^{1}-CH-CH_{2}-R^{2}$$

$$R^{1}-CH-CH_$$

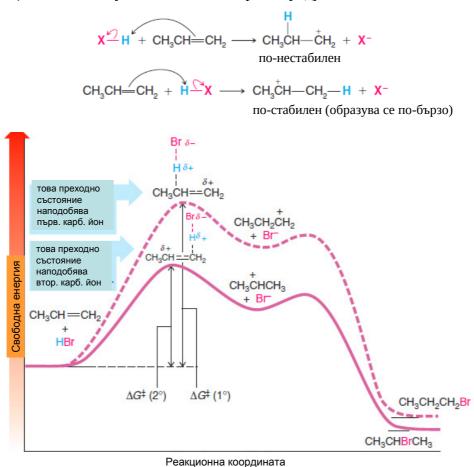
Ако обаче присъединяваме бромоводород към несиметрични алкени, като например R–CH= CH_2 или R_2C =CH–R, то енергията на преходните състояния за двата възможни изомерни продукта ще бъде различна и оттам единият ще се образува побързо от другия (кинетичен контрол) и ще преобладава в продуктовата смес. При това се оказва, че водородният атом от H-Br се присъединява *предимно* към онзи от двата въглеродни атома, който притежава повече водородни атоми, т. е. който е похидрогениран:

$$R-CH=CH_2 + H-Br$$
 \longrightarrow $R-CH-CH_3$ $+$ $R-CH_2-CH_2$ \to Br \to Ar \to

Тези закономерности се обясняват с **механизма на електрофилното присъединя- ване**. Първоначално възникващият с протона (електрофил!) от H–Br нестабилен π -

⁵ http://ochemist.losttribesource.org/orgchem/pdf/halogeno.pdf

комплекс преминава лесно в σ -комплекс, който в случая е един карбениев йон. Постабилният от възможните карбениеви йони⁶ се образува с по-голяма скорост (вж. Фиг. 7). Към него бързо (йонна реакция!) се свързва нуклеофилният анион на реагента (Br^{Θ}) и така се получава стабилният краен продукт.



Фиг. 7: Енергетична диаграма на електрофилното присъединяване (A_E), обясняваща правилото на Марковников. Вторичният карбениев йон като междинен продукт има по-ниска енергия (постабилен) и това е свързано с понижение на активиращата енергия, означена тук с $\Delta G^{\neq}(2^{\circ})$.

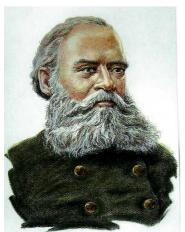
Реакционната схема, съответстваща на Фиг. 7, е следната:

-

 $^{^{6}}$ Припомнете си стабилността на карбениевите йони: третични > вторични > първични > [CH $_{3}$] $^{+}$.

Реакционната способност на халогеноводородите спрямо реакцията A_E спада в реда HI > HCl > HBr > HF (помислете за разумно обяснение на този факт!). Присъединяването на HF обикновено се съпровожда от полимеризация на алкена.

Правило на Марковников⁷ (определение): при присъединяване на несиметрични реагенти към несиметрични алкени електрофилната (електроположителната) част $A^{\delta\oplus}$ на реагента $^{\delta\oplus}A-B^{\delta\ominus}$ (обикновено това е $H^{\delta\oplus}$ или H^{\oplus}) се присъединява към онзи въглероден атом от двойната връзка, при който има повече водородни атоми, т. е. така, че да се получи по-стабилен междинен карбокатион.



Фиг. 8: В. В. Марковников

(2) **Присъединяване на сярна киселина**, H_2SO_4 . Протича по правилото на Марковников (Фиг. 8), като отрицателната част на реагента е хидрогенсулфатният йон $[HSO_4]^{\Theta}$.

Например пропилен и сярна киселина:

Получава се кисел изопропилов естер на сярната киселина или изопропил-хидрогенсулфат. От него след хидролиза може да се добие 2-пропанол:

$$CH_{3}CH = CH_{2} \xrightarrow{H_{2}SO_{4}} CH_{3}CHCH_{3} \xrightarrow{H_{2}O} CH_{3}CHCH_{3} + H_{2}SO_{4}$$

$$OSO_{3}H OH$$

Това е индиректен начин за присъединяване на вода към пропен.

(2) **Присъединяване на вода (хидратация)**, H_2O/H^+ . Протича както с всеки друг несиметричен реагент $^{\delta \oplus}H^{-\delta \ominus}OH$, но се катализира от протонови киселини и първият стадий е относително бавното обратимо присъединяване на протон към двойната връзка. Получаващият се междинно карбениев йон всъщност е σ -комплексът и

⁷ Владимир Васильевич Марковников (1837–1904) – завършва Казанския университет в Русия през 1860 г. Отначало работи като лаборант, по-късно специализира в Западна Европа при Байер, Ерленмайер и Колбе. На 32 години става професор, преподава в университетите на Казан и Москва.

⁸ *AH2.*: In the ionic addition of an unsymmetrical reagent to a double bond, the positive portion of the adding reagent attaches itself to a carbon atom of the double bond so as to yield the more stable carbocation as an intermediate (*Solomons & Fryhle*, 10th Ed.).

този стадий определя реакцията като електрофилна. Всъщност механизмът на хидратацията на алкени е същият, както при елиминирането на вода от алкохоли, но в обратната посока (принцип на микроскопичната обратимост)! Правилото на Марковников е в сила:

бавно:
$$\begin{array}{c} CH_2 \\ CH_3 \\ C$$

(3) **Присъединяването на халоген (халогениране)**, X_2 или (Hal)₂, протича през т. нар. "ониеви" йони (бромониев, хлорониев, йодониев), които представляват триатомни хетероциклени йони, включващи халогена като хетероатом. Още в началото да отбележим, че присъединяването на йод (I₂) към двойната връзка C=C е равновесна реакция, изтеглена към алкен и йод, и поради това няма особено практическо значение. Присъединяването на флуор (F₂) е твърде бурно и се съпътства от окислителни реакции – също няма практическо значение. Ето защо ще имаме придвид главно хлорирането и бромирането, при което се получават *вицинални* (съседни) дихалогенопроизводни на алканите или циклоалканите. Бромирането се използва като качествена реакция за доказване на двойна връзка – от алкени червеният разтвор на бром в тетрахлорметан се обезцветява веднага.

Хлорирането на етилен се прилага промишлено при производството на вициналния 1,2-дихлороетан (етиленхлорид, $Cl-CH_2CH_2-Cl$), който е много добър органичен разтворител и изходна суровина за добив на винилхлорид:

$$C = C$$
 $C = C$
 $C =$

$$CI-CH_2CH_2-CI + KOH \longrightarrow CH_2=CH-CI + KCI + H_2O$$

Бромирането на циклохексен протича региоспецифично до *транс*-1,2-дибромоциклохексан:

За обяснение на тази региоспецифичност се приема, че в хода на реакцията се създава триатомен пръстен с хетероатом положително зареден бром. Подобни йони се наричат "халониеви йони", в случая на бромиране – бромониев йон. При доближаване на бромната молекула към π -връзката се предизвиква динамична поляризация на връзката $^{\delta\oplus}$ Вг \to Вг $^{\delta\ominus}$, при което по-далечният бром се отделя като анион, а поблизкият се свързва като електрофил Вг $^{\oplus}$ към двойната връзка и по този начин се образува триатомния хетеропръстен:

Този стадий е по-бавен и е скоростопределящ. В следващия стадий бромониевият йон търпи тилна атака от нуклеофила Br^{\ominus} , като едновременно с това триатомният пръстен се отваря и двата бромни атома заемат антиперипланарно положение:

Вторият стадий напомня на бимолекулното нуклеофилно заместване. Ето как ще изглежда този механизъм конкретно за бромирането на циклопентена:

$$\vdots \ddot{\mathsf{Br}} \vdots + \underbrace{\overset{\mathsf{Br}}{\mathsf{Br}}}_{\mathsf{Br}} + \underbrace{\overset{\mathsf{Br}}{\mathsf{Br}}}_{\mathsf{Br}} + \underbrace{\overset{\mathsf{Br}}{\mathsf{Br}}}_{\mathsf{Br}}$$

транс-1,2-дибромоциклопентан (рацемична смес)

Обърнете внимание, че бромидният йон (Br^{Θ}) с еднаква вероятност може да атакува както въглеродния атом № 1, така и съседния въглерод № 2, поради което възниква смес от двете енантиомерни форми на продукта в равни количества (рацемична смес).

(4) **Присъединяване на халоген и вода** – **синтез на халогенхидрини**. Хипохлористата киселина (HOCl) е много слаба (р K_a = 7.53), а хипобромистата (HOBr) – още по-слаба (р K_a = 9.24). Затова те не се присъединяват като киселини H–OX, а като халоген и вода и междинно се преминава през съответния халониев йон. Тази концепция се основава на известните от неорганичната химия равновесия:

$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrows HOCl + HCl$$
 $Br_2 + H_2O \leftrightarrows HOBr + HBr$

т. е. хипохлористата и хипобромистата киселина са винаги в равновесие със свободен халоген (X_2) .

$$C = C + X_2 + H_2O \longrightarrow -C - C + HX$$

Получените съединения са β -халогенирани алкохоли, наричани общо *халогенхидрин*, например от етилен се получава **етилен-хлорхидрин** (HO-CH₂CH₂-Cl), а от циклохексен – **циклохексен-хлорхидрин**:

$$\begin{array}{c}
\text{Cl}_2, \text{H}_2 \overset{\circ}{\text{O}}, 0^{\circ} \text{C} \\
& \overset{\circ}{\text{H}} \\
& \overset{\circ}{\text{H}}
\end{array}$$

70–73% 2-хлороциклохексанол

Региоселективността на реакцията може да се обясни с бромирането на изобутилен:

$$\frac{\mathsf{Br_2}}{\mathsf{Br}}$$
 $\frac{\mathsf{Br}}{\mathsf{OH}_2}$ $\frac{\mathsf{IOH}_2}{\mathsf{Br}}$ $+$ $\mathsf{H}_3\mathsf{O}^+$ $\mathsf{I-бромо-2-метил-2-пропанол}$

⁹ В този тип формули, ако в края на валентните черти липсва друг заместител, по подразбиране там има метилова, метиленова или метинова група.

Водната молекула атакува като нуклеофил въглеродния атом от бромониевия йон, означен с δ +, който наподобява третичен карбениев йон, така че бромът остава свързан с по-хидрогенирания въглероден атом. Всъщност формално се спазва правилото на Марковников за електроположителната (електрофилната) част на реагента, която в случая е Cl или Br.

(5) **Присъединяване на боран** (2 $BH_3 \leftrightarrows B_2H_6$) **(хидробориране)**. Диборанът¹⁰ (B_2H_6) при разтваряне в етилов етер или в тетрахидрофуран образува донорно-акцепторен комплекс на борана (BH_3):

$$B_2H_6 + 2:0:$$
 $\longrightarrow 2H \stackrel{H}{\longrightarrow} 0:$

Този комплекс освобождава боран, ковалентно съединение, в което връзките $H\leftarrow B<$ са поляризирани така, че водородът е по-електроотрицателната, а борът – по-електроположителната част на реагента, т. е. $^{\delta\ominus}H\leftarrow B^{\delta\ominus}$. По тази причина, съгласно общата формулировка на правилото на Марковников, електроположителната част (- BH_2) се присъединява към по-хидрогенирания, а електроотрицателната ($^{\delta\ominus}H\leftarrow$) към другия въглероден атом. И това се отнася за трите връзки B-H, както е показано на схемата по-долу за реакцията на пропилен с боран:

Към това се трябва да се добави и по-добрата пространствена достъпност до крайната метиленова група. Продуктът е трипропилборан (общо наименование *триалкилборан*, R₃B). Процесът е наречен *хидробориране на алкени*. Получените триалкилборани могат по-нататък да бъдат превърнати или (а) в **алкани** чрез хидролиза, или (б) в **алкохоли** чрез окисление с водороден пероксид:

20

 $^{^{10}}$ Припомнете си молекулния строеж на диборана $\mathrm{B_2H_6}$ от неорганичната химия.

$$3 \text{ R-CH=CH}_2 \xrightarrow{\text{В}_2\text{H}_6} \xrightarrow{\text{2 BH}_3} (\text{R-CH}_2\text{-CH}_2)_3 \text{В}$$
 $3 \text{ R-CH=CH}_2 \xrightarrow{\text{В}_2\text{H}_6} \xrightarrow{\text{2 BH}_3} (\text{R-CH}_2\text{-CH}_2)_3 \text{В}$
 $3 \text{ R-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{ B(OH)}_3 = \text{H}_3 \text{ВО}_3$

борна киселина

 3 HO-OH
 $3 \text{ R-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} + \text{ B(OH)}_3$

първичен алкохол

След хидробориране-окисление в крайна сметка се образуват алкохоли анти-Марковников. Така например, ако към 1-хексен се присъедини вода в присъствие на киселина, ще се получи 2-хексанол в съответствие с Марковников:

$$\xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O}}$$

Докато ако проведем първо хидробориране и после окисление с водороден пероксид, ще изолираме накрая 1-хексанол, т. е. първичен алканол анти-Марковников:

3адача. Изразете схема на взаимодействието на 1-метилциклохексен последователно с диборан и с водороден пероксид. Какво би се получило, ако се присъедини директно вода/ H^{\oplus} към същия циклоалкен? Назовете продуктите.

(6) **Реакции на радикалово присъединяване** (A_R). В присъствие на пероксиди (прекиси) [ROOR или RCO-OO-COR] реакцията протича по радикалов механизъм и поради това – обратно на правилото на Марковников¹¹. Така от пропилен се получава 1-бромопропан, а не изопропилбромид:

$$H_3$$
С— C H= C H $_2$ + H Br $\xrightarrow{\text{пероксид}}$ → H_3 С— C H $_2$ - C H $_2$ - D Rr $_1$ -бромопропан

Най-често се използват т. нар. *диацилпероксиди*, които при нагряване лесно се разпадат до свободни радикали, предизвикващи хомолиза на бромоводородната молекула до карбоксилна киселина и бромен радикал (атом):

21

 $^{^{11}}$ Общ принцип в химията: ако при различни условия от едни и същи изходни вещества се получават различни продукти, то реакциите протичат по различни механизми!

По-нататък реакцията следва по принцип познатия верижно-радикалов механизъм:

$$CH_3CH=CH_2 \quad + \quad Br \bullet \longrightarrow CH_3-\bullet CH-CH_2-Br$$

$$CH_3-\bullet CH-CH_2-Br \quad + \quad H-Br \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-Br \quad + \quad Br \bullet \quad \text{и т. н.}$$

Полученият 1-пропилбромид е анти-Марковников, защото междинно се образува по-стабилният вторичен радикал [CH_3 –CH– CH_2 –Br], а не алтернативно възможният първичен радикал [CH_3 –CH(Br)– CH_2 •].

(7) **Реакции на спрегнато нуклеофилно присъединяване** (A_N) към активирана двойна връзка. Когато двойната връзка е спрегната с електроноакцепторна група (алдехидна -CHO, кетонна -COR, карбоксилна -COOH, цианидна -CN, нитрогрупа -NO₂ или друга група с поляризирана π -връзка), на β -място се създава частичен положителен заряд, а това е предпоставка за взаимодействие с нуклеофили¹².

Ако приемем, че електрофилната част на реагента Nu-E е протон $(E^{\oplus} = H^{\oplus})$, то всъщност първоначално става 1,4-присъединяване, като след това енолната форма се връща отново в карбонилна:

Пример 1: Нуклеофилно присъединяване на вода към спрегнати кетони в присъствие на базичен катализатор (калциев хидроксид):

Пример 2: Нуклеофилно присъединяване на циановодород към спрегнатия кетон 1,3-дифенилпропенон (халкон):

¹² Bw. https://en.wikipedia.org/wiki/Nucleophilic conjugate addition

$$C_6H_5CH = CHCC_6H_5 + CN \xrightarrow{(HCN)} C_6H_5CH = CHCC_6H_5$$

$$C_6H_5CH = CHCC_6H_5 + CN$$

$$CN$$

$$95\%$$

2,4-дифенил-4-оксобутанонитрил

(8) **Каталитично хидрогениране на алкени** (катализатори: Pt, Pd, Ni) – присъединяване на молекулен водород. Така от ненаситени се получават наситени въглеводороди.

$$CH_{2} = CH_{2} + H_{2} \xrightarrow{\text{Ni, Pd,}} CH_{3} - CH_{3}$$

$$CH_{3}CH = CH_{2} + H_{2} \xrightarrow{\text{Ni, Pd,}} CH_{3}CH_{2} - CH_{3}$$

$$CH_{3}CH = CH_{2} + H_{2} \xrightarrow{\text{or Pt}} CH_{3}CH_{2} - CH_{3}$$

Каталитичното хидрогениране е *стереоспецифична реакция* – двата водородни атома се присъединяват от една и съща страна на двойната връзка, нарича се още *син*-присъединяване (двата нови водорода са в синперипланарно положение).

По тази причина, ако изходното съединение е циклично, се образуват само съответните *цис*-изомери:

- (9) Окисление. В зависимост от окислителя и от реакционните условия от алкените могат да се получат продукти от различни класове органични съединения. Ще разгледаме тук четири типа важни окислителни реакции.
- а) Окисление с разреден воден разтвор на калиев перманганат в неутрална или слабо алкална среда ———— вицинални двувалентни алкохоли (гликоли):

a)
$$R^1$$
— CH = CH — R^2 $\xrightarrow{p.KMnO_4}$ R^1 — CH — CH — R^2
 OH OH

б) Окисление с воден разтвор на $KMnO_4$ в присъствие на силна киселина \longrightarrow разпадане с разкъсване на веригата до смес от карбоксилни киселини:

6) R1—CH=CH—R2
$$\xrightarrow{p.KMnO_4/H^+}$$
 R1—COOH + HOOC—R2

в) Окисление с озон (*озонолиза*) — смес от карбонилни съединения – алдехиди или кетони. Строежът на озона обикновено се представя като резонансен хибрид:

Озонолизата се провежда в два стадия. Първоначално към двойната връзка става 1,3-присъединяване на молекулата на озона до начален (или първичен) озонид, който се прегрупира в стабилен петатомен хетероцикъл, наречен *озонид*. Той впоследствие се редуцира с диметилсулфид (СН₃-S-CH₃) или с цинк и оцетна киселина (Zn/CH₃COOH) до алдехиди или кетони.

Най-общо схемата на озонолизата може да се изрази така:

$$\begin{array}{c}
R \\
C + C
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R'' \\
(1) O_3, CH_2CI_2, -78^{\circ}C
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R \\
C = O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R'' \\
O = C
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R'' \\
H$$

По получените крайни карбонилни продукти може да се съди за мястото на двойната връзка в изходния алкен. Това се практикува при изясняване на строежа на природни ненаситени съединения. Ето един пример:

3адача. Неизвестен алкен с брутна формула C_7H_{12} след озонолиза дава един единствен продукт – дикарбонилно съединение. Какъв ли е бил строежът на изходния алкен? Дайте наименованията.

$$C_7H_{12} \xrightarrow{\begin{array}{c} (1) \ O_3, \ CH_2CI_2, \\ -78^{\circ}C \\ \hline (2) \ Me_2S \end{array}} \stackrel{O}{\longrightarrow} H$$

г) Окисление с пероксикарбоксилни киселини (перкиселини, RCO₃H) – реакция на *Прилежаев*. Получават се триатомни хетероциклени съединения, наречени **епоксиди** или **оксирани**. Пероксикиселините са производни на водородния пероксид и имат следния строеж:

Механизмът на реакцията по принцип е електрофилно *син*-присъединяване на кислороден атом към двойната връзка (забележете – крайният кислороден атом е електрофилен и носи δ^{\oplus}). Протича съгласувано (синхронно) преразпределение на химичните връзки до епоксид (оксиран) и карбоксилна киселина:

(В посоченото преходно състояние – по дефиниция – старите връзки не са докрай разкъсани, а новите още не са докрай образувани.)

Наименованията по IUPAC и свойствата на епоксидите са разгледани по-подробно заедно с етерите в раздела "Етери и епоксиди"¹³.

(10) Полимеризация на алкени. Тя най-често се катализира от минерални киселини (катионна полимеризация) или от свободни радикали (радикалова полимеризация). Прилага се в промишленото производство на ценни за бита и за техниката пластмаси на полимерна основа. Наименованията на полимерите се образуват като пред името на съответния мономер се поставя представката "поли". Примери:

(a) **Етилен**
$$\rightarrow$$
 полиетилен (ПЕ или РЕ): кат. H^+ или RO^{\bullet} п $CH_2 = CH_2 \longrightarrow [-CH_2 - CH_2 -]_n$

¹³ http://ochemist.losttribesource.org/orgchem/pdf/eth&epox.pdf

(б) **Пропилен** \rightarrow **полипропилен** (ПП или PP): кат. H^+ или RO^{\bullet}

(в) *Стирен* (стирол) \rightarrow *полистирен* (полистирол, PS):

$$H_2C$$
 CH CH_2-CH

 (Γ) Винилхлорид \rightarrow поливинилхлорид (PVC):

$$n CH_2 = CH - CI \longrightarrow \begin{bmatrix} CI \\ CH - CH_2 \end{bmatrix}_n$$

По-подробно полимеризацията и използването на полимерите във фармацията и в техниката се обсъжда в раздела "*Синтетични полимери*"¹⁴.

И. Иванов © 3.09.2015

-

¹⁴ http://ochemist.losttribesource.org/orgchem/pdf/lect.htm