

Теоретические основы органической ХИМИИ

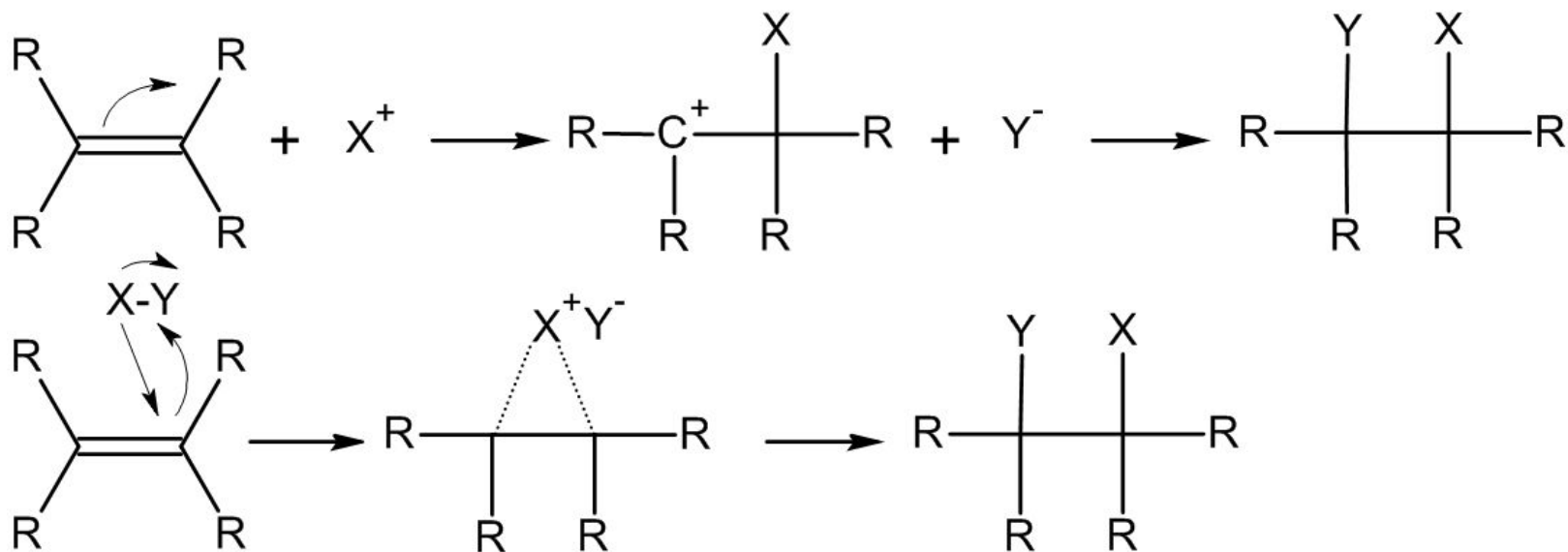
Электрофильное присоединение по кратным связям

Лекция 32
(электронно-лекционный курс)

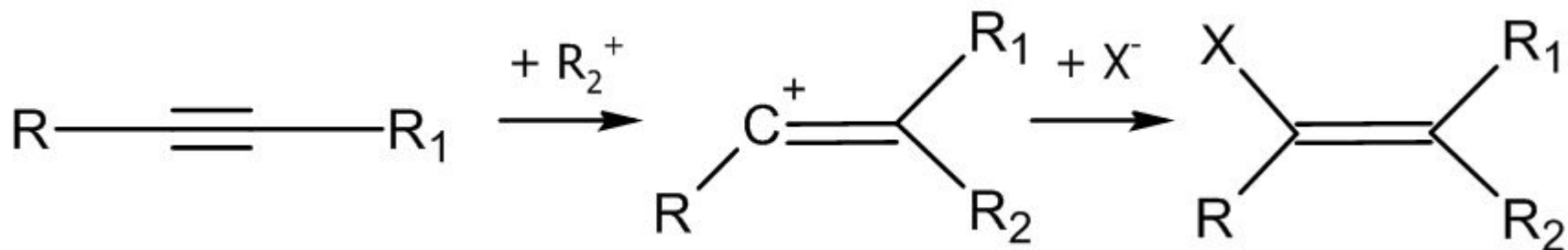
Проф. Бородкин Г.И.

Электрофильное присоединение по кратным связям

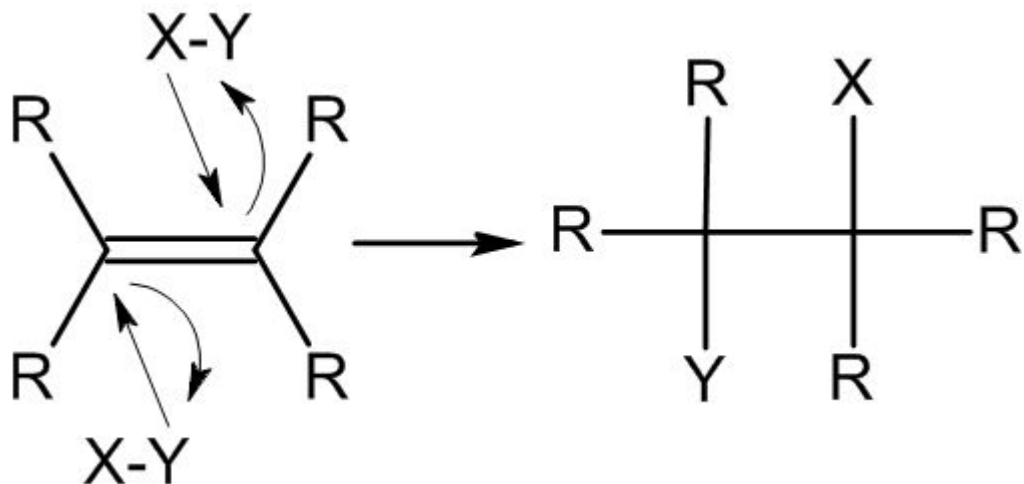
Addition electrophilic bimolecular Ad_E2



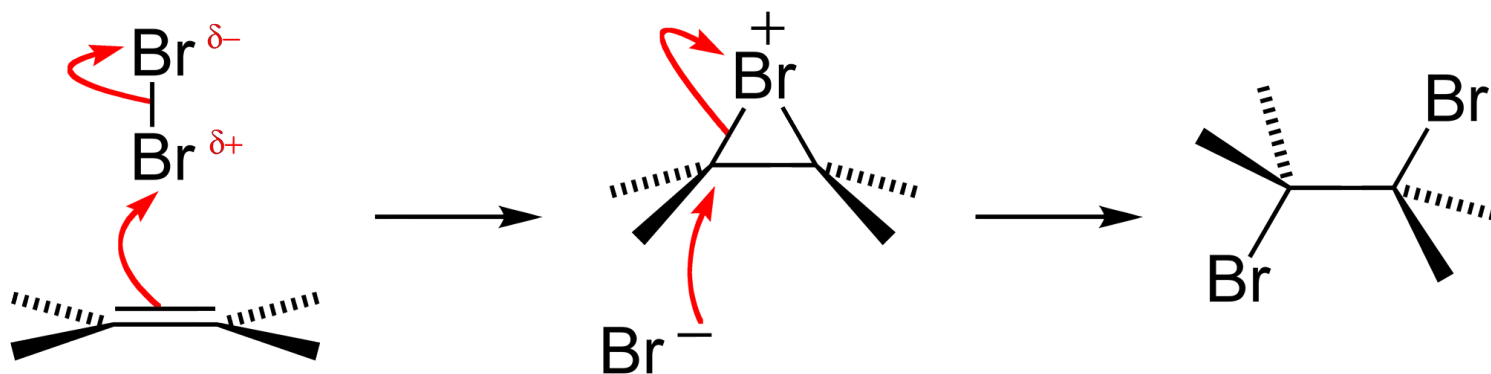
Присоединение по тройной связи



Реакция тримолекулярного присоединения Ad_E3
(редко)



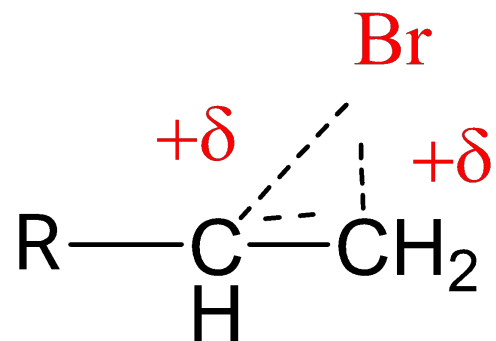
Галогенирование как анти-присоединение в полярных растворителях



МОСТИКОВЫЙ
ИОН

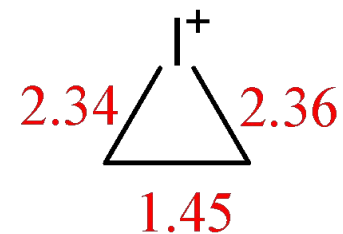
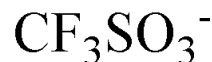
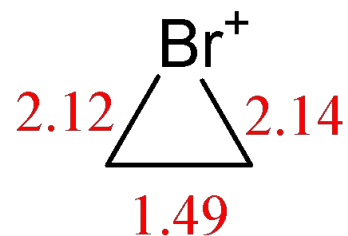
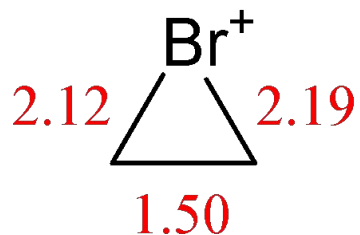
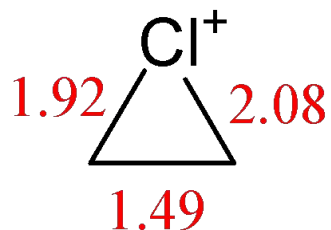
В зависимости от заместителя R возможно образование

несимметричного
мостикового иона



РСА галогенониевых ионов

(длины связей в ангстремах)

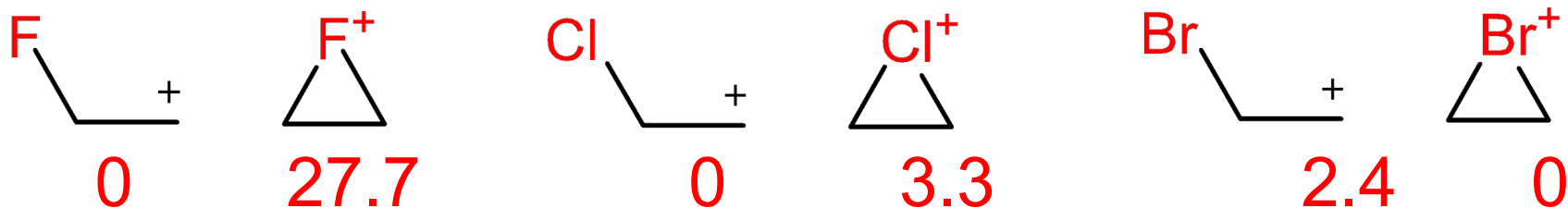


↑
Асимметрия
больше, чем
для бромониевых
иодониевых ионов

С-С в ионах больше,
чем С=С (1.34А)

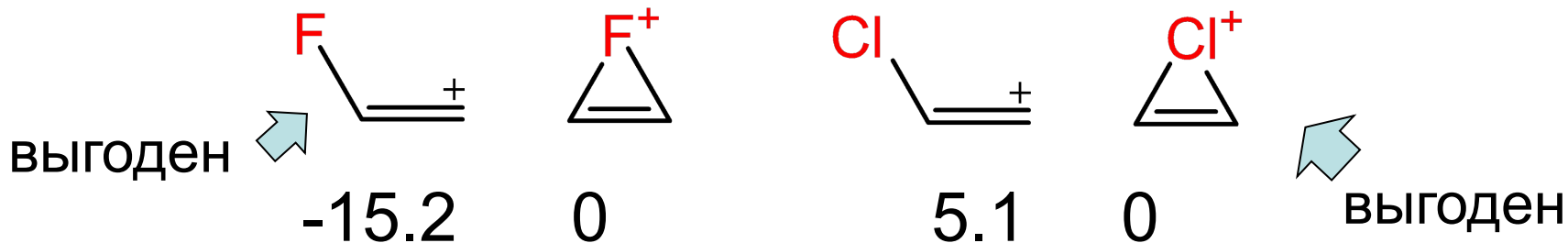
R. S. Brown et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**,
2448 (1994).

Относительные энергии по методу QCISD(T)/6-311(dp) (в ккал/моль)



R. Damrauer et al. *J. Org. Chem.*, **63**, 9476 (1998).

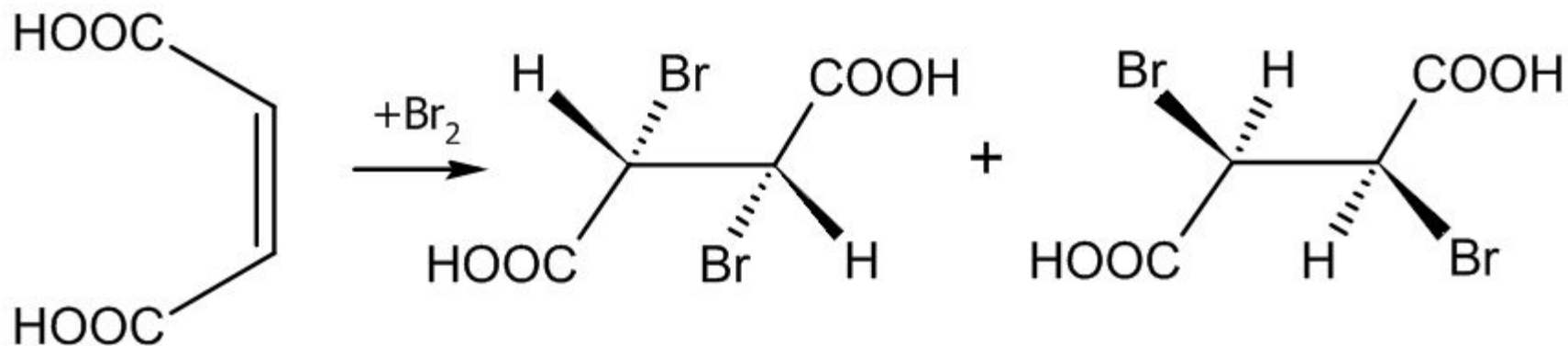
MP2/6-311G++(3df,3pd)



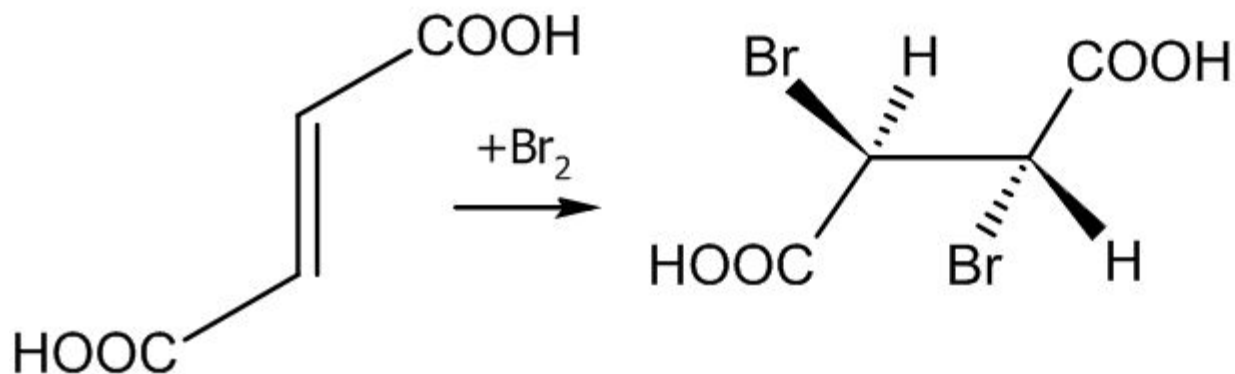
T. Okazaki and K. K. Laali, *J. Org. Chem.*, **70**, 9139 (2005).

Доказательство анти-присоединения

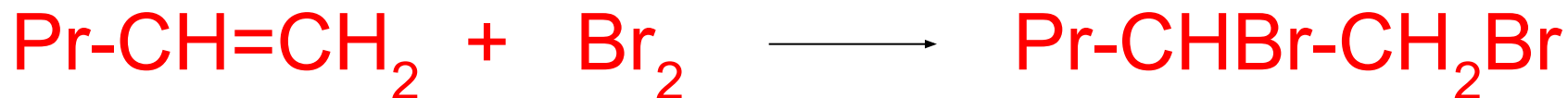
Образование двух продуктов



Образование одного продукта



Влияние полярности растворителя



Растворитель	H ₂ O	CF ₃ CH ₂ OH	MeOH	MeCOOH
k ₂₅ ⁰ л/(моль·сек)	2·10 ⁷	7·10 ⁴	4·10 ²	1.1
γ	3.4	1.04	-1.09	-1.64

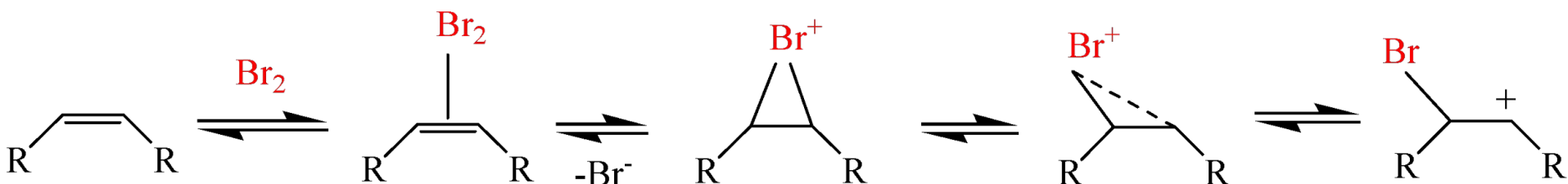
Скорость определяет стадия образования **МОСТИКОВОГО бромониевого иона**, а взаимодействие с Br⁻ - быстрая стадия

Кинетика

Хлорирование (обычно второго порядка):

$$w = k [\text{RRC}=\text{CRR}] [\text{Cl}_2]$$

Бромирование (более сложный процесс):



π -КОМПЛЕКС

Симметричный
бромониевый
ион

Асимметричный
бромониевый
ион

Кинетика бромирования

$$w = k_1[\text{RRC}=\text{CRR}] [\text{Br}_2] + k_2 [\text{RRC}=\text{CRR}] [\text{Br}_2]^2 + k_3[\text{RRC}=\text{CRR}][\text{Br}_2][\text{Br}^-]$$

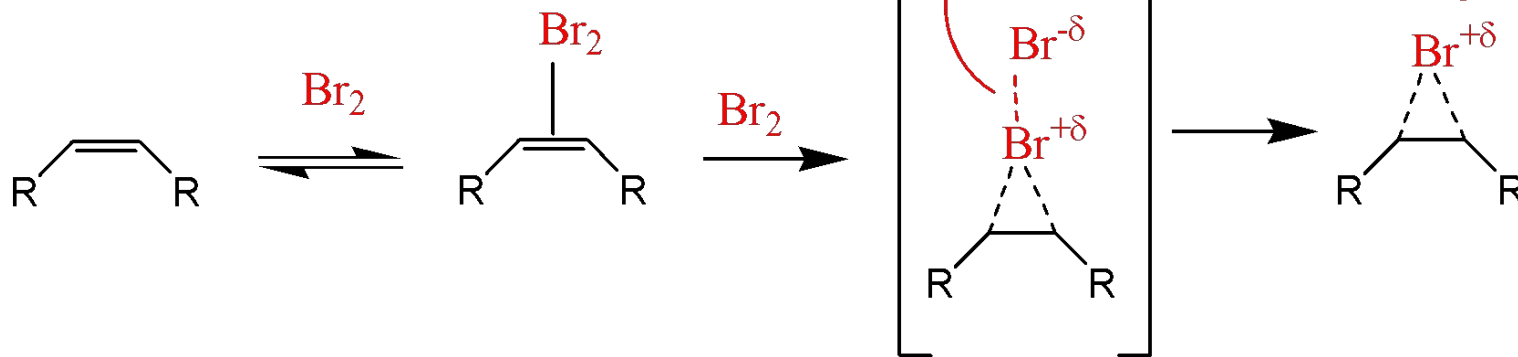
В MeOH – псевдвторого порядка (при высоких $[\text{Br}^-]$ важен вклад 3-его члена)

J.-E. Dubois and G. Mouvier,
Tetrahedron Lett., 1325 (1963)

В неполярных растворителях – важен вклад 1-ого и 2-ого членов

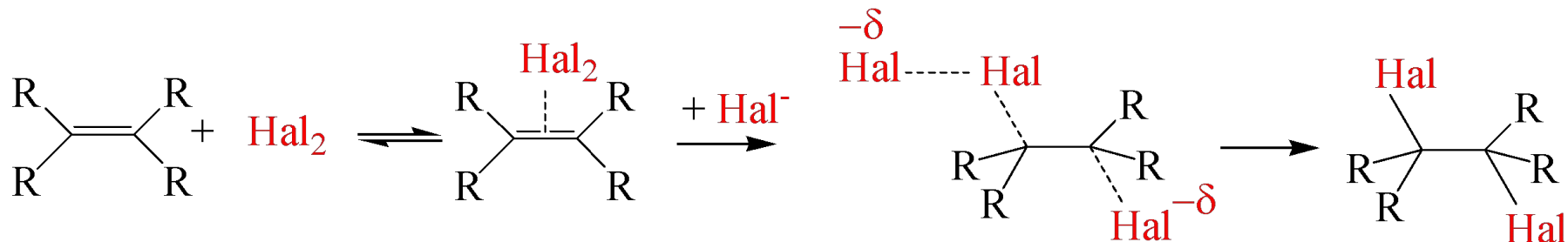
G. Bellucci et al. *J. Org. Chem.*, **50**, 3313 (1985)

Модели участия Br^- (третий порядок):



F.A. Carroll. Perspectives on Structure and Mechanism In Organic Chemistry, Wiley, 2010

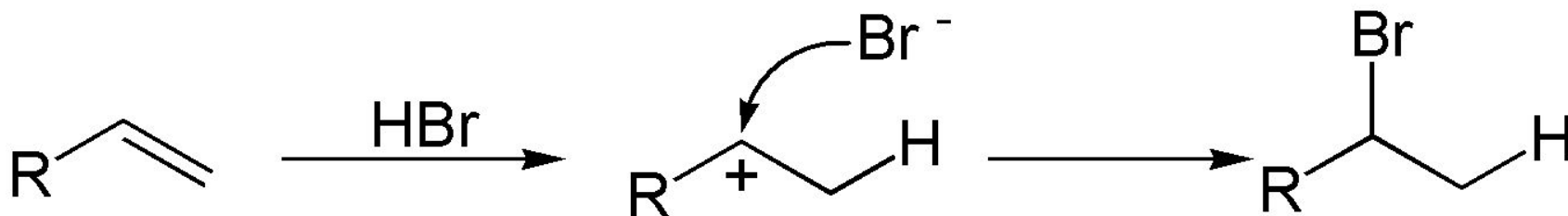
Пушпульный механизм:



Тримолекулярные реакции осуществляются, когда устойчивость мостикового галогенониевого катиона понижена

А.С. Днепровский,
Т.И. Темникова
ТООХ, 1979

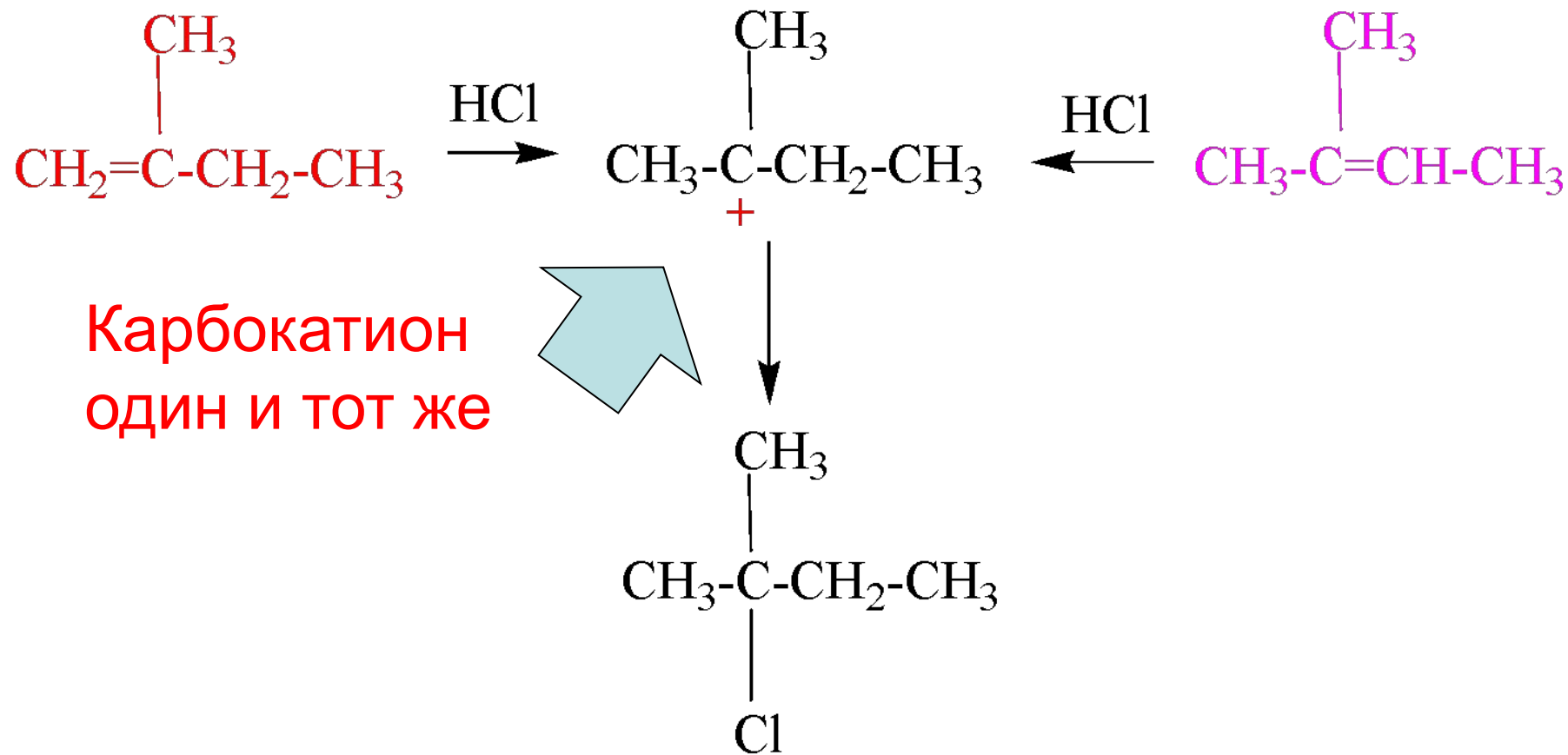
Присоединение галогенводородов подчиняется правилу Марковникова



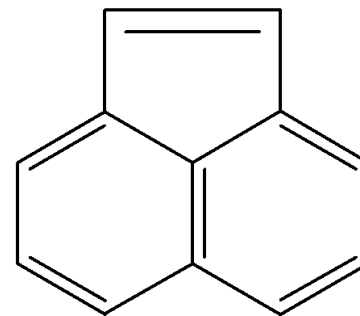
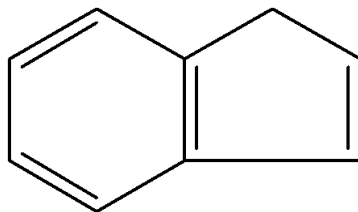
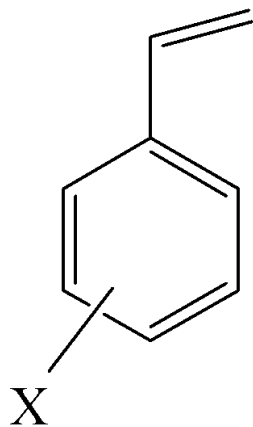
R - донор

Если R – сильный акцептор (R = CN, CF₃, COOH), то присоединение осуществляется против правила Марковникова

Лимитирующая стадия – присоединение HHal

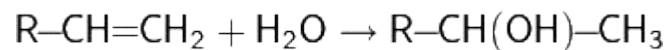


Обычно осуществляется **анти-присоединение**
 HNaI , к **син-присоединению** склонны стирол,
инден, аценафтилен и их производные

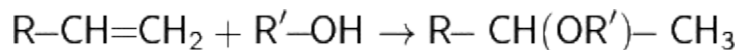


Типичные реакции электрофильного присоединения:

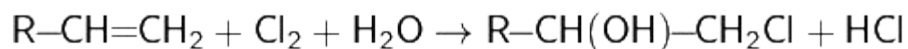
1. Гидратация.



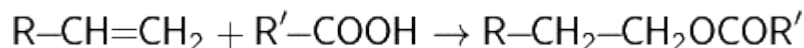
2. Присоединение спирта2. Присоединение спирта с образованием простого эфира.



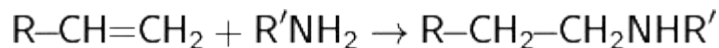
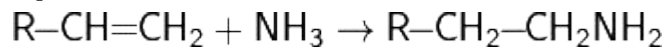
3. Присоединение хлорноватистой кислоты с образованием хлоргидринов.



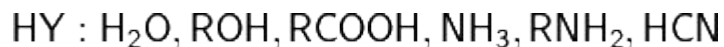
4. Присоединение хлорангидридов и/или карбоновых кислот.



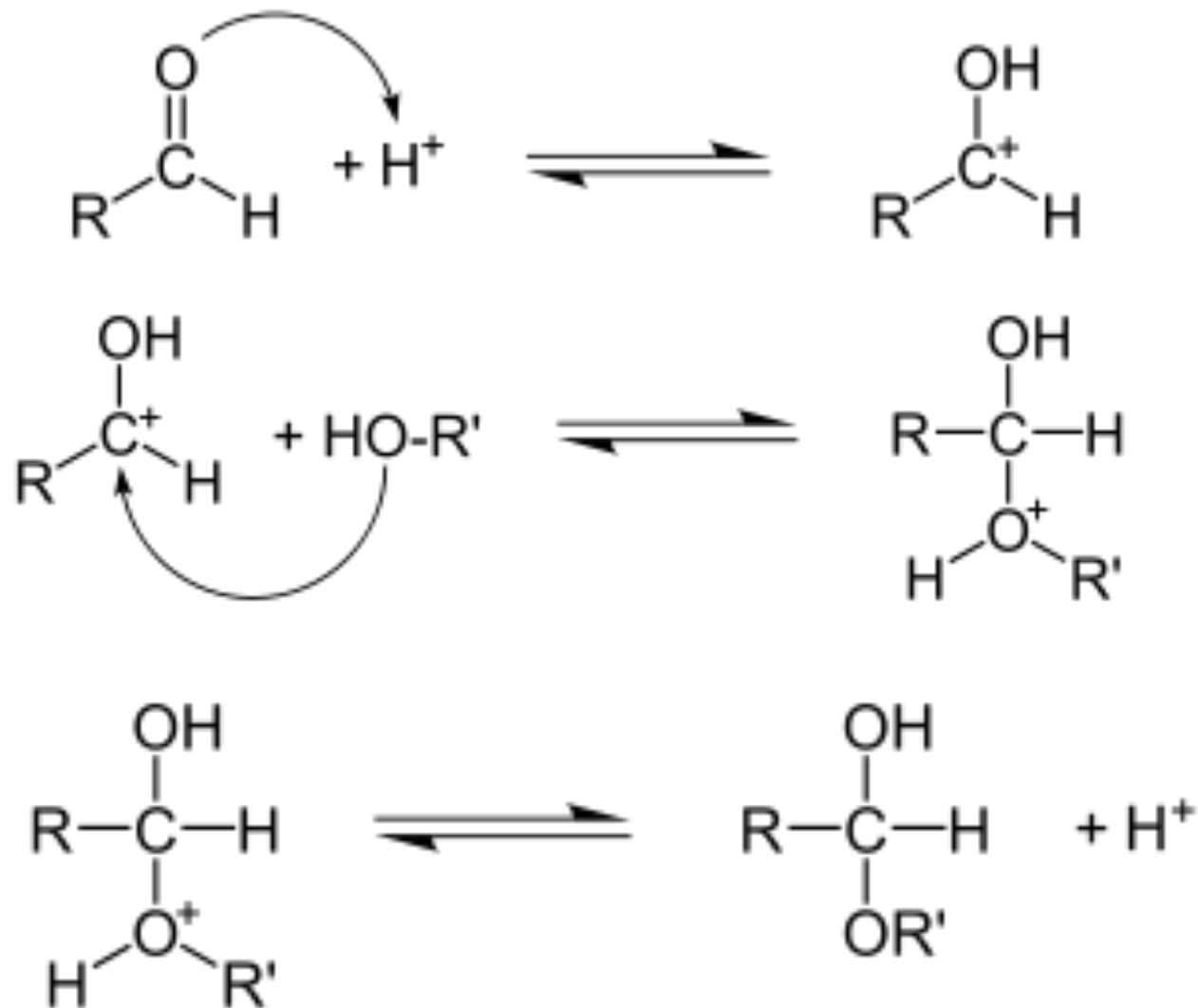
5. Присоединение аммиака и/или аминов.



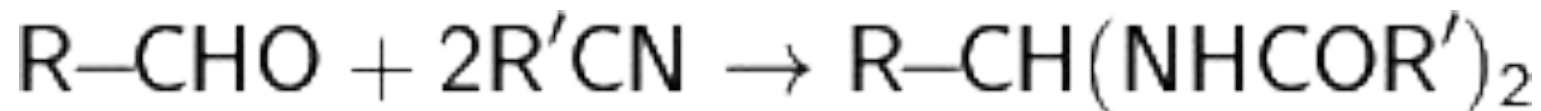
6. Карбонилирование.



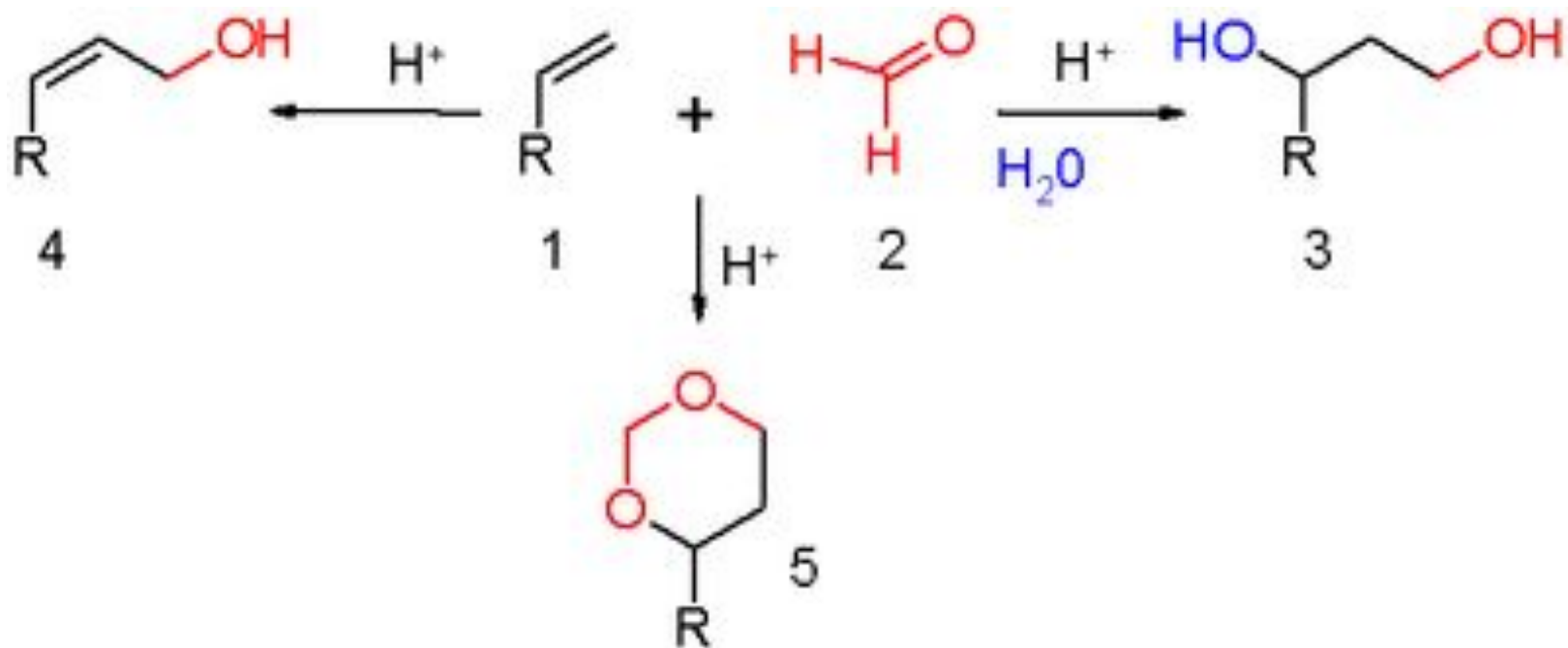
Присоединение спиртов



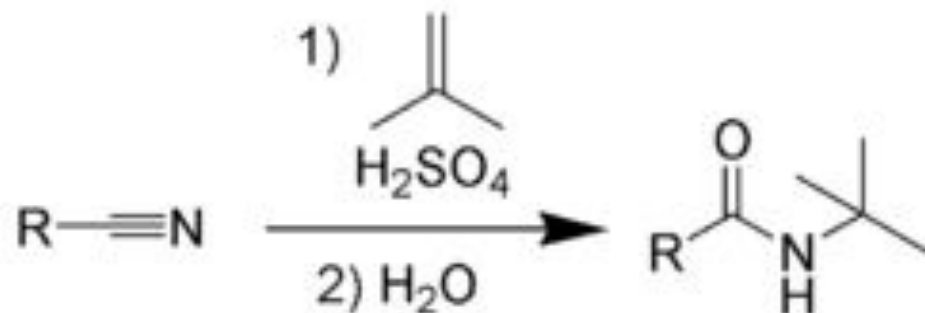
Присоединение нитрилов к альдегидам



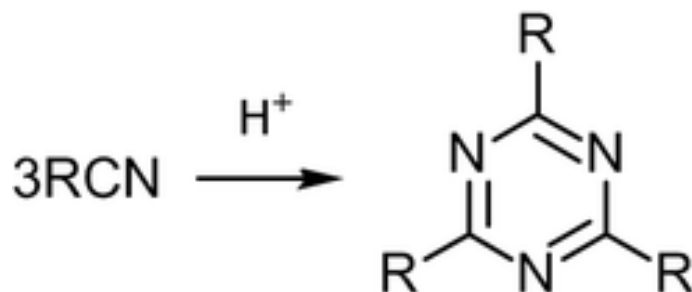
Реакция Принса



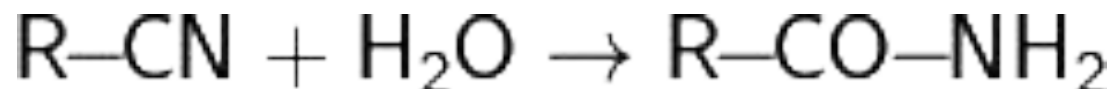
Реакция Риттера



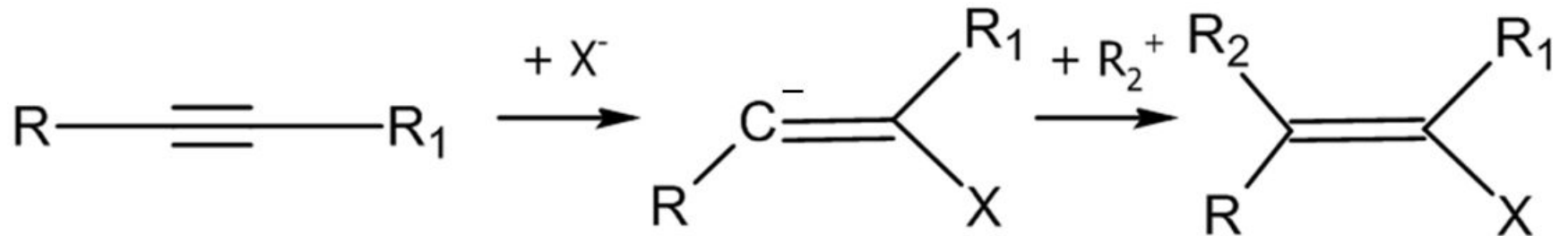
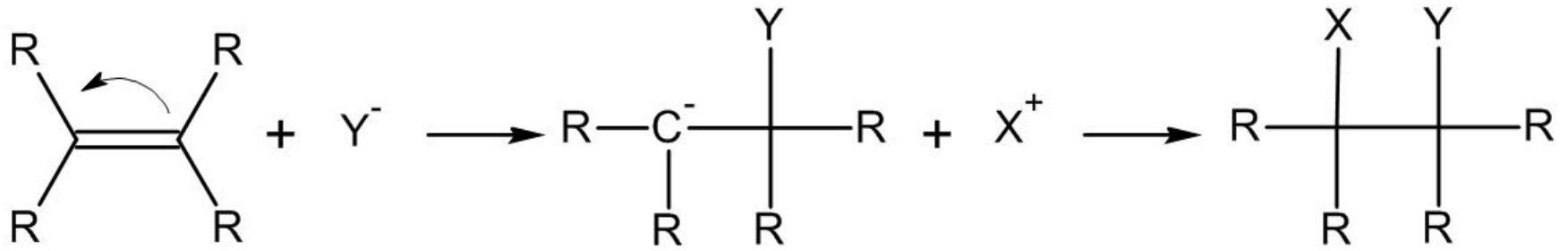
Тримеризация нитрилов



Гидролиз нитрилов и изонитрилов.

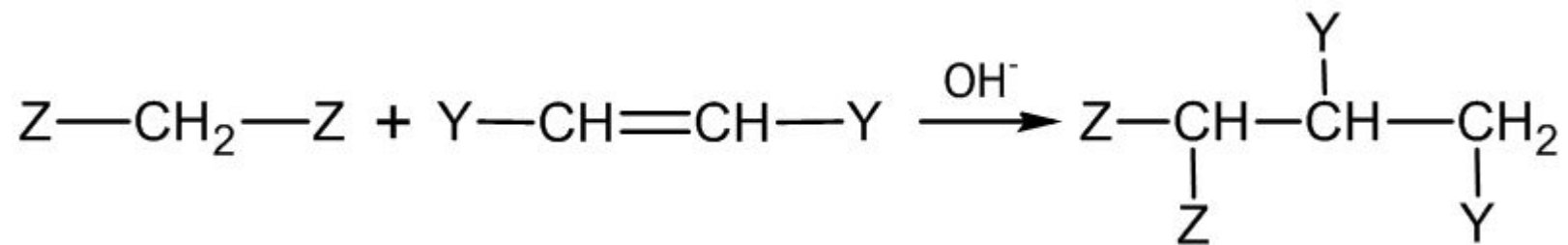


Нуклеофильное присоединение

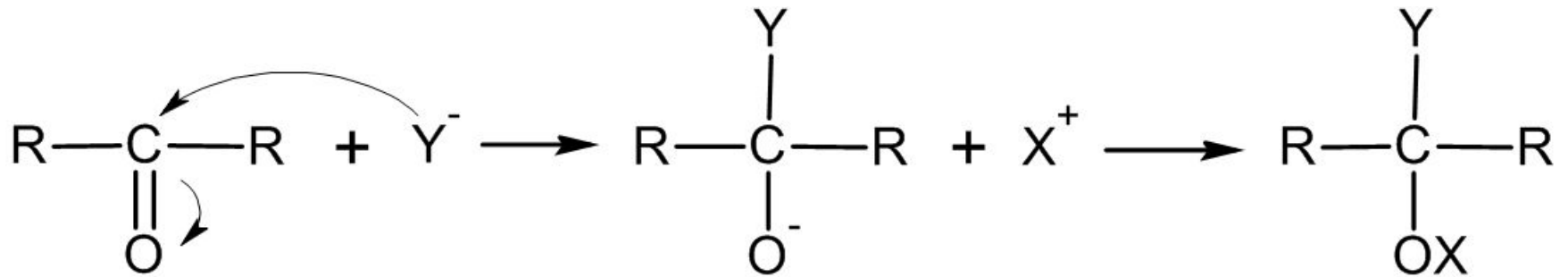


Нуклеофильное присоединение по связи C=C встречается редко и осуществляется при наличии электроноакцепторных заместителей R

Реакция Михаэля

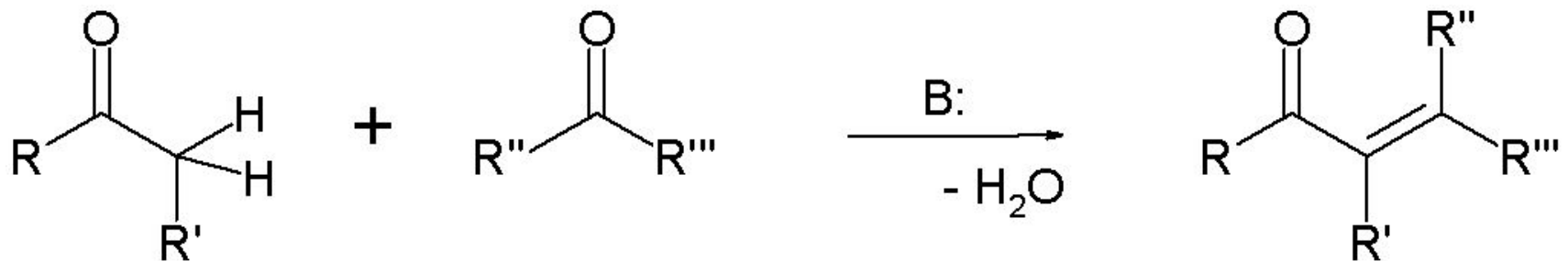


Реакции нуклеофильного присоединения по связи углерод-гетероатом

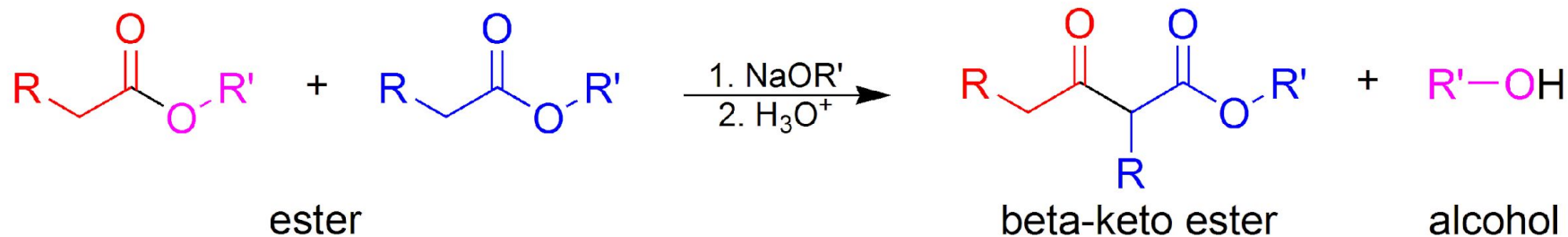


Как правило лимитирующей стадией является атака нуклеофила ($\text{Ad}_{\text{N}}2$)

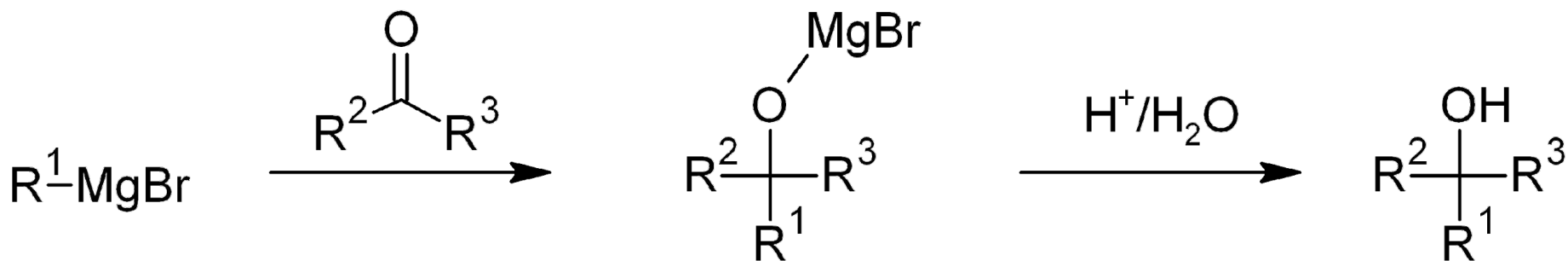
Альдольная конденсация



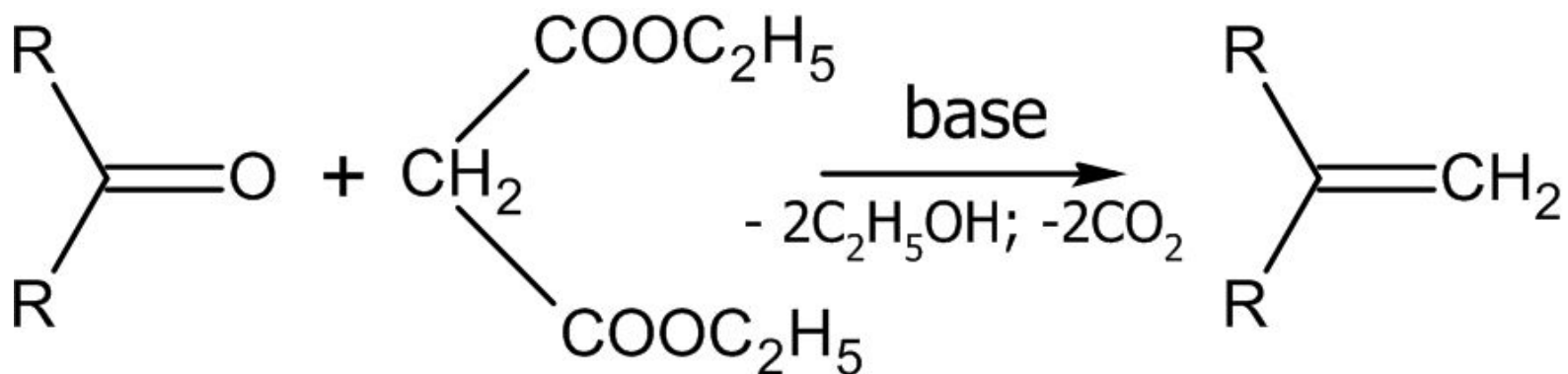
Сложноэфирная конденсация



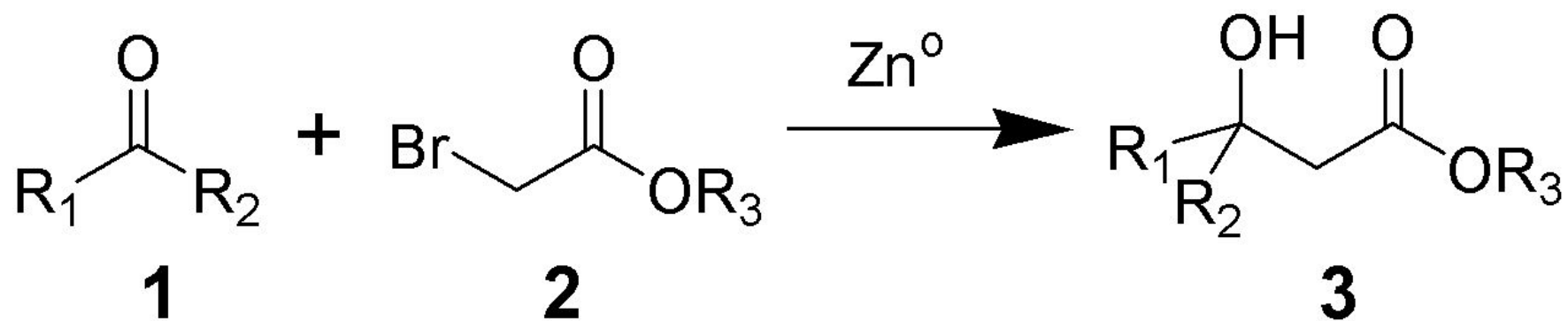
Реакция Гриньяра



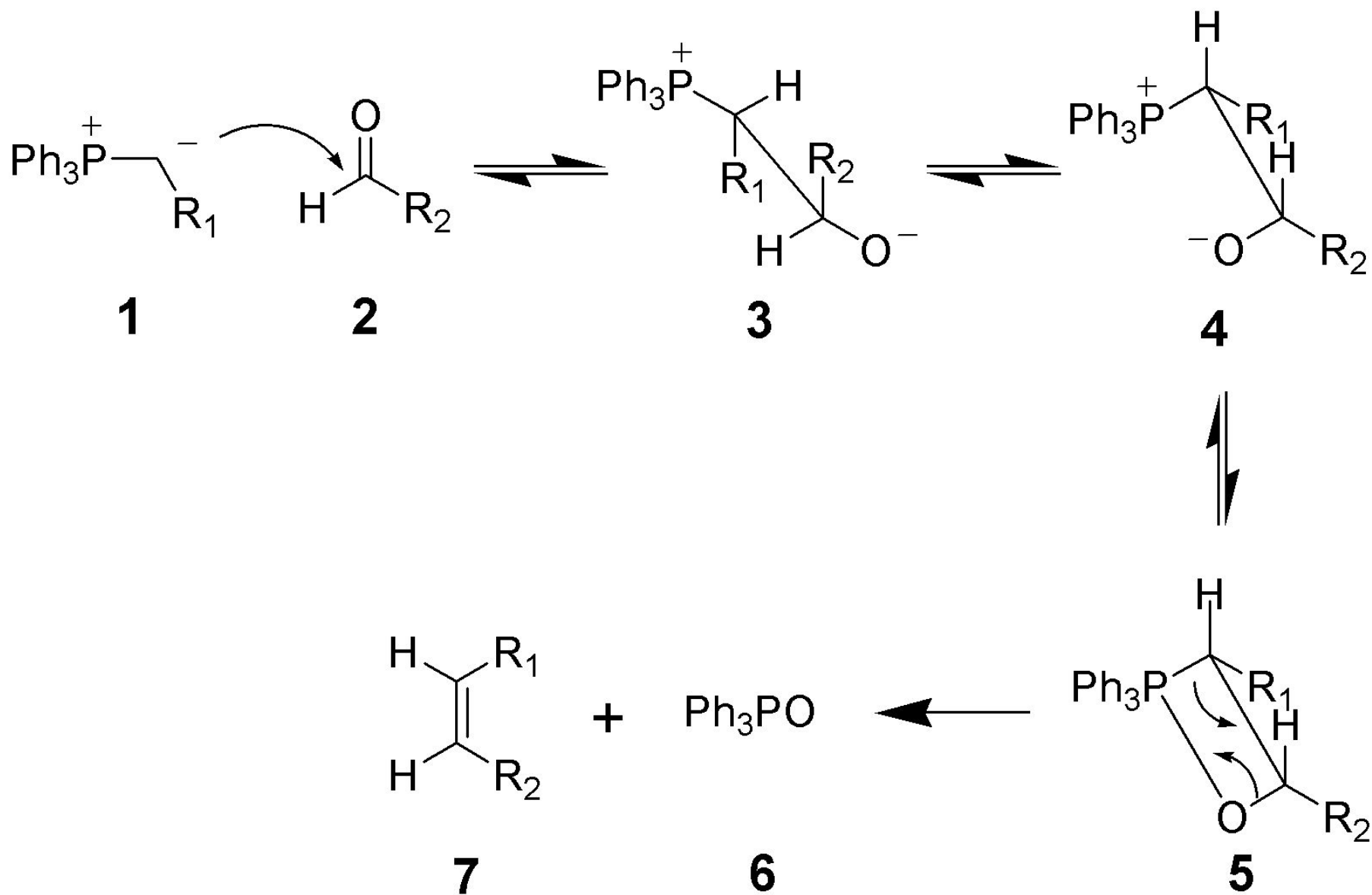
Реакция Кновенагеля



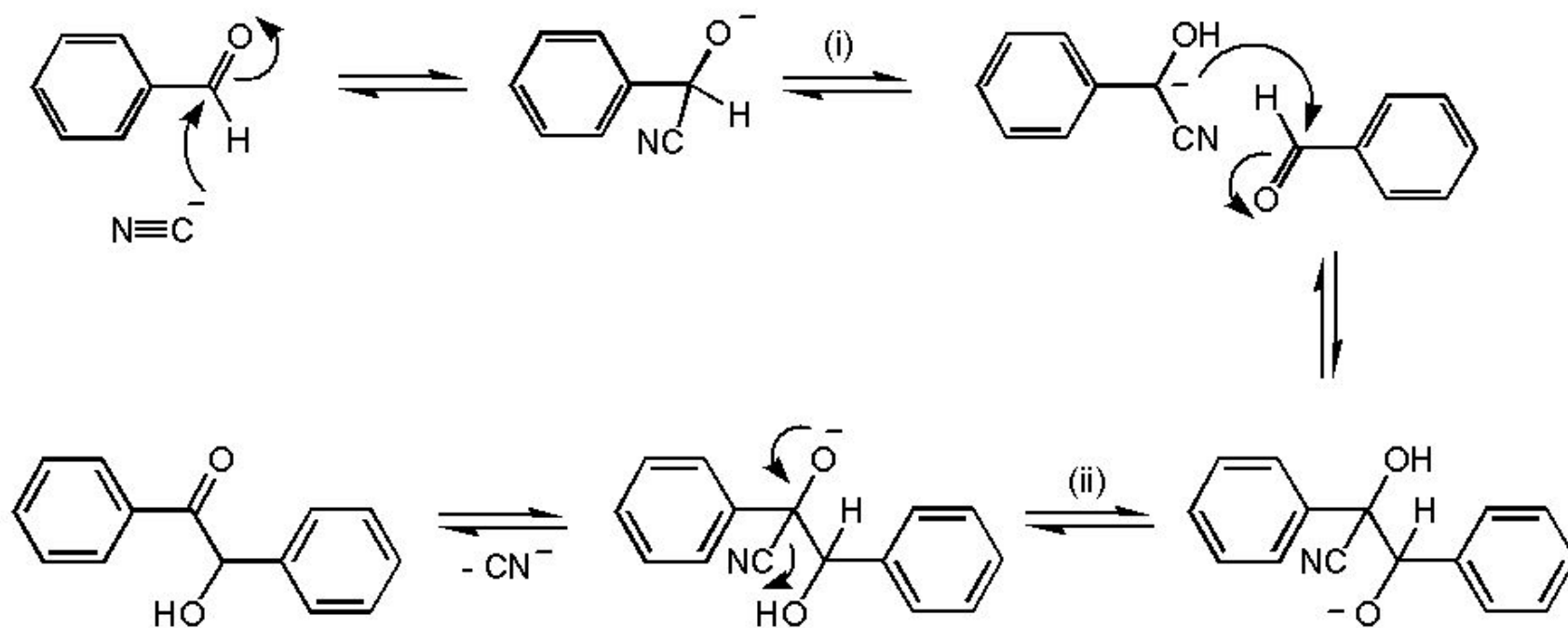
Реакция Реформатского



Реакция Виттига

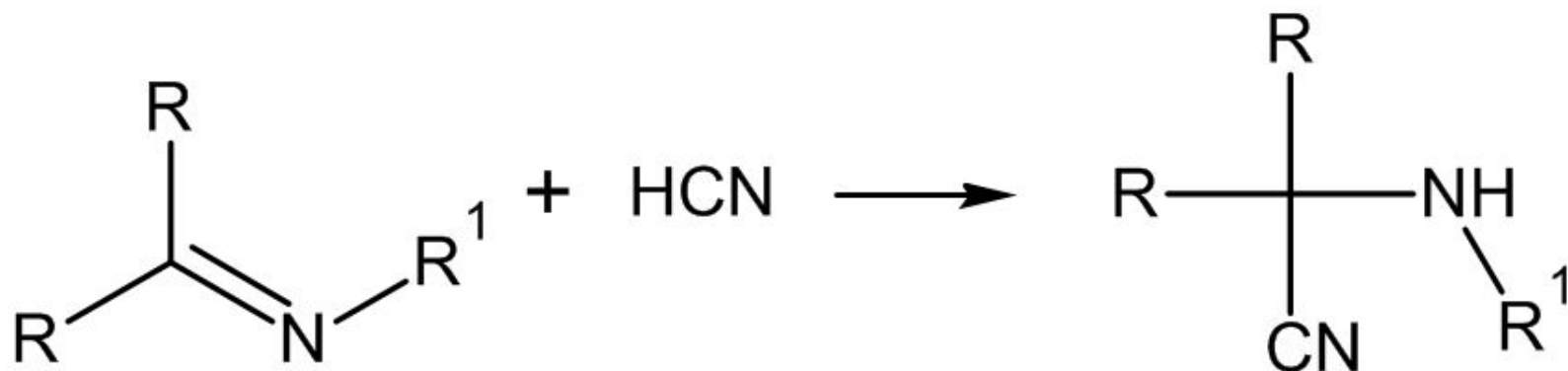


Бензоиновая конденсация

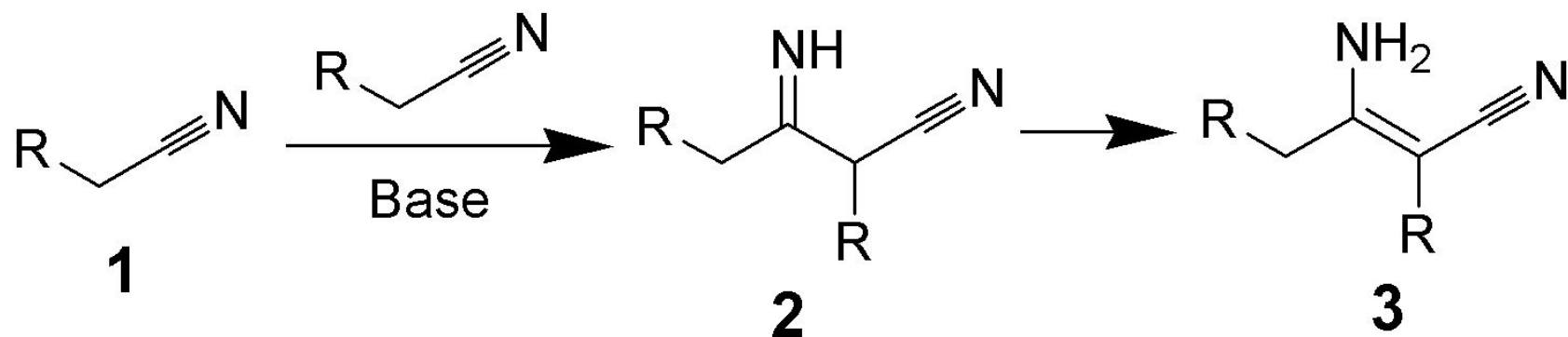


По связям C=N, C≡N

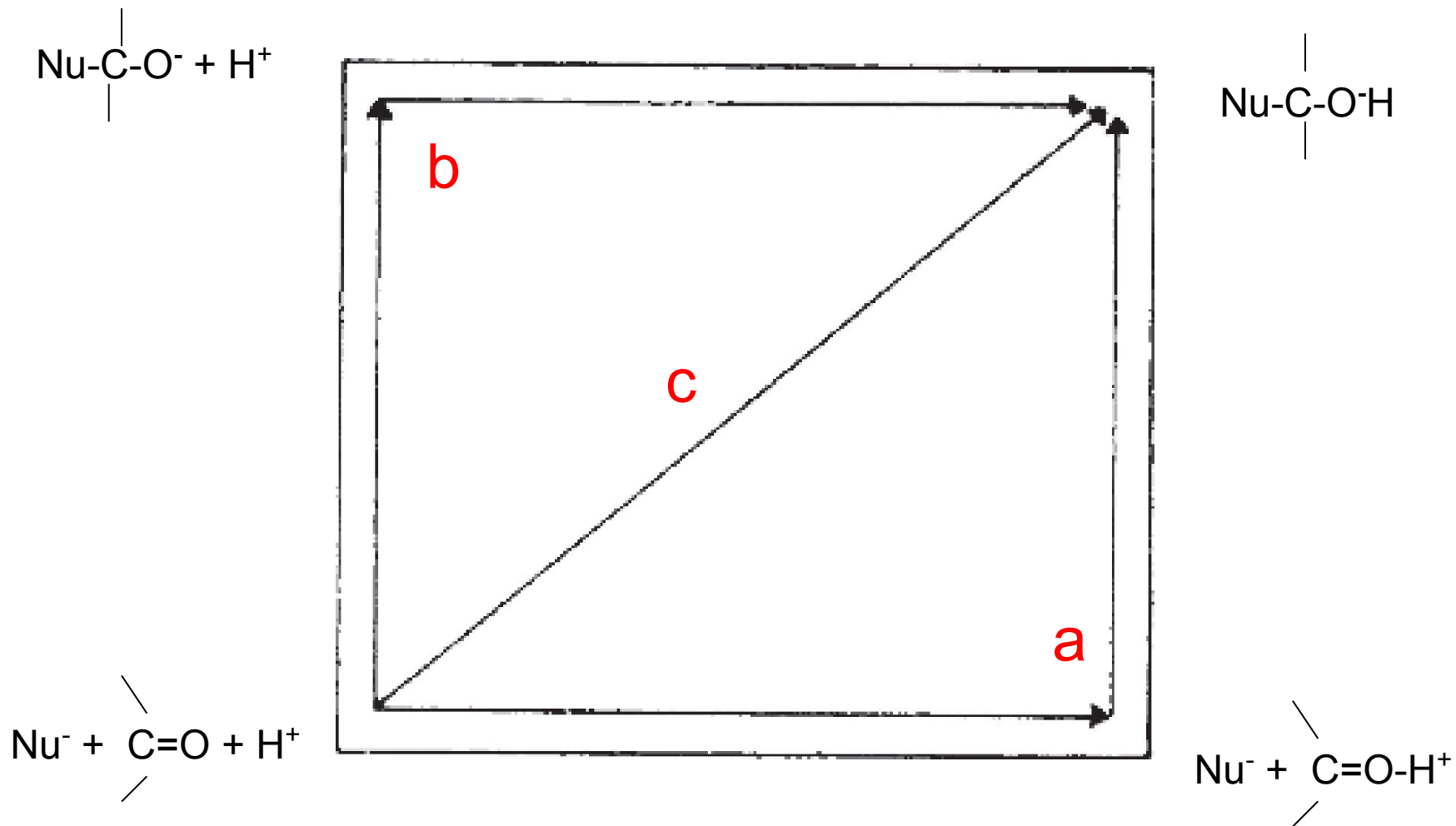
Присоединение циановодорода



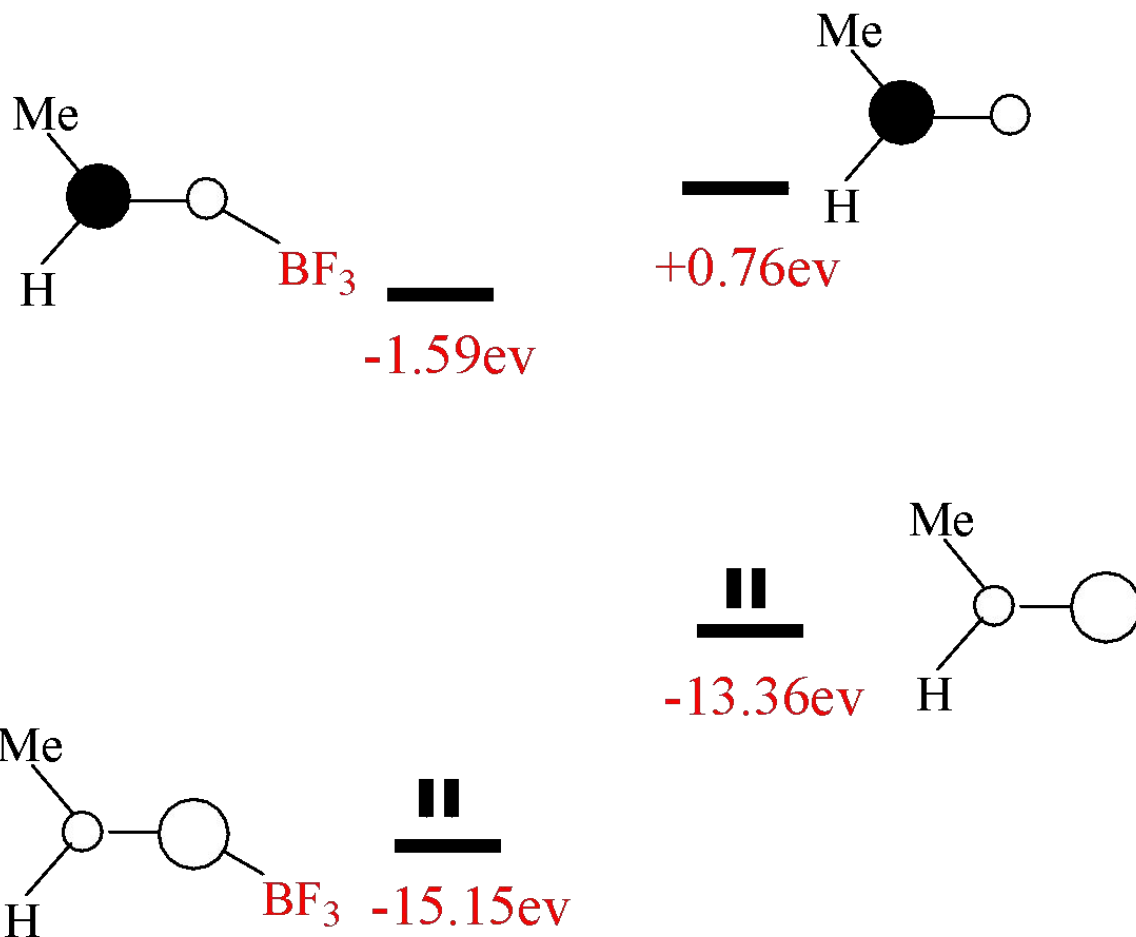
Реакция Торпа



Присоединение протона и нуклеофила по C=O



Активация ацетальдегида BF_3



MNDO calculations, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2405 (1986)