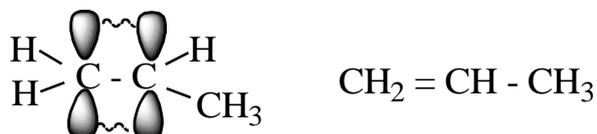


## Обучающая задача по теме «Электрофильное присоединение»

**Задача 1.** Какой продукт получается при взаимодействии пропена с хлороводородом? Как доказать наличие ненасыщенного фрагмента в исходном соединении?

**Решение.** В пропене электронная плотность  $\pi$ -связи расположена над и под плоскостью  $\sigma$ -скелета и пространственно доступна для атаки электрофильными реагентами.

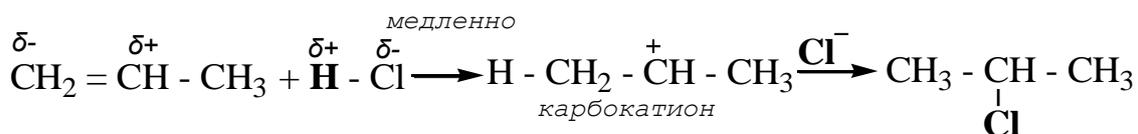


Для пропена, как представителя алкенов, типичны реакции электрофильного присоединения  $A_E$ . Электронодонорная алкильная (метильная) группа, увеличивая электронную плотность  $\pi$ -связи, активирует ее в реакциях электрофильного присоединения по сравнению с этиленом и производными алкенов, содержащими электроноакцепторные заместители. Под действием  $+I$ -эффекта метильной группы происходит смещение электронной плотности  $\pi$ -связи, что приводит к возникновению частичных зарядов на атомах углерода при двойной связи.

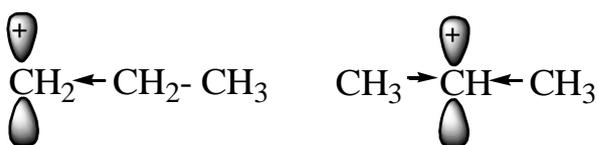


В реакции с хлороводородом в роли электрофильной частицы выступает протон  $\text{H}^+$ .

Электрофильное присоединение протекает через образование карбокатиона. На этой стадии разрывается  $\pi$ -связь и оба электрона предоставляются для образования связи с протоном. Затем карбокатион подвергается нуклеофильной атаке хлорид-ионом  $\text{Cl}^-$ , что приводит к получению конечного продукта присоединения – 2-хлоропропан.



Образующийся на стадии  $\sigma$ -комплекса вторичный карбокатион более стабилен, чем первичный (динамический фактор). Это обусловлено частичным погашением положительного заряда во вторичном карбокатионе за счет  $+I$ -эффекта двух алкильных групп.



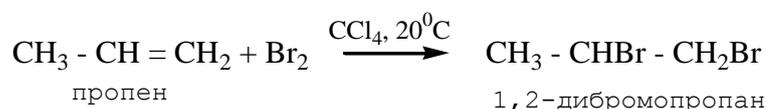
первичный  
карбокатион

вторичный  
карбокатион

стабильность карбокатиона увеличивается  $\longrightarrow$

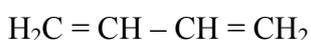
Таким образом, и статический (распределение электронной плотности в молекуле до реакции), и динамический (образование более устойчивого карбокатиона в ходе реакции) факторы способствуют протеканию реакции гидрохлорирования пропена с образованием 2-хлорпропана. Это согласуется с правилом Марковникова, по которому в реакциях гидрогалогенирования несимметричных алкенов с электронодонорными заместителями при кратной связи протон присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода.

Наличие кратной углерод-углеродной связи в пропене можно доказать с помощью другой реакции электрофильного присоединения — реакции бромирования. При пропускании газообразного пропена через раствор брома в воде (бромную воду) происходит обесцвечивание раствора вследствие присоединения брома по кратной связи. Эта реакция служит качественной пробой для обнаружения двойной или тройной связей. В результате этой реакции бурый раствор бромной воды обесцвечивается.

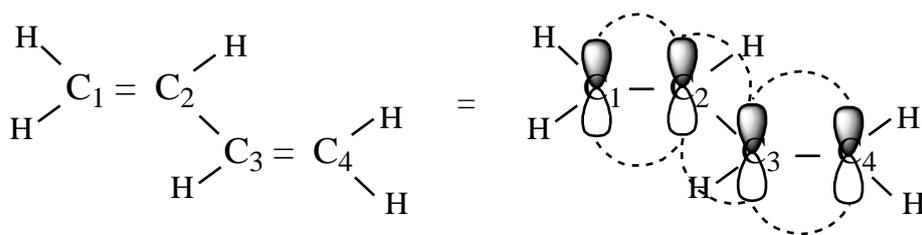


**Задача 2.** Какие продукты образуются при взаимодействии бутадиена-1,3 с хлороводородом при эквимольном соотношении субстрата и реагента?

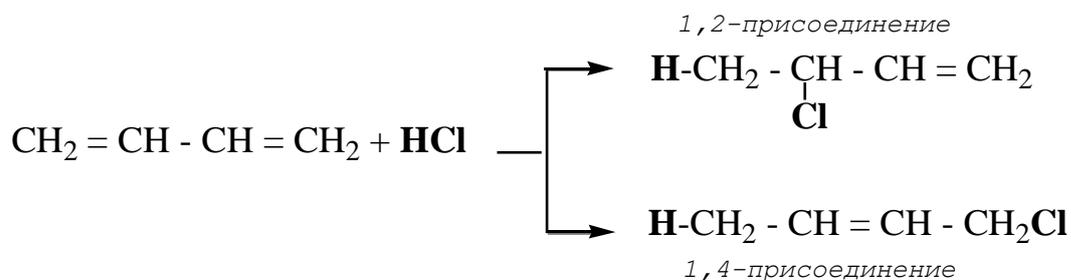
**Решение.** В результате сопряжения двух двойных связей  $\pi$ -электронная плотность в молекуле бутадиена-1,3 делокализована, то есть распределена по всей молекуле.



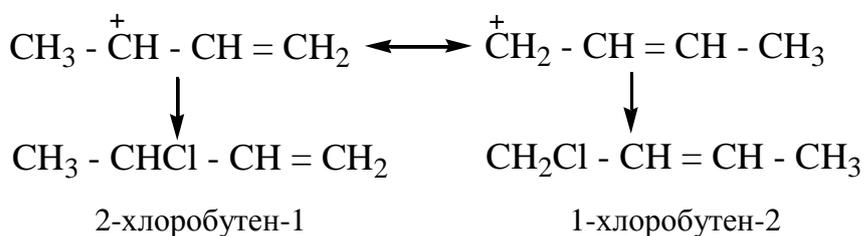
бутадиен-1,3



Для сопряженных диенов, как и алкенов, характерны реакции электрофильного присоединения. Особенностью реакции присоединения к сопряженным диенам является образование при эквимольном соотношении субстрата и реагента наряду с обычным для алкенов продуктом 1,2-присоединения, продукта 1,4-присоединения. При взаимодействии бутадиена-1,3 с хлороводородом такими продуктами соответственно являются 3-хлорбутен-1 и 1-хлорбутен-2.



Причиной появления двух продуктов присоединения является образование карбокатиона, имеющего мезомерное строение. Так, в результате присоединения к бутадиену-1,3 протона  $\text{H}^+$  образуется карбокатион, в котором атом С-1 переходит в  $\text{sp}^3$ -гибризованное состояние и выходит из системы сопряжения. В оставшемся сопряженном фрагменте, включающем атомы С-2, С-3 и С-4, на трех  $p$ -АО делокализованы два электрона.



Атака хлорид-ионом мезомерного аллильного карбокатиона по С-2 или С-4 приводит к образованию двух продуктов присоединения, из которых более устойчив симметрично замещенный 1-хлоробутен-2. В связи с этим продукт 1,4-присоединения, то есть 1-хлоробутен-2, преобладает в реакционной смеси.