

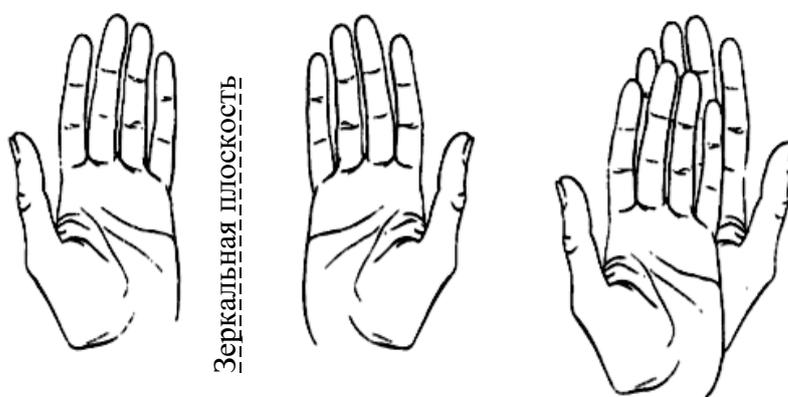
Оптическая изомерия (энантиомерия)

Конфигурационные различия приводят либо к энантиомерам, либо к диастереомерам.

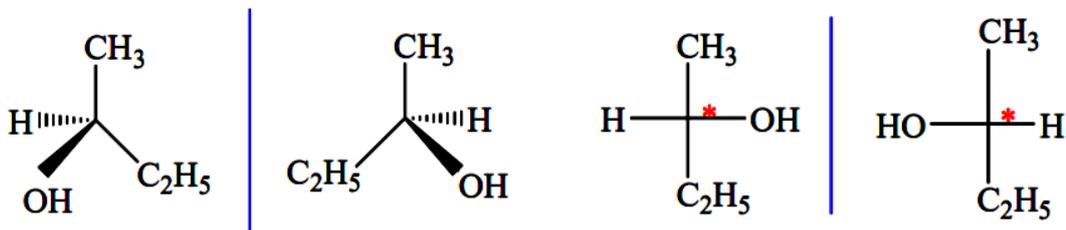
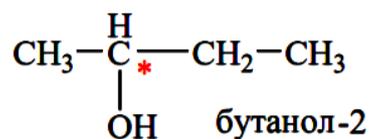
Энантиомерия – это вид изомерии, при котором стереоизомеры, называемые энантиомерами, относятся между собой как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение.

Энантиомеры существуют не только для истинно асимметричных молекул (то есть молекул, лишенных любых элементов симметрии), но и в случае хиральных молекул.

Все предметы с точки зрения наличия у них элементов симметрии можно разделить на хиральные и ахиральные. Хиральностью (от греч. «*hiros*» – рука) называют свойство объекта быть несовместимым со своим зеркальным отображением. Хиральные тела характеризуются отсутствием плоскости и центра симметрии.



Хиральная молекула – молекула, которая несовместима со своим зеркальным изображением. *Ахиральная молекула* – молекула, совместимая со своим зеркальным изображением. Причиной хиральности молекул является наличие хирального центра. Хиральный центр молекулы (часто хиральный атом) называют также *асимметрическим атомом*, или *стереоцентром*.



Эти изомеры относятся между собой как несовместимые зеркальные изображения и называются *энантиомерами*.

Энантиомеры имеют много одинаковых физических и химических свойств. Энантиомеры как правило оптически активны, то есть способны поворачивать плоскость поляризованного света на определенный угол.

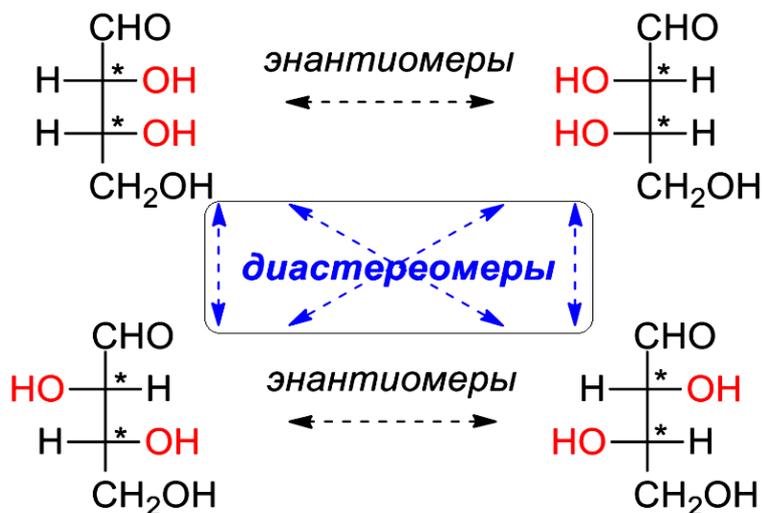
Энантиомеры имеют одинаковые абсолютные величины углов оптического вращения, но противоположные по знаку, поэтому они называются оптическими изомерами. Энантиомер, вращающий плоскость поляризованного света вправо по отношению к наблюдателю, называют правовращающим энантиомером, а вращение обозначают (+), влево – левовращающим, а вращение обозначают (-).

Смесь равных количеств двух энантиомеров называется *рацемической смесью* или *рацематом*. Рацематы не обладают оптической активностью и их обозначают знаком (\pm). Рацемическая смесь имеет физические свойства, отличные от свойств отдельных энантиомеров.

Диастереомерия

Если в соединении несколько хиральных атомов, то количество стереоизомеров определяется формулой $N=2^n$, где N – число стереоизомеров, n – число асимметрических центров. Например, если в молекуле 2 асимметрических атома углерода, то число стереоизомеров равно 4, при этом

из них 2 пары являются энантиомерными друг другу (то есть относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение):

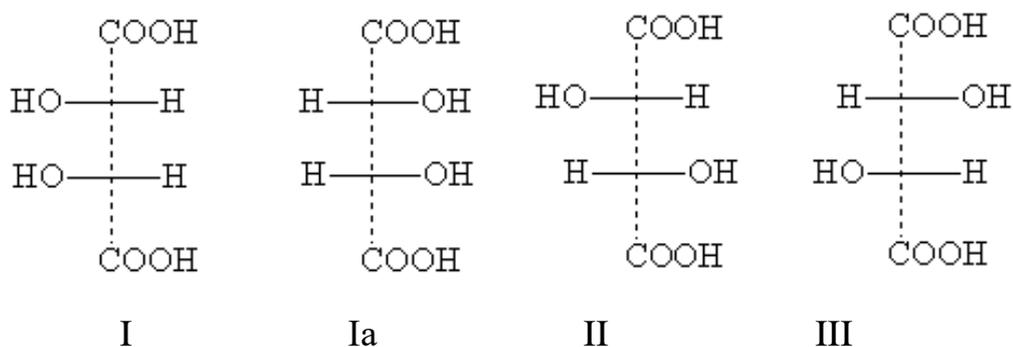


Диастереомерами называют стереоизомеры, которые не относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение.

Различают *σ -диастереомеры* (те, что существуют в соединениях содержащих только σ -связи, то есть в соединениях, имеющих более 1 хирального центра) и *π -диастереомеры* (те, что существуют в соединениях содержащих π -связи или циклических соединениях).

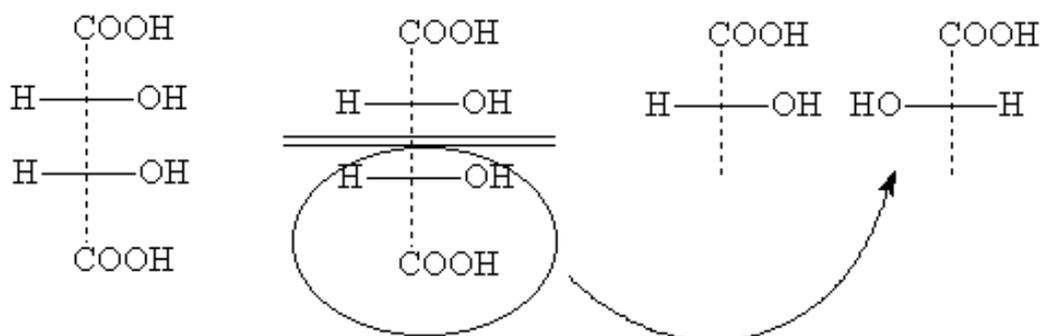
Диастереомеры отличаются друг от друга не только оптическим вращением, но и всеми другими физическими константами: у них разные температуры плавления и кипения, разные растворимости и др. Различия в свойствах диастереомеров зачастую ничуть не меньше, чем различия в свойствах между структурными изомерами.

Число стереоизомеров может уменьшаться из-за частичной симметрии, появляющейся в некоторых структурах. Примером может служить *винная кислота*, у которой число индивидуальных стереоизомеров сокращается до трех. Их проекционные формулы:



Формула I идентична с формулой Ia: превращается в нее при повороте на 180° в плоскости чертежа и, следовательно, не изображает нового стереоизомера. Это оптически неактивная модификация – *мезо*-форма. В отличие от рацемата, который может быть расщеплен на оптические антиподы, *мезо*-форма принципиально нерасщепляема: каждая ее молекула имеет один асимметрический центр одной конфигурации, второй – противоположной.

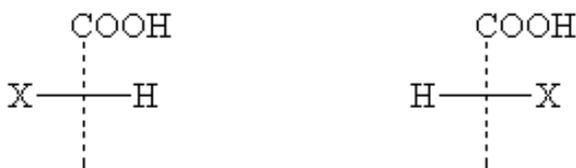
Мезо-формы имеются у всех оптически активных веществ с несколькими одинаковыми (то есть связанными с одинаковыми заместителями) асимметрическими центрами. Проекционные формулы *мезо*-форм всегда можно узнать по тому, что их всегда можно разделить горизонтальной линией на две половины, которые по записи на бумаге формально идентичны, в действительности же зеркальны:



Формулы II и III изображают оптические антиподы винной кислоты; при их смешении образуется оптически неактивный *рацемат* – виноградная кислота.

***D,L*-номенклатура**

Самая простая употребляемая система номенклатуры оптических антиподов *D,L*-номенклатура. Она основана на сравнении проекционной формулы называемого антипода с проекционной формулой некоего стандартного вещества, выбранного в качестве «ключа». Так, для α -оксикислот и α -аминокислот ключом является верхняя часть их проекционной формулы (в стандартной записи):



L-оксикислоты (X = OH) *D*-оксикислоты (X = OH)

L-аминокислоты (X = NH₂) *D*-аминокислоты (X = NH₂)

Конфигурацию всех α -оксикислот, имеющих в стандартно написанной проекционной формуле Фишера гидроксильную группу слева, обозначают знаком *L* (от лат. «*laevus*» – левый); если же гидроксил расположен в проекционной формуле справа – знаком *D* (от лат. «*dexter*» – правый).

Ключом для обозначения конфигурации сахаров служит глицериновый альдегид:

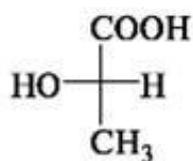


L-(-)-глицериновый альдегид *D*-(+)-глицериновый альдегид

Отнесение к *D*- или *L*-ряду других родственных по структуре оптически активных соединений производится путем сравнения конфигурации их асимметрического атома с конфигурацией *D*- или *L*-глицеринового альдегида.

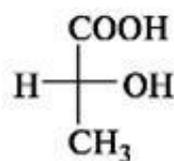
Например, у одного из энантиомеров молочной кислоты в проекционной формуле группа OH находится слева, как у *L*-глицеринового альдегида, поэтому энантиомер относят к *L*-ряду. Из тех же соображений

энантиомер относят к *D*-ряду. Так из сравнения проекций Фишера определяют *относительную* конфигурацию.



(I)

L-(+)-молочная кислота



(II)

D-(-)-молочная кислота

Следует отметить, что *L*-глицериновый альдегид имеет левое вращение, а *L*-молочная кислота – правое (и это не единичный случай). Более того, одно и то же вещество может быть как лево-, так и правовращающим в зависимости от условий определения (разные растворители, температура). Знак вращения плоскости поляризованного света не связан с принадлежностью к *D*- или *L*-стереохимическому ряду.

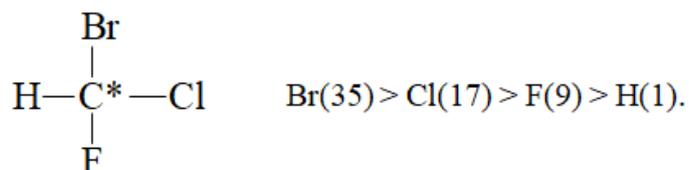
D,L-Система в настоящее время применяется для α -аминокислот, гидроксикислот и (с некоторыми дополнениями) для углеводов. В молекулах сахаров обозначение *D*- или *L*- относится к конфигурации *нижнего* асимметрического центра. На общее применение рассчитана *R,S*-система Р. Кана, К. Ингольда и В. Прелога (1951).

***R,S*-номенклатура**

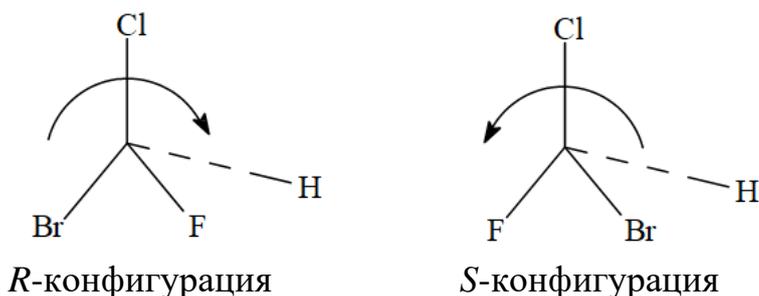
Для точного обозначения расположения заместителей у асимметрического атома углерода (то есть для установления абсолютной конфигурации) используют *R,S*-систему обозначений, которая включена в номенклатуру ИЮПАК. Один из изомеров обозначают буквой *R* (от лат. «*rectus*» – правый), а другой – буквой *S* (от лат. «*sinister*» – левый).

Напомним, в основу *R,S*-номенклатуры положен *принцип старшинства заместителей, непосредственно связанных с хиральным центром. Чем больше атомный номер элемента, связанного с хиральным центром, тем старше заместитель.* Так, в хиральной молекуле

бромфторхлорметана старшинство заместителей изменяется в следующем порядке:



Для того чтобы определить абсолютную конфигурацию стереоизомера, располагают его молекулярную модель таким образом, чтобы самый младший заместитель (чаще всего – атом водорода) был наиболее удален от глаза наблюдателя. Тогда остальные заместители располагаются в виде треугольника. Если старшинство этих трех заместителей убывает по часовой стрелке, то хиральный центр имеет *R*-конфигурацию. Если старшинство этих трех заместителей убывает против часовой стрелки, то стереоизомер имеет *S*-конфигурацию.

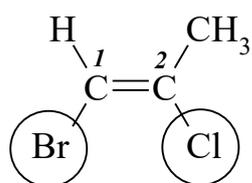


Полное название энантиомера по номенклатуре ИЮПАК включает приставки *R* и *S* и знаки (+) или (-), например *R*(+) или *R*(-), *S*(+) или *S*(-). К названию рацемической смеси прибавляют приставку *R,S*.

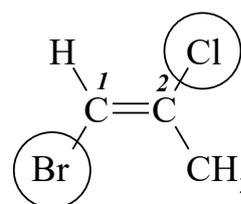
***E,Z*-изомерия**

В более сложных случаях применяется *E,Z*-номенклатура. Ее главный принцип основан на *старшинстве заместителей*. Если старшие заместители каждой пары находятся по одну сторону двойной связи, то конфигурацию обозначают префиксом *Z*- (от нем. «*zusammen*» – вместе), если старшие лиганды находятся по разные стороны плоскости симметрии двойной связи, применяют префикс *E*- (от нем. «*entgegen*» – напротив).

В *E,Z*-системе старшими считаются заместители с бóльшим атомным номером. Если атомы, непосредственно связанные с ненасыщенными углеродами, одинаковы, то переходят ко «второму слою», в случае необходимости – к «третьему слою» и т.д. Рассмотрим применение правил *E,Z*-номенклатуры на двух примерах. Здесь все решается атомами «первого слоя»:



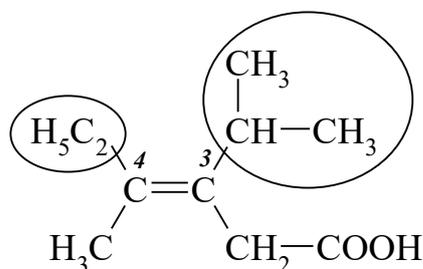
(*Z*)-1-бром-2-хлорпропен



(*E*)-1-бром-2-хлорпропен

В этом примере у *C-1* старший заместитель – атом брома ($A_r = 80$), у *C-2* – атом хлора ($A_r = 35,5$). Атомы углерода ($A_r = 12$) и водорода ($A_r = 1$) – младшие заместители.

Старшим считается тот заместитель, у которого на каком-либо «уровне» при сравнении «самых тяжёлых» атомов больше. Если таких атомов одинаковое количество, подсчитывают атомы с меньшей массой.



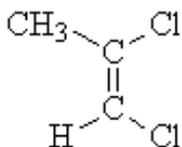
(*Z*)-4-метил-3-изопропилгексен-3-овая кислота

Изопропил старше, чем карбоксиметильная группа, поскольку в нём первый от π -связи атом соединён с двумя другими атомами углерода, а в карбоксиметиле – только с одним.

В тех случаях, когда атом углерода имеет кратные связи с атомами последующего слоя, формально полагают, что он связан с двумя или соответственно тремя атомами этого вида. Группы с реально

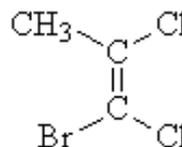
существующими атомами старше тех группировок, где такие же атомы появляются за счет двойных или тройных связей.

Отметим, что обозначения *Z* не является синонимами *цис*-обозначений, как и обозначения *E* не всегда соответствуют расположению *транс*-, например:



цис-1,2-дихлорпропен

Z-1,2-дихлорпропен



цис-1-бром-1,2-дихлорпропен

E-1-бром-1,2-дихлорпропен

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ

Индуктивный эффект

Индуктивный эффект (*I*) – это передача электронного влияния заместителя по системе σ -связей. Он возникает, если связь образована атомами, разными по электроотрицательности, и наблюдается во всех типах молекул.

Индуктивный эффект передается на небольшие расстояния (3 – 4 σ -связи) и затухает. Графически обозначается стрелкой вдоль σ – связи и показывает смещение электронной плотности к более электроотрицательному атому.

Отрицательный индуктивный эффект ($-I$) – смещение электронной плотности по системе σ – связей к заместителю. Его проявляют более электроотрицательные, чем углерод, атомы и группы атомов.

Положительный индуктивный эффект ($+I$) – смещение электронной плотности по системе σ – связей от заместителя. Его проявляют углеводородные радикалы и анионы, связанные с атомом углерода. Принято считать, что индуктивный эффект атома водорода равен нулю, то есть связь *C-H* является неполярной ковалентной связью.



Функциональные группы можно классифицировать на электроноакцепторные ($-I$ группы) и электронодонорные ($+I$ -группы) по отношению к водороду.

$+I$ -Эффект проявляют алифатические углеводородные радикалы, то есть алкильные радикалы (метил, этил и т.д.). Большинство функциональных групп проявляют $-I$ -эффект: галогены, аминогруппа, гидроксильная, карбонильная, карбоксильная группы.

Условно, атомом, не имеющим ни $+I$, ни $-I$, принято считать атом водорода $I(\text{H})=0$. Графически индуктивный эффект изображают стрелками, направленными по σ -связям от донорной части молекулы к акцепторной $|\rightarrow \leftarrow|$. Стрелки, показывающие направление индуктивных эффектов ($\pm I$) отличаются от стрелок обозначающих направление химических процессов ($\rightarrow \leftarrow$).

Мезомерный эффект

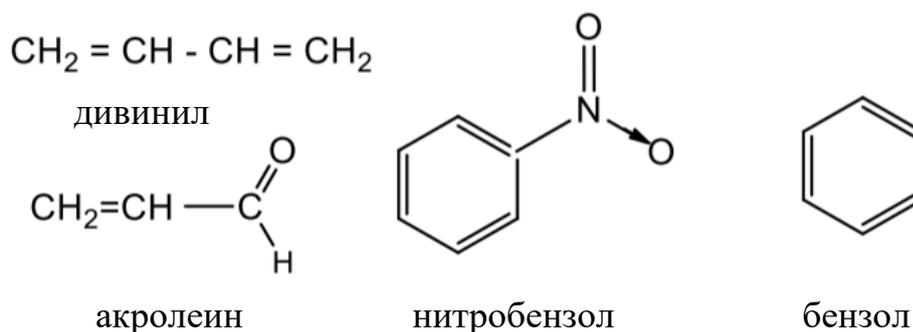
Мезомерным эффектом (эффектом *сопряжения*) называется смещение, распределение или перераспределение электронной плотности в соединениях ненасыщенного характера.

Мезомерный эффект наблюдается в тех молекулах, в которых имеется цепочка сопряженных кратных связей или заместитель с неподеленной электронной парой при кратной связи или ароматическом ядре. Перераспределение электронной плотности в подобных молекулах происходит значительно сильнее, чем в соединениях, содержащих σ -связи.

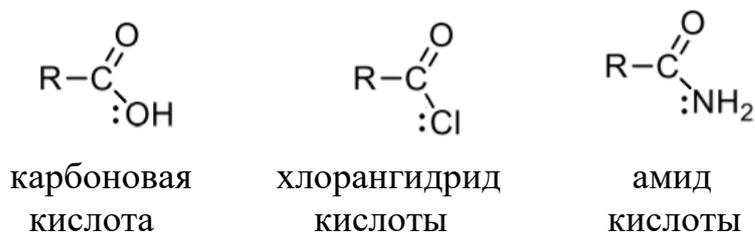
Типы сопряженных систем

Органические соединения находятся в состоянии сопряжения (мезомерии), если во всей молекуле или ее части имеется один из двух перечисленных ниже типов сопряженных систем.

π - π Сопряженные системы ($= - =$). Характеризуются чередованием двойных (тройных) и простых связей, например:

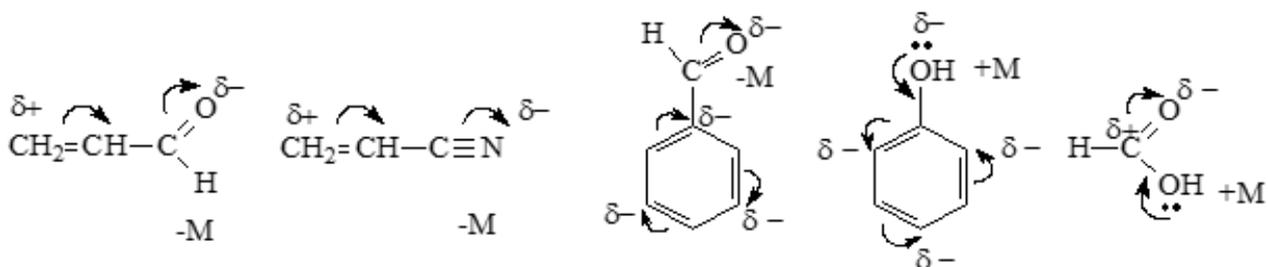


p - π Сопряженные системы ($\ddot{\text{A}} - =$). Данный вид сопряжения имеет место в молекулах, где гетероатом с неподеленной электронной парой отделен простой связью от кратной (двойной, тройной) связи, например:



Электроноакцепторный и электронодонорный мезомерный эффект

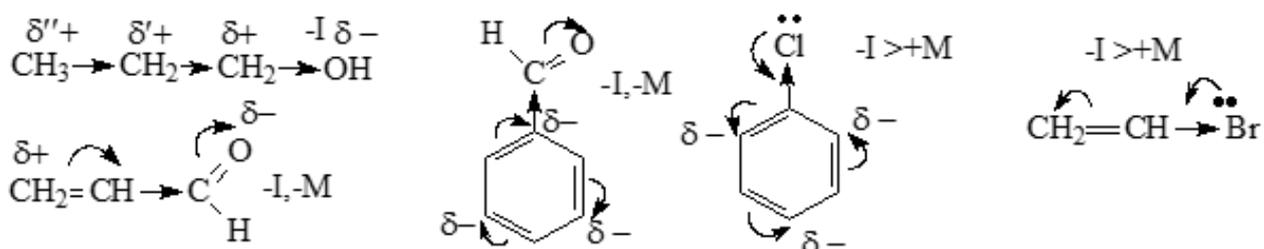
Таким образом, *положительный мезомерный эффект (+M)* имеет место в случае смещения электронной плотности по системе сопряжения от заместителя, *отрицательный (-M)* – к заместителю. Графически мезомерный эффект обозначается изогнутыми стрелками, начало которых показывает, какие π - или p -электроны смещаются, а конец – связь или атом, к которому они смещаются. На концах сопряженной системы указывают частичные заряды.



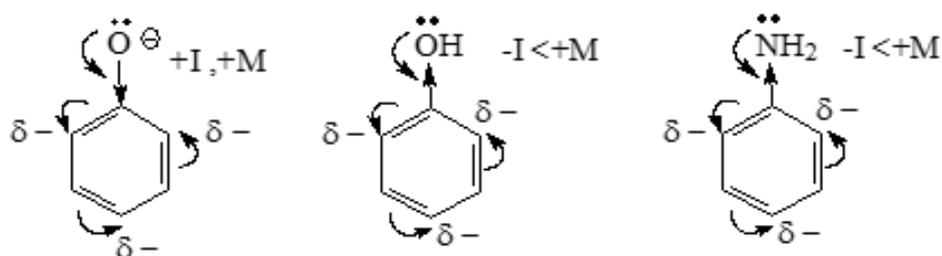
Примеры графического изображения мезомерного эффекта

Электронные эффекты, проявляемые заместителем, могут быть как одного знака, так и различными. Различают электронодонорные и электроноакцепторные заместители.

Электроноакцепторные заместители – заместители, уменьшающие электронную плотность в молекуле. Это достигается в результате проявления ими отрицательных индуктивного и мезомерного эффектов, либо преобладания отрицательного индуктивного эффекта над положительным мезомерным.



Электронодонорные заместители – заместители, увеличивающие электронную плотность в молекуле. Это достигается в результате проявления заместителем положительных индуктивного и мезомерного эффектов, либо только положительного индуктивного эффекта, либо за счет проявления более сильного положительного мезомерного эффекта по сравнению с отрицательным индуктивным.



Ароматичность

Правило Хюккеля – ароматической является плоская циклическая сопряженная система, содержащая $4n + 2$ (где $n = 0, 1, 2$ и т.д.) π -электронов. Немецким химиком Э. Хюккелем в 1931 году на основании квантовой теории были сформулированы требования к ароматической системе.

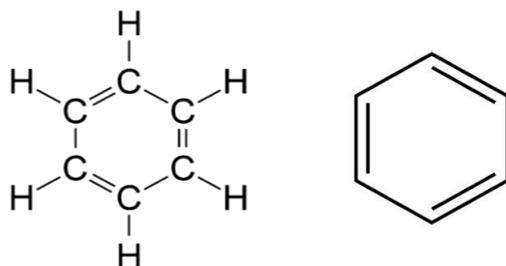
Критерии ароматичности

1. Молекула имеет циклическое строение.
2. Все атомы цикла находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, образуя плоский σ -скелет молекулы, перпендикулярно к которому располагаются p -орбитали атомов.
3. Существует единая замкнутая сопряженная π -электронная система, охватывающая все атомы цикла.
4. Число π -электронов, образующих сопряженную систему соответствует правилу Хюккеля.

Структуры, содержащие в цикле хотя бы один sp^3 -гибридный атом, ароматическими не являются, так как циклическое сопряжение отсутствует.

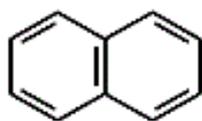
Ароматические соединения

Бензол — плоская циклическая молекула с замкнутой системой сопряжения, в которой участвует секстет π -электронов, что соответствует правилу Хюккеля при $n=1$ ($4 \cdot n + 2 = 4 \cdot 1 + 2 = 6$).

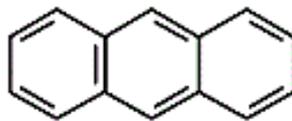


Конденсированные ароматические соединения

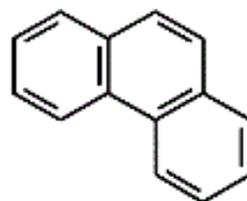
Правило Хюккеля можно применить к плоским конденсированным системам, в которых нет атомов, являющихся общими более чем для двух циклов. К таким системам относятся многоядерные ароматические углеводороды — нафталин, антрацен, фенантрен и т. д.



нафталин



антрацен



фенантрен

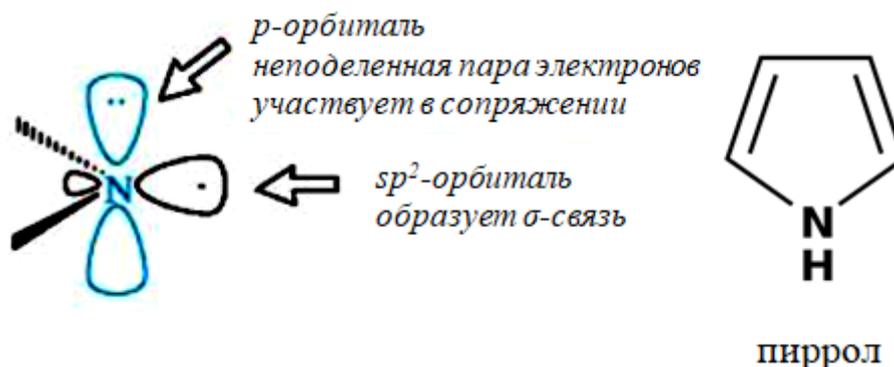
В этих соединениях все атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, циклический σ -скелет плоский, π -электронное облако

охватывает все атомы углерода циклов, число π -электронов подчиняется правилу Хюккеля (в нафталине 10, в антраcene и фенантрене 14 электронов).

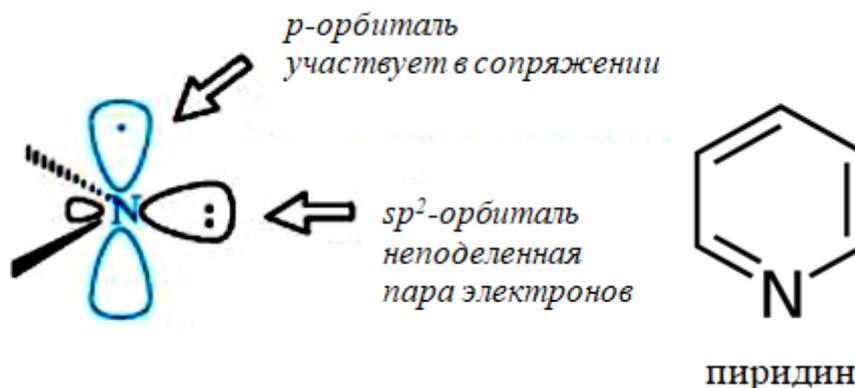
Гетероциклические соединения

Правило Хюккеля применимо и ко многим гетероциклическим системам.

Атомы углерода и азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. σ -Связи C–C, C–H и C–N образованы гибридными орбиталями. Цикл имеет плоское строение. На негибридной p -орбитали азота находится неподеленная пара электронов, которые вступают в сопряжение с четырьмя p -электронами атома углерода. Таким образом, в циклической системе сопряжения находится 6 электронов, что определяет ароматические свойства **пиррола**.



Пиридин – ароматический гетероаналог бензола, у которого свободная электронная пара на атоме азота не участвует в сопряжении, и лежит в плоскости молекулы.

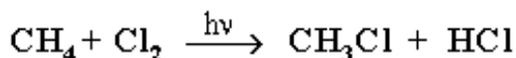


Пиридин отвечает критериям ароматичности. Все атомы цикла sp^2 -гибридизованы, цикл плоский, замкнутая сопряженная система π - π -типа, количество электронов удовлетворяет правилу Хюккеля – $4n+2=6$.

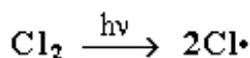
Механизмы реакции

Радикальное замещение S_R

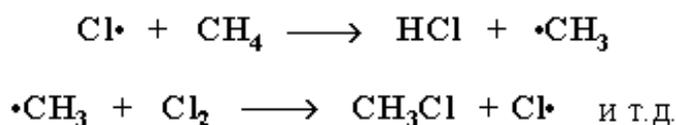
Механизм радикального замещения показан на примере классической реакции монохлорирования метана:



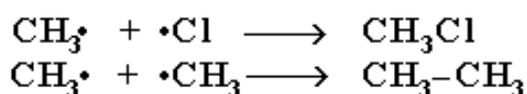
Стадия 1 – *зарождение цепи* – появление в зоне реакции свободных радикалов. Под действием световой энергии гомолитически разрушается связь в молекуле Cl:Cl на два атома хлора с неспаренными электронами (свободные радикалы) •Cl:



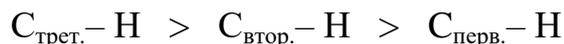
Стадия 2 – *рост (развитие) цепи*. Свободные радикалы, взаимодействуя с молекулами, порождают новые радикалы и развивают цепь превращений:



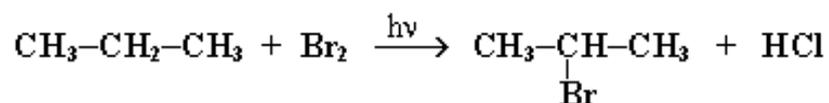
Стадия 3 – *обрыв цепи*. Радикалы, соединяясь друг с другом, образуют молекулы и обрывают цепь превращений:



При хлорировании или бромировании алкана с вторичными или третичными атомами углерода легче всего идет замещение водорода у третичного атома, труднее у вторичного и еще труднее у первичного.



Это объясняется большей устойчивостью третичных и вторичных углеводородных радикалов по сравнению с первичными вследствие делокализации неспаренного электрона. Поэтому, например, при бромировании пропана основным продуктом реакции является 2-бромпропан:



Нуклеофильное замещение S_N1 и S_N2

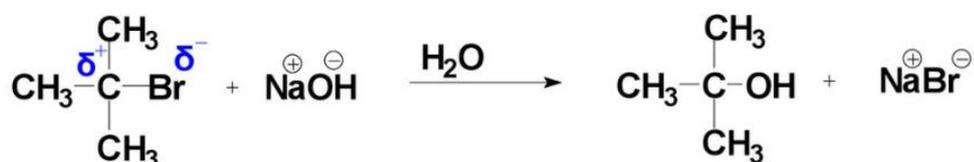
Общая схема реакции:



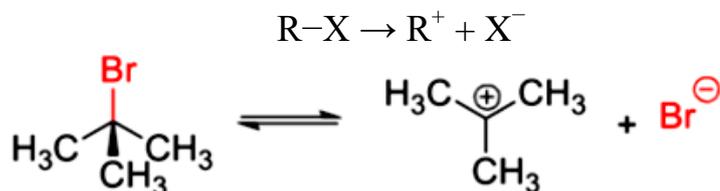
Замещение происходит по одному из двух возможных механизмов.

Рассмотрим эти механизмы на примере замещения галогена на гидроксильную группу под действием водного раствора щелочи.

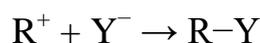
Примером реакции S_N1 является гидролиз *трет*-бутилбромида:



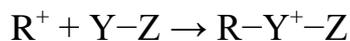
1. Ионизация субстрата с образованием карбкатиона (медленная стадия):



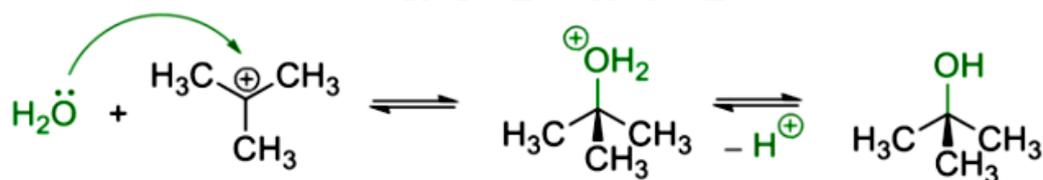
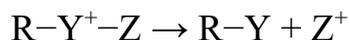
2. Нуклеофильная атака карбкатиона (быстрая стадия):



или (если в качестве нуклеофила выступает нейтральная частица):



3. Отщепление катиона (быстрая стадия):



Механизм реакции S_N2 или реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения происходит в одну стадию, без промежуточного

образования интермедиата. При этом атака нуклеофила и отщепление уходящей группы происходит одновременно:



Примером реакции S_N2 является гидролиз этилбромида. Предполагается, что реакция S_N2 протекает по следующей схеме 1:

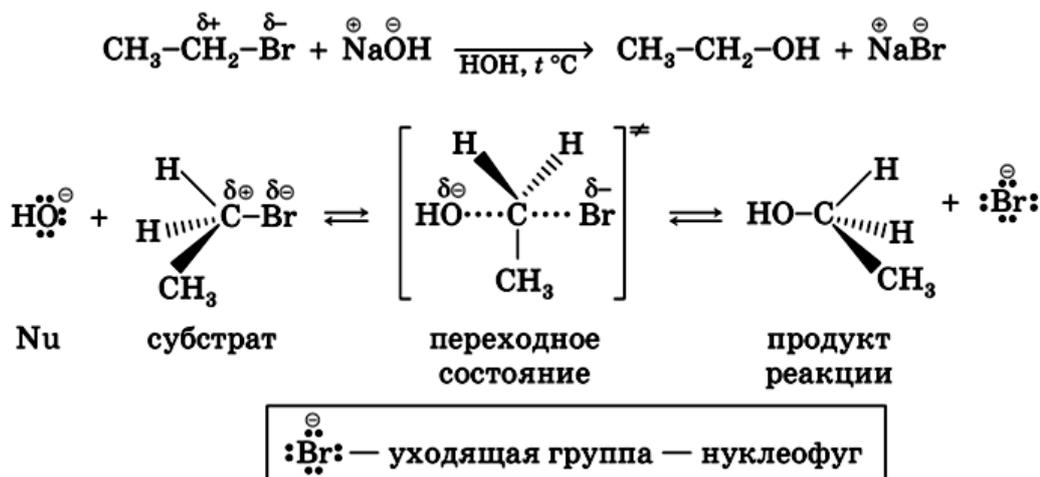


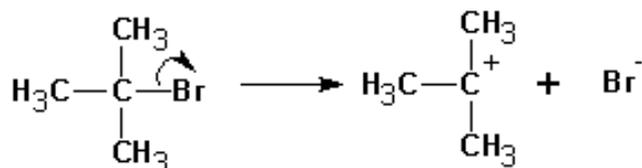
Схема 1. Механизм реакции S_N2

Механизм замещения зависит от строения реагентов и условий реакции. Для первичных галогеналканов предпочтительней одностадийный механизм (S_N2), а для третичных – двухстадийный (S_N1). Вторичные алкилгалогениды занимают промежуточное положение: механизм реакции зависит от условий ее проведения и может быть смешанным.

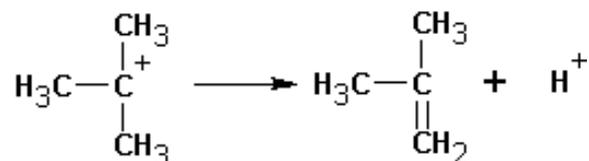
Реакции элиминирования E

Мономолекулярное элиминирование E_1

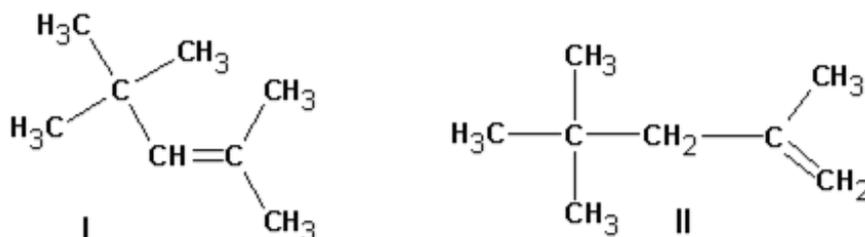
Схема реакции совпадает со схемой мономолекулярного замещения до момента образования карбониевого катиона, то есть отсоединения уходящей группы:



Далее протекает либо реакция замещения, либо (в зависимости от среды и атакующей частицы) отщепление протона и образование продукта элиминирования:

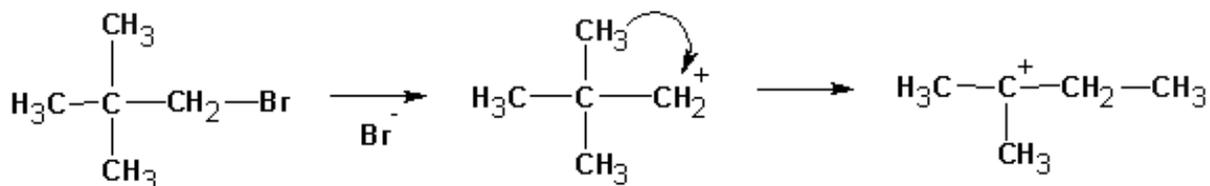


Если существует возможность образования нескольких алкенов, то преимущественно образуются наиболее замещенные алкены. Однако, такая ситуация наблюдается тогда, когда максимально замещенный алкен не имеет пространственных затруднений, как у ниже приведенного (I):



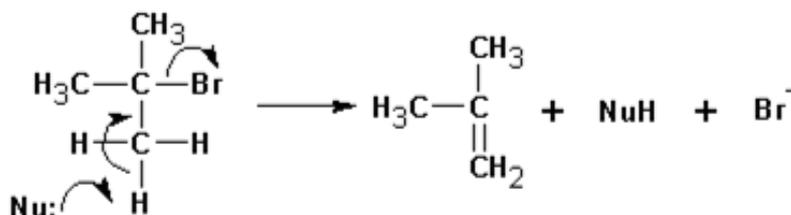
В этом случае предпочтительно образование алкена (II).

Особенностями реакций $\text{S}_{\text{N}}1$ и E_1 является тенденция к перегруппировке образовавшегося карбокатиона:



Бимолекулярное элиминирование E_2

Механизм реакции общих этапов с реакцией $\text{S}_{\text{N}}2$ не имеет. Обычно протекает транс-элиминирование по схеме:



Электрофильное замещение S_{E}

Реакции электрофильного замещения – реакции замещения, в которых атаку осуществляет *электрофил*. При образовании новой связи уходящая частица – *электрофуг* отщепляется без своей электронной пары. Самой популярной уходящей группой является протон H^+ .

Все электрофилы являются кислотами Льюиса.

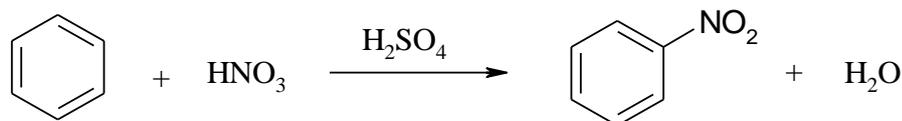
Общий вид реакций электрофильного замещения:



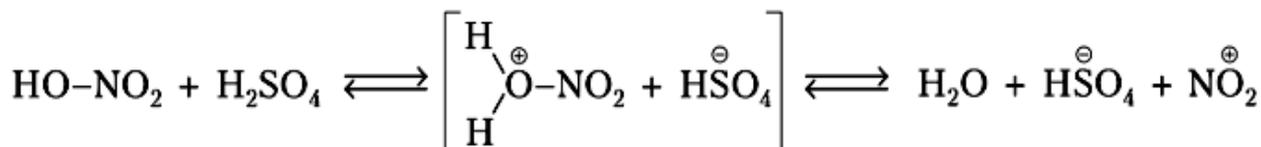
Выделяют реакции ароматического (широко распространены) и алифатического (мало распространены) электрофильного замещения.

Рассмотрим механизм электрофильного замещения на примере нитрования бензола с получением нитробензола.

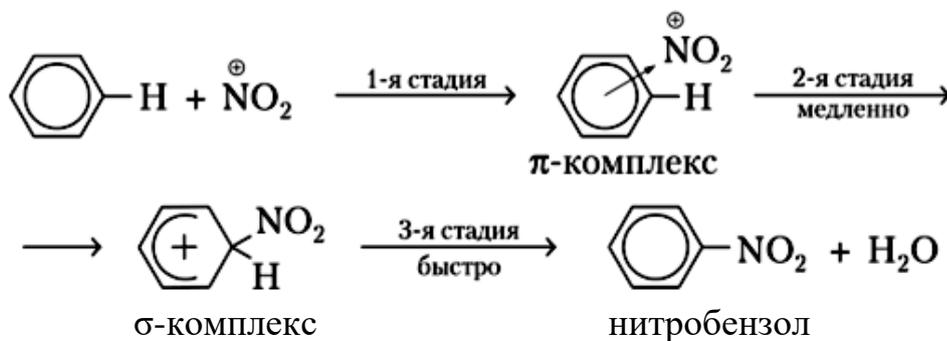
Бензол реагирует с нитрующей смесью (смесью концентрированных азотной и серной кислот):



Реакции замещения в кольцо протекают только через образование положительно заряженных промежуточных частиц.



катион
нитрония



Реакционная способность и ориентация в производных бензола

Заместители в бензольном кольце могут как способствовать реакции замещения (*активирующие заместители*), так и замедлять скорость реакции (*дезактивирующие заместители*). Некоторые группы ориентируют замещение в *орто*- и *пара*-положения, другие – в *мета*-.

Влияние различных групп на реакционную способность объясняется устойчивостью, иначе говоря, энергией активации, требующейся для получения трех возможных промежуточных интермедиатов.

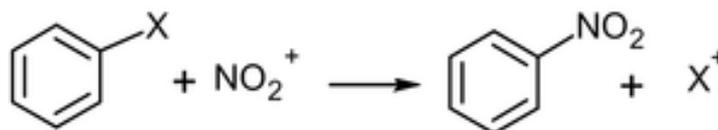
Реакционная способность и ориентация различных групп в производных бензола представлены в таблице 1.

Таблица 1

Реакционная способность и ориентация в производных бензола

Положение	Сильноактивирующие заместители	Активирующие заместители	Деактивирующие заместители	Сильно дезактивирующие заместители
<i>орто</i> - и <i>пара</i> -замещение	ОН, NH ₂ , NHR, NRR'	Ar, R, OR, NHCOR, OCOR, SR	Cl, Br, I	нет
<i>мета</i> -замещение	нет	нет	CHO, COR, COOH, COOR, CCl ₃	NO ₂ , CN, NH ₃ ⁺

В замещенных бензолах возможна так называемая *ипсо*-атака, то есть замещение имеющегося заместителя на другой:



Электрофильное A_E и нуклеофильное A_N присоединение

Электрофильное присоединение

Алкены, алкадиены и алкины известны своей способностью легко реагировать с электрофильными реагентами, присоединяя их по кратным связям.

I стадия: образование π -комплекса.

Электрофильная частица (чаще всего это бывает протон H^+) взаимодействует с π -электронами двойной связи и образует π -комплекс.

II стадия (лимитирующая): образование карбокатиона.

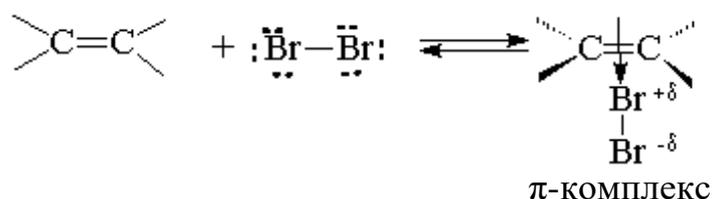
π -комплекс превращается в карбокатион путем образования ковалентной σ -связи между электрофильной частицей и одним из атомов углерода.

III стадия: образование продукта реакции.

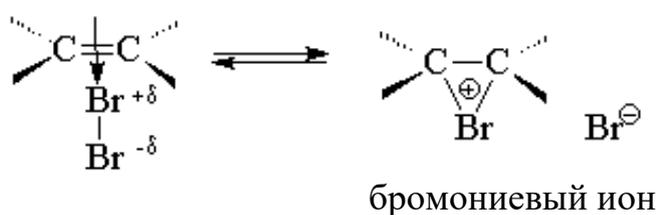
Карбокатион реагирует с анионом X^- , образуя вторую σ -связь за счет электронной пары аниона.



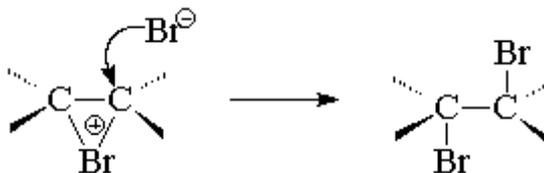
Ион водорода в реакциях электрофильного присоединения присоединяется к тому из атомов углерода при двойной связи, на котором больше отрицательный заряд. В π -комплексе галоген не образует направленной связи с каким-нибудь конкретным атомом углерода; в этом комплексе просто реализуется донорно-акцепторное взаимодействие электронной пары π -связи как донора и галогена как акцептора:



Далее происходит гетеролитический разрыв связи Br-Br и образуется циклический ион бромония:

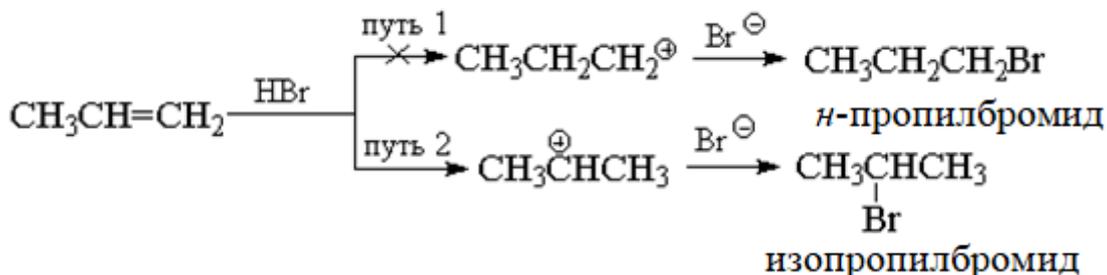


На последней, третьей стадии анион брома как нуклеофильный агент атакует один из атомов углерода бромониевого иона. Нуклеофильная атака бромид-иона приводит к раскрытию трехчленного цикла и образованию вицинального дибромида (*vic*-рядом):

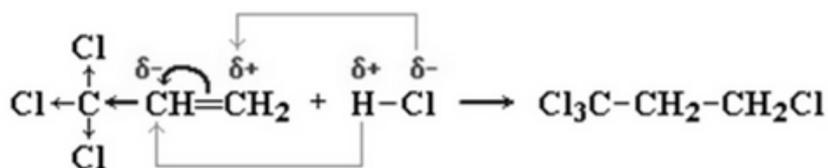


Направление реакции присоединения галогеноводородов к алкенам *несимметричного* строения (например, к пропилену $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$) определяется **правилом Марковникова**:

В реакциях присоединения полярных молекул типа HX к несимметричным алкенам водород присоединяется к более гидrogenизированному атому углерода при двойной связи (то есть атому углерода, связанному с наибольшим числом атомов водорода):



Если заместитель электроноакцепторный (циано-, нитро-, сульфо-, карбокси-, карбонильная и т.д.), то присоединение протекает **против правила Марковникова**:

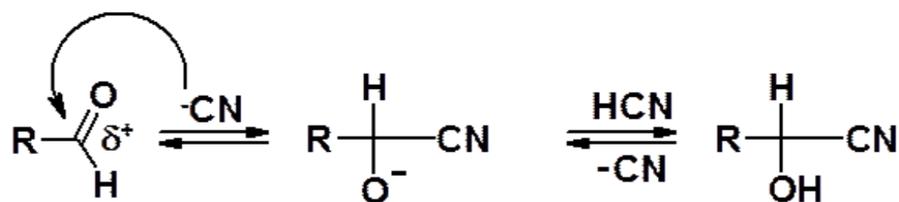


-I-эффект группы CCl_3

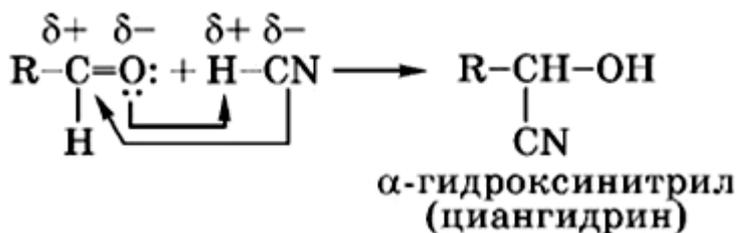
Все сказанное относится к реакциям электрофильного присоединения. Присоединение HBr к алкенам, в зависимости от условий, может протекать как по механизму *электрофильного* присоединения, так и *радикальным* присоединением.

Нуклеофильное присоединение

В общем виде механизм реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе $C=O$ можно представить следующим образом:



Реакция образования циангидринов имеет важное синтетическое значение, так как позволяет удлинить углеродную цепь на один атом углерода:



Радикальное присоединение A_R

Реакции свободно-радикального присоединения характерны для алкенов, которые всегда вступают в них вместо реакций электрофильного присоединения в присутствии источника свободных радикалов.

Механизм реакции радикального присоединения включает в себя следующие стадии:

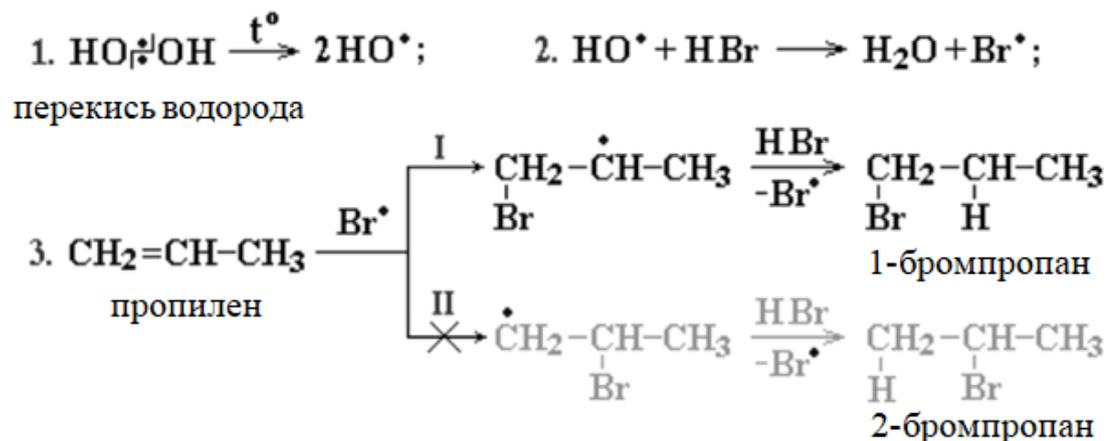
1. Первая стадия – *иницирование цепи*. Она может начаться спонтанно, фотохимически, электрохимически, посредством нагревания или путём химического инициирования.

2. Вторая стадия – *развитие цепи*. На этой стадии радикалы реагируют с молекулами, образуя продукты реакции и новые радикалы.

3. Третья стадия – *обрыв цепи* или рекомбинация свободных радикалов.

Реакции радикального замещения ускоряются в условиях генерирования свободных радикалов и замедляются в присутствии веществ, улавливающих свободные радикалы.

Радикальное присоединение идет против правила Марковникова (*эффект Караша*). Вызвано это повышенной стабильностью третичных, аллильных и некоторых других радикалов, образующихся при присоединении атакующего радикала в определённую позицию в молекуле.



Реакция идет в направлении I через образование более стабильного вторичного радикала.