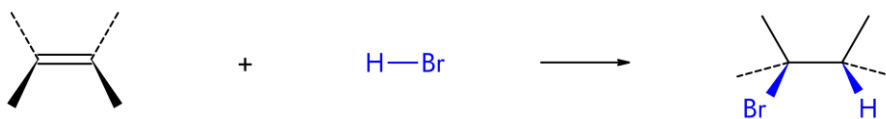


Addycja elektrofilowa

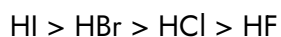
Addycja halogenowodoru HX , $X=F, Br, Cl$ i I , do alkenu.

Schemat reakcji halogenowodoru do alkenu, na przykładzie addycji HBr , przedstawiono na Rys. 1



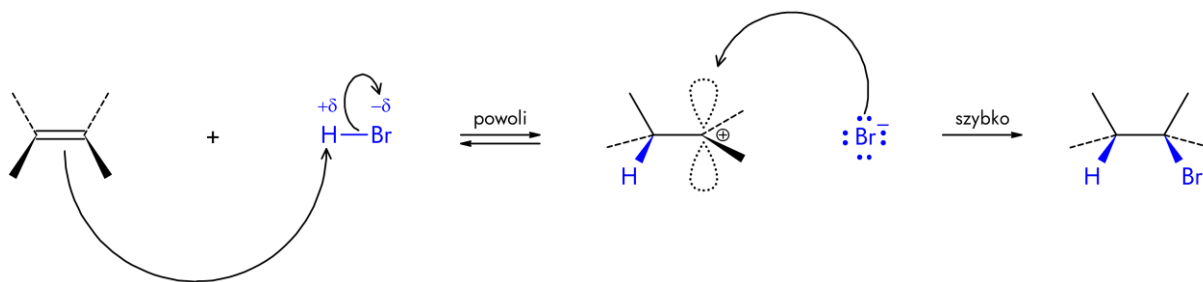
Rysunek 1. Schemat reakcji halogenowodoru, HBr , do alkenu.

Kolejność reaktywności halogenowodorów w reakcji addycji do alkenu prezentuje się następująco:



Mechanizm reakcji

Mechanizm reakcji addycji halogenowodoru do alkenu na przykładzie addycji HBr do alkenu przedstawiono na Rys. 2.

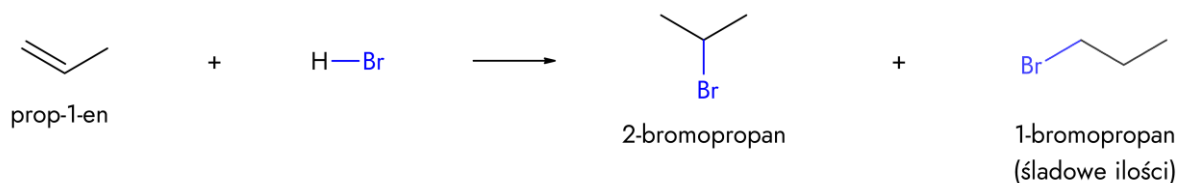


Rysunek 2. Mechanizm addycji elektrofilowej HBr do alkenu. Etap 1 - wolnym decydujący o szybkości reakcji: atom H elektrofila HBr zostaje zaatakowany przez elektrony π nukleofilowego wiązania podwójnego i tworzy się nowe wiązanie $C-H$, drugi atom C „zyskuje ładunek $+$ ” i jeden niezajęty orbital atomowy p - powstaje karbokation, jednoczenie $2e^-$ przenoszą się do atomu Br i tworzą anion bromkowy Br^- , etap 2 - szybki: anion bromkowy łączy się za pomocą pary elektronowej z dodatnio naładowanym atomem C , tworząc nowe wiązanie $C-Br$.

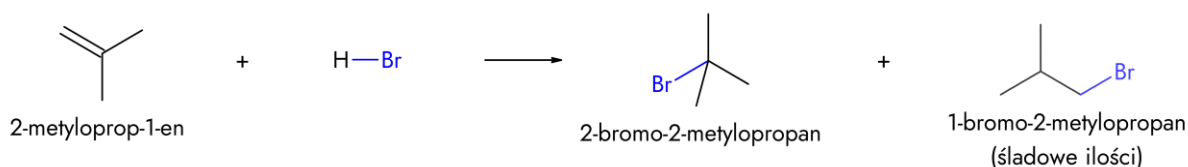
Elektrony wiązania podwójnego typu π są łatwo polaryzowalne, co sprawia, że chętnie wchodzi w interakcje z elektrofilami - dodatnio naładowanymi jonami lub biegunami dipoli, jak np. spolaryzowane wiązania. W efekcie tworzy się chwilowy kompleks π , który może w sprzyjających warunkach przekształcić się w trwałe wiązanie kowalencyjne. W ten sposób powstaje nietrwały karbokation, który stabilizuje się poprzez przyłączenie nukleofila, np. anionu halogenkowego. Etapem limitującym, który wpływa na szybkość całej reakcji, jest właśnie utworzenie karbokationu.

Regioselektywność reakcji addycji HBr do wiązania podwójnego.

Reakcja addycji HX (np. HBr) do wiązania podwójnego wykazuje regioselektywność - preferowane jest tworzenie jednego, dominującego izomeru. Ilustrują to przedstawione przykłady:



Rysunek 3. Reakcja addycji HBr do propenu prowadzi głównie do 2-bromopropanu a nie 1-bromopropanu.



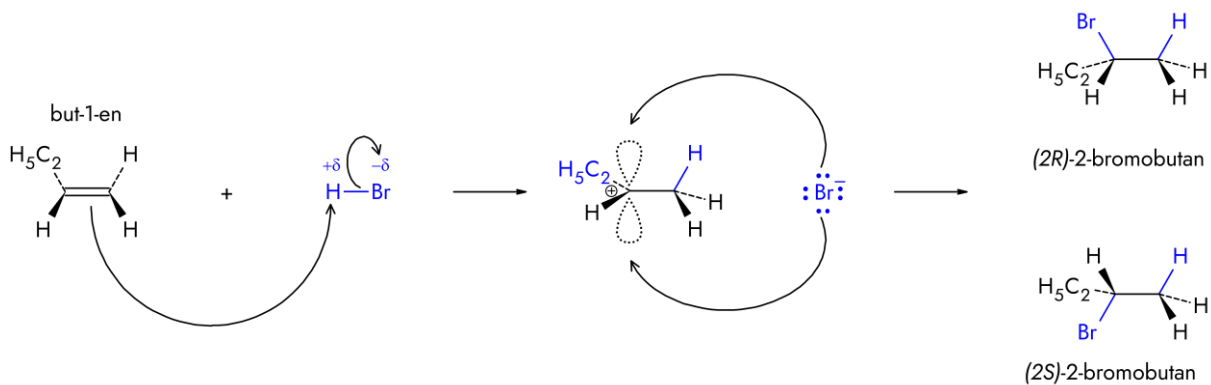
Rysunek 4. Reakcja HBr z 2-metyloprop-1-enem prowadzi głównie do 2-bromo-2-metylopropanu a nie 1-bromo-2-metylopropanu.

Kierunek przyłączenia halogenowodoru można przewidzieć na podstawie doświadczalnej reguły Markownikowa, która mówi, że proton przyłącza się do tego atomu węgla w substracie, przy którym znajduje się więcej atomów wodoru.

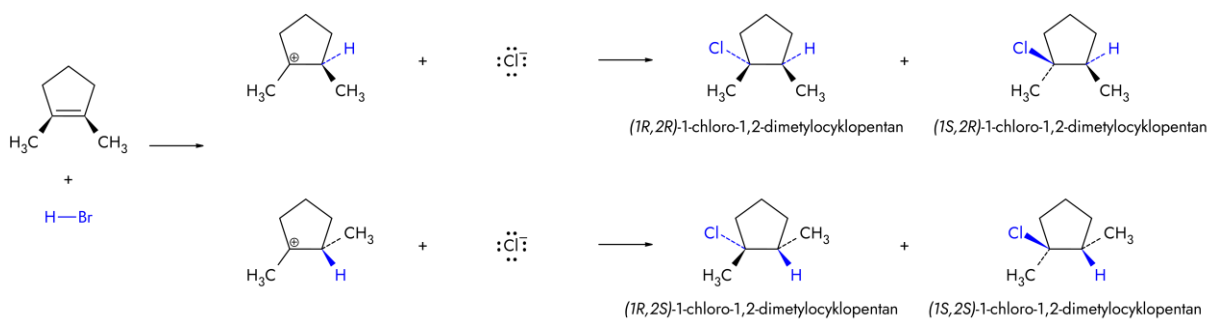
Stereoselektywność reakcji addycji HX do wiązania podwójnego.

Oprócz regioselektywności, istotna jest również stereochemia reakcji. Karbokation pośredni ma geometrię płaską (sp^2), co umożliwia przyłączenie nukleofila z obu stron płaszczyzny z jednakowym prawdopodobieństwem (atak z góry i z dołu). Dlatego w wyniku takich reakcji często powstają mieszaniny stereoizomerów (racemy). Ilustrują to podane przykłady:

Addycja elektrofilowa



Rysunek 5. Addycja HBr do niesymetrycznie podstawionego alkenu, but-1-enu, prowadzi do mieszaniny racemicznej produktów reakcji: (2R)-2-bromobutanu i (2S)-2-bromobutanu (brak stereoselektywności). W wyniku reakcji powstaje tylko 2-bromobutan, a nie 1-bromobutan (regioselektywność).



Rysunek 6. Addycja HBr do symetrycznie podstawionego cyklopentenu - 1,2-dimetylkocyklopent-1-enu, daje w wyniku reakcji wszystkie możliwe produkty przestrzenne: (1R,2R)-, (1R,2S)-, (1S,2S)-, (1S,2R)-1-chloro-1,2-dimetylocyklopentanu. Reakcja nie jest stereoselektywna.

Przykładowo, addycja HBr do but-1-enu daje racemiczny 2-bromobutan (mieszanina enancjomerów), a w przypadku 1,2-dimetylocyklopentenu powstają wszystkie możliwe stereoizomery 1-bromo-1,2-dimetylocyklopentanu - dwie pary enancjomerów. W obu przypadkach mieszaniny nie wykazują aktywności optycznej. Wynika z tego, że reakcje addycji, w których powstaje karbokation nie są stereoselektywne.

Podsumowanie

Reakcje addycji elektrofilowej do wiązań podwójnych (np. HX) przebiegają poprzez utworzenie kompleksu π , który prowadzi do powstania karbokationu - kluczowego, płaskiego pośrednika reakcji. Karbokation ten może reagować z nukleofilem z obu stron, co skutkuje brakiem

Addycja elektrofilowa

stereoselektywności. Natomiast regioselektywność tych reakcji jest przewidywana regułą Markownikowa - proton przyłącza się tam, gdzie jest więcej wodoru. Przykłady pokazują, że takie reakcje często dają mieszaniny stereoizomerów, które nie są optycznie czynne.