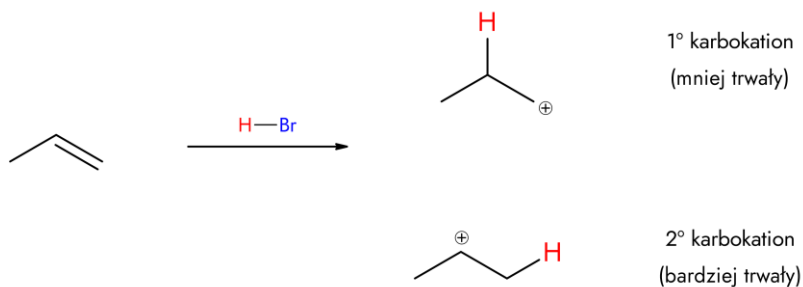


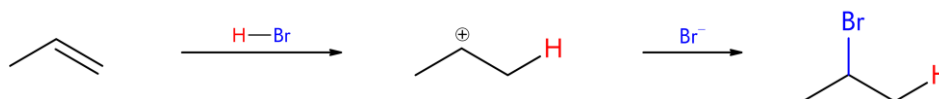
Teoretyczne wyjaśnienie reguły Markownikowa

Kiedy halogenowodor (HX) reaguje z niesymetrycznym alkenem, takim jak propen, w pierwszym etapie reakcji mogą powstać dwa różne karbokationy w zależności od tego, do którego atomu węgla wiązania podwójnego przyłączy się proton:



Rysunek 1. W wyniku reakcji addycji HBr do propenu możliwe jest utworzenie dwóch karbokationów o różnej rzędowości: 1° i 2°. W praktyce powstaje wyżej rzędowy karbokation 2°.

Te dwa karbokationy różnią się trwałością. Karbokation drugorzędowy jest bardziej stabilny niż pierwszorzędowy, dlatego to właśnie on powstaje preferencyjnie. Ta zależność wyjaśnia, dlaczego reakcja przebiega zgodnie z regułą Markownikowa. Przykładem jest reakcja propenu z HBr:

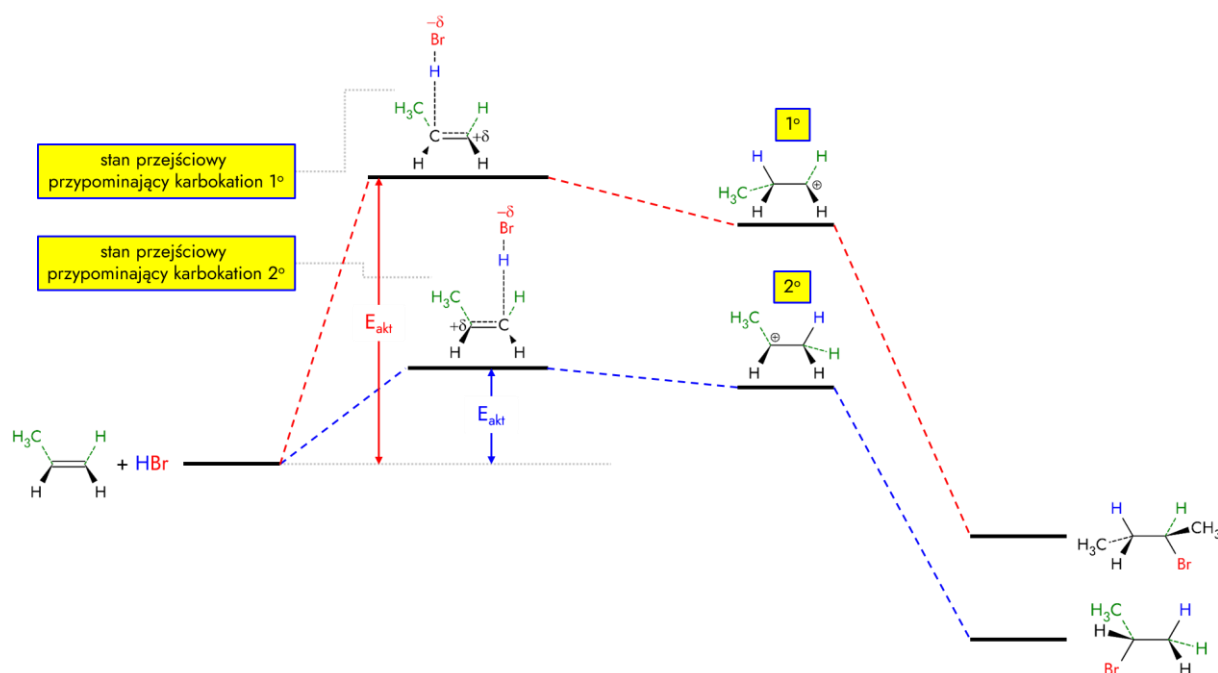


Rysunek 2. Schemat dwuetapowej reakcji addycji HBr do propenu w wyniku której jako główny produkt reakcji otrzymuje się 2-bromopropan.

Produktem dominującym jest 2-bromopropan, ponieważ w pierwszym kroku reakcji powstaje bardziej stabilny (drugorzędowy) karbokation.

- Bardziej trwały karbokation powstaje szybciej, co wynika z niższej energii aktywacji potrzebnej do jego utworzenia. Ilustruje to wykres energii swobodnej przedstawiony na Rys .3:

Addycja elektrofilowa - reguła Markownikowa



Rysunek 3. Profil energetyczny reakcji propenu z HBr. Karbokation 2° posiada niższą energię aktywacji niż karbokation 1° - wyżej rzędowy karbokation jest stabilniejszy.

- Przeście do karbokationu drugorzędowego wymaga mniejszej energii aktywacji, ponieważ jego stan przejściowy jest bardziej stabilny.
- Natomiast powstanie karbokationu pierwszorzędowego (i produktu 1-bromopropanu) wymaga wyższej energii aktywacji. Reakcja ta zachodzi znacznie wolniej i nie konkuruje skutecznie z drogą prowadzącą do produktu głównego.

Podobną zasadę obserwujemy w reakcji HBr z 2-metylopropenem - w tym przypadku produkt jest tylko jeden: 2-bromo-2-metylopropan. Powód jest prosty: w etapie tworzenia karbokationu możliwe jest utworzenie bardzo stabilnego karbokationu trzeciorzędowego lub niestabilnego pierwszorzędowego.

Ponieważ trzeci stopień stabilności znacznie przeważa, jedynym produktem reakcji jest pochodna bromowa wynikająca z utworzenia trzeciorzędowego karbokationu.

Warto również pamiętać, że w takich reakcjach mogą zachodzić przegrupowania - jeżeli powstały karbokation może ulec przekształceniu do bardziej trwałego izomeru, taka zmiana zazwyczaj następuje.

Podsumowanie

Mechanizm addycji jonowej halogenowodorów do alkenów pozwala sformułować ogólną zasadę zwaną regułą Markownikowa:

Podczas jonowej addycji niesymetrycznego reagenta (np. HX) do niesymetrycznego alkenu, proton (czyli dodatnia część cząsteczki) przyłącza się do tego atomu węgla, który prowadzi do utworzenia bardziej stabilnego karbokationu jako produktu pośredniego.

To właśnie ten pierwszy etap reakcji - przyłączenie elektrofilowego fragmentu – decyduje o przebiegu całej reakcji. Na przykład w addycji ICl do 2-metylopropenu, z powodu większej elektroujemności chloru, jod pełni funkcję elektrofilową. Reakcja przebiega więc zgodnie z regułą Markownikowa i prowadzi do powstania 2-chloro-1-jodo-2-metylopropanu.