

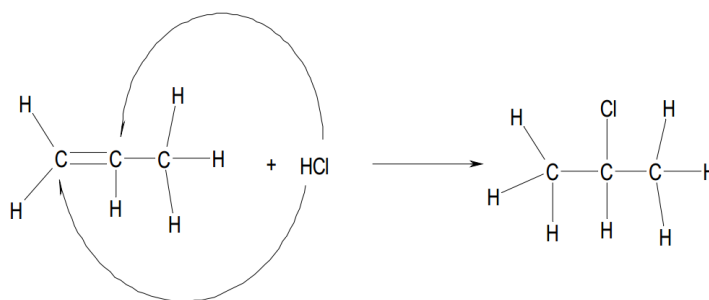
*Do czego są nam potrzebne reguły Markownikowa i Zajcewa w tych reakcjach? Czy jest jakiś sposób by to zrozumieć, a nie uczyć się tego na pamięć? Chyba, że trzeba na pamięć to się nauczyć.*

<http://www.mlyniec.gda.pl/~chemia/coto.htm#y52>

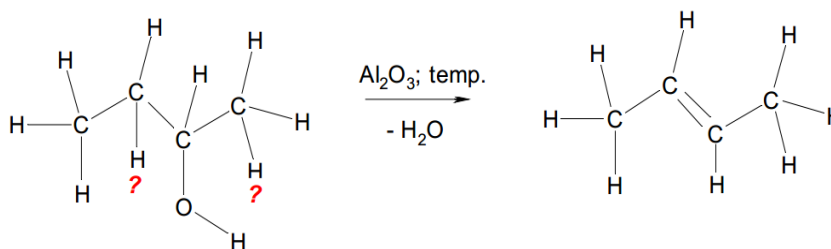
Na początek ogólna uwaga - pamiętanie o elektroujemnościach pierwiastków zazwyczaj bardzo pomaga w zrozumieniu wielu reguł (Markownikowa i Zajcewa również) jak i przewidywaniu przebiegu reakcji chemicznych.

Reguły, o które pytasz, określają, jak zachowują się reagenty w przypadku przyłączania (addycji) do wiązań wielokrotnych (podwójnych czy potrójnych - reguła Markownikowa), oraz w reakcjach eliminacji (tworzenie wiązań wielokrotnych, np. przez odcignięcie cząsteczki wody z alkoholu – reguła Zajcewa).

W reakcji **addycji** np. chlorowodoru, wodór z HCl przyłączy się do atomu węgla, biorącego udział w wiązaniu wielokrotnym, który związany jest z większą ilością atomów wodoru (*kto ma dużo, dostanie jeszcze więcej*):



W reakcji **eliminacji**, np. wody z alkoholu butan-2-ol, wraz z grupą -OH eliminacji ulegnie wodór z węgla trzeciego (CH<sub>2</sub>) a nie pierwszego (CH<sub>3</sub>) (*kto ma mniej, temu będzie zabrane*):

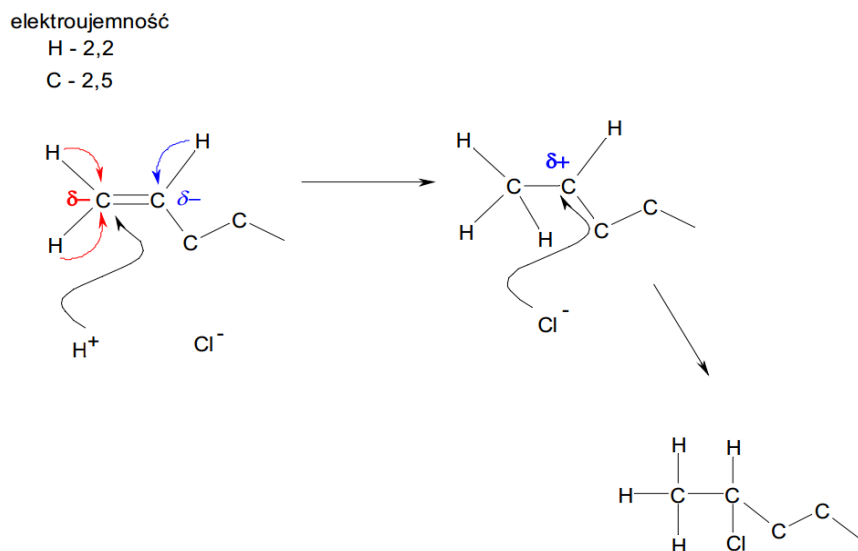


Dlaczego tak się dzieje?

Ponieważ węgiel jest nieco bardziej elektroujemny niż wodór, wiązania C-H są spolaryzowane i ładunek ujemny przesunięty jest w kierunku atomu węgla. Im więcej atomów wodoru połączonych jest z atomem węgla, tym bardziej ujemny staje się ten atom. Zaznaczony poniżej na czerwono cząstkowy ładunek na pierwszym atomie węgla jest nieco większy niż zaznaczony na niebiesko na atomie drugim (ten drugi może „ściągnąć” ładunek tylko z jednego atomu wodoru a pierwszy

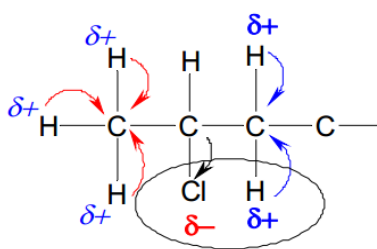
z dwóch). Zatem atak dodatnio naładowanego protonu np. z chlorowodoru, nastąpi na bardziej ujemny węgiel pierwszy, a nie na słabiej ujemnie naładowany węgiel drugi.

Po przyłączeniu protonu i zaniku wiązania  $\pi$  w wiązaniu podwójnym, na węglu drugim powstanie ładunek dodatni, który spowoduje przyłączenie anionu chlorowca.



Dla reguły Zajcewa sytuacja wygląda analogicznie (ale „na odwrót”):

Ponieważ atom węgla z większą ilością wodorów słabiej oddziałuje na poszczególne atomy wodoru (ta sama siła przyciągania ładunku ujemnego rozkłada się na większą ilość wodorów), „bardziej dodatnie” są te wodory, których jest mniej przy atomie węgla (np.  $\text{CH}_2$ , a nie  $\text{CH}_3$ ) i to one łatwiej odłączają się od węgla w postaci protonów, pozostawiając swój elektron na węglu.



Znając te reguły (albo jeszcze lepiej, rozumiejąc mechanizmy, które takie reguły „wywołują”) łatwo możemy dobrać odpowiednie substraty w reakcjach addycji lub eliminacji, tak by osiągnąć zamierzony cel (produkt). W celu otrzymania butenu-2 zastosujemy butanol II-rzędowy (butan-2-ol), a w celu otrzymania butenu-1, butan-1-ol (n-butanol).