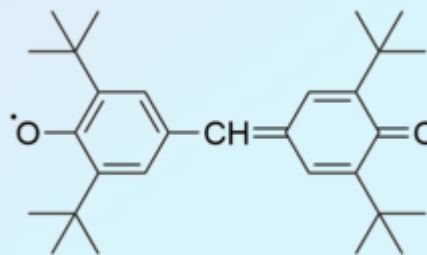
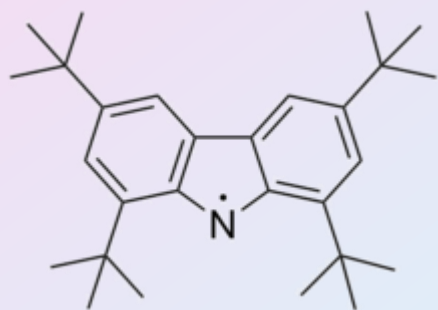


Дисциплина «Дополнительные главы органической химии»

Механизмы радикальных реакций



Преподаватель – Сарычева Тамара Александровна, к.х.н., доцент научно-образовательного центра Н.М. Кижнера ТПУ

**И в мире нет таких вершин,
Что взять нельзя!**

Владимир Высоцкий

Радикальные реакции

Радикал – это атом или группа атомов, имеющих неспаренный электрон.

Свободные радикалы образуются при гомолитическом (симметричном) разрыве ковалентной связи.



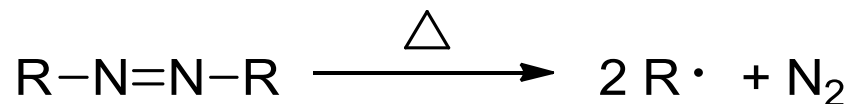
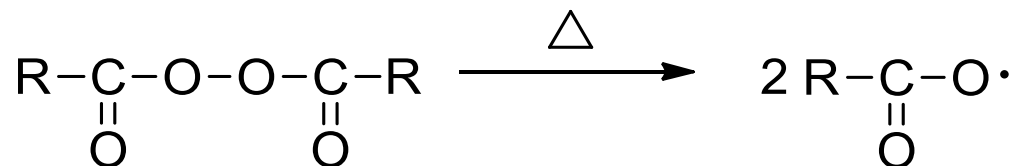
Свободные радикалы

Признаки радикальных реакций:

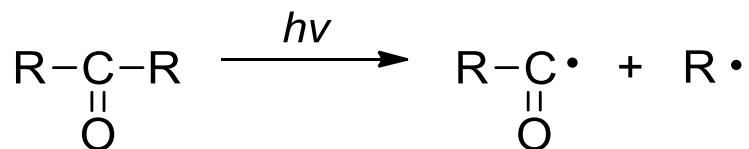
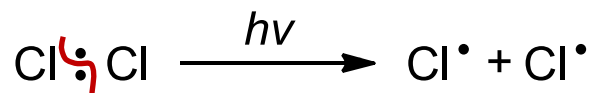
- 1) Облучение
- 2) Наличие перекисей
- 3) Высокая температура, при условии протекания реакции в насыщенной части молекулы.

Способы получения свободных радикалов

1. Термическое расщепление

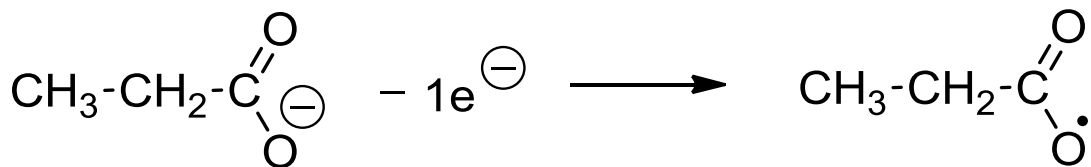
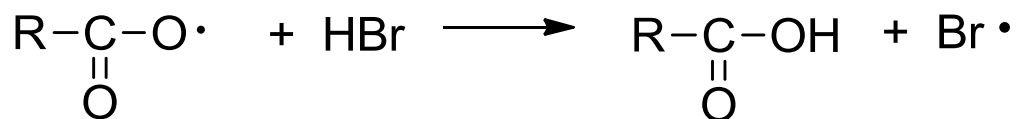
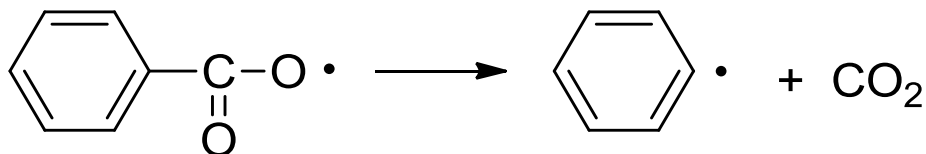


2. Фотохимическое расщепление

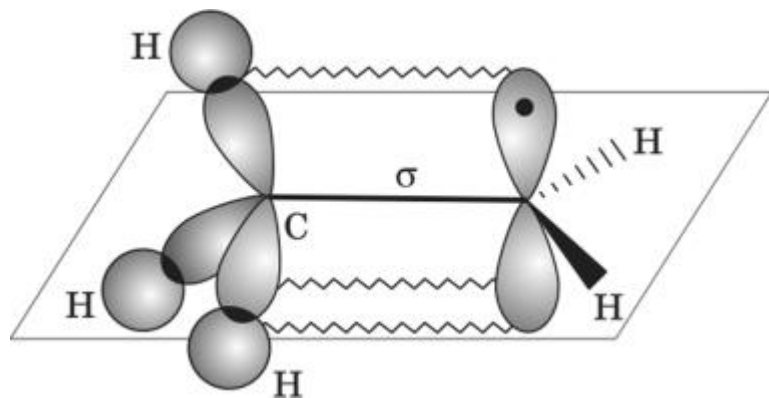
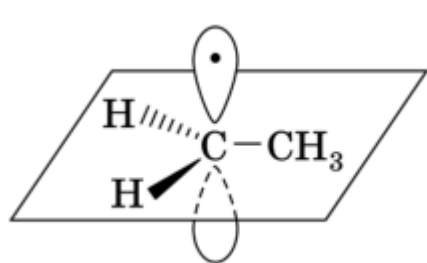


Способы получения свободных радикалов

3. Другие способы образования радикалов



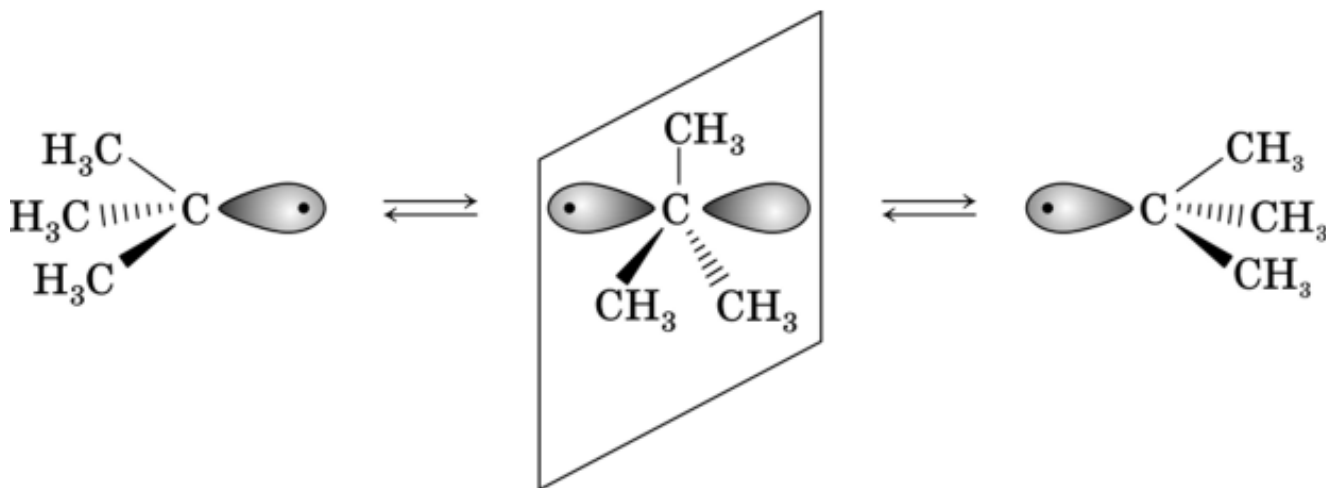
Строение свободных радикалов



Исследование геометрии простейших радикалов методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), инфракрасной спектроскопии (ИК) позволило сделать следующие выводы: метильный, этильный и пропильный радикалы имеют плоское или близкое к плоскому строение. По данным ИК-спектров, отклонение от плоскости у метильного радикала составляет всего 5° . В этих радикалах атом углерода, несущий неспаренный электрон (радикальный центр), находится в sp^2 -гибридном состоянии, так как три его связи размещаются в одной плоскости под углом 120° , а полувакантная орбиталь перпендикулярна этой плоскости:

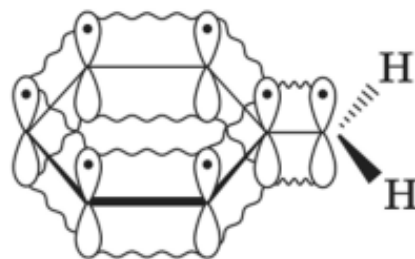
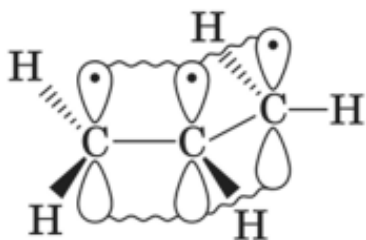
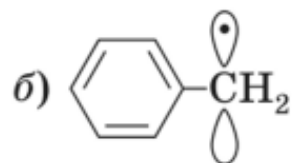
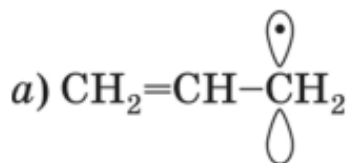
Строение свободных радикалов

Радикалы более сложного вида — трифторометил F_3C^* или трет-бутил $(CH_3)_3C^*$ — имеют строение низкой (уплощенной) пирамиды, которая обладает свойством быстрой инверсии, так как энергетический барьер инверсии чрезвычайно низок (2,1-2,8 кДж):



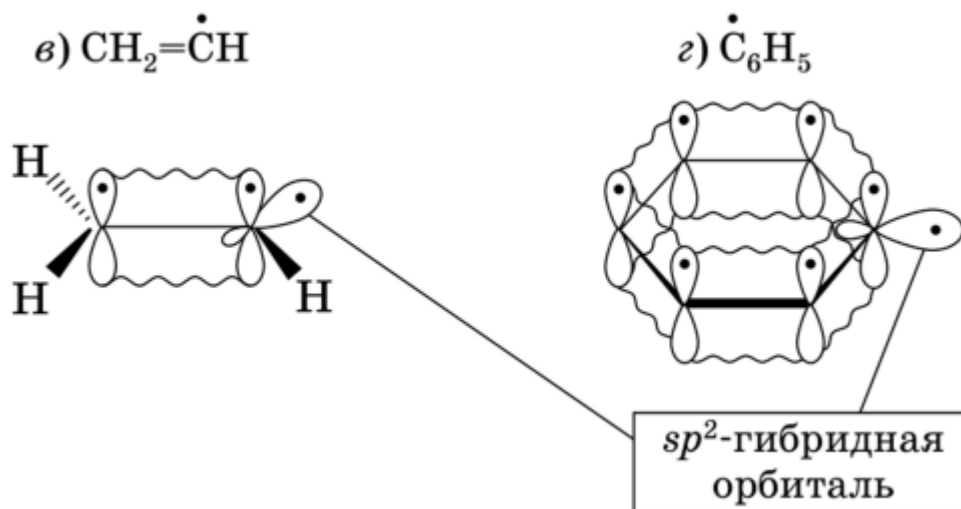
Строение свободных радикалов

Еще более стабилизированы интермедиаты, в которых p -орбиталь неспаренного электрона взаимодействует с π -электронами двойных связей (т.е. возникает p - π -сопряженная система). К их числу относятся радикалы аллильного (а) и бензильного (б) типов, строение которых в орбитальной форме представлено ниже:



Строение свободных радикалов

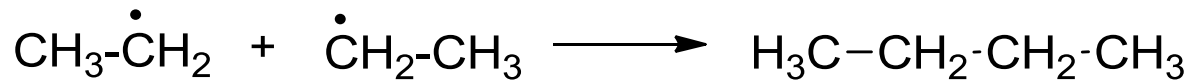
К неустойчивым радикалам относятся винильный (в) и фенильный (г) радикалы, в которых неспаренный электрон находится на более электроотрицательном (sp^2 -гибридном) атоме углерода, а полувакантная орбиталь ортогональна (перпендикулярна) π -связям. Поэтому в этих радикалах полностью отсутствуют условия для делокализации и электронная плотность локализована на радикальном центре:



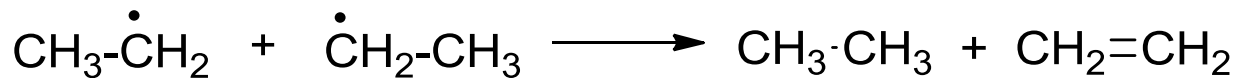
Реакции свободных радикалов

1. Реакции обрыва цепи

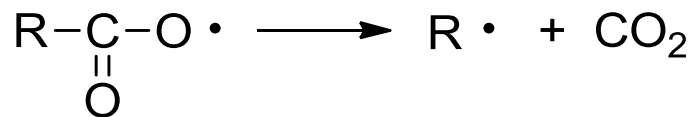
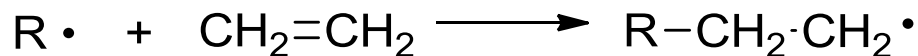
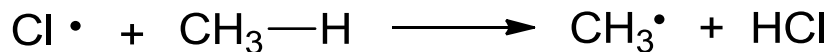
а) соединение

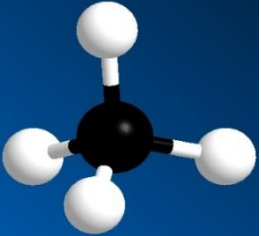


б) диспропорционирование



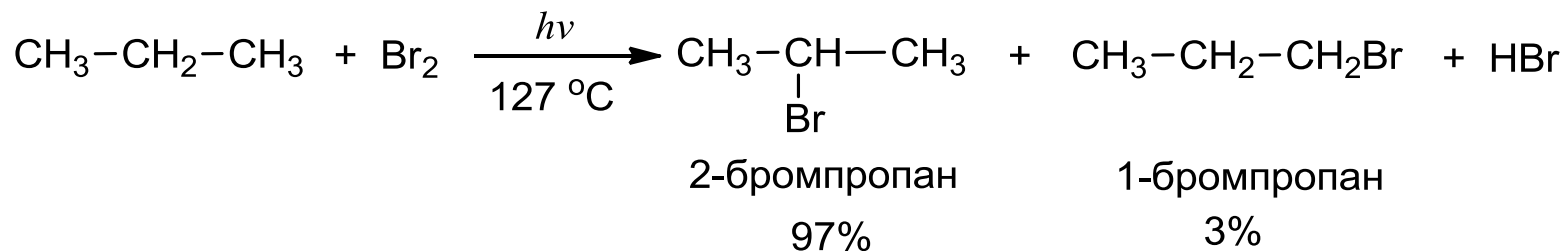
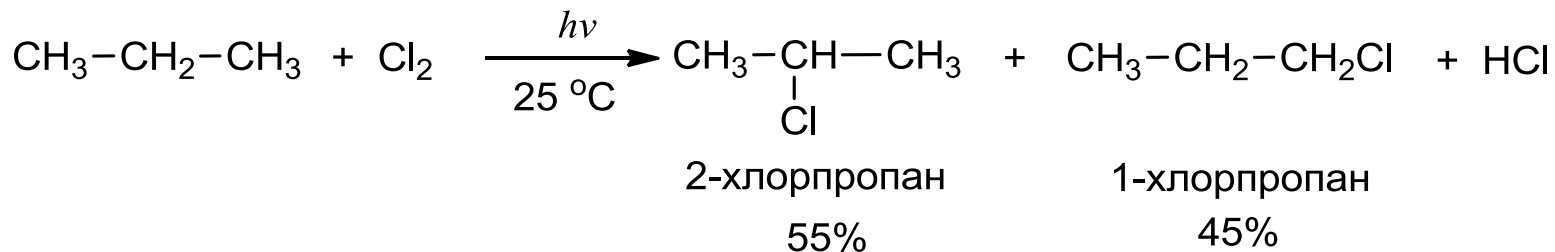
2. Реакции роста цепи





Реакции радикального замещения S_R

При хлорировании алканов более сложного строения образуется смесь продуктов. Так при монохлорировании (замещении одного атома водорода на хлор) пропана образуются монохлорпропаны почти в равных количествах:

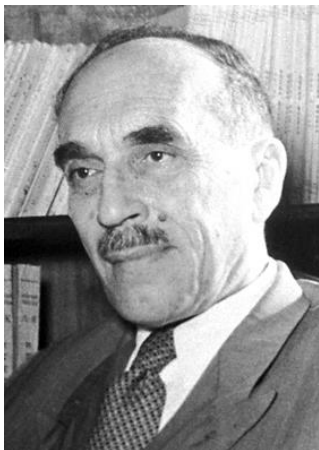


Таким образом, бромирование протекает с высокой степенью селективности, что обусловлено низкой реакционной способностью атомов брома.

Механизм радикального замещения

Механизмом реакции называют детальное описание химической реакции, которое включает элементарные стадии. Галогенирование алканов относится к реакциям **цепного свободнорадикального замещения (S_R)**.

Следует вспомнить, что **свободный радикал** – это атом или группа атомов, имеющих неспаренный (нечетный) электрон.



**Николай
Николаевич
Семёнов (1896-
1986)**. Физикохимик.



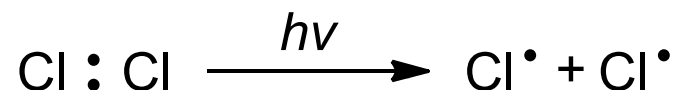
**Сирил Норман
Хиншелвуд (1897-
1967)**. Английский
физикохимик.

Свои первые работы Семёнов опубликовал в 1927-1928 г., Хиншелвуд в 1928 г.

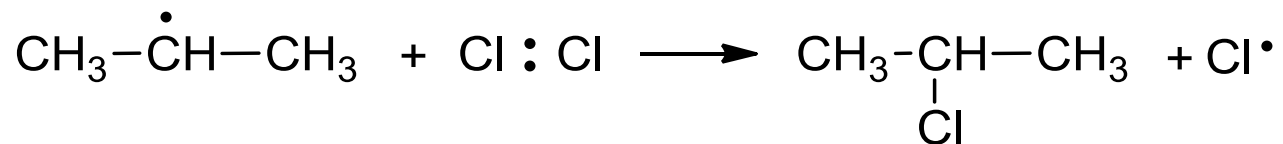
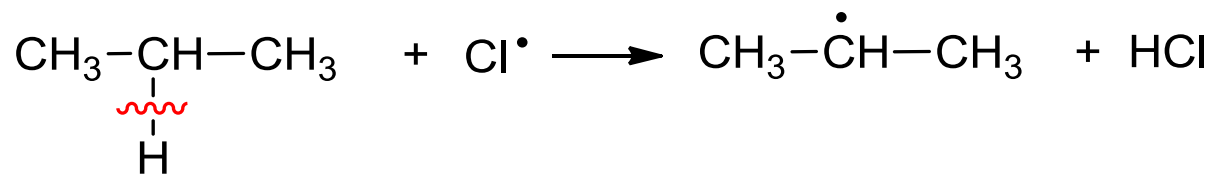
В [1956 году](#) Хиншелвуд и Семёнов получили [Нобелевскую премию](#) по химии «За исследования механизма [химических реакций](#)», в особенности за создание теории [цепных реакций](#).

Механизм радикального замещения

1) Инициирование (зарождение цепи). Под действием УФ-облучения происходит гомолитический разрыв связи в молекуле хлора и она распадается на атомы:



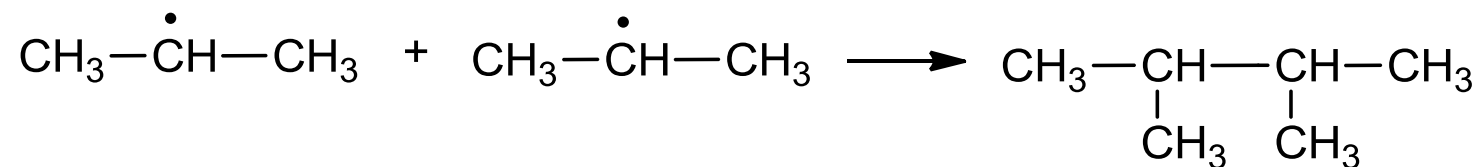
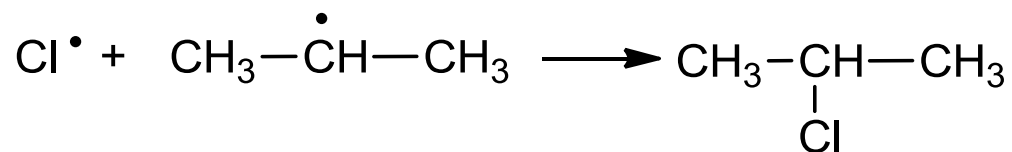
2) Развитие цепи. Образовавшиеся на первой стадии радикалы (атомы хлора) атакуют молекулы алканов, отрывая у них атом водорода:



Механизм радикального замещения

3) **Обрыв цепи** (соединении радикалов друг с другом с образованием неактивных молекул).

Столкновение двух короткоживущих частиц маловероятно, но все же оно иногда происходит и приводит к обрыву какой-либо стадии реакции:

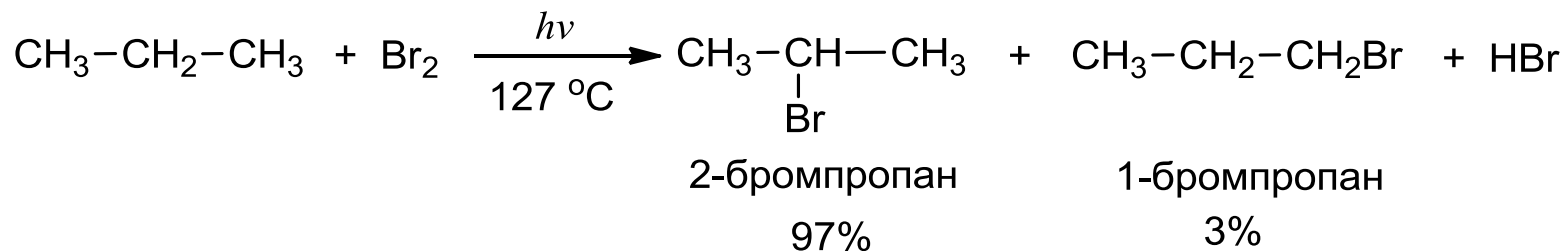
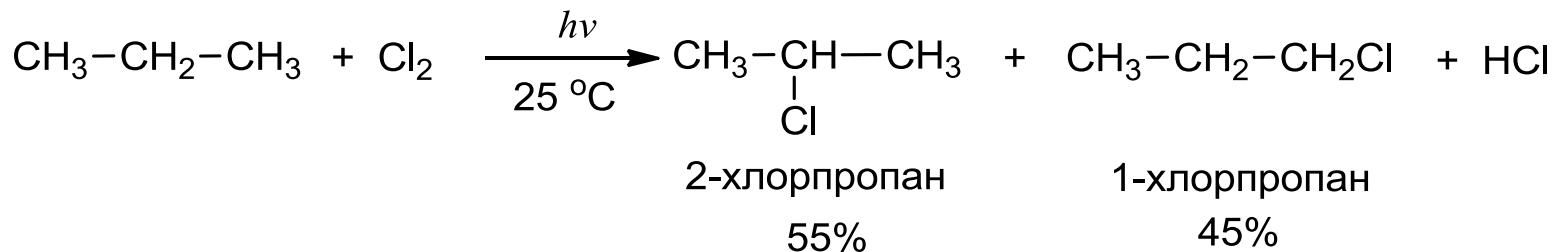


Галогенирование алканов – пример цепной радикальной реакции. **Цепная реакция** включает ряд стадий, на каждой из которых образуется реакционноспособная частица, вызывающая следующую стадию.



Реакции радикального замещения S_R

При хлорировании алканов более сложного строения образуется смесь продуктов. Так при монохлорировании (замещении одного атома водорода на хлор) пропана образуются монохлорпропаны почти в равных количествах:

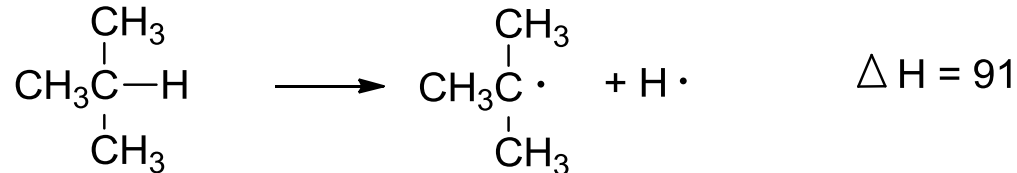
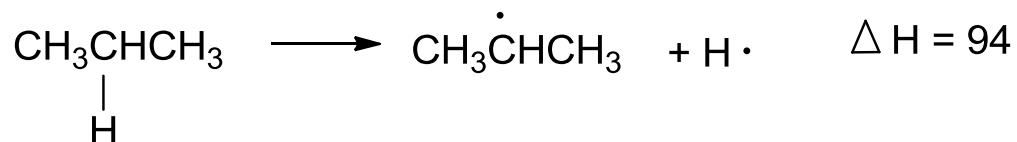
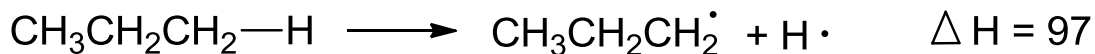
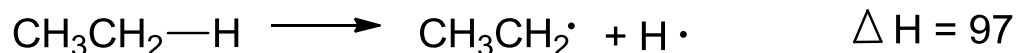
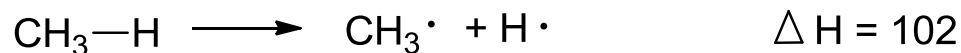


Таким образом, бромирование протекает с высокой степенью селективности, что обусловлено низкой реакционной способностью атомов брома.

Энергия диссоциации связей

Энергия диссоциации связей – это энергия, необходимая для превращения 1 моль алкана в радикал и атом водорода.

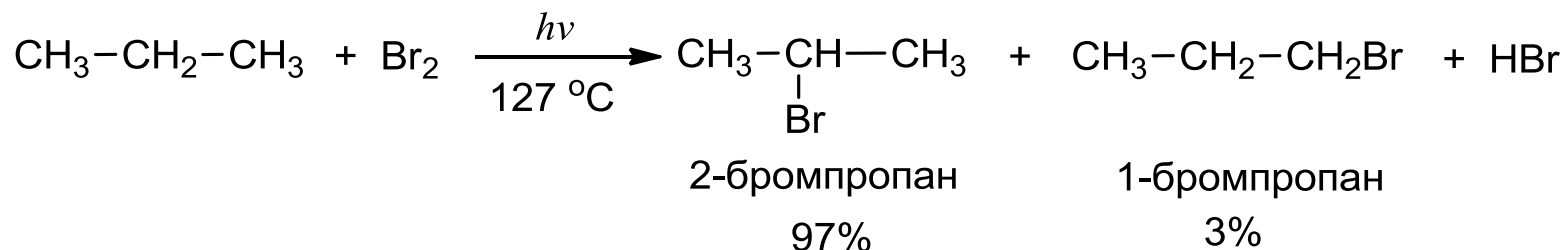
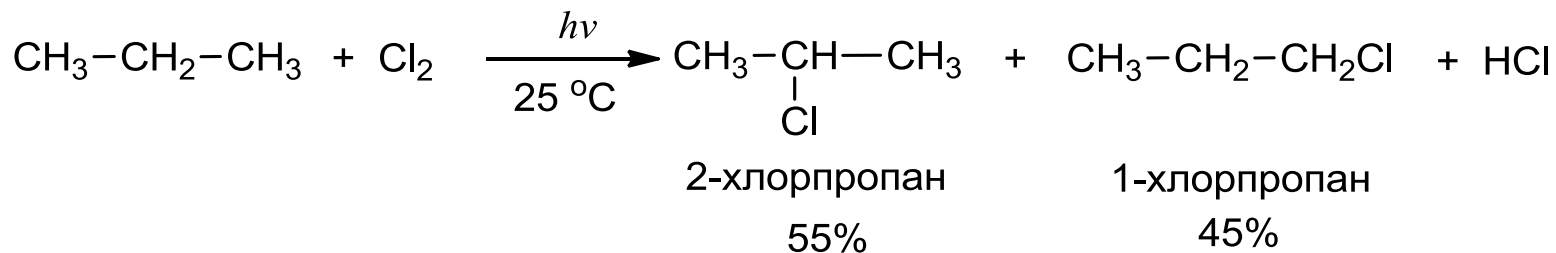
ΔH измеряется в ккал



Устойчивость свободных радикалов растёт от первичного к третичному.

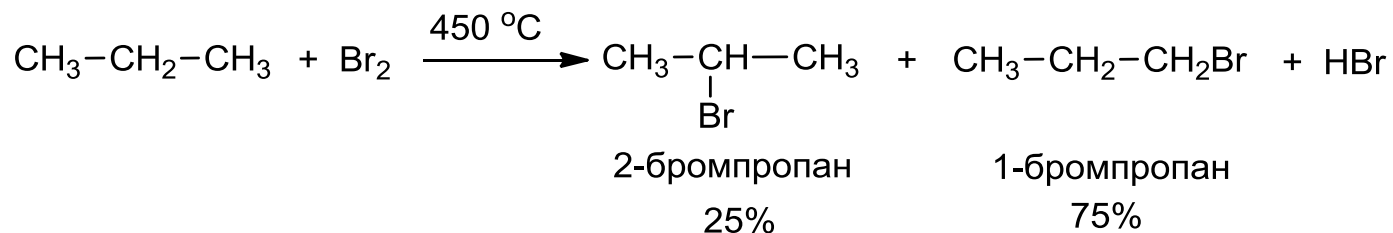
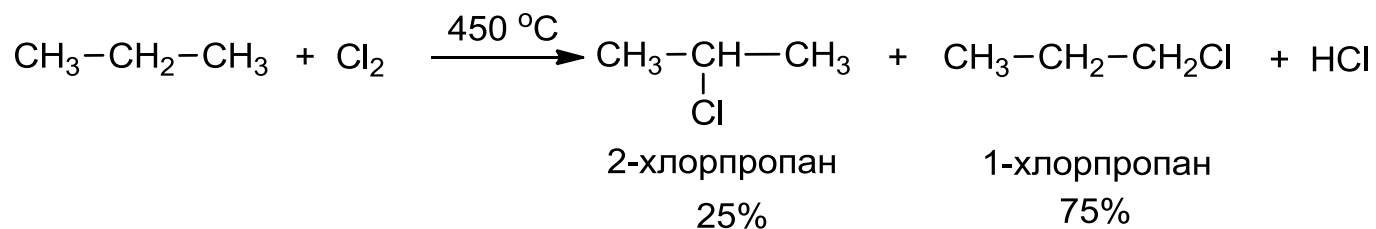
Реакционная способность и избирательность

Относительные скорости замещения водорода от
первичного атома углерода к третичному в алканах
для брома = 1 : 82 : 1600;
для хлора = 1 : 3,8 : 5.



Реакционная способность и избирательность

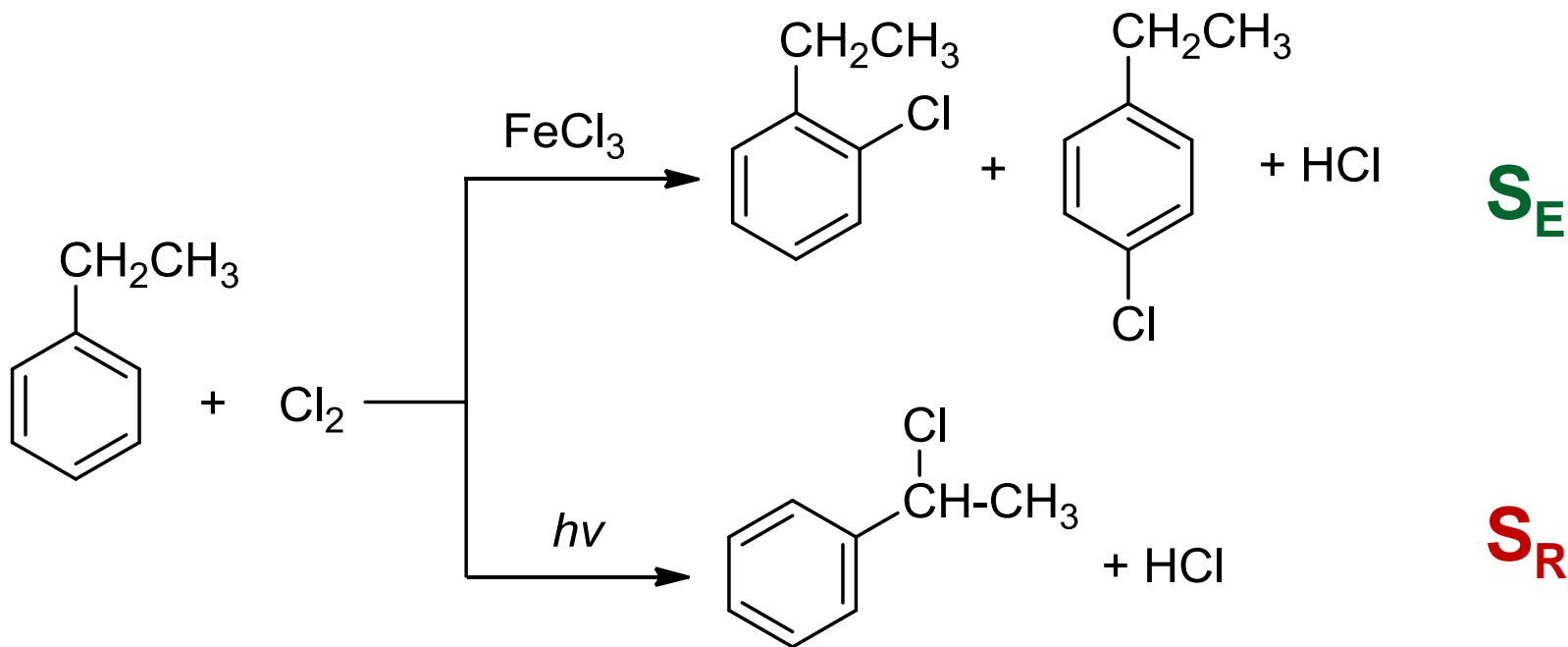
При проведении реакций галогенирования при высоких температурах скорости замещения выравниваются и соотношение изомеров зависит только от вероятностного фактора (количества атомов водорода при разных атомах углерода). Соотношение изомеров при хлорировании и бромировании пропана становится одинаковым, а именно 1:3.

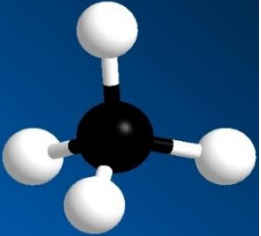




Реакции радикального замещения S_R

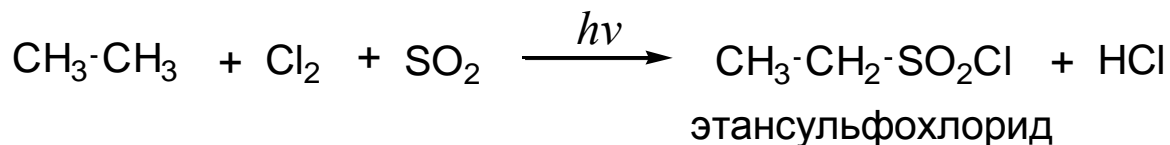
Галогенирование боковых цепей алкиларенов



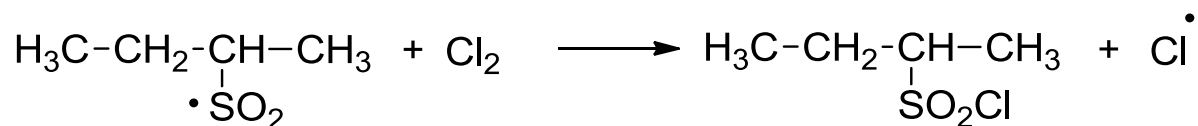
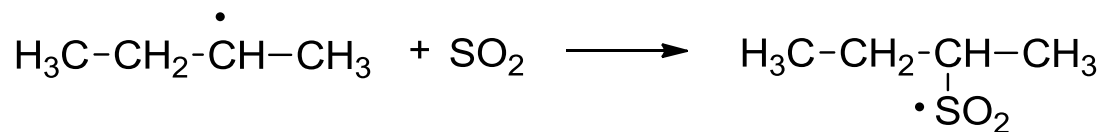
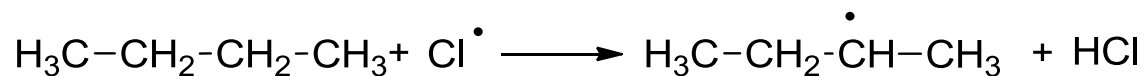
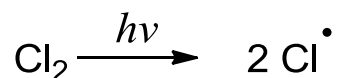


Реакции радикального замещения S_R

1.2. Сульфохлорирование



Механизм реакции



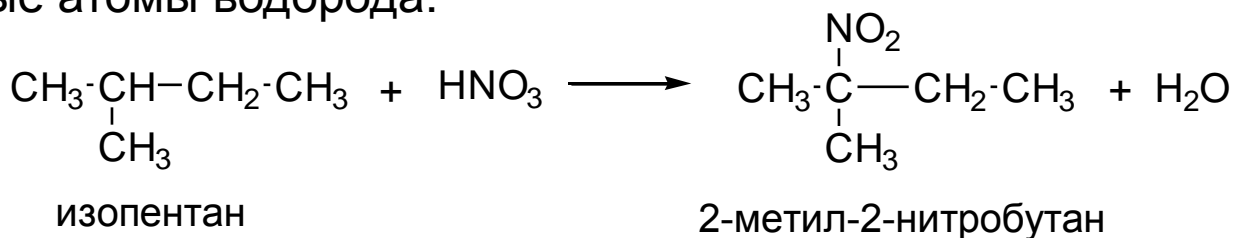


Реакции радикального замещения S_R

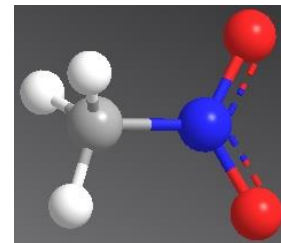
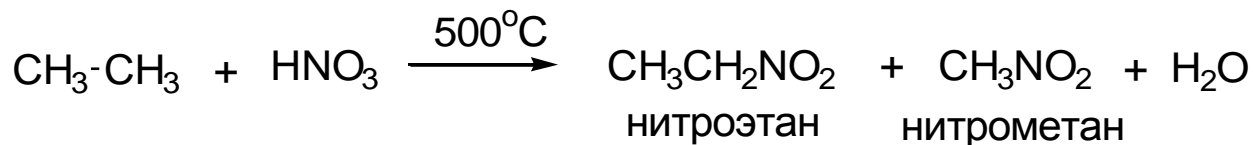
1.3. Нитрование

Прямое нитрование алканов происходит при повышенной температуре в жидкой или газовой фазе **разбавленной** азотной кислотой или оксидами азота.

Реакцию нитрования алканов в 1888 году осуществил русский химик органик Михаил Иванович Коновалов. Эта реакция названа его именем. При нитровании используется разбавленная азотная кислота (12-25%) и температура 140-150 °С. В этих условиях в первую очередь замещаются третичные атомы водорода:

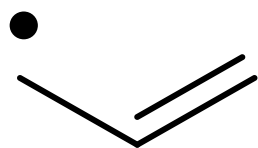
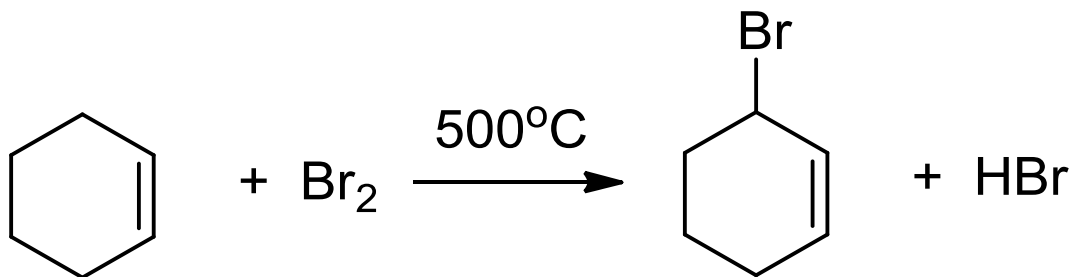
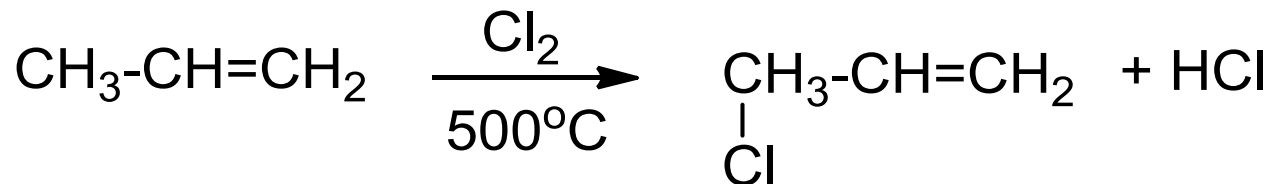


При высокотемпературном нитровании (более 400° С) избирательности нет.



Реакции радикального замещения в алкенах

Аллильное замещение

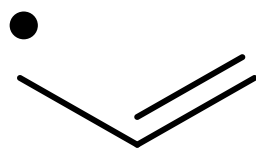
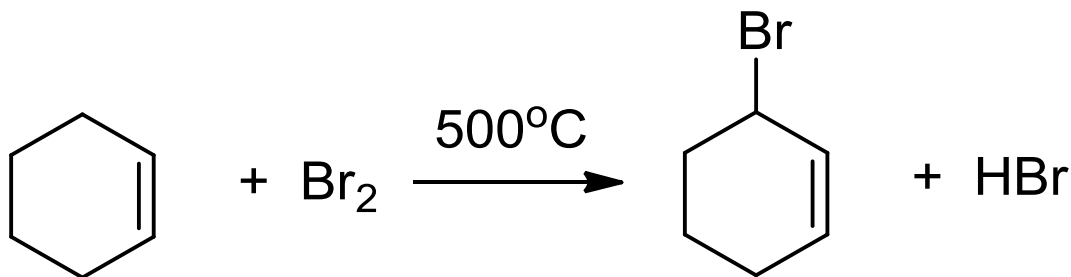
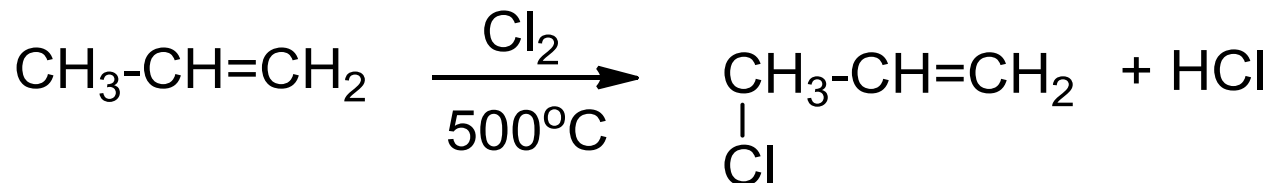


более стабилен, чем



Реакции радикального замещения в алкенах

Аллильное замещение

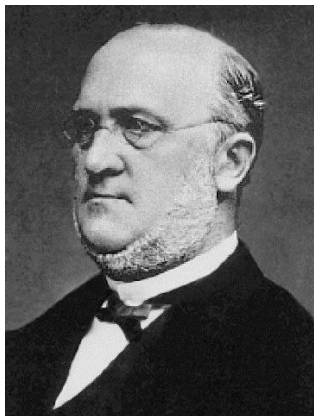


более стабилен, чем

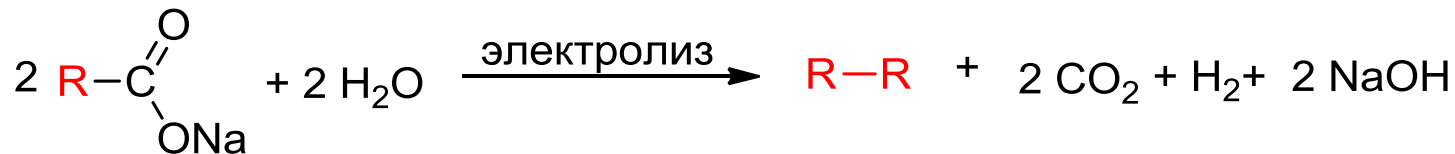
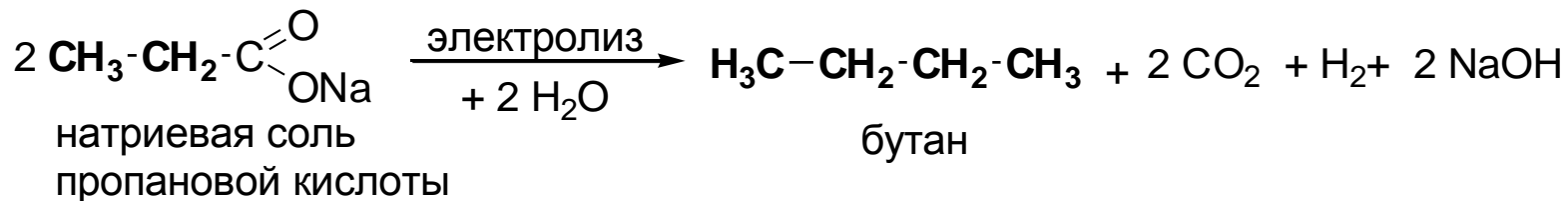


Электролиз солей карбоновых кислот

Реакция Кольбе, 1849 г.)

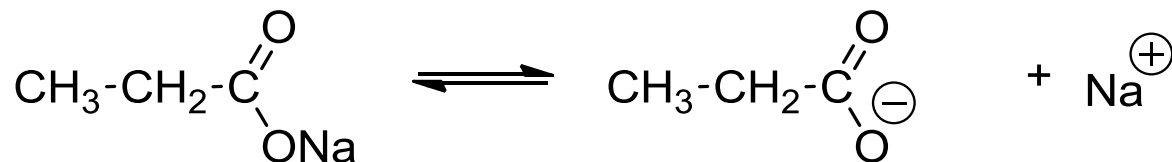


Адольф
Вильгельм
Герман Кольбе
(1818-1884 г.г.).

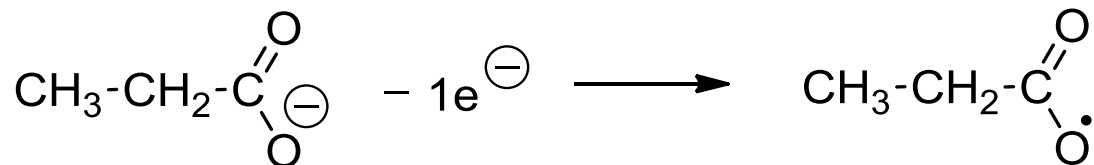


Механизм реакции Кольбе

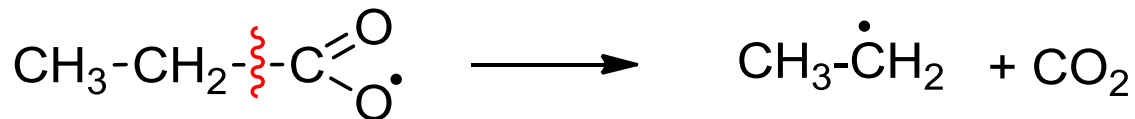
Соль в водном растворе диссоциирует:



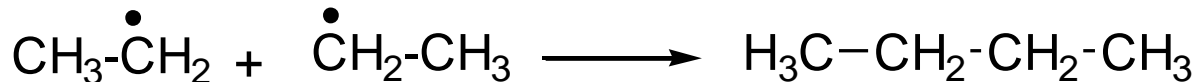
На аноде сначала происходит окисление анионов до ацетильных радикалов



Затем радикалы распадаются по β -связи, образуя алкильные радикалы и углекислый газ:



Алкильные радикалы соединяются друг с другом, образуя алкан:

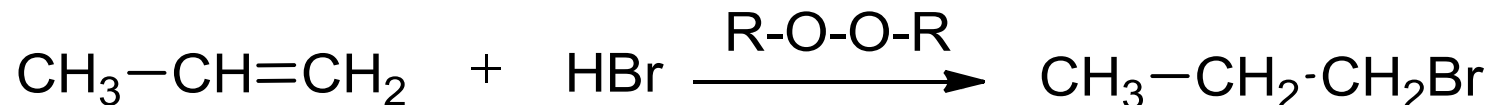


Реакции радикального присоединения Ad_R

Перекисный эффект Хараша (Караша).

В 1933 г. М.Хараш и Ф.Майо (Чикагский университет)* показали, что направление присоединения бромистого водорода к алкенам может проходить против правила Марковникова, если реакцию проводить в присутствии перекисей.

Органические перекиси – это соединения, содержащие фрагмент R-O-O-R.

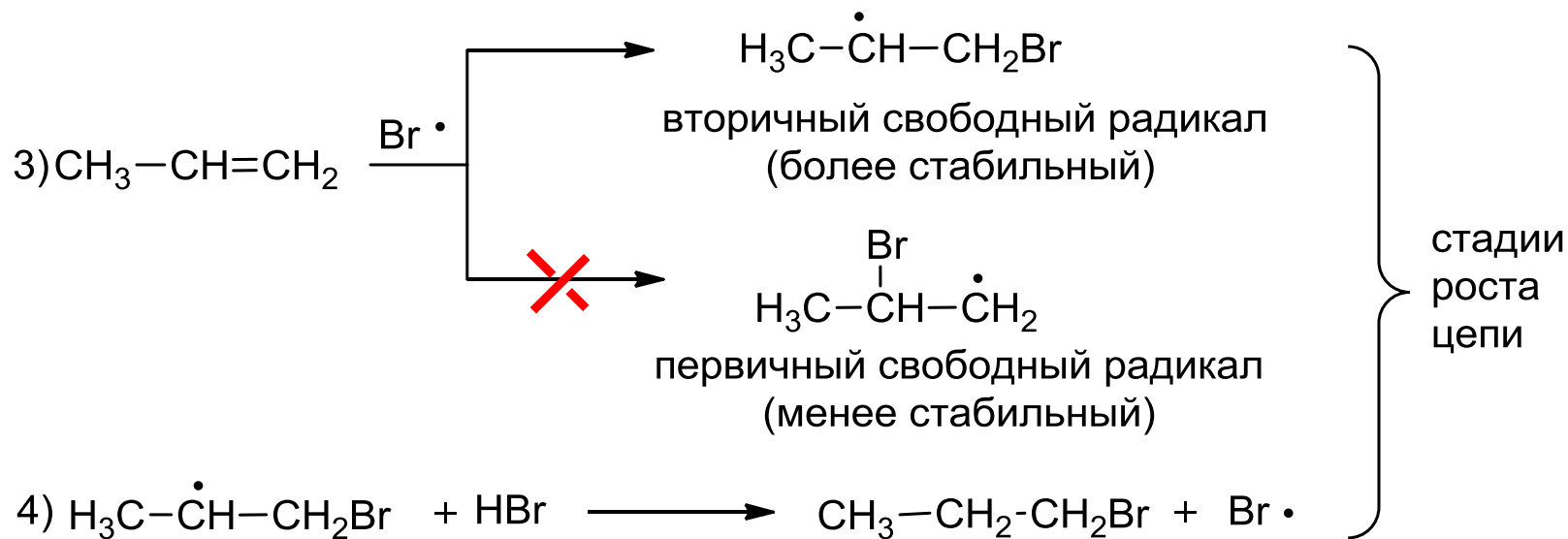
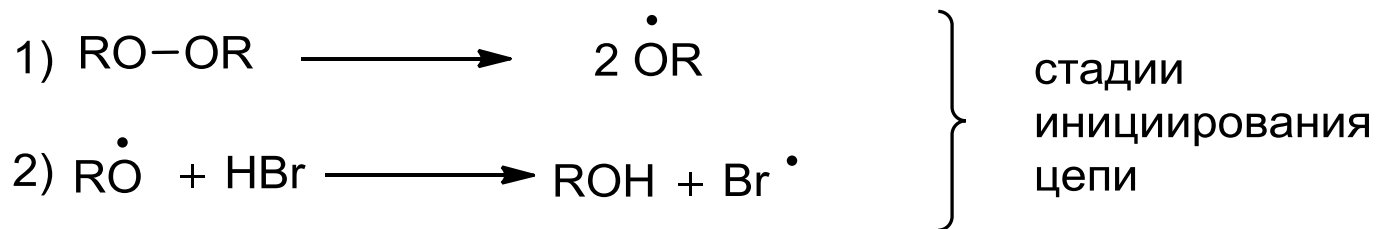


Другие галогеноводороды (HCl, HI) не реагируют с непредельными соединениями по радикальному механизму. В HCl прочная связь и её гомолиз в данных условиях не возможен. При гомолизе HI, образующийся I^* обладает низкой реакционной способностью и почти не присоединяется к кратной связи.

* *Kharasch M. S., Mayo F. R. The Peroxide Effect in the Addition of Reagents to Unsaturated Compounds. I. The Addition of Hydrogen Bromide to Allyl Bromide (англ.) // J. Am. Chem. Soc. — 1933. — Vol. 55, no. 6. — P. 2468–2496.*

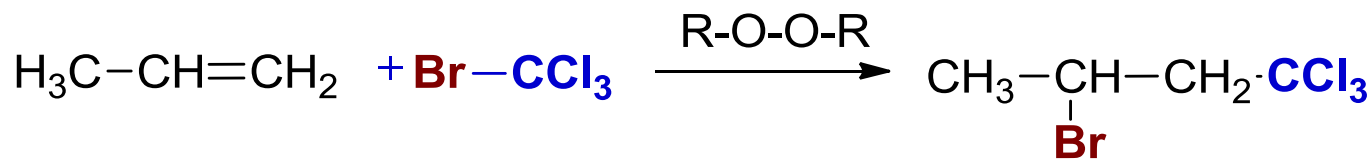
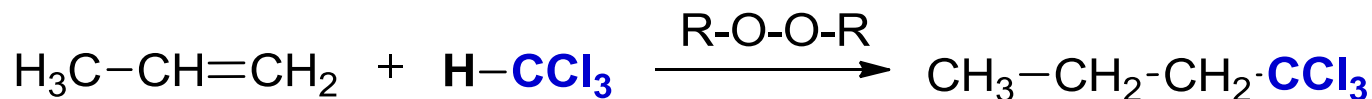
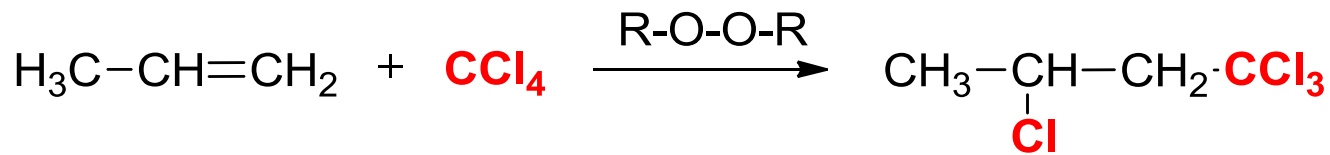
Реакции радикального присоединения Ad_R

Механизм реакции:



Реакции радикального присоединения Ad_R

Другие реакции радикального присоединения



Перекисный эффект наблюдается и в реакциях присоединения к алкинам:

