

# Дисциплина «Дополнительные главы органической химии»

## *Механизмы радикальных и электрофильных реакций Решение задач*

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

*Скажи мне — и я забуду,  
покажи мне — и я запомню,  
дай мне сделать — и я пойму.  
(Конфуций)*

# Механизмы реакций

*«Механизм реакции» – это способ превращения исходных реагирующих веществ в конечные продукты реакции с подробным описанием стадий, определением относительных скоростей этих стадий, установлением состава и строения промежуточных частиц (интермедиатов).*

Детальное описание химической реакции, включающее элементарные стадии.

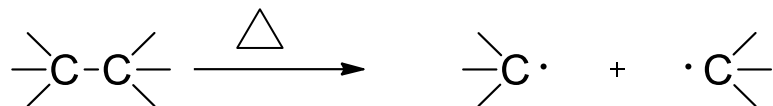
При исследовании механизмов реакций необходимо изучить способ разрыва связей, установить строение интермедиатов и оценить их стабильность. Если эти задачи решены, то можно считать, что механизм реакции в достаточной степени достоверен.

# Радикальные реакции

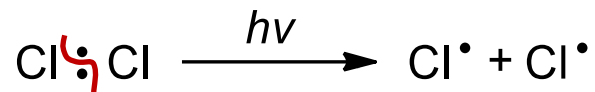
**Радикал** – это атом или группа атомов, имеющих неспаренный электрон.

Свободный радикал – это частица, имеющая у какого-либо атома орбиталь, частично занятую одним электроном. Такую орбиталь называют *полувакантной*.

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



Свободные радикалы

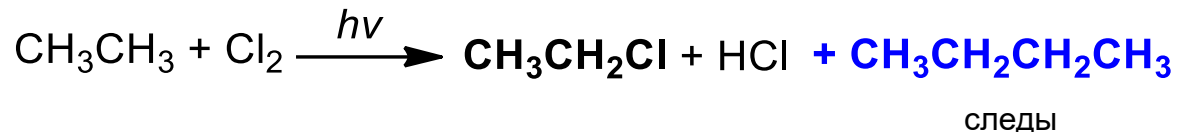


## Признаки радикальных реакций:

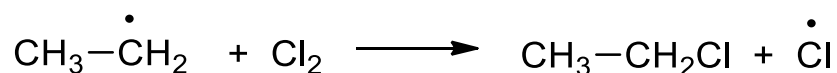
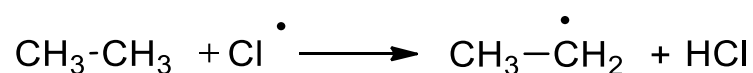
- 1) Облучение
- 2) Наличие перекисей
- 3) Высокая температура, при условии протекания реакции в насыщенной части молекулы.

# Реакции радикального замещения $S_R$

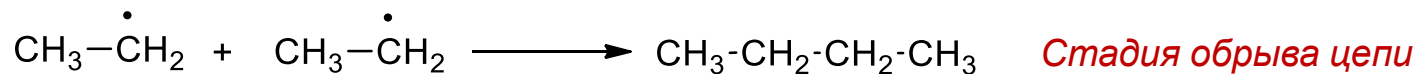
Задача 1. При монохлорировании этана обнаружена небольшая примесь *n*-бутана. Объясните это явление.



Рассмотрим механизм реакции:

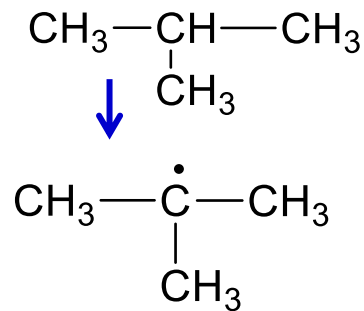
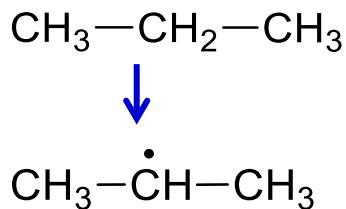
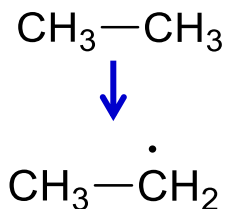
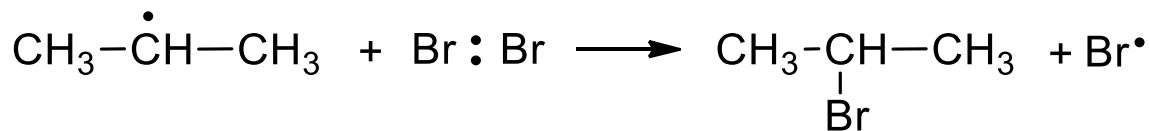
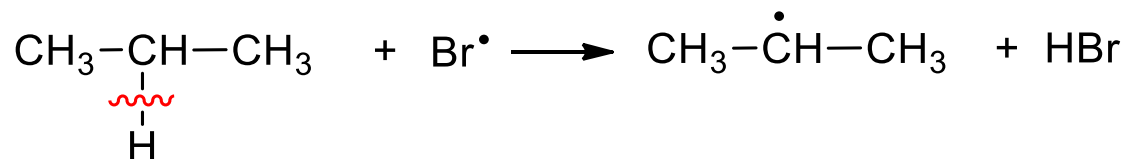
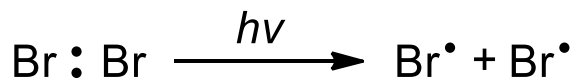


} Стадии развития цепи



Бутан образуется в результате соединения двух этильных радикалов.

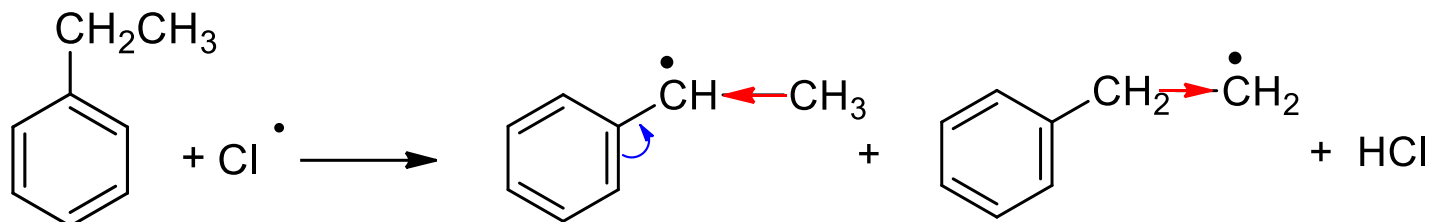
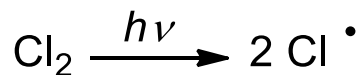
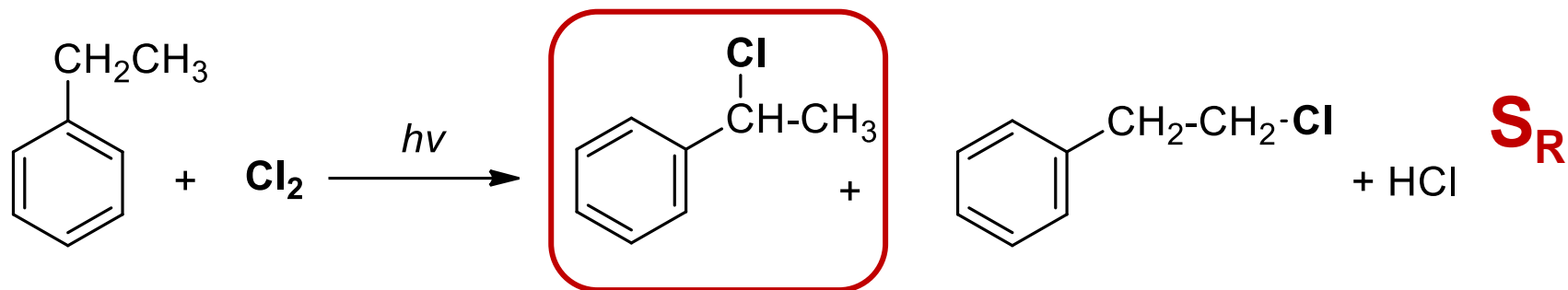
Задача 2. Этан, пропан и 2-метилпропан расположите в порядке возрастания скорости бромирования при облучении и нагревании. Приведите механизм реакции и необходимые пояснения.



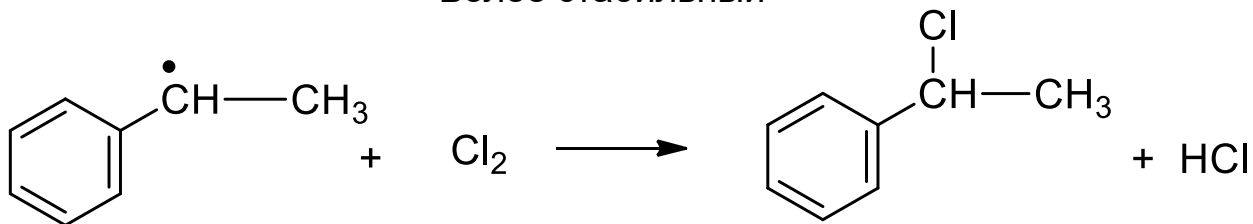
Растет устойчивость радикалов, следовательно, растет и скорость бромирования в ряду:

Этан, пропан, 2 метилпропан

Задача 3. Укажите основной продукт в приведенной ниже реакции. Приведите механизм реакции и необходимые пояснения.

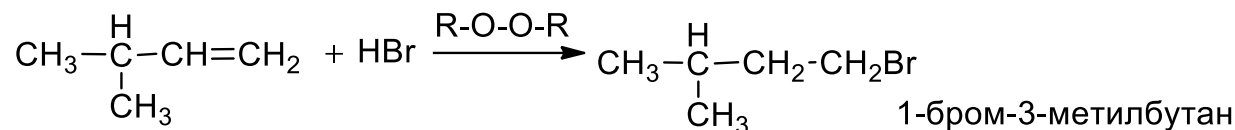


Более стабильный

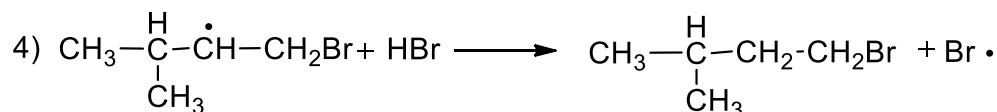
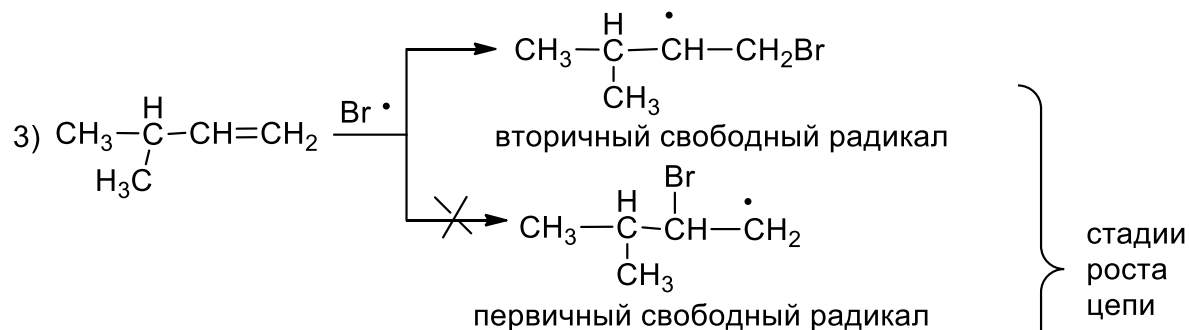
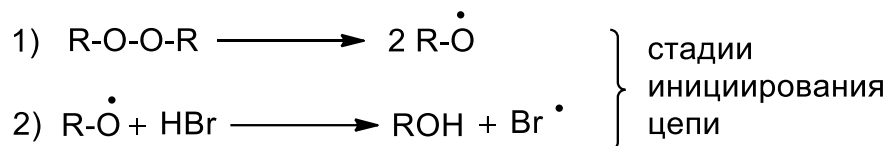


# Реакции радикального присоединения $Ad_R$

Задача 4. Какие соединения получатся при взаимодействии 3-метил-1-бутена с бромистым водородом в присутствии перекиси водорода. Составьте уравнения реакции, и отразите её механизм. ( $HBr$  в присутствии перекиси присоединяется против правила Марковникова, через более стабильный интермедиат (в данном случае – радикал)).



## Механизм реакции



# Электрофильные реакции ( $\text{Ad}_E$ ; $\text{S}_E$ )

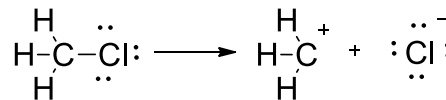
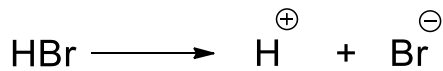
**Электрофил** – любящий электроны (электро – электрон, фил – любить).

**Электрофилы** – это реагенты, которые в ходе химической реакции при образовании новой связи принимают электронную пару от атома углерода субстрата.

К электрофилам относятся:

1. Все положительно заряженные ионы ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Br}^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ , и др.)
2. Нейтральные молекулы с полярными или легко поляризуемыми связями ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{ICl}$ ).
3. Молекулы с незаполненными октетами (имеющие вакантные орбитали), т.е. кислоты Льюиса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ).

Электрофильные реакции – гетеролитические.



карбокатион

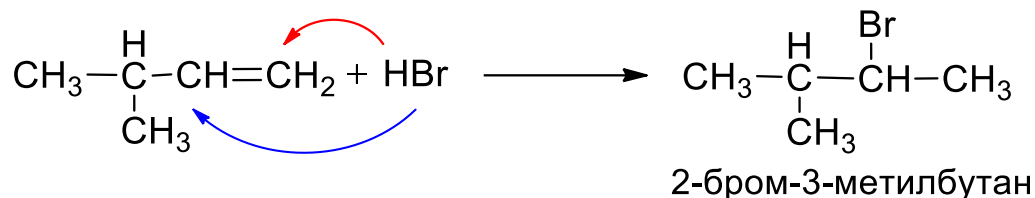


# Реакции электрофильного присоединения Ad<sub>E</sub>

Задача 5. Какие соединения получатся при взаимодействии 3-метил-1-бутена с бромистым водородом в отсутствие перекиси водорода. Составьте уравнения реакции, и отразите её механизм.

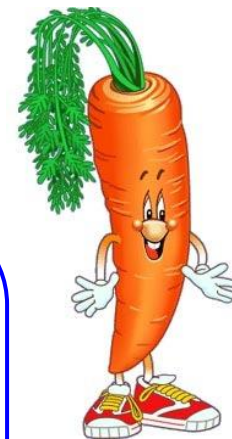
## РЕШЕНИЕ:

Электрофильное присоединение бромистого водорода к несимметричным алкенам происходит по правилу Марковникова, то есть, через более стабильный интермедиат (карбокатион).



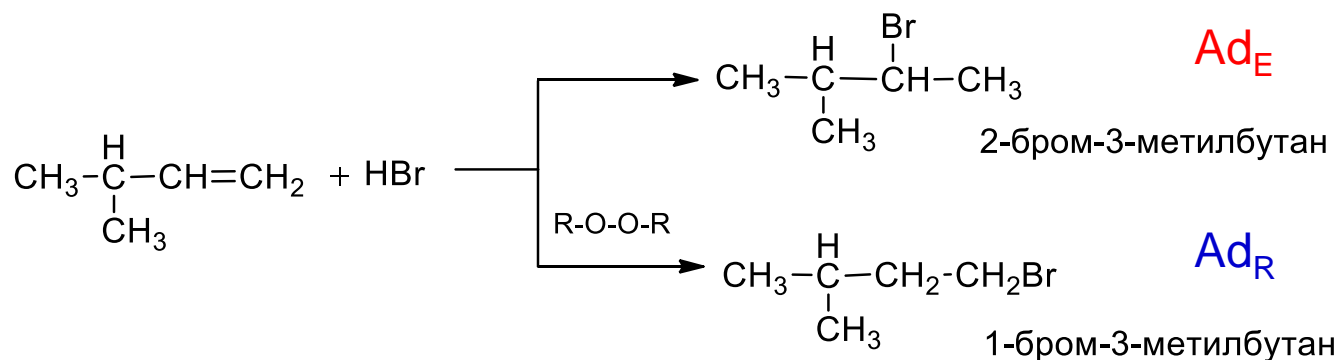
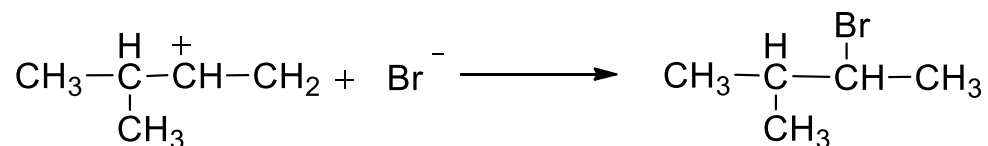
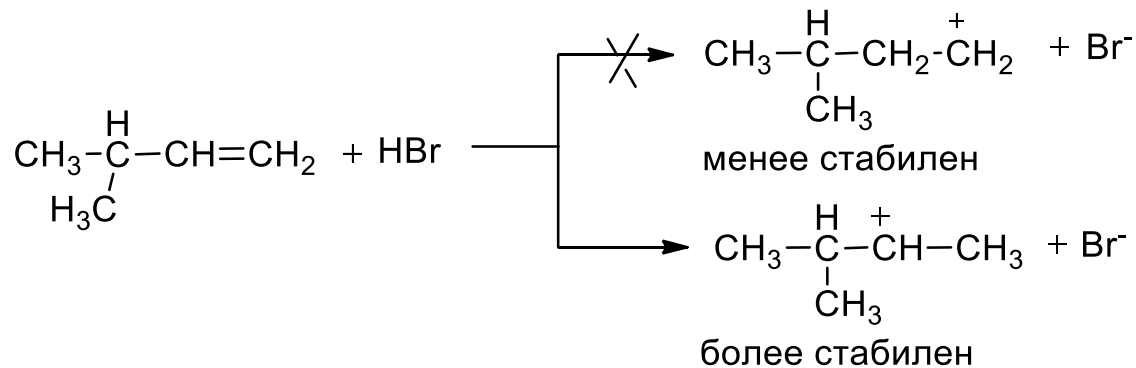
**Правило В.В.Марковникова** (1896 г.): при присоединении галогеноводородов и воды к двойной углерод-углеродной связи алкена, водород присоединяется к более гидrogenизированному атому углерода, т.е. к тому, у которого большее число атомов водорода.

**Или через более стабильный интермедиат**

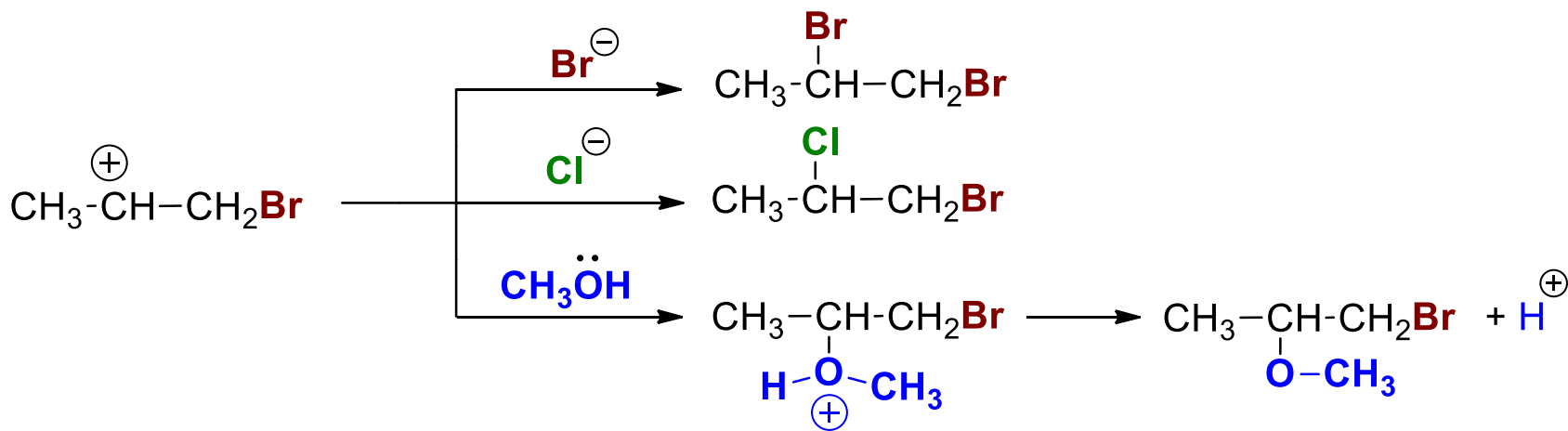
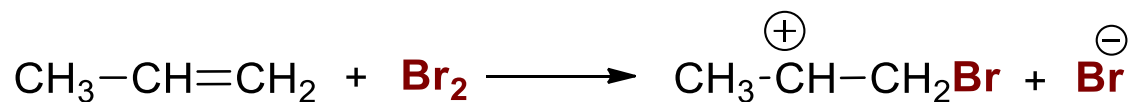
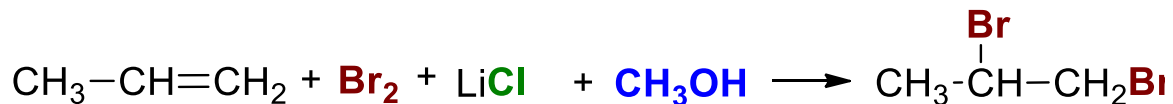


## Рассмотрим механизм реакции

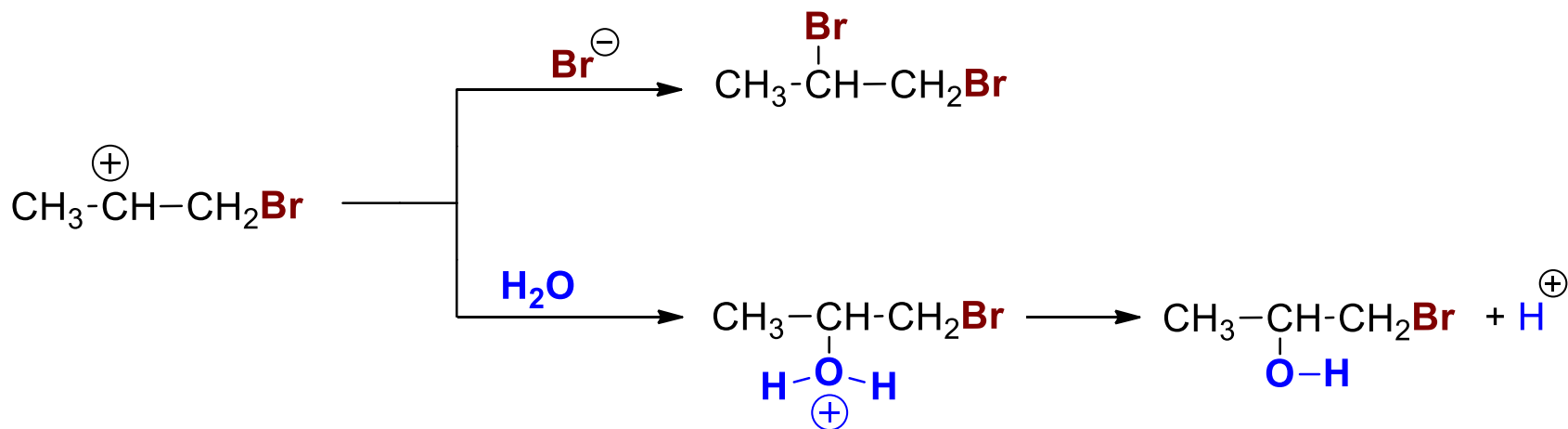
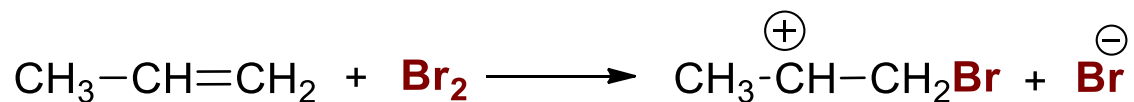
Механизм  $Ad_E$  (электрофильное присоединение):



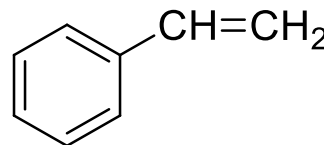
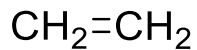
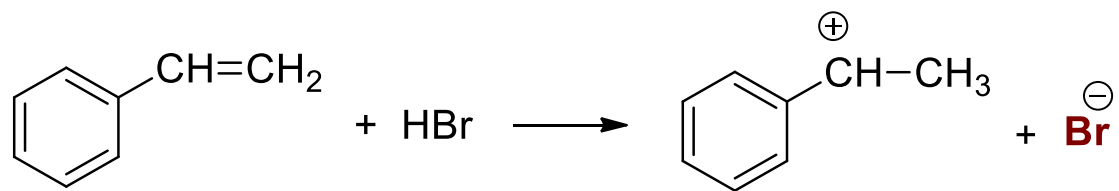
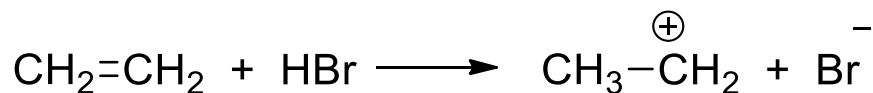
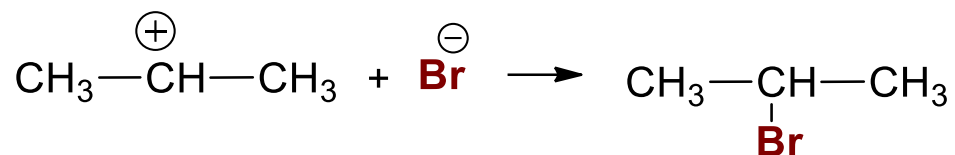
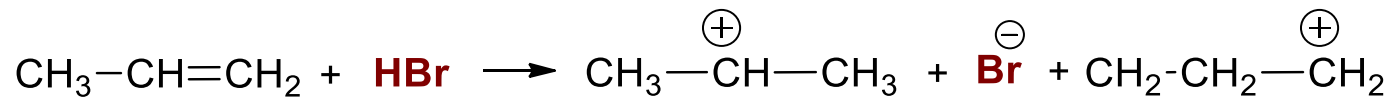
Задача 6. Какие органические продукты образуются в результате пропускания пропена в раствор брома в метаноле, содержащий хлорид лития? Приведите механизм этой реакции и необходимые пояснения.



Задача 7. Какие органические продукты образуются в результате пропускания пропена в водный раствор брома?



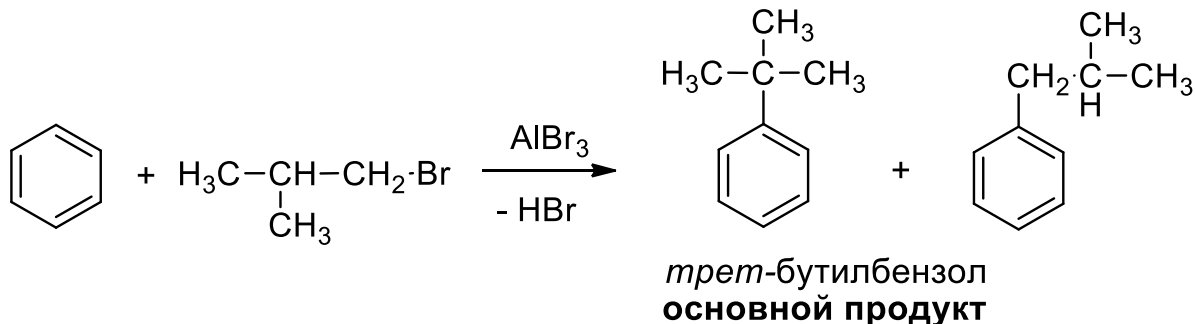
Задача 8. Этен, пропен и фенилэтилен расположите в порядке возрастания скорости электрофильного гидробромирования в одинаковых условиях. Приведите механизм реакции и необходимые пояснения.



Скорость растет

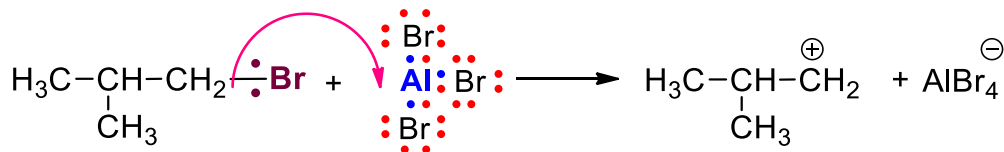
# Реакции электрофильного замещения $S_E$

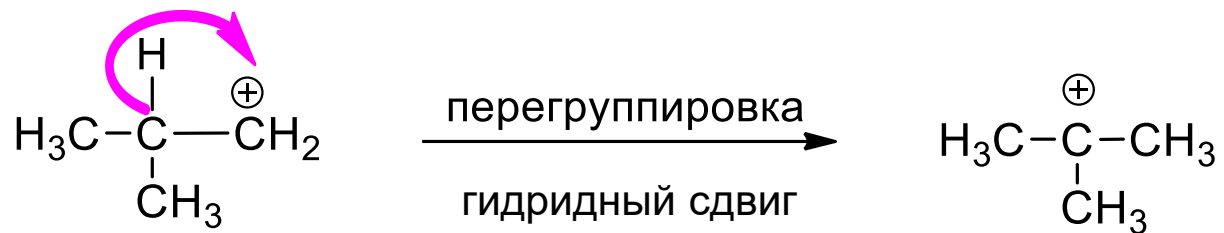
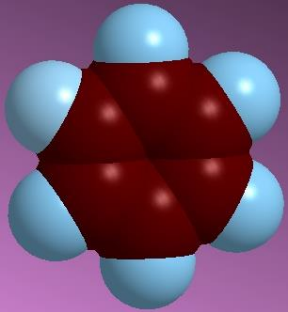
Задача 9. Алкилировании бензола изобутилбромидом приводит к образованию двух, одинаковых по составу продуктов реакции. Объясните этот факт. Какой из продуктов преобладает и почему?



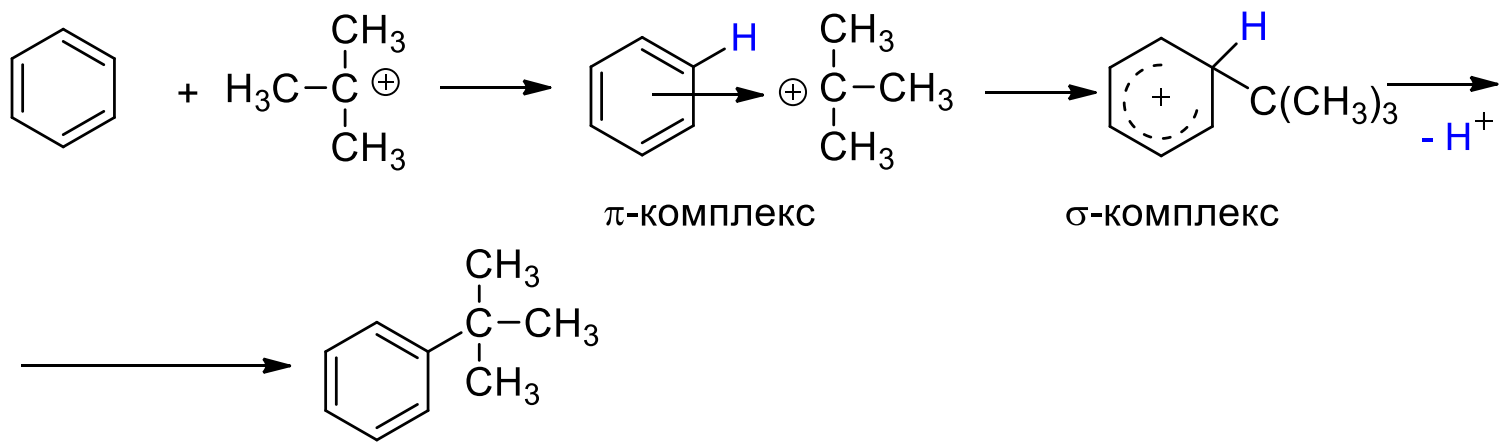
Рассмотрим механизм реакции алкилирования:

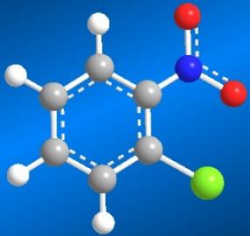
1) образование электрофила:





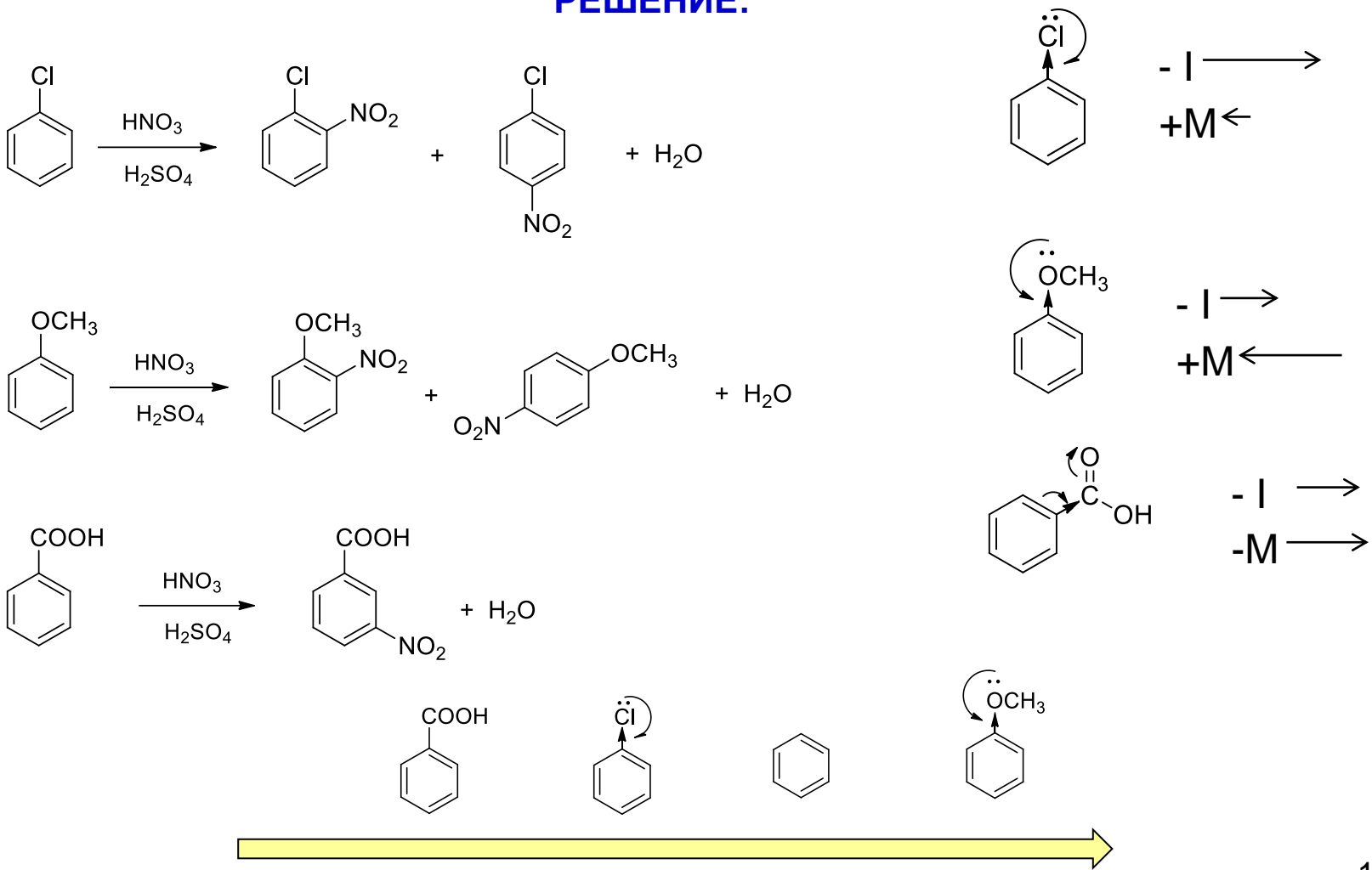
2) механизм реакции S<sub>E</sub>:





**Задача 10.** Составьте уравнения реакций нитрования следующих соединений: хлорбензола, метоксибензола, бензойной кислоты. Какое из этих соединений легче нитруется, чем бензол и почему?

**РЕШЕНИЕ:**

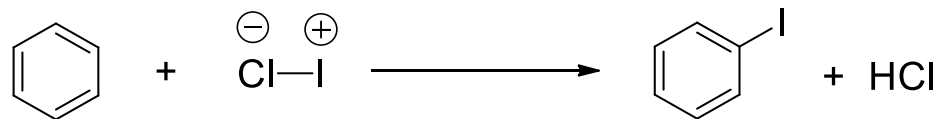


Активность в реакциях  $S_E$  растёт

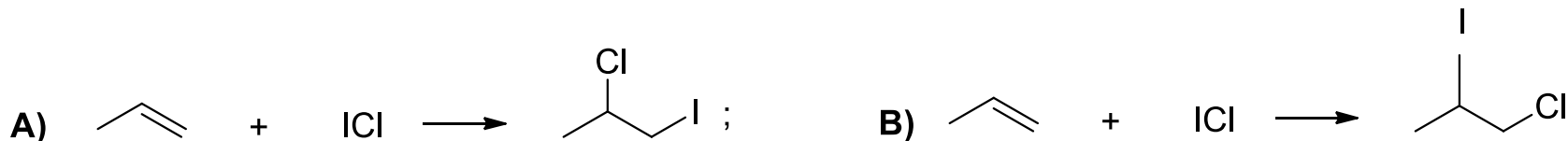


## Задача 11.

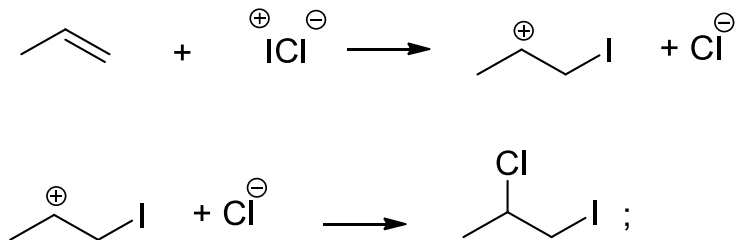
Какой из замещенных фенилгалогенидов образуется при галогенировании бензола хлористым иодом – ICl.



Укажите, какое из следующих химических уравнений (А или В) отражает реальное протекание химического процесса:



Приведите необходимые пояснения, используя знания о механизме реакции.





## Реакция гидратации

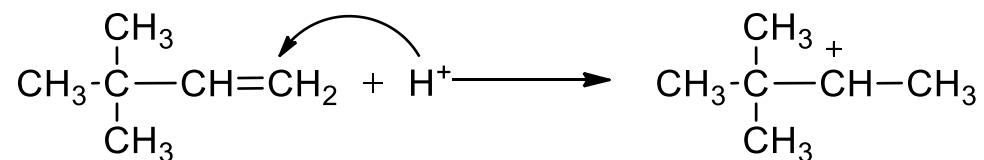
**Задача 12.** Объясните, почему при гидратации 3,3-диметилбутена образуется смесь двух спиртов.

### РЕШЕНИЕ:

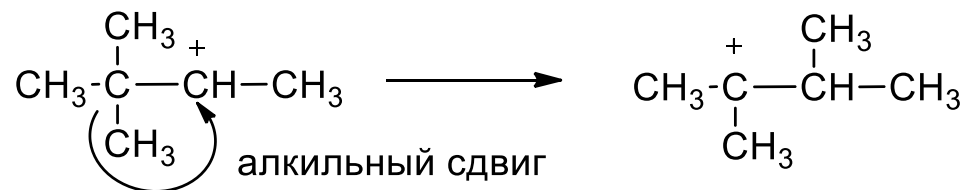
Присоединение воды к несимметричным алкенам происходит через более стабильный карбокатион в соответствии с правилом Марковникова:

### Механизм реакции

1). Протонирование алкена:

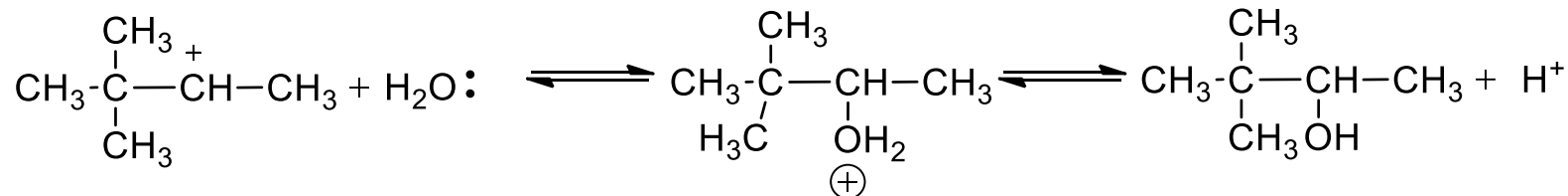


2). Далее происходит перегруппировка карбокатиона в более стабильный:

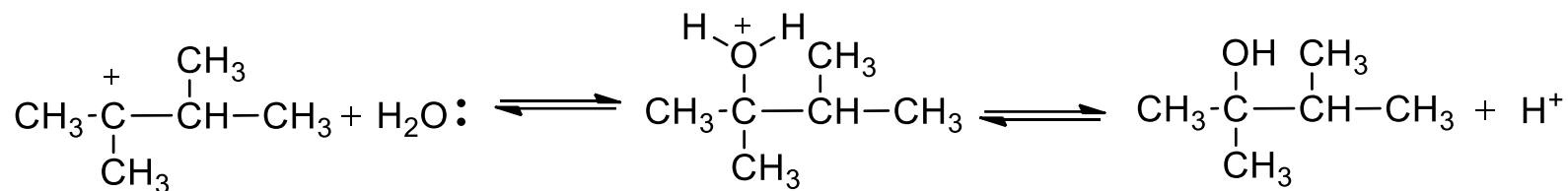




3). Образовавшиеся карбокатионы реагируют с водой и дают ионы алкилоксония, которые, отщепляя протон, превращаются в спирты:



Ион алкилоксония (1)



Ион алкилоксония (2)



Задача 13. Закончите следующую реакцию и отразите её механизм:

