

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

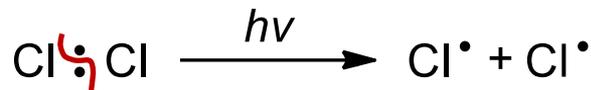
Радикал – это атом или группа атомов, имеющих неспаренный электрон.

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

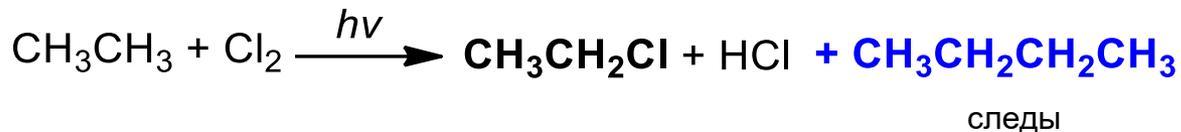


Признаки радикальных реакций:

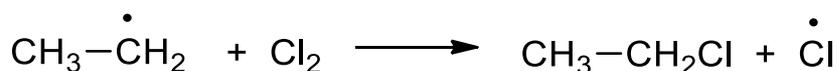
- 1) Облучение
- 2) Наличие перекисей
- 3) Высокая температура, при условии протекания реакции в насыщенной части молекулы.

Реакции радикального замещения S_R

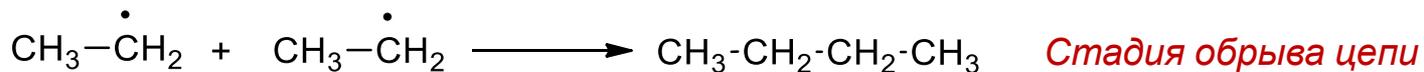
Задача 1. При монохлорировании этана обнаружена небольшая примесь *n*-бутана. Объясните это явление.



Рассмотрим механизм реакции:

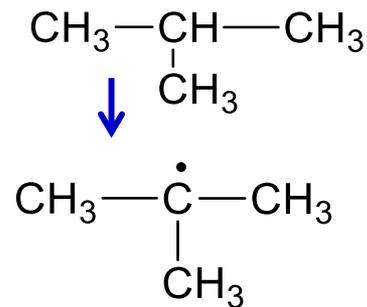
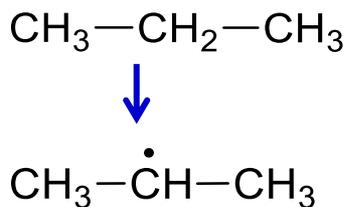
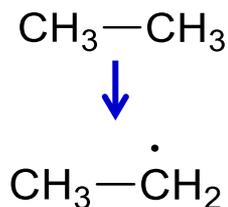
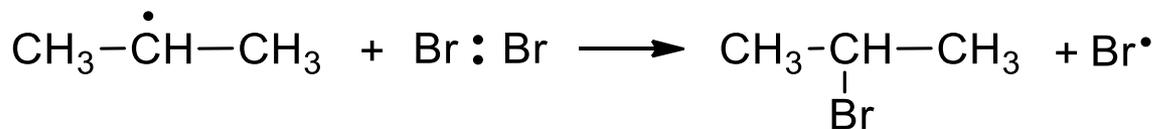
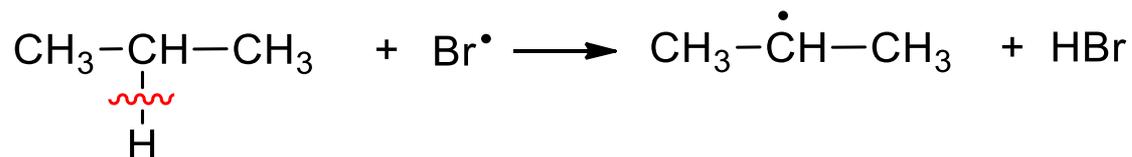
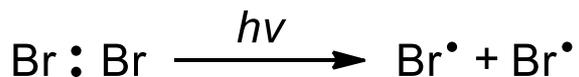


} Стадии развития цепи



Бутан образуется в результате соединения двух этильных радикалов.

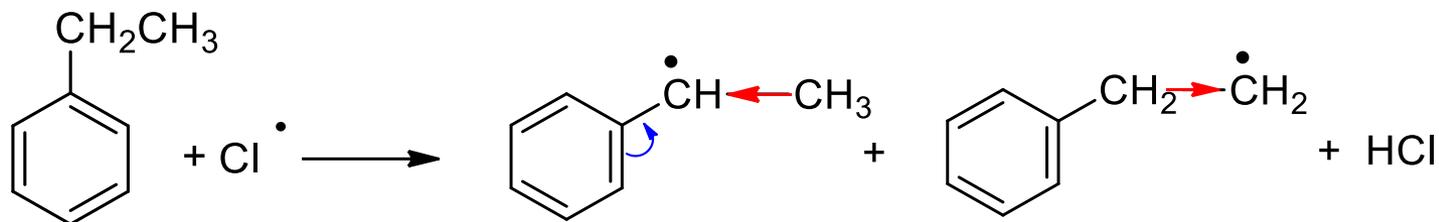
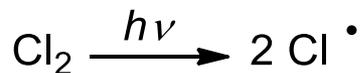
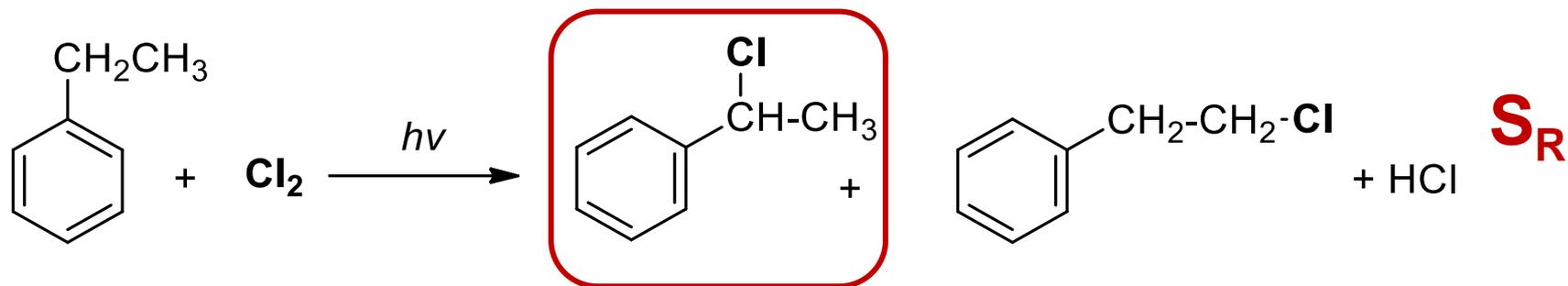
Задача 2. Этан, пропан и 2-метилпропан расположите в порядке возрастания скорости бромирования при облучении и нагревании. Приведите механизм реакции и необходимые пояснения.



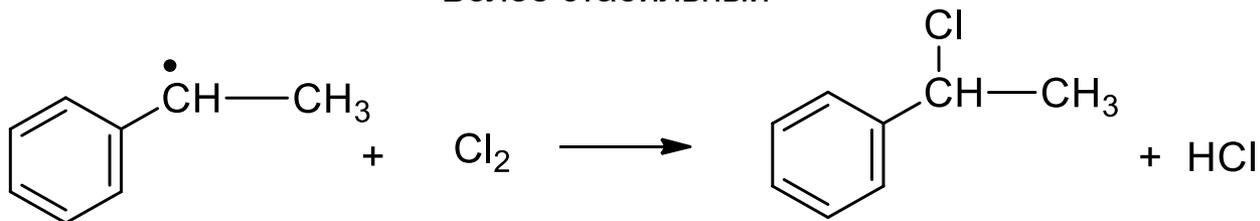
Растет устойчивость радикалов, следовательно, растет и скорость бромирования в ряду:

Этан, пропан, 2 метилпропан

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

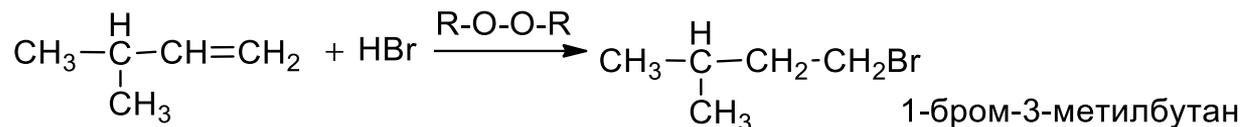


Более стабильный

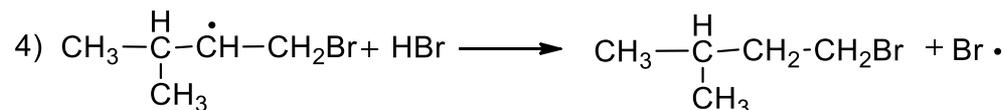
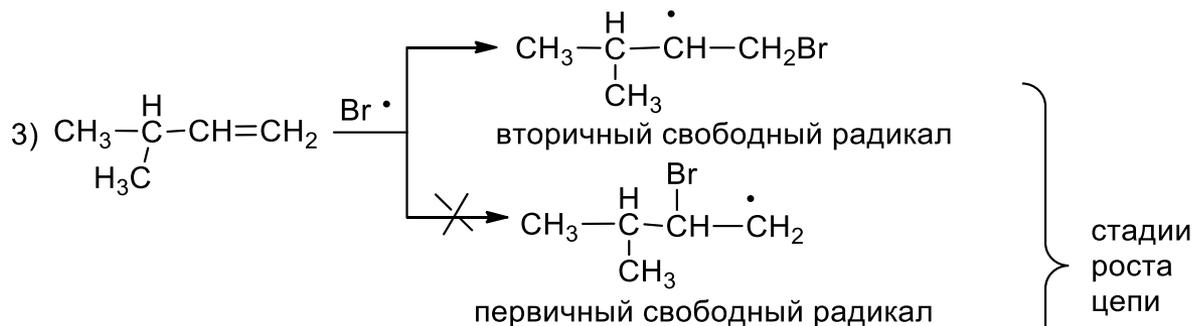
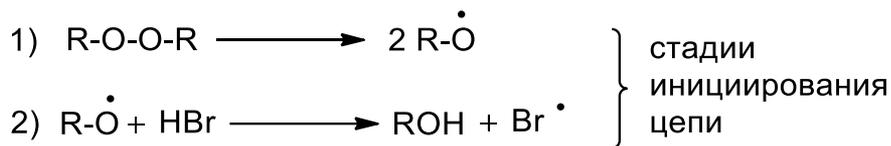


Реакции радикального присоединения Ad_R

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

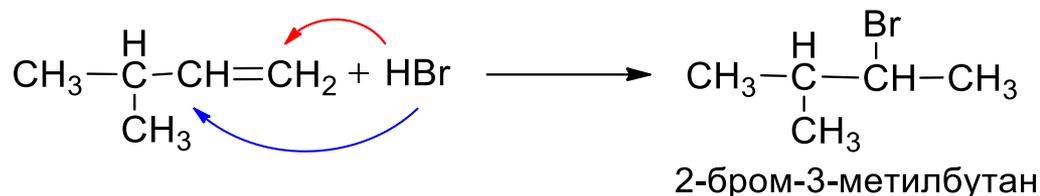


Реакции электрофильного присоединения Ad_E

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.

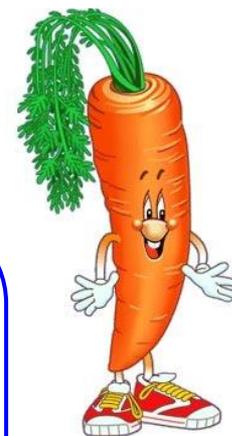
РЕШЕНИЕ:

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



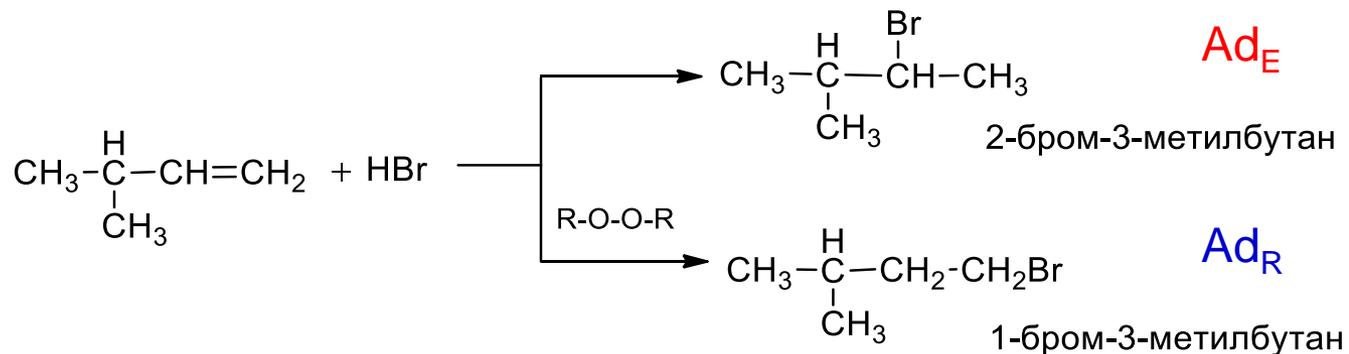
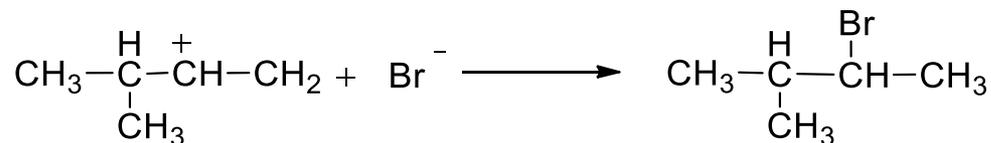
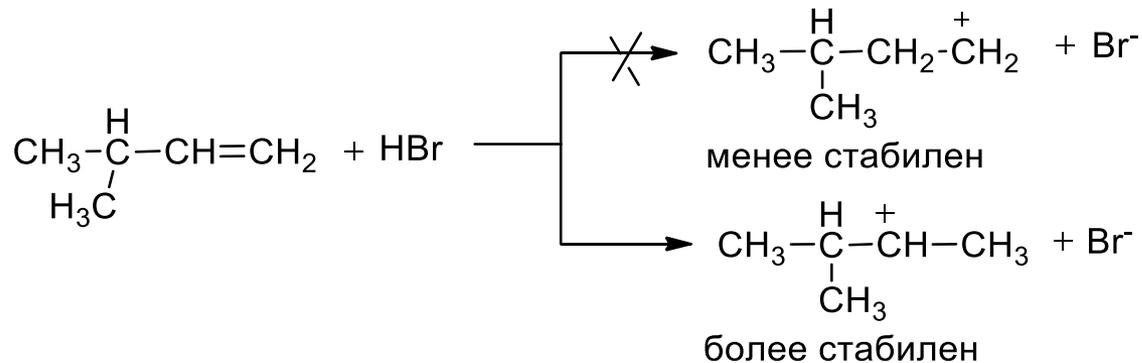
Правило В.В.Марковникова (1896 г.): при присоединении галогеноводородов и воды к двойной углерод-углеродной связи алкена, водород присоединяется к более гидrogenизированному атому углерода, т.е. к тому, у которого большее число атомов водорода.

Или через более стабильный интермедиат

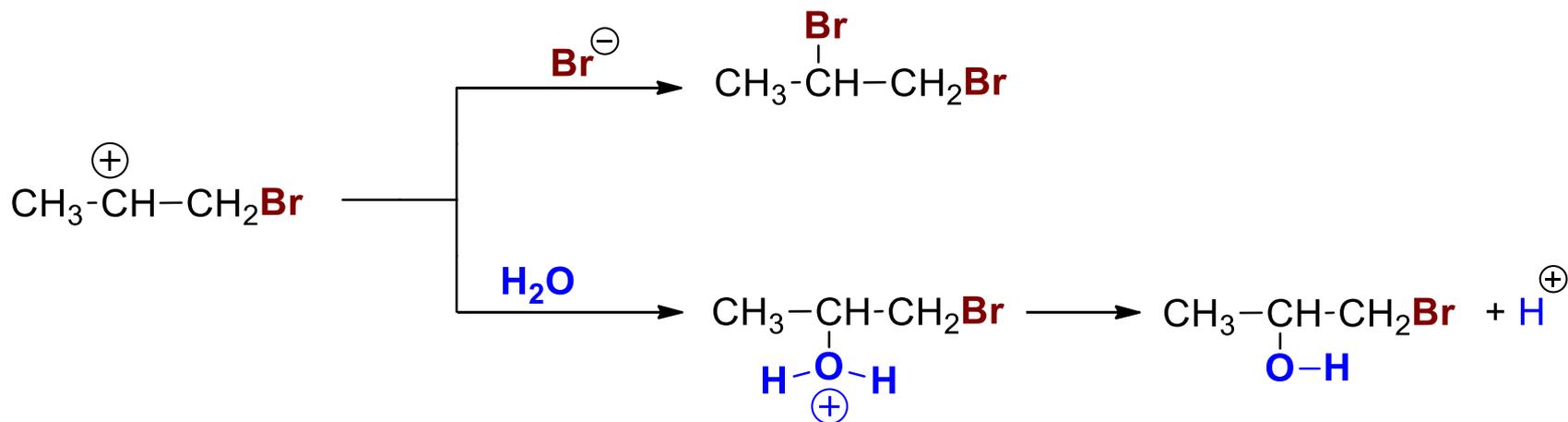
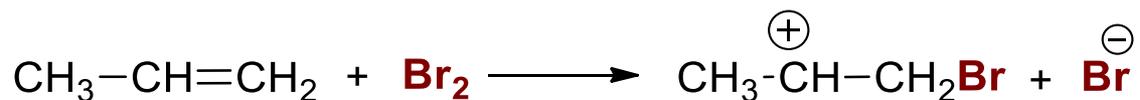


Рассмотрим механизм реакции

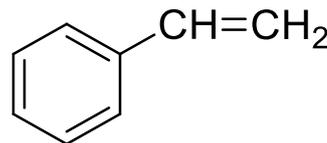
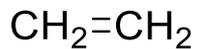
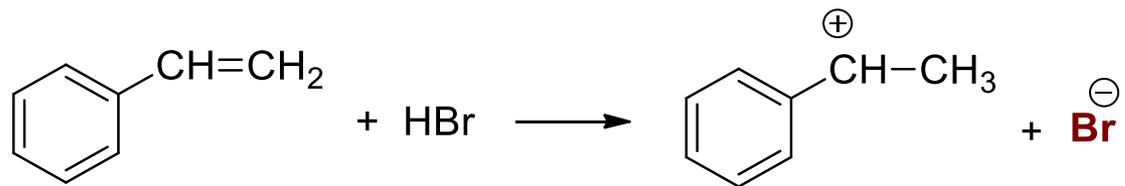
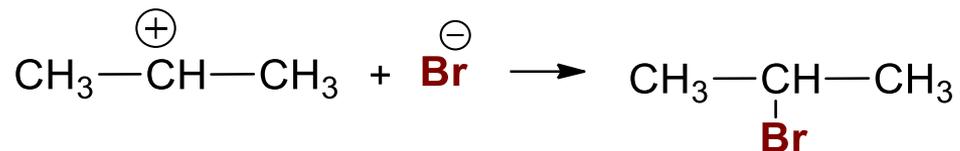
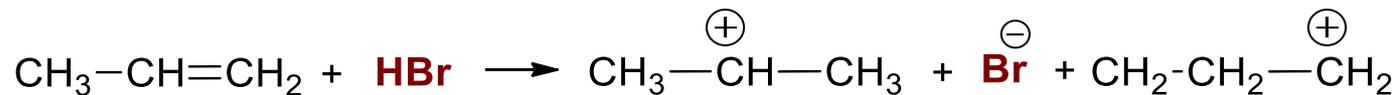
Механизм Ad_E (электрофильное присоединение):



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



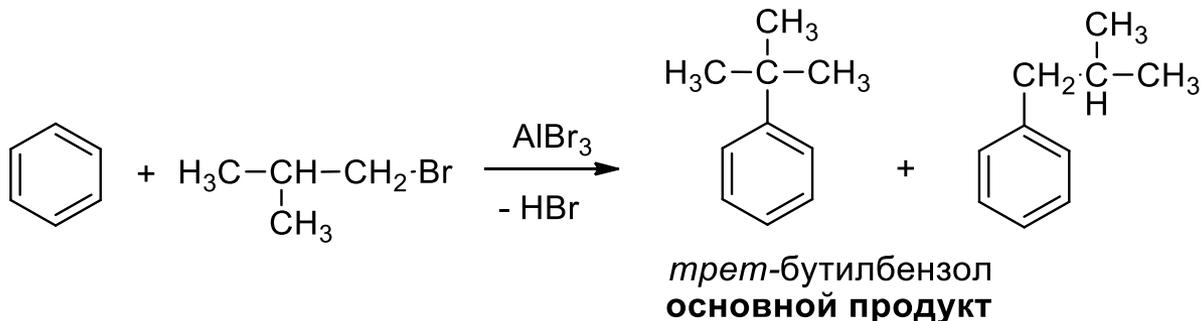
Задача 8. Этен, пропен и фенилэтилен расположите в порядке возрастания скорости электрофильного гидробромирования в одинаковых условиях. Приведите механизм реакции и необходимые пояснения.



Скорость растёт

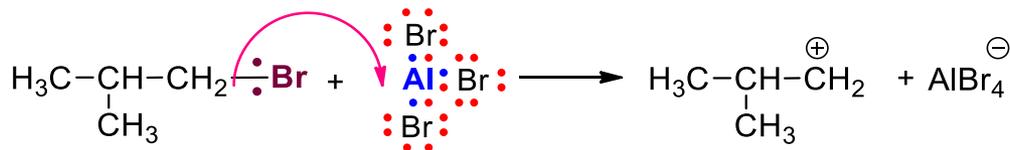
Реакции электрофильного замещения S_E

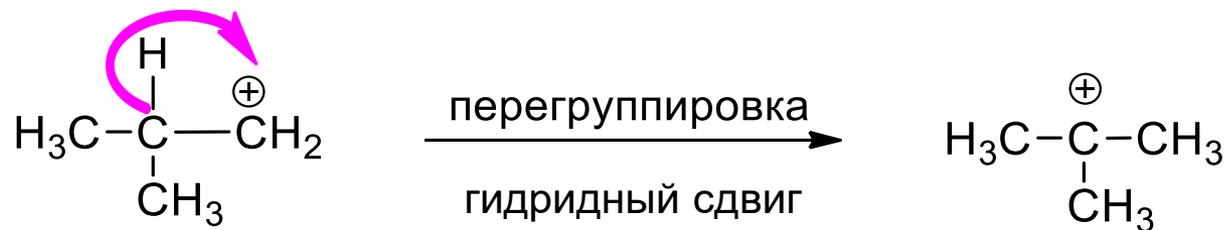
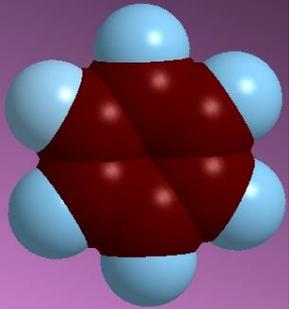
Задача 9. Алкилировании бензола изобутилбромидом приводит к образованию двух, одинаковых по составу продуктов реакции. Объясните этот факт. Какой из продуктов преобладает и почему?



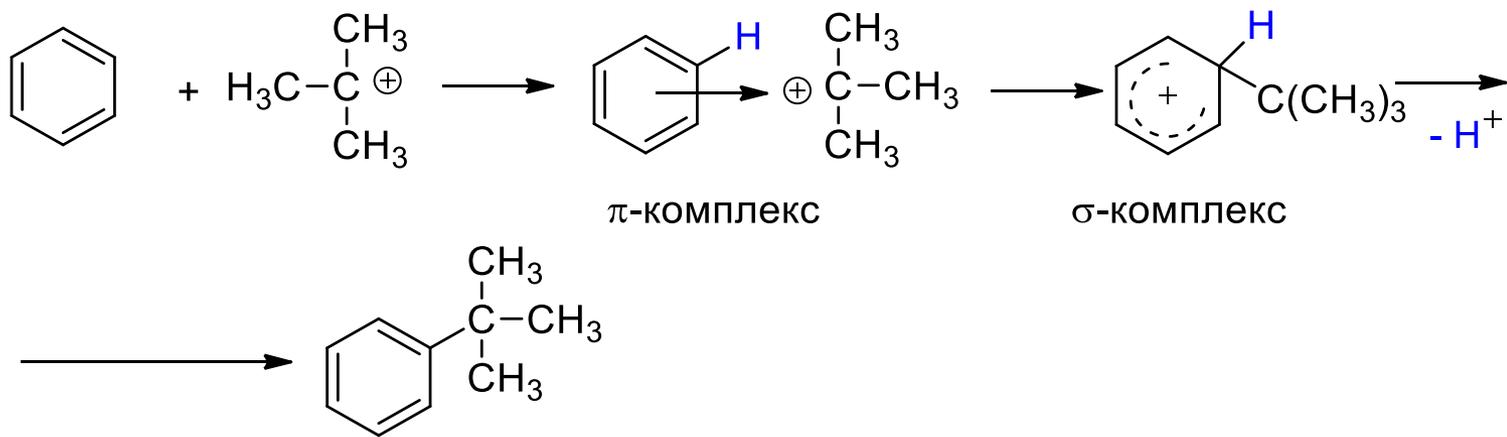
Рассмотрим механизм реакции алкилирования:

1) образование электрофила:





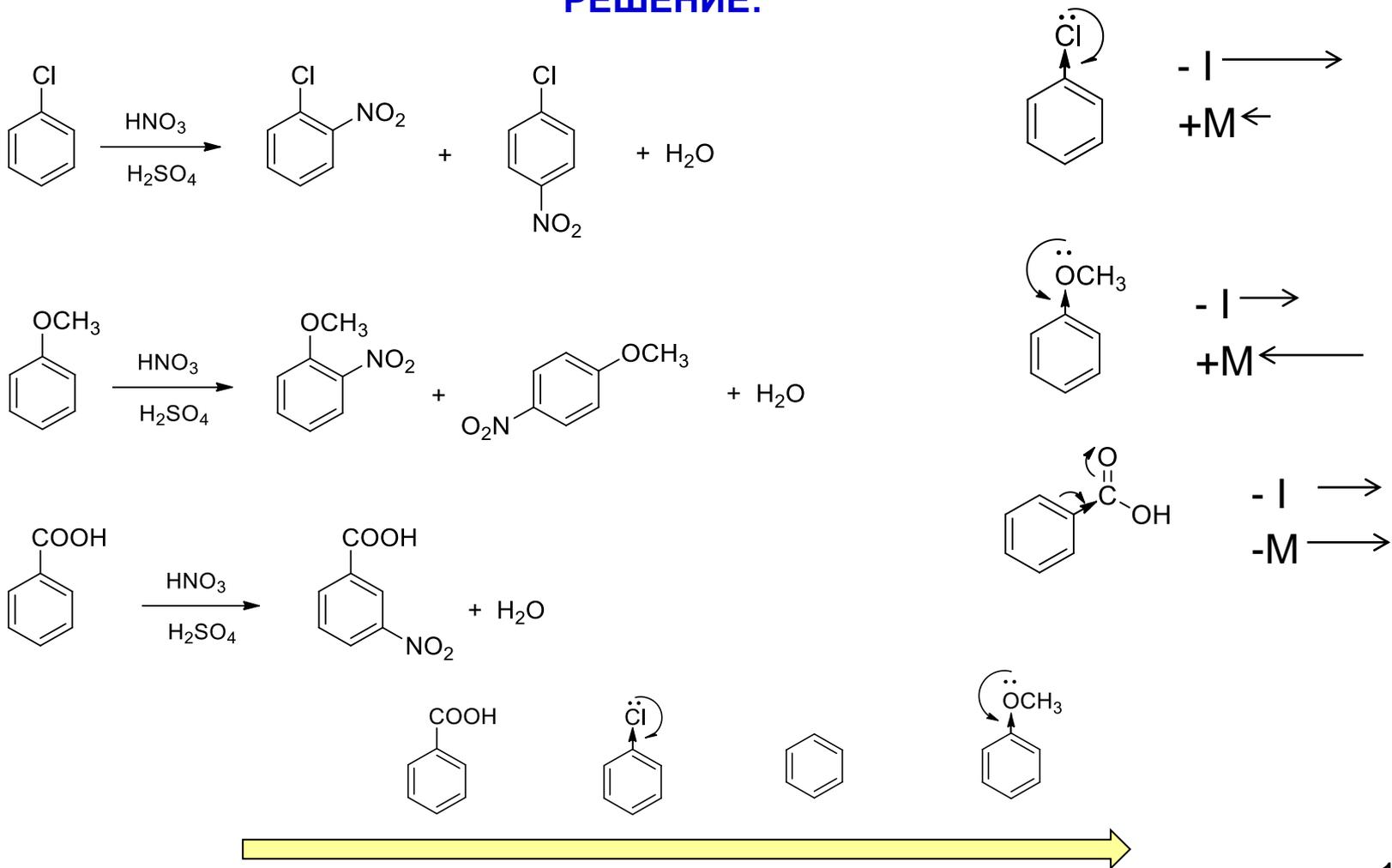
2) механизм реакции S_E :





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

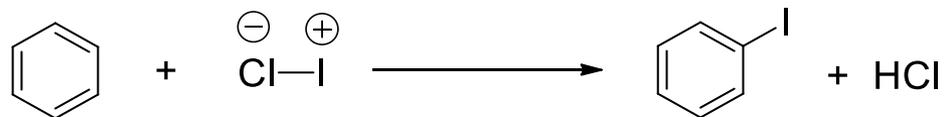
РЕШЕНИЕ:



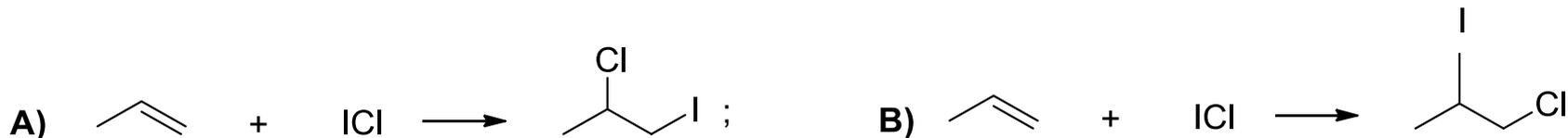
Активность в реакциях S_E растёт

Задача 11.

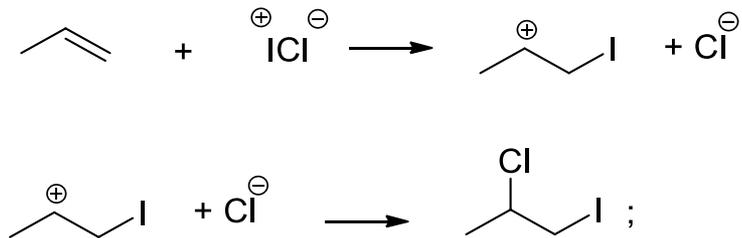
Какой из замещенных фенилгалогенидов образуется при галогенировании бензола хлористым иодом – ICl.



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



Приведите необходимые пояснения, используя знания о механизме реакции.





Реакция гидратации

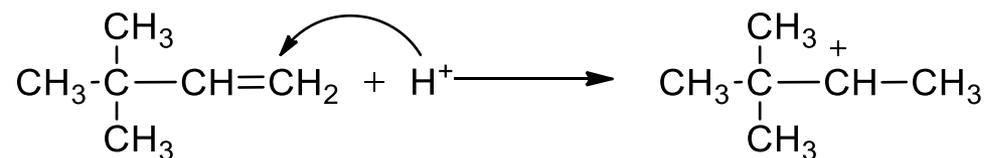
Задача 12. Объясните, почему при гидратации 3,3-диметилбутена образуется смесь двух спиртов.

РЕШЕНИЕ:

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

Механизм реакции

1). Протонирование алкена:

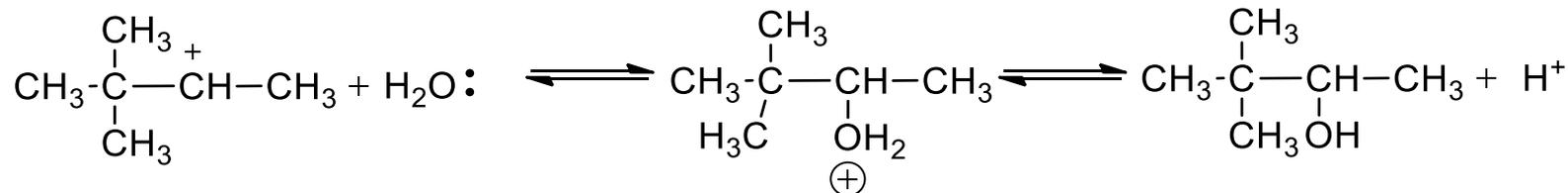


2). Далее происходит перегруппировка карбокатиона в более стабильный:

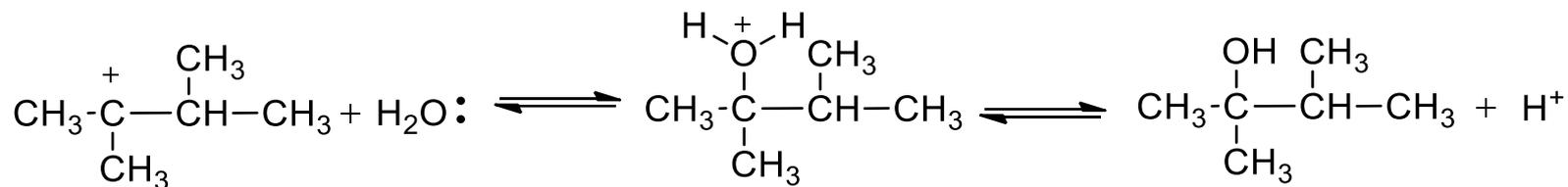




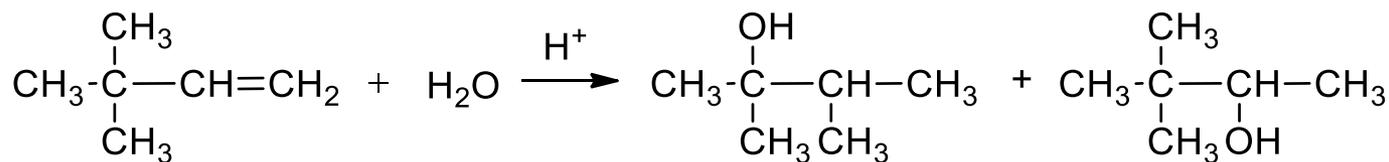
3). Образовавшиеся карбокатионы реагируют с водой и дают ионы алкилоксония, которые, отщепляя протон, превращаются в спирты:



Ион алкилоксония (1)



Ион алкилоксония (2)



3,3-диметил-1-бутен

2,3-диметил-2-бутанол

3,3-диметил-2-бутанол

Задача 13. Закончите следующую реакцию и отразите её механизм:

