

ЛЕКЦИЯ 4

Классификация и механизмы органических реакций

План

4.1. Классификация органических реакций

4.2. Классификация реагентов

4.3. Реакции радикального замещения (S_R)

4.4. Реакции электрофильного присоединения (A_E)

4.1 Классификация органических реакций

- по направлению

Реакции замещения **S**

Реакции присоединения **A**

Реакции элиминирования
E

Молекулярные
перегруппировки

- по молекулярности

Мономолекулярные

Бимолекулярные

Тримолекулярные

По способу разрыва и образования связей

- **Гетеролитические (ионные)**

- * электрофильные

- * нуклеофильные

- **Гомолитические (радикальные)**

- **Молекулярные**



Схема разрыва химических связей

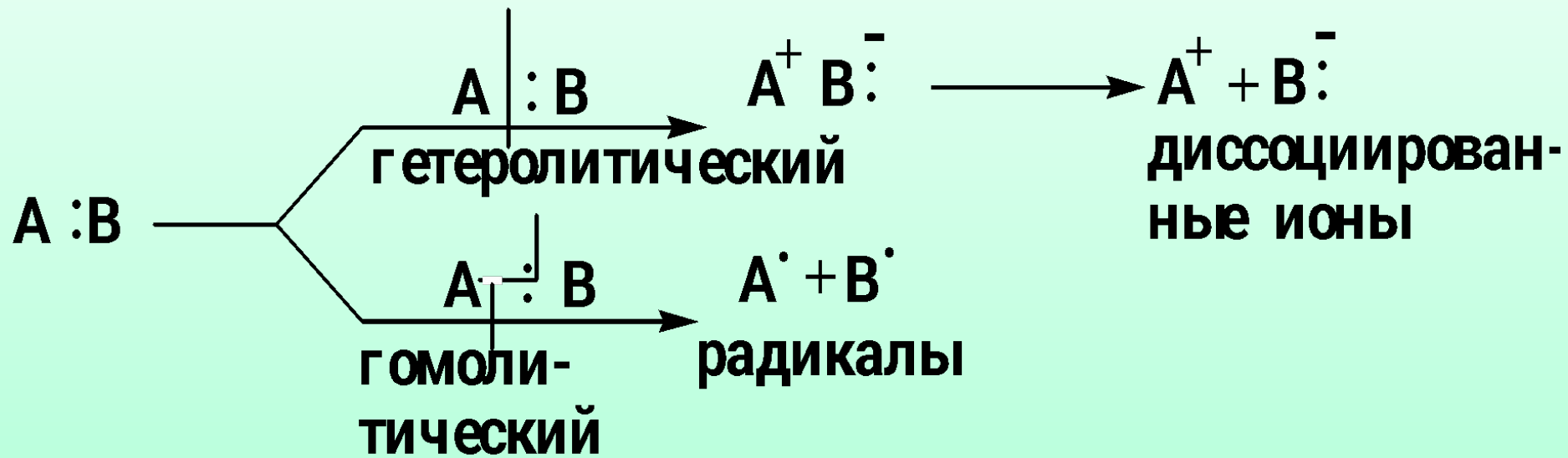
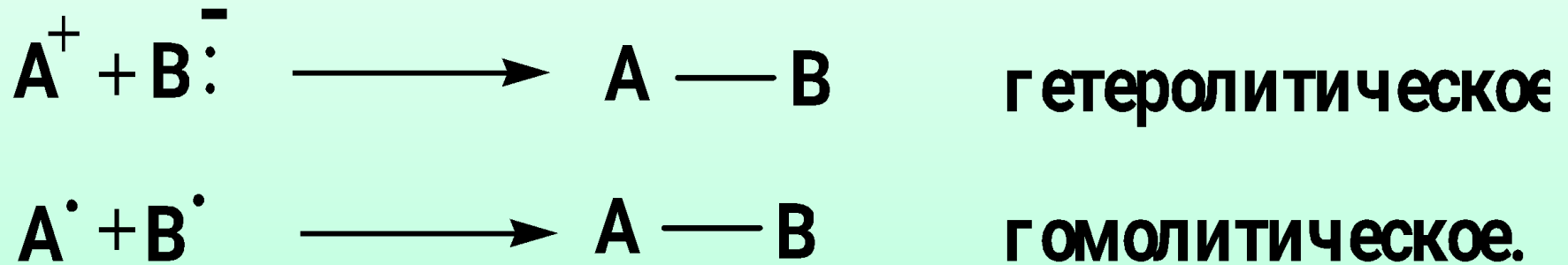


Схема образования химических связей



Гетеролитические реакции
называют ионными, поскольку
они сопровождаются
образованием органических
ионов, протекают в
органических растворителях

Гомолитические реакции
протекают преимущественно в
газовой фазе

Гетеролитические реакции в зависимости от электронной природы атакующей частицы делят на нуклеофильные (символ **N**) и электрофильные (символ **E**). При этом условно принято считать одну из взаимодействующих частиц *реагентом*, а другую *субстратом*, на которую действует реагент

Субстрат – молекула, которая
поставляет атом углерода для
образования новой связи

Тип реакции (**нуклеофильный**
или **электрофильный**) опре-
деляется характером реагента

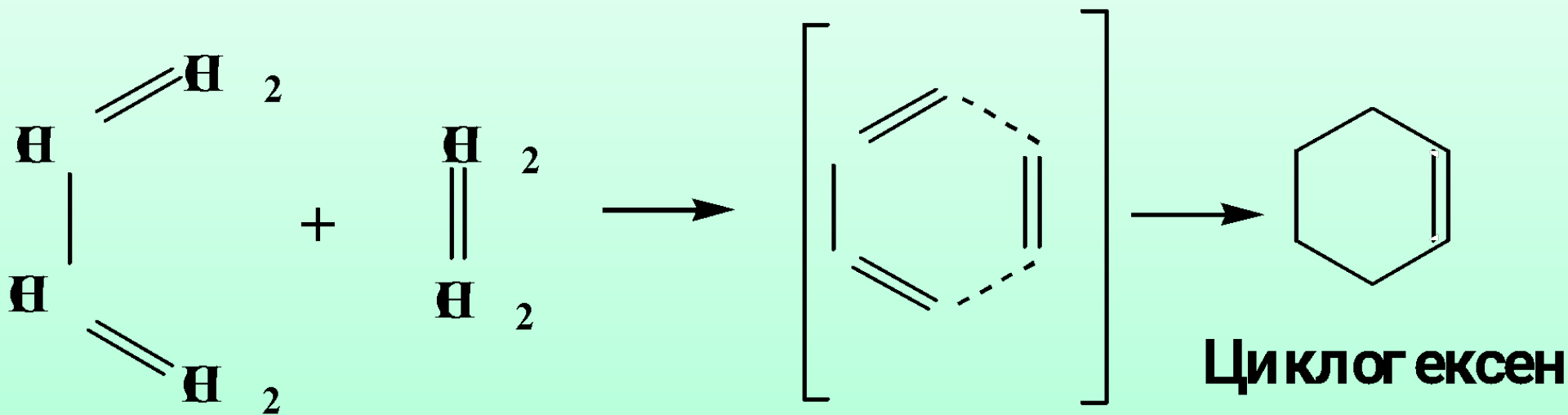
**Реагент с неподеленной
электронной парой,
взаимодействующий с
субстратом, имеющим
недостаток электронов,
называют «**нуклеофильным**»
(любящим, ищущим ядро), а
реакции нуклеофильными**

**Реагент с электронным де-
фицитом,
взаимодействующий с
субстратом, обладающим из-
бытком электронов,
называют
«электрофильным», а
реакцию электрофильной**

**Нуклеофильные и электрофильные
реакции всегда связаны между
собой**

**Реакции, сопровождающиеся
одновременным
(согласованным) разрывом и
образованием связей, называют
молекулярными (синхронными,
согласованными)**

Диеновый синтез

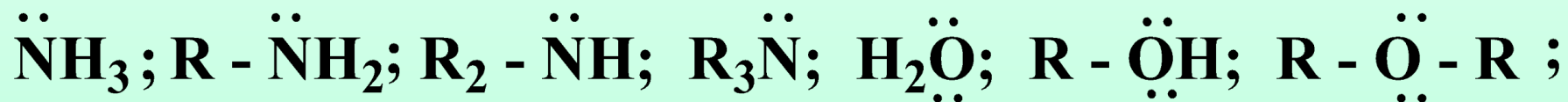


4.2. Классификация реагентов

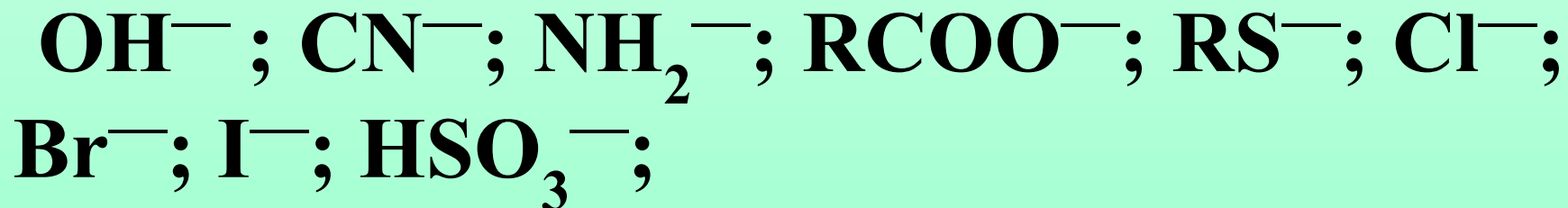
К нуклеофильным реагентам относят молекулы, содержащие одну или более неподеленных пар электронов; ионы, несущие отрицательный заряд (анионы); молекулы, имеющие центры с повышенной плотностью

Нуклеофильные реагенты

- нейтральные молекулы, имеющие неподеленные пары электронов:

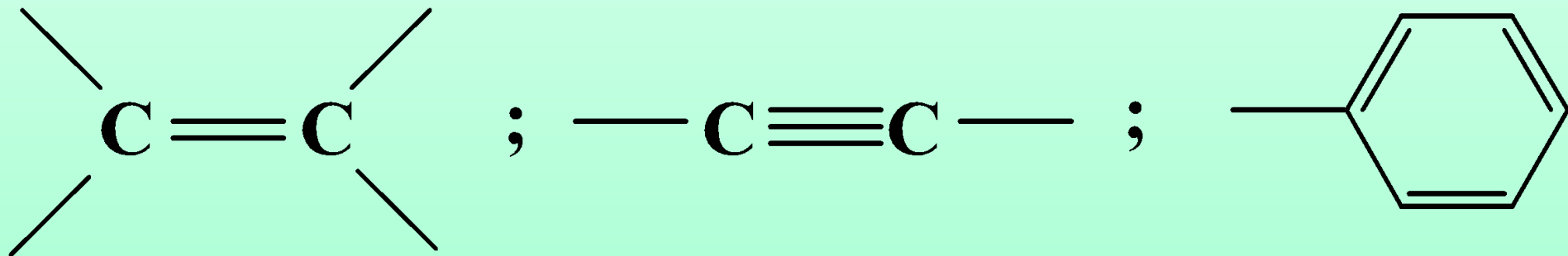


- анионы:



Нуклеофильные реагенты

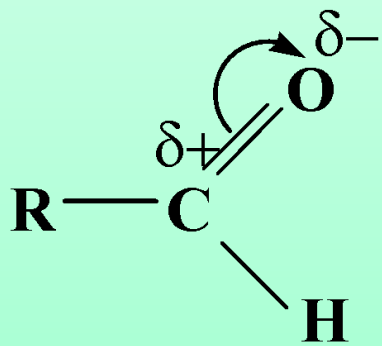
- соединения, содержащие центры с повышенной электронной плотностью:



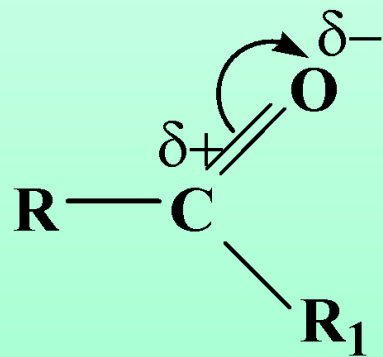
Электрофильные реагенты

- нейтральные молекулы, имеющие вакантную орбиталь: SO_3 , кислоты Льюиса (AlCl_3 , SnCl_4 , FeBr_3 , BF_3)
- катионы: протон (H^+), ионы металлов (Me^{n+}), SO_3H^+ , NO_2^+ , NO^+

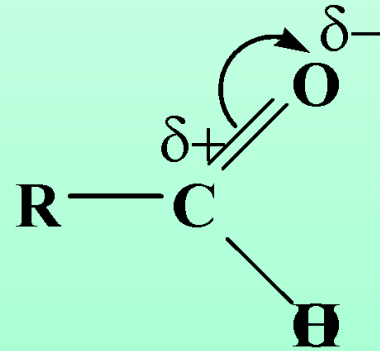
- молекулы, имеющие центры с пониженной электронной плотностью: галогенпроизводные углеводородов $R^{\delta+}-Hal^{\delta-}$, галогены (Cl_2 , Br_2 , I_2), соединения с карбонильной группой:



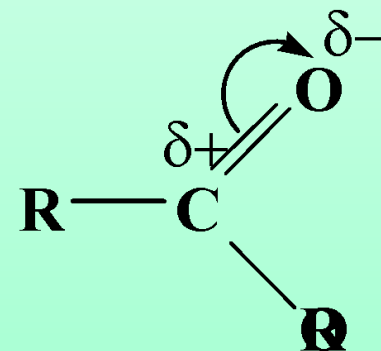
;



;



;



;

**В органической химии реакции,
как правило протекают в
несколько стадий, т.е. с
образованием промежуточных,
короткоживущих частиц
(интермедиа́ты): карбокатионы,
карбанионы, радикалы**

Карбокатионы – положительно
заряженные частицы, атом
углерода, несущий положительный
заряд находится в sp^2 –
гибридизации.

Атом углерода с приобретением
положительного заряда изменяет
свое валентное состояние от sp^3 до
 sp^2 , что энергетически более
выгодно.

Важной характеристикой карбокатионов является их устойчивость, которая определяется степенью делокализации положительного заряда

Устойчивость карбокатионов падает в ряду:

**третичный
атом С**

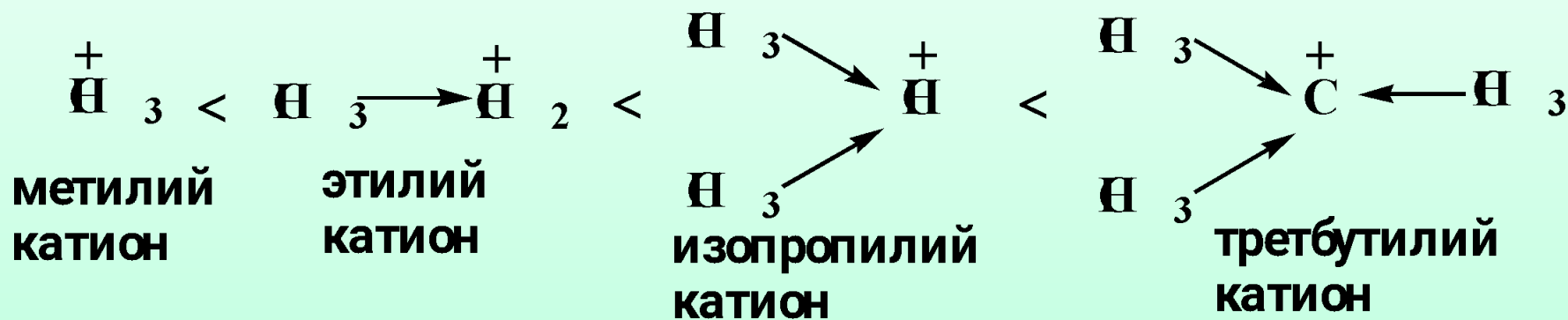
>

**вторичный
атом С**

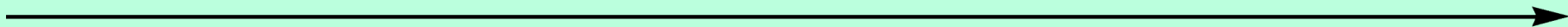
>

**первичный
атом С**

Устойчивость карбокатионов



УВЕЛИЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ

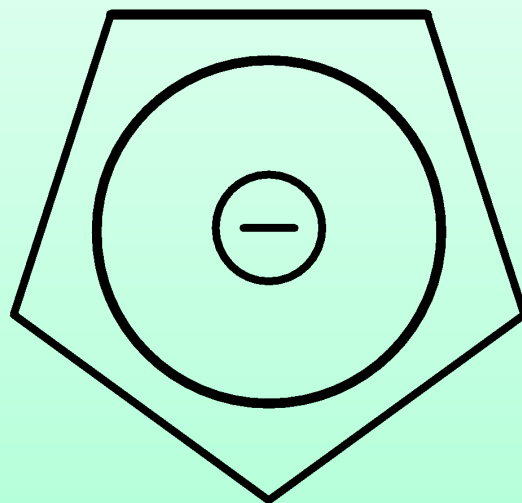


Карбанионы – отрицательно заряженные частицы, заряд которых обусловлен наличием в их структуре атома **C** с неподеленной электронной парой. При этом атом углерода, несущий отрицательный заряд, может быть как в sp^2 , так и в sp^3 -гибридизации

Устойчивость карбанионов зависит от степени делокализации отрицательного заряда на атоме углерода. Чем она выше, тем выше их устойчивость и тем ниже их реакционная способность. Наиболее устойчивы циклические карбанионы, в структуре которых имеется общая π -электронная плотность, включающая в себя

$4n+2$ π -электрона

ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ АНИОН



Свободные радикалы – любая электронейтральная активная частица, содержащая одноэлектронную орбиталь.

К свободным радикалам могут быть отнесены частицы, содержащие неспаренный электрон не только на атоме углерода ($C\cdot$), но и на других атомах: $R_2N\cdot$; $RO\cdot$

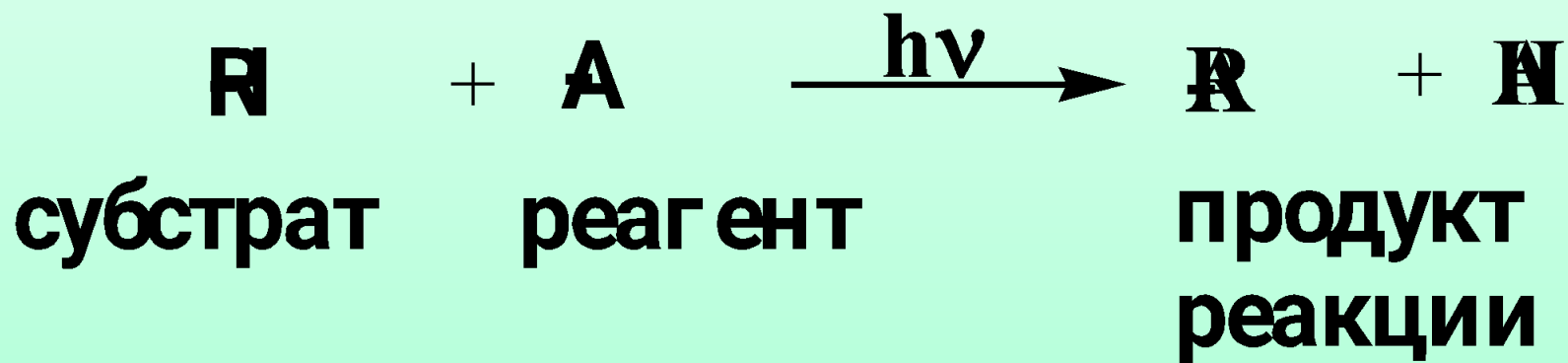
4.3. Реакции радикального замещения (S_R)

Реакции S_R характерны для соединений алифатического и алициклического рядов. Как правило, они протекают по цепному механизму, основными стадиями которого являются: **инициирование, развитие (рост цепи) и обрыв цепи.**

На стадии инициирования образуются свободные радикалы, дающие начало цепному процессу

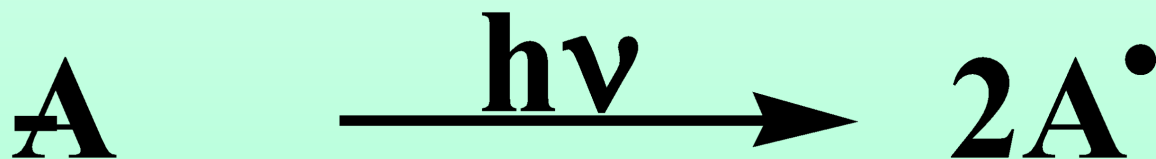
Свободные радикалы могут возникать за счет термического или фотохимического инициирования, а также в результате ОВ реакций

Реакции радикального замещения (S_R)



Механизм реакции радикального замещения (S_R)

1. Инициирование



2. Развитие цепи

$$A^\bullet + \mathbb{R} \longrightarrow \mathbb{R}^\bullet + \mathbb{N}$$

$$\mathbb{R}^\bullet + \mathbb{A} \longrightarrow \mathbb{R} + \mathbb{A}^\bullet$$

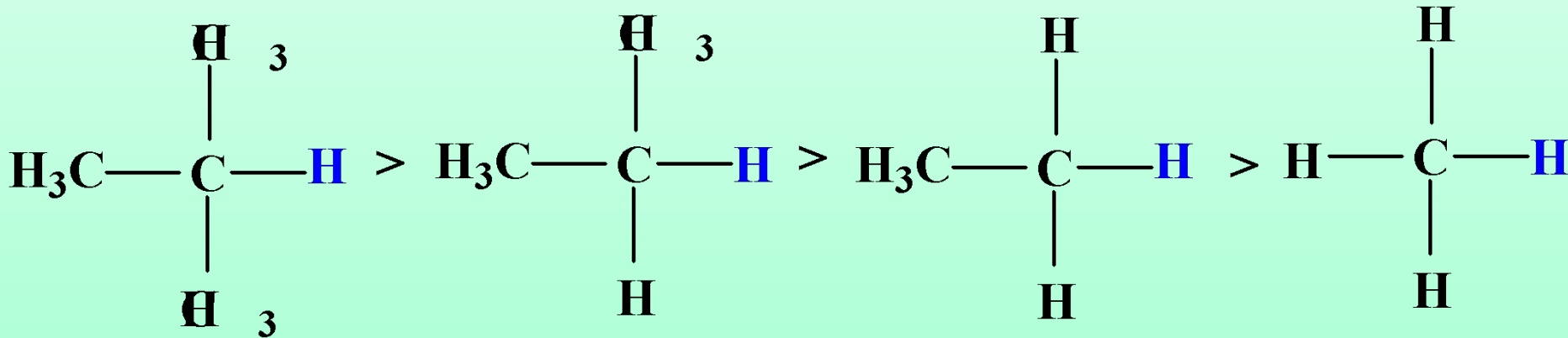
3. Обрыв цепи

$$R^\bullet + R^\bullet \longrightarrow \mathbb{R}$$

$$A^\bullet + R^\bullet \longrightarrow \mathbb{R}$$

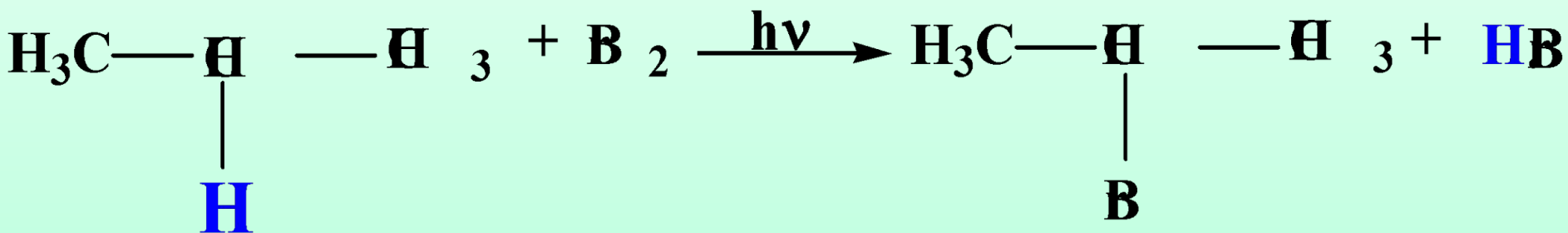
$$A^\bullet + A^\bullet \longrightarrow A$$

Легкость отрыва атома Н от углерод-атома падает в ряду углеводородов



Радикалы брома (Br^\cdot) обладают высокой избирательностью: если в молекуле имеются вторичный, а тем более третичный атом углерода, то бромирование преимущественно идет у третичного (вторичного) атома углерода. Такие реакции называются **региоселективными (**избирательными по месту действия**) реакциями**

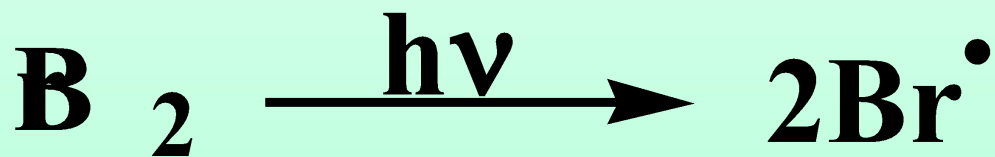
Бромирование алканов (региоселективные реакции)



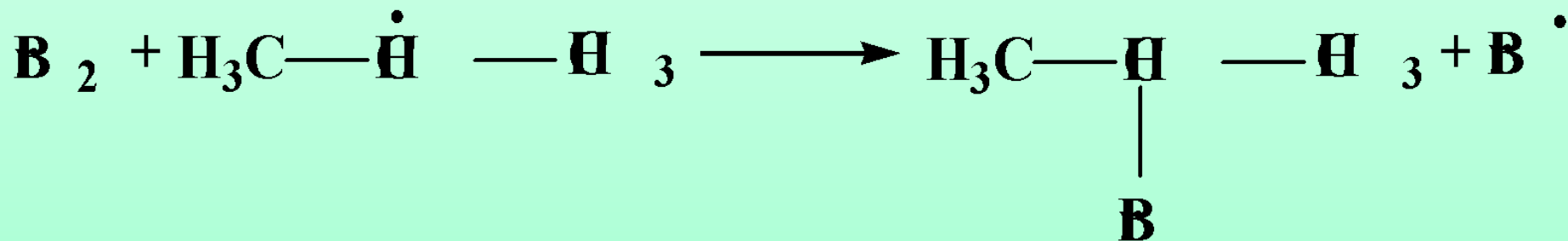
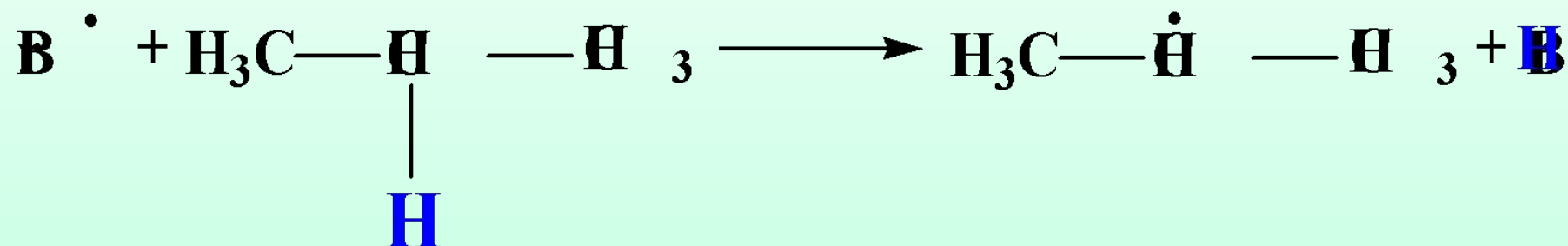
2-бромпропан

Механизм реакции бромирования алканов

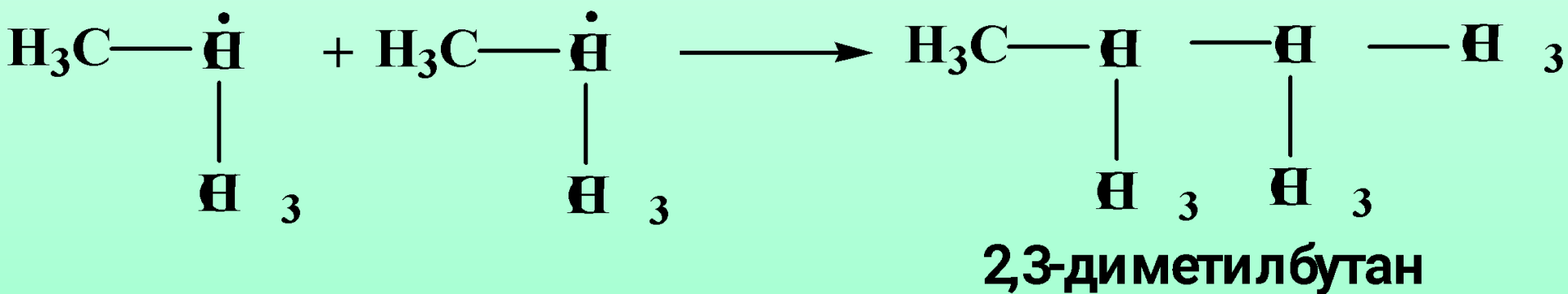
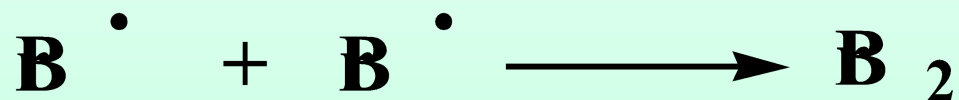
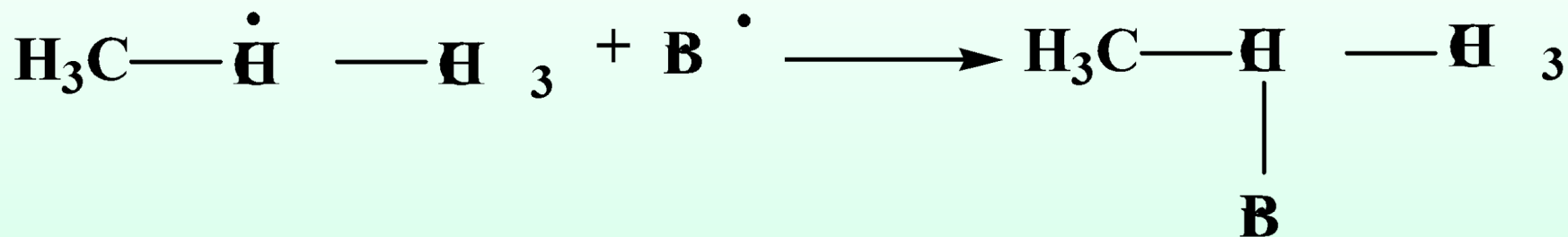
1. Инициирование



2. Развитие цепи



3. Обрыв цепи

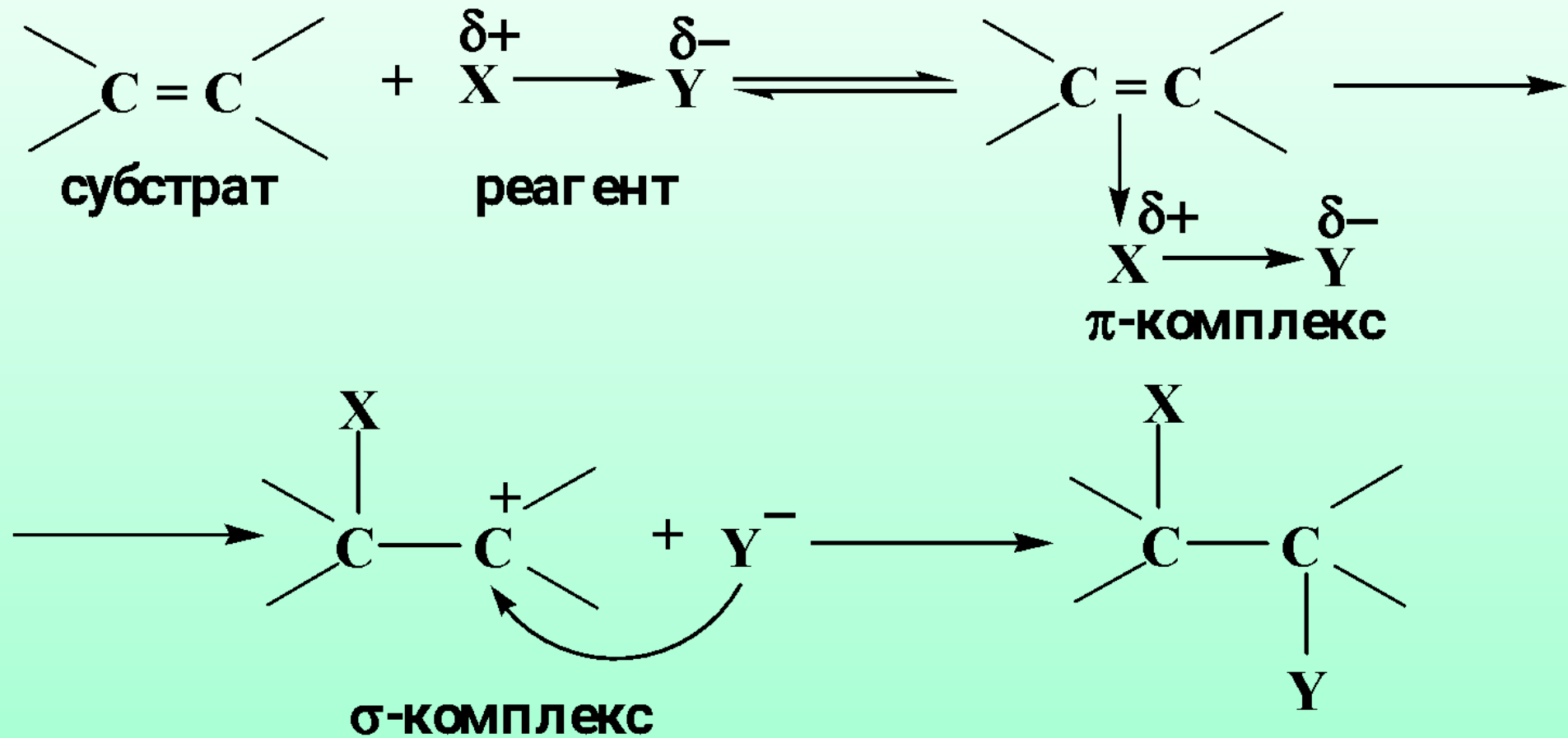


4.4. Реакции электрофильного присоединения

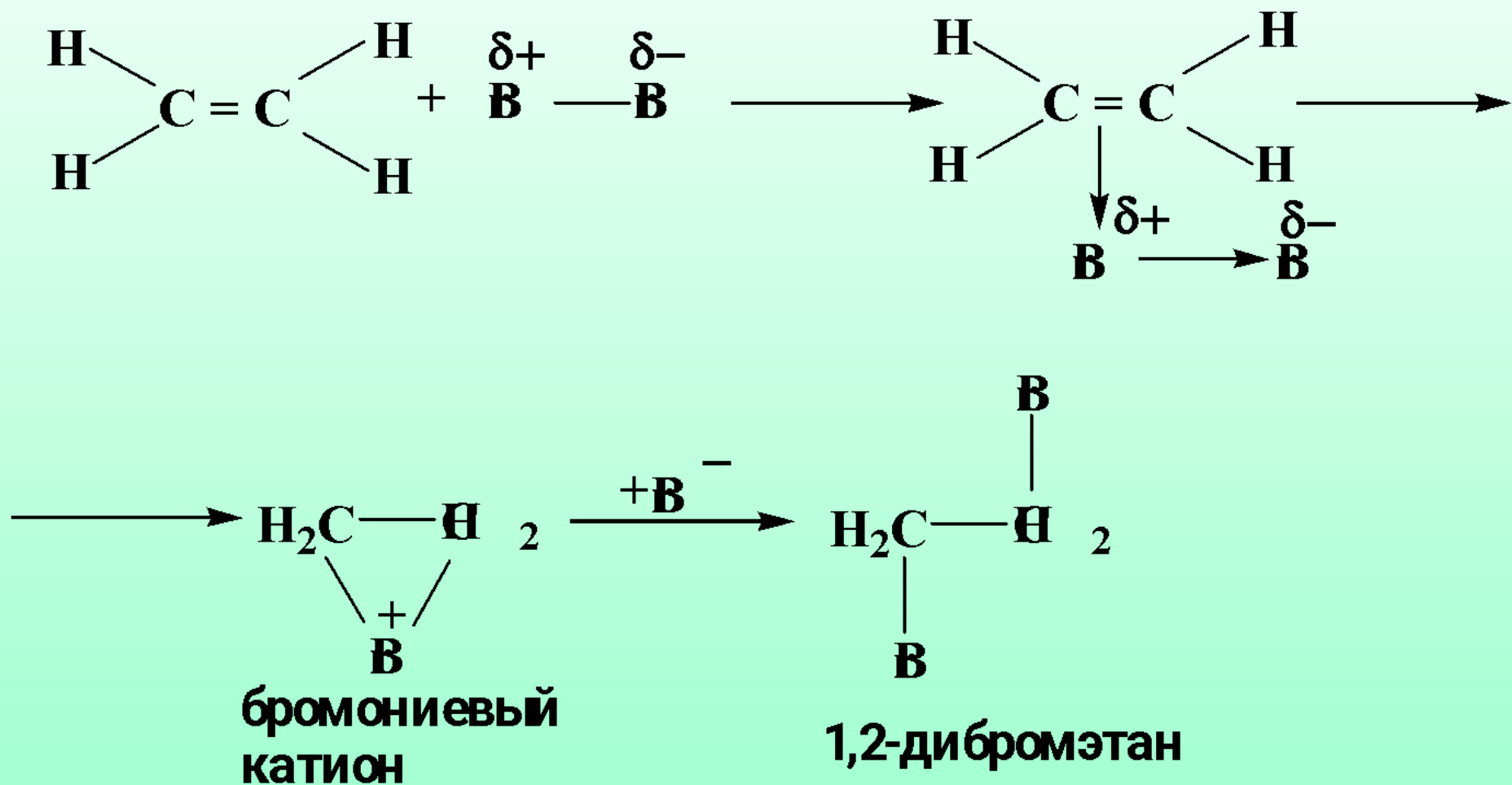
Электрофильное присоединение (A_E) характерно для ненасыщенных систем, содержащих двойные или тройные связи.

Нуклеофильный характер таких соединений обусловлен наличием π -связи, которая представляет собой область с повышенной электронной плотностью, обладает поляризуемостью и легко разрывается под действием электрофильных реагентов

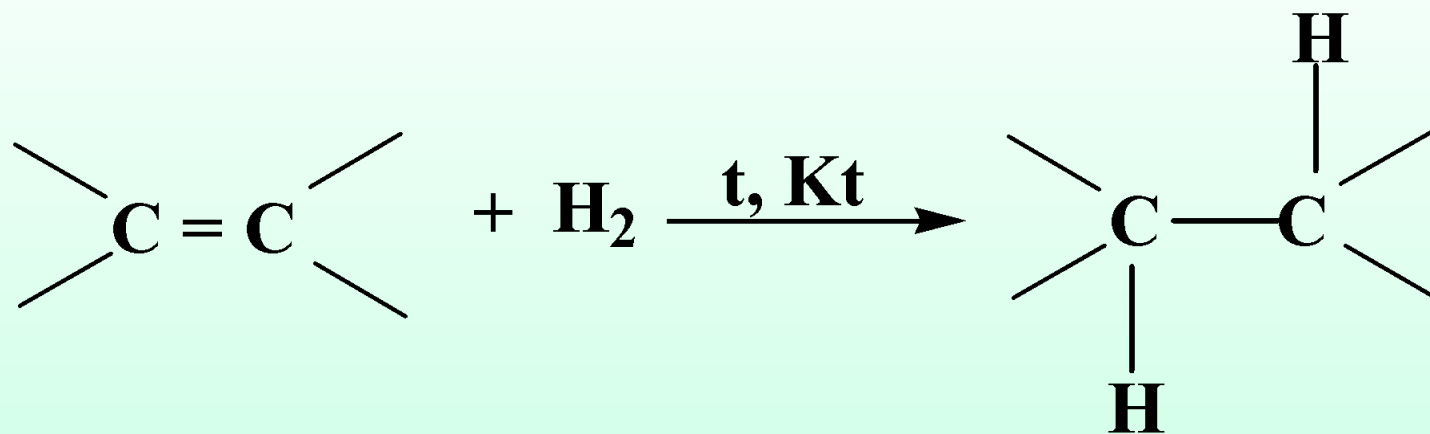
Механизм реакции A_E



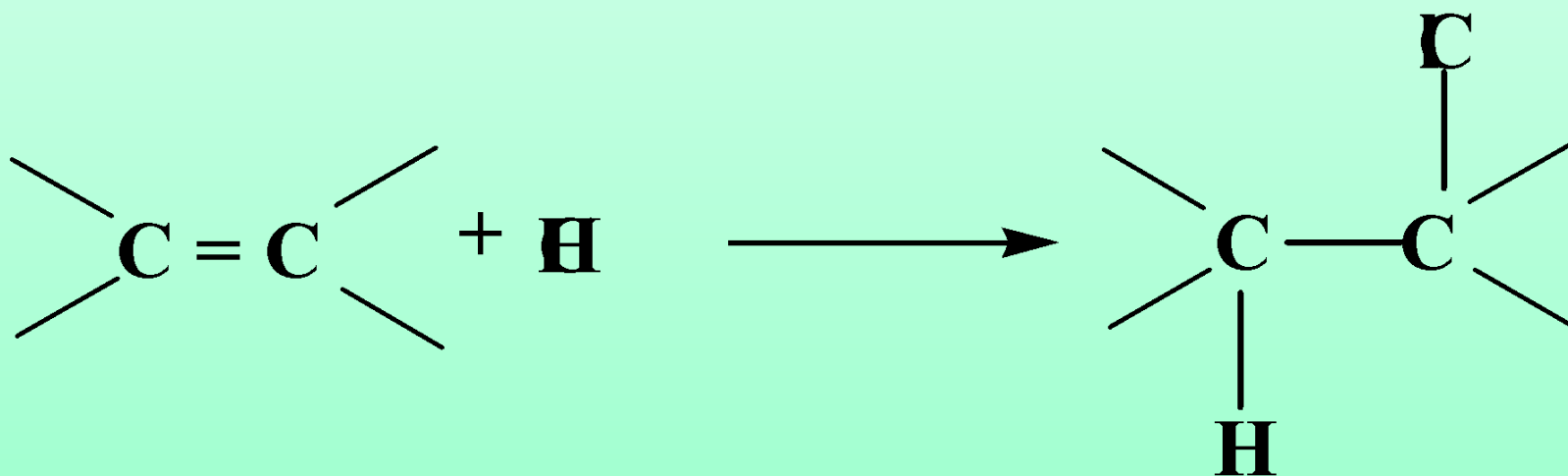
Галогенирование



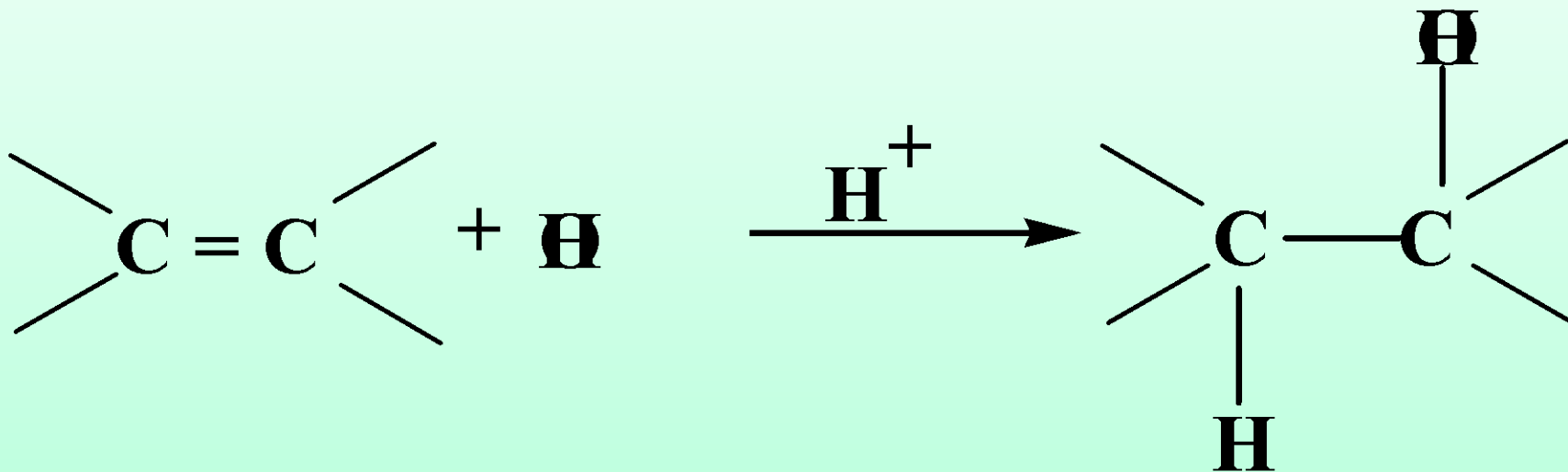
Гидрирование



Гидрогалогенирование



Гидратация



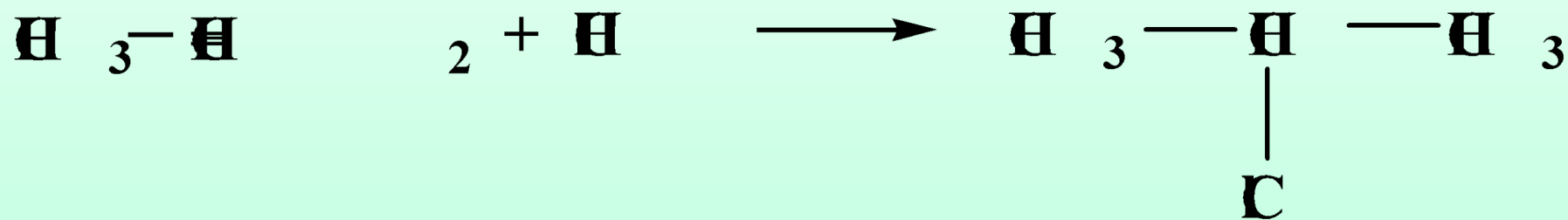
Правило Марковникова:

при взаимодействии
реагентов типа HX с
несимметричными
алкенами, водород
присоединяется к
наиболее
гидрогенизированному
атому углерода



Владимир
Марковников
(1837 – 1904)

Гидрогалогенирование алкенов по правилу Марковникова



2-хлорпропан

Механизм реакции гидрогалогенирования

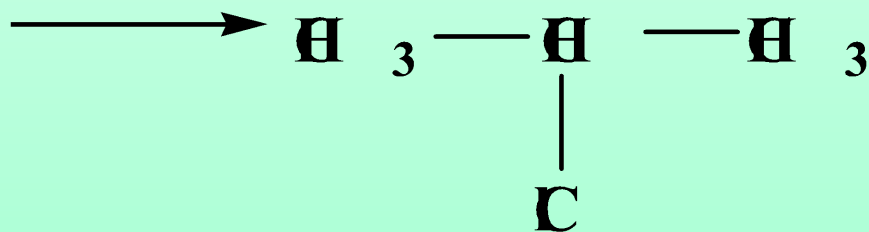
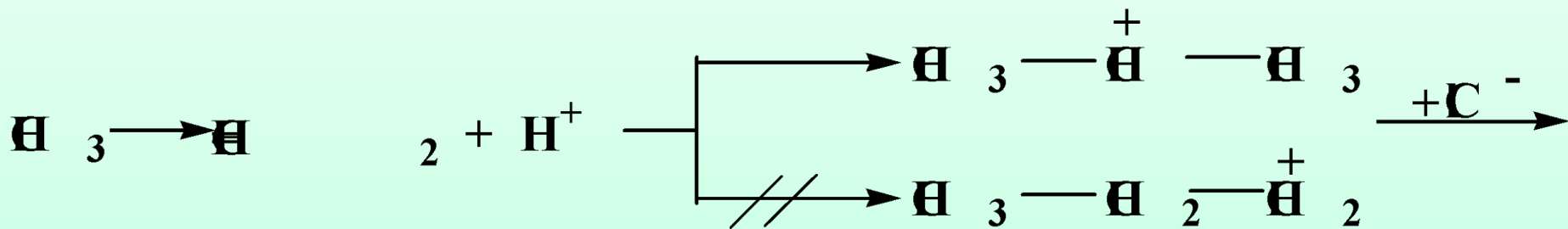
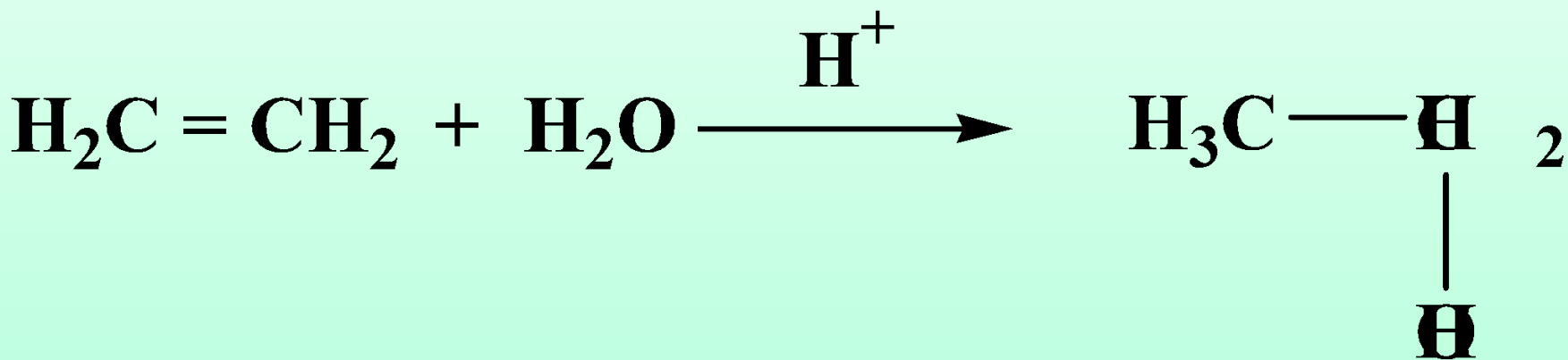
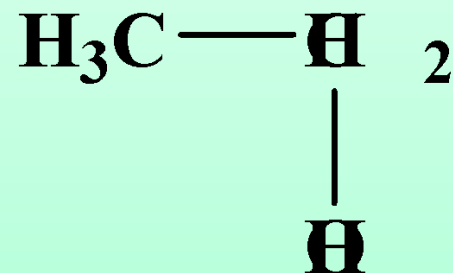
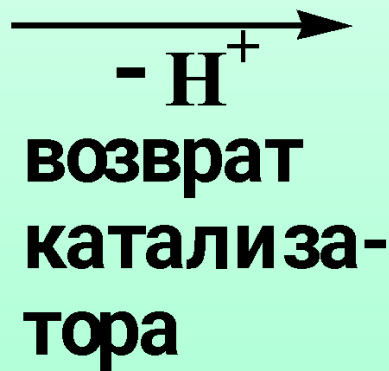
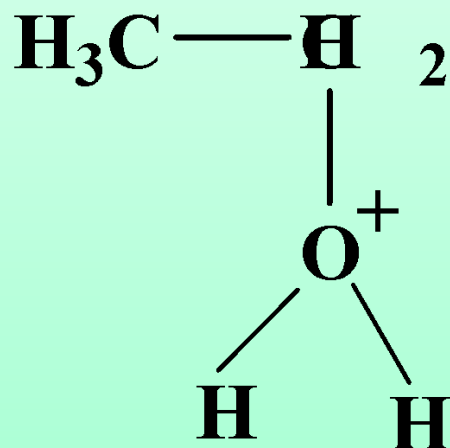
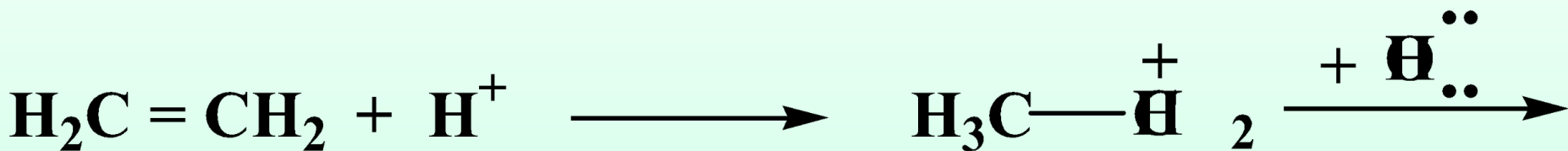


Схема реакции гидратации алкенов



Этанол

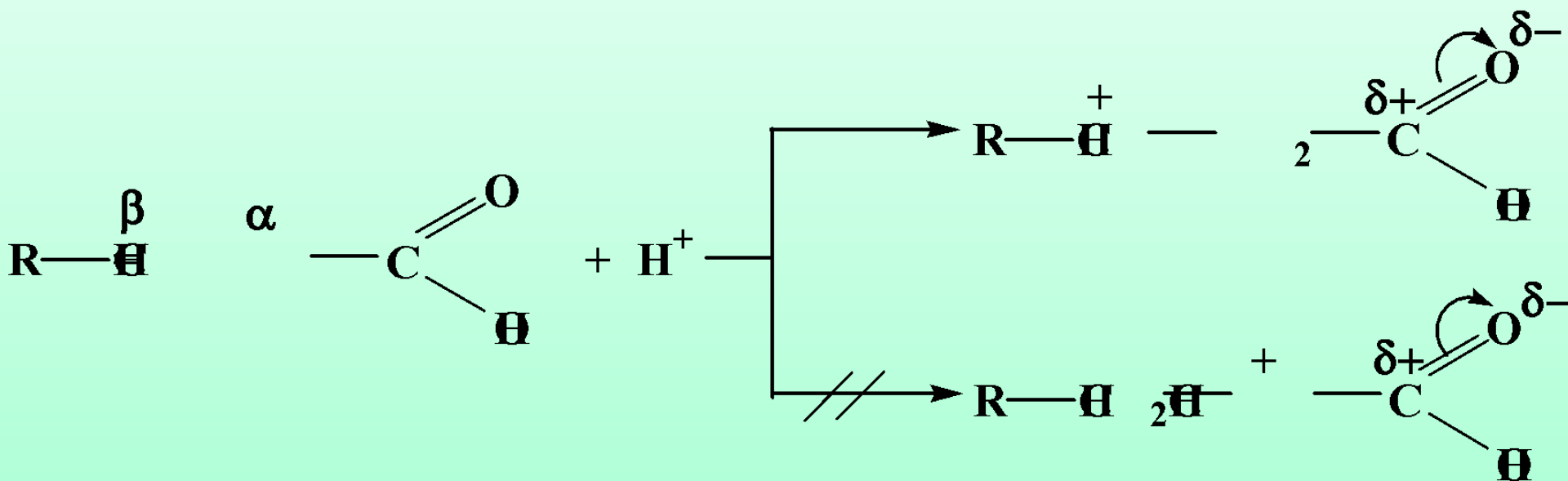
Механизм реакции гидратации алкенов

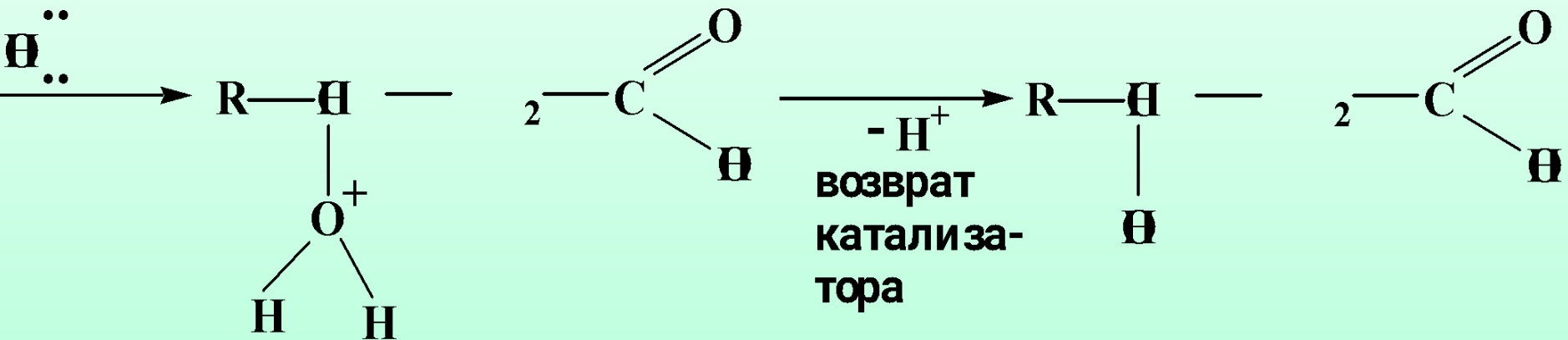


Оксониевый катион

Классическое правило
Марковникова идеально
применимо только к самим
алкенам, в случае их
производных необходимо
учитывать и механизм
реакции и устойчивость
образующихся интермедиатов

Механизм реакции гидратации ненасыщенных карбоновых кислот против правила Марковникова





β-гидрокси кислота

Такого типа гидратация in vivo является частью процесса β -окисления ненасыщенных жирных кислот в организме

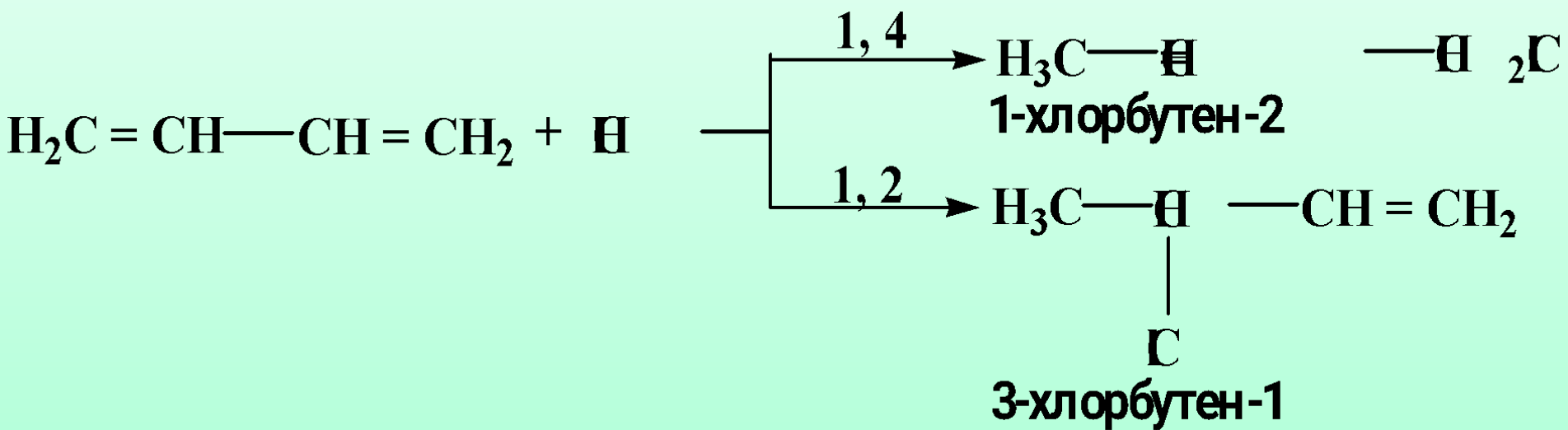
Сопряженные системы (алкадиены)

термодинамически наиболее
устойчивы, поэтому часто
встречаются в природе.

Реакции A_E с такими диенами
протекают с образованием двух
продуктов

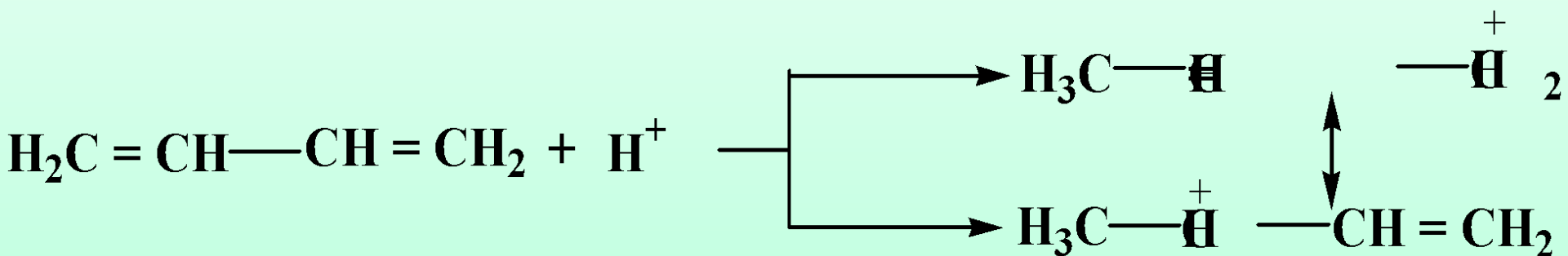
1,4- и 1,2-присоединения

Реакции A_E в ряду алкадиенов



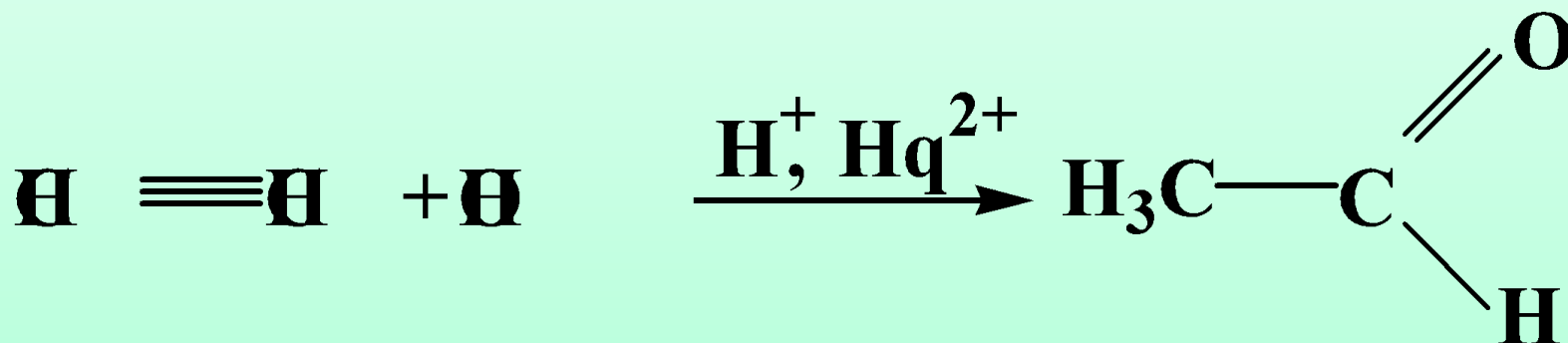
Реакции A_E в ряду алкадиенов

Механизм реакции



Легко переходят друг в друга

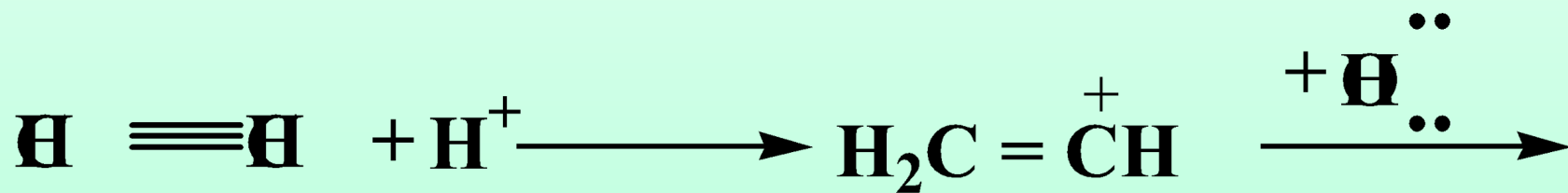
Схема реакции гидратации ацетилена
(реакция Кучерова)



Этаналь

Уксусный альдегид

Механизм реакции гидратации ацетилена



Механизм реакции гидратации ацетилена

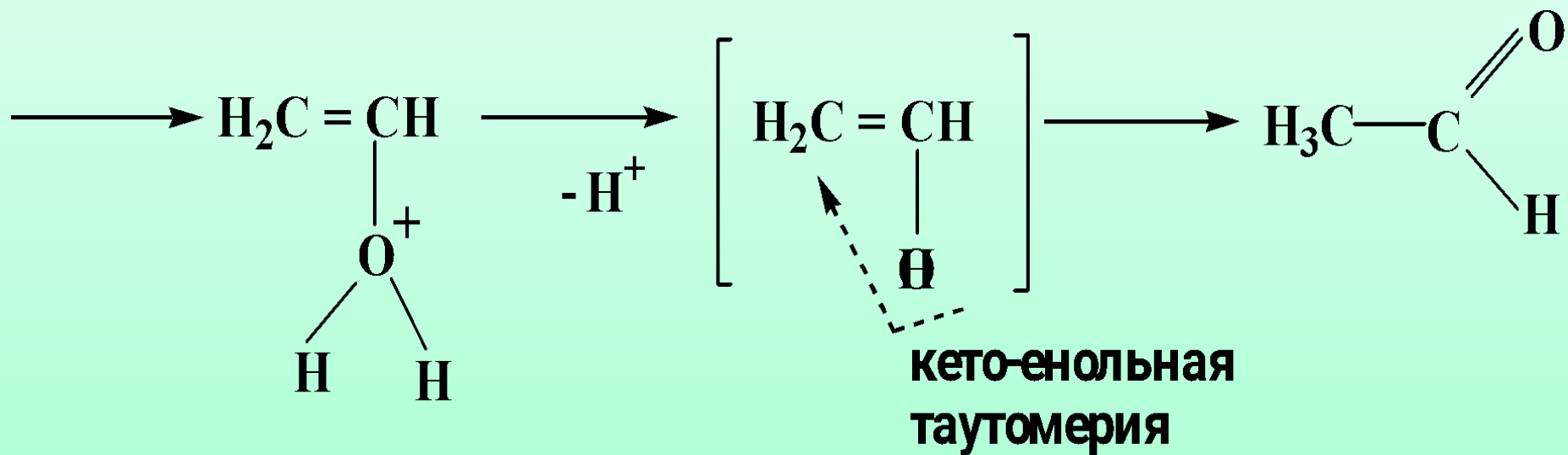
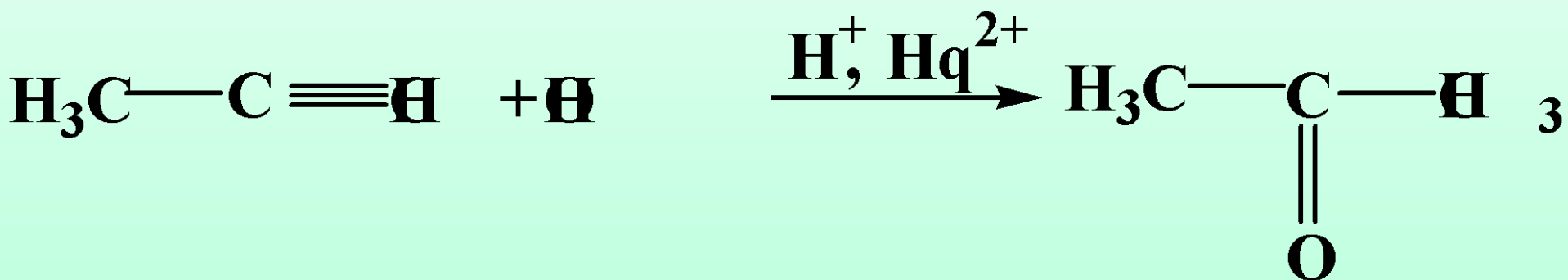
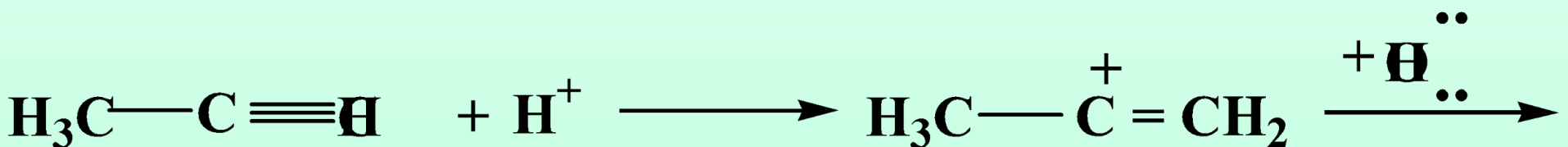


Схема реакции гидратации производных ацетиленов

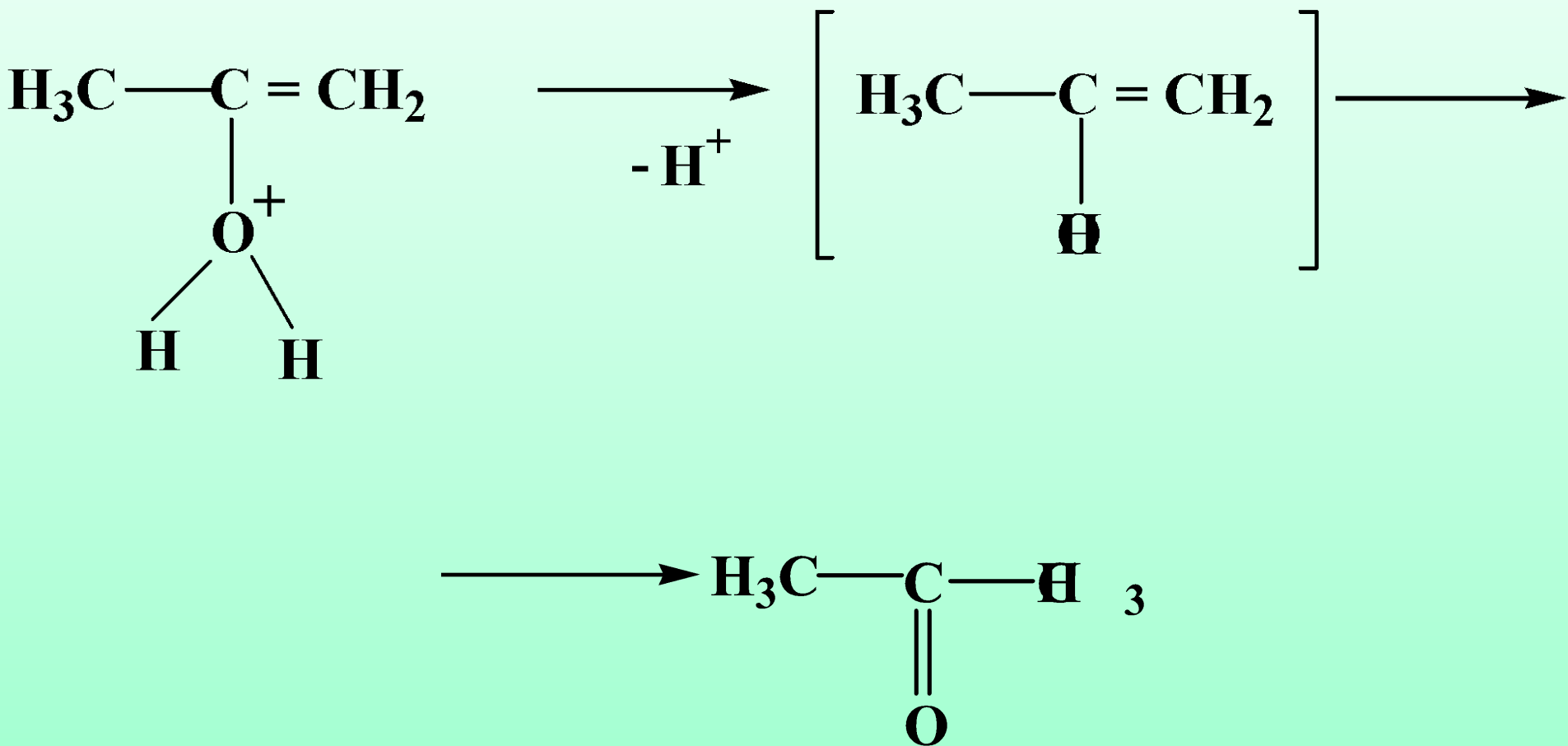


Ацетон

Механизм реакции гидратации производных ацетилена



Механизм реакции гидратации производных ацетилена



**Благодарим
за внимание !**

