



Санкт-Петербургский государственный университет

Механизмы органических реакций

Карцова Анна Алексеевна
профессор СПбГУ,
доктор химических наук



Санкт-Петербург

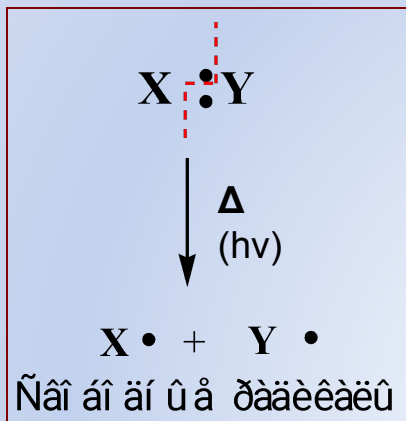
Механизм реакции

- последовательность элементарных стадий процесса, в результате которого исходные вещества превращаются в продукты

Зачем знать механизм?

Механизмы разрыва ковалентной связи

Гомолитический



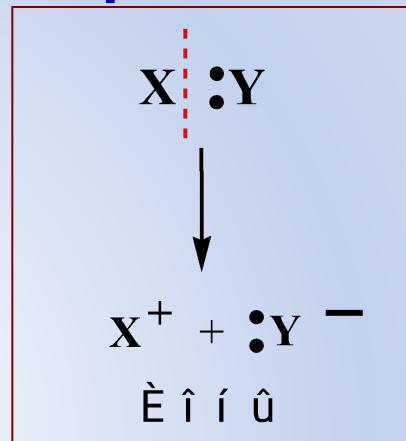
S_R

A_R

S – англ. *substitution* –
замещение

A – англ. *addition* –
присоединение

Гетеролитический



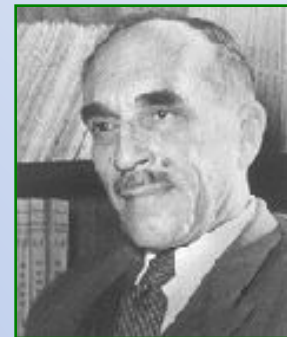
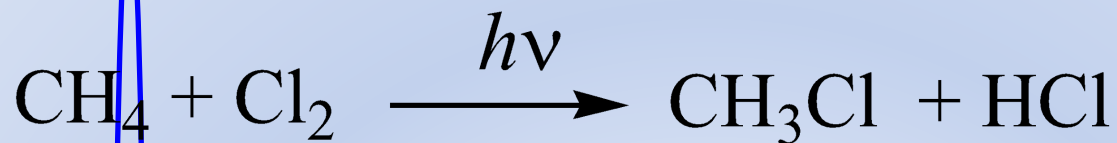
X^+ – электрофил

Y^- – нуклеофил



Радикальное замещение





Н.Н.
Семенов
(1896-1986)

1956 г. -

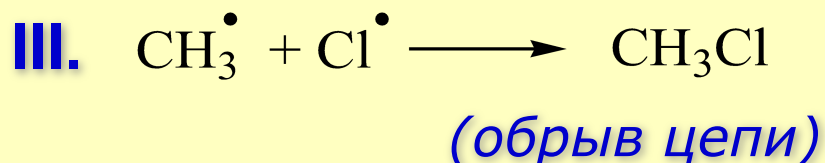
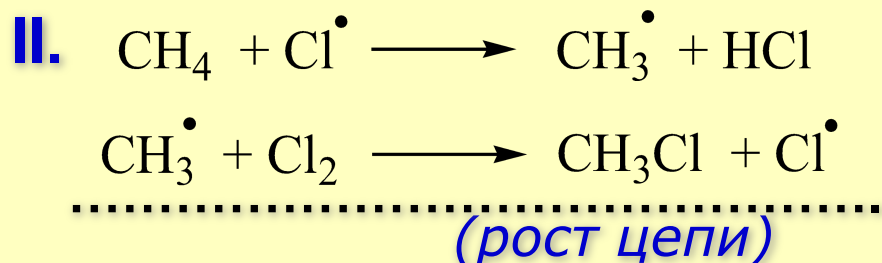
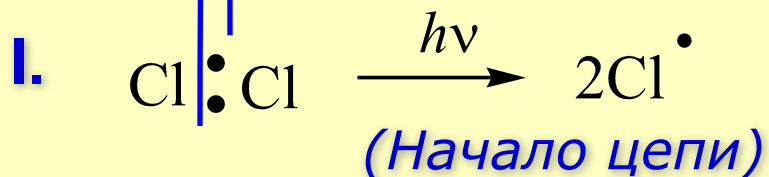
Н.Н. Семенов,
С. Хиншельвуд

Нобелевская

премия по химии

«за исследования
в области механизма
химических реакций»

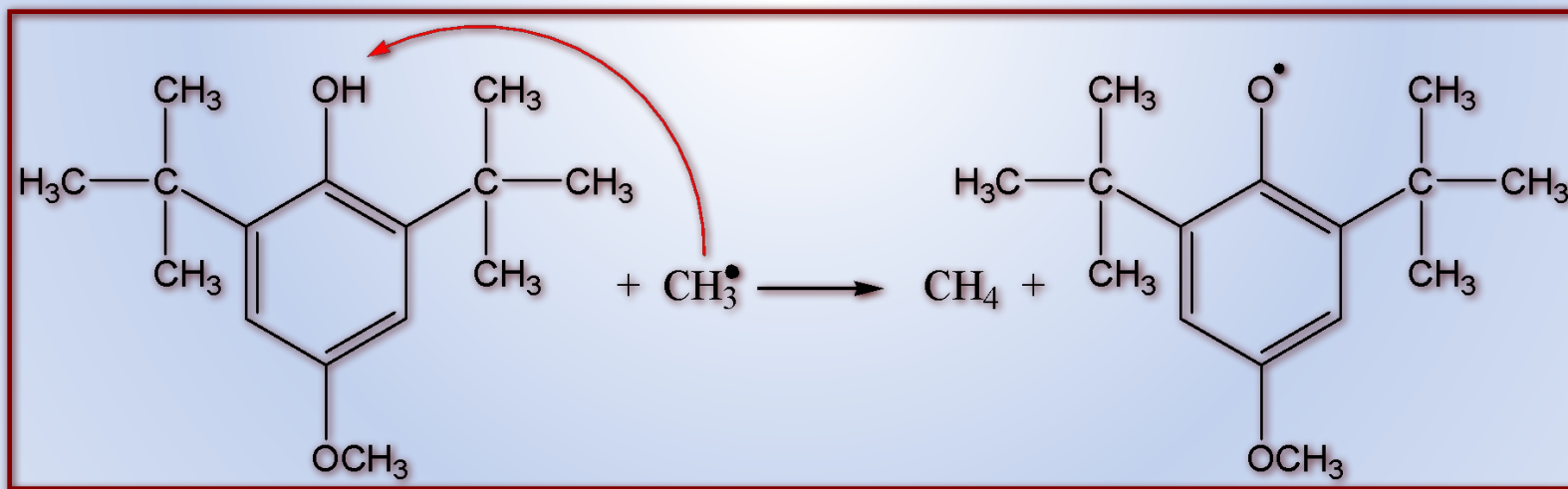
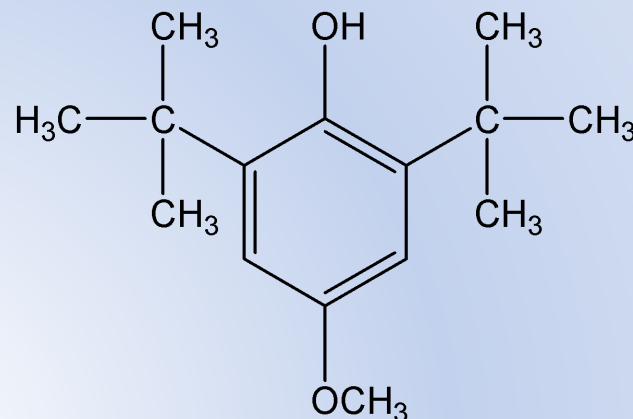
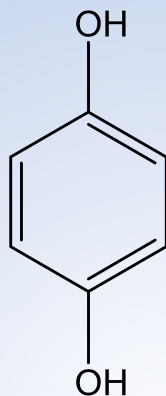
Механизм реакции замещения



Ингибиторы радикальных реакций

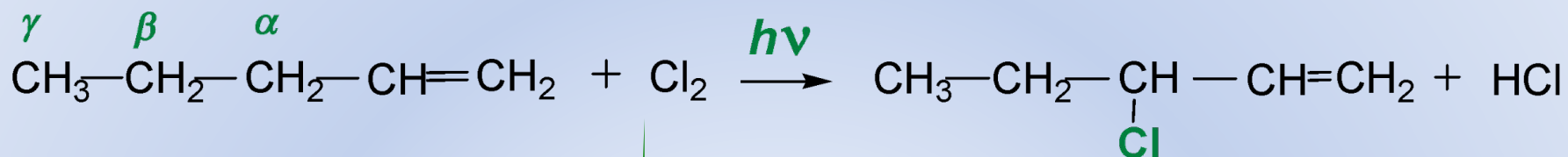
J_2

NO



(от лат. *inhibeo* -
удерживаю)

Радикальное замещение в алкенах



Львов

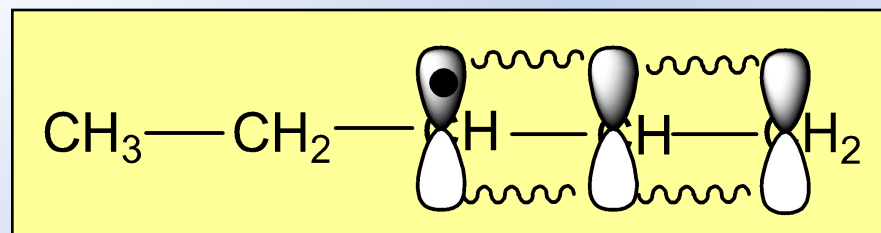
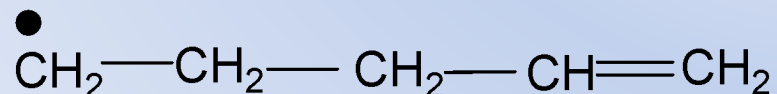
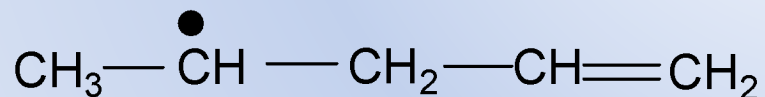
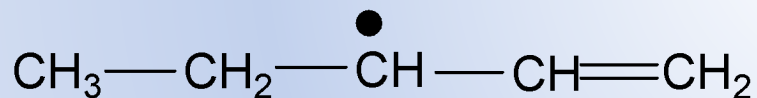
Михаил Дмитриевич

(1848–1899)

Ученик А.М.Бутлерова.

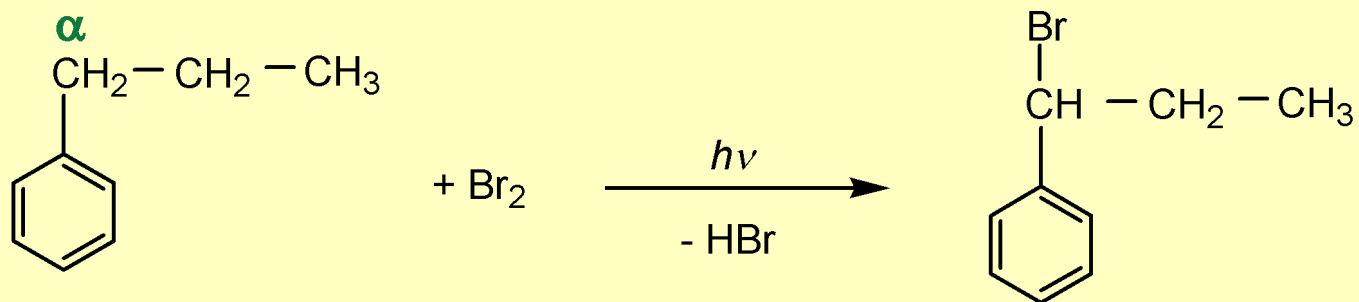
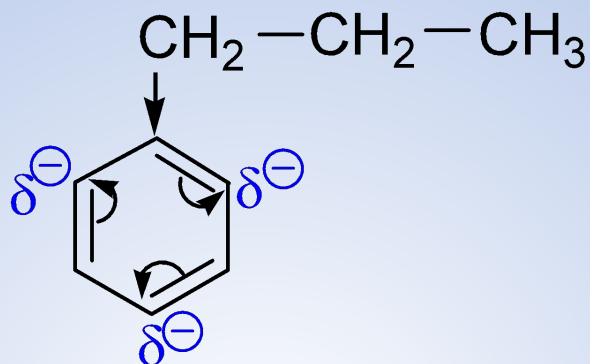
(реакция Львова)

S_R

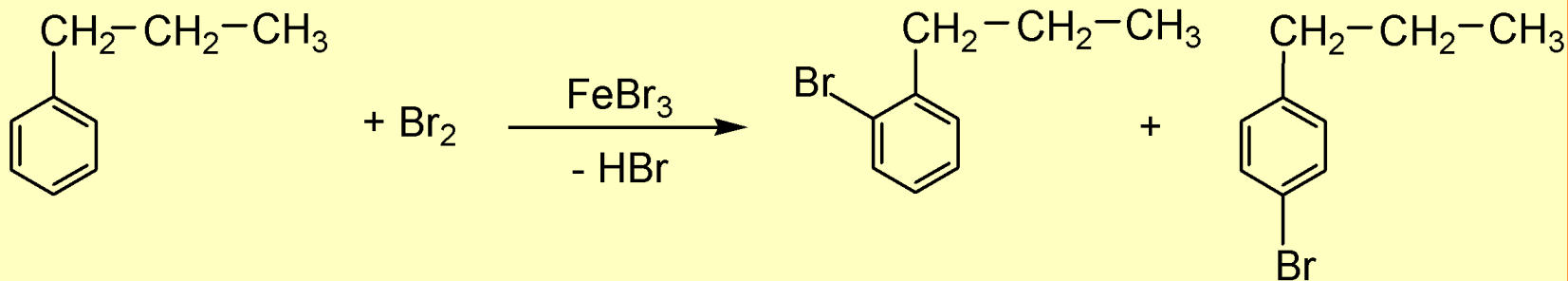


радикал *аллильного* типа

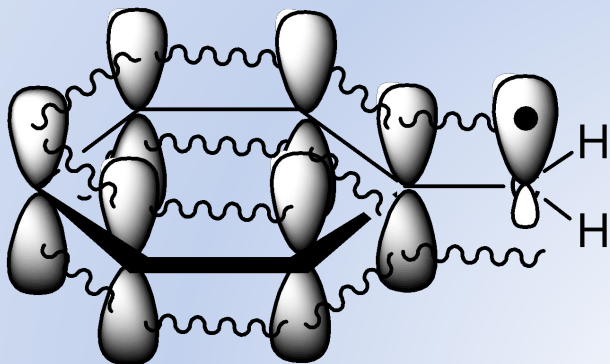
Радикальное замещение в аренах



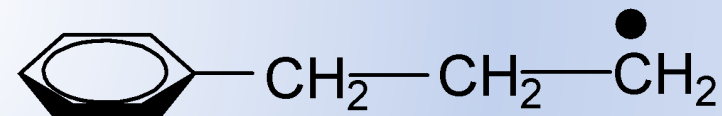
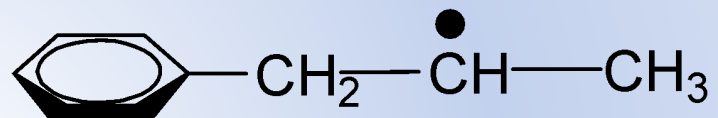
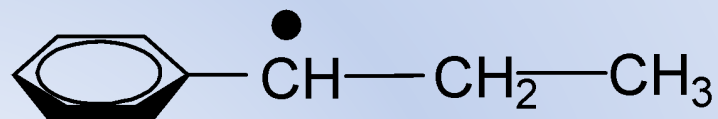
S_R



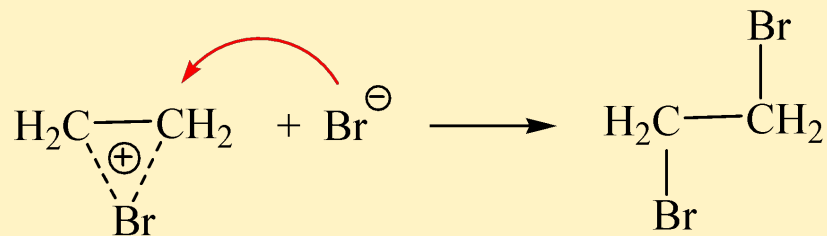
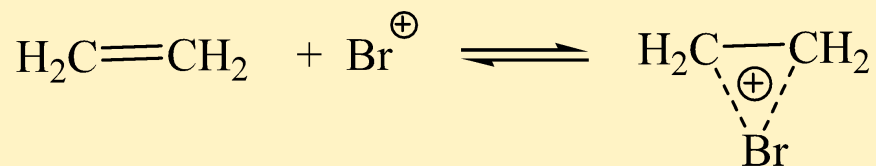
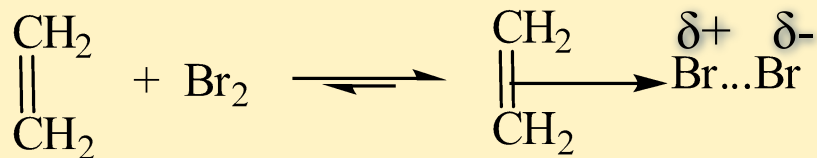
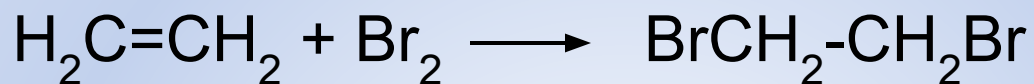
S_E



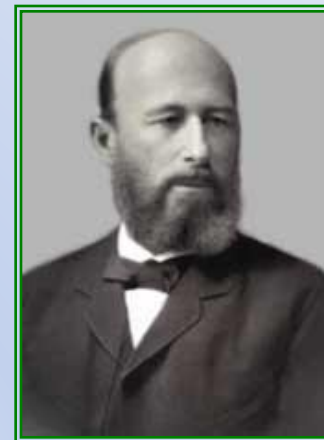
радикал *бензильного* типа



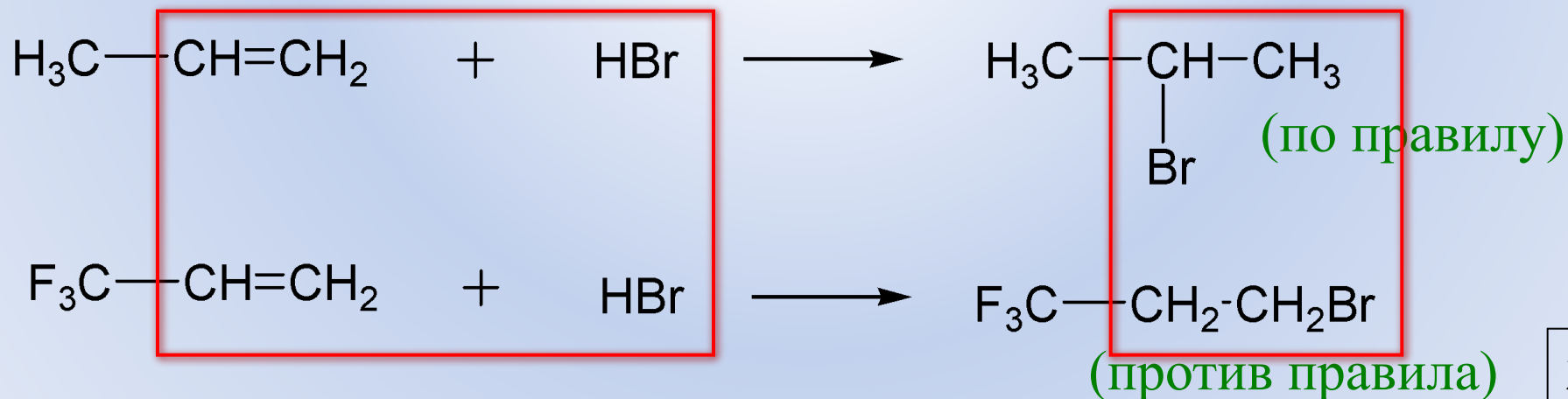
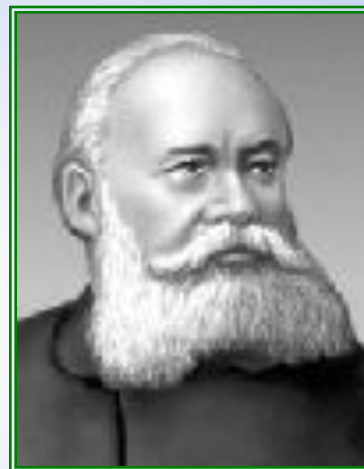
Механизм реакции электрофильного присоединения



1861 г. А.М. Бутлеров



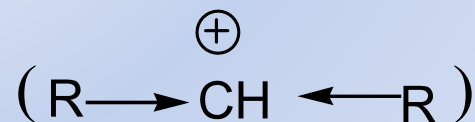
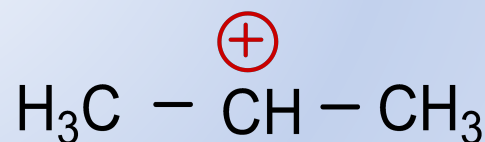
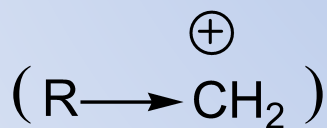
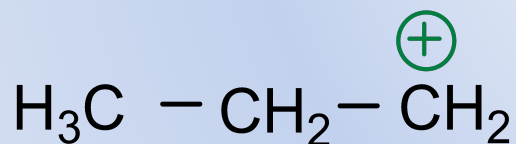
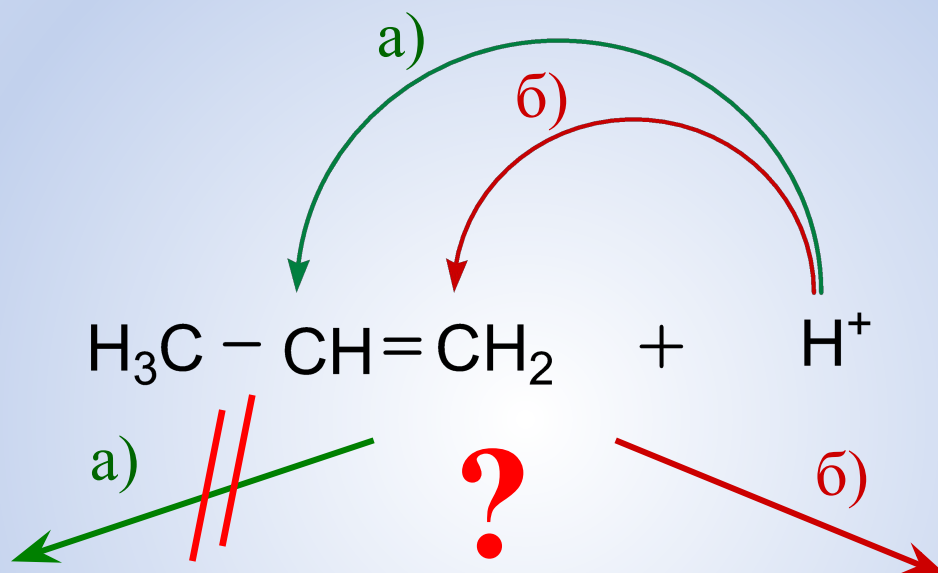
1869 г. В.В. Марковников



Электронная интерпретация правила Марковникова

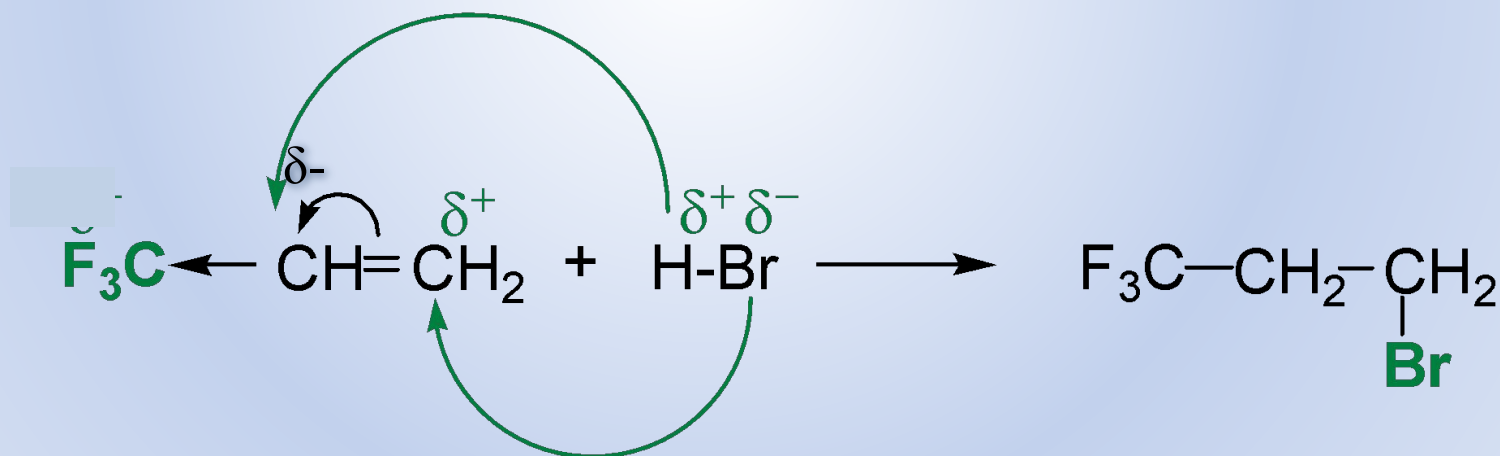
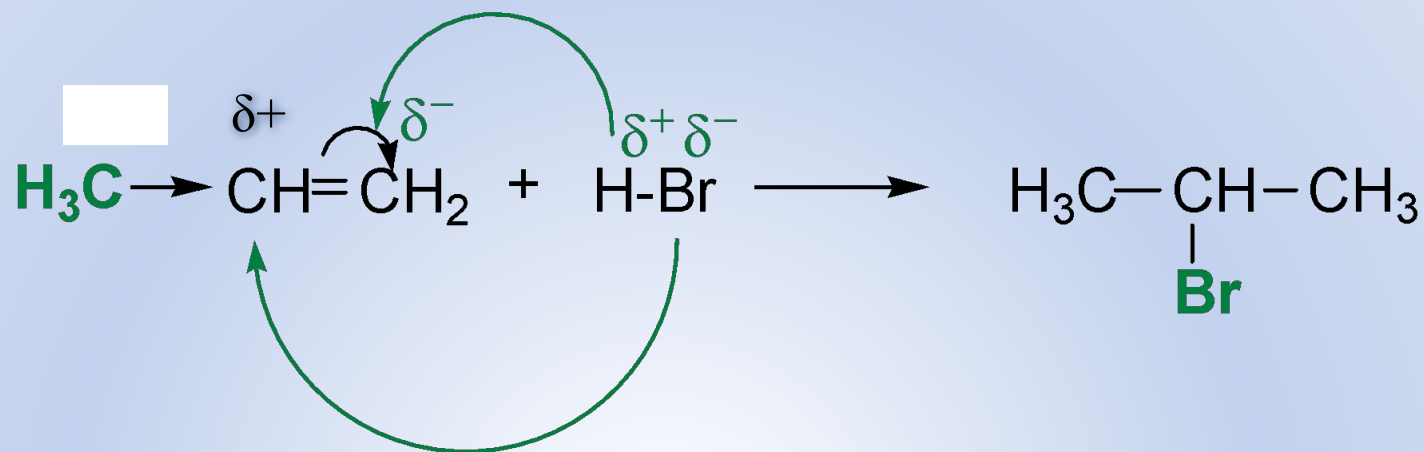
A_E

1



1
6

2



ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ (ДОНОРНЫЕ, АКЦЕПТОРНЫЕ)

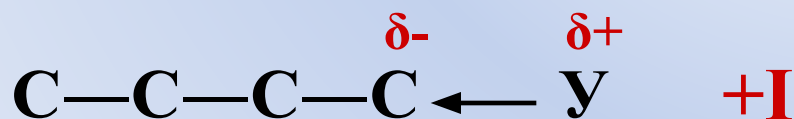
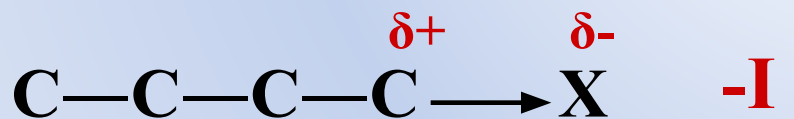


ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В
МОЛЕКУЛЕ



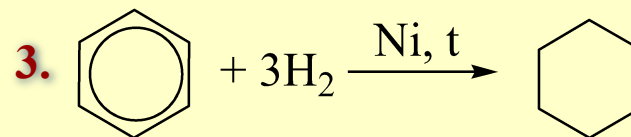
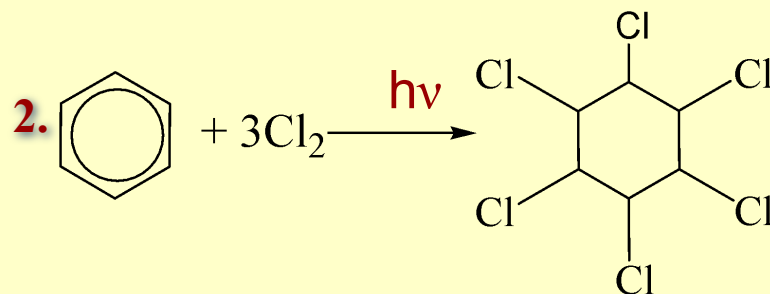
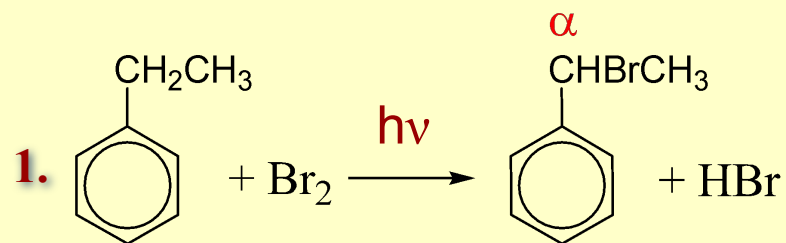
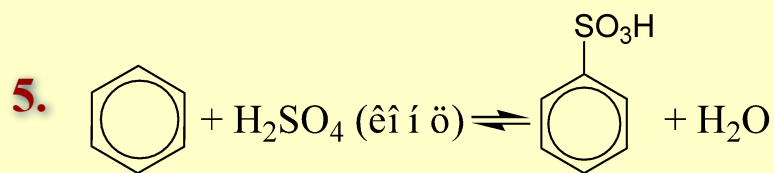
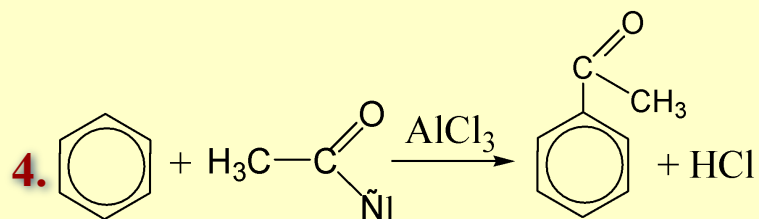
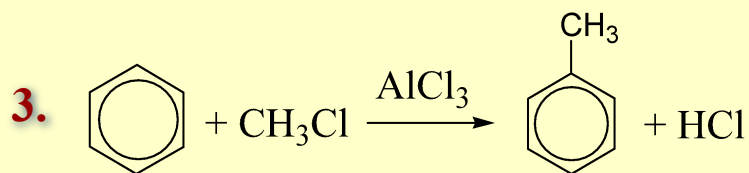
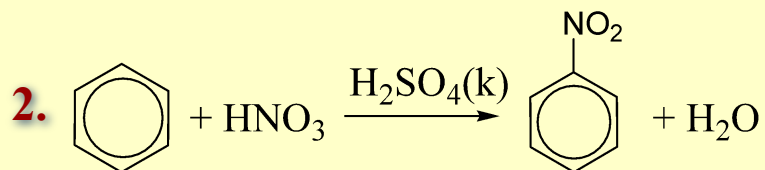
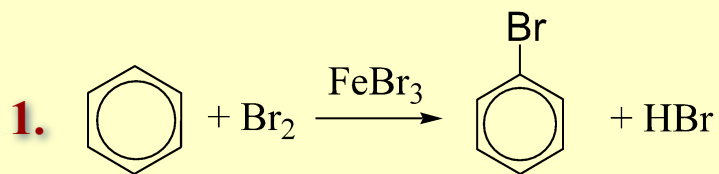
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

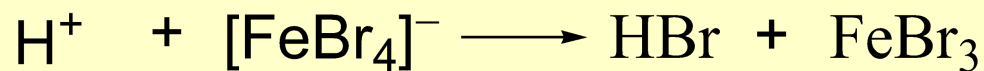
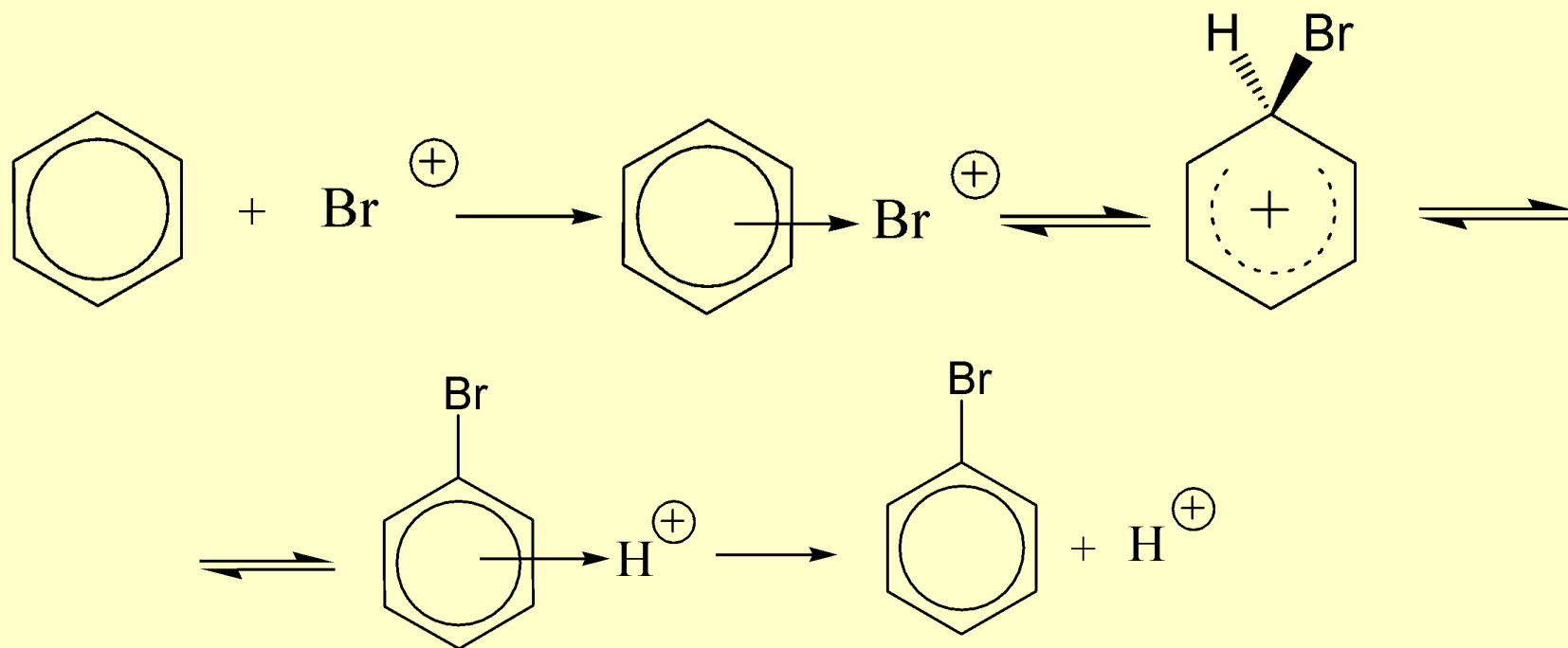
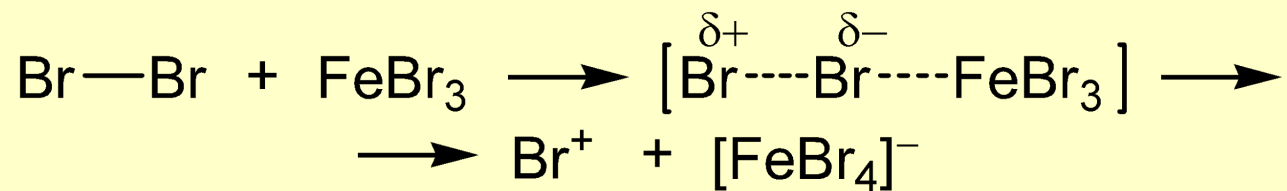
I. Индуктивный эффект

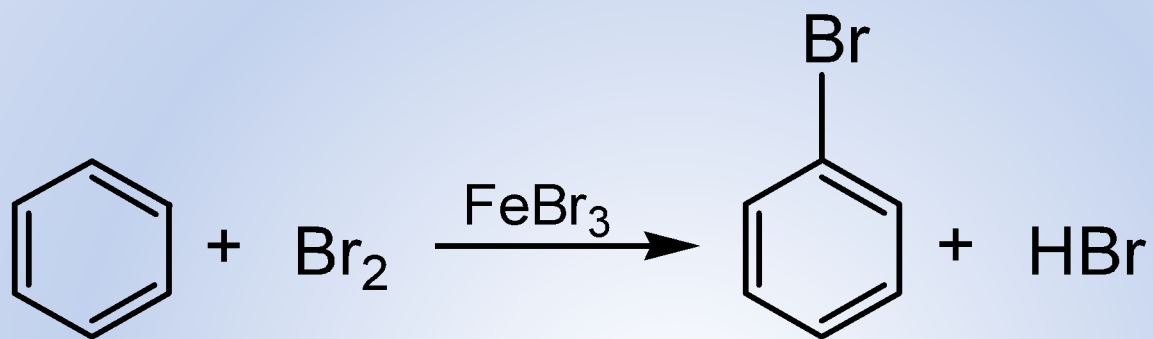


	C_{sp^3}	C_{sp^2}	C_{sp}
ЭО	2,5	2,8	3,2

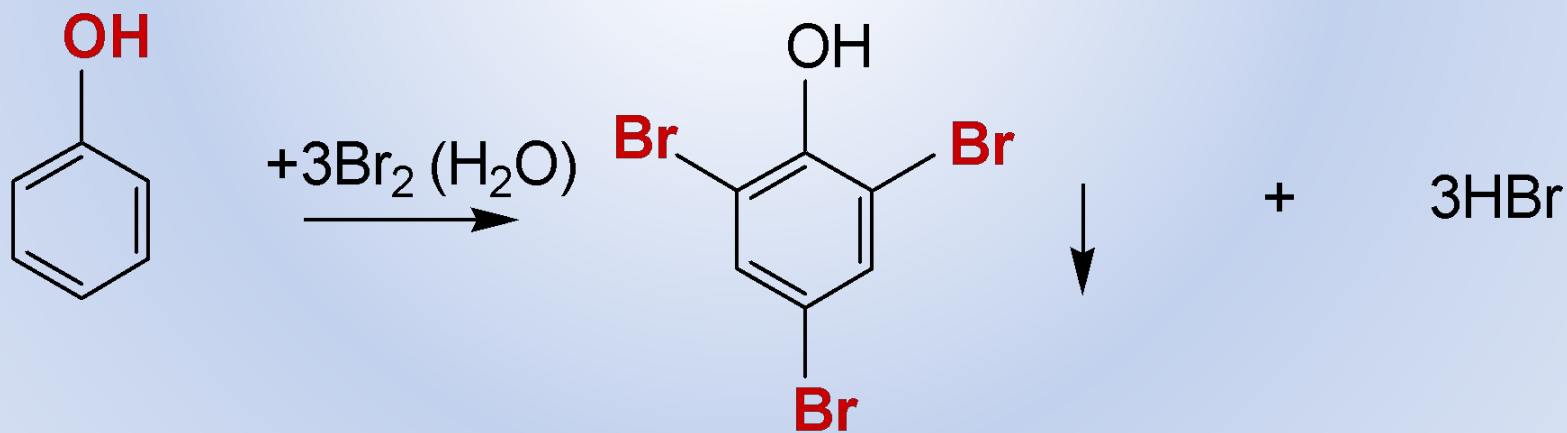
Химические свойства бензола







бромбензол

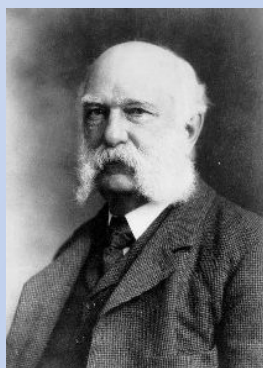


2,4,6-трибромфенол

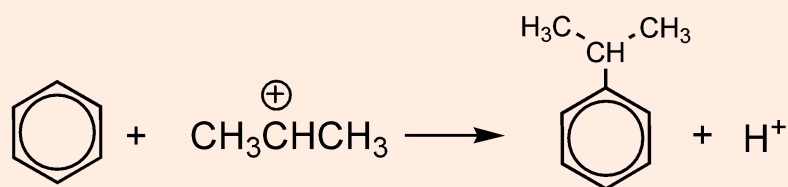
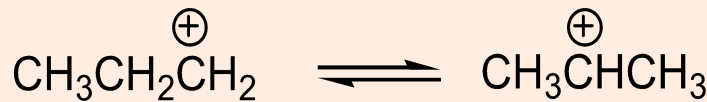
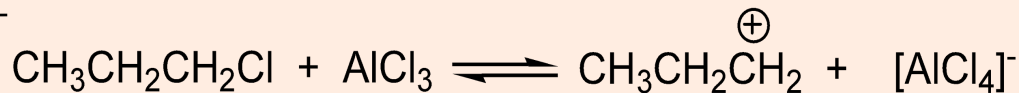
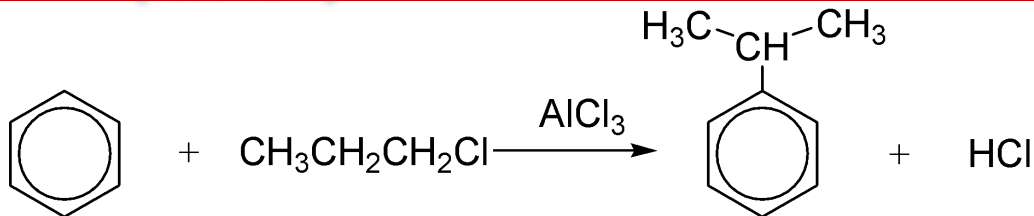
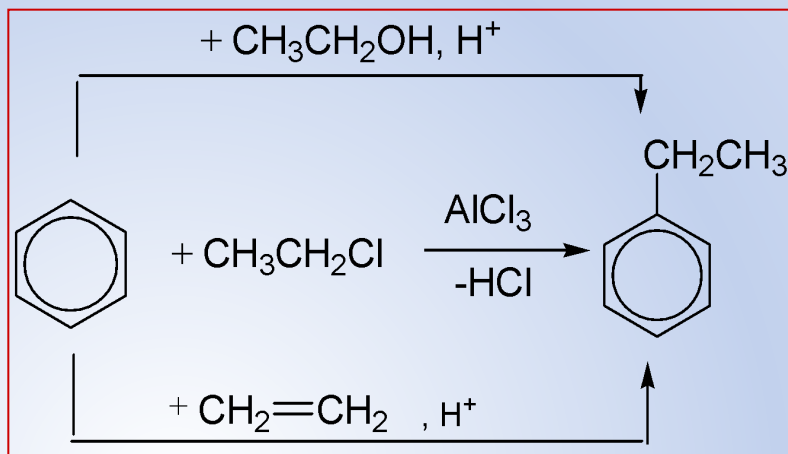
Реакция алкилирования (Реакция Фриделя — Крафтса)



Шарль Фридель
(1832-1899)

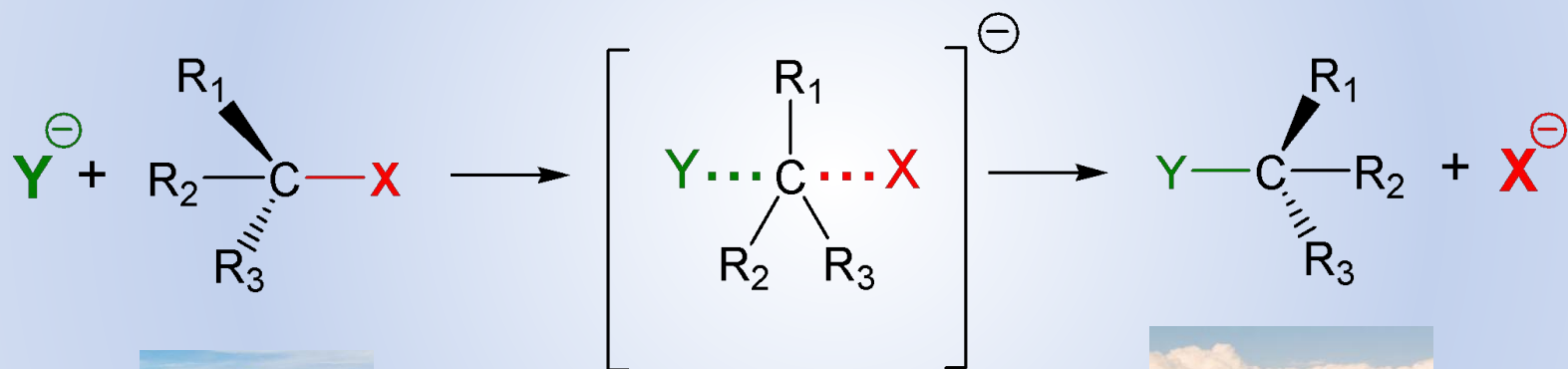


Джеймс Мейсон
Крафтс
(1839-1917)

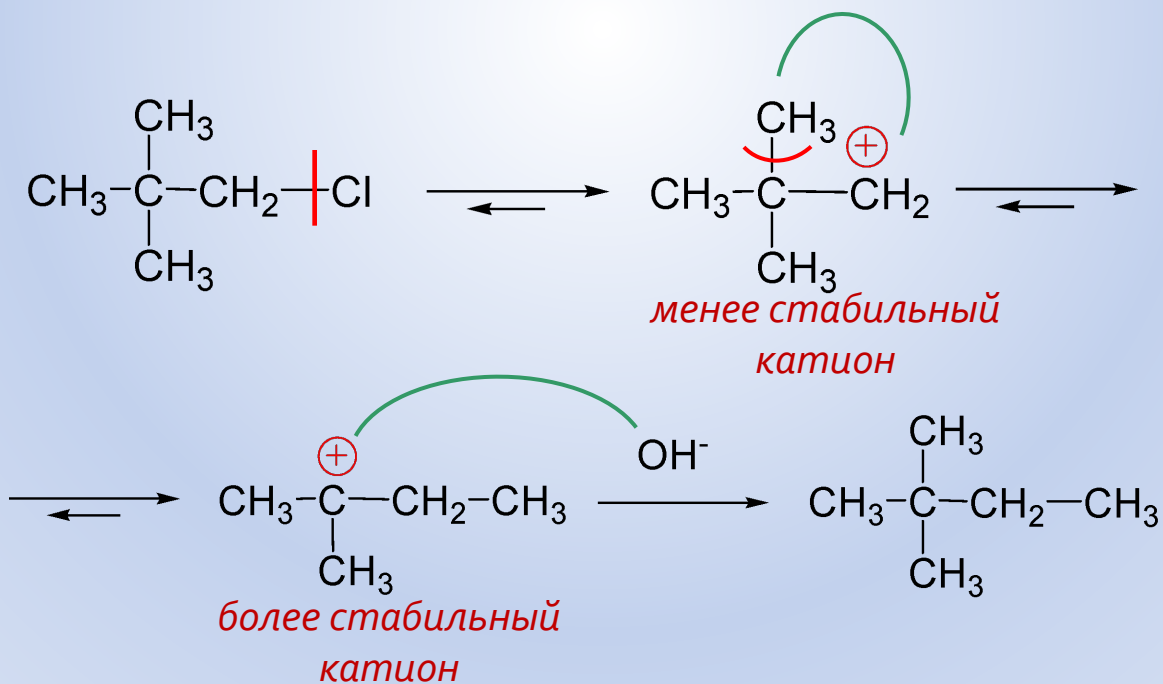
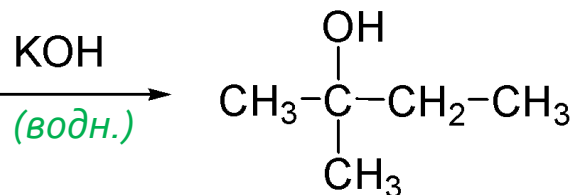
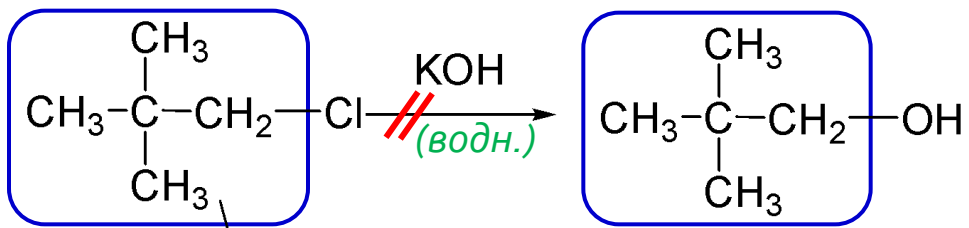


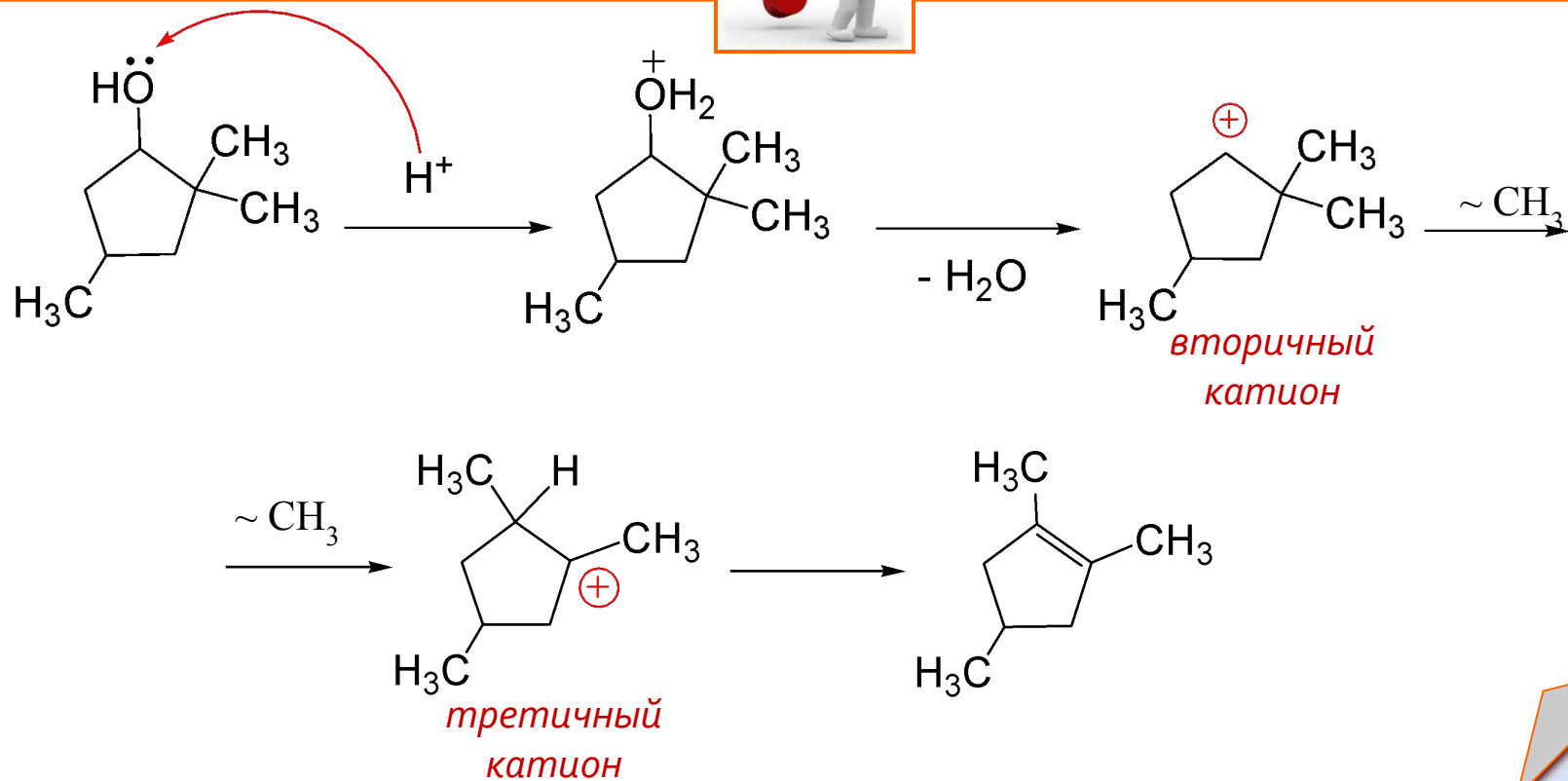
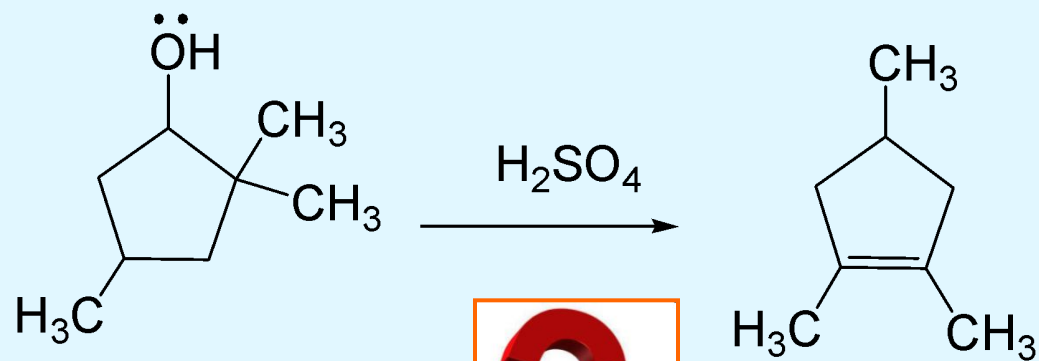
Нуклеофильное замещение S_{N2}

«push-pull» – «тяни-толкай»



Модель «вывернутого зонтика»



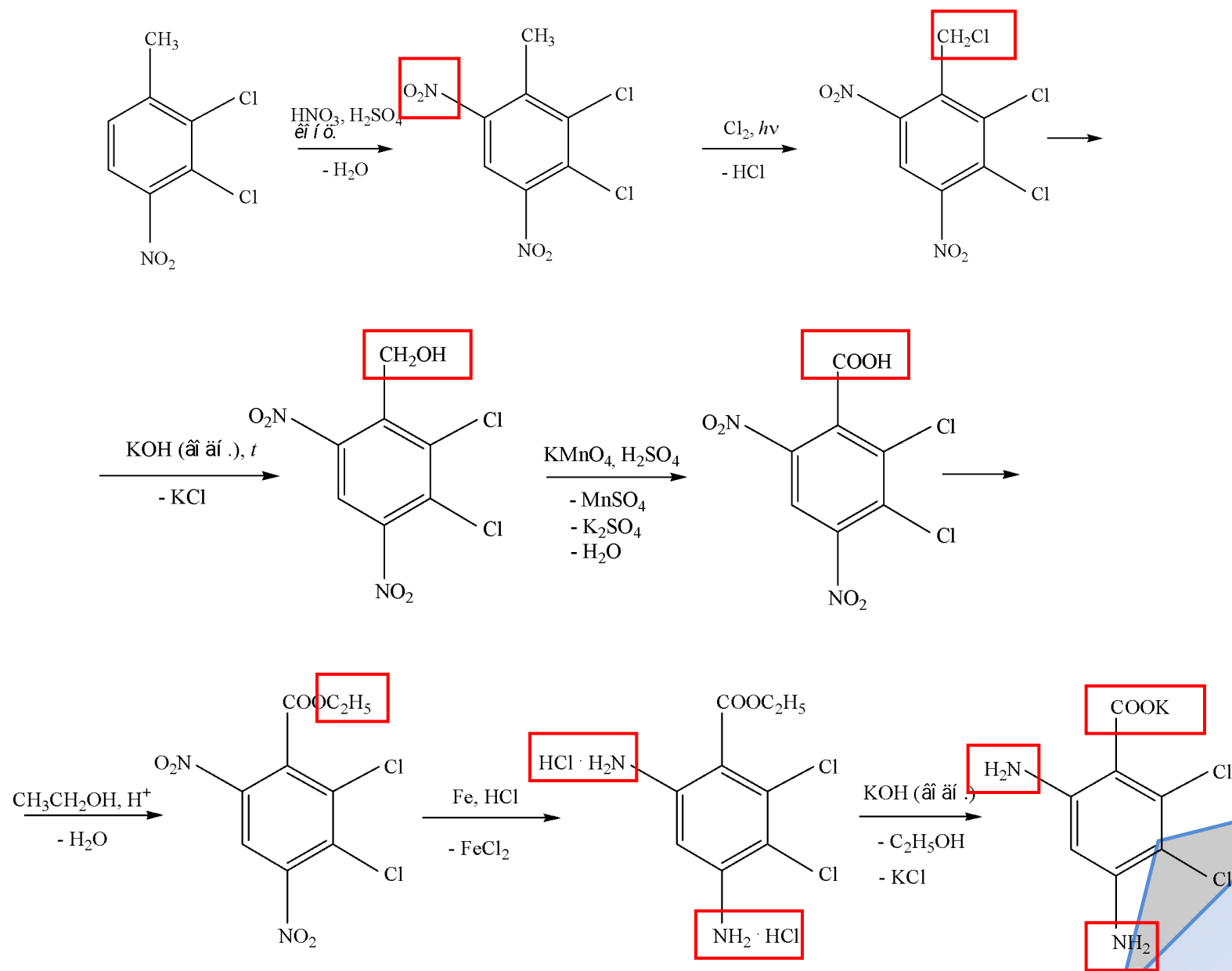




**2,3-Дихлор-4-нитротолуол
последовательно обработали
следующими реагентами:**

- а) смесью азотной и серной кислот при нагревании;
- б) хлором в мольном соотношении 1 : 1 при освещении ультрафиолетовым светом;
- в) водным раствором гидроксида калия;
- г) подкисленным серной кислотой водным раствором перманганата калия при нагревании;
- д) этанолом в присутствии серной кислоты;
- е) железом в соляной кислоте;
- ж) холодным раствором КОН.

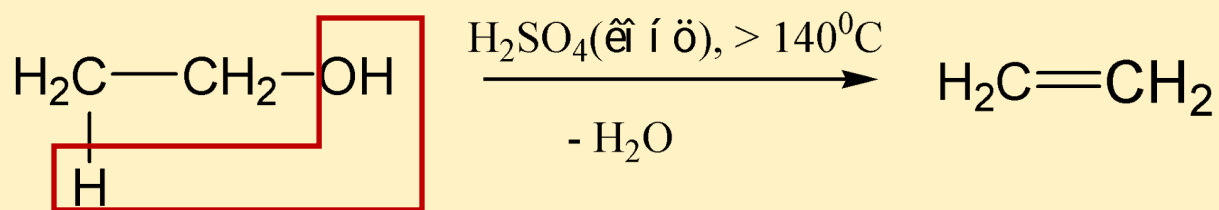
**Определите строение всех образующихся
органических соединений. напишите**



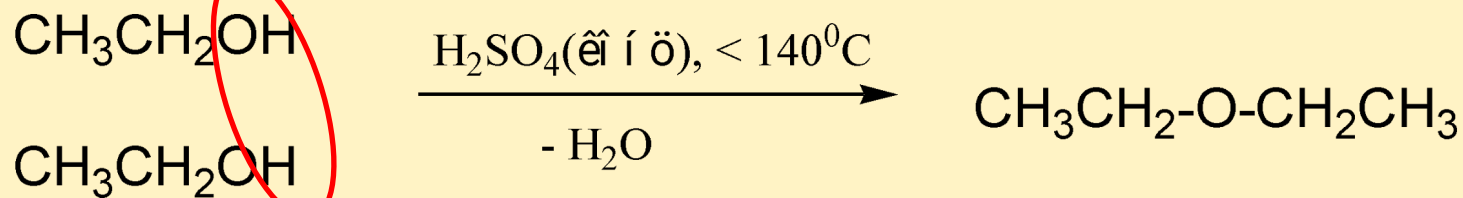
Кислотный катализ

Реакция дегидратации спиртов

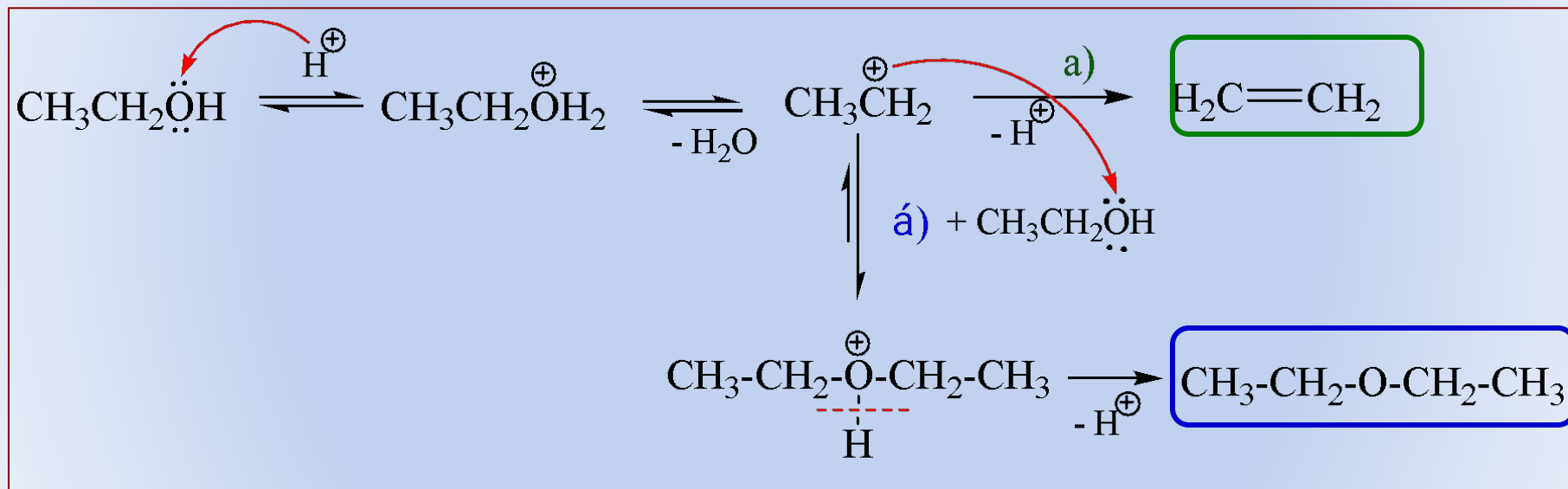
А) Внутримолекулярная



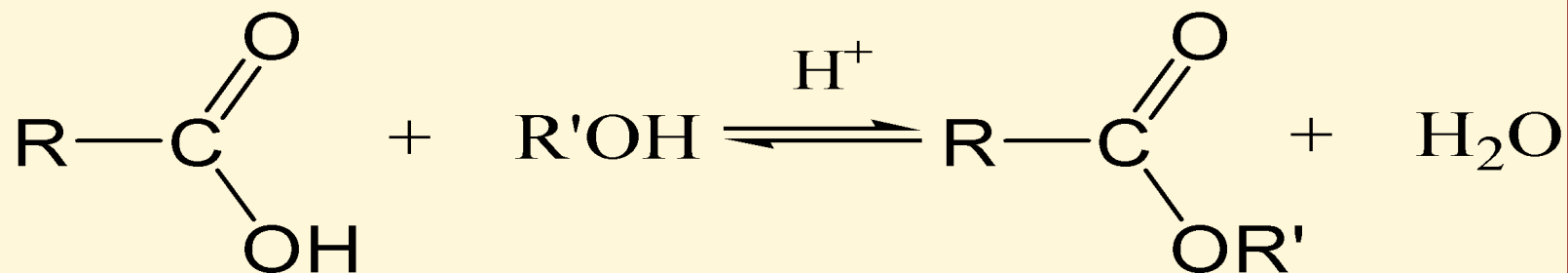
Б) Межмолекулярная



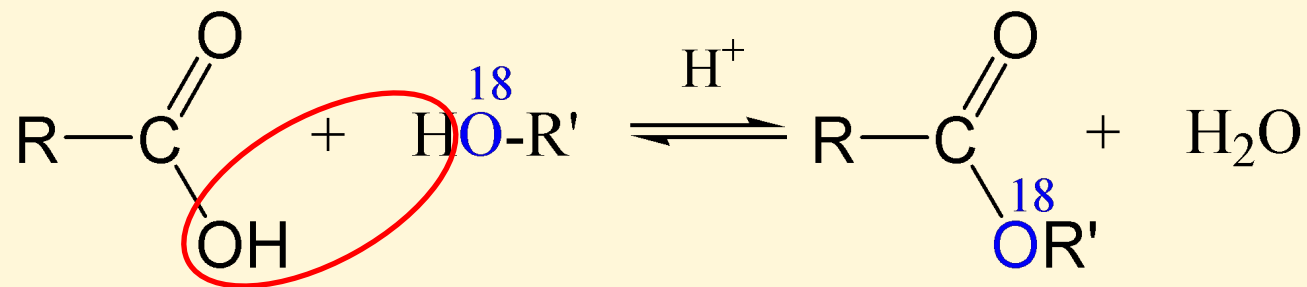
Механизм реакции дегидратации



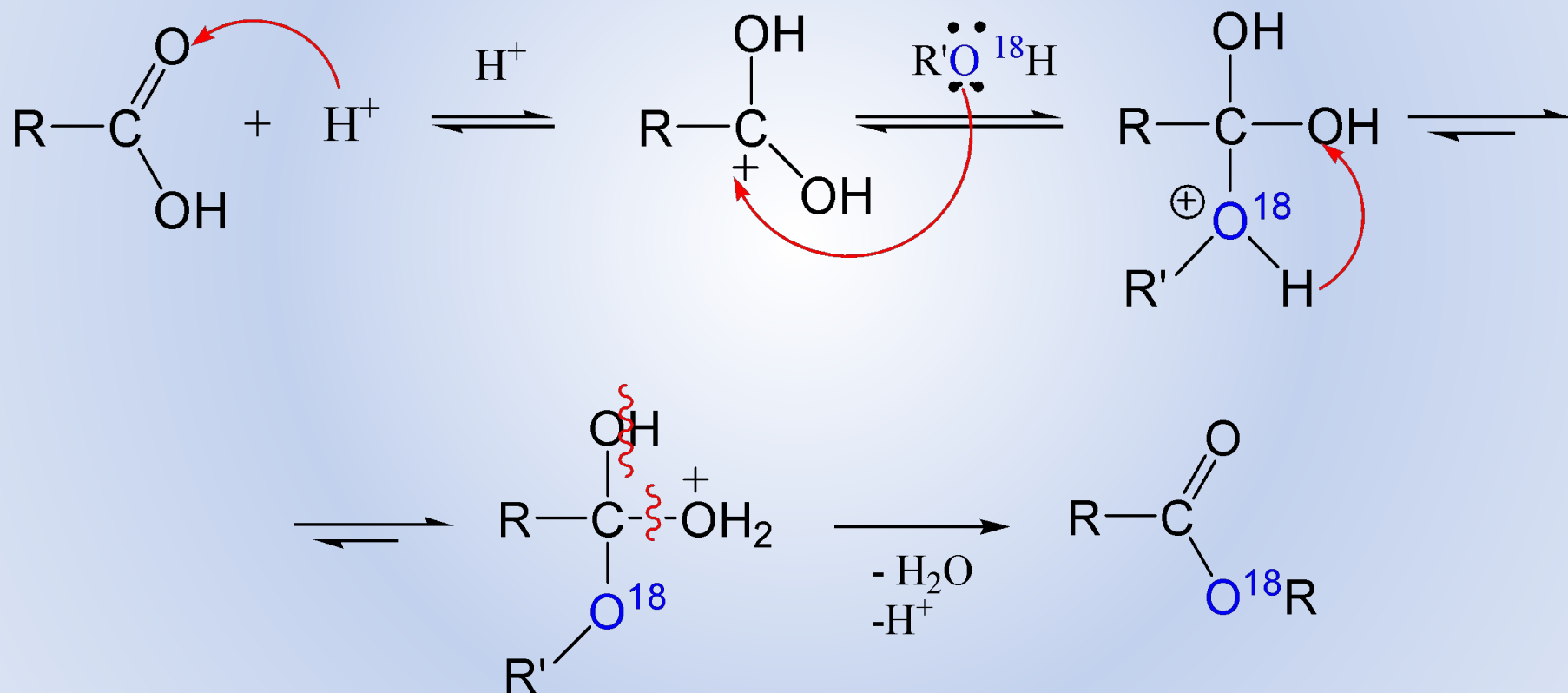
Реакция этерификации



?

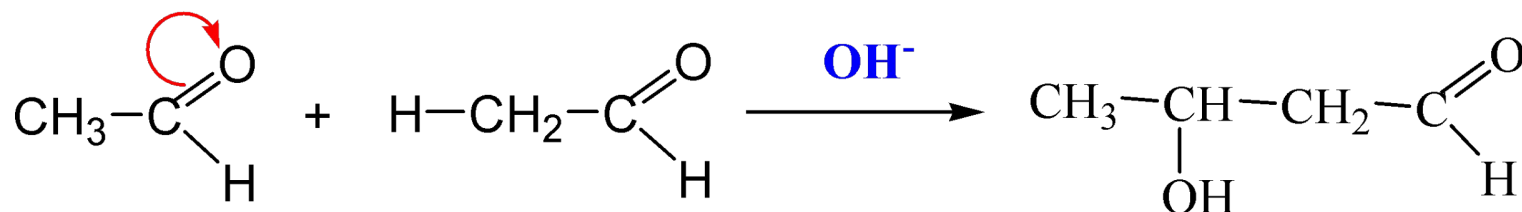


Механизм реакции этерификации

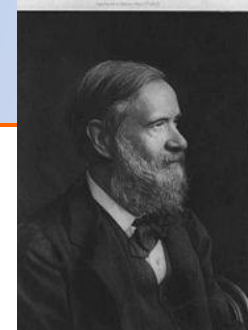
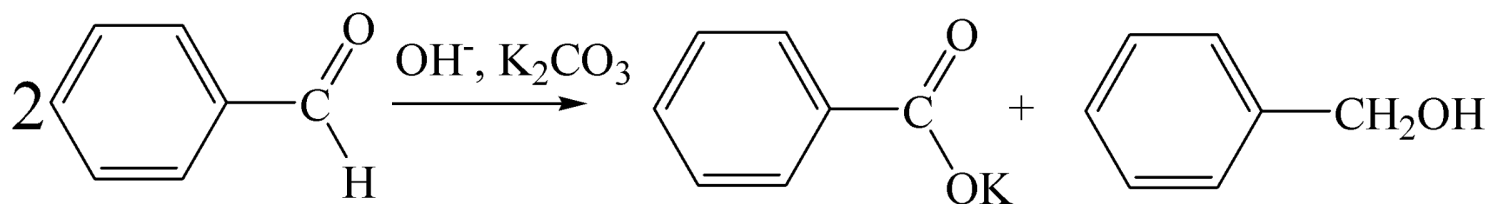


Основной катализ

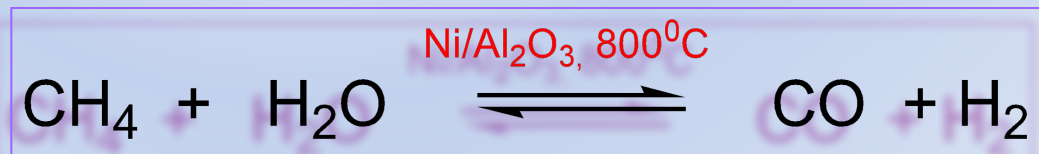
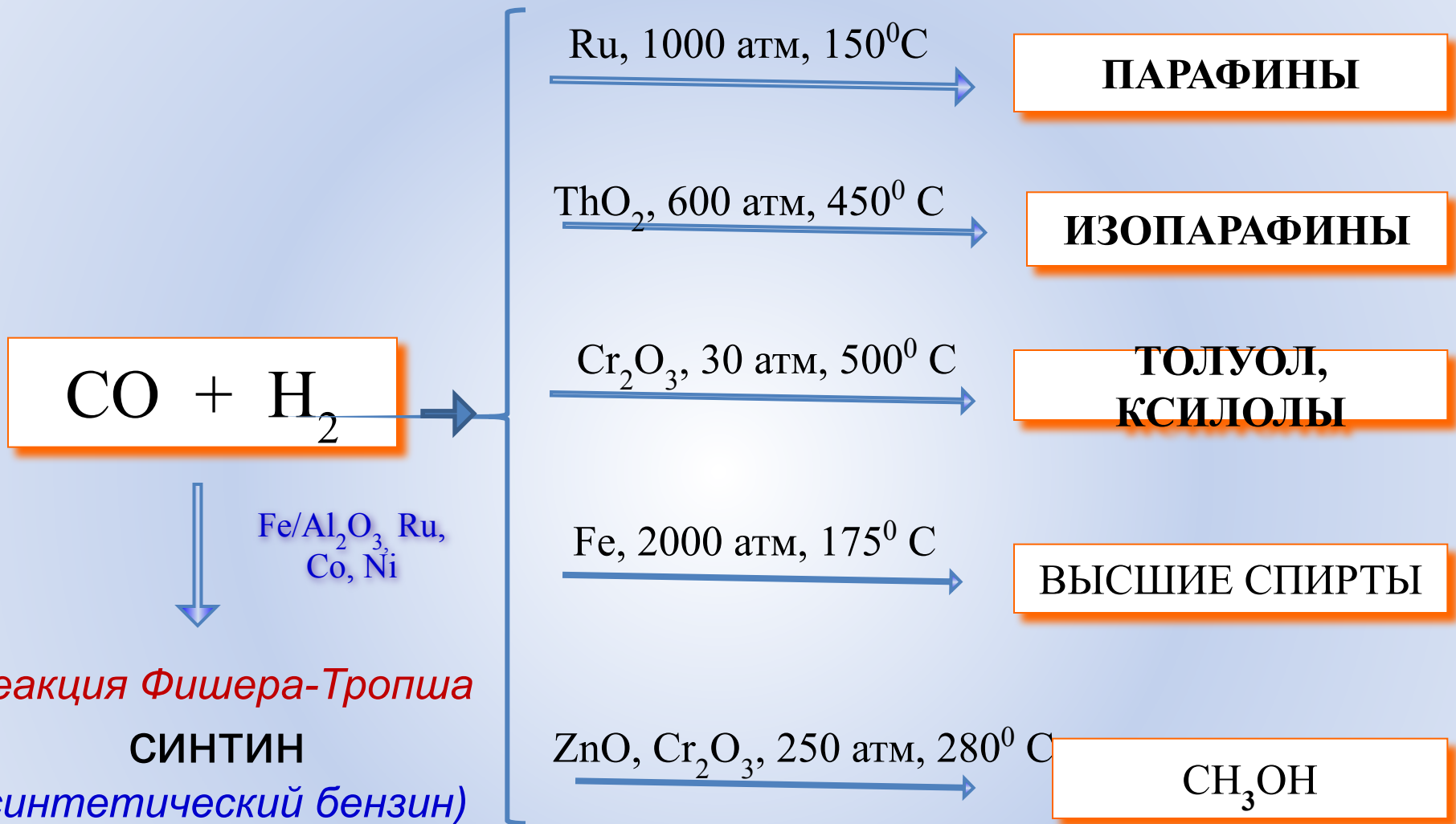
Альдольная конденсация



Реакция Канницаро



Станислао Канницаро
(1826 - 1910 г.г.)
итальянский химик



Притча о катализе

Вот что рассказал на церемонии вручения высшей научной награды королю Дании Христиану X датский биохимик, специалист в области химии ферментов Линдерстрём-Ланг



Кай Линдерстрём-Ланг
(1896-1959)



17 белых
верблюдов

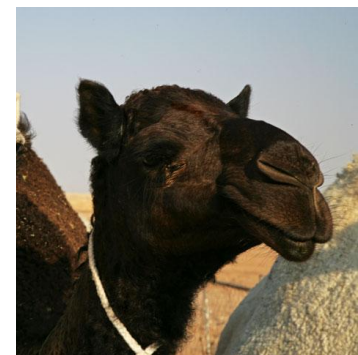
+ 1 черный
верблюд

 $\Sigma 18$

$1/2 \longrightarrow 9$ белых

$1/3 \longrightarrow 6$ белых

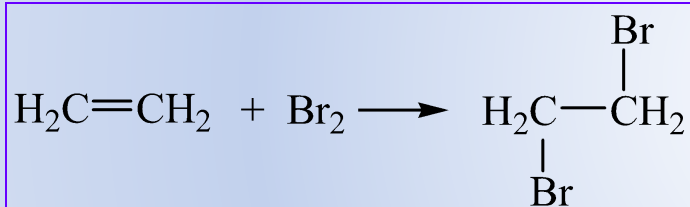
$1/9 \longrightarrow 2$ белых

 $\Sigma 17$ белых
верблюдов

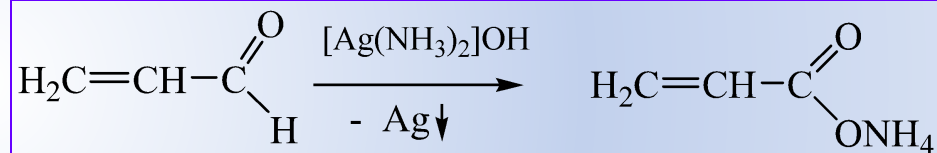
1 черный
верблюд

Селективность

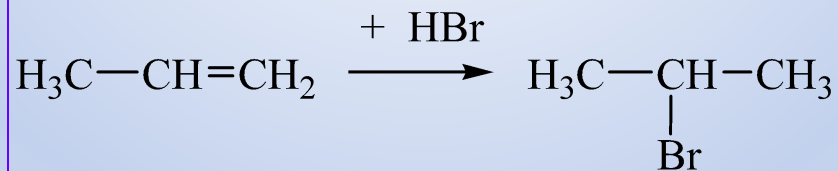
Сtereo-



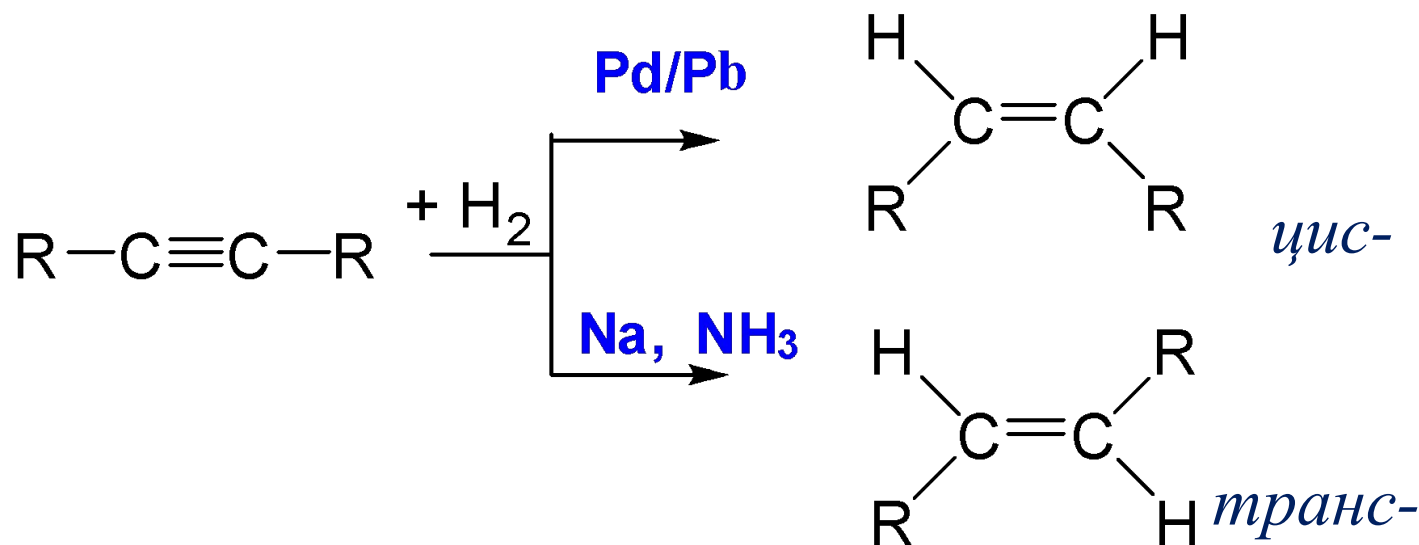
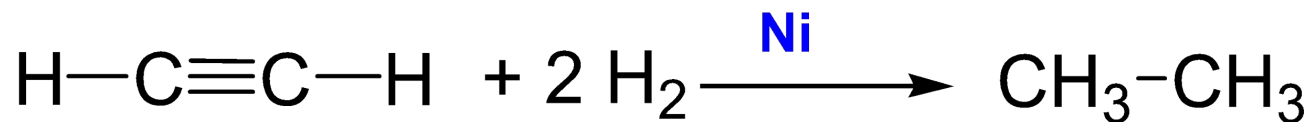
Хемо-

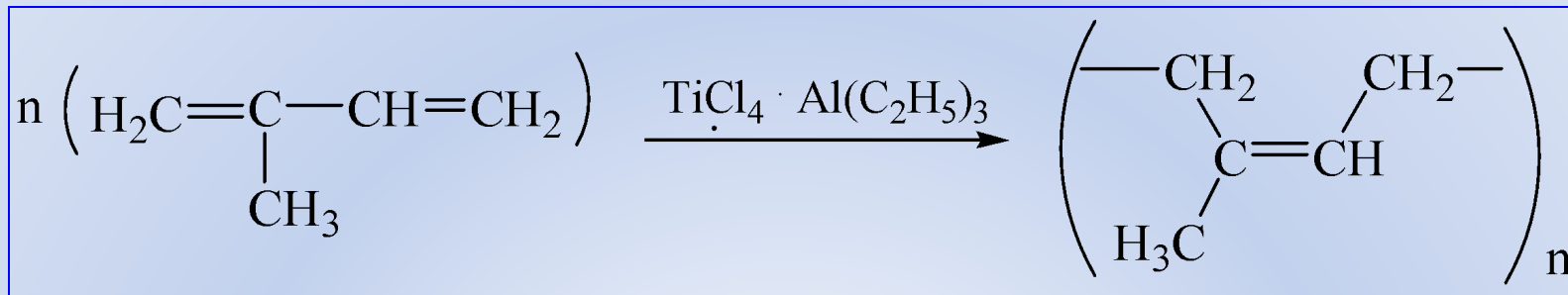


Регио-



1953 г. – катализатор Линдлара Pd/Pb



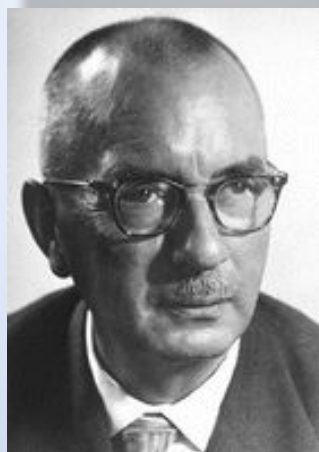


Цис-полиизопрен

Катализатор *Циглера - Натта*



НАТТА
Джулио
(1903–1979)



ЦИГЛЕР
Карл Вальдемар
(1898 –1973)

1963 г. –
Нобелевская премия
по химии «за
открытия в области
химии и технологии
высокомолекулярны
х полимеров»

*«Химия создает свой предмет.
Эта творческая способность,
подобная искусству, коренным
образом отличает химию от
остальных естественных и
гуманитарных наук»*

М. Бертло, 1860 г.

Спасибо за внимание!

