



МЕХАНИЗМЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

МБФ, профиль Биология, II курс

| Тип реакции | Радикальные (R) | Нуклеофильные (N) | Электрофильные (E) |
|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--|
| Замещение (S) | Радикальное замещение (S_R) | Нуклеофильное замещение (S_N) | Электрофильное замещение (S_E) |
| Присоединение (A) | Радикальное присоединение (A_R) | Нуклеофильное присоединение (A_N) | Электрофильное присоединение (A_E) |
| Отщепление (E) (элиминирование) | | | |

Радикальное замещение S_R

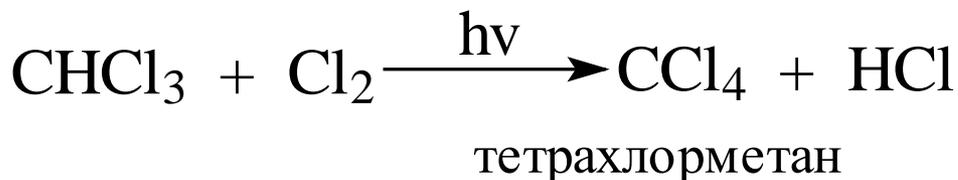
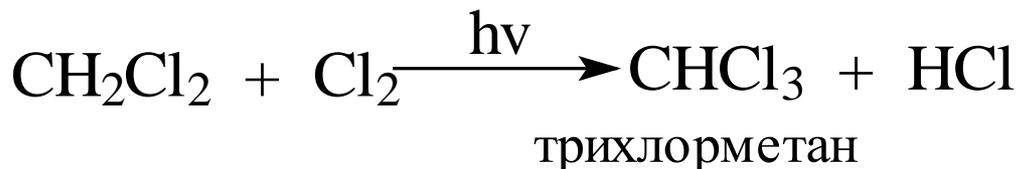
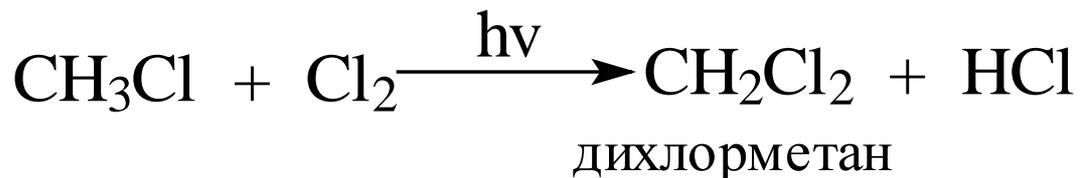
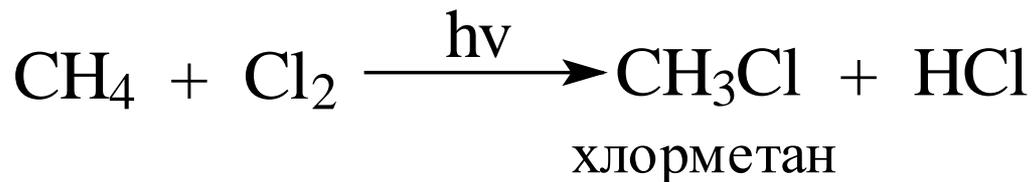
Субстрат: насыщенные соединения

Реагент: $R\bullet$ (галогены)

Условия: свет или присутствие перекисей

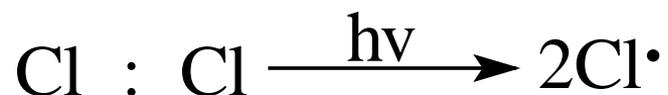
Радикальное замещение S_R

Галогенирование

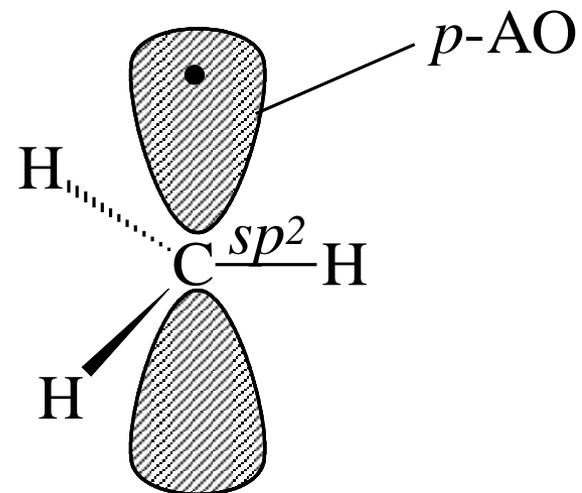
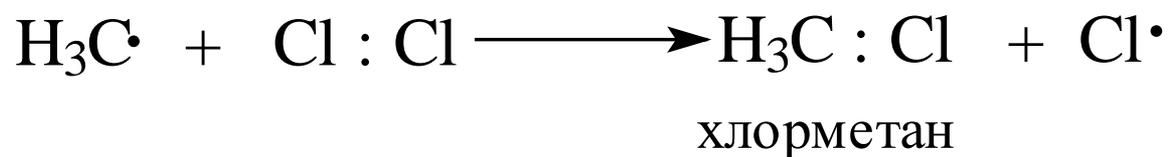
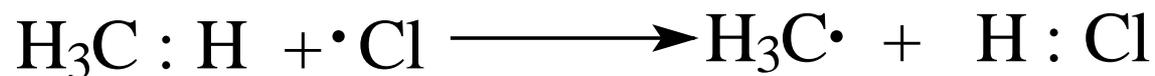


Галогенирование (Механизм реакции)

Инициирование



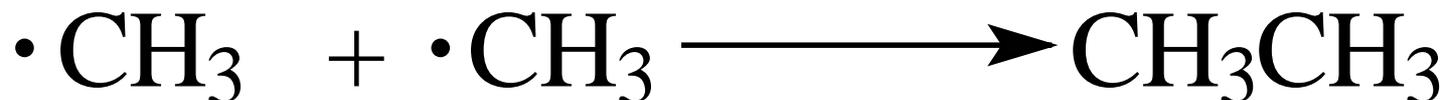
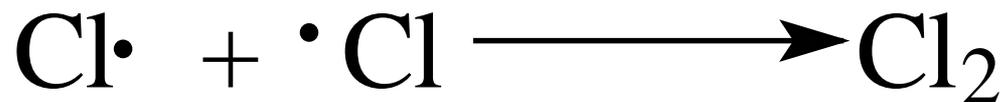
Рост цепи



Алканы. Химические свойства

Галогенирование (Механизм реакции)

Обрыв цепи



Галогенирование (Механизм реакции)

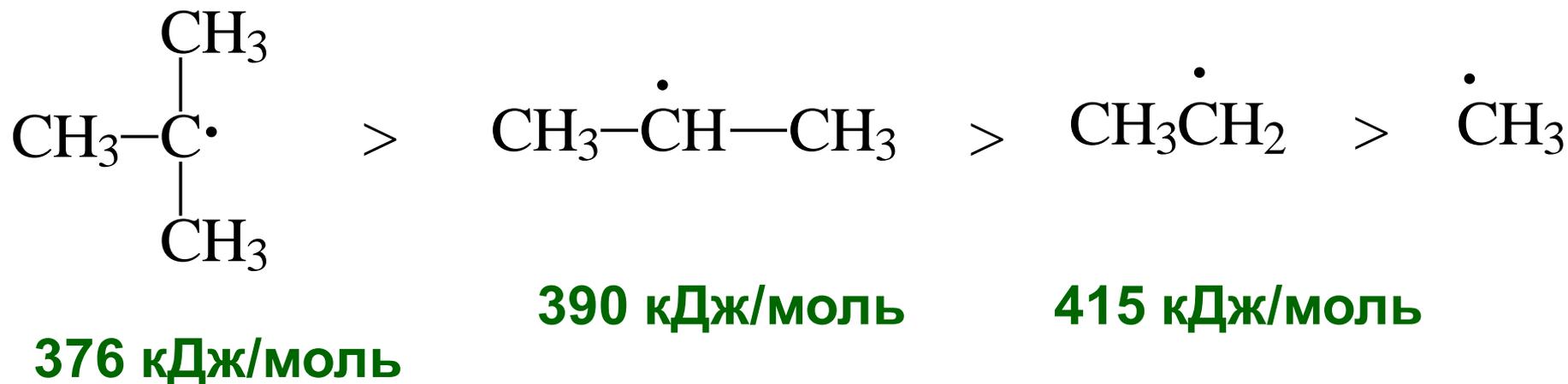
1. Галогенирование начинается только под действием инициатора радикальных реакций (УФ-свет, радикальные реагенты, нагревание).

2. Реакционная способность в ряду галогенов уменьшается в ряду:

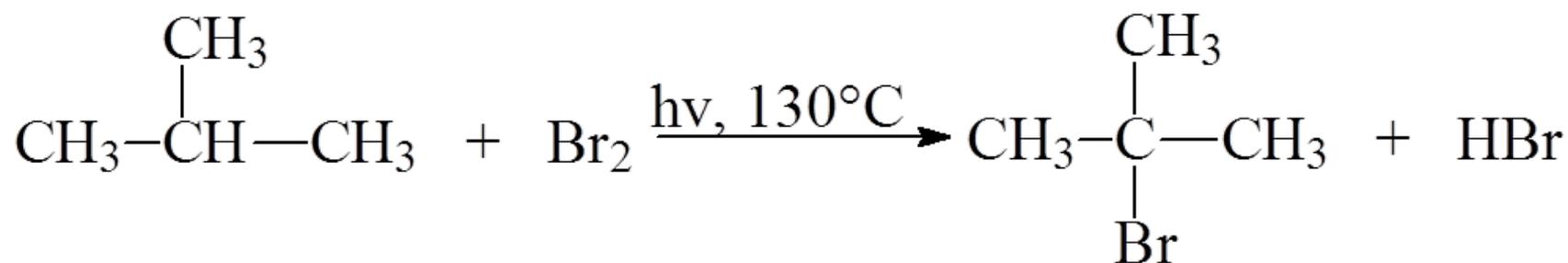


3. Галогенирование под действием фтора и хлора может выйти из под контроля и приобрести взрывной характер.

4. Реакционная способность водорода у третичного атома углерода выше, чем у вторичного, а вторичного выше, чем у первичного.



Региоселективность S_R



2-метилпропан

2-бром-2-метилпропан

Электрофильное замещение S_E

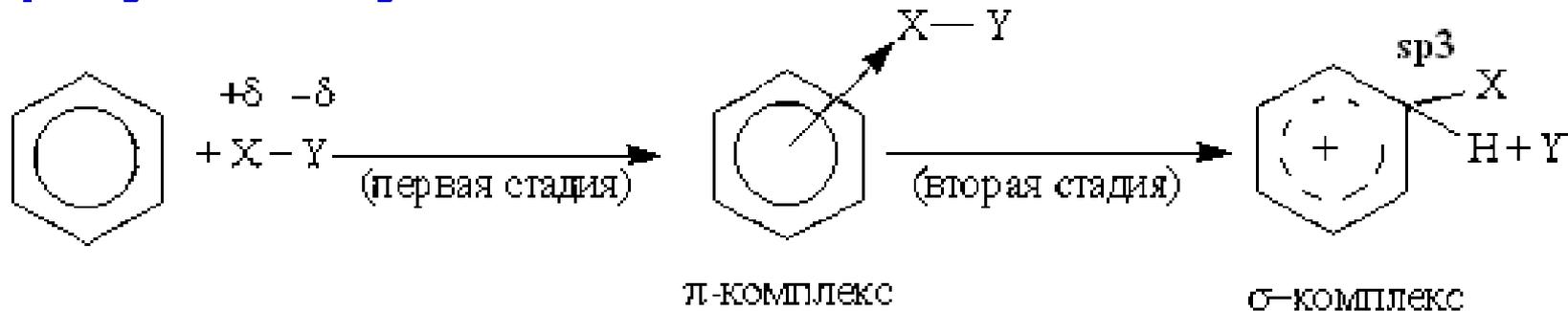
Субстрат: ароматические соединения

Реагент: E (Cl_2 , HNO_3 , SO_3 , RCI , $RC(O)CI$)

Условия: катализатор (кислота Льюиса, H_2SO_4)

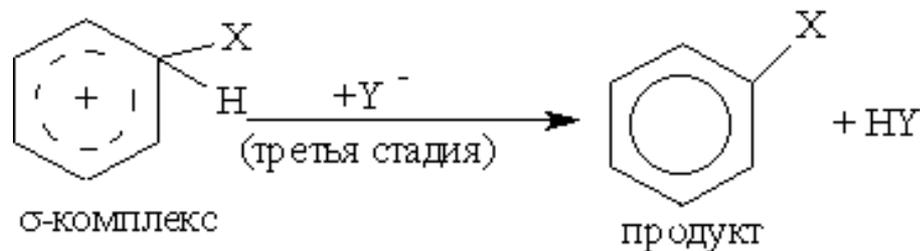
Механизм S_E

1. Электрофильный реагент $X-Y$ (X является электрофилом) атакует электронное облако, и за счет слабого электростатического взаимодействия образуется неустойчивый π -комплекс.



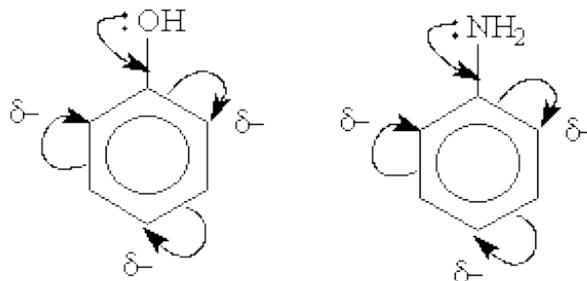
2. Ковалентная связь между электрофилом X и одним из атомов углерода кольца за счет двух π -электронов кольца. Этот атом углерода переходит из sp^2 - в sp^3 -гибридное состояние. Ароматичность системы при этом нарушается. Четыре оставшиеся π -электрона распределяются между пятью другими атомами углерода, и молекула бензола образует карбокатион, или σ -комплекс.

Для восстановления ароматичности происходит отщепление протона от атома углерода, связанного с электрофилом

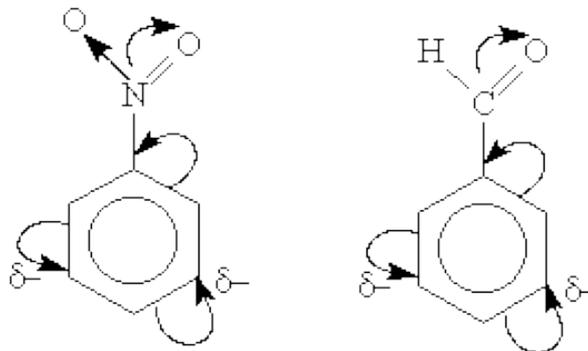


Правила ориентации (замещения) в бензольном кольце

1. Заместители, обладающие +I-эффектом или +M-эффектом, способствуют электрофильному замещению в орто- и пара-положениях бензольного кольца и называются заместителями (ориентантами) первого рода (NH_2 -, OH -, Cl -)



2. Заместители, обладающие -I-эффектом или -M-эффектом, направляют электрофильное замещение в мета-положения бензольного кольца и называются заместителями (ориентантами) второго рода (COOH , NO_2)

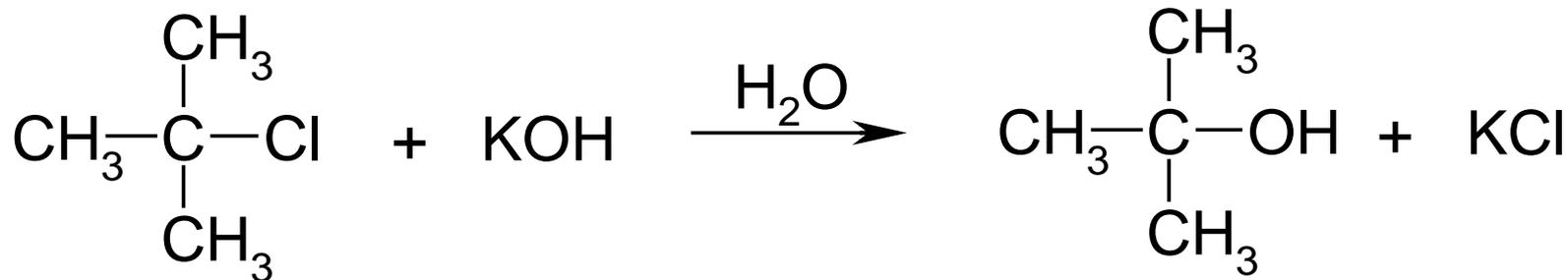


Нуклеофильное замещение S_N1

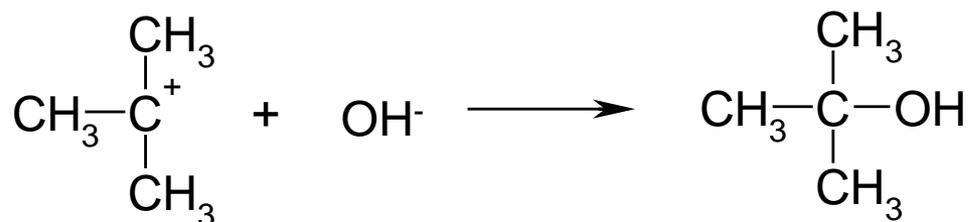
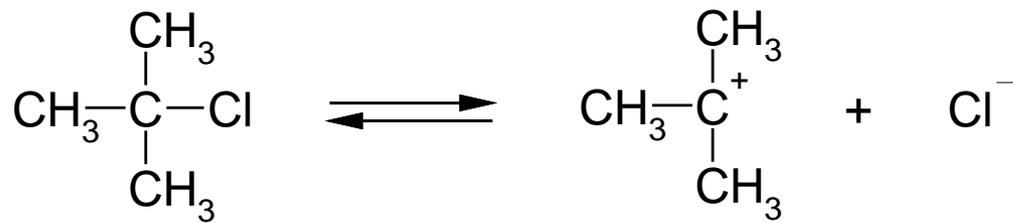
Субстрат: третичные спирты и третичные галогенпроизводные

Реагент: Nu (HCl, NaOH)

Условия: полярный растворитель



Механизм S_N1



В случае S_N1 реакций скорость реакции зависит от концентрации субстрата и не зависит от концентрации нуклеофила: $v = k [S]$

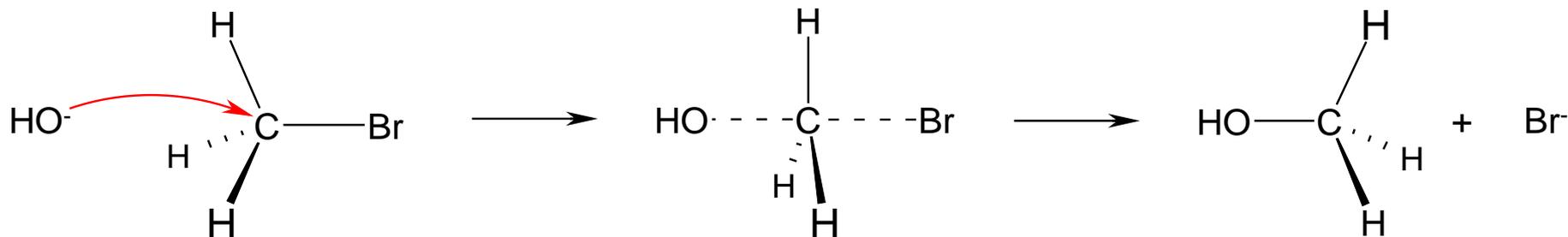
Нуклеофильное замещение S_{N2}

Субстрат: первичные спирты и первичные галогенпроизводные

Реагент: HCl, NaOH

Условия: полярный растворитель

Механизм S_{N2}



S_{N2} реакции являются синхронными процессами – нуклеофил (в данном случае OH^-) атакует атом углерода, постепенно образуя с ним связь; одновременно с этим постепенно разрывается связь C-Br. $v = k [S] [Nu]$

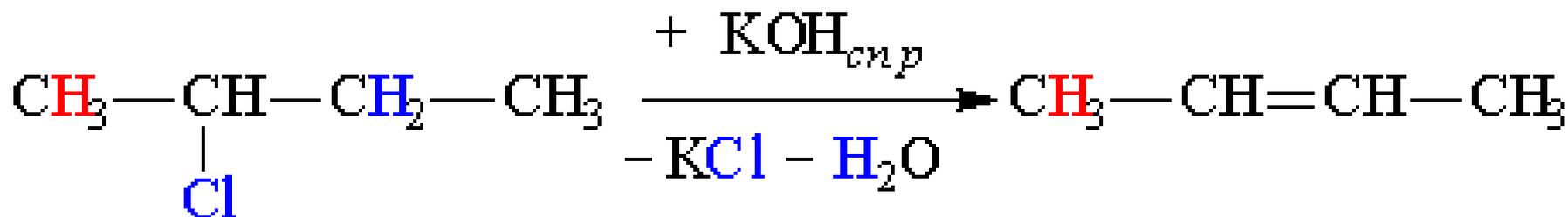
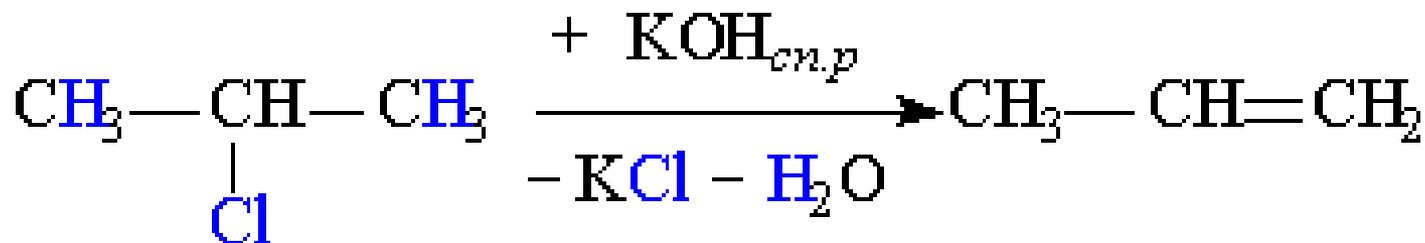
Элиминирование (отщепление) E

Реакция отщепления – конкурирующая реакциям замещения

E1: субстрат - третичные спирты и галогенпроизводные, условия – спиртовые растворы щелочей

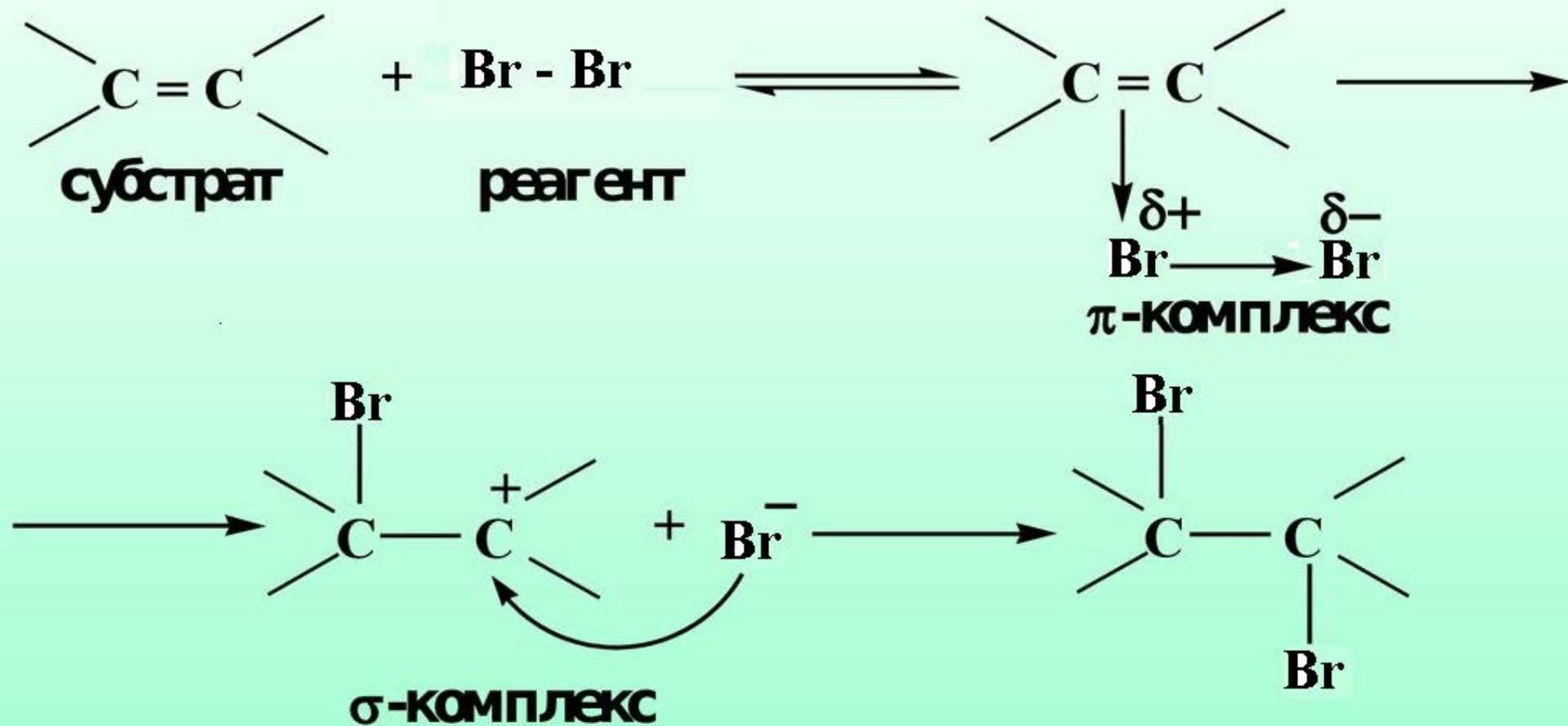
E2: субстрат - первичные спирты и галогенпроизводные, условия – спиртовые растворы щелочей

Элиминирование (отщепление) E



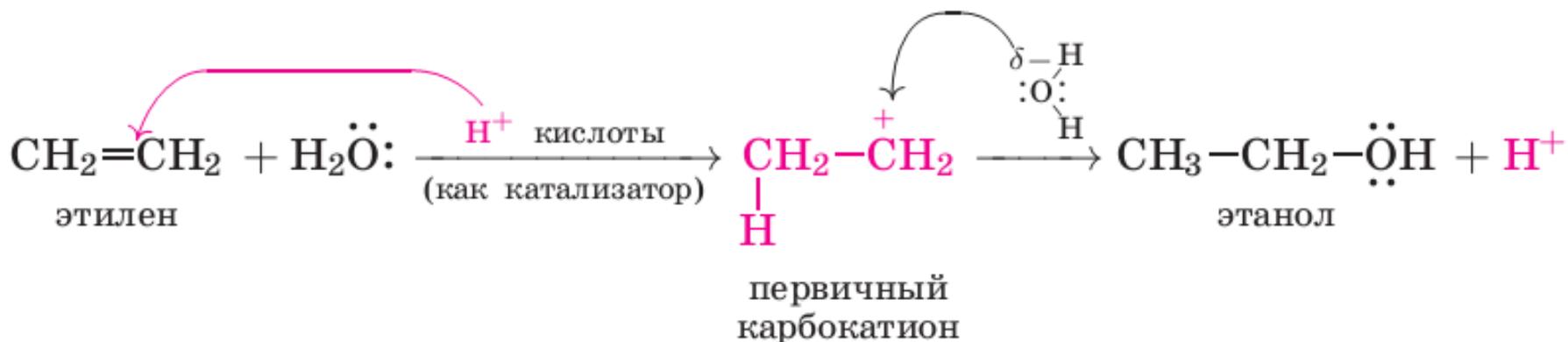
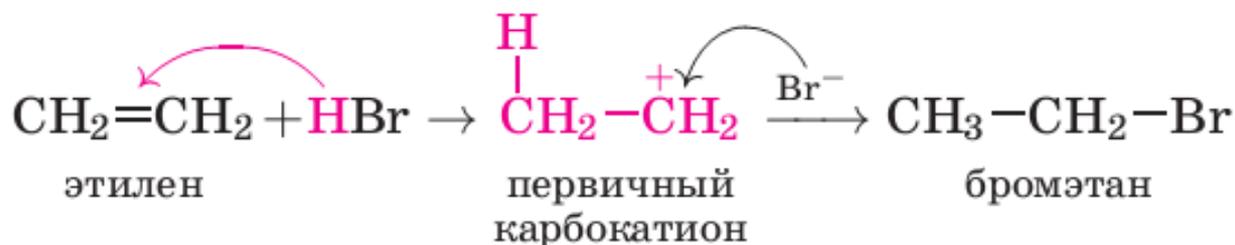
Правило Зайцева: водород отщепляется от наименее гидрированного атома углерода

Механизм реакции A_E

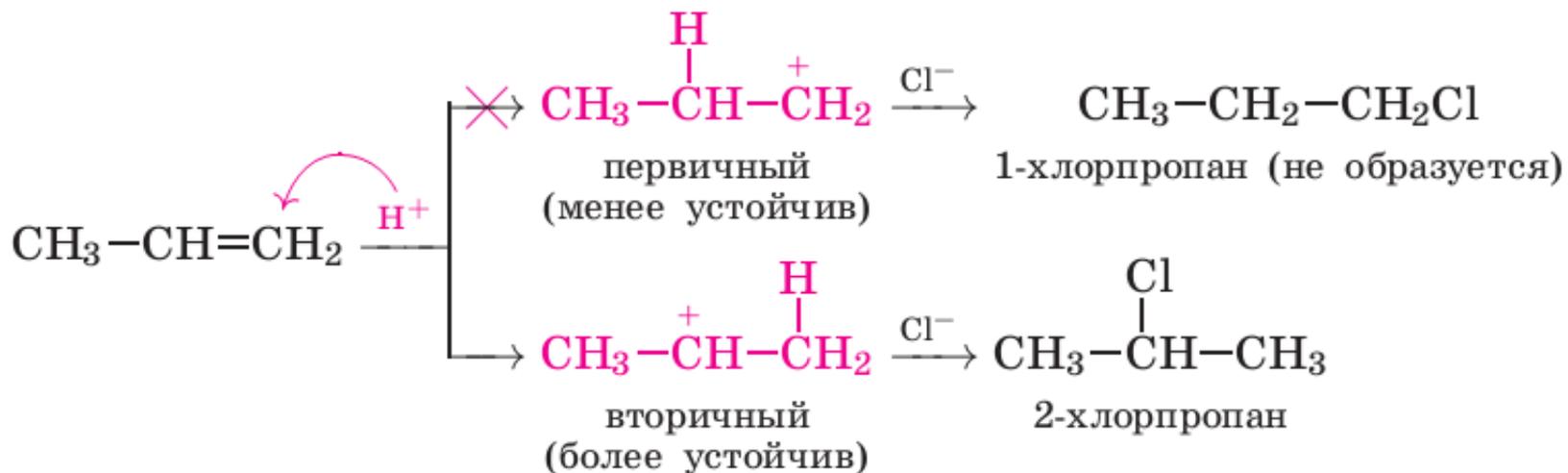


Механизм A_E

Присоединение молекулы НХ (HCl, HBr, HI) и H₂O (в присутствии сильной кислоты) - электрофилом всегда является ион водорода H⁺.



В случае более сложных алкенов электрофил (например, ион водорода H^+) всегда присоединяется с образованием наиболее устойчивого карбкатиона



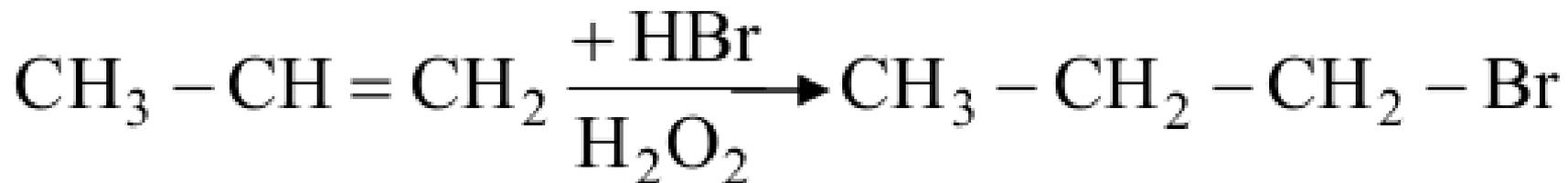
ПРАВИЛО МАРКОВНИКОВА (1869) При присоединении кислоты по двойной углерод-углеродной связи алкена водород кислоты присоединяется к атому углерода, который несет наибольшее число атомов водорода.

ИЛИ

Электрофильное присоединение по двойной углерод-углеродной связи протекает через стадию образования наиболее устойчивого карбкатиона.

Радикальное присоединение A_R

Пероксидный эффект Караша (1933) наблюдается при присоединении HBr к непредельным углеводородам в присутствии перекиси водорода:



В этом случае присоединение идет **ПРОТИВ правила Марковникова**, т.к. реакция протекает по механизму радикального присоединения A_R .