

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Ю.В. Толстенко

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению подготовки
18.03.01 «Химическая технология»

Севастополь
СевГУ
2021

УДК 544.164(075.8)
ББК 24.573
Т572

Р е ц е н з е н т:

Ю.А. Омельчук - кандидат химических наук, доцент кафедры «ЭиП»
ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»

Толстенко Ю.В.

Т572 Теоретические основы органической химии: учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология» / Ю.В. Толстенко ; Министерство науки и высшего образования РФ, Севастопольский государственный университет. - Севастополь: СевГУ, 2021. – 34 с. – Текст: электронный.

Пособие содержит достаточно обширный материал по вопросам химической связи в органических соединениях, классификации органических реагентов, промежуточных частиц и органических реакций, а также описание механизмов органических реакций по всем типам.

Учебное пособие «Теоретические основы органической химии» составлено в соответствии с программой по курсу органической химии. Теоретический материал, представленный в пособии, охватывает все разделы курса по классам органических соединений, по всем типам механизмов органических реакций.

Учебное пособие «Теоретические основы органической химии» облегчает подготовку студентов к занятиям в формате дистанционного обучения. Учебно-методическое пособие «Теоретические основы органической химии» по курсу органической химии может быть использовано студентами химического и эколого-технологического направления очной и заочной форм обучения.

УДК 544.164(075.8)
ББК 24.573

Рекомендовано к изданию в качестве учебного пособия на заседании ученого совета ИЯЭиП ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», протокол № 9 от 18 июня 2020 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 1. Электронная природа химической связи в органических веществах	4
Глава 2. Классификация органических реакций	7
Глава 3. Промежуточные частицы в органических реакциях. Взаимное влияние атомов в молекулах	11
Глава 4. Механизмы органических реакций	16
Глава 5. Основные правила протекания органических реакций	33

Глава 1.

ЭЛЕКТРОННАЯ ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

Атомы в молекулах определенным образом сочетаются между собой и удерживаются вместе, в результате электростатического взаимодействия электронов и ядер атомов (ядерно-электронное взаимодействие). Такое объединение двух атомов называется локализованной химической связью, в которой электроны распределены между двумя ядрами и природа которой зависит, главным образом, от природы атомов (участников связи), которые её образовали.

Химическая связь – это совокупность сил, действующих между двумя или группой атомов и обуславливающей образование устойчивой системы (молекулы, сложного иона, радикала и т.д.).

Вообще, химическая связь – это сила, которая удерживает атомы в молекулах.

В органической химии все химические связи делятся на три типа: ионные, ковалентные и водородные.

В начальной стадии развития электронной теории В. Коссель и Г. Льюис (1916 г.) разработали октетную теорию химических связей на таких принципах:

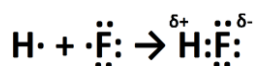
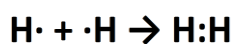
а) наиболее стабильными являются соединения, в атомах которых внешняя электронная оболочка заполнена как в инертных газах (для элементов первого периода – 2 электрона, для элементов второго периода – 8 электронов);

б) связи образуются вследствие стремления атомов иметь стабильную конфигурацию внешних электронных оболочек.

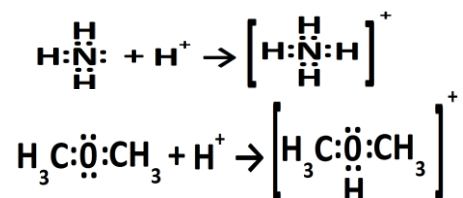
Ковалентная связь

Ковалентная связь образуется в результате обобщения пары внешних валентных электронов двух атомов (**обменный механизм**).

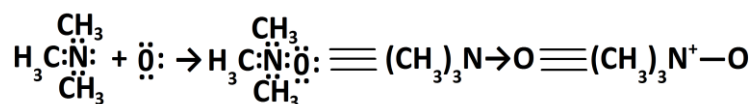
В зависимости от электроотрицательности атомов, образующих ковалентную связь, различают две разновидности ковалентных связей - неполярная, которую образуют атомы с одинаковой электроотрицательностью (например, H-H) и полярная, которую образуют атомы с разной электроотрицательностью (например, H-F). Образование ковалентных связей этих разновидностей можно представить как результат обобщения неспаренных валентных электронов с противоположными спинами двумя атомами, образующими ковалентную связь:



Другой механизм образования ковалентной связи - **донорно-акцепторный (координационный)** - имеет место в случае, когда один атом предоставляет пару неподеленных электронов (донор), а другой, которому к заполнению внешней оболочки не хватает двух электронов и имеет свободную орбиталь (акцептор), их принимает:



Разновидностью донорно-акцепторного взаимодействия является **семи полярная связь**, при образовании которого атом-донор приобретает положительный заряд, а атом-акцептор - отрицательный:



Донор акцептор N-оксид триметиламина

Характеристики ковалентной связи

Длина связи (ℓ) – расстояние между ядрами атомов в молекуле,; измеряется в нм. Длина большинства связей в органических соединениях находится в пределах 0,108 нм (C-H) - 0,221 нм (C-I). Длина отдельной связи не является константой и зависит от её химического окружения (например, длина связи C-I в $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-I}$ составляет 0,221 нм, а в $\text{HC}\equiv\text{C-I}$ - 0,200 нм).

Общие замечания: а) кратные связи всегда короче, чем одинарные, б) прямой зависимости между длиной связи и его реакционной способностью нет, но для однотипных связей существует пропорциональность - чем короче связь, тем меньше её реакционная способность.

Валентный угол. Это угол между направлениями связи. Изменяется в интервале 90-180° (например, валентный угол в HSH составляет 92°, а в $\text{HC}\equiv\text{CH}$ - 180°). При отклонении валентного угла, в силу тем или иным причинам, от своего нормального значения возрастает реакционная способность соответствующих связей.

Полярность связи определяется степенью смещения общей электронной пары к более электроотрицательному атому. Количественно характеризуется дипольным моментом ($\mu = \delta x \ell$, где ℓ - длина связи, δ - заряд атома) и измеряется в Дебаях (D). Увеличение полярности связи при прочих равных условиях приводит к росту его реакционной способности.

Например:

$\text{C}-\text{C } \mu = 0, \quad E = 346 \text{ кДж/моль (пассивная связь)},$

$\text{C}-\text{O } \mu = 1,47, E = 339 \text{ кДж/моль (активная связь)}.$

Поляризуемость связи определяется её способностью к поляризации, т.е. способностью смещать электроны под действием внешних факторов (реагентов, растворителей, катализаторов и т.д.). Измеряется рефракцией связи (R_D) в см^3 . Реакционная способность связи прямо пропорциональна её поляризуемости:

$\text{C}-\text{C } R_D = 1,40 \text{ см}^3 \text{ (пассивная связь)},$

$\text{C}=\text{C } R_D = 4,17 \text{ см}^3 \text{ (активная связь)}.$

Энергия связи – это энергия, которая необходима для её разрыва в одном моль вещества. Энергия связи в органических соединениях колеблется в пределах 210 ($\text{C}-\text{I}$) – 820 ($\text{C}\equiv\text{C}$) кДж/моль. Энергия связи обратно пропорциональна её реакционной способности:

$E_{\text{F-F}} = 159,6 \text{ кДж/моль (активная связь)},$

$E_{\text{H-H}} = 438,6 \text{ кДж/моль (пассивная связь)}.$

Энергия связи зависит от её химического окружения. Так, энергия связи $\text{O}-\text{O}$ в $\text{HO}-\text{OH}$ составляет 209,3 кДж/моль, а в $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}-\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_5$ - 125,6 кДж/моль.

Глава 2. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Существуют различные способы классификации органических реакций:

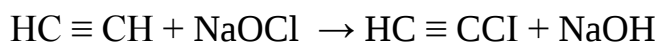
- по типам химических превращений;
- по типам разрыва связи;
- по типам реагентов.

Классификация органических реакций по типам химических превращений связей

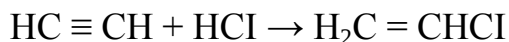
- Реакции диссоциации и рекомбинации: $A-B \rightarrow A^+ + B^-$ ($A \cdot + B \cdot$), например:



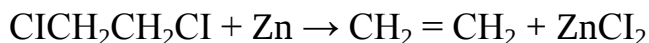
- Реакции замещения – S (от *Substitution*): $A-B + C-D \rightarrow AD + BC$, например:



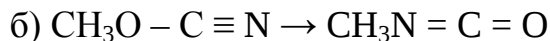
- Реакции присоединения – A (от *Addition*): $A + B \rightarrow AB$, например:



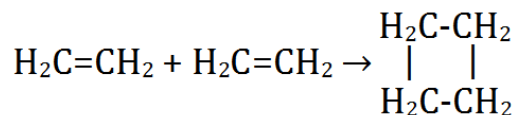
- Реакции отщепления – E (от *Elimination*): $AB \rightarrow A' + B'$, например:



- Реакции изомеризации (*Isomerisation*) и перегруппировки (*Rearrangement*), например:



- Реакции циклоприсоединения (*Cycloaddition*), например:



- Реакции окисления (*Oxygenation*) и восстановления (*Reduction*), например:

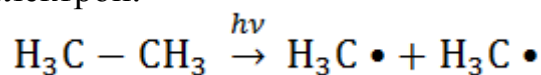


Указанные типы реакций могут осуществиться с сохранением числа атомов С в цепи или с изменением их числа - сокращение цепи, образования цикла из нециклических соединений, образование нециклических соединений из циклических соединений, изменением размеров цикла и т.п.

Классификация органических реакций по типам разрыва связи

По типам разрыва связи все реакции делятся на гомолитические и гетеролитические.

При **гомолитическом разрыве связи (гомоллизе)** образуются частицы, каждая из которых имеет по одному непарному электрону - свободные радикалы. Свободный радикал - это незаряженная, чрезвычайно активная, короткоживущая промежуточная частица, которая имеет на одной из орбиталей неспаренный электрон.



Для радикальных реакций характерны следующие признаки:

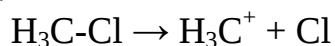
а) реакции ускоряются при облучении светом, увеличении температуры и наличии соединений, которые легко образуют радикалы (инициаторов радикальных реакций);

б) реакции замедляются при введении веществ, которые легко реагируют с радикалами (ингибиторов радикальных реакций);

в) реакции, как правило, осуществляются в газовой фазе, а также в неполярных апротонных растворителях;

г) реакции, как правило, являются цепными, т.е. один инициатор радикальной реакции теоретически может вызвать безграничное количество преобразований.

При **гетеролитическом разрыве связи (гетеролизе)** оба электрона связи остаются на одном из фрагментов, который приобретает отрицательный заряд, тогда как другой фрагмент приобретает положительный заряд и имеет свободную орбиталь. Анион - это промежуточная частица, которая имеет отрицательный заряд и неподеленную пару электронов. Алкил-анион имеет sp^3 -гибридизацию атома С анионного центра. Катион - это промежуточная частица, которая имеет положительный заряд и вакантную (пустую, незаполненную) орбиталь. Алкил-катион имеет sp^3 -гибридизацию атома С катионного центра.



Для гетеролитических реакций характерны следующие признаки:

а) реакции ускоряются в присутствии кислот или оснований, катализируемых ими;

б) реакции осуществляются в растворах;

в) акцепторы (ингибиторы) свободных радикалов не имеют влияния на скорость реакции;

- г) скорость реакции зависит от типа растворителя;
- д) реакции, как правило, моно- и бимолекулярные. Каждая реакция состоит из элементарных актов или стадий, которые происходят в определенной последовательности. Если в элементарной реакции (стадии) участвует одна молекула или частица, реакция называется мономолекулярной, если же две молекулы или частицы - бимолекулярной. Молекулярность определяется только для отдельных стадий реакции.
- е) с кинетической точки зрения реакции бывают, как правило, 1- и 2-го порядков. Порядком реакции называется суммарный показатель степеней концентраций реагирующих компонентов в уравнении, которое определяет общую скорость реакции. Как правило, если скорость реакции зависит от концентрации одного реагента, мы имеем реакцию 1-го порядка, если же скорость реакции зависит от концентрации двух реагентов - реакцию 2-го порядка.

Классификация органических реакций по типам реагентов

При рассмотрении механизмов реакций для удобства пользуются такими понятиями как субстрат (реагирующая молекула или реагент) и атакующий реагент. Хотя такое деление является в определенной степени условным, субстратом, как правило, выступает молекула, которая поставляет атом углерода для образования новой связи.

Все реагенты делятся на радикальные, нуклеофильные и электрофильные. В гомолитических реакциях участвуют свободные радикалы, в гетеролитических реакциях - нуклеофилы и электрофилы. Соответственно, все реакции по типам реагентов делятся на радикальные, нуклеофильные и электрофильные.

Нуклеофильные реакции - это реакции, в которых реагентами выступают **нуклеофилы** «те, которые любят ядро» - частицы или молекулы с электронодонорными свойствами. Они имеют хотя бы одну неразделенную пару электронов и отдают ее для образования ковалентной связи атома, с которым они вступают в реакцию. По природе элементов, несущих на себе свободную пару электронов, различают С-нуклеофилы (например, CH_3^-), N- нуклеофилы (NH_3), О-нуклеофилы (H_2O), S-нуклеофилы (HS^-), т.д. Условно все нуклеофилы делятся на три группы: а) анионы: HO^- , I^- , RS^- , RO^- , R_3C^- , т.д.; б) соединения со свободными парами электронов: H_2O , ROH , NH_3 , RSH , тощо; в) ненасыщенные соединения с π -электронами: алкены, алкины, диены, арены и т.д.

Частица или молекула, которая оставляет субстрат после его взаимодействия с нуклеофилом и забирает с собой электронную пару, называется **нуклеофугом**. Нуклеофильные реакции обозначаются символом N.

Электрофильные реакции - это реакции, в которых реагентами выступают **электрофилы** «те, которые любят электроны» - частицы или мо-

лекулы с электроакцепторными свойствами, которые способны образовывать ковалентную связь с помощью своей вакантной орбитали или вследствие высокого сродства к электрону. По природе элементов, отвечающих за акцепторные свойства, различают Н-электрофилы (например, протоны кислот), В-электрофилы (BF_3), N-электрофилы (соли диазония), S-электрофилы (SO_3) и т.д. Все электрофилы условно делят на три группы: а) катионы: H^+ , Cl^+ , O_2N^+ , R_3C^+ , т.д.; б) соединения с вакантными орбиталями: AlCl_3 , FeBr_3 , BF_3 – кислоты Льюиса, SO_3 , т.д.; в) соединения с полярными связями, в которых на атоме С существуют эффективные частичные положительные заряды: нитрилы $\text{RC} \equiv \text{N}$, карбонилсодержащие соединения $\text{RCX} = \text{O}$ и т.д.

Частица или молекула, которая оставляет субстрат после его взаимодействия с электрофилом и отходит без электронной пары, называется **электрофугом**. Электрофильные реакции обозначаются символом Е.

Глава 3.

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ЧАСТИЦЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ

Общие правила для промежуточных частиц:

- промежуточные частицы (радикалы, катионы, анионы) образуются при гомолизе или гетеролизе слабых связей в молекуле с образованием наиболее устойчивых частиц;
- все промежуточные частицы высокореакционные и имеют очень малое время жизни;
- реакционная способность промежуточных частиц уменьшается с увеличением их устойчивости;
- устойчивость промежуточных частиц обратно пропорциональна величине заряда или части неспаренного электрона, локализованных соответственно на ионных или радикальных центрах частиц. То есть с увеличением заряда на ионном центре или доли неспаренного электрона на радикальном центре устойчивость частицы уменьшается (она тяжелее образуется);
- устойчивость промежуточной частицы возрастает с увеличением локализации заряда или неспаренного электрона на ней. Устойчивость промежуточных частиц зависит от проявления электронных эффектов, которые перечислены далее в порядке уменьшения их влияния на делокализацию заряда или неспаренного электрона: эффект сопряжения (конъюгации) > эффект надсопряжения > индукционный эффект.

В молекулах органических веществ, под влиянием имеющихся в них различных по своей природе атомов, происходит перераспределение электронной плотности химических связей. Если молекула построена из различных по электроотрицательности атомов, происходит смещение электронной плотности в сторону атома или группы атомов с большей электроотрицательностью. Например, в молекуле $\text{CH}_3\text{-Cl}$ атом Cl, как более электроотрицательный, вызывает смещение электронной плотности на себя, σ -связь C-Cl становится полярной, на атоме Cl возникает частичный отрицательный заряд, на атоме C – частичный положительный заряд. Способность определенной группы атомов или отдельного атома вызвать смещение электронной плотности вдоль σ -связей за счет электростатической индукции называется индукционным эффектом.

Индукционный эффект – это смещение электронов σ -связи в направлении более электроотрицательного атома. При этом, если атом или группа атомов отталкивают от себя электронную плотность, то такой индукционный эффект называют положительным и обозначают как +I-эффект; если же атом или группа атомов притягивают электронную плотность соседних связей на себя, то такой индукционный эффект называют отрицательным и обозначают как – I-эффект.

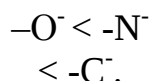
+ *I*-эффект обнаруживают:

а) алкильные группы, причем +*I*-эффект увеличивается с ростом числа атомов С в алкильной группе и разветвленности алкильной группы в ряду:



б) элементы менее электроотрицательные, чем углерод, например, щелочные металлы;

в) группы атомов с полным отрицательным зарядом, при этом +*I*-эффект увеличивается при уменьшении электроотрицательности атомов в ряду:

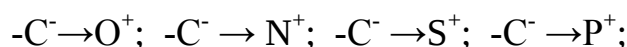


Все эти группы являются **σ-донорами** электронов. Все остальные атомы или группы атомов притягивают электроны к себе, т.е. **σ-акцепторами** электронов и имеют - *I*-эффект.

-*I*-эффект обнаруживают:

а) элементы более электроотрицательные, чем углерод, например, галогены;

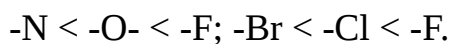
б) группы атомов с полным положительным зарядом на атоме, соединенным с атомом углерода, например:



в) группы атомов с семиполярной связью: -NO₂, а также группы с двойными связями: -C=O, C=N-R т.д.

г) все без исключения ненасыщенные группировки атомов углерода. При этом -*I*-эффект увеличивается в ряду: изолированная двойная связь -C=C- < сопряженная двойная связь -C=C-C=C- < кумулированная двойная связь -C=C=C- < тройная связь -C≡C-.

- *I*-эффект заместителей увеличивается со смещением элементов слева направо в периодах и снизу вверх в группах периодической системы элементов Д.И. Менделеева, например:



Если заместитель имеет полный заряд, -*I*-эффект увеличивается с увеличением электроотрицательности атома, который несет положительный заряд:



- *I*-эффект зависит также от гибридизации атома. Например, электроотрицательность атома углерода маленькая в *sp*³-гибридном состоянии, а наибольшая – в *sp*-гибридном состоянии. Соответственно -*I*-эффект С-заместителей возрастает в ряду

$$C_{sp}^3 < C_{sp}^2 < C_{sp}.$$

Поскольку индукционный эффект передается по трудно поляризованным σ -связям, он быстро затухает вдоль цепи С - С и уже через 3-4 связи почти не проявляется. Индукционный эффект обозначают с помощью стрелок на σ связи в направлении к более электроотрицательному атому: $\text{CH}_3 \rightarrow \text{Cl}$.

Эффект сопряжения – это смещение электронной плотности по π -связи в направлении более электроотрицательного атома или группы атомов. В зависимости от того, какие электроны принимают участие в сопряжении, различают p - π -сопряжения, π - π -сопряжения и даже σ - π - и d - π -сопряжения. В отличие от индукционного эффекта, при котором происходит только смена полярности σ - или π -связи, при сопряжении электронное облако частично смещается в область соседней связи. При этом, если атом или группа атомов способны отдавать свои электроны π - связи (то есть выступает в роли **π -доноров** электронов), то такой эффект сопряжения называют положительным и обозначают как **+M-эффект**; если же атом или группа атомов принимают π -электроны от π -связи (то есть выступают в роли π -акцепторов электронов), то такой эффект сопряжения называют отрицательным и обозначают как **-M-эффект**.

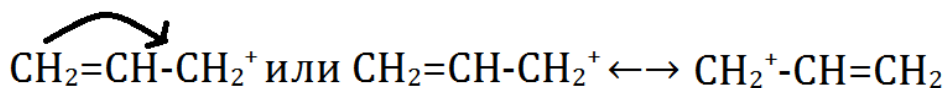
+M-эффект проявляют атомы или группы атомов, имеющие на атоме, непосредственно соединенном с атомом двойной связи, по меньшей мере одну свободную пару электронов: -F, -Cl, -OH, -OCH₃, -NH₂ т.д.

+M-эффект для элементов, расположенных в середине второго периода периодической системы, уменьшается с увеличением заряда ядра атома, несущего свободную пару электронов: -N> -O- > -F. Вообще, +M-эффект элементов уменьшается со смещением элементов слева направо в периодах и сверху вниз в группах периодической системы элементов, например: -F> -Cl > -Br.

+M-эффект проявляют также отрицательно заряженные атомы. Их эффект больше, чем эффект тем же атомов в незаряженном состоянии, например: -O⁻ > O-.

-M- эффект оказывают атомы или группы атомов, имеющие на атоме, непосредственно соединенном с атомом двойной связи, по меньшей мере одну вакантную низко расположенную орбиталь (В, С⁺) и группы, которые имеют π -связь между атомами с разной электроотрицательностью, если эта группа соединена с менее электроотрицательным атомом, например: -C = O, -C $\equiv$ N, -C=NH, -NO₂. -M-эффект увеличивается с увеличением электроотрицательности атома и с увеличением разницы в электроотрицательности атомов, образующих данную группу.

Эффект сопряжения обозначается с помощью изогнутой стрелки (устаревшее), либо с помощью граничных структур. Например, в алильном катионе:

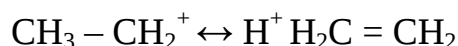


Эффект сопряжения передается по легкополяризованным π -связям, поэтому может передаваться на значительное расстояние вдоль цепи С-С почти без затухания.

Эффект сопряжения имеет наибольшее влияние на стабилизацию промежуточных частиц, так как при этом резко ($\sim$ в 2 раза) уменьшается величина заряда или доля неспаренного электрона на отдельном атоме за счет их эффективной делокализации.

Эффект надсопряжения - это смещение электронов σ -связей С-Н в направлении атома со свободной (катион) или занятой одним электроном (радикал) р-орбиталью катионного или радикального центра, соответственно. Надсопряжение происходит в результате перекрывания орбиталей σ -связей С-Н атома углерода соседнего с атомом углерода, который несет на себе катионный или радикальный центр.

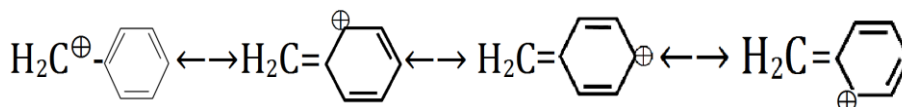
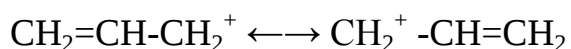
Эффект надсопряжения обозначается с помощью граничных структур, например:



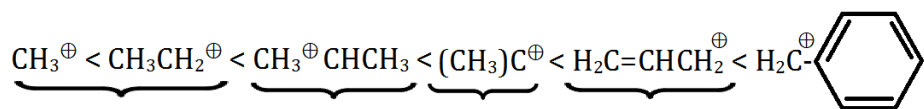
Относительная устойчивость промежуточных частиц (катионов, анионов и радикалов) зависит от проявления электронных эффектов.

На относительную устойчивость карбониевых катионов (карбокатионов) влияют все три электронных эффекта в порядке возрастания: индукционный эффект < эффект надсопряжения < эффект сопряжения. При этом влияние индукционного эффекта на стабильность карбокатионов возрастает пропорционально числу σ -связей атома С катионного центра с другими атомами С: первичный < вторичный < третичный. Влияние эффекта надсопряжения возрастает пропорционально числу σ -связей С-Н на атомах углерода, соседних с атомом С катионного центра. При переходе от первичных ко вторичным и, тем более, третичным карбокатионам, их устойчивость возрастает пропорционально уменьшению положительного заряда на катионном центре, в результате его частичной делокализации под влиянием проявления $+I$ -эффекта и эффекта надсопряжения.

Высокая относительная устойчивость катионов алильного и бензольного типов объясняется доминирующим влиянием эффекта сопряжения, вследствие эффективной делокализации положительного заряда по катиону. Так, в алильном катионе положительный заряд рассредоточен по двум атомам углерода, а в бензольном - по четырем атомам углерода.

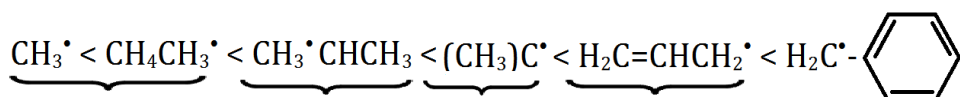


Вообще, относительная устойчивость карбониевых катионов под воздействием выше рассмотренных эффектов увеличивается в таком ряду:



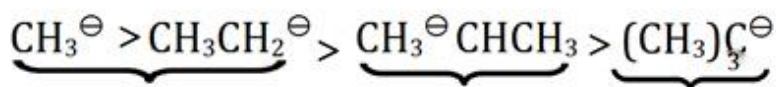
пер < втор. < трет. < алильные < бензольные
Стойкость возрастает→

На относительную устойчивость радикалов влияют два электронных эффекта в порядке возрастания: эффект надсопряжения < эффект сопряжения. Индукционный эффект не влияет на относительную устойчивость свободных радикалов, поскольку последние являются электрически нейтральными. Устойчивость радикалов возрастает с уменьшением доли неспаренного электрона на радикальном центре в таком ряду:



Перв. < Втор. < Трет. < Алильные < бензольные
Стойкость возрастает→

На относительную устойчивость карбанионов влияют два электронных эффекта в порядке возрастания: индукционный эффект < эффект сопряжения. Относительная устойчивость карбанионов увеличивается с уменьшением отрицательного заряда на анионном центре. При переходе от метил аниона к другим первичным, а тем более вторичным и третичным карбанионам устойчивость карбон ионов уменьшается, вследствие проявления +I-эффекта алкильных групп, которые повышают отрицательный заряд анионного центра.



перв. > Втор. > Трет.
←Стойкость возрастает

Наибольшее влияние на стабилизацию карбанионов имеет эффект сопряжения за счет эффективного рассредоточения отрицательного заряда по двум атомам углерода.

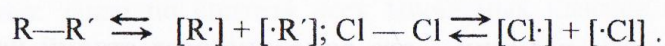
Эффект надсопряжения не имеет влияния на относительную устойчивость карбанионов.

Глава 4. МЕХАНИЗМЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1. Свободнорадикальное замещение.

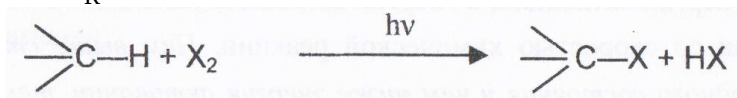
Свободнорадикальным называется замещение атомов водорода, связанных с атомами других элементов, при действии реакционноспособных промежуточных продуктов - свободных радикалов: $\text{ЭН} + 2[\text{R}\cdot] \rightarrow \text{Э-R} + \text{RH}$.

Вспомните, что свободные радикалы – это молекулы или атомы с одним или несколькими не спаренными электронами, которые возникают при гомологическом разделении электронной пары ковалентной связи ($\text{L}\cdot$):



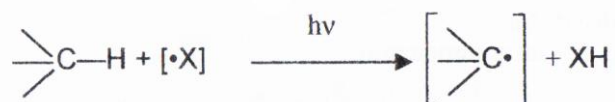
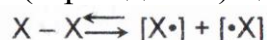
Обратите внимание на то, что в органической химии наиболее распространены реакции свободнорадикального замещения у насыщенного атома углерода (C_{sp}^3). Чаще всего такие реакции протекают по цепному механизму и обозначаются S_{R} .

Общая схема S_{R} :

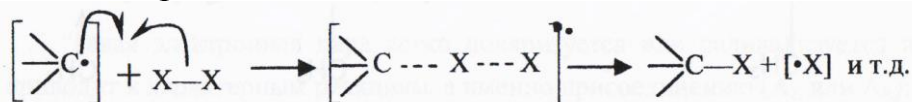


Механизм:

1-я стадия - инициирование (зарождение) цепи:

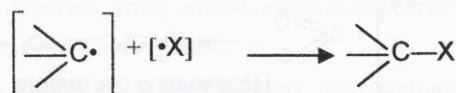


2-я стадия - перенос цепи:



Примечание 1: Эта стадия, как правило, идет по пути образования наиболее стабильного из всех возможных углеродного радикала (сопряженного или более разветвленного).

3-я стадия - обрыв цепи:



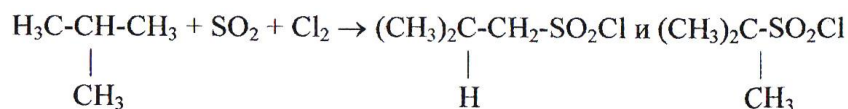
Примечание 2: Чем активнее галоген, тем менее избирательно протекает галогенирование. Селективность в ряду F, Cl, Br, I повышается.

Пример учебного задания.

Учебное задание на выработку умения применить общий механизм к конкретной реакции свободнорадикального замещения: на основе механизма реакции S_{R} опишите предположительный механизм сульфохлорирования изобутана.

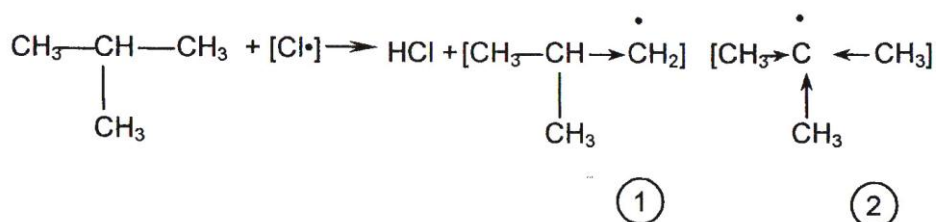
Ответ

Общая схема реакции:



Механизм S_R.

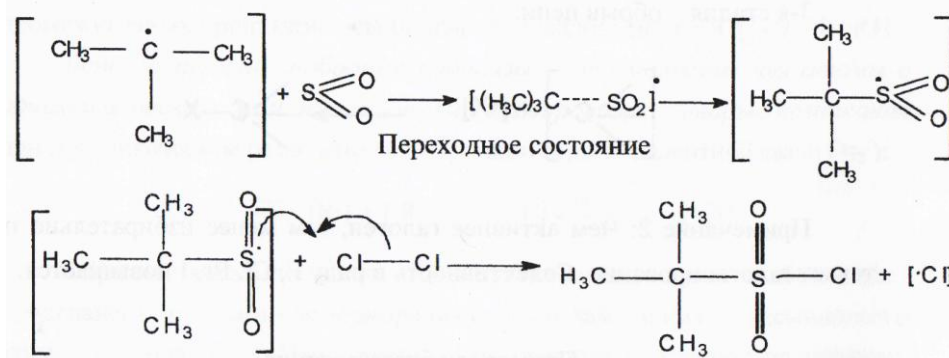
1 стадия - инициирование:



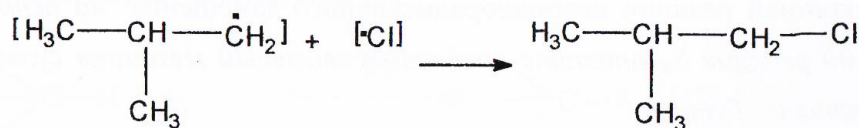
2 стадия - перенос цепи:

1-изобутилкадиал - менее стабилен;

2-*трет*бутил-радикал - более стабилен, так как углерод с неспаренным электроном максимально разветвлен.



3 стадия - обрыв цепи, например, по схеме:



2. Электрофильное присоединение по двойным и тройным связям.

Двойные и тройные связи включают более слабую π-связь. Пара электронов π-орбитали более удалена и менее прочно удерживается между ядрами sp²-гибридных атома углерода (рис. 1.1).

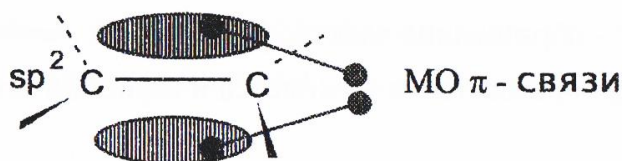
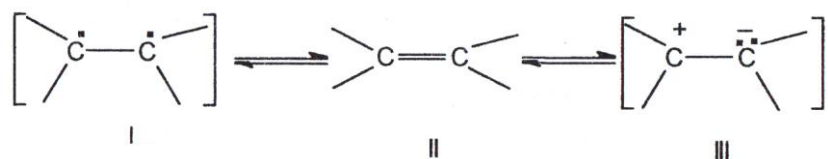


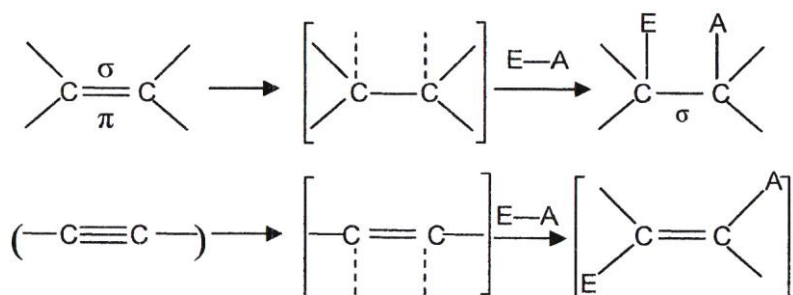
Рисунок 1.1.

Такая электронная пара легко поляризуется или радикализуется и приводит к характерным реакциям, а именно присоединению (A_E или A_R):



Обратите особое внимание на то, что присоединение по ионному механизму (III) предполагает атаку электрофильным реагентом, так как сама π -связь является донором электронов.

Общая схема реакции электрофильного присоединения по двойной и тройной связи:

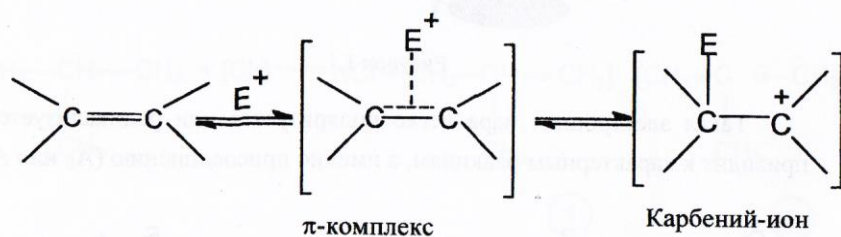


Как правило, реакции электрофильного присоединения бимолекулярны, потому что включают в качестве самой медленной стадии атаки двойной связи электрофилом.

Механизм A_E2 (общий вид).

I-я стадия – образование электрофила: $\text{E} \rightarrow \text{A} \rightleftharpoons \text{E}^+ + :\text{A}^-$

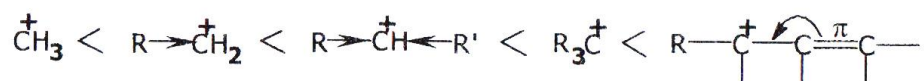
II-я стадия образование π -комплекса и карбений-иона:



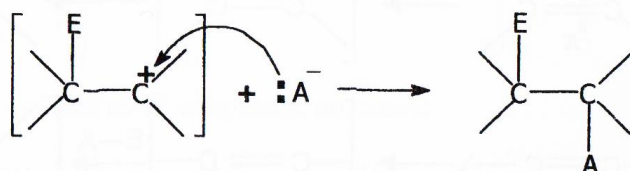
Запомните правило:

Взаимодействие с электрофилом приводит к образованию наиболее стабильного (более разветвленного) карбениевого иона (правило Марковникова).

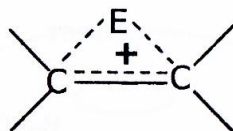
Стабильность карбениевых ионов повышается в следующем ряду:



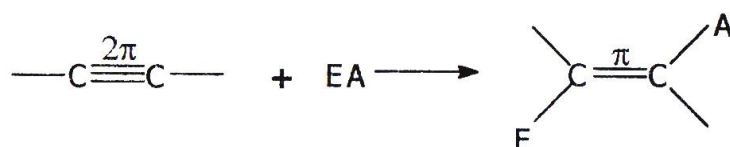
III стадия – взаимодействие карбений-иона с нуклеиновым реагентом:



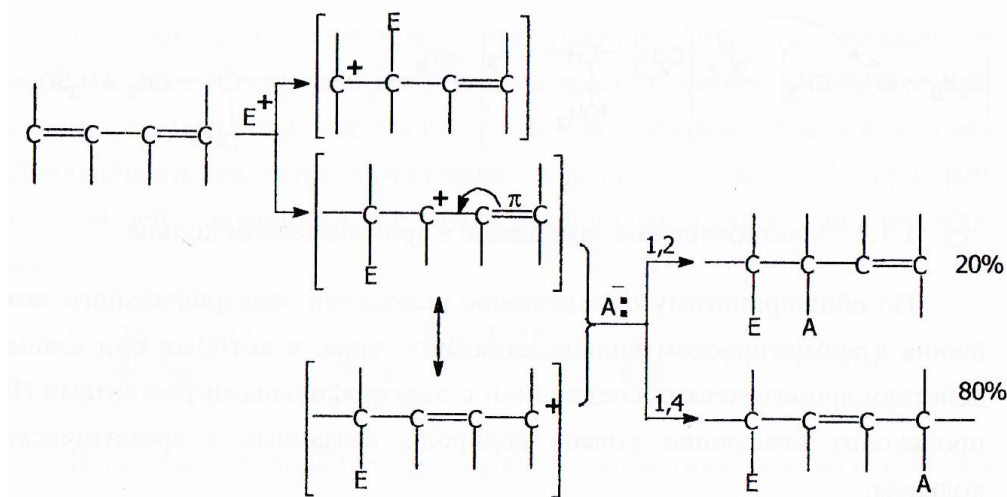
При изучении механизма A_E следует учитывать также, что карбений-ион может иметь циклическую структуру:



Такое строение карбений-иона обуславливает атаку анионом «с тыла» и образование продукта транс-присоединения, что экспериментально подтверждается в реакциях циклоалкенов и алкинов:



Следует усвоить еще одну важную закономерность реакций электрофильного присоединения – присоединение к сопряженным диенам сопровождается стадией образования сопряженного аллильного катиона, который при взаимодействии с нуклеофилом дает два продукта (1,2 и 1,4-присоединения).

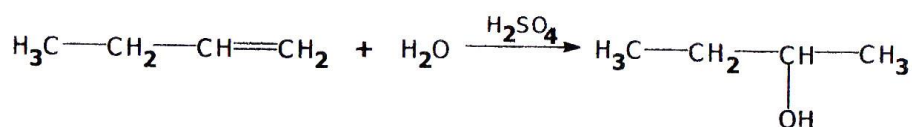


Пример учебного задания

Опишите возможный механизм реакции электрофильного присоединения воды к бутену-1 при каталитическом действии серной кислоты.

Ответ

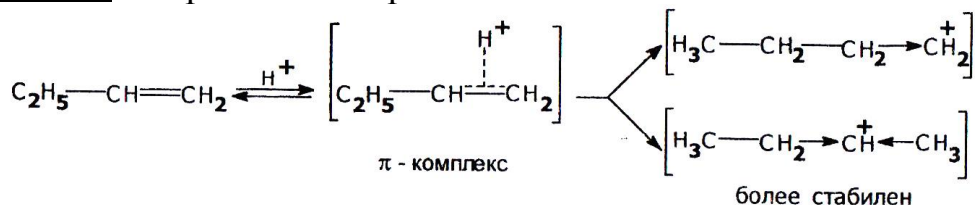
Схема реакции:



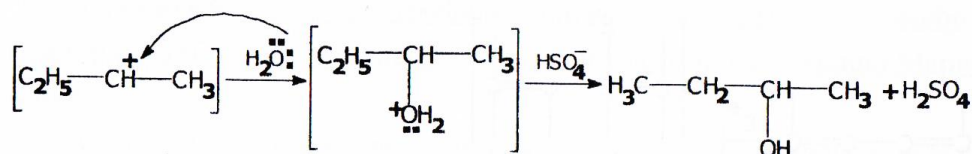
I стадия – образование электрофила:



II стадия – образование карбений-иона:

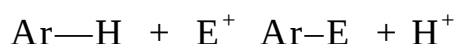


III стадия – взаимодействие с нуклеофилом:



3. Электрофильное замещение в ароматическом кольце.

По общепринятому определению реакциями электрофильного замещения в ароматическом кольце называют такие, в которых при взаимодействии ароматических соединений с электрофильными реагентами (E^+) происходит замещение атомов водорода, связанных с ароматическим кольцом:



Ароматическое кольцо – это плоский углеродный цикл, в котором делокализованы связывающие π-электроны в одной стабильной молекулярной орбитали. Пример – бензольное кольцо (C_6H_6) на рис. 1.2.

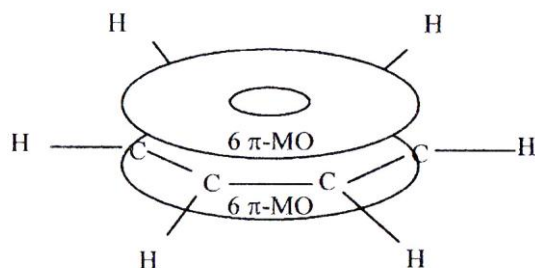


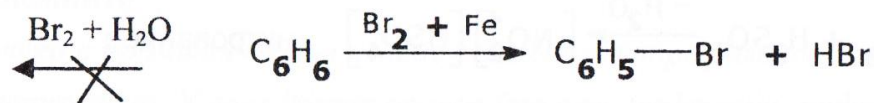
Рисунок 1.2

Для отображения такой электронной структуры применяется следующая структурная формула:



Попробуйте самостоятельно по учебнику изучить современные представления об электронном строении ароматического кольца и об ароматич-

ности. При этом необходимо знать, что наиболее важным критерием ароматичности является химической, а именно, способность при формальной ненасыщенности вступать в реакции замещения, а не присоединения:



Итак, электрофильное замещение в ароматическом кольце – это следствие высокой стабильности его π -электронной сопряженной системы и её электронодонорных свойств. Рассмотрим механизм электрофильного замещения на примере простейшего арена-бензола.

Общая схема реакций электрофильного замещения в ароматическом кольце:



EX – соединение, реагирующее с бензолом; K – катализатор; E – электрофильный заместитель; X – остаток замещающего соединения, как правило, это Cl, Br, OH.

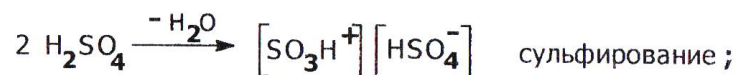
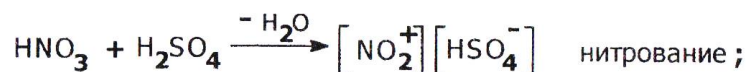
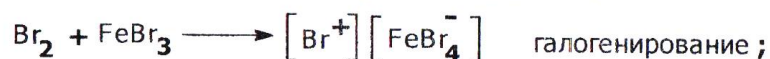
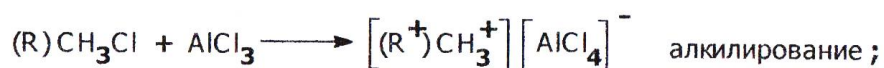
Механизм S_E.

I стадия – образование электрофильного реагента (катиона) при взаимодействии замещающего вещества с катализатором:

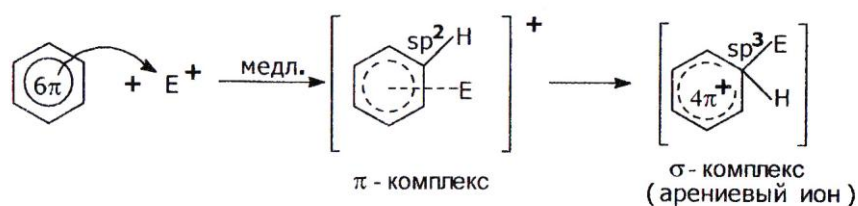


E⁺ – электрофильный реагент (катион); A[−] – анион, уравнивающий заряд электрофила.

Примеры электрофилов и анионов, а также пар взаимодействующих соединений, из которых они образуются:



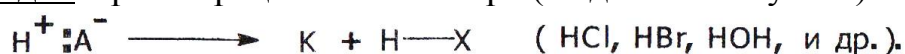
II стадия – образование π - и σ -комплексов при взаимодействии электрофила с π -электронной системой ароматического кольца:



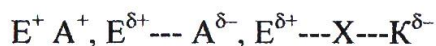
III стадия – отрыв катиона водорода и реставрация ароматической π-электронной системы:



IV стадия – регенерация катализатора (не для всех случаев):



Описанный механизм относится к предельно ионизированной форме реагентов, в реальных системах возможны разные степени ионности (полярности):

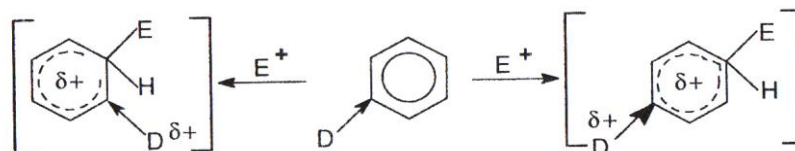


Запомните.

Только в ароматическом кольце бензола электрофильное замещение не ориентировано. У всех других аренов (толуол, нафталин, бифенил, фенантрен и др.), а также их функциональных производных (галогенаренов, фенолов, аминов, аренкарбоновых кислот и др.) электрофильное замещение ориентировано (направлено) преимущественно в определенные положения ароматического кольца. Поэтому применяйте правила ориентации.

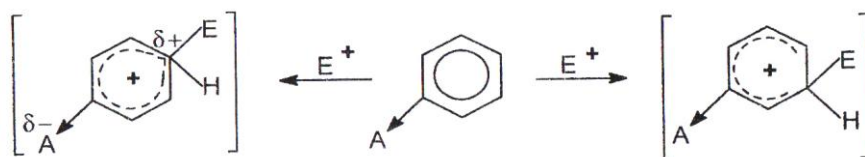
В общем случае ориентирование электрофильного замещения зависит от химического строения и поляризующего воздействия уже связанной с ароматическим кольцом функциональной группы или заместителя. По поляризующему воздействию функциональные группы можно разделить на два типа:

- **Доноры электронов (D)** – заместители 1-го рода или *орто*-, *пара*-**ориентанты**. Эти группы эффективнее всего стабилизируют σ-комплексы при атаке в *орто*- и *пара* положения и, тем самым, направляют последующее замещение туда же:



- **Акцепторы электронов (A)** – заместители 2-го рода или *метаориентанты*. Эти группы более всего дестабилизируют σ-комплекс при

атаке в *орто*- и *пара*-положения, и тем самым, направляют последующее замещение в *мета*-положение:



Более подробно материал о заместителях 1-го и 2-го рода, правилах ориентации электрофильного замещения и методах решения синтетических учебных задач рассмотрен в 4-м разделе настоящего пособия и учебника по органической химии.

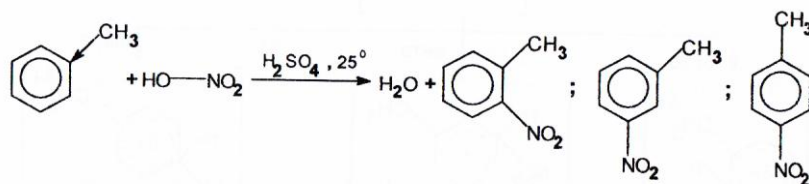
А теперь познакомимся с примером учебной задачи по описанию механизма электрофильного замещения в ароматическом кольце.

Пример

Учебное задание. Опишите вероятный механизм реакции электрофильного замещения при нитровании толуола нитрирующей смесью.

Ответ

Схема реакции:



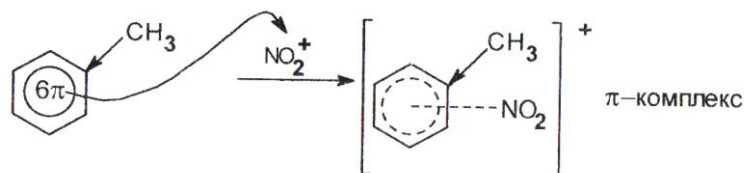
В соответствии со своим электронодонорным воздействием метильная группа ориентирует нитрование преимущественно в *орто*- и *пара*-положения (96 %) что при описании механизма должно быть показано посредством написания дополнительных, стабилизирующих σ -комплекс, электронных структур.

Механизм реакции S_E

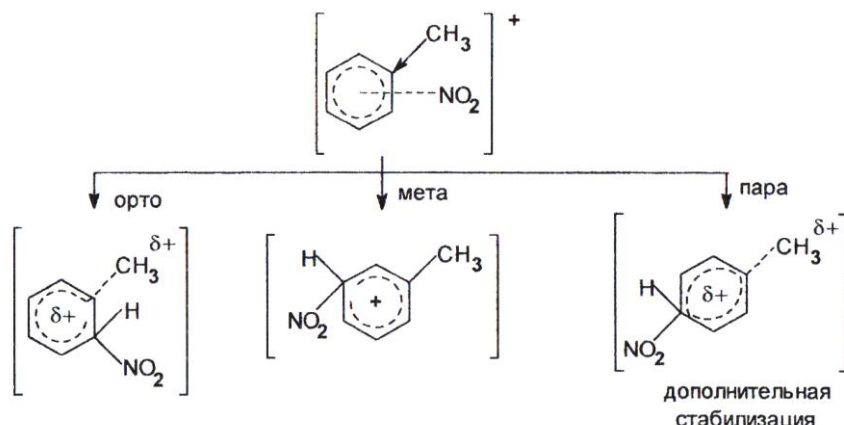
1-стадия – образование электрофильного реагента нитроний-иона (катиона):



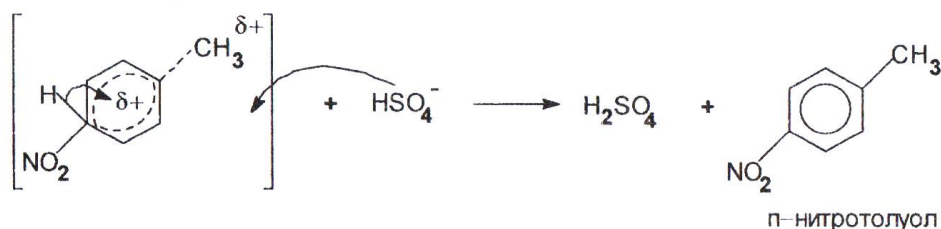
2-стадия – образование π -комплекса:



3-стадия – образование σ -комплексов в *орто*-, *мета*-, и *пара*-положениях:

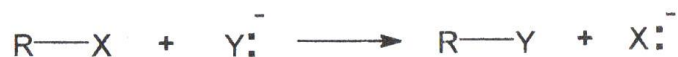


4 стадия – отрыв иона водорода с реставрацией ароматической структуры на примере *пара*-изомера:



4. Нуклеофильное замещение у ненасыщенного атома углерода.

В соответствии с классификацией по типу химических превращений реакциями нуклеофильного замещения называются такие, в которых атом или функциональная группа замещаются при действии нуклеофильного реагента по общей схеме:



Здесь Y: - нуклеофильный реагент.

Ограничимся изучением реакций нуклеофильного замещения только у насыщенного атома углерода (C_{sp^3}).

Общая схема реакций S_N :



Здесь M – металл; Y = OH, NH₂, J, SH, CN, OR и др.

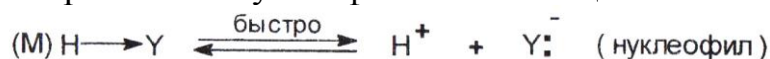
Следует усвоить, что с реакциями нуклеофильного замещения всегда конкурируют реакции элиминирования (отщепления). Как те, так и другие могут протекать по мономолекулярному или биомолекулярному механизму. Среди разнообразных факторов, определяющих порядок реакции, важнейшим является строение молекул субстрата (реагирующего соединения) на основе представлений о стабильности промежуточных реагирующих

частиц попробуйте осмыслить экспериментальные факты о том, что третичные функциональные производные вступают преимущественно в реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения SN1, а первичные – в биомолекулярные реакции SN2. Вторичные производные реагируют как по моно-, так и по биомолекулярным механизмам.

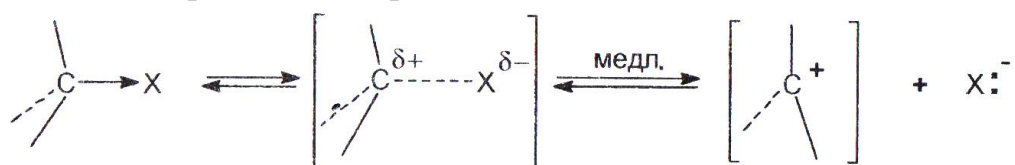
Покажем общие схемы обоих механизмов.

Механизм S_N1.

1 стадия – образование нуклеофильной частицы:

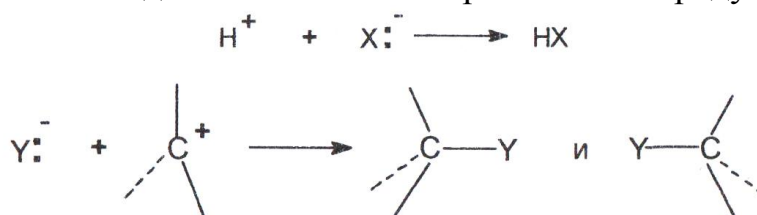


2 стадия – образование карбений-иона:



Примечание. Гетеролиз связи происходит легче в случае образования более разветвленного карбений-иона

3 стадия – взаимодействие ионов с образованием продукта замещения:

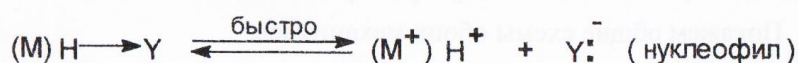


На основе учения о стереоизометрии органических соединений попробуйте самостоятельно составить мнение о пространственной органической специфике 3 стадии.

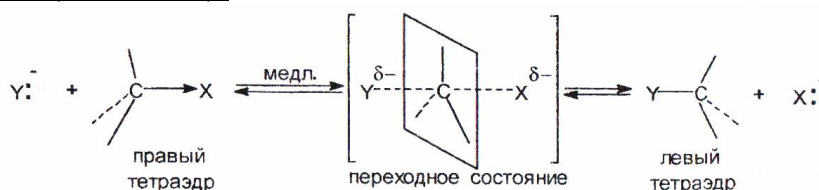
Механизм S_N2.

В процессе усвоения этого механизма важно понять, что он стереоспецифичен, то есть требует предреакционной взаимной ориентации реагентов, а именно: нуклеофил должен атаковать замещаемую группу с тыла.

1 стадия – образование нуклеофила:



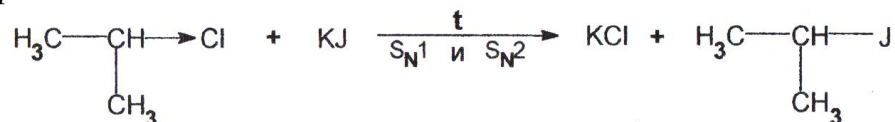
2 стадия (основная) – замещение:



Внимательный анализ формул и, особенно, шаростержневых моделей помогут вам уяснить причину и геометрический механизм обращения конфигурации того атома углерода, у которого происходит замещение.

Пример

Учебное задание для изучения механизмов S_N1 и S_N2 : опишите вероятный механизм нуклеофильного замещения в реакции калий йодида с 2-хлоро-пропаном:



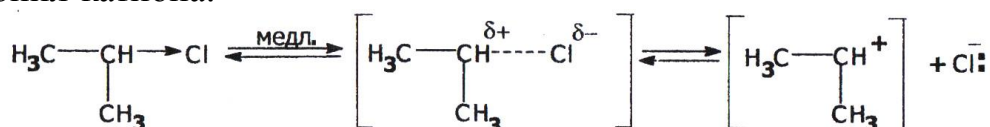
Из вышеизложенных принципов нуклеофильного замещения следует, что заданный субстрат, являющийся вторичным функциональным производным, может реагировать как по мономолекулярному, так и по биомолекулярному механизмам. Поэтому для полноты анализа опишем оба механизма.

Механизм S_N1 .

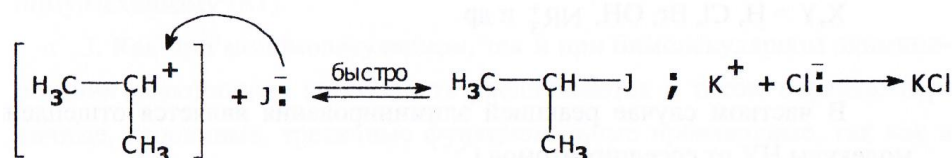
1 стадия – образование нуклеофила (йодид-аниона):



2 стадия – гетеролиз (ионизация) связи углерод-хлор с образованием изопропил-катиона:



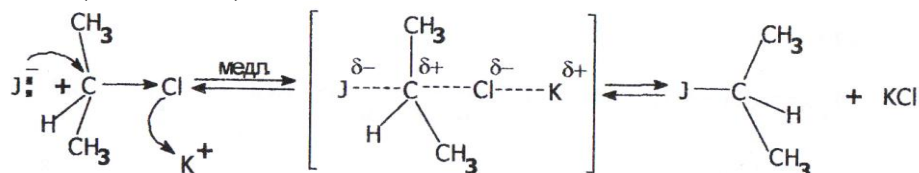
3 стадия – атака нуклеофила:



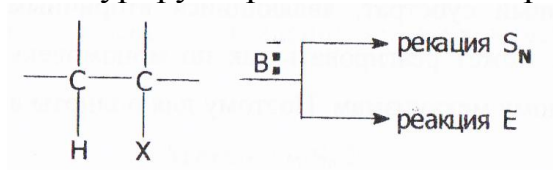
Механизм S_N2 .

1 стадия – аналогичная S_N1 .

2 стадия (основная):



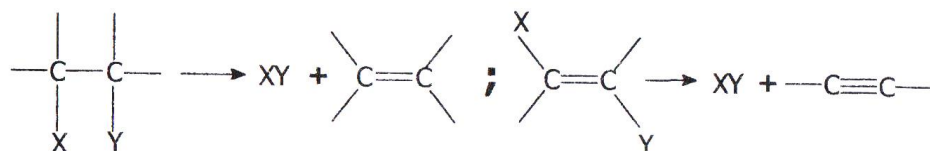
Полезно будет еще раз отметить, что реакциями нуклеофильного замещения очень часто конкурируют реакции элиминирования:



Таким образом, чтобы направить процесс по пути одной из них нужно изучить и знать также механизмы и условия элиминирования.

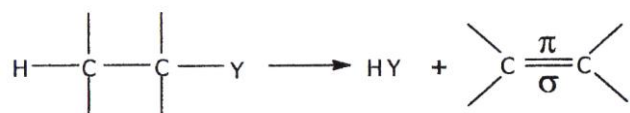
5. Элиминирование.

Элиминированием называют удаление функциональных групп от соседних атомов углерода с образованием двойной или тройной связи по схемам:



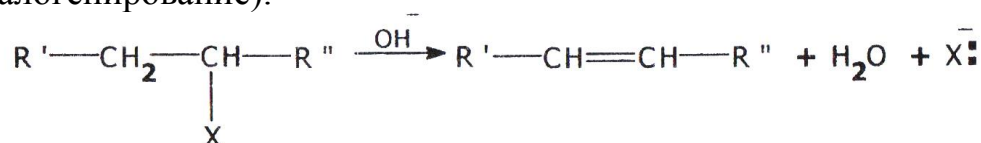
X, Y = H, Cl, Br, OH, NR₃⁺ и др.

В частном случае реакцией элиминирования является отщепление молекулы HY от соседних атомов C:

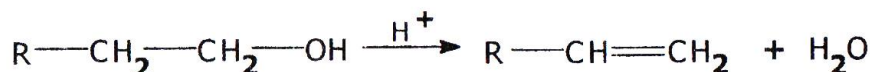


Примерами таких реакций отщепления могут служить:

а) катализируемое основаниями отщепление галогенпроизводных (дегидрогалогенирование):



б) катализируемая кислотами дегидратация спиртов:



Еще раз отметим, что реакция элиминирования конкурируют с реакциями нуклеофильного замещения. Поэтому элиминирование может осуществляться также по двум механизмам: мономолекулярному (E1) и бимолекулярному (E2).

Здесь очень полезно усвоить следующие закономерности:

1. При мономолекулярном элиминировании скорость реакции зависит только от концентрации субстрата: $V_{E1} = K_V \cdot [R-Y]$, а при бимолекулярном от концентрации субстрата и катализатора (основания):

$$V_{E2} = K_V \cdot [RY][B:]$$

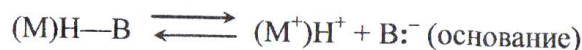
2. Спирты дегидратируются преимущественно по мономолекулярному механизму (E1).

3. Как при мономолекулярном, так и при биомолекулярном элиминировании реакционная способность увеличивается в таком порядке: первичные, вторичные, третичные функциональные производные, так как в этом

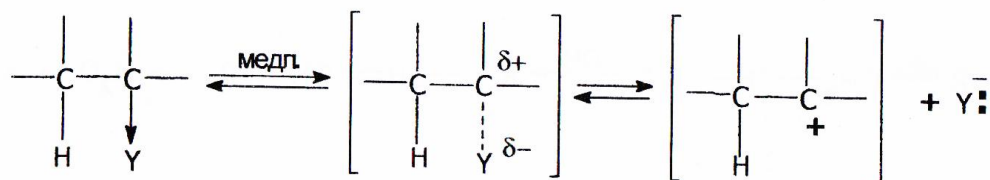
же порядке повышается стабильность промежуточно образующихся карбениевых ионов.

Механизм E1.

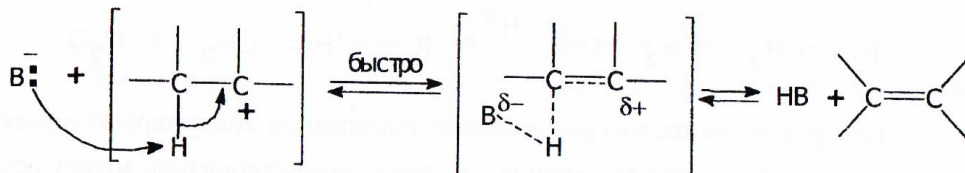
1 стадия:



2 стадия - образование карбений-иона:



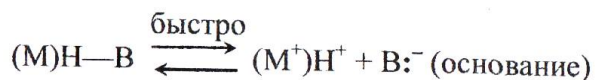
3 стадия - образование π -связи:



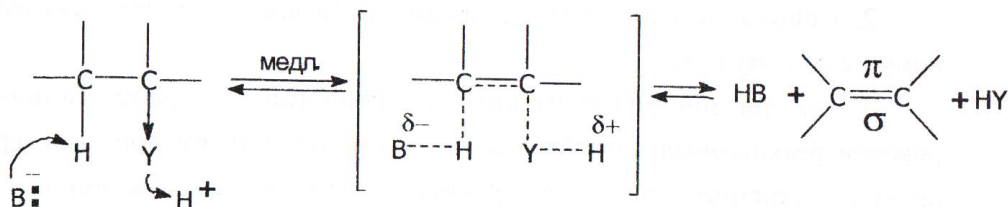
Примечание: в случае кислотной дегидратации спиртов 2-я стадия включает предварительную атаку катионом водорода.

Механизм E2.

1 стадия:



2 стадия (основная):



Примечание 1. В переходном состоянии механизма E2 атакующие реагенты и уходящие группы располагаются в одной плоскости.

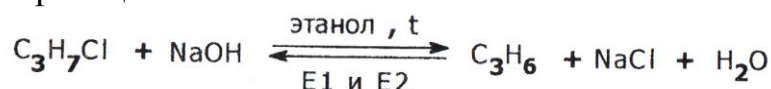
Примечание 2. Элюминирование по механизму E2 обладает высокой стереоспецифичностью - для отщепления уходящих групп наиболее благоприятно их трансположение.

Пример

Учебное задание по усвоению механизмов элиминирования. На основе механизмов отщепления в общем виде опишите предполагаемые механизмы элиминирования типа E1 и E2 для реакции 2-хлоро-пропана с раствором гидроксида натрия в этаноле.

Ответ

Уравнение реакции:

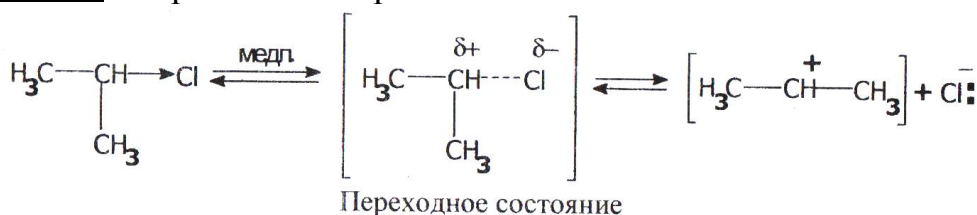


Механизм E1.

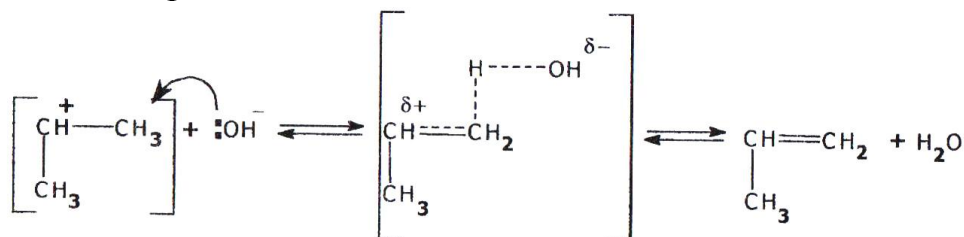
1 стадия:



2 стадия - образование карбений-иона:



3 стадия - образование π -связи:



Механизм E2.

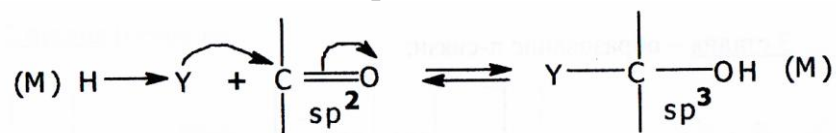
1 стадия - аналогична E1.

2 стадия - основная:

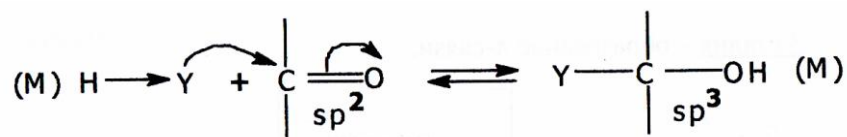


6. Нуклеофильное присоединение по карбонильной группе.

Вначале напомним, что карбонильная группа ($\text{C}=\text{O}$) определяет подавляющее большинство химических реакций оксосоединения (альдегидов и кетонов). Обратите внимание, что по своему строению карбонильная группа ненасыщена и сильно полярна:



Вследствие этого основным типом реакции карбонильной группы будут реакции нуклеофильного присоединения (символ A_N), которые начинаются с атаки нуклеофила или аниона на атом углерода карбонильной группы. Общая схема реакции A_N :



Уясните то, что первоначальная атака нуклеофила по карбонильной группе обусловлена наличием электрофильного атома углерода (C^{d+}) тогда как у алкенов отсутствие электрофильного центра у двойной связи приводит к первоначальной атаке электрофильного реагента по π -связи.

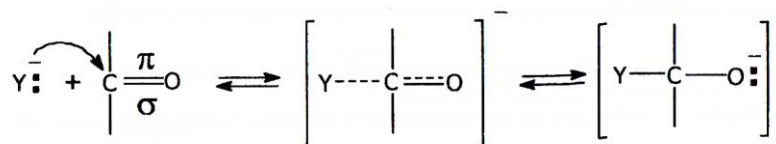
Общий вид механизма реакций A_N .

1 стадия - образование нуклеофильного реагента (аниона):

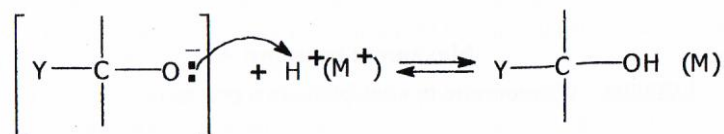


В случае нейтрального нуклеофила эта стадия может отсутствовать.

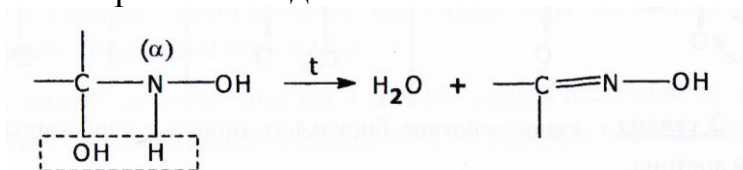
2 стадия - атака нуклеофила на карбонильную группу с образованием алоксилат-аниона:



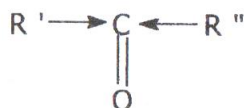
3 стадия - превращение алоксилат-аниона в гидроксисоединение или его алкоголят:



Следует учесть, что при наличии у нуклеофильного реагента атома водорода, связанного с атомом углерода или азота в α -положении к гидроксильной группе, нуклеофильное присоединение может завершиться последующим элиминированием воды:



Важно также знать, что под влиянием положительного индуктивного эффекта и стерических препятствий от двух радикалов кетоны труднее и медленнее реагируют в реакциях A_N :



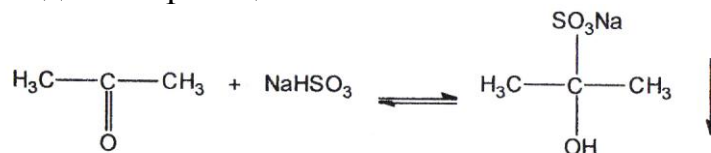
А теперь перейдем к изучению механизма нуклеофильного присоединения по карбонильной группе на конкретном примере.

Пример

Учебное задание. Опишите возможный механизм нуклеофильного присоединения в реакции ацетона с гидросульфидом натрия.

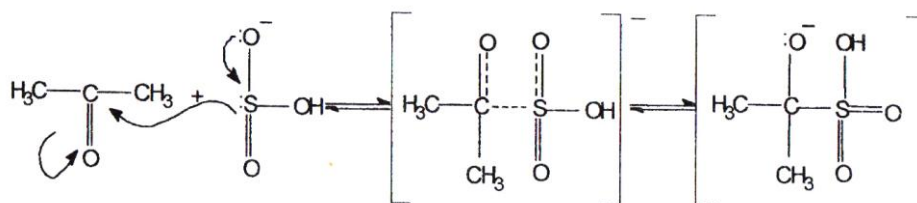
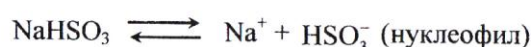
Ответ

Уравнение заданной реакции:



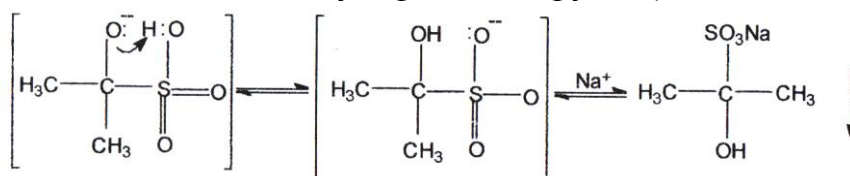
Механизм реакции A_N .

1 стадия - образование нуклеофильного реагента:



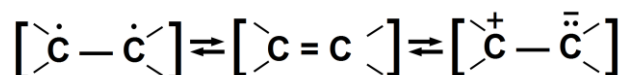
2 стадия - взаимодействие бисульфит-аниона с карбонильной группой ацетона:

3 стадия - взаимодействие алоксилат-аниона с ионом водорода (в данном случае H^+ отщепляется от сульфониновой группы):

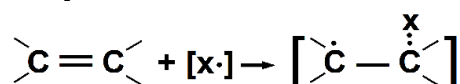
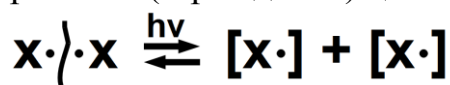


7. Радикальное присоединение по двойным, тройным связям.

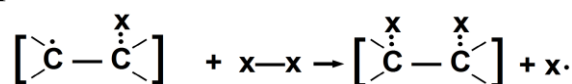
Радикальное присоединение по двойным и тройным связям. Двойные и тройные связи включающие более слабую π -связь. Пары электронов π -орбиталей более удалены и менее прочно удерживаются между ядрами sp и sp^2 -гибридных атомов углерода. Такие пары легко поляризуются и радикализуются, что приводит к характерным реакциям (A_E или A_R):



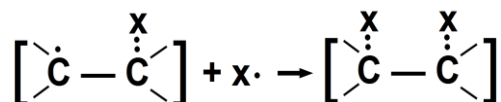
I стадия — инициирование (зарождение) цепи:



II стадия — перенос цепи:



III стадия — обрыв цепи:

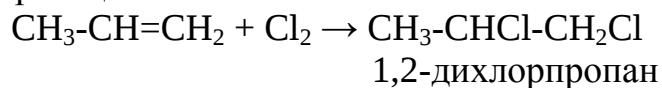


Пример учебного задания.

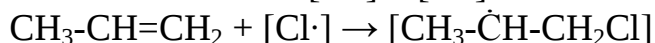
Опишите возможный механизм радикального присоединения хлора к пропену.

Ответ

Общая схема реакции:

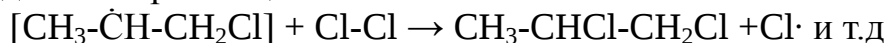


I стадия — образование реакции образования радикала при освещении ультрафиолетовым светом или высокой температуре

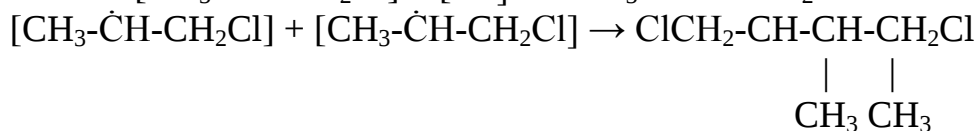
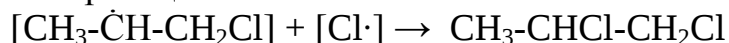


Примечание: эта стадия, как правило, идет по пути образования наиболее стабильного из всех возможных радикалов (сопряженного или более разветвленного)

II стадия — перенос цепи:

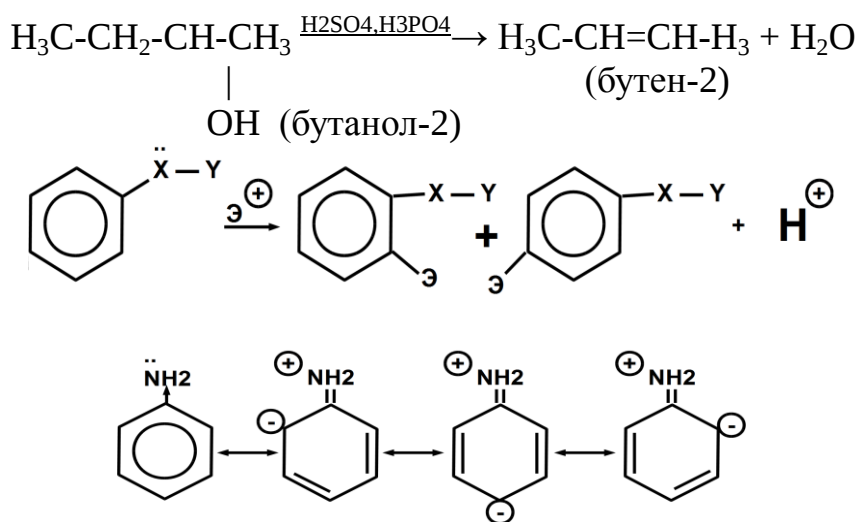


III стадия — обрыв цепи:

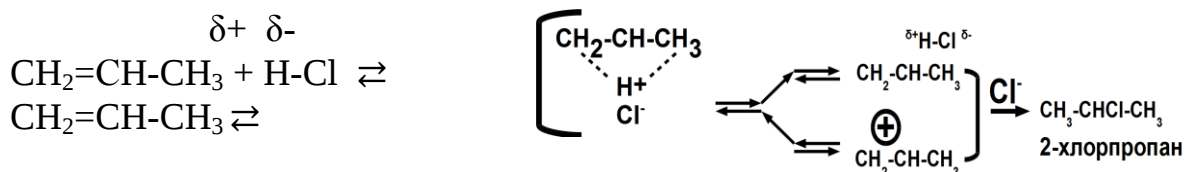


Глава 5. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ПРОТЕКАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

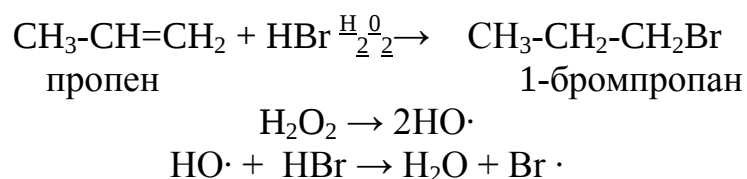
1. Правило Зайцева: При дегидратации спиртов и дегидрогалогенировании галогеналканов водород предпочтительнее отщепляется от наименее гидрогенизированного соседнего атома углерода:

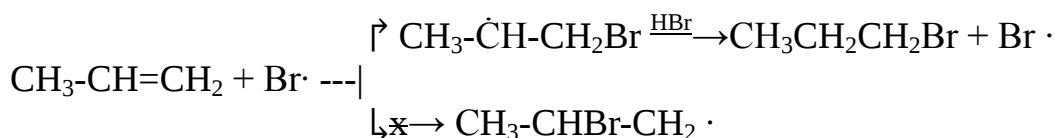


2. Правило Марковникова: при гетеролитическом (ионном) присоединении полярных молекул к алкенам электрофильная частица реагента преимущественно присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода двойной связи с оборудованием более стойкого промежуточного карбокатиона.



3. Пероксидный эффект Караша: наблюдается только для присоединения HBr в присутствии кислорода, пероксидов и других источников свободных радикалов: при радикальном механизме присоединение HBr происходит против правила Марковникова через стадию образования более стойкого радикала (A_R)





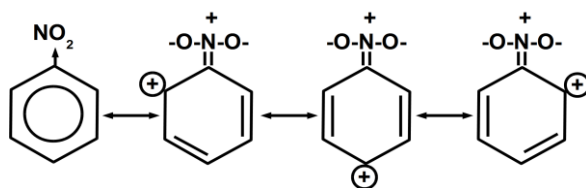
4. Правило Эльтекова: ненасыщенные спирты с группой OH около атома углерода с двойной связью нестойкие и самопроизвольно изомеризируются в стойкие карбонильные соединения. Между энольной и карбонильной формами существует равновесие

5. Правило Лебедева: чем меньше заместителей при двойной связи алкена, тем лучше он адсорбируется на поверхности катализатора, тем легче гидрируется алкен.

6. Правило Хюккеля: ароматические свойства имеет любое плоское моноциклическое соединение, в котором все атомы находятся в sp^2 -гибридизации а цикл содержит $4n+2$ π -электронов, где n – любое число натурального ряда 0,1,2,3 ... и т.д.

7. Правила ориентации электрофильного замещения в бензольном ядре:

1. Заместители первого рода или о-,п-ориентанты направляют новый заместитель в орто- и параположения по отношению к себе;
2. Заместители второго рода или m-ориентанты направляют новый заместитель в мета-положение по отношению к себе.



Учебное издание

Толстенко Юлия Викторовна

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие

В авторской редакции

Изд. № 322/2020. Объем 2,25 п.л.
РИИЦМ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»