



**«Университетская среда для учителей»
в Московском государственном
университете имени М.В.Ломоносова**

**Механизмы органических реакций.
Основные трудности изучения
школьного курса органической
химии**

17 октября 2020 года

Химический факультет



Проект «Университетская среда для учителей» – новый проект Департамента образования города Москвы, направленный на укрепление взаимодействия московских школ и вузов в столичном образовательном и социокультурном пространстве с целью совершенствования образовательного процесса в общеобразовательных учреждениях. В рамках данного проекта в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова проводятся лекции, мастер-классы, круглые столы для педагогов Москвы.

Аннотация мероприятия «Механизмы органических реакций. Основные трудности изучения школьного курса органической химии»:

Участникам мероприятия будут даны основные положения об электронных эффектах и интермедиах в органической химии, на примерах нескольких реакций показаны объяснения региоселективности процессов при помощи оценки стабильности промежуточно образующихся частиц и распределения зарядов в органических молекулах и реагентах.

Подробнее узнать о других мероприятиях проекта «Университетская среда для учителей» можно на сайте Городского методического центра г. Москвы: <http://mosmetod.ru> и <http://konkurs.mosmetod.ru>.

Механизмы органических реакций. Основные трудности изучения школьного курса органической химии

Р.Л. Антипин

кандидат химических наук,
доцент кафедры органической химии
химического факультета МГУ

1. Гомолитический и гетеролитический разрыв химических связей. Промежуточно образующиеся частицы.

Органические реакции сопровождаются разрывом и образованием химических связей. В зависимости от типа разрыва химических связей обычно различают радикальные и ионные реакции. При радикальных реакциях происходит гомолитический разрыв химической связи с образованием двух одноимённо заряженных частиц – радикалов.

Гомолитический разрыв химической связи



радикал - частица, содержащая неспаренный электрон

Свободнорадикальные реакции протекают через стадию образования радикала. Радикалы – молекулы или атомы с одним или несколькими неспаренными электронами, возникающими при разрыве пары электронов.

При гетеролитическом разрыве химической связи происходит образование двух разноимённо заряженных частиц, несущих положительный и отрицательный заряды - электрофила и нуклеофила.

Гетеролитический разрыв химической связи



X^+ - электрофил

Y^- - нуклеофил

Органические ионы, несущие заряд, называют карбокатионами или карбанионами. Радикалы, карбокатионы и карбанионы образуются в ходе различных органических реакций и являются неустойчивыми интермедиатами, которые претерпевают быстрое превращение в более стабильные молекулы. Устойчивость промежуточно образующихся радикалов, карбокатионов и карбанионов зависит от электронных эффектов заместителей.

2. Электронные эффекты

2.1. Индуктивный эффект

H 2.1																	He
Li 1.0	Be 1.6											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.0	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.1	Rn

© 2007 Thomson Higher Education

Таблица электроотрицательности элементов по Полингу

Электронный эффект, обусловленный различной электроотрицательностью атомов и приводящий к смещению электронной плотности по σ -связи к атому с большим значением электроотрицательности, называется индуктивным эффектом. Эффект, возникающий при смещении электронов σ -связи к элементу с большим значением электроотрицательности чем у атома углерода, называют отрицательным индуктивным эффектом и обозначают $-I$ (электроноакцепторными заместителями). Под положительным индуктивным эффектом подразумевают смещение электронной плотности от менее электроотрицательного атома к атому углерода (электронодонорные заместители). Обозначают положительный индуктивный эффект $+I$.

+I эффект, электронодонорные заместители	-I эффект, электроноакцепторные заместители
-CH ₃ , -C ₂ H ₅ , -Alk, -O ⁻ , атомы металлов	-F, -Cl, -Br, -I, -OH, -NH ₂ , -NO ₂ , -COOH, -CHO, -C(O)R, -CN, -CHal ₃ , -CHHal ₂ , -SO ₃ H

2.2. Мезомерный эффект

Взаимодействие π-электронов связи углерод-углерод с электронами соседних π-связей, с неподелёнными парами электронов соседних атомов или с вакантными орбиталями, несущими положительный или отрицательный заряд называют мезомерным эффектом. Данный эффект заключается в дополнительном перекрывании атомных орбиталей вне плоскости молекулы и приводит к делокализации электронов, что проявляется в дополнительной стабилизации молекулы. Заместители, способствующие перемещению электронной плотности в направлении соседней π-связи, являются донорами электронов и обладают +M эффектом (электронодонорные заместители).



Те группы, которые в определённой степени оттягивают π-электроны от соседней π-связи, являются акцепторами электронов и обладают -M эффектом (электроноакцепторные заместители).

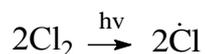


+M эффект, электронодонорные заместители	-M эффект, электроноакцепторные заместители
-NH ₂ , -NHR, -NR ₂ , -OH, -OR, -O ⁻ , -F, -Cl, -Br, -I	-NO ₂ , -COOH, -CHO, -C(O)R, -CN, - SO ₃ H

Теперь, зная электронные эффекты различных групп, можно переходить к их применению для определения структуры продукта реакции.

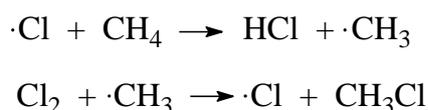
3. Реакции радикального замещения в насыщенных углеводородах. Галогенирование алканов.

Взаимодействие галогенов с хлором или бромом протекает по цепному радикальному механизму. Традиционно подобный механизм включает 3 стадии: 1. Зарождение цепи, 2. Рост цепи, 3. Обрыв цепи. В случае галогенирования первая стадия имеет вид:

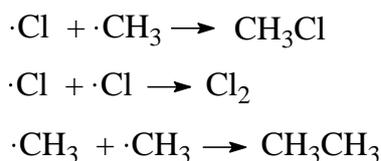


Для гомолитического разрыва связи галоген-галоген используется облучение жёстким ультрафиолетовым светом, нагревание до температуры 400-500 градусов, либо добавление инициатора цепной радикальной реакции, такого как органический пероксид.

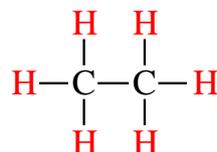
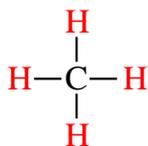
Вторая стадия заключается во взаимодействии образовавшихся радикалов с нейтральными молекулами, что приводит к образованию новых радикалов:



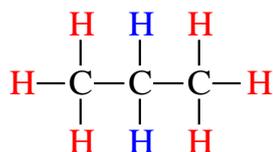
На заключительной стадии процесса происходит рекомбинация радикалов в нейтральные молекулы:



В молекулах метана и этана все атомы водорода эквивалентны, замещение любого из них всегда приводит к одному и тому же продукту.



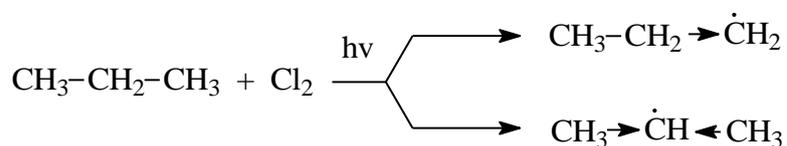
В случае пропана, который содержит первичные и вторичный атомы углерода, возможно образование двух моногалогенпроизводных:



Ключевым интермедиатом в данной реакции является образующийся при атаке радикала хлора или брома на молекулу алкана органический радикал:



Устойчивость интермедиата определяет региоселективность (избирательность) процесса. Так, для пропана возможно образование двух радикалов:



Из представленных радикалов вторичный является более устойчивым из-за стабилизации неспаренного электрона двумя +I эффектами алкильных групп, в то время как первичный стабилизирован только одним +I эффектом. Следовательно, основным продуктом галогенирования пропана является 2-хлор- или 2-бромпропан.



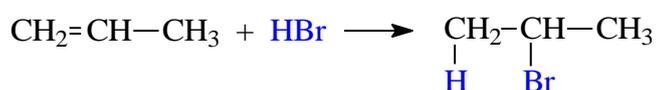
Таким образом, при помощи электронных эффектов можно оценить стабильность промежуточно образующегося радикала и предположить структуру основного продукта.

4. Электрофильное присоединение. Гидрогалогенирование алкенов.

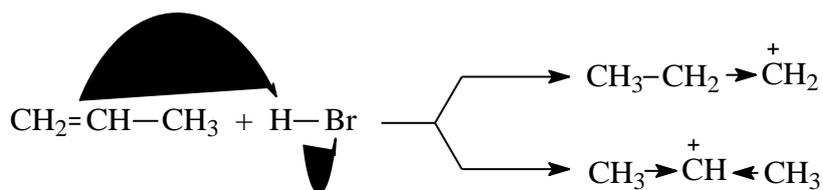
В 1869 году русским учёным Владимиром Васильевичем Марковниковым было сформулировано следующее правило:

«Когда несимметричный алкен соединяется с галогеноводородной кислотой, галоген присоединяется к атому углерода, содержащему меньше атомов водорода, то есть к атому углерода, на который больше влияют другие атомы углерода»

Правило Марковникова было сформулировано на основе большого количества экспериментов по присоединению молекул галогеноводорода к терминальным алкенам, в которых главным продуктом присоединения оказывался наиболее замещённый галогеналкан.

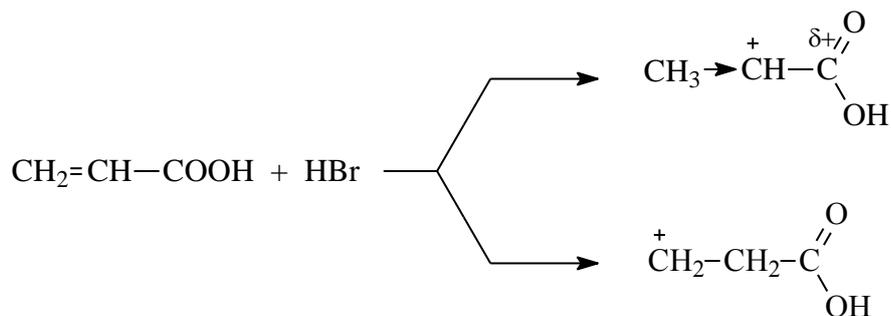


Позднее был установлен подробный механизм электрофильного присоединения к двойной связи, включающий промежуточное образование карбокатиона. Оценивая относительную стабильность карбокатионов можно высказать предположение об основном продукте реакций электрофильного присоединения. В случае присоединения галогеноводорода к терминальным алкенам возможно образование двух карбокатионов:

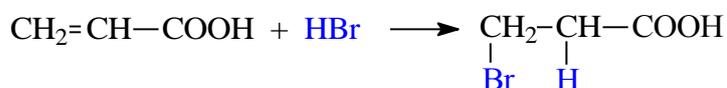


В данном случае, как и в случае радикалов, вторичный карбокатион стабилизирован двумя электронодонорными заместителями, в то время как первичный катион содержит только один электронодонорный заместитель. Следовательно, основным продуктом присоединения будет 2-бромпропан.

В случае если алкен содержит электроноакцепторный заместитель, такой как карбоксильная группа (-COOH), сульфогруппа (-SO₃H) или тригалогенметильный фрагмент (-CCl₃ или -CF₃), региоселективность процесса присоединения меняется на противоположную:

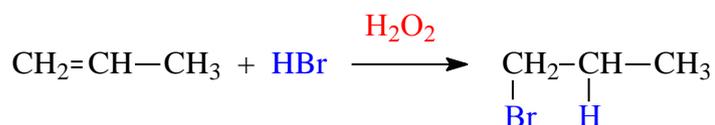


В этом случае вторичный карбокатион дестабилизирован -I и -M эффектом карбоксильной группы, в то время как в случае первичного карбокатиона подобная дестабилизация не наблюдается. Основным продуктом в данном случае является 3-бромпропионовая кислота:

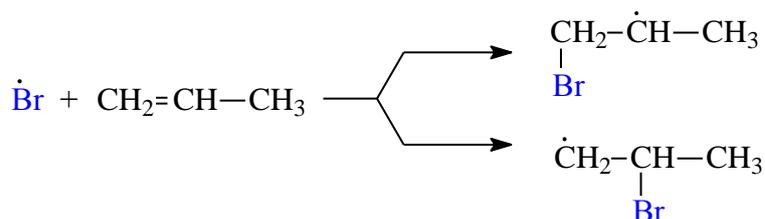
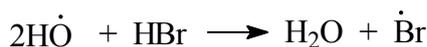


5. Радикальное присоединение бромоводорода к двойной связи.

В 1933 году был описан эффект, возникающий при добавлении в реакционную смесь перекиси водорода, заключающийся в полном изменении региоселективности процесса присоединения бромистого водорода к терминальным алкенам.



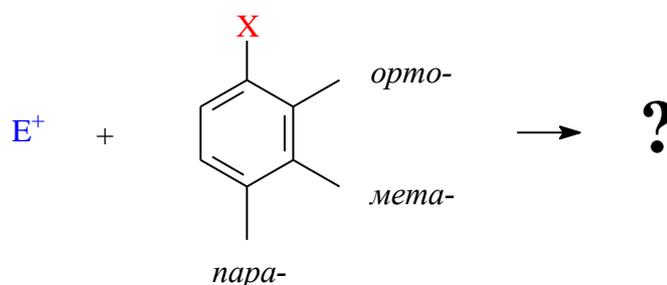
В данном случае интермедиатом процесса является органический радикал, образующийся при взаимодействии радикала брома с двойной связью:



Точно так же, как и в предыдущих случаях региоселективность процесса определяется устойчивостью промежуточно образующегося радикала. Вторичный радикал является более стабильным и его образование определяет избирательность всего процесса.

6. Электрофильное ароматическое замещение. Ориентация.

Реакция электрофильного ароматического замещения является той частью органической химии, где электронные эффекты раскрываются наиболее полно. Если в случае незамещённого бензола написание продуктов реакции не составляет больших трудностей, то при переходе к монозамещённым бензолам у электрофильной частицы есть три направления для атаки бензольного кольца.

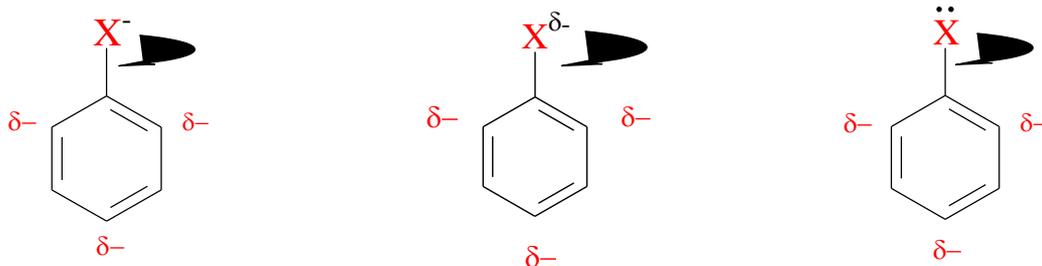


Традиционно в курсе средней школы ориентацию в монозамещённых производных бензола описывают с помощью так называемых ориентантов I или II рода.

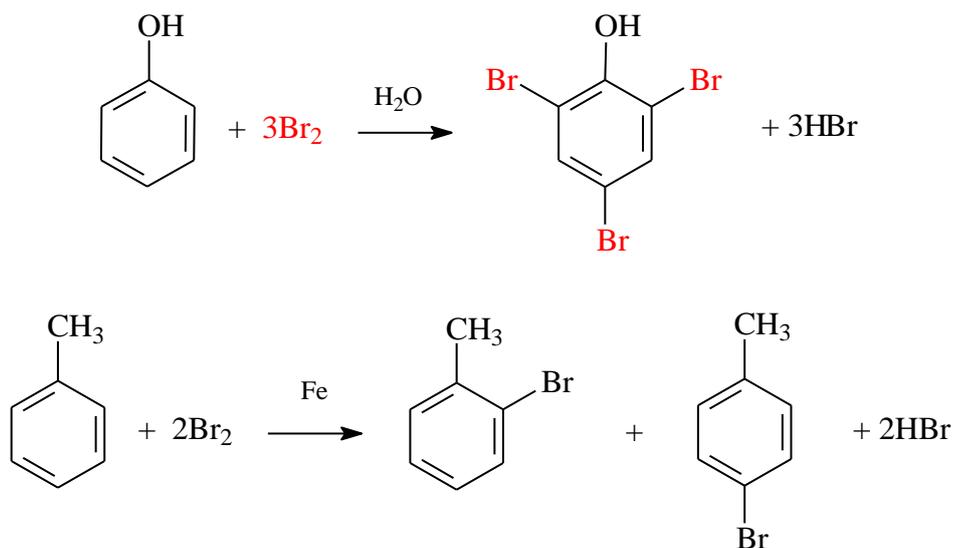
Ориентанты 1-го рода (орто- и пара- ориентанты)	Ориентанты 2-го рода (мета-ориентанты)
-CH ₃ , -C ₂ H ₅ , алкильные группы -OH, -OR, -NH ₂ , -NHR, -NR ₂ -F, -Cl, -Br, -I	-CCl ₃ , -CF ₃ , -CHCl ₂ -NO ₂ , -NH ₃ ⁺ , -SO ₃ H -C(O)X, X=H, R, OH, OR, Cl, NH ₂ -CN

В данной работе предлагается отойти от традиционной классификации заместителей и описать их как электронодонорные или электроноакцепторные заместители.

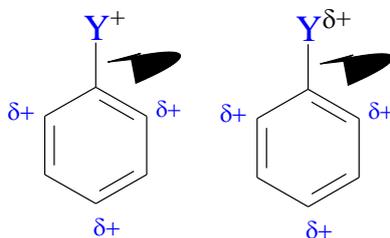
Ориентанты 1-го рода (*орто*- и *пара*- ориентанты), электронодонорные заместители, +I, +M эффекты (избыток электронной плотности):



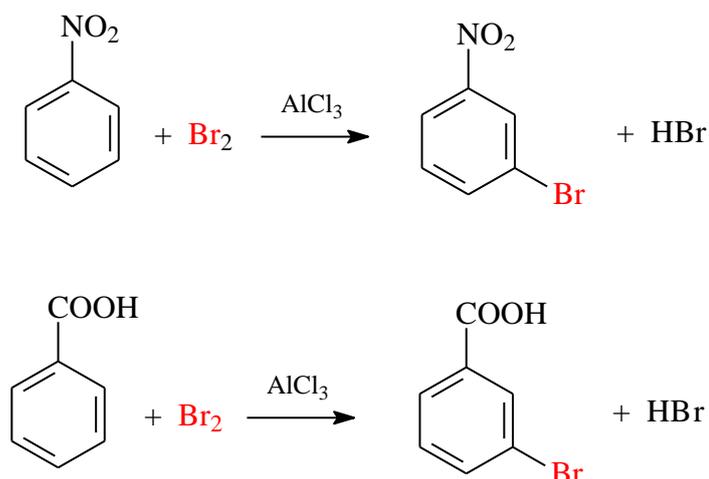
В случае подобных заместителей электрофильная частица преимущественно атакует *орто*- и *пара*- положения монозамещённого бензольного фрагмента.



При наличии в бензольном кольце электроноакцепторных заместителей ситуация меняется на противоположную: в *орто*- и *пара*- положениях сосредоточен избыточный положительный заряд, что крайне затрудняет электрофильную атаку в данные положения.

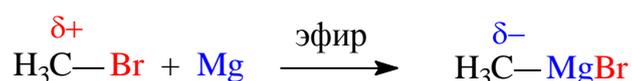


Единственным направлением для электрофильной атаки в этом случае остаётся только *мета*-положение:

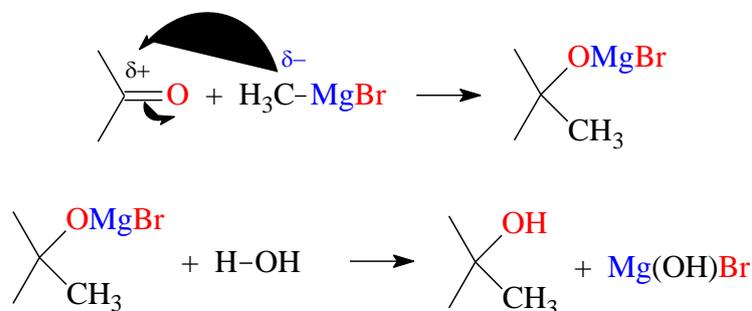


7. Нуклеофильное присоединение к карбонильной группе. Реактивы Гриньяра.

Реактивы Гриньяра, соединения вида RMgX , являются типичными представителями металлоорганических соединений, в которых атом углерода, связанный химической связью с металлом, несёт на себе отрицательный заряд и, следовательно, может проявлять нуклеофильные свойства. Реактивы Гриньяра получают при добавлении к стружке магния эфирного раствора галоидного алкила или ароматического галогенпроизводного:

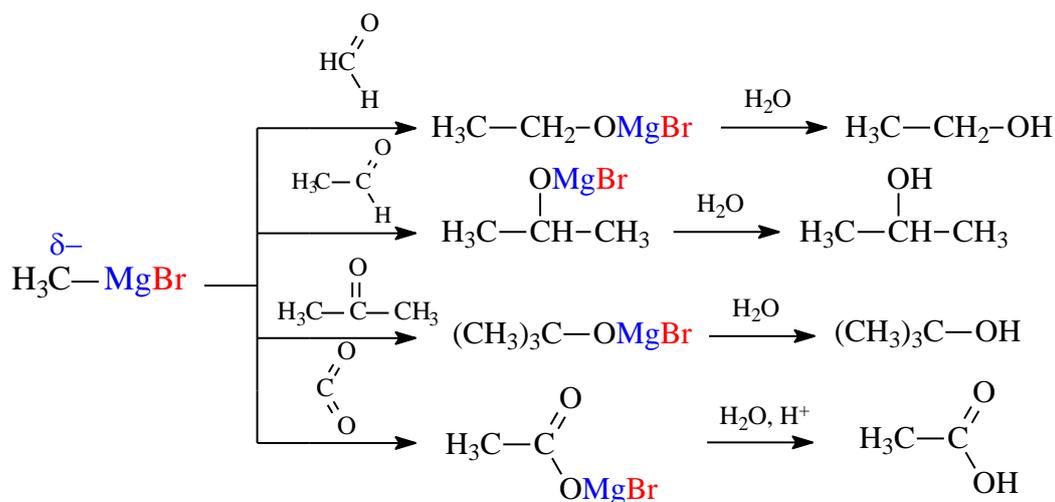


При этом атом углерода из электрофильного превращается в нуклеофильный, который и атакует карбонильную группу альдегида, кетона, сложного эфира или углекислого газа:



В зависимости от вида карбонильной группы после гидролиза может быть получен широкий спектр соединений, содержащих гидроксильную

группу, таких как первичные, вторичные, третичные спирты и, в случае реакции с углекислым газом, карбоновые кислоты:



Синтетический потенциал взаимодействия реактивов Гриньяра с различными представителями карбонильной группы трудно переоценить, данная реакция отвечает на один из главных запросов органической химии – направленное образование химической связи между двумя атомами углерода. В 1912 году Виктор Гриньяр был удостоен Нобелевской премии за методологию построения связи углерод-углерод.

Спасибо за внимание!

Официальный сайт химического факультета МГУ:

<http://www.chem.msu.ru>

Дополнительное образование на химическом факультете:

<http://www.chem.msu.ru/rus/addedu/>

Ассоциация учителей и преподавателей химии:

<http://auph.ru/>

Электронная почта: chem.dpo@hist.msu.ru



<http://teacher.msu.ru>



<http://mosmetod.ru>



Дополнительное образование в МГУ



www.msu.ru/dopobr



dopobr@rector.msu.ru