

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

НР

НАУКА В РЕГИОНЫ

Методические материалы по
органической химии
Часть 2 — Механизмы реакций
органической химии



Иннопрактика

МФТИ

2021

Авторы и составители:

Судьин В. В., Рязанцев С. В.

Содержание

Введение	5
Энергетические профили реакций	6
Стабильность и энергетические уровни	7
Зависимость константы связи от изменения энергии	11
Как сместить равновесие в сторону образования продуктов? .	15
Задачи	17
Механизм реакции электрофильного присоединения к алкенам	19
Электрофильное присоединение к несимметричным алкенам .	21
Правило Марковникова	26
Задачи	27
Механизмы реакций с участием радикалов	32
Что такое радикалы?	32
Гетеролитический и гомолитический разрыв связи	33
Стабильность радикалов	33
Радикальное галогенирование алканов	34
Селективность галогенирования алканов	36
Бромирование алканов более селективно, чем хлорирование .	37
Радикальное присоединение галогенводородов	38
Аллильное бромирование	40
Задачи	41

Электрофильное ароматическое замещение	47
Типы реакций электрофильного замещения	49
Влияние заместителей на скорость электрофильного замещения	52
Задачи	56

Введение

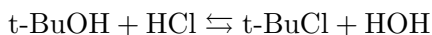
Данное пособие предназначено для проведения занятий по органической химии углубленного уровня со школьниками 10 классов. Предполагается, что учащиеся, занимающиеся по данному пособию, имеют соответствующие знания, полученные из обычного школьного курса органической химии. Пособие можно использовать для подготовки параллельно с освоением базового школьного курса или после его освоения. Целью его написания является знакомство школьников с предметом органической химии на доступном для восприятия уровне в тех терминах, в которых введение в данную дисциплину преподаётся в ВУЗах.

Данное пособие является второй частью курса факультативных занятий. Оно во многом базируется на материалах общей органической химии, изложенных в первой части курса. Основной упор в этой части сделан на разъяснении механизмов, по которым протекают реакции в органической химии и их влияния на получаемый результат. Материал представлен в виде подробного теоретического введения, набора разобранных типовых задач и списка задач, рекомендованных к самостоятельному решению из литературных источников.

Энергетические профили реакций

Некоторые реакции органической химии протекают при температурах выше 100°C , например, в кипящем растворителе, в то время как другие проводятся в условиях сильного охлаждения, например, при -70°C в смеси сухого льда (твёрдый CO_2) с ацетоном. Некоторые реакции протекают за секунды, другие проводятся на протяжении нескольких часов, а иногда и дней. В некоторых реакциях количество реагентов должно строго соответствовать друг другу, а в некоторых используют большие избытки одного из реагентов. Для некоторых реакций в качестве растворителя используется вода, а в некоторых случаях даже наличия её следов стараются избегать. Почему для протекания реакций существует такой большой спектр различных условий, и как выбрать правильные условия для получения желаемого результата? Для ответа на этот вопрос, помимо понимания особенностей механизмов реакций, необходимо иметь представление об энергии, затрачиваемой или выделяющейся в ходе химических превращений.

Некоторые реакции бывают обратимы. Например, добавление хлороводорода к трет-бутиловому спирту вызывает образование воды и трет-бутил хлорида. При этом добавление воды к трет-бутил хлориду вызывает образование трет-бутанола и хлороводорода.



Вещества отличаются по относительной стабильности. Например, HF является более сильной кислотой, чем CH_4 , поскольку сопряженное основание F^- стабильнее (имеет меньшую энергию) сопряженного основания CH_3^- из-за более высокой электроотрицательности фтора.

Помимо этого скорости различных химических реакций отличаются во много раз при замене одних реагентов на другие аналогичные. Например, относительная скорость хлорирования (в условных единицах) толуола (метилбензола) с образованием орто-хлортолуола составляет 617, а хлорирования трет-бутилбензола — 72.

Рассмотрим подробно, почему некоторые реакции могут протекать в прямом и обратном направлении, некоторые протекают необратимо, а

некоторые достигают равновесия с постоянными концентрациями продуктов и реагентов, и какое отношение к этому имеет устойчивость (стабильность) частиц и молекул, участвующих в реакции. Для понимания этого мы будем разбивать механизмы реакций на стадии и выяснять какая из них наиболее важна. Но сначала необходимо определить, что мы подразумеваем под устойчивостью или стабильностью молекул или частиц.

Стабильность и энергетические уровни

Ранее мы использовали слово стабильность неопределённо, просто утверждая, что одно соединение «стабильнее» другого. На самом деле такое утверждение означает, что соединение, называемое более стабильным, обладает меньшей энергией, чем называемое менее стабильным. Например, как известно, алкены могут существовать в виде двух изомеров, которые называются цис- и транс-. При этом цис-алкены менее стабильны, чем транс-алкены. Для того, чтобы измерить различие в стабильности, а значит, и в энергии молекул, можно превратить две разные молекулы — цис и транс-алкены — в один и тот же алкан, добавив молекулу водорода. В ходе этой реакции выделяется энергия, которая расходуется на нагрев системы. Измерив разницу в выделившейся теплоте, мы сможем определить различие в энергии между двумя процессами. Если в качестве алкенов для такого эксперимента мы возьмём цис- и транс-бутены, то в результате обнаружим, что цис-алкен даёт нам приблизительно на 2 кДж/моль больше энергии.

Цис-бутен имеет более высокую энергию, и поэтому он менее стабилен. Для наглядности можно представить процесс гидрирования алкена на энергетической диаграмме (рисунок 1). Здесь красными линиями отмечены уровни энергии исходных веществ и получаемого алкана. Черными стрелками показано изменение энергии в результате гидрирования. Снижение энергии молекулы в процессе гидрирования приводит к выделению энергии в виде тепла, поскольку энергия не может исчезнуть или появиться из ниоткуда. Выделение большего количества энергии при гидрировании цис-алкена говорит о том, что энергия этой молекулы выше, чем энергия транс-алкена. Энергия, соответствующая разнице между цис- и транс-состояниями, отмеченная

на диаграмме зелёной стрелкой, должна быть затрачена при переходе из транс-алкена в цис-алкен или выделится при переходе из цис-алкена в транс-алкен. При этом более высокую энергию молекулы цис-алкена можно объяснить напряжениями, образующимися из-за более сильного отталкивания заместителей, расположенных в этом случае ближе, чем в транс-алкене.

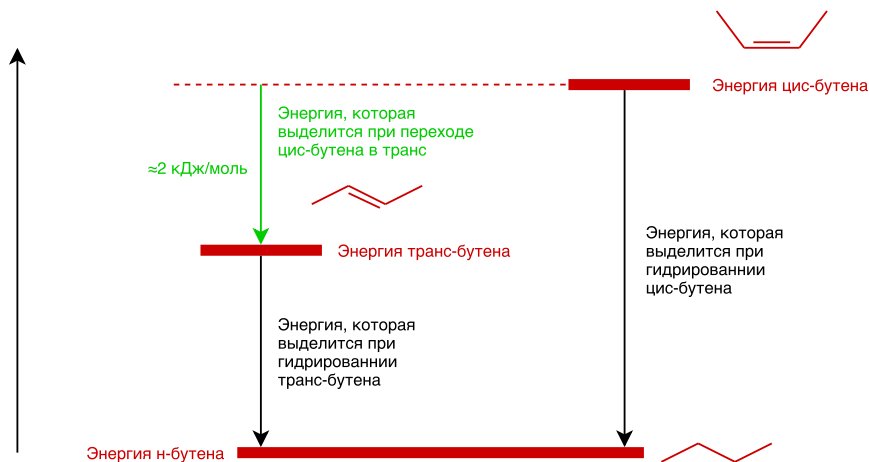


Рис. 1

Сравнение энергии двух молекул наиболее интересно в случае возможности их взаимного превращения друг в друга (рисунок 2). Например, в случае молекулы амида вращение связи C–N происходит медленно за счёт сопряжения неподелённой пары атома азота и π -орбиталей двойной связи. Можно было бы ожидать существования

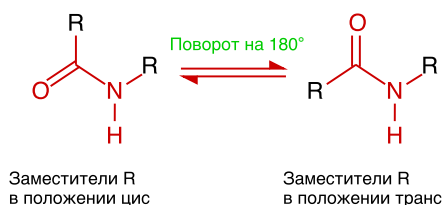


Рис. 2

двух изомеров молекулы, представленной на рисунке 2 — одну с транс-расположением заместителей и одну с цис-расположением.

С увеличением размера заместителя будет возрастать разница в энергии между этими двумя формами. Изменение энергии молекулы при вращении связи C–N можно изобразить на энергетической диаграмме (рисунок 3).

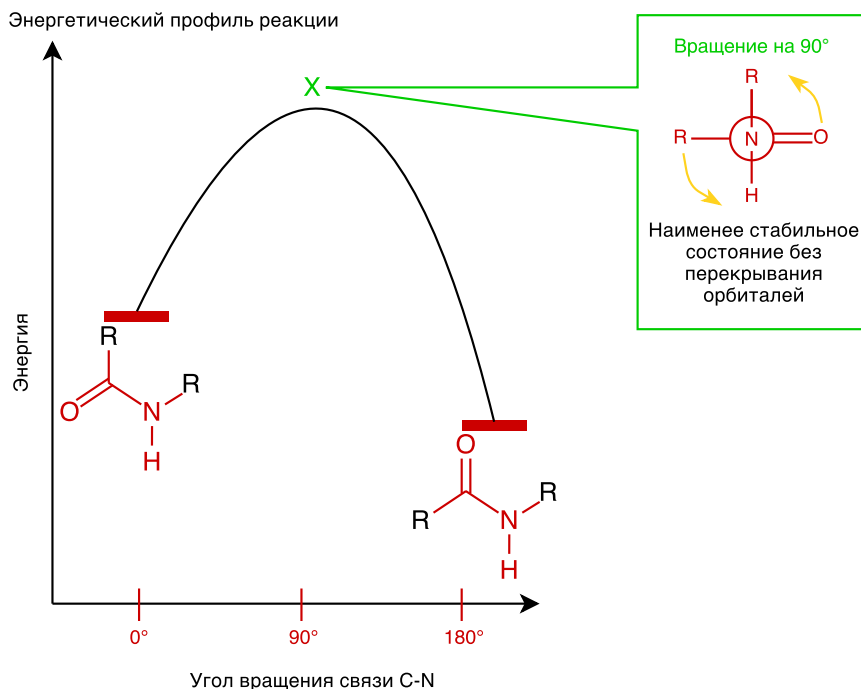


Рис. 3

По оси абсцисс на представленной диаграмме отображается угол вращения –COR фрагмента молекулы относительно оси связи C–N. Красными линиями показаны уровни энергии молекулы в двух крайних состояниях. Черная линия показывает изменение энергии молекулы, которое сопровождается её внутреннее вращение. Энергия возрастает, когда начинается вращение относительно связи C–N и достигает максимума в точке X, в которой вращение на 90° приводит к полному уничтожению сопряжения неподелённой пары азота и π -орбиталей связи

C=O, а затем вновь падает при восстановлении сопряжения. Относительные энергии двух состояний будут зависеть от природы заместителя R. Ситуация, в которой уровни энергии при расположении заместителей в конфигурации цис- и транс- существенно отличаются характерна для объёмных заместителей R, например, трет-бутила.

Переход из одной формы в другую возможен в обе стороны. При этом в случае равенства скоростей прямой и обратной реакции будет достигнуто равновесие. Описание равновесия в такой системе возможно при помощи константы K , описываемой следующим выражением:

$$K = \frac{[\text{амид с транс-расположением R}]}{[\text{амид с цис-расположением R}]},$$

где K — константа равновесия, в квадратных скобках приведены концентрации соответствующих компонентов в моль/л. Поскольку цис-форма является менее устойчивой, то в случае объёмных заместителей R значение константы будет очень большим.

Другим крайним случаем является отсутствие заместителей на атоме азота (атом азота связан с группой C=O и двумя атомами водорода). В таком случае оба состояния будут иметь равную энергию (рисунок 4). При этом внутреннее вращение молекулы вокруг связи C–N будет происходить так же, как и в предыдущем случае, но конечные состояния будут идентичны. В случае если бы удалось измерить константу равновесия такого процесса — она была бы точно равна 1.

Вращение вокруг связи C–N в молекулах амидов является простым примером равновесной реакции. В этом случае протекание процесса может быть представлено в виде зависимости энергии молекулы от угла поворота, но для более общего описания химических процессов, в которых вращение происходит не слишком часто, удобно использовать такое понятие как «координата реакции». Координата реакции безразмерна и отражает степень химического превращения в элементарном акте химической реакции. В целом координата реакции является некой функцией от расстояния между ядрами атомов, но обычно, для удобства, не выражается численно на энергетических диаграммах.

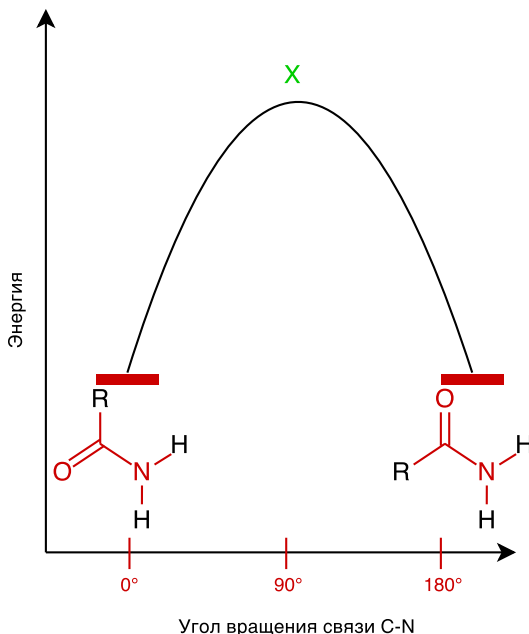


Рис. 4

Зависимость константы связи от изменения энергии

На примере превращения молекулы амида мы увидели, что, когда энергии исходного состояния и конечного состояния равны, константа равновесия должна равняться 1. В случае, когда энергия продукта ниже энергии исходных веществ мы говорим, что K должна быть большой. При этом мы имеем строгое численное соотношение между значением константы равновесия и разницей в энергии между продуктами и реагентами, которое в условиях равновесия выражается следующим уравнением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K,$$

где ΔG^0 — величина стандартного изменения энергии Гиббса (отражает изменение энергии системы), R — универсальная газовая постоянная, T — температура в Кельвинах, \ln — натуральный логарифм ($\ln e^x = x$), K — константа равновесия.

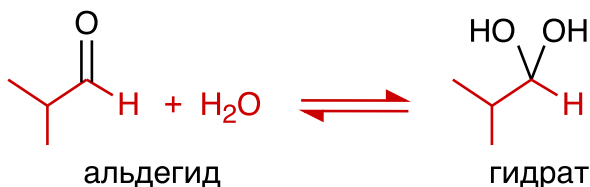
Это уравнение позволяет нам вычислить равновесный состав (концентрацию каждого из компонентов, находящихся в равновесии) при условии, что мы знаем разницу в энергии между продуктами и реагентами.

Пример: гидратация альдегида.

Для примера рассмотрим реакцию гидратации изобутиральдегида (2-метилпропаналь). Вода может обратимо присоединяться к карбонильной группе альдегида с образованием соответствующего гидрата.

Константа равновесия для этого процесса:

$$K = \frac{[\text{Гидрат}]}{[\text{Альдегид}]}$$



Концентрации альдегида и его гидрата в водном растворе могут быть определены путём измерения поглощения раствором УФ-излучения. Такие эксперименты показывают, что в водном растворе при 25°C концентрация альдегида примерно в 2 раза больше, чем концентрация гидрата. Таким образом значение константы приблизительно равно 0.5. Используя приведенное выше уравнение, мы находим, что соответствующее значение ΔG^0 равно $-8.314 \times 298 \times \ln 0.5 = +1.7$ кДж/моль. Таким образом можно сказать, что гидрат альдегида на 1.7 Дж/моль выше по энергии в водном растворе, чем альдегид. Данное соотношение показано на энергетическом профиле реакции, представленном на рисунке 5.

Знак ΔG^0 говорит нам являются продукты или реагенты предпочтительными при равновесии.

В приведенном примере энергия гидрата выше, чем энергия альдегида, а константа равновесия соответственно меньше 1. В случае, когда константа меньше 1, т. е. равновесие смещено в сторону исходных веществ,

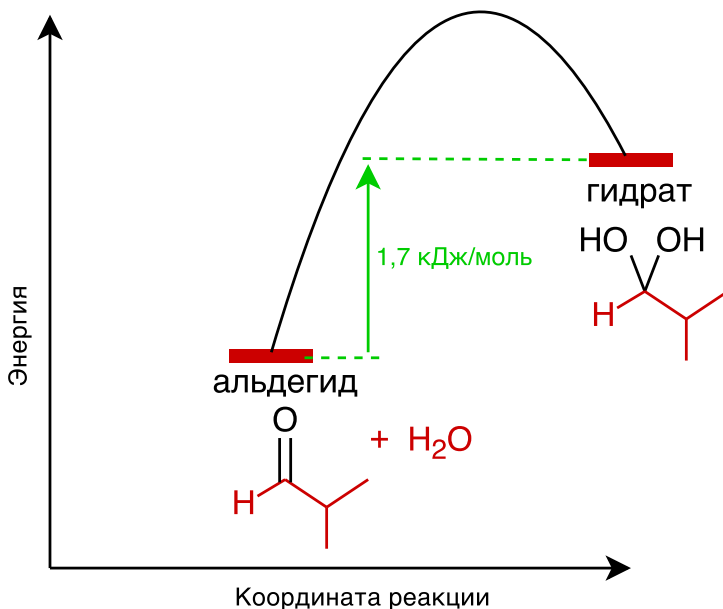


Рис. 5

знак ΔG^0 будет положительным (т. к. логарифм числа меньше единицы отрицательный). И наоборот, для реакции, в которой равновесие смещено в сторону образования продуктов, константа равновесия будет больше единицы, её логарифм будет положительным и знак ΔG^0 будет отрицательным. Когда K равна 1, так как $\ln 1 = 0$, ΔG^0 будет равно нулю. Таким образом, величина ΔG^0 говорит нам о положении равновесия.

- Если величина ΔG^0 отрицательна, то в равновесии будут преобладать продукты.
- Если величина ΔG^0 положительна, в равновесии будут преобладать исходные реагенты.
- Если величина ΔG^0 равна нулю, то константа равновесия для реакции будет равна 1.

Небольшое изменение ΔG^0 приводит к сильному изменению K .

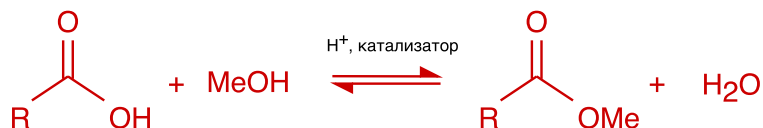
Малая разница между уровнями энергии альдегида и его гидрата сыграла значительную роль в определении равновесного состава. Энергия 1.7 кДж/моль действительно мала по сравнению, например, с типичной связью С–С, прочность которой составляет около 350 кДж/моль. Это связано с наличием логарифма в уравнении $\Delta G^0 = -RT \ln K$, благодаря которому K имеет степенную зависимость от изменения энергии. В таблице 1 приведены константы равновесия, соответствующие различным значениям ΔG^0 в диапазоне от 0 до 50 кДж/моль. Это относительно небольшие энергетические различия, но константы равновесия меняются при этом на несколько порядков. В обычной химической реакции смещение равновесия в сторону образования продуктов может означать получение смеси содержащей, например, 98% продукта и 2% исходного вещества. Из таблицы 1 видно, что для этого требуется константа равновесия чуть более 50 и разность энергий всего 10 кДж/моль.

Зависимость K и состава системы от ΔG^0		
ΔG^0 , кДж/моль	K	Содержание более стабильного компонента, %
0	1	50
1	1.5	60
2	2.2	69
3	3.5	77
4	5	83
5	7.5	88
10	57	98
15	430	99.8
20	3200	99.97
50	580000000	99.9999998

Таблица 1

Как сместить равновесие в сторону образования продуктов?

Для примера рассмотрим реакцию образования сложных эфиров из спиртов и карбоновых кислот. В качестве спирта возьмём метанол. Уравнение такой реакции можно записать в следующем виде:



Константа равновесия такой реакции может быть записана в виде следующего выражения:

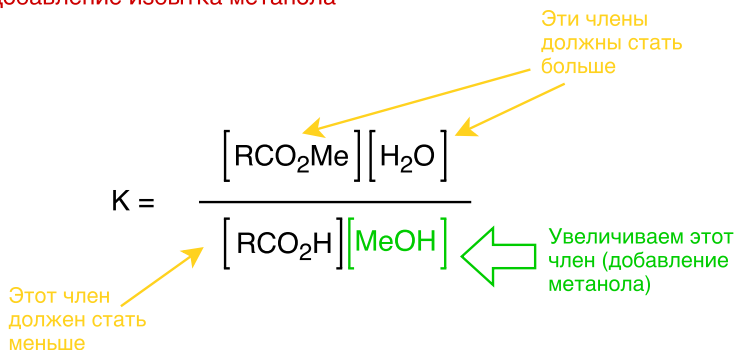
$$K = \frac{[\text{RCOOMe}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}] \cdot [\text{MeOH}]}$$

При температуре 25°C значение константы приблизительно равно 1. Это означает, что с энергетической точки зрения положение равновесия не благоприятствует ни образованию продуктов, ни распаду продуктов с образованием исходных реагентов. Важно отметить, что при любой постоянной температуре K остаётся неизменной, независимо от концентраций веществ, входящих в её выражение. Выполнение этого условия даёт нам возможность смещать равновесие в сторону продуктов или реагентов путём изменения концентрации веществ, входящих в выражение константы, поскольку соотношение между ними должно быть постоянным.

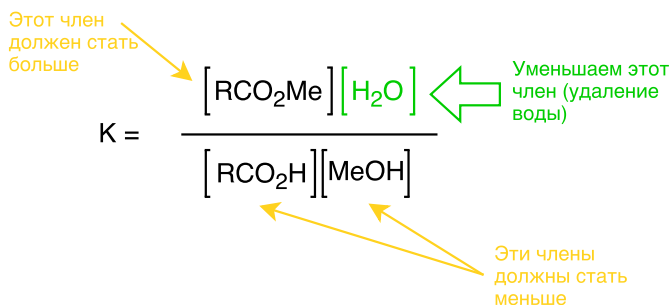
Представим, что мы значительно повысили концентрацию метанола в системе. При этом, $[\text{MeOH}]$ увеличится, но общее значение константы должно остаться неизменным. Единственной возможностью для реализации такого процесса является снижение количества кислоты за счёт её преобразования в эфир и воду.

Рассмотрим другую ситуацию. Представим, что мы сильно снизили количество воды в системе. Для того, чтобы значение константы равновесия всё ещё равнялось 1 значения $[\text{RCOOH}]$ и $[\text{MeOH}]$ должны стать меньше, за счёт образования сложного эфира, а $[\text{RCOOMe}]$ должно вырасти.

Добавление избытка метанола



Удаление воды из сферы реакции



Легко заметить, что, как удаление воды из области реакции, так и добавление избыточного количества спирта, приводит к смещению равновесия в сторону образования сложного эфира и повышает его концентрацию в равновесной смеси. Именно такими методами пользуются для смещения равновесия в реальных синтезах сложных эфиров — проводят реакцию в большом избытке спирта и постоянно удаляют воду из области реакции при помощи дистилляции. При этом для реакции используют кислотные катализаторы, которые при этом не содержат в себе воды — например, концентрированная серная кислота или газообразный HCl. Кислотный катализатор не изменяет положение равновесия, а только увеличивает скорость реакции, позволяя равновесию наступить быстрее.

Задачи

- 1) Постройте энергетическую диаграмму реакции цис-транс-изомеризации бутена-2, если известно, что разница в энергии между цис- и транс-изомерами составляет 2 кДж/моль.

Решение: Известно, что цис-алкены менее устойчивы, чем транс-алкены. Соответственно, цис-бутен-2 будет находиться выше по энергии на 2 кДж/моль, чем транс-бутен-2. Образование переходного состояния требует разрыва π -связи алкена, что приведёт к образованию менее стабильного промежуточного состояния. Энергетический профиль реакции изомеризации цис-алкена в транс-алкен представлен на рисунке 6.

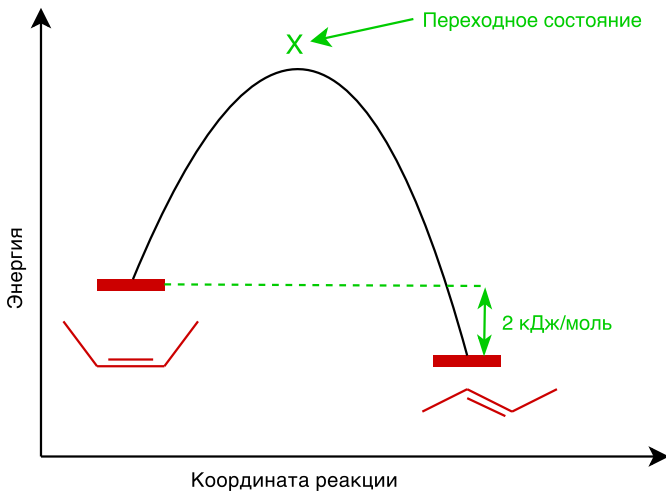


Рис. 6

- 2) Определите константу равновесия реакции при 25°C по энергетической диаграмме из п. 1.

Решение: Разница в энергии между продуктами и реагентами в реакции составляет 2 кДж/моль. При этом реагенты находятся по шкале энергии выше, чем продукты. Соответственно, ΔG^0

реакции составляет -2 кДж/моль. Используя выражение:

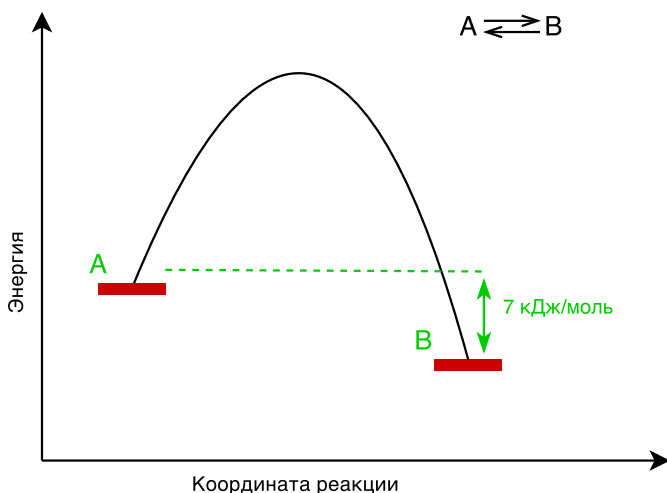
$$\Delta G^0 = -RT \ln K,$$

находим, что

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right).$$

$$\left. \begin{array}{l} R = 8.31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \\ e = 2.71 \\ T = 298 \text{ К} \\ \Delta G^0 = -2000 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \end{array} \right\} \Rightarrow K = 2.24$$

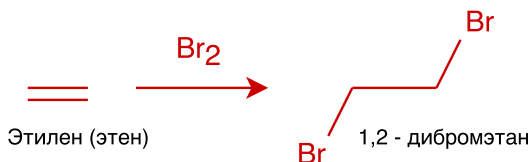
- 3) Определите константу равновесия и доли продуктов и реагентов по энергетической диаграмме реакции.



Решение: Разница в энергии между начальным и конечным состоянием составляет 7 кДж/моль. Исходя из этого значения можем найти константу равновесия $K = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right)$, она составит 16.9. Поскольку для такой реакции $K = \frac{[B]}{[A]}$, доля вещества В составит 94,4%, а вещества А — 5,6%.

Механизм реакции электрофильного присоединения к алкенам

Реакция с бромной водой, приводящая к обесцвечиванию коричневого раствора брома — классический метод определения наличия в веществе ненасыщенных (двойных и тройных) связей. В случае алкенов обесцвечивание происходит из-за химической реакции присоединения молекулы брома к двойной связи алкена. Продуктом реакции является дибромалкан, обычно не имеющий окраски.



Чтобы понять, почему происходит эта реакция и почему продукт имеет именно такое строение, можно рассмотреть её протекание в терминах нуклеофилов и электрофилов, обсужденных ранее. Когда встречается любая органическая реакция, механизм которой не очевиден — хорошим началом является определить, какой реагент является электрофилом, а какой нуклеофилом.

Очевидно, что ни этилен, ни молекула брома не заряжены. При этом молекула брома имеет склонность к присоединению электронов и является электрофилом, реагируя со многими нуклеофилами, а в двойной связи этилена присутствуют заполненные орбитали, образующие π -связь, лежащие по энергии выше орбиталей, образующих σ -связи, что позволяет такой молекуле проявлять нуклеофильные свойства. Другие простые алкены проявляют аналогичные нуклеофильные свойства в реакциях с электрофилами.

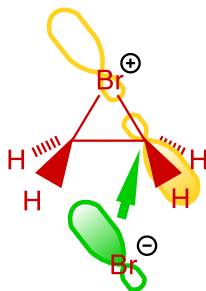
Как будет происходить эта реакция? Для того, чтобы понять, с какой точкой молекулы алкена будет взаимодействовать бром — найдём место, обладающее наибольшей электронной плотностью. Наибольшая электронная плотность наблюдается посередине между двумя атомами углерода, где перекрываются σ - и π -орбитали. Один атом брома при этом образует химическую связь с двумя атомами углерода, используя

их электроны, расположенные на π -орбиталях. Поскольку прочность связи $\text{Br}-\text{Br}$ мала, второй атом брома отделяется. При этом он забирает с собой оба электрона связи, поскольку второй атом использует для образования связи с алкеном электроны π -орбиталей. Поскольку изначально молекула брома была электронейтральной, а отделившийся атом брома, забрав оба электрона связи приобретает отрицательный заряд, атом брома, связавшийся с алкеном должен иметь заряд положительный. Этот положительный заряд на атоме брома будет скомпенсирован перемещением электронов на π -орбиталях алкена и перераспределён по всем трём атомам ($\text{C}-\text{Br}-\text{C}$), участвующим в образовании новых связей.

Таким образом в результате этой стадии происходит образование так называемого бромониевого катиона, который имеет треугольное строение и положительный заряд и отрицательно заряженного бромид иона Br^- .



Таким образом перед второй стадией реакции то, во что превратилась молекула алкена и то, во что превратилась молекула брома, поменялись ролями. Теперь бромониевый ион, имеющий положительный заряд, является электрофилом, а бромид-ион, имеющий отрицательный заряд, является нуклеофилом. Дальнейшая реакция представляется опять в виде реакции нуклеофила с электрофилом. Причём, если нуклеофил будет образовывать химическую связь с атомом брома, то

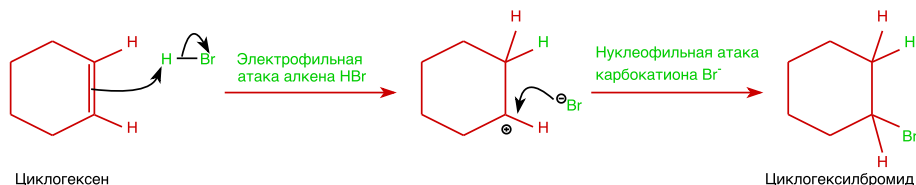


в итоге получится молекула Br_2 и алкен. Т.е. первая стадия реакции, приводящая к образованию бромнииевого иона, обратима. Если бромид-ион будет образовывать связь с атомом углерода, то в реакции получится продукт присоединения обоих атомов брома к молекуле алкена. Важно отметить, что подойдя к бромнииевому иону со стороны атома брома бромид-ион с большей вероятностью образует связь с ним, чем с атомом углерода, приведя к регенерации Br_2 и алкена. Таким образом конечный продукт присоединения двух атомов брома подразумевает их подход к молекуле с противоположных сторон.

Электrophильное присоединение к несимметричным алкенам

В рассмотренной реакции присоединения молекулы брома к двойной связи алкена каждый атом углерода, образующий двойную связь, соединён с одним и тем же набором атомов. И в реакции с другими электрофилами, например, с HBr , не будет разницы к какому из атомов углерода присоединится Br , а к какому — H . При этом в случае присоединения HBr к несимметричным алкенам всегда возможны два разных продукта.

Рассмотрим сначала реакцию HBr с симметричным алкеном на примере циклогексена. На первой стадии происходит присоединение электрофильной частицы H^+ к двойной связи, обладающей повышенной электронной плотностью. В этом случае не происходит образования частицы, подобной бромнииевому иону, поскольку атом водорода не имеет орбиталей, необходимых для образования связей сразу с двумя атомами углерода.

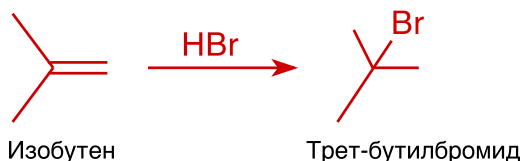


Получаемая на первой стадии частица называется карбокатион. В ней атом водорода образует связь с атомом углерода за счёт разрыва π -

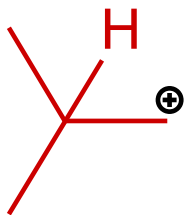
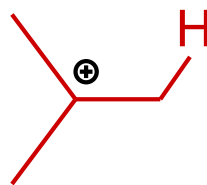
связи и перехода электрона, участвующего в образовании этой связи от второго атома углерода на атом водорода. Соответственно, на атоме углерода, ранее образывавшем двойную связь, но не связавшимся с водородом, появляется положительный заряд. Дальнейшая реакция карбокатиона с отрицательно заряженным бромид-ионом протекает очень быстро. Таким образом реакция электрофильного присоединения HBr к алкenu является удобным способом получения алкилбромидов.

Рассмотрим две другие реакции добавления HBr к алкенам, которые отличаются тем, что алкены в них несимметричны.

В первой реакции HBr присоединяется к изобутену с образованием трет-бутилбромида.



На первой стадии возможно два различных варианта присоединения протона к изобутену. Первый вариант, когда протон присоединяется к незамещённому атому углерода, приводит к образованию третичного карбокатиона (положительно заряженный атом связан с тремя атомами углерода).



При другом варианте, когда протонированию подвергается более замещённый атом углерода, образуется первичный карбокатион.

Вероятность прохождения реакции каждого из карбокатионов с бромид-ионом пропорциональна их содержанию в реакционной смеси. При этом любой из катионов обладает энергией большей, чем исходные алкен и бромоводород. Таким образом энергетический профиль первой стадии реакции с образованием карбокатиона можно представить в виде диаграммы, показанной на рисунке 7.

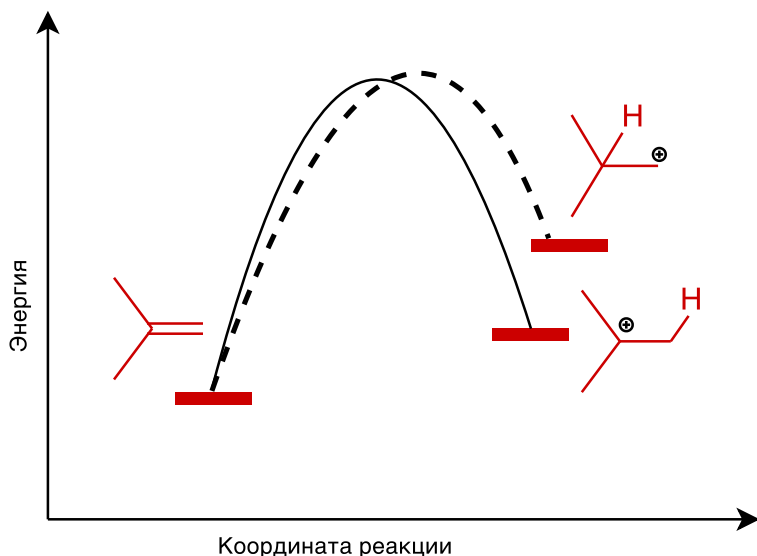


Рис. 7

Преобладание продуктов присоединения протона к менее замещённому атому углерода объясняется большей устойчивостью третичного карбокатиона и, соответственно, большим его содержанием в реакционной смеси.

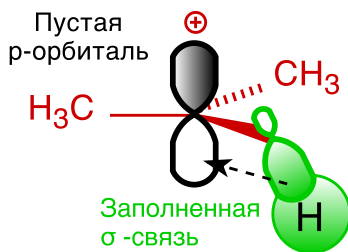
В чём причина повышенной устойчивости третичного карбокатиона относительно первичного? По своей природе карбокатионы являются неустойчивыми частицами. При этом устойчивость тем хуже, чем более локализованным является заряд. Другими словами присутствие области с высокой плотностью заряда снижает стабильность частицы. Таким образом делокализация заряда на разные участки молекулы приводит к повышению её устойчивости.

Алкильные заместители стабилизируют карбокатионы.

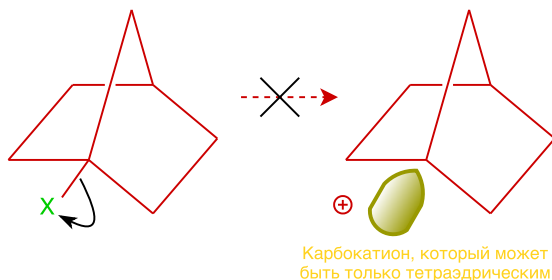
Положительный заряд на атоме углерода в карбокатионе приводит к смещению электронной плотности соседних с ним σ -связей благодаря индуктивному эффекту. Положительный заряд на атоме углерода притягивает к себе отрицательно заряженные электроны соседних ато-

мов. При этом поскольку электроотрицательность углерода выше, чем электроотрицательность водорода, то при наличии последнего способность групп атомов к передаче электронов положительно заряженному атому углерода возрастает. Смещение электронной плотности в сторону положительно заряженного атома вызывает частичный положительный заряд на соседних атомах (т.к. от изначально нейтральных атомов частично ушли отрицательно заряженные электроны), что приводит к делокализации заряда карбокатиона и к повышению его стабильности.

Другой важной особенностью является форма карбокатиона. Образование положительного заряда, является следствием ухода электрона. Образующаяся при этом пустая орбиталь не может участвовать в гибридизации.



Таким образом атом углерода, имеющий положительный заряд, гибридизован в состоянии sp^2 и три его связи с соседними атомами находятся в одной плоскости. Помимо этого не участвующая теперь в гибридизации p -орбиталь располагается на оси перпендикулярной плоскости расположения этих связей. При этом её ось близка к оси σ -связи



между водородом и соседним атомом углерода так, что возможно их частичное перекрытие и миграция электронной плотности на пустую p -орбиталь.

Данный эффект настолько важен, что в случае, когда геометрическое строение молекулы не позволяет образовать плоский карбокатион, он не образуется вовсе.

Таким образом стабильность карбокатионов увеличивается при переходе от первичного ко вторичному и далее к третичному.

Сопряжение стабилизирует карбокатионы.

Третичные карбокатионы стабильнее первичных, но ещё большая стабилизация наблюдается в том случае, когда пустая p -орбиталь карбокатиона может перекрываться с p -орбиталями, образующими π -связи на соседних атомах. При этом за счёт явления химического резонанса, которое обсуждалось ранее, в аллильном катионе может происходить переход электронов с перемещением положительного заряда и двойной связи с атома на атом (рисунок 8), что сильно повышает степень делокализации заряда и приводит к существенной стабилизации карбокатиона.

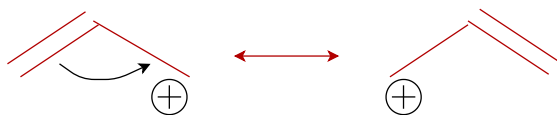
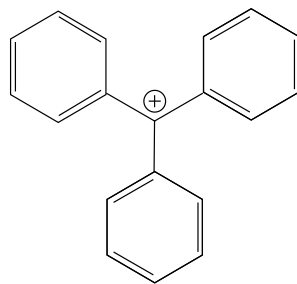


Рис. 8

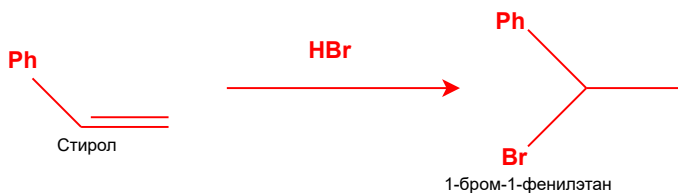
При этом ещё более стабильным будет карбокатион, в котором положительно заряженный атом углерода будет связан с тремя фенильными заместителями. В этом случае перекрытие p -орбитали с ароматическими системами трёх бензольных колец создаст возможность для наибольшей делокализации положительного заряда и стабилизации карбокатиона соответственно.



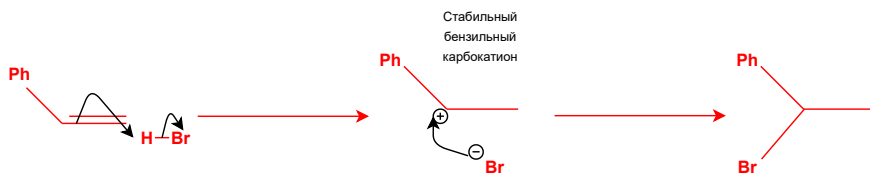
Другую возможность для делокализации заряда предоставляют непо-

делённые пары электронов на соседних атомах. Поскольку такие пары находятся также на *p*-орбиталях, их сопряжение орбиталью карбокатиона возможно и приведёт к смещению электронной плотности в сторону положительно заряженного атома.

Примером реакции, в которой сопряжение в карбокатионе определяет продукт, является присоединения HBr к стиролу.



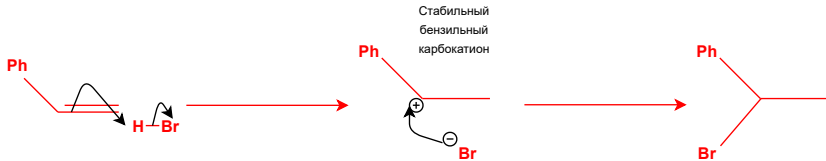
Протонирование крайнего атома углерода приведёт к образованию карбокатиона, в котором пустая *p*-орбиталь на положительно заряженном атоме сопряжена с ароматической системой.



Правило Марковникова

Широко известно правило присоединения галогеноводородов к алкенам, выведенное Владимиром Васильевичем Марковниковым в 1869 году из экспериментальных наблюдений. Сам первооткрыватель формулировал его следующим образом: «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». Сейчас, имея представление о механизме подобной реакции, мы можем сказать, что это правило выполняется не всегда, и расширить наше понимание на те случаи, к которым данное правило не примени-

мо. Например, продукты следующей реакции правило Марковникова предсказать не в силах, но, имея представление о механизме, сделать это чрезвычайно просто.

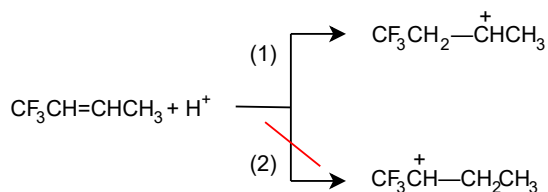


Задачи

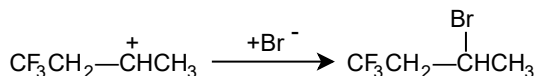
- 1) [2] Какие продукты образуются при присоединении HBr к соединениям?
- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHN}^+\text{Et}_3$
 - $\text{CH}_2=\text{CHCl}$
 - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOCH}_3$

Решение:

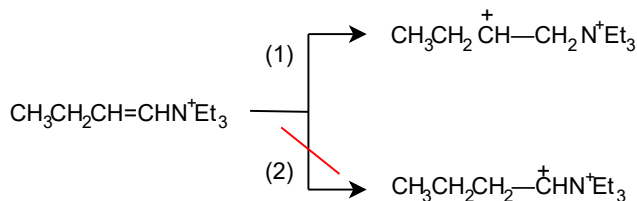
- а) Присоединение галогеноводородов к несимметричным алкенам подчиняется правилу Марковникова, согласно которому присоединение электрофилов по кратной связи должно приводить к образованию более устойчивого карбокатиона. Присоединение H^+ к молекуле «а» может приводить к образованию двух различных карбокатионов:



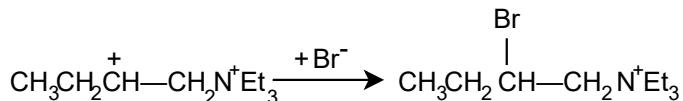
Из них в первом положительный заряд локализован на атоме углерода, расположенном дальше от электронно-акцепторной группы $-\text{CF}_3$, стягивающей на себя электронную плотность за счёт наличия трёх атомов фтора, обладающих высокой электроотрицательностью. Такое расположение снижает плотность заряда относительно более близкого расположения во втором случае и делает карбокатион более стабильным, а скорость реакции, проходящей с его образованием, более высокой. Таким образом основным продуктом реакции является:



- б) Аналогично варианту «а», в варианте «б» возможно образование двух карбокатионов:

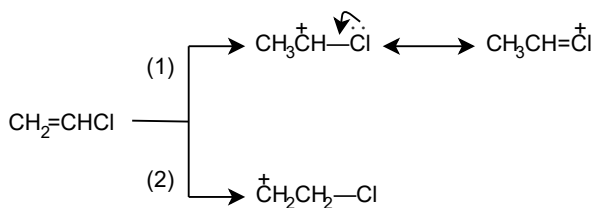


Карбокатион (2) будет дестабилизирован отрицательным индуктивным эффектом положительно заряженной группы, стягивающей электронную плотность, $-\text{N}^+\text{Et}_3$. Скорость реакции, протекающей с его образованием, снижена относительно реакции с образованием карбокатиона (1).

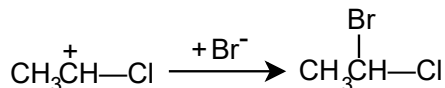


- в) В случае варианта «в» образование карбокатиона с положительной зарядом на атоме, связанном с атомом хлора,

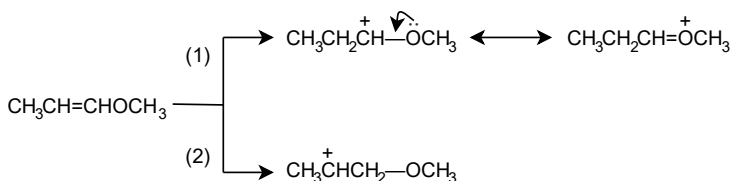
приводит к более стабильной структуре. Неподелённые пары электронов атома хлора могут вступать в сопряжение с пустой p -орбиталью атома углерода и приводить к делокализации заряда за счёт положительного мезомерного эффекта (+M):



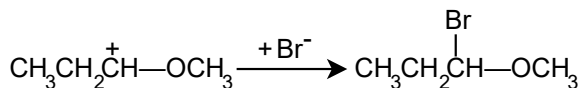
Преобладающим будет продукт присоединения брома к атому, связанному с хлором.



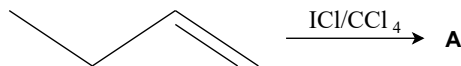
г) В случае варианта «г» наблюдается механизм, аналогичный механизму в варианте «в». Карбокатион (1) стабилизируется за счёт $M+$ эффекта атома кислорода.



Преобладающий продукт по строению аналогичен продукту варианта «в».



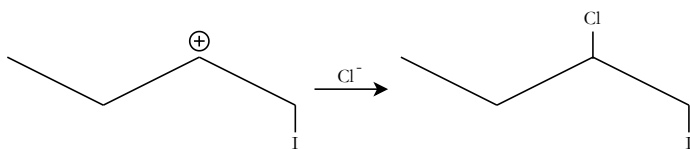
2) [3] Приведите формулу продукта и механизм реакции.



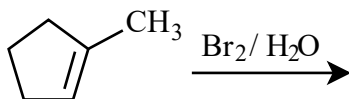
Решение: Поскольку атом хлора более электроотрицателен, чем атом йода, гетеролитический разрыв связи в молекуле ICl будет происходить с образованием частиц I^+ и Cl^- . Частица I^+ является электрофилом и будет присоединяться к двойной связи алкена. При этом возможно образование двух различных карбокатионов.



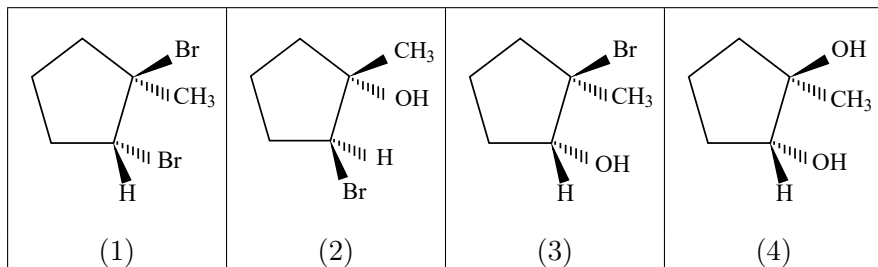
Из них более стабильным является карбокатион (2), т. к. в нём положительный заряд находится на вторичном атоме углерода и может быть делокализован за счёт индуктивного эффекта. Таким образом присоединение иона Cl^- более вероятно к карбокатиону (2).



3) [3]



Среди предложенных вариантов выберите продукты, которые не образуются в приведенной реакции.



Решение: В приведенной реакции электрофильной частицей, присоединяющейся к двойной связи, является ион Br^+ . Соответственно, возможны два продукта его присоединения:



Из двух предложенных вариантов более стабильным является тот, в котором положительный заряд расположен на третичном атоме углерода.

Полученный карбокацион является электрофилом и будет вступать в дальнейшую реакцию с нуклеофильными агентами. Возможные нуклеофилы — ион Br^- и вода. Соответственно, продукты реакции будут образовываться в результате присоединения этих нуклеофилов к более устойчивому третичному карбокатиону. Среди предложенных — это варианты (1) и (2). Варианты (3) и (4) образовываться не будут.

Для самостоятельного решения рекомендуются следующие задачи:

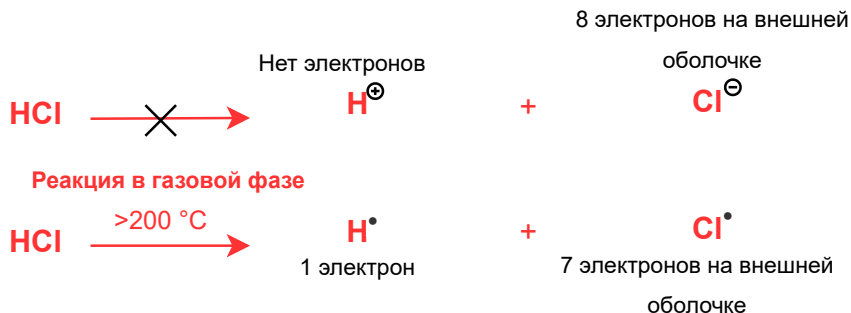
- [2] — 3.4, 3.8, 3.9, 3.10, 3.24, 3.25;
- [3] — глава 1: 24, 53, 54, 55, 59;
- [4] — 5.23, 5.24, 5.26, 5.36, 5.37.

Механизмы реакций с участием радикалов

Что такое радикалы?

При обсуждении кислотно-основных свойств органических соединений было сказано, что в растворе кислоты могут диссоциировать с образованием ионов H^+ и аниона кислотного остатка. Например, именно так ведёт себя соляная кислота HCl . Протекание такой реакции в водном растворе возможно потому, что получаемые ионы окружаются полярными молекулами воды, что приводит к делокализации заряда иона и снижению его энергии. При этом протекание такой реакции в газовой фазе без какого-либо растворителя невозможно, поскольку ΔG^0 настолько велико ($= +1347$ кДж/моль), а константа равновесия настолько мала, что, даже если бы вся Вселенная состояла бы из газообразного хлороводорода — ни одна молекула не была бы диссоциирована на ионы H^+ и Cl^- .

Однако, в газовой фазе при температуре выше 200°C HCl начинает диссоциировать, но не с образованием ионов. Вместо разделения на атом хлора, забирающий оба электрона химической связи, и атом водорода, остающийся без электронов (чистый протон), электронная пара, образующая связь $\text{H}-\text{Cl}$, распределяется между двумя атомами. ΔG^0 для этой реакции гораздо ниже ($+431$ кДж/моль) и при высоких температурах (выше примерно 200°C) газообразный HCl может диссоциировать на атомы H и Cl .

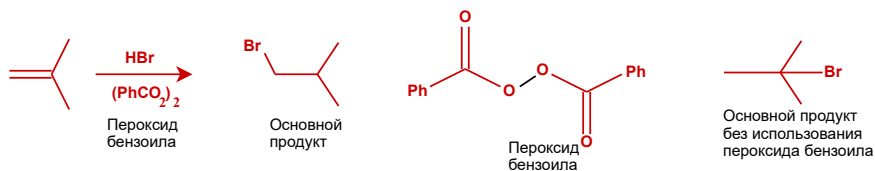


Гетеролитический и гомолитический разрыв связи

Когда связи разрываются и один атом получает оба электрона, процесс называют гетеролитическим разрывом связи. Продуктами такого процесса являются ионы.

Когда связи разрываются и атомы получают по одному электрону, этот процесс называется гомолитическим разрывом связи. Продуктами такого процесса являются радикалы, которые могут быть атомами или молекулами, но должны содержать неспаренный электрон.

Примером реакции, в которой гомолитический разрыв связи является очень важным, является присоединение бромоводорода к алкену в присутствии пероксидов. Пероксидами называются соединения, в которых присутствует связь O–O. Эта связь очень легко подвергается гомолитическому разрыву, что приводит к образованию радикалов.



Образование радикалов приводит к так называемой радикальной цепной реакции, которая в итоге приводит к присоединению радикала $\text{Br}\cdot$ к двойной связи алкена.

Радикалы образуются при гомолитическом разрыве слабых связей. К образованию пары радикалов может приводить нагрев вещества, облучение его светом, воздействие ионизирующего излучения.

Стабильность радикалов

Строение радикалов сильно влияет на их устойчивость. Наличие неспаренного электрона на атоме углерода приводит к повышению энергии такой частицы. Следствием этого является очень высокая реакционная способность всех радикалов — они стремятся избавиться от неспаренного электрона, каким-либо образом заполнив внешнюю электрон-

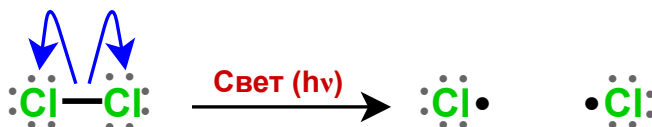
ную оболочку атома.

Влияние строения алкильного радикала на его устойчивость сильно схоже с влиянием на устойчивость карбокатиона его строения. Причина этого заключается в том, что неспаренный электрон в радикале также располагается на p -орбитали, в то время как атом углерода, на котором он располагается, находится в состоянии sp^2 -гибридизации в плоском окружении соседних атомов. В соответствии с этим — наличие рядом орбиталей, образующих σ -связи на оси, близкой к оси p -орбитали с неподелённым электроном, приводит к их частичному перекрыванию и даёт возможность для делокализации неспаренного электрона, что снижает энергию системы. В соответствии с этим рассуждением — третичные радикалы стабильнее вторичных, а вторичные — стабильнее первичных.

Другую возможность для делокализации неспаренного электрона даёт присутствие на соседних атомах орбиталей, участвующих в образовании π -связей. Они перекрываются с p -орбиталью, содержащей неспаренный электрон, и позволяют ему мигрировать на соседние атомы.

Радикальное галогенирование алканов

Галогенирование алканов является одной из важнейших реакций в органическом синтезе. Для примера рассмотрим реакцию хлорирования метана. Эта реакция начинается с гомолитического разрыва связи в молекуле Cl_2 . Этот процесс можно запустить путём облучения светом или путём нагрева хлора.



Поскольку при взаимодействии радикала с молекулой, не имеющей

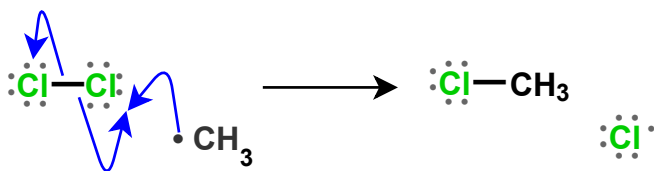
неспаренных электронов, образуется другой радикал, то такие процессы называют радикальными цепными реакциями. Стадия реакции, на которой количество радикалов увеличивается, называется инициацией цепи.

Столкновение радикала и молекулы метана приведёт к разрыву связи C–H и образованию связи Cl–H. Таким образом в результате получится молекула хлороводорода и метильный радикал.

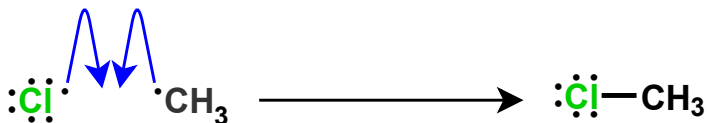


В ходе этого процесса количество радикалов не увеличивается. Такая стадия называется развитие цепи.

Другой вариант развития цепи можно представить при взаимодействии метильного радикала с молекулой хлора. При этом образуется хлорметан и радикал хлора.



Взаимодействие двух радикалов приводит к обобществлению их неспаренных электронов и образованию новой химической связи.

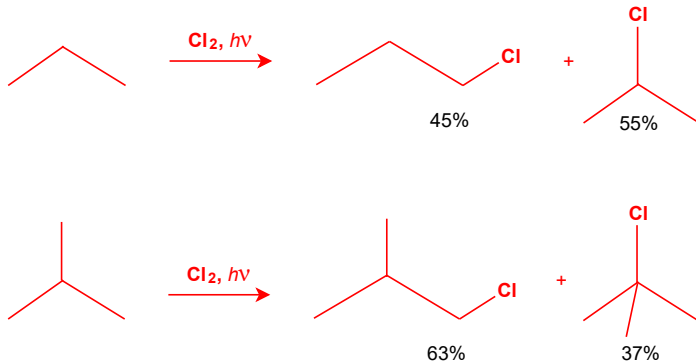


Такая стадия, в ходе которой количество радикалов снижается, называется обрывом цепи. При этом в качестве вариантов обрыва цепи можно рассматривать не только присоединение радикала хлора к метильному, но и реакцию двух радикалов хлора с образованием молекулы Cl_2 и реакцию двух метильных радикалов с образованием этана.

Селективность галогенирования алканов

Когда радикал хлора замещает атом водорода в молекуле метан, это может привести к образованию только одного продукта, т. к. все атомы водорода в молекуле эквивалентны. Для других алканов, особенно несимметричных, это может быть не так.

Например, в результате хлорирования пропана получают смесь, содержащую 45% 1-хлорпропана и 55% 2-хлорпропана, а при хлорировании изобутана получают 63% изо-бутилхлорида и 37% трет-бутилхлорида.



Основой для понимания причин образования продуктов реакции в таком соотношении является относительная стабильность радикалов, участвующих в процессе, и сила связей, образующихся или разрывающихся.

При хлорировании пропана радикал хлора может заместить либо первичный атом водорода, находящийся на краю молекулы, либо вторичный атом водорода, находящийся в середине. При отрыве первичного атома водорода получится, соответственно, первичный радикал — ме-

нее устойчивый, чем вторичный, получаемый при отрыве вторичного атома водорода.

Помимо различной стабильности радикалов важным является количественное соотношение атомов водорода, замена которых возможна в процессе хлорирования. В случае пропана имеется 6 первичных атомов водорода и 2 вторичных. Поскольку количество первичных атомов водорода в 3 раза выше, чем вторичных, эффект разницы стабильности радикалов сглаживается и соотношение продуктов становится близко к 1 : 1.

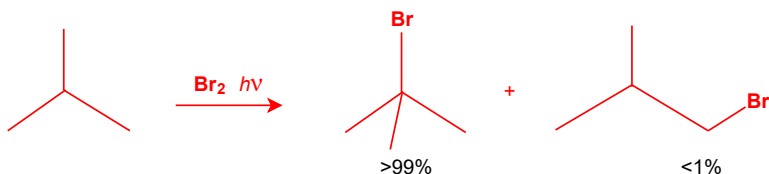
В случае хлорирования изобутана фактор, связанный с количественным соотношением атомов водорода, становится ещё более очевидным. Продукта, образующегося из третичного радикала, в этом случае больше, чем образующегося из первичного, однако и первичных атомов водорода в этой молекуле в 9 раз больше, чем третичных. Если привести содержание продукта к одному атому водорода каждого сорта, то получится следующее соотношение:

$$\frac{37}{1} : \frac{63}{9} = 37 : 7 \approx 5 : 1.$$

Таким образом парциальная скорость реакции (в расчёте на 1 атом) для третичного радикала в 5 раз выше, чем для первичного, что согласуется с представлениями о его стабильности.

Бромирование алканов более селективно, чем хлорирование

Бром также галогенирует алканы, но делает это гораздо более избирательно, чем хлор. Например, следующая реакция дает трет-бутилбромид с выходом первичного изомера менее, чем 1%.

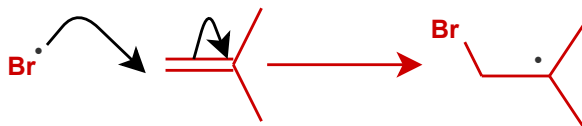


В отличие от хлорирования, в случае бромирования первая стадия развития радикальной цепной реакции — отрыв атома водорода радикалом брома от молекулы алкана с образованием алкильного радикала — является эндотермичной, т. е. приводит к повышению энергии системы как для первичных, так и для третичных атомов. Для первичных атомов эта стадия более эндотермична, поэтому их доля больше. Естественно, поскольку реакция идёт в направлении галогенирования, она в целом приводит к снижению энергии системы, и вторая стадия — присоединение радикала брома к алкильному радикалу — является экзотермичной, причём для хлора выделение энергии на второй стадии больше, чем для брома. То же самое верно и в случае фтора, но со фтором реакция настолько экзотермична, что чаще всего приводит ко взрыву и не используется в таком виде в химических синтезах. В то же время реакция радикального йодирования алканов не идёт, поскольку вторая стадия недостаточно экзотермична, чтобы компенсировать затраты энергии на образование алкильного радикала.

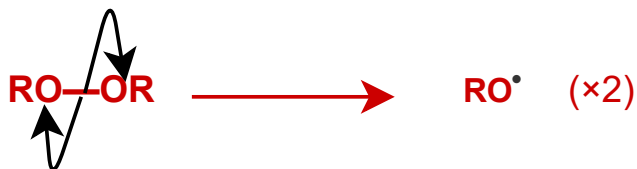
Эндотермичная стадия образования алкильного радикала приводит к существенно большей разнице в энергии между переходными состояниями, необходимыми для его образования и, соответственно, к большей избирательности процесса.

Радикальное присоединение галогенводородов

Присоединение радикалов к двойной связи протекает с образованием алкильного радикала и контролируется его устойчивостью.



Проведение такой реакции обычно подразумевает добавление к алкену HBr совместно с веществом, легко образующим радикалы. Например, разного рода органические пероксиды могут быть использованы в качестве такого источника радикалов. На первой стадии происходит гомолитический разрыв связи $\text{O}-\text{O}$ с образованием двух радикалов:

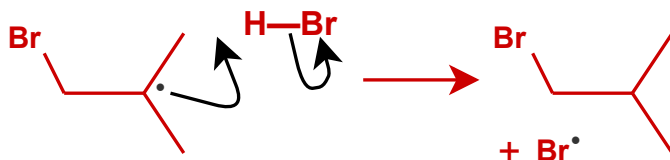


Затем RO^\bullet -радикал отрывает атом водорода от молекулы HBr . При этом образуется спирт и радикал Br^\bullet .



Следующей стадией является показанное выше присоединение радикала Br^\bullet к двойной связи алкена. При этом π -связь разрывается и один из электронов образует связь с радикалом Br^\bullet , а второй остаётся неспаренным на p -орбитали атома углерода.

Образовавшийся алкильный радикал может вступить в реакцию с ещё одной молекулой HBr , оторвав от неё атом водорода с регенерацией ещё одного радикала Br^\bullet .



При этом поскольку стадия образования алкильного радикала обратима, соотношение первичного и третичного радикалов в этой реакции будет определяться их устойчивостью. Таким образом, радикальное присоединение HBr к алкену может приводить к продукту противоположному предсказанному, например, правилом Марковникова, из-за различий в механизме реакции.

Аллильное бромирование

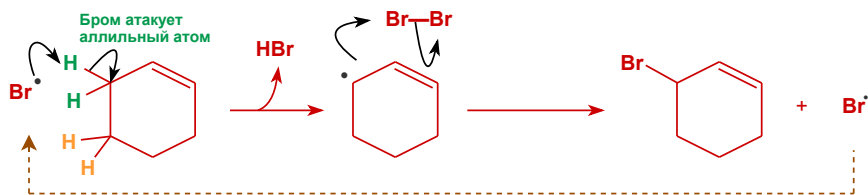
В некоторых случаях реакцию бромирования можно провести с замещением аллильного атома водорода, находящегося на соседнем с двойной связью атоме. Аллильный радикал — аналог аллильного карбокатиона, рассмотренного нами ранее, имеет строение, показанное на рисунке 9. Рядом с атомом углерода, имеющим неподелённый электрон, находится двойная связь.



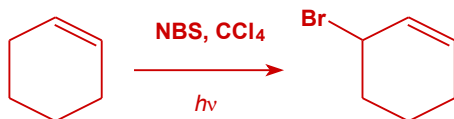
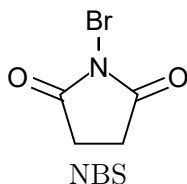
Рис. 9

Поскольку неподелённый электрон находится на *p*-орбитали, он делокализуется на соседних атомах за счёт перекрывания этой орбитали с орбиталями, образующими π -связь, что делает такой радикал очень устойчивым, относительно, например, третичного.

Для того, чтобы при радикальном бромировании замещался атом водорода, находящийся в аллильном положении, а не происходило радикальное присоединение или электрофильное присоединение, необходимо постепенно вводить бром в очень малых количествах. При этом в условии обратимости реакций замещения и присоединения образуется наиболее устойчивый продукт, происходящий из наиболее энергетически выгодного радикала.



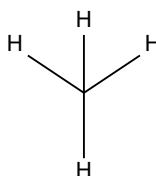
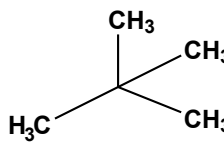
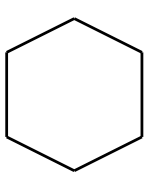
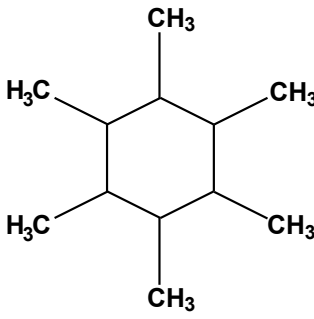
Обычно, для введения брома в таких малых количествах используют вещества, способные генерировать его непосредственно в ходе химической реакции. Примером такого вещества является *N*-бромсукцинимид, обозначаемый сокращением NBS.



Задачи

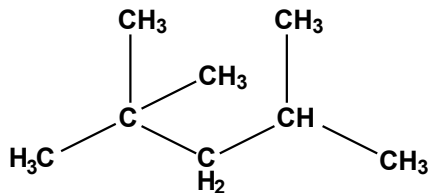
- 1) Как правило, радикальное хлорирование (и бромирование) алканов приводит к смесям галогеналканов даже в тех случаях, когда планируют синтезировать продукты однократного замещения водорода на галоген, например, при галогенировании пропана, бутана и т. д. Приведите пример пяти углеводородов, в которых однократное замещение водорода на галоген приведет лишь к одному изомеру?

Решение: Моногалогенирование с образованием одного изомера возможно в случае, когда все атомы водорода в молекуле химически эквивалентны. В качестве примера можно привести следующие соединения.

 <p>Метан</p>	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ <p>Этан</p>	 <p>2,2-диметилпропан</p>
 <p>Циклогексан</p>	 <p>Гексаметилциклогексан</p>	

- 2) Определите процентный состав смеси монохлорпроизводных, образующихся при радикальном хлорировании 2,2,4-триметилпеп-

тана. Соотношение скоростей замещения атомов водорода при первичном, вторичном и третичном атомах углерода составляет 1 : 4.3 : 7. Продукты реакции назовите по систематической номенклатуре.



Решение: Монохлорирование соединения может приводить к образованию четырёх различных изомеров:

(1)	(2)
2,2,4-триметил-1-хлор-пентан	2,2,4-триметил-3-хлор-пентан
(3)	(4)
2,4,4-триметил-2-хлор-пентан	2,4,4-триметил-1-хлор-пентан

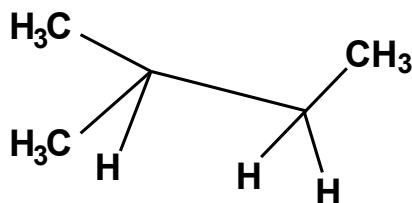
При этом, образование продукта (1) может происходить путём

замещения девяти различных атомов водорода, продукта (2) — двух атомов, продукта (3) — одного атома, продукта (4) — шести атомов. Образование продукта (1) происходит через присоединение радикала хлора к первичному алкильному радикалу, продукта (2) — к вторичному, продукта (3) — к третичному, продукта (4) — к первичному. Таким образом, парциальные скорости образования продуктов (1)–(4) равны $9 * 1 : 2 * 4.3 : 1 * 7 : 6 * 1$.

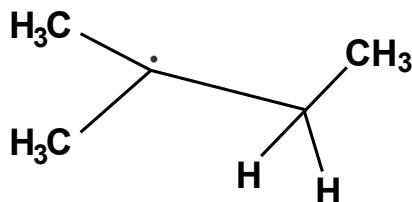
Соотношение количества продуктов реакции:

$$(1) : (2) : (3) : (4) = 9 : 8.6 : 7 : 6 = 29.41\% : 28.10\% : 22.88\% : 19.61\%.$$

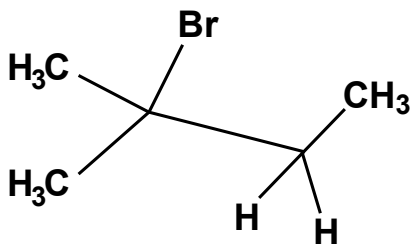
3) Укажите основной продукт монобромирования алкана



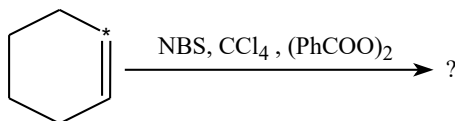
Решение: Бромирование является более медленным и соответственно более селективным процессом, чем хлорирование. Различие скоростей реакции будет сильно зависеть от устойчивости радикалов, являющихся промежуточными продуктами. Наиболее устойчивым будет третичный радикал.



Основным продуктом радикального замещения будет соединение



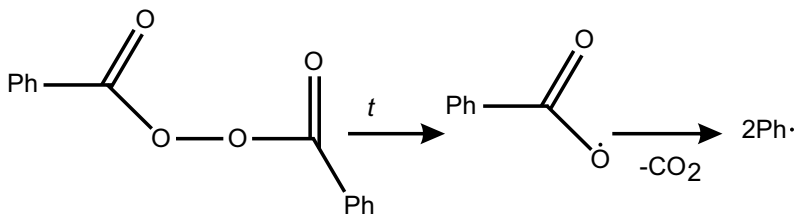
- 4) Какие продукты будут получены при радикальном бромировании циклогексена с меченым атомом (^{13}C) с помощью N-бромсукцинимидом?



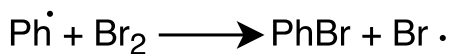
Решение: N-бромсукцинимид используют для аллильного бромирования алкенов. Реакция протекает по радикальному цепному механизму в присутствии перекиси бензоила при нагревании.

Механизм аллильного бромирования алкенов N-бромсукцинимидом в указанных условиях (бромирование по Циглеру) включает следующие стадии:

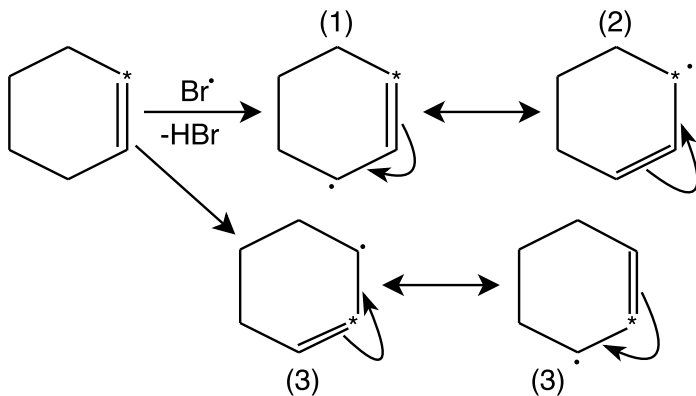
- Образование фенильного радикала при разложении перекиси бензоила.



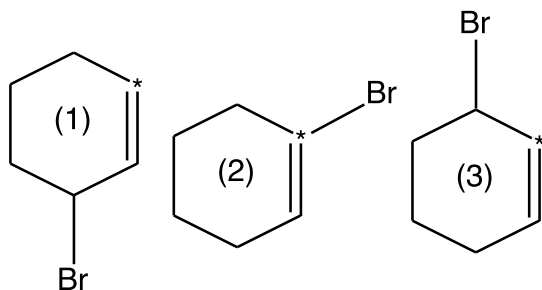
- Образование радикала брома при взаимодействии фенильного радикала с молекулой Br_2 .



- Взаимодействие радикала брома с циклогексеном с образованием трёх резонансных форм радикалов.



Приведённые формы радикалов дают три продукта взаимодействия с радикалом $\text{Br}\cdot$.



В случае, когда формы образуются равновероятно, соотношение продуктов (1) : (2) : (3) будет 25 : 25 : 50.

Для самостоятельного решения рекомендуются следующие задачи:

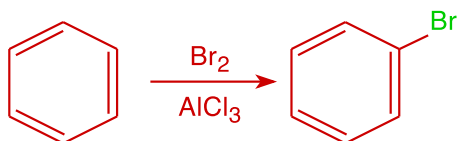
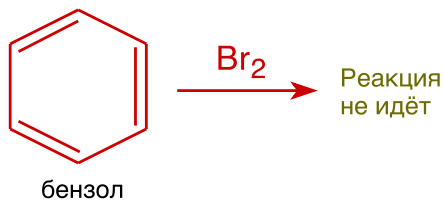
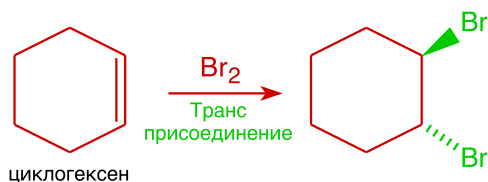
- [2] — 2.1, 2.4, 2.9, 2.11;

- [3] — глава 1: 20, 25, 26, 27, 28, 30, 31, 32, 35, 37, 87, 97;
- [4] — 2.17, 2.19, 2.20, 2.23, 2.24, 5.42(б-г).

Электрофильное ароматическое замещение

Начнем с самого простого ароматического соединения — бензола. Бензол представляет собой плоский симметричный шестиугольник с шестью атомами углерода в состоянии sp^2 -гибридизации, все химические связи которых лежат в одной плоскости, каждый из которых соединён с одним атомом водорода. Все длины связей равны 1.39 Å (сравните $C-C - 1.47 \text{ \AA}$ и $C=C - 1.33 \text{ \AA}$). Молекула бензола обладает особой стабильностью, связанной с её ароматичностью — свойством, обсуждённым выше (в главе «Ароматичность» пособия 1).

Простые алкены, включая циклогексен, быстро реагируют с электрофилами, такими как бром и бромоводород, с образованием продукта анти-присоединения (присоединение двух атомов с разных сторон от двойной связи). При тех же условиях бензол не реагирует ни с одним из реагентов. Однако бензол можно заставить вступить в реакцию с бромом, если добавить катализатор, например $AlCl_3$. Продукт реакции будет содержать атом брома, но не будет являться продуктом присоединения. Атом брома заменит собой атом водорода, поэтому такая реакция относится к реакциям замещения.

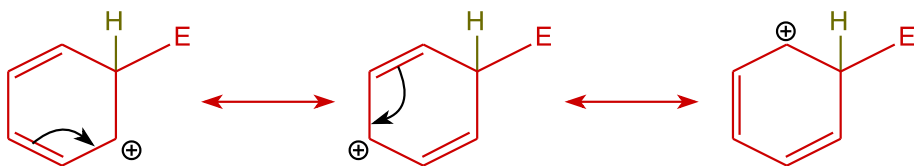


Реагент (Br_2) является электрофильным, а бензол — ароматическим, поэтому реакция представляет собой электрофильное ароматическое замещение. Мы можем сравнить бромирование циклогексена и бензола непосредственно. Промежуточным звеном в обеих реакциях является катион, но первый (из циклогексена) для компенсации заряда присоединяет анион, а второй (из бензола) теряет частицу H^+ , так что ароматичность молекулы может быть восстановлена.

Обратите внимание также, что нейтральный бром реагирует с алкеном, но для реакции с бензолом необходим катализатор AlCl_3 . Бром сам по себе является очень реактивным электрофилом. Это действительно опасное соединение и обращаться с ним следует только с особыми предосторожностями. Но даже при этом он не вступает в реакцию с бензолом. Бензол очень инертен и его трудно заставить реагировать с чем-либо.

Механизм реакции электрофильного ароматического замещения можно в общем виде разбить на две стадии: атака электрофилом ароматического соединения для получения промежуточного катиона с утратой ароматичности и потеря протона из катиона для восстановления ароматичности.

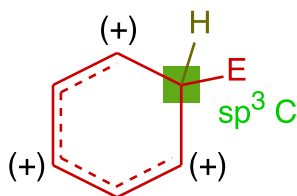
Катионный промежуточный продукт менее стабилен по сравнению с ароматическим соединением, но он стабилизируется за счёт делокализации при сопряжении пустой p -орбитали атома углерода и π -связей соседних атомов. При этом образуются соответствующие резонансные структуры:



Обратите внимание на неароматичность катиона из-за присутствия в цикле атома углерода в состоянии гибридизации sp^3 (атом водорода на нём выделен коричневым)

Важно отметить, что хотя положительный заряд делокализован, образовавшийся карбокатион не является ароматическим из-за того, что

в цикле присутствует атом углерода в состоянии гибридизации sp^3 .

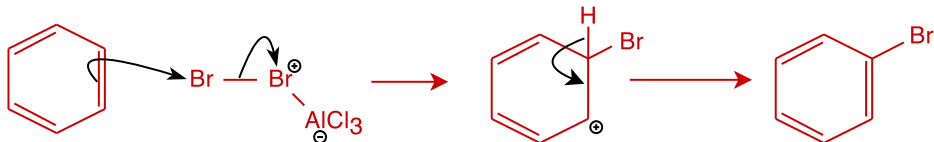


Поскольку утрата ароматичности сильно повышает энергию системы — образование этого интермедиата является самой медленной стадией и определяет скорость реакции.

Типы реакций электрофильного замещения

Поскольку реакция электрофильного ароматического замещения протекает с разрушением ароматической системы, для её проведения необходимо использовать сильные электрофильные агенты. Специфичность таких реакций определяет необходимость особых условий для их проведения.

Галогенирование ароматических соединений невозможно без катализаторов, т.к. молекулы Cl_2 и Br_2 не являются достаточно сильными электрофилами. Для образования сильных электрофильных агентов используют комплексы галогенов с кислотами Льюиса — галогенидами алюминия или железа ($AlCl_3$, $FeBr_3$).

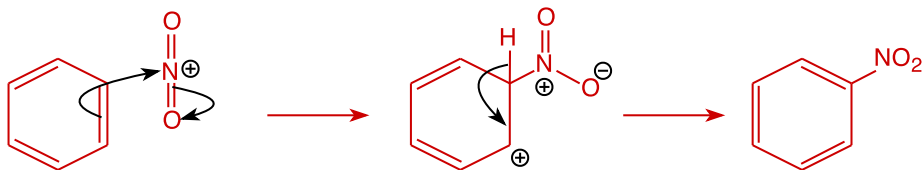


Нитрование ароматических соединений при помощи одной только азотной кислоты также невозможно. Для получения более сильного электрофильного агента в азотную кислоту добавляют кислоту Льюиса —

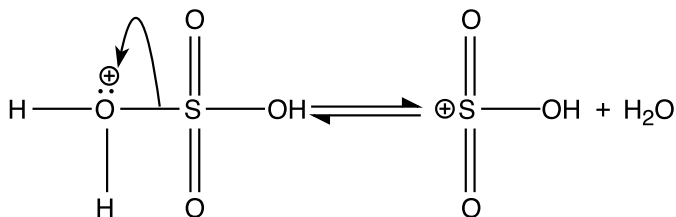
H^+ при помощи введения концентрированной серной кислоты. При этом протон принимает электронную пару атома кислорода OH-группы азотной кислоты и приводит к образованию сильного электрофила NO_2^+ .



NO_2^+ реагирует как электрофил по вышеописанному механизму.



Похожий механизм образования электрофильной частицы наблюдается и в случае сульфирования ароматических соединений. OH-группа серной кислоты протонируется с последующим отщеплением воды и образованием электрофила SO_3H^+ .

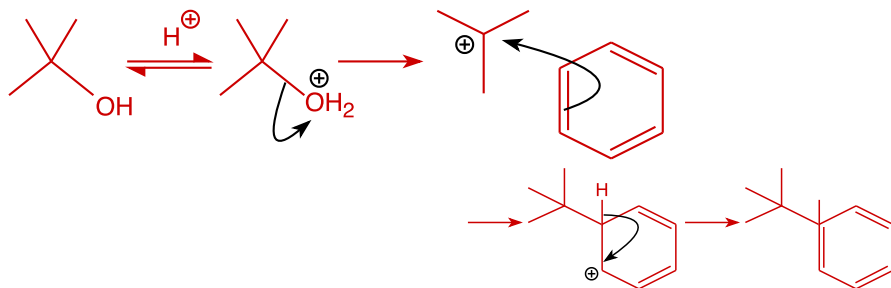


Важными электрофилами являются карбокатионы, при помощи кото-

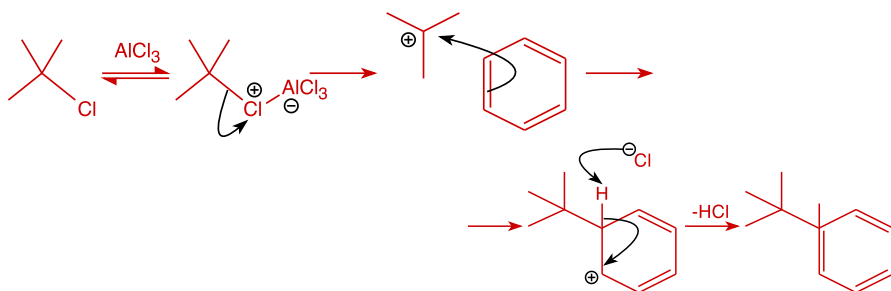
рых возможно введение алкильных заместителей в бензольное кольцо.

Существует два основных пути их получения.

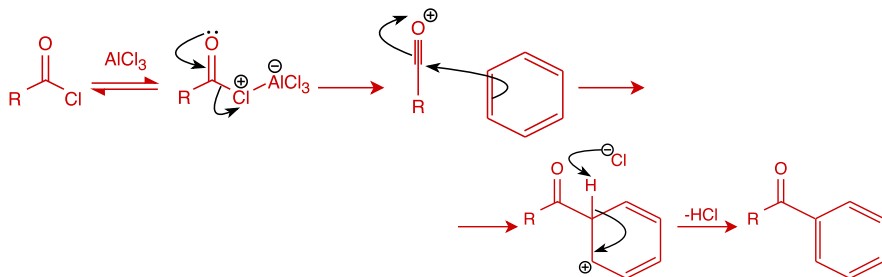
Первый подразумевает дегидратацию спиртов.



Второй — использование кислот Льюиса для образования комплексов с галогенпроизводными алканов — алкилирование по Фриделю-Крафтсу.

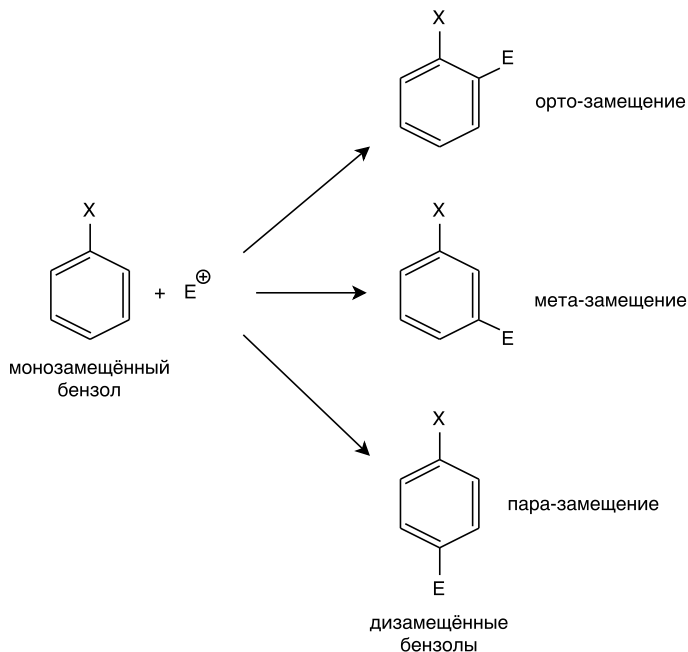


Следует отметить, что образование карбокатионов подразумевает возможность перегруппировок с образованием третичных вместо первичных и вторичных карбокатионов. Во избежание перегруппировок применяют похожий метод введения углеродной цепи в бензольное кольцо — ацилирование по Фриделю-Крафтсу.



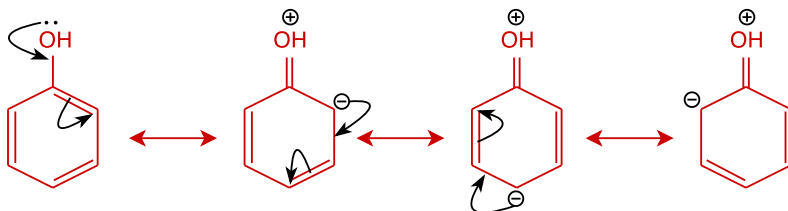
Влияние заместителей на скорость электрофильного замещения

В общем случае электрофильное замещение в монозамещённом бензоле может протекать в трёх направлениях:



В случае фенола неподелённая пара электронов кислорода может переходить в бензольное кольцо с образованием ряда резонансных структур

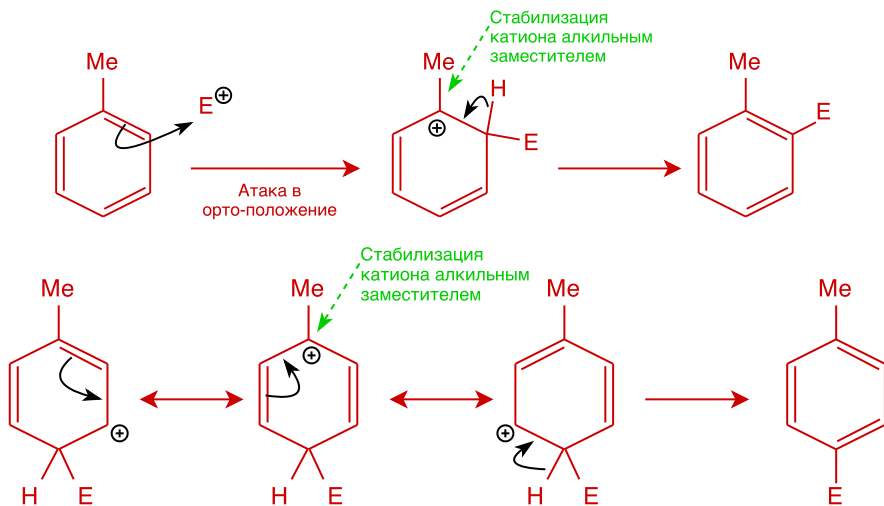
тур.



Образование резонансных форм с отрицательным зарядом, локализованным на атомах углерода, находящихся в *орто*- и *пара*-положении относительно ОН-группы фенола приводит к увеличению скорости реакции присоединения по этим положениям.

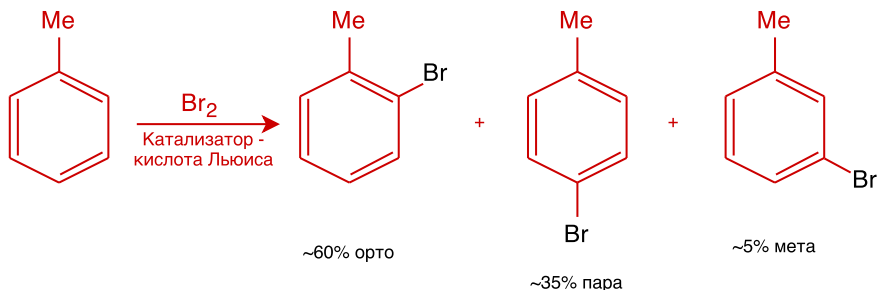
Помимо этого присоединение в *орто*- и *пара*-положения приводит к резонансной стабилизации промежуточных карбокатионов.

В случае электрофильного замещения в толуоле также наблюдается резонансная стабилизация переходного карбокатиона при присоединении электрофила в *орто*- и *пара*-положения, но за счёт индуктивного эффекта.

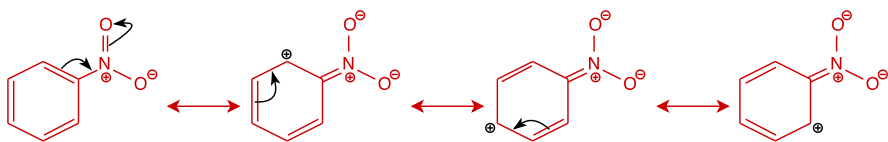


В реакции бромирования толуола такая стабилизация карбокатиона даёт существенный выигрыш в доле продукта, образующегося путём

присоединения электрофила в *орто*- и *пара*-положения.



Некоторые заместители могут, наоборот, дестабилизировать переходные карбокатионы, приводя к снижению скорости реакции.

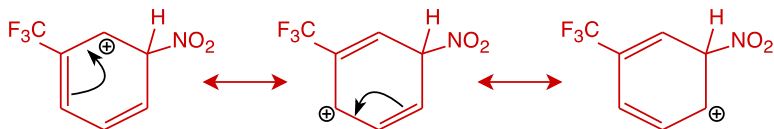


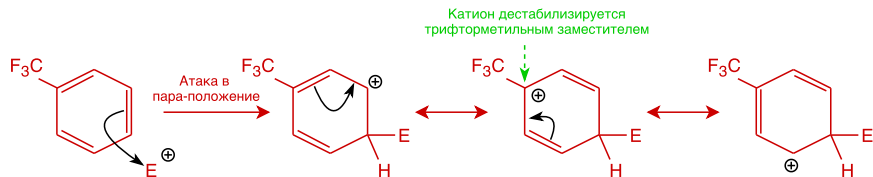
Например, в случае NO_2 -группы, возможно образование резонансных структур с положительным зарядом на атомах углерода в *орто*- и *пара*-положении.

При этом реакция электрофильного замещения идёт в *мета*-положение с сильным снижением скорости относительно незамещённого бензола.



Электронно-акцепторные группы, например, $-\text{CF}_3$, также направляют реакцию в *мета*-положение за счёт снижения скорости реакции в *орто*- и *пара*-положения через индуктивный эффект.





Общая закономерность для направления и скорости реакции сводится к следующему правилу: электронно-донорные заместители увеличивают скорость реакции и направляют замещение в *орто*- и *пара*-положения, электронно-акцепторные — снижают скорость реакции и направляют замещение в *мета*-положение. Представить данное правило можно в виде схемы на рисунке 10.

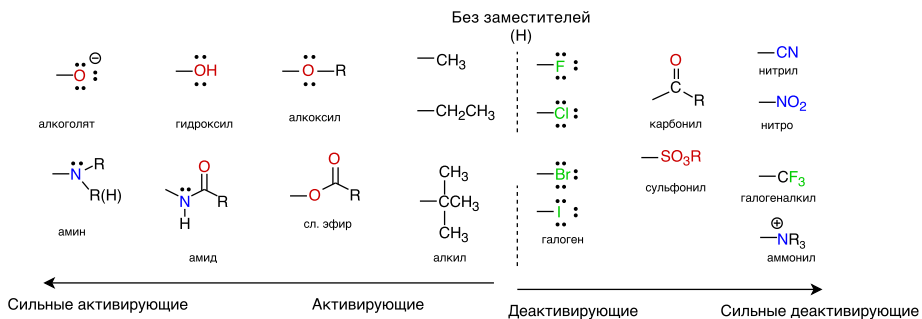
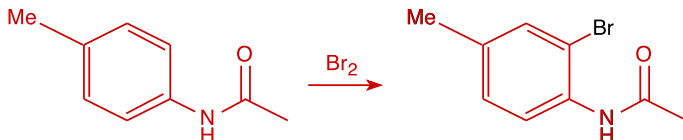


Рис. 10

В случае наличия двух или более заместителей их влияние на протекание электрофильного замещения может либо совпадать, направляя реакцию в одну сторону (согласованное замещение), либо различаться, таким образом создавая конкуренцию между возможными продуктами (несогласованное замещение).

Например, присоединение брома к *para*-ацетоаминотолуолу может проходить как в *орто*-положение к метильной группе, так и в *орто*-по-

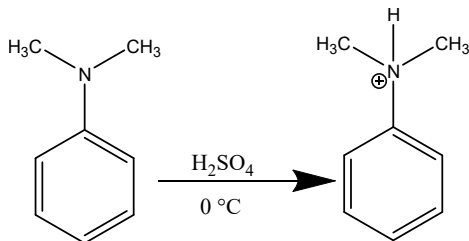


ложение к амидной группе. Но, поскольку стабилизация промежуточного карбокатиона азотом происходит за счёт мезомерного эффекта, который гораздо сильнее индуктивного эффекта метильной группы, реализуется второй вариант.

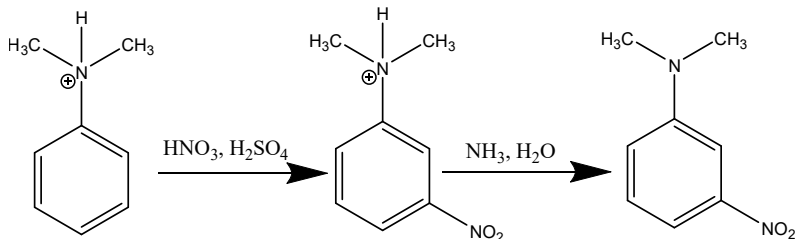
Задачи

- 1) Обработка *N,N*-диметиланилина нитрующей смесью ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $5-10^\circ\text{C}$) и далее водным аммиаком привела к образованию 3-нитро-*N,N*-диметиланилина с выходом около 60%. Приведите схему превращения и объясните причину присоединения нитрогруппы к ароматическому ядру именно в это положение.

Решение: В кислой среде аминогруппа протонируется с образованием аммониевой группы.

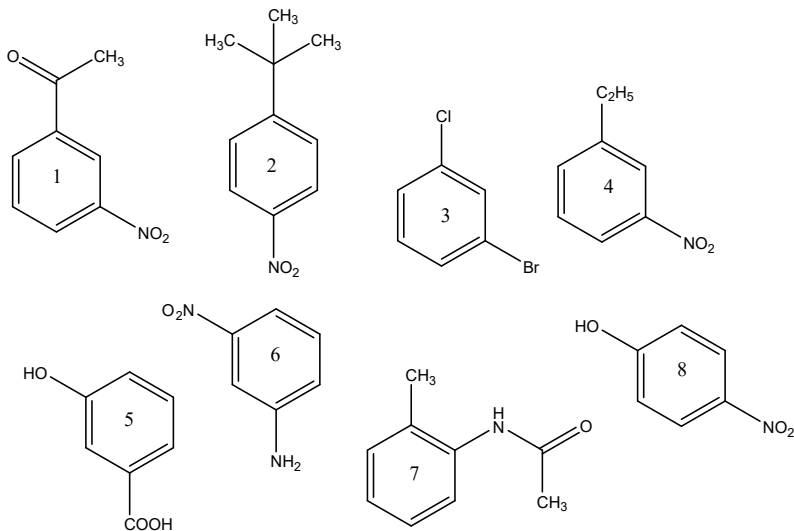


Аммониевая группа является электронно-акцепторной и ориентирует реакцию электрофильного ароматического замещения в *мета*-положение.

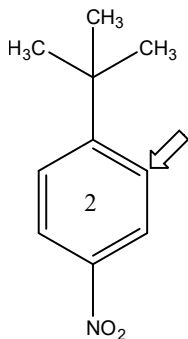
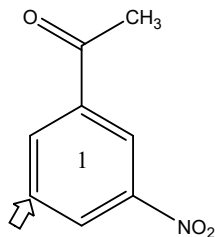


- 2) Среди предложенных ниже соединений укажите примеры согласованного и несогласованного влияния групп, контролирующих

вступление третьего заместителя в бензольное кольцо в условиях реакций электрофильного замещения.

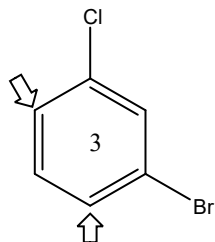


Решение: В случае соединения 1 наблюдается согласованное действие заместителей, каждый из которых является электроноакцепторным и ориентирует замещение в положение *мета*-. Замещение будет происходить в положение, отмеченное на рисунке.

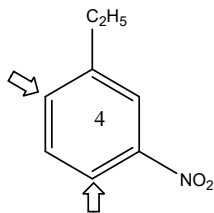


В случае соединения 2 действие заместителей согласовано. Трет-бутильная группа является электроно-донорной и ориентирует замещение в положение *орто*-, т.к. положение *пара*- занято. Нитрогруппа является электроно-акцепторной и ориентирует замещение в положение *мета*-, которое совпадает с *пара*-положением относительно трет-бутильной группы.

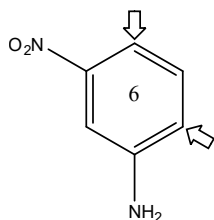
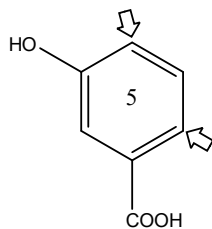
В случае соединения 3 *орто*- и *пара*-положения относительно заместителей совпадают. Таким образом, замещение будет согласованно проходить в *орто*- и *пара*-положения относительно обоих заместителей. При этом активнее будут замещаться атомы водорода наиболее удалённые от заместителей из-за большей геометрической доступности (меньше стерических затруднений).



В случае соединения 4 замещение не согласовано. При этом, поскольку этильная группа является донорной, а нитрогруппа — акцепторной, направлять замещение в *орто*- и *пара*-положения будет первая из них. Из-за большей геометрической доступности наиболее активно будут замещаться атомы водорода, расположенные на удалении от заместителей.

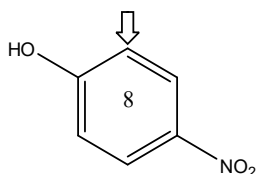
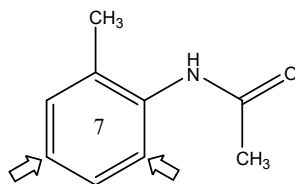


В случае соединения 5 наблюдается несогласованное направление замещения. OH-группа является донорным заместителем и её направление замещения в *орто*- и *пара*-положения преимущественно относительно акцепторной кислотной группы. С учётом стерических факторов замещение преимущественно будет происходить в положения, наиболее отдалённые от заместителей.



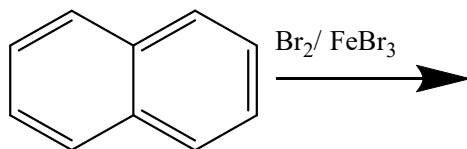
В случае соединения 6 наблюдается несогласованное направление замещения. Поскольку аминогруппа является донорной, именно она будет определять направление, а не акцепторная нитрогруппа. Аналогично предыдущим вариантам замещение происходит в наименее стерически затруднённые положения.

В случае соединения 7 наблюдается несогласованное направление замещения. При этом, и метильная группа, и амидная являются донорными заместителями, но поскольку амидная группа обладает +M эффектом, который сильнее +I эффекта метильной группы, направление замещения будет определять именно она.



В случае соединения 8 наблюдается согласованное присоединение. *Мета*-положение относительно акцепторной нитрогруппы совпадает с *орто*-положением относительно ОН-группы.

- 3) Предскажите основной продукт бромирования нафталина с точки зрения теории химического резонанса.

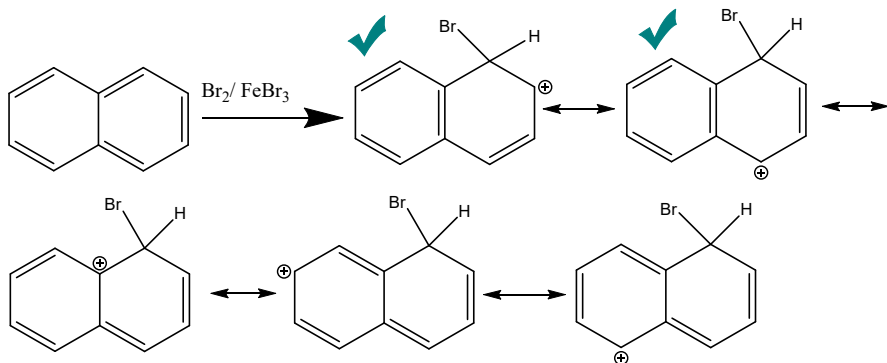


Решение: Для определения наиболее вероятного продукта реакции электрофильного замещения необходимо рассмотреть резонансные структуры, образующиеся при присоединении электрофила к различным атомам углерода. Если присоединение происходит с образованием большего количества резонансных структур, то положительный заряд имеет больше возможности для делокализации, и такое направление процесса будет более выгодным. При одинаковом количестве резонансных структур наиболее выигрышным будет вариант, в котором образующиеся переходные структуры наиболее стабильны.

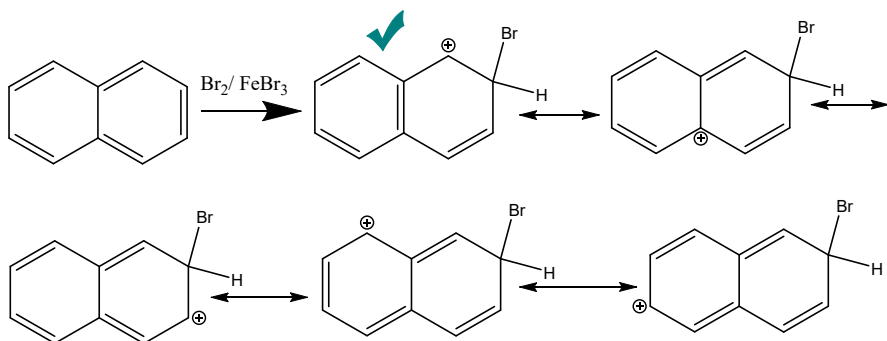
Бромирование нафталина возможно с образованием всего двух различных продуктов. Рассмотрим резонансные структуры, образующиеся в каждом из вариантов.

В случае присоединения к α -атому возможно образование пяти различных резонансных структур, две из которых сохраняют

ароматичность на втором цикле (✓).

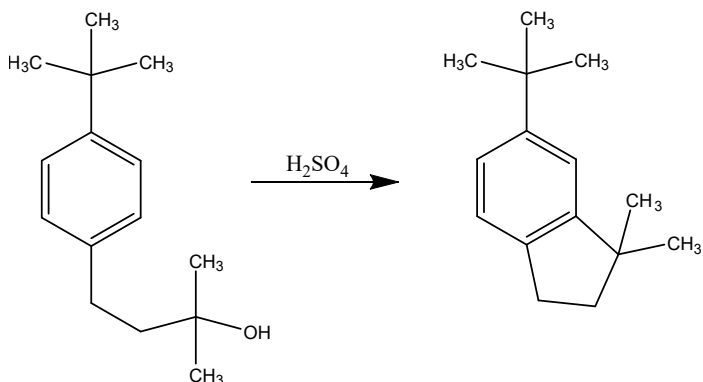


В случае присоединения к β -атому также наблюдается пять возможных резонансных структур, из которых только одна сохраняет ароматичность второго цикла.

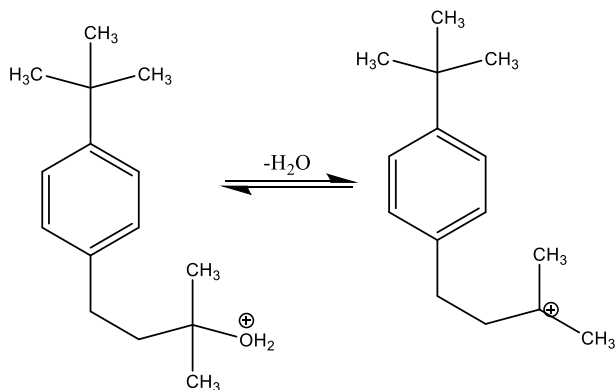


Реакция с участием большего количества стабильных переходных состояний протекает быстрее, делая α -бромнафталин основным продуктом.

4) Предложите схему превращения:



Решение: Исходное соединение имеет спиртовую группу, атом кислорода которой обладает неподелёнными парами электронов, что наделяет его нуклеофильными свойствами. Ион H^+ , образуемый при диссоциации серной кислоты, содержит вакантную орбиталь и является электрофилом. Соответственно, возможно взаимодействие между электрофилом и нуклеофилом, приводящее к протонированию атома кислорода с образованием следующей структуры, которая после отщепления молекулы воды превращается в карбокатион.



Полученный карбокатион аналогично иону H^+ обладает вакантной орбиталью и является электрофилом. При этом он способен вступать в реакции ароматического электрофильного заме-

щения, аналогичным реакциям алкилирования по Фриделю-Крафтсу.

Для самостоятельного решения рекомендуются следующие задачи:

- [2] — 7.21, 7.25, 7.26, 7.27, 7.31, 7.32, 7.33, 7.36, 7.37;
- [3] — глава 4: 34, 35, 36, 37, 42, 43, 50, 51, 56, 63;
- [4] — 9.9, 9.10, 9.12, 9.13, 9.15, 9.16, 9.17, 9.19, 9.22.

Список литературы

- 1 Clayden J., Greeves N., Warren S. Organic Chemistry, Oxford University Press, Oxford. — 2012.
- 2 Ливанцов М. В., Зайцева Г. С., Ливанцова Л. И., Гулюкина Н. С., Болесов И. Г. Органическая химия. Задачи по общему курсу с решениями. В 2-х частях. Часть 1 М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.
- 3 Карлов С. С., Нуриев В. Н., Теренин В. И., Зайцева Г. С.. Задачи по общему курсу органической химии с решениями для бакалавров. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2016.
- 4 Травень В. Ф., Сухоруков А. Ю., Пожарская Н. А.. Задачи по органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2016.