

Практичні навички

1. Навчитись визначати можливість розриву ковалентного зв'язку, тип та механізм реакції.
2. Уміти експериментально виконувати реакції бромовання сполук з подвійними зв'язками та ароматичних сполук.

Контрольні питання

1. Наведіть механізм реакції гідрування етилену.
2. Опишіть механізм реакції гідратації пропенової кислоти. Поясніть роль кислотного каталізу.
3. Напишіть рівняння реакції нітрування толуолу (метилбензолу). За яким механізмом протікає ця реакція?
4. Поясніть дезактивуючий та орієнтуючий вплив нітрогрупи в молекулі нітробензолу на прикладі реакції бромовання.

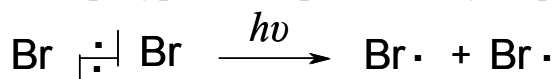
Навчальні задачі та алгоритми їх рішення

Задача №1. Опишіть механізм реакції бромовання ізобутану та циклопентану при опроміненні світлом.

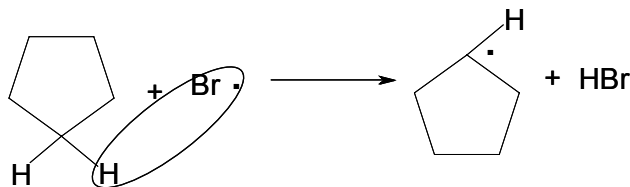
Алгоритм рішення. Молекули ізобутану та циклопентану складаються з sp^3 гібридизованих атомів вуглецю. С - С зв'язки в їх молекулах неполярні, а зв'язки С - Н малополярні. Ці зв'язки достатньо легко піддаються гомолітичному розриву з утворенням вільних радикалів – частинок, що мають неспарені електрони. Таким чином, в молекулах цих речовин повинна протікати реакція радикального заміщення - R_S -реакція або ланцюгова.

Стадіями будь-якої R_S -реакції є: ініціювання, ріст та обрив ланцюга.

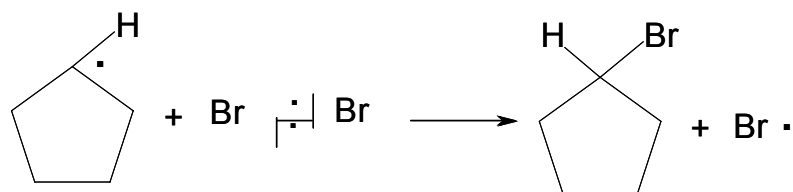
Ініціювання – це процес утворення вільних радикалів при високій температурі або опроміненні ультрафіолетом:



Ріст ланцюга відбувається за рахунок взаємодії високореакційноздатного вільного радикалу з малополярним С - Н зв'язком в молекулі циклопентану з утворенням нового циклопентил-радикалу:

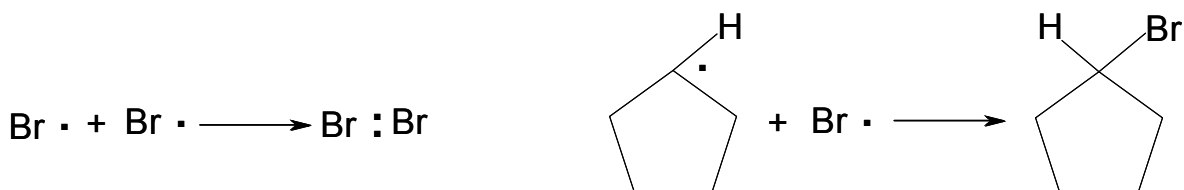


Циклопентил-радикал взаємодіє з новою молекулою броду, викликаючи в ній гомолітичний розрив зв'язку і утворюючи бромциклопентан та новий радикал броду:



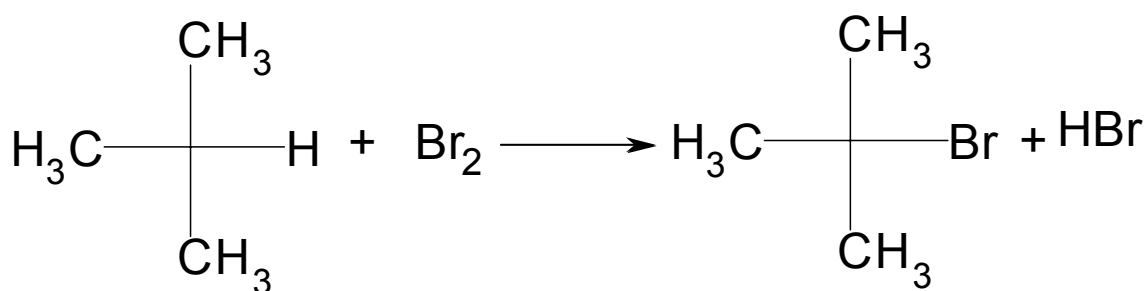
Вільний радикал бром атакує нову молекулу циклопентану. Таким чином стадія росту ланцюга повторюється багатократно, тобто, відбувається ланцюгова реакція.

Обрив ланцюга завершує ланцюгову реакцію за рахунок з'єднання різних радикалів:



Оскільки всі вуглецеві атоми в молекулі циклопентану рівноцінні, утворюється тільки моноциклобромпентан.

В ізобутані С - Н зв'язки не є рівноцінними. Вони відрізняються енергією гомолітичної дисоціації та стабільністю утворених вільних радикалів. Відомо, що енергія розриву С - Н зв'язку збільшується від третинного до первинного вуглецевого атому. Стабільність же вільних радикалів у такому ж порядку зменшується. Саме тому в молекулі ізобутану реакція бромовання протікає регіоселективно – по третинному атому вуглецю:

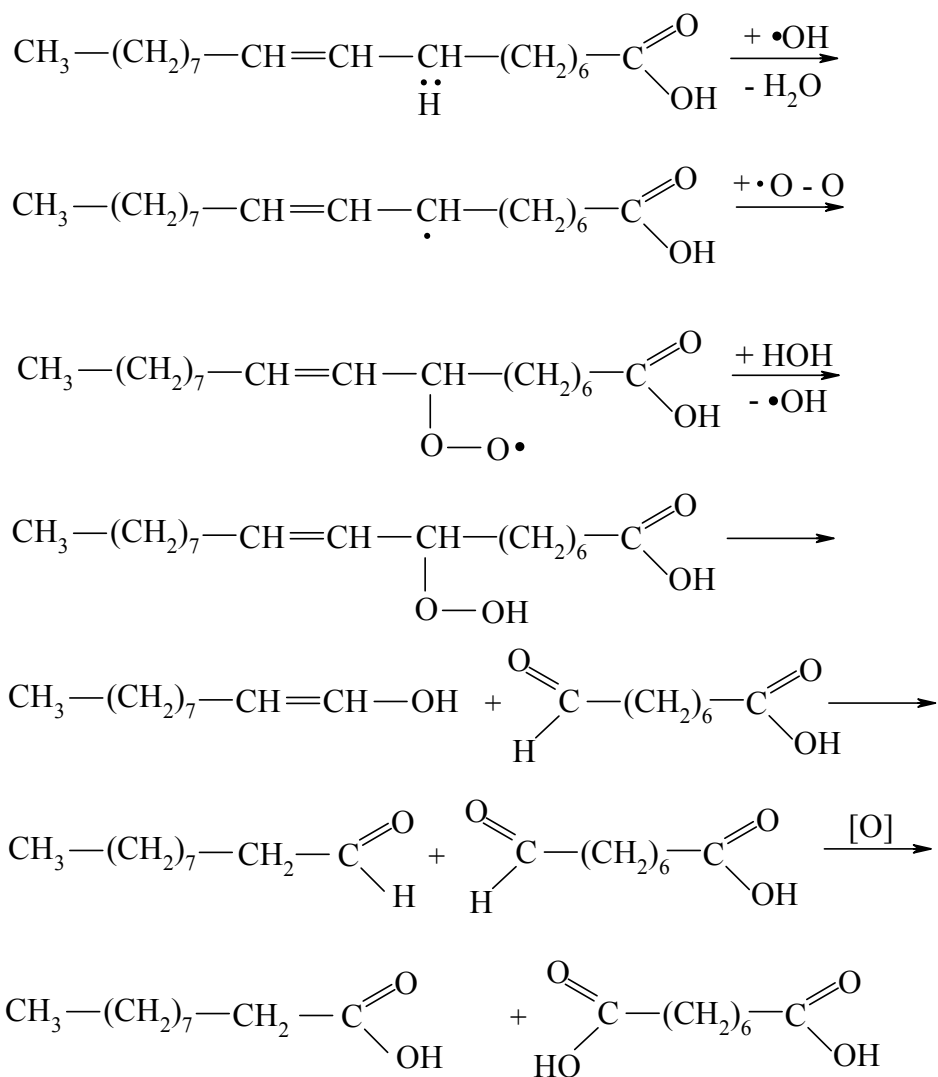


Треба зазначити, що для більш активного радикалу хлору регіоселективність не дотримується в повній мірі. При хлорванні заміщенню можуть підлягати атоми водню при будь-яких атомах вуглецю, але вміст продукту заміщення при третинному вуглецеві буде найбільшим.

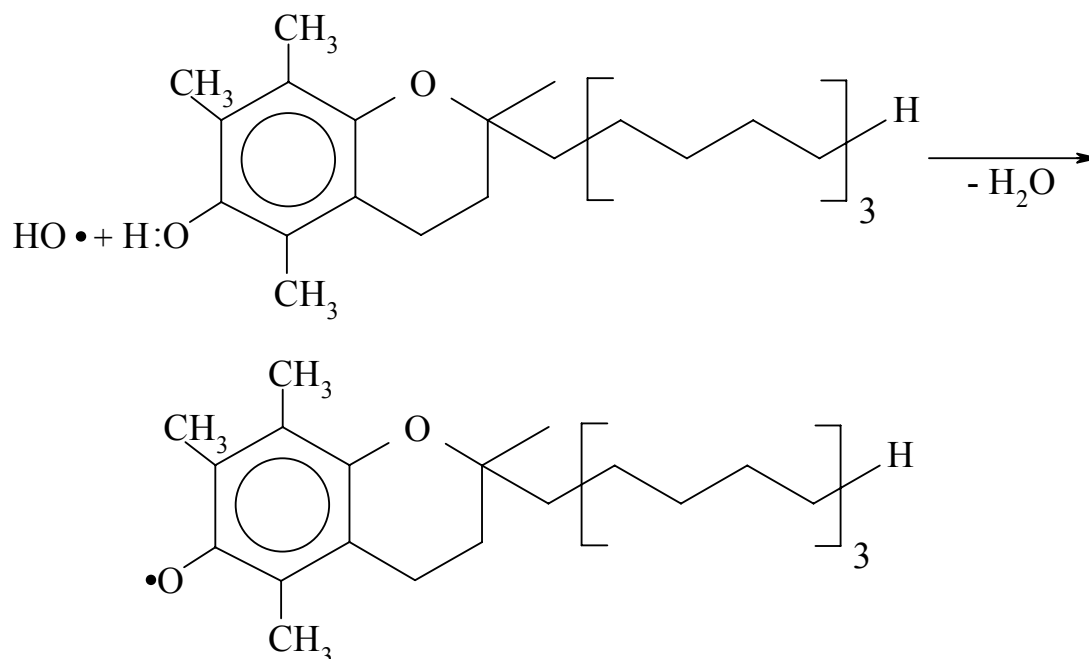
Задача №2. На прикладі олеїнової кислоти опишіть механізм реакції пероксидного окиснення ліпідів, що має місце при променевій хворобі в результаті пошкодження клітинних мембран. Які речовини виконують роль антиоксидантів у нашому організмі?

Алгоритм рішення. Прикладом радикальної реакції є пероксидне окиснення ліпідів, при якому дії радикалів піддаються ненасичені жирні

кислоти, що входять до складу клітинних мембран. При радіоактивному опроміненні можливий розпад на радикали молекул води. Гідроксильні радикали атакують молекулу ненасиченої кислоти по метиленовій групі, сусідній з подвійним зв'язком, оскільки при цьому утворюється радикал, стабілізований за рахунок участі неспареного електрона в супряженні з електронами π -зв'язків. Далі органічний радикал взаємодіє з бірадикальною молекулою кисню з утворенням нестабільних гідропероксидів, які розпадаються з утворенням альдегідів, які окиснюються в кислоти - кінцеві продукти реакції. Наслідком пероксидного окиснення є руйнування клітинних мембран:



Інгібуюча дія вітаміну Е (токоферолу) в організмі обумовлена його здатністю зв'язувати вільні радикали, що утворюються в клітинах:

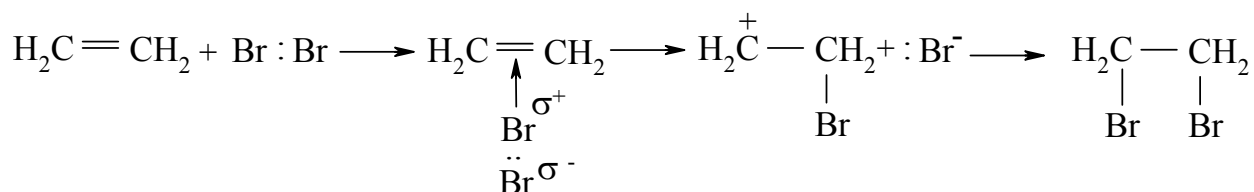


У феноксидному радикалі, що утворився, неспарений електрон знаходиться у супряженні з π -електронною хмарою ароматичного кільця, що призводить до його відносної стабільності.

Задача №3. Наведіть механізм реакції бромовання етилену.

Алгоритм рішення. Для сполук, що складаються з атомів вуглецю в стані sp^2 - чи sp -гібридації, типовими є реакції, які проходять з розривом π -зв'язків, тобто, реакції приєднання. Ці реакції можуть протікати по радикальному або іонному механізму в залежності від природи реагенту, полярності розчинника, температури, тощо. Іонні реакції протікають під дією або електрофільних реагентів, які мають сродство до електрону, або нуклеофільних, які віддають свої електрони. Електрофільними реагентами можуть бути катіони та сполуки, що мають атоми з незаповненими електронними оболонками. Найпростіший електрофільний реагент – протон. Нуклеофільні реагенти – це аніони, або сполуки з атомами, що мають неподілені електронні пари.

Для алкенів – сполук, що мають sp^2 - чи sp -гібридизований атом вуглецю, типовими є реакції електрофільного приєднання – A_E реакції. В полярних розчинниках у відсутності сонячного світла реакція галогенування протікає по іонному механізму з утворенням карбокатионів:

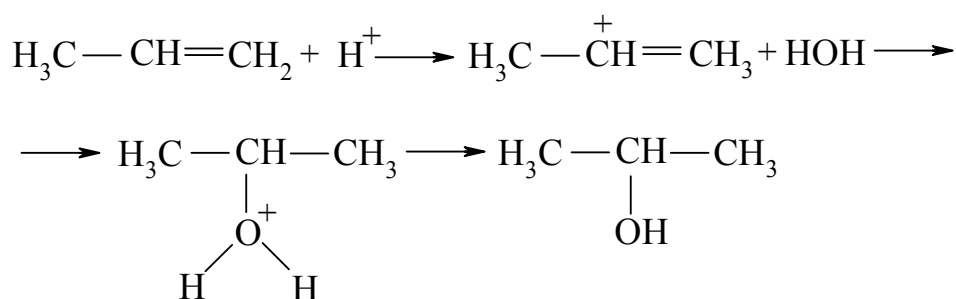


Під дією π -зв'язку етилену молекула броду поляризується з утворенням

нестійкого π -комплексу, який перетворюється в карбкатион. В ньому бром зв'язаний з вуглецем σ -зв'язком. Процес завершується взаємодією аніону броду з цим карбкатионом до кінцевого продукту реакції – диброметану.

Задача №4. На прикладі реакції гідратації пропену обгрунтуйте правило Марковникова

Алгоритм рішення. Оскільки молекула води – нуклеофільний реагент, її приєднання по подвійному зв'язку без каталізатора неможливе. Роль каталізаторів у таких реакціях виконують кислоти. Утворення карбкатионів відбувається при приєднанні протону кислоти при розриві π -зв'язку :

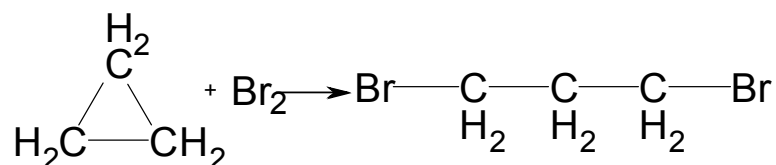


До карбкатиону, що утворився, приєднується молекула води за рахунок спарених електронів атома кисню. Утворюється стійке алкільне похідне оксонію, яке стабілізується з виділенням протона. Продукт реакції – вторпропанол (пропан-2-ол).

В реакції гідратації протон приєднується згідно правила Марковникова – до більш гідрогенованого атома вуглецю, оскільки, внаслідок позитивного індуктивного ефекту CH_3 -групи саме до цього атома зміщена електронна густина. Крім того, утворений внаслідок приєднання протона третинний карбкатион більш стабільний, ніж первинний (вплив двох алкільних груп).

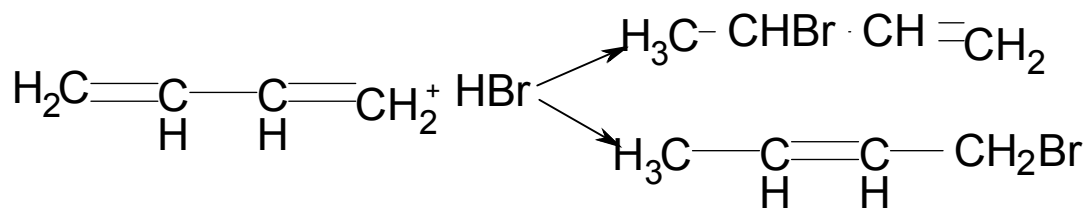
Задача № 5. Обгрунтуйте можливість утворення 1,3 дибромпропану при бродуванні циклопропану.

Алгоритм рішення. Молекули, що являють собою трьох або чотирьохчленні цикли (циклопропан та циклобутан) проявляють властивості ненасичених сполук, оскільки електронний стан їх «бананових» зв'язків нагадує π -зв'язок. Тому подібно ненасиченим сполукам вони вступають в реакції приєднання з розривом циклу:

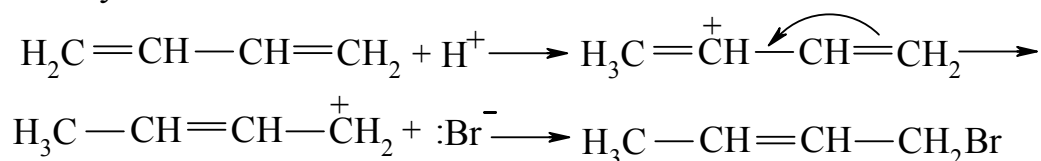


Задача № 6. Опишіть реакцію взаємодії бромводню з бутадієном 1,3. В чому особливість цієї реакції?

Алгоритм рішення. При взаємодії бромоводню з бутадієном 1,3 утворюються продукти 1,2 приєднання (1) та 1,4 приєднання (2):



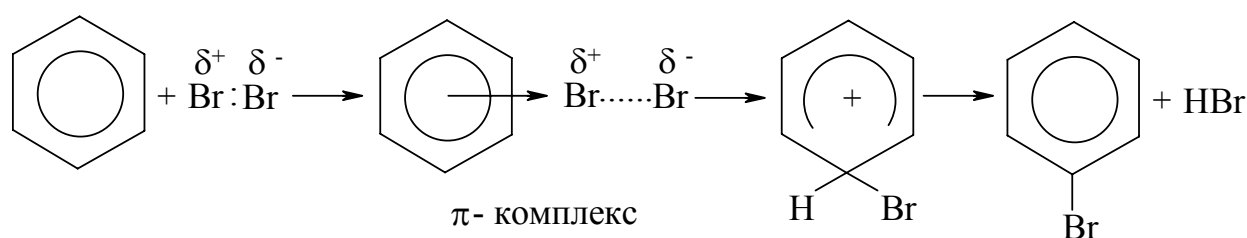
Утворення продукту (2) зумовлене наявністю в супряжених системах загальної для всієї молекули π -електронної хмари, внаслідок чого вона вступає в реакцію електрофільного приєднання (A_E - реакцію) у вигляді цілого блоку:



Задача № 7. Опишіть механізм реакції бромовання бензолу.

Алгоритм рішення. Для ароматичних сполук, що містять замкнуту супряжену π -електронну систему і які мають внаслідок цього значну міцність, характерні реакції електрофільного заміщення. Наявність підвищеної електронної густини по обидві сторони кільця захищає його від атаки нуклеофільними реагентами і навпаки - полегшує можливість атаки катіонами та іншими електрофільними реагентами.

Взаємодія бензолу з галогенами відбувається у присутності каталізаторів - AlCl_3 , FeCl_3 (так званих кислот Льюїса). Вони викликають поляризацію молекули галогену, після чого вона атакує π -електрони бензольного кільця :



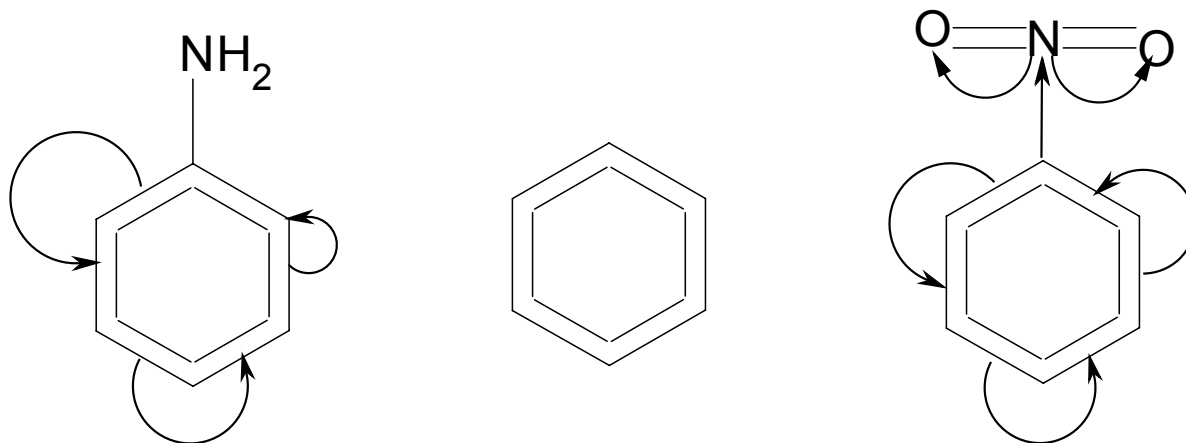
На початку утворюється π -комплекс, що повільно переходить в σ -комплекс, в якому бром утворює ковалентний зв'язок з одним з атомів вуглецю за рахунок двох з шести електронів ароматичного кільця. Чотири π -електрони, що залишились, рівномірно розподілені між п'ятьма атомами вуглецевого кільця; σ -комплекс є менш вигідною структурою із-за порушення ароматичності, яка відновлюється шляхом виділення протона.

До реакцій електрофільного заміщення в ароматичних сполуках відносяться також сульфювання та нітрування. Роль нітруючого агента виконує нітроїл-катіон - NO_2^+ , який утворюється при взаємодії концентрованої сірчаної та азотної кислот (нітруюча суміш); а роль

сульфіруючого агента – катіон SO_3H^+ , або оксид сірки (IV), якщо сульфювання ведуть олеумом.

Задача № 8. Оцініть реакційну здатність бензолу, аніліну, нітробензолу, пірролу та піридину в реакціях електрофільного заміщення (S_E -реакціях).

Алгоритм рішення. Активність сполук в S_E -реакціях залежить від величини електронної густини в ароматичному ядрі (залежність пряма). У зв'язку з цим реакційна здатність речовин повинна розглядатись у взаємозв'язку з електронними ефектами замісників та гетероатомів.



Аміногрупа в аніліні проявляє +M ефект, внаслідок чого в бензольному ядрі електронна густина збільшується і найбільша її концентрація спостерігається в орто- та пара-положеннях. Протікання реакції полегшується.

Нітрогрупа в нітробензолі має –I та –M ефекти, тому дезактивує бензольне кільце і саме в орто- та пара-положеннях. Оскільки взаємодія електрофіла відбувається в місці найвищої електронної густини, то в цьому випадку утворюються мета-ізомери. Таким чином, електродонорні замісники – це орто- та пара-орієтанти (орієтанти I роду і активатори S_E -реакцій; електроноакцепторні замісники – мета-орієтанти (орієтанти II роду) дезактиватори S_E -реакцій).

У п'ятичленних гетероциклах (пірролі, фурані, тіофені), які відносяться до π -надлишкових систем, S_E -реакції протікають легше, ніж у бензолі; при цьому більш реакційноздатним є α -положення.

Гетероциклічні системи з піридиновим атомом азоту є π -недостатніми, тому важче вступають в реакції електрофільного заміщення; при цьому електрофіл займає β -положення по відношенню до атому азота.

Питання та вправи

№1

1. Який продукт виходить в результаті бромовання 2-метилбутану при опроміненні Ультрафіолетом? Опишіть механізм реакції.
2. Опишіть механізм реакції взаємодії бутена-1 з бромоводнем. До якого типу відноситься ця реакція?
3. Напишіть рівняння реакції бромовання аніліну (амінобензолу). Покажіть орієнтуючий вплив аміногрупи. Що легше бромується — бензол чи анілін? Чому?

№2

1. Опишіть механізм реакції хлорування 2-метилпропану при опроміненні Уф-світлом.
2. Наведіть механізм реакції взаємодії бутадієну-1,3 з бромоводнем.
3. Напишіть рівняння реакції нітрування бензойної кислоти з урахуванням орієнтуючого впливу карбоксилу. Що легше нітрується — бензол чи бензойна кислота? Чому?

№3

1. Наведіть механізм реакції хлорування циклогексану. Замалюйте переважну конформацію хлорциклогексану.
2. Наведіть механізм реакції приєднання HCl до акрилової (пропенової) кислоти. Поясніть, чому приєднання відбувається проти правила Марковникова.
3. Напишіть рівняння реакції бромовання піридину з урахуванням орієнтуючої дії гетероатома. Яка сполука (бензол чи піридин) бромується легше? Чому?

№4

1. Яка сполука утворюється при хлоруванні толуолу (метилбензолу) при опроміненні Уф-світлом? Опишіть механізм даної реакції.
2. Наведіть механізм реакції хлорування бутендієвої кислоти.
3. Напишіть рівняння реакції нітрування фенолу з урахуванням орієнтуючої дії гідроксилу. Що легше нітрується — бензол чи фенол? Чому?

№5

1. Наведіть механізм реакції бромовання пропану. Поясніть, який С-Н зв'язок і чому в даному випадку є місцем атаки вільного радикала.
2. Опишіть механізм реакції взаємодії пропена з водою. Яка роль сірчаної кислоти в даному процесі.
3. Наведіть рівняння реакції бромовання бензойного альдегіду. Порівняйте цю реакцію з реакцією бромовання бензолу.

№6

1. Наведіть механізм реакції бромовання циклопентану.
2. Опишіть механізм реакції взаємодії ізопрена (2-метилбутадієна-1,3) з одним молекул броду.
3. Наведіть рівняння реакції нітрування толуолу (метилбензолу) з урахуванням орієнтуючої дії метильної групи. Полегшує чи затрудняє реакцію нітрування група CH_3 ?

№7

1. Напишіть рівняння реакції бромовання циклопропану. Поясніть напрямок реакції.
2. Обґрунтуйте правило Марковникова на прикладі реакції гідрохлорування 2-метилпропену. Опишіть механізм реакції.
3. Наведіть рівняння реакції бромовання пірролу. Покажіть направляючу дію гетероатома.

№8

1. Яка сполука утворюється при хлоруванні етилбензолу при опроміненні Уф-світлом? Опишіть механізм даної реакції.
2. Опишіть механізм перетворення фумарової кислоти (транс-бутендіової) в яблучну (2-гідроксибутандіову) у процесі обміну речовин в живих організмах на одній із стадій циклу Кребса.
3. Які продукти утворюються при хлоруванні бромбензолу і бензойної кислоти? Яка сполука буде активнішою в реакції хлорування?

№9

1. Наведіть механізм реакції бромовання ізобутану при опроміненні Уф-світлом.

2. Порівняйте реакційну здатність вінілхлориду (хлоретену), етилену і пропену в реакціях електрофільного приєднання. Для найбільш активного з них напишіть реакцію гідробромовання.
3. Опишіть механізм реакції бромовання аніліну з урахуванням направляючої дії аміногрупи. Полегшує чи затрудняє перебіг реакції наявність аміногрупи в бензольному ядрі?

№10

1. Наведіть механізм реакції хлорування циклогексану при опроміненні Уф-світлом.
2. Наведіть механізм реакції приєднання HBr до акролеїну (пропеналу). Чи працює в даному випадку правило Марковникова? Відповідь обґрунтуйте.
3. Наведіть механізм реакції отримання фенацетину (жарознижувачого засобу) шляхом нітрування фенетолу (етоксибензолу).

№11

1. Напишіть рівняння реакції взаємодії циклобутану з хлором. Поясніть напрямок реакції.
2. Наведіть механізм реакції гідратації акрилової (пропенової) кислоти. Роль сірчаної кислоти в цій реакції.
3. Напишіть рівняння реакції нітрування толуолу. Що легше нітрується — бензол чи толуол і чому?

№12

1. Опишіть механізм реакції хлорування 2-метилпентану при опроміненні Уф-світлом. Чи спостерігається в цьому випадку регіоселективність?
2. Наведіть механізм реакції хлорування пентена-1.
3. Опишіть механізм реакції бромовання пірролу. Що легше бромується піррол чи піридин і чому?

№13

1. Який продукт виходить в результаті бромовання 3-метилпентену при опроміненні Ультрафіолетом? Опишіть механізм реакції.
2. Наведіть механізм реакції взаємодії бутадієну-1,3 з 1 молекул HBr.
3. Опишіть механізм реакції нітрування метилфенилкетону при синтезі мезатону (адреномиметика).

№14

1. Яка сполука утворюється при хлоруванні толуолу при опроміненні Уф-світлом? Опишіть механізм даної реакції.
2. Наведіть механізм реакції бромовання хлорвінілу (хлоретену).
3. Напишіть рівняння реакції нітрування нікотинової кислоти (β -піридинкарбонової) з урахуванням орієнтуючої дії гетероатома. Яка сполука легше бромується — піридин чи бензол і чому?

№15

1. Наведіть механізм реакції бромовання циклогексану.
2. Наведіть механізм реакції гідратації 2-бутенової кислоти у присутності H_2SO_4 .
3. Напишіть рівняння реакції нітрування фурфурала (фуран-2-альдегіду), на основі якого синтезуються бактерицидні препарати: фурацилін, фуродонін, фуразолідон і ін.

2. Реакційна здатність спиртів, фенолів, амінів, альдегідів, кетонів, карбонових кислот.

Вихідний рівень

1. Електронегативність елементів.
2. Полярність та поляризованість зв'язків.
3. Будова π -зв'язку.
4. Електронні ефекти замісників.
5. Типи реагентів. Перехідний стан. Будова карбакатіону та карбаніону. Фактори, що впливають на їх стабільність.
6. Кислотність та основність органічних сполук.

Практичні навички

1. Вміти прогнозувати реакційну здатність різних класів органічних сполук в реакціях нуклеофільного заміщення, приєднання, елімінування.
2. Навчитися отримувати хлористий етил, проводити реакції дегідратації спиртів, виконувати якісні реакції на ацетон.

Контрольні питання

1. Наведіть механізми реакцій взаємодії пропілового спирту з бромоводнем та дегідратації пропілового спирту. Обґрунтуйте необхідність кислотного каталізу.
2. Отримайте етиловий напівацеталь пропіонового альдегіду; імін з метиламіну та оцтового альдегіду; неповний та повний амід малонової кислоти.