

Лабораторное занятие №3.

Тема 1.3. «Реакции свободнорадикального замещения. Реакции окисления. Реакции электрофильного присоединения и замещения. Реакции нуклеофильного замещения и элиминирования. Реакции нуклеофильного присоединения в альдегидах и кетонах. Реакции нуклеофильного замещения в карбоновых кислотах».

Реакционная способность вещества - это способность вещества вступать в химическую реакцию и реагировать с большей или меньшей скоростью. Движущей силой органической реакции является возможность образования новой более стабильной системы, обладающей минимальной потенциальной энергии. Вещество, вступающее в реакцию, называется СУБСТРАТОМ. Субстрат – молекула, которая поставляет атом углерода для образования новой связи. Вещество, действующее на субстрат, называется РЕАГЕНТОМ. Химическая реакция - это процесс, сопровождающийся изменением распределения электронов внешних оболочек атомов реагирующих веществ, вступающих во взаимодействие друг с другом. Химическая реакция сопровождается изменением состава и (или) строения веществ. Часто встречается и такое определение: химической реакцией называется процесс превращения исходных веществ (реагентов) в конечные вещества (продукты). Химические реакции записываются посредством химических уравнений и схем, содержащих формулы исходных веществ и продуктов реакции. В химических уравнениях, в отличие от схем, число атомов каждого элемента одинаково в левой и правой частях, что отражает закон сохранения массы. В левой части уравнения пишутся формулы исходных веществ (реагентов), в правой части - веществ, получаемых в результате протекания химической реакции (продуктов реакции, конечных веществ). Знак равенства, связывающий левую и правую часть, указывает, что общее количество атомов веществ, участвующих в реакции, остается постоянным. Это достигается расстановкой перед формулами целочисленных стехиометрических коэффициентов, показывающих количественные соотношения между реагентами и продуктами реакции. В отличие от неорганических реакций, которые классифицируют по типу взаимодействия, изменению степени окисления, тепловому эффекту, обратимости и т. п., в органических реакциях в первую очередь учитывают механизм разрыва существующих химических связей и процессы, предшествующие образованию новых связей. Все органические реакции делят на шесть типов:

по результату	по механизму
реакции замещения	S_R радикальное замещение

реакции присоединения	S_N нуклеофильное замещение
реакции отщепления (элиминирования)	S_E электрофильное замещение
реакции перегруппировки	A_N нуклеофильное присоединение
окислительно-восстановительные реакции	A_E электрофильное присоединение
кисотно-основные реакции	E элиминирование

- Нуклеофил - частица, имеющая избыток электронной плотности отрицательный заряд или неподеленная пара электронов и атакующая электронодефицитный атом углерода. Нуклеофильными реагентами могут быть: анионы или молекулы, имеющие НЭП, то есть повышенную электронную плотность а) анионы: H^- ; $-OH$, $R-O^-$, Hal^- , HS^- , $R-S^-$, $R-COO^-$, CN^- б) нейтральные молекулы, имеющие НЭП: $H_2\ddot{O}$, $R-\ddot{O}H$, $R-\ddot{O}-R$, Hal_2 , $H SR$
- Электрофильные реагенты – это частицы с неполностью заполненным валентным электронным уровнем. Электрофильными реагентами могут быть: катионы или молекулы, имеющие свободную орбиталь, то есть пониженную электронную плотность, а) катионы: H^+ , H_3O^+ , Br^+ , $\equiv C^+$, $NO^+(HONO)$, б) нейтральные молекулы: BF_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$, SO_3

Важными соединениями в органических реакциях являются промежуточные частицы: свободные радикалы, карбокатионы, карбанионы. Их отличает высокая реакционная способность вследствие низкой энергии активации. Это неустойчивые частицы, которые очень быстро вступают во взаимодействие с другими реагентами.

- Свободные радикалы образуются при гомолитическом разрыве ковалентной связи, образуя частицы с неспаренными электронами. Атом углерода в радикале sp^2 -гибридизирован.
- Карбокатионы образуются при гетеролитическом разрыве ковалентной связи, при котором оба электрона связи уходят от атома углерода. Атом углерода в карбокатионе sp^2 -гибридизирован.
- Карбанионы образуются при гетеролитическом разрыве ковалентной связи, при котором оба электрона связи остаются у атома углерода. Атом углерода в карбанионе sp^2 -гибридизирован.

Электронное строение промежуточных частиц:

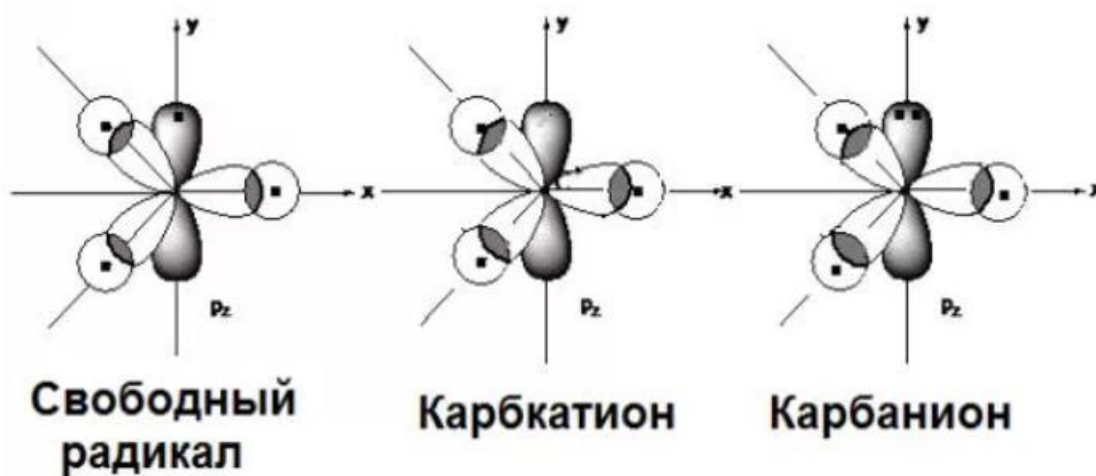
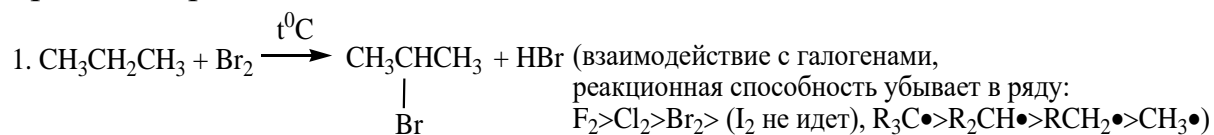
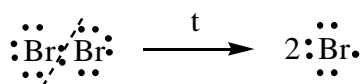


Схема и механизм реакции радикального замещения может быть рассмотрена нами на примере реакции галогенирования алканов S_R - бромирования пропана:

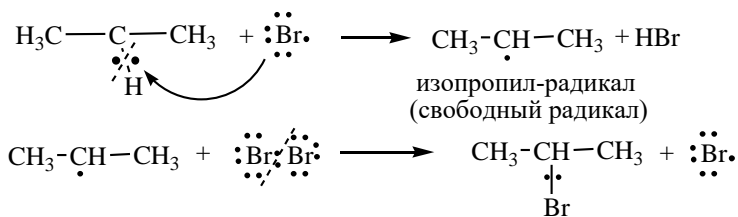


Механизм реакций:

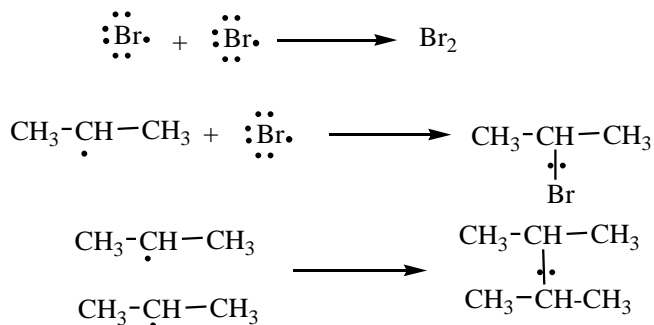
I этап. Иницирование.



II этап. Рост цепи.



III этап. Обрыв цепи (рекомбинация свободных радикалов или атомов).



Вопросы и упражнения:

1. Приведите (в общем виде) механизм реакции S_R . Назовите все стадии реакции.
2. Что называется региоселективностью? Какие свободные радикалы галогенов проявляют меньшую избирательность и почему? Перечислите пути генерирования радикальных частиц.
3. Биологическая роль реакций свободнорадикального окисления.
4. Напишите схемы и опишите механизмы реакций бромирования пропана, 2-метилпропана, 2-метилбутана. Назовите полученные соединения по ЗН.
5. Напишите схемы и опишите механизмы реакций хлорирования циклопентана, циклогексана. Назовите полученные соединения по ЗН.
6. Напишите схему и опишите механизм реакции свободнорадикального окисления олеиновой кислоты.

Напишите схемы и опишите механизмы реакций

1. Дегидратации 2-метилбутанола-2
2. Дигидрогалогенирования 2,3-диметил-2-хлорбутана
3. Дегидратации 2,3-диметилбутанола-2
4. Дегидрогалогенирования 2-метил-2-хлорбутана