

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ**

О. М. Швед, М. А. Сінельникова, Ю. М. Беспалько

МЕХАНІЗМИ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Навчальний посібник

Вінниця
ДонНУ
2016

ББК Г213.8я73
УДК: 547(075.8)
Ш 341

Укладачі: *О. М. Швед*, д-р хім. наук, доц.,
М. А. Сінельникова, старш. викл.,
Ю. М. Беспалько, канд. хім. наук, доц.

Відповідальний за випуск: *І. В. Шпанько*, д-р хім. наук, проф.

*Затверджено на засіданні вченої ради
хімічного факультету ДонНУ
(протокол № 9 від 15.04.2016 р.)*

Ш 341 **Механізми органічних реакцій:** навч. посібник / уклад.
О. М. Швед, М. А. Сінельникова, Ю. М. Беспалько. – Вінниця:
ДонНУ, 2016. – 60 с.

У навчальному посібнику обговорюються найважливіші механізми реакцій за участю органічних речовин. Розглянуто загальні уявлення щодо механізмів органічних реакцій та типів реагентів, наведено основні механізми реакцій, в тому числі функціональних та ланцюгових перегрупвань, що розглядаються в класичних університетах в курсі «органічної хімії».

Призначений для студентів вищих навчальних закладів та школярів, що поглиблено вивчають органічну хімію, а також буде корисним для викладачів, аспірантів, науковців.

ББК Г213.8я73
УДК: 547(075.8)

© Швед О. М., 2016
© Сінельникова М. А., 2016
© Беспалько Ю. М., 2016
© ДонНУ, 2016

ВСТУП

Механізм реакції – це детальний опис ходу процесу: послідовності стадій, порядку розриву та утворення хімічних зв'язків в молекулах.

Вивчення механізмів реакції здійснюється для того, щоб вміти найбільш детально описати шляхи їхнього протікання – зміну положень атомів, утворення та розрив зв'язків, переміщення електронів, зміну сольватації та ін. Знання саме механізмів реакції дозволяє пояснити, чому в деяких реакціях утворюються декілька продуктів, а в інших – лише один; передбачити результат хімічної реакції, в тому числі регіо- та стерео-продукти; цілеспрямовано варіювати швидкість реакції та збільшувати вихід продукту.

Проте прагнення до найбільш широкого охоплення матеріалу безумовно перешкоджає його глибокому та всебічному викладенню. Саме тому ми сконцентрували увагу на окремих реакціях, що мають важливе практичне значення або, навпаки, є важливими з точки зору теоретичних уявлень та вивчаються в курсі «Органічна хімія» для студентів спеціальності «Хімія» класичних університетів.

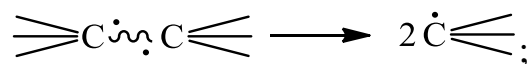
1. ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО МЕХАНІЗМИ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ

1.1 Класифікація органічних реакцій

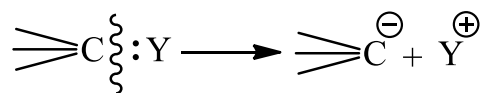
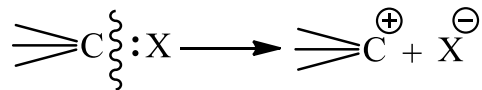
Класифікації органічних реакцій враховують різні особливості перетворень. Найбільш поширеними є наступні.

I. *За типом розриву зв'язків* в хімічній реакції. Зв'язки можуть розщеплюватися:

а) гомолітично з утворенням вільних радикалів

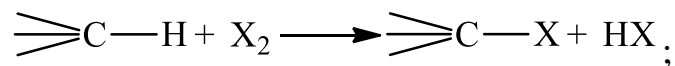


б) гетеролітично з утворенням іонних частинок

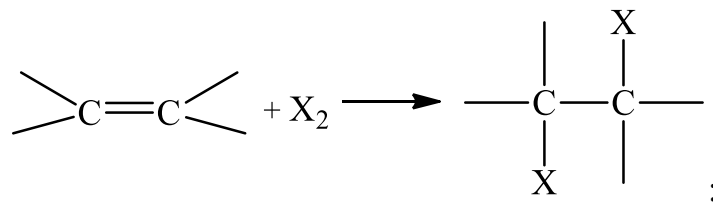


II. *За напрямком процесу* розрізняють:

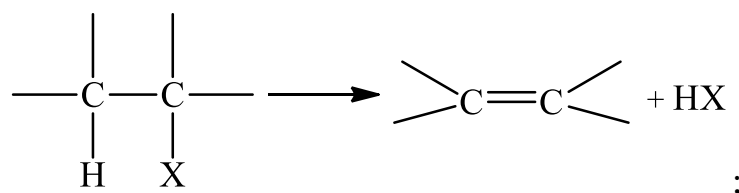
а) реакції заміщення (Substitution, S)



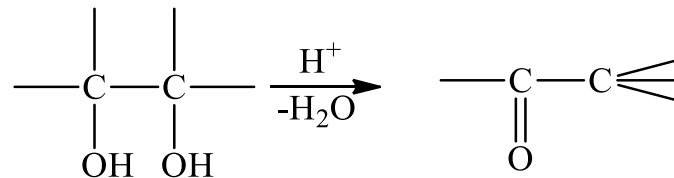
б) реакції приєднання (Addition, A)



в) реакції елімінування або відщеплення (Elimination, E)



г) перегрупування



III. *За характером реагентів* у хімічних реакціях розрізняють субстрат – основну сполуку, для якої оцінюється реакційна здатність, і реагент – атакуюча частинка. Така класифікація взаємодіючих речовин в хімічних процесах умовна. Залежно від характеру реагенту розрізняють реакції радикальні (R), нуклеофільні (Nu) і електрофільні (E):

а) радикальні реагенти – радикали (атоми або групи атомів), що мають неспарений електрон: $\cdot\text{Cl}$, $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{NO}_2$ та ін;

б) нуклеофільні реагенти (основи Льюїса) – аніони й молекули, що містять атоми з неподіленими парами електронів: OH^- , Br^- , SH^- , RO^- , RCOO^- , HOH , NH_3 , ROH , RCOOH , RNH_2 , RSH та ін. Вони атакують у молекулі субстрату електронодефіцитний реакційний центр;

в) електрофільні реагенти – катіони й молекули, в яких є атоми з незаповненими валентними орбіталями (вакантними орбіталями): Cl^+ , Br^+ , NO_2^+ , SO_3H^+ , SO_3 , AlCl_3 , FeBr_3 , BF_3 та ін. Вони атакують нуклеофільний реакційний центр в органічному субстраті.

IV. *За молекулярністю реакції.* Молекулярність реакції визначають за числом молекул, що реагують в елементарній реакції, тобто в яких відбувається зміна характеру ковалентних зв'язків в елементарній стадії. Якщо в ній бере участь одна молекула, то реакцію вважають мономолекулярною (1), якщо дві – біномолекулярною (2).

Для зручності позначення процесів використовують символи, що характеризують механізм реакції, наприклад, A_R – реакція радикального приєднання, E_2 – бімолекулярного елімінування, S_{N1} – мономолекулярного нуклеофільного заміщення та ін.

1.2. Поняття про механізм реакції

Хімічну реакцію можна визначити як процес утворення, розриву і реорганізації зв'язків у вихідних реагентах під впливом зовнішніх або внутрішніх факторів (температура, середовище, структура та ін.), що призводить

до отримання продуктів. Вони відрізняються від вихідних реагентів енергетичними характеристиками та взаємним розташуванням атомів. Під механізмом реакції розуміють сукупність послідовних елементарних стадій, через які здійснюється перетворення вихідних реагентів в продукти. Механізм реакції дає опис, яким чином і з якою відносною швидкістю кожна з цих стадій здійснюється, як відбувається розрив старих і утворення нових зв'язків, яких змін зазнає сольватна оболонка і т. д. Вивчаючи склад проміжних і кінцевих продуктів, реєструючи за допомогою сучасних фізичних методів короткоживучі частинки, наприклад, вільні радикали, досліджуючи залежність швидкості реакції і складу продуктів від концентрації реагентів, можна встановити механізм реакції.

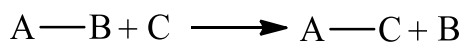
Наступний, більш глибокий, етап дослідження хімічної реакції полягає в аналізі елементарних стадій. Досліджуючи вплив структури замісників, розчинника, температури та інших факторів на швидкість, можна скласти якісні уявлення і навіть визначити кількісно, якою мірою відбувається в елементарних стадіях розрив старих і утворення нових зв'язків, яких змін зазнають електронні оболонки в ході цих перетворень. Опис елементарного акту можна отримати, використовуючи методи квантової хімії. Однак для реакції за участю складних органічних молекул в розчинах ця задача поки не має однозначного рішення, оскільки вимагає великих витрат машинного часу при розрахунках на ЕОМ.

Вивчення механізмів реакцій дозволяє здійснювати:

1. *Оптимізацію реакцій.* Знання механізму дозволяє виявити найбільш оптимальні умови для збільшення виходу цільового продукту.
2. *Систематизацію реакцій.* Дослідження механізмів надає можливість встановити схожість між реакціями, завдяки чому тисячі найрізноманітніших процесів групують за обмеженою кількістю типів механізмів.
3. *Прогнозування.* Якщо відомий тип процесу та його механізм, то можна прогнозувати вплив зміни умов реакції (структура реагентів, природа розчинника, температура та ін.) на її протікання.
4. *Фундаменталізація.* Дослідження механізмів реакцій на рівні кількісного розгляду окремих елементарних стадій поглиблює теоретичні (фундаментальні) уявлення в органічній хімії, сприяє перетворенню її в точну науку.

1.3. Уявлення про перехідний стан

Опис механізму реакції включає таке важливе поняття, як перехідний стан. Розглянути його зручно на прикладі широко розповсюджених реакцій заміщення:



Щоб відбувся хімічний процес, реакційна система повинна подолати енергетичний бар'єр. Це типово для більшості реакцій та ілюструється графіком залежності енергії Гіббса (G) від параметра, який називається координатою реакції (шлях від реагентів до продуктів) (Рис. 1(а, б)).

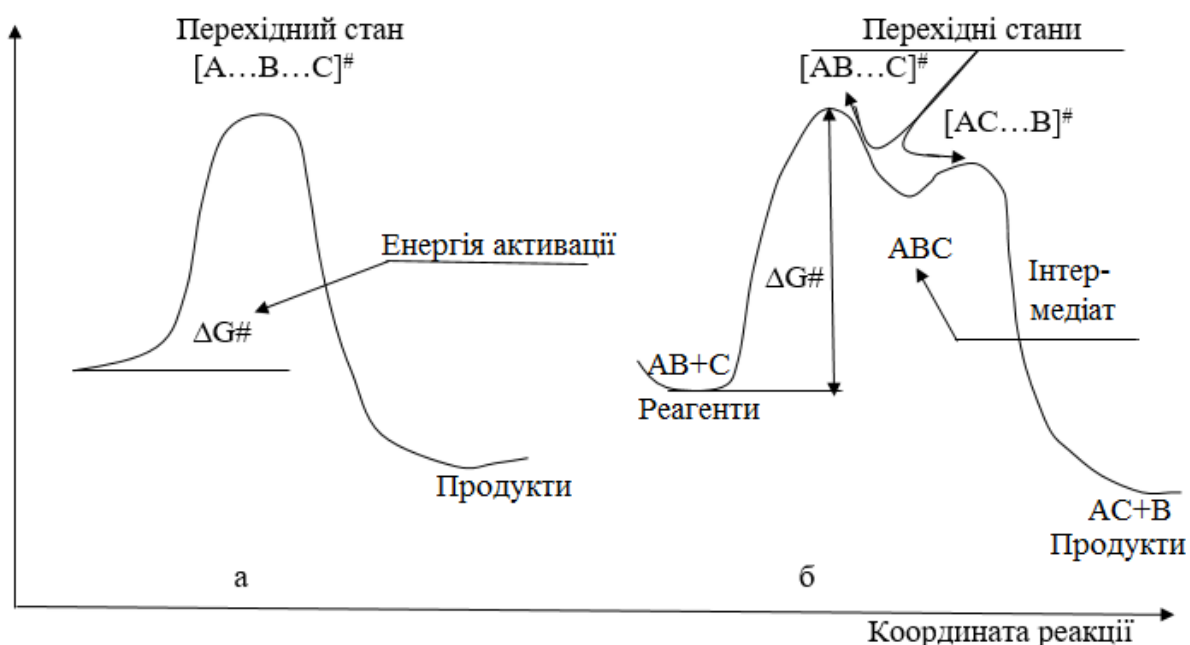


Рис. 1 – Типові діаграми зміни вільної енергії Гіббса для одно- (а) і двостадійної (б) реакції

Різниця в енергії ПС і вихідних реагентів називається енергією активації (ΔG^\ddagger) реакції. Стан, що відповідає енергетичному максимуму, називається перехідним станом (ПС) або активованим комплексом. У ньому старий зв'язок А–В ще неповністю розірвався, а новий В–С тільки почав утворюватися (Рис. 1а).

Перехідний стан має певну просторову конфігурацію і склад. Проте у зв'язку зі своєю нестійкістю, він не може бути зафіксований фізичними інструментальними методами. Перехідний стан не можна ототожнювати з малостабільними хімічними сполуками, які утворюються як проміжні

продукти (ПП) (інтермедіати) в багатостадійних процесах. Найпростішим прикладом цих перетворень є реакція, що складається з двох стадій:



На енергетичному профілі такої реакції є впадина («яма») і два перехідні стани (Рис. 1б). Часто інтермедіати можна виділити, але вони існують нетривалий час через низький енергетичний бар'єр на шляху їхнього перетворення в продукти реакції. Типовими інтермедіатами в органічних реакціях є карбонієві йони (карбокатион, карбаніони) і вільні радикали.

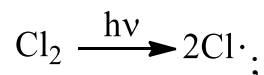
У багатостадійній реакції одна зі стадій здійснюється з подоланням вищої точки енергетичного профілю (Рис. 1б). Отже, вона протікає повільніше (з меншою швидкістю), ніж інші, і називається швидкістю визначальної (лімітуючої) стадії.

1.4. Типи реагентів

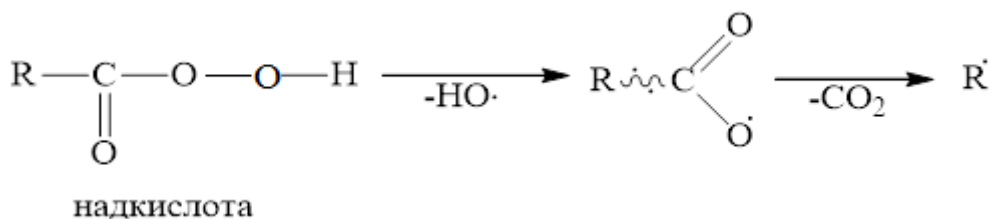
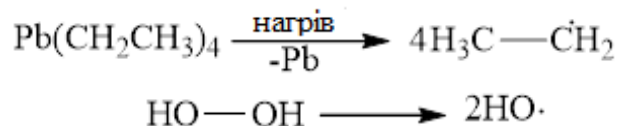
1.4.1. Вільні радикали

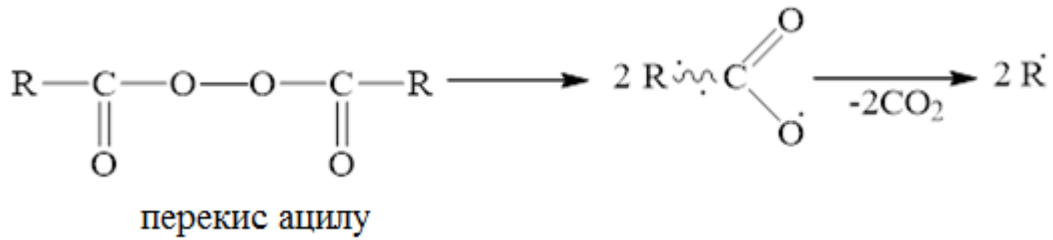
На практиці використовують такі шляхи утворення радикальних частинок:

а) фотохімічне розщеплення

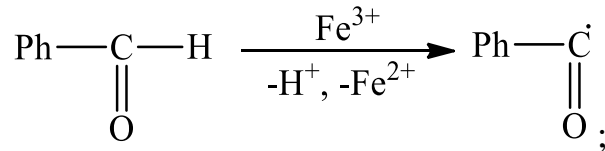


б) термічне розщеплення

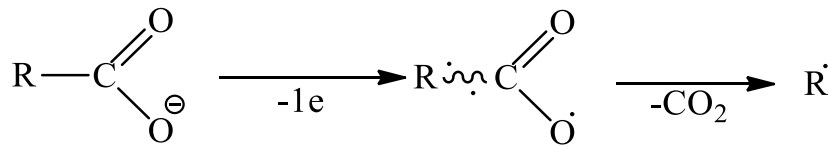




в) окиснення-відновлення

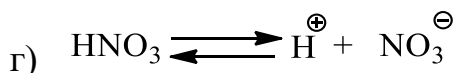
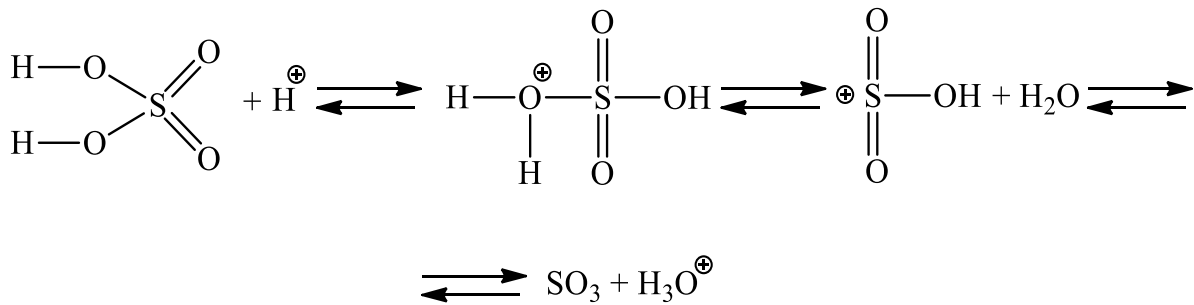
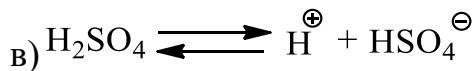
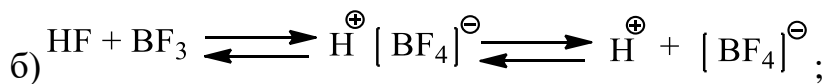
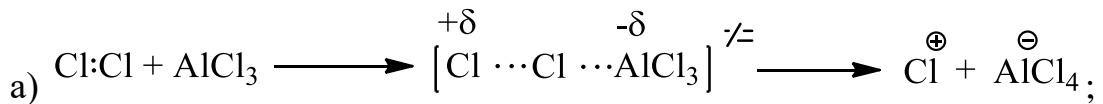


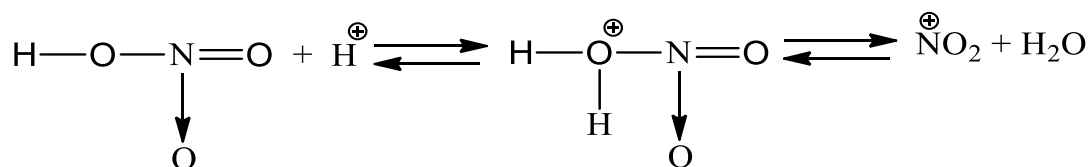
г) електроліз. Основний процес протікає на аноді:



1.4.2. Електрофіли

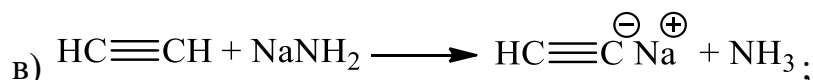
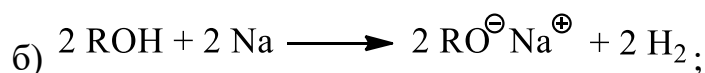
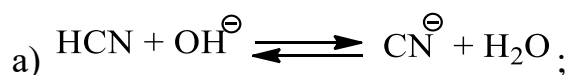
В органічних реакціях електрофіли розглядають як акцептори електронних пар, які вони здатні прийняти від іншої частинки. Приклади утворення високоактивних електрофільних частинок:



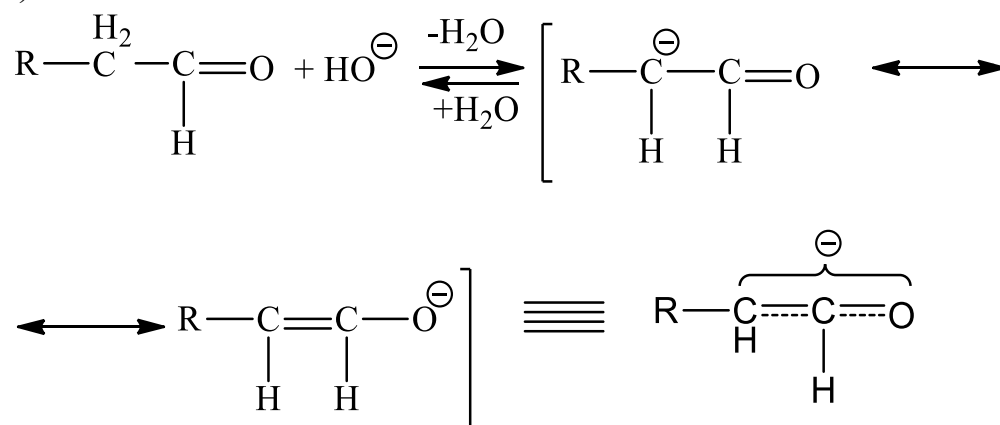


1.4.3. Нуклеофіли

Нуклеофіли – це донори електронних пар, які віддають їх іншим частинкам. Їхні утворення можна подати наступними схемами:



г)



У практиці органічної хімії використовують велику групу нейтральних нуклеофілів (див. Розд. 1.1, п. ШБ).

2. МЕХАНІЗМИ РЕАКЦІЙ

У багатьох підручниках з органічної хімії наведені класичні приклади перетворень, що у більшості випадків описуються загальноприйнятими механізмами. Проте для серйозного та глибокого вивчення механізму необхідно враховувати вплив таких факторів, як будова субстрату та реагенту, природа розчинника, температурні умови та ін. Це тим більш важливо, що одні й ті ж реакції можуть здійснюватися за різними механізмами, якщо,

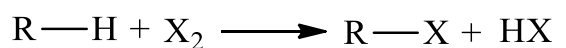
наприклад, змінити розчинник. Сучасні підходи до вивчення механізмів органічних реакцій висвітлюються в спеціальних монографіях.

Наведений нижче перелік механізмів стосується основних типів реакцій, що найбільш повно наведені в підручниках і навчальних посібниках з органічної хімії.

2.1. Радикальне заміщення (Free-radical substitution reaction S_R)

Субстрати: алкани, циклоалкани, а також арени, гетероцикли, алкени та ін., насичені ланцюги яких беруть участь в заміщенні водню у α -вуглецевого атома.

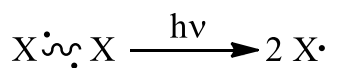
Реагенти: $\cdot\text{Cl}$, $\cdot\text{Br}$, $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, $\cdot\text{NO}_2$ та ін. Радикальне заміщення найкраще вивчене для вуглеводнів, наприклад, алканів



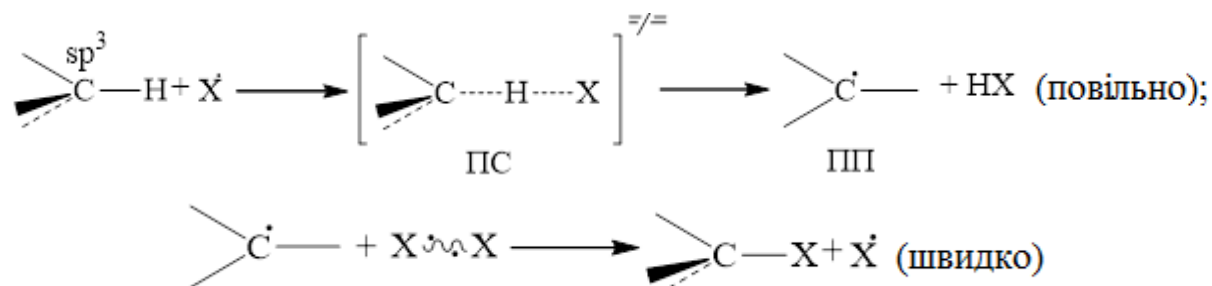
Залежно від реагенту і його надлишку глибина перетворення може бути різною.

Механізм реакції S_R . При заміщенні відбувається гомолітичний розрив зв'язку $\text{R}-\text{H}$. Перетворення здійснюються за ланцюговим механізмом, що включає наступні стадії:

1. **Зародження (ініціювання) ланцюга** пов'язане з утворенням реагенту, який здатний атакувати молекулу субстрату:



2. **Рост ланцюгу** – це лімітуюча стадія, у якій реагент і субстрат спочатку утворюють ПС, і в результаті відщеплення водню виходить органічний радикал. Центральний атом Карбону в ньому знаходиться в sp^2 -гібридному стані, внаслідок чого інтермедіат має пласку будову (Рис. 2):



У ПС неспарений електрон займає вільну р-орбіталь. Органічний радикал атакує молекулу реагента з утворенням продукту реакції і регенерацією радикальної частки X^\bullet , яка продовжує ланцюг перетворень.

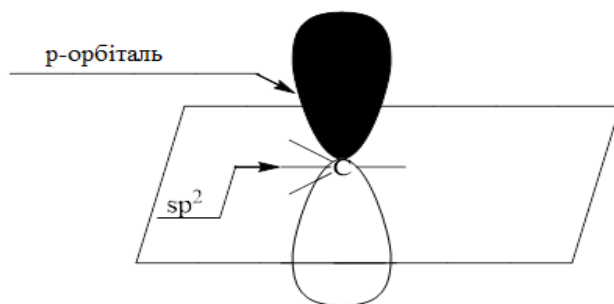
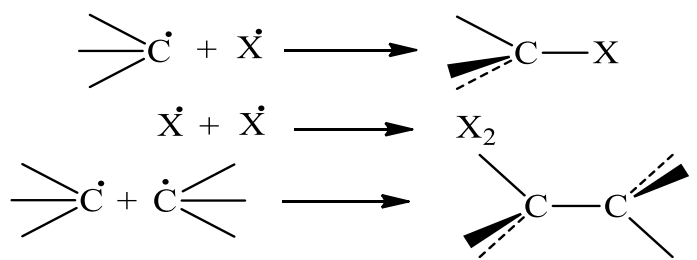


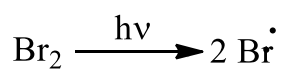
Рис. 2 – Будова вільного радикала

3. Обрив ланцюга відбувається при рекомбінації радикалів або його дезактивації іншим шляхом:

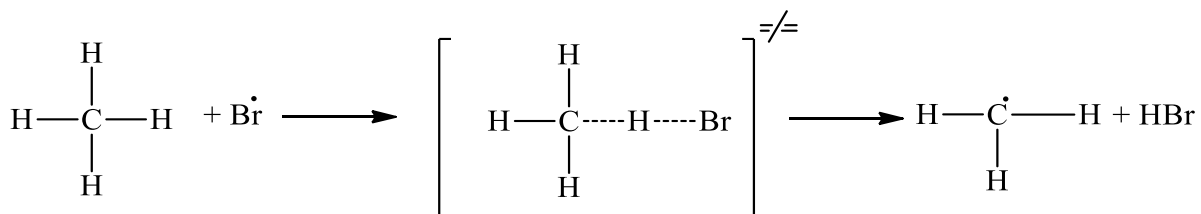


Приклад 1. Бромовання метану

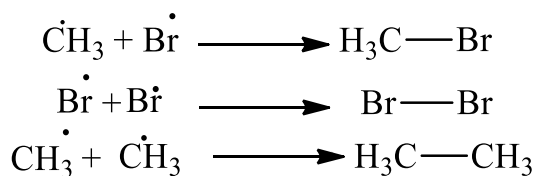
1. Зародження ланцюга:



2. Рост ланцюга:

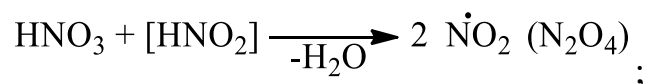


3. Обрив ланцюга:

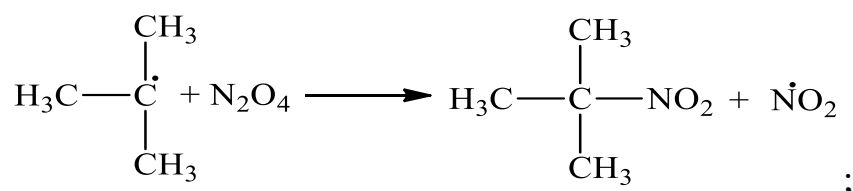
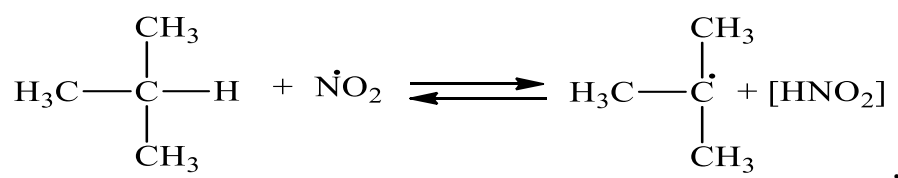


Приклад 2. Нітрування ізобутану (реакція Коновалова) здійснюється за участю оксиду азоту (IV) з неспареним електроном $\cdot\text{NO}_2$, що утворюється за участю азотистої кислоти, яка міститься в розведеній азотній кислоті:

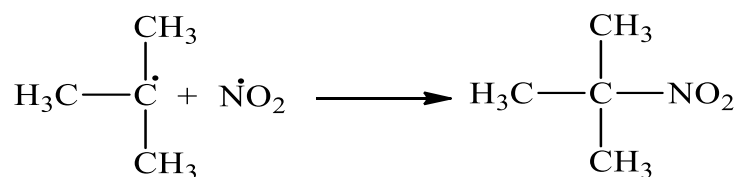
1.



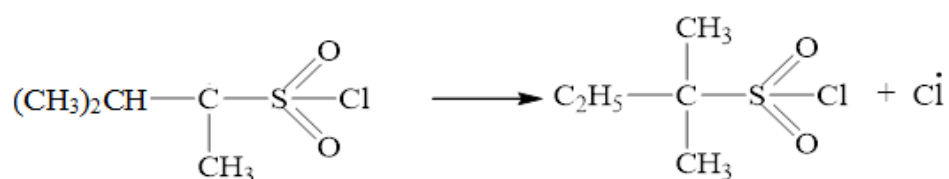
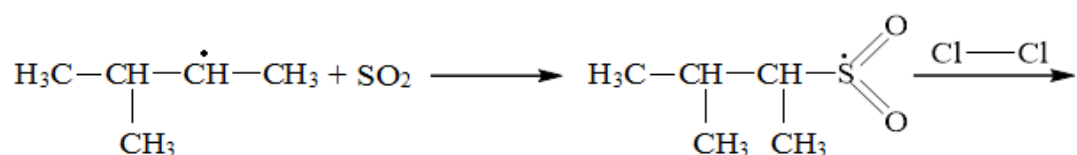
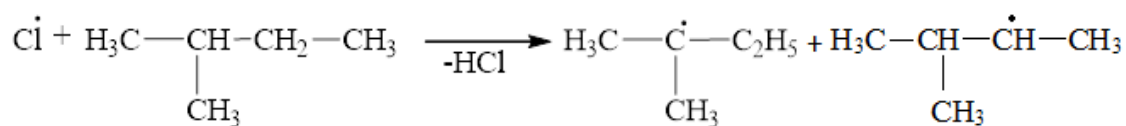
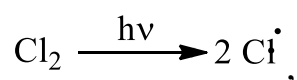
2.



3.



Приклад 3. Сульфохлорлорування ізопентану:

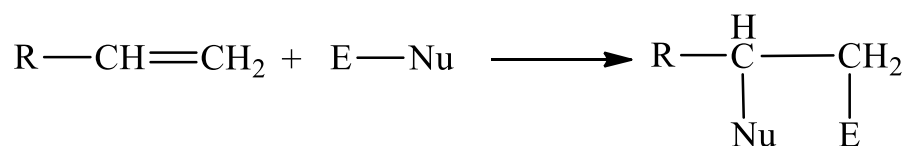


2.2. Електрофільне приєднання (Addition electrophilic, A_E)

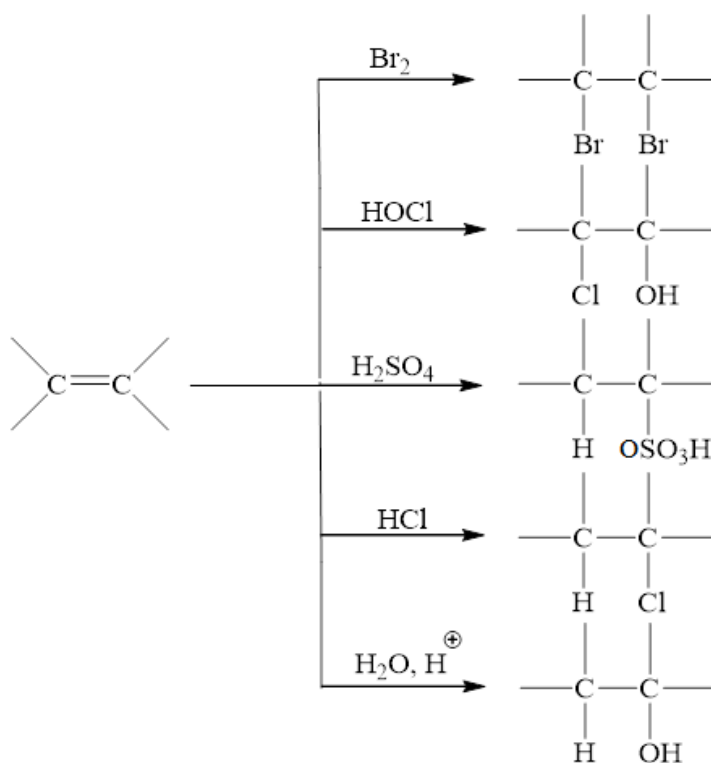
Субстрати: вуглеводні, що мають кратні карбон-карбонові зв'язки (алкени, дієни, циклоалкени, алкіни), а також ацени та гетероцикли з кратним зв'язком в бічному ланцюгу.

Реагенти: Hal₂ (Cl⁺, Br⁺), HHal (H⁺), HOHal (Cl⁺ або Br⁺), карбокатиони (R⁺) та ін.

Схема реакції:

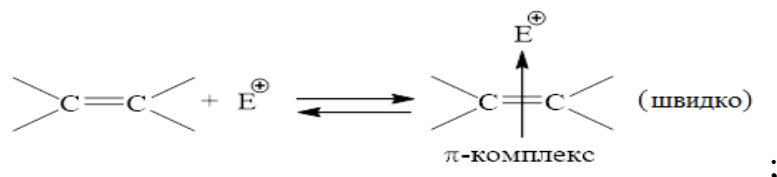


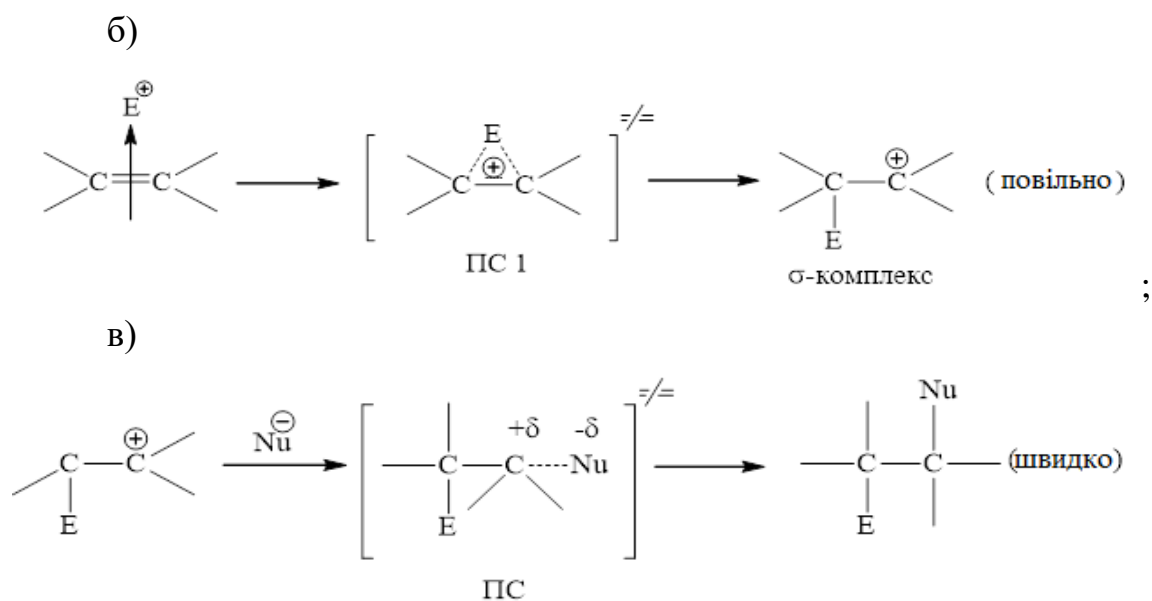
Процес являє собою послідовне приєднання спочатку електрофільної, а потім нуклеофільної частинок. Наступна схема ілюструє різноманіття розглянутих реакцій:



Механізм реакції A_E. Процес протікає через проміжне утворення π- і σ- комплексів у три стадії:

а)





Стереохімія процесу визначається стереоселективними напрямками атаки електрофілу та нуклеофілу. На прикладі циклоалканів виявлена стереоспецифічність реакції, що протікає як *транс*-приєднання:

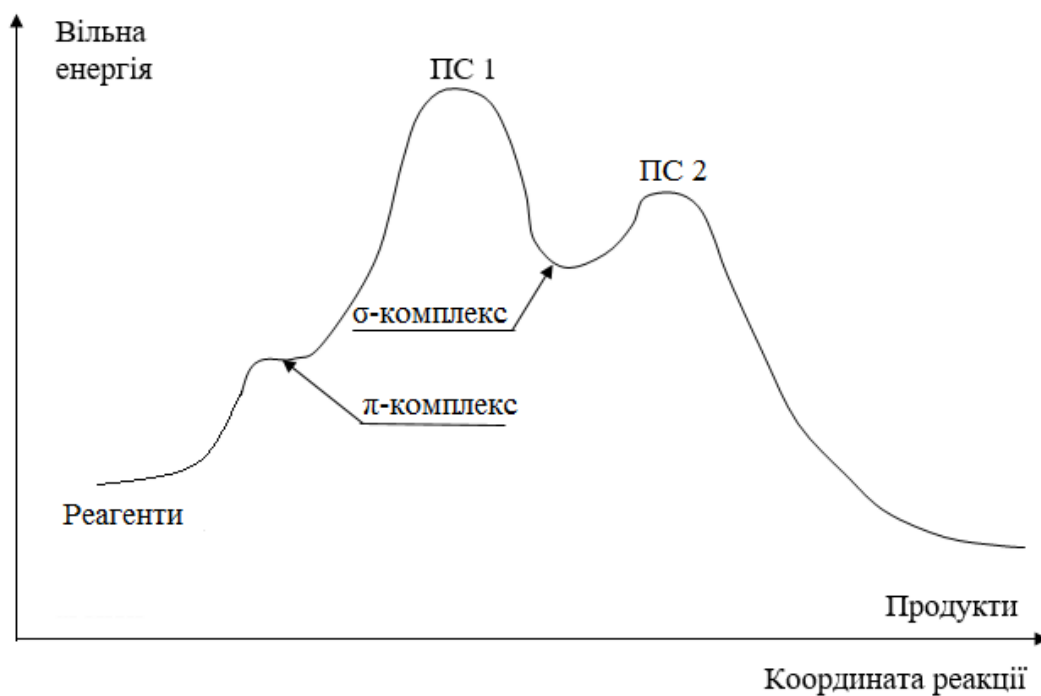
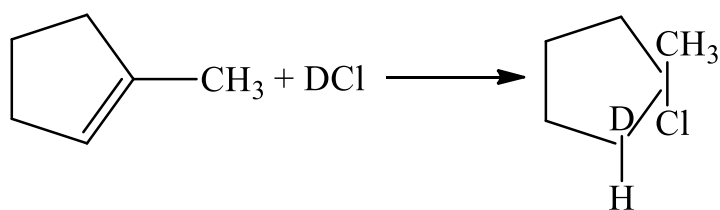
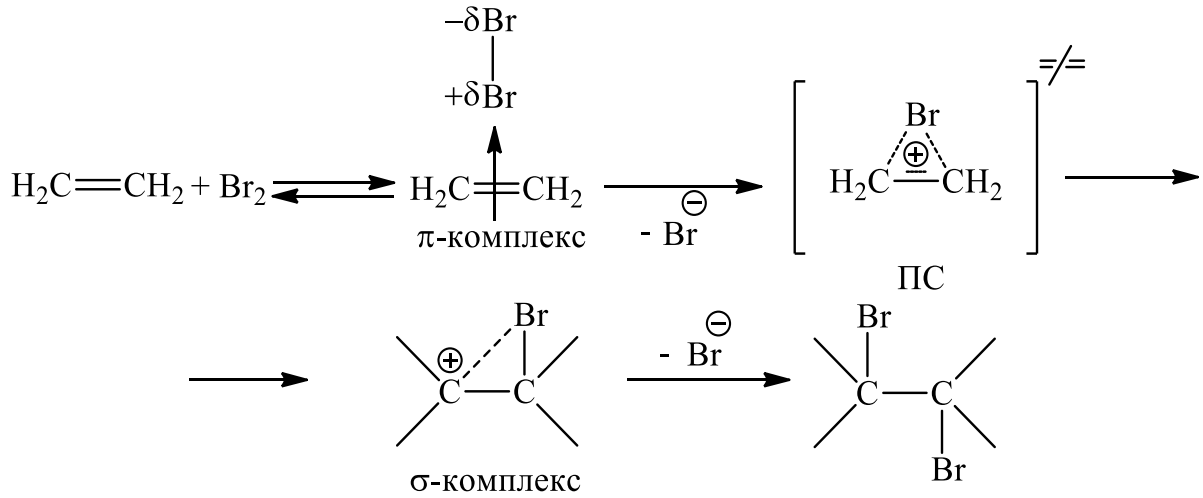
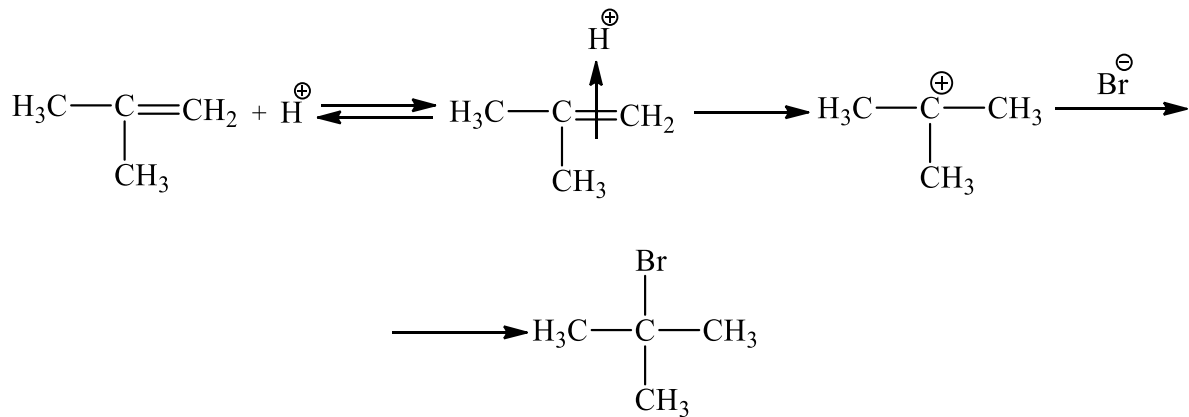
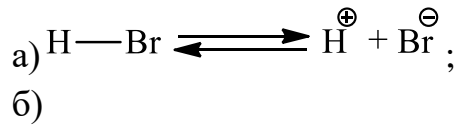


Рис. 3 – Енергетичний профіль реакцій електрофільного приєднання до кратних зв'язків

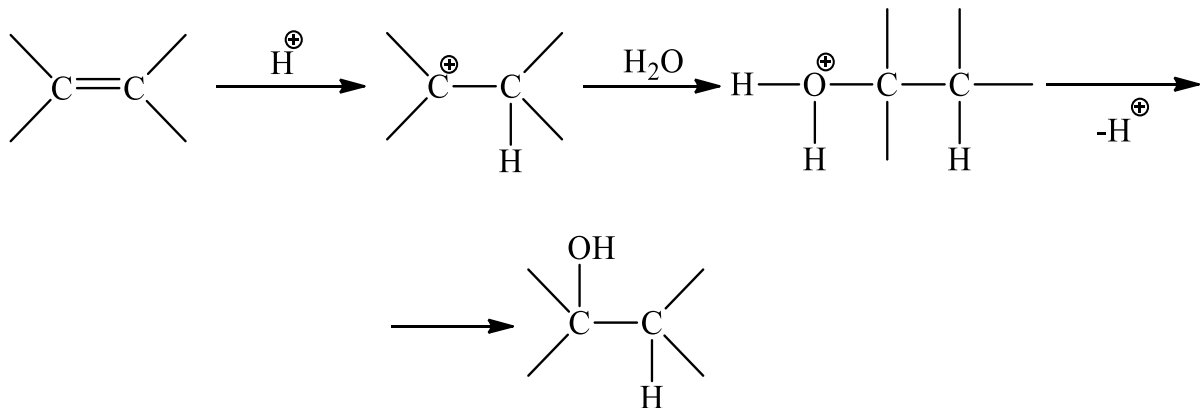
Приклад 1. Бромовання етилену:



Приклад 2. Гідробромовання ізобутилену:



Приклад 3. Гідратація алкенів:



2.3. Електрофільне заміщення (Substitution electrophilic, S_E)

Субстрати: ариени, ароматичні гетероцикли.

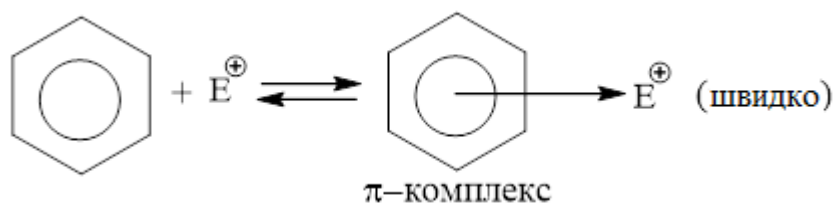
Реагенти: галогени (Cl_2 , Br_2), галогеналкани ($R-Hal$), галогенангідриди карбонових кислот $RCOHal$ і ангідриди карбонових кислот $(RCO)_2O$, які активовані кислотами Льюїса ($AlCl_3$, $FeCl_3$ та ін.); нітроній катіон (NO_2^+), що утворюється в суміші азотної та сірчаної кислот (нітруюча суміш); сірчаний ангідрид (SO_3); спирти та алкени в кислому середовищі та ін.

Механізм реакції S_E здійснюється через наступні стадії:

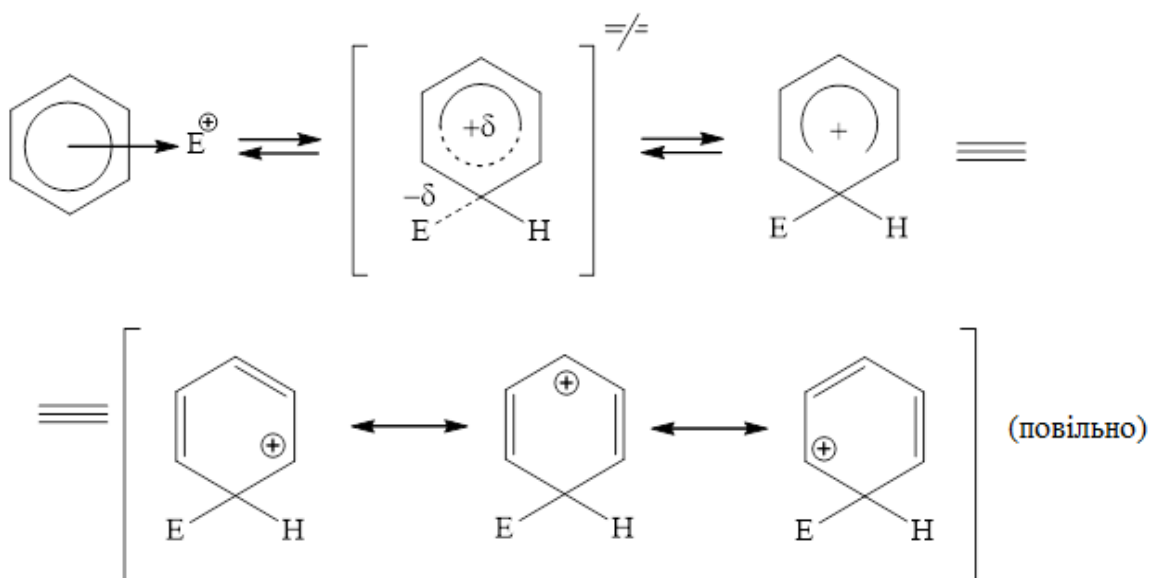
- 1) утворення π -комплексу при взаємодії електрофільного реагенту з делокалізованою π -орбітальною ароматичного циклу;
- 2) утворення σ -комплексу (карбонієвого іона);
- 3) відщеплення протона від σ -комплексу та відновлення ароматичної структури ядра з утворенням нового π -комплексу;
- 4) розпад цього π -комплексу на продукти заміщення.

Стадії 1–4 ілюструються відповідними схемами:

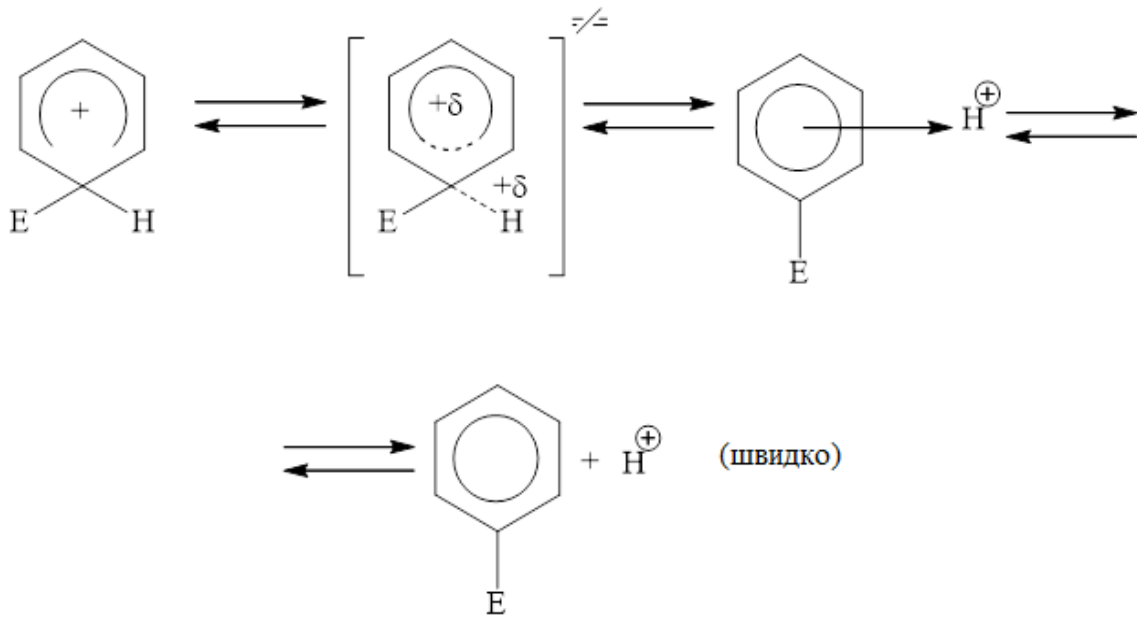
1)



2)



3) – 4)



π -Комплекси утворюються та розпадаються у швидких рівноважних стадіях. Залежно від співвідношення швидкостей прямої і зворотної стадій утворення й розпаду σ -комплексу реакція може бути як оборотною, так і необоротною.

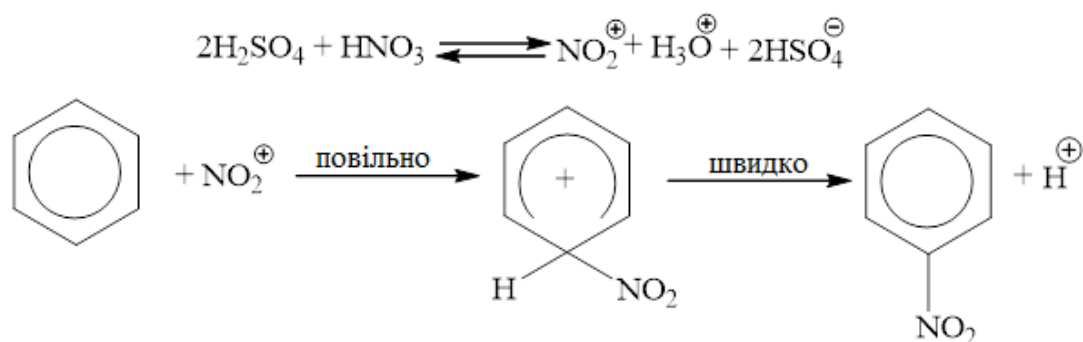
Орієнтувача дію замісників в реакціях S_E . За наявності в бензольному ядрі замісника необхідно враховувати його орієнтуючий вплив на електрофільну атаку. Ідеалізована енергетична діаграма S_E реакцій, що враховує природу замісників в аренях та їхній орієнтуючий вплив, наведена на Рис. 4. Роль замісника-орієтанта полягає в зміні вільної енергії активації (ΔG^\ddagger) реакції порівняно з незаміщеним бензолом. Електронодонорні замісники, що активують бензольний цикл, знижують ΔG^\ddagger при електрофільній атаці, особливо в *o*- та *p*-положеннях (орто- і пара-орієтанти) (Рис. 4, криві 3, 4, 5). Навпаки, при введенні в бензольний цикл електроноакцепторних замісників, що дезактивують бензольний цикл, величина ΔG^\ddagger збільшується проти незаміщеного бензолу, особливо при електрофільній атаці в орто-та пара-положення. Отже, такі замісники є мета-орієтантами (Рис. 4, криві 1, 2, 3).

Приклад 1. Нітрування бензолу.

Утворення нітрит-катиону здійснюється як при нітрування концентрованою азотною кислотою:



так і нітруючою сумішшю:



У схемі для спрощення не позначені π -комплекси й ПС. Продукти нітрування в результаті сполучення нітрогрупи з бензолічним ядром термодинамічно дуже стійкі, а σ -комплекс, який має позитивний заряд, навпаки, дестабілізується електроноакцепторною нітрогрупою. Тому реакції нітрування необоротні. Енергетичний бар'єр прямої реакції набагато нижчий, ніж зворотної (Рис. 4, крива 3).

Приклад 2. Сульфування хлорбензолу.

У розчині SO_3 в сірчаній кислоті (олеум) електрофільним реагентом є або SO_3 , або його аддукт з сірчаною кислотою ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$). У концентрованої сірчаної кислоті існує рівновага:

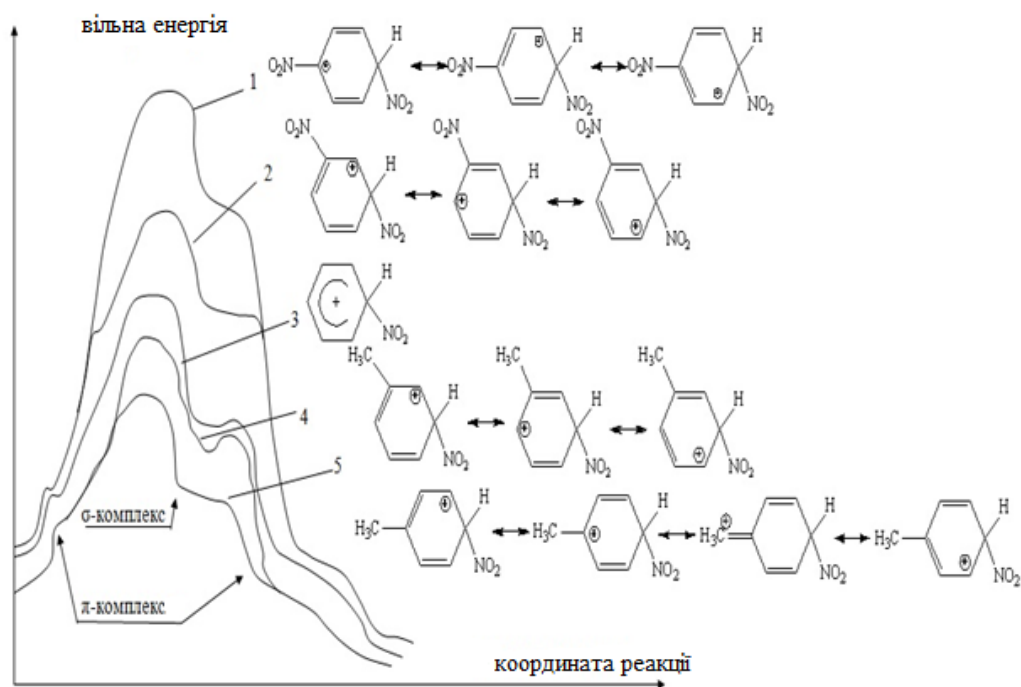
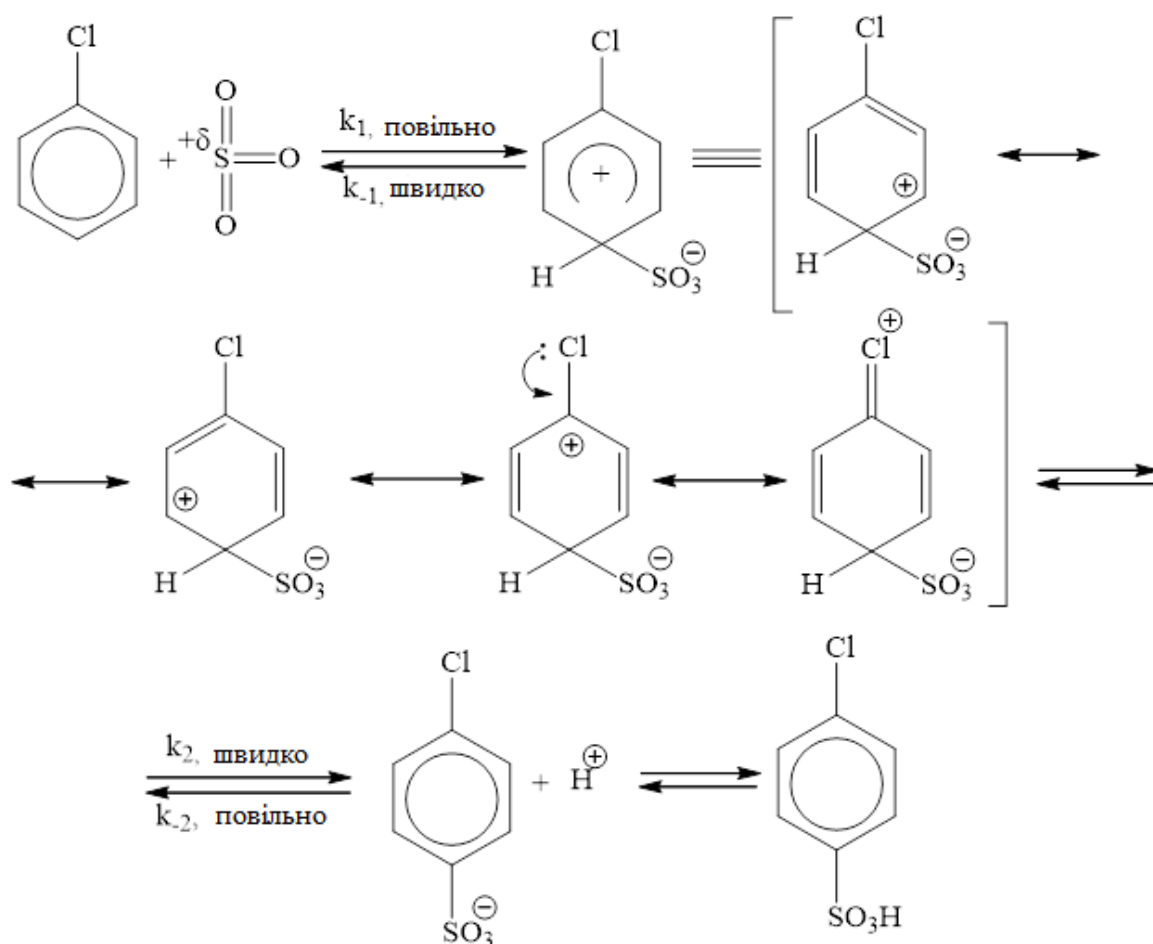


Рис. 4 – Енергетичні профілі реакцій нітрування нітробензола в пара- (1) і мета-положення (2), бензолу (3) і толуолу в мета- (4)

і пара-положення (5). Криві 1 і 5 близькі до відповідних графіків для нітрування нітробензола і толуолу в орто-положення

У цьому випадку сульфуруючими реагентами можуть бути SO_3 або $^+\text{SO}_3\text{H}$. Механізм сульфурування проілюстровано на прикладі утворення пара-ізомеру:



Енергетичний профіль реакцій сульфурування зображено на Рис. 5. Оскільки продукти сульфурування термодинамічно менш стабільні, ніж продукти нітрування, то енергетичні бар'єри прямої і зворотної реакцій мало відрізняються, і процес стає оборотним ($k_1 \approx k_{-2}$, $k_2 \approx k_{-1}$).

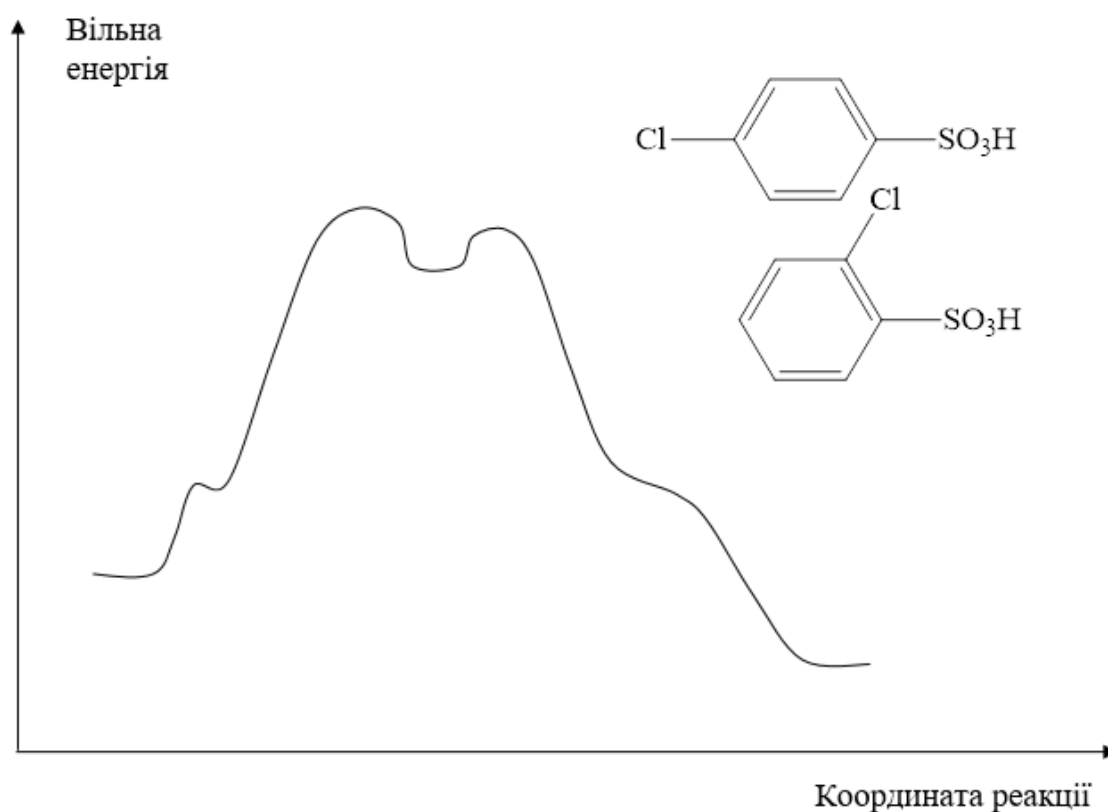
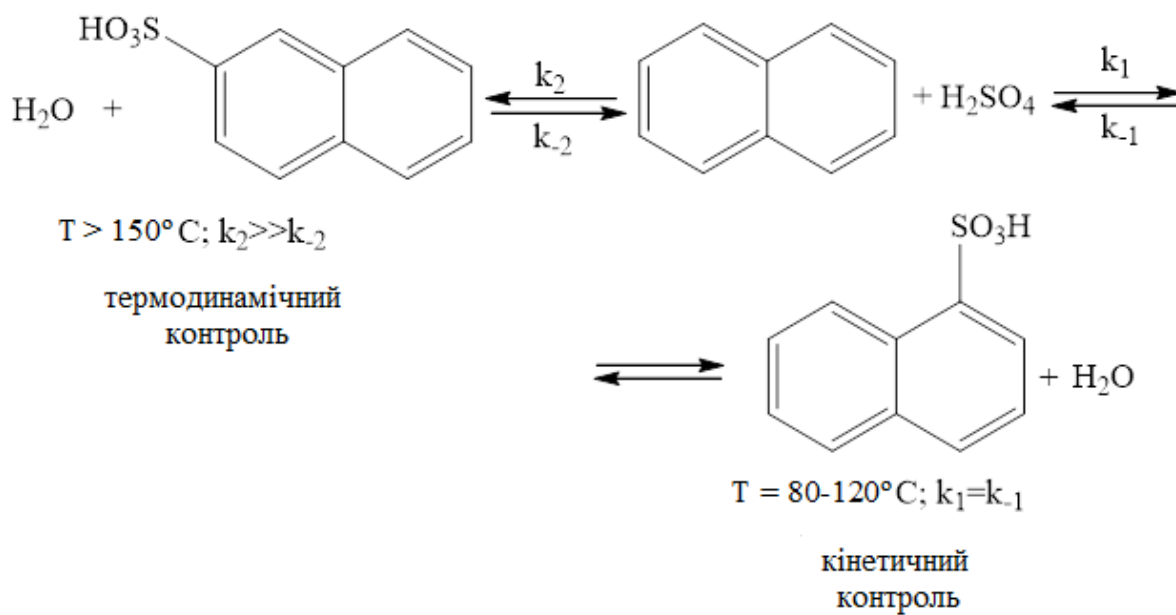


Рис. 5 – Енергетичний профіль реакції сульфування хлорбензолу з утворенням орто- або пара-ізомерів

Приклад 3. Сульфування нафталіну – це оборотна реакція, що, залежно від температури, протікає з утворенням різних продуктів:



За невисоких температур (80–120 °С) утворюється α -ізомер (кінетично контрольований процес). За більш високих температур (150 °С та вище) накопичується термодинамічно більш стійкий β -ізомер (термодинамічно контрольований процес). Енергетичний профіль реакції наведено на Рис. 6.

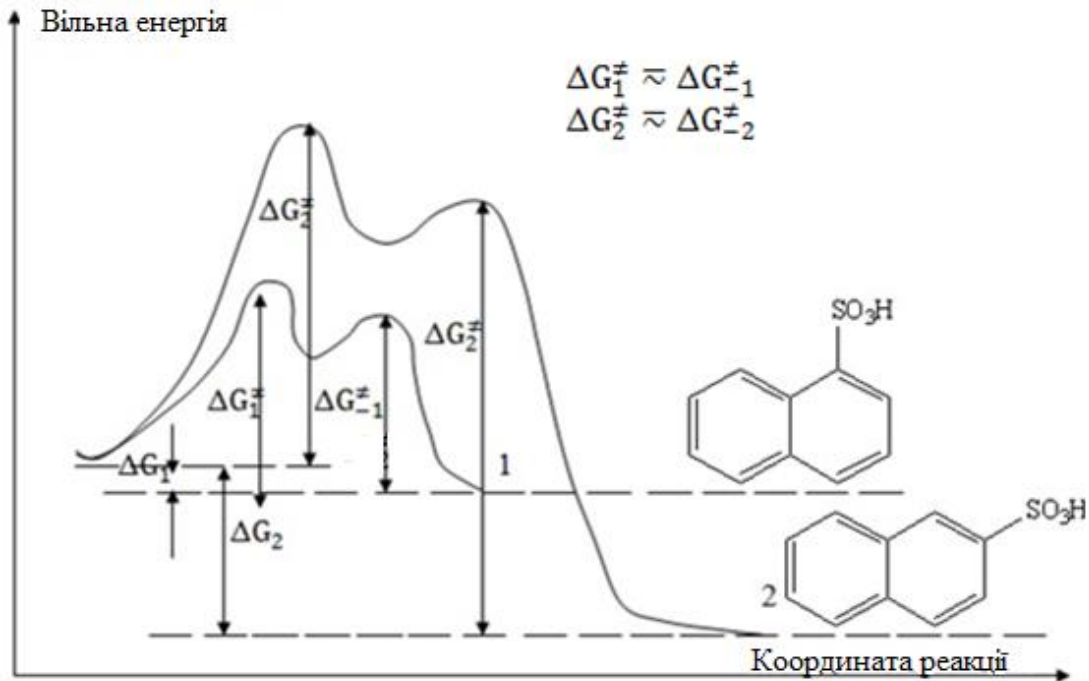
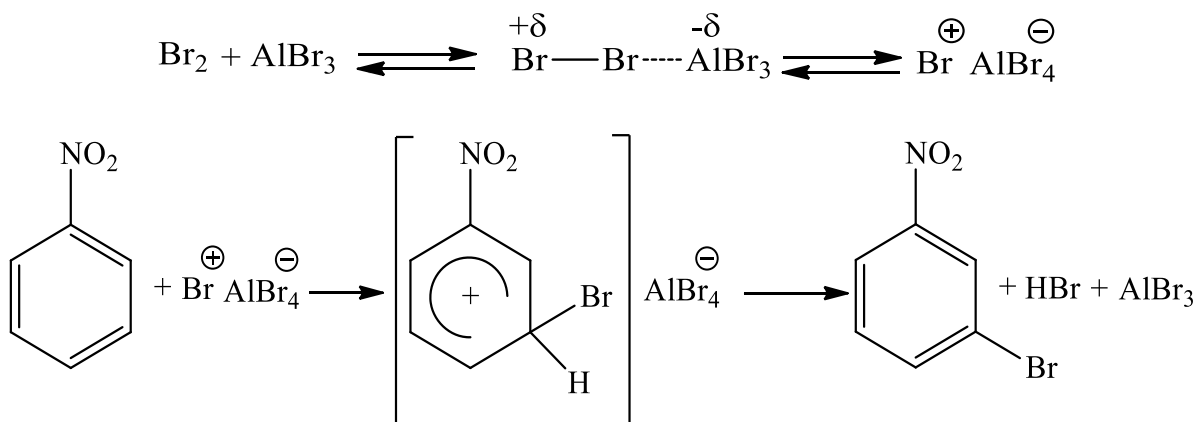


Рис. 6 – Енергетичний профіль реакції сульфування нафталіну в умовах кінетичного (крива 1) і термодинамічного (крива 2) контролю

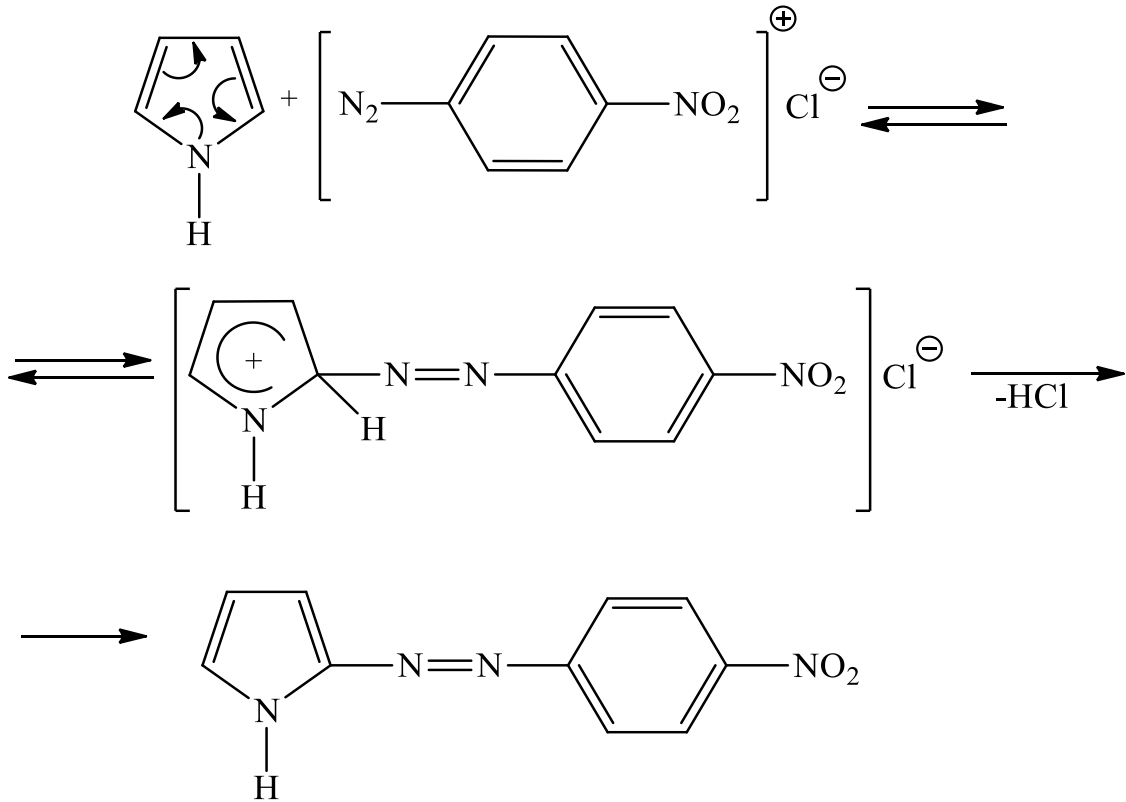
Приклад 4. Бромовання нітробензолу. Для здійснення реакції необхідна присутність електрофільного каталізатора – кислоти Льюїса, наприклад, AlBr_3 , що викликає поляризацію молекули бромованню:



Енергетичний профіль цієї реакції аналогічний тому, що наведено для нітрування нітробензолу (Рис. 4, крива 1).

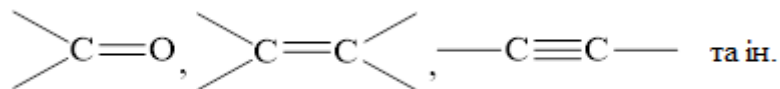
Приклад 5. Азосполучення піролу з p-нітрофенілдіазоній хлоридом.

За рахунок електродонорного характеру атома Нітрогену піролу здатний вступати в реакції азосполучення:



2.4. Нуклеофільне приєднання (Addition nucleophilic, A_N)

Субстрати: сполуки, які мають кратні зв'язки:

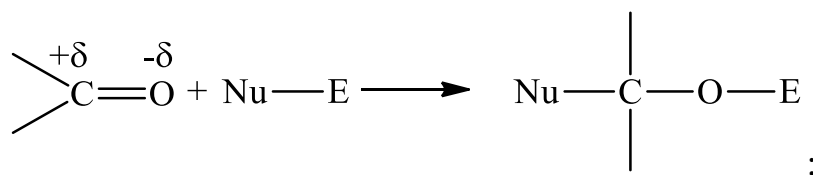


У випадку алкенів потрібна активація електроноакцепторним замісником.

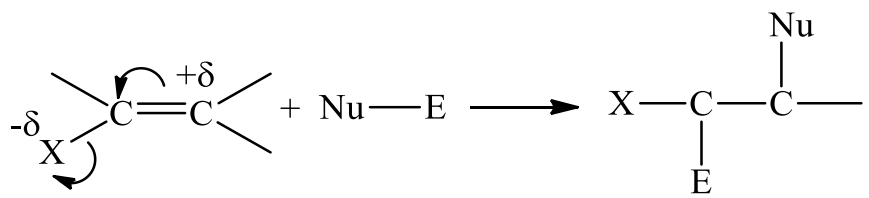
Реагенти: OH⁻, Cl⁻, CN⁻, RO⁻, HSO₃⁻ та молекули, що містять атоми з неподіленою парою електронів – HOH, NH₂ – OH, NH₃, RNH₂, R₂NH, NH₂ – NH₂, ROH та ін.

Нижче наведено схеми реакцій за участю різних субстратів:

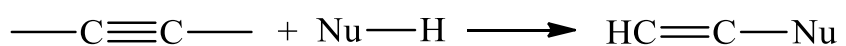
а) за участю карбонільної групи



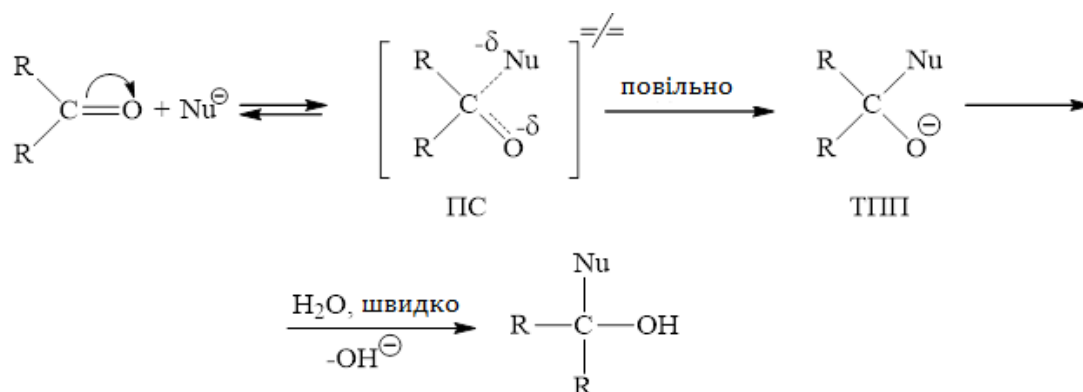
б) за участю поляризованих C = C-зв'язків



в) за участю C \equiv C-зв'язків

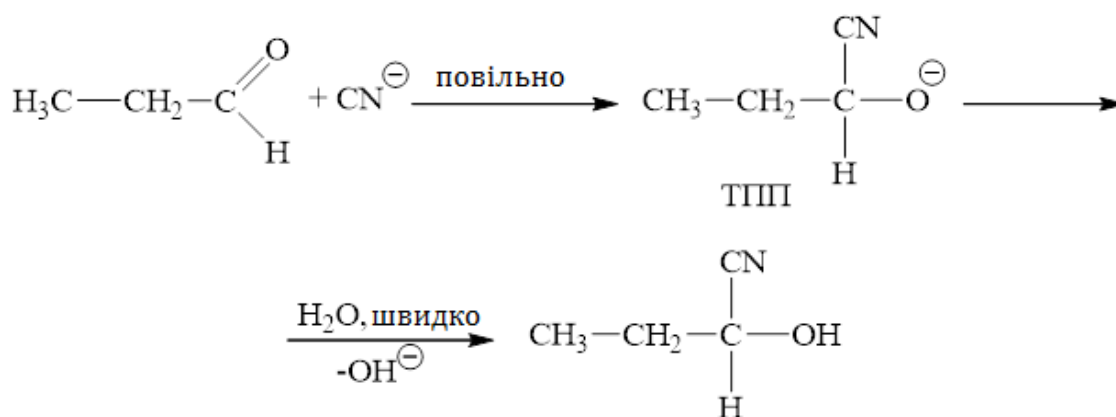


Механізм реакції A_N розглянуто для реакції «а». Внаслідок поляризації π -зв'язку в карбонільній групі атом Карбону містить частковий позитивний заряд піддається атаці нуклеофільними реагентами:



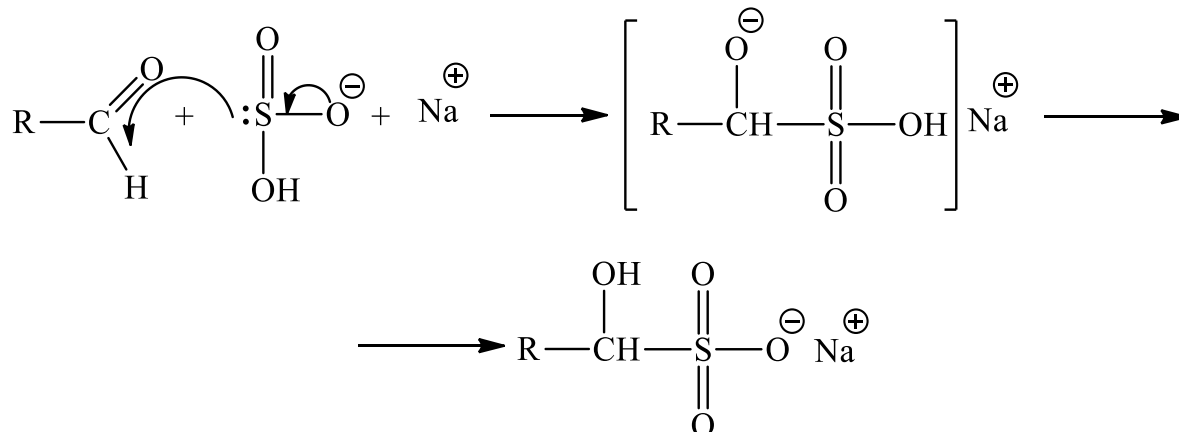
Енергетичний профіль реакції подібний до наведеного на Рис. 16. Як інтермедіат утворюється тетраедричний проміжний продукт (ТПП).

Приклад 1. Приєднання ціанід-аніону:

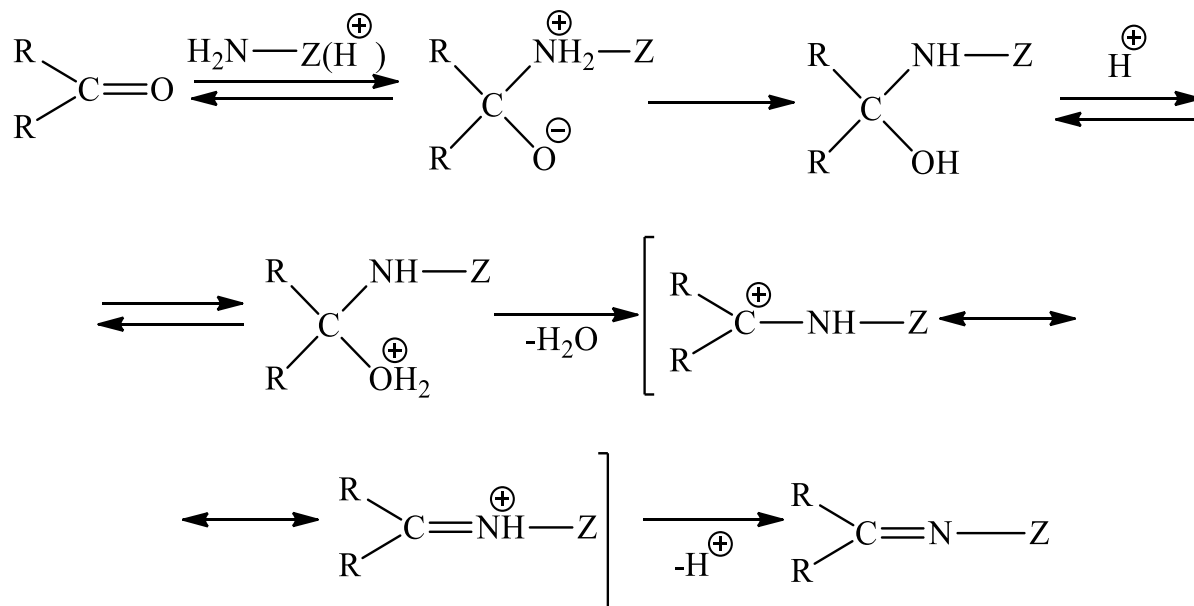


Приклад 2. Приєднання гідросульфїту натрію.

Гідросульфїт натрію містить два нуклеофільні центри – негативно заряджений атом Оксигену та атом Сульфуру з парою електронів. Карбонільний атом Карбону реагує з нуклеофільним атомом Сульфуру:

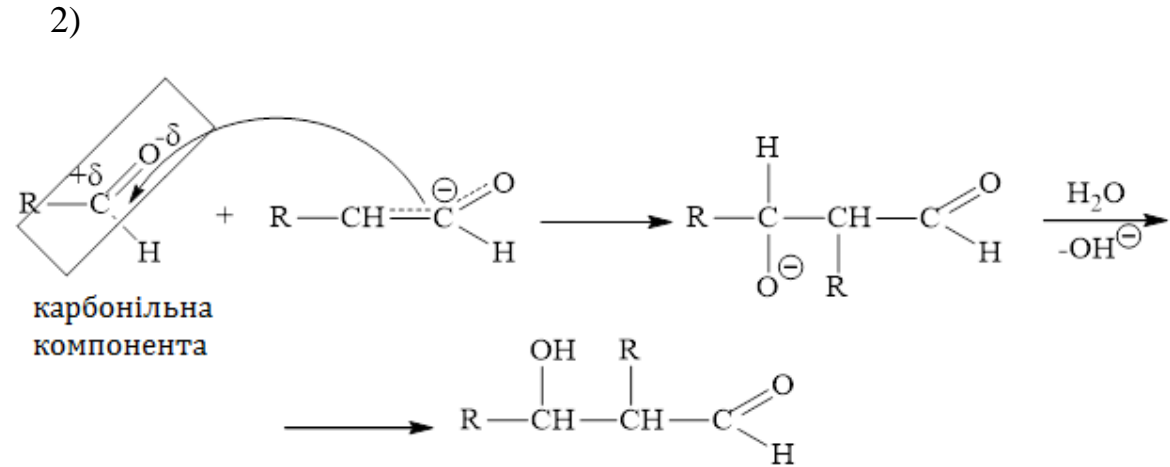
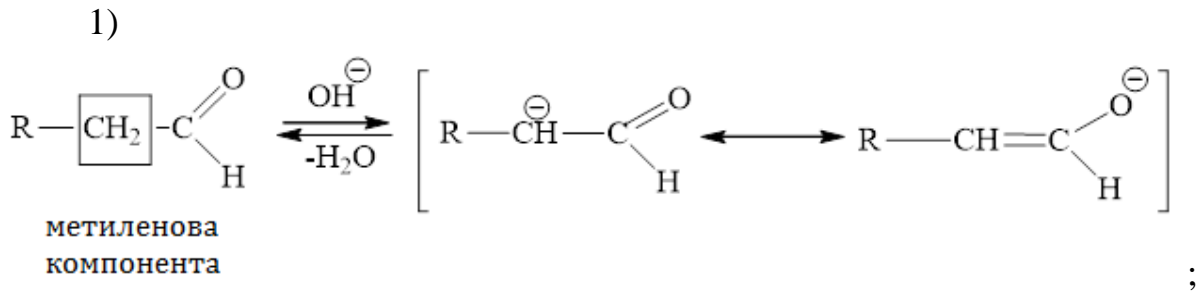


Приклад 3. Взаємодія з азотистими основами типу $\text{NH}_2\text{-Z}$, де $\text{Z} = \text{OH}$ (гідроксиламін), NH_2 (гідразин), NHC_6H_5 (фенілгідразин), NHCONH_2 (семикарбазид), Ar або Alk (первинні аміни) та ін.:



Приклад 4. Альдольна конденсація.

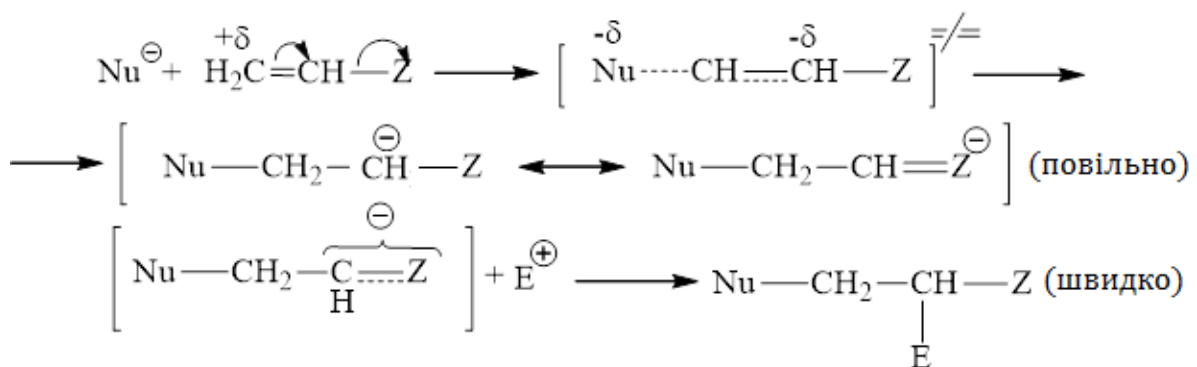
При дії основи (каталізатора) від α -вуглецевого атома метиленової компоненти відривається протон, що призводить до утворення сильного нуклеофіла – карбаніону (стадія 1), який далі приєднується до другої молекули – карбонильної компоненти (стадія 2):



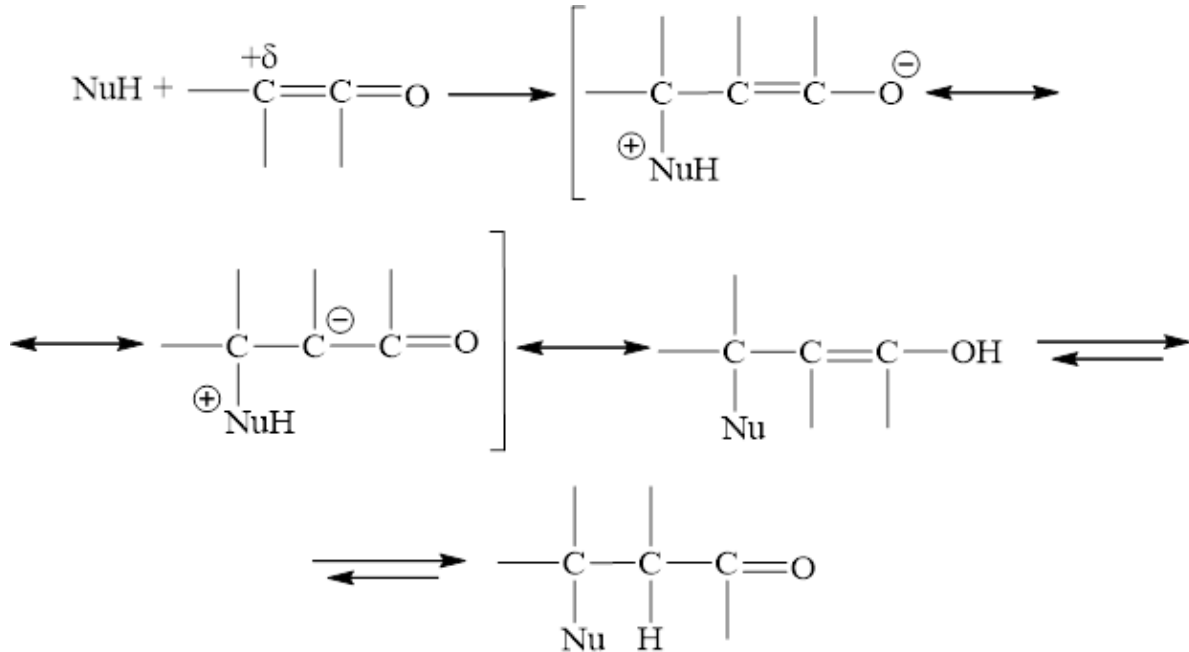
β -оксікарбонільні сполуки (альдоли), що при цьому утворюються, здатні за наявності водню у α -вуглецевого атома відщеплювати воду при нагріванні та перетворюватися в α,β -ненасичені альдегіди (наприклад, кротонний) або кетони. Такий процес називається альдольно-критоновою конденсацією.

Механізм реакції A_N у випадку алкенів (реакція «б»).

Нуклеофільна атака у випадку алкенів ускладнена внаслідок високої π -електронної густини подвійного зв'язку. Отже, нуклеофільне приєднання може проходити тільки за наявності в молекулі алкена електроноакцепторних замісників (Z), що знижують електронну густину подвійного зв'язку і викликають її поляризацію з появою часткового позитивного заряду на β -вуглецевому атомі по відношенню до цих замісників. Останні стабілізують карбаніон, що утворюється:

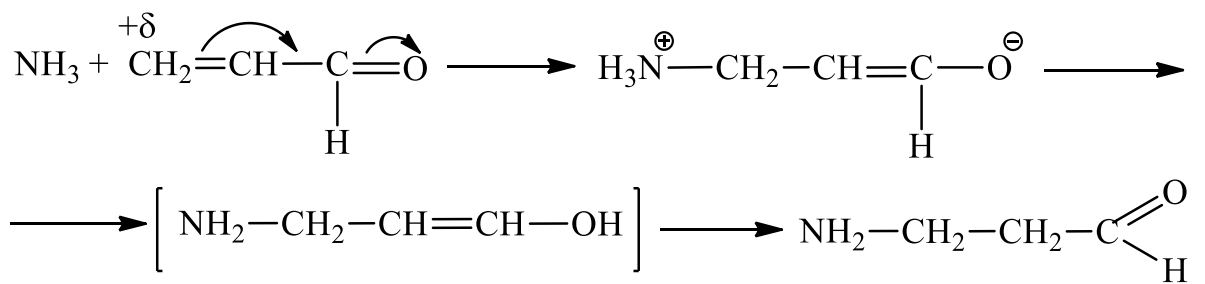


За продуктом, що утворюється, цей процес відноситься до 1,2-приєднання. Однак, в окремих випадках приєднання NuH до субстрату типу $Z-C=C-$
 $\begin{array}{c} | \quad | \\ Z-C=C- \\ | \quad | \end{array}$, де $Z = CHO, COR, COOR, CONH_2, CN, NO_2, SO_2R$ та ін., механізм являє собою нуклеофільне 1,4-приєднання:

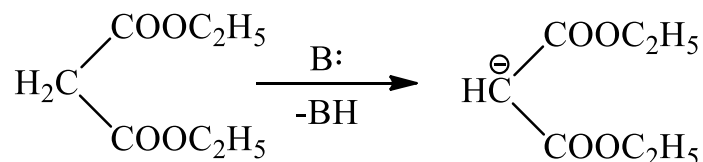


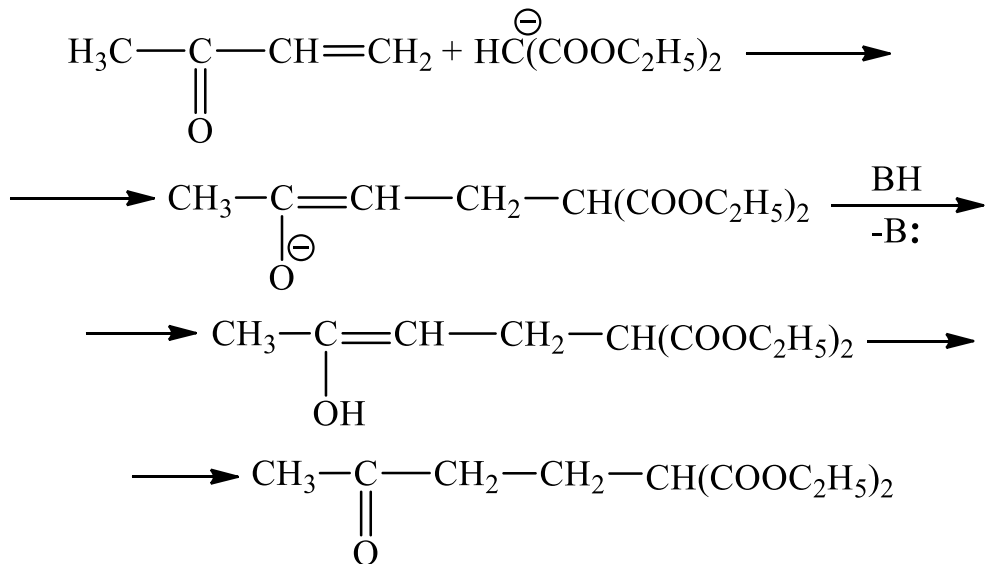
Протонування мезомерного аніону йде головним чином за Оксигеном тому, що цей атом більш електронегативний, ніж Карбон. Це призводить до утворення енолу, що ізомеризується. 1,4-Приєднання до цих субстратів називають «коньюгованим приєднанням».

Приклад 1. Приєднання аміаку до акролеїну:

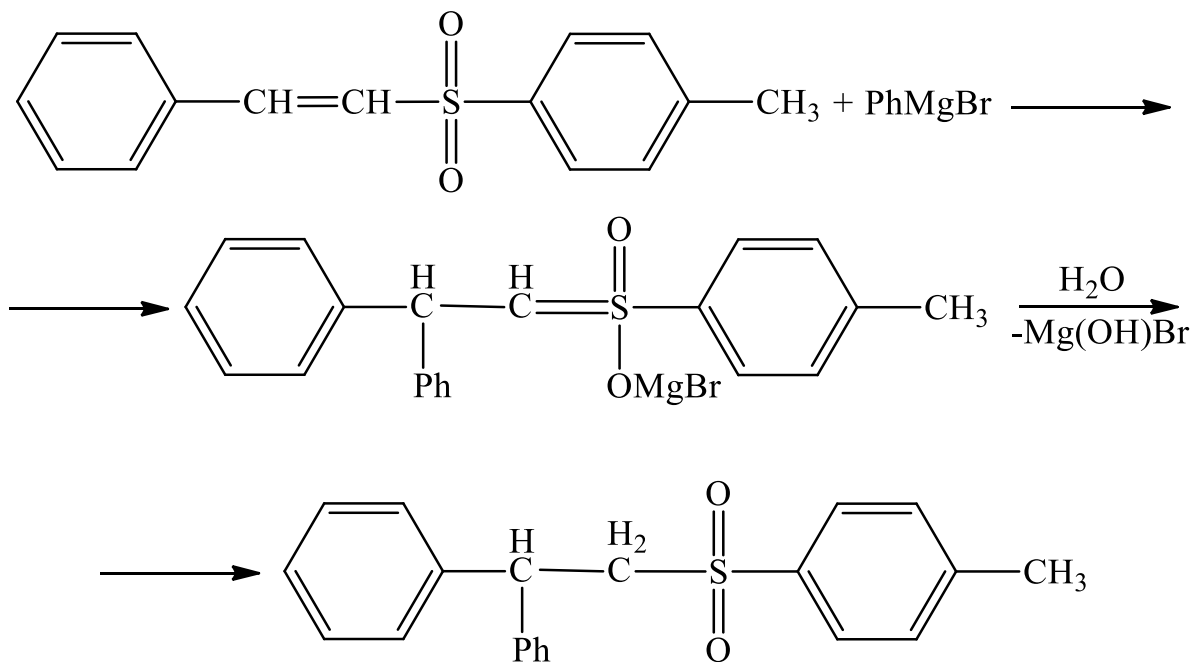


Приклад 2. Приєднання маленового ефіру до метилвінілкетону (реакція Міхаеля) (В – сполука основної природи):

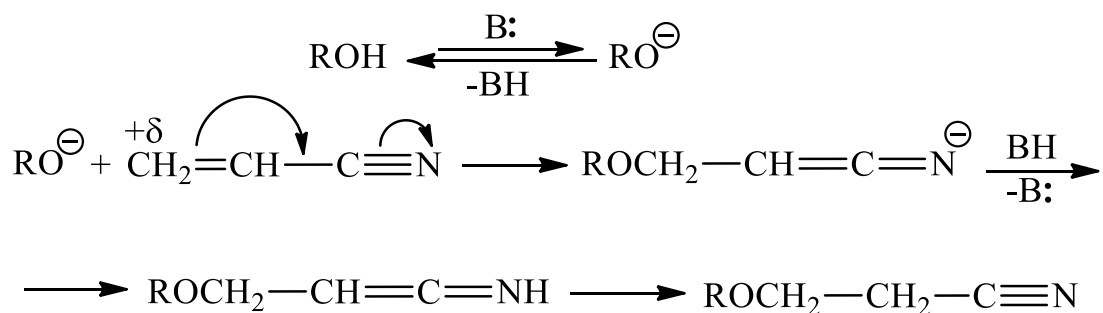




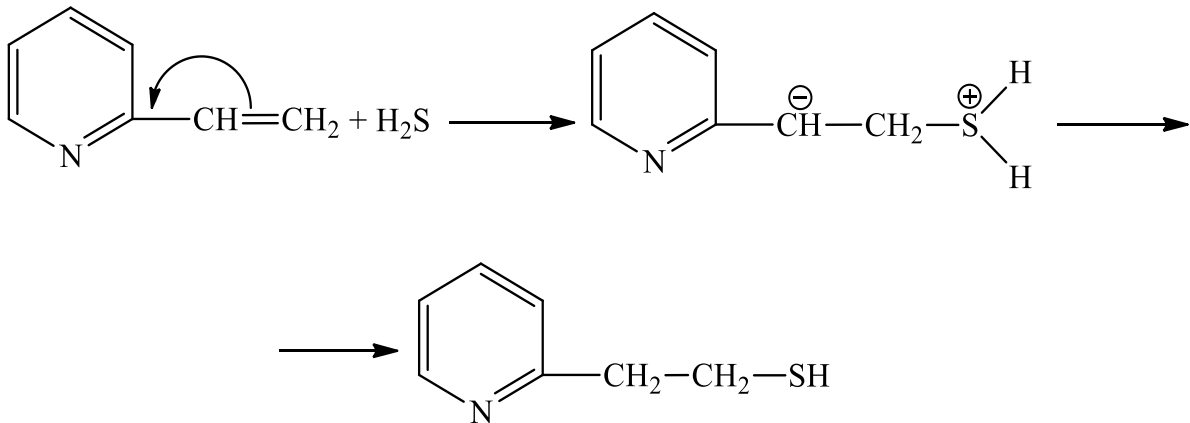
Приклад 3. Приєднання фенолмагнійброміду до п-толіл-β-стірільсульфону:



Приклад 4. Приєднання спирту до акрилонітрилу (реакція цианетилювання):



Приклад 5. Приєднання сірководню до α -вінілпіридину (реакція):

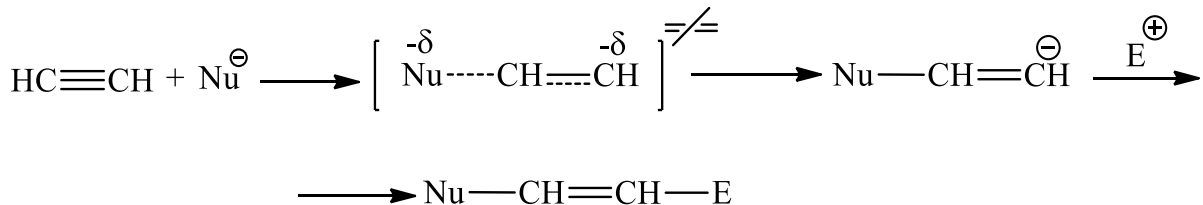


Реалізується механізм нуклеофільного 1,2-приєднання.

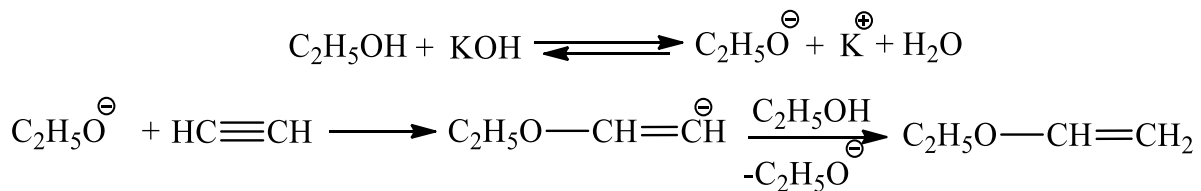
У реакції цианетилювання та піридилетилювання поряд з сірководнем і спиртами вступають аміак, аміни, азотовмісні гетероцикли, амідни, меркаптани, СН-кислотні сполуки та ін.

Механізм реакції A_N у випадку алкінів (реакція «В»).

Внаслідок високої електронегативності sp -гібризованого атома Карбону реакції нуклеофільного приєднання в алкінах можуть протікати без додаткової активації електроноакцепторними замісниками:



Приклад. Приєднання етанолу до ацетилену в присутності луку (реакція вінілювання):



У реакцію вінілювання можуть вступати феноли, меркаптани, карбонові кислоти, амідни, вторинні аміни, нітрогенвмісні гетероциклічні сполуки.

2.5. Нуклеофільне заміщення (Substitution nucleophilic, S_N)

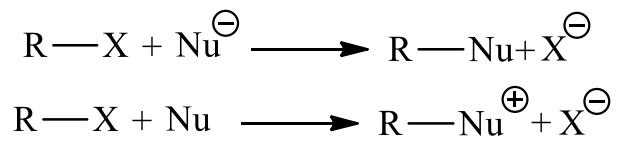
Реакції нуклеофільного заміщення найбільш досліджені. Тип механізму в істотній мірі визначається структурою субстрату. За цією ознакою їх поділяють на реакції у насиченого, ароматичного і карбонільного атомів Карбону.

2.5.1. Нуклеофільне заміщення у насиченого атома Карбону

Субстрати: полярні молекули типу R-X, де X = Cl, Br, I, OH, з дефіцитом електронної густини на реакційному центрі – атомі Карбону.

Реагенти: OH⁻, RO⁻, NH₂⁻, I⁻, Cl⁻, CN⁻, SH⁻, R-CH₂⁻ та H₂O, ROH, NH₃, R-NH₂, R₂NH, R₃N та ін.

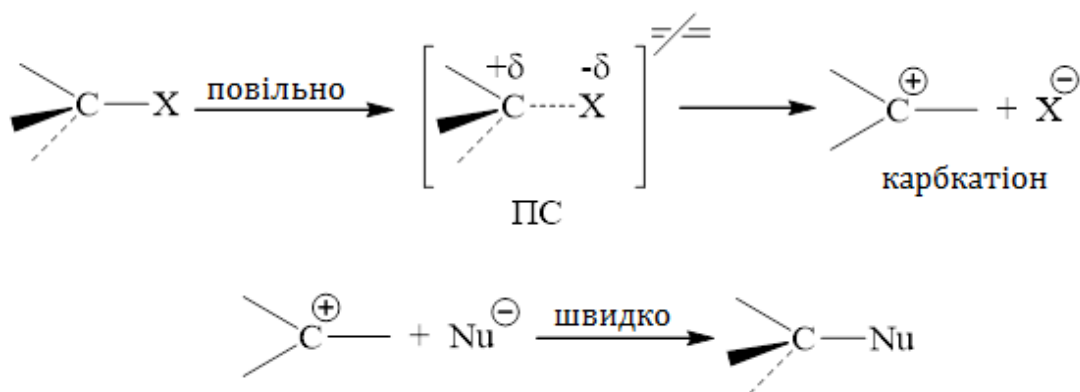
Схема реакції:



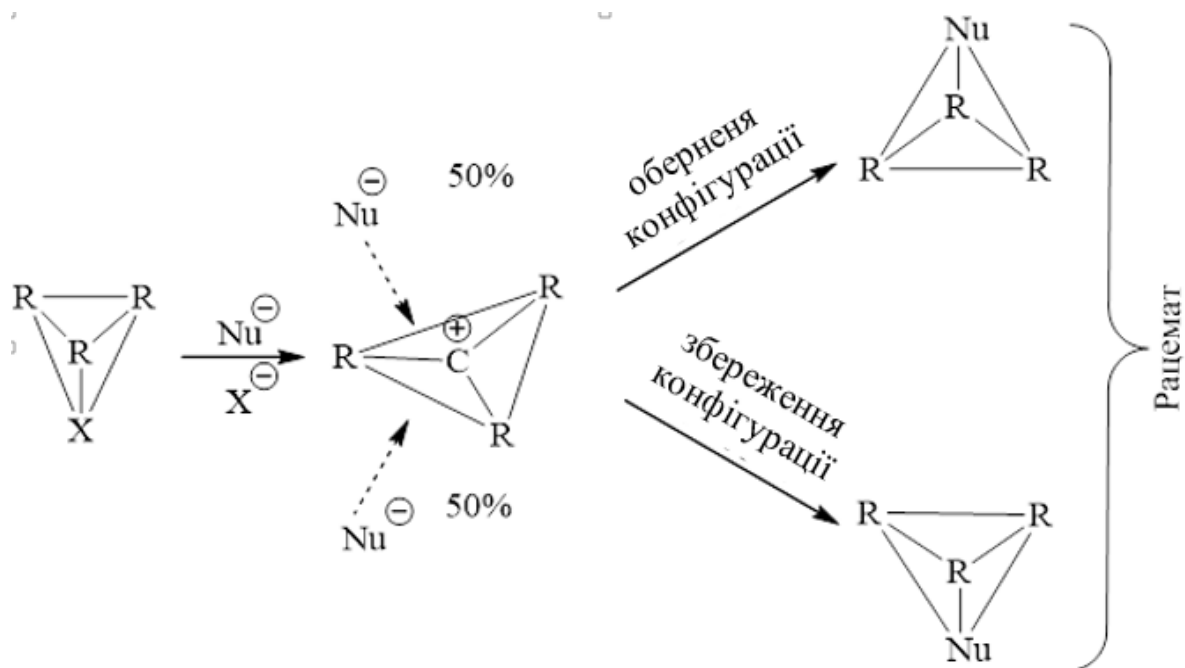
Залежно від кількості алкільних замісників у реакційного центра розрізняють 2 типи реакцій: мономолекулярне (S_N1) і бімолекулярне (S_N2) нуклеофільне заміщення, відповідно у третинного та первинного атомів Карбону.

2.5.1.1. Мономолекулярне нуклеофільне заміщення (S_N1)

Механізм реакції:

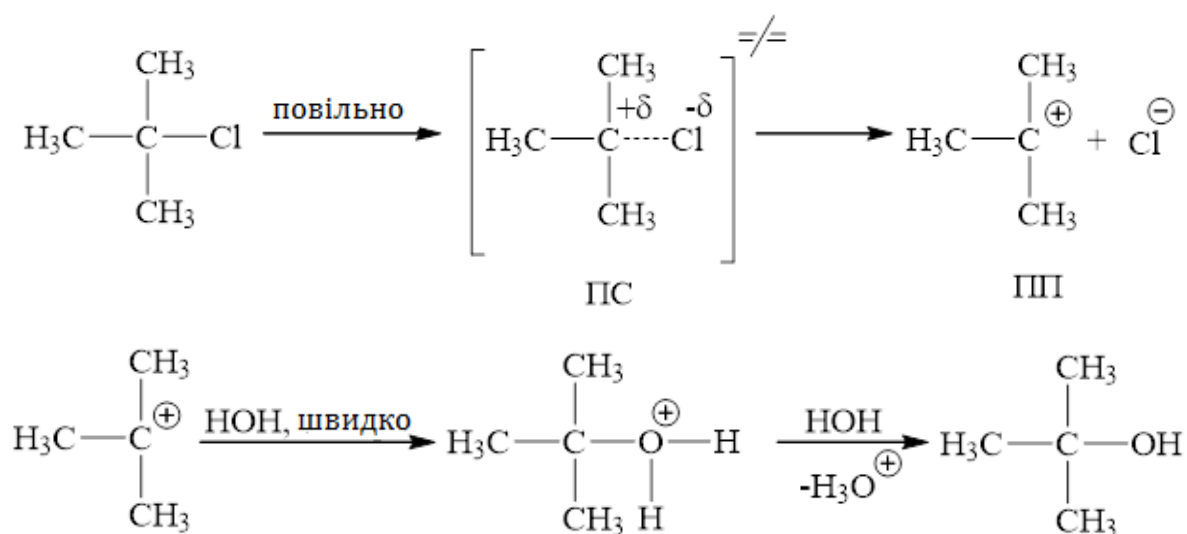


Стереохімія реакції:



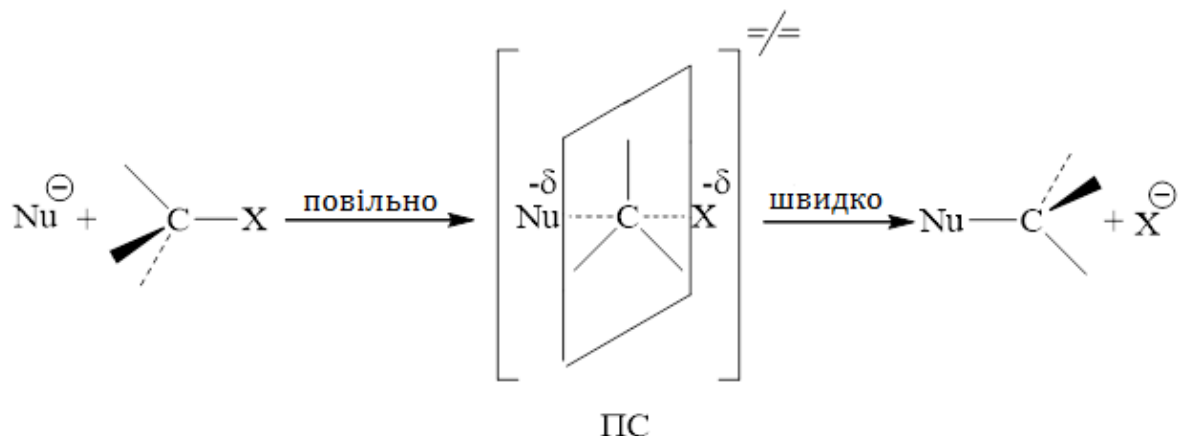
Енергетична діаграма реакції, що здійснюється за механізмом S_N1 , описується Рис. 16.

Приклад. Гідроліз *трет*-бутилхлориду у водно-органічному розчиннику:

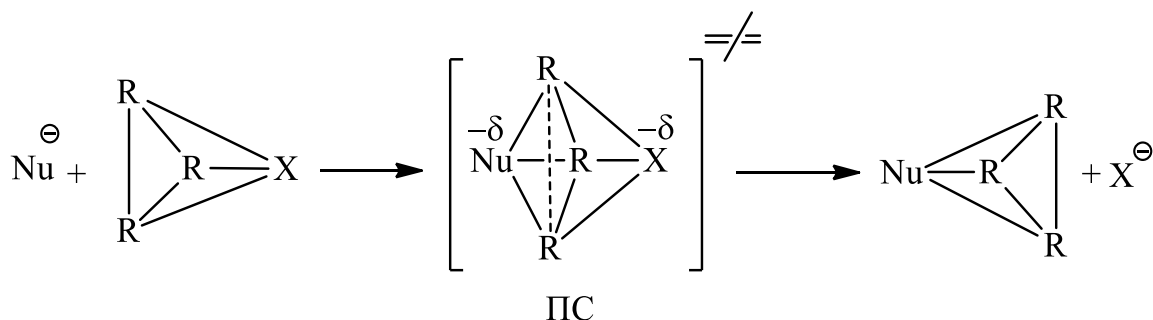


2.5.1.2. Бімолекулярне нуклеофільне заміщення (S_N2)

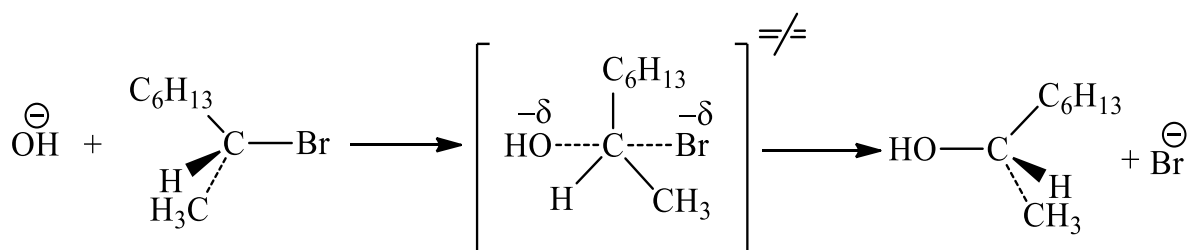
Механізм реакції:



Стереохімія реакції. Найбільш вигідною в енергетичному відношенні є тилова атака нуклеофілу, яка призводить до обернення конфігурації у асиметричного реакційного центру:

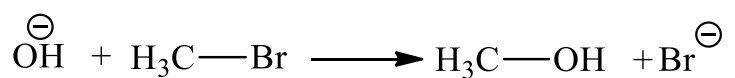


Приклад 1. Лужний гідроліз оптично активного (S)-2-бромоктана:

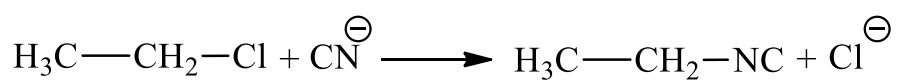


Спирт, що утворюється, має структуру, яка протилежна за просторовою будовою вихідному субстрату, тобто характерною ознакою S_N2 реакції є повне обернення конфігурації.

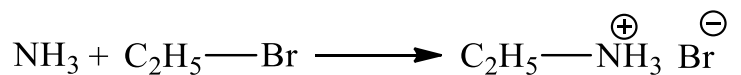
Приклад 2. Гідроліз бромиду метану у водно-лужному середовищі:



Приклад 3. Взаємодія хлоретану з ціанід-іоном:



Приклад 4. Алкілювання аміаку:

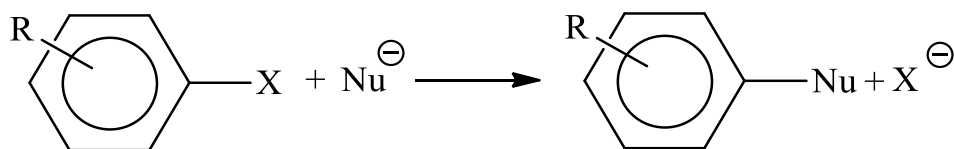


2.5.2. Нуклеофільне заміщення у ароматичного атома Карбону (S_{N2Ar})

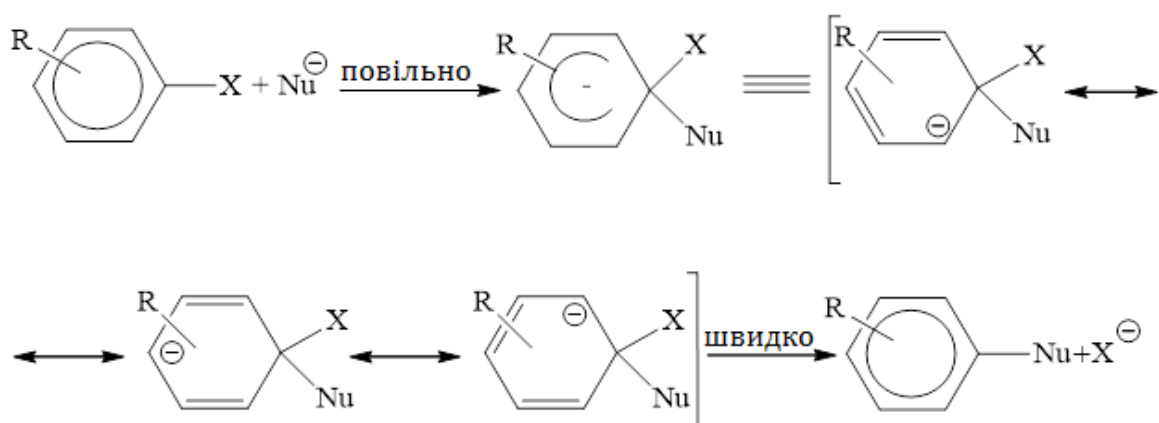
Субстрати: ацени типу $\text{Ar}-\text{X}$, які заміщені, де $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SO}_3\text{H}, \text{OH}$ та ін. (перебігу цієї реакції сприяють електроноакцепторні замісники ($\text{NO}_2, \text{SO}_3\text{H}, \text{COOR}, \text{CN}$ та ін.) в ароматичному радикалі (Ar)), а також деякі гетероцикли.

Реагенти: $\text{OH}^-, \text{RO}^-, \text{H}_2\text{N}^-, \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{CN}^-, \text{SH}^-, \text{RCH}_2^-, \text{NOH}, \text{ROH}, \text{NH}_3, \text{RNH}_2, \text{R}_2\text{NH}, \text{HSH}, \text{RSH}, \text{RSR}$ та ін.

Схема реакції:

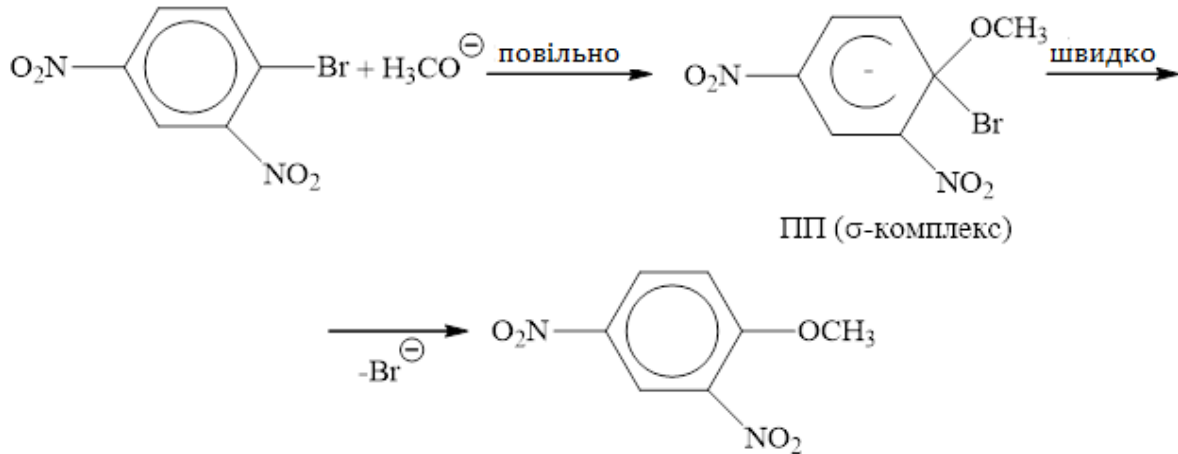


Механізм реакції:



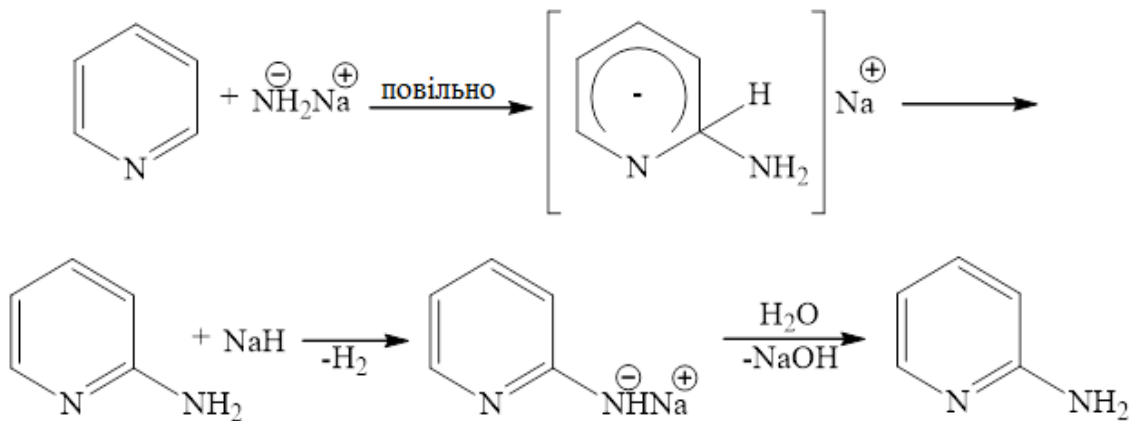
Енергетична діаграма реакції відповідає зображеній на Рис. 16.

Приклад 1. Метоксилування 2,4-динітробромбензолу:



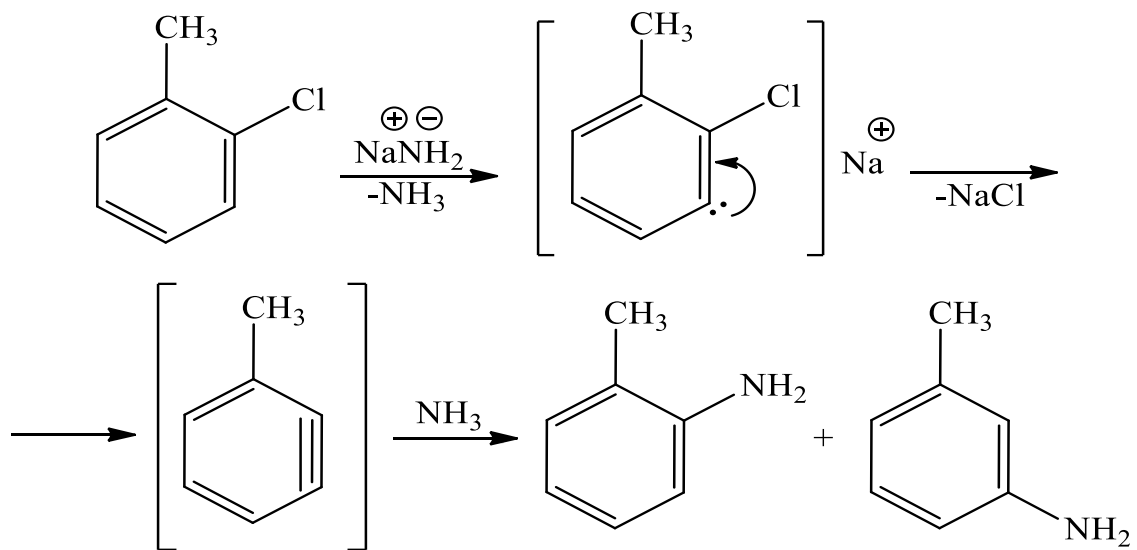
Приклад 2. Амінування піридину (реакція Чичибабіна).

Реакція нуклеофільного заміщення в ядрі піридину протікає легко, особливо в положення 2 і 4:



Приклад 3. Реакція 2-хлортолуолу з амідом натрію у рідкому аміаку.

За відсутності електроноакцепторних замісників у бензольному ядрі нуклеофільне заміщення в аренах протікає у дуже жорстких умовах при дії сильних нуклеофілів. У цьому випадку реакція здійснюється через утворення аринів (дегідробензолів) – циклічних сполук з потрійним зв'язком. Підтвердженням такого процесу, який називається кінемеханізмом, є утворення суміші ізомерів:



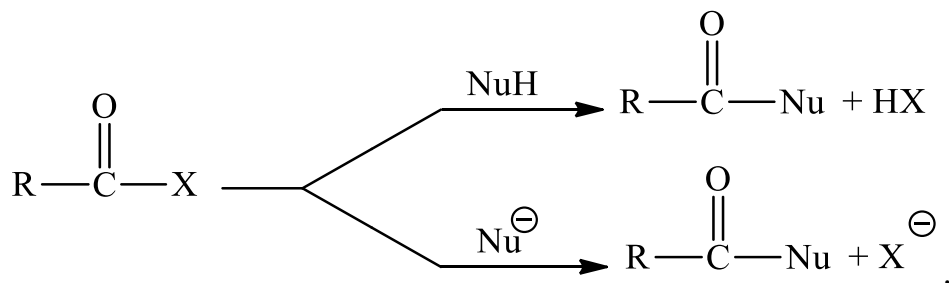
Таке перетворення можна розглядати як процес відщеплення-приєднання.

2.5.3. Нуклеофільне заміщення у карбонільного атома Карбону (S_N2)

Субстрати: карбонові кислоти та їхні похідні, карбонільні сполуки.

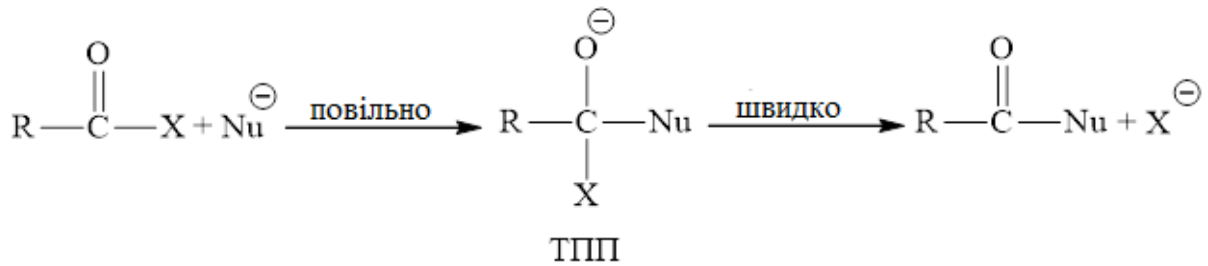
Реагенти: ROH , RNH_2 , R_2NH , AlkONa , ArONa , NaOH та ін.

Схема реакції:



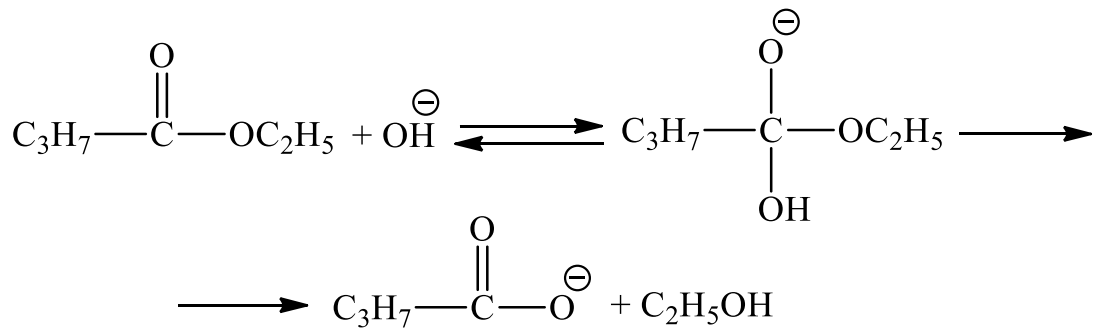
Для реакції нуклеофільного заміщення у карбонільного атома Карбону (ацилювання або ацильний перенос) можливі декілька альтернативних механізмів, серед яких – узгоджений (тип S_N2 у насиченого атома Карбону), стадійний (тип приєднання — відщеплення) за участю інтермедіата – тетраедричного проміжного продукту (ТПП). Тип механізму визначається, в першу чергу, здатністю групи X субстрату (нуклеофугу) до відщеплення, що залежить від її природи. Появу на координаті реакції ТПП слід очікувати в разі груп, які важко відщеплюються ($\text{X}=\text{OH}$, OR' , $\text{OC}(\text{O})\text{R}'$ та ін.). Механізм S_N2 реалізується, якщо X легко відщеплюється ($\text{X}=\text{Cl}$, Br , I , OSO_2R та ін.).

2.5.3.1. Стадійний механізм (S_N2≡A+E)

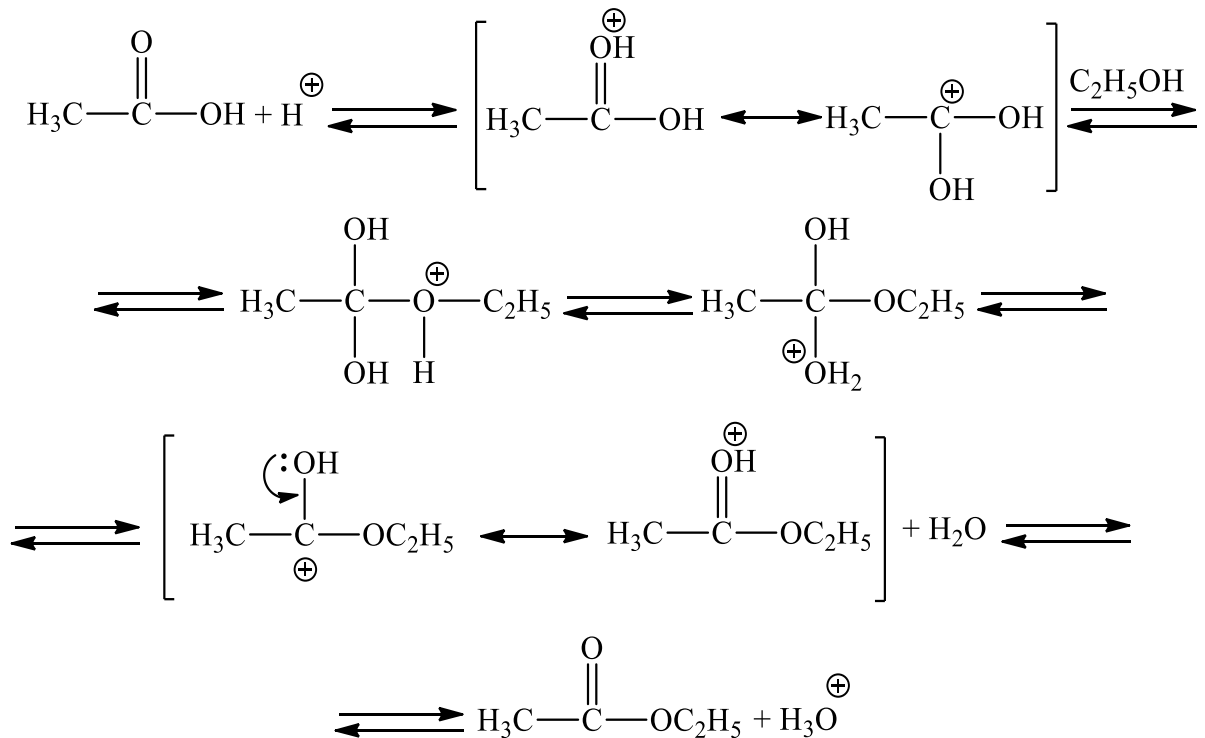


Енергетична діаграма реакції відповідає тій, що наведено на Рис. 16.

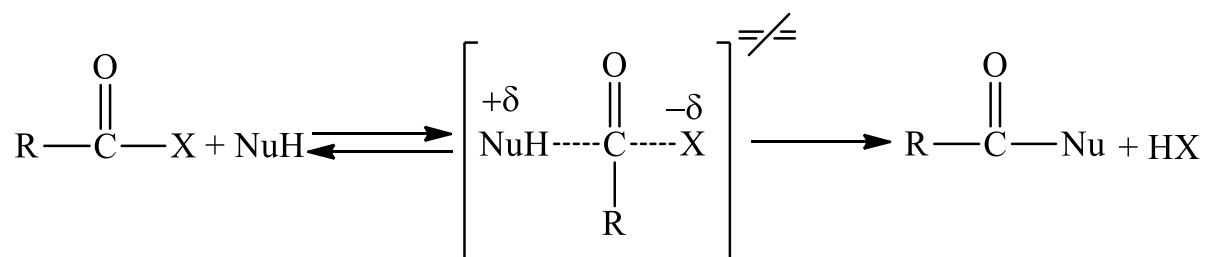
Приклад 1. Лужний гідроліз етілпропіонату:



Приклад 2. Естерифікація оцтової кислоти етанолом в умовах кислотного каталізу:

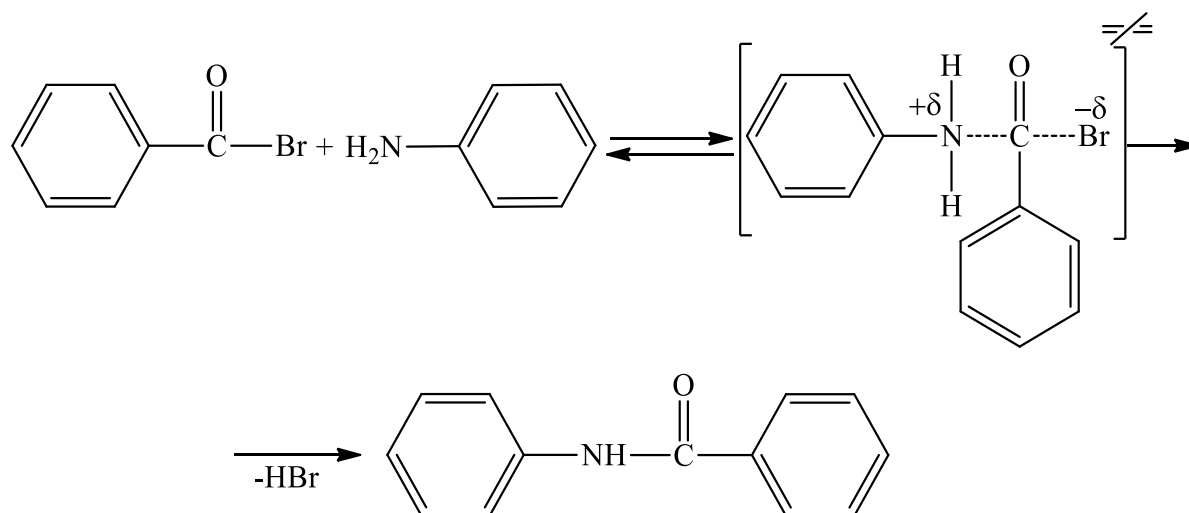


2.5.3.2. Узгоджений механізм



Енергетичний профіль реакції подібний тому, що наведено на Рис. 1а.

Приклад. Ацилювання аніліну бензоїлбромідом:

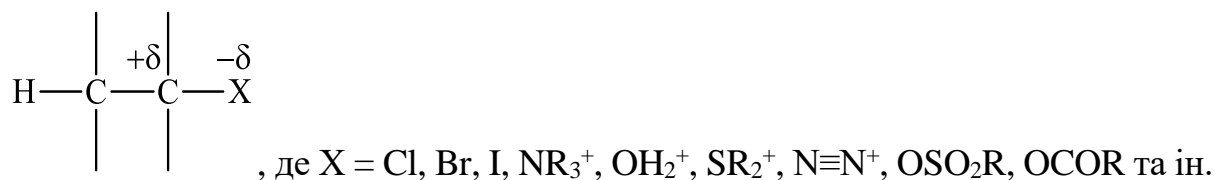


2.6. Елімінування (Elimination, E)

Сутність елімінування полягає в тому, що від субстрату відщеплюється два фрагменти, в результаті чого в ньому утворюється новий π - або σ -зв'язок.

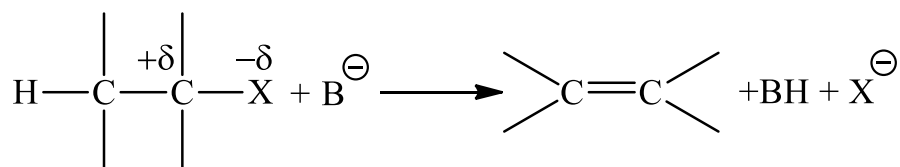
У тому випадку, коли групи, що відщеплюються, зв'язані з одним і тим же С-атомом, такий процес називається α -елімінуванням, а якщо з сусідніми вуглецевими атомами, то – 1,2- або β -елімінуванням. Найбільше практичне значення мають реакції β -елімінування, які зазвичай протікають (конкурують) паралельно з процесами нуклеофільного заміщення та за аналогією з ними поділяються на мономолекулярне (*E1*) та бімолекулярне (*E2*) елімінування.

Субстрати: полярні молекули типу



Реагенти: сильні основи B^- (HO^- , RO^- , H_2N^- , R_2N^- , RCOO^- та ін.).

Схема реакції:

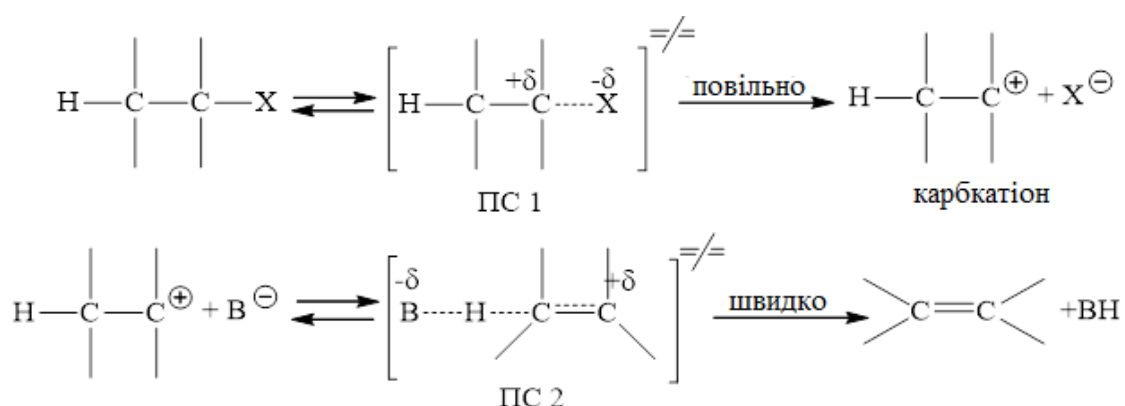


2.6.1. Мономолекулярне елімінування

Залежно від характеру відщеплення X^- розрізняють E1 та E1cB механізми.

2.6.1.1. Елімінування E1

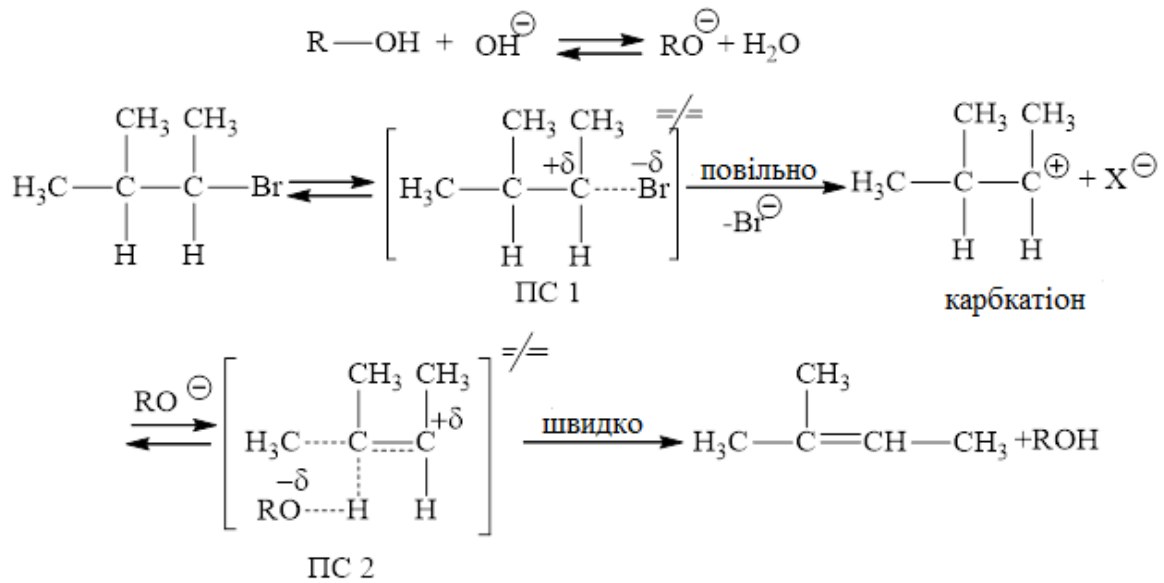
Механізм реакції



Відщеплення X відбувається в першій – лімітуючій – стадії та призводить до утворення карбокатиону, що далі у швидкій стадії стабілізується шляхом відщеплення протона за сприяння основи B^- . Енергетичну діаграму реакції E1 наведено на Рис. 7 (крива 1).

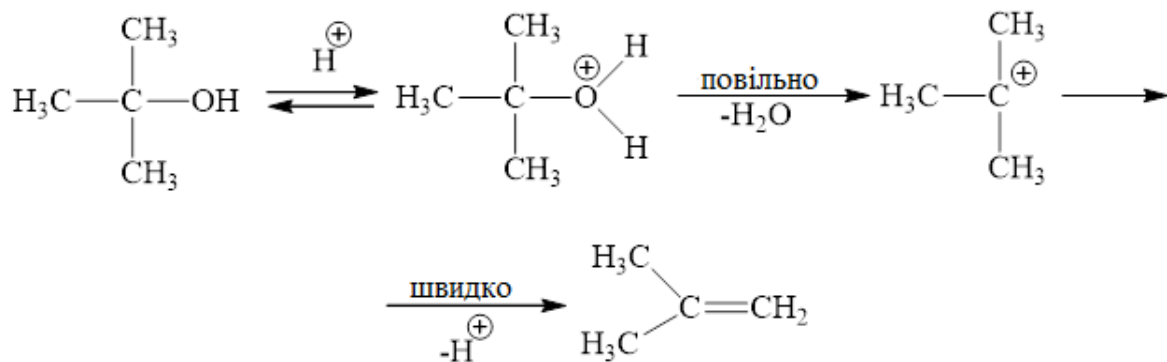
Приклад 1. Дегідробромування 2-бром-3-метилбутану.

Спиртовий розчин луку містить невелику кількість сильної основи – алкоголят-аніону (RO^-):



Приклад 2. Кислотна дегідратація *трет*-бутанолу.

Такі процеси використовуються в лабораторній практиці для синтезу алкенів. При протонуванні спирту утворюється оксоній-катион, що легко піддається мономолекулярному розпаду з утворенням карбокатиону, який при депротонуванні дає стабільний продукт – алкен:

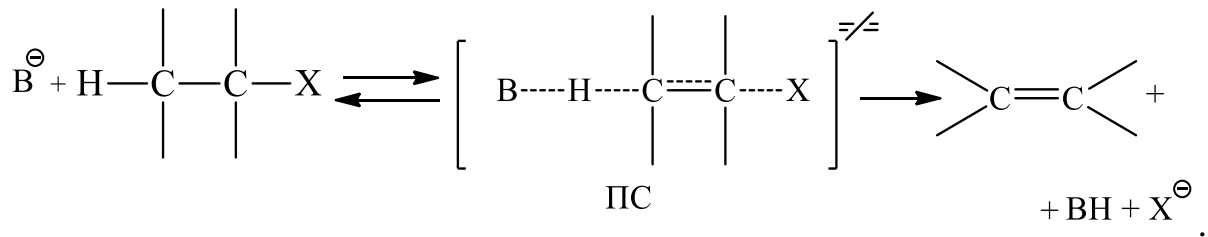


2.6.1.2. Елімінування *E1cB* (*E1 conjugatebase*)

Механізм реакції. У лужному середовищі субстрат, що містить в β -положенні атом Гідрогену, рухливість якого зумовлена сусідством з електроноакцепторним замісником (Y), легко відщеплює його з утворенням карбаніону. Останній стабілізується шляхом відщеплення X у лімітуючій стадії (Рис. 7, крива 2).

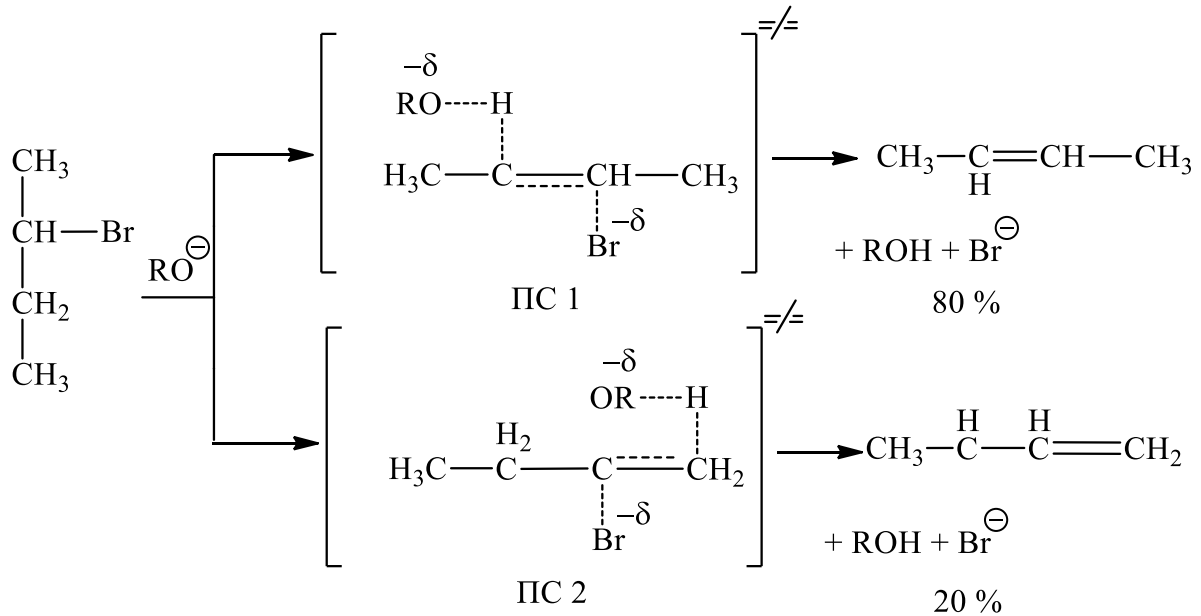
2.6.2. Бімолекулярне елімінування (E2)

Механізм реакції **E2** передбачає узгоджене відщеплення від субстрату групи **X** та протона під впливом основи (Рис. 7, крива 3):



Згідно з правилом Зайцева, відщеплення **H-X** протікає з утворенням найбільш розгалужених алкенів.

Приклад. Дегідробромування 2-бромбутану в спиртовому лузі:



У наведеній реакції утворення бутену-2, згідно з правилом Зайцева, з виходом 80 % (проти з 20 %-ного виходу бутену-1) пояснюється тим, що ПС1 є більш стійким (стабілізація за рахунок гіперкон'югації за участю шести зв'язків С-Н від двох метильних груп), ніж ПС2 (стабілізація за участю тільки двох зв'язків С-Н).

2.7. Молекулярні перегрупування

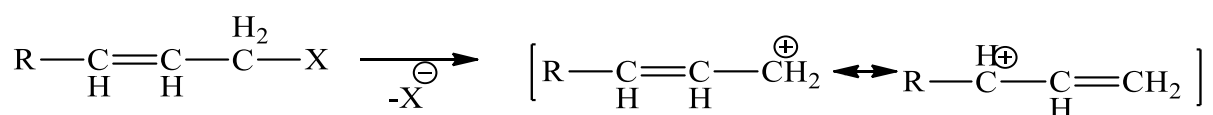
Реакції мономолекулярного нуклеофільного заміщення та елімінування часто супроводжуються перегрупуваннями вуглецевого ланцюга. Останні мають більш загальний характер і реалізуються у випадках, коли атом Карбону має на зовнішній оболонці лише шість електронів: в ході реакції набуває позитивного заряду (карбокатион), або має дефіцит електронної густини (карбен). Такого роду перетворення називають секстетними або нуклеофільними перегрупуваннями у електронодефіцитних центрів. Вони досить широко представлені в курсі «Органічна хімія».

2.7.1. Перегрупування в електронодефіцитного атома Карбону

Ці реакції можна розділити на два типи: перегрупування без зміни і зі зміною вуглецевого ланцюга. Останні є більш поширеними.

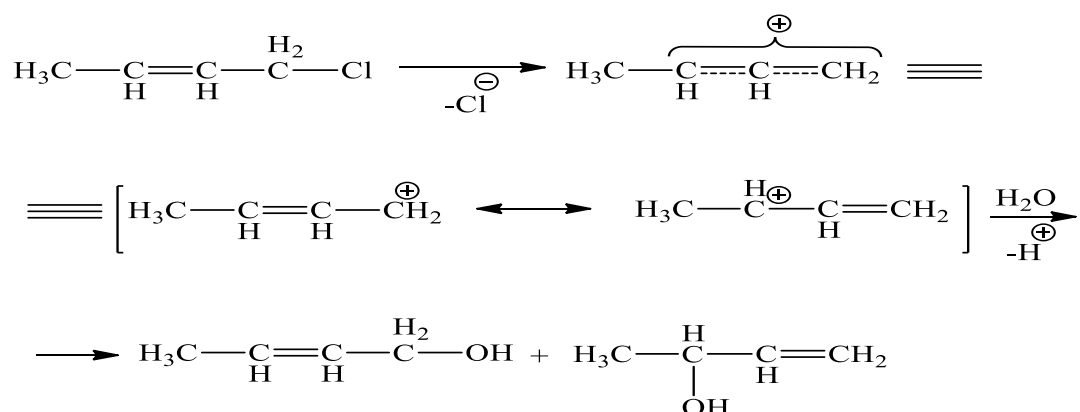
2.7.1.1. Перетворення без зміни вуглецевого ланцюга

Прикладами реакцій цього типу є алільні перегрупування, що протікають з утворенням алільного карбонієвого йона при гетеролітичній дисоціації сполуки типу $R-CH=CH-CH_2X$. В алільному карб катіоні завдяки кон'югації позитивний заряд розподіляється між кінцевими атомами Карбону:

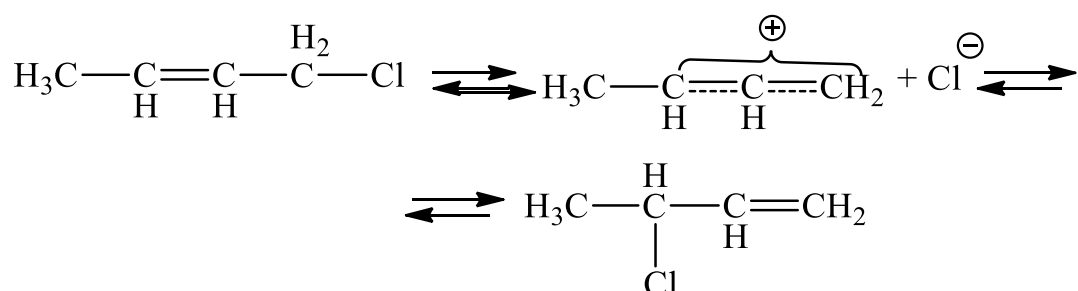


Саме завдяки цьому в карб катіонах алільного типу є два центри електрофільності, обидва з яких можуть піддаватися атаці нуклеофілом, що знаходиться в реакційному середовищі, з утворенням як продукту нормального заміщення, так і продукту перегрупування.

Приклад. Гідроліз 1-хлорбутену-2 (механізм S_N1):

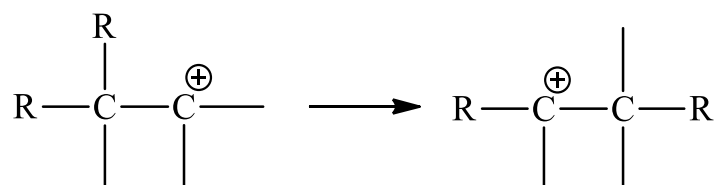


За відсутності в реакційній суміші нуклеофілу перегрупування в умовах реакції S_N1 зводиться до ізомеризації вихідного продукту, внаслідок чого спостерігається аніотропна таутомерія:



2.7.1.2. Перетворення зі зміною вуглецевого ланцюга

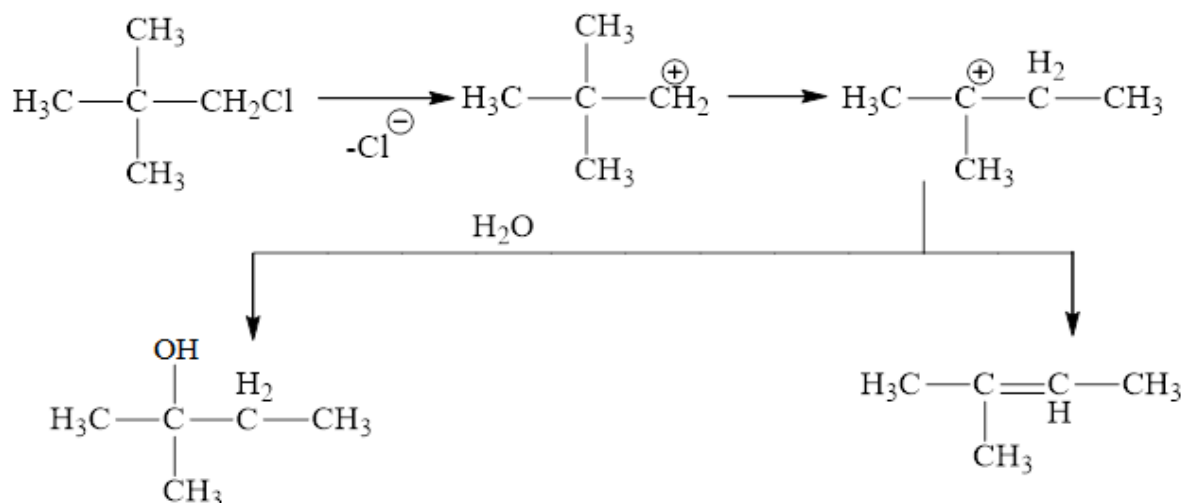
У ряді випадків йони карбонія встигають за короткий час життя ізомеризуватися завдяки внутрішньо молекулярній нуклеофільній атаці позитивно зарядженого атома Карбону алкільними чи арильними замісниками (R), що розташовані в α -положенні до карбонієвого атома Карбону. Нуклеофільність R зумовлена частковим гетеролізом σ -зв'язків (замісники формально виявляють властивості електронегативних груп, що відщеплюються). Унаслідок цього своє положення змінюють як замісники R , так і позитивно заряджений атом Карбону, що призводить до перегрупування зі зміною вуглецевого ланцюга:



Якщо у йоні карбонія перегрупування здійснюється до нуклеофільної атаки, то у кінцевому продукті реакції спостерігається зміна вуглецевого ланцюга. Якщо єдиним нуклеофілом в реакційній системі є електронегативна група вихідного субстрату, яка відщеплюється, то спостерігається повне внутрішньомолекулярне перегрупування вуглецевого ланцюга.

Приклад 1. Неопептильне перегрупування

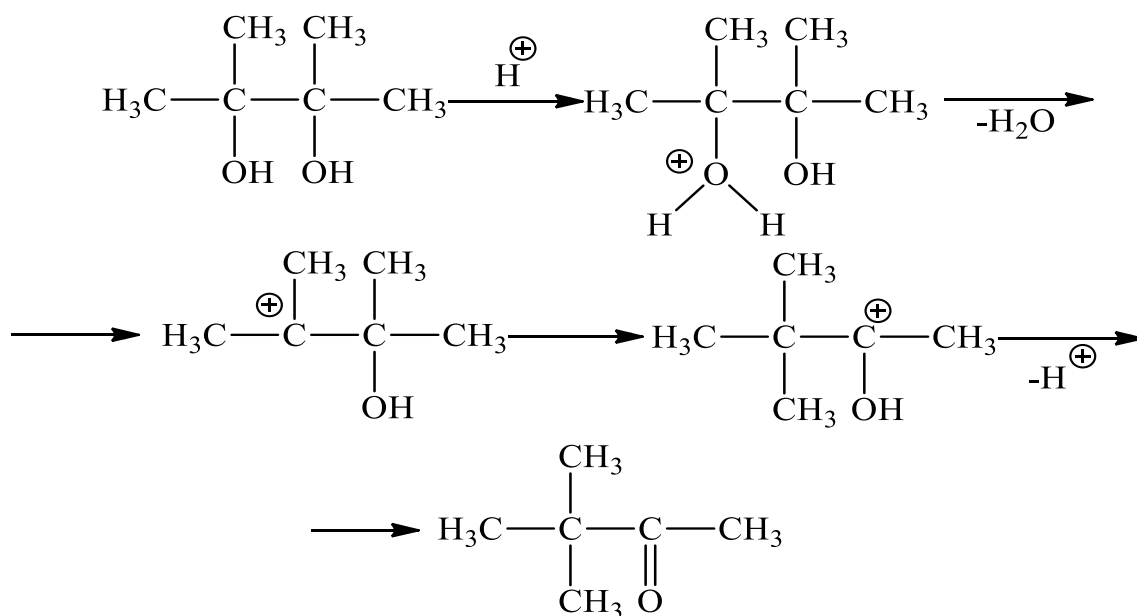
Прикладом подібного перетворення є гідроліз хлориду неопептилу. Карбонієвий іон, що утворюється в результаті гетеролізу, перегрупується в більш стабільний, який в реакції з водою дає спирт зі зміненим вуглецевим ланцюгом та частково при відщепленні протона перетворюється в алкен:



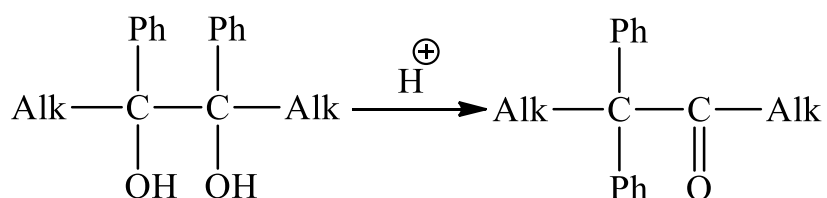
Такого роду реакції, коли відбувається зміна вуглецевого ланцюга, носять загальну назву *перегрупування Вагнера–Месрвейна*. Щоб уникнути такого роду перегрупування, потрібно проводити реакцію за механізмом S_N2 у відповідних умовах.

Приклад 2. Пінаколінове перегрупування

Відомим прикладом міграції алкільного або арильного замісника до катіону карбонія є перегрупування в кетони гліколей, де гідроксигрупи знаходяться у третинних атомів Карбону (пінакони). При каталізі кислотами пінакони утворюють пінаколін за механізмом:

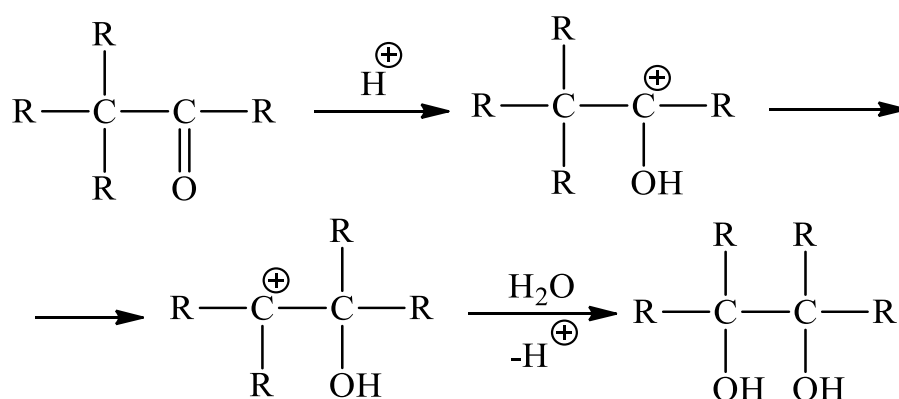


Оскільки група, яка мігрує, переходить разом зі своєю електронною парою (тобто як нуклеофіл), то можна очікувати, що з двох різних замісників буде переміщуватись той, який є більш нуклеофільним. Наприклад:



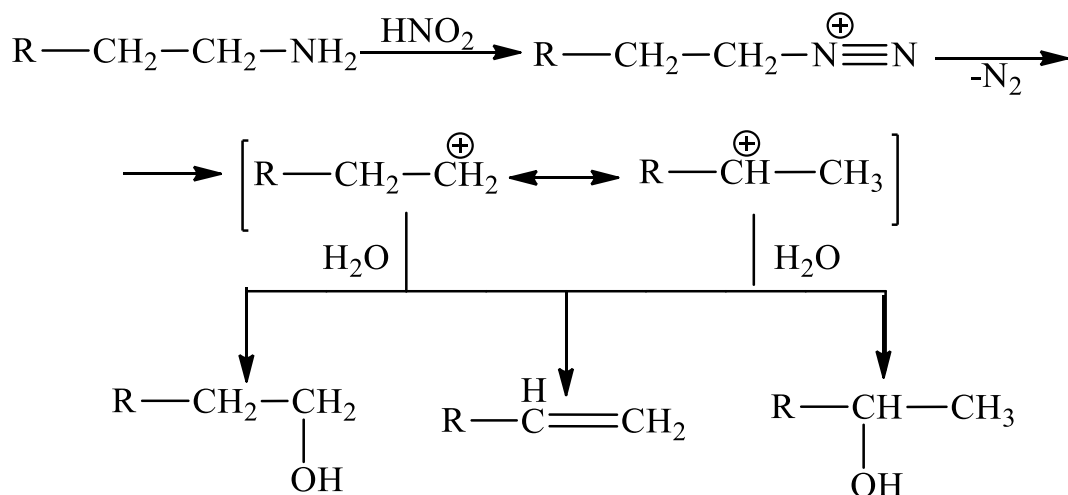
Приклад 3. Ретропінаколінове перегрупування

За високої кислотності можливе зворотне перетворення. У разі пінаколіну і подібних йому сполук здійснюється перетворення, що приводить до отримання пінаконів:



Приклад 4. Перегрупування Дем'янова

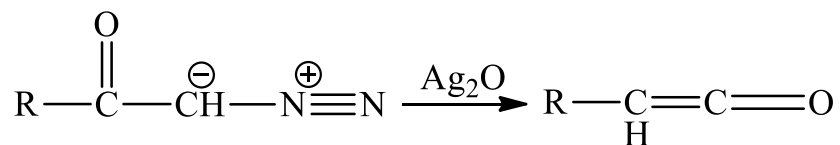
Перегрупування Дем'янова відбувається за обробки аліфатичних амінів азотистою кислотою. Карбкатіон, що при цьому утворюється, далі ізомеризується і зазнає перетворення згідно зі схемою:



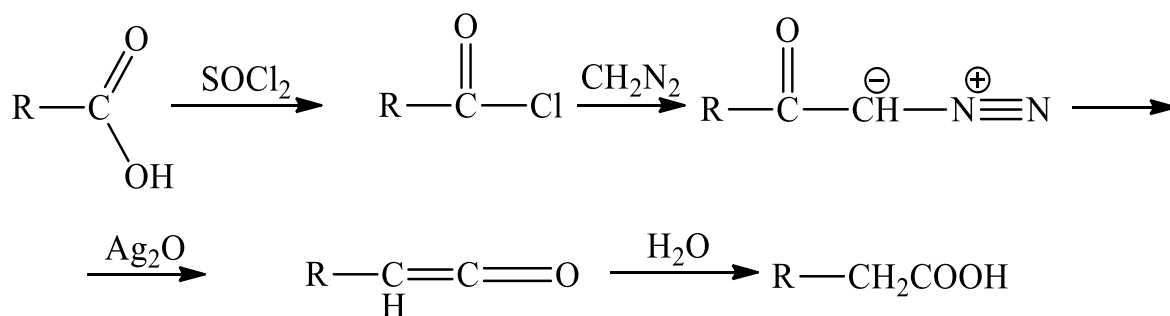
Приклад 5. Перегрупування Вольфа

Перегрупування Вольфа відбувається при нагріванні діазокетонів в присутності Ag_2O , AgNO_3 , Ag або Cu з утворенням кетенів та виділенням

молекулярного азоту. Як інтермедіат утворюється кетокарбен, що являє собою електронодефіцитну сполуку із секстетом електронів на атомі Карбону:



Перегрупування Вольфа дозволяє подовжувати вуглецевий ланцюг карбонової кислоти на групу CH_2 :



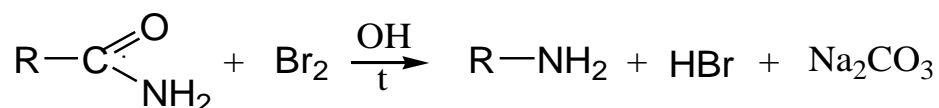
У водному розчині приєднання води до кетену приводить до утворення кислоти. Якщо ж реакція відбувається в аміаку або спирті, то можна отримати відповідно амід або естер карбонової кислоти.

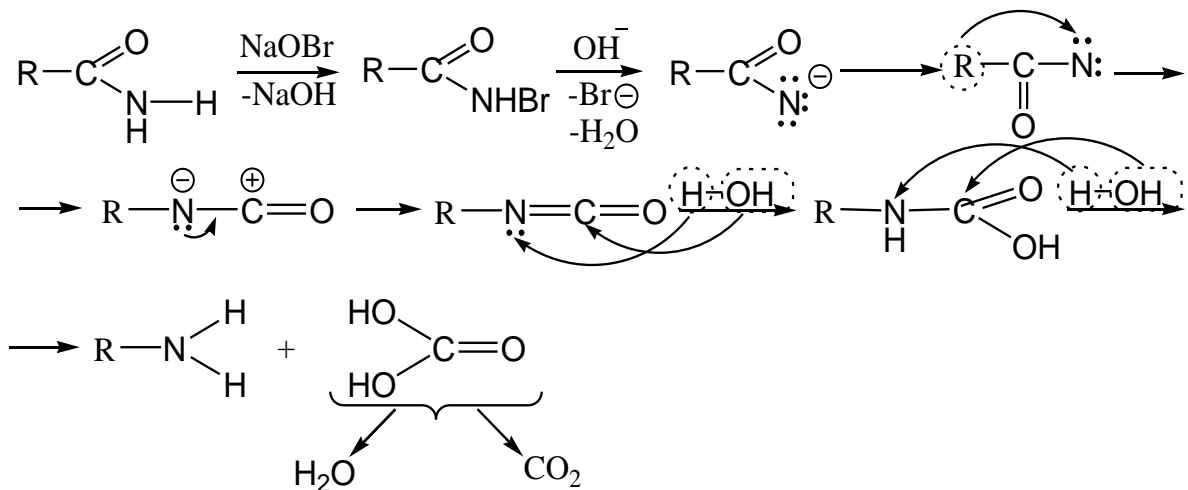
2.7.2. Перегрупування електронодефіцитного атома Нітрогену

Усі розглянуті вище реакції з перегрупуванням вуглецевого ланцюга мають одну спільну рису – міграція алкільної або арильної групи відбувається в напрямку електронодефіцитного атома Карбону. Електронодефіцитним є також атом Нітрогену в таких групах, як R_2N^+ або $\text{RN}:$ (нітрени). Атоми Нітрогену в сполуках цього типу мають здатність зумовлювати міграцію алкільних або арильних груп так само, як це має місце у випадку R_3C^+ або $\text{R}_2\text{C}:$ (карбенів).

Приклад 1. Перегрупування Гофмана

Перегрупування Гофмана – перетворення амиду в амін під дією гіпогалогеніту або розчину галогену в лузі, що відбувається із втратою карбонільного атома Карбону.

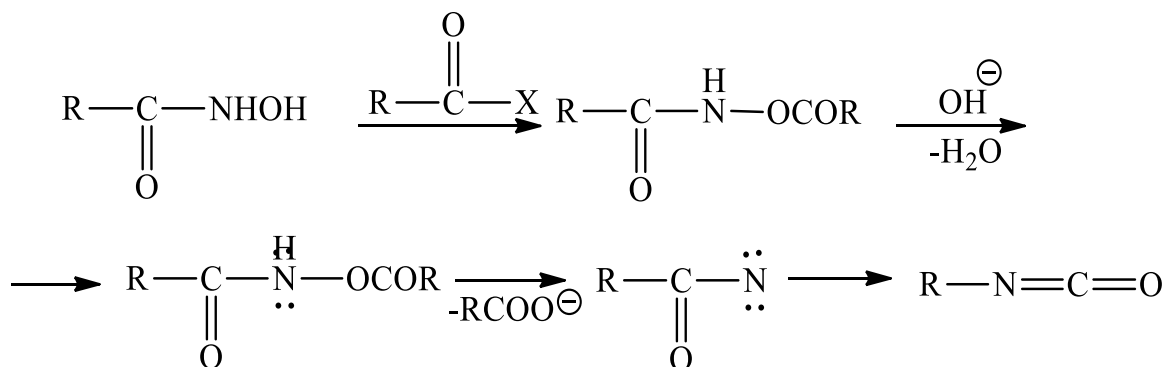


Механізм:

N-бромамід, що утворився на першій стадії, як проміжна сполука, може бути виділений, якщо використовувати еквімолекулярну кількість лугу. Оскільки реакція проводиться в надлишку лугу, то на наступній стадії легко відбувається депротонування N-H групи, яке полегшується електроноакцепторною дією ацилу та галогену. Інтермедіат, що утворився, витісняє галогенід-аніон, внаслідок чого атом Нітрогену стає електронейтральним та має секстет електронів. Такі сполуки називаються нітренами. Шляхом міграції алкільного або арильного радикала **R** до атома Нітрогену утворюється ефір ізоціанової кислоти, який гідролізується до N-алкіл- або N-арилкарбамінової кислоти. Декарбоксілювання останньої дає первинний амін. Стадією, що визначає швидкість реакції, є відщеплення галогенід-аніону. Це підтверджується тим, що електронодонорні замісники в бензольному ядрі N-бромбензамідів прискорюють реакцію.

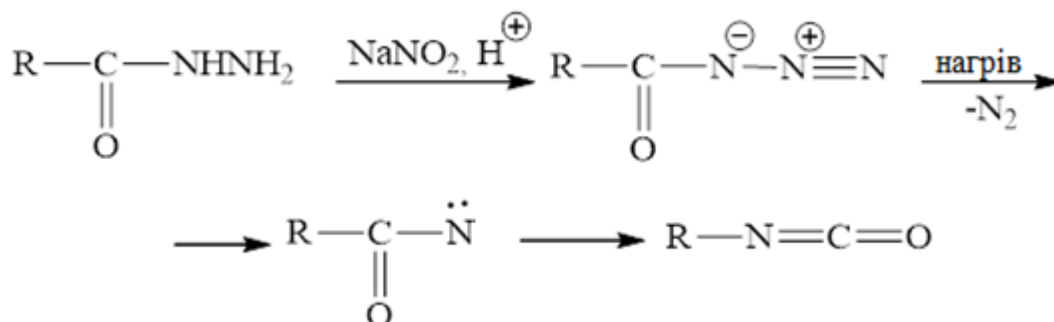
Приклад 2. Перегрупування Лоссена

Перегрупування Лоссена – перегрупування O-ацильних похідних гідроксамових кислот, споріднених R-галогенаміду ($\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{OC}(\text{O})\text{R}$). Перегрупування відбувається аналогічно перегрупуванню Гофмана:



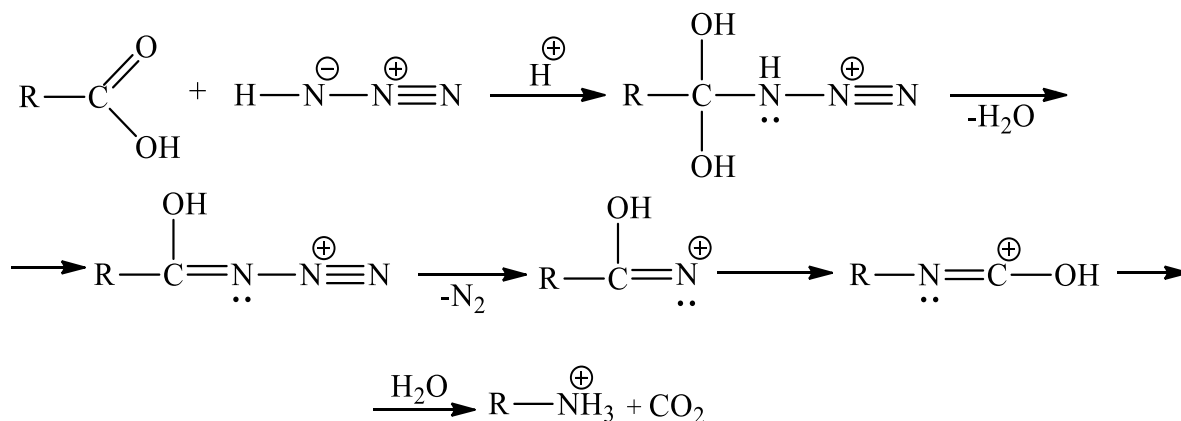
Приклад 3. Перегрупування Курціуса

Азиди карбонових кислот $R-CO-N^-N^+\equiv N$ знаходяться в тісній спорідненості з проміжними продуктами перегрупувань Гофмана і Лоссена $R-CO-N-X$ (де $X = Hal$ або $OCOR'$). У азидів X являє собою групу $-N^+\equiv N$, яка особливо легко відщеплюється. Механізм перегрупування Курціуса можна описати схемою:



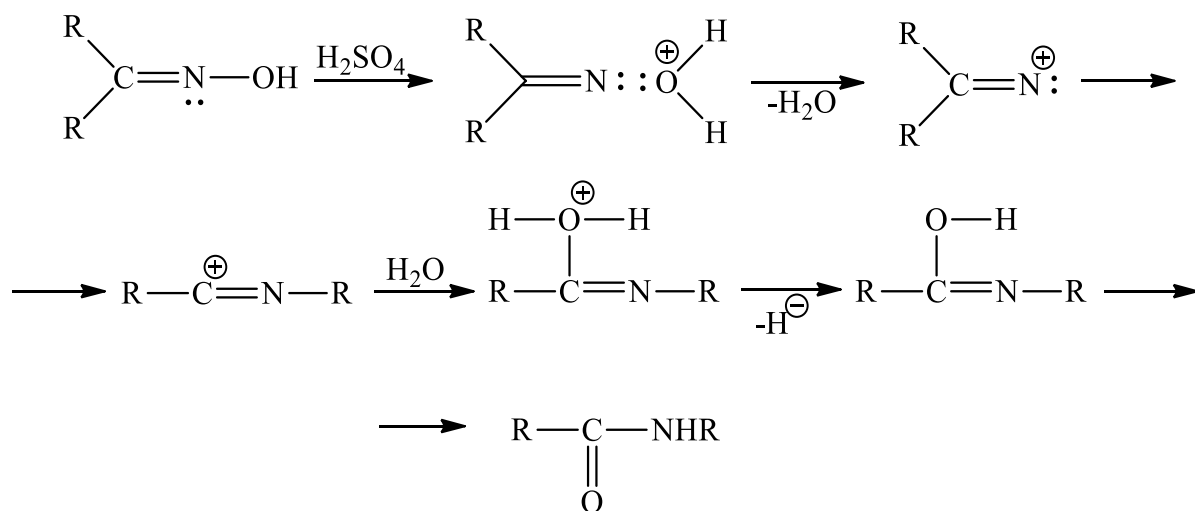
Приклад 4. Реакція Шмідта

Реакція Шмідта – це взаємодія азидної кислоти з карбоновими кислотами, альдегідами, кетонами або алкенами, в яких проміжною сполукою є азид. Карбонові кислоти за реакцією Шмідта перетворюються в первинні аміни, що мають на один вуглецевий атом менше, ніж вихідна кислота:



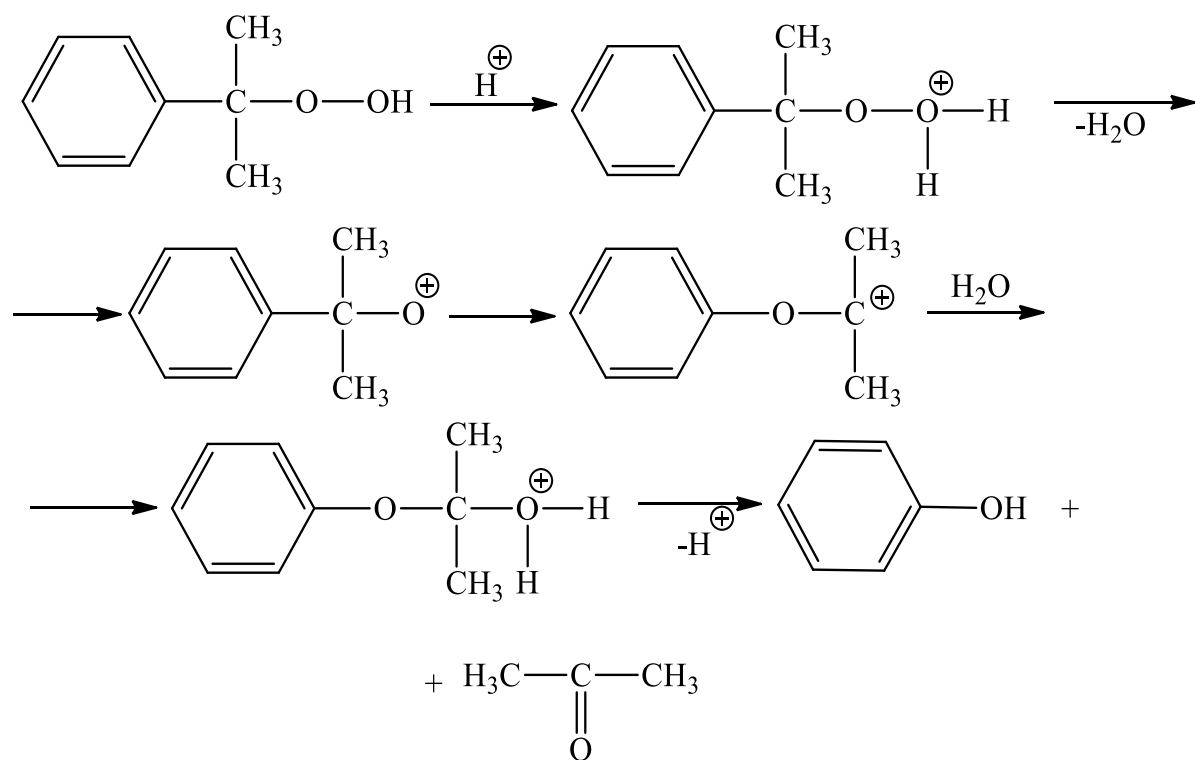
Приклад 5. Перегрупування Бекмана

Оксим альдегіду або кетону під дією водовідщеплюючих реагентів (H_2SO_4 , P_2O_5 , PCl_5) утворює структуру з секстетом електронів у атома Нітрогену, внаслідок чого відбувається переміщення алкільної або арильної групи:



2.7.3. Перегрупування електронодефіцитного атома Оксигену

Відомі перетворення, які здійснюються в результаті міграції радикала R (Alk , Ar) до електронодефіцитного атома Оксигену. Характерним прикладом такого перегрупування є розклад пероксидних сполук, що каталізується кислотами. Наприклад, гідрпероксид кумолу, що утворюється при окисненні киснем повітря ізопропілбензолу (кумолу), перетворюється в кислому середовищі в суміш фенолу та ацетону. Ця реакція використовується для промислового добування зазначених сполук:

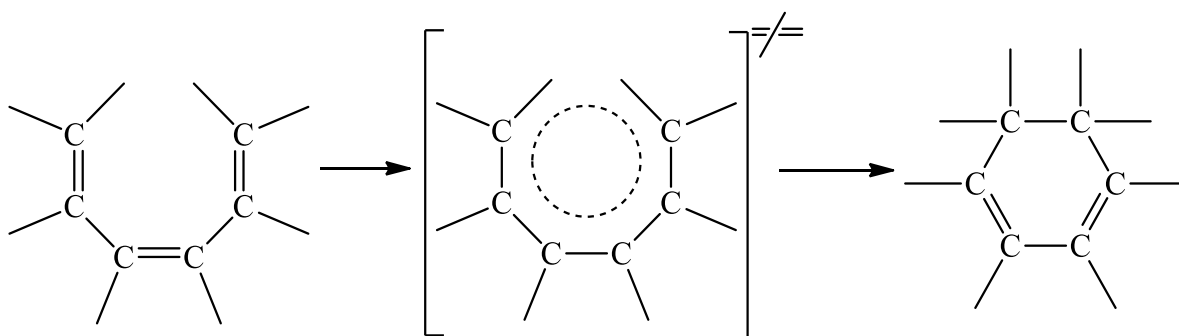


2.8. Реакції циклоприєднання

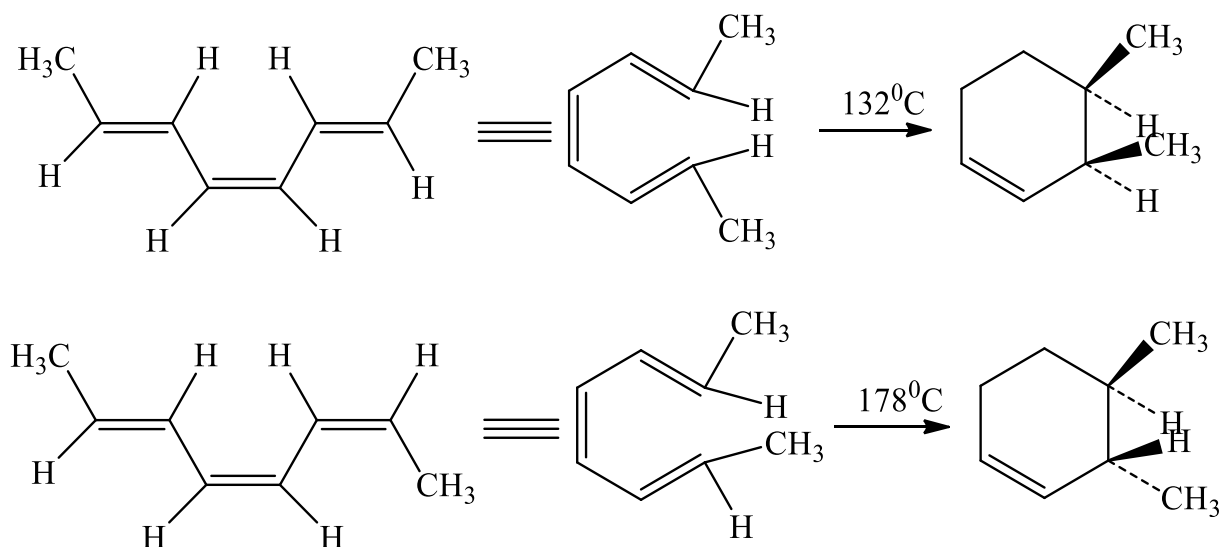
Поряд з розглянутими перетвореннями, що відбуваються з утворенням проміжних продуктів, відомо багато реакцій, що протикають без утворення інтремедіатів. Як правило, вони являють собою узгоджені процеси, в переходному стані яких має місце часткове утворення нових і розрихлених старих зв'язків. До таких процесів відноситься велике число моно- і молекулярних синхронних реакцій, з яких найбільш поширеними є реакції циклоприєднання. Вони бувають як внутрішньо-, так і міжмолекулярними.

2.8.1. Внутрішньомолекулярне циклоприєднання

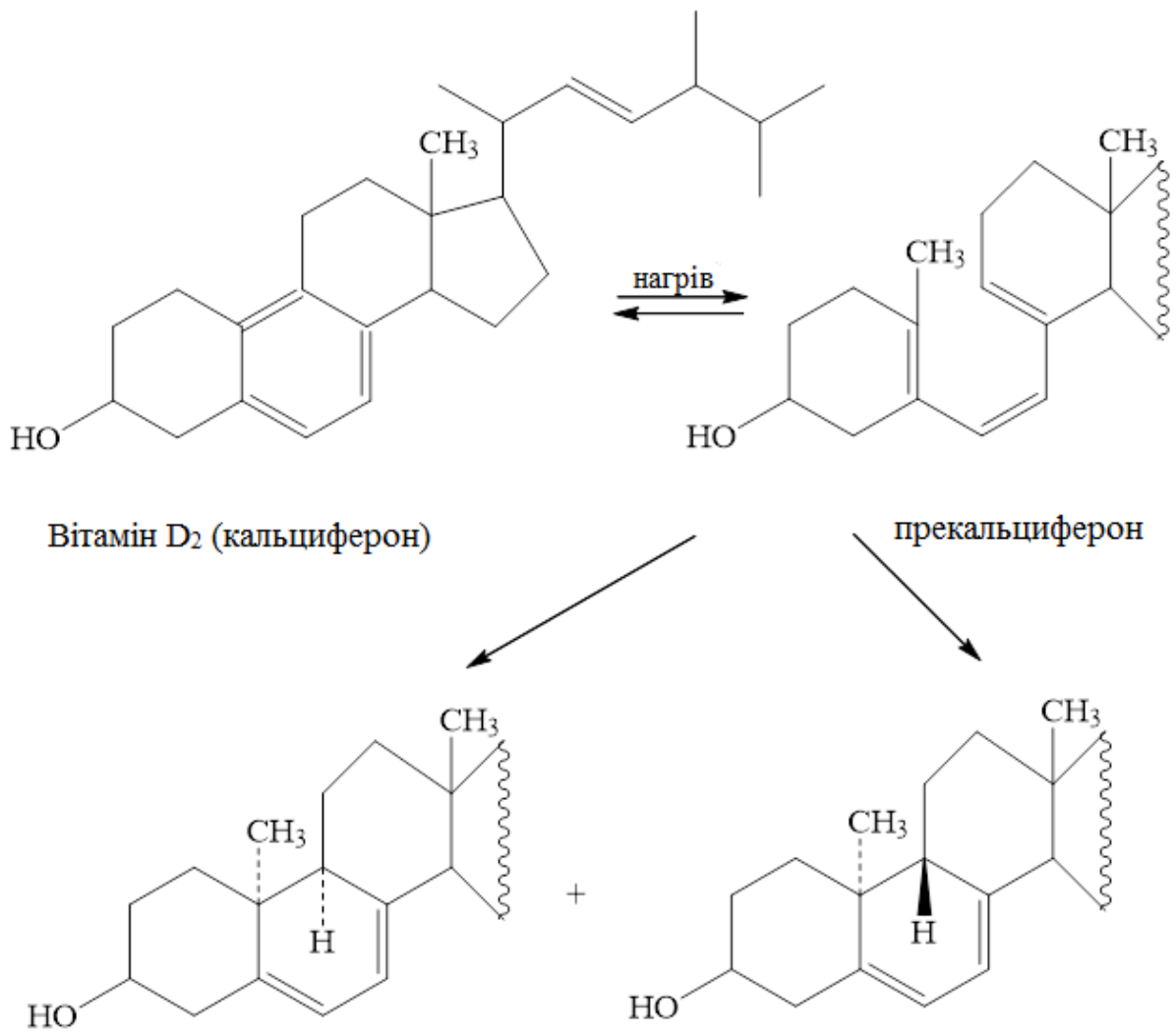
Схема реакції:



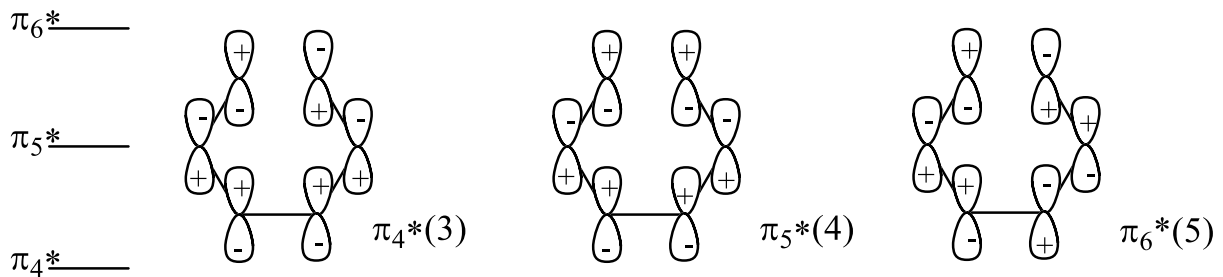
Приклад 1. Циклізація геометричних ізомерів октатриєну-2,4,6

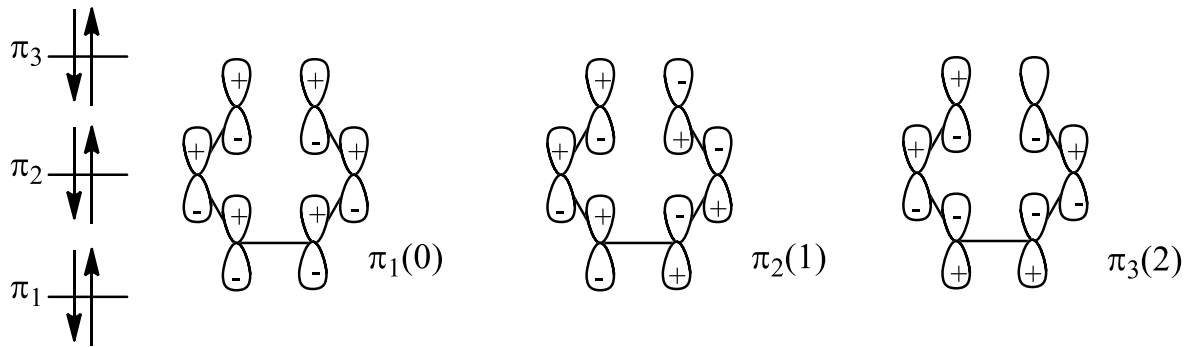


Приклад 2. Термо- і фотоциклізація вітаміну D₂:

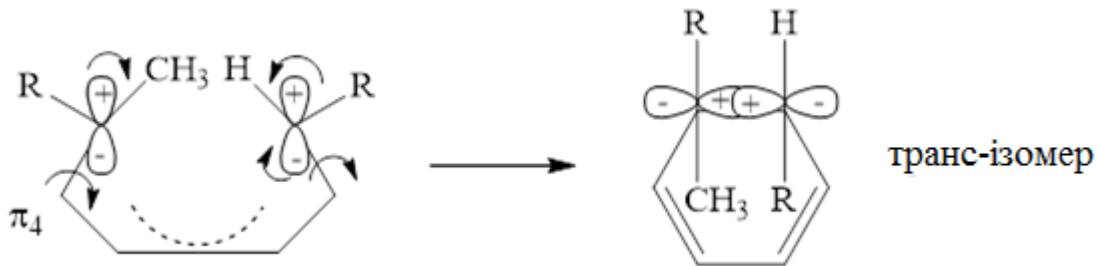


Стереоспецифічність цих реакцій легко пояснити за допомогою методу граничних орбіталей. Згідно з теорією МО ЛКАО, вихідна молекула має 6 молекулярних π -орбіталей, з яких 3 зв'язуючих і 3 розривляючих. У дужках при символі орбіталі вказане число вузлових площин.

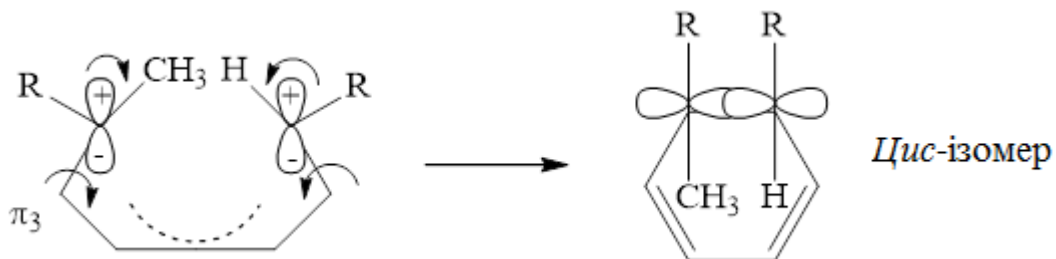




За фотозбудження відбувається перехід електрона $\pi_3 \rightarrow \pi_4^*$. У реакції бере участь верхня зайнята МО (ВЗМО), тобто. π_4^* . Прекальциферон при цьому перетворюється в *транс*-продукт (обертання обох кінцевих груп в один бік):



У разі теплової реакції (за нагрівання) ВЗМО є π_3 . У цьому випадку утворення циклічного зв'язку відбувається наступним чином (обертання кінцевих груп в потрібні сторони):

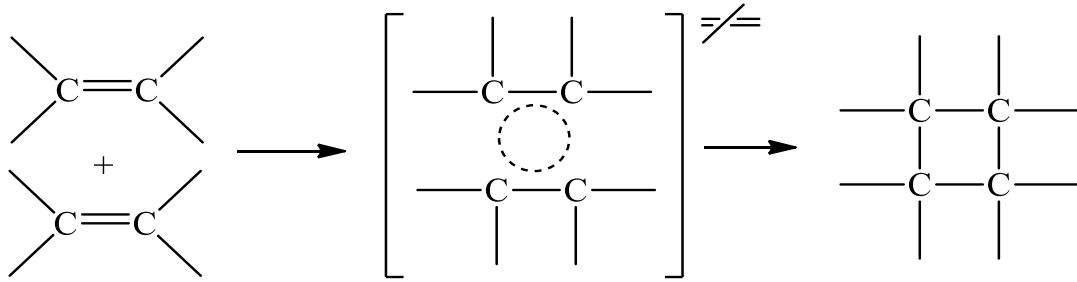


2.8.2. Міжмолекулярні реакції циклоприседнання

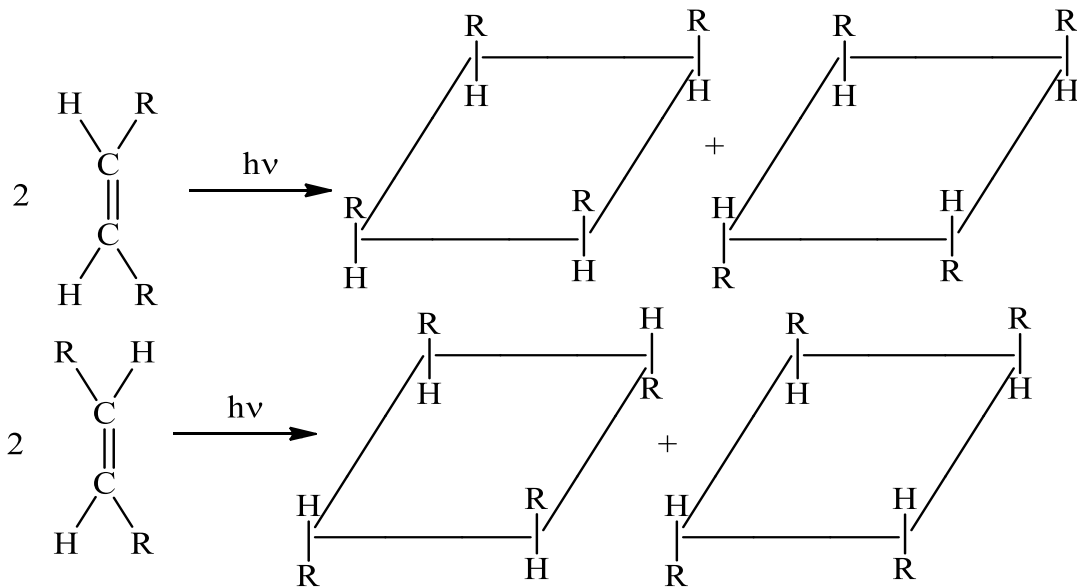
У попередньому розділі описані синхронні процеси перерозподілу π -електронів, що знаходяться в одній молекулі. Поряд з цим відомі багато-чисельні реакції, коли аналогічний перерозподіл електронів відбувається в двох молекулах в рамках утвореного ними циклічного перехідного стану. Ці реакції стереоспецифічні, що є основним доказом їхнього узгодженого одностадійного механізму.

2.8.2.1. (2+2)-Циклоприєднання

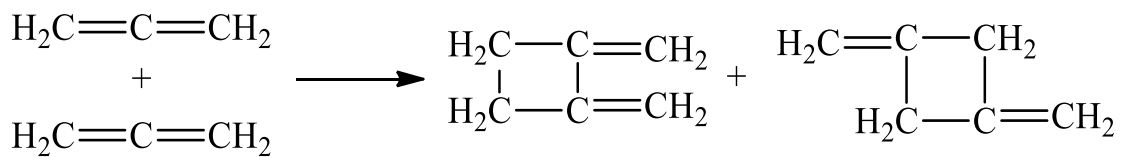
Схема реакції:



Приклад 1. Фотозбуджена димеризація етилену і його похідних:

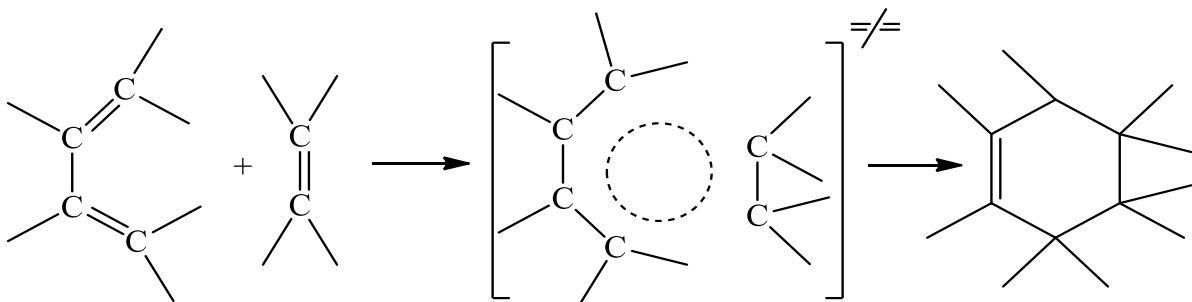


Приклад 2. Димеризація алена:

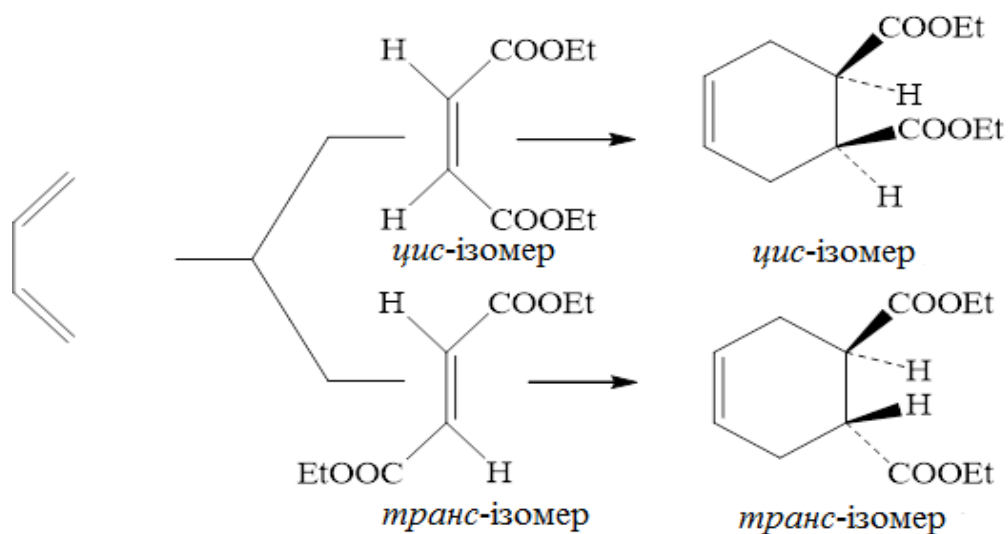


2.8.2.2. (4+2)-Циклоприєднання (реакція Дільса-Альдера)

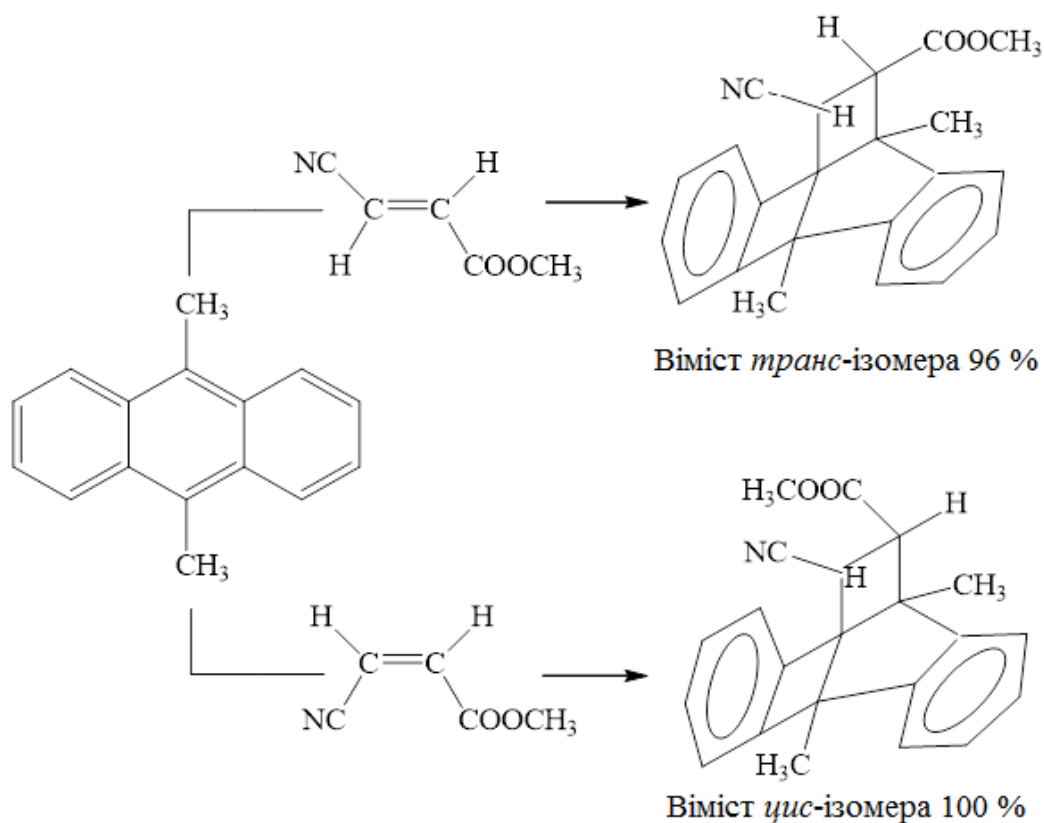
Загальна схема:



Приклад 1. Циклізація бутадієну з ефірами малеїнової і фумарової кислот:

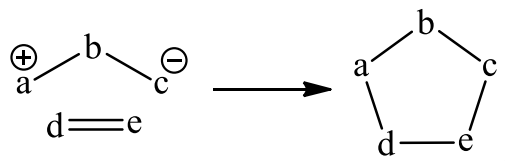


Приклад 2. Утворення адуктів геометричних ізомерів α,β -ціанкарбометоксіетилену з 9,10-диметилантраценом:

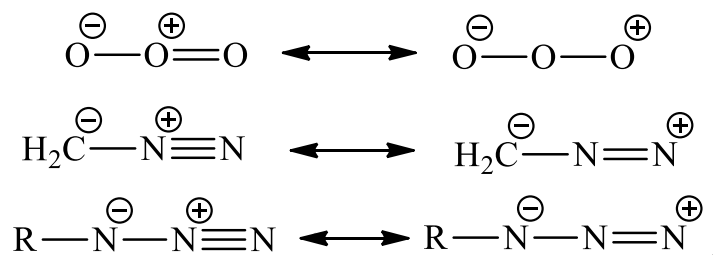


2.8.3. 1,3-Диполярне циклоприєднання

Існує цілий клас [4+2]-перетворень, відомих під назвою реакцій 1,3-диполярного циклоприєднання. Вони споріднені з реакцією Дільса–Альдера. Їх можна представити схемою:

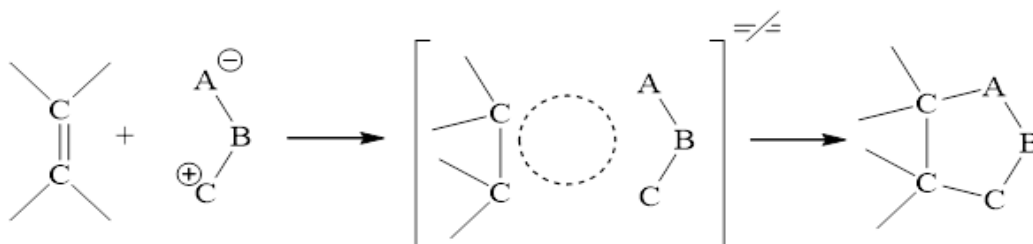


де *a-b-c* називають 1,3-диполярною молекулою, а *d-e* – диполярофілом. Останнім зазвичай виступає алкен, хоча використовуються й інші типи ненасичених сполук. Найбільш суттєвою структурною особливістю 1,3-диполярних сполук є те, що вони мають чотири π -електрони, які розподілені між трьома атомами. Прикладами таких диполів є озон, аліфатичні діазосполуки, азиди та ін., електронні структури яких можуть бути виражені комбінацією декількох граничних структур. В одній з них 1,3-диполярні властивості виражені найбільш чітко:

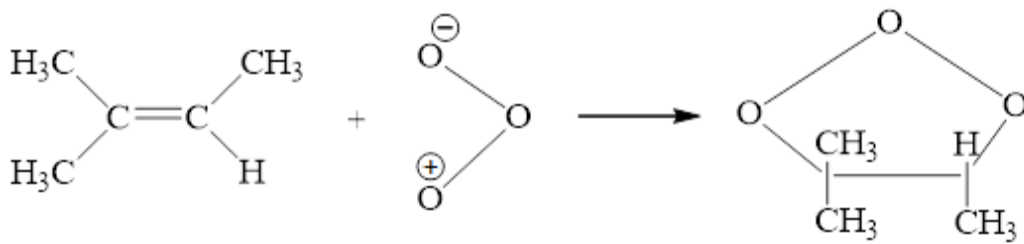


З огляду на цвіттер-іонний характер цих реагентів можна було б очікувати двостадійний механізм 1,3-диполярного приєднання. Однак ряд фактів свідчить про те, що цей процес, як і попередні, є синхронним (або майже синхронним). Так, швидкість реакції 1,3-диполярного приєднання не залежить від полярності розчинника. Це означає, що розподіл зарядів в перехідному стані не більший, ніж у вихідній сполуці. Крім того, реакції 1,3-диполярного приєднання естереоспецифічними. Таким чином, загальна схема 1,3-диполярного приєднання не відрізняється від попередніх реакцій циклоприєднання.

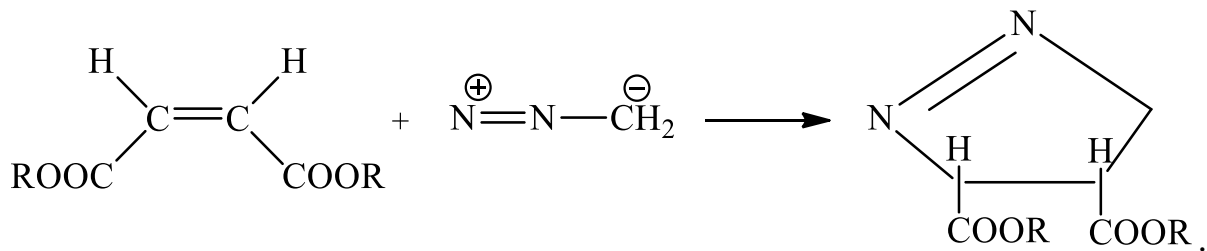
Схема реакції:



Приклад 1. Взаємодія алкенів з озоном (утворення моль-озоніду)

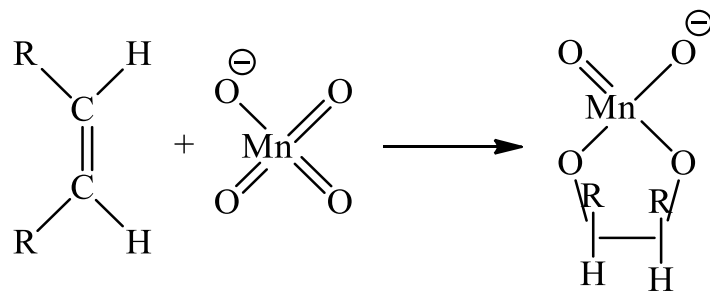


Приклад 2. Приєднання діазометану до малеїнової кислоти



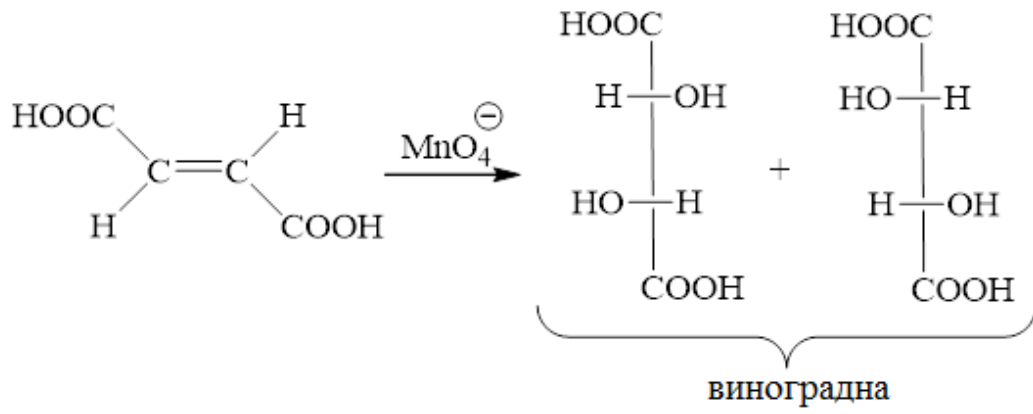
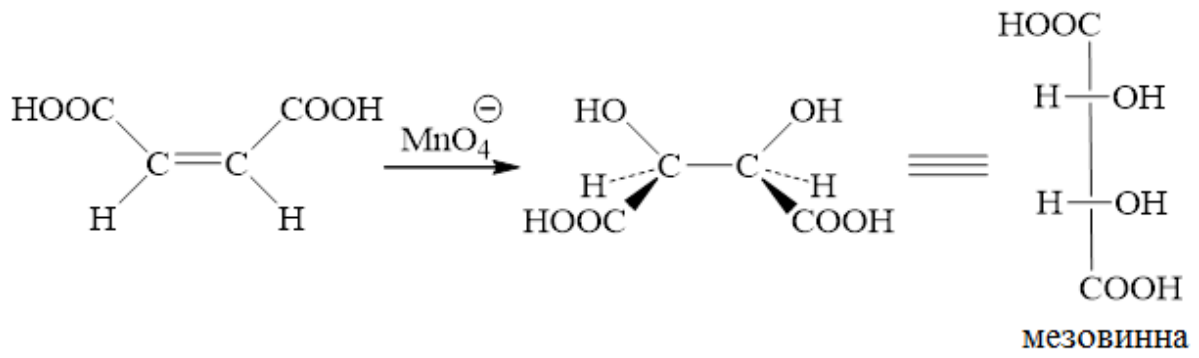
Приклад 3. Приєднання перманганат-аніону до алкену

За типом реакції 1,3-диполярного циклоприєднання здійснюється окиснення алкену перманганатом калію в лужному або нейтральному середовищі:



Циклічний ефір, що утворюється у водному середовищі, легко гідролізується за зв'язком O-Mn з утворенням MnO₂ та гліколю.

При окисненні за Вагнером геометричних ізомерів алкену утворюються стереоізомерні гліколи. Так, малеїнова кислота дає мезовинну, а фумарола – виноградну кислоту:



СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ли Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций / Дж. Ли. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 456 с.
2. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс. – М.: Химия, 1977. – 320 с.
3. Джексон Р. А. Введение в изучение механизма органических реакций / Р. А. Джексон. – М.: Мир, 1978. – 192 с.
4. Бреслоу Р. Механизмы органических реакций / Р. Бреслоу. – М.: Мир, 1970. – 279 с.
5. Днепровский А. С. Теоретические основы органической химии / А. С. Днепровский, Т. И. Темникова. – Л.: Химия, 1979. – 520 с.
6. Матье Ж. Курс теоретических основ органической химии / Ж. Матье, Р. Панико. – М.: Мир, 1975. – 55 с.
7. Пальм В. А. Введение в теоретическую органическую химию / В. А. Пальм. – М.: Высшая шк., 1972. – 446 с.
8. Методические указания к самостоятельному изучению механизмов органических реакций в общем курсе «Органическая химия». – Донецк: ДонГУ, 1990. – 48 с.
9. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Л.: Центр Європи, 2000. – 864 с.
10. Реутов О. А. Органическая химия / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – М.: Изд-во МГУ, 1999. – Т. 1. – 55 с.
11. Нейланд О. Я. Органическая химия / О. Я. Нейланд. – М.: Высшая шк., 1990. – 592 с.
12. Общая органическая химия / под ред. Д. Бартсона, У. Д. Оллиса. – М.: Химия, 1981. – Т. 1. – 735 с.; 1982. – Т. 2. – 855 с.; Т. 3. – 735 с.; 1983. – Т. 4. – 720 с.; Т. 5. – 718 с.; 1984. – Т. 6. – 544 с.; Т. 7. – 471 с.; 1985. – Т. 8. – 751 с.; Т. 9. – 798 с.; 1986. – Т. 10. – 704 с.; Т. 11. – 735 с.; 1988. – Т. 12. – 912 с.
13. Марч Дж. Органическая химия: в 4-х Т. / Дж. Марч. – М.: Мир, 1987. – Т. 1. – 381 с.; Т. 2. – 504 с.; Т. 3. – 459 с.; Т. 4. – 472 с.
14. Петров А. А. Органическая химия / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. – М.: Высшая шк., 1981. – 592 с.
15. Терней А. Современная органическая химия / А. Терней. – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – 678 с.; Т. 2. – 651 с.
16. Кери Ф. Углубленный курс органической химии / Ф. Кери, Р. Сандберг. – М.: Химия, 1981. – Т. 1. – 520 с.
17. Несмеянов А. Н. Начала органической химии / А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов. – М.: Химия, 1974. – Т. 1. – 623 с.; Т. 2. – 824 с.
18. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. – М.: Мир, 1974. – 1132 с.
19. Робертс Д. Основы органической химии / Д. Робертс, М. Кассерио. – М.: Мир, 1978. – Т. 1. – 842 с.; Т. 2. – 882 с.

ЗМІСТ

Вступ.....	3
1. Загальні уявлення про механізми органічних реакцій	
1.1. Класифікація органічних реакцій	4
1.2. Поняття про механізм реакції	5
1.3. Уявлення про перехідний стан	7
1.4. Типи реагентів	8
1.4.1. Вільні радикали	8
1.4.2. Електрофіли	9
1.4.3. Нуклеофіли.....	10
2. Механізми реакцій	10
2.1. Радикальне заміщення (Free-radical substitution reaction S_R)	11
2.2. Електрофільне приєднання (Addition electrophilic, A_E).....	14
2.3. Електрофільне заміщення (Substitution electrophilic, S_E)	17
2.4. Нуклеофільне приєднання (Addition nucleophilic, A_N)	23
2.5. Нуклеофільне заміщення (Substitution nucleophilic, S_N).....	30
2.5.1. Нуклеофільне заміщення у насиченого атома Карбону.....	30
2.5.1.1. Мономолекулярне нуклеофільне заміщення (S_{N1}).....	30
2.5.1.2. Бімолекулярне нуклеофільне заміщення (S_{N2})	32
2.5.2. Нуклеофільне заміщення у ароматичного атома Карбону (S_{N2Ar}).....	33
2.5.3. Нуклеофільне заміщення у карбонільного атома Карбону (S_{N2}).....	35
2.5.3.1. Стадійний механізм ($S_{N2} \equiv A + E$).....	36
2.5.3.2. Узгоджений механізм	37
2.6. Елімінування (Elimination, E).....	37
2.6.1. Мономолекулярне елімінування.....	38
2.6.1.1. Елімінування $E1$	38
2.6.1.2. Елімінування $E1cB$ ($E1$ conjugatebase).....	39
2.6.2. Бімолекулярне елімінування ($E2$).....	41
2.7. Молекулярні перегрупування	42
2.7.1. Перегрупування електронodefіцітного атома Карбону	42
2.7.1.1. Перетворення без зміни вуглецевого ланцюга.....	42
2.7.1.2. Перетворення зі зміною вуглецевого ланцюга	43
2.7.2. Перегрупування електронodefіцітного атома Нітрогену.....	46
2.7.3. Перегрупування електронodefіцітного атома Оксигену.....	49
2.8. Реакції циклоприєднання	50
2.8.1. Внутрішньомолекулярне циклоприєднання.....	50
2.8.2. Міжмолекулярні реакції циклоприєднання.....	52
2.8.2.1. (2+2)-Циклоприєднання.....	53
2.8.2.2. (4+2)-Циклоприєднання (реакція Дільса–Альдера).....	53
2.8.3. 1,3-Диполярне циклоприєднання	55
Списокрекомендованої літератури.....	58

Навчальне видання

Швед Олена Миколаївна
Сінельникова Марина Анатоліївна
Беспалько Юлія Миколаївна

МЕХАНІЗМИ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Навчальний посібник

Редактор
Технічний редактор

А. О. Цяпало
Т. О. Важеніна

Підписано до друку 17.06.2016
Формат 60 x 84/16. Папір офсетний.
Друк – цифровий. Умовн. друк. арк. 3,48
Тираж 40 прим. Зам. 52

Донецький національний університет (Вінниця)
21021, м. Вінниця, 600-річчя, 21
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру
серія ДК № 1854 від 24.06.2004