

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 26.01.2018 14:32:33
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4811f1b560089

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

О.Г. Локтионова

2016 г



РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Методические указания к самостоятельной работе и практическим занятиям по курсу «Механизмы органических реакций» для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия», 04.04.01 «Химия» и специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Курск 2016

УДК 547 (075.8)

Составитель: Л.М. Миронович

Рецензент:

доктор химических наук, профессор А.М.Иванов

Реакции радикального замещения: методические указания к самостоятельной работе и практическим занятиям для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия», 04.04.01 «Химия» и специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Л.М. Миронович. Курск, 2016, 15 с. Библиогр.: 3 с.

Методические указания предназначены для углубленного изучения механизмов органических реакций радикального замещения в углеводородах цикла курса «Механизмы органических реакций» для студентов очной формы обучения, а также преподавателей, научных сотрудников, аспирантов и инженеров кафедры фундаментальной химии и химической технологии

Методические указания соответствуют требованиям программы, утвержденной учебно-методическим объединением по курсу химия для студентов направления подготовки 04.03.01, 04.04.01 «Химия», специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать
Усл.печ.л. Уч.-изд.л. Формат 60x84 1/16
Тираж ... экз. Заказ. Бесплатно.
Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94

СОДЕРЖАНИЕ

	с
1 Краткие теоретические сведения	4
2. Вопросы для самопроверки.	9
3. Тестовые задания.	11
4. Ответы.	14
Литература.	15

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Реакции радикального замещения (англ. *substitution radical reaction*) – реакции замещения, в которых атаку осуществляют *свободные радикалы* — частицы, содержащие один или несколько неспаренных электронов.

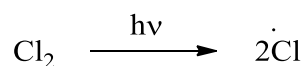
Реакции радикального замещения обозначают S_R .

Реакции S_R наиболее характерны для соединений алифатического и ациклического рядов. Как правило, они протекают по цепному механизму, основными стадиями которого являются: инициирование, развитие (рост цепи) и обрыв цепи. Радикальные реакции протекают в живых организмах. В организме молекулярный кислород принимает электрон и превращается в супероксид, который вовлекается в некоторые процессы организма. Для вывода из организма свободных радикалов служит витамин E, антиоксидантом является и витамин C.

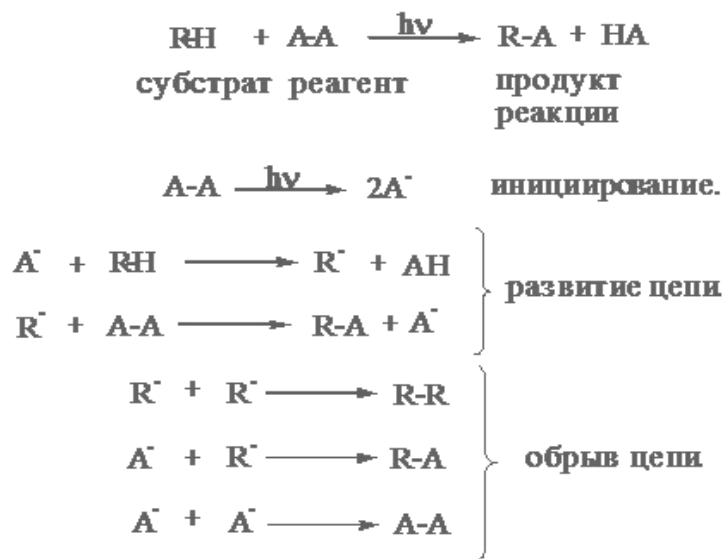
На стадии инициирования образуются свободные радикалы, дающие начало цепному процессу.

Свободные радикалы могут возникать за счет термического или фотохимического инициирования, а также в результате окислительно-восстановительных реакций.

Свободные радикалы образуются в результате гомолитического разрыва связи, при этом затрачивается энергия. Энергия может приобретаться различными способами. Одним из способов расщепления σ -связи является термолиз. При температуре 500°C большинство органических реакций протекает по радикальному механизму (пиролиз, крекинг-процесс), поскольку при таких процессах энергии достаточно для разрыва большинства связей. Разрыв σ -связи может происходить и под действием ультрафиолетового излучения. Данная стадия называется *иницированием* и при этом возникают свободные радикалы. Диалкилпероксиды водорода и гидропероксиды являются эффективными инициаторами, которые получают алкилированием или ацилированием пероксида водорода. Пероксиды начинают разлагаться даже при комнатной температуре или небольшом нагревании с образованием радикалов, которые являются инициаторами процесса. Как источники радикалов применяют симметричные или несимметричные азосоединения.



Механизм реакции радикального замещения представлен в общем виде:

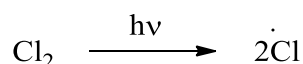


Галогенирование алканов рассмотрим на примере хлорирования метана. Хлорирование протекает с образованием смеси продуктов хлорирования: хлорметана, дихлорметана, трихлорметана, тетрахлорметана и продуктов обрыва цепи, например этана.



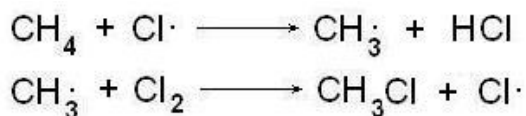
При взаимодействии метана с хлором в газовой фазе реакция начинается с диссоциации молекулы галогена на атомы под действием УФ излучения или высокой температуры.

Стадия иницирования:



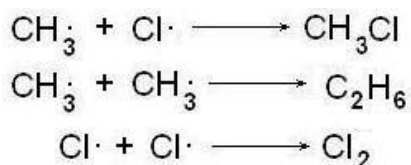
Радикал хлора является очень активной частицей, которая атакует молекулу метана с образованием HCl и радикала CH₃·. Метильный радикал реагирует с новой молекулой хлора, при этом образуется хлорметан и новый радикал хлора, который может начать новый цикл таких же реакций. Эта стадия носит название *стадии роста* цепи. На данной стадии число активных частиц сохраняется.

Стадия роста цепи:

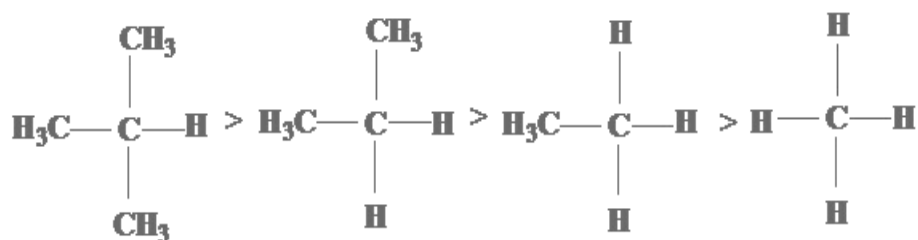


Реакция заканчивается стадией обрыва цепи в результате столкновений свободных радикалов. Это может произойти несколькими способами.

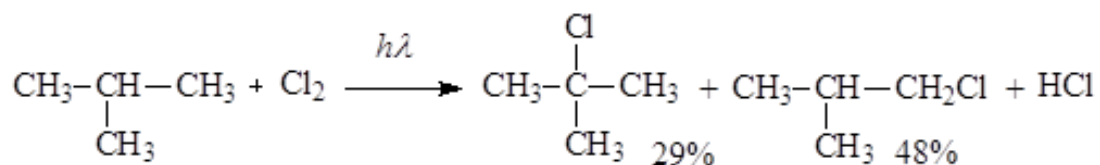
Стадия обрыва цепи:



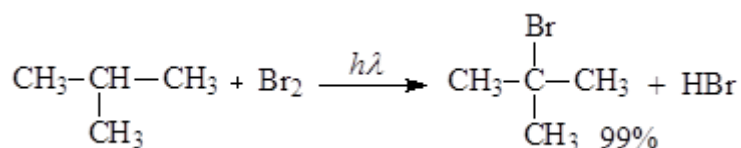
В реакциях S_R атака радикала направлена на электронную пару С-Н, в которой углерод имеет наибольшую электроотрицательность. Если, в молекуле алкана содержатся первичные, вторичные и третичные атомы углерода, то под действием практически всех радикалов отрываются в первую очередь атомы водорода от третичного атома углерода, затем от вторичного и в последнюю очередь от первичного. Легкость отрыва атома водорода от атома углерода падает в ряду углеводородов:



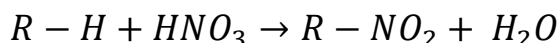
Реакционная способность галогенов уменьшается от фтора к бромю. Йод с алканами не реагирует вследствие эндотермичности процесса. Проведение реакций с хлором и фтором приводит к образованию смеси продуктов монозамещения, так как эти атомы обладают высокой реакционной способностью и легко разрывают любые связи Н-С. Однако в смеси продуктов содержание продукта замещения у третичного атома углерода больше, чем следовало ожидать из статистического подхода.



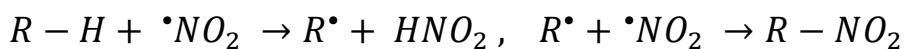
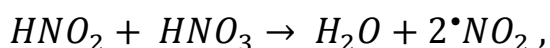
В случае реакции алканов с менее реакционноспособным радикалом брома, а потому и более избирательным, замещение протекает главным образом у третичного атома углерода, т.е. региоселективно. *Региоселективность* – это протекание реакции по одному из нескольких возможных реакционных центров.



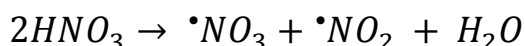
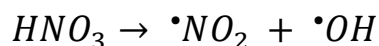
К реакциям радикального замещение относится реакция нитрования алканов. Нитрование алканов впервые провел М.И. Коновалов действием 10-20%-й азотной кислоты при 120-150°C (реакция Коновалова, 1888 г.). В настоящее время известно несколько схем промышленного нитрования алканов: в жидкой фазе при 100-150°C и в газовой фазе при 350-500°C. Концентрация азотной кислоты меняется в пределах 40-70 %.



Реакция идет по свободнорадикальному механизму:

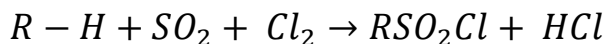


В наиболее концентрированной азотной кислоте (60-70%) источником радикала $\cdot\text{NO}_2$ может быть и разложение молекулы HNO_3 .



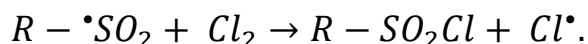
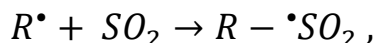
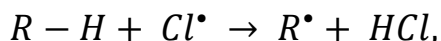
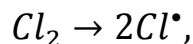
В отличие от галогенирования свободнорадикальное нитрование не протекает по ценному механизму: в стадии образования нитросоединения не возобновляется какой-либо из промежуточных свободных радикалов.

Сульфохлорирование алканов при УФ-облучении и комнатной температуре, протекает как цепной радикальный процесс (реакция Рида, 1936 г.). В качестве продуктов при этом получают хлорангидриды алкансульфокислот:

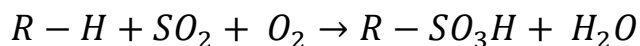


Присутствие атомарного хлора в реакционной смеси неизбежно должно вести к конкуренции сульфохлорирования и хлорирования. Чтобы подавить хлорирование, реакцию проводят в присутствии большого избытка SO_2 .

Механизм реакции сульфохлорирования:



Сульфоокисление алканов при УФ-облучении протекает как радикально-цепной процесс:



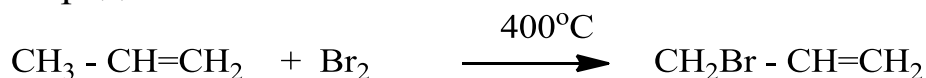
Окисление алканов проходит по радикальному механизму и может быть полным или частичным. Термолиз алканов имеет радикальную природу, но в зависимости от условий протекает с образованием различных продуктов.

Гидробромирование алкенов в присутствии кислорода или следов пероксидов идет против правила Марковникова (*эффект Хараша*). Реакция протекает по радикальному механизму:



При повышенных температурах ($400^{\circ}C$) присоединение хлора и брома к алкенам протекает по радикальному механизму и приводит к замещению атома водорода в аллильном положении на галоген (*аллильное замещение*). Двойная связь сохраняется. Это

объясняется стабильностью промежуточно образующегося аллильного радикала.



По свободно-радикальному механизму протекают реакции полимеризации, например получение полиэтилена высокого давления, поливинилхлорида, тефлона. Реакции ведут при повышенных температурах в присутствии пероксидов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Напишите реакцию взаимодействия пропена с бромом при УФ облучении. Приведите механизм реакции.
2. Напишите реакцию взаимодействия пропена с бромистым водородом в присутствии кислорода. Приведите механизм реакции.
3. Напишите реакцию взаимодействия пропена с бромистым водородом в присутствии пероксида водорода. Приведите механизм реакции.
4. Напишите реакцию взаимодействия пропена с тетрабромметаном при УФ облучении. Приведите механизм реакции.
5. Какой продукт можно получить при полном хлорировании циклогексана при УФ облучении? Где он находит практическое применение? Напишите механизм монохлорирования циклогексана при УФ облучении.
6. Напишите реакцию бромирования 2-метилпропана при высоких температурах. Приведите механизм реакции.
7. Какие продукты можно получить при монохлорировании пропана? Напишите механизм реакции.

8. Напишите реакцию бромирования циклогексена N-бромсукцинимидом в присутствии пероксида бензоила. Напишите стадию образования радикала.
9. Напишите реакция получения хлорциклогексана. В качестве хлорирующего агента возьмите хлористый сульфурил. Укажите условия проведения реакции.
10. Напишите образование радикалов под действием УФ облучения diazosоединения, например diaзобензола.
11. Напишите реакцию образования радикалов на примере дибензоилпероксида. Укажите условия.
12. Напишите реакцию сульфохлорирования 2-метилбутана под действием УФ облучения.
13. Напишите реакцию сульфоокисления декана.
14. Напишите реакцию Коновалова, если в качестве исходного соединения взят пропан. Напишите механизм реакции.
15. Напишите реакцию хлорирования бутана хлористым сульфурилом в присутствии дибензоилпероксида.
16. Какой галоген при галогенировании по радикальному механизму обладает большей региоселективностью. Дайте определение региоселективности.
17. Можно ли проводит прямое фторирование углеводородов при УФ облучении?

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Свободные радикалы – это, частицы...

- а) содержащие один неспаренный электрон;
- б) содержащие два спаренных или три неспаренных электронов;
- в) заряженные отрицательно; г) заряженные положительно.

2. Сколько основных стадий в механизме реакций радикального замещения?

- а) две; б) пять; в) три; г) одна.

3. Стадия, на которой образуются свободные радикалы в реакциях радикального замещения - это

- а) стадия роста цепи; б) стадия инициирования;
- в) стадия обрыва цепи; г) стадия удлинения цепи.

4. По какому механизму проходит реакция нитрования (Коновалова)?

- а) свободнорадикальному; б) цепному;
- в) ионообменному; г) электрофильного замещения.

5. На стадии обрыва цепи в реакциях радикального галогенирования алканов образуются:

- а) органические радикалы; б) радикалы галогена;
- в) только молекулы; г) катионы галогена.

6. На стадии роста цепи в реакциях радикального галогенирования алканов образуются:

- а) свободные радикалы и молекулы; б) органические анионы;
- в) анионы галогена; г) только молекулы.

7. Для алканов характерны реакции с механизмами:

- а) A_{N-E} ; б) A_R ; в) S_E ; г) S_R .

8. Региоселективность реакций радикального замещения у алканов проявляется в том, что, например, при реакции 2-метилпентана с бромом преимущественно образуется:

- а) 2-бром-4-метилпентан; б) 3-бром-4-метилпентан;
- в) 2-бром-2-метилпентан; г) 1-бром-2-метилпентан.

9. Основным продуктом хлорирования 2-метилбутана является:

- а) 2-хлор-2-метилбутан; б) 3-хлор-2-метилбутан;
в) 1-хлор-2-метилбутан; г) 1-хлор-3-метилбутан.

10. На стадии инициирования реакции радикального замещения под воздействием облучения образуются:

- а) катионы; б) свободные радикалы; в) молекулы продукта; г) анионы.

11. Устойчивость свободных радикалов увеличивается в ряду:

- а) $\dot{\text{C}}\text{H}_3 > \text{C}\dot{\text{H}}_2\text{C}\dot{\text{H}}_2 > (\text{C}\dot{\text{H}}_2)_2\dot{\text{C}}\text{H} > (\text{C}\dot{\text{H}}_3)_3\dot{\text{C}}$
 б) $\dot{\text{C}}\text{H}_3 < \text{C}\dot{\text{H}}_2\text{C}\dot{\text{H}}_2 < (\text{C}\dot{\text{H}}_2)_2\dot{\text{C}}\text{H} < (\text{C}\dot{\text{H}}_3)_3\dot{\text{C}}$
 в) $\dot{\text{C}}\text{H}_3 < \text{C}\dot{\text{H}}_2\text{C}\dot{\text{H}}_2 < (\text{C}\dot{\text{H}}_2)_2\dot{\text{C}}\text{H} < (\text{C}\dot{\text{H}}_3)_3\dot{\text{C}}$
 г) $\dot{\text{C}}\text{H}_3 > (\text{C}\dot{\text{H}}_2)_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 > \text{C}\dot{\text{H}}_2\dot{\text{C}}\text{H} > (\text{C}\dot{\text{H}}_3)_3\dot{\text{C}}$

12. Состав продуктов хлорирования алканов при низкой температуре подчиняется:

- а) термодинамическому контролю б) являются хемоселективными
в) кинетическому контролю г) являются региоселективными.

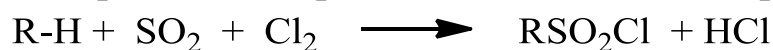
13. Рост региоселективности бромирования алканов обусловлен:

- а) большей активностью бромирующего агента
б) меньшей активностью бромирующего агента
в) энергетическим барьером при реакции бромирования, который ниже энергетического барьера при хлорировании
г) строением алканов.

14. В отличие от галогенирования свободнорадикальное нитрование

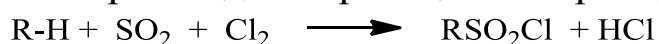
- а) не протекает по цепному механизму б) протекает по цепному механизму
в) не определяется способностью связи С-Н к гомолитическому разрыву г) не определяется способностью связи С-Н к гетеролитическому разрыву

15. Приведенная реакция носит название реакции



- а) Коновалова б) Вюрца в) Рида г) затрудняюсь с ответом.

16. Прохождение реакции по приведенной схеме



приводит к образованию радикалов:

- а) $\dot{C}l$ б) $\dot{C}l, \dot{S}O_2$ в) $\dot{C}l, R-\dot{S}O_2$ г) $\dot{C}l, R-\dot{S}O_2, \dot{R}$

17. В результате сульфохлорирования алканов при УФ–облучении получают:

- а) сульфокислоты б) хлорангидриды алкансульфокислот
в) хлорированные алканы г) хлорированные сульфокислоты.

18. В результате сульфоокисления алканов получают:

- а) сульфокислоты б) хлорангидриды алкансульфокислот
в) хлорированные алканы г) хлорированные сульфокислоты.

19. Нитрозирование алканов идет по механизму:

- а) ионному б) свободнорадикальному в) присоединения
г) нуклеофильного замещения.

20. Выберите соединения, которые применяют в органическом синтезе в качестве инициаторов:

- а) серная кислота б) фосфорная кислота в) ацетилпероксид
г) серную кислоту и пероксид водорода.

21. Выберите ученых, которые за изучение механизмов реакций радикального замещения получили Нобелевскую премию:

- а) Семенов, Коновалов б) Семенов, Вюрц г) Семенов, Хиншелвуд
в) Семенов, Фишер.

22. Радикалы, образующиеся при распаде пероксидов:

- а) внедряются в продукты радикальных реакций б) ответственны за обрыв цепи в) являются источниками свободных радикалов г) не образуются на стадии инициирования.

23. Механизм действия ингибитора радикальной реакции основан на том

- а) что он образует устойчивый радикал
б) устойчивый радикал участвует в радикальной реакции

- в) витамин Е не образует в организме устойчивый радикал
г) Витамин С не является антиоксидантом и не образует устойчивые радикалы.

24. Найдите витамины, которые являются в организме человека антиоксидантами:

- а) Витамин РР б) витамин А в) витамин Е г) витамины группы В.

ОТВЕТЫ

1а; 2в; 3б; 4а; 5в; 6а; 7г; 8в; 9а; 10б; 11б; 12в; 13б; 14а; 15в; 16г; 17б; 18а; 19б; 20в; 21г; 22 в; 23а; 24в.

Литература

1. В. Ф. Травень. Органическая химия: учебное пособие [Текст] / В. Ф. Травень / М.: БИНОМ – 2013. – Т. 1. – 368 с.
2. Петров А.А. Органическая химия: учебник для вузов [Текст] / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко / Спб.:2002. – 624 с.
3. Березин Б.Д. Курс современной органической химии: учебное пособие для вузов [Текст] / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин / М.: Высш. шк. – 1999. – 768 с.

