

МИНОБРНАУКИ 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

декабрь 2016 г

РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Методические указания к практическим занятиям и
самостоятельной работы по курсу «Механизмы органических
реакций» для студентов направления подготовки 04.03.01 Химия

Курск 2016

УДК 547 (075.8)

Составитель: Л.М. Миронович

Рецензент:

доктор химических наук, профессор А.М.Иванов

Реакции электрофильного присоединения: методические указания к практическим занятиям и самостоятельной работы по курсу «Механизмы органических реакций» для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Л.М. Миронович. Курск, 2016, 16 с. Библиогр.: 6 с.

Методические указания предназначены для углубленного изучения механизмов реакций электрофильного присоединения к ненасыщенным углеводородам 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 «Химия».

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать 16.09.16 Формат 60x84 1/16
Усл.печ.л. 0,4 Уч.-изд.л. 0,3 Тираж 100 экз. Заказ. 903 Бесплатно.
Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94

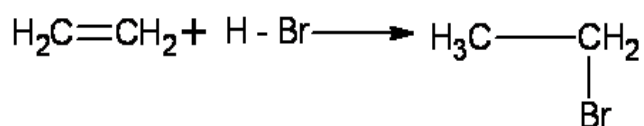
СОДЕРЖАНИЕ

	с
1 Краткие теоретические сведения	4
2 Тестовые задания.	7
3 Задания для самостоятельного решения.	13
Литература.	16

1 КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Механизм реакции – это детальное описание хода реакции по стадиям, которое показывает, в каком порядке и как разрываются химические связи в реагирующих молекулах и образуются новые связи и молекулы.

Присоединение галогенов, галогеноводородов, воды и других несимметричных молекул к непредельным углеводородам (алкенам, алкинам, диеновым углеводородам) протекает по механизму, называемому **электрофильным присоединением** (*AdE*).



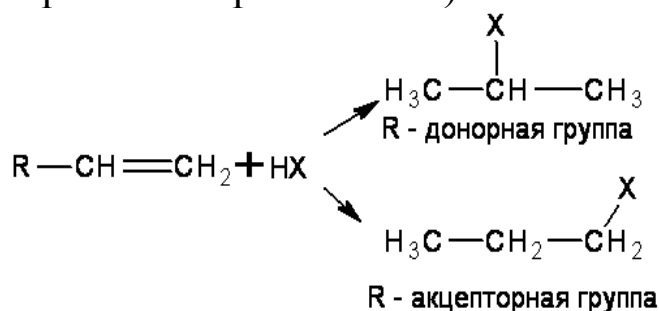
Электрофильные реагенты или **электрофилы** (в переводе с греческого «любители электронов») – это частицы с недостатком электронной плотности. Часто электрофилы несут положительный заряд. Электрофилы атакуют молекулы с высокой электронной плотностью или отрицательно заряженные реагенты. Примеры электрофилов – H^+ , NO^{2+} .

В качестве электрофила может выступать также несущий частичный положительный заряд атом полярной молекулы. Примером может служить атом водорода в молекуле HBr , на котором возникает частичный положительный заряд из-за смещения общей электронной пары связи к атому брома, имеющему большее значение электроотрицательности $\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{Br}^{\delta-}$.

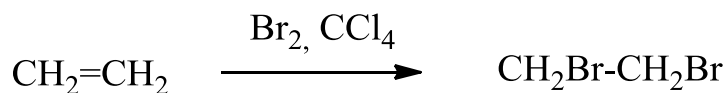
Реакции, протекающие по ионному механизму, часто сопровождаются образованием карбокатионов. **Карбокатионом** называют заряженную частицу, имеющую свободную p-орбиталь на атоме углерода. Один из атомов углерода в карбокатионе несет на себе положительный заряд. Примерами карбокатионов могут служить частицы $\text{CH}_3-\text{CH}_2^+$, $\text{CH}_3-\text{CH}^+-\text{CH}_3$. Карбокатионы образуются на одной из стадий в реакциях присоединения к алкенам галогенов и галогеноводородов к алкенам, а также в реакциях замещения с участием ароматических углеводородов.

Правило электрофильного присоединения: при взаимодействии несимметричных алкенов с электрофильными реагентами реакция протекает через образование наиболее стабильного карбокатиона.

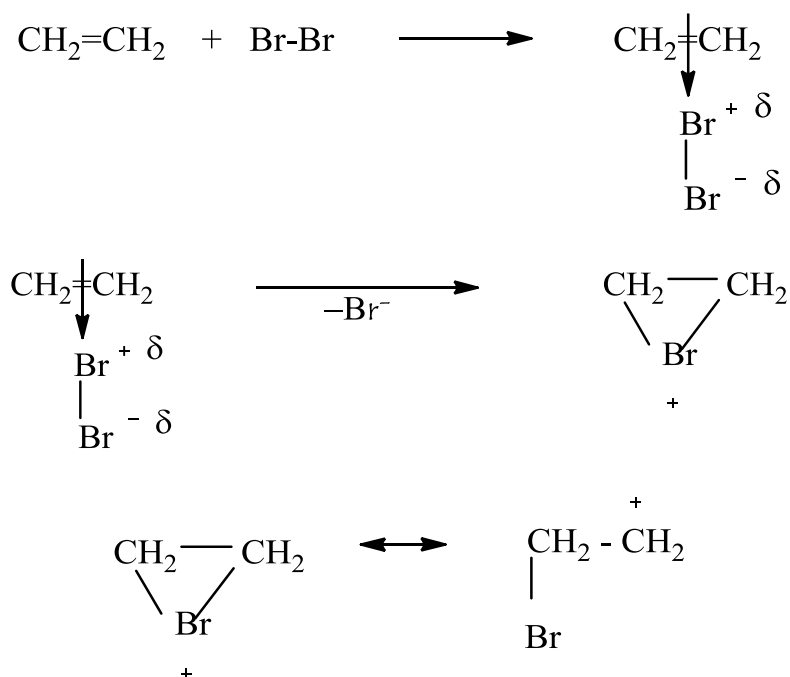
Электронодонорные алкильные группы, подающие электронную плотность на электронодефицитный атом углерода, способствуют и стабилизируют карбокатионы и наиболее устойчив вторичный карбокатион. В случае электроноакцепторных групп наиболее устойчив первичный карбокатион (присоединение протекает против правила Марковникова).

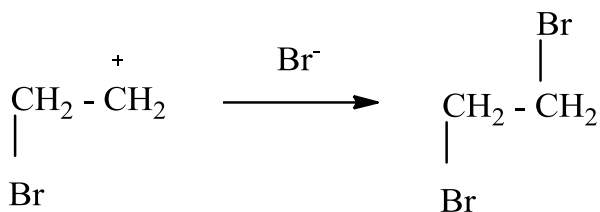


В случае симметричных молекул, присоединение их протекает по механизму *AdE*.



Механизм:





Реакции протекают как *анти*-присоединение, стереоспецифично. Электронодонорные заместители увеличивают скорость реакций Ad_E , а электроноакцепторные заместители уменьшают скорость реакции Ad_E .

Присоединение смешанных галогенов происходит в соответствии с поляризацией связи $\text{Hal}-\text{Hal}$ ($\text{J} \rightarrow \text{Cl}$). Считают, что присоединение хлора к алкенам протекает с образованием циклического хлорониевого иона, но чаще всего реакции идут с образованием открытой формы карбокатиона, поэтому получают рацемическую смесь.

Присоединение брома к ароматическим алкенам проходит через открытый карбокатион и наблюдается *син*-присоединение.

В случае наличие двойной и тройной связи в молекуле преимущественно идет присоединение симметричной молекулы по двойной связи, но в случае сопряжения – по тройной связи. Галогенирование диенов может протекать как $1 \rightarrow 2$ присоединение, так и $1 \rightarrow 4$ присоединение.

2 ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Детальное описание хода реакции по стадиям, которое показывает, в каком порядке и как разрываются химические связи в реагирующих молекулах и образуются новые связи и молекулы это:

а) конечный результат реакции;	в) механизм реакций;
б) промежуточный продукт;	г) индуктивный эффект.

2. Карбокатионом называют:

- частицу, обладающую избытком электронной плотности, чаще всего отрицательно заряженную или имеющую неподеленную электронную пару;
- заряженную частицу, имеющую свободную p-орбиталь на атоме углерода;

в) органическое соединение, состоящие исключительно из атомов углерода и водорода;

г) конденсация карбонильных соединений с веществами, содержащими активную метиленовую группу в присутствии оснований.

3. В результате присоединения HBr к бутилену-1 образуется:

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

4. Частицы с недостатком электронной плотности это:

- а) катионы; в) нуклеофилы;
б) галогены; г) электрофилы.

5. При присоединении протонных кислот и воды к несимметричным алкенам и алкинам атом водорода присоединяется к наиболее гидrogenизированному атому углерода это есть:

- а) правило Зайцева; в) правило Марковникова ;
б) теория Бутлерова ; г) закон Фарадея.

6. При присоединении бромоводорода к пропену образуется:

- а) 2- бромпропен; в) 2-бромпропан;
б) 1-бромпропан; г) 3- бромпропен.

7. По приведенной схеме образуется: $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow$:

- а) $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 \text{ Br}$; в) $\text{H}_3\text{C} - \text{CHBr}_2$;
б) $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$; г) $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 = \text{CBr}_2$.

8. Укажите количество карбокатионов, образующихся в реакциях электрофильного присоединения к несимметричным алкенам на второй стадии реакции:

- а) три карбокатиона; в) четыре карбокатиона;
б) два карбокатиона; г) пять карбокатионов.

9. Из предложенных частиц выберите электрофилы :

- а) H^+ , NO_2^+ ; в) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2^+$, $\text{CH}_3 - \text{CH}^- - \text{CH}_3$;
б) OH^- , Br^- ; г) HBr.

10. При присоединении хлороводорода к пропеновой (акриловой) кислоте образуется:

- а) 2-хлорпропановая кислота; в) 2-хлорпропеновая кислота;
б) 3-хлорпропановая кислота; г) 2,3-дихлорпропеновая кислота.

11. Электрофильное присоединение брома к этилену с получением 1,2-дибромэтана проводят

- а) в воде; б) в водно-метанольной среде;
в) в хлороформе; г) в ДМФА.

12. Электрофильное присоединение брома к этилену в водной среде приводит

- а) 1,2-дибромэтанолю; б) этанолю; в) 2-бромэтанолю; г) смеси 1,2-дибромэтана и этанола.

13. Реакции бромирования алкенов протекают

- а) стереоспецифично; б) региоселективно;
г) как *син*-присоединение; в) через образование σ -комплекса.

14. Присоединение HBr к пропилену протекает через образование

- а) σ -комплекса; б) π -комплекса и σ -комплекса;
в) карбокатиона; г) карбаниона.

15. Увеличение скорости гидрогалогенирования непредельных углеводородов проходит в ряду

- а) $\text{HI} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HF}$; б) $\text{HBr} > \text{HI} > \text{HCl} > \text{HF}$;
в) $\text{HBr} > \text{HI} > \text{HCl} < \text{HF}$; г) $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$.

16. При наличии рядом с двойной связью электроноакцепторного заместителя присоединение бромистого водорода идет

- а) по правилу Марковникова; б) против правила Марковникова;
в) по правилу Зайцева; г) против правила Зайцева.

17. 1-Хлор-2-пропанол можно получить при действии на пропилен

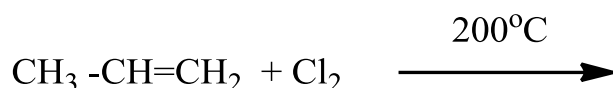
- а) хлора в хлороформе; б) хлора в ДМФА;
в) хлора в воде; г) хлора в спирте.

18. По приведенной схеме получают



а) 2-бромпропан; б) 1-бромпропан; в) 3-бромпропан; г) смесь 2-бромпропана и 3-бромпропана.

19. По приведенной схеме получают

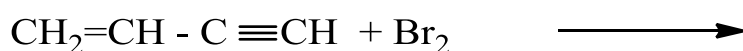


а) 2,2-дихлорпропан; б) 1,2-дихлорпропан; в) 1,3-дихлорпропан; г) 3-хлорпропен-1

20. Электрофильное присоединение галогенов по тройной связи протекает как

а) *син*-присоединение; б) *анти*-присоединение; в) *син*- и *анти*-присоединение; г) затрудняюсь с ответом.

21. Присоединение брома к 1-бутен-3-ину приводит к



а) 1,4-дибромбутану; б) 1,2,3,4-тетрабромбутану; в) 3,4-дибромпропину-1; г) 1,2-дибром-1,3-бутадиену.

22. Для получения 3-бром-3-метилбутена-1 по схеме необходимо



а) повышенная температура; б) проводить термодинамический контроль; в) пониженная температура; г) затрудняюсь с ответом.

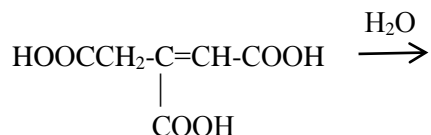
23. Присоединение цианистого водорода к ацетилену приводит к

а) нитрилу пропановой кислоты; б) 1,2-дицианопропану; в) нитрилу пропеновой кислоты; г) нитрилу пропиновой кислоты.

24. Выберите соединения, которые при обработке бромом дают продукты только 1,2-присоединения

- а) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$; б) $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$;
 в) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$; г) $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

25 Присоединение воды по реакции



приводит к образованию

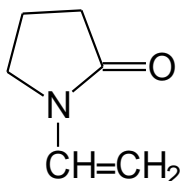
- а) $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-\text{COOH}$; б) нет правильного ответа
 в) $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$;

$$\begin{array}{c} | \\ \text{COOH} \end{array}$$

 г) $\text{HOOC}-\text{CH}-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$

$$\begin{array}{cc} | & | \\ \text{OH} & \text{COOH} \end{array}$$

26 Качественной реакцией на 1-винилпирролидон-2 является:



- а) $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+}$ б) $\xrightarrow{\text{HBr}}$
- в) $\xrightarrow{\text{Br}}$ г) $\xrightarrow{\text{Br}_2}$

27 Качественной реакцией на $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}-\text{COOH}$ является присоединение

- а) $\text{HBr} (\text{H}_2\text{O})$; б) Br^\bullet ; в) HBr ; г) $\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})$.

28 Присоединение брома в инертном растворителе к стиролу приводит к продукту:

- а) *анти*-присоединения; б) *син*- и *анти*-присоединения;
в) нет правильного ответа; г) *син*-присоединения.

30 Присоединение одной молекулы брома к бутину-2 приводит к продукту:

- а) *анти*-присоединения; б) *син*- и *анти*-присоединения;
в) *транс*-изомеру; г) *цис*-изомеру.

31 Действие брома на бутин-1-ен-3 при 80°C приводит к

- а) 1,2-дибромбутадиену-1,3; б) 1,3-дибромбутадиену-1,3;
в) 1,4-дибромбутадиену-1,3; г) 1,1-дибромбутадиену-1,3.

32 Действие брома на бутин-1-ен-3 при 40°C приводит к

- а) 1,2-дибромбутадиену-1,3; б) 1,3-дибромбутадиену-1,3;
в) 1,4-дибромбутадиену-1,3; г) 1,1-дибромбутадиену-1,3.

33 Присоединение одной молекулы брома к бутену-2 приводит к продукту:

- а) *анти*-присоединения; б) *син*-присоединения;
в) рацемической смеси; г) *цис*-изомеру.

34 Перегруппировка Вагнера-Меервейна в непредельных соединениях под действием HCl происходит

- а) с присоединением по двойной связи; б) с гидридным сдвигом;
в) затрудняюсь с ответом; г) через циклический галогеневый ион.

35 Какие непредельные соединения при действии воды образуют смесь альдегида и кетона:

- а) пропин; б) 3,3,3-трихлорпропен; в) 3-хлорпропин;
г) 3,3,3-трихлорпропин.

36 Кто предложил гидроборирование непредельных соединений?

- а) Кондаков; б) Неницеску; в) Браун; г) Кучеров.

37 Присоединение хлористого ацетила к этену происходит в присутствии

а) оксида серы (VI); б) оксида серы (IV); в) оксида серы (II); г) хлорида алюминия.

3 ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1 Объясните, почему в случае алкильных заместителей при атоме углерода с двойной связью, скорость реакции электрофильного присоединения увеличивается (на примере 2-метилпропена).

2 В каком случае скорость реакции электрофильного присоединения уменьшится: в случае присоединения брома в инертном растворителе к пропену или к 3-нитропропену? Объясните и приведите уравнения реакции. Напишите механизмы.

3 Объясните почему присоединение брома к бутену-2 протекает как *анти*-присоединение. Приведите механизм реакции.

4 Напишите реакции присоединения брома в инертном растворителе к пентену-2. Назовите полученные продукты реакции. Что понимают под реакциями протекающими стереоспецифично?

5 Напишите реакции присоединения брома в водной среде к бутену-2. Приведите механизм. Что понимают под реакциями сопряженного присоединения?

6 Напишите механизм реакции электрофильного присоединения однохлористого йода к бутену-2. Назовите продукт реакции.

7 Приведите механизм реакции присоединения брома к стиролу. Почему образуется продукт *син*-присоединения?

8 Напишите реакцию хлорирования пропена газообразным хлором. Приведите механизм реакции. Какой продукт *син*- или *анти*-присоединения образуется? Дайте пояснения.

9 Напишите механизм присоединения брома к бутину-2 в инертном растворителе в эквивалентных количествах, а также в избытке брома.

10 Какой продукт образуется при присоединении однохлористого йода к пентен-2-ину-4? Приведите механизм.

- 11 Какой продукт образуется при присоединении однойодистого брома к бутен-2-ину-3. Приведите механизм реакции.
- 12 Напишите реакцию взаимодействия газообразного хлора с бутадиеном-1,3 при температурах 80°C и 40°C. Назовите продукты реакции.
- 13 Напишите реакцию взаимодействия брома в инертном растворителе с *n*-нитрофенилэтенем. Приведите механизм.
- 14 Что понимают под π -комплексом? Какие реакции относят к региоселективным?
- 15 Опишите механизм реакции взаимодействия 3-метилбутена-1 с бромистым водородом. Какой продукт является основным?
- 16 Напишите реакцию взаимодействия хлористого водорода с 3-нитропропеном. Опишите механизм. Назовите продукты реакции.
- 17 Дайте формулировку правилу Марковникова. В каких случаях правило Марковникова выполняется?
- 18 Напишите механизм реакции взаимодействия нитроэтена с бромистым водородом. Назовите основной продукт реакции. Может ли образовываться побочный продукт?
- 19 В каком случае образуется рацемическая смесь при взаимодействии алкенов с галогеноводородом? Покажите на действительном примере.
- 20 Какой продукт образуется при взаимодействии бромистого водорода с 1,2-диметилциклогексеном? Напишите реакцию и назовите продукты реакции.
- 21 Напишите реакцию, которая отражает перегруппировку Вагнера-Меервейна.
- 22 Приведите механизм реакции взаимодействия бромистого водорода с пропеном в присутствии пероксида водорода. Назовите продукт реакции. Какой продукт образуется при действии HBr на пропен? По какому механизму протекает последняя реакция?

- 23 Отличается ли механизм реакции присоединения HBr к этену от механизма его присоединения к этину? Напишите механизмы реакций.
- 24 Напишите механизм реакции присоединения воды к бутину-1 в присутствии солей ртути (II).
25. Какие продукты образуются в присутствии катализатора при гидратации уксусного альдегида, трихлоруксусного альдегида? Напишите уравнения реакций.
- 26 Напишите реакцию гидратации 4-метилпентена-2. Опишите механизм. Укажите условия проведения реакции.
- 27 Опишите механизм присоединения HCN к бутену-2. Из продукта присоединения получите соответствующую карбоновую кислоту. По какому механизму протекает последняя реакция?
- 28 Акриловое волокно получают из соответствующего полиакрилонитрила. Из ацетилену получите указанный полимер. Приведите механизм реакции 1 стадии. Как называют такие реакции?
- 29 Из пропена получите 2-метоксипропан. Опишите механизм реакции.
- 30 Дайте общее понятие реакциям гидроборирования. Приведите механизм реакции на примере гидроборирования этена.
- 31 В каком случае в реакциях Ad_E применяют активирование электрофильных агентов, например ацетилхлорида? Напишите реакцию его с пропеном.
- 32 В каких условиях проводят для ненасыщенных соединений реакцию Неницеску и реакцию Кондакова? Приведите примеры.

Литература:

- 1 Травень В.Ф. Органическая химия [Текст]: учебное пособие для вузов Т.2. М.: Бином. Лаборатория знаний», 2013. – 517 с.
2. Петров А.А. Органическая химия: учебник для вузов / 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 / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин / М.: Высш. шк. – 1999. – 768 с.
4. Физико-химические свойства органических соединений [Текст] : справочник / под общ. ред. А. М. Богомольного. - М.: Химия: КолосС, 2008.
5. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений [Текст]: учебное издание / Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. - БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.- 560 с.
6. Смит В. А. Основы современного органического синтеза [Текст] / В. А. Смит, А. Д. Дильман. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. - 750 с.