

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение**  
**высшего образования**  
**«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**  
**для практических работ**

**Механизмы органических реакций**

для направления подготовки  
04.04.01 Химия  
Направленность (профиль) «Органическая химия»

Ставрополь, 2026

## **ВВЕДЕНИЕ**

Успехи, достигнутые в области изучения механизмов органических реакций, действительно очень велики. Они обусловлены в основном использованием электронных теорий, которые не только дали возможность систематизировать и объяснить большое количество уже известных фактов, но позволили также предсказать условия проведения новых важных реакций. Изучение механизмов реакций освобождает студентов от необходимости заучивания большого числа не связанных, на первый взгляд, между собой фактов. Новый подход к осмыслению материала органической химии, основанный на изучении механизмов реакций, положен в основу ряда современных учебников по органической химии. Наличие этих учебников, в которых наряду с теоретическими представлениями, большой объём занимает фактический материал, что тоже очень важно, не исключает потребности со стороны студентов в небольшом пособии, которое помогло бы сразу войти в курс теоретических представлений. Главная цель данного пособия состоит в том, чтобы научить студентов понимать пути химических превращений органических соединений, поскольку наиболее важная задача при обучении любой науке состоит в том, чтобы научить человека ориентироваться в новой для него ситуации.

Успешное освоение дисциплины включает прежде всего освоение теоретического материала, основное содержание которого изложено в следующих разделах.

## **1. Методы исследования механизма органических реакций**

Основные типы реакций органических соединений: перегруппировки, рекомбинация и диссоциация, бимолекулярное замещение, перенос электрона. Деление реакций на нуклеофильные, электрофильные и гомолитические. Общая классификация механизмов. Понятие о переходном состоянии. Стадии изучения механизма реакций: материальный баланс, кинетика, стереохимические корреляции, изотопные и структурные метки, влияние заместителей, растворителя, катализаторов, поиск нестабильных интермедиатов. Термодинамические параметры реакций. Величина энтропии активации для реакций разных типов. Понятие о кинетическом и термодинамическом контроле реакций. Соотношение линейности свободных энергий в исследовании переходного состояния.

## **2. Реакционноспособные интермедиаты органических реакций**

**Свободные радикалы.** Алкильные радикалы; строение и основные способы генерирования. Обнаружение и установление строения свободных радикалов. Спектры ЭПР. Спин-ловушки. Радикальные пары и эффекты ХПЯ в спектрах ЯМР.  $\sigma$ - и  $\pi$ - Радикалы. Основные радикал-радикальные реакции: рекомбинация, диспропорционирование. Окисление и восстановление свободных радикалов. Стабильные радикалы.

**Карбены и нитрены.** Конфигурационные взаимодействия в карбенах. Синглетные и триплетные карбены, их геометрия, различимость по тесту Скелла. Строение метилена и диформметилена. Спектроскопия матричной изоляции. Способы генерации карбенов. Нитрены и ионы нитрения. Примеры реакций с их участием. Гермилены, силилены, станнилены.

**Карбокатионы. Карбониевые и карбениевые ионы.** Строение катионов  $\text{CH}_3^+$  и  $\text{CH}_5^+$ . Генерация *трет*-бутильного катиона в суперкислых средах. Факторы, влияющие на стабильность карбениевых ионов. Аллильные,

бензильные и полиарилметильные катионы. Катион тропилия и его свойства. Шкала стабильности карбениевых ионов. Объяснение стабилизирующего эффекта метильной, фенильной и циклопропильной групп, галогенов, кислород-, азот- и серосодержащих заместителей. Неклассические карбокатионы.

**Карбанионы.** Свободные карбанионы в газовой фазе. Их исследование методами ион-циклотронного резонанса и масс-спектрометрии высокого давления. Получение карбанионов в растворах в суперосновных средах.  $\sigma$ - и  $\pi$ - Карбанионы. Факторы, влияющие на стабильность карбанионов. Роль среды и противоиона. Контактные и сольватноразделенные ионные пары. СН-Кислоты. Кинетическая и термодинамическая кислотность. Амбидентные анионы и форма их МО.

**Ароматические ион-радикалы.** Генерирование катион-радикалов (КР) и анион-радикалов (АР): химическое, фотохимическое, электрохимическое. Реакции КР: диспропорционирование, присоединение нуклеофилов, отщепление протона. Реакции АР: с донорами протонов, диспропорционирование, отщепление нуклеофугной группы. Ион-радикальные соли. Теория КПЗ. SET-Механизм в органических реакциях и его обнаружение методом ХПЯ. Примеры таких реакций. Одноэлектронный сдвиг. Механизм электрофильных перегруппировок к электроноизбыточному центру как одноэлектронный сдвиг. Стабильные ион-радикалы (голубой Вюрстера, кетилы и др.).

**Примеры редких интермедиатов.** Напряженные углеводороды. Тетраэдран, (1,1,1)пропеллан, циклопропен и его реакция с атомарным углеродом. Циклические аллены; примеры реакций с их участием. Циклические ацетилены. Аценафтин. Арины и гетарины, доказательства их существования с помощью меченых атомов.

### 3. Построение молекулярных орбиталей

**$\pi$ - Системы.**  $\pi$  - Связи в этилене, ацетилене, карбонильной группе. Теория возмущений молекулярных орбиталей. Возмущения первого и второго

порядка. Двухорбитальные взаимодействия. Трёхорбитальные взаимодействия.  $\pi$  - Орбитали линейных и циклических сопряжённых полиенов, их построение на основе метода возмущений, симметрия и узловые свойства. Зависимость энергии от числа узлов. Особенности строения нечётных линейных полиенов. Аллильный радикал, анион и катион. Циклические  $\pi$  - системы. Парность орбиталей. Вырожденные орбитали. Ароматичность и антиароматичность. Энергии делокализации и ароматичность. Бензол и его молекулярные орбитали. Граничные орбитали по Фукуи (ВЗМО, НСМО, ОЗМО). Многоструктурное описание строения молекулы бензола. Теория резонанса и её применение к бензольной, аллильной и бензильной системам, 1,3- диполям (диазометан, азиды, нитрилоксиды, нитрилииды и др.). Гиперконъюгация и её рассмотрение в рамках теории молекулярных орбиталей.

***s-Системы.*** Канонические молекулярные орбитали тетраэдрической молекулы метана; их построение из групповых орбиталей ансамбля  $H_4$  и атомных орбиталей углерода. Канонические МО плоской квадратной молекулы  $CH_4$ . Сравнение свойств тетраэдрического и плоского метана. Причины конфигурационной устойчивости тетраэдра. Концепция гибридных орбиталей; ее применение к описанию строения метана. Недостатки простой теории гибридизации; их устранение путем симметризации гибридных орбиталей. Фотоэлектронные спектры метана. Молекулярные орбитали этана и их построение из "строительных блоков"  $CH_3$ . Скелетные орбитали циклопропана и их построение из трех строительных блоков  $CH_2$  с помощью метода возмущений. Плоскостные - орбитали циклопропана.  $\pi$  - Свойства циклопропана: "банановость"  $\sigma$ -связей, протонирование "по ребру", предпочтительная конформация циклопропилалкильных катионов, устойчивость катионов, содержащих 6 циклопропильные заместители. Скелетные орбитали циклобутана. Утрата  $\pi$  - свойств при переходе от циклопропана к циклам с большим числом атомов углерода.

#### **4. Теория перициклических реакций**

##### **Классификация перициклических реакций по Вудворду-Хоффману.**

Характерные особенности: высокая стерео- и региоселективность, изменение селективности при переходе от термической к фотохимической активации. Молекулярно-орбитальная теория перициклических реакций. Перициклические орбитали; супраповерхностные и антараповерхностные взаимодействия. Критерии ароматичности по Хюккелю и Мёбиусу. Хюккелевская и мёбиусовская топология переходного состояния. Разрешённые и запрещённые реакции; относительность такого разграничения. Объяснение разрешённых и запрещённых путей реакций методами возмущения МО, корреляционных диаграмм и ароматического и антиароматического переходного состояния. Примеры реакций, идущих по "запрещённому" пути. Сохранение орбитальной симметрии. Правила Вудворда-Хоффмана.

**Электроциклические реакции.** Их механизм. Конротаторные и дисротаторные процессы. Правила Вудворда-Хоффмана для электроциклических реакций. Применение метода корреляционных диаграмм и метода ароматического переходного состояния к этим реакциям. Примеры синтетического использования термических и фотохимических электроциклических реакций. Образование четырёхчленных циклов. Образование средних циклов путём раскрытия малого цикла в бициклических системах. Стереохимия.

**Циклоприсоединение.** Применение метода ВМО к анализу этих реакций. Метод корреляционных диаграмм и ароматического переходного состояния. Классификация реакций циклоприсоединения по числу электронов, типу орбиталей и геометрии перекрывания. Термические (4+2) реакции. Реакция Дильса-Альдера и ретродиеновый распад. Вторичные орбитальные взаимодействия как причина предпочтительного эндо-присоединения. Региоселективность реакции и величина коэффициентов на концевых атомах в граничных орбиталях диена и диенофила. Механизм присоединения

карбенов по двойной связи. 1,3-Диполярное циклоприсоединение как (4+2)-процесс. 1,3-Диполи и их строение. Фотохимическое (2+2) циклоприсоединение. Правила Вудворда-Хоффмана для циклоприсоединения.

## **5. Типы органических реакций с точки зрения теории орбитальных взаимодействий**

**Алифатическое нуклеофильное замещение.** Механизмы  $S_N1$  и  $S_N2$ . Орбитальный контроль и стереохимия реакции. Влияние структуры и растворителя на механизм. Взаимодействие неподеленных пар. Строение гидразина и перекиси водорода.  $\alpha$ -Эффект. Аномерный эффект и его объяснение как взаимодействие неподеленных пар гетероатома с разрыхляющими  $\sigma^*$ -орбиталями. Взаимодействие неподеленных пар "через пространство" и "через связи". Анхимерное содействие.

**Алифатическое электрофильное замещение.** Уходящая группа. Реакции  $S_E1$ ,  $S_E2$ ,  $S_Ei$ ,  $S_E1(N)$  ртути- и оловоорганических соединений. Орбитальные взаимодействия и стереохимия. Нуклеофильное содействие в электрофильном замещении. Кинетические закономерности, определяющая роль электрофильной атаки или нуклеофильного содействия. SET-Механизм

**Ароматическое электрофильное и нуклеофильное замещение.** Построение молекулярных орбиталей бензола и монозамещенных бензолов. Ориентация и реакционная способность производных бензола в реакциях электрофильного замещения с точки зрения орбитальной теории. Орбитальный и зарядовый контроль. Факторы парциальных скоростей. Селективность и её связь со структурой переходного состояния. Индексы "суперделокализуемости" Фукуи и "числа реактивности" Дьюара. Энергия и симметрия граничных орбиталей дизамещенных бензолов. Орбитальные коэффициенты и ориентация нуклеофильного замещения  $S_N2(Ar)$ .

**Присоединение по двойным углерод-углеродным связям.** Влияние заместителей различной природы на энергию граничных орбиталей алкенов. Орбитальные коэффициенты и региоселективность. Многостадийные и

согласованные процессы присоединения. Гидроборирование как пример псевдоперициклической реакции.

**Донорно-акцепторные взаимодействия в органической химии.** Донорно-акцепторные взаимодействия как элементарный акт многих органических и природных процессов. Комплексы с переносом заряда (КПЗ), их роль в химии. Кислоты Льюиса. Жёсткие и мягкие кислоты и основания. Орбитальный и зарядовый контроль. Применение принципа ЖМКО к органическим реакциям. Кислоты Брёнстеда. Связь между протонной и льюисовской основностью, уравнение Эдвардса. Разбавленные растворы. Сила кислот и оснований. Эффекты сольватации. Кислотный и основной катализ. Специфический и общий кислотный и основной катализ. Уравнение Брёнстеда. Концентрированные растворы. Суперкислые среды. Превращения органических молекул в суперкислых средах. Суперосновные среды. Система ДМСО-ОН- как суперосновная среда.

**Сигматропные перегруппировки (сигматропные сдвиги).** Определение. Классификация. Порядок сигматропного сдвига. Примеры [1,2], [3,3] и других сигматропных сдвигов. Ароматическое и антиароматическое переходное состояние. [1,2]-Сдвиги. Перегруппировка Вагнера-Меервейна и пинаколиновая перегруппировка. Миграция водорода и алкильных групп. Неклассические карбокатионы. Строение 2-норборнильного катиона по данным спектроскопии ЯМР при разных температурах. Стереохимия перегруппировки Вагнера-Меервейна. Миграция арила. Фенониевые ионы. Карбеновая перегруппировка Вольфа. Перегруппировки к электронодефицитному азоту (Бекмана, Гофмана, Курциуса) как [1,2]-сигматропные сдвиги. Стереохимия перегруппировки Бекмана. [3,3]-Сдвиги. Перегруппировки Коупа и Кляйзена. Синтез индола по Фишеру. Бензидиновая перегруппировка как [5,5]-сигматропный сдвиг. Бульвален. Валентная таутомерия.

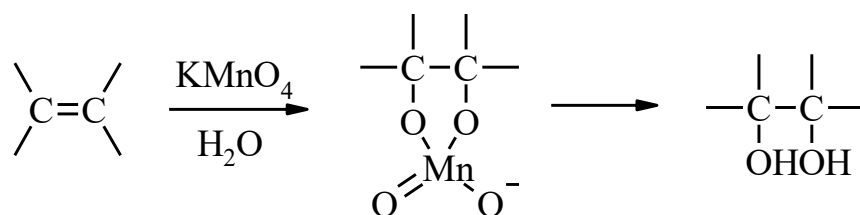
**Неперициклические перегруппировки.** 1,2-Перегруппировки к электроноизбыточному центру. Перегруппировки Виттига, Стивенса,

Мейзенгеймера. Их стереохимия и радикал-согласованный механизм. 8  
 Одноэлектронный сдвиг, радикальные пары и эффекты ХПЯ.  
 Перегруппировка Фаворского. Перегруппировки в свободных радикалах. 1,5-  
 Миграция атома водорода.

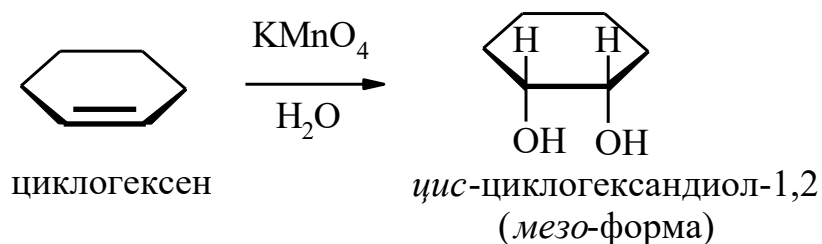
**Коарктатные реакции.** Определение. Топология электронных сдвигов. Организующие принципы сложных реакций и теория коарктатного переходного состояния. Расширение топологического метода, ранее примененного к перициклическим реакциям на коарктатное переходное состояние. Линейные подсистемы и терминаторы. Неподеленные пары и трехчленные циклы как терминаторы: фрагментация циклопропилкарбена и циклопропилнитрена. Присоединение карбенов к бициклобутанам. Неподеленные пары и пятичленные циклы как терминаторы: перегруппировки фурфурилиденов и их гетероциклических аналогов. Трех- и пятичленные циклы как терминаторы: фрагментации оксиранов, циклоприсоединение ацетиленов к 1,4-циклогексадиенам. Реакции «сдвига связи». Фрагментация спироозонидов. Гомологический принцип коарктатных реакций. Сравнительный анализ коарктатных и псевдоперициклических реакций. Сравнение топологического и альтернативных методов. Дизайн новых переходных состояний и предсказание новых реакций.

### Примеры *цис*-реакций

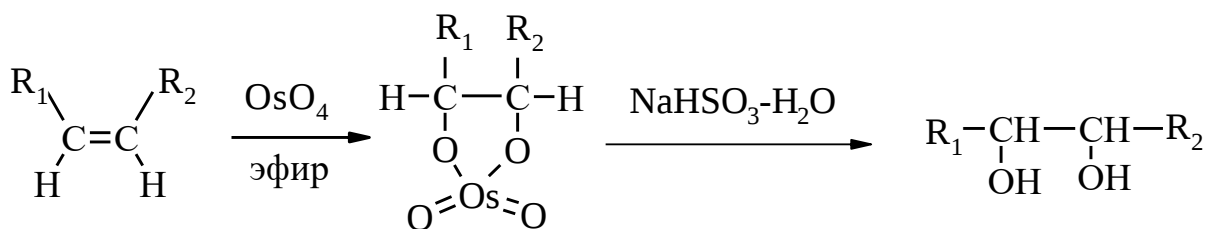
**Вагнера реакция.** Превращение соединений, содержащих связь C=C, в вицинальные гликоли действием разбавленных растворов KMnO<sub>4</sub> в нейтральной или слабощелочной среде (*окислительное гидроксилирование*):



Реакция протекает **стереоспецифично** как *син*-присоединение (*цис*-присоединение), что обусловлено образованием на промежуточной стадии циклических сложных эфиров:

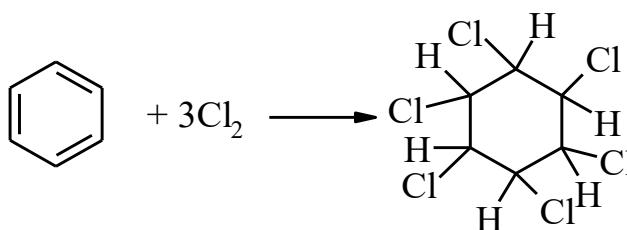


Побочными являются продукты **окислительного расщепления** алкенов, характерного для перманганатного окисления. Этого недостатка лишен другой метод, основанный на применении тетраоксида осмия  $\text{OsO}_4$  вместо перманганата калия. Реакцию проводят в эфире, диоксане или пиридине; образующийся на первом этапе циклический сложный эфир осмиевой кислоты (осмат) может быть выделен и идентифицирован:



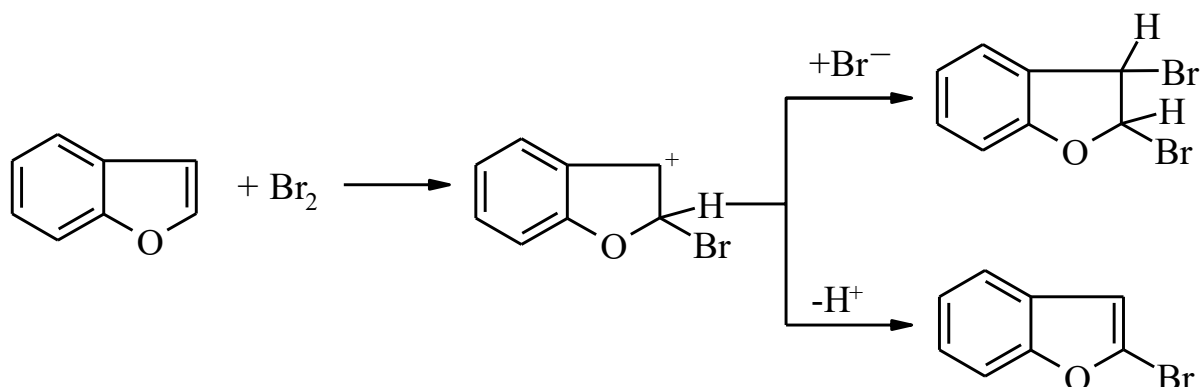
Современная методика – *цис*-гидроксилирование алкенов действием перекиси водорода в присутствии каталитических количеств  $\text{OsO}_4$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$  регенерирует тетраоксид осмия).

*Присоединительное галогенирование.* К ароматическим и гетероароматическим соединениям галоген присоединяется, как правило, по радикальному механизму под действием света или при нагревании, например:

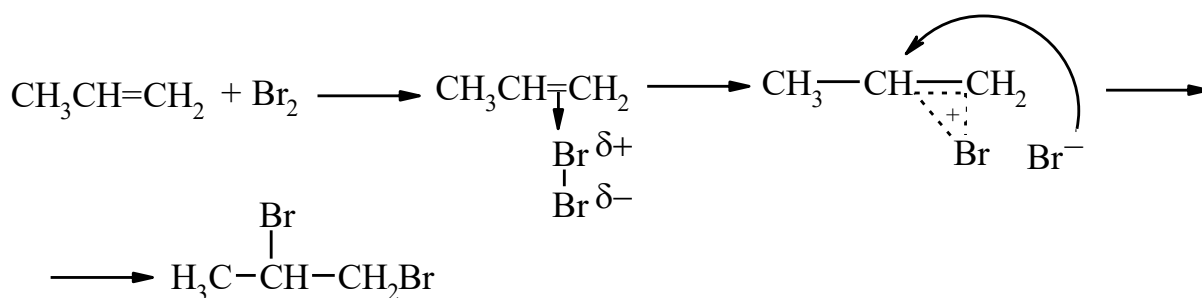


Если цикл активирован, реакция может протекать по ионному

механизму, который включает стадию присоединения аниона галогена к промежуточно образующемуся в процессе электрофильного замещения  $\sigma$ -комплексу, например:

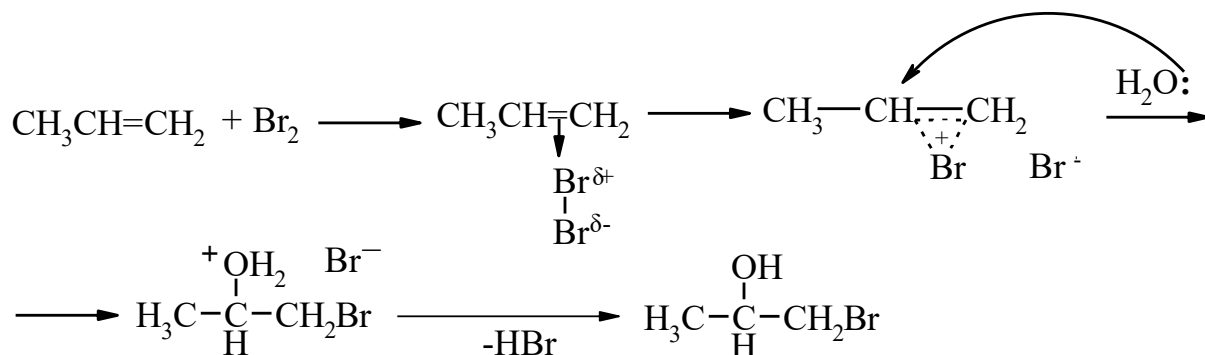


Присоединение галогенов к кратной связи может происходить по электрофильному или радикальному механизму. При электрофильном галогенировании алкенов промежуточно образуется так называемый циклический галогенониевый катион, в котором имеет место двухэлектронная трехцентровая связь, а положительный заряд распределен между атомами углерода и галогена. В случае несимметричного алкена несимметричен и галогенониевый катион, т. е. больший заряд находится на более замещенном атоме углерода, например:

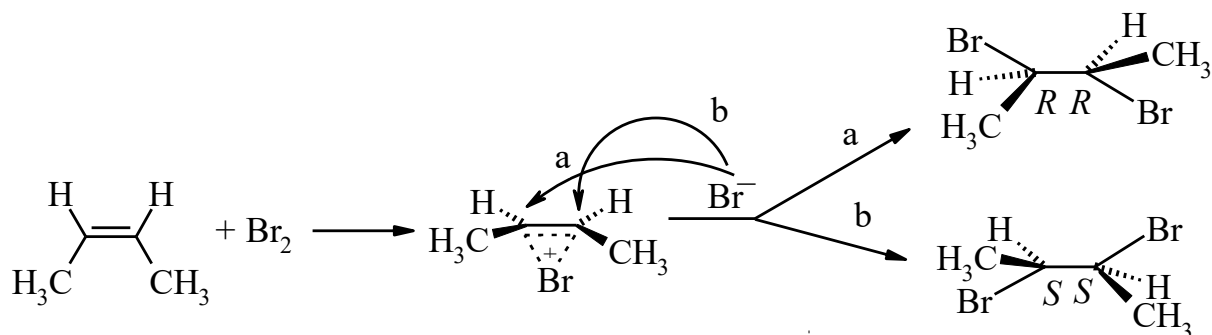


В соответствии с механизмом реакция **региоселективна** (подчиняется **Марковникова правилу**, т. е. электрофил присоединяется к менее замещенному атому углерода) и **стереоселективна** (т. е. протекает как *анти*- или *транс*-присоединение). Региоселективность проявляется в реакциях **сопряженного электрофильного присоединения**, в ходе которых на второй стадии присоединяется нуклеофил, не содержащийся в исходной молекуле реагента (чаще всего - растворитель). Например, при действии на алкен

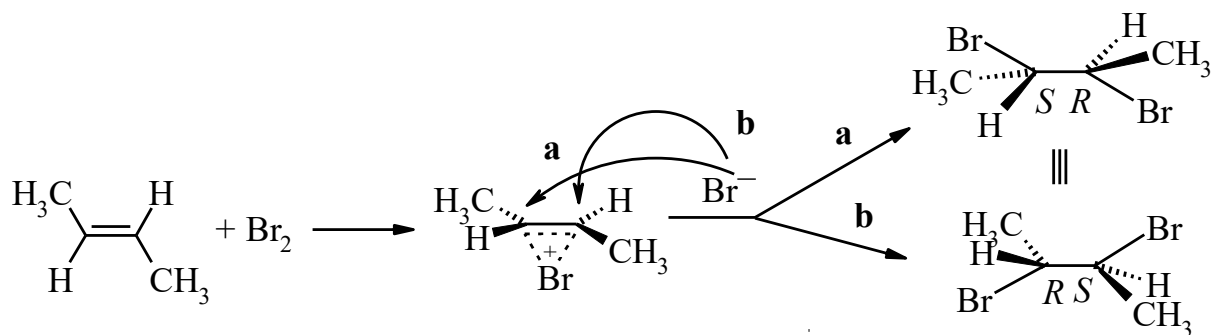
бромной водой основным продуктом реакции является соответствующий галогенгидрин:



Стереоселективность реакции проявляется в том случае, когда образуются два хиральных центра. Например, из *цис*-бутена-2 при бромировании образуется рацемат (2*R*,3*R*)- и (2*S*,3*S*)-2,3-дибромбутанов:

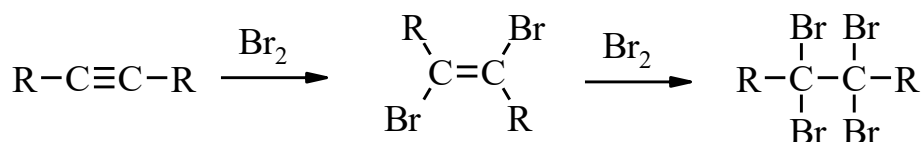


Из *транс*-бутена-2 при бромировании образуется *мезо*-форма – (2*S*,3*R*)-2,3-дибромбутан:

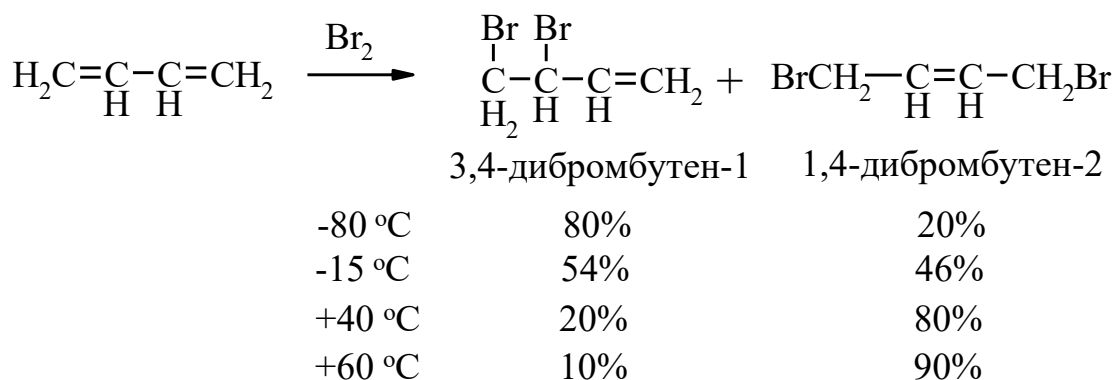


продукты реакций **a** и **b** тождественны

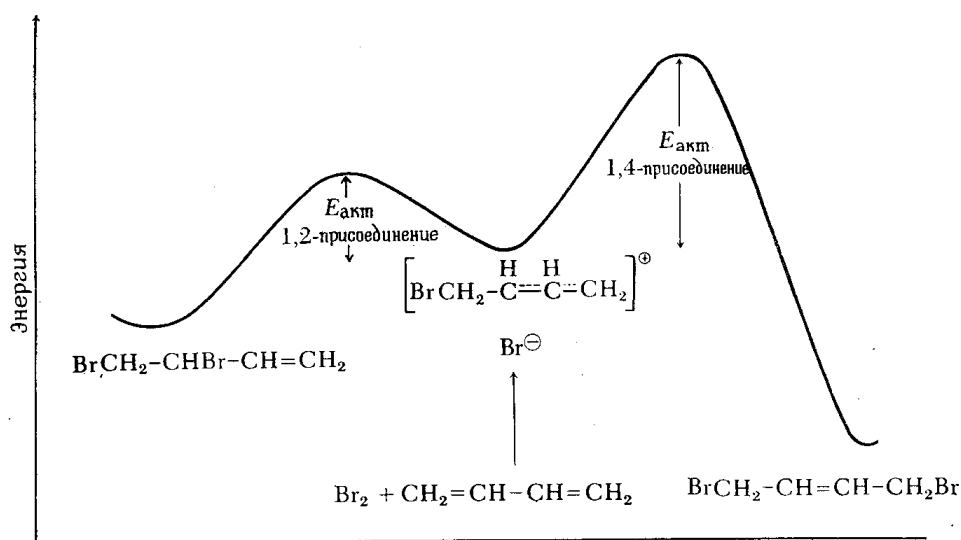
Аналогично – с преимущественным образованием на первой стадии продукта *транс*-присоединения – реагируют алкины:



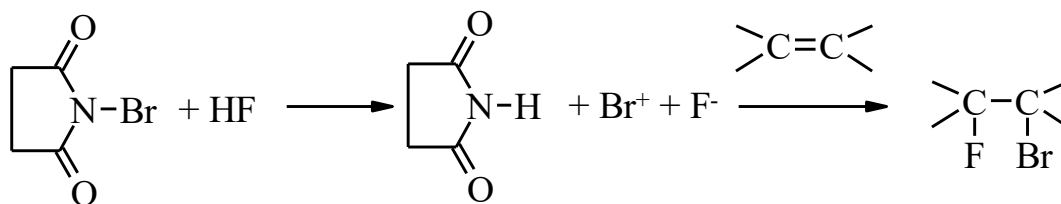
Сопряженные диены при присоединении 1 моля галогена образуют как продукты 1,2-присоединения, так и 1,4-присоединения, причем их соотношение зависит от температуры, например:



Установлено, что присоединение брома – обратимый процесс, подчиняющийся при низких температурах **кинетическому контролю**, а при более высоких – **термодинамическому контролю**:



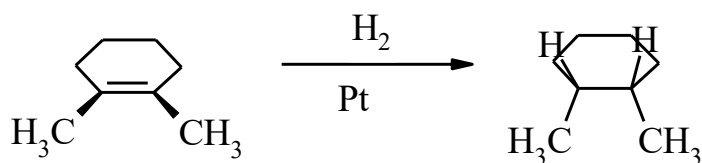
Для введения в молекулу атома фтора используют, в частности, сопряженное присоединение аниона  $\text{F}^-$  и связанного с ним катиона по кратной связи в среде  $\text{HF}$ , например:



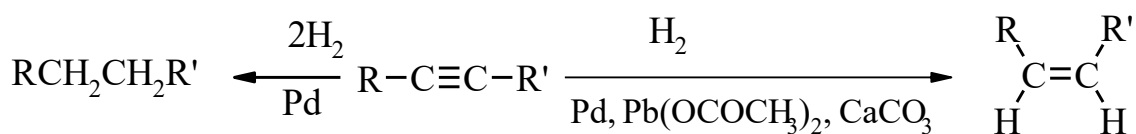
**Гидрирование (гидрогенизация).** Присоединение водорода к

органическим соединениям (обратная реакция называется дегидрированием). Гидрирование и дегидрирование связаны подвижным равновесием, положение которого определяется температурой и давлением водорода. Гидрированию способствует понижение температуры и повышение давления  $H_2$ .

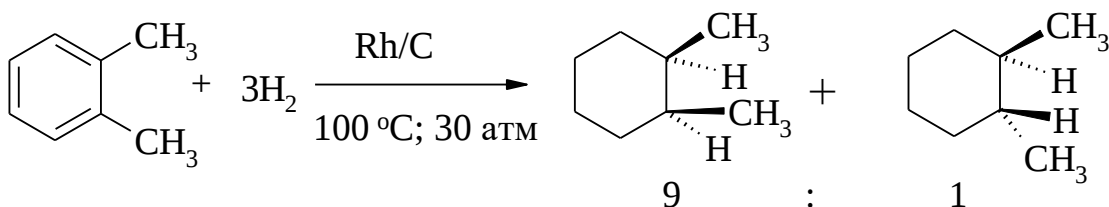
Обычно гидрирование осуществляют в условиях гетерогенного или гомогенного катализа. Катализаторами гетерогенного гидрирования являются химические элементы с недостроенными  $d$ -оболочками, чаще всего металлы VIII группы периодической системы. Скорость реакции определяется природой гидрируемой связи. Легко гидрируются алкены, алкины, нитросоединения, труднее – ароматические углеводороды, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их производные. Гетерогенное гидрирование алкенов протекает как *цис*-присоединение:



Алкины гидрируются обычно до алканов; использование катализатора Линдлара ( $Pd$ ,  $Pb(OCOCH_3)_2$ ,  $CaCO_3$ ) позволяет остановить реакцию на стадии образования *цис*-алкена:

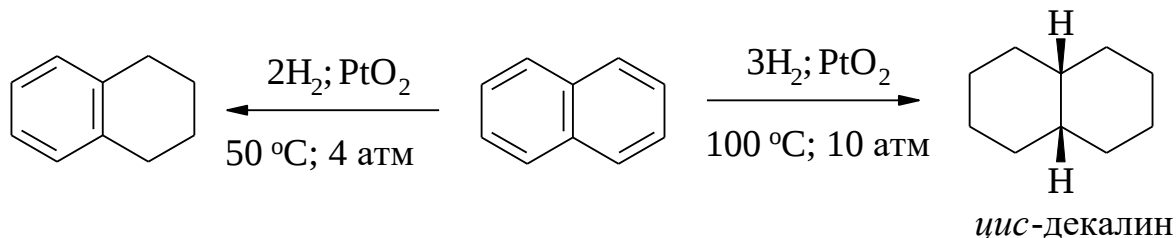


Диалкилбензолы при гидрировании на  $Rh/C$  или  $Ru/C$  дают преимущественно *цис*-изомер, например:

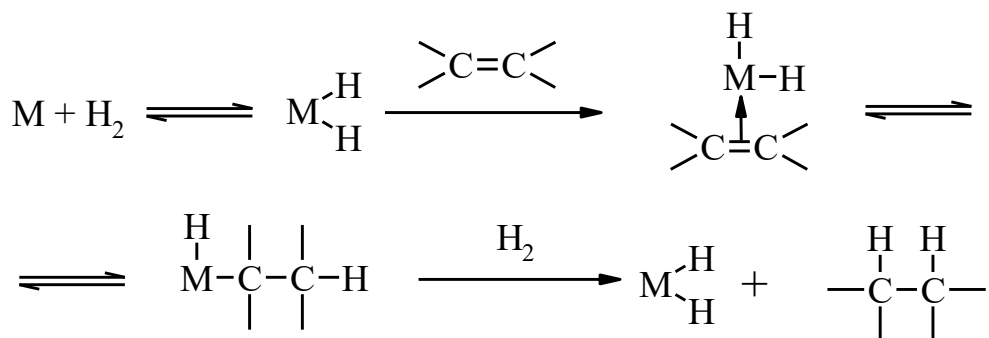


Каталитическое гидрирование бензольного кольца невозможно остановить на первой или второй стадии, поскольку циклогексадиены и циклогексены гидрируются с большей скоростью, чем ароматические

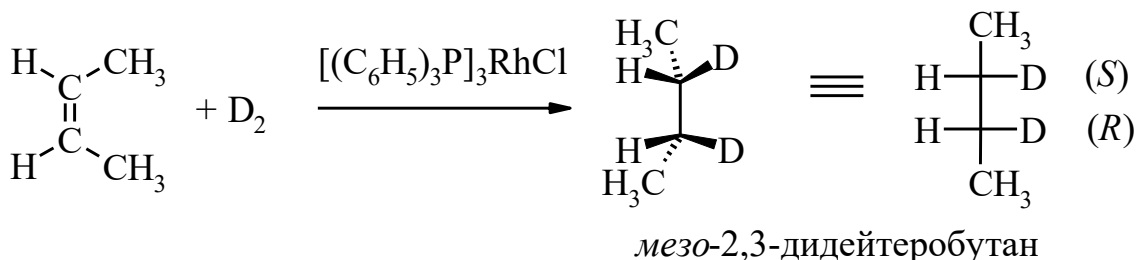
соединения. Конденсированные ароматические соединения гидрируются легче, чем производные бензола. Так, нафталин последовательно гидрируется до 1,2,3,4-тетрагидронафталина (тетралина) или до декагидронафталина (декалина):



Механизм гомогенного гидрирования алкенов, катализируемого комплексами родия и рутения ( $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_3$  и др.), включает в себя присоединение  $\text{H}_2$  и олефина к комплексу, что сопровождается изменением формальной степени окисления металла-комплексобразователя (М), внедрение алкена по связи М-Н с последующим восстановительным элиминированием алкана:

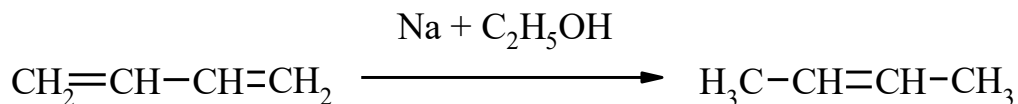


Гомогенное гидрирование протекает как *цис*-присоединение, например:



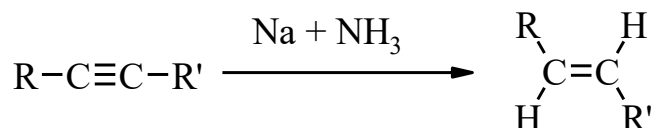
В органическом синтезе широко используется некаталитическое гидрирование. Доноры водорода в этом случае – металлы в воде, спиртах, кислотах, аммиаке и аминах; комплексные гидриды металлов и бораны (см. также **восстановители, гидроборирование, Бёрча реакция**). Так, в отличие

от алкенов, алкинов и диенов с изолированными двойными связями, сопряженные диены гидрируются до алкенов при действии, например, натрия в спирте («водород в момент выделения»), причем реакция протекает как 1,4-присоединение:

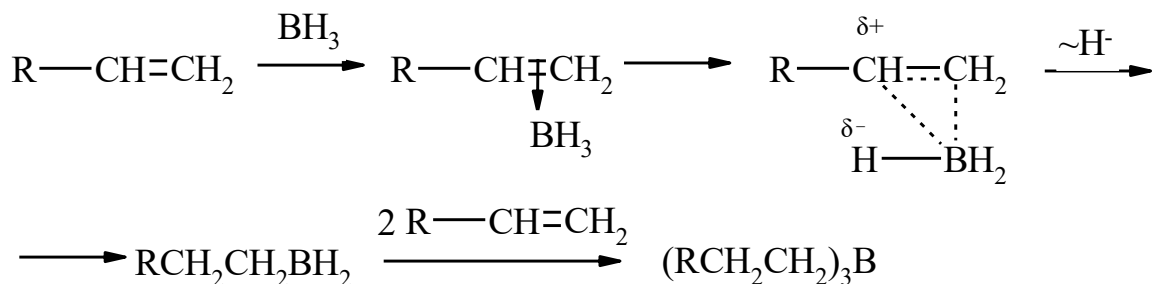


Если положения 1 и 4 бутадиена-1,3 содержат по два алкильных радикала, преимущественным направлением реакции становится 1,2-гидрирование.

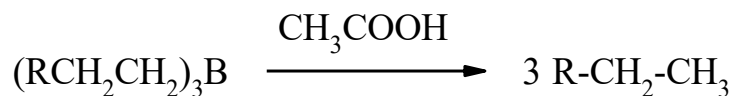
При гидрировании алкинов натрием или литием в жидком аммиаке образуются *транс*-алкены:



**Гидроборирование.** Присоединение бороводородов к кратным углерод-углеродным связям. Обычно это присоединение диборана  $\text{B}_2\text{H}_6$ , получаемого *in situ* ( $3\text{NaBH}_4 + 4\text{BF}_3 \rightarrow 2\text{B}_2\text{H}_6 + 3\text{NaBF}_4$ ) и находящегося в равновесии с бораном ( $\text{B}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons 2\text{BH}_3$ ), к алкенам или алкинам.  $\text{BH}_3$  – мягкая кислота Льюиса, поэтому реакция начинается с электрофильной атаки бором  $\pi$ -связи алкена (мягкое основание). При этом на атоме бора возрастает отрицательный заряд, а частичный положительный заряд локализуется в большей мере на более замещенном углероде. При достижении некоторой разделенности зарядов (полного разделения, т. е. образования карбокатиона, не происходит) идет присоединение гидрид-иона и бора:

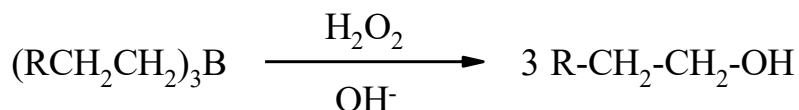


Таким образом, присоединение  $\text{BH}_3$  формально протекает против правила Марковникова (но в соответствии с его современной обобщенной формулировкой). При обработке триалкилборанов карбоновыми кислотами образуется соответствующий алкан:



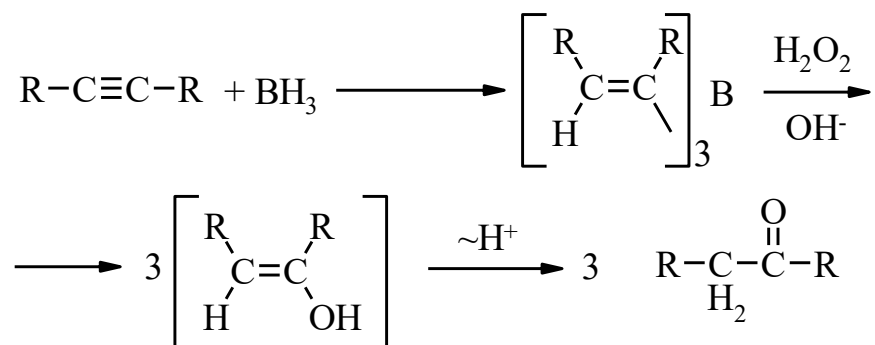
Следовательно, гидроборирование алкенов с последующим кислотным расщеплением равносильно их *цис*-гидрированию.

При обработке триалкилборанов пероксидом водорода в щелочной среде образуются соответствующие спирты:

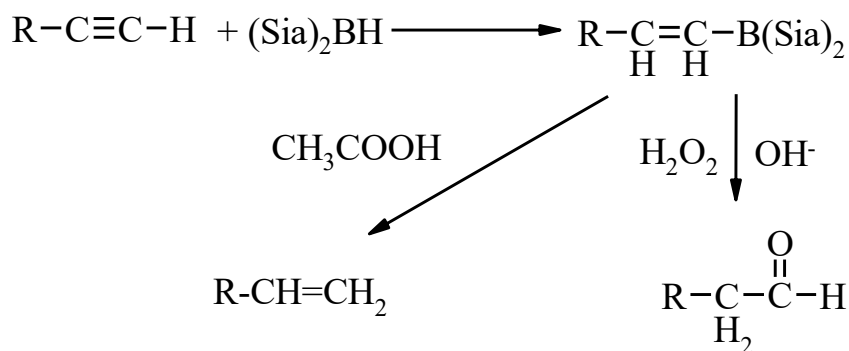


Таким образом, гидроборирование алкенов с последующим окислительным расщеплением равносильно их гидратации против правила Марковникова.

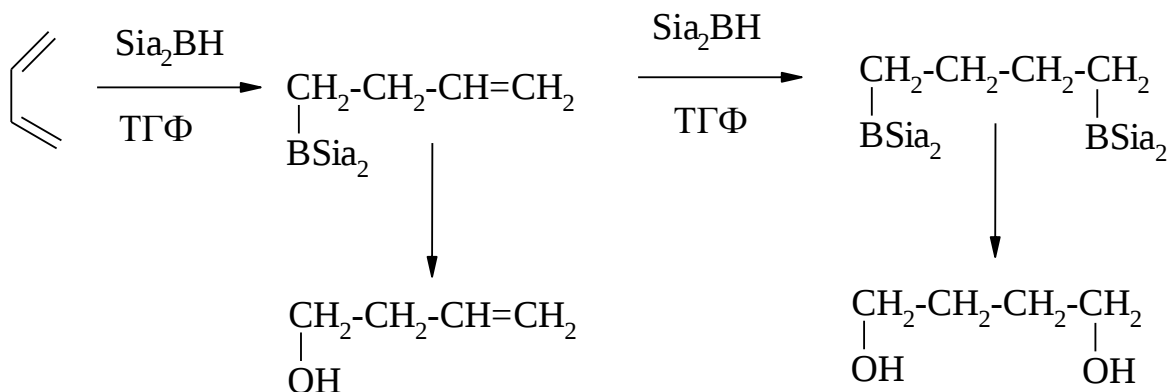
Алкины с неконцевой тройной связью легко образуют тривинилбораны, окислительное расщепление которых приводит к образованию кетонов:



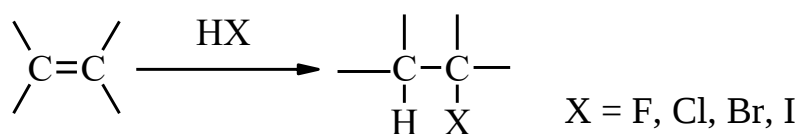
Алкины с концевой тройной связью (терминальные алкины) реагируют с  $\text{BH}_3$  более энергично, причем остановить реакцию на стадии тривинилборана не удастся, т. к. они присоединяют  $\text{BH}_3$  далее. Поэтому в реакцию вводят не  $\text{BH}_3$ , а продукт его присоединения к 2-метилбутену-2 – так называемый дициамилборан  $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)]_2\text{BH}$  (обозначение –  $(\text{Sia})_2\text{BH}$ ; из-за пространственных затруднений реакция останавливается на стадии присоединения двух молекул):



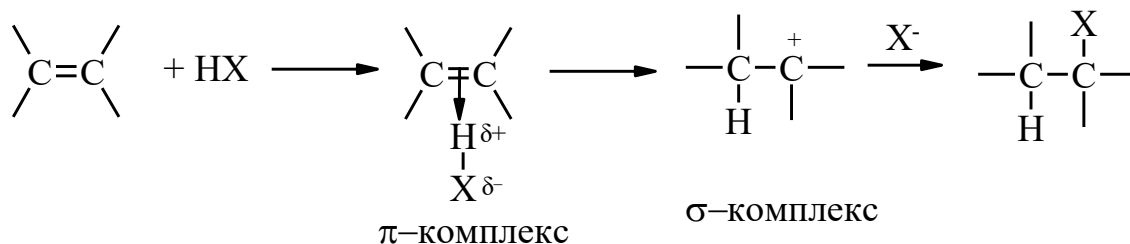
Сопряженные диены региоселективно присоединяют пространственно затрудненный дисиамилборан, образуя в зависимости от соотношения реагентов моно- или диаддукт. Последние при окислительном расщеплении дают ненасыщенные спирты или 1,4-диолы, соответственно:



**Гидрогалогенирование.** Присоединение галогеноводородов к кратным связям органических соединений, например:

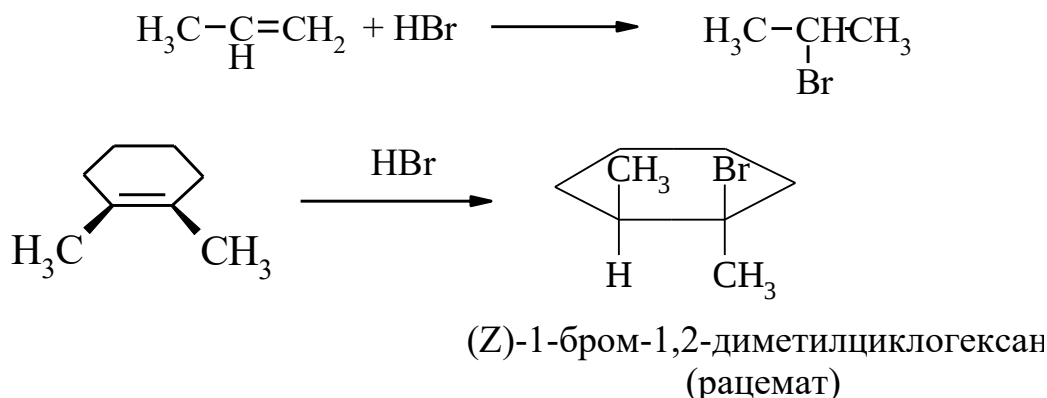


Реакционная способность галогеноводородов возрастает в ряду:  $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ . Реакция протекает по гетеролитическому механизму:

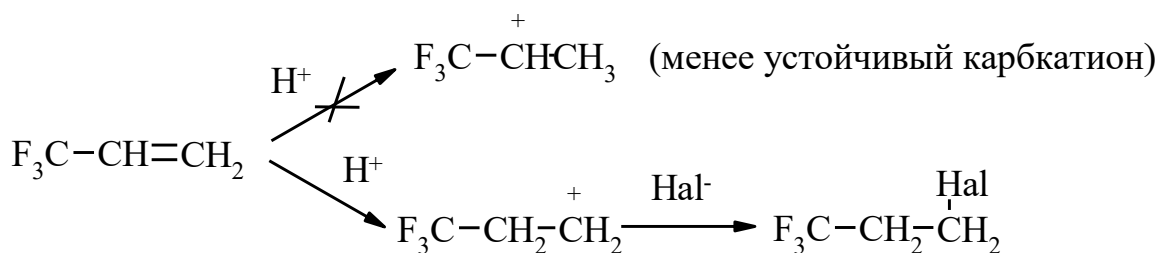


Процесс превращения карбокатиона (σ-комплекса) в продукт реакции протекает очень быстро, причем  $\text{X}^-$  поставляется другой молекулой  $\text{H-X}$ .

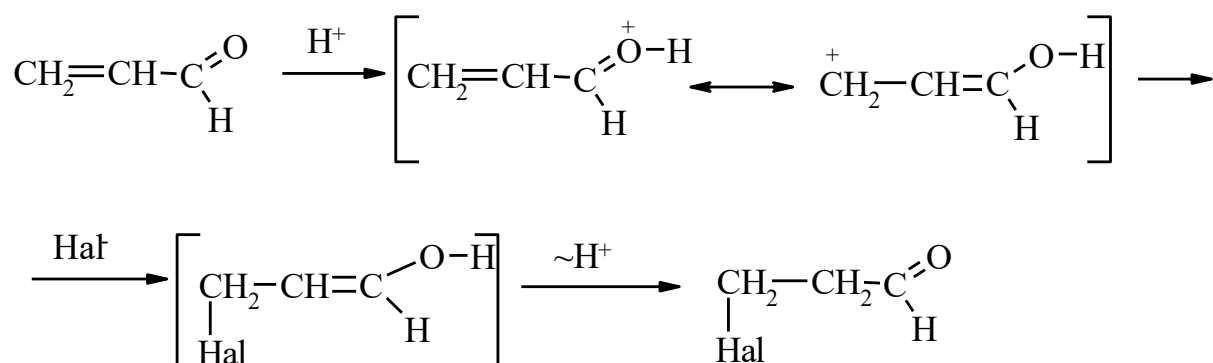
Гидрогалогенирование является региоселективным (подчиняется **Марковникова правилу** или **Зайцева-Вагнера правилу**) и стереоселективным процессом (протекает как *транс*-присоединение), например:



Донорные заместители повышают, а акцепторные понижают реакционную способность олефинов. При наличии индукционного акцептора [ $\text{CF}_3$ ,  $\text{R}_3\text{N}^+$ ] атом галогена присоединяется в  $\beta$ -положение по отношению к нему:

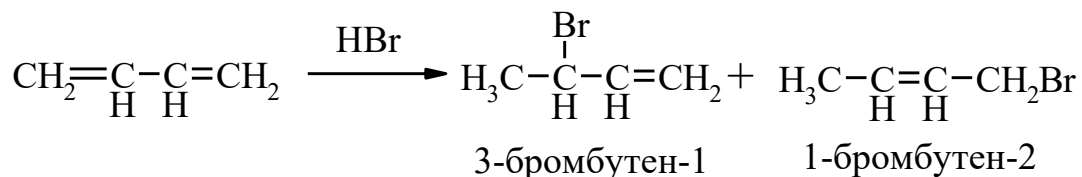


Если связь  $\text{C}=\text{C}$  сопряжена с электроакцепторными группами ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{COOR}$ ,  $\text{CN}$ ), реакция протекает по механизму 1,4-присоединения, и атом галогена также присоединяется в  $\beta$ -положение:

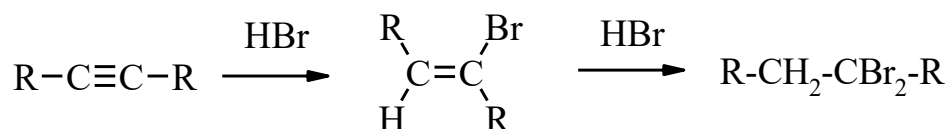


Присоединение  $\text{HCl}$  или  $\text{HBr}$  к сопряженным диенам может протекать с преимущественным образованием продуктов как 1,2- (низкие температуры –

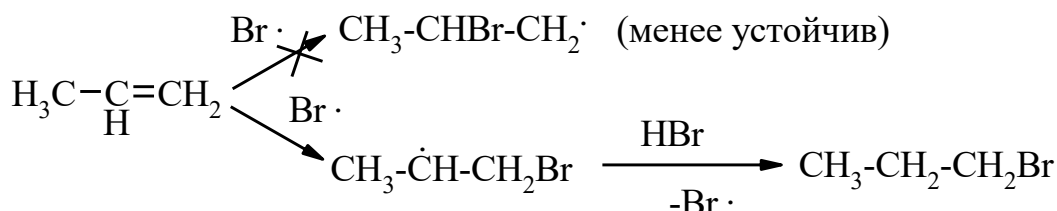
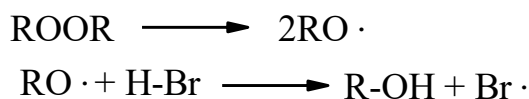
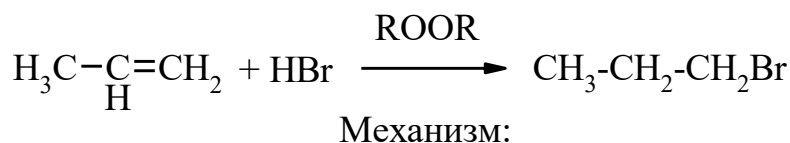
**кинетический контроль), так и 1,4-присоединения (повышенные температуры – термодинамический контроль):**



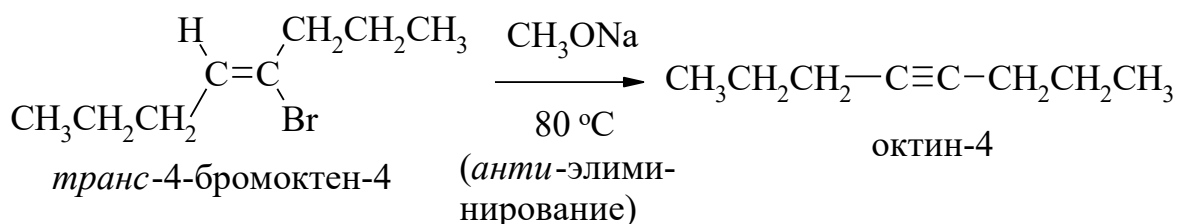
К алкинам HCl присоединяется в присутствии солей ртути (II), HBr – без катализатора; реакция протекает в две стадии:



В присутствии инициаторов радикальных реакций (например, пероксидов) присоединение НВг к алкенам идет по гомолитическому механизму против правила Марковникова (*эффект Караиша*):

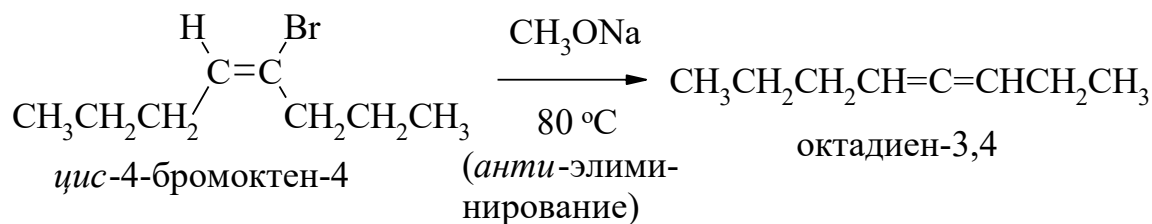


В соответствии со стереоэлектронным требованием **E2-реакции**, при дегидрогалогенировании винилгалогенидов с *транс*-расположением атомов водорода и галогена образуются алкины, например:

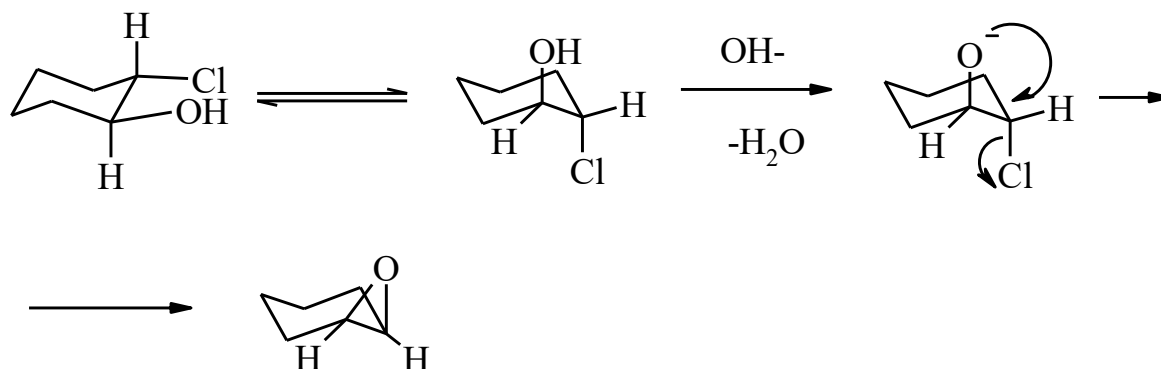


В то же время *цис*-изомерный винилгалогенид образует

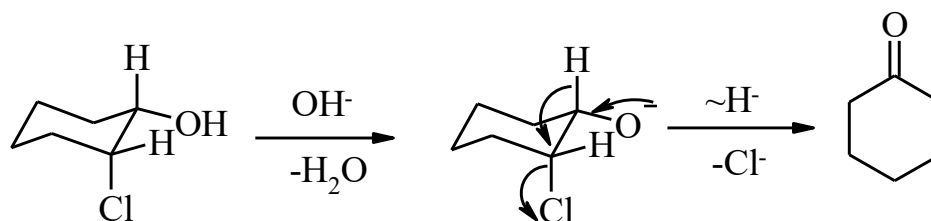
соответствующий аллен:



При 1,2-элиминировании действует правило копланарности четырех центров: в бимолекулярной реакции отщепляются группы, расположенные антиперипланарно, что для производных циклогексана соответствует диаксиальной конформации. Поэтому для разных конформеров возможны различные реакции элиминирования. Так, при обработке щелочью *транс*- и *цис*-2-хлорциклогексанолов в реакцию с образованием  $\alpha$ -оксида вступает только *транс*-изомер, в котором реагирующие заместители находятся в 1,2-диаксиальном положении:



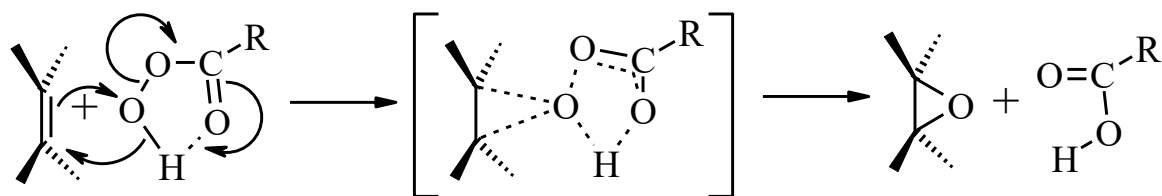
*цис*-Изомер в тех же условиях реагирует иначе с образованием циклогексанона:



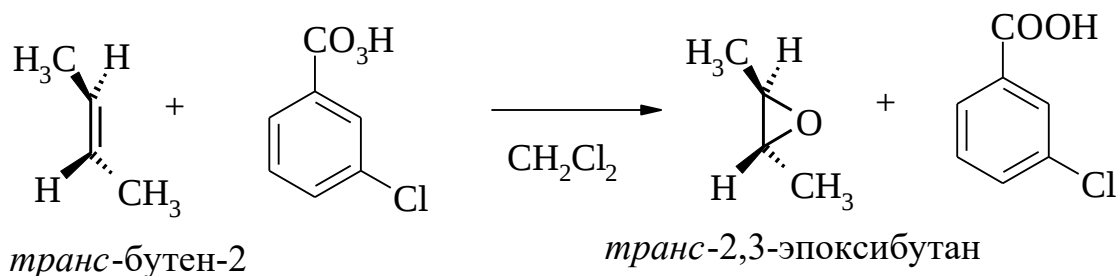
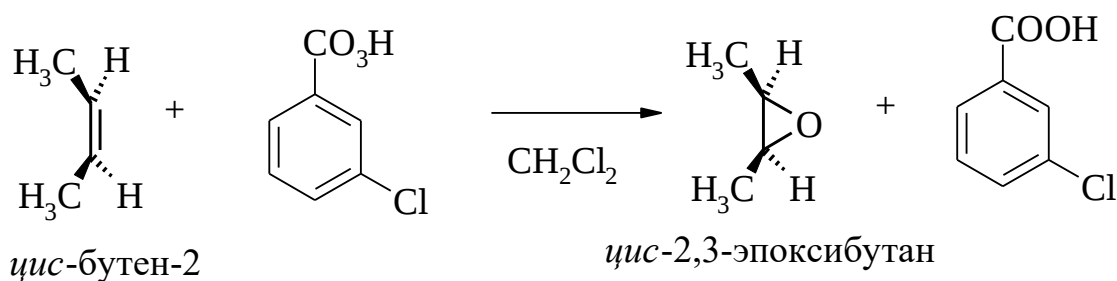
Элиминирование в этиленовом ряду с образованием тройной связи подчиняется тому же правилу.

**Прилежаева реакция.** Взаимодействие олефинов с надкислотами в

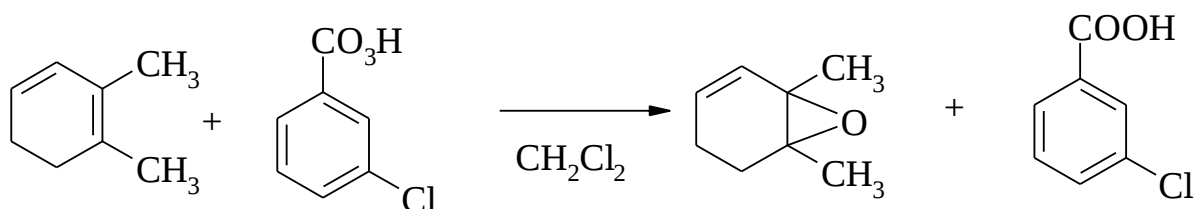
неполярной, индифферентной среде с образованием эпоксидов (оксиранов):



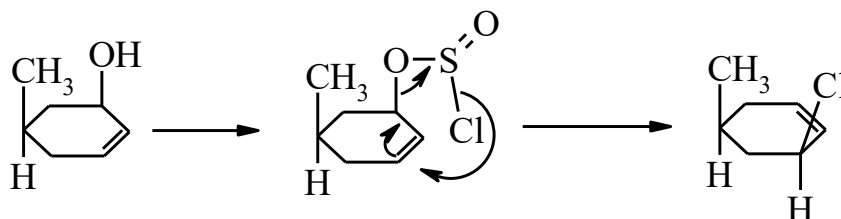
Реакция протекает как синхронный, одностадийный, согласованный процесс *син*-присоединения, включающий образование циклического переходного состояния. В качестве эпоксидирующих агентов удобно использовать стабильные надкислоты (перкислоты) ароматического ряда: надбензойную, *мета*-хлорнадбензойную, мононадфталевую. Надкислоты алифатического ряда –  $\text{HCO}_3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$  – обычно не выделяют в индивидуальном состоянии, а используют сразу после их образования при взаимодействии пероксида водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и соответствующей кислоты. Электронодонорные заместители при двойной связи ускоряют процесс, электроноакцепторные – замедляют. Реакция высоко **стереоселективна** и протекает с сохранением конфигурации: из *цис*-алкенов образуются *цис*-эпоксиды, из *транс*-алкенов – *транс*-эпоксиды:



В случае сопряженных диенов эпоксидированию в первую очередь подвергается наиболее замещенная двойная связь, например:

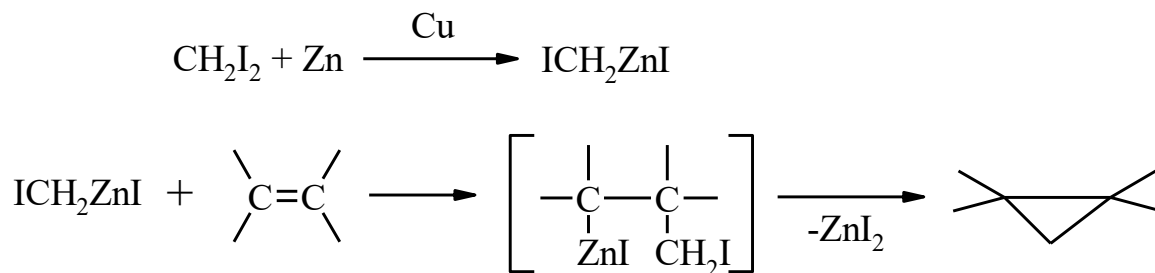


**$S_Ni'$ -Реакция.** Разновидность  $S_Ni$ -реакции, реализующаяся в случае циклических аллиловых спиртов:



Связь C-Cl образуется в *цис*-положении к расщепляющейся связи C-O.

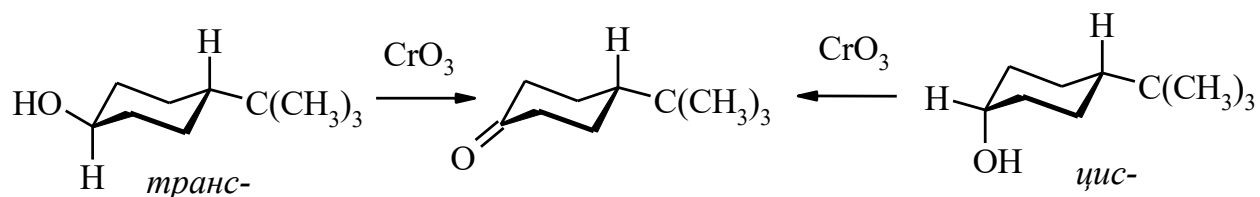
**Симмонса-Смита реакция.** Превращение алкенов в циклопропаны под действием реагента Симмонса-Смита ( $\text{ICH}_2\text{ZnI}$ ), который получают из метилениодида и цинк-медной пары. Предполагается, что реакция протекает путем присоединения реагента по двойной связи и последующего отщепления  $\text{ZnI}_2$ :



Присоединение метилена протекает стереоспецифично: из *транс*-алкенов образуются *транс*-циклопропаны, из *цис*-алкенов – *цис*-циклопропаны.

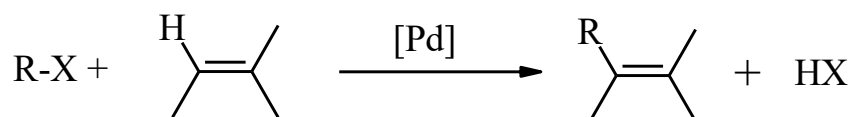
**Стереодеструктивные реакции.** Реакции, в результате которых уменьшается число имеющихся стереоизомеров (например, если два или большее число стереоизомерных исходных соединений переводятся в один и тот же продукт реакции). Примером стереодеструктивного процесса является

окисление смеси диастереомерных *цис*- и *транс*-4-*трет*-бутилциклогексанолюв с образованием ахирального 4-*трет*-бутилциклогексанона:



Следует отметить, однако, что окисление этих диастереомеров протекает с разными скоростями. Стадией, определяющей скорость реакции, является отрыв  $\alpha$ -водородного атома, который более доступен для атаки, если располагается в экваториальном положении молекулы. Поэтому *цис*-изомер окисляется быстрее, чем его *транс*-диастереомер.

**Хека реакция.** Алкилирование, арилирование или алкоксикарбонилирование олефинов, содержащих при двойной связи хотя бы один атом водорода, действием палладийорганических реагентов. Наибольший интерес представляет сочетание органических галогенидов с алкенами:



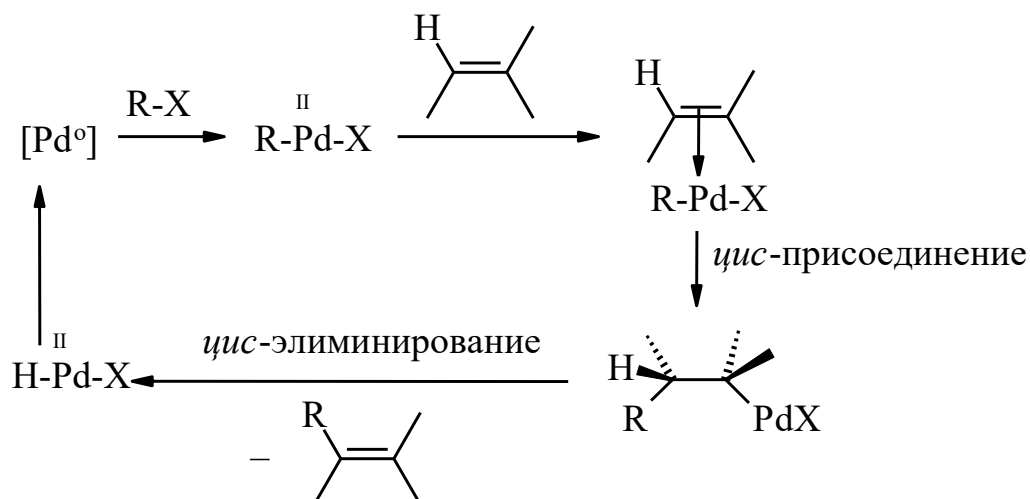
R = Ar, Het, PhCH<sub>2</sub>, Alk, винил

X = Br, I

[Pd] = Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>

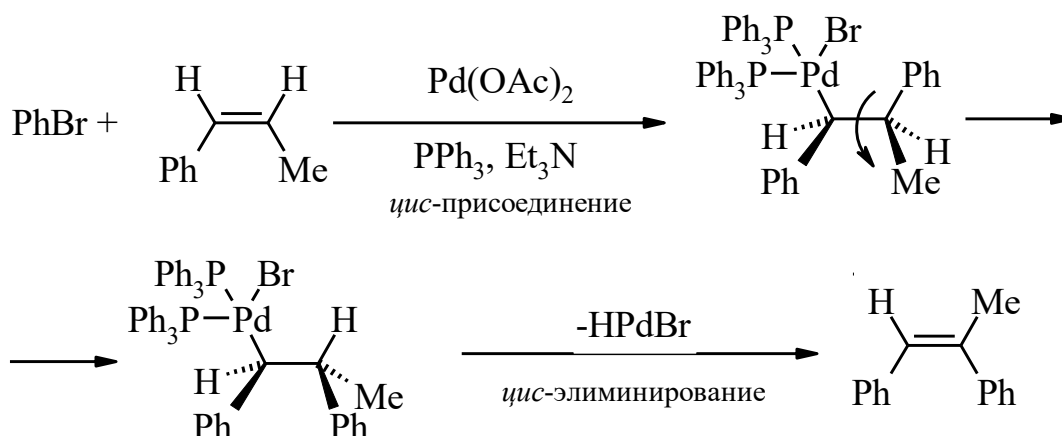
Алкилгалогенид не должен содержать  $\beta$ -водородных атомов, иначе основным направлением реакции будет элиминирование.

Механизм реакции Хека включает следующий каталитический цикл:



При использовании комплексов  $Pd^{II}$  истинный катализатор, вероятно, образуется при восстановлении предшественника до нульвалентного состояния *in situ*. Каталитический цикл включает окислительное присоединение галогенида, внедрение алкена по связи C-Pd по типу *цис*-присоединения и *цис*-элиминирование H-Pd-X (последний далее восстанавливается до  $Pd^0$ , отщепляя галогеноводород, который связывается триэтиламино; см. также **металлокомплексный катализ**).

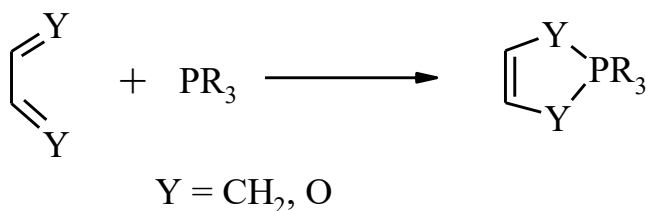
Реакция Хека региоселективна (органический радикал R присоединяется предпочтительно к пространственно менее затрудненному атому углерода двойной связи) и стереоселективна. Например, сочетание бромбензола с (Z)-1-фенилпропеном дает с выходом 73% (Z)-1,2-дифенилпропен:



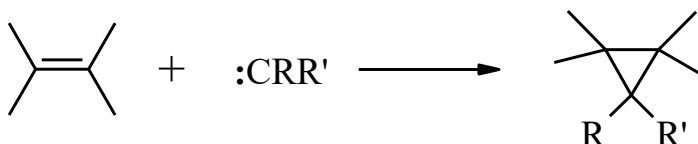
В тех же условиях (E)-олефин дает 79 % (E)-1,2-дифенилпропена. Реакция Хека проста в исполнении, не требует безводных условий. Аналогичные соединения нельзя получить в одну стадию какими-либо

другими методами.

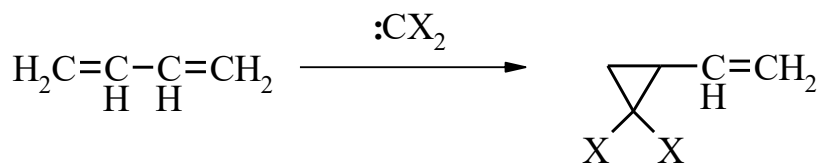
**Хелетропные реакции.** Реакции, близкие по своему характеру к процессам **циклоприсоединения-циклораспада**. Они характеризуются согласованным образованием или разрывом двух  $\sigma$ -связей, соединяющих концевые атомы с одним общим атомом X реагента. При этом атом X должен иметь неподеленную пару электронов в плоскости молекулы и вакантную орбиталь, ортогональную этой плоскости. Формально процесс приводит к уменьшению числа  $\pi$ -связей в субстрате и увеличению координационного числа атома X, например:



Важнейший пример хелетропных реакций – присоединение синглетных карбенов по двойной связи с образованием циклопропанов; реакция протекает *цис*-стереоспецифично:



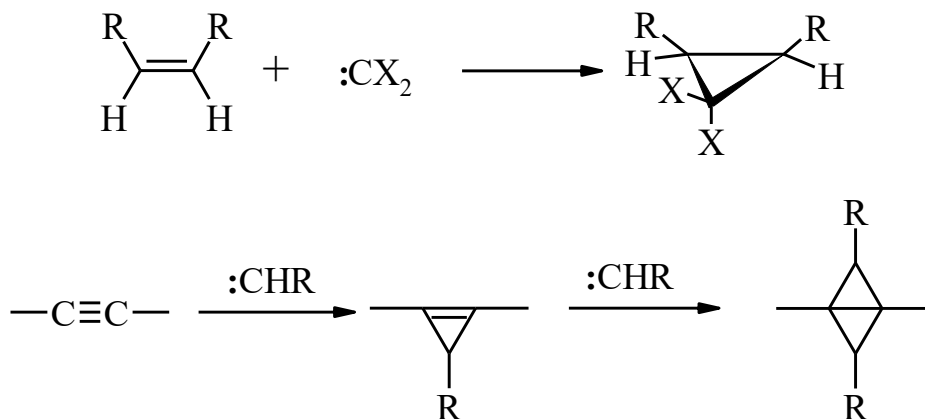
С диеновыми системами синглетные карбены образуют винилциклопропаны:



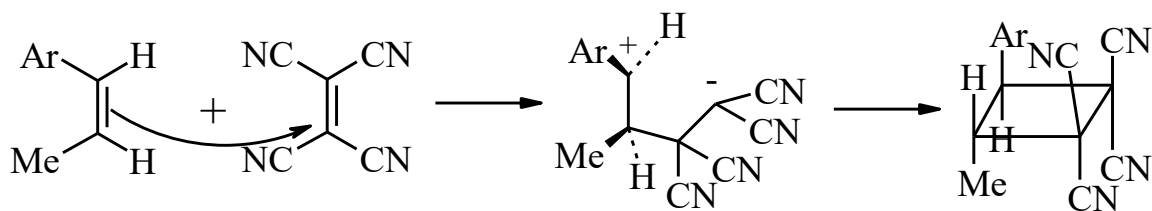
**Циклоприсоединение.** Это реакции, протекающие с образованием нового цикла из двух реагирующих молекул (без отщепления каких-либо групп или атомов). К циклоприсоединению относят также внутримолекулярное взаимодействие двух фрагментов молекулы. Классифицируют реакции по двум признакам: 1) по числу атомов каждого

компонента, участвующих в образовании цикла [обозначают (2 + 1)-, (2 + 2)-, (3 + 2)- и т. д.; иногда указывают индексами стереохимию циклоприсоединения, например, (4<sub>s</sub> + 2<sub>s</sub>)-циклоприсоединение]; 2) по числу вовлекаемых электронов с указанием типа орбитали, например, [2π + 2π] или [π2<sub>s</sub> + π2<sub>s</sub>].

**(2 + 1)-Циклоприсоединение.** К молекуле, содержащей кратную связь, присоединяется атом, имеющий одновременно заполненную и вакантную орбитали (например, атом углерода синглетных карбенов); в результате образуется трехчленный цикл. Реакция протекает по согласованному механизму *цис*-стереоспецифично:

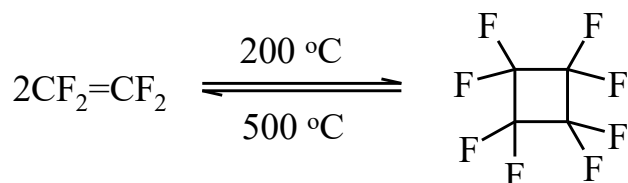


**(2 + 2)-Циклоприсоединение** приводит к образованию четырехчленных циклов. Механизм и стереоселективность этих реакций зависит от электронного строения реагирующих веществ. Циклоприсоединение олефинов, один из которых имеет электронодефицитные группы, а другой – электронообогащенную π-связь, протекает обычно в мягких условиях через промежуточное образование **цвиттер-иона**. Поэтому скорость процесса, а также его стереоселективность резко возрастают при увеличении полярности растворителя.

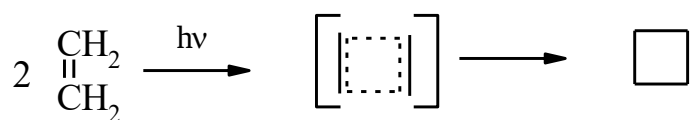


Циклоприсоединение фторолефинов протекает при повышенной

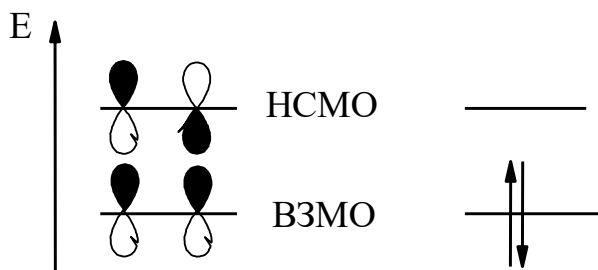
температуре через бирадикальные интермедиаты, от устойчивости которых зависит направление реакции (она не носит цепного характера, не ингибируется и не инициируется):



Согласованная циклодимеризация этилена (перициклическая реакция  $[2\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения) протекает только при фотовозбуждении, но не в условиях термического инициирования:

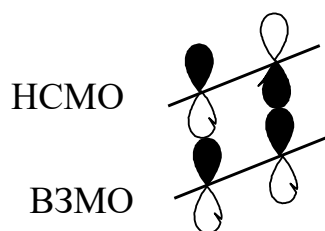


В соответствии с теорией граничных орбиталей и принципом сохранения орбитальной симметрии образование новых  $\sigma$ -связей можно представить как результат взаимодействия ВЗМО одной молекулы этилена с НСМО другой:

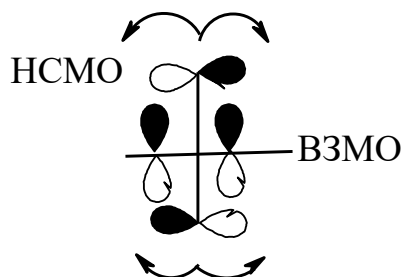


Однако, супра-супра- ( $s,s$ ) и антара-антара- ( $a,a$ ) поверхностные взаимодействия ВЗМО и НСМО запрещены по симметрии, поскольку приводят к одной связывающей и одной разрыхляющей орбитали:

( $s,s$ )-взаимодействие



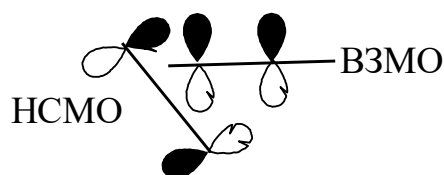
( $a,a$ )-взаимодействие



запрещены по симметрии

(*s,a*- или *a,s*-)-Взаимодействие разрешено по симметрии, но требует энергетических затрат в связи с пространственными затруднениями:

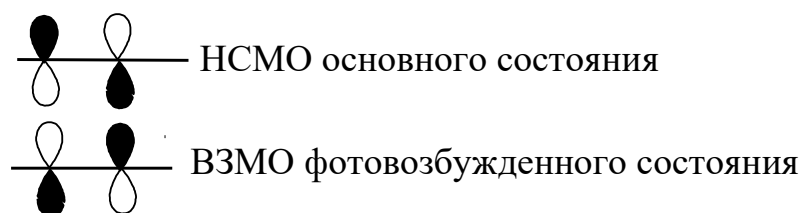
(*a,s*- или *s,a*-)-взаимодействие



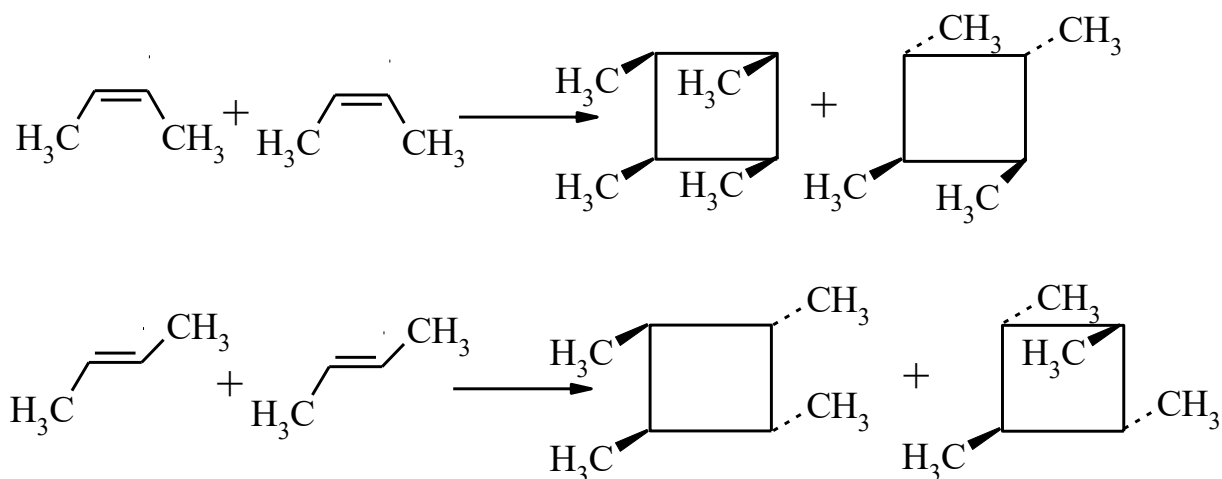
разрешено по симметрии

Фотохимическое инициирование включает перекрывание ВЗМО возбужденной молекулы этилена с НСМО второй молекулы в основном состоянии. ВЗМО возбужденной молекулы –  $\pi^*$ -орбиталь, характерная для НСМО основного состояния. В этом случае супра-супраповерхностное взаимодействие разрешено по симметрии:

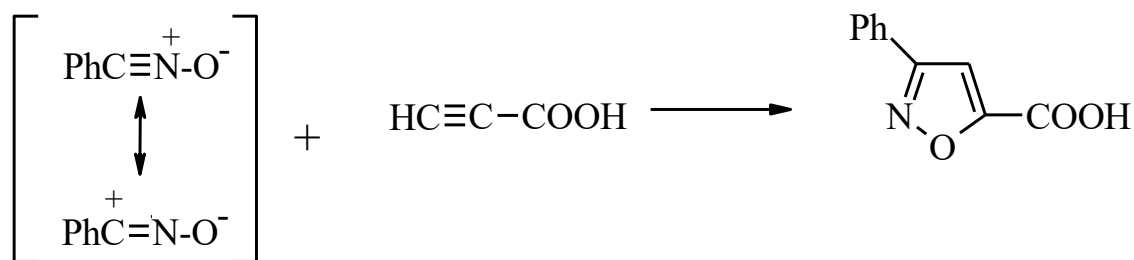
(*s,s*)-взаимодействие - разрешено по симметрии



Таким образом, для реакций [2+2]-циклоприсоединения реально осуществимым с геометрической точки зрения является (*s,s*)-процесс, который возможен лишь в условиях фотовозбуждения. Поэтому, для изомерных 2-бутенов он приводит к следующим стереохимическим результатам:

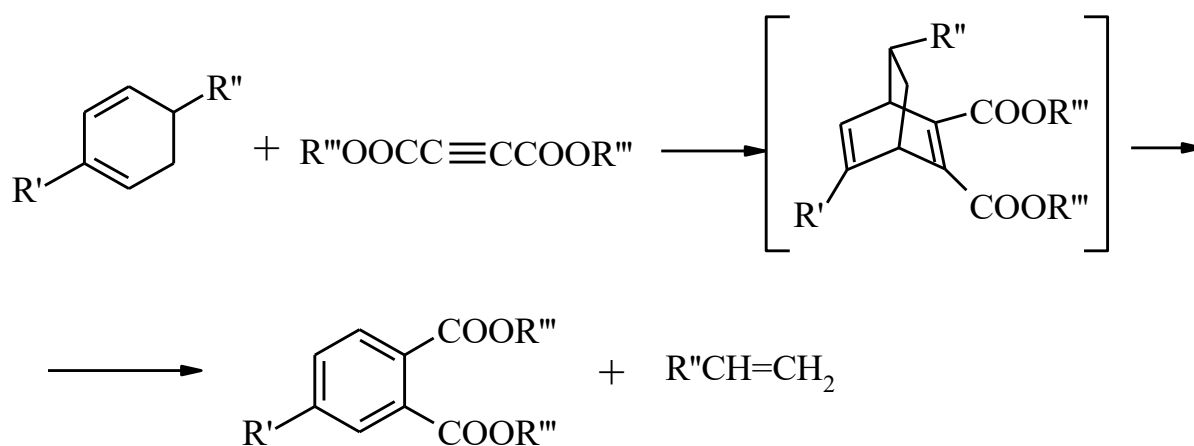


(3 + 2)-Циклоприсоединение (1,3-диполярное циклоприсоединение) – присоединение к молекуле, содержащей кратную связь, 1,3-диполярных соединений – трехатомных компонентов, обладающих 4π-электронами; в результате реакции образуются пятичленные гетероциклы. В качестве 1,3-диполярных соединений используют диазосоединения, азиды, азоксисоединения, нитрилоксиды, нитроны и др.:

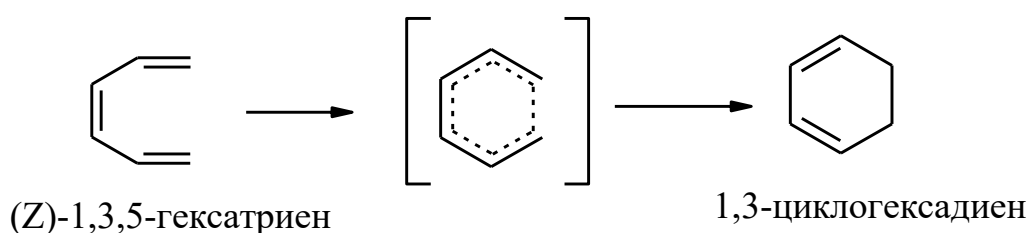


Реакция стереоспецифична, почти не чувствительна к полярности растворителя. В большинстве случаев протекает по согласованному механизму в соответствии с правилами сохранения орбитальной симметрии.

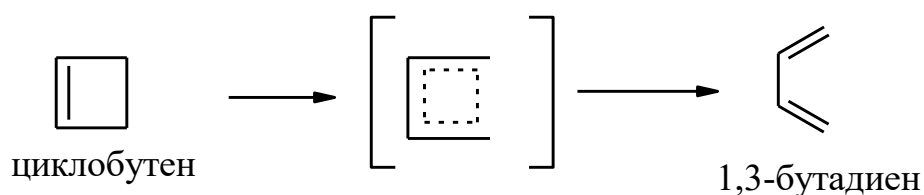
**Циклораспад.** Реакция, обратная реакции **циклоприсоединения**. Например, нагревание продуктов **диенового синтеза** часто приводит к их распаду на исходные компоненты или к образованию новой пары диен-диенофил (ретро-диеновый синтез). Последнее свойство иногда используется в синтетических целях:



**Электроциклические реакции.** Разновидность **перициклических реакций**. Это внутримолекулярные превращения сопряженных полиненасыщенных соединений в изомерные циклические соединения. Связь, замыкающая цикл, образуется между двумя концами сопряженной системы исходного соединения:

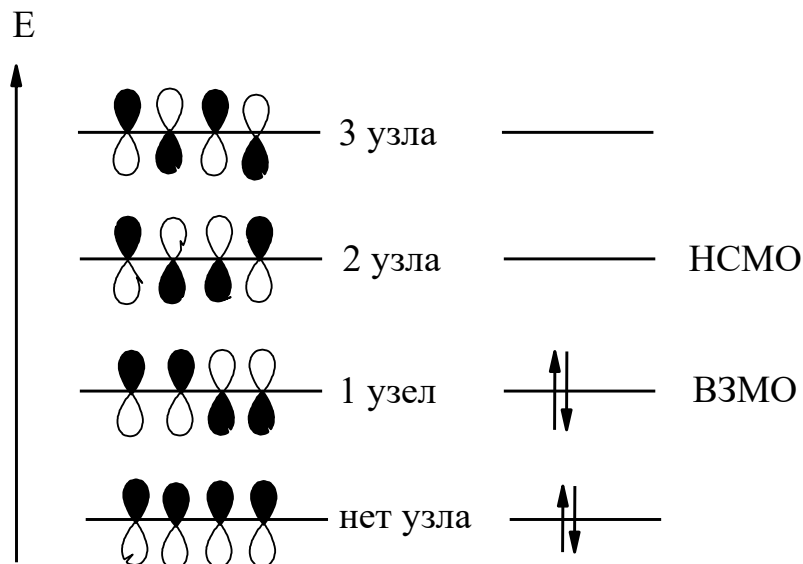


К электроциклическим реакциям относят также обратный процесс раскрытия цикла с разрывом  $\sigma$ -связи и образованием сопряженной системы:

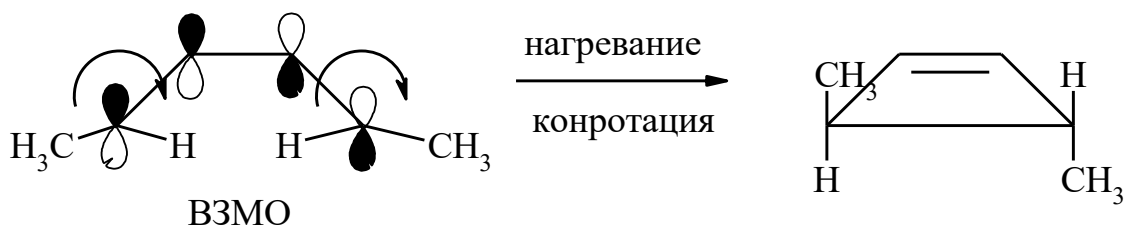


Электроциклические реакции стереоспецифичны. Они могут быть реализованы либо термическим, либо фотохимическим инициированием, причем стереохимические результаты этих процессов различны. Согласно **теории граничных орбиталей** и в соответствии с **принципом сохранения орбитальной симметрии** (Вудворда-Хофмана правила) при термическом инициировании рассматривается симметрия **ВЗМО**, а при фотохимическом – **НСМО** (в этом случае происходит перенос электрона с ВЗМО на НСМО и,

следовательно, последняя становится ВЗМО). Рассмотрим пример прогнозирования стереохимического результата циклизации (Е,Е)-2,4-гексадиена (4π-электронная система). Ниже приведена схема образования его молекулярных π-орбиталей:

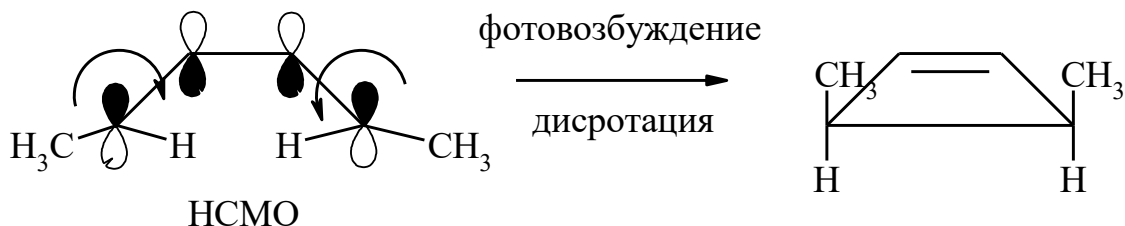


При термическом инициировании циклизации (Е,Е)-2,4-гексадиена необходим поворот фрагментов ВЗМО относительно связей C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> в одном и том же направлении:



Такой тип вращения называется конротаторным, а продуктом реакции является *транс*-3,4-диметилциклобутен.

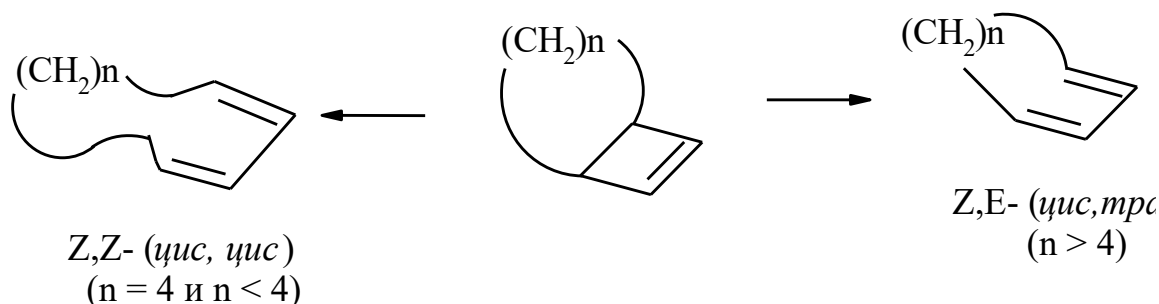
При фотохимическом инициировании необходим поворот относительно тех же связей в противоположных направлениях:



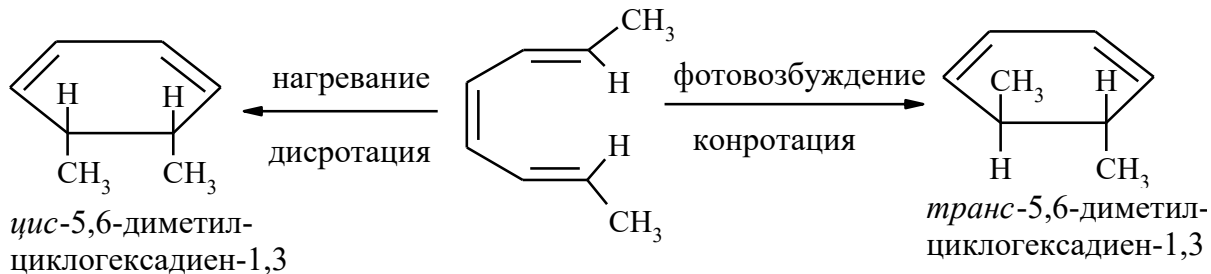
Такой тип вращения называется дисротаторным, а продукт реакции –

*цис*-3,4-диметилциклобутен.

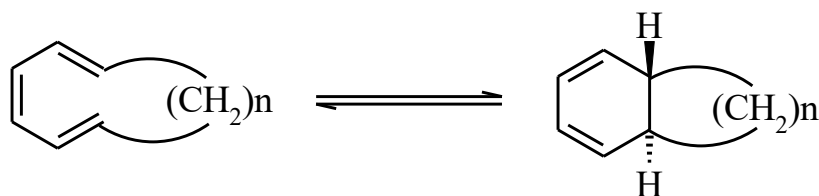
Обратный процесс – превращение цикlobутенов в 1,3-бутадиены – также высокостереоспецифичен и протекает, например, в условиях термоллиза по конротаторному пути. В случае бициклобутенов, в соответствии с правилами Вудворда-Хофмана, конротаторное раскрытие колец должно приводить к стерически напряженным *Z,E*-циклодиенам, содержащим *транс*-сочлененную двойную связь. Поэтому для них при  $n \leq 4$  предпочтителен запрещенный механизм раскрытия, приводящий к *Z,Z*-циклодиенам:



Аналогичные рассуждения позволяют предсказать результат циклизации (2*E*,4*Z*,6*E*)-2,4,6-октатриена (6*π*-электронная система):



Циклические триеновые системы в условиях термической электроциклической реакции находятся в равновесии с бициклическим продуктом, при этом, чем более напряжена структура бициклического соединения (т. е. чем меньше  $n$ ), тем в большей степени равновесие сдвинуто в сторону моноциклической структуры:

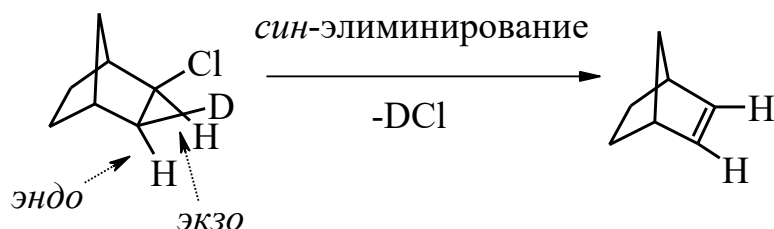


Электроциклические реакции с участием 8*π*-электронных систем

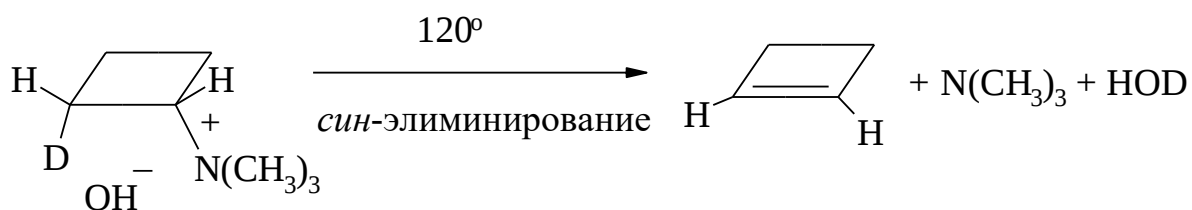
протекают при нагревании по конротаторному пути:



**син-Элиминирование (цис-элиминирование).** Реакция отщепления, в ходе которой уходящие группы и связанные с ними вицинальные атомы углерода находятся в одной плоскости в заслоненном положении, а двугранный угол между ними составляет около  $0^\circ$ . Такие реакции протекают обычно в жестких условиях и, как правило, в том случае, если **анти-элиминирование** не может осуществиться. Последнее условие удовлетворяется в случае бициклических систем, обладающих жесткой геометрией. Например, превращение дейтерированного *экзо*-норборнилхлорида в норборнен:



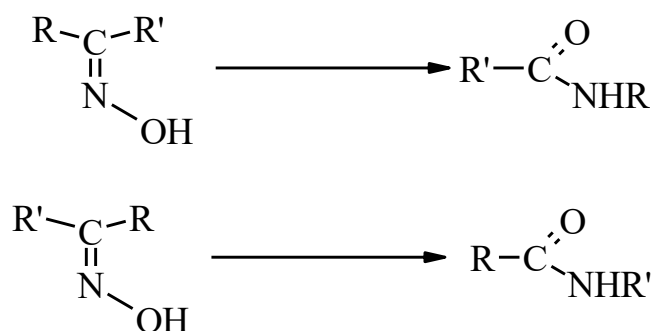
**анти-Элиминирование** не происходит потому, что двугранный угол между атомом хлора и *эндо*-водородом составляет  $120^\circ$  и из-за жесткой структуры субстрата не может достигнуть величины, близкой к  $180^\circ$ , необходимой для **анти-элиминирования**. Аналогично объясняется и **син-элиминирование** из гидроксида циклобутилтриметиламмония по **Гофмана реакции**. В этом случае из-за малого размера цикла молекула не в состоянии принять конформацию, необходимую для **анти-элиминирования**:



Однако уже для гидроксида циклопентилтриметиламмония аналогичная реакция приводит к продуктам *син*- и *анти*-элиминирования в равных количествах. Таким образом, для  $\beta$ -элиминирования по механизму E2 в принципе возможно и *син*-, и *анти*-элиминирование (*син*-, *анти*-дихотомия). *син*-Элиминирование может стать основным процессом при переходе к электроотрицательным уходящим группам (фтор, триметиламин) при использовании в качестве основания *трет*-бутилата калия.

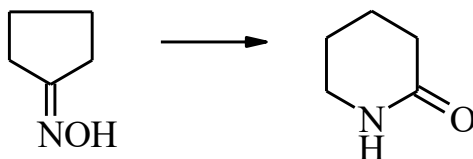
### Транс-реакции

**Бекмана перегруппировка.** Изомеризация кетоксимов в N-замещенные амиды карбоновых кислот под действием кислотных агентов (полифосфорная кислота,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , хлорангидриды карбоновых и сульфокислот). В случае алифатических кетоксимов реакция селективна: всегда мигрирует радикал, находящийся в *транс*-положении к гидроксилу (причем конфигурация атомов углерода в мигрирующем заместителе сохраняется). Поэтому из геометрических изомеров кетоксимов образуются изомерные амиды:

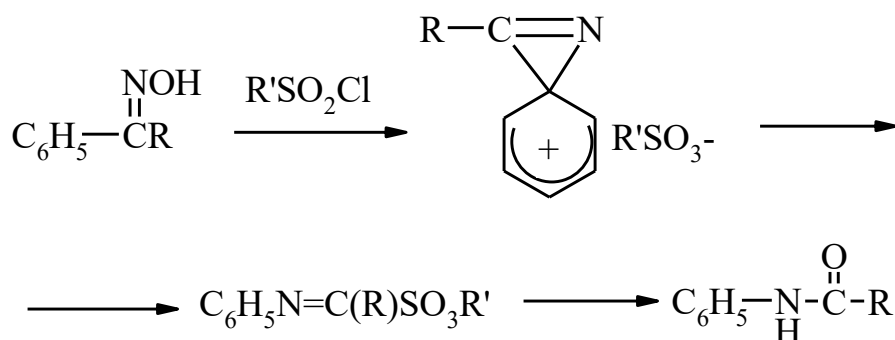


Реакция относится к **секстетным перегруппировкам**; при использовании ацилирующих агентов образуется O-ацильное производное, последующий распад которого происходит с разрывом связи N-O и

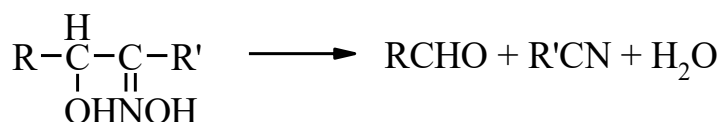
синхронной миграцией *транс*-С-радикала. В случае циклических оксимов кетонов происходит расширение цикла с образованием лактамов:



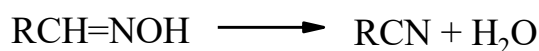
Для жирноароматических кетоксимов постулировано промежуточное образование производных азирина, поэтому они всегда превращаются в ацильные производные ароматических аминов:



*Бекмановской перегруппировкой 2-го рода* называют расщепление С-С связи в случае оксимов  $\alpha$ -гидроксикетонов:

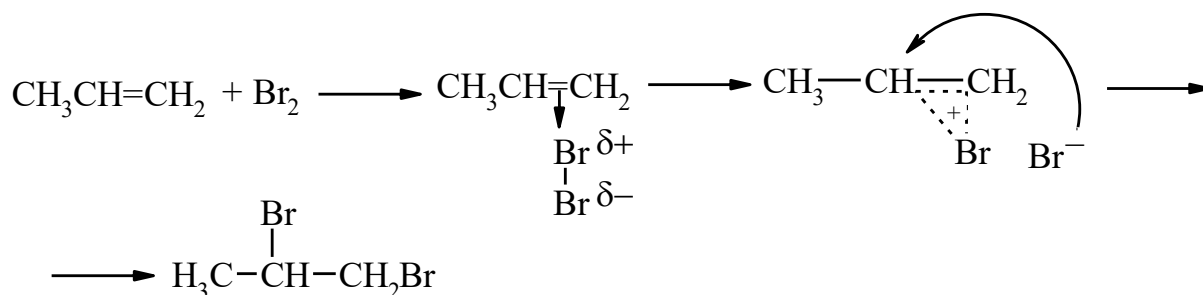


Альдоксимы в условиях перегруппировки Бекмана также превращаются в нитрилы:

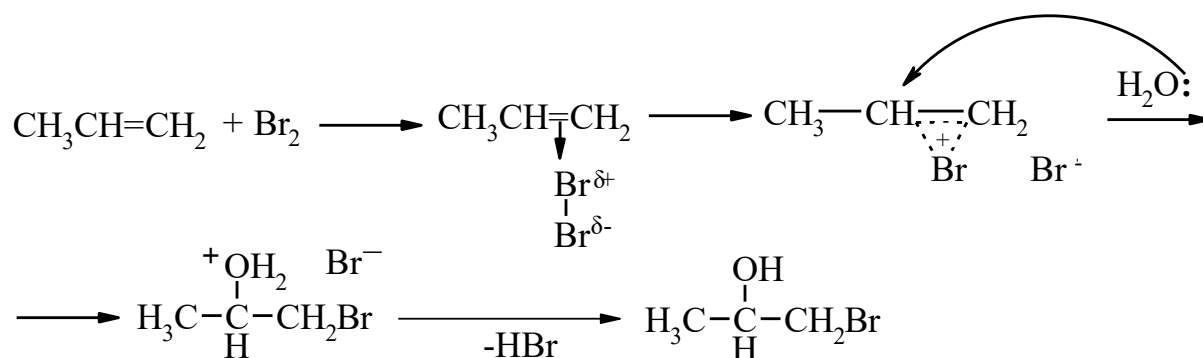


Присоединение галогенов к кратной связи может происходить по электрофильному или радикальному механизму. При электрофильном галогенировании алкенов промежуточно образуется так называемый циклический галогенониевый катион, в котором имеет место двухэлектронная трехцентровая связь, а положительный заряд распределен между атомами углерода и галогена. В случае несимметричного алкена несимметричен и галогенониевый катион, т. е. больший заряд находится на

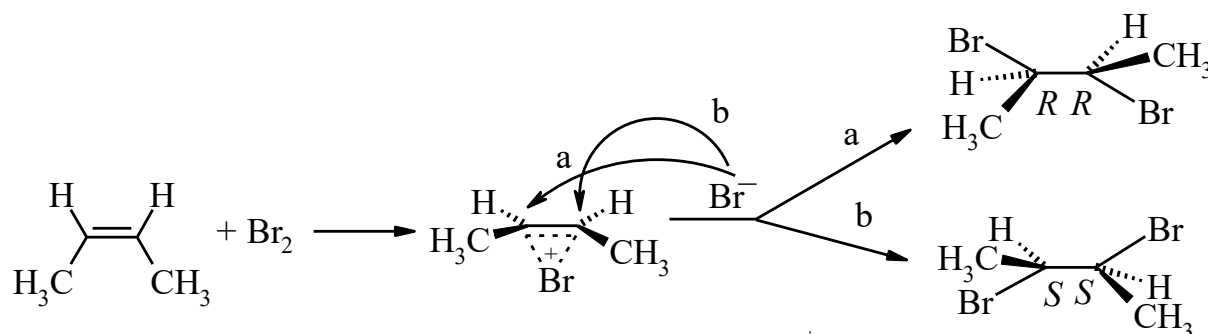
более замещенном атоме углерода, например:



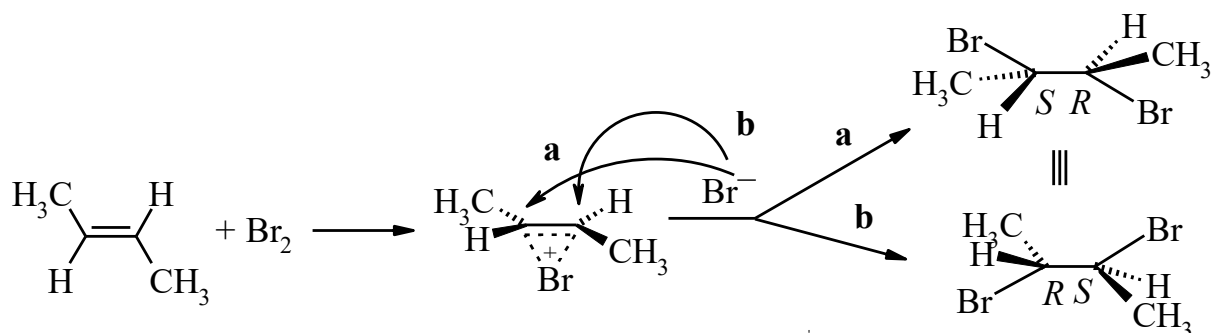
В соответствии с механизмом реакция **региоселективна** (подчиняется **Марковникова правилу**, т. е. электрофил присоединяется к менее замещенному атому углерода) и **стереоселективна** (т. е. протекает как *анти*- или *транс*-присоединение). Региоселективность проявляется в реакциях **сопряженного электрофильного присоединения**, в ходе которых на второй стадии присоединяется нуклеофил, не содержащийся в исходной молекуле реагента (чаще всего - растворитель). Например, при действии на алкен бромной водой основным продуктом реакции является соответствующий галогенгидрин:



Стереоселективность реакции проявляется в том случае, когда образуются два хиральных центра. Например, из *цис*-бутена-2 при бромировании образуется рацемат (2*R*,3*R*)- и (2*S*,3*S*)-2,3-дибромбутанов:

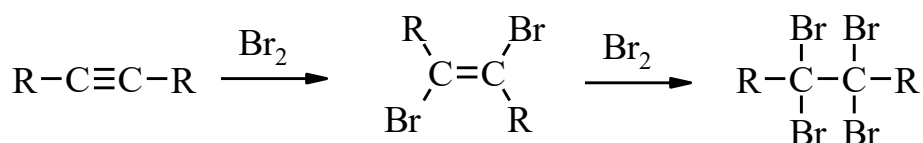


Из *транс*-бутена-2 при бромировании образуется *мезо*-форма – (2*S*,3*R*)-2,3-дибромбутан:

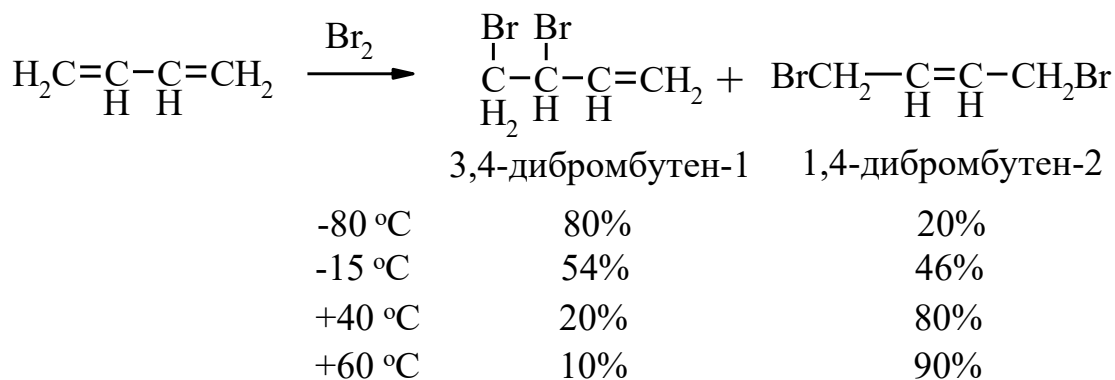


продукты реакций **a** и **b** тождественны

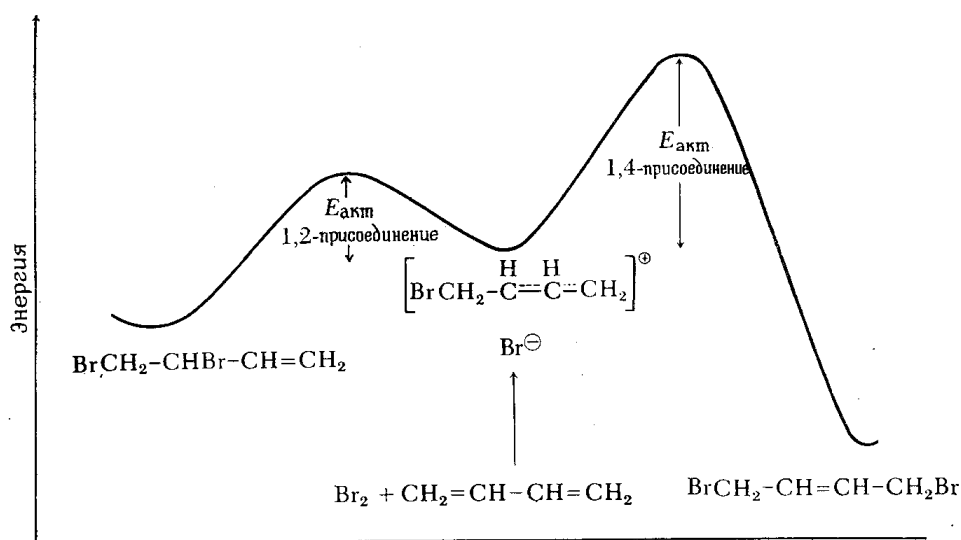
Аналогично – с преимущественным образованием на первой стадии продукта *транс*-присоединения – реагируют алкины:



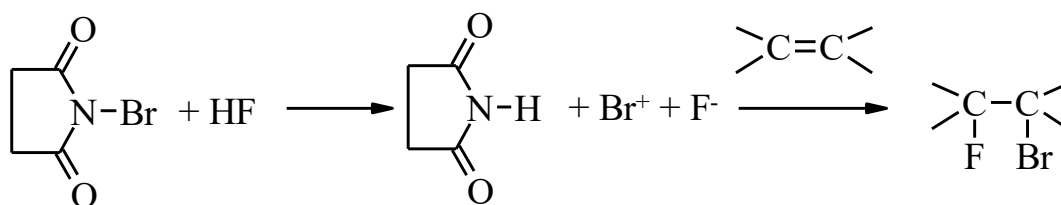
Сопряженные диены при присоединении 1 моля галогена образуют как продукты 1,2-присоединения, так и 1,4-присоединения, причем их соотношение зависит от температуры, например:



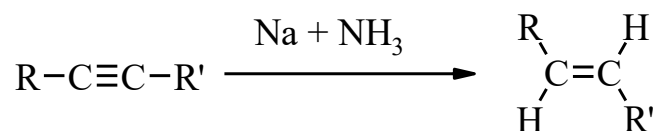
Установлено, что присоединение брома – обратимый процесс, подчиняющийся при низких температурах **кинетическому контролю**, а при более высоких – **термодинамическому контролю**:



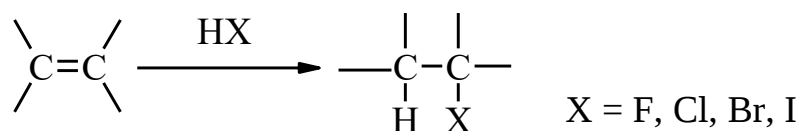
Для введения в молекулу атома фтора используют, в частности, сопряженное присоединение аниона  $F^-$  и связанного с ним катиона по кратной связи в среде HF, например:



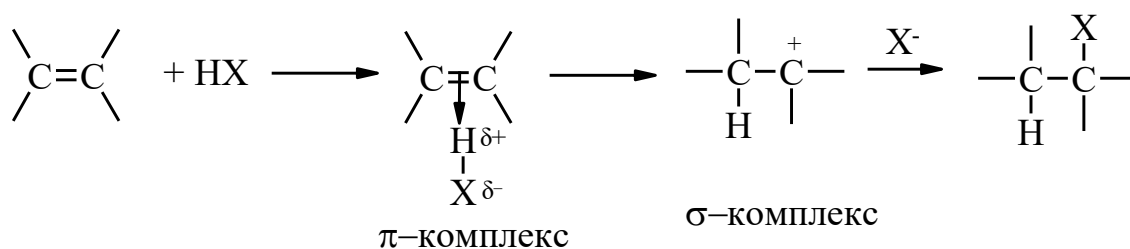
При гидрировании алкинов натрием или литием в жидком аммиаке образуются *транс*-алкены:



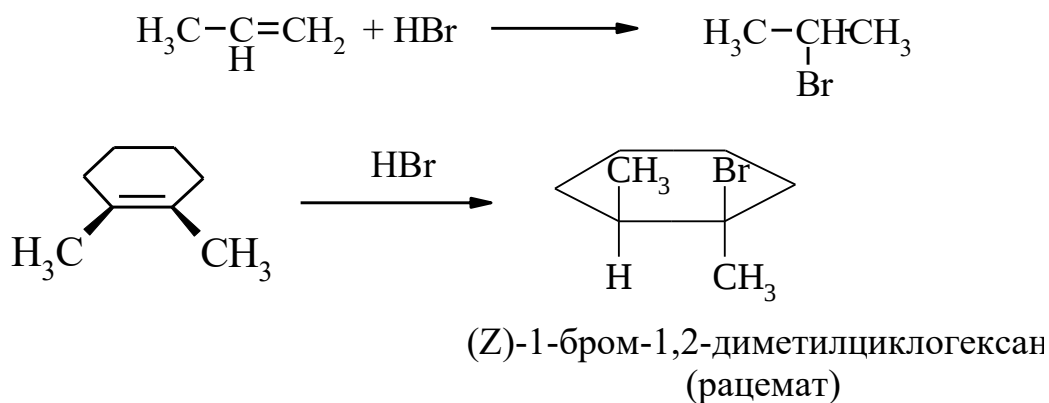
**Гидрогалогенирование.** Присоединение галогеноводородов к кратным связям органических соединений, например:



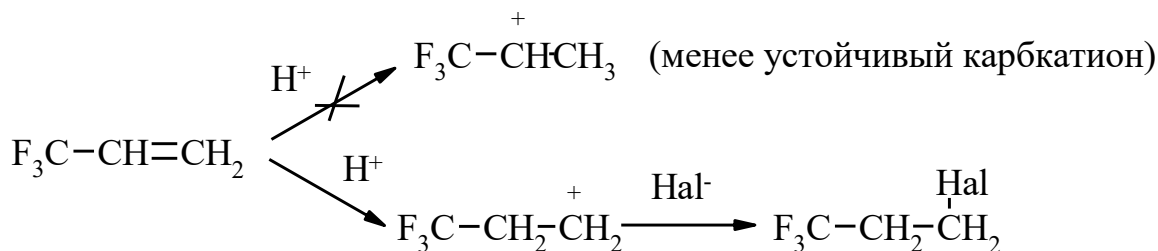
Реакционная способность галогеноводородов возрастает в ряду:  $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ . Реакция протекает по гетеролитическому механизму:



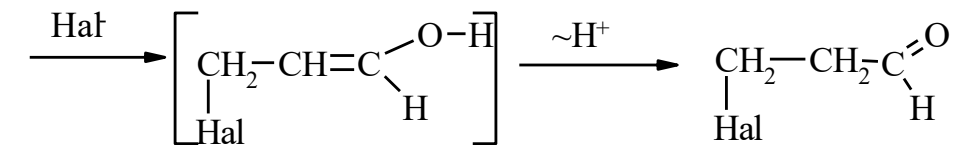
Процесс превращения карбокатиона ( $\sigma$ -комплекса) в продукт реакции протекает очень быстро, причем  $\text{X}^-$  поставляется другой молекулой  $\text{H-X}$ . Гидрогалогенирование является региоселективным (подчиняется **Марковникова правилу** или **Зайцева-Вагнера правилу**) и стереоселективным процессом (протекает как *транс*-присоединение), например:



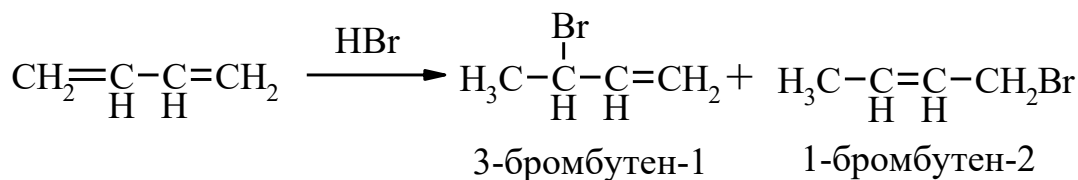
Донорные заместители повышают, а акцепторные понижают реакционную способность олефинов. При наличии индукционного акцептора [ $\text{CF}_3$ ,  $\text{R}_3\text{N}^+$ ] атом галогена присоединяется в  $\beta$ -положение по отношению к нему:



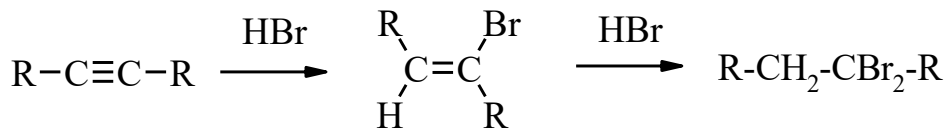
Если связь  $\text{C}=\text{C}$  сопряжена с электроакцепторными группами ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{COOR}$ ,  $\text{CN}$ ), реакция протекает по механизму 1,4-присоединения, и атом галогена также присоединяется в  $\beta$ -положение:



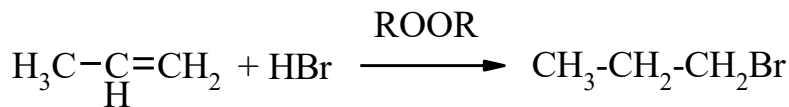
температуры – термодинамический контроль):



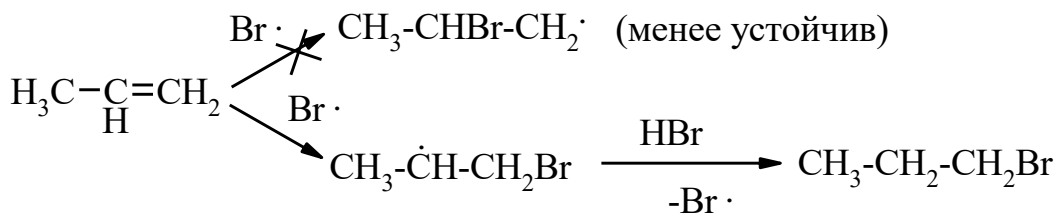
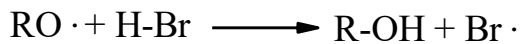
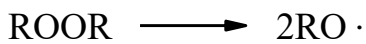
катализатора; реакция протекает в две стадии:



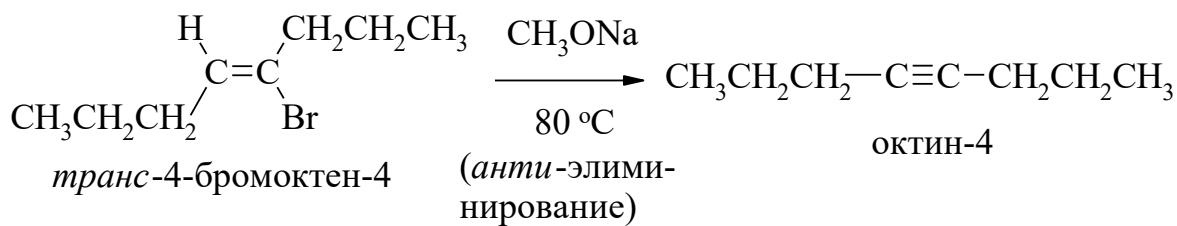
механізму протилежного правила Марковнікова (*ефект Караши*):



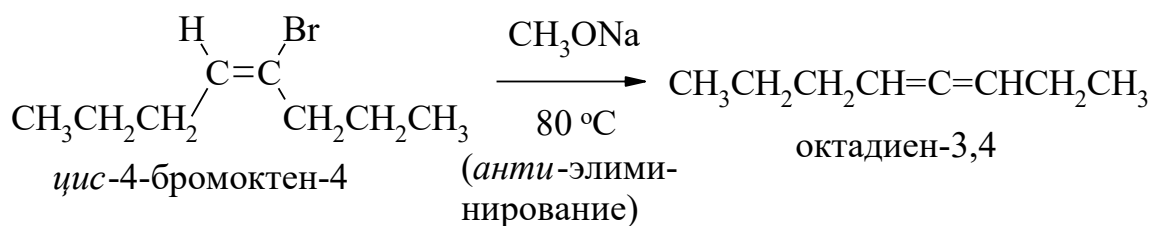
Механизм:



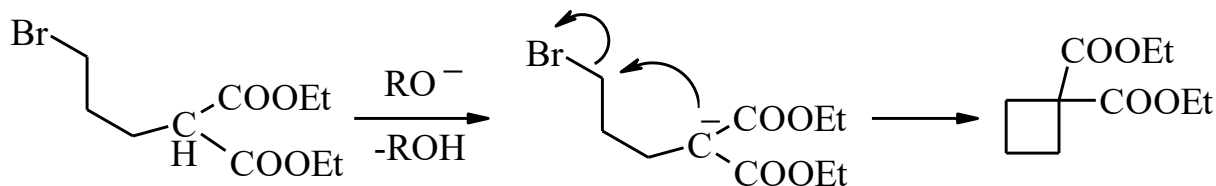
В соответствии со стереоэлектронным требованием **E2-реакции**, при дегидрогалогенировании винилгалогенидов с *транс*-расположением атомов водорода и галогена образуются алкины, например:



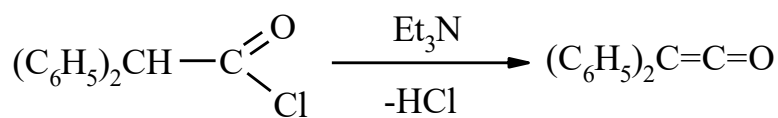
В то же время *цис*-изомерный винилгалогенид образует соответствующий аллен:



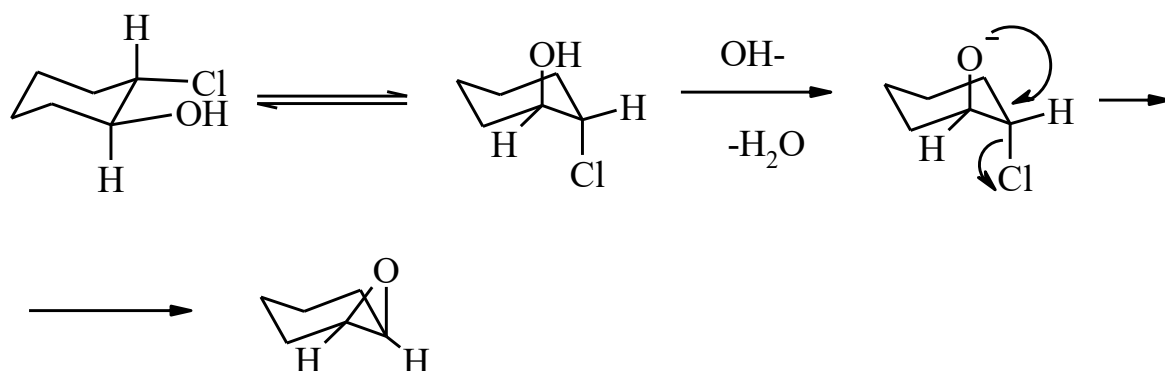
Дегидрогалогенирование используется также для получения производных циклоалканов, например:



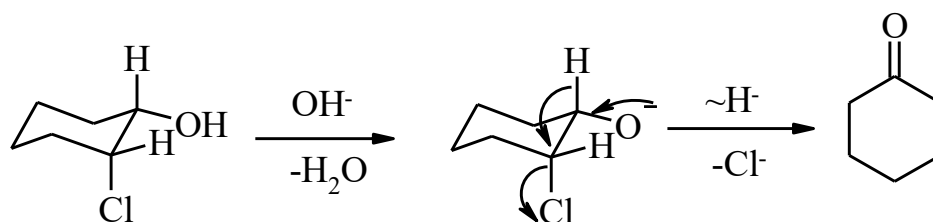
При действии третичных аминов на хлорангидриды карбоновых кислот получают кетены, например:



Из *транс*- и *цис*-2-хлорциклогексанолов в реакцию с образованием α-оксида вступает только *транс*-изомер, в котором реагирующие заместители находятся в 1,2-диаксиальном положении:

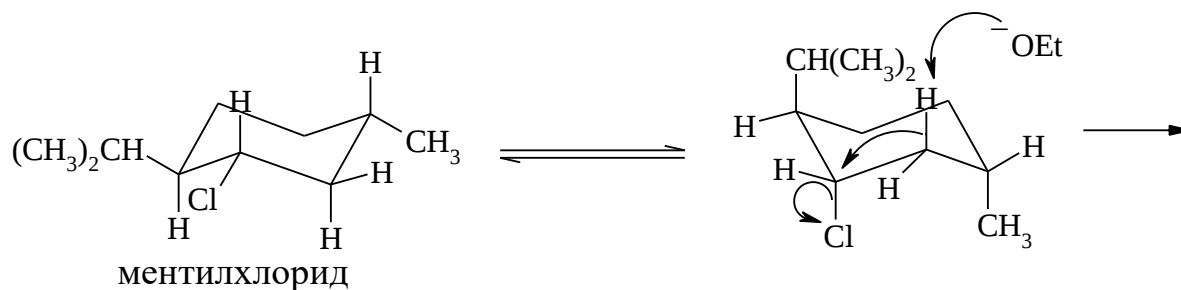


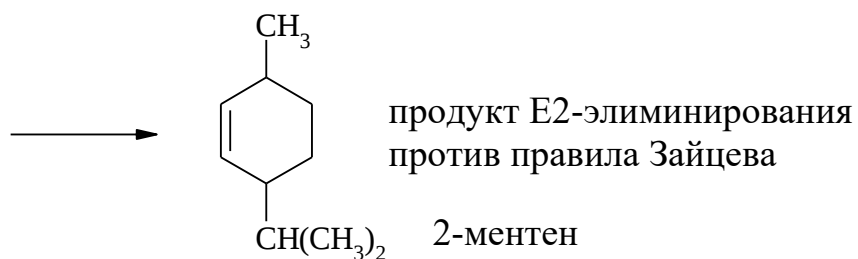
*цис*-Изомер в тех же условиях реагирует иначе с образованием циклогексанона:



Элиминирование в этиленовом ряду с образованием тройной связи подчиняется тому же правилу.

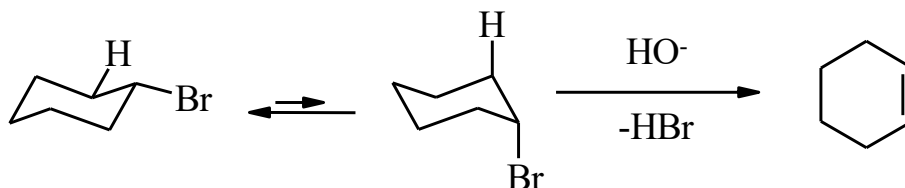
Известно, что в циклогексановом ряду E2-реакции протекают в строгом соответствии со стереоэлектронным требованием *транс*-расположения протона и уходящей группы, т. е. как **анти-элиминирование**. Это соответствует диаксиальному расположению этих групп у vicинальных атомов углерода циклогексанового кольца. Если это требование не может быть выполнено, реакция протекает против правила Зайцева, например:





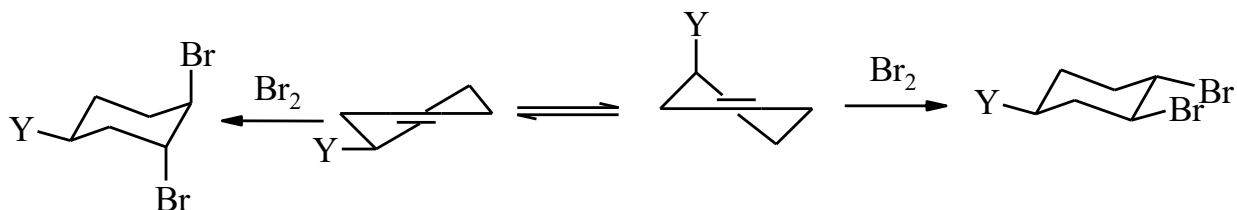
Правило Зайцева не выполняется в этом случае потому, что у ментилхлорида с аксиальным расположением хлора имеется единственный водород в аксиальном положении при соседнем углероде.

Реакционная способность конформеров определяется тем, насколько их структура удовлетворяет стерическим и стереоэлектронным требованиям реакции (стерическая доступность реагирующих групп, *транс*-расположение элиминируемых групп в реакции *E2* и т. д.). Например, дегидробромирование бромциклогексана протекает как *транс*-элиминирование, которое может осуществляться только для аксиальной конформации, несмотря на то, что доля этой конформации в равновесии мала:

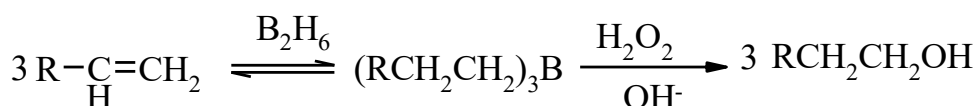


Обобщение экспериментальных данных позволило сформулировать ряд правил относительно реакционной способности конформеров. Например: экваториальные заместители в производных циклогексана более доступны и вступают в реакции с большей скоростью (гидролиз, этерификация и т. п.); при реакциях, в ходе которых удаляется заместитель, аксиальный изомер реагирует быстрее, так как при этом исчезают 1,3-*син*-аксиальные взаимодействия (окисление спиртов, замещение, элиминирование и т.п.); объемистые восстановители вследствие стерических затруднений атакуют карбонильную группу в циклогексанонах с экваториальной стороны с образованием аксиальных спиртов, а менее объемистые ( $\text{LiAlH}_4$ ) – с аксиальной стороны, образуя экваториальные спирты.

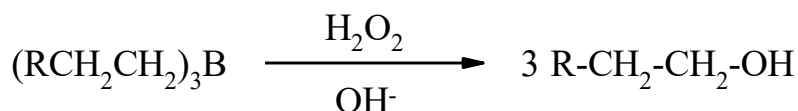
Если в реакции участвуют два конформера, то они, как правило, дают различные продукты, например:



Получить продукт гидратации алкенов против правила Марковникова можно путем их **гидроборирования** и последующей обработки  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочной среде:

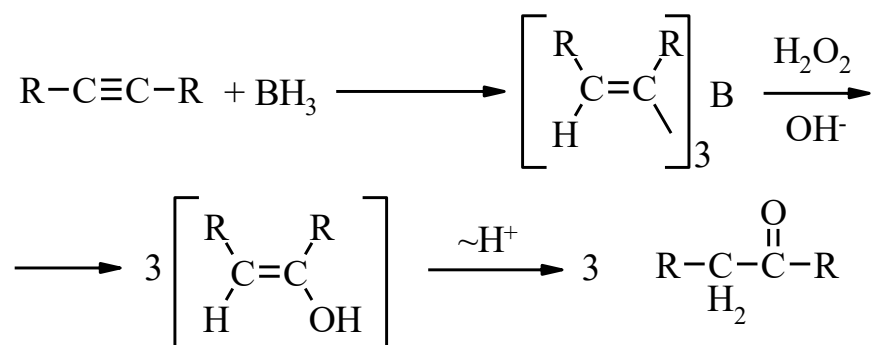


При обработке триалкилборанов пероксидом водорода в щелочной среде образуются соответствующие спирты:



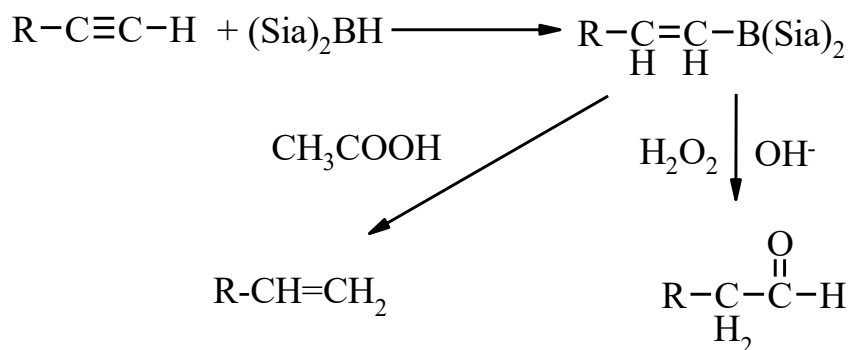
Таким образом, гидроборирование алкенов с последующим окислительным расщеплением равносильно их гидратации против правила Марковникова.

Алкины с неконцевой тройной связью легко образуют тривинилбораны, окислительное расщепление которых приводит к образованию кетонов:

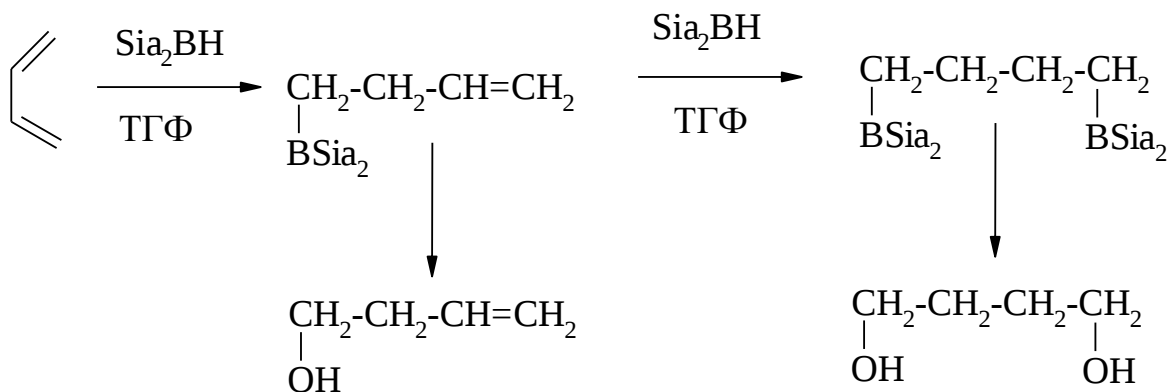


Алкины с концевой тройной связью (терминальные алкины) реагируют с  $\text{BH}_3$  более энергично, причем остановить реакцию на стадии тривинилборана не удастся, т. к. они присоединяют  $\text{BH}_3$  далее. Поэтому в реакцию вводят не

$\text{BH}_3$ , а продукт его присоединения к 2-метилбутену-2 – так называемый дисиамилборан  $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)]_2\text{BH}$  (обозначение –  $(\text{Sia})_2\text{BH}$ ; из-за пространственных затруднений реакция останавливается на стадии присоединения двух молекул):



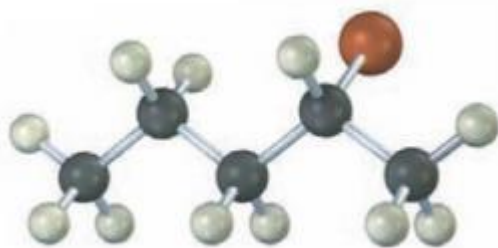
Сопряженные диены региоселективно присоединяют пространственно затрудненный дисиамилборан, образуя в зависимости от соотношения реагентов моно- или диаддукт. Последние при окислительном расщеплении дают ненасыщенные спирты или 1,4-диолы, соответственно:



### Примерные задания для практических занятий и самостоятельной подготовки:

#### Классификация механизмов и типов реакций.

1. Следующий алкилгалогенид может быть получен путем добавления  $\text{HBr}$  к двум различным алкенам. Нарисуйте структуры обоих.

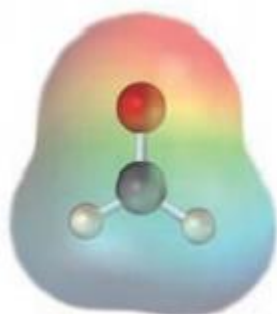


2. Следующая структура представляет карбокатионное промежуточное соединение, образованное в реакции присоединения HBr к двум различным алкенам. Нарисуйте структуры обоих.

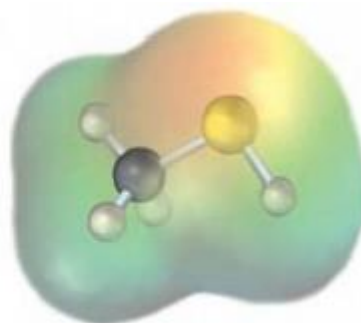


3. На рисунках изображены распределения электронной плотности (a) формальдегида ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) и (b) метантиола ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ). Является ли атом углерода формальдегида электрофильным или нуклеофильным? А как насчет атома метантиольной серы? Объясните.

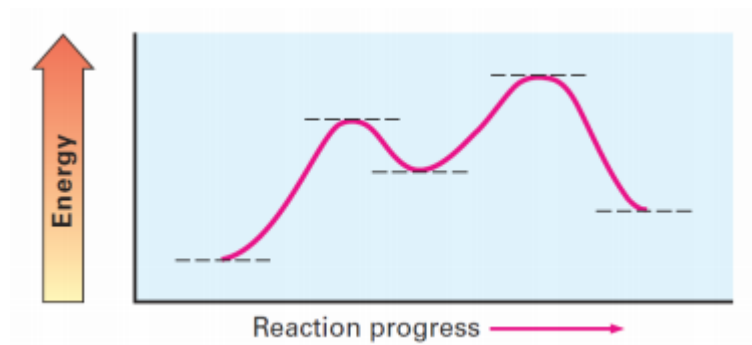
(a)



(b)



4. Посмотрите на следующую энергетическую диаграмму:

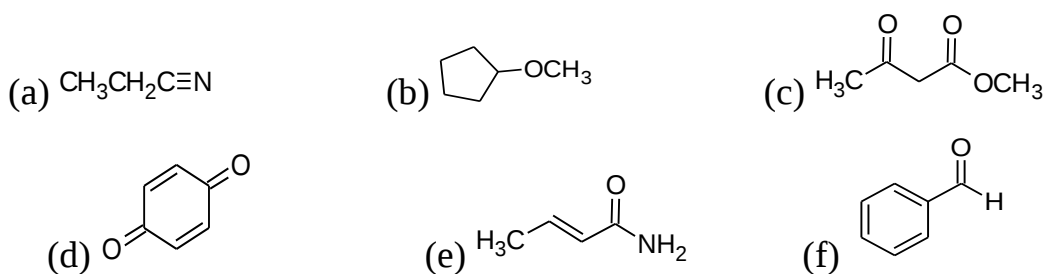


(a) Является ли  $\Delta G^\circ$  для реакции положительным или отрицательным? Поставьте это на диаграмме.

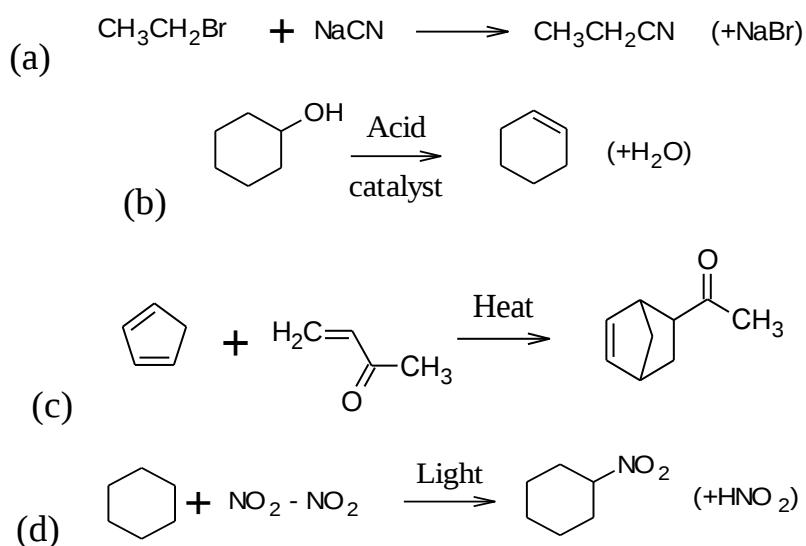
(б) Сколько стадий в реакции?

(с) Сколько существует переходных состояний? Поставьте их на диаграмме.

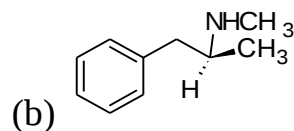
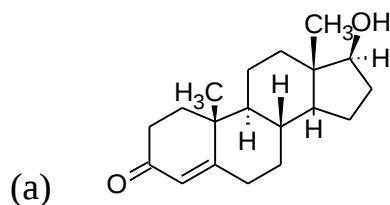
5. Определите функциональные группы в следующих молекулах и покажите полярность каждой из них:



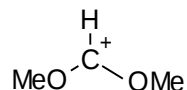
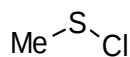
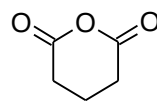
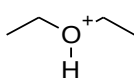
6. Определите типы следующих реакций:



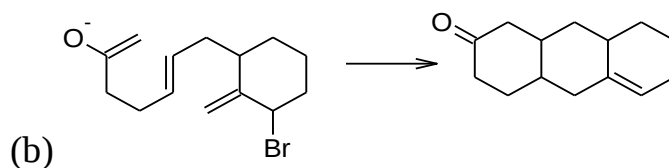
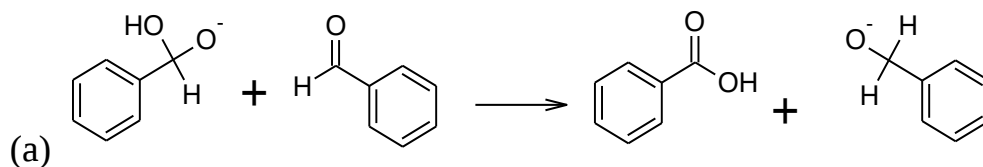
7. Найдите электрофильные и нуклеофильные центры в представленных соединениях:



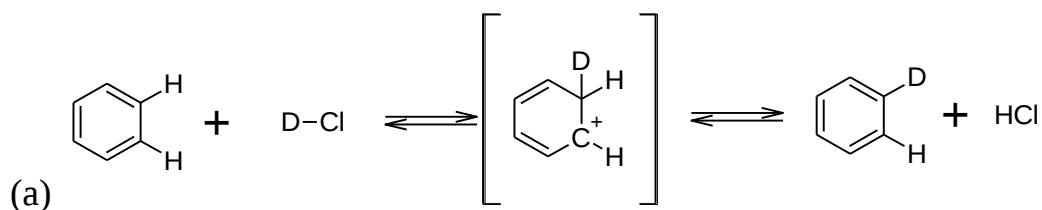
8. Каждая из приведенных ниже молекул электрофильна. Определите, на каких атомах находятся в них электрофильные центры, и напишите механизмы реакций с обобщенным нуклеофилом  $\text{Nu}^-$ , в каждом случае указывая продукт реакции.

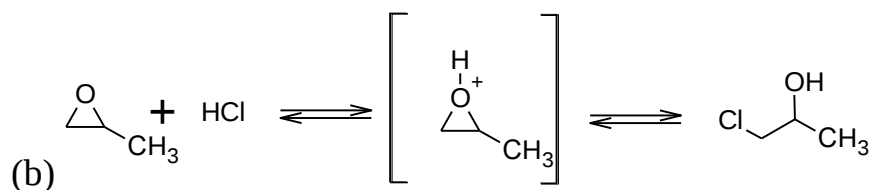


9. Для приведенных ниже реакций разместите на структурах исходных веществ изогнутые стрелки так, чтобы их положение соответствовало продуктам реакции.

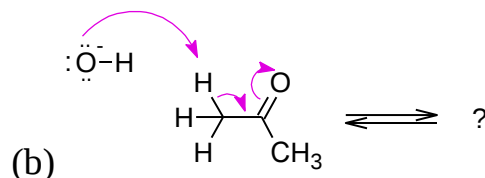
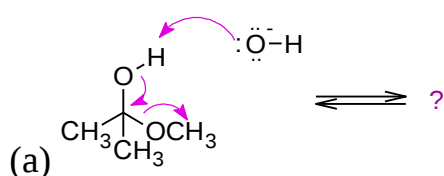


10. Используя стрелки, покажите движения электронов в реакциях:

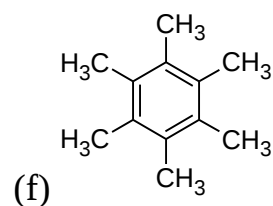
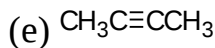
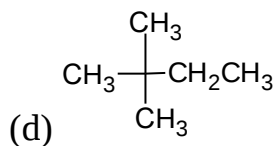
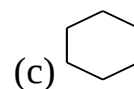
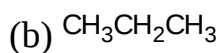
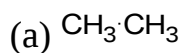




11. Предскажите продукт в реакциях исходя из движения электронов, указанного стрелками:



12. Для какого из следующих соединений радикальное хлорирование дает один моноклорный продукт?

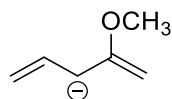


13. Нарисуйте профиль диаграммы реакции для одностадийной экзотермической реакции. Отметьте части, которые представляют реагенты, продукты, переходное состояние, энергию активации и теплоту реакции.

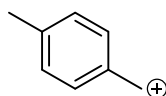
14. Нарисуйте диаграмму энергии реакции для двухступенчатой эндотермической реакции с ограничивающей скоростью второй стадией.

**Влияние структуры реагентов на реакционную способность.**

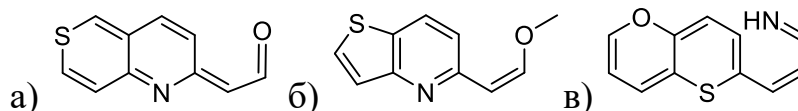
1. Нарисуйте основные (вносящие наибольший вклад) резонансные структуры, показывающие распределение заряда в данном анионе. Сколько  $\sigma$ -,  $n$ - и  $\pi$ -электронов в этом анионе?



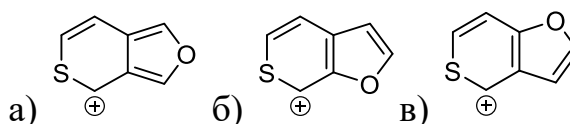
2. Нарисуйте основные (вносящие наибольший вклад) резонансные структуры, показывающие распределение заряда в данном катионе. Сколько  $\sigma$ -,  $n$ - и  $\pi$ -электронов в этом катионе?



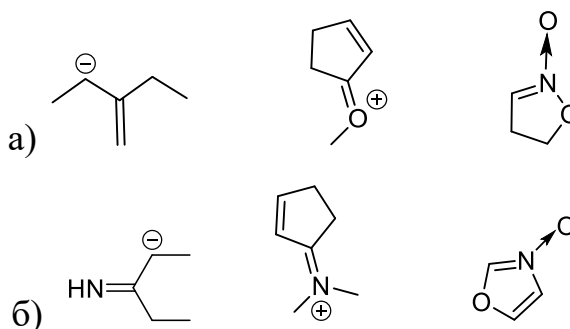
3. Для приведенных ниже соединений нарисуйте значимые (вносящие заметный вклад) резонансные структуры, укажите неподеленные электронные пары и количество  $\pi$ -электронов.

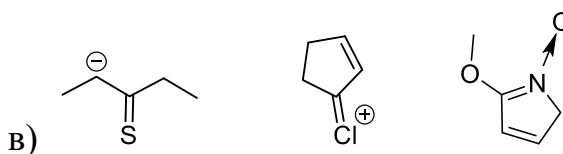


4. Изобразите основные резонансные структуры, показывающие распределение заряда в приведенном ниже катионе. Какая из них вносит наибольший вклад и почему? Сколько  $n$ - и  $\pi$ -электронов в катионе?

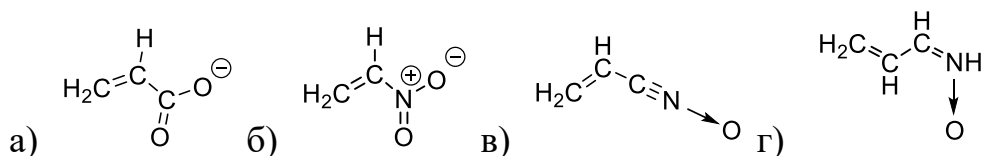


5. Обозначьте на приведенных ниже структурах  $\pi$ - и  $n$ -электроны и аргументируйте выбранные Вами места их предпочтительной локализации:

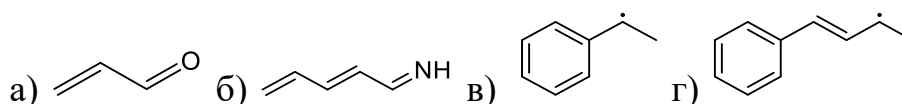




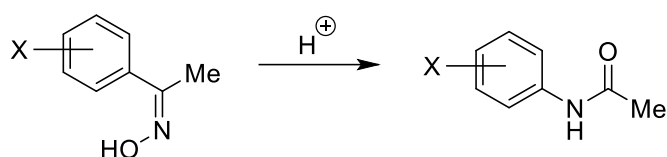
6. Изобразите значимые резонансные структуры молекул, изображенных ниже:



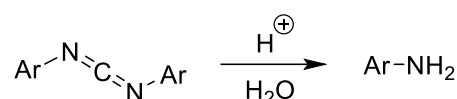
7. С использованием резонансных структур предскажите распределение электронной (спиновой) плотности в приведенных ниже структурах.



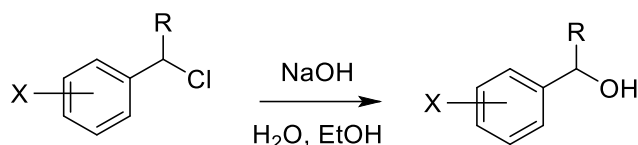
8. Значение параметра  $\rho$  для мигрирующего арила в катализируемой кислотой перегруппировке Бекмана равно  $-2,0$ . Что можно сказать о лимитирующей стадии?



9. В растворе кислоты гидролиз этого карбодиимида имеет  $\rho = -0,8$ . Какой механизм может это объяснить?

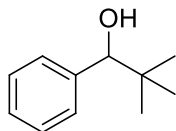


10. Объясните различия между этими значениями  $\rho$  с помощью механизмов реакций. В обоих случаях изменяется кольцо, помеченное X. Для  $R=H$   $\rho = -0,3$ , но для  $R=Ph$   $\rho = -5,1$ .

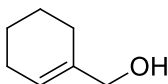


### Основные типы промежуточных частиц

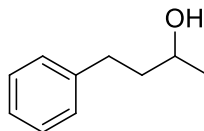
1. Для каждого из следующих спиртов определите, какой катион будет образовываться - первичный, вторичный, третичный, аллильный или бензиловый при протонировании кислорода с последующей потерей воды.



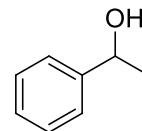
(a)



(b)

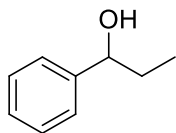


(c)

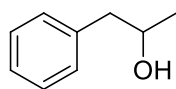


(d)

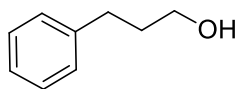
2. Какой из катионов будет образовываться быстрее при кислотной дегидратации:



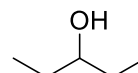
(a)



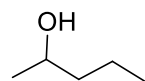
(b)



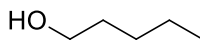
(c)



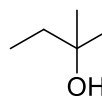
(d)



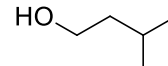
(e)



(f)

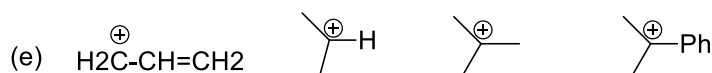
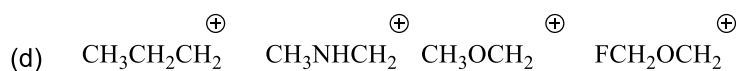
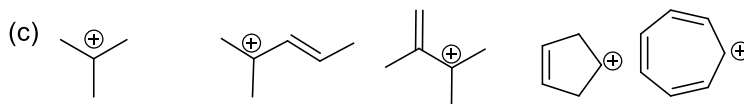
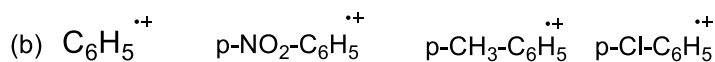
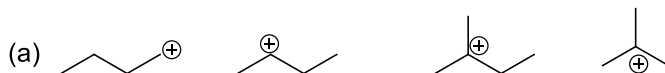


(g)

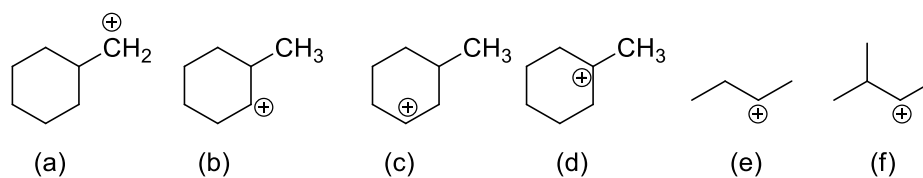


(h)

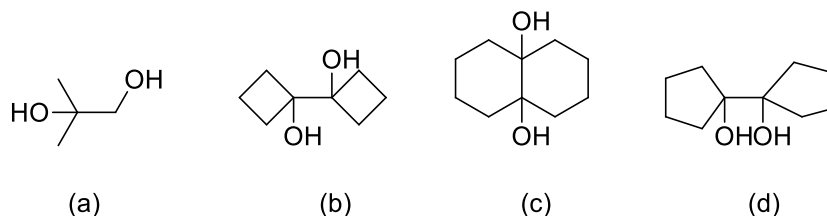
3. Пронумеруйте следующие промежуточные частицы в соответствии со стабильностью (сначала наиболее стабильные).



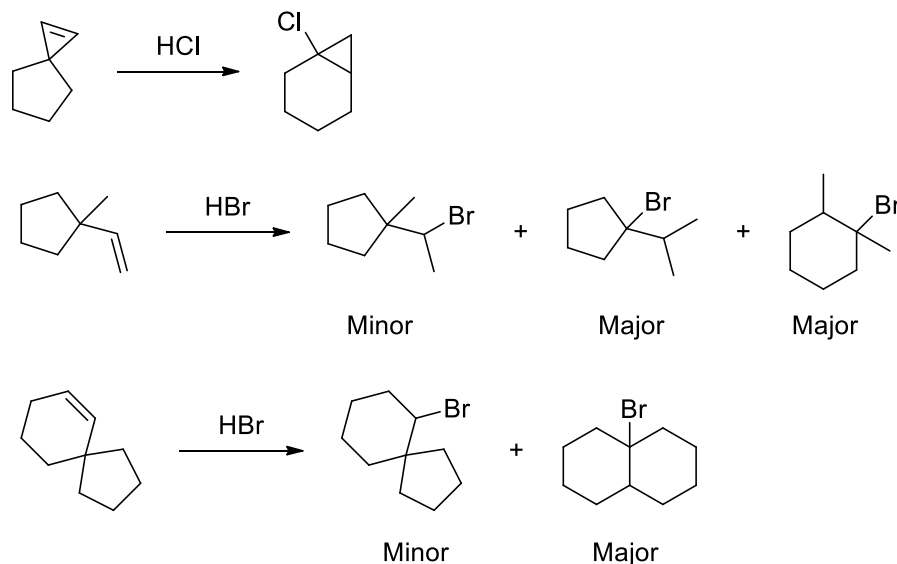
4. Для какого из следующих карбокатионов возможна перегруппировка?



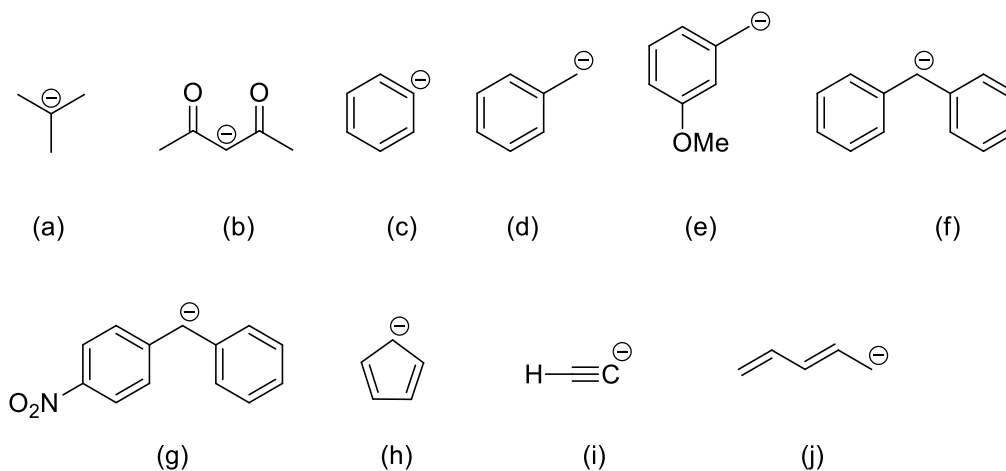
5. Напишите возможные продукты реакции при обработке данных субстратов кислотой.



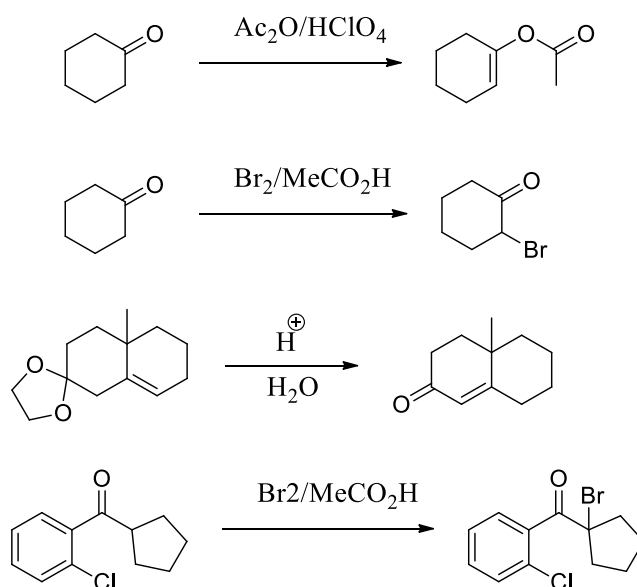
6. Напишите механизмы, которые учитывают следующие продукты.



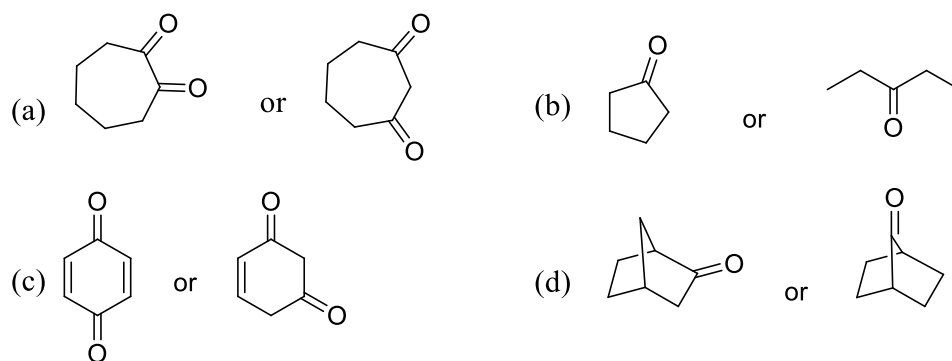
7. Расположите следующие карбанионы в порядке стабильности.



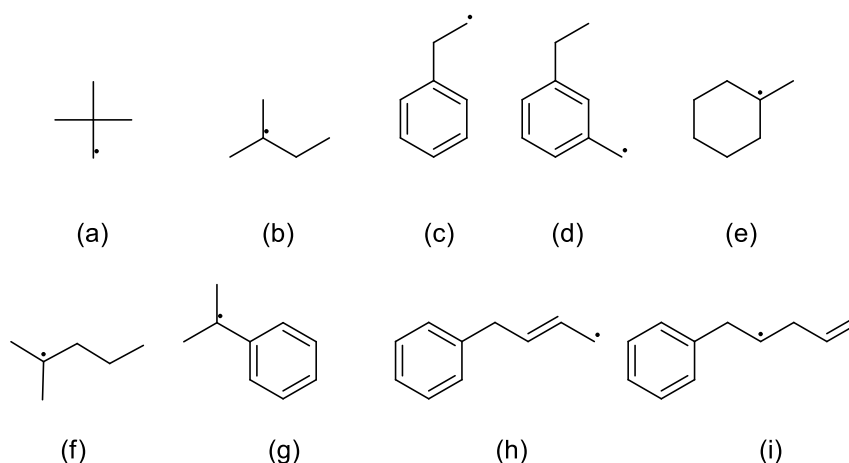
8. Предложите механизмы для следующих реакций и объясните, почему образуются эти продукты.



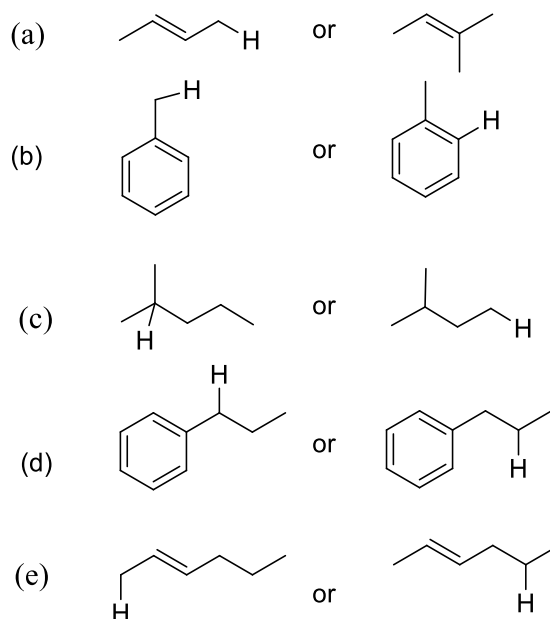
9. Какое из соединений наиболее подвержено енолизации. Обоснуйте свой выбор в каждом конкретном случае.



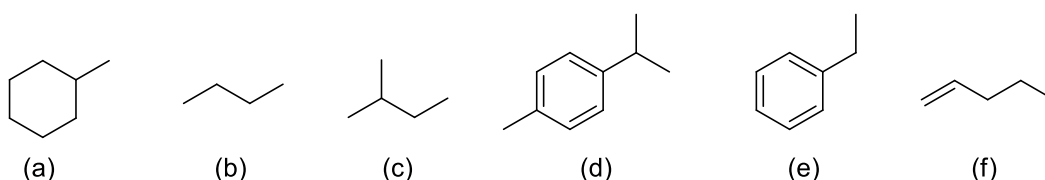
10. Классифицируйте следующие радикалы как первичные, вторичные, третичные, бензильные или аллильные.



11. В каком случае при расщеплении связи C-H образуется наиболее стабильный радикал:



12. Предскажите, какой водород будет предпочтительно замещен в результате свободнорадикального бромирования каждого из следующих соединений.



### Катализ

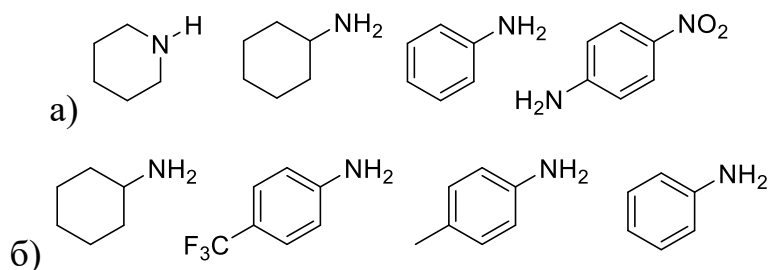
1. Какие из перечисленных ниже соединений и ионов можно отнести к кислотам, а какие к основаниям Бренстеда:  $\text{HCl}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{-C(O)-NH}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ , ацетилен, толуол,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{-C(O)-NH}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ , пропен,  $\text{BaO}$ , 1-бутин,  $\text{LiF}$ , диметиловый эфир, формальдегид,  $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{Li}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{KNH}_2$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ ,  $\text{HOCl}$ . Какие из указанных выше соединений и ионов могут проявлять свойства и кислот, и оснований (амфотерные свойства)?

2. Напишите для следующих кислот сопряженные им основания:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HCOOH}$ , ацетилен, трихлорметан, бензол, ацетон,  $\text{NH}_2\text{-C(O)-NH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $[\text{CH}_3\text{-C(=OH)NH}_2]^+$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $[\text{O}_2\text{N-}$

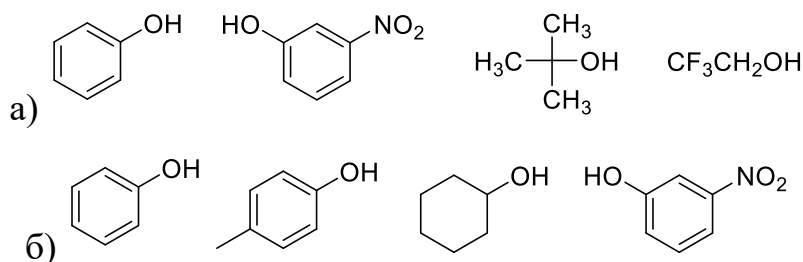
$\text{OH}_2^+$ ,  $\text{HO-SO}_2\text{-F}$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}_2]^+$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Напишите для следующих оснований сопряженные им кислоты:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_2\text{-C(O)-NH}_2$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , ацетон,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{HC}\equiv\text{C}^-$ ,  $\text{CH}_3^-$ ,  $^-\text{CH}_2\text{C(O)CH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_2$ .

3. Какие из перечисленных ниже соединений и ионов относятся к кислотам, а какие к основаниям Льюиса:  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , этанол,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{SO}_3$ , метиламин, цианид-анион,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{H-F}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{-Mg-I}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Br}^+$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KH}$ ,  $\text{HF}_2^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-SeH}$ ,  $\text{CH}_3\text{S}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{S-Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{C}^+=\text{O}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ . Какие из указанных выше соединений и ионов могут проявлять свойства и кислот, и оснований Льюиса (амфотерные свойства)?

4. Расположите амины в порядке увеличения их основности. Объясните свой выбор.



5. Расположите спирты в порядке увеличения их кислотности. Ответ поясните.



### Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду.

Существуют четыре основных механизма нуклеофильного замещения в карбоциклических ароматических системах:

- через образование арильного катиона ( $S_N1$ ), – по механизму присоединения-отщепления (через образование комплекса Мейзенгеймера,  $S_NAr$ ),
- по механизму отщепления-присоединения (кине-замещение, ариновый механизм),
- по анион-радикальному механизму ( $S_{RN}1$ ).

$S_N1$ . Первый из этих механизмов, связанный с образованием арильного катиона, реализуется крайне редко, так как образование арильного карбкатиона менее выгодно, чем алкильного. Это связано со следующими причинами:

- вакантная орбиталь катионного центра не перекрывается ни с ароматической  $\pi$ -системой, ни с орбиталями соседних C–H-связей, что препятствует какой-либо ее стабилизации;
- вакантная орбиталь катионного центра имеет гибридизацию  $sp^2$ , а не  $p$ .
- не происходит изменения геометрии, уменьшающего стерическое отталкивание между заместителями.
- невозможно содействие растворителя нуклеофильное (то есть образующийся катион хуже сольватируется). На практике это приводит к тому, что такой механизм может реализовываться только при реакциях арилдиазониевых катионов, когда уходящей группой является очень стабильная молекула азота.

$S_NAr$ . Замещение через образование комплекса Мейзенгеймера,  $S_NAr$ , является наиболее распространенным механизмом нуклеофильного замещения в ароматическом ядре. Механизм замещения двухстадийный, с образованием анионного интермедиата, в котором заряд делокализован по бывшей ароматической системе.

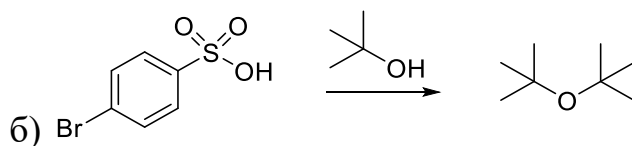
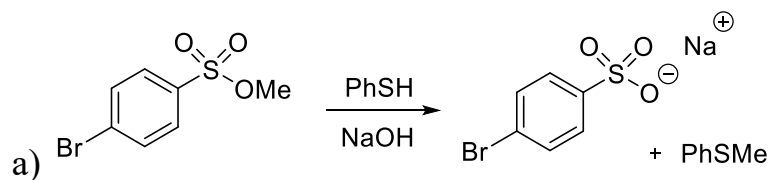
Для взаимодействия с нуклеофилом используется одна из вакантных  $\pi^*$ -орбиталей. Если атака происходит в положение, занимаемое потенциальной уходящей группой, может произойти вторая стадия, при

которой элиминирует уходящая группа. Чаще всего первая стадия определяет скорость реакции, но иногда – в случае образования очень стабильного интермедиата или наличие очень плохой уходящей группы – при которых вторая стадия становится скоростьюопределяющей. Так как интермедиат является изоэлектронным с пентадиенильным анионом, его сильно стабилизируют электроноакцепторные заместители в *орто*- или *пара*-положении относительно положения входящего нуклеофила. Самый мощный эффект оказывает нитрогруппа; трифторметил-, циано- и карбонильная группы также благоприятствуют замещению. В случае, если заместителем является атом галогена, его активирующего акцепторного влияния недостаточно, и полигалогенароматические углеводороды реагируют по такому механизму лишь в случае наличия нескольких атомов галогена в *орто*- или *пара*-положении к уходящей группе. При отсутствии электроноакцепторных заместителей такой механизм не реализуется. Одним из наиболее характерных признаков протекания нуклеофильного замещения по механизму  $S_NAr$  является порядок реакционной способности замещения галогена ( $F > Cl > Br > I$ ) обратный по отношению к обычно наблюдаемому в реакциях замещения в галогенидах.

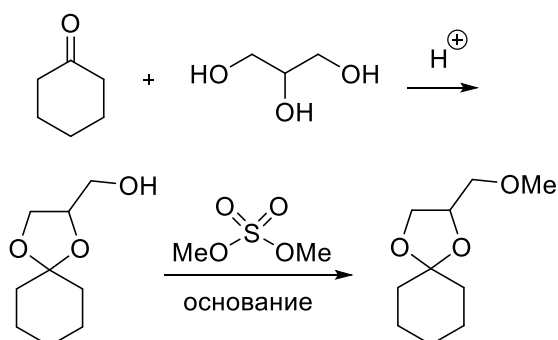
Отщепление-присоединение. Если в субстрате отсутствуют активирующие электроноакцепторные заместители, замещение может происходить по ариновому механизму.

$S_{RN}1$ . Этот механизм также не требует активации сильными электроноакцепторными заместителями, хотя значения реакционного параметра  $\rho$  при протекании замещения по этому механизму положительны. Ключевой особенностью реакции является образование анион-радикала арилгалогенида с последующей его фрагментацией и взаимодействием образовавшегося арильного радикала с нуклеофилом.

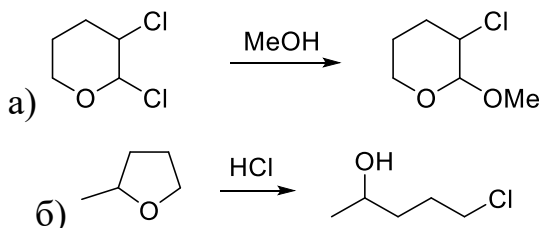
1. Предложите механизмы следующих реакций и прокомментируйте, почему вы выбрали механизм  $S_N1$  или  $S_N2$ .



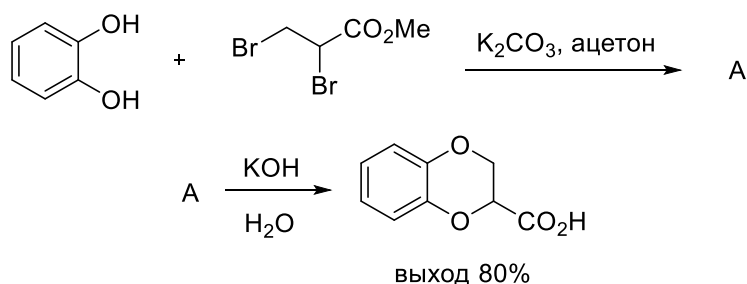
2. Напишите механизмы следующих реакций. Почему для проведения первой реакции выбрана кислотная среда, а для проведения второй – щелочная?



3. Напишите механизмы приведенных ниже реакций и объясните, почему образуются именно эти продукты.

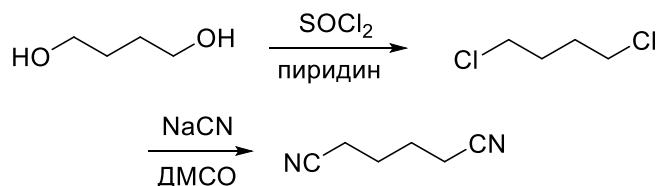


4. Ниже представлена первая стадия получения доксазоцина (торговое название кардура) – лекарства для снижения давления, производимого фирмой Pfizer. Напишите механизмы этих реакций и прокомментируйте выбор оснований для их проведения.

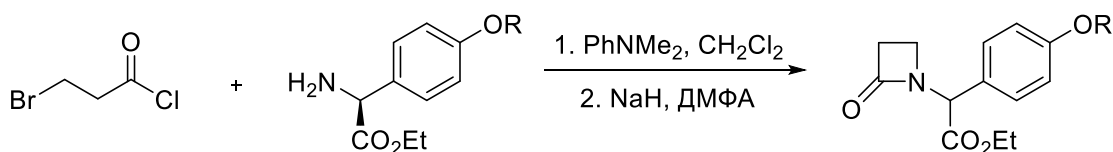


5. Предложите механизмы приведенных ниже реакций, объясните выбор реагентов и растворителей. Каким образом конечный продукт можно

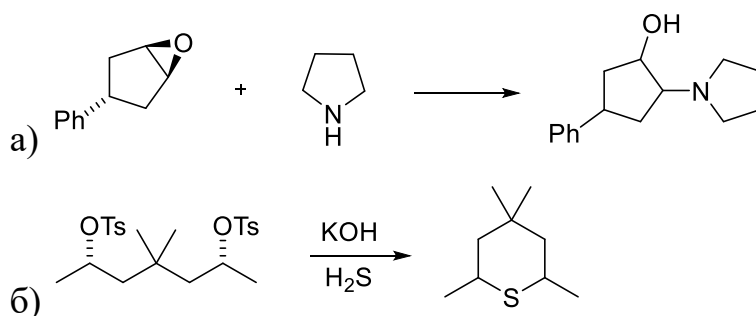
превратить в диэтиловый эфир гександиовой кислоты [диэтиладипат  $\text{EtO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{Et}$ ]?



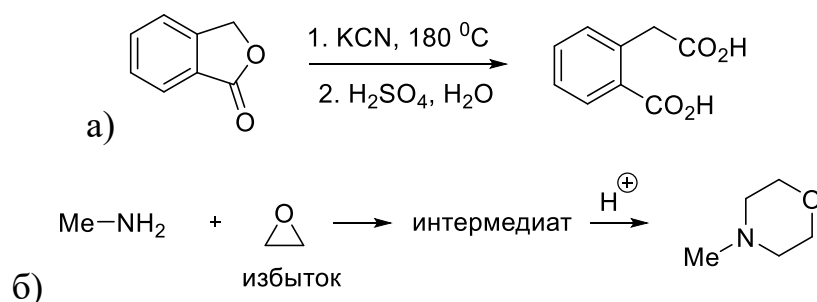
6. Напишите механизмы приведенных ниже реакций и укажите стереохимию образующегося продукта.



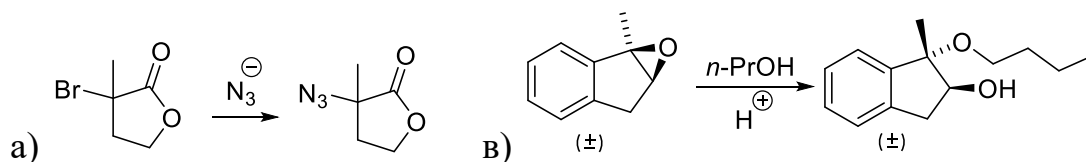
7. Предскажите стереохимию приведенных ниже продуктов реакций. Будут ли они образовываться в виде единственного диастереомера? энантиомерно чистыми? рацемическими? какими-либо еще?

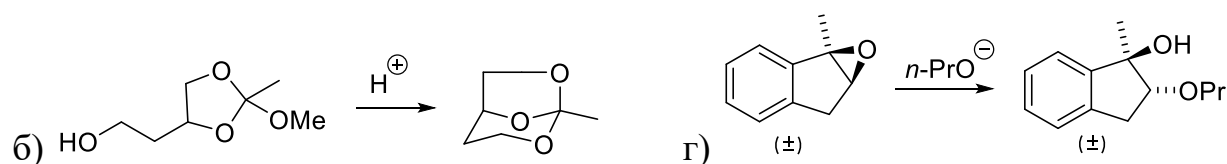


8. Идентифицируйте интермедиаты, образующиеся в приведенных ниже синтезах, и предложите механизм для каждой реакции.



9. Укажите причины, по которым эти реакции протекают по механизму  $\text{S}_{\text{N}}1$  или  $\text{S}_{\text{N}}2$ .





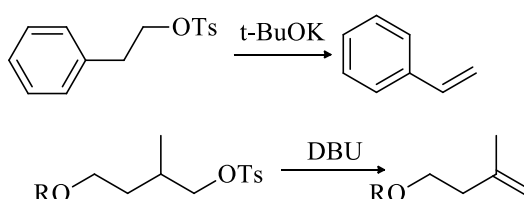
## Реакции элиминирования.

Большинство реакций  $\beta$ -отщепления малых молекул в органической химии происходят гетеролитически под действием нуклеофильных реагентов (оснований). Классическим примером такой реакции является дегидрогалогенирование алкилгалогенидов под действием алкоголятов щелочных металлов. Существуют три основных механизма нуклеофильного  $\beta$ -отщепления в алифатических системах.

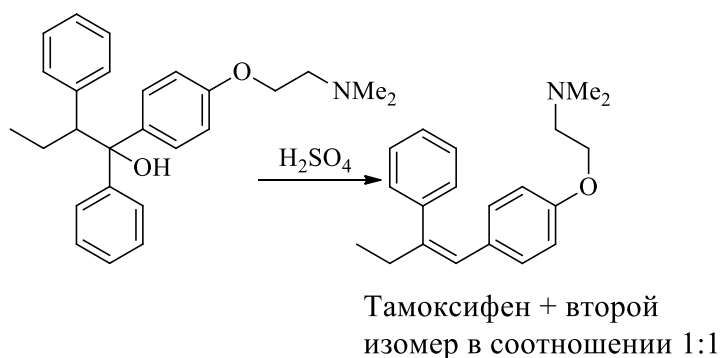
В механизме E1 скоростьопределяющей стадией является мономолекулярная ионизация субстрата с образованием промежуточного карбкатиона, то есть тот же процесс, что и в механизме нуклеофильного замещения  $S_N1$ , поэтому такое отщепление называется карбкатионным. Различие с реакцией  $S_N1$  заключается в том, что в реакции элиминирования происходит отщепление протона. Механизм E2 является согласованным и включает бимолекулярное переходное состояние, в котором отщепление протона в  $\beta$ -положении к уходящей группе сопровождается одновременным отщеплением уходящей группы. Механизм E1cb, как и E1, включает в себя два этапа, но порядок отщепления обратный. Депротонирование с образованием карбанионного интермедиата предшествует отрыву уходящей группы. Механизмы E1cb могут быть подразделены на E1cb неравновесный и E1cb предравновесный (в зависимости от того, является ли стадия образования промежуточного карбаниона скоростьопределяющей или нет). Если анион образуется обратимо (E1cb предравновесный), то может быть обнаружен обмен протонов с растворителем. Если образование карбаниона является скоростьопределяющей стадией (E1cb неравновесный), то этого не

происходит. То, по какому из этих механизмов будет протекать отщепление, определяется, прежде всего, легкостью разрыва связи C–X в условиях процесса. Чем лучшей уходящей группой является X, тем меньше система нуждается в предварительном «стимулировании» путем отрыва протона из β-положения и тем более катионоподобным становится переходное состояние. На это влияет не только природа уходящей группы и структура субстрата, но и условия реакции.

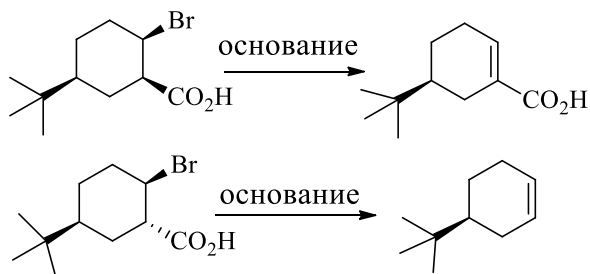
1. Напишите механизмы для этих реакций.



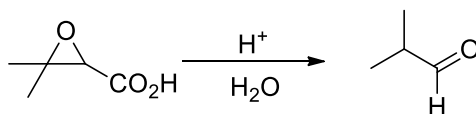
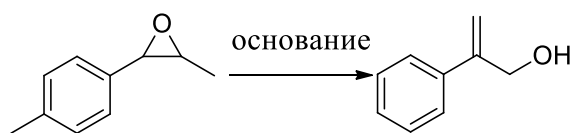
2. Напишите механизм реакции элиминирования, приводящей к тамоксифену, и объясните, почему образуется смесь цис- и транс-алкенов.



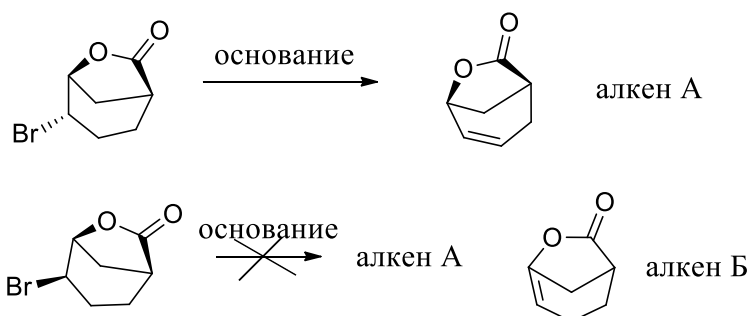
3. Объясните, почему результаты этих двух реакций столь различны.



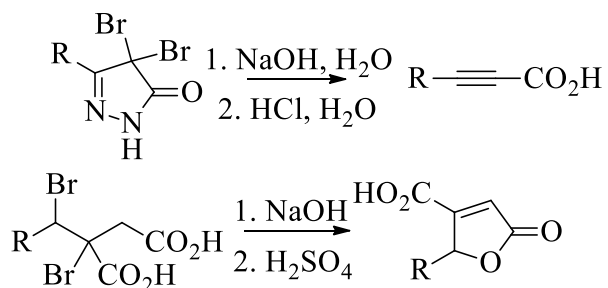
4. Напишите механизмы реакций элиминирования для следующих двух эпоксидов:



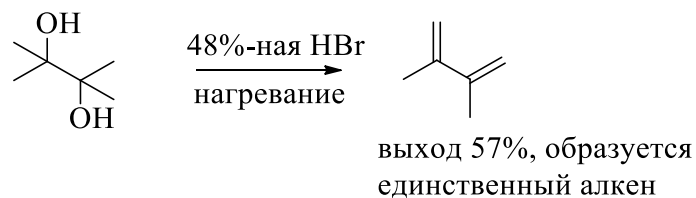
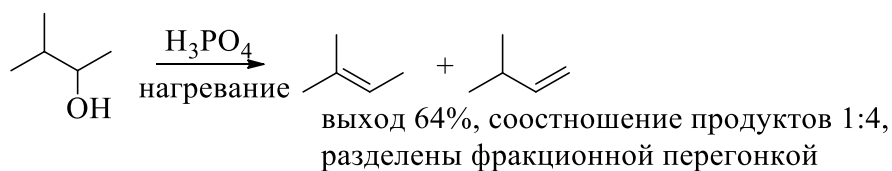
5. Только один из показанных диастереомерных бромидов вступает в реакцию элиминирования, образуя алкен А. Почему? Ни один из бромидов не может образовать алкен Б. Почему?



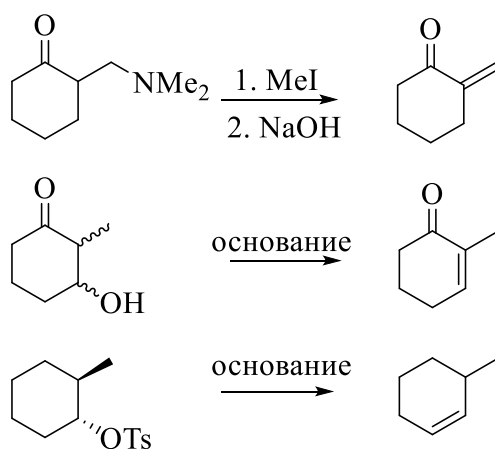
6. Предложите механизмы для следующих реакций, уделяя особое внимание стадиям элиминирования:



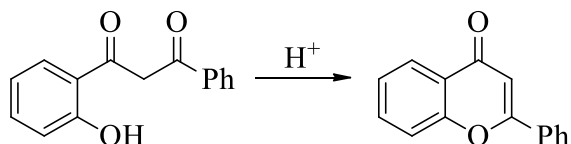
7. Предложите механизмы для двух приведенных ниже реакций элиминирования. Почему первая реакция приводит к смеси алкенов, а во второй образуется единственный продукт?



8. Объясните положение двойных связей в алкенах, образующихся в следующих реакциях элиминирования:

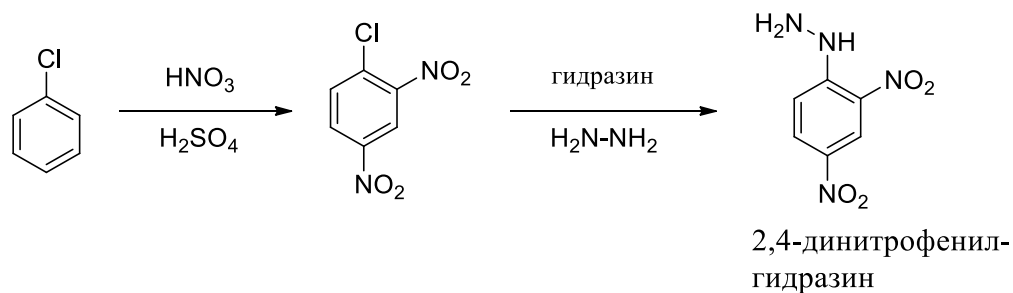


9. Почему реакция элиминирования более предпочтительна, чем образование полуацетала, при катализируемой кислотой циклизации данного кетона?

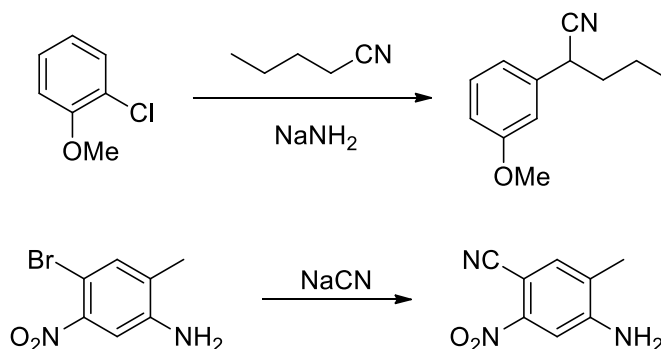


### Электрофильное замещение в ароматических системах

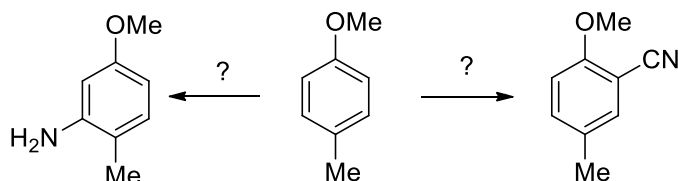
1. Предложите механизм всех стадий синтеза 2,4-динитрофенилгидразина.



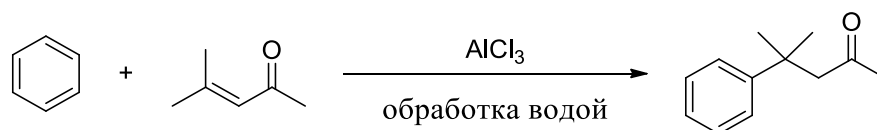
2. Предложите механизмы следующих реакций и объясните, что определило ваш выбор:



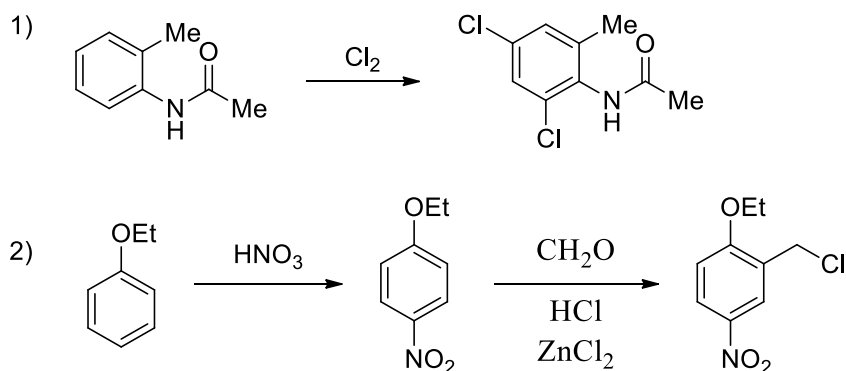
3. Как можно превратить изображенное ниже ароматическое соединение в показанные на схеме производные?



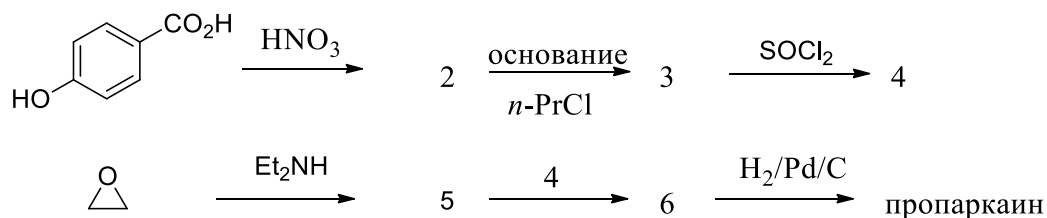
4. Предложите механизм следующей реакции:



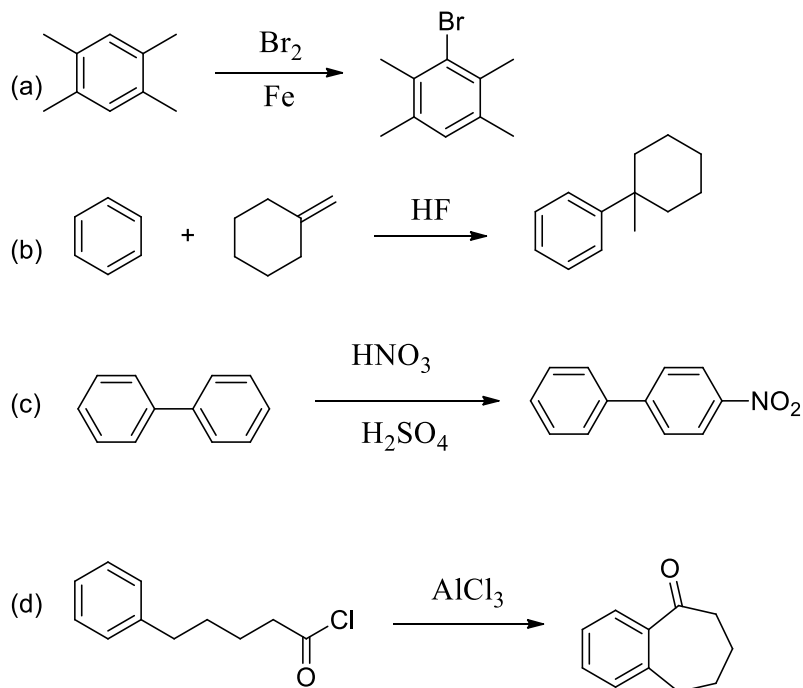
5. Напишите механизм следующих реакций, объясняя направление замещения:



6. Местный анестетик пропаркаин получают с помощью данной последовательности реакций. Определите структуру каждого продукта. Изобразите механизм каждой стадии и объясните, почему образуются именно такие продукты.



7. Изобразите механизмы следующих реакций:

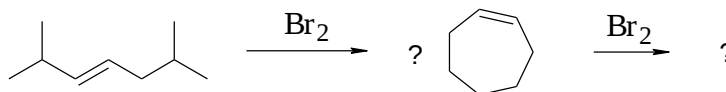


### Электрофильное присоединение по кратным связям.

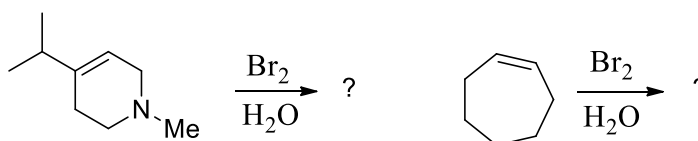
Процессы присоединения и отщепления формально противоположны друг другу, и в некоторых случаях реакция в зависимости от условий может происходить в любом направлении. Например, катализируемая кислотой гидратация алкенов и дегидратация спиртов являются известным примером реакций, которые составляют такую пару присоединение-отщепление. Другой не менее известной парой реакций присоединения-отщепления является гидрогалогенирование и дегидрогалогенирование, хотя эти реакции не являются обратимыми в обычном смысле этого слова, потому что протекают в разных условиях. Присоединение происходит в кислом растворе, тогда как для отщепления требуется основание. Поэтому естественно, что реакция, обратная нуклеофильному отщеплению, носит название электрофильного присоединения ( $\text{Ad}_\text{E}$ ).

Когда обратимые реакции присоединения и отщепления проводятся в одинаковых условиях, они идут по тому же механизму, но в противоположных направлениях. Принцип микроскопической обратимости гласит, что механизм обратимой реакции одинаков в прямом и обратном направлениях. Промежуточные соединения и переходные структуры, участвующие в процессе присоединения, такие же, как в реакции отщепления. При этих обстоятельствах механизмические выводы о реакции присоединения применимы к реакции отщепления и наоборот. Обратимая катализируемая кислотой реакция алкенов с водой является хорошим примером. В ней участвуют два промежуточных продукта: карбокатион и протонированный спирт. Направление реакции контролируется условиями, которые можно регулировать в пользу любой стороны равновесия (например, изменением температуры, концентрации реагентов или продуктов).

1. Предложите механизм и продукты следующих реакций:



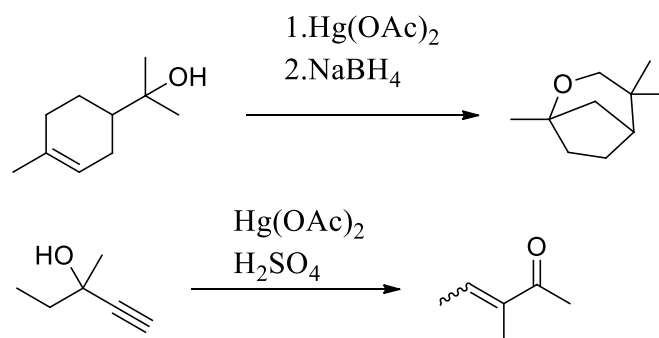
2. Какие продукты образуются при присоединении бромной воды к приведенным ниже алкенам ?



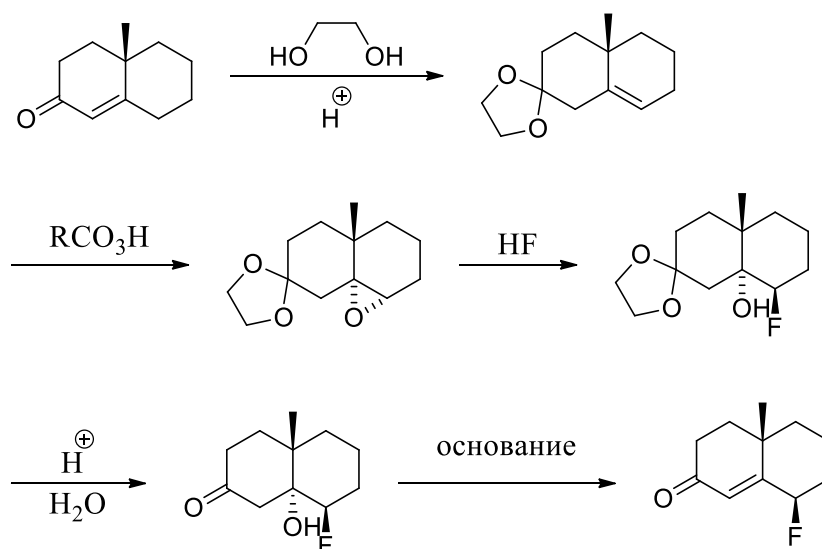
3. Объясните результат следующей реакции:



4. Предложите механизмы следующих реакций



5. Рассмотрите приведенную схему синтеза. Приведите механизм каждой стадии синтеза и объясните регио-и стереохимию реакций:



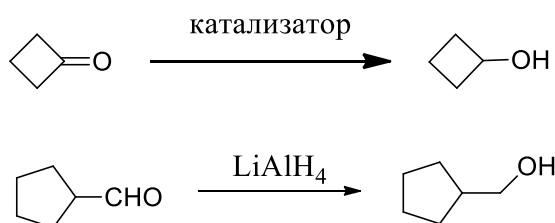
### Нуклеофильное присоединение к C=O кратной связи.

Реакции присоединения по карбонильной группе являются одними из наиболее распространенных в органической химии. Связь C=O сильно поляризована, и на атоме углерода карбонильной группы имеется значительный положительный заряд, что делает его электрофильным и реакционноспособным по отношению к атаке нуклеофила.

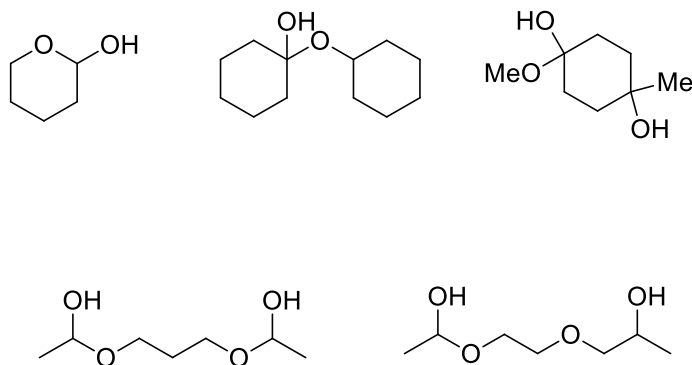
В том случае, если нуклеофил не содержит кислых протонов в вицинальном положении к образующемуся после протонирования анионного интермедиата спирту, например, в случае C-нуклеофилов, реакция обычно останавливается на стадии образования спирта. В том случае, если в нуклеофиле имеются кислые протоны, то возможно отщепление молекулы воды с образованием соединения с кратной связью; такое направление

реакции характерно, например, для аминов. При этом надо отметить, что в случае, если заместители являются сильными акцепторами электронной плотности, отщепление  $\text{H}_2\text{O}$  не характерно и реакция также останавливается на образовании продукта с тетраординированным атомом углерода. Если один из заместителей в карбонильном соединении имеет достаточно кислый атом водорода в вицинальном положении по отношению к группе  $\text{C}=\text{O}$ , то реакция может протекать с образованием функционализированного алкена. Вследствие того, что лимитирующей стадией реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе является атака нуклеофила, то реакция обычно ускоряется при увеличении положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы. Таким образом, реакция ускоряется либо при увеличении электроноакцепторных свойств заместителей, либо при связывании атома  $\text{O}$  с электрофильными частицами, то есть при катализе кислотой Бренстеда ( $\text{E} = \text{H}$ ) или Льюиса.

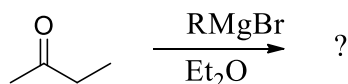
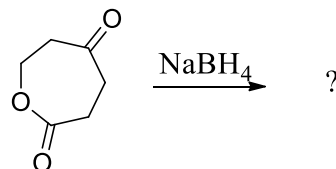
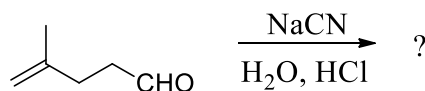
1. Напишите механизмы следующих реакций



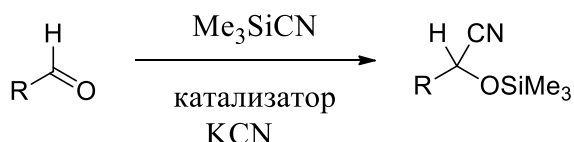
2. Каждое из приведенных ниже соединений является полуацеталем, а значит, образуется из спирта и карбонильного соединения. Напишите структуры исходных веществ для синтеза каждого соединения.



3. Какие продукты должны образовываться в приведенных ниже реакциях? В каждом случае предложите механизм, подтверждающий ваши предположения.

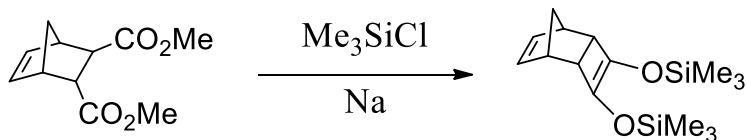


4. Ниже показан один из способов синтеза циангидрина. Предложите детальный механизм этого процесса.

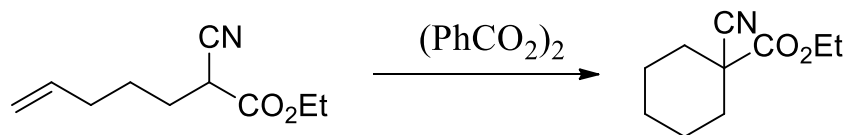


### Реакции свободно-радикального замещения.

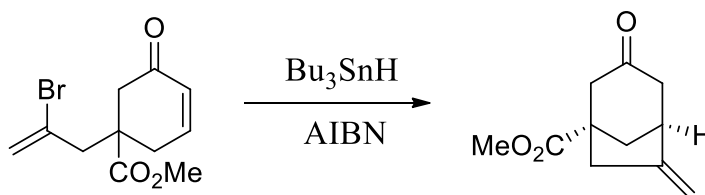
1. Предложите механизм реакции и объясните необходимость использования  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .



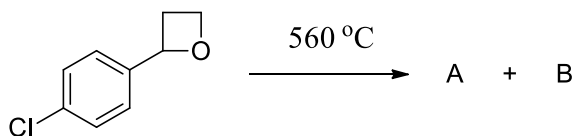
2. Предложите механизм приведенной ниже реакции и объясните размер образующегося цикла. Каким может быть минорный продукт?



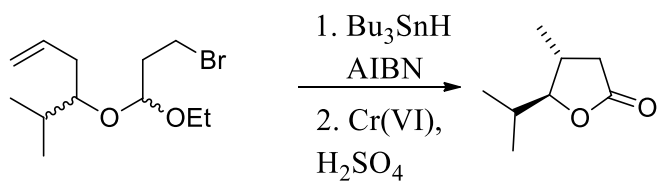
3. Предложите механизм, описывающий наблюдаемую селективность. Изобразите конформации продукта реакции.



4. Нагревание приведенного ниже соединения при 560 °С дает два продукта, спектральные данные которых приведены ниже. Каковы эти продукты и как они образовались?

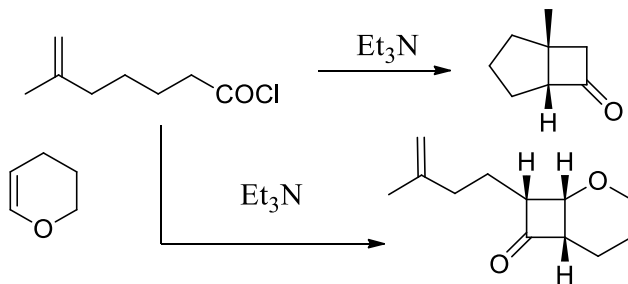


5. Предложите механизм приведенной ниже реакции, который объясняет, почему из смеси исходных диастереомеров образуется единственный диастереомер продукта реакции? Есть ли здесь иные формы селективности?

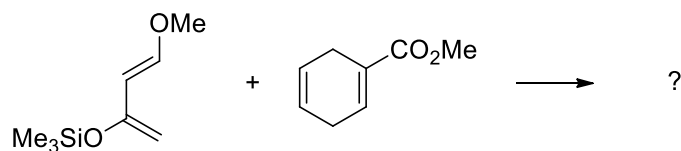


### Синхронные процессы.

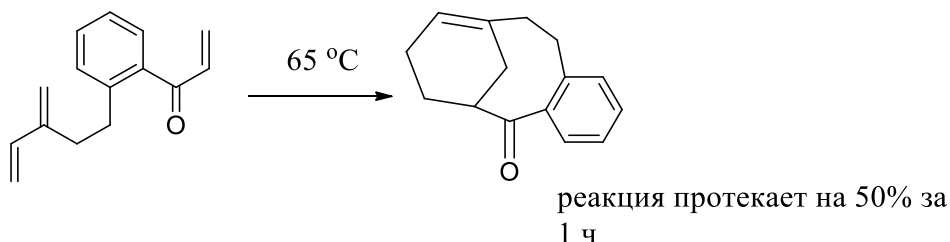
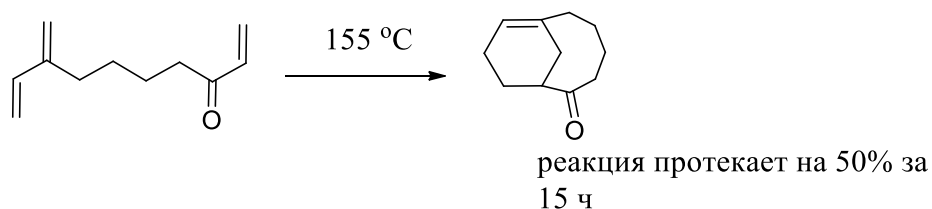
1. Приведите механизмы данных реакций, объясняя стереохимию.



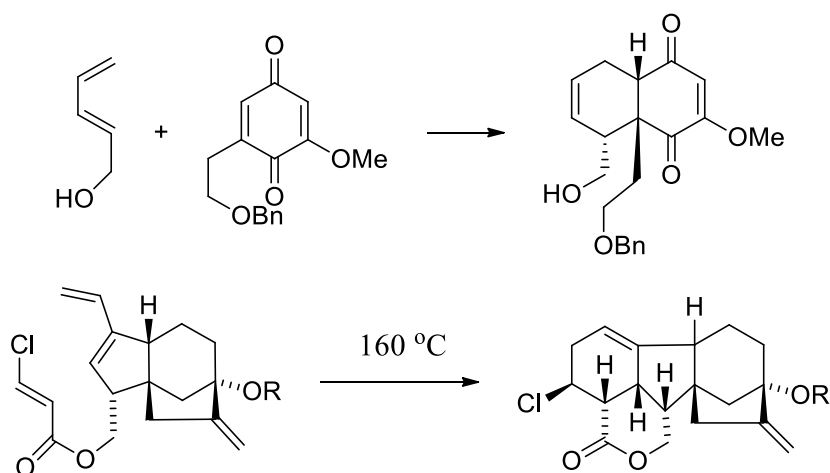
2. Предскажите строение продукта этой реакции Дильса–Альдера.



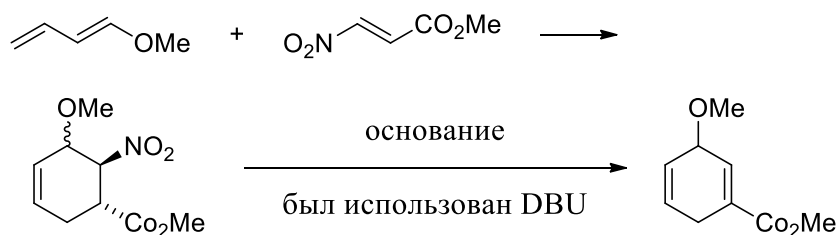
3. Прокомментируйте различие в скоростях двух приведенных ниже реакций. Установлено, что вторая протекает примерно в 10<sup>6</sup> раз быстрее, чем первая.



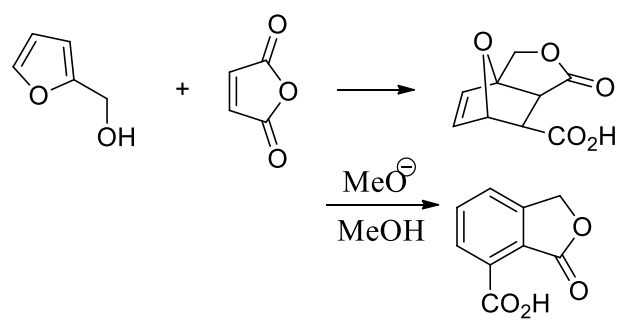
4. Объясните образование единственных продуктов в следующих реакциях:



5. Объясните, почему эта реакция Дильса–Альдера протекает полностью регио- и стереоспецифично, но не стереоселективно. Каков механизм второй стадии? Какой альтернативный метод получения данного конечного продукта можно предложить, и чем он лучше показанного здесь?



6. Предложите механизмы приведенных ниже реакций и прокомментируйте стереохимию первого продукта.



## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

### *Основная*

1. Органическая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие для вузов : в 3 т. Т. I / В. Ф. Травень. — 4-е изд. (эл.). — Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 401 с.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — (Учебник для высшей школы). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10".

ISBN 978-5-9963-2939-7(Т. I)

ISBN 978-5-9963-2938-0

### *Дополнительная.*

1. Шабаров Ю.С. Органическая химия, М: Химия, 1996, Т1,Т2.
2. Нейланд О.Я Органическая химия, М: Высшая школа, 1990.
3. Веселовская Т.К., Мачинская И.В. Вопросы и задачи по органической химии, М: Высшая школа, 1988.
4. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии, М: Химия, 1977, Л: Химия, 1979.
5. Потапов В.М. Стереохимия, М: Химия, 1988.
6. Казицина Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М: Изд.-во Моск. ун-та, 1974.

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ и ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ**  
**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования**  
**«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Методические указания по организации и проведению самостоятельной  
работы**

# **Механизмы органических реакций**

для направления подготовки  
04.04.01 Химия  
Направленность (профиль) «Органическая химия»

Ставрополь, 2025

## Содержание

|                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Пояснительная записка                                                                                | 3  |
| <a href="#"><u>Требования к представлению и оформлению результатов</u></a><br>самостоятельной работы | 5  |
| Критерии оценки самостоятельной работы                                                               | 10 |
| Рекомендуемая литература                                                                             | 12 |

### **Цель самостоятельной работы:**

1. Систематизировать современные процессы интеграции Российского высшего образования в общеевропейскую и мировую образовательную практику; раскрыть сущность проблем организации учебно-воспитательного процесса на современном этапе развития высшего образования; обобщить требования к подготовке.

2. Подобрать такой дидактический материал для самостоятельной работы, который бы позволил применить полученные знания на практике и развивать инициативу, активность и творческие способности.

3. Помочь студентам в формировании у них обоснованной гуманистической идеологии, в осмыслении с этих позиций новаторских и традиционных педагогических систем, своего собственного жизненного и педагогического опыта.

Основными **формами работы и контроля** аспирантов являются:

**Индивидуальное решение** репродуктивных, реконструктивных и творческих **заданий**, позволяющих оценивать и диагностировать уровень обученности, уровень умений и навыков по дисциплине.

**Собеседование** - форма учебной деятельности, специальная беседа преподавателя на темы, связанные с изучаемой дисциплиной, рассчитанная на выяснение объема знаний аспиранта по определенному разделу, теме, проблеме и т. п., позволяющая оценить их умение аргументировать собственную точку зрения, предполагающая всестороннее обсуждение какого-либо вопроса, проблемы или сопоставлении информации, идей, мнений, предложений.

**Реферат** – раскрытие сущности исследуемой проблемы, включающее обращение к различным точкам зрения на вопрос, а также изложение собственных взглядов на нее.

## Требования к представлению и оформлению результатов самостоятельной работы

**Индивидуальное решение** репродуктивных, реконструктивных и творческих **заданий**, позволяющих оценивать и диагностировать уровень обученности, уровень умений и навыков студентов по дисциплине.

Для подготовки к выполнению задания следует изучить и проанализировать рекомендованную литературу и на их основании подготовиться к изложению темы.

При проверке задания оцениваются

- уверенное владение материалом;
- умение четко и логично излагать свои мысли;
- умение творчески подходить к решению основных проблем темы;
- самостоятельность мышления, умение отстаивать свою позицию в ходе последующих дискуссий,
- самостоятельная и выразительная устная речь, полностью раскрывающая суть проблематики задания.

**Собеседование** - форма учебной деятельности, специальная беседа преподавателя с аспирантом на темы, связанные с изучаемой дисциплиной, рассчитанная на выяснение объема знаний аспиранта по определенному разделу, теме, проблеме и т.п., позволяющая оценить их умение аргументировать собственную точку зрения, предполагающая всестороннее обсуждение какого-либо вопроса, проблемы или сопоставлении информации, идей, мнений, предложений.

Принципиальные отличия заданий базового уровня от повышенного заключаются в большем объеме фактов и событий, в сравнительно-аналитическом характере изложения материала, его теоретической (методологической) составляющей.

Для подготовки к каждой теме следует изучить и законспектировать рекомендованные источники и научную литературу и на их основании подготовиться к указанным в методических материалах вопросам для

обсуждения.

При подготовке к ответу предоставляется право пользования указанными конспектами.

При проверке задания, оцениваются:

- активное участие в работе;
- уверенное владение материалом;
- умение четко и логично излагать свои мысли;
- умение творчески подходить к решению основных вопросов темы;
- самостоятельность мышления,
- полное соответствие конспекта установленным требованиям;
- самостоятельная устная речь, полностью раскрывающая суть проблематики собеседования.

**Реферат** – раскрытие сущности исследуемой проблемы, включающее обращение к различным точкам зрения на вопрос, а также изложение собственных взглядов на нее.

### **Структура и содержание реферата**

Структура реферата включает в себя следующие элементы:

- титульный лист;
- оглавление;
- введение;
- основная часть;
- заключение;
- список литературы и источников;
- приложение.

*Титульный лист* – это информация о выходных данных вашей работы. Он является первой страницей научной работы и заполняется по строго определенным правилам. Титульный лист не нумеруется.

В *оглавлении* текста последовательно излагаются названия пунктов реферата с указанием страницы, с которой начинается каждый пункт.

Заголовки оглавления должны точно повторять заголовки в тексте. Сокращать или давать их в другой формулировке, последовательности и соподчиненности по сравнению с заголовками в тексте нельзя. Заголовки одинаковых ступеней рубрикации необходимо располагать друг под другом. Заголовки каждой последующей ступени смещают на три–пять знаков вправо по отношению к заголовкам предыдущей ступени. Все заголовки начинают с прописной буквы без точки на конце. Последнее слово каждого заголовка соединяют отточием с соответствующим ему номером страницы в правом столбце оглавления.

*Введение к работе.* Здесь обычно обосновываются актуальность выбранной темы, цель и содержание поставленных задач, формулируются объект и предмет исследования, указывается избранный метод (или методы) исследования.

*Содержание глав основной части* должно точно соответствовать теме реферата и полностью её раскрывать. Эти главы должны показать умение автора сжато, логично и аргументировано излагать материал. Важно понимать, что каждая глава должна представлять собой законченное произведение. Её следует начинать постановкой рассматриваемой задачи, а завершать четкими, аргументированными выводами. Все приводимые в работе данные обязательно следует сопровождать подстрочной ссылкой на источник, описание которого должно приводиться в соответствии с требованиями библиографических стандартов. Как правило, основная часть реферата состоит из 2–3 глав, которые в случае необходимости разбиваются на параграфы.

Реферат заканчивается заключительной частью, которая так и называется «*заключение*». Этот синтез – последовательное, логически стройное изложение полученных итогов и их соотношение с общей целью и конкретными задачами, поставленными и сформулированными во введении.

После заключения помещается *библиографический список использованной литературы*, куда включаются оригинальные тексты,

монографические исследования, научные статьи, учебные пособия и др. Каждый включенный в такой список литературный источник должен иметь отражение в тексте реферата. Если автор реферата делает ссылку на какие-либо заимствованные факты или цитирует работы других авторов, то он должен обязательно указать в подстрочной ссылке, откуда взяты приведенные материалы. Список литературы должен включать не менее 10 источников.

**Объем реферата** должен составлять не менее 24 страниц машинописного текста. Объем приложений не ограничивается.

### **Общие требования к оформлению реферата**

Текст реферата должен быть напечатан на одной стороне стандартного листа белой односторонней бумаги формата А4 (210×297 мм) через полтора интервала (размер шрифта – 14) с применением черных чернил с полями вокруг текста. Размер левого поля 30 мм, правого – 10 мм, верхнего – 20 мм, нижнего – 20 мм. При таких полях каждая страница должна содержать приблизительно 1800 знаков (30 строк, по 60 знаков в строке, считая каждый знак препинания и пробел между словами также за печатный знак).

Текст перепечатывается в строго последовательном порядке. Не допускаются разного рода текстовые вставки и дополнения, помещаемые на отдельных страницах или на оборотной стороне листа, и переносы кусков текста в другие места. Все сноски и подстрочные примечания перепечатываются (через один интервал) на той странице, к которой они относятся. Все страницы нумеруются, начиная с титульного листа. Цифру, обозначающую порядковый номер страницы, ставят в правом углу верхнего поля листа (на первой и второй странице цифру, обозначающую порядковый номер, не ставят).

Приложение для рефератов является желательным, но необязательным элементом. В приложение обычно входят различные таблицы, графики, схемы, рисунки и т.п. Приложения помещают после списка использованных библиографических источников в порядке их упоминания в тексте. Каждое

приложение следует начинать с нового листа. Приложение не входит в параметры минимального объема работы

### **Критерии оценки самостоятельной работы**

Критерии оценивания результатов самостоятельной работы разработаны с учетом требований ФГОС ВО. Задания, выносимые на самостоятельную работу, оцениваются по шкале «отлично», «хорошо», «удовлетворительно» и «неудовлетворительно».

Оценка **«отлично»** выставляется при следующих условиях:

- даны исчерпывающие и обоснованные ответы на вопросы, поставленные в задании, выносимом на самостоятельную работу;
- показано умение грамотно применять полученные теоретические знания при анализе событий действительности;
- показано глубокое и творческое овладение основной и дополнительной литературой;
- материал излагается аргументировано и логически стройно.

Оценка **«хорошо»** выставляется при следующих условиях:

- даны полные, достаточно глубокие и обоснованные ответы на вопросы, поставленные в задании, выносимом на самостоятельную работу;
- показаны достаточно прочные практические навыки;
- даны полные, но недостаточно обоснованные ответы на дополнительные вопросы;
- показаны глубокие знания основной и недостаточное знакомство с дополнительной литературой;
- показано умение теоретически обосновывать высказываемые положения;
- ответы в основном были краткими, но в них не всегда выдерживалась логическая последовательность.

Оценка **«удовлетворительно»** выставляется при следующих условиях.

• даны в основном правильные ответы на все вопросы задания, выносимого на самостоятельную работу, но без должной глубины и обоснования;

• показаны недостаточно прочные практические навыки;

• не даны положительные ответы на некоторые дополнительные вопросы;

• показаны недостаточные знания основной литературы;

• ответы были многословными, мысли излагались недостаточно четко и без должной логической последовательности.

Оценка «**неудовлетворительно**» выставляется в случаях, когда не выполнены условия, позволяющие поставить оценку «удовлетворительно», когда студент не усвоил основного содержания предмета и слабо знает рекомендованную литературу.

#### **Перечень вопросов для собеседования:**

1. (Структура и свойства молекул). Локализованная ковалентная связь. Теория Льюиса. Правила Построения структур Льюиса. Свойства ковалентной связи.
2. (Структура и свойства молекул). Метод Молекулярных орбиталей. ММО ЛКАО. Орбиталь.
3. (Структура и свойства молекул). Уравнение Шредингера. Квантовые числа.
4. (Структура и свойства молекул). Делокализованная ковалентная связь. Правила Резонанса.
5. (Структура и свойства молекул). Хиральность. Хиральный центр. Элементы симметрии. Операции симметрии.
6. (Структура и свойства молекул). Конформационный анализ. Торсионное напряжение. Конформации этана, бутана, циклогексана.
7. (Реакционноспособные интермедиаты органических реакций). Карбокатионы.
8. (Реакционноспособные интермедиаты органических реакций). Карбоанионы.
9. (Реакционноспособные интермедиаты органических реакций). Свободные радикалы. Нитрены. Карбены.

10. Кислоты и основания. Кислотность по Льюису и Бренстеду. ВЗМО оснований и НСМО кислот.
11. Катализ. Общий и специфичный основной и кислотный катализ.
12. ЖМКО. Орбитальный и зарядовый контроль.
13. (Методы исследования механизма органических реакций) Изотопные эффекты. Уравнение Клопмана. Кинетическое условие протекания реакции. Термодинамическое условие протекания реакции. Постулат Хэммонда. Уравнение Клопмана. Уравнение Гаммета.
14. Алифатическое нуклеофильное замещение.  $S_N1$ .  $S_N2$ . Стереохимия и механизм.
15. Реакции элиминирования.  $E1$ .  $E2$ .  $E1cB$ .
16. Присоединение по двойным углерод-углеродным связям. Типы механизмов. Присоединение воды, галогенов, галогеноводородов.
17. Присоединение по карбонильной группе и родственные реакции.
18. Ароматическое электрофильное замещение.
19. Ароматическое нуклеофильное замещение.
20. Синхронные реакции. Теория перциклических реакций. Сигматропные перегруппировки
21. Коарктатные реакции.

### **Литература**

1. Шабаров, Ю. С. Органическая химия : Учеб. для вузов \* / Шабаров Юрий Сергеевич. - 3-е изд., стереотип. - М. : Химия, 2010. - 848 с.: ил. - ISBN 5-7245-1180-0 : 106-50.(2010)
1. Грандберг, И. И. Органическая химия : Учебник\* / Грандберг Игорь Иоганнович. - 5-е изд., стереотип. - М. : Дрофа, 2002. - 672 с.: ил. - (Высшее образование). - ISBN 5-7107-6129-X : 112-00.(2002)
2. Сайкс, П. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс ; пер. с англ. Я. М. Варшавского. - М. : Химия, 1971. - 280 с. : ил. - Библиогр.: с. 270-271. - Предм. указ.: с. 272-280
3. Иванов, В. Г. Практикум по органической химии : Учеб. пособие для вузов \* / Иванов Виталий Георгиевич, Ю. Г. Гаверова, О. Н. Гева ; О.Н. Гева , Ю.Г. Гаверова. - М. : Академия, 2000. - 288с. - (Высшее образование). - ISBN 5-7695-0586-9 : 46-00.(2000)

**Интернет-ресурсы:**

1. <http://ru.wikipedia.org> - электронная энциклопедия.
  2. <http://www.koob.ru> – электронная библиотека.
  3. <http://www.iqlib.ru> – Электронно-библиотечная система.
  4. <http://studentam.net> – электронная библиотека учебников.
- [www.dissercat.ru](http://www.dissercat.ru) – электронная библиотека диссертационных работ.

**Программное обеспечение:**

Специализированное программное обеспечение не требуется