



Санкт-Петербургский государственный университет

# Механизмы органических реакций

Карцова Анна Алексеевна  
профессор СПбГУ,  
доктор химических наук



Санкт-Петербург

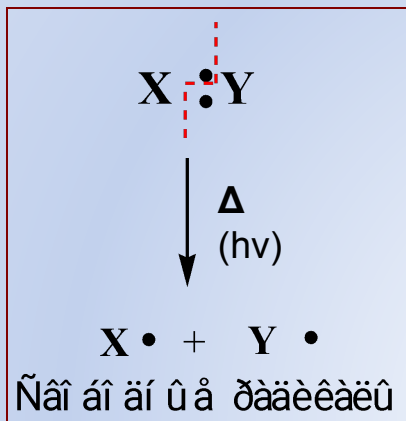
# Механизм реакции

- последовательность элементарных стадий процесса, в результате которого исходные вещества превращаются в продукты

Зачем знать механизм?

# Механизмы разрыва ковалентной связи

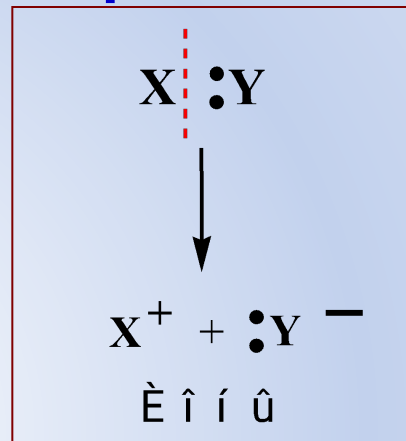
## Гомолитический



$S_R$        $A_R$

S – англ. *substitution* –  
замещение  
A – англ. *addition* –  
присоединение

## Гетеролитический



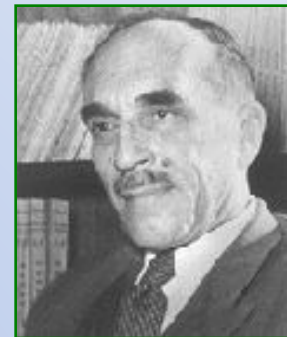
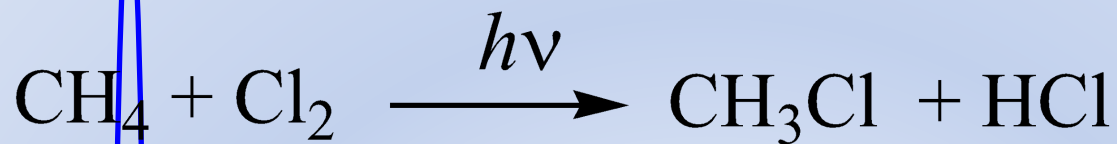
$X^+$  – электрофил

$Y^-$  – нуклеофил

$S$        $A$   
 $S_E$     $S_N$        $A_E$     $A_N$

# Радикальное замещение





Н.Н.  
Семенов  
(1896-1986)

**1956 г.** -

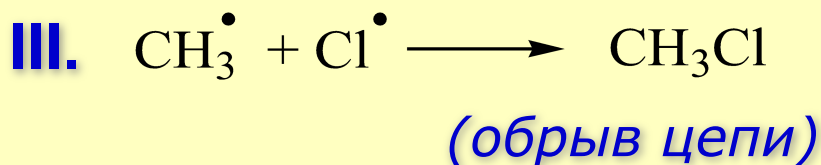
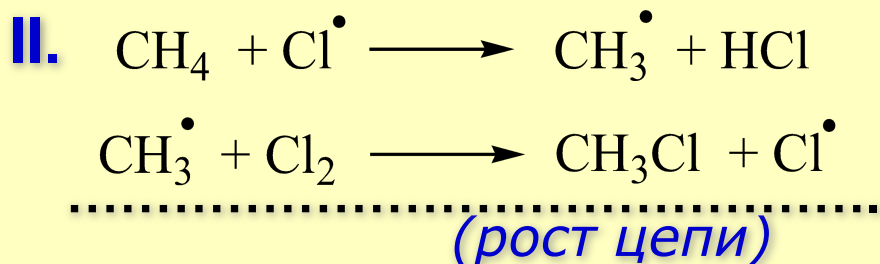
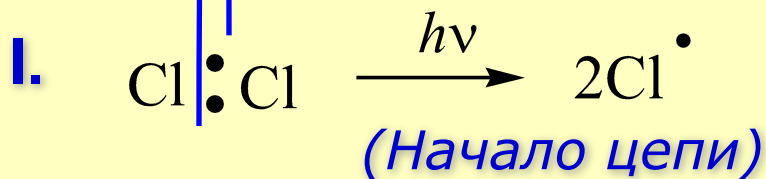
Н.Н. Семенов,  
С. Хиншельвуд

Нобелевская

премия по химии

«за исследования  
в области механизма  
химических реакций»

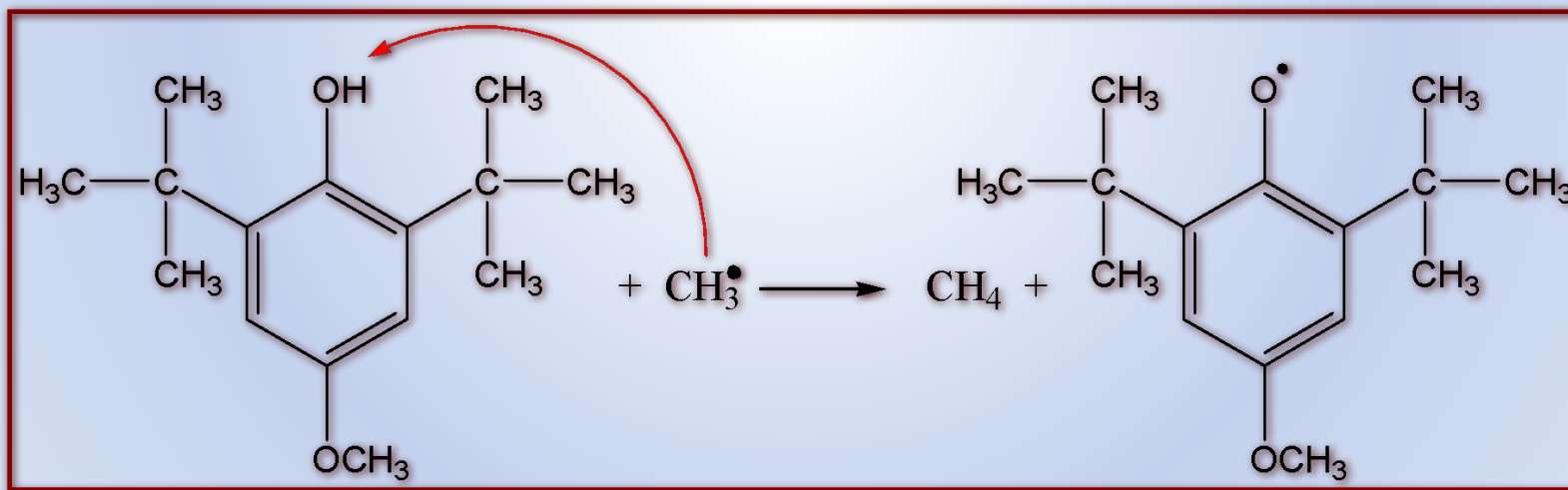
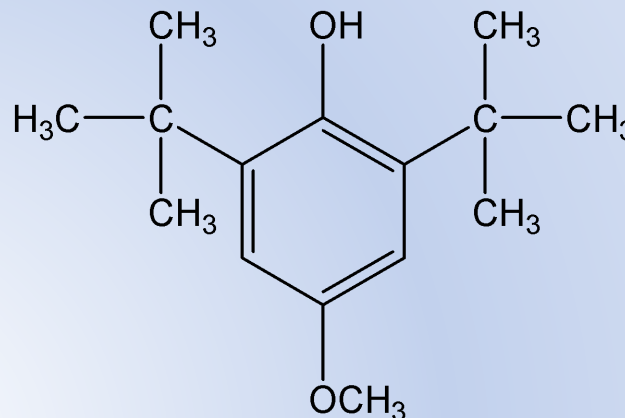
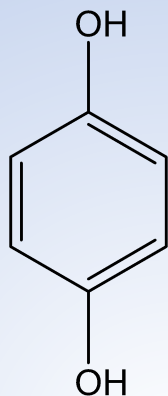
## Механизм реакции замещения



# Ингибиторы радикальных реакций

$J_2$

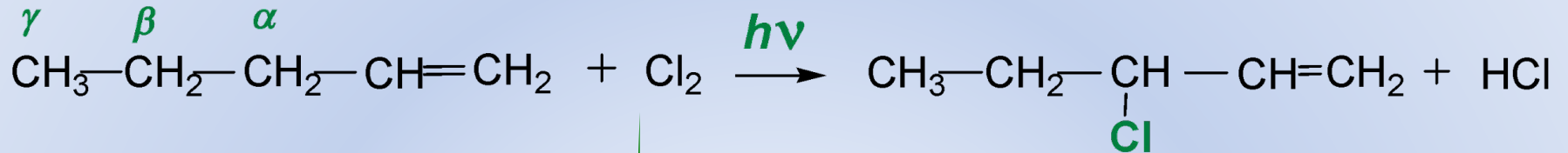
NO



(от лат. *inhibeo* -  
удерживаю)



# Радикальное замещение в алкенах



**Львов**

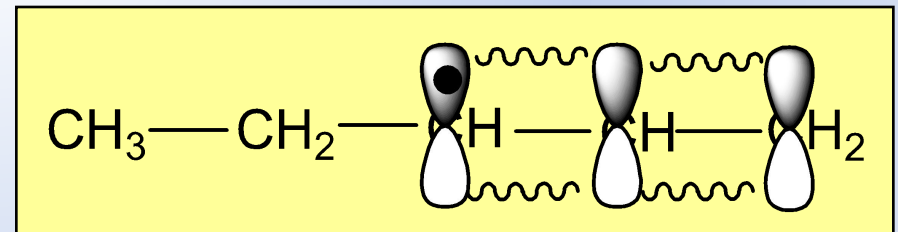
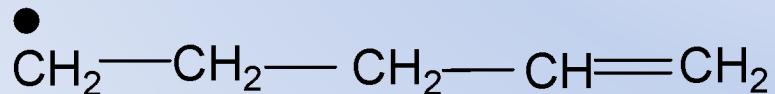
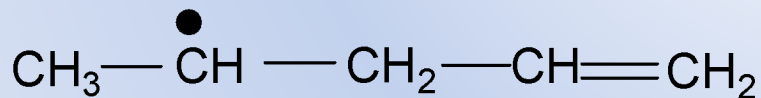
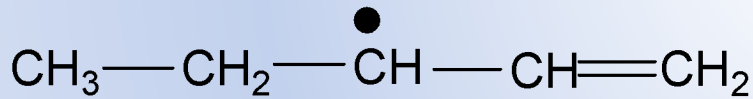
*Михаил Дмитриевич*

(1848–1899)

Ученик А.М.Бутлерова.

(реакция Львова)

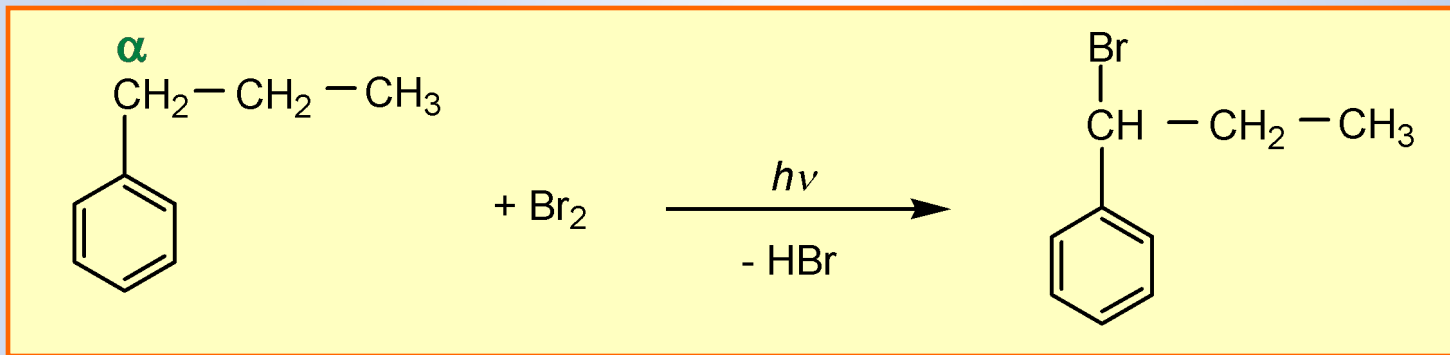
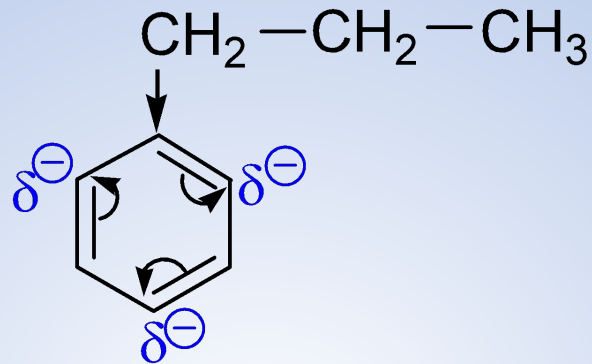
**S<sub>R</sub>**



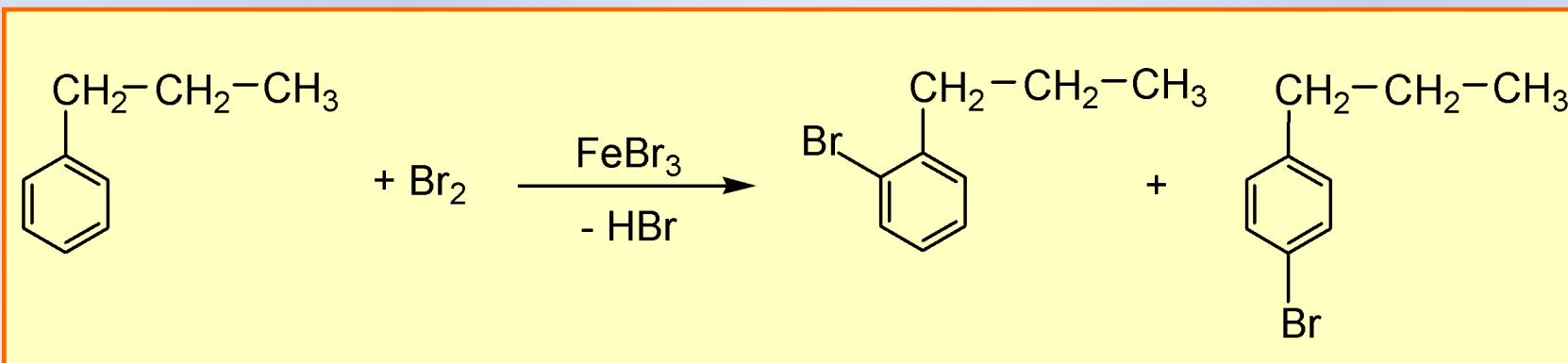
*радикал аллильного типа*



# Радикальное замещение в аренах

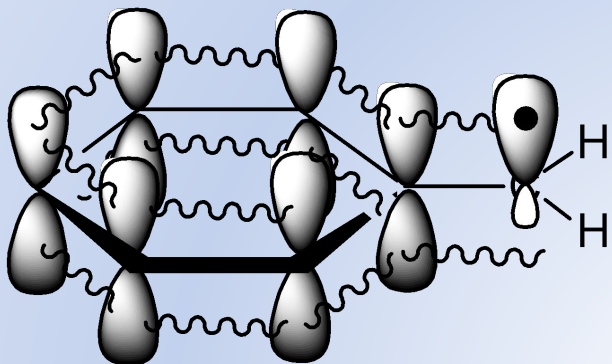


**S<sub>R</sub>**

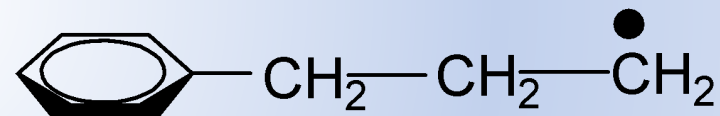
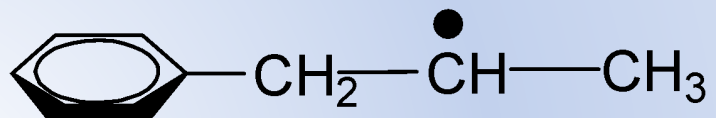
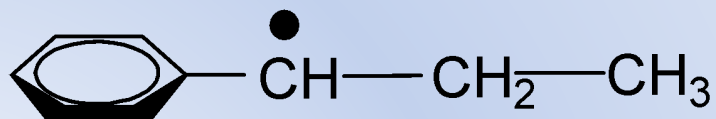


**S<sub>E</sub>**

1  
2

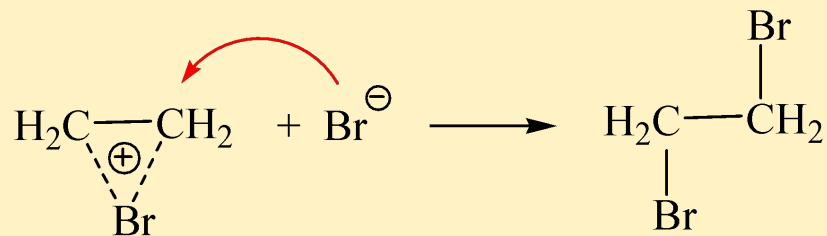
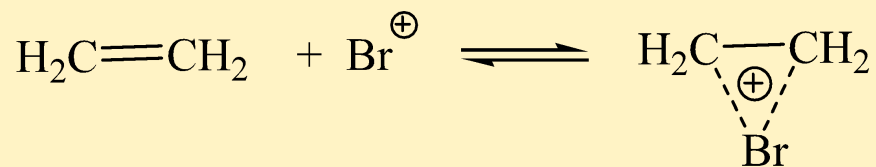
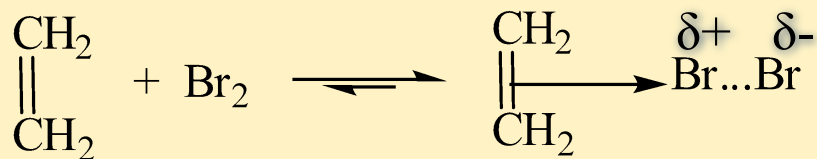
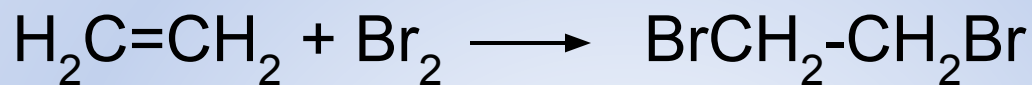


радикал бензильного типа

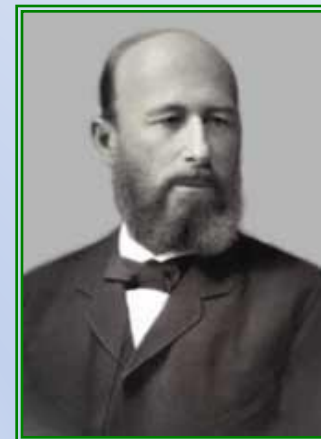




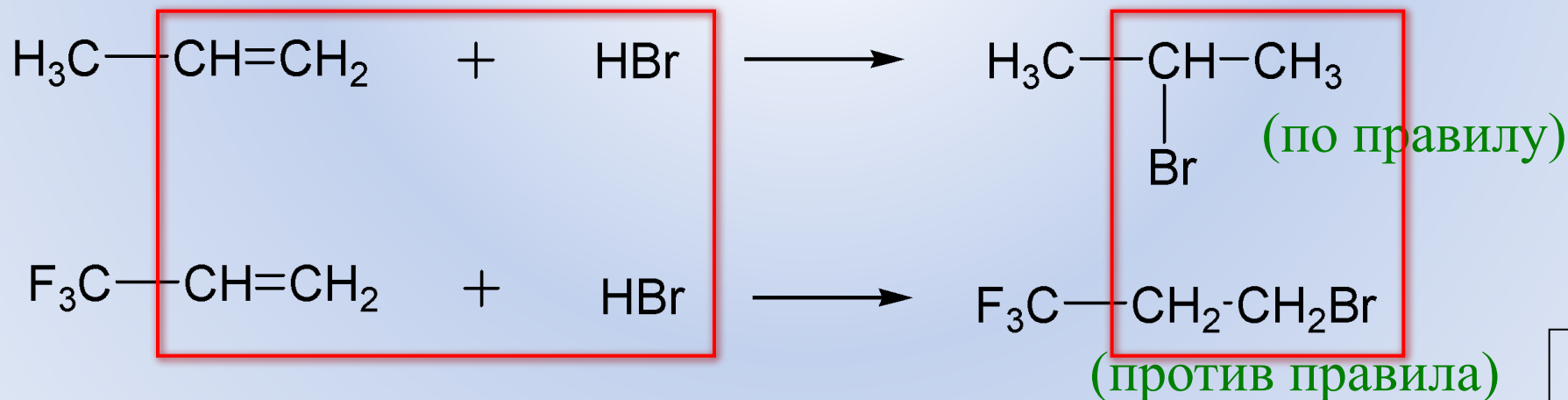
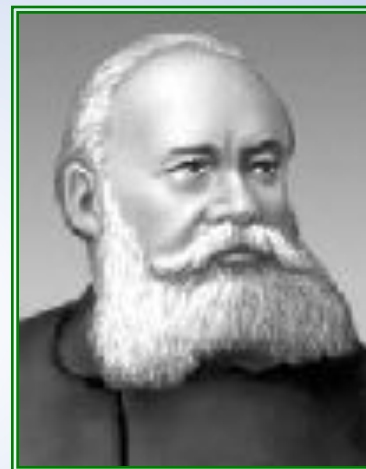
# Механизм реакции электрофильного присоединения



1861 г. А.М. Бутлеров



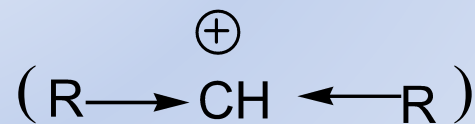
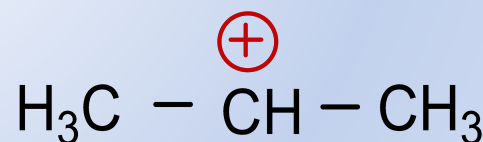
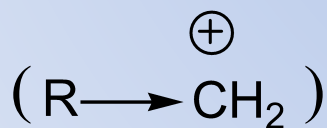
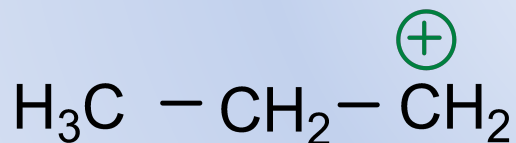
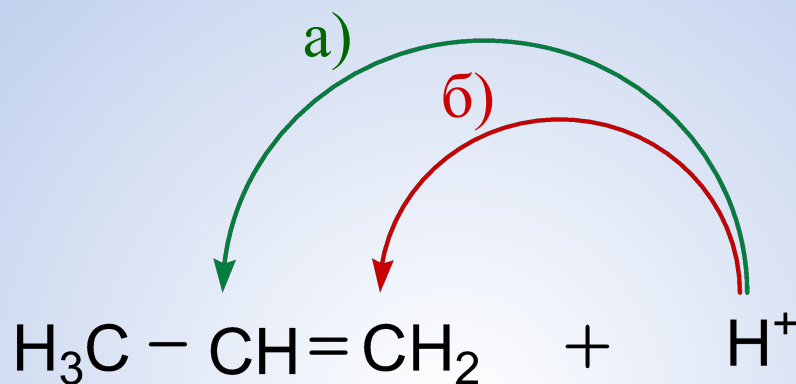
1869 г. В.В. Марковников



# Электронная интерпретация правила Марковникова

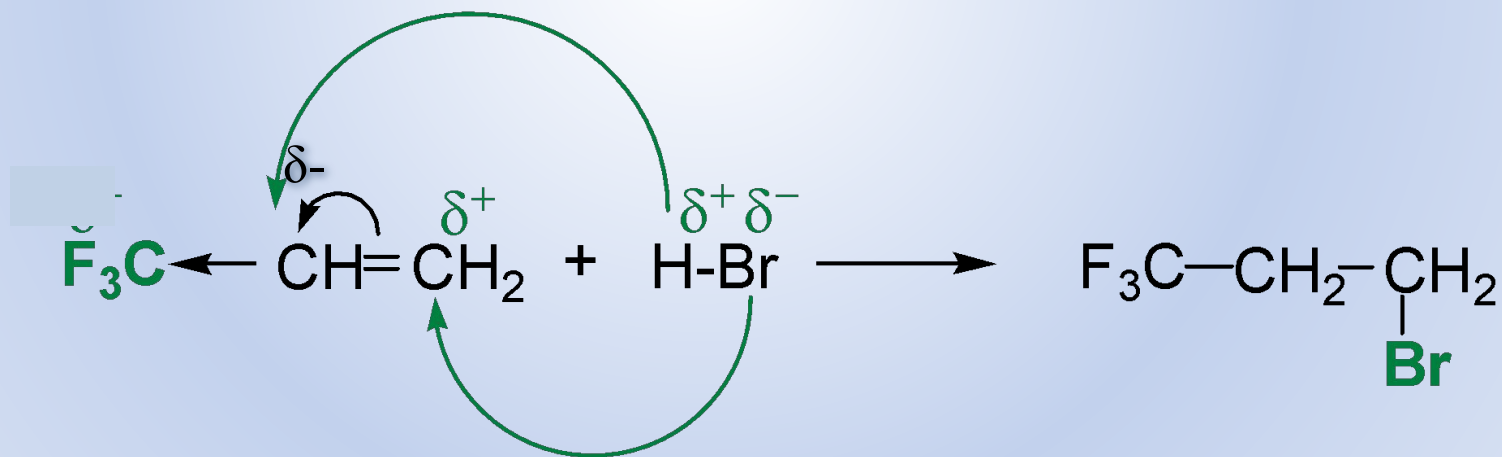
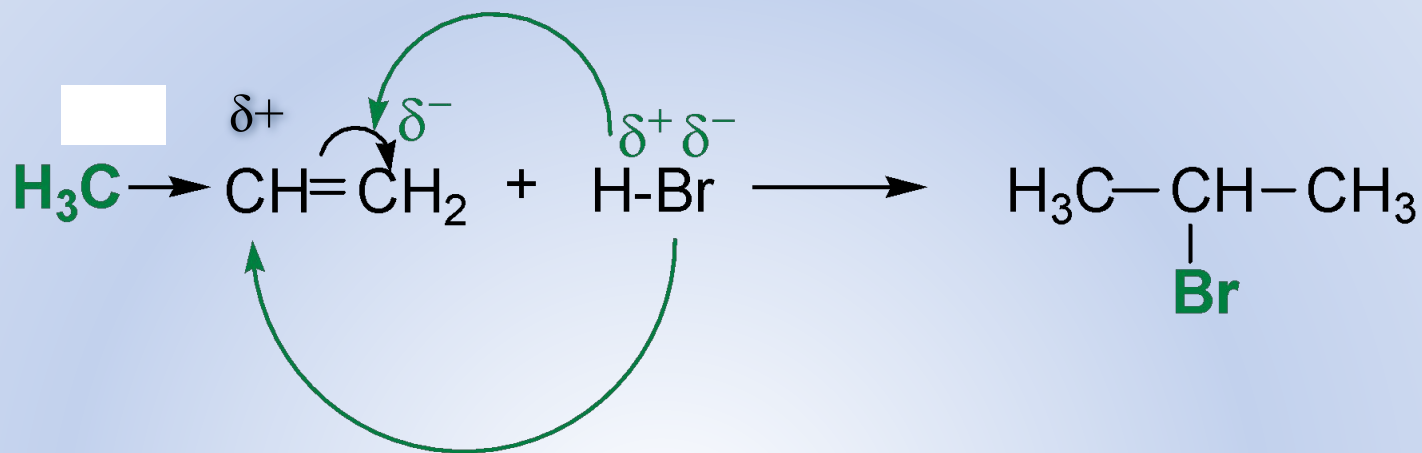


1



1  
6

2





# ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ (ДОНОРНЫЕ, АКЦЕПТОРНЫЕ)

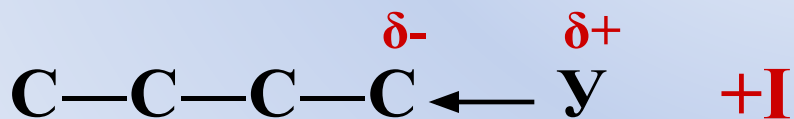
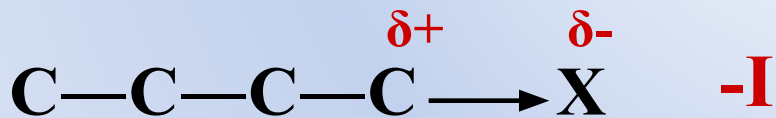


ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В  
МОЛЕКУЛЕ



РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

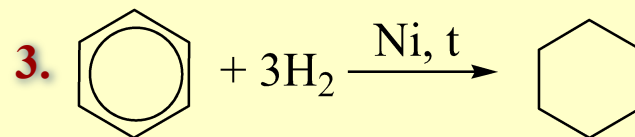
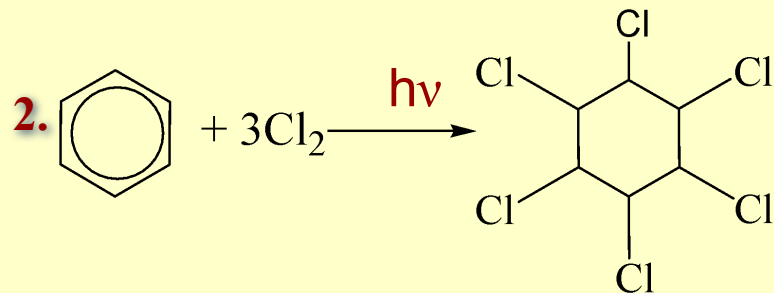
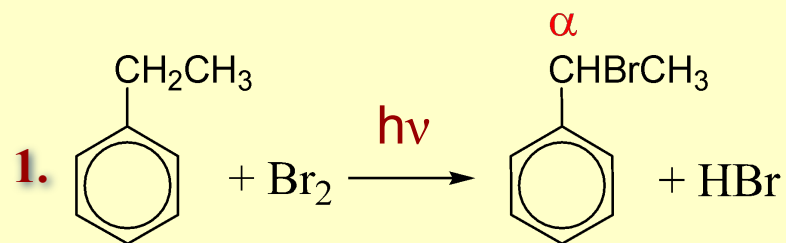
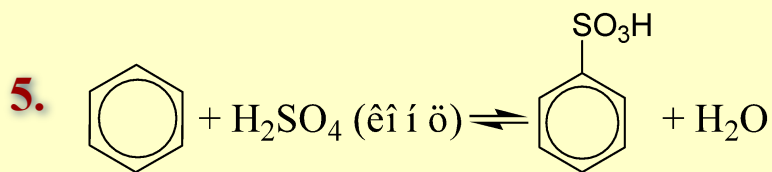
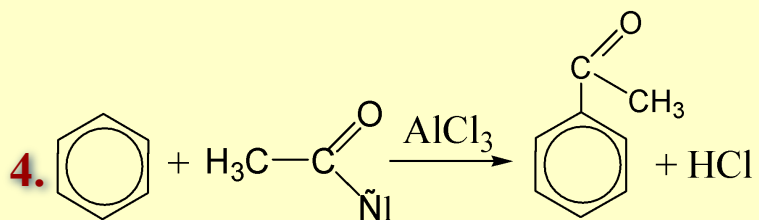
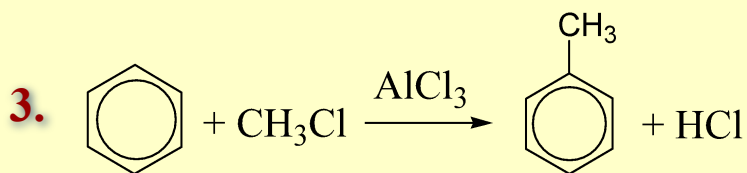
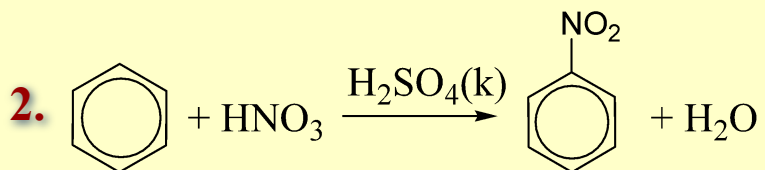
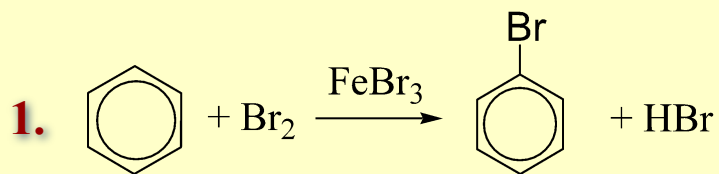
## I. Индуктивный эффект

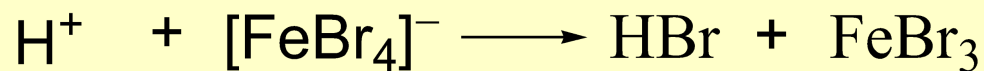
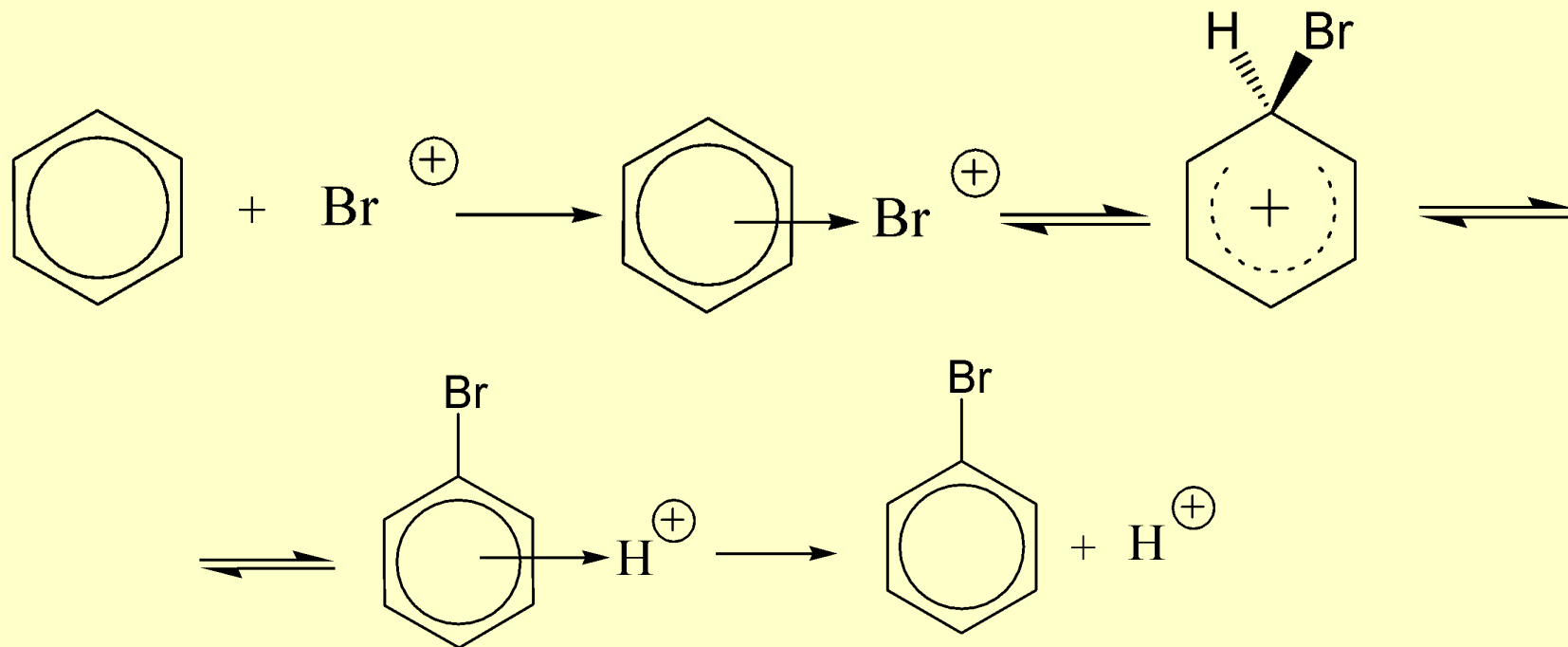
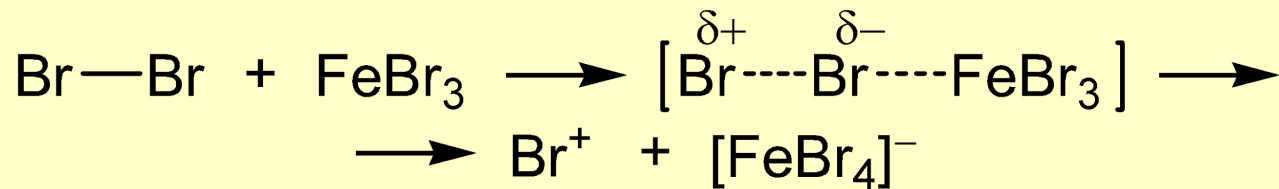


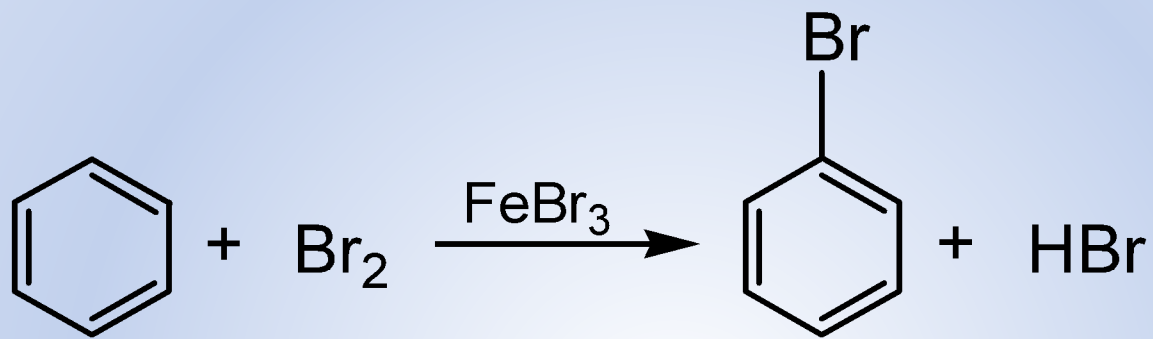
	$\text{Csp}^3$	$\text{Csp}^2$	$\text{Csp}$
ЭО	2,5	2,8	3,2



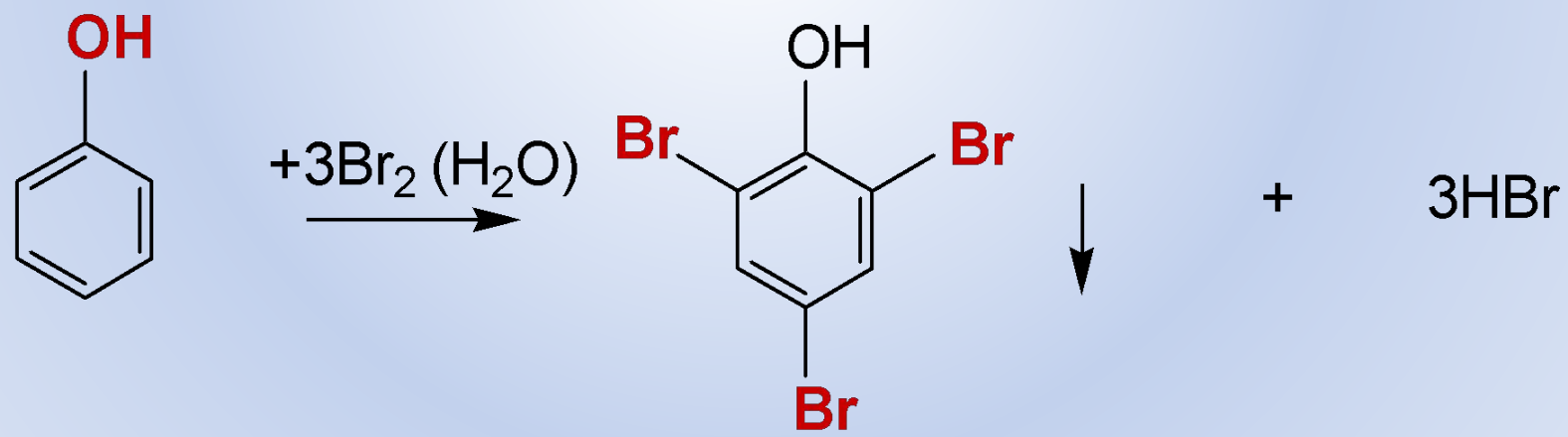
# Химические свойства бензола







бромбензол

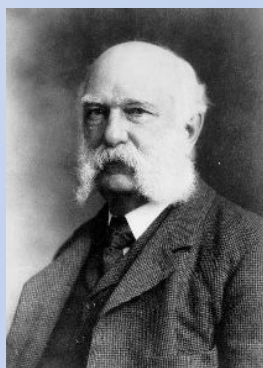


2,4,6-трибромфенол

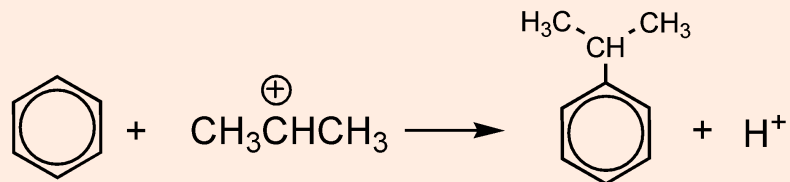
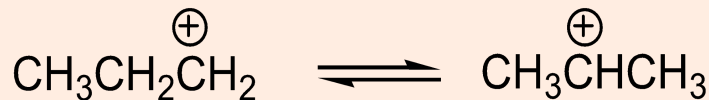
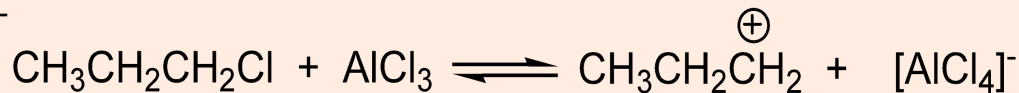
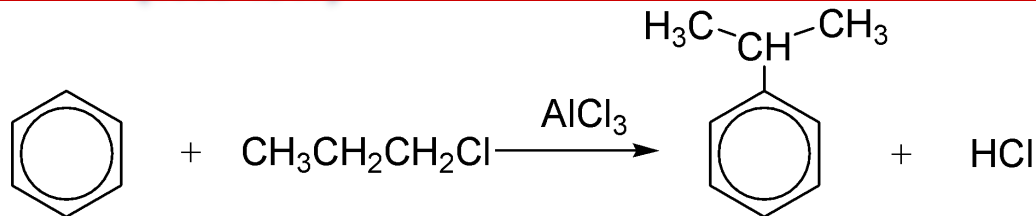
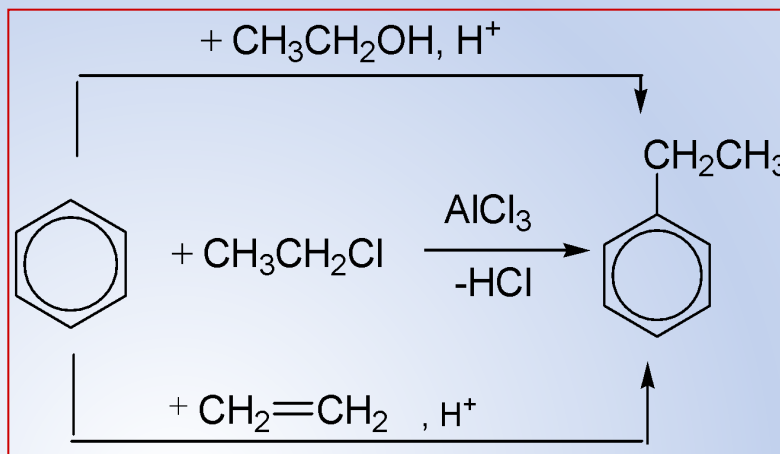
# Реакция алкилирования (Реакция Фриделя — Крафтса)



Шарль Фридель  
(1832-1899)

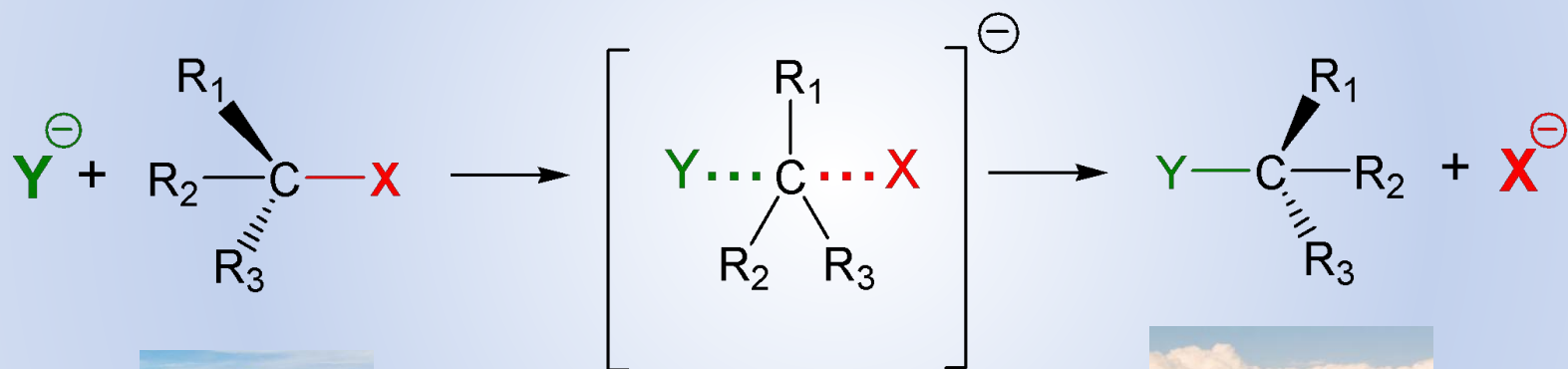


Джеймс Мейсон  
Крафтс  
(1839-1917)



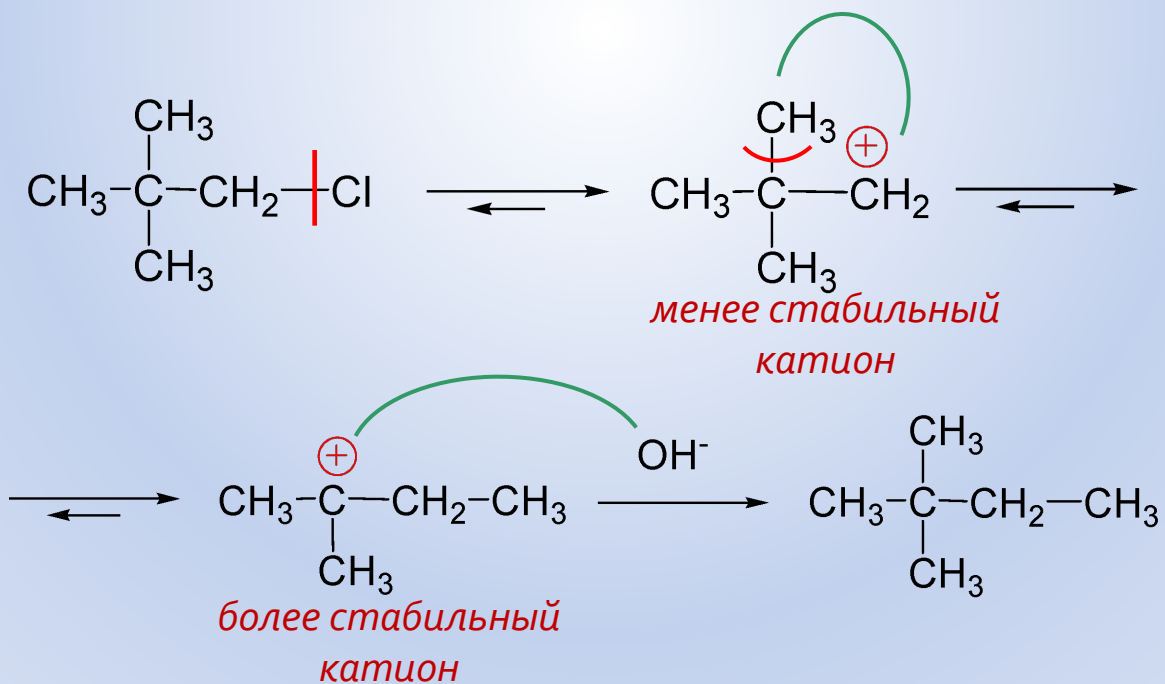
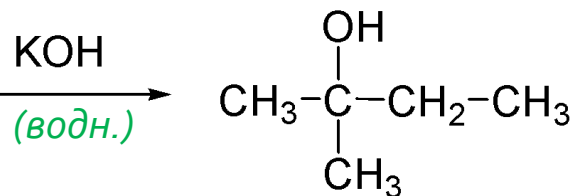
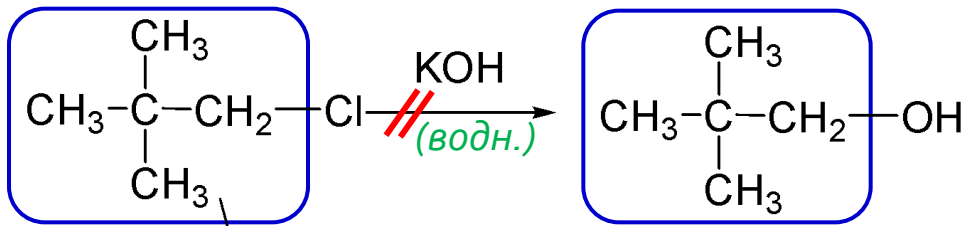
# Нуклеофильное замещение $S_{N2}$

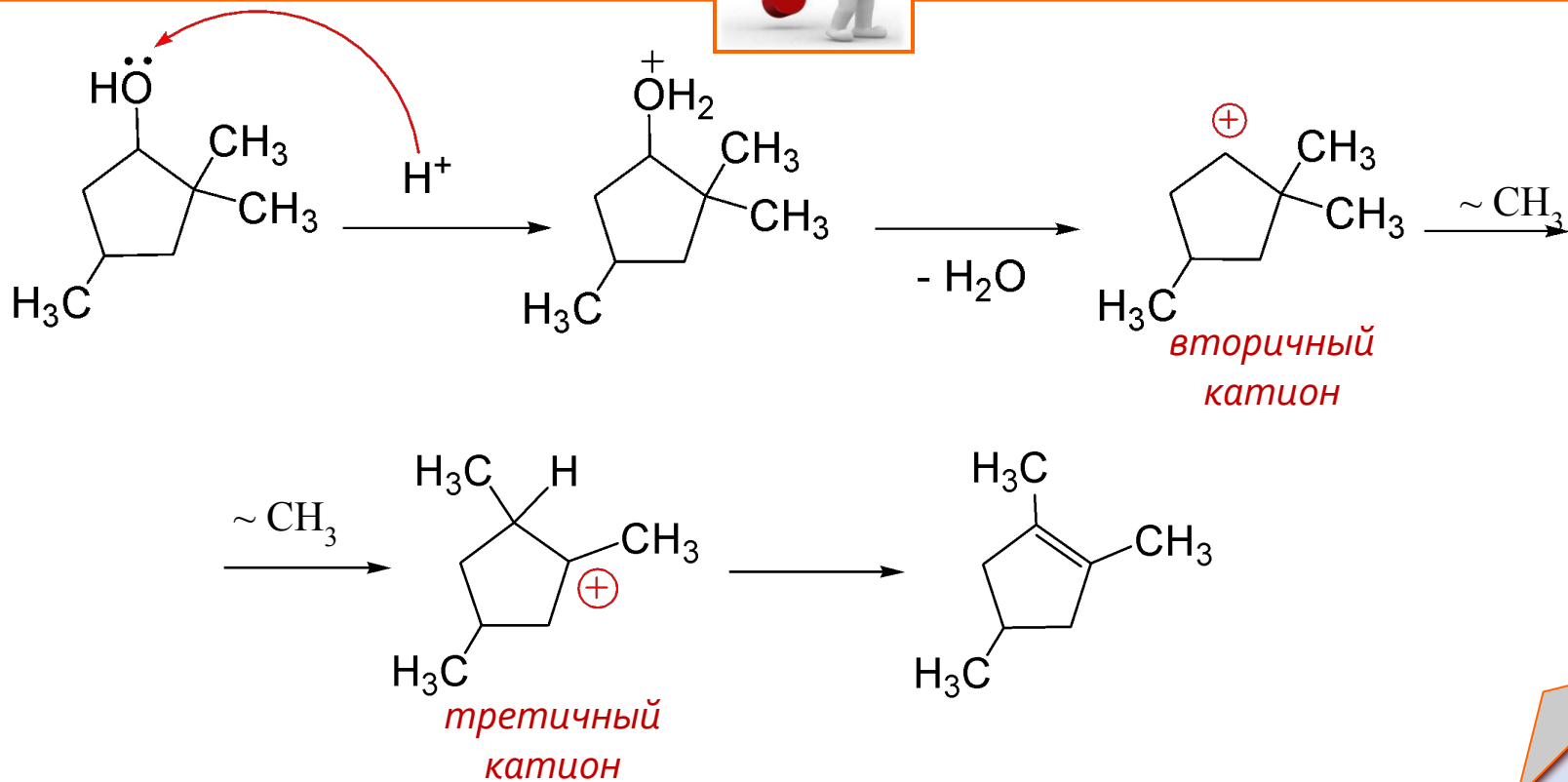
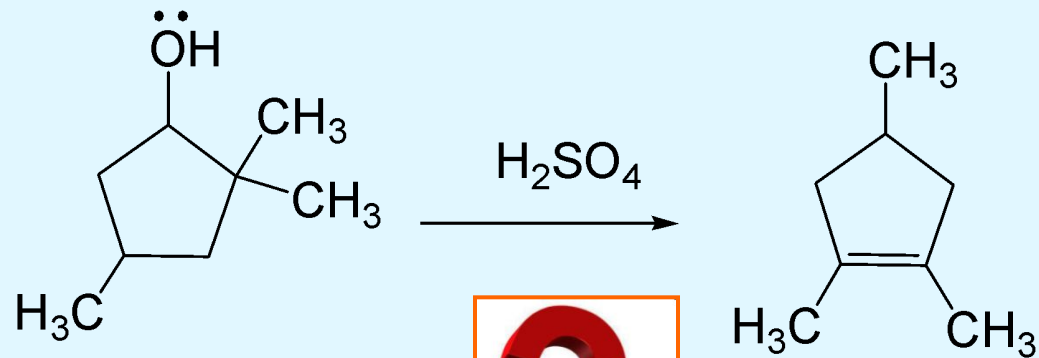
«*push-pull*» – «*тяни-толкай*»



Модель «*вывернутого зонтика*»





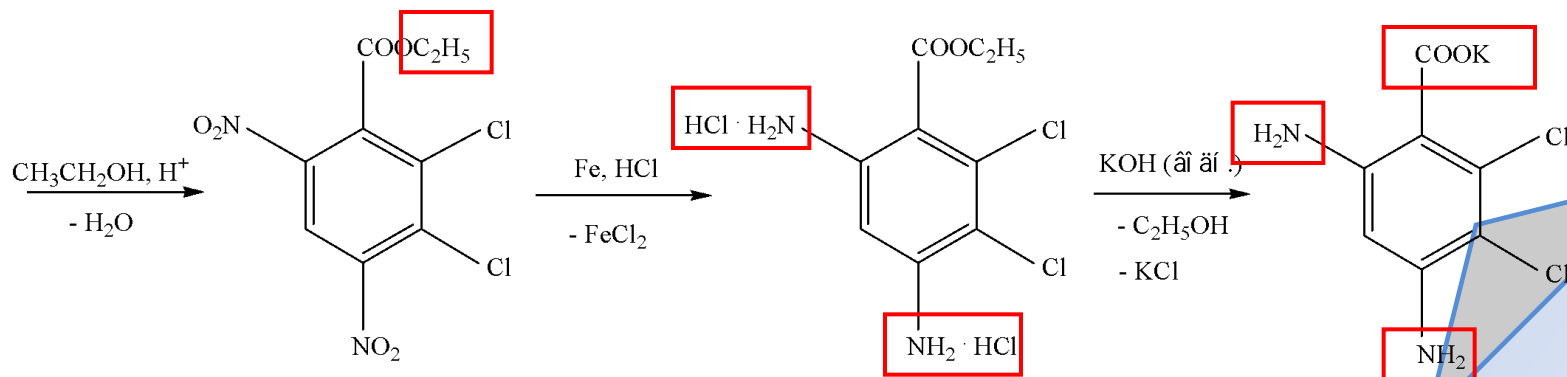
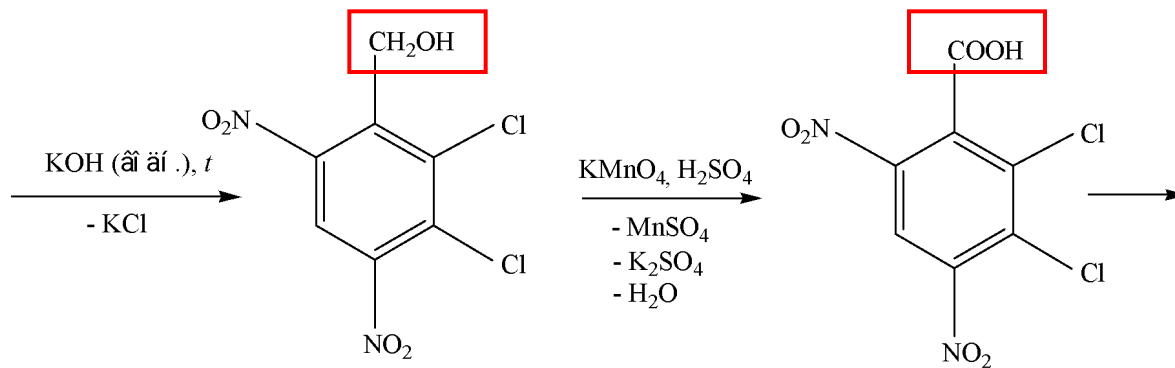
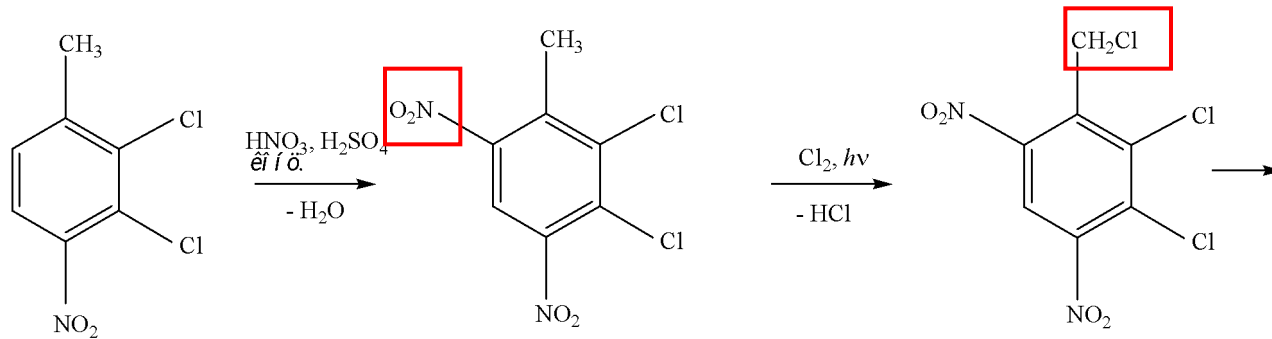




**2,3-Дихлор-4-нитротолуол  
последовательно обработали  
следующими реагентами:**

- а) смесью азотной и серной кислот при нагревании;*
- б) хлором в мольном соотношении 1 : 1 при освещении ультрафиолетовым светом;*
- в) водным раствором гидроксида калия;*
- г) подкисленным серной кислотой водным раствором перманганата калия при нагревании;*
- д) этанолом в присутствии серной кислоты;*
- е) железом в соляной кислоте;*
- ж) холодным раствором КОН.*

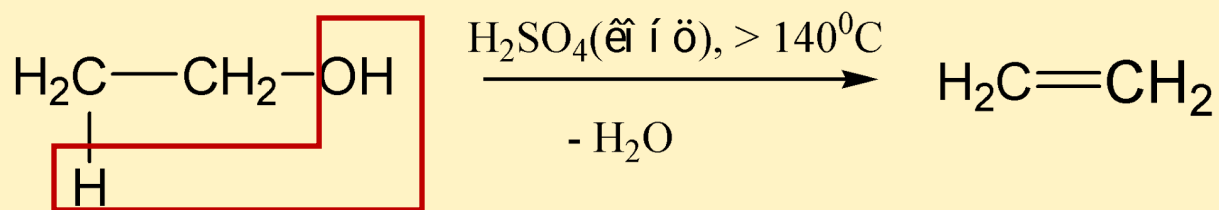
**Определите строение всех образующихся органических соединений. напишите**



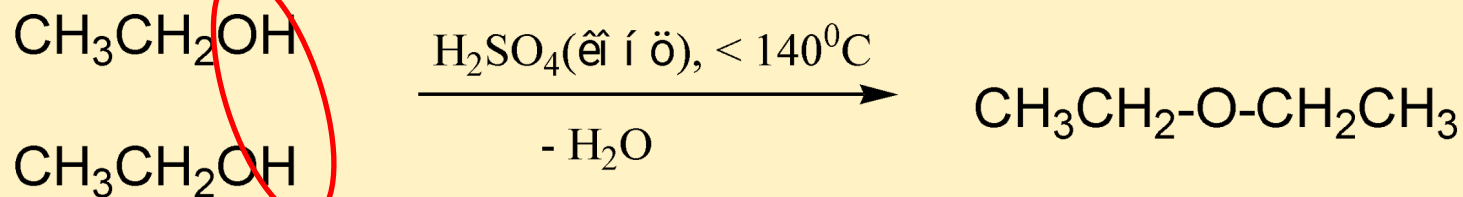
# Кислотный катализ

# Реакция дегидратации спиртов

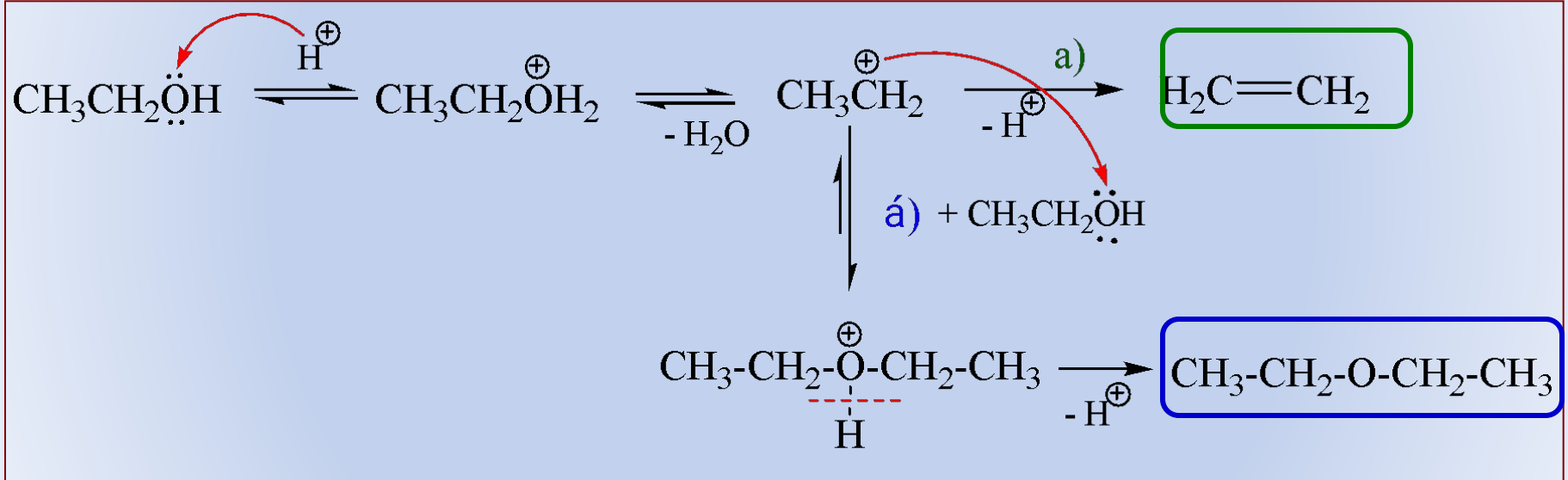
## А) Внутримолекулярная



## Б) Межмолекулярная

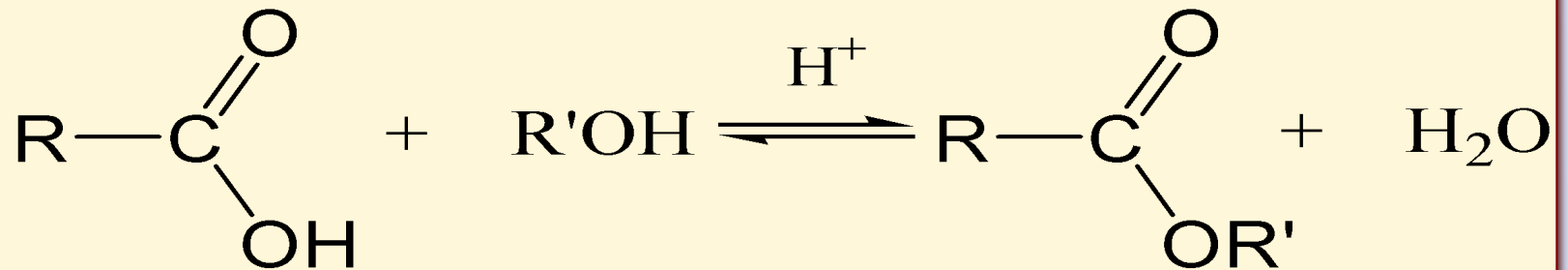


# Механизм реакции дегидратации

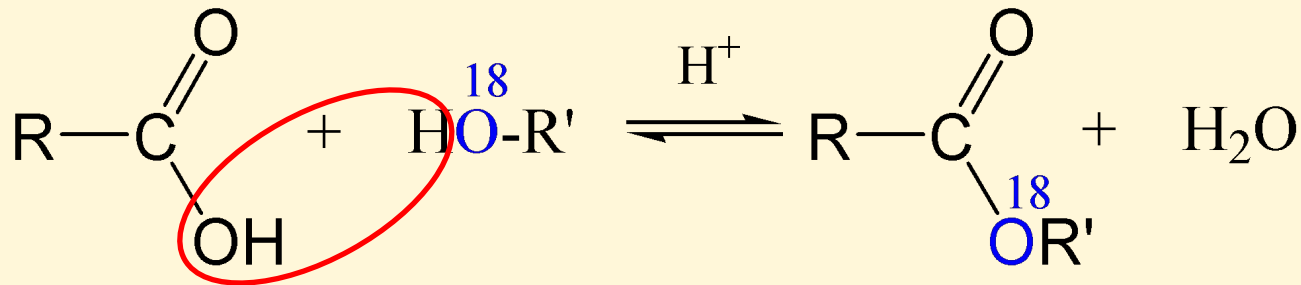




# Реакция этерификации

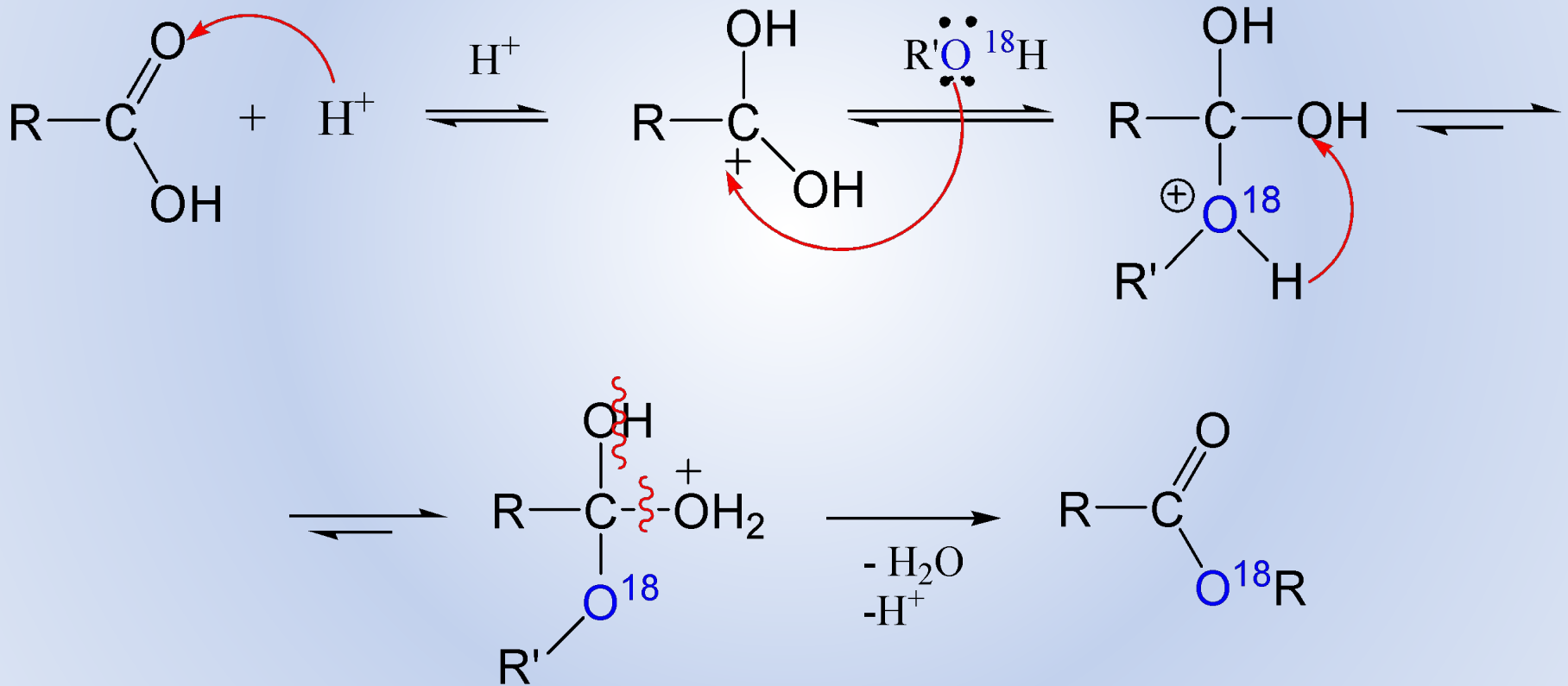


?



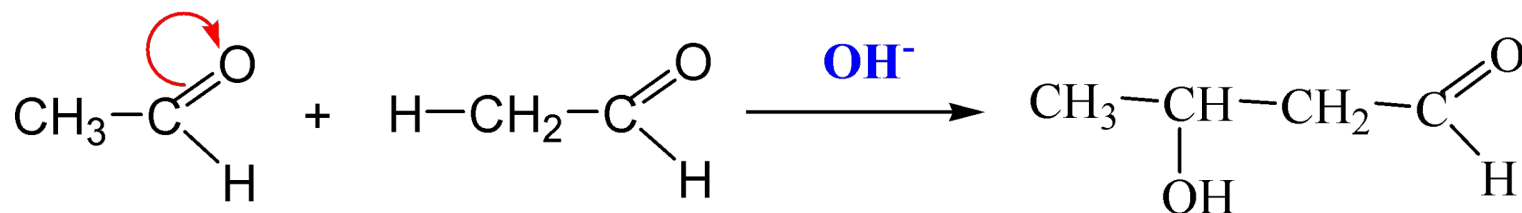
Этерификация –  
от лат. слова *aether* –  
эфир.

# Механизм реакции этерификации

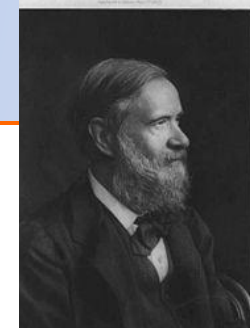
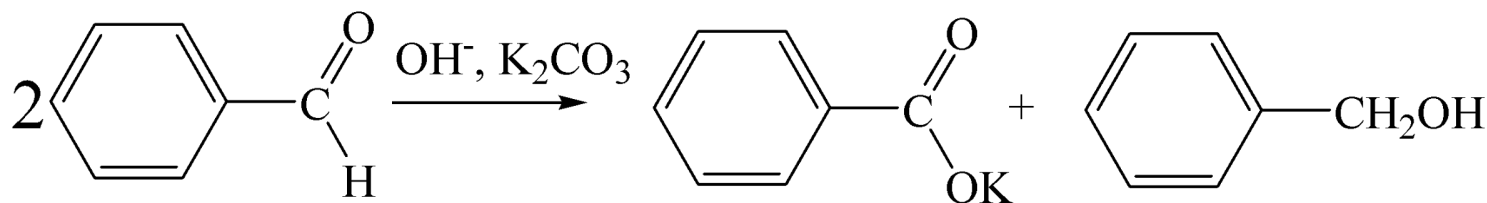


# Основной катализ

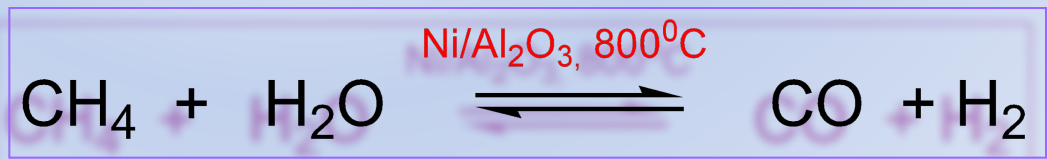
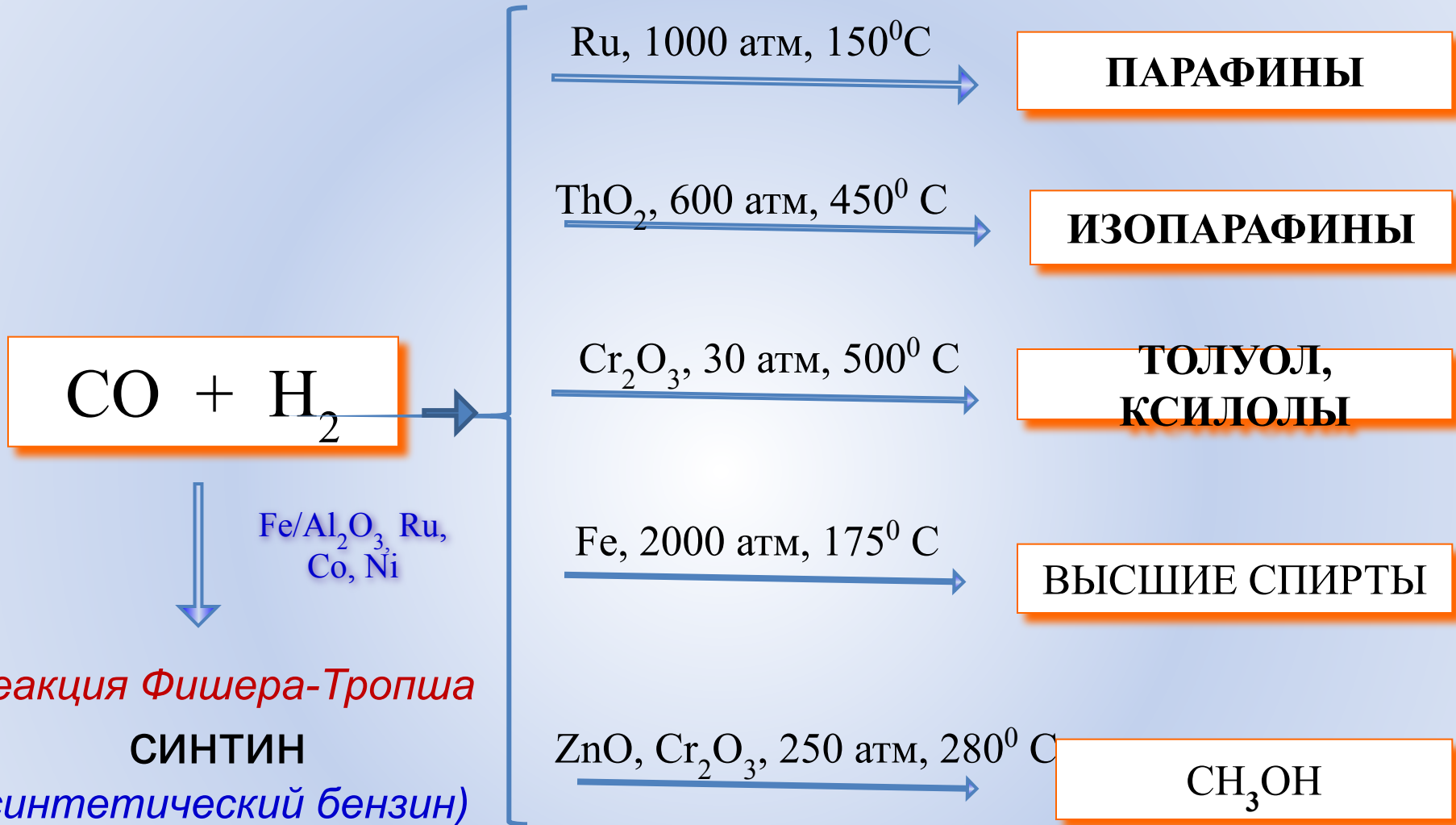
## Альдольная конденсация



## Реакция Канниццаро



**Станислао Канниццаро**  
(1826 - 1910 г.г.)  
итальянский химик



# Притча о катализе

Вот что рассказал на церемонии вручения высшей научной награды королю Дании Христиану X датский биохимик, специалист в области химии ферментов Линдерстрём-Ланг



Кай Линдерстрём-Ланг  
(1896-1959)



17 белых  
верблюдов

+ 1 черный  
верблюд

---

$\Sigma 18$

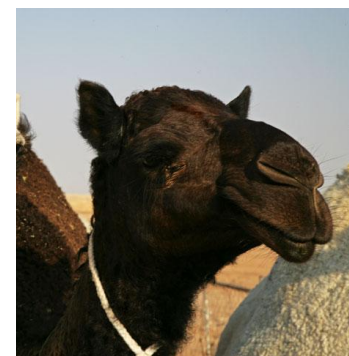
$1/2 \longrightarrow 9$  белых

$1/3 \longrightarrow 6$  белых

$1/9 \longrightarrow 2$  белых

---

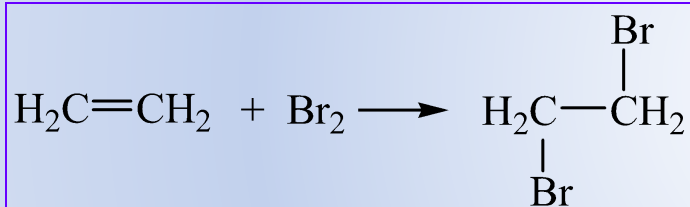
$\Sigma 17$  белых  
верблюдов



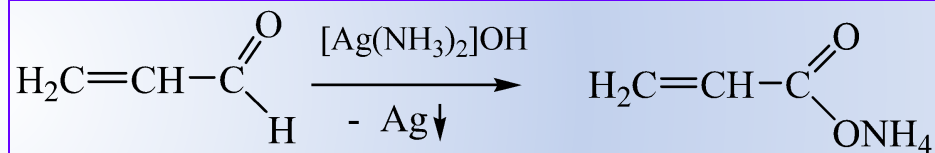
1 черный  
верблюд

# Селективность

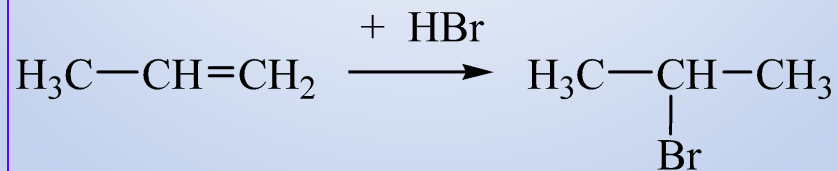
Сtereo-



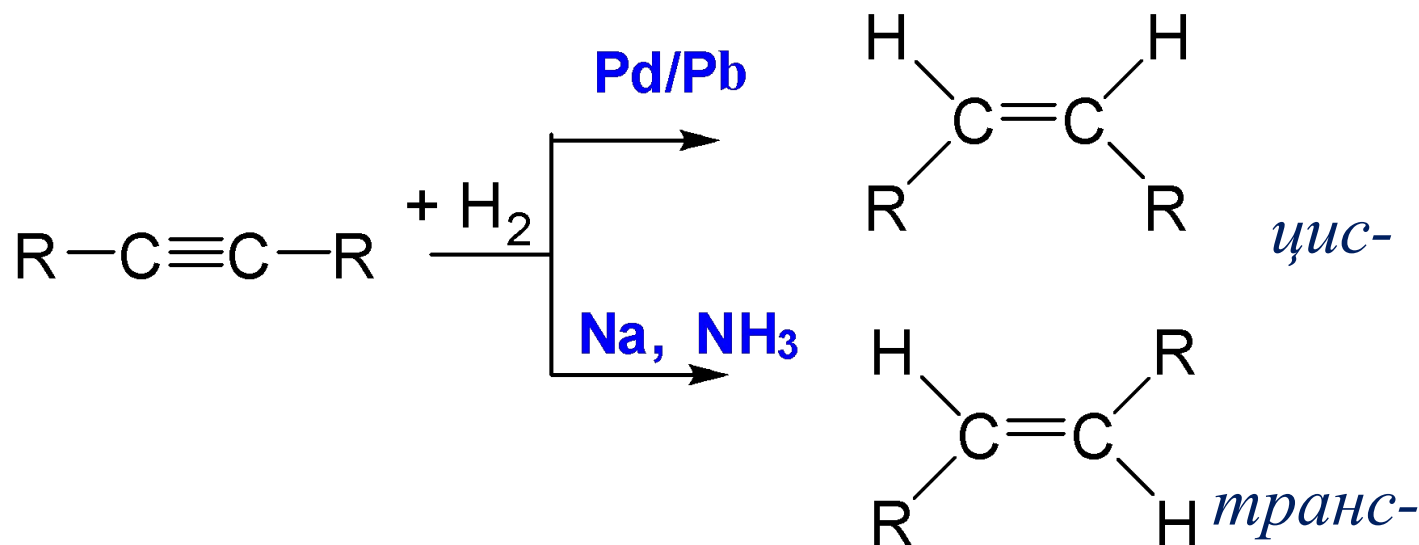
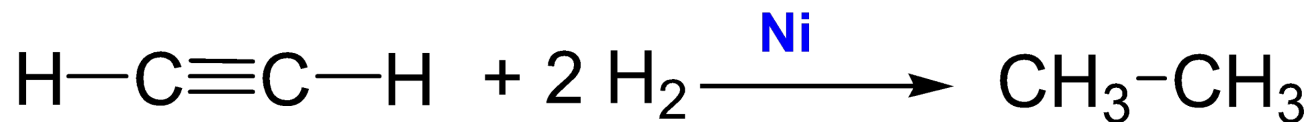
Хемо-



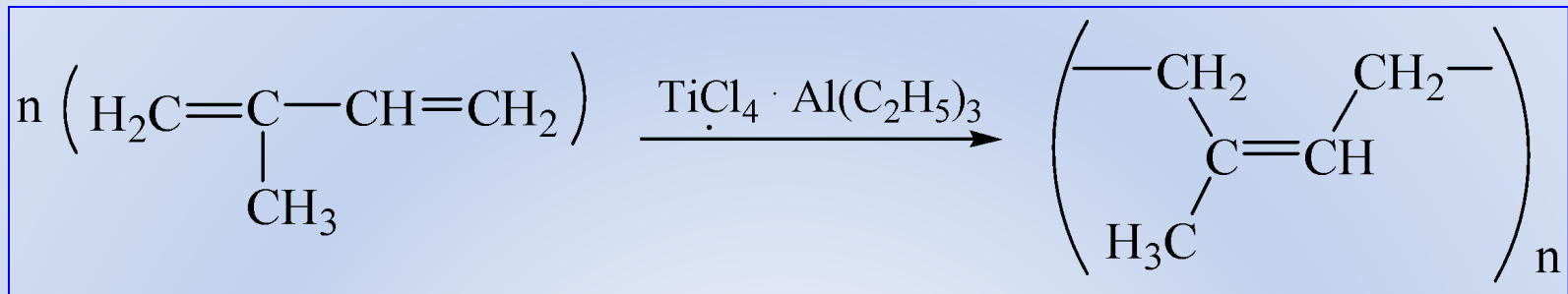
Регио-



# 1953 г. – катализатор Линдлара Pd/Pb





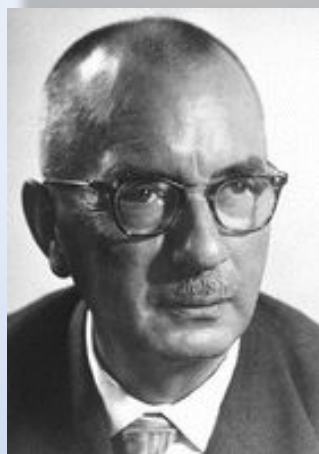


Цис-полиизопрен

## Катализатор Циглера - Натта



**НАТТА**  
Джулио  
(1903–1979)



**ЦИГЛЕР**  
Карл Вальдемар  
(1898 –1973)

**1963 г. –**  
Нобелевская премия  
по химии **«за**  
**открытия в области**  
**химии и технологии**  
**высокомолекулярны**  
**х полимеров»**

*«Химия создает свой предмет.  
Эта творческая способность,  
подобная искусству, коренным  
образом отличает химию от  
остальных естественных и  
гуманитарных наук»*

М. Бертло, 1860 г.

Спасибо за внимание!

