

РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Гомолиз.



Свободными радикалами называются незаряженные частицы, имеющие в своем составе неспаренный электрон.

В органических свободных радикалах неспаренный электрон может быть локализован в основном у атома углерода (например, метильный и трифенилметильный радикалы), а также у атомов азота или кислорода.

В свободных радикалах спиновая плотность в большинстве случаев не локализована на одном атоме, а распределена на многие атомы; при этом на радикальном центре она наибольшая. Чем более, при прочих равных условиях, делокализована спиновая плотность, тем стабильнее радикал.

Характерным свойством стабильных радикалов является их цветность, поэтому первое время их изучали калориметрически. Второе их важное свойство – парамагнетизм, обусловленный наличием в частице неспаренного электрона. Поэтому радикалы легко регистрируются методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Так как подавляющее большинство свободных радикалов являются короткоживущими частицами, то для их регистрации используют так называемые «ловушки» радикалов. В качестве ловушек используются либо стабильные свободные радикалы, либо вещества, дающие стабильные свободные радикалы, например нитрозосоединения.

Различают два типа радикалов: 1) σ -радикалы 2) π -радикалы. В σ -радикалах неспаренный электрон локализован преимущественно на σ -орбитали. Радикальная частица сохраняет электронную конфигурацию исходной молекулы:

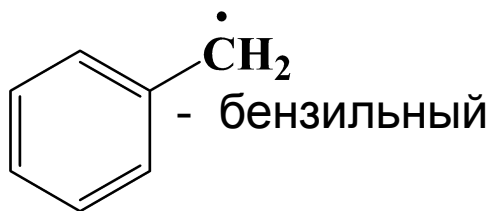
фенильный $C_6H_5\cdot$

винильный $C_2H_3\cdot$ ($H_2C=CH\cdot$)

формильный ($HC\cdot=O$),

карбоксийный ($CO_2\cdot^-$) и пиридинильный ($C_5H_5N^{+\cdot}$) ион-радикалы, имеющие плоскую конфигурацию.

В π-радикалах атом углерода, несущий неспаренный электрон, имеет sp^2 -гибридизацию и находится либо в центре треугольника, либо в вершине низкой тригональной пирамиды:

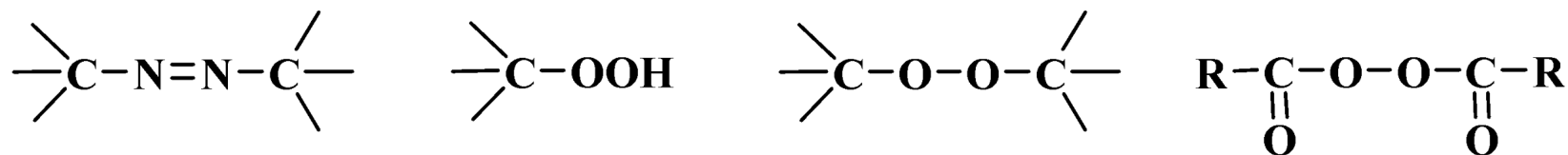


Генерация свободных радикалов. Существует несколько способов генерации свободных радикалов, из которых наибольшее применение в практике нашли:

- термический гомолиз;
- фотохимический гомолиз;
- окислительно-восстановительные реакции с участием ионов переходных металлов;
- образование свободных радикалов в процессе электролиза.

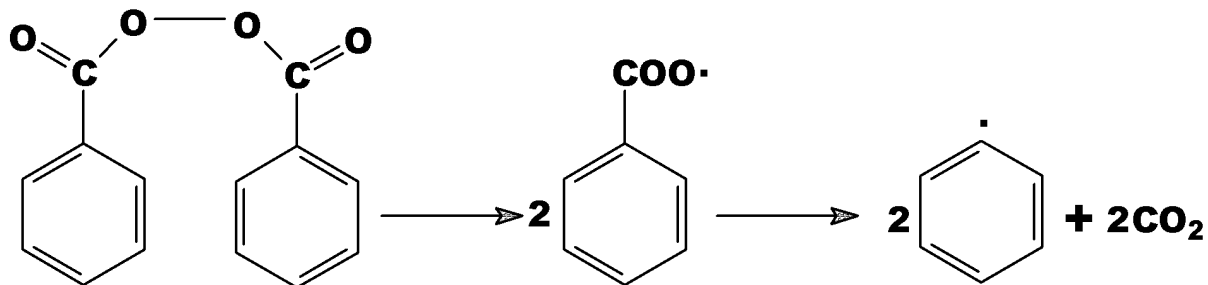
1. **Термический гомолиз**. Заключается в гомолитическом разрыве наиболее слабой связи под действием тепловой энергии. Энергия гомолитического разрыва определяется строением молекулы и природой атомов, образующих связь. Если заместители стабилизируют образующиеся радикалы, например, за счет делокализации неспаренного электрона с участием системы сопряжения бензольного кольца или двойной связи, то наблюдается снижение энергии гомолиза. Так, замена одной метильной группы в бутане на фенильную снижает энергию разрыва связи C—C на 50 кДж/моль. В гексафенилэтане энергия разрыва связи (C—C) = 80 кДж/моль, в этане D(C—C) = 370 кДж/моль.

Соединения, содержащие группировки:



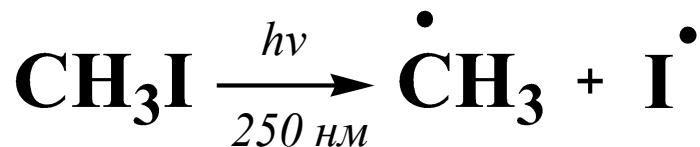
используются в качестве химических инициаторов радикальных реакций.

Так, при разложении перекиси бензоила (80 – 100 °С) образуются фенильные радикалы и двуокись углерода.



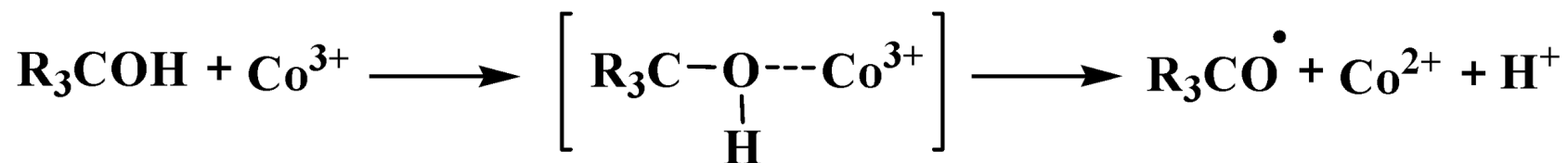
2. **Фотолиз и радиоллиз**. При облучении молекул, содержащих атомы с неподеленной парой электронов, или ненасыщенных соединений ультрафиолетовым светом происходит поглощение квантов света. Молекулы переходят в возбужденное состояние, сопровождающееся переносом электрона на разрыхляющие орбитали (*):

$\pi \Rightarrow \pi^*$, $n \Rightarrow \pi^*$, $\sigma \Rightarrow \sigma^*$, что приводит к образованию радикалов.



Радиолиз с помощью γ -излучения или рентгеновских лучей вызывает возбуждение, ионизацию молекул и образование радикалов. В результате радиолиза органических соединений получается смесь продуктов. Например, при облучении метана образуются этилен, пропан, бутан, изооктан, ацетилен и другие соединения.

3. **Окислительно-восстановительные реакции.** Образование радикалов связано с переносом электронов при окислении органических молекул ионами переходных металлов. Реакция может протекать как по гомолитическому, так и по гетеролитическому механизму, причем наиболее реакционноспособны молекулы, имеющие π -электроны или гетероатомы (O, N, S).



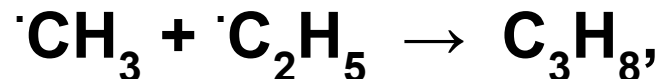
Пероксидные соединения, обладая окислительно-восстановительными свойствами, способны участвовать в реакциях переноса электрона с ионами переходных металлов ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ и др.), например:



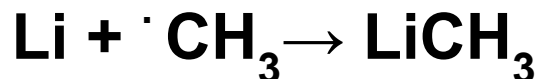
Другой путь образования радикалов - электрохимический. осуществляется электрохимическим путем по радикальному механизму (см. катион- и анион-радикальные механизмы нуклеофильного замещения в арилгалогенидах).

Химические свойства свободных радикалов

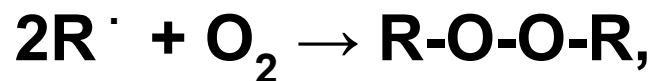
Свободные радикалы легко вступают во взаимодействие с другими частицами, также содержащими неспаренные электроны:



а также способны реагировать с металлами:



Кроме того, свободные радикалы реагируют с молекулой кислорода, которая является бирадикалом, с образованием перекиси:



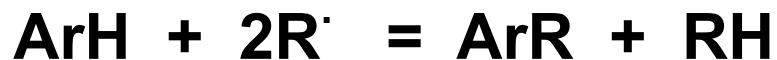
а также с легко диссоциирующими соединениями.

Свободные радикалы способны отрывать атом водорода от других свободных радикалов, что приводит к образованию предельного и непредельного соединений:



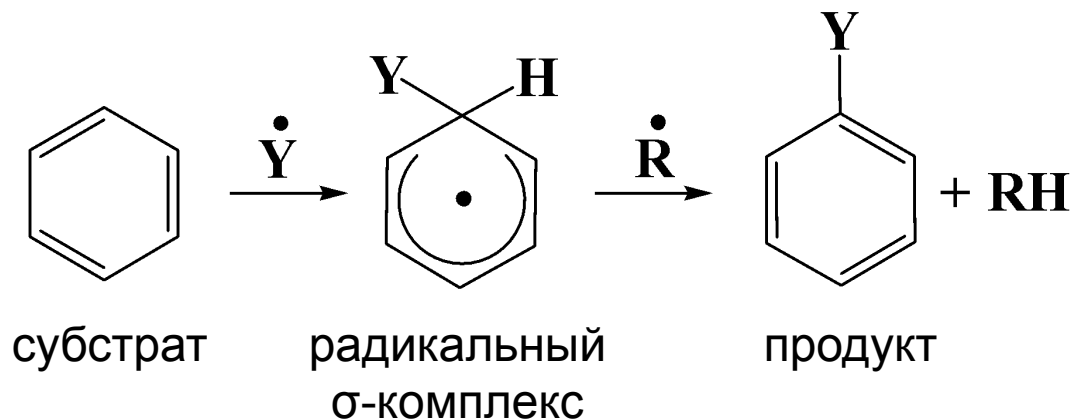
Ароматическое свободнорадикальное замещение. Механизм реакции и влияние заместителей

Реакции свободно-радикального ароматического замещения – это реакции, в ходе которых на образование одной молекулы конечного ароматического продукта расходуются две активные радикальные частицы:

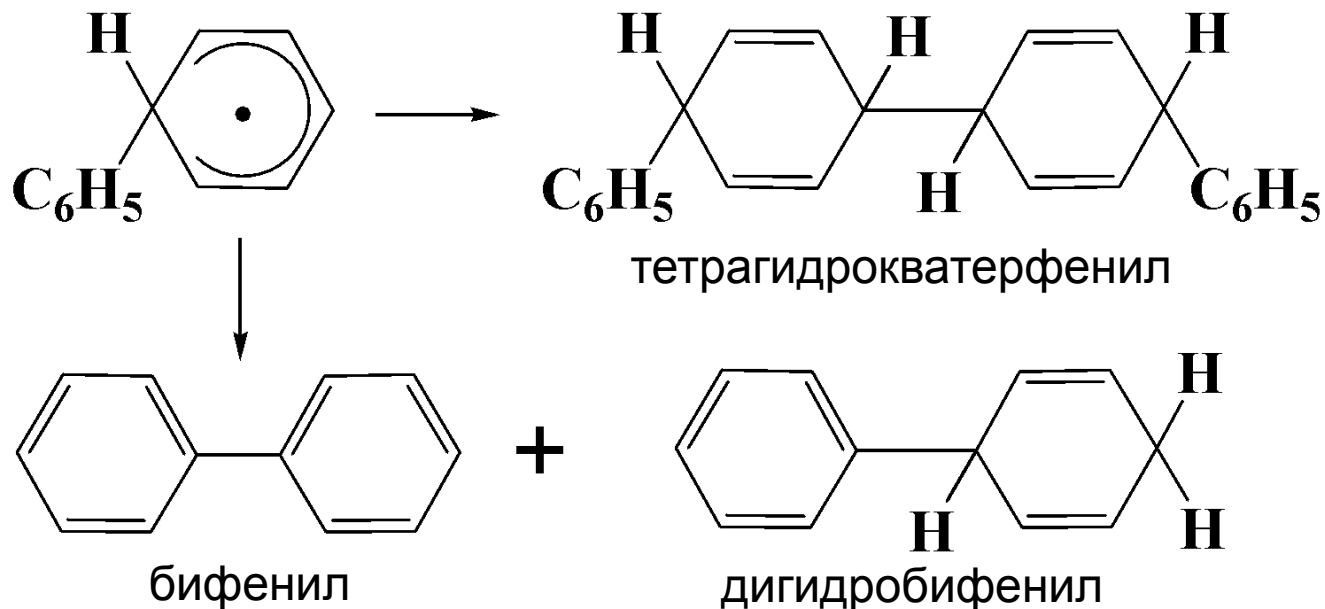


Для успешного протекания этих реакций необходим постоянный внешний источник радикальных частиц, часть которых может расходоваться на побочные процессы. Поэтому в синтезе ароматических соединений реакции радикального ароматического замещения имеют относительно ограниченное применение и изучены сравнительно мало.

Реакции ароматического субстрата с радикалами проходят по механизму присоединения-отщепления с промежуточным образованием радикального σ -комплекса, от которого еще одна радикальная частица отрывает атом водорода и превращает комплекс в продукт замещения:



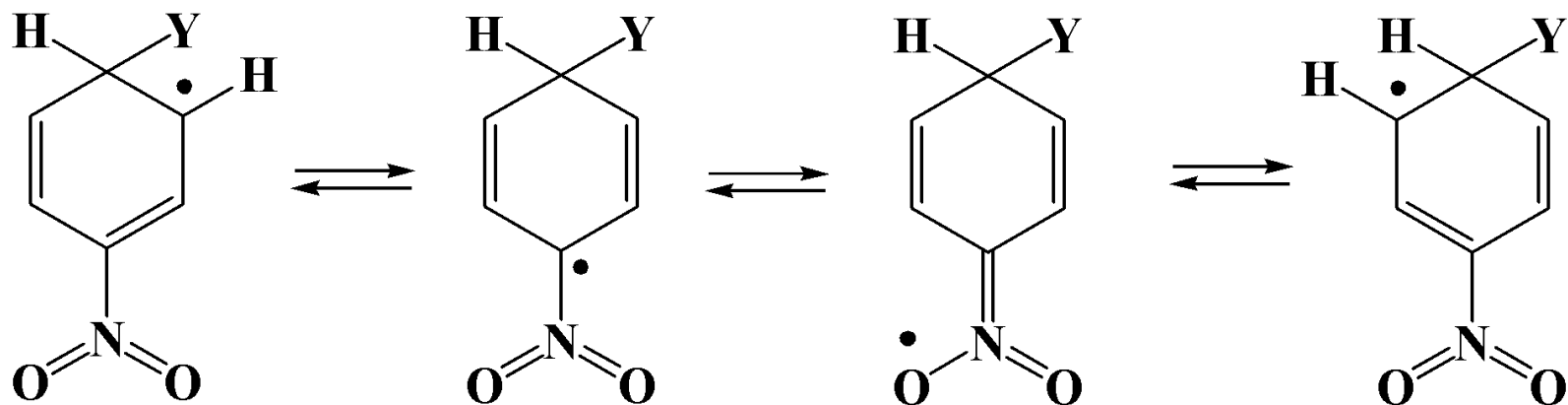
Хотя радикальные σ -комплексы и не удастся выделить, их образование доказывается строением побочных продуктов, получающихся при свободно-радикальном арилировании, алкилировании и других реакциях. Так, при фенилировании бензола, наряду с целевым продуктом реакции – бифенилом, выделен продукт димеризации σ -комплекса – тетрагидрокватерфенил и продукт диспропорционирования σ -комплекса – дигидробифенил:



Суммарно скорость реакции радикального замещения лимитируется скоростью образования σ -комплекса, так как кинетический изотопный эффект в этих реакциях не обнаружен.

Скорость реакции радикального арилирования бензола возрастает при введении в его молекулу заместителей любого характера, причем заместитель ориентирует вступающий заместитель преимущественно в *орто*- и *пара*-положения. Так, нитробензол и анизол фенилируются в 3 раза быстрее бензола, образуя *о*- и *п*-фенилпроизводные с некоторым преобладанием *орто*-замещенных.

Эта специфика влияния заместителей при радикальном замещении объясняется тем, что стабильность радикального TS зависит прежде всего от делокализации в нем неспаренного электрона. При этом и ЭА и ЭД заместители, находящиеся в *орто*- и/или *пара*-положении к месту радикальной атаки, увеличивают делокализацию неспаренного электрона и тем самым повышают стабильность TS:

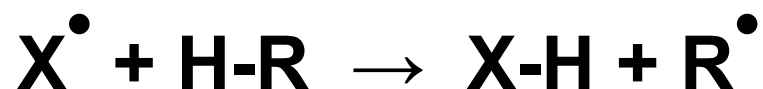


Влияние электронных эффектов становится заметным при одновременном варьировании заместителей в субстрате и атакующем арильном радикале. Так, *п*-нитрофенильный радикал медленнее реагирует с нитробензолом, чем с анизолом, и дает больше *мета*-изомера. *пара*-Толильный радикал, напротив, быстрее реагирует с нитробензолом, чем с анизолом, и дает меньше *мета*-изомера.

Влияние электронных эффектов резко возрастает в случаях, когда атакующий радикал несет заряд. Так, аммониевые катион-радикалы, используемые при гомолитическом аминировании, сильно электрофильны и при реакции ориентируются исключительно в *пара*- и *орто*-положения к электронодонорному заместителю.

Замещение по насыщенному атому углерода

Реакция свободнорадикального замещения идет по насыщенному атому углерода с отрывом какого-либо атома, обычно водорода. Такие реакции называют **реакциями переноса радикалов**:

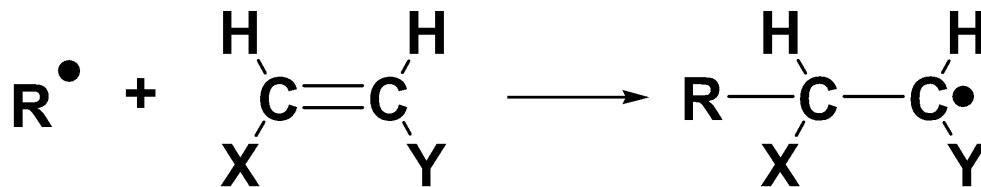


При атаке радикалами молекул углеводородов реакционная способность С-Н связей зависит от разветвленности углеродной цепи и возрастает в ряду: первичный, вторичный, третичный. Данное обстоятельство объясняется снижением прочности связи С-Н и возрастанием стабилизации TS при переходе от первичного атома углерода к третичному.

Установлено, что реакция свободнорадикального замещения протекает тем более селективно, чем меньше реакционная способность реагирующих радикалов. Например, атомы фтора являются радикалами с высокой р.с. и образуют прочные связи с водородом, поэтому они проявляют очень низкую селективность. Напротив, атомы брома с низкой р.с. проявляют высокую селективность. Алкильный, ацильный и алкоксильный радикалы проявляют умеренную селективность.

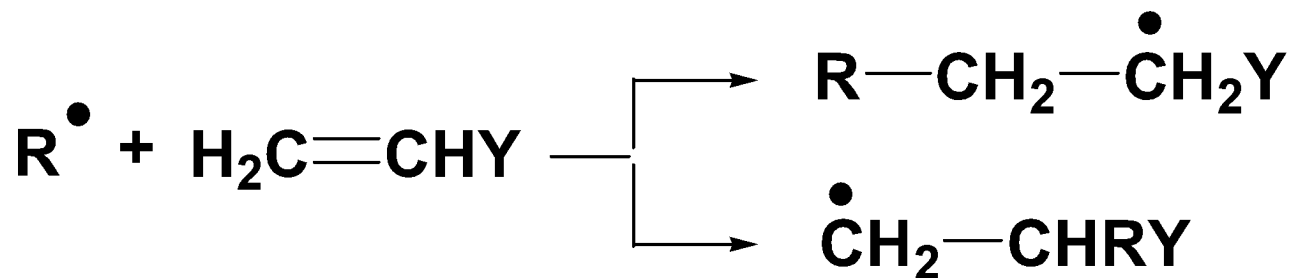
Присоединение свободных радикалов

Присоединение радикала к олефину сопровождается разрывом двойной и образованием новой одинарной связи:



Реакция протекает с низкой энергией активации (< 30 кДж/моль) и большим выделением тепла.

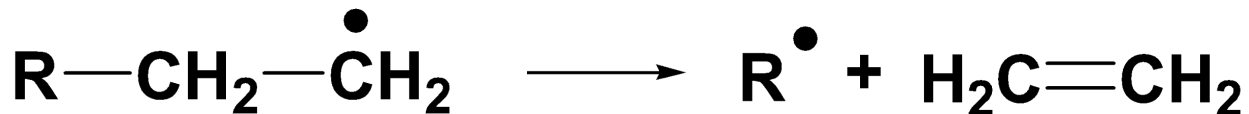
В случае несимметричных олефинов образуются два радикальных продукта в результате присоединения радикала к одному или другому атому двойной связи:



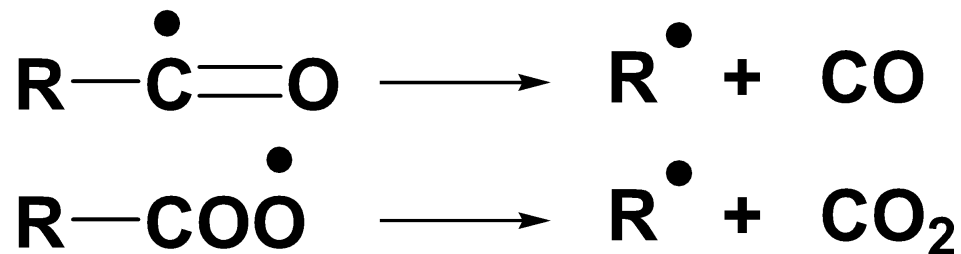
Монозамещенные олефины дают преимущественно вторичные радикалы независимо от природы радикала или заместителя Y. К би- и тризамещенным олефинам радикал присоединяется по менее замещенному атому С двойной связи. Т.о., ***атака радикала направлена на наименее замещенный атом двойной связи.***

Распад свободных радикалов

Осуществляется с разрывом слабой связи в β-положении с поглощением теплоты (реакция, обратная присоединению по двойной связи):



Ацил- и ацилоксирадикалы легко отщепляют CO (декарбонилирование) или CO₂ (декарбоксилирование):



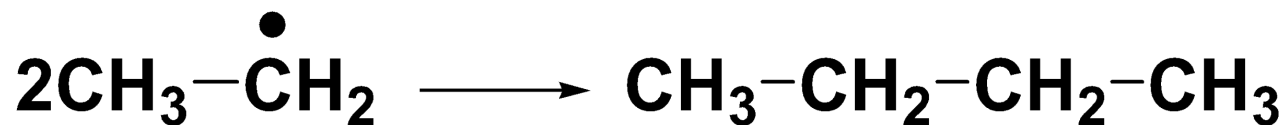
С ростом температуры скорость распада радикалов увеличивается.

Радикал-радикальные реакции

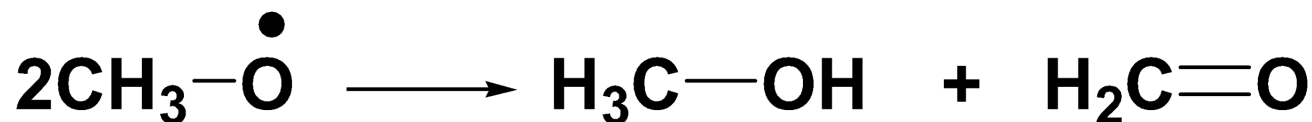
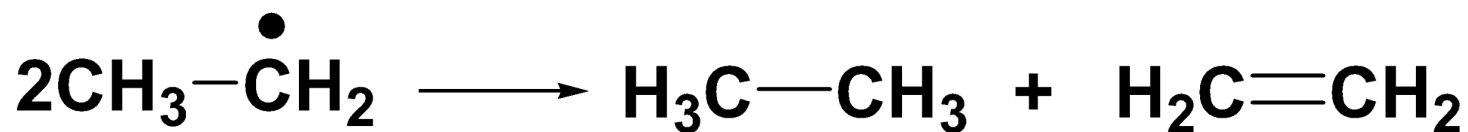
Радикалы реагируют между собой двумя способами:

- рекомбинацией;
- диспропорционированием.

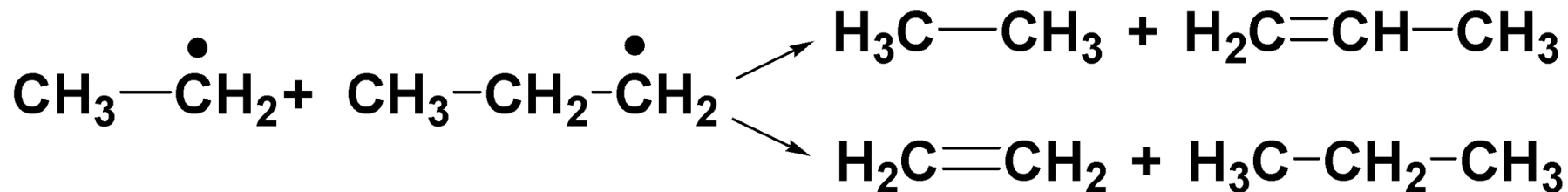
Рекомбинация: соединение радикалов между собой:



Диспропорционирование сопровождается переносом атома, обычно водорода или галогена, с одного радикала на другой с образованием насыщенного и ненасыщенного соединений:



При кросс-диспропорционировании двух неодинаковых радикалов водород в β -положении может переноситься на любой из них:



Реакции диспропорционирования протекают с меньшей скоростью, чем димеризации.

Неразветвленные и разветвленные радикально-цепные реакции

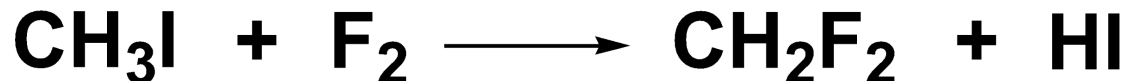
Радикально-цепные реакции делятся на неразветвленные и разветвленные.

Неразветвленные цепные реакции включают три основные стадии:

1. Зарождение (инициирование) цепи - образование свободных радикалов из валентно-насыщенных молекул.
2. Продолжение (развитие) цепи - расходование исходных веществ с участием свободных радикалов и образованием продуктов реакции..
3. Обрыв цепи - исчезновение (гибель) свободных радикалов.

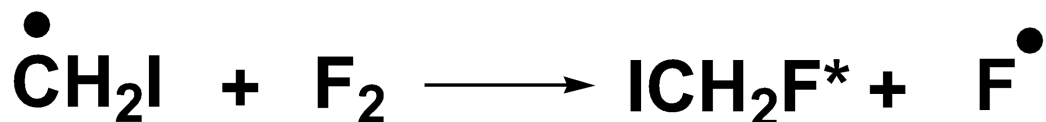
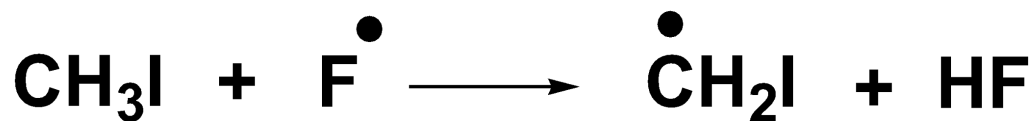
Разветвленная цепная реакция содержит стадию **разветвления цепи** - дополнительное образование свободных радикалов.

Например, реакция фторирования метилиодида:



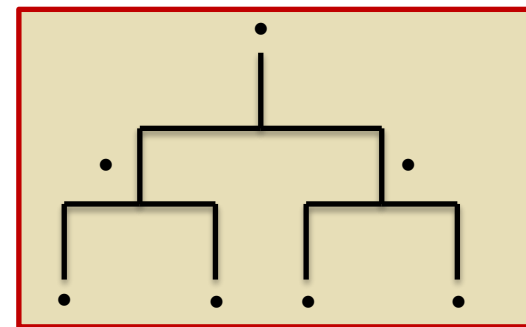
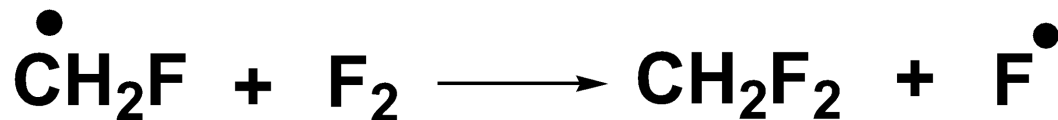
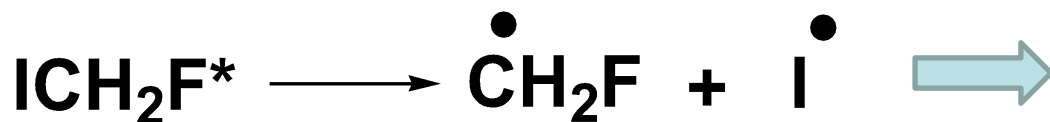
Первым этапом является зарождение цепи – образование свободных радикалов F^\cdot .

Далее идет развитие цепи:



возбужденная молекула

Затем разветвление цепи происходит очень быстро и опережает ее обрыв.



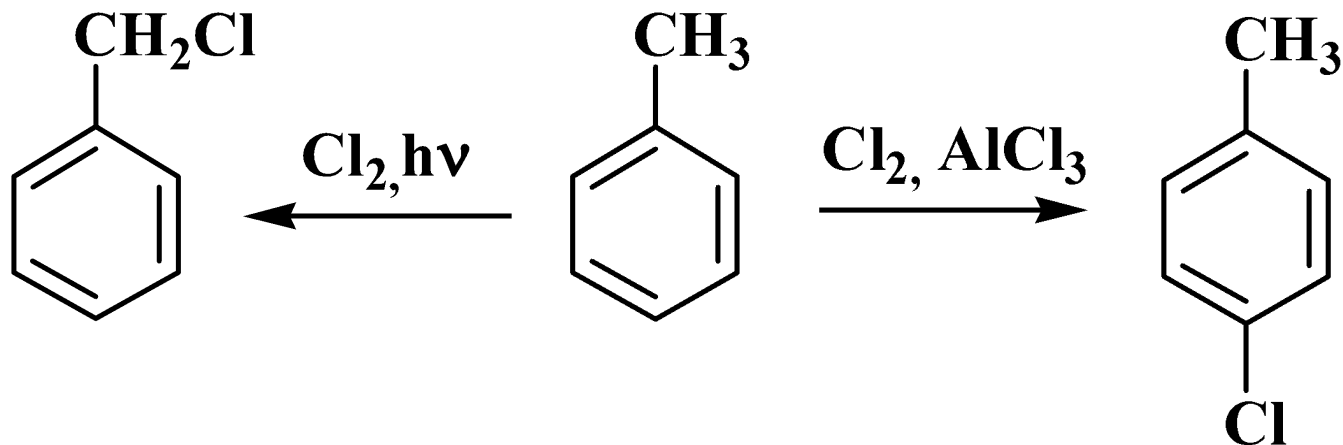
Тип разветвления, при котором свободные радикалы образуются из промежуточного молекулярного соединения, называется **вырожденным разветвлением цепи.**

По радикально-цепному неразветвленному механизму протекают реакции замещения галогенами (F_2 , Cl_2 , Br_2) атома водорода при насыщенном атоме углерода, крекинг и пиролиз органических соединений, присоединение галогенов, галогеноводородов, спиртов и тиолов к ненасыщенной $C=C$ -связи, а также олигомеризация, полимеризация и теломеризация винильных мономеров.

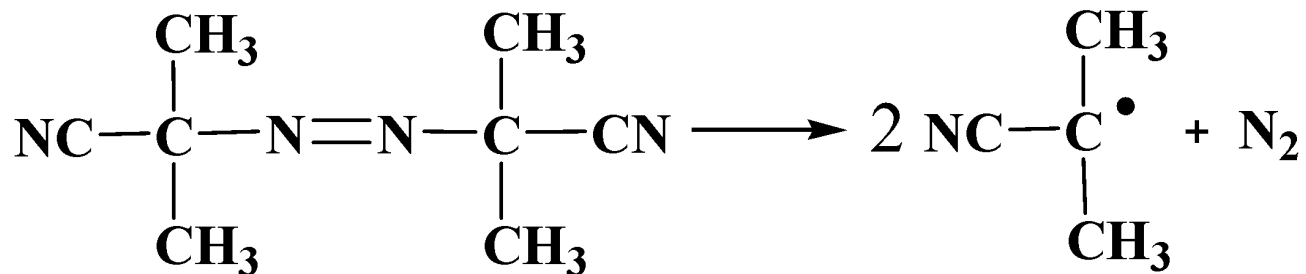
Вырожденно-разветвленные цепные реакции имеют место при окислении молекулярным кислородом в газовой и жидкой фазах углеводородов в кислородсодержащие соединения (гидропероксиды, спирты, карбонильные соединения и кислоты) и т.д.

Радикальное галогенирование

В отличие от галогенирования в ароматическое кольцо, которое идет по механизму электрофильного ароматического замещения S_E2 , галогенирование в алкильные группы – **реакция радикальная**.



Важный этап таких цепных реакций – начальный процесс, в котором зарождаются активные частицы. Они могут появляться в результате термической диссоциации молекулярного хлора, но такое инициирование реакции недостаточно эффективно. Значительно эффективнее действует свет кварцевой лампы, кванты которого имеют высокую энергию и вызывают распад молекулярного хлора на атомы. Весьма эффективна химическая активация реакции с помощью инициаторов, например, 2,2'-азобисизобутиронитрила или бензоилпероксида, которые при нагревании в реакционной массе распадаются с образованием радикалов¹



2,2'-Азобисизобутиронитрил



Бензоилпероксид

Однако химическое инициирование реакции не всегда используется при хлорировании ароматических соединений, главным образом из-за взрывоопасности названных инициаторов.

Добавка хлорида фосфора (III) ускоряет хлорирование и снижает образование побочных продуктов. Каталитическим действием в этом случае обладает хлорид фосфора (V), образующийся из хлорида фосфора (III) и хлора в реакционной массе:



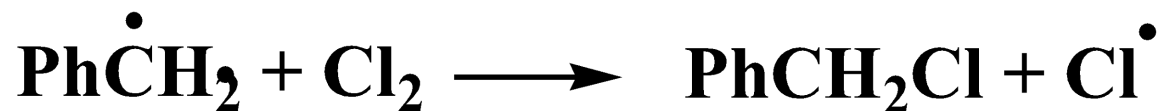
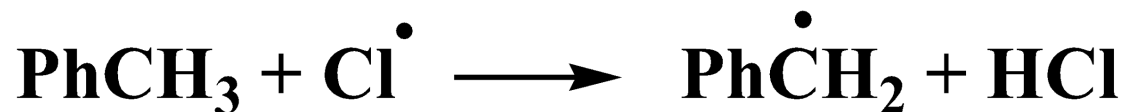
При нагревании он диссоциирует с образованием атомарного хлора по уравнению:



Итак, активным реагентом радикального галогенирования является атомарный галоген, образующийся при гетеролизе его молекул (зарождение цепи):



Взаимодействие атомарного галогена (радикала) с субстратом идет по следующей схеме:

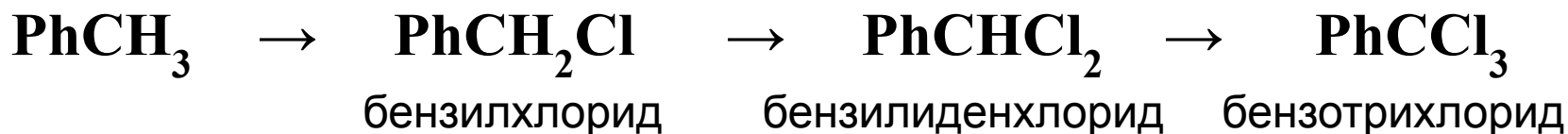


В результате последней реакции происходит регенерация атомарного хлора, который является радикалом и снова вступает в реакцию с субстратом. Этот цикл превращений, реализующийся по радикально-цепному механизму, повторяется многократно (до нескольких тысяч). Такие реакции называются радикально-цепными реакциями (цепными реакциями).

Цепные реакции идут до тех пор, пока активные частицы – атомарный хлор и бензильный радикал – не израсходуются в каком-либо необратимом побочном процессе:

- превращение атомарного хлора в молекулярный ($2\text{Cl}\cdot \rightarrow \text{Cl}_2$),
- димеризация органического радикала ($2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$),
- взаимодействие ароматического радикала с атомарным хлором ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$).

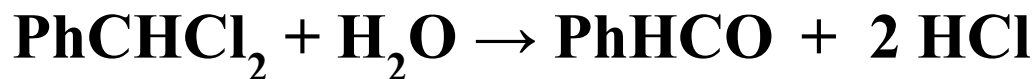
Первичным продуктом хлорирования толуола является бензилхлорид. Влияние атома хлора, уже введенного в алифатическую цепь, сравнительно невелико и лишь в небольшой степени затрудняет дальнейшее замещение водорода. Поэтому хлорирование толуола включает стадии образования следующих продуктов:



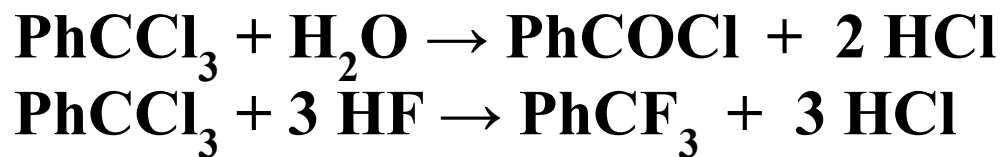
Все продукты, представленные в этой схеме превращений, находят практическое применение.

Бензилхлорид используется в больших количествах как алкилирующий агент. Его получают также с помощью реакции хлорметилирования.

Бензилиденхлорид при гидролизе образует бензальдегид.



Бензотрихлорид применяется для получения бензоилхлорида с помощью дозированного гидролиза и для превращения в бензотрифторид при нагревании с безводным фтороводородом под давлением:



Кроме толуола хлорированию в боковую цепь подвергают *п*- и *м*-хлортолуолы, получая при этом трихлорметильные производные, которые превращают затем в соответствующие хлорбензотрифториды.

Хлорирование 2,6-дихлортолуола заканчивается из-за стерических препятствий на стадии получения 2,6-дихлорбензилиденхлорида. Из него при гидролизе получают 2,6-дихлорбензальдегид, используемый в синтезе красителей.

Исчерпывающему хлорированию в боковые цепи подвергают также *м*- и *п*-ксилолы, получая гексахлорпроизводные, используемые для синтеза хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот. Последние в больших количествах применяются для синтеза термостойких полимеров и волокон.

Бромирование по радикальному механизму может проходить в аналогичных условиях, хотя в производстве почти не используется. Благодаря большему объему реагирующей частицы и меньшей реакционной способности при бромировании гораздо легче, чем при хлорировании, остановить реакцию на стадии образования бензилиденовых производных, гидролизом которых затем получают альдегиды.

