

РАДИКАЛЬНІ РЕАКЦІЇ В ОРГАНІЧНОМУ СИНТЕЗІ

Листван В.М., Листван В.В.

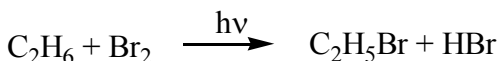
Житомирський державний університет імені Івана Франка

Вивчення механізмів реакцій в хімії, особливо в хімії органічних сполук почалось у 1930-х роках. Тоді були опубліковані перші роботи стосовно механізмів радикальних реакцій, в першу чергу реакцій хлорування, бромовання алканів. Було виявлено, що ці реакції прискорюються при освітленні, що, як зараз відомо, є незаперечною ознакою перебігу реакцій за радикальним механізмом. Також у першій половині 20-го століття виникли уявлення про іонні реакції в органічній хімії, які, залежно від реагента, діляться на електрофільні та нуклеофільні. Це можуть бути і реакції заміщення, і приєднання, а інколи відщеплення (елімінації). Вивчення

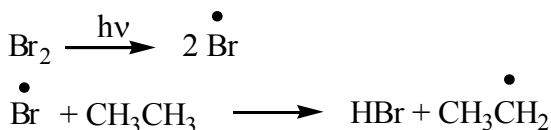
механізмів має не лише теоретичне значення, але і важливе для практики, оскільки дає змогу інколи на перший погляд різні реакції включати в одну групу (об'єднуючи їх за спільним механізмом). Це дає також змогу краще підбирати умови для проведення синтезів (підбір розчинника, температурний режим, каталізатори), що важливо не тільки у лабораторних синтезах, але, тим більше, і в промислових умовах (скорочення часу технологічних операцій, м'якші і безпечніші умови, здешевлення продукції).

В реакціях, які ми називаємо радикальними, відбувається гомолітичний розрив хімічного зв'язку між атомами, коли спільна електронна пара ділиться таким чином, що у кожного атома (електрично нейтрального) залишається неспарений електрон. Утворюються вільні радикали, дуже активні короткоживучі частинки (хіба що за особливими винятками), що дуже легко вступають далі в реакцію з іншими атомами або молекулами. Радикальний механізм реалізується передусім у реакціях заміщення атомів Гідрогену в насичених сполуках, зокрема, алканах (хлорування, бромовання, сульфохлорування, нітрування). За цим механізмом відбувається нітрування алканів розведеною нітратною кислотою при температурах близько 130°C (і підвищеному тиску), але вже нітрування аренів (бензен, його гомологи, поліциклічні арили) йде за іонним механізмом.

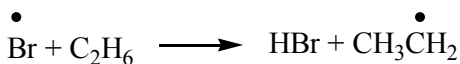
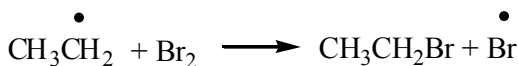
Якщо якась реакція прискорюється дією світла – це безпомилково вказує на радикальний механізм. Доведено, що роль світла полягає у тому, що під впливом поглинутого кванта енергії молекула галогену розпадається на атоми. Атоми ж Хлору або Брому містять на зовнішньому рівні по сім електронів, один з яких є неспареним, отже, за означенням вони є вільними радикалами. Тому вони далі швидко реагують з молекулами алканів, відщеплюючи атом Гідрогену (з утворенням HCl чи HBr) і перетворюючи у свою чергу молекулу алкану на вільний радикал. Так, механізм бромовання етану, що відбувається згідно з рівнянням:



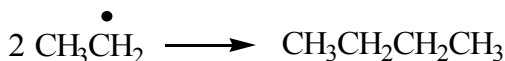
можна передати наступною схемою:



Етил-радикал вже має достатню енергію, щоб реагувати з нейтральною молекулою брому, утворюючи кінцевий продукт реакції – етилбромід, і даючи атом Брому, що далі реагує з наступною молекулою етану.

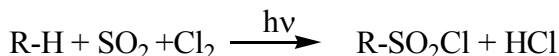


Ці дві стадії повторюються одна за одною, поки не прореагують повністю обидві вихідні речовини або одна з них. Одним з доказів цього механізму є утворення невеликої кількості бутану при бромованні етану. Молекула бутану може утворитись в результаті рекомбінації двох етильних радикалів.

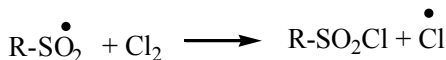
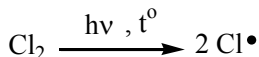


При наявності надлишку броду можна замістити 2, 3 і навіть усі 6 атомів Гідрогену в молекулі етану і отримати кінцевий можливий продукт бромовання – гексабромоетан C_2Br_6 , так само, як при повному хлоруванні метану кінцевим продуктом є тетрахлорометан CCl_4 .

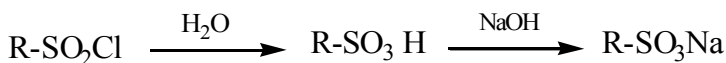
Сульфохлорування алканів використовується для одержання алкансульфохлоридів, які далі при дії води перетворюються в алкансульфонокислоти.



Початок реакції ініціюється розпадом молекули хлору на атоми, що далі відщеплюють атоми Гідрогену від молекули алкану:

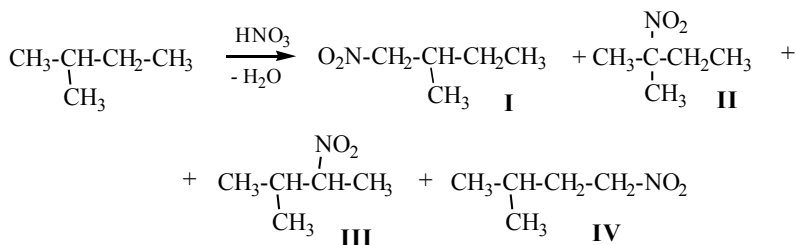


Сульфохлориди водою гідролізуються до сульфонокислот, а при дії лугу дають відповідні солі:



Солі вищих алкансульфоокислот, що містять в радикалі R не менше десяти атомів Карбону, мають високу поверхневу активність, і вони є основою для виготовлення деяких мийних засобів, наприклад, $C_{12}H_{25}SO_3Na$.

Радикальні реакції відзначаються тим, що у випадку складніших вихідних речовин, наприклад, вищих алканів, дають суміш різних можливих продуктів. Це стосується реакцій хлорування, бромовання, сульфохлорування, нітрування. Так, при нітруванні ізопентану (2-метилбутану) утворюється суміш чотирьох можливих продуктів. Заміщення може йти при будь-якому з п'яти атомів Карбону.

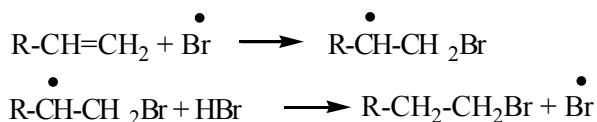


Однак легкість заміщення при первинному, вторинному і третинному атомах Карбону різна. Це пояснюється різною відносною стабільністю відповідних радикалів, що утворюються в ході реакції. Незважаючи на те, що всі вони є нестабільними високореакційноздатними частинками, найстійкішими і, відповідно, найбільш енергетично вигідними є третинні радикали, вторинні, і, далі, первинні радикали є менш стійкими.

У наведеному рівнянні нітрування ізопентану найлегше буде утворюватись продукт (II), потім (III), а повільніше – (I) і (IV); стосовно ж виходу продуктів реакції – окрім кінетичного фактору тут слід враховувати й імовірнісний, а саме – кількість відповідних реакційних центрів у молекулі.

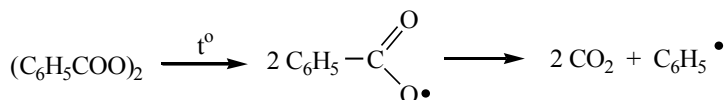
Інші реакції органічних сполук, що відбуваються за радикальним механізмом – це деякі реакції окиснення, наприклад, окиснення алканів чи алкілароматичних вуглеводнів киснем повітря. Деякі реакції приєднання теж відбуваються за цим механізмом. Відомо, що реакція приєднання гідрогенгалогенідів до алкенів та інших ненасичених сполук відбувається переважно за іонним механізмом (електрофільне приєднання, першою стадією якого є протонування). Проміжними продуктами в цьому випадку є карбокатиони, а кінцеві продукти у випадку несиметричних алкенів відповідають правилу Марковнікова. Такий механізм, однак, однозначно реалізується у випадку приєднання HF, HCl та HI. Що стосується гідроген броміду, то механізм його приєднання до алкенів залежить від умов. Як показали експерименти, HBr за звичайних умов (тобто у присутності кисню повітря) реагує з несиметричними алкенами проти правила Марковнікова. Причиною

цього, як виявилось, є саме перебіг цієї реакції за радикальним (а не іонним, як у випадку інших гідроген галогенідів) механізмом. Атомарний бром утворюється при окисненні киснем повітря, і вони далі приєднуються до алкена у напрямку, що веде до утворення більш стабільного радикала (вторинного чи третинного).

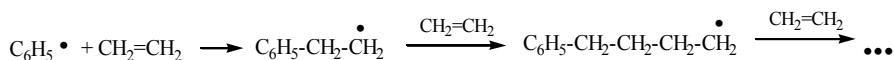


Підтвердженням цього є те, що при додаванні в реакційне середовище гідроген пероксиду реакція відбувається швидше і ще більш однозначно в цьому напрямку. Лише за відсутності кисню і пероксидів приєднання HBr іде згідно з правилом Марковнікова (за іонним механізмом).

Практично важливою є реакція полімеризації алкенів та інших ненасичених сполук, що відбувається за радикальним механізмом і ініціюється сполуками, що легко утворюють вільні радикали, або при освітленні (фотополімеризація). У ролі ініціатора радикальних реакцій застосовується бензоїлпероксид чи інші діалкіл- чи діацилперокси, що при підігріванні легко розпадаються з утворенням вільних радикалів.



Далі фенільні чи інші первинні радикали взаємодіють з молекулою алкена чи його похідної, викликаючи радикальну полімеризацію з ланцюговим механізмом.



Таким чином, радикальні реакції відіграють важливу роль в теорії і практиці органічного синтезу, як лабораторного, так і промислового.