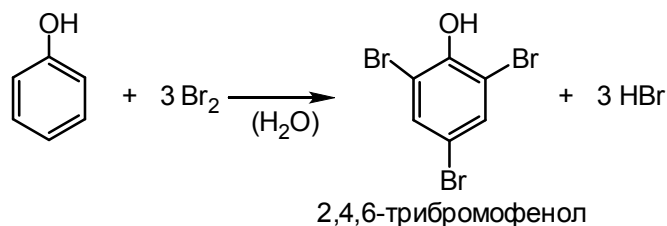


Задача 44 Кое от следните вещества:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , встъпва най-лесно в заместителни реакции? Защо? Изразете реакциите на бромране на тези вещества, като посочите условията на тяхното протичане.

**Решение:**

Описание на механизма на електрофилно заместване в бензеново ядро виж в решението на Задача ОХ 039.

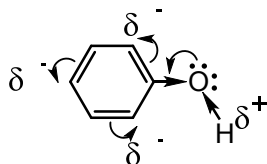
Фенолът встъпва най-лесно в заместителни реакции в бензеновото ядро по електрофилен механизъм. Пример за такава реакция е взаимодействието на фенол с бромна вода, изразена с уравнението:



Посочените в задачата съединения метан, бензен и фенол могат да участват в заместителни реакции. Когато заместването е с халоген, реакциите се наричат халогениране, а получените съединения – халогенопроизводни.

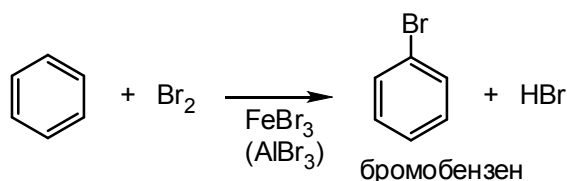
В заместителните реакции атоми или атомни групи в едно от изходните вещества се заместват с атоми или атомни групи от други вещества, участващи в реакцията.

От посочените съединения фенолът встъпва най-лесно в заместителни реакции поради особеностите на молекулния си строеж. Молекулата на фенола съдържа бензеново ядро, свързано с хидроксилна група. Свойствата на фенола се определят от хидроксилната група, бензеновото ядро и взаимното им влияние. Голямата електроотрицателност на кислородния атом в хидроксилната група определя отрицателния ѝ индукционен ефект ( $-I$ ). Неподелена електронна двойка от кислородния атом в ОН групата се спряга с  $\pi$ -електроните от бензеновото ядро. Осъществява се  $p$ - $\pi$  спрежение, което се описва с положителен мезомерен ефект  $+M$ . Към отрицателния индукционен ефект на хидроксилната група се наслагва положителният ѝ мезомерен ефект, като последният е по-голям по абсолютна стойност ( $|+M| > |-I|$ ). В резултат, електронната плътност в бензеновото ядро се повишава, а полярността на връзката О–Н се увеличава. Повишението е най-голямо на *орто*- и *пара*- място спрямо хидроксилната група, затова тя е активираща бензеновото ядро в електрофилни заместителни реакции в ароматно ядро и е *орто*, *пара*-ориентант.



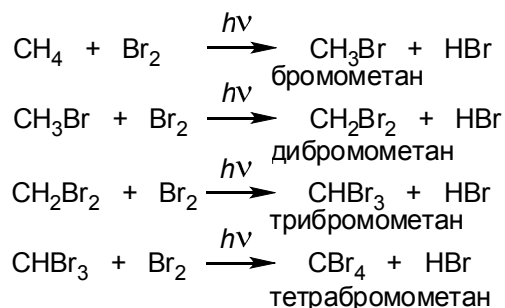
Фенолът взаимодейства много лесно с бром. Достатъчно активен реагент е разтвор на бром във вода (бромна вода), дори в отсъствие на катализатор. Реакцията води до безцветни игловидни кристали 2,4,6-трибромфенол.

Бензенът е по-малко реакционспособен от фенола в реакцията на електрофилно заместване. Бромването на бензен протича в присъствие на Люисова киселина като катализатор, обикновено железен или алуминиев трибромид. Продукт на реакцията е бромобензен. Възможно е заместване и на следващи водородни атоми.



По-горе показаната реакция протича по електрофилен механизъм и тук е необходимо да се изпише механизъмът, както е даден в решението на Задача ОХ 039.

Метанът се бромтира в газова фаза при облъчване с разсеяна слънчева светлина. Получава се смес от бромометан, дибромометан, трибромометан и тетрабромометан, чието съотношение зависи от количеството бром.



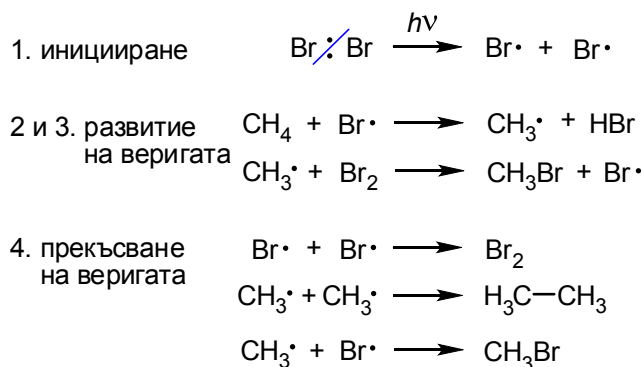
Реакцията на метан с бром протича по верижно-радикалов механизъм. Механизъм на една химична реакция е точната последователност от промени, чрез които изходните вещества се превръщат в продуктите. Механизъмът отчита преди всичко начина на разкъсване на едни химични връзки и образуването на други в хода на химичните реакции.

Верижно-радикаловият механизъм включва следните етапи:

1. Инициране на реакцията. Под действие на разсеяната слънчева светлина ковалентната и неполярна химична връзка в молекулата бром се разкъсва. Получените бромни атоми са много силно реактивоспособни частици, тъй като имат несдвоен електрон;
2. Образуване на метилов радикал. Активният бромов атом атакува молекула метан, като откъсва един водороден атом, който се свързва в бромоводород. Остатъкът от метана е частица с несдвоен електрон, наречена метилов радикал. Радикалите са частици, които се получават междинно при химични реакции.

Обикновено радикалите са с висока реактивоспособност, защото съдържат несдвоен електрон;

3. Образуване на бромпроизводно. Метилвият радикал бързо реагира с молекула бром. Получава се молекула бромометан и активен бромов атом, който продължава реакцията с етап 2.
4. Прекъсване на веригата когато взаимодействат две частици с несдвоени електрони.



Описаната реакция е верижно-радикалова, тъй като една реакция на инициране, етап 1, може да доведе до много на брой етапи 2 и 3. Те представляват развитие на веригата. Веднъж започнала (иницирана) реакцията произвежда сама реагента си (бромов атом) в етап 3 и чрез етапи 2 и 3 продължава до тогава, докато не се изчерпят молекулите на реагиращите вещества. Верижната последователност прекъсва когато се срещнат и свържат частици с несдвоен електрон, етап 4.

На практика заместването на следващия атом водород в бромометана започва още преди да се изчерпи метанът. Това обяснява факта, че в реакционната система в края на реакцията са налице моно-, ди-, три- и тетрабромпроизводни.

Метанът встъпва най-трудно в заместителни реакции в сравнение с бензен и фенол. Причината е по-голямата активизираща енергия за халогенирането на метан, протичащо в газова фаза при висока температура и облъчване със светлина. Тези условия, спрямо условията за реакции в разтвор (обикновени условия, дори в присъствие на катализатор), указват от най-общи съображения по-ниската реакционна способност на метана въпреки различните механизми, по които протича халогенирането.