Химическая реакция

Химическая реакция – процесс взаимодействия, при котором происходит перераспределение атомов в реагирующих системах, т.е. разрыв старых и образование новых хим.связей.

Химическая реакция –процесс образования или перестройки МО в исходной системе с образованием новой МО ли АО, отличающейся от первоначальной энергетическими характеристиками и взаимным расположением атомов

Движущая сила реакции – это возможность образования новой более стабильной системы, обладающей минимальной потенциальной энергией.

Факторы, определяющие направление реакции и реакционную способность молекул:

электронный – неравномерное распределение электронной плотности;

пространственный – при объемных заместителях затруднен подход реагента к реакционному центру – реакция может идти по другому направлению.

Химическая реакция характеризуется 2 факторами:

Термодинамическим **- изменением свободной энергии;**

Кинетическим **– скоростью превращения и его механизмом, т.е. стадиями превращения, при которых происходит разрыв и образование отдельных связей.**

Термодинамический фактор характеризует реакцию с позиций ее принципиальной возможности:

$$\Delta G = G_{кон.} - G_{исх.}$$

$\Delta G < 0$ реакция возможна

$\Delta G = 0$ равновесие

В соответствии с уравнением Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔH – изменение энтальпии (разность энергий разрывающихся и вновь образующихся связей);

ΔS– изменение энтропии (характеризует степень упорядоченности системы).

<u>Предпочтительны процессы, при которых энтальпия низка, а энтропия высока, поэтому в реагирующих системах энтальпия спонтанно уменьшается, а энтропия возрастает.</u>

Реакционная способность вещества – способность вещества вступать в ту или иную реакцию и реагировать с большей или меньшей скоростью.

Каждая химическая реакция проходит через определенные стадии, которые называют **механизмом реакции**.

Большинство органических реакций протекает через ряд промежуточных стадий, причем **скорость** суммарной реакции **определяется** скоростью **самой медленной** стадии, которая называется **лимитирующей**.

Каждая промежуточная стадия механизма реакции называется ***элементарным актом реакции***.

Реакции, в элементарном акте (лимитирующей стадии) которых участвует 1 частица, называются **мономолекулярными**;

2 частицы - **бимолекулярными**.

Обратимые реакции протекают одновременно и независимо в прямом и обратном направлениях, а в одном направлении – **необратимые**.

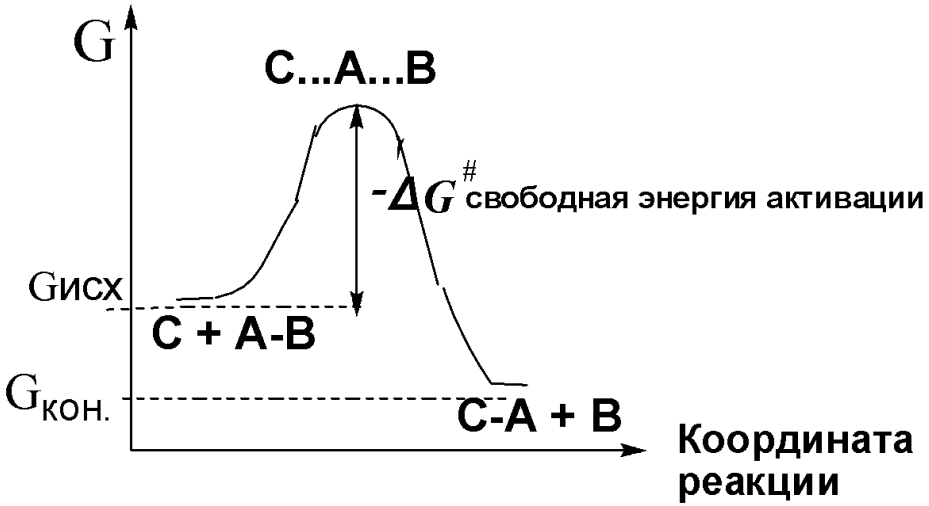
Теория переходного состояния

- При переходе от исх. в-в к продуктам реагирующая система должна пройти через некоторое состояние, отвечающее максимуму энергии, т.е. пройти через *энергетический барьер.* Например для реакции

$$C + A\text{-}B \longrightarrow C\text{-}A + B$$

$$C + A\text{-}B \rightleftarrows C...A...B \longrightarrow C\text{-}A$$

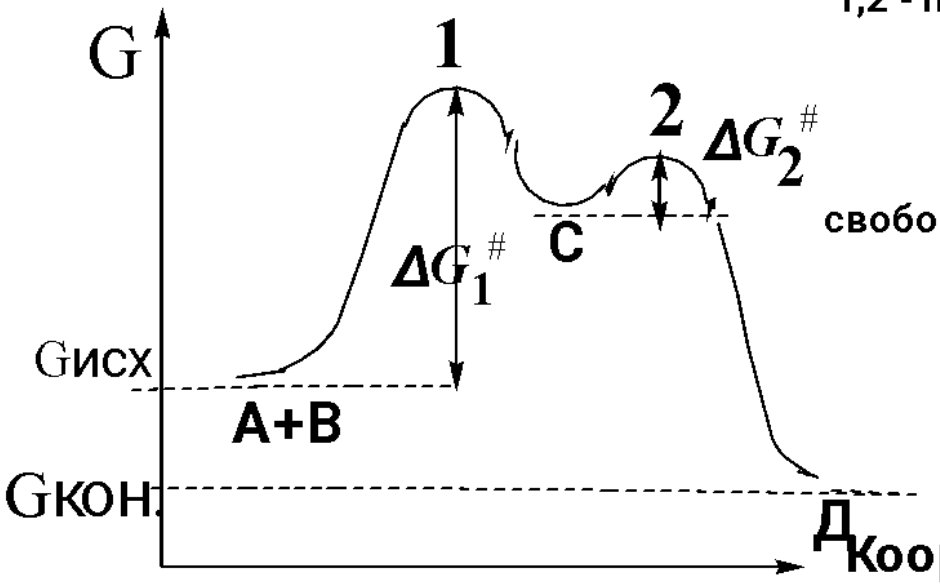
Энергетическая кривая одностадийной химической реакции. (Энергетический профиль реакции)



В некоторых случаях реакция протекает через образование промежуточного продукта – *интермедиата*, который далее превращается в конечный продукт

$$A+B \xrightarrow{1} C \xrightarrow{2} Д$$

Энергетическая кривая двухстадийной химической реакции. (Энергетический профиль реакции)



1,2 - переходное состояние1и 2 стадий

$\Delta G_1^{\#}$ $\Delta G_2^{\#}$

свободная энергия активации 1 и 2 стадий

Первая стадия будет лимитирующей, так как:

$$\Delta G_1^{\#} > \Delta G_2^{\#}$$

Скорость **химических реакций** ***определяется относительной стабильностью интермедиатов,*** **образующихся в** ***лимитирующей стадии*** **химического превращения.**

Чем выше стабильность промежуточных частиц или молекул, тем легче протекает в этом направлении химическая реакция.

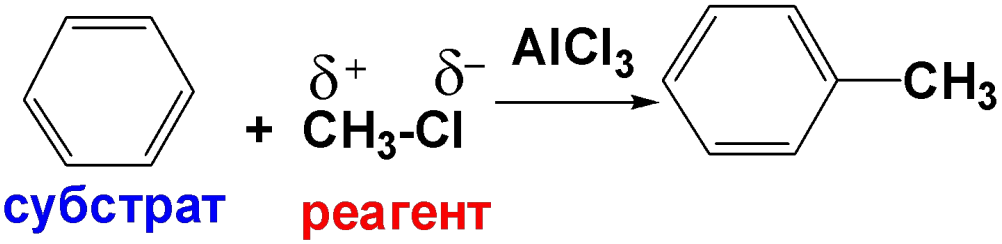
В химической реакции участвуют:

-субстрат– соединение, атом углерода которого атакуется другой молекулой или частицей;

-реагент – молекула или частица, которая атакует атом углерода в субстрате.

Атом углерода на который направлена атака реагента называется реакционным центром.

$$\underset{\text{субстрат}}{CH_3\text{-}CH_3} + \underset{\text{реагент}}{Br_2} \xrightarrow{h\nu} CH_3\text{-}CH_2\text{-}Br + HBr$$



Если в реакции принимают участие *только органические вещества*, то реагентом в реакции будет то вещество, у которого связь более полярная.

Типы реагентов

Радикальные – свободные атомы или частицы с неспаренным электроном (R)

Электрофильные – частицы, которые принимают электронную пару (любят электроны) (E).

Нуклеофильные – реагенты, которые отдают электронную пару (любят ядро) (N).

Радикалы (R)

- *Атомы или частицы со свободными электронами:*
- 1. Атомы:

  F ·, Cl ·, Br ·, I ·, H ·
- 2. Группы атомов (частицы) с неспаренным электроном:
- $\cdot NO_2$, $\cdot CH_3$

Электрофилы $E^{\oplus}$

- *Атомы с вакантной орбиталью или частицы их содержащие*:
- 1. *Катионы*:

  $Cl^{\oplus}$, $Br^{\oplus}$,

  $NO_2^{\oplus}$ и др.
- 2. *Нейтральные электрофилы:*

  €$AlCl_3$,€BF_3, €$SnCl_4$ и др.

- **Электрофилы можно классифицировать в зависимости от типа электрофильного атома**

***H*-электроофилы** (H^+) $H^{\oplus}$ **(протонные кислоты)**

***N*-электроофилы** : $\overset{\oplus}{N}O$ $\overset{\oplus}{N}O_2$ $\overset{\oplus}{N}_2Ar$

***C*-электроофилы** : **карбокатионы** ($R_3\overset{\oplus}{C}$ $\overset{\ominus}{X}$),
альдегиды, кетоны

***O*-электроофилы** : $\overset{\delta+}{R}O\text{-}\overset{\delta-}{X}$, R-O-O-R

***S*-электроофилы** : $\overset{\delta+}{R}S\text{-}\overset{\delta-}{X}$, SO_3

***галогенид*-электроофилы** Cl_2, Br_2, I_2, $H\overset{\ominus}{O}$ $\overset{\oplus}{C}l$, $H\overset{\ominus}{O}$ $\overset{\oplus}{B}r$

Нуклеофилы Nu

Частицы, содержащие атомы с неподеленными электронными парами:

1. ***Анионы:*** **OH^- , Cl^-, Br^- и др.**
2. ***Нейтральные***

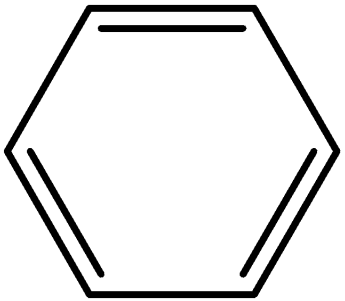
- ***нуклеофилы***

$$\ddot{N}H_3\ (\ddot{N}H_2\text{-}R),\ H_2\ddot{O},\ CH_3\ddot{O}H\ (R\text{-}\ddot{O}H)$$

3. ***Нейтральные***

- ***молекулы с подвижными π-электронами***

$$CH_2{=}CH_2$$



- **Нуклеофилы можно классифицировать в зависимости от типа нуклеофильного атома**

***H*-нуклеофилы** (H^-) : $M^{\oplus}BH_4^{\ominus}$

$M^{\oplus}AlH_4^{\ominus}$

***N*-нуклеофилы** : амиды металлов,

R_3N, R_2NH, RNH_2, NH_3

***C*-нуклеофилы** : **R-M, алкены, алкадиены, арены**

***O*-нуклеофилы** : **RO-M, R-OH, R-O-R**

***P*-нуклеофилы** : R_3P, R_2PH, RPH_2, PH_3

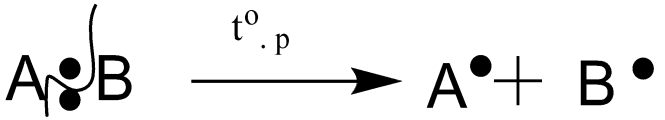
***S*-нуклеофилы** : **RS-M, R-SH, R-S-R**

***галогенид*-нуклеофилы** : Cl^-, Br^-, I^-

Классификация органических реакций

А). По способу разрыва и образования ковалентной связи в субстрате:

а) радикальные: гомолитический разрыв связей – электронная пара связи делится поровну между атомами (гомолиз связи, радикальный разрыв):

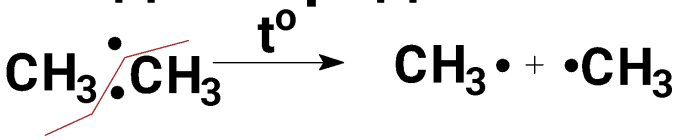


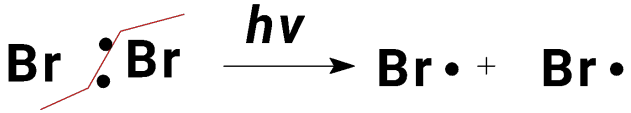
Факторы, обуславливающие гомолитический разрыв связи

1) разрываются неполярные или малополярные связи с низкой поляризуемостью;

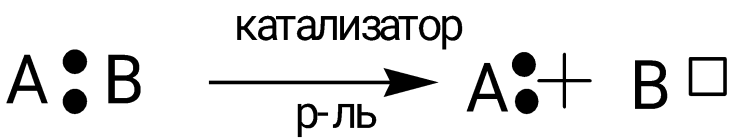
2) газовая фаза, высокая температура, давление, УФ- или γ−облучение;

3) присутствие инициаторов свободных радикалов (HOOH, ROOR' и т.д.)





б) ионные: гетеролитический разрыв связей (гетеролиз)- электронная пара связи переходит на АО только одного атома (образуются ионы)

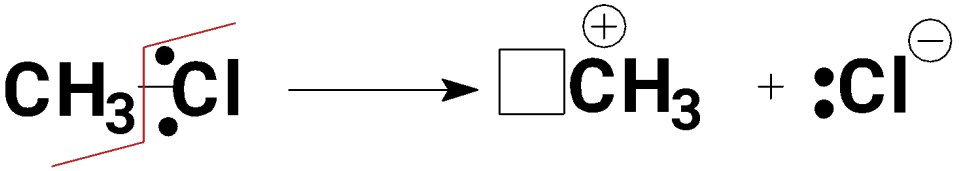


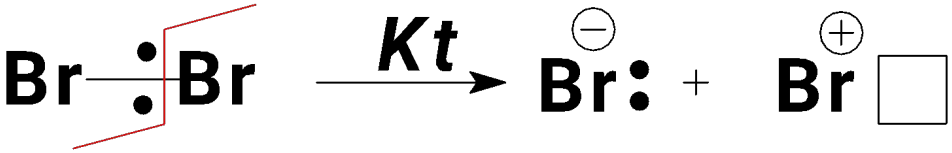
Факторы, обуславливающие гетеролитический разрыв связи

1)*полярные* и *легкополяризуемые* связи

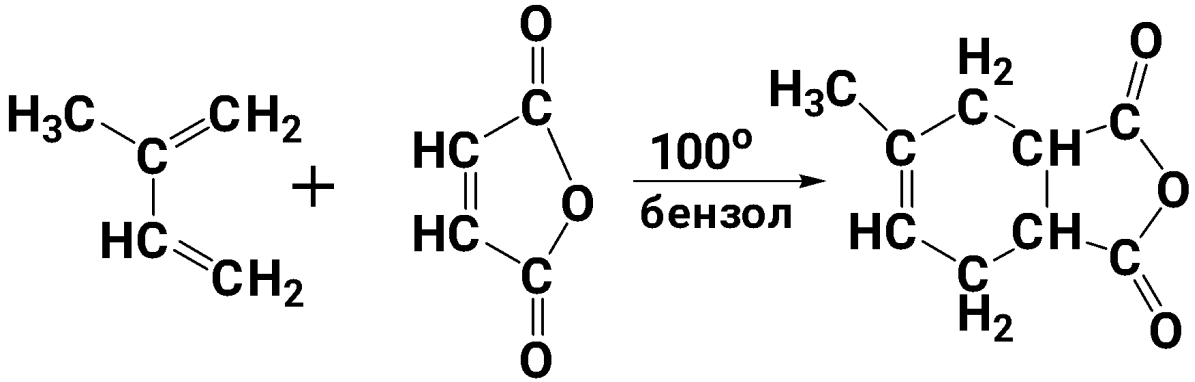
2) гетеролитич.разрыв облегчается при проведении реакции *в растворах* в присутствии полярных растворителей, хорошо сольватирующих ионы.

3) *ионные или полярные* катализаторы (например, кислоты Льюиса)





в) согласованные - реакции циклоприсоединения: разрыв старых и образование новых связей происходит синхронно.



Б. <u>По направлению реакции, т.е. по результату конечного химического превращения:</u>

1). Замещения (S) – происходит замещение атома или группы атомов в молекуле на другой атом или группу атомов:

$$CH_3\text{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3\text{-}CH_2\text{-}Cl + HCl$$

субстрат **реагент**

S_R – алканы
S_E – арены
S_N – галогеноуглеводороды и спирты

2). Присоединения (A) – происходит присоединение молекул или частиц по месту разрыва кратных связей:

$$CH_2{=}CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}Cl$$

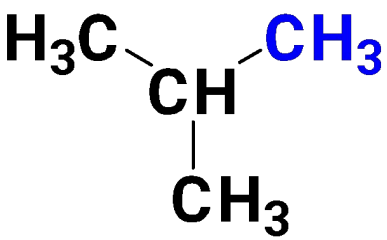
A_E – ненасыщенные УВ
A_N – альдегиды и кетоны

3). Отщепления (элиминирования) (E) – происходит отщепление двух групп или атомов от одного и того же вещества:

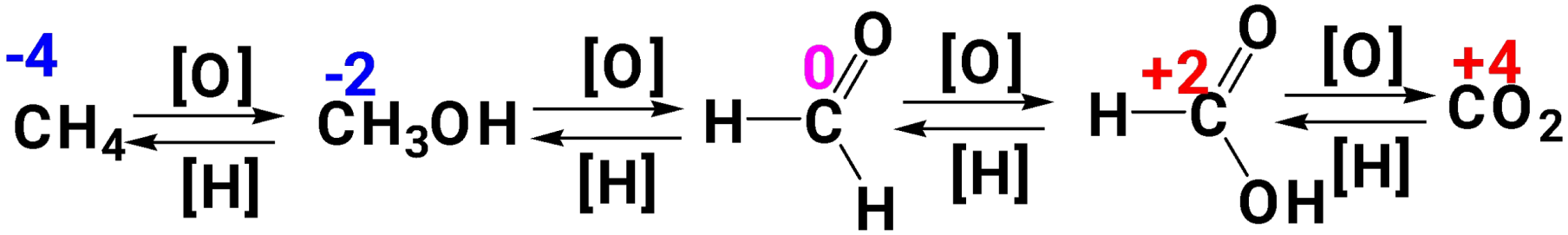
$$\underset{\boxed{H \quad OH}}{CH_2\text{-}CH2} \xrightarrow{H_2SO_4,\ t^0} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

4) Перегруппировки внутримолекулярные – происходит изменение последовательности связей атомов в молекуле (миграция атомов или групп от одного атома к другому):

$$CH_3\text{-}\ CH_2\ \text{-}CH_2\ \text{-}CH_3 \xrightarrow{AlCl_3,\ 100^0C}$$



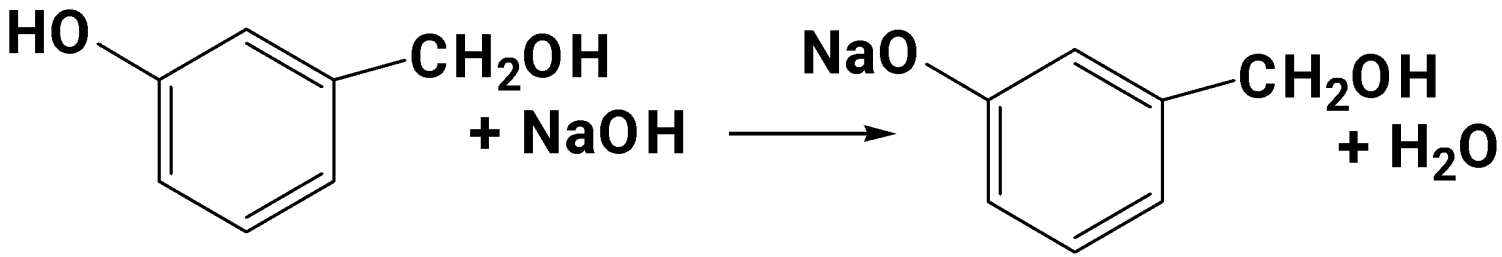
5). Окислительно-восстановительные – происходит переход электронов от органического субстрата (восстановителя) к реагенту – окислителю, или наоборот:



В ОВР – меняется степень окисления углерода.

Селективность органических реакций

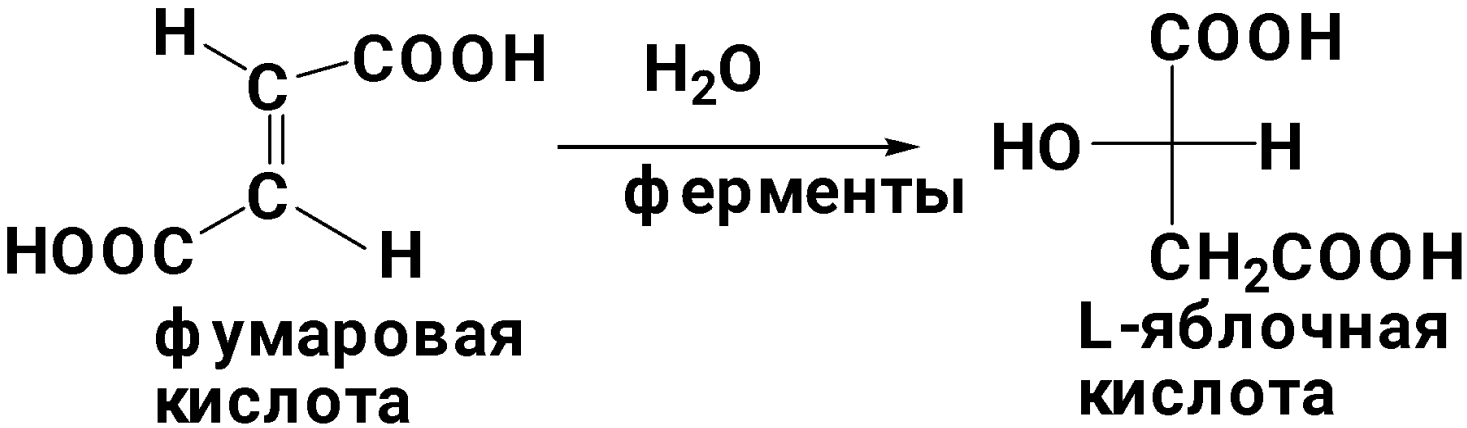
- **Хемоселективность – предпочтительное протекание реакции по одной из родственных функциональных групп:**



<u>Региоселективность</u> – предпочтительное протекание реакции по одному из нескольких реакционных центров одинаковой химической природы

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + Br_2 \xrightarrow{h\nu,\ 100^0C} CH_3\text{-}\underset{\underset{Br}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + HBr$$

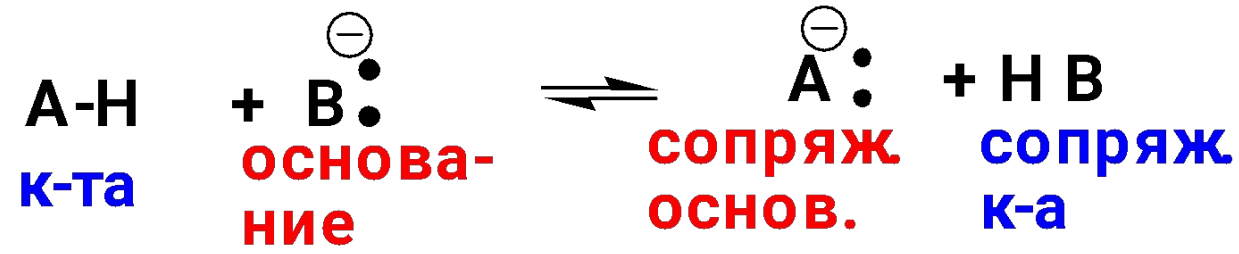
<u>Стереоселективность</u> – предпочтительное образование в реакции одного из нескольких возможных стереоизомеров

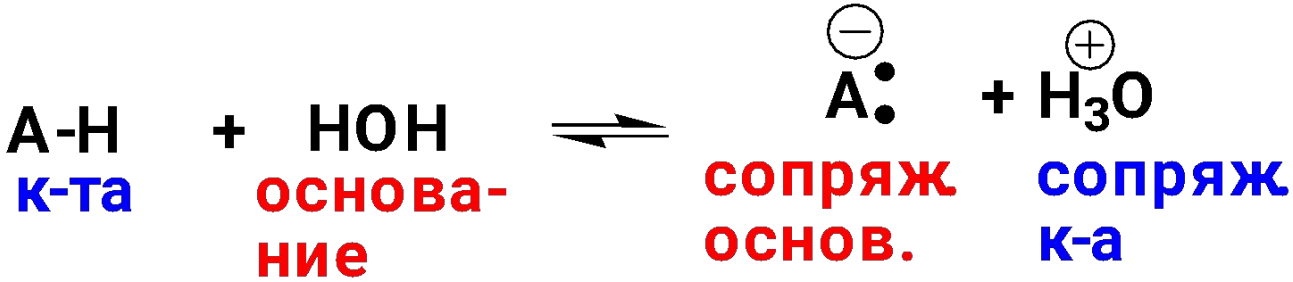


Кислотные и основные свойства органических соединений

Теория Бренстеда-Лоури: кислота – донор протона,

основание – акцептор протона:





Ka –характеризует силу кислоты.

$$Ka = \frac{[A^{\ominus}]\,[B\text{-}H]}{[A\text{-}H]\,[B^{\ominus}]}$$

Показатель кислотности pKa = – lg Ka.

Чем меньше показатель кислотности, тем сильнее кислота.

Кислота	pKa
Неорганические кислоты	< 2
Органические кислоты	3,7 – 5,0
Угольная кислота H_2CO_3	6,4
Фенолы	8 – 11
Спирты	16 – 18

Вода более слабая кислота, чем карбоновые кислоты и при взаимодействии с ними выступает в роли основания:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$$

Вода более сильная кислота, чем спирты. Это означает. что при взаимодействии с ними она является кислотой:

$$CH_3OH + H_2O \rightleftharpoons CH_3O^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$$

В зависимости от природы элемента, с которым связан протон, кислоты Бренстеда-Лоури делятся на :

OH – кислоты (карбоновые кислоты, фенолы, спирты);

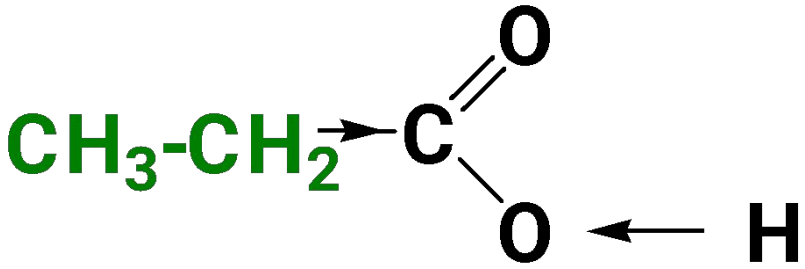
SH – кислоты – тиолы;

NH – кислоты: амины, амиды, имины;

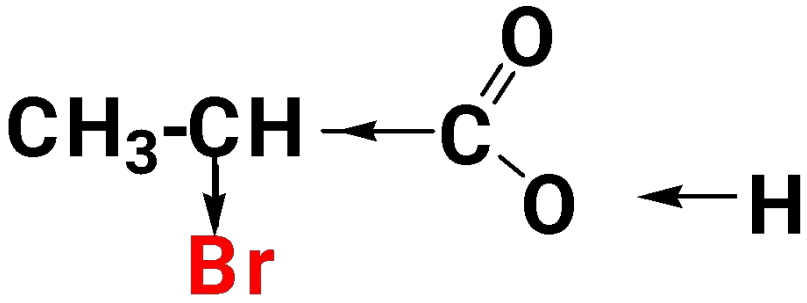
CH – кислоты: УВ и их производные

На величину кислотности влияют:

1. Полярность связи О-Н – чем она выше, тем сильнее кислота.
   ЭД – заместители уменьшают полярность связи, следовательно, уменьшают кислотность;
   ЭА-увеличивают.

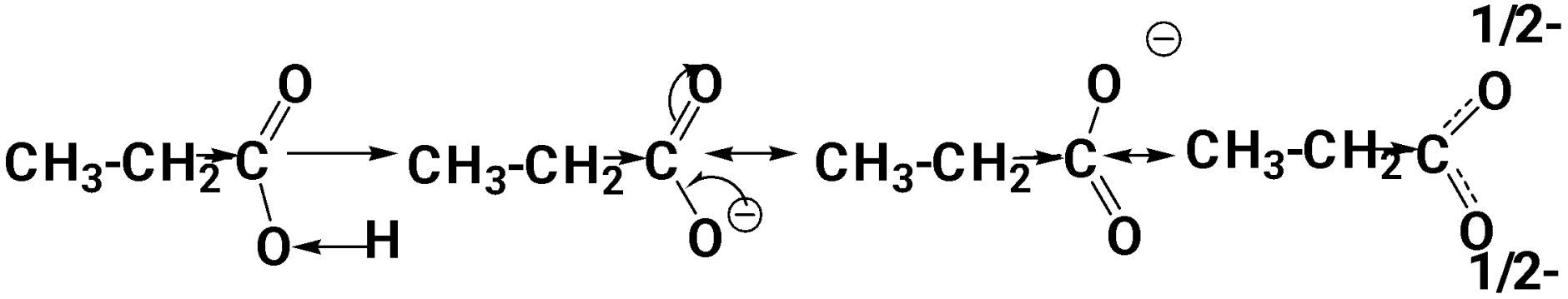


ЭД



ЭА

- **2) Стабильность аниона, который образуется при диссоциации кислоты:** ***чем стабильнее анион, тем выше сила кислоты*****.**



3) Тип гибридизации атома углерода: С-Н кислота:

ЭО sp^3< ЭО sp^2< ЭО sp

Чем выше ЭО атома углерода, тем сильнее кислота.

$H–CH_3$< $CH_2=CH–H$< $HC\equiv C–H$

$$CH_3C\equiv C\text{-}H + NaNH_2 \longrightarrow CH_3C\equiv C\text{-}Na + NH_3$$

4) Влияние растворителя:

сольватированный растворителем анион будет более стабильным, следовательно сила кислоты будет выше.

Основания Бренстеда-Лоури:

- *n*– основания, которые содержат неподеленную пару электронов:

нейтральные молекулы

$H\ddot{O}H$ $R\ddot{O}H$ $R\ddot{O}R$ $\ddot{N}H_3$ $R\ddot{N}H_2$ $Ar\ddot{N}H_2$

анионы

$\overset{\ominus}{O}H$ $\overset{\ominus}{O}R$ $\overset{\ominus}{N}H_2$

π– основания: алкены, алкины, алкадиены, арены.

Для оценки силы основания используют показатель основности его сопряженной кислоты $pK_B = -\lg K_B$:

Чем выше pK_B , тем сильнее основание

Основание	pK_B
HOH	- 1,7
ROH	- 2
ArOH	-6
ROR	-3,5
NH_3	9,2
RNH_2	10,6
R_2NH	10,7
R_3N	9,8

$$CH_3NH_2 + HOH \rightleftharpoons CH_3\overset{\oplus}{N}H_3 + \overset{\ominus}{O}H$$

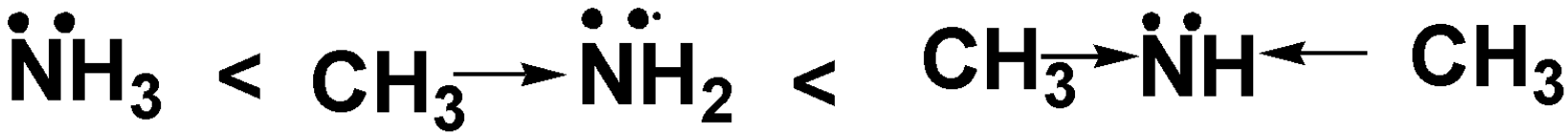
основа-ние к-та

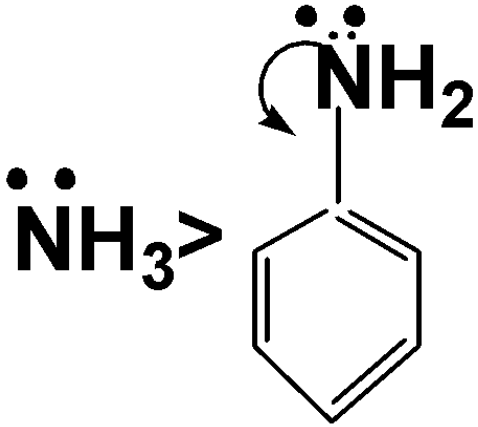
Уравнение показывает, что аминосоединения более сильные основания, чем вода.

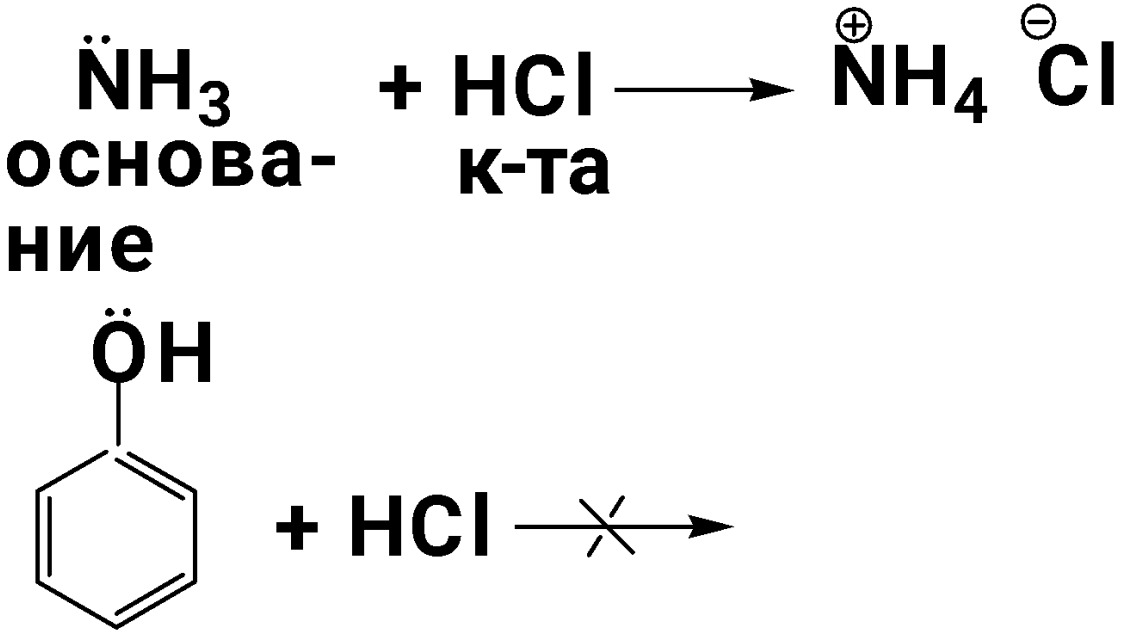
На величину основности влияют:

1). **Природа основного атома:** $ЭО_{:S} < ЭО_{:N} < ЭО_{:O}$). 2) **Характер заместителей основного атома:**

ЭД – заместители увеличивают электронную плотность, следовательно увеличивают основность; ЭА-наоборот.







По увеличению основных свойств:

анионы > n- основания (спирты, эфиры, амины) > π- основания.

Кислоты и основания Льюиса

Кислоты (электрофилы) **– акцепторы пары электронов:**

1). Галогениды элементов второй и третьей группы (вакантная орбиталь):

$\square$ BF_3, $\square$ $AlCl_3$, $\square$ $FeCl_3$, $\square$ $ZnCl_2$

2). Катионы металлов, протон.

Основания Льюиса **– доноры электронной пары:**

-анионы;

-молекулы с невалентными электронами;

-нейтральные молекулы с π-электронами.

Теория Льюиса охватывает больший круг кислот и оснований.