

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:

$$\Delta G = G_{\text{кон.}} - G_{\text{исх.}}$$

$\Delta G < 0$ 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).

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

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**.

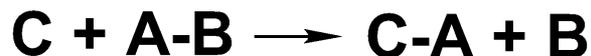
Реакции, в элементарном акте (лимитирующей стадии) которых участвует 1 частица, называются **мономолекулярными**;

2 частицы - **бимолекулярными**.

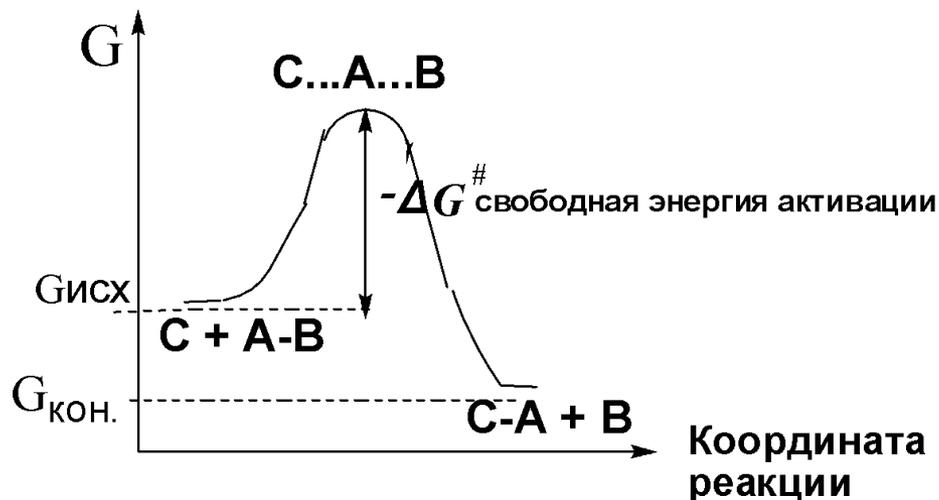
Обратимые реакции протекают одновременно и независимо в прямом и обратном направлениях, а в одном направлении – **необратимые**.

Теория переходного состояния

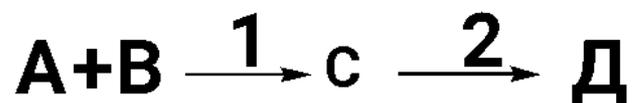
- При переходе от исх. в-в к продуктам реагирующая система должна пройти через некоторое состояние, отвечающее максимуму энергии, т.е. пройти через **энергетический барьер**. Например для реакции



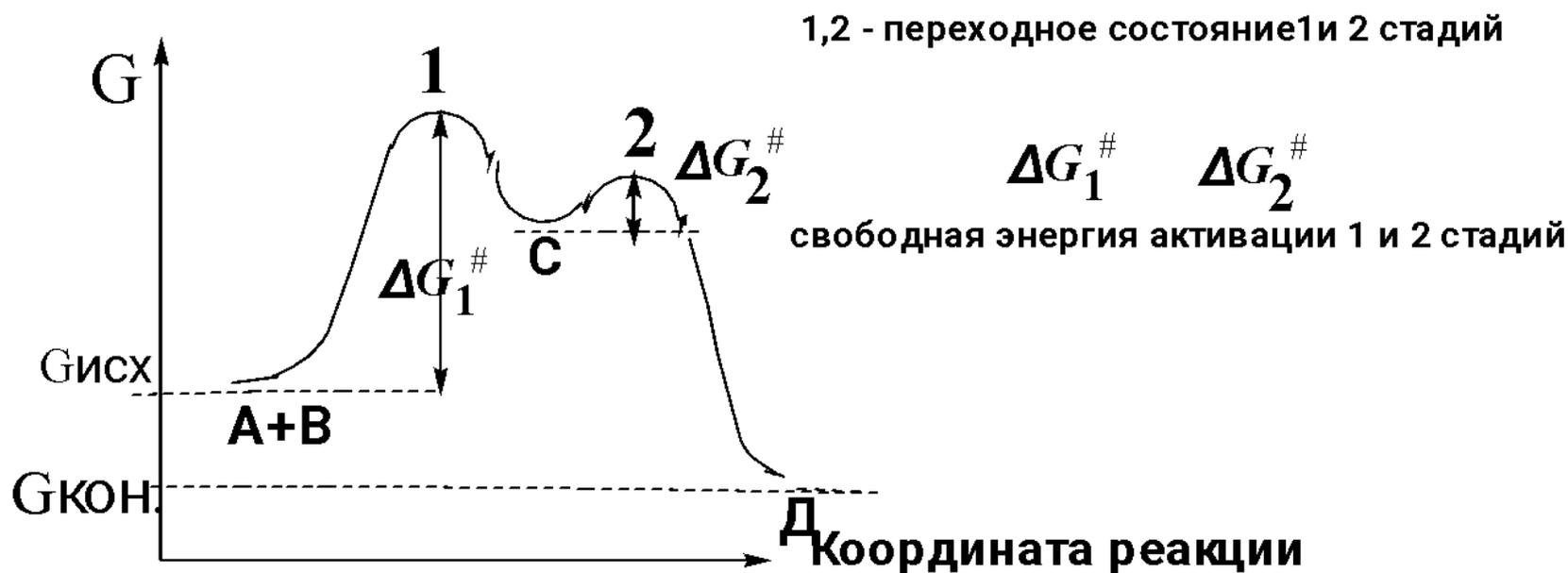
Энергетическая кривая одностадийной химической реакции. (Энергетический профиль реакции)



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



Энергетическая кривая двухстадийной химической реакции. (Энергетический профиль реакции)



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.

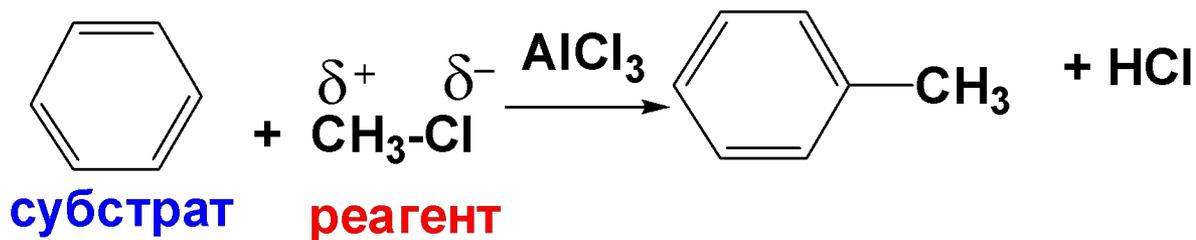
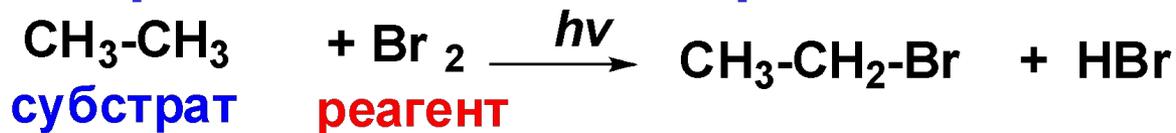
Чем выше стабильность промежуточных частиц или молекул, тем легче протекает в этом направлении химическая реакция.

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**.



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:**
 $\text{F} \cdot$, $\text{Cl} \cdot$, $\text{Br} \cdot$, $\text{I} \cdot$, $\text{H} \cdot$
- **2. Группы атомов (частицы) с неспаренным электроном:**
- $\cdot\text{NO}_2$, $\cdot\text{CH}_3$

Электрофилы E[⊕]

- *Атомы с вакантной орбиталью или частицы их содержащие:*
- **1. Катионы:**
Cl[⊕], Br[⊕],
NO₂[⊕] и др.
- **2. Нейтральные электрофилы:**
€AlCl₃, €BF₃, €SnCl₄ и др.

- Электрофилы можно классифицировать в зависимости от типа электрофильного атома

H-электрофилы (H^+) H^{\oplus} (протонные кислоты)

N-электрофилы : NO^{\oplus} NO_2^{\oplus} N_2Ar^{\oplus}

S-электрофилы : карбокатионы $(R_3C^{\oplus} X^{\ominus})$,
альдегиды, кетоны

O-электрофилы : $RO-X^{\delta+}$, $R-O-O-R^{\delta-}$

S-электрофилы : $RS-X^{\delta+}$, $SO_3^{\delta-}$

галогенид-электрофильные Cl_2^{\ominus} , Br_2^{\oplus} , I_2^{\ominus} , $HO^{\ominus} Cl^{\oplus}$, $HO^{\ominus} Br^{\oplus}$

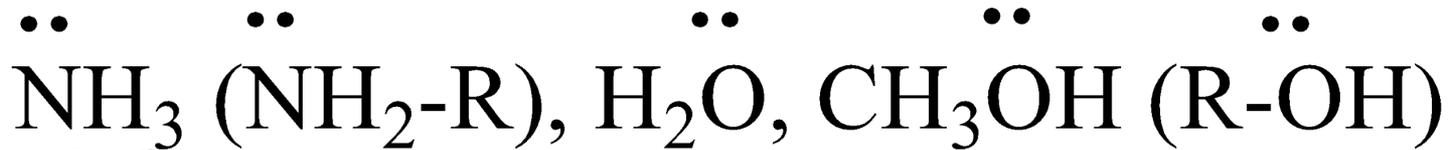
Нуклеофилы Nu

Частицы, содержащие атомы с неподеленными электронными парами:

1. Анионы: OH^- , Cl^- , Br^- и др.

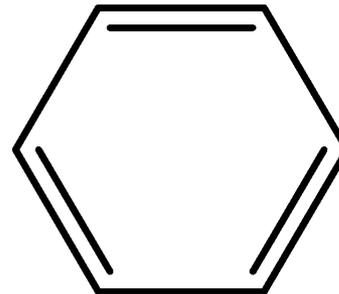
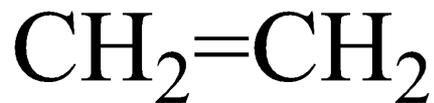
2. Нейтральные

• **нуклеофилы**

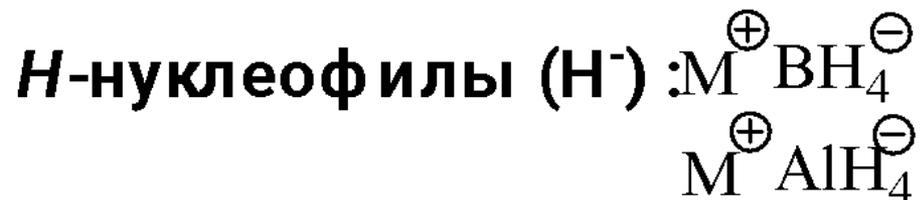


3. Нейтральные

• **молекулы с подвижными π -электронами**



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



***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

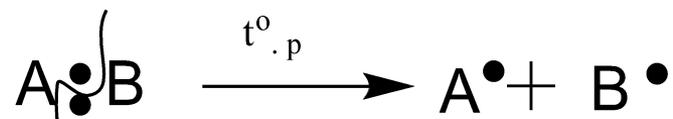
***S*-нуклеофилы :** $RS-M$, $R-SH$, $R-S-R$

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

Классификация органических реакций

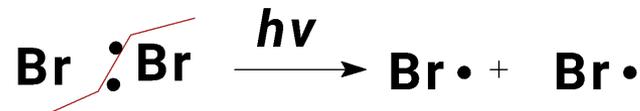
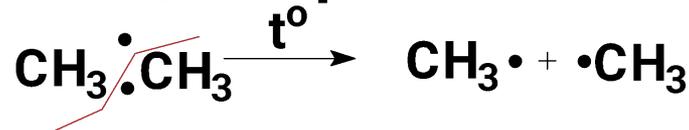
А). По способу разрыва и образования ковалентной связи в субстрате:

а) радикальные: гомолитический разрыв связей – электронная пара связи делится поровну между атомами (гомолитический разрыв, 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 (НООН, ROOR' и т.д.)

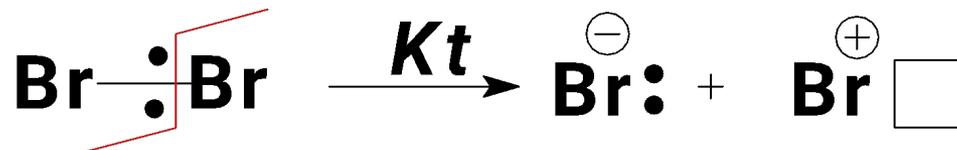
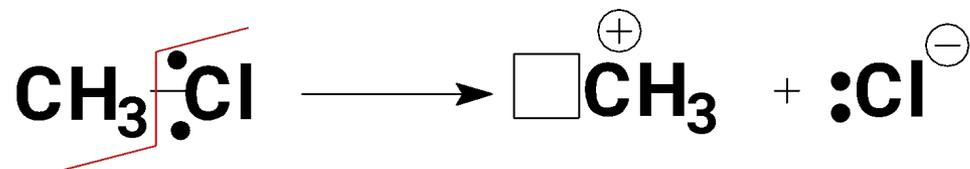


б) ионные: гетеролитический разрыв связей (гетеролиз)- электронная пара связи переходит на АО только одного атома (образуются ионы)

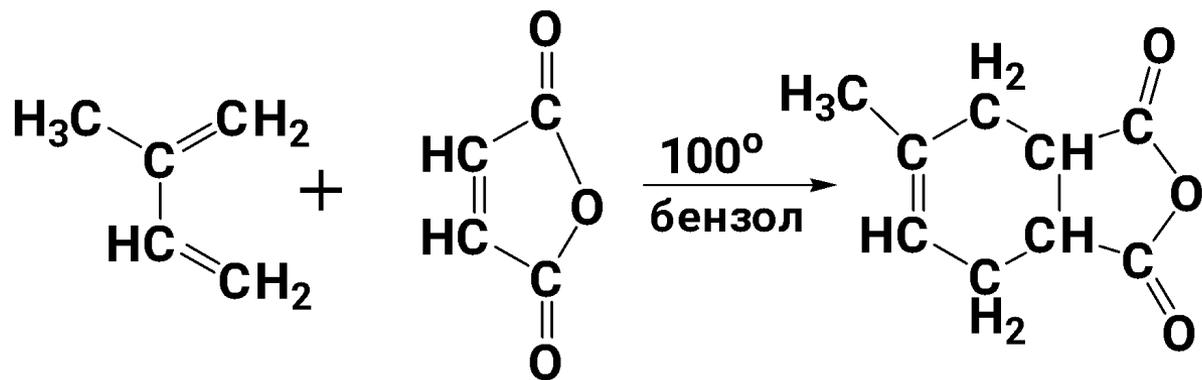


Факторы, обуславливающие гетеролитический разрыв связи

- 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)

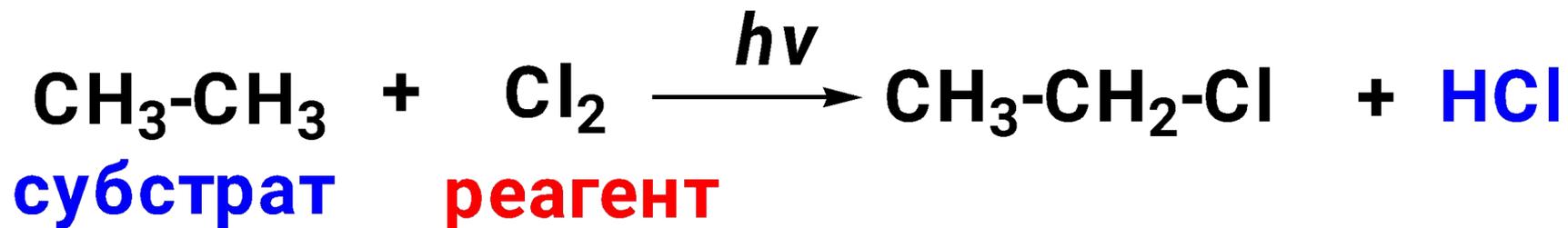


**в) согласованные - реакции циклоприсоединения:
разрыв старых и образование новых связей
происходит синхронно.**



Б. По направлению реакции, т.е. по результату конечного химического превращения:

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



S_R – алканы

S_E – арены

S_N – галогеноуглеводороды и спирты

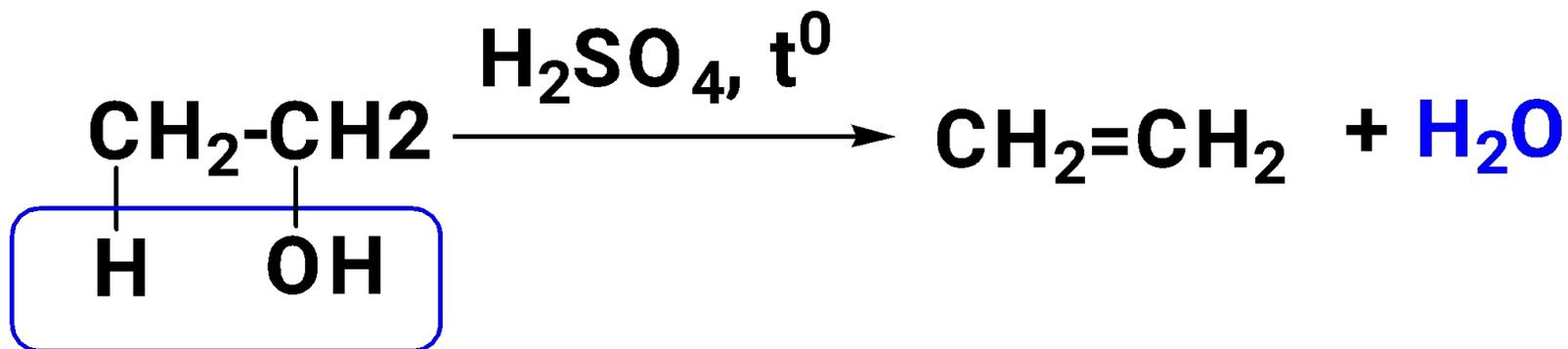
2). Присоединения (A) – происходит присоединение молекул или частиц по месту разрыва кратных связей:



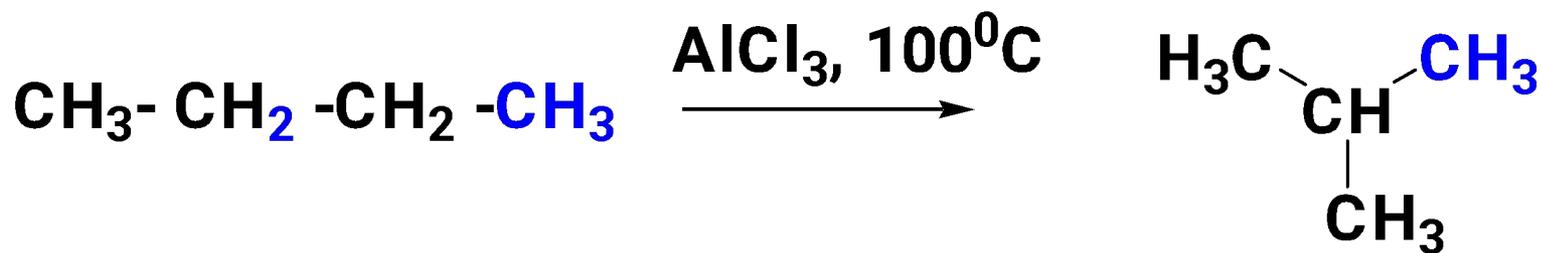
A_E – ненасыщенные УВ

A_N – альдегиды и кетоны

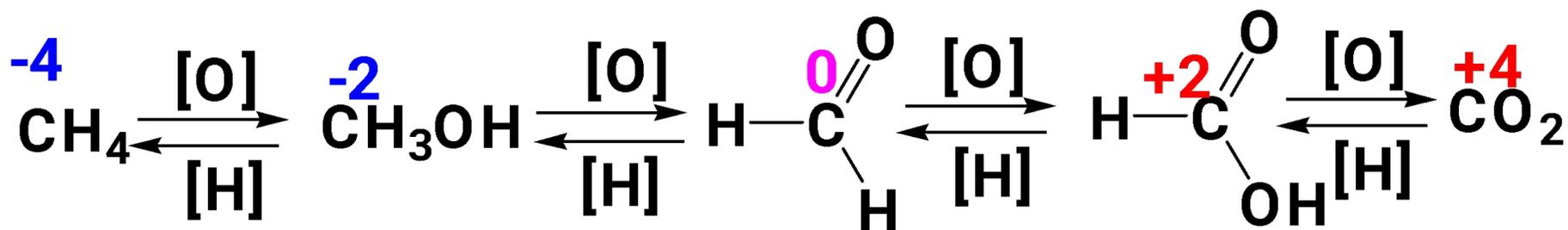
3). Отщепления (элиминирования) (**E**) – происходит отщепление двух групп или атомов от одного и того же вещества:



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



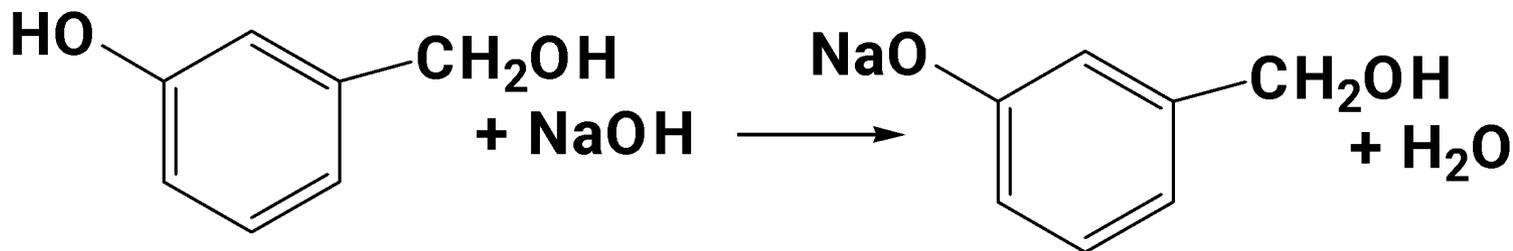
5). Окислительно-восстановительные – происходит переход электронов от органического субстрата (восстановителя) к реагенту – окислителю, или наоборот:



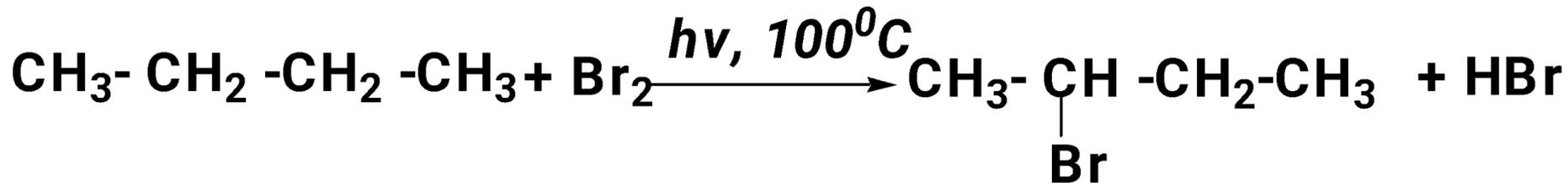
В ОВР – меняется степень окисления углерода.

Селективность органических реакций

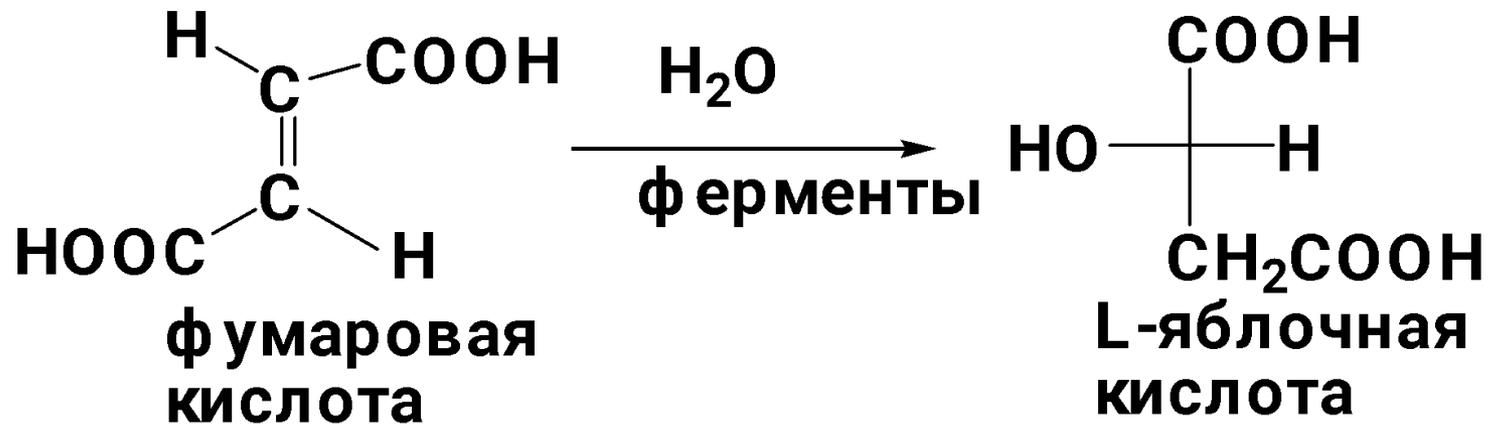
- Хемоселективность – предпочтительное протекание реакции по одной из родственных функциональных групп:



Региоселективность –
предпочтительное протекание реакции
по одному из нескольких реакционных
центров одинаковой химической
природы



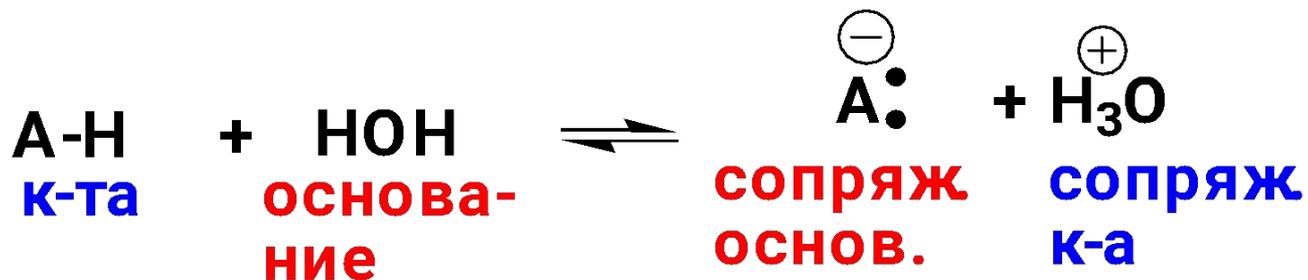
**Стереоселективность –
предпочтительное образование в
реакции одного из нескольких возможных
стереоизомеров**



Кислотные и основные свойства органических соединений

Теория Бренстеда-Лоури: кислота – донор протона,

основание – акцептор протона:



K_a –характеризует силу кислоты.

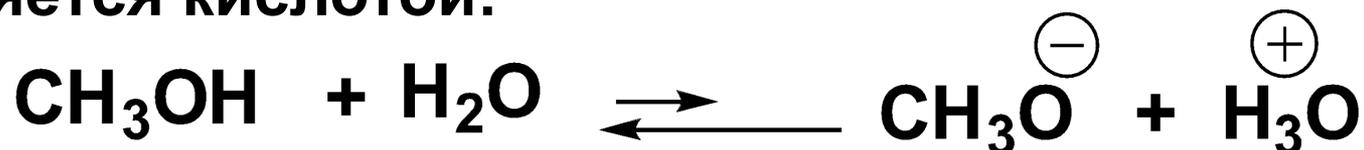
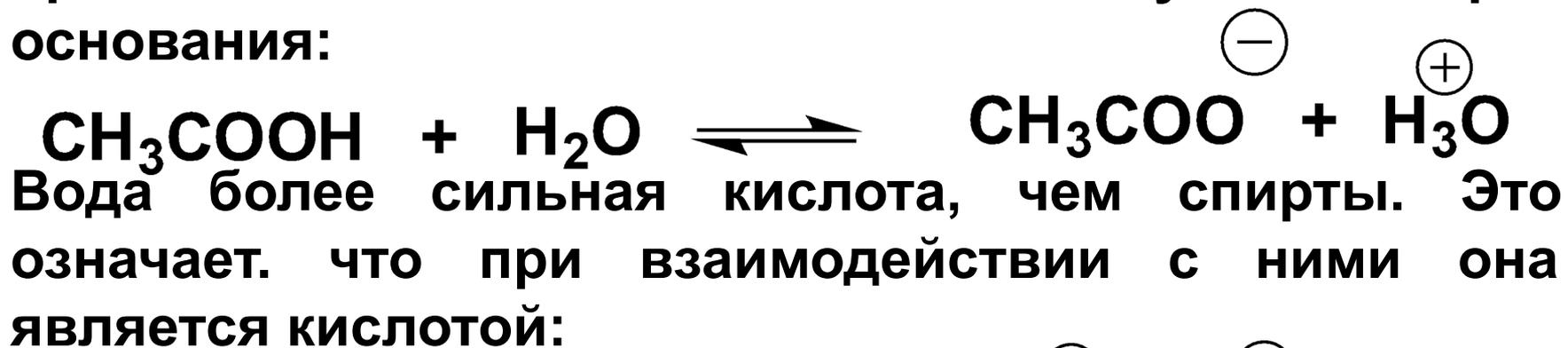
$$K_a = \frac{[A^-] [B-H]}{[A-H] [B^-]}$$

Показатель кислотности **$pK_a = -\lg K_a$** .

Чем меньше показатель кислотности, тем сильнее кислота.

Кислота	pK_a
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:



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

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

SH – кислоты – тиолы;

NH – кислоты: амины, амиды, имины;

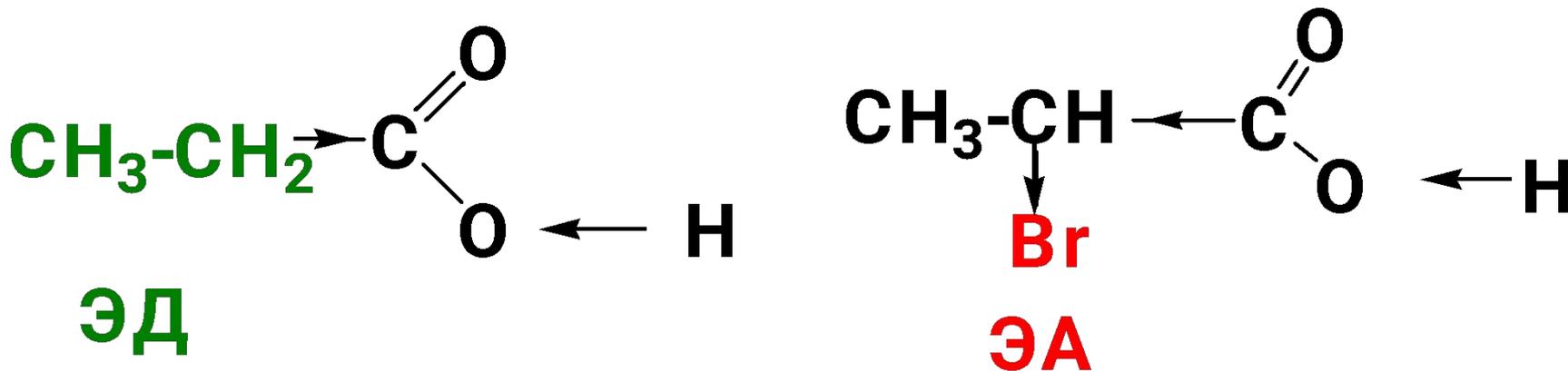
CH – кислоты: УВ и их производные

На величину кислотности влияют:

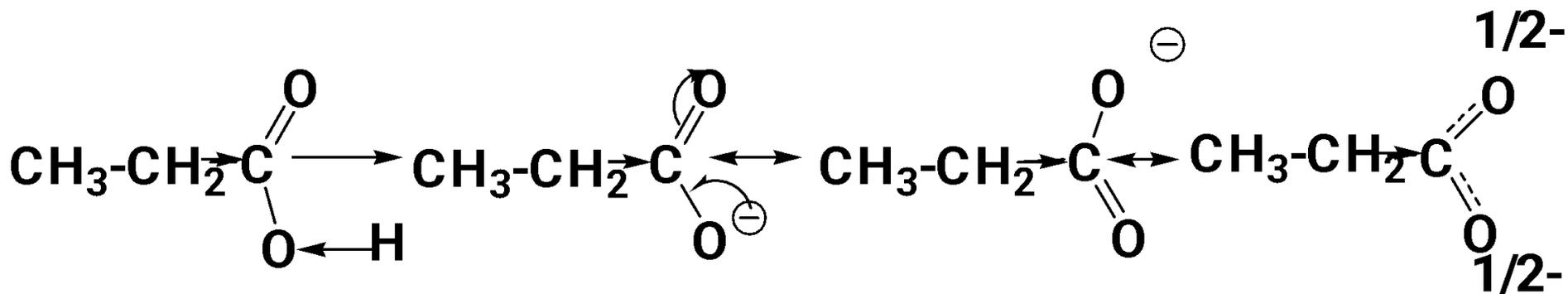
1. Полярность связи O-H – чем она выше, тем сильнее кислота.

ЭД – заместители **уменьшают** полярность связи, следовательно, **уменьшают кислотность**;

ЭА-увеличивают.



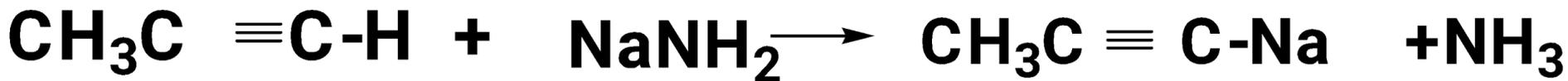
- 2) Стабильность аниона, который образуется при диссоциации кислоты: *чем стабильнее анион, тем выше сила кислоты.*



3) Тип гибридизации атома углерода: C-
H кислота:



Чем выше ЭО атома углерода, тем сильнее кислота.



4) Влияние растворителя:

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

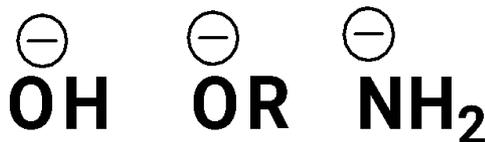
Основания Бренстеда-Лоури:

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

нейтральные
молекулы



анионы



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 ₂ NH	10,7
R ₃ N	9,8



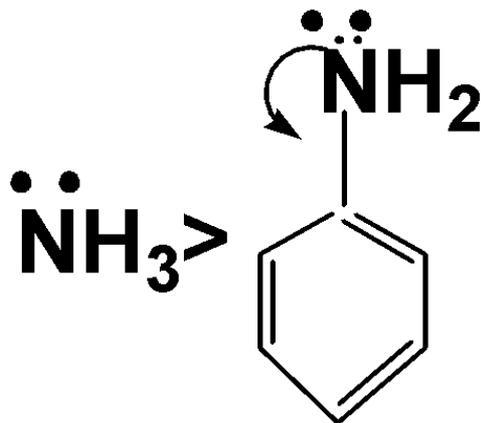
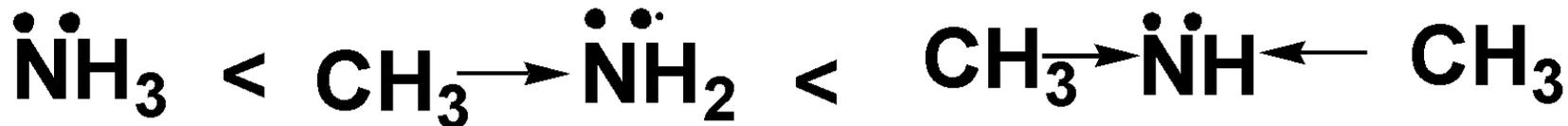
Уравнение .. показывает, что
 аминосоединения более сильные основания, чем вода.

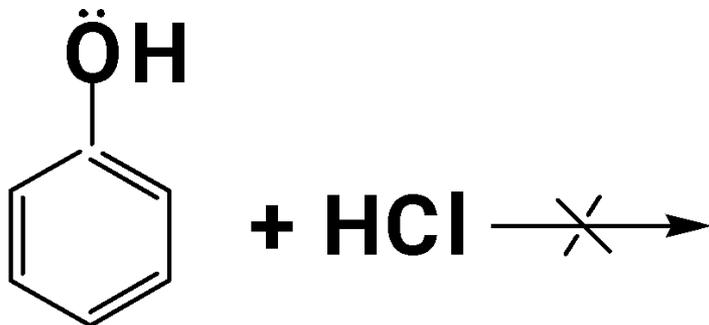
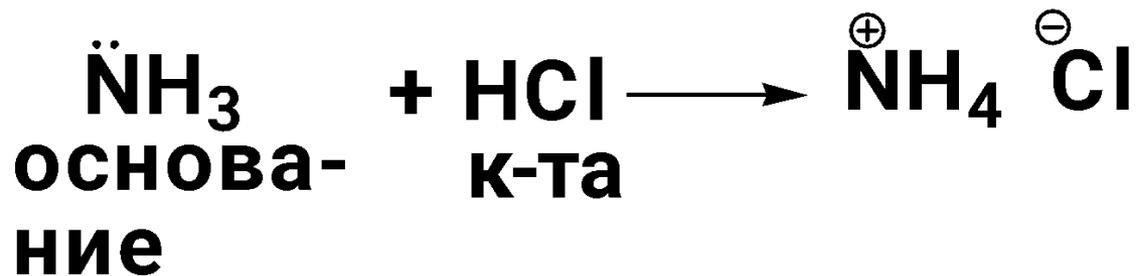
На величину основности влияют:

1). Природа основного атома: $\text{ЭО}_{:\text{S}} < \text{ЭО}_{:\text{N}} < \text{ЭО}_{:\text{O}}$. 2)

Характер заместителей основного атома:

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





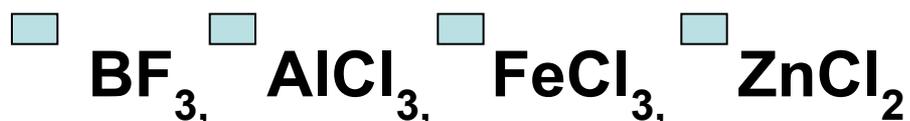
По увеличению основных свойств:
анионы > n-основания (спирты, эфиры, амины) > π-основания.

Кислоты и основания Льюиса

Кислоты (электрофилы) – акцепторы пары

электронов:

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



2). Катионы металлов, протон.

Основания Льюиса – доноры электронной пары:

-анионы;

-молекулы с невалентными электронами;

-нейтральные молекулы с π -электронами.

Теория Льюиса охватывает большой круг кислот и оснований.