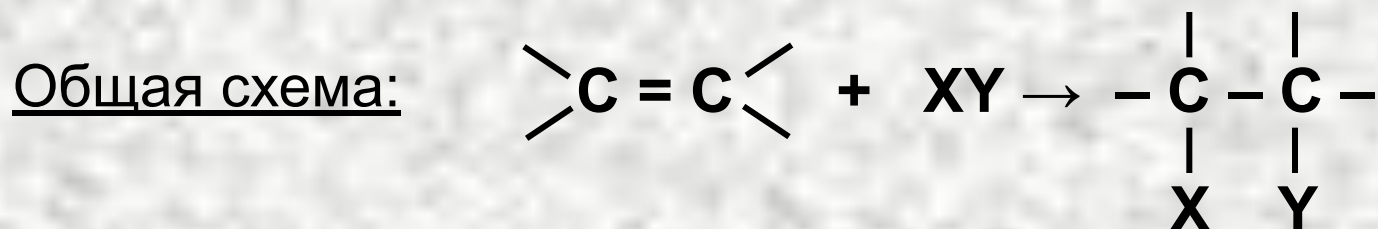


КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

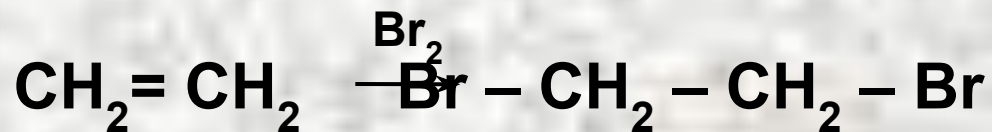
Химические реакции могут классифицироваться по разным принципам. Для многих органических реакций наиболее важная классификация по следующим признакам:

I. По изменению числа частиц в ходе реакции (т.е. по результатам проведения). В соответствии с этим признаком различают:

1. Реакции присоединения:

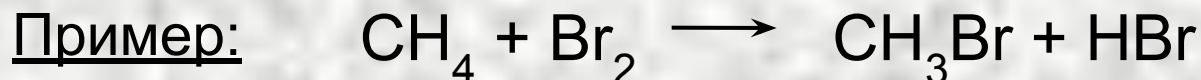


Пример:

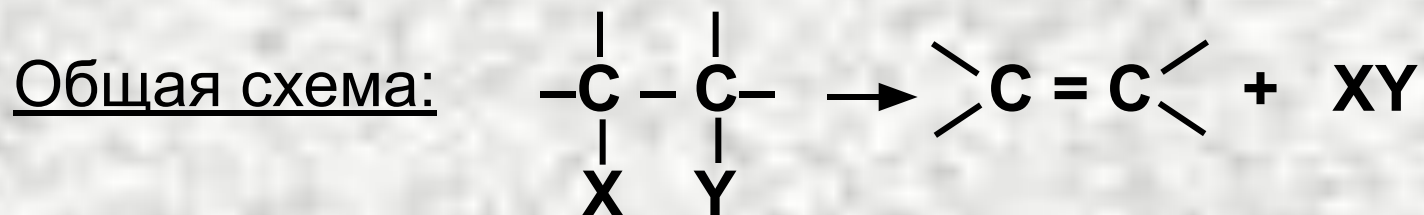


КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

2. Реакции замещения:

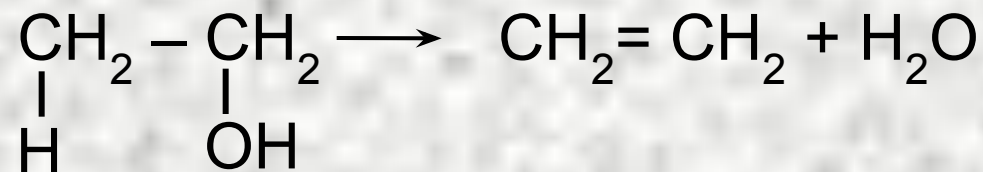


3. Реакции отщепления (элиминирования):

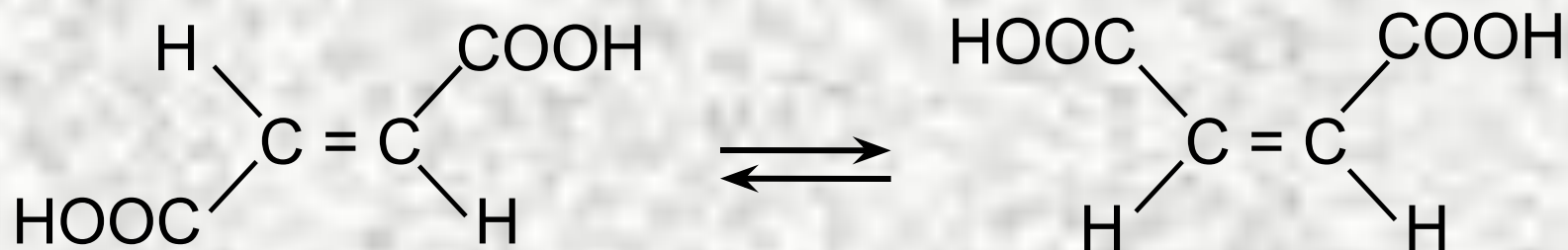


КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

3. Реакции отщепления (пример):



4. Реакции перегруппировки:



транс-изомер

цис-изомер

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ

I. ПО ИЗМЕНЕНИЮ ЧИСЛА ЧАСТИЦ В ХОДЕ РЕАКЦИЙ

Примечание

Реакции **замещения** характерны для всех классов органических соединений.

Реакции **присоединения** характерны только для соединений с кратной связью.

Реакции **отщепления** характерны только для соединений с сильно электроотрицательными группировками (HCl, H₂O).

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ

II. по электронной природе реагентов.

ТИПЫ РЕАГЕНТОВ:

1. Электрофильные
(E^+).
2. Нуклеофильные
(Nu^-).
3. Радикальные
($R\cdot$).

ТИПЫ РЕАГЕНТОВ

1. ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ

(электрофилы)

Электрофилы – это частицы, обладающие повышенным сродством к электрону или положительно заряженным центрам.

К ним относятся заряженные частицы (катионы) или нейтральные частицы, обладающие повышенным сродством к электрону.

Электрофилы можно подразделить на сильные и слабые:

ТИПЫ РЕАГЕНТОВ

1. ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ

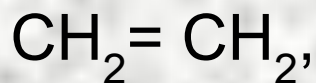
Сильные:

H^+ , Me^+ , $HgCl^+$, $FeCl^{2+}$, $AlCl_3$, $FeBr_3$, $SbCl_5$, BF_3 , $ZnCl_2$ и другие частицы, которые нейтральные по заряду, но содержат центры с повышенным сродством к электрону (например, атомы элементов, содержащие вакантные орбитали в своей валентной оболочке).

В $AlCl_3$ таким центром является атом алюминия, в $FeBr_3$, $SbCl_5$, BF_3 , $ZnCl_2$ – атомы железа, сурьмы, бора и цинка, соответственно.

ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ:

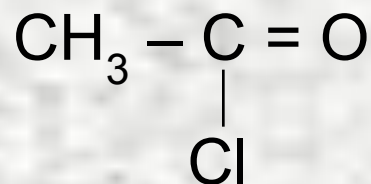
Слабые: молекулы, обладающие небольшим сродством к электрону, которое может быть повышено образованием комплексов с сильными электрофилами:



этилен



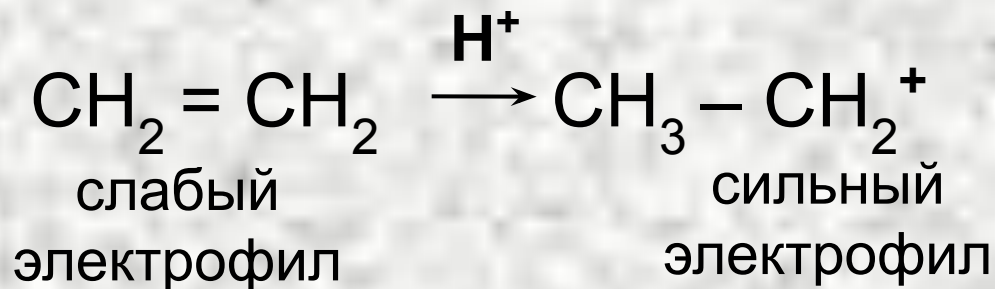
хлористый этил



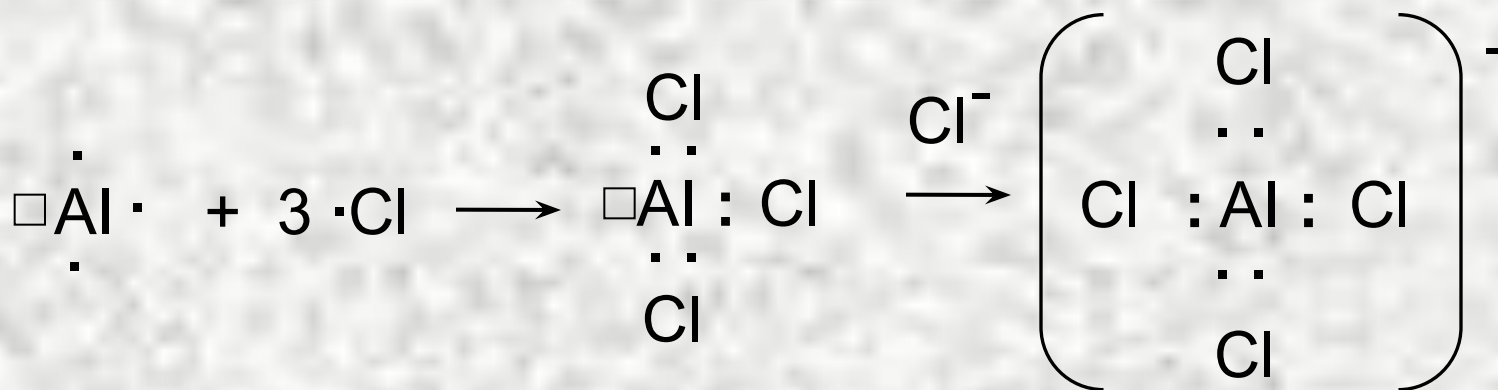
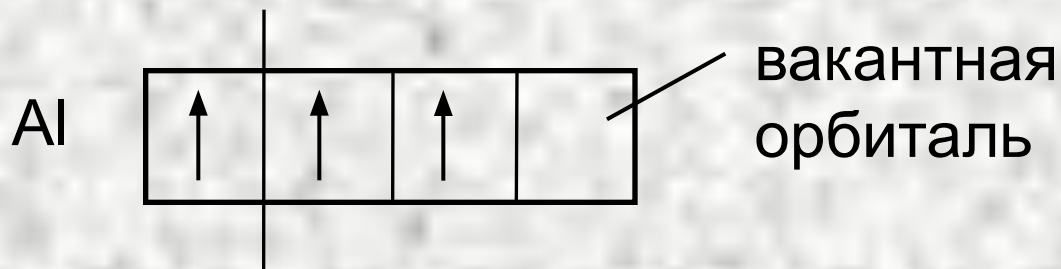
хлористый ацетил

ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ:

Повышение электрофильных свойств
реагентов



Хлорид алюминия $AlCl_3$ как акцептор электронной пары (сильный электрофил)



НУКЛЕОФИЛЫ

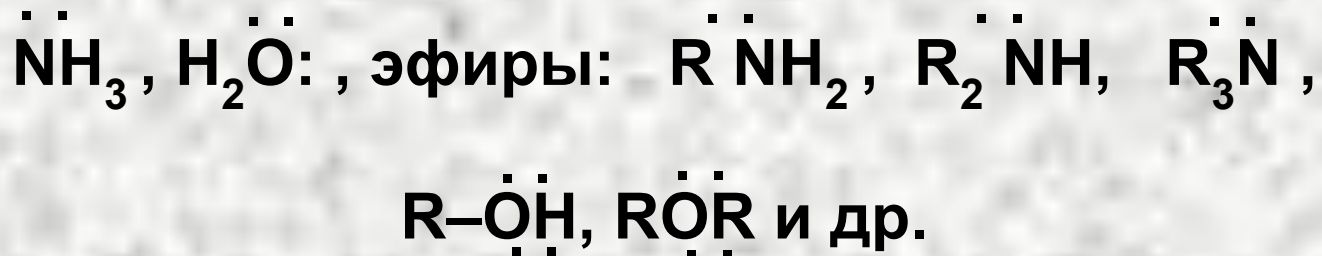
Нуклеофилы – это атомы или молекулы, обладающие центрами с избыточной электронной плотностью.

Сильные нуклеофилы:

к ним относятся $:\text{OH}^-$, анионы с высоким сродством к протону (основания); анионы, являющиеся остатками слабых кислот $:\text{OH}^-$, CH_3O^- , $:\text{NH}_2^-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ (фенолят ион), CN^- , CH_3COO^- и другие отрицательно заряженные остатки, $:\text{H}^-$ (гидрид-ион). Кроме того к сильным нуклеофилам относят нейтральные молекулы с неподелённой электронной парой такие, как аммиак, амины, вода, спирты (см. след.)

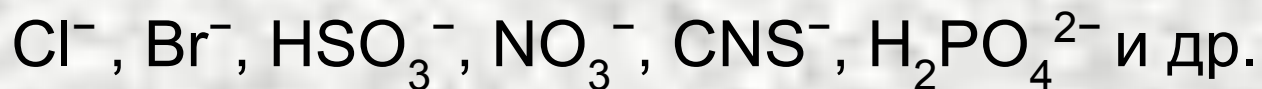
НУКЛЕОФИЛЫ

Примеры нейтральных молекул с сильными нуклеофильными свойствами:



СЛАБЫЕ НУКЛЕОФИЛЫ:

К ним относятся анионы, являющиеся остатками сильных кислот:



НУКЛЕОФИЛЫ И ОСНОВАНИЯ

Как видно из рассмотренных примеров, нуклеофилы в то же время являются основаниями. Основание – вещество, предоставляющее пару электронов для образования ковалентной связи с протонами (По Льюису).

Таким образом, и основание и нуклеофил – это доноры электронных пар. **Следовательно все основания являются нуклеофилами, поэтому следует различать такие свойства, как: основность частицы (сродство к протону), нуклеофильность (способность образовывать связь с электрофильным атомом углерода).**

НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ

Нуклеофильность зависит от электронной плотности на атакуемом атоме.

Нуклеофильность – это функция зависящая от основности и поляризуемости.

1. Если поляризуемость почти не изменяется, т.е. когда нуклеофильным центром выступает один и тот же атом, то нуклеофильность есть функция от основности:

Основания в ряду $\text{CH}_3\text{COO}^- < :\text{OH}^- < :\text{OCH}_3^-$, где основность возрастает.

Основность = нуклеофильность



НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ

2. Если нуклеофильные центры разные, то в этом случае нуклеофильность будет функцией поляризуемости, на пример, в ряду:



основность снижается, нуклеофильность падает, т. к. в таком направлении растёт поляризуемость.

3. Радикальные частицы всегда нейтральные, но имеют в наличии неспаренный электрон.

Радикалы – электрически нейтральные частицы.

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ РЕАКЦИЙ (ИНТЕРМЕДИАТЫ)

Протекание многих органических реакций сопровождается образованием промежуточных продуктов: **радикалов и ионов.**

Свободный радикал – атом или группа, имеющие нечетный (неспаренный) электрон. **Радикальные частицы** – электрически **нейтральные** частицы

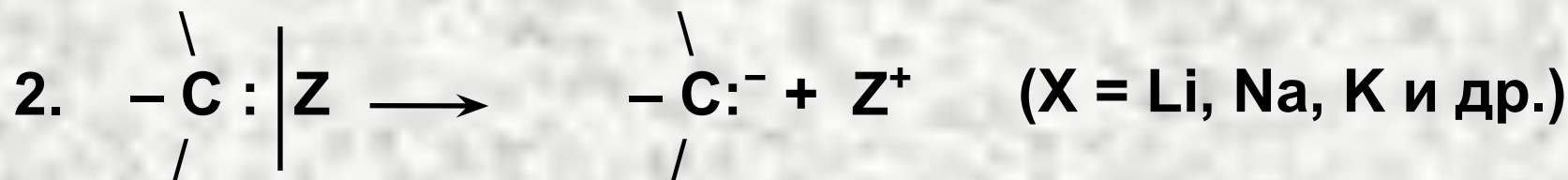
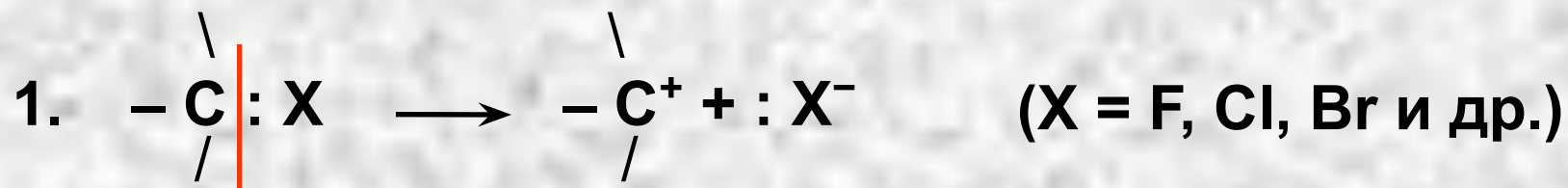
Ионы – частицы, несущие электрический заряд; их два сорта:

Карбокатионы – органические ионы, содержащие положительно заряженный атом углерода.

Карбанионы – органические ионы с отрицательно заряженным атомом углерода.

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

МЕТОДЫ ГЕНЕРИРОВАНИЯ (ОБРАЗОВАНИЯ) ИОНОВ И РАДИКАЛОВ:



КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

III. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ПО МЕХАНИЗМУ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ

Это наиболее сложный тип, классифицирующий реакции. Он соответствует двум предыдущим.

По результату:

1. Замещение (**S**)
2. Присоединение (**A**)
3. Отщипление

**По электронной природе
реагента:**

1. Электрофильные (**E⁺**)
2. Нуклеофильные (**:Nu⁻**)
3. Радикальные (**R**)

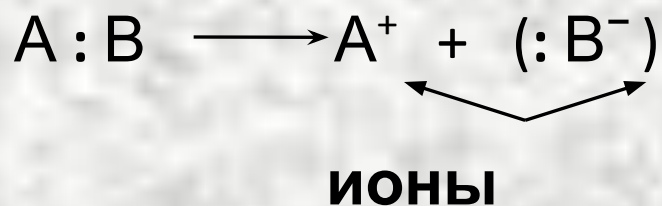
КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Гомологический (радикальный) разрыв ковалентной связи:



Из схемы видно, что при этом способе связывающая электронная пара делится пополам между партнерами связи.

Гетеролитический (ионный) разрыв ковалентной связи:



При гетероциклическом взрыве связующая электронная пара целиком отходит к одному из партнеров, который приобретает отрицательный заряд (-1).

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Реагенты, в органической химии, вступающие в реакцию, подразделяют на субстраты и реагенты. Какое из двух реагирующих веществ можно считать субстратом, а какое реагентом?

Это соображение удобства. Обычно более сложное вещество называют субстратом (как правило, органическое вещество). Менее сложное – реактивом (неорганическое вещество). Если в реакции 2 органических вещества, то любое из них можно считать субстратом.

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

IV. Классификация реакций по частным признакам.

Реакции называют в честь реагента.

Примеры:

- Гидратация (реакция присоединения воды);
- Гидрогалогенирование (реакция присоединения галогеноводорода);
- Дегидротация (реакция отщепления воды);
- Дегидрогалогенирование (реакция отщепления галогеноводорода) и др.

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ПО МЕХАНИЗМУ РЕАКЦИЙ.

Под механизмом реакций понимают реальный путь, по которому протекает реакция. Реакция может протекать в одну стадию, а может быть многостадийной. Данные о механизме реакций получают от изучения скоростей (кинетических исследований). Большое значение имеет стереометрический (пространственный результат реакций).

Если, допустим, что реакция двух веществ А и В протекает в одну стадию $A+B=C$, то скорость реакции будет определяться как:

$$V_{\text{х.р.}} = K \cdot [A] \cdot [B],$$

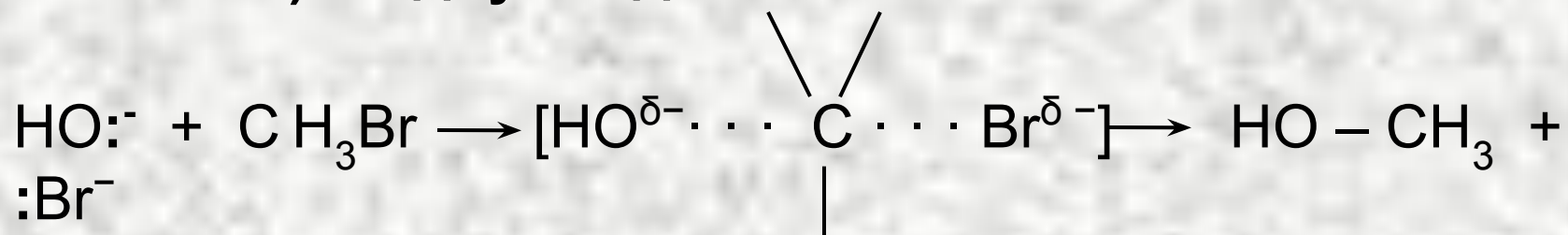
где K – константа скорости реакции.

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Видно, что участвуют 2 реагента. Если реакция идет в несколько стадий, то скорость реакции будет определяться по самой медленной стадии.

Например, реакция между HO^- и CH_3Br может идти путём непосредственного взаимодействия:

1) в одну стадию.

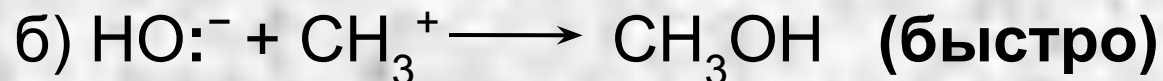
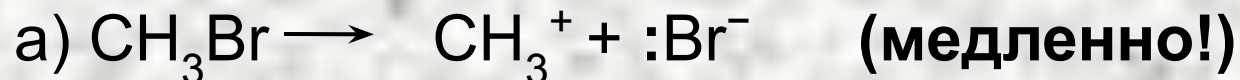


В этом случае скорость реакции определяется выражением:

$$V_{\text{х.р.}} = K^*[\text{HO}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{Br}]$$

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

2) Или в две
стадии.



В этом случае скорость реакции будет задаваться выражением:

$$V_{\text{х.р.}} = K \cdot [\text{CH}_3\text{Br}]$$

Экспериментально установлено, что скорость реакции зависит как от концентрации $[\text{CH}_3\text{Br}]$, так и концентрации $[\text{HO}:\bar{+}]$.

На основании этих данных делаем вывод, что реакция идёт в одну стадию. Изучение скорости позволяет сделать вывод о механизме реакции.

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

End

<

>

\

| | |
| || | | ||

|

|

\

/