

# КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

**Относительно полная схема систематизации органических реакций включает классификацию:**

Крестов Г.А., Березин Б.Д. Основные понятия совр. химии.- Л.: Химия, 1983

**1. По электронной природе реагентов** (нуклеофильные, электрофильные, свободнорадикальные, протонодонорные, комплексообразование, окисление и т.д.)

**2. По изменению числа частиц в ходе реакции** (замещения, присоединения, отщепления, диссоциации или распада и т.д.)

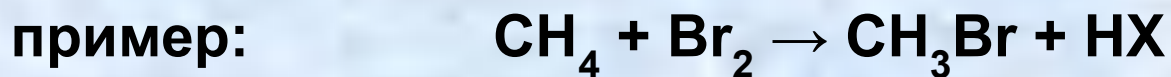
**3. По механизмам элементарных стадий** (нуклеофильное замещение  $S_N$ , электрофильное замещение  $S_E$ , свободнорадикальное замещение  $S_R$ , элиминирование  $E$  – парное отщепление, присоединение  $A_E$ ,  $A_N$ , полимеризация, конденсация и др.)

**3. По частным признакам** (гидратация и дегидратация, гидрирование и дегидрирование, нитрование, галогенирование, ацилирование, алкилирование, изомеризация, енолизация и др.)

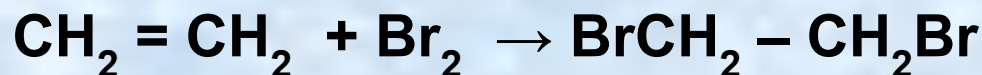
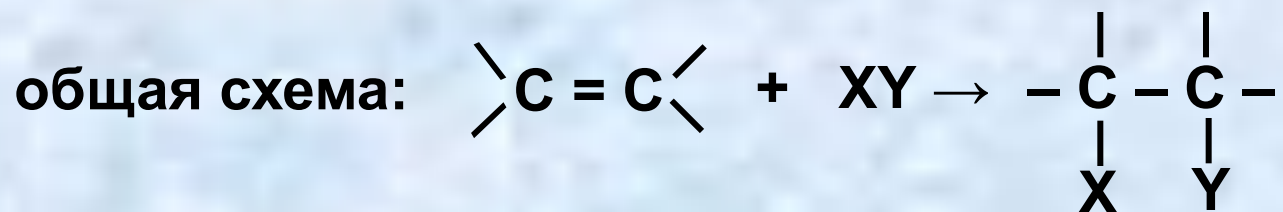
# КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

## 1. Классификация органических реакций по изменению числа частиц в ходе реакции

### 1.1. Реакции замещения:



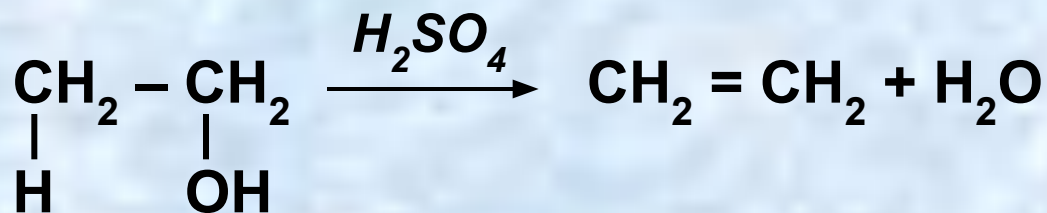
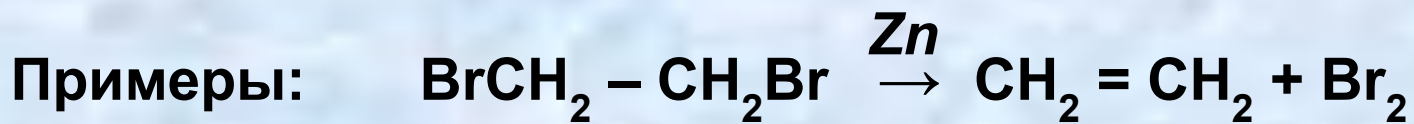
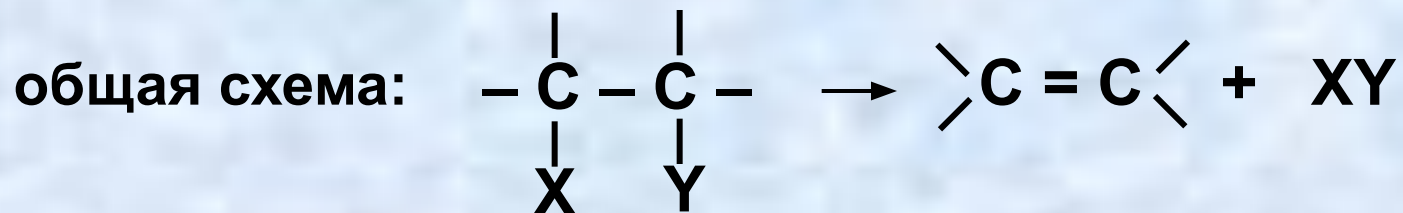
### 1.2. Реакции присоединения:



# ТИПЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

## 1. Классификация органических реакций по изменению числа частиц в ходе реакции

### 1. 3. Реакции отщепления:



# **КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

## **(примечания)**

**Реакции замещения характерны для всех классов органических соединений. Замещаться могут атомы водорода или атомы любого элемента (кроме углерода)**

**К реакциям присоединения способны только соединения, имеющие кратные связи между атомами углерода, углерода и кислорода, атомы азота и азота, атомы со свободными электронными парами и вакантными орбиталями.**

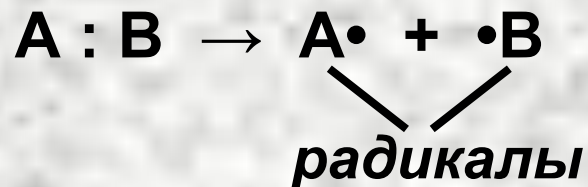
**Реакции элиминирования особенно характерны для содержащих электроотрицательные группировки (HCl, H<sub>2</sub>O).**

# ТИПЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

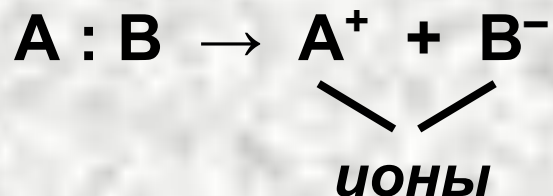
## 2. Классификация реакций по их механизму:

В этом случае ориентируются на способ разрыва ковалентной связи. Этим способом два:

### 2.1. Гомолитическое (радикальное) расщепление:



### 2. 2. Гетеролитическое (ионное) расщепление:





# РАДИКАЛЫ И ИОНЫ

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

*Свободный радикал* – атом или группа, имеющие нечетный (неспаренный) электрон.

*Радикалы* – электрически нейтральные частицы.

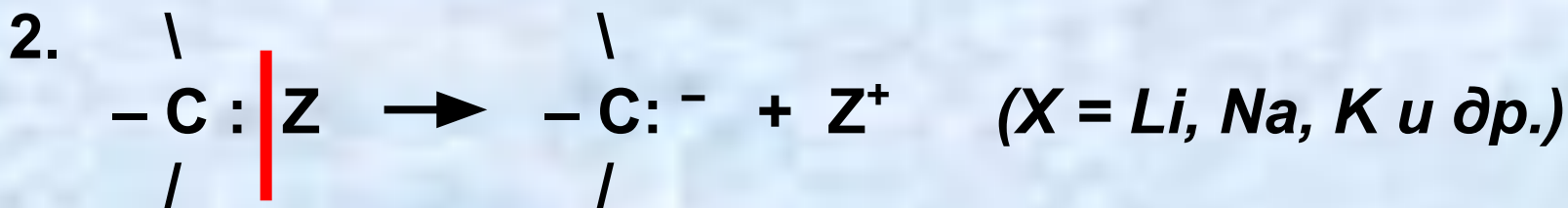
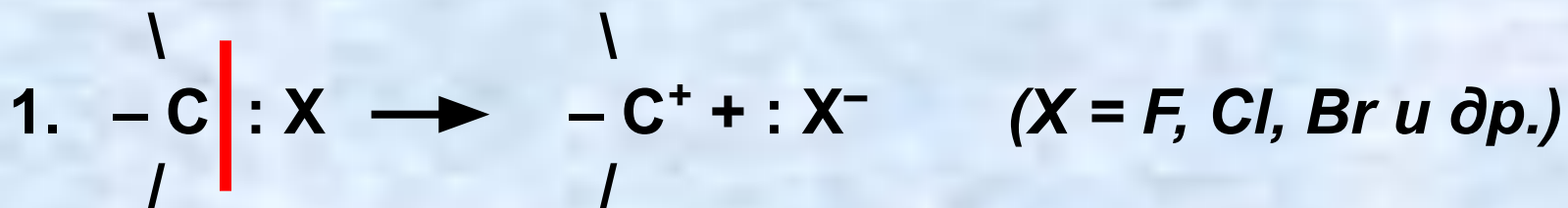
*Ионы* – частицы, несущие электрический заряд; их два сорта:

*Карбокатионы* – органические ионы, содержащие положительно заряженный атом углерода.

*Карбанионы* – органические ионы с отрицательно заряженным атомом углерода.

# РАДИКАЛЫ И ИОНЫ

*Методы генерирования (образования) ионов:*



# ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Чтобы между двумя частицами произошла реакция необходимы определенные условия:

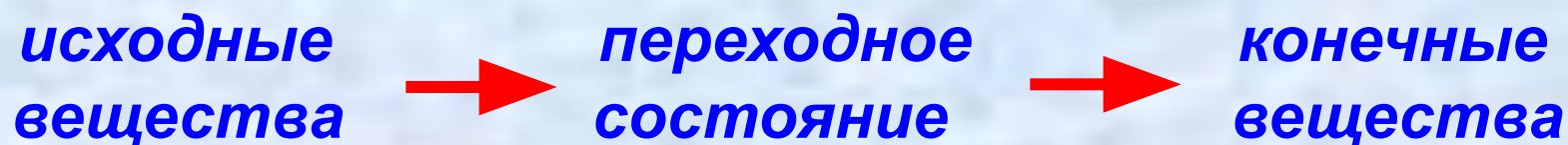
- 1. Частица должны столкнуться;*
- 2. Столкновение должно быть эффективным, т.е. сталкивающиеся частицы должны иметь энергию равную или большую, чем энергия, необходимая для осуществления реакции.*

**Энергия, необходимая для осуществления реакции, называется энергией активации ( $E_a$ ).**



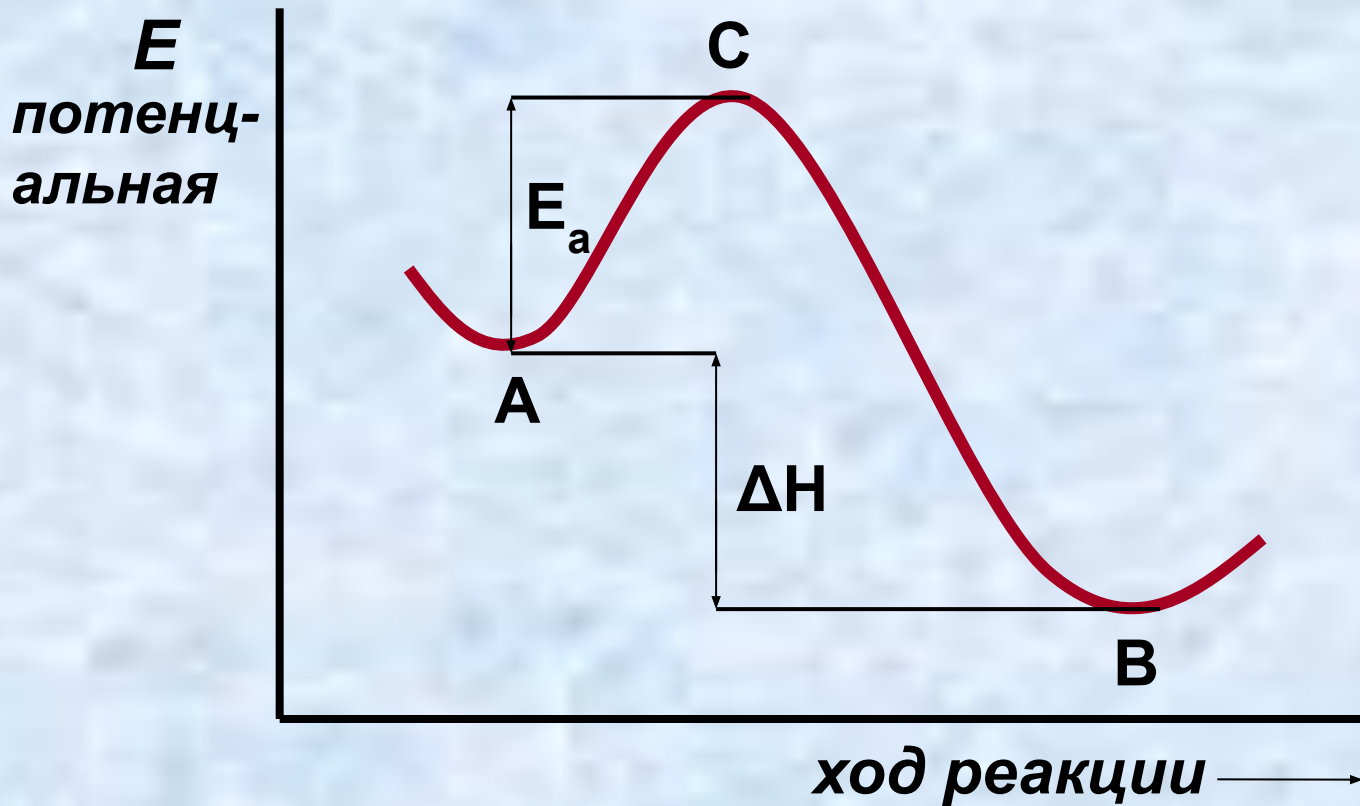
# ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химическая реакция представляет собой непрерывный процесс, заключающийся в постепенном переходе от исходных веществ к конечным через некое промежуточное (переходное) состояние:



*Главной особенностью переходного состояния является то, что ему отвечает максимум энергии на потенциальной кривой реакции, а молекулам исходного вещества и конечного продукта – минимумы энергии.*

# ИЗМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ В ПРОЦЕССЕ РЕАКЦИИ.



- A** – исходные вещества;
- B** – конечные вещества;
- C** – переходное состояние;
- $E_a$  – энергия активации;
- $\Delta H$  – тепловой эффект реакции

## ИЗМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ В ПРОЦЕССЕ РЕАКЦИИ.

Величина энергии активации определяет возможность и скорость химической реакции: чем ниже энергия активации, тем более вероятна реакция.

*В свою очередь  $E_a$  тем меньше, чем стабильнее переходное состояние.* Стабильность последнего в свою очередь определяется возможностями перераспределения (делокализации) электронной плотности.

# КОНЦЕПЦИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ. ПОСТУЛАТ ХЭММОНДА

При оценке возможного направления реакции необходимо знать структуру переходного состояния. Никакими физическими методами это сделать принципиально невозможно. *В таких случаях руководствуются постулатом Хэммонда, который утверждает:*

«Если два состояния, как например, переходное состояние и нестабильный интермедиат, последовательно осуществляются в ходе реакции, и имеют примерно одинаковое энергосодержание, то их взаимопревращения будут сопровождаться лишь небольшой реорганизацией структуры молекулы»

# КОНЦЕПЦИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ. ПОСТУЛАТ ХЭММОНДА

Для практического использования постулата Хэммонда более удобной является формулировка:

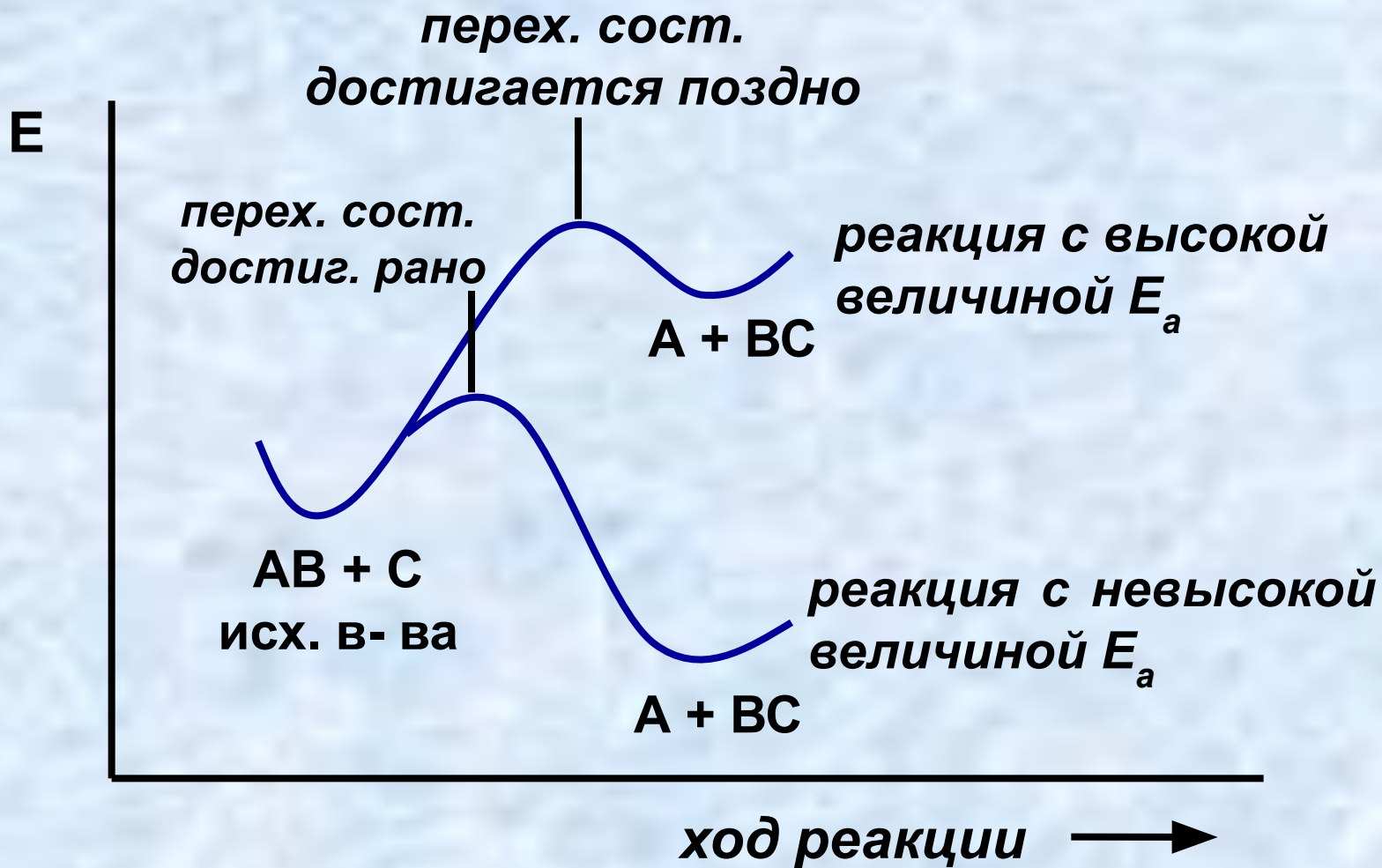
**«При атаке реагентом с высокой реакционной способностью (значение  $E_a$  мало) переходное состояние достигается быстро, исходные вещества не успевают сильно измениться и переходное состояние напоминает их по своей структуре; при атаке мало реакционно-способным реагентом (значение  $E_a$  велико) переходное состояние стремится соответствовать конечному веществу»**



## ПОСТУЛАТ ХЭММОНДА

Для лучшего понимания этого утверждения обратимся к диаграмме изменения потенциальной энергии в ходе реакции:

# КОНЦЕПЦИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ. ПОСТУЛАТ ХЭМОНДА



## КОНЦЕПЦИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ. ПОСТУЛАТ ХЭМОНДА

*Из концепции переходного состояния следует:*

Если реакция может пойти в нескольких направлениях, то преимущественным будет путь, которому соответствует более устойчивое переходное состояние (*кинетический контроль*).

Сказанное справедливо для неравновесных процессов (далеко от состояния равновесия).

В равновесных процессах энергии активации реакций в обоих направлениях мало различаются между собой, и направление реакций определяется относительной устойчивостью исходных веществ и продуктов реакции. *Реакция идет преимущественно в направлении образования более устойчивых продуктов (термодинамический контроль).*

## КОНЦЕПЦИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ. ПОСТУЛАТ ХЭМОНДА

Как общее правило: *реакция идет тем легче, чем легче образуются характеризующие ее промежуточные продукты – радикалы и ионы.*

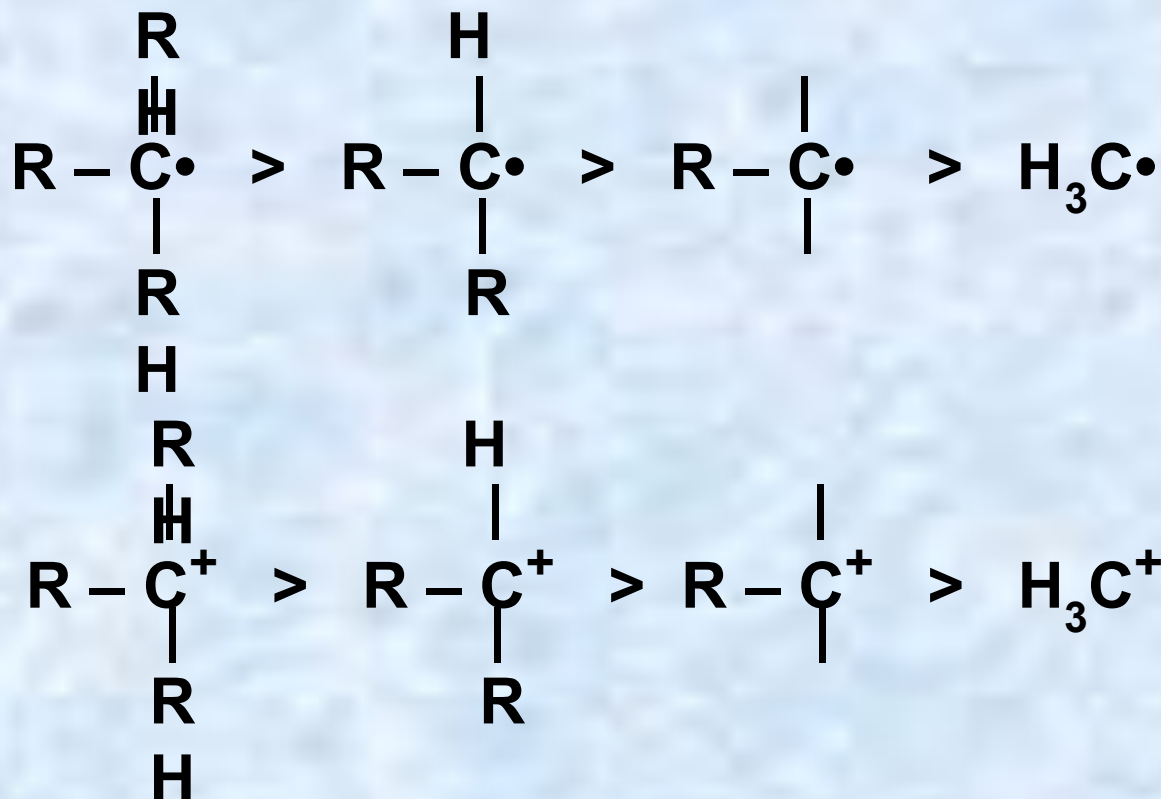
Экспериментально показано, что легкость образования радикалов и ионов определяется их устойчивостью: чем устойчивее радикал или ион, тем легче он образуется.

Именно устойчивость радикалов и ионов определяет реакционную способность (скорость реакции) и ориентацию (направление реакции) во многих реакциях, в которых образуются свободные радикалы и ионы.

## КОНЦЕПЦИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ. ПОСТУЛАТ ХЭМОНДА

Показано, что устойчивость радикалов и карбокатионов уменьшается в следующем порядке:

третичный > вторичный > первичный > метильный





# УСТОЙЧИВОСТЬ РАДИКАЛОВ И ИОНОВ

Согласно законам физики, устойчивость заряженной системы повышается при распределении заряда.

Приложение этого закона к оценке устойчивости радикалов и ионов означает:

чем лучше рассредоточен (делокализован) неспаренный электрон или электрический заряд, тем устойчивее радикал или ион.

В рассредоточении электрического заряда (электронов) большую роль играют **полярные электронные эффекты** заместителей:

**индукционный и мезомерный эффекты.**

# ИНДУКЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ (I – ЭФФЕКТ)

Индукционный эффект – эффект, обусловленный стремлением атома или группы атомов подавать или оттягивать электроны.

*Различают положительный (+I – эффект) и отрицательный (– I - эффект) индукционные эффекты.*

Если заместитель оттягивает электронную плотность сигма-связи на себя, такой заместитель называется электроноакцепторным, а вызываемый им эффект – *электроноакцепторным индукционным эффектом, или –I - эффектом.*

Если заместитель (атом или группа атомов) подает электронную плотность сигма-связи на атом углерода, то такой заместитель называется электронодонорным, а вызываемый им эффект – *электронодонорным индукционным эффектом, или + I – эффектом.*

# ИНДУКЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ (I – ЭФФЕКТ)

Индукционный эффект – эффект, который атом или группа атомов оказывает на электронную плотность у соседнего центра и обусловлен стремлением атома или группы атомов подавать или оттягивать электроны сигма-связи.

*Различают положительный (+I – эффект) и отрицательный (– I - эффект) индукционные эффекты.*

# ИНДУКЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ

## (I – ЭФФЕКТ)

### *+ I – эффект*

Если заместитель (атом или группа атомов) подают электронную плотность сигма-связи на атом углерода, то такой заместитель называется электронодонорным, а вызываемый им эффект – *электронодонорным индукционным эффектом, или + I – эффектом.*

### *- I – эффект*

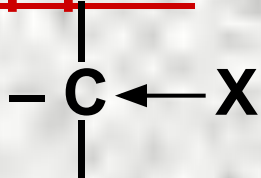
Если заместитель оттягивает электронную плотность сигма-связи на себя, такой заместитель называется электроноакцепторным, а вызываемый им эффект – *электроноакцепторным индукционным эффектом, или –I - эффектом.*



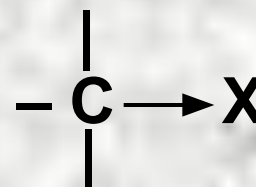
# ИНДУКЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ (*I* – ЭФФЕКТ)

*ПРИМЕРЫ:*

+ *I* – эффект:  
эффект:



- *I* -

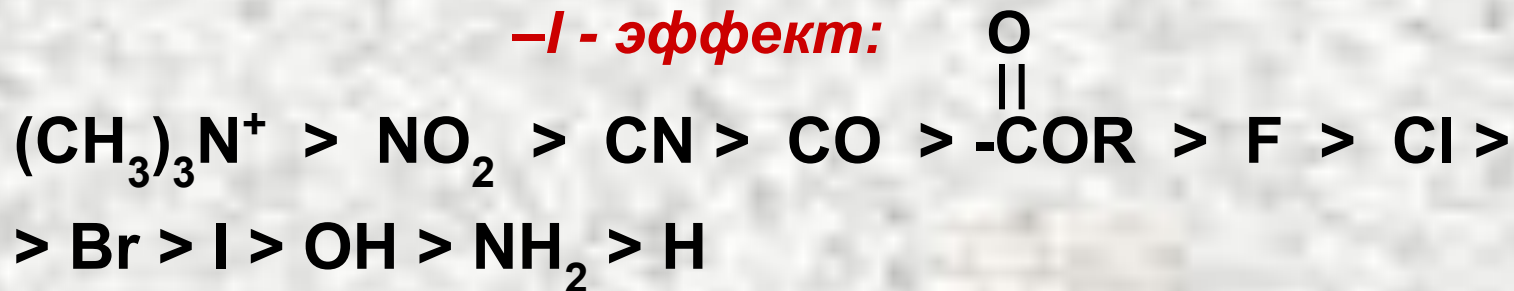


Знак и величину *I* – эффекта заместителей X оценивают по электроотрицательности элементов, связанных ковалентной  $\sigma$ -связью.

*+*I* – эффект:*



*-*I* - эффект:*





## МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ (M – ЭФФЕКТ)

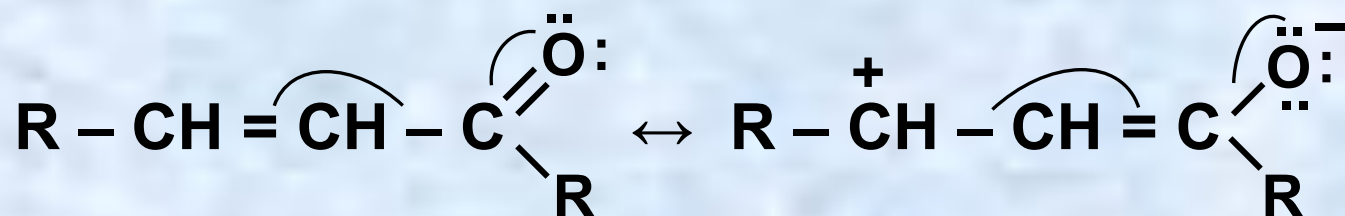
*Мезомерный эффект означает смещение  $\pi$ -электронов, а также неподеленных электронных пар атомов сильно электроотрицательных элементов (O, N, S).*

Этот эффект отмечается лишь в том случае, если заместитель (X) связан с  $sp^2$  - или  $sp$ -гибридизированным атомом углерода.

*Мезомерный эффект является отрицательным (– M - эффект), если заместитель оттягивает  $\pi$ -электроны из сопряженной системы и положительным (+M – эффект), когда заместитель отдает свою неподеленную электронную пару в сопряженную систему.*

## МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ (M – ЭФФЕКТ)

В первом случае на гетероатоме заместителя возникает отрицательный заряд, во втором – положительный:



**ПРИМЕРЫ:**

**– M – эффект:**  $\text{NO}_2 > \text{CN} > \text{CO} > \text{COOH} > \text{H}$   
*акцепторы электронов*

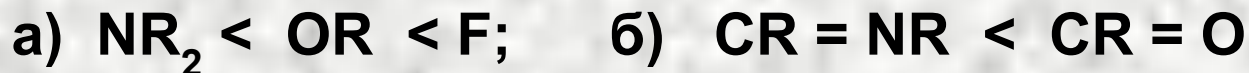
**+M – эффект:**  $\text{H} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{OCH}_3 < \text{OH} < \text{NH}_2 < \text{O}^-$   
*доноры электронов*

## Величина и знак I – эффекта (правила)

1) чем выше заряд заместителя



2) чем выше ЭО гетероатома (-I – эффект)



3) чем выше степень насыщенности заместителя (-I – эффект)



4) чем меньше ЭО гетероатома (+I – эффект)



5) с увеличением CH<sub>3</sub>-группы (+I – эффект)



## Величина и знак $M$ – эффекта (правила)

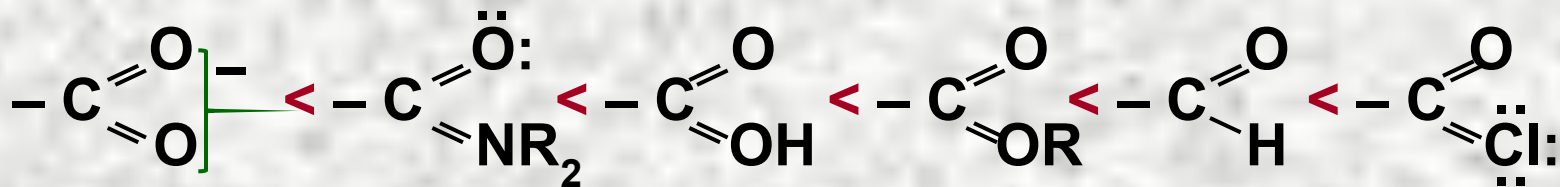
1)  $M$  – эффект тем выше, чем больше заряд заместителя, т.е. ионы обладают очень сильным  $M$  – эффектом.



2)  $-M$  – эффект тем выше, чем больше ЭО имеющих в заместителе элементов.



3)  $-M$  – эффект тем сильнее, чем меньше внутренняя мезомерия элементов.

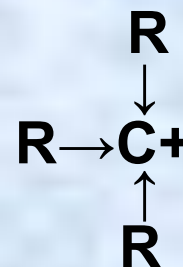
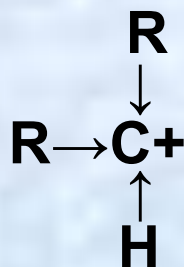
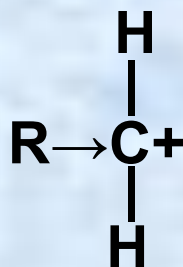
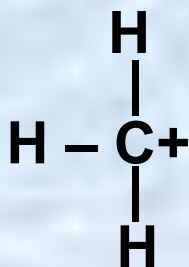


4)  $+M$  – эффект тем сильнее, чем меньше ЭО заместителя.





# УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБКАТИОНОВ



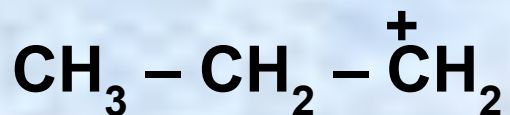
*Алкильная группа ( $\text{R} \rightarrow$ ), связанная с атомом углерода, несущим положительный заряд, стремится подать электроны на этот атом углерода (+I – эффект) и, таким образом, в какой-то мере погасит (уменьшит) его положительный заряд; при этом сама алкильная группа становится в какой-то степени положительно заряженной.*

Это распределение заряда стабилизирует карбкатион, поэтому устойчивость их повышается в направлении от метильного к третичному карбкатиону.



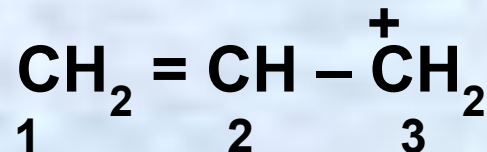
# УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБКАТИОНОВ

**ДРУГОЙ ПРИМЕР:**



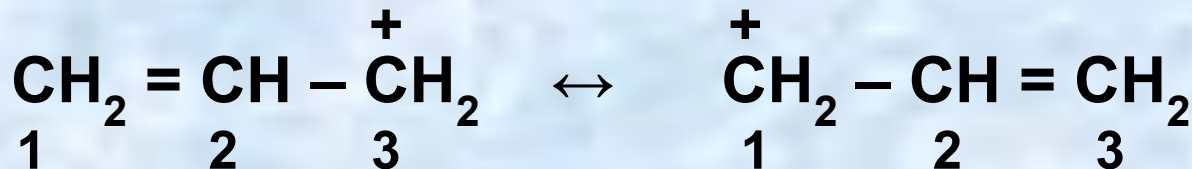
*пропил-катион*

и



*аллил-катион*

**Какой катион устойчивее?** В аллил-катионе за счет мезомерного эффекта (сдвиг π-электронов) делокализация положительного заряда выше: его можно представить в виде двух мезомерных структур:



# КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАГЕНТОВ

1. Свободнорадикальные реагенты (радикалы).
2. Электрофильные реагенты (электрофилы).
3. Нуклеофильные реагенты (нуклеофилы).

*Радикалы* – атомы или группы, имеющие нечетный (неспаренный) электрон.

## ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ

**Электрофилы** – частицы, обладающие повышенным сродством к электрону или отрицательно заряженным центрам. **Они делятся на сильные и слабые:**

### Сильные электрофилы:

протон ( $H^+$ ), ионы металлов ( $Mn^+$ ), частицы, имеющие вакантные орбитали (кислоты Льюиса:  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $BF_3$ ,  $SbCl_5$  и т.д.), молекулы кислородных кислот с высокой степенью окисления центрального атома ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ).

### Слабые электрофилы:

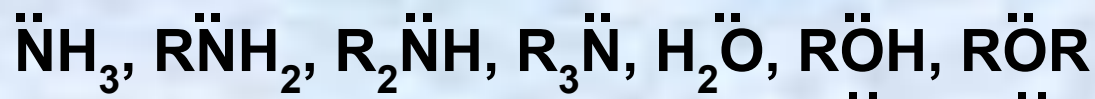
молекулы, относительно невысокое сродство которых к электрону может быть повышено в результате их комплексообразования с сильными электрофилами ( $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $BF_3$ ,  $H^+$ ,  $Mn^+$ ), хлорангидриды кислот ( $CH_3COCl$ ), галогенпроизводные углеводородов ( $C_2H_5I$ ,  $C_3H_7Br$ ), алкены.

# НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ

**Нуклеофилы** – частицы, имеющие центры с повышенной электронной плотностью.

## Сильные нуклеофилы:

анионы с высоким сродством к протону, т.е. анионы слабых кислот ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) и молекулы, содержащие атомы с неподеленной электронной парой



## Слабые нуклеофилы:

анионы более или менее сильных кислот ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), молекулы с гетероатомом, неподеленные электронные пары которого участвуют в сопряжении с соседними молекулами  $\pi$ -орбиталями ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  – фенол,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  – анилин,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$  – дифениламин), а также катионы с неподеленными электронными парами ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{ROH}_2^+$  и др.)

# НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ

## ПРИМЕЧАНИЕ:

**Электрофил** – акцептор электронной пары  
(кислота Льюиса)

**Нуклеофил** – донор электронной пары (основание Льюиса)

Все основания представляют собой нуклеофилы, хотя сильные основания могут и не быть хорошими нуклеофилами.

**НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ =  $f$  (ОСНОВНОСТЬ, ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ)**

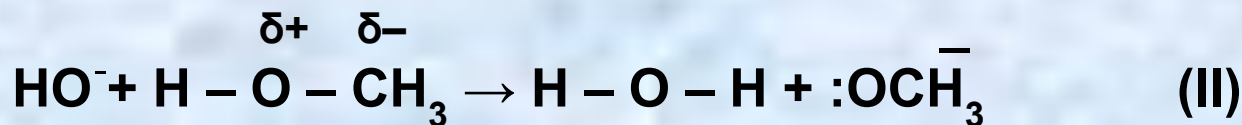
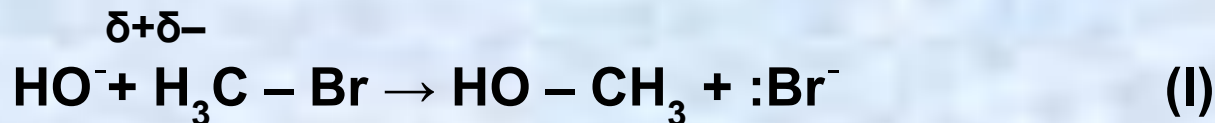


## НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ

**ОСНОВНОСТЬ** – сродство к протону.

**НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ** – способность образовывать связи с электрофильным атомом углерода.

*Термины «нуклеофил» и «основание» могут быть использованы для описания одних и тех же частиц, но участвующих в разных реакциях:*



*В первой реакции гидроксид-ион-нуклеофил;  
во второй – основание.*

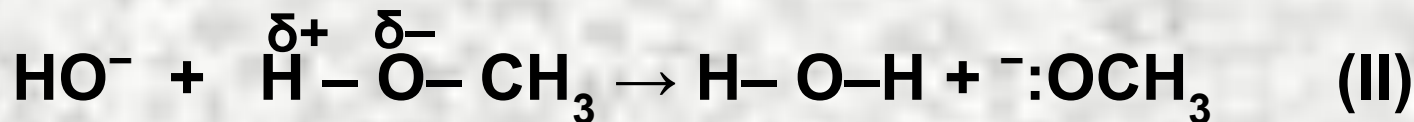
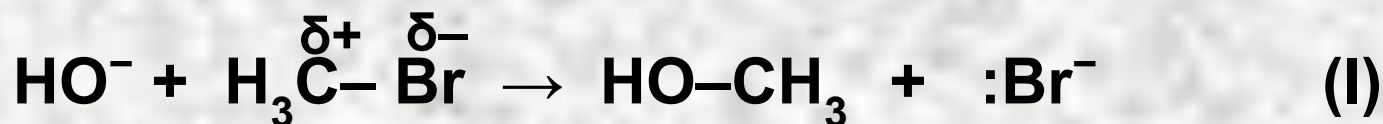
Все нуклеофилы являются и основаниями, хотя они могут и не быть хорошими основаниями, т.е. частицами, легко присоединяющими протоны.

# НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ

**ОСНОВНОСТЬ** – сродство к протону.

**НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ** – способность образовывать связи с электрофильным атомом углерода.

*Термины «нуклеофил» и «основание» могут быть использованы для описания одних и тех же частиц, но участвующих в разных реакциях:*



В первой реакции гидроксид-ион **-нуклеофил**; во второй – **основание**.

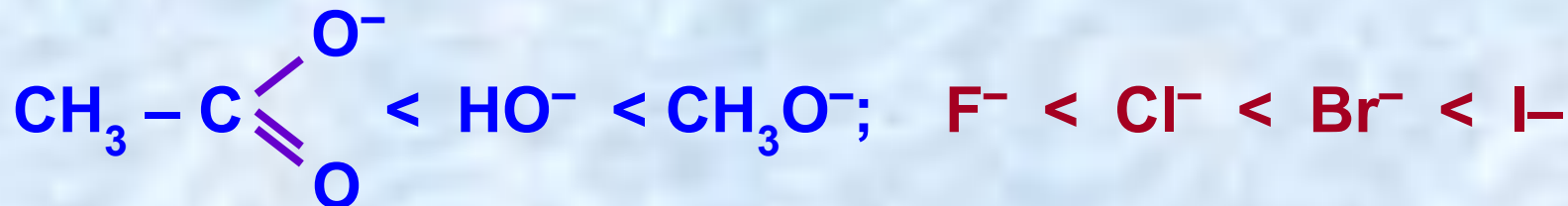
*Все нуклеофилы являются основаниями, хотя они могут и не быть хорошими основаниями, т.е. частицами, легко присоединяющими протоны.*

# НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ

*Нуклеофильность частиц зависит от электронной плотности на атакующем атоме (основности) и от поляризуемости электронов.*

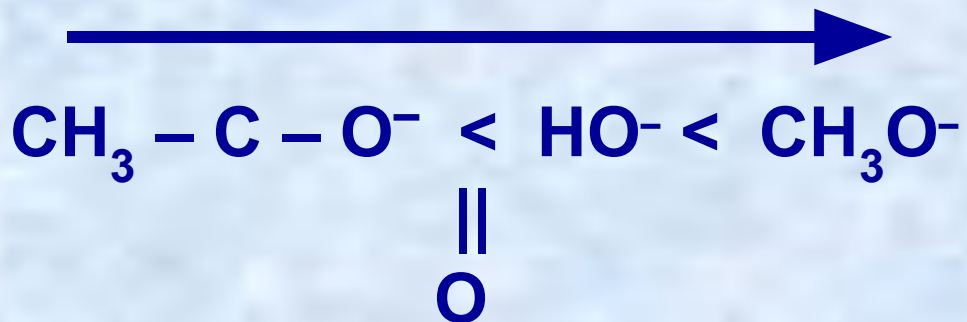
**нуклеофильность = f (основность, поляризуемость)**

Если атакующий атом один и тот же, то нуклеофильность аниона коррелирует с его основностью; если нуклеофильные центры разные – с поляризуемостью:



## НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ

ОСНОВНОСТЬ



НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ

ОСНОВНОСТЬ



НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ

ПОСТУЛАТ ХЭММОНДА

ЗЛЕКТРОФИЛЫ И НУКЛЕОФИЛЫ

(+,-)*I*-ЭФФЕКТ; (+,-)*M*-ЭФФЕКТ

НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ

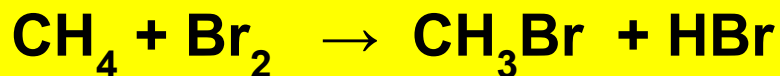
**End**



# КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

## 1. Классификация по результатам:

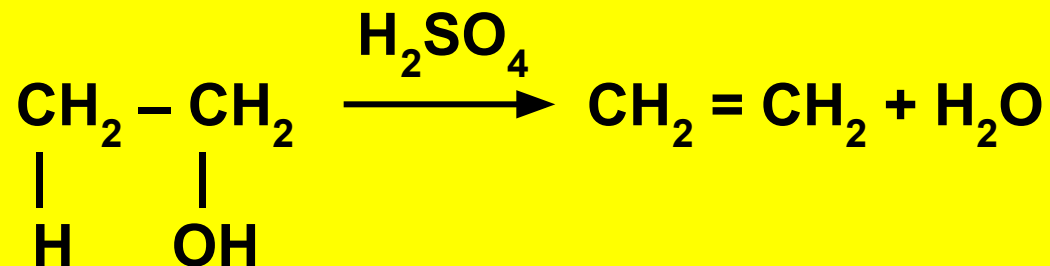
### 1. 1. Реакции замещения:



### 1. 2. Реакции присоединения:



### 1. 3. Реакции отщепления:

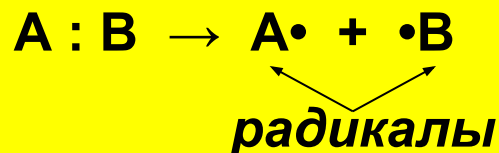


# КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

## 2. Классификация реакций по их механизму:

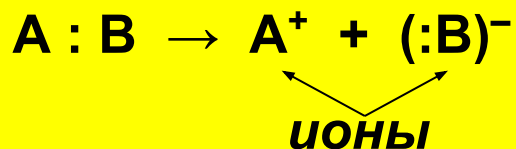
В этом случае ориентируются на способ разрыва ковалентной связи. Этим способов два:

**2.1. Гомологический (радикальный) разрыв ковалентной связи:**



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

**2.2. Гетероциклический (ионный) разрыв ковалентной связи:**



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