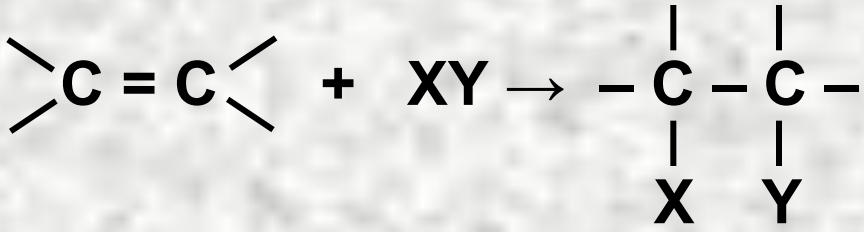
КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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

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

1.Реакции присоединения:

Общая схема:



Пример:

$$CH_2 = CH_2 \xrightarrow{Br_2} Br - CH_2 - CH_2 - Br$$

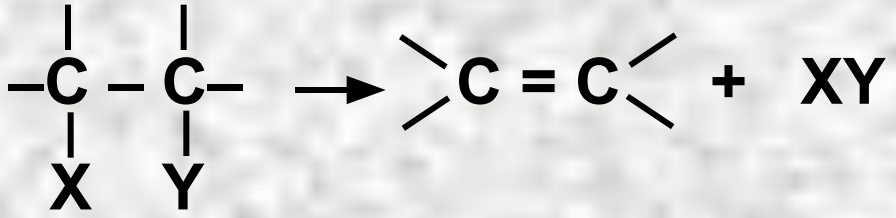
КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

2. Реакции замещения:

Общая схема: $\mathbf{R - X + Y \rightarrow R - Y + X}$

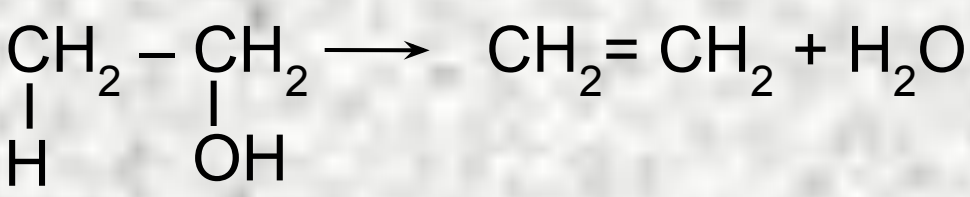
Пример: $CH_4 + Br_2 \longrightarrow CH_3Br + HBr$

3. Реакции отщепления (элиминирования):

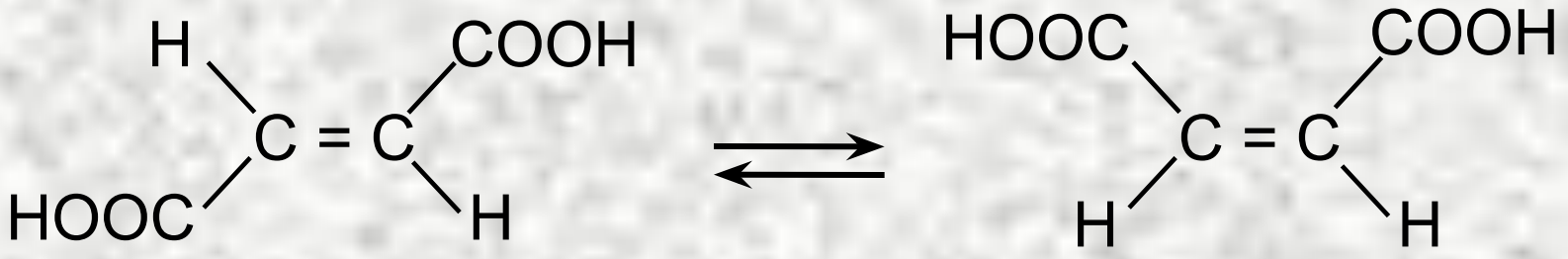
Общая схема: 

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, H_2O).

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:

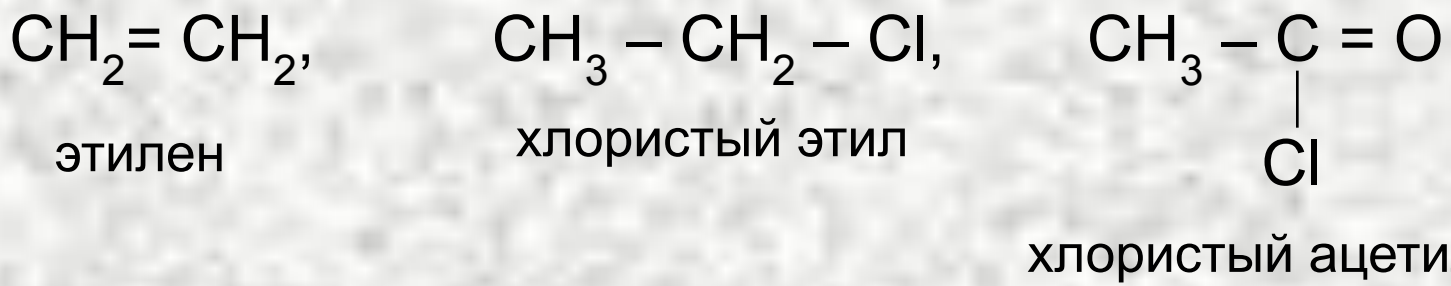
H^+, Me^+, $HgCl^+$, $FeCl^{2+}$, $AlCl_3$, $FeBr_3$, $SbCl_5$, BF_3, $ZnCl_2$ и другие частицы, которые нейтральные по заряду, но содержат центры с повышенным сродством к электрону (например, атомы элементов, содержащие вакантные орбитали в своей валентной оболочке).

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

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

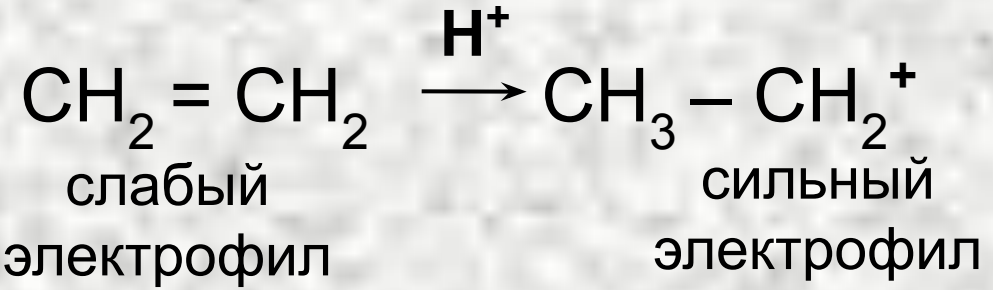
ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ:

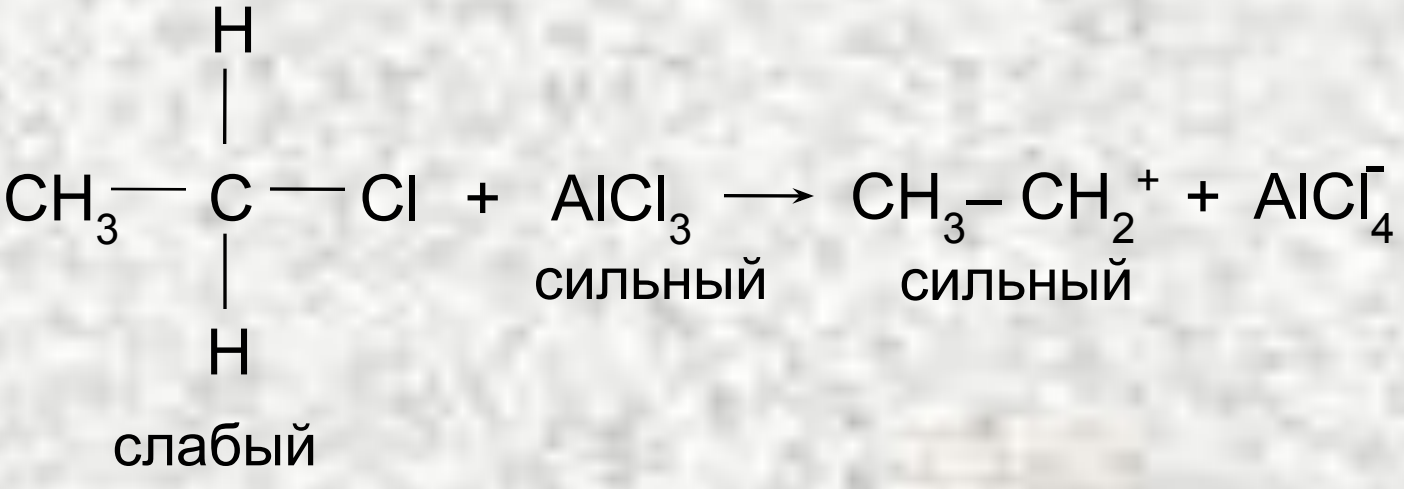
Слабые: молекулы, обладающие небольшим сродством к электрону, которое может быть повышено образованием комплексов с сильными электрофилами:



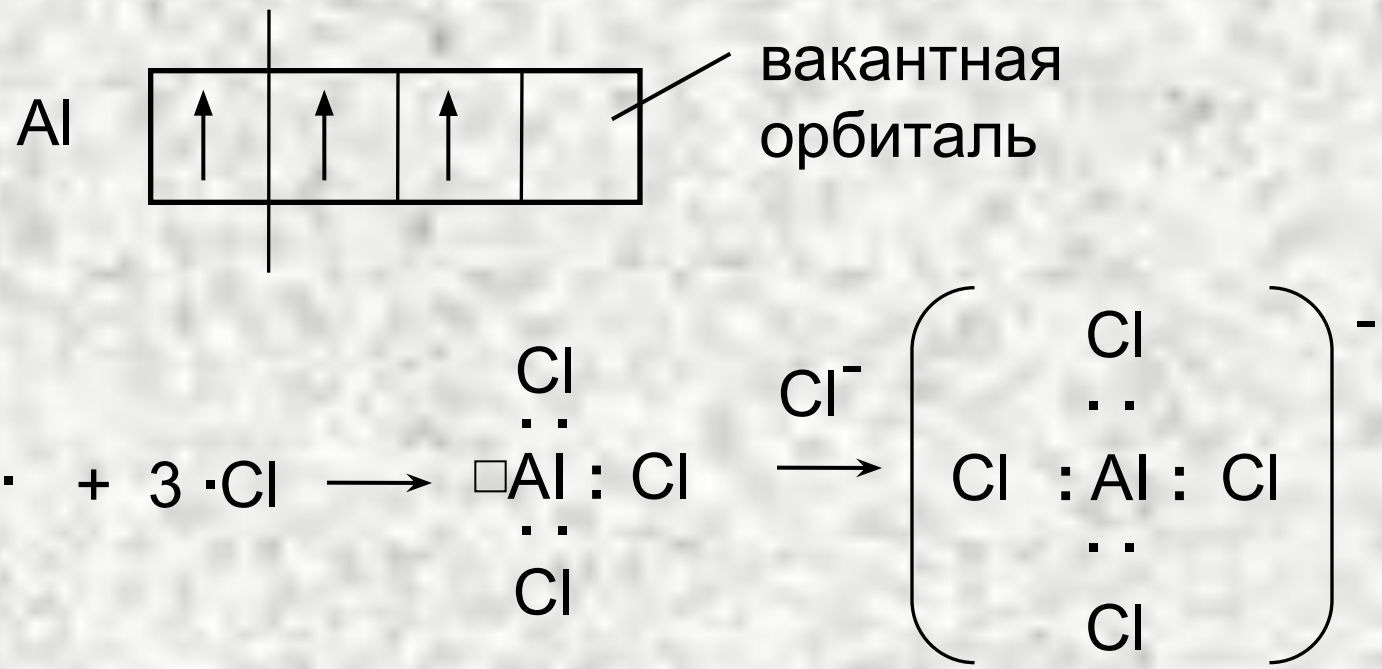
ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ:

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 $:OH^-$, анионы с высоким сродством к протону (основания); анионы, являющиеся остатками слабых кислот $:OH^-$, $CH_3O:^-$, $:NH_2^-$, $C_6H_5O:^-$ (фенолят ион), CN^- , $CH_3COO:^-$ и другие отрицательно заряженные остатки, $:H^-$ (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 $CH_3COO:^-$ < $:OH^-$ < $:OCH_3^-$, где основность возрастает.

Основность = нуклеофильность

CH_3COOH > H_2O > CH_3OH

НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ

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

$$F:^- < Cl:^- < Br:^- < I:^-$$

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:

Карбкатионы – 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:

1. $-\overset{|}{\underset{|}{C}}:X \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C^+}} + :X^-$ (X = F, Cl, Br и др.)

2. $-\overset{|}{\underset{|}{C}}:|Z \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}:^- + Z^+$ (X = Li, Na, K и др.)

3. $Br:Br \xrightarrow{h\nu} Br\bullet + \bullet Br$

$H\blacksquare + \blacksquare Br = H–Br$

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:

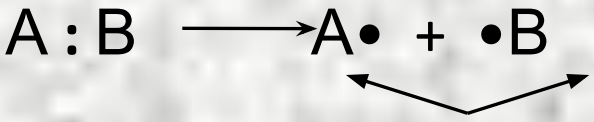
1. Замещение **(S)**
2. Присоединение **(A)**
3. Отщипление

По электронной природе реагента:

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

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

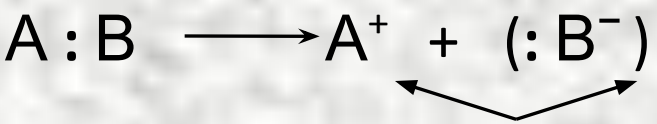
Гомолитический (радикальный) разрыв ковалентной связи:



радикалы

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

Гетеролитический (ионный) разрыв ковалентной связи:



ионы

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, то 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:

$$V_{х.р.} = K \cdot [A] \cdot [B],$$

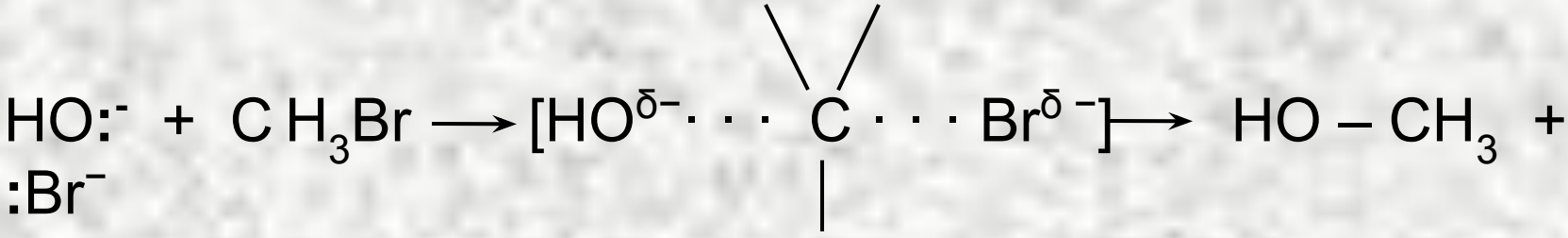
где К – константа скорости реакции.

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:

$$V_{x.p.} = K^*[HO:^-]\cdot[CH_3Br]$$

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

2) Или в две стадии.

а) $CH_3Br \longrightarrow CH_3^+ + :Br^-$ **(медленно!)**

б) $HO:^- + CH_3^+ \longrightarrow CH_3OH$ **(быстро)**

В этом случае скорость реакции будет задаваться выражением:

$$\mathbf{V_{x.p.} = K \cdot [\ CH_3Br]}$$

Экспериментально установлено, что скорость реакции зависит как от концентрации **[CH_3Br]**, так и концентрации **[$HO:^-$]**.

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