

МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра органической химии

Самарскому государственному университету 50 лет

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАГЕНТОВ И РЕАКЦИЙ
В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Методические указания

Издательство «Самарский университет»
1999

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета
Самарского государственного университета*

Методические указания посвящены рассмотрению некоторых вопросов теоретической органической химии (классификация реагентов и реакций, протекание реакций во времени) и предназначены для студентов специальности «химия».

Составитель канд. хим. наук Г.Ф.Названова

Рецензент канд. хим. наук В.П.Гарькин

© Названова Г.Ф..
составление.1999

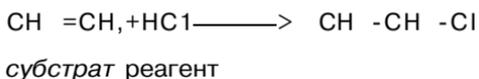
Редактор Н.А.Волынкина
Компьютерная верстка, макет Л.Л.Паймулина

ЛРН№ 020316 от 04.12.96. Подписано в печать 8.09.99. Формат 60x84/16.
Бумага офсетная. Печать оперативная. Усл.-печ. л. 1.6; уч.-изд. л. 1.75.
Тираж 100 экз. Гарнитура «Times New Roman». Заказ №200
Издательство «Самарский университет», 443011, г.Самара, ул. Акад. Павлова, 1.
УОП СамГУ, ПЛД № 67-43 от 19.02.98.

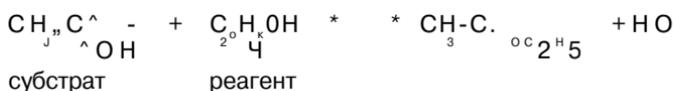
ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших составных частей органической химии является исследование процессов превращения органических соединений, которые называют химическими реакциями (химическими процессами, химическими превращениями). [Под химической реакцией понимают процесс, при котором химическая система переходит из состояния с одним определённым вещественным составом в состояние с другим вещественным составом. Химические реакции по своему существу являются процессами, в которых в реагирующей системе в результате этого некоторые химические связи исчезают (разрываются) и образуются новые. Часто это связано с переносом электрона от одного атома на другой, от одной молекулы на другую. Процесс, в котором происходит исчезновение одних и появление других химических связей, называется элементарным актом реакции. Иногда элементарный акт реакции с переносом электрона от одного компонента на другой считается, что реакция закончилась, если вещественный состав системы больше не меняется.

Участвующие в реакции вещества называются, словами *реагент* или *субстрат*. Когда реакция проходит между органическим и неорганическим соединениями, *реагентом* называют неорганическое, а *субстратом* - органическое вещество. Например:-



В случае реакции между органическими соединениями *субстратом* называют вещество с более сложной структурой, например:

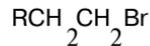


Атом, у которого происходит разрыв или образование связей, является *реакционным центром*. Иногда реакционных центров может

отсутствии пероксидных
соединений



следы пероксидных соединений
или другого источника радикалов



2. Систематизация

Известно ограниченное число типов органических реакций и многие тысячи самих реакций. Исследование механизмов реакций вскрывает сходство между различными реакциями. Большинство из них "можно сгруппировать по этим типам, внося таким образом порядок в данную область.

3. Предсказание

Знание механизмов органических реакций делает возможным его использование для предсказаний. Если известен тип реакции, ее механизм, то на основании данных, полученных из других реакций, может быть предсказано качественно (ускорение или замедление) или количественно влияние изменений условий реакции (например, заместителей, растворителя, температуры и т.д.) на ее предсказание.

4. Любознательность

Постепенное выяснение химических реакций на молекулярном уровне в основном на основе косвенных данных, дает значительное интеллектуальное обогащение. Многие химики рассматривают эту проблему как сущность предмета химии и считают, что она заслуживает изучения вне зависимости от практического значения исследования.

Для выяснения механизма органических реакций могут использоваться различные типы доказательств, на которых мы здесь не будем останавливаться..

Применяемая символика

/^ ** Реакция не идет.

—*•——*• Специальное указание на то, что обсуждаемая реакция включает более чем одну стадию.

•*——=——Обратимая реакция.

Обратимая реакция, равновесие которой сдвинуто в сторону образования тех или иных продуктов.

Графическое изображение движения пары электронов в ходе реакции из положения, указанного хвостом стрелки, в положение, указываемое головой (концом) стрелки.

~ ⁺ Миграция протона.

$\text{r} \text{ } \overset{\wedge}{\text{L}} \text{ } \text{J}$ Активированный комплекс.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ

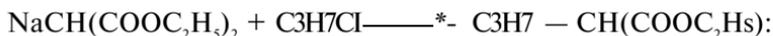
Реакции в органической химии можно классифицировать различными способами в зависимости от избранных критериев. Можно основываться на изменении углеродного скелета; природе частиц, участвующих в процессе; окислительном или восстановительном характере реагентов: связывании или удалении структурных элементов^ кинетике реакции. Каждый из этих критериев классификации^ позволяет выделить группы реакций, имеющих сходные характеристики и сделать некоторые обобщения.

, 1.1. Классификация по изменениям углеродного скелета

Различают *реакции конденсации, дегградации, перегруппировки и реакции изменения функциональных групп.*'

Конденсации

Это реакции, приводящие к изменению углеродного скелета и сопровождающиеся увеличением числа атомов углерода в нем путем образования новых углерод-углеродных связей, напримерГ**

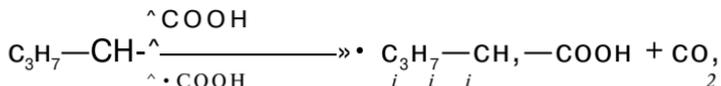


В особый класс выделяются реакции, приводящие к соединениям^ высокой молекулярной массы, в которых один и тот же структурный^ элемент повторяется много раз. Это реакции полимеризации, например:



Деградации!

Эти реакции приводят к уменьшению числа атомов углерода в соединении за счет разрыва углерод-углеродных связей: например:



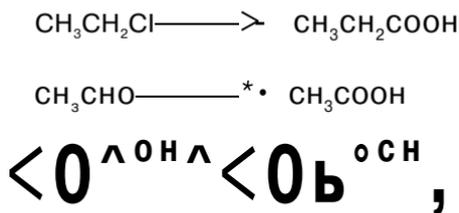
Перегруппировки

В результате перегруппировки число связей углерод-углерод остается тем же, но изменяется относительное расположение атомов. Например:



Шпеннер-реакции функциональных групп

Это реакции, в результате которых изменяется природа функциональных групп, но углеродный скелет не изменяется. Они относятся к группе наиболее важных органических реакций. Например:



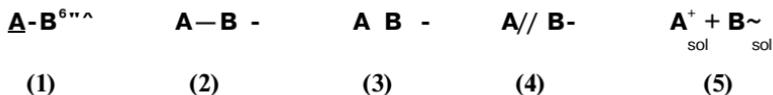
1.2. Классификация на основе природы реагирующих частиц

Эта классификация представляет интерес с точки зрения изучения механизмов реакций. Различают *гетеролитические* (полярные или ионные) реакции (могут быть как электрофильными, так и нуклеофильными), *гомолитические* (свободнорадикальные) реакции и *перциклические*.

Гетеролитические (полярные или ионные) реакции

В этом случае происходит асимметричное расщепление или образование ковалентных связей, т.е. участвуют ионы.

Различают 3 типа *ионного* состояния ионов: контактные (тесные) ионные пары (3), свободные (рыхлые) ионные пары (4) и свободные сольватированные ионы (5), что можно представить на примере процесса гетеролиза в следующей схеме:



Контактная ионная пара представляет собой пару противоположно заряженных ионов, удерживающихся вместе за счет кулоновского притяжения без образования ковалентной связи. Такая ионная пара (ИП) ведет себя как одно целое, электропроводность раствора не увеличивается. Расстояние А-В составляет 0,5-0,6 нм. Растворитель взаимодействует с А и В "периферийно"

В рыхлой ИП противоионы разделены молекулами растворителя, условно обозначенных //. Полной диссоциации нет, но взаимодействие А и В ослаблено, расстояние А — В — 1 нм. В результате появления сольватированных ионов A^+_{sol} и B^-_{sol} (где Sol — представляет растворитель) электропроводность раствора увеличивается.

Факторы, характеризующие ионные реакции:

- катализируются кислотами или основаниями и не подвержены влиянию света или свободных радикалов;
- не подвержены влиянию акцепторов свободных радикалов;
- на ход реакции оказывает влияние природа растворителя (особенно полярные растворители);
- редко протекают в паровой фазе.

Реакции, в которых один из реагентов является растворителем, называют сольволизом (когда растворитель Н₂O - гидролиз, растворитель спирт RОН - алкоголю).

Электрофильные реакции

Они протекают с участием электронодефицитных частиц, атакующих места наибольшей электронной плотности, например:



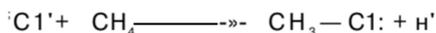
Нуклеофильные реакции

В этих реакциях участвуют частицы, атакующие места с наименьшей электронной плотностью, например:



Гемолитические (свободнорадикальные) реакции

Они протекают с участием частиц, содержащих неспаренные электроны (радикалов), например:



Имеется ряд факторов, благоприятствующих течению свободнорадикальных реакций:

- эти реакции инициируются светом, высокой температурой, свободными радикалами, образующимися при разложении других веществ. например ацилпероксидов $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\text{R}}$;

- проходят в неполярных растворителях или газовой фазе;
- часто являются цепными;
- тормозятся веществами, легко реагирующими со свободными

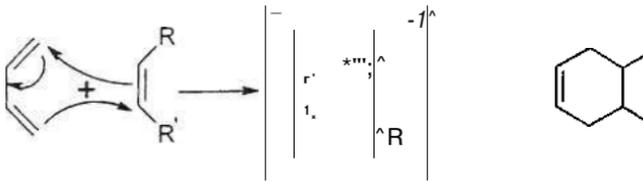


радикалами, например такими, как гидрохинон

Перициклические реакции

Это химические реакции, в которых реорганизация связей происходит *согласованно* через циклическую последовательность непрерывно связанных атомов, т. е. разрыв старых и образование новых связей происходит одновременно в полностью сопряженном циклическом активированном комплексе. Эти реакции осуществляются без участия заряженных частиц или свободных радикалов.

К перициклическим реакциям относятся некоторые молекулярные перегруппировки, в том числе электроциклические реакции и сигма-тропные перегруппировки, а также часть реакций циклоприсоединения. например, реакция Дильса - Альдера:

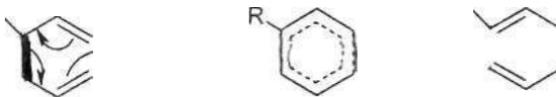


Электrocyclic reactions - это реакции, при которых концы сопряженной системы соединяются с образованием ст - связи, причем в системе становится на одну n - связь меньше. Например:



Сюда же относятся и противоположные случаи.

Сигматронная перегруппировка включает образование новой д. связи между ранее не связанными атомами и разрыв существующей с связи, например, перегруппировка Коупа:



1.3. Классификация на основе связывания или удаления структурных элементов

Различают реакции следующего типа: *замещение, присоединение, элиминирование, перегруппировка и внедрение.*

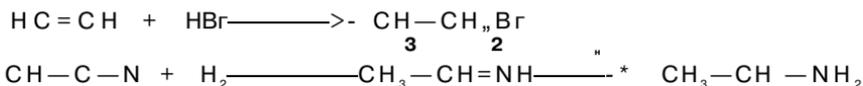
Реакции замещения (символ S - от английского слова substitution - замена, замещение,).

В подобных процессах какой-либо атом или атомная группировка в соединении замещаются (обмениваются) на другой атом или другую атомную группу, например:



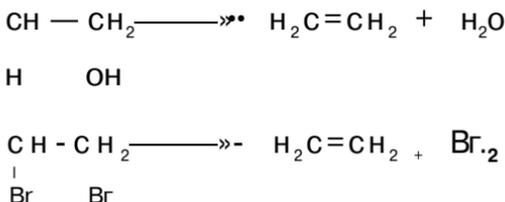
Реакции присоединения (символ Ad- от английского слова addition прибавление, дополнение).

Под этим термином подразумевают реакции непредельных соединений с двумя атомами или двумя группами атомов. При этом тройная связь превращается в двойную или простую связь, а двойная связь в простую, например:



Элиминирование (отщепление) (символ E - от английского слова elimination - исключение, отщепление/

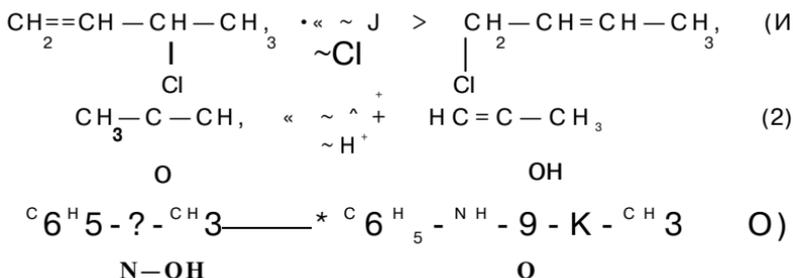
В этих реакциях два атома или две группы атомов отщепляются от углеродного скелета и в большинстве случаев образуются непредельные соединения, например:



В случае реакций присоединения, отщепления, замещения могут происходить перегруппировки.

Перегруппировка (изомеризация)

В этих реакциях атом или группа атомов и кратные связи внутри молекулы меняются местами, например:



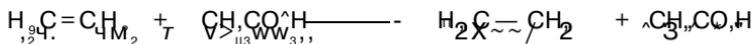
Все перегруппировки можно подразделить на две большие группы: *перегруппировки без изменения углеродного скелета и перегруппировки с изменением углеродного скелета.* К первому типу относятся различного рода изомерные и таутомерные превращения (реакции ти-

па 1 и 2). (*Таутомерия* представляет быструю самопроизвольную, обратимую изомеризацию одного соединения в другое, в связи с чем-то явление называют также *динамической изомеризацией*. Структурные изомеры, образующиеся в ходе таких превращений, называются *таутомерами*. Чаще всего термин *таутомерия* применяют к миграции протона между двумя и более основными и сопряженными центрами органической молекулы; в этом случае говорят о *прототропия* (реакции типа 2). Прототропия представляет собой весьма общее явление, затрагивающее многочисленные структуры).

Ко второму типу перегруппировок относятся перегруппировки с изменением углеродного скелета, так называемые молекулярные перегруппировки, сопровождающиеся перестройкой углеродного скелета (реакции типа 3). Такие перегруппировки чаще всего проходят по электрофильному механизму, менее часты нуклеофильные процессы. Перегруппировки с циклическими электронными переходами относительно редки.

Внедрение

В некоторых реакциях атом углерода или гетероатом может внедряться между двумя атомами, уже связанными *n* - или *a* - связью:



Обратные реакции (называемые реакцией выбрасывания) встречаются значительно реже, например:

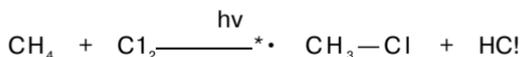


1.4. Классификация на основе окислительно-восстановительного характера реагентов

Эта классификация особенно важна для определения стехиометрических соотношений веществ, участвующих в процессе. Различают *реакции окисления, восстановления и реакции, не сопровождающиеся окислением или восстановлением.*

Реакции окисления

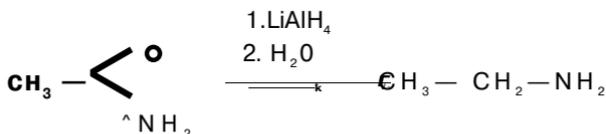
Под *окислением* предполагают такие реакции органических соединений, при которых с помощью окислителей удаляют водород и (или) присоединяют кислород или какой-либо иной гетероатом. Например:



При окислении уменьшается электронная плотность на атоме углерода, являющимся реакционным центром.

Реакции восстановления

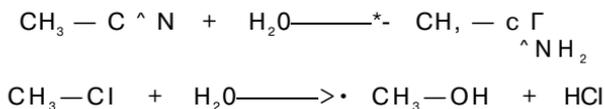
Под *восстановлением* всегда подразумевают присоединение водорода к органическому соединению и часто удаление кислорода или какого-либо иного гетероатома.



При восстановлении повышается электронная плотность на атоме углерода, являющимся реакционным центром.

Реакции, не сопровождающиеся окислением или восстановлением

Эти реакции можно проиллюстрировать на примерах гидратации и гидролиза, в которых степень окисления атома углерода не изменяется.



Посредством реакций окисления и восстановления многие классы соединений можно превращать друг в друга.

1.5. Классификация на основе кинетики реакции

Скорость реакции может быть выражена как скорость исчезновения исходного реагента или как скорость накопления конечного продукта. Если превращение включает несколько последовательных стадий, то наиболее медленная из них (лимитирующая) определяет кинетику реакции.

Реакции первого порядка

Это реакции, при которых на стадии, определяющей скорость, участвует не более одной молекулы, или реакции, в которых один из двух реагентов присутствует в большом избытке и играет роль растворителя. Так, в случае реакции



на медленной стадии происходит ионизация субстрата:



В этом случае скорость определяется молекулярным отщеплением. Образующийся катион быстро реагирует с реагентом:

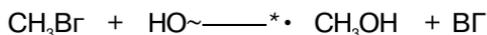


Такие реакции следуют кинетике первого порядка (скорость реакции пропорциональна первой степени концентрации соединения $(\text{СШ})_3\text{СВг}$ т.е. $2\text{Л} = k \cdot [(\text{СН}_3)_3\text{СВг}]$

Реакции второго порядка

Это реакции, в которых на стадии, определяющей скорость, взаимодействуют два компонента. Скорость таких реакции пропорциональна произведению концентрации двух реагирующих веществ (например, для реакции типа $\text{А} + \text{В} \longrightarrow \text{Х}_2$ $v = k \cdot [\text{А}] \cdot [\text{В}]$).

В качестве примера - гидролиз бромистого метила:



где $v = k \cdot [(\text{СШВг})] \cdot [(\text{НСГ})]$.

Реакции третьего порядка

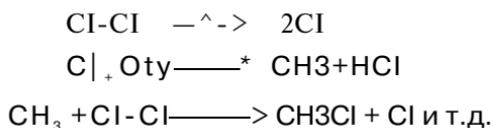
В стадии, определяющей скорость этих реакций, участвуют три компонента. Подобные реакции встречаются значительно реже, их скорость пропорциональна произведению концентрации каждого из компонентов.

Вероятность тримолекулярных реакций очень мала. Четвертные столкновения еще менее вероятны.

Часто *молекулярность реакции (моно-, би- и тримолекулярные реакции)* совпадает с порядком реакции (реакции первого, второго и третьего порядка)

Цепные реакции

Некоторые реакции характеризуются появлением первоначального реакционноспособного центра или частицы, чаще всего радикала, энергия которой передается далее от одной молекулы к другой, вызывая превращение большого числа молекул. Такие реакции называются «цепными». Для них характерно наличие медленного индукционного периода, после которого реакция протекает очень быстро, иногда со взрывом, например:

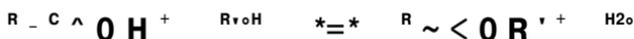


Равновесные реакции

Существуют многочисленные реакции, при которых, несмотря на стехиометрическое соотношение реагентов, по окончании процесса (т.е. после того, как перестают изменяться соотношения веществ) в реакционной смеси остаются значительные количества исходных веществ. Они могут даже преобладать, в то время как продукты реакции будут обнаруживаться лишь в следовых количествах.

В таких случаях говорят о *реакциях, идущих не до конца (обратимые или равновесные реакции)*. В уравнении химической реакции это отображается заменой простой стрелки на две обратные стрелки.

Примером такой реакции может служить реакция этерификации:



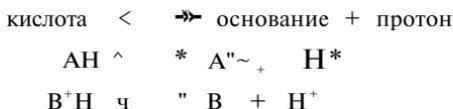
Обратимость реакции в действительности связана с тем, что на любой элементарной стадии процесса каждая молекула может "реагировать" как в прямом, так и в обратном направлениях.

Рассмотренные выше способы классификации часто сочетаются друг с другом. Так, можно говорить, например, о мономолекулярном или бимолекулярном замещении (символы S_N1 или S_N2 соответственно) и т. д.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАГЕНТОВ В ИОННЫХ РЕАКЦИЯХ

2.1. Понятия кислоты и основания

Ранее нами были рассмотрены понятия "кислота" и "основание" по Бренстеду:



* Введение в органическую химию. Часть I: Химическая связь и взаимное влияние атомов в органических соединениях. - Самара: Изд-во «Самарский университет». 1997. - 4^м с.

. Таким образом, кислота и основание взаимосвязаны процессами отщепления и присоединения протона: структура АН (или В⁺Н) в этом смысле является сопряженной кислотой основания А⁻ (или В соответственно), и наоборот, А⁻ или В — есть основание, сопряженное с кислотой АН или В⁺Н соответственно. Принято также говорить, что АН и А⁻ и В⁺Н и В образуют кислотно-основную пару. Из вышеприведенных схем можно сделать вывод: чем сильнее основание, тем слабее сопряженная ей кислота, и наоборот.

Кислотность характеризуется константой кислотности K_a

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

Чаще пользуются показателем кислотности:

$$pK_a$$

Основность оснований обычно характеризуют константой кислотности сопряженной кислоты K_{B^+H}

$$K_{B^+H} = \frac{[H^+][B]}{[B^+H]}$$

Расширенное понятие "кислоты" и "основания" по Льюису было положено в основу деления реагентов на "нуклеофильные" и "электрофильные" в зависимости от того, какие свойства выражены более ярко - электронодонорные (основания Льюиса) или электроноакцепторные (кислоты Льюиса), т.е. в основу классификации реагентов (и реакций) положен *электронный* характер реагента.

2.2. Нуклеофильные и электрофильные реагенты

К *нмкнлеофильныи реагентам* относятся отрицательно заряженные ионы соединения с неподеленными парами электронов, соединения с двойными углерод-углеродными связями, ароматические вещества. Они могут действовать как доноры электронной пары в отношении любого

элемента, кроме водорода (частицы, отдающие электронную пару водороду, называются *основаниями*). А *нуклеофильность* характеризует реакционную способность реагентов в различных реакциях нуклеофильного замещения у насыщенного углеродного атома, например. Таким образом, нуклеофильные реагенты обладают сродством к ядрам, т. е. к положительным зарядам.

Нуклеофильные реагенты можно классифицировать в зависимости от типа нуклеофильного атома, например:

H - нуклеофилы - H Г (гидрид ион), BH " M⁺ (боргидриды металлов).



C - нуклеофилы - R Г M⁺ (алкиметаллы). R^{CT+} -M^{CT*}~ (металлорганические соединения), алкены, алкадиены. арены и др.

N - нуклеофилы - R₂ N Г M⁺ (амиды металлов и их производные). R, N.



O-нуклеофилы-НО Г" M⁺. RO:~M⁺, H, O:, R-6-R'

S-нуклеофилы-HS Г M⁺, RS:~M⁺. нД R-S-R'

P - нуклеофилы - R₃P :

Галогенид-ионы-M⁺F:_i:. M⁺ClГ. M⁺BrГ. M⁺IГ

Реакцию с участием нуклеофильного реагента называют нуклеофильной (например, нуклеофильное присоединение (*Ad*), нуклеофильное замещение (*S_x*)). Например, общая схема S_x-реакции:



К *электрофильным реагентам* относятся положительно заряженные ионы, соединения с незаполненными электронными оболочками (кислоты Льюиса), соединения ацетиленового ряда, соединения с карбонильными группами, галогены.

Электрофилы образуют связь со своим партнером в реакции, за счет неподеленной электронной пары нуклеофила. Электрофильные реагенты обладают таким образом сродством к электронам". ~т. е. к отрицательным зарядам:.

H- электрофилы — H⁺X" (сильные кислоты)

2.3. Принцип жестких и мягких кислот и оснований (принцип ЖМКО)

Чтобы характеризовать стабильность кислотно-основных комплексов типа А:В, а следовательно, и легкость их образования, необходимо учитывать, помимо основности, целый ряд других факторов. К ним можно отнести поляризуемость, электроотрицательность, легкость окисления и другие. Следовательно, прочность связи между А и В зависит от многих факторов, учесть которые количественно пока не удается.

На этой почве родилась чисто описательная концепция, известная как "*принцип жестких и мягких кислот и оснований*" (принцип ЖМКО)

К *мягким кислотам* относятся положительно заряженные частицы (заряд не более 2) или нейтральные молекулы, которые содержат акцепторный центр с большим радиусом и неподеленными электронными парами на p - (внешней) или d - (второй снаружи) орбиталях. Эти свойства приводят к высокой поляризуемости и низкой электроотрицательности.

Жесткие кислоты содержат атомы с малым радиусом, высоким положительным зарядом (не менее 2) и не имеют неподеленных пар электронов на p - и d - орбиталях. Эти свойства приводят к высокой электроотрицательности и низкой поляризуемости.

К *мягким кислотам* относятся: катионы переходных металлов (Pt^{2+} ; Pd^{2+} ; Cu^{2+} ; Hg^{2+} ; Hg^{+} ; Ag^{-} ; Cu^{+}): V^{5+} ; J^{+} ; Br^{+} ; галогены (J_2 и Vn): карбены, третичные карбокатионы. К *жестким кислотам* относятся: катионы щелочных и щелочноземельных металлов: Al^{3+} ; Sn^{4+} ; BF_3 ; SO_2 ; $SO_2 \cdot Cl$; SO_2 ; источники протона - HX (где $X=OR, OH, OCOR$ и др.).

Существуют реагенты, занимающие промежуточное положение: 50 ; Fe^{2+} ; Sn^{2+} ; $R+$ (кроме третичных).

К *мягким основаниям* относятся анионы или нейтральные молекулы, донорный атом которых имеет низкую электроотрицательность, высокую поляризуемость и способность легко окисляться. Например, нуклеофилы HS^{-} ; RSH ; RiS^{-} ; J^{-} ; CN^{-} ; NCS^{-} ; H^{-} - алкены; карбанионы; $C=O$.

Соответствующий атом *жестких оснований* должен обладать высокой электроотрицательностью, низкой поляризуемостью и достаточной устойчивостью к окислению (прочно удерживать свои электроны).

К *жестким основаниям* относятся: NH_2 ; NH_3 ; RNH_2 ; ROH ; NO_2 ; $RCOO^{-}$; R_2O . Основания ONO^{-} ; NV и Vg занимают промежуточное положение.

Р. Пирсон сформулировал принцип ЖМКО, заключающийся в том, что более стабильная связь образуется при взаимодействии жесткой кислоты с жестким основанием или мягкой кислоты с мягким основанием. Так, HF (взаимодействие Ж Ж) менее ионизировано, чем HJ (взаимодействие Ж М).

Тот факт, что спирты (ROH) и вода ассоциированы, а сероводород и меркаптаны (RSH) - нет, также можно объяснить с позиции принципа ЖМКО. а именно: водородная связь O...H (Ж - Ж) более устойчива, чем в случае S...H (М-Ж).

На основе принципа ЖМКО можно весьма условно оценить реакционную способность при взаимодействии различного типа нуклеофилов и электрофилов.

3. ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИЙ ВО ВРЕМЕНИ

3.1. Теория столкновений

Первая мысль о том, что скорости реакций представляют функции, возрастающие с увеличением температуры, была высказана Аррениусом. Для этого он привлек *теорию столкновений (соударений)*, объясняя, что продукты реакции образуются лишь при столкновении реагирующих частиц (молекул, атомов, ионов) друг с другом. Но не все столкновения между частицами эффективны и приводят к реакции, потому что в противном случае органические реакции были бы бесконечно более быстрыми, чем они являются в действительности. Успешными бывают лишь столкновения частиц, имеющих некоторую минимальную энергию *энергию активации*. Многочисленные опыты привели к классическому кинетическому уравнению, называемому уравнением Аррениуса:

$$K = PZe^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{или} \quad K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

фактор частоты);

где T - температура в шкале Кельвина;

R - универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(Кмоль));

E_a - энергия активации аррениусовская энергия активации (постоянная, характерная для данной реакции);

Z - число столкновений между реагирующими частицами;

P - фактор вероятности (стерический фактор);

e - основание натурального логарифма;

K - константа скорости (фактор пропорциональности, связывающий действительную скорость с концентрацией различных реагентов: если все концентрации равны 1, общая скорость равна K);

Поэтому скорость реакции, как это явствует из вышеприведенного уравнения, сильно (экспоненциально!) зависит от температуры. Согласно

эмпирическому правилу, при повышении температуры на 10°C органические реакции ускоряются в 2 - 3 раза.

Однако даже у достаточно богатых энергией частиц к реакции приводит только такое столкновение, при котором участвующие частицы определенным образом ориентированы друг к другу. Поэтому экспериментальное значение K часто бывает меньше рассчитанного по уравнению Аррениуса. Это обстоятельство учитывается введением фактора P в выражение для предэкспоненциального множителя A .

Уравнение Аррениуса является эмпирическим и может применяться только для дискретных одностадийных реакций, а аррениусовская энергия активации не является подлинной "энергией активации", характеризующей данную реакцию. Тем не менее она подобна теоретически вычисленным энергиям активации, подразумеваемым при построении большинства энергетических профилей*, и близка к ним по величине.

3.2. Теория переходного состояния

Объяснение зависимости скорости реакции от температуры возможно не только с помощью теории столкновений, но также с привлечением *теории переходного состояния (называемой также теорией активированного комплекса или теорией абсолютных скоростей реакции)*. Эта теория исходит из предположения, что в реакцию вступают только частицы, обладающие достаточной энергией активированные частицы, способные преодолеть энергетический барьер. При взаимодействии активированных молекул образуется *активированный переходный комплекс*.

Реагирующие _____ Активированные _____ Активированный _____ Продукты
молекулы "***- молекулы " переходный комплекс "*" реакции

Энергия, которая затрачивается на образование активированного комплекса, называется энергией активации. Или еще: разность между энергией переходного состояния и энергией первоначальной системы и есть энергия активации данной реакции. Время жизни активированного комплекса очень мало - около 10^{12} с.

Обычно понятия "активированный комплекс" и "переходное состояние" употребляют как синонимы, хотя правомерность такого употребления не совсем строга. Активированный комплекс - это группировка атомов, находящаяся в переходном состоянии. А переходное состояние (ПС) -

* Энергетический профиль - это график зависимости энергии системы (ордината) от некоторого параметра (абсцисса), измеряющего развитие изучаемого процесса (например, химической реакции или конформационного изменения). Величину, откладываемую на оси абсцисс, обычно обозначают термином "координата реакции"

это максимум на энергетическом профиле реакции, откуда реакция может развиваться как в прямом, так и в обратном направлении.

Активированный комплекс не является химическим соединением в обычном смысле слова, в отличие от промежуточного химического соединения, которому соответствует минимум энергии и которому применимы понятия валентность, угол валентности и т.д.

В органической химии с помощью теории переходного состояния нельзя более или менее точно вычислить энергию активации для объяснения преобладания одних реакций по сравнению с другими; не представляется возможным заранее предсказать скорость реакции. Это можно сделать на основе качественного сопоставления строения активированных комплексов конкурирующих реакций и сравнительной оценке их энергий. Любые факторы, способствующие стабилизации ПС, будут облегчать их образование и, следовательно, ускорять реакцию, и наоборот.

Из рассмотрения обратимых элементарных реакций вытекает *принцип микроскопической обратимости*: во всех элементарных реакциях реагирующая система при прямой и обратной реакции проходит через одно и то же переходное состояние (см. рис.3.1.).

3.3. Последовательные (многостадийные) реакции

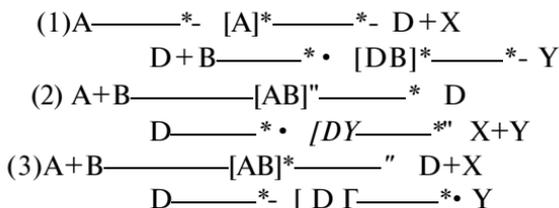
В органической химии редко бывает так, чтобы реакция представляла собой просто одностадийный элементарный процесс.

Чаще идут *последовательные* (или *многостадийные*) реакции, состоящие из двух или нескольких следующих друг за другом элементарных реакций. Каждая из них требует столкновения обычно не более чем двух частиц. Очевидно, что в этих условиях измеряемая скорость реакции будет относиться к наиболее медленной, лимитирующей стадии.

Рассмотрим следующее суммарное уравнение:



Если предполагаются последовательные реакции, то существует несколько возможных комбинаций, например:



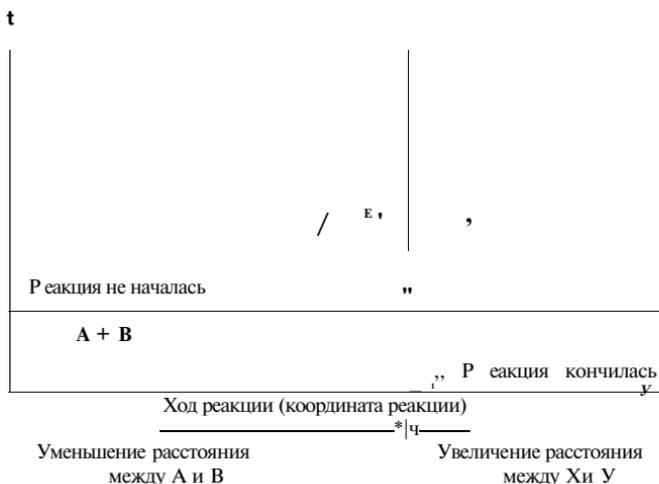


Рис. 3.1. Изменение энергии системы при одностадийном механизме бимолекулярной реакции $A+B \rightarrow X+Y$; E_a - энергия активации экзотермической реакции; ДН характеризует тепловой эффект реакции. Символ 'V' обозначает ПС и соответствующий ему комплекс

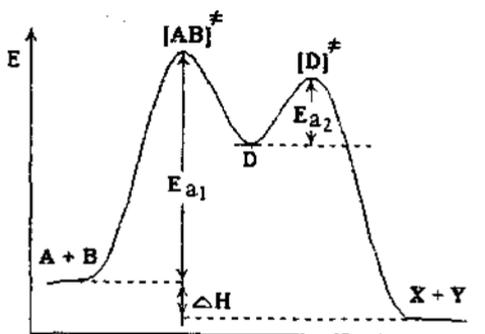
При реакции (1) за мономолекулярной реакцией следует бимолекулярная, а в случае процессов (2) и (3) имеет место обратный порядок.

Аналогично рис. 3.1. изменение энергии при последовательной реакции полезно изобразить с помощью графика (рис. 3.2.). В качестве примера возьмем реакцию (2). Два максимума соответствуют двум ПС, а минимум между ними соответствует промежуточному продукту D.

Чем выше лежит этот минимум, тем менее стабилен промежуточный продукт.

Как видно из рис.3.2, первая стадия образование промежуточного продукта D. требует большей энергии активации по сравнению со второй стадией, и, следовательно, она должна протекать медленнее. Скорость именно этой более медленной стадии, лимитирующей общую скорость реакции, и измеряют в кинетических экспериментах. Вслед за ней протекает более быстрая нелимитирующая стадия, требующая меньшей энергии - превращение промежуточного соединения в продукты реакции.

Для такого рода последовательных элементарных реакций принцип микроскопической обратимости может быть расширен следующим образом. В случае последовательных реакций реагирующая система при прямой и обратной реакции проходит через одни и те же переходные состояния с образованием одних и тех же промежуточных продуктов.

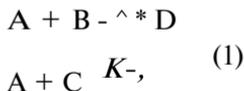


Координата реакции

Рис.3.2. Изменение энергии системы при двухстадийном механизме реакции $A+B \longrightarrow X+Y$

3.4. Параллельные (конкурирующие) реакции

Кроме элементарных и многостадийных реакций, в органической химии широко распространены параллельные (конкурирующие) реакции. В этом случае реагенты или промежуточные продукты принимают участие одновременно в двух или нескольких процессах. Например, соединение A вступает в реакцию одновременно с двумя веществами - B и C - с образованием продуктов D и E :



При необратимых конкурирующих реакциях одного порядка соотношение образующихся в результате суммарной реакции продуктов D и E является постоянным; оно служит мерой относительной реакционной способности B и C к A :

$$\frac{[D]}{[E]} = \frac{k_1 [B]}{k_2 [C]} \quad (2)$$

При этом под B и C не обязательно подразумевают два разных соединения, это могут быть две различные группы в одной и той же молекуле.

В случае конкурирующих обратимых реакций соотношение между образующимися продуктами может определяться либо относительными скоростями их образования, либо соотношением их термодинамических устойчивостей.

Допустим, вещество А обратимо реагирует с образованием вещества В. Одновременно вещество А может превращаться в вещество С:

Допустим, что $K_1 > K_2$.

Пусть вещество С среди данных веществ *термодинамически наиболее стабильно*. Тогда ввиду высокого значения K_1 или же положения равновесия $A \rightleftharpoons B$, вскоре после начала реакции образуется относительно большое количество вещества В и лишь небольшое количества С. Если в этот момент прервать реакцию, то соединение В можно выделить в качестве главного продукта. В этом случае говорят о *кинетическом контроле реакции*. Если, наоборот, реакция продолжается, то вещество А выводится из равновесной системы $A \rightleftharpoons B$ в результате медленно протекающей (K_2) конкурирующей реакции. Поэтому, поскольку система равновесна, еще некоторое количество В должно перейти в А; последнее превращается в С. Таким образом, в конце концов соединение В полностью переходит в термодинамически более стабильное соединение С. Отсюда очевидно, что если реакция продолжается достаточно долго, можно выделить вещество С в качестве главного продукта реакции. В этом случае говорят о *термодинамически контролируемом продукте реакции*. Тип контроля, определяющего состав смеси конечных продуктов, может зависеть в ряде случаев от условий проведения реакций. При этом значительную роль играет температура.

Параллельные реакции широко распространены в органической химии. Знание механизма реакции позволяет выбрать такие условия проведения реакции (температура, растворитель), при которых процессы образования нежелательных продуктов реакции будут подавлены, а выход целевого соединения будет максимален.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В изложенных выше методических указаниях даны общие представления о различных типах реакций и реагентов, о протекании реакций во времени. Понимание этого материала должно облегчить изучение современной органической химии, приблизить рассмотрение общих понятий к решению конкретных научных проблем.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Гауптман З., ГрEFE Ю., Ремане Х. Органическая химия. М.: Химия, 1979.
2. Органикум: Практикум по органической химии. - М.: Мир, 1979. - Ч. 1.
3. Терней А. Современная органическая химия. - М.: Мир, 1981. - Т.1.
4. Нейланд Q-JEL Органическая химия. - М.: Высшая школа. 1990.
5. Шабаров Ю. С. Органическая химия. М.: Химия, 1994. - Ч. 1.
6. Джексон Р.А. Введение в изучение механизма органических реакций. М.: Химия, 1978.
7. Матье Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии. М.: Мир, 1975.
8. Яновская Л.А. Современные теоретические основы органической химии. М.: Химия, 1978.
9. Крам Д..Хэммонд Дж. Органическая химия. - М.: Мир, 1964.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Классификация реакций	6
1.1. Классификация по изменениям углеродного скелета	6
1.2. Классификация на основе природы реагирующих частиц	7
1.3. Классификация на основе связывания или удаления структурных элементов	10
1.4. Классификация на основе окислительно-восстановительного характера реагентов	13
1.5. Классификация на основе кинетики реакции	14
2. Классификация реагентов в ионных реакциях	16
2.1. Понятия кислоты и основания	16
2.2. Нуклеофильные и электрофильные реагенты	17
2.3. Принцип жестких и мягких кислот и оснований (принцип ЖМКО)	20
3. Протекание реакций во времени	21
3.1. Теория столкновений	21
3.2. Теория переходного состояния	22
3.3. Последовательные (многостадийные) реакции	23
3.4. Параллельные (конкурирующие) реакции	25
Заключение	27
Использованная литература	27