

# Химическая реакция

Химическая реакция – процесс взаимодействия, при котором происходит перераспределение атомов, т. е. разрыв старых и образование новых связей в реагирующих молекулах.

**Движущая сила реакции – это возможность образования новой более стабильной системы, обладающей минимальной потенциальной энергией.**

**Факторы, определяющие реакционную способность - причина появления реакционного центра:**

**Статические:**

**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:**

$$-\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$\Delta H$  – изменение энтальпии (разность энергий разрывающихся и вновь образующихся связей);

$\Delta S$ – 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.**

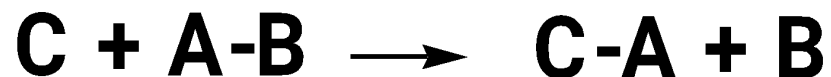
**Большинство органических реакций протекает через ряд промежуточных стадий, причем скорость суммарной реакции определяется  $V$  самой медленной стадии, которая называется лимитирующей.**

**Каждая промежуточная стадия называется элементарным актом реакции. Реакции, в элементарном акте которых участвует 1 частица, называются мономолекулярными; 2 частицы - бимолекулярными.**

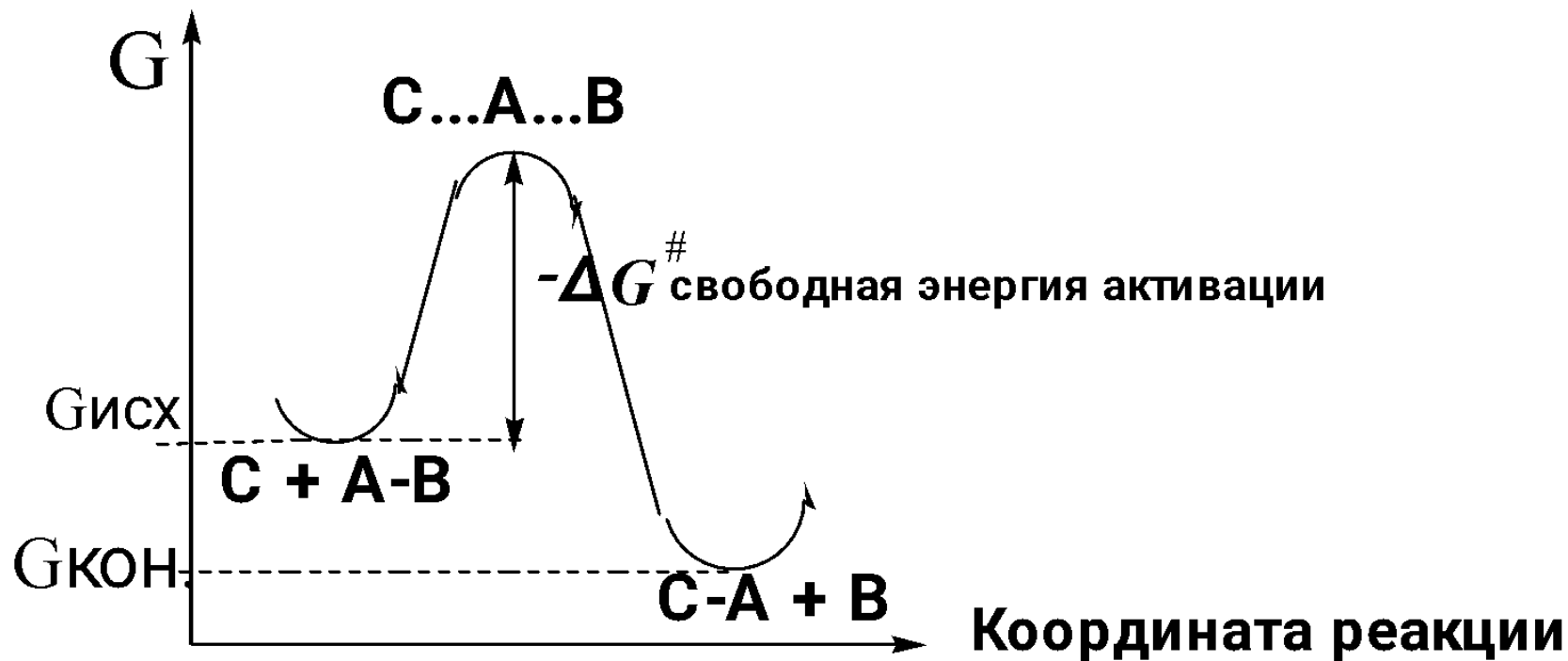
**Обратимые реакции протекают одновременно и независимо в прямом и обратном направлениях, а в одном направлении – необратимые.**

# Теория переходного состояния

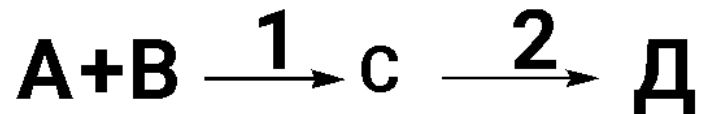
- При переходе от исх. реагентов к продуктам реагирующая система должна пройти через некоторое состояние, отвечающее макс. энергии, т. е. пройти через энергетический барьер:



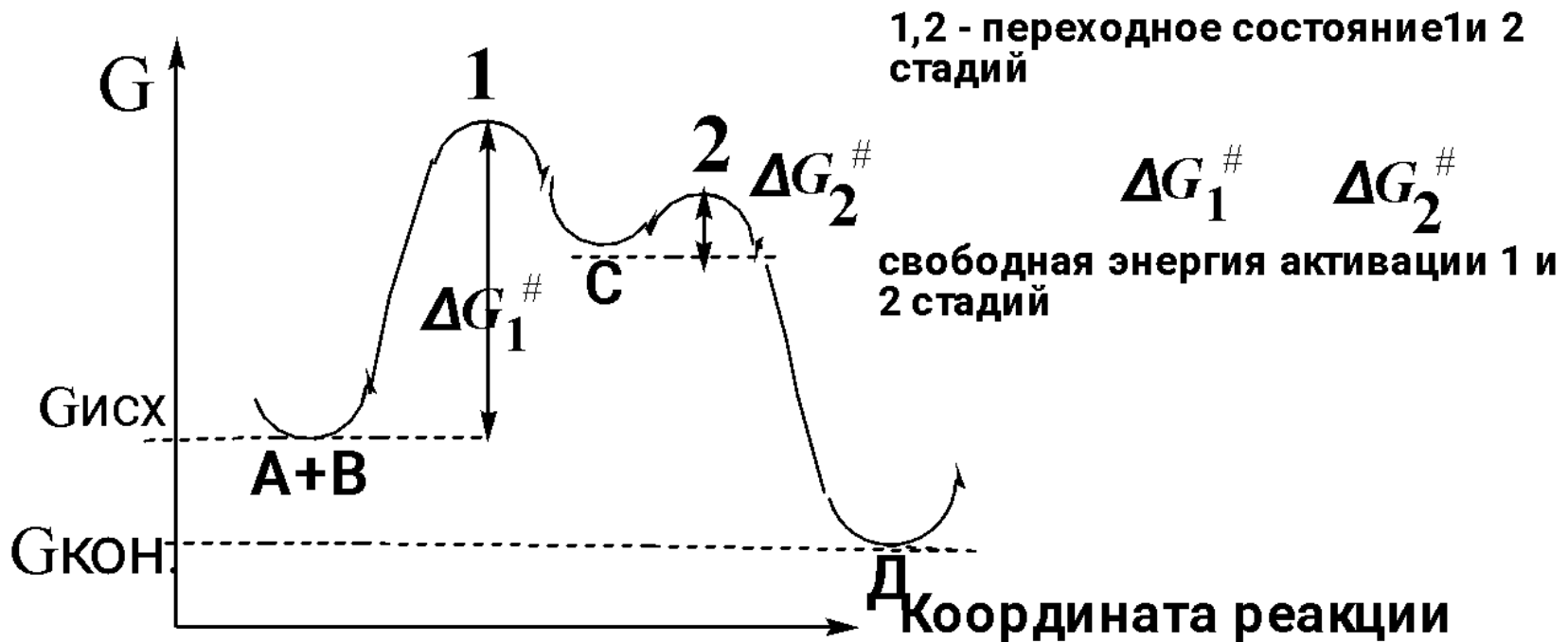
# Энергетическая кривая одностадийной химической реакции (Энергетический профиль реакции)



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



Энергетическая кривая двухстадийной химической реакции. (Энергетический профиль реакции)





Первая стадия будет скоростью лимитирующей, так как:

$$\Delta G_1^\ddagger > \Delta G_2^\ddagger$$

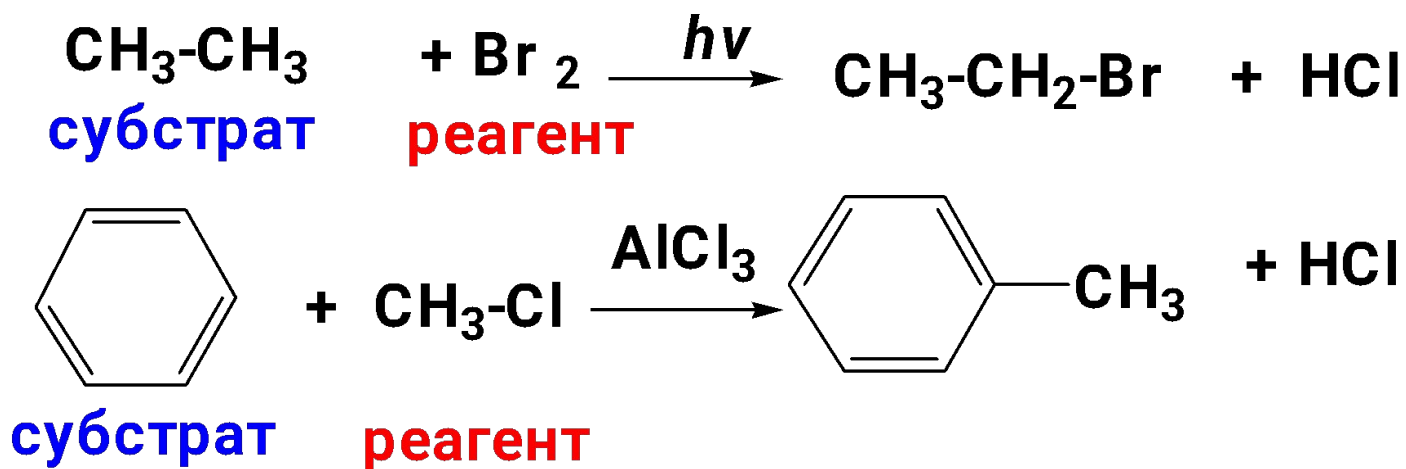
Скорость химических реакций определяется относительной стабильностью интермедиатов, образующихся в лимитирующей стадии химического превращения.

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, а сам этот атом углерода называется реакционным центром;

- реагент – молекула или частица, которая атакует атом углерода в субстрате.



Реагентом в реакции двух органических молекул будет то вещество, у которого связь более полярна.

# Типы реагентов

Радикальные – свободные атомы или частицы с неспаренным электроном.

Электрофильные – частицы, которые принимают электронную пару (любят электроны).

Нуклеофильные – реагенты, которые отдают электронную пару (любят ядро).

## Радикалы R

Частицы со свободными электронами:

1. *Атомы*



.

2. *Группы атомов*

(частицы) с

неспаренным электроном



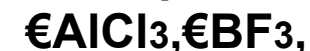
## Электрофилы E<sup>⊕</sup>

Частицы с вакантной орбиталью:

1. *Катионы:*



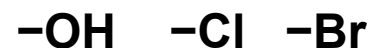
2. *Нейтральные электрофилы:*



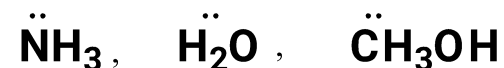
## Нуклеофилы Nu

Частицы со свободными электронами парами:

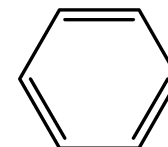
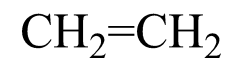
1. *Анионы*



2. *Нейтральные нуклеофилы*



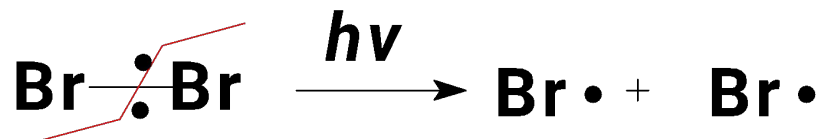
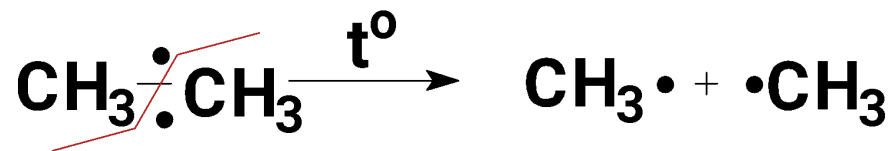
3. *Нейтральные молекулы с подвижными π-электронами*



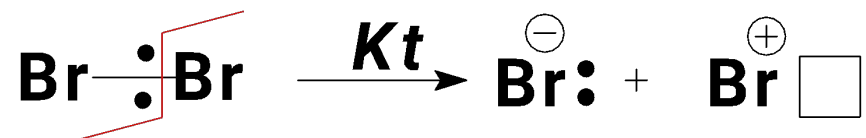
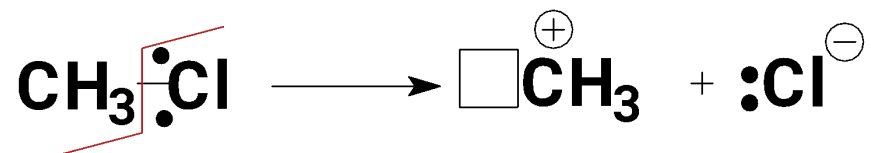
# Классификация органических реакций

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

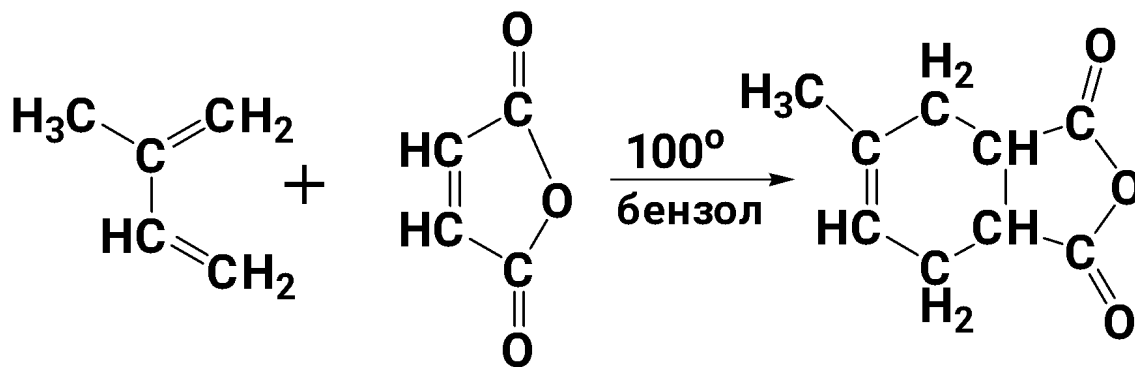
а) радикальные: гомолитический разрыв связей;



## б) ионные: гетеролитический разрыв связей;



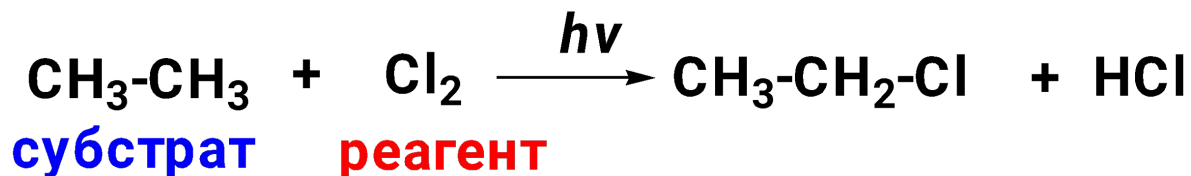
**в) согласованные: разрыв старых и образование новых связей происходит синхронно.**



# Б. По направлению реакции, т.е. результат конечного химического превращения:

1). Замещения S –

происходит замещения атома или группы атомов  
в молекуле на другой атом или группу атомов:



SR – алканы

SE – арены

SN – галогеноуглеводороды и  
спирты

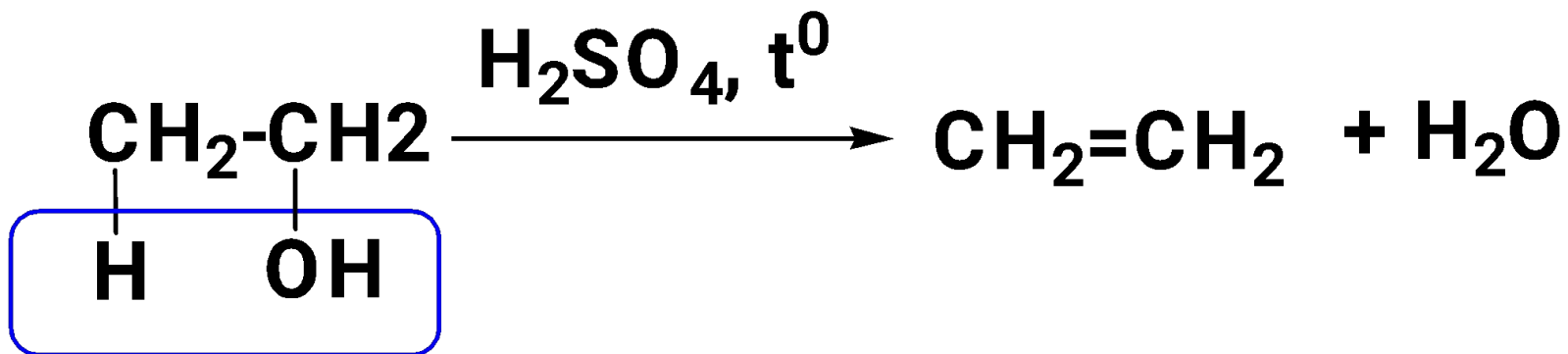


**2). Присоединения А – происходит присоединение молекул или частиц по месту разрыва кратных связей:**

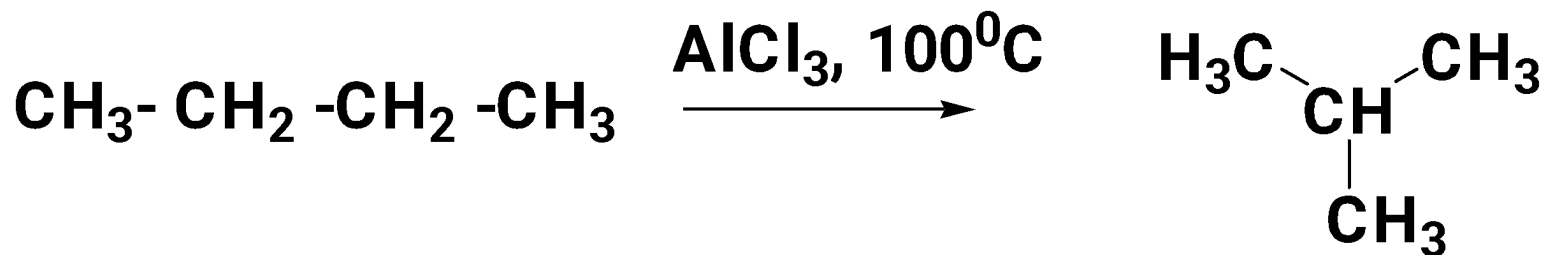


АЕ – ненасыщенные  
УВ  
АН – альдегиды и  
кетоны

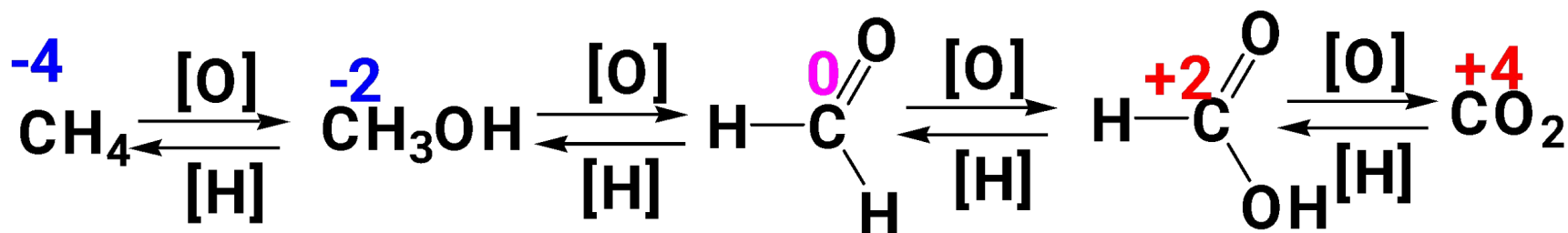
3). Отщепления (элиминирования) E – происходит отщепление двух групп или атомов от одного и того же вещества:



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



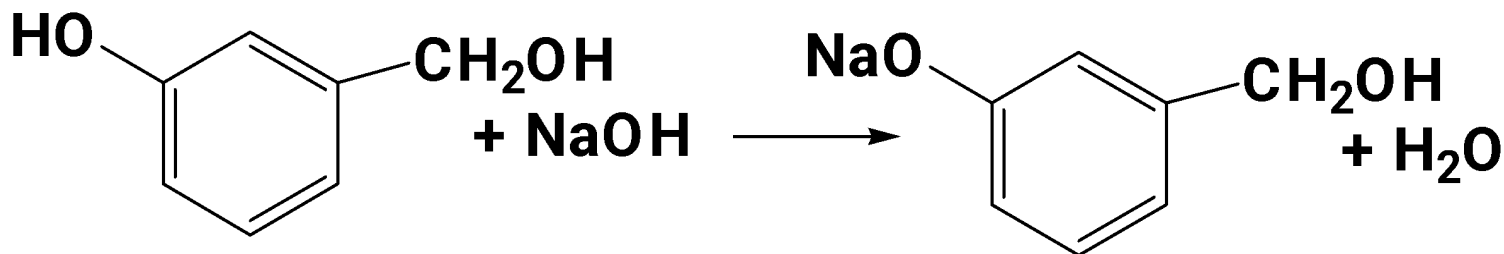
5). Окислительно-восстановительные – происходит переход электронов от органического субстрата (восстановителя) к реагенту – окислителю, или наоборот:



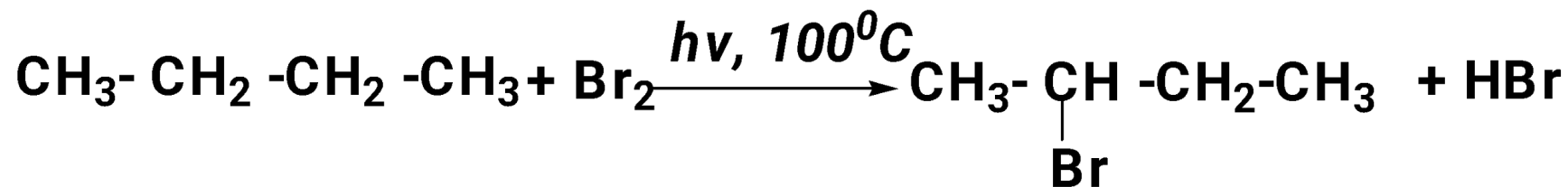
В ОВР – меняется степень окисления углерода.

# Селективность органических реакций

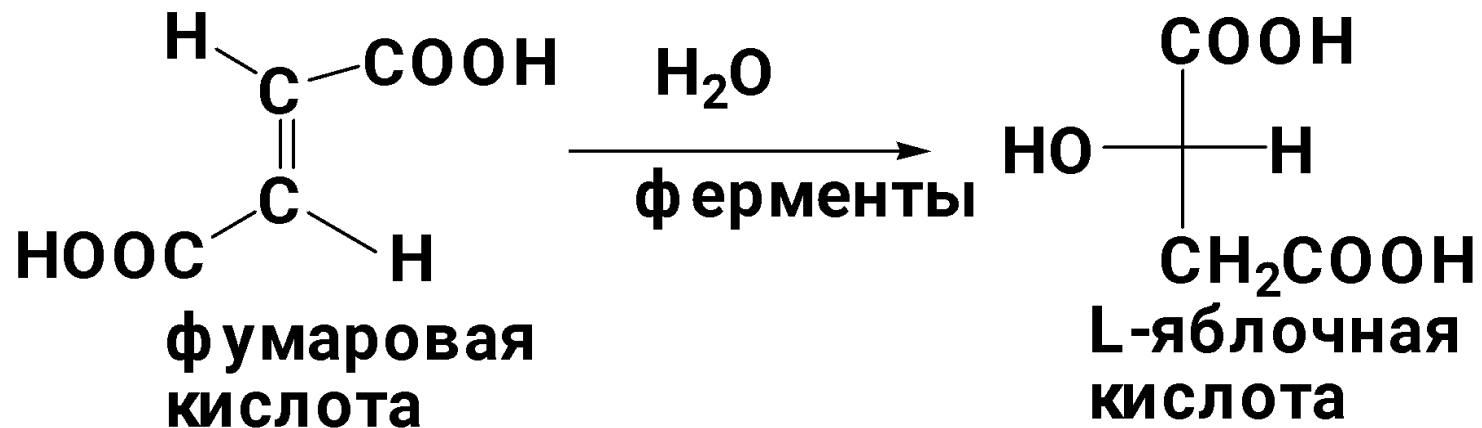
- Хемоселективность – предпочтительное протекание реакции по одной из родственных функциональных групп:



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



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

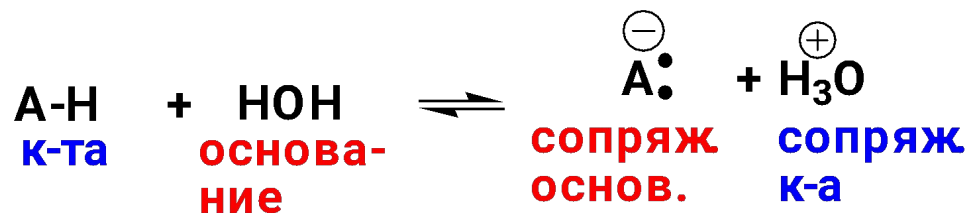
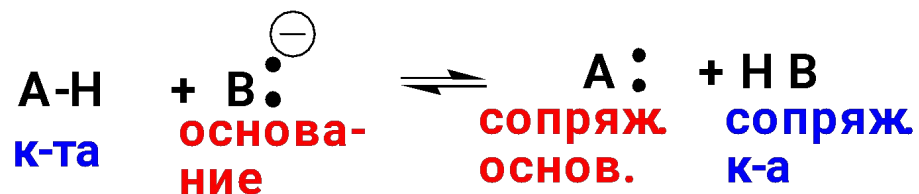


# Кислотные и основные свойства органических соединений

Теория Бренстеда-Лоури :

КИСЛОТА – донор протона,

ОСНОВАНИЕ – акцептор протона:



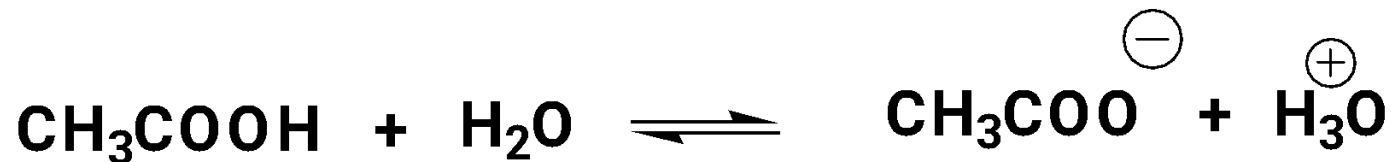


**Ka –характеризует силу кислоты.  
Показатель кислотности pKa = – lg Ka.**

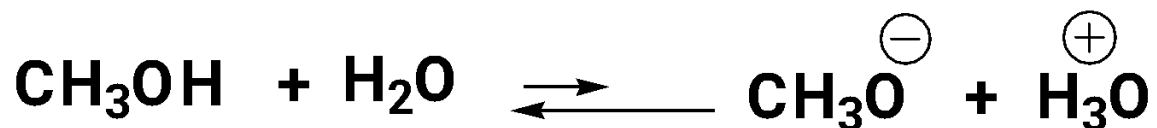
$$K_a = \frac{[A^{\ominus}] [H_3O^{\oplus}]}{[A-H] [HOH]}$$

**Чем меньше показатель кислотности, тем сильнее кислота.**

| <b>Кислота</b>                                      | <b>pKa</b>       |
|---|------------------|
| <b>Неорганические кислоты</b>                       | <b>&lt; 2</b>    |
| <b>Органические кислоты</b>                         | <b>3,7 – 5,0</b> |
| <b>Угольная кислота H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> | <b>6,4</b>       |
| <b>Фенолы</b>                                       | <b>8 – 11</b>    |
| <b>Спирты</b>                                       | <b>16 – 18</b>   |



Вода более сильная кислота, чем спирты.



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

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

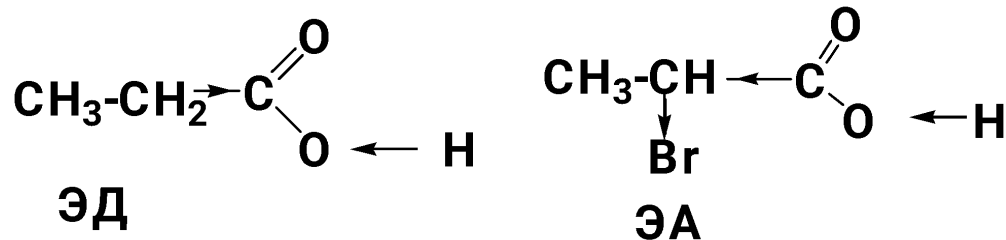
**SH – кислоты – тиолы;**

**NH – кислоты: амины, амиды, имины;**

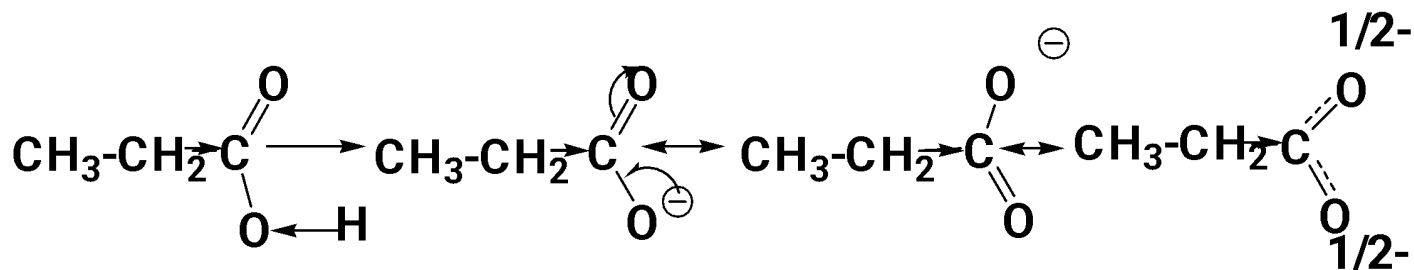
**СН – кислоты: УВ и их производные**

# На величину кислотности влияют:

1. Полярность связи O-H – чем она выше, тем сильнее кислота.  
ЭД – заместители уменьшают полярность связи, следовательно, уменьшают кислотность; ЭА-наоборот.



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

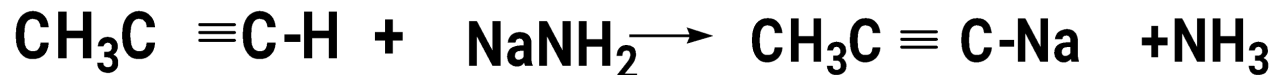


3) Тип гибридизации атома углерода: C-H кислота:

$\text{ЭО } sp^3 < \text{ЭО } sp^2 < \text{ЭО } sp$

Чем выше ЭО атома углерода, тем сильнее кислота.

$\text{H}-\text{CH}_3 < \text{CH}_2=\text{CH}-\text{H} < \text{HC}\equiv\text{C}-\text{H}$



4) Влияние растворителя:

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

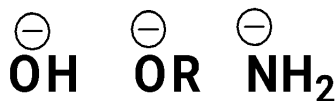
# Основания Бренстеда-Лоури:

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

нейтральные  
молекулы



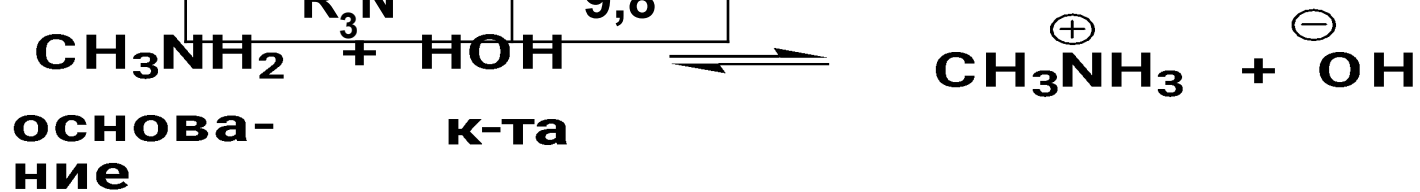
анионы



*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

| Основани<br>е     | $pK_B$ |
|-------------------|--------|
| НОН               | - 1,7  |
| ROH               | - 2    |
| ArOH              | -6     |
| ROR               | -3,5   |
| NH <sub>3</sub>   | 9,2    |
| RNH <sub>2</sub>  | 10,6   |
| R <sub>2</sub> NH | 10,7   |
| R <sub>3</sub> N  | 9,8    |



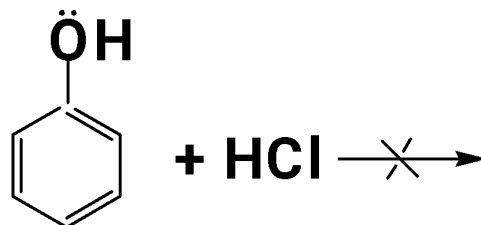
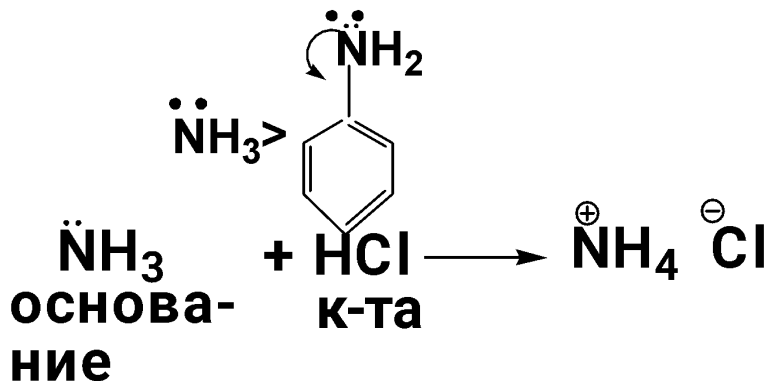
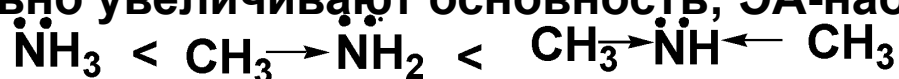
Уравнение показывает, что аминосоединения более сильные основания, чем вода.

# На величину основности влияют:

1). Природа основного атома: ЭО :S < ЭО :N < ЭО :O

2). Характер заместителей основного атома:

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



По увеличению основных свойств:

анионы > п- 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  $\pi$ -электронами.

Теория Льюиса охватывает большой круг кислот и оснований.