

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.)

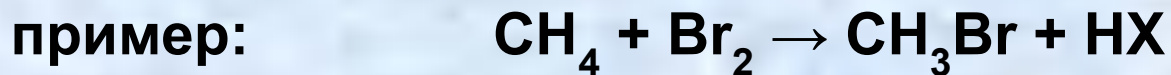
3. По механизмам элементарных стадий (нуклеофильное замещение S_N , электрофильное замещение S_E , свободнорадикальное замещение S_R , элиминирование E – парное отщепление, присоединение A_E , A_N , полимеризация, конденсация и др.)

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

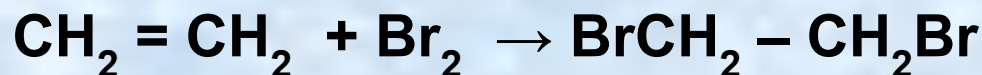
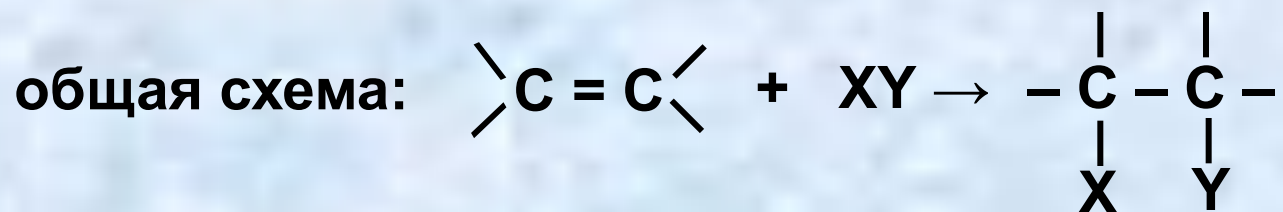
КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

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

1.1. Реакции замещения:



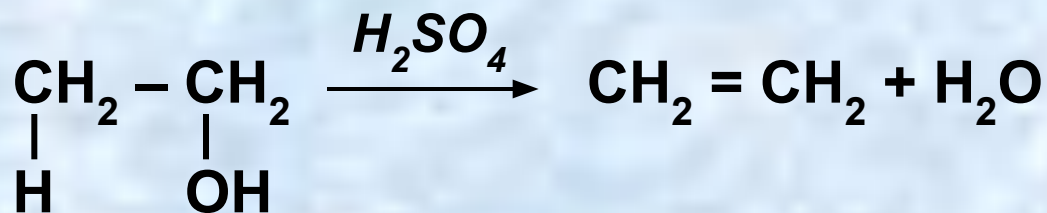
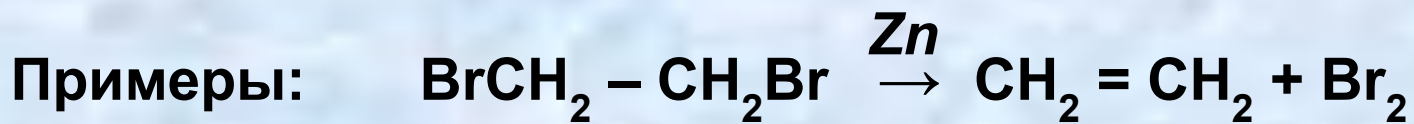
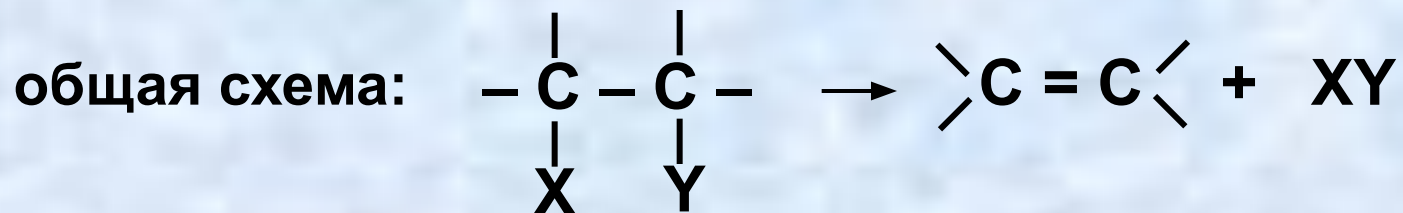
1.2. Реакции присоединения:



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.

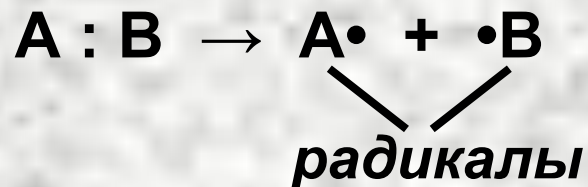
Реакции элиминирования особенно характерны для содержащих электроотрицательные группировки (HCl, H₂O).

ТИПЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

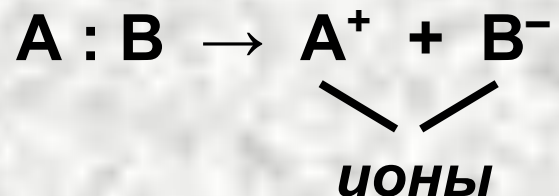
2. Классификация реакций по их механизму:

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.*

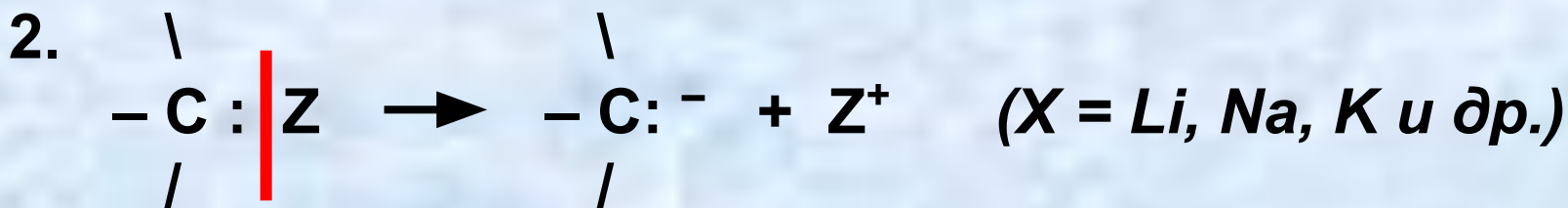
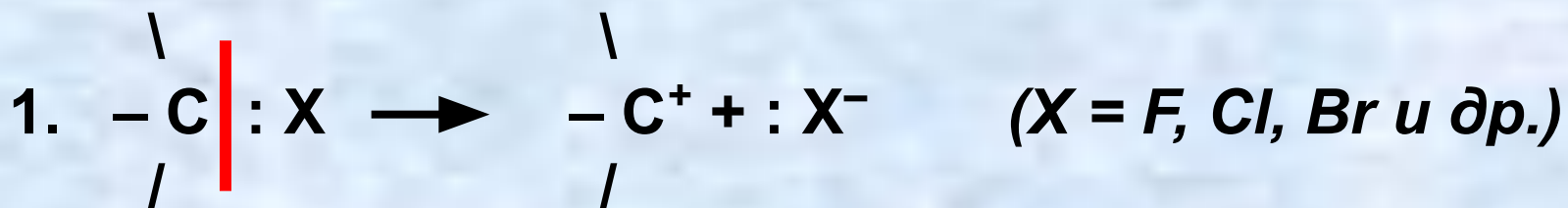
Ионы – частицы, несущие электрический заряд; их два сорта:

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

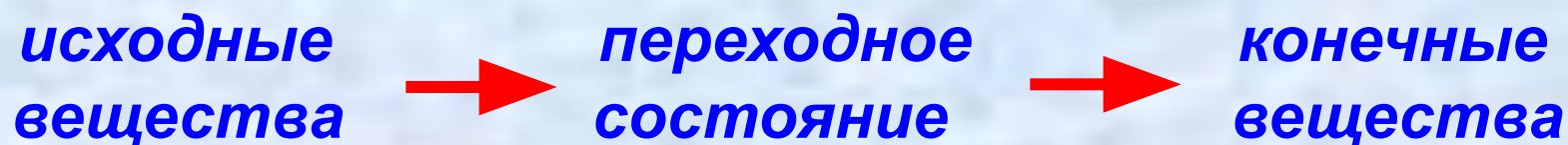
Чтобы между двумя частицами произошла реакция необходимы определенные условия:

- 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).

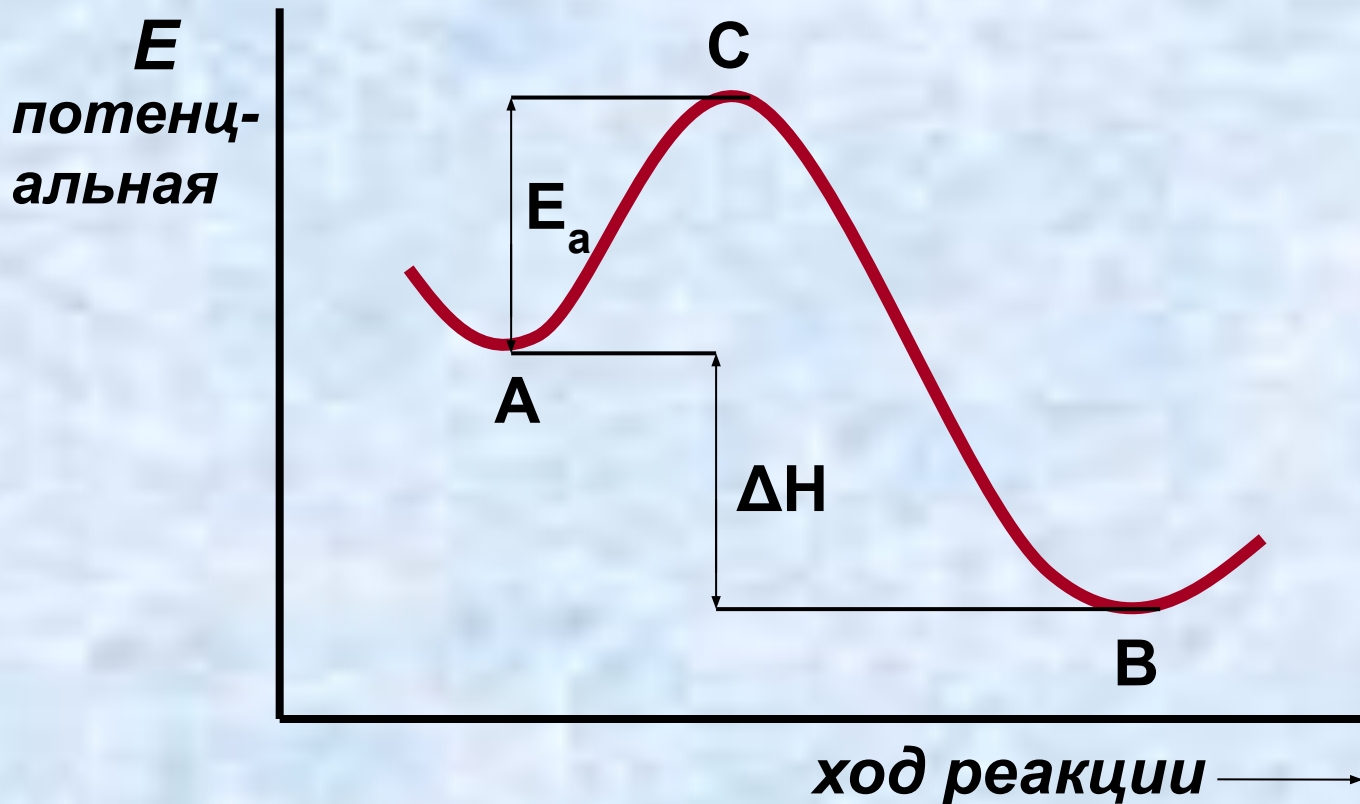
ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

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;
- ΔH – 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

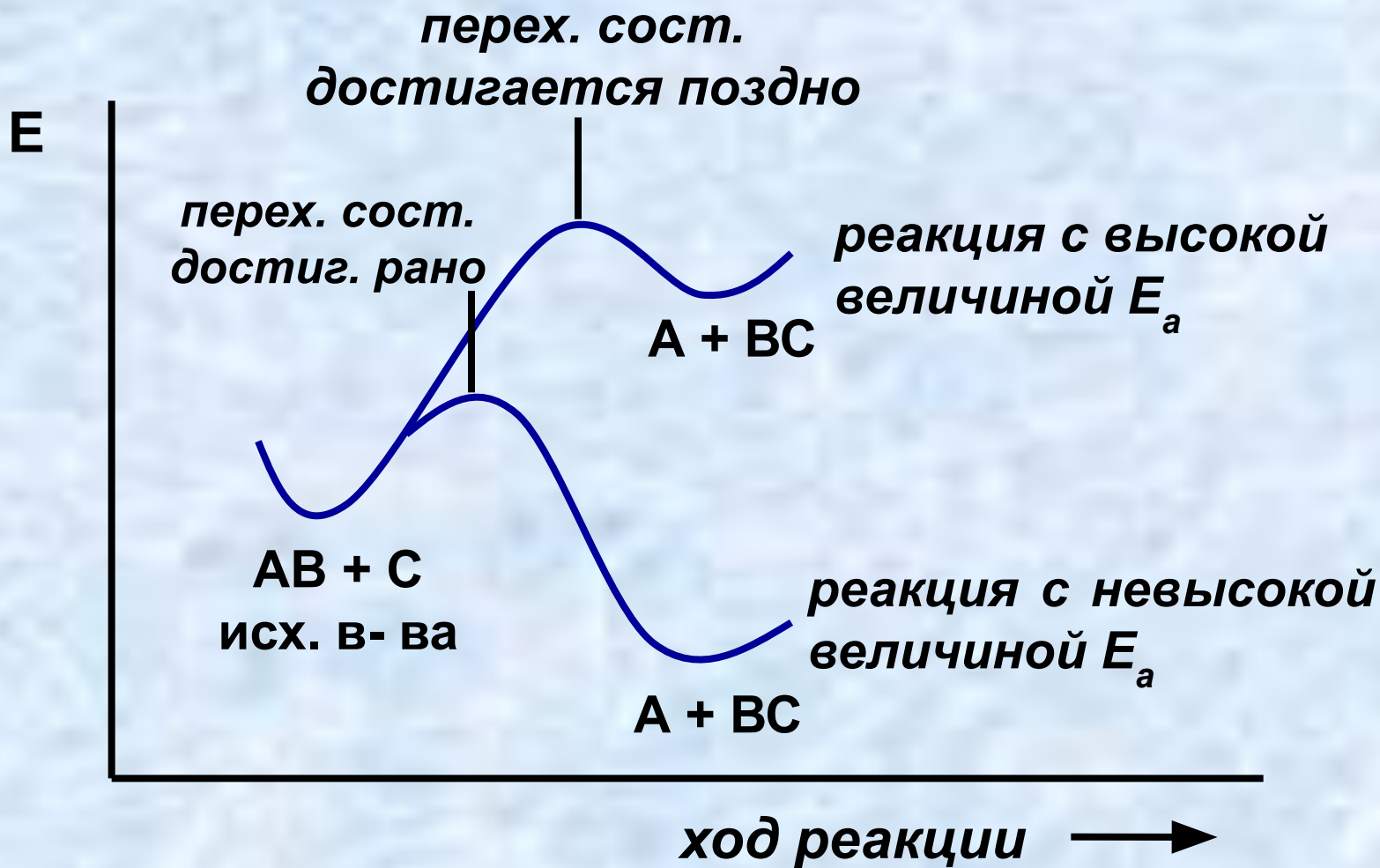
Для практического использования постулата Хэммонда более удобной является формулировка:

«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.*

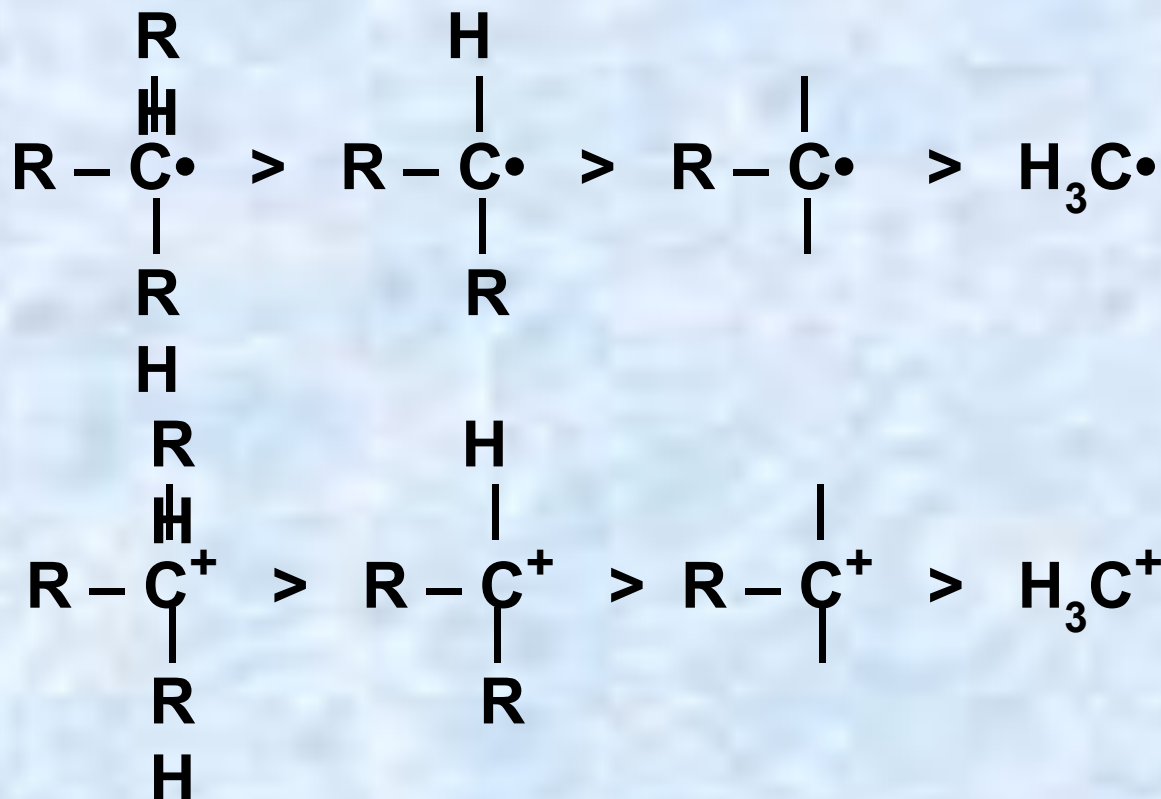
Экспериментально показано, что легкость образования радикалов и ионов определяется их устойчивостью: чем устойчивее радикал или ион, тем легче он образуется.

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, 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.*

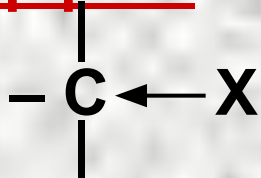
- I – эффект

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

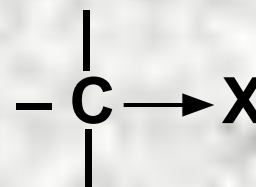
ИНДУКЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ (*I* – ЭФФЕКТ)

ПРИМЕРЫ:

+ *I* – эффект:
эффект:



- *I* -

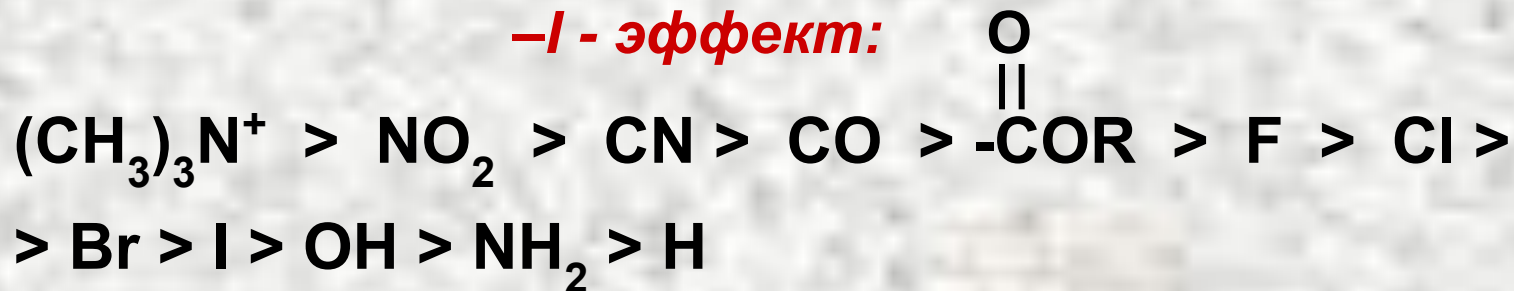


Знак и величину *I* – эффекта заместителей X оценивают по электроотрицательности элементов, связанных ковалентной σ -связью.

*+*I* – эффект:*



*-*I* - эффект:*



МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ (M – ЭФФЕКТ)

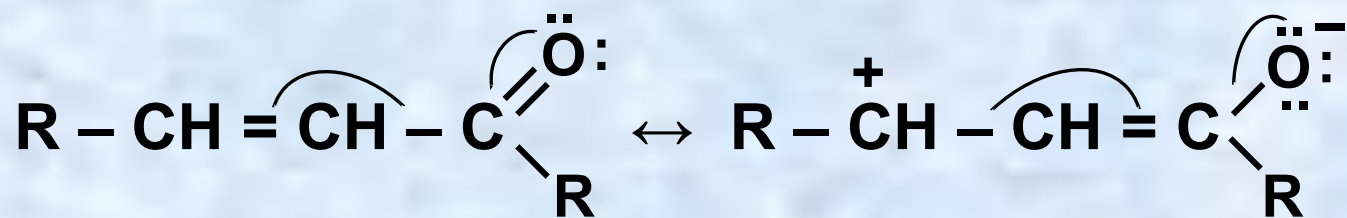
Мезомерный эффект означает смещение π-электронов, а также неподеленных электронных пар атомов сильно электроотрицательных элементов (O, N, S).

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 π-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

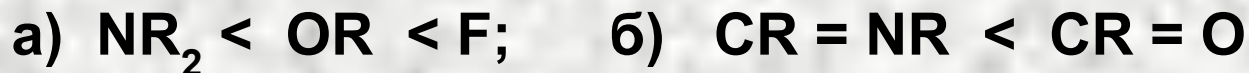
+M – эффект: $\text{H} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{OCH}_3 < \text{OH} < \text{NH}_2 < \text{O}^-$
доноры электронов

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_3 -группы (+I – эффект)



Величина и знак M – эффекта (правила)

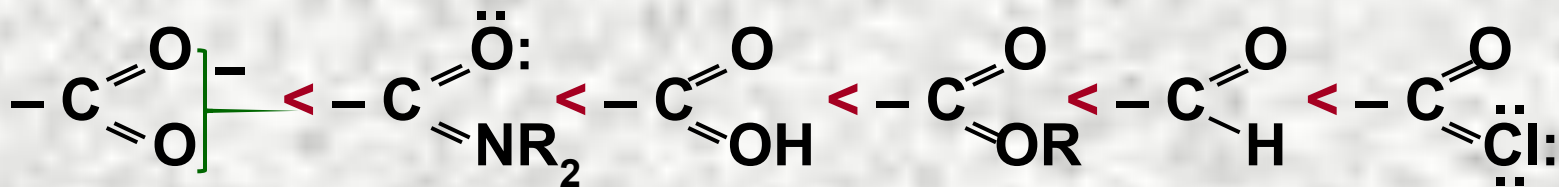
1) M – эффект тем выше, чем больше заряд заместителя, т.е. ионы обладают очень сильным M – эффектом.



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



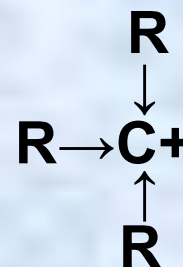
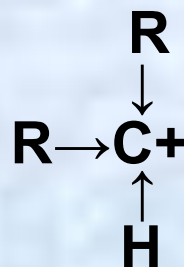
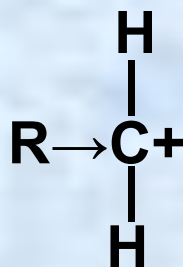
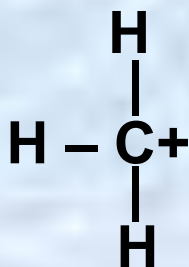
3) $-M$ – эффект тем сильнее, чем меньше внутренняя мезомерия элементов.



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



УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБКАТИОНОВ

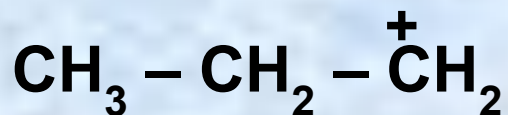


Алкильная группа ($\text{R} \rightarrow$), связанная с атомом углерода, несущим положительный заряд, стремится подать электроны на этот атом углерода (+I – эффект) и, таким образом, в какой-то мере погасит (уменьшит) его положительный заряд; при этом сама алкильная группа становится в какой-то степени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

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

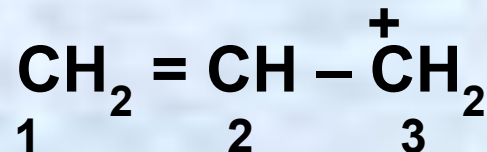
УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБКАТИОНОВ

ДРУГОЙ ПРИМЕР:



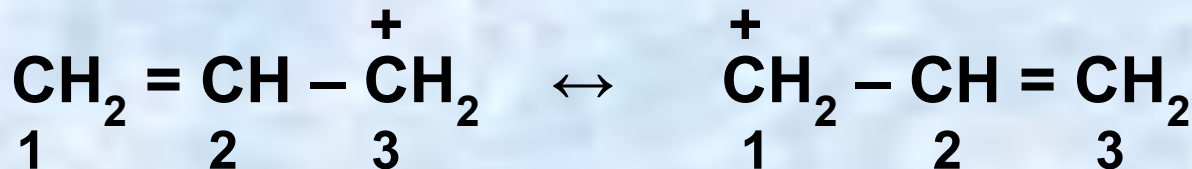
пропил-катион

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:

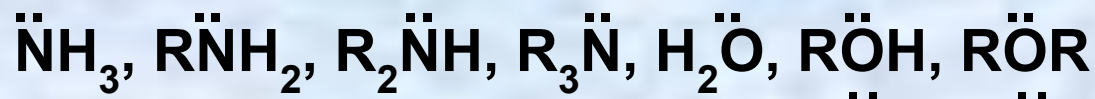
молекулы, относительно невысокое сродство которых к электрону может быть повышено в результате их комплексообразования с сильными электрофилами (AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 , H^+ , Mn^+), хлорангидриды кислот (CH_3COCl), галогенпроизводные углеводородов ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$), алкены.

НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ

Нуклеофилы – частицы, имеющие центры с повышенной электронной плотностью.

Сильные нуклеофилы:

анионы с высоким сродством к протону, т.е. анионы слабых кислот (CH_3O^- , OH^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$, NH_2^- , H^- , HS^- , HCO_3^- , CH_3COO^-) и молекулы, содержащие атомы с неподеленной электронной парой



Слабые нуклеофилы:

анионы более или менее сильных кислот (Cl^- , Br^- , I^- , HSO_4^- , CNS^- , H_2PO_4^-), молекулы с гетероатомом, неподеленные электронные пары которого участвуют в сопряжении с соседними молекулами π -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 (H_3O^+ , 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.

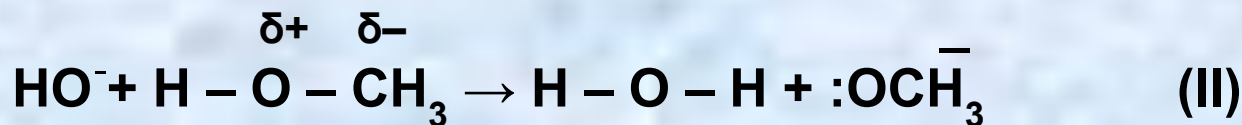
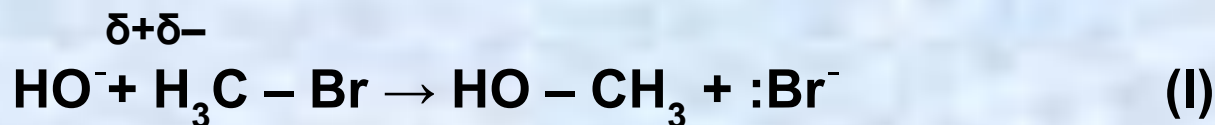
НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ = f (ОСНОВНОСТЬ, ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ)

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.*

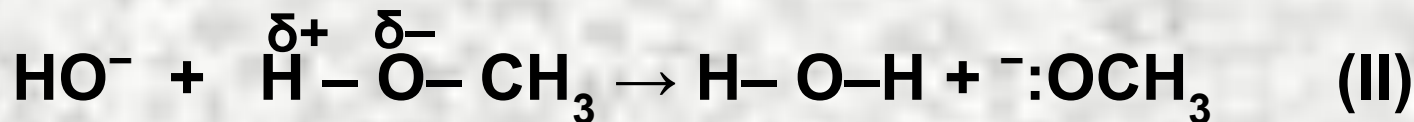
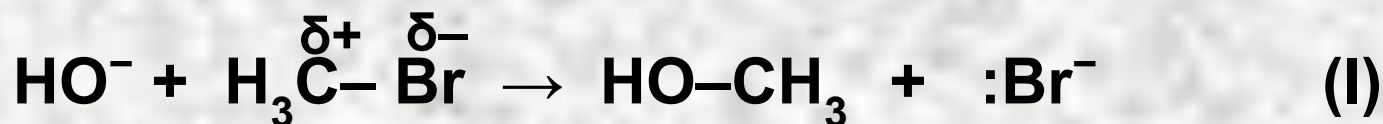
Все нуклеофилы являются и основаниями, хотя они могут и не быть хорошими основаниями, т.е. частицами, легко присоединяющими протоны.

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**.

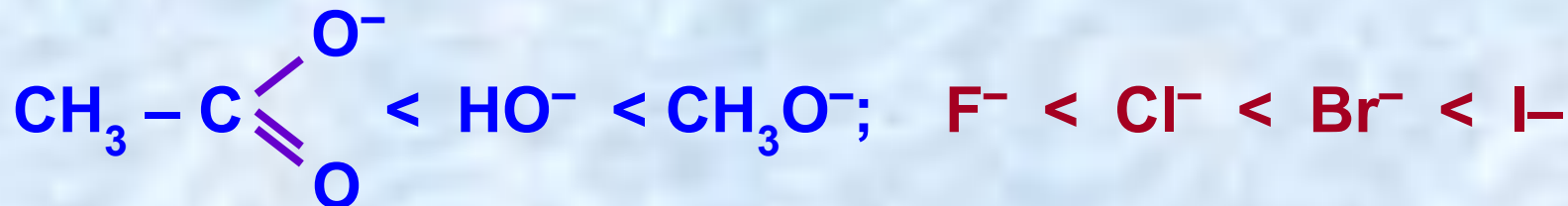
Все нуклеофилы являются основаниями, хотя они могут и не быть хорошими основаниями, т.е. частицами, легко присоединяющими протоны.

НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ

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

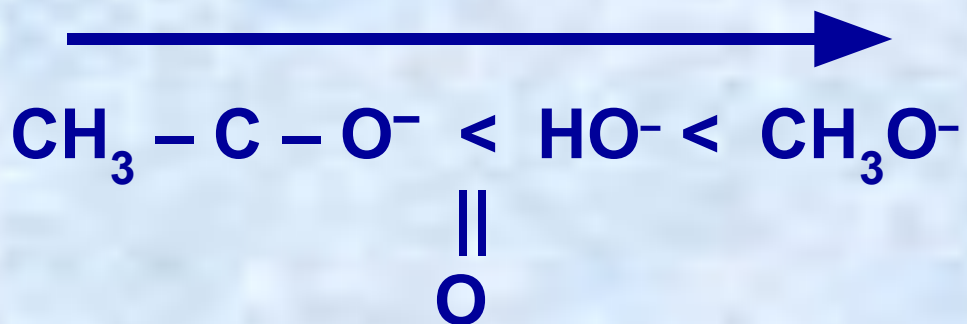
нуклеофильность = f (основность, поляризуемость)

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

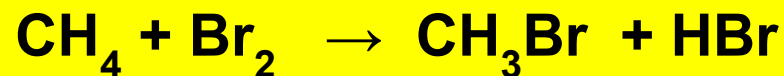
НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ

End

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1. Классификация по результатам:

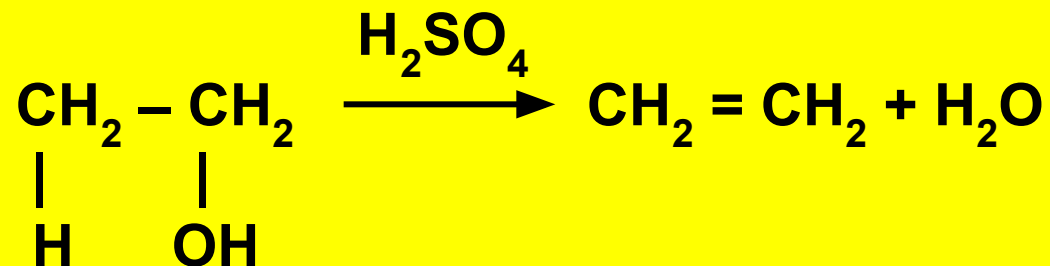
1. 1. Реакции замещения:



1. 2. Реакции присоединения:



1. 3. Реакции отщепления:

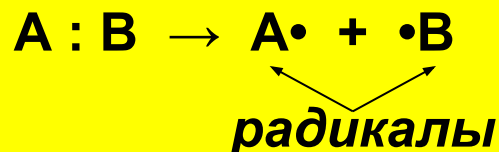


КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

2. Классификация реакций по их механизму:

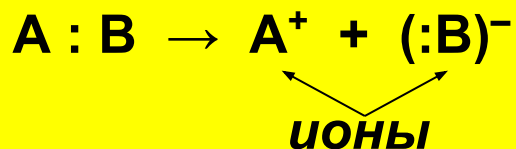
В этом случае ориентируются на способ разрыва ковалентной связи. Этим способов два:

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).