



*Виды частиц в
органической химии.
Типы реакций.*

*Учитель химии
МБОУ «Центр образования №2»
Семина Галина Анатольевна*

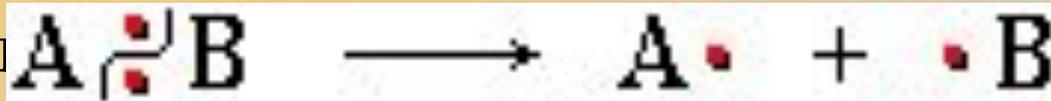


Классификация реакций по механизму разрыва связей

В зависимости от способа разрыва ковалентной связи в реагирующей молекуле органические реакции подразделяются на *радикальные* и *ионные реакции*. Ионные реакции в свою очередь делятся по характеру реагента, действующего на молекулу, на *электрофильные* и *нуклеофильные*.

Разрыв связи, при котором каждый атом получает по од

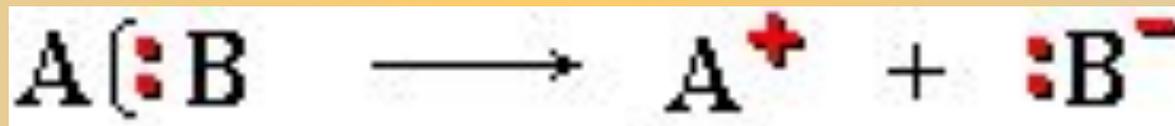
называется *гомолитическим*:



образуются *свободные радикалы*.



- Если при разрыве связи общая электронная пара остается у одного атома, то такой разрыв называется *гетеролитическим*:



- В результате образуются разноименно заряженные ионы - *катион и анион*.
- Если заряд иона сосредоточен на атоме углерода, то катион называют *карбокатионом*, а анион - *карбанионом*.



РАЗРЫВ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ



гомолитический



гетеролитический



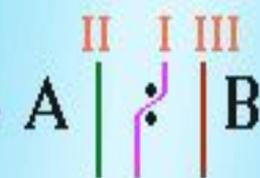
Два типа разрыва ковалентной связи

Гомолитический
разрыв (I)



РАДИКАЛЫ
ИЛИ АТОМЫ

I



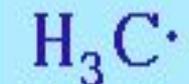
МОЛЕКУЛА

Гетеролитический
разрыв (II, III)



ИОНЫ

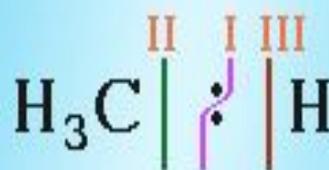
Например:



радикал
метил

атомарный
водород

I



МЕТАН

II

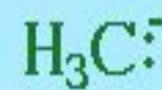


метил-
катион



гидрид-
ион

III



метил-
анион



протон

Гомолитический разрыв более характерен для неполярных и слабополярных связей, а гетеролитический - для полярных.



Органические ионы и радикалы



- Органические катионы, анионы и свободные радикалы являются *неустойчивыми промежуточными частицами*. Они возникают при разрыве ковалентных связей на некоторых стадиях в сложных реакциях и сразу же вступают в дальнейшие превращения.
- Относительная устойчивость и, следовательно, вероятность образования той или иной частицы определяются возможностью рассредоточения (*делокализации*) заряда в ионе или неспаренного электрона в радикале.

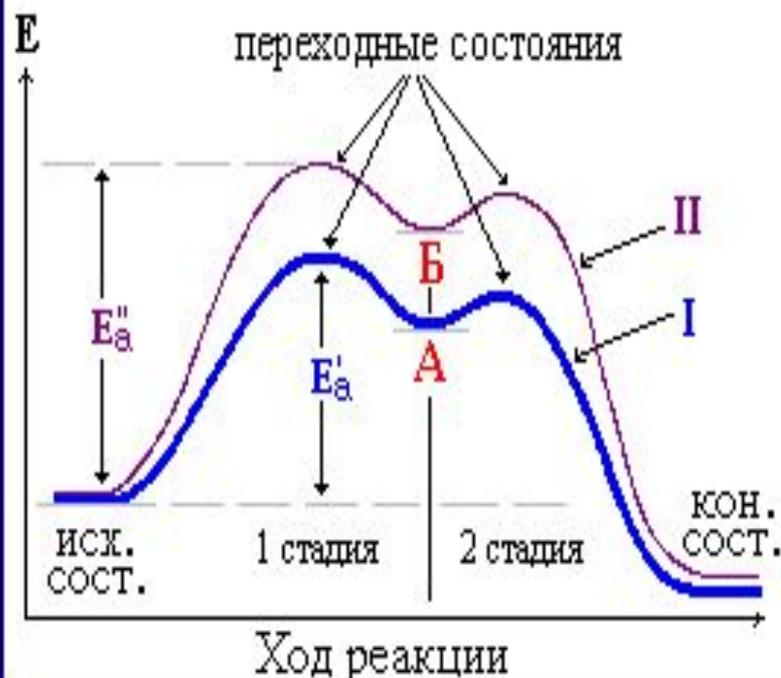
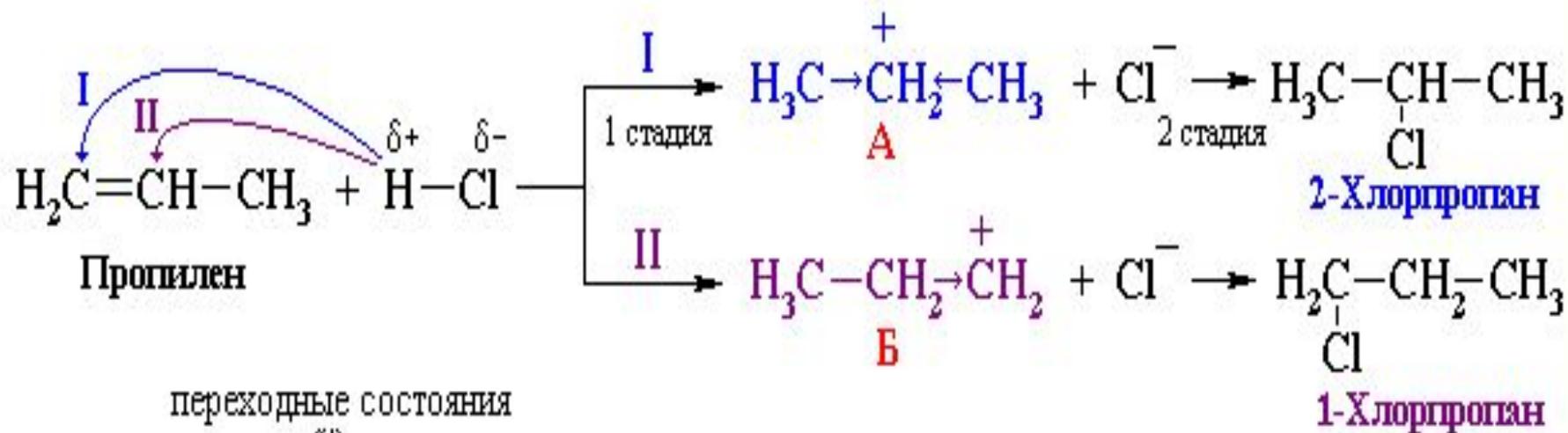


Органические ионы и радикалы



- От устойчивости промежуточных частиц зависит *направление реакции*. Чем ниже энергия промежуточной частицы (т.е. больше устойчивость), тем меньше энергия активации ее образования. Это в значительной степени определяет направление реакции в соответствии с правилом:
- **реакция идет через образование наиболее устойчивых промежуточных частиц.**

Влияние устойчивости промежуточного катиона на направление реакции



Направление **I** преобладает, т.к. промежуточный катион **A** более устойчив (две метильных группы CH_3 в большей степени компенсируют недостаток электронов, т.е. заряд \oplus , чем одна группа этил CH_3CH_2). Группы CH_3 и CH_3CH_2 проявляют $+\text{I}$ -эффект (повышают электронную плотность на атоме углерода).

Энергия **A** ниже, чем **B**. Соответственно, $E_a' < E_a''$.



Радикальные реакции

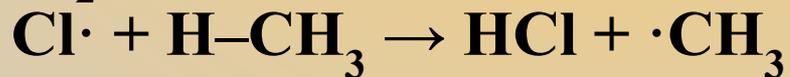


- Реакции, в которых происходит *гомолитический* разрыв связей и образуются свободно-радикальные промежуточные частицы, называются *радикальными реакциями*.
- Пример - реакция *радикального замещения* при хлорировании метана:

Общая схема реакции:



Стадии процесса:





Радикальные реакции



- Реакции с участием свободных радикалов характерны для соединений с *неполярными и слабополярными связями*.

Такие связи (например, C–C, C–H, Cl–Cl, O–O и т.п.) склонны к гомолитическому разрыву.

- *Условия проведения радикальных реакций:*
- повышенная температура (часто реакцию проводят в газовой фазе),
- действие света или радиоактивного излучения,
- присутствие соединений - источников свободных радикалов (инициаторов),
- неполярные растворители.
-



Ионные реакции



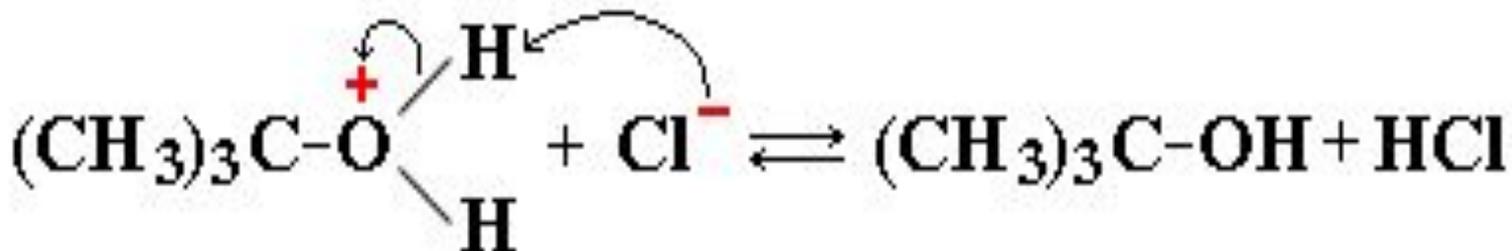
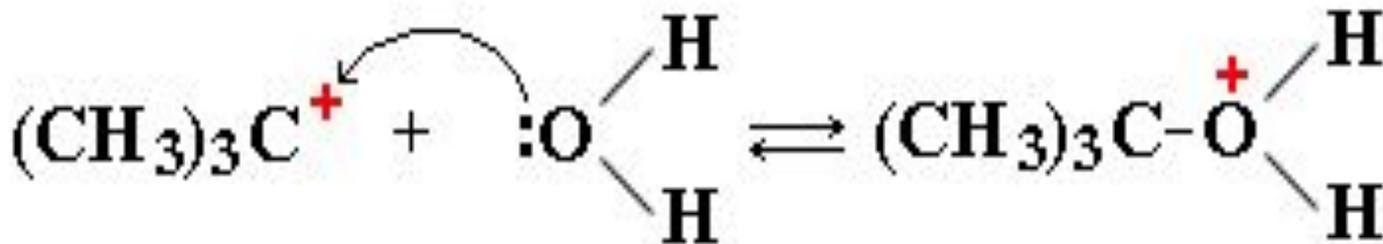
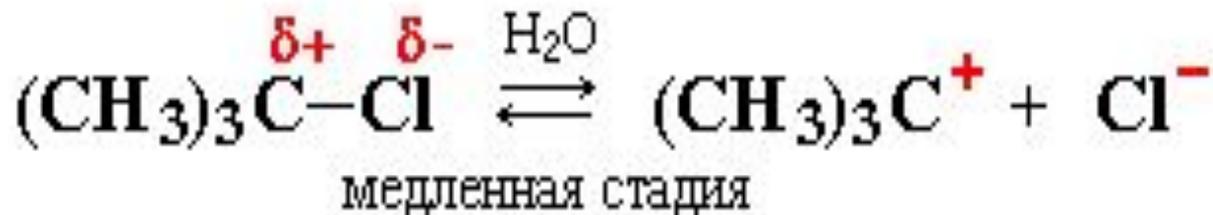
- Реакции, в которых происходит *гетеролитический* разрыв связей и образуются промежуточные частицы ионного типа, называются *ионными реакциями*.
- Такие реакции характерны для соединений с полярными связями (C-O, C-N, C-Cl) и связями с высокой поляризуемостью (C=C, C=C-C=C, C=O и т. п.), благодаря их склонности к гетеролитическому разрыву.
- Пример ионной реакции - гидролиз 2-метил-2-хлорпропана (триметилхлорметана, *трет-*бутилхлорида)



• Общая схема реакции:



Стадии процесса:





- Органические катионы и анионы - неустойчивые промежуточные частицы.



- В отличие от неорганических ионов, постоянно присутствующих в водных растворах и расплавах, они возникают только в момент реакции и сразу же вступают в дальнейшие превращения.

Условия ионных реакций: невысокая температура;

- полярные растворители, способные к сольватации образующихся ионов.
- Действие света или радиоактивного излучения не влияет на скорость ионных реакций.
- По характеру реагента, действующего на молекулу, ионные реакции делятся на *электрофильные* и *нуклеофильные*.





Электрофильные реакции



- **Электрофильной** называется реакция, в которой молекула органического вещества подвергается действию **электрофильного реагента**.
- Электрофильные ("любящие электроны") реагенты или **электрофилы** - это частицы (катионы или молекулы), имеющие свободную орбиталь на внешнем электронном уровне.
Примеры электрофильных частиц:
 H^+ , CH_3^+ и другие карбокатионы, NO_2^+ , $ZnCl_2$, $AlCl_3$.
- Незаполненность внешнего электронного уровня в электрофиле показана на примере $AlCl_3$.



Электрофильное присоединение:



Стадии:



- Механизм электрофильного присоединения обозначается символом **Ad_E** (по первым буквам английских терминов: Ad – addition [присоединение], E – electrophile [электрофил]).



Электрофильное замещение:

- $$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{NO}_2^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}^+$$
- (электрофил - NO_2^+)
Катион NO_2^+ образуется в смеси конц. кислот HNO_3 и H_2SO_4 .
- Обозначение механизма - S_E (S – substitution [замещение]).
-





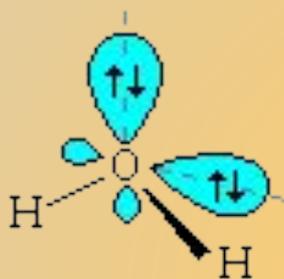
Нуклеофильные реакции



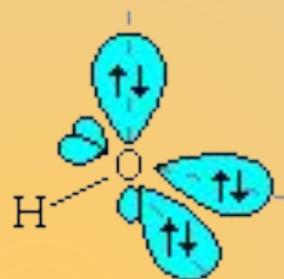
- **Нуклеофильной** называется реакция, в которой молекула органического вещества подвергается действию **нуклеофильного реагента**.
- Нуклеофильные ("любящие ядро") реагенты, или **нуклеофилы** - это частицы (анионы или молекулы), имеющие неподеленную пару электронов на внешнем электронном уровне.
- Примеры нуклеофильных частиц:
- **OH^- , Cl^- , Br^- , CN^- , H_2O , CH_3OH , NH_3 .**



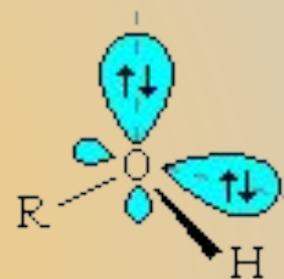
Строение некоторых нуклеофильных реагентов



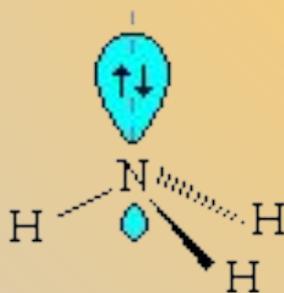
Вода



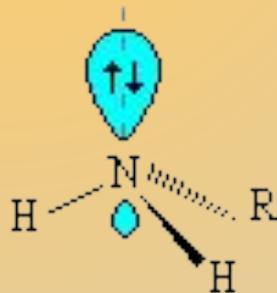
Гидроксид-анион



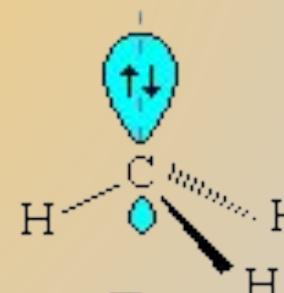
Спирт



Аммиак



Амин



Метил-анион



Нуклеофильные реакции

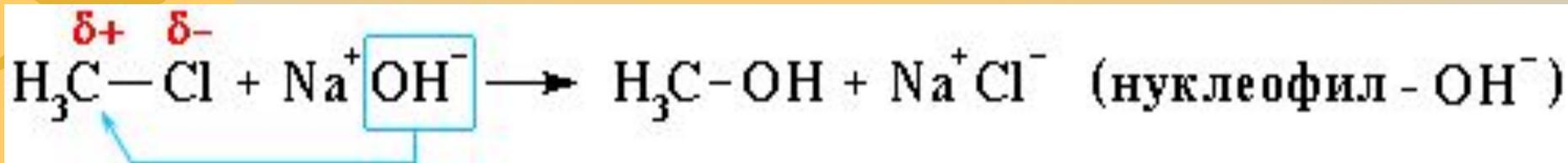
- Благодаря подвижности π -электронов, нуклеофильными свойствами обладают также молекулы, содержащие π -связи: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, C_6H_6 и т.п. (Между прочим, это объясняет, почему этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ и бензол C_6H_6 , имея неполярные углерод-углеродные связи, вступают в ионные реакции с электрофильными реагентами).





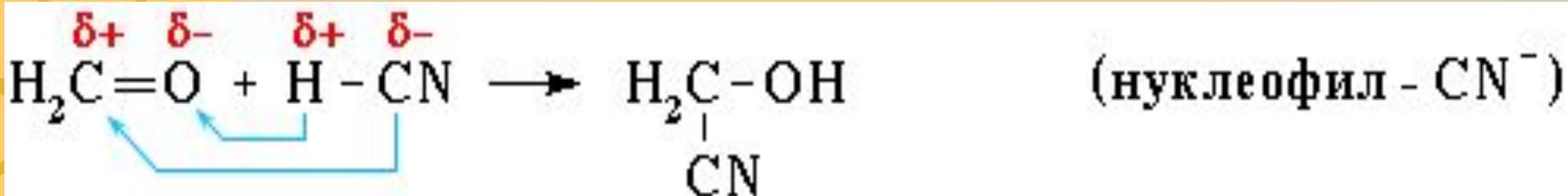
Примеры нуклеофильных реакций

Нуклеофильное замещение:



Механизм нуклеофильного замещения обозначается символом S_{N} (по первым буквам английских терминов: S – substitution [замещение], N – nucleophile [нуклеофил]).
Обозначение механизма - Ad_{N} (Ad – addition [присоединение]).

Нуклеофильное присоединение:



Обозначение механизма - Ad_{N} (Ad – addition [присоединение]).