

Механизм реакции

Зачем изучают механизмы реакций

- **Необходимость систематизации огромного числа данных** по реакциям. Исследование механизмов вскрывает сходство между различными реакциями. Это помогает классифицировать реакции, предложить новые и понять невозможность других. Известно ограниченное число типов реакций, которые объединяют многие сотни тысяч самих реакций, что вносит порядок в данную область химии.
- **Оптимизация технологического процесса.** Знание механизма позволяет повысить выход целевых продуктов, что приводит к экономии сырья и капитальных вложений.
- **Прогнозирование.** Если известен тип реакции и ее механизм, то может быть предсказано влияние заместителей в реактантах, изменение условий реакции и растворителя на скорость реакции.
- **Методические.** Элементарные представления о механизме реакции помогают запомнить фактические данные, входящие в объем элементарного курса органической химии.
- **Удовлетворение любознательности.** Распутывание сложного клубка отдельных стадий приносит химику интеллектуальное удовлетворение и эстетическое наслаждение независимо от практического значения полученных результатов.

Проблема определения механизма реакции

- В органической химии используют классификацию реакций, основанную на представлениях об их механизме.
- В этой классификации учитывается:
 - способ разрыва связей,
 - природа интермедиатов,
 - характер реагента и др. факторы.

Понятие механизма введено достаточно давно. Так, уже В.Оствальд в своей монографии [1] оперирует широко понятием механизма реакции, как вполне устоявшемся, не давая его определения

Лимитирующая стадия реакции, сольватная оболочка и определение механизма реакции

- В определениях механизма отсутствует положение о лимитирующей стадии и в большинстве определений нет положения о растворителе, об изменениях сольватной оболочки в процессе химического превращения реагентов в продукты. Что касается последнего, то не вызывает сомнений необходимость включения сольватной оболочки в определение механизма реакции, так как это сделал С.Г.Энтелис.
- Относительно скорость определяющей стадии однозначности нет. Можно полагать, что включение в определение скоростей отдельных стадий будет достаточным. Таким образом она войдет в неявном виде в определение. Включать или не включать в определение механизма реакции скорость определяющую стадию – вопрос принципиальный. От этого будет зависеть классификация органических реакций. Так как нет четкого определения механизма, нет и достаточно универсальной, свободной от внутренних противоречий, классификации органических реакций. Так, имеющие одинаковый механизм реакции в настоящее время из-за рассмотрения лимитирующей стадии включаются в различные типы реакций, например, присоединение синильной кислоты к непредельным углеводородам и карбонильным соединениям.

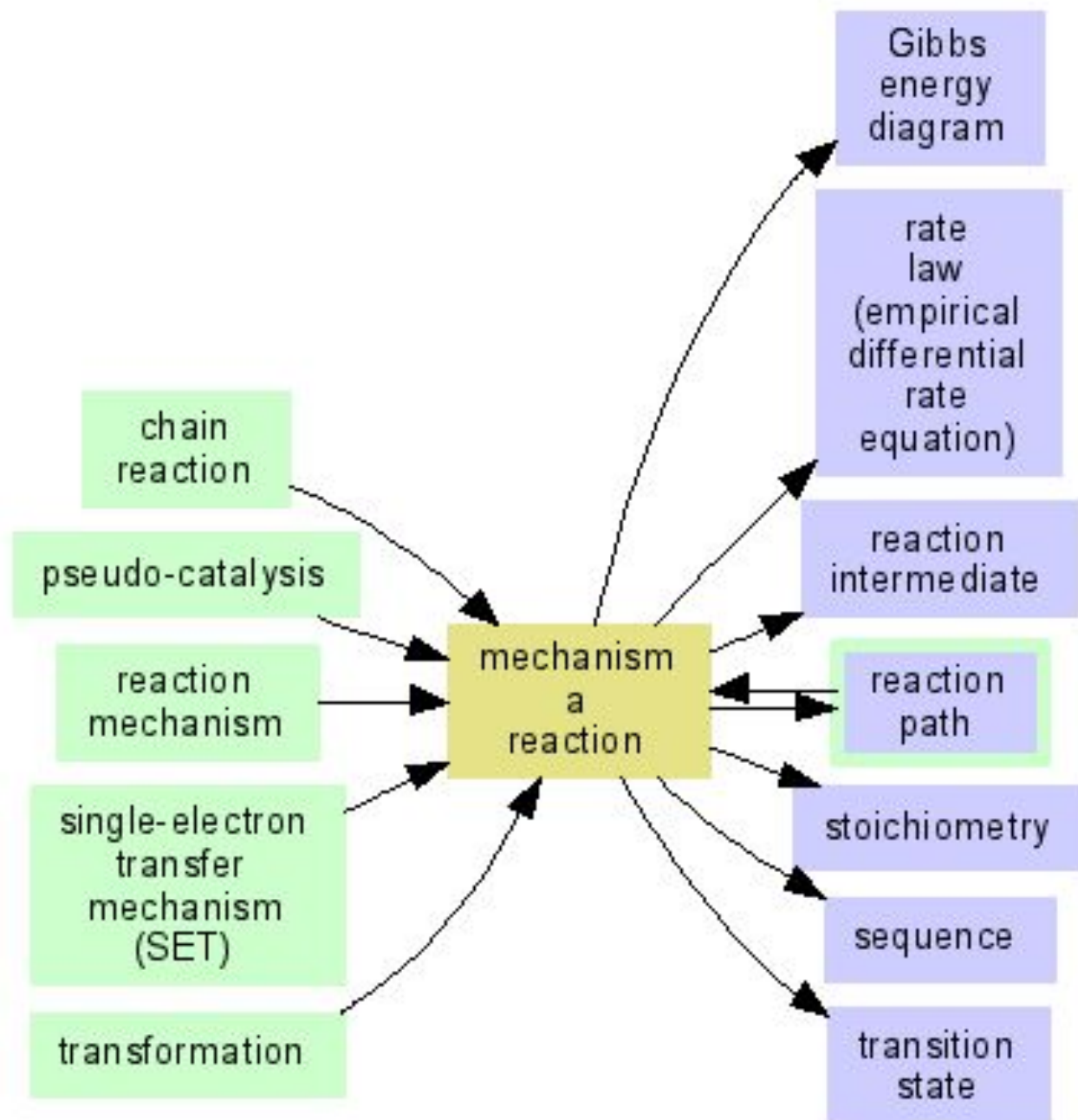
Механизм по IUPAC

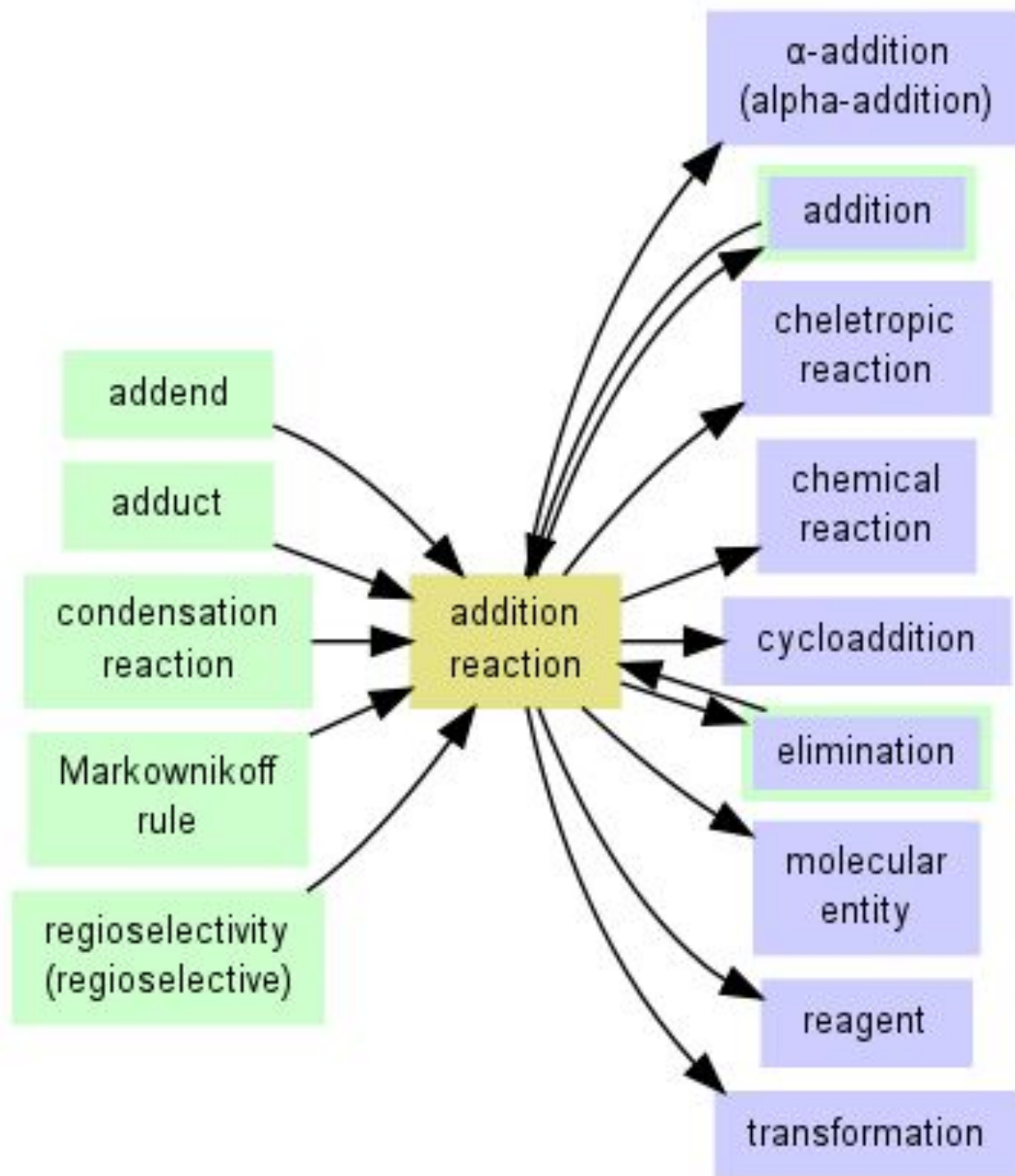
- "A detailed description of the process leading from the reactants to the products of a reaction, including a characterization as complete as possible of the composition, structure, energy and other properties of reaction intermediates" A detailed description of the process leading from the reactants to the products of a reaction, including a characterization as complete as possible of the composition, structure, energy and other properties of reaction intermediates, products and transition states" A detailed description of the process leading from the reactants to the products of a reaction, including a characterization as complete as possible of the composition, structure, energy and other properties of reaction intermediates, products and transition states. An acceptable mechanism of a specified reaction (and there may be a number of such alternative mechanisms not excluded by the evidence) must be consistent with the reaction stoichiometry" A detailed description of the process leading from the reactants to the products of a reaction, including a characterization as complete as possible of the composition, structure, energy and other properties of reaction intermediates, products and transition states. An acceptable mechanism of a specified reaction (and there may be a number of such alternative mechanisms not excluded by the evidence) must be consistent with the reaction stoichiometry, the rate law" A detailed description of the process leading from the reactants to the products of a reaction, including a characterization as complete as possible of the composition, structure, energy and other properties of reaction intermediates, products and transition states. An acceptable mechanism of a specified reaction (and

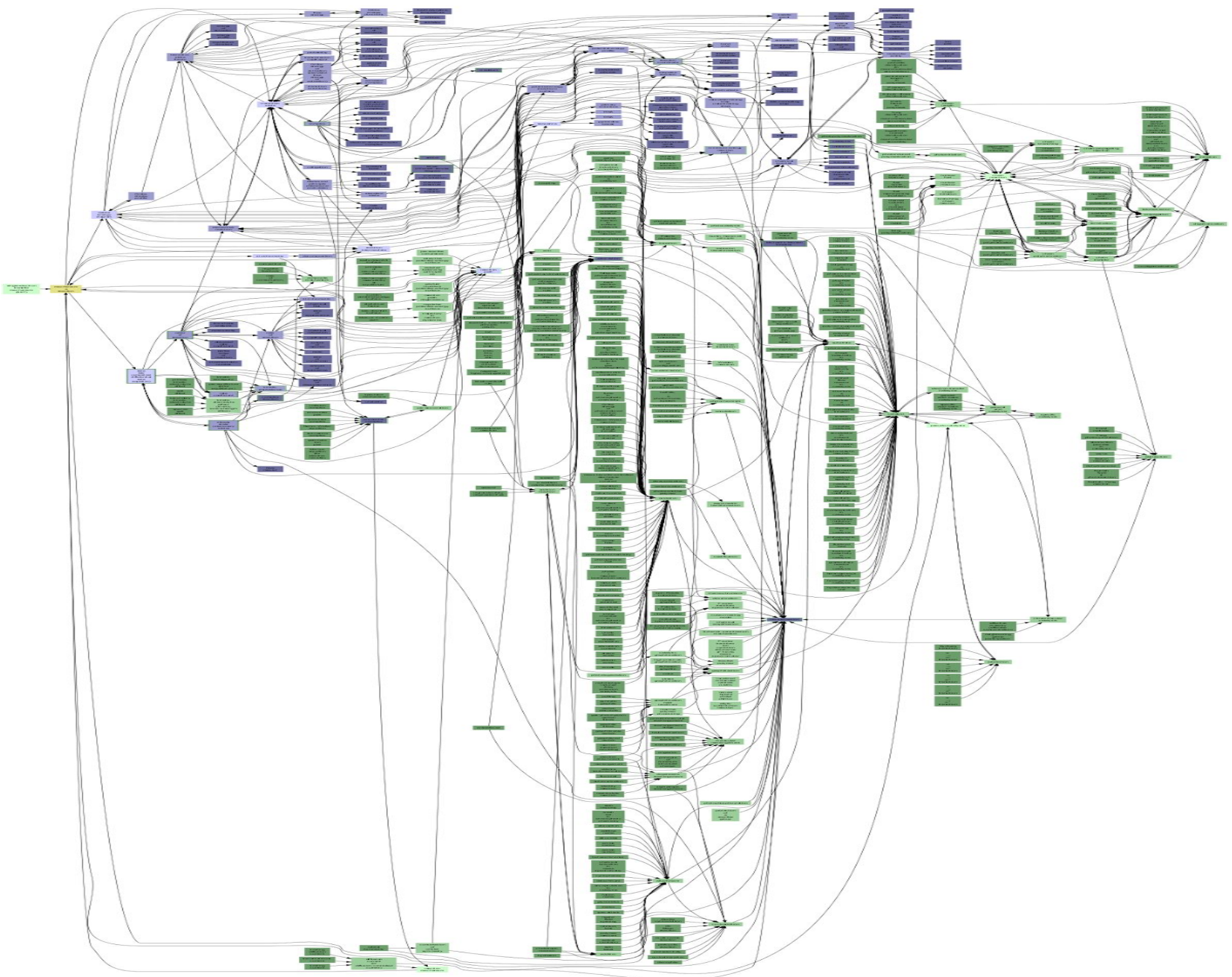
Механизм по IUPAC

- : "Подробное описание процесса, ведущего от реагентов к продуктам реакции, включая как можно более полную характеристику состава, структуры, энергетических и других параметров реакции, промежуточных продуктов и переходных состояний. Приемлемый механизм указанной реакции (а может быть и число таких механизмов альтернативного не исключается доказательств) должен быть в согласии со стехиометрией реакции, законами кинетики, а также и со всеми другими имеющимися экспериментальными данными, включая стереохимию процесса. Выводы, касающиеся электронных перемещений, сопровождающих последовательность превращений вдоль пути реакции (в лице изогнутых стрелок, например) часто включаются в описание механизма. Следует отметить, что для многих реакций, вся эта информация не доступна и предложенный механизм основан на неполных экспериментальных данных.
- Не следует использовать этот термин механизм для описания вероятной последовательности в наборе ступенчатых реакций. Это должно быть отнесено к последовательности реакций, а не к механизму.»

IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition (1997)







Определение механизма

- *Механизм органической реакции в жидкой фазе это последовательность элементарных стадий трансформации реакционного комплекса из реагентов и молекул растворителя, представляющего собой диссипативную структуру Пригожина, от исходных реагентов к продуктам во времени и пространстве*

Алгоритм установления механизма реакции

