



лектор:
проф. Рохин Александр
Валерьевич

ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Лекция 4. Химические реакции
органических соединений.

E-mail: irkrav66@gmail.com



ТИПЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

- в органической химии большое внимание уделяется изучению механизмов реакций
- общее число органических реакций очень велико, число механизмов их протекания значительно меньше.
- Представления о механизмах реакций позволяют систематизировать огромный фактический материал

Основные понятия общей химии

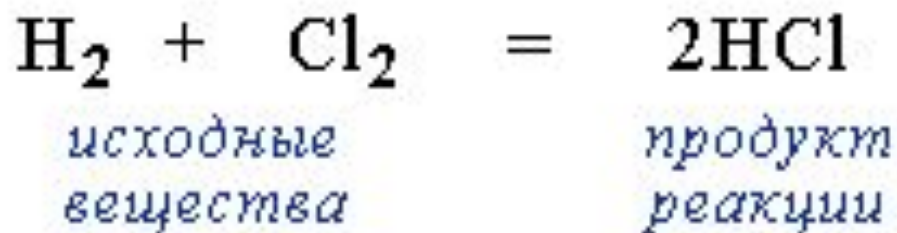
- химическая реакция;
- скорость химической реакции;
- энергия активации;
- тепловой эффект реакции;
- химическое равновесие;
- катализ.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

- Химическая реакция – процесс превращения веществ, сопровождающийся изменением их состава и (или) строения.
- Происходит разрыв химических связей в исходных веществах и образование новых связей в продуктах реакции.
- Реакция считается законченной, если вещественный состав реакционной смеси больше не изменяется.

Химическая реакция

- Химическая реакция записывается в виде уравнения:



Химическая реакция

- В уравнениях реакций с участием органических соединений (органических реакциях) знак равенства заменяется стрелкой :



Скорость реакции

- скорость изменения количества (молярной концентрации) одного из реагирующих веществ.
- Скорость реакции определяется изменением количества вещества в единице объема за единицу времени, т.е. изменением концентрации вещества за единицу времени:

$$v_{\text{ср}} = \pm \Delta c / \Delta t = \pm (c_2 - c_1) / (t_2 - t_1)$$

Скорость реакции

c_1 и c_2 – молярные концентрации вещества в моменты времени t_1 и t_2 , соответственно; знак "+" ставится, если скорость определяется по продукту реакции, знак "-" – по исходному веществу

$$v_{\text{ср}} = \pm \Delta c / \Delta t = \pm (c_2 - c_1) / (t_2 - t_1)$$

Скорость реакции

Отношение $\Delta c / \Delta t$ определяет скорость за какой-то промежуток времени и называется средней скоростью.

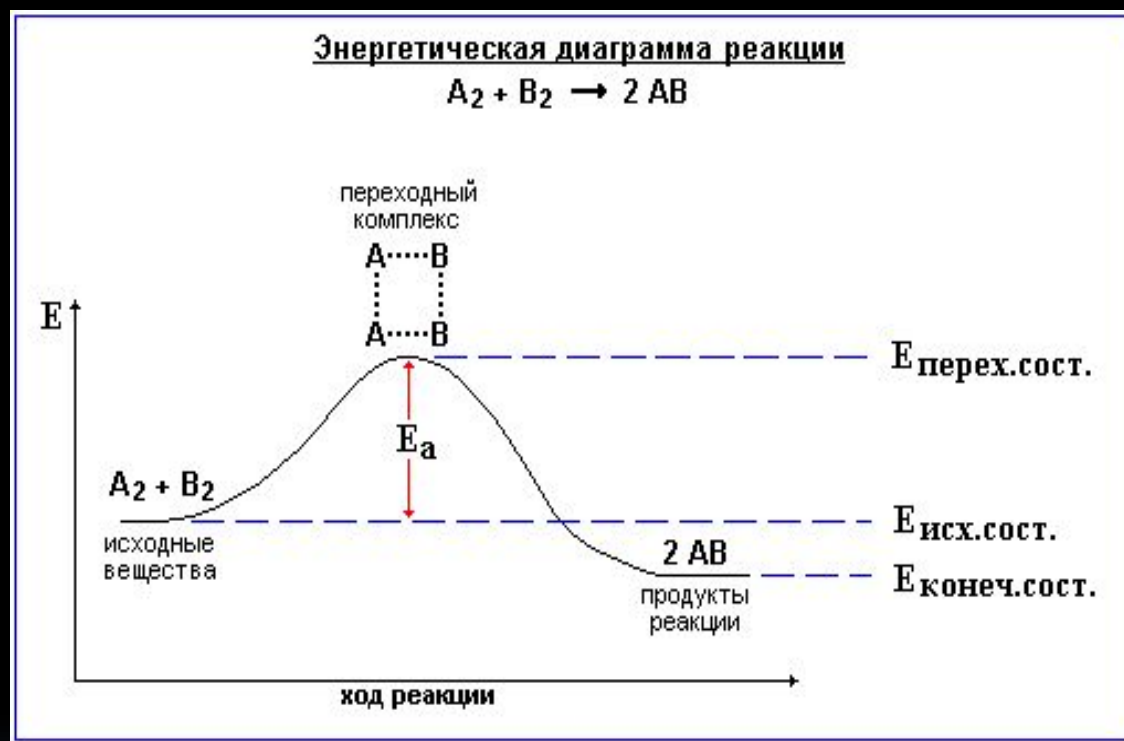
Чем меньше интервал Δt и изменение Δc , тем точнее отношение $\Delta c / \Delta t$ соответствует истинной (мгновенной) скорости в данный момент. Математически это представляется в виде производной от концентрации по времени:

$$v_{\text{ист}} = \pm dc/dt$$

Факторы, влияющие на скорость химической реакции

- концентрация реагирующих веществ (закон действующих масс);
- Температура (правило Вант-Гоффа;
- давление (для реакций в газовой фазе);
- наличие катализатора, его природа и концентрация

Энергия активации



энергия, необходимая для достижения системой переходного состояния, называемого активированным (или переходным) комплексом, который превращается в продукты реакции уже самопроизвольно.

Энергия активации

- Энергия активации E_a равна разности энергий переходного и исходного состояний:

$$E_a = E_{\text{перех.сост.}} - E_{\text{исх.сост.}}$$

- Чем меньше энергия активации реакции, тем выше ее скорость.

Энергия активации

- Чем меньше энергия активации реакции, тем выше ее скорость. Эта зависимость выражается уравнением Аррениуса, которое связывает константу активации реакции k с E_a :

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где k - константа скорости реакции;
 e - основание натурального логарифма;
 E_a - энергия активации;
 R - универсальная газовая постоянная;
 T - температура по шкале Кельвина;
 A - коэффициент пропорциональности.

Константа скорости реакции

- удельная скорость реакции - является коэффициентом пропорциональности в кинетическом уравнении.
- k численно равна скорости реакции, когда концентрации каждого из реагирующих веществ составляют 1 моль/л или их произведение равно единице.

Тепловой эффект реакции

- количество теплоты, выделившееся или поглощенное химической системой при протекании в ней химической реакции.
- тепловой эффект обозначается символами Q или ΔH ($Q = -\Delta H$).
- Его величина соответствует разности между энергиями исходного и конечного состояний реакции:

$$\Delta H = H_{\text{кон.}} - H_{\text{исх.}} = E_{\text{кон.}} - E_{\text{исх.}}$$

Тепловой эффект реакции



- Реакции, протекающие с выделением теплоты, проявляют положительный тепловой эффект ($Q > 0$, $\Delta H < 0$) и называются **экзотермическими**.
- Реакции, которые идут с поглощением теплоты из окружающей среды ($Q < 0$, $\Delta H > 0$), т.е. с отрицательным тепловым эффектом, являются **эндотермическими**

Химическое равновесие

- **Обратимая реакция** – химическая реакция, которая при одних и тех же условиях может идти в прямом и в обратном направлениях:



Химическое равновесие

- **Необратимой** называется реакция, которая идет практически до конца в одном направлении:

Необратимая реакция



Химическое равновесие

- – состояние системы, в котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

Динамический характер химического равновесия

Для обратимой химической реакции типа $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ выражения для скоростей прямой V_1 и обратной V_2 реакций имеют вид:

$$V_1 = k_1[A]^a[B]^b \quad \text{и} \quad V_2 = k_2[C]^c[D]^d,$$

где $[A], [B], [C], [D]$ - равновесные концентрации веществ А, В, С и D; k_1 и k_2 - коэффициенты пропорциональности, называемые **константами скоростей**.

Из условия равновесия $V_1 = V_2$ следует:

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$$

Отсюда получаем выражение для константы равновесия K_p :

$$K_p = k_1/k_2 = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Чем выше величина K_p , тем больше в равновесной смеси продуктов прямой реакции.

Принцип Ле-Шателье

- – внешнее воздействие на систему, находящуюся в состоянии равновесия, приводит к смещению этого равновесия в направлении, при котором эффект произведенного воздействия ослабляется.

Принцип Ле-Шателье

- Увеличение давления смещает равновесие в сторону реакции, ведущей к уменьшению объема.
- Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции.
- Увеличение концентрации исходных веществ и удаление продуктов из сферы реакции смещают равновесие в сторону прямой реакции.
- Катализаторы не влияют на положение равновесия.

Катализ

- **Катализ** – изменение скорости химической реакции в присутствии веществ, которые, участвуя в реакции, к моменту окончания процесса остаются количественно неизменными.
- Вещество, участвующее в реакции и изменяющее ее скорость, но остающееся неизменным после того, как химическая реакция заканчивается называется **катализатором**

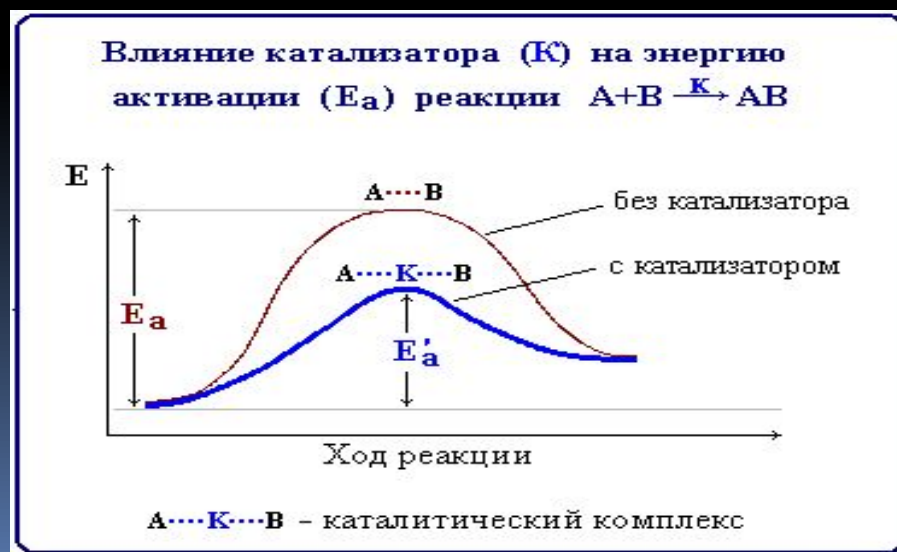
Катализ

- Катализ называется **положительным**, если скорость реакции увеличивается, и **отрицательным**, если скорость уменьшается.
- при **гомогенном** катализе реагенты и катализатор находятся в одной фазе (жидкой или газообразной),
- при **гетерогенном** катализе – в разных фазах (например, катализатор в твердом состоянии, а реагенты – в жидком или газообразном)

Механизм действия

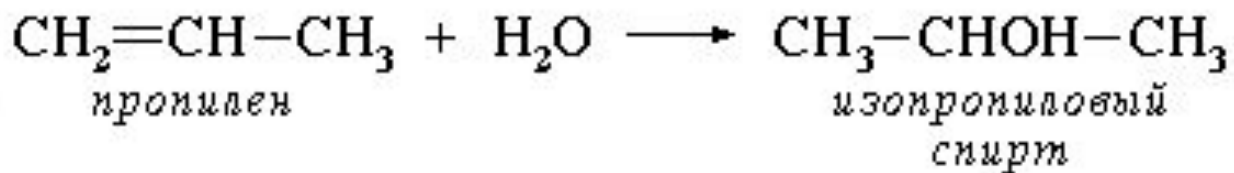
катализатора

- связан с тем, что они снижают энергию активации реакции за счет образования промежуточных соединений с реагирующими веществами (каталитических комплексов), обладающих меньшей энергией:



Отличительные особенности органических реакций

- 1. В реакциях органических соединений, как правило, изменения затрагивают только часть молекулы и ее основная конструкция (углеродный скелет) сохраняется:



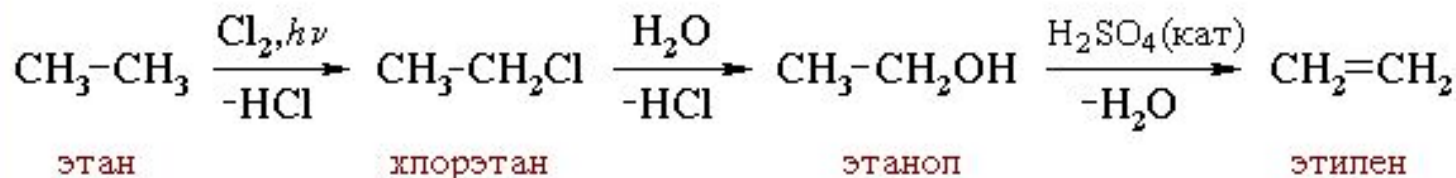
Отличительные особенности органических реакций

- 2. Большинство органических реакций протекают значительно медленнее реакций неорганических веществ и обычно не завершаются полностью вследствие их обратимости
- 3. Многие органические реакции включают несколько элементарных стадий.

Отличительные особенности органических реакций

- Последовательность принято изображать в виде **схемы превращений**, в которой реагент записывается над стрелкой, а выделяющийся побочный продукт – под стрелкой со знаком “минус”:

Пример записи схемы превращений

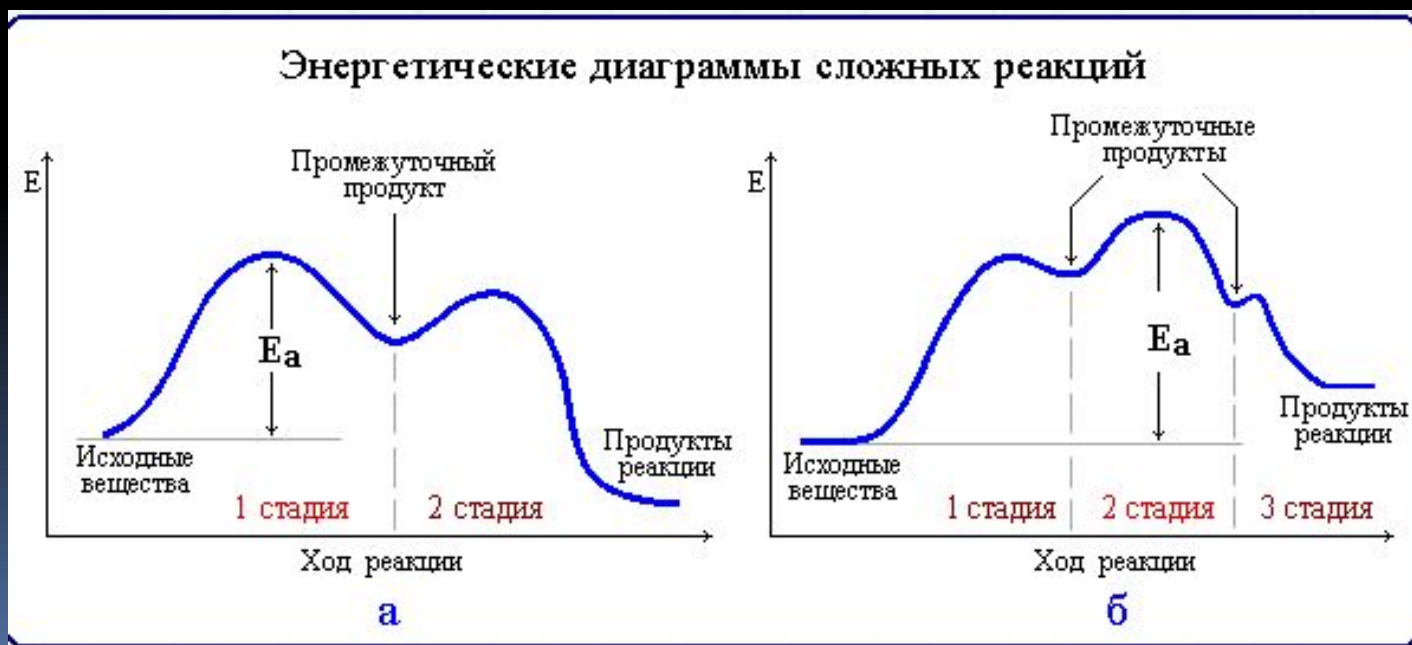


Механизм реакций

- Механизм реакции - описание с учетом всех промежуточных стадий и промежуточных веществ, природы взаимодействия реагирующих частиц, характера разрыва связей, изменения энергии химической системы на всем пути ее перехода из исходного в конечное состояние
- Цель изучения - возможность управлять ходом реакции, ее направлением и эффективностью

Механизм реакций

- Реакции, протекающие в одну стадию, называют **простыми** (элементарными) реакциями (а), а реакции, включающие несколько стадий – **сложными** (б):



Классификация органических реакций

- **по конечному результату** реакции (на основе сопоставления строения исходных и конечных продуктов);
- **по минимальному числу частиц**, участвующих в элементарной реакции;
- **по механизму разрыва** ковалентных связей в реагирующих молекулах

Классификация реакций по конечному результату:

- разложения;
- соединения;
- замещения;
- перегруппировки (изомеризация)

Реакции разложения

- В результате реакции разложения из молекулы сложного органического вещества образуется несколько менее сложных или простых веществ:



Реакции разложения

- реакции крекинга - расщепление углеродного скелета крупных молекул при нагревании и в присутствии катализаторов (реакции разложения при высокой температуре называют пиролизом);



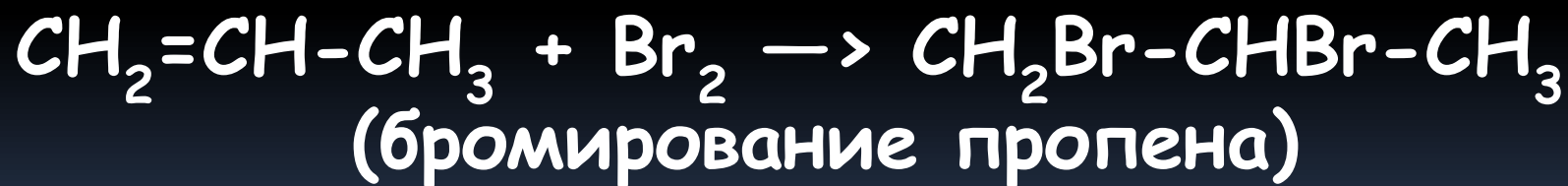
Реакции разложения

- реакции отщепления (элиминирования) – отрыв от молекулы исходного органического соединения отдельных атомных групп при сохранении ее углеродного скелета.



Реакции присоединения

- Молекула органического соединения и молекула простого или сложного вещества соединяются в новую молекулу, при этом другие продукты реакции не образуются:



Реакции замещения

- Атом или атомная группировка в молекуле органического соединения замещается на другой атом (или атомную группировку):



- Реакции этого типа можно рассматривать как реакции обмена, но в органической химии предпочтительней термин "замещение", поскольку в обмене участвует (замещается) лишь меньшая часть органической молекулы.



Реакции изомеризации или перегруппировки

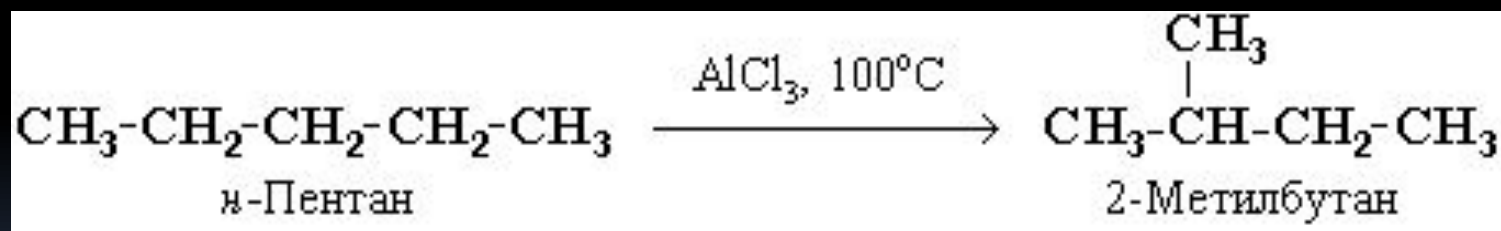
- В органическом соединении происходит переход (миграция) отдельных атомов или групп атомов от одного участка молекулы к другому без изменения ее качественного и количественного состава:



- В этом случае исходное вещество и продукт реакции являются *изомерами* (структурными или пространственными).

Реакции изомеризации или перегруппировки

- в результате перегруппировки может изменяться углеродный скелет молекулы:



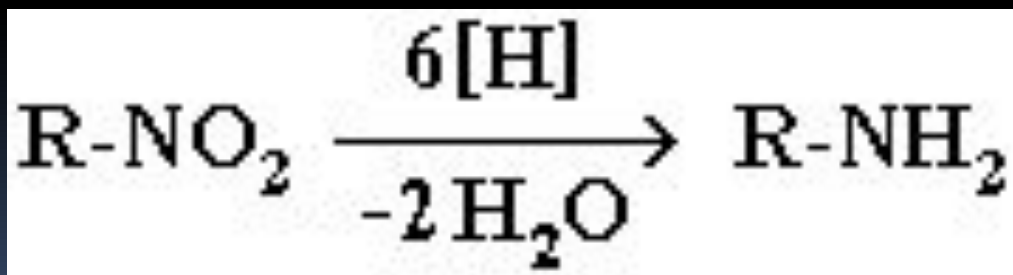
Реакции окисления

- Вещество окисляется, если оно теряет атомы Н и (или) приобретает атомы О.
- Кислородсодержащий окислитель обозначают символом [O]:



Реакции восстановления

- Вещество восстанавливается, если оно приобретает атомы H и (или) теряет атомы O.
- Восстановитель обозначают символом [H]:



Степень окисления

- Степень окисления углерода в его соединениях изменяется в диапазоне от -4 (например, в метане CH_4) до +4 (в CO_2).
- В органических соединениях атомы углерода в одной и той же молекуле могут иметь разные степени окисления:



Степень окисления

- Степень окисления атома в молекуле подсчитывается как алгебраическая сумма зарядов, которые дают все связи данного атома.
- в молекуле CH_3Cl три связи C-H дают суммарный заряд на атоме C , равный -3 , а связь C-Cl – заряд $+1$.
- Следовательно, степень окисления атома углерода в этом соединении равна:

$$- 3 + 1 = -2.$$

Классификация реакций по числу частиц, участвующих в элементарной стадии

По этому признаку все реакции можно разделить на:

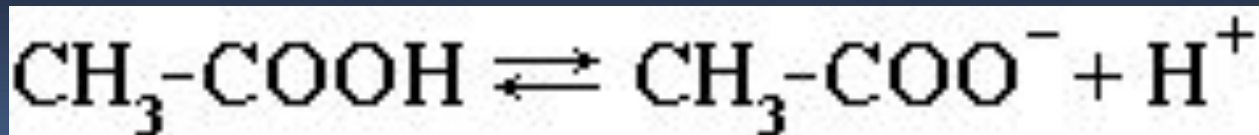
- диссоциативные (мономолекулярные)
- ассоциативные (бимолекулярные, тримолекулярные и т.д.)

Мономолекулярные реакции

- реакции, в которых участвует только одна молекула (частица):



- К этому типу относятся реакции распада и изомеризации.
- Процессы электролитической диссоциации также соответствуют этому типу:



Бимолекулярные реакции

- реакции типа:



- в которых происходит столкновение двух молекул (частиц).
- Это самый распространенный тип элементарных реакций.

Тримолекулярные реакции

- реакции типа:



- в которых происходит столкновение трех молекул.

Тримолекулярные реакции встречаются довольно редко.

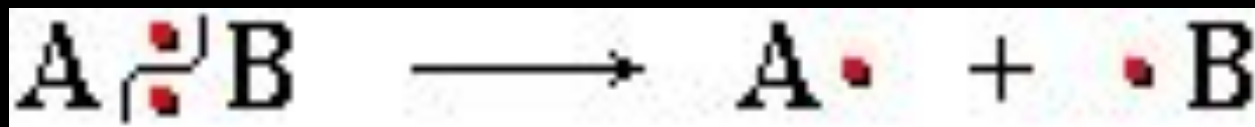
- Одновременное соударение большего числа частиц маловероятно.

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 ковалентной связи

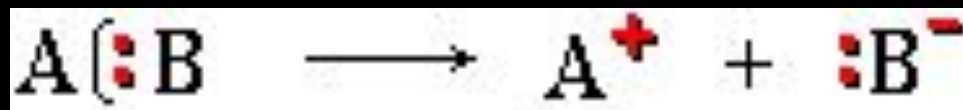
1. Разрыв связи, при котором каждый атом получает по одному электрону из общей пары, называется **гомолитическим**:



- В результате гомолитического разрыва образуются сходные по электронному строению частицы, каждая из которых имеет неспаренный электрон.
- Такие частицы называются **свободными радикалами**

Разрыв ковалентной связи

- 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

Схема разрыва связи:

Два типа разрыва ковалентной связи

Гомолитический
разрыв (I)



РАДИКАЛЫ
ИЛИ АТОМЫ

Гетеролитический
разрыв (II, III)



ИОНЫ

Например:



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:

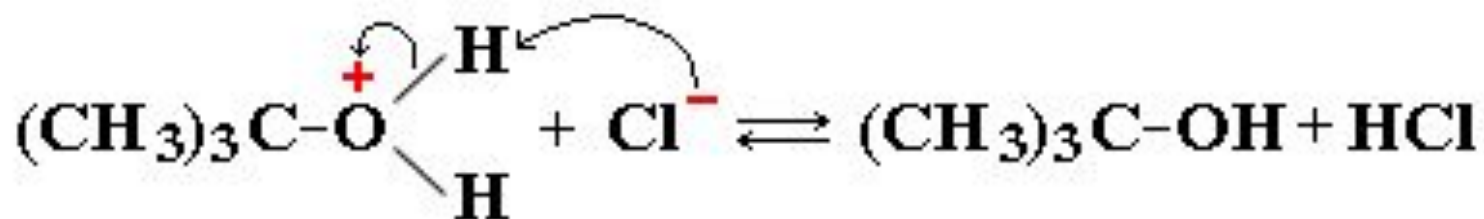
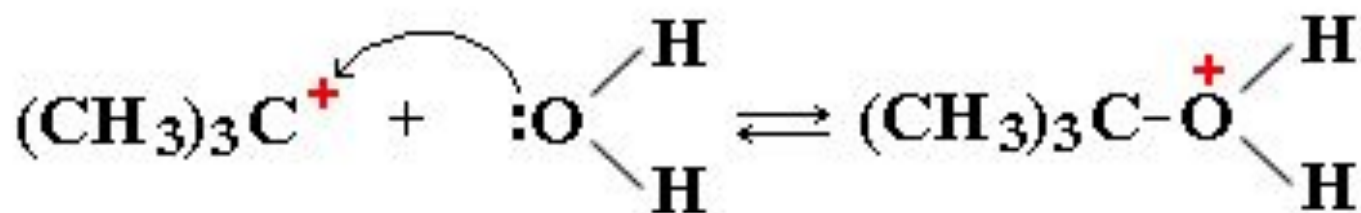
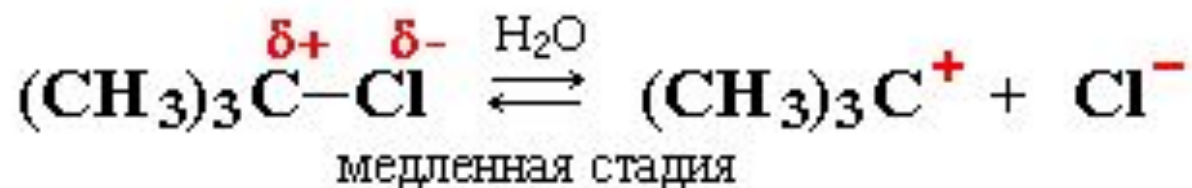
- $\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}\cdot$ (на свету)
- $\text{Cl}\cdot + \text{H-CH}_3 \rightarrow \text{HCl} + \cdot\text{CH}_3$
- $\cdot\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$ и т. д.
- Механизм радикального замещения обозначается символом S_R (по первым буквам английских терминов: S - substitution [замещение], R - radical [радикал]).

Ионные реакции

- Реакции, в которых происходит гетеролитический разрыв связей и образуются промежуточные частицы ионного типа, называются *ионными реакциями*.
- Пример ионной реакции - гидролиз 2-метил-2-хлорпропана (триметилхлорметана, *трет*-бутилхлорида)
Общая схема реакции:

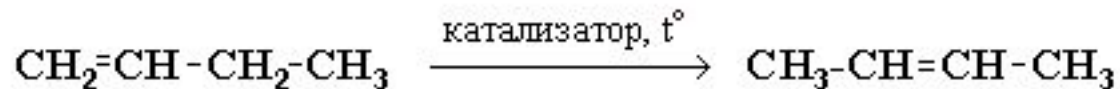


Стадии процесса:



Контрольные вопросы

1. Укажите тип реакции:



Ответ 1: замещения

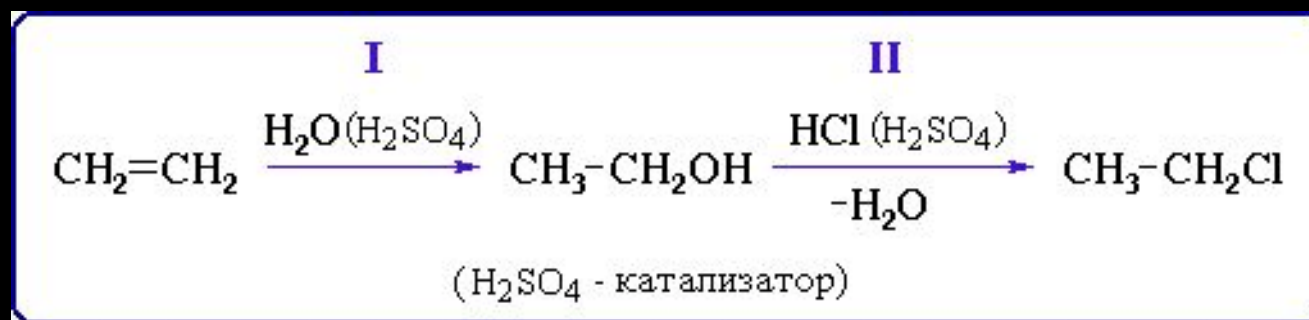
Ответ 2: присоединения

Ответ 3: элиминирования

Ответ 4: изомеризации

Контрольные вопросы

2. Какие типы реакций представлены в схеме превращений:



Ответ 1 : I - присоединение; II - разложение

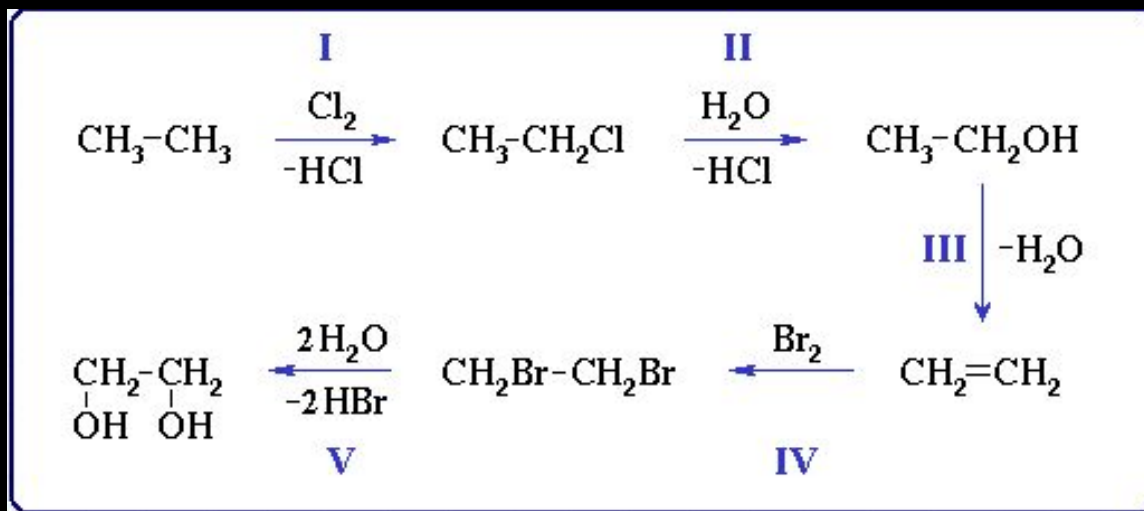
Ответ 2 : I - разложение; II - замещение

Ответ 3 : I - присоединение; II - замещение

Ответ 4 : I - замещение; II - присоединение

Контрольные вопросы

3. Реакциями замещения в схеме являются:



реакции I, II



реакции I, II, V



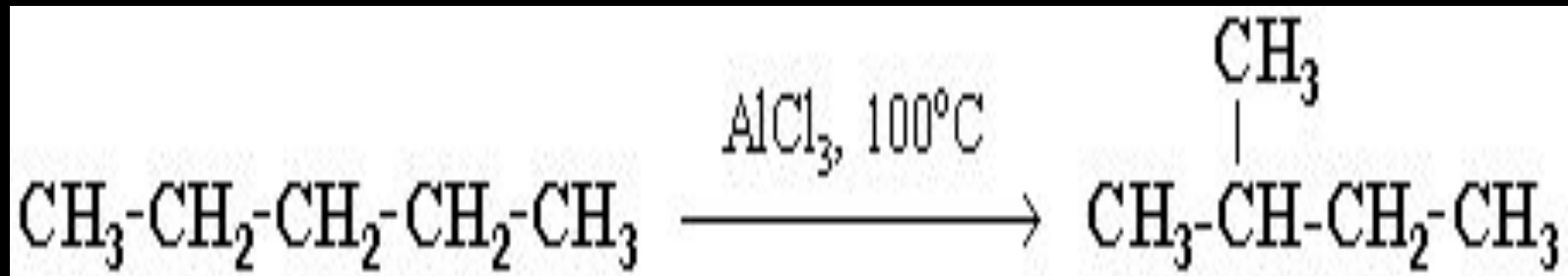
реакции II, IV



реакции III, V

Контрольные вопросы

4. В соответствии с конечным результатом данная реакция является:



Ответ 1 : реакцией присоединения

Ответ 2 : реакцией разложения

Ответ 3 : реакцией замещения

Ответ 4 : реакцией изомеризации

Контрольные вопросы

5. Как изменяется степень окисления атома углерода при горении метана:



Ответ 1 : +4 на -4

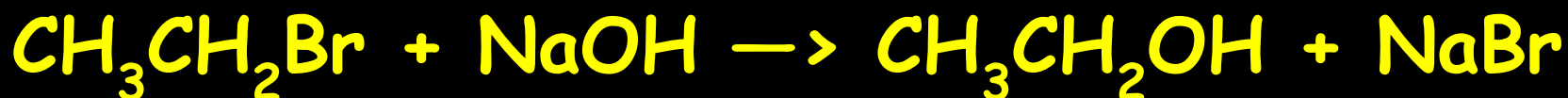
Ответ 2 : -4 на +4

Ответ 3 : -2 на +4

Ответ 4 : -4 на +2

Контрольные вопросы

6. По какому механизму идет реакция:



Ответ 1 : нуклеофильное присоединение

Ответ 2 : электрофильное замещение

Ответ 3 : нуклеофильное замещение

Ответ 4 : радикальное замещение