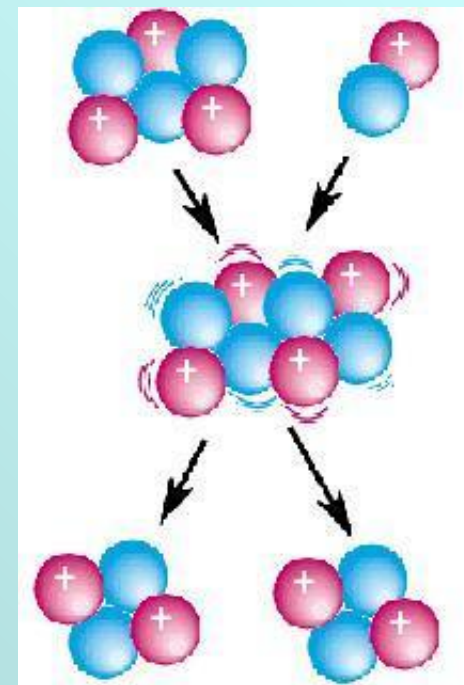




ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ О ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Основные понятия о химической реакции

Химическая реакция – разрыв старых и образование новых химических связей.

исходные
молекулы



активированные
молекулы

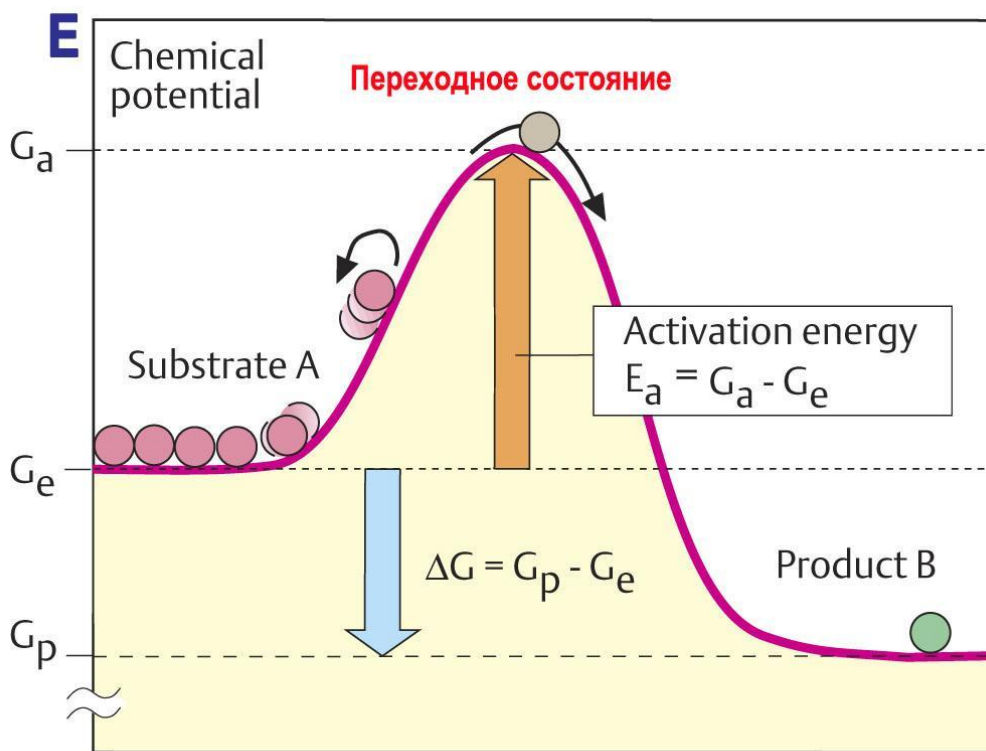
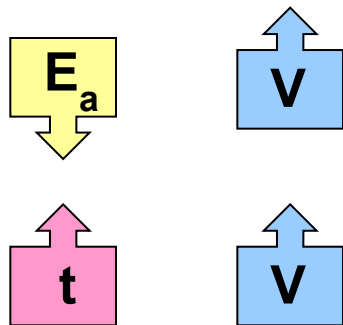


активированный
комплекс

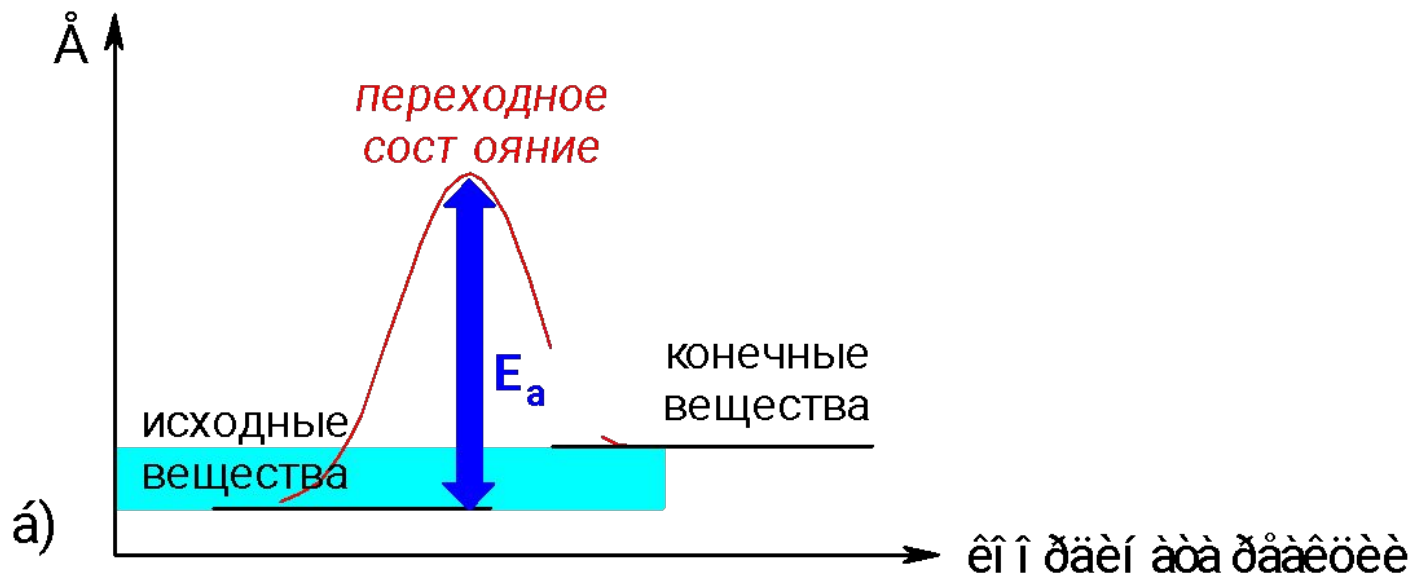
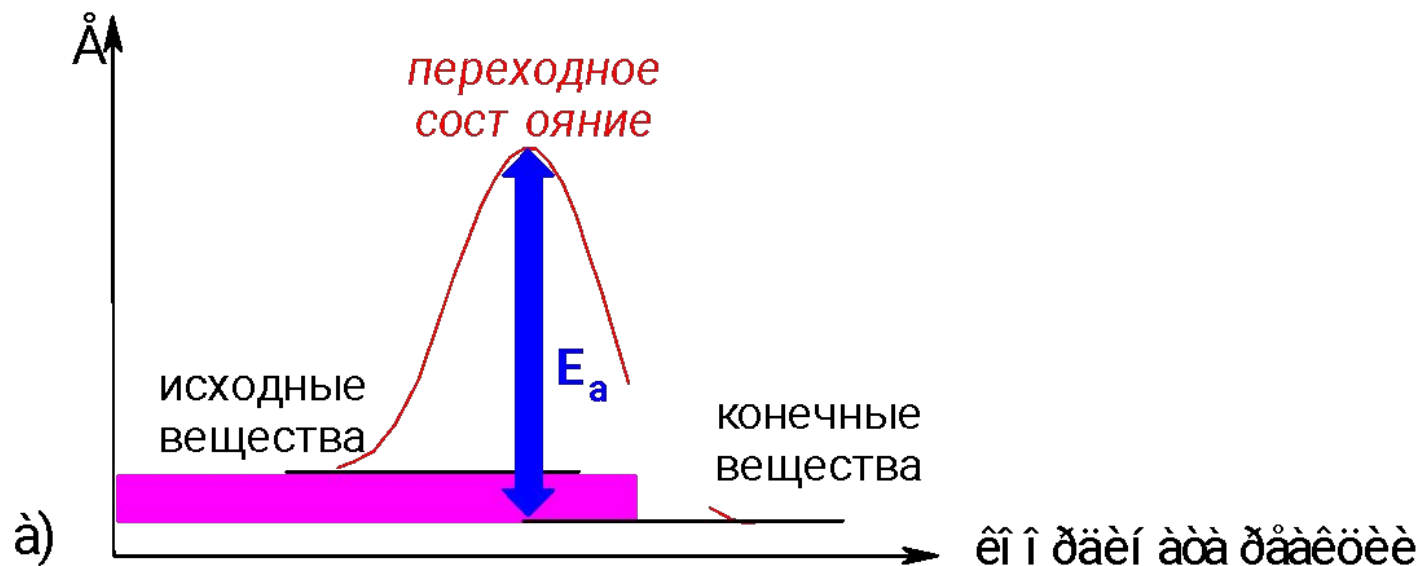


конечные
молекулы

Минимальное количество энергии, необходимое для протекания реакции – **энергия активации** (E_a)



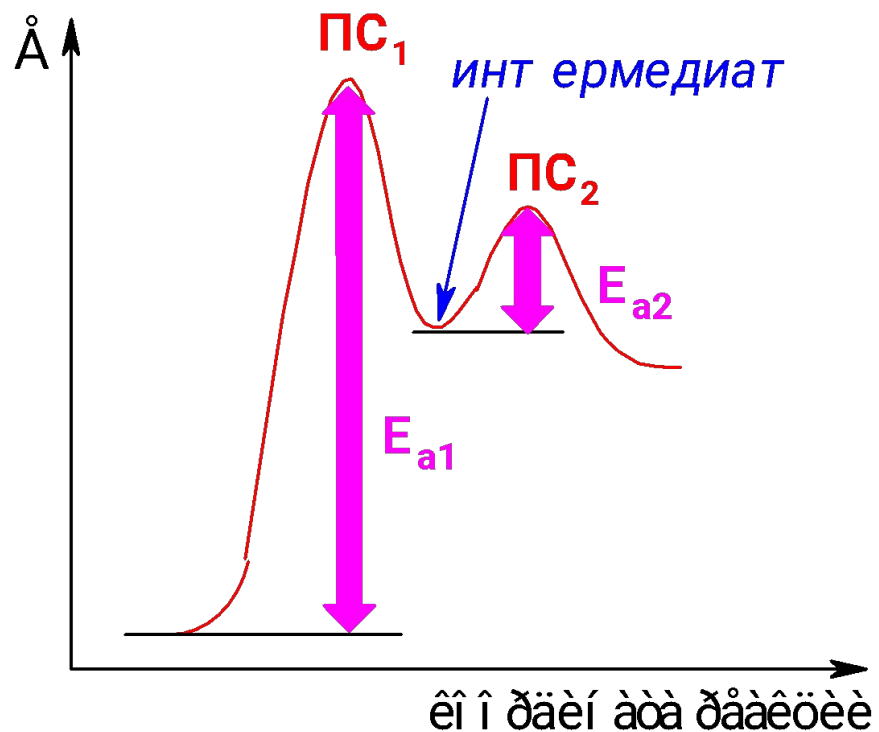
Энергетическая диаграмма реакции



Энергетические диаграммы экзотермических (а) и эндотермических (б) реакций

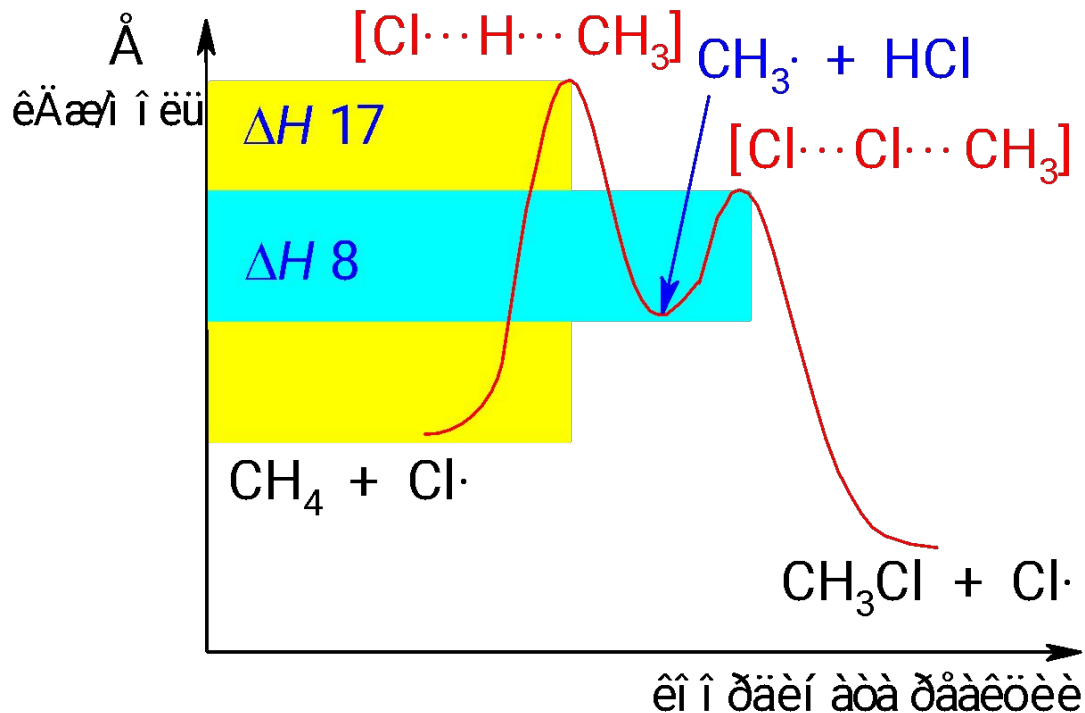
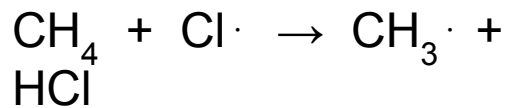
Интерmediаты

AK – 10^{-12} сек



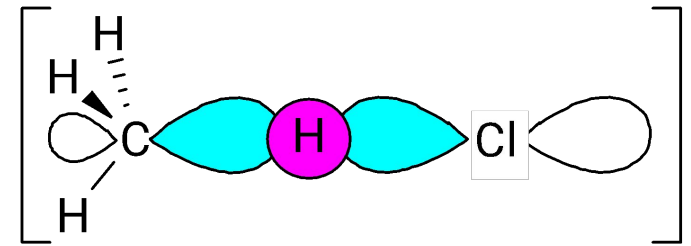
Энергетическая диаграмма реакции,
протекающей через интермедиат

Хлорирование метана

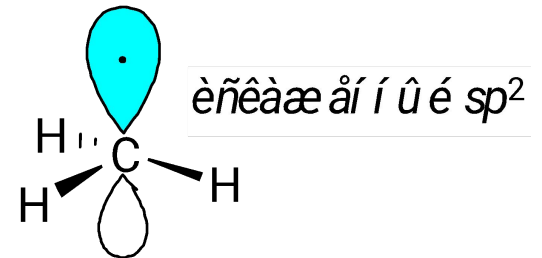


Энергетическая диаграмма реакции хлорирования метана

AK – 10^{-12} сек

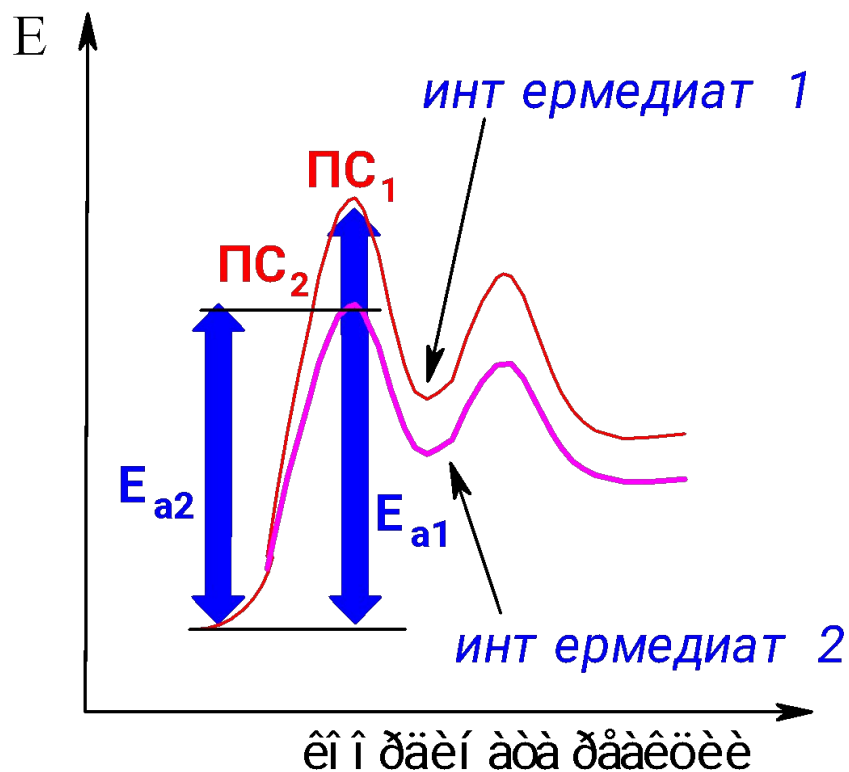


Структура активированного комплекса



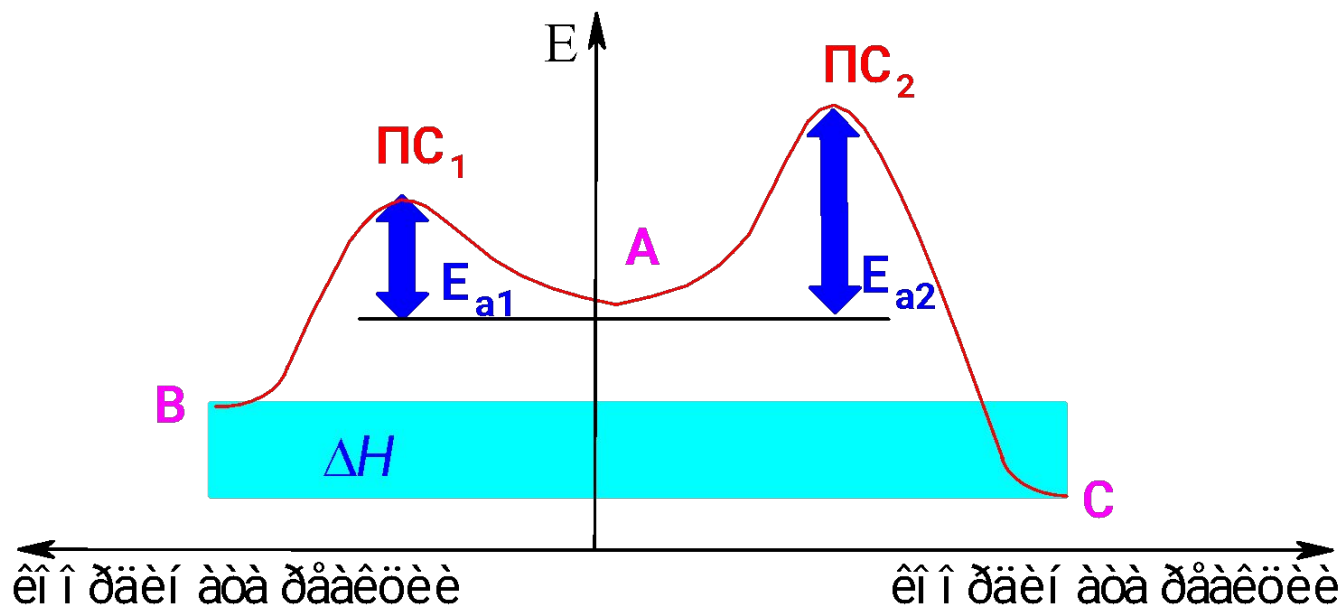
Структура метильного радикала

10^{-2} - 10^{-3} сек



Энергетическая диаграмма реакции, протекающей
с образованием двух интермедиатов

! Реакция преимущественно протекает через более стабильный интермедиат



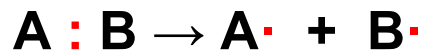
Энергетическая диаграмма конкурентной реакции $V \leftrightarrow A \rightarrow C$

$A \leftrightarrow B$ кинетический контроль

$A \leftrightarrow C$ термодинамический контроль

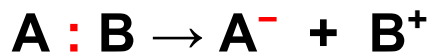
Типы разрыва ковалентной связи

гомолитический разрыв

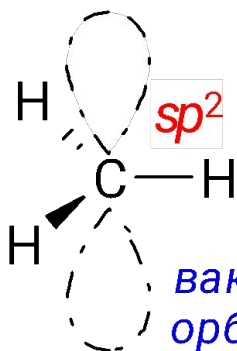


свободные радикалы

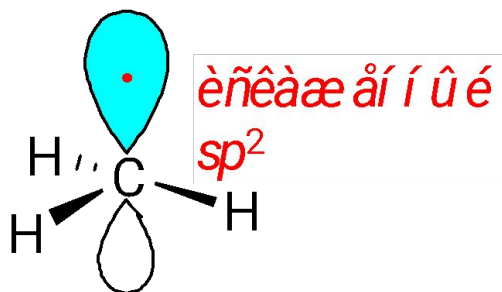
гетеролитический разрыв



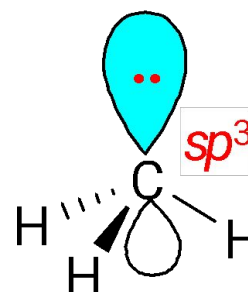
анион катион



метильный катион



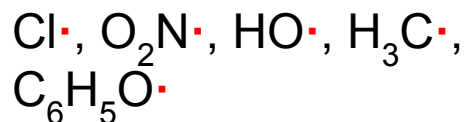
метильный радикал



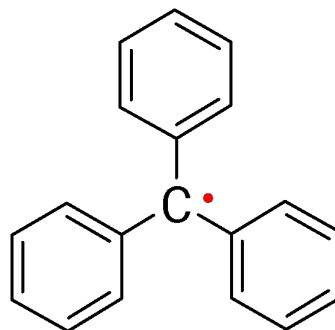
метильный анион

Свободные радикалы

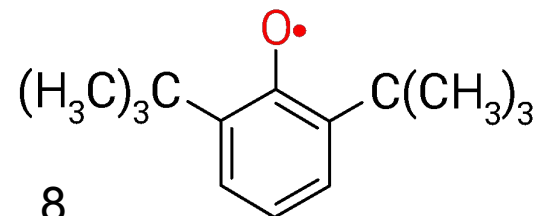
Высокореакционные, малоустойчивые и короткоживущие частицы



II



стабильные радикалы

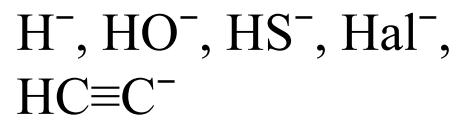


8

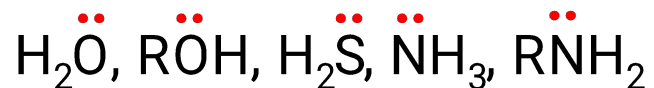
Нуклеофилы – частицы с электрондонорными свойствами, способными отдавать пару электронов на образование ковалентной связи с электрофильной частицей.

:Nu или Nu⁻

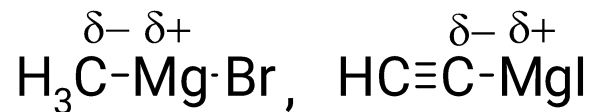
анионы, в т.ч. карбанионы



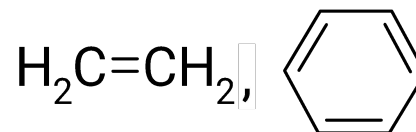
нейтральные соединения с атомами, имеющими неподеленные пары электронов



нейтральные соединения с сильно полярной связью



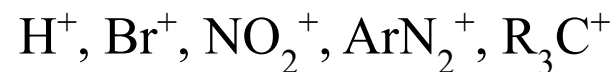
углеводороды с π-электронными системами



Электрофилы – частицы с электроноакцепторными свойствами, способные образовывать ковалентную связь с нуклеофильной компонентой за счет ее электронной пары.

E или E⁺

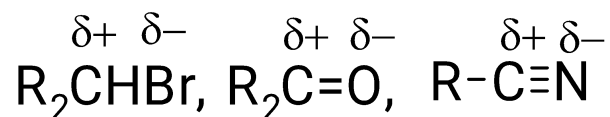
катионы, включая карбокатионы



нейтральные соединения с атомами, имеющими незаполненную орбиталь



нейтральные соединения с сильно полярной связью

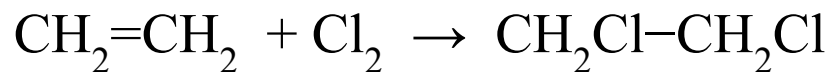


нейтральные легко поляризующиеся соединения

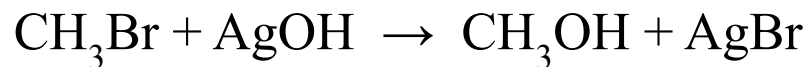


Типы реакций

реакции присоединения
(**A** от англ. *addition*)



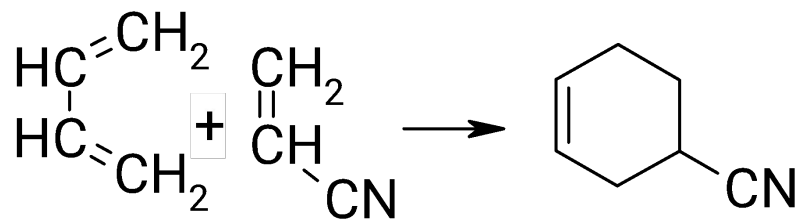
реакции замещения
(**S** от англ. *substitution*)



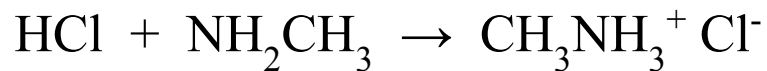
реакции отщепления
(**E** от англ. *elimination*)



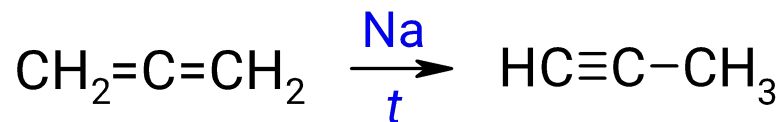
реакции циклоприсоединения



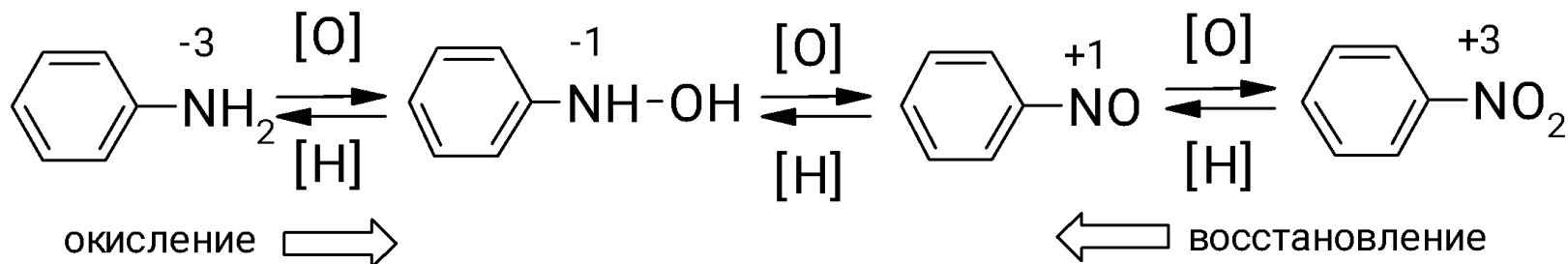
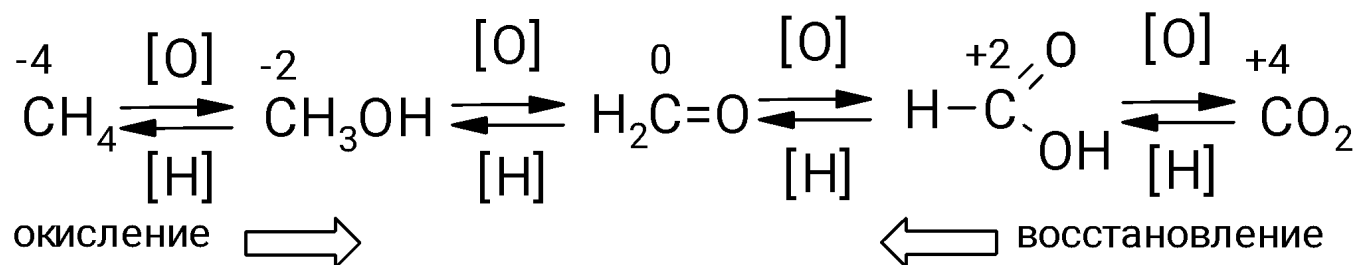
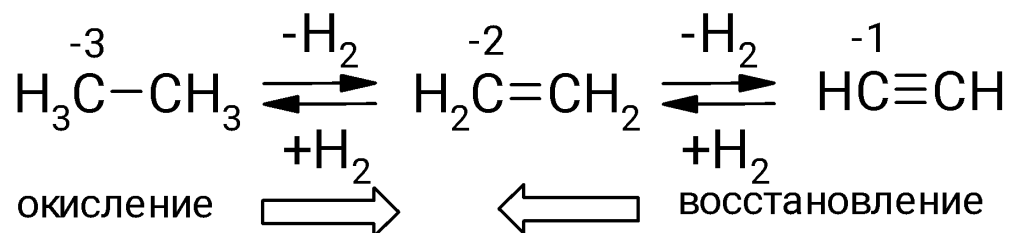
кисотно-основные реакции



реакции изомеризации

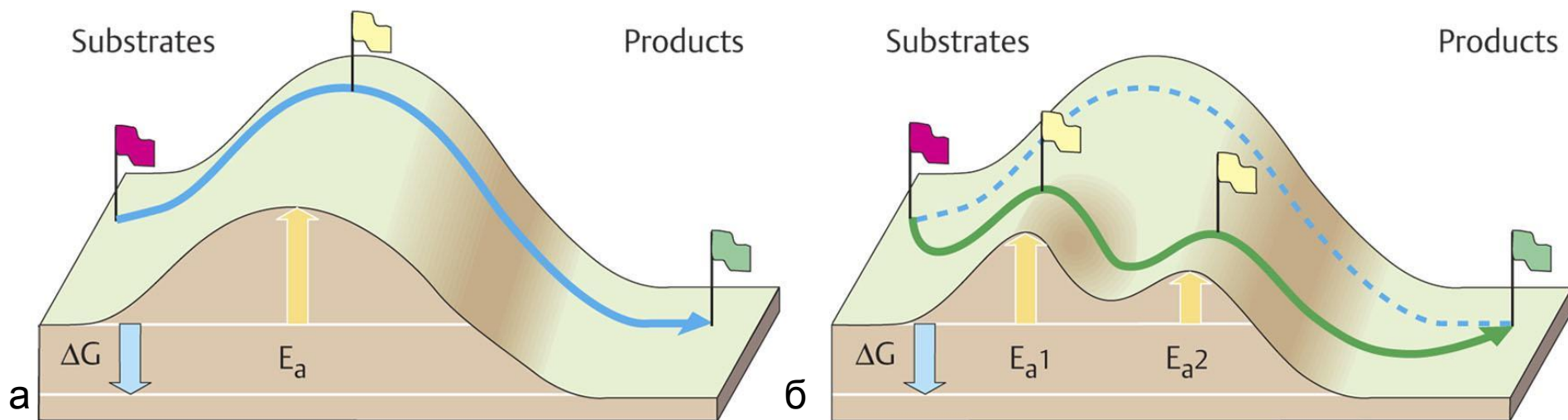
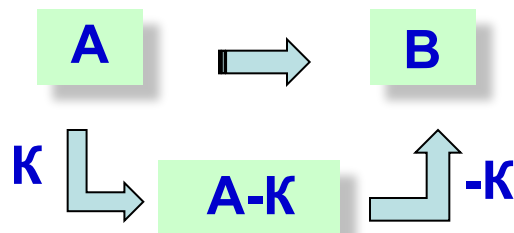


Окислительно-восстановительные реакции

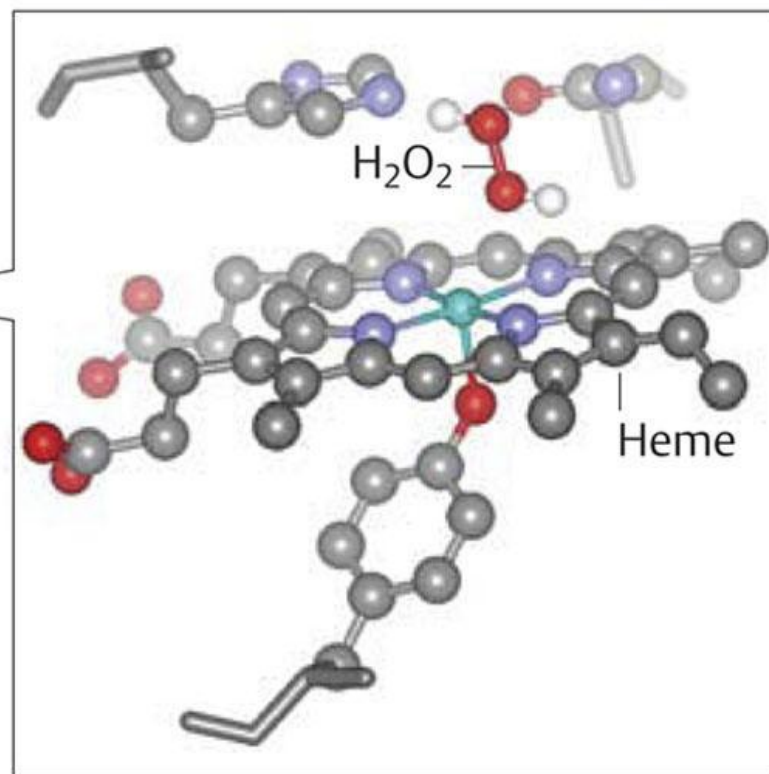
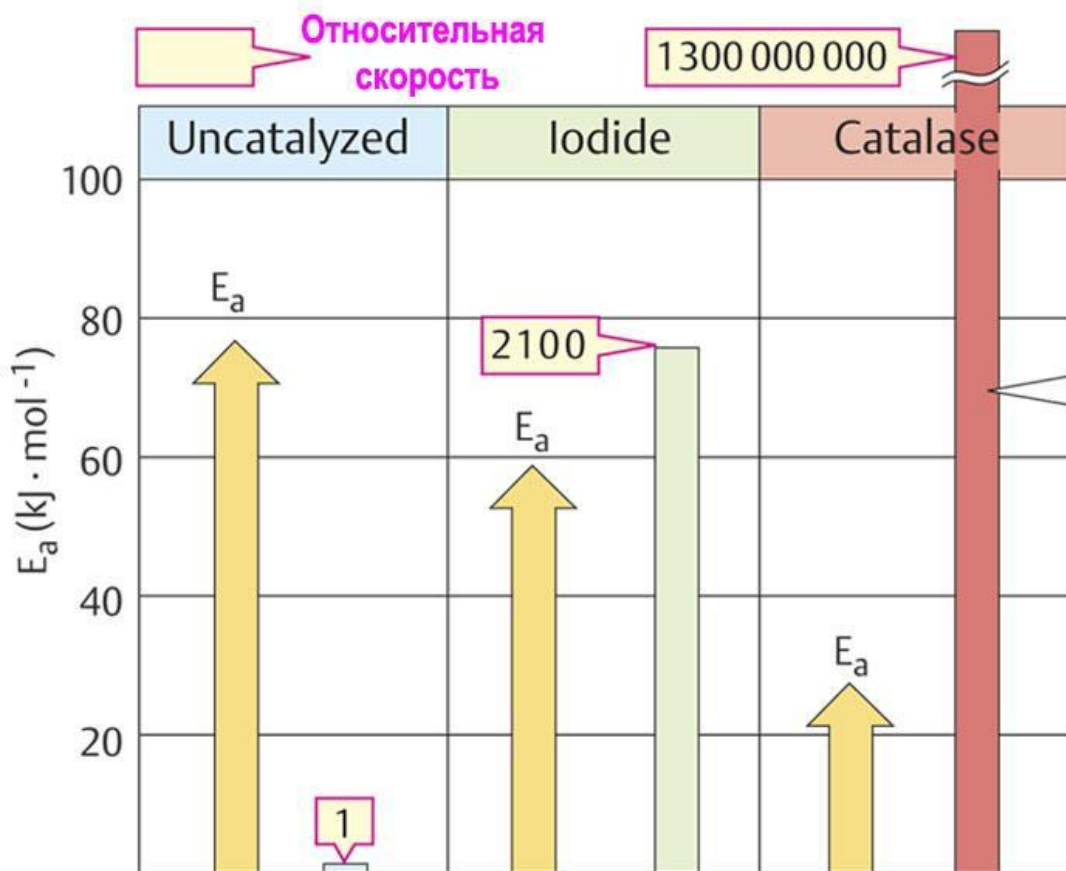


Каталитические реакции

Катализатор – вещество, увеличивающее скорость реакции, но не меняющееся в результате реакции и не входящее в состав реагентов или продуктов



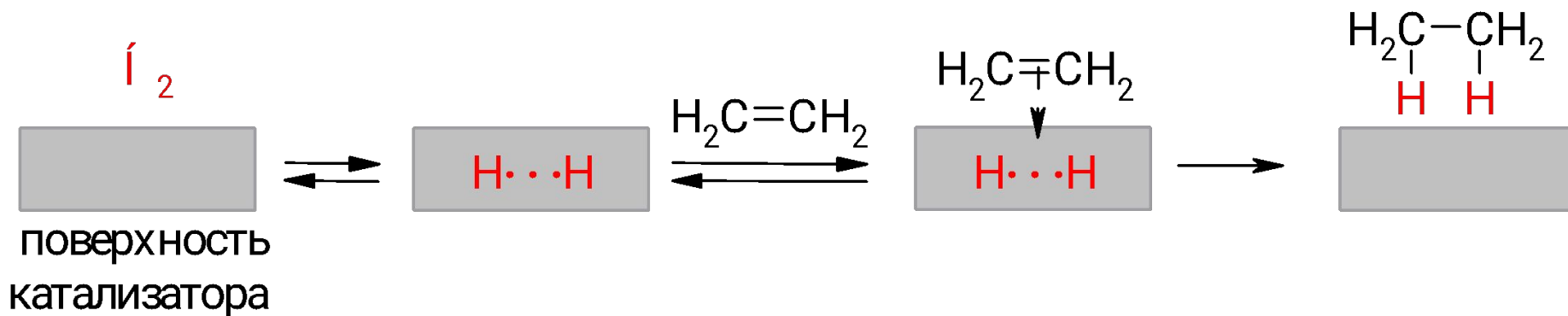
Энергетические диаграммы некатализируемой (а)
и катализируемой (б) реакций



Активный центр каталазы

Катализаторы

Гетерогенные катализаторы

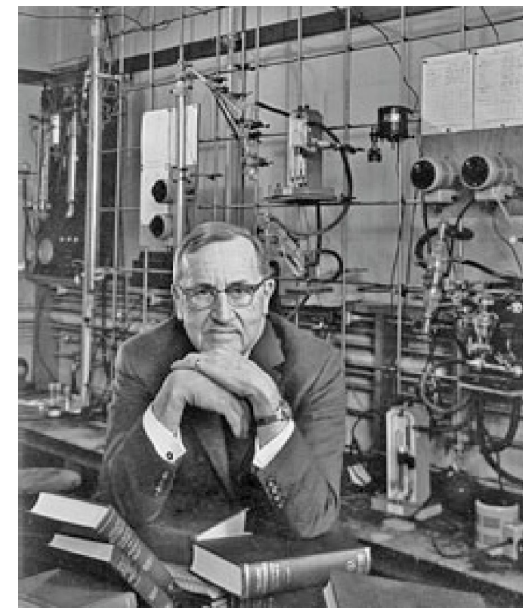


Катализаторы гидрирования:

платина мелкодисперсная

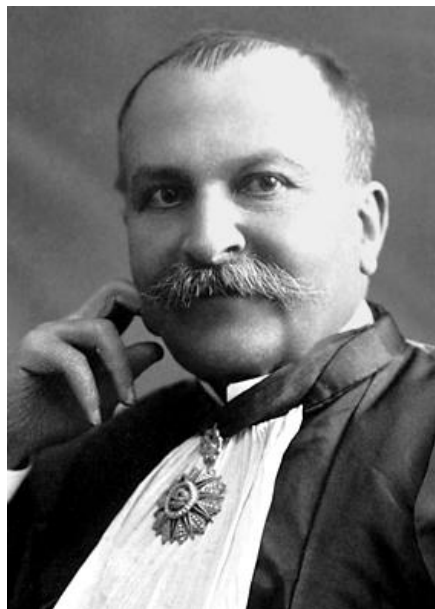
PtO_2 , PdO (катализаторы Адамса)

Роджер Адамс
(1889-1971) – амер. химик,
ун-т Иллинойса, руков. ~ 250 PhD



Катализаторы
гидрирования:

никель порошковый
никель Ренея (скелетный никель)
 $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (катализатор
Адкинса)



Поль Сабатье
(1854-1941) – фр. химик



1912, химия



Мюррей Реней
(1885-1966) – амер. инженер

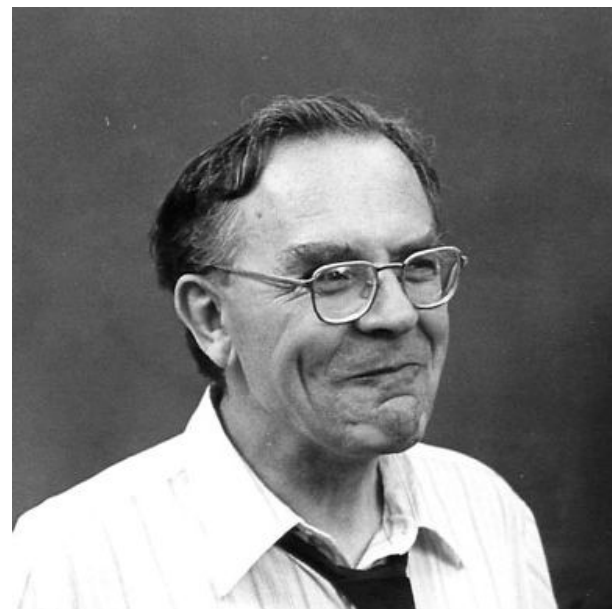


Гомер Адкинс (1892-1949)
– амер. химик-органик

Гомогенные катализаторы

$[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ *катализатор Уилкинсона*

$[(C_6H_5)_3P]_3Ru\cdot HCl$ и др.

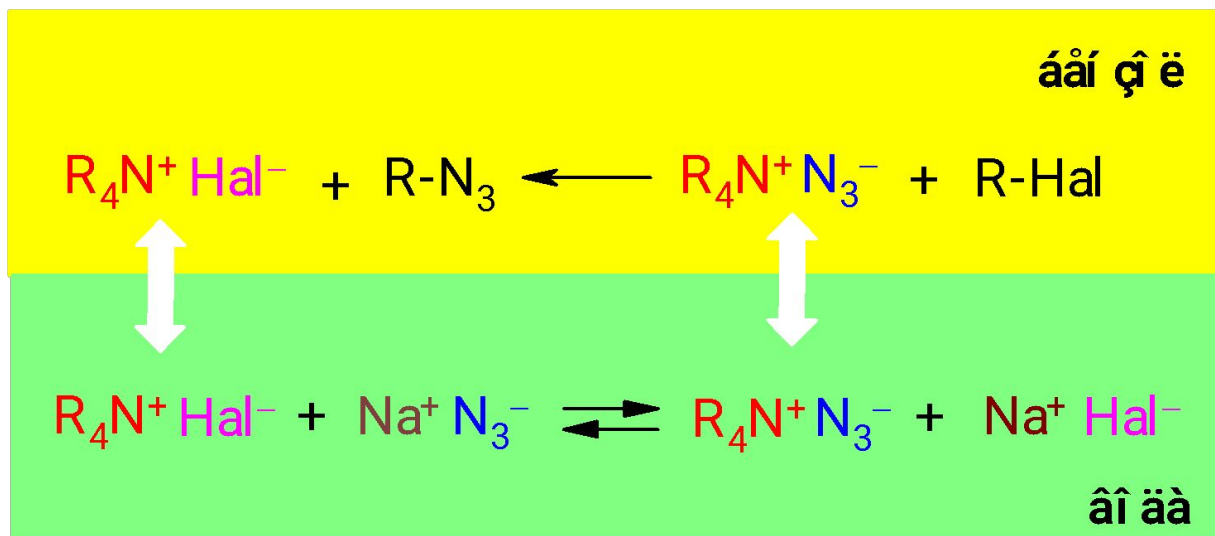


**Джеффри Уилкинсон
(1921-1996) – англ. химик**



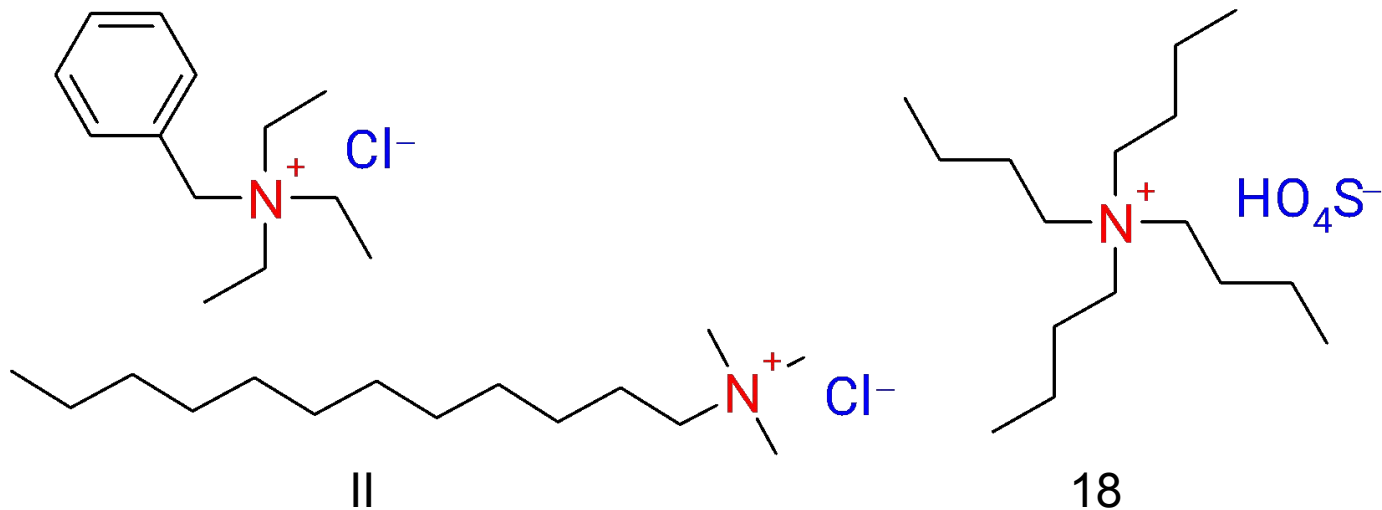
1973, химия

Межфазный катализ

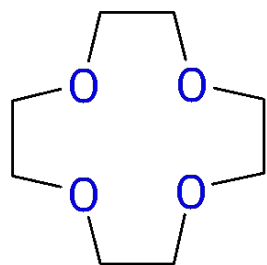


Межфазные
катализаторы:

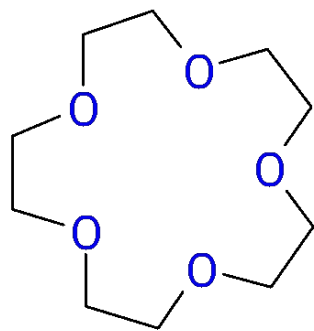
четвертичные аммонийные соли



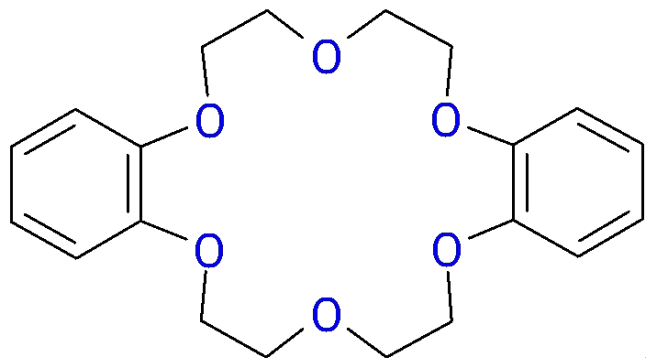
Межфазные катализаторы: *краун-эфиры*



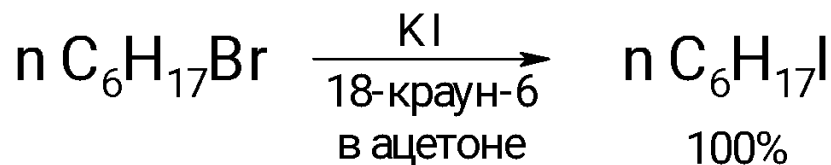
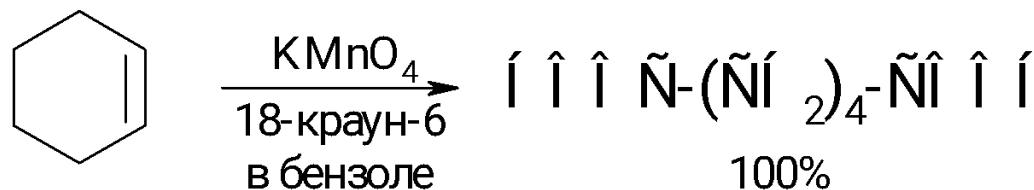
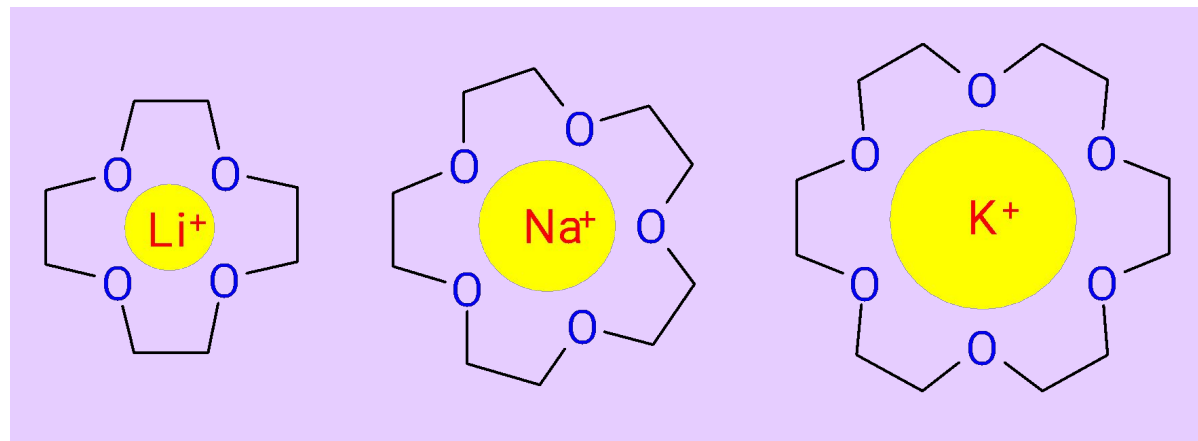
12-краун-4



15-краун-5



дибензо-18-краун-6



Кислотность и основность

Теория Брёнстеда-Лоури

1923 г.

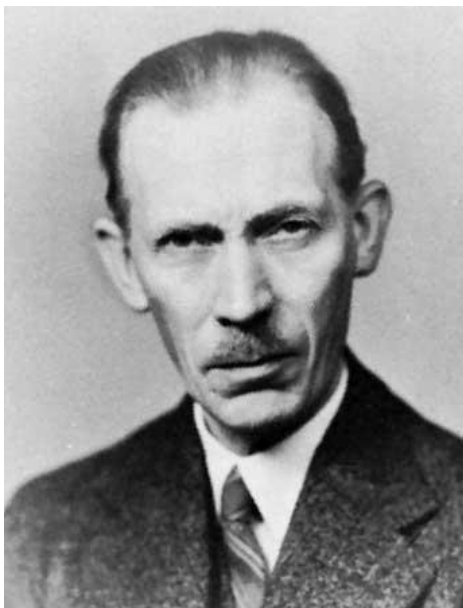


кислота основание сопряженное
 основание сопряженная кислота

Кислотность – способность отдавать протон.

Основность – способность присоединять протон.

! Сильной кислоте соответствует слабое сопряженное основание и т.д.



**Йоханнес Брэнстед
(1879 -1947)
- датский физикохимик**

11

Томас Лаури (Лоури)
(1874-1936)
– брит. химик



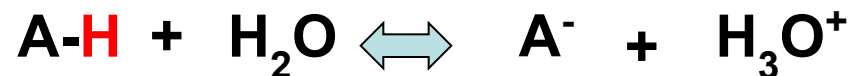
20



кислота *основание* *сопряженное
основание* *сопряженная
кислота*

$$K_p = \frac{[\text{A}^-][\text{BH}^+]}{[\text{AH}][\text{B}]}$$

растворы слабых электролитов



$$K_p = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_a = K_p [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

$$\text{p}K_a = -\lg K_a$$

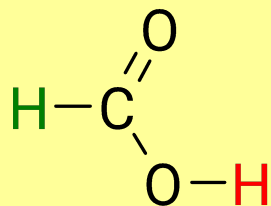
константа кислотности

$$\text{p}K_b = 14 - \text{p}K_a$$

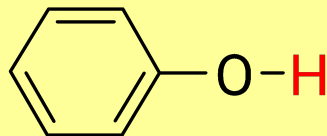
константа основности

*константа кислотности
сопряженной кислоты BH^+*

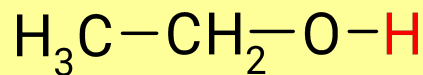
ОН-кислоты



3,75

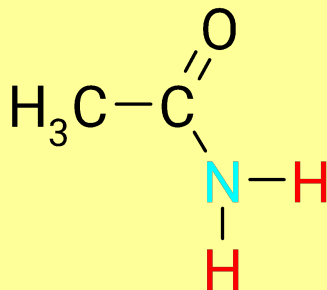


10,0



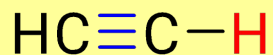
15,9

НН-кислоты

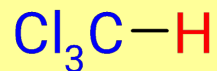


15,1

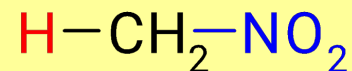
СН-кислоты



25



15,7



10,2

Теория Льюиса

1923 г.

Кислотность – способность соединения принимать электронную пару на свободную орбиталь.

Основность – способность соединения отдавать электронную пару.



Гилберт Льюис (1875-1946)
– амер. физикохимик

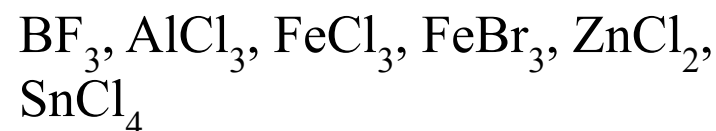
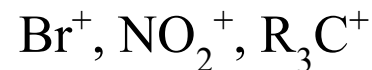
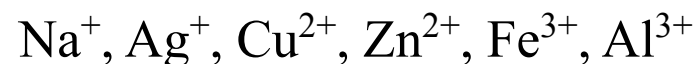
Кислоты Льюиса

протон, имеющий вакантную орбиталь,

катионы металлов,

другие **катионы**, в том числе карбокатионы,

галогениды элементов с вакантными орбиталями



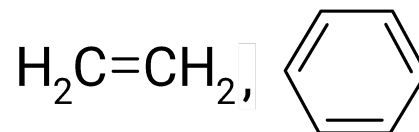
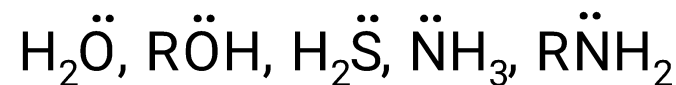
Основания Льюиса

п-основания Льюиса, в том числе,

анионы, включая карбанионы,

нейтральные соединения с атомами, имеющими неподеленные пары электронов;

π-основания Льюиса — углеводороды с π-электронными системами



Примеры кислотно-основных взаимодействий

