

МЕХАНИЗМЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химические реакции рассматриваются как превращение исходных органических веществ в продукты при неизменности ядер атомов. При этом происходит перераспределение электронов и ядер, в результате чего образуются новые химические вещества.

Химические реакции могут осуществляться как в один элементарный акт (стадию) – простые реакции, так и через последовательность отдельных стадий – сложные реакции.

Если стабильные или нестабильные продукты лежат на пути превращения исходных веществ в конечные, т. е. являются промежуточными, а не побочными, то реакция может быть разбита на ряд элементарных стадий, каждая из которых характеризуется энергией активации и переходным состоянием.

Знание расположения атомов в переходном состоянии, природы взаимодействия, способов разрыва/образования связей, энергии системы в каждый данный момент времени дает представление о механизме элементарных стадий, а совокупность знаний о механизме элементарных стадий дает представление о механизме реакции в целом.

Таким образом, понятие «механизм реакции» разбивается на две составляющие:

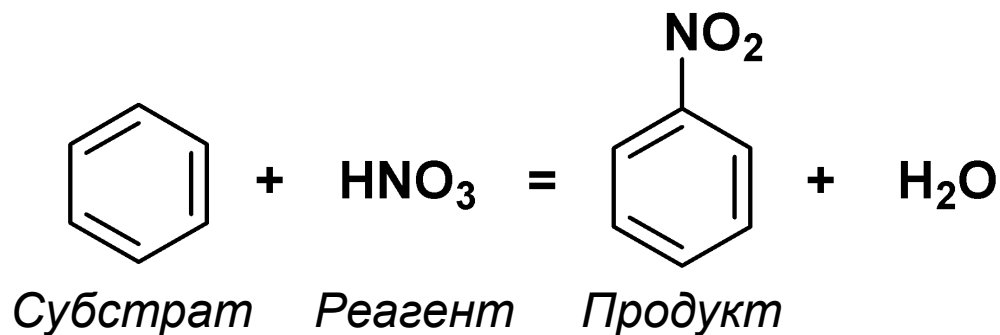
1. **Для сложной реакции**, это совокупность элементарных стадий в результате которых исходные вещества превращаются в продукты.
2. **Для простой реакции**, которая не разлагается на более простые акты, механизм реакции заключается в выявлении физических процессов, составляющих сущность химического превращения.

В случае **сложных реакций** наиболее медленно протекающая стадия называется **скорость лимитирующей стадией** - она определяет скорость всего процесса.

Основные определения

Органическую реакцию рассматривают как взаимодействие органического соединения с реагентом.

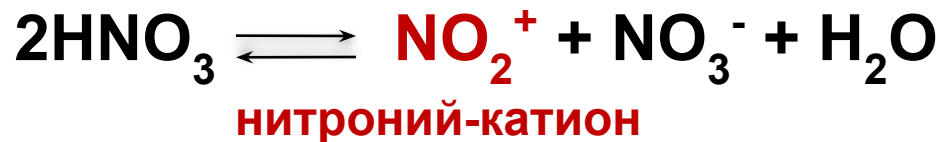
Например, реакция нитрования:



Субстрат – вещество, подвергающееся химическому превращению.

Реагент – вещество, под действием которого субстрат подвергается химическому превращению.

Как правило, химические превращения осуществляет не сам реагент, а **атакующие частицы**, которые из него образуются:

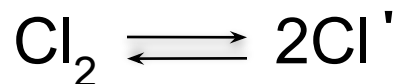


В зависимости от проявляемой реакционной способности различают следующие реагенты (атакующие частицы) :

электрофильные – частицы с пониженной электронной плотностью на реакционном центре; содержат либо целый положительный заряд, либо электронодефицитный атом углерода или гетероатом: NO_2^+ , SO_3 и др.

нуклеофильные – характеризуются повышенной электронной плотностью на реакционном центре (анионы – частицы несущие целый отрицательный заряд), либо частицы содержащие атомы с неподеленной парой электронов: OH^- , $:\text{NR}_3$ и др.

радикальные – имеют неспаренный электрон на σ - или π -орбиталях; образуются в результате *гомолитического разрыва* ковалентной связи:



Классификация органических реакций

Классификация органических реакций по способу образования/разрыва связей:

1. Гомолитические. Ковалентная связь образуется в результате обобщения двух электронов, причем каждый атом, участвующий в образовании связи, поставляет один электрон (коллигация):



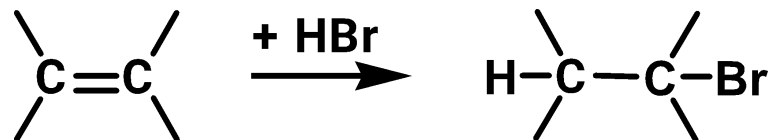
2. Гетеролитические. Ковалентная связь образуется в результате взаимодействия пары электронов одного атома с вакантной орбиталью другого (координация). К гетеролизу относится процесс разрыва ковалентной связи, сопровождающийся образованием ионов $\ddot{\text{A}}^- + \text{B}^+$.



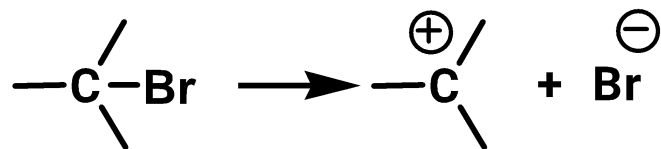
Классификация органических реакций, основанная на брутто-схемах, общих представлениях об образовании связей и природе атакующих частиц

А. Классификация по *брутто-схемам*:

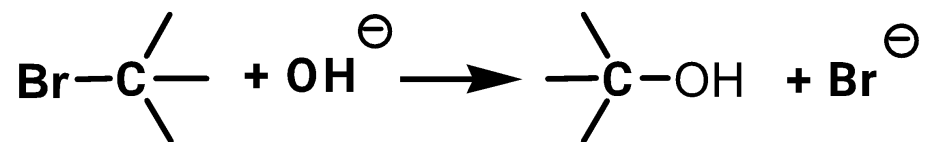
1. Реакции присоединения (Addition, **Ad**):



2. Реакции отщепления (Elimination, **E**):

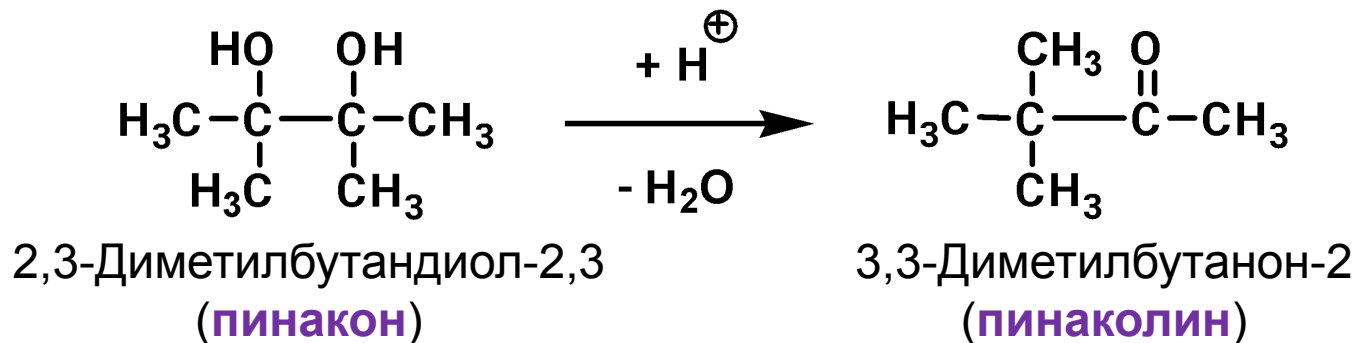


3. Реакции замещения (Substitution, **S**):



4. Перегруппировки. Протекают через образование TS, представляющих собой катион/анион/радикал (обычно карбокатион/карбоанион). При перегруппировках может происходить существенная перестройка углеродного остова.

Например, пинаколиновая перегруппировка:



Б. Дальнейшая детализация классификаций органических реакций проводится с учетом **природы реагента** (атакующей частицы). Например, реакции, протекающие под действием электрофилов, называют **электрофильными** (E).

Тип реагента	Название реакции	Обозначение
Электрофил	Электрофильная	E
Нуклеофил	Нуклеофильная	N
Радикал	Радикальная	R

В. Количество частиц, участвующих на стадии, определяющей скорость реакции в целом:

- мономолекулярная реакция 1;
- бимолекулярная реакция 2.

Обозначение органических реакций строят следующим образом:



где А – обозначение брутто-схемы, по которой протекает реакция;

Б – природа атакующей частицы;

В – молекулярность реакции.

Например, реакция нуклеофильного присоединения второго порядка: Ad_N2 , электрофильного замещения: S_E2 , нуклеофильного замещения: S_N1 , S_N2 , радикального присоединения: Ad_R1 .

В случае реакций **ароматических соединений**, протекающих по ароматическому ядру, к этому обозначению принято добавлять индекс **Ar**, например, S_E2Ar .

Существуют также и другие классификации, например, по **характеру реагентов и продуктов реакции:**

- сульфирование
- нитрование
- восстановление
- хлорирование
- алкилирование
- диазотирование
- азосочетание и др.

Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений

Углеводороды – это органические соединения, построенные из атомов углерода и водорода.

Заместители (функциональные группы) – атомы или группы атомов, являющиеся структурными фрагментами органических молекул и замещающие атомы водорода.

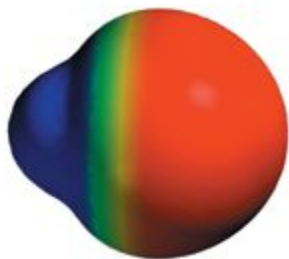
Заместители подразделяются на

моноатомные	многоатомные
-F, -Cl, -Br, -I, -O ⁻ и др.	-OH, -NO ₂ , -SO ₃ H и др.

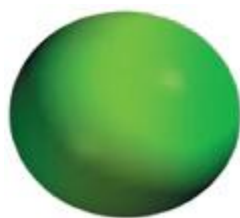
Заместители проявляют электронные и пространственные эффекты и во многом определяют химические свойства веществ (кислотность, основность, реакционную способность и т.д.), что обусловило появление термина **«функциональные группы»**.

При наличии в молекуле нескольких заместителей имеет место их взаимодействие через проявляемые ими эффекты, что существенно влияет на химические свойства органических соединений.

Электронные эффекты



LiH



H₂



HF

В том случае, когда 2 одинаковых атома связаны ковалентной связью А-А, электронная плотность распределена равномерно между ними.

Если электронная плотность ковалентной связи А-В смещена в сторону атома А, то А – более электроотрицателен, чем В. Причем, чем полярнее связь А-В, тем выше электроотрицательность атома А по сравнению с В. Таким образом, электроотрицательность характеризует способность атома поляризовать ковалентную связь.

В настоящее время известно несколько подходов к оценке электроотрицательностей атомов. Однако наиболее распространенной является шкала электроотрицательности по Полингу.

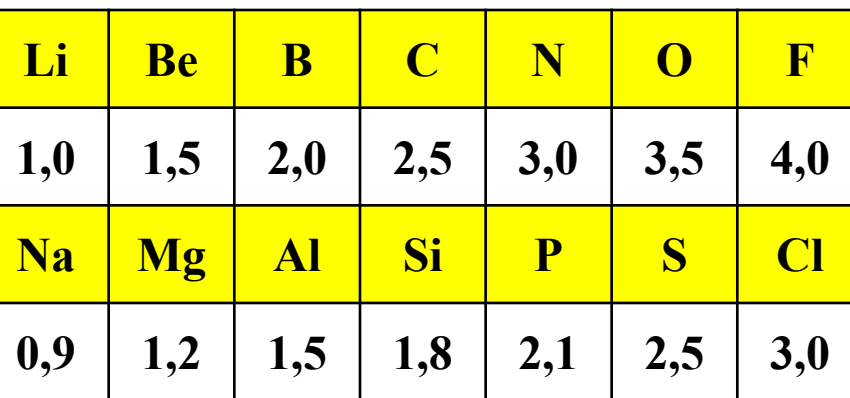
Разность электроотрицательностей двух атомов А и В (χ_A и χ_B) определяется по формуле:

$$\chi_A - \chi_B = \left| 0.208\sqrt{\Delta} \right|,$$

где $\Delta = E_{AB} - 0,5 \cdot (E_{AA} - E_{BB})$

E_{AB} , E_{AA} , E_{BB} – энергии связей А–В, А–А, В–В соответственно.

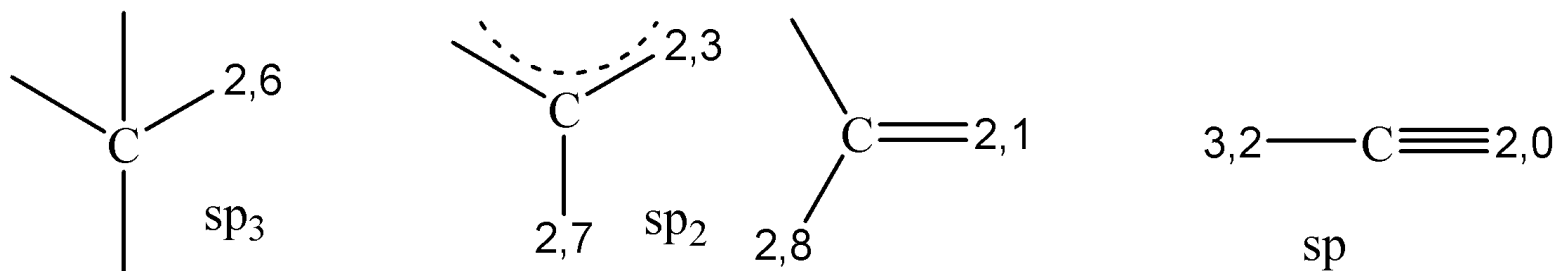
Средние значения относительных атомных электроотрицательностей по Полингу (эВ)



Атом	H	Li	Be	B	C	N	O	F
χ_A	2,1	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Атом		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
χ_A		0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0

Электроотрицательность зависит от эффективного заряда атома в конкретной молекуле и от состояния его гибридизации.

Рассмотрим атом **C**.



Электроотрицательности (χ_{II}) заместителей:

Группа	$-C \equiv N$	$-C \equiv CH$	$-COOH$	$-CH=O$	$-CH_3$	$-CF_3$	$-CCl_3$	$-CBr_3$
χ_{II}	3,46	3,10	3,15	2,89	2,32	3,46	2,89	2,72

Есть и другие шкалы. Например, электроотрицательность по Малликену рассчитывается по формуле:

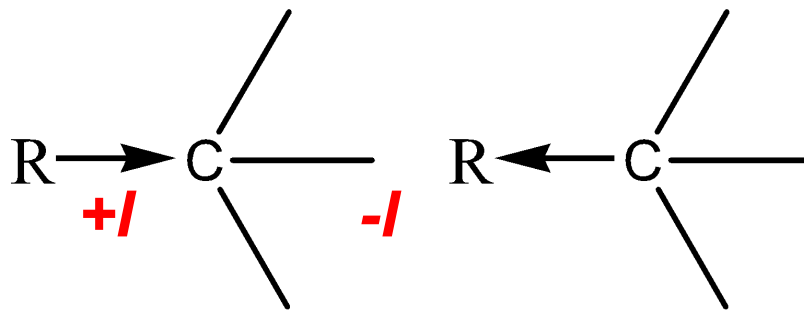
$$\chi_M = \frac{1}{2} \cdot (I - E)$$

где I – потенциал ионизации, E – сродство к электрону.

Индуктивный эффект

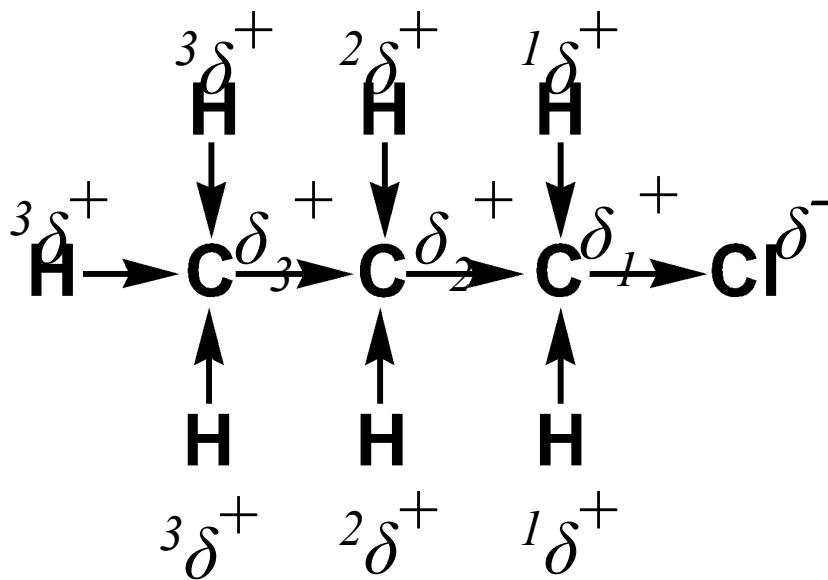
Последовательная поляризация σ -связей, проходящая под влиянием заместителя, называется индуктивным эффектом.

Если заместитель R поляризует ковалентную связь, смещая электронную плотность к другому атому, то такой эффект называют положительным индуктивным эффектом (+I). Если электронная плотность смещается к заместителю, то такой эффект называется отрицательным индуктивным эффектом (-I).



Индуктивный эффект быстро ослабевает и на четвертом-пятом атоме углеродной цепи практически не проявляется. Например, 1-хлорпропан.

$$\chi_{\text{Cl}} > \chi_{\text{C}}$$



$$\delta^- = \sum \delta_i^+$$

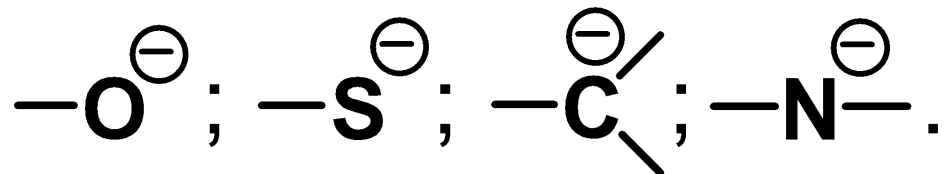
$$\delta_1^+ > \delta_2^+ > \delta_3^+$$

Величина индуктивного эффекта определяется разностью электроотрицательностей заместителя и атома, с которым образуется ковалентная связь.

По характеру производимых индуктивных эффектов заместители объединяют в следующие группы:

1) с сильно выраженным +I-эффектом.

Группы, имеющие целый отрицательный заряд.



2) с выраженным +I-эффектом.

Металлы, расположенные левее водорода в ряду активности:

Na-, K- и т.д.

CuHg-, (CH₃)₃Si- и т.д.

-CH₃; -CH₂CH₃; -CH(CH₃)₂; -C(CH₃)₃.

Электронная плотность смещается с заместителя к углеродной цепи.

Электронная плотность смещается к заместителю от углеродной цепи

3) выраженным -I-эффектом обладают:

Галогены: $-\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{I}$;

Заместители, содержащие гетероатом(ы):

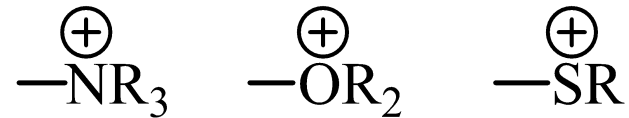
$-\text{NR}_2$, $-\text{OR}$, $\text{R} = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar} \dots$

$-\text{NO}$; $-\text{NO}_2$; $-\text{C}\equiv\text{N}$;

$-\text{COX}$, $-\text{SO}_2\text{X}$, $\text{X} = -\text{H}, -\text{Cl}, -\text{OH}, -\text{OAlk}, -\text{NR}_2, \dots$

$-\text{CH}=\text{CH}_2$; $-\text{C}\equiv\text{CH}$; ...

4) заместители с сильно выраженным -I-эффектом:

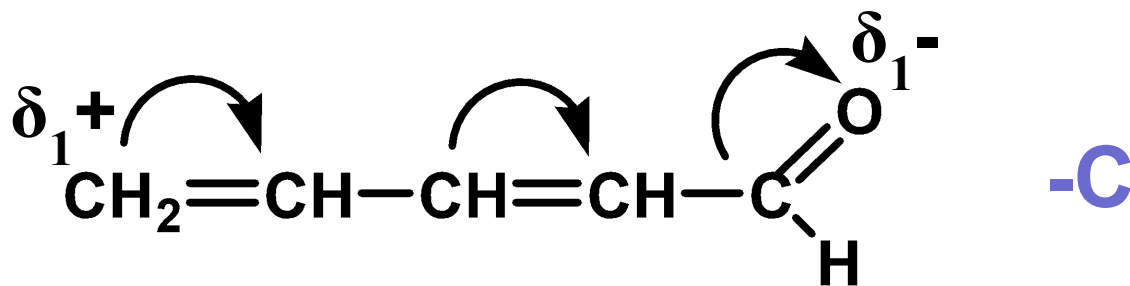
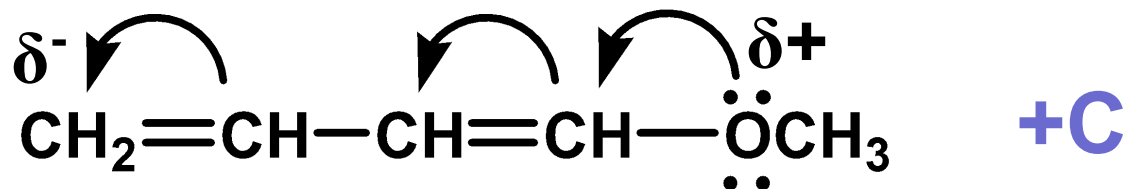


$\text{R} = -\text{H}, -\text{Alk}, -\text{Ar}, \dots$

Эффект сопряжения (С)

Эффект сопряжения (мезомерный эффект) (С) – вид взаимного влияния атомов в молекуле или ионе, заключается в статической поляризации сопряженной системы связей. Его проявляют заместители, имеющие π-связи, атомы с неподеленными парами электронов или низколежащими вакантными р-орбиталями.

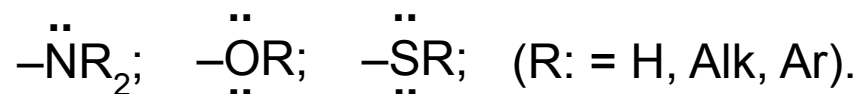
Знак эффекта сопряжения, проявляемого заместителем, определяется направлением смещения π-электронной плотности: если электронная плотность смещается от заместителя к системе сопряжения, то такой эффект обозначают +С. Если, наоборот, от системы сопряжения на заместитель, от –С.



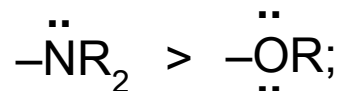
В отличие от индуктивного эффекта, который существенно уменьшается по мере удаления от заместителя, эффект сопряжения (С) передается без заметного затухания в протяженных системах сопряжения.

Относительная величина и знак С-эффекта определяется природой заместителя.

+С-эффект проявляют заместители, имеющие неподеленную пару электронов на атоме, непосредственно связанном с системой сопряжения:



Взаимодействие неподеленной пары электронов с π-электронным ансамблем молекулы приводит к увеличению π-электронной плотности в системе сопряжения. Величина +С зависит от электроотрицательности атома, несущего неподеленную пару электронов: чем ниже электроотрицательность, тем больший +С проявляет заместитель.

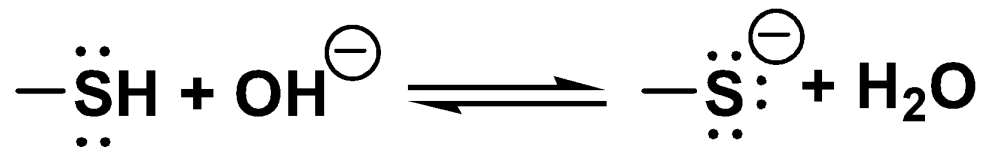
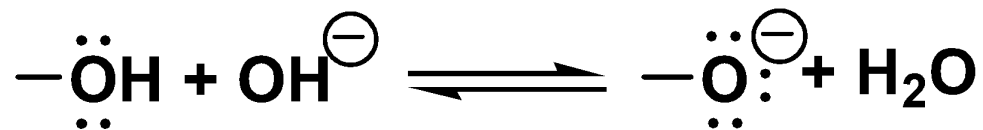


Для галогенов +С уменьшается в ряду:

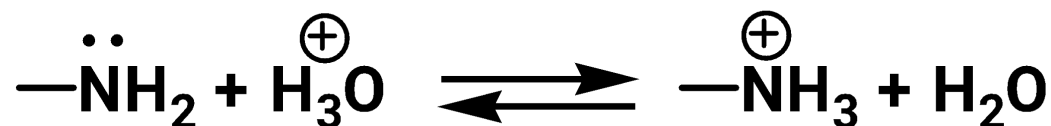


Это объясняется тем, что $2p_z$ орбиталь фтора более эффективно перекрывается с $2p_z$ орбиталью углерода, чем $3p_z$ хлора с $2p_z$ углерода и т.д.

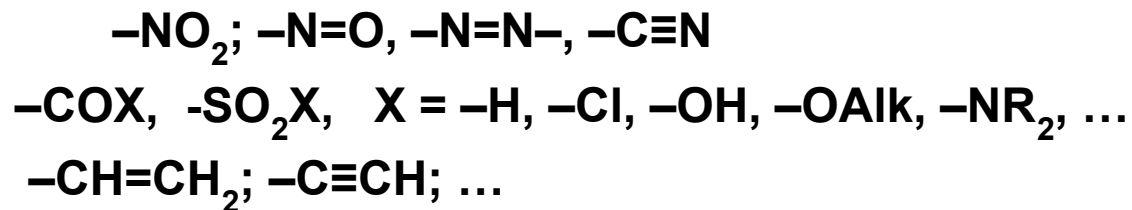
В результате ионизации $-\text{OH}$ и $-\text{SH}$ +С-эффект значительно увеличивается, т.к. на заместителе образуется целый отрицательный заряд, в результате чего его электронодонорные свойства резко возрастают:



При ионизации $-\text{NH}_2$ отмечается значительное уменьшение +С-эффекта (на атоме азота появляется положительный заряд и неподеленная пара электронов расходуется на образование связи с протоном):

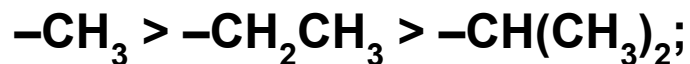


-С-эфффе́ктом обладают заместители, имеющие полярную кратную связь, которая включается в систему сопряжения. π-Электронная плотность смещается в направлении заместителя.



-С-эффе́кт также проявляется у заместителей с атомом, имеющим низко лежащую вакантную (d) орбиталь (бор, C^+).

Алкильные заместители могут проявлять эффект, называемый **гиперсопряжением** ($+\text{C}_{\text{гип}}$). Этот эффект вызван тем, что sp_3 орбитали углерода, формирующие σ -связи С–Н, способны частично перекрываться с p_z -орбиталью атома углерода сопряженной системы. При этом величина $+\text{C}_{\text{гип}}$ пропорциональна числу связей С–Н у атома С, подключенного непосредственно к системе сопряжения.



трет-Бутильная группа $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ не проявляет $+\text{C}_{\text{гип}}$, т.к. четвертичный атом углерода не содержит связей с атомом водорода.

