

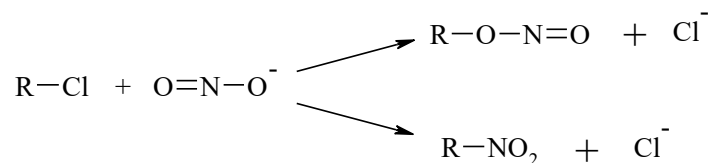
## Классификация реагентов и реакций

Вещества, участвующие в реакции, называются *реагентом* и *субстратом*.

Когда реакция проходит между органическими и неорганическими соединениями, реагентом называется неорганическое, а субстратом – органическое вещество. В случае реакции между органическими соединениями субстратом называется вещество с более сложной структурой.

**Реакционный центр** – атом, у которого происходит разрыв или образование связей.

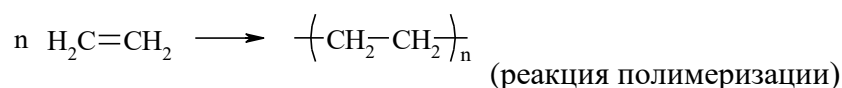
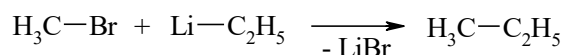
Если в реагенте имеется 2 реакционных центра, он называется **амбидентным** :



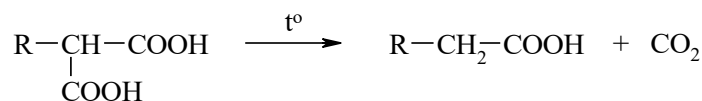
**Механизм реакции** – это детальное описание пути, ведущего от исходных веществ к продуктам реакции, включающее как можно более полную характеристику состава, строения и других свойств промежуточных соединений и активированных комплексов, а также предположения, касающиеся смещения электронов в ходе последовательных превращений частицы.

### I. Классификация реакций по изменениям углеродного скелета

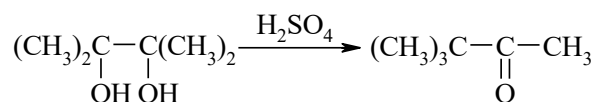
- 1) **Конденсации** – реакции, сопровождающиеся увеличением числа атомов углерода за счёт образования новых C–C-связей :



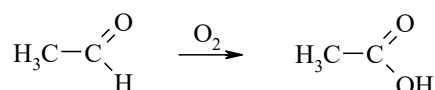
- 2) **Деградации** – реакции, сопровождающиеся уменьшением числа атомов углерода за счёт разрыва C–C-связей :



- 3) **Перегруппировки** – реакции, в которых число связей C–C остаётся тем же, но изменяется относительное расположение атомов:



- 4) **Изменение функциональных групп** (изменяется природа функциональных групп с сохранением углеродного скелета):



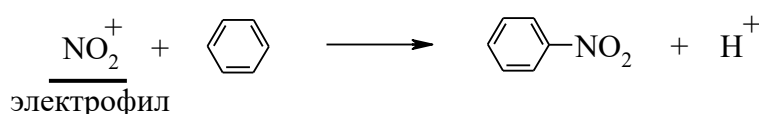
## II. Классификация на основе природы реагирующих частиц

### 1) Гетеролитические (ионные) реакции :

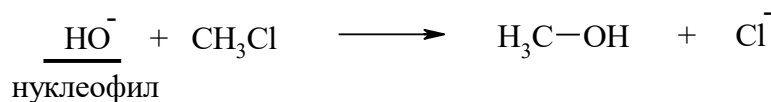
- катализируются кислотами или основаниями, не подвержены влиянию света или свободных радикалов;
- не подвержены влиянию акцепторов свободных радикалов;
- на ход реакции оказывает влияние природа растворителя (особенно полярные растворители);
- редко протекают в газовой фазе.

Реакции, в которых одним из реагентов является растворитель, называются *сольволизом* (когда растворитель H<sub>2</sub>O – *гидролиз*, спирт – *алкоголиз*).

#### а). Электрофильные реакции



#### б). Нуклеофильные реакции



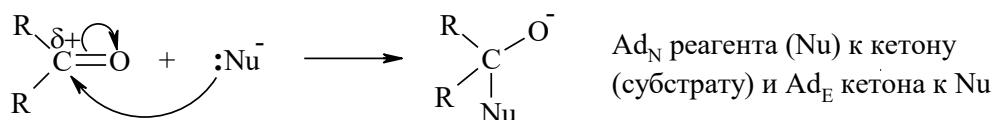
**Электрофил** – любая частица или фрагмент молекулы, характеризующиеся наличием свободной орбитали (например, катионы) или пониженной электронной плотностью и способные акцептировать электронную пару атома-партнёра для образования ковалентной связи.

**Нуклеофил** – любой атом или группа атомов, которые могут быть донорами электронной пары, т. е. являются основаниями Льюиса.

Нуклеофильные и электрофильные реагенты классифицируют в зависимости от типа атома.

Тип нуклеофила	Примеры	Тип электрофила	Примеры
<b>H</b> -нуклеофилы	H <sup>-</sup> (гидрид-ион), NaBH <sub>4</sub> , LiAlH <sub>4</sub>	<b>H</b> -электрофилы	H <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (сильные кислоты)
<b>C</b> -нуклеофилы	R <sup>-</sup> (карбанионы), RM (металлоорганические соединения), алкены, алкадиены, арены	<b>C</b> -электрофилы	R <sub>3</sub> C <sup>+</sup> (карбокатионы), соединения с сильнополярной связью R <sub>3</sub> C <sup>δ+</sup> -X <sup>δ-</sup> , R <sub>2</sub> C <sup>δ+</sup> =X <sup>δ-</sup> , RC <sup>δ+</sup> ≡N <sup>δ-</sup> , хиноны
<b>N</b> -нуклеофилы	R <sub>2</sub> N <sup>-</sup> (амиды металлов и их производные), R <sub>3</sub> N, R <sub>2</sub> NH, RNH <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>	<b>N</b> -электрофилы	N <sup>+</sup> OX <sup>-</sup> (соли нитрозония), N <sup>+</sup> O <sub>2</sub> X <sup>-</sup> (соли нитрония), RN <sub>2</sub> <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (соли диазония), R <sub>2</sub> N <sup>δ+</sup> -X <sup>δ-</sup>
<b>O</b> -нуклеофилы	OH <sup>-</sup> , OR <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O, R-O-R'	<b>O</b> -электрофилы	R-O <sup>δ+</sup> -X <sup>δ-</sup> , R-O-O-R (пероксиды)
<b>P</b> -нуклеофилы	R <sub>3</sub> P	<b>B</b> -электрофилы	BF <sub>3</sub> , BCl <sub>3</sub> , BR <sub>3</sub>
<b>S</b> -нуклеофилы	HS <sup>-</sup> , RS <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> S, R-S-R'	<b>S</b> -электрофилы	R-S <sup>δ+</sup> -X <sup>δ-</sup> , HS <sup>+</sup> O <sub>3</sub> X <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub>
галогенид-ионы	F <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	галогены	F <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , I <sub>2</sub>

Утверждение, что та или иная реакция является нуклеофильной или электрофильной, условно всегда относится к реагенту.



## 2) Гомолитические (свободнорадикальные) реакции

Протекают с участием радикалов:  $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}\cdot$

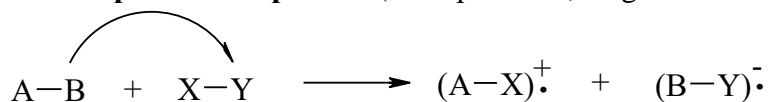
-эти реакции инициируются светом, высокой температурой, свободными радикалами, образующимися при разложении других веществ;

- проходят в неполярных растворителях или газовой фазе;
- часто являются цепными;

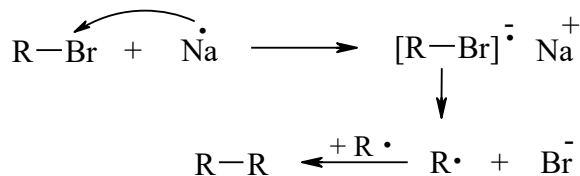
-тормозятся веществами, легко реагирующими со свободными радикалами

(гидрохинон  $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{I}_2$ )

## 3) Реакции одноэлектронного переноса (SET-реакции, single electron transfer):



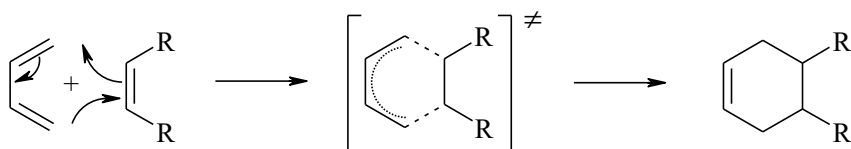
В результате переноса одного электрона образуются ион-радикалы, которые дальше реагируют как с ионами, так и с радикалами. Примером может служить реакция Вюрца:

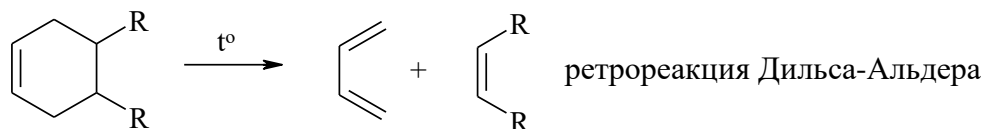


Ион-радикалы очень активны и быстро вступают в дальнейшие превращения, либо распадаясь на ионы и радикалы, либо не распадаясь.

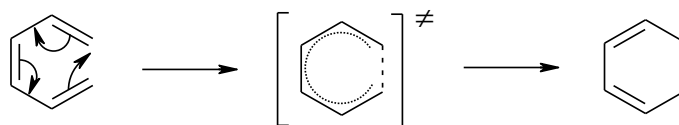
4) **Перициклические реакции** – реакции, в которых реорганизация связей происходит согласованно через циклическую последовательность непрерывно связанных атомов, т. е. разрыв старых и образование новых связей происходит одновременно в полностью сопряженном циклическом активированном комплексе. Эти реакции осуществляются без участия заряженных частиц или свободных радикалов.

а). **Реакция Дильса-Альдера** и часть других реакций циклоприсоединения, а также циклораспада.





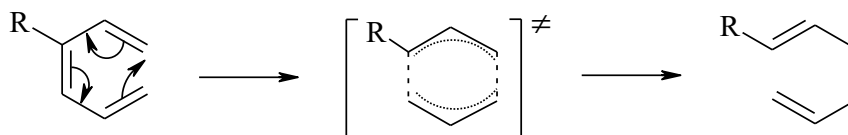
б). **Электроциклические реакции** – реакции, при которых концы сопряженной системы соединяются с образованием  $\sigma$ -связи, причём в системе становится на одну  $\pi$ -связь меньше:



Сюда же относятся и противоположные случаи.

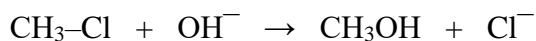
в). **Сигматропные перегруппировки:** включают образование новой  $\sigma$ -связи между ранее не связанными атомами и разрыв существующей  $\sigma$ -связи.

Примером может служить перегруппировка Коупа :

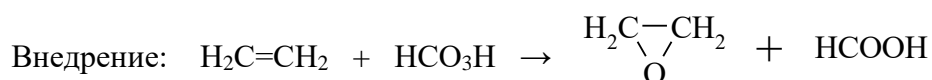


### III. Классификация на основе связывания или удаления структурных фрагментов

1) **Реакции замещения (S, substitution):**  $AB + C \rightarrow AC + B$



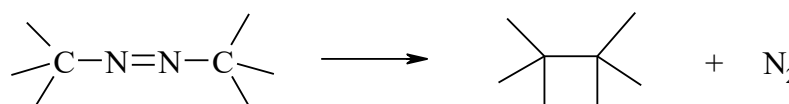
2) **Реакции присоединения (Ad, addition):**  $A + B \rightarrow AB$



3) **Элиминирование (отщепление) (E, elimination):**  $AB \rightarrow A + B$

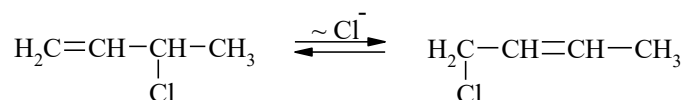


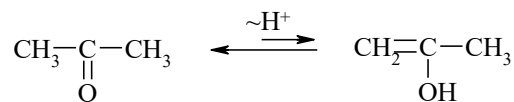
Экструзия (выбрасывание):



4) **Перегруппировка (изомеризация)**

а). *Без изменения углеродного скелета*

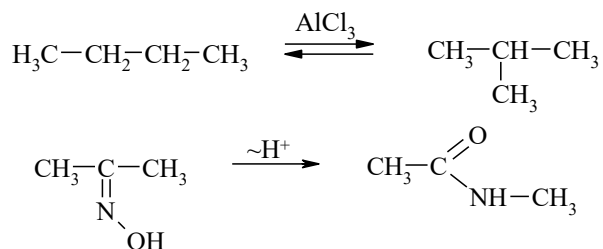




**Таутомерия** – быстрая самопроизвольная обратимая изомеризация одного соединения в другое. Структурные изомеры, образующиеся в ходе таких превращений называются **таутомерами**.

Таутомерия, связанная с миграцией  $\text{H}^+$ , называется **прототропией**.

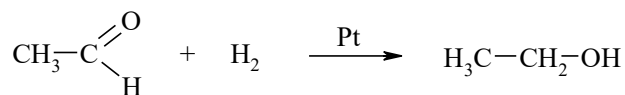
б). **С изменением углеродного скелета (молекулярные перегруппировки)**



### III. Классификация на основе окислительно-восстановительного характера реагентов

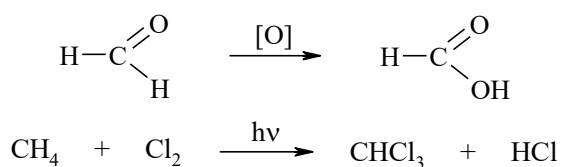
#### 1) Реакции восстановления

Под восстановлением в органической химии подразумевается присоединение водорода к органическому соединению и часто удаление кислорода или какого-либо иного электроотрицательного элемента.



При восстановлении повышается электронная плотность на атоме, являющегося реакционным центром.

2) **Реакции окисления** – процессы, в которых соединения обедняются водородом и (или) обогащаются кислородом или другими электроотрицательными элементами.



При окислении уменьшается электронная плотность на реакционном центре.

3) **Реакции, не сопровождающиеся окислением или восстановлением**

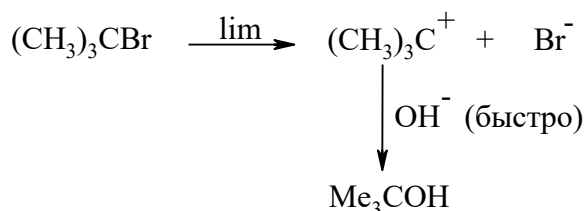
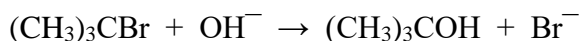


### IV. Классификация на основе кинетики реакции

$v = -\frac{dc}{dt}$ , где  $c$ -концентрация исходного вещества или  $v = \frac{dc}{dt}$ , где  $x$ - концентрация продукта  $\left[ \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right]$

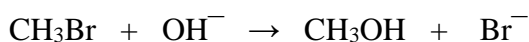
Если реакция включает несколько последовательных стадий, то наиболее медленная из них (*лимитирующая*) определяет кинетику реакции.

1). Реакции 1-го порядка:



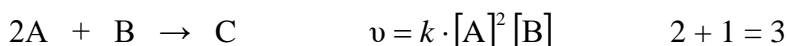
$$v = k \cdot [\text{Me}_3\text{CBr}]$$

2). Реакции 2-го порядка:



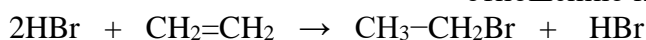
$$v = k \cdot [\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$$

3). Реакции 3-го порядка:



↑

Реакция имеет 2-ой порядок по отношению к А и 1-ый по отношению к В, суммарный порядок  $n=3$ .



**Молекулярность** реакции – число молекул, участвующих в элементарном акте реакции. Тримолекулярные реакции очень редки. Порядок реакции не учитывает молекулы растворителя, т.к. они находятся в большом избытке, но в элементарном акте они могут участвовать. Для реакций 1-го и 2-го порядка порядок часто совпадает с молекулярностью.

#### 4) Цепные реакции

Характеризуются появлением первоначального реакционноспособного центра или частицы (чаще всего радикала), энергия которой передаётся далее от одной молекулы к другой, вызывая превращение большого числа молекул.

Для цепных реакций характерно наличие медленного индукционного периода, после которого реакция протекает очень быстро, иногда со взрывом. Примером может служить галогенирование алканов на свету.

## Протекание реакций во времени. Энергия активации

### 1. Теория столкновений

Первая мысль о том, что скорость реакций представляют функции, возрастающие с увеличением температуры, была высказана Аррениусом. Для этого он привлек *теорию столкновений (соударений)*, объясняя, что продукты реакции образуются лишь при столкновении реагирующих частиц (молекул, атомов, ионов) друг с другом. Но не все столкновения между частицами эффективны и приводят к реакции, потому что в противном случае органические реакции были бы бесконечно более быстрыми, чем они являются в действительности. Успешными бывают лишь столкновения частиц, имеющих некоторую минимальную энергию – **энергию активации**. Многочисленные опыты привели к классическому кинетическому уравнению, называемому **уравнением Аррениуса**:

$$K = PZe^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ или } K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ (A – предэкспоненциальный множитель, фактор частоты):}$$

где T – температура по шкале Кельвина;

R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(К\*моль));

$E_a$  – энергия активации, аррениусовская энергия активации (постоянная, характерная для данной реакции);

Z – число столкновений между реагирующими частицами;

P – фактор вероятности (стерический фактор);

e – основание натурального логарифма;

K – константа скорости (фактор пропорциональности, связывающий действительную скорость с концентрацией различных реагентов: если все концентрации равны 1, общая скорость равна K).

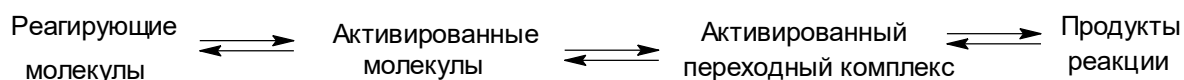
Из уравнения Аррениуса видно, что скорость реакции сильно (экспоненциально) зависит от температуры. Согласно эмпирическому правилу, при повышении температуры на 10°C реакции ускоряются в 2 – 4 раза (**правило Вант-Гоффа**).

Однако даже у достаточно богатых энергией частиц к реакции приводит только столкновение, при котором участвующие частицы определенным образом ориентированы друг к другу. Поэтому экспериментальное значение K часто бывает меньше рассчитанного по уравнению Аррениуса. Это обстоятельство учитывается введением фактора P в выражение для предэкспоненциального множителя A.

Уравнение Аррениуса является эмпирическим и может применяться только для дискретных одностадийных реакций, а аррениусовская энергия активации не является подлинной «энергией активации», характеризующей данную реакцию. Тем не менее она подобна теоретически вычисленным энергиям активации, подразумеваемым при построении большинства энергетических профилей, и близка к ним по величине.

### 2. Теория переходного состояния

Объяснение зависимости скорости реакции от температуры возможно не только с помощью теории столкновений, но также с привлечением *теории переходного состояния (называемой также теорией активированного комплекса или теорией скоростей реакции)*. Эта теория исходит из предположения, что в реакцию вступают только частицы, обладающие достаточной энергией – активированные частицы, способные преодолеть энергетический барьер. При взаимодействии активированных молекул образуется **активированный переходный комплекс**.



Энергия, которая затрачивается на образованием активированного комплекса, называется *энергией активации*. Или еще: разность между энергией переходного состояния и энергией первоначальной системы и есть энергия активации данной реакции. Время жизни активированного комплекса очень мало – около  $10^{-12}$  с.

Обычно понятия «активированный комплекс» и «переходное состояние» употребляют как синонимы, хотя правомерность такого употребления не совсем строга. **Активированный комплекс** - это группировка атомов, находящаяся в переходном состоянии. А **переходное состояние** (ПС) – это максимум на энергетическом профиле реакции, откуда реакция может развиваться как в прямом, так и в обратном направлении.

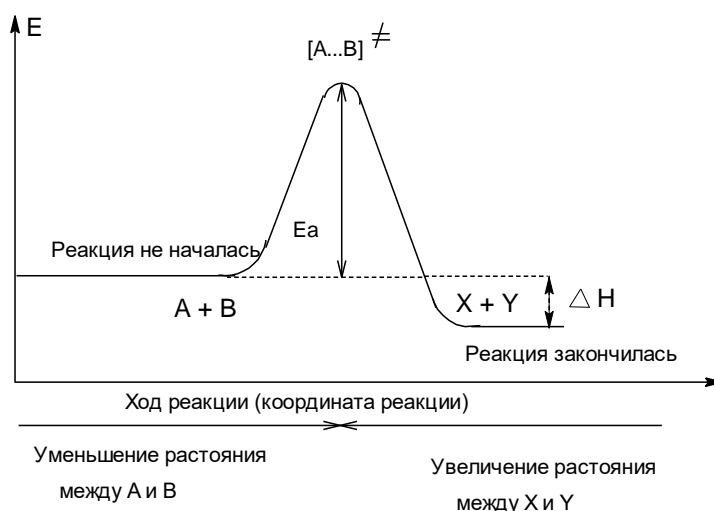
Активированный комплекс не является химическим соединением в обычном смысле слова, в отличие от промежуточного химического соединения, которому соответствует минимум энергии и к которому применимы понятия валентность, валентный угол и т.д.

В органической химии с помощью теории переходного состояния нельзя более или менее точно вычислить энергию активации для объяснения преобладания одних реакции по сравнению с другими; не представляется возможным заранее предсказать скорость реакции. Это можно сделать на основе качественного сопоставления строения активированных комплексов конкурирующих реакций и сравнительной оценке их энергий.

**Любые факторы, способствующие стабилизации ПС, будут облегчать их образование и, следовательно, ускорять реакцию, и наоборот.**

Из рассмотрения обратимых элементарных реакций вытекает *принцип микроскопической обратимости*: во всех элементарных реакциях реагирующая система при прямой и обратной реакции проходит через одно и то же переходное состояние.

График зависимости энергии системы (ордината) от некоторого параметра (абсцисса), измеряющего развитие изучаемого процесса (например, химической реакции или конформационного изменения) называют *энергетическим профилем*. Величину, откладываемую на оси абсцисс, обычно называют термином “координата реакции”.



**Рис.** Изменение энергии системы при одностадийном механизме бимолекулярной реакции  $A + B \rightarrow X + Y$ ;

$E_a$  – энергия активации экзотермической реакции;  $\Delta H$  – характеризует тепловой эффект реакции (в данном случае представлен энергетический профиль экзотермической реакции, так как энтальпия  $\Delta H < 0$ ). Символ « $\neq$ » обозначает ПС и соответствующий ему активированный комплекс.