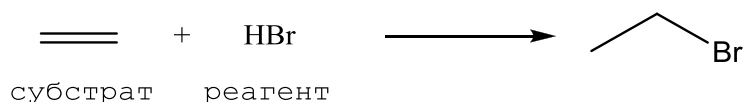


КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАГЕНТОВ И РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

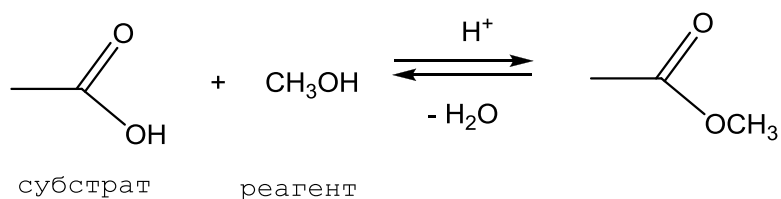
Химические свойства атомов и молекул, выражающиеся в их способности вступать во взаимодействие друг с другом, обусловлены состоянием имеющихся в них электронов. В простых случаях основную роль в химическом взаимодействии играют валентные электроны внешних оболочек реагирующих атомов. Химические реакции по своему существу являются процессами, в которых происходит перераспределение электронной плотности в реагирующей системе. В результате этого одни химические связи разрываются и образуются новые. Часто это связано с переносом электрона от одного атома на другой, от одной молекулы на другую. Процесс, в котором происходит разрыв одних и появление других химических связей, называется *элементарным актом реакции*.

Движущей силой химических реакций является стремление к образованию новых, обладающих меньшей свободной энергией, и, следовательно, более стабильных систем. Считается, что реакция закончилась, если вещественный состав системы больше не меняется.

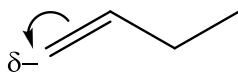
Участвующие в реакции вещества называют *субстрат* и *реагент*. Когда реакция протекает между органическим и неорганическим соединениями, реагентом называют неорганическое, а субстратом - органическое вещество:



В случае реакции между органическими соединениями *субстратом* обычно называют то соединение, молекула которого предоставляет для образования новой связи атом углерода или вещество с более сложной структурой:



В ходе химического превращения обычно затрагивается не вся молекула, а только её часть, называемая *реакционным центром*. *Реакционный центр* – атом или группа атомов, участвующих в разрыве или образовании связей. Полагают, что реакционными центрами в реакциях с гетеролитическим разрывом связи могут быть те атомы, у которых наиболее выражен электроноакцепторный или электронодонорный характер. В момент реакции на таких атомах из-за неравномерного распределения электронной плотности образуются значительные эффективные долевые заряды, положительные (δ^+) или отрицательные (δ^-).



реакционный центр в реакции
электрофильного присоединения

Для большинства органических реакций установлены механизмы. Детальное описание состава, свойств промежуточных соединений и активированных комплексов, а также предположения, касающиеся смещения электронов в ходе последовательных превращений частицы называется *механизмом реакции*, это подробное описание процессов, в результате которых исходные вещества превращаются в конечные продукты. Механизм реакции – некая гипотеза, предполагаемая для объяснения экспериментальных данных. Он может уточняться и даже меняться с появлением новых данных.

Классификация

Известно ограниченное число типов органических реакций и многие тысячи самих реакций. Исследование механизмов реакций позволяет найти сходство между различными реакциями. Реакции в органической химии можно классифицировать различными способами в зависимости от избранных критериев. Чаще всего в качестве критериев классификации выбирают следующие:

- в соответствии с конечным результатом реакции;
- по типу реагента и характеру изменений в субстрате.

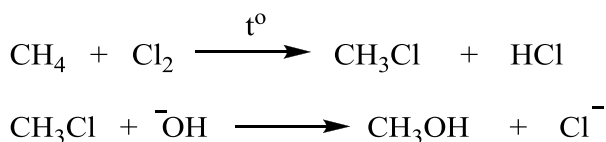
Классификация по конечным результатам реакции

По направлению (конечному результату) органические реакции делят на несколько типов. Реакции могут протекать без изменений углеродного скелета и с изменением углеродного скелета.

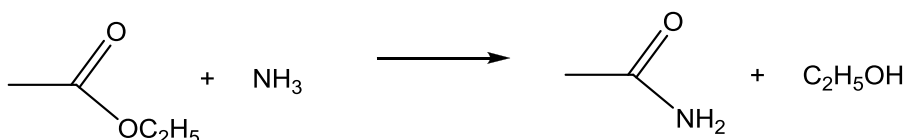
Реакции без изменения углеродного скелета:

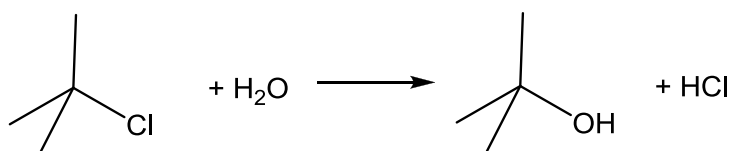
Реакции замещения (символ *S* – от английского слова **substitution** – замена, замещение).

В реакциях этого типа атом или группа атомов в соединении замещается на другой атом или группу атомов:

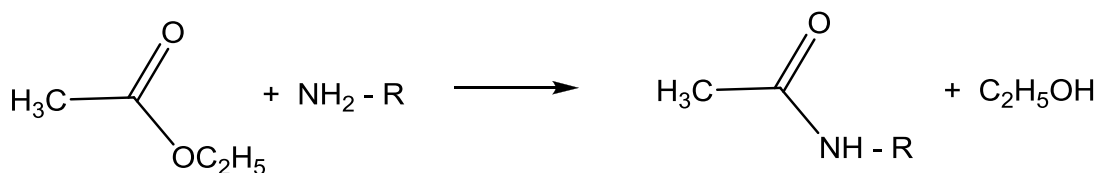


Реакции, в которых один из реагентов является растворитель, называют сольволизом (гидролиз, алкоголиз, аммонолиз – вода, спирт, аммиак соответственно).



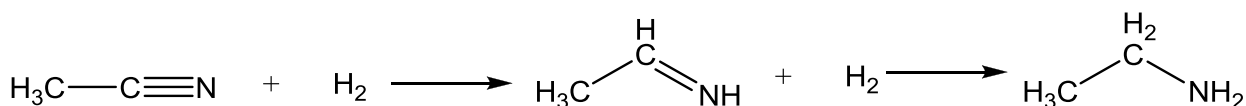
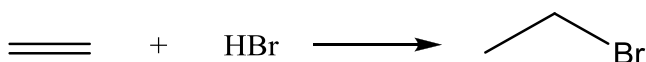


Если в результате замещения отщепляются вода, спирт или аммиак, то говорят о реакции конденсации:

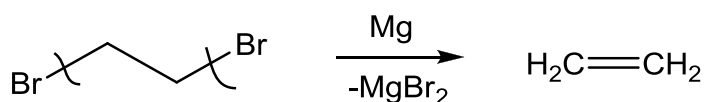


Реакции присоединения (символ *A*, иногда *Ad* – от английского слова **addition** – прибавление, дополнение).

Такие реакции характерны для непредельных органических соединений. При этом тройная связь превращается в двойную, а двойная в одинарную:



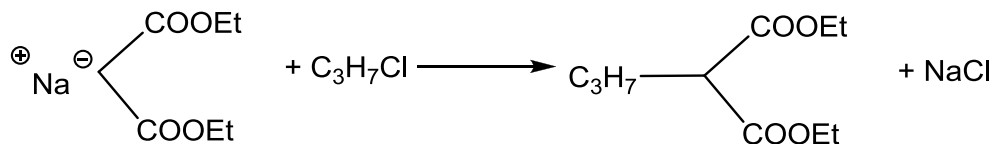
Реакции отщепления или **элиминирования** (символ *E* – от английского слова **elimination** – исключение, отщепление). Эти реакции по направлению обратны реакциям присоединения. В этих реакциях два атома или две группы атомов отщепляются от углеродного скелета в результате чего образуются непредельные или циклические соединения:



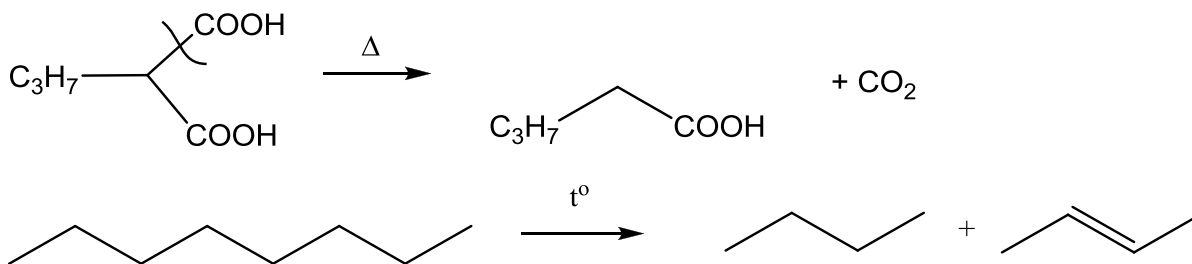
Реакции с изменением углеродного скелета:

Реакции конденсации (соединения):

Это реакции, приводящие к усложнению углеродного скелета и возникновению новой углерод-углеродной связи.



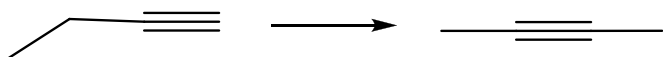
Реакции расщепления, иногда эти реакции называют реакциями деградации. Эти реакции приводят к уменьшению числа атомов углерода в соединении за счет разрыва углерод-углеродных связей:



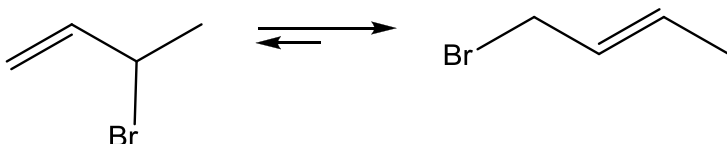
Перегруппировки (изомеризация). В ходе таких реакций происходит перемещение (миграция) атомов или групп атомов, а также кратных связей от одного атома к другому. Все перегруппировки можно разделить на две большие группы:

- перегруппировки без изменения углеродного скелета;
- перегруппировки с изменением углеродного скелета.

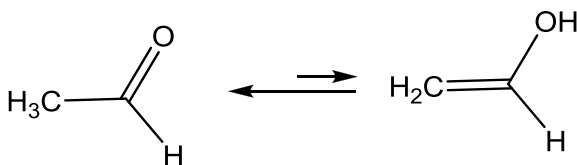
К первому типу относятся различного рода изомерные и таутомерные превращения.



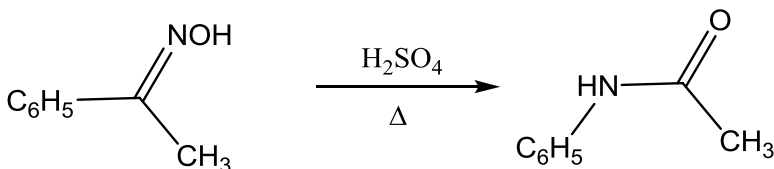
Таутомерия представляет собой быструю самопроизвольную обратимую изомеризацию одного соединения в другое, это явление также называют динамической изомеризацией. Структурные изомеры, образующиеся в ходе таких превращений, называют таутомерами.

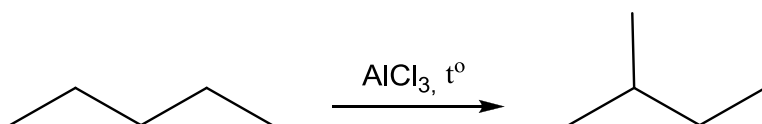


Чаще всего термин таутомерия применяют к миграции протона между двумя и более основными и сопряженными центрами органического соединения этот процесс называют прототропией.



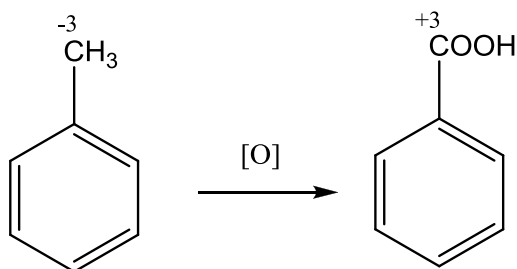
Ко второму типу перегруппировок относятся перегруппировки с изменением углеродного скелета, так называемые молекулярные перегруппировки, сопровождающиеся перестройкой углеродного скелета.





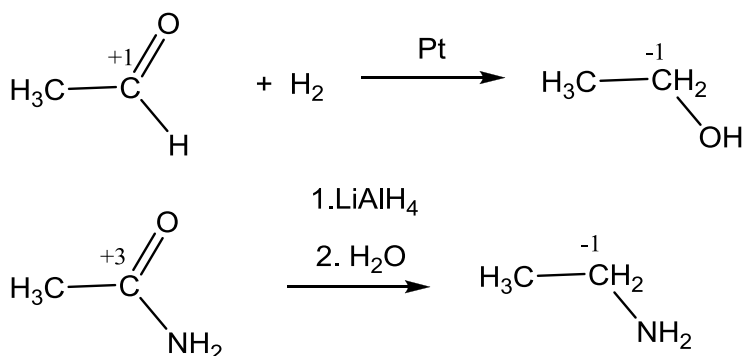
Окислительно-восстановительные реакции протекают с изменением степени окисления атома углерода, являющегося реакционным центром.

Окисление – образование новых связей углерода с более электроотрицательными элементами (кислород или какой-либо иной гетероатом) под действием окислителя.



Процесс окисления включает переход электронов от органического субстрата к реагенту-окислителю.

Восстановление – присоединение водорода к органическому соединению и часто удаление кислорода или какого-либо гетероатома.



Классификация по типу реагента и характеру изменений в субстрате

В основу классификации реагентов (и реакций) положен электронный характер реагента.

Нуклеофильные реагенты (нуклеофилы, обозначаются символами Nu⁻ или Nu) частицы, являющиеся донорами электронов. Нуклеофил несет частичный или полный отрицательный заряд, т.е. является отрицательно заряженным ионом, может быть соединением с неподеленными электронными парами, с двойной углерод-углеродной связью или ароматическим веществом, т.е. соединениями в которых есть участки с высокой электронной плотностью.

Электрофильные реагенты (электрофилы, обозначаются символами E^+ или E) частицы являющиеся акцепторами электронов. Такие частицы могут нести положительный заряд, быть нейтральными (иметь атом с вакантной орбиталью). Электрофилы образуют новую ковалентную связь за счет электронной пары реакционного партнера.

Радикальные реагенты (радикалы) электрически нейтральные частицы, имеющие один неспаренный электрон (парамагнитные частицы).

Тип нуклео-фильного атома	Пример	Тип электро-фильного атома	Пример
Н-нуклеофил	H^- (гидрид-ион), $Li^+AlH_4^-$ (алюмогидриды металлов); $Na^+BH_4^-$ (боргидриды металлов);	Н-электрофил	H^+X^- - сильные кислоты
С-нуклеофил	Металлорганические соединения: $\delta^+ \quad \delta^- \quad \delta^- \quad \delta^+$ $Li - C_2H_5, \quad CH_3 - MgBr$ Соединения в которых нуклеофильность обусловлена наличием π -электронов: алкены, алкины, арены. Если отрицательный заряд локализован на атоме углерода, то такая частица называется карбанионом: $HC \equiv C^-, \quad C_6H_5^-, \quad CH_3^-$	С- электрофил	Соединения с сильно полярной связью: $\delta^+ \quad \delta^- \quad \delta^+ \quad \delta^-$ $(R)_3C - X, \quad R - C \equiv N$ Если положительный заряд располагается на атоме углерода, то такая частица называется карбокатионом: $(CH_3)_3C^+, \quad CH_3CH_2^+$
Н- нуклеофил	Амиды металлов и их производные: $NaNH_2$ Электронейтральные (имеющие НЭП): $R_3\ddot{N}, R_2\ddot{N}H, R\ddot{N}H_2, \ddot{N}H_3$	Н- электрофил	Соли нитрозония: $O=N^+X^-$; Соли нитрония: $O_2N^+X^-$; Соли диазония: $RN_2^+X^-$
О-нуклеофил	$Na - \bar{O}H, C_2H_5O^- - Na, C_2H_5\ddot{O}H,$	О- электрофил	$RC(O)^+$
S - нуклеофил	$Na - \bar{S}H, C_2H_5S^- - Na, C_2H_5\ddot{S}H,$	S - электрофил	$HSO_3^-X^+$ Электронейтральные (за счет вакантной орбитали): SO_3
Hal- нуклеофил	F^-, Cl^-, Br^-, I^-	Hal- электрофил	F_2, Cl_2, Br_2, I_2
		Структуры со свободной орбиталью	$BF_3, AlCl_3$

Характер изменения связей в реакционном центре субстрата под действием реагента может быть:

- гомолитическим;
- гетеролитическим;
- согласованным.

Гомолитические (свободнорадикальные) реакции

При гомолитическом разрыве ковалентной связи, у каждого из ранее связанных атомов остается по одному неспаренному электрону:

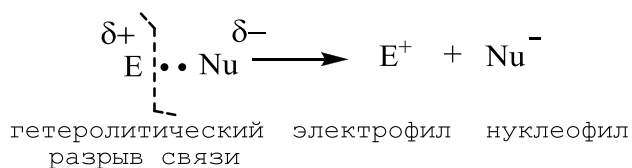


В результате гомолитического разрыва связи в качестве промежуточных частиц образуются радикальные реагенты.

Факторы, способствующие протеканию свободнорадикальных реакций:

- инициируются светом, высокой температурой, свободными радикалами;
- проходят в неполярных растворителях или газовой фазе;
- часто являются цепными;
- тормозятся веществами, легко реагирующими со свободными радикалами.

Гетеролитические (полярные или ионные) реакции характерны для соединений с неравномерным распределением электронной плотности. При разрыве ковалентной связи пара электронов отходит к одному из партнеров связи. При этом образуются электрофильные и нуклеофильные частицы.

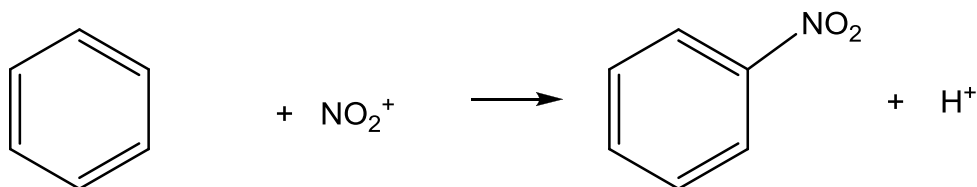


Факторы, способствующие протеканию реакций:

- катализируются кислотами или основаниями и не подвержены влиянию света или свободных радикалов;
- на ход реакции оказывают влияние природа растворителя (особенно полярные растворители);
- редко протекает в паровой фазе.

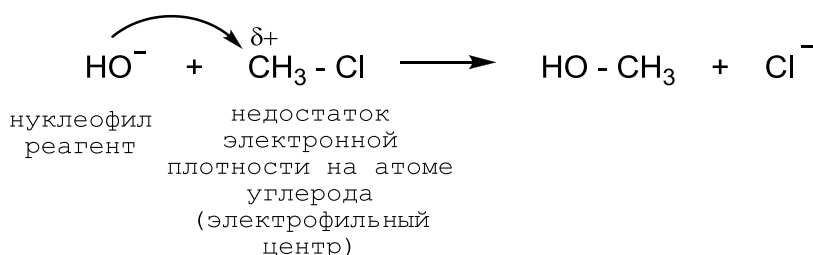
В зависимости от природы атакующего реагента реакции могут быть электрофильными и нуклеофильными.

Электрофильные реакции протекают с участием электронодефицитных частиц (электрофилов), атакующих места наибольшей электронной плотности, например электрофильное присоединения A_E , или электрофильное замещение S_E :



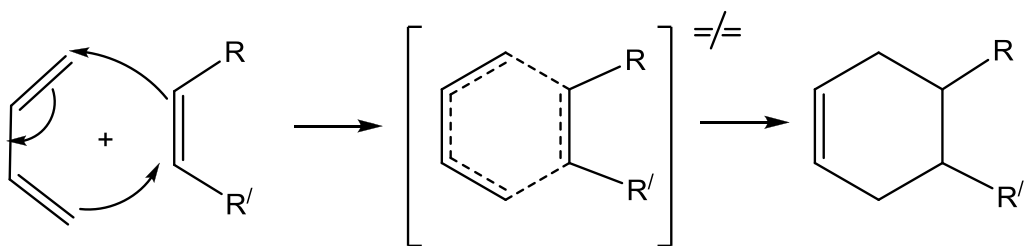
субстрат электрофил
 избыток электронной плотности за счет
 π-электронов кольца атакующая частица

Нуклеофильные реакции протекают с участием частиц, атакующих атомы с наименьшей электронной плотностью, например, нуклеофильное присоединение A_N , или нуклеофильное замещение S_N :



Согласованные (перещиклические) реакции протекают с одновременным разрывом старых и образованием новых связей без участия радикальных или ионных частиц. Это химические реакции, в которых реорганизация связей протекает согласовано через циклическую последовательность непрерывно связанных атомов, т.е. разрыв старых и образование новых связей происходит одновременно в полностью сопряженном активированном комплексе.

К согласованным реакциям относятся некоторые молекулярные перегруппировки, а также часть реакций циклоприсоединения, например, реакция Дильса-Альдера:



Для согласованных реакций теряют смысл понятия реагента и субстрата.

Таким образом, все химические реакции протекают между радикалами и молекулами, ионами и молекулами, либо между молекулами. В соответствии с характером разрыва связи в субстрате и природой реагента различают следующие реакции: *радикальные, электрофильные и нуклеофильные*. Существуют ещё *согласованные или синхронные* реакции, когда разрыв одних связей протекает одновременно с образованием новых, минуя стадию образования ионов и радикалов.

Факторы, определяющие реакционную способность

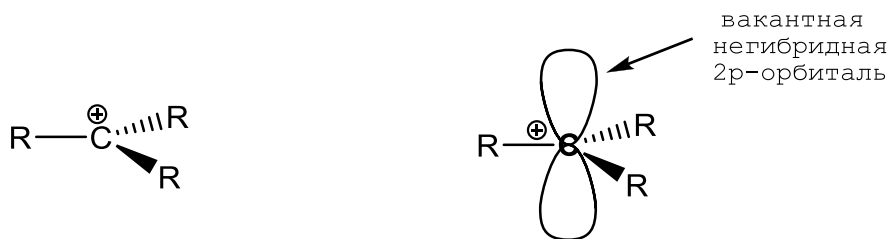
Статистические факторы	Динамические факторы
Электронный фактор (определяется полярностью и поляризуемостью молекулы) – определяет распределение в молекуле электронной плотности, которое определяется электронными эффектами заместителей, наличием сопряженных систем, неравномерность распределен электронной плотности приводит к образованию реакционных центров, предопределяет атаку тем или иным реагентом. Пространственный фактор (стерический эффект) – на реакционную способность влияет пространственное строение молекулы. Из-за относительно большого пространственного объема заместителей, окружающих реакционный центр, к нему может быть затруднен подход атакующей частицы.	Многочисленные процессы протекают через ряд промежуточных стадий, в результате которых образуются нестабильные интермедиаты - промежуточные вещества с коротким временем жизни, образующиеся в ходе химической реакции и затем реагирующие далее до продуктов реакции. Реакция предпочтительнее будет проходить через стадию образования относительно более устойчивого (обладающего меньшей энергией) интермедиата, за счет возможности делокализовать в этих частицах электронную плотность.

В органической химии редко можно встретить простой одностадийный элементарный процесс. Чаще идут последовательные (или многостадийные) реакции, состоящие из двух или нескольких следующих друг за другом элементарных реакций. Многостадийные процессы обычно включают стадии промежуточного образования нестабильных интермедиатов, обладающих высокой реакционной способностью.

Классификация, наиболее распространенных интермедиатов:

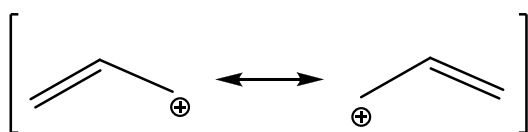
- Карбокатионы
- Карбанионы
- Радикалы
- Карбены

Карбокатионы – ионы с положительным зарядом на атоме углерода, находящемся в состоянии sp^2 -гибридизации и обладающие вакантной орбиталью.



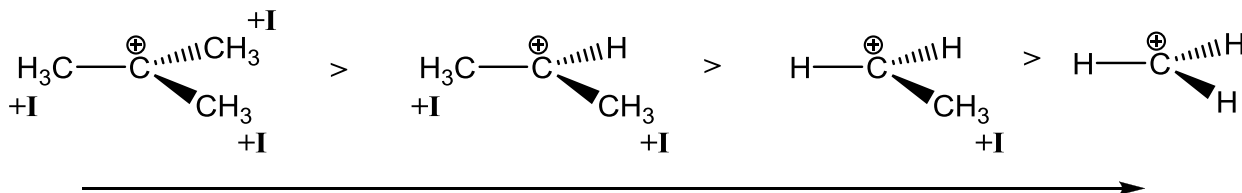
На устойчивость карбокатионов влияет:

А) возможность сопряжения вакантной орбитали атома углерода с π -электронами. Сопряжение позволяет делокализовать значительный положительный заряд, что увеличивает устойчивость карбокатиона, например как в бензил-катионе, аллил-катионе:



аллил-катион

Б) компенсирующее влияние электронодонорных, чаще всего алкильных групп. В алкильных карбокатионах алкильные группы, обладающие +I-эффектом, способны понижать положительный заряд у соседнего атома углерода. Поэтому третичные карбокатионы, стабильнее вторичных, а те в свою очередь стабильнее первичных:

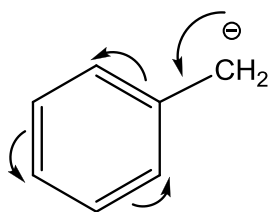


уменьшение относительной стабильности карбокатиона

Карбанионы – ионы с отрицательным зарядом на атоме углерода. Простейшие алкильные карбанионы чрезвычайно реакционноспособны, поэтому вопрос о гибридизации несущего НЭП атома углерода в таких частицах остается открытым (sp^3 или sp^2). Однако НЭП обуславливает высокую основность и нуклеофильность.

На устойчивость карбанионов влияет:

А) возможность сопряжения неподеленной электронной пары атома углерода с π -электронами. Сопряжение позволяет делокализовать отрицательный заряд, что увеличивает устойчивость карбаниона, например как в бензил-анионе, аллил-анионе:

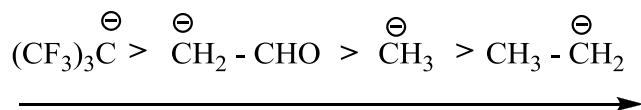


бензил-анион

Б) компенсирующее влияние электроакцепторных заместителей. Заместители с $-I$ -эффектом стабилизируют карбанион за счет уменьшения значительного отрицательного заряда на атоме углерода, заместители с $+I$ -эффектом дестабилизируют карбанион. Стабилизирующий эффект функциональных групп в α -положении к карбанионному центру, который убывает в ряду:

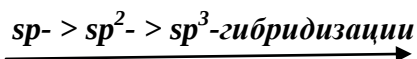


Например:



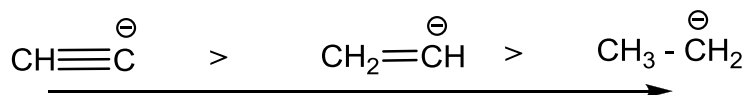
уменьшение относительной стабильности карбаниона

В) состояние гибридизации отрицательно заряженного атома. Чем выше степень s -характера атома углерода, несущего отрицательный заряд, тем стабильнее соответствующий карбанион:



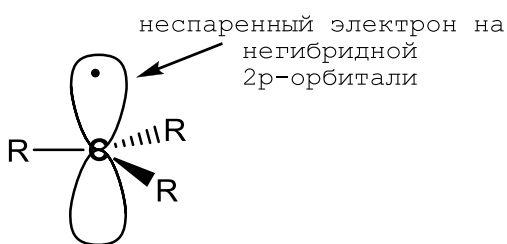
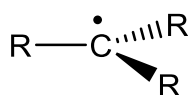
доля s -орбитали в гибридной орбитали атома углерода уменьшается

Поэтому sp -гибридизованный атом, как наиболее электроотрицательный, сильнее притягивает пару электронов, т.е. сильнее удерживает отрицательный заряд, например:



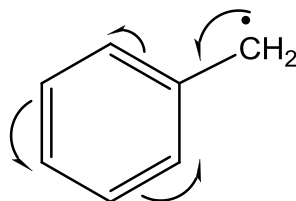
уменьшение относительной стабильности карбаниона

Свободные радикалы – частицы несущие неспаренный электрон. Атом углерода с неспаренным электроном находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Неспаренный электрон занимает негибризованную p -орбиталь, расположенную перпендикулярно плоскости σ -связей:



На стабильность радикалов влияет:

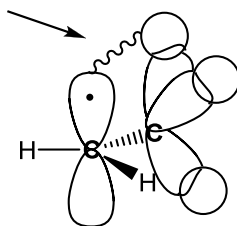
А) возможность сопряжения неспаренного электрона атома углерода с π -электронами. Сопряжение позволяет делокализовать неспаренный электрон, что увеличивает устойчивость радикала, например как в бензильном или аллильном радикалах:



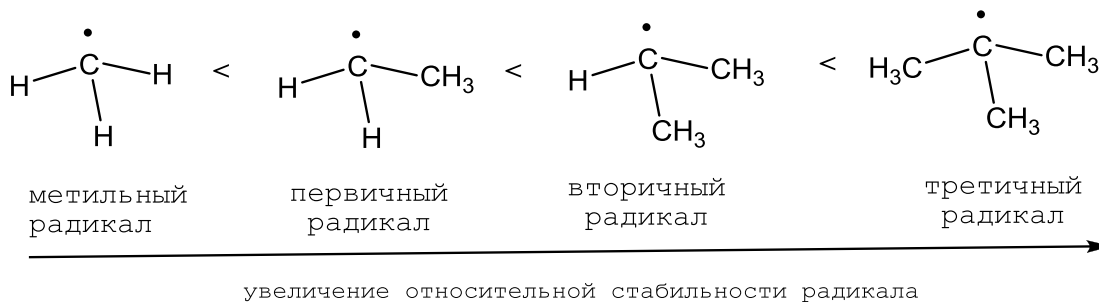
бензильный радикал

Б) для частиц с неспаренным электроном индуктивный эффект не применяют, так как неспаренный электрон не является ни избытком, ни недостатком электронной плотности — это электрон, положенный элементу (см. электронную структуру элемента). Поэтому в алкильных радикалах работает гораздо более слабый эффект, называемый *гиперконъюгацией* (сверхсопряжением).

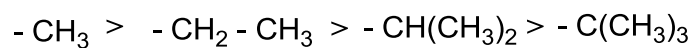
эффект гиперконъюгации
(сверхсопряжения)



Компенсирующее влияние заместителей, за счет эффекта гиперконъюгации, тем сильнее, чем больше заместителей. Относительная устойчивость радикалов соответствует ряду:



Эффект гиперконъюгации тем сильнее, чем больше, атомов водорода у заместителя связанного с атомом углерода несущем неспаренный электрон:



эффект гиперконъюгации с заместителем уменьшается