

Тема: Механізми органічних реакцій.

Мета: вивчити класифікацію механізмів органічних реакцій та особливості проходження кожного з типів органічних реакцій.

План.

1. Класифікація механізмів органічних реакцій.
2. Особливості типів механізмів органічних реакцій.

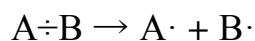
Загальні схеми хімічних реакцій, за допомогою яких можна описати перетворення органічних сполук, не відображають повною мірою реальні процеси взаємодії. Більшість органічних реакцій відбувається, як правило, у кілька елементарних стадій, сукупність яких складає механізм реакції. **Механізмом реакції називають** загальний шлях, яким відбувається перехід від вихідних речовин до кінцевих продуктів реакції. Встановлення механізму реакції є досить складним завданням, вирішити яким займається фізична органічна хімія. Для з'ясування механізму реакції вдаються до хімічних методів (метод мічених атомів, ізотопний метод, кінетичні і стереохімічні методи) та фізичних методів. Найкращим доказом механізму реакції є виділення з реакційного середовища проміжних продуктів або виявлення їх за допомогою фізичних методів. Механізм реакції має пояснювати всі експериментально одержані дані і включати відомості про те, яким чином, в якій послідовності і які зв'язки розриваються в ході реакції, як утворюються проміжні й кінцеві продукти, з яких елементарних стадій складається реакція, які відносні швидкості кожної стадії тощо. Незважаючи на все це, механізм реакції завжди слід розглядати як гіпотезу з достатнім ступенем достовірності. Немає жодного механізму, який був би остаточним. З появою нових фактів механізм може уточнюватись і навіть змінюватись.

Розглядаючи типи механізмів реакцій для зручності прийнято одну з реагуючих речовин називати *субстратом*, а другу – *атакуючим реагентом*.

Класифікація механізмів органічних реакцій.

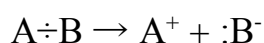
Залежно від способу розриву зв'язків в атакуючому реагенті й субстраті розрізняють два типи механізмів реакцій: гомолітичний (радикальний) і гетеролітичний (іонний).

Гомолітичним, або вільнорадикальним, називають механізм, в якому при розриві зв'язків у реагуючих молекулах у кожному з фрагментів, що утворюються, залишається по одному електрону. Такі частинки називають **радикалами:**



Вільнорадикальний механізм позначають символом *R*.

Гетеролітичним, або іонним, називають механізм, в якому при розриві зв'язків у реагуючих молекулах обидва електрони залишаються на одному з фрагментів, що утворюються. Такі частинки називають **іонами:**



Залежно від електронної природи атакуючого реагента реакції, що відбуваються за іонним механізмом, поділяють на *нуклеофільні* (символ *N*) та *електрофільні* (символ *E*). У нуклеофільних реакціях атакуючим реагентом є нуклеофіл (Nu^-), в електрофільних – електрофіл (E^+).

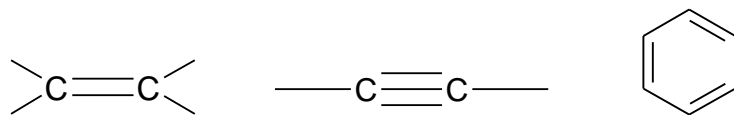
Нуклеофільними* (такими, що «шукають» ядра) називаються реагенти, які *віддають електронну пару* при утворенні хімічного зв'язку із субстратом.

До нуклеофільних реагентів відносять:

- молекули, які містять одну або кілька неподілених пар електронів;
- молекули, які мають центри з підвищеною електронною густиною.

Нижче наведено найважливіші нуклеофільні реагенти:

- а) нейтральні молекули, що мають неподілені пари електронів - NH_3 , H_2O , $R-OH$;
- б) аніони – OH^- , NH_2^- , $R-COO^-$, Cl^- , Br^- , I^- , HSO_3^- ;
- в) сполуки, які містять центри з підвищеною електронною густиною (π -зв'язки),



Нуклеофіли здатні утворювати ковалентний зв'язок із субстратом, атакуючи в його молекулі центри зі зниженою електронною густиною.

Електрофільними (такими, що «шукають» електрони) називаються реагенти, які *приймають електронну пару* від субстрату при утворенні з ним хімічного зв'язку.

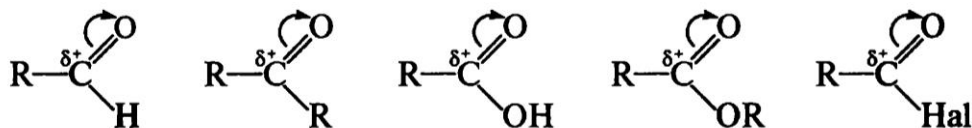
До електрофільних реагентів відносять катіони та нейтральні молекули, які мають вакантну орбіталь або центри з пониженою електронною густиною.

Типовими електрофільними реагентами є:

а) нейтральні молекули, що мають вакантну орбіталь – кислоти Льюїса ($AlCl_3$, $FeBr_3$, $SnCl_4$ та ін.);

б) катіони – протон (H^+), іони металів (Me^{n+}), нітроній-іон (NO_2^+) та ін.;

в) молекули, що мають центри зі зниженою електронною густиною: галогенопохідні вуглеводнів ($R-Hal$), галогени* (Cl_2 , I_2 , Br_2), сполуки з карбонільною групою

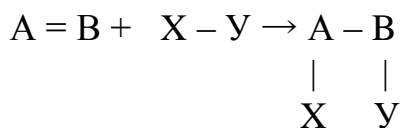


Електрофільні та нуклеофільні реакції, подібно до процесів окиснення й відновлення, нерозривно пов'язані між собою. І залежно від того, яка з реагуючих речовин приймається за атакуючий реагент, а яка за субстрат, ту ж саму реакцію можна назвати як електрофільною, так і нуклеофільною.

Особливості типів механізмів органічних реакцій.

Величезну кількість органічних реакцій можна розподілити на декілька основних типів.

1. Реакції приєднання (позначаються символом A – від англ. addition):



Вони характерні для сполук, які мають кратні зв'язки між атомами Карбону, Карбону і Оксигену, Карбону і Нітрогену, Нітрогену і Нітрогену, а також сполук, що містять атоми з неподіленими електронними парами і вакантними орбіталями.

Реакції приєднання можуть відбуватися за такими механізмами:

- електрофільне приєднання (символ A_E);
- нуклеофільне приєднання (A_N);
- вільнорадикальне приєднання (A_R).

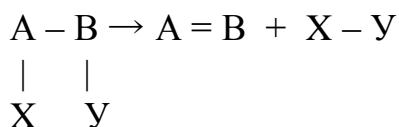
2. Реакції заміщення (позначаються символом S – від англ. substitution):



Вони характерні для всіх класів органічних сполук і можуть відбуватися за такими механізмами:

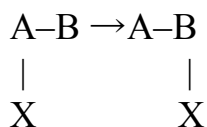
- електрофільне заміщення (символ S_E);
- нуклеофільне заміщення (S_N);
- вільнорадикальне заміщення (S_R).

3. Реакції відщеплення (елімінування) (позначаються символом E – від англ. *elimination*):



Від органічних сполук найчастіше відщеплюються такі речовини, як вода, галогеноводні, аміак. Реакції відщеплення характерні для галогенопохідних вуглеводнів, спиртів, галогено-, гідрокси і амінокислот.

4. Перегрупування:



Перегрупування включають перехід (міграцію) окремих атомів або груп від одного фрагмента молекули до іншого. До них дуже схильні ненасичені сполуки.

5. Реакції окиснення і відновлення. Ці реакції супроводжуються зміною ступеня окиснення атома Карбону, який є реакційним центром. Процеси окиснення і відновлення нерозривно пов'язані між собою. Однак, класифікуючи органічні реакції, окиснення і відновлення їх розглядають за відношенням до органічної речовини.

За кількістю молекул, які беруть участь у стадії, що визначає швидкість реакції, розрізняють мономолекулярні та бімолекулярні реакції, їх позначають цифровими індексами 1 і 2 відповідно. У лімітуючій (найповільнішій, швидкістьвизначальній) стадії мономолекулярної реакції беруть участь молекули одного реагенту, у бімолекулярній – молекули двох реагентів. Наприклад: S_N1 , $E1$, S_N2 , $E2$.