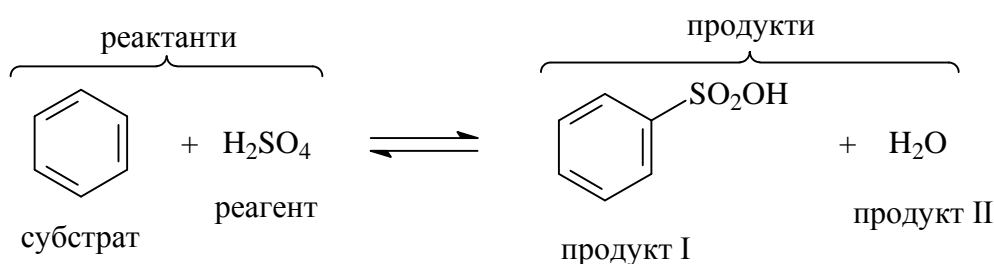


Механизъм на органичните реакции

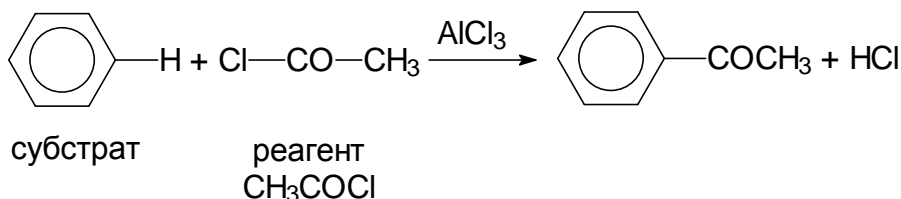
Изходните вещества в едно химично превръщане се наричат *реактанти*, а новите вещества, които се образуват като резултат на реакцията, се наричат *продукти*. Реактантите по правило се пишат в лявата част на химичното уравнение, а продуктите – в дясната. Реактантите се разпределят *условно* в две групи: субстрат и реагент.

Примери

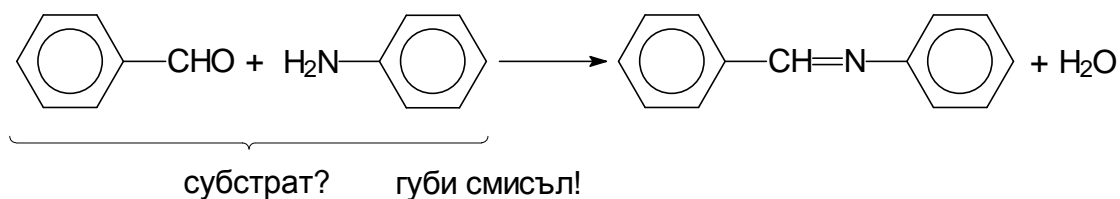
(а) Сулфониране на бензен – за субстрат се приема органичният, а за реагент – неорганичният реагент:



(б) Ацилиране на бензен по *Фридел-Крафтс*: за реагент се приема ацетилхлоридът – по-малката или по-просто построената молекула:



(в) Когато реактантите са органични и приблизително еднакво сложни, понятията реагент и субстрат не могат да се дефинират; пример – получаването на бензилденанилин от бензалдехид и анилин:



Преди да разгледаме по същество теоретичните особености и аспекти на органичните реакции, нека дефинираме видовете реагенти и реактивоспособни частици и да класифицираме реакциите по видове. Всъщност органичните реакции не се отличават принципно от останалите химични претворби и е по-справедливо да се нарекат „реакции на ковалентните съединения”. Нерядко обаче се наблюдават и йонни взаимодействия, които са типични за неорганичната химия. Така че „органични реакции” е по-скоро условно словосъчетание, възприето за удобство в органичната химия.

Видове реагенти и реакционспособни частици

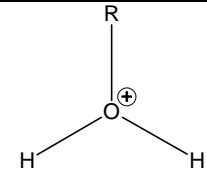
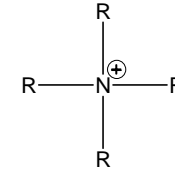
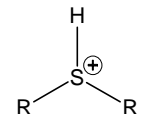
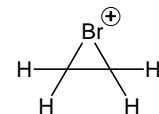
1. <i>Нуклеофилни реагенти</i> – притежават свободна електронна двойка	Nu: или Nu:[⊖] неутрални молекули: H ₂ O:, :NH ₃ , R-ÖH и др. аниони: Cl: ⁻ , HO: ⁻ , H ₂ N: [⊖] , :CN: [⊖] и др.
2. <i>Електрофилни реагенти</i> – имат недостиг на електронна двойка за попълване на стабилна електронна конфигурация (т.е. <i>електронен дефицит</i>)	E или E[⊕] катиони: H [⊕] , NO ₂ [⊕] , NO [⊕] , —C [⊕] и др. неутрални молекули: SO ₃ , BF ₃ , Cl ₂ C (карбени)
3. <i>Свободни радикали</i> – при някой от атомите има несдвоен (единичен) електрон	$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot, \cdot\dot{C}H_3, \begin{matrix} R\cdot \\ X\cdot \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} R\cdot \\ X\cdot \end{matrix}} \right\} \begin{matrix} \text{общо} \\ \text{означение} \end{matrix}$
4. <i>Карбени</i> – съединения на двувалентния въглерод, производни на <i>карбен</i> (въглероден дихидрид)	$[:CH_2] \implies :CCl_2$ - електрофили дихлорокарбен
5. <i>Нитрени</i> – съдържат едновалентен азотен атом с непопълнен електронен октет	$R-\overset{O}{\parallel}C-\ddot{N}$ ацилнитрен електрофил!
6. <i>Карбениеви йони</i> (карбокатиони)	H ₃ C [⊕] , R ₃ C [⊕] и др. - електрофили
7. <i>Карбаниони</i> – с отрицателен заряд при въглероден атом (наставка <i>-ид</i>): <i>метанид</i> , <i>ацетиленид</i> , <i>цианид</i> и др. йони	H ₃ C: [⊖] , R ₃ C: [⊖] , HC≡C: [⊖] , :N≡C: [⊖] - нуклеофили

Карбениевите йони (карбокатионите) не бива да се объркват с т. нар. „карбониеви” йони. Карбениевите се разглеждат като производни на *карбена* (:CH₂), който е хипотетичен хидрид на двувалентния въглерод. Ако карбенът се свърже с един протон,



би се получил *карбениев* йон (метилев карбокатион). „Карбониевите” йони се получават, когато протон се свърже с четиривалентно съединение на въглерода. Най-простият пример за карбониев йон е (CH₅)[⊕], получен от метан и протон.

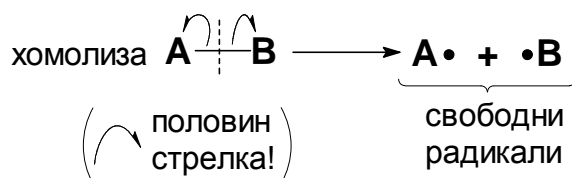
Карбанионите се назовават с наставката „-ид”, например *метанид* ([⊖]:CH₃), *ацетиленид* ([⊖]:C≡CH), *цианид* ([⊖]:C≡N) и т. н.

<p>8. <i>Ониеви</i> йони – притежават хетероатом (O, N, S, P, халоген), с максимален брой координативни връзки и натоварен с положителен заряд, например <i>оксониеви, амониеви, сулфониеви, бромониеви</i> и мн. др.</p>	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> <div style="text-align: center;"> $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ хидрониеви </div> <div style="text-align: center;">  хидроксониеви </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;"> NH_4^{\oplus} амониеви </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  сулфониеви </div> <div style="text-align: center;">  бромониеви </div> </div> </div>
---	--

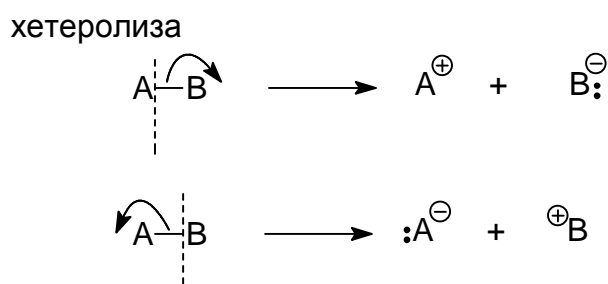
Видове органични реакции

A. Според начина на разкъсване и образуване на химичните връзки: два вида.

1. **Хомолитични** (свободнорадикалови): тук кривите стрелки се отнасят за един *единичен* електрон, затова се използват т. нар. „*вдичарски кукички*”*:



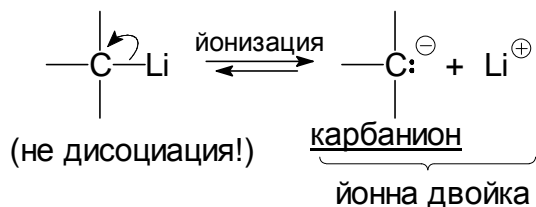
2. **Хетеролитични** (йонни) – с обикновени криви стрелки се означава накъде се изтегля *електронната двойка*. При хетеролиза винаги възникват катион и анион:



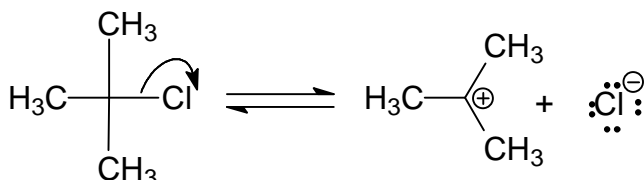
Например:

Ковалентната връзка въглерод-литий лесно се йонизира до карбанион и литиев катион. Получаващите се йони не са кинетично независими, а електростатично свързани като *йонни двойки*, т. е. не винаги настъпва дисоциация, при която йоните се солватират от молекулите на разтворителя и преминават в разтвор:

* Англ. *single-barbed fishhook*.



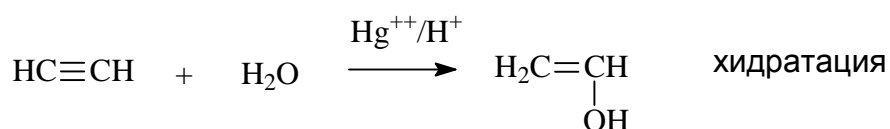
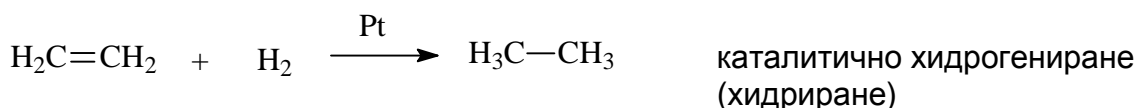
Третичните халогенопроизводни дават относително стабилен карбениев йон (карбокатион) и халогениден йон. Равновесието обикновено е изтеглено наляво:



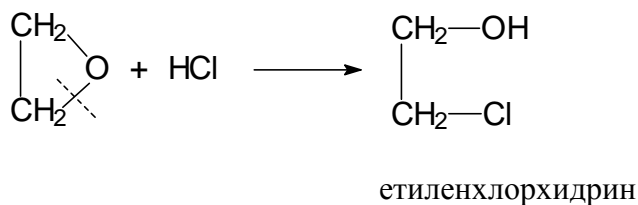
Б. Според характера на химичните промени се разграничават следните седем вида органични реакции:

1. Присъединяване (A): от две или повече изходни вещества се получава един продукт. Обикновено се присъединяват малки молекули (вода, водород, алкохол, халоген, амоняк и др.) към сложна връзка или към пръстенно съединение. В зависимост от това какъв реагент се присъединява, реакциите се наричат хидрогениране, хидратация, хидрохалогениране и т. н. Присъединяването може да бъде електрофилно (A_E), радикалово (A_R) или нуклеофилно (A_N).

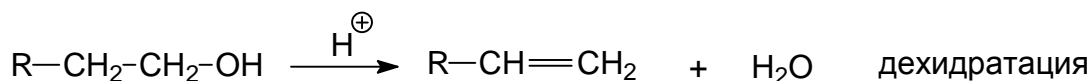
(а) към двойна или тройна връзка:

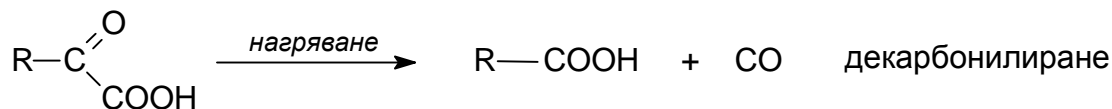
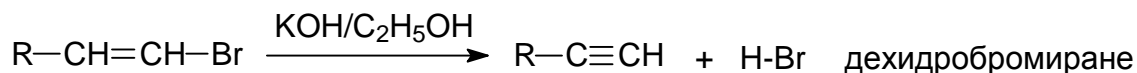


(б) към пръстен (в резултат на присъединяването пръстенът се отваря):

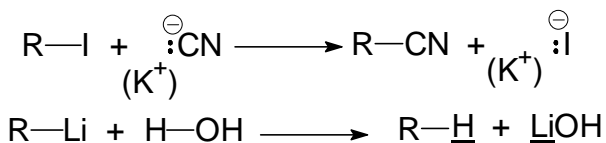


2. Елиминирание (отцепване) (символ E):




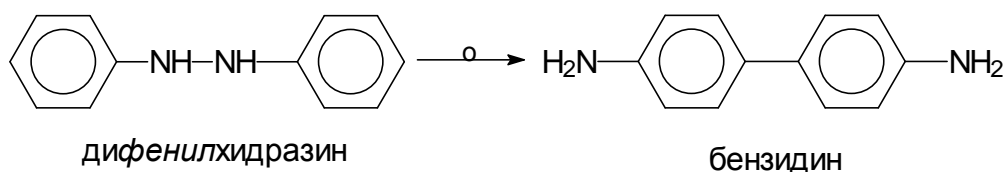
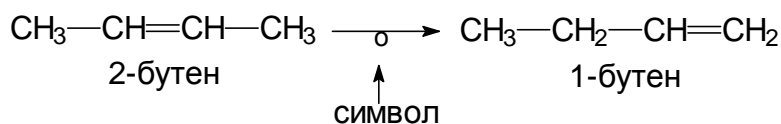


3. Заместване (субституция) (символ **S**) – атом или група от атоми в изходното вещество се замества с друг атом, съотв. група от атоми:



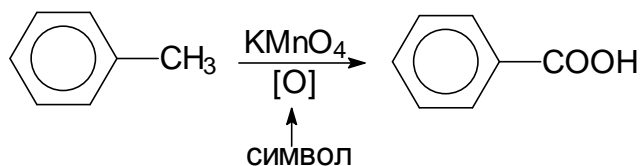
В първия пример се замества йодният атом с цианогрупа, във втория – литиевият атом с водороден. Заместителните реакции протичат по радикалов (S_R), нуклеофилен (S_N) или електрофилен (S_E) механизъм.

4. Молекулна прегрупировка (изомеризация) – изходното съединение се превръща в свой изомер или от едно изходно вещество се получава един реакционен продукт. Обикновено молекулата на изходното вещество търпи вътрешномолекулно преразпределение на химичните връзки, което се символизира с . При бензидиновата прегрупировка (по-долу) двата азотни атома, които са били съседни в изходния дифенилхидразин, се оказват отдалечени на девет химични връзки в продукта – бензидин.

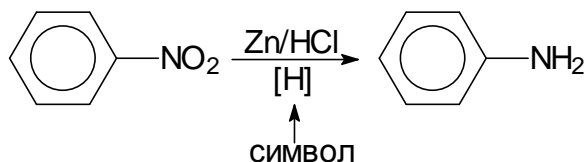


5. Окисление [O] и редукция [H] – променя се окислителната степен на някой от въглеродните атоми или от хетероатомите. При окисление окислителната степен се повишава, при редукция – се понижава.

Пример за окисление: получаване на бензоена киселина от толуен с окислител калиев перманганат в неутрална среда. Повишава се степента на окисление на метиловия въглероден атом от -3 до $+3$ в карбоксилната група.

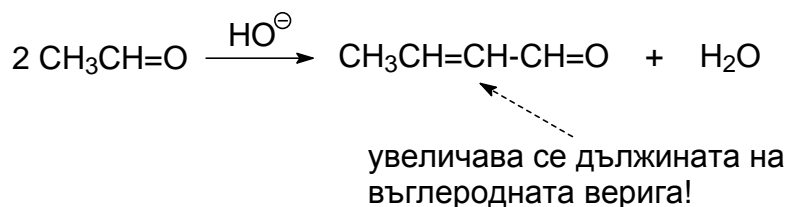


Пример за редукция: получаване на анилин от нитробензен при редуктор цинк.



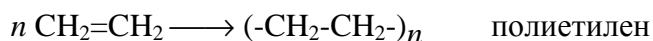
Понижава се окислителната степен на азотния атом от +3 в -3.

6. Кондензация – увеличава се дължината на въглеродната верига, като се отделя вещество с малка молекула (вода, амоняк, алкохол или друго просто съединение); например *алдолна* кондензация:



(Вж. също *клайзенова естерна* кондензация.)

7. Полимеризация – получават се съединения с голяма молекулна маса - *полимери*, чиято молекула е изградена от многократно повтарящи се звена на изходното вещество, наречено *мономер*.



РЕАКЦИОНЕН МЕХАНИЗЪМ (определение)

Подробното описание на всички изменения, които стават на молекулно равнище в процеса на превъщане на реактантите в продукти, се нарича *механизъм на реакцията*.

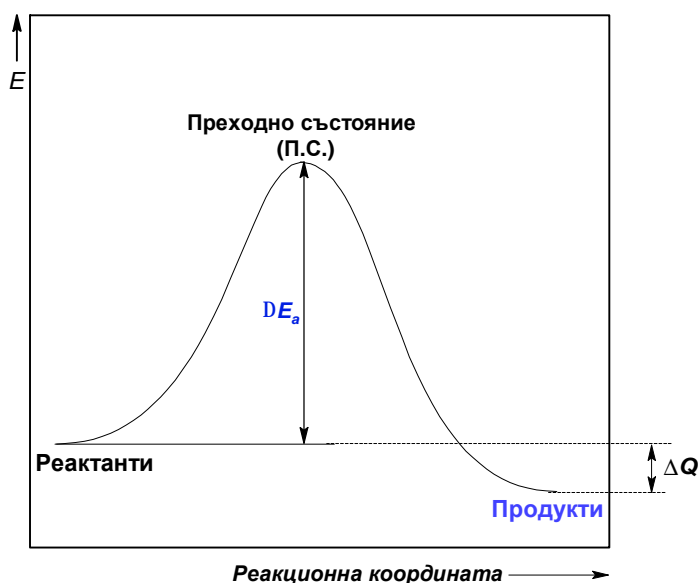
Да се опише механизъмът на една реакция означава да се познава в детайли преходното състояние, енергетичните промени, междинните продукти, влиянието на средата (разтворителя), ролята на катализатора и т. н. Накратко по-важните методи за изследване на реакционните механизми са следните:

- § **физикохимични методи:** изследва се кинетиката на реакцията (порядък, скоростна константа и др.); изследва се термодинамиката на процесите (стабилност на реактантите и продуктите, топлинни ефекти и др.);

- § **спектрални методи:** проследява се хода на реакциите с помощта на УВ-вид., ИЧ или ЯМР спектроскопия;
- § **химични методи:** изследва се строежа на главните и на страничните продукти, прилага се „улавяне, хващане” (англ. *trapping*) на междинните съединения и пр.;
- § **хроматографски методи:** определят се текущо качествено (тънкослойна хроматография) или количествено (високоэффективна течна хроматография) реактантите и продуктите в хода на реакцията, т. е. реакцията се „проследява” в реално време.

ТЕОРИЯ НА ПРЕХОДНОТО СЪСТОЯНИЕ

Според тази теория не всички удари между реагиращите молекули (частички) водят ефективно до протичане на химично превръщане, а само онези, които притежават определена минимална енергия в момента на удара, наречена *активираща енергия*, и подходяща ориентация в пространството. Колкото по-висока е температурата, толкова повече молекули (частици) ще притежават кинетична енергия, равна или по-висока от активиращата енергия за дадената реакция. Ако енергията е достатъчна, частиците на изходните вещества за един момент се свързват в един общ, богат на енергия комплекс, в който става преразпределение на химичните връзки и който по-нататък може да се преобразува в молекули (частици) на реакционните продукти. Това е най-богатото на енергия състояние на системата *реактанти-продукти*, в което старите химични връзки не са още докрай разкъсани, а новите не са докрай образувани. То е наречено *преходно състояние* (П.С.) или *активиран комплекс*. Като най-богато по енергия преходното състояние има съвършено кратко време на съществуване и стремеж да се стабилизира или като се върне към изходните вещества, или като се превърне в продукти на реакцията. В енергетичната диаграма на реакцията (Фиг. 1) на преходното състояние съответства най-високата точка в енергетичната крива, изразяваща промените в енергията на системата *реактанти-продукти* в хода на процеса. Разликата между енергията на преходното състояние и енергията на изходните вещества (реактантите) определя активиращата енергия (ΔE_a) на реакцията.



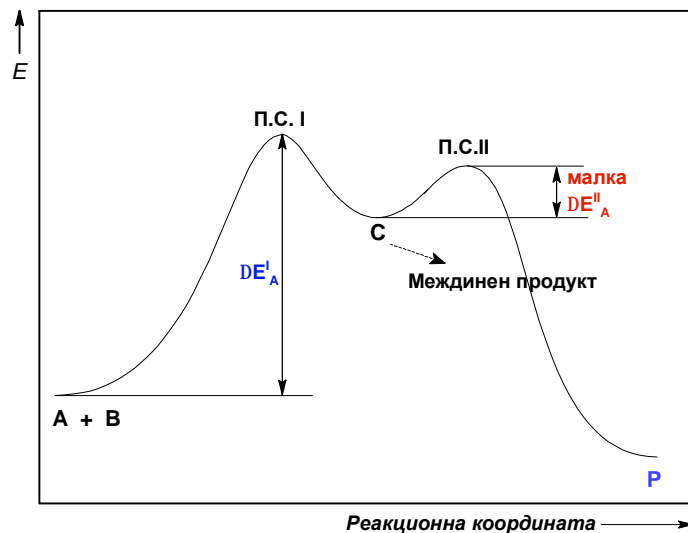
Фигура 1. Енергетична диаграма на едностадийна реакция; ΔQ (в kJ/mol или в kcal/mol) е топлинният ефект (в случая реакцията е екзотермна)

Да разгледаме като втори пример сумарното уравнение: $A + B \rightarrow P$. Много често системата *реактанти-продукти* минава през различни междинни етапи и състояния. Реактантът **A** може да реагира с другия реактант **B** през преходното състояние П.С.I до междинния

продукт **C** и едва тогава от него през преходното състояние П.С.ІІ да се образува крайният продукт **P**:



Енергетичната диаграма* на такава примерна двустадийна реакция е дадена на Фиг. 2.



Фигура 2. Енергетична диаграма на двустадийна реакция

Принцип на микроскопичната обратимост. Ако реакцията като цяло е обратима, то тя задължително е обратима и във всеки един отделен междинен стадий:

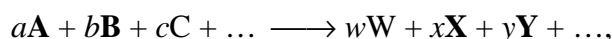


Има само един енергетично най-изгоден път между реагентите и крайните продукти – това е реакционната координата. Всеки микроскопичен детайл от реакционния път е еднакъв за правата и обратната реакция. Ако дадена реакция следва определен механизъм, обратната реакция ще следва точно същия механизъм, но в обратна посока. Строежът на преходните състояния и на междинните продукти (интермедиатите) на правата и обратната реакция остава един и същ. Това е същността на **принципа на микроскопичната обратимост**.

Този принцип се прилага широко при установяването на реакционните механизми, тъй като понякога обратната реакция е по-достъпна за наблюдение и изучаване, отколкото правата. Примери за такива равновесни превръщания са *естерификацията* в присъствие на протонна киселина, образуването на *ацетали* от карбонилни съединения с алкохоли и мн. др.

Порядък и молекулярност на реакциите

Ако едно химично уравнение най-общо има вида:



* Реакционна координата се нарича енергетично най-изгодният път за превръщане на реагентите в продукти.

то кинетичното уравнение на тази реакция може да се изрази така:

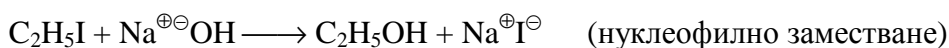
$$v = k[\mathbf{A}]^a[\mathbf{B}]^b \dots \quad (k - \text{скоростна константа}).$$

Тогава под *порядък на реакцията* (p) разбираме сумата от степенните показатели в кинетичното уравнение:

$$p = a + b + c + \dots$$

Реакциите могат да бъдат от *първи*, *втори* и т. н. порядък. Но може да се случи и дадена реакция да е от *нулев порядък*, ако скоростта не зависи от концентрацията на субстрата. Такива са например повечето вътрешномолекулни прегрупировки.

Пример:



$$v = k [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}][\text{OH}^{\ominus}]$$

$$p = 1 + 1 = 2 \quad (\text{реакцията е от втори порядък})$$

Под *молекулност* на дадена реакция се разбира броят молекули (или частици), които участват в „елементарния акт“ на реакцията, т. е. в изграждането на преходното състояние. Обикновено реакциите са *мономолекулни*, *бимолекулни* и много рядко *тримолекулни*, тъй като е много малко вероятно да се „сблъскат“ три молекули в една и съща точка на пространството, за да образуват преходно състояние.

В органичната химия приемаме *порядък* и *молекулност* за еквивалентни понятия, защото наблюденията са показали, че най-често те съвпадат.

Уравнение на Арениус – дава зависимостта на скоростната константа (k) от абсолютната температура T (в келвини) и от активиращата енергия ΔE_a (kJ/mol); R е газовата константа.

$$k = A.e^{-\frac{\Delta E_a}{RT}} \quad \text{или:} \quad \lg k = \frac{\Delta E_a}{2.303RT}$$

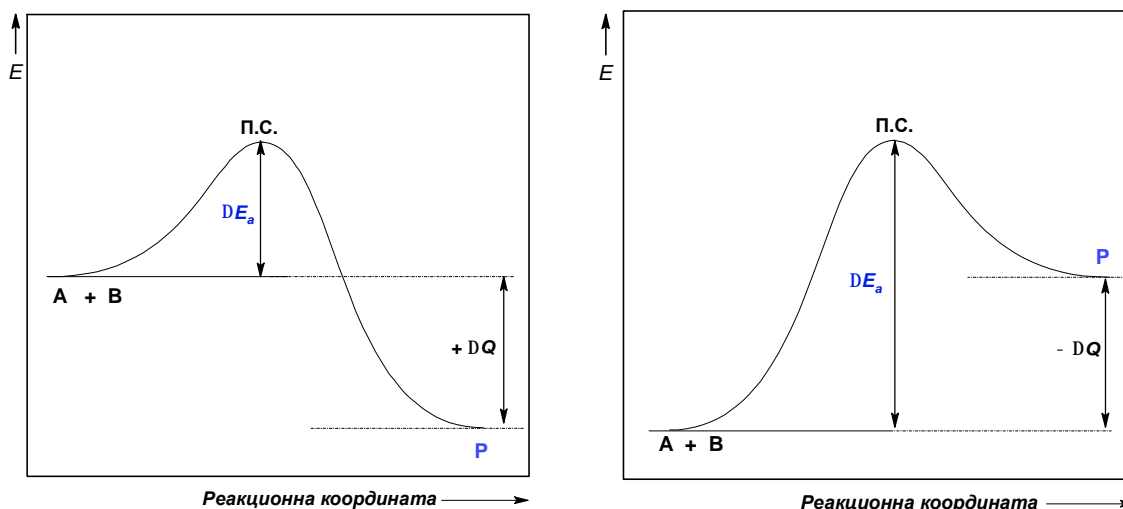
Константата A е характерна за всяка отделна реакция и държи сметка за това, че не всички сблъсъци на молекулите на реагиращите вещества водят до образуване на преходно състояние, дори да притежават необходимата активираща енергия. Константата A включва например пространствените изисквания, т.нар. *стерични фактори*, за постигане на преходното състояние.

От уравнението на Арениус следва, че скоростната константа (а оттам и скоростта на реакцията) расте с повишаване на температурата и/или с понижаване на активиращата енергия.

Постулат на Хамънд*. Ако преходното състояние и едно съседно състояние имат близки енергии, то преминаването на едното състояние в другото изисква

* George Simms Hammond (1921 - 2005), професор по химия в Калифорнийския технологически институт, Пасадина, САЩ. Постулата е формулирал през 1955 г.

малка (нищожна) структурна промяна. Или с други думи: на близки енергии около максимума в енергетичната крива съответстват близки структури.



Първи случай – **екзотермна реакция**. Структурата на преходното състояние е подобна на структурата на изходните вещества **A + B**.

Втори случай – **ендотермна реакция**. Структурата на преходното състояние е подобна на структурата на продукта **P**.

Фигура 3. Следствия от постулата на Хамънд за екзо- и ендотермни процеси.

От постулата на Хамънд следва, че чрез опознаването и изясняването на строежа на близък по енергия до преходното състояние интермедиат може да се съди за характера и строежа на самото преходно състояние. Важен извод са също така илюстрираните на Фиг. 3 следствия за екзо- и ендотермните процеси. На лявата диаграма се вижда, че при екзотермни реакции изходните реагенти **A+B** по енергия са много по-близо до преходното състояние, отколкото продуктите **P**. Това означава, че в този случай преходното състояние ще е подобно по строеж на реагентите. Обратно, при ендотермните реакции преходното състояние ще бъде „продуктообразно”, т. е. по структура повече сходно на реакционните продукти. Тези закономерности често се използват при изучаване на реакционните механизми (много подходящ пример са σ -комплексите при механизма на реакциите на електрофилно заместване в ароматно ядро S_E).

Кинетичен и термодинамичен контрол (само при равновесни реакции!). Нека разгледаме малко по-подробно особеностите на реакцията *сулфониране на нафтаден* (Схема 1):

При по-ниска температура (80 °C) главен продукт на реакцията е α -нафтаденсулфоновата киселина, а при по-висока (160 °C) – β -нафтаденсулфоновата киселина. Освен това, ако α -изомерният продукт се нагрее при 160 °C, той постепенно се превръща в β -изомера. Тези претворби са възможни поради факта, че сулфонирането е обратим процес. Наблюдаваните експериментални резултати се обясняват от гледна точка на теорията за преходното състояние по следния начин (вж. Схема 1 и Фиг. 4).

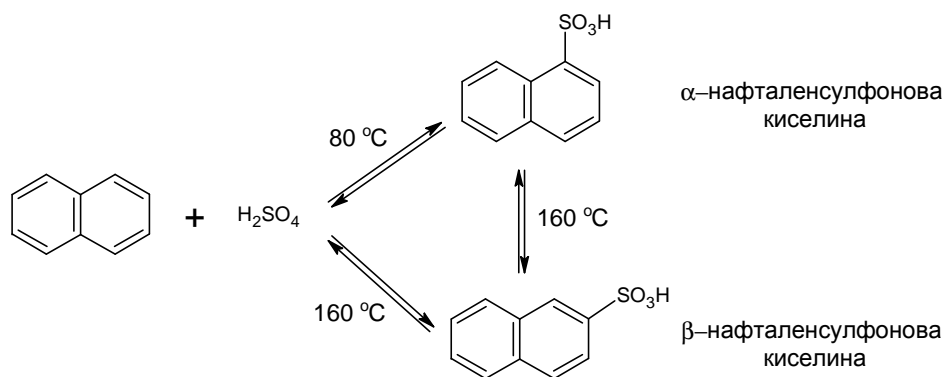
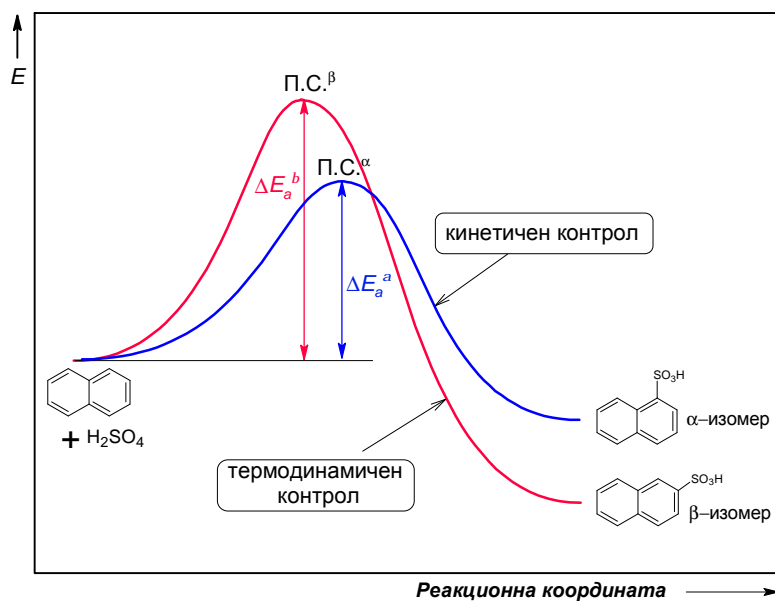


Схема 1

Образуването на α -нафталенсулфоновата киселина изисква по-малка активираща енергия ΔE_a^α и следователно протича по-бързо, т.е. изходът на реакцията се определя от кинетичния фактор. Ето защо казваме, че α -нафталенсулфоновата киселина е резултат от **кинети́чен контрол** на реакцията. От друга страна β -нафталенсулфоновата киселина като молекулна система е по-стабилна от α -изомера (има по-ниска вътрешна енергия), но поради по-високата активираща енергия ΔE_a^β β -нафталенсулфоновата киселина се образува по-бавно. Ако повишим температурата (до 160-170 °C), молекулите на реактантите нафтаген и сярна киселина ще могат да преодолеят по-високия енергетичен праг на β -заместването и тогава ще се получава предимно продуктът с по-стабилна молекула – β -нафталенсулфоновата киселина. В този случай говорим за **термодинамичен контрол** на реакцията, т.е. процесът се управлява от термодинамичната стабилност на крайния продукт.



Фигура 4. Енергетична диаграма на сулфонирането на нафтаген - кинетичен и термодинамичен контрол