

## 5. Установление механизмов реакций

- Классификация, общие сведения
- Установление механизма реакции:
- Нужно точно знать строение продукта
- Направленное изменение структуры
- Другие кинетические доказательства
- Катализ кислотами и основаниями
- Обнаружение интермедиатов
- Стереохимия и механизм

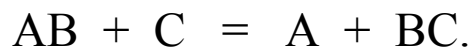
Элементарные реакции обычно делят на три категории. К **первой категории** относятся различные *изомеризации* и *перегруппировки*, в которых изомер А переходит в изомер В:



**Вторая категория** включает *рекомбинацию* молекул или ионов А и В или *диссоциацию* молекулы АВ на фрагменты А и В:



Наконец, к **третьей категории** относятся бимолекулярные процессы замещения:



- Классификация

Классификация механизмов:

1. Замещение
2. Присоединение
3. Элиминирование
4. Перегруппировки
5. Окисление и восстановление
6. Комбинации названных типов

- Классификация

## 1. Замещение.

1. Нуклеофильное



2. Электрофильное



3. Свободно-  
радикальное

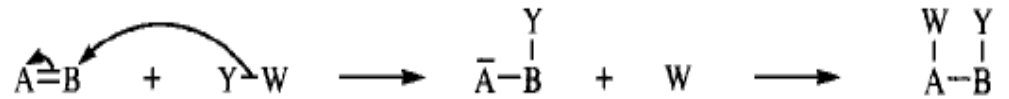


## 2. Присоединение.

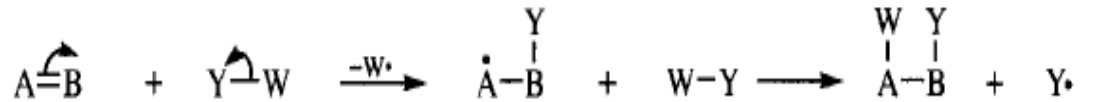
1. Электрофильное



2. Нуклеофильное



3. Свободно-радикальное

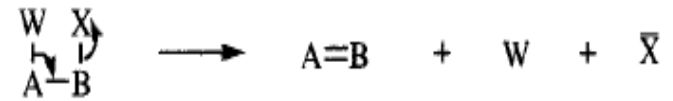


4. Перициклическое



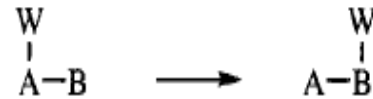
- Классификация

### 3. Элиминирование

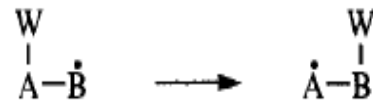


### 4. Перегруппировки

1. Нуклеофильные



2. Свободно-радикальные

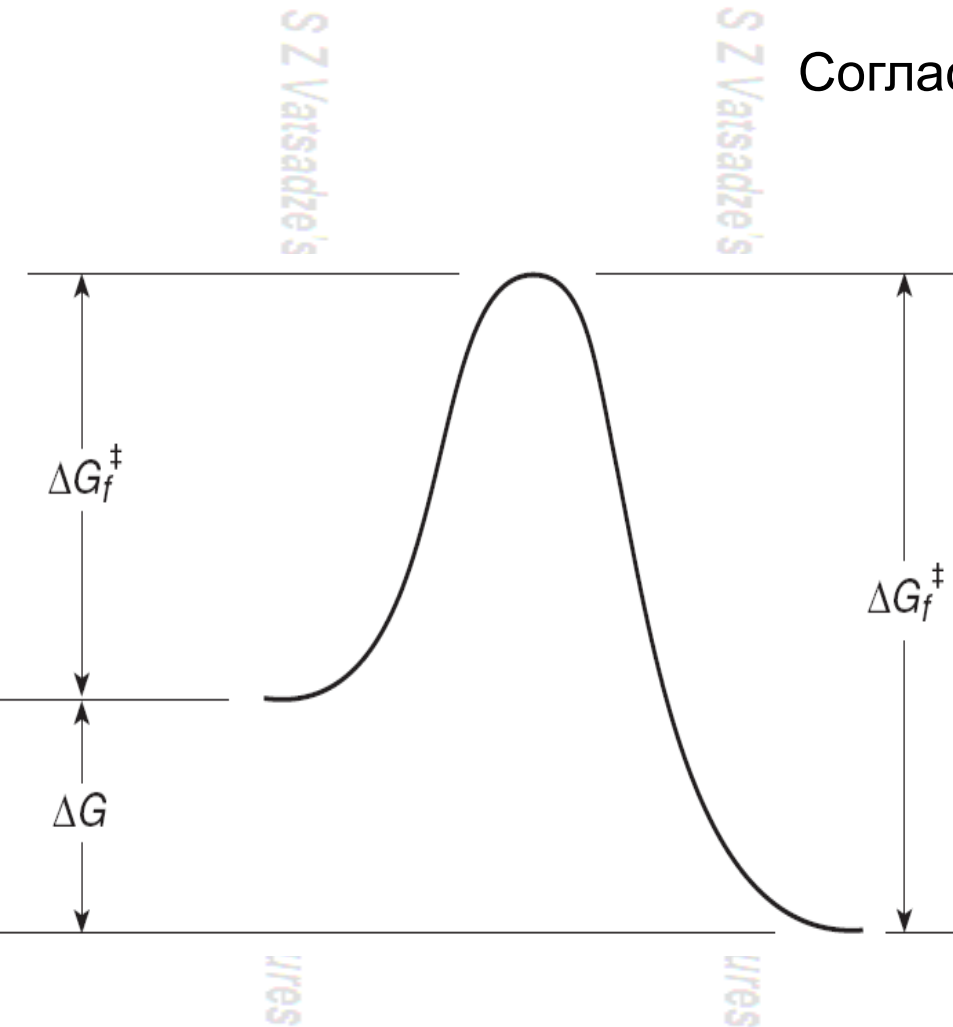


3. Электрофильные



## • Теория ПС

Согласно теории переходного состояния:



$$\Delta G^\ddagger = -2.3RT \log K^\ddagger$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

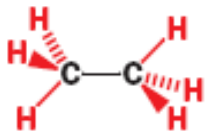
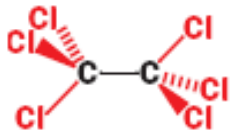
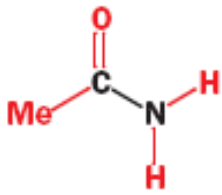
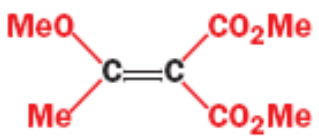
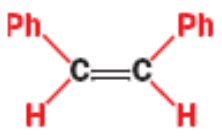
$$H^\ddagger = E_a - nRT$$

$$A = (kT/h) e^{n_e} e^{S^\ddagger/R}$$

20 ккал/моль – реакция может идти при комнатной температуре

- Модельные значения

SZ Varsadze's lectures

Compound	$E_a$ , $\text{kJ mol}^{-1}$	Approximate $k$ , $298 \text{ K/s}^{-1}$	$t_{1/2}$ at 298 K
	12	$5 \times 10^{10}$	0.02 ns
	45	$8 \times 10^4$	10 $\mu\text{s}$
	70	3	0.2 s
	108	$7 \times 10^{-7}$	11 days
	180	$2 \times 10^{-19}$	ca. $10^{11}$ years <sup>a</sup>

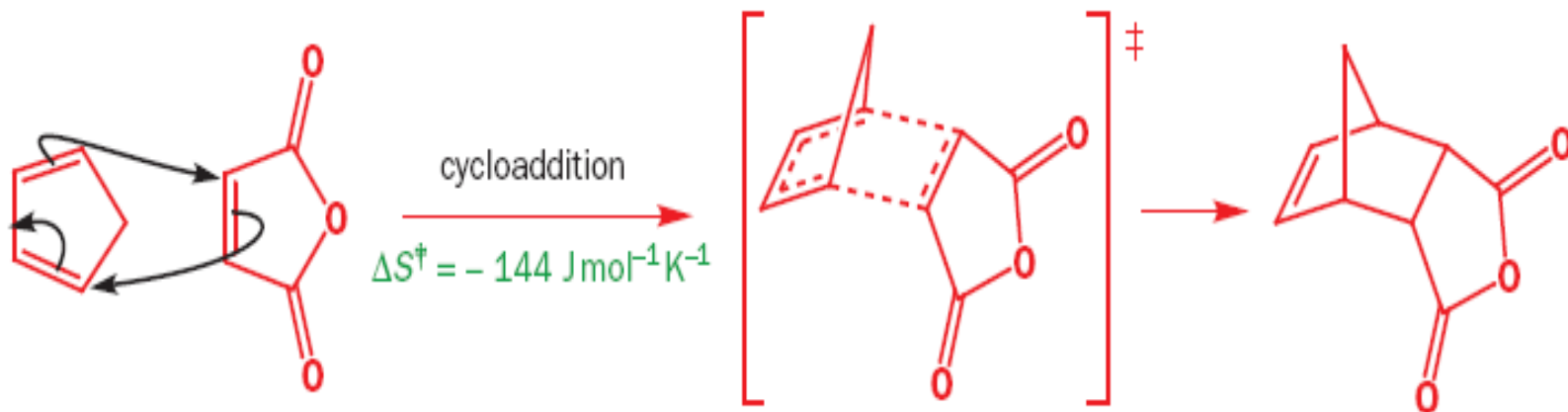
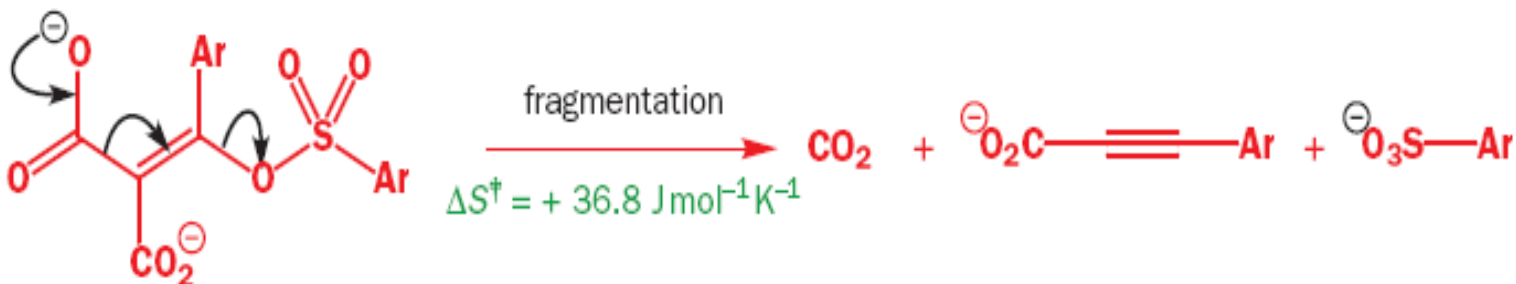
SZ Varsadze's lectures

<sup>a</sup> The age of the earth =  $4.6 \times 10^9$  years.



- Энтропия активации

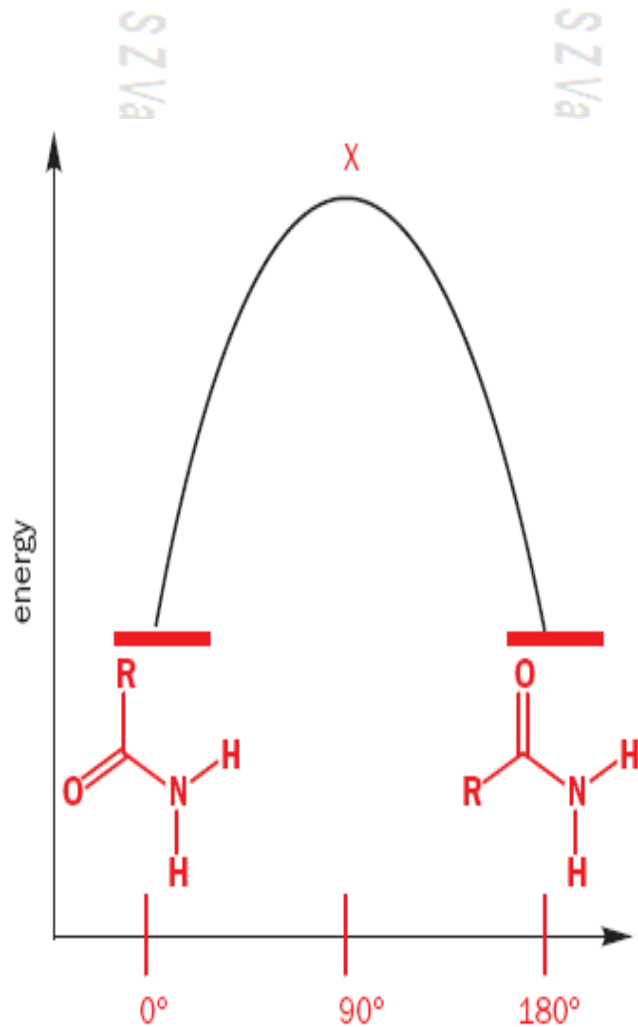
Что нам дают данные по энтропии активации???



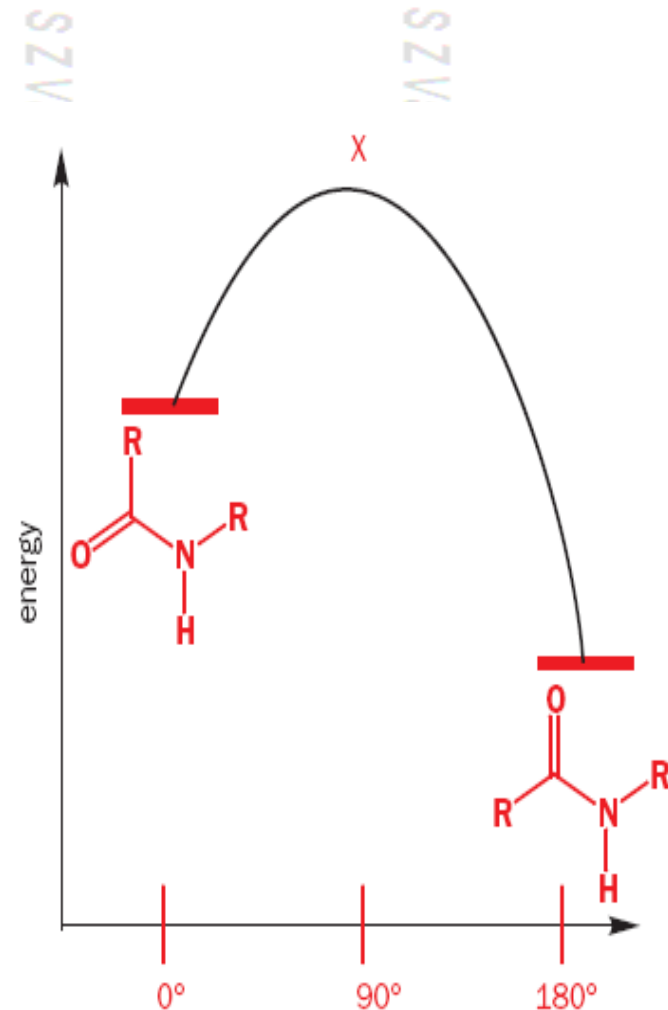
**Типичные значения  $\log A$  и  $S^\ddagger$  для реакций разных типов**

Тип реакции (пример)	$\log A$	$S^\ddagger$ , кал/К.моль
Мономолекулярная диссоциация $A-B = A+B$	15-17 (с <sup>-1</sup> )	+8 до +17
Мономолекулярное отщепление $>CX-CY< = >C=C<+XY$	12,5-14 (с <sup>-1</sup> )	-3 до +4
Мономолекулярная перегруппировка	9-13 (с <sup>-1</sup> )	-20 до 0
Бимолекулярная ассоциация $A+B = A-B$	9-10,5 (л/моль.с)	-20 до -15
Бимолекулярное замещение $A+B-C = A-B+C$	7-11 (л/моль.с)	-30 до -10
Бимолекулярная многоцентровая реакция	5-9 (л/моль.с)	-40 до -20

• Равновесие



Вырожденное



Невырожденное

Из Химической энциклопедии:

«Концепция **Координаты реакции** имеет важные приложения в качественной теории реакционной способности. Принимая простые модели энергетического профиля  $U$  ( $a$ ), можно вывести различные корреляционные соотношения, связывающие высоту барьера, тепловой эффект р-ции  $Q$  и положение  $\alpha$  вершины барьера на **К.р.** (ур-ния Поляни - Семенова, Брэнстеда, Маркуса, постулат Хаммонда и др.)»

**Линейные** соотношения энергии (в историческом порядке):

Ур-ния Брэнстеда, Гамметта, Поляни-Семенова.

**Нелинейные** корреляции высоты барьера с тепловым эффектом:

Уравнения Маркуса (Рудольф Маркус, **НПХ 1992**)



"for his contributions to the theory of electron transfer reactions in chemical systems"

**Линейные** соотношения энергии:

Брэнстед

$$\lg k_B = C + \rho K_{\text{НВ}}$$

Гамметт

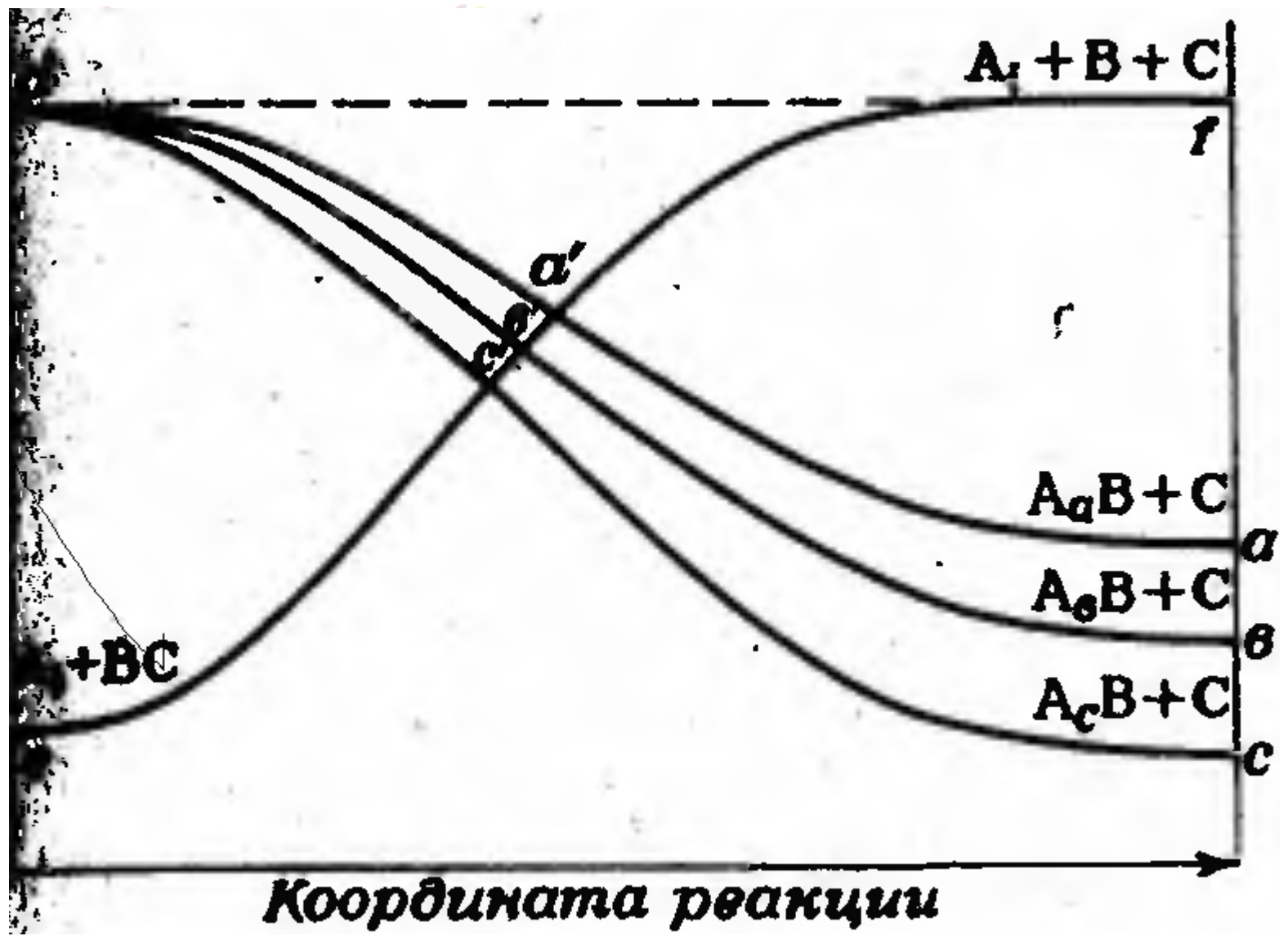
$$\lg(k/k_0) = \rho\sigma$$

Поляни-Семенов  $E^\ddagger = A + B\Delta H$  (принцип Бэлла-Эванса-Поляни)

Обобщенная форма – Леффлер

$$\Delta E^\ddagger = \alpha + \beta \Delta E^0$$

где  $\alpha$  - внутренняя энергия активации (термонеutralный процесс);  $\beta$  характеризует положение ПС на КР

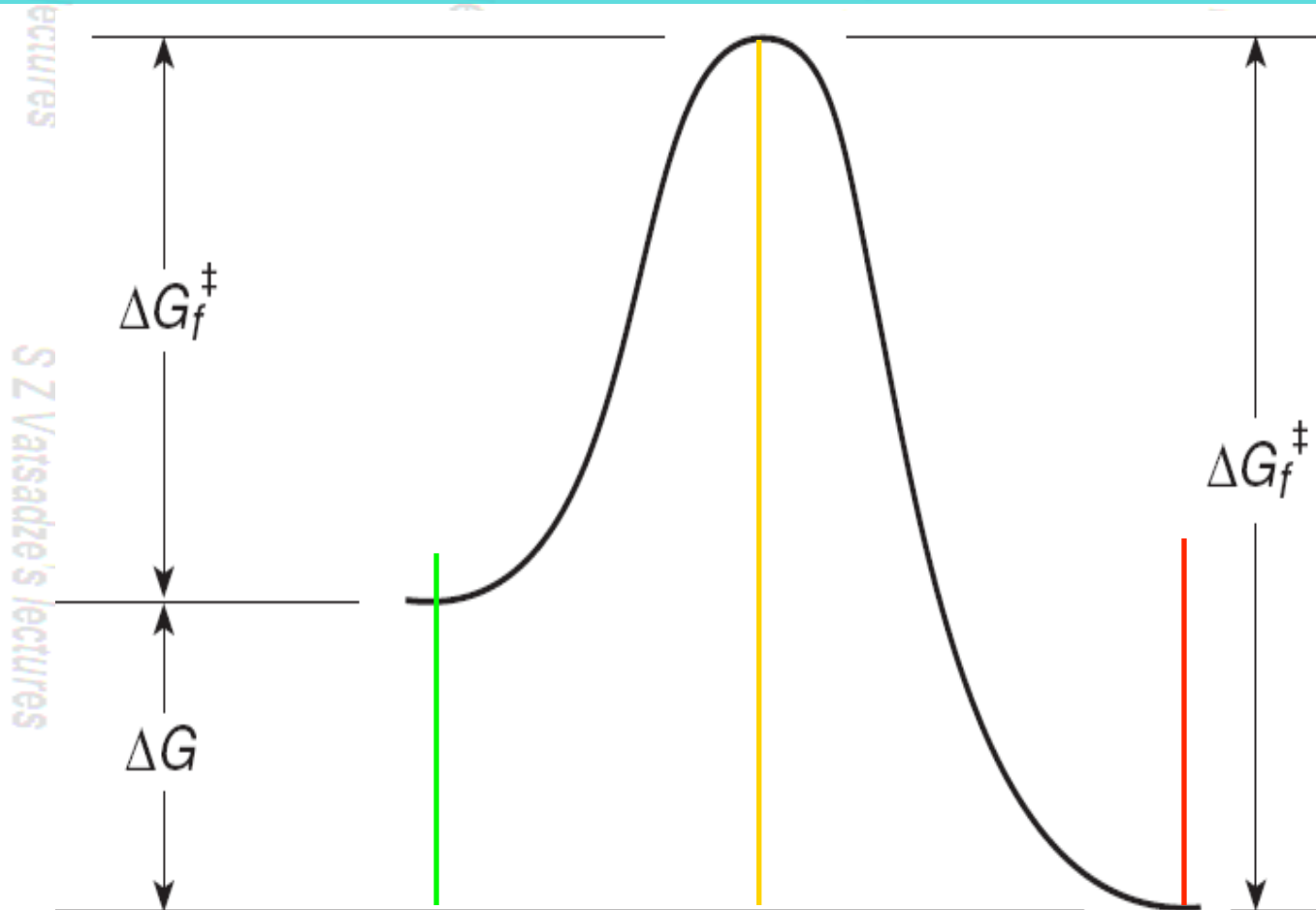


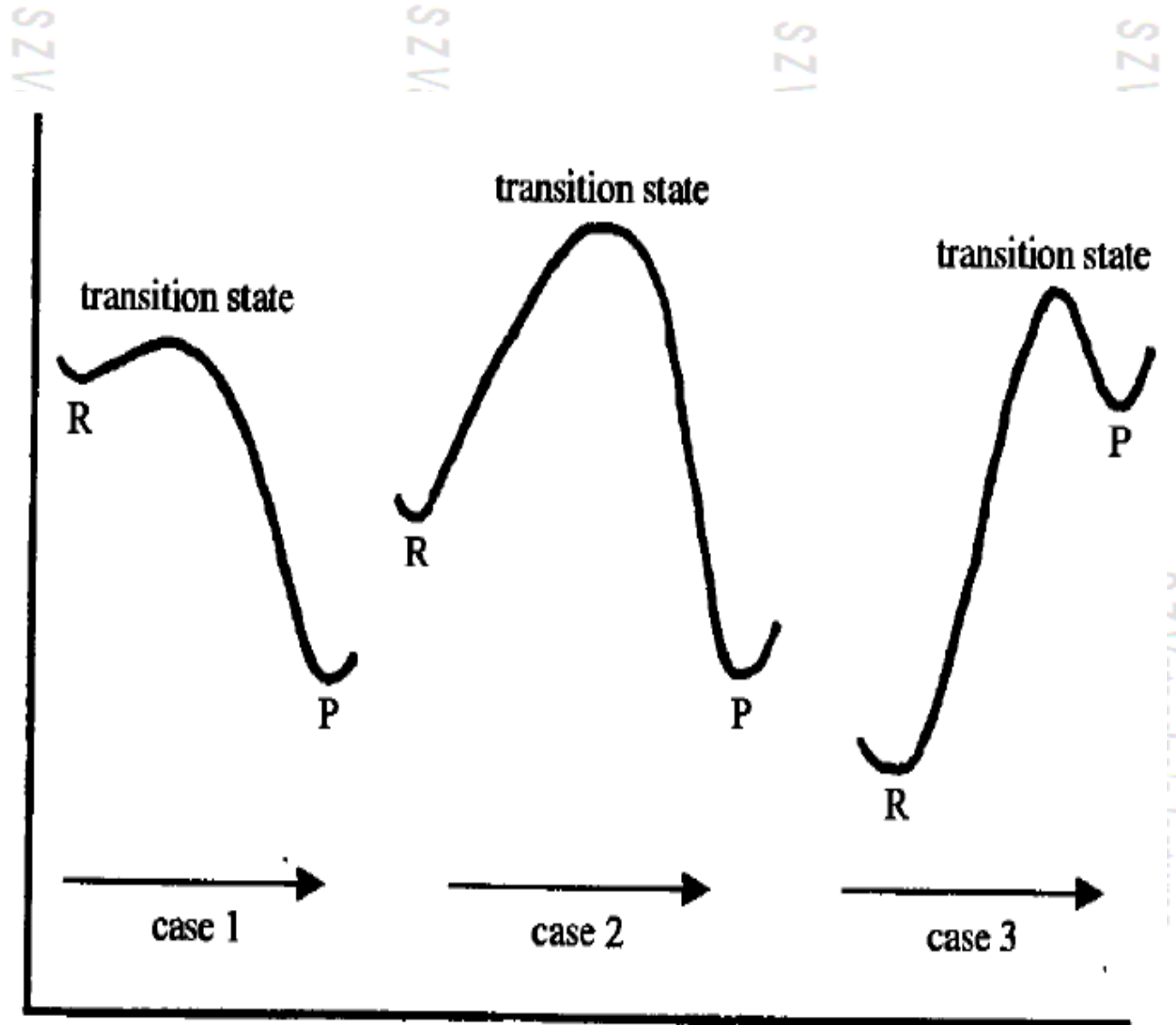
Принцип Бэлла-Эванса-Поляни

- Постулат Хэммонда (1955)

**Постулат Хэммонда:**

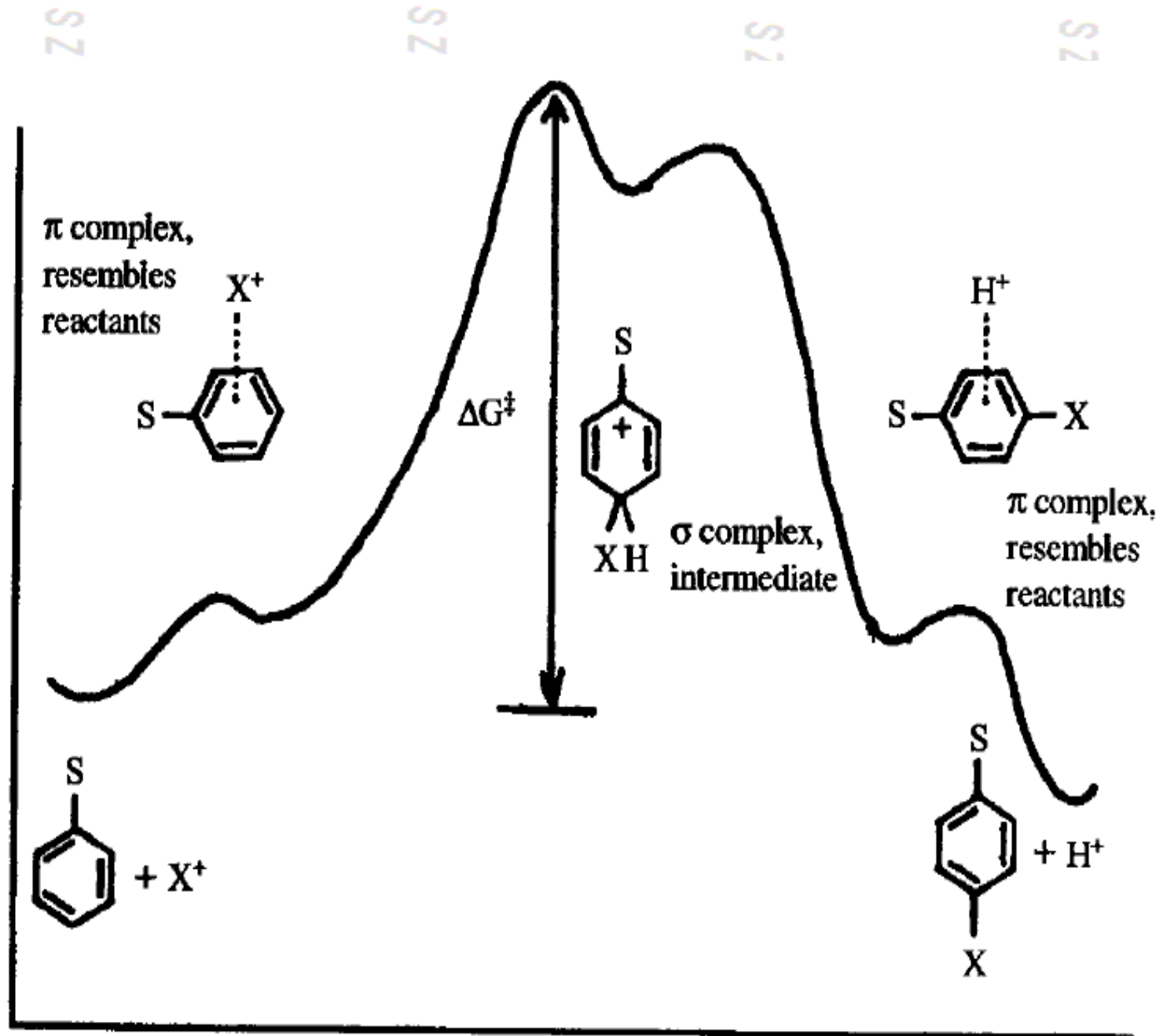
«Структура переходного состояния наиболее близка по структуре тому минимуму, к которому оно близко по энергии»





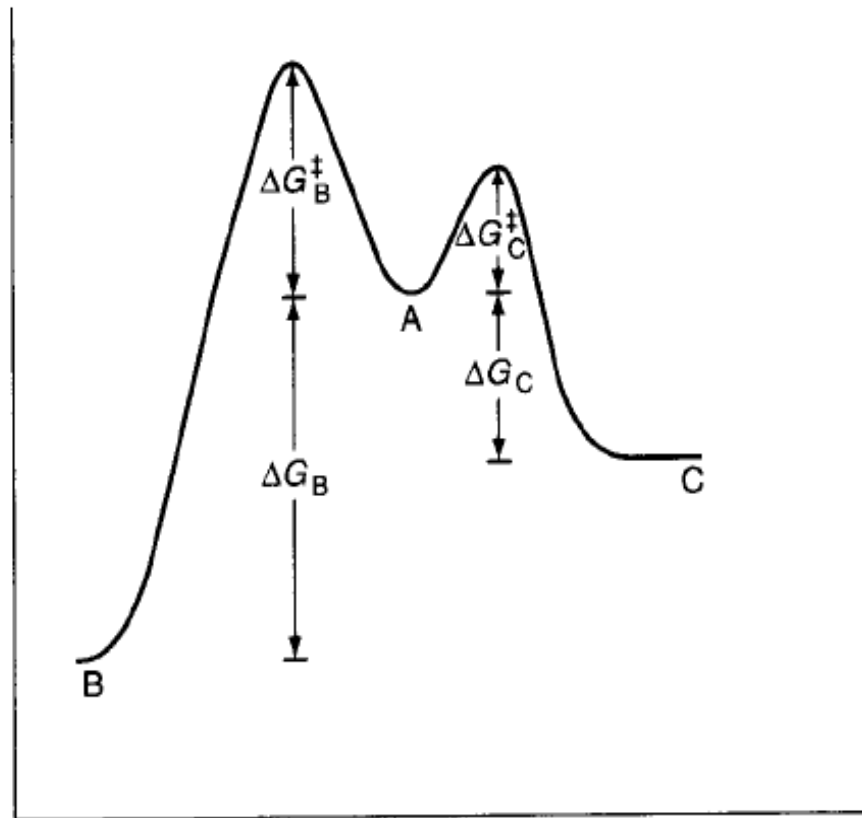


- Постулат Хэммонда



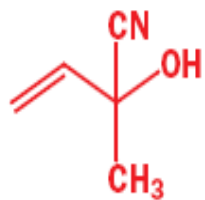
- Кинетический и т/д контроль

S Z Varsadze's lectures

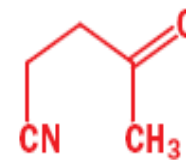
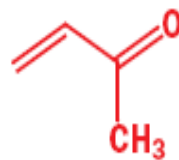
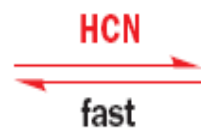


S Z Varsadze's lectures

S Z Varsadze's lecti



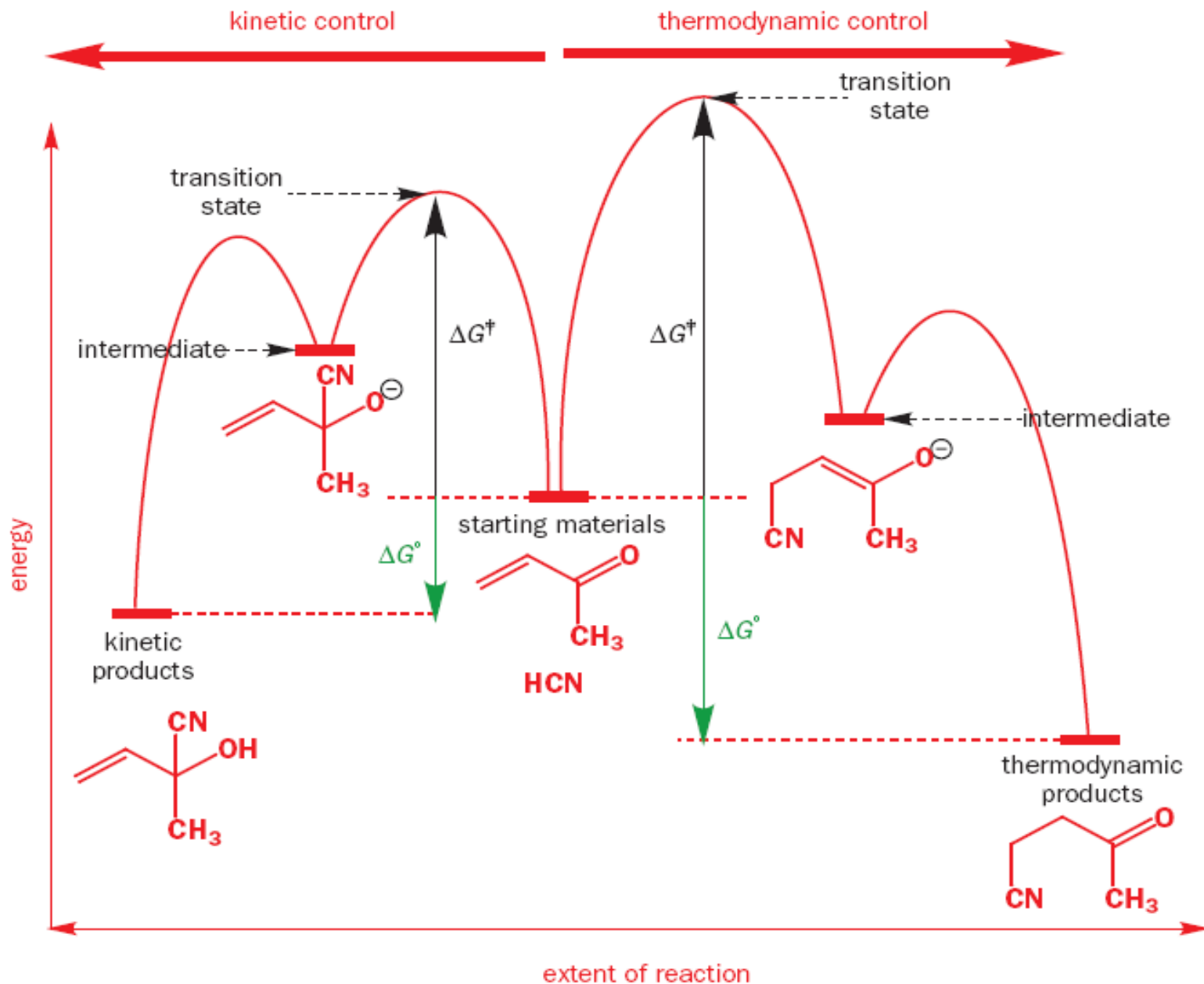
direct addition  
kinetic product



conjugate addition  
thermodynamic product

S Z Varsadze's lecture

- Кинетический и т/д контроль



- Фемтосекундная Спек-ия (ФС)

“... for his studies of transition states of chemical reactions by femtosecond spectroscopy “.

Ахмед Зевайл,  
НПХ 1999



1. Времена 10-100 фс малы по отношению к колебаниям ядер (1000-10000 фс) – изучение положения ядер
2. Разрешение по времени 1-100 фс соответствует разрешению по координате 0.1-0.01 Å – изучение движения ядер
3. Полная картина пространственного и временного движения атомов в момент реакции
4. Можно вмешиваться в динамику переходного состояния
5. Огромные возможности изучения быстрых реакций: перенос протона в парах кислота-основание; перенос электрона в парах донор-акцептор; таутомерные переходы; цис/транс-изомеризация с детектированием твист-конформации; элементарные стадии фотосинтеза... **продолжите список!!!**

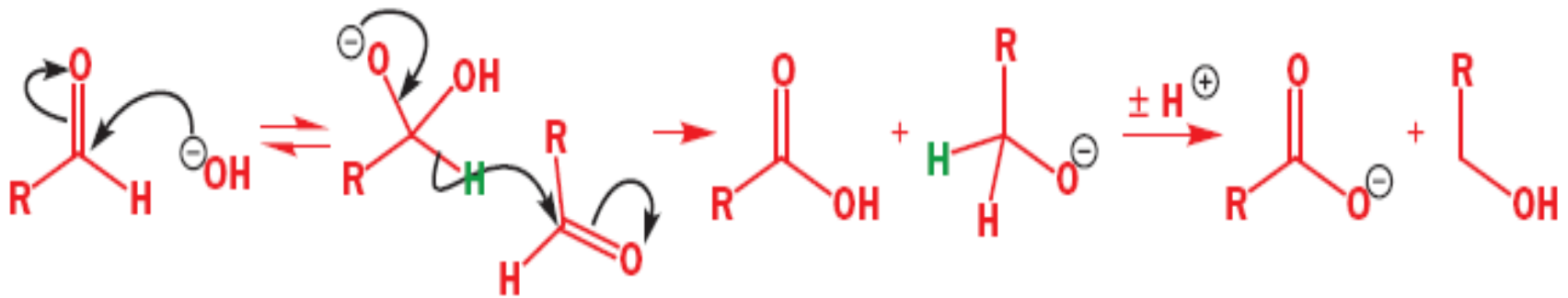
## Методы определения механизма

1. Идентификация продуктов
2. Изучение интермедиатов
3. Каталитические исследования
4. Изотопное замещение
5. Стереохимия
6. Кинетика

**Механизм нельзя доказать – его можно только опровергнуть!!!!!!!**

- Реакция Канниццаро

Известный всем механизм переноса гидрида от аниона:



А откуда он известен???

Каковы альтернативные механизмы и доказательства их неприменимости???

- Реакция Канниццаро

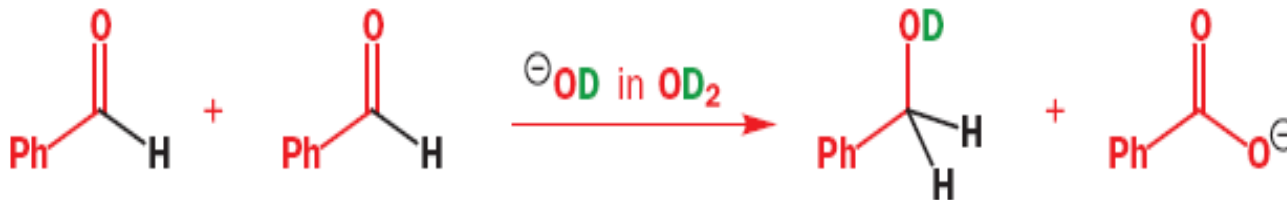
**Предположение 1 – цепной радикальный** механизм.

Скорость процесса не зависит от добавления источников или ловушек свободных радикалов

Кинетические доказательства **ионного** механизма:

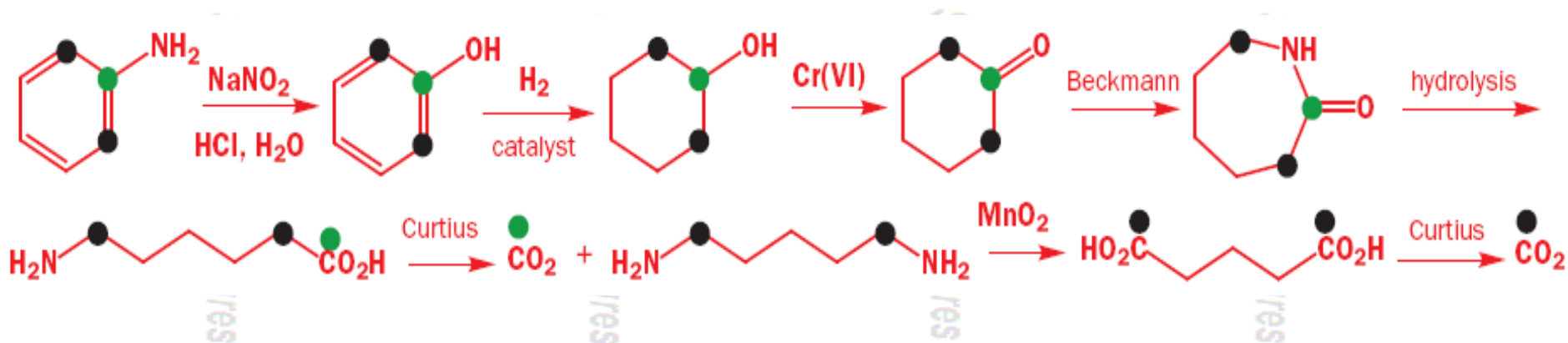
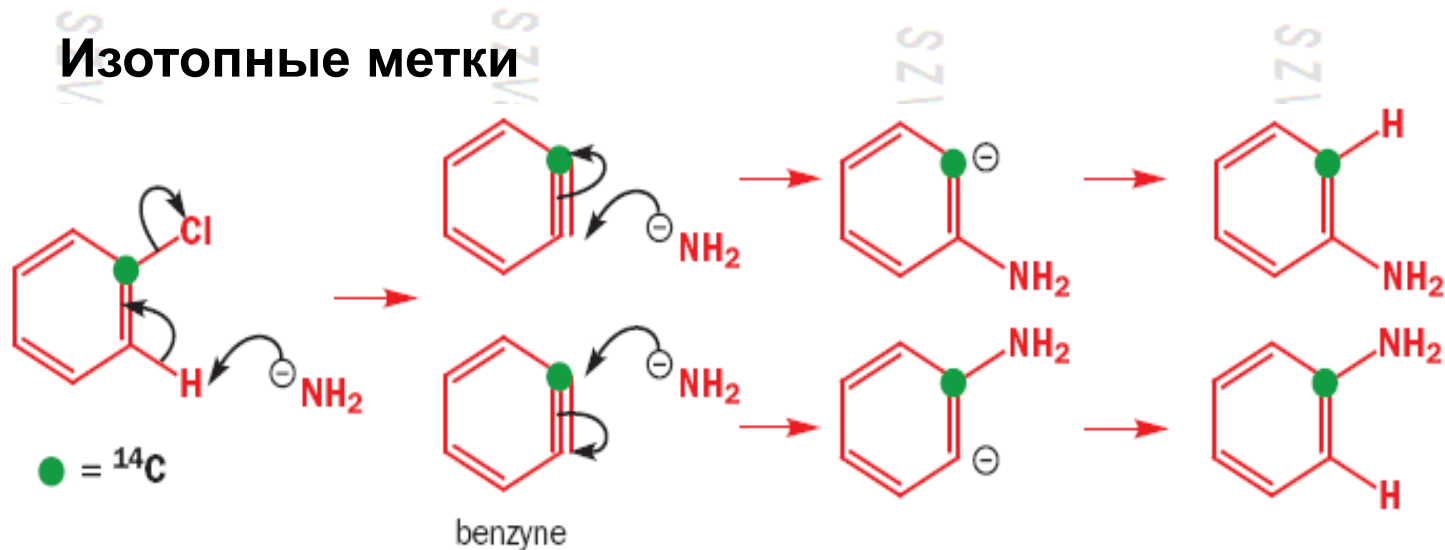


Изотопные доказательства **ионного** механизма:



• ИЗОТОПЫ

ИЗОТОПНЫЕ МЕТКИ



Двойные метки

Перекрестные эксперименты



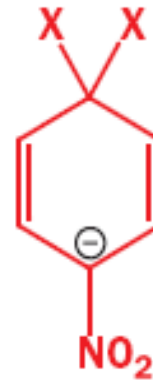
- Интермедиаты

intermediate in  
 $S_N1$  reactions



tertiary carbocation

intermediates in aromatic substitution reactions  
electrophilic

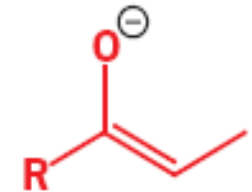


nucleophilic



benzyne

intermediate in  
carbonyl reactions



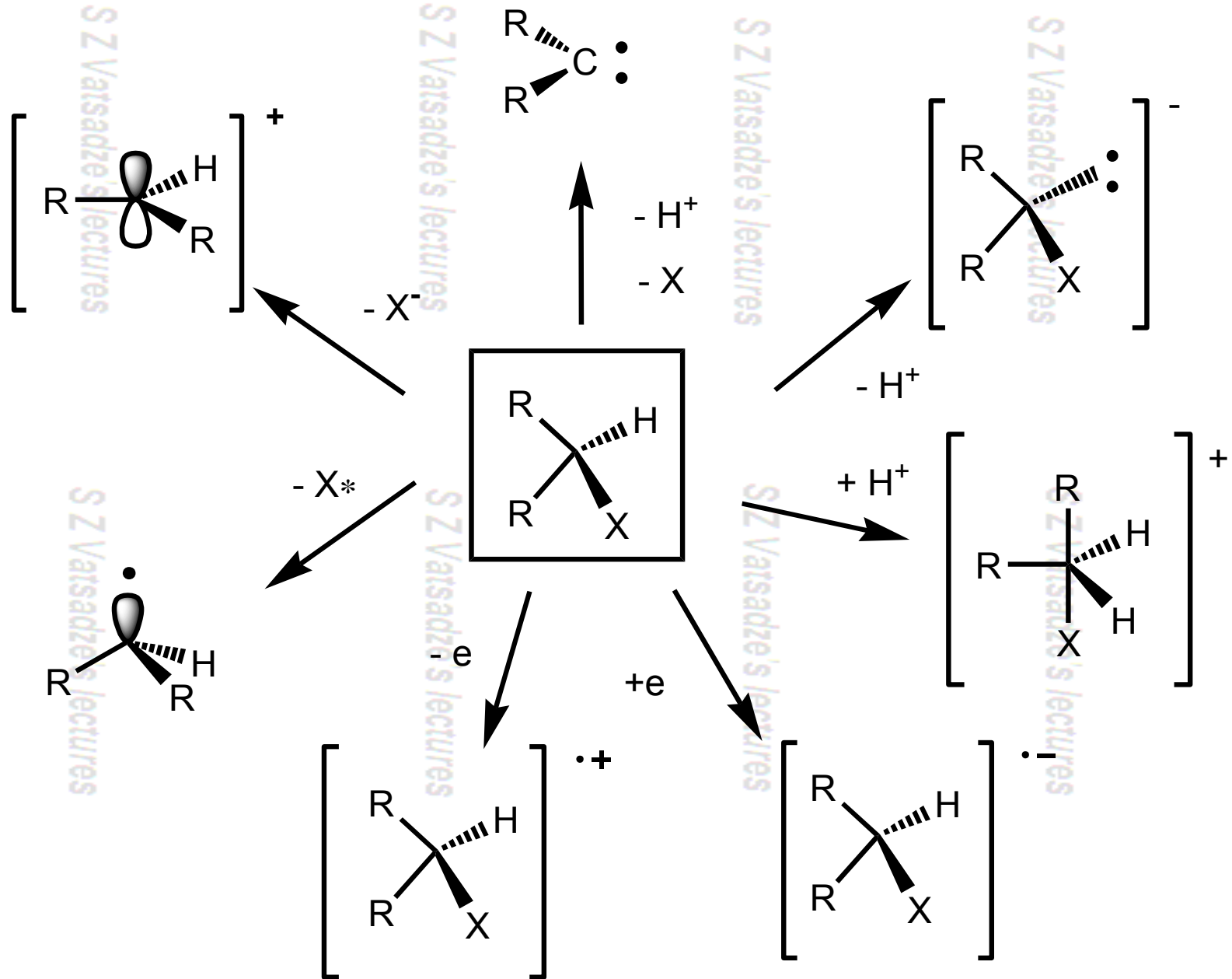
enolate ion

А) Фиксирование интермедиата в реакционной смеси;

Б) Выделение интермедиата из реакции;

В) Введение выделенного или полученного отдельно интермедиата в реакцию – должен давать наблюдаемый набор продуктов!

## • Интермедиаты



## • Интермедиаты

Центральный атом	Алканы	Анион-радикалы	Катион-радикалы	Карбанионы	Свободные радикалы	Карбокатионы	Карбены	
							Синглет.	Триплет.
Макс. число ковал. связей	4	4	4	3	3	3	2	2
Макс. число коорд. вакансий	0	0	0	1	1	1	2	2
Число валент. $\bar{e}$ : Общее	8	9	7	8	7	6	6	6
не участв. в обр. химсвязей	0	1(?)	0	2	1	2	2	2
неспаренных	0	1	1	0	1	0	0	2
Орб., не участв. в обр. химсвязей: вакантные	0	0	0	0	0	1	1	0
полузаполнен.	0	0	0	0	1	0	0	2
занятые	0	0	0	1	0	0	1	0

- Карбены

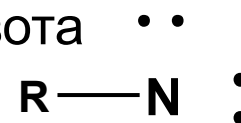
**Карбен** (carbene) – родовое название частиц  $\text{H}_2\text{C:}$  и их замещенных производных, содержащих электрически нейтральный двухвалентный атом углерода с двумя несвязывающими электронами. Несвязывающие электроны могут иметь антипараллельные спины (синглетное состояние) или параллельные спины (триплетное состояние) (Номенклатурные правила ИЮПАК по химии, том 5).

Частный случай бирадикала (**так ли это?**).

К карбенам относят соединения вида  $\text{RR}'\text{C:}$ , где  $\text{R, R}'$  может быть  $\text{H}$ ,  $\text{Hal}$ , алкил, арил,  $\text{N}$  (!!!) и т.п.

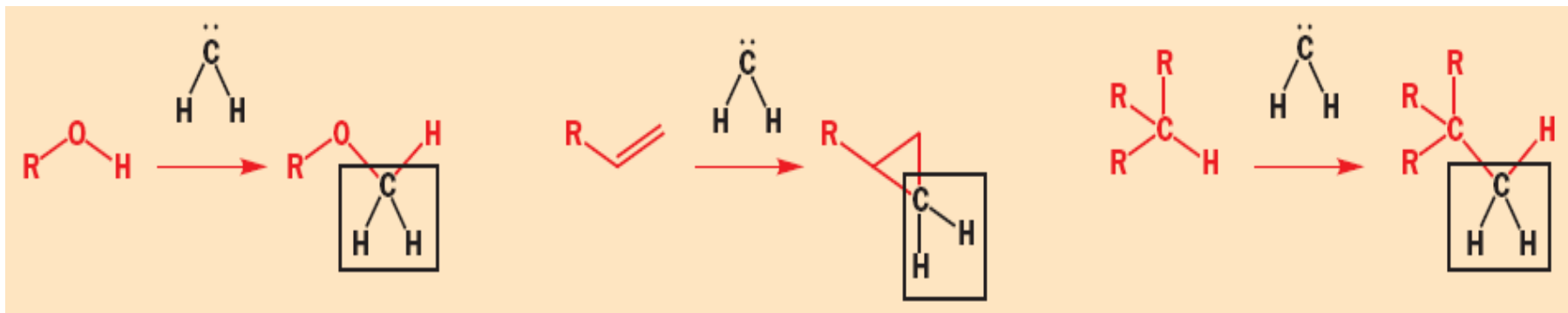
Существуют тяжелые аналоги карбенов – *силилены*, *гермилены*, *станнилены* и *плюмбилены*.

**Нитрен** – нейтральный, однокоординированный атом азота с четырьмя неспаренными электронами,



### Межмолекулярные.

- Димеризация и полимеризация
- Внедрение в ординарные связи (C-H, O-H)
- Присоединение к кратным связям (циклопропанирование)
- Реакции комплексообразования



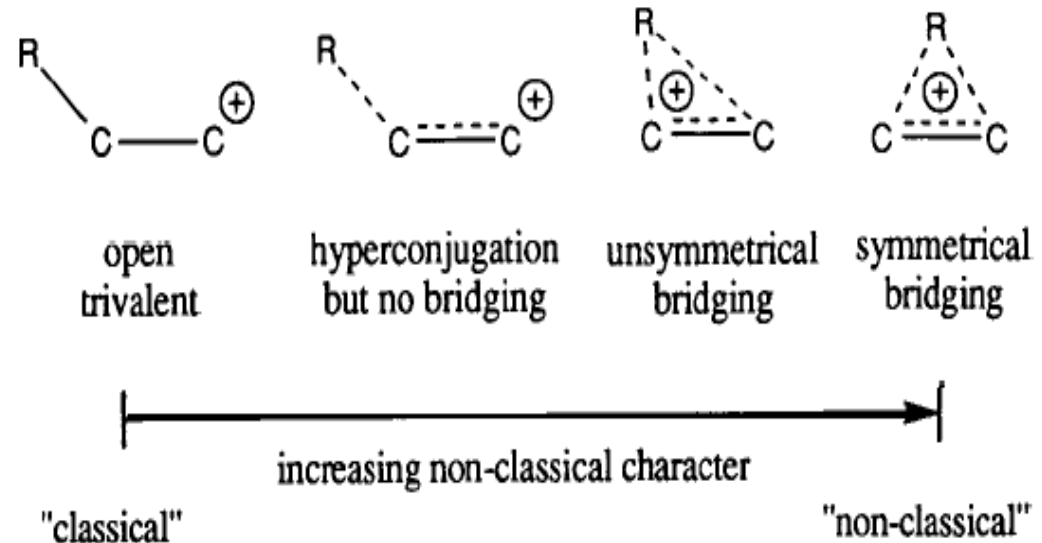
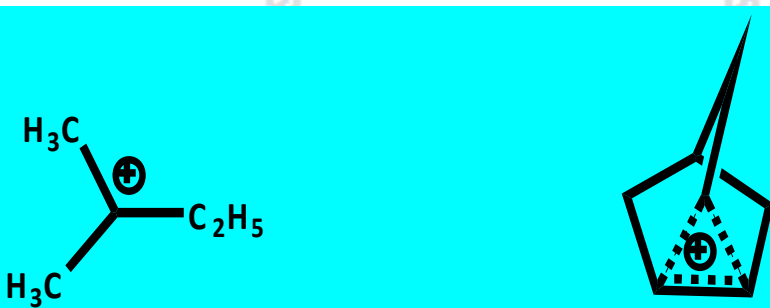
### Внутримолекулярные.

- Внедрение в ординарные связи
- Присоединение к кратным связям
- Измеризации, перегруппировки

- Карбокатионы

Подразделяют на (Дж. Ола):

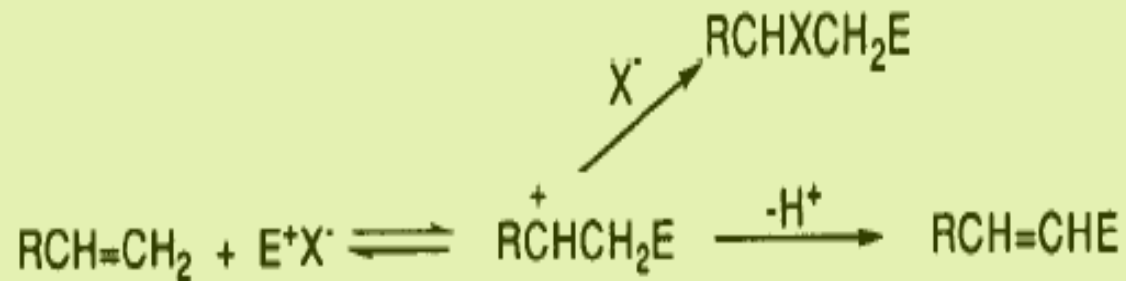
- 1) Классические («карбениевые ионы») производные  $\text{CH}_3^+$ , которые характеризуются малой степенью взаимодействия между карбокатионным центром и структурными фрагментами в  $\beta$ - или более удаленных положениях
- 2) Неклассические («карбониевые ионы») производные  $\text{CH}_5^+$  со значительной степенью такого взаимодействия.



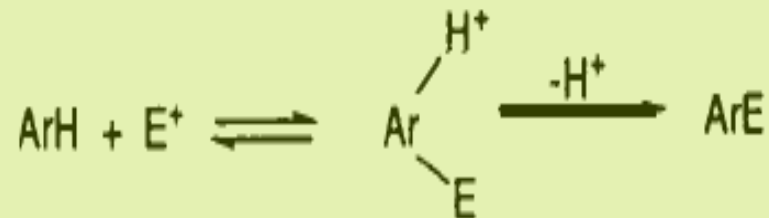
- Карбокатионы

Карбокатионы играют важную роль как интермедиаты множества гетеролитических реакций:

- Электрофильное замещение в ароматическом ряду
- Электрофильное присоединение
- Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду
- Молекулярные перегруппировки
- Катионная полимеризация
- Каталитический крекинг



$\text{E}^+ = \text{H}^+, \text{R}^+, \text{NO}_2^+, \text{Hal}^+$  etc.



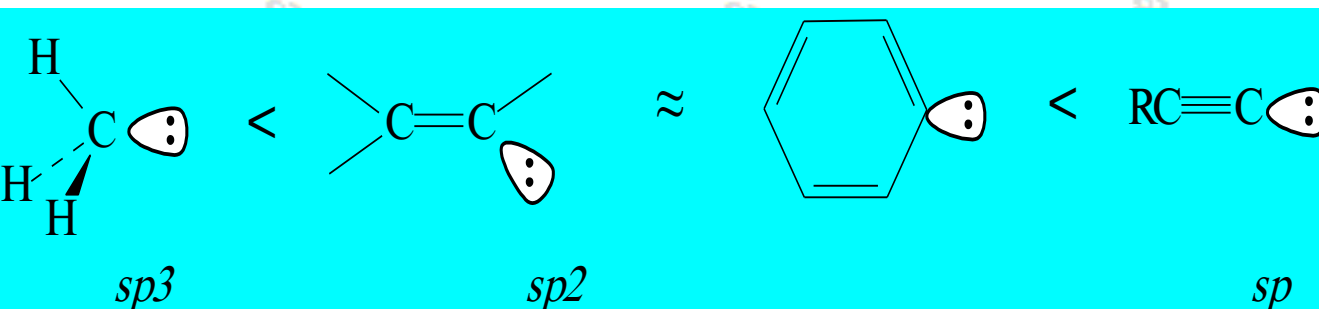
- Карбанионы

**Карбанионы** – органические анионы с четным числом электронов, отрицательный заряд сосредоточен (в основном) на атоме углерода.

Карбанион содержит неподеленную пару электронов.

Обычно образуют ионно-построенные соединения.

Стабильность напрямую связана с значением  $pK_a$  сопряженной С-кислоты.



Francis August Victor Grignard (1871–1935) was born in France, the



- Карбанионы

Карбанионы, особенно образующиеся из СН-кислот с  $pK_a > 10$ , химически очень активны. Они подвергаются перегруппировкам типа Стивенса и бензильной, Соммле, Виттига, Фаворского.

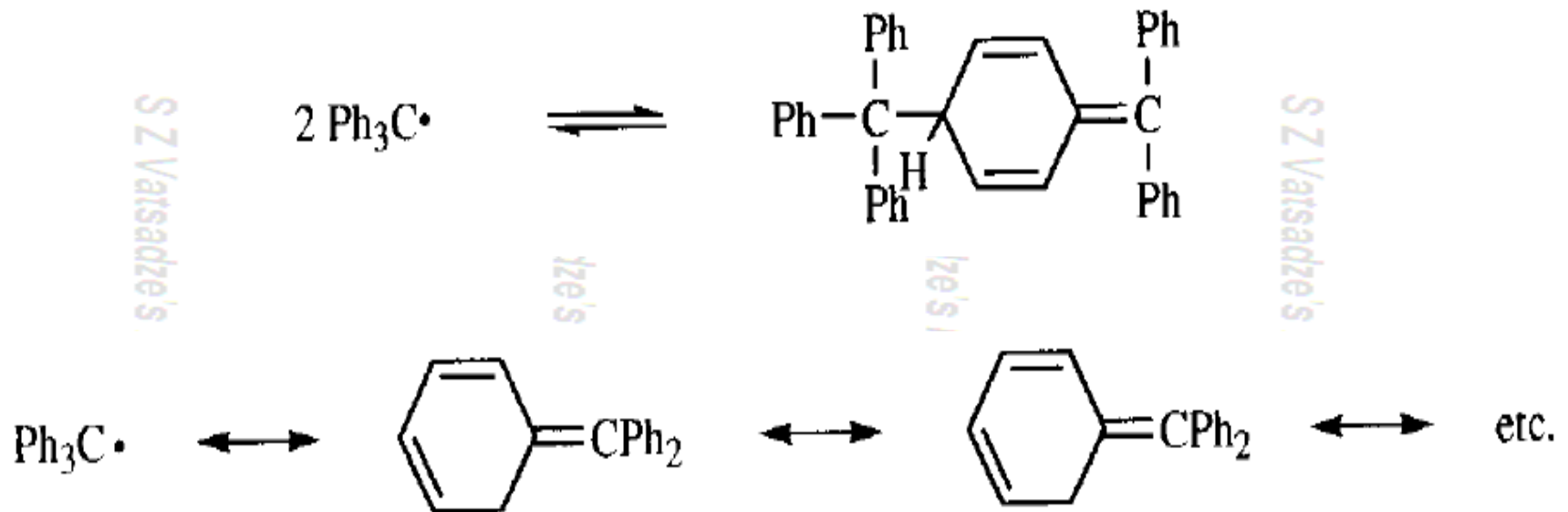
---

В синтетическом плане очень важны реакции, приводящие к образованию С-С связей:

- Нуклеофильное замещение (реакция Вюрца,  $S_N$ ,  $S_NAr$ ),
- Присоединение по карбонильной группе (кондесации альдольная, Кляйзена, Манниха, Кневенагеля, Перкина и т.п.)
- Присоединение по активированной кратной связи (реакция Михаэля)
- Анионная полимеризация

- Радикалы

**Радикал** – частица, имеющая неспаренный электрон, например,  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\cdot\text{SnH}_3$ ,  $\text{Cl}\cdot$ . Парамагнитные ионы металлов обычно также рассматривают как радикалы.

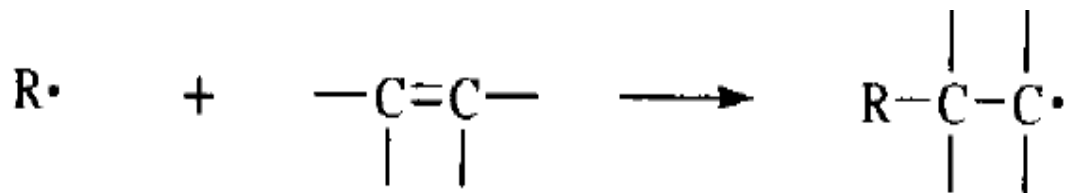


- **Радикалы**

1. Захват атома или группы атомов, обычно, водород:

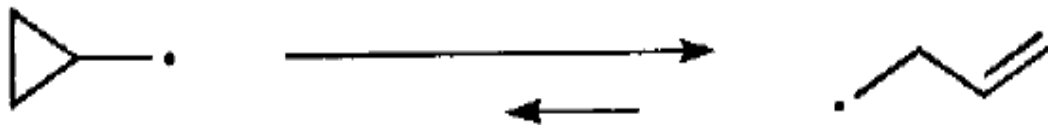


2. Присоединение к кратной связи, ароматической системе:



3. Распад (см. выше)

4. Перегруппировки:



Кроме этого, радикалы можно окислить в карбокатионы или восстановить в карбанионы

# Введение в фотохимию органических соединений

- Основное и возбужденные состояния. Диаграмма Яблонского
- Поглощение света
- Излучательные и безызлучательные переходы между состояниями
- Люминесценция

- Основное и возбужденные состояния.

**Конфигурация (электронная)** – распределение электронов атома или молекулярного образования по набору одноэлектронных волновых функций (орбиталей) в соответствии в принципе Паули

ЭНЕРГИЯ

**Возбужденное состояние** – состояние с энергией, превышающей энергию основного состояния химического образования

Поглощение (П)



**Деактивация** – любая потеря энергии возбужденной молекулой или атомом.

Испускание

Перенос энергии

Внутренняя конверсия

Безызлучательная деактивация

Излучательный переход

**Основное состояние** – низшее энергетическое состояние химической частицы.

**Введение в фотохимию органических соединений**

- **Излучательные и безызлучательные переходы между состояниями**

**Интеркомбинационная конверсия (ИК)** – изоэнергетический безызлучательный переход между двумя электронными состояниями *различной* мультиплетности.

**Внутренняя конверсия (ВК)** – изоэнергетический безызлучательный переход между двумя электронными состояниями *одинаковой* мультиплетности.

**Испускание** – излучательная дезактивация возбужденного состояния; переход энергии молекулярной частицы к электромагнитному полю.  
**Люминесценция** (флуоресценция, фосфоресценция).

**Люминесценция** – спонтанное испускание излучения электронно- или колебательно-возбужденными молекулярными частицами или атомами, не находящимися в тепловом равновесии с окружением.

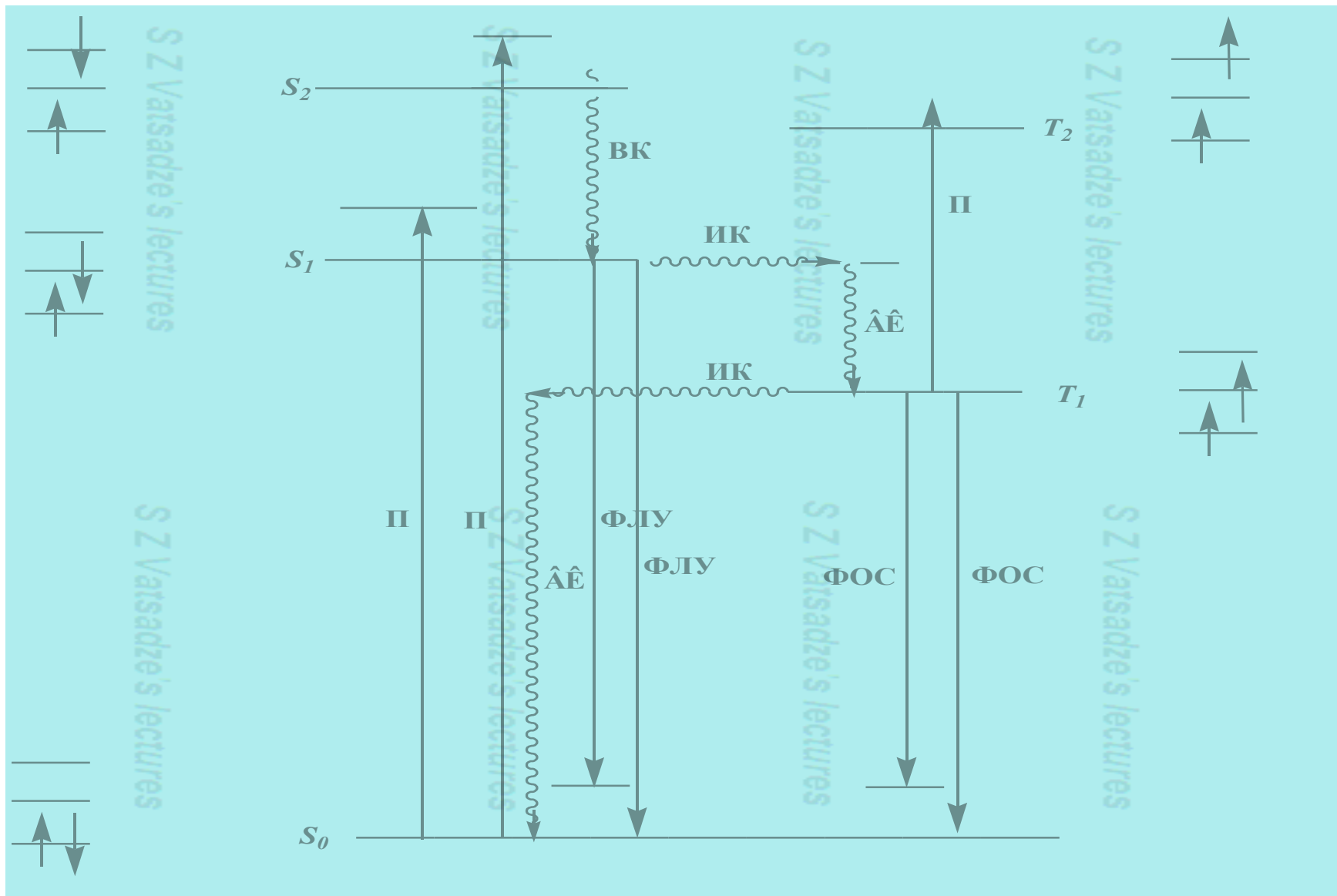
Делится на:

**Флуоресценция (ФЛУ)** – образуются частицы той же мультиплетности

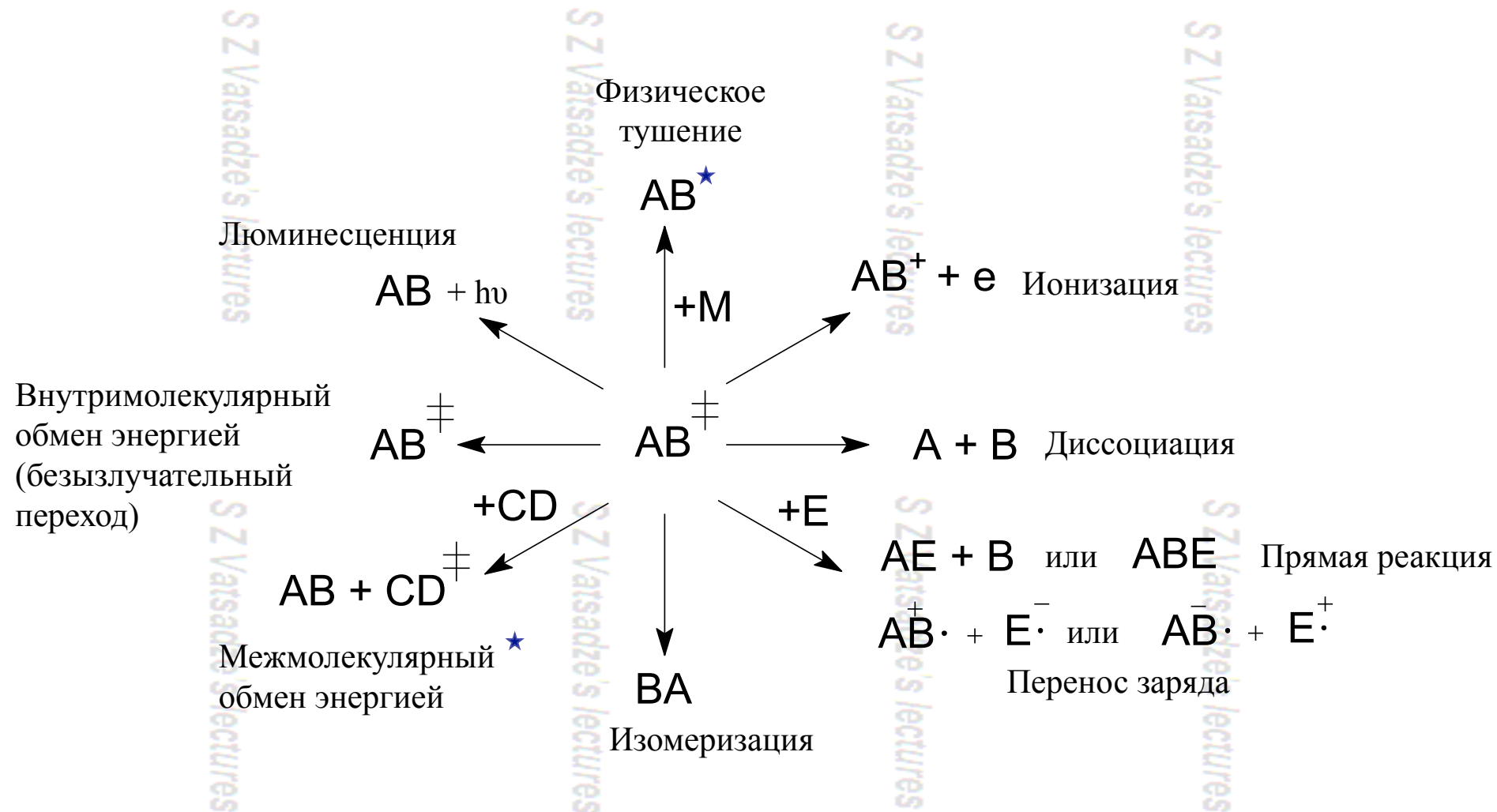
**Фосфоресценция (ФОС)** – требует изменения спиновой мультиплетности

**Введение в фотохимию органических соединений**

- Основное и возбужденные состояния. Диаграмма состояний (диаграмма Яблонского)



# Пути дезактивации электронного возбуждения



В случае молекулярного тушения молекула М, получая избыточную энергию, не меняет заметно своей химической активности (энергия электронного возбуждения  $AB^*$  переходит в колебательные или вращательные степени свободы)