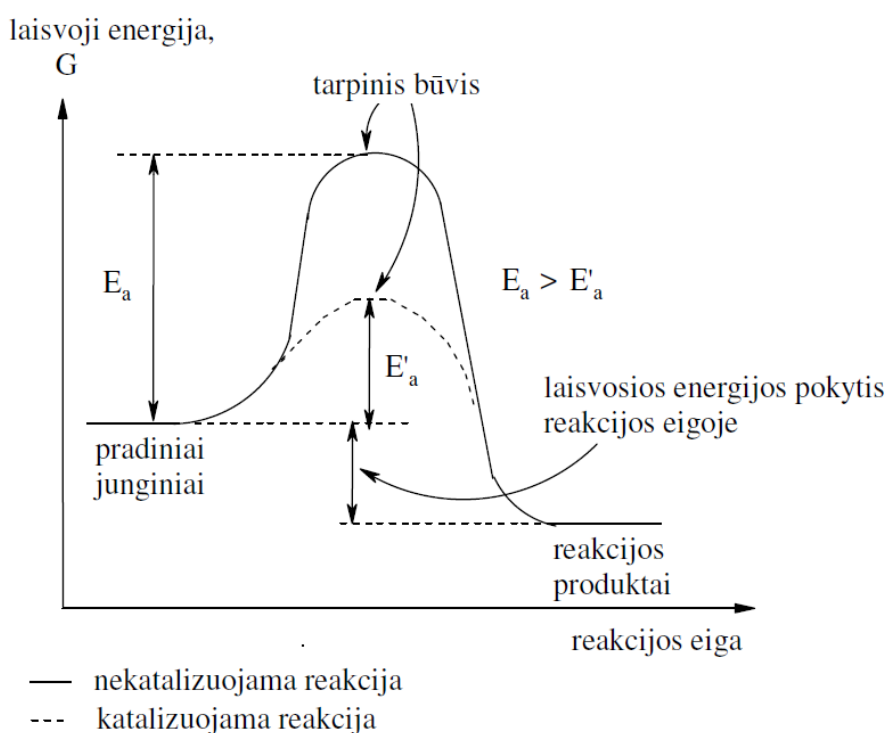


Cheminių reakcijų mechanizmai

Cheminės reakcijos – tai procesai, kurių metu persigrupuoja reaguojančių medžiagų atomų išorinių sluoksnių elektronai.

Cheminės reakcijos vyksta tada, kai gali **susidaryti naujos mažesnės laisvosios energijos ir tuo pačiu stabilesnės sistemos**.

Dauguma organinių reakcijų susideda iš keleto nuoseklių stadijų. Jų detalus aprašymas vadinamas **mechanizmu**. Reakcijos mechanizmas – hipotezė, siūloma eksperimentinių faktų paaiškinimui. **Bendrą** sudėtingos cheminės **reakcijos greitį** lemia jos **lėčiausios stadijos** greitis, o ją sudarančių elementarių reakcijų greitį – jų **aktyvacijos energija** E_a . Tai energija, reikalinga tam, kad molekulių susidūrimas būtų efektyvus ir jos galėtų sąveikauti. Ją būtų galima apibrėžti ir kaip energiją, kurios reikia sistemai pasiekti **tarpinį būvį**, kuris toliau savaime virsta reakcijos produktais. Kuo mažesnė E_a reikšmė, tuo reakcija greitesnė. **Katalizatorius** žymiai sumažina aktyvacijos energiją ir pagreitina cheminę reakciją, bet nekeičia pradinės medžiagos ir produkto santykio.



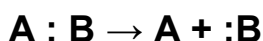
© VIRGINIJA JAKUBKIENĖ Organinė chemija

Visos reakcijos yra grįžtamosios, tačiau praktiškai daugumą iš jų galima laikyti negrįžtamomis. Kai kurių cheminių reakcijų metu gali susidaryti ne vienas, bet keli izomeriniai junginiai, kurių susidarymo greitis skiriasi. Todėl parenkant santykinai **švelnias reakcijos sąlygas** gaunamas izomeras, kurio **susidarymo greitis didžiausias**, t. y., sakoma, kad tokia reakcija **kinetiškai kontroliuojama** – susidaro kinetinės kontrolės produktas.

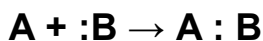
Griežtesnėmis reakcijos sąlygomis (aukštesnė temperatūra, slėgis, ilgas reakcijos laikas) susidaro **termodinamiškai stabilesnis** izomeras, t. y., reakcija yra **termodinamiškai kontroliuojama** – susidaro termodinaminės kontrolės produktas.

Organinėms medžiagoms tarpusavyje reaguojant, vieni kovalentiniai ryšiai suyra, kiti – susidaro. Pagal tai, kaip persitvarko tarp atomų valentiniai elektronai, organinės reakcijos skirstomos į **3** dideles **klases: heterolitines (jonines), homolitines (radikalines) ir sinchronines.**

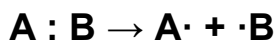
Heterolitinėse reakcijose nutrūkstant ryšiui abu elektronus pasiima vienas iš ryšį sudariusių atomų:



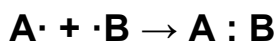
o susidarant ryšiui, abu elektronus duoda vienas iš reaguojančių atomų:



Homolitinėse (radikalinėse) reakcijose kovalentinis ryšys skyla simetriškai. Elektronų pora pasidalija per pusę, ir prie kiekvieno ryšį sudariusio atomo išlieka po vieną elektroną:



Ryšiui sudaryti kiekviena iš reaguojančių dalelių duoda po elektroną:



Sinchroninėse reakcijose senų ryšių skilimas ir naujų susidarymas vyksta vienu metu, nedalyvaujant nei jonams, nei radikalams.

Heterolitinės reakcijos paprastai vyksta skystoje fazėje, stipriai rūgščioje arba stipriai bazinėje reakcijos terpėje arba jonizuojančiuose tirpikliuose (didelės dielektrinės konstantos ir solvatuojančių savybių). Retesniais atvejais šios reakcijos vyksta ant polinių kietų katalizatorių paviršiaus. Dujų fazėje heterolitinių reakcijų beveik nepasitaiko.

Homolitinės reakcijos vyksta ir dujinėje, ir skystoje fazėje, ir ant kietų paviršių. Paprastai jų mechanizmas yra grandininis. Elementariajame reakcijos procese (neskaitant tirpiklio molekulių) paprastai dalyvauja dvi dalelės (atomai, molekulės ar jonai). Susitarta vieną jų vadinti **reagentu**, antrą – **substratu**. Reagentu paprastai vadinama mažesnė ir chemiškai aktyvesnė dalelė, pvz.:



Heterolitinių reakcijų reagentai skirstomi į du tipus : **nukleofilinius** ir **elektrofilinius** (**nukleofilus** ir **elektrofilus**).

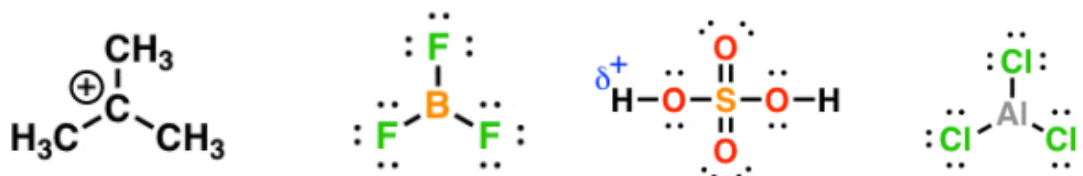
Nukleofilai (Luiso bazės) – molekulės ar jonai galintys aprūpinti/duoti elektronų porą suformuojant naują kovalentinį ryšį. Tai anijonai (NH_2^- , RO^- , HO^- , RS^- , HS^- , RCOO^- , Hal^- ir t. t.) arba neutralios molekulės ($\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$, $\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$, $\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{R}$, $:\text{NR}_3$, $:\text{NH}_3$ ir t. t.).

Nukleofiliniai reagentai atakuoja tas molekulės vietas, kuriose elektronų tankis yra sumažėjęs (žymima δ^+).



Elektrofilai (Luiso rūgštis) – molekulės ar jonai galintys priimti/prisijungti elektronų porą formuojant naują kovalentinį ryšį. Jiems priklauso katijonai (H^+ , NO_2^+ , Cl^+ , R^+ , RCO^+) bei neutralios polinės molekulės (BF_3 , AlCl_3 , SO_3).

Elektrofiliniai reagentai atakuoja tas molekulės vietas, kuriose elektronų tankis padidėjęs (žymima δ^-).

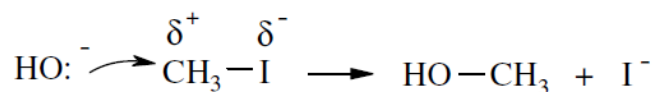


Heterolitinės reakcijos pagal reagento tipą skirstomos į **nukleofilines** ir **elektrofilines**. Homolitinių reakcijų reagentais galima laikyti **laisvuosius radikalus**. Sinchroninėms reakcijoms reagento ir substrato sąvokos netenka prasmės.

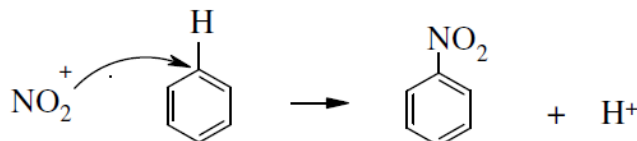
Taigi, pagal atakuojančio reagento tipą organinės reakcijos gali būti **nukleofilinės** (žymima *N*), **elektrofilinės** (*E*), **radikalinės** (*R*). Pagal paprasčiausius reakcijų mechanizmų tipus organinės reakcijos skirstomos į **pakeitimo** (angl. **substitution**) – simbolis *S*, **jungimosi** (angl. **addition**) – simbolis *A*, **eliminavimo** – simbolis *E* ir **persigrupavimo**. Priimta jungti abi šias klasifikacijas. Pvz.: pakeitimo reakcijos gali būti trijų tipų: nukleofilinės pakeitimo (S_N), elektrofilinės pakeitimo (S_E) ir radikalinės pakeitimo (S_R):

Alkanų halogeninimas:

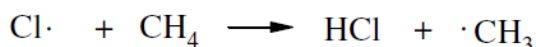
S_N: būdingos alkoholiams,
halogendariniams, rūgštims
ir jų dariniams.



S_E: būdingos aromatiniams ir
heteroaromatiniams
junginiams.



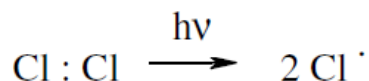
S_R: būdingos sotiesiems
angliavandeniliams.



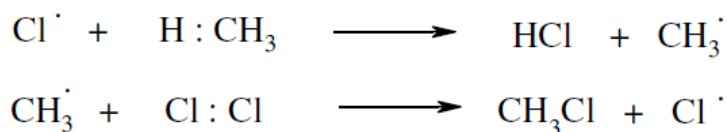
Viena iš tipičiausių alkanų cheminių reakcijų, vykstančių pagal radikalinį pakaitų S_R mechanizmą, yra halogeninimas. Ši reakcija yra grandininė, susidedanti iš 3 stadijų: iniciavimo, grandinės augimo ir jos nutrūkimo.

Panagrinėkime metano chlorinimą.

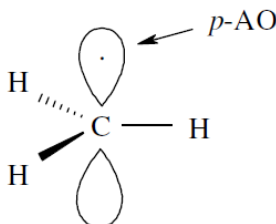
- Grandinės pradžia (iniciacija).** Šioje stadijoje šviesos energijos sužadinta chloro molekulė suskyla į laisvuosius radikalus – atomus:



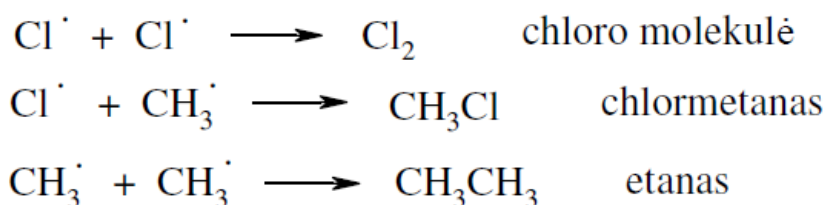
- Grandinės augimas.** Chloro radikalas atakuoja metano molekulę, kurioje homolitiškai skyla C–H ryšys – susidaro metilradikalas ir vandenilio chloridas. Metilradikalas toliau reaguoja su kita chloro molekule, vėl išskirdamas chloro radikalą ir sudarydamas chlormetaną:



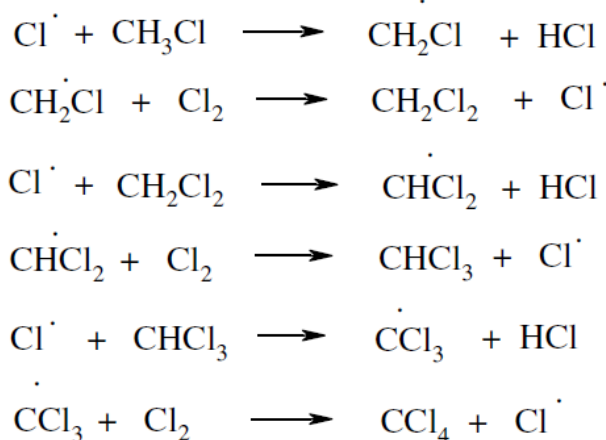
Metilradikalas CH_3^\cdot – pats paprasčiausias organinis radikalas. Jis yra plokščias ir labai reaktingas. C atomas jame yra sp^2 hibridizuotas, o laisvas elektronas yra nehibridizuotoje 2p orbitalėje. Jo didelis reaktingumas aiškinamas siekimu užpildyti išorinį elektronų sluoksnį iki patvaraus okteto.



3. **Grandinės nutrūkimas.** Ciklas kartojasi tol, kol, sureagavus radikalams vienu iš šių būdų, grandinė nutrūksta:



Reakcijos metu gali susidaryti di-, tri- ir tetrachlormetanoi:

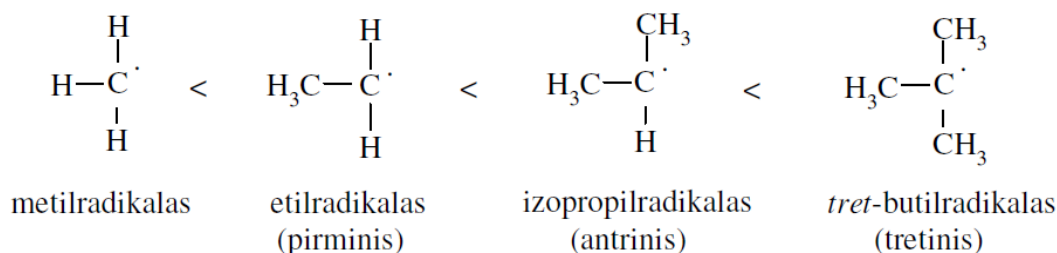


Halogenų reakcijų su metanu greitis kinta taip: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2$.

Halogeninant ilgesnes C atomų grandines alkanus su neekvivalentiniais vandenilio atomais, gaunami izomerinių junginių mišiniai, kurių susidarymo greičiai priklauso ne tik nuo halogeno prigimties, bet ir nuo alkanų struktūros.

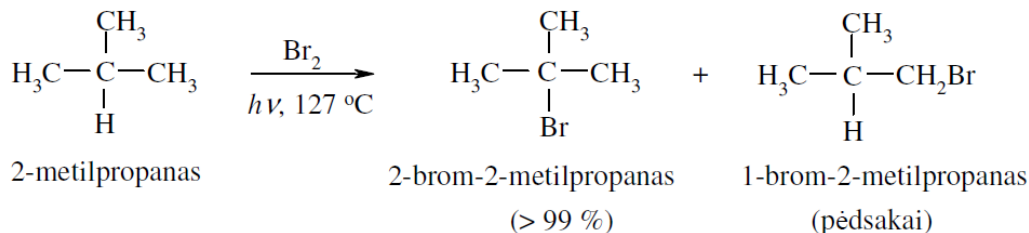
Radikalinėse pakaitų reakcijose santykinis alkanų

C–H ryšio aktyvumas kinta taip: pirminis < antrinis < tretinis. Tai susiję su atitinkamų radikalų (reakcijos tarpinių dalelių) stabilumu:

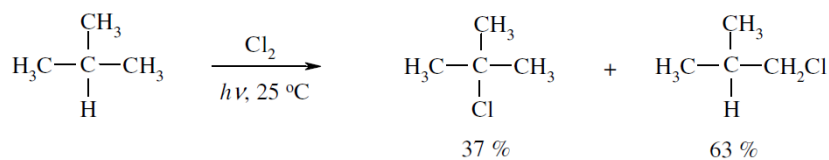


Dėl erdvinių faktorių stabiliausias tret-butylradikalas: kuo radikalas sunkiau erdviškai prieinamas, tuo stabilesnis. Dar radikalus stabilizuoja konjugacija – ja aiškinamas nesocijų ir aromatinių radikalų stabilumas.

Radikalinėse chlorinimo reakcijose beveik vienodu greičiu pakeičiami pirminio, antrinio ir tretinio C atomo vandeniliai. Mažiau aktyvus bromas greičiausiai pakeičia tretinio anglies atomo vandenilius:



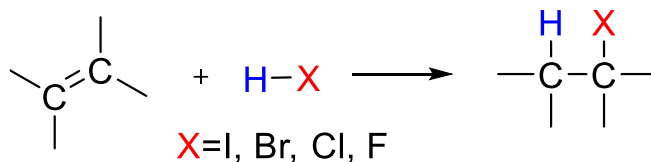
Visai kitaip su 2-metilpropanu reaguoja chloras:



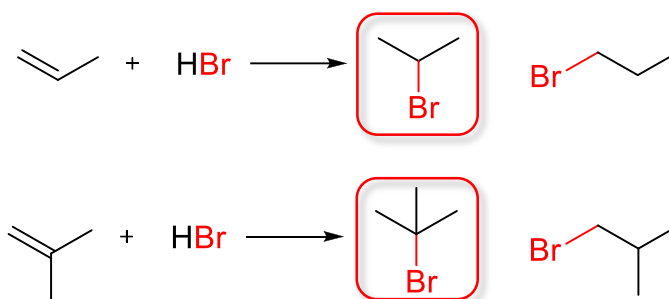
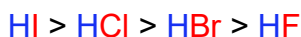
Taigi, reakcijose su alkanais chloras yra aktyvesnis, o bromas – selektyvesnis, dėl to brominimo reakcijose susidaro daugiau to izomero, kurio susidarymo greitis didesnis (stabilesnis tarpinis radikalas).

Elektrofilinio prisijungimo reakcijos:

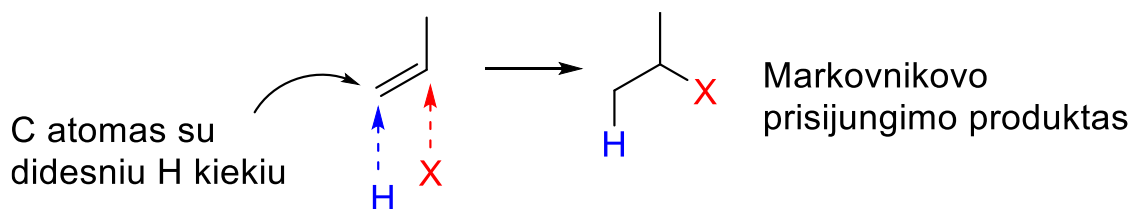
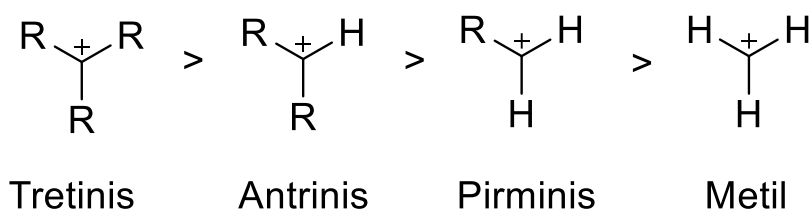
1. Hidrohalogeninimas (H-X).



Reaktingumas:

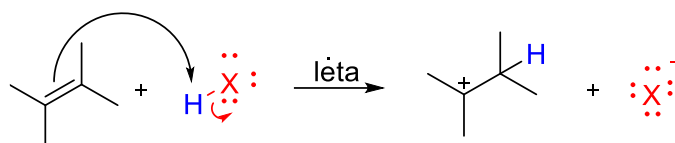


Markovnikovo taisyklė: H prisijungs prie mažiau pakeisto C atomo (turintis mažiau pakaitų, daugiau H atomų). Jungsis taip, kad susidarytų stabilesnis karkokatijonas.

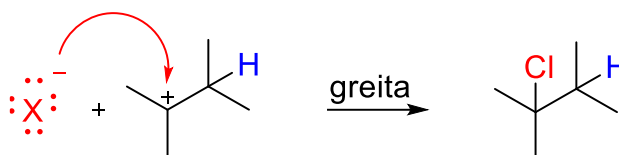


Vandenilio halogenido prisijungimo prie alkeno mechanizmas:

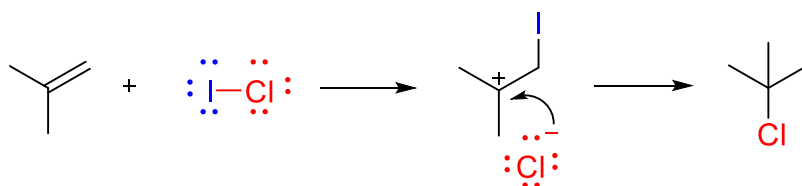
1 žingsnis:



2 žingsnis:

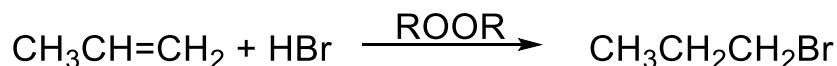


Modernus požiūris į Markovnikovo taisyklę:

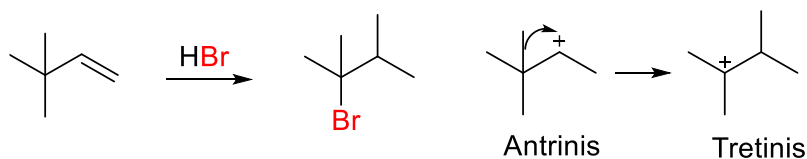


Markovnikovo taisyklės išimtis:

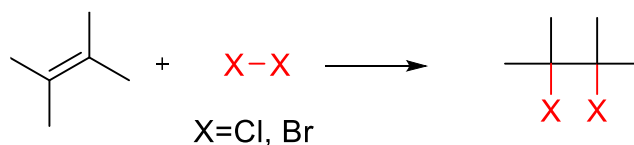
Reakcijos mišinyje esant peroksidui susidarantis produktas yra anti-Markovnikovo produktas.



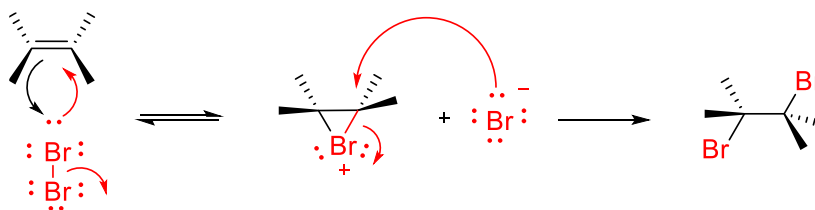
Gali vykti grupės migracija susidarant stabilesniam karbokatijonui:



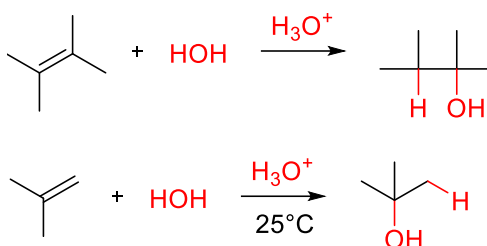
2. Halogeninimas (X₂).



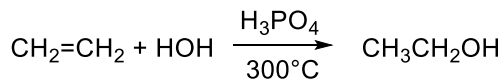
Bromo prisijungimo prie alkeno mechanizmas:



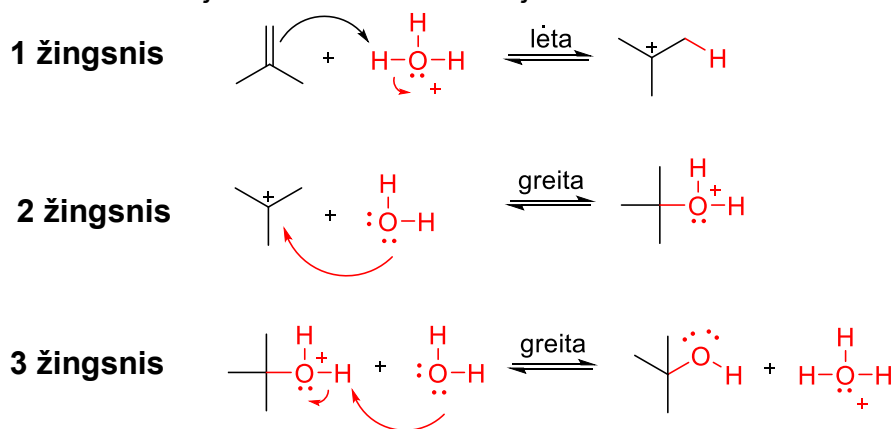
3. Hidratacija



Pirminiai alkoholiai negalimi, nes pirminiai karbokacijonai yra nestabilūs. Išimtis:



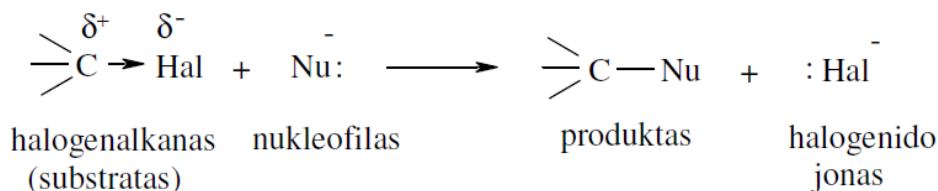
Rūgštinis katalizuojamas alkeno hidratacijos mechanizmas:



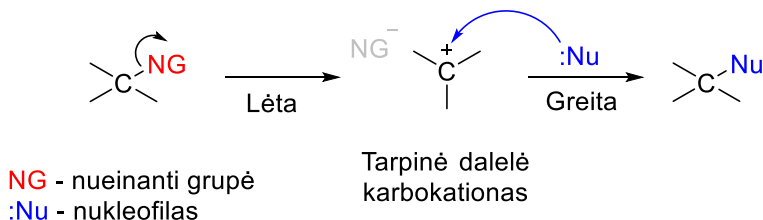
Nukleofilinio pakeitimo reakcijos:

Nueinanti grupė (NG) – stabili ir mažai bazinė dalelė. Ypač geros nueinančios grupės yra halogenai. Lyginant pačius halogenus, nueinanti grupė gerėja iš viršaus į apačią VIIA grupėje (t.y., I>Br>Cl>>F).

Skirtingai nuo alkanų, halogenalkanų molekulės yra polinės. Tai lemia didelis halogenų atomų elektrinis neigiamumas, lyginant su C atomo elektriniu neigiamumu. Dėl didelio C–Hal ryšio poliškumo ir poliarizuojamumo jis gali heterolitiškai skilti ir dalyvauti nukleofilinio halogeno pakeitimo S_N reakcijose:

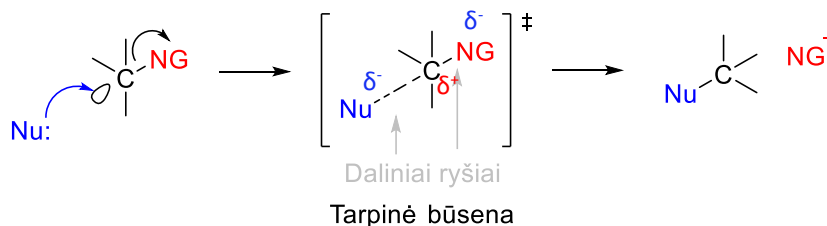


Nukleofilais šiose reakcijose gali būti tiek anijonai, tiek neutralios molekulės, turinčios laisvąją elektronų porą. Šios reakcijos gali vykti pagal du mechanizmus: S_N1 ir S_N2. Pirmuoju atveju vyksta dviem stadijomis: iš pradžių halogenalkano molekulė lėtai disocijuoja į alkilkatijoną ir halogeno anijoną (reakcijos greitį limituojanti stadija), o antroje stadijoje prie susidariusio katijono jungiasi (greitai) anijonas:



Kadangi reakcijos produkto susidarymo greitis priklauso tik nuo halogenalkano koncentracijos ir nepriklauso nuo nukleofilo, tokio tipo reakcijos vadinamos monomolekulinėmis dviejų stadijų reakcijomis ir žymimos simboliu S_N1.

Antruoju atveju reakcija yra vienos stadijos. Naujas C–Nu ryšys susidaro ir senasis C–X skykla vienu metu, sinchroniškai, susidarant tarpiniam kompleksui:



Tokios vienos stadijos reakcijos greitis priklauso nuo abiejų reaguojančių medžiagų koncentracijos. Šios reakcijos vadinamos bimolekulinėmis ir žymimos simboliu S_N2.

Kiekvienu konkrečiu atveju nukleofilinis pakeitimas vyksta pagal abu mechanizmus, bet reakcijų greičiai gali labai smarkiai skirtis. Koks mechanizmas vyrauja, priklauso nuo daugelio faktorių, iš kurių svarbiausi yra šie:

1. Substrato struktūra. S_N1 mechanizmas vyrauja, esant santykinai stabiliam tarpiniam karbokatijonui (pvz., tret-butyl- $(CH_3)_3C^+$). Ir atvirkščiai – esant nestabiliam tarpiniam karbokatijonui (pvz., metil- CH_3^+), vyrauja S_N2 mechanizmas.

2. Nukleofilo koncentracija ir reakingumas (tik bimolekulinėms reakcijoms). Didėjant nukleofilo koncentracijai ir reakingumui, didėja S_N2 reakcijos dalis. Nukleofilo stiprumas koreliuoja su dviem jo struktūros ypatybėmis:

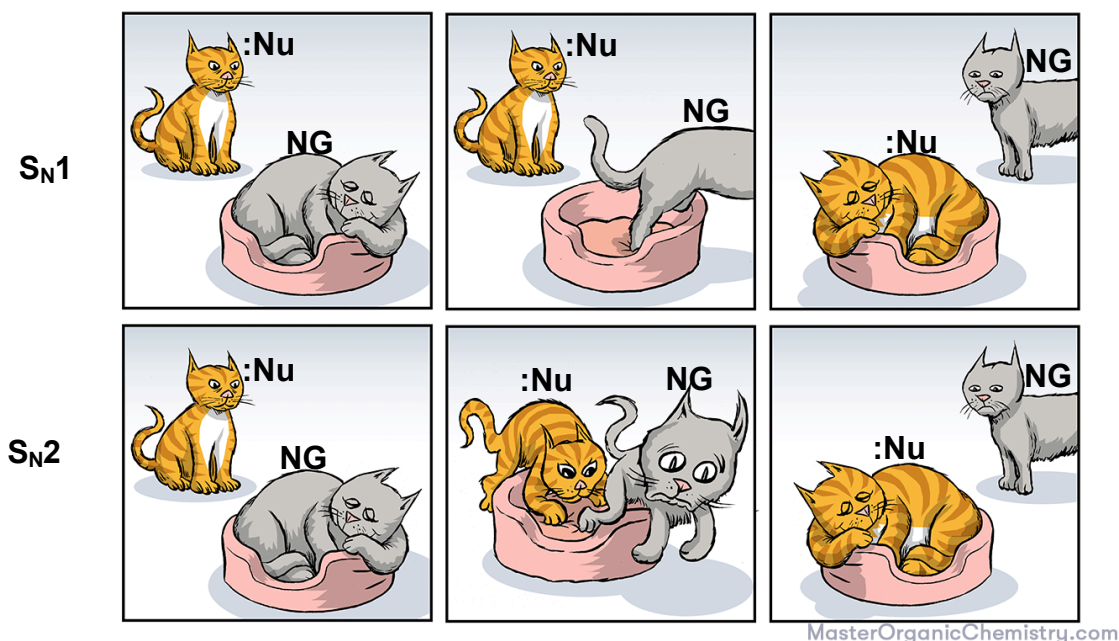
1) neigiamą krūvį turintis nukleofilas visada yra reakingesnis, negu jo konjuguotoji rūgštis. Taigi, HO^- yra stipresnis nukleofilas, negu H_2O ir RO^- – negu ROH .

2) nukleofilu su tuo pačiu nukleofiliniu atomu nukleofiliškumas sutampa su bazingumu. Deguonies junginiai pagal reakingumą rikiuojasi taip: $RO^- > HO^- \gg RCOO^- > ROH > H_2O$.

3. Tirpiklis. Poliniai protoniniai tirpikliai (alkoholiai, vanduo) skatina S_N1 reakcijas, poliniai aprotoniniai – dimetilsulfoksidas $(CH_3)_2SO$, dimetilformamidas $HCON(CH_3)_2$, acetonitrilas CH_3CN – S_N2 .

4. Nueinančiosios grupės prigimtis. Lengviausiai nueinančios grupės yra tos, kurių neigiamas krūvis labiausiai stabilizuotas (delokalizuotas), t. y., silpnės bazės.

Apibendrinant S_N1 ir S_N2 mechanizmus:

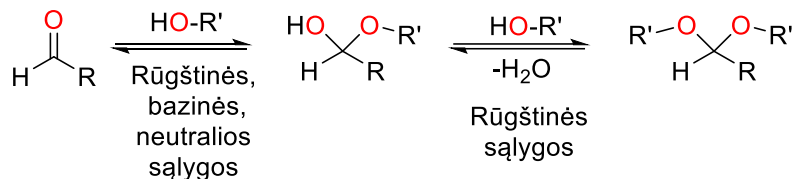


MasterOrganicChemistry.com

Nukleofilinis jungimasis:

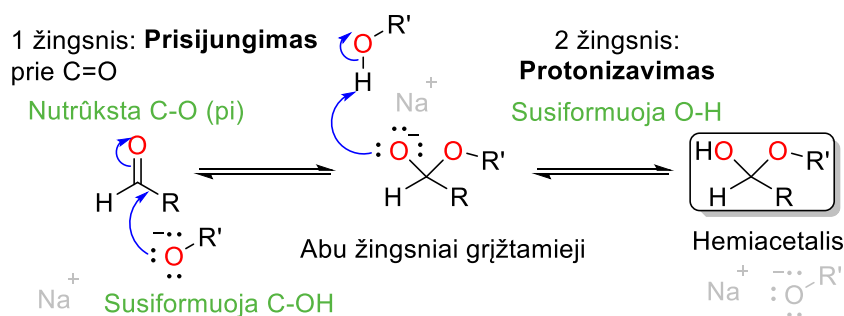
Alkoholių prisijungimas

Aldehidai ir ketonai rūgščioje terpėje prijungia alkoholio molekulę – susidaro hemiacetaliai, kurie, prijungdami dar vieną alkoholio molekulę, virsta acetaliais:



Reakcijos mechanizmas:

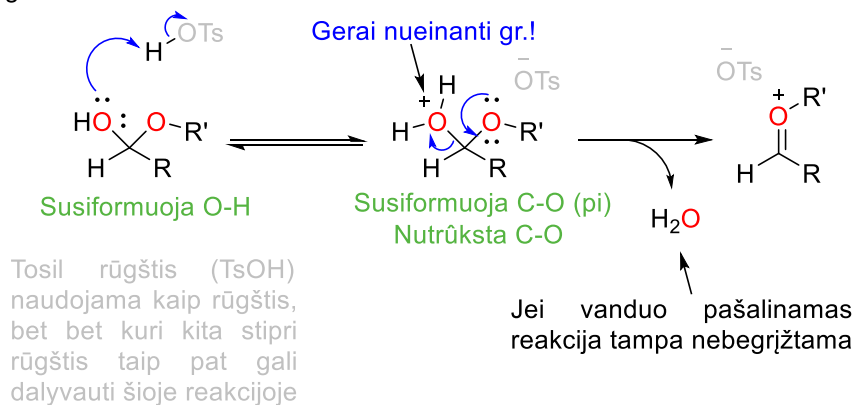
Hemiacetalio formavimas bazinėmis sąlygomis:

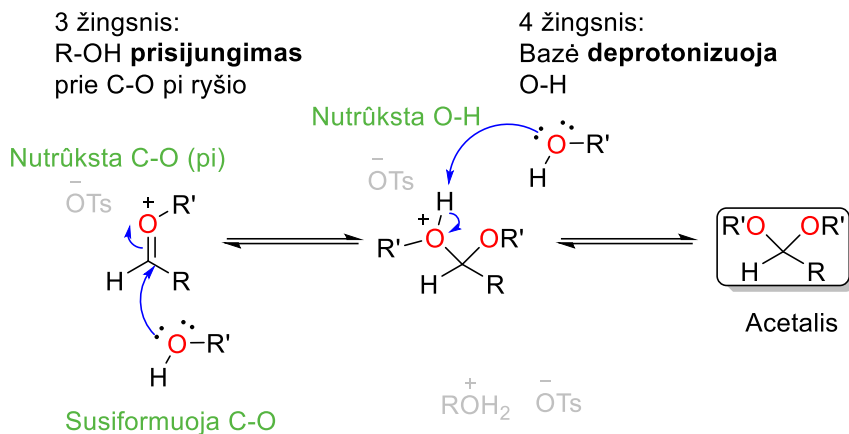


Acetalio formavimas iš hemiacetalio:

1 žingsnis: OH gr. **protonizavimas** su stipria rūgštimi

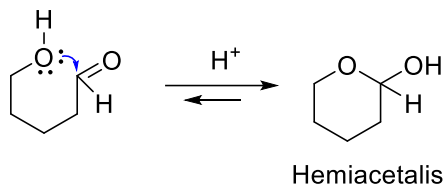
2 žingsnis: H₂O **eliminavimas**





Kadangi acetaliai lengvai susidaro ir skyla, ši reakcija atliekama, kai reikia apsaugoti karbonilgrupę.

Jei hidroksi- ir formilgrupės yra vienoje molekulėje, gali vykti intramolekulinė ciklizacija, susidarant hemiacetaliams:



Vandenilio cianido prijungimas. Vyksta taip pat kaip su alkoholiais, tik vietoje ^-OR reakcija vysta su ^-CN .

