



Механизмы химических реакций

СЛАЙД 1

Цепные реакции

Цепные реакции – химические превращения и ядерные процессы, в которых появление промежуточной активной частицы (свободного радикала, атома, возбужденной молекулы в химических превращениях, нейтрона - в ядерных процессах) вызывает цепь превращений исходных веществ.

Теория цепных химических процессов, созданная Николаем Николаевичем Семеновым, - одно из самых выдающихся открытий XX века. Огромная заслуга Н.Н. Семёнова состоит в создании общей теории цепных процессов. Результаты этой работы обобщены в классической монографии «Цепные реакции», изданной в 1934 г.

Общая теория цепных реакций основывалась на высокой реакционной способности атомов и радикалов, образующихся в реакции зарождения цепей и в их последующих реакциях с исходными молекулами, ведущими к продолжению и разветвлению цепей. Возникающий лавинообразный процесс приводит к цепному взрыву, который во времени растёт по экспоненте (закон Н.Н. Семёнова) или прекращается в результате гибели активных центров.

Цепные реакции относятся к сложным реакциям и могут состоять из множества элементарных стадий. Любая цепная реакция обязательно включает три основных стадии: инициирование (зарождение цепи), продолжение и обрыв цепи.

СЛАЙД 2

Цепной механизм и его стадии

Инициирование – стадия, в которой из валентно-насыщенных молекул исходных веществ образуются переносчики цепи – активные частицы, участвующие в последующих реакциях и приводящие в конце концов к расходованию исходных веществ и образованию продуктов.

Продолжение цепи – реакции активных центров (свободных радикалов, атомов, возбужденных молекул) с молекулами исходных реагентов, в которых образуются продукты реакции и сохраняется активный центр. Например, продолжение цепи для радикальной полимеризации олефинов:

Обрыв цепи – гибель активных центров:

- при столкновении со стенкой S реакционного сосуда
- при столкновении радикалов

Многие атмосферные процессы относятся к цепным реакциям. Например, в процессах соокисления метана и NO , образования H_2SO_4 в облачных каплях (кислотные дожди) продолжение цепей имеют вид:

Стратосферные процессы разложения озона под действием $\text{OH}\cdot$; $\text{NO}\cdot$; $\text{Cl}\cdot$; $\text{ClO}\cdot$ также рассматриваются на основе представлений о цепных реакциях и их стадиях; в частности $\text{Cl}\cdot$ и $\text{ClO}\cdot$ образуются из хлоронов, их присутствие в стратосфере считается одним из основных факторов, ведущих к наблюдаемому уменьшению озона.

СЛАЙД 3

Тезаурус

Валентно-насыщенная молекула – обладает четным числом валентных электронов.



Возбужденная молекула – характеризуется тем, что один или несколько электронов находятся не на нормальном, а на более высоком энергетическом уровне, расположенном дальше от ядра, или же тем, что расстояние между атомными ядрами отличается от наиболее устойчивого состояния, а также более сильными колебаниями атомов в молекуле.

Хладоны (фреоны) — техническое название группы галогенсодержащих производных насыщенных углеводородов (главным образом метана и этана), применяемых в качестве хладагентов, пропеллентов, вспенивателей, растворителей.

Олефины (от лат. oleum-масло) (алкены, этиленовые углеводороды) - ненасыщенные ароматические углеводороды, содержащие одну двойную связь $C=C$.

Сегодня в качестве хладагентов наиболее часто используются олефины R1234yf и R1234ze(E). В качестве примеров их общее строение приведено на рисунке:

СЛАЙД 4

Механизм реакции Зинина

В 1842 г. **Николай Николаевич Зинин** открыл реакцию восстановления ароматических нитропроизводных в ароматические амины. В качестве восстановителя был применен сульфид аммония.

Анилин и другие первичные ароматические амины получают с помощью реакции Зинина. Восстановление в нейтральной и щелочной средах:

в качестве восстановителей были также предложены гидросульфиды, сульфиды и полисульфиды металлов. Особенность сульфидов аммония или натрия (а также полисульфидов) как восстановителей состоит в том, что при использовании рассчитанного количества реагента можно добиться селективного восстановления одной из двух нитрогрупп, например, в м-динитробензоле:

Реакция Зинина открыла возможность осуществления промышленного синтеза ариламинов.

Именно таким способом были получены:

- ✓ м-аминобензойная кислота (синонимы: 3-аминобензолкарбоновая кислота, 3-амино-1-карбоксибензол)
- ✓ 2 – нафтиламин

СЛАЙД 5

Механизм присоединения по правилу Марковникова

Правило, устанавливающее направление реакции присоединения галогеноводородов (гидрогалогенирование) и воды (гидратация), сформулировал русский химик **Владимир Васильевич Марковников** в 1869 г.

Электронная плотность в молекуле $CH_3-CH=CH_2$ до вступления в реакцию распределена неравномерно. Это обусловлено тем, что метильная группа $-CH_3$ за счет суммирования небольшой полярности трех $C-H$ -связей является донором электронов, т.е. проявляет +I-эффект по отношению к соседним атомам углерода.

На другом, менее гидрогенизированном атоме углерода возникает частичный положительный заряд (δ^+). Поэтому атака электрофильной частицы H^+ происходит по более гидрогенизированному



углеродному атому, а атом галогена или группа –ОН присоединяются к менее гидrogenизированному атому углерода.

Присоединение воды к несимметричным алкенам также происходит по правилу Марковникова. В результате гидратации пропена образуется пропанол-2, а не пропанол-1. А в результате гидратации бутена-1 – бутанол-2, а не бутанол-1.

СЛАЙД 6

Тезаурус

Индуктивный эффект – смещение электронной плотности по цепи сигма-связей, которое обусловлено различиями в электроотрицательности атомов.

Индуктивный эффект положительный (+I), если заместитель увеличивает электронную плотность на атоме углерода, и отрицательный (-I), если заместитель уменьшает электронную плотность на атоме углерода.

Индуктивный эффект затухает с расстоянием – дальше третьего атома углерода не распространяется.

Электрофильные («любящие электроны») частицы — это частицы (катионы или молекулы), имеющие свободную орбиталь на внешнем электронном уровне.

Примеры электрофильных частиц: H^+ , CH_3^+ и другие карбокатионы, NO_2^+ , $ZnCl_2$, $AlCl_3$.

Электроакцепторный заместитель – группа атомов/атом, обладающая способностью оттягивать на себя электронную плотность.

Правило Марковникова — при присоединении галогеноводородов или воды к несимметричным алкенам или алкинам атом водорода присоединяется к наиболее гидrogenизированному (гидрированному) углеродному атому (т.е. к атому С, связанному с большим числом атомов Н), а атом галогена (или группа –ОН) – к наименее гидrogenизированному.

Важно!

Если в алкене присутствует электроакцепторный заместитель, более стабильным может оказаться первичный катион и реакция пойдет против правила Марковникова, например, гидрогалогенирование трифторпропена:

СЛАЙД 7

Механизм отщепления по правилу Зайцева

Закономерность отщепления атома водорода в реакциях дегидрогалогенирования и дегидратации была открыта в 1875 г. русским химиком **Александром Михайловичем Зайцевым**.

Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов (галогеналканов)

Реакция дегидрогалогенирования проходит при нагревании под действием *концентрированного спиртового раствора щелочи*.

Дегидратация спиртов

Отщепление молекулы воды от вторичных и третичных спиртов также идет по правилу Зайцева:

Правило Зайцева –



отщепление атома водорода в реакциях дегидрогалогенирования и дегидратации происходит преимущественно от наименее гидрированного (гидрогенизированного) атома углерода.

В тех случаях, когда возможны 2 направления реакции, например:

дегидратация идет преимущественно в направлении 1, т.е. по правилу Зайцева – с образованием более замещенного алкена.

СЛАЙД 8

Механизм реакции Лебедева

В 1910 году **Сергею Васильевичу Лебедеву** впервые удалось получить бутадиен и синтетический каучук. Реакция Лебедева стала отправной точкой в исследованиях способов получения диеновых непредельных углеводородов, которые применяются до сих пор при создании синтетических каучуков.

По принципу протекания синтез бутадиена относят к каталитическому пиролизу (термическому разложению), который проходит в присутствии алюмо-цинковых оксидных катализаторов при температуре около 450 °С.

Бутадиен получают по реакции Лебедева пропусканием паров этилового спирта над катализатором, обладающим одновременно дегидрирующим и дегидратирующим действием. Согласно механизму, реакции алкильные остатки присоединяются друг другу, образуя две непредельные сопряженные двойные связи в 1,3–положениях.

Реакция Лебедева — получение бутадиена (дивинила) каталитическим пиролизом этанола.

Синтетический каучук - синтетический эластомер, характеризующийся эластичностью, водонепроницаемостью и электроизоляционными свойствами, из которого путем вулканизации получают резины и эбониты.

Первый синтетический каучук, имевший промышленное значение – полибутадиеновый (дивиниловый) каучук, производившийся синтезом по методу С.В. Лебедева (анионная полимеризация жидкого бутадиена в присутствии натрия).

СЛАЙД 9

Механизм реакции Кучерова

Реакция гидратации ацетилена (присоединение воды) была открыта в 1881 г. русским ученым **Михаилом Григорьевичем Кучеровым**.

Реакция идет в присутствии солей ртути (обычно HgSO_4) в серной кислоте через образование неустойчивого непредельного спирта (енола), который изомеризуется в уксусный альдегид (в случае ацетилена):

При гидратации гомологов ацетилена образуются кетоны, т.к. присоединение воды по тройной связи происходит в соответствии с правилом Марковникова, и группа -ОН оказывается не у концевой, а у центрального углеродного атома.

Реакция Кучерова (гидратация алкинов)

гидратация ацетилена с образованием ацетальдегида и гомологов ацетилена с образованием кетонов в присутствии солей ртути в качестве катализатора.

Реакция идет в две стадии.



На первой стадии присоединяется вода, и образуется енол (у несимметричных алкинов это происходит в соответствии с правилом Марковникова). На второй стадии в неустойчивых енолах происходит перегруппировка с образованием карбонильного соединения.

СЛАЙД 10

Тезаурус

Енолы – органические соединения, содержащие гидроксильную группу -ОН при углерод-углеродной двойной связи.

Простейший енол — виниловый спирт $\text{CH}_2=\text{CHOH}$, который, как и большинство енолов, неустойчив в свободном состоянии и превращается в изомерный ацетальдегид.

Неустойчивость енолов объясняется тем, что они находятся в таутомерном равновесии с соответствующими карбонильными соединениями.

Таутомерия (от греч. ταὐτός — тот же самый и μέρος — часть) — явление **обратимой изомерии**, при которой два или более изомера легко переходят друг в друга. При этом устанавливается таутомерное равновесие, и вещество одновременно содержит молекулы всех изомеров (таутомеров) в определенном соотношении.

Таутомеры – структурные изомеры, способные переходить друг в друга.

Таутомерия, связанная с переносом протона, называется прототропной.

Кето-енольная таутомерия – частный случай прототропной таутомерии. Между кетонной и енольной формой осуществляется перенос протона. Атом водорода при α -атоме углерода обладает слабыми кислотными свойствами.

СЛАЙД 11

Механизм реакции Вагнера

Егор Егорович Вагнер изучил метод получения двухатомных спиртов. Датой открытия реакции считается 1888 г., когда была опубликована его монография «К реакции окисления непредельных углеродистых соединений».

Суть реакции заключается в син-гидроксилировании (одновременном присоединении двух гидроксильных групп) двойной связи алкена. Реагентом является перманганат калия KMnO_4 - сильный окислитель, поэтому, чтобы избежать дальнейшего превращения гидроксильной группы в карбоксильную, необходимо строго соблюдать кислотность: оптимальное значение параметра $\text{pH} = 8$, то есть среда должна иметь слабую щелочную реакцию.

Реакция Вагнера проходит через стадию образования циклического эфира марганцевой кислоты, который затем немедленно гидролизует до двухатомного спирта - диола.

Реакция Вагнера - «мягкое окисление» алкенов, при котором разрывается π -связь и сохраняется углеродный скелет молекулы, образуются многоатомные спирты.

Реакция возможна с алкадиенами:

Двойные связи ароматических ядер не окисляются, но винильный радикал стирола окисляется по обычной схеме:

СЛАЙД 12



Механизм реакции Коновалова

Впервые нитрование алканов было проведено в 1888 г. химиком **Михаилом Ивановичем Коноваловым**. По образному выражению самого Коновалова, ему удалось оживить «химических мертвецов», заставив реагировать неактивные в химическом отношении парафины.

С помощью реакции Коновалова нитруют жидкие алканы (начиная с пентана C_5H_{12}). Жидкие алканы запаивают в ампулы вместе с нитрующим реагентом 10-25%-м раствором азотной кислоты и нагревают (140-150°C).

Нитрование алканов, циклоалканов и алкиларенов в боковую цепь представляет собой цепной процесс и протекает по механизму свободнорадикального замещения.

Далее радикал $R\cdot$ реагирует с NO_2 , давая нитросоединение и эфир азотистой кислоты в качестве побочного продукта:

Реакция Коновалова (нитрование алканов) – это нитрование алифатических, алициклических и жирноароматических соединений разбавленной HNO_3 (жидкофазное нитрование) при нагревании и давлении.

При нитровании алканов от C_3 получается смесь изомерных нитроалканов, среди которых преобладают продукты замещения у вторичных (или третичных, если есть) атомов углерода:

Возможно нитрование циклоалканов:

СЛАЙД 13

Механизм реакции Зелинского

В 1924 году российский химик **Николай Дмитриевич Зелинский** вместе со своим коллегой **Борисом Александровичем Казанским** показал, что ацетилен можно превратить в другой углеводород бензол (C_6H_6).

Н.Д. Зелинский нагревал ацетилен до температуры 600°C над раскаленным активированным углем — пористым углеродным материалом, который был впервые получен в его лаборатории в 1915 году. При этом на поверхности активированного угля молекулы ацетилена тримеризовались, превращаясь в молекулы бензола.

Эксперименты Н.Д. Зелинского показали, что с помощью такого процесса можно превратить около 35% ацетилена в бензол, а еще часть ацетилена разлагается с образованием твердых продуктов, которые оседают на поверхность катализатора. Однако точный механизм этой реакции (и, в частности, роль в нем угольного катализатора) Зелинский в своих работах не описал.

Реакция Зелинского - каталитическая тримеризация ацетилена с образованием бензола при нагревании.

В 1948 году немецкий химик Реппе предложил более выгодный способ превращать ацетилен в бензол (использование катализаторов из соединений никеля при 60°C).

СЛАЙД 14

Механизм реакции Зелинского

В 2020 г. группа российских исследователей из Института органической химии им. Н.Д. Зелинского сообщила о создании модели карбокаталитического цикла тримеризации ацетилена в бензол. Таким образом, впервые был описан химический механизм реакции Зелинского.



Ключом к пониманию загадки реакции Зелинского оказались карбеновые активные центры, локализованные на атомах углерода у зигзагообразного края графена. Такие активные центры могут присутствовать во многих углеродных материалах на основе графеновых листов, и они представляют собой идеальную платформу для эффективного каталитического формирования углерод-углеродных связей при синтезе бензола.

Российские исследователи показали, что карбеновые центры на зигзагообразных краях графеновых структур могут представлять собой альтернативную платформу для создания эффективных каталитических систем.

СЛАЙД 15

Механизм реакции Зелинского

Оказалось, что первая молекула ацетиленов присоединяется к реакционному центру очень легко. На образование связи с ацетиленом нужно два электрона: один из той самой пары на катализаторе, а другой предоставит ацетилен, разорвав свою тройную связь. В итоге в получившемся промежуточном продукте один неспаренный электрон будет локализован на концевом атоме углерода, а второй — делокализован (размазан) по частице катализатора.

Атом на конце цепи с неспаренным электроном тоже будет реакционноспособным, поэтому вторая молекула ацетиленов присоединится к нему. Этот шаг пройдет так же легко, как и первый. После этого реакционный центр снова мигрирует на концевой атом. Третий шаг в точности повторяет первые два — цепь удлиняется еще на два атома, реакционный центр опять переместится на ее конец.

Рассчитав строение исходных частиц, авторы стали добавлять в систему по одной молекуле ацетиленов и отслеживать, какие продукты при этом могут образоваться.