

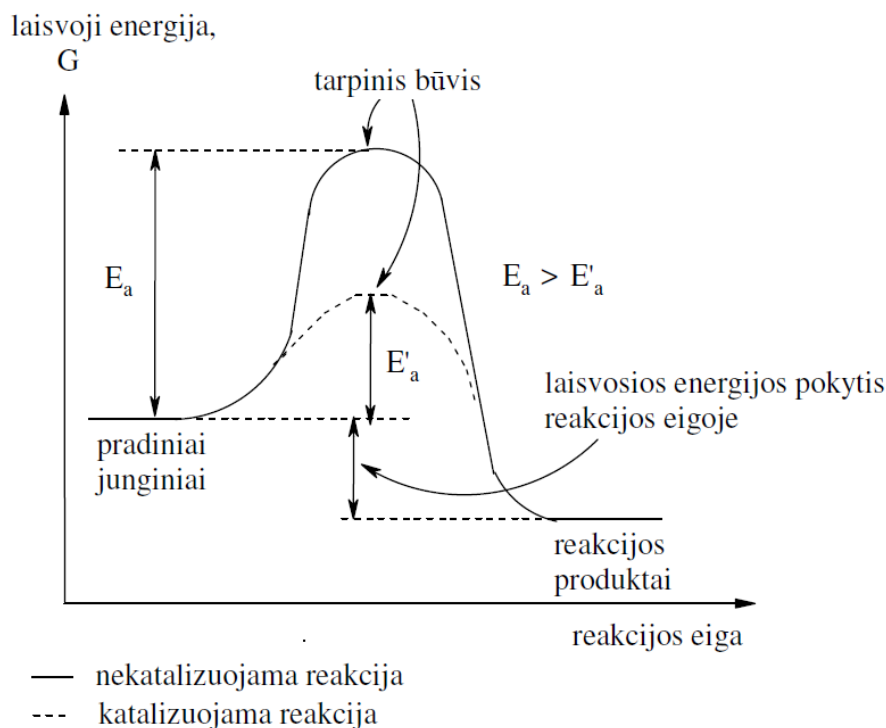
## Cheminių reakcijų mechanizmai

**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 pakopų. Jų detalus aprašymas vadinamas **mechanizmu**. Reakcijos mechanizmas – hipotezė, siūloma eksperimentinių faktų paaiškinimui. **Bendrą** sudėtingos cheminės **reakcijos greitį** lemia jos **lėčiausios pakopos** 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.



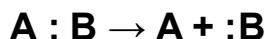
© VIRGINIJA JAKUBKIENĖ Organinė chemija

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.

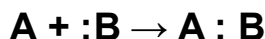
**Griežtesnėmis reakcijos sąlygomis** (aukštesnė temperatūra, slėgis, ilgas reakcijos laikas) susidaro **termodinamiškai stabilesnis** izomeras, t. y., reakcija yra **termodinamiškai kontroliuojama** – susidaro termodinaminės kontrolės produktas.

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.**

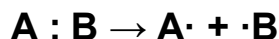
Heterolitinėse reakcijose nutrūkstant ryšiui abu elektronus pasiima vienas iš ryšį sudariusių atomų:



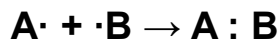
o susidarant ryšiui, abu elektronus duoda vienas iš reaguojančių atomų:



**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.:



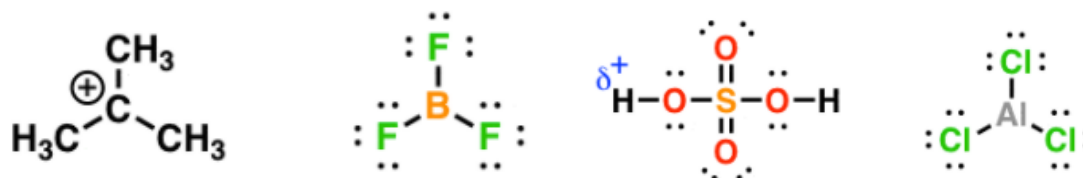
Heterolitinių reakcijų reagentai skirstomi į du tipus : **nukleofilinius** ir **elektrofilinius (nukleofilus ir elektrofilus)**.

**Nukleofilai (Luiso bazės)** – molekulės ar jonai galintys aprūpinti/duoti elektronų porą suformuojant naują kovalentinį ryšį. Tai anijonai ( $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{RS}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{RCOO}^-$ ,  $\text{Hal}^-$  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  $\delta^+$ ).



**Elektrofilai (Luiso rūgštys)** – molekulės ar jonai galintys priimti/prisijungti elektronų porą formuojant naują kovalentinį ryšį. Jiems priklauso katijonai ( $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{R}^+$ ,  $\text{RCO}^+$ ) bei neutralios polinės molekulės ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ).

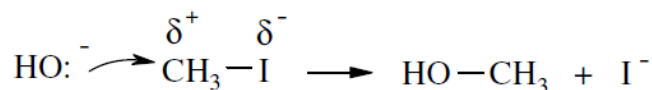


Heterolitinės reakcijos pagal reagento tipą skirstomos į **nukleofilines** ir **elektrofilines**. Homolitinių reakcijų reagentais galima laikyti **laisvuosius radikalus**. Sinchroninėms reakcijoms reagento ir substrato sąvokos netenka prasmės.

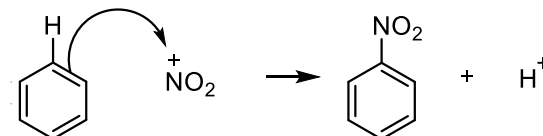
Taigi, pagal atakuojančio reagento tipą organinės reakcijos gali būti **nukleofilinės** (žymima  $N$ ), **elektrofilinės** ( $E$ ), **radikalinės** ( $R$ ). Pagal paprasčiausius reakcijų mechanizmų tipus organinės reakcijos skirstomos į **pakeitimo** (*angl. substitution*) – simbolis  $S$ , **jungimosi** (*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:

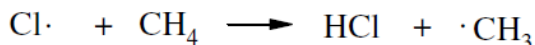
**S<sub>N</sub>**: būdingos alkoholiams,  
halogendariniams, rūgštims  
ir jų darinams.



**S<sub>E</sub>**: būdingos aromatiniams ir  
heteroaromatiniams  
junginiams.



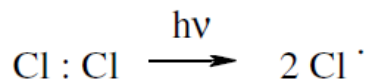
**S<sub>R</sub>**: būdingos sotiesiems  
angliavandeniliams.



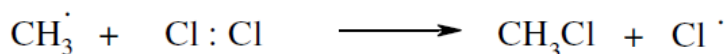
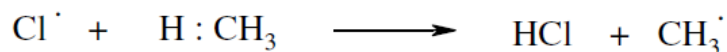
Viena iš tipiškiausių alkanų cheminių reakcijų, vykstančių pagal radikalinį pakaitų S<sub>R</sub> mechanizmą, yra halogeninimas. Ši reakcija yra grandininė, susidedanti iš 3 pakopų: iniciavimo, grandinės augimo ir jos nutrūkimo.

Panagrinėkime metano chlorinimą.

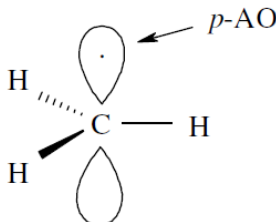
1. **Grandinės pradžia (iniciacija).** Šioje stadijoje šviesos energijos sužadinta chloro molekulė suskyla į laisvuosius radikalus – atomus:



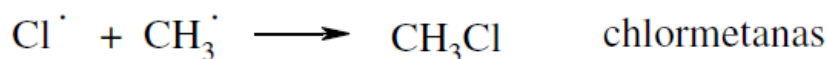
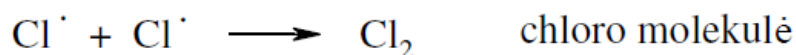
2. **Grandinės augimas.** Chloro radikalas atakuoja metano molekulę, kurioje homolitiškai skyla C–H ryšys – susidaro metilradikalas ir vandenilio chloridas. Metilradikalas toliau reaguoja su kita chloro molekule, vėl išskirdamas chloro radikalą ir sudarydamas chlormetaną:



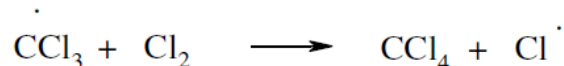
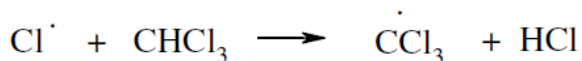
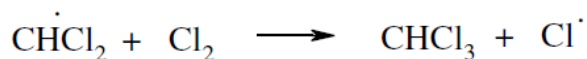
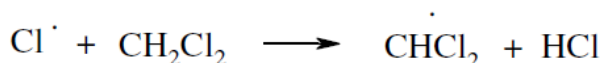
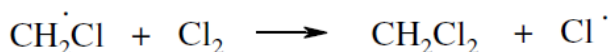
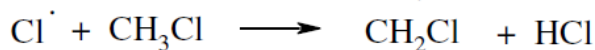
Metilradikalas  $\text{CH}_3\cdot$  – pats paprasčiausias organinis radikalas. Jis yra plokščias ir labai reaktingas. C atomas jame yra  $\text{sp}^2$  hibridizuotas, o laisvas elektronas yra nehibridizuotoje 2p orbitalėje. Jo didelis reaktingumas aiškinamas siekimu užpildyti išorinį elektronų sluoksnį 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:

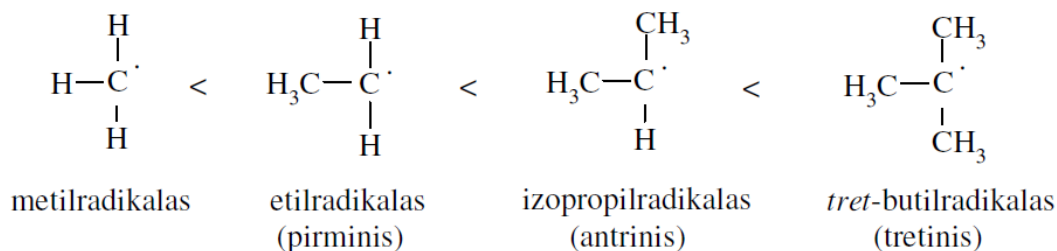


Halogenų reakcijų su metanu greitis kinta taip:  $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2$ .

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

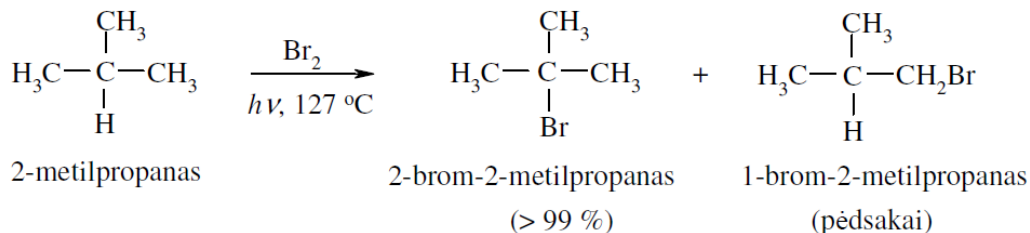
Radikalinėse pakaitų reakcijose santykinis alkanų

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

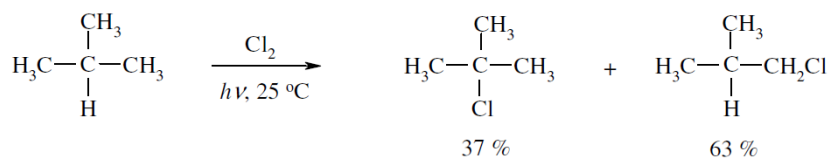


Dėl erdvinių faktorių stabiliausias tret-butylradikalas: kuo radikalas sunkiau erdviškai prieinamas, tuo stabilesnis. Dar radikalus stabilizuoja konjugacija – ja aiškinamas nesočiųjų ir aromatinių radikalų stabilumas.

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



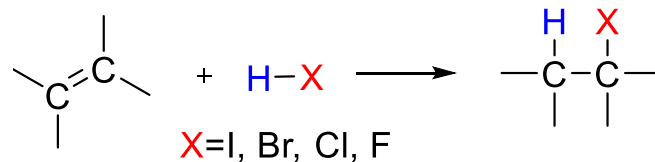
Visai kitaip su 2-metilpropanu reaguoja chloras:



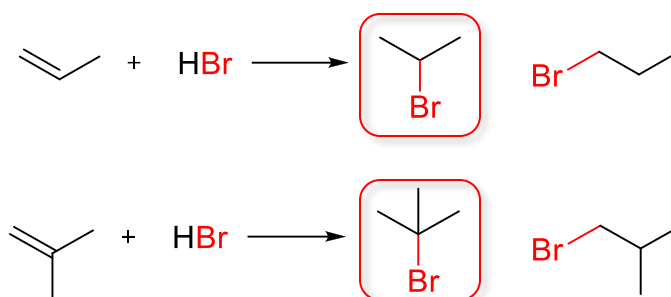
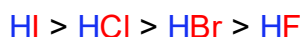
Taigi, reakcijose su alkanais chloras yra aktyvesnis, o bromas – selektyvesnis, dėl to brominimo reakcijose susidaro daugiau to izomero, kurio susidarymo greitis didesnis (stabilesnis tarpinis radikalas).

## Elektrofilinio prisijungimo reakcijos:

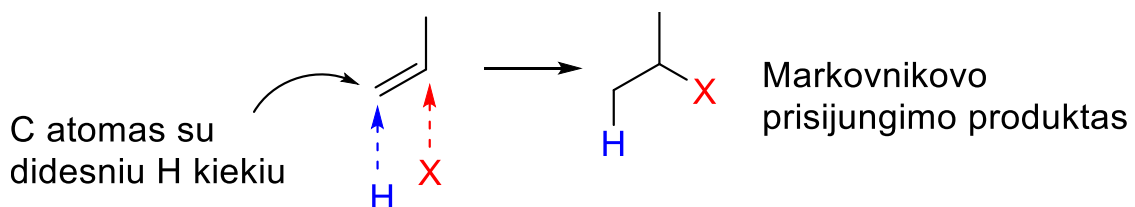
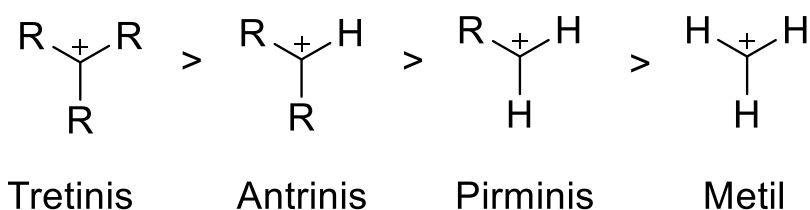
### 1. Hidrohalogeninimas (H-X).



Reaktingumas:

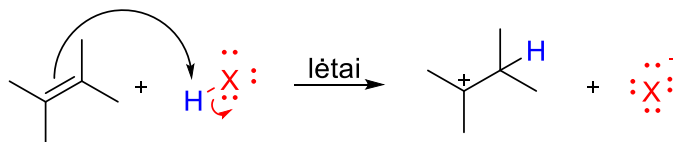


**Markovnikovo taisyklė:** H prisijungs prie mažiau pakeisto C atomo (turintis mažiau pakaitų, daugiau H atomų). Jungsis taip, kad susidarytų stabilesnis karbokatijonas.

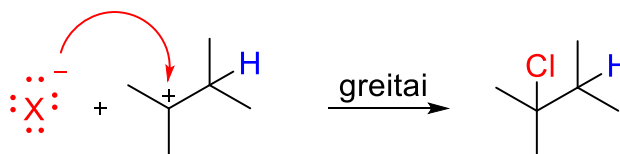


Vandenilio halogenido prisijungimo prie alkeno mechanizmas:

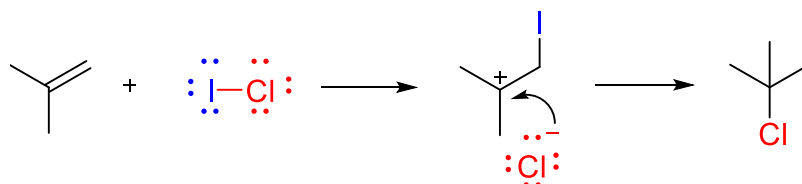
**1 pakopa:**



**2 pakopa:**



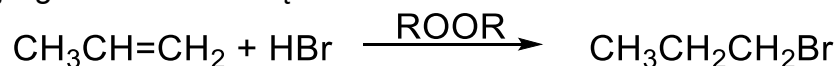
Modernus požiūris į Markovnikovo taisyklę:



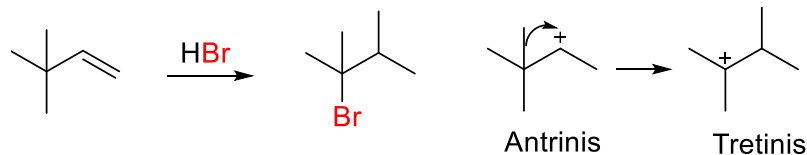
I-Cl susideda iš dviejų halogenų. Kadangi jodas yra mažiau elektroneigiamas jis „elgiasi“ kaip vandenilis.

**Markovnikovo taisyklės išimtys:**

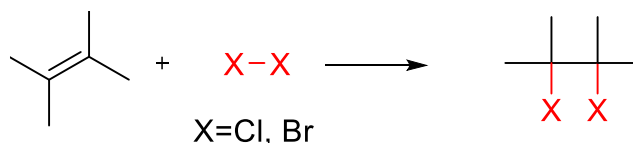
Reakcijos mišinyje esant peroksidui susidarantis produktas yra anti-Markovnikovo produktas. Reakcija vyksta ne pagal elektrofilinio prisijungimo mechanizmą, o pagal radikalinio prisijungimo mechanizmą.



Gali vykti alkilgrupės migracija, susidarant stabilesniam karbokacijonui:

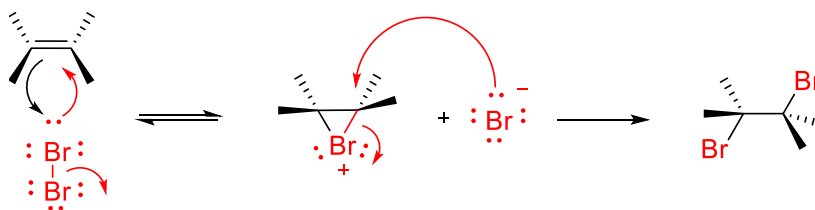


**2. Halogeninimas (X<sub>2</sub>).**

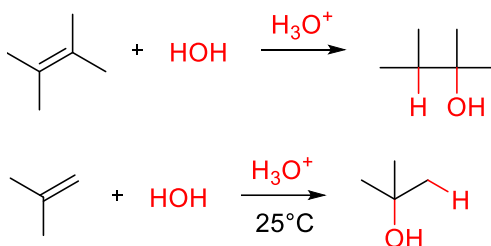




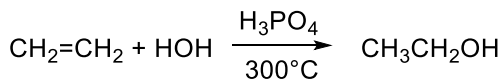
Bromo prisijungimo prie dvigubo ryšio mechanizmas:



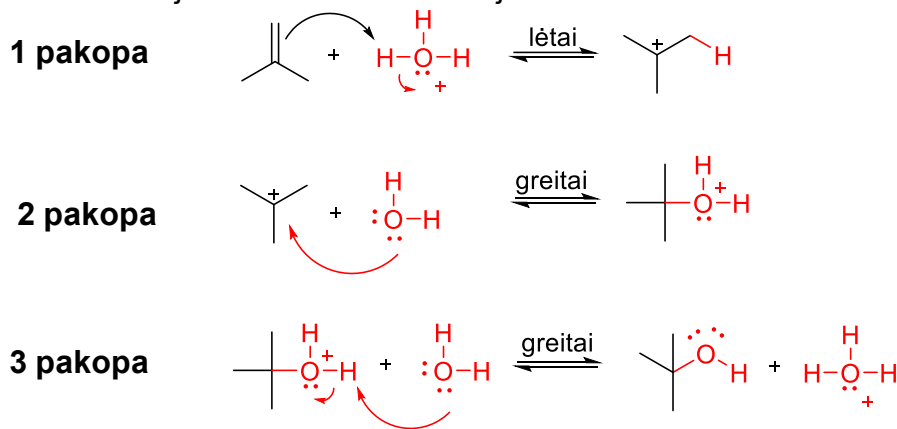
### 3. Hidratacija



Pirminiai alkoholiai ne susidaro, nes pirminiai karbokationai yra nestabilūs. Išimtis:



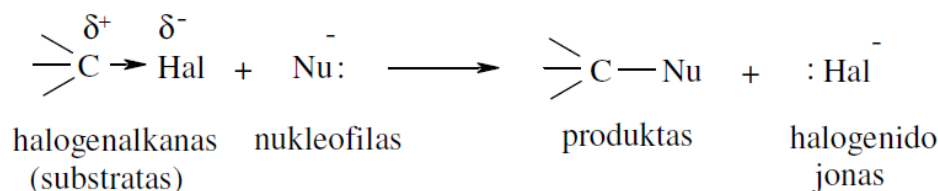
Rūgšties katalizuojamos alkeno hidratacijos mechanizmas:



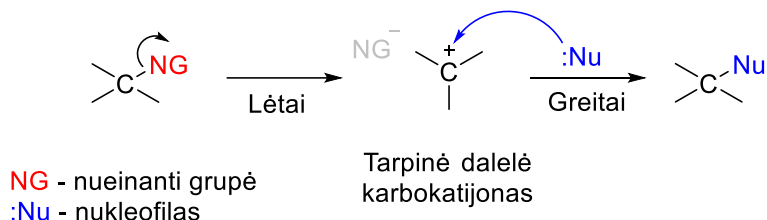
## Nukleofilinio pakeitimo reakcijos:

Nueinanti grupė (NG) – stabili ir silpnai bazinė dalelė. Lengvai nueinančios grupės yra halogenai. Halogenų sugebėjimas atsikilti gerėja iš viršaus į apačią VIIA grupėje (t.y.,  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ ).

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  $\text{S}_\text{N}$  reakcijose:

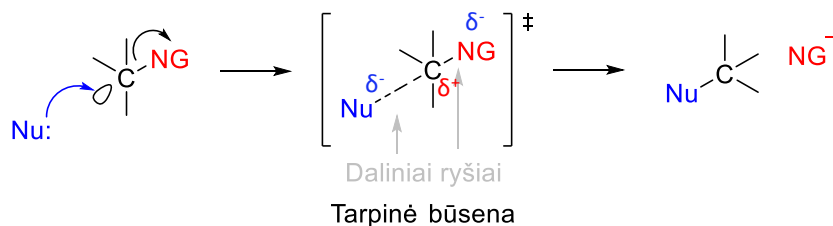


Nukleofilais šiose reakcijose gali būti tiek anijonai, tiek neutralios molekulės, turinčios laisvąjį elektronų porą. Šios reakcijos gali vykti pagal du mechanizmus:  $\text{S}_\text{N}1$  ir  $\text{S}_\text{N}2$ . Pirmuoju atveju reakcija vyksta dviem pakopomis: iš pradžių halogenalkano molekulė lėtai disocijuoja į alkilkatijoną ir halogeno anijoną (reakcijos greitį limituojanti pakopa), 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 pakopų reakcijomis ir žymimos simboliu  $\text{S}_\text{N}1$ .

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



Tokios vienos pakopos reakcijos greitis priklauso nuo abiejų reaguojančių medžiagų koncentracijos. Šios reakcijos vadinamos bimolekulinėmis ir žymimos simboliu  $\text{S}_\text{N}2$ .

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-butil-  $(CH_3)_3C^+$ ). 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:

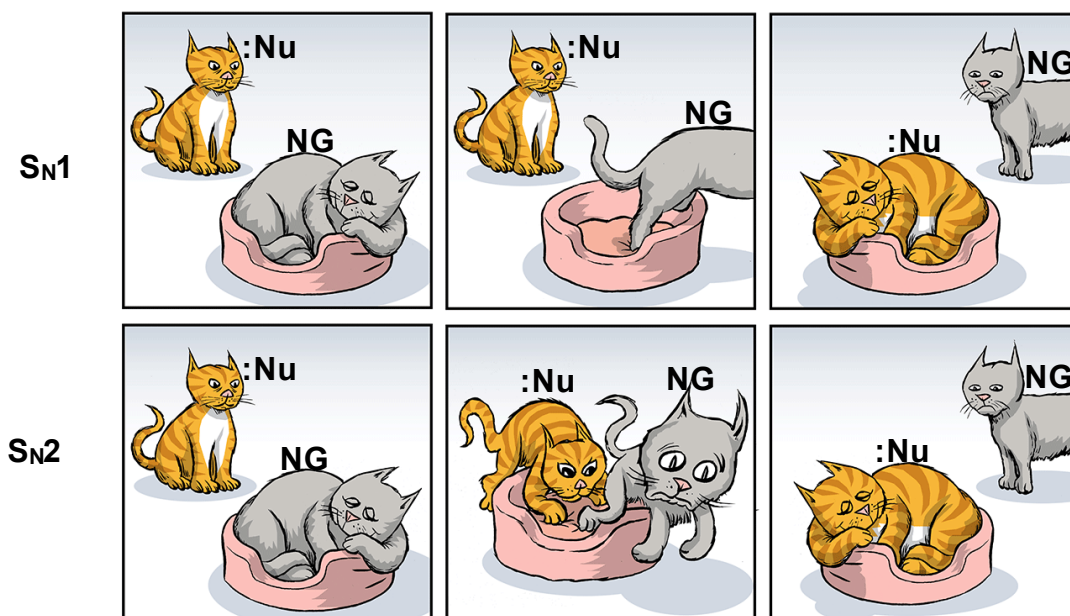
1) neigiamą krūvį turintis nukleofilas visada yra reakingesnis, negu jo konjuguotoji rūgštis. Taigi,  $HO^-$  yra stipresnis nukleofilas, negu  $H_2O$  ir  $RO^-$  – negu  $ROH$ .

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:**

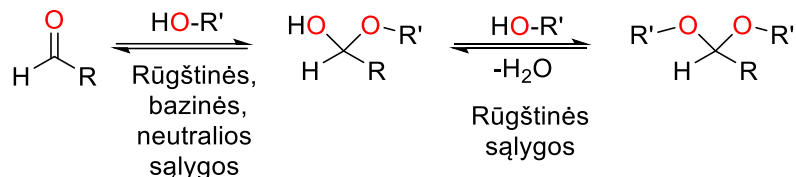


MasterOrganicChemistry.com

## Nukleofilinis jungimasis:

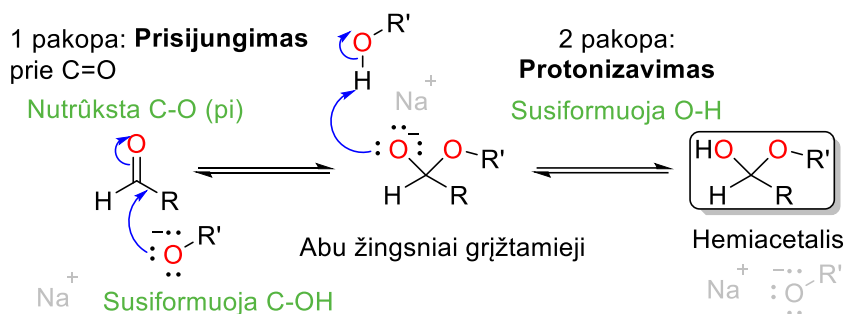
### Alkoholių prisijungimas

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



### Reakcijos mechanizmas:

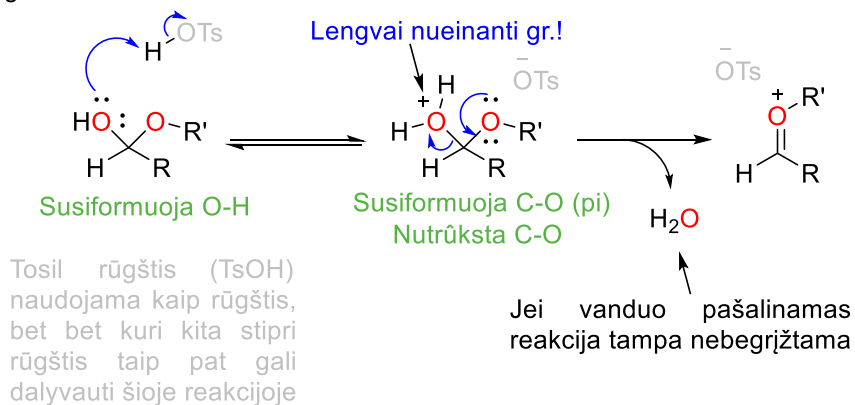
#### Hemiacetalio formavimas bazinėmis sąlygomis:

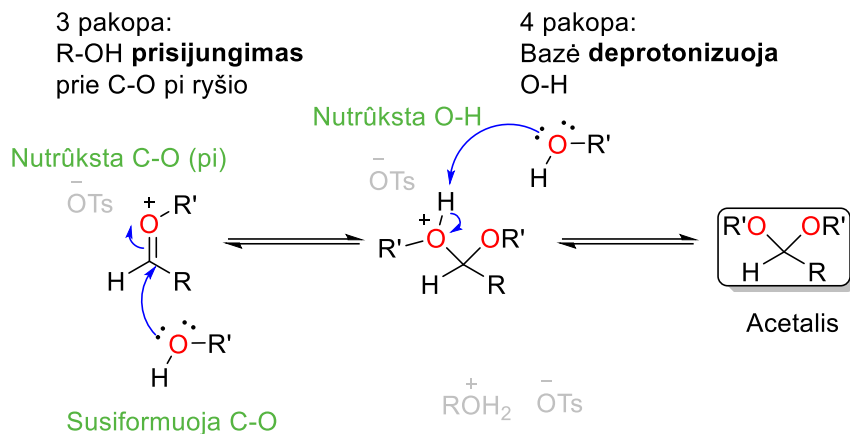


#### Acetalio formavimas iš hemiacetalio:

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

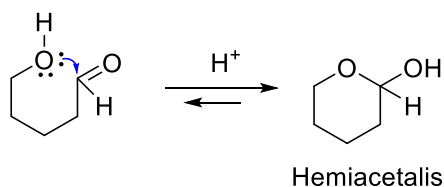
2 pakopa: H<sub>2</sub>O **eliminavimas**





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 hemiacetaliaus:



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

