

5

Преглед на органските реакции

- 5.1 Видови органски реакции
- 5.2 Како се одвиваат органските реакции?
- 5.3 Радикални реакции
- 5.4 Поларни реакции
- 5.5 Употреба на стрелките во поларните реакции
- 5.6 Опис на реакциите: рамнотежа и енергетски промени
- 5.7 Реакциони енергетски дијаграми
- 5.8 Споредба меѓу биолошки и лабораториски реакции

5.1

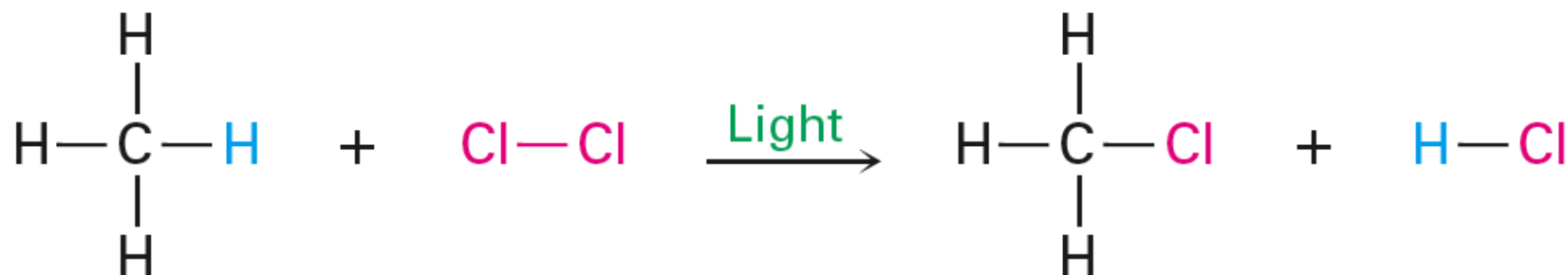
Видови органски реакции

Видови органски реакции

- Реакции на супституција
- Реакции на адиција
- Реакции на елиминација
- Реакции на прегрупирање
- Како наједноставно да ги распознаеме?

Реакции на супституција

- При овие реакции еден атом или атомска група во органската молекула се заменува со некој друг атом или атомска група.
- Два реактанти даваат два продукти:



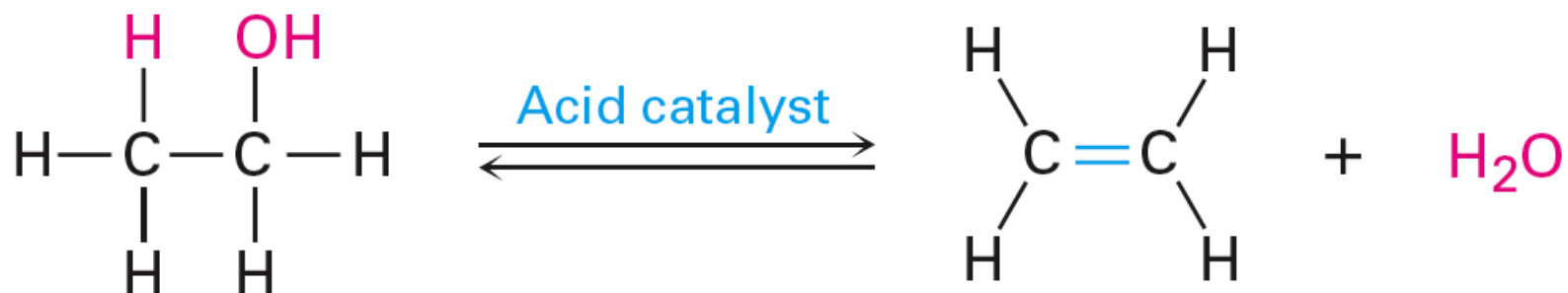
Реакции на адиција

- Присоединување на атоми или атомски групи кон органските молекули кои содржат двојни или тројни врски.
- Со комбинирање на два реактанти се добива еден адиционен продукт.



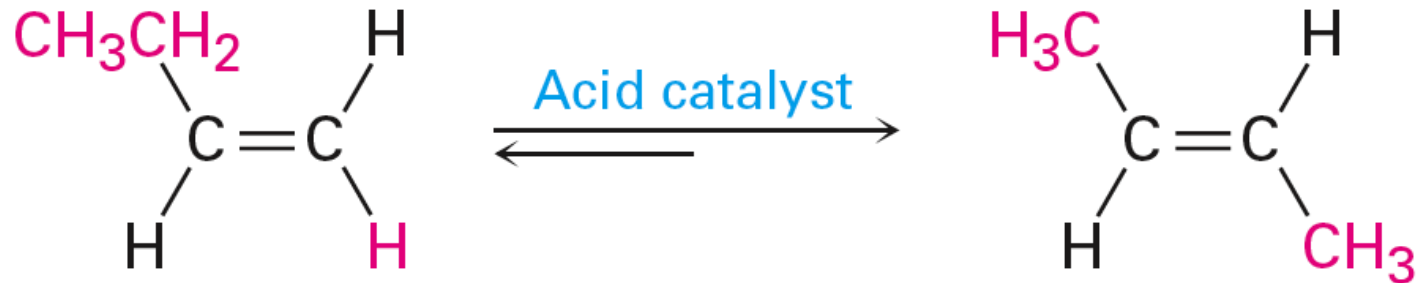
Реакции на елиминација

- Реакција при која од органската молекула се отстранува некоја мала молекула (H-X или H₂O).
- Еден реактант дава два продукти:



Реакции на прегрупирање

- Во органската молекула доаѓа до прегрупирање на атомите и атомските групи, без да се промени вкупниот број на атоми.
- Промена на начинот на врзување на атомите или атомските групи во молекулата.
- Реактантот со прегрупирање дава изомерен продукт:



5.2

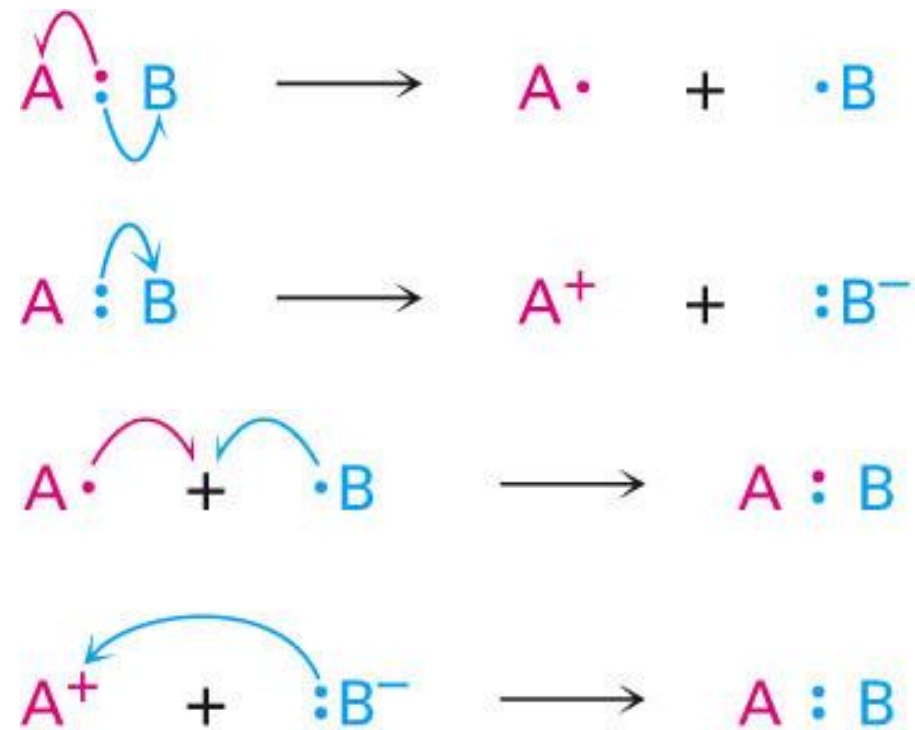
Како се одвиваат органските реакции?

5.2 Како се одвиваат органските реакции

- При некоја органска реакција ја забележуваме трансформацијата која се случила: кои продукти се добиле од дадени реагенти?
- Но како се одвива реакцијата?
- Свкупниот опис на кој начин се одвива една реакција се нарекува **механизам на реакцијата**.
- Механизмот опишува во детали што се случува во секој чекор од хемиската трансформација: кои врски се раскинуваат, по кој редослед, кои врски се формираат, кои се релативните брзини на секој чекор.

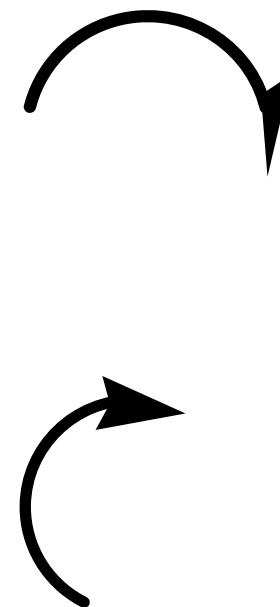
Раскинување и формирање на ковалентна врска

- Раскинувањето на ковалентна врска може да биде:
 - Хомолитичко (симетрично) - се создаваат радикали, т.е. продукти со неспарен електрон
 - Хетеролитичко (несиметрично) – двата електрони од врската му припаѓаат на еден од продуктите, се добиваат анјон и катјон.
- Формирањето на ковалентната врска се одвива на сличен начин.
- Според начинот на раскинување и формирање на ковалентна врска разликуваме:
 - Радикални реакции
 - Поларни реакции и
 - Перициклични реакции



Објаснување на механизмот

- Движењето на електрони, како резултат на што се раскинува или содава врска, се претставува со помош на свиткани стрелки.
- Стрелката со половина врв укажува на движење на само еден електрон, се користи кај реакции од радикален тип.
- Стрелката со целосен врв означува движење на два електрони, се користи кај поларни реакции.

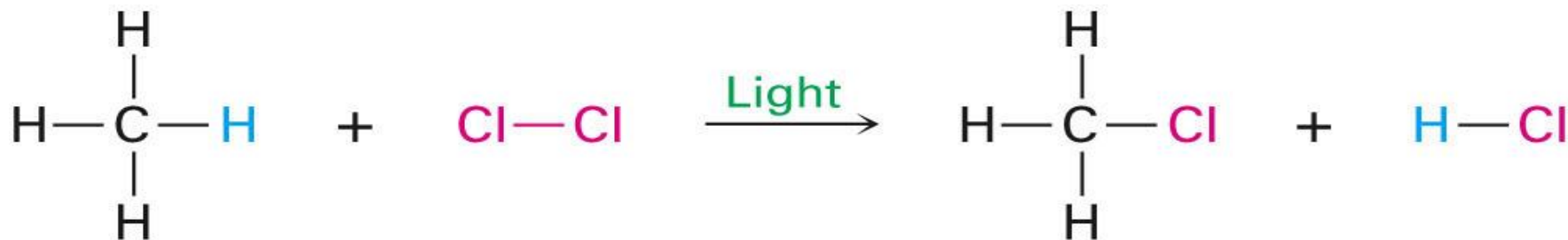


5.3 Радикални реакции

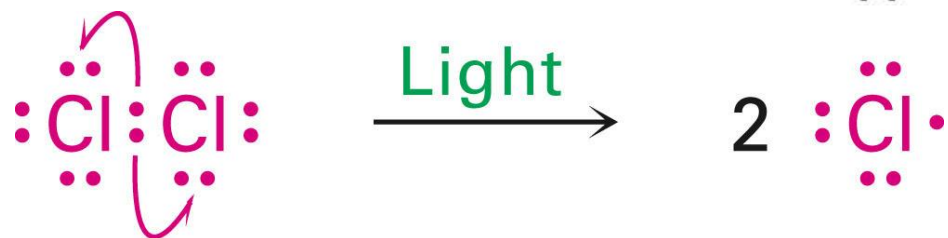
- Радикалите учествуваат во реакција со цел да го комплетираат електронскиот октет во валентниот слој.
- Три чекори на радикална супституција:
 - Иницирање: формирање на реактивни радикали
 - Пропагирање: судирање на радикалите со молекули и формирање на нови молекули и радикали – повторување (верижна реакција)
 - Терминирање: судир на два радикали и формирање на стабилен продукт.

Чекори на радикална супституција

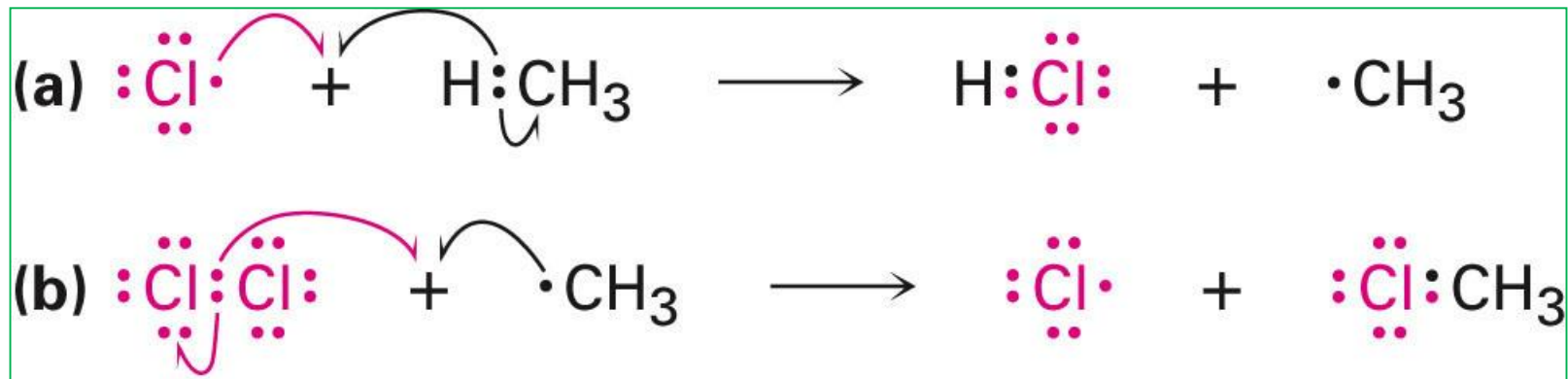
- Пример: монохлорирање на метан



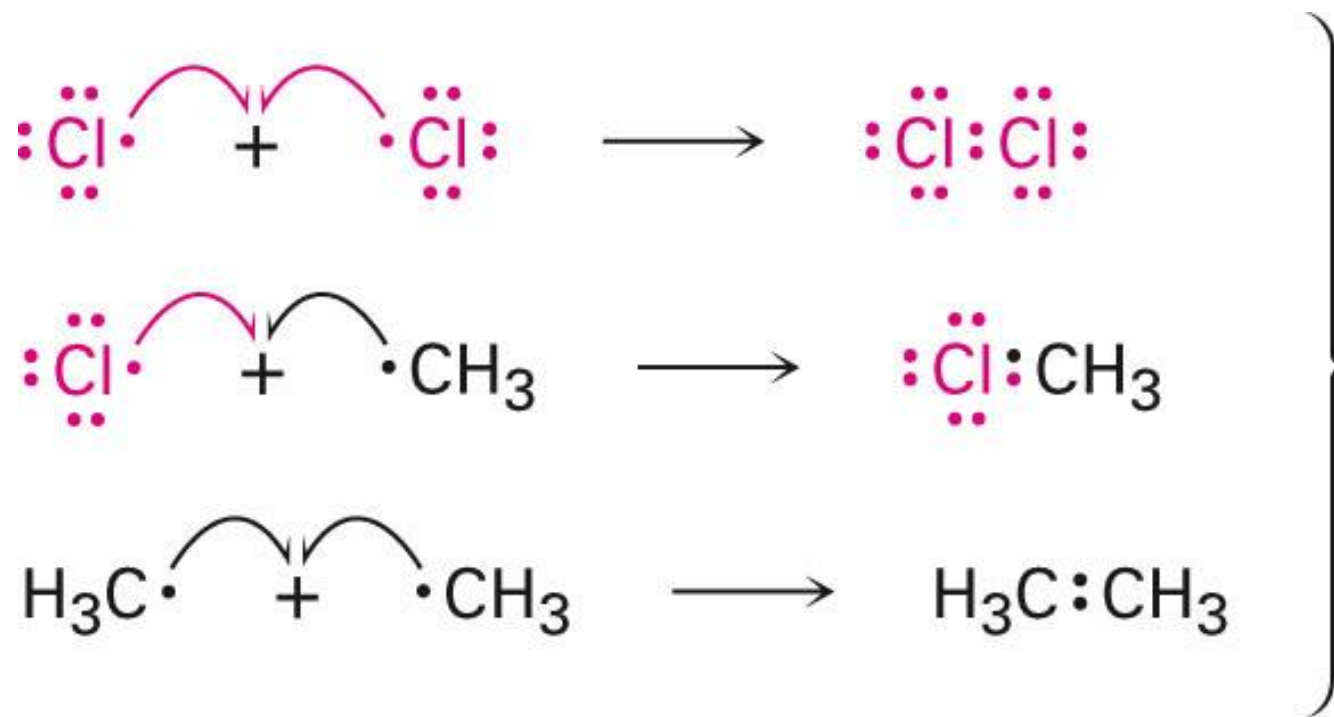
Иницирање:



Пропагирање:

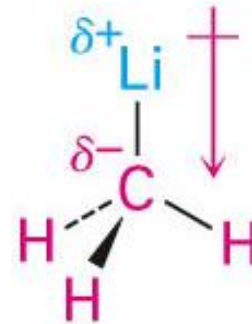
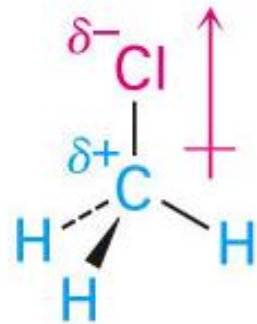


- Терминирање



5.4 Поларни реакции

- Поларните реакции се одвиваат заради привлекување меѓу позитивниот и негативниот полнеж на различните функционални групи во молекулите.
- Поларноста на врските е последица од несиметричната електронска прераспределба, предизвикана од различната електронегативност на атомите во врската (поларност на врската).



- Реактанти во поларните реакции се нуклеофилите и електрофилите.
- Нуклеофили (сака јадра) се честички богати со електрони и донираат електронски пар (Луисови бази $V:^-$).
- Електрофили (сака електрони) се честички сиромашни со електрони и примаат електронски пар (Луисови киселини A^+).
- Реакцијата во општ вид е киселинско-базна реакција.
- Се формира нова ковалентна врска меѓу нуклеофилот и електрофилот:



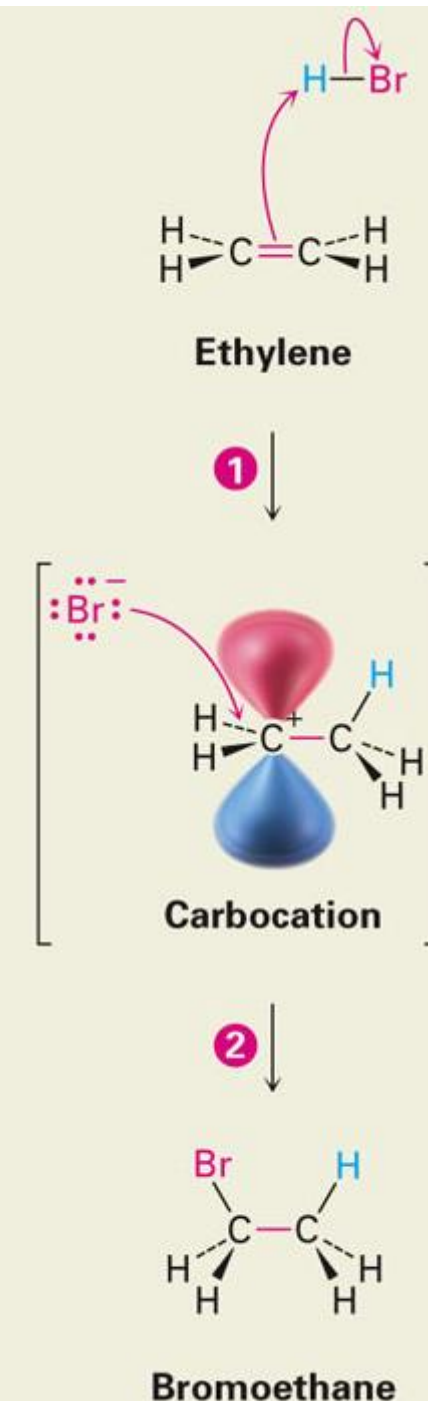
Адиција на HBr на етилен



- π -Врската на етиленот е богата со електрони, тој се однесува како нуклеофил.
- Поради електронегативноста на Br во молекулата на HBr, H е посиромашен со електрони. HBr се однесува како електрофил.
- HBr се адира на двојната врска од етилен.

Механизам на реакцијата

- Реакцијата се одвива во 2 чекори.
- Прв чекор: електрофилот HBr е нападат од електроните на π -врската, при што се формира карбокатион како интермедијар и бромид анјон.
- Втор чекор: Бромидниот анјон донира електронски пар на позитивно наелектризираниот јаглерод, при што се формира C-Br врска.

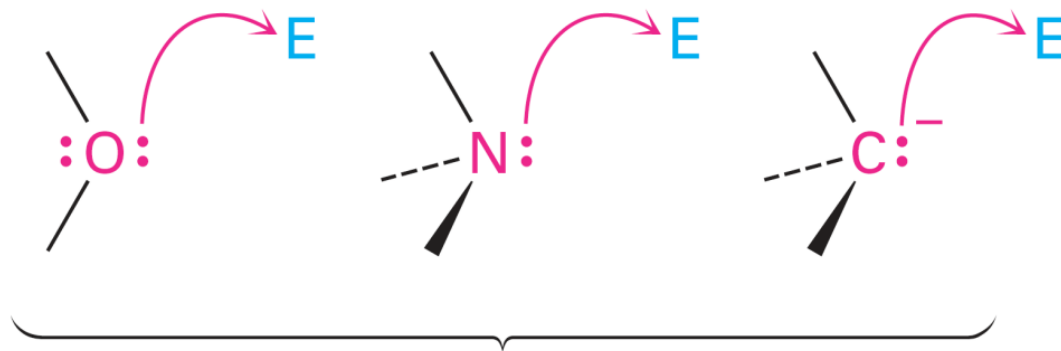


5.5 Употреба на стрелките во поларните реакции

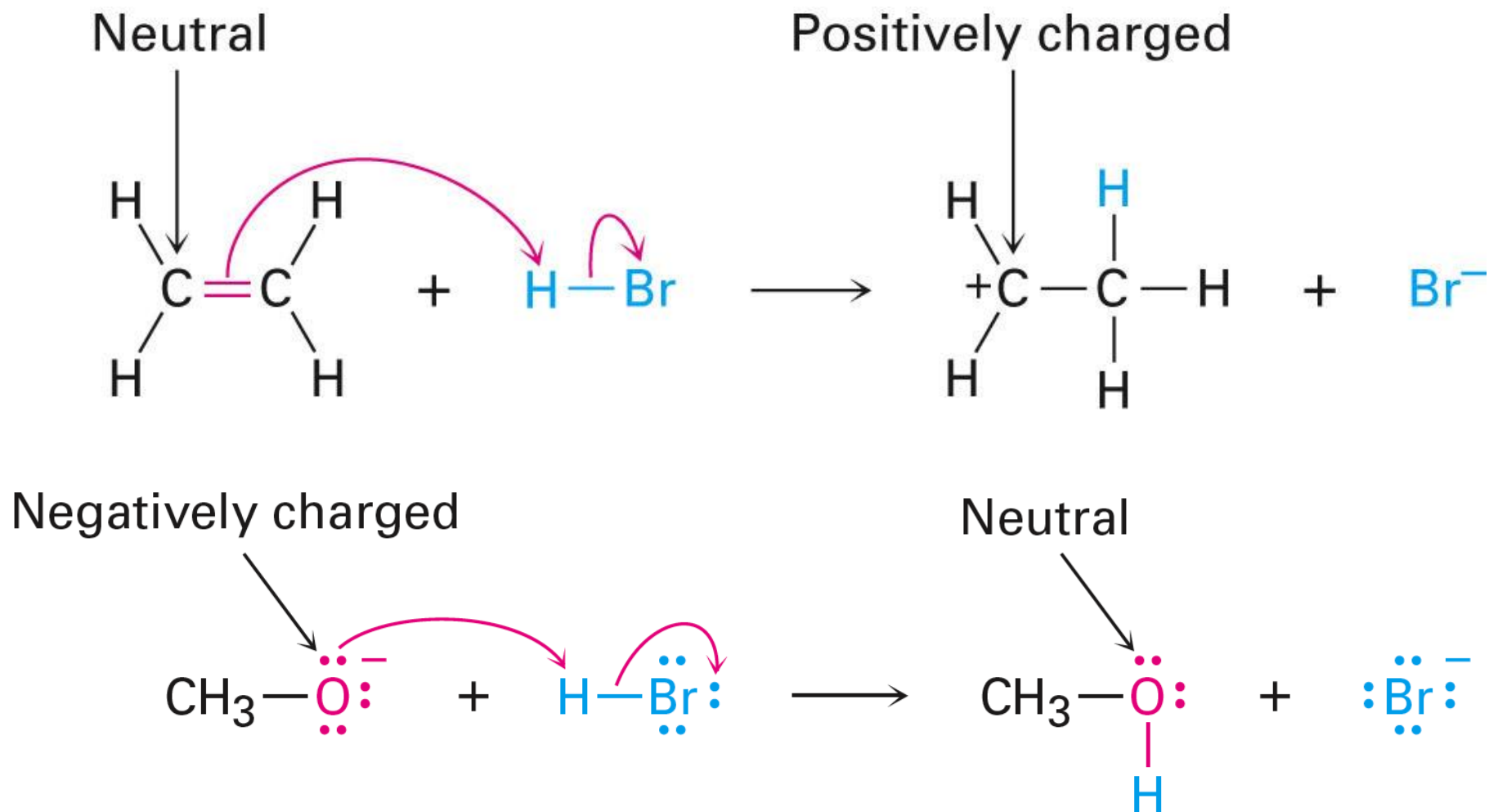
- Со помош на свитканите стрелкуи се следат промените на врските во поларните реакции.
- Свитканите стрелки го следат движењето на електроните.
- Електроните во поларните реакции се движат во пар.
- Доаѓа до промена на полнежот во текот на реакцијата.
- Една свиткана стрелка се однесува на еден чекор од реакциониот механизам.

Правила за употреба на свиткани стрелки

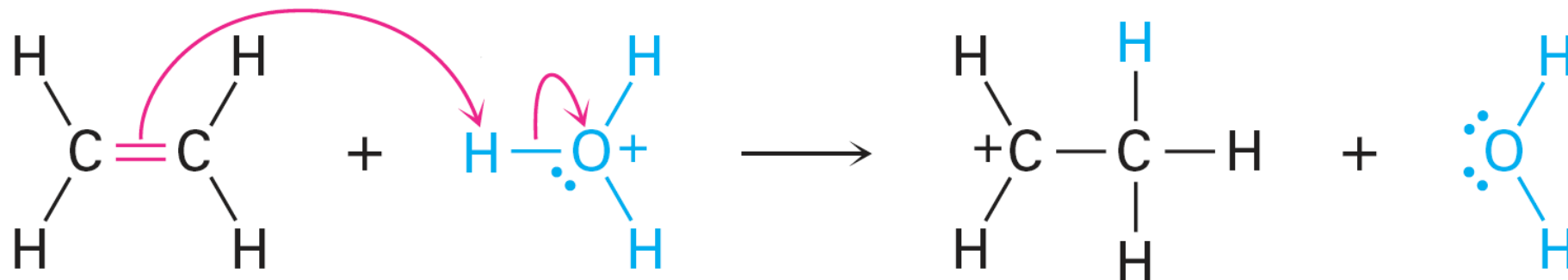
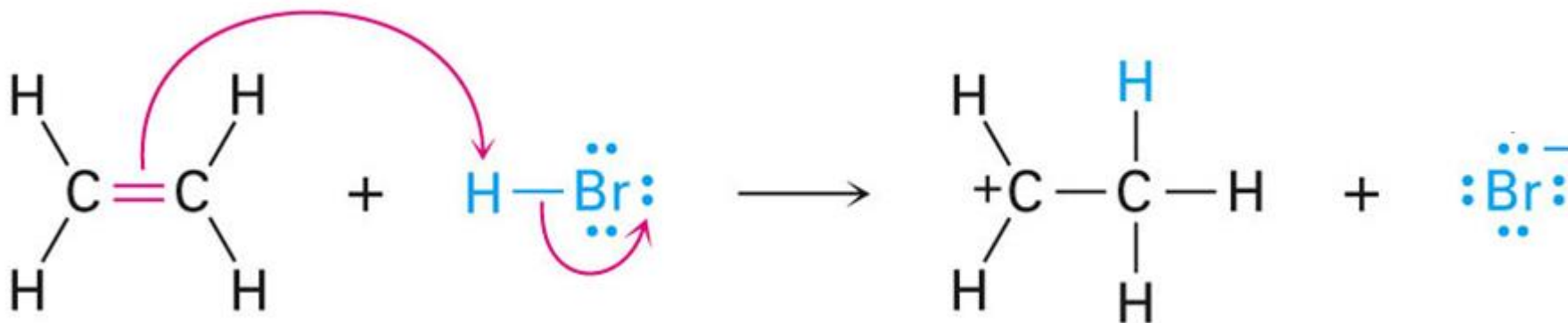
- Правило 1: Електроните се движат од нуклеофилот кон електрофилот.



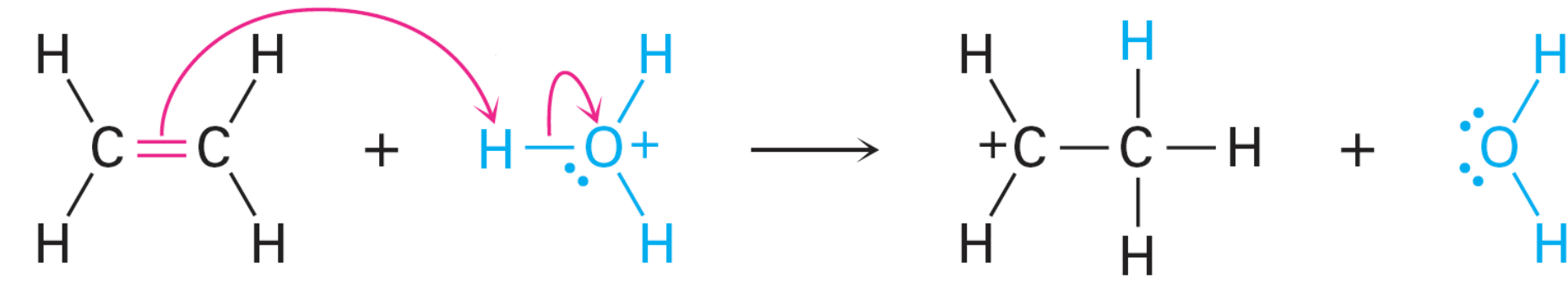
- Правило 2: Нуклеофилниот извор може да биде неутрален или негативен (**Nu:** или **Nu:⁻**)



- Правило 3: Електрофилот може да биде неутрален или позитивен (**E** или **E⁺**)
- Последица на правило 2 и 3: Полнежот во текот на реакцијата се зачувува.



- Правило 4: Мора да се следи правилото на октет.



5.6 Опис на реакциите: рамнотежа и енергетски промени

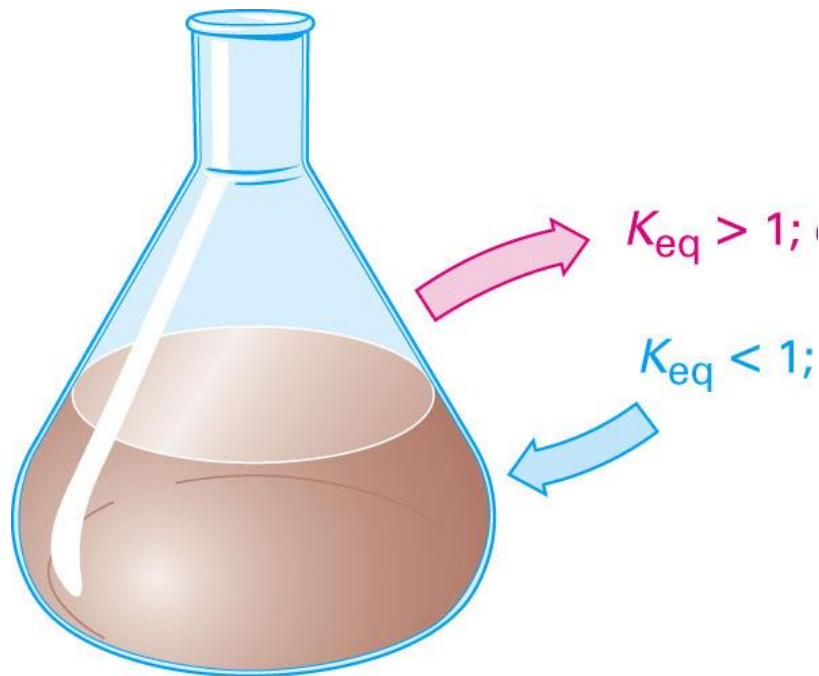
- Реакциите може да бидат иреверзибилни или реверзибилни, при што се воспоставува рамнотежа.
- Вредноста на константата на рамнотежа покажува во која насока ќе се одвива реакцијата. ($K_{eq} \gg 1$, на десно; $K_{eq} \ll 1$ на лево)



$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}]}{[\text{HBr}] [\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2]} = 7.1 \times 10^7$$



$K_{\text{eq}} > 1; \Delta G^\circ < 0$ се ослободува енергија

$K_{\text{eq}} < 1; \Delta G^\circ > 0$ се додава енергија

Слободна енергија

- Промената на енергијата во текот на реакцијата се нарекува промена на Гибсова слободна енергија ΔG .
- ΔG° – стандардна слободна енергија ($p=1 \text{ atm}$, $T=298 \text{ K}$, с на реагтанти = 1 mol)
- $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$
- ΔH° - промена на енталпија
- ΔS° - промена на ентропија
- $\Delta G^\circ = - RT \ln K_{\text{eq}}$



$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta G^\circ = -44.8 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H^\circ = -84.1 \text{ kJ/mol} \\ \Delta S^\circ = -0.132 \text{ kJ/(K} \cdot \text{mol)} \\ K_{\text{eq}} = 7.1 \times 10^7 \end{array} \right.$$

ΔH° енталпија на реакцијата (топлина).

$\Delta H^\circ < 0$; Егзотермна.

$\Delta H^\circ > 0$; Ендотермна.

Оваа реакција
е **егзотермна**

ΔG , Гибсова слободна енергија – дали реакцијата е спонтана или не.

$\Delta G^\circ < 0$; спонтана - егзергона.

$\Delta G^\circ > 0$; неспонтана - ендергона.

Егзергона, се ослободува
енергија во околината

$\Delta G^\circ < 0$; $K_{\text{eq}} > 1$

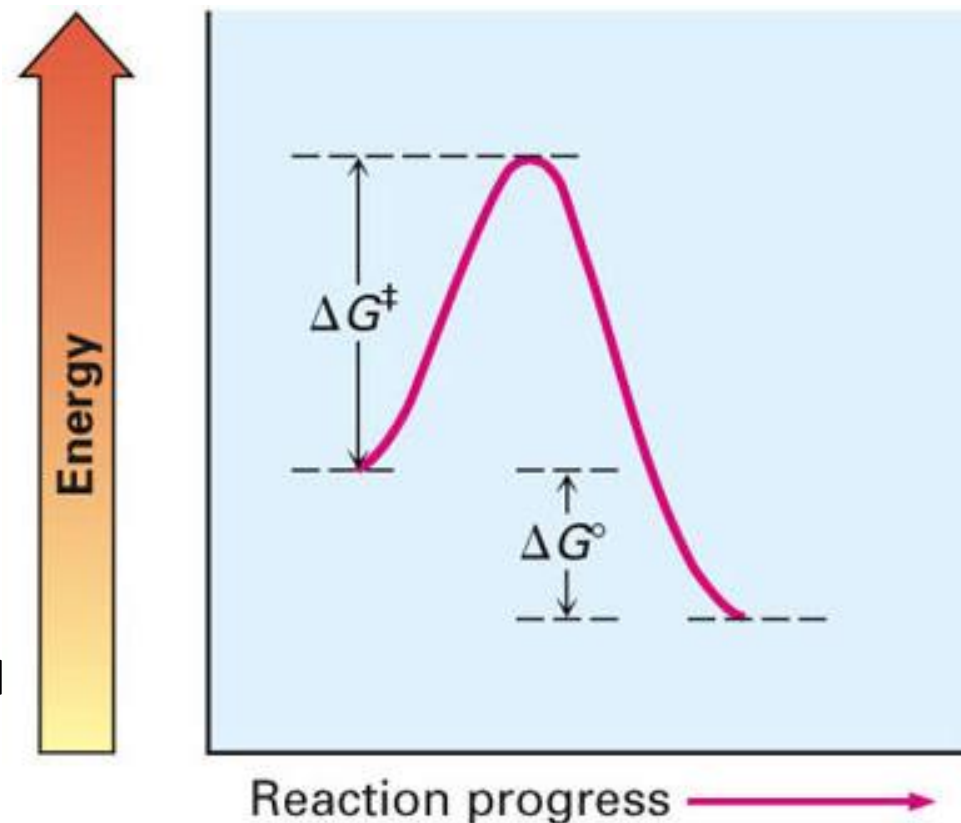
$\Delta G^\circ = 0$; $K_{\text{eq}} = 1$

$\Delta G^\circ > 0$; $K_{\text{eq}} < 1$

Рамнотежата е во насока на
образување на продукти,

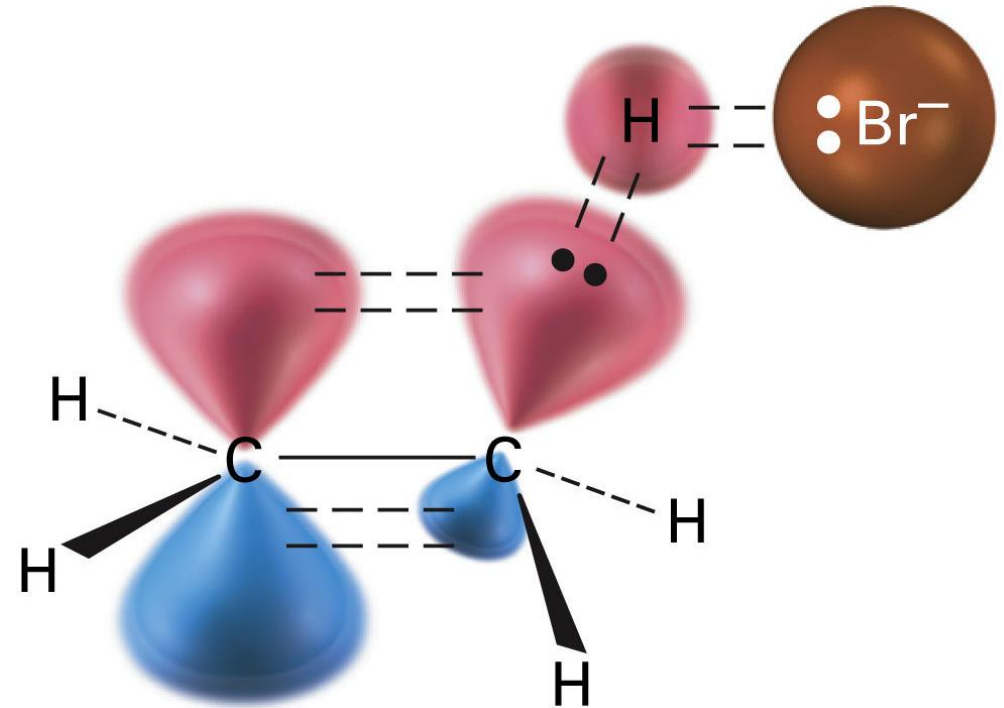
5.7 Реакциони енергетски дијаграми

- Графичко прикажување на енергетските промени во текот на реакцијата со помош на реакционен енергетски дијаграм.
- За да се одвива реакција потребно е молекулите да се приближат, да имаат правилна ориентација и доволно енергија да дојде до судир меѓу нив.
- Енергетската разлика помеѓу реактантите и преодната состојба се нарекува **активациона енергија** - $\Delta G^\ddagger$



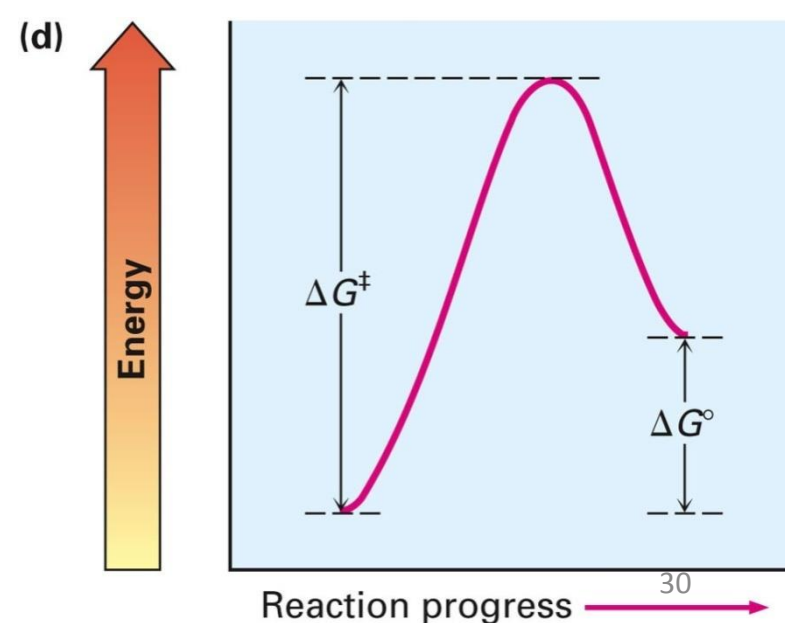
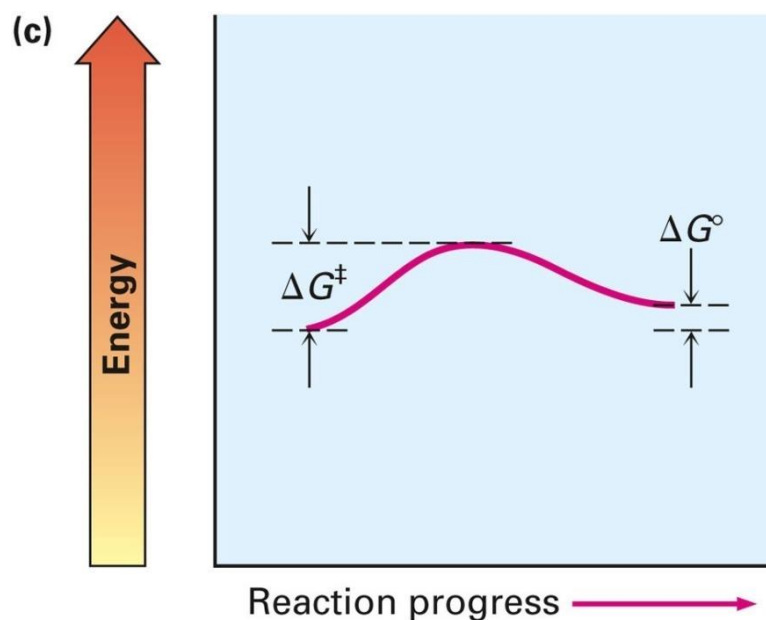
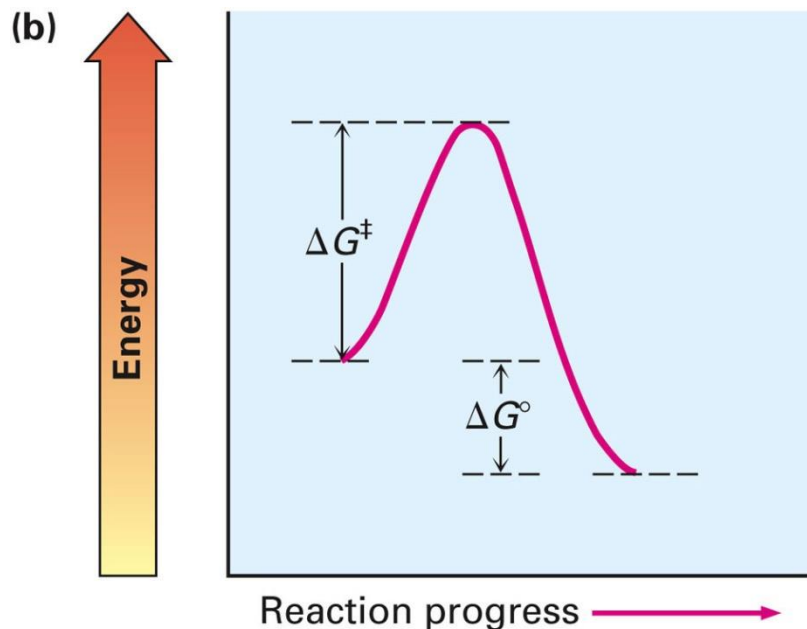
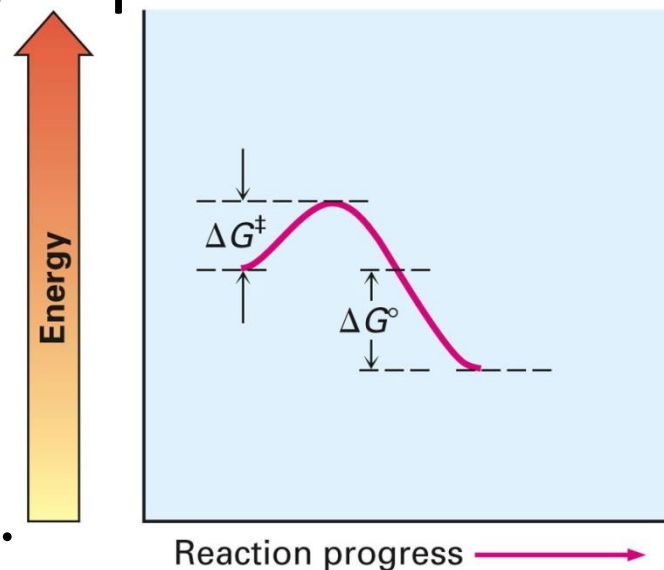
Преодна состојба

- Енергетски највисоката структура од даден степен на реакцијата се нарекува **преодна состојба**.
- Преодната состојба е нестабилна и не може да се изолира.
- Претсавува активиран комплекс од двата реактанти, во кој една врска делумно се раскинува а друга делумно се формира.



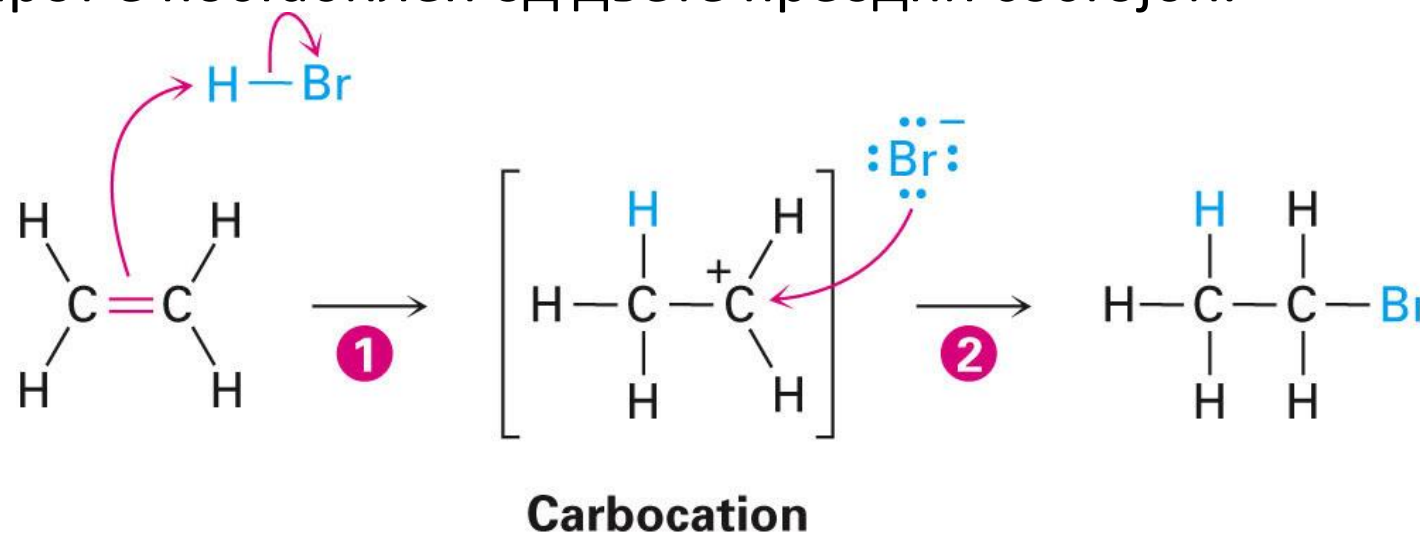
Можни реакциони енергетски дијаграми

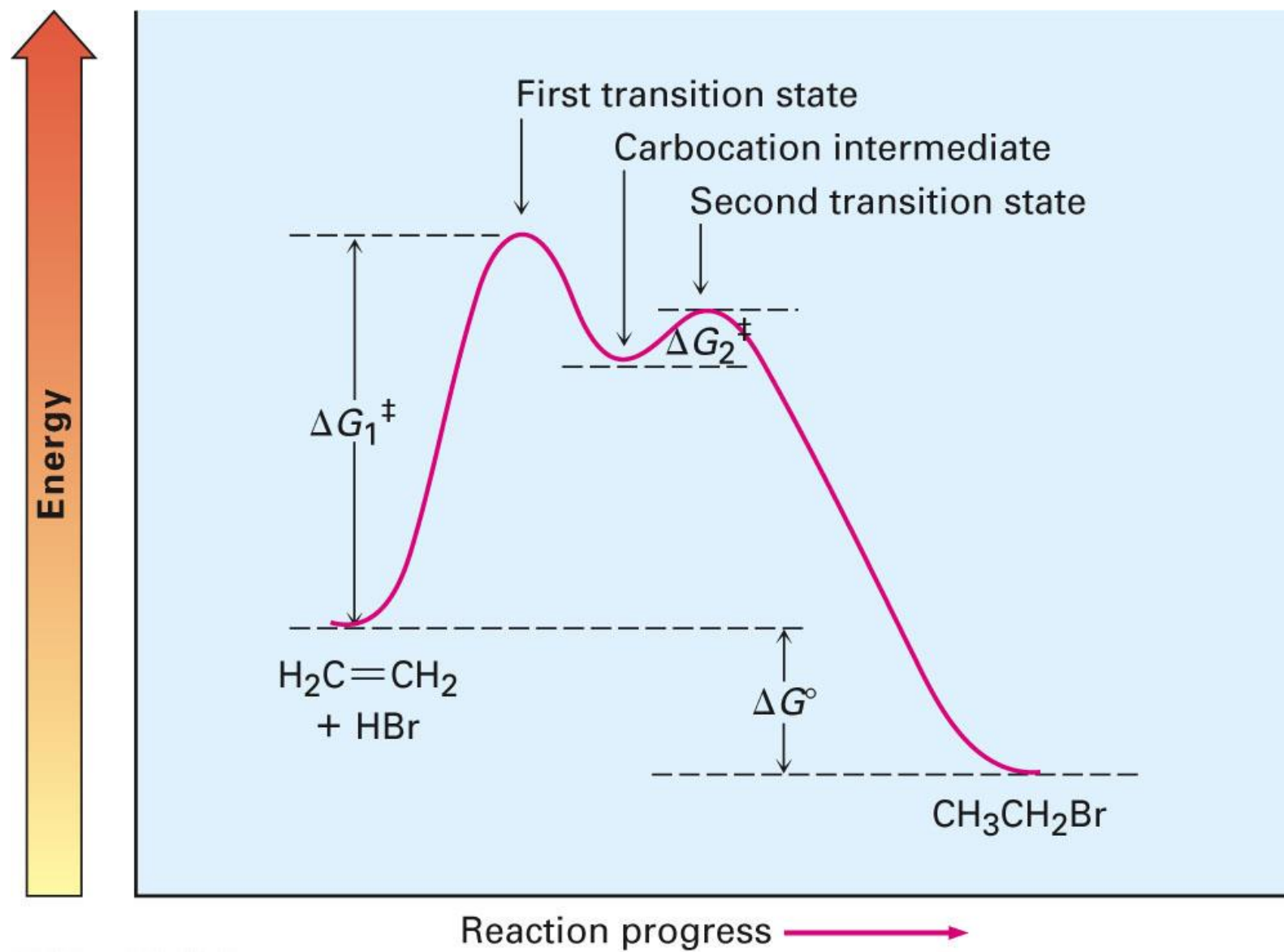
- Реакција од еден чекор има една преодна состојба.
- Брза егзергона реакција: мала $\Delta G^\ddagger$, негативна ΔG° .
- Спора егзергона реакција: голема $\Delta G^\ddagger$, негативна ΔG° .
- Брза ендергона реакција: мала $\Delta G^\ddagger$, позитивна ΔG° .
- Спора ендергона реакција: голема $\Delta G^\ddagger$, позитивна ΔG° .



Повеќестепени реакции

- Кај повеќестепените реакции постојат повеќе преодни состојби. (Број на чекори на реакцијата = број на преодни состојби.)
- Во овие реакции постојат честички кои не претставуваат ниту реактант, ниту краен продукт.
- Се нарекуваат **реакциони интермедијари**.
- Интермедијарот (карбокатион) во оваа реакција има повисоко енергетско ниво од реактантите и продуктите и не може да биде изолиран
- Интермедијарот е постабилен од двете преодни состојби.





5.8 Споредба меѓу биолошки и лабораториски реакции

	Лабораториски реакции	Биолошки реакции
Растворувач	Органски растворувачи, етер ..	Водна средина на клетка
Температура	Од -80 до 150 °C	Температура на организам
Катализатор	Не или во мали количества	Големи, комплексни ензими
Големина на реагенс	Мала и едноставна молекула	Големи, комплексни коензими
Специфичност	Мала специфичност кон супстрат	Висока специфичност кон супстрат

