

XIII_450

РЕПУБЛИЧКИ ЗАВОД ЗА УНАПРЕДУВАЊЕ НА ОБРАЗОВАНИЕТО И
ВОСПИТУВАЊЕТО

СТРУЧНО - МЕТОДСКИ ПРИЛОЗИ

за наставата по Х Е М И Ј А во средното
образование

Б. Богданов, Класификација на органските реакции

СКОПЈЕ 1991 година

КЛАСИФИКАЦИЈА НА ОРГАНСКИТЕ РЕАКЦИИ

1. У В О Д

Органската хемија денес, особено органската синтеза, се развива со толкава брзина што практично е невозможно да се биде во тек со нивниот целокупен развој. Непрекинато се објавуваат многу информации кои се однесуваат на нови концепти, нови податоци за различни типови нестабилни честици и интермедиери, за стереохемијата и механизмите на различни реакции, за нови реактенси, методи на органски синтези, се синтетизираат енормен број нови соединенија, а меѓу нив принципиелно нови структури и сложени природни соединенија. Нормално е ваквиот бурен развој да влијае и врз концепцијата на наставата и учебниците по органска хемија, наменети за високото, средното и основното образование. Тие треба да им овозможат на учениците и студентите во релативно краток рок да се запознаат со достигнуањата во различните области на органската хемија, сврзувајќи го разновидниот материјал во една целина, да направат општа слика, а ако е можно и претстава за хиерархијата на проблемите во органската хемија.

Еден од проблемите во наставата по органска хемија е класификацијата на органските реакции.

Органски реакции ги има толку многу и тие се толку разновидни што се чини невозможно е тие да се класифицираат. Постојат повеќе основи за класификација на органските реакции кои условно можат да се поделат на три типа. Кон првиот класичен тип се однесува поделбата при која како основа се зема класата на органското соединение кое е продукт на реакцијата, како на пример: реакции на нитрирање, реакции на халогенирање, естерификација, полимеризација и др. Ваквата класификација на органските реакции е присутна во покласичните учебници наведени на крајот од материјалот под бр. (1), (2) и (3). Вториот тип на класификација на органските реакции како основа ги зема промените кои настануваат во текот на реакцијата, како на пример, реакции на оксидација или реакции на редукција. Третиот тип на класификација на органските реакции како основа го зема механизмот на органските реакции. Се верува дека ваквиот начин на изучување на органската хемија нуди поефективно запознавање со суштината на органската хемија. Ваква класификација на органските реакции е присутна во учебниците наведени под бр. (4), (5). Според очекувањата, постојат учебници во кои материјалот е изложен без строго придржување кон ниедна од наведените поделби на органските реакции. Во нив на пригоден методолошки начин се опфатени и класичните класи органски соединенија и современата поделба по механизми на органските реакции (6), (7).

Целта на семинарот е да се запознаеме со класификацијата на органските реакции според типови механизми на органските реакции. За да се разбере терминологијата и суштината на класификацијата на органските реакции, неопходно е претходно да се потсетиме на некои поими од механизмите на органските реакции и од кинетика.

2. КЛАСИФИКАЦИЈА СПОРЕД МЕХАНИЗМОТ НА ОРГАНСКИТЕ РЕАКЦИИ

Според механизмот на реакцијата, органските реакции можат да се распоредат прво, во три големи групи:

1. Адициони реакции,
2. Супституциони реакции и
3. Елиминациони реакции.

Како што нагласивме, реакциите на оксидација и редукација кај органските молекули, во овој контекст, не претставуваат некоја посебна група реакции, туку, всушност, укажуваат на промените со кои се придружени реакциите на адиција, супституција и елиминација.

2.1. Видови реактанти

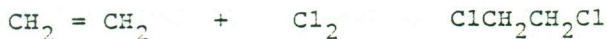
При дадена органска реакција, молекулата во која се формира нова врска на некој од јагленородните атоми се именува како супстрат. Другата компонента која учествува во реакцијата (таа која реагира со супстратот), а често тоа е неорганско соединение, се именува како реагенс. Во реакциите кај кои реагираат две органски молекули сејдно е која од нива ќе биде реагенс а која супстрат. Вообичаено е помалата молекула да се смета за реагенс, а поголемата за супстрат.

Реакционоспособноста на органските молекули зависи, пред се, од распределбата на електронската густина во молекулата, супстрат и од електронските својства на реагенсот. Реактантите можат да бидат поделени во групи во зависност од нивните електронски својства. Реактантите богати со електрони се нарекуваат нуклеофилни (кои "сакаат" јадра), додека реактантите на кои им недостигаат електрони се нарекуваат електрофилни (кои "сакаат" електрони). Во табелата 1 се прикажани некои од најчесто среќаваните електрофилни и нуклеофилни реагенси.

Табела 1. Некои нуклеофилни и електрофилни реагенси

Нуклеофили	Електрофили
HO:^-	H^+
RO:^-	Br^+
:CN^-	NO^+
:F:^- , :Cl:^- , :Br:^- , :I:^-	BF_3
ROH	AlCl_3
$>\text{N:}$	
H_2O	

Познато е дека реакцијата се одвива во два степени. Прво, со адисија на клор врз етилен се добива 1,2-дихлоретан, а потоа со елиминација на HCl се добива винилхлорид:



1.2. Дихлоретан



1,2-Дихлоретанот може да се изолира и опише и е докажано дека од него со елиминациона реакција може да се добие винилхлорид. Според тоа, 1,2 - дихлоретанот е стабилен меѓупродукт (интермедиер) во синтезата на винилхлорид. Индустриски двата степенa се одвиваат во низа реактори, а при тоа дихлоретанот никогаш не се изолира. Процесот слободно може да се класифицира како адисија по кој следи елиминација.

При разгледување на механизмот на органските реакции се среќаваме со четири важни краткотрајни интермедиери:

1. Карбанјон. Тој е негативно неелектризиран јаглероден атом. Се претпоставува дека карбанјоните се изведени од заситен јаглероден атом и имаат тетраедарска конфигурација. Се претпоставува дека електронскиот пар зафаќа една од sp^3 хибридниите орбитали:



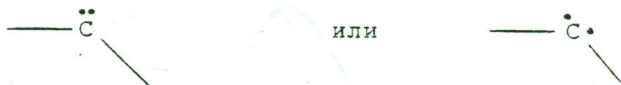
2. Карбокатион или карбониум-јон. Тоа е позитивно неелектризиран јаглероден атом. Повеќето карбокатиони се трикоординирани и имаат планарна геометрија. Карбокатионот содржи три sp^2 -хибридни орбитали, кои лежат во една рамнина и една празна p -орбитала која е нормална на таа рамнина:



3. Слободни јаглеродни радикали. Тоа се честичи во кои јаглеродниот атом има еден неспарен електрон. Се претпоставува дека тие имаат планарна структура или дека имаат тетраедарска структура.



4. Карбени. Тоа се многу реактивни интермедиери со двокоординативен јаглероден атом. Јаглеродниот атом кај карбените има само шест електрони, но нема привиден полнеж. Карбенот постои во две различни геометрии, што зависи од спинот на несврзаниот електронски пар. Во едниот случај супституентите на јаглеродот се сврзани линеарно, а во другиот случај нивните врски се под агол од 110°.

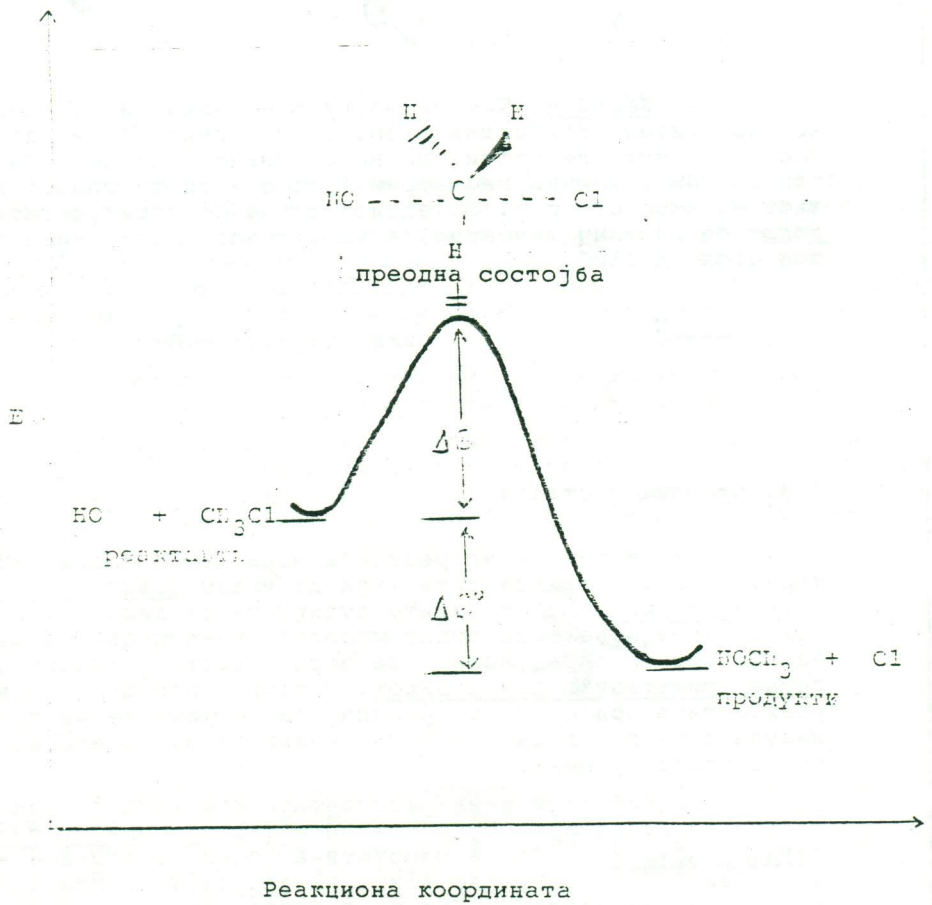


2.3. Преодна состојба

За да тече една реакција мора да се задоволат многу фактори. Пред се, реактантите мора да имаат доволно енергија за меѓусебни судири. Но, и самите судири не се доволни. Реактантите при судирот мораат да бидат повољно ориентирани за реакција. Важен фактор во одредувањето на веројатноста на реакцијата е погодна ориентација при судирот. И покрај погодната ориентација на реактантите при судирот, реакцијата се уште не ќе следи ако молекулите не поседуваат доволно енергија за кинење на врските кои претрпуваат промена.

Конфигурација на реактантите при која се исполнети сите услови за делотворен судир се нарекува преодна состојба или активиран комплекс. Тоа е хипотетичен опис на атомите во степен на највисока енергија во текот на реакцијата. Преодната состојба не може да се изолира. Интермедиерите, напротив, можат да се откријат, а во многу случаи и да се изолираат.

Зависноста на енергијата од структурата во текот на дадена реакција се прикажува со т.н. енергетски профил на реакцијата. Енергијата се нанесува на вертикална оска, а параметарот наречен реакциона координата на хоризонталната оска. Реакционата координата ја прикажува промената на енергијата која се случува во текот на реакцијата. На сл. 1. е прикажан дијаграмот на енергетскиот профил за формирањето на метанол од хлорометан.



Сл. 1. Дијаграм на енергетскиот профил за конверзија на хлорометан во метанол

Од дијаграмот на енергетскиот профил се гледа дека реактантите треба да добијат енергија за да ја постигнат преодната состојба. Таа енергија, т.е. разликата помеѓу просечната слободна енергија на реактантите и енергијата на преодната состојба се нарекува *Gibsova* енергија на активација G . Тоа е таа енергија на активација што управува со брзината на хемиските реакции. За типична органска реакција потребно е енергијата на активација да изнесува 40 до 200 кЈ/мол (10 - 50 ккал/мол).

Енергетската бариера, исто така, се изразува со помош на *Arrheniusova* енергија на активација E_a .

2.4. Реакциона кинетика

Изучувањето на брзината на хемиските реакции се вика кинетика. Таа е многу важна за изучувањето на механизмот на реакциите. Со познавање на брзината на реакцијата можно е споредување со друга реакција. Кинетичките мерења, исто така, укажуваат на бројот и својствата на молекулите кои учествуваат во степенот на реакцијата кој ја определува брзината на реакцијата. Експериментално мерењата се изведуваат на дадена температура и со точно измерена концентрација на реактантите. Во текот на реакцијата, во одредени временски интервали, се мери намалувањето на концентрацијата на реактантите или зголемувањето на концентрацијата на продуктите. Добиените податоци се поставуваат во математички израз наречен равенка за брзината на реакцијата. Со помош на константата на пропорционалноста (константа на специфична брзина на реакцијата k), од равенката за брзината на реакцијата се добива однос помеѓу брзината и концентрацијата.

$$\text{Брзина} = k \cdot [A] \cdot [B]$$

Зависноста помеѓу брзината на реакцијата и концентрацијата на реактантите го дава т.н. ред на реакцијата. Во реакциите од прв ред брзината на реакцијата се менува во зависност од концентрацијата на само еден од реактантите. Во реакциите од втор ред брзината е пропорционална од производот на концентрациите на двата реактанти или од квадратот на концентрацијата на едниот реактант.

Откако со експериментална кинетика ќе се најде оваа едноставна зависност, може да се заклучи дека при реакции од прв ред, на молекуларно ниво, само една молекула влегува во преодната состојба. Во реакции од втор ред две молекули го формираат активниот комплекс. Овој заклучок околу бројот на молекулите кои влегуваат во преодната состојба се нарекува молекуларност на реакцијата. Во табелата 2. дадени се вообичаените кинетички параметри на реакциите.

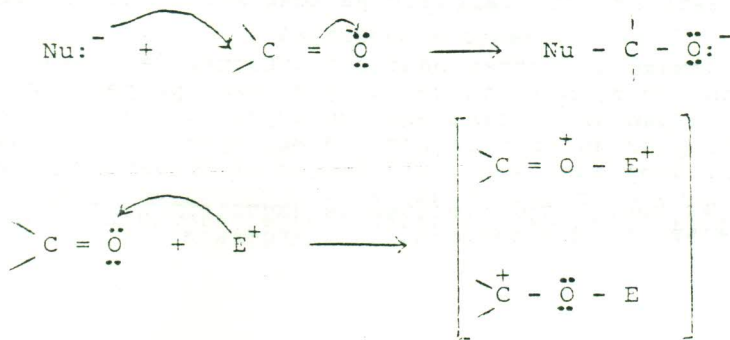
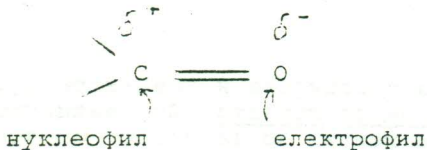
Табела 2. Кинетички параметри и заклучоци за
Механизмот на реакцијата

Експериментални факти		Заклучоци за механизмот		
израз за брзината	ред	молекуларност	веројатна реакција	
$k \cdot [A]$	прв	моно	A	†
$k \cdot [A] \cdot [B]$	втор	би	A + B	†
$k \cdot [A] \cdot [A]$ или $k \cdot [A]^2$	втор	би	2 A	†

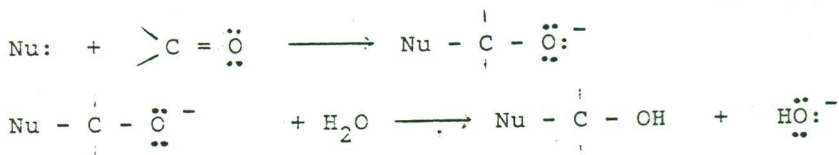
При опишувањето на механизмот на реакцијата треба да се земат предвид и многу други фактори како, на пример: треба да се идентифицираат продуктите и споредните продукти на реакцијата, да се установи дали постојат стабилни интермедиери, дали доаѓа до промена на конфигурацијата на одделните атоми во текот на реакцијата итн..

3. НУКЛЕОФИЛНА АДИЦИЈА

Најчест пример на кој се разгледува реакцијата на нуклеофилна адиција е адицијата врз карбонилната група кај алдехидите и кетоните. Поларниот карактер на карбонилната група дава можност и за нуклеофилен и за електрофилен напад на реагенсот:



Во текот на адисионите реакции врз карбонилната група кај алдехидите и кетоните се одвиваат двата степена. Оваа реакција се смета за нуклеофилна адисија бидејќи најбитните промени кои се случуваат е формирањето на врска помеѓу јаглеродниот атом и реагенсот кој е богат со електрони. Текот на реакцијата зависи од својствата на реагенсот и условите во кои се одвива реакцијата. Во базна средина нуклеофилот најпрво се адира на карбонилниот јаглерод. Нападот на јаглеродниот атом е олеснет од способноста на кислородот да го прифати додатниот пар на електрони. Реакцијата се довршува со примање на протон од растворувачот:

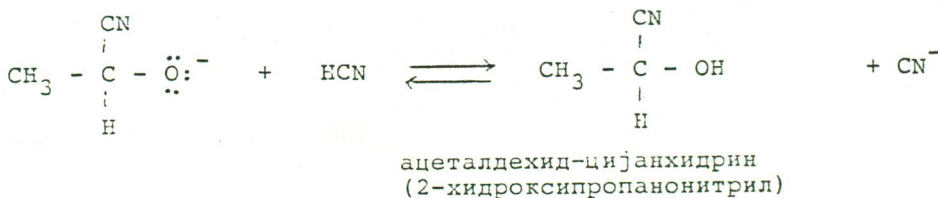
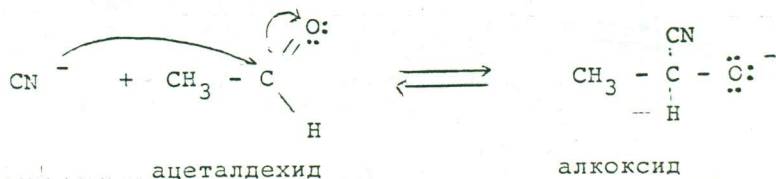


3.1. Цијанидот како нуклеофил - цијанхидринска реакција

Една од наједноставните адисии врз карбонилната група е цијанхидринската реакција во која HCN се адира врз алдехидите или кетоните, давајќи 2-хидроксинитрили, познати под името цијанхидрини:



Цијанидниот анјон, како нуклеофил, се адира на карбонилниот јагленороден атом и се формира нестабилен интермедиерен кислороден анјон (алкоксид). Алкоксидот како јака база откинува протон од молекулата на растворувачот или од друга молекула на слабата киселина HCN. За секоја формирана молекула на цијанхидрин, настанува нов цијаниден анјон:



Брзината на цијанхидринската реакција е пропорционална од концентрацијата на карбонилното соединение и од цијанидот. Адицијата на цијанидот врз карбонилното соединение ја одредува брзината на реакцијата.

При редукција на карбонилните соединенија во алкохоли клучен степен во реакцијата со сложени метални хидриди е нуклеофилна адиција на хидридниот јон (H^-) врз јаглеродниот атом од $C=O$ групата.

4. ЕЛИМИНАЦИОНИ РЕАКЦИИ

Во органската хемија изразот елиминација означува отцепување на два атома или групи од молекулата. Ако групите што ја напуштаат молекулата се од два соседни атома, тогаш таквата елиминација се означува како 1,2- или β -елиминација:



1,2- или β -елиминација

Во органските молекули можат да настанат и други видови елиминациони реакции. Групите коишто ја напуштаат молекулата може да бидат сместени на 1,3-положба или на уште пооддалечени положби. Позната е елиминациона реакција во која и двете групи кои ја напуштаат молекулата се сместени на еден атом. Ваквата 1,1- или α -елиминација се користи за добивање на многу реактивни интермедиери карбени:



1,1- или α -елиминација

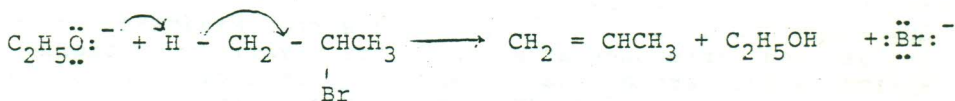
Не разгледаме два типа на механизми на β -елиминационите реакции: E2- и E1-механизам.

4.1. E2-механизам на β -елиминационите реакции

Симболот E2 означува - елиминација, бимолекулска. Ова е едностепена -елиминациона реакција кај која симултано учествуваат и супстратот и нуклеофилот. Нуклеофилот ја отстранува едната група којашто е електрофил, додека во исто време друга група (L) ја напушта молекулата:



Нуклеофилот е база која го откинува протонот од атомот во β -положба према L-групата. Кинетички следени, реакциите од овој тип се од втор ред:

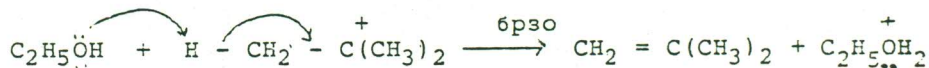


$$\text{брзина на реакцијата} = k_2 \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$$

Зависноста на брзината на реакцијата од концентрацијата на базата и од концентрацијата на супстратот е еден од доказите дека претпоставениот механизам е точен.

4.2. E1 - механизам на β -елиминационите реакции

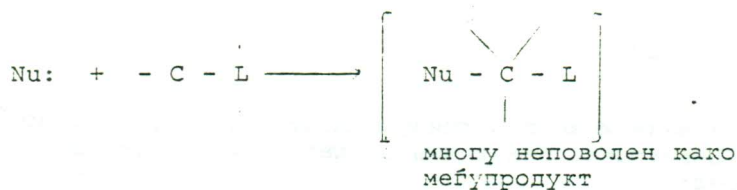
Терциерните супстрати можат да влегуваат во такви елиминациони реакции кај кои промените што ја одредуваат брзината на реакцијата се случуваат само на супстратот. Се претпоставува дека механизмот вклучува формирање на карбокатион. Овој механизам се означува како E1 (елиминација, мономолекулска):



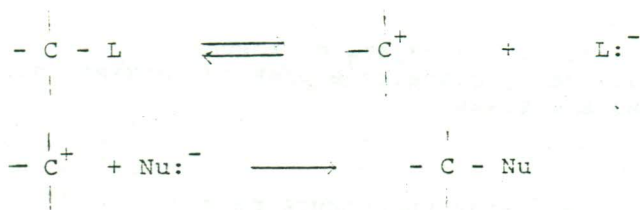
$$\text{брзина} = k_1 \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

5. НУКЛЕОФИЛНА СУПСТИТУЦИЈА

При нуклеофилната супституција на заситен јаглероден атом може да претпоставиме дека првиот степен претставува адиција на заситениот јаглероден атом. Но веднаш може да се заклучи дека тоа не е прифатливо, бидејќи јаглеродниот атом на замислениот адукт мора да има пет привидни врски. Таквиот меѓупродукт би бил енергетски неповолен.



Друга претпоставка за механизмот на нуклеофилната супституција кај заситен јаглероден атом е можноста едната група заедно со електроните од врската да го напушти супстратот. При ова се формира карбокатјон, кој го привлекува нуклеофилот. Значи, почетен степен е хетеролитичка дисоцијација на една од врските. Потврдено е дека заков двостепен механизам е прифатлив за многу нуклеофилни супституциони реакции.



Втор општоприфатен механизам за нуклеофилна супституција на заситен јаглероден атом е оној кога истовремено се кине старата врска и се формира и новата врска. Овој механизам се разликува од првиот по тоа што во овој случај никогаш не се формира меѓупродукт. Кинењето на постојната врска и формирањето на новата се одвива во еден степен. Процесите во кои една врска се кине, а другата приближно истовремено се формира, се викаат усогласени реакции.



5.1. S_N1 - механизам

На реакцијата на терциерен бутилхлорид во вода брзо се образува терциерен бутил алкохол. Продуктот е последица на замена на хлорниот атом со хидроксилна група:



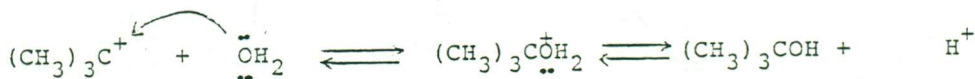
terc-бутилхлорид
(2-хлор-2-метилпропан)

terc-бутил алкохол
(2-метил-2-пропанол)

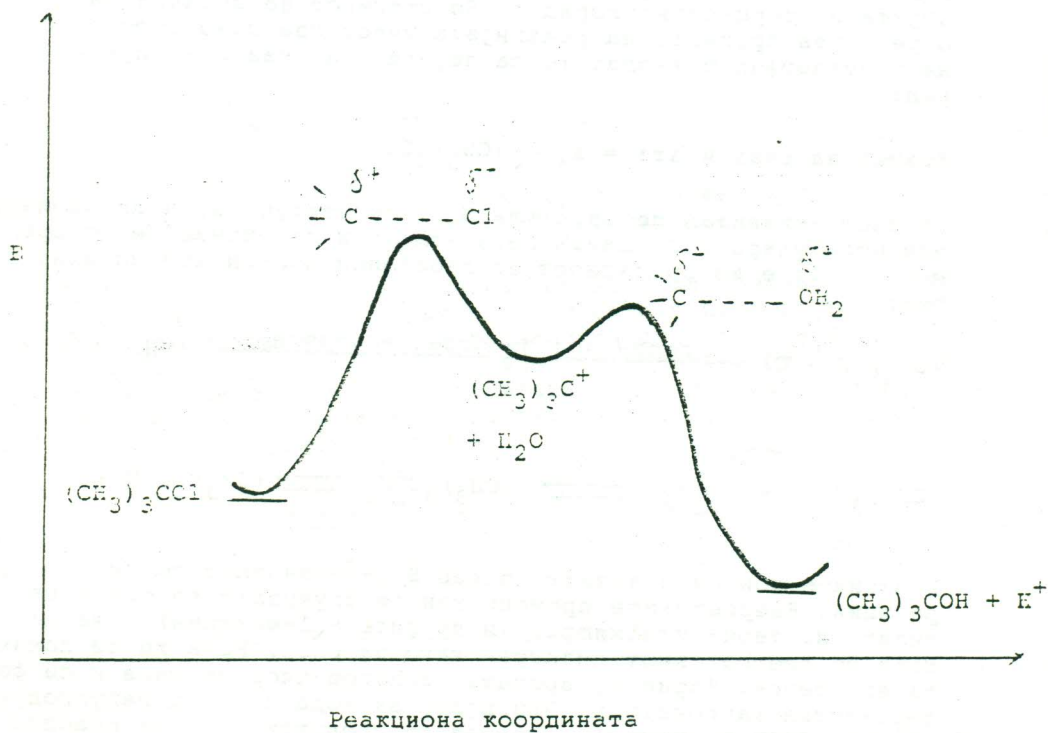
Брзината на оваа хидролитичка реакција внимателно е испитувана. Во типично кинетички мерења изведена е реакцијата на халоалканот со мало количество вода во ацетон како растворувач. Текот на реакцијата е набљудуваат преку следење на количеството на HCl кој е директна мерка за потрошениот терц-бутилхлорид. Мерењата од ваков вид покажале дека брзината на реакцијата зависи само од концентрацијата на терц-бутилхлоридот. Во степенот на реакцијата кој ја определува брзината на реакцијата учествува само супстратот, но не и нуклеофилот (водата), па поради тоа оваа реакција е од прв ред:

$$\text{брзина на реакцијата} = k_r \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{C}\text{Cl}]$$

Ваквиот механизам се нарекува S_N1: супституција, нуклеофилна, мономолекуларна. Од двата механизма кои ги спомнавме погоре S_N1 механизмот е во согласност со двостепен дисоцијационо-адисиоен тек:



Реакциите кои се одвиваат според S_N1-механизмот се викаат S_N1-реакции. Енергетските промени кои се случуваат во текот на хидролизата на терц-бутилхлорид (и другите S_N1-реакции) може да се прикаже со енергетскиот дијаграм како на сл.2. Кога ќе се помине првата енергетска бариера, врската јаглерод-хлор се кине и се формира терц-бутил карбокатјон. Адисијата на вода врз тој меѓупродукт во вториот (побрз степен) доведува до продукти. Првата преодна состојба во оваа двостепена реакција покажува делумна дисоцијација на врската C - Cl, а другата преодна состојба покажува делумно формирање на новата врска.



Сл. 2. Дијаграм за S_N1 -реакцијата на *tert*-бутил хлорид со вода

5.2. S_N2 - механизам

За разлика од реакцијата на терц-бутилхлорид, етилхлорид бавно реагира со вода. Но ако на реакционата смеса се додаде натриумхидроксид, следува хидролиза и се добива етанол:



Брзината на реакцијата зависи од концентрацијата на двата реактанти. Кинетиката на реакцијата е од втор ред:

$$\text{брзина на реакцијата} = k_2 [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}] \cdot [\text{HO}^-]$$

За оваа реакција се претпоставува едностепен, усогласен механизам кој се вика S_N2: супституција, нуклеофилна, бимолекуларна.

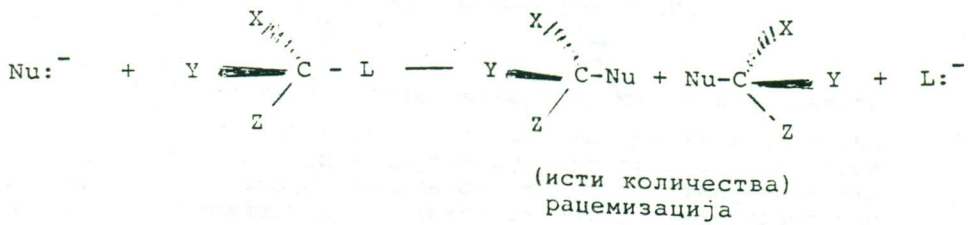
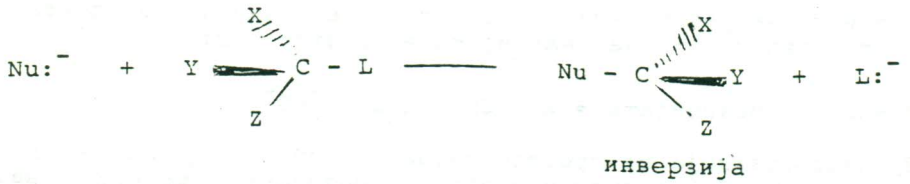
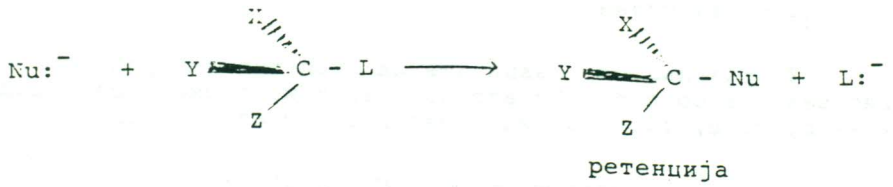


Реакциите кои течат со S_N2-механизам се викаат S_N2-реакции. Јаглеродниот атом на кој се врши супституцијата во предната состојба целосно е сврзан со три супституенти додека со групата која ја напушта молекулата и групата која доаѓа врската е делумна. Енергетскиот профил на S_N2-тип на механизми на органските реакции е прикажан на сл. 1.

5.3. Стереохемија на нуклеофилната супституција

При нуклеофилната супституција на заситен јаглероден атом некој од супституентите на тетракоординираниот јаглерод се заменува со друг. Стереохемиските последици од S_N1- и S_N2-реакциите можат да бидат многу различни. Заради тоа, стереохемискиот резултат од реакцијата често се користи за да се утврди механизмот на реакцијата.

Ако молекулата е оптички активна при нуклеофилните супституциони реакции, можни се три видови стереохемиски трансформации: зачувување на првобитната конфигурација (ретенција на конфигурацијата), продуктот покажува обратна оптичка активност од супстратот (инверзија на конфигурацијата) и реакциониот продукт е оптички неактивен (+ и - изомерите се рамномерно застапени - рацемизација). Според продуктите на реакцијата може да се одреди кој механизам е во прашање: S_N1 или S_N2. Како?. На сл. 3. се прикажани можните стереохемиски последици при нуклеофилната супституција на заситен јаглероден атом.

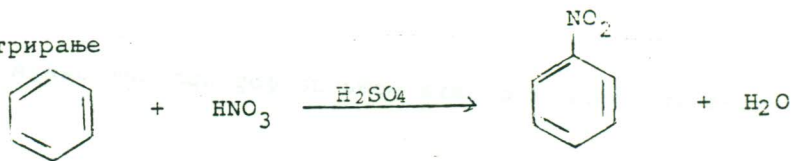


Сл.3. Можни стереохемиски последици при нуклеофилната супституција за заситен јаглероден атом

6. ЕЛЕКТРОФИЛНА СУПСТИТУЦИЈА

Електрофилните супституциони реакции ќе ги разгледаме на примери од електрофилна супституција на ароматично јадро преку реакциите на нитрирање, халогенирање и ацилирање:

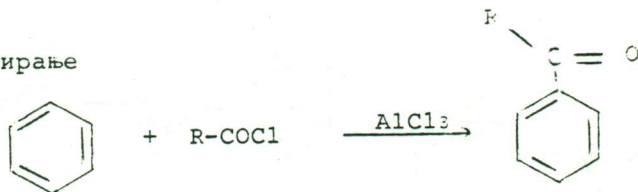
1. Нитрирање



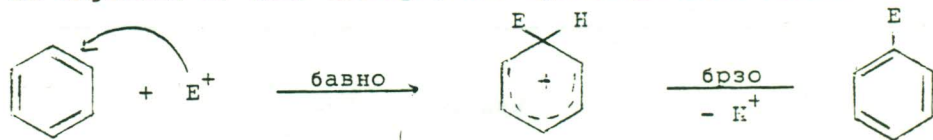
2. Халогенирање



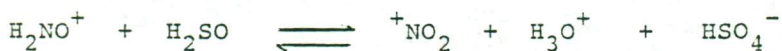
3. Ацилирање



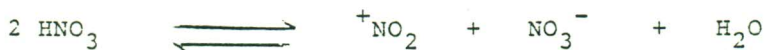
Иако овие реакции на прв поглед се драстично различни, тие можат да се објаснат со општ електрофилен супституционен механизам:



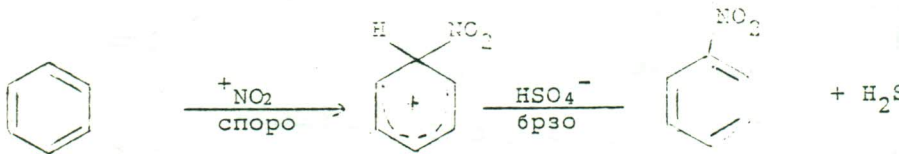
При реакцијата на нитрирање на ароматични јаглеродороди нитрониум јонот NO_2^+ е електрофил. Тој се формира при реакцијата помеѓу азотната и сулфурната киселина (смеса за нитрирање).



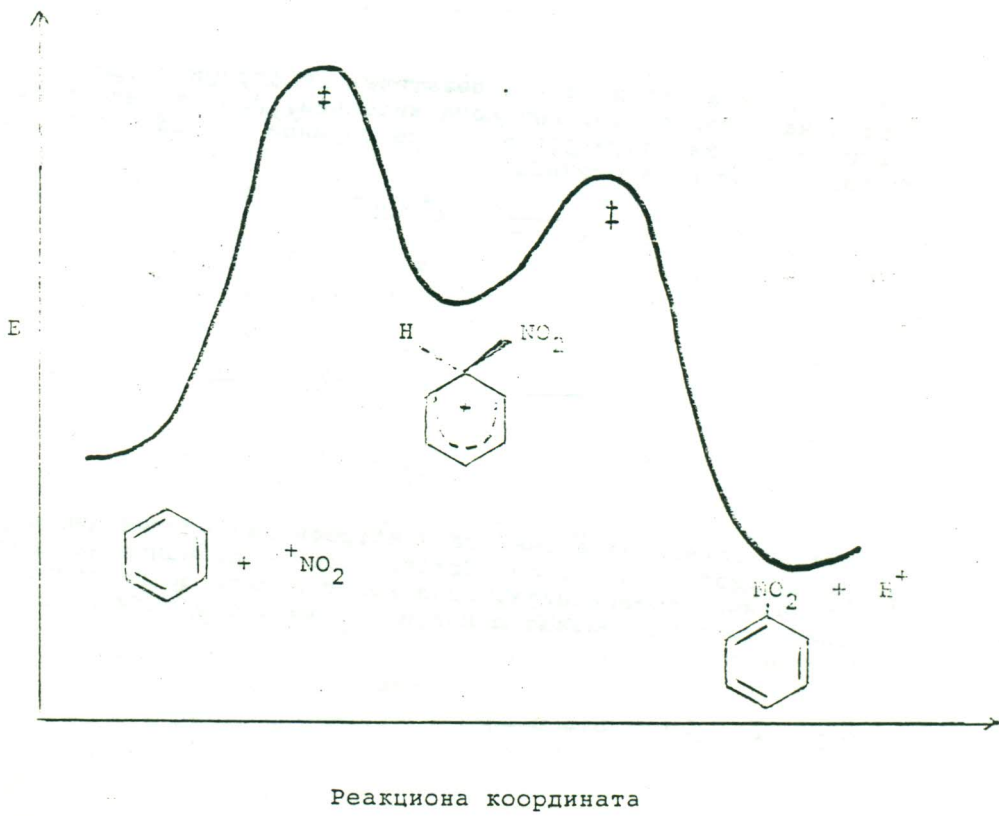
Азотната киселина и самата може да формира нитрониум јон:



Според тоа реакцијата на нитрирање на примерот на бензен може да се напише на следниов начин:

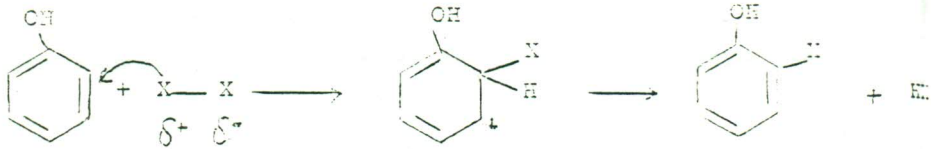


Енергетскиот профил на оваа реакција е прикажан на сл. 4.

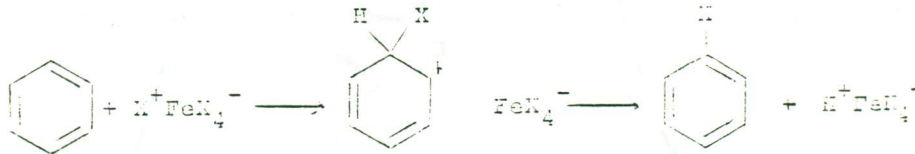
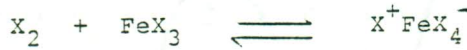


Сл. 4. Енегетски профил на реакцијата на нитрирање на бензен

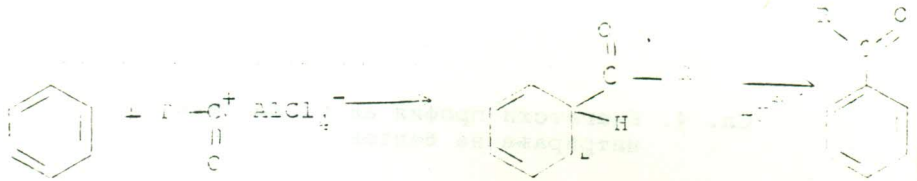
Силно активираните ароматични јаглеводороди, како што се фенолс и анилинот, брзо реагираат со молекулски халогениди. Се верува дека под влијание на ароматичното јадро доаѓа до делумна поларизација на халогенидот:



При халогенирањето на слабо реактивни супстрати потребно е присуство на катализатор, Levisova киселина, при што електрофил во реакцијата е халониум јонот кој се формира во реакцијата помеѓу катализаторот и халогенидот:



Како трет пример за ароматска електрофилна супституциона реакција ќе ја разгледаме Fredel-Craftsovata реакција на ацилирање на ароматични соединенија. Ацил халогенидите во присуство на Levisova киселина даваат ацилиум јон којшто е реактивен електрофил:



7. ЗАКЛУЧОК

Како заклучок ќе го прикажеме прегледот на класификацијата на органските реакции според механизмот на реакцијата:

I. Адициони реакции

- а. Електрофилна адиција (хетеролитичка) A_E
- б. Нуклеофилна адиција (хетеролитичка) A_N
- в. Слободнорадикална адиција (хомолитичка) A_R

II. Супституциони реакции

- а. Нуклеофилна супституција S_N
- б. Електрофилна супституција S_E
- в. Слободнорадикална супституција S_R

III. Елиминациони реакции

- а. E -елиминации E
- б. E -елиминации E
- в. други елиминации

8. Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C.R.Noller, KEMIJA ORGANSKIH SPOJEVA, Tehnička knjiga, Zagreb 1961.
2. L.F.Fieser, M.Fieser, ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY, Reinhold Publishing Corp., New York 1969.
3. А.Н.Несмејнов, Н.А.Несмејнов, НАЧАЛА ОРГАНИЧЕСКОИ ХЕМИИ, Изд. "Химиз", Москва 1974.
4. S.H.Pine, J.B.Hendrickson, D.J.Cram, G.S.Hammond, ORGANSKA KEMIJA, Školska knjiga, Zagreb 1964.
5. J.March, ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY, Wiley-Interscience Publication, New York, 1987.
6. R.T.Morrison, R.N. Boyd, ORGANSKA KEMIJA, Sveučilišna naklada Liber, Zagreb 1979.
7. J.D.Roberts, M.C.Caserio, BASIC PRINCIPLES OF ORGANIC CHEMISTRY, W.A.Benjamin, New York 1979.