

Глава 11. Типы химических реакций в органической химии. Генетическая связь между классами органических веществ

Органические вещества многообразны, между ними протекают разнообразные процессы, характеризующиеся разными типами химических реакций. Классификация типов реакций в органической химии отличается от таковой в неорганической химии. В органике реакции подразделяют по характеру веществ в них вступающих. Выделяют реакции окисления, гидрогенизации, гидратации и др. Применяются и классификации, используемые в неорганической химии. Рассмотрим важнейшие из типов органических реакций.

11.1. Реакции замещения.

Реакции замещения, в которых участвуют органические вещества, отличаются от таковых между неорганическими соединениями тем, что при реакциях, в которых участвуют неорганические вещества, один из продуктов реакции является простым веществом; а в случае органических соединений оба продукта реакции часто являются сложными веществами (кроме взаимодействия органических кислот с металлами).

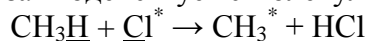
Общим для этих процессов является то, что при реакции замещения изменяются степени окисления атомов элементов, т.е. они принадлежат к окислительно-восстановительным процессам.

Механизм реакций замещения различен. Рассмотрим механизм радикального замещения (S_R) на примере взаимодействия метана с хлором на свету по первой ступени (пример цепных реакций).

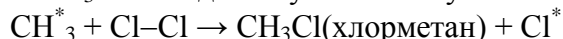
Эта реакция идет на свету в несколько стадий.

Первая стадия. Молекула хлора поглощает квант света ($h\nu$) и превращается в два радикала: $Cl_2 + h\nu \rightarrow 2 Cl^*$ (гомолитический распад)

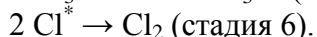
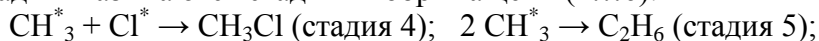
Вторая стадия. Радикал Cl^* взаимодействует с молекулой метана:



Третья стадия. Радикал CH_3^* взаимодействует с молекулой хлора:



Стадии 2 и 3 называются стадиями роста цепи, так как в их результате образуется новый радикал. Однако возможны стадии, в которых новых радикалов не образуется. Эти стадии называются стадиями обрыва цепи (4...6):



Примечание: взаимодействие метана с хлором протекает более сложно, так как в его молекуле могут замещаться все четыре атома водорода.

Реакция замещения в ароматических соединениях имеет другой механизм и является примером электрофильного замещения (S_e). В данном курсе не рассматривается.

Задания для самостоятельной работы.

1. Чем реакции замещения, в которых участвуют органические вещества, отличаются от тех, в которых участвуют только неорганические соединения? (приведите примеры)
2. Охарактеризуйте сущность цепных реакций на примере взаимодействия метана с хлором.
3. Какова роль света в реакциях радикального замещения?

11.2 Реакции присоединения.

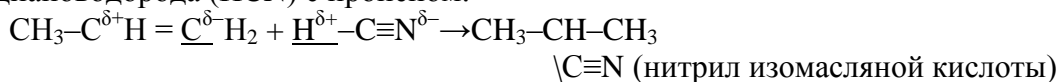
Суть реакций присоединения состоит в том, что из двух или нескольких веществ образуется одно вещество. Эти реакции в органической химии подразделяются по тому, какое вещество вступает в процесс («присоединяется» к органическому соединению). По этому признаку выделяют реакции *гидрогенизации* (присоединение водорода); *галогенирования* или *галогидирования* (взаимодействие непредельных или ароматических соединений с галогенами – F₂, Cl₂, Br₂, I₂); *галогенгидрирования* (присоединение галогеноводородов – HCl, HF, HBr, HI); *гидратации* (взаимодействие непредельных соединений с водой и др. Примеры этих реакций рассмотрены при характеристике свойств олефинов и ацетиленовых углеводородов. Особое место среди реакций присоединения занимает *реакция Кучерова* – взаимодействие ацетиленовых углеводородов с водой, при котором образуется не спирт, а альдегид (в случае ацетилена) или кетоны (для гомологов ацетилена). Эта реакция рассмотрена при описании свойств ацетилена.

К реакциям присоединения способны непредельные, ароматические соединения, альдегиды и некоторые другие вещества.

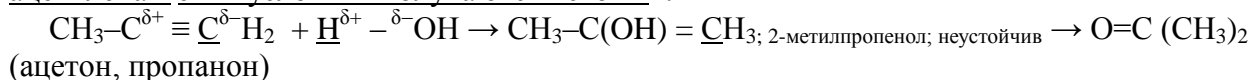
При реакциях присоединения применяют *правило Марковникова*: Если в реакцию присоединения вступает молекула, состоящая из водорода и другого радикала [Cl^{*}, OH^{*} и др.] (например, HON, HCl и др.), то водород присоединяется к *более гидрогенизированному* атому углерода

Такой характер реакции присоединения связан с тем, что вышеуказанные вещества полярны, причем у водорода имеется избыточный положительный заряд, а у остальной части молекулы – избыточный отрицательный заряд. В молекулах органических веществ с двойной или тройной связью у углерода, связанного с большим числом атомов водорода по месту двойной (тройной) связи возникает *избыточный отрицательный* заряд, поэтому реагирующий атом водорода присоединяется к *более гидрогенизированному* атому по месту двойной связи.

Рассмотрим применение правила Марковникова на примере взаимодействия циановодорода (HCN) с пропеном:



Разновидностью реакций присоединения является взаимодействие воды с ацетиленовыми углеводородами, открытая М.Г. Кучеровым и носящая название: *реакция Кучерова*: «при взаимодействии ацетилена с водой получается альдегид, а из гомологов ацетилена в этих условиях получают кетоны»:



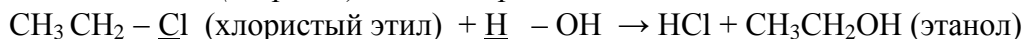
Задания для самостоятельной работы.

1. Относятся ли реакции присоединения с участием органических веществ к ОВР?
2. Чем реакция гидратации отличается от реакции Кучерова?
3. В чем суть правила Марковникова (проиллюстрируйте на примере реакции воды с бутеном-1).

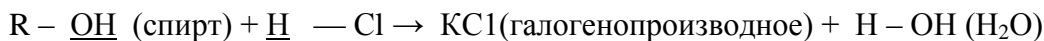
11.3 Реакции обмена в органической химии.

Реакции обмена широко встречаются в органической химии и имеют большое значение как в деятельности человека так и в Природе. Рассмотрим некоторые виды этих реакций

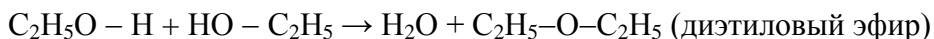
1. *Омыление (гидролиз) галогенопроизводных:*



2. *Взаимодействие спиртов с галогенопроизводными.*

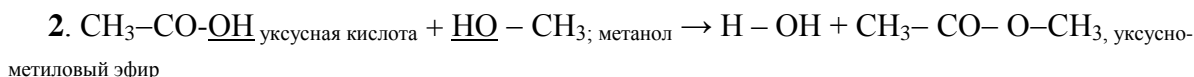


3. *Неполная (частичная) дегидратация спиртов.*



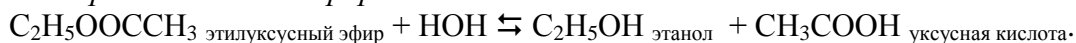
4. Реакция **этерификации** – взаимодействие кислоты и спирта с образованием сложного эфира.

Характеризуется схемами: (обе схемы характеризуют один и тот же процесс, но различаются формой записи)



Этерификация относится к реакциям нуклеофильного замещения и является обратным процессом. Карбоновые кислоты в карбоксильной группе содержат атом углерода в sp^2 -гибридном состоянии, который является электрофильным центром, так как связан с атомом кислорода, входящего в состав кароксидной группы «-COOH», который может атаковаться нуклеофильными реагентами, за счет чего группа OH замещается на другую нуклеофильную частицу, например остаток спирта (-OR).

5. *Гидролиз сложных эфиров.*



Разновидностью гидролиза сложных эфиров является взаимодействие жиров с водными растворами щелочей (омыление жиров), при которых получается глицерин и соли жирных кислот – **мыла**.

Задания для самостоятельной работы.

1. Различаются или нет реакции обмена в неорганической и органической химии; ответ обоснуйте.

2. Назовите наиболее распространенные виды реакций обмена в органической химии.

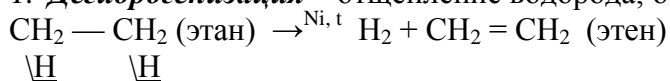
3. Чем омыление жиров отличается от гидролиза сложных эфиров.

4. Напишите две схемы реакции этерификации, покажите их различие и необходимость применения таких схем.

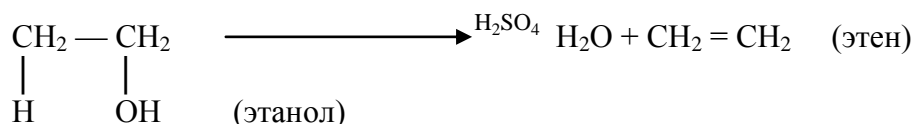
11.4. Реакции отщепления.

Реакции отщепления являются разновидностью реакций разложения, отличаясь от них только тем, что от молекулы органического соединения отщепляется молекула неорганического вещества; их типология зависит от того, какое вещество отщепляется.

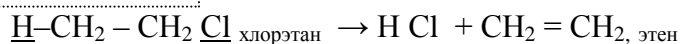
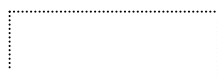
1. **Дегидрогенизация** – отщепление водорода; относится к ОВР.



2. **Полная дегидратация (внутримолекулярная)** (отщепление молекулы воды от одной молекулы органического вещества, например спирта)



3. **Дегалогенгидрирование** – отщепление молекулы галогеноводорода



Задания для самостоятельной работы.

1. Что общего, и в чем отличие реакций отщепления в органической химии от реакции разложения в неорганической; приведите примеры таких реакций.
2. Напишите уравнение реакции полной дегидратации этанола, поясните, является ли эта реакция окислительно-восстановительной.
3. Относится межмолекулярная дегидратация к реакциям отщепления?.

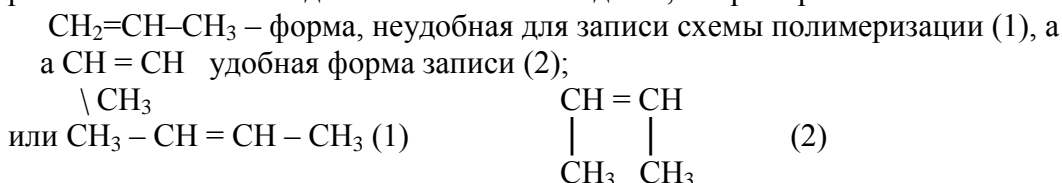
11.5. Реакции полимеризации.

Реакции полимеризации – процессы, при которых из низкомолекулярных веществ (**мономеров**) образуются молекулы высокомолекулярных веществ (**полимеров**).

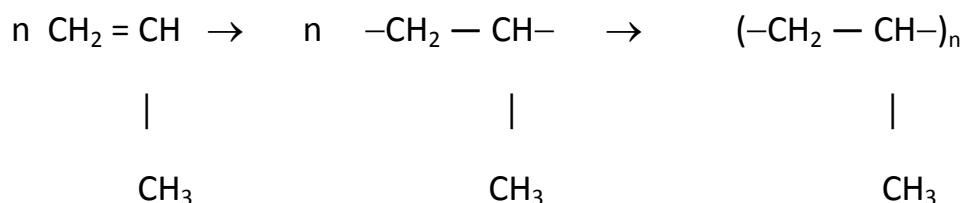
Процессы полимеризации многообразны, протекают по разным механизмам. Рассмотрим некоторые процессы, используя модельные схемы, удобные для понимания сути процессов, помня, что реальные механизмы могут быть разными в зависимости от условий проведения подобных реакций.

1. Полимеризация алкенов (олефинов).

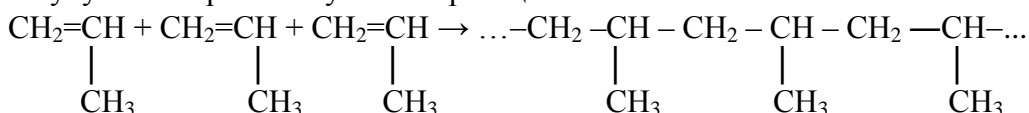
Характеризуя полимеризацию алкенов схемами, необходимо записать формулу олефина так, чтобы была выделена двойная связь на одной линии, а радикалы располагались или под этой линией или над ней, например:



Записывая схемы реакций полимеризации, условно считают, что в первой стадии молекула олефина превращается в двухвалентный радикал за счет разрыва двойной связи, а потом эти радикалы объединяются в молекулу полимера (механизм реакции полимеризации более сложен и бывает различным). Полимеризация протекает под действием температуры и катализаторов (ими могут быть перекисные соединения). Рассмотрим схему полимеризации на примере пропилена:

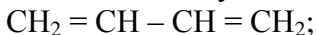


где **n** – **степень полимеризации**, т.е. число молекул мономера, образующих одну молекулу полимера. Схему полимеризации можно записать и так:



2. Полимеризация сопряженных диеновых углеводородов.

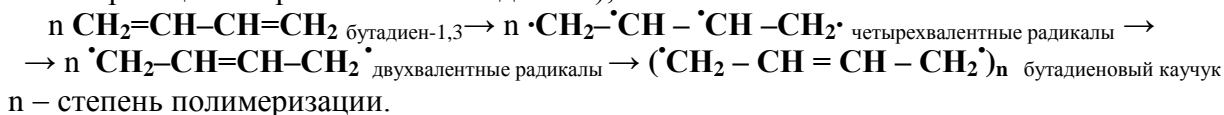
Необходимо уметь записывать схемы полимеризации бутадиена-1,3 (дивинила)



изопрена: CH₂ = C – CH = CH₂; и хлоропрена: CH₂ = CH – C = CH₂



Схемы полимеризации сопряженных диеновых углеводородов удобно представить в виде *трех* стадий. В *первой* стадии разрываются **все** двойные связи и возникают четырехвалентные радикалы. Они во *второй* стадии превращаются в двухвалентные радикалы, так как электроны у групп CH объединяются и образуют общую электронную пару. В *третьей* стадии двухвалентные радикалы соединяются и образуют молекулу полимера (механизм этой реакции иной, но данная схема облегчает понимание процесса полимеризации сопряженных алкандиенов);



Разновидностью реакций полимеризации являются реакции *сополимеризации*, т.е. процессы полимеризации, в которых участвуют несколько видов полимеров. Пример –со-полимеризация дивинила и стирола; образуется бутадиен-стирольный каучук:



Примечание: при записи схем реакций знаком «•» обозначают неспаренный электрон, т.е. незавершенную электронную пару; часто ее обозначают знаком «—», что не совсем правильно, так как так обозначают химическую связь

Реакции полимеризации широко используют для получения полимеров (смол).

Задания для самостоятельной работы.

1. В чем состоит главная особенность реакций полимеризации?
2. Можно ли считать полимеризацию разновидностью реакций соединения?
3. Запишите схему реакции полимеризации бутена-2.

11.6. Реакции поликонденсации.

Процессы, в результате, которых из мономеров получаются полимеры и низкомолекулярные побочные продукты называются **реакциями поликонденсации**. К ним относятся

получение фенолформальдегидных смол из формальдегида и фенола. Из фенола и формальдегида можно получить смолы различного состава в зависимости от соотношения компонентов и реакции среды.

В избытке фенола в слабокислой среде получают *новолачные смолы*.

Схема этого процесса: схему вставить!!!!

Этот процесс идет по стадиям:

В *первой* стадии водород из ортоположения молекулы фенола переходит к кислороду карбонильной группы формальдегида и два радикала объединяются в молекулу спиртофенола, т.е. образуется **продукт 1**.

Во *второй* стадии **продукт 1** взаимодействует с молекулой фенола за счет водорода ортоположения молекулы фенола с гидроксидной группы, связанной с радикалом CH_2 спиртофенола при этом образуется **продукт 2** и вода.

В *третьей* стадии продукт 2 реагирует с формальдегидом подобно фенолу, образуя **продукт 3**. В *четвертой* стадии продукт 3 взаимодействует с молекулой фенола, подобно продукту 1, при этом образуется **продукт 4** и вода и т.д.

В избытке формальдегида возможно получение резольной смолы. В общем виде схему этой реакции можно записать так:

Вставить схему!!!

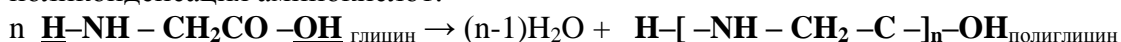
Новолачные и резольные фенолформальдегидные смолы являются термопластичными смолами, т.е. при нагревании они размягчаются, могут менять форму и сохранять ее после охлаждения; это полимеры линейной структуры, двухмерны, имеют относительно небольшую молярную массу.

Получение *резитных и резитольных смол*

Если процесс поликонденсации альдегида и фенола вести в избытке альдегида при наличии щелочей (катализатор), то возможно образование резитольных и резитных смол. Эти смолы являются полимерами трехмерной, пространственной структуры, их молярная масса значительно больше, чем у новолачных и резольных смол, поэтому они терморезистивны, т.е. при нагревании не расплавляются, не меняют свою форму, а при сильном нагревании разлагаются (терморезистивность). Резитольная смола в отличие от резитной имеет меньшую молярную массу.

Процесс идет по схеме – вставить схему!!!

Есть процессы, в которых в поликонденсации участвует одно вещество; к ним относят поликонденсацию аминокислот:



Задания для самостоятельной работы.

1. Поясните, чем реакции поликонденсации отличаются от реакций полимеризации.
2. Поясните, можно или нет, реакции поликонденсации отнести к реакциям обмена; ответ обоснуйте.

3. Приведите пример использования реакций поликонденсации человеком.

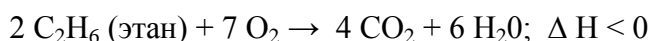
11.7. Реакции окисления органических веществ молекулярным кислородом или в составе различных окислителей.

Окисление кислородом в разных формах является формой разнообразных окислительно-восстановительных реакций и играет большую роль в химии органических соединений. Рассмотрим некоторые разновидности этих процессов.

1. *Взаимодействие O₂ с органическими веществами* – образуется углекислого газа, вода и другие вещества (полное окисление) с разной кинетикой:

1.1*. Реакция протекает в форме взрыва: вся реагирующая система одновременно вступает в реакцию, при этом выделяется много энергии за очень короткий промежуток времени;

1.2*. Горение: процесс характеризуется относительно большой скоростью, возникает пламя, длительность процесса значительно больше, чем при взрыве, но она относительно велика (значительно меньше, чем при взрыве, но значительно больше, чем при медленном окислении)



1.3*. Медленное окисление: процесс протекает очень медленно, количество энергии (тепловой, ли световой) за единицу времени выделяется мало (при окислении одного моль органического вещества выделяется одинаковое количество энергии и при взрыве, и при горении и при медленном окислении, если при этом во всех процессах получаются одинаковые продукты, например при полном окислении). В аэробных организмах (им для реализации жизнедеятельности необходим кислород) в процессах дыхания окисляется глюкоза: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}; \Delta H < 0$

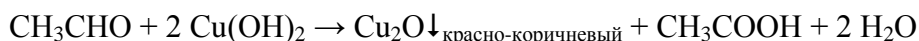
2. Окисление в «мягких» условиях, т.е. органические вещества окисляются кислородсодержащими окислителями при небольшом нагревании. Различают несколько разновидностей подобных реакций. Рассмотрим некоторые из них.

2.1*. Реакция серебряного зеркала; применяют аммиачный раствор оксида серебра(I); при этой реакции на чистой стеклянной поверхности образуется зеркальный слой серебра, отсюда и название реакции. Схемы реакций:

2.1*.1. CH_3CHO (этаналь) + Ag_2O (аммиачный раствор) $\rightarrow 2 \text{Ag}\downarrow + \text{CH}_3\text{COOH}$ (уксусная кислота)

2.1*.2. $\text{CH}_3\text{CHO} + 2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ гидроксид диаминоаргентата (I) + $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Ag}\downarrow + \text{CH}_3\text{COONH}_4$; ацетат аммония + $3 \text{NH}_4\text{OH}$ гидроксид аммония

2.2*. Окисление гидроксидом меди(II)



3. *Окисление непредельных органических веществ* (алкенов, алкинов, и др.) перманганатом калия (обычная температура):



4. *Окисление спиртов* (в парах) раскаленным оксидом меди(II)



И другие разновидности таких процессов.

Задания для самостоятельной работы.

1. Назовите разновидности процессов окисления органических веществ молекулярным кислородом исходя из скоростей их протекания; приведите примеры.

2. В чем состоит особенность реакций окисления в «мягких условиях»?

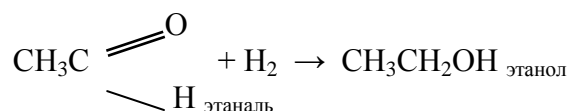
3. Напишите и уравняйте схему окисления этена манганатом калия.

11.8. Реакции восстановления органических веществ и другие разновидности процессов в органической химии.

1. Реакции восстановления органических веществ водородом.

К реакциям восстановления можно отнести гидрогенизацию, но в данном случае рассматриваются специфические особенности реакций восстановления веществ, содержащих карбонильную группу (альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты) или нитро- или нитрозогруппу (нитро- нитрозосоединения и др.)

1.1*. Восстановление альдегидов водородом:

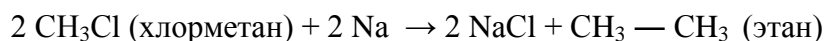


1.2*. **Реакция Зинина** – восстановление нитросоединений атомарным водородом (атомами водорода в момент, их выделения – $\text{H}_{\text{ат}}$); реакция открыта русским химиком Н.Н. Зининым; рассматривается на примере получения анилина:

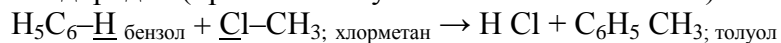


2. Некоторые «именные» виды реакций

2.1*. **Реакция Вюрца** – взаимодействие галогенопроизводных алканов с металлическим натрием (способ получения алканов):



2.2*. **Реакция Фриделя-Крафтса** – взаимодействие бензола с галогенопроизводными углеводородов (при этом получают гомологи бензола).



Органические вещества характеризуются другими реакциями, носящими имя ученых, их открывших (в этом пособии не рассматриваются).

11.9. Взаимосвязь классов органических соединений (генетическая связь)

Генетическая связь классов органических веществ состоит в том, что, используя вещества одного класса соединений можно получить вещества, принадлежащие к другому классу соединений. Взаимосвязь классов органических веществ можно выразить различными схемами, которые Ниже приведены. некоторые общие схемы взаимосвязи органических веществ, а также наиболее важные частные схемы.

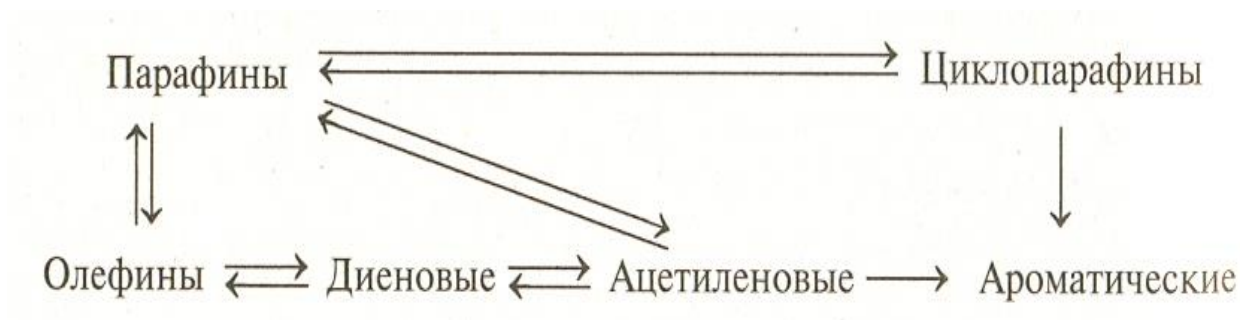


Схема 11.3. Взаимосвязи различных классов углеводородов

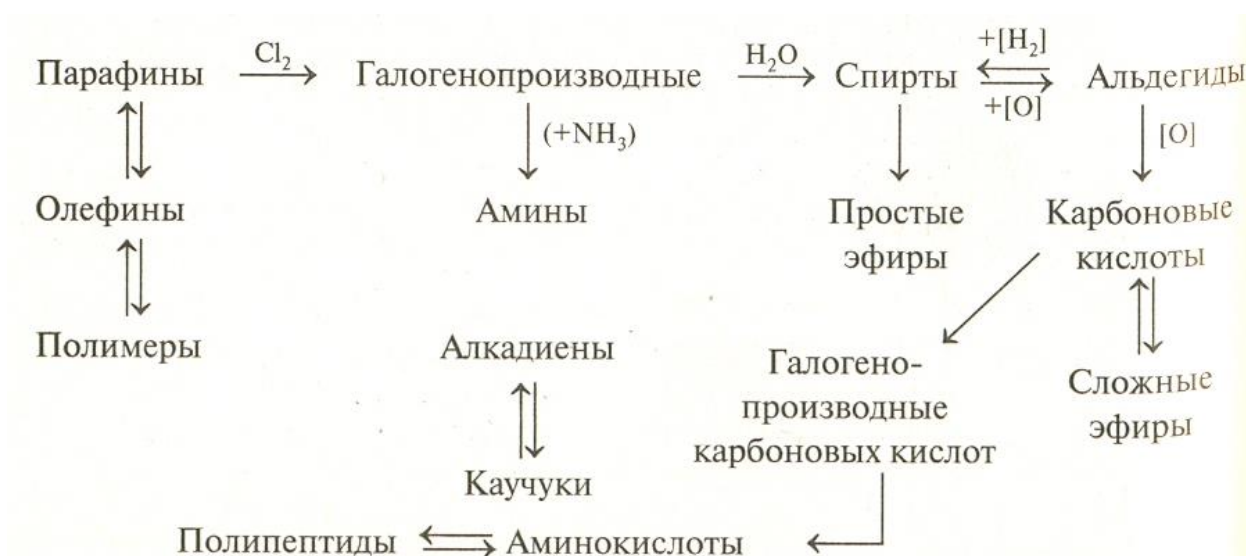


Схема 11.4. Общая взаимосвязь классов органических веществ

В схемах 1...4 (частные превращения; см. схему 11...) каждое превращение можно осуществить *только в одну стадию*. В заданиях часто предлагается осуществление превращений в несколько стадий (желательно наименьшее их число). Приведем примеры таких превращений (нумерация частных превращений едина).

- Из пропанола-1 получите пропанол-2.
- Из пропана и других веществ получите триглицерид масляной кислоты.
- Из метана получите уксусно-бутиловый эфир, используя минимум дополнительных веществ и минимальное число стадий.

8. Из метана и других веществ получите три дипептида, образованных глицином и аланином (через минимальное число стадий).
9. Можно ли из пропана получить пропанол-1 и пропанол-2? (обоснуйте)
10. Из метана получите дивиниловый каучук.
11. Из метана получите бутадиенстирольный каучук.
12. Из метана других веществ получите полиглицин.

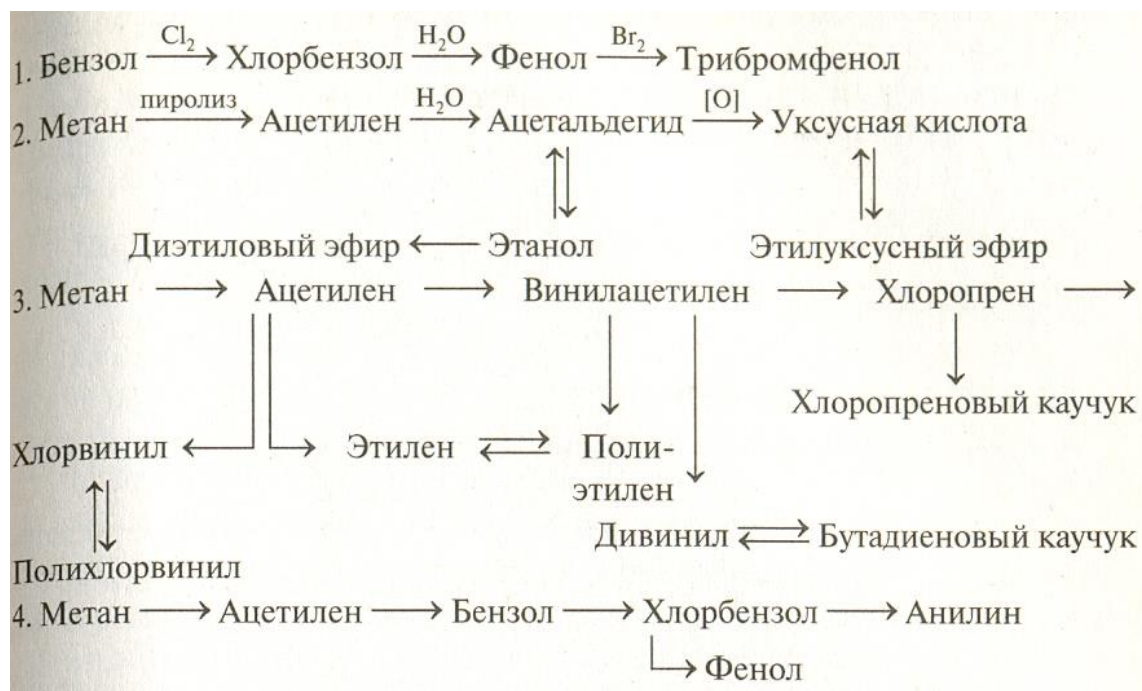


Схема 11.5. Частные превращения органических веществ

Схем частных превращений существует бесконечное множество. Для составления таких схем необходимо знание свойств конкретных соединений и общих закономерностей взаимосвязи классов органических веществ.

Задания для самостоятельной работы.

1. Составьте общую схему взаимосвязи алканов, алкенов, Аренов, алкинов, циклоалканов и алкандиенов.
2. Составьте стехиометрическую схему получения дивинилового каучука из углерода (минимальным числом стадий) и запишите соответствующие схемы реакций.
3. Напишите уравнения реакций, характеризующих частные превращения схем 1-4 из раздела 12.9.2.