

Сравнительная сила кислот:

1. карбоновые
кислоты $R-COOH$

2. фенолы $Ar-OH$

3. тиолы $R-SH$

4. многоатомные
спирты $HO-CH_2-CH_2-OH$

5. одноатомные
спирты $R-OH$

6. амины $R-NH_2$

Сни
жен
ие
сил
ы
кис
лот

реагенты
 $NaOH, Cu(OH)_2, Na$

«

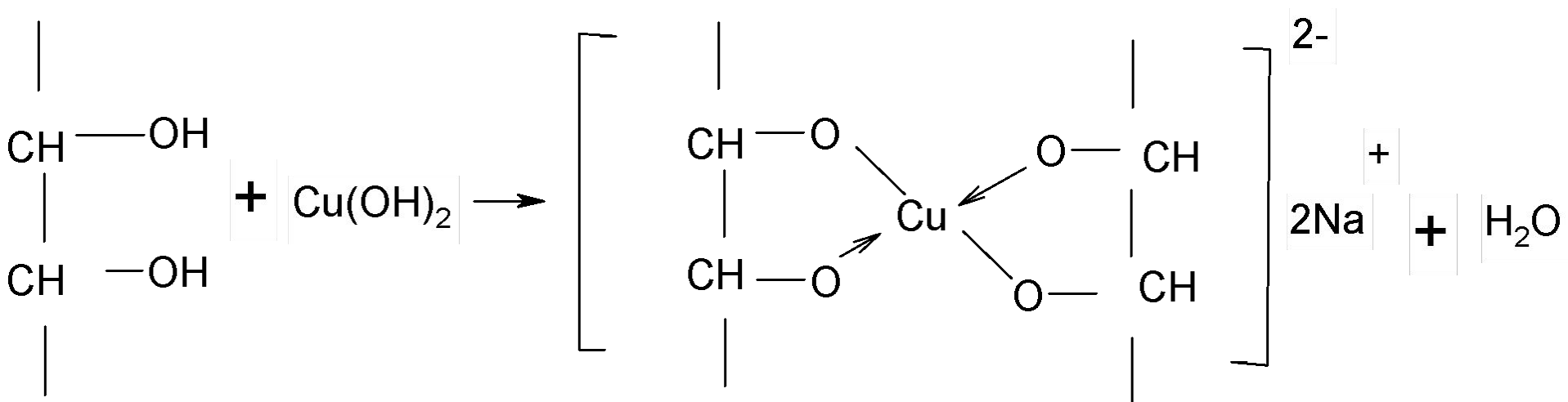
«

$Cu(OH)_2, Na$

Na

-

Кислотные свойства многоатомных спиртов



диол-1,2

**хелатный комплекс
синий раствор**

**Основания Брёнстеда - акцепторы
протона**



основание сопряженная кислота

**анионы более сильные основания,
чем молекулы**

Сравнительная сила основных центров:

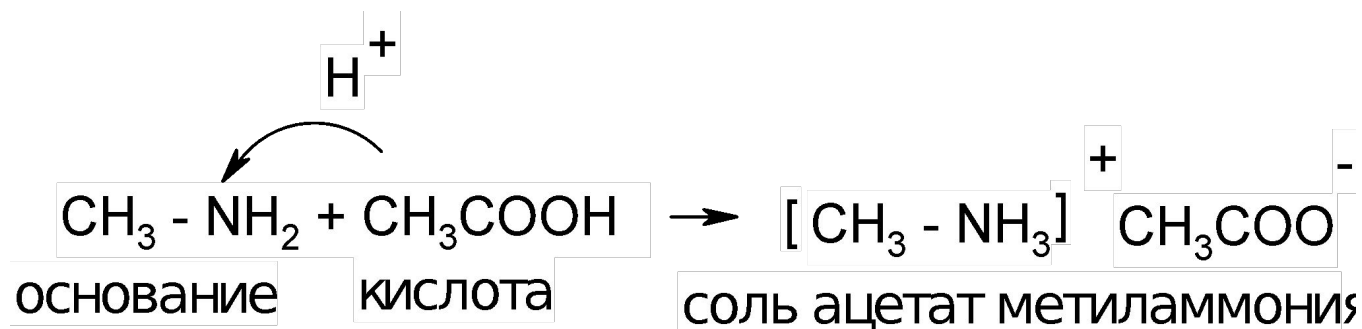
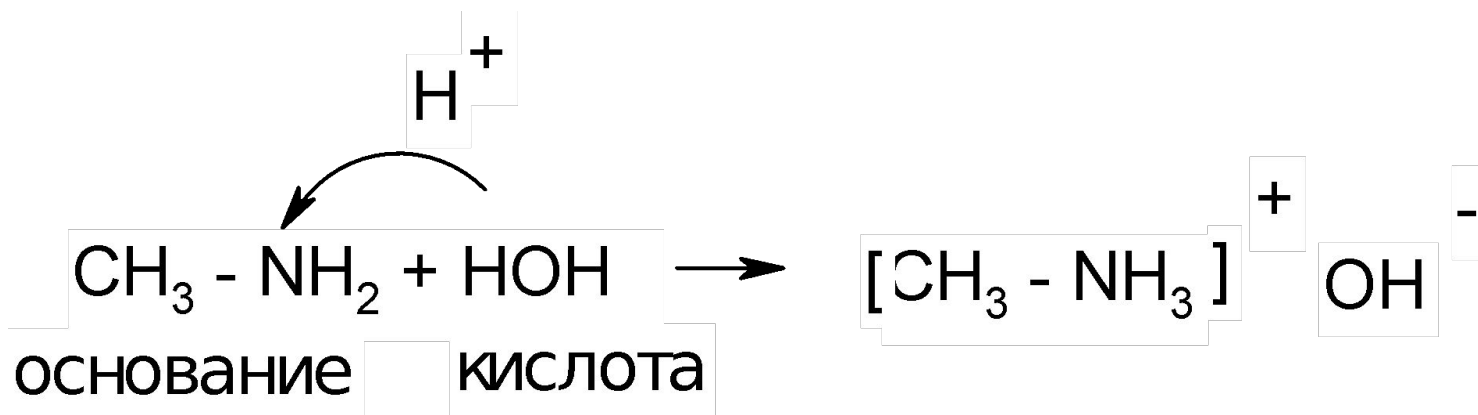
N > O > S > π -связь

Э.Д. усиливают основность

Примеры:



Основные свойства аминов



ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР), сопровождаются переносом электронов от одной частицы к другой и изменением степени окисления.

Стандартный восстановительный потенциал ϕ^0

$$2\text{H}^+/\text{H}_2 \quad \phi^0 = 0\text{V}$$

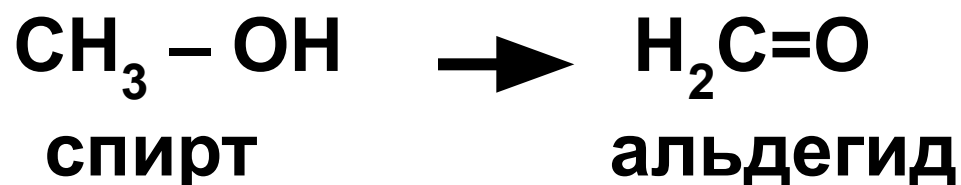
Нормальный восстановительный потенциал ϕ_0'

$$2\text{H}^+/\text{H}_2 \quad \phi_0' = -0,42\text{V}$$

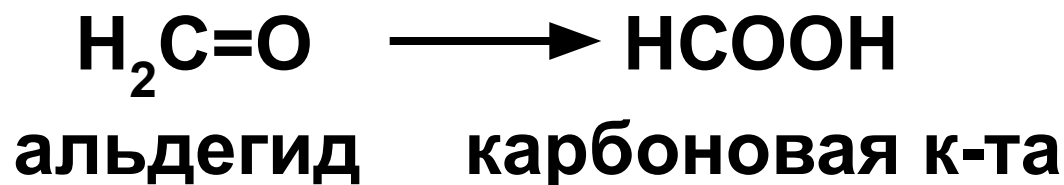
Виды биохимических окислительно- восстановительных процессов:

- 1. ФЕРМЕНТАТИВНЫЕ**
- 2. СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫЕ**

**1А. дегидрогеназное окисление -
уменьшение числа атомов **водорода** в
молекуле**

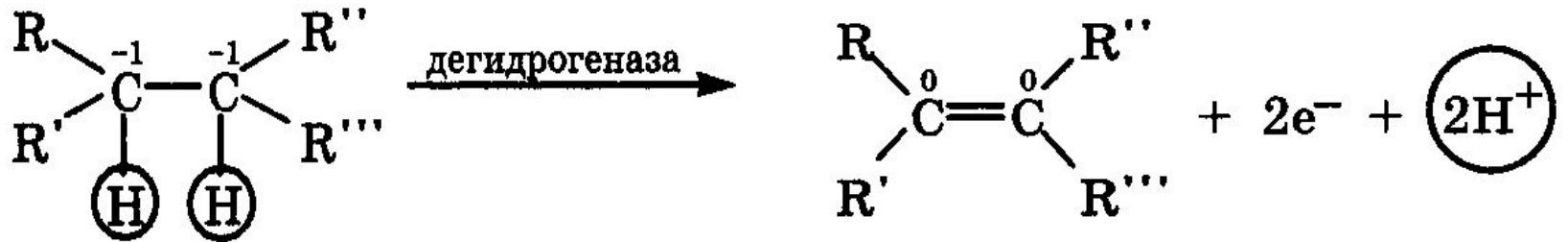


**1Б. Оксигеназное окисление – увеличение числа
атомов **кислорода** в молекуле**

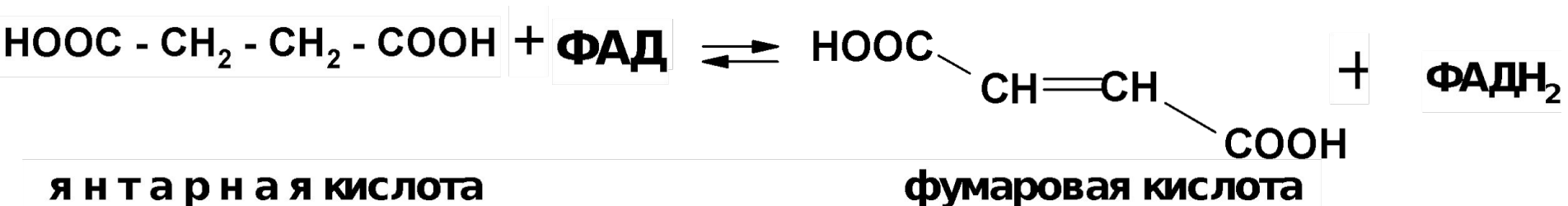


**Окислительно-
восстановительные
реакции основных
классов
органических
соединений**

1.Алканы

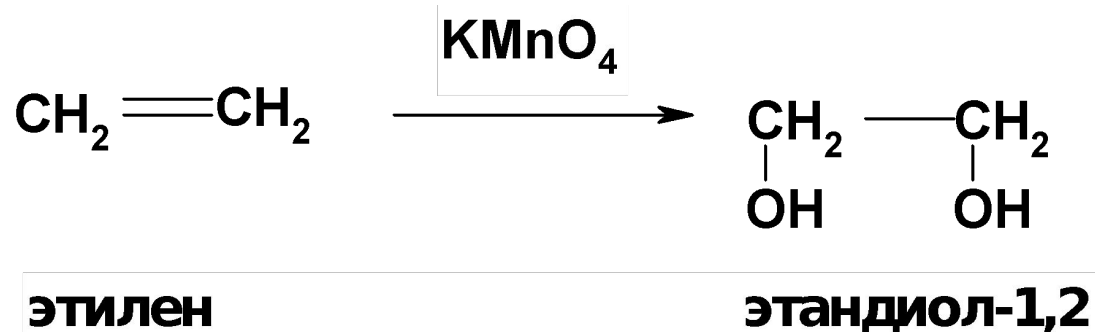


Окислитель кофермент ФАД

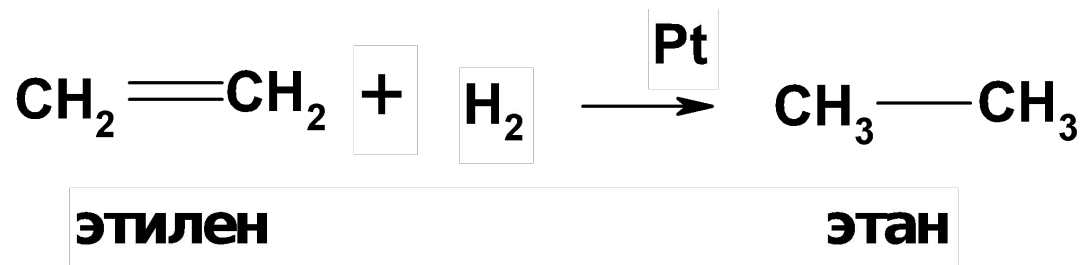


2. Алкены

а) окисление



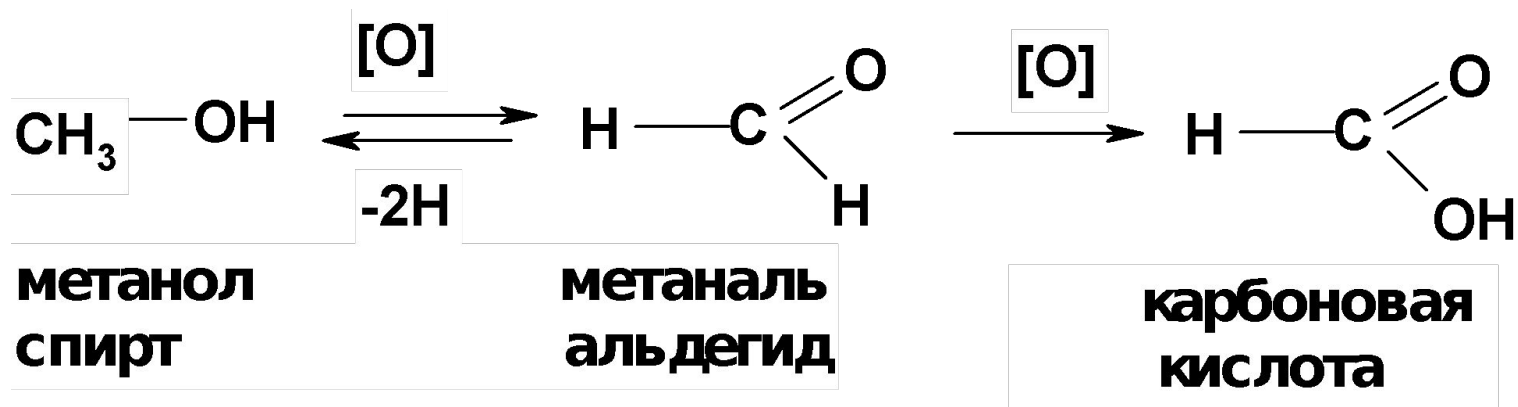
б) восстановление



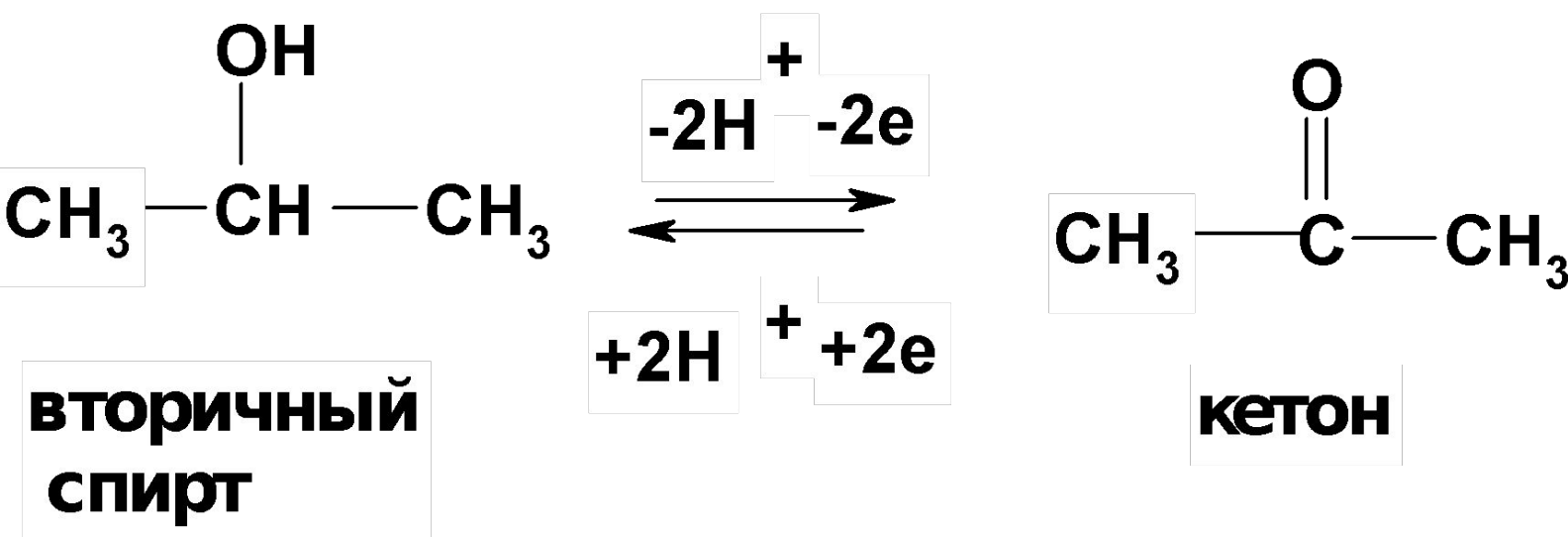
3. Спирты

окислители НАД⁺, K₂Cr₂O₇, t; CuO

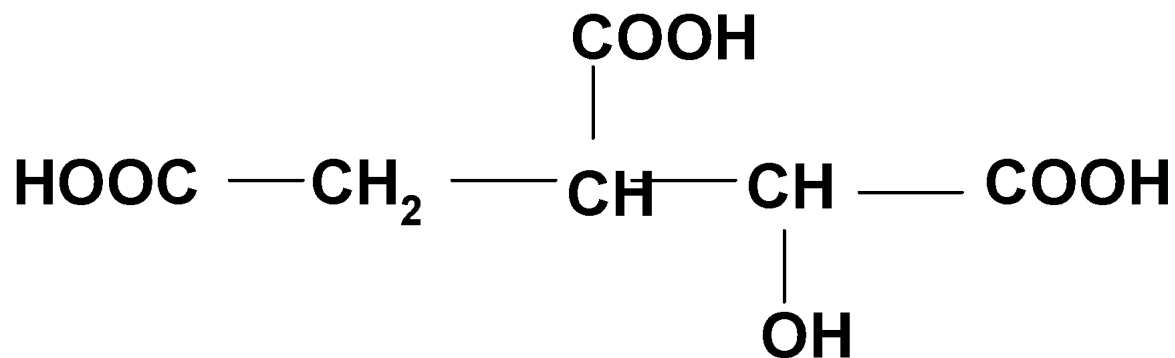
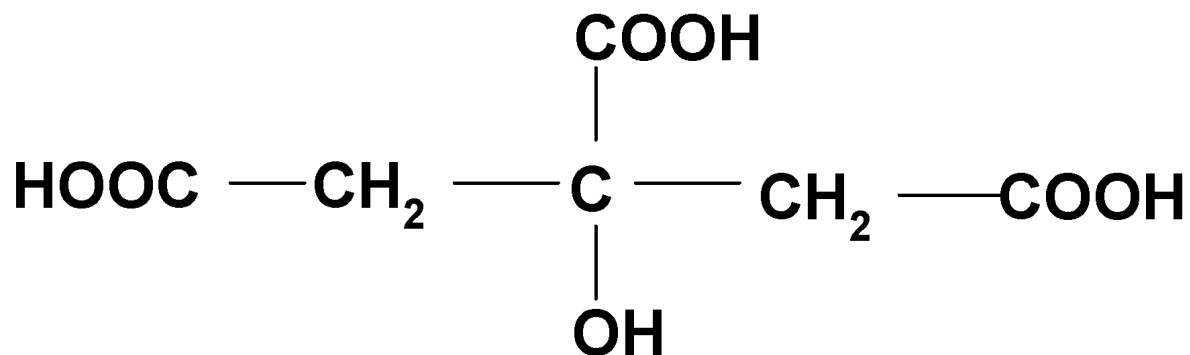
- 1) Метанол и первичные спирты обратимо окисляются до альдегидов, которые легко окисляются в карбоновые кислоты.



Вторичные спирты ОКИСЛЯЮТСЯ ДО КЕТОНОВ

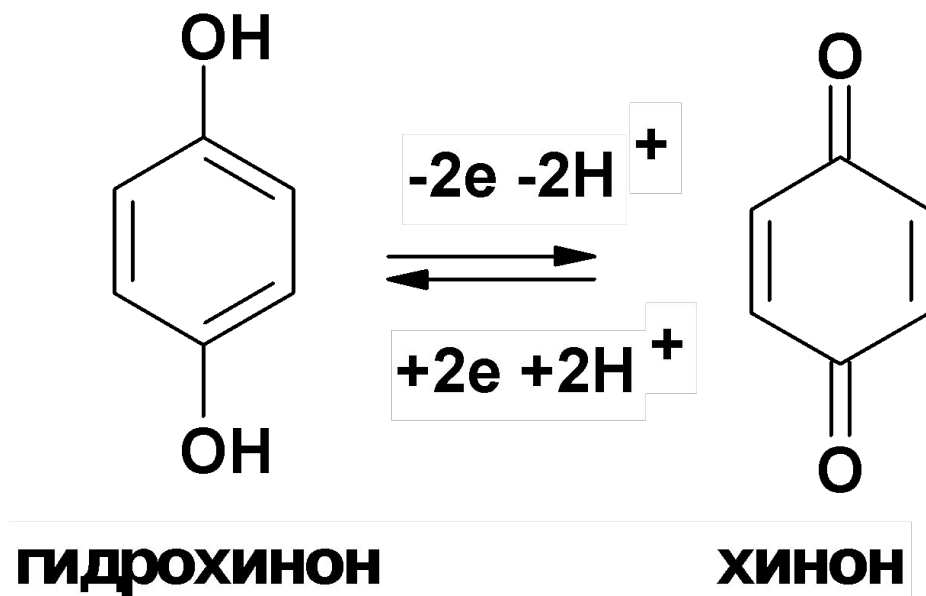


Третичные спирты устойчивы к окислению



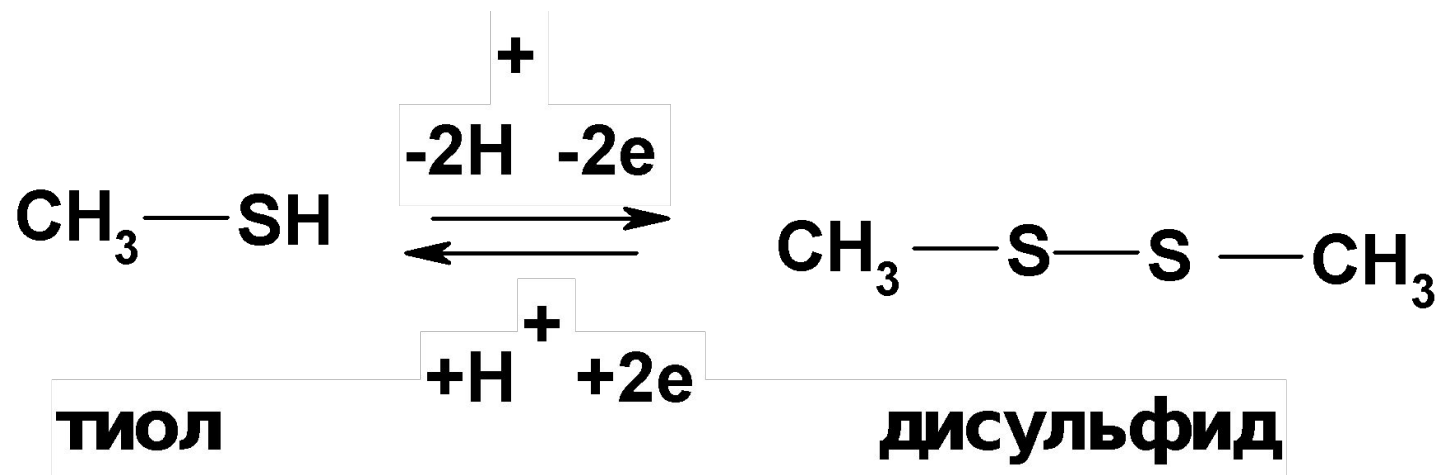
4. Фенолы

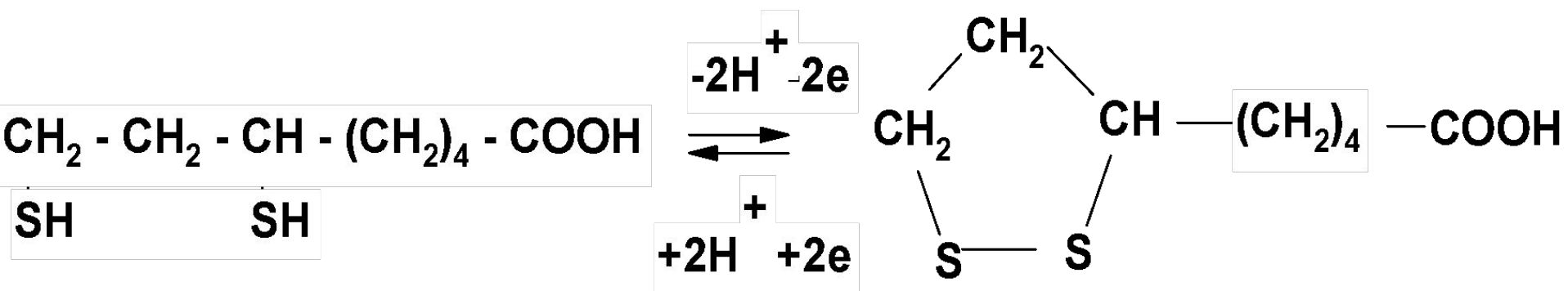
Обратимо окисляются в хиноны



5. Тиолы

Обратимо окисляются до дисульфидов.



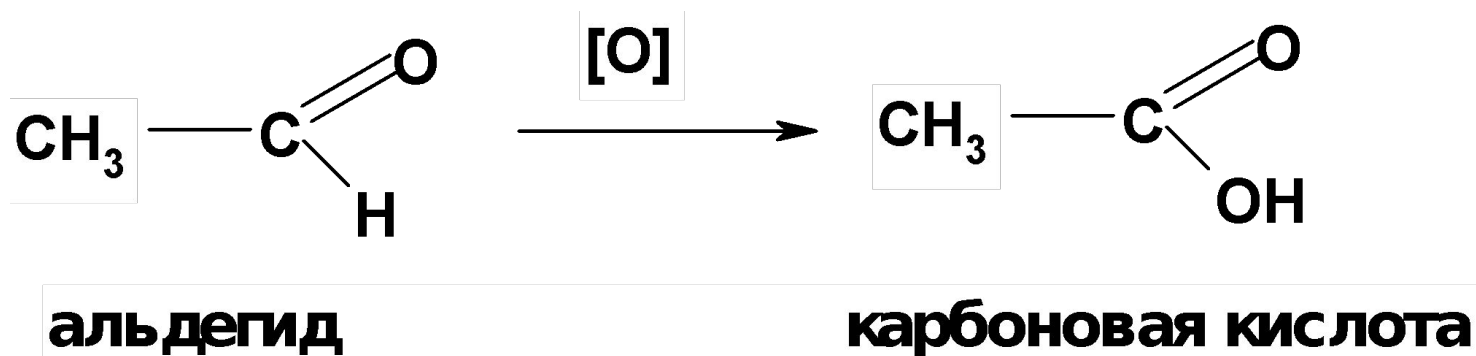


**дигидролипоевая
кислота**

липоевая кислота

6. Карбонильные соединения

Альдегиды окисляются до карбоновых кислот. Кетоны устойчивы к окислению.



Окислители in vitro:

$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$, t;

$\text{Cu}(\text{OH})_2$, t

и другие

Альдегиды и кетоны восстанавливаются в спирты. Альдегиды в первичные, кетоны во вторичные спирты



Восстановитель кофермент НАДН

II. Характерные реакции органических соединений

Основные понятия

Субстрат – вещество, у которого происходит **разрыв связи у атома углерода**. Определяет тип реакции

Реагент – вещество (частица), атакующая субстрат (радикал, электрофил, нуклеофил). Определяет механизм реакции.

Образование реагентов

А. радикалы



гомолитический
разрыв связи

свободные
радикалы

Радикал (свободный радикал)

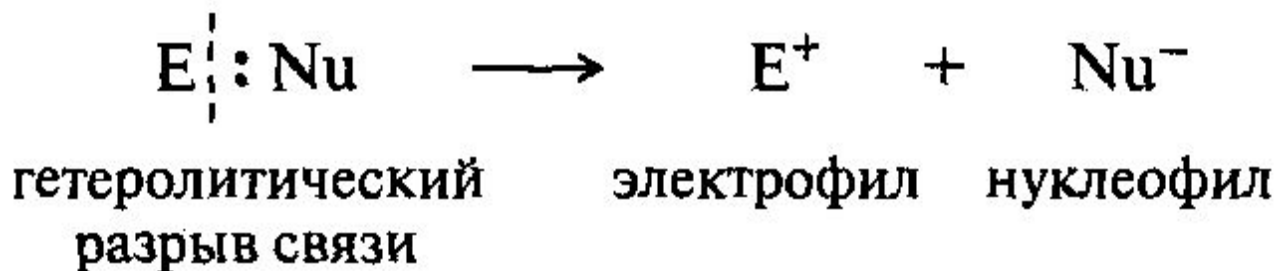
R – частица с неспаренным электроном:



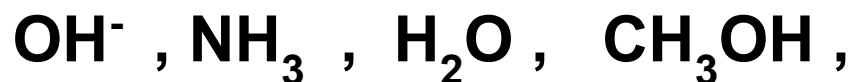
Определяет радикальный (цепной) механизм реакции.

В организме идут процессы пероксидного окисления

Б. нуклеофилы и электрофилы



- **Нуклеофил** –реагент с целым или частичным отрицательным зарядом (анион или молекула), содержит неподеленную электронную пару:

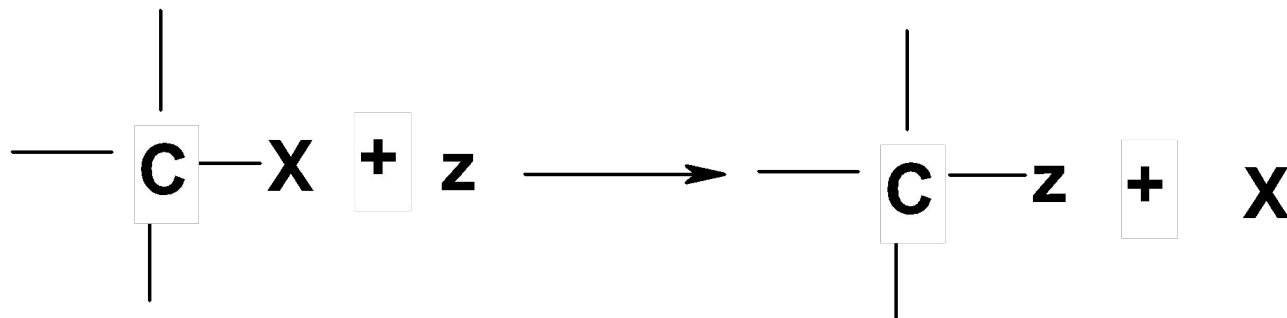


Электрофил - реагент с целым или частичным положительным зарядом (катион или молекула):



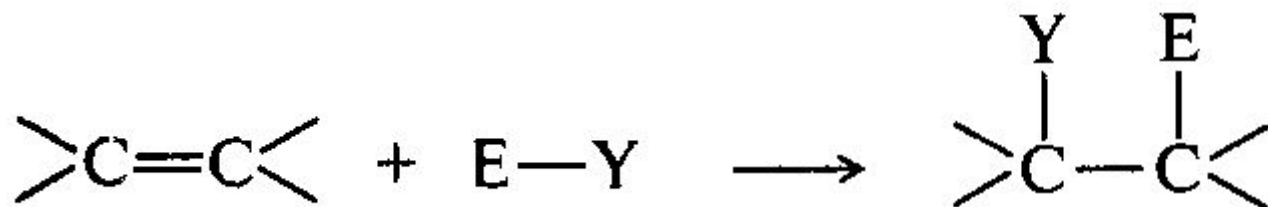
Типы реакций:

1. замещение S



характерны для насыщенных,
ароматических, *p*, π -сопряженных соединений

2. присоединение А



характерны для ненасыщенных соединений, содержащих π-связи и малых циклов (циклопропан, циклобутан)

3. элиминирование E реакция, обратная присоединению



**характерны для спиртов, галогеналканов,
аминов.**

Характерные реакции основных классов органических соединений

	Радикальное R	Нуклеофильное N	Электрофильное E
Замещение S	S_R	S_N	S_E
Присоединение A	A_R	A_N	A_E

Характерные реакции основных классов органических соединений

	Радикальное R	Нуклеофильное N	Электрофильное E
Замещение S	S_R Алканы, циклоалканы	S_N	S_E
Присоединение A	A_R	A_N	A_E

Характерные реакции основных классов органических соединений

	Радикальное R	Нуклеофильное N	Электрофильное E
Замещение S	S_R Алканы, циклоалканы	S_N	S_E
Присоединение A	A_R	A_N	A_E Алкены, алкины, диены, малые циклоалканы

Характерные реакции основных классов органических соединений

	Радикальное R	Нуклеофильное N	Электрофильное E
Замещение S	S_R Алканы, циклоалканы	S_N Галогеналканы, спирты,	S_E
Присоединение A	A_R	A_N	A_E Алкены, алкины, диены, малые циклоалканы

Характерные реакции основных классов органических соединений

	Радикальное R	Нуклеофильное N	Электрофильное E
Замещение S	S_R Алканы, циклоалканы	S_N Галогеналканы, спирты,	S_E
Присоединение A	A_R	A_N Альдегиды, кетоны	A_E Алкены, алкины, диены, малые циклоалканы

Характерные реакции основных классов органических соединений

	Радикальное R	Нуклеофильное N	Электрофильное E
Замещение S	S_R Алканы, циклоалканы	S_N Галогеналканы, спирты, карбоновые кислоты и их ф. производные	S_E
Присоединение A	A_R	A_N Альдегиды, кетоны	A_E Алкены, алкины, диены, малые циклоалканы

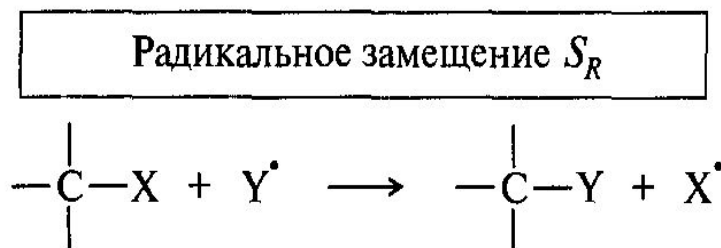
Характерные реакции основных классов органических соединений

	Радикальное R	Нуклеофильное N	Электрофильное E
Замещение S	S_R Алканы, циклоалканы	S_N Галогеналканы, спирты, карбоновые кислоты и их ф. производные	S_E ароматические
Присоединение A	A_R	A_N Альдегиды, кетоны	A_E Алкены, алкины, диены, малые циклоалканы

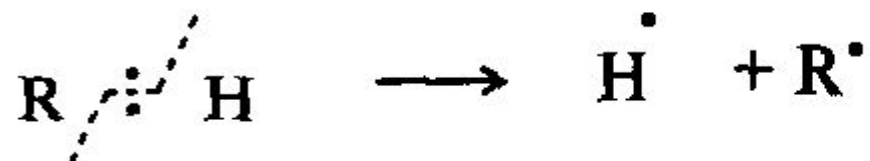
Электронодоноры активизируют
субстрат в реакциях S_E , A_E

Электроноакцепторы активизируют
субстрат в реакциях S_N , A_N .

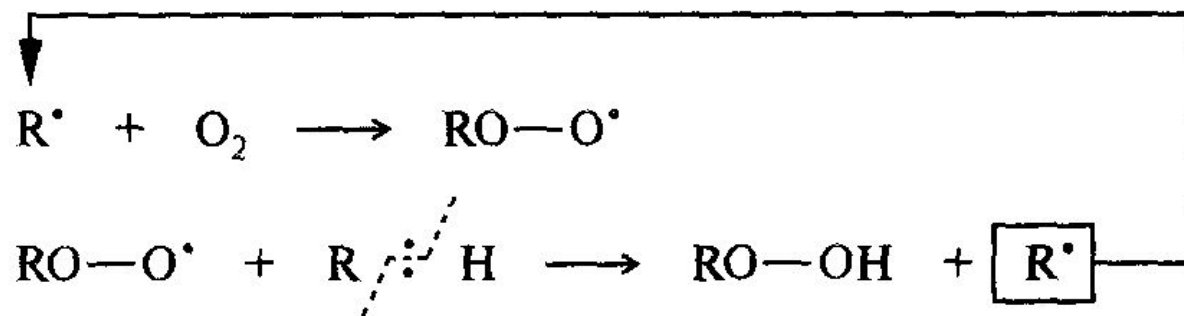
**Алканы и циклоалканы S_R ,
радикальное замещение.
Цепной механизм реакций
(стр.118-121 Тюкавкина)**



- Инициирование цепи



- Рост цепи



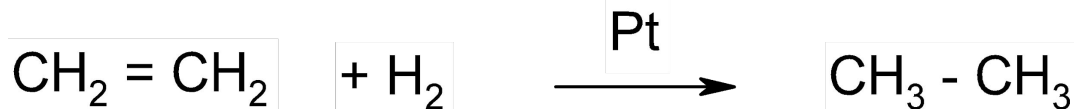
- Обрыв цепи



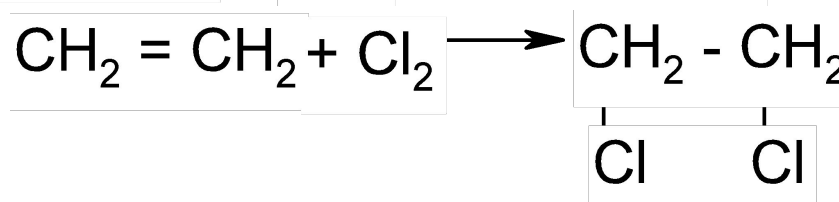
Алкены A_E , электрофильное присоединение

(стр.123-135 Тюкавкина)

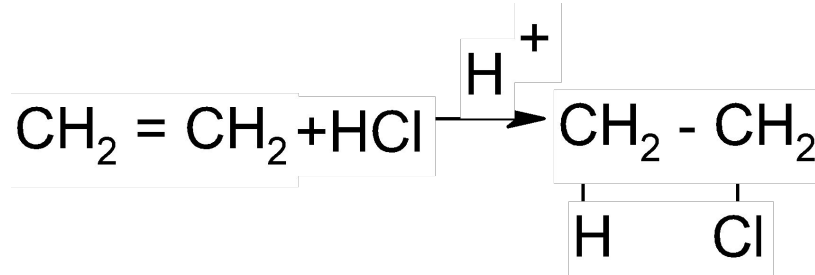
Гидрирование



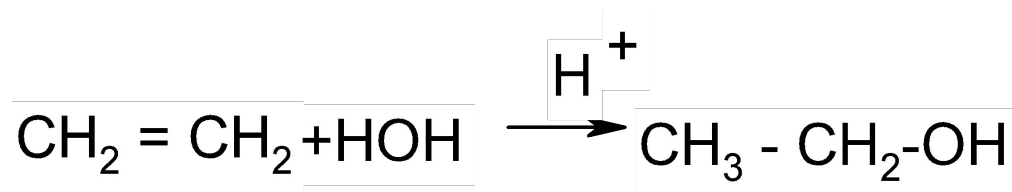
Галогенирование



Гидрогалогенирование

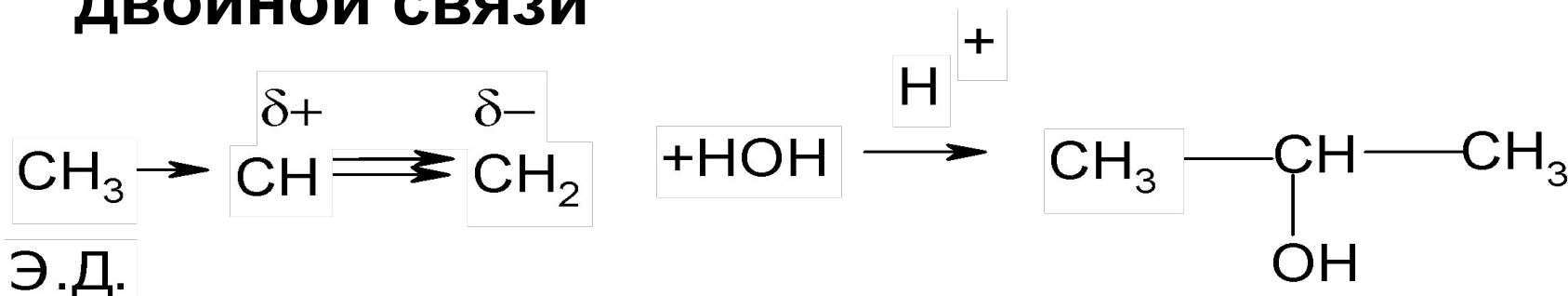


Гидратация

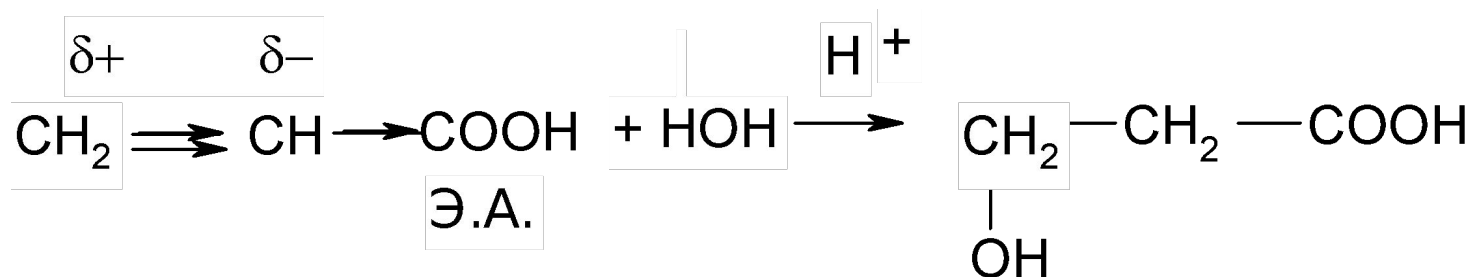


правило Марковникова

- В несимметричных алкенах водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи

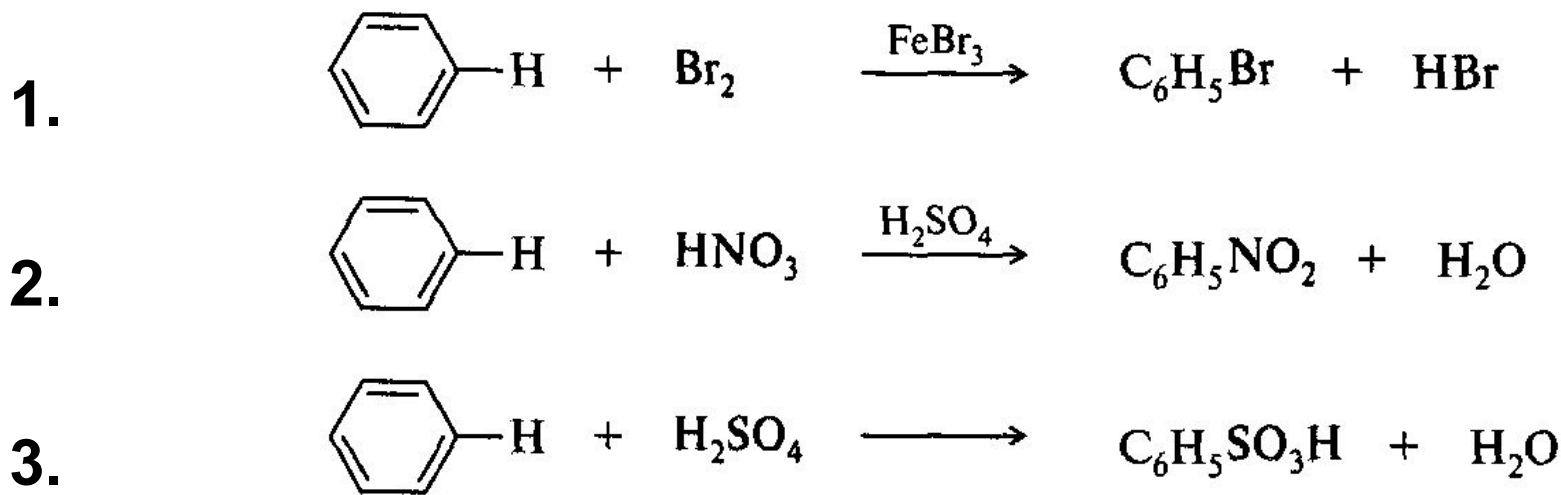


- Исключение, если при двойной связи имеется Э.А. или реакция идет по свободнорадикальному механизму



Ароматические соединения S_E , электрофильное замещение

(стр.135-144, Н.А. Тюкавкина)



1. Галогенирование
2. Нитрование
3. Сульфирование

Э.Д.- активируют
Э.А.- дезактивируют реакцию

Ориентирующее действие заместителей в бензольном кольце

Заместители (ориентанты) **I рода** направляют атаку электрофила в **орто-** и **пара-**положения (2,4,6).

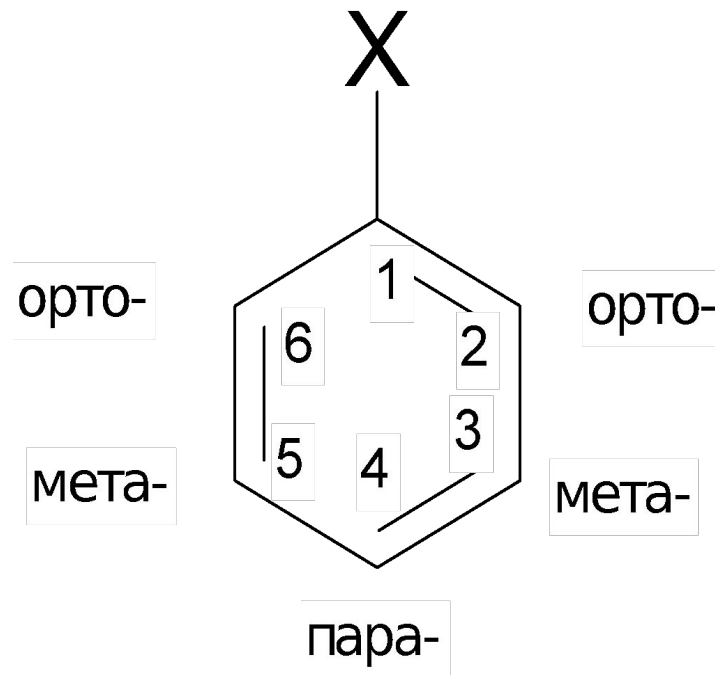
Примеры:

-OH, -NH₂, -Hal, -CH₃.

Заместители **II рода** направляют атаку электрофила в **мета-**положение (3 или 5).

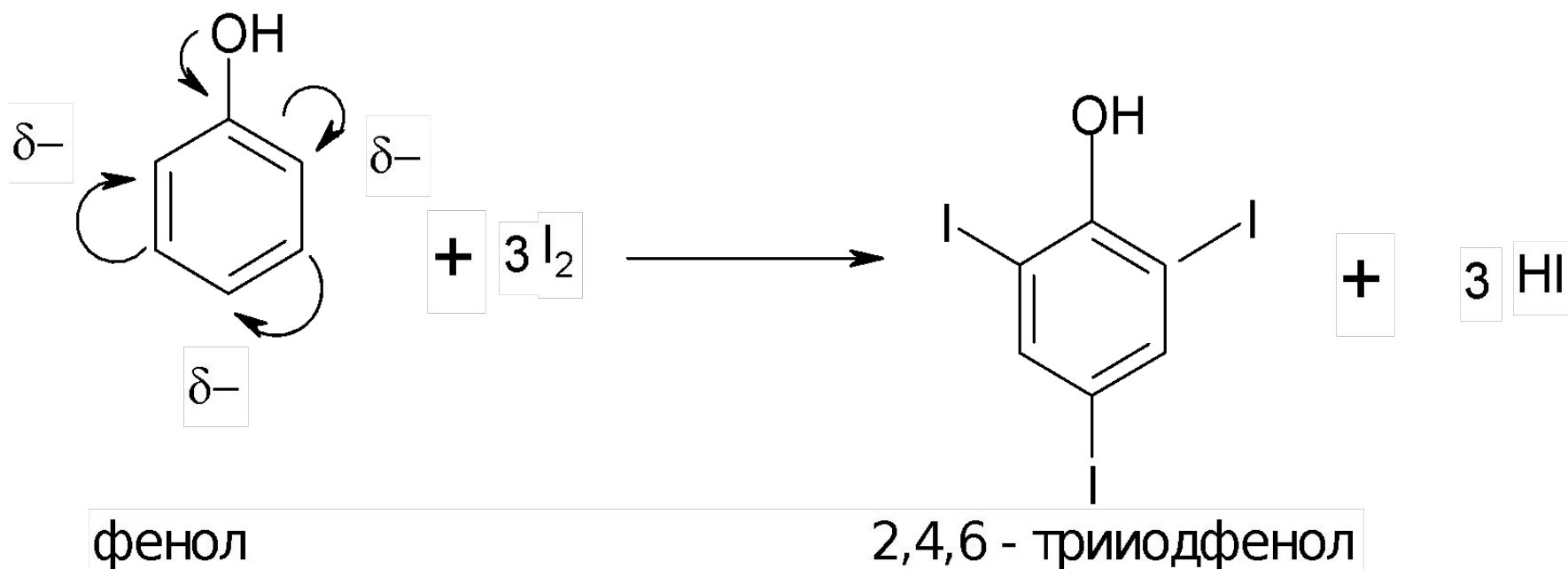
Примеры:

-COOH, -CHO, -SO₃H, -NO₂.

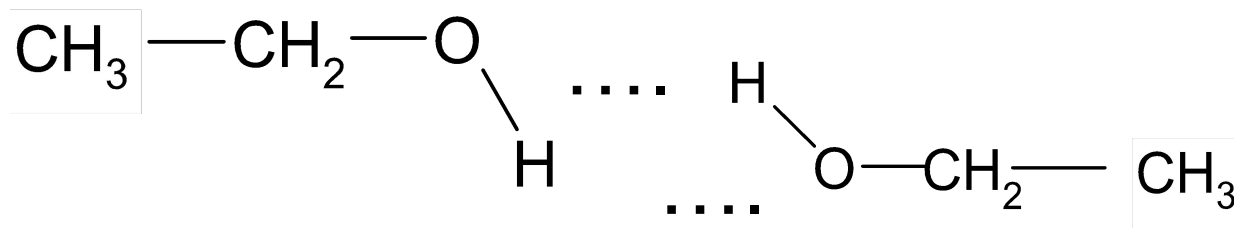


**Пример: галогенирование фенола идет
очень активно в несколько положений,
гидроксил- сильный Э.Д.**

**Образуется 2,4,6-трииодфенол, гидроксил –
ориентант I рода.**

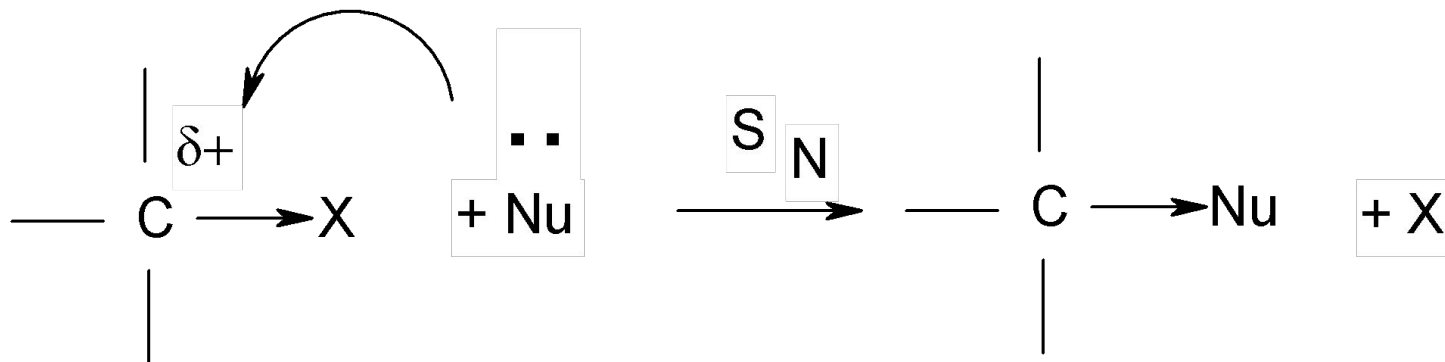


Спирты



водородные связи

Реакции нуклеофильного замещения S_N у насыщенного атома углерода.



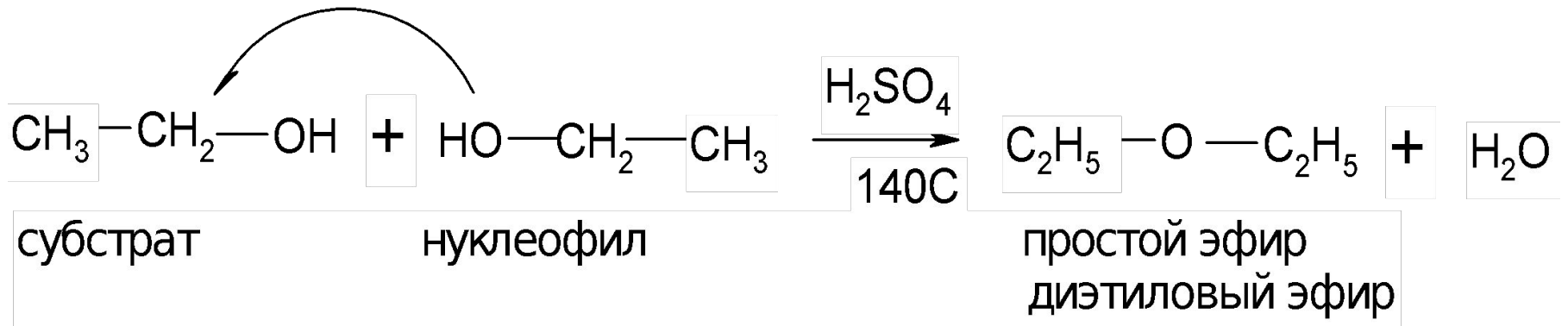
**Спирты, простые эфиры, тиолы, сульфиды,
алифатические амины**

Характерные химические реакции спиртов

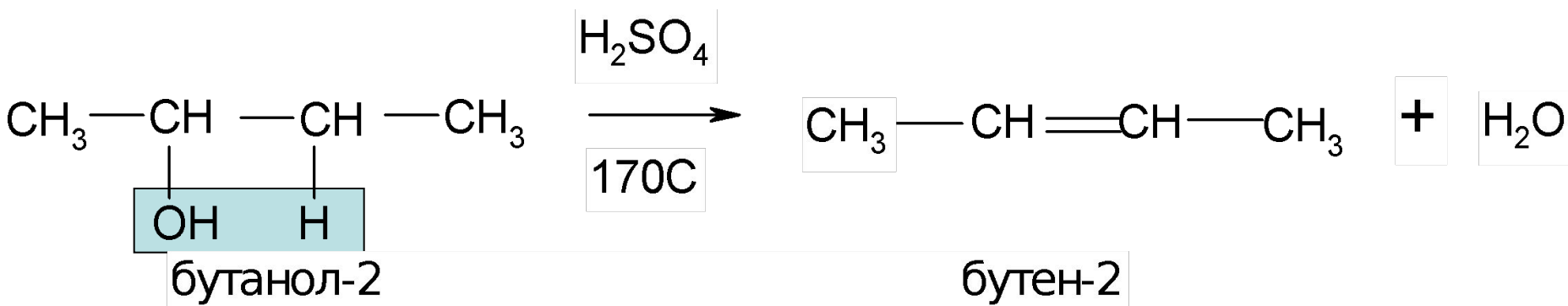
1. Нуклеофильное замещение S_N

А.Спирты и субстраты и нуклеофилы. (О-алкилирование)

Пример: межмолекулярная дегидратация



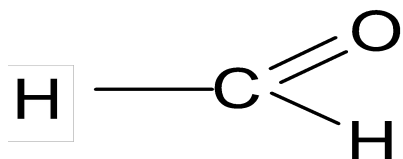
2. Внутримолекулярная дегидратация, E



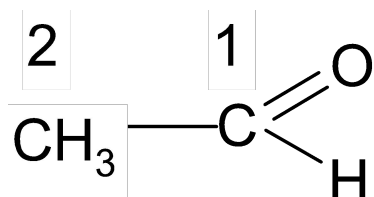
**правило Зайцева: водород отщепляется от
менее гидрогенизированного
атома углерода**

Карбонильные соединения: альдегиды и кетоны

- Альдегиды

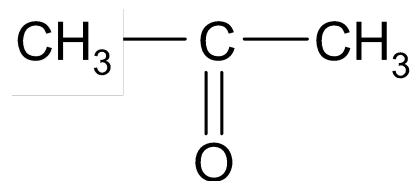


Метаналь или
формальдегид

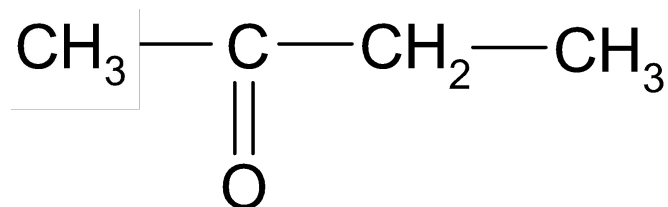


Этаналь или
ацетальдегид или
уксусный альдегид

- Кетоны

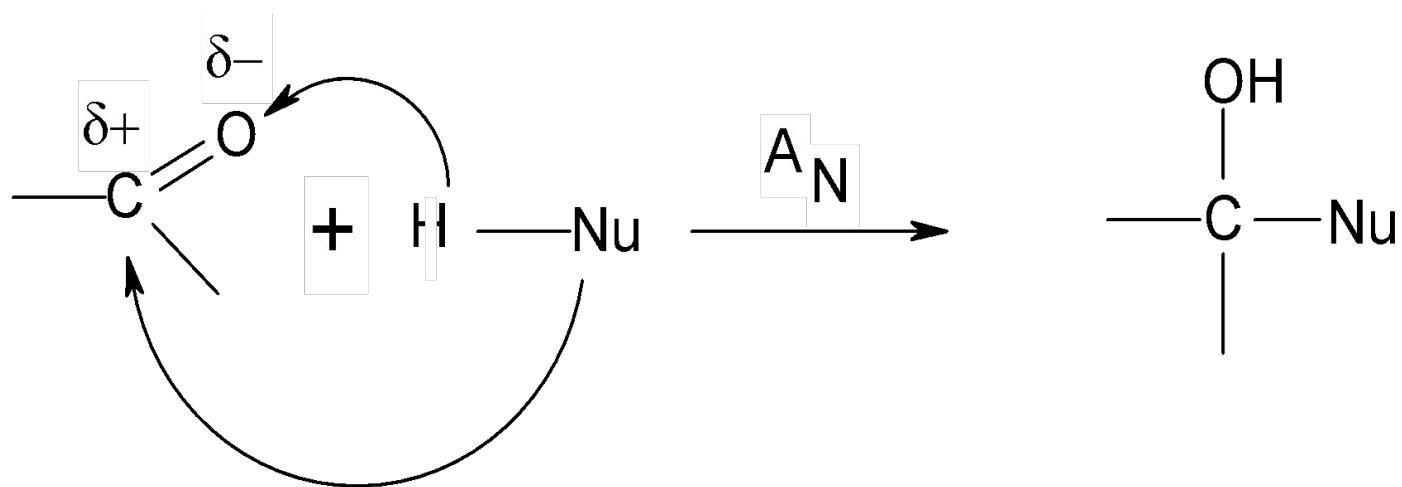


пропанон или ацетон



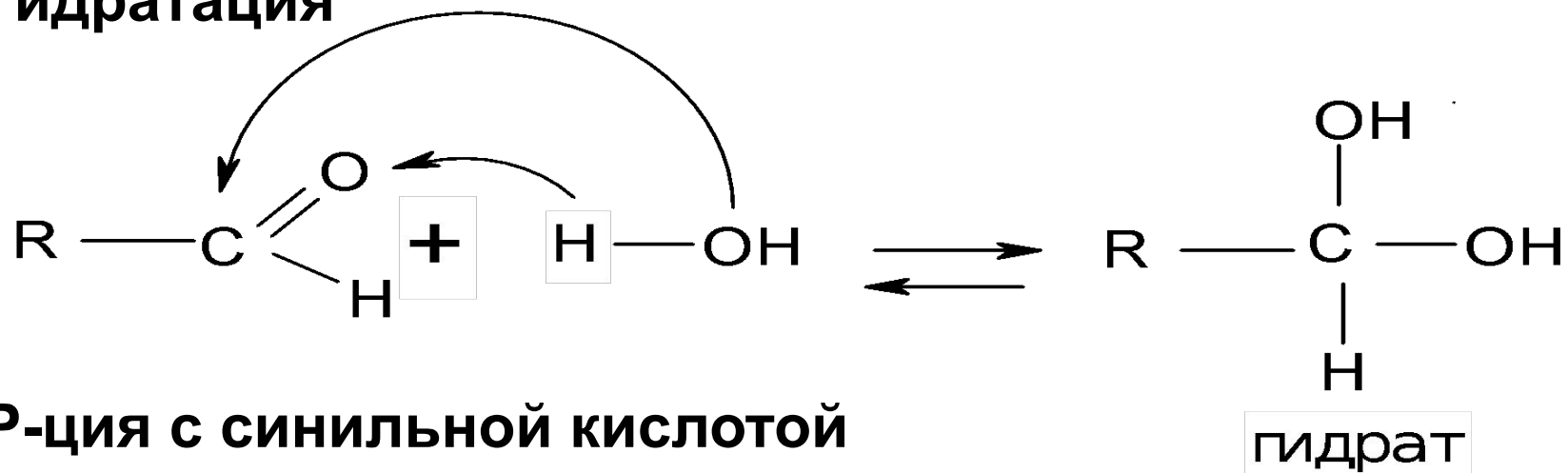
бутанон

Реакция нуклеофильного присоединения, A_N

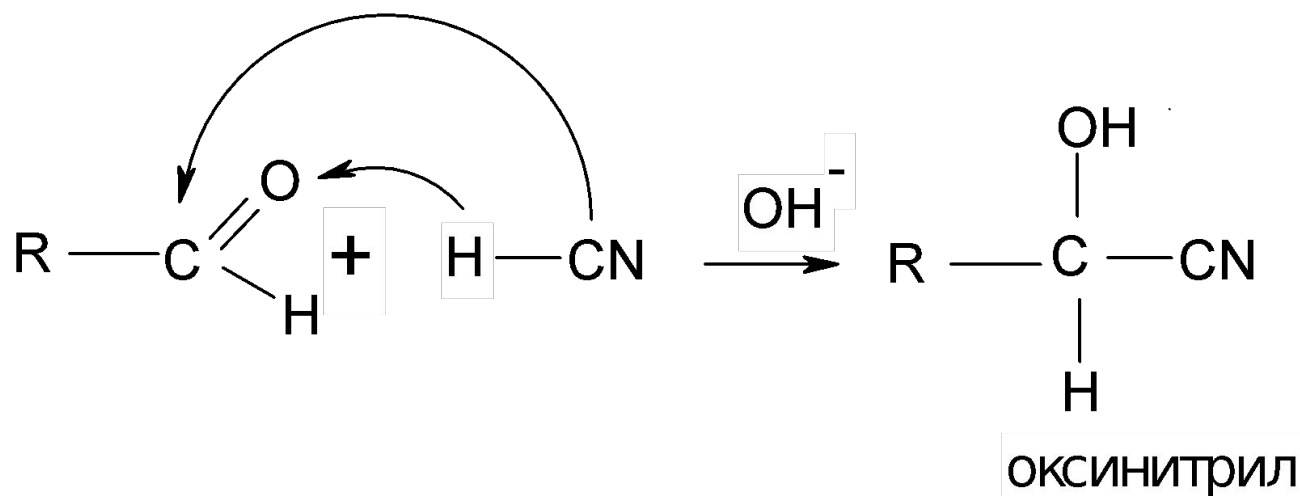


Примеры реакций A_N

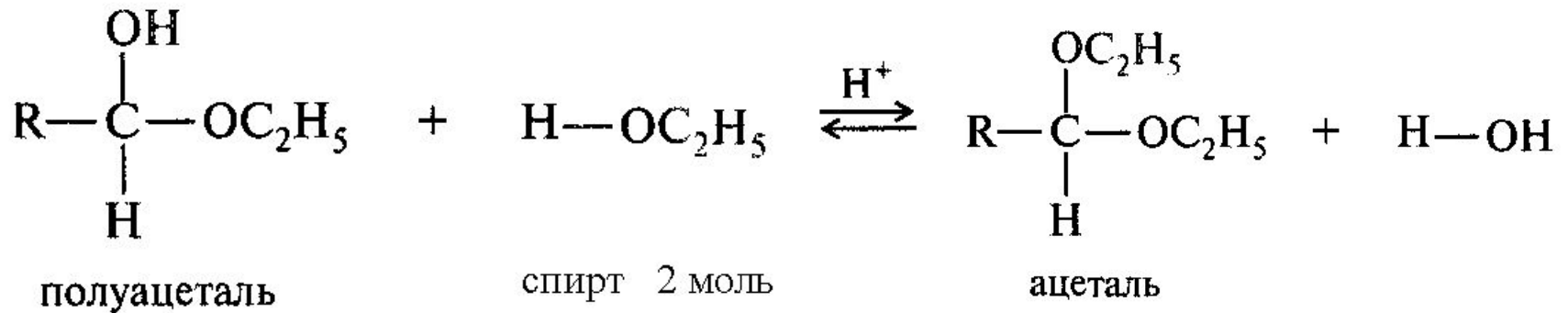
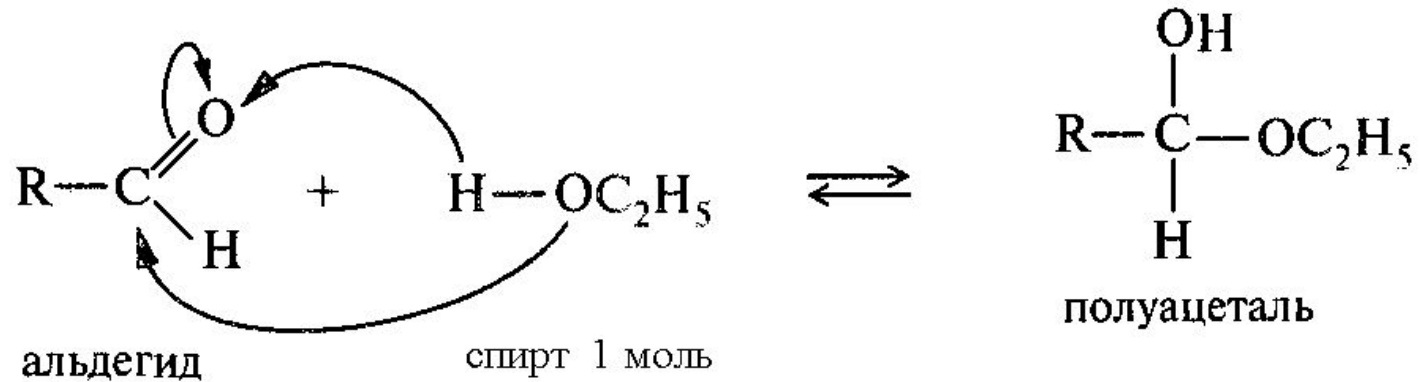
1. Гидратация



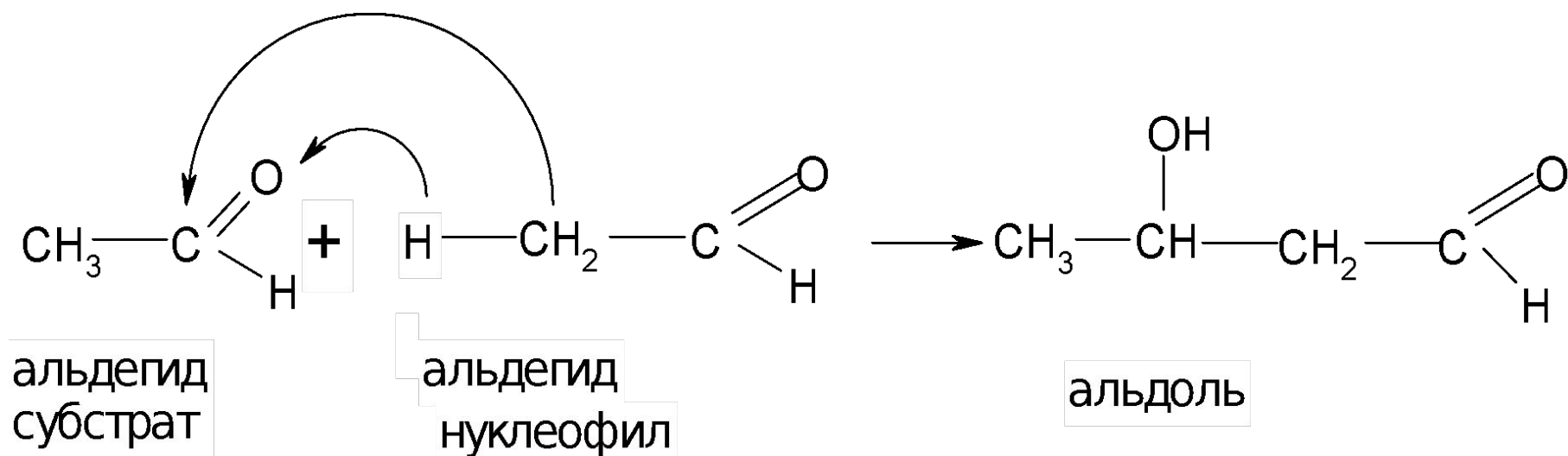
2. Р-ция с синильной кислотой



3. Реакция со спиртами. Образование полуацеталей (полукеталей) и ацеталей (кеталей)



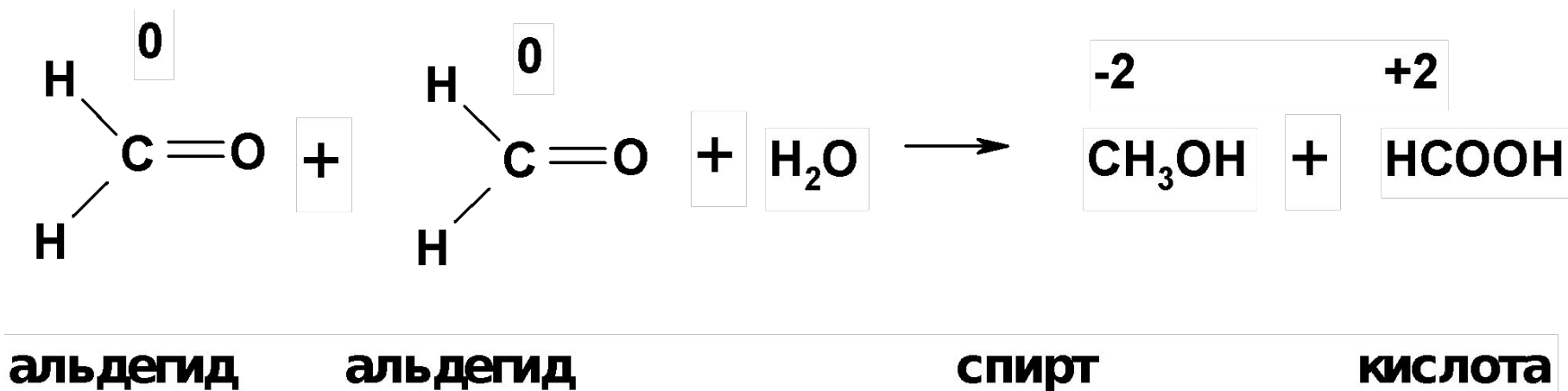
4. Альдольная конденсация



**В результате углеродный скелет
удлиняется на два атома углерода**

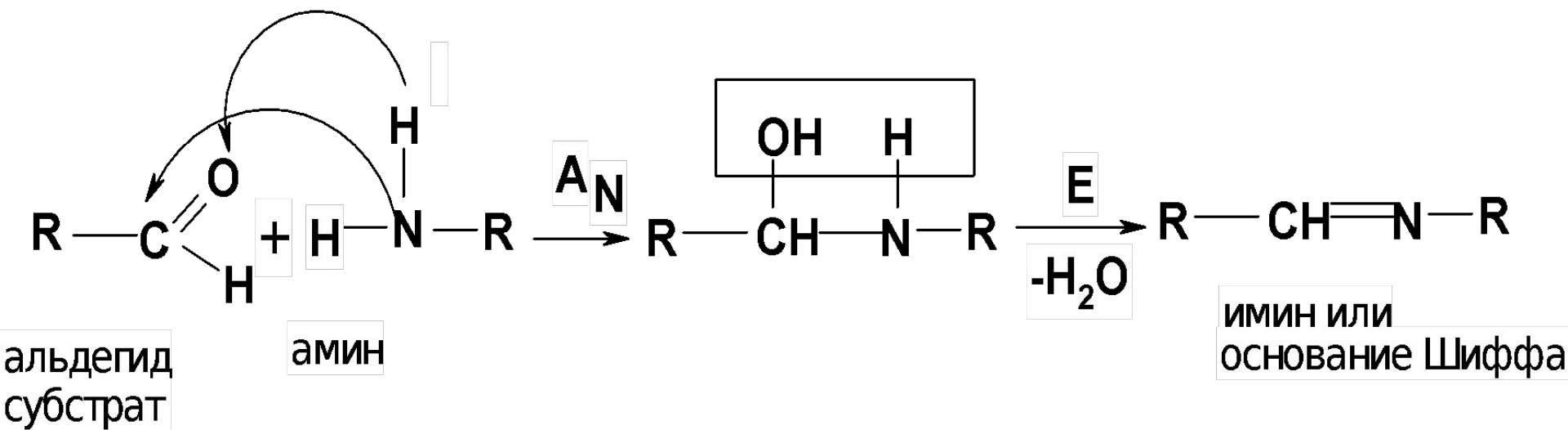
Дисмутация альдегидов

Альдегиды, у которых отсутствует атом водорода на втором атоме углерода (α СН-кислотный центр) вступают в реакции дисмутации или диспропорционирования



5. Реакции присоединения – отщепления (A_N-E) с аминами и их производными

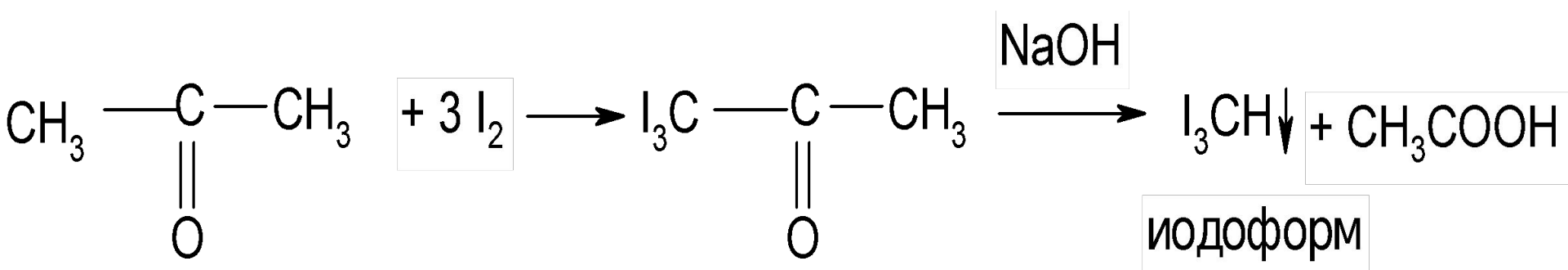
А. реакция с аминами



**Б. С гидроксиламином $\text{NH}_2 - \text{OH}$
альдегиды и кетоны образуют оксимы:
 $\text{R} - \text{C}=\text{N} - \text{OH}$**

**В. С гидразином $\text{NH}_2 - \text{NH}_2$ альдегиды и
кетонны образуют гидразоны:
 $\text{R} - \text{C}=\text{N} - \text{NH}_2$**

Иодоформная проба



**Карбоновые
кислоты и их
функциональные
производные, S_N**

дикарбоновые

КИСЛОТЫ

СОЛИ



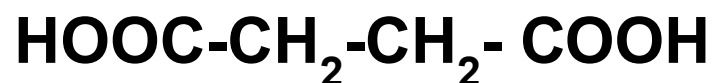
щавелевая

оксалаты



малоновая

малоаты



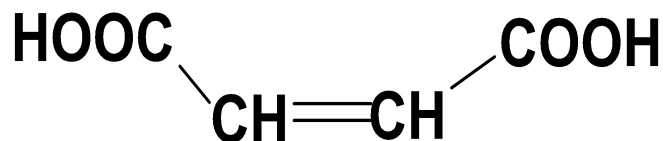
янтарная

сукцинаты

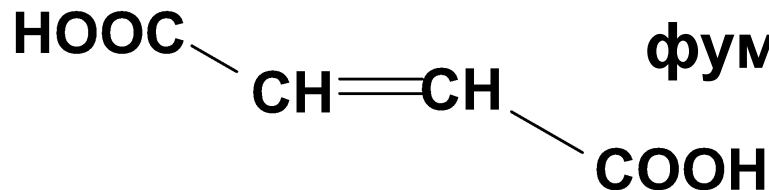


глутаровая

глутараты



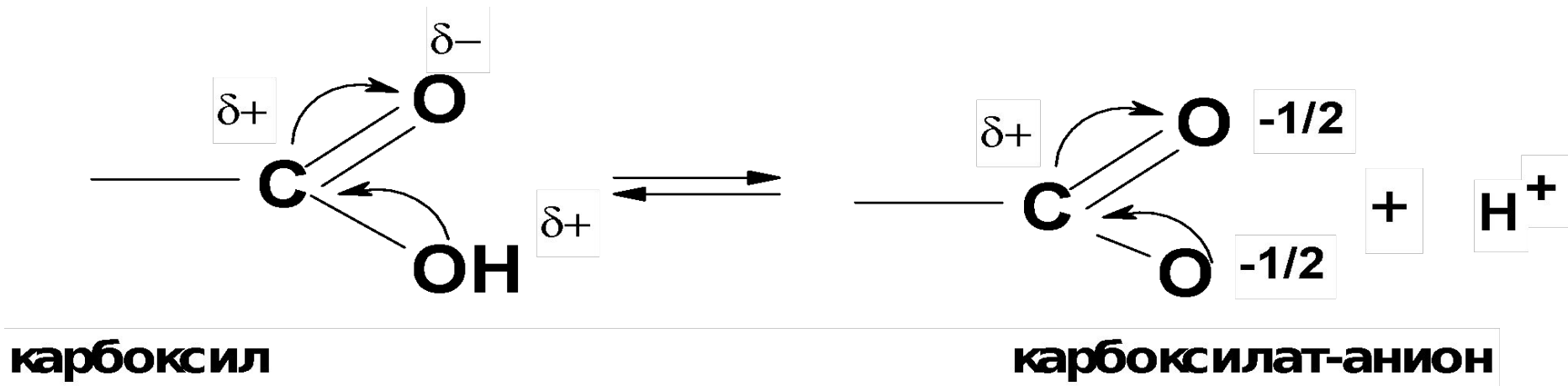
малеиновая (*цис*-)

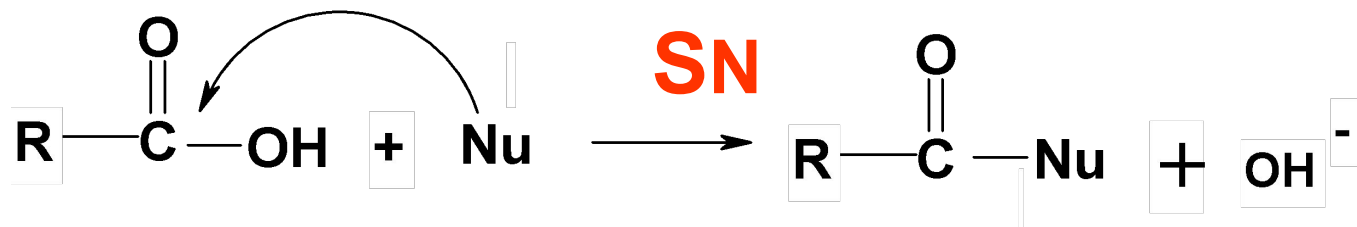


фумаровая (*транс*-)

фумараты

Строение карбоксильной группы

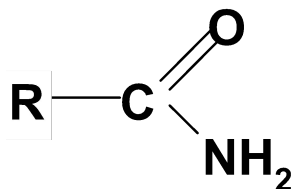




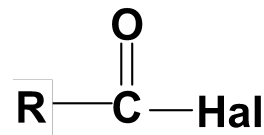
**функциональные
карбоновых кислот**

производные

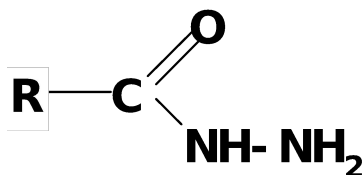
амиды



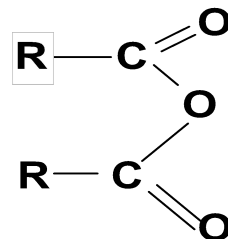
галогенангидриды



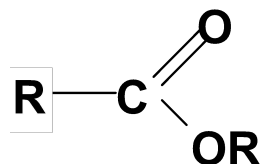
гидразиды



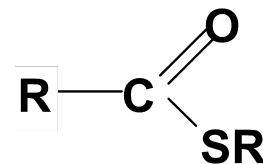
ангидриды



сложные эфиры

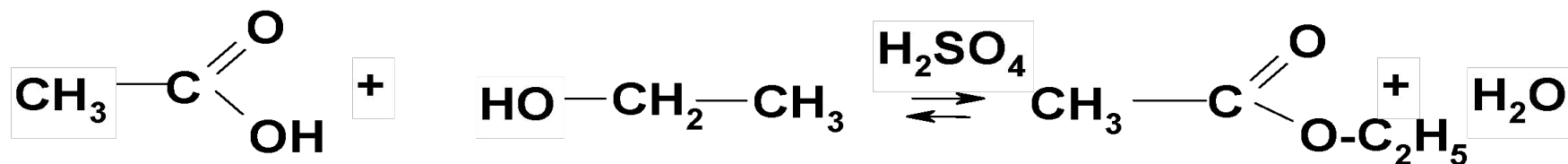


тиоэфиры



Реакции нуклеофильного замещения S_N карбоновых кислот

1. Этерификация

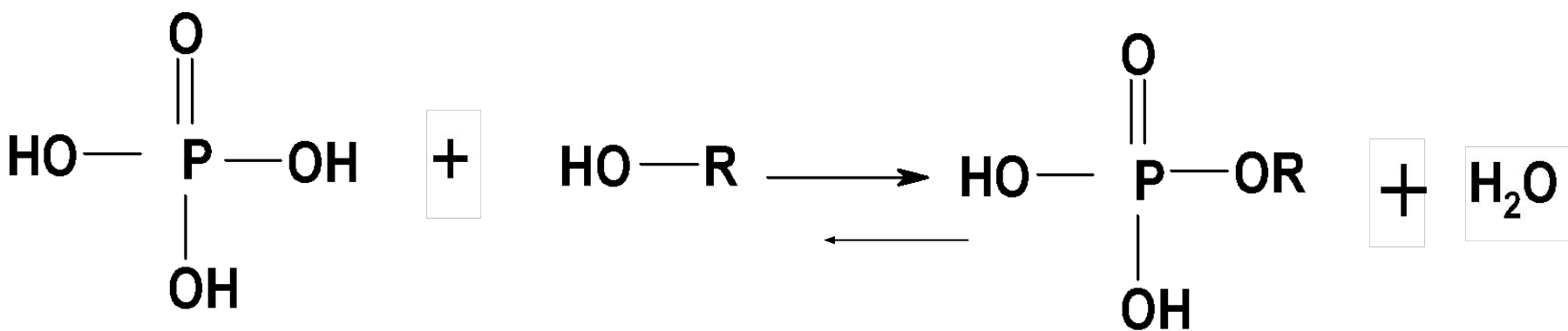


кислота

спирт

сложный эфир

Фосфорилирование спиртовых гидроксидов (S_N)

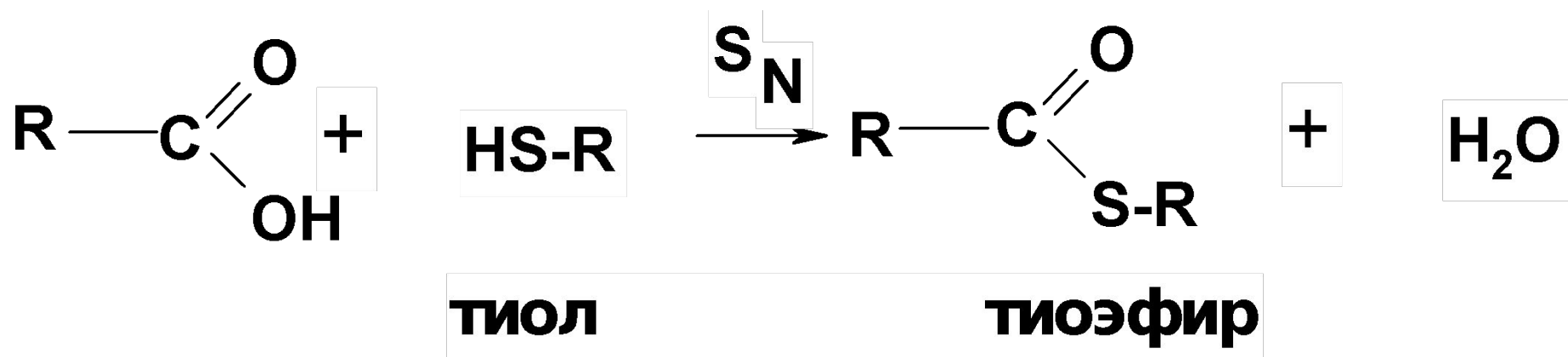


кислота

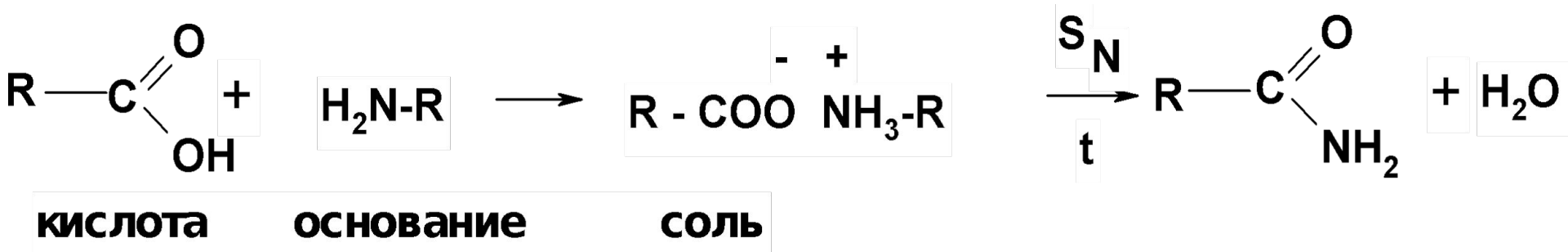
спирт

сложный
эфир

Образование тиоэфиров (s-ацилирование)



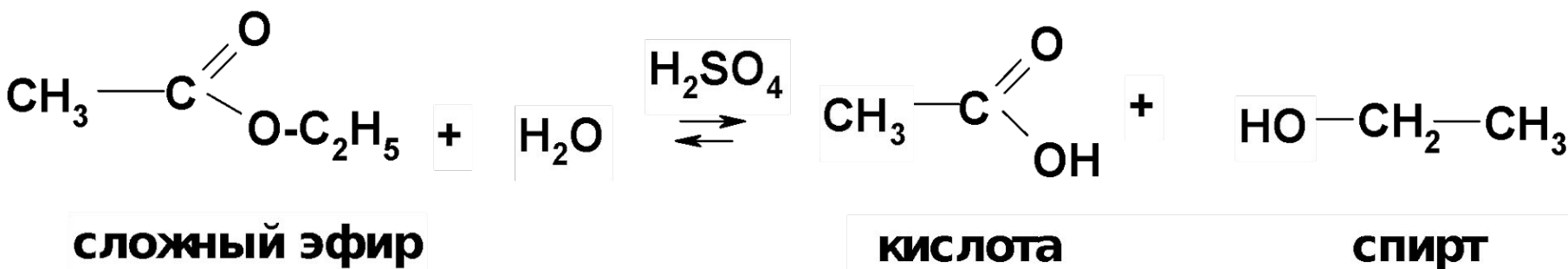
Образование амидов, N-ацилирование



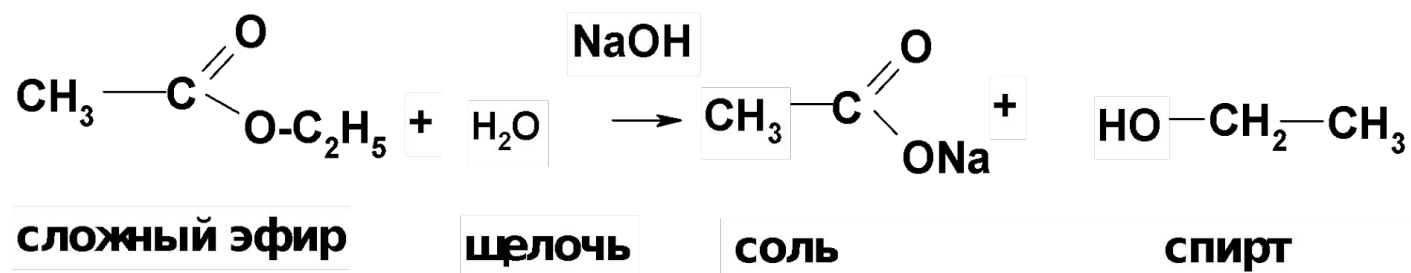
2. Реакции S_N функциональных производных.

Гидролиз сложных эфиров

а) кислый катализ, гидролиз обратим

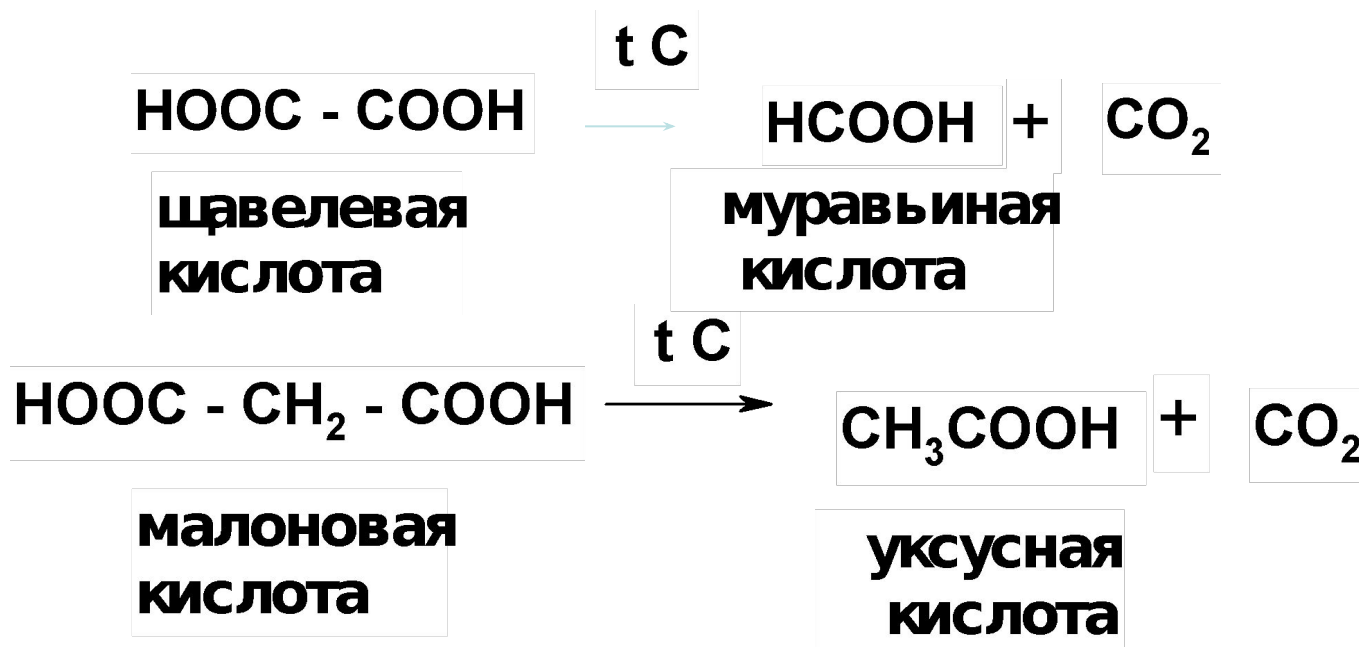


**в) щелочной гидролиз (омыление)
необратим**



Специфические реакции дикарбоновых кислот

1. Реакция декарбоксилирования идет при нагревании щавелевой и малоновой кислот



2. При нагревании янтарной, глутаровой
малеиновой кислот образуется циклический
ангидрид

