

Классификация химических реакций, протекающих в организме человека

Реакционная способность и механизм

- Изучение общих закономерностей реакционной способности биоорганических соединений является основой понимания механизмов их биологического функционирования

Классификация химических реакций

- 1. По результату химического взаимодействия. Различают реакции **замещения, присоединения, элиминирования, окисления, восстановления, кислотно-основные взаимодействия, лигандообменные процессы.**
- 2. По механизму реакции, определяемому природой активных частиц, ведущих химический процесс. Выделяют реакции **электрофильного, нуклеофильного замещения и присоединения, свободнорадикальные процессы.**
- 3. По числу молекул, принимающих участие в элементарном акте (**моно-, ди-, тримолекулярные реакции**).

- В ходе биохимических и химических процессов превращению подвергается не вся молекула, а лишь какая-либо часть (фрагмент) достаточно сложной структуры. Отсюда вытекает **понятие реакционного центра.**
- Отдельные части молекулы могут выполнять роль реакционного центра в совершенно разных реакциях, реагировать с определенными активными частицами и реагентами.

Понятие реагента и субстрата

- Реагентом считают соединение, из которого образуется активная частица.
- Субстратом называют молекулу, которая превращается в ходе химического процесса, предоставляя для взаимодействия атомы С, Р, N и др.

- Реагент, который генерирует в ходе реакции электрофильные частицы (E^+), называется электрофильным.
- Реагент, который предоставляет отрицательно заряженные частицы (Nu^-), называется нуклеофильным.
- Активные частицы, имеющие неспаренные или валентные электроны, называются свободными радикалами (R^\bullet).

Типы разрыва связи

Свободнорадикальные частицы образуются при гомолитическом разрыве ковалентной связи



Электрофильные и нуклеофильные реагенты образуются при гетеролитическом разрыве ковалентной связи



Природа активных частиц

Свободнорадикальные частицы (имеют неспаренный или валентный электрон)
(OH^\bullet , Br^\bullet , Cl^\bullet , CH_3^\bullet , RO_2^\bullet и т.д.)

Электрофильные частицы (имеют не заполненный электронный уровень)

NO_2^+ , SO_3H^+ , CH_3^+ , CH_3CO^+ , Cl^+ , Br^+

Нуклеофильные частицы (имеют неподеленную электронную пару на внешнем электронном уровне или являются анионом)

OH^- , OCH_3^- , NH_3^- , NH_2^- , CN^- и др.

Классификация органических реакций

- 1. Реакции замещения (Substitution)

S_R – радикального замещения

S_E – электрофильного замещения

S_N – нуклеофильного замещения

- 2. Реакции присоединения (Addition)

A_R – радикального присоединения

A_E – электрофильного присоединения

A_N – нуклеофильного присоединения

Классификация органических реакций

- 3. Реакции элиминирования (отщепления) (elimination) (E)
- 4. Окислительно-восстановительные реакции (Oxidation-reduction) (реакции эпоксидирования, гидроксирования)
- 5. Кислотно-основные взаимодействия
- 6. Лигандообменные процессы
- 7. Перегруппировки

Реакции электрофильного присоединения

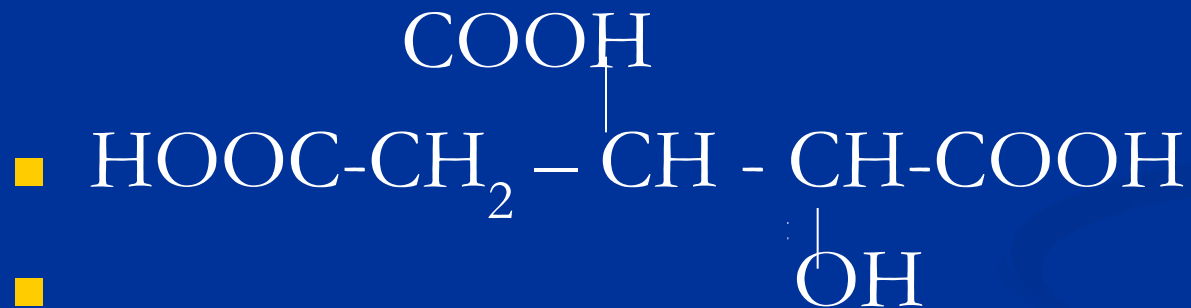
- Субстратом реакций A_E являются алкены, алкины, реакции протекают по реакционному центру, представляющему собой кратную связь.



Пример реакции A_E



Цис-аконитовая кислота



Изолимонная кислота

Пример реакции A_E



Олеиновая кислота

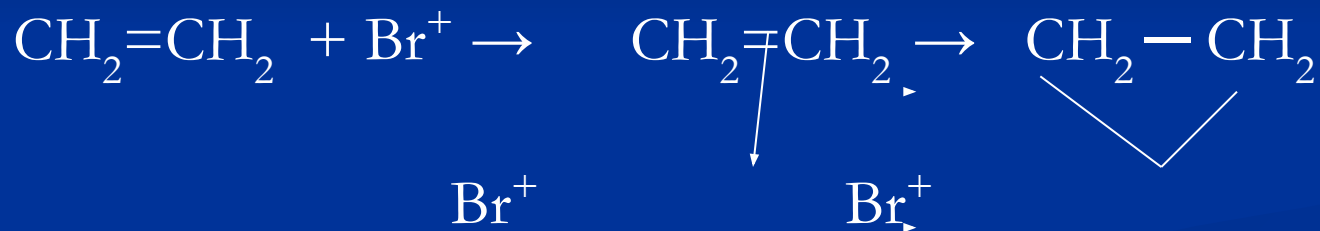


Механизм реакций A_E

1. Образование электрофильной частицы



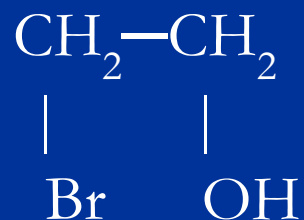
2. Образование пи-комплекса



пи-комплекс

сигма-комплекс

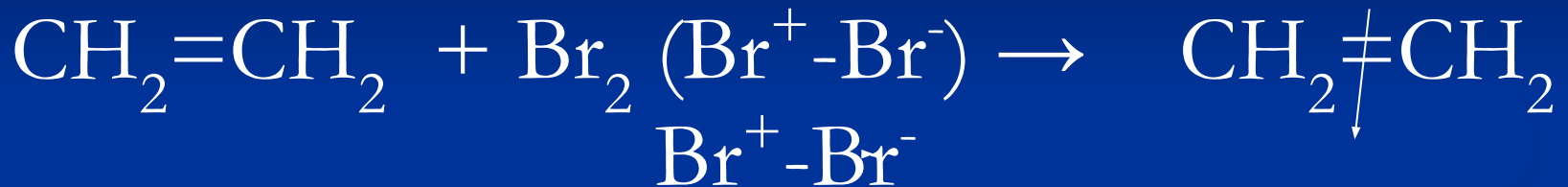
катион бромония



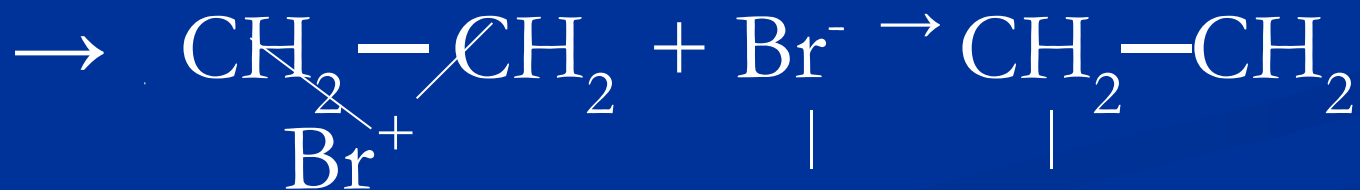
Механизм реакций A_E

Реакция бромирования

2. Образование пи-комплекса



ПИ-КОМПЛЕКС



СИГМА-КОМПЛЕКС -

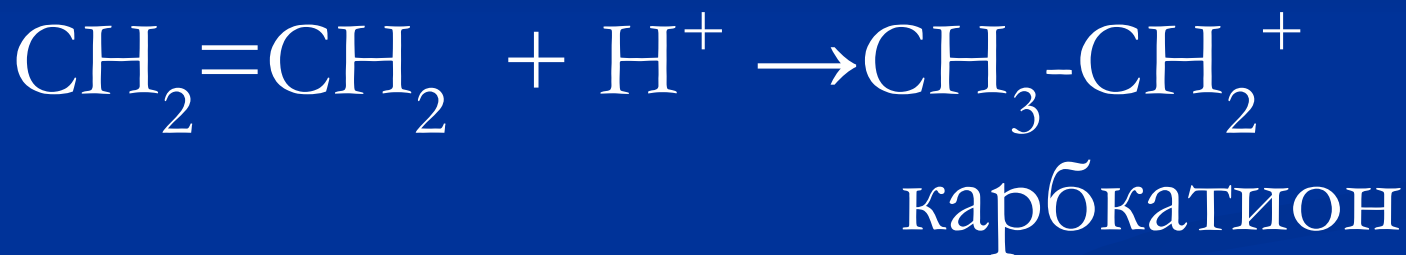
Br Br

КАТИОН БРОМИДА

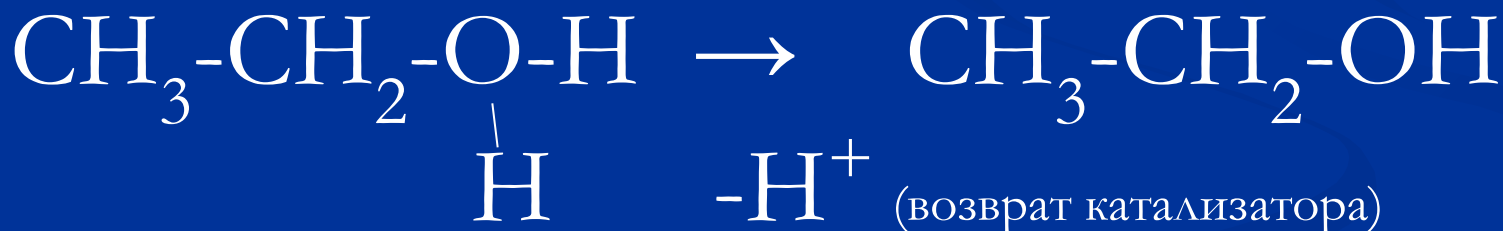
1,2-ДИБРОМЭТАН

Реакция гидратации алкенов (с водой)

■ Является наиболее важной в медико-биологическом отношении. Реакция проходит в присутствии минеральных кислот H_2SO_4 , H_3PO_4 , присутствующих в организме



+



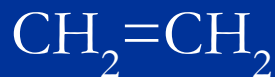
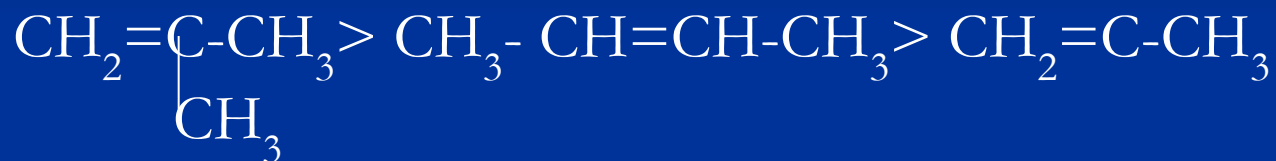
Правило Марковникова

- Несимметричные алкены.
- Реакция гидрогалогенирования, гидратации протекает таким образом, что протон присоединяется к наиболее гидрированному атому углерода.

Акролеин. Реакция протекает против правила Марковникова, что связано с мезомерным эффектом карбонильной группы

Скорость и направление реакций A_E

- Определяется двумя факторами: статическим и динамическим. Статический фактор связан с электронным эффектом заместителей, а динамический – с устойчивостью образующихся карбокатионов.



Электронодоноры увеличивают, а электроно-акцепторы уменьшают стабильность карбокатионов (сигма – комплексов)

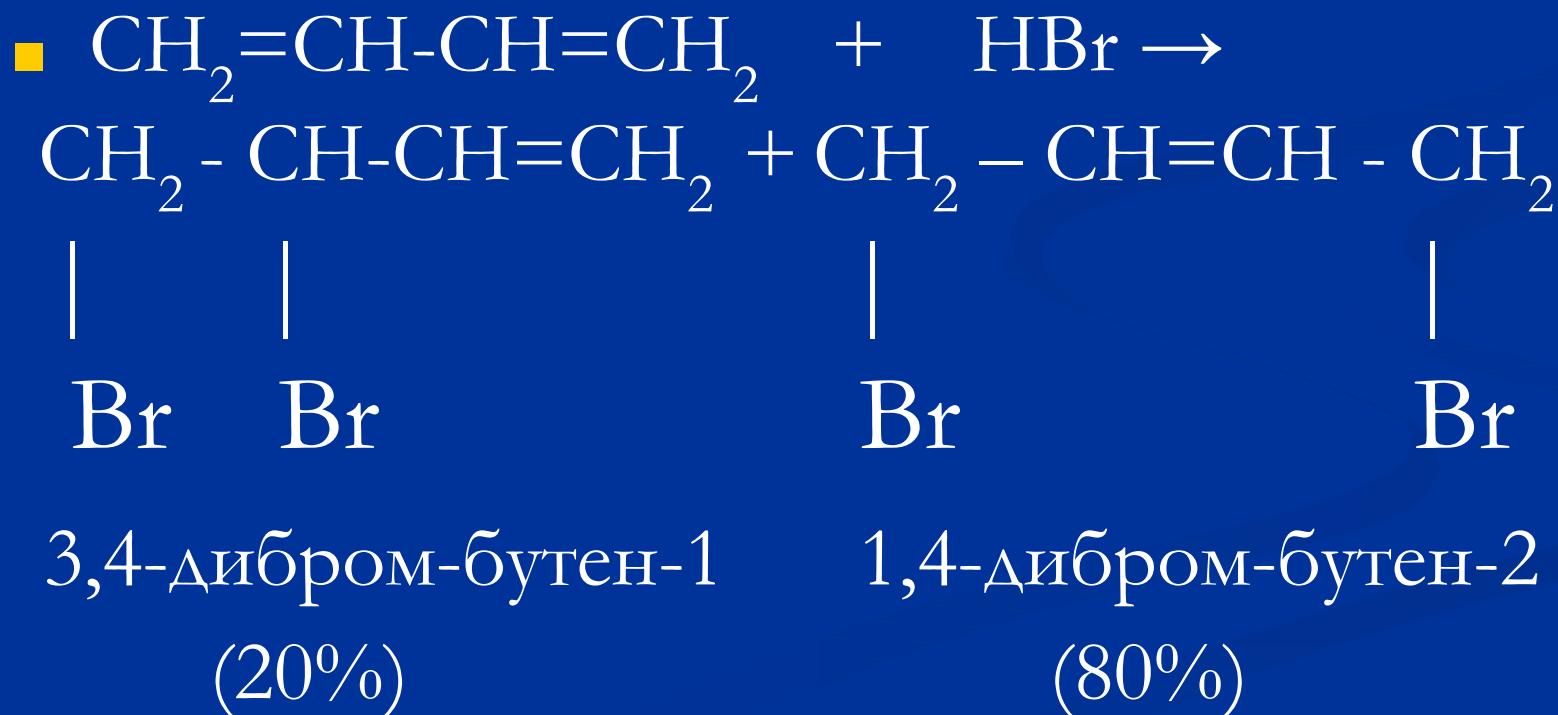


+



Особенности присоединения к сопряженным диенам

- Реакция идет по двум направлениям (1-2 и 1,4 присоединение), что связано с эффектом сопряжения в этих структурах.



Реакции электрофильного замещения (S_E)

1. Реакция образования электрофильной частицы

1.1 Реакция алкилирования



1.2 Реакция ацилирования



1.3 Реакция нитрования



1.4 Реакция сульфирования

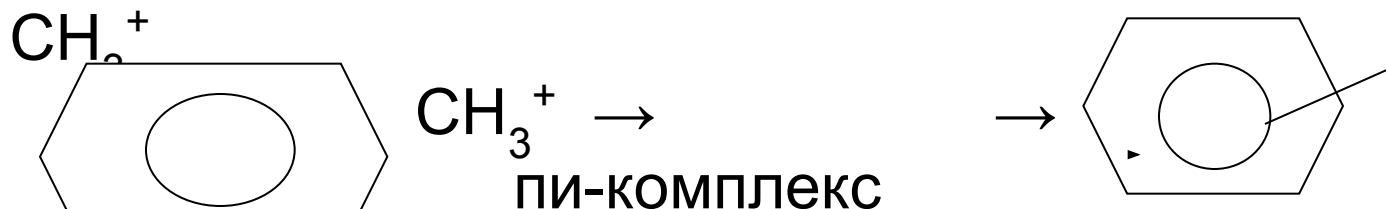


Механизм реакции S_E

- 1. Образование электрофильной частицы



- 2. Образование пи-комплекса



- 3. Образование сигма-комплекса

