№ 3. Общая характеристика реакций органических соединений.

Классификация органических реакций и реагентов.

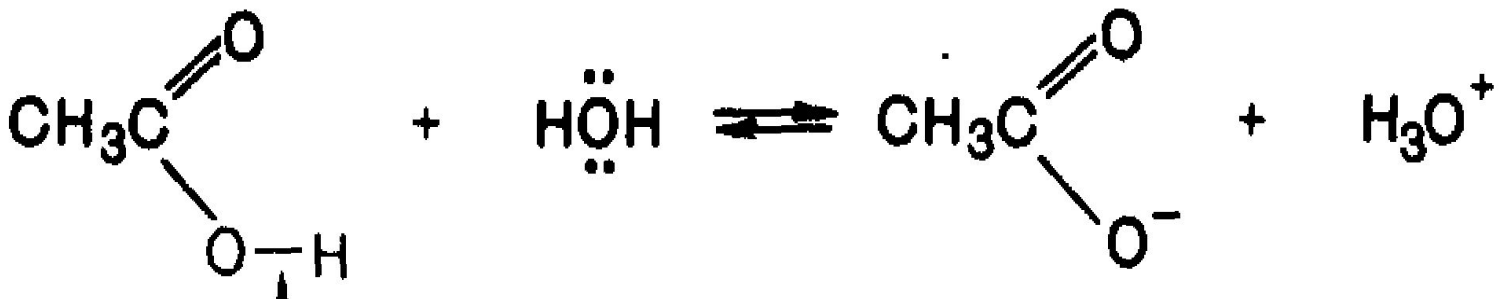
Химические реакции представляют собой процессы, сопровождающиеся изменением распределения электронов внешних оболочек атомов реагирующих веществ. Движущей силой химических реакций является стремление к образованию новых, обладающих меньшей свободной энергией, и, следовательно, более стабильных систем.

Способность вещества вступать в ту или иную химическую реакцию и реагировать с меньшей или большей скоростью называют его реакционной способностью.

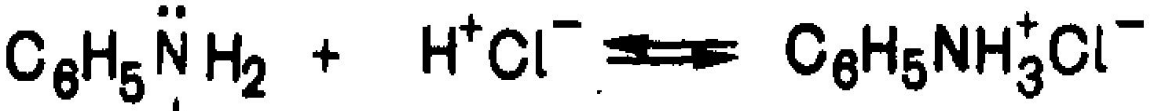
Реакционный центр – это атом или группа атомов, непосредственно участвующие в данной химической реакции.

Субстрат

Реагент



Кислотный реакционный центр



Основный реакционный центр

Классификация органических реакций

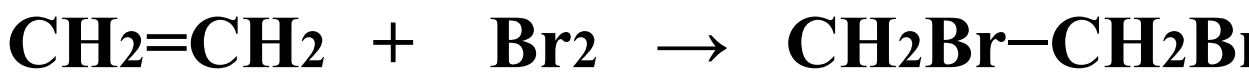
- *I.* ***По результату*** **реакции делят на**

1) реакции замещения , S ,
(substitution – замещение)

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow[v]{h} CH_3Cl + HCl$$

вытеснен один атом;

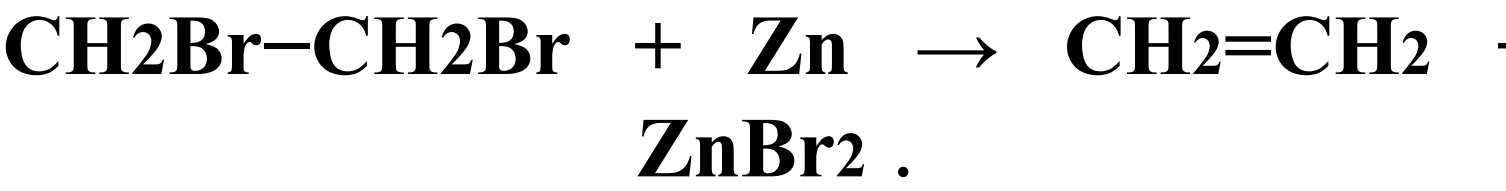
2. Реакции *присоединения* Ad (addition – присоединение):



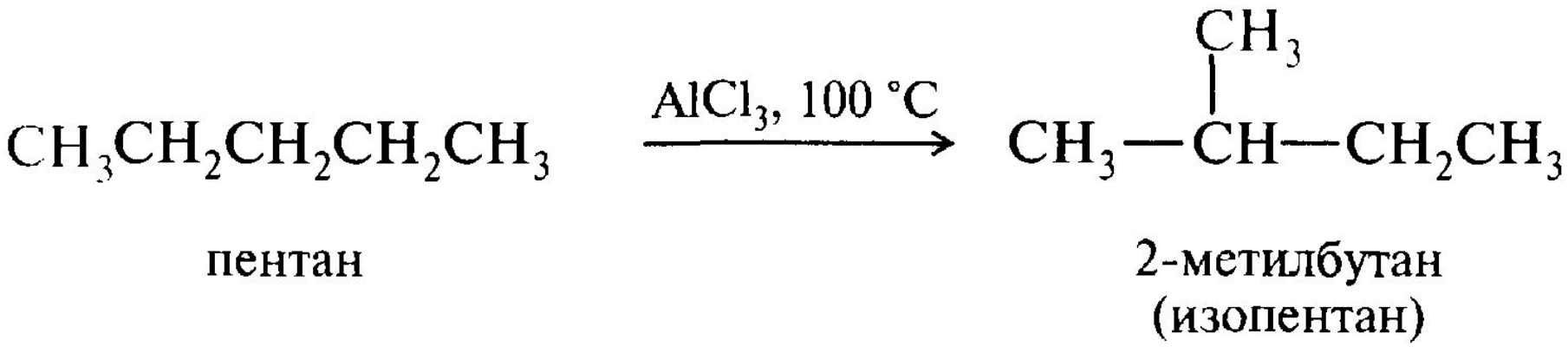
$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br{-}CH_2Br$$

$$H_2C{=}O + HCN \rightarrow H_2C(CN)OH\,.$$

3. Реакции *отщепления*, E (El) (elimination):

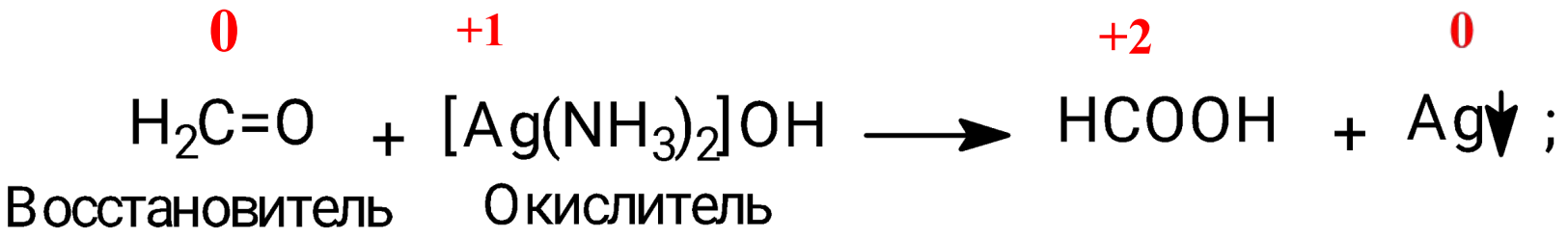


4. *Перегруппировки*



5. Реакции *окисления-восстановления*

сопровождаются изменением степени окисления того атома углерода, который является центром реакции:

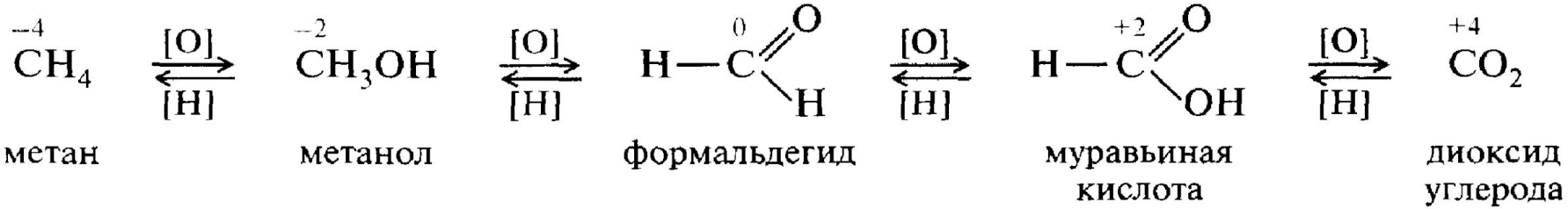


Степень окисления углерода

Степень окисления **атома углерода равна алгебраической сумме числа всех его связей с атомами более ЭО элементов (O, N, S), учитываемых со знаком +, и числа связей с атомом H, учитываемых со знаком - , а все его связи с соседними атомами C не учитываются.**

Окислитель всегда принимает (отнимает!) электроны, а восстановитель - отдаёт их!

степень окисления атома углерода



метан — метанол — формальдегид — муравьиная кислота — диоксид углерода

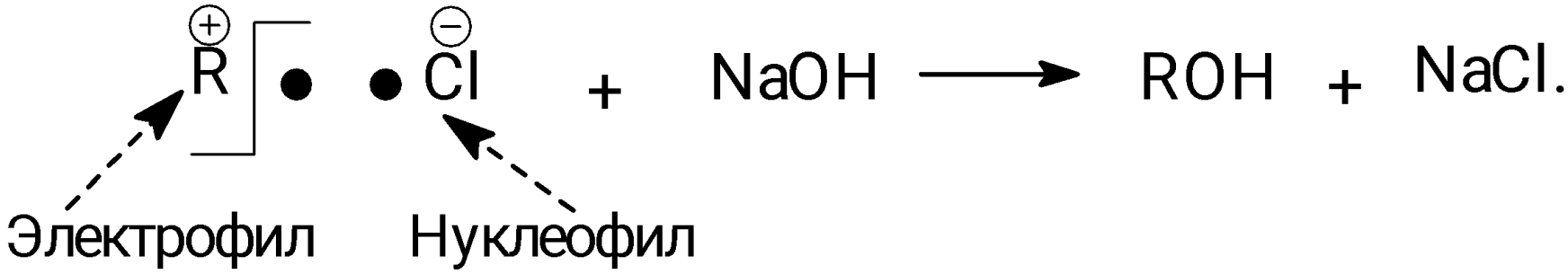
II. *По механизму*

1. ***Радикальные*** **реакции**,

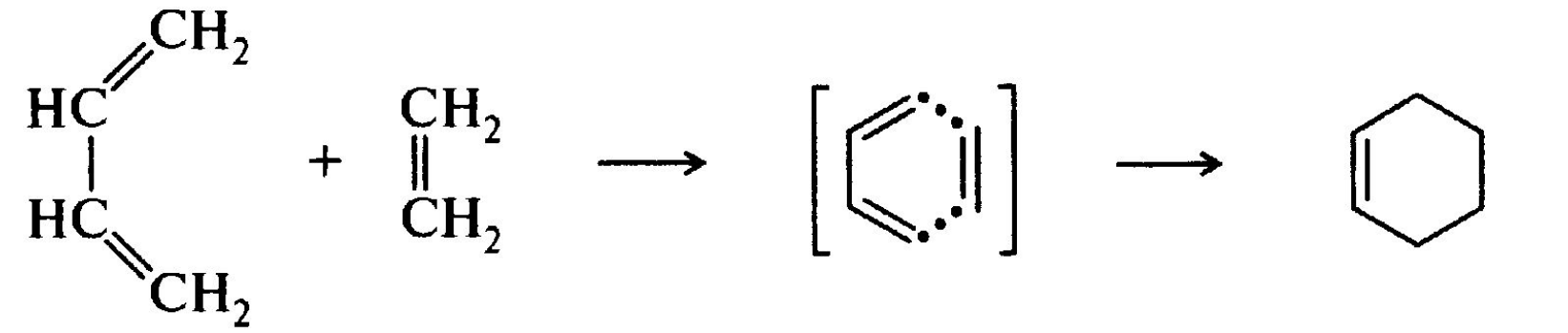
R• / •H → R• + H• **(гомолиз)**

2. *Ионные реакции* называются *гетеролитическими.*

Гетеролиз

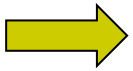


3. *Согласованные* реакции (*синхронные*)



бутадиен-1,3 этилен переходное состояние циклогексен

III. *По молекулярности* реакции делятся на *моно*молекулярные и *би*молекулярные



A + B → AB

Мономолекулярная реакция (диссоциативная):

v = k [A] v = k [B]

Бимолекулярная реакция (ассоциативная):

v = k [A] [B]

Нуклеофильная реакция

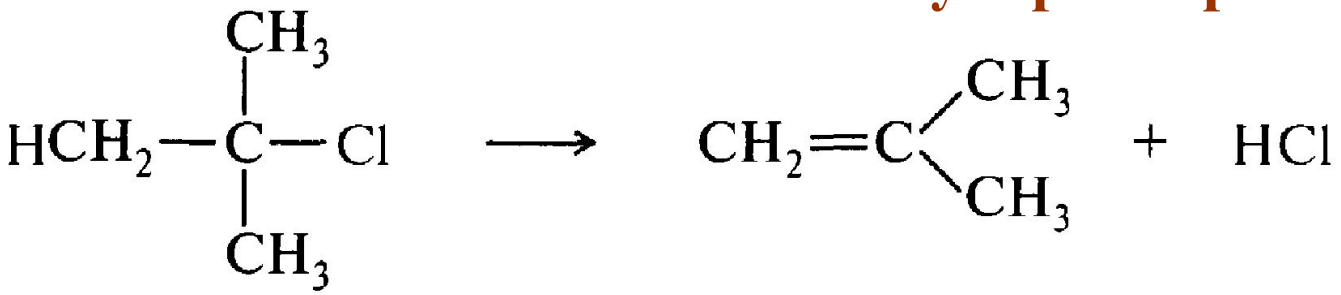
нуклеофил

S_N2

Бимолекулярная реакция:

субстрат реагент продукты реакции

Мономолекулярная реакция:



E 1

трет-бутилхлорид

2-метилпропен
(изобутилен)

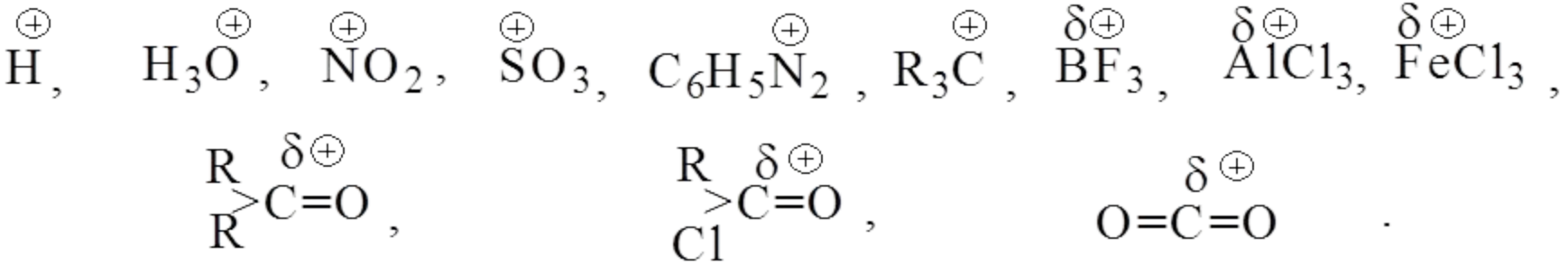
Типы реагентов

Электрофильные реагенты (электрофилы) – частицы, образующие новую ковалентную связь за счет электронной пары реакционного партнера (обозначаются символом E^+ или E). протон H^+

карбокатионы R_3C^+

молекулы с сильно поляризованными связями

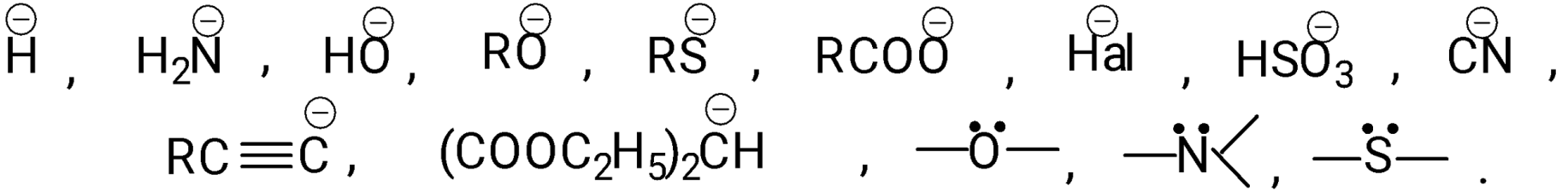
Электрофилы (*акцепторы электронов)*

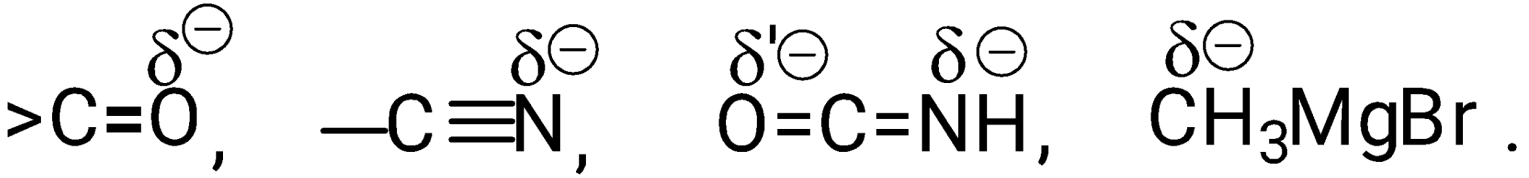


Нуклеофильный реагент

Нуклеофильные реагенты (нуклеофилы) – частицы, образующие новую ковалентную связь с реакционным партнером, несущим частичный или полный положительный заряд, предоставляя для этого свою электронную пару (обозначаются символами Nu^-

нуклеофилы





Радикальные реагенты

Радикальные реагенты (радикалы) – это свободные атомы или частицы с неспаренным электроном (парамагнитные частицы).

Br . , Cl ., HO ., CH_3. , RO.

Основные реагенты (основания)

Основные реагенты (основания) — отрицательно заряженные частицы (HO^-, RO^-) или нейтральные молекулы (NH_3, H_2O), способные оторвать протон от кислотного реакционного центра (обозначаются символами B^- или B).

При оценке основности за субстрат принимают протон, при оценке нуклеофильности – электронодефицитный атом углерода.

Кислотные реагенты (кислоты)

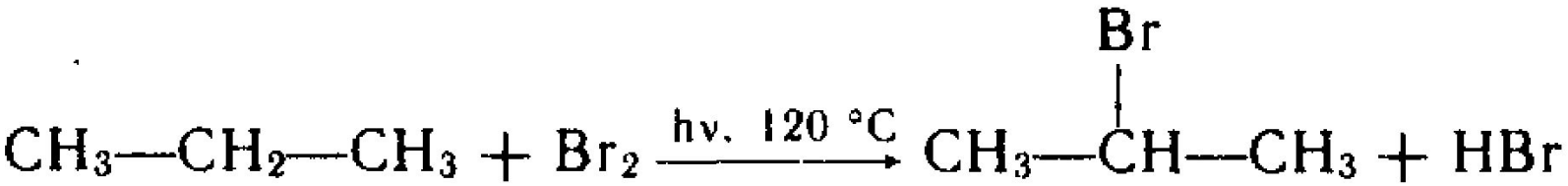
Кислотные реагенты (кислоты) — частично или практически нацело ионизированные в водных растворах нейтральные молекулы (CH_3COOH, HCl) или положительно заряженные частицы (NH_4^+, H_3O^+), способные быть донором протона по отношению к реакционному партнеру.

Окислители — нейтральные молекулы или ионы (O_2, Fe^{3+}, органические окислители), принимающие электроны или атомы водорода от органического субстрата (обозначаются символом [O]).

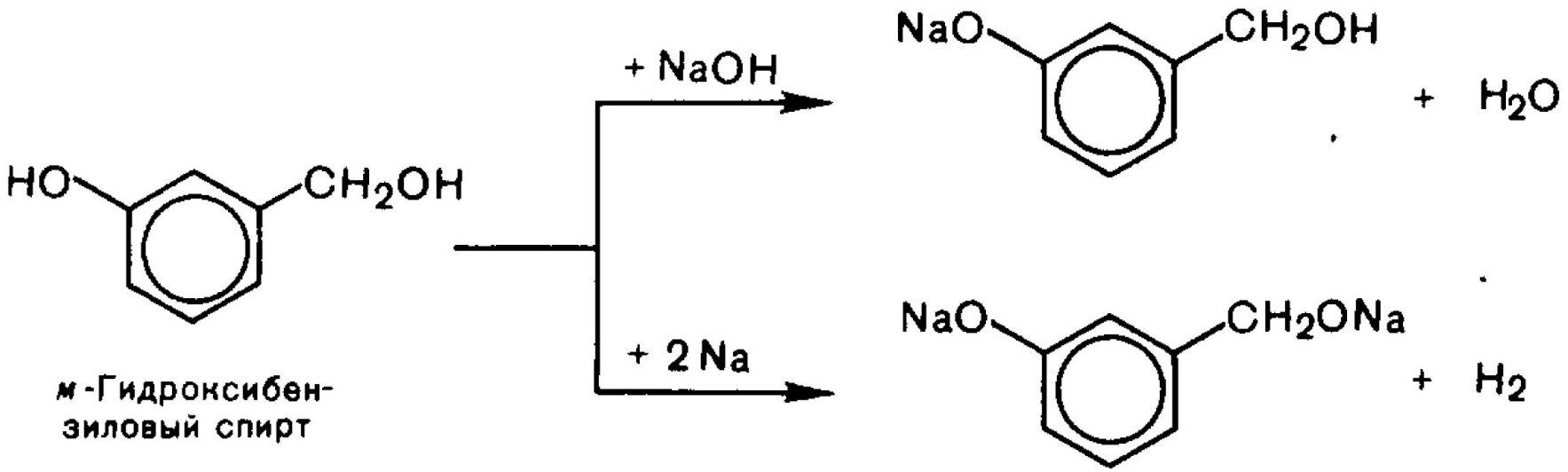
Восстановители — нейтральные молекулы или ионы (H_2, Fe^{2+}, H^-, органические восстановители), отдающие электроны или атомы водорода органическому субстрату (обозначаются символом [H]).

Селективность (избирательность) химических превращений.

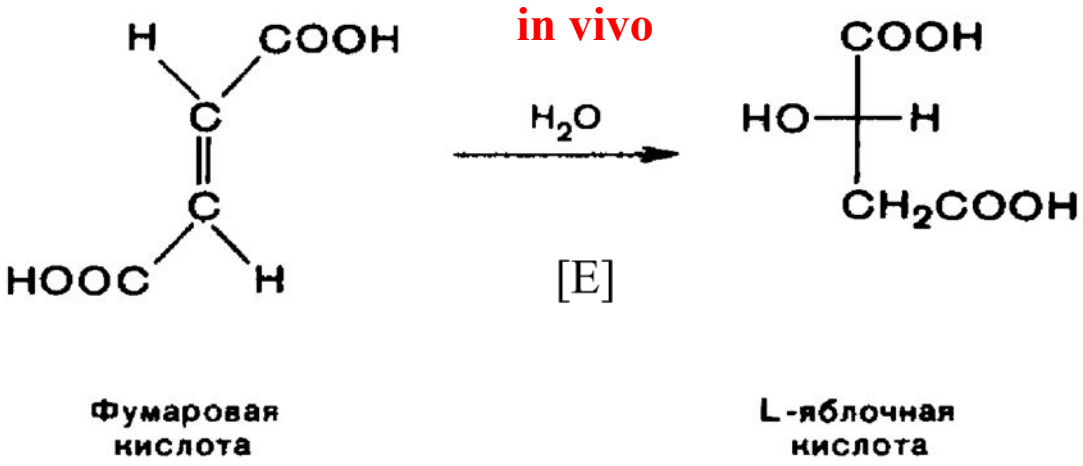
Региоселективность – предпочтительное протекание реакции по одному из нескольких реакционных центров одинаковой химической природы.



● Хемоселективность — предпочтительное протекание реакции по одной из родственных функциональных групп.



● Стереоселективность — предпочтительное образование в реакции одного из нескольких возможных стереоизомеров.



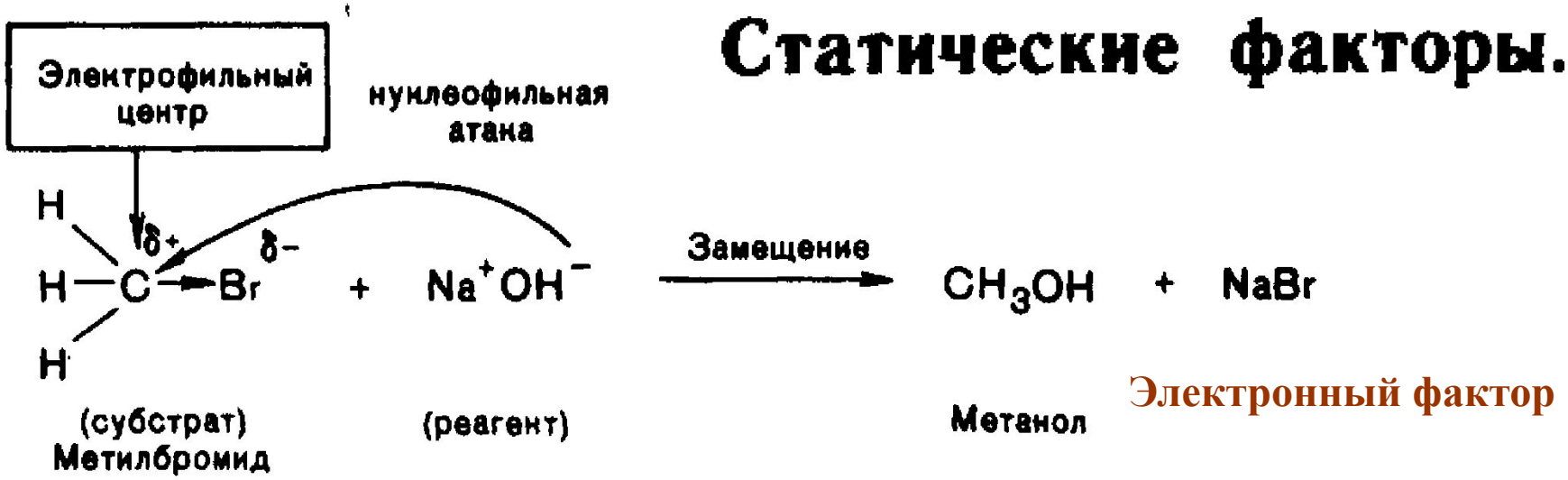
Факторы,определяющие реакционную способность

Статические факторы.

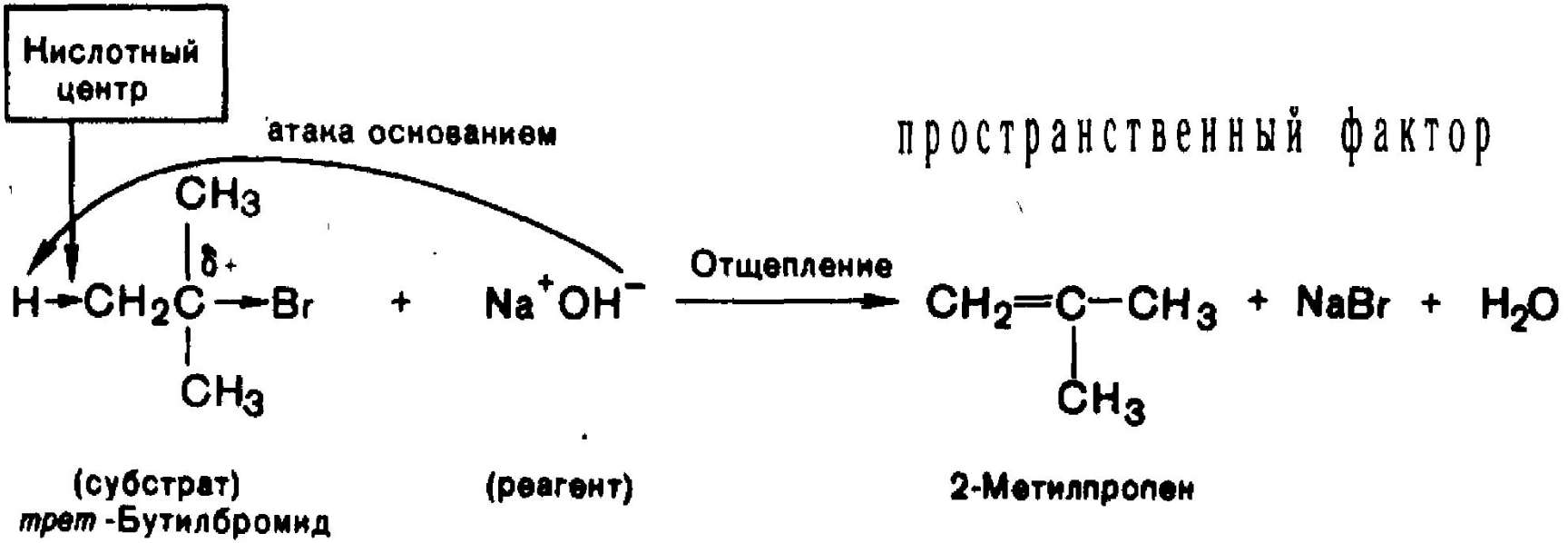
Электронные факторы

Пространственные факторы

Статические факторы.



Электронный фактор



пространственный фактор

Динамические факторы.

Интермедиаты делят на

свободные радикалы,

***Карб(о)катионы* и *карбанионы*.**

Карбкатионы представляют собой замещенные атомы углерода, имеющие вакантную (незаполненную) орбиталь

Карбкатионы имеют *плоское строение*

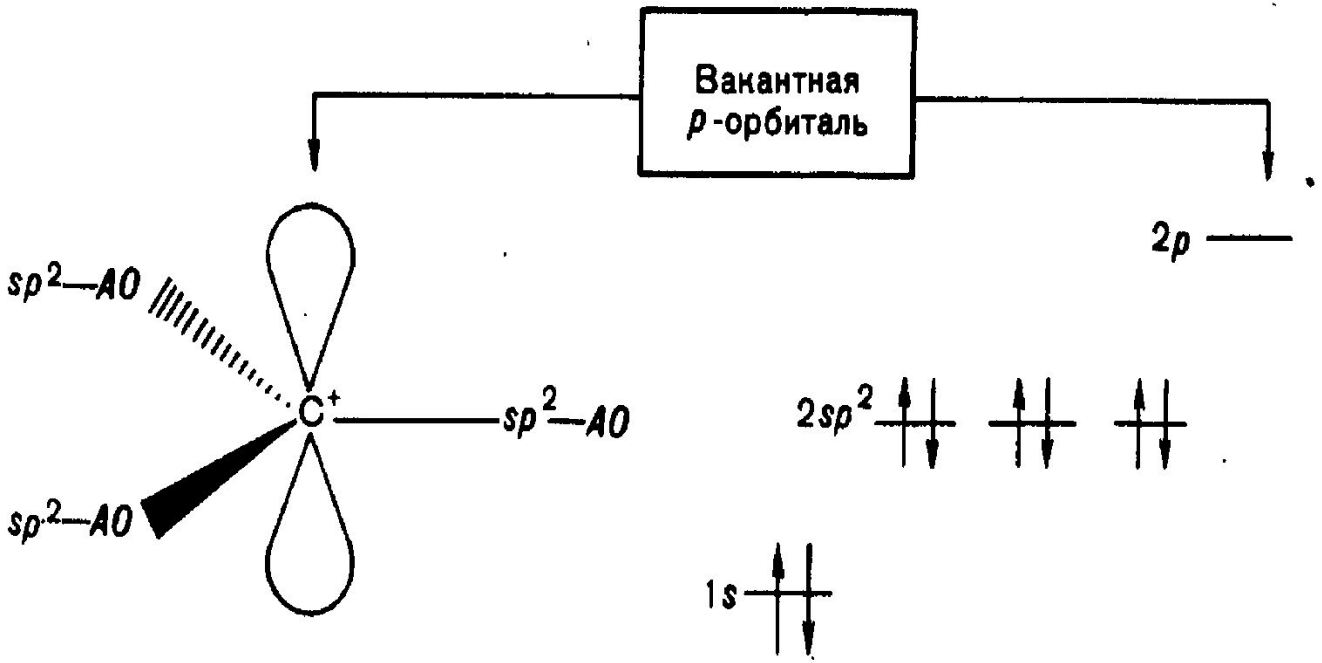
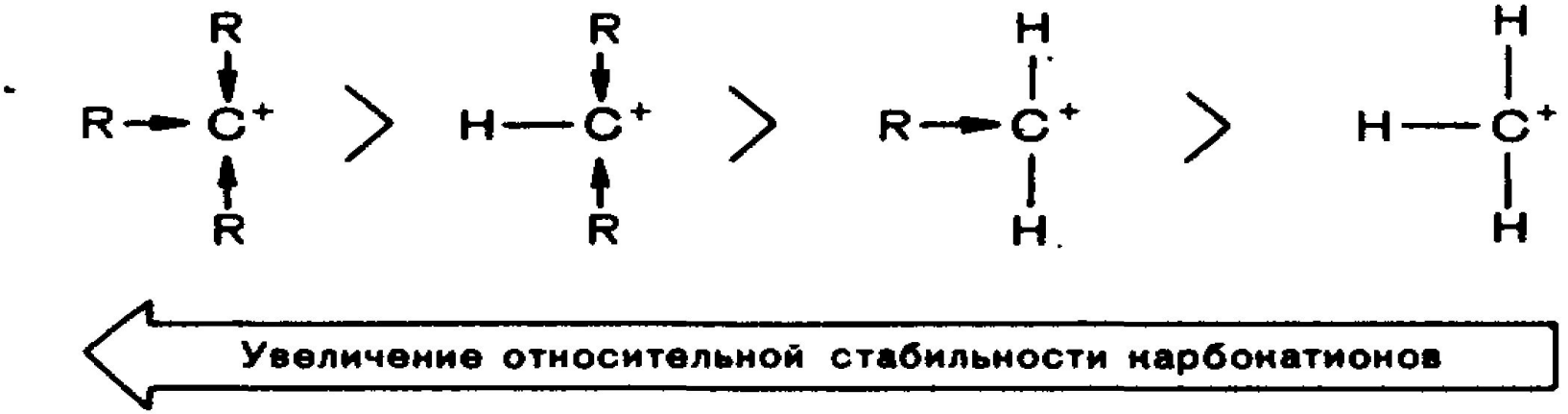
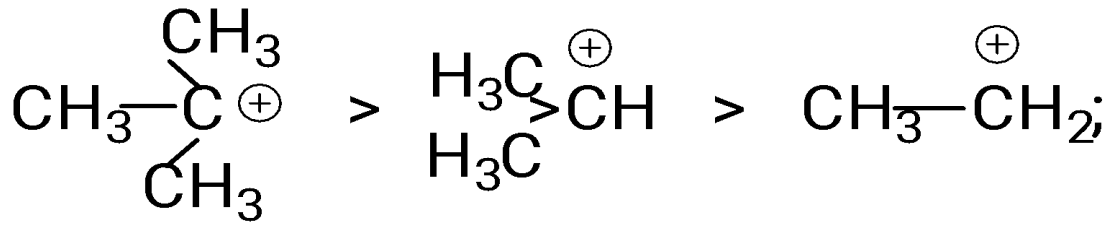


Рис. 4.2. Распределение валентных электронов по орбиталям в карбокатионе.

Возможность делокализации положительного заряда является основным фактором, обусловливающим стабильность карбкатиона.

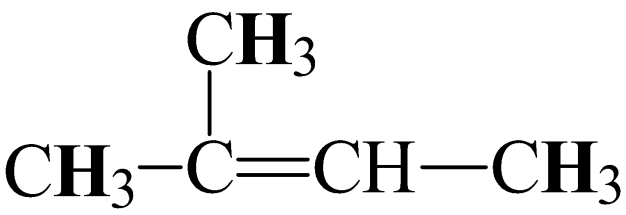




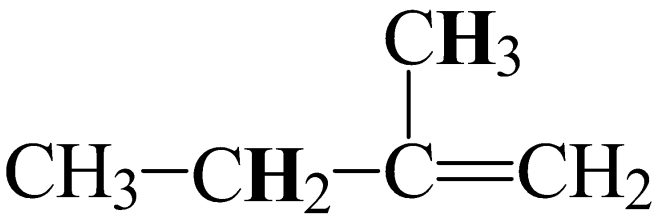
Следует также учитывать эффект гиперконъюгации

Сверхсопряжение (гиперконъюгация) (1935)

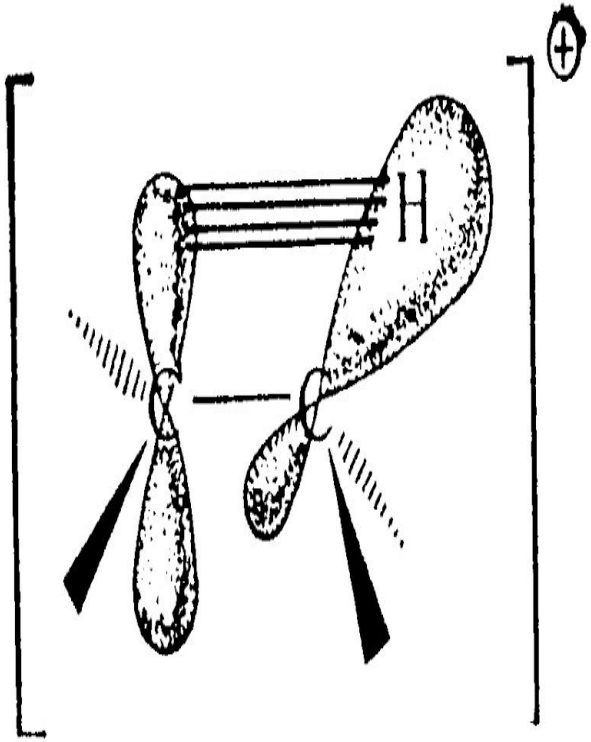
– стабилизация частично заполненной или свободной орбитали путём перекрывания с заполненной связывающей σ-орбиталью.



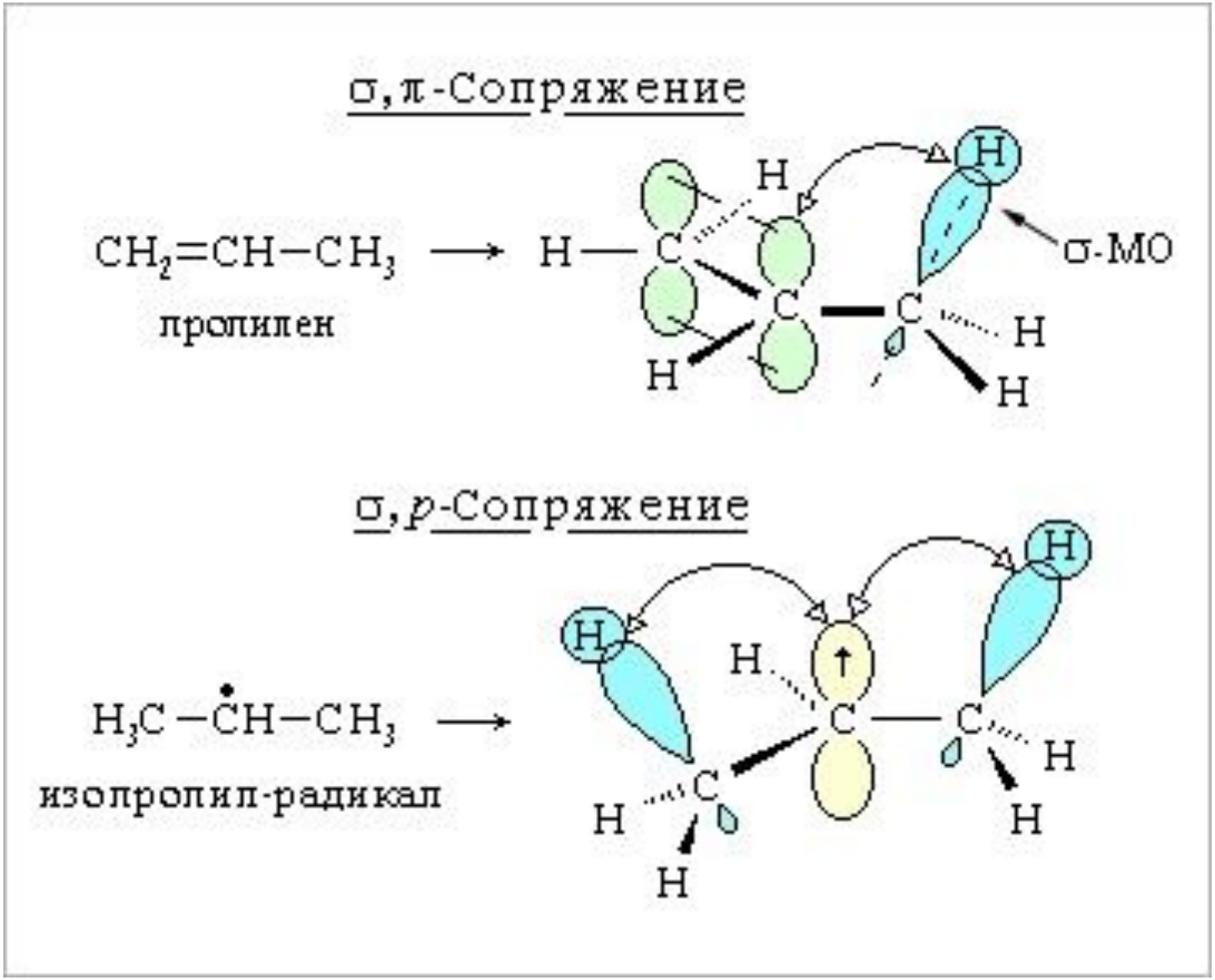
2-метилбутен-2



2-метилбутен-1

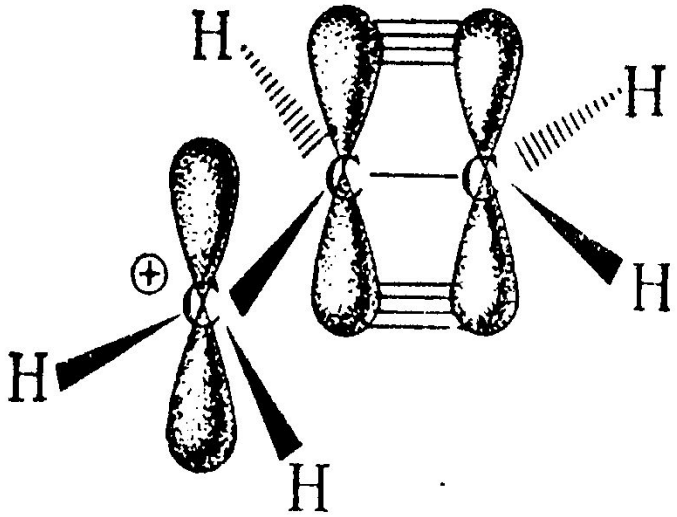


орбитальная картина гиперконъюгации

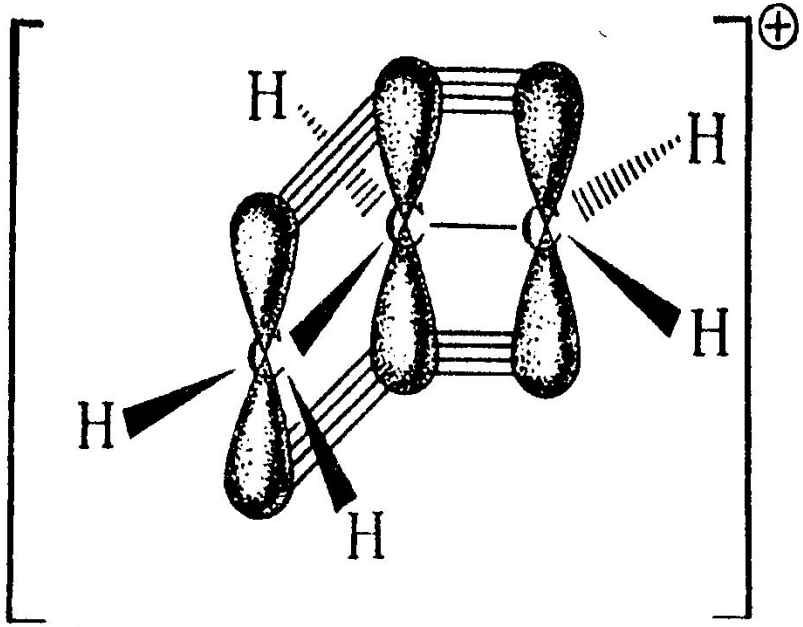

σ,π-Сопряжение
CH2=CH−CH3
пропилен
σ-MO
σ,p-Сопряжение
H3C−ĊH−CH3
изопропил-радикал

Аллильный катион

$$\tilde{N}H_2{=}CH{-}\overset{\oplus}{C}H_2 \longleftrightarrow \overset{\oplus}{C}H_2{-}CH{=}CH_2 \text{ èëè } \left[CH_2 \cdots CH \cdots CH_2 \right]^{\oplus};$$

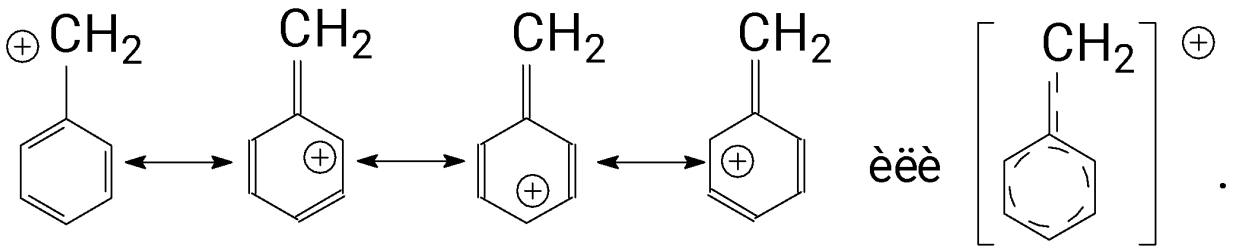


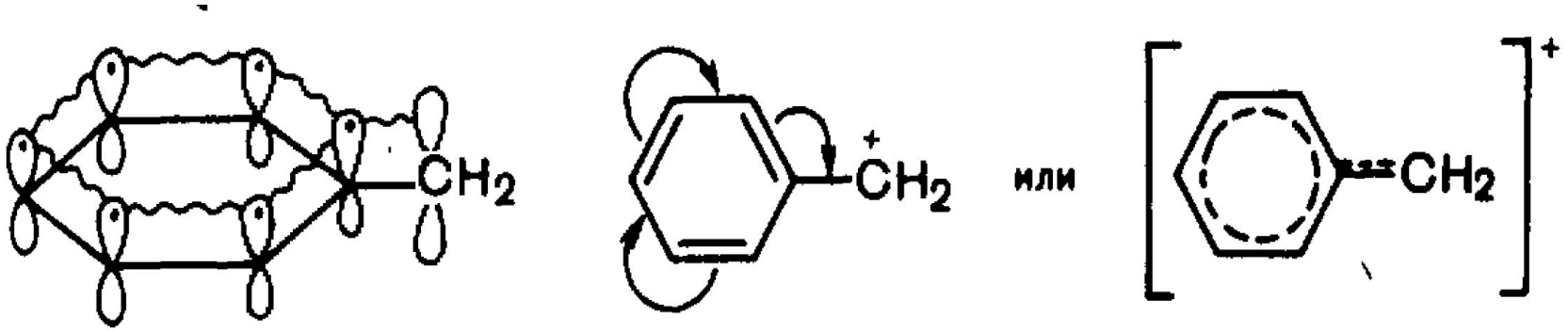
локализованный катион,
эта частица не существует



делокализованный катион

Бензильный катион





Бензил- катион

$CH_2=CH^+$ **Винильный катион**

$C_6H_5^+$ **Фенильный катион**

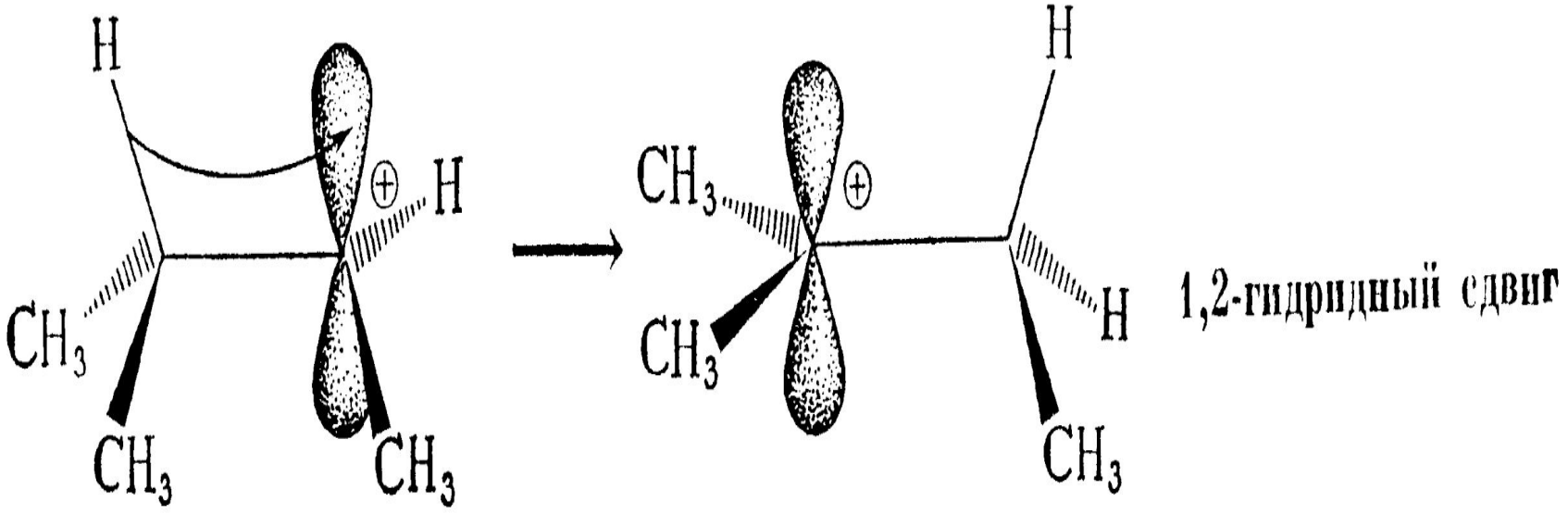
Ряд устойчивости катионов:

Бензильный, аллильный > третичный > вторичный > первичный > метильный > винильный > фенильный

(нужны электронодонорные заместители)

Перегруппировки катионов

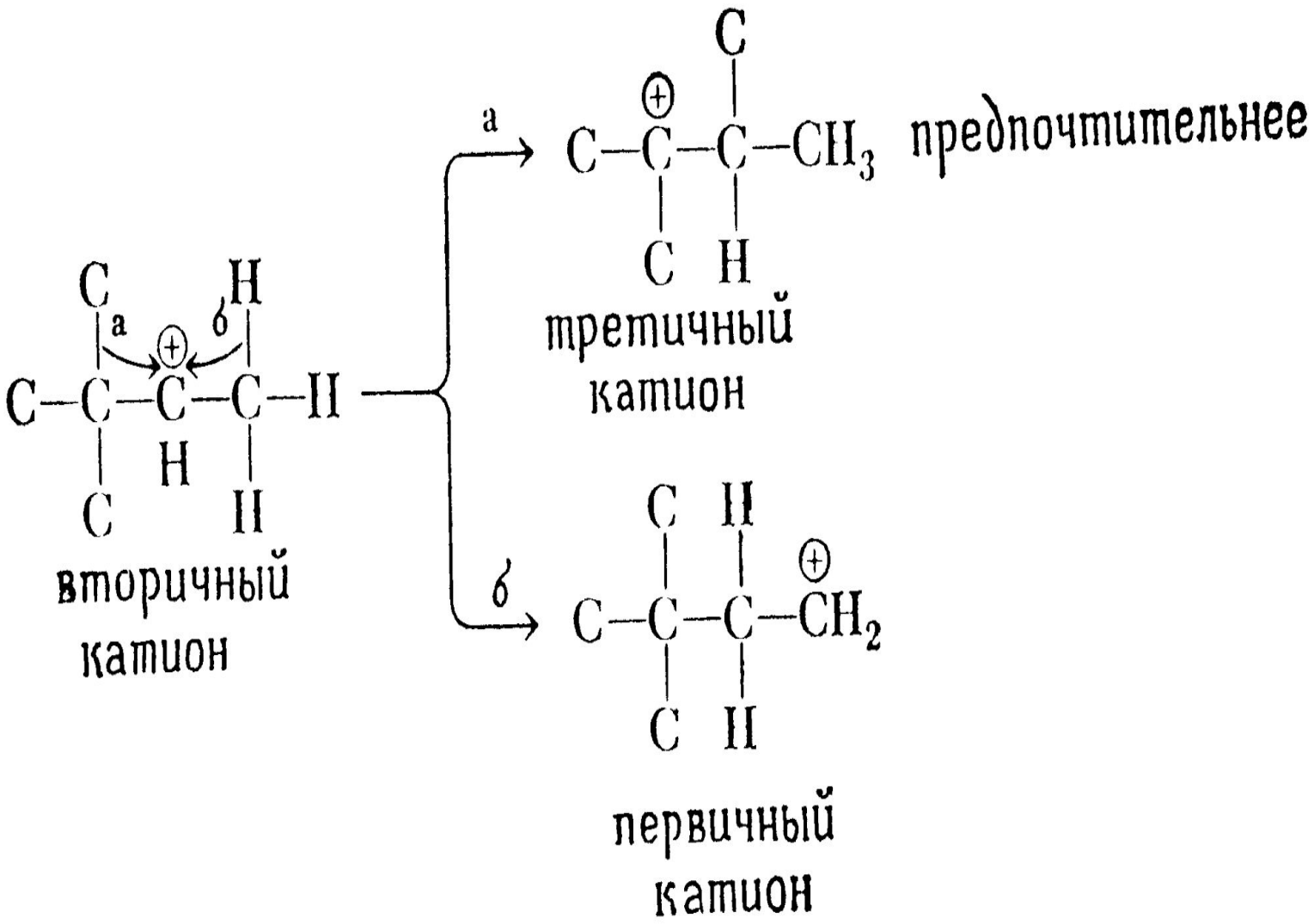
1,2-гидридный сдвиг



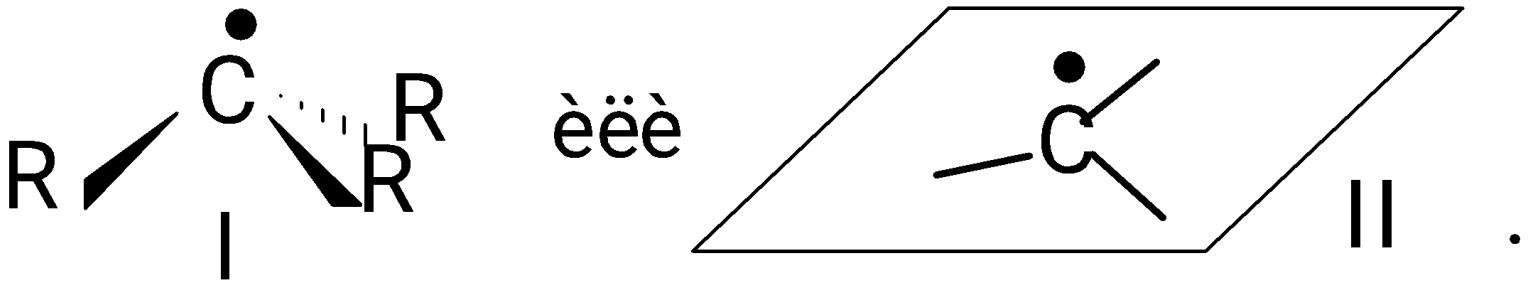
вторичный карбокатион

третичный карбокатион

1,2- метильный сдвиг



Свободными радикалами называются реакционноспособные промежуточные продукты, образующиеся в результате гомолиза ковалентной связи и содержащие неспаренные электроны.



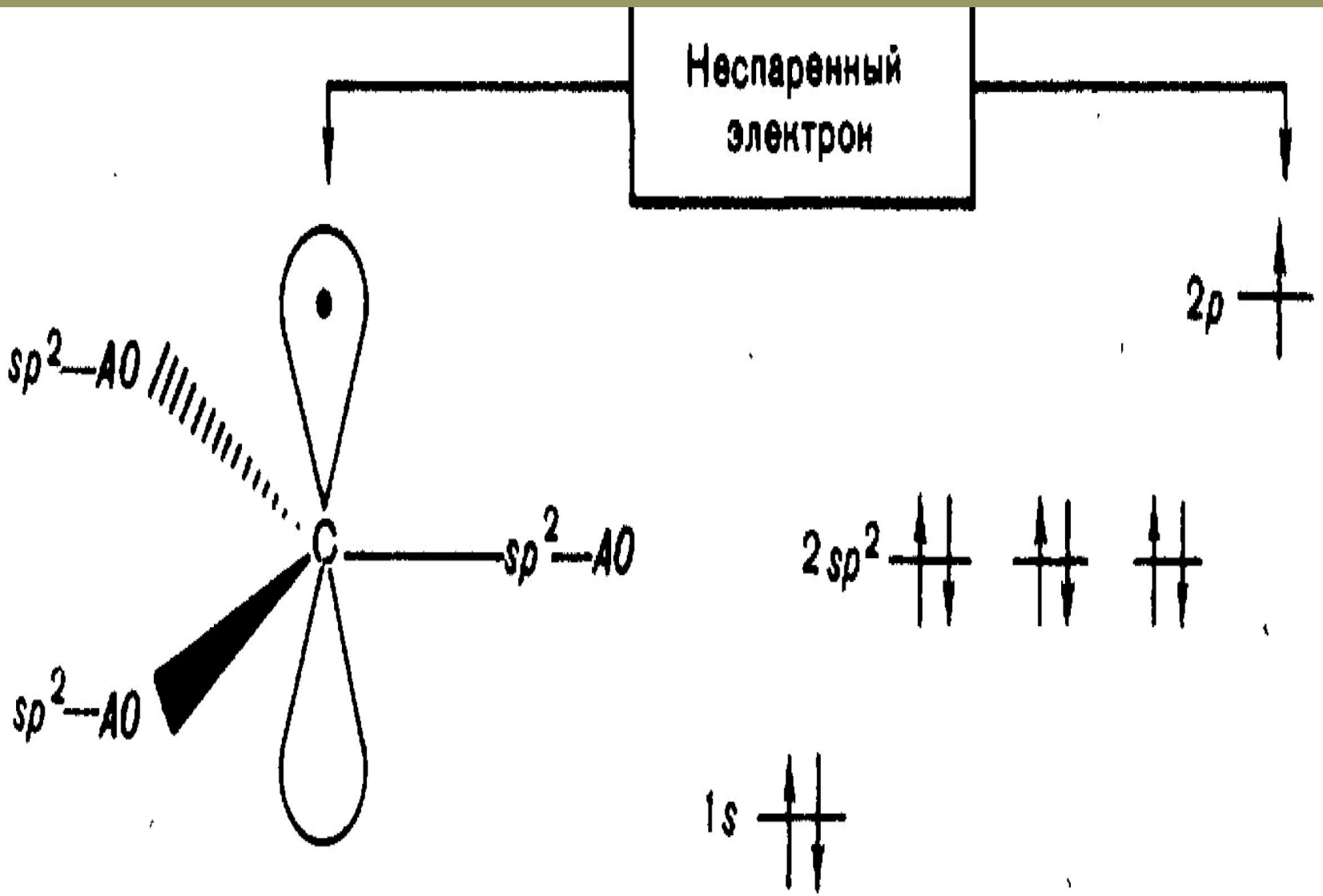
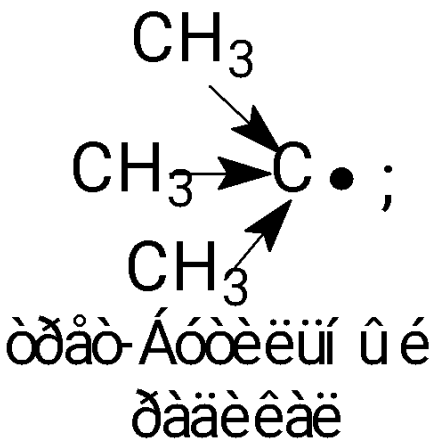
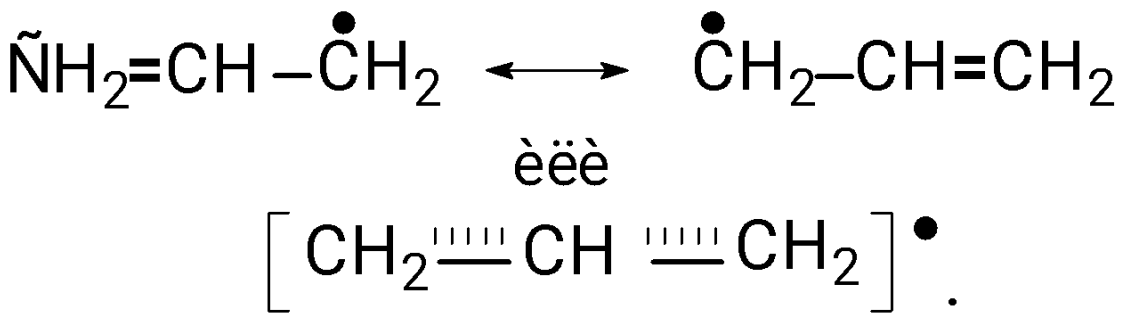


Рис. 4.4. Распределение валентных электронов по орбиталям в свободном радикале.

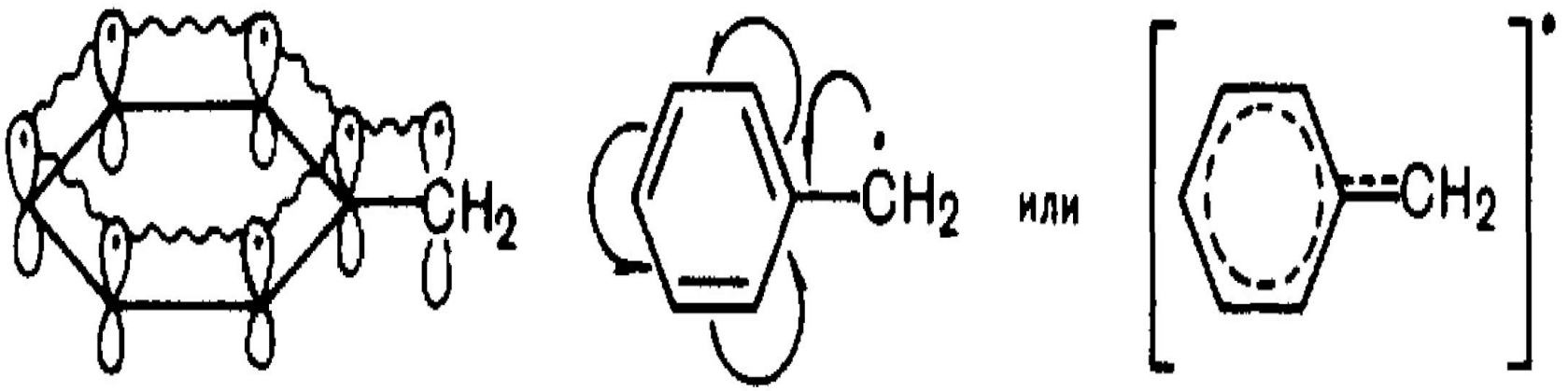
Чем больше возможностей для делокализации свободного электрона предоставляет структура свободного радикала, тем стабильнее этот радикал.



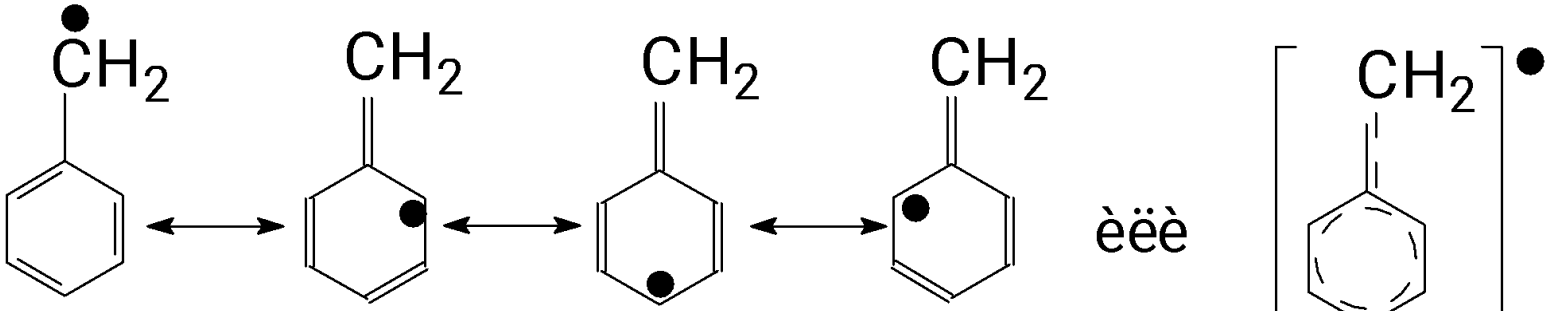
òðåò-Áóòèëüíûé ðàäèêàë



Àëëèëüíûé ðàäèêàë



Бензильный радикал



Áåí çèëüí û é ðàäèêàë

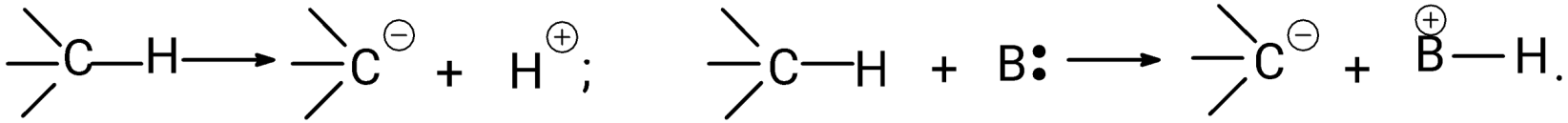
Ряд увеличения стабильности свободных радикалов:

$C_6H_5\bullet < CH_2{=}CH\bullet < CH_3\bullet < RCH_2\bullet < R_2CH\bullet < R_3C\bullet <$

$< CH_2{=}CH{-}CH_2\bullet$, $C_6H_5CH_2\bullet < (C_6H_5)_2CH\bullet < (C_6H_5)_3C\bullet$

(нужны электронодонорные заместители)

Карбанионы **образуются в результате отщепления протона от тех соединений, которые функционируют как C–H-кислоты.**



H–C≡C–H + Na+NH2– в жидком NH3 →
HC≡C– + NH3 .

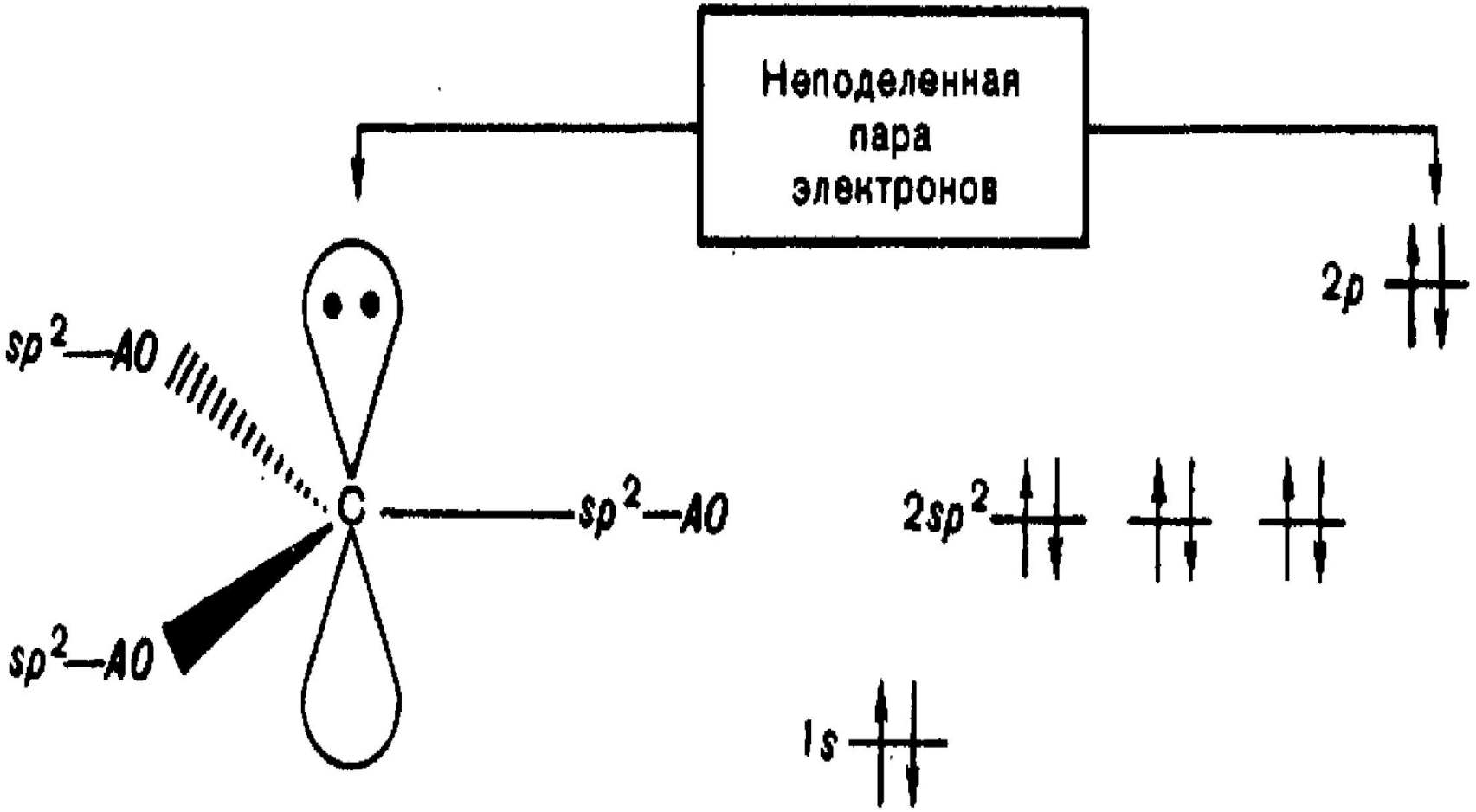
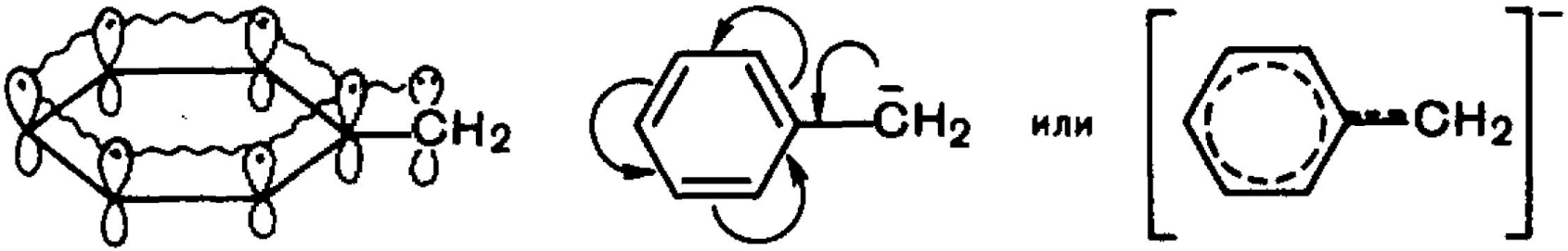
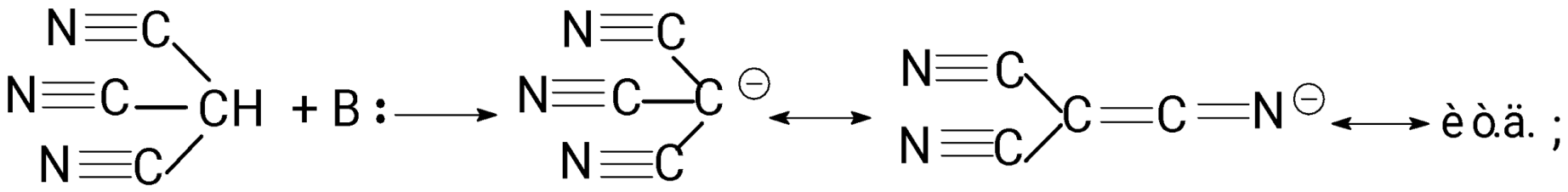


Рис. 4.3. Распределение валентных электронов по орбиталям в карбанионе.

Рассредоточение отрицательного заряда



Бензил- анион


+ B :
è ò.ä. ;

Ряд устойчивости анионов:

Бензильный, аллильный > ацетиленовый > метильный > первичный> вторичный > третичный > фенильный

(нужны электроноакцепторные заместители)

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. № 4

Теория **Брёнстеда-Лоури.** (1923).

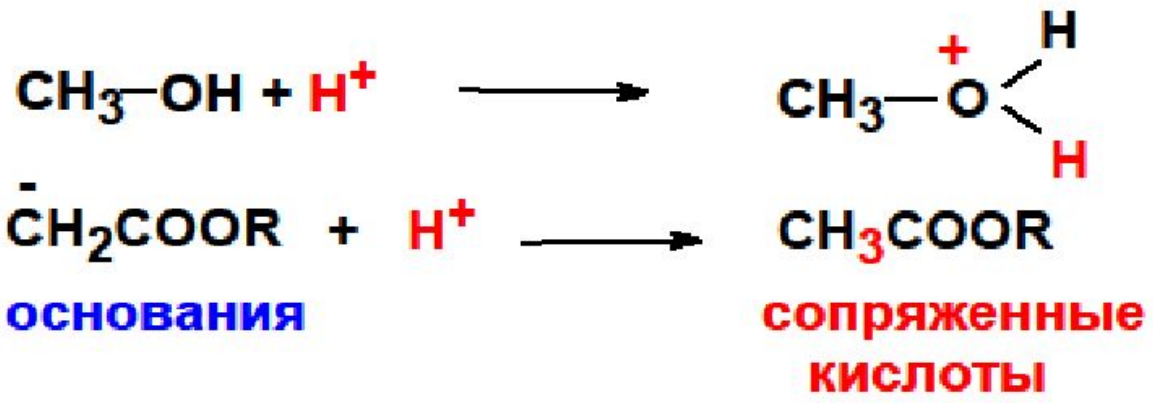
Датский физикохимик Йоханнес Николаус Брёнстед, 1879-1947

Английский химик Томас Мартин Лоури, 1874-1936

Кислотность и основность органических соединений

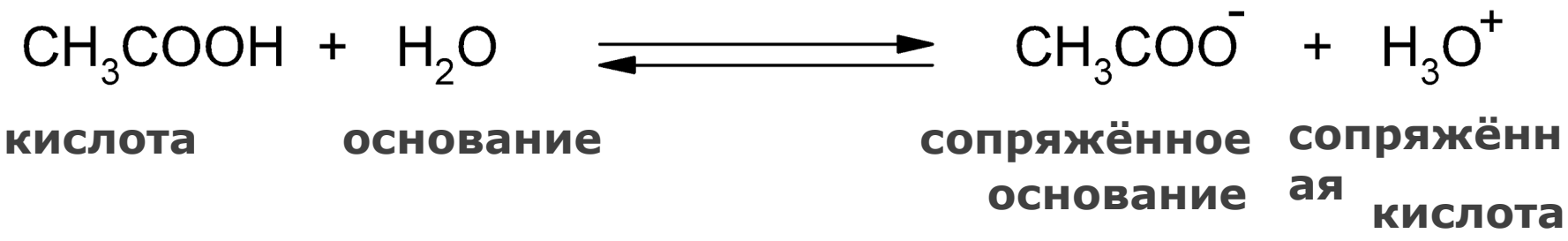
- ***Кислота*** –

- ***Основание*** –



Кислоты Брёнстеда

(протонные кислоты)– это нейтральные молекулы или ионы, способные отдавать протон (доноры протонов).



Кислотность по Брёнстеду

Органические кислоты классифицируют по природе кислотного центра:

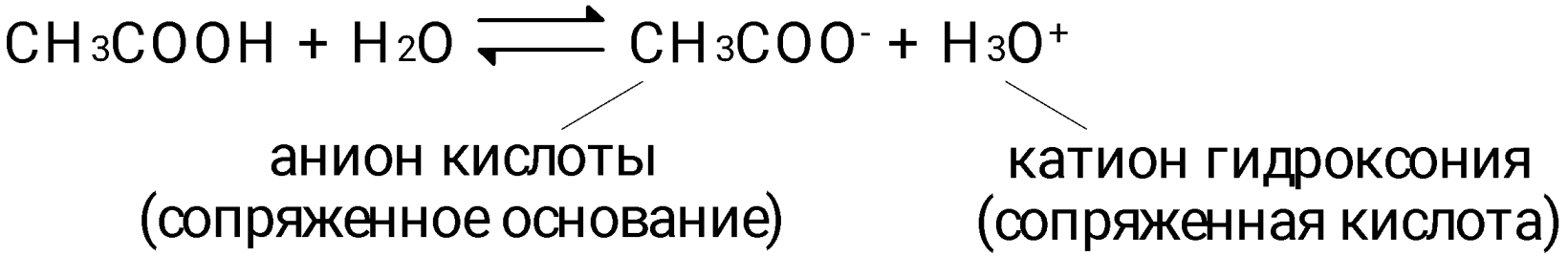
OH-кислоты: **спирты, фенолы, карбоновые кислоты, сульфокислоты, гидроксикислоты, аминокислоты;**

SH-кислоты: **тиоспирты, SH-содержащие аминокислоты и др. соединения;**

NH-кислоты: **амины, имины, гетероциклические соединения с атомом азота;**

CH-кислоты: **углеводороды**

Константа кислотности (Ка)



$$K_a = K[H_2O] = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

pKa = - lg Ka.

Чем меньше pKa, тем больше кислотность

Кислота	K_a	pK_a
CH_3COOH	$1{,}75 \times 10^{-5}$	4,75
$HCOOH$	$17{,}7 \times 10^{-5}$	3,7
H_2O	–	15,7
CH_3OH	–	16,0

Качественной характеристикой кислотных свойств может служить стабильность образующегося аниона.

Стабильность аниона зависит от:

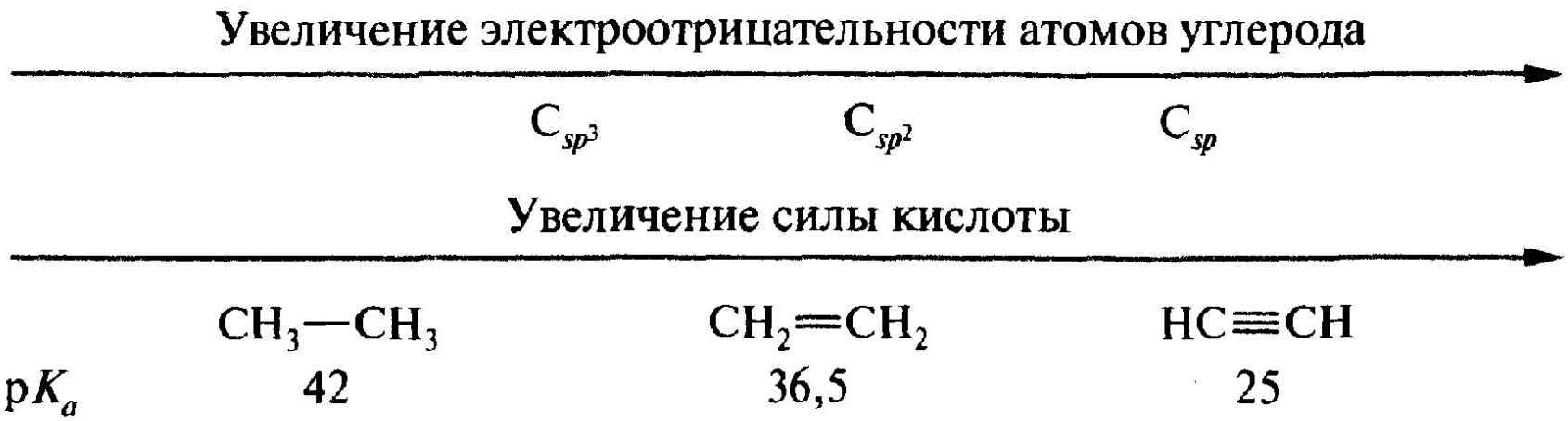
1. природы атома в кислотном центре
2. возможности стабилизации аниона за счет сопряжения
3. характера связанного с кислотным центром органического радикала
4. сольватационных эффектов.

Факторы, определяющие кислотность

1. Природа атома в кислотном центре

Полярность связи в $CH_3OH > CH_3NH_2 > CH_3SH \approx CH_3CH_3$.

C – H кислоты


Увеличение электроотрицательности атомов углерода
C_{sp^3}
C_{sp^2}
C_{sp}
Увеличение силы кислоты
$CH_3—CH_3$
$CH_2=CH_2$
$HC\equiv CH$
pK_a
42
36,5
25

По группам (Поляризуемость)

Увеличение стабильности аниона и силы сопряженной кислоты

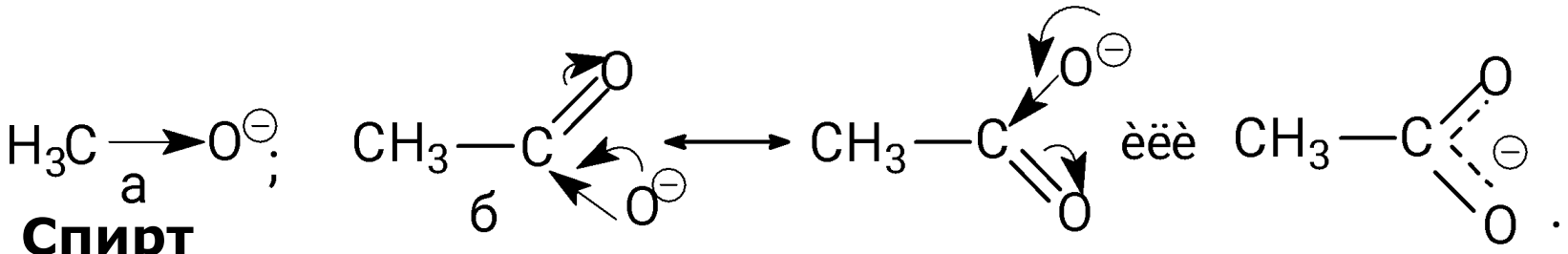
$RO^- < RS^-$ $\qquad$ $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$

$ROH < RSH$ $\qquad$ $HF < HCl < HBr < HI$

При одинаковых радикалах кислотность уменьшается в ряду:

-SH >-OH > -NH > -CH.

2. Стабилизация аниона за счет сопряжения.

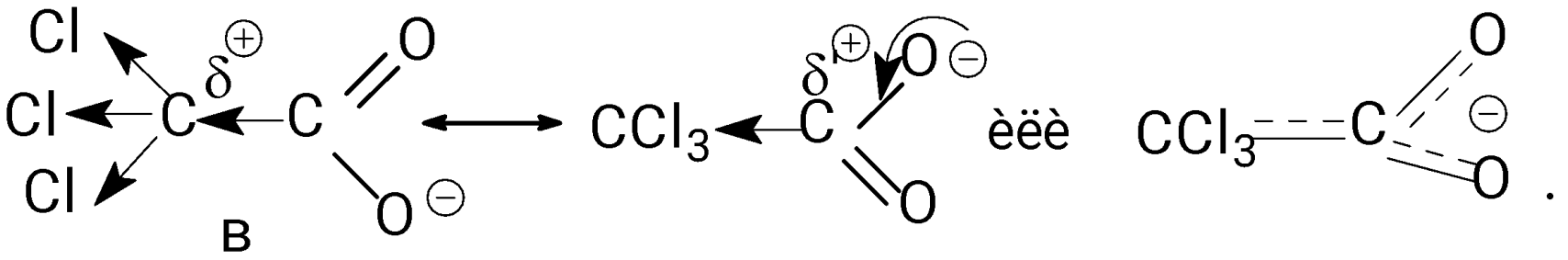


карбоновая кислота

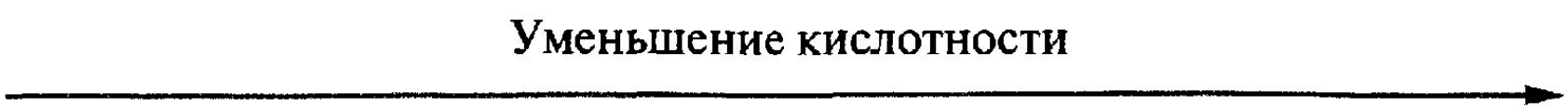
3. Влияние органического радикала, связанного с кислотным центром

Увеличение кислотности

	CH_3COOH	$ClCH_2COOH$	$Cl_2CHCOOH$	Cl_3CCOOH
	уксусная кислота	монохлороуксусная кислота	дихлороуксусная кислота	трихлороуксусная кислота
pK_a	4,76	2,86	1,29	0,65

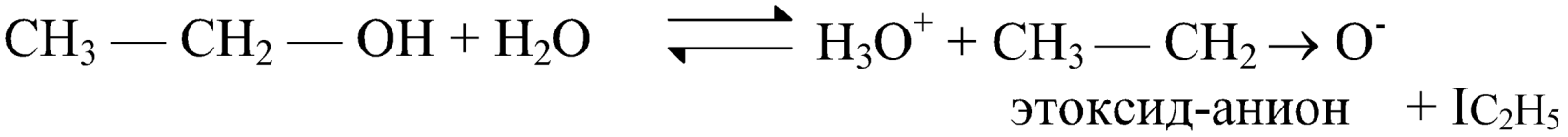


Уменьшение кислотности

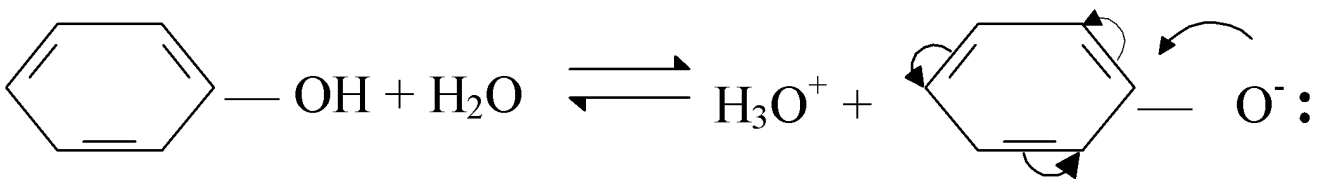


	$CH_3CH_2\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}HCOOH$	$CH_3\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}HCH_2COOH$	$ClCH_2(CH_2)_2COOH$	$CH_3(CH_2)_2COOH$
	α-хлормасляная кислота	β-хлормасляная кислота	γ-хлормасляная кислота	масляная кислота
pK_a	2,84	4,06	4,52	4,80

	$HCOOH$	CH_3COOH	$CH_3(CH_2)_nCOOH$	$n = 2–7$
pK_a	3,8	4,8	4,7–4,9	



Спирт



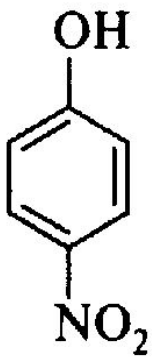
фенол

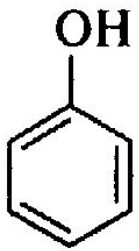
феноксид-анион

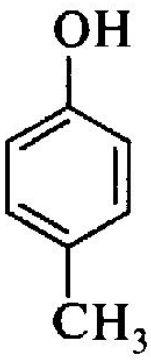
Фенолы более кислые, чем алифатические спирты.

В ароматическом ряду:

Уменьшение кислотности







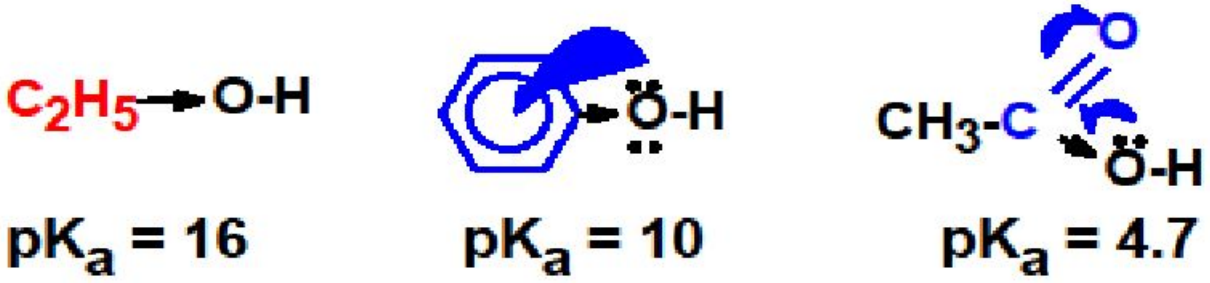
	n-нитрофенол	фенол	*n*-крезол
pK_a	7,1	10,0	10,2

4. Влияние растворителя. Эффект сольватации (гидратации).

лучше гидратируются небольшие по размеру ионы с низкой степенью делокализации заряда.

	$HCOOH$ муравьиная	CH_3COOH уксусная	CH_3-CH_2-COOH пропановая	$C_{15}H_{31}-COOH$ пальмитиновая
pK_a	3.7	4,7	4,9	

увеличение устойчивости аниона за счет делокализации отрицательногозаряда



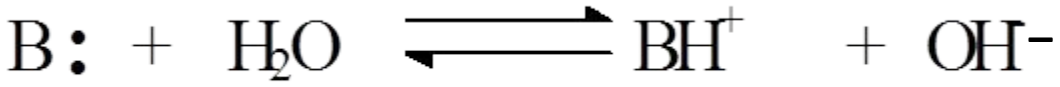
$pK_a = 16$ $pK_a = 10$ $pK_a = 4.7$

$Cl_3C \leftarrow COOH > H—COOH > CH_3 \rightarrow COOH$

❖

Основность по Брёнстеду

Основания Брёнстеда – это нейтральные молекулы или ионы, способные присоединять протон (акцепторы протонов).

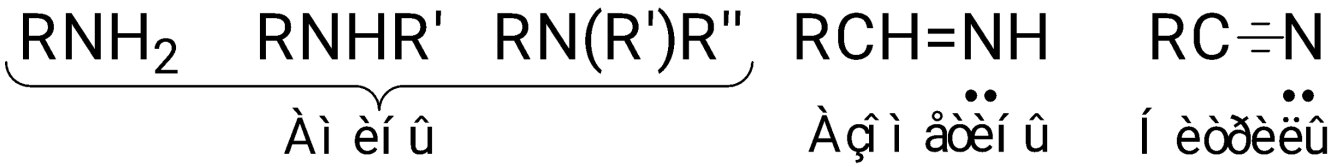


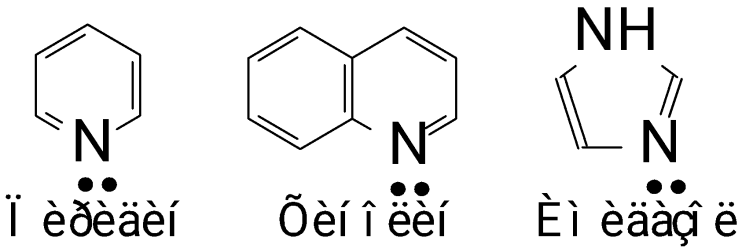
основание

катион

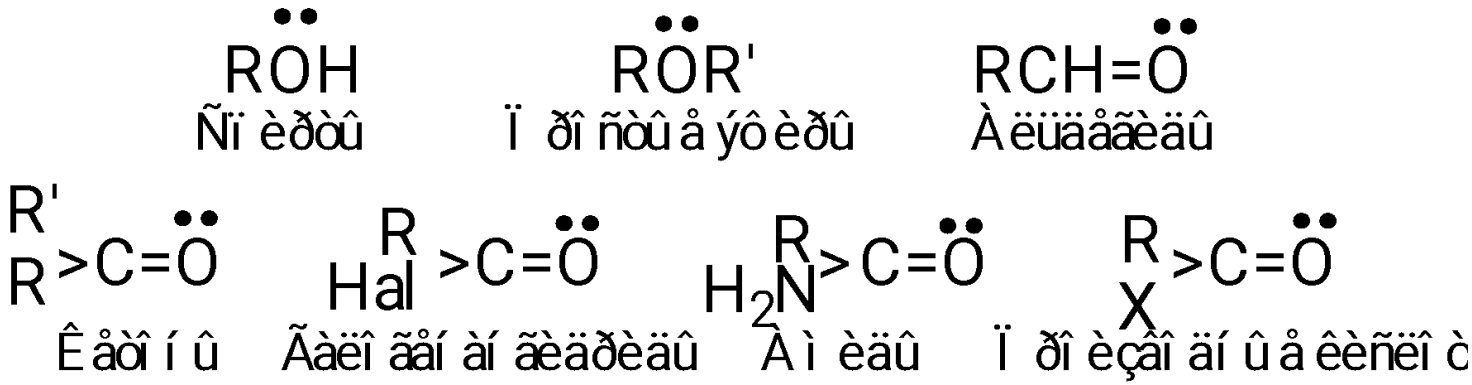
n-основания

1. Аммониевые основания (центр основности – азот)





2. *Оксониевые основания* (центр основности – кислород)



3. *Сульфониевые основания* (центр основности – сера) :

Тиоспирты

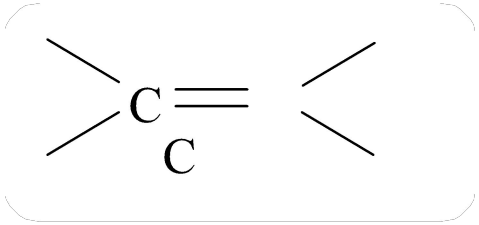
Тиоэфиры

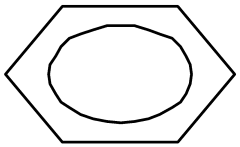
Сила n-оснований с одинаковыми радикалами

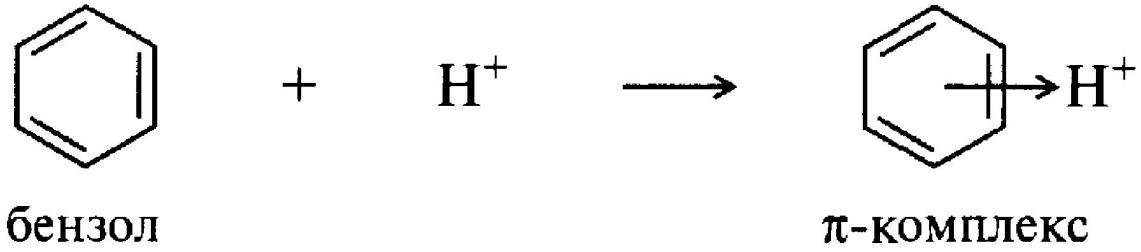
уменьшается в ряду: N > O > S.

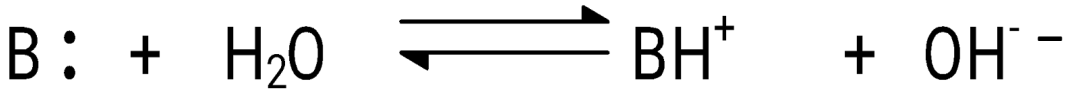
Основность тем выше, чем выше концентрация отрицательного заряда на атоме

π-основания









константа основности

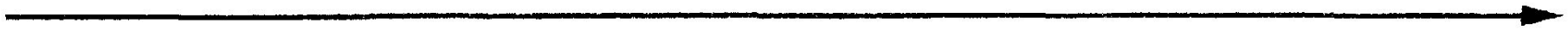
$$K_B = \frac{[OH^-] \cdot [BH^+]}{[B]}$$

$pK_B = - \lg K_B$

Алифатические амины

в газовой фазе

Увеличение собственной основности

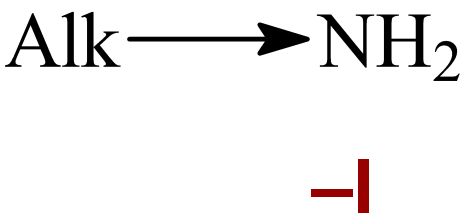


$\ddot{N}H_3$	$CH_3\ddot{N}H_2$	$(CH_3)_2\ddot{N}H$	$(CH_3)_3\ddot{N}$
аммиак	метиламин	диметиламин	триметиламин

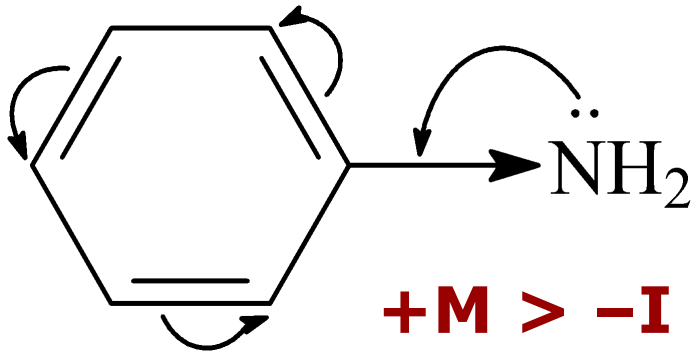
Основность аминов в растворе:

NH_3 < третичный < первичный < вторичный амин

Основные свойства



–I

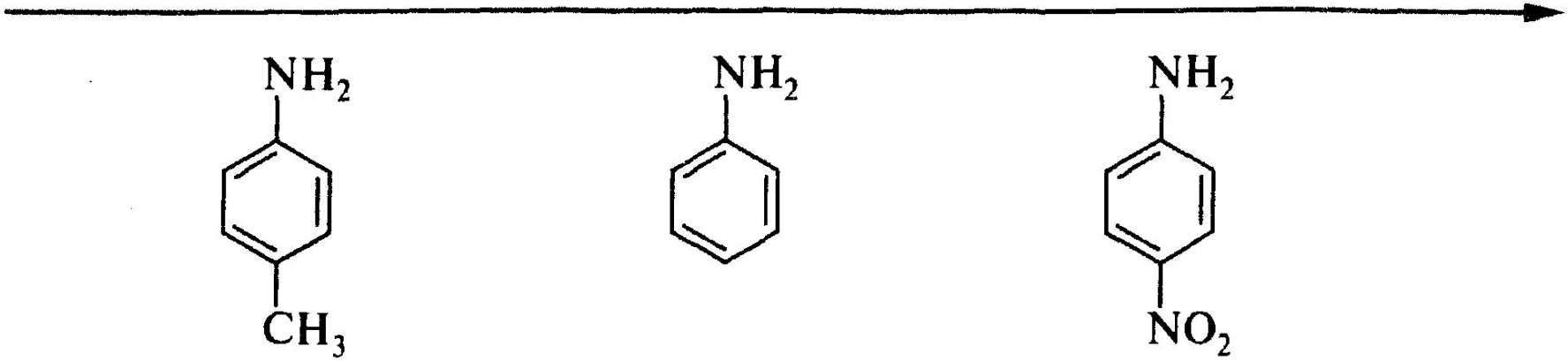


+M > –I

Ароматические амины менее основны, чем алифатические амины.

Ароматические амины

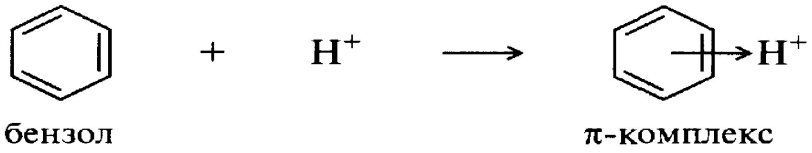
Уменьшение основности

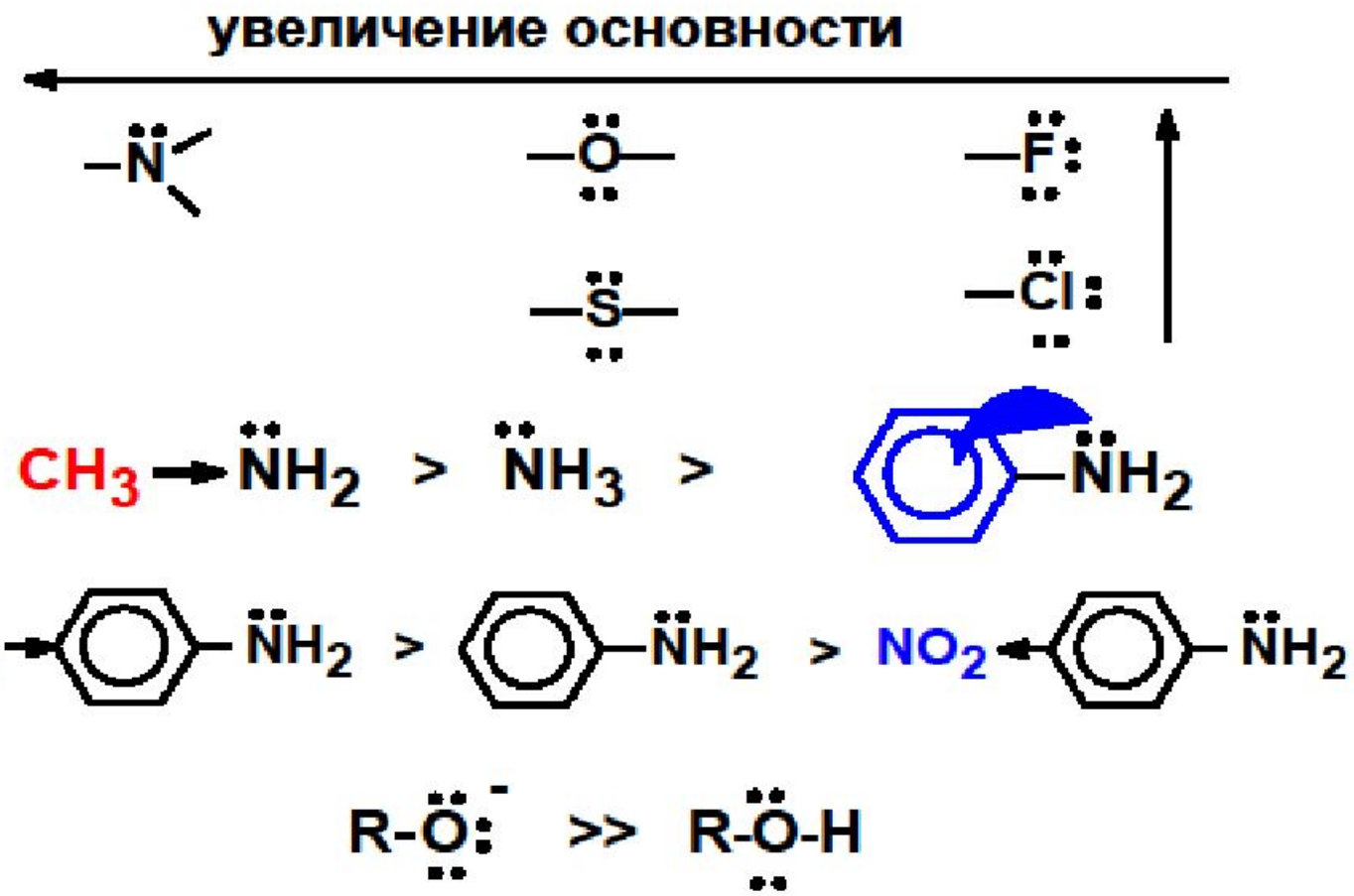


	n-толуидин	анилин	*n*-нитроанилин
pK_{BH^+}	5,1	4,6	1,0

Факторы, определяющие основность

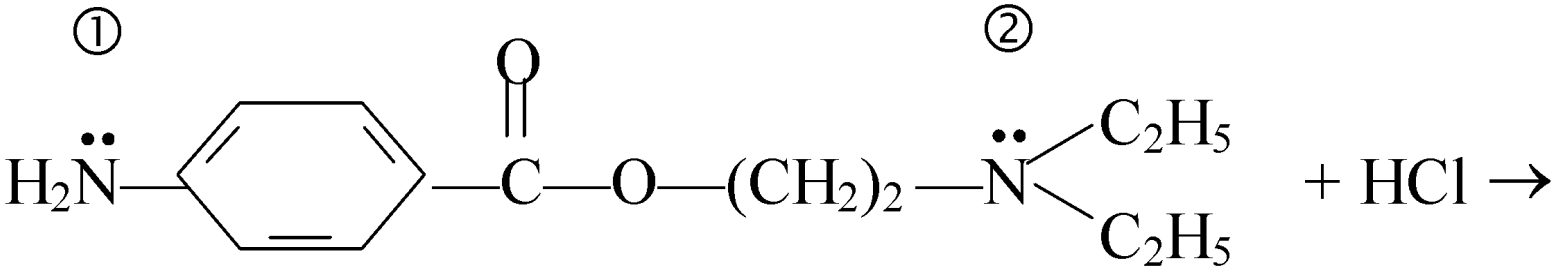
π-основания

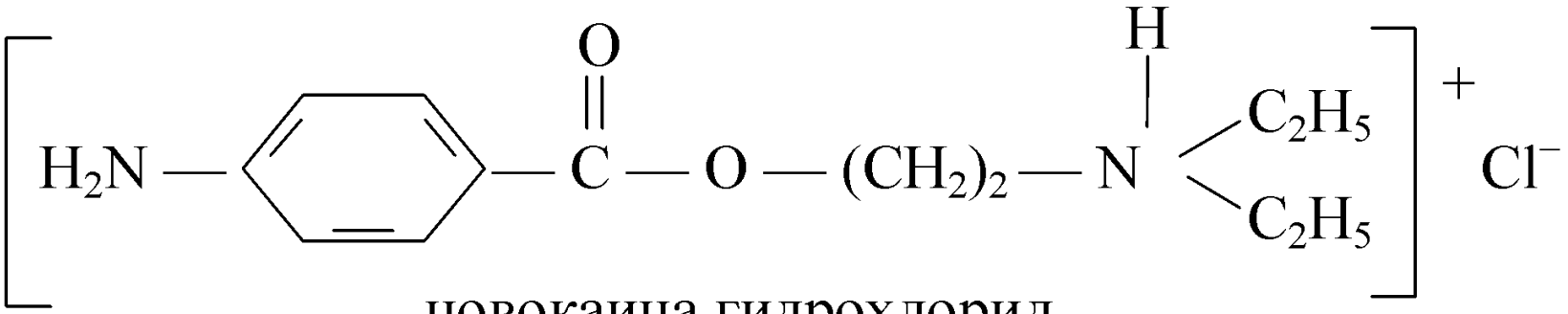




Новокаин

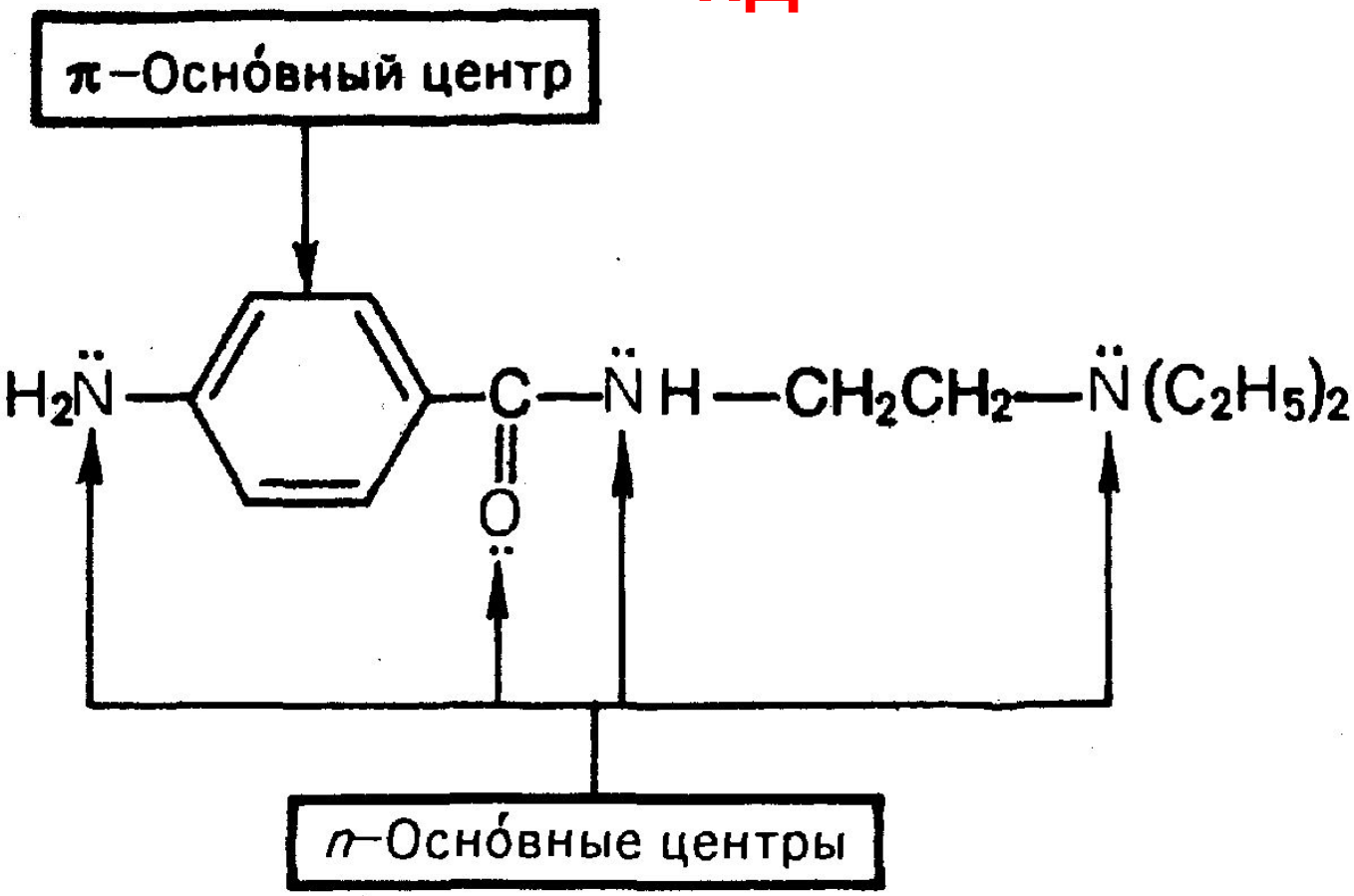
Новокаин (плохо растворим в воде)

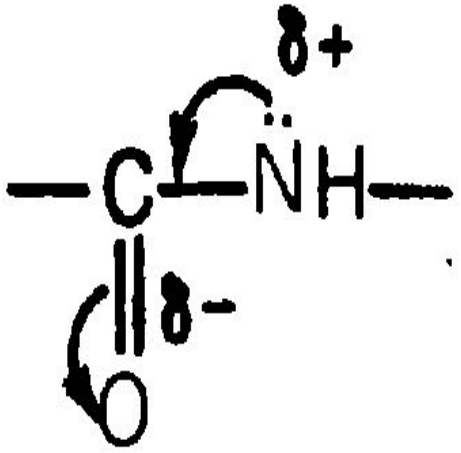




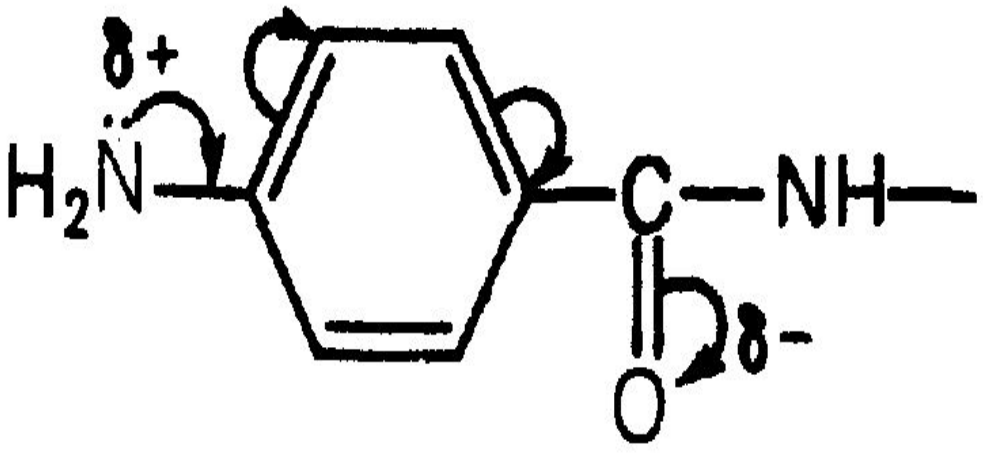
новокаина гидрохлорид

Новокаинамид

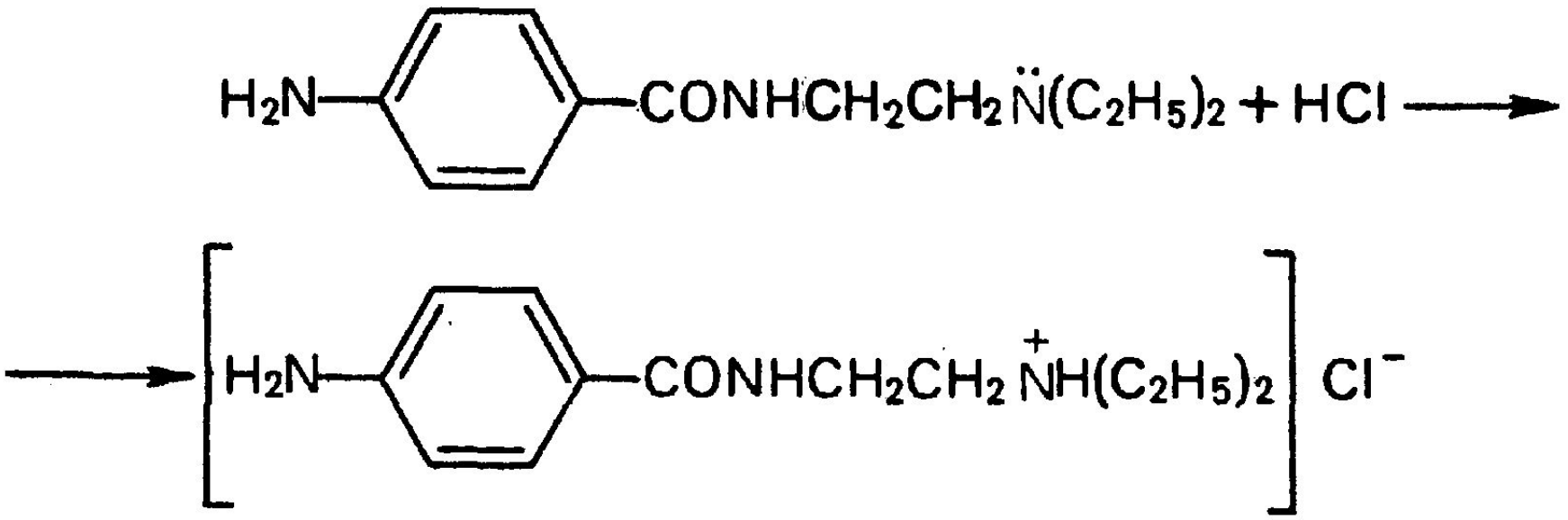




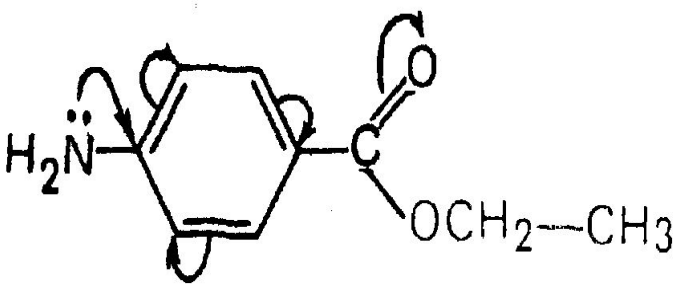
Амидный фрагмент



Фрагмент *п*–замещенного анилина

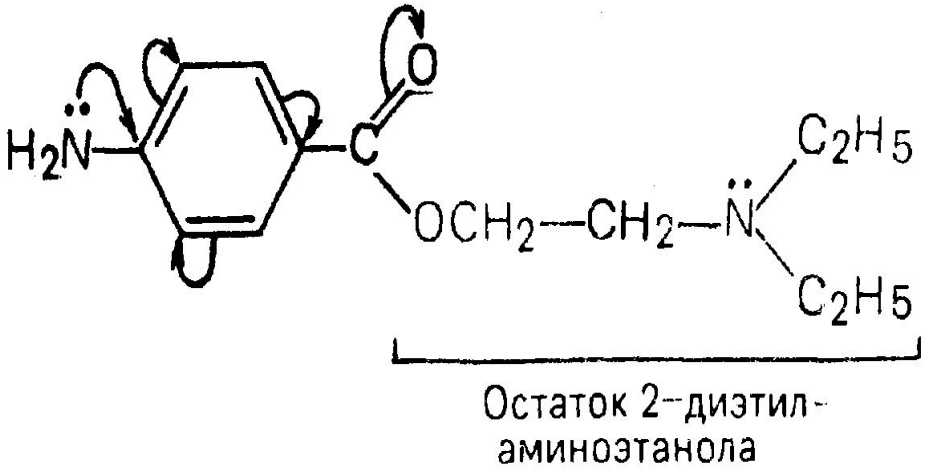


Гидрохлорид новокаинамида



Анестезин

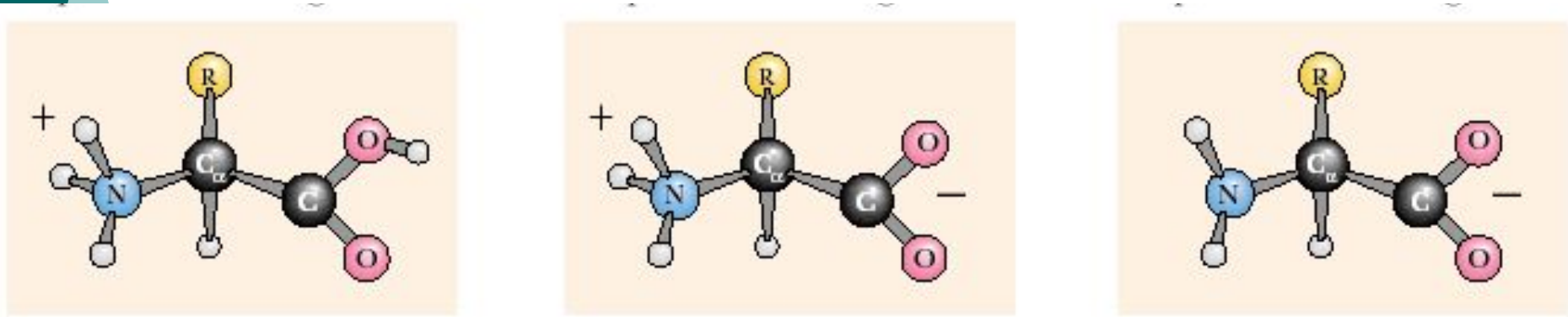
Мазь

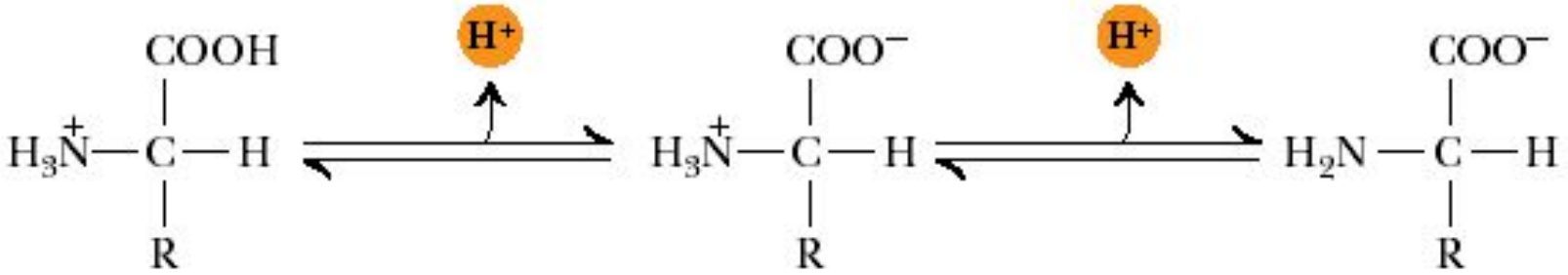


Новокаин

Инъекционный раствор

Кислотно-основные свойства аминокислот. Амфотерность



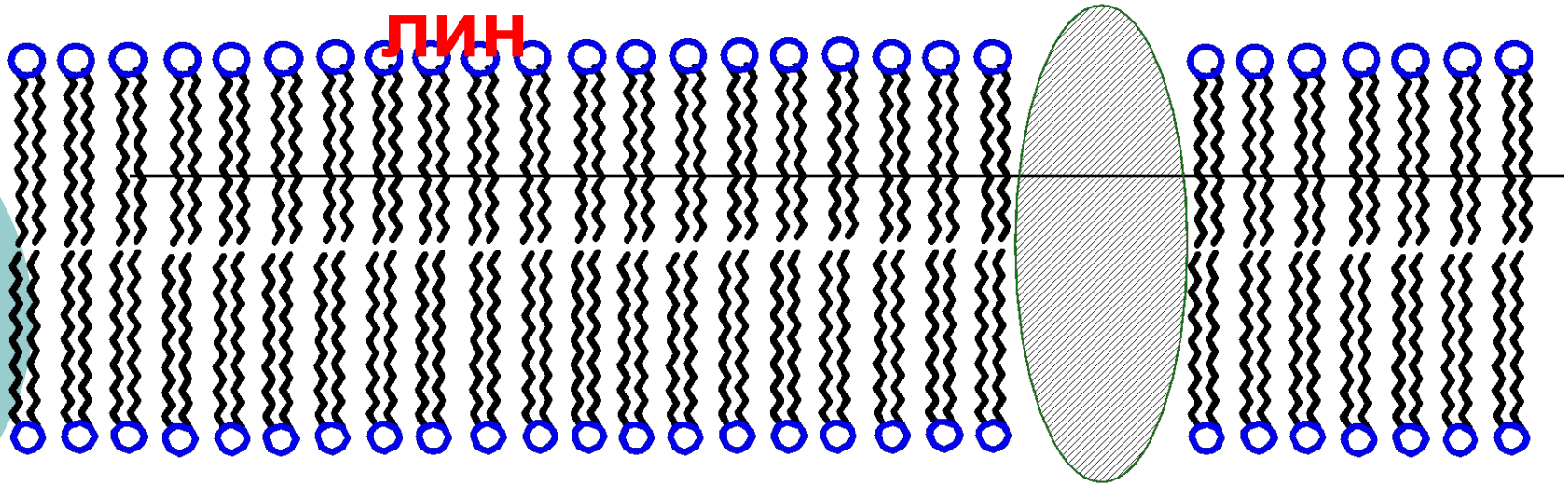


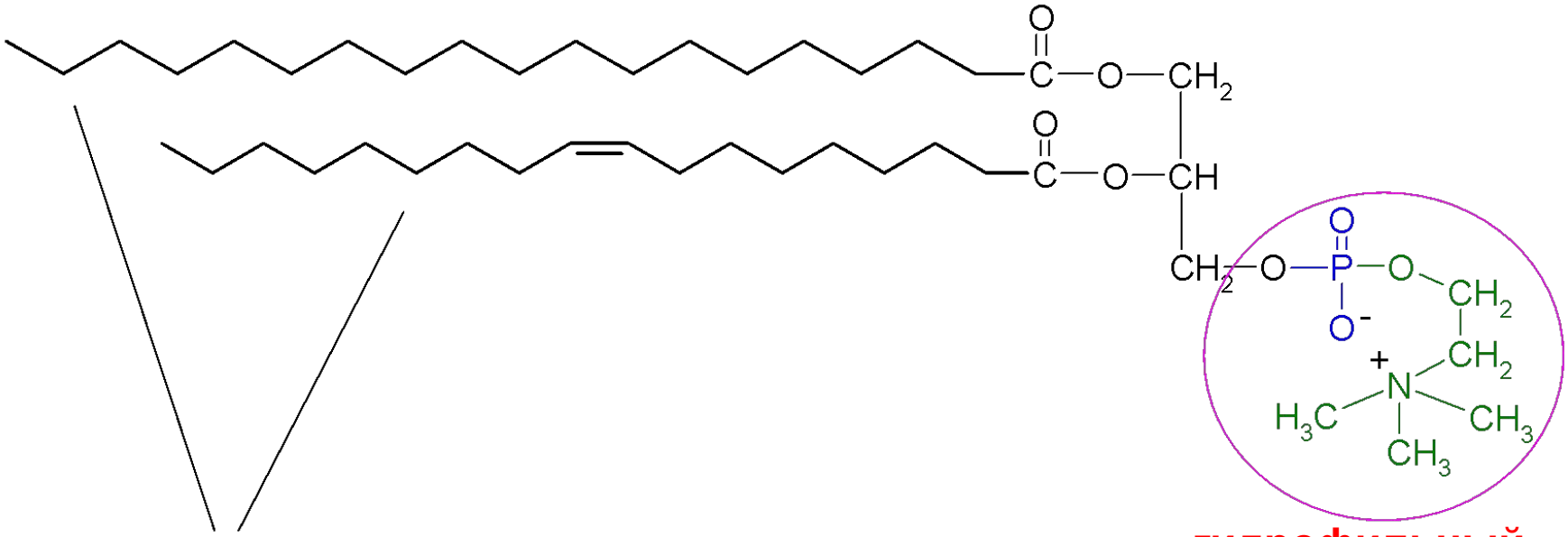
Катионная форма

Цвиттер-ион (нейтральный)

Анионная форма

Фосфатидилхолин



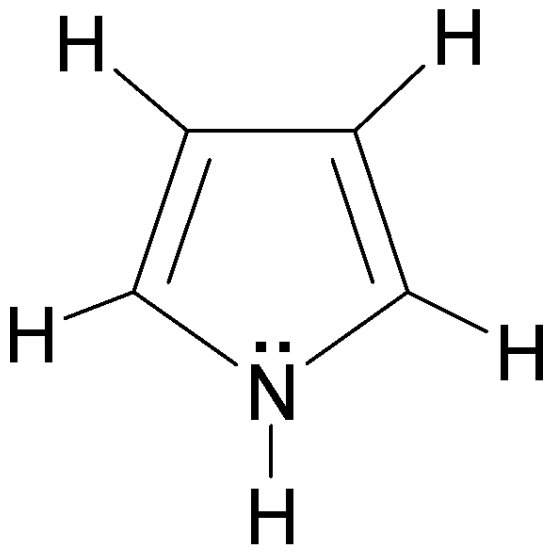


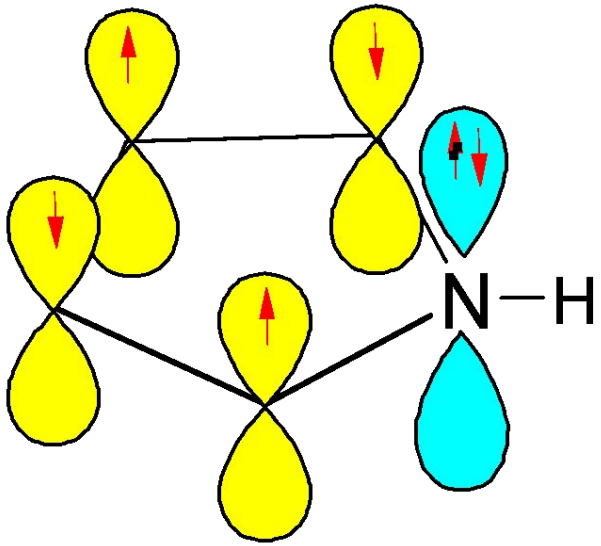
гидрофобные

гидрофильный конец

Гетероциклические соединения

Пиррол





Гетероциклические соединения Пиррол

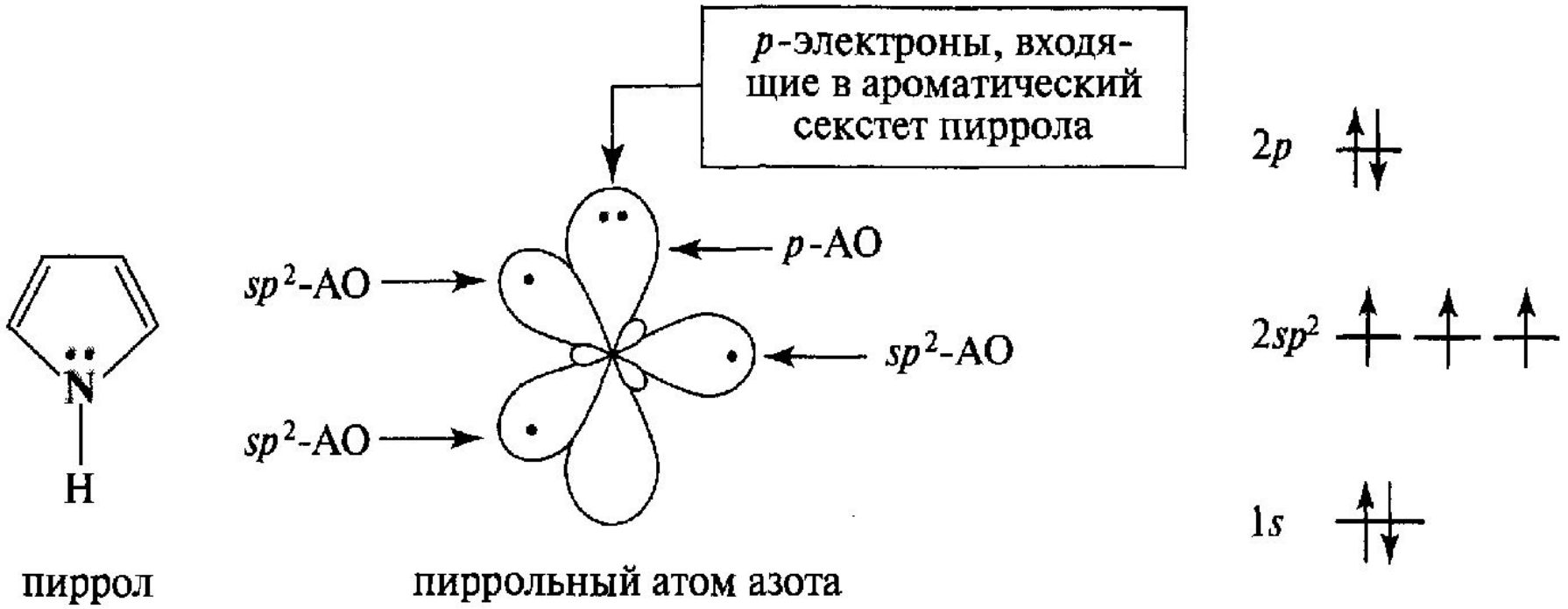
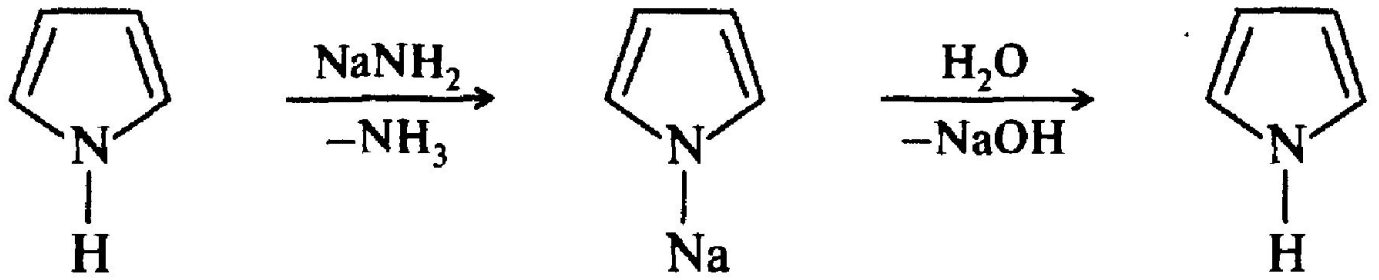
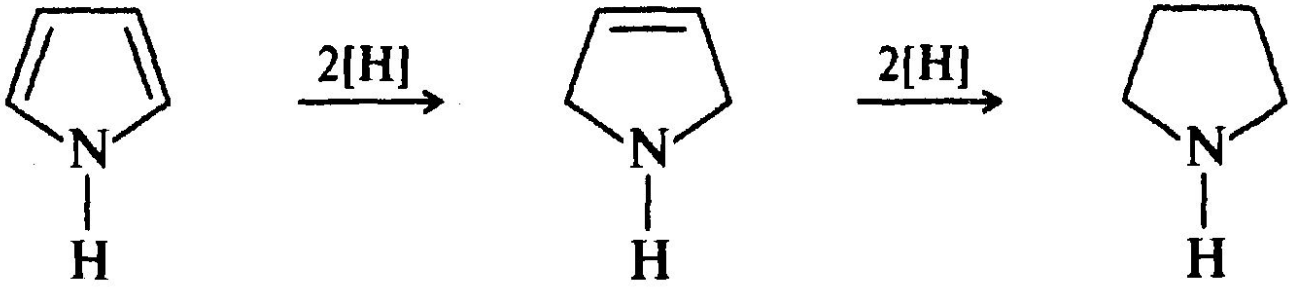


Рис. 2.11. Распределение электронов пиррольного атома азота по орбиталям

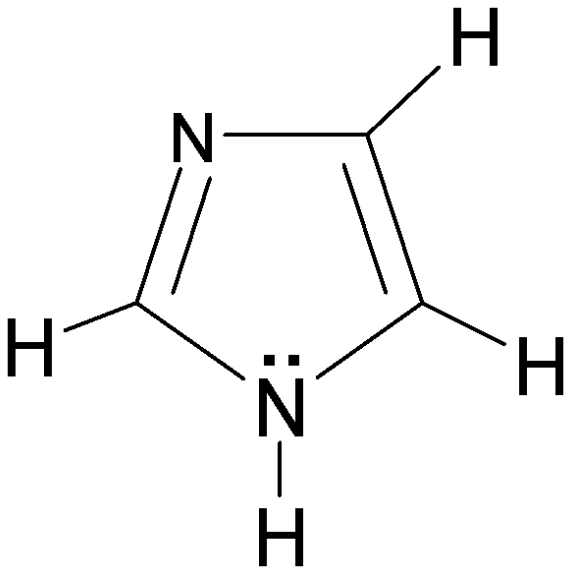


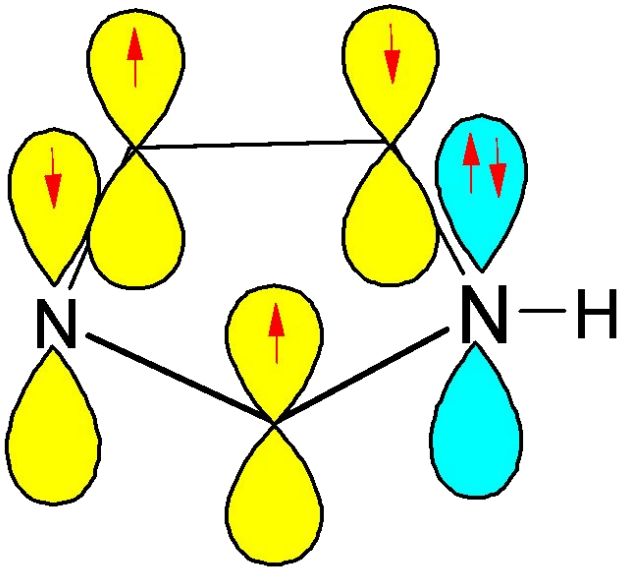
пиррол пирролнатрий пиррол



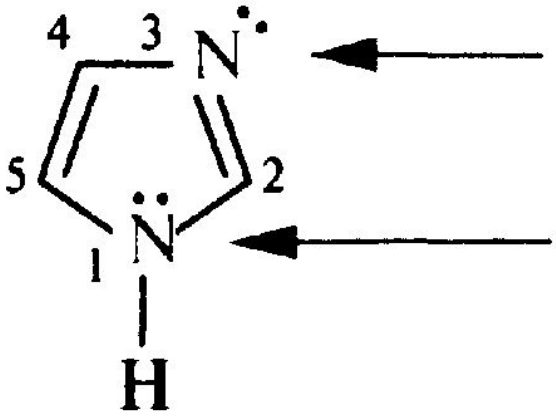
пиррол 3-пирролин пирролидин

Имидазол





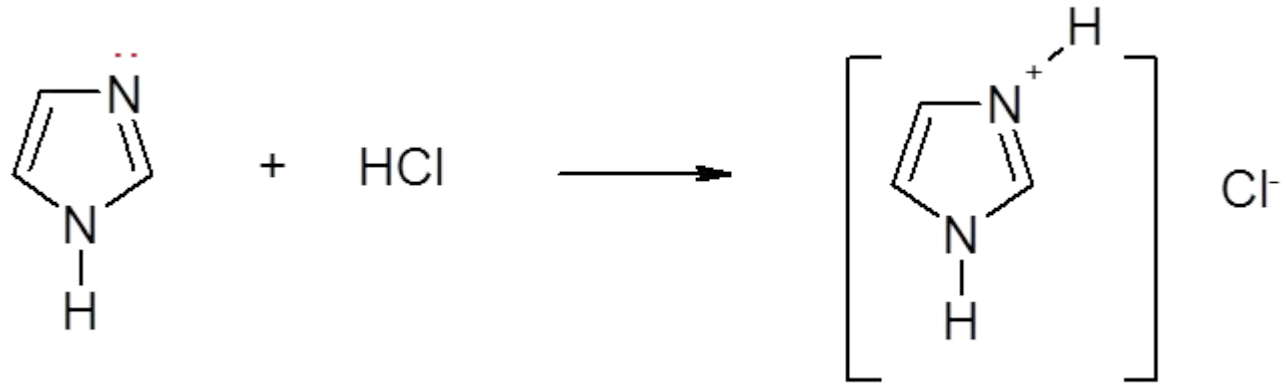
Имидазол.



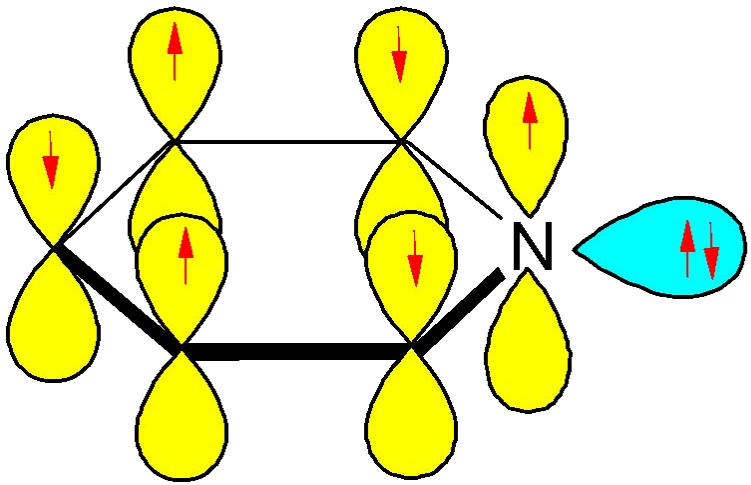
пиридиновый атом азота

пиррольный атом азота

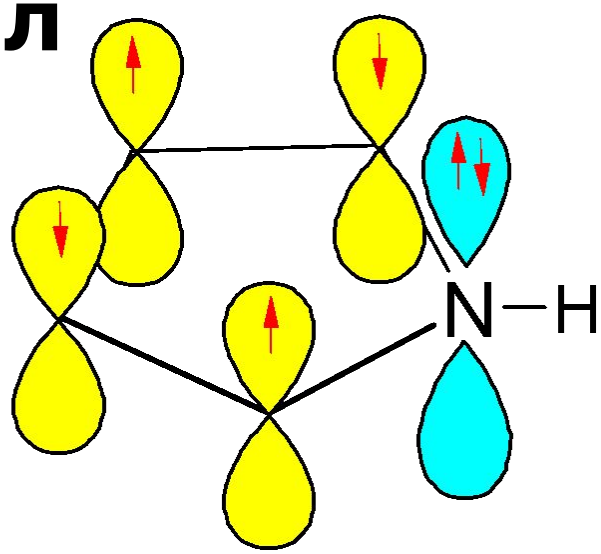
имидазол



Пиридин

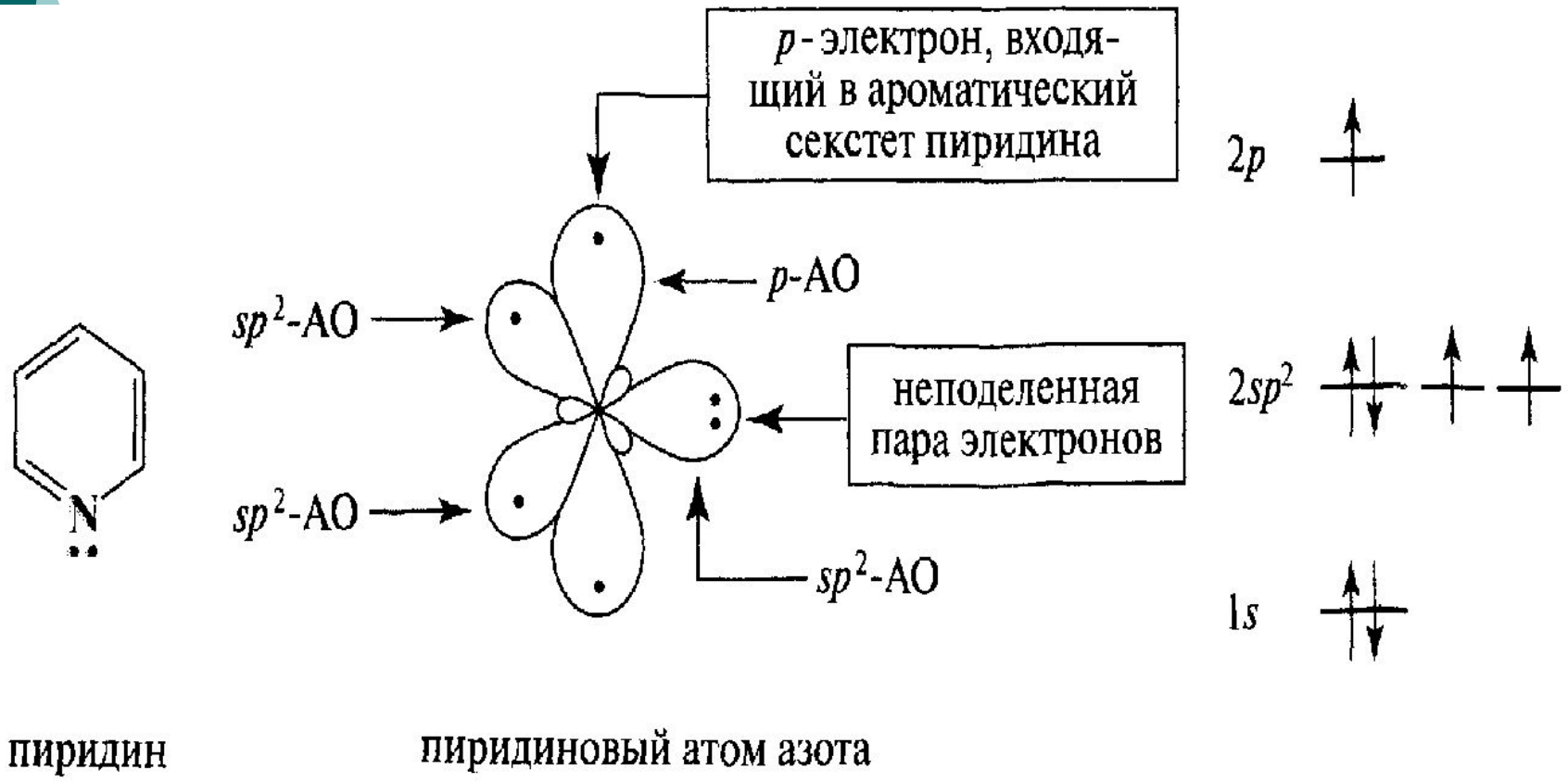


Пиррол



Гетероциклические соединения

Пиридин



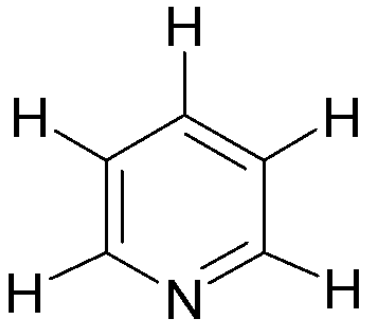
пиридин

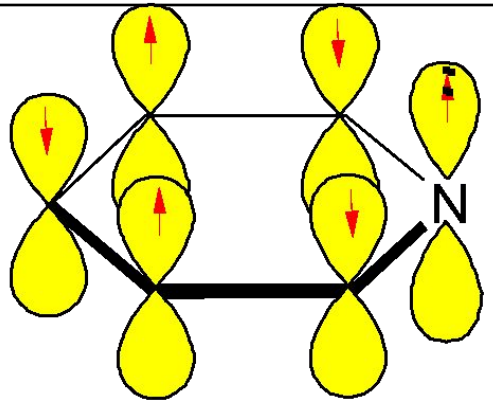
пиридиновый атом азота

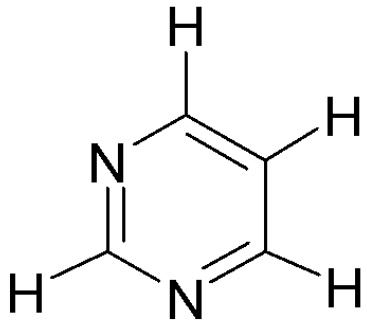
Рис. 2.10. Распределение электронов пиридинового атома азота по орбиталям

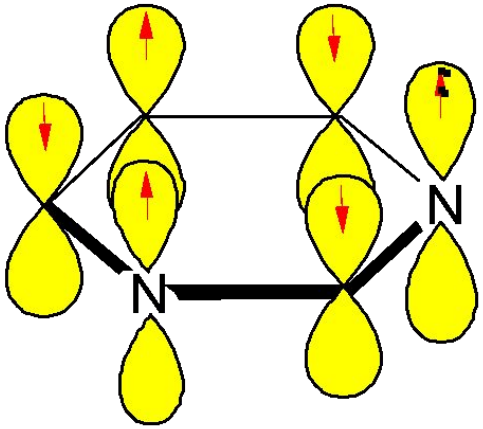
Гетероциклические соединения

Пиридин

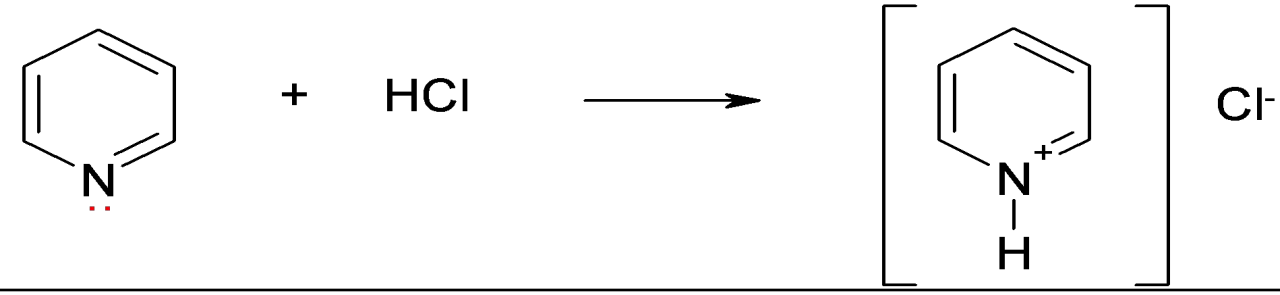


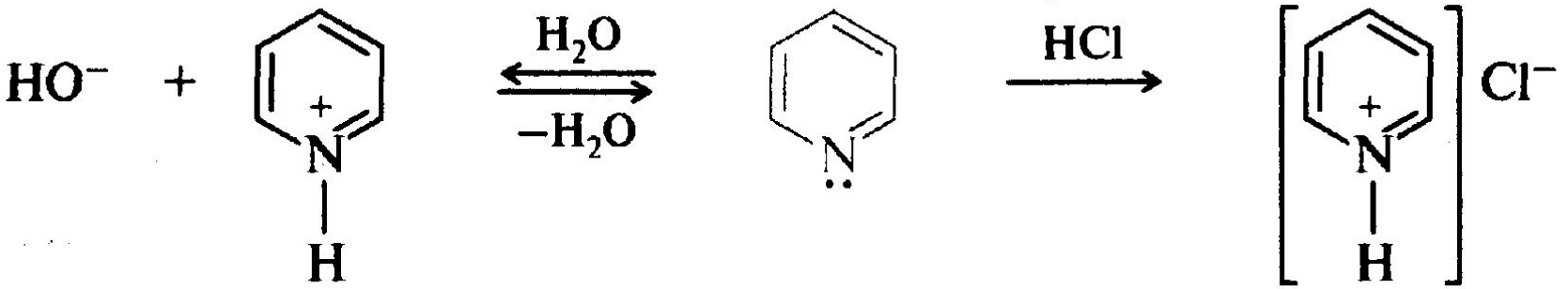




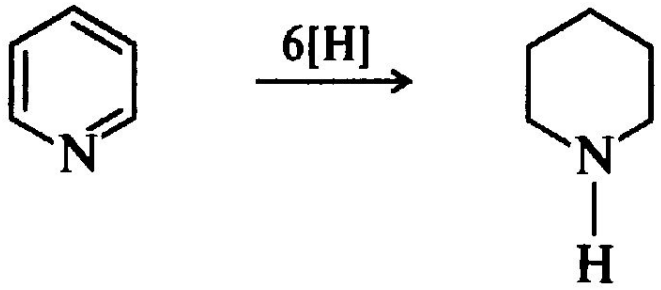


Пиримид
ин





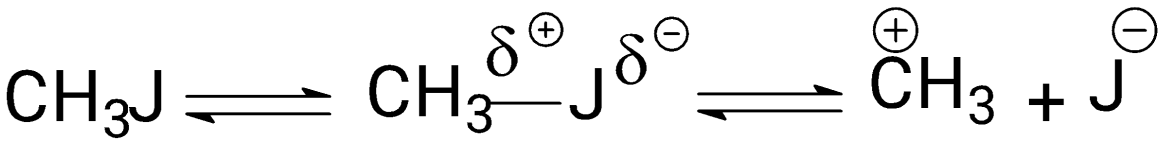
пиридиний-катион пиридин пиридинийхлорид



пиридин пиперидин

Теория Льюиса (1923)

кислота – это акцептор пары электронов,
основание – это донор электронной пары.



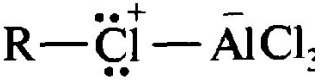
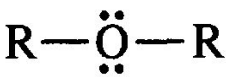
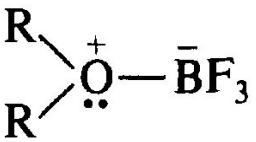
Кислотно-основный комплекс

Американский физикохимик

ЛЬЮИС (Lewis), Джилберт Ньютон

23 октября 1875 г. – 23 марта 1946 г.

Кислоты Льюиса – это любые соединения со свободной орбиталью

Основание Льюиса		Кислота Льюиса		
Br^-	+	$AlBr_3$	⇌	$AlBr_4^-$
бромид-ион		бромид алюминия		тетрабромо-алюминат-ион
	+	$AlCl_3$	⇌	
алкилгалогенид		хлорид алюминия		*п*-комплекс
	+	BF_3	⇌	
простой эфир		трифторид бора		*п*-комплекс

Теория Льюиса

Кислоты Льюиса	Основания Льюиса
Атом, молекула, катион, обладающие вакантной орбиталью	Атом, молекула, анион, обладающие отрицательным зарядом или неподелённой электронной парой
BF_3, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $FeBr_3$, $ZnCl_2$, H^+, CH_3^+	J^-, RO^-, HO^-, RS^-, >C=C<, C_6H_5R, RNH_2, ROH, ROR' , RSH, RSR'
Электрофилы	Нуклеофилы

Таблица 5.4. **Значения pH некоторых систем**

Система	pH	Система	pH
Жидкости и ткани организма		**Другие системы**	
Плазма крови	7,3—7,5	Морская вода	8,0
Слюна	6,5—7,0	Питьевая вода	6,5—8,0
Желудочный сок	1,0	Уксус	2,6—3,4
Кожа	5—7	Пиво	4,0—5,0
Молоко	6,6—7,4	Вина	2,8—3,8
Моча	4,8—7,5	Томатный сок	4,0—4,4
Кал	7,0—7,5	Яблочный сок	2,9—3,3
Печень	6,4—7,4	Апельсиновый сок	3,0—4,0
Поджелудочная железа	7,5—8,0	Лимонный сок	2,2—2,4
Желчь	5,5—8,5	Яйца	7,6—8,0

Благодарю Вас!