

# 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)  
( $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{Br}^\cdot$ ,  $\text{Cl}^\cdot$ ,  $\text{CH}_3^\cdot$ ,  $\text{RO}_2^\cdot$  и т.д.)

**Электрофильные частицы** (имеют не заполненный электронный уровень)

$\text{NO}_2^+$ ,  $\text{SO}_3\text{H}^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}^+$ ,  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Br}^+$

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

$\text{OH}^-$ ,  $\text{OCH}_3^-$ ,  $\text{NH}_3^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$  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.



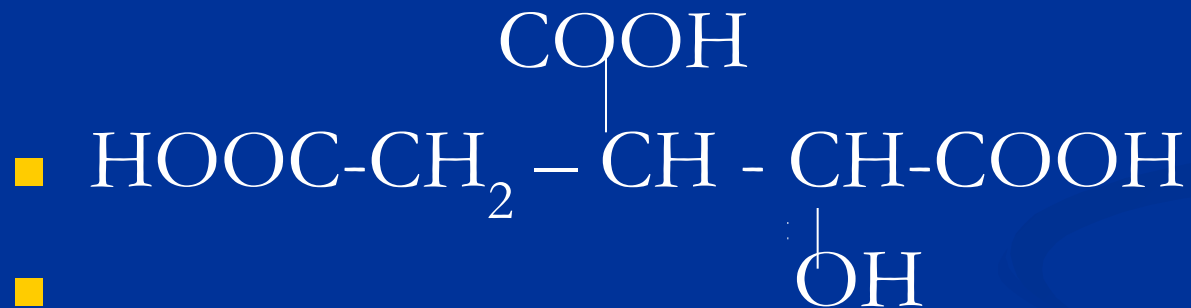
- Яблочная кислота

Щавелевоуксусная

# Пример реакции $A_E$



Цис-аконитовая кислота



Изолимонная кислота

# Пример реакции $A_E$



Олеиновая кислота

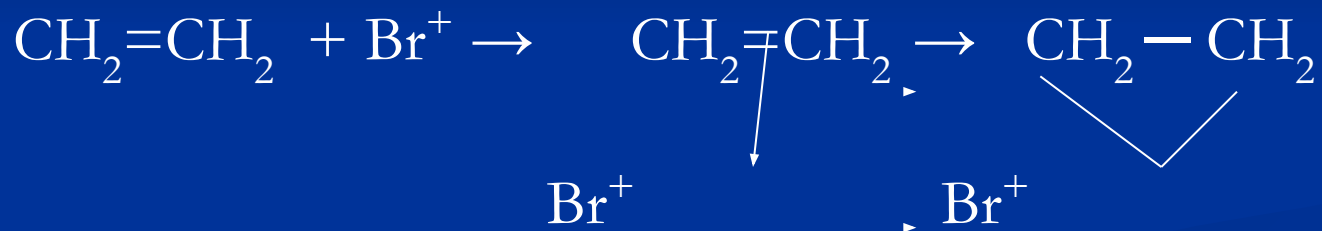


# Механизм реакций $A_E$

1. Образование электрофильной частицы



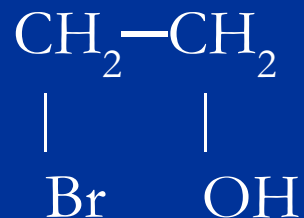
2. Образование пи-комплекса



пи-комплекс

сигма-комплекс

катион бромония



# Механизм реакций $A_E$

## Реакция бромирования

2. Образование пи-комплекса



ПИ-КОМПЛЕКС



СИГМА-КОМПЛЕКС -

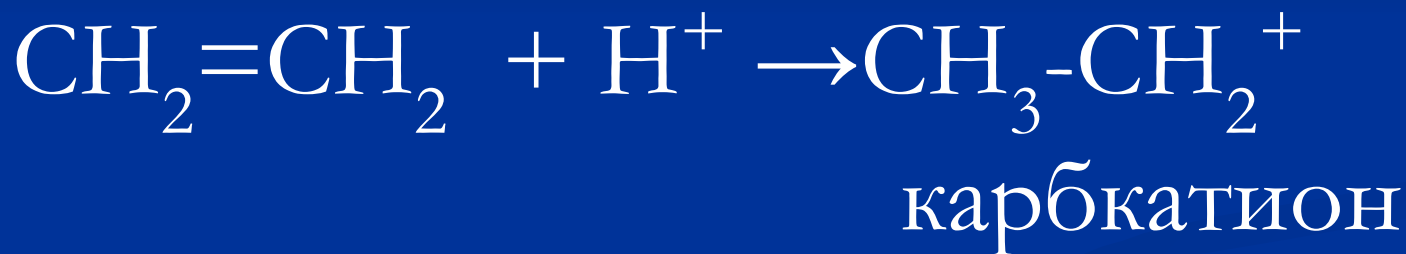
Br Br

КАТИОН БРОМИДА

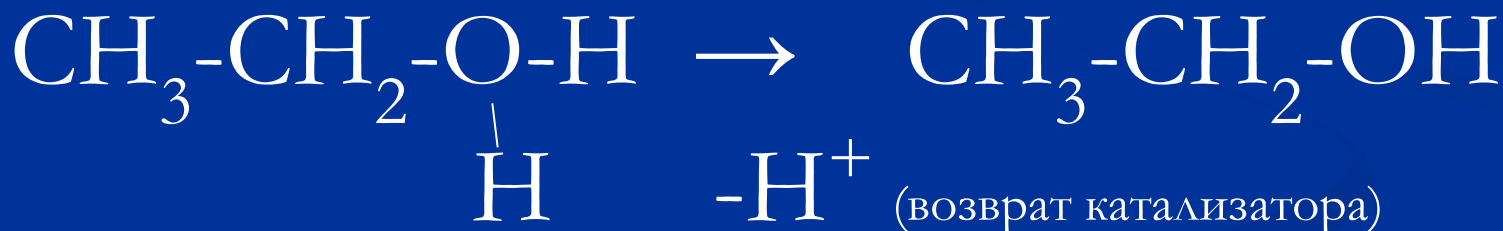
1,2-ДИБРОМЭТАН

# 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



+





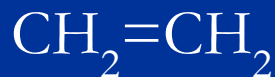
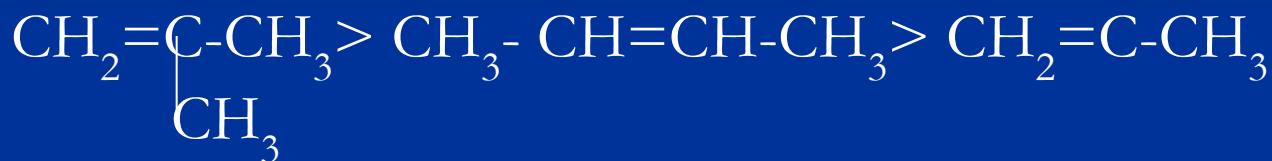
# Правило Марковникова

- 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)

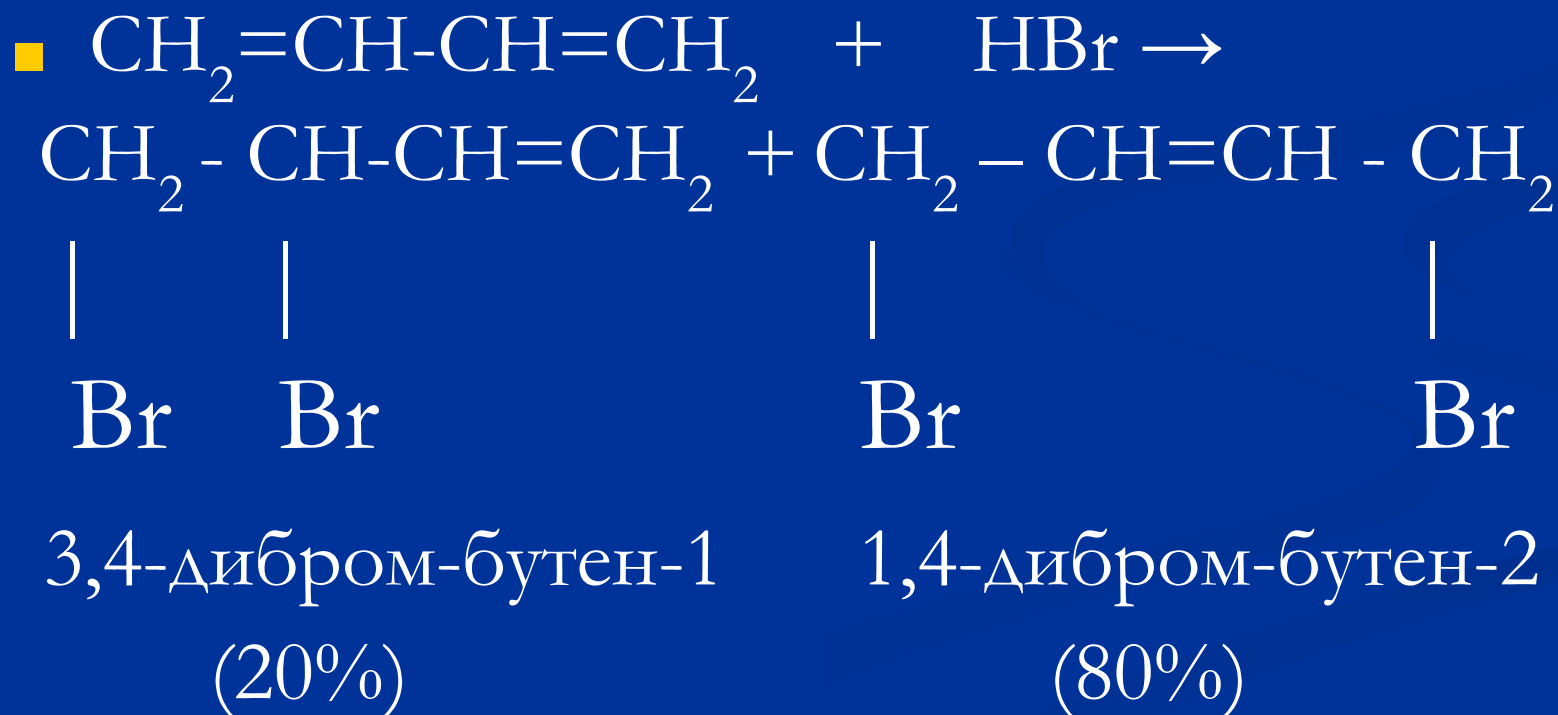


+



# 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

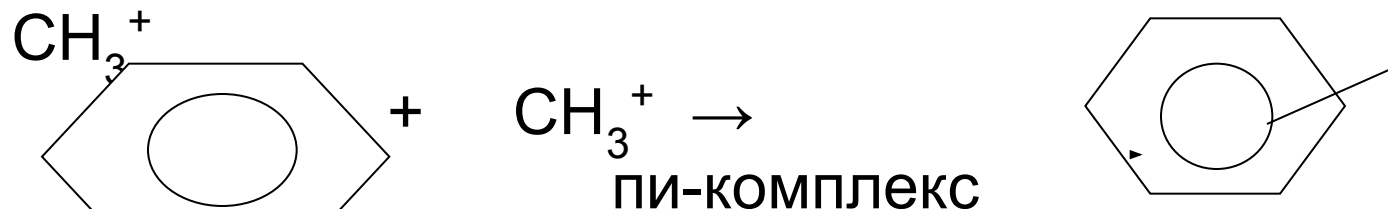


# Механизм реакции $S_E$

- 1. Образование электрофильной частицы



- 2. Образование пи-комплекса



- 3. Образование сигма-комплекса

