

# 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  
 $NaOH, Cu(OH)_2, Na$

«

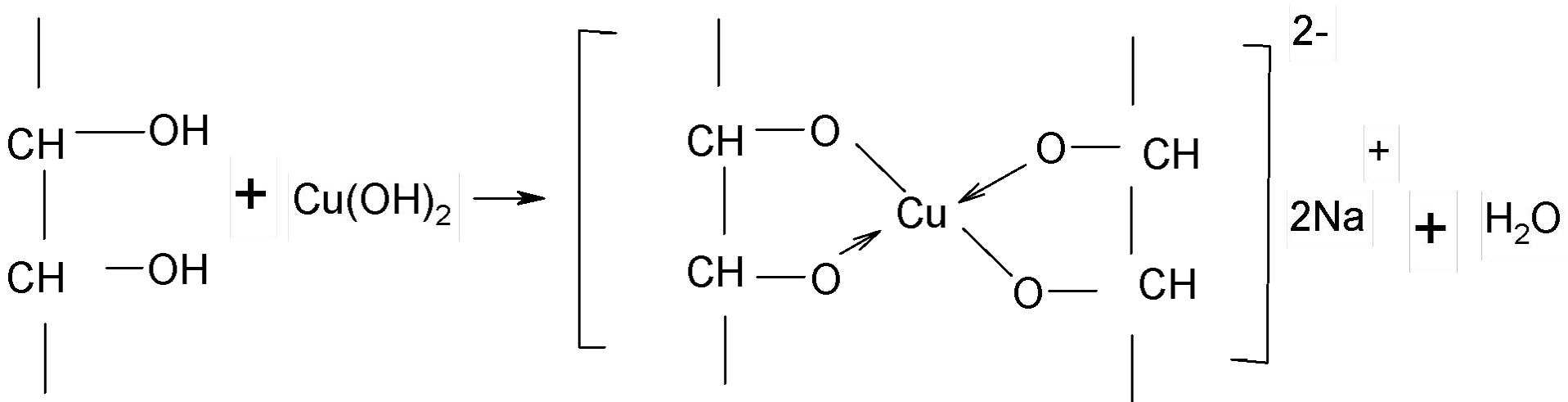
«

$Cu(OH)_2, Na$

$Na$

-

# 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:**

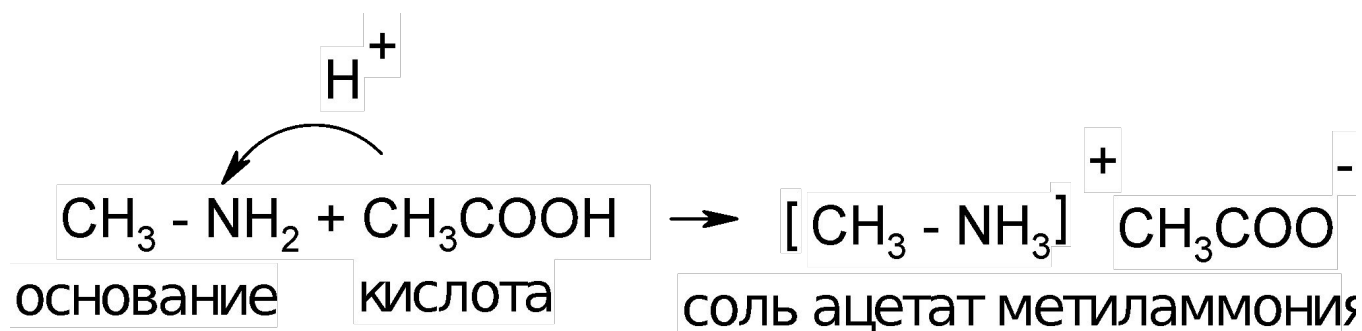
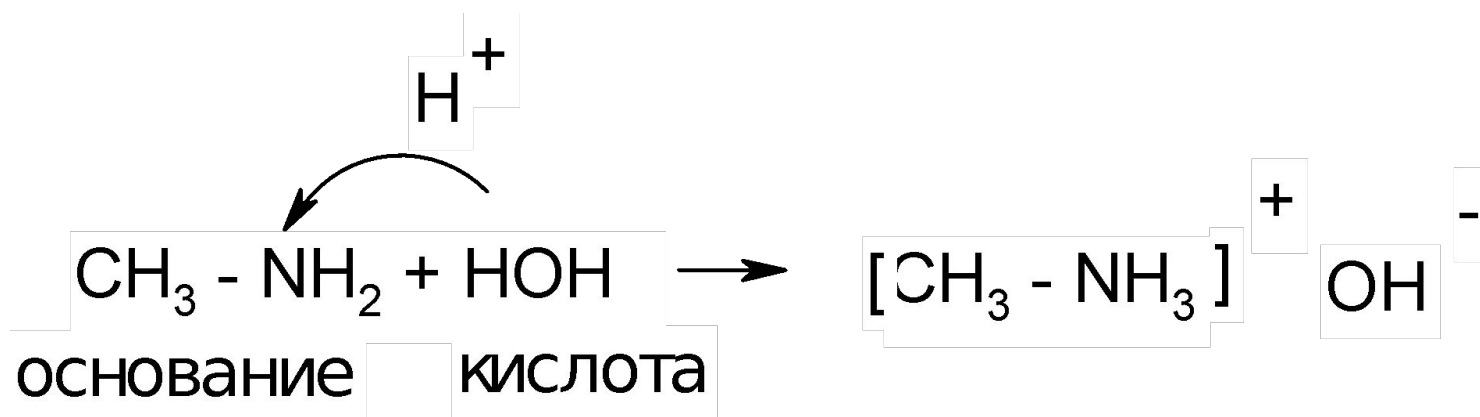
**N > O > S > π -связь**

**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 $\phi^0$

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

# Нормальный восстановительный потенциал $\phi_0'$

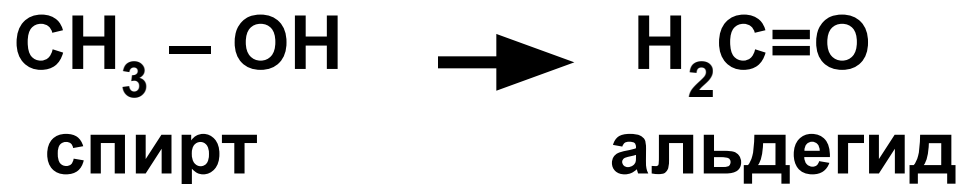
$$2\text{H}^+/\text{H}_2 \quad \phi_0' = -0,42\text{В}$$



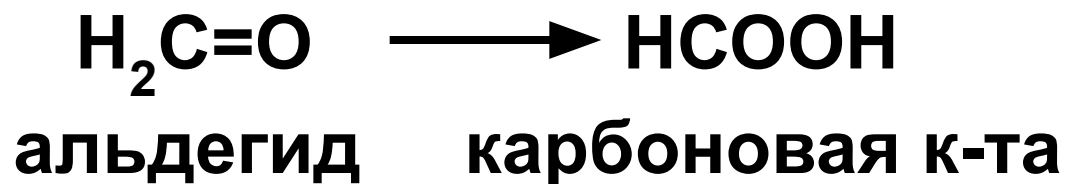
# **Виды биохимических ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ процессов:**

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

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



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





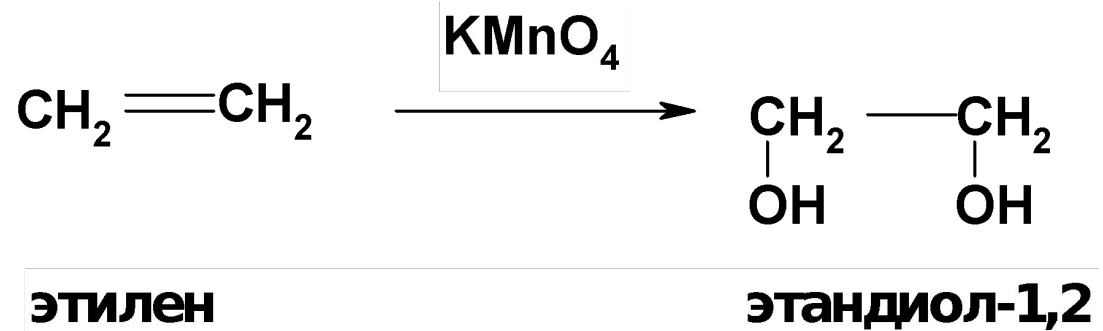
**Окислительно-  
восстановительные  
реакции основных  
классов  
органических  
соединений**



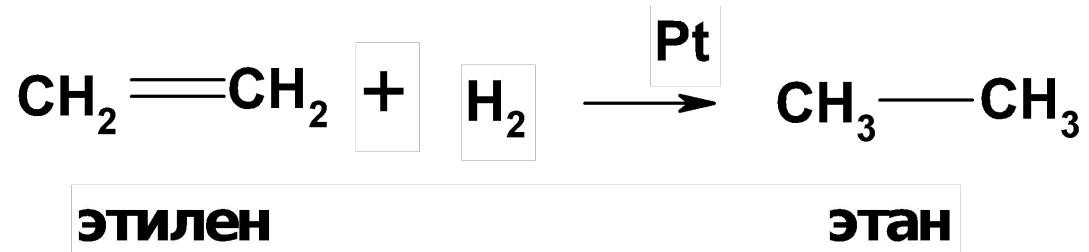


## 2. Алкены

а) окисление



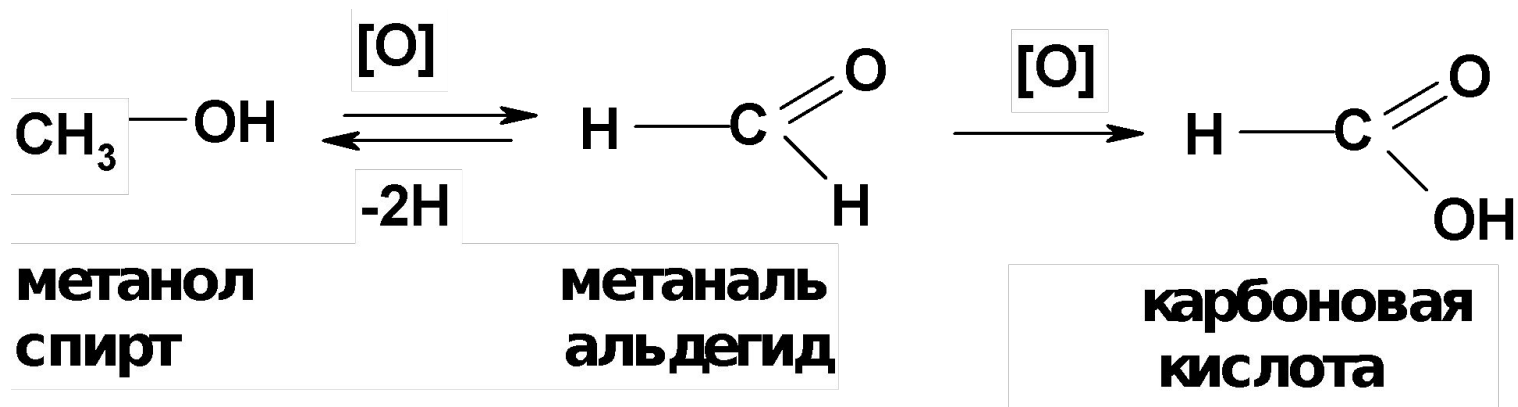
б) восстановление



# 3. Спирты

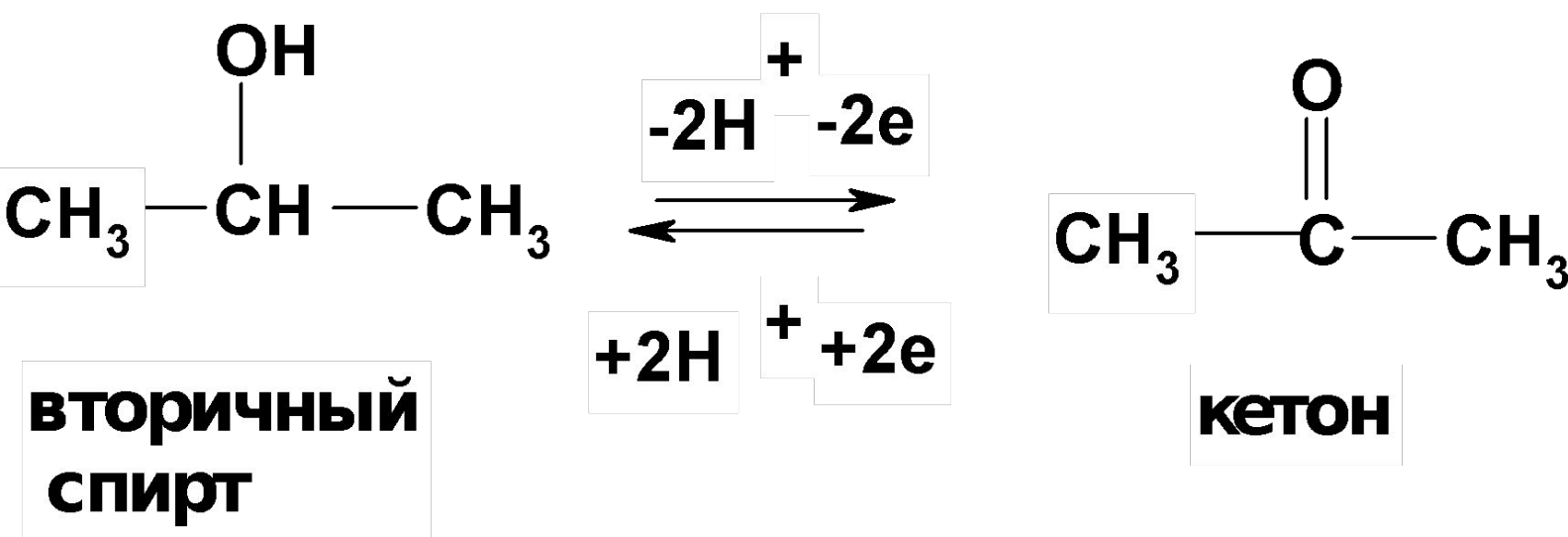
окислители НАД+, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, t; CuO

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

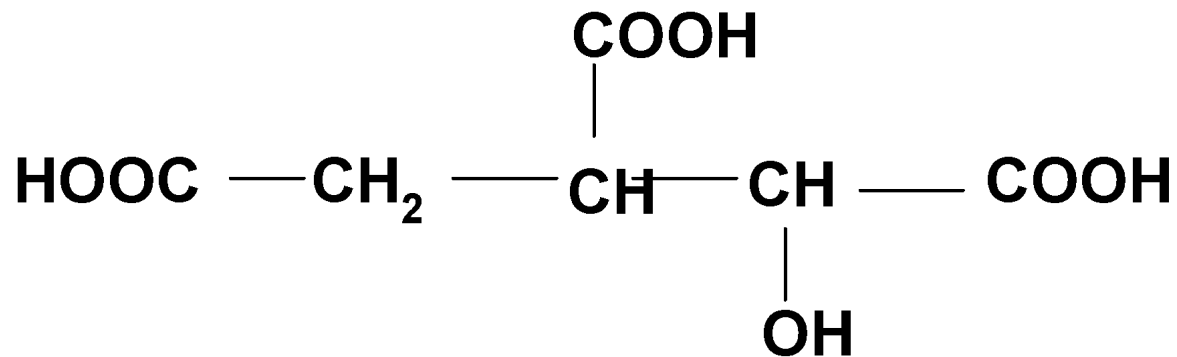
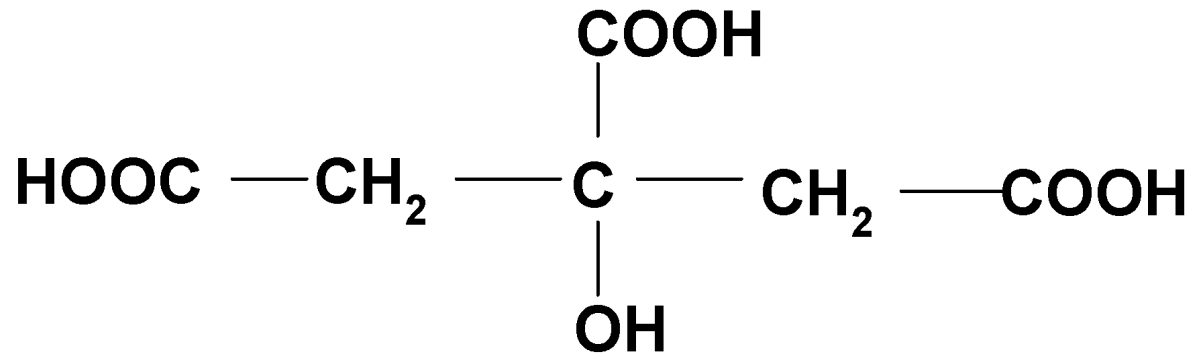




# Вторичные спирты ОКИСЛЯЮТСЯ ДО КЕТОНОВ

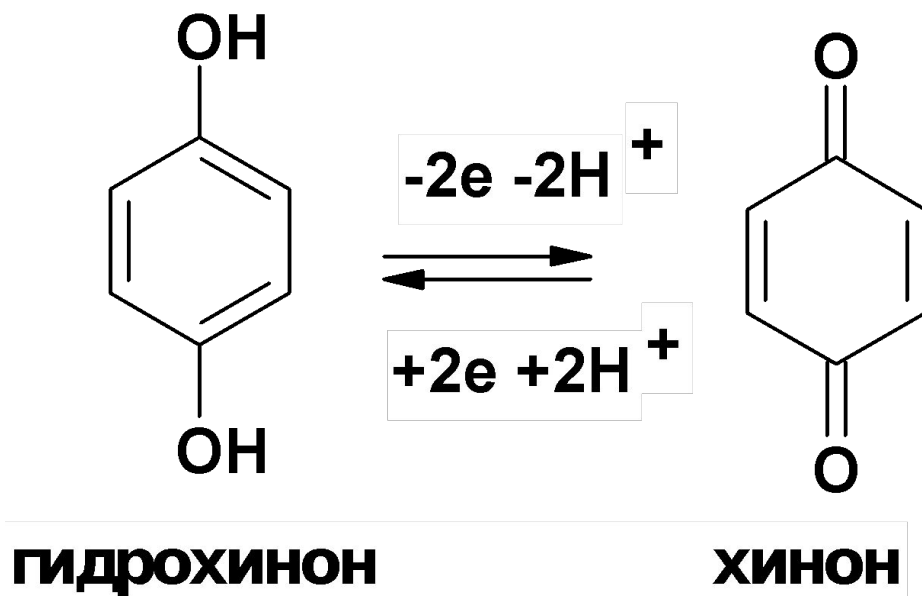


# Третичные спирты устойчивы к окислению



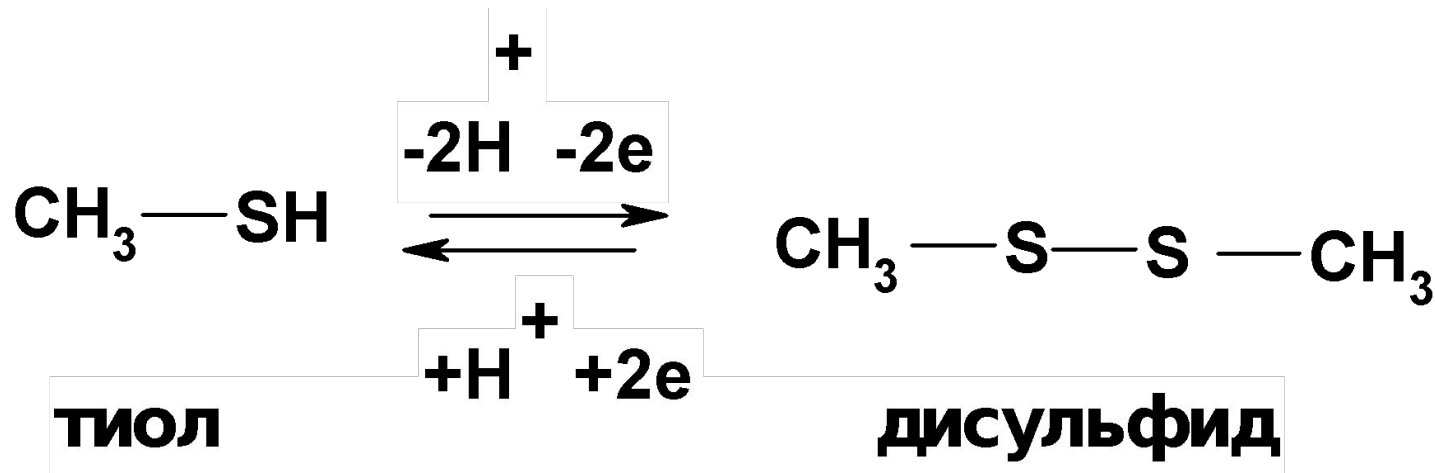
# 4. Фенолы

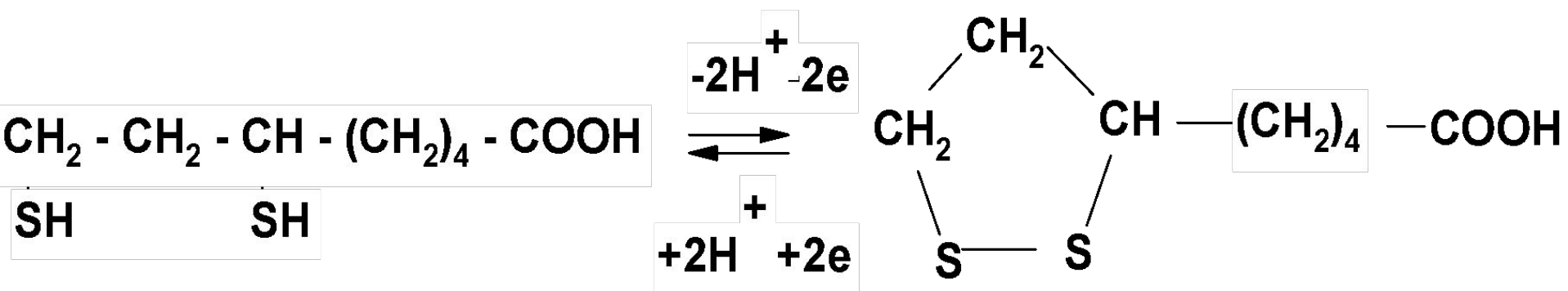
Обратимо окисляются в хиноны



# 5. Тиолы

Обратимо окисляются до дисульфидов.



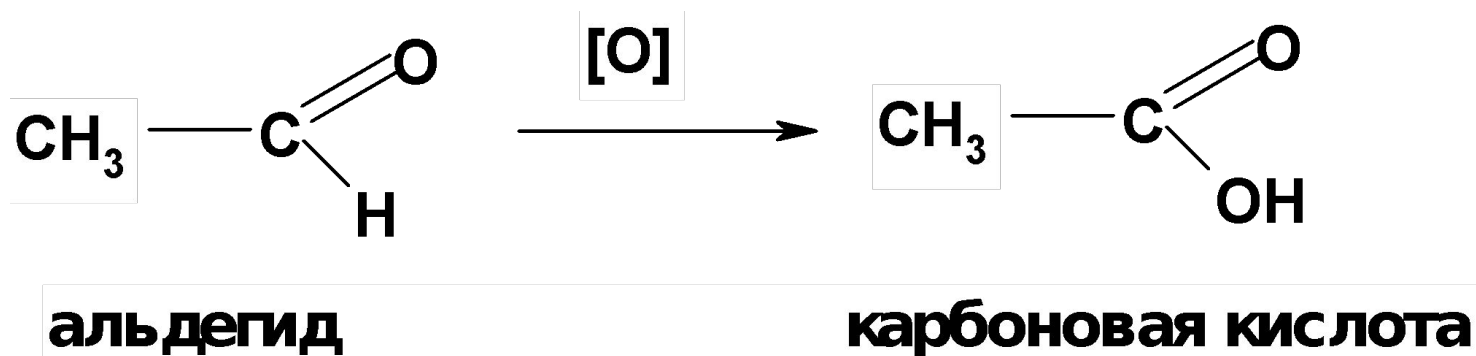


**дигидролипоевая  
кислота**

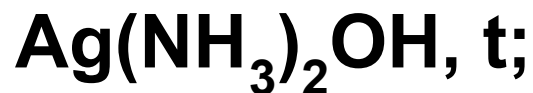
**липоевая кислота**

## 6. Карбонильные соединения

Альдегиды окисляются до карбоновых кислот. Кетоны устойчивы к окислению.



Окислители *in vitro*:



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)

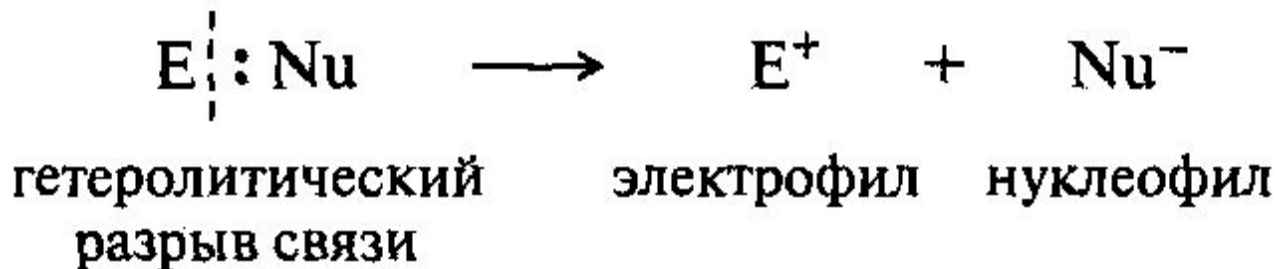
R – частица с неспаренным электроном:



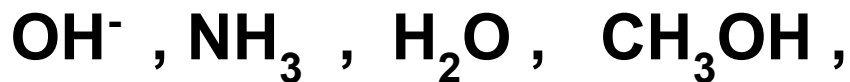
Определяет радикальный (цепной) механизм реакции.

В организме идут процессы пероксидного окисления

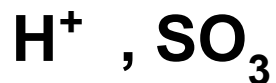
## Б. нуклеофилы и электрофилы



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

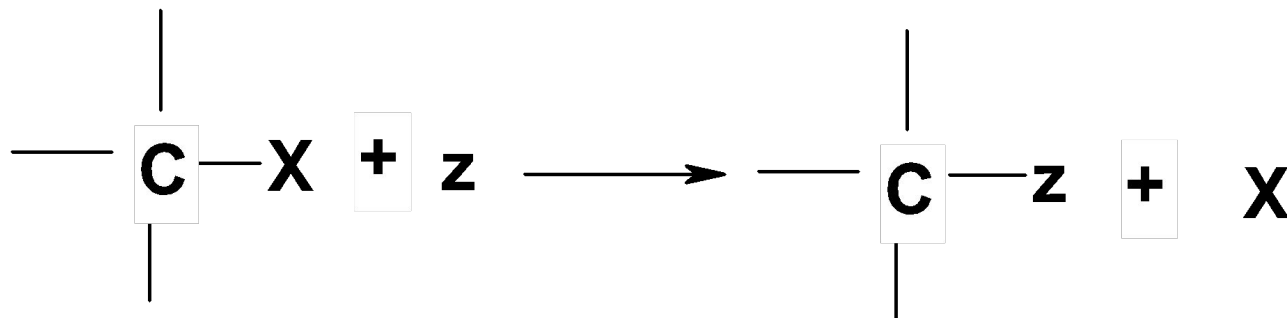


**Электрофил** - реагент с целым или частичным положительным зарядом (катион или молекула):



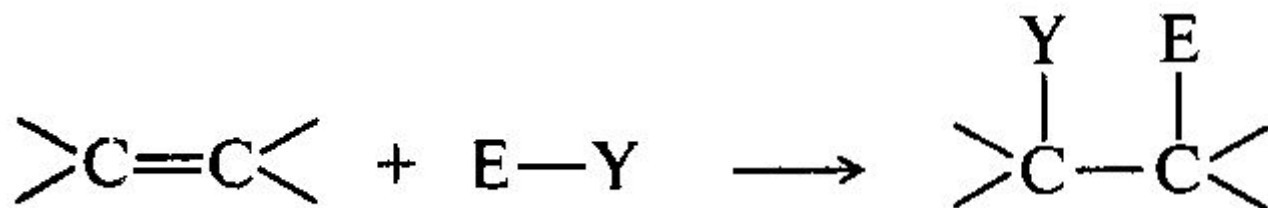
# Типы реакций:

## 1. замещение S



характерны для насыщенных,  
ароматических,  $p$ ,  $\pi$ -сопряженных соединений

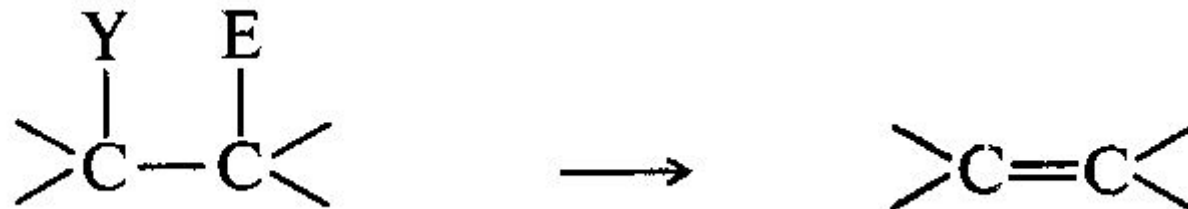
## 2. присоединение А



**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

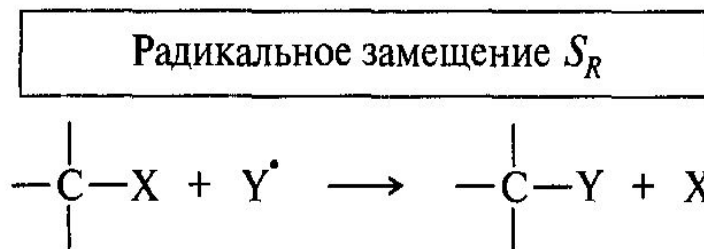
# Характерные реакции основных классов органических соединений

	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

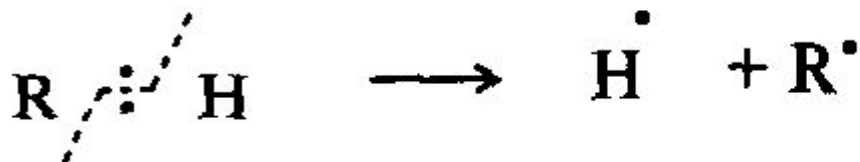
**Электронодоноры** активизируют  
субстрат в реакциях  $S_E$ ,  $A_E$

**Электроноакцепторы** активизируют  
субстрат в реакциях  $S_N$ ,  $A_N$ .

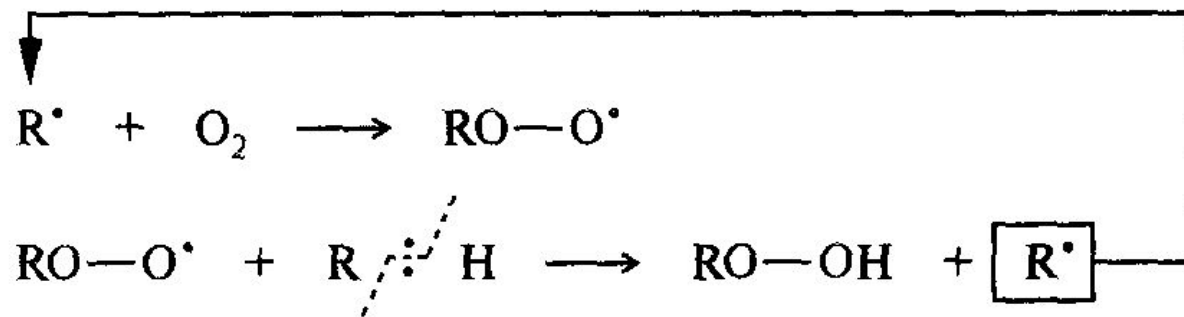
**Алканы и циклоалканы  $S_R$ ,  
радикальное замещение.  
Цепной механизм реакций  
(стр.118-121 Тюкавкина)**



- **Инициирование цепи**



- **Рост цепи**



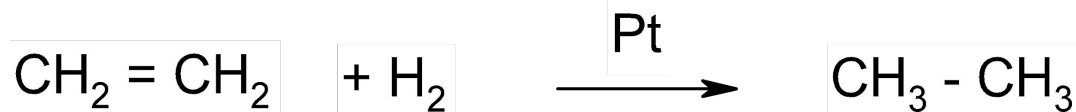
- **Обрыв цепи**



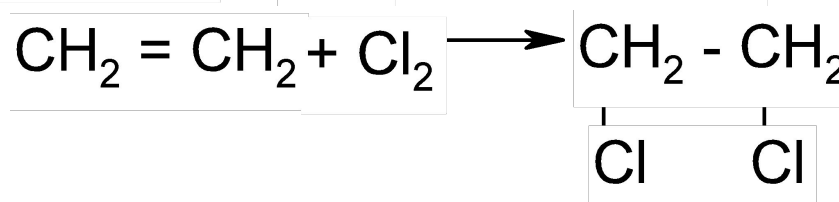
# Алкены $A_E$ , электрофильное присоединение

(стр.123-135 Тюкавкина)

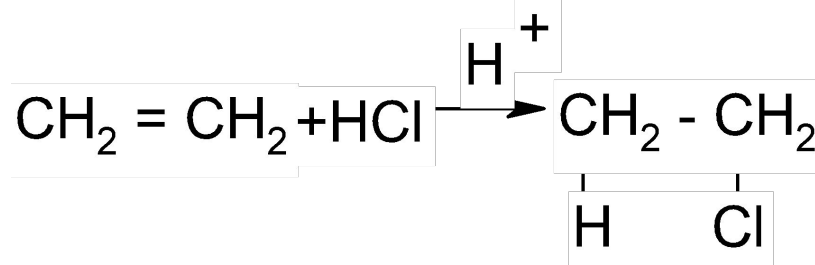
Гидрирование



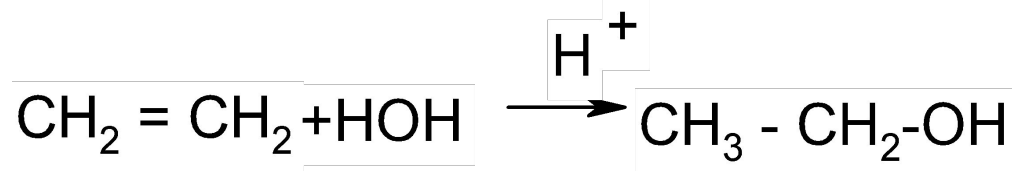
Галогенирование



Гидрогалогенирование



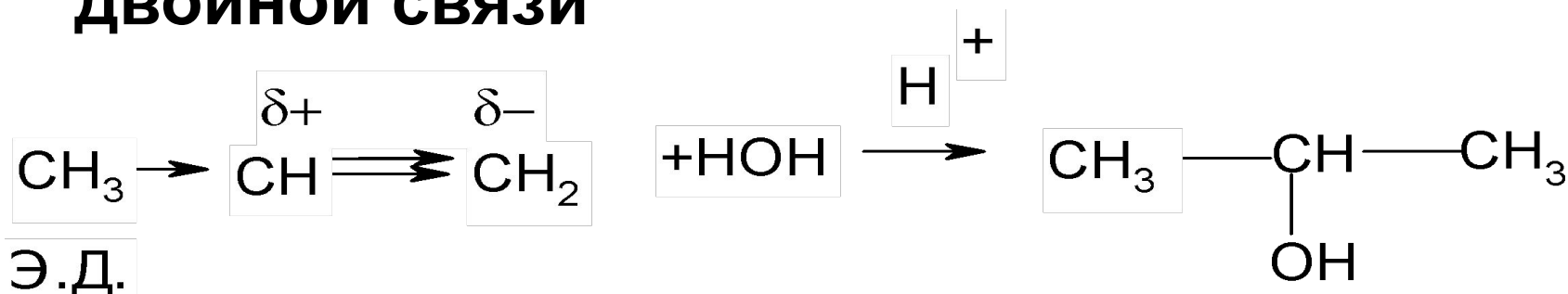
Гидратация



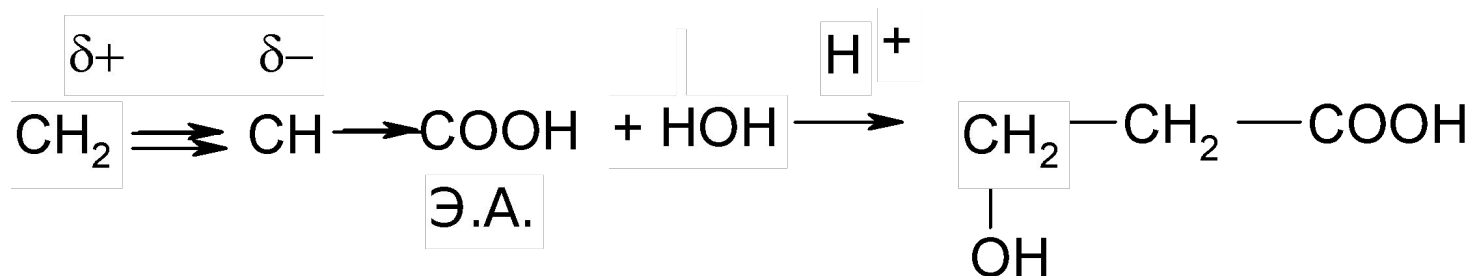


# правило Марковникова

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

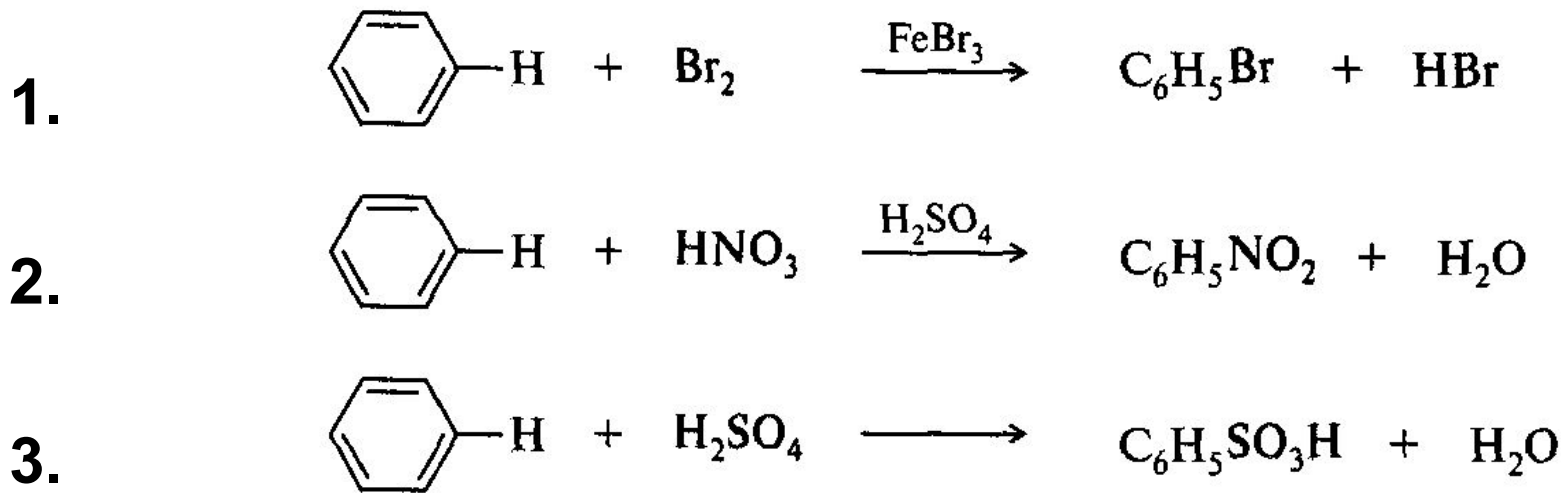


- Исключение, если при двойной связи имеется Э.А. или реакция идет по свободнорадикальному механизму



# Ароматические соединения S<sub>E</sub>, 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).

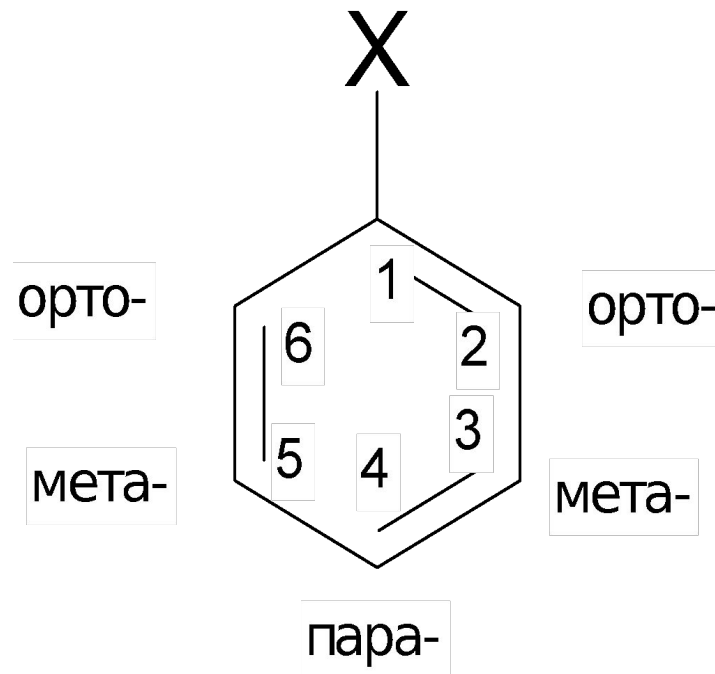
Примеры:

-ОН, -NH<sub>2</sub>, -Hal, -CH<sub>3</sub>.

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

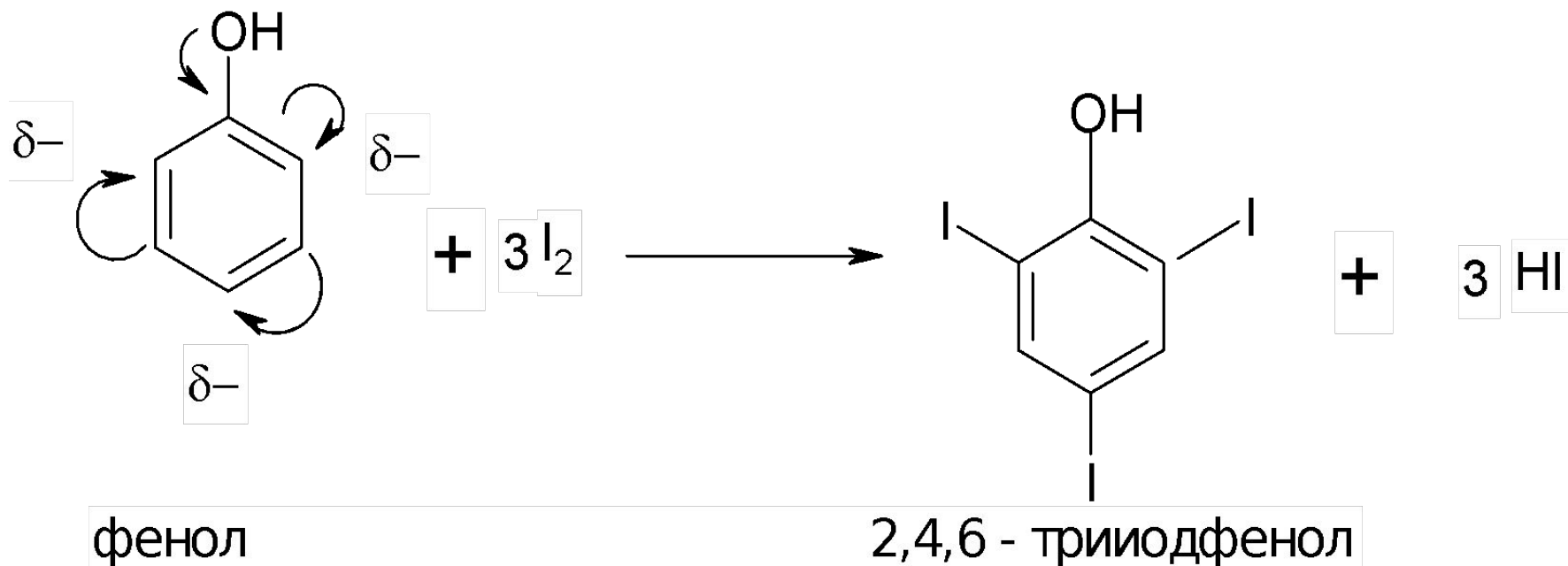
Примеры:

-COOH, -CHO, -SO<sub>3</sub>H, -NO<sub>2</sub>.

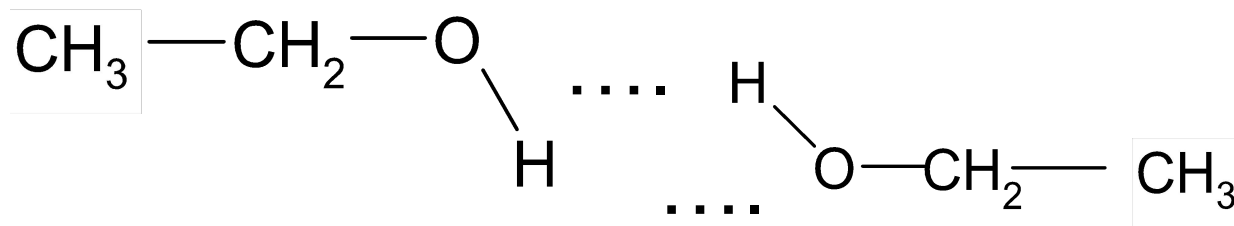


**Пример: галогенирование фенола идет очень активно в несколько положений, гидроксил- сильный Э.Д.**

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

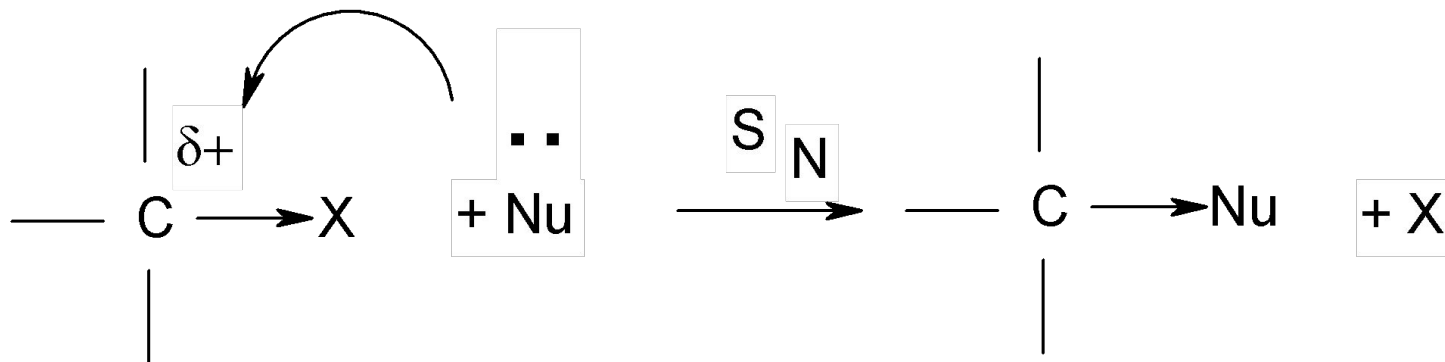


# Спирты



водородные связи

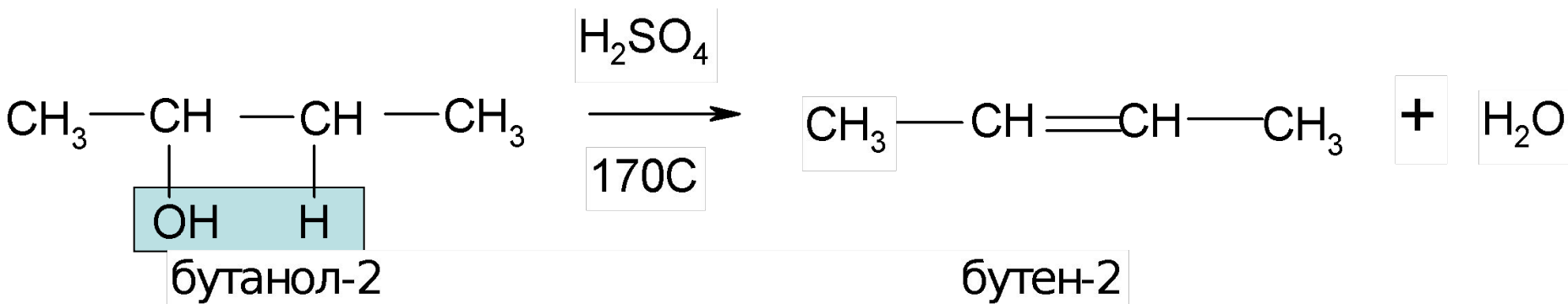
# Реакции нуклеофильного замещения $S_N$ у насыщенного атома углерода.



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



## 2. Внутримолекулярная дегидратация, E

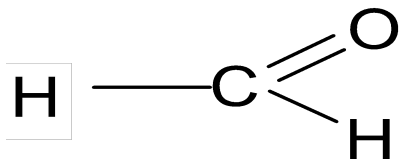


**правило Зайцева: водород отщепляется от менее гидрогенизированного атома углерода**

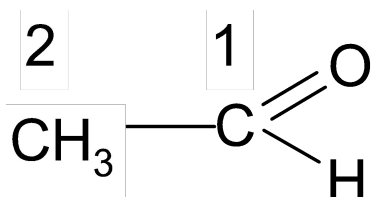


# Карбонильные соединения: альдегиды и кетоны

- **Альдегиды**

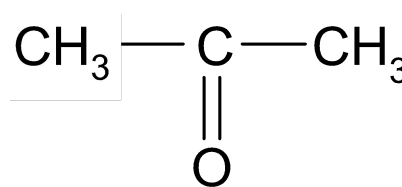


Метаналь или  
формальдегид

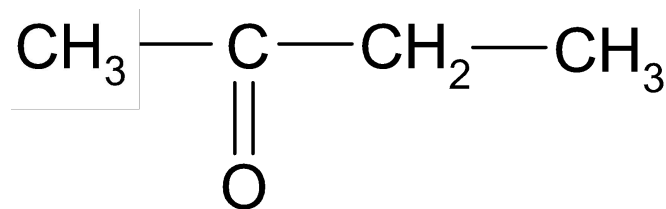


Этаналь или  
ацетальдегид или  
уксусный альдегид

- **Кетоны**

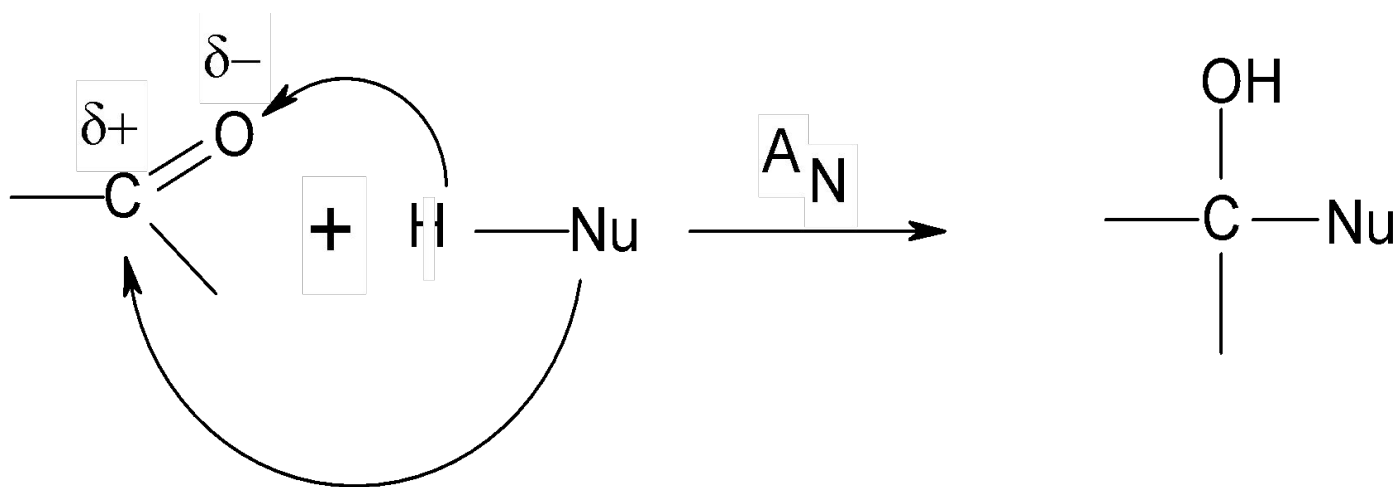


пропанон или ацетон



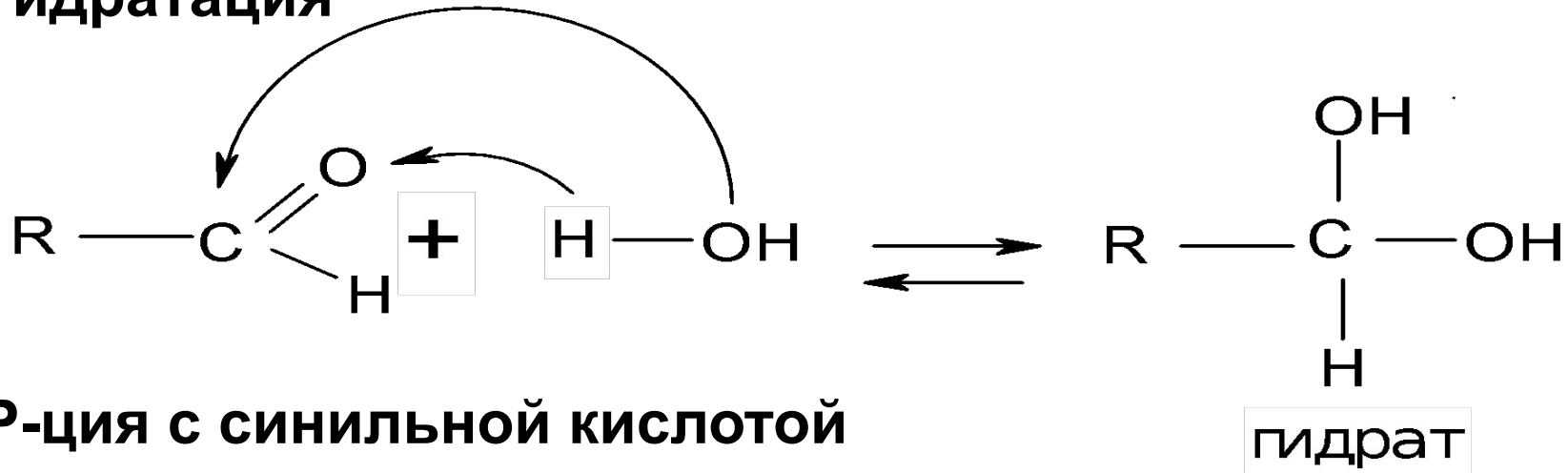
бутанон

# Реакция нуклеофильного присоединения, $A_N$

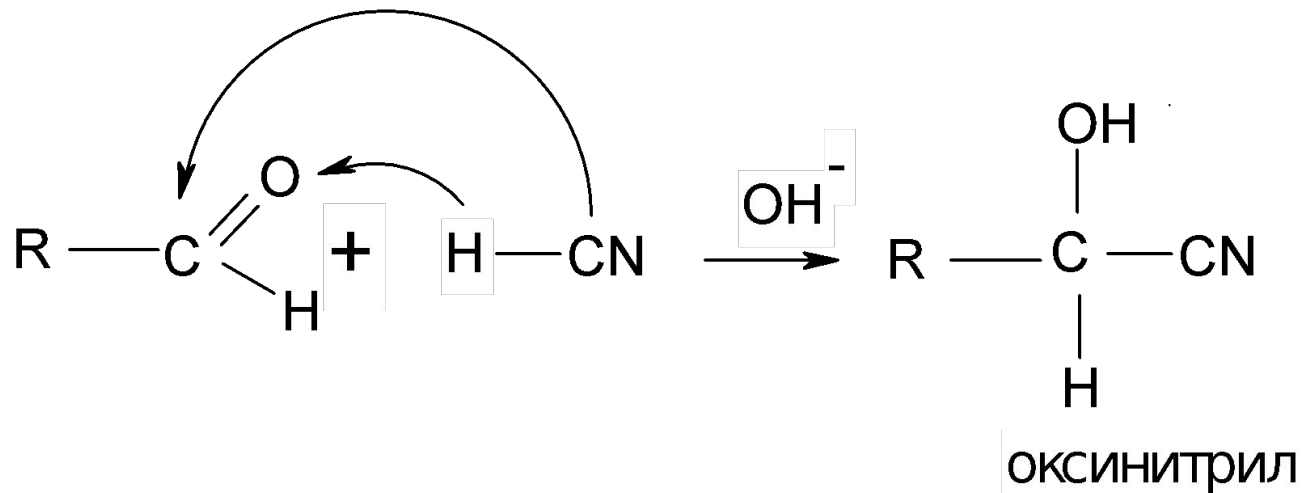


# Примеры реакций $A_N$

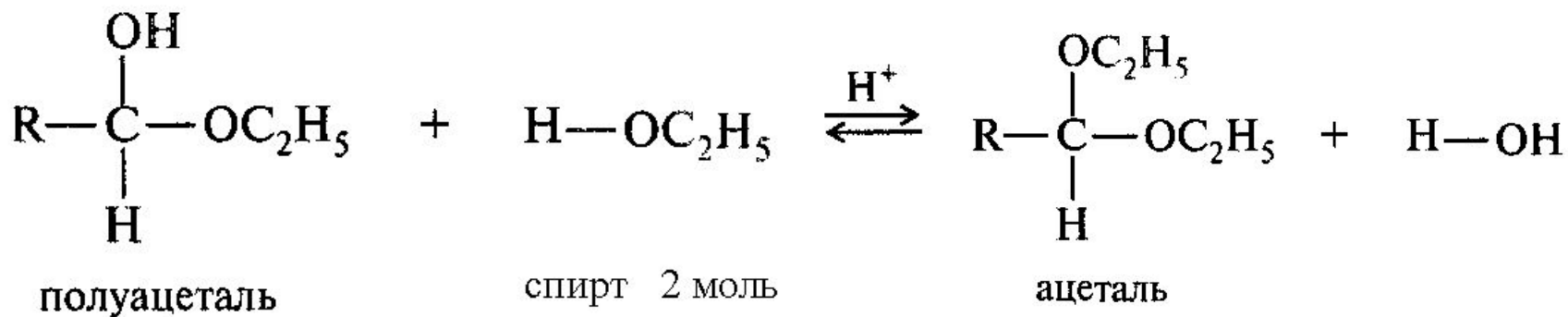
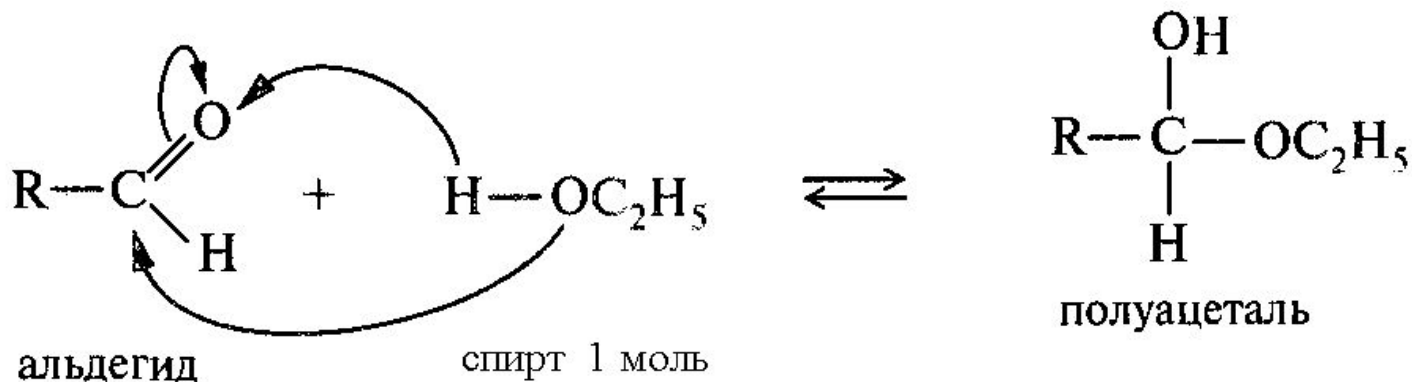
## 1. Гидратация



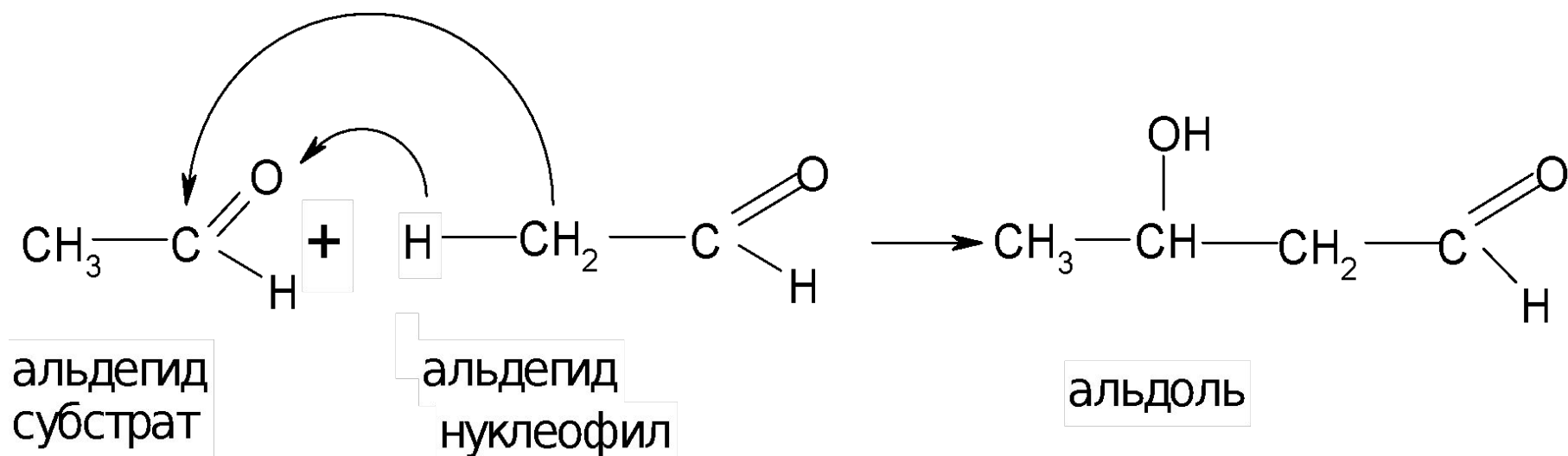
## 2. Реакция с синильной кислотой



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



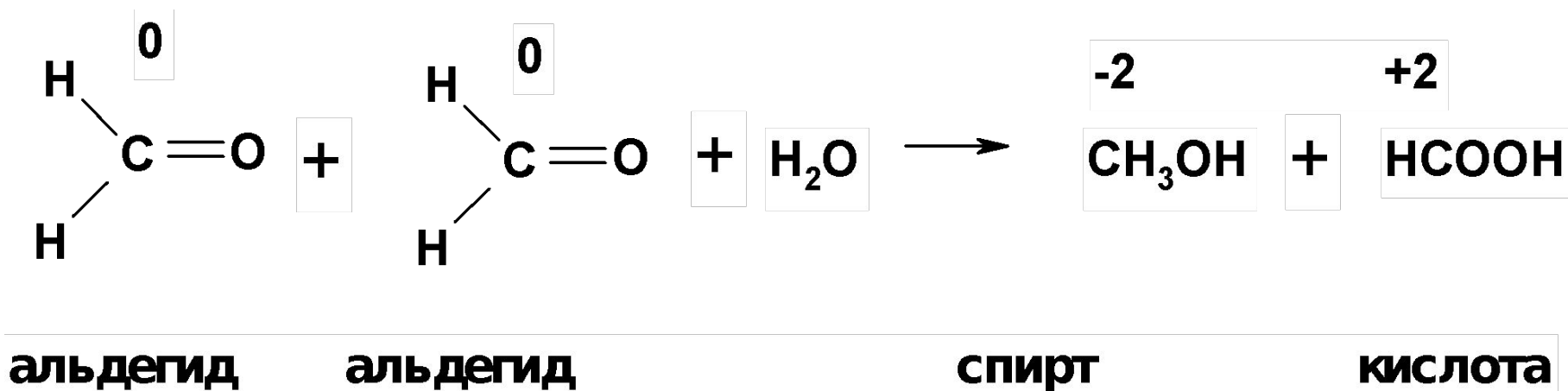
## 4. Альдольная конденсация



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

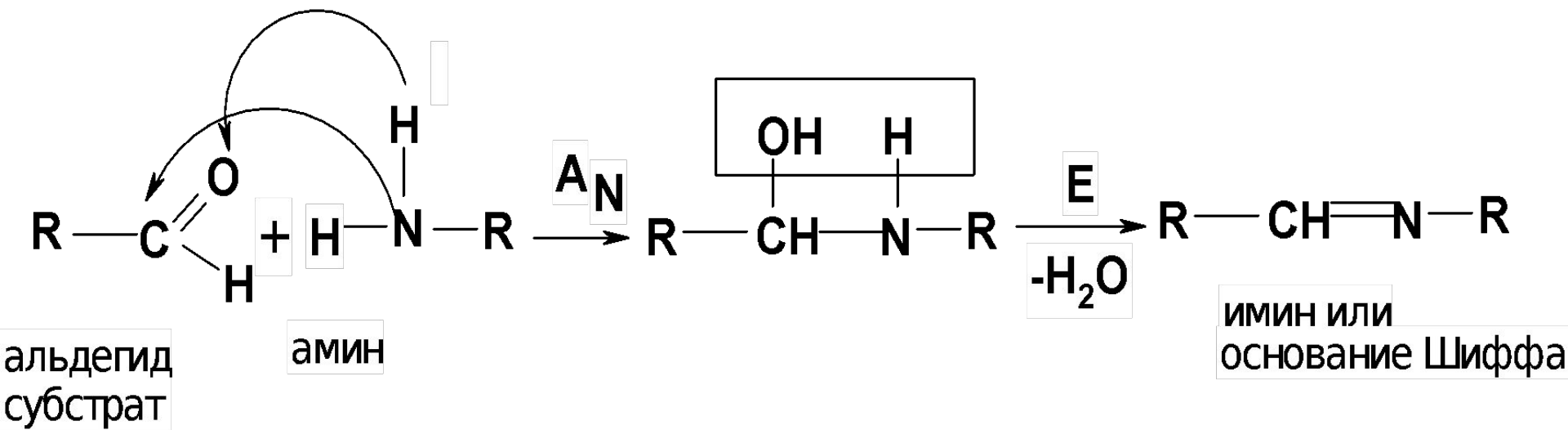
# Дисмутация альдегидов

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



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

## A. реакция с аминами

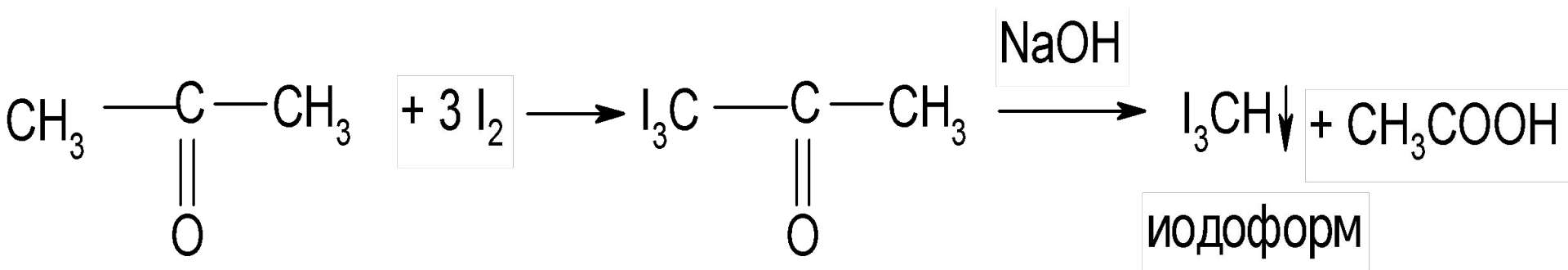


**Б. С гидроксиламином  $\text{NH}_2 - \text{OH}$   
альдегиды и кетоны образуют оксимы:  
 $\text{R} - \text{C}=\text{N} - \text{OH}$**

**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



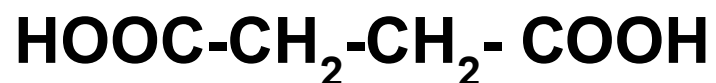
щавелевая

оксалаты



малоновая

малоаты



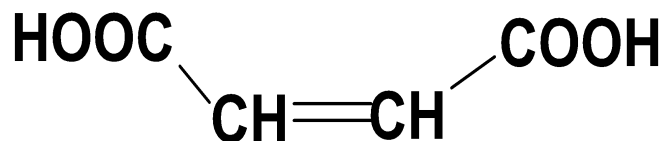
янтарная

сукцинаты

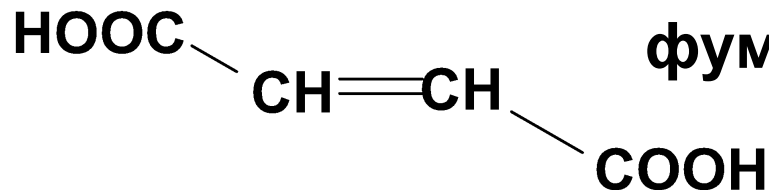


глутаровая

глутараты



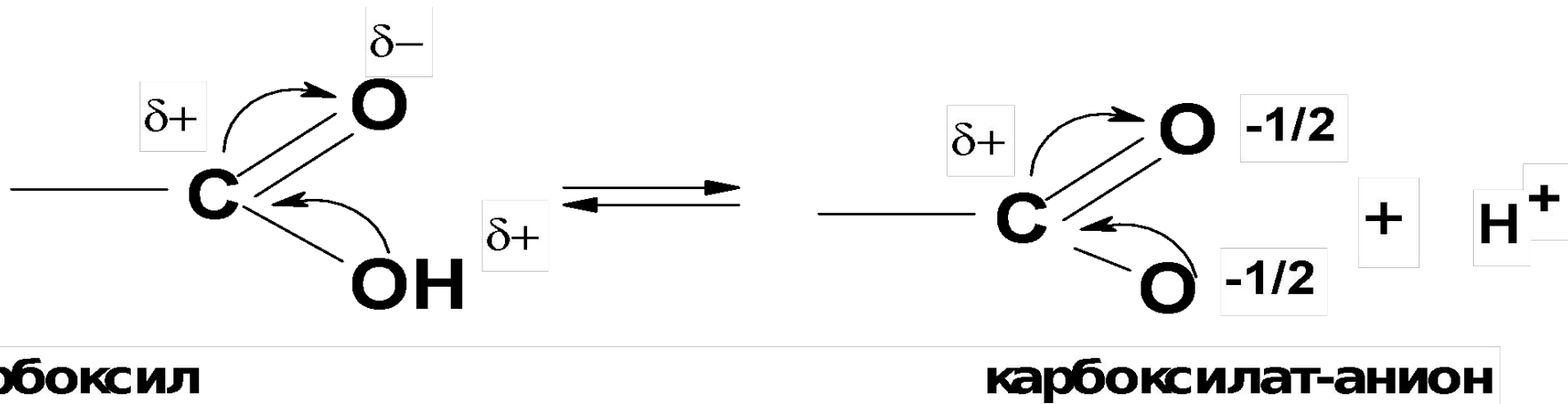
малеиновая (*цис-*)

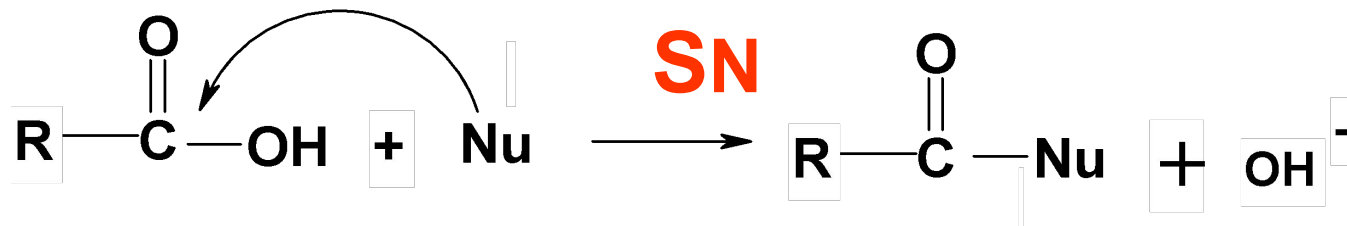


фумаровая (*транс-*)

фумараты

# Строение карбоксильной группы

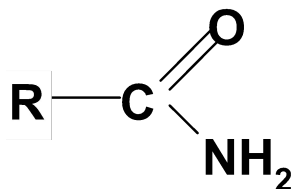




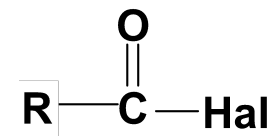
# функциональные карбоновых кислот

# производные

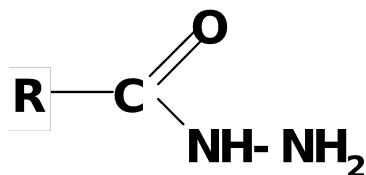
амиды



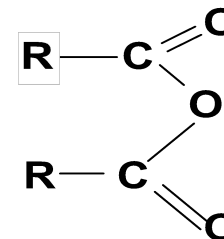
галогенангидриды



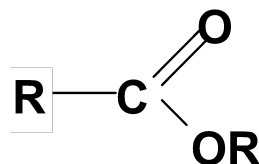
гидразиды



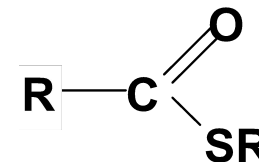
ангидриды



сложные эфиры

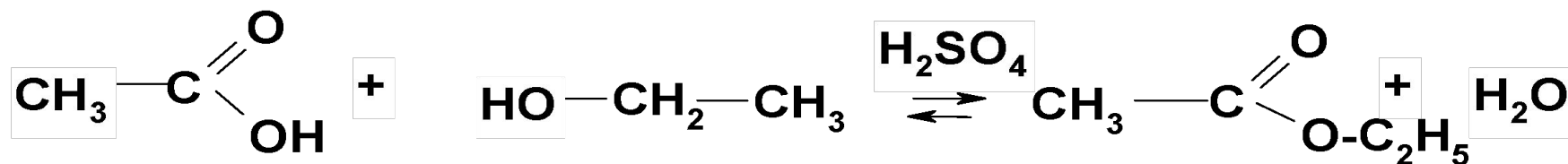


тиоэфиры



# Реакции нуклеофильного замещения $S_N$ карбоновых кислот

## 1. Этерификация

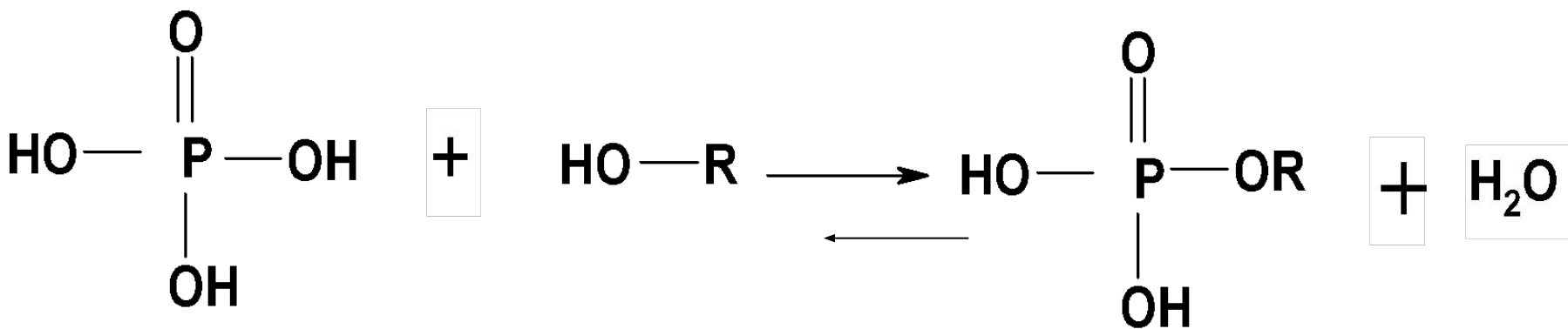


кислота

спирт

сложный эфир

# Фосфорилирование спиртовых гидроксидов ( $S_N$ )

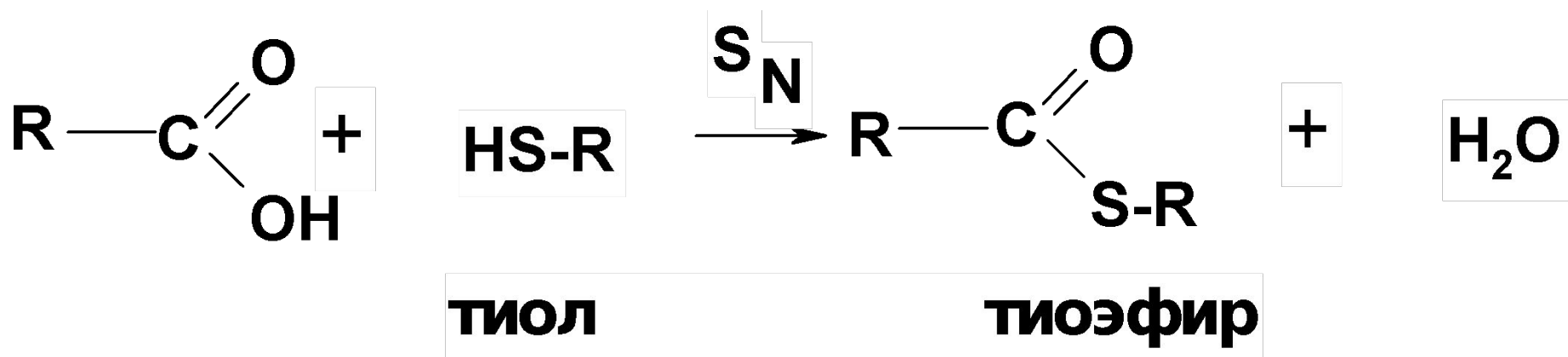


кислота

спирт

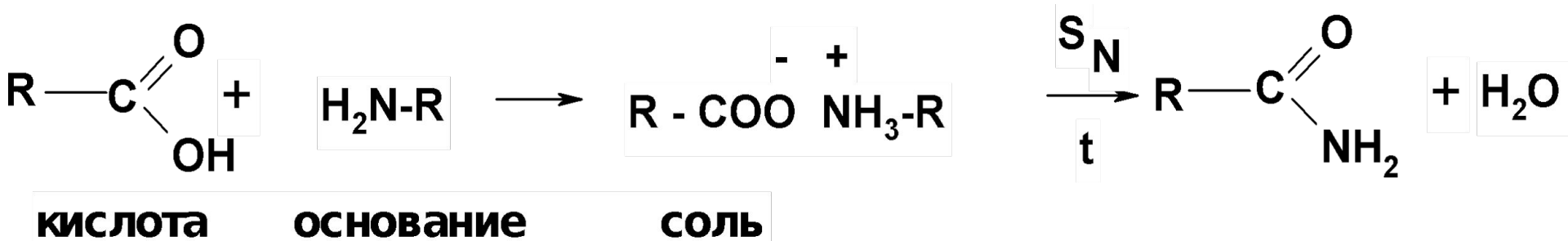
сложный  
эфир

# Образование тиоэфиров (s-ацилирование)





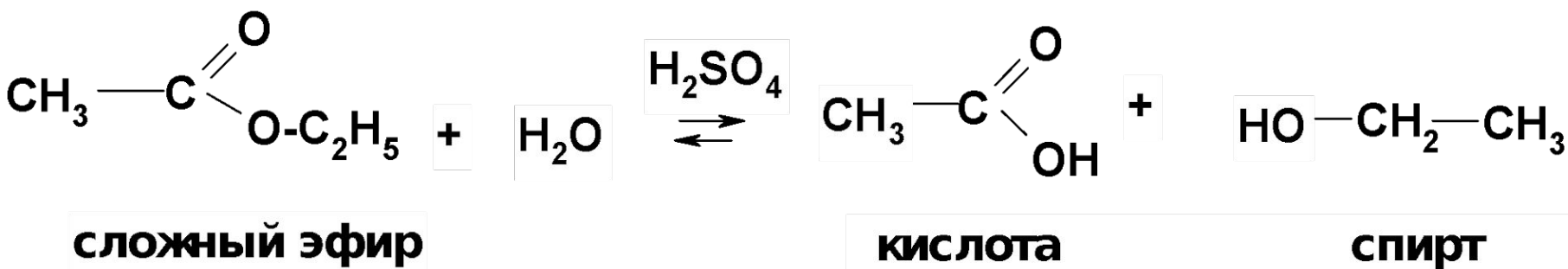
# Образование амидов, N-ацилирование



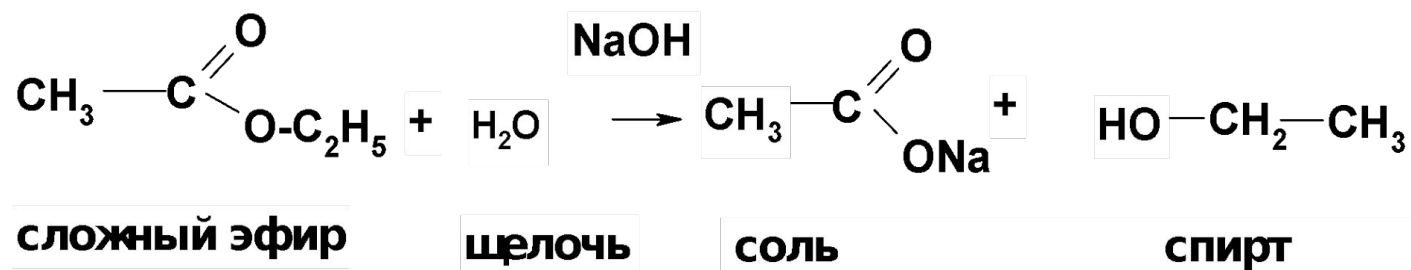
## 2. Реакции S<sub>N</sub> функциональных производных.

### Гидролиз сложных эфиров

а) кислый катализ, гидролиз обратим

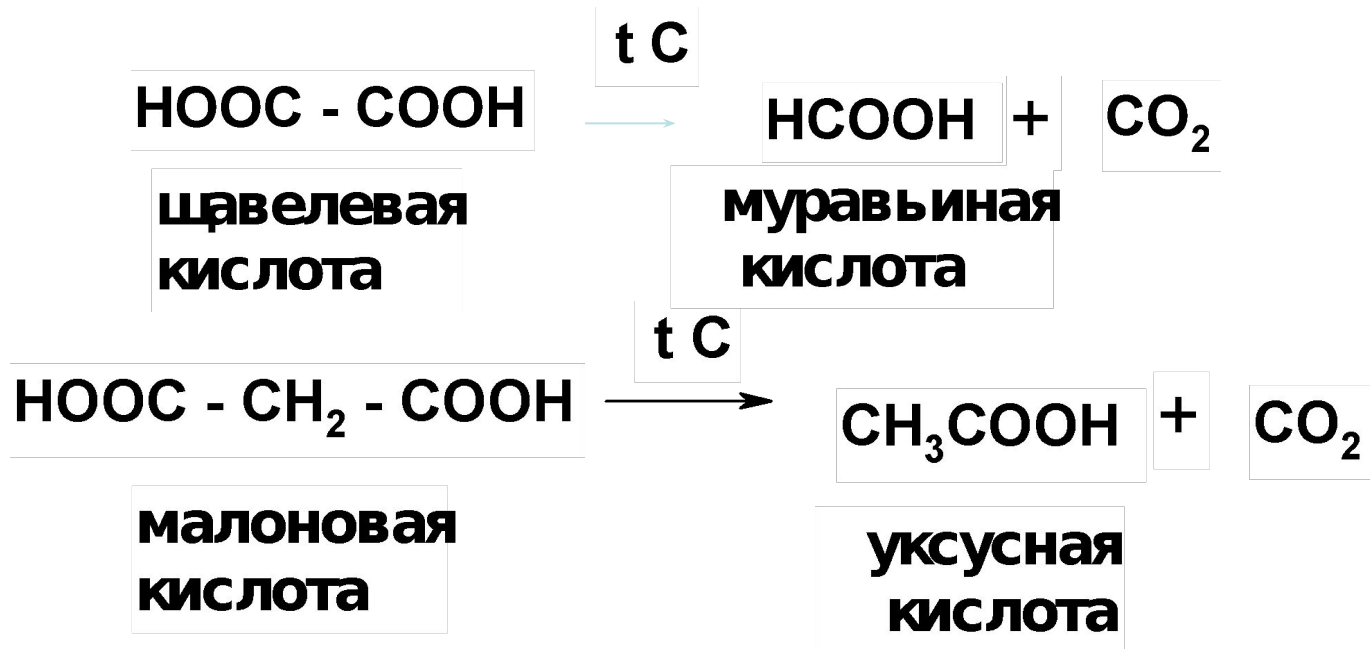


## в) щелочной гидролиз (омыление) необратим

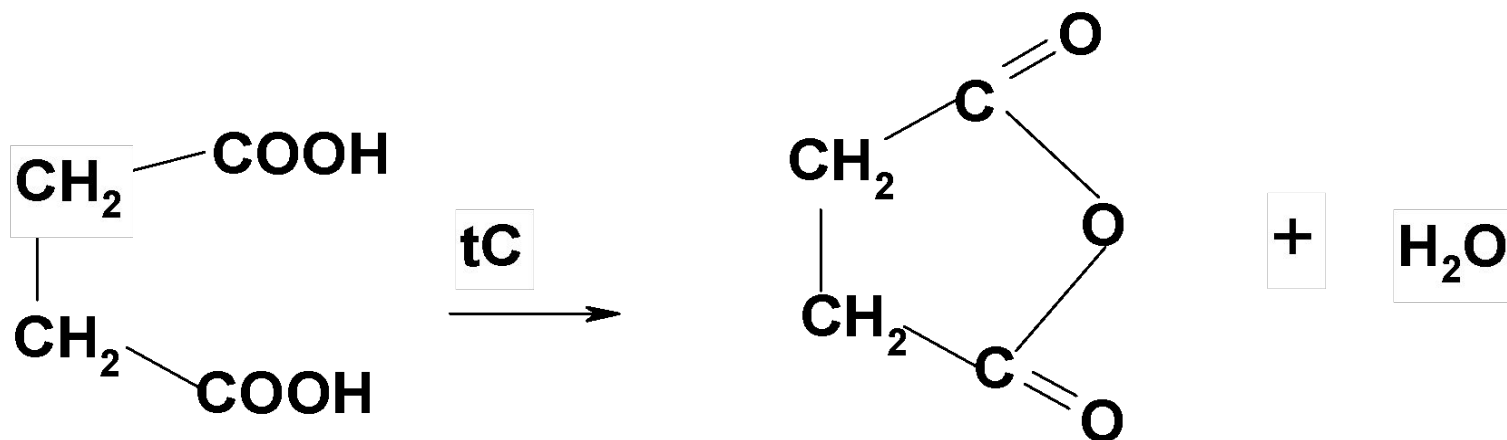


# Специфические реакции дикарбоновых кислот

1. Реакция декарбоксилирования идет при нагревании щавелевой и малоновой кислот



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



янтарная кислота

циклический ангидрид