



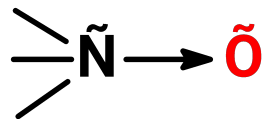
**РОССИЙСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.И.
ПИРОГОВА
ХИМИЯ**

Лекция 7

2013/14 уч. год

- **Реакционная способность соединений с σ -связью углерод-гетероатом**

Лекцию читает профессор Белавин Иван Юрьевич



углерод – галоген

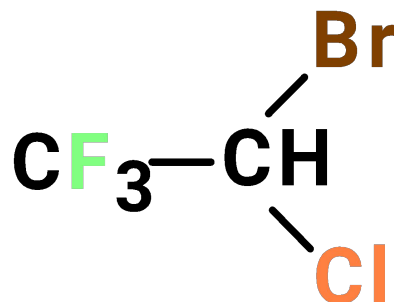
галогенопроизводные

R – F

R – Cl

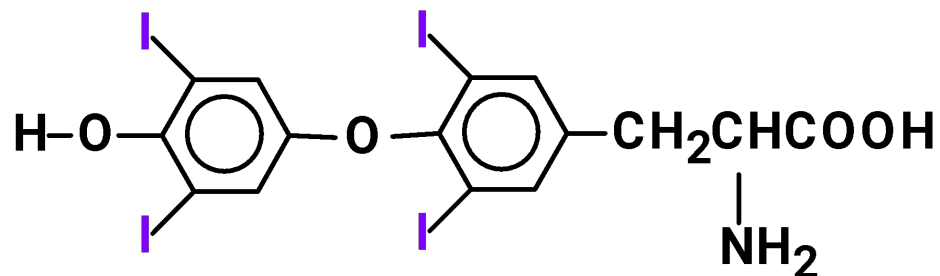
R – Br

R – I



фторотан

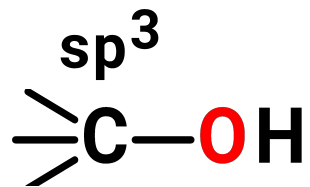
Средство для наркоза



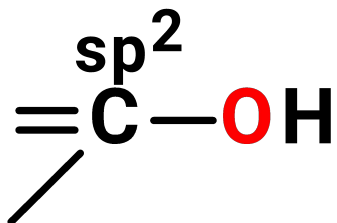
тироксин (Т4)

Один из гормонов
щитовидной железы

углерод-кислород



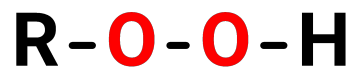
спирты



фенолы
и енолы



простые
эфиры



гидропероксиды



пероксиды

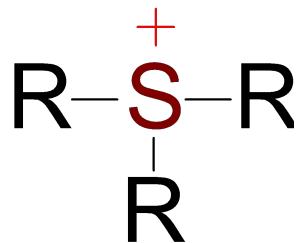
углерод-сера



ТИОЛЫ



сульфиды

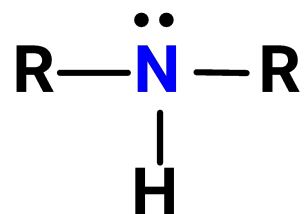


**третичные
сульфониевые
ионы**

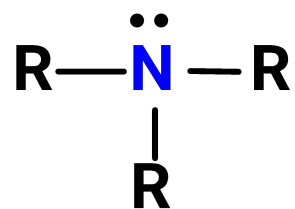
углерод-азот



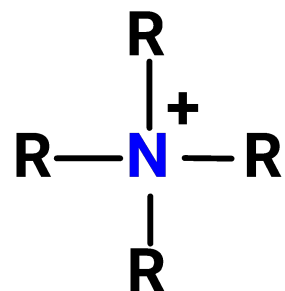
первичные амины



вторичные амины



третичные амины

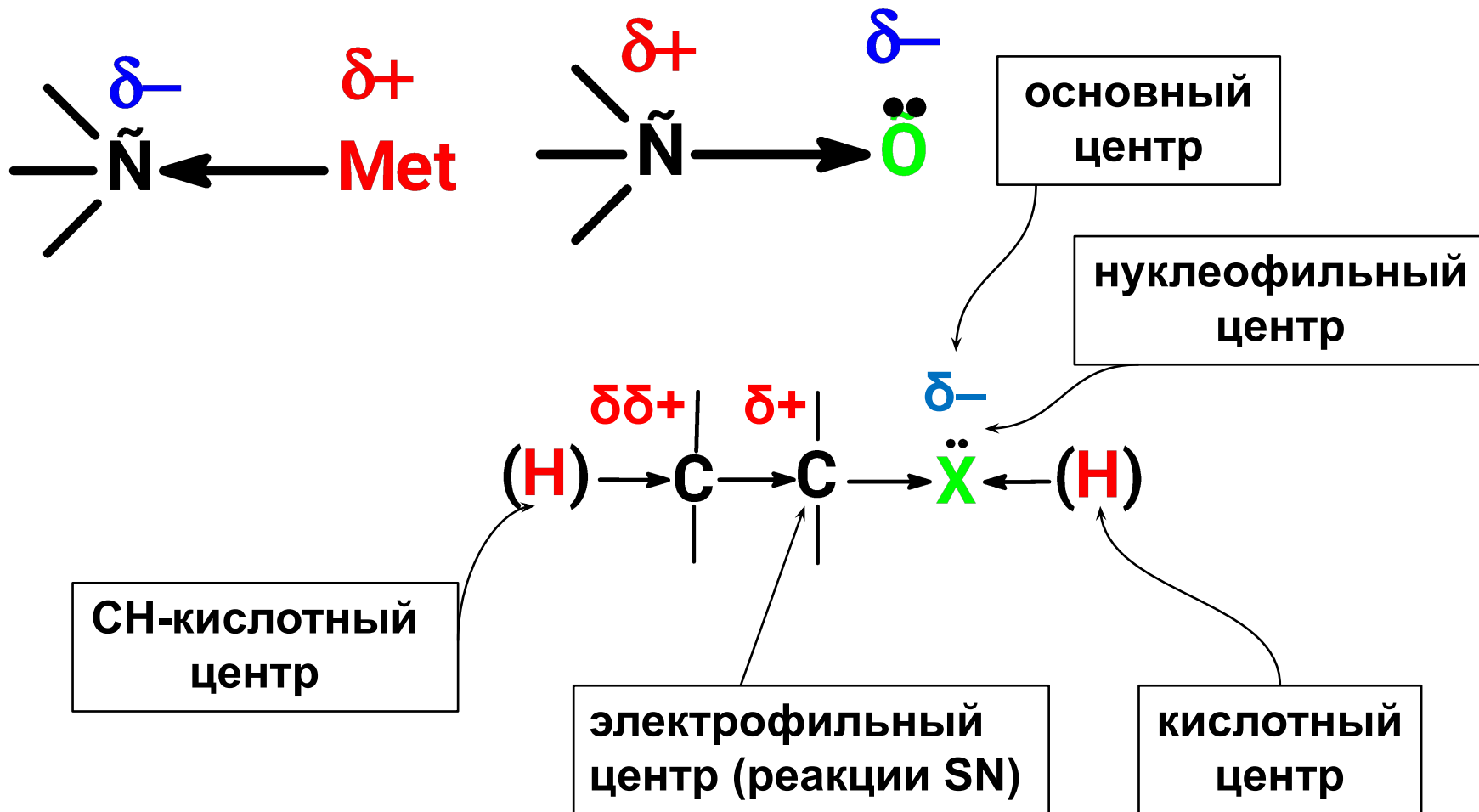


четвертичные
аммониевые
ионы

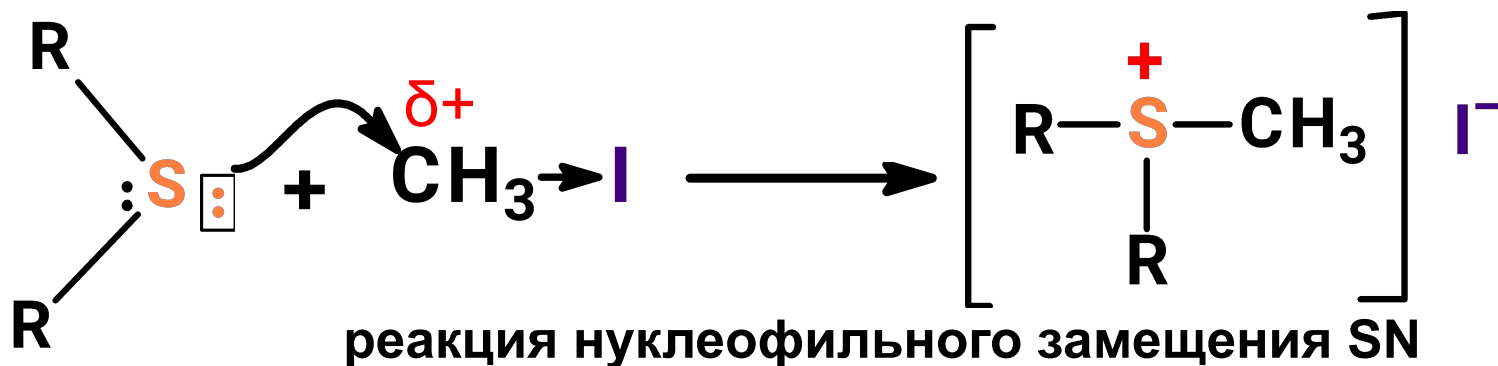
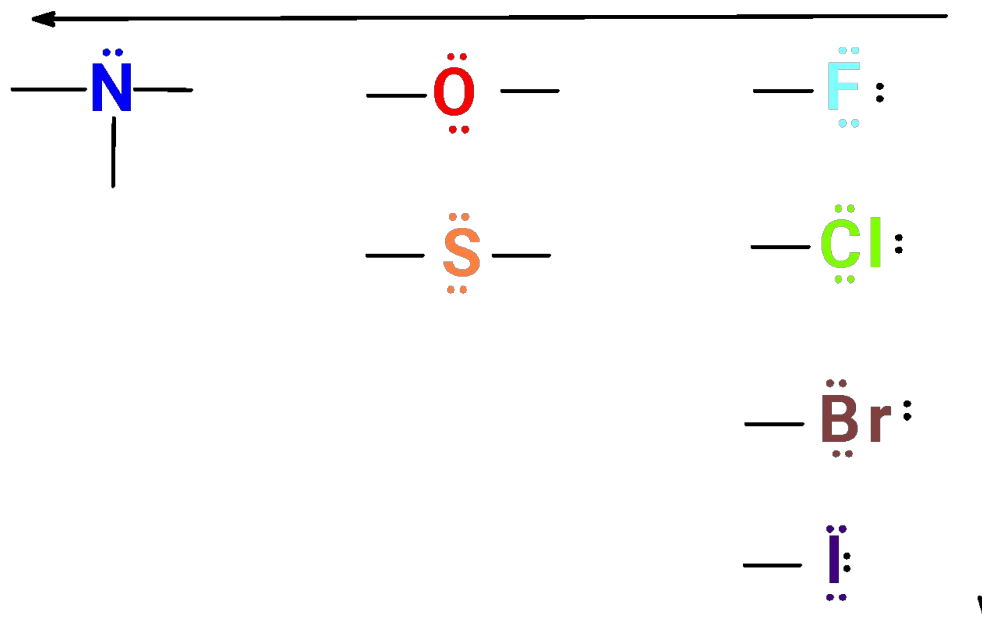


нитросоединения

Распределение электронной плотности и реакционные центры

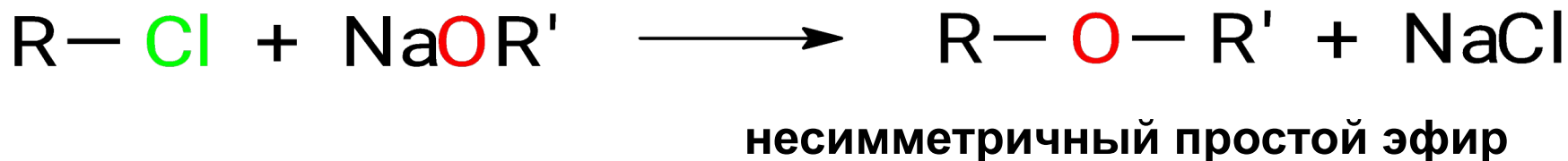
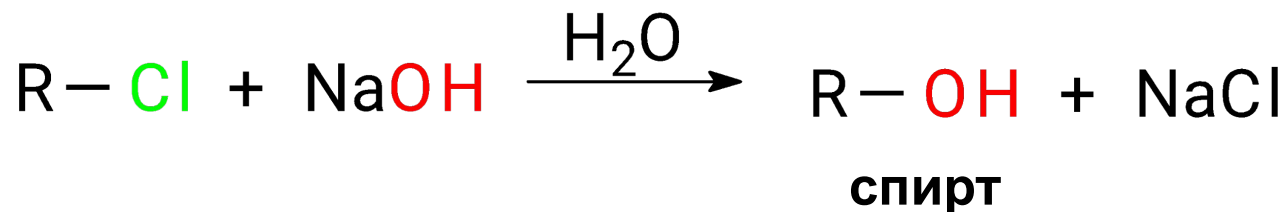


Нуклеофильность – стремление к взаимодействию с атомом, имеющим целый или частичный положительный заряд (кроме атома водорода)

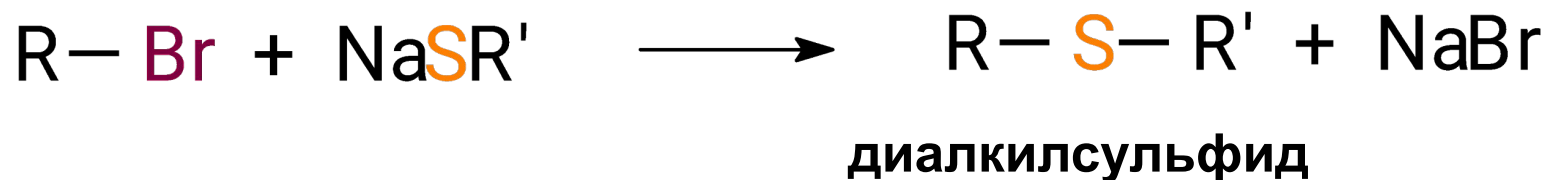
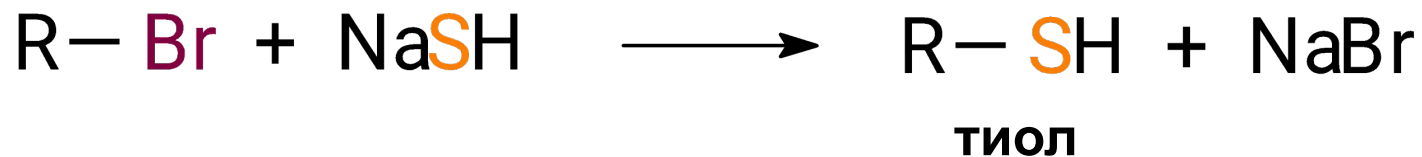


S_N реакции моногалогенопроизводных R-Hal

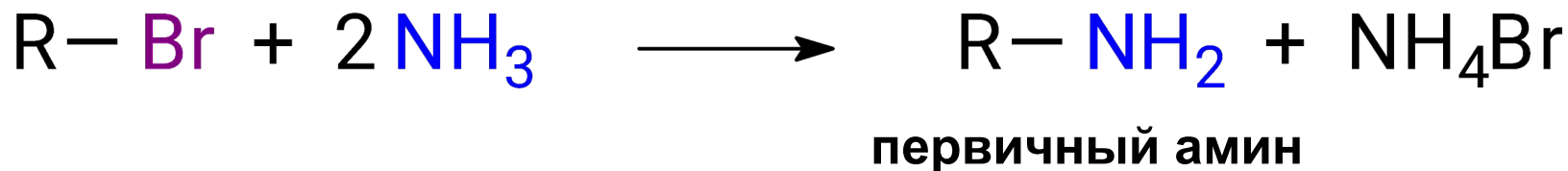
Получение спиртов и простых эфиров



Получение тиолов и диалкилсульфидов (простых тиоэфиров)

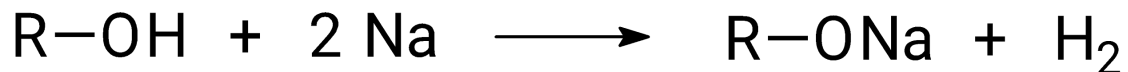
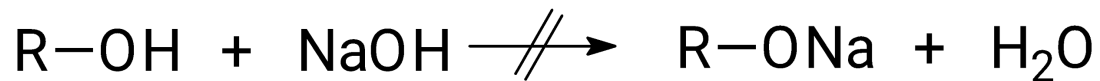


Получение аминов



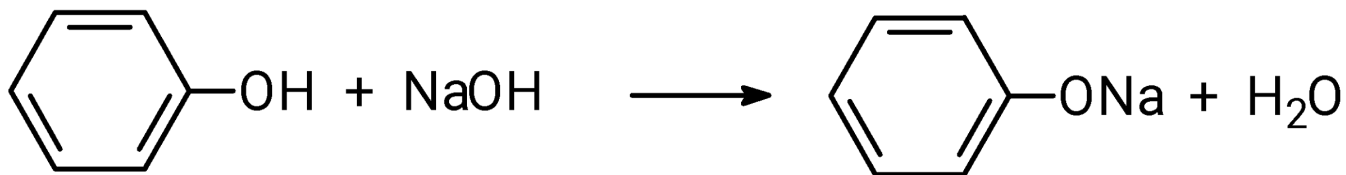
Реакции спиртов и фенолов

Нейтральность спиртов и слабые кислотные свойства фенолов



спирт

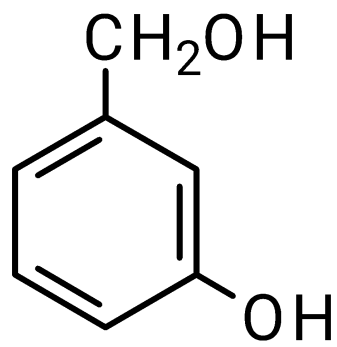
алкоголят
(алкоксид) натрия



фенол

фенолят
(феноксид) натрия

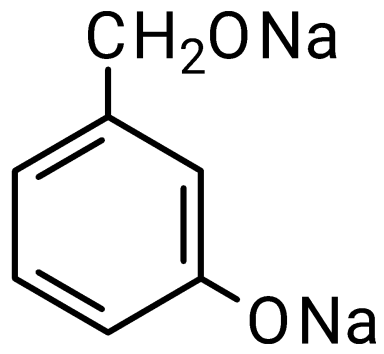
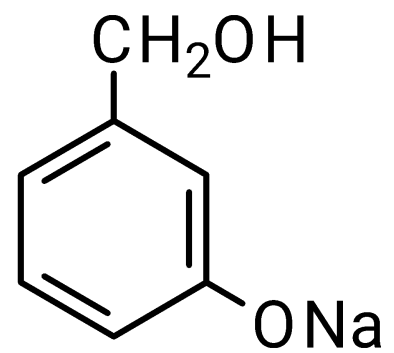
Хемоселективность — преимущественное протекание реакции по одному из сходных реакционных центров



мета-гидроксибензи-
ловый спирт

а) NaOH

б) Na



- реакция а) — хемоселективна;
- реакция б) — нехемоселективна

Тиолы (меркаптаны) R—SH и их производные



Тиолы



Сульфиды



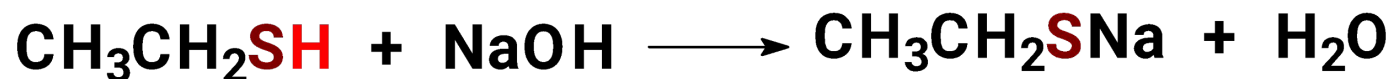
Дисульфиды

Тиолы кислее спиртов (но менее склонны к самоассоциации за счет водородных связей)

Причины:

1) RS^- стабильнее RO^- ;

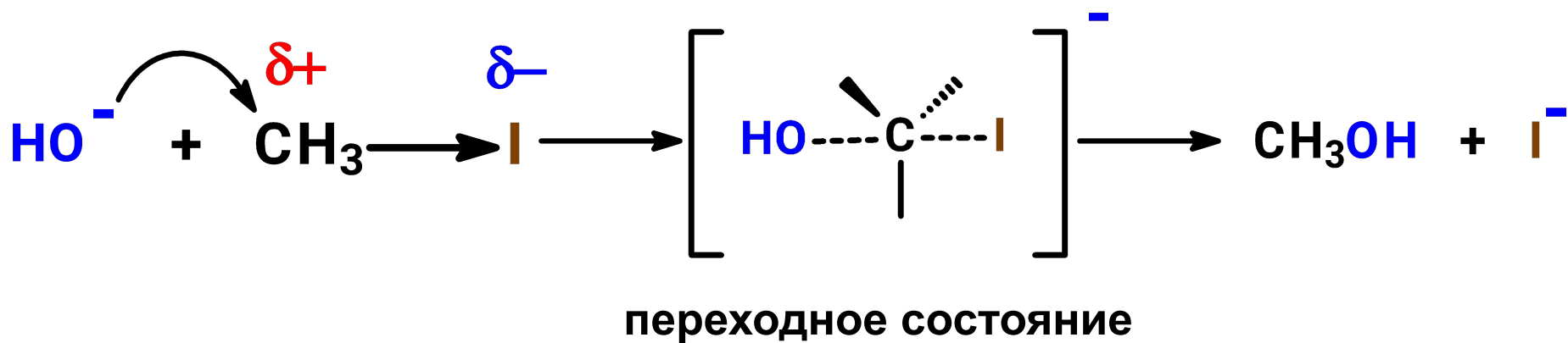
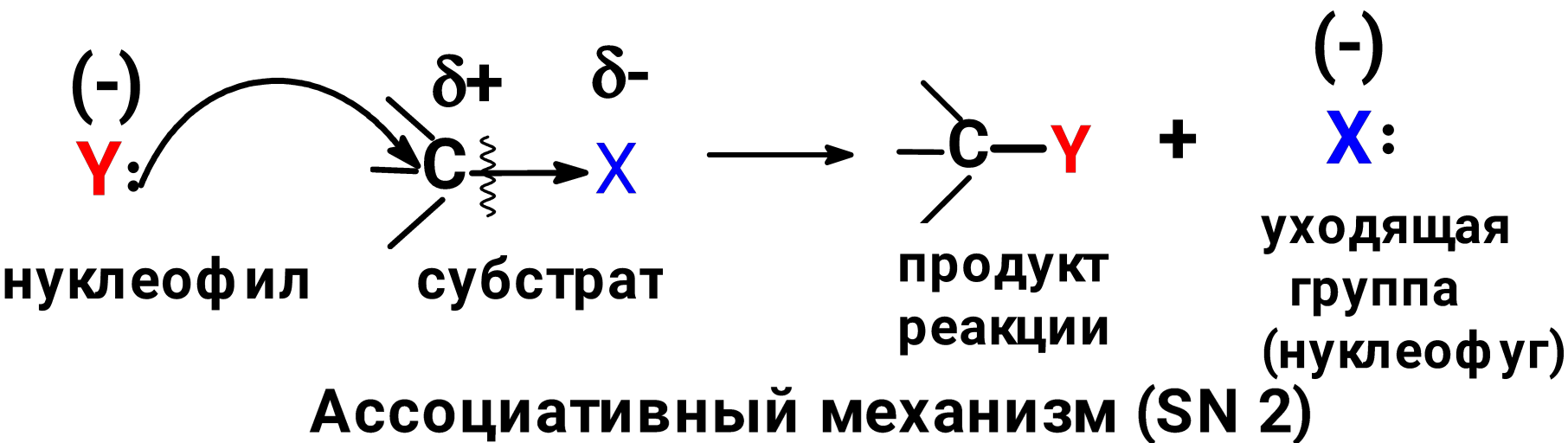
2) связь $\text{—O}^{\delta-} \text{—H}^{\delta+}$ — полярна; связь —S—H — неполярна



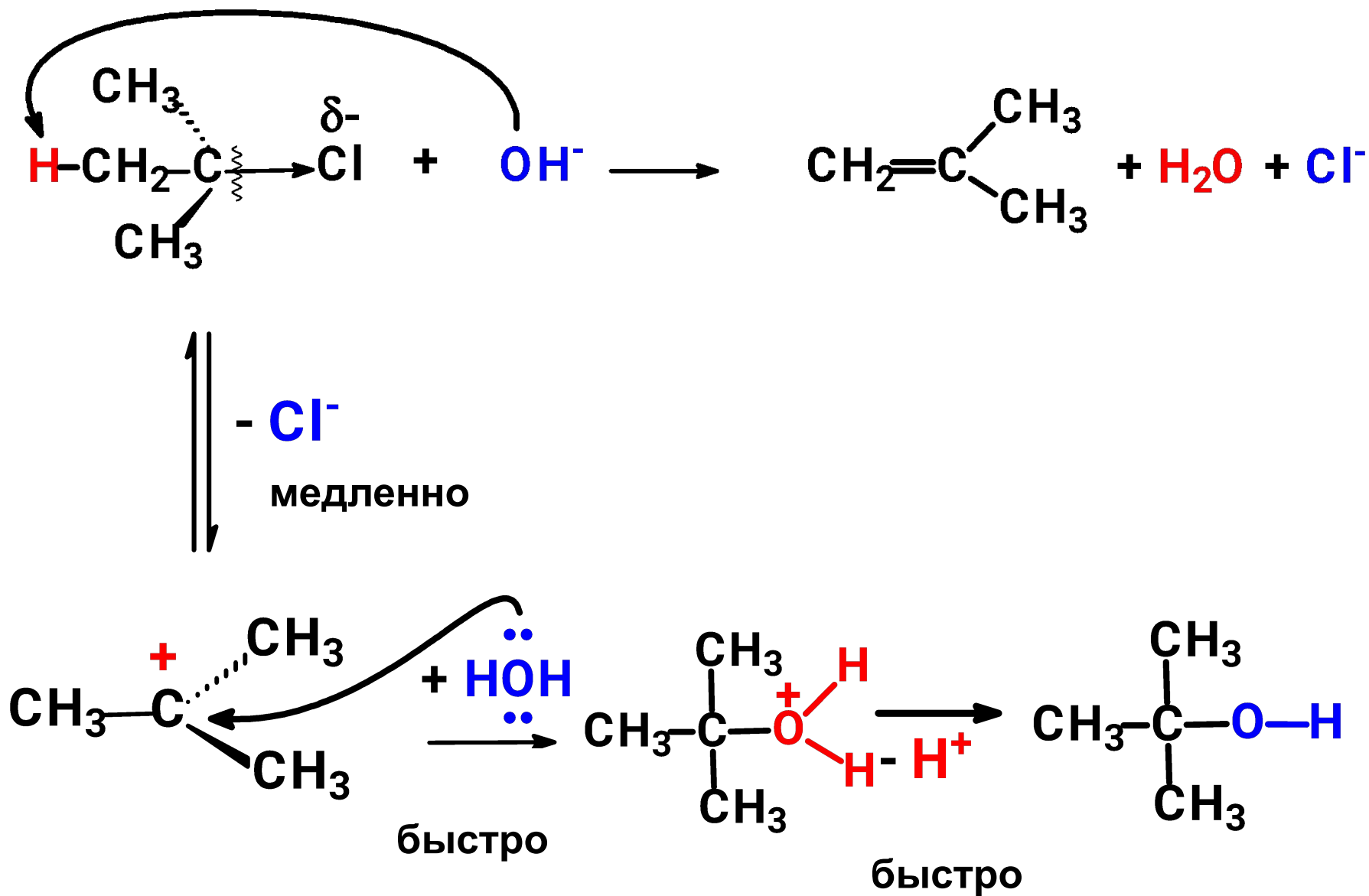
этантол

этантолят
(этансульфид)
натрия

Общая схема реакций нуклеофильного замещения



Диссоциативный механизм (SN 1)



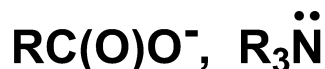
Концепция хороших и плохих уходящих групп

Чем сильнее кислота, сопряженная уходящей группе в реакции нуклеофильного замещения, тем легче уходит эта группа

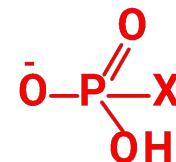
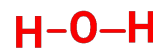
плохие уходящие группы



Сильные нуклеофилы

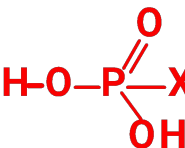
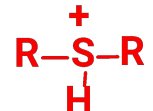
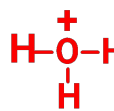


хорошие уходящие группы



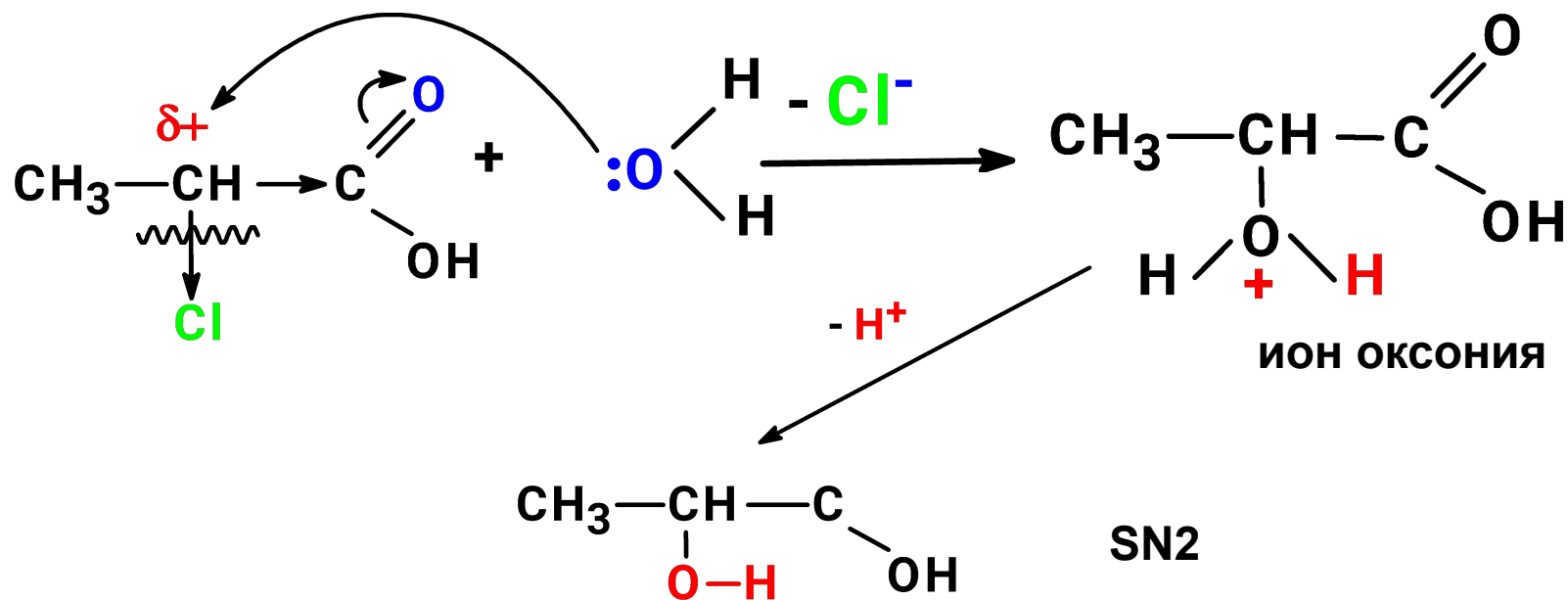
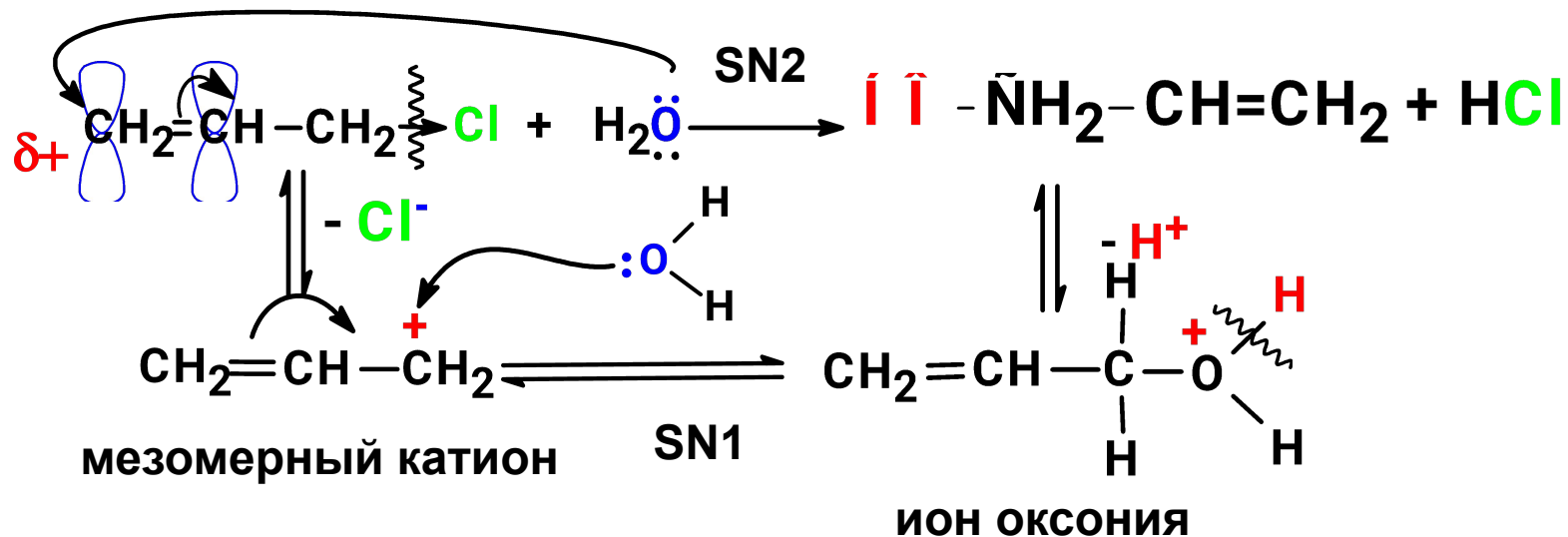
Слабые нуклеофилы

сопряженные кислоты



Гидролиз галогенопроизводных

подвижный атом галогена



Соединения с обычной подвижностью атома галогена

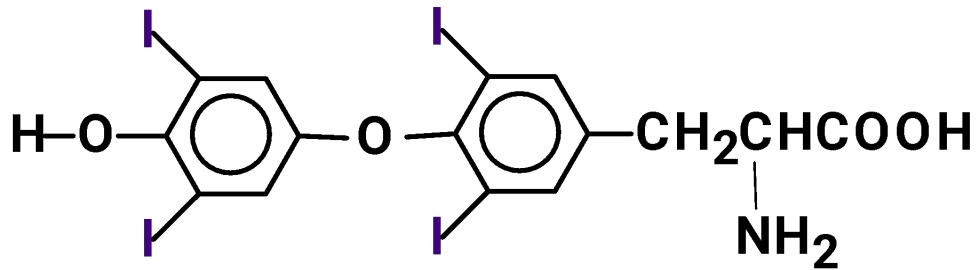
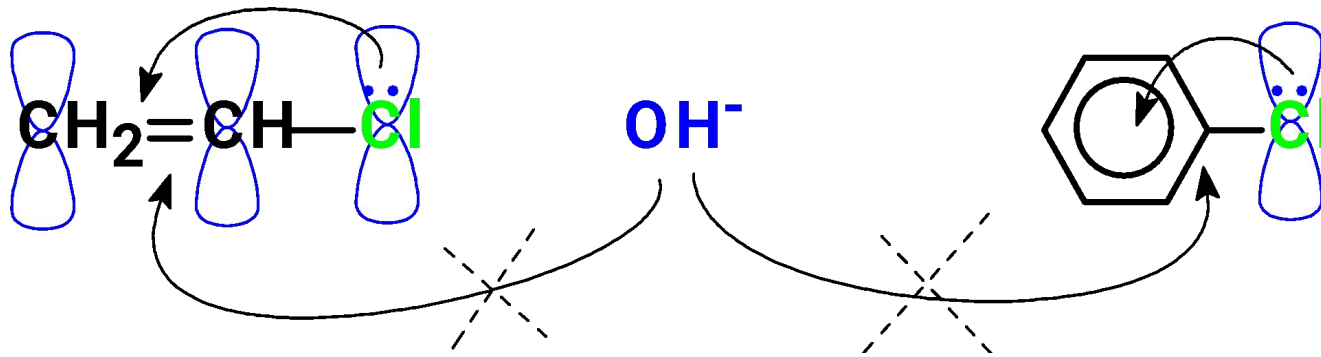
Этилхлорид $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ – местноанестезирующее средство.

Хлороформ CHCl_3 – средство для ингаляционного наркоза (невоспламеняемость, быстрое действие).

Иодоформ CHI_3 – антисептическое (обеззараживающее) средство.

Дихлорэтан $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ – растворитель, обладает токсическим действием, воздействует на ЦНС, печень в условиях организма частично подвергается гидролизу.

неподвижный атом галогена



тироксин (T_4)

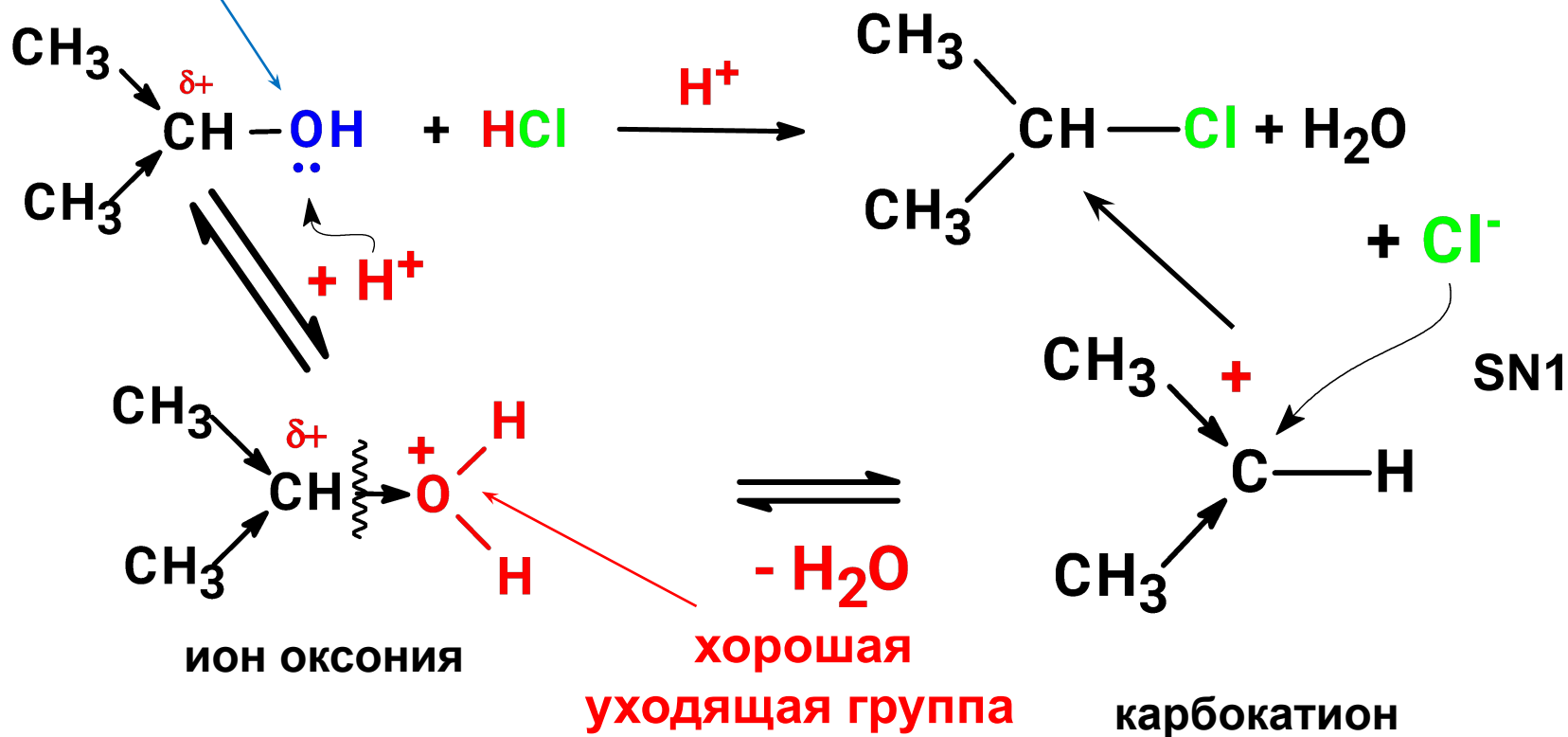
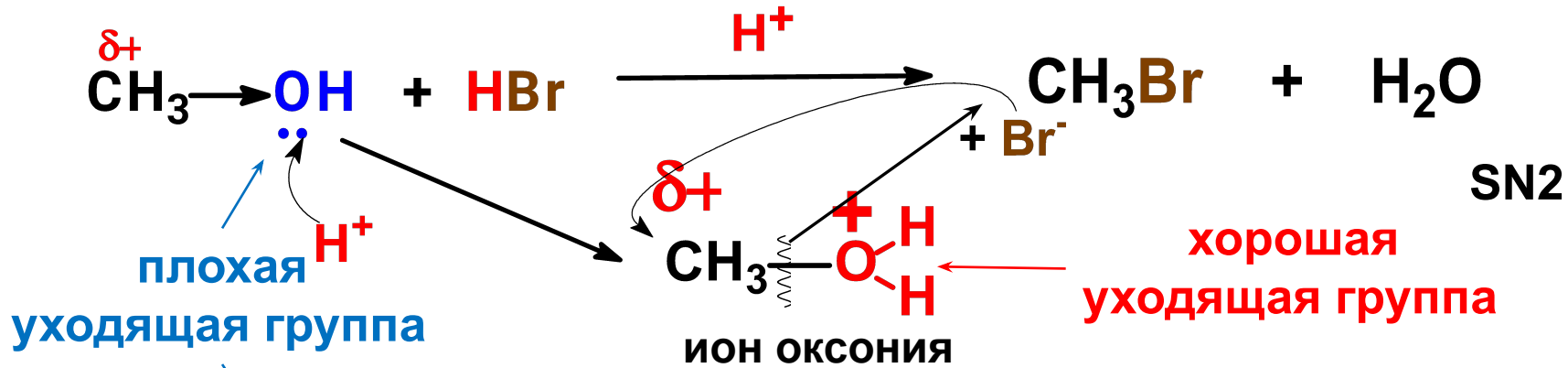


ДИОКСИН



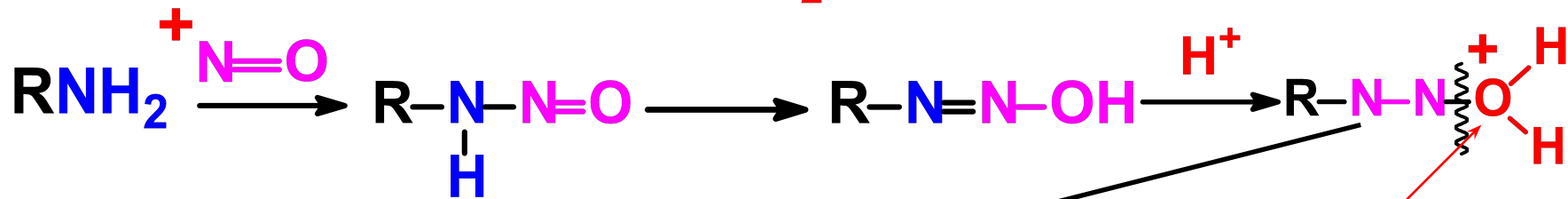
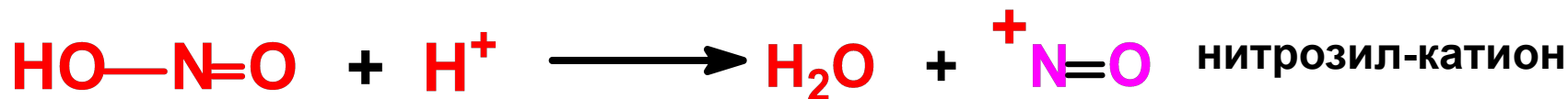
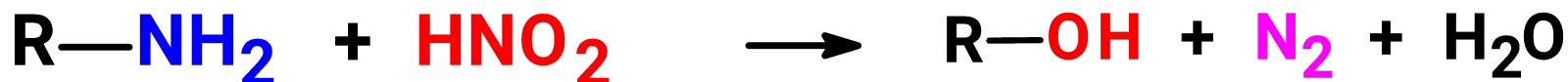
перфтораны
(голубая кровь)

Замещение гидроксильной группы



Замещение аминогруппы (дезаминирование)

плохая
уходящая группа

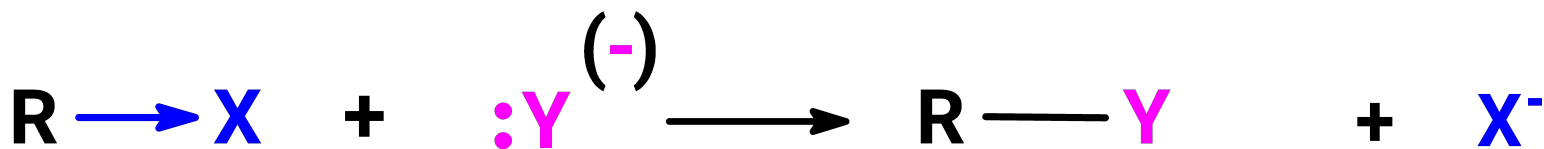


- H₂O

хорошая
уходящая группа



Реакции алкилирования

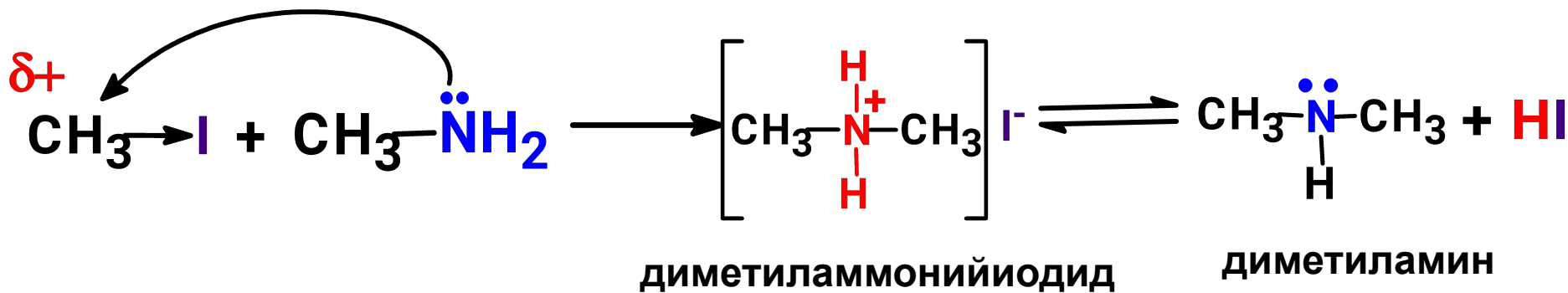
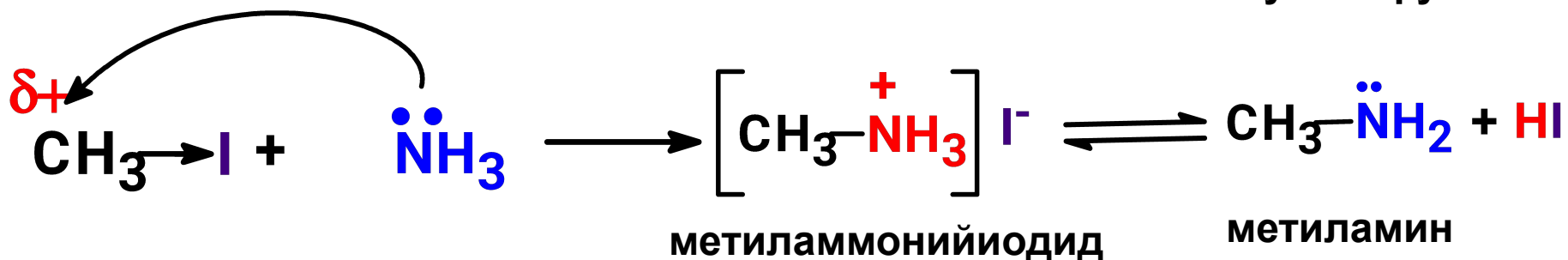


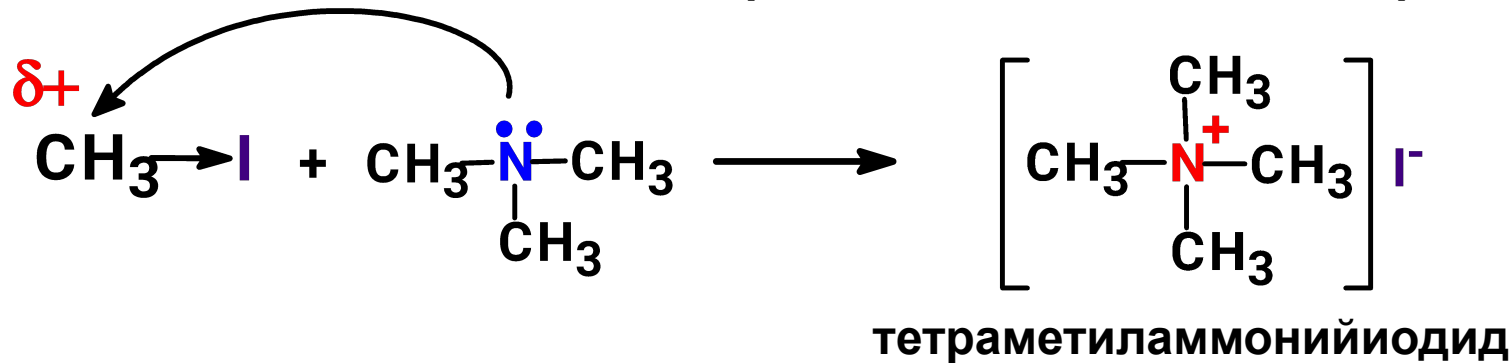
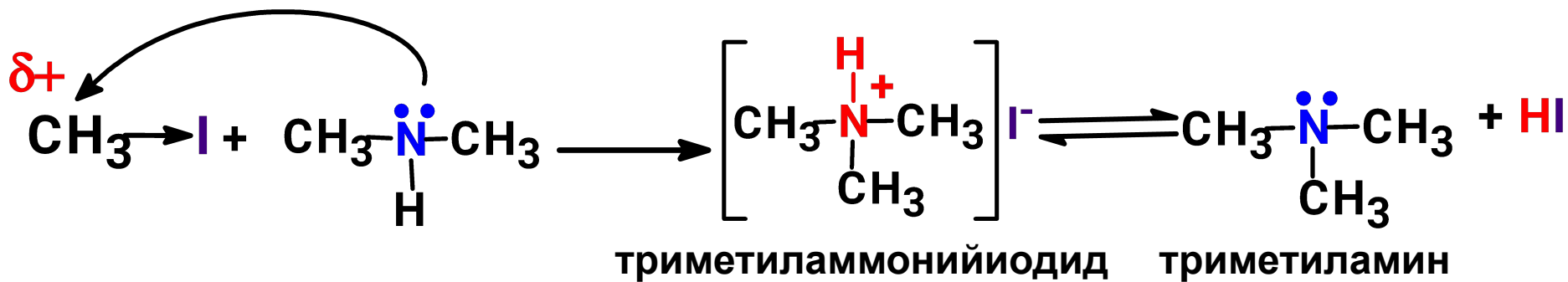
алкилирующий
реагент
электрофил

субстрат
нуклеофил

продукт
алкилирования

уходящая
группа
нуклеофуг





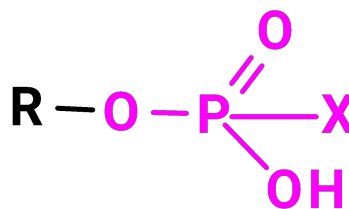
Биологически важные алкилирующие реагенты



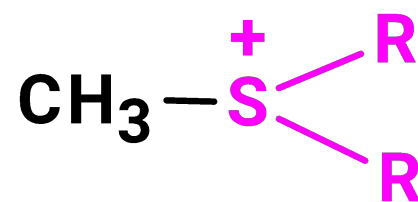
галогено-
производные



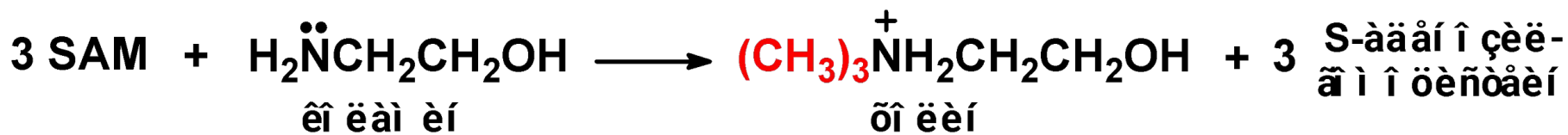
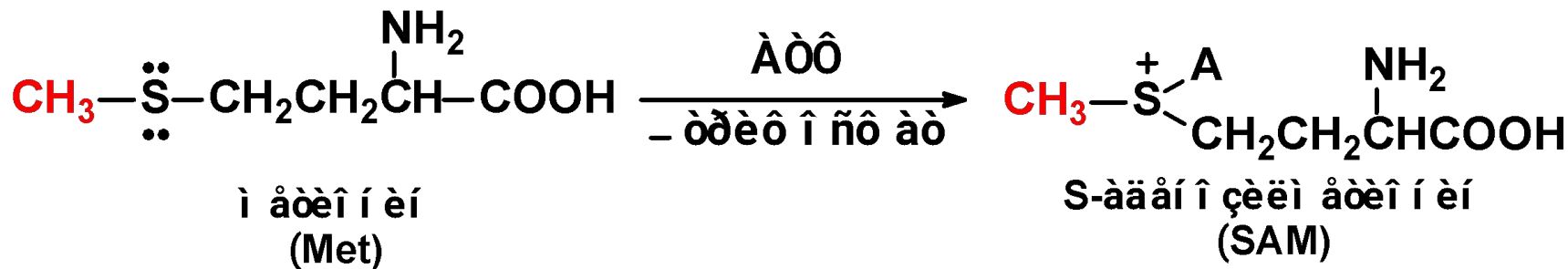
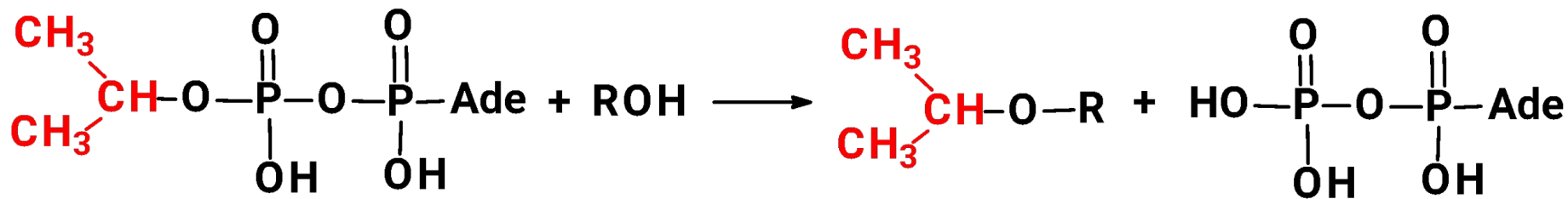
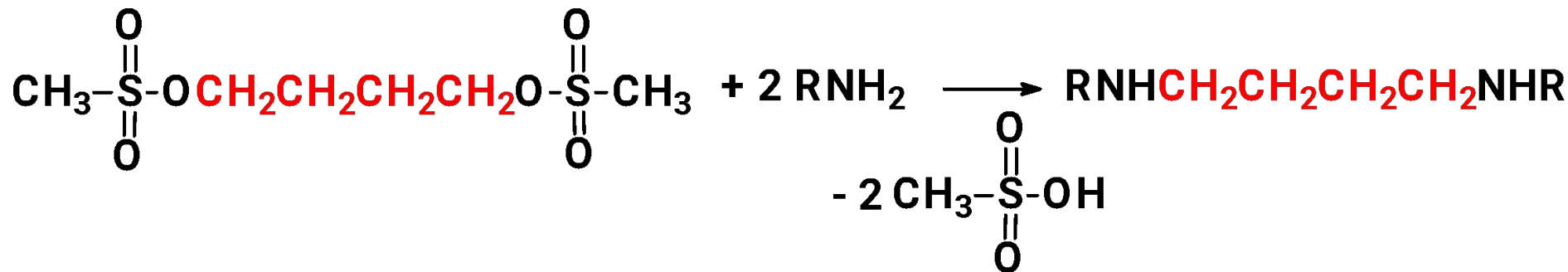
спирты



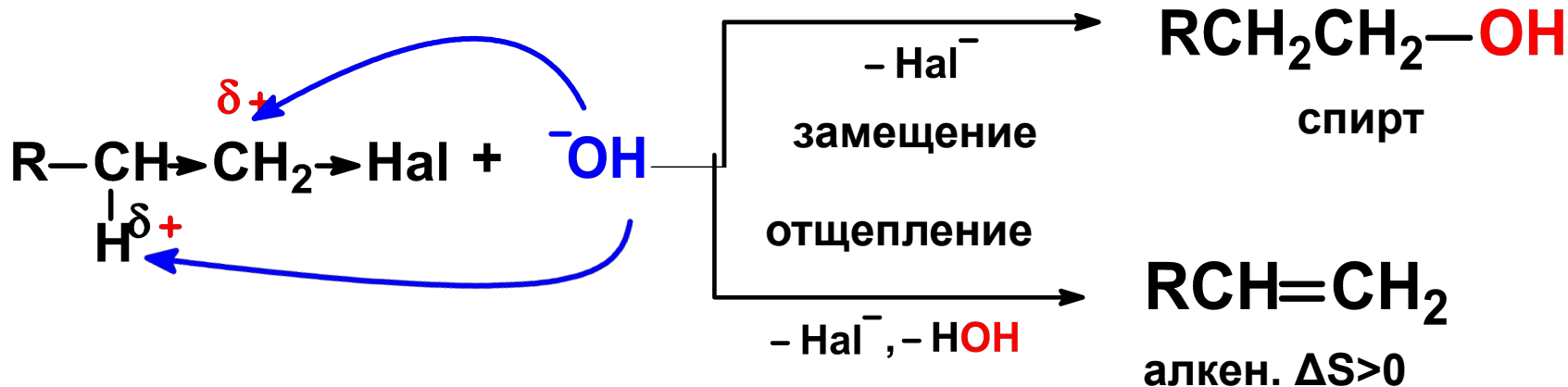
алкилфосфаты



метилсульфо-
ниевые ионы



Реакции отщепления (элиминирования, E)

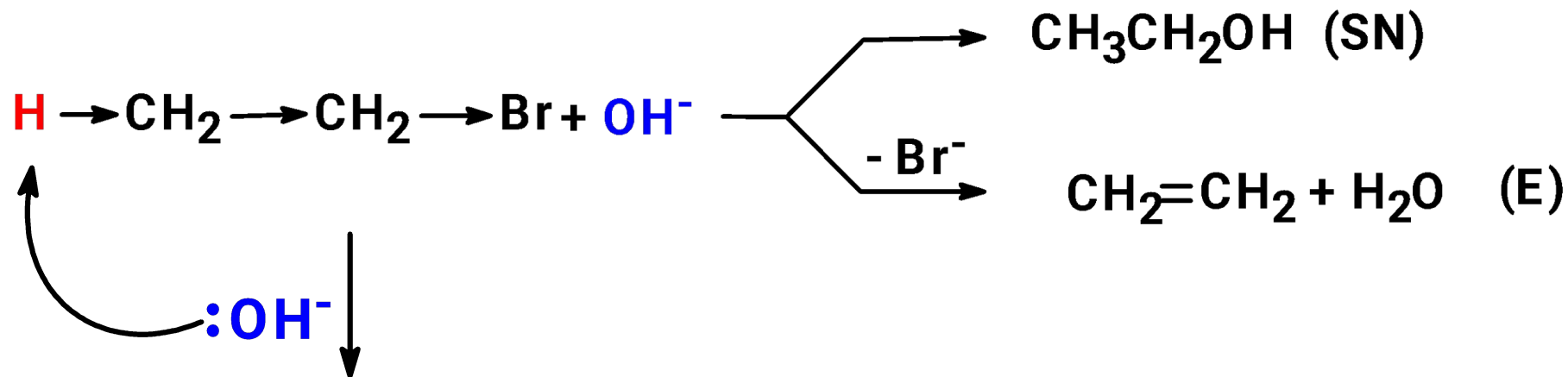


конкуренция реакций замещения и отщепления

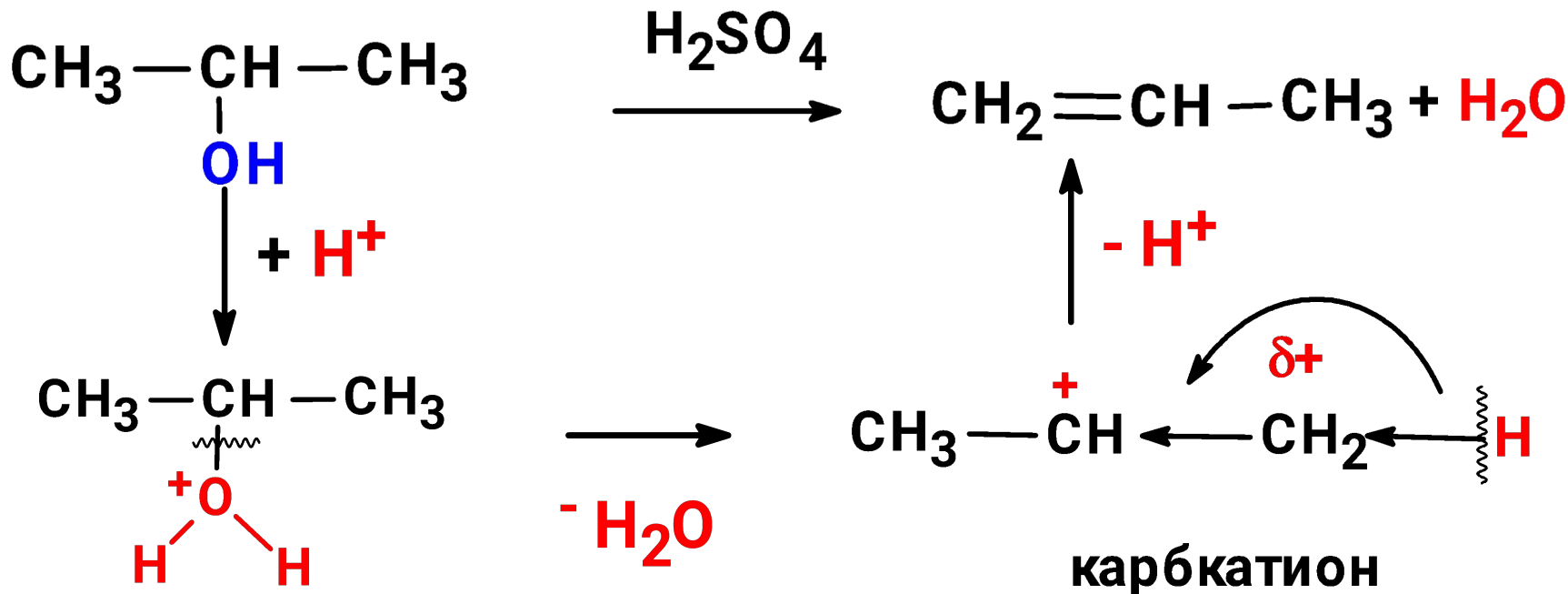
Эмпирическое правило Зайцева

- ❖ При отщеплении галогеноводорода от алкилгалогенида или воды от спирта происходит преимущественное отщепление протона от атома С, содержащего минимальное число атомов Н, т. е. от наименее «гидрогенизированного» атома углерода.

Реакции элиминирования (E)

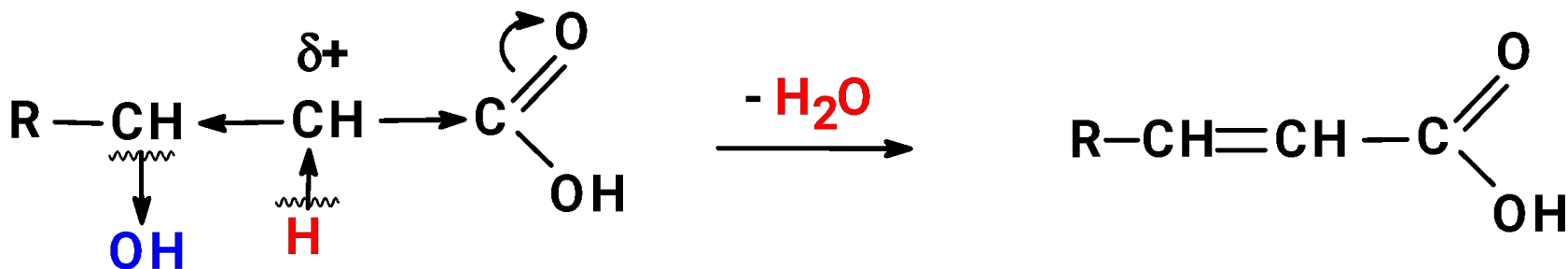


Ассоциативный механизм (E2)



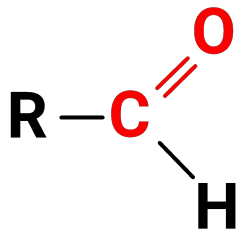
Диссоциативный механизм (E1)

Дегидратация β-гидроксикислот

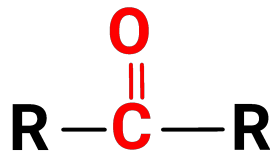


Реакционная способность соединений с карбонильной группой

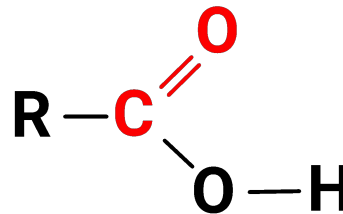
Основные классы карбонильных соединений



альдегиды



кетоны



карбоновые кислоты

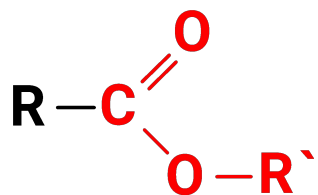
Альдегиды – органические соединения, содержащие атом водорода, связанный с карбонильной группой

Кетоны – соединения, содержащие два органических радикала, связанных с карбонильной группой.

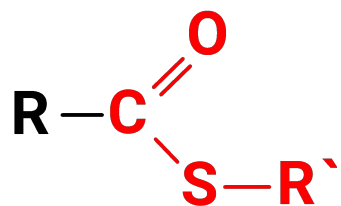
Карбоновые кислоты – соединения, содержащие гидроксильную группу, связанную с карбонильной группой

Функциональные производные карбоновых кислот – органические соединения, в результате гидролиза которых образуются карбоновые кислоты

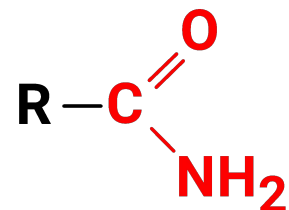
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ



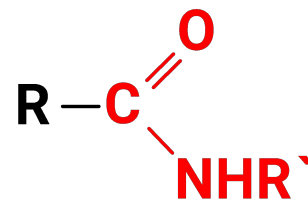
сложные
эфиры



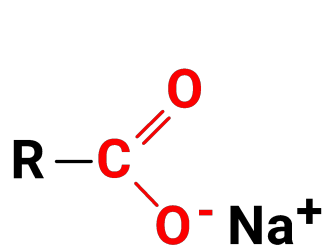
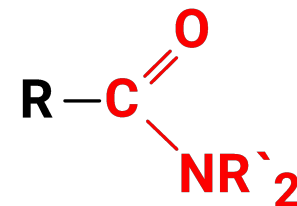
сложные
тиоэфиры



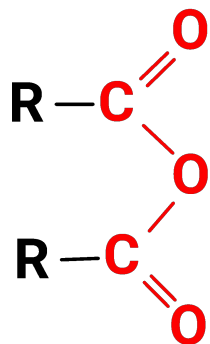
амиды



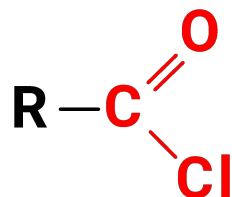
замещенные амиды



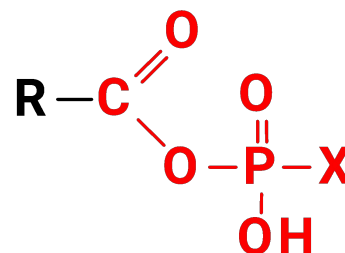
соли



ангидриды



галогено-
ангидриды

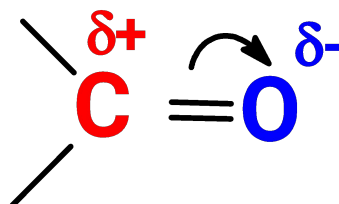


смешанные
ангидриды
(ацилфосфаты)

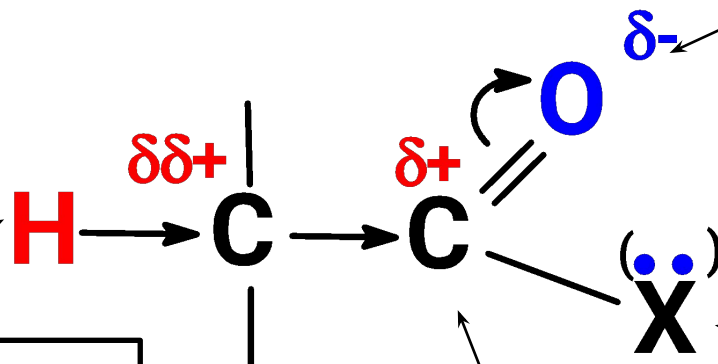


нитрилы

Реакционные центры в карбонильных соединениях



Основной центр
(атака протоном)

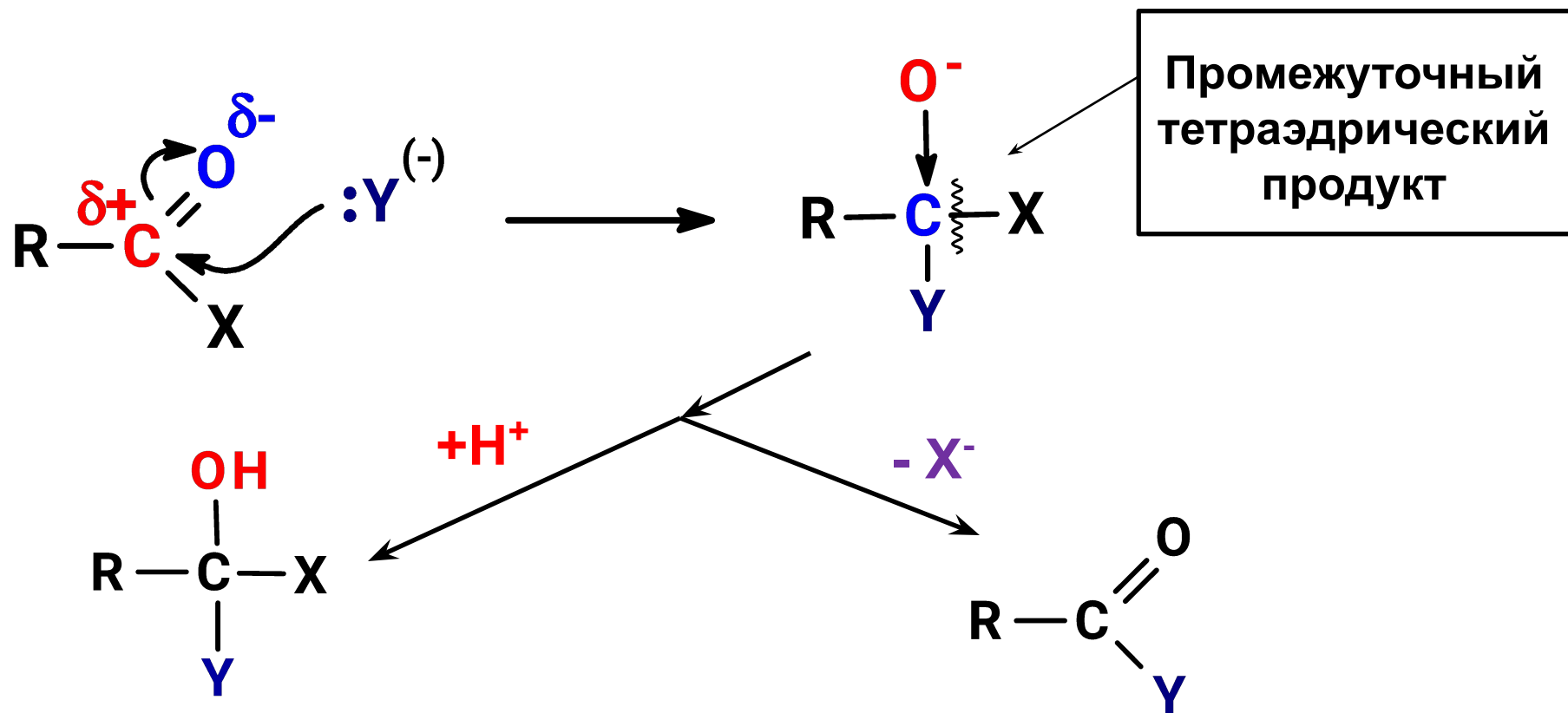


Потенциальная
уходящая группа

Электрофильный центр
(атака нуклеофилом)

СН-кислотный центр
(атака основанием)

Атака нуклеофилом



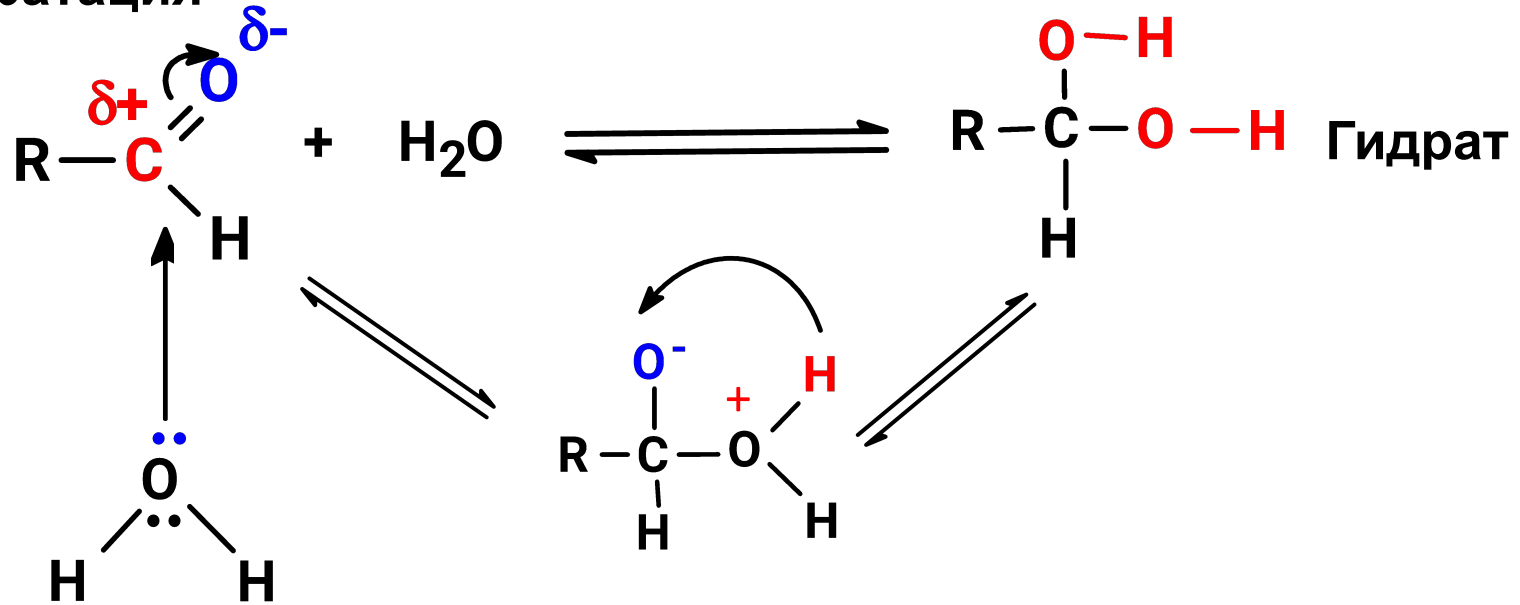
Промежуточный
тетраэдрический
продукт

AN – нуклеофильное
присоединение
(альдегиды и кетоны)

SN – нуклеофильное замещение
(карбоновые кислоты и их функ-
циональные производные)

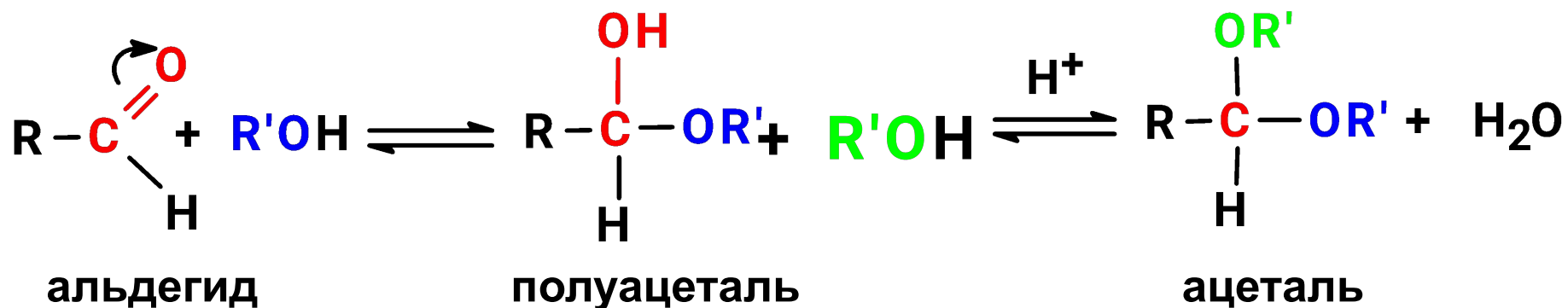
Реакции нуклеофильного присоединения к альдегидам и кетонам АН

Гидратация



соединение	% гидрата	соединение	% гидрата
хлораль $\text{Cl}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$	100	ацетальдегид $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{H}$	50
формальдегид $\text{H}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$	99	ацетон $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	0

Присоединение спиртов



Кетоны вступают в эту реакцию только, если они содержат электроноакцепторные заместители

