



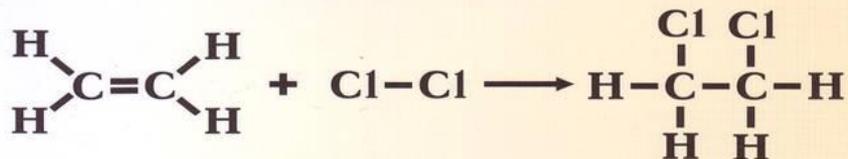
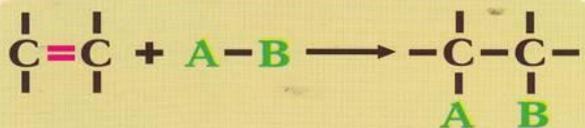
Типы химических реакций

1. Реакции в органической химии
2. Сопряжение. Электронные эффекты заместителей.
3. Кислотность органических соединений (самостоятельно)

Лектор: кандидат биологических наук,
доцент Мицуля Татьяна Петровна

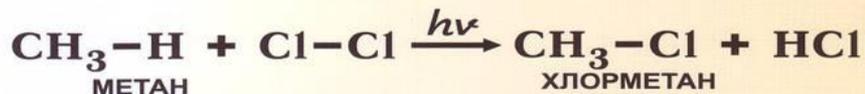
Типы химических реакций по числу и составу реагирующих веществ

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ (A)

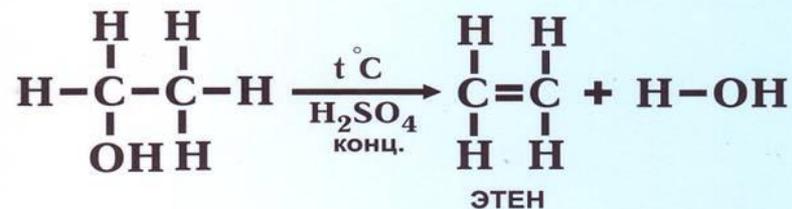
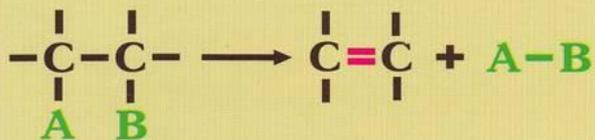


1,2 дихлорэтан

РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ (S)



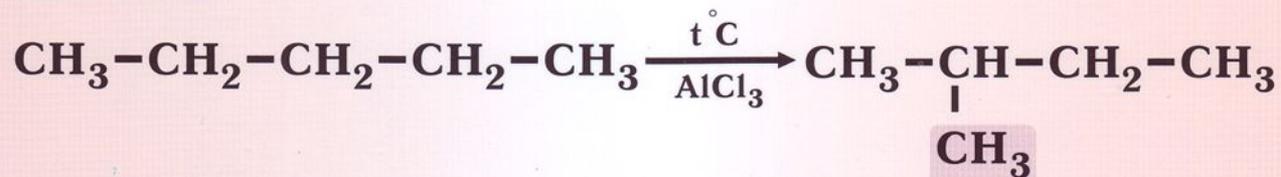
РЕАКЦИИ ОТЩЕПЛЕНИЯ (разложения) (E)



Типы химических реакций по числу и составу реагирующих веществ

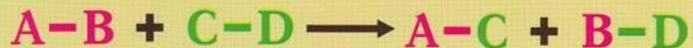
РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

(без изменения состава реагирующих веществ)



2 - МЕТИЛБУТАН

РЕАКЦИИ ОБМЕНА



АЦЕТАТ НАТРИЯ

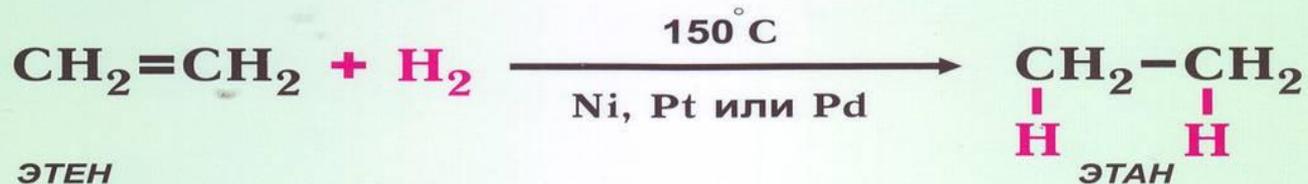
Важнейшие реакции в органической химии



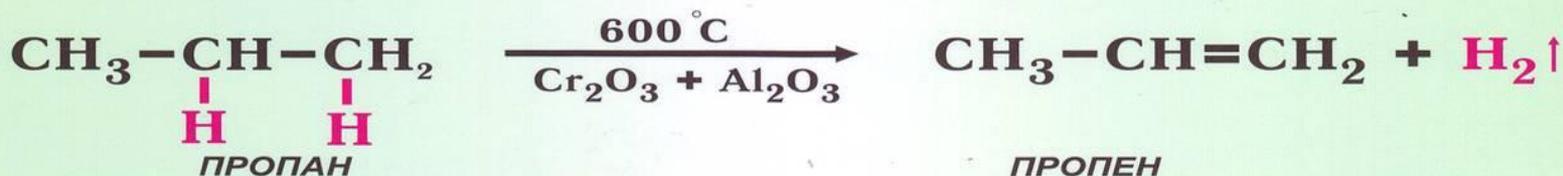
Большинство реакций в органической химии являются обратимыми.
Приставка **де-** означает обратный процесс

Виды органических реакций

1. ГИДРИРОВАНИЕ



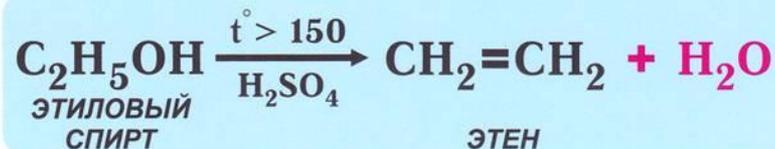
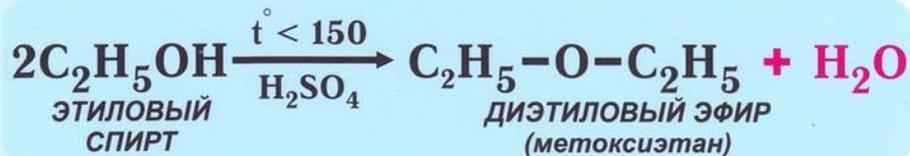
2. ДЕГИДРИРОВАНИЕ



3. ГИДРАТАЦИЯ

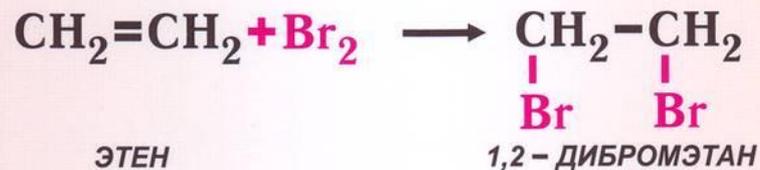


4. ДЕГИДРАТАЦИЯ

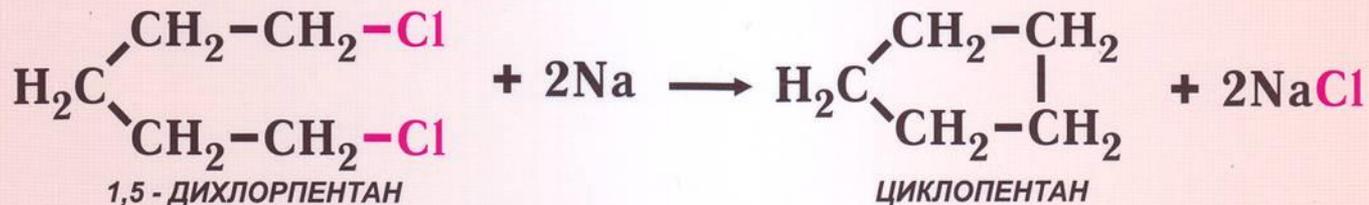


Виды органических реакций

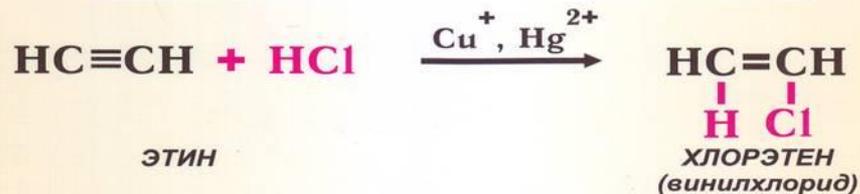
5. ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ



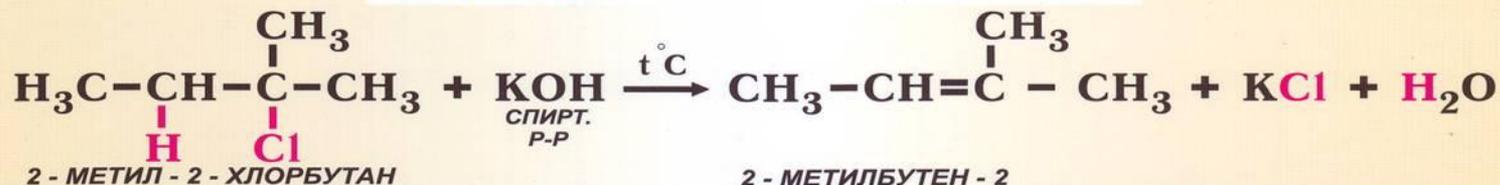
6. ДЕГАЛОГЕНИРОВАНИЕ



7. ГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

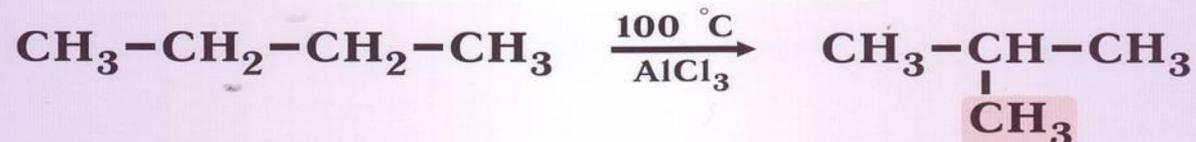


8. ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ



Виды органических реакций

14. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ



БУТАН

2 - МЕТИЛПРОПАН

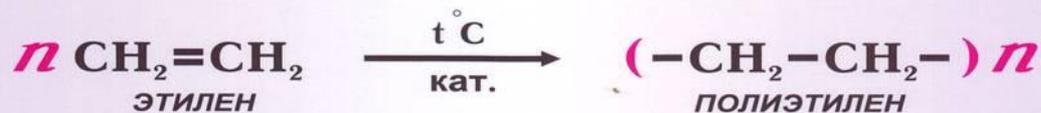
15. ТРИМЕРИЗАЦИЯ



АЦЕТИЛЕН

БЕНЗОЛ

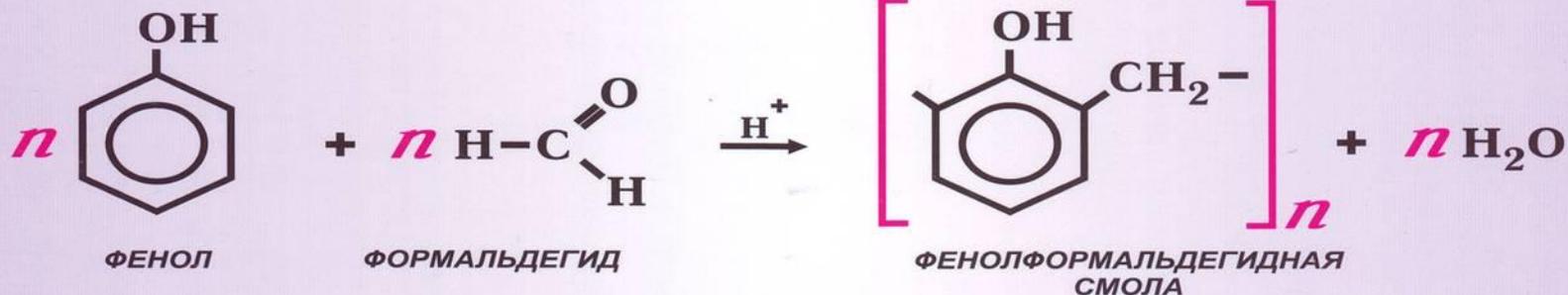
16. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ



ЭТИЛЕН

ПОЛИЭТИЛЕН

17. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ



ФЕНОЛ

ФОРМАЛЬДЕГИД

ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНАЯ
СМОЛА

2. Сопряжение

В молекулах органических соединений возникают различные электронные эффекты, сопровождающиеся перераспределением электронной плотности ковалентных связей.

Сопряжение - явление выравнивания связей и зарядов в реальной молекуле по сравнению с идеальной, но несуществующей структурой.

Сопряжёнными называются системы с чередующимися простыми и кратными связями или системы, в которых у атома соседнего с двойной связью есть р-орбиталь с неподелённой парой электронов.

В сопряженных системах возникает делокализованная связь, молекулярная орбиталь которой охватывает более двух атомов.

Сопряжённые системы бывают с открытой и замкнутой цепью сопряжения.

Различают 2 основных вида сопряжения: π-π - сопряжение и p-π – сопряжение.

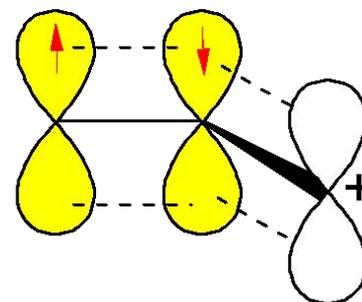
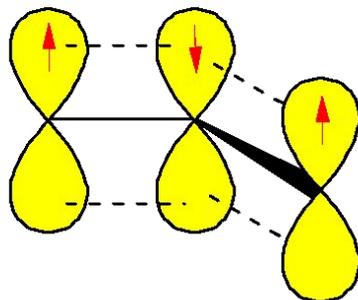
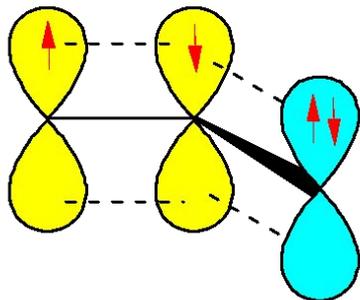
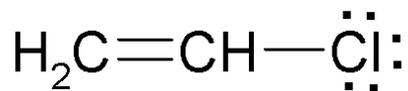
π-π – сопряженная система – это система с чередующимися одинарными и кратными связями:



p-π – сопряженная система – это система, в которой рядом с π-связью имеется гетероатом X с неподеленной электронной парой:



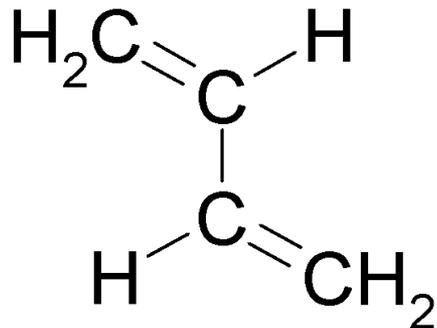
Например:



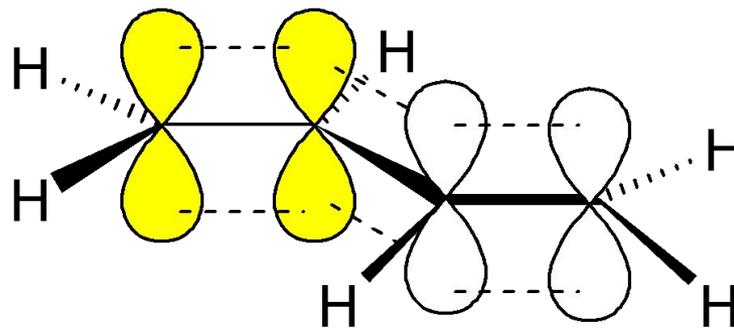
Сопряженные системы с открытой цепью сопряжения

Сопряженная система бутадиен-1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

π, π –сопряжение

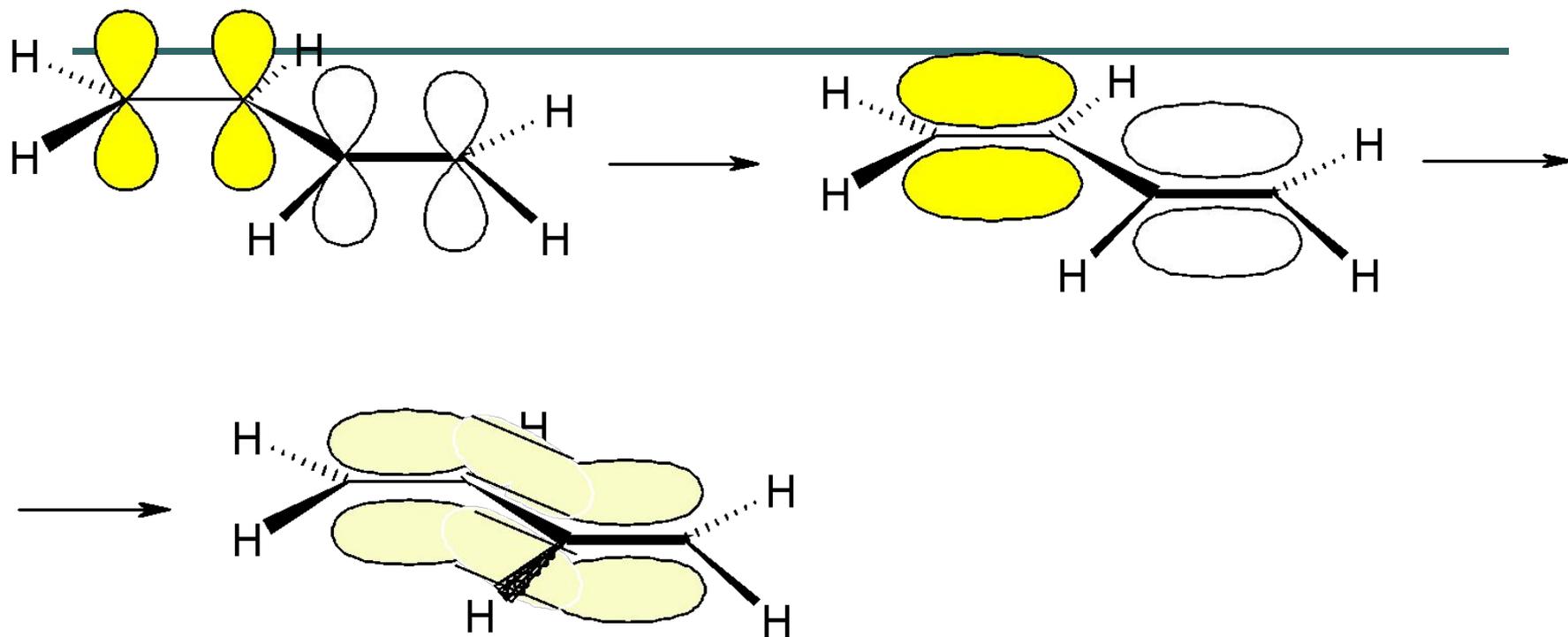


Гипотетическая
структура
молекулы



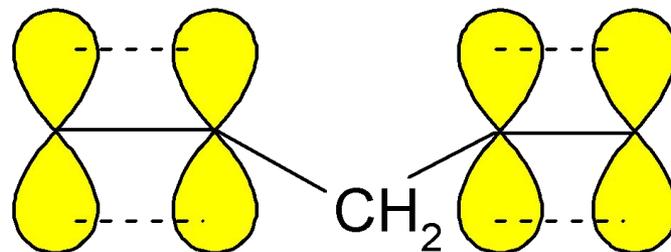
Единая 4 π -электронная
система

π , π -сопряжение в бутадиене



**Единая 4 π -электронная
система**

В пентадиене-1,4 π -связи находятся слишком далеко друг от друга, поэтому их π -орбитали не перекрываются:



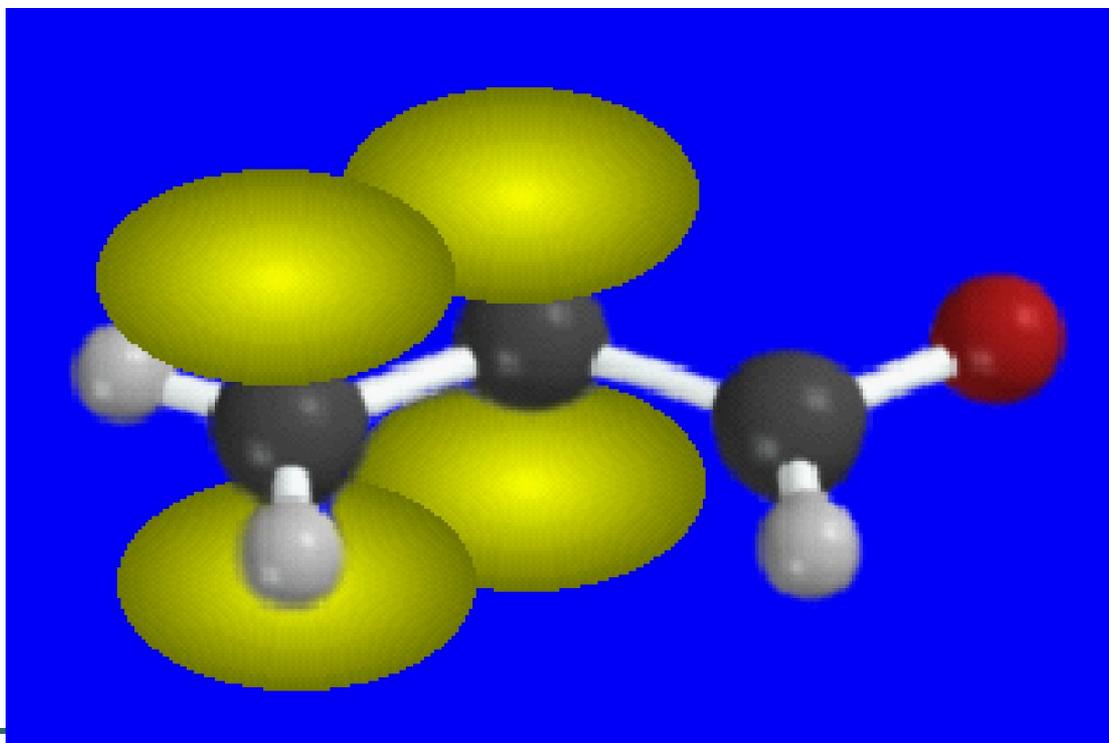
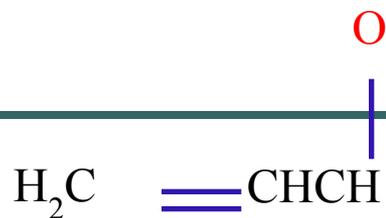
Система сопряжения может включать и гетероатом (O, N, S).

π - π -сопряжение с гетероатомом в цепи осуществляется в карбонильных соединениях, например акролеине:



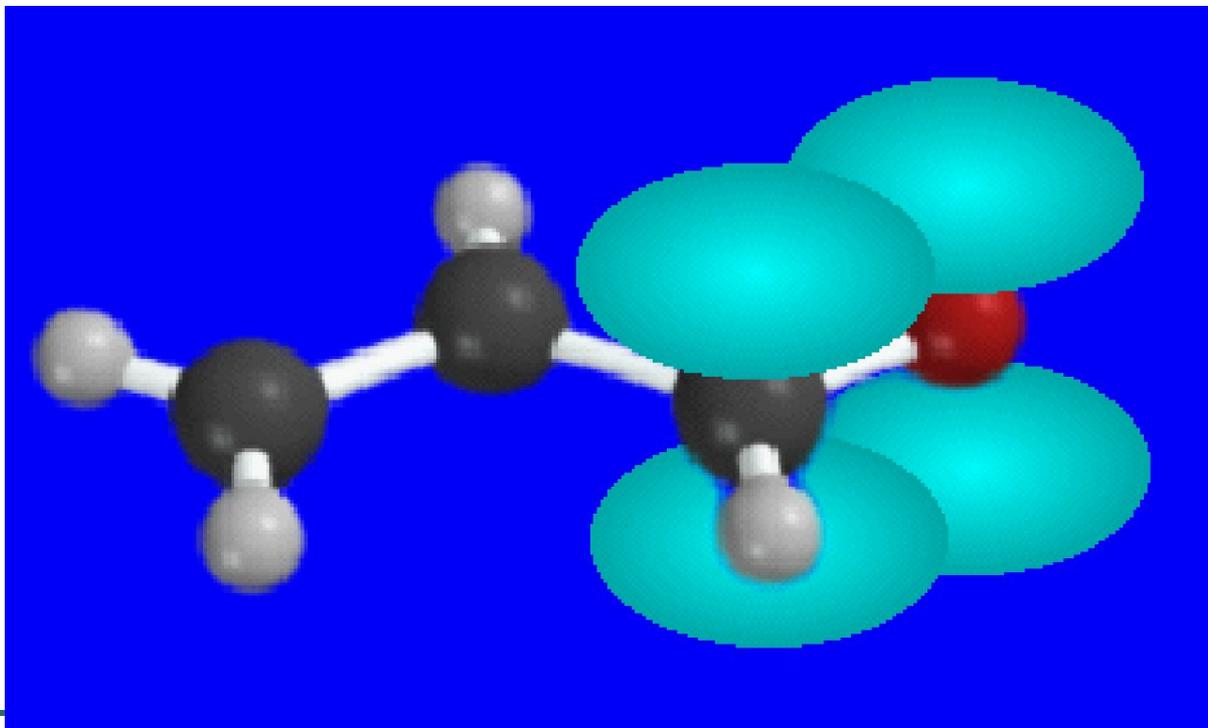
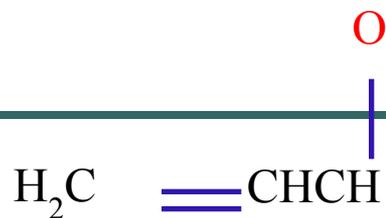
Цепь сопряжения включает три sp^2 -гибридизированных атома углерода и атом кислорода, каждый из которых вносит в единую 4π -электронную систему по одному p -электрону.

π-π- Сопряжение



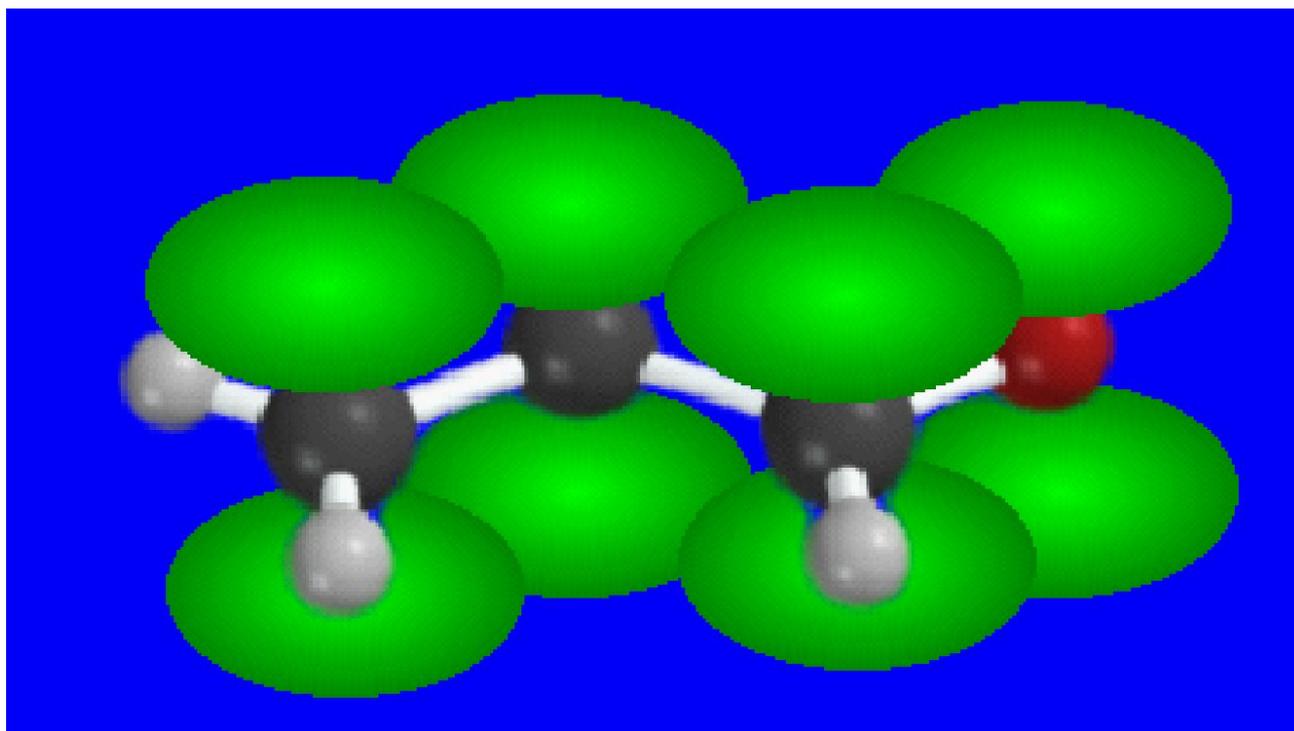
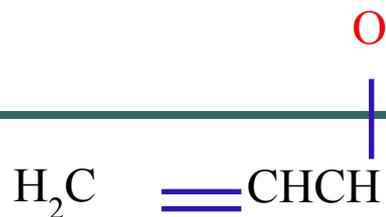
π-Орбиталь

π-π- Сопряжение



π-Орбиталь карбонильной группы

π-π- Сопряжение



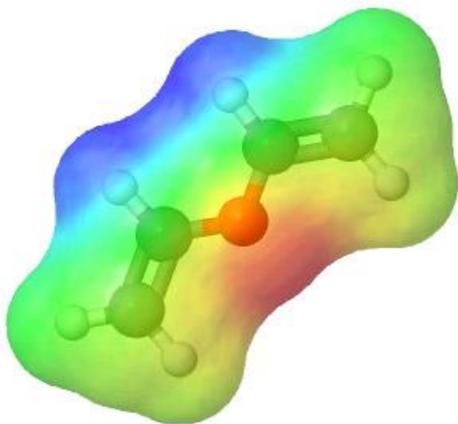
Единая 4 π-электронная система

p-π-сопряжение реализуется в молекуле дивинилового эфира.

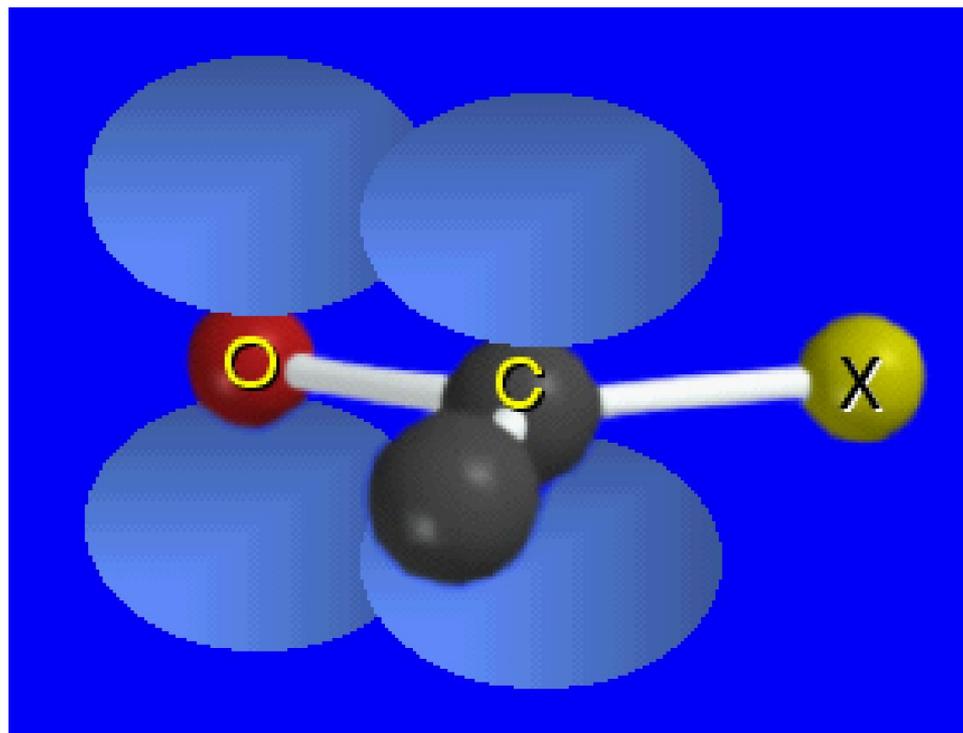
..



Электронная пара атома кислорода участвует в образовании единого π -электронного облака с четырьмя p-электронами атомов углерода.

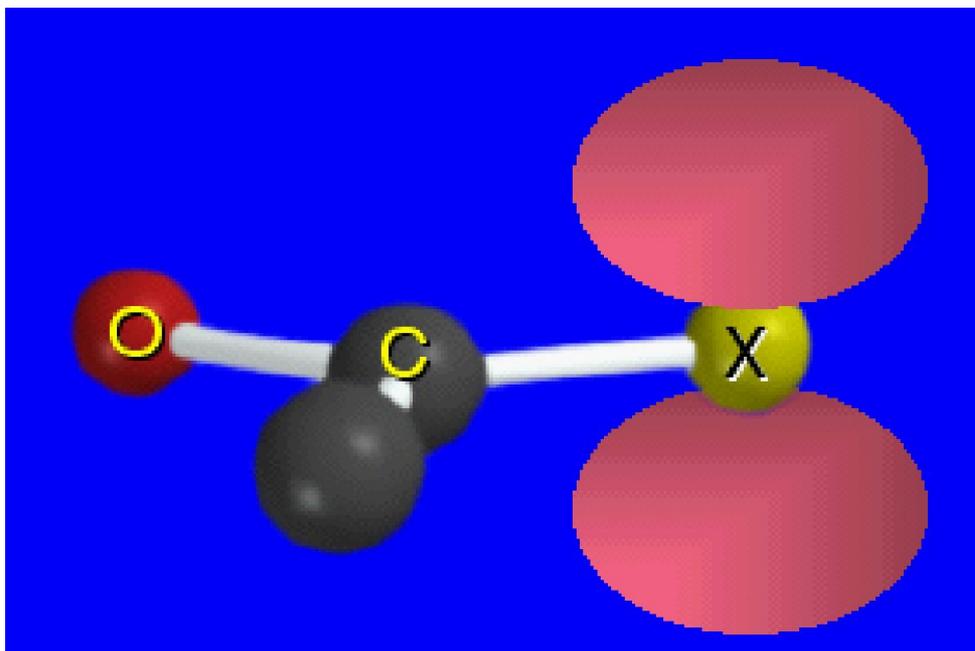


р-π-Сопряжение в производных карбонильных соединений



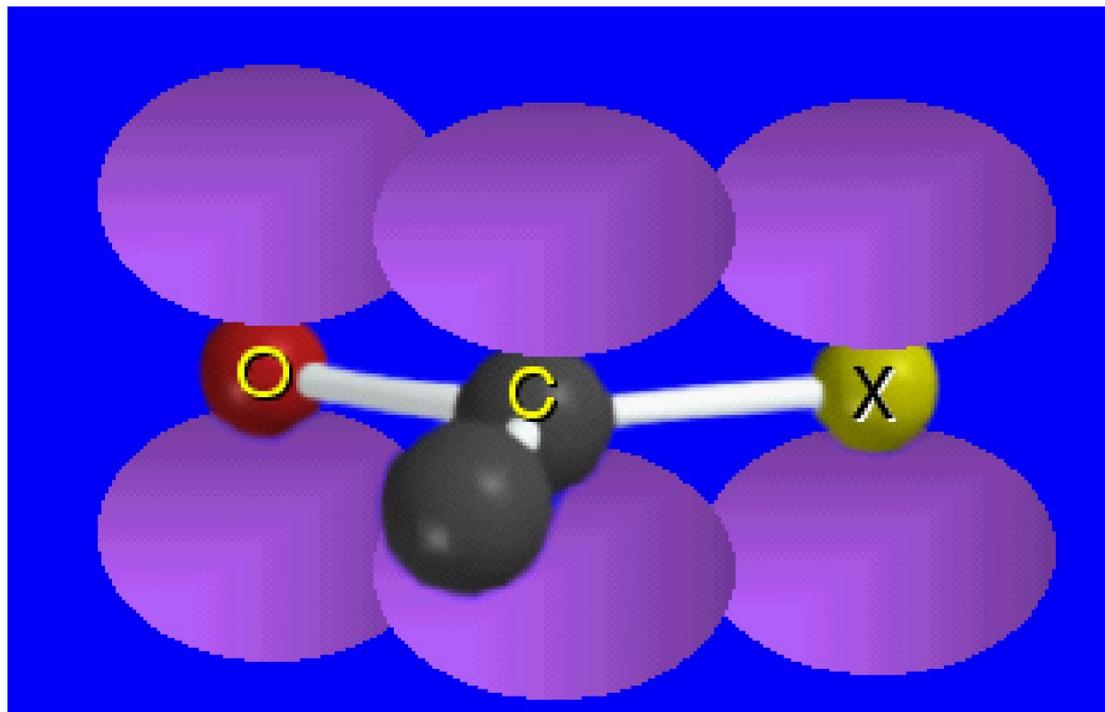
π-Орбиталь карбонильной группы

р-π-Сопряжение



р-Орбиталь гетероатома X с
неподеленной электронной парой

р-π-Сопряжение



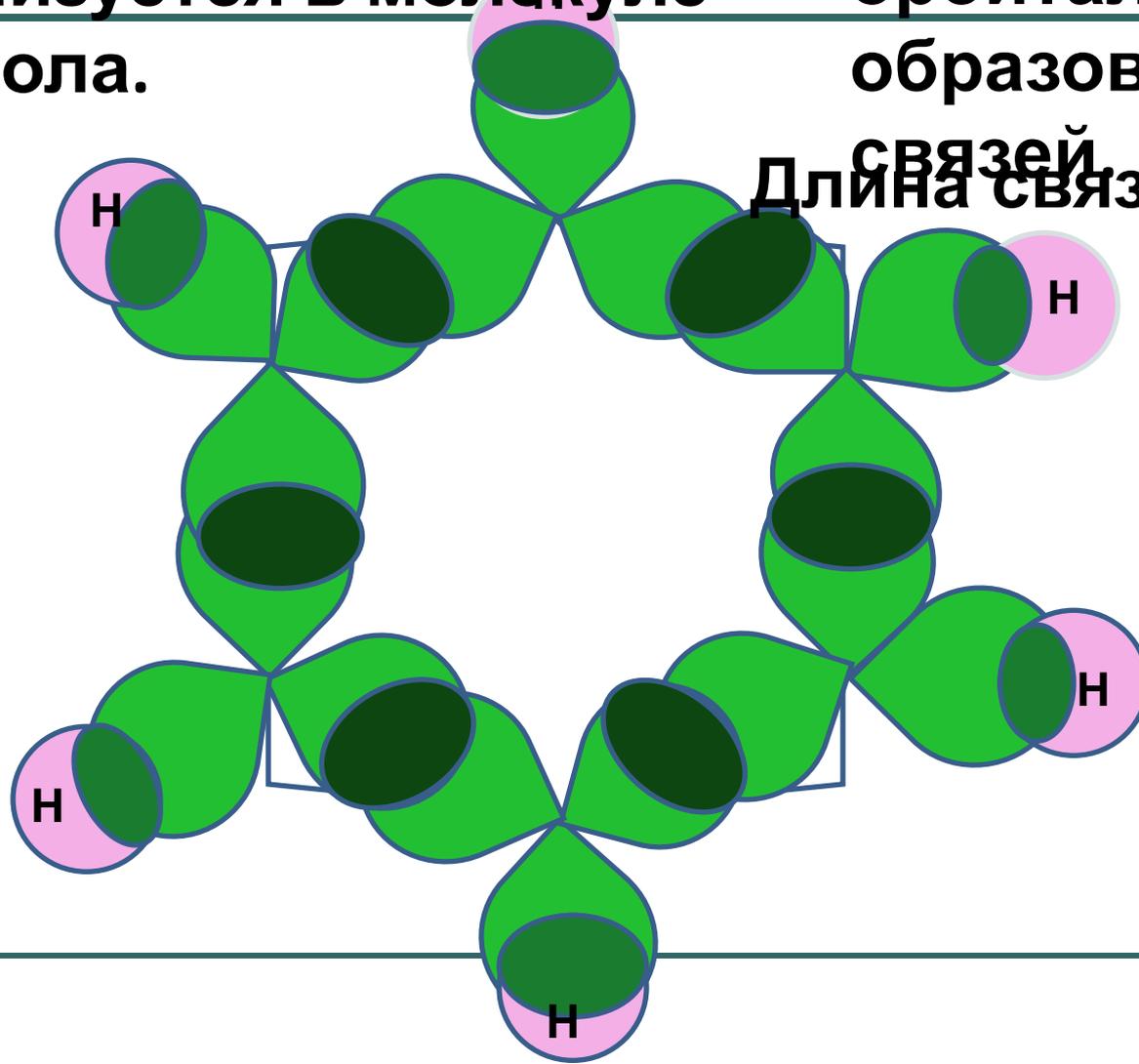
Единая 4π-электронная система

Сопряжённые системы с замкнутой цепью сопряжения

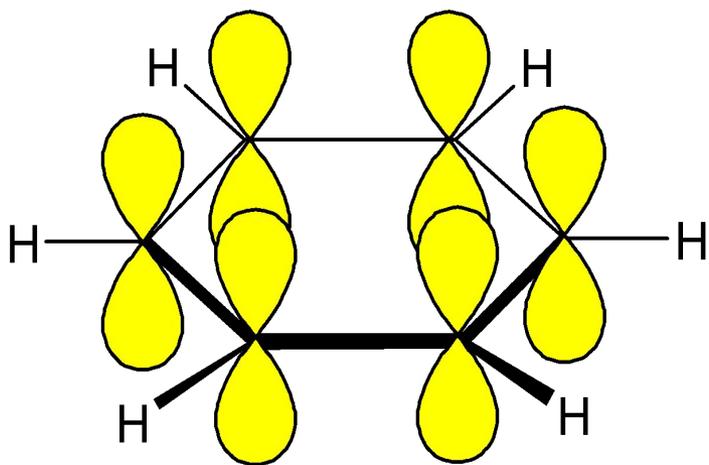
π - π -сопряжение реализуется в молекуле бензола.

sp^2 -Гибридные орбитали участвуют в образовании σ -

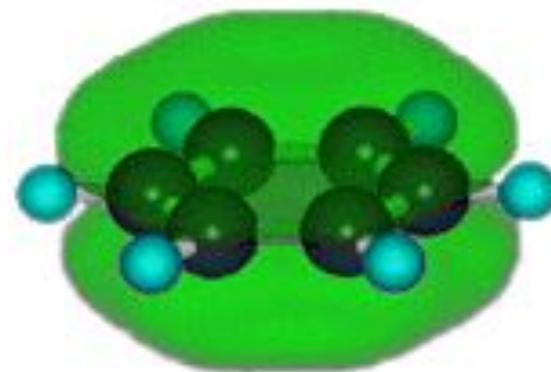
связей
Длина связи С-С - 0,140нм



Шесть негибридных орбиталей перекрываются с образованием общего π -электронного облака:

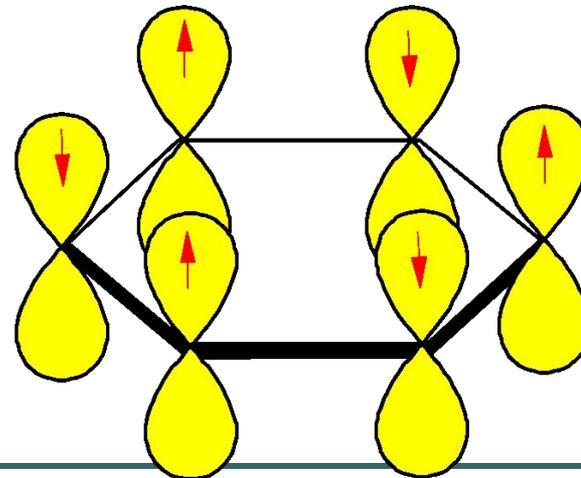
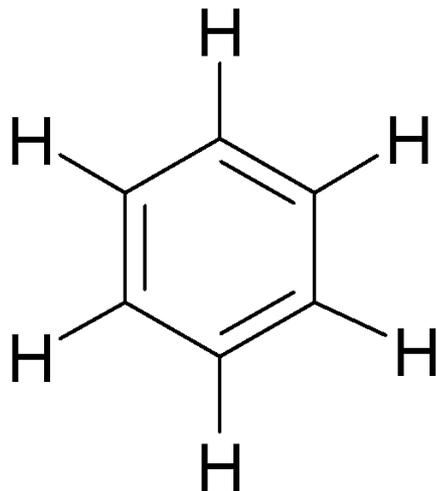
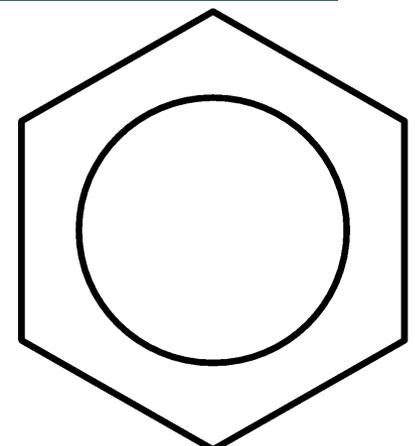
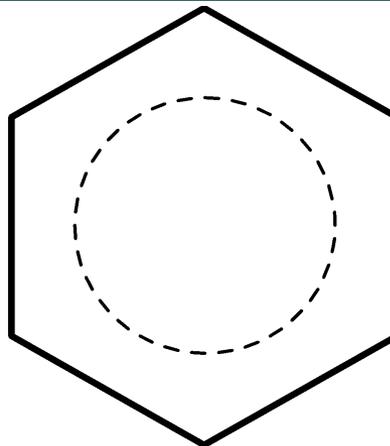
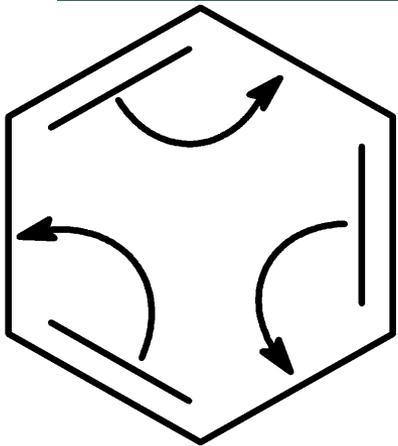


перекрывающиеся p-электроны

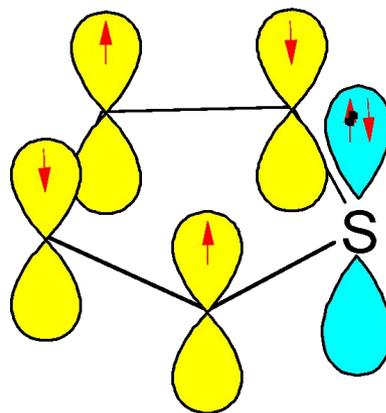
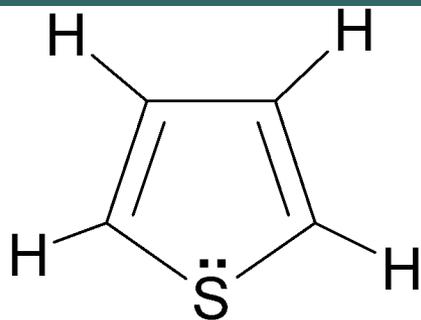


единая π -электронная система

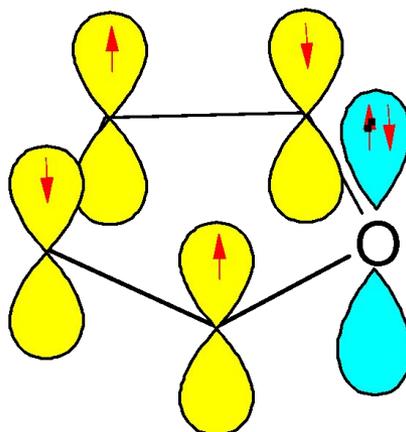
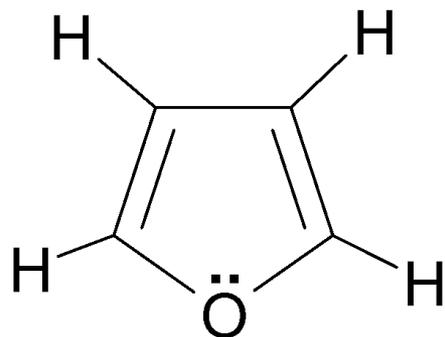
Строение молекулы бензола



р-π-Сопряжение

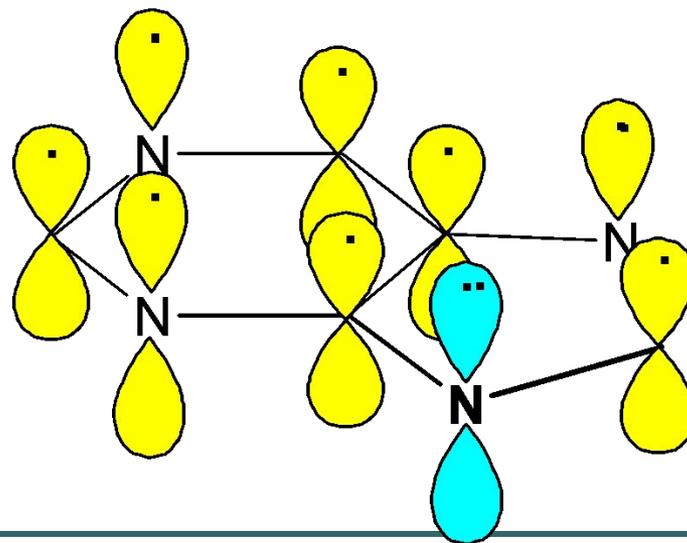
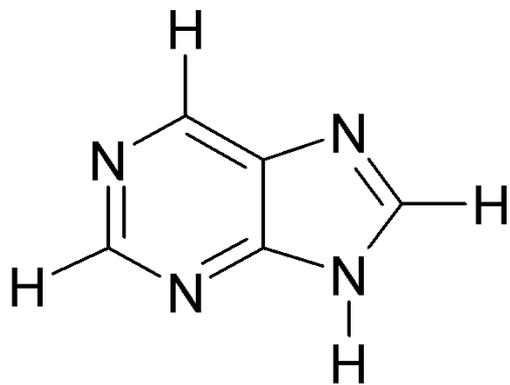


ТИОФЕ
Н



ФУРА
Н

р-π-Сопряжение

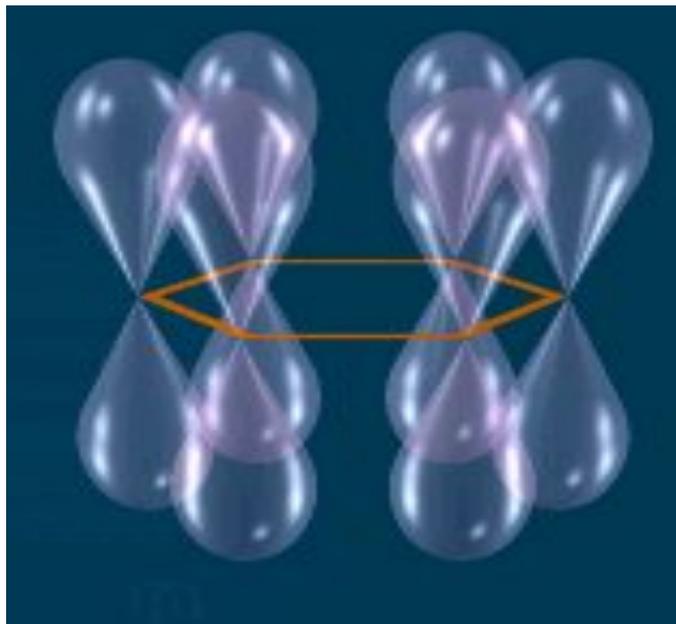


Ароматическими называют циклические соединения, имеющие замкнутую сопряженную систему, единое π -электронное облако в которых делокализовано на всех атомах цикла.



Эрих
Хюккель
1896-1980

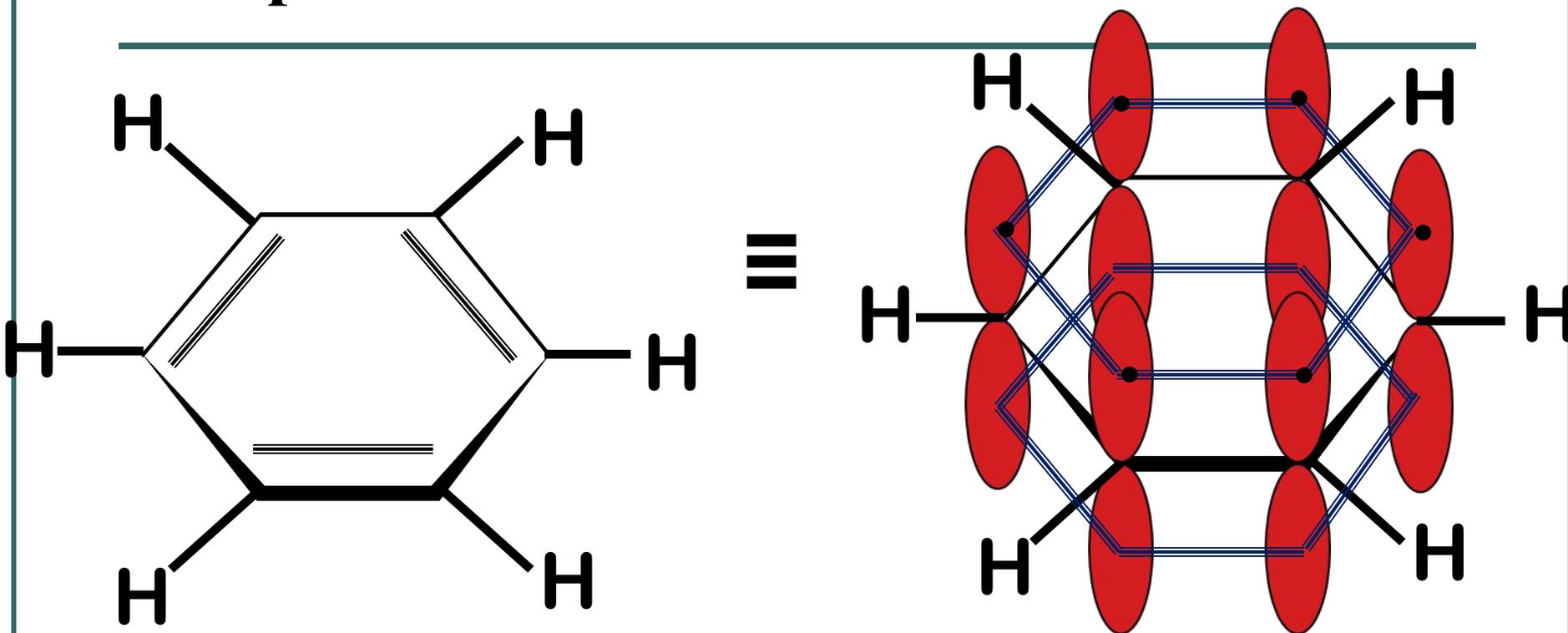
Бензол C_6H_6 является ароматическим соединением, т.к. отвечает критериям ароматичности .



Критерии ароматичности

1. Молекула имеет циклическое строение.
2. Все атомы цикла находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, образуя плоский σ -скелет молекулы, перпендикулярно к которому располагаются p -орбитали атомов.
3. Существует единая π -электронная система, охватывающая все атомы цикла и содержащая по правилу Хюккеля $(4n+2)$ - π электрона = $6 \pi e^-$, где n -натуральный ряд чисел

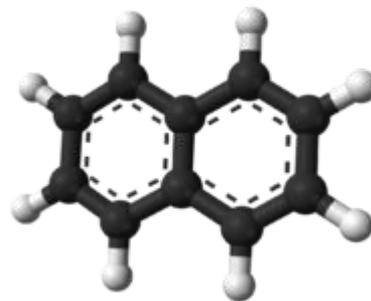
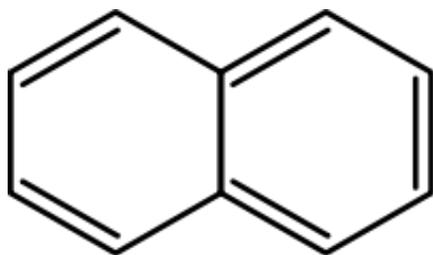
БЕНЗОЛ: π - π - сопряжение



$$4n + 2 = 6 \pi e^-$$

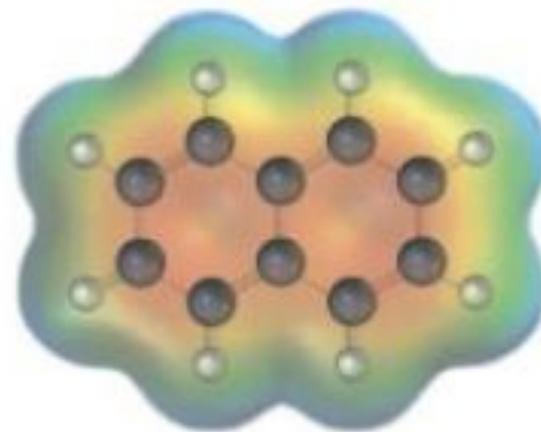
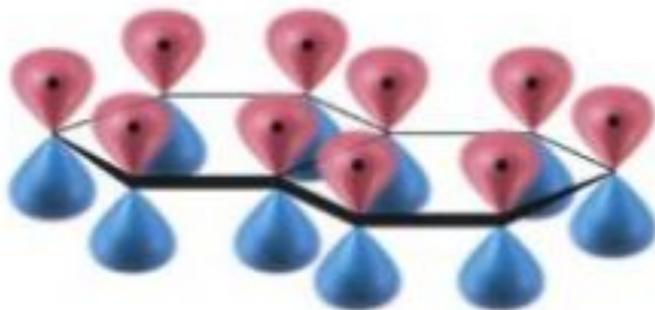
$n = 1$ – натуральное число

Нафталин $C_{10}H_8$

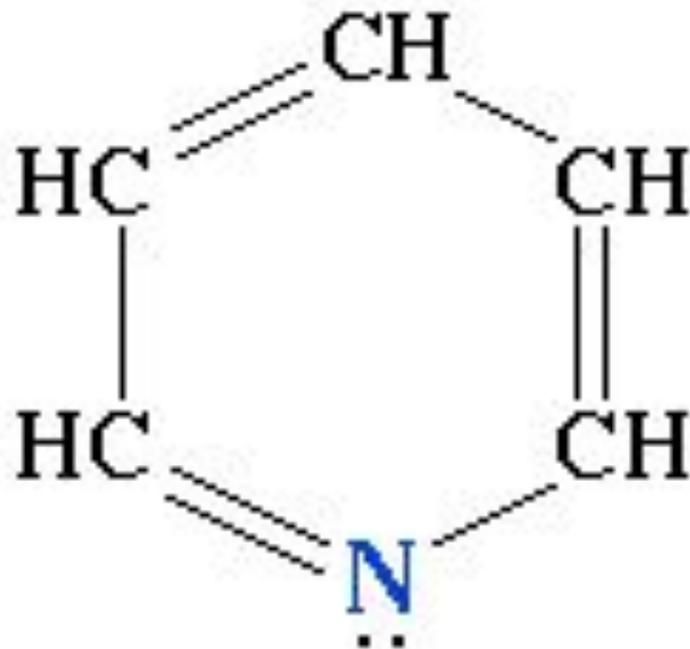
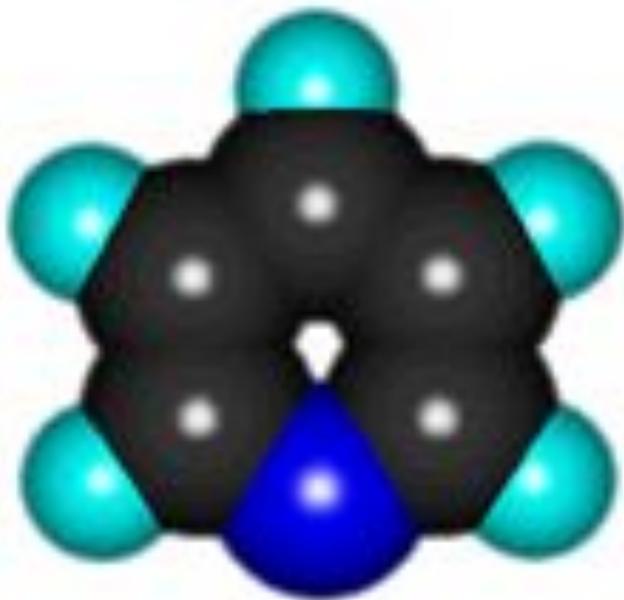


$$4n+2 = 10$$

$$n = 2$$



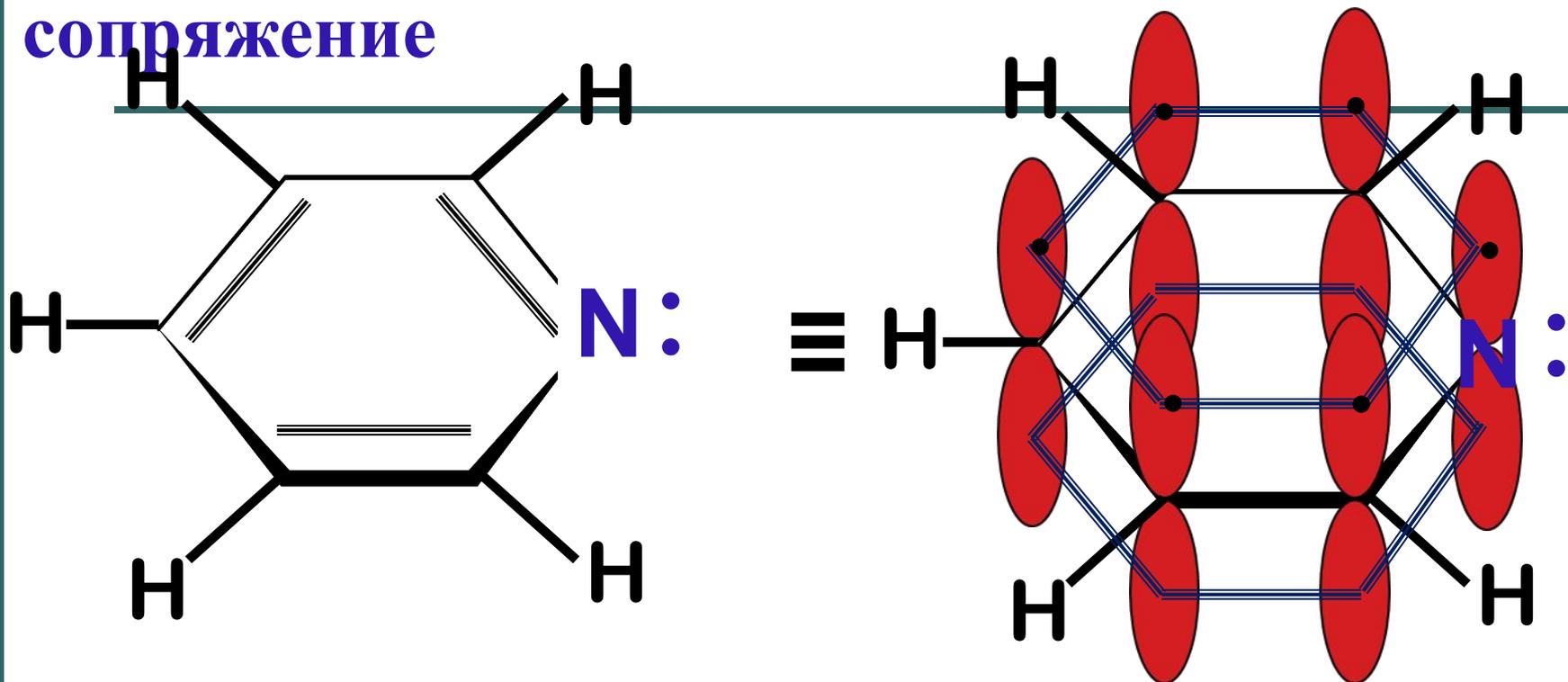
ПИРИДИН



Пиридин отвечает критериям ароматичности:

- 1. Молекула имеет циклическое строение.**
- 2. Все атомы цикла находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, образуя плоский σ -скелет молекулы, перпендикулярно к которому располагаются p -орбитали атомов.**
- 3. Существует единая π -электронная система, охватывающая все атомы цикла и содержащая по правилу Хюккеля**
 $(4n+2)$ - π электрона=6 πe^-

ПИРИДИН: π - π - сопряжение

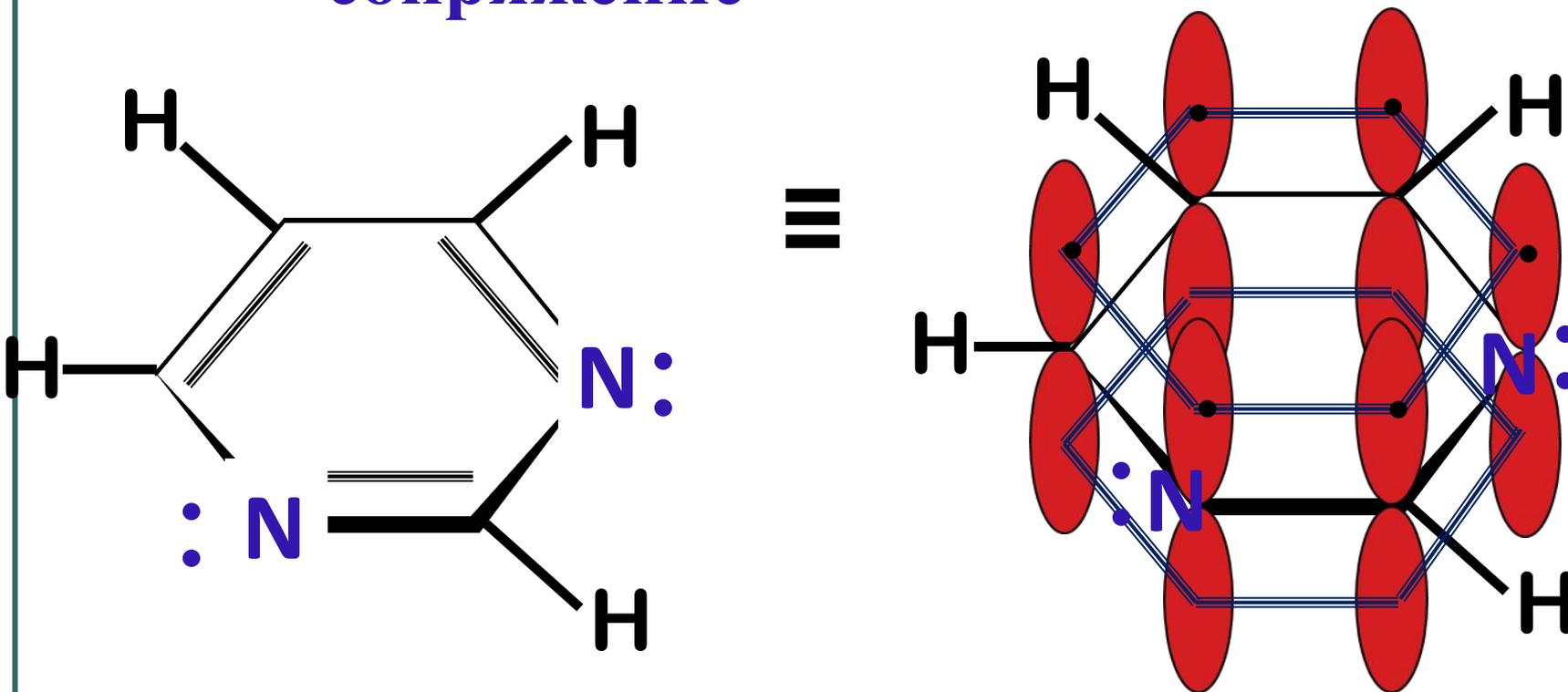


По правилу Хюккеля: $4n + 2 = 6 \pi e^-$
 $n = 1$ – натуральное число

Атом азота поставляет в сопряженную цепь один электрон и сохраняет пару электронов вне сопряженной цепи.

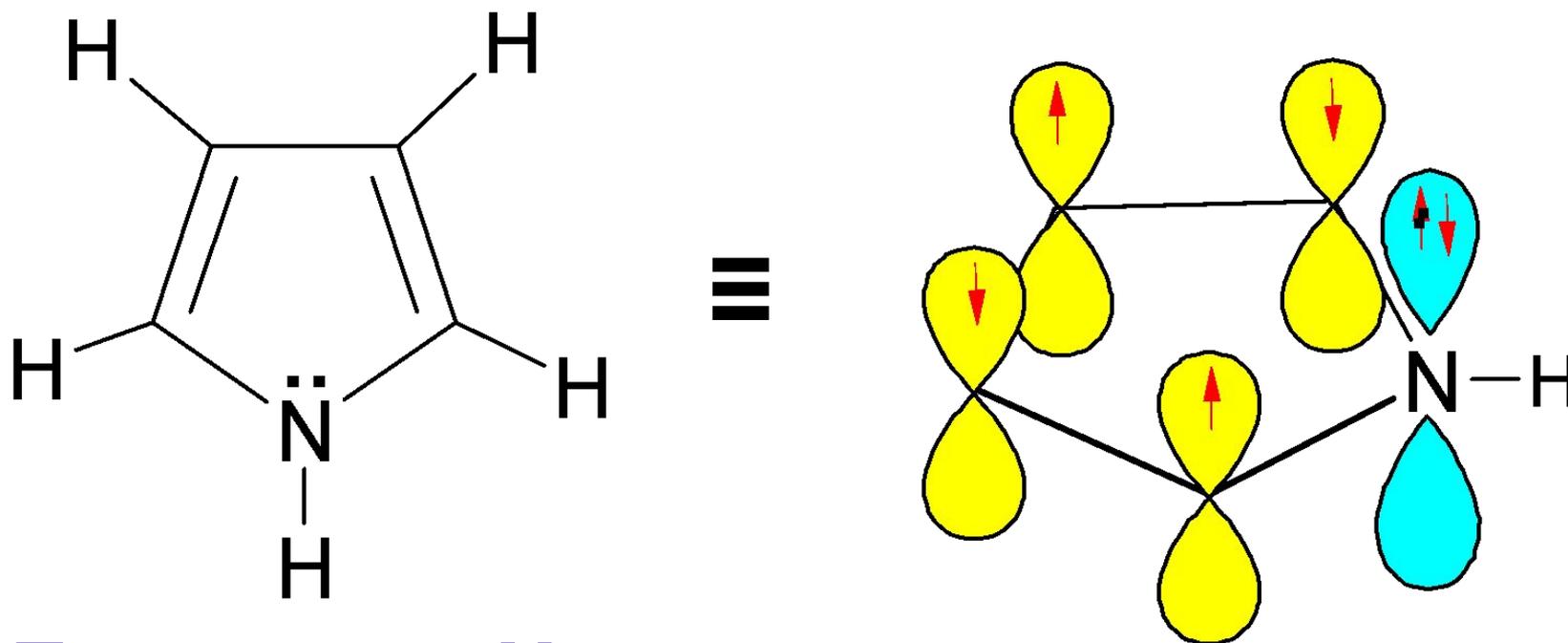
За счет этой электронной пары пиридин проявляет свойства органического основания-протолита, т. к. способен присоединять протон по донорно-акцепторному механизму с образованием пиридиний-катиона.

ПИРИМИДИН: π - π - сопряжение



По правилу Хюккеля: $4n + 2 = 6 \pi e^-$
 $n = 1$ – натуральное число

ПИРРОЛ - p-π-сопряжение

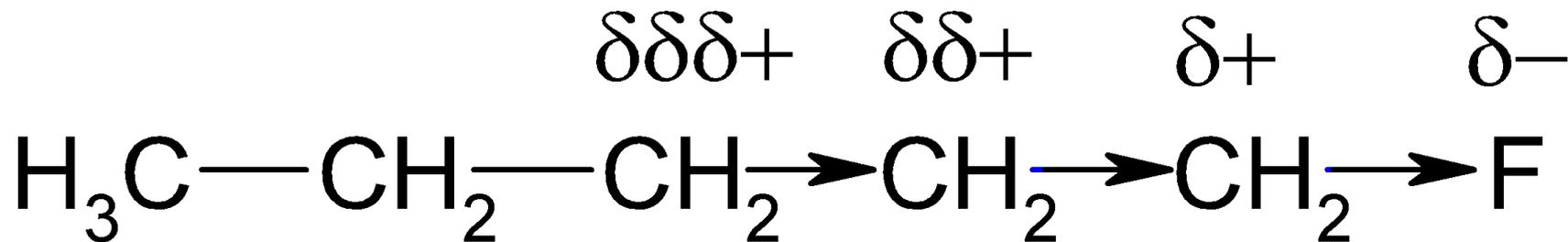


По правилу Хюккеля: $4n + 2 = 6 \pi e^-$
 $n = 1$ – натуральное число

2. Электронные эффекты заместителей

Взаимное влияние атомов в молекуле может осуществляться по системе δ -связей (индуктивный эффект), по системе π -связей (мезомерный эффект).

**Индуктивный эффект (I-эффект) –
смещение электронной плотности по
цепи δ -связей, которое обусловлено
различиями в
электроотрицательностях атомов:**



Индуктивный эффект обозначают буквой I и графически изображают стрелкой, остриё которой направлено в сторону более ЭО элемента.

Действие индуктивного эффекта наиболее сильно проявляется на двух ближайших атомах углерода, а через 3-4 связи он затухает.

–/ эффект проявляют заместители, которые содержат атомы с большей ЭО, чем у углерода: -F, -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -NO₂, >C=O, -COOH и др.

Это электроноакцепторные заместители (ЭА). Они снижают электронную плотность в углеродной цепи.

+/- эффект проявляют заместители, содержащие атомы с низкой электроотрицательностью: металлы (-Mg, -Li); насыщенные углеводородные радикалы (-CH₃, -C₂H₅) и т.п.

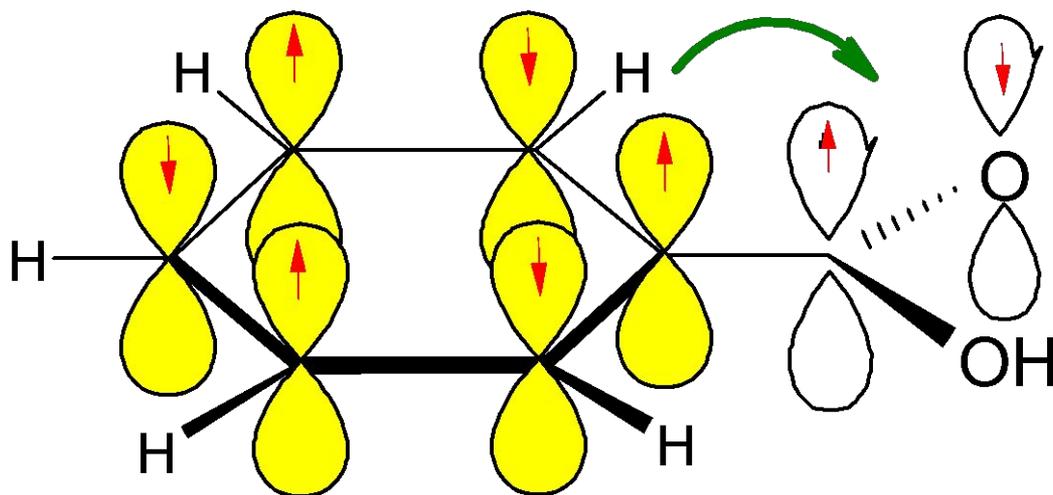
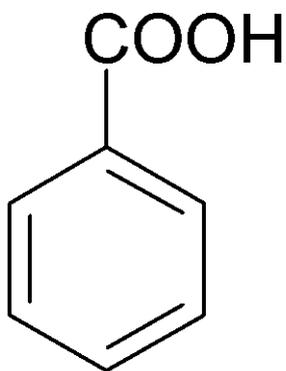
Это электронодонорные (ЭД) заместители, например, радикалы метил и этил, металлы натрий, калий и др.

Мезомерный эффект – смещение электронной плотности по цепи сопряженных π -связей. Возникает только при наличии сопряжения связей.

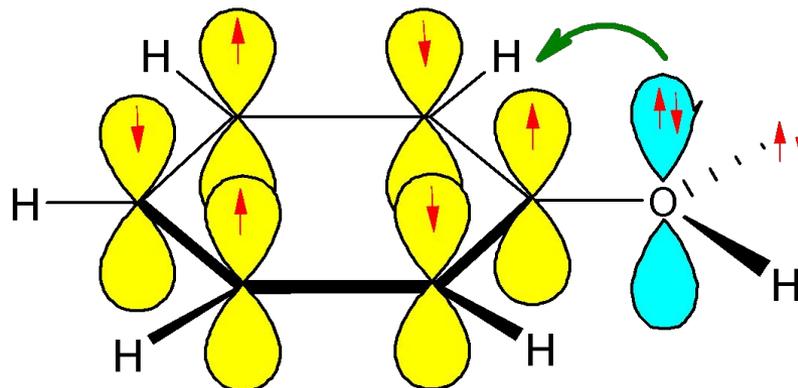
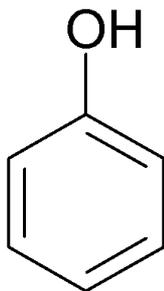
Действие мезомерного эффекта заместителей проявляется как в открытых, так и замкнутых системах.

- *M*-эффект проявляют заместители, понижающие электронную плотность в сопряженной системе. Заместители содержат кратные связи: -CHO, -COOH, -NO₂, -SO₃H, -CN).

Это электроноакцепторные (ЭА) заместители.

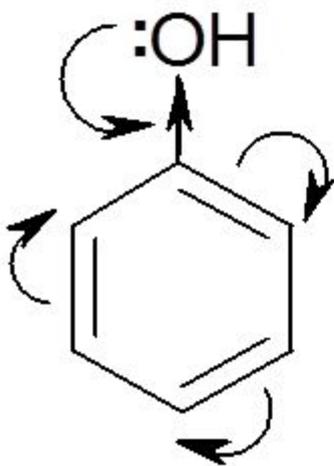


+M-эффектом обладают заместители, повышающие электронную плотность в сопряженной системе. К ним относятся **-ОН, -NH₂, -OCH₃, -O⁻, -F, -Cl, -Br, -I** и др. Это **электронодонорные заместители (ЭД)**.

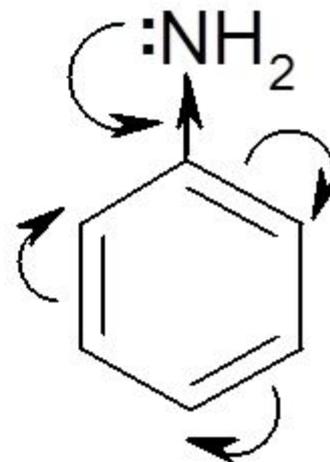


В молекулах органических соединений индуктивный и мезомерный эффекты заместителей, действуют одновременно.

Если мезомерный и индуктивный эффекты имеют разные знаки, то мезомерный эффект в основном значительно преобладает над индуктивным эффектом. (+M >> -I)



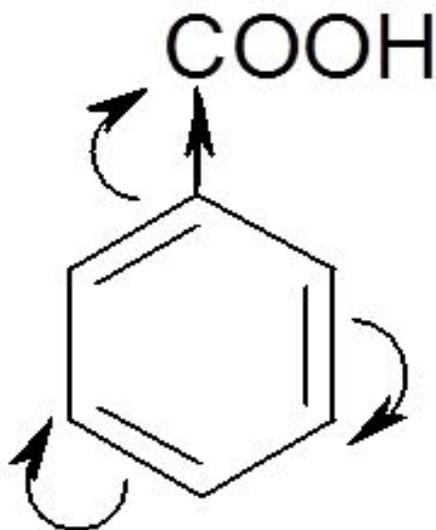
-I, +M



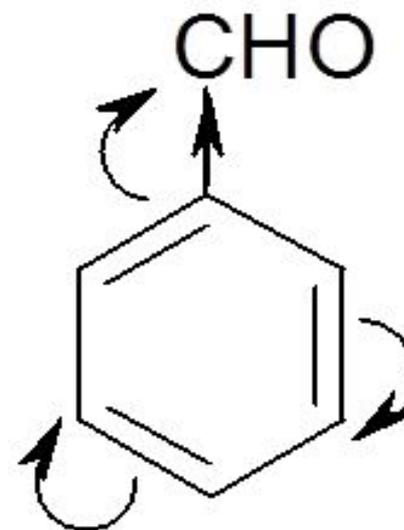
-OH : электронодонорный
заместитель

-NH₂: электронодонорный
заместитель

-COOH, -CHO: электроноакцепторный заместитель

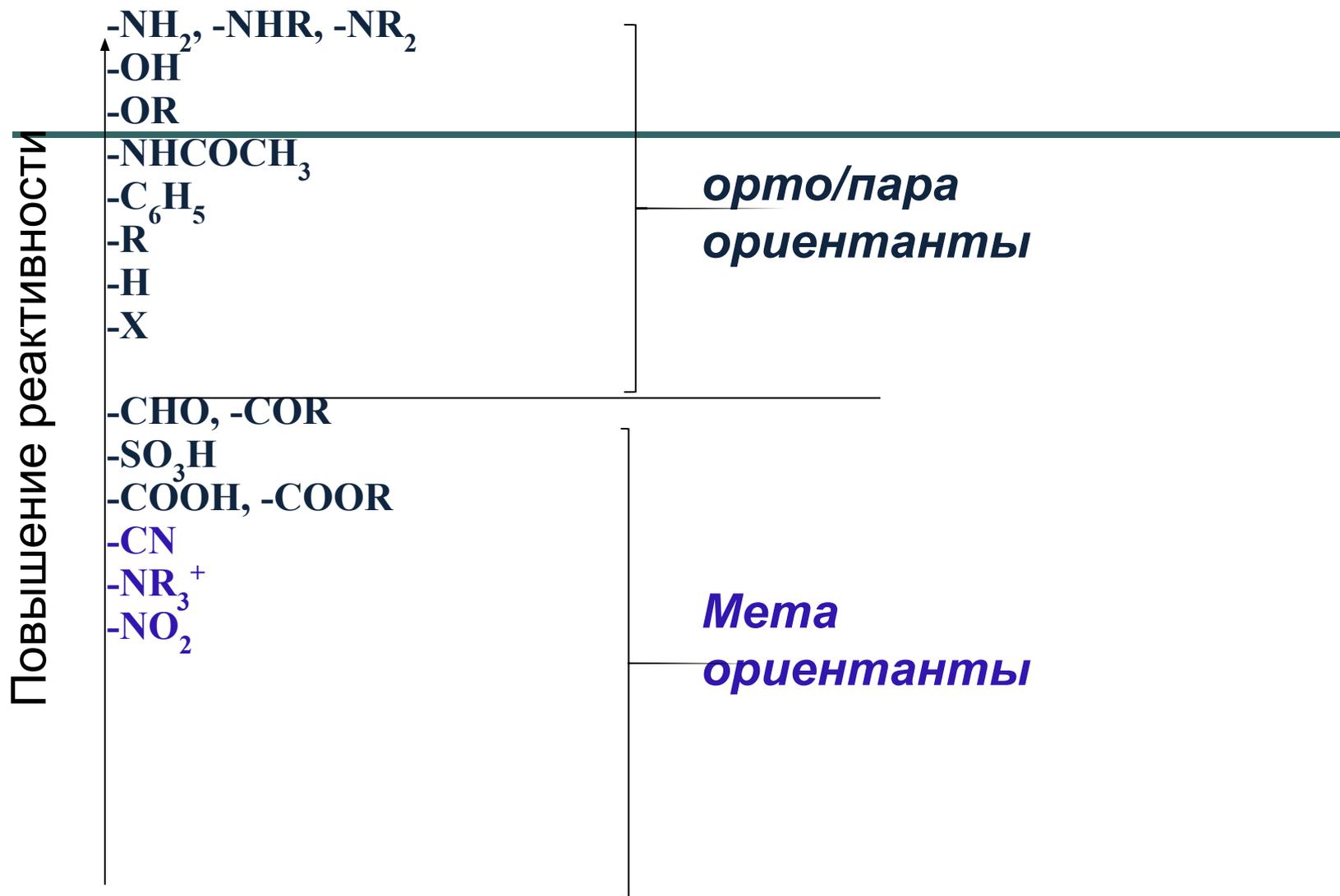


-I, -M

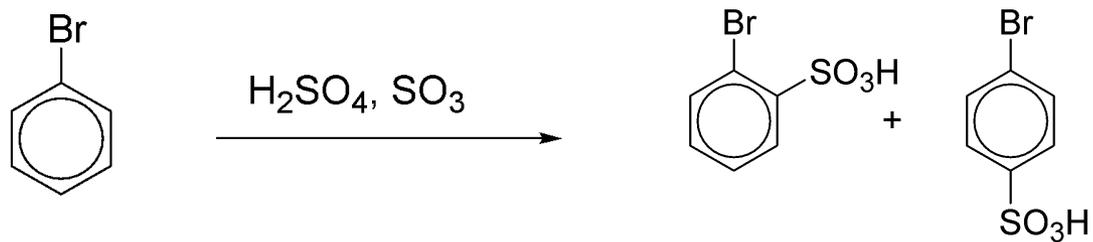
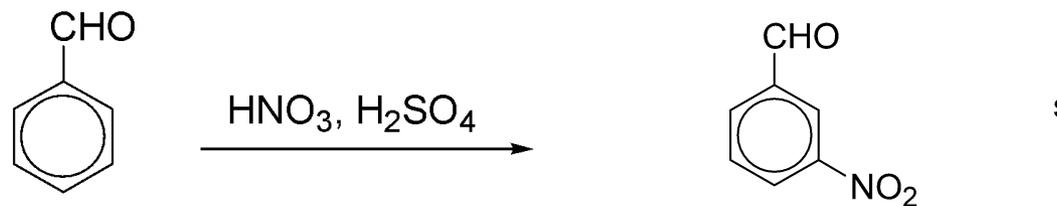
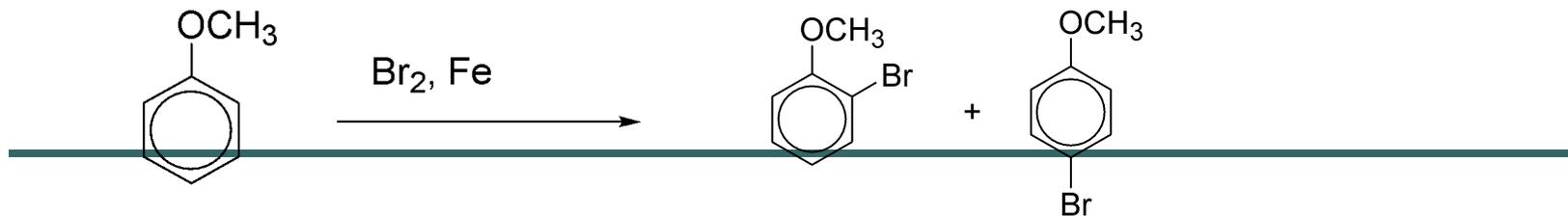


Таким образом, учитывая перераспределение электронной плотности в молекулах органических соединений, в том числе биологически активных веществ, можно прогнозировать их свойства.

Классификация заместителей



Электронные эффекты заместителей



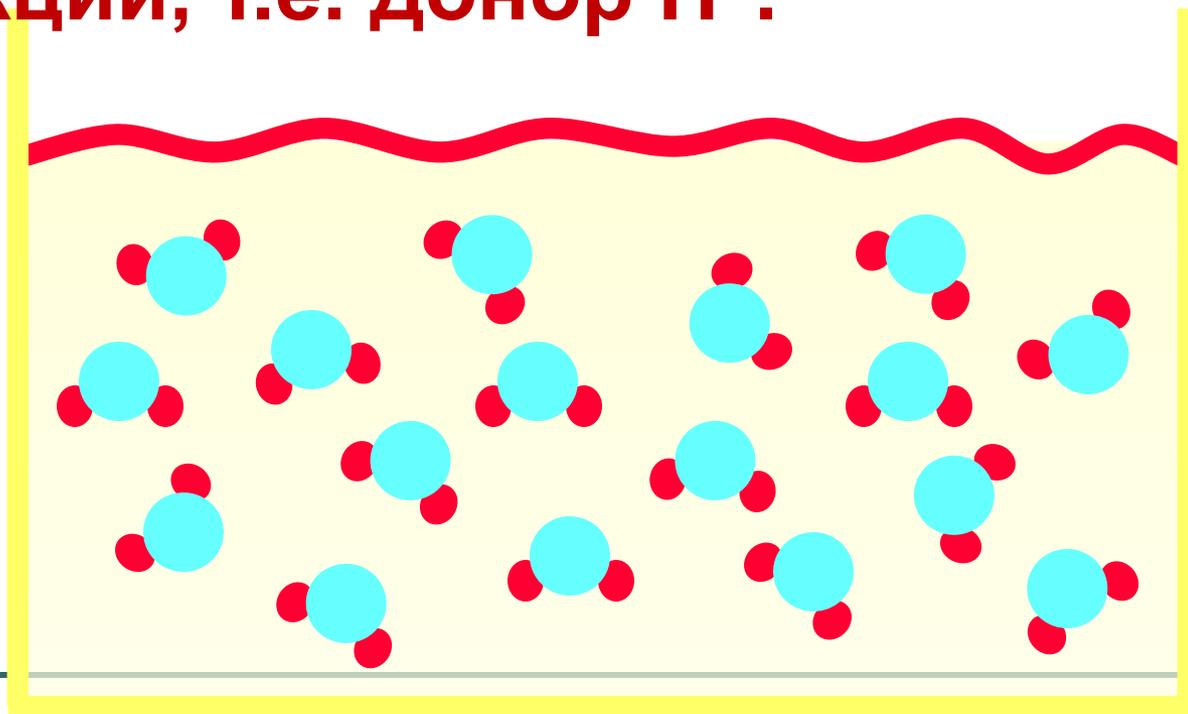
**Спасибо за
внимание!**

3. Кислотность органических соединений

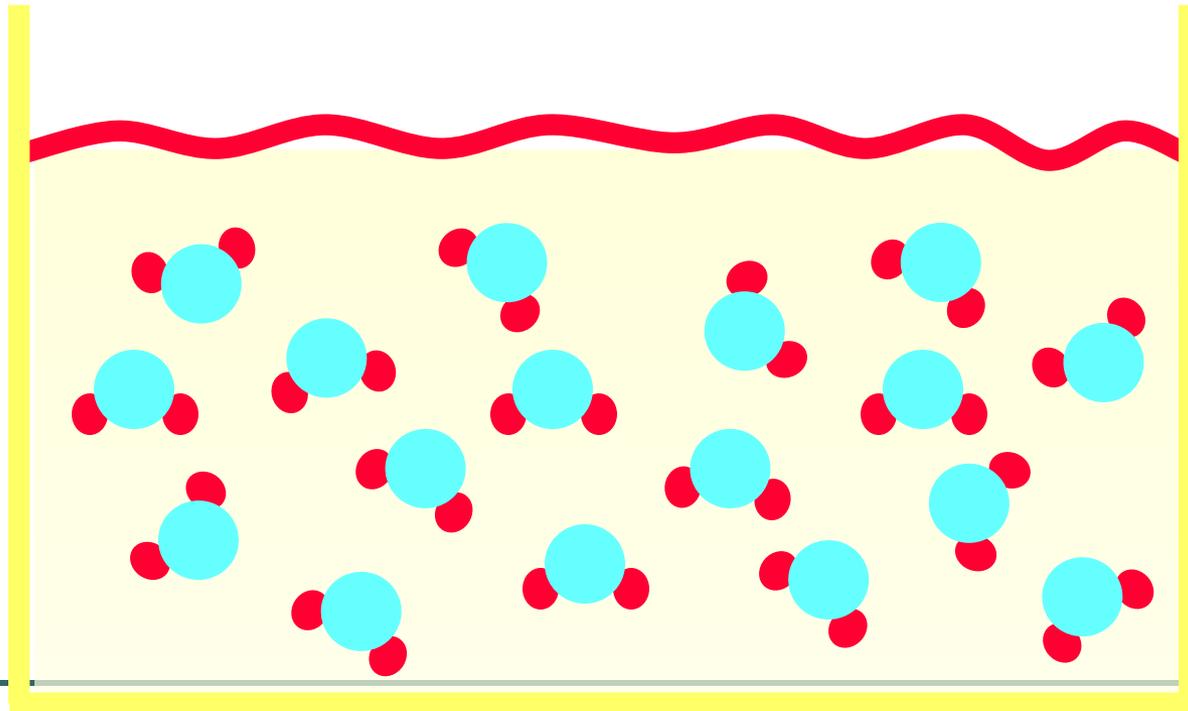
Кислотно-основные свойства органических веществ рассматривают, основываясь на положениях протонной теории кислот и оснований (Бренстед-Лоури, 1913 г.).

Основные положения теории:

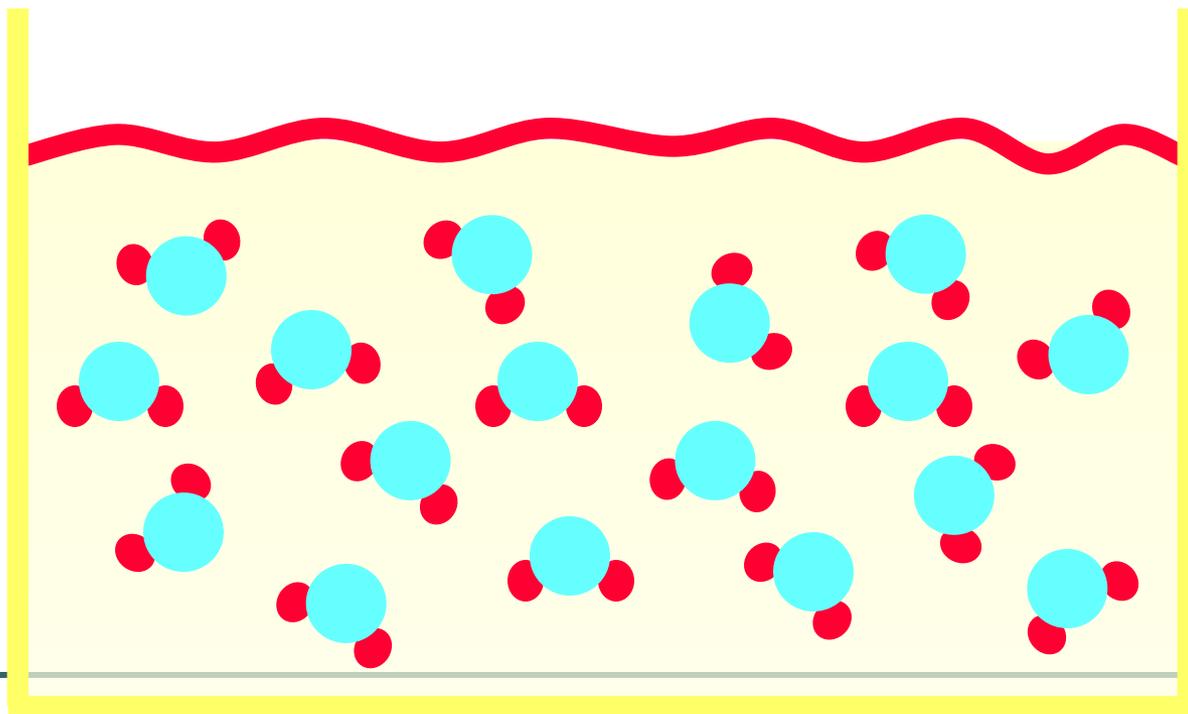
1. Кислота – частица (молекула или ион), отдающая протон в данной реакции, т.е. донор H^+ .



2. Основание – частица (молекула или ион), присоединяющая протон в данной реакции, т.е. акцептор H^+ .



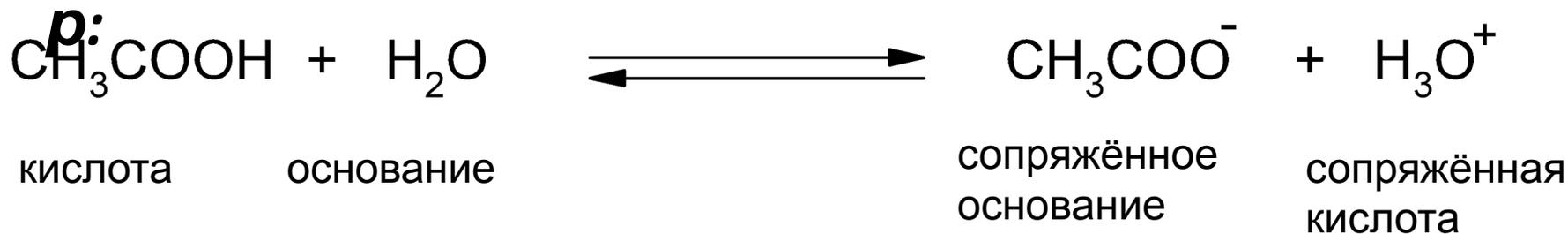
Основание – частица (молекула или ион), присоединяющая протон в данной реакции, т.е. акцептор H^+ .



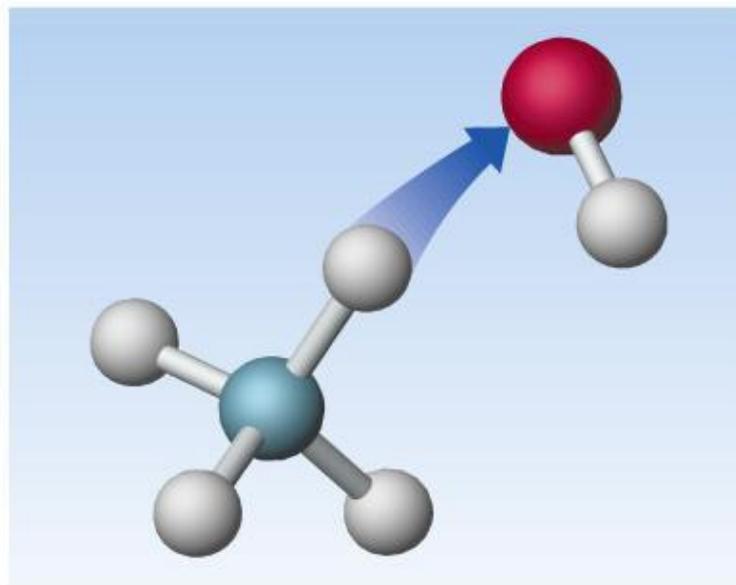
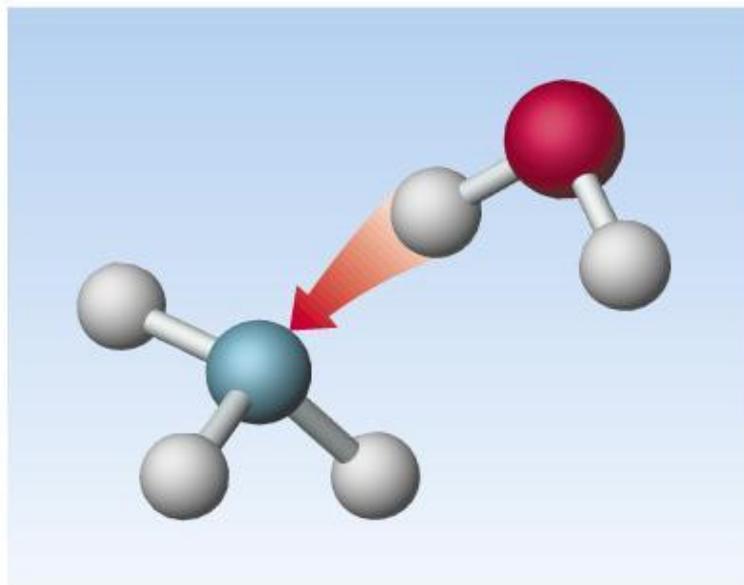
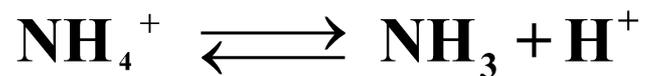
3. Кислота и основание связаны в сопряженную пару протолитов, частицы которой отличаются по составу на один передаваемый протон (H^+):



Наприме



Например:



NH_3

+

H_2O



NH_4^+

+

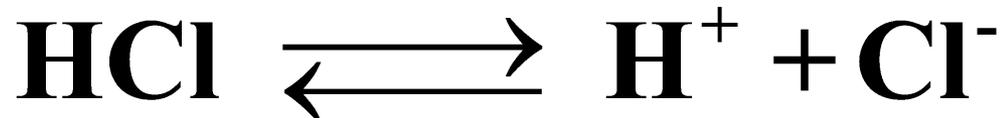
OH^-

Основание (1) Кислота (2)

Кислота (1)

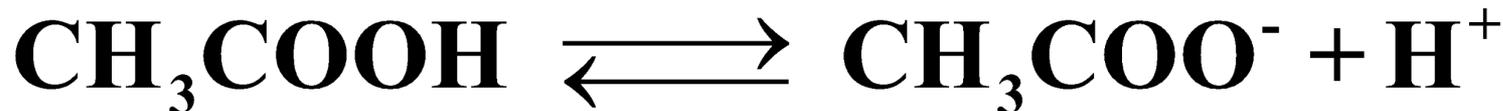
Основание (2)

**4. Сильной сопряженной кислоте
соответствует слабое сопряженной
основание и наоборот:**



сильная к-та

слабое осн-е

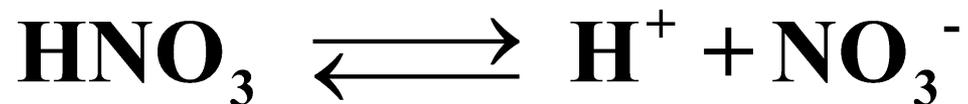


слабая к-та

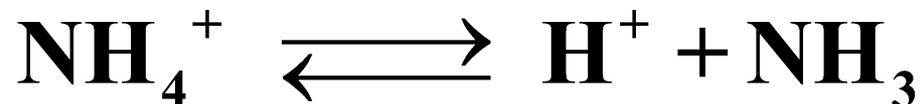
сильное основание

5. Кислоты-протолиты делят на 3 класса:

А) нейтральные



В) катионные

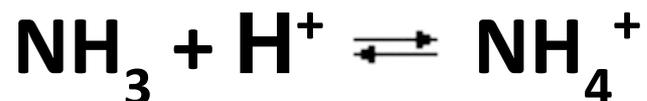


С) анионные



Основания-протолиты также делятся на 3 класса:

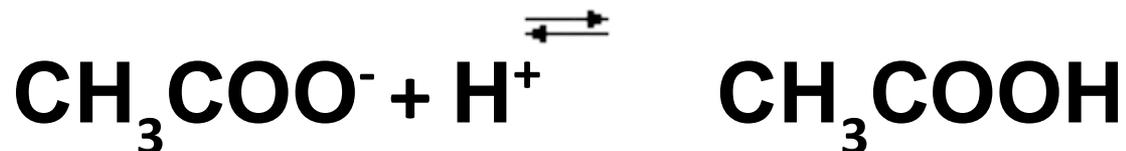
А) Нейтральные



В) Катионные



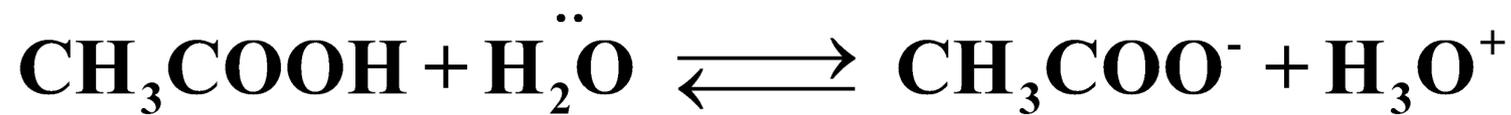
С) Анионные



7. Количественно сила кислот-протолитов оценивается величиной константы кислотности (K_a).

K_a характеризует момент химического равновесия в процессе переноса протона и определяется на основании закона действующих масс.

Пример:



$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_a = K_{равн} \cdot [H_2O]$$

Таким образом, чем выше концентрация сопряженных частиц продуктов протонного переноса, тем больше значение K_a , а значит тем сильнее кислота-протолит.

**На практике используют
показатель константы кислотности
(pK_a):**

$$pK_a = -\lg K_a$$

**Чем меньше значение pK_a , тем
сильнее кислота.**

Кислотным центром называется элемент (C, S, O, N) и связанный с ним атом водорода.

Органические кислоты соответственно классифицируются по кислотному центру на O-H; S-H; N-H; C-H кислоты.

Формулы и названия веществ

pKa

18	C_2H_5OH	этанол
10,5	C_2H_5SH	этантиол
30	$C_2H_5NH_2$	этанамин
9,9	C_6H_5OH	фенол

Чем больше значение pKa, тем слабее кислота.

На стабильность аниона оказывают влияние следующие факторы:

1. Природа элемента в кислотном центре.

а) электроотрицательность элемента

Сравним кислотные свойства веществ с одинаковыми радикалами:



кислород более электроотрицательный элемент связь O-H более полярна, чем N-H, что способствует более легкой отщепляемости в O-H кислотном центре по сравнению с N-H центром.

Амины более слабые кислоты, чем спирты.

б) поляризуемость элемента в кислотном центре.

Сравним кислотные свойства веществ с одинаковыми радикалами:



Благодаря большему радиусу и более высокой поляризуемости атома серы, отрицательный заряд в анионе $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S}^-$ (меркаптид-ион) делокализован в большем объёме, чем в алкоксид-ионе $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}^-$.

Это обуславливает более высокую стабильность меркаптид-иона по сравнению с алкоксид-ионом.

Этантиол является более сильной кислотой, чем этанол.

2. Влияние сопряжения на стабильность аниона.

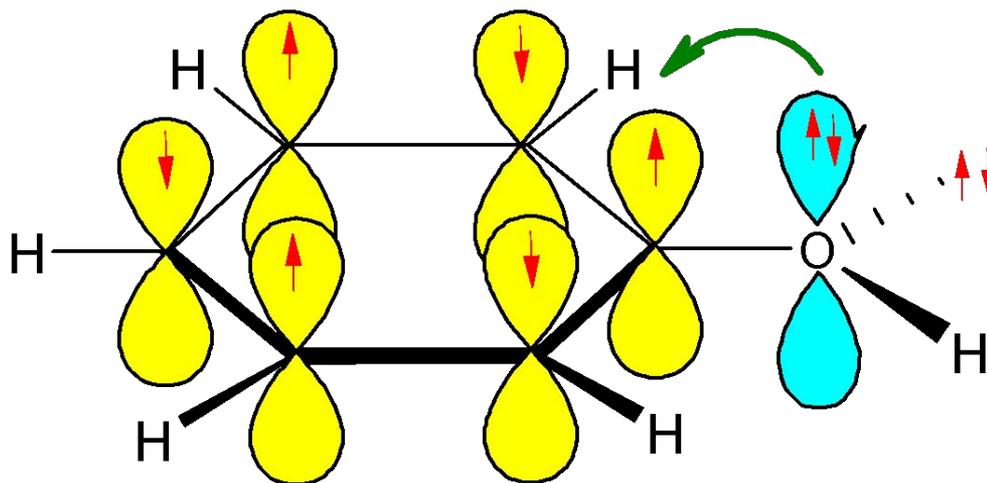
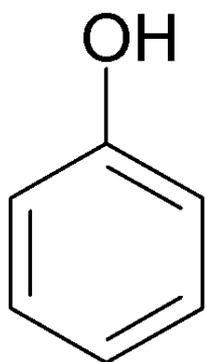
Пример:

Этанол $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ $\text{pK}_a=18$

Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$ $\text{pK}_a=9,9$

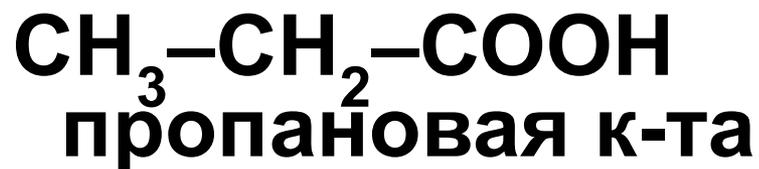
В молекуле фенола под влиянием ЭД-заместителя электронная плотность смещена от заместителя и делокализована по ароматическому кольцу.

Образующийся при отщеплении иона H^+ феноксид-ион $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O}^-$, является p, π -сопряжённой системой и обладает высокой стабильностью.

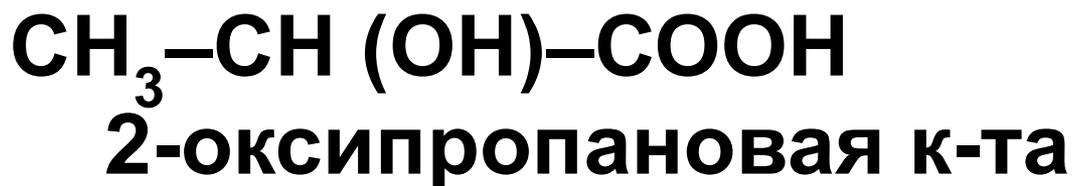


**Фенол проявляет более
выраженные кислотные свойства,
чем одноатомные спирты.**

3. Влияние заместителей на стабильность аниона.



$\text{pK}_a=4,9$



$\text{pK}_a=3,83$

Наличие в радикале кислоты ЭА заместителя –ОН-группы способствует делокализации отрицательного заряда в лактат-анионе, что повышает его стабильность по сравнению с пропионат-анионом.

ЭА-заместители усиливают кислотность, а ЭД - снижают.

4. Влияние растворителя на стабильность аниона.

Чем меньше радикал аниона, тем он более гидратирован и стабилен.

Муравьиная кислота

$pK_a=3,7$

Уксусная кислота

$pK_a=4,76$

Пропионовая кислота

$pK_a=4,90$

Так как формиат-ион имеет малые размеры, он наиболее гидратирован и стабилен, по сравнению с ацетат-ионом и пропионат-ионом.

**Спасибо за
внимание!**