
Механизмы реакций органических соединений

проф. Кацев А.М.

Радикальное замещение (S_R) – алканы

Электрофильное присоединение (A_E) – алкены

Электрофильное замещение (S_E) – арены

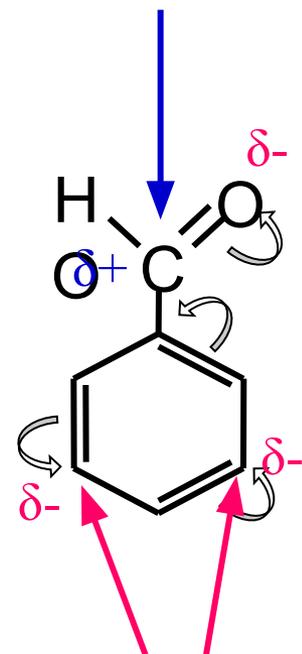
Нуклеофильное замещение (S_N) – спирты

Нуклеофильное присоединение (A_N) – альдегиды,
кетоны

Типы реагентов в органической химии

- **Нуклеофильные реагенты:**
анионы, карбанионы, частицы с электронной парой.
 - OH^- , CN^- , NO_2^- , SH^- , R^-
 - Атакуют электрон дефицитные атомы в полярных связях (δ^+).
- **Электрофильные реагенты:**
катионы, карбокатионы, электрон дефицитные частицы со свободными орбиталями:
 - NO_2^+ , SO_3^+ , H^+ , AlCl_3 , R^+ , Me^+
 - Атакуют участки с высокой электронной плотностью (δ^-) или электронной парой.

Нуклеофильная атака



Электрофильная атака

Радикальное замещение - S_r (Алканы)

- **Радикалы** – высокоактивные частицы с неспаренными электронами.

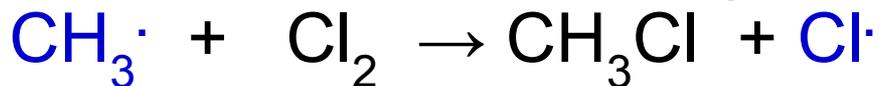
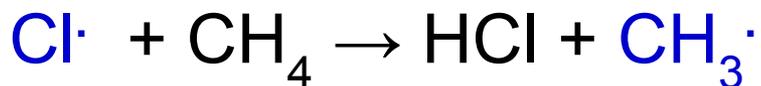


Механизм радикального замещения:

- **Инициирование цепи:**



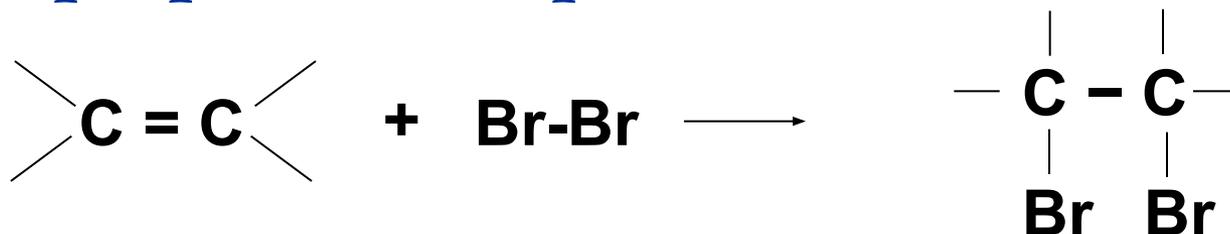
- **Рост цепи:**



- **Обрыв цепи:**



Электрофильное присоединение – A_E (алкены)

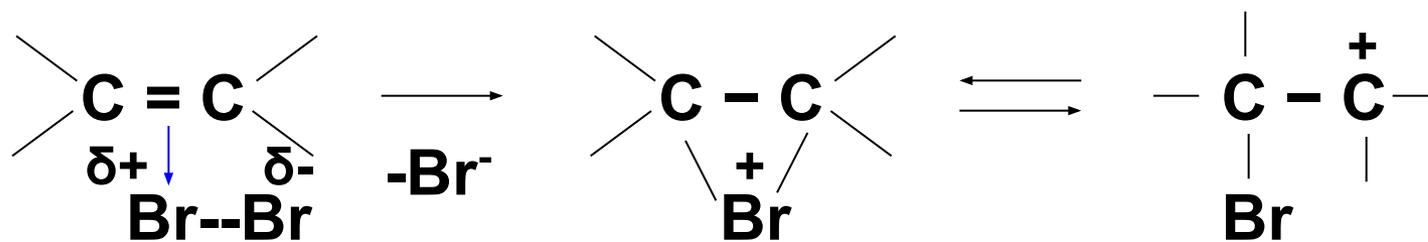


■ Механизм электрофильного присоединения:

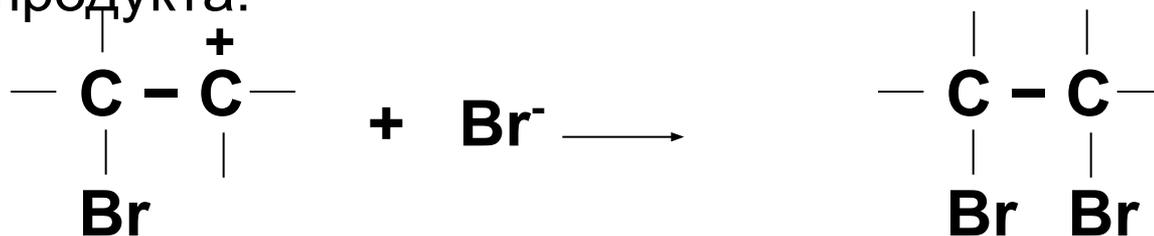
- Поляризация связи Br-Br и образование π-комплекса:



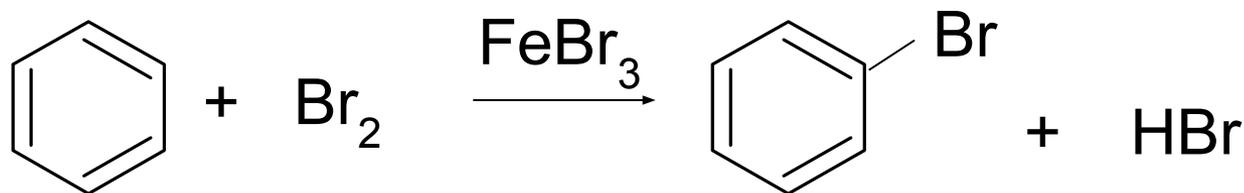
- Образование σ-комплекса



- Образование продукта:

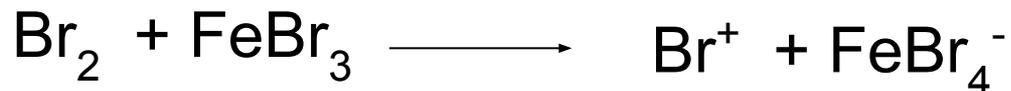


Электрофильное замещение - S_E (арены)

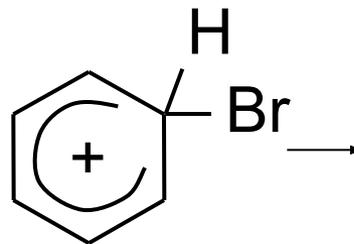
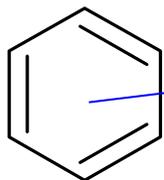
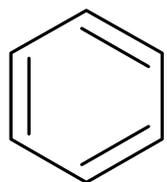


■ Механизм электрофильного замещения:

- Образование электрофильного реагента:

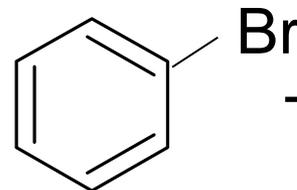
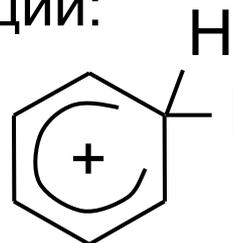


- Образование: π -комплекса



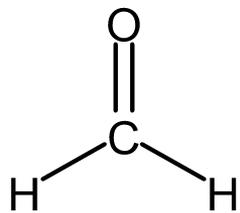
- σ -комплекса

- Продукт реакции:

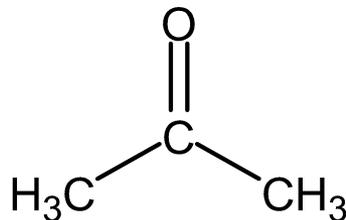


Альдегиды и кетоны

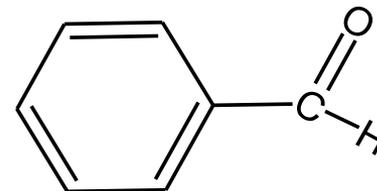
- Альдегиды - RCHO . Кетоны - RCOR_1 .



Метаналь
(формальдегид)



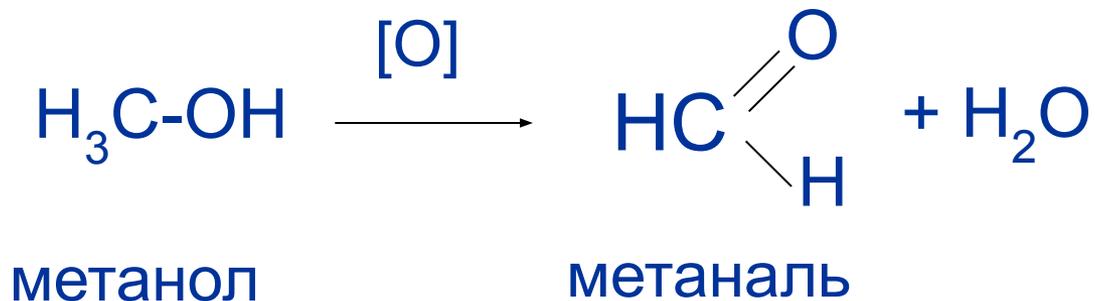
Пропанон
(ацетон)



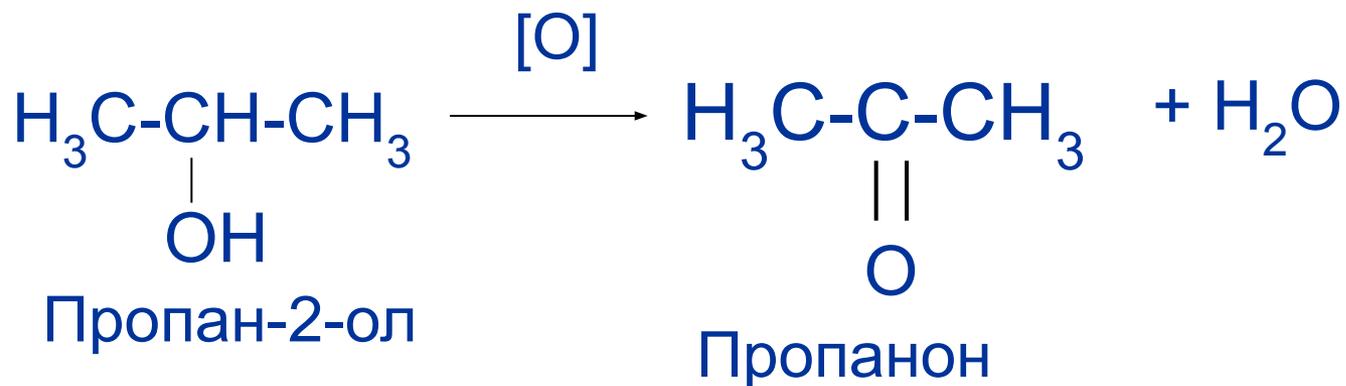
Фенилметаналь
(бензальдегид)

Получение альдегидов и кетонов

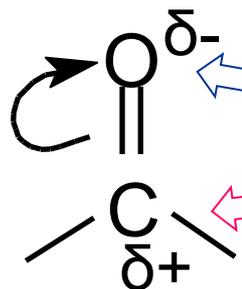
- Окисление первичных спиртов:



- Окисление вторичных спиртов:



Карбонильная группа

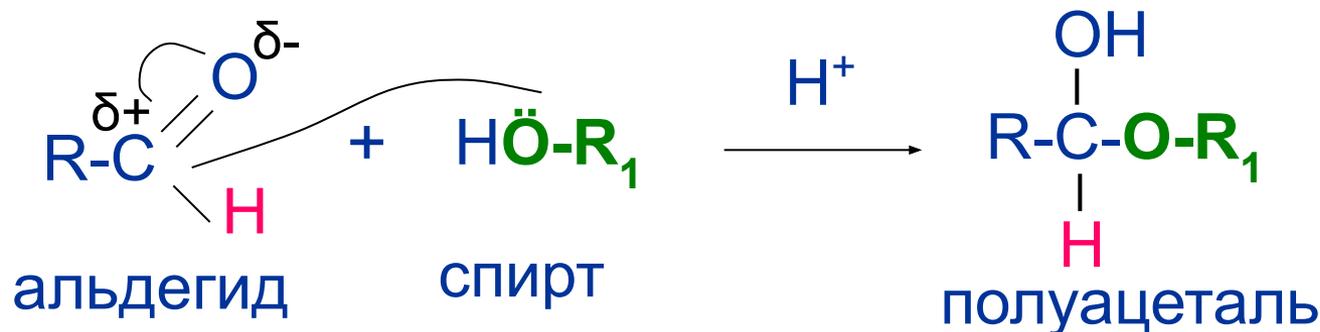


электрофильная

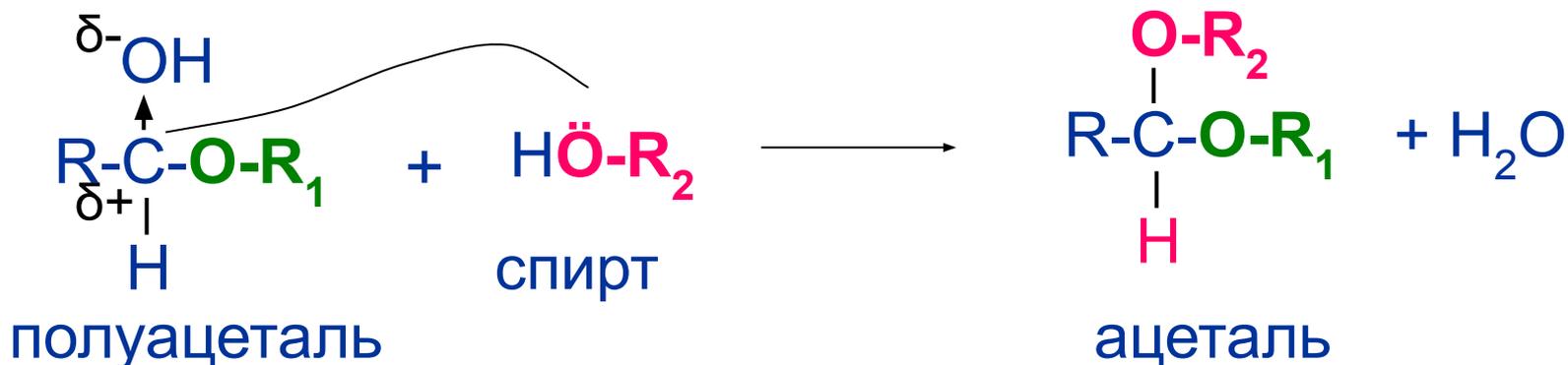
нуклеофильная

атака

- Нуклеофильное присоединение (A_N)

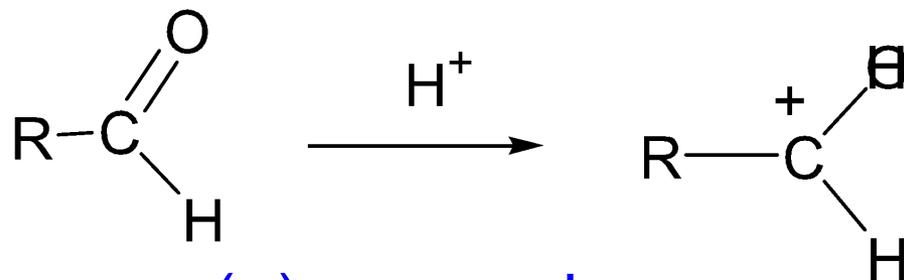


- Нуклеофильное замещение (S_N)

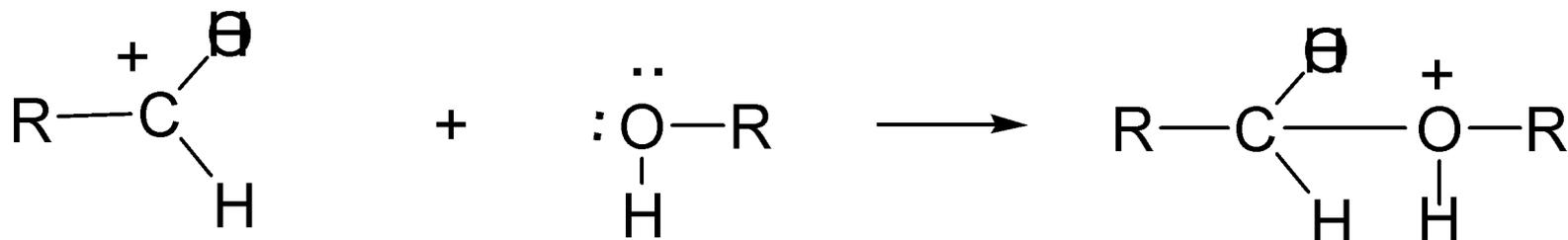


Механизм нуклеофильного присоединения (A_N)

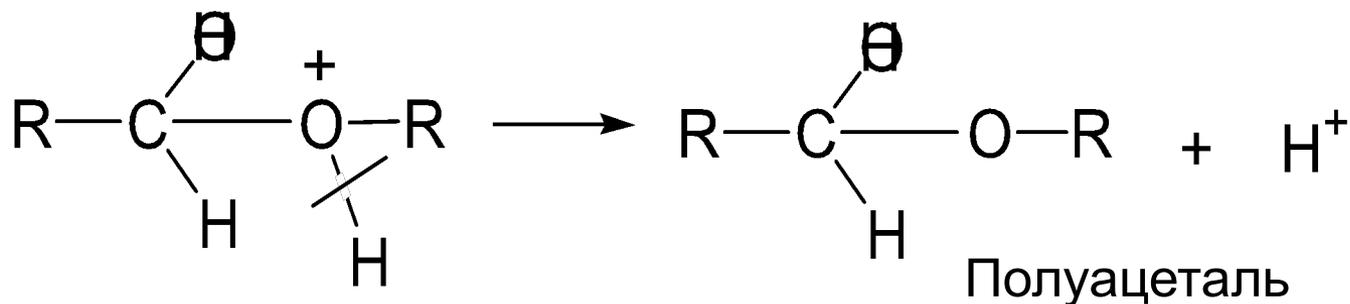
- Протонирование кислорода



- Атака углерода (+) нуклеофильным реагентом

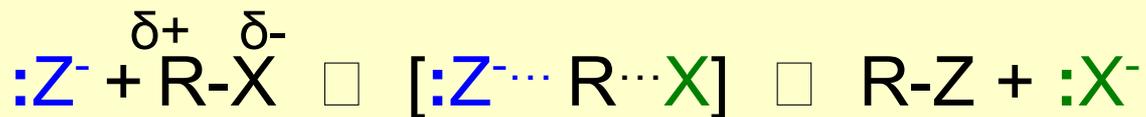


- Отщепление H^+



Нуклеофильное замещение (S_N)

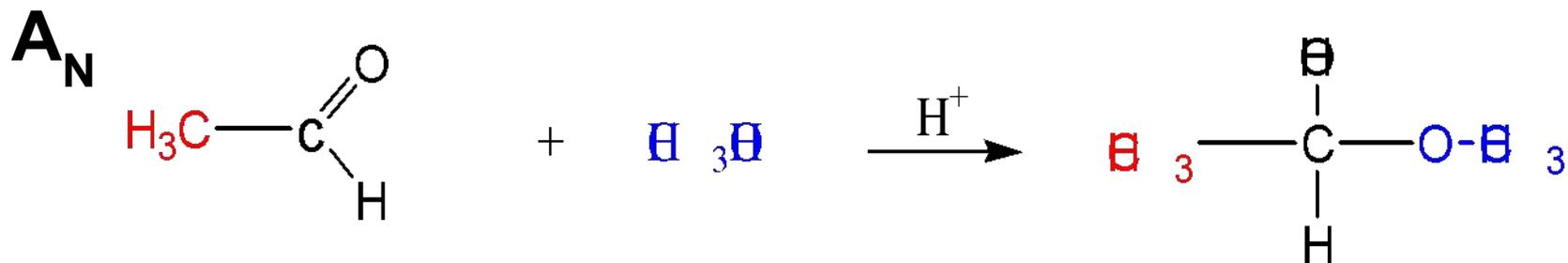
- Механизм S_N типичен для реакций спиртов, аминов, тиоспиртов...



- $:Z^-$ - приходящая группа; $:X^-$ - уходящая группа.
- $[:Z^- \cdots R \cdots X]$ – промежуточный комплекс.
- Реакция полуацеталей со спиртами (S_N):



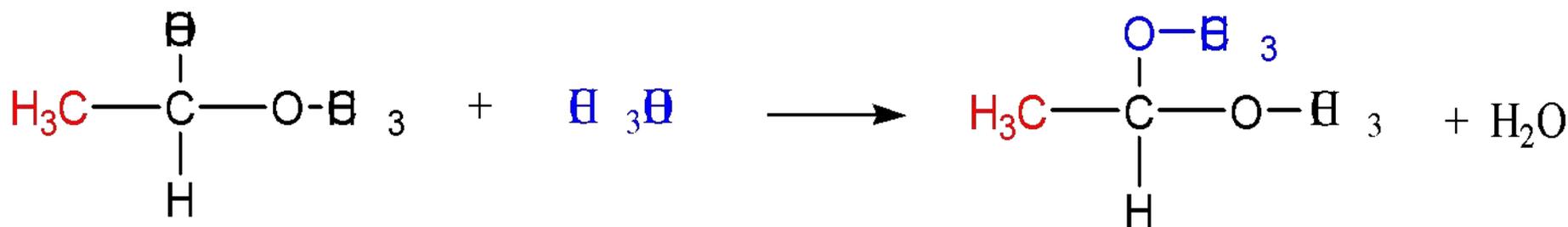
Пример: присоединение метанола к ацетальдегиду



Этаналь

Метанол

Метоксиэтанол
(полуацеталь)



S_N

Диметоксиэтан
(ацеталь)

Углеводы

Моносахариды

Дисахариды

Полисахариды

Углеводы (сахара)

- Углеводы широко распространены в растительном и животном мире.
- Основной источник углеводов – это растения, которые синтезируют их путем фотосинтеза:
- энергия ($h\nu$) + CO_2 + H_2O → углеводы + O_2
- Животные употребляя углеводы окисляют их до CO_2 и воды, получая при этом энергию:
- углеводы + O_2 → энергия(АТФ) + CO_2 + H_2O

Углеводы

- Углеводы – это гетерофункциональные органические соединения, содержащие несколько спиртовых групп и карбонильную группу (альдегидную или кетонную).
 - Классификация углеводов:
 - **Моносахариды** – содержат одну полигидрокси-альдегидную или кетонную структурную единицу.
 - **Дисахариды** содержат две моносахаридные единицы, соединенные гликозидной связью.
 - **Олигосахариды** содержат 3-10 моносахаридных остатков.
 - **Полисахариды** содержат более 10 моносахаридных остатков.
-

Моносахариды

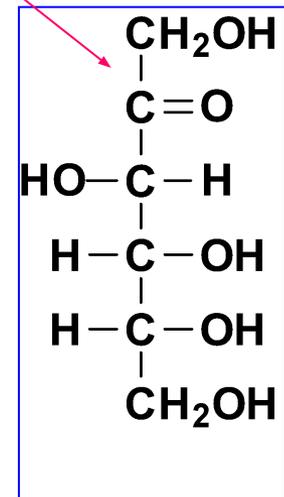
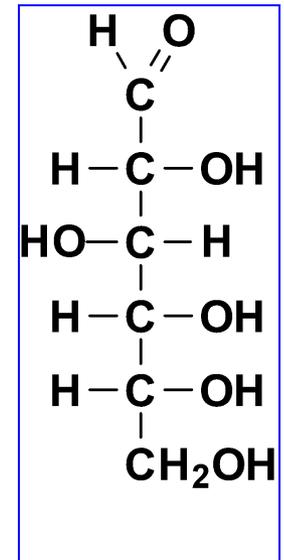
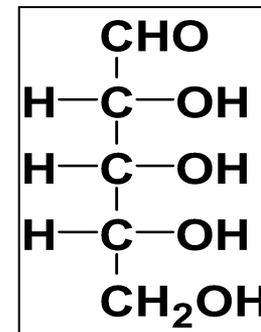
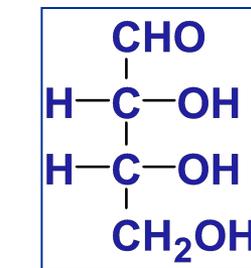
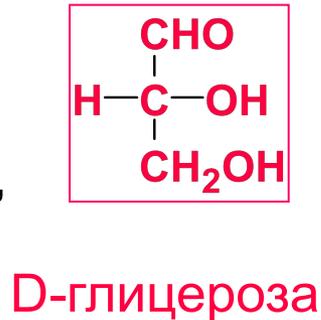
- Общая формула $(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_n$.
- **Альдозы** – моносахариды с альдегидной группой.
- **Кетозы** содержат кетонную группу.
- По числу атомов С моносахариды делятся:

□ Триозы (3),

□ Тетрозы (4),

□ Пентозы (5),

□ Гексозы (6).

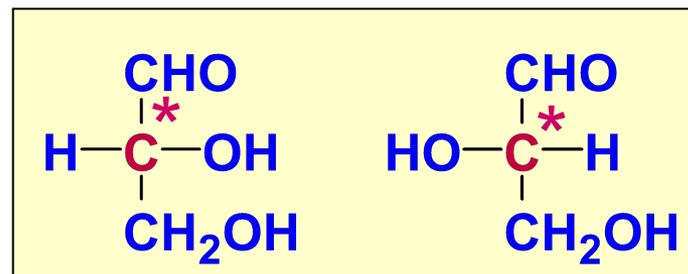


- Например, альдогексоза или кетогексоза

Изомерия моносахаридов

- Основной тип изомерии моносахаридов – это **стереоизомерия**.
- Стереоизмеры отличаются различным пространственным расположением атомов или функциональных групп.
- Основой стереоизомерии являются ассиметрические или **хиральные** центры в молекуле.
- Углерод, связанный с четырьмя различными заместителями, называется **хиральным центром**.
- Количество стереоизомеров составляет 2^n , где n – количество хиральных углеродов.

$$n=1; \text{ изомеров} = 2^1 = 2$$



глицеральдегид

D

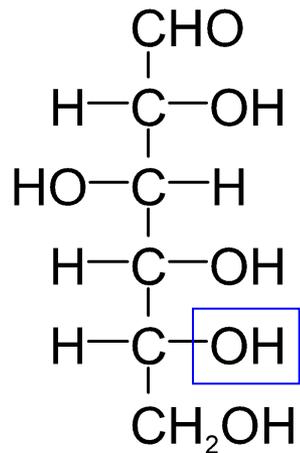
L

Оптическая изомерия

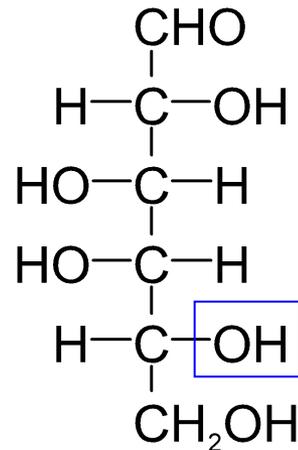
- Стереоизомеры, которые являются зеркальными отображениями, называются **энантиомерами**.
- Энантиомеры обладают одинаковыми химическими и физическими свойствами и отличаются по оптической активности – способности вращать плоскость поляризации света.
 - Правовращающие изомеры обозначаются (+), левовращающие - (-).
- Остальные стереоизомеры называются **диастереомерами**.
 - Диастереомеры являются различными химическими соединениями, с различными физическими и химическими свойствами.

Проекции Фишера для гексоз

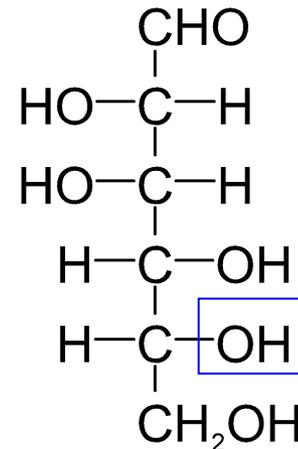
- D означает направление ОН-группы (вправо).
- (+) и (-) означает направление вращения плоскости поляризации света



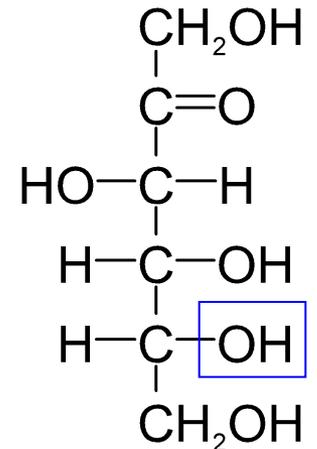
D(+)-глюкоза



D(+)-галактоза



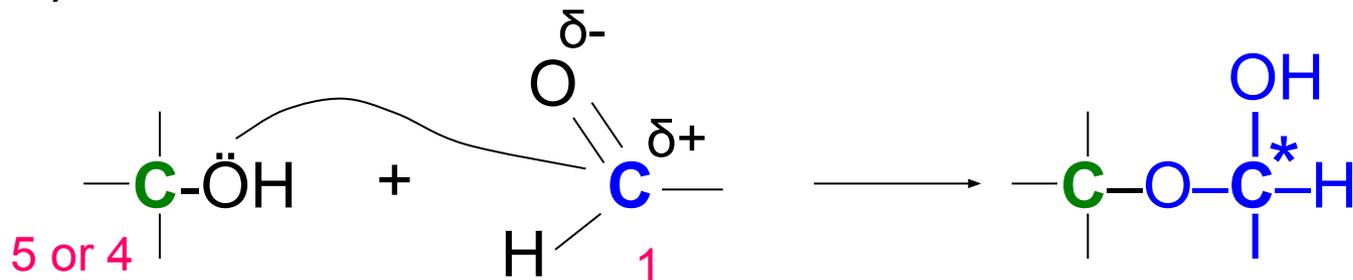
D(+)-манноза



D(-)-фруктоза

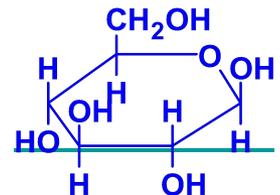
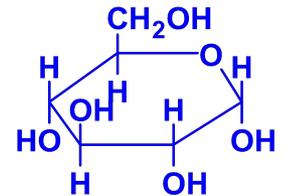
Циклические формы моносахаридов

- В 1883 Б.Толленс открыл, что моносахариды могут существовать в циклической форме.
- Циклизация происходит в пентозах и гексозах за счет внутримолекулярной реакции между карбонильной группой (С-1) и спиртовой группой при С-4, или С-5.
- Реакция приводит к образованию полуацетальной группы и образованию нового центра хиральности.
- Более удобные циклические формулы моносахаридов были предложены У. Хеуорсом (1927).

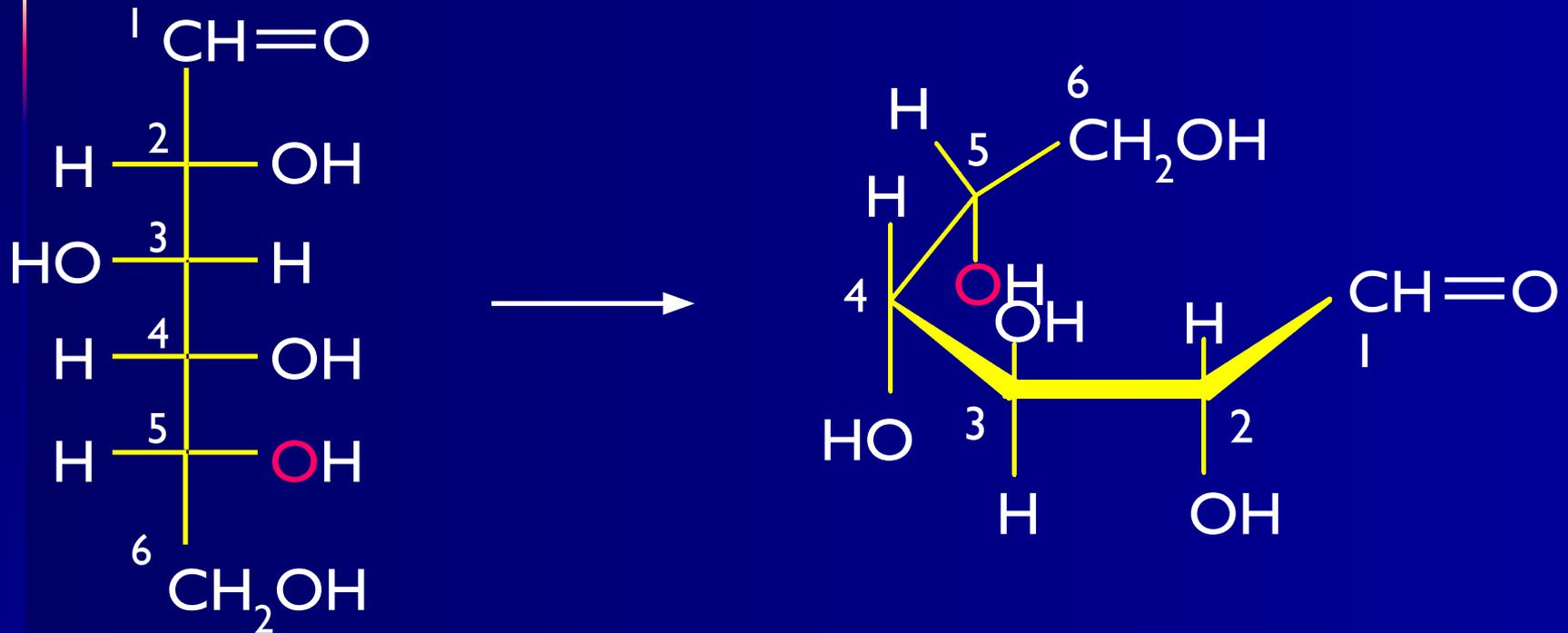


Правила написания формул Хеуорса

- Возможно образование только 5-членных циклов (фуранозная форма) и 6-членных циклов (пиранозная форма).
- Полуацетальная группа записывается справа.
- Гидроксил, направленный в формуле Фишера вправо, по Хеуорсу должен быть направлен вниз.
- Гидроксил, направленный в формуле Фишера влево, по Хеуорсу должен быть направлен вверх.
- Нумерация начинается с полуацетального углерода.
- Положение гидроксила при новом хиральном центре образует два новых стереоизомера, которые называются **аномеры**.
 - α -аномер содержит OH-группу, направленную вниз.
 - β -аномер содержит OH-группу, направленную вверх.

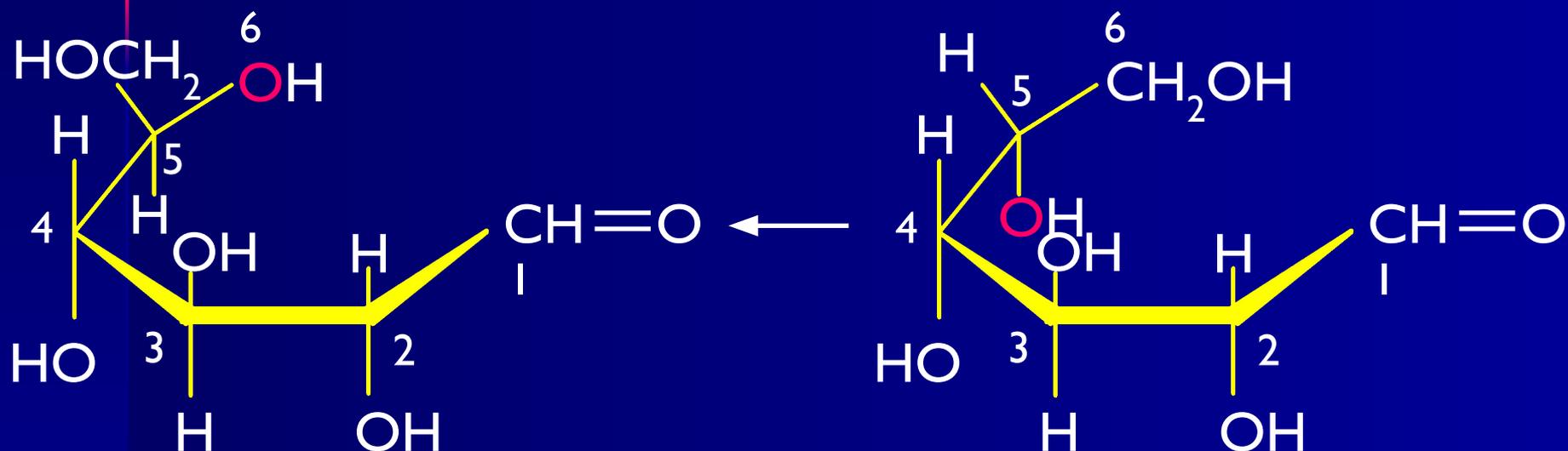


Структура D-глюкозы



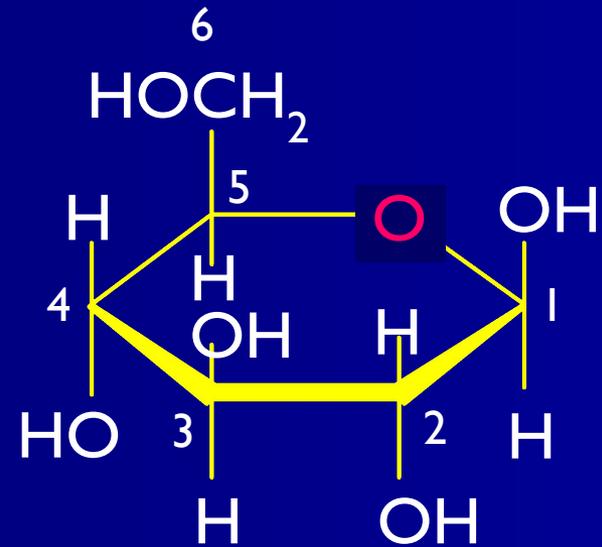
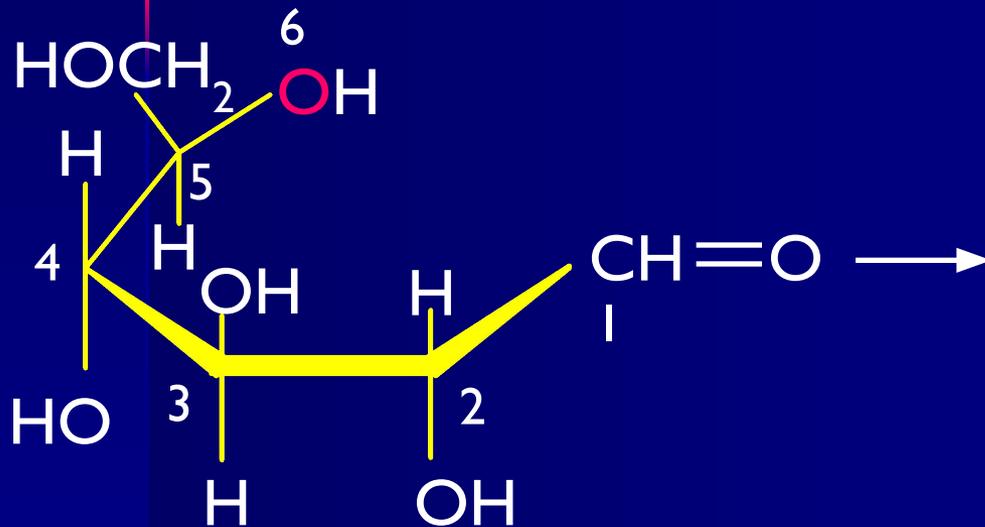
- Пиранозный цикл образуется с участием OH при C-5.

Структура D-глюкозы



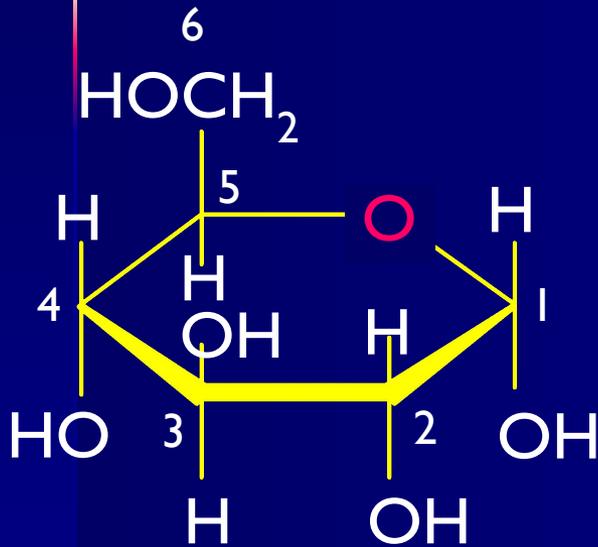
- поворот C(4)-C(5) вокруг линии связи для благоприятной ориентации OH

Образование пиранозной формы

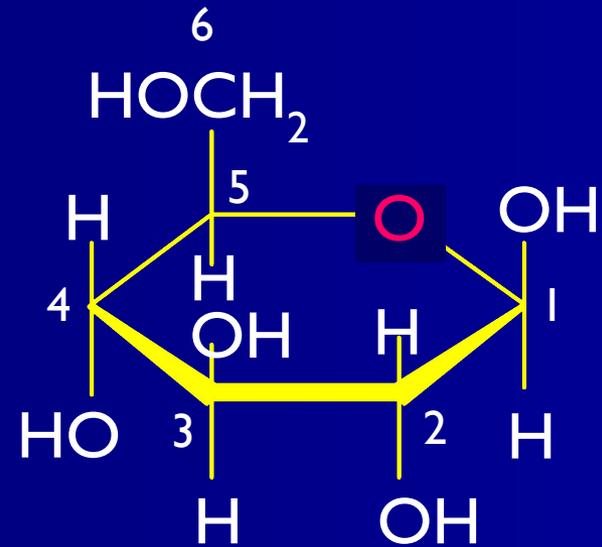


β -D-глюкопираноза

Аномеры D-глюкопиранозы

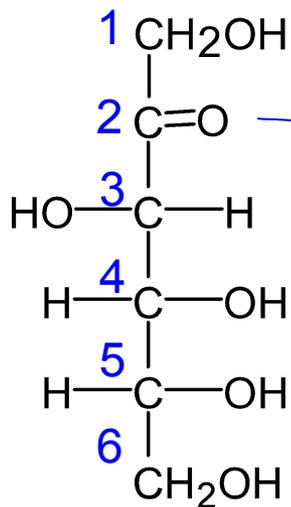


α -D-глюкопираноза



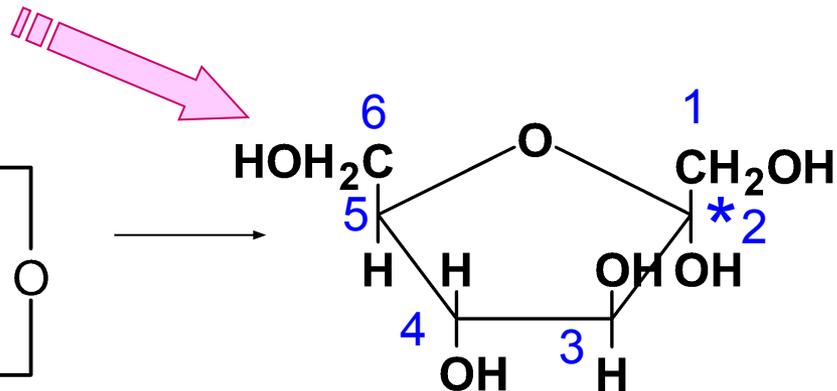
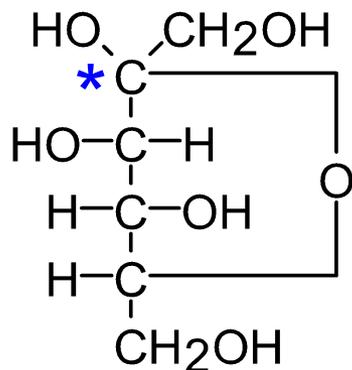
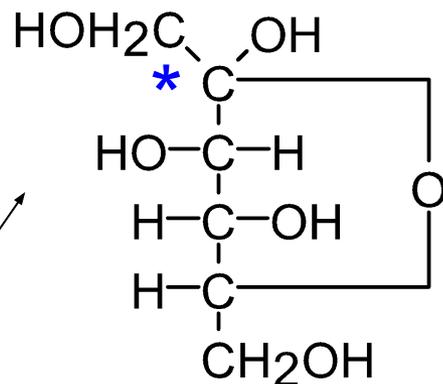
β -D-глюкопираноза

Формулы Толленса и Хеуорса фруктозы

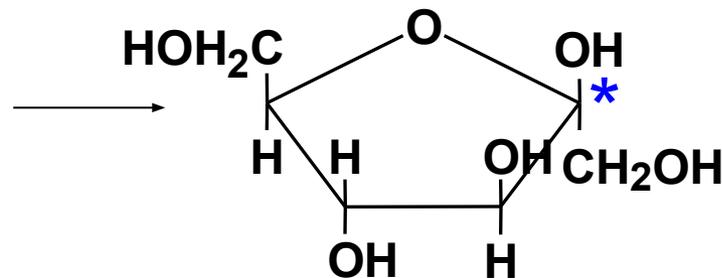


фуран

Образование фуранозной формы.



α -D-фруктофураноза



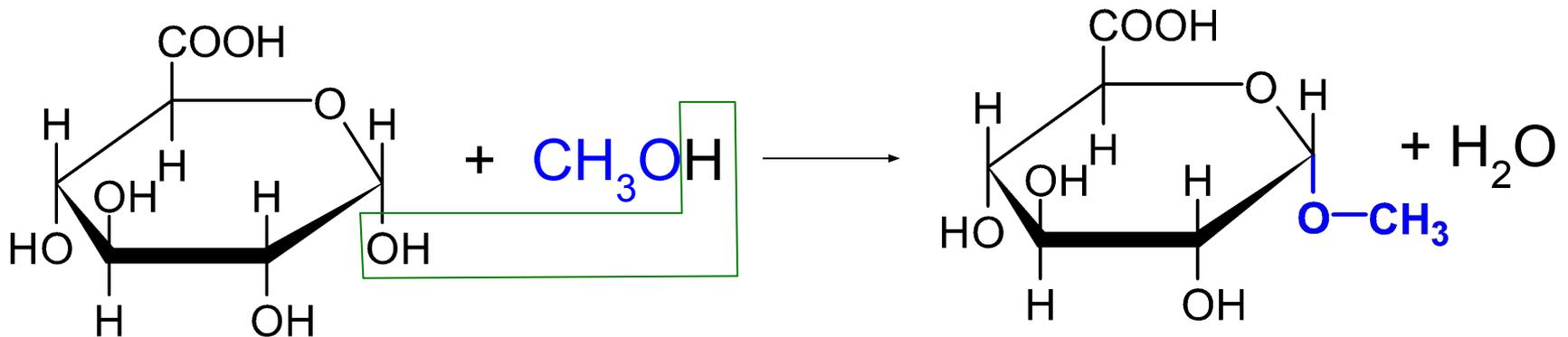
β -D-фруктофураноза

Мутаротация

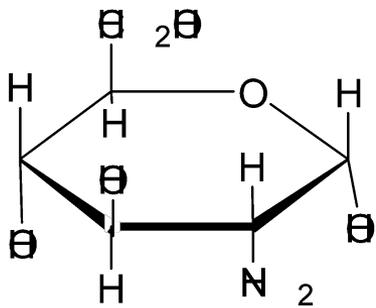
- В водном растворе устанавливается равновесие между циклическими и линейными структурами моносахаридов, которое носит название мутаротация.
- α -D-глюкоза (36%) \square D-глюкоза (линейная) (следы) \square β -D-глюкоза (64%)
- Например в водном растворе глюкозы наблюдается равновесие, при котором, α -формы - 36% , β - 64% (>99% глюкозы находится в пиранозной форме).
- В ряде случаев мутаротация приводит к изменению угла вращения плоскости поляризации света во времени.

Гликозидная связь. O-гликозиды.

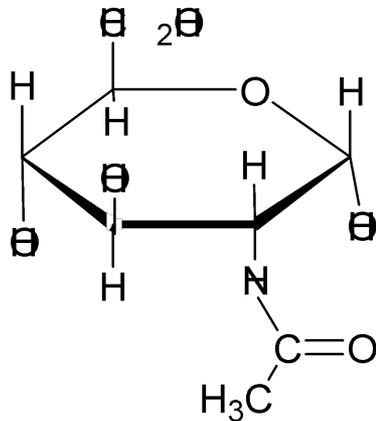
- Гликозиды содержат заместители, отличающиеся от OH в аномерном центре.
- O-гликозиды образуются при реакции моносахаридов (полуацетали) со спиртами (S_N) и по своей природе являются ацеталами.
- Образующаяся связь между аномерным углеродом и заместителем через кислород называется **O-гликозидной связью**.



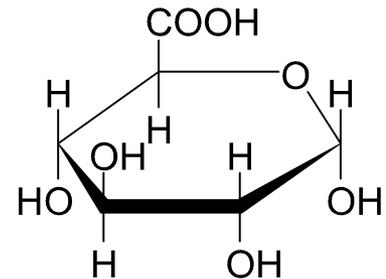
Производные моносахаридов



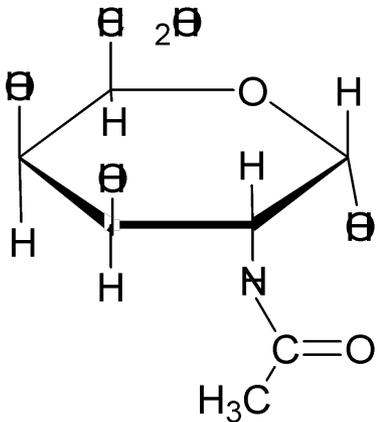
α -D(+)-глюкозамин



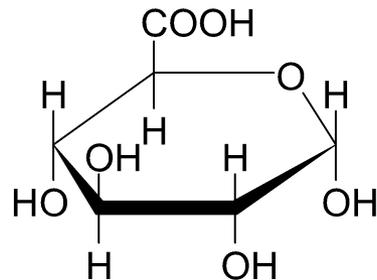
α -D(+)-N-ацетилглюкозамин



α -D(+)-глюкуроновая кислота



α -D(+)-N-ацетил галактозамин

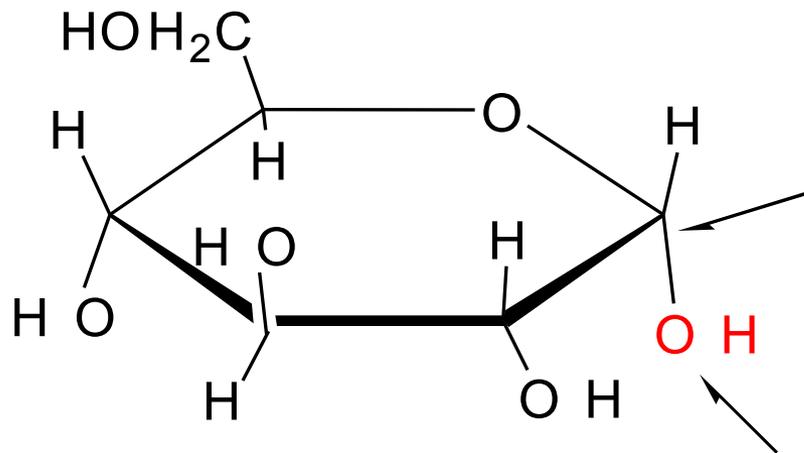


α -D(+)-галактуруновая кислота

Производные моносахаридов являются структурными компонентами полисахаридов: хитина, гепарина, гиалуроновой кислоты....

Дисахариды

- Общая формула $C_{12}H_{22}O_{11}$.
- Дисахариды образуются при конденсации полуацетальной OH группы аномерного углерода одного моносахарида и OH-группы другого, с образованием O – гликозидной связи.

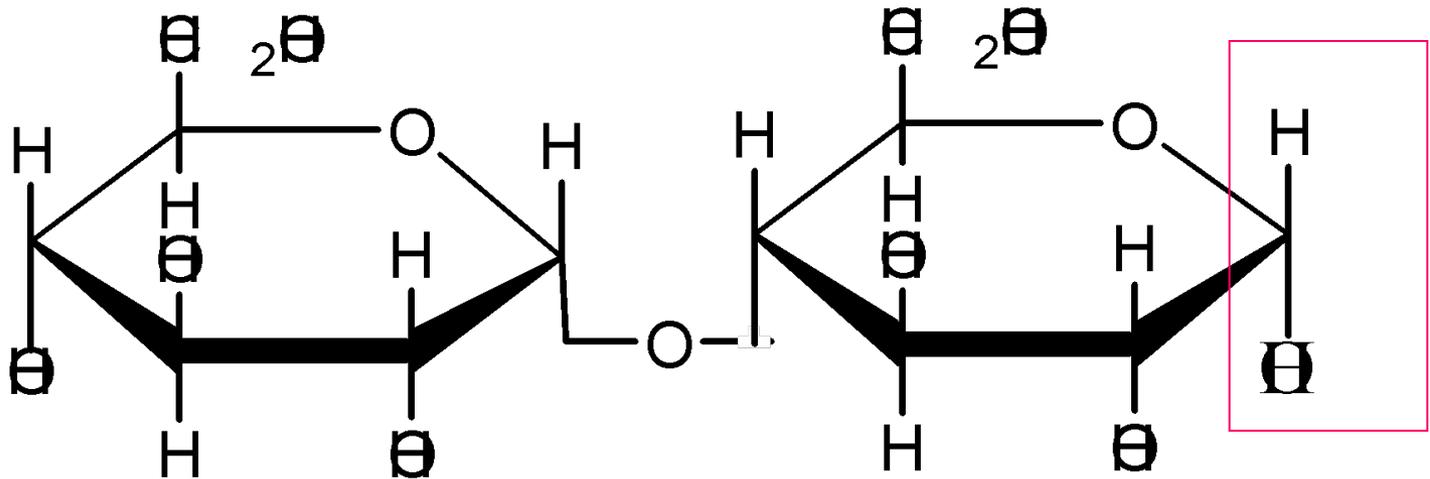


Аномерный
углеродный атом

Полуацетальный
гидроксил

Мальтоза

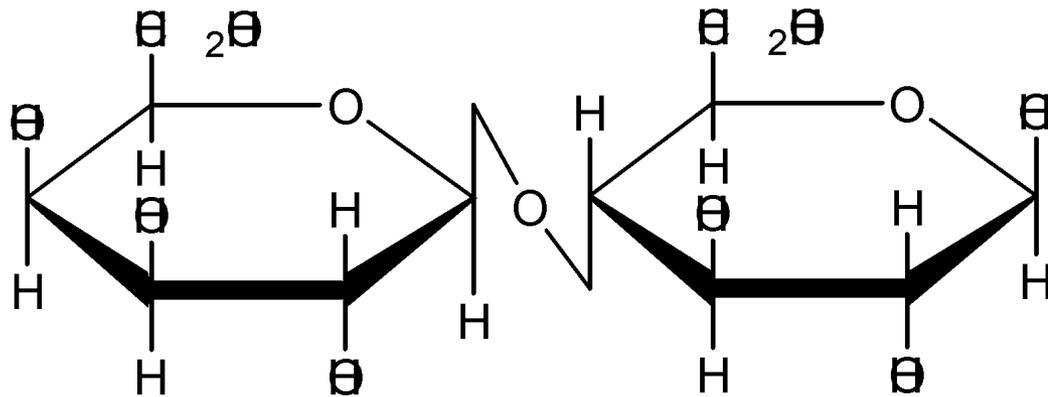
- Мальтоза содержит две α -D(+)-глюкозы, соединенных α -O-гликозидной связью, которая образуется за счет полуацетальной группы одной молекулы и OH-группы при C₄ другой.
- Мальтоза за счет свободной полуацетальной группы обладает восстанавливающими свойствами, что проявляется в реакции «серебряного зеркала».



α -D-глюкопиранозил O-(1→4) α -D-глюкопираноза

Лактоза

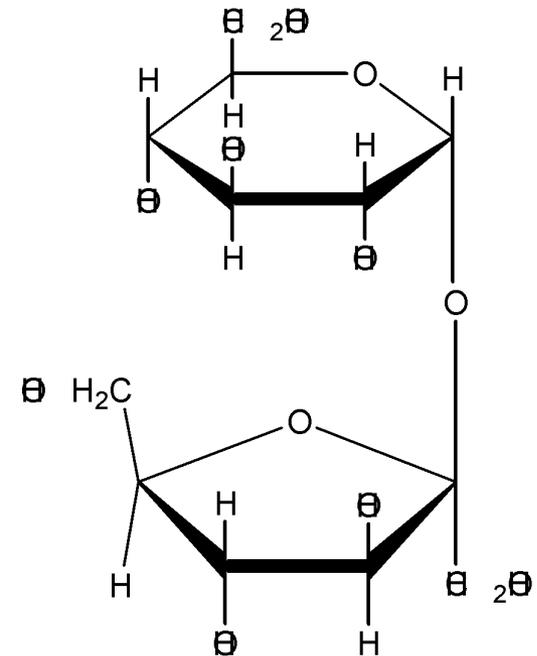
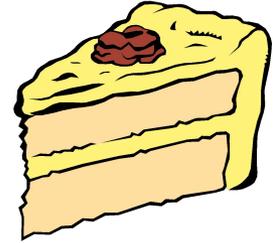
- Лактоза содержится в молоке порядка 5%. При ее гидролизе образуются β -D(+)-галактоза и β -D-(+)-глюкоза.
- Образуется β -O-гликозидная связь при реакции полуацетального гидроксила (β -аномер) при C-1 и OH-группы при C-4;
- Лактоза, также как и мальтоза, является восстанавливающим сахаром



β -D-галактопиранозил O-(1 \rightarrow 4) β -D-глюкопираноза

Сахароза

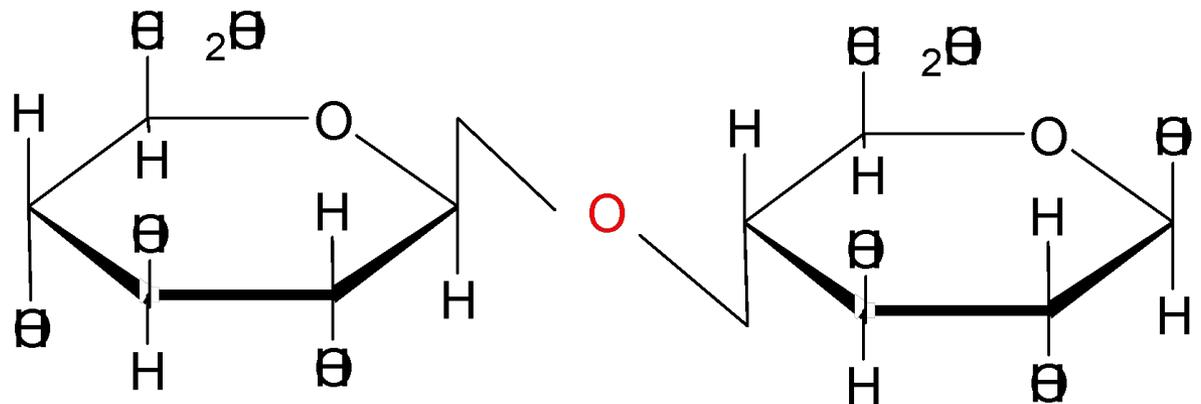
- Сахароза состоит из α -D(+)-глюкозы и β -D(-)-фруктозы, которые связаны O-гликозидной связью.
- В образовании связи принимают участие полуацетальный углерод фруктозы (C-2) и полуацетальный углерода глюкозы C-1.
- Сахароза является невосстанавливающим сахаром из-за отсутствия свободных полуацетальных групп.



α -D-глюкопиранозил O-(1 \rightarrow 2) β -D- фруктофуранозид

Целлобиоза

- Целлобиоза образуется при ферментации целлюлозы.
- Она состоит из двух β -D(+) глюкоз, соединенных β -O-гликозидной связью.
- Гликозидная связь образуется между полуацетальной группой (C-1) одной глюкозы и гидроксильной группой при C-4 другой глюкозы.



β -D-глюкопиранозил-O-(1→4) β -D-глюкопираноза

Полисахариды

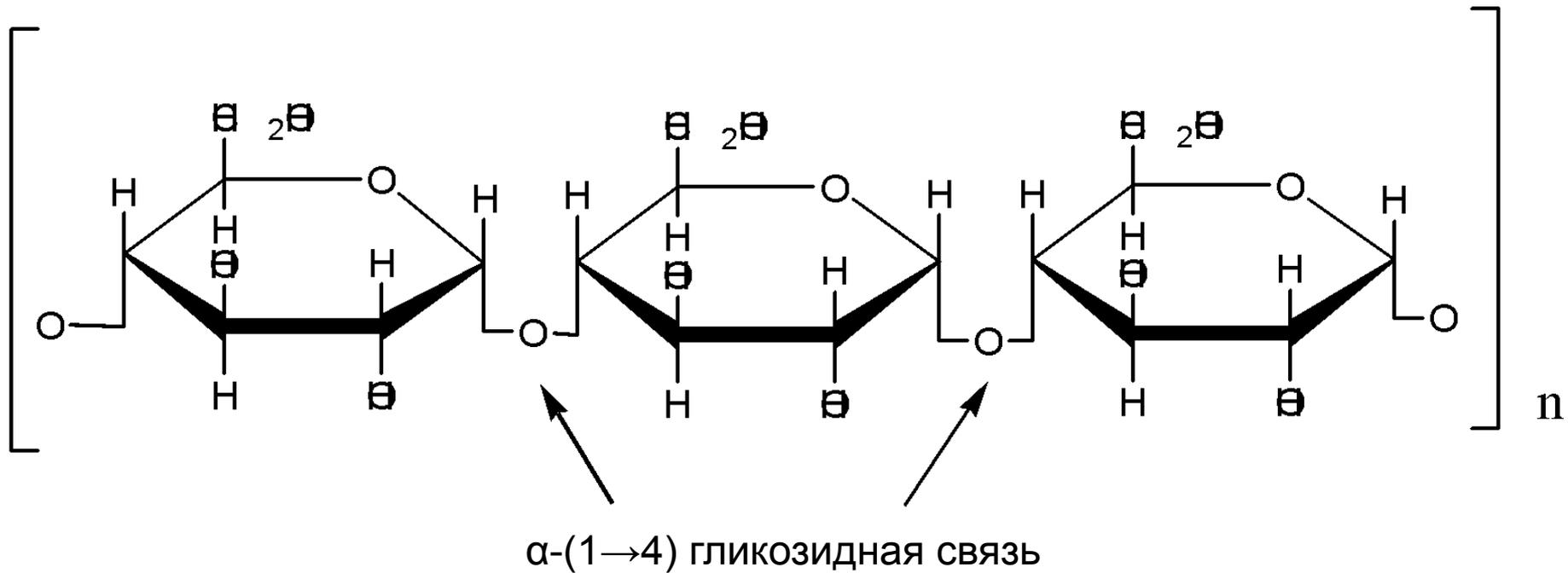
- Общая формула $(C_6H_{10}O_5)_n$.
 - Полисахариды делятся на:
 - **Гомополисахариды** (*крахмал, целлюлоза, гликоген, хитин*), состоящие только из одного типа моносахаридов.
 - **Гетерополисахариды** (*гиалуроновая кислота, хондроитин-4-сульфат, гепарин*), состоящие из двух или более типов моносахаридов.
-

Гомополисахариды

- **Крахмал** - состоит из двух компонентов: амилозы, растворимой в воде (15-20%), и амилопектина, нерастворимого в воде (85-80%).
- **Амилоза** состоит из неразветвленных цепей, построенных из молекул α -глюкозы, соединенных 1 \rightarrow 4 гликозидными связями.
- **Амилопектин** состоит из разветвленных цепей α -глюкозы, построенных за счет 1 \rightarrow 4 гликозидных связей, и соединенных между собой 1 \rightarrow 6 связями.

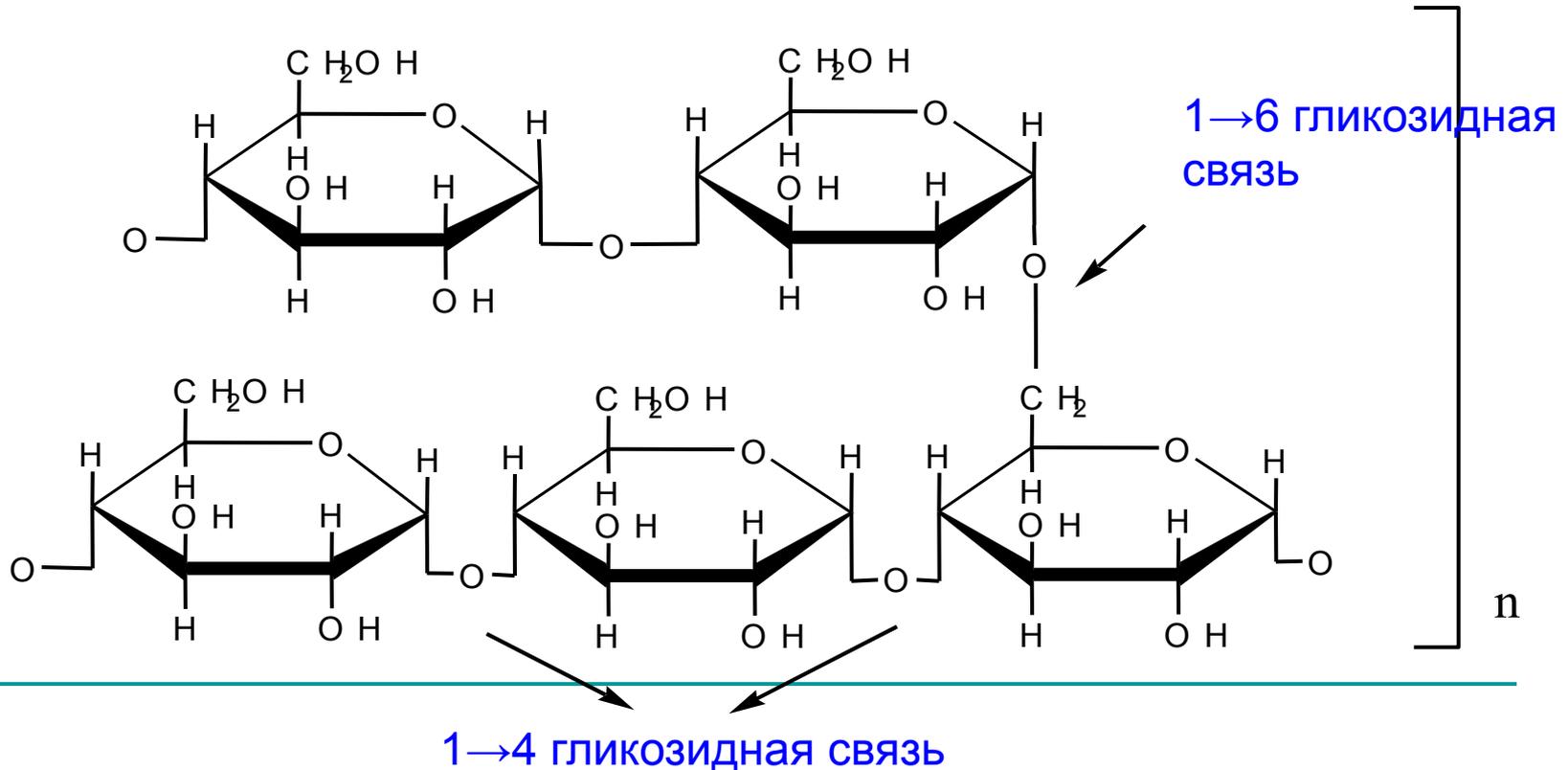


Структура амилозы



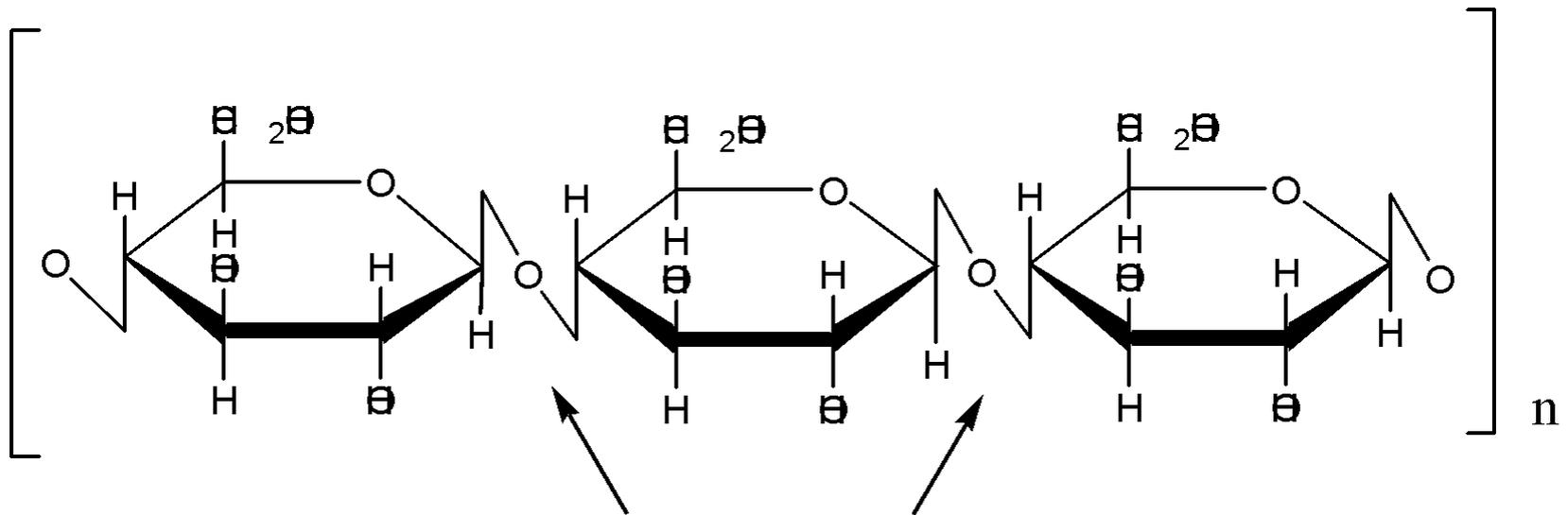
АМИЛОПЕКТИН

- Содержит разветвленную структуру, состоящую из нескольких сотен коротких цепей по 20-25 молекул глюкозы в каждой.



Целлюлоза

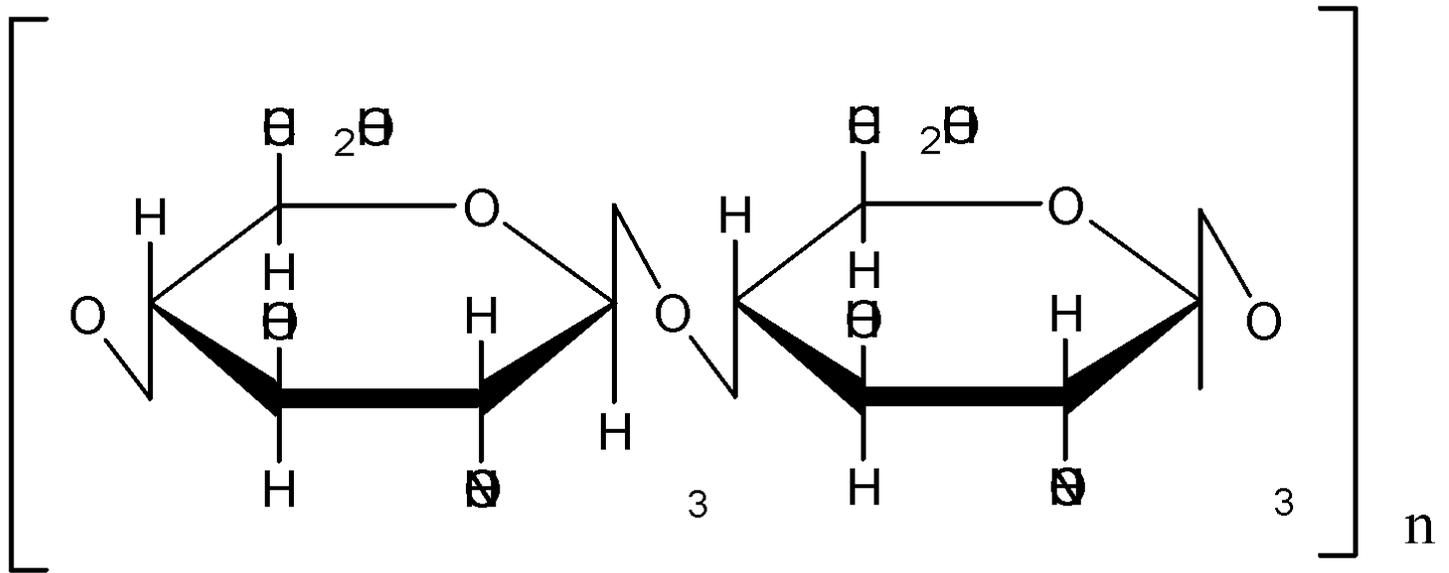
- **Целлюлоза** – гомополисахарид, состоящий из неразветвленных цепей β -глюкозы, соединенных 1 \rightarrow 4 гликозидной связью.



β (1 \rightarrow 4) гликозидная связь

ХИТИН

- Хитин является гомополисахаридом, построенным из молекул N-ацетил-D-глюкозамина, соединенных β (1 \rightarrow 4) гликозидной связью.



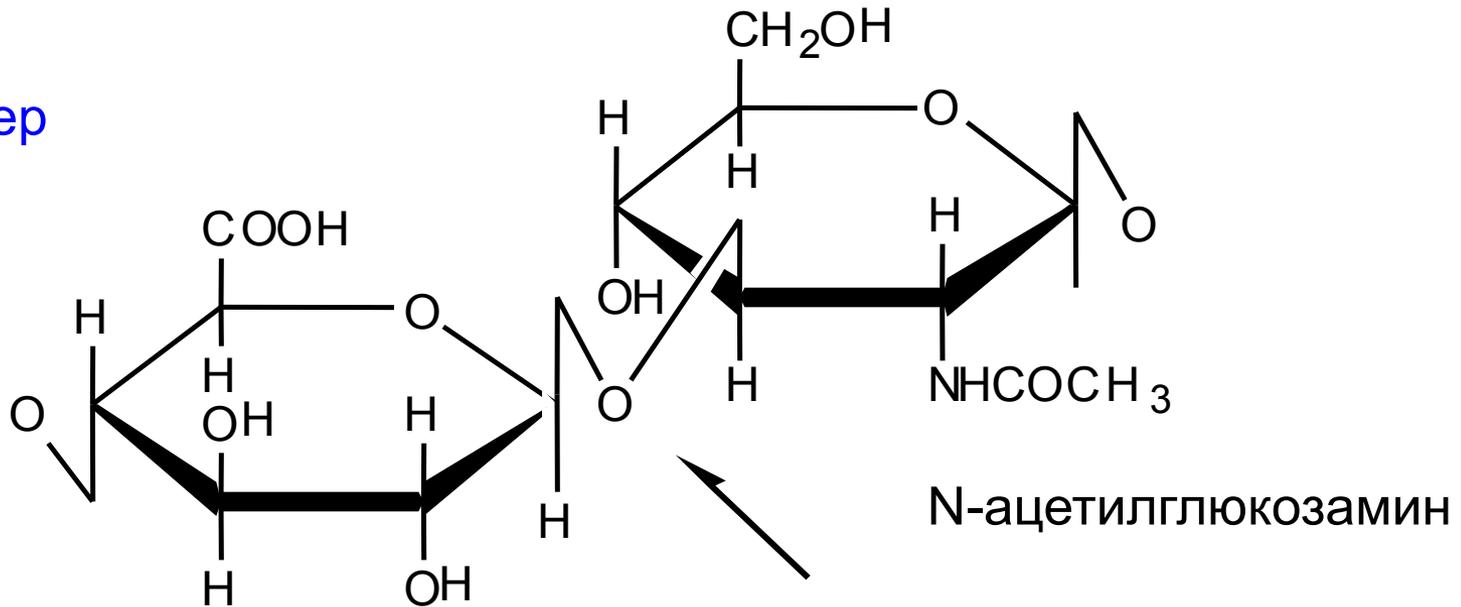
Гетерополисахариды

- **Гетерополисахариды** построены из различных моносахаридов и их производных.
- **Гиалуроновая кислота** (β -глюкуроновая кислота и N-ацетил глюкозамин).
- **Хондроитин-4-сульфат** (β -глюкуроновая кислота и N-ацетил галактозамин-4-сульфат).
- **Гепарин** (α -D-глюкозамин и уроновые кислоты).

Гиалуроновая кислота

- Входит в состав соединительной, эпителиальной и нервной тканей. Является одним из основных компонентов внеклеточного матрикса, содержится во многих биологических жидкостях.

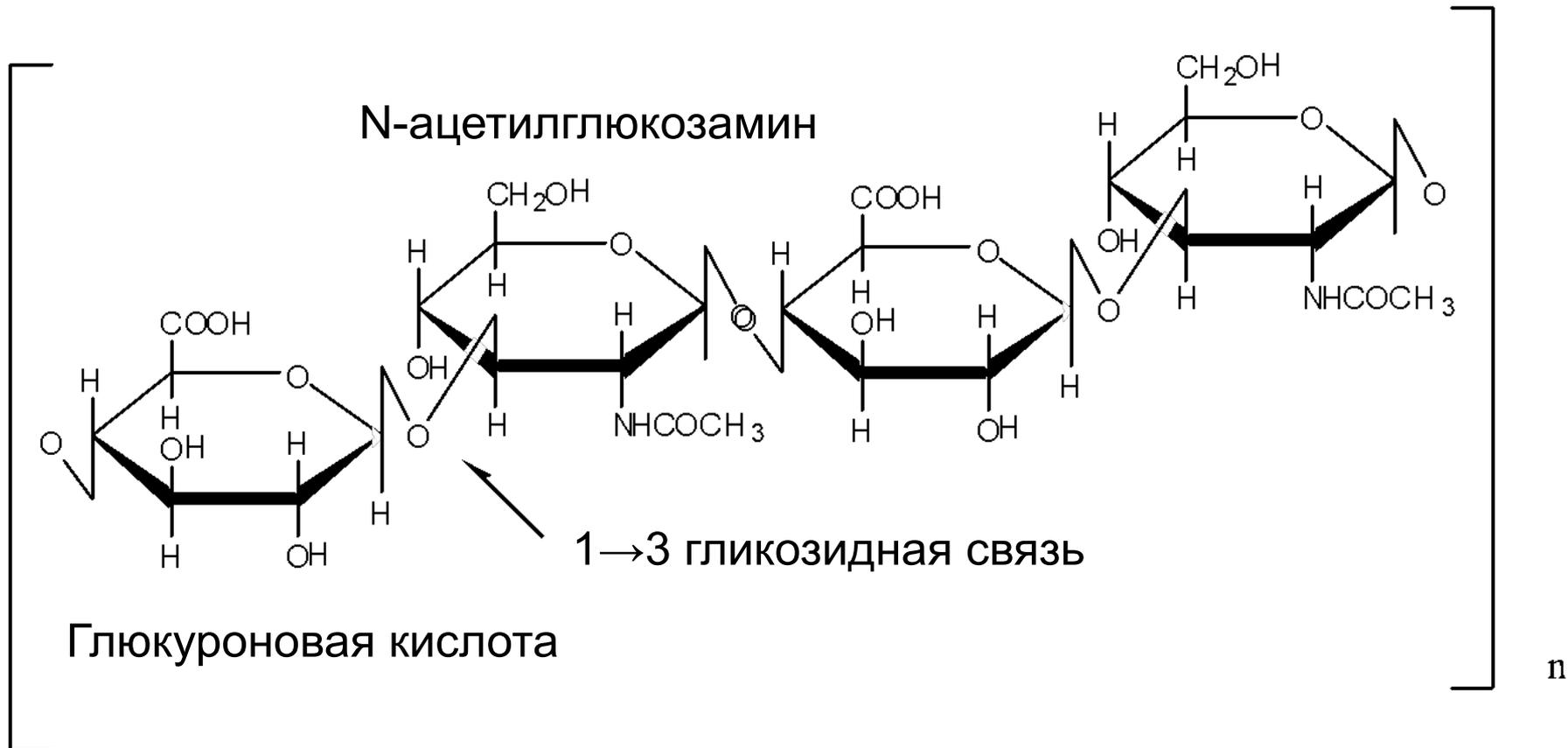
Мономер



Глюкуроновая кислота

1→3 гликозидная связь

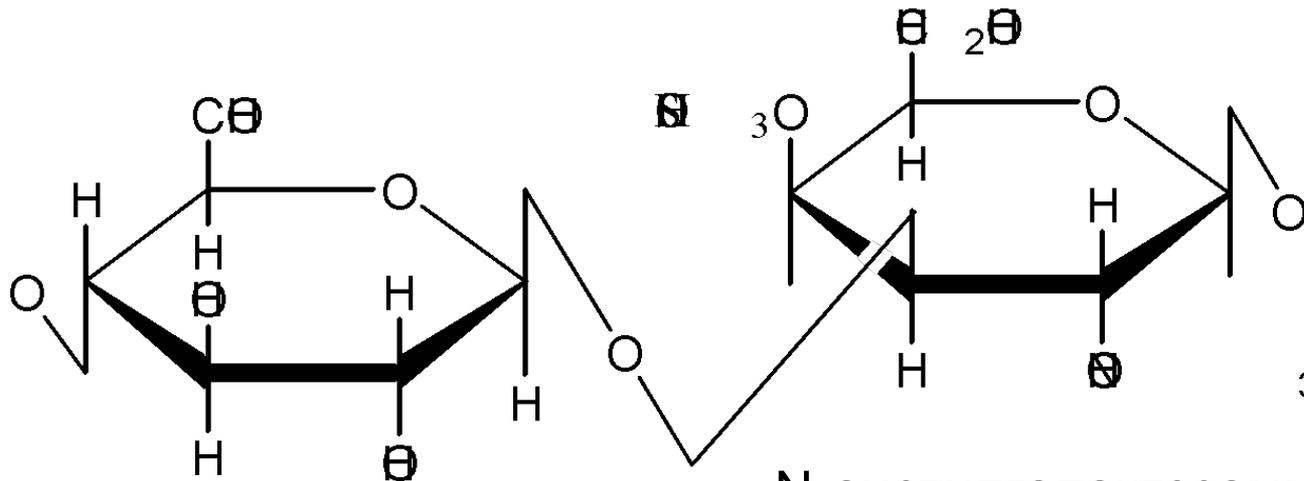
Гиалуроновая кислота



Хондроитин-4-сульфат

- Является компонентом хрящевой ткани и синовиальной (суставной) жидкости.

Мономер



N-ацетилгалактозамин-4-сульфат

Глюкуроновая
кислота

1 \rightarrow 3 гликозидная связь

Хондроитин-4-сульфат

