

ОҢТҮСТІК-ҚАЗАҚСТАН MEDISINA AKADEMIASY «Оңтүстік Қазақстан медицина академиясы» АҚ  SOUTH KAZAKHSTAN MEDICAL ACADEMY АО «Южно-Казахстанская медицинская академия»		
Кафедра химических дисциплин		30 беттің 16еті
Лекционный комплекс		

ЛЕКЦИОННЫЙ КОМПЛЕКС

Дисциплина: «Органическая химия»

Код дисциплины: ОН 2202

Название ОП: 6B07201 – «Технология фармацевтического производства»

Объем учебных часов /кредитов: 90 час / 3 кредита

Курс 2 Семестр III

Лекционный комплекс: 5 часов

Шымкент, 2024 г.

«Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік фармацевтика академиясы» АҚ		АО «Южно-Казахстанская государственная фармацевтическая академия»
Кафедра химии	30 беттің 2беті	
Лекционный комплекс		

Лекционный комплекс разработан в соответствии с рабочей учебной программой дисциплины (силлабусом) «Органическая химия» и обсужден на заседании кафедры.

Протокол № 12 от «03» 06 2024 г.

Зав. кафедрой к.х.н., и.о. профессора



Дауренбеков К.Н.

«Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік фармацевтика академиясы» АҚ		АО «Южно-Казахстанская государственная фармацевтическая академия»
Кафедра химии	30 беттің 3беті	
Лекционный комплекс		

Лекция №1

1.Тема: Введение. Классификация, номенклатура, структурная изомерия органических соединений. Химическая связь и взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений.

2.Цель: Сформировать знания о теории гибридизации, типах и свойствах химических связей и взаимном влиянии атомов в органических молекулах, а также изучить кислотности и основности органических соединений как важнейших свойств, определяющих большинство физико-химических и биологических свойств органических соединений.

План:

- 1.Введение в органическую химию.
- 2.Химическая связь. Типы химической связи.
- 3.Взаимное влияние атомов в органических молекулах: индуктивный эффект, мезомерный эффект

3.Тезисы лекций:

В настоящее время органическую химию определяют как химию углерода и его соединений. Это определение было дано еще А.М.Бутлеровым и отражало то обстоятельство, что основным элементом, входящим в состав органических соединений, является углерод.

Более точное определение предложил К. Шорлеммер: органическая химия - это химия углеводородов и их производных, причем в состав производных могут входить почти все элементы периодической системы. Именно это определение положено в основу современной классификации и номенклатуры органических веществ.

Современная органическая химия – одна из самых обширных областей естествознания. Выделение ее в самостоятельный раздел химической науки вызвано двумя причинами. Первая из них заключается в особой химической природе углеродного атома и его связей:

атом углерода – четырехвалентен, что позволяет углеродным цепям разветвляться в четырех направлениях;

атомы углерода, в отличие от атомов многих элементов, могут связываться в разнообразные цепи и циклы с практически неограниченным числом углеродных атомов; углеродный атом способен образовывать кратные связи. Вторая причина выделения органической химии в самостоятельную дисциплину заключается в исключительной важности органической химии для человека и общества в целом.

1. Атомы, входящие в состав молекулы органического вещества, не находятся в беспорядочном состоянии, а соединены в определенном

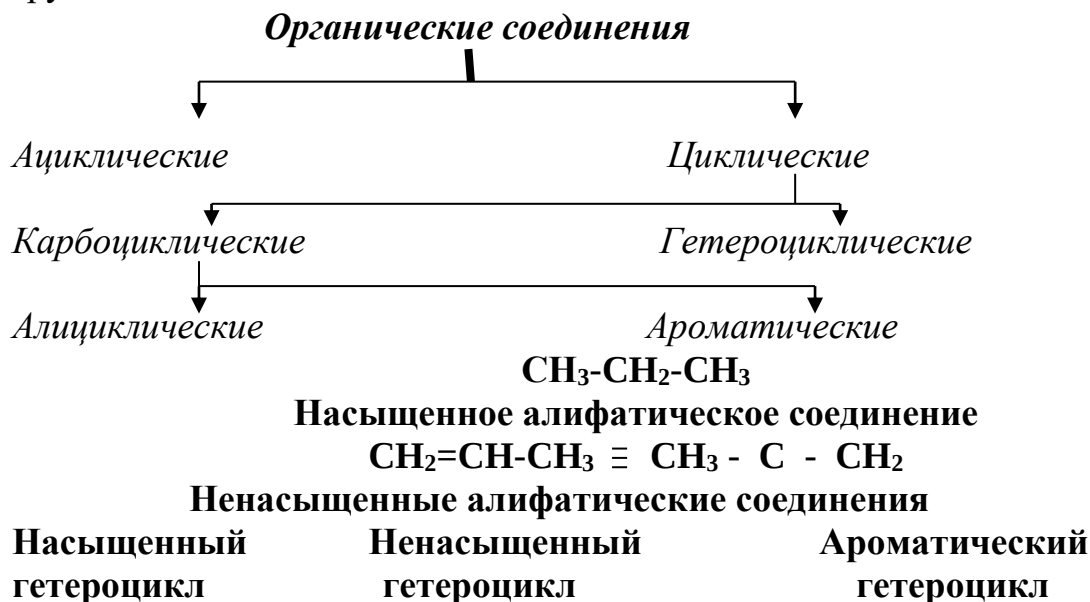
порядке. Последовательность межатомных связей в молекуле называется химическим строением.

2. Свойства органических соединений определяются не только природой и количеством атомов, входящих в состав молекул, но и порядком их соединений, то есть химическим строением. Изучая свойства, устанавливают химическое строение.

3. Химические свойства атомов и атомных группировок не являются постоянными, а зависят от других атомов (атомных групп) находящихся в молекуле.

Классификация органических соединений

Важнейшими классификационными признаками органических соединений являются строение углеродной цепи и природа функциональной группы.

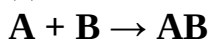


Классификация по природе функциональной группы

Функциональная группа – структурный фрагмент молекулы, определяющий ее химические свойства. Например, свойства карбоновых кислот определяются главным образом присутствием карбоксильной группы – COOH , спиртов – наличием гидроксила – OH и т.д.. По природе функциональной группы различают разнообразные классы органических соединений.

Химическая связь. Типы химической связи в органических молекулах

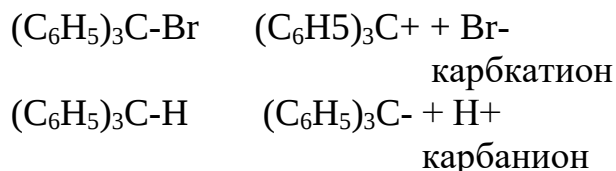
Атомы объединяются в молекулу вследствие возникновения между ними химической связи. При возникновении химической связи выделяется энергия и система переходит в состояние с минимальной энергией



Связь, образованная между ионами за счет электростатического притяжения, называется ионной.

«Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік фармацевтика академиясы» АҚ		АО «Южно-Казахстанская государственная фармацевтическая академия»
Кафедра химии	30 беттің 5беті	
Лекционный комплекс		

Органические ионы образуются, главным образом, в результате гетеролиза связи по схеме:



Карбокатион характеризуется наличием одной вакантной р АО, а карбанион – наличием несвязанной пары электронов на р-АО углерода. Ионные связи не характерны для органических соединений и содержатся, например, в солях органических кислот (карбоновых, сульфокислот):



Ковалентная связь

Связь, которая образуется за счет обобществления пары электронов называется **ковалентной**. Например: $\text{A}^\bullet + \text{B}^\bullet \rightarrow \text{A}-\text{B}$.

Донорно - акцепторная связь

В случае ковалентной связи каждый атом представляет для ее образования по одному электрону. В результате возникает пара электронов с противоположной ориентацией спинов, которые движутся в поле обоих ядер. Однако, химическая связь может возникнуть и другим путем, когда один атом представляет неподеленную пару электронов, а другой – свою свободную орбиталь. Такая связь называется донорно – акцепторной



Вакантная орбиталь

Водородная связь – разновидность донорно – акцепторной связи. Атом Н, связан с сильно электроотрицательным атомом (N, O, F), поэтому электроннодефицитен и может взаимодействовать с неподеленной парой электронов другого атома.

Сопряжение – энергетический выгодный процесс, так как при делокализации электронов

π – связей происходит выделение энергии. Сопряженные системы всегда содержат меньше энергии.

4.Иллюстративный материал: приведен в виде презентации с использованием мультимедиа, а также используются во время лекции таблицы.

5.Литература:

Основная:

1. А.К. Патсаев “Теоретические основы органической химии”. Учебное пособие. Шымкент, 2000. - С.37-60.
2. В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян, А.П. Лузин, Н.А. Тюкавкина. Органическая химия. Учебник. М. Дрофа, 2004. -С. 10-38
3. Патсаев А.К, Алиханова Х.Б., Ахметова А.А, Учебно-методическое пособие для лабораторно-практических занятий по органической химии . Учебно-методическое пособие. Шымкент, 2012,-1-28
4. «Руководство к лабораторным занятиям по органической химии» под редакцией Тюкавкиной Н.А. Дрофа, Москва, 2003, -С. 205-207.

Дополнительная:

1. Н. А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков “Биоорганическая химия” Учебник. Москва, Дрофа, 2005., - С 16-24.

Электронный ресурс:

1. Кенжетасева, С.О. Органикалық химияның теориялық негіздері [Электронный ресурс]: оқу құралы. – Электрон. текстовые дан. (89,9 МБ). – Қарағанды: [б.и.], 2008. – эл. опт. диск (CD-ROM).
2. [Электронный ресурс]: - лекциясы/ Э.К. Патсаев [ж.б]. - Электрон. текстовые дан. (2,55 мб). - Шымкент: Ермак, 2005.
3. Органическая химия. 10-11 кл. [Электронный ресурс] самоучитель. – электрон. Текстовые дан. (525 Мб). - [Б.м.: б.и.], 2003. - 1 эл. опт. диск (CD-ROM). - (образовательная химия).
4. Гетероциклические соединения. В 7 т. Т. 1- 7 [Электронный ресурс]: монография. - М.: Б.и., 2003. - 1 о = эл. опт. диск (CD-ROM)

6. Контрольные вопросы:

1. Дайте определение понятия «сопряжение». Назовите вид сопряжения в молекулах анилина, фенола, бутадиена -1,3, изопрена $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$.
2. Энергия сопряжения (делокализации). Сравните энергию систем с открытой и замкнутой цепью сопряжения на примере гексатриена-1,3,5 и бензола.
3. Дайте определение понятия «ароматичность». Покажите соответствие критериям ароматичности следующих соединений: нафталина, антрацена, фенантрена, пиррола, тиофена, фурана, пиридина, пиримидина, имидазола, пурина. Напишите их строение. Приведите электронное строение пиррольного и пиридинового атомов азота.
4. Дайте определение понятия «индуктивный эффект». Изобразите графически действие индуктивного эффекта заместителей в молекулах хлороформа CHCl_3 .

Лекция №2

Тема: Реакционная способность углеводородов (алканы, алкены, диены, алкины, арены).

2.Цель: Сформировать знания реакций гомолитического типа неполярных σ -связей тетрагонального атома углерода, а также способности локализованных и сопряженных двойных углерод-углеродных связей в открытых системах к электрофильному присоединению как основу для понимания аналогичных реакций в организме.

План:

1. Углеводороды. Классификация. Номенклатура.
- 2.Химические свойства углеводородов.
- 3.Окисление углеводородов.
- 4.Ароматические углеводороды. Классификация. Номенклатура.
- 5.Химические свойства ароматических углеводородов.
- 6.Применение в фармации.

3.Тезисы лекций

УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводородами называют органические соединения, молекулы которых состоят только из атомов углерода и водорода

В зависимости от строения углеродного скелета углеводороды подразделяются на ациклические (алифатические), алициклические и ароматические:

Углеводороды

Алифатические Алициклические Ароматические

Алканы Алкены Алкадиены Алкины Одно Много
ядерные ядерные

Алканы

Насыщенные алифатические углеводороды общей брутто-формулы C_nH_{2n+2} образуют гомологический ряд алканов. Их еще называют предельными углеводородами т.к. в них достигнута предельная степень насыщения атомами водорода. Они также могут называться парафинами. Начиная с углеводорода C_4H_{10} различают алканы с неразветвленной цепью (нормальные) и разветвленные алканы. С увеличением числа атомов углерода число возможных структурных изомеров резко возрастает. Начиная с углеводорода C_7H_{16} часть структурных изомеров может содержать ассиметрический атом углерода, так что число изомерных алканов из-за появления конфигурационных изомеров еще более увеличивается. Первые четыре алкана имеют тривиальные названия CH_4 – метан C_2H_6 - этан C_3H_8 - пропан C_4H_{10} - бутан. Начиная с C_5 названия гомологов образуются от греческих или латинских числительных и окончания «ан».

C_5H_{12} -н - пентан

$C_{10}H_{22}$ - декан

C_6H_{14} - н - гексан

$C_{12}H_{26}$ - (додекан) -355

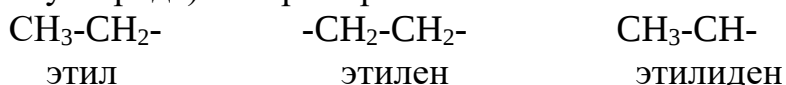
C_7H_{16} - н – гептан

$C_{20}H_{42}$ - (эйкозан) -366319

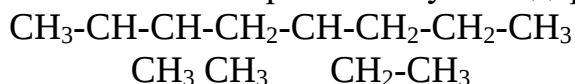
C_8H_{18} - н – октан

C_9H_{20} - нонан

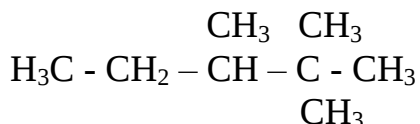
Неразветвленные (нормальные) алканы обозначаются буквой «н» перед названием углерода. Разветвленные алканы рассматриваются как продукты замещения соответствующих неразветвленных углеводородов с возможно более длинной углеродной цепью. Атомы углерода этой цепи от ее начала до конца нумеруются арабскими цифрами так, чтобы атомы углерода, содержащие боковые цепи, получили наименьшие номера. Под боковыми цепями (заместителями) понимают алкильные группы, названия которых производятся от названия алкана с тем же числом атомов углерода с заменой окончания «ан» на «ил». Двухвалентные остатки получают окончание «иден» (две свободные валентности находятся у одного и того же атома углерода). Например:



В соответствии с этими правилами углеводороды:



В зависимости от числа других углеродных атомов, с которыми непосредственно связан рассматриваемый углеродный атом молекулы, различают первичные, вторичные, третичные и четвертичные углеродные атомы:



Первичный вторичный третичный четвертичный

При комнатной температуре первые четыре n- алкана газообразные углеводороды, от C_5 до C_{15} – жидкие, а начиная с C_{17} – твердые.

Природными источниками алканов являются природный газ и нефть. В нефтехимической промышленности алканы получают перегонкой нефти. Сейчас применяют другие, более современные методы получения алканов из нефти и природного газа.

В обычных условиях алканы химически инертны. Они не взаимодействуют с концентрированными серными и азотными кислотами, с концентрированными и расплавленными щелочами, не окисляются перманганатом калия KMnO_4 «хромовой смесью» (бихромат калия, KMnO_4 и концентрированная серная кислота H_2SO_4)

Химическая устойчивость алканов объясняется высокой прочностью σ -связей C-C и C-H, а также их неполярностью т.е. симметричным распределением электронной плотности в межъядерном пространстве. Равномерное распределение электронной плотности связано с небольшим различием электроотрицательности атома углерода в sp^3 - гибридном состоянии (2,5) и атома водорода (2,1)

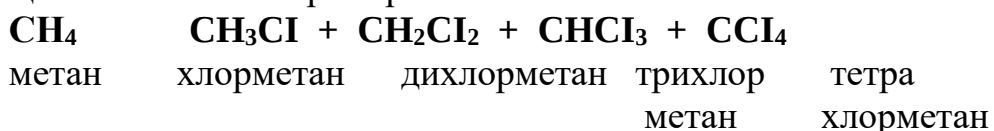
«Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік фармацевтика академиясы» АҚ		АО «Южно-Казахстанская государственная фармацевтическая академия»
Кафедра химии	30 беттің 9беті	
Лекционный комплекс		

Неполярные связи C-C и C-H в алканах не склонны к ионному разрыву, но способны расщепляться гомолитически под действием активных свободных радикалов, которые можно получить тремя путями:

1. термолиз т.е. расщепление ковалентной связи за счет тепловой энергии
2. фотолиз т.е. расщепление связи при УФ-облучении
3. образование радикалов в окислительно-восстановительных процессах.

Поэтому для алканов характерны радикальные реакции, т.е. алканы вступают в реакции, протекающие по механизму радикального замещения, обозначаемого символов SR.

Галогенирование. Алканы очень активно взаимодействуют с фтором, реакции с хлором происходят при освещении. Взаимодействие с бромом осуществляется только при освещении и нагревании. Иод с алканами не реагирует. При взаимодействии алканов с галогенами (хлором и бромом) под действием УФ-излучения или высокой температуры образуется смесь продуктов от моно- до полигалогензамещенных алканов. Общую схему этой реакции покажем на примере метана.



Галогенирование алканов, содержащих первичные, вторичные и третичные атомы углерода, приводит к смесям изомерных продуктов замещения. (Соотношение между ними зависит от условий реакции и природы субстрата и реагента). В субстрате преимущественной радикальной атаке подвергаются третичные, затем вторичные и в последнюю очередь первичные C-H связи.

Окисление алканов. Важный тип радикальных процессов – взаимодействие органических соединений с кислородом. Молекула кислорода представляет собой би- радикал O-O и может реагировать с соединениями, содержащими C-H связи по радикальному механизму с образованием гидропероксидов или продуктов их дальнейших превращений:



Вазелиновое масло - смесь алканов до C₁₅, бесцветная жидкость без запаха и вкуса, используется в медицине и парфюмерии. В технике – основа кислотостойких неокисляющихся смазочных масел.

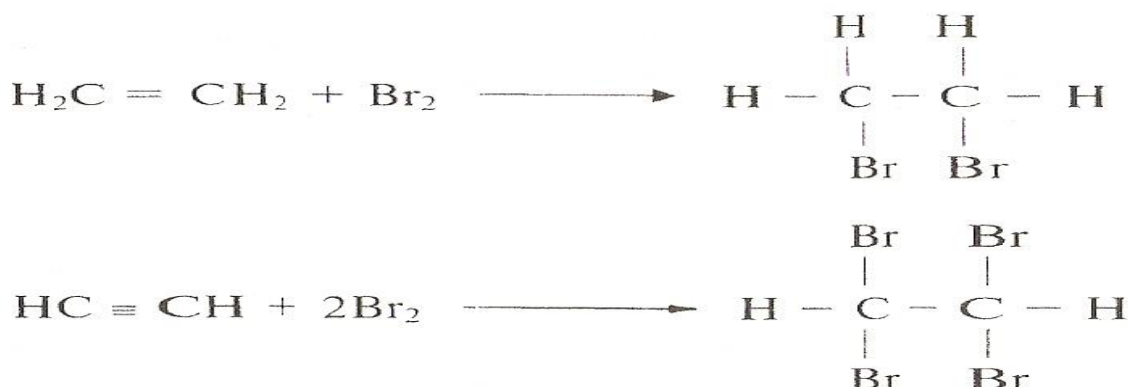
Вазелин – смесь жидких и твердых алканов до C₁₅. В медицине применяется как основа мазей.

Парафин - смесь твердых алканов C₁₈-C₃₅. Белая масса без запаха и вкуса, применяется для пропитки различных материалов (бумага, ткани, древесина) для придания им гидрофобных свойств, т.е. несмачиваемости

водой. В медицине используется для физиотерапевтических процедур (парафинолечение).

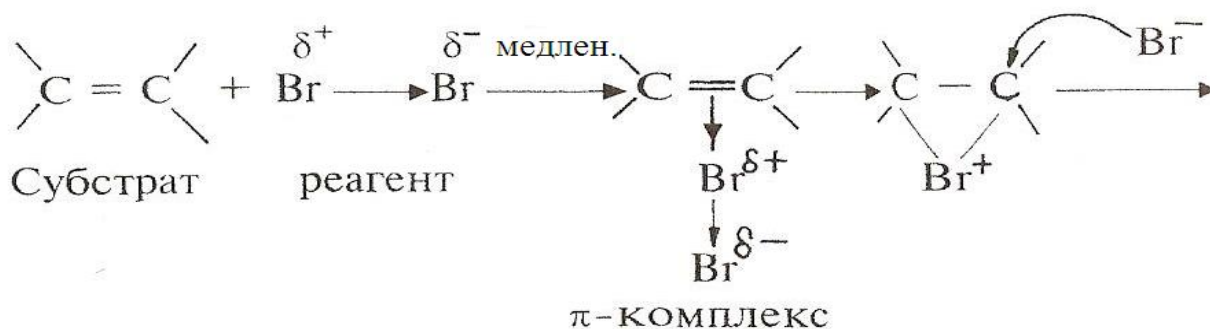
Алкены

Соединения, содержащие двойные или тройные связи, называются ненасыщенными, т.к. атомы, образующие такие связи могут присоединить по одному или соответственно по два заместителя:



Ненасыщенные соединения, содержащие двойную связь $\text{C}=\text{C}$, называются алкены или олефины. Т.к. углерод-углеродная π -связь менее прочна (60 ккал/моль), чем σ -связь (-80 ккал/моль), то атака реагента будет направлена на π -систему.

II. Реакция электрофильного присоединения (АЕ)



Гидратация – роль кислотного катализа

Реакция гидратации алкенов, т.е. присоединение H_2O по двойной связи, имеет большое практическое значение, т.к. лежит в основе промышленного способа получения спиртов из нефтяных фракций ненасыщенных углеводородов. Так получают из этилена этиловый спирт, широко используемый в медицине и фармации.

Взаимодействие алкенов с водой является реакцией электрофильного присоединения. Электрофильное присоединение (АЕ) в ряду алкенов можно рассматривать как кислотно-основное взаимодействие, в котором алкен ведет себя как основание, а реагент как кислота. Целый ряд протонных кислот (кислот Бренстеда) и кислот Льюиса способен присоединиться к алкенам: галогеноводороды (гидрогалогенирование), галогены (галогенирование),

вода (гидратация), серная кислота и др. Свободные галогены являются потенциальными кислотами Льюиса, т.к. они могут быть поляризованы электрофильными реагентами или катализаторами.

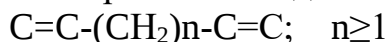
Алкадиендер

Диеновые углеводороды имеют две двойные связи в молекуле, т.е. на четыре атома водорода меньше, чем соответствующие им предельные углеводороды. Общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2} . В зависимости от взаимного расположения двойных связей диеновые углеводороды можно разделить на три основных типа: 1. кумулированные диены – аллен и его гомологи $C=C=C$ $H_2C=C=CH_2$ Аллен.

2. сопряженные (конъюгированные) (связи) диены – дивинил и его гомологи $C=C-C=C$ $H_2C=CH-CH=CH_2$

Дивинил

3. Диены с изолированными двойными связями



Полимеризация. Важной особенностью диеновых углеводородов с сопряженными связями является способность их полимеризоваться в каучукоподобные продукты.

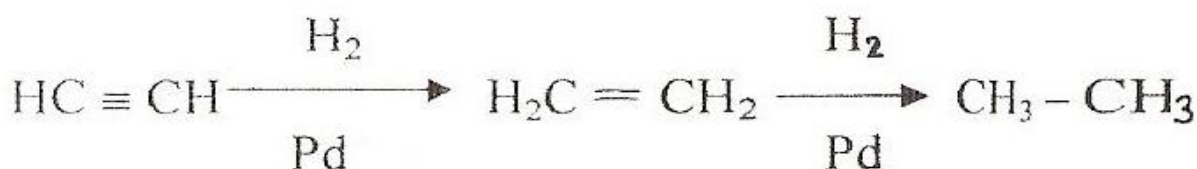
При полимеризации отдельные молекулы мономеров могут соединяться друг с другом в 1,2; в 1,4-положении или одна молекула реагирует в 1,2-, а другая в 1,4- положении:

Алкины

Алкинами называются углеводороды, содержащие тройную связь углерод – углеродную $-C \equiv C-$. Простые алкины характеризуются общей формулой C_nH_{2n-2} . Простейший представитель этого класса – ацетилен C_2H_2 , поэтому алкины называют также «ацетиленами» или замещенными ацетиленами.

Химические свойства

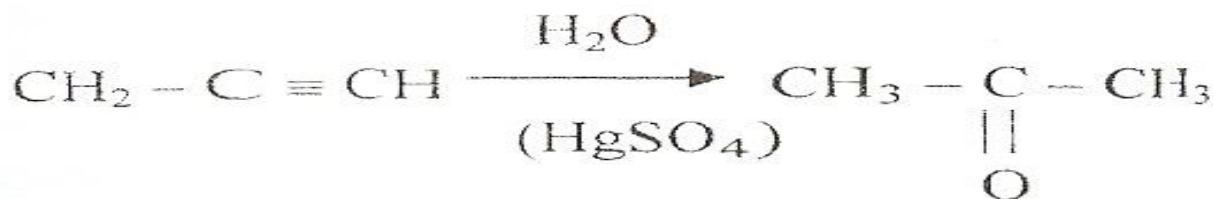
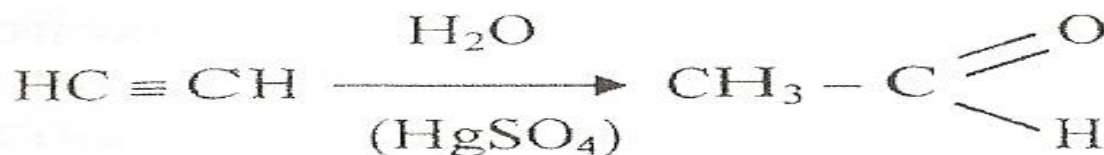
Реакции электрофильного присоединения.



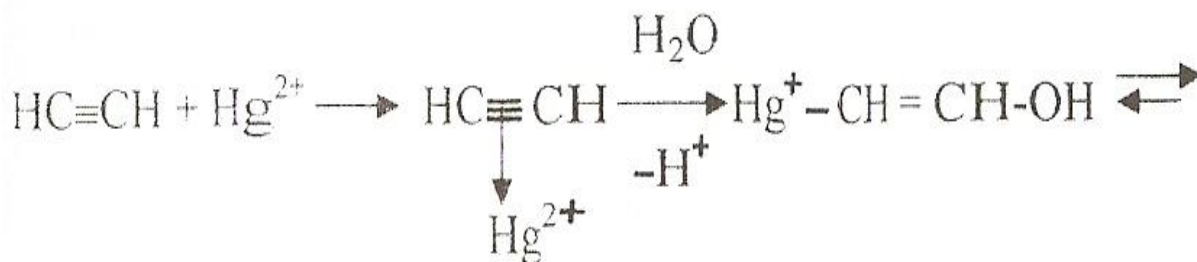
4.Гидратация (реакция Кучерова)

Ацетилены очень легко присоединяют воду и кислоты. Присоединение сильных кислот часто идет без катализаторов, присоединение воды ведут в присутствии сульфата ртути (реакция Кучерова) или над гетерогенными катализаторами.

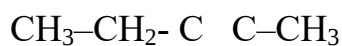
При этом из ацетилена образуется уксусный альдегид, а из других ацетиленовых углеводородов – кетоны.



Первая реакция используется в промышленном синтезе уксусного альдегида из ацетилена. Механизм реакции Кучерова:



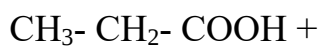
5. Окисление алкинов. Алкины, подобно алкенам, легко окисляются. В качестве окислителей используют перманганат калия в нейтральной и щелочной среде, озон, тетраоксид рутения RuO_4 , диоксид селена SeO_2 и др. При окислении перманганатом калия в щелочной среде или озоном происходит расщепление молекулы алкина по тройной связи и образуются карбоновые кислоты:



пентин -2



уксусная кислота



пропановая кислота

Алкин с концевой тройной связью при окислении в этих условиях образуют карбоновую кислоту и оксид углерода (IV):

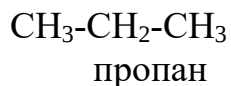
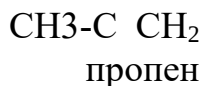
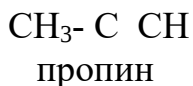


бутин -1



пропановая кислота

Восстановление алкинов. В присутствии катализаторов Pd, Pt или Ni алкины восстанавливаются с образованием алканов. Присоединение водорода осуществляется ступенчато:

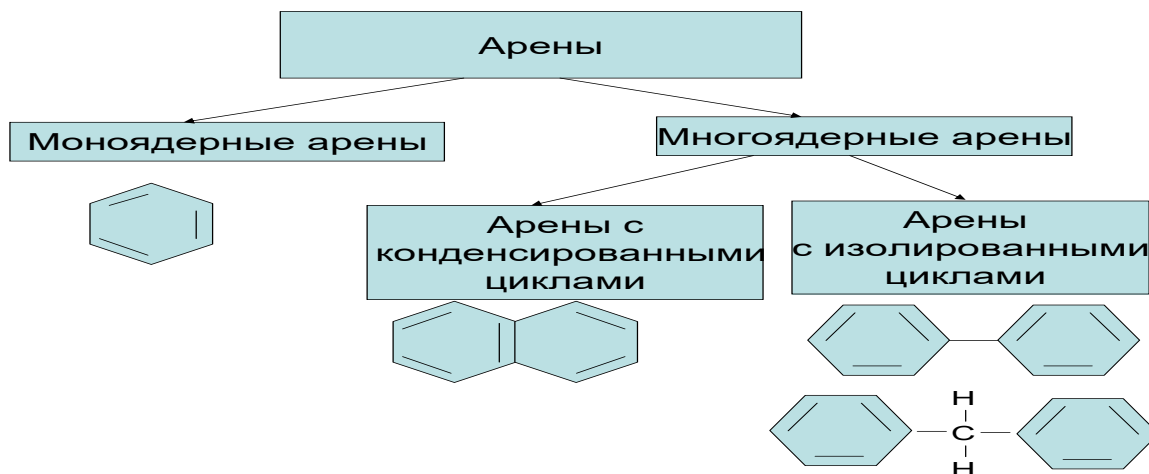


Ароматические углеводороды (арены)

Термины ароматические первоначально применяли для органических соединений, которые или сами имели приятный запах, или же выделялись из природных веществ, обладающих приятным запахом. В дальнейшем это название сохранилось за большой группой органических соединений, проявляющих сходные свойства с бензолом.

К ароматическим углеводородам относятся соединения, молекулы которых содержат одно или несколько бензольных колец. Для них применяют также название **арены**.

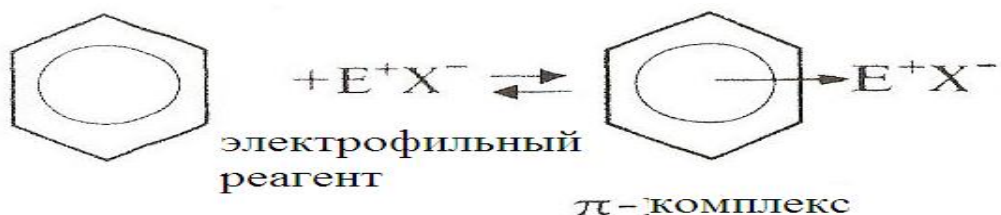
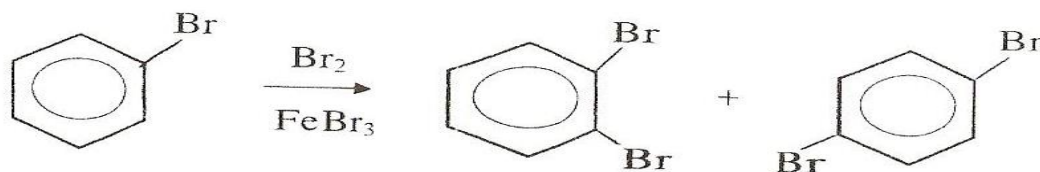
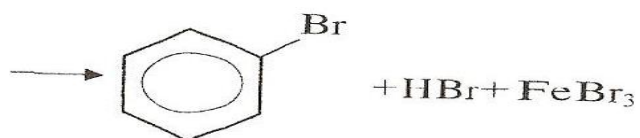
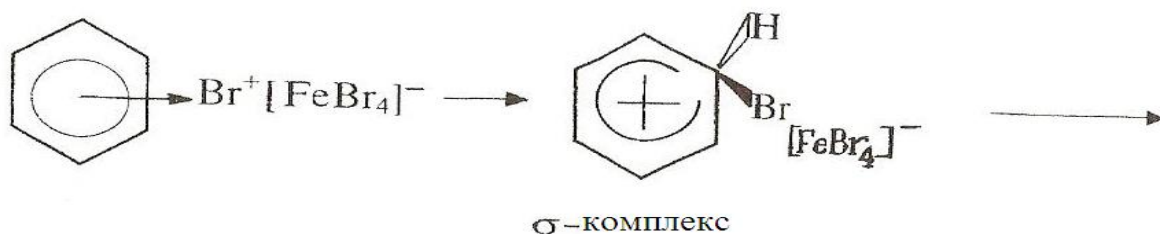
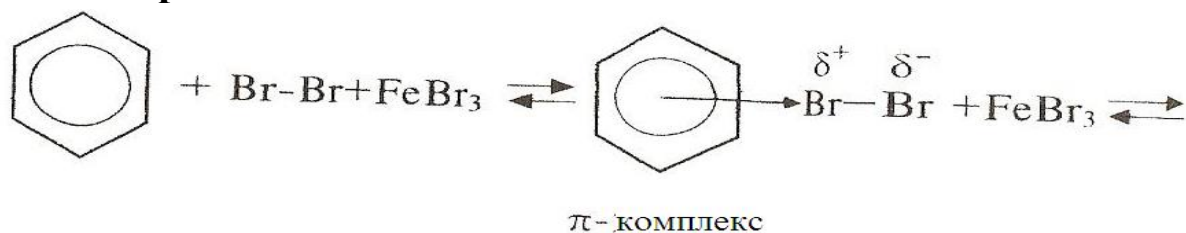
В зависимости от числа бензольных циклов, входящих в состав молекулы, различают одноядерные (моноциклические) и многоядерные (полициклические) арены. Многоядерные арены подразделяются на арены с конденсированными циклами (аннелированные) и изолированными циклами.



Реакции электрофильного замещения (S_E).

Механизм:

При взаимодействии с электрофильными реагентами бензол и его гомологи сначала образуют π -комплекс:

**Галогенирование**

4.Иллюстративный материал: приведен в виде презентации с использованием мультимедиа, а также используются во время лекции таблицы.

5.Литература:

Основная:

1. Патсаев А.К. « Углеводороды», Учебное пособие, Шымкент 2002 , С 64-82.

2. Белобородов В.Л, Зурабян С.Э Лузин А.П., Тюкавкина Н.А. Органическая химия, М., Дрофа , 2004, - С. 171-180.

3. Патсаев А.К, Алиханова Х.Б., Ахметова А.А, Учебно-методическое пособие для лабораторно-практических занятий по органической химии . Учебно-методическое пособие. Шымкент, 2012,-38

Дополнительная:

1. Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков. Биоорганическая химия. Учебник. М. «Дрофа», 2005. –С. 24-45.

2.Березин Б.Д. «Курс современный органической химии, М. Высшая школа. 1999 С 324-326, 341-345, 382-385.

3. Нейланд О.Я « Органическая химия», М. Высшая школа,1990-С 159-176.

Электронный ресурс:

1.Кенжетаева, С.О. Органикалық химияның теориялық негіздері [Электронный ресурс]:оқу құралы. –Электрон.текстовые дан. (89,9МБ).-Қарағанды:[б.и.], 2008.-эл.опт. диск (CD-ROM).

2.[Электронный ресурс]:- лекциясы/ Э.К.Патсаев[ж.б].-Электрон. текстовые дан. (2,55 мб).- Шымкент: Ермак, 2005.

3.Органическая химия. 10-11 кл. [Электронный ресурс] самоучитель. – электрон. Текстовые дан. (525 Мб).-[Б.м.:б.и.], 2003.-1 эл. опт. диск (CD-ROM).- (образовательная химия).

4. Гетероциклические соединения. В 7т.Т. 1- 7 [Электронный ресурс]: монография.-М.: Б.и., 2003.-1о =эл.опт.диск (CD-ROM)

6.Контрольные вопросы:

1. Покажите региоселективность реакции радикального замещения на примере бромирования пропана и 2-метилпропана при облучении УФ-светом.

2. Объясните склонность алкенов к реакциям электрофильного присоединения А_Е, исходя из их электронного и пространственного строения.

3. Напишите реакции галогенирования, гидрогалогенирования, гидратации (в кислой среде) этилена, пропилена, бутена -1, 2 – метилпропена. Опишите механизм каждой из этих реакций.

Лекция №3

1.Тема: Гидроксипроизводные углеводов.

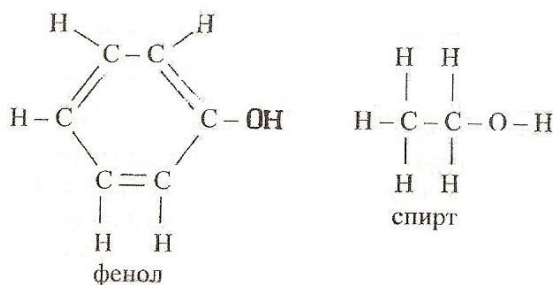
2.Цель: Выработать умение прогнозировать реакционную способность спиртов в конкурентных реакциях нуклеофильного замещения и элиминирования в зависимости от строения субстрата и типа реагента.

План:

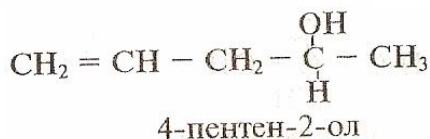
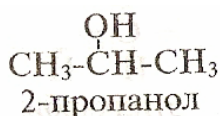
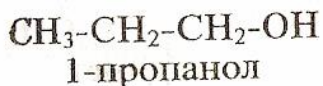
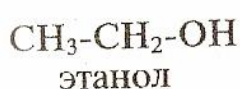
1. Классификация и номенклатура спиртов.
2. Химические свойства спиртов, аминов и простых эфиров
3. Реакции нуклеофильного замещения в спиртах. Межмолекулярная и внутримолекулярная дегидратация.

3.Тезисы лекций

Гидроксильная группа - OH является функциональной группой двух важных классов соединений-фенолов и спиртов. В фенолах она связана с sp^2 -гибридизованным атомом углерода бензольного кольца и это придает ей особые химические свойства. Спирты содержат OH-группу, связанную с sp^3 -гибридизованным атомом углерода. Гидроксильные группы такого типа устойчивы.

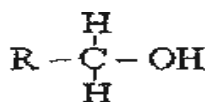
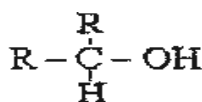
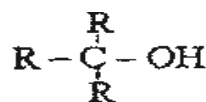


Одноатомные спирты.

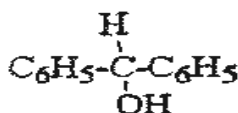
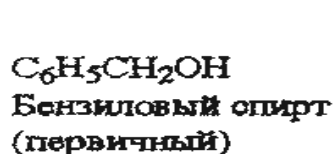
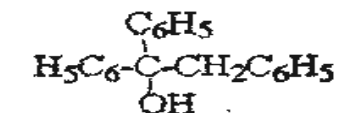


Соединения, в которых у одного атома углерода имеют две OH- группы, т.е. 1,1- диолы (или гем – диолы), находятся в равновесии с карбонильным соединением и водой. Обычно это равновесие сдвинуто в сторону карбонильного соединения, так что гем – диолы не представляют обычно интереса.

Независимо от названий спирты классифицируют по числу атомов водорода, связанных с карбинольным углеродом. Первичный спирт имеет два атома водорода у карбинольного атома углерода, вторичный спирт-один атом водорода и -третичный спирт ни одного. Для удобства метиловый спирт также относят к первичным спиртам.

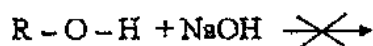
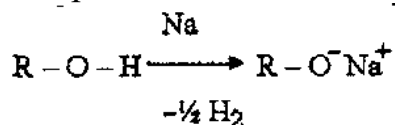
первичный
спиртвторичный
спирт

третичный спирт

бензгидрол
(вторичный)бензилдифенилкар-
(третичный) бинол

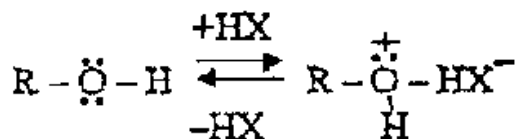
Химические свойства.

Спирты амфотерны. Благодаря полярности *связей* О-Н они могут отщеплять протон, образуя алколяты (алкоксид) -ионы. Спирты более слабые кислоты, чем воды. Из-за -М-эффекта алкильных групп при переходе от первичных к третичным спиртам кислотность падает. Напротив, заместители с -I-эффектом, находящиеся в α-положении к гидроксильной группе, повышают ее кислотность. С сильно электроположительными металлами, такими как натрий, калий, магний или алюминий, спирты реагируют с образованием алколятов (алкоксидов). Например:

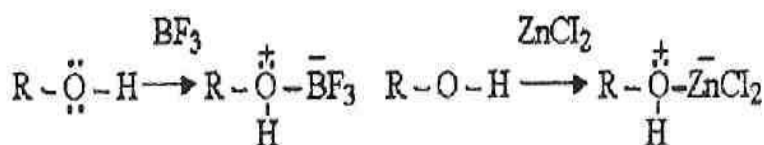


Алколяты представляют собой белые твердые соединения, гидролизующиеся водой.

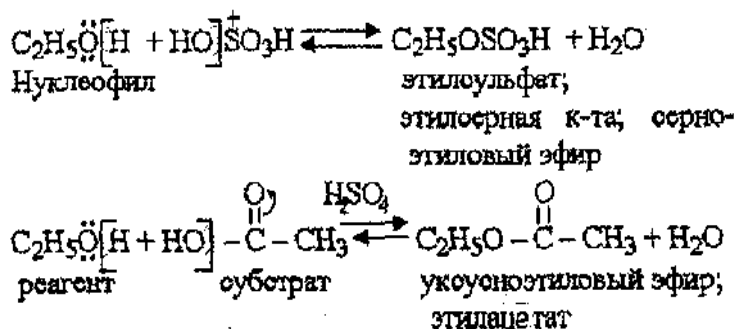
Сильные кислоты способны протонировать спирты с образованием алкилоксониевых солей:



Аналогично реагирует со спиртами кислоты Льюиса, такие как фторид бора или хлорид цинка.



Нуклеофильные свойства спиртов: образование простых и сложных эфиров. Спирты взаимодействуют с минеральными и органическими кислотами с образованием соответствующих сложных эфиров и воды



Межмолекулярная дегидратация спиртов. В присутствии концентрированной H_2SO_4 , безводной H_3PO_4 или таких катализаторов как оксид или фосфат Al из двух молекул спирта отщепляется молекула H_2O , в результате чего получают простые эфиры. В зависимости от структуры и условий проведения процесса реакция может протекать по механизму SN_1 и SN_2 (замещение нуклеофильное мономолекулярное и бимолекулярное).

4.Иллюстративный материал: приведен в виде презентации с использованием мультимедиа, а также используются во время лекции таблицы.

5.Литература:

Основная:

1. А.К. Патсаев “Функциональные производные углеводородов”. Учебное пособие. Шымкент, 2002.,- С. 180-208.
2. В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян, А.П.Лузин, Н.А.Тюкавкина. Органическая химия. Учебник. М. Дрофа, 2004. -С. 514-537.
3. «Руководство к лабораторным занятиям по органической химии» под редакцией Тюкавкиной Н.А. Дрофа. Москва, 2003, -С. 246-250.
4. Патсаев А.К, Алиханова Х.Б., Ахметова А.А, Учебно-методическое пособие для лабораторно-практических занятий по органической химии . Учебно-методическое пособие. Шымкент, 2012,-50-53

Электронный ресурс:

- 1.Кенжетева, С.О. Органикалық химияның теориялық негіздері [Электронный ресурс]:оқу құралы. –Электрон.текстовые дан. (89,9МБ).-Қарағанды:[б.и.], 2008.-эл.опт. диск (CD-ROM).
- 2.[Электронный ресурс]:- лекциясы/ Э.К.Патсаев[ж.б].-Электрон. текстовые дан. (2,55 мб).- Шымкент: Ермек, 2005.
- 3.Органическая химия. 10-11 кл. [Электронный ресурс] самоучитель. – электрон. Текстовые дан. (525 Мб).-[Б.м.:б.и.], 2003.-1 эл. опт. диск (CD-ROM).- (образовательная химия).
4. Гетероциклические соединения. В 7т.Т. 1- 7 [Электронный ресурс]: монография.-М.: Б.и., 2003.-1о =эл.опт.диск (CD-ROM)

6.Контрольные вопросы:

1. Напишите схему реакции дегидратации этилового спирта. По какому механизму протекает эта реакция?
2. Назовите продукт образующийся в результате реакции гидратации этилового спирта
3. Какие соединения получаются при действии этиоксида натрия в спиртовом растворе на 2-хлорпропан и 2- метил-2-хлорпропан? Опишите механизм реакций.
4. Проведите реакцию дегидратации этилового и трет-бутилового спиртов. Объясните механизм.

Лекция №4

1.Тема: Альдегиды и кетоны. Карбоновые кислоты.

2.Цель: Сформировать знания химических свойств карбонилсодержащих соединений для понимания их реакционной способности, обуславливающей протекание ряда реакций в биологических системах.

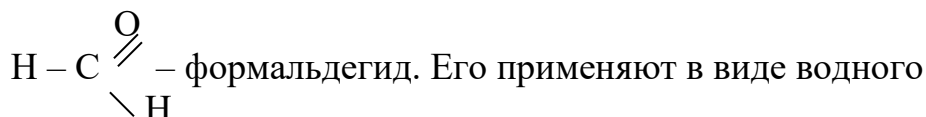
План:

1.Альдегиды. Кетоны. Номенклатура. Изомерия.

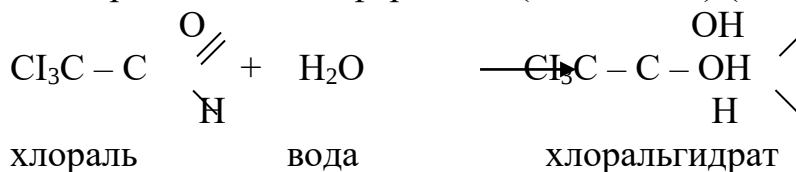
2.Строение оксогруппы.

3.Химические свойства альдегидов и кетонов.Карбоновые кислоты

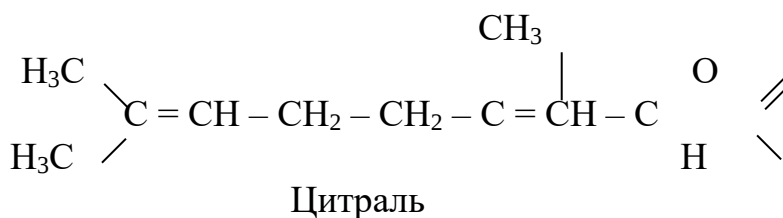
3.Тезисы лекций



раствора, который называют формалин (36,5-37,5%) (антисептин).

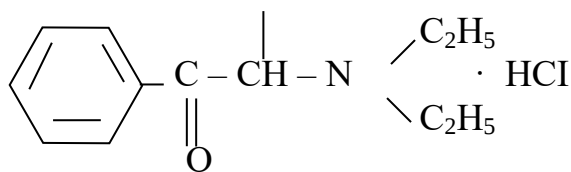


Хлоральгидрат-кристаллическое вещество. Применяют как успокаивающее, снотворное, противосудорожное средство.



Цитраль используется в глазной практике.





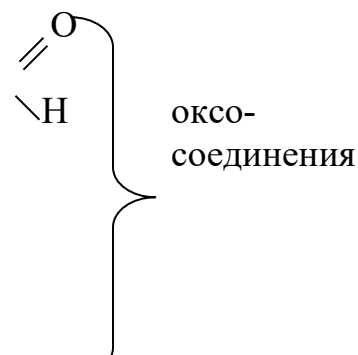
Фепранон

Фепранон-вещество, угнетающее аппетит.

Альдегидами и кетонами (оксосоединениями) называют производные углеводородов, содержащие карбонильную группу (оксогруппу) $C=O$.

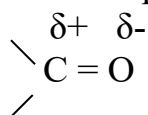
Общая формула для альдегидов $R-C$

Общая формула для кетонов $R-C-R^1$



2. Атомы углерода и кислорода карбонильной группы находятся в состоянии Sp^2 -гибридизации, поэтому карбонильная группа и связанные с ней атомы лежат в одной плоскости. π -Связь образована перекрыванием p_z -орбиталей. Неподеленные пары электронов атома кислорода находятся на Sp^2 -орбиталях, т.е. перпендикулярно p_z -орбиталям и не вступают в сопряжение с π -связью.

π -Связь карбонильной группы из-за различной электроотрицательности связанных атомов сильно поляризована:

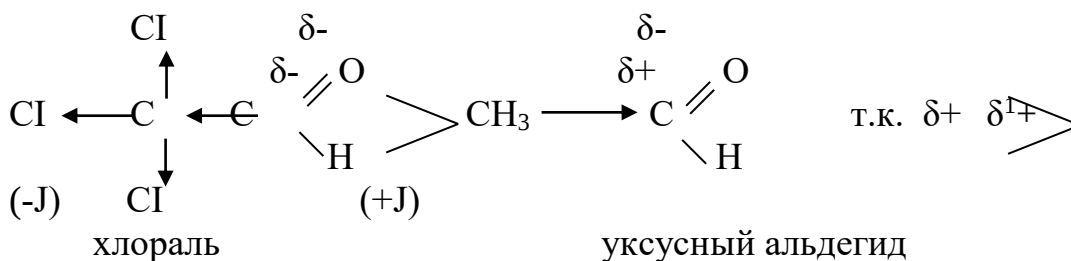


Атом углерода поэтому электрофилен и взаимодействует с нуклеофильным реагентом. Поэтому для оксосоединений характерны реакции нуклеофильного присоединения (A_N), в отличие от алкенов, для которых характерны реакции электрофильного присоединения, обусловленные наличием $C=C$ -связи.

Реакционная способность альдегидов и кетонов зависит от электронных эффектов заместителей и пространственных факторов.

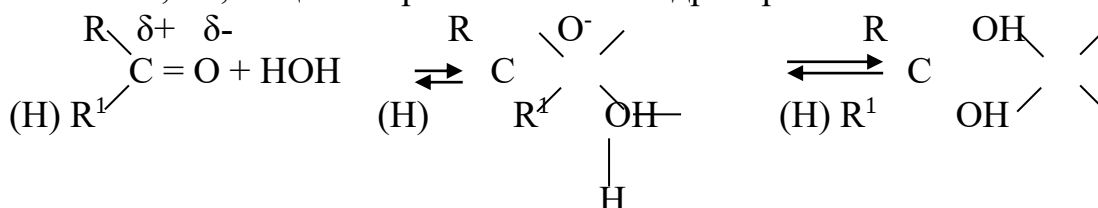
Легкость нуклеофильной атаки определяется величиной частичного положительного заряда δ^+ на карбонильном атоме углерода. Электронодонорные заместители, связанные с карбонильной группой, понижают δ^+ и, следовательно снижают ее реакционную способность. Поэтому альдегиды более реакционноспособны, чем кетоны.

Электроноакцепторные заместители увеличивая положительный заряд, повышают реакционную способность карбонильной группы. Поэтому:

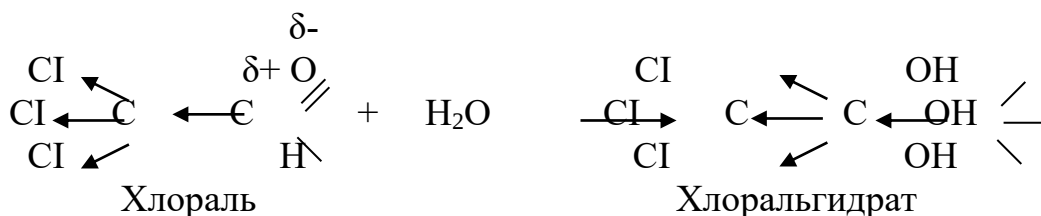


Объемистые заместители затрудняют подход нуклеофила к карбонильному атому углерода, из-за чего снижается реакционная способность карбонильных соединений в реакциях A_N .

Присоединение воды (гидролиз, гидратация) – это обратимая реакция. Степень гидратации альдегида или кетона в водном растворе зависит от их строения. Продукт гидратации обычно выделить не удастся. Например, муравьиный альдегид в водном растворе гидратирован более чем на 99,9%, а ацетон практически не гидратирован.



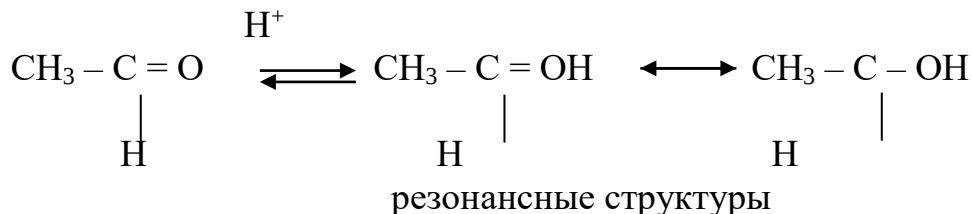
Трихлоруксусный альдегид (хлораль) гидратирован полностью. Это можно объяснить влиянием электроноакцепторной трихлорметильной группы, которая стабилизирует хлоральгидрат и это кристаллическое вещество отщепляет воду только при перегонке в присутствии водоотнимающих средств (H_2SO_4)



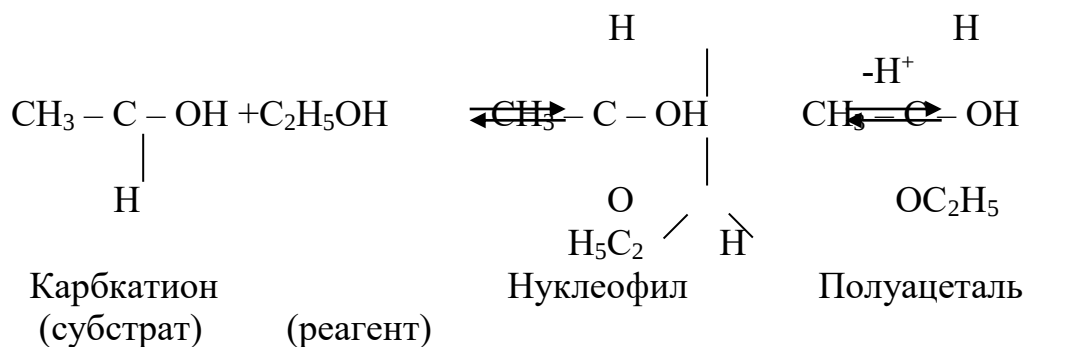
Хлоральгидрат применяется в медицине как успокаивающее и снотворное средство.

Присоединение спирта. Вначале из альдегида и 1 моля спирта путем реакции нуклеофильного присоединения (A_N) образуется полуацеталь. Так как спирт является слабым нуклеофилом, реакцию проводят в

присутствии кислотного катализатора, который активирует альдегид, увеличивая частичный положительный заряд карбонильного атома углерода.

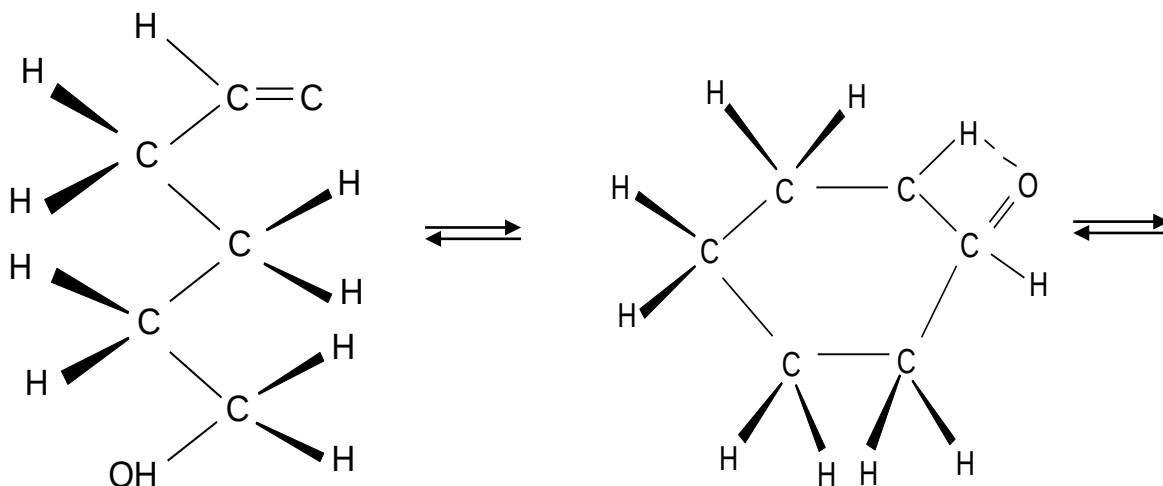


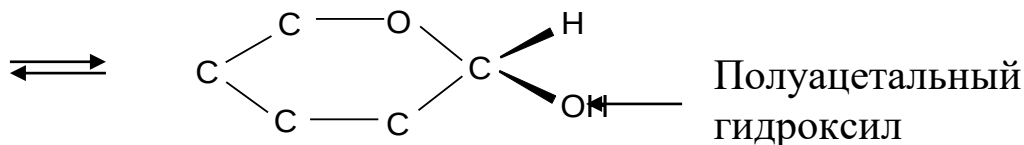
Положительный заряд на атоме углерода говорит об усилении карбонильной активности. Активированный альдегид вступает во взаимодействие со спиртами.



Стабилизация образовавшегося катиона протекает с выбросом протона (катализатора) и превращением в полуацеталь.

Образование полуацетalia особенно легко протекает в случае 1,5- и 1,4-гидроксикарбонильных соединений, содержащих одновременно спиртовую и альдегидную функциональные группы, сближенные в пространстве.

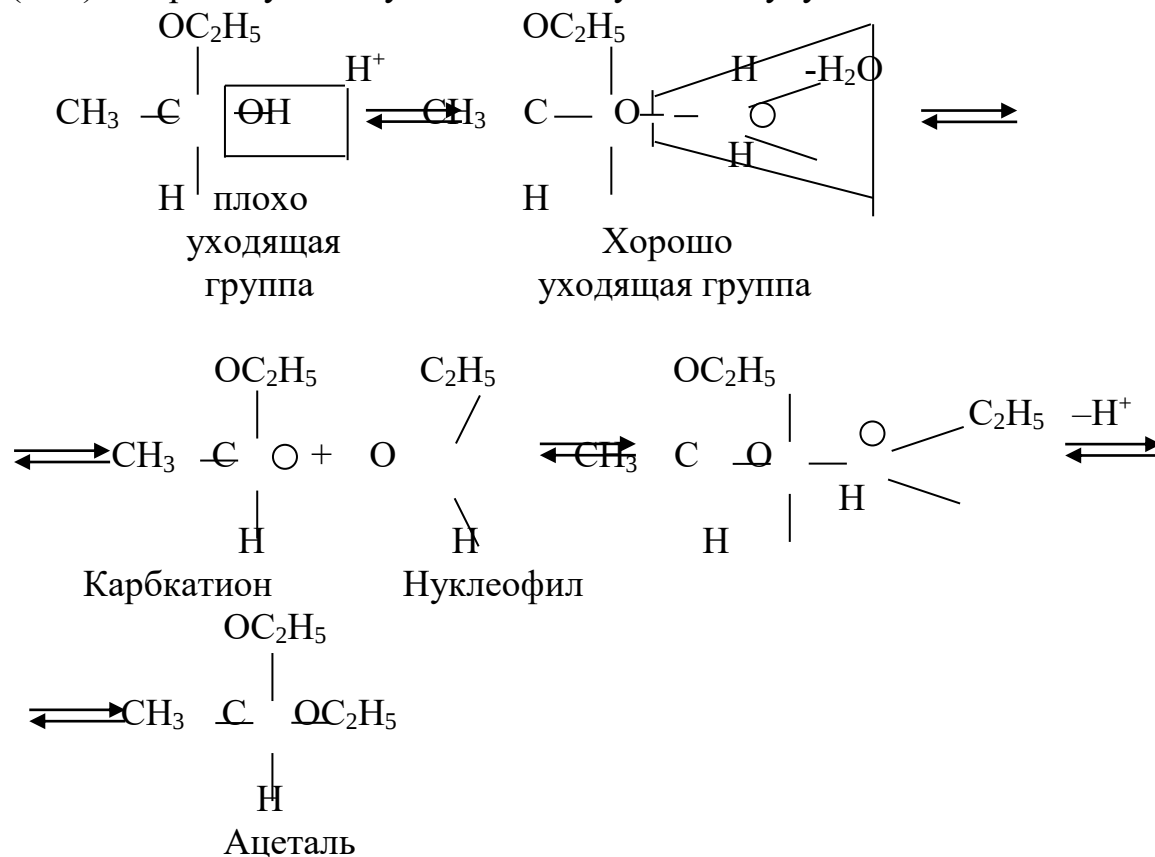


Зигзагообразная
конформацияКлешневидная
конформация

Образование внутренних полуацеталей лежит в основе химии важнейшего класса биологически активных соединений - углеводов.

Превращение полуацетала в ацеталь также происходит в условиях кислотного катализа. Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения (S_N) в отличие от реакции получения полуацетала, где реализуется нуклеофильное присоединение (A_N).

Роль катализатора состоит в превращении плохо уходящей группы (OH^-) в хорошо уходящую и стабильную молекулу воды.



4. Иллюстративный материал: приведен в виде презентации с использованием мультимедиа, а также используются во время лекции таблицы.

5. Литература:

Основная:

1. А.К. Патсаев “Функциональные производные углеводов”. Учебное пособие. Шымкент, 2003.,- С.221-256.

2. В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян, А.П.Лузин, Н.А.Тюкавкина.

Органическая химия. Учебник. М. Дрофа, 2004. -С. 420-453.

3. «Руководство к лабораторным занятиям по органической химии» под редакцией Тюкавкиной Н.А. Дрофа. Москва,1985, -С.265-272.

4. Патсаев А.К, Алиханова Х.Б., Ахметова А.А, Учебно-методическое пособие для лабораторно-практических занятий по органической химии . Учебно-методическое пособие. Шымкент, 2012,-65

Дополнительная:

1.Н. А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков “Биоорганическая химия” Учебник.

Москва, Дрофа, 2005., - С 183-193.

2. «Руководство к лабораторным занятиям по органической химии» под редакцией Тюкавкиной Н.А. Медицина. Москва,1985, -С.92-108.

Электронный ресурс:

1.Кенжетаетаева, С.О. Органикалық химияның теориялық негіздері [Электронный ресурс]:оқу құралы. –Электрон.текстовые дан. (89,9МБ).- Қарағанды:[б.и.], 2008.-эл.опт. диск (CD-ROM).

2.[Электронный ресурс]:- лекциясы/ Э.К.Патсаев[ж.б].-Электрон. текстовые дан. (2,55 мб).- Шымкент: Ермак, 2005.

3.Органическая химия. 10-11 кл. [Электронный ресурс] самоучитель. – электрон. Текстовые дан. (525 Мб).-[Б.м.:б.и.], 2003.-1 эл. опт. диск (CD-ROM).- (образовательная химия).

4. Гетероциклические соединения. В 7т.Т. 1- 7 [Электронный ресурс]: монография.-М.: Б.и., 2003.-1о =эл.опт.диск (CD-ROM)

6.Контрольные вопросы:

1. Сравните электронное строение оксогруппы с С=С связью. Объясните свойства реакции нуклеофильного присоединения A_N оксосоединении.
2. Напишите реакции получения следующих ацеталей через стадию образования полуацеталей. 1,1-диэтоксипропана, 1,1-диметокси-2-метилбутана.
3. Напишите схему гидролиза 1,1-диэтоксипропана. В какой среде происходит реакция?

Лекция №5

1. **Тема:** Реакционная способность гетероциклических соединений

2. **Цель:** Сформировать знания реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду как основу для прогнозирования реакционной способности пятичленных гетероциклов и сравнивать реакционную способность пятичленных гетероциклов во взаимосвязи со степенью их

ароматичности, а также кислотно — основных свойств органических соединений для сравнительной оценки.

3. Тезисы лекций

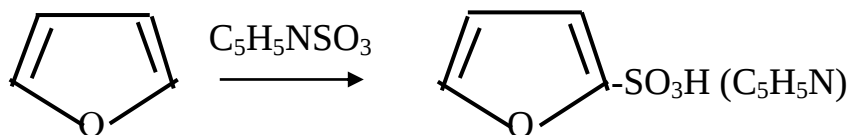
Гетероциклические соединения – это вещества, молекулы которых циклические и содержат в цикле кроме углеродных атомов один или два неуглеродных атома – гетероатом.

Важнейшими пятичленными гетероциклами с одним гетероатомом – фуран (или фурфурол), содержащий кислород, тиофен

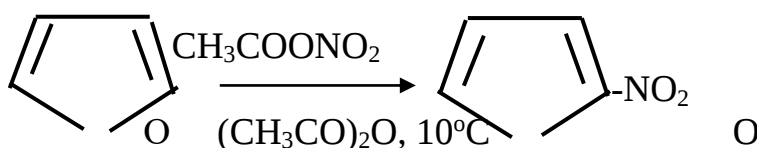
Пятичленные гетероциклы (фуран, тиофен, пиррол) галогенируются, сульфируются и нитруются так же, как и другие ароматические соединения. Они более реакционноспособны, чем бензол, так как являются *π-избыточными системами*. Поэтому для S_E в ряду гетероциклов часто не требуются сильные катализаторы, как для замещения в бензоле.

Пиррол и фуран осмоляются в присутствии протонных кислот, то есть проявляют *ацидофобность* боящиеся кислот.

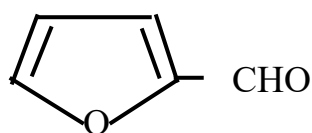
А.П.Терентьев нашел способ сульфирования фурана и подобных ему соединений, действуя на него продуктом присоединения серного ангидрида к пиридину – пиридинсульфотриоксидом $C_5H_5NSO_3$.



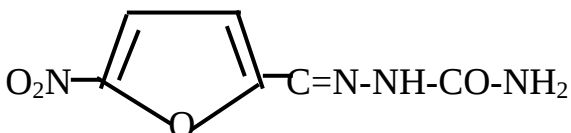
Нитрование ацидофобных соединений проводят в присутствии непротонсодержащих соединений (CH_3COONO_2 - ацетилнитрат).



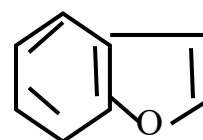
Производные фурана: фурфурол, фурацилин, бензофуран или кумарон.



фурфурол
(α -фуранкарбальдегид)

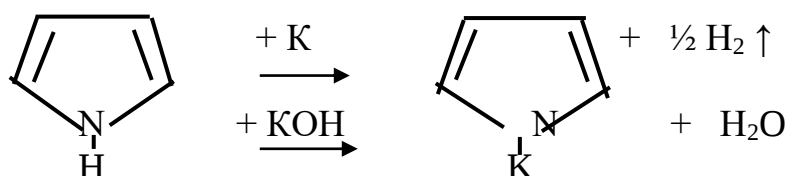


фурацилин
(5-нитро-2-фурфуриден
семикарбазон)



бензофуран
(кумарон)

Пиррол, как и амины обладают основными свойствами. Обладая слабо выраженными основными свойствами, пиррол одновременно имеет слабокислый характер: атом водорода в иминогруппе пиррола (-NH) под влиянием металлического калия или крепкого раствора калия гидроксида замещается калием с образованием твердого пиррол-калия.



Различия стойкости к кислотам, степень легкости S_E , физические свойства, степень ароматичности:

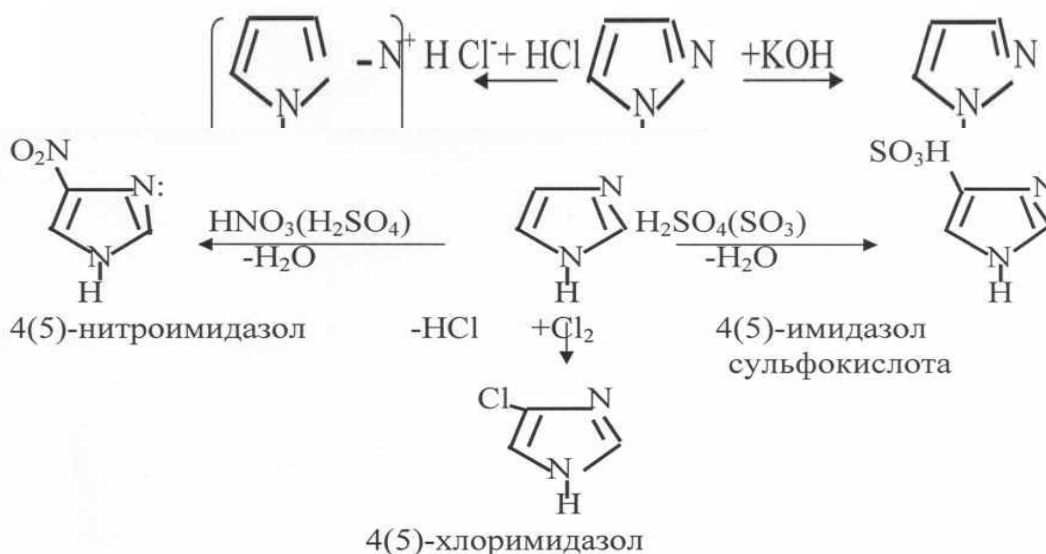
Тиофен – легче чем бензол хлорируется, сульфируется и нитруется в α -положении. Не относится к ацидофобным, он близок по стабильности к бензолу (вклад пары электронов у него больше в ароматический секстет, так как у атома серы поляризуемость выше, чем у кислорода и азота).

Азолы - это пятичленные гетероциклы, у которых оба или хотя бы один гетероатом является атомами азота.

Пиразол и имидазол способны ко всем главным типам ароматических электрофильных замещений - галогенированию, сульфированию, нитрованию (в положении 4, или тоже самое 5).

Кислотно-основные свойства

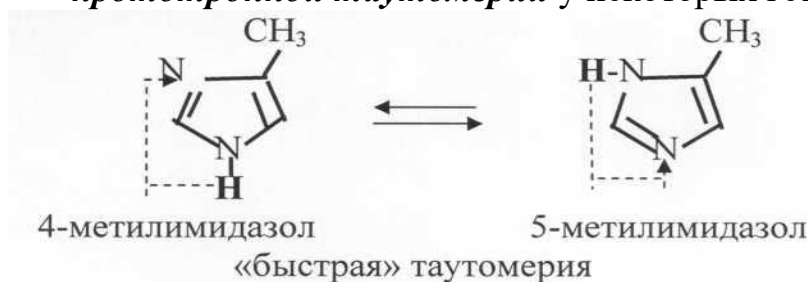
В ряду азолов пиразол и имидазол, кроме основных свойств, проявляют слабокислые свойства, за счет атома водорода NH-группы. Эти соединения амфотерны, так как они образуют соли как с кислотами, так и щелочами.



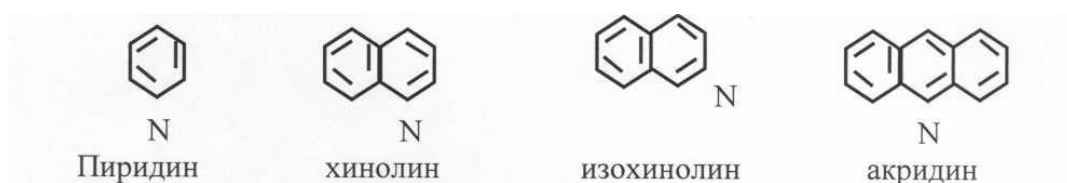
межмолекулярных ассоциатов за счет водородных связей.

Следствием такой ассоциации является быстрый

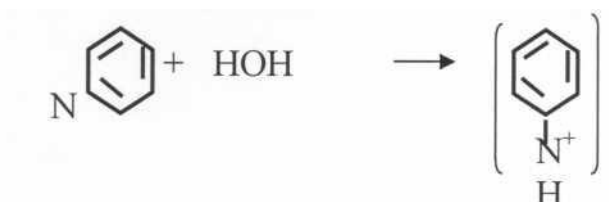
межмолекулярный водородный обмен, который приводит к **прототропной таутомерии** у некоторых гетероциклов.



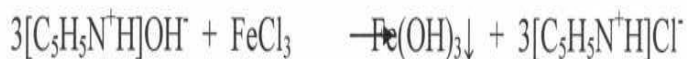
Азины: пиридин, хинолин, изохинолин, акридин.



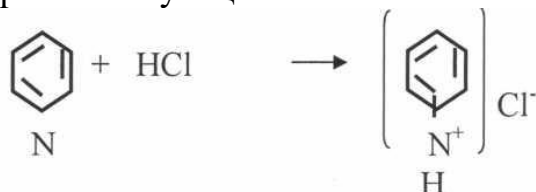
Пиридин обладает основными свойствами, так как содержит атом азота, в известной степени аналогичной азоту аминов. Водные растворы пиридина окрашивают лакмус в синий цвет, так как пиридин, подобно аминам, образует с водой соединение, аналогичное гидроокиси аммония $[^+NH_4]OH^-$:



В связи с этим водные растворы пиридина осаждают из раствора $FeCl_3$ осадок гидроокиси железа.



С сильными минеральными и органическими кислотами пиридин дает хорошо кристаллизующиеся соли:



Реакции окисления

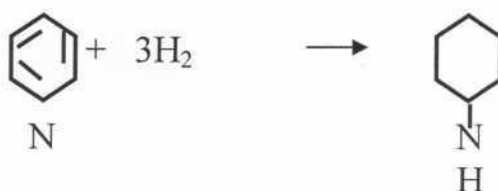
Ядро пиридина столь же стойко, как и ядро бензола. При окислении гомологов пиридина окисляются лишь боковые цепи и получаются пиридинкарбоновые кислоты.

Реакции восстановления

При присоединении двух атомов водорода образуются -
дигидропиридины.

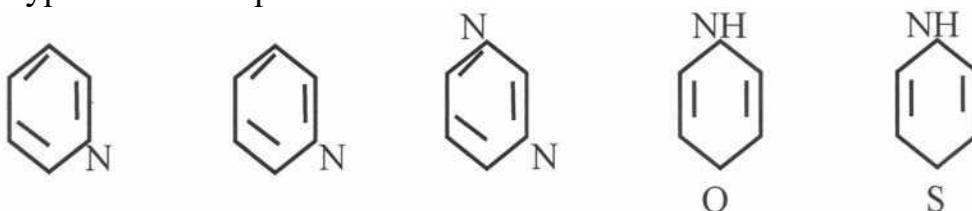
При присоединении четырех атомов водорода -
тетрагидропиридины (пиперидины).

При присоединении шести атомов водорода - гексагидропиридины
(пиперидины).



Азинами называют производные шестичленных циклов с двумя и более гетероатомами, из которых, по крайней мере, один является атомом азота.

Диазины: пиридазин, пиримидин и пиазин. Они являются структурными изомерами.

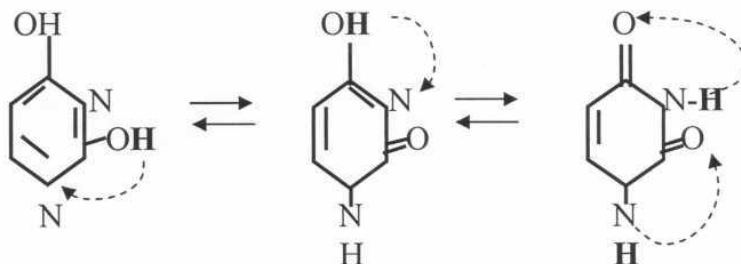


Пиридазин пиримидин пиазин оксазин
тиазин

(1,2-дiazин) (1,3 - diaзин) (1,4-дiazин)

Таутомерия пиримидиновых оснований

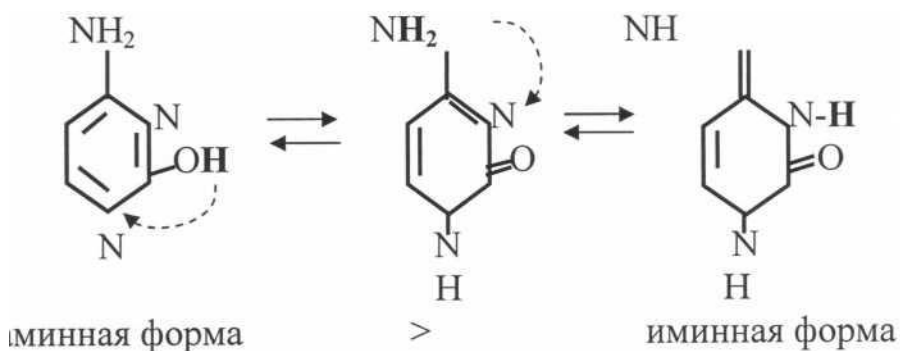
Производные пиримидина: ди-, три- и тетраоксипроизводные пиримидина получены из продуктов гидролиза нуклеиновых кислот.

Урацил (2,6-диоксипиримидин)

Лактимная форма < лактамная форма

Лактим-лактимная таутомерия - миграция атома водорода от кислорода к атому азота.

Цитозин (4-амино-2-гидроксипиримидин)



Для аминопроизводных пиримидина свойственно **аминно-иминная таутомерия**

Барбитуровая кислота - это циклический уреид, образованный остатками мочевины и двухосновной малоновой кислоты.

Барбитал (веронал) - диэтилбарбитуровая кислота, его получают конденсацией мочевины и диэтилового эфира диэтилмалоновой кислоты:

Тиамин или аневрин (витамин В1) - содержит в молекуле ядра пиримидина и тиазола связанные метиленовой группой.

4.Иллюстративный материал: приведены в виде презентации в мультимедии.

5.Литература:

Основная:

1. А.К. Патсаев “Функциональные производные углеводов”. Учебное пособие. Шымкент, 2002.,- С. 312-345
2. В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян, А.П.Лузин, Н.А.Тюкавкина. Органическая химия. Учебник. М. Дрофа, 2004. -С 259-271.
3. «Руководство к лабораторным занятиям по органической химии» под редакцией Тюкавкиной Н.А. Медицина. Москва, 2003, -С.273-287.
4. Патсаев А.К, Алиханова Х.Б., Ахметова А.А, Учебно-методическое пособие для лабораторно-практических занятий по органической химии . Учебно-методическое пособие. Шымкент, 2012,-74-77

Дополнительная:

1. Н. А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков “Биоорганическая химия” Учебник. Москва, Дрофа, 2005., - С 198-201.

«Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік фармацевтика академиясы» АҚ		АО «Южно-Казахстанская государственная фармацевтическая академия»
Кафедра химии	30 беттің 30беті	
Лекционный комплекс		

2. А. М. Ким “Органическая химия”. Учебное пособие. Новосибирск, 2002.,- С. 128-138.

Электронный ресурс:

1. Кенжетева, С.О. Органикалық химияның теориялық негіздері [Электронный ресурс]: оқу құралы. – Электрон. текстовые дан. (89,9 МБ). – Қарағанды: [б.и.], 2008. – эл. опт. диск (CD-ROM).
2. [Электронный ресурс]: – лекциясы/ Э.К. Патсаев [ж.б.]. – Электрон. текстовые дан. (2,55 мб). – Шымкент: Ермак, 2005.
3. Органическая химия. 10-11 кл. [Электронный ресурс] самоучитель. – электрон. Текстовые дан. (525 Мб). – [Б.м.: б.и.], 2003. – 1 эл. опт. диск (CD-ROM). – (образовательная химия).
4. Гетероциклические соединения. В 7 т. Т. 1-7 [Электронный ресурс]: монография. – М.: Б.и., 2003. – 10 эл. опт. диск (CD-ROM)

6. Контрольные вопросы:

1. Расположите следующие соединения в порядке уменьшения основности: а) пиридазина; б) пиримидина; в) пиразина;
2. Расположите в порядке увеличения реакционной способности в реакциях электрофильного замещения: бензол, пиримидин, пиридин, хинолин.
3. Приведите схему синтеза барбитуровой кислоты.