

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М.
Сеченова Министерства здравоохранения Российской Федерации
(Сеченовский Университет)

Институт Фармации им. А.П. Нелюбина
Кафедра фармацевтической и токсикологической химии им. А.П. Арзамасцева

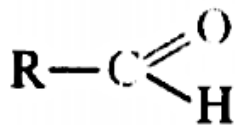
Методические рекомендации по дисциплине:

Органическая химия

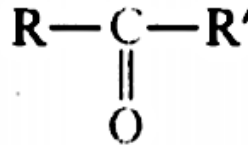
основная профессиональная образовательная программа среднего
профессионального образования – программа СПО

33.02.01 Фармация

АЛЬДЕГИДАМИ называются соединения, в которых карбонильная группа соединена с углеводородным радикалом и атомом водорода, а **КЕТОНАМИ** карбонильные соединения с двумя углеводородными радикалами.



альдегиды



кетоны

- низшие алифатические альдегиды и кетоны (кроме формальдегида) - подвижные жидкости;
- формальдегид, ацетальдегид, ацетон – хорошо растворимы в воде за счет образования водородных связей или гидратных форм;
- по мере удлинения углеродной цепи растворимость в воде снижается.

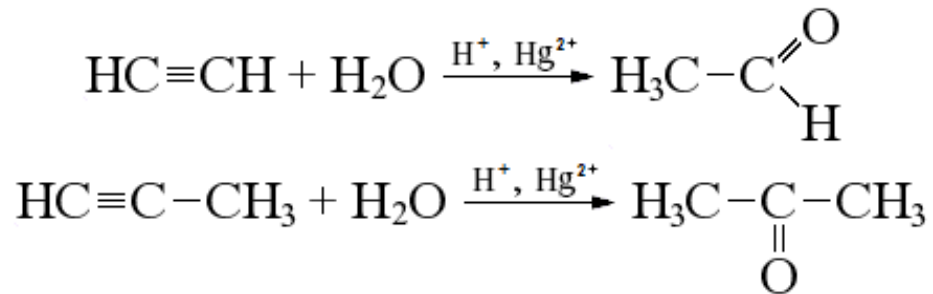
Для альдегидов характерна **структурная** изомерия:

- углеродного скелета;
- межклассовая.

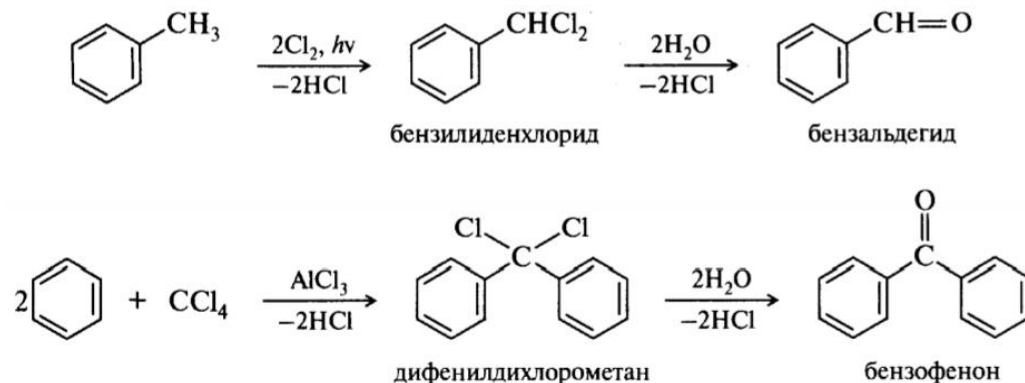
Для кетонов характерна **структурная** изомерия:

- углеродного скелета;
- положения карбонильной группы;
- межклассовая.

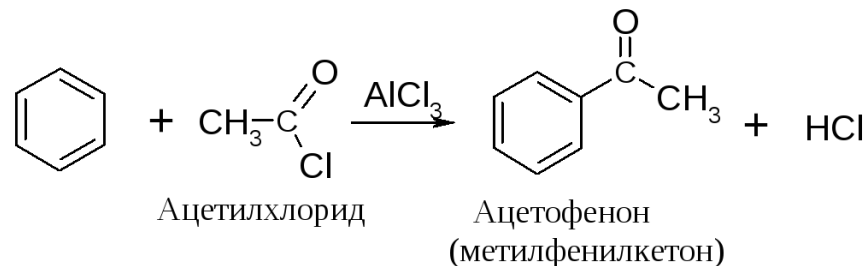
1. Гидратация алкинов (р-ция Кучерова):



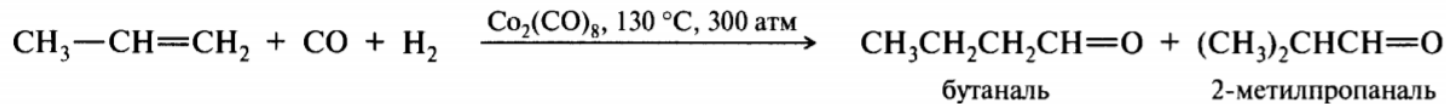
2. Гидролиз гем-дигалогенпроизводных углеводородов:



3. Ацилирование аренов:



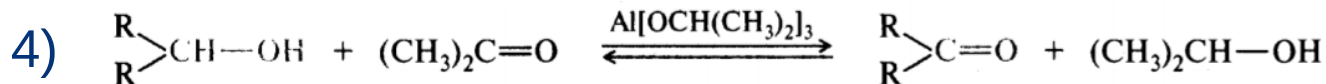
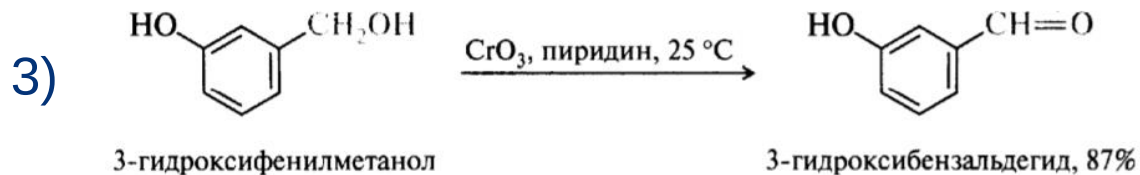
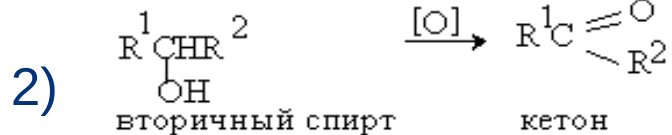
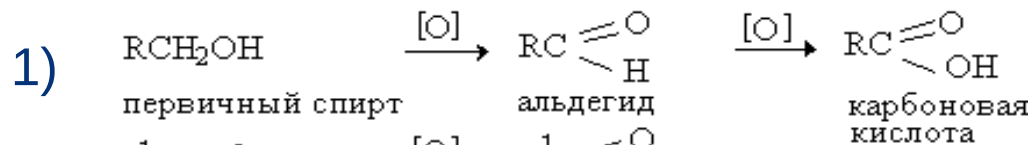
4. Гидроформилирование алкенов (оксосинтез):



5. Окисление гомологов аренов:

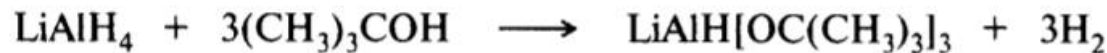


6. Окисление спиртов:

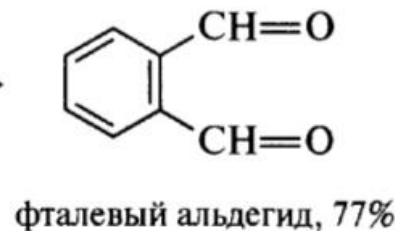
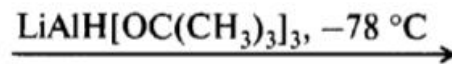


окисление поOppenauerу

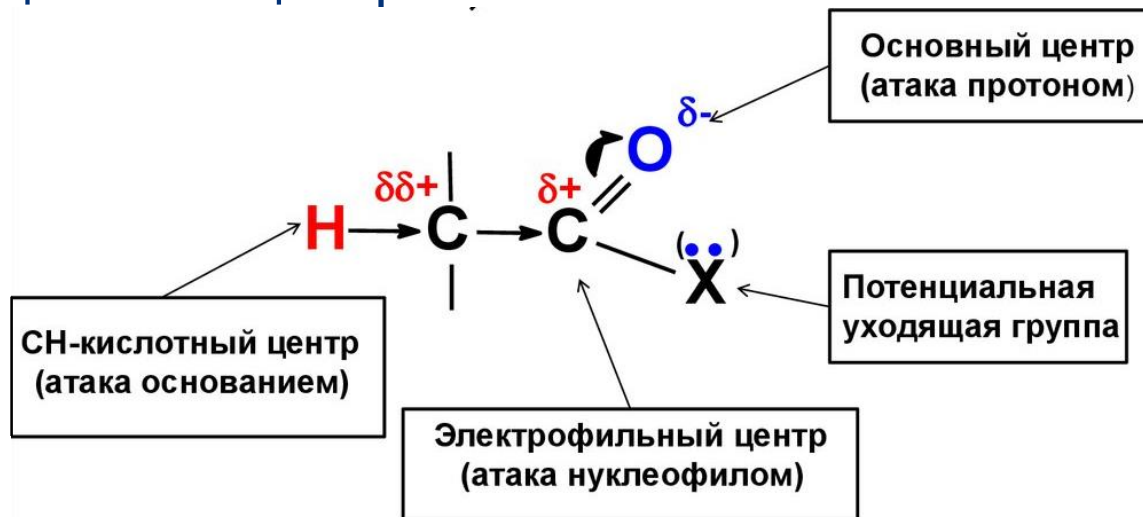
7. Восстановление функциональных производных карбоновых кислот:



трис(*трет*-бутокси)-
гидроалюминат лития

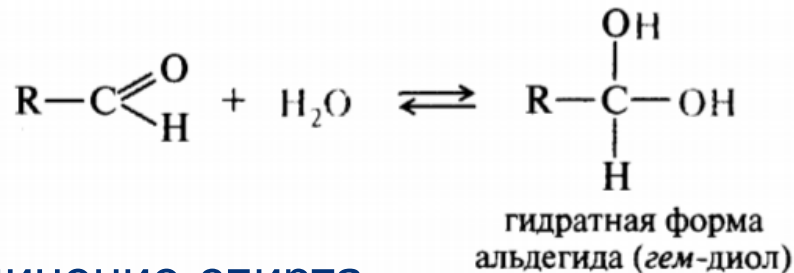


- связь $C=O$ высокополярна;
- в молекулах альдегидов и кетонов имеется несколько реакционных центров:

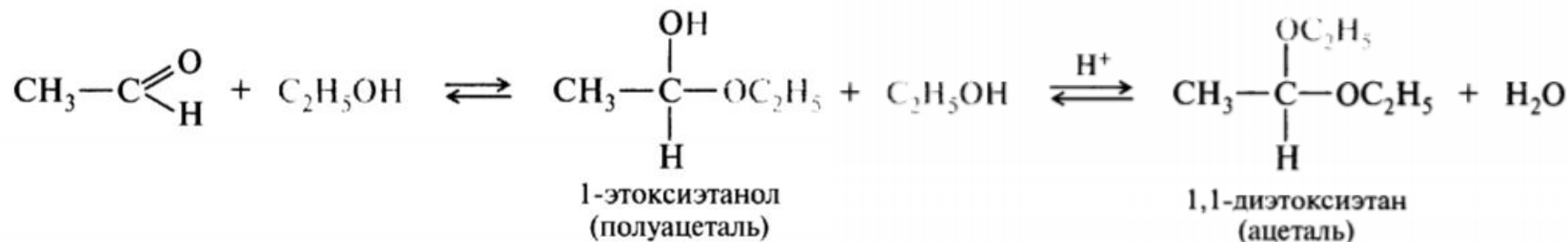


1. Реакции нуклеофильного присоединения (An):

- присоединение воды

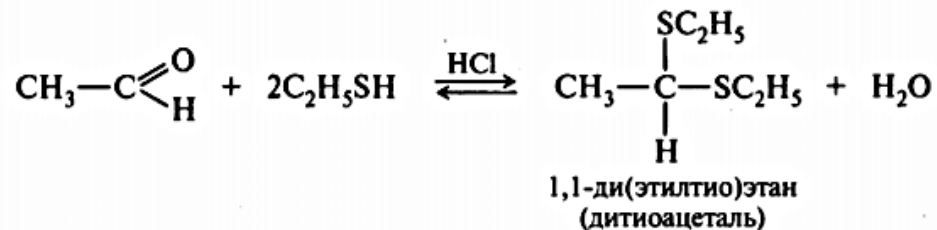


- присоединение спирта

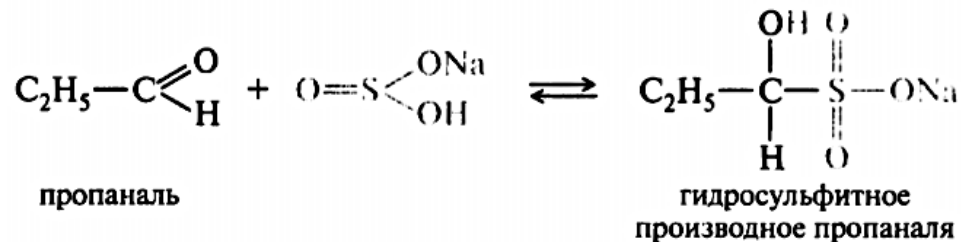


1. Реакции нуклеофильного присоединения (An):

- присоединение тиолов

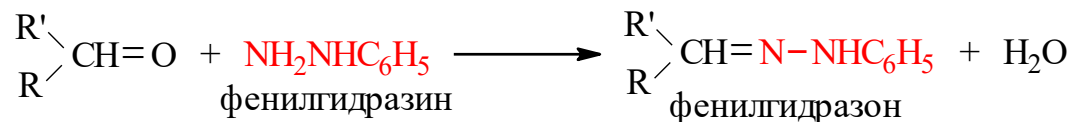
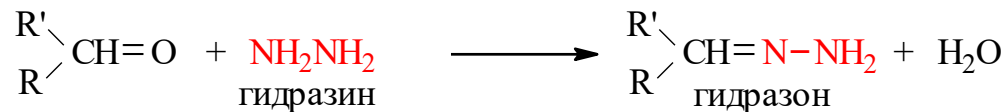
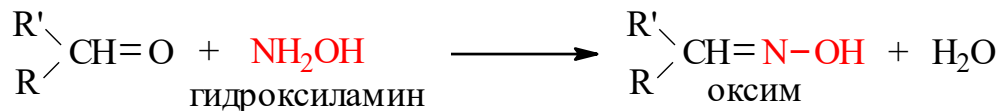
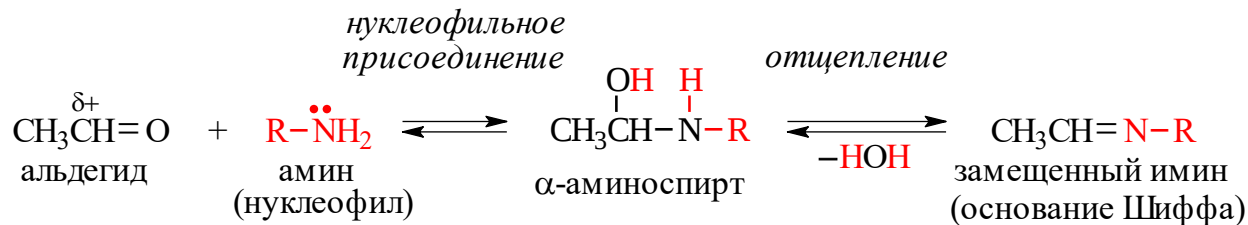


- взаимодействие с гидросульфитом натрия



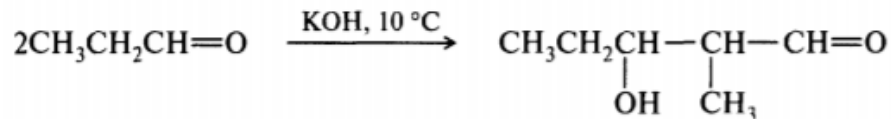
1. Реакции нуклеофильного присоединения (An):

- присоединение азотсодержащих нуклеофилов

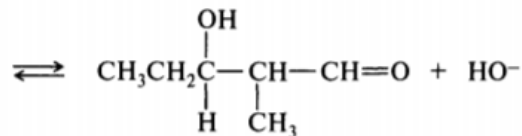
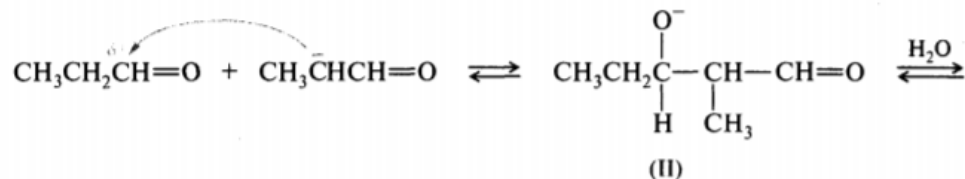
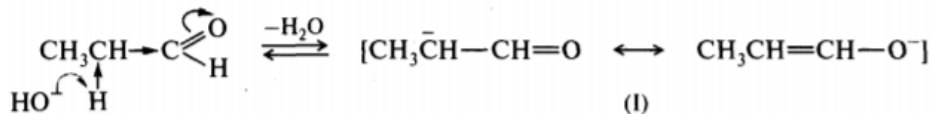


1. Реакции нуклеофильного присоединения (An):

- альдольная конденсация

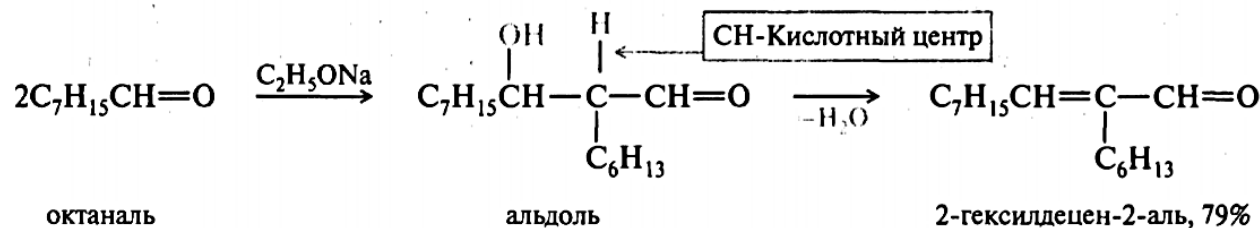


3-гидрокси-2-метилпентаналь, 60%

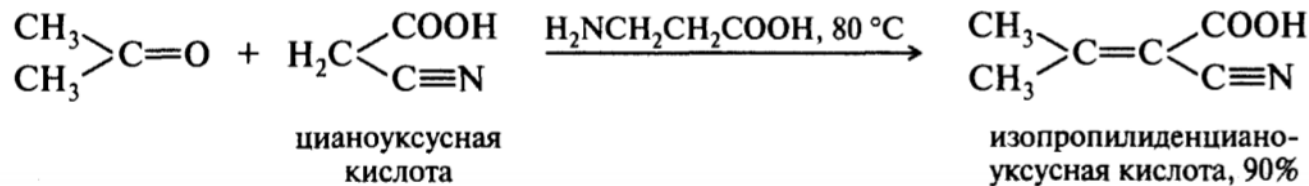


1. Реакции нуклеофильного присоединения (An):

- кротоновая конденсация

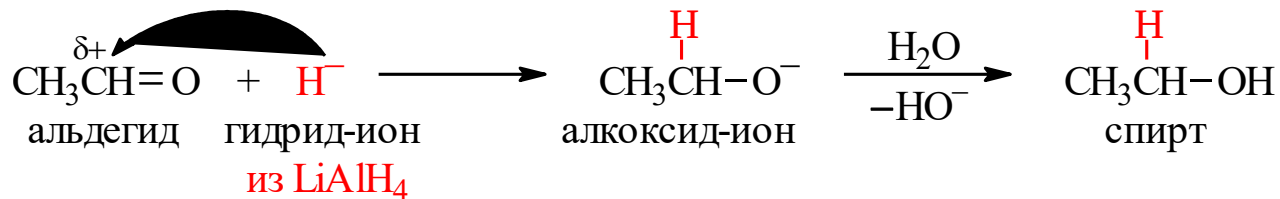


- конденсация с сильными CH-кислотами

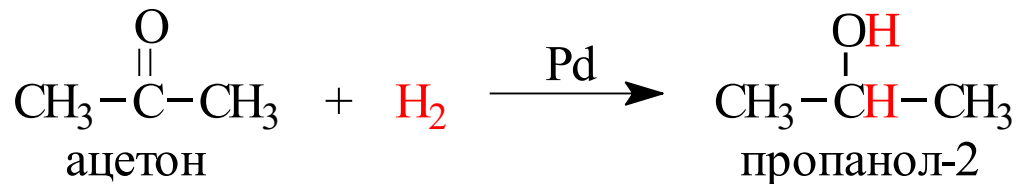


2. Восстановление:

- гидридами металлов

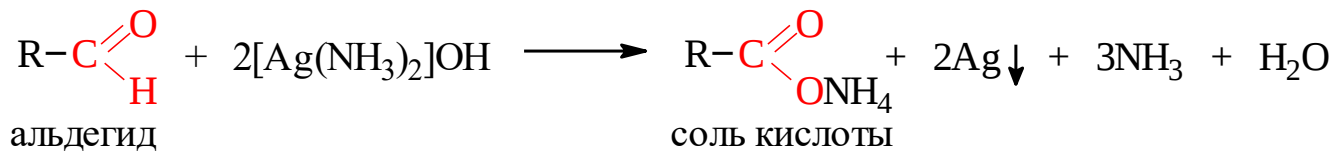


- каталитическое гидрирование

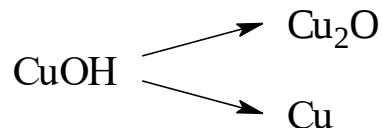
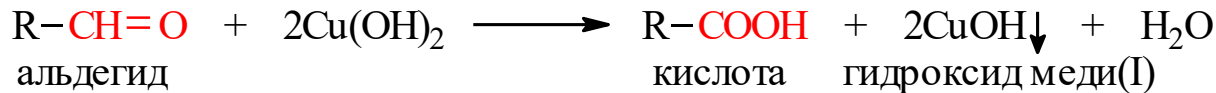


3. Окисление:

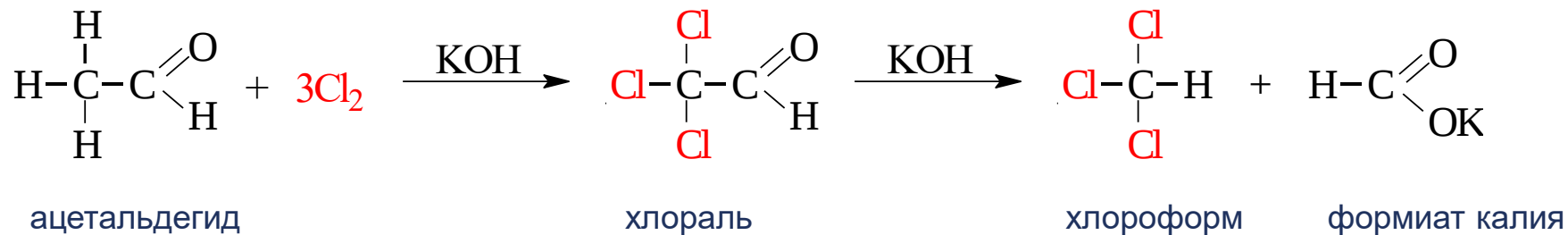
- р-ция серебряного зеркала (с р-вом Толленса)



- р-ция с р-вом Фелинга (комплекс $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с винной кислотой)



4. Галоформная реакция:





СЕЧЕНОВСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
НАУК О ЖИЗНИ

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Москва, 2020

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ – класс органических соединений, молекулы которых содержат одну или несколько функциональных карбоксильных групп -COOH .

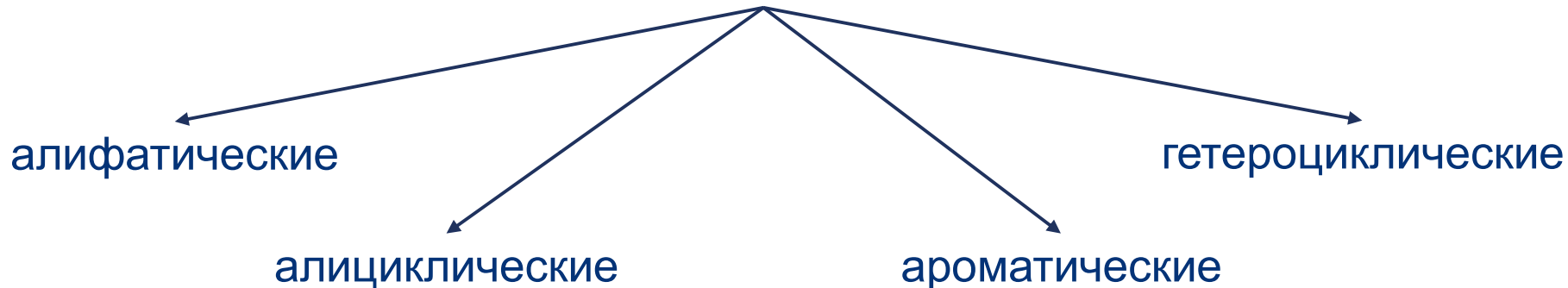
По мере увеличения гидрофобной углеводородной части молекулы растворимость в воде падает. Муравьиная, уксусная, пропионовая кислоты – смешиваются с водой в любых соотношениях.

Ароматические карбоновые кислоты плохо растворимы в воде и значительно лучше – в этаноле.

ПО ЧИСЛУ КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП

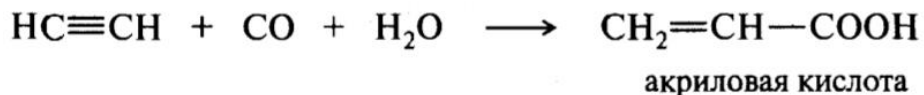
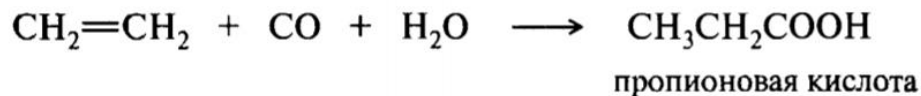


ПО СТРОЕНИЮ УГЛЕВОДОРОДНОГО РАДИКАЛА

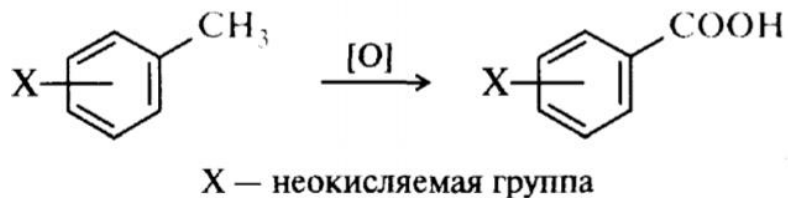


Для карбоновых кислот характерна **структурная** изомерия (углеродного скелета; межклассовая) и **пространственная** изомерия (цис-транс изомерия – для непредельных кислот; оптическая – для кислот с асимметрическим атомом С)

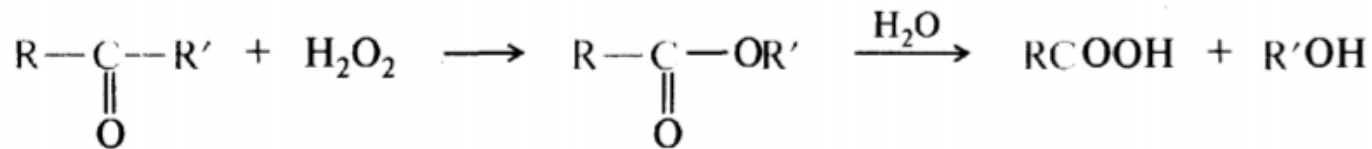
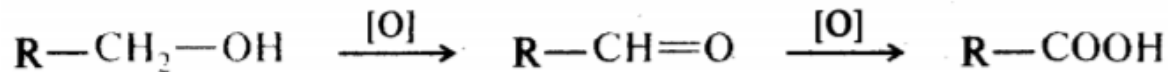
1. Гидрокарбонилирование алкенов и алкинов (150 атм, 250-300°C, тетракарбонил лития $Li(CO)_4$)



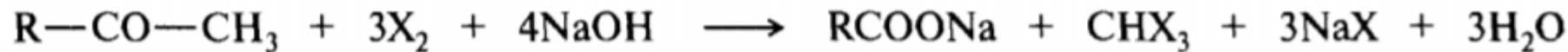
2. Окисление гомологов аренов



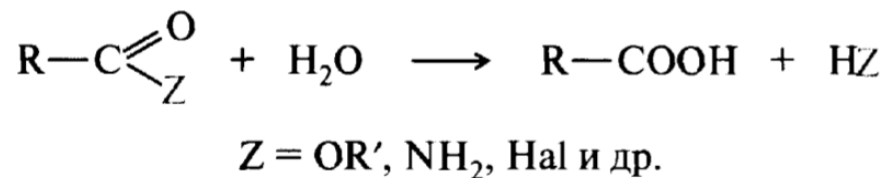
3. Окисление первичных спиртов, альдегидов и кетонов



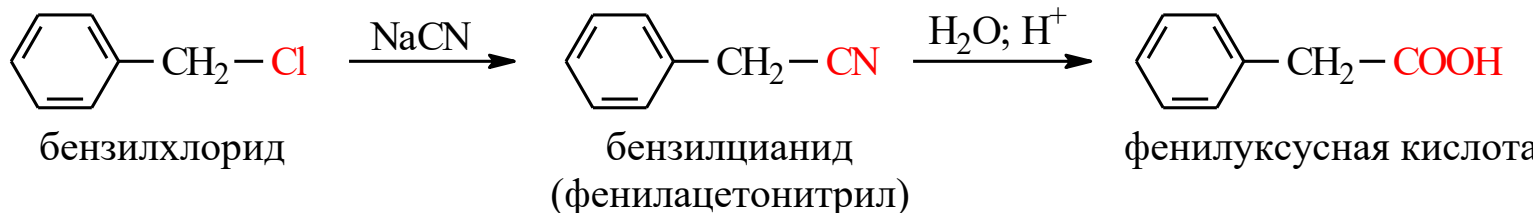
4. Галоформное расщепление метилкетонов



5. Гидролиз функциональных производных карбоновых кислот

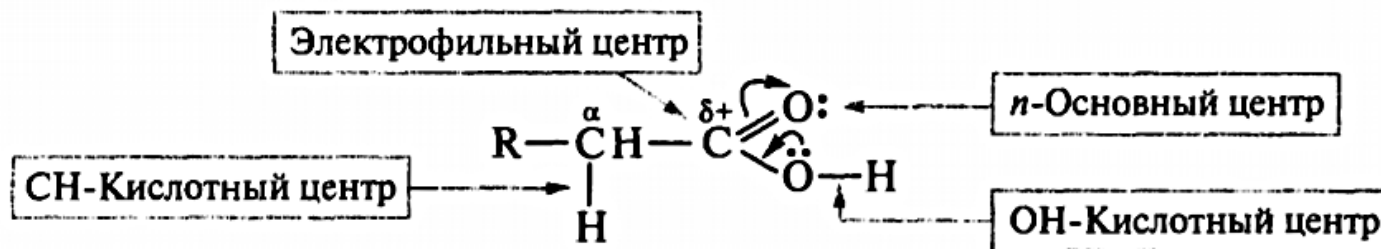
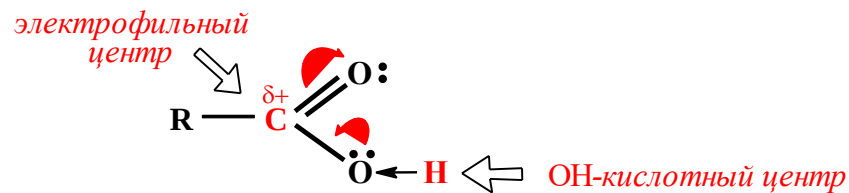
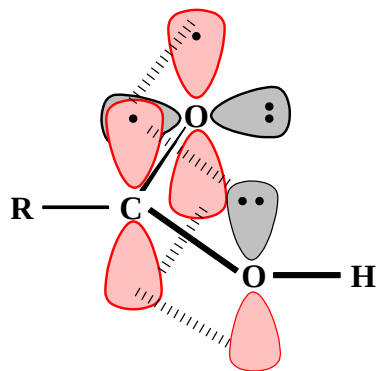


6. Гидролиз нитрилов*



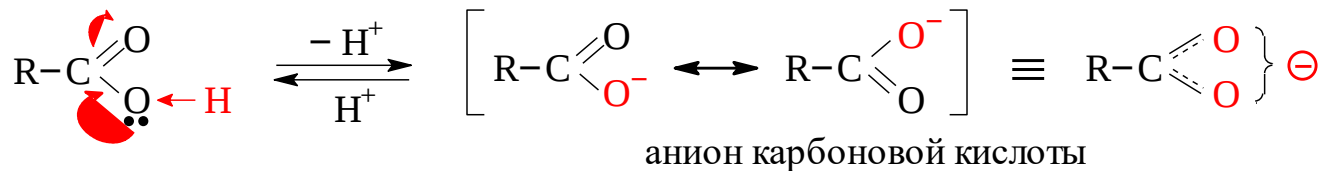
Внутри карбоксильной группы **имеется p, π -сопряжение**, следовательно:

- **усиливаются** кислотные свойства ОН-группы по сравнению со спиртами и фенолами;
- **снижается** способность карбонильной группы взаимодействовать с нуклеофилами по сравнению с альдегидами и кетонами.

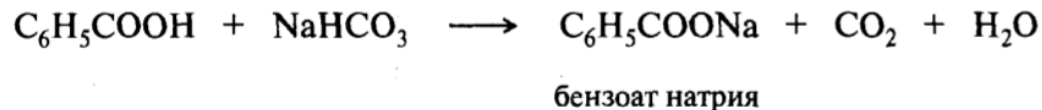
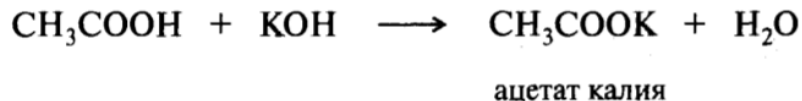


1. Кислотные свойства

- диссоциация: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}-\text{O}^+\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$
уксусная кислота ацетат-ион ион гидроксония

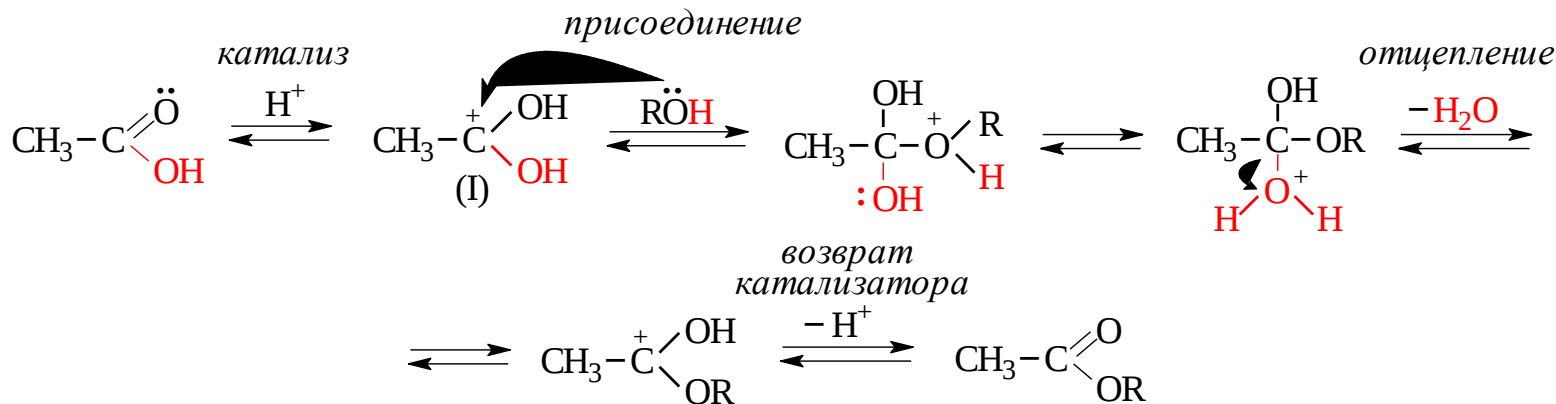
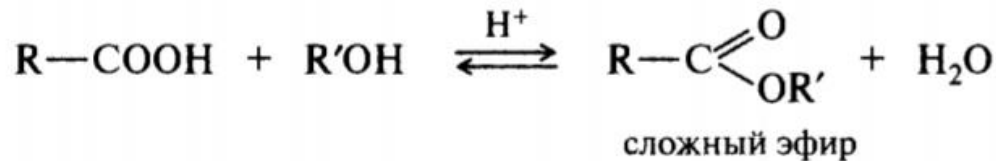


- реакции нейтрализации



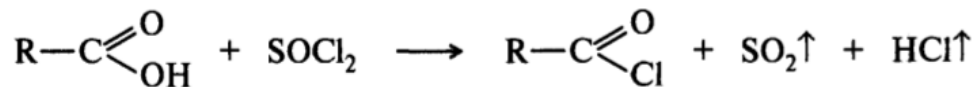
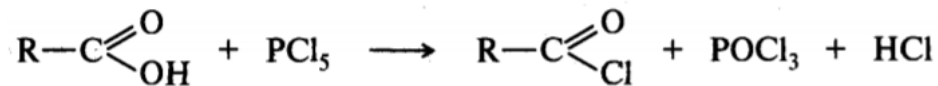
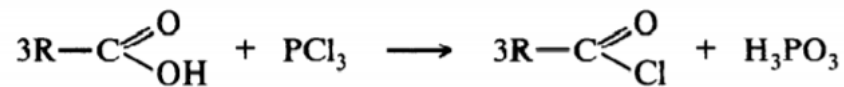
2. Реакции нуклеофильного замещения

- образование сложных эфиров (этерификация)

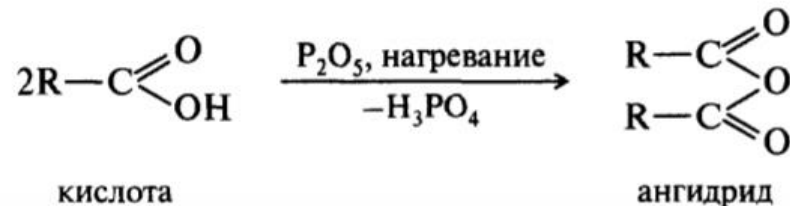


2. Реакции нуклеофильного замещения

- образование галогенангидридов

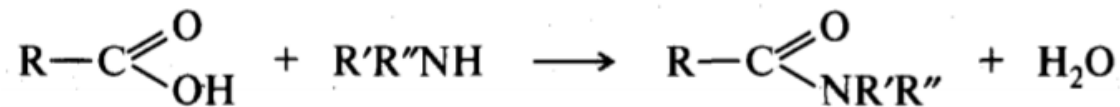
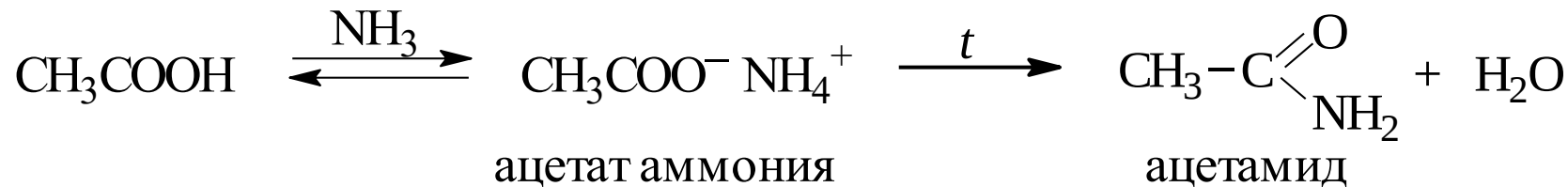


- образование ангидридов

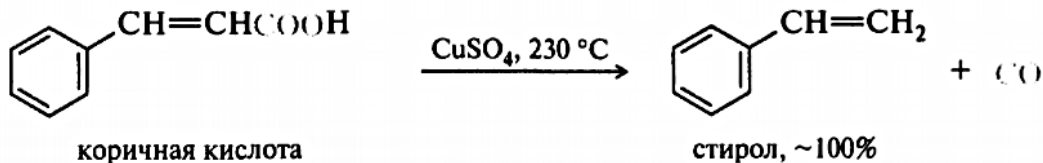
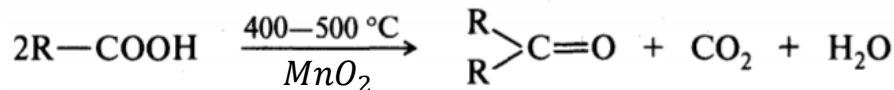
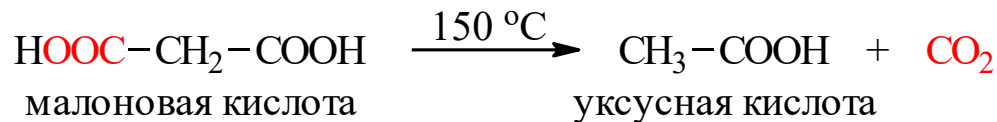
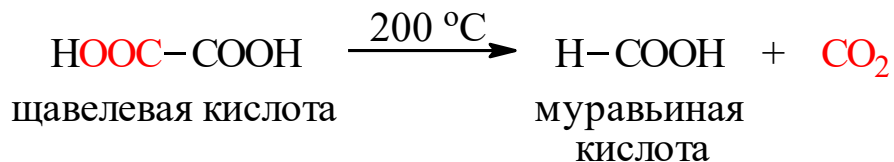
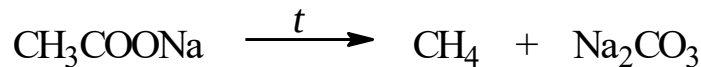


2. Реакции нуклеофильного замещения

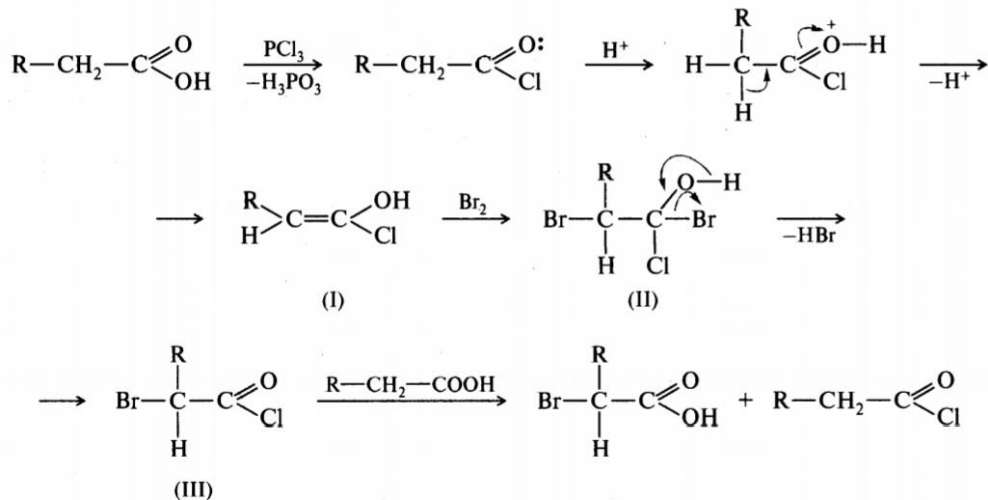
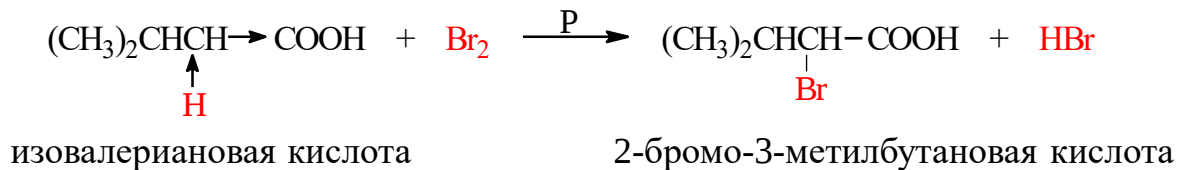
- образование амидов



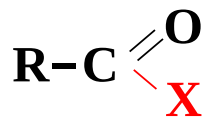
3. Декарбоксилирование



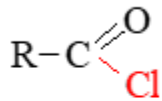
4. Галогенирование алифатических карбоновых кислот (р-ция Гелля-Фольгарда-Зелинского)



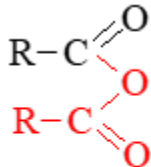
Функциональными производными называют производные **карбоновых кислот**, у которых **ОН группа** замещена нуклеофильной частицей **X**.



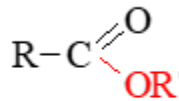
Общая формула функциональных производных карбоновых кислот



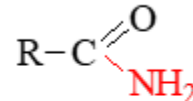
хлорангидриды



ангидриды



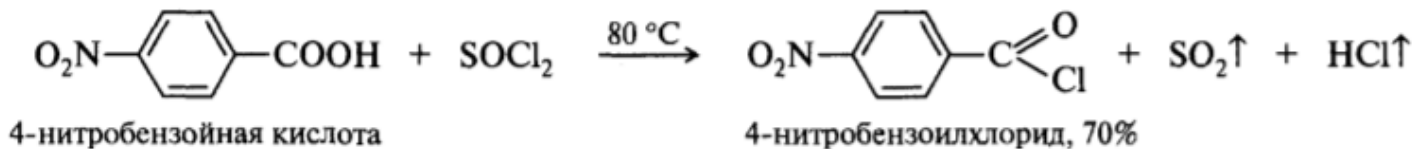
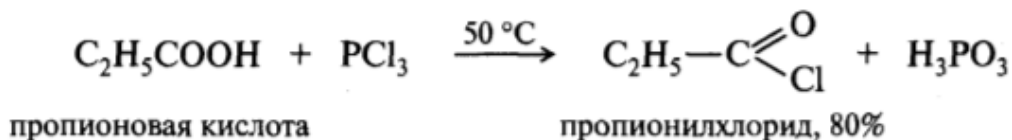
сложные эфиры



амиды

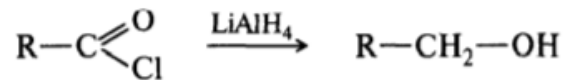
ГАЛОГЕНАНГИДРИДЫ – производные карбоновых кислот, в которых гидроксильная группа, входящая в состав карбоксильной группы, замещена на атом галогена (хлор, бром, фтор и йод).

ПОЛУЧЕНИЕ:



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА:

Восстановление:

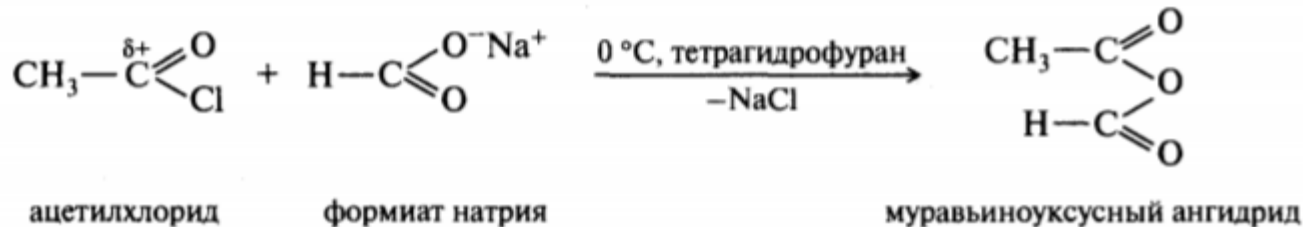
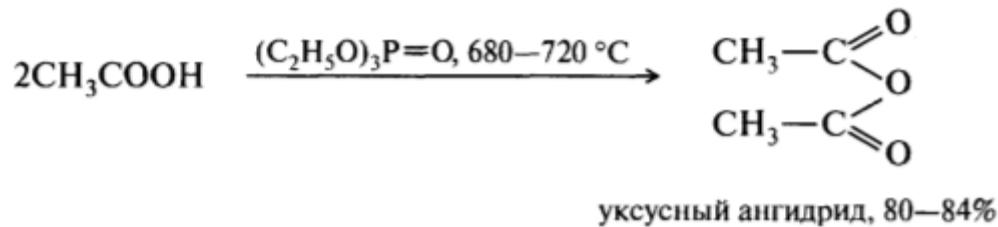


Ацилирование:



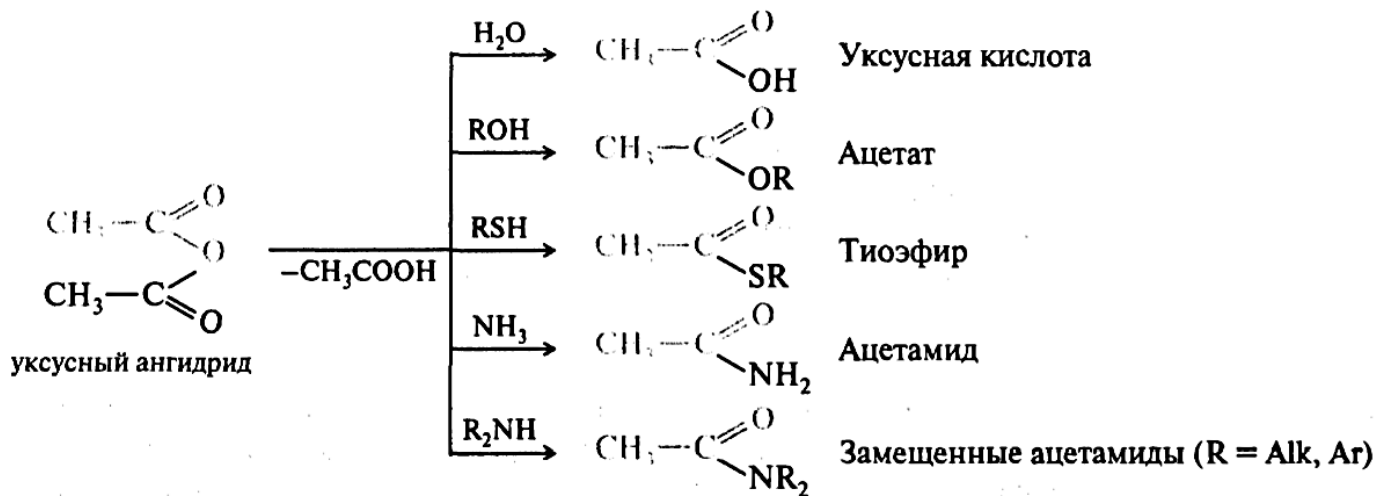
АНГИДРИДЫ – производные карбоновых кислот, у которых атом водорода карбоксильной группы замещен на ацильную группу.

ПОЛУЧЕНИЕ:



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА:

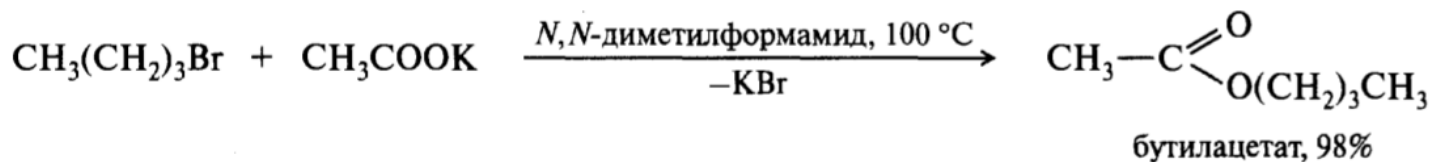
Ацилирование:



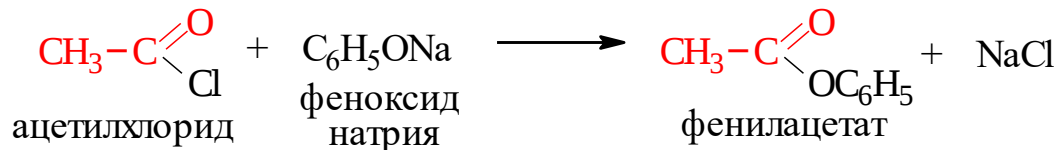
СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ – производные карбоновых кислот, в которых гидроксильная группа заменена остатком спирта или фенола –OR.

ПОЛУЧЕНИЕ:

1. Алкилирование солей карбоновых кислот:

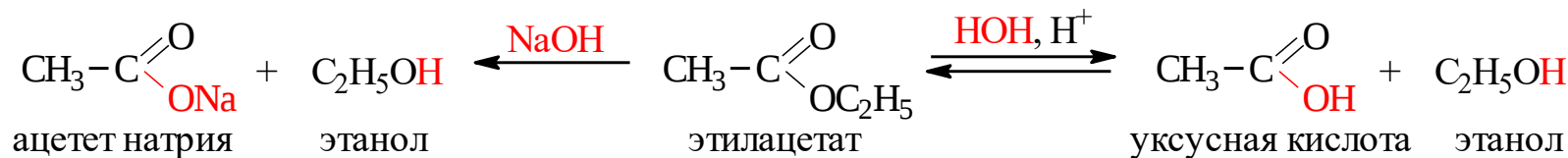


2. Ацилирование фенолов:

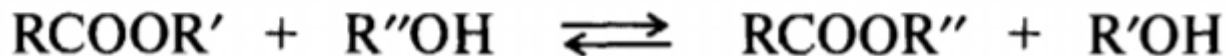


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА:

1. Гидролиз

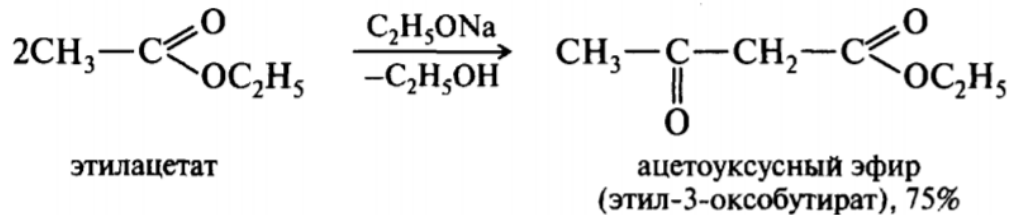


2. Переэтерификация

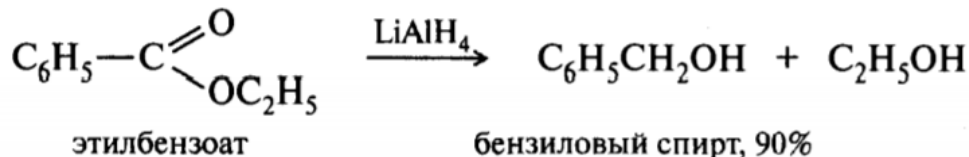


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА:

3. Сложноэфирная конденсация



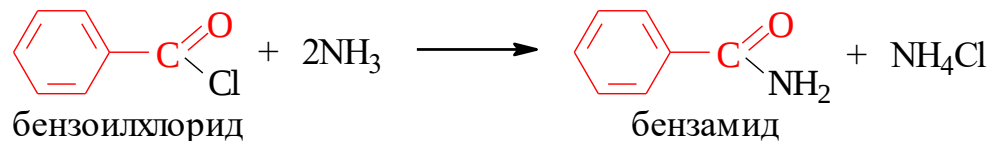
4. Восстановление



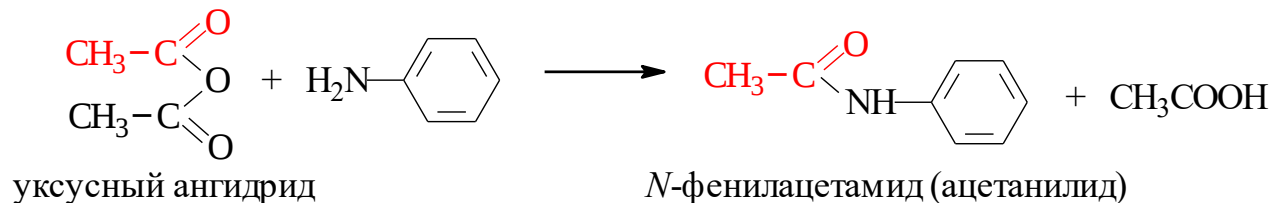
АМИДЫ – производные карбоновых кислот, в которых гидроксильная группа заменена амино-группой.

ПОЛУЧЕНИЕ:

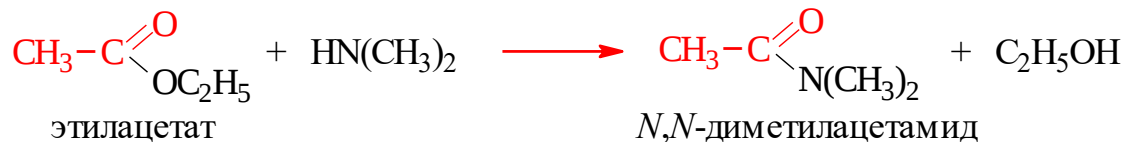
Ацилирование аммиака



Ацилирование ангидридов

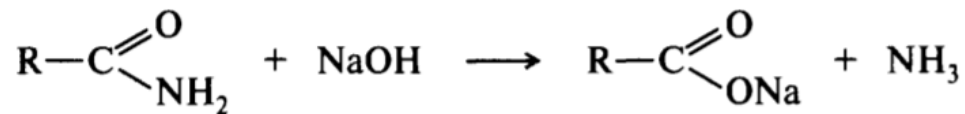
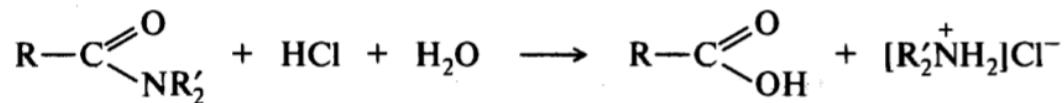


Аммонолиз сложных эфиров

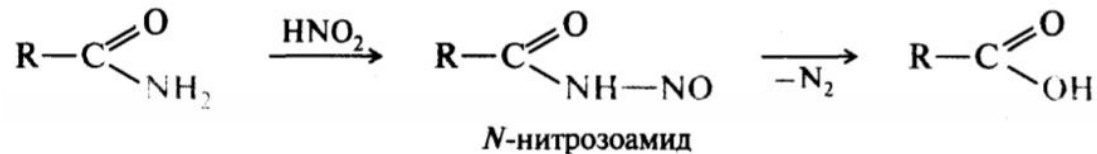


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА:

1. Гидролиз



2. Расщепление азотистой кислотой

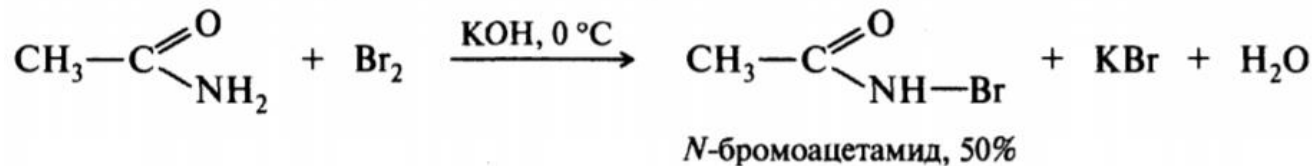


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА:

3. Алкилирование



4. Галогенирование





СЕЧЕНОВСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
НАУК О ЖИЗНИ

АЛКАНЫ И ЦИКЛОАЛКАНЫ

Москва, 2020

АЛКАНЫ - ациклические насыщенные углеводороды
общей формулой C_nH_{2n+2}

Относительная плотность **меньше 1**.

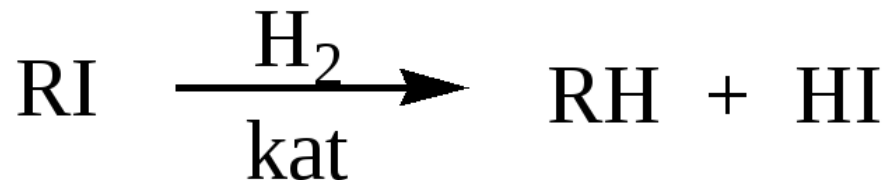
Практически **нерастворимы в воде**, хорошо растворимы в углеводородах, их галогенпроизводных, простых и сложных эфирах

Для алканов характерна:

1. Структурная изомерия (и-я углеродного скелета);
2. Пространственная изомерия (оптическая: энантио- и диастереомеры)

1. **Крекинг** – процесс термического разложения углеводородов, в основе которого лежат реакции расщепления углеродной цепи крупных молекул с образованием соединений с более короткой цепью.
2. **Пиролиз** – разложение органических природных соединений при недостатке кислорода.
3. **Риформинг** – переработка бензиновых и лигроиновых фракций нефти для получения автомобильных бензинов, ароматических углеводородов и водородсодержащего газа.

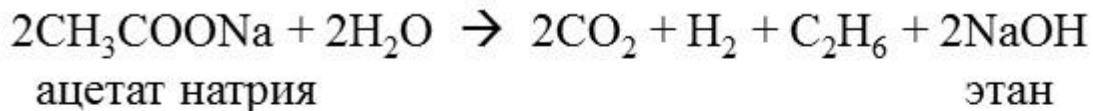
1. Гидрирование алкенов и алкинов ($+H_2$; кат. Pt, Pd, Ni);
2. Восстановление галогеналканов (алюмогидрид лития $LiAlH_4$, борогидрид натрия $NaBH_4$, натрий/литий в трет-бутиловом спирте, каталитическое восстановление водородом):



3. Восстановление карбонильных соединений (алюмогидрид лития $LiAlH_4$, борогидрид натрия $NaBH_4$);

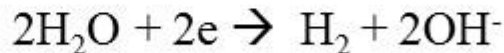
4. Анодный синтез алканов (**реакция Кольбе**):

эл. ток

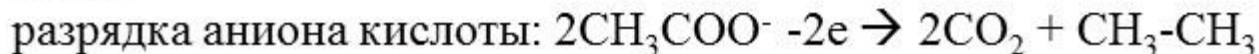


катод:

идёт разрядка воды:

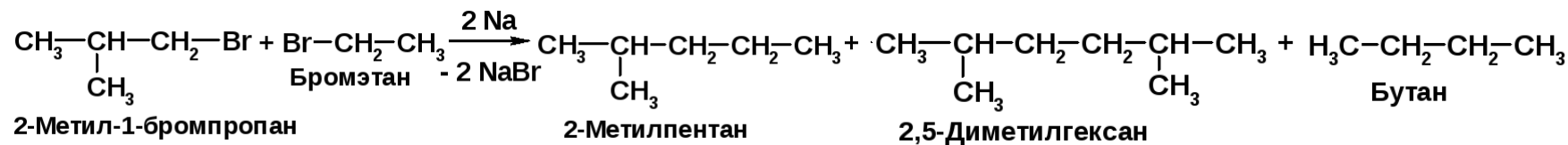


анод:

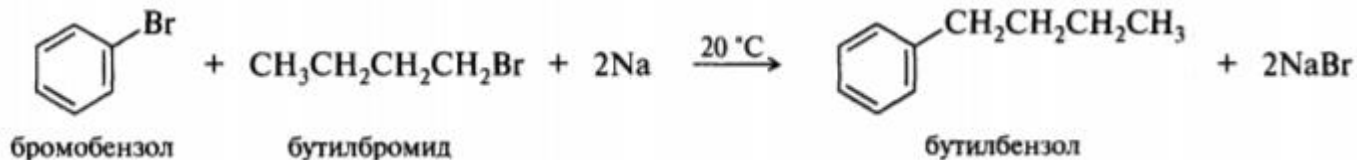


5. Сочетание галогенуглеводородов:

• Реакция Вюрца:



• Реакция Вюрца-Фиттига:



Наиболее инертные в химическом отношении вещества.

Причины:

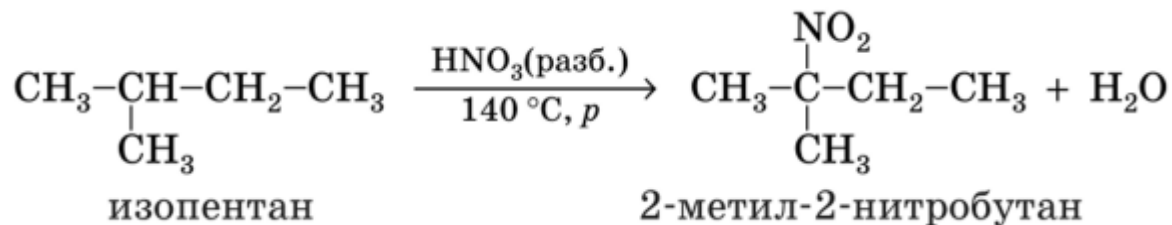
- высокая прочность связей C-C и C-H;
- неполярность связи C-C, низкая полярность связи C-H

Устойчивы к действию концентрированных кислот, щелочей, НЕ окисляются сильными окислителями ($KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$), НЕ реагируют со щелочными металлами.

Способны расщепляться гомолитически при атаке свободными активными радикалами.

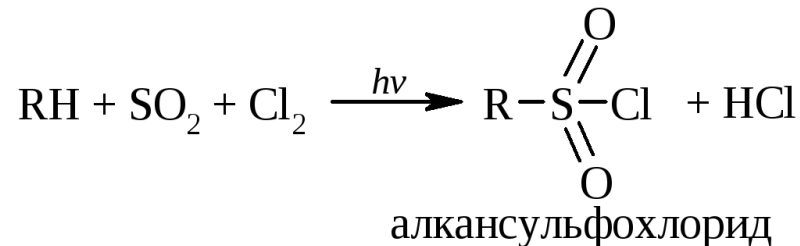
1. Реакции радикального замещения (Sr):

- **Галогенирование** (в жидкой/газовой фазе, при $t > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ – неизбирательно, при $t < 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ – первичные, вторичные, третичные моногалогенпроизводные);
- **Нитрование** (реакция Коновалова):

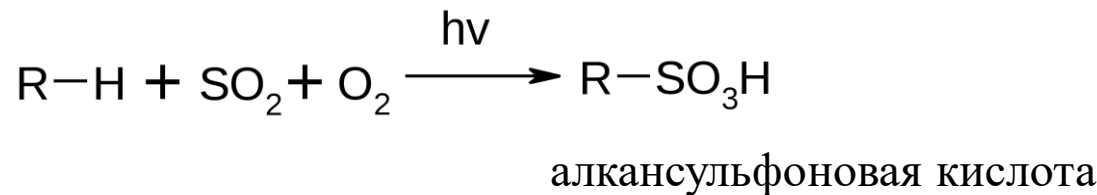


1. Реакции радикального замещения (Sr):

- Сульфохлорирование:

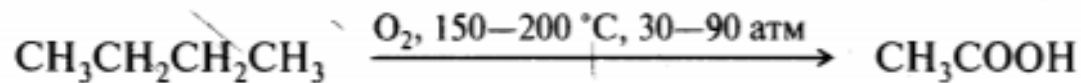


- Сульфоокисление:



2. Окисление:

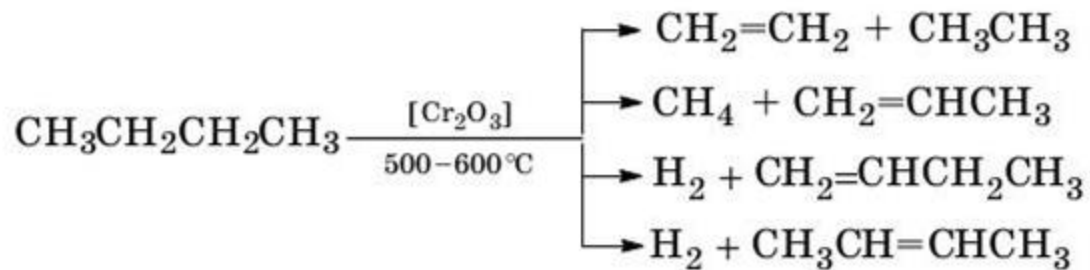
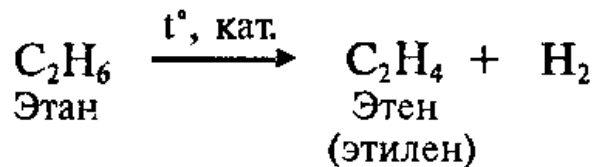
- Газофазное окисление (горение);
- Жидкофазное окисление:



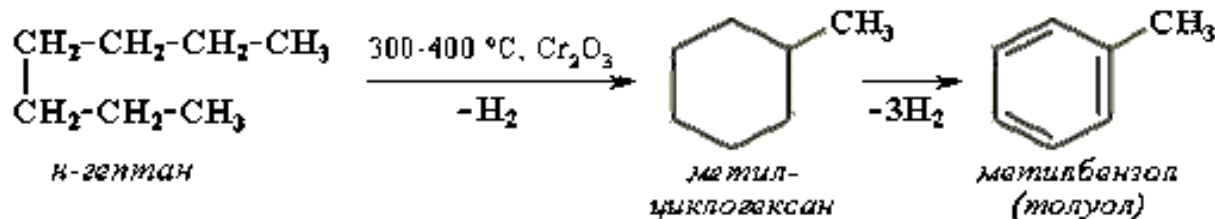
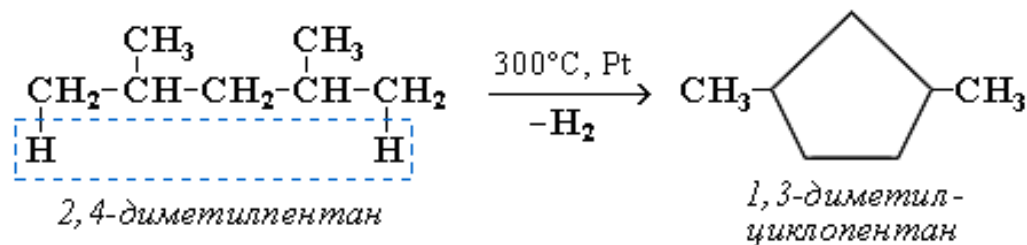
3. Изомеризация

При нагревании с кислотами Льюиса (AlCl_3 , AlBr_3) в присутствии каталитических количеств алкена $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$

5. Дегидрирование



5. Дегидрирование



ЦИКЛОАЛКАНЫ – насыщенные углеводороды, имеющие замкнутую цепь атомов углерода. Общая формула C_nH_{2n}

Только циклопропан и циклобутан газообразные вещества.

Практически **нерастворимы в воде**, хорошо растворимы в углеводородах, их галогенпроизводных, простых и сложных эфирах

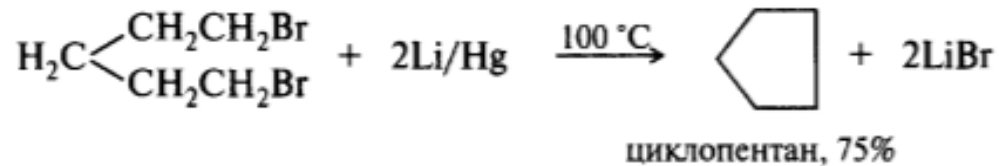
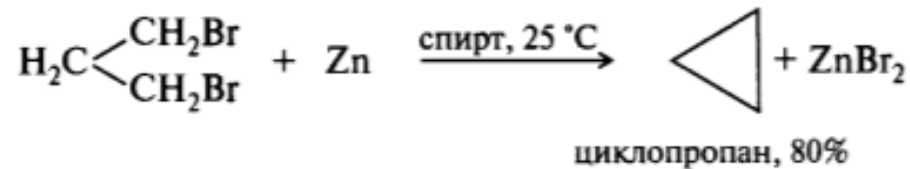
Для циклоалканов характерна структурная изомерия:

- межклассовая (с алкенами);
- положения заместителей.

1. Циклопентан, циклогексан и их гомологи входят в состав углеводородов нефти и выделяются из нее в промышленном масштабе;

2. **Каталитическое гидрирование ароматических углеводородов** - получение циклогексановых углеводородов (Ni, 180°C, давление)

3. Дегалогенирование дигалогеналканов:



2. РЕАКЦИИ НОРМАЛЬНЫХ ЦИКЛОВ:

- галогенирование;
- нитрование;
- сульфохлорирование;

АНАЛОГИЧНО АЛКАНАМ

- окисление:

