



С.Ж. Асфендияров атындағы ҚазҰМУ химия кафедрасы

Органикалық қосылыстар құрылысының теориялық негіздері және олардың реакцияға қабілеттілігін анықтаушы факторлар

Дәріскер:
кафедра меңгерушісі,
академик, х.ғ.д., профессор Әлиев Н.Ө.

Жоспар

- 1) Органикалық қосылыстар дегеніміз не?
■ Органикалық қосылыстардың жіктелуі.
- 2) Органикалық қосылыстардың изомериясы және номенклатурасы.
- 3) Индуктивік және мезомерлік электрондық эффектілер.
- 4) Органикалық реакциялардың типтері мен механизмдері бойынша жіктелуі.

Органикалық химия (ОХ)

- ОХ - көмірсутектер және олардың туындыларының қасиеттерін, құрамын және құрылымын зерттейтін ғылым
- органикалық қосылыстар - 7 млн астам
- бейорганикалық қосылыстар - 700 мың
- Органикалық қосылыстың (ОҚ) көп болу себебі:
 - - изомерлену процессі
 - - көміртек атомының бір – бірімен жай немесе 2-3 еселенетін байланыстың болуы

Биоорганикалық химия

- БиоОХ- тірі организмдегі процестердің негізінде жататын заттарды, олардың биологиялық функцияларымен тікелей байланыстыра қарастырады.
- Организмді заттармен және энергиямен қамтамасыз ететін химиялық реакциялардың жиынтығын **метаболизм** деп атайды.
- Жасушаларда, тіндерде, ағзада метаболизм барысында түзілетін заттарды **метоболиттер** деп атайды.

Жіктелуі

көміртек тізбегінің құрылымы бойынша



Жіктелуі

функционал топтардың табиғатына қарай

Класс атауы	Функционал тобы	Жалпы формуласы
Галогентуындылары	-F, -Cl, -Br, (Hal) галогендер	$R - Hal$
Спирттер, фенолдар	-OH гидроксил	$R - OH, Ar-OH$
Жәй эфирлер	-OR алкоксил	$R - OR$
Тиолдар (тиоспирттер, меркаптандар), тиофенолдар	-SH тиол	$R - SH, Ar-SH$
Тиоэфирлер (сульфидтер)	-SR алкилтиол	$R - SR$
Сульфоқышқылдар	-SO ₃ H сульфо	$R - SO_3H$
Аминдер	-NN ₂ ; =NH; ≡ N амино	$R - NH_2; R_2NH; R_3N$
Нитроқосылыстар	-NO ₂ нитро	$R - NO_2$
Нитрилдер	-CN циан (нитрил)	$R - CN$
Альдегидтер, кетондар	=C=O карбонил (оксо-топ)	$R-CH=O$ $R-C-R$ $\parallel$ O
Карбон қышқылдары	-COOH карбоксил	$R - COOH$
Күрделі эфирлер	-C(O)-OR алкоксикарбонил	$R - C(O) - OR$
Амидтер	-C(O)-NH ₂ карбоксамид	$R - C(O) - NH_2$

Жіктелуі

- Бір функционал тобы бар қосылыстар аталады **монофункционалды**
- бірнеше функционал тобы болса – **полифункционалды**
- әр түрлі функционал тобы болса – **гетерофункционалды**

Химиялық байланыс

- Оқ байланыстардың негізгі түрі **коваленттік байланыс**, яғни байланысатын атомдардың электрондарының жұптасуынан түзілетін химиялық байланыс болып табылады.
- Екі түрлі болады: σ (сигма), π (пи)

Номенклатура

- Әрбір жеке қосылысты **атауға мүмкіндік беретін ережелер жүйесін – номенклатура** деп атайды.
- **ИЮПАК** (IUPAC –теориялық және қолданбалы химияның халықаралық одағы) жүйелі номенклатурасы
- Табиғи қосылыстар үшін аминқышқылдары, көмірсулар, алкалоидтар, стероидтар
- **тривиалды аттары**
 - 1) табиғи көздерін (*сүттен алынған, лактоза – сүт қанты*);
 - 2) ерекше белгілі қасиеттерін (*глицерин, грекше *glycis*- тәтті*);
 - 3) алыну жолдарын (*пирожүзім қышқылы, пиролиз арқылы пирожүзім қышқылын алу*);
 - 4) қолдану аймақтарын (*аскорбин қышқылы, лат. *skorbut*-цинга, қарсы «а», цинга ауруына қарсы деген мағынада*)
- ИЮПАК номенклатурасы ережелері негізінен **орын басушы** және **рационалды номенклатураларынан** құрылған (**радикало-функционалды**).

Номенклатуралық терминдер

- Молекуланың аталуын қою үшін қосылыс келесі **құрылымдық элементтерді** бөледі:
- көмірсутекті радикал
- бастаушы құрылым
- орынбасушы
- сипаттамалық топтар
- функционалды топтар

Көмірсутекті радикал

- **Көмірсутекті радикал** – бір немесе бірнеше сутек атомын алғанда, бір немесе бірнеше валенттілігі бос қалған, молекула қалдығы.
- Бір валентті радикалдардың атауын кейде **–ан** жұрнағын **–ил**-ге ауыстыру жолымен алады.
- CH_3 - метил
- CH_3CH_2 - этил
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ - пропил, $\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ изопропил
- $\text{CH}_2=\text{CH}$ - винил
- $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2$ - аллил
- C_6H_5 - фенил
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$ - бензил
- Көмірсутек радикаларының алифатты қатарының атауы – алкилдер (R), ароматты қатары – арилдер (Ar).

Номенклатуралық терминдер

- **Бастаушы құрылым** – басты көміртек тізбегі және карбо – және гетероциклдердегі циклды құрылым.
- **Орынбасушы** – бастапқы жағдайда сутек атомының орнын басатынын, кезкелген атом және атомдар топтары.
- **Сипаттамалық топтар** – тек бастаушы құрылыммен байланысқан және оның құрамына кіретін, функционалды топтар.
- **Функционалды топтар** — қосылыстардың қайсы жігіне жататынын анықтайтын, көміртексіз сипаттағы атом және атом топтары.

ИЮПАК номенклатурасының ережесі

- 1) Заттың атының жалғауын беретін, ең үлкен функционалды топты анықтайды (жұрнақпен).
- Функционалды топтар жоғарыдан төмен қарай кішіреюіне байланысты орналасқан.

Үлк енд ігі кіш ре юі (жо ғар ыд ан төм ен)	Функционал топ	Префикс	Жалғау
	-COOH	карбокси-	қышқылы
	-SO ₃ H	сульфо-	-сульфон қышқылы
	-C≡N	-	нитрил
	-CH=O	оксо-	-аль
	-C=O 	оксо-	-он
	-OH	гидрокси-	-ол
	-SH	мерокапто-	-тиол
	-NH ₂	амино-	-амин
	-NO ₂	нитро-	-
	-OR	алкокси-	-
	-SR	алкилтио-	-
	-F, -Cl, -Br, -I	фтор-, хлор-, бром-, -иод	-

ИЮПАК номенклатурасының ережесі

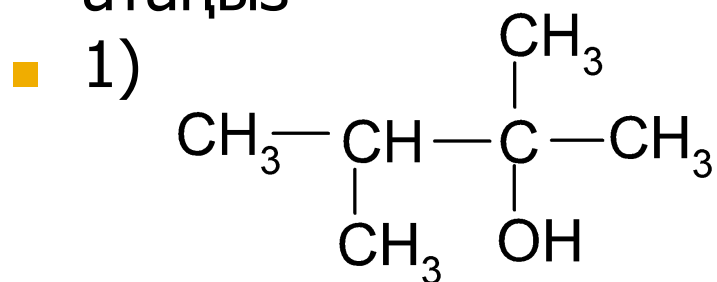
- 2) Бастапқы құрлысын анықтайды. Ол үшін ең ұзын неғұрлым көп орынбасушысы, қанықпаған байланыстары бар тізбек алынады.
- 3) Үлкен функционал топ ең аз нөмір алатындай етіп, бастапқы структураны нөмірлейді.
- 4) Бастапқы структураның және үлкен функционал топтың атын анықтайды (жалғау).
- Бастапқы структураның қанықпау дәрежесін жалғаулармен көрсетеді: қаныққан көміртегі қаңқасы үшін - ан, қос байланыс үшін – ен, үш байланыс үшін - ин.

ИЮПАК номенклатурасының ережесі

- 5) Алфавит ретімен аталатын орынбасушылардың (кіші функционал топтар - префикстер, көміртегісіз орынбасушылар, көміртекті радикалдар) атын анықтайды.
- **Көміртегісіз орынбасушылар** – галогендер, нитротоптар, алкокситоптар, алкилтиотоптар.
- Молекулада **қос байланыс және бірнеше бірдей орынбасушыларды белгілеу** үшін көптеген (көбейту) жұрнақтар қолданылады: ди-, три-, тетра-, пента- және т.б.

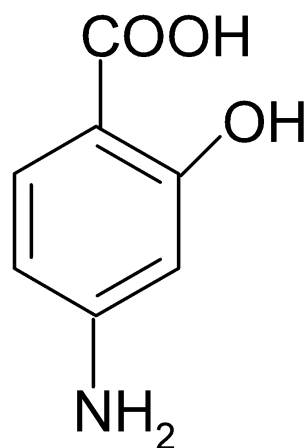
Орынбасушы номенклатура

- Мысалы: орынбасушы номенклатурасы бойынша атаңыз



- 1,1,2-триметилбутанол-1

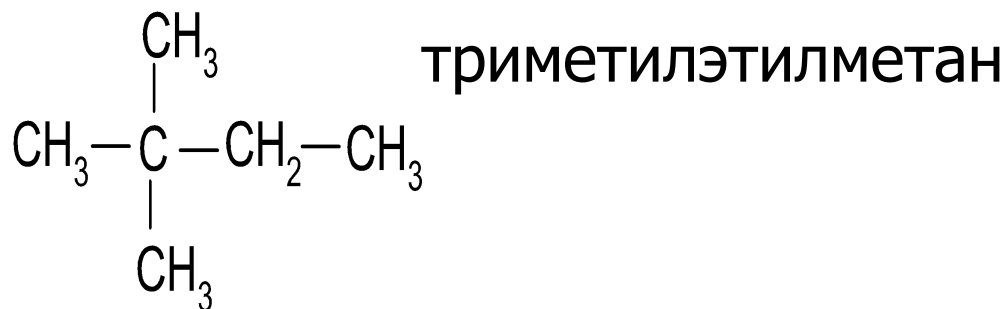
- 2)



- 4-амино-2-гидроксibenзой қышқылы

Рационалды номенклатура

- Осы номенклатура бойынша атаулар негізіне гомолог қатарындағы қарапайым (бірінші) өкілі алынады.
- Қалған қосылыстар осы қосылыстардың туындылары деп қарастырылады, сутек атомының орынбасумен көмірсутектерден немесе радикалдардан түзілген.
- Орынбасушының орналасуын белгілеу үшін **грек әріптері** қолданылады.



Радикало-функционалды номенклатура

- Органикалық радикалдың атауын қосатын,
қосылыстың химиялық класын анықтайтын,
мінездемелік функционалды топтың аты негізгі
атауына жатады.
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ этил спирті
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ этилхлорид
- $\text{CH}_3\text{—O—C}_2\text{H}_5$ метилэтил эфирі
- $\text{CH}_3\text{—CO—CH}=\text{CH}_2$ метилвинилкетон
- $\text{CH}_3\text{—C(O)—C}_6\text{H}_5$ метилфенилкетон

Изомерлер

- **Изомерлер** – құрамы бірдей, бірақ атомдардың байланысу реті әртүрлі немесе кеңістіктегі орналасуы, қасиеттері әртүрлі қосылыстар.
- Екі топқа бөлінеді:
 - структуралық
 - стереоизомерлер (кеңістік)

Структуралық изомерлер

- **Структуралық изомерлер** өздерінің химиялық құрлысы яғни атомдардың арасындағы байланыстардың табиғаты немесе реті бойынша ажыратылады.
- 1) тізбек изомерлері
- 2) орналасу изомерлері:
 - а) қанықпаған байланыс
 - б) функционалды топ
- 3) функционалды топтың изомерлері

Стереоизомерлер

- **Стереоизмерлер** - молекуладағы атомдардың кеңістіктегі орналасуымен бөлектенеді.
- Стереохимияда негізгі екі түсінік бар:
 - конфигурация
 - конформацияны

Конфигурация

- **Конфигурация** – молекуладағы атомдардың кеңістікте белгілі ретпен орналасуы.
- Конфигурациялық изомерлерге жатады:
- оптикалық изомерлер (асимметриялық көміртек атомында – хиралды орталық бар)
- геометриялық изомерлер (цис-транс-изомерлер)

Конфигурация

- Витамин А (ретинол) көру процесіне қатысады, молекуласында 5 қос байланысы бар және әрбіреуі үшін көмірсутек радикалдары транс - жағдайда орналасқан (олл-транс) (активтілігі 100%).
- Оның 9-цис-изомерінң активтілігі 5 есе төмен (активтілігі 22%).



Келтірілген мысалдар заттың биологиялық активтілігі мен кеңістіктегі құрылымы арасындағы байланысты көрсетеді.

Конформация

- **Конформация** — деп белгілі бір конфигурациядағы молекуланың атомдарының бір немесе бірнеше σ -байланыстар айналасында бұрылу нәтижесінде кеңістіктегі орналасуын айтамыз.
- Конформациялық изомерлерді (конформерлер) өзара ауысуы химиялық байланыстың үзілуінсіз жүзеге асады.

Конформация

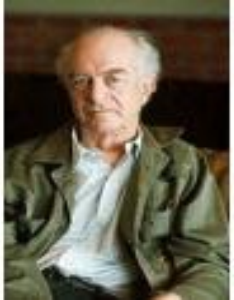
- Ашық тізбекті ашу үшін қысқыш және ирек (өте тиімді) тәрізді конформациялар арқылы көрсетуге болады.
- Пальмитин $C_{15}H_{31}COOH$ және стеарин $C_{17}H_{35}COOH$ қышқылдары клетка мембранасында липидтердің құрамында ирек конформациясында кездеседі.



Электртерістілігі (ЭТ)

Қосылыстардың реакциялық қабілеттілігі молекуладағы электрондар тығыздығының орналасуына байланысты болады.

- Органикалық қосылыстардың құрамындағы **элементтердің электртерістілігі**, яғни атомдарды өзара байланыстыратын валенттік электрондарды тарту қабілеті әртүрлі болып келеді.
- ЭТ әртүрлі факторларға тәуелді:
 - ядроның эффективті зарядына
 - орынбасушының әсеріне
 - атомдардың гибридтенуіне



Электртерістігі

- Америка химигі **Лайнус Полинг** атомдардың электртерістігінің сандық сипаттамасын (**Полинг қатары**) ұсынды.
- Электртерістілігі әртүрлі атомдар байланысқан кезде коваленттік байланыстың электрондық тығыздығы электртерістілігі жоғары атомға қарай ығысады.

Li 1,0	Be 2,0	B 2,0	H 2,1		C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	—		Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	Fe 1,8	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Ru 2,2	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	J 2,5

Полярлануы

- Байланыстың **полярлануы**, байланыс электрондарының сыртқы электр өрісінің әсерінен ығысу мөлшері.
- Полярлануына қарай π - байланыс σ – байланысқа қарағанда күштілеу келеді, себебі π - байланыстың электрондар тығыздығы неғұрлым ядродан алыс орналасқандықтан.
- Полярлану тек бір байланыста ғана болып қалмай, тізбек бойынша беріледі.

Электрондық эффектілер

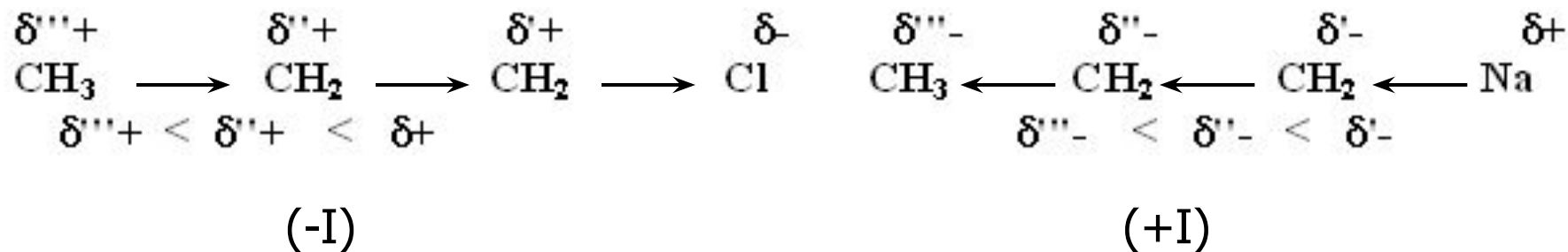
- Барлық молекула құратын атомдар байланыста болады және өзара бірімен әсерлесуді сезінеді.
- Бұл әсерлер **электрондық эффектілердің** көмегімен ковалентті байланыстың жүйесі арқылы беріледі.
- Электрондық эффектілер екі түрлі болады:
 - Индуктивті (**I**)
 - Мезомерлі (**M**)

Индуктивті эффект

- 1. **Индуктивті эффект** бұл орынбасушының әсерінен электрондар тығыздығының σ - байланыс арқылы берілуі.
- Индуктивті эффекттің пайда болу себебі *атомдардың ЭТ әртүрлі болуы.*
- Индуктивті эффект оң да, теріс те болады, яғни $+I, -I$.
- Электрондар тығыздығын өзіне тартатын атомды немесе атомдардың тобын *электроноакцептор ($-I$)* деп атайды.
- Электрондар тығыздығын көрші атомға беретін топтарды *электронодонор ($+I$)* деп атайды.

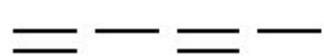
Индуктивті эффект

- Индуктивті эффектіні байланыс бойынша түзу стрелкамен көрсетеді, стрелканың ұшы ЭТ жоғары атомға қарай бағытталады.
- σ -байланыстың әлсіз полярлануы себебінен индуктивті эффект тізбек бойынша тез өшеді, және оның әсері негізінен орынбасушыдан екі атомға дейін ғана беріледі.



Мезомерлі эффект

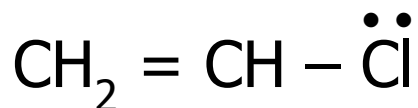
- **2. Мезомерлі эффект** (қабысу эффектісі) бұл орынбасушының әсерінен электрондар тығыздығының π -байланыстардың жүйесімен таралуы.
- Мезомерлі эффект оң да теріс те болады, яғни $+M$, $-M$.
- Мезомерлі эффект қабысқан жүйелері бар молекулаларда байқалады.



- π, π - **қабысқан жүйе**



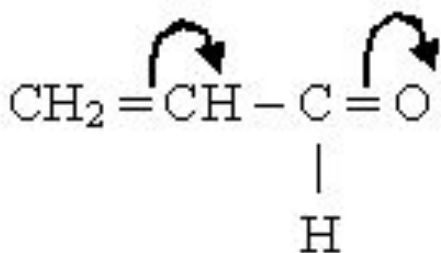
- p, π - **қабысу**, яғни p орбиталі бар атом ($\text{O}, \text{N}, \text{гал}$)
- π - байланыспенен кезектесіп келсе.



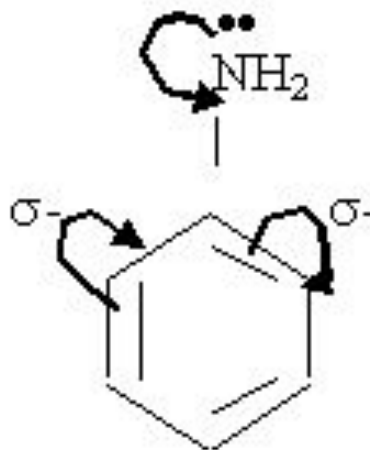
винилхлорид

Мезомерлі эффект

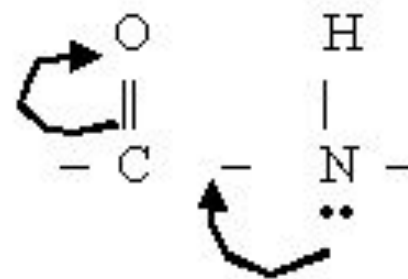
- Мезомерлік эффект графикалық түрде иілген стрелка арқылы көрсетіледі, стрелканың басы ығысатын p немесе π – электрондардан басталып, соңы электрондар ығысқан атомда немесе байланыста аяқталады.



акрил альдегиді
(-I-M)



анилин
(-I+M)



пептидтік байланыс

Кейбір атом (топшалардың) электрондық әсерлері

Топша	Электрондық әсер	
	индуктивті	мезомерлі
Алкил топшалары (R)	+I	-
-NH ₂ ; -NHR; -NR ₂	-I	+M
-OH	-I	+M
Алкокси топшасы (RO-)	-I	+M
Галогендер	-I	+M
-NO ₂	-I	-M
-COOH	-I	-M
-SO ₃ H	-I	-M
>C=O	-I	-M

Субстрат және реагент

- Құрамындағы көміртек атомының жаңа байланыстың түзілуі жүретін зат молекуласы, ереже бойынша **субстрат (органикалық зат)** деп аталады.
- **Реагент (бейорганикалық зат)** субстратқа шабуыл жасайды.
- Егер реакцияда екі органикалық зат болса, онда кезкелгенін субстрат деп атауға болады.

Субстраттың реакциялық орталығында заряды көп болған сайын, реакция тезірек жүреді, заттың реакциялық қабілеттілігі жоғары болады.

Органикалық реакцияның жіктелуі

- Органикалық реакциялар бірнеше әдіспен жіктеледі:
- *соңғы нәтижесіне қарай және субстрат пен реагентте байланыстың өзгеруіне қарай*
- **Соңғы нәтижесіне қарай жіктелуі:**
 - 1) орын басу реакциялары (S)
 - 2) қосып алу реакциялары (A) және оларға қарама – қарсы бөліп шығару немесе элимендеу (E) реакциялары
 - 3) қайта топтасу реакциясы
 - 4) тотығу және оларға кері тотықсыздану реакциялары.

Органикалық реакцияның жіктелуі

- *Субстрат пен реагенттегі байланыстардың сипаты бойынша жіктелуі*
- Субстратта байланыстың үзілуіне қарап барлық химиялық реакциялар **радикалды және ионды** болып бөлінуі мүмкін.
- Жарықтың және радиоактивті сәуленің әсерінен, жоғары температурада үзілуге кіші полярланған (полярсыз) байланыстың (C—C, C—H) түсуі кезінде, реакция радикалды механизм бойынша жүреді.
- Ионды механизм, ереже бойынша, полярлы ковалентті байланыстардың үзілуі кезінде (C—галоген, C—O және т.б.).

Коваленттік байланыстың ыдырауы

- **Гомолититтік ыдырау**

- Радикалдық реакцияларда субстратта байланыс гомолиттік болып бөлінеді және осы кезде бос радикал түзіледі.



- **Гетеролиттік ыдырау**

- Гетеролитті механизм бойынша, коваленттік байланыстың үзілуі кезде, электрон жұбын байланыстың бір атомы алып кетуі мүмкін. Гетеролиттік реакциялар электрофильді (Е) және нуклеофильді (N) болуы мүмкін.



анион (N) катион (Е)

Электрофилді механизм

- Егер субстраттың реакциялық орталығы электрон тығыздығы жоғары болса (δ^-) (электронды жақсы көреді), ал реагент электрофил болса, онда реакция **электрофилді механизм** бойынша жүреді.
- *Электрофилді реагенттер :*
- толық оң зарядты – протон H^+ , бром катионы Br^+ , нитроний катионы NO_2^+ , карбкатион R_3C^+
- электронейтралды күкірт триоксиді SO_3
- Электрофильді орын басу реакциялары (S_E) ароматты қосылыстарға тән,
- Электрофильді қосып алу реакциялары (A_E) қанықпаған көмірсутектеріне тән.

Нуклеофильді механизм

- Субстраттың реакциялық орталығында ішінара оң заряд ($\delta+$) пайда болғанда, реакция **нуклеофильді механизм** бойынша жүреді.
- *Нуклеофильді реагенттер* (ядроны жақсы көреді) сыртқы электрон қабатында жұп электроны бар бөлшектер. Осы электрон жұбы арқылы жаңа коваленттік байланыс тұзе алады.
- Олар теріс зарядты (гидроксид ионы OH^- , гидрид ионы H^- , хлорид ионы Cl^-)
- немесе электронейтралды (H_2O , NH_3 , R-NH_2) болуы мүмкін.
- Спирттерге, галогентуындыларына және карбон қышқылдарына нуклеофильді орын басу (S_{N}), ал альдегидтер мен кетондарға нуклеофильді қосып алу (A_{N}) реакциялары тән.

НАЗАРЛАРЫҢЫЗГА
РАХМЕТ!!!