

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

РУКОВОДСТВО К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ

**Под редакцией
профессора Н.А. Тюкавкиной**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Рекомендовано Учебно-методическим
объединением по медицинскому
и фармацевтическому образованию вузов России
в качестве учебного пособия для студентов
медицинских вузов, обучающихся по специальностям
31.05.01 (060101) «Лечебное дело», 31.05.02 (060103) «Педиатрия»,
32.05.01 (060105) «Медико-профилактическое дело»,
31.05.03 (060201) «Стоматология»



Москва
ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА
«ГЭОТАР-Медиа»
2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Часть 1. Основы строения и реакционной способности органических соединений	7
Тема 1. Классификация и номенклатура органических соединений	7
Тема 2. Химическая связь и взаимное влияние атомов в органических соединениях.	18
Тема 3. Реакционная способность углеводов	26
Рубежный контроль № 1.	36
Часть 2. Биологически важные реакции монофункциональных органических соединений	39
Тема 4. Реакционная способность спиртов, фенолов, тиолов и аминов	39
Тема 5. Реакционная способность альдегидов и кетонов	51
Тема 6. Реакционная способность карбоновых кислот и их функциональных производных	61
Рубежный контроль № 2.	70
Часть 3. Поли- и гетерофункциональные соединения, участвующие в процессах жизнедеятельности	73
Тема 7. Стереохимические основы строения молекул органических соединений	73
Тема 8. Специфическая реакционная способность поли- и гетерофункциональных соединений.	81
Тема 9. Липиды	94
Рубежный контроль № 3.	101
Часть 4. Биополимеры и их структурные компоненты.	
Низкомолекулярные биорегуляторы	104
Тема 10. Углеводы (моносахариды)	104
Тема 11. Углеводы (дисахариды и полисахариды)	116
Тема 12. α -Аминокислоты, пептиды и белки	122
Тема 13. Биологически важные гетероциклические соединения	135
Тема 14. Нуклеиновые кислоты. Нуклеотидные коферменты	143
Рубежный контроль № 4.	154
Тема 15. Низкомолекулярные биорегуляторы	157

ВВЕДЕНИЕ

Содержание учебной дисциплины «Биоорганическая химия» в соответствии с Примерной программой, утвержденной Министерством образования и науки Российской Федерации (2004 г.), представлено в виде четырех **частей**, каждая из которых подразделена на **темы** (таблица). Каждая часть заканчивается рубежным контролем.

Структура учебной дисциплины «Биоорганическая химия»

Номер части, темы	Название части, темы
Часть 1	Основы строения и реакционной способности органических соединений
Тема 1	Классификация и номенклатура органических соединений
Тема 2	Химическая связь и взаимное влияние атомов в органических соединениях
Тема 3	Реакционная способность углеводородов
	<i>Рубежный контроль № 1</i>
Часть 2	Биологически важные реакции монофункциональных органических соединений
Тема 4	Реакционная способность спиртов, фенолов, тиолов и аминов
Тема 5	Реакционная способность альдегидов и кетонов
Тема 6	Реакционная способность карбоновых кислот и их функциональных производных
	<i>Рубежный контроль № 2</i>
Часть 3	Поли- и гетерофункциональные соединения, участвующие в процессах жизнедеятельности
Тема 7	Стереохимические основы строения молекул органических соединений
Тема 8	Специфическая реакционная способность поли- и гетерофункциональных соединений
Тема 9	Липиды
	<i>Рубежный контроль № 3</i>
Часть 4	Биополимеры и их структурные компоненты. Низкомолекулярные биорегуляторы
Тема 10	Углеводы (моносахариды)
Тема 11	Углеводы (дисахариды и полисахариды)
Тема 12	α -Аминокислоты, пептиды и белки
Тема 13	Биологически важные гетероциклические соединения
Тема 14	Нуклеиновые кислоты. Нуклеотидные коферменты
	<i>Рубежный контроль № 4</i>
Тема 15	Низкомолекулярные биорегуляторы

Часть 1

Основы строения и реакционной способности органических соединений

Тема 1. Классификация и номенклатура органических соединений

Студент должен уметь:

1. Определять по строению углеродного скелета принадлежность органических соединений к соответствующим классификационным группам.
2. Устанавливать по структурной формуле наличие функциональной группы в молекуле и относить органическое соединение к определенному классу.
3. Составлять название органического соединения по номенклатуре ИЮПАК (заместительной и радикально-функциональной) и, наоборот, по названию составлять структурную формулу.
4. Представлять возможные структурные изомеры конкретного органического соединения.

Студент должен знать:

1. Критерии классификации органических соединений.
2. Основные классы органических соединений. Функциональные группы.
3. Основные правила систематической номенклатуры ИЮПАК. Термины – родоначальная структура, заместители, характеристические группы.

Содержание темы:

Классификационные признаки органических соединений: строение углеродного скелета и природа функциональной группы. Функциональная группа. Структурная формула, структурные изомеры.

Общие формулы биологически важных классов органических соединений: спиртов, фенолов, тиолов, аминов, простых эфиров, сульфидов, альдегидов, кетон, карбоновых кислот. Органические радикалы.

Основные правила составления названий по номенклатуре ИЮПАК для органических соединений; заместительная и радикально-функциональная номенклатура. Родоначальная структура, заместители, характеристические группы.

ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ

1. Учебник: глава 1, с. 13–28.
2. Руководство к лабораторным занятиям: тема 1, с. 14–27.
Учебник дополнительный: глава 1, с. 11–24.

Глоссарий (проверьте свою компетентность):

Структурные изомеры	Функциональная группа
Структурные формулы	Характеристическая группа
Заместительная номенклатура	Заместитель
Радикально-функциональная номенклатура	Органический радикал
Родоначальная структура	

АУДИТОРНАЯ РАБОТА**1. Запишите следующие определения:**

Функциональная группа – _____

Родоначальная структура – _____

Характеристическая группа – _____

Органический радикал – _____

2. Какая функциональная группа в каждом приведенном соединении определяет его принадлежность к классу органических соединений?

.....

Пример.

Структурная формула:



Функциональная группа:

ОН – гидроксильная группа

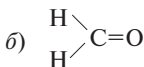
Класс:

спирты

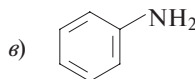
.....



уксусная кислота



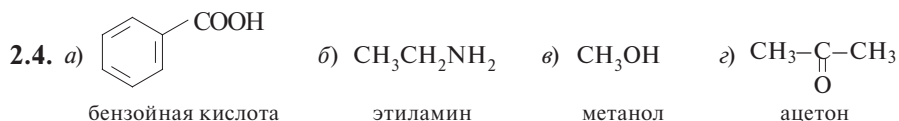
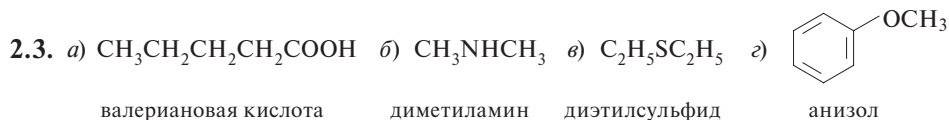
формальдегид



анилин



этантиол

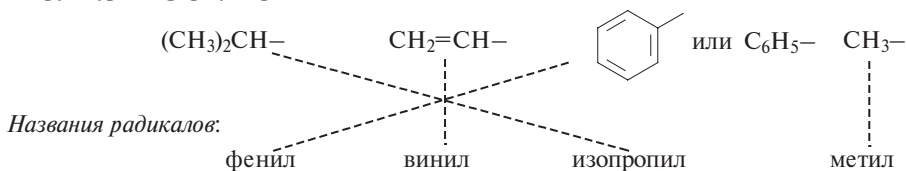


- | | |
|----------------------------------|---------------|
| а) <i>Функциональная группа:</i> | <i>Класс:</i> |
| _____ | _____ |
| б) <i>Функциональная группа:</i> | <i>Класс:</i> |
| _____ | _____ |
| в) <i>Функциональная группа:</i> | <i>Класс:</i> |
| _____ | _____ |
| г) <i>Функциональная группа:</i> | <i>Класс:</i> |
| _____ | _____ |

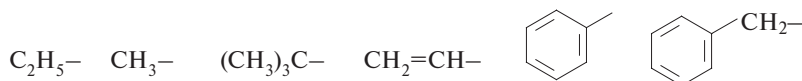
3. Соедините линией структурные формулы радикалов и их названия.

Пример.

Структурные формулы радикалов:



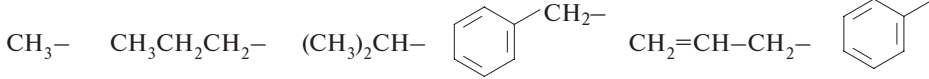
3.1. Структурные формулы радикалов:



Названия

радикалов: метил этил винил трет-бутил бензил фенил

3.2. Структурные формулы радикалов:



Названия

радикалов: пропил метил изопропил аллил фенил бензил

4. Допишите функциональные группы или углеводородные радикалы в структурные формулы в соответствии с названиями производных бензола:



фенол



толуол



бензальдегид



хлоробензол



бензойная кислота



анилин

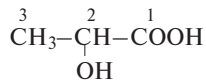
5. Заполните пробелы, используя таблицу 1.3 (Учебник, с. 22).

Характеристическая группа		
формула*	префикс	суффикс
-ОН	гидрокси-	
		-тиол
	амино-	
-COOH		
-COOH	карбокси-	
-CH=O		-аль
	оксо-	-он

* Подчеркнутый атом углерода включается в состав родоначальной структуры.

6. Составьте по заместительной номенклатуре названия приведенных соединений, используя таблицы 1.2 и 1.3 (Учебник, с. 22).

Пример.



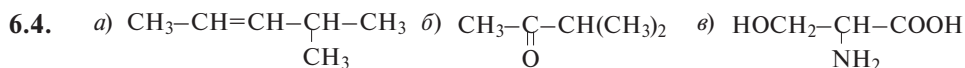
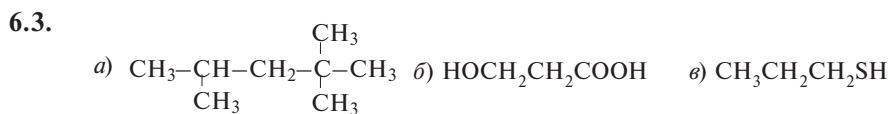
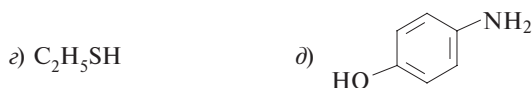
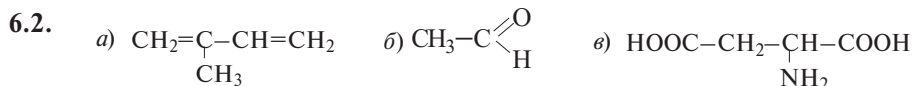
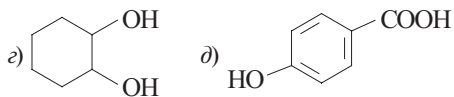
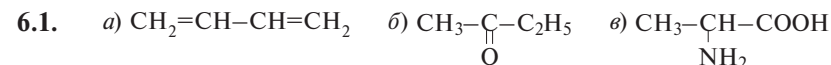
Старшая характеристическая группа: карбоксильная группа, отражаемая сочетанием «овая кислота».

Родоначальная структура: пропан.

Нумерация осуществляется так, чтобы карбоксильная группа получила наименьший номер.

Заместитель: гидроксильная группа, отражаемая префиксом «гидрокси» с указанием ее положения (атом С-2).

Название по заместительной номенклатуре: 2-гидроксипропановая кислота (тривиальное название – молочная кислота).



а) Старшая характеристическая группа: _____

Родоначальная структура: _____

Структурная формула и нумерация:

Заместитель(и): _____

Название: _____

б) Старшая характеристическая группа: _____

Родоначальная структура: _____

Структурная формула и нумерация:

Заместитель(и): _____

Название: _____

в) Старшая характеристическая группа: _____

Родоначальная структура: _____

Структурная формула и нумерация:

Заместитель(и): _____

Название: _____

г) Старшая характеристическая группа: _____

Родоначальная структура: _____

Структурная формула и нумерация:

Заместитель(и): _____

Название: _____

д) Старшая характеристическая группа: _____

Родоначальная структура: _____

Структурная формула и нумерация:

Заместитель(и): _____

Название: _____

7. Составьте структурные формулы соединений по названиям, используя таблицы 1.2 и 1.3 (Учебник, с. 22).

.....

Пример. 2-Амино-3-гидроксипутановая кислота.

Родоначальная структура: бутан (4 атома углерода).

Суффикс: сочетание «овая кислота» отражает наличие карбоксильной группы, атом углерода которой включен в родоначальную структуру.

в) Родоначальная структура: _____

Суффикс: _____

Нумерация:

Префикс(ы): _____

Структурная формула:

.....

г) Родоначальная структура: _____

Суффикс: _____

Нумерация:

Префикс(ы): _____

Структурная формула:

.....

8. В виде каких изомеров могут существовать дизамещенные производные бензола?

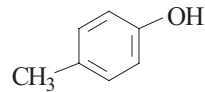
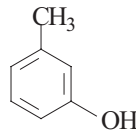
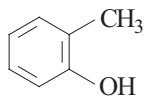
.....

Пример. $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$

Возможное расположение заместителей: 1,2-, 1,3- и 1,4- (соответственно орто-, мета- и пара-положения).

Производные бензола, содержащие гидроксильную и метильную группы, называют как замещенные фенолы, например, 2-метилфенол. Тривиальное название этих производных — крезолы.

Структурные формулы изомеров:



Названия:

2-метилфенол
(о-крезол)

3-метилфенол
(м-крезол)

4-метилфенол
(п-крезол)

.....

- 8.1. Изомеры гидроксibenзойных кислот.
- 8.2. Изомеры аминobenзойных кислот.
- 8.3. Изомеры аминoфенолов.
- 8.4. Изомеры аминobenзолсульфоновых кислот.

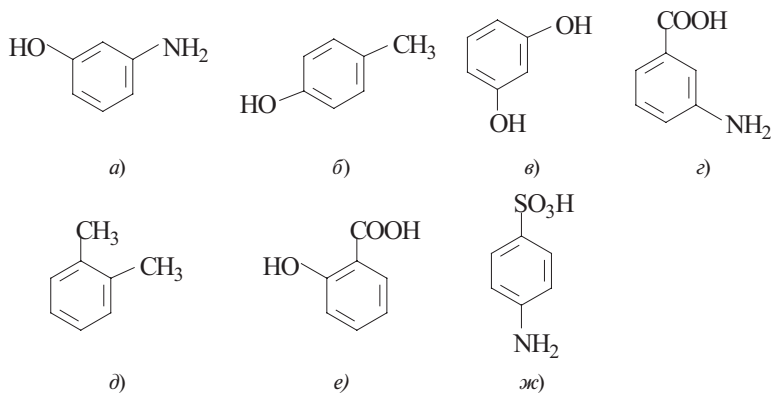
Возможное расположение заместителей: _____

Структурные формулы:

.....

Названия: _____

9. Впишите в таблицу структурные формулы и названия соответствующих соединений:



Изомеры дизамещенных производных бензола		
орто-	мета-	пара-
<p>.....</p> <p>_____</p>	<p>.....</p> <p>_____</p>	<p>.....</p> <p>_____</p>
<p>.....</p> <p>_____</p>	<p>.....</p> <p>_____</p>	<p>.....</p> <p>_____</p>

..... _____ _____ _____
----------------	----------------	----------------

10. Составьте структурные формулы соединений, названных по радикально-функциональной номенклатуре, используя таблицу 1.4 (Учебник, с. 27).

.....

Пример. Диметилсульфид.

Углеводородные радикалы: две группы CH_3 (умножающая приставка «ди»).

Класс соединений, общая формула класса: сульфиды R-S-R .

Структурная формула: $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$

.....

10.1. а) Диэтиловый эфир; б) метилфенилкетон; в) метилэтиламин.

10.2. а) Диэтилсульфид; б) дифенилкетон; в) диизопропиловый эфир.

10.3. а) Этилбромид; б) диметилкетон; в) триэтиламин.

10.4. а) Метилиодид; б) диэтилсульфид; в) диизопропиловый эфир.

а) *Углеводородные радикалы:* _____

Класс соединения, общая формула класса: _____

Структурная формула:

.....

б) *Углеводородные радикалы:* _____

Класс соединения, общая формула класса: _____

Структурная формула:

.....

в) *Углеводородные радикалы:* _____

Класс соединения, общая формула класса: _____

Структурная формула:

.....

ТЕКУЩИЙ КОНТРОЛЬ (примерный вариант)

1. Напишите формулу соединения, содержащего циклогексановое кольцо и гидроксильную группу, и определите, к какому классу оно относится.
2. Назовите аланин $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ по заместительной номенклатуре. Какие функциональные группы входят в состав аланина?
3. Напишите структурную формулу 2-аминоэтанола.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ВНЕАУДИТОРНАЯ РАБОТА

Задания по теме 2.

Руководство к лабораторным занятиям: тема 2, с. 27–41.

Вариант 1:	2.3.1,	2.4.1,	2Т.07,	2Т.14.
Вариант 2:	2.3.10,	2.4.2,	2Т.04,	2Т.14.
Вариант 3:	2.3.5,	2.4.2,	2Т.06,	2Т.14.
Вариант 4:	2.3.8,	2.4.2,	2Т.05,	2Т.14.
Вариант 5:	2.3.7,	2.4.2,	2Т.08,	2Т.14.
Вариант 6:	2.3.2,	2.4.2,	2Т.10,	2Т.14.
Вариант 7:	2.3.3,	2.4.7,	2Т.07,	2Т.14.
Вариант 8:	2.3.6,	2.4.8,	2Т.11,	2Т.14.
Вариант 9:	2.3.9,	2.4.9,	2Т.09,	2Т.14.
Вариант 10:	2.3.4,	2.4.8,	2Т.08,	2Т.14.
Вариант 11:	2.3.3,	2.4.6,	2Т.11,	2Т.14.
Вариант 12:	2.3.6,	2.4.7,	2Т.09,	2Т.14.

Тема 2. Химическая связь и взаимное влияние атомов в органических соединениях

Студент должен уметь:

1. Определять тип гибридизации атома углерода в насыщенных, ненасыщенных и ароматических соединениях.
2. Изображать графически электронное строение одинарных и двойных углерод-углеродных связей, π, π - и ρ, π -сопряжения в конкретных соединениях в результате перекрывания соответствующих атомных орбиталей.
3. Определять влияние индуктивного и мезомерного эффектов электронодонорных и электроноакцепторных заместителей на формирование в молекуле потенциальных реакционных центров.

Студент должен знать:

1. Типы гибридизации атомных орбиталей углерода.
2. Виды ковалентных связей: σ - и π -связи, их основные характеристики. Электронное строение систем с открытой (бутадиен-1,3, аллильные ионы и радикал) и замкнутой (бензол) цепью сопряжения. Сопряжение как фактор повышения стабильности.
3. Электронные эффекты заместителей и их влияние на распределение электронной плотности в молекуле.

Содержание темы:

Электронное строение атома углерода. Типы гибридизации атомных орбиталей. Ковалентные σ - и π -связи, их основные характеристики: длина, энергия, полярность. Шкала электроотрицательности элементов-органогенов. Донорно-акцепторные и водородные связи.

Виды сопряжения: π, π - и ρ, π -сопряжение. Системы с открытой цепью сопряжения: бутадиен-1,3; карбоксильная группа; аллильные ионы и радикал. Системы с замкнутой цепью сопряжения. Ароматичность аренов. Термодинамическая стабильность сопряженных систем.

Индуктивный и мезомерный электронные эффекты заместителей. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители.

ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ

1. Учебник: глава 2, с. 29–46.
2. Руководство к лабораторным занятиям: тема 2, с. 27–41.
3. Конспекты лекций.
Учебник дополнительный: глава 2, с. 27–47.

Глоссарий (проверьте свою компетентность):

Гибридизация атомных орбиталей	π, π -Сопряжение
Ковалентная связь	p, π -Сопряжение
σ -Связь	Ароматические соединения
π -Связь	Электроноакцепторные заместители
Делокализованная ковалентная связь	Электронодонорные заместители
Электроотрицательность	Индуктивный эффект
Сопряжение	Мезомерный эффект

АУДИТОРНАЯ РАБОТА

1. Запишите следующие определения:

σ -Связь — _____

π -Связь — _____

Делокализованная связь — _____

Сопряжение — _____

Электроотрицательность — _____

Индуктивный эффект — _____

Мезомерный эффект — _____

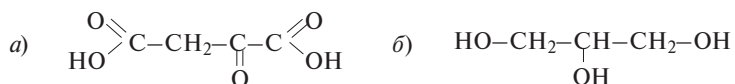
2. Выберите правильные утверждения и внесите их номера в соответствующие колонки таблицы.

- 1) три гибридные орбитали;
- 2) тетраэдрическое строение;
- 3) одна негибридизованная орбиталь;
- 4) линейное расположение гибридных орбиталей;
- 5) негибридизованная орбиталь в перпендикулярной плоскости;
- 6) две негибридизованные орбитали;
- 7) четыре гибридные орбитали;
- 8) тригональное строение;
- 9) две гибридные орбитали;
- 10) плоское расположение гибридных орбиталей.

Правильные утверждения для углерода в указанном типе гибридизации	
sp^3	sp^2

3. Какой тип гибридизации характерен для каждого атома углерода в соединениях а) и б)?

Пример.

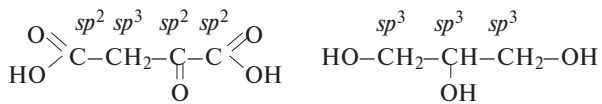


Тип sp^3 -гибридизации:

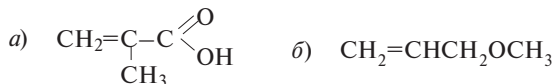
sp^3 -Гибридизованный атом углерода имеет четыре гибридные орбитали и образует четыре σ -связи.

Тип sp^2 -гибридизации:

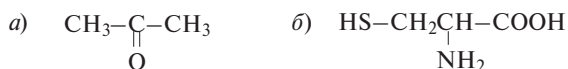
sp^2 -Гибридизованный атом углерода имеет три гибридные орбитали и образует три σ -связи, одна из которых является частью двойной связи.



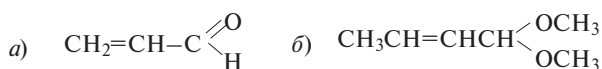
3.1



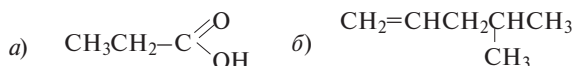
3.2

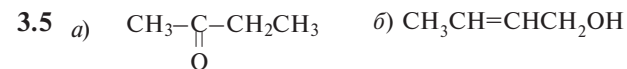


3.3



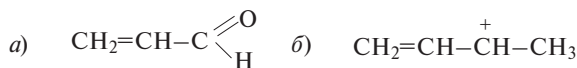
3.4





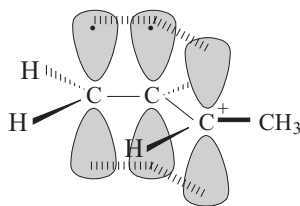
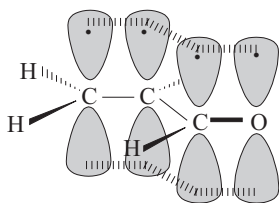
4. Графически покажите образование делокализованной связи в соответствующих структурных фрагментах соединений а) и б). Укажите вид сопряжения.

Пример.



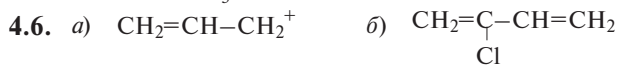
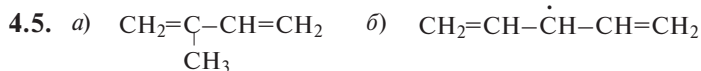
Образование делокализованной связи:

а) четырехцентровая делокализованная связь б) трехцентровая делокализованная связь



катион аллильного типа

Вид сопряжения: а) π, π -сопряжение; б) p, π -сопряжение.

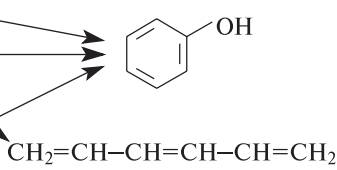


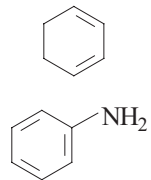
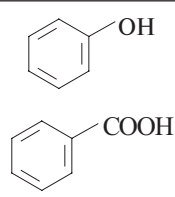
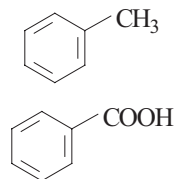
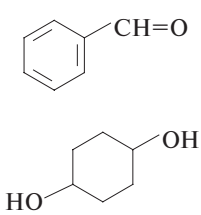
Образование делокализованной связи:

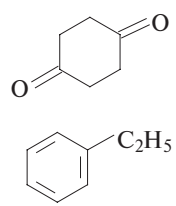
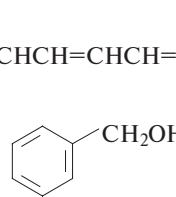
Вид сопряжения: а) _____; б) _____.

5. Установите в соответствии с критериями ароматичности принадлежность одного из приведенных соединений к ароматическим.

Пример.

Критерии ароматичности	Соединение	Вывод
<div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; display: inline-block; margin-bottom: 5px;">сопряженная система</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; display: inline-block; margin-bottom: 5px;">плоский цикл</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; display: inline-block;">правило Хюккеля: (4n + 2) π-электронов в цикле 4n + 2 = 6 π-электронов, n = 1</div>		<div style="margin-bottom: 10px;">Ароматическое</div> <div>Неароматическое</div>

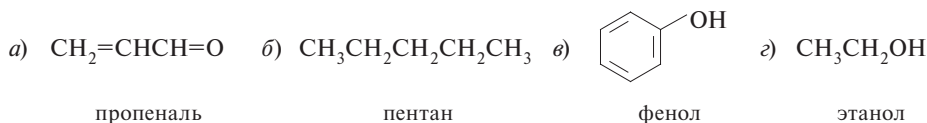
Критерии ароматичности	Соединение	Вывод
5.1. <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; display: inline-block; margin-bottom: 5px;">сопряженная система</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; display: inline-block; margin-bottom: 5px;">плоский цикл</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; display: inline-block;">правило Хюккеля: (4n + 2) π-электронов в цикле 4n + 2 = ___ π-электронов, n = ___</div>		<hr/> <hr/> <hr/>
5.2. <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; display: inline-block; margin-bottom: 5px;">сопряженная система</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; display: inline-block; margin-bottom: 5px;">плоский цикл</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; display: inline-block;">правило Хюккеля: (4n + 2) π-электронов в цикле 4n + 2 = ___ π-электронов, n = ___</div>		<hr/> <hr/> <hr/>
5.3. <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; display: inline-block; margin-bottom: 5px;">сопряженная система</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; display: inline-block; margin-bottom: 5px;">плоский цикл</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; display: inline-block;">правило Хюккеля: (4n + 2) π-электронов в цикле 4n + 2 = ___ π-электронов, n = ___</div>		<hr/> <hr/> <hr/>
5.4. <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; display: inline-block; margin-bottom: 5px;">сопряженная система</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; display: inline-block; margin-bottom: 5px;">плоский цикл</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; display: inline-block;">правило Хюккеля: (4n + 2) π-электронов в цикле 4n + 2 = ___ π-электронов, n = ___</div>		<hr/> <hr/> <hr/>

<p>5.5.</p>	<p>сопряженная система</p> <p>плоский цикл</p> <p>правило Хюккеля: (4n + 2) π-электронов в цикле 4n + 2 = ___ π-электронов, n = ___</p>		<hr/> <hr/> <hr/>
<p>5.6.</p>	<p>сопряженная система</p> <p>плоский цикл</p> <p>правило Хюккеля: (4n + 2) π-электронов в цикле 4n + 2 = ___ π-электронов, n = ___</p>	<p>CH₂=CHCH=CHCH=O</p> 	<hr/> <hr/> <hr/>

6. Какие из приведенных соединений (а–г) являются сопряженными? Графически изобразите смещение электронной плотности в молекулах. Укажите вид и знак электронных эффектов функциональных групп или алкильного радикала и определите, являются они электронодонорными (ЭД) или электроноакцепторными (ЭА).

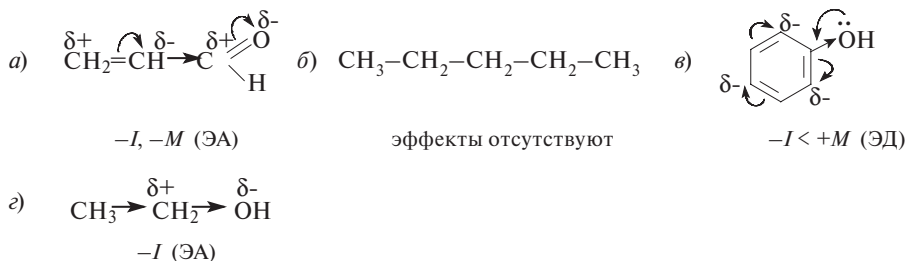
Пример. а) Пропеналь; б) пентан; в) фенол; г) этанол.

Структурные формулы:



Вид сопряжения: а) π,π-сопряжение в открытой системе; б) несопряженная; в) π,π-сопряжение в замкнутой системе и p,π-сопряжение гидроксильной группы с бензольным кольцом; г) несопряженная.

Распределение электронной плотности:



- 6.1. а) Пропеновая кислота; б) толуол; в) бензальдегид; г) бутен-1.
 6.2. а) Пропен; б) анилин; в) бензойная кислота; г) пропаналь.
 6.3. а) Фенол; б) пентен-1; в) бутен-2-овая кислота; г) бензойная кислота.
 6.4. а) Этилбензол; б) пропен; в) анилин; г) пропеновая кислота.
 6.5. а) Толуол; б) бензальдегид; в) бутен-1; г) уксусная кислота.
 6.6. а) Пентен-1; б) пропеновая кислота; в) бензойная кислота; г) метоксibenзол.

Структурные формулы и распределение электронной плотности:

а) б)

в) г)

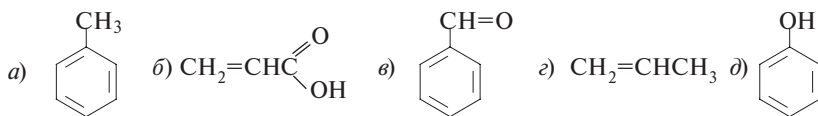
Вид сопряжения:

а) _____; б) _____; в) _____; г) _____.

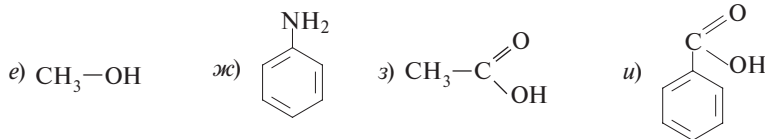
Электронные эффекты, ЭД или ЭА:

а) _____; б) _____; в) _____; г) _____.

7. Пользуясь таблицей 2.2 (Учебник, с. 46), в приведенных соединениях определите электронодонорный и электроноакцепторный характер функциональных (или алкильных) групп. Внесите соединения а)–и) в соответствующие колонки таблицы.



Электронные эффекты



Электронные эффекты

Соединения, содержащие заместители	
электронодонорные	электроноакцепторные

ТЕКУЩИЙ КОНТРОЛЬ (примерный вариант)

1. Какие из приведенных соединений содержат сопряженные фрагменты? Укажите вид сопряжения.



2. Приведите критерии ароматичности и обоснуйте принадлежность анилина к ароматическим соединениям.

3. Приведите строение следующих соединений: бензойная кислота, фенол, пропеновая кислота. Укажите вид и знак электронных эффектов. Обозначьте эффекты графически.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ВНЕАУДИТОРНАЯ РАБОТА

Задания по теме 3.

Руководство к лабораторным занятиям: тема 5, с. 77–80; тема 6, с. 83–97; тема 7, с. 97–111.

Вариант 1:	5.2.1,	6.3.1,	7.2.8,	5Т.12,	6Т.05.
Вариант 2:	5.2.8,	6.1.4,	7.1.1,	6Т.04,	7Т.03.
Вариант 3:	5.2.3,	6.1.8,	7.2.3,	5Т.09,	7Т.08.
Вариант 4:	5.2.7,	7.4.2,	7.1.4,	5Т.07,	6Т.10.
Вариант 5:	5.2.4,	6.3.5,	7.2.5,	6Т.09,	7Т.04.
Вариант 6:	5.2.2,	6.3.2,	7.1.5,	7Т.13,	6Т.08.
Вариант 7:	5.2.6,	6.3.3,	7.2.2,	6Т.03,	7Т.14.
Вариант 8:	5.2.5,	6.3.7,	7.1.8,	6Т.01,	7Т.05.
Вариант 9:	7.4.1,	6.3.5,	7.2.6,	5Т.07,	6Т.07.
Вариант 10:	6.1.2,	6.3.4,	7.2.7,	5Т.11,	7Т.02.
Вариант 11:	6.1.6,	7.1.3,	7.1.7,	5Т.09,	6Т.03.
Вариант 12:	6.1.7,	7.2.1,	7.2.9	5Т.05,	6Т.02.

Тема 3. Реакционная способность углеводов

Студент должен уметь:

1. Приводить уравнения реакций радикального замещения для алканов на примере реакций окисления с получением гидропероксидов.
2. Оценивать влияние статического и динамического факторов на региоселективность реакций электрофильного присоединения к кратным связям. Приводить уравнения реакций гидратации алкенов с описанием механизма.
3. Использовать правила ориентирующего влияния заместителей для реакций электрофильного замещения в производных аренов. Приводить уравнения реакций электрофильного замещения на примере реакций алкилирования и галогенирования.
4. Приводить уравнения реакций окисления алкенов и гомологов бензола.
5. Экспериментально проводить качественные реакции с бромной водой и перманганатом калия для доказательства ненасыщенности соединения с объяснением химической основы реакции и наблюдаемого результата.

Студент должен знать:

1. Гомолитический (радикальный) и гетеролитический (ионный) разрыв химической связи. Термины: субстрат, реагент, реакционный центр.
2. Электронное строение свободных радикалов, карбокатионов и карбанионов и факторы, обуславливающие их термодинамическую стабильность.
3. Свободнорадикальные реакции в алканах, цепной характер этих реакций.
4. Реакции электрофильного присоединения в алкенах, общий механизм, кислотный катализ. Причины региоселективности. Правило Марковникова.
5. Реакции электрофильного замещения в аренах, общий механизм. Алкилирование, галогенирование и сульфирование бензола и его производных.
6. Правила ориентации заместителей и их влияние на реакционную способность производных бензола.
7. Реакции окисления двойных углерод-углеродных связей в зависимости от условий и реакции окисления гомологов бензола.

Содержание темы:

Классификация органических реакций по результату (замещение, присоединение, элиминирование, окислительно-восстановительные) и по механизму – радикальные и ионные (электрофильные, нуклеофильные). Субстрат, реагент, реакционный центр.

Промежуточные частицы – свободные радикалы, карбокатионы и карбанионы, их электронное строение и факторы стабильности.

Реакции радикального замещения в насыщенных углеводородах на примере образования гидропероксидов. Реакции электрофильного присоединения в алкенах, механизм реакции на примере реакции гидратации, кислотный катализ.

Присоединение галогеноводородов, галогенов, серной кислоты.

Региоселективность реакций электрофильного присоединения. Правило Марковникова.

Реакции электрофильного замещения с участием ароматических субстратов на примере реакций алкилирования. Влияние заместителей на реакционную способность производных бензола. Ориентирующее влияние заместителей.

Качественные реакции для обнаружения кратных связей в анализируемом объекте.

ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ

1. Учебник: глава 3, с. 47–70.
 2. Руководство к лабораторным занятиям: темы 5–7, с. 73–111.
 3. Конспекты лекций.
- Учебник дополнительный: глава 6, с. 116–144; глава 9, с. 220–221, 223–224.

Глоссарий (проверьте свою компетентность):

Реакционная способность	Электронодонорные заместители
Реакционный центр	Гидратация
Субстрат	Региоселективность
Радикальные реагенты	Правило Марковникова
Гидропероксиды	Алкилирование
Электрофильные реагенты	Галогенирование
Нуклеофильные реагенты	Сульфирование
Радикальные реакции	Окислители
Электроноакцепторные заместители	

АУДИТОРНАЯ РАБОТА

1. Запишите следующие определения:

Субстрат – _____

Радикальные реагенты (приведите пример) – _____

Электрофильные реагенты (приведите пример) – _____

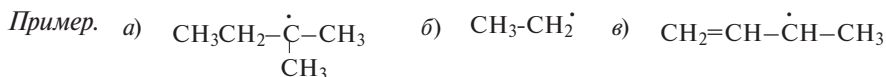
Нуклеофильные реагенты (приведите пример) – _____

 Региоселективность — _____

Правило Марковникова — _____

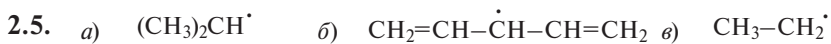
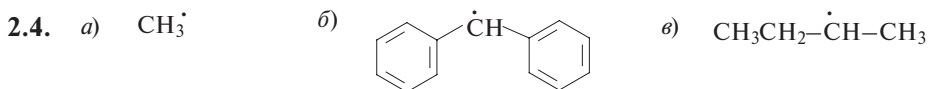
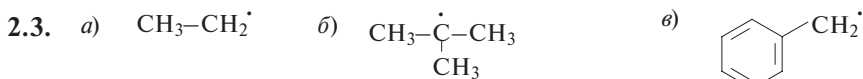
Карбокатионы — _____

2. Отнесите представленные свободные радикалы к соответствующему типу и расположите их в ряд по уменьшению относительной стабильности.



Тип свободного радикала: а) — третичный, б) — первичный, в) — аллильный.

Ряд уменьшения стабильности свободных радикалов: $\text{в} > \text{а} > \text{б}$.



Тип свободного радикала: а) — _____; б) — _____;
в) — _____.

Ряд уменьшения стабильности свободных радикалов: _____ > _____ > _____.

3. Какой гидропероксид может образоваться в условиях свободнорадикального окисления приведенного соединения?

.....
Пример. Пентадиен-1,4.

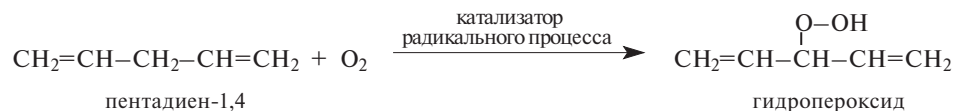
Структурная формула: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

Наиболее способная к окислению связь: С—Н в метиленовой группе —CH₂—, так как при этом промежуточно образуется наиболее стабильный радикал.

Наиболее стабильный промежуточный свободный радикал:

$\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}_2$ аллильного типа.

Схема реакции:



3.1. Бутилбензол.

3.4. Бутен-1.

3.2. Диизопропиловый эфир.

3.5. 2-Метилбутан.

3.3. Изопропилбензол (кумол).

3.6. Гексадиен-1,4.

Структурная формула:

Наиболее способная к окислению связь: _____

Наиболее стабильный промежуточный свободный радикал:

.....

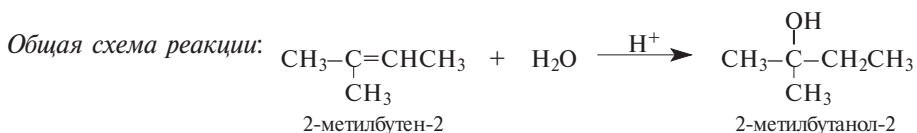
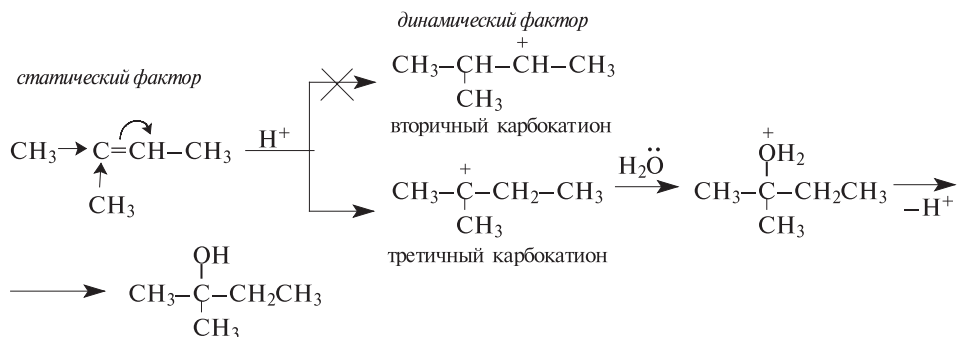
Тип радикала _____

Схема реакции:

4. Какой продукт образуется в результате реакции гидратации приведенного соединения? Обоснуйте региоселективность реакции на основе статического и динамического факторов.

Пример. 2-Метилбутен-2.

Реакция с описанием последовательности стадий:



4.1. Бутен-2-овая кислота.

4.4. 3-Метилбутен-1.

4.2. 2-Метилбутен-1.

4.5. Бутен-1.

4.3. 1-Метилциклогексен.

4.6 Пропеналь.

Реакция с описанием последовательности стадий:

Общая схема реакции:

5. Какие продукты образуются при окислении приведенных ненасыщенных соединений в указанных условиях?

Пример.

а) Окисление циклогексена пербензойной кислотой (эпоксидование) с последующим гидролизом продукта окисления;

б) окисление бутена-1 в жестких условиях.

Схема реакции а) и названия продуктов:

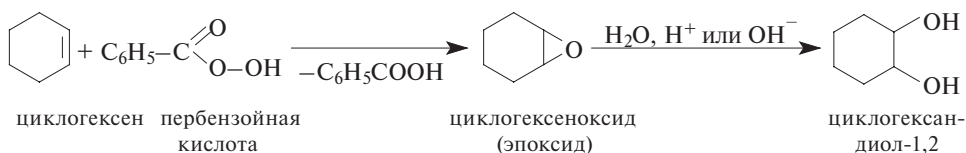


Схема реакции б) и названия продуктов:



5.1. *а)* Окисление 2-метилпентена-2 в жестких условиях; *б)* окисление пропена водным раствором перманганата калия (реакция Вагнера).

5.2. *а)* Окисление пентена-1 пербензойной кислотой с последующим гидролизом продукта окисления; *б)* окисление бутена-2 водным раствором перманганата калия (реакция Вагнера).

5.3. *а)* Окисление *цис*-бутендиовой (малеиновой) кислоты водным раствором перманганата калия (реакция Вагнера); *б)* окисление 2-метилпентена-2 в жестких условиях.

5.4. *а)* Окисление циклопентена в жестких условиях; *б)* окисление 1,2-дифенилэтилена пербензойной кислотой с последующим гидролизом продукта окисления.

5.5. *а)* Окисление бутена-2 пербензойной кислотой с последующим гидролизом продукта окисления; *б)* окисление пропена в жестких условиях.

5.6. *а)* Окисление 3-фенилпропена водным раствором перманганата калия (реакция Вагнера); *б)* окисление бутена-2 в жестких условиях.

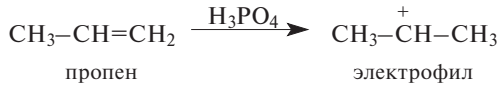
 Схема реакции а) и названия продуктов:

Схема реакции б) и названия продуктов:

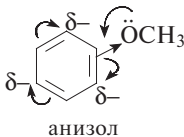
6. Учитывая ориентирующее влияние заместителя в бензольном кольце, укажите, какие продукты образуются в результате реакции электрофильного замещения.

Пример. Алкилирование анизола (метоксибензола) пропеном.

Генерирование электрофильного реагента:

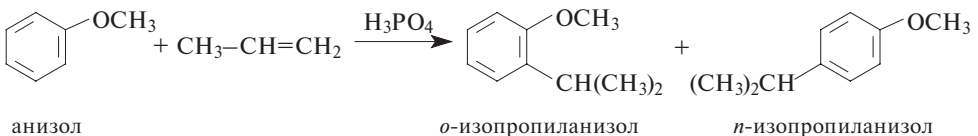


Влияние заместителя:



Электронные эффекты группы OCH_3 : $+M > -I$
 Ориентант I рода

Схема реакции и названия продуктов:



- *****
- 6.1. Алкилирование толуола *трет*-бутиловым спиртом.
 - 6.2. Бромирование этилбензола.
 - 6.3. Хлорирование бензолсульфоновой кислоты.
 - 6.4. Алкилирование этоксибензола 2-хлоропропаном.
 - 6.5. Сульфирование бензойной кислоты.
 - 6.6. Алкилирование изопропилбензола (кумола) метилхлоридом.

Генерирование электрофильного реагента:

Влияние заместителя:

Электронные эффекты группы _____
Ориентант _____ рода.

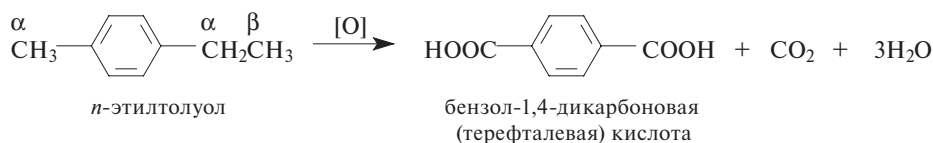
Схема реакции и названия продуктов:

7. Какие продукты образуются при окислении приведенного ароматического соединения?

*Пример. Окисление *n*-этилтолуола.*

Выбор в молекуле места окисления. В замещенных аренах ближайший к кольцу атом углерода (α -атом) окисляется в карбоксильную группу. β -Атом углерода, если он концевой в боковой цепи, превращается в диоксид углерода; если находится в более длинной боковой цепи – в карбоксильную группу.

Схема реакции и названия продуктов:



7.1. *m*-Ксилол.

7.3. *n*-Ксилол.

7.5. *m*-Диэтилбензол.

7.2. Пропилбензол.

7.4. Изопропилбензол.

7.6. *o*-Бутилтолуол.

Схема реакции и названия продуктов:

ТЕКУЩИЙ КОНТРОЛЬ (примерный вариант)

1. Какой гидропероксид может образоваться при свободнорадикальном окислении бутена-1? Напишите схему реакции и объясните, чем обусловлено такое направление реакции радикального замещения.

2. Приведите схему и опишите по стадиям механизм реакции гидратации 2-метилпропена с учетом статического и динамического факторов.

3. Оцените ориентирующее влияние заместителей в бензольном кольце в молекулах толуола и бензойной кислоты в реакциях электрофильного замещения. Напишите схемы реакций алкилирования толуола пропиленом и бромирования бензойной кислоты.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Руководство к лабораторным занятиям: тема 6, с. 94–95; тема 7, с. 110–111.

Опыт 6.1. Бромирование ненасыщенных соединений

Схема реакции:

Наблюдения: _____

Выводы: _____

Опыт 6.2. Окисление олеиновой кислоты раствором перманганата калия

Схема реакции:

Наблюдения: _____

Выводы: _____

Опыт 7.1. Бромирование анилина

Схема реакции:

Наблюдения: _____

Выводы: _____

Опыт 7.3. Окисление боковых цепей гомологов бензола

Схема реакции:

Наблюдения: _____

Выводы: _____

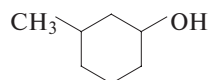
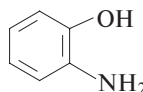
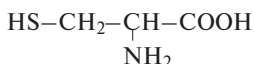
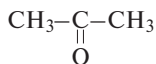
САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ВНЕАУДИТОРНАЯ РАБОТА

Подготовка к рубежному контролю № 1.

Рубежный контроль № 1
«Основы строения и реакционной способности
органических соединений»

БИЛЕТ РУБЕЖНОГО КОНТРОЛЯ (примерный вариант)

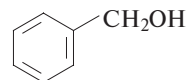
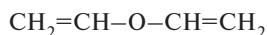
1. Назовите соединения по заместительной номенклатуре:



2. Напишите структурные формулы соединений: пропеналь, *n*-аминобензолсульфоновая кислота, оксобутандиовая кислота, диэтиламин.

3. Какой тип сопряжения осуществляется в приведенных ниже соединениях? Укажите типы гибридизации атомов углерода в этих соединениях.

Графически изобразите образование делокализованной связи в соответствующих сопряженных фрагментах.



4. Какое из названных соединений — толуол или гексатриен-1,3,5 — является ароматическим? Обоснуйте свой выбор, используя критерии ароматичности.

5. Одинаковое ли влияние (электронодонорное или электрооакцепторное) оказывает гидроксильная группа в молекулах этанола, фенола и бензильного спирта? Укажите вид и знак электронных эффектов гидроксильной группы в этих соединениях и обозначьте эффекты графически.

6. Какой гидропероксид может образоваться при свободнорадикальном окислении 2-метилпропана? Напишите схему реакции и объясните, чем обусловлено такое направление реакции радикального замещения.

7. Приведите схему и опишите по стадиям механизм реакции гидратации бутена-1 с учетом статического и динамического факторов.

8. Укажите ориентирующее влияние карбоксильной группы в молекуле бензойной кислоты в реакциях электрофильного замещения. Напишите схему реакции бромирования бензойной кислоты.

9. С помощью каких качественных реакций можно обнаружить двойную связь в молекуле бутена-2? Приведите схемы реакций.

10. Какое соединение образуется при окислении этилбензола перманганатом калия в кислой среде? Приведите схему реакции.

ТИПОВЫЕ ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Установите правильную последовательность.

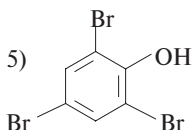
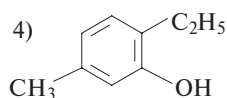
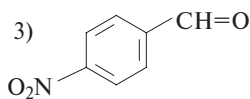
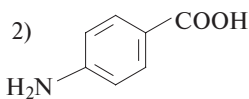
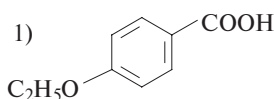
Падение старшинства функциональных групп в названиях по заместительной номенклатуре

- альдегидная группа
 аминогруппа
 гидроксильная группа
 карбоксильная группа
 меркаптогруппа

Ответ: _____

2. Обведите кружком номер правильного ответа.

В соединении все заместители проявляют электронодонорные свойства



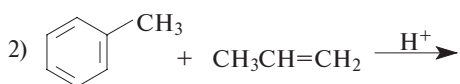
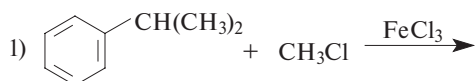
3. Обведите кружком номера правильных ответов.

Гомолитический разрыв связи C–H в пентене-2 приводит к образованию аллильных радикалов

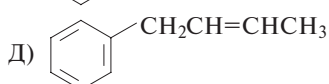
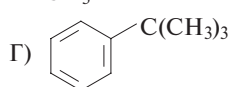
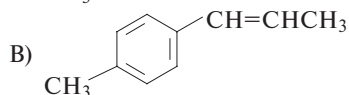
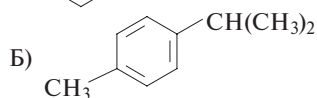
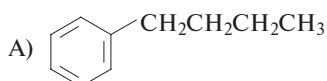
- 1) у атома C-1 2) у атома C-2 3) у атома C-3 4) у атома C-4
5) у атома C-5

4. Установите соответствие:

Реагенты и условия реакции



Продукт реакции



Ответ: 1 _____, 2 _____.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ВНЕАУДИТОРНАЯ РАБОТА

Задания по теме 4.

Руководство к лабораторным занятиям: тема 4, с. 58–72; тема 8, с. 111–129.

Вариант 1:	4.1.1,	8.1.7,	8.2.3,	4Т.10.
Вариант 2:	4.1.2,	8.1.5,	8.2.5,	4Т.05.
Вариант 3:	4.1.3,	4.2.1,	8.3.1,	4Т.11.
Вариант 4:	4.1.4,	4.2.2,	8.3.3,	8Т.12.
Вариант 5:	4.1.5,	4.2.6,	8.3.5,	8Т.13.
Вариант 6:	4.1.6,	4.2.9,	8.3.7,	4Т.09.
Вариант 7:	4.1.8,	8.1.6,	8.4.1,	8Т.01.
Вариант 8:	4.1.1,	8.1.8,	8.4.4,	8Т.05.
Вариант 9:	8.1.1,	8.2.1,	8.4.5,	8Т.09.
Вариант 10:	8.1.3,	8.2.2,	8.4.2,	8Т.07.
Вариант 11:	4.1.1,	8.1.4,	8.3.6,	8Т.10.
Вариант 12:	8.1.2,	8.3.2,	8.3.4,	8Т.03.