

## Биоорганическая химия: руководство к практическим занятиям

Библиография Биоорганическая химия: руководство к практическим занятиям [Электронный ресурс] : учеб. пособие / под ред. Н.А. Тюкавкиной - М. : ГЭОТАР-Медиа, 2016. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970438015.html>

Авторы под ред. Н.А. Тюкавкиной

Издательство ГЭОТАР-Медиа

Год издания 2016

Прототип Электронное издание на основе: Биоорганическая химия: руководство к практическим занятиям: учеб. пособие / под ред. Н.А. Тюкавкиной. - М. : ГЭОТАР-Медиа, 2016. - 168 с. - ISBN 978-5-9704-3801-5.

## Оглавление

Аннотация .....	2
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
ЧАСТЬ 1. ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....	7
<b>Тема 1. Классификация и номенклатура органических соединений</b> .....	7
<b>Тема 2. Химическая связь и взаимное влияние атомов в органических соединениях</b> .....	18
<b>Тема 3. Реакционная способность углеводов</b> .....	28
ЧАСТЬ 2. БИОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫЕ РЕАКЦИИ МОНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....	40
<b>Тема 4. Реакционная способность спиртов, фенолов, тиолов и аминов</b> .....	40
<b>Тема 5. Реакционная способность альдегидов и кетонов</b> .....	51
ЧАСТЬ 3. ПОЛИ- И ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, УЧАСТВУЮЩИЕ В ПРОЦЕССАХ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ .....	73
<b>Тема 7. Stereoхимические основы строения молекул органических соединений</b> .....	73
<b>Тема 8. Специфическая реакционная способность поли- и гетерофункциональных соединений</b> .....	80
<b>Тема 9. Липиды</b> .....	94

ЧАСТЬ 4. БИОПОЛИМЕРЫ И ИХ СТРУКТУРНЫЕ КОМПОНЕНТЫ. НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ БИОРЕГУЛЯТОРЫ .....	104
Тема 10. Углеводы (моносахариды).....	104
Тема 11. Углеводы (дисахариды и полисахариды).....	114
Тема 12. $\alpha$ -Аминокислоты, пептиды и белки .....	120
Тема 13. Биологически важные гетероциклические соединения .....	132
Тема 14. Нуклеиновые кислоты.....	140
Тема 15. Низкомолекулярные биорегуляторы.....	154

### **Аннотация**

Руководство составляет единый комплекс с учебником "Биоорганическая химия" (Тюкавкина Н.А. , Бауков Ю.И., Зурабян С.Э. - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009). Этот оригинальный учебно-методический комплекс создан на базе современных инновационных технологий. Каждая тема практических занятий включает в себя ряд блоков для организации самостоятельной аудиторной и внеаудиторной работы студентов и управления ею.

Уделено внимание контрольно-измерительным материалам с приведением типовых вариантов билетов и тестов текущего и рубежного контроля.

Руководство написано на высоком научном и методическом уровне в соответствии с требованиями проблемно-модульного обучения.

Предназначено для студентов, обучающихся по специальностям: 060101 - Лечебное дело; 060103 - Педиатрия; 060104 - Медико-профилактическое дело; 060105 - Стоматология.

ГрифРекомендовано Учебно-методическим объединением по медицинскому и фармацевтическому образованию вузов России в качестве учебного пособия для студентов медицинских вузов, обучающихся по специальностям 060101 "Лечебное дело", 060103 "Педиатрия", 060105 "Медико-профилактическое дело", 060201 "Стоматология"

## 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 углеводов
	<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	$\alpha$ -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

Схема построения каждой темы. Все темы построены по единому принципу и содержат следующие блоки:

- информационный;
- проверка компетенции;
- самостоятельная аудиторная работа;
- текущий контроль;
- лабораторная работа (если имеются экспериментальные опыты);
- самостоятельная внеаудиторная работа.

Основная задача включенных блоков состоит в системной организации различных видов самостоятельной работы студентов.

*Информационный блок* направлен на постановку конечных целей изучения данной темы, сформулированных в разделах. Студент должен уметь и Студент должен знать. Наряду с этим, студент знакомится с программным материалом раздела. Содержание темы, необходимым для достижения поставленных целей, а также получает конкретные ссылки на соответствующую учебную литературу.

*Основная учебная литература* включает в себя следующие издания:

1. УЧЕБНИК. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И., Зурабян С.Э. Биоорганическая химия. - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009. - 416 с. (далее Учебник).
2. УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ. Артемьева Н.Н., Белобородов В.Л., Зурабян С.Э. и др. Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии / Под ред. Н.А. Тюкавкиной. 4-е изд. - М.: Дрофа, 2008. - 318 с. (далее Руководство к лабораторным занятиям).

Неотъемлемой частью основной учебной литературы являются конспекты лекций.

В качестве дополнительной учебной литературы рекомендуется учебник, в котором студент может найти более расширенную информацию: Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. 7-е изд. - М.: Дрофа, 2008. - 542 с. (далее Учебник дополнительный).

*Проверка компетенции* осуществляется студентом самостоятельно. Для этого в каждой теме дается перечень характерных для данной темы стержневых терминов, формулировка которых содержится в Глоссарии учебника. Студентам рекомендуется в процессе изучения биоорганической химии неоднократно обращаться к повторению терминов и стараться вдумчиво осваивать их содержание.

*Самостоятельная аудиторная работа* включает определенное число заданий, охватывающих узловые вопросы изучаемой темы. Для составления заданий использованы разнообразные формы, призванные вызвать у студентов интерес и активизировать мышление. Предваряющий каждое задание *Пример* логической схемой решения способствует выработке у студента ориентировочной основы действия при решении поставленной перед ним проблемы. Предусмотрена тесная взаимосвязь с основным учебником, часто дается установка на использование справочного материала - таблиц, схем, рисунков, определений.

*Текущий контроль* на занятии служит одним из начальных этапов проверки усвоения учебного материала. Студенты выполняют письменную работу по индивидуальному билету. Для предварительного ознакомления приводится типовой вариант контрольного билета.

*Лабораторная работа* (если это предусмотрено планом) выполняется по изложенным в Руководстве к лабораторным занятиям методикам, на которые дается конкретная ссылка. При подготовке к очередной теме студент изучает эти методики, делает записи схем реакций и дополняет протокол описанием наблюдений и выводов, полученных в результате выполнения экспериментальной работы в лаборатории.

*Самостоятельная внеаудиторная работа* - это фактически полное описание индивидуальной программы домашней подготовки студента к изучению последующей темы.

Для всех рубежных контролей показаны типовые варианты билетов, охватывающие узловые вопросы программы по каждой части (как правило, 10 вопросов) и типовые тесты. Каждая тема подвергается текущему контролю. Поскольку в части 4 содержится большой объем материала, здесь

введена некоторая корректировка контрольного процесса. В частности, темы 10 и 11 «Углеводы» контролируются самостоятельно в форме коллоквиума, а тема 15 «Низкомолекулярные биорегуляторы» - отдельно в тестовой форме. Студент обязан пройти аттестацию по каждой теме и каждому рубежному контролю.

## 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, кетонов, 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

## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ АУДИТОРНАЯ РАБОТА

1. Запишите следующие определения:

*Функциональная группа* – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Родоначальная структура* – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Характеристическая группа* – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Органический радикал* – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

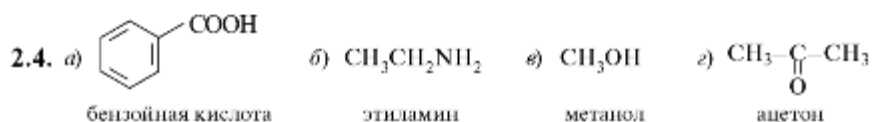
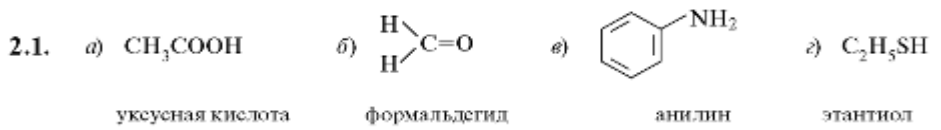
\_\_\_\_\_

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

*Пример.*

<i>Структурная формула:</i> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	<i>Функциональная группа:</i> OH – гидроксильная группа	<i>Класс:</i> спирты
--	--	-------------------------

---



- а) *Функциональная группа:* \_\_\_\_\_ *Класс:* \_\_\_\_\_
- б) *Функциональная группа:* \_\_\_\_\_ *Класс:* \_\_\_\_\_
- в) *Функциональная группа:* \_\_\_\_\_ *Класс:* \_\_\_\_\_
- г) *Функциональная группа:* \_\_\_\_\_ *Класс:* \_\_\_\_\_

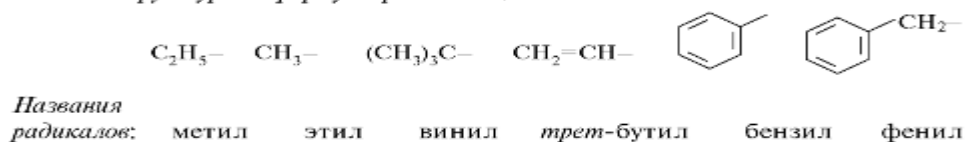
### 3. Соедините линией структурные формулы радикалов и их названия.

*Пример.*

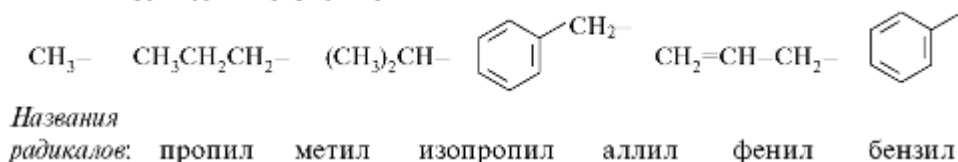
*Структурные формулы радикалов:*



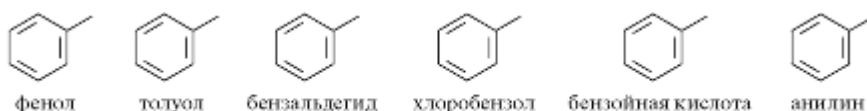
3.1. *Структурные формулы радикалов:*



3.2. *Структурные формулы радикалов:*



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

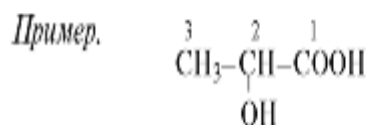


5. Заполните пробелы, используя таблицу 1.3 (Учебник, с. 22).

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

\* Подчеркнутый атом углерода включается в состав родоначальной структуры.

6. Составьте по заместительной номенклатуре названия приведенных соединений, используя таблицы 1



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

*Родоначальная структура:* пропан.

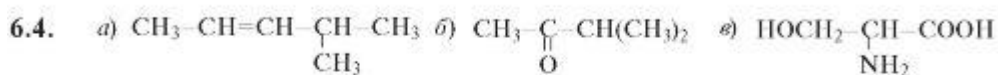
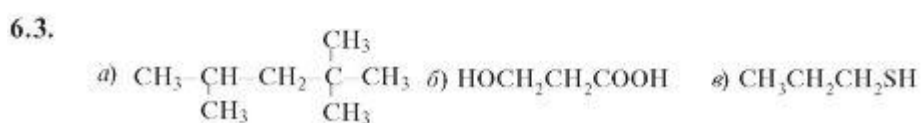
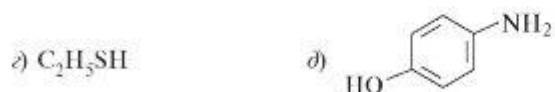
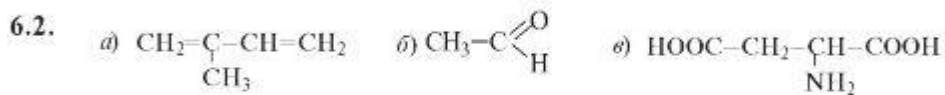
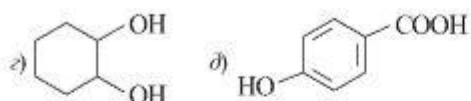
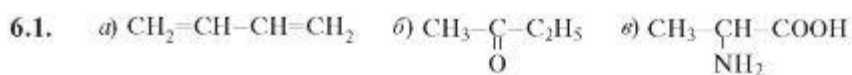
*Нумерация* осуществляется так, чтобы карбоксильная группа получила наименьший номер.

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

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

.2 и 1.3

(Учебник, с. 22).



а) Старшая характеристическая группа: \_\_\_\_\_

Родоначная структура: \_\_\_\_\_

Нумерация: \_\_\_\_\_

Заместитель(и): \_\_\_\_\_

Название: \_\_\_\_\_

б) Старшая характеристическая группа: \_\_\_\_\_

Родоначальная структура: \_\_\_\_\_

Нумерация: .....

Заместитель(и): \_\_\_\_\_

Название: \_\_\_\_\_

в) Старшая характеристическая группа: \_\_\_\_\_

Родоначальная структура: \_\_\_\_\_

Нумерация: .....

Заместитель(и): \_\_\_\_\_

Название: \_\_\_\_\_

г) Старшая характеристическая группа: \_\_\_\_\_

Родоначальная структура: \_\_\_\_\_

Нумерация: .....

Заместитель(и): \_\_\_\_\_

Название: \_\_\_\_\_

д) Старшая характеристическая группа: \_\_\_\_\_

Родоначальная структура: \_\_\_\_\_

Нумерация: .....

Заместитель(и): \_\_\_\_\_

Название: \_\_\_\_\_

7. Составьте структурные формулы соединений по названиям, используя таблицы 1.2 и 1.3 (Учеб

*Пример.* 2-Амино-3-гидроксибутановая кислота.

*Родоначальная структура:* бутан (4 атома углерода).

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

ник, с. 22).

Нумерация осуществляется так, чтобы карбоксильная группа получила наименьший номер.

Префиксы: «амино» и «гидрокси» отражают наличие групп  $\text{NH}_2$  и  $\text{OH}$  соответственно.

Структурная формула:

$$\begin{array}{ccccccc} & & 4 & & 3 & & 2 & & 1 \\ & & \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{COOH} \\ & & & & | & & | & & \\ & & & & \text{OH} & & \text{NH}_2 & & \end{array}$$

7.1. а) 3-Метил-3-этилгептан; б) 2,6-диаминогексановая кислота; в) пропанол-2; г) *o*-аминофенол.

7.2. а) 2-Метилбутадиев-1,3; б) пентанон-3; в) этандиол-1,2; г) *n*-аминобензойная кислота.

7.3. а) Гексатриен-1,3,5; б) 2-амино-3-метилпентановая кислота; в) метантиол; г) *m*-гидроксибензальдегид.

7.4. а) 2,2-Диметилбутан; б) 2-оксопентандиовая кислота; в) 2-амино-3-фенилпропановая кислота; г) пропеналь.

а) Родоначальная структура: \_\_\_\_\_

Суффикс: \_\_\_\_\_

Нумерация: \_\_\_\_\_

Префикс(ы): \_\_\_\_\_

Структурная формула:

.....

б) Родоначальная структура: \_\_\_\_\_

Суффикс: \_\_\_\_\_

Нумерация: \_\_\_\_\_

Префикс(ы): \_\_\_\_\_

Структурная формула:

в) Родоначная структура: \_\_\_\_\_

Суффикс: \_\_\_\_\_

Нумерация: \_\_\_\_\_

Префикс(ы): \_\_\_\_\_

Структурная формула:

\_\_\_\_\_

д) Родоначная структура: \_\_\_\_\_

Суффикс: \_\_\_\_\_

Нумерация: \_\_\_\_\_

Префикс(ы): \_\_\_\_\_

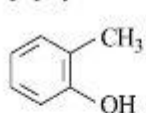
Структурная формула:

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).

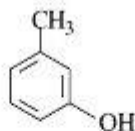
Производные бензола, содержащие гидроксильную и метильную группы, называют как замещенные фенолы, например, 2-метилфенол. Тривиальное название этих производных — крезолы.

Структурные формулы изомеров:

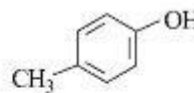


Названия:

2-метилфенол  
(о-крезол)



3-метилфенол  
(м-крезол)



4-метилфенол  
(п-крезол)

- 8.1. Изомеры гидроксibenзойных кислот.
- 8.2. Изомеры аминобензойных кислот.
- 8.3. Изомеры аминфенолов.
- 8.4. Изомеры аминбензолсульфоновых кислот.

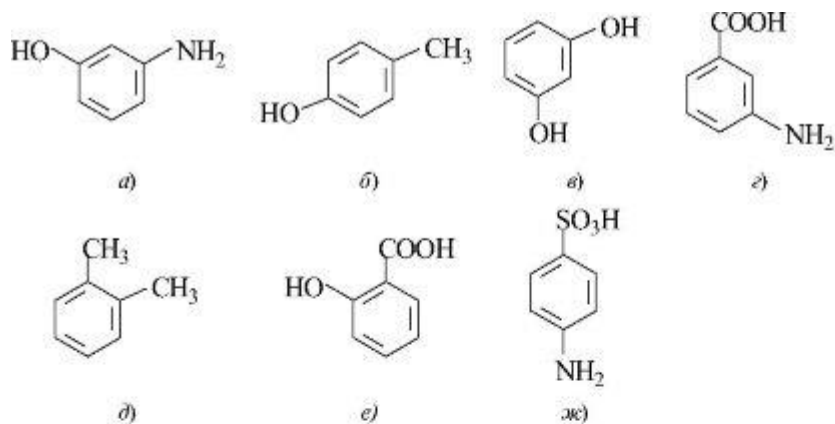
Возможное расположение заместителей: \_\_\_\_\_

Структурные формулы:

\_\_\_\_\_

Названия: \_\_\_\_\_

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



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

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



*Пример. Диметилсульфид.*

*Углеводородные радикалы:* две группы  $\text{CH}_3$  (умножающая приставка «ди»).

*Класс соединений, общая формула класса:* сульфиды  $\text{R-S-R}$ .

*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.

<b>Вариант 1:</b>	2.3.1,	2.4.1,	2Т.07,	2Т.14.
<b>Вариант 2:</b>	2.3.10,	2.4.2,	2Т.04,	2Т.14.
<b>Вариант 3:</b>	2.3.5,	2.4.2,	2Т.06,	2Т.14.
<b>Вариант 4:</b>	2.3.8,	2.4.2,	2Т.05,	2Т.14.
<b>Вариант 5:</b>	2.3.7,	2.4.2,	2Т.08,	2Т.14.
<b>Вариант 6:</b>	2.3.2,	2.4.2,	2Т.10,	2Т.14.
<b>Вариант 7:</b>	2.3.3,	2.4.7,	2Т.07,	2Т.14.
<b>Вариант 8:</b>	2.3.6,	2.4.8,	2Т.11,	2Т.14.
<b>Вариант 9:</b>	2.3.9,	2.4.9,	2Т.09,	2Т.14.
<b>Вариант 10:</b>	2.3.4,	2.4.8,	2Т.08,	2Т.14.
<b>Вариант 11:</b>	2.3.3,	2.4.6,	2Т.11,	2Т.14.
<b>Вариант 12:</b>	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,  $\pi, \pi$ - и  $p, \pi$ --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:  $\sigma$ - и  $\pi$ -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  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи, их основные характеристики: длина, энергия, полярность. Шкала электроотрицательности элементов-органогенов. Донорно-акцепторные и водородные связи.

Виды сопряжения:  $\pi, \pi$ - и  $p, \pi$ --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  $\pi, \pi$ -Сопряжение

Ковалентная связь  $\rho, \pi$ -Сопряжение

$\sigma$ -Связь Ароматические соединения

$\pi$ -Связь Электроноакцепторные заместители

Делокализованная ковалентная связь Электронодонорные заместители

Электроотрицательность Индуктивный эффект

Сопряжение Мезомерный эффект

## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ АУДИТОРНАЯ РАБОТА

1. Запишите следующие определения:

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*$\pi$ -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;

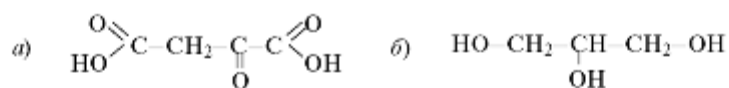
- 2) тетраэдрическое строение;
- 3) одна негибризованная орбиталь;
- 4) линейное расположение гибридных орбиталей;
- 5) негибризованная орбиталь в перпендикулярной плоскости;
- 6) две негибризованные орбитали;
- 7) четыре гибридные орбитали;
- 8) тригональное строение;
- 9) две гибридные орбитали;
- 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.

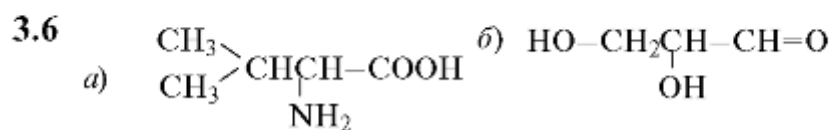
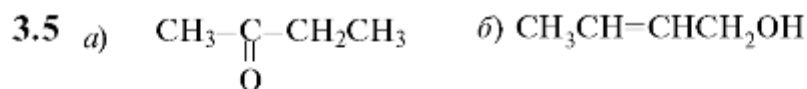
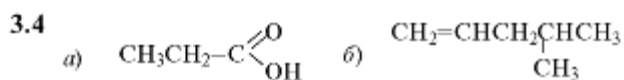
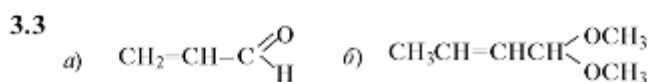
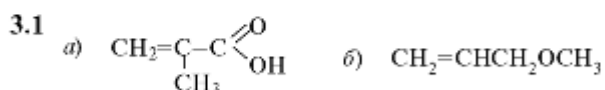
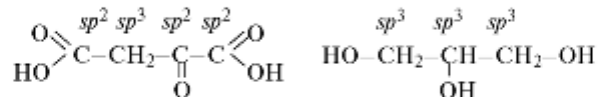


Тип  $sp^3$ -гибридизации:

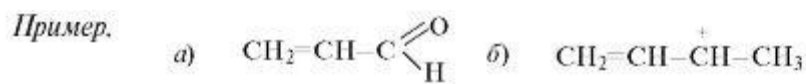
$sp^3$ -Гибридизованный атом углерода имеет четыре гибридные орбитали и образует четыре  $\sigma$ -связи.

Тип  $sp^2$ -гибридизации:

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

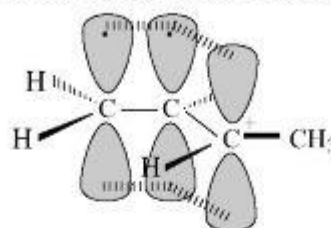
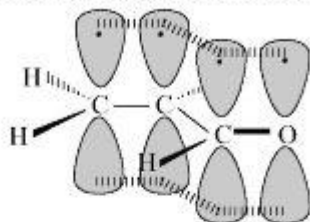


4. Графически покажите образование делокализованной связи в соответствующих структурных фрагментах соединений а) и б). Укажите вид сопряжения.



Образование делокализованной связи:

а) четырехцентровая делокализованная связь б) трехцентровая делокализованная связь



катион аллильного типа

Вид сопряжения: а) п,п-сопряжение; б) р,п-сопряжение.

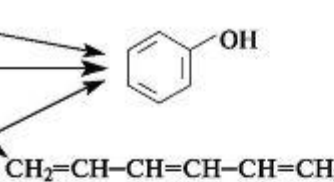
- 
- 4.1. а)  $\text{CH}_3-\overset{-}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{O}$  б)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$   
 4.2. а)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$  б)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$   
 4.3. а)  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{COOH}$  б)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$   
 4.4. а)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$  б)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$   
 4.5. а)  $\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$  б)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}_2$   
 4.6. а)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$  б)  $\text{CH}_2=\overset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$

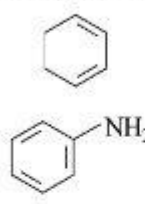
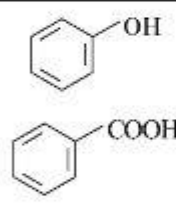
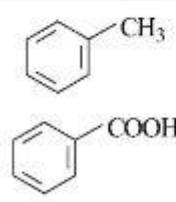
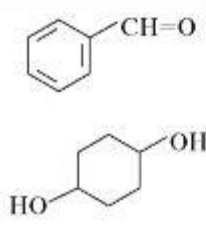
Образование делокализованной связи:

Вид сопряжения: а) \_\_\_\_\_; б) \_\_\_\_\_.

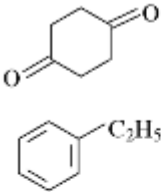
5. Установите в соответствии с критериями ароматичности принадлежность одного из приведенных соединений к ароматическим.

Пример.

Критерии ароматичности	Соединение	Вывод
<div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 2px; display: inline-block;">сопряженная система</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 2px; display: inline-block;">плоский цикл</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 2px; display: inline-block;">правило Хюккеля: (4n + 2) π-электронов в цикле 4n + 2 = 6 π-электронов, n = 1</div>	 <chem>c1ccccc1O</chem> <chem>C=CC=CC=C</chem>	Ароматическое  Неароматическое

Критерии ароматичности	Соединение	Вывод
5.1. <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 2px; display: inline-block;">сопряженная система</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 2px; display: inline-block;">плоский цикл</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 2px; display: inline-block;">правило Хюккеля: (4n + 2) π-электронов в цикле 4n + 2 = ___ π-электронов, n = ___</div>	 <chem>c1ccccc1</chem> <chem>Nc1ccccc1</chem>	<hr/> <hr/> <hr/>
5.2. <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 2px; display: inline-block;">сопряженная система</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 2px; display: inline-block;">плоский цикл</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 2px; display: inline-block;">правило Хюккеля: (4n + 2) π-электронов в цикле 4n + 2 = ___ π-электронов, n = ___</div>	 <chem>Oc1ccccc1</chem> <chem>OC(=O)c1ccccc1</chem>	<hr/> <hr/> <hr/>
5.3. <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 2px; display: inline-block;">сопряженная система</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 2px; display: inline-block;">плоский цикл</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 2px; display: inline-block;">правило Хюккеля: (4n + 2) π-электронов в цикле 4n + 2 = ___ π-электронов, n = ___</div>	 <chem>Cc1ccccc1</chem> <chem>OC(=O)c1ccccc1</chem>	<hr/> <hr/> <hr/>
5.4. <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 2px; display: inline-block;">сопряженная система</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 2px; display: inline-block;">плоский цикл</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 2px; display: inline-block;">правило Хюккеля: (4n + 2) π-электронов в цикле 4n + 2 = ___ π-электронов, n = ___</div>	 <chem>O=Cc1ccccc1</chem> <chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>	<hr/> <hr/> <hr/>



5.5.	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">сопряженная система</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">плоский цикл</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">правило Хюккеля: (4n + 2) π-электронов в цикле 4n + 2 = ___ π-электронов, n = ___</div>		<hr/> <hr/> <hr/> <hr/>
5.6.	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">сопряженная система</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">плоский цикл</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">правило Хюккеля: (4n + 2) π-электронов в цикле 4n + 2 = ___ π-электронов, n = ___</div>	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{O}$ 	<hr/> <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).

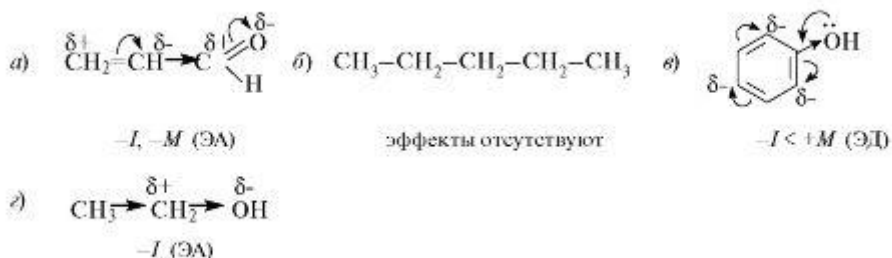
.....

Структурные формулы:



Вид сопряжения: а) π,π-сопряжение в открытой системе; б) несопряженная; в) π,π-сопряжение в замкнутой системе и р,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) метоксибензол.

а) .....

б) .....

в) .....

г) .....

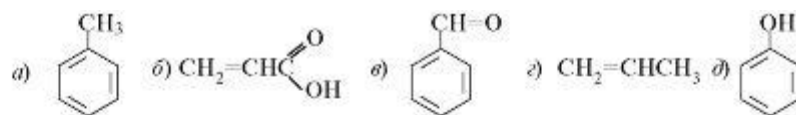
*Вид сопряжения:*

а) \_\_\_\_\_; б) \_\_\_\_\_; в) \_\_\_\_\_; г) \_\_\_\_\_.

*Электронные эффекты, ЭД или ЭА:*

а) \_\_\_\_\_; б) \_\_\_\_\_; в) \_\_\_\_\_; г) \_\_\_\_\_.

7. Используя таблицу 2.2 (Учебник, с. 46), в приведенных соединениях определите электронодонорный и электроноакцепторный характер функциональных групп и алкильных радикалов. Внесите приведенные структурные формулы в соответствующие графы таблицы.



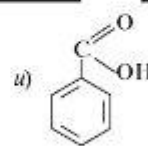
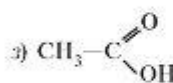
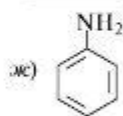
Электронные  
эффекты

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



Электронные  
эффекты

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Соединения, содержащие заместители	
электродонорные	электроакцепторные

### 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.

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

## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ АУДИТОРНАЯ РАБОТА

1. Запишите следующие определения:

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*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.

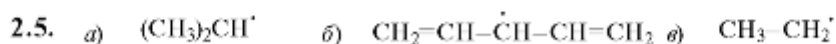
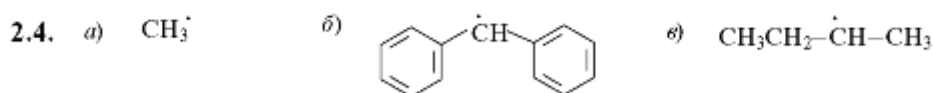
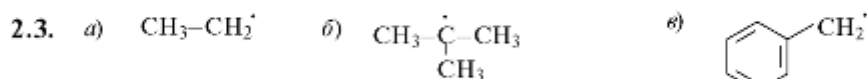
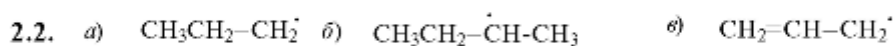
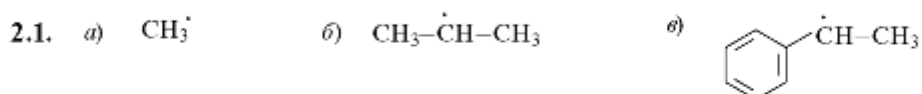
.....



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

Ряд уменьшения стабильности свободных радикалов:  $v > a > б$ .

.....



Тип свободного радикала: а) – \_\_\_\_\_; б) – \_\_\_\_\_; в) – \_\_\_\_\_.

Ряд уменьшения стабильности свободных радикалов: \_\_\_\_\_ > \_\_\_\_\_ > \_\_\_\_\_.

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

.....

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  $-\text{CH}_2-$ , 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:

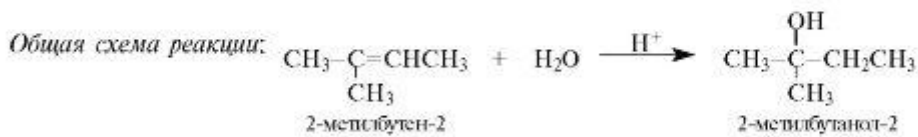
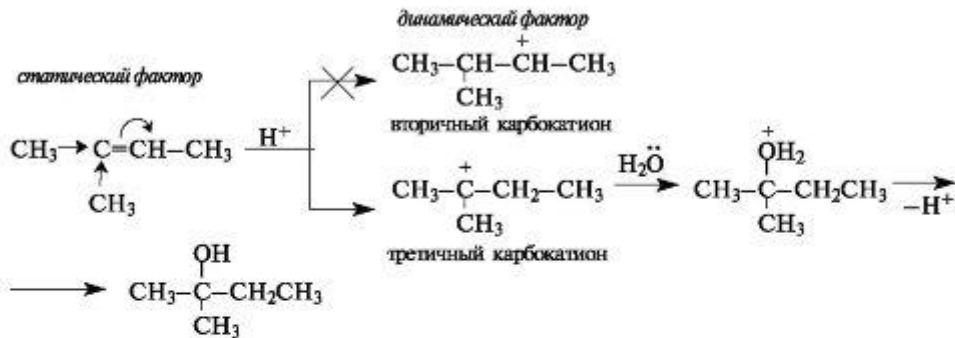
Тип радикала \_\_\_\_\_

Схема реакции:

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



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:

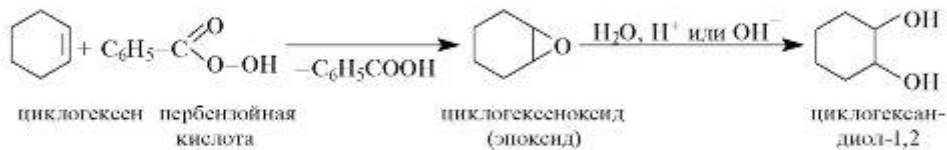


Схема реакции б) и названия продуктов:



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



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.

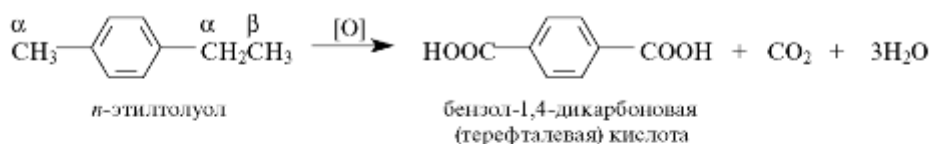
*Схема реакции и названия продуктов:*

7. Какие продукты образуются при окислении приведенного ароматического соединения?

*Пример.* Окисление п-этилтолуола.

*Выбор в молекуле места окисления.* В замещенных аренах ближайший к кольцу атом углерода ( $\alpha$ -атом) окисляется в карбоксильную группу.  $\beta$ -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. м-Ксилол.

7.3. п-Ксилол.

7.5. м-Диэтилбензол.

7.2. Пропилбензол.

7.4. Изопропилбензол.

7.6. о-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 пропеном 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

*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: \_\_\_\_\_

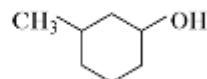
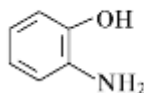
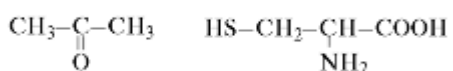
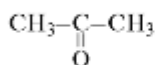
## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ВНЕАУДИТОРНАЯ РАБОТА

Подготовка к рубежному контролю ? 1.

Рубежный контроль ? 1 «Основы строения и реакционной способности органических соединений»

БИЛЕТ РУБЕЖНОГО КОНТРОЛЯ (примерный вариант)

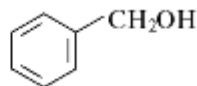
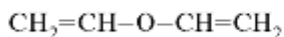
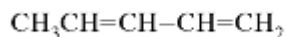
1. Назовите соединения по заместительной номенклатуре:



2. Напишите структурные формулы соединений: пропеналь, и-амино-бензолсульфоновая 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 приведенных соединений - толуол или гексатриен-1,3,5 - является ароматическим? Обоснуйте свой выбор, используя критерии ароматичности.

5. Одинаковое ли влияние (электронодонорное или электроноакцепторное) оказывает гидроксильная группа в молекулах этанола, фенола и бензилового 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.

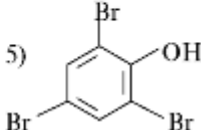
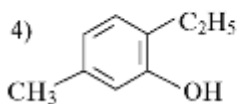
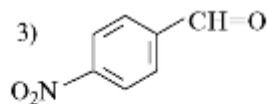
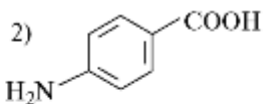
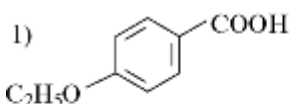
Падение старшинства функциональных групп в названиях по заместитель-ной номенклатуре

- альдегидная группа  
 аминогруппа  
 гидроксильная группа  
 карбоксильная группа  
 меркаптогруппа

Ответ: \_\_\_\_\_

2. Обведите кружком номер правильного ответа.

В соединении все заместители проявляют электронодонорные свойства



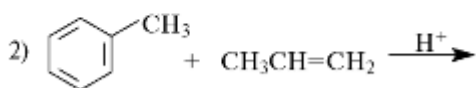
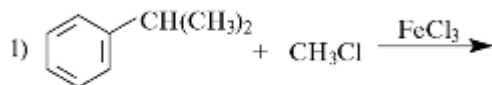
3. Обведите кружком номера правильных ответов.

Гомолитический разрыв связи С-Н в пентене-2 приводит к образованию аллильных радикалов

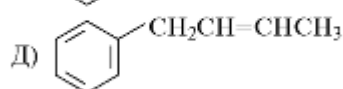
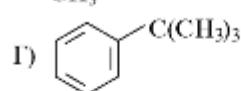
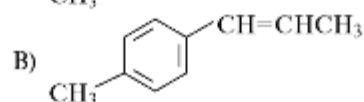
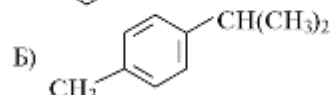
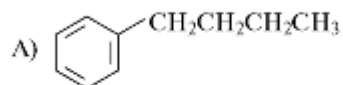
1) у атома С-1 2) у атома С-2 3) у атома С-3 4) у атома С-4 5) у атома С-5

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.

## ЧАСТЬ 2. БИОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫЕ РЕАКЦИИ МОНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### Тема 4. Реакционная способность спиртов, фенолов, тиолов и аминов

Студент должен уметь:

1. Выделять реакционные центры в молекулах спиртов, фенолов, тиолов и аминов.
2. Приводить схемы реакций образования солей как проявление кислотных свойств спиртами, фенолами и тиолами и образования ониевых солей как проявление основных свойств спиртами и аминами.
3. Приводить схемы реакций нуклеофильного замещения с участием спиртов в качестве субстратов и с участием спиртов в качестве нуклеофильных реагентов (О-алкилирование).
4. Приводить схемы реакций нуклеофильного замещения с участием тиолов и аминов в качестве нуклеофильных реагентов (S- и N-алкилирование).
5. Приводить схемы реакций окисления спиртов и тиолов.
6. Приводить схемы реакций дегидратации (элиминирования) спиртов.
7. Экспериментально проводить реакции, подтверждающие кислотные свойства фенолов и основные свойства аминов, качественные реакции обнаружения соединений, содержащих 1,2-диольный фрагмент, реакцию окисления этанола с объяснением химической основы реакции и наблюдаемого результата.

Студент должен знать:

1. Влияние функциональных групп на формирование реакционных центров в молекулах спиртов, тиолов и аминов.
2. Кислотные и основные свойства спиртов, фенолов и тиолов.
3. Основные свойства аминов.
4. Общий механизм реакций нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода ( $S_N$ ).
5. Нуклеофильное замещение гидроксильной группы в спиртах на галоген.
6. Участие спиртов в реакциях О-алкилирования.



7. Участие аминов в реакциях N-алкилирования.
8. Участие тиолов и сульфидов в реакциях S-алкилирования.
9. Внутримолекулярная дегидратация спиртов.
10. Окисление спиртов и тиолов.

Содержание темы:

Реакционные центры в молекулах спиртов, тиолов, аминов. Кислотные и основные свойства по теории Брэнстеда. Общие закономерности в изменении кислотных и основных свойств во взаимосвязи с природой атома в кислотном и основном центрах и электронными эффектами заместителей при этих центрах. Кислотные свойства спиртов, фенолов и тиолов. Основные свойства аминов и спиртов.

Реакции нуклеофильного замещения у  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода, общее описание механизма. Нуклеофильность, уходящие группы.

Спирты как субстраты и как реагенты в реакциях нуклеофильного замещения. Амины как реагенты в реакциях нуклеофильного замещения. Реакции алкилирования спиртов, фенолов, тиолов, сульфидов, аммиака и аминов. Роль кислотного катализа в нуклеофильном замещении гидроксильной группы.

Реакции отщепления (элиминирования): дегидратация спиртов.

Окисление спиртов, тиолов, сульфидов.

## ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ

1. Учебник: глава 4, с. 73-92.
2. Руководство к лабораторным занятиям: тема 4, с. 58-72; тема 8, с. 111-129.
3. Конспекты лекций.

Учебник дополнительный: глава 5, с. 100-111; глава 7, с. 149-181; глава 9, с. 221, 230-232.

Глоссарий (проверьте свою компетентность):

Спирты Кислоты Брэнстеда Гидролиз

Тиолы Основания Брэнстеда Элиминирование

Фенолы Нуклеофильное замещение Дегидратация

Амины Нуклеофильность Правило Зайцева

Простые эфиры Нуклеофильные реагенты Дисульфиды

Сульфиды Нуклеофуг Сульфоновые кислоты

## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ АУДИТОРНАЯ РАБОТА

1. Запишите следующие определения:

\_\_\_\_\_

*Кислоты Брэнстеда* – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Основания Брэнстеда* – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Нуклеофильное замещение* – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Элиминирование* – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

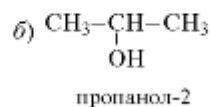
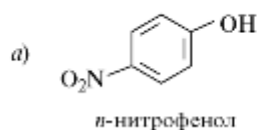
*Правило Зайцева* – \_\_\_\_\_

2. Сравните кислотность двух соединений. Для более сильной кислоты приведите реакцию образования соли.

.....

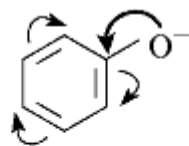
*Пример:* а) *n*-Нитрофенол; б) пропанол-2.

*Структурные формулы:*

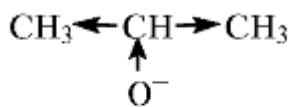


*Кислотные центры:* в соединениях а) и б) - ОН-кислотные центры.

*Обоснование выбора более сильного кислотного центра:* фенольная гидроксильная группа. Более высокая кислотность фенолов по сравнению со спиртами обусловлена большей стабильностью феноксид-иона, в котором делокализация отрицательного заряда осуществляется с участием сопряженной системы кольца.



феноксид-ион  
O<sup>-</sup>: +I- и +M-эффекты

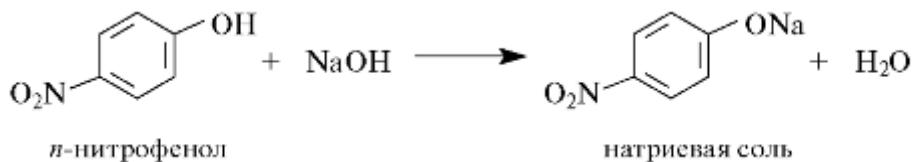


изопропоксид-ион  
O<sup>-</sup>: +I-эффект

*Влияние природы радикала на кислотность:* электроноакцепторная группа NO<sub>2</sub> (-I-и -M-эффекты) увеличивает кислотность п-нитрофенола, по сравнению с незамещенным фенолом.

*Сравнительная оценка кислотных свойств:* а > б.

Схема реакции образования соли:



2.1. а) Этантиол; б) этанол. 2.4. а) Фенол; б) тиофенол.

2.2. а) 2,3-Димеркаптопропанол; 2.5. а) п-Аминофенол; б) фенол. б) пропанол-1. 2.6. а) Циклогексанол;

2.3. а) Этанол; б) этандиол-1,2. б) *n*-метоксифенол.

Структурные формулы: а)

б)

.....

Кислотные центры: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Обоснование выбора более сильного кислотного центра: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Влияние природы радикала на кислотность: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Сравнительная оценка кислотных свойств: \_\_\_\_\_

Реакция образования соли:

3. Сравните основность двух соединений. Для более сильного основания приведите реакцию образования соли.



Структурные формулы: а)

б)

.....  
Основные центры: \_\_\_\_\_

Обоснование выбора более сильного основного центра: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Влияние природы радикала на основность: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

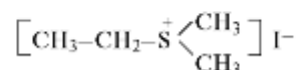
.....  
Сравнительная оценка основных свойств: \_\_\_\_\_

Реакция образования соли:

4. Предложите способ получения заданного соединения, используя в качестве субстрата в реакции нуклеофильного замещения соответствующее галогенопроизводное и необходимый реагент.

.....  
Пример. Диметилэтилсульфонийиодид.

Формула соединения:



Выбор субстрата и реагента. Сульфониевые соли (Учебник, схема 4.2, с. 89) могут быть получены реакцией алкилирования сульфида галогенопроизводным (реакция  $S_N$  у  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода). Для получения диметилэтилсульфонийиодида в качестве субстрата можно использовать этилиодид, а в качестве реагента - диметилсульфид.



4.1. Метилэтиловый эфир.

4.4. Метилпропилсульфид.

4.2. Пропантиол-2.

4.5. Аллиловый спирт.

4.3. Тетраметиламмоний бромид.

4.6. N-Метиланилин.

Формула соединения:

Выбор субстрата и реагента: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

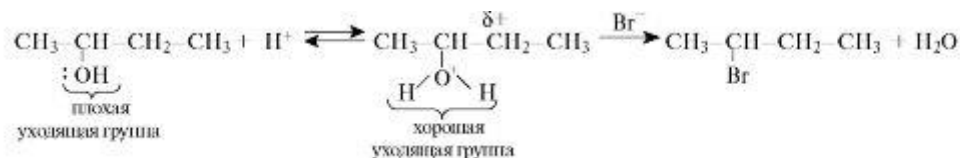
\_\_\_\_\_

Схема реакции:

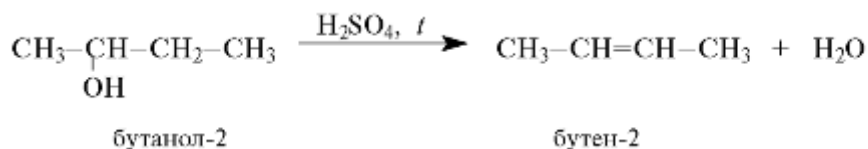
5. Какие продукты образуются в результате реакций нуклеофильного замещения (взаимодействие с бромоводородом) и элиминирования данного спирта? Обоснуйте необходимость кислотного катализа. Опишите последовательность стадий реакции дегидратации.

Пример. Бутанол-2.

*Реакция нуклеофильного замещения.* В данной реакции происходит замещение OH-группы на нуклеофил (например, галогенид-ион). Для осуществления реакции необходимо преобразовать плохую уходящую группу (гидроксильную) в хорошую - молекулу воды. Это достигается применением кислотного катализа, в результате чего происходит отщепление молекулы воды. Примером такой реакции может быть взаимодействие бутанола-2 с бромоводородом.

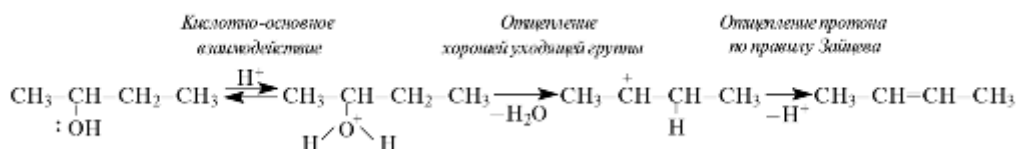


*Реакция элиминирования (внутримолекулярная дегидратация).* Эта реакция осуществляется с участием β-СН-кислотного центра. В результате реакции дегидратации бутанола-2 в соответствии с правилом Зайцева преимущественно образуется бутен-2.



В реакции дегидратации спиртов можно выделить три стадии: протонирование спирта сильной кислотой с образованием оксониевого иона, диссоциацию с образованием карбокатиона и отщепление протона основанием (вода, гидросульфат-ион).

*Реакция дегидратации с описанием последовательности стадий:*



5.1. 2-Метилпропанол-2. 5.4. 2-Метилпропанол-1.

5.2. Пентанол-2. 5.5. 2-Фенилэтанол.

5.3. Пропанол-2. 5.6. Ментол (2-изопропил-5-метилциклогексанол).

*Реакция нуклеофильного замещения:*

*Реакция элиминирования (внутримолекулярная дегидратация):*

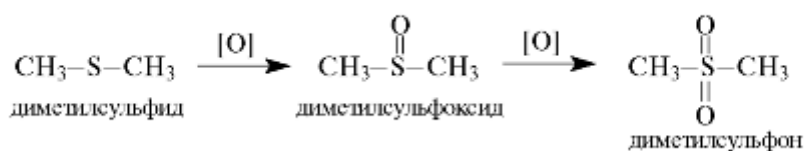
*Реакция дегидратации с описанием последовательности стадий:*

6. Заполните пробелы в схемах реакций нуклеофильного замещения и элиминирования.

Субстрат	Реагент, катализатор	Продукты реакции
1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
2. $(\text{CH}_3)_2\text{CH-Br}$	$\text{CH}_3\text{SNa}$	
3.	$\text{H}_2\text{SO}_4, t$	$(\text{CH}_3)_2\text{C=CH-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Br}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	
5.	$\text{CH}_3\text{ONa}$	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3 + \text{NaCl}$
6. $\text{CH}_3\text{-I}$		$[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]\text{I}^-$

7. Какие продукты образуются в перечисленных ниже реакциях?

*Пример.* Последовательное окисление диметилсульфида.



7.1. Последовательное окисление пропанола-1.

7.2. Окисление пропанола-2.

7.3. Последовательное окисление бутиламина.

7.4. Окисление этантиола в мягких условиях.

7.5. Последовательное окисление метантиола.

7.6. Окисление 2-гидроксипропановой (молочной) кислоты.

*Схема реакции и названия продуктов:*

#### ТЕКУЩИЙ КОНТРОЛЬ (примерный вариант)

1. Какое из двух соединений - диэтиламин или анилин - проявляет более сильные основные свойства? Приведите реакцию, подтверждающую их основные свойства.

2. Предложите соответствующие субстрат и реагент для получения метилэтиламина. Напишите схему реакции.



3. Какой продукт образуется в результате внутримолекулярной дегидратации пентанола-2? Приведите последовательность стадий, приводящих к продукту реакции.

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Руководство к лабораторным занятиям: тема 4, с. 69-72; тема 8, с. 128-129.

Опыт 4.3. Получение феноксида натрия и разложение его кислотой

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
*Выводы:* \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Опыт 4.4. Получение солей аминов

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
*Выводы:* \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Опыт 8.1. Получение этилхлорида

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

---

---

---

*Выводы:* \_\_\_\_\_

---

---

---

### Опыт 8.3. Окисление этанола дихроматом калия

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

---

---

---

*Выводы:* \_\_\_\_\_

---

---

---

## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ВНЕАУДИТОРНАЯ РАБОТА

Задания по теме 5.

Руководство к лабораторным занятиям: тема 9, с. 129-146.

<b>Вариант 1:</b>	9.1.1,	9.4.5,	9.5.7,	9Т.0.4.
<b>Вариант 2:</b>	9.2.3,	9.3.2,	9.5.1,	9Т.09.
<b>Вариант 3:</b>	9.3.3,	9.4.4,	9.5.6,	9Т.01.
<b>Вариант 4:</b>	9.1.3,	9.4.6,	9.5.4,	9Т.05.
<b>Вариант 5:</b>	9.3.6,	9.4.7,	9.5.2,	9Т.02.
<b>Вариант 6:</b>	9.2.3,	9.4.6,	9.5.3,	9Т.07.
<b>Вариант 7:</b>	9.3.1,	9.4.5,	9.5.5,	9Т.03.
<b>Вариант 8:</b>	9.1.2,	9.3.4,	9.5.4,	9Т.08.
<b>Вариант 9:</b>	9.1.7,	9.3.7,	9.4.1,	9Т.11.
<b>Вариант 10:</b>	9.2.1,	9.3.6,	9.4.4,	9Т.12.
<b>Вариант 11:</b>	9.2.2,	9.3.2,	9.5.6,	9Т.10.
<b>Вариант 12:</b>	9.3.5,	9.4.7,	9.5.7,	9Т.04.

### Тема 5. Реакционная способность альдегидов и кетонов

Студент должен уметь:

1. Определять реакционные центры в молекулах альдегидов и кетонов.
2. Приводить схемы реакций карбонильных соединений с образованием полуацеталей, ацеталей, иминов, гидразонов и реакции гидролиза.
3. Приводить схемы реакций альдольной и кротоновой конденсации.
4. Приводить схемы реакций окисления и восстановления альдегидов.
5. Экспериментально проводить качественные реакции окисления комплексными соединениями серебра и меди(II), иодоформную пробу, получение арилгидразонов с объяснением получаемого результата.

Студент должен знать:

1. Электронное строение карбонильной группы и ее влияние на образование других реакционных центров в молекуле.
2. Общий механизм реакций нуклеофильного присоединения  $A_N$ .
3. Реакции присоединения спиртов, аминов, гидразинов и их производных.
4. Реакции альдольной и кротоновой конденсации.
5. Реакции окисления и восстановления.

Содержание темы:

Реакционные центры альдегидов и кетонов. Реакции нуклеофильного присоединения; механизм реакций. Присоединение спиртов, воды, аминов, гидразинов и их производных. Роль кислотного катализа. Обратимость реакций нуклеофильного присоединения. Гидролиз ацеталей. Реакции конденсации, общий механизм альдольного присоединения. Кротоновая конденсация.

Окисление альдегидов гидроксидом диамминсеребра и гидроксидом меди(II). Восстановление альдегидов и кетонов гидридами металлов.

### ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ

1. Учебник: глава 5, с. 93-104.
2. Руководство к лабораторным занятиям: тема 9, с. 129-146.
3. Конспекты лекций.

Учебник дополнительный: глава 8, с. 182-194. Глоссарий (проверьте свою компетентность):

соединения	реагенты	Альдольная конденсация
Альдегиды	Ацетали	Альдоли
Кетоны	Полуацетали	Кротоновая конденсация
Реакционный центр	Имины (основания Шиффа)	

### САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ АУДИТОРНАЯ РАБОТА

—

#### I. Запишите следующие определения:

*Ацетали* — \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Полуацетали* — \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Нуклеофильные реагенты* — \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Альдольная конденсация* — \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



Величина частичного положительного заряда на карбонильном атоме углерода.

---

---

---

Пространственная затрудненность для нуклеофильной атаки. \_\_\_\_\_

---

---

Вывод: \_\_\_\_\_

3. Для получения ацетала используйте в качестве нуклеофильного реагента спирт а) и субстрат, выбранный из двух предложенных соединений б) и в). Приведите постадийное описание процесса.

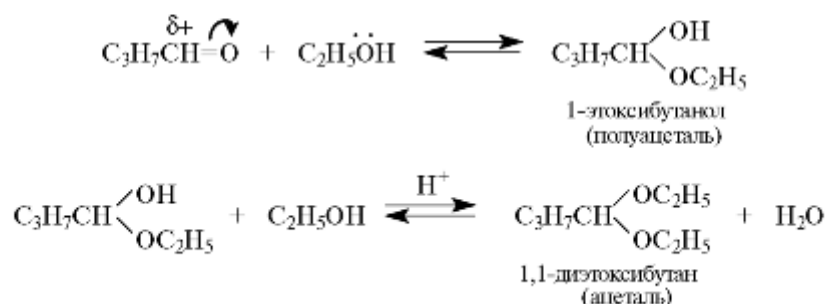
.....

Пример. а)  $C_2H_5OH$ ; б)  $C_3H_7CH=O$ ; в)  $C_3H_7COOH$ .

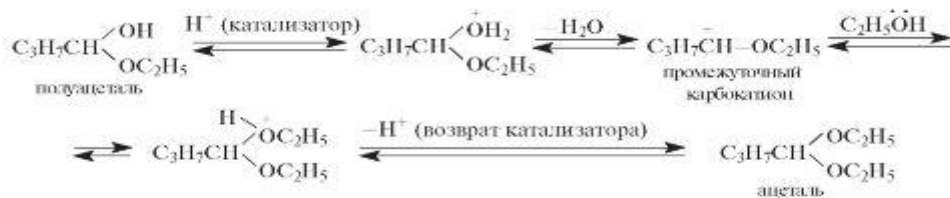
Субстрат: бутаналь  $C_3H_7CH=O$

Условия реакции: избыток спирта а), кислотный катализатор.

Постадийная схема процесса и названия соединений:



Роль катализатора на стадии получения ацетала: усиление электрофильности реакционного центра в полуацетале путем превращения его в карбокатион.



- 
- 3.1. а)  $\text{CH}_3\text{OH}$       б)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$       в)  $\text{CH}_3\text{COOH}$   
 3.2. а)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$       б)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$       в)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{O}$   
 3.3. а)  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$       б)  $\text{CH}_3\text{COOH}$       в)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$   
 3.4. а)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$       б)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$       в)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$   
 3.5. а)  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$       б)  $\text{CH}_3\text{COOH}$       в)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$   
 3.6. а)  $\text{CH}_3\text{OH}$       б)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{O}$       в)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

Субстрат: \_\_\_\_\_

Условия реакции: \_\_\_\_\_

Постадийная схема процесса и названия соединений:

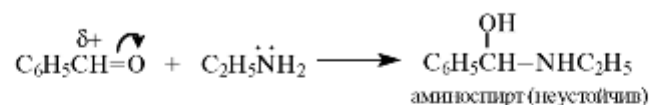
Роль катализатора на стадии получения ацеталя: \_\_\_\_\_

4. Из двух предложенных нуклеофильных реагентов а) и б) выберите тот, в результате взаимодействия которого с карбонильным соединением в) будет образовываться соответствующее основание Шиффа (имин). Покажите постадийное протекание реакции присоединения-отщепления.

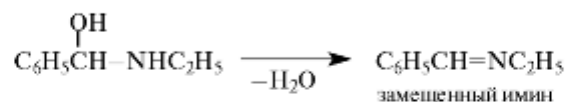
Имины образуются при взаимодействии альдегидов и кетонов с первичными аминами.

Реагент:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  этиламин.

Стадия нуклеофильного присоединения:



Стадия отщепления воды:



- |      |                                       |  |  |
|------|---------------------------------------|--|--|
| 4.1. | a) $\text{NH}_2\text{CONHNH}_2$       | б) $\text{CH}_3\text{NH}_2$            | в) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$                       |
| 4.2. | a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  | б) $\text{NH}_2\text{NH}_2$            | в) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$                    |
| 4.3. | a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  | б) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$          | в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{O}$              |
| 4.4. | a) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ | б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$   | в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ |
| 4.5. | a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  | б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ | в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{O}$              |
| 4.6. | a) $\text{CH}_3\text{NH}_2$           | б) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$          | в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{O}$              |

Реагент: \_\_\_\_\_

Стадия нуклеофильного присоединения:

Стадия отщепления воды:

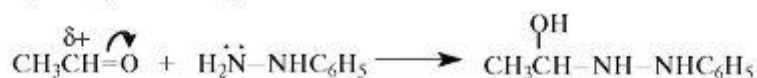
5. Из двух предложенных нуклеофильных реагентов а) и б) выберите тот, в результате взаимодействия которого с карбонильным соединением в) будет образовываться соответствующий гидразон. Покажите поэтапное протекание реакции присоединения-отщепления.



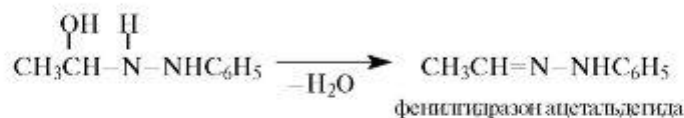
Гидразоны образуются при взаимодействии альдегидов и кетонов с производными гидразина.

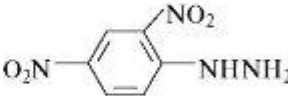
Реагент:  $C_6H_5NHNH_2$  фенилгидразин.

Стадия нуклеофильного присоединения:



Стадия отщепления воды:



- 5.1. а)  б)  $CH_3NH_2$  в)  $(CH_3)_2C=O$
- 5.2. а)  $(C_2H_5)_2NH$  б)  $C_6H_5NHNH_2$  в)  $C_6H_5CH=O$
- 5.3. а)  $NH_2NHC_6H_5$  б)  $CH_3NH_2$  в)  $CH_3CH=O$
- 5.4. а)  $NH_2NH_2$  б)  $(CH_3)_3N$  в)  $C_4H_9CH=O$
- 5.5. а)  $C_6H_5NH_2$  б)  $C_6H_5NHNH_2$  в)  $CH_3CH=O$
- 5.6. а)  $CH_3CONH_2$  б)  $NH_2NHCH_3$  в)  $C_3H_7CH=O$

Реагент: \_\_\_\_\_

Стадия нуклеофильного присоединения:

Стадия отщепления воды:

6. Заполните пробелы в схемах реакций гидролиза и определите, к какому виду производных альдегидов относится каждое исходное соединение

Исходное соединение	Катализатор	Продукты реакции
1. $CH_3CH(OC_2H_5)_2$	$H_2O, \dots \longrightarrow$	.....
2. ....	$H_2O, \dots \longrightarrow$	$C_3H_7CHO + 2C_2H_5OH$
3. $C_6H_5N=CHC_2H_5$	$H_2O, \dots \longrightarrow$	.....
4. ....	$H_2O, \dots \longrightarrow$	$C_6H_5NH_3^+ + C_6H_5CH=O$
5. ....	$H_2O, \dots \longrightarrow$	$CH_3CHO + NH_2NH_3^+$
6. $CH_3CH_2CH=NNH_2$	$H_2O, \dots \longrightarrow$	.....

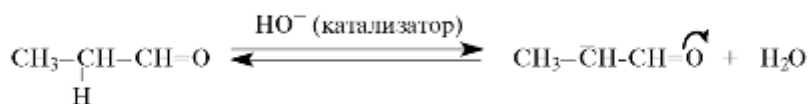
7. Из двух предложенных соединений а) и б) выберите способное вступать в реакцию альдольной конденсации. Покажите поэтапное протекание реакции альдольной конденсации.

Пример. а) Бензальдегид; б) пропаналь.

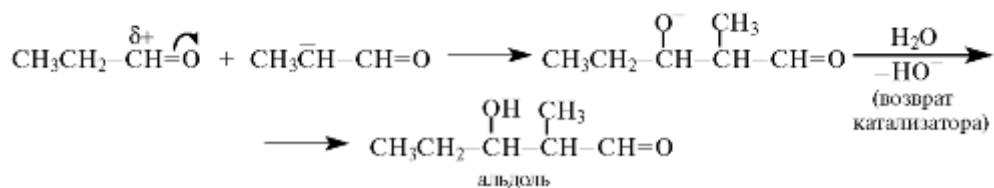
Выбор соединения. Бензальдегид СН-кислотного центра не содержит и поэтому не вступает в реакцию альдольной конденсации. В случае пропанала одна молекула служит источником СН-кислотного центра, вторая - источником электрофильного реакционного центра.



Щелочной катализ (кислотно-основное взаимодействие):



Стадия нуклеофильного присоединения:



7.1. а) Бутаналь; б) бензальдегид.

7.2. а) 2,2-Диметилпропаналь; б) этаналь.

7.3. а) Бензальдегид; б) 2-метилпропаналь.

7.4. а) Пропаналь; б) п-метилбензальдегид.

7.5. а) 2-Метилбутаналь; б) 2,2-диметилбутаналь.

7.6. а) Этаналь; б) бензальдегид.

*Щелочной катализ (кислотно-основное взаимодействие):*

*Стадия нуклеофильного присоединения:*

8. Из названных ниже соединений выберите соответствующий каждой реакции продукт и запишите формулу. Определите тип реакции по отношению к исходному субстрату.

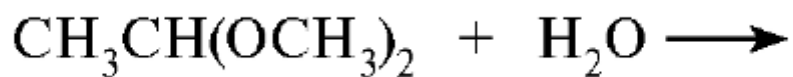
3-Метилбутанол-2 3-Метилбутаналь

3-Метилбутанол-1 3-Метилбутанон

<i>Исходное соединение</i>	<i>Реагент</i>	<i>Продукт реакции</i>	<i>Тип реакции</i>
1. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7,$ $\text{H}_2\text{SO}_4$		
2. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	$\text{NaBH}_4$		
3. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$	$\text{LiAlH}_4$		
4. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{CH}_3$	$\text{KMnO}_4$		

ТЕКУЩИЙ КОНТРОЛЬ (примерный вариант)

1. Сравните реакционную способность в реакциях нуклеофильного присоединения ацетальдегида и бензальдегида.
2. Напишите схему реакции пропаналя с анилином. Приведите поста- дийное описание процесса.
3. Завершите схему реакции и укажите, нужен ли для ее протекания ката- лизатор:



## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Руководство к лабораторным занятиям: тема 9, с. 141-146. Опыт 9.2.

Получение 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Опыт 9.3. Открытие ацетона переводом его в иодоформ

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Опыт 9.5. Окисление формальдегида гидроксидом диамминсеребра

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Опыт 9.6. Окисление формальдегида и ацетона гидроксидом меди(II)

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ВНЕАУДИТОРНАЯ РАБОТА

Задания по теме 6.

Руководство к лабораторным занятиям: тема 10, с. 147-160.

<b>Вариант 1:</b>	10.1.1,	10.3.2,	10.4.6,	10Т.01.
<b>Вариант 2:</b>	10.2.1,	10.3.3,	10.4.4,	10Т.02.
<b>Вариант 3:</b>	10.2.3,	10.3.6,	10.4.5,	10Т.03.
<b>Вариант 4:</b>	10.1.6,	10.2.4,	10.3.5,	10Т.04.
<b>Вариант 5:</b>	10.1.4,	10.2.6,	10.3.3,	10Т.05.
<b>Вариант 6:</b>	10.1.5,	10.3.1,	10.4.5,	10Т.06.
<b>Вариант 7:</b>	10.1.6,	10.2.2,	10.4.4,	10Т.07.
<b>Вариант 8:</b>	10.1.3,	10.3.3,	10.4.1,	10Т.08.
<b>Вариант 9:</b>	10.1.6,	10.2.7,	10.3.4,	10Т.09.
<b>Вариант 10:</b>	10.1.7,	10.3.5,	10.4.2,	10Т.10.
<b>Вариант 11:</b>	10.1.5,	10.2.4,	10.3.2,	10Т.11.
<b>Вариант 12:</b>	10.1.2,	10.3.4,	10.4.3,	10Т.12.

Тема 6. Реакционная способность карбоновых кислот и их функциональных производных

Студент должен уметь:

1. Определять реакционные центры в молекулах карбоновых кислот.
2. Приводить схемы реакций образования солей, сложных эфиров, амидов, ангид-ридов и реакций гидролиза.
3. Обосновывать сравнительную ацилирующую способность карбоновых кислот и их функциональных производных.
4. Иметь представление о модели протекающей в организме реакции переноса ацетильных групп с участием ацетилкофермента А и ацетилфосфатов.

5. Экспериментально проводить качественные реакции открытия карбоновых кислот в виде нерастворимых солей; реакцию декарбоксилирования и этерификации с объяснением химической основы наблюдаемых результатов.

Студент должен знать:

1. Электронное строение карбоксильной группы и ее влияние на образование донорных реакционных центров в молекуле.
2. Общий механизм реакций нуклеофильного замещения у  $sp^2$ -гибридизованного атома углерода карбоксильной группы.
3. Реакции карбоновых кислот со спиртами, тиоспиртами, аминами и их производными.
4. Причины различной ацилирующей способности функциональных производных карбоновых кислот.
5. Участие в организме тиоэфиров в виде ацетилкофермента А, а также ацетилфосфатов в реакциях переноса ацетильных групп на гидроксилсодержащие субстраты.

Содержание темы:

Реакционные центры в молекулах карбоновых кислот. Кислотные свойства, образование солей.

Нуклеофильное замещение у  $sp^2$ -гибридизованного атома углерода карбоксильной группы. Реакции ацилирования - образование ангидридов, сложных эфиров, амидов и обратные им реакции гидролиза. Роль кислотного и щелочного катализа. Сравнительная оценка ацилирующей активности функциональных производных карбоновых кислот. Ацетилкофермент А как ацилирующий реагент в условиях организма.

#### ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ

1. Учебник: глава 5, с. 93-104; глава 8, с. 143, 144, 149-151.
2. Руководство к лабораторным занятиям: тема 10, с. 147-160.
3. Конспекты лекций.

Учебник дополнительный: глава 8, с. 182-194.

### Глоссарий (проверьте свою компетентность):

Карбоновые кислоты	Ацилирование	Ангидриды
Карбоксилат-ион	Этерификация	Ацилфосфаты
Нуклеофильное замещение	Сложные эфиры	Амиды
Кислотные реагенты	Тиоэфиры	Гидразиды

### САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ АУДИТОРНАЯ РАБОТА

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Нуклеофильное замещение* – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Этерификация* – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Ацилирование* – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

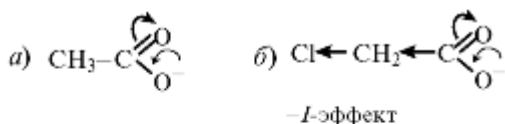
*Ацилфосфаты* – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

2. Какое из двух приведенных соединений проявляет более сильные кислотные свойства? Для более сильной кислоты напишите уравнение реакции солеобразования.

*Пример.*  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (уксусная кислота) или  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  (хлороуксусная кислота).

*Сравнительная оценка стабильности анионов.* В анионе а) делокализация отрицательного заряда обеспечивается наличием в карбоксилат-ионе р,я-сопряженной системы. В анионе б) дополнительно делокализации способствует наличие в радикале электроноакцепторного заместителя (атом С1), проявляющего -/э-эффект. Поэтому в анионе б) степень делокализации отрицательного заряда выше, чем в анионе а).



*Вывод:* кислотность уменьшается в ряду  $\text{ClCH}_2\text{COOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$

*Реакция солеобразования:*  $\text{ClCH}_2\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{ClCH}_2\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$

- .....
- 2.1.  $\text{HOOC-COOH}$  или  $\text{CH}_3\text{COOH}$
  - 2.2.  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  или  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$
  - 2.3.  $\text{F}_2\text{CHCOOH}$  или  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
  - 2.4.  $\text{HOOC-CH}_2\text{COOH}$  или  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
  - 2.5.  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$  или  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{COOH}$
  - 2.6.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  или  $\text{Cl}_3\text{C-COOH}$
  - 2.7.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  или  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$
  - 2.8.  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  или  $\text{HOCH}_2\text{COOH}$

*Сравнительная оценка стабильности анионов:*

*Вывод:* кислотность уменьшается в ряду \_\_\_\_\_

*Реакция солеобразования:*

3. Впишите в таблицу схемы реакций получения названных функциональных производных.

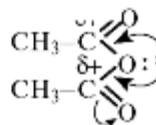
<i>Исходная карбоновая кислота или ее производное и реагент</i>	<i>Катализатор (если необходимо)</i>	<i>Формула функционального производного</i>
1.	—————→	..... метилбензоат
2.	—————→	..... бензамид
3.	—————→	..... бензойный ангидрид
4.	—————→	..... этилацетат
5.	—————→	..... диметилформамид
6.	—————→	..... уксусный ангидрид

4. Напишите схему реакции ацилирования указанного нуклеофильного реагента, используя в качестве субстрата функциональное производное кис-



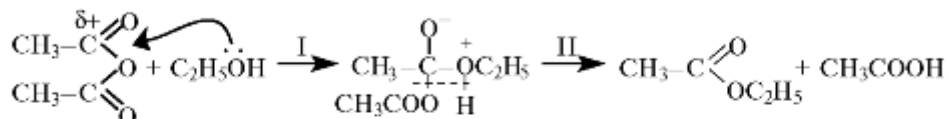
лоты. Приведите поэтапное описание и определите, по какому механизму протекает реакция.

Определение электрофильного центра в молекуле субстрата.  $sp^2$ -Гибридный атом углерода карбонильной группы, несущий частичный положительный заряд  $\delta^+$ .

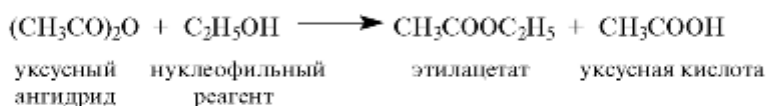


Стадии реакции:

- I. Атака электрофильного центра нуклеофильным реагентом с образованием промежуточного аниона (присоединение).
- II. Отщепление уходящей группы.



Общая схема реакции:



Вывод: реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения.

- |   |  |
|---|--|
| 4.1. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3$                     | 4.5. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{NH}$           |
| 4.2. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} + \text{CH}_3\text{OH}$               | 4.6. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ |
| 4.3. $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ | 4.7. $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$                    |
| 4.4. $\text{C}_4\text{H}_9\text{COSCH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$   | 4.8. $\text{CH}_3\text{COSC}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3$                          |

Определение электрофильного центра в молекуле субстрата.

Стадии реакции:

- I. Атака электрофильного центра нуклеофильным реагентом с образованием промежуточного аниона (присоединение).
- II. Отщепление уходящей группы.

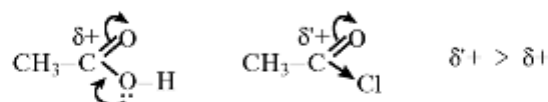
Общая схема реакции:

Вывод: \_\_\_\_\_

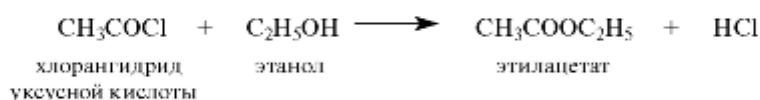
5. Из двух приведенных соединений а) и б) выберите более активное для получения названного функционального производного карбоновой кислоты и приведите схему реакции.

Пример. Этилацетат: а) уксусная кислота или б) хлорангидрид уксусной кислоты.

Сравнение ацилирующей способности. В молекуле уксусной кислоты гидроксильная группа ОН в результате +M-эффекта снижает величину положительного заряда  $\delta^+$  на карбонильном атоме углерода, в то время как в молекуле хлорангидрида атом хлора за счет -I-эффекта способствует увеличению заряда  $\delta^+$ . Хлорангидрид обладает более высокой ацилирующей способностью, чем уксусная кислота.



Реакция ацилирования этанола:



5.1. Амид пропионовой кислоты: а) пропионовый ангидрид или б) этилпропионат.

5.2. Пропилацетат: а) уксусный ангидрид или б) уксусная кислота.

5.3. Метилтиобензоат: а) хлорангидрид бензойной кислоты или б) бензойный ангидрид.

5.4. N-Этилацетамид: а) этилацетат или б) уксусная кислота.

5.5. Амид масляной (бутановой) кислоты: а) хлорангидрид масляной кислоты или б) этилбутаноат.

5.6. Этилбензоат: а) бензамид или б) бензойная кислота.

Сравнение ацилирующей способности:

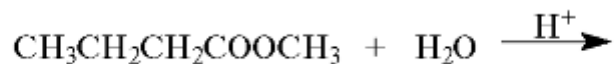
## Реакция ацилирования:

6. Будут ли различаться продукты гидролиза предложенного функционального производного карбоновой кислоты, проведенного в кислой или щелочной среде?



2. Напишите схему реакции получения пропанамида, используя ангидрид пропионовой кислоты. Приведите постадийное описание процесса и укажите механизм реакции.

3. Завершите написание схемы реакции:



## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Руководство к лабораторным занятиям: тема 10, с. 157-160. Опыт 10.1.

Открытие уксусной кислоты

*Схема реакции:*

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Опыт 10.2. Образование нерастворимых кальциевых солей высших жирных кислот

*Схема реакции:*

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Опыт 10.3. Открытие щавелевой кислоты в виде кальциевой соли

*Схема реакции:*

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

#### Опыт 10.4. Получение этилацетата

*Схема реакции:*

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

#### Опыт 10.5. Гидролиз этилацетата

*Схема реакции:*

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

#### Опыт 10.6. Декарбоксилирование щавелевой кислоты

*Схема реакции:*

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

#### Опыт 10.7. Окисление муравьиной кислоты

*Схема реакции:*

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

### САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ВНЕАУДИТОРНАЯ РАБОТА

Подготовка к рубежному контролю ? 2.

Рубежный контроль ? 2 «Биологически важные реакции монофункциональных органических соединений»

БИЛЕТ РУБЕЖНОГО КОНТРОЛЯ (примерный вариант)

1. Качественно сравните кислотность пропанола-1, пропантиола-1, пропановой кислоты и малоновой (пропандиовой) кислоты. На примере малоновой кислоты напишите схему реакции образования натриевых солей.
2. Качественно сравните основность диэтилового эфира, диэтиламина и диэтилсульфида. На примере более сильного основания напишите схему реакции солеобразования с хлороводородной кислотой.
3. Какие продукты образуются в результате реакции нуклеофильного замещения (взаимодействие с хлороводородной кислотой) и элиминирования 2-метилбутанола-2? Опишите последовательность стадий этих реакций и объясните необходимость кислотного катализатора.
4. Сравните реакционную способность в реакциях нуклеофильного присоединения бензальдегида и п-гидроксibenзальдегида. Для более активного соединения напишите схему образования диэтилацеталя.
5. При взаимодействии с каким из реагентов - фенилгидразином или анилином - пропаналь будет образовывать замещенный гидразон? Напишите постадийное протекание этой реакции. Как классифицируется эта реакция?
6. Какое из двух соединений -  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{O}$  или  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$  - способно вступать в реакцию альдольной конденсации? Напишите постадийное протекание этой реакции и объясните необходимость применения щелочного катализа.
7. Напишите уравнения реакций получения метилацетата, используя два ацилирующих реагента: карбоновую кислоту и ее ангидрид. Какой из них обладает большей ацилирующей способностью? Приведите постадийное описание реакции с ангидридом.
8. Напишите уравнения реакций гидролиза а) этилбензоата в присутствии щелочи и б) N,N-диметилацетамида в присутствии кислоты. Назовите полученные продукты.
9. Какие продукты образуются при окислении диэтилсульфида и этантиола в мягких условиях? Приведите схемы реакций.
10. Заполните схему превращений и назовите продукты:



## ТИПОВЫЕ ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

**Продукт взаимодействия этантиола с избытком метилиодида**

- 1)  $C_2H_5SCH_3$                       4)  $CH_3SH$   
 2)  $[(CH_3)_3S]^+ I^-$                 5)  $[(CH_3)_2SC_2H_5]^+ I^-$   
 3)  $CH_3SCH_3$

2. Обведите кружком номера правильных ответов.

**Схемы реакций, в которых продукты приведены неверно**

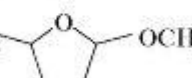

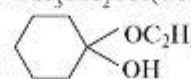
- 1)  $CH_3-CH-CH_2 \xrightarrow{[O]} CH_3CH(OH)CH_3$   
 2)  $HO-C_6H_4-OH \xrightarrow{[O]} O=C_6H_4=O$   
 3)  $C_2H_5S-SC_2H_5 \xrightarrow{[H]} 2C_2H_5SH$   
 4)  $CH_3CH_2CH=O \xrightarrow{[H]} CH_3CH(OH)CH_3$   
 5)  $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{[O]} HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$

3. Установите соответствие.

**Продукт кислотного гидролиза**

- 1)  $CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_2CH=O$   
 2)  $CH_3CH_2-C(=O)-CH_2CH_2CH-O$

**Исходное соединение**

- A)   
 Б)   
 B)  $CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_2OCH_3$   
 Г)   
 Д)  $CH_3CH_2-C(CH_3)_2-CH_2CH_2CH(OCH_3)_2$

Ответы: 1 \_\_\_\_\_, 2 \_\_\_\_\_

4. Установите правильную последовательность.

**Увеличение кислотности**

- n*-Хлоробензойная кислота
- Бензойная кислота
- n*-Аминобензойная кислота
- n*-Этилбензойная кислота
- Фенол

Ответ: \_\_\_\_\_

5. Обведите кружком номера правильных ответов.

**Реакции, в которых образуется пропанамид**

- 1)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{NH}_3 \xrightarrow{20^\circ\text{C}}$
- 2)  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{NH}_3 \longrightarrow$
- 3)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl} + \text{NH}_3 \longrightarrow$
- 4)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{NH}_3 \xrightarrow{t}$
- 5)  $\text{CH}_3\text{OCOC}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3 \longrightarrow$

**САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ВНЕАУДИТОРНАЯ РАБОТА**

Задания по теме 7.

Руководство к лабораторным занятиям: тема 3, с. 41-57.

<b>Вариант 1:</b>	3.2.1,	3.3.1,	3.5.1,	3.7.1,	3Т.04.
<b>Вариант 2:</b>	3.2.2,	3.3.2,	3.5.2,	3.7.2,	3Т.05.
<b>Вариант 3:</b>	3.2.3,	3.3.3,	3.5.3,	3.7.3,	3Т.07.
<b>Вариант 4:</b>	3.2.1,	3.3.4,	3.5.4,	3.7.4,	3Т.10.
<b>Вариант 5:</b>	3.2.2,	3.3.5,	3.5.1,	3.7.5,	3Т.13.
<b>Вариант 6:</b>	3.2.3,	3.3.6,	3.5.2,	3.7.6,	3Т.14.
<b>Вариант 7:</b>	3.2.1,	3.3.7,	3.5.3,	3.7.7,	3Т.14.
<b>Вариант 8:</b>	3.2.2,	3.3.7,	3.5.4,	3.7.1,	3Т.13.
<b>Вариант 9:</b>	3.2.3,	3.3.6,	3.5.1,	3.7.2,	3Т.10.
<b>Вариант 10:</b>	3.2.1,	3.3.5,	3.5.2,	3.7.3,	3Т.07.
<b>Вариант 11:</b>	3.2.2,	3.3.4,	3.5.3,	3.7.4,	3Т.05.
<b>Вариант 12:</b>	3.2.3,	3.3.3,	3.5.4,	3.7.5,	3Т.04.



## ЧАСТЬ 3. ПОЛИ- И ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, УЧАСТВУЮЩИЕ В ПРОЦЕССАХ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

### Тема 7. Стереохимические основы строения молекул органических соединений

Студент должен уметь:

1. Определять наличие центров хиральности по формулам органических соединений.
2. Представлять в виде проекционных формул Фишера конфигурационные стереоизомеры (энантиомеры,  $\sigma$ -диастереомеры).
3. Применять D,L-систему стереохимической номенклатуры. Ориентироваться в применении основных положений R,S-системы стереохимической номенклатуры на примере простейших хиральных соединений.
4. Изображать в виде конформационных формул производные циклогексана.
5. Изображать в виде структурных формул  $\pi$ -диастереомеры ненасыщенных соединений.

Студент должен знать:

1. Виды стереоизомерии соединений с одним и двумя центрами хиральности.
2. Глицериновый альдегид как конфигурационный стандарт. Проекционные формулы Фишера. D,L-Система обозначения конфигурации. Представление об R,S-системе обозначения конфигурации.
3.  $\pi$ -Диастереомерия ненасыщенных соединений.
4. Конформации шестичленных циклов: циклогексана и его производных.

Содержание темы:

Хиральность органических соединений. Асимметрический атом углерода. Энантиомерия. Проекционные формулы Фишера.  $\sigma$ - и  $\pi$ -Диастереомерия.

D,L-Система стереохимической номенклатуры. Основные положения R,S-системы стереохимической номенклатуры.

Конформации ациклических соединений, проекции Ньюмена. Конформации шестичленных циклов. Аксиальные и экваториальные связи.

Учебный видеофильм «Стереоизомерия органических соединений».

## ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ:

1. Учебник: глава 7, с. 125-141.

2. Руководство к лабораторным занятиям: тема 3, с. 41-57. 3. Конспекты лекций.

Учебник дополнительный: глава 3, с. 47-85.

Глоссарий (проверьте свою компетентность):

Конфигурация Рацемат

Асимметрический атом углерода  $\sigma$ -Диастереомеры

Проекционные формулы Фишера  $\pi$ -Диастереомеры

Энантиомеры Конформации

## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ АУДИТОРНАЯ РАБОТА

### 1. Запишите следующие определения:

Асимметрический атом углерода – \_\_\_\_\_

Энантиомеры – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

$\sigma$ -Диастереомеры – \_\_\_\_\_

Рацемат – \_\_\_\_\_

Конформации – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

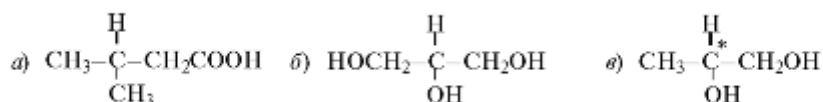
2. Выберите в наборе соединений *а) - в)* хиральные и отметьте в их структурных формулах асимметрический атом углерода.

.....

*Пример.*

*а)* Изовалериановая (3-метилбутановая) кислота; *б)* глицерин (пропантриол-1,2,3); *в)* пропандиол-1,2.

*Структурные формулы соединений:*



*Выбор хирального соединения.* Из предложенных соединений хиральным является только пропандиол-1,2, в структуре которого имеется асимметри-

ческий атом углерода (атом С-2), связанный с четырьмя разными заместителями: Н, СН<sub>3</sub>, ОН и СН<sub>2</sub>ОН. Атом С-3 в молекуле изовалериановой кислоты ахирален, поскольку связан с двумя группами СН<sub>3</sub>. Аналогично в молекуле глицерина атом С-2 связан с двумя группами СН<sub>2</sub>ОН. Атом углерода в

составе групп СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub> никогда не может быть хиральным, так как при нем находятся два или три атома водорода.

2.1. а) Аланин (2-аминопропановая кислота); б) 2-метилбутанол-2; в) циклогексанол.

2.2. а) β-Аланин (3-аминопропановая кислота); б) бутанол-2, в) молочная (2-гидроксипропановая) кислота.

2.3. а) Коламин (2-аминоэтанол); б) метилциклогексан; в) серин (2-амино-3-гидроксипропановая кислота).

2.4. а) Лизин (2,6-диаминогексановая кислота); б) пентанол-3; в) яблочная (гидроксипентандиовая) кислота.

2.5. а) 2-Гидроксипропаналь; б) треонин (2-амино-3-гидроксипропановая кислота); в) циклогексиламин.

2.6. а) Аспарагиновая (аминобутандиовая) кислота; б) бутанон; в) молочная (2-гидроксипропановая) кислота.

*Структурные формулы соединений и отмеченные «звездочкой» асимметрические атомы при их наличии:*

а) ..... б).....

....

в).....

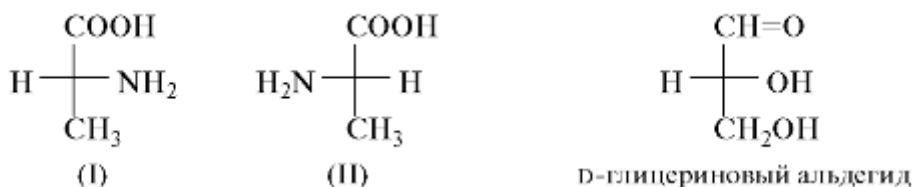
*Хиральные соединения:* \_

3. Постройте проекции Фишера D- и L-изомеров предложенного соединения. Пользуясь схемой 12.1 (Учебник, с. 227) и табл. 9.2 (Учебник, с. 157), найдите соответствующее ему тривиальное название.

*Пример.* 2-Аминопропановая кислота.

*Проекционные формулы энантиомеров.* Стереизомеры аминокислот, гидроксикислот и сходных с ними по структуре соединений изображают в виде проекционных формул Фишера. Для отнесения энантиомеров к D- или L-

ряду проекцию ориентируют так, чтобы углеродная цепь располагалась вертикально, причем карбоксильная или альдегидная группа находилась сверху (I и II), как это принято для конфигурационного стандарта - глицеринового альдегида.



Для дикарбоновых кислот сверху помещают карбоксильную группу, от которой ведется нумерация цепи. Если в такой проекции функциональная группа (чаще всего NH<sub>2</sub> или OH) расположена справа, такой энантиомер относят к D-ряду (I), если слева - то к L-ряду (II).

*Тривиальные названия:* D-аланин и L-аланин для стереоизомеров (I) и (II) соответственно (см. схему 12.1).

3.1. 2-Амино-3-метилбутановая кислота. 3.4. 2,6-Диаминогексановая кислота.

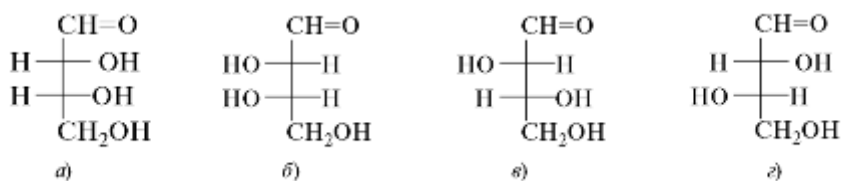
3.2. 2-Амино-3-фенилпропановая кислота. 3.5. 2-Аминопентандиовая кислота.

3.3. 2-Амино-3-гидроксипропановая 3.6. Гидроксибутандиовая кислота. кислота.

*Тривиальные названия:* \_\_\_\_\_

4. Изобразите в виде проекций Фишера все стереоизомеры предложенного соединения. Укажите среди них пары энантиомеров и диастереомеров.

*Пример.* 2,3,4-Тригидроксибутаналь содержит два хиральных центра (атомы C-2 и C-3) и существует в виде четырех (2<sup>n</sup>) стереоизомеров:



Проекции а) и б) представляют собой несовместимые зеркальные изомеры, т. е. являются энантиомерами. То же относится и к паре в) и г). К

диа- стереомерам принадлежат пары стереоизомеров, не являющиеся зеркальным отражением друг друга, а именно: а) и в), а) и г), б) и в), б) и г).

4.1. Пентандиол-2,3.

4.2. 3-Аминобутанол-2.

4.3. 2-Амино-3-гидроксибутандиовая кислота.

4.4. 2,3-Дигидроксибутановая кислота.

4.5. 2,3,4-Тригидроксибутановая кислота.

4.6. 2,3,4-Тригидроксибутаналь.

*Проекция Фишера всех стереоизомеров предложенного соединения (обозначьте их номерами):*

*Пары энантимеров (номера соединений): \_ Пары диастереомеров (номера соединений):*

5. Укажите, какое из предложенных соединений может существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров. Приведите структуры этих  $\pi$ -диастереомеров.

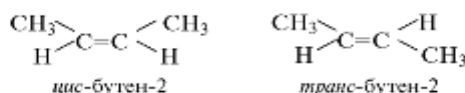
*Пример. а) Бутен-1; б) бутен-2.*

*Структурные формулы соединений:*



*Выбор соединения:*

В виде  $\pi$ -диастереомеров может существовать бутен-2, у которого одинаковые заместители (группы  $\text{CH}_3$ ) при двоевязанных атомах углерода могут располагаться как по одну сторону двойной связи (*цис*-изомер), так и по разные стороны (*транс*-изомер):



У бутена-1 нет  $\pi$ -диастереомеров, так как при любом расположении атомов и групп при двойной связи структуры будут неразличимы.

5.1. а) Пентен-2; б) пропен.

5.2. а) Кротоновая (бутен-2-овая) кислота; б) пентен-1.

5.3. а) Акриловая (пропеновая) кислота; б) 1,2-дихлорэтилен.

5.4. а) Бутендиовая кислота; б) 3-метилбутен-2-овая кислота.

5.5. а) Коричная (3-фенилпропеновая) кислота; б) трихлорэтилен.

5.6. а) Аллиловый спирт (пропен-2-ол-1);

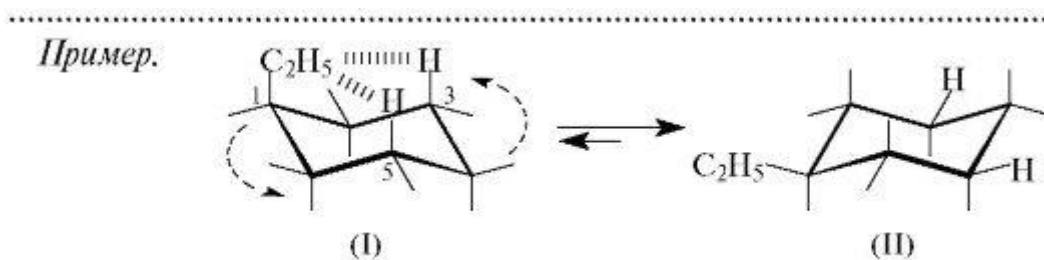
б) гидроксибутендиовая кислота.

*Структурные формулы:*

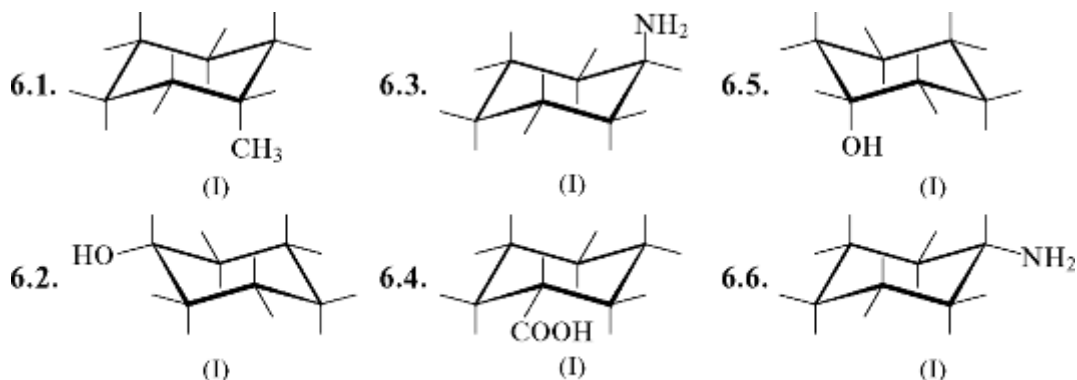
а) \_\_\_\_\_ б) \_\_\_\_\_

*Структурные формулы *цис*- и *транс*-изомеров ( $\pi$ -диастереомеров) выбранного соединения:*

6. Для предложенного соединения в конформации кресла (I) приведите инвертированную конформацию и определите, какая из них более устойчивая (ответ обоснуйте). Приведите систематическое название соединения.



В конформации (I) этилциклогексана с аксиальным расположением заместителя наблюдается взаимное отталкивание аксиально расположенного заместителя и атомов водорода в положениях 3 и 5. В результате цикл подвергается инверсии в конформацию (II) с экваториальным расположением заместителя, в которой взаимное отталкивание не наблюдается. По этой причине конформация (II) является более устойчивой.



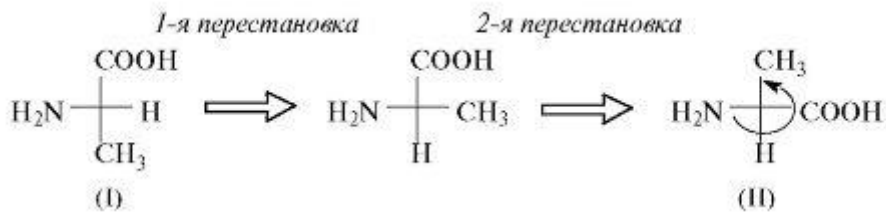
Систематическое название предложенного соединения: \_\_\_\_\_

Инвертированная конформация (II):

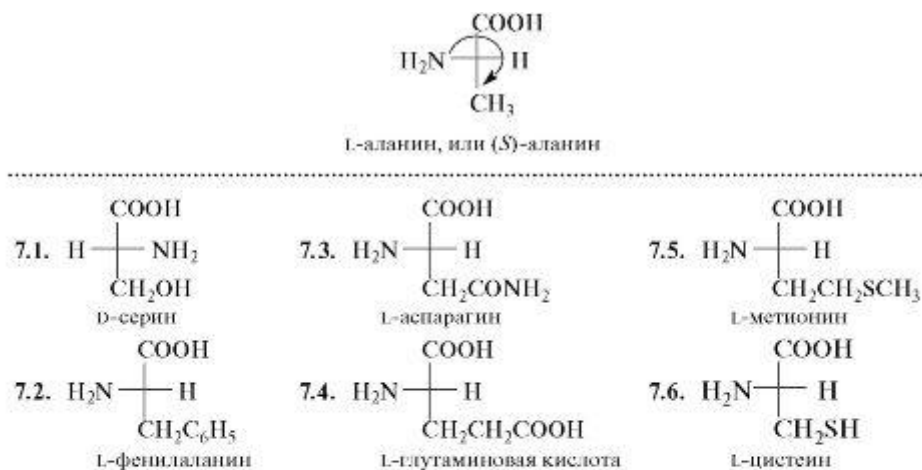
7. Определите конфигурацию хирального центра по R,S-системе для указанной аминокислоты.

*Пример.* L-Аланин.

Приведенную проекцию Фишера молекулы L-аланина (I) следует с помощью четного числа перестановок преобразовать в проекцию (II), чтобы младший заместитель находился на вертикальной линии - внизу или вверху. В соответствии с *правилом последовательности* определяют старшинство заместителей, непосредственно связанных с асимметрическим центром. В данном случае старшинство заместителей падает в ряду:  $\text{NH}_2 > \text{COOH} > \text{CH}_3 > \text{H}$ .



Падение старшинства против часовой стрелки (младший заместитель - H - при этом не учитывают) указывает на S-конфигурацию хирального центра. Альтернативно можно использовать прием определения конфигурации по R,S-системе, не прибегая к перестановкам. При этом также определяют старшинство заместителей, но при падении старшинства против часовой стрелки соединению приписывают R-конфигурацию, так как атом H находится в изображенной проекции «не на месте», т. е. не внизу или вверху.



Преобразование проекции Фишера:



(I) преобразованная проекция (II)

Ответ: \_\_\_\_-конфигурация хирального центра в молекуле \_\_\_\_

## ТЕКУЩИЙ КОНТРОЛЬ (примерный вариант)

1. Какое из соединений - глицерин или глицериновая (2,3-дигидрокси-пропановая) кислота - может существовать в виде стереоизомеров? Напишите проекции Фишера этого соединения и сделайте их отнесение к D- и L-рядам.
2. В виде каких стереоизомеров существует 2-амино-3-метилпентановая кислота? Укажите пары энантиомеров и диастереомеров.
3. Изобразите наиболее выгодную конформацию циклогексанола.

## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ВНЕАУДИТОРНАЯ РАБОТА

Задания по теме 8.

Руководство к лабораторным занятиям: тема 11, с. 160-178.

<b>Вариант 1:</b>	11.1.3,	11.3.1,	11Т.12,	11Т.14.
<b>Вариант 2:</b>	11.1.4,	11.3.2,	11Т.13,	11Т.15.
<b>Вариант 3:</b>	11.1.5,	11.2.1,	11.3.3,	11Т.08.
<b>Вариант 4:</b>	11.1.6,	11.2.2,	11.3.4,	11Т.06.
<b>Вариант 5:</b>	11.1.7,	11.3.5,	11Т.07,	11Т.14.
<b>Вариант 6:</b>	11.1.8,	11.3.6,	11Т.10,	11Т.15.
<b>Вариант 7:</b>	11.2.1,	11.3.7,	11.4.6,	11Т.03.
<b>Вариант 8:</b>	11.2.2,	11.4.1,	11Т.04,	11Т.13.
<b>Вариант 9:</b>	11.2.4,	11.3.6,	11.4.2,	11Т.05.
<b>Вариант 10:</b>	11.2.2,	11.4.3,	11Т.01,	11Т.12.
<b>Вариант 11:</b>	11.1.4,	11.2.1,	11Т.07,	11Т.11.
<b>Вариант 12:</b>	11.2.1,	11.3.4,	11Т.06,	11Т.09.

## Тема 8. Специфическая реакционная способность поли- и гетерофункциональных соединений

Студент должен уметь:

1. Приводить схемы специфических реакций:



- для дикарбоновых кислот - декарбоксилирования и образования циклических ангидридов;
- для гидроксикарбонильных соединений - получения циклических полуацеталей;
- для  $\alpha$ -гидрокси- и  $\alpha$ -аминокислот - образования лактидов и дикетопиперазинов (диоксопиперазинов) соответственно;
- для  $\beta$ -гидрокси- и  $\beta$ -аминокислот - элиминирования;
- для  $\gamma$ -гидрокси- и  $\gamma$ -аминокислот - образования лактонов и лактамов соответственно;
- для оксокислот - декарбоксилирования.

2. Приводить схему подвижного равновесия между кетонной и енольной формами 1,3-дикарбонильных соединений.

3. Приводить схемы реакций окисления на примере гидрохинона и пирокатехина.

4. Приводить структурные формулы *n*-аминобензойной, салициловой, сульфаниловой кислот и распознавать формулы их производных, используемых в качестве лекарственных средств.

5. Приводить схемы специфических реакций хелатообразования в ряду многоатомных спиртов и аминспиртов.

6. Экспериментально проводить реакции, доказывающие хелатообразующие свойства 1,2-диолов и аминспиртов.

Студент должен знать:

1. Типичная реакционная способность и специфические свойства многоатомных (этиленгликоль, глицерин) и аминспиртов.

2. Реакционная способность и специфические свойства дикарбоновых кислот: декарбоксилирование, образование циклических ангидридов.

3. Внутримолекулярная циклизация: гидроксикальдегиды.

4. Реакции циклизации гидрокси- и аминокислот, декарбоксилирования  $\alpha$ -гидроксикарбонильных, элиминирования  $\beta$ -гидрокси- и  $\beta$ -аминокислот.

5. Реакции декарбоксилирования  $\beta$ -оксокислот.

6. Кето-енольная таутомерия на примере 1,3-дикарбонильных соединений.

7. Функциональные производные угольной кислоты (уретаны, уреиды, мочевины). Гуанидин.

8. Функциональные производные п-аминобензойной, салициловой и сульфаниловой кислот.

Содержание темы:

Реакционная способность и специфические свойства фенолов, многоатомных и аминспиртов: кислотные свойства, хелатообразование, дегидратация, образование сложных эфиров, окислительно-восстановительные реакции.

Система

гидрохинон-хинон как химическая основа действия убихинонов во окислительно-восстановительных процессах. Превращение янтарной кислоты в фумаровую как пример биологической реакции дегидрирования.

Реакционная способность и специфические свойства дикарбоновых кислот (щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая, фумаровая): декарбоксилирование, образование циклических ангидридов. Особенности во взаимном влиянии функциональных групп в зависимости от их относительного расположения.

Образование хелатных комплексов с участием  $\alpha$ -диольных фрагментов как способ сохранения стабильного валентного состояния биогенных металлов и выведения ионов тяжелых металлов из организма.

Гидроксикарбонильные соединения.

Образование циклических полуацеталей.

Гидрокси- и аминокислоты. Реакции циклизации. Лактиды, дикетопиперазины; лактоны, лактамы, их гидролиз.

Декарбоксилирование  $\alpha$ -гидроксикислот. Реакции элиминирования  $\beta$ -гидрокси- и  $\beta$ -аминокислот.

Образование лимонной кислоты в организме с участием ацетилкофермента А.

Реакции декарбоксилирования  $\beta$ -оксокислот. Кето-енольная таутомерия.

п-Аминобензойная кислота и ее производные (анестезин, новокаин).

Салициловая кислота и ее производные (ацетилсалициловая кислота, фенилсалицилат). Сульфаниловая кислота и ее амид (стрептоцид). Общая структура сульфаниламидов.

Функциональные производные угольной кислоты - уретаны, уреиды, мочевины. Гуанидин.

## ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ

Учебник: глава 8, с. 142-155; глава 9, с. 156-173. Руководство к лабораторным занятиям: тема 11, с. 160-178. Конспекты лекций.

Учебник дополнительный: глава 10, с. 233-278.

Глоссарий (проверьте свою компетентность):

Гетерофункциональные соединения Декарбоксилирование

Полифункциональные соединения Таутомерия

Лактамы Кето-енольная таутомерия

Лактоны Хиноны

Дегидратация

## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ АУДИТОРНАЯ РАБОТА

*Полифункциональные соединения* – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Гетерофункциональные соединения* – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Лактамы* – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Лактоны* – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Кето-енольная таутомерия* – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

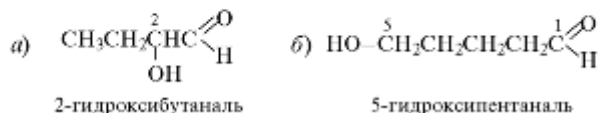
\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

2. Какое из приведенных гидроксикарбонильных соединений а) или б) будет образовывать устойчивый циклический полуацеталь? Для выбранного соединения приведите схему реакции внутримолекулярной циклизации.

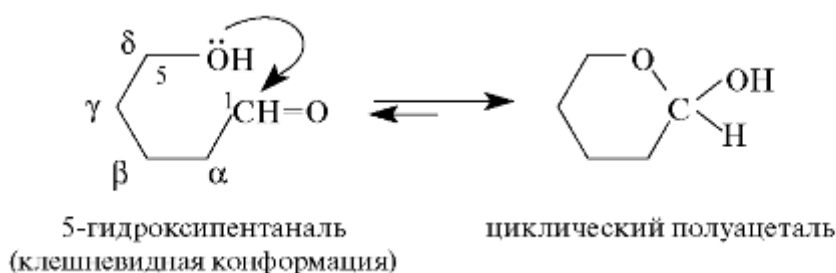
Пример. а) 2-Гидроксибутаналь; б) 5-гидроксипентаналь.

Структурные формулы:



*Выбор.* В составе соединений а) и б) одновременно содержатся гидро- ксильная и альдегидная группы, что при их внутримолекулярном взаимодействии предопределяет образование полуацетала в циклической форме. Однако в случае соединения а) циклизация приводила бы к образованию неустойчивого трехчленного цикла. Циклизация соединения б) приводит к образованию устойчивого шестичленного цикла.

*Схема реакции внутримолекулярной циклизации:*



- 2.1. а) 4-Гидроксибутаналь; б) 3-гидроксибутаналь.  
2.2. а) 2-Гидроксипентаналь; б) 5-гидрокси-2-метилпентаналь.  
2.3. а) 5-Гидроксигексаналь; б) 2-гидроксигексаналь.  
2.4. а) 3-Гидроксипентаналь; б) 4-гидрокси-3-метилпентаналь.  
2.5. а) 5-Гидрокси-3-метилгексаналь; б) 3-гидрокси-5-метилгексаналь.  
2.6. а) 4-Гидрокси-3-метилпентаналь; б) 2-гидрокси-4-метилбутаналь.

*Структурные формулы:*

а) ..... б) .....

*Выбор:* \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

*Схема реакции внутримолекулярной циклизации:*

3. Выберите из приведенных соединений а) - в) две гидроксикислоты, при нагревании одна из которых образует лактид, а другая -

лактон. Приведите схемы соответствующих реакций циклизации. В чем состоит сходство и различие этих реакций?

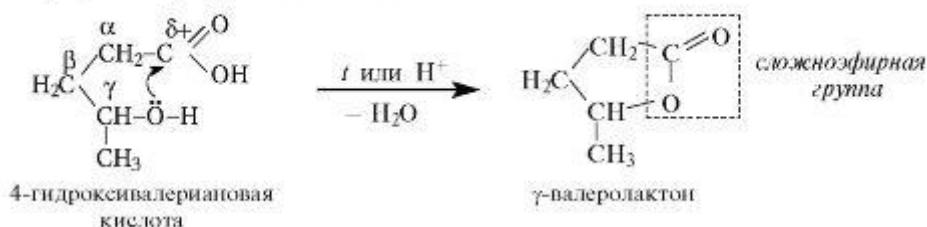
кислота; в) 4-гидроксивалериановая кислота.

Структурные формулы:

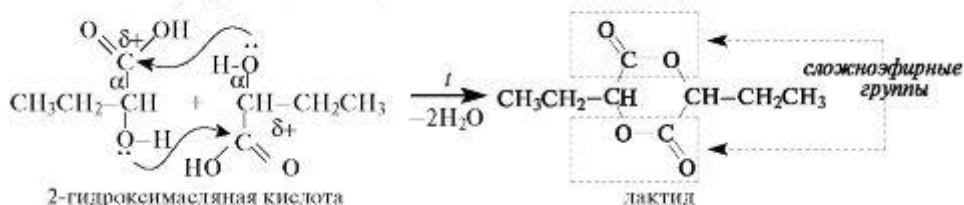


*Выбор.* Лактиды образуются при нагревании кислоты с  $\alpha$ -расположением гидроксильной и карбоксильной групп, лактоны - кислоты с  $\gamma$ -расположением этих функциональных групп.

*Внутримолекулярная циклизация:*



*Межмолекулярная циклизация:*



*Ответ.* Реакции циклизации в обоих случаях являются реакциями этерификации. Отличие состоит в том, что лактиды образуются за счет участия двух молекул и образующийся циклический продукт содержит две сложноэфирные группы, а лактоны - за счет внутримолекулярной циклизации одной молекулы и циклический продукт содержит одну сложноэфирную группу.

3.1. а) 3-Гидроксибутановая кислота; б) 4-гидроксипентановая кислота; в) 2-гидроксипентановая кислота.

3.2. а) 2-Гидрокси-4-метилвалериановая кислота; б) 5-гидрокси-2-метилвалериановая кислота; в) 4-гидроксивалериановая кислота.

3.3. а) 3-Гидроксигексановая кислота; б) 5-гидроксигексановая кислота; в) 2-гидрокси-5-метилгексановая кислота.

3.4. а) 4-Гидроксимасляная кислота; б) 2-гидроксимасляная кислота; в) 3-гидроксимасляная кислота.

3.5. а) 5-Гидроксипентановая кислота; б) 3-гидроксипентановая кислота; в) 2-гидрокси-4-метилпентановая кислота.

3.6. а) 4-Гидрокси-3-метилбутановая кислота; б) 2-гидроксивалериановая кислота; в) 3-гидроксибутановая кислота.

а) ..... б) .....

в) .....

Выбор: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

*Схемы реакций циклизации.*

*Внутримолекулярная циклизация:*

*Межмолекулярная циклизация:*

Ответ. \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

4. Какое из двух приведенных соединений способно образовывать лактам? Какой продукт получается при нагревании другой аминокислоты? Приведите схемы реакций.

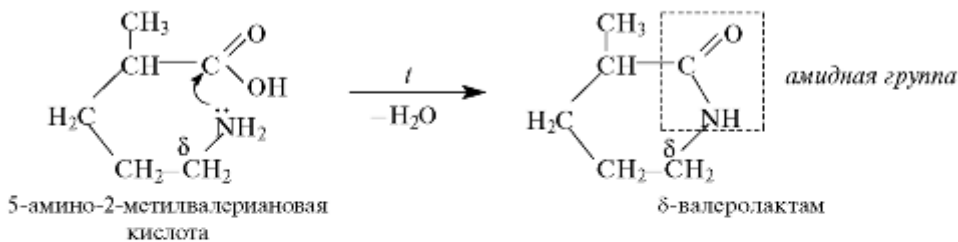
.....  
 Структурные формулы:



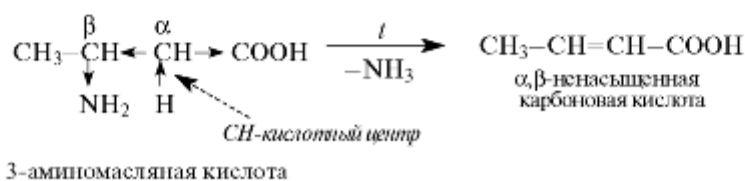
*Выбор.* Лактамы образуются в результате реакции внутримолекулярной циклизации аминокислот с  $\gamma$ - и  $\delta$ -расположением amino- и карбоксильной групп, так как в этих случаях образуются устойчивые пяти- и шестичленные циклы. При нагревании аминокислот с  $\beta$ -расположением функциональных групп происходит реакция элиминирования молекулы аммиака с образованием  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот, обусловленное наличием  $\alpha$ -CH-кислотного центра.

*Схемы реакций.*

*Внутримолекулярная циклизация:*



*Элиминирование:*



- 4.1. 3-Аминобутановая или 4-аминопентановая кислота.
- 4.2. 5-Амино-3-метилвалериановая или 3-аминовалериановая кислота.
- 4.3. 3-Аминогексановая или 5-аминогексановая кислота.
- 4.4. 4-Аминобутановая или 3-амино-4-метилпентановая кислота.
- 4.5. 3-Аминопентановая или 5-аминопентановая кислота.
- 4.6. 4-Амино-3-метилмасляная или 3-амино-2-метилбутановая кислота.

*Структурные формулы и названия:*

.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....

*Схемы реакций.*

*Внутримолекулярная циклизация:*

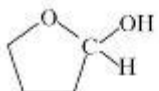
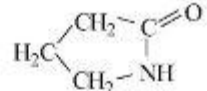
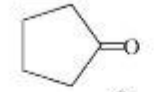
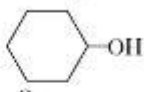
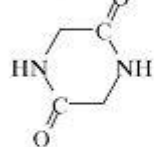
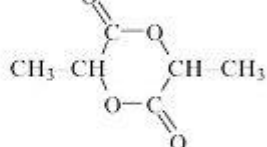

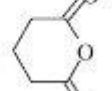
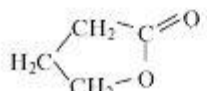
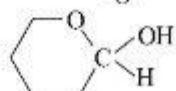
*Элиминирование:*

5. Выберите и запишите в таблицу номера верных утверждений относительно- но  $\gamma$ -бутиролактама. Приведите его строение и схему реакции гидролиза.
- 1) является циклическим сложным эфиром;
  - 2) является циклическим амидом;
  - 3) является циклическим кетоном;
  - 4) гидролизуется только в кислой среде;
  - 5) гидролизуется и в кислой, и в щелочной средах;
  - 6) образуется в результате внутримолекулярной циклизации  $\gamma$ -аминокислоты;
  - 7) образуется в результате внутримолекулярной циклизации  $\gamma$ -гидрокси-

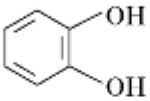
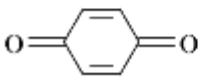


Строение $\gamma$ -бутиролактама	
Верные утверждения	
Схема реакции гидролиза	

6. Покажите стрелкой отнесение структурной формулы каждого соединения к определенной группе.

	ЦИКЛИЧЕСКИЙ СЛОЖНЫЙ ЭФИР	
	ЦИКЛИЧЕСКИЙ АМИД	
	ЦИКЛИЧЕСКИЙ АНГИДРИД	
	ЦИКЛИЧЕСКИЙ ПОЛУАЦЕТАЛЬ	
	ЦИКЛИЧЕСКИЙ КЕТОН	
	ЦИКЛИЧЕСКИЙ СПИРТ	

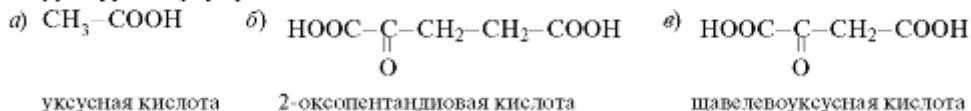
7. Заполните пробелы в схемах реакций декарбосилирования, окисления и элиминирования.

Исходное соединение	Условия реакции	Продукт реакции	Тип реакции
1.	$\xrightarrow{-\text{CO}_2}$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	
2. $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$\xrightarrow{t}$		
3. 	$\xrightarrow{\quad}$		Окисление
4.	$\xrightarrow{[\text{O}]}$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{COOH}$	
5. $\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$\xrightarrow{t}$		Элиминирование
6. $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{COOH}$	$\xrightarrow{-\text{CO}_2}$		
7.	$\xrightarrow{[\text{O}]}$		
8. $\text{HOOC}-\text{COOH}$	$\xrightarrow{t}$		

8. Для какого из предложенных соединений возможна кето-енольная таутомерия? Приведите для выбранного соединения схему таутомерного равновесия в растворе.

Пример. а) Уксусная кислота; б) 2-оксопентандиовая кислота; в) щавелевоуксусная (оксобутандиовая) кислота.

Структурные формулы:



Выбор: Таутомерия возможна для щавелевоуксусной кислоты, так как в молекуле имеется сильный СН-кислотный центр, расположенный между двумя электроноакцепторными группами.

Таутомерное равновесие:



8.1. Этаналь; 4-оксопентановая кислота; пентандион-2,4.

8.2. Бутанон; ацетоуксусная (3-оксобутановая) кислота; 2-оксопентандиовая кислота.

8.3. Оксобутандиовая кислота; малоновая (пропандиовая) кислота; бутаналь.

8.4. 4-Гидроксипентановая кислота; оксобутандиовая кислота; пропанон.

8.5. 4-Оксопентаналь; этиловый эфир 3-оксобутановой кислоты; бутан-диол-1,3.

8.6. Бутандиовая кислота; гександион-2,4; 4-оксопентановая кислота.

*Структурные формулы:*

.....  
*Выбор:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## *Таутомерное равновесие:*

ТЕКУЩИЙ КОНТРОЛЬ (примерный вариант)

1. Приведите схему реакции, происходящей при нагревании 4-гидроксипентановой кислоты.
2. Приведите схему реакции декарбоксилирования 3-оксобутановой кислоты.
3. Приведите схему таутомерных превращений щавелевоуксусной кислоты.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Руководство к лабораторным занятиям: тема 4, с. 70; тема 11, с. 171-176. Опыт 4.2. Получение этиленгликолята меди(11)

*Схема реакции:*

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Опыт 11.1. Получение тартрата и гидротартрата калия

*Схема реакции:*

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Опыт 11.2. Комплексообразующие свойства винной кислоты

*Схема реакции:*

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Опыт 11.3. Комплексообразующие свойства 2-аминоэтанола

*Схема реакции:*

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

#### Опыт 11.4. Разложение лимонной кислоты

*Схема реакции:*

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

#### Опыт 11.5. Декарбоксилирование салициловой кислоты

*Схема реакции:*

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

#### Опыт 11.6. Цветные реакции салициловой кислоты и ее эфиров с хлоридом железа(III)

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

### САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ВНЕАУДИТОРНАЯ РАБОТА

Задания по теме 9.

Руководство к лабораторным занятиям: тема 17, с. 263-277.

<b>Вариант 1:</b>	17.2.1,	17.5.1,	17Т.03,	17Т.10.
<b>Вариант 2:</b>	17.1.2,	17.2.2,	17Т.07,	17Т.11.
<b>Вариант 3:</b>	17.1.3,	17.2.3,	17.3.1,	17Т.12.
<b>Вариант 4:</b>	17.1.4,	17.2.4,	17Т.05,	17Т.13.
<b>Вариант 5:</b>	17.1.5,	17.2.5,	17Т.04,	17Т.14.
<b>Вариант 6:</b>	17.1.6,	17.2.6,	17.5.2,	17Т.01.
<b>Вариант 7:</b>	17.1.7,	17.2.7,	17.5.3,	17Т.05.
<b>Вариант 8:</b>	17.3.2,	17.5.4,	17Т.02,	17Т.06.
<b>Вариант 9:</b>	17.1.1,	17.3.3,	17Т.07,	17Т.08.
<b>Вариант 10:</b>	17.1.4,	17.3.4,	17Т.04,	17Т.09.
<b>Вариант 11:</b>	17.1.6,	17.2.2,	17.3.5,	17Т.08.
<b>Вариант 12:</b>	17.1.7,	17.2.6,	17.5.1,	17Т.05.

### Тема 9. Липиды

Студент должен уметь:

1. Приводить общие и структурные формулы, названия по систематической номен- клатуре высших жирных кислот, входящих в состав липидов: пальмитиновой, стеариновой, олеиновой, линолевой, линоленовой и арахидоновой.
2. Приводить строение по названию и давать название по формуле для отдельных представителей триацилглицеринов. Приводить схемы реакций гидролиза.
3. Приводить общую формулу фосфатидовых кислот и представителей фосфатидов: фосфатидилсеринов, фосфатидилэтаноламинов и фосфатидилхолинов.
4. Приводить строение сфингозина и распознавать его структурный фрагмент в церамидах.
5. Распознавать фрагмент церамида в структурах сфингомиелинов. Студент должен знать:
  1. Природные высшие жирные кислоты и высшие спирты, входящие в состав липидов.
  2. Строение триацилглицеринов и свойства (гидролиз). Жиры и масла.
  3. Строение L-глицеро-3-фосфата и L-фосфатидовых кислот.

4. Строение важнейших представителей фосфатидов - фосфатидилсеринов, фос- фатидилэтаноламинов, фосфатидилхолинов - и пути перехода в организме от одной группы к другой.

5. Строение сфингозина и его N-ацилированных производных (церамидов).

6. Распознавать фрагмент церамида в структуре сфингомиелинов.

Содержание темы:

Структурные компоненты липидов: высшие жирные кислоты, спирты.

Природные высшие жирные кислоты: пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая, линоленовая, арахидоновая.

Простые липиды: воски, триацилглицерины (жиры и масла), церамиды.

Сложные липиды. Фосфолипиды: глицерофосфолипиды - фосфатиды (фосфа-тидилсерины, фосфатидилколамины, фосфатидилхолины).

Сфинголипиды: сфингомиелины и гликолипиды (цереброзиды, ганглиозиды).

Свойства: гидролиз, реакции присоединения. Реакции окисления.

Пероксидное окисление фрагментов высших жирных кислот.

### ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ

1. Учебник: глава 10, с. 174-190.

2. Руководство к лабораторным занятиям: тема 17, с. 263-277.

3. Конспекты лекций.

Учебник дополнительный: глава 15, с. 444-464.

Воски	Фосфатиды	Сфинголипиды
Триацилглицерины	Фосфатидилсерины	Церамиды
Глицерофосфолипиды	Фосфатидилэтаноламины	Сфингомиелины
Фосфатидовые кислоты	Фосфатидилхолины	Цереброзиды

## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ АУДИТОРНАЯ РАБОТА

Воски – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Триацилглицерины – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Фосфолипиды – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Фосфатидовые кислоты – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

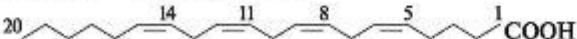
2. Укажите стрелкой правильные высказывания, согласующиеся со строением основных высших жирных кислот липидов.

сопряженные двойные связи	<i>цис</i> -конфигурация двойных связей	неразветвленная углеродная цепь
четное число атомов углерода	ВЫСШИЕ ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ	метилразделенные двойные связи
монокарбоновые		<i>транс</i> -конфигурация двойных связей
		нечетное число атомов углерода

3. Пользуясь таблицами учебника 10.1 и 10.2 (Учебник, с. 175, 177), из двух приведенных высших жирных кислот выберите ненасыщенную и изобразите ее строение с учетом конфигурации  $\pi$ -связей. Назовите эту кислоту по номенклатуре ИЮПАК и отнесите к соответствующему типу  $\omega$ -кислот.

Пример. Арахидоновая и пальмитиновая кислоты.

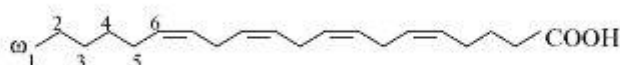
Выбор: ненасыщенная кислота – арахидоновая.

Строение и нумерация: 

Название: эйкозатетраен-5,8,11,14-овая кислота.

Родоначальная структура - углеводород  $C_{20}$  - эйкозан, старшая характеристическая группа - карбоксильная, четыре двойных связи отражаются в суффиксе как «тетраен».

Тип кислоты:  $\omega$ -6,



3.1. Стеариновая и линоленовая кислоты.

3.2. Линолевая и пальмитиновая кислоты.



3.3. Арахидовая и олеиновая кислоты.

3.4. Пальмитолеиновая и стеариновая кислоты.

3.5. Миристиновая и линолевая кислоты.

3.6. Линоленовая и лауриновая кислоты.

Выбор: \_\_\_\_\_

Строение и нумерация: \_\_\_\_\_

Название: \_\_\_\_\_

Тип кислоты:  $\omega$ -\_\_\_\_\_

4. Изобразите строение с учетом конфигурации  $\pi$ -связей высшей жирной кислоты, имеющей следующее сокращенное обозначение.

Пример. 22:6  $\omega$ -3.

Расшифровка сокращенной записи. Кислота содержит 22 атома углерода, имеет 6 двойных связей, ближайшая двойная связь по отношению к  $\omega$ -углеродному атому находится в 3-м положении.

Строение:



4.1. 20:4  $\omega$ -6 4.4. 18:3  $\omega$ -3

4.2. 18:2  $\omega$ -6 4.5. 20:5  $\omega$ -3

4.3. 22:5  $\omega$ -3 4.6. 18:1  $\omega$ -9

Расшифровка сокращенной записи. Кислота содержит \_ атома(ов) углерода, имеет \_ двойных связей, ближайшая двойная связь по отношению к  $\omega$ -углеродному атому находится в \_ положении.

Строение:

5. Дополните в таблице сведения о спиртах, характерных для соответствующих групп липидов.

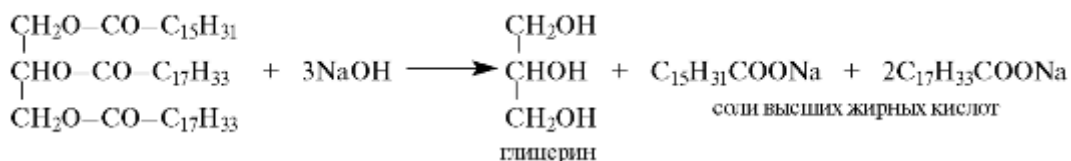
Классификационная группа липидов	Спирт, входящий в состав структуры	
	название	формула
Воски		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$
Триацилглицерины		$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
Церамиды	Сфингозин	

6. Исходя из состава высших жирных кислот, определите, какой из приведенных триацилглицеринов относится к маслам? Напишите для него реакцию щелочного гидролиза (омыления).

*Пример.* а) 1-Олеоил-2-пальмитоил-3-стеароилглицерин; б) 1,2-диолеоил-3-пальмитоилглицерин.

*Выбор:* 1,2-диолеоил-3-пальмитоилглицерин, так как содержит две ненасыщенные жирные кислоты.

*Схема реакции гидролиза:*



6.1. 1-Линоленоил-2-олеоил-3-стеароилглицерин и 1-олеоил-2,3-дистеароилглицерин.

6.2. 1-Пальмитоил-2,3-дистеароилглицерин и 2-линолеоил-1-олеоил-3-стеароилглицерин.

6.3. 2-Линоленоил-1-пальмитоил-3-стеароилглицерин и 1,2-диолеоил-3-стеароилглицерин.

6.4. 1-Олеоил-2,3-дистеароилглицерин и 2-линоленоил-1-олеоил-3-пальмитоилглицерин.

6.5. 2-Линолеоил-1-пальмитоил-3-стеароилглицерин и 2,3-диолеоил-1-пальмитоилглицерин.

6.6. 2-Олеоил-1,3-дипальмитоилглицерин и 2-линоленоил-1-олеоил-3-пальмитоилглицерин.

Строение:

а)

б)

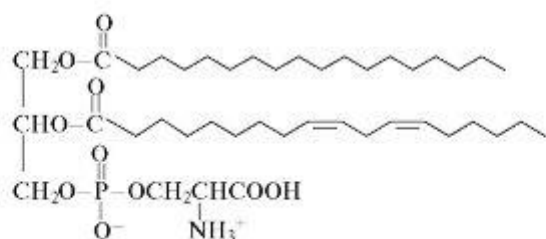
Выбор: \_\_\_\_\_

Схема реакции гидролиза:

7. Приведите строение предложенного фосфолипида.

*Пример.* Фосфатидилсерин, в состав которого входят остатки стеариновой и линолевой кислот.

*Строение:*



7.1. Фосфатидилсерин, в состав которого входят остатки стеариновой и линолевой кислот.

7.2. Фосфатидилколамин, в состав которого входят остатки стеариновой и линоленовой кислот.

7.3. Фосфатидилхолин, в состав которого входят остатки стеариновой и олеиновой кислот.

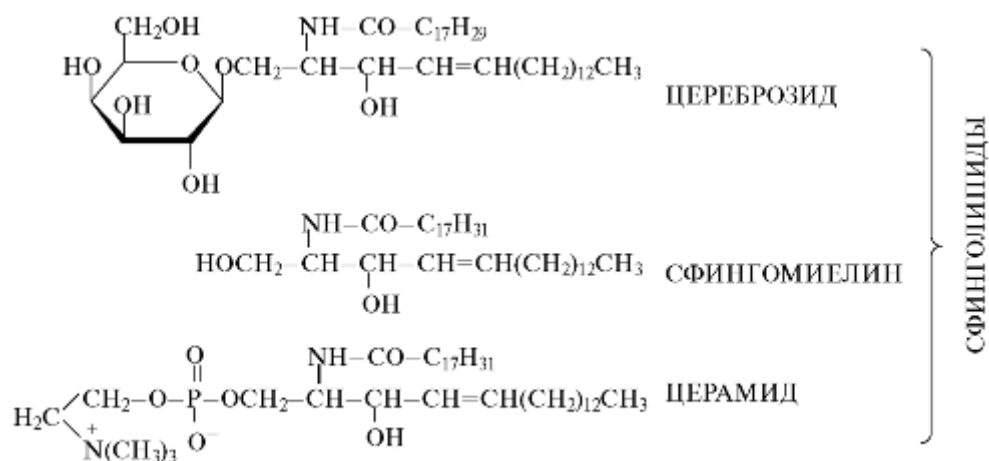
7.4. Фосфатидилсерин, в состав которого входят остатки пальмитиновой и линоленовой кислот.

7.5. Фосфатидилколамин, в состав которого входят остатки пальмитиновой и линолевой кислот.

7.6. Фосфатидилхолин, в состав которого входят остатки стеариновой и линолевой кислот.

*Строение:*

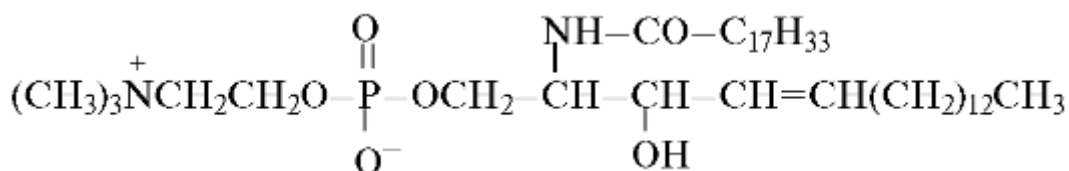
8. Укажите стрелками принадлежность приведенных липидов к конкретным классификационным группам сфинголипидов. Обведите рамкой общий для приведенных липидов структурный фрагмент высшего спирта и назовите его.



Остаток высшего спирта: \_\_\_\_\_

### ТЕКУЩИЙ КОНТРОЛЬ (примерный вариант)

1. Изобразите строение с учетом конфигурации π-связей высшей жирной кислоты, имеющей сокращенное обозначение 18:3 ω-3.
2. Приведите схему реакции щелочного гидролиза фосфатидилхолина, в состав которого входят остатки стеариновой и линолевой кислот.
3. Выделите в приведенном липиде фрагменты сфингозина и церамида. К какой классификационной группе принадлежит данное соединение? Ответ обоснуйте.



### САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ВНЕАУДИТОРНАЯ РАБОТА

Подготовка к рубежному контролю ? 3.

Рубежный контроль ? 3 «Поли- и гетерофункциональные соединения, участвующие в процессах жизнедеятельности»

### БИЛЕТ РУБЕЖНОГО КОНТРОЛЯ (примерный вариант)

1. Какие из соединений - глицериновая (2,3-дигидроксипропановая) кислота, изопропиловый спирт или яблочная (гидроксибутандиовая) кислота - могут существовать в виде стереоизомеров? Напишите проекции Фишера хиральных соединений и сделайте их отнесение к D- и L-рядам.
2. Напишите проекции Фишера стереоизомеров 2,3-дигидроксибутанала. Укажите пары энантиомеров и диастереомеров.

3. Какое из соединений - 2-гидроксипентаналь или 5-гидрокси-2-метилпентаналь - образует циклический полуацеталь? Приведите схему реакции.
4. Какое из соединений - 2-аминомасляная или 4-аминомасляная кислота - способно образовывать лактам? Приведите схему реакции получения лактама, а также схему реакции его кислотного гидролиза.
5. Какое из соединений - уксусная кислота, 2-оксопентандиовая кислота или этиловый эфир 3-оксобутановой кислоты - способно к таутомерным превращениям? Приведите схему таутомерных превращений. Какая форма преобладает и почему?
6. Приведите для п-аминобензойной кислоты схемы реакций ацилирования уксусным ангидридом и этерификации этиловым спиртом.
7. Изобразите строение фосфатидилсерина, в состав которого входят пальмитиновая и линоленовая кислоты. Напишите схему реакции его щелочного гидролиза.

### ТИПОВЫЕ ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. *Обведите кружком номер правильного ответа.*

Число стереоизомеров глюконовой (2,3,4,5,6-пентагидроксигексановой) кислоты

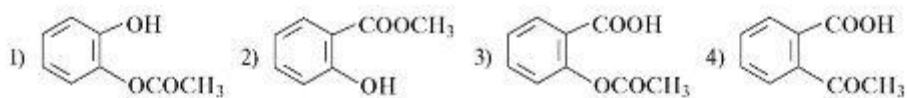
- 1) 8
- 2) 32
- 3) 16

2. *Обведите кружком номер правильного ответа.*

Кислота, которая легче других подвергается декарбоксилированию

- 1)  $\text{CH}_3\text{-CO-COONH}_2$
- 2)  $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COONH}_2$
- 3)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONH}_2$
- 4)  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{COONH}_2$
- 5)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COONH}_2$

3. *Обведите кружком номер правильного ответа.*



4. Установите соответствие:

Тип кислоты	Высшая жирная кислота
1) ω-3	А) пальмитиновая
2) ω-6	Б) линоленовая
2) ω-9	В) арахидоновая
	Г) линолевая
	Д) олеиновая

Ответ: 1 \_\_\_\_\_, 2 \_\_\_\_\_

5. Установите соответствие:

Фосфолипид	Структурная формула
1) сфинголипид	
2) глицерофосфолипид	<p>А) <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{35} \\   \\ \text{CHO}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{33} \\   \\ \text{CH}_2\text{O}-\text{P}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \\   \\ \text{O}^- \end{array}</math></p> <p>Б) <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{31} \\   \\ \text{CHO}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{33} \\   \\ \text{CH}_2\text{O}-\text{P}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \\   \\ \text{O}^- \end{array}</math></p> <p>В) <math display="block">\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{NH} \quad \text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{33} \\    \quad   \\ (\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{P}-\text{OCH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{O}^- \quad \text{OH} \end{array}</math></p> <p>Г) <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2\text{O}-\text{P}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \\   \\ \text{O}^- \end{array}</math></p> <p>Д) <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{15}\text{H}_{31} \\   \\ \text{CHO}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{33} \\   \\ \text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{33} \end{array}</math></p>

Ответ: 1 \_\_\_\_\_, 2 \_\_\_\_\_

## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ВНЕАУДИТОРНАЯ РАБОТА

Задания по теме 10.

Руководство к лабораторным занятиям: тема 14, с. 221-240.

<b>Вариант 1:</b>	14.1.1,	14.3.1,	14.4.1,	14Т.01.
<b>Вариант 2:</b>	14.2.2,	14.3.2,	14.5.2,	14Т.02.
<b>Вариант 3:</b>	14.1.3,	14.3.3,	14.4.3,	14Т.04.
<b>Вариант 4:</b>	14.1.4,	14.3.4,	14.5.3,	14Т.05.
<b>Вариант 5:</b>	14.1.5,	14.3.5,	14.5.4,	14Т.06.
<b>Вариант 6:</b>	14.1.6,	14.3.6,	14.5.6,	14Т.08.
<b>Вариант 7:</b>	14.1.7,	14.3.7,	14.5.4,	14Т.09.
<b>Вариант 8:</b>	14.1.1,	14.3.3,	14.4.4,	14Т.13.
<b>Вариант 9:</b>	14.2.3,	14.3.6,	14.5.6,	14Т.01.
<b>Вариант 10:</b>	14.1.3,	14.3.5,	14.5.3,	14Т.02.
<b>Вариант 11:</b>	14.1.4,	14.3.1,	14.5.2,	14Т.04.
<b>Вариант 12:</b>	14.1.5,	14.3.7,	14.4.3,	14Т.06.

## ЧАСТЬ 4. БИОПОЛИМЕРЫ И ИХ СТРУКТУРНЫЕ КОМПОНЕНТЫ. НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ БИОРЕГУЛЯТОРЫ

### Тема 10. Углеводы (моносахариды)

Студент должен уметь:

1. Представлять строение важнейших пентоз (рибоза, ксилоза), гексоз (глюкоза, галактоза, манноза, фруктоза), дезоксисахаров (2-дезоксирибоза), аминосахаров (глюкозамин, галактозамин) в открытой и циклической формах с использованием проекционных формул Фишера и формул Хеуорса соответственно. Ориентироваться в применении конформационных формул для пиранозных форм моносахаридов.
2. Определять принадлежность моносахаридов к D- или L-стереохимическому ряду по их проекционным формулам.
3. Приводить схему цикло-оксо-таутомерии моносахаридов с объяснением причин взаимного перехода различных форм.
4. Приводить схемы реакций получения гликозидов, сложных эфиров (ацетатов, фосфатов) моносахаридов, а также реакций гидролиза этих производных.
5. Приводить строение альдитов (сорбит, ксилит, маннит), глюконовой и глюкуро-новой кислот.
6. Проводить экспериментально качественные реакции открытия моносахаридов в растворах (пробы с реактивами Фелинга и Толленса) с объяснением наблюдаемого результата.

Студент должен знать:

1. Строение, названия и виды стереоизомерии важнейших моносахаридов.
2. Принципы построения проекционных формул Фишера, формул Хеуорса. Ориентироваться в правилах построения конформационных формул.
3. Цикло-оксо-таутомерные превращения моносахаридов.
4. Реакционную способность функциональных групп моносахаридов и их производных.
5. Причины проявления моносахаридами восстанавливающих свойств в качественных пробах с реактивами Фелинга и Толленса.

Содержание темы:



Классификация, строение, названия важнейших представителей моносахаридов. Стереои́зомерия моносахаридов, D- и L-стереохимические ряды. Формулы Фишера, формулы Хеуорса, конформационные формулы пиранозных циклов.

Неклассические моносахариды: дезокси- и аминсахара, альдиты, альдоновые и уроновые кислоты.

Цикло-оксо-таутомерные превращения моносахаридов. Гликозиды, сложные эфиры, восстанавливающие свойства моносахаридов.

## ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ

1. Учебник: глава 11, с. 193-212.

2. Руководство к лабораторным занятиям: тема 14, с. 221-240.

3. Конспекты лекций.

Учебник дополнительный: глава 13, с. 369-400.

Глоссарий (проверьте свою компетентность):

Моносахариды Аминсахара

Эпимеры Альдоновые кислоты

Формулы Хеуорса Уроновые кислоты

Цикло-оксо-таутомерия Гликозиды

Аномеры Агликон Дезоксисахара

## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ АУДИТОРНАЯ РАБОТА

1. Запишите следующие определения диастереомеров в ряду моносахаридов и приведите пример каждого из них.

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

.....  
любой моносахарид D-ряда в открытой форме

.....  
любой эпимер этого моносахарида

Аномеры – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

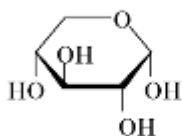
\_\_\_\_\_

.....  
α-D-глюкопираноза

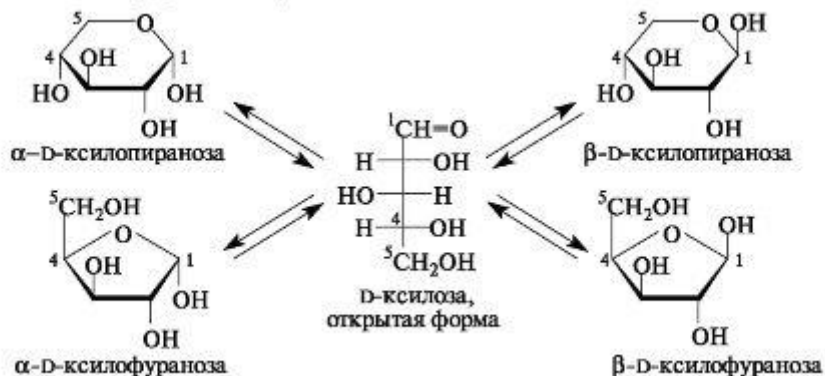
.....  
ее β-аномер

2. Приведите полную схему таутомерных превращений моносахарида, одна из форм которого представлена формулой Хеуорса. Назовите циклические формы.

.....



Циклические формы моносахарида, находящиеся в таутомерном равновесии с открытой (карбонильной) формой, можно представить как результат внутримолекулярного взаимодействия в открытой форме с образованием циклических полуацеталей. Циклизация за счет гидроксильной группы при C-5 приводит к пиранозным (шестичленным) циклам. Если в циклизации участвует группа OH при атоме C-4, образуются пятичленные (фуранозные) циклы.



В названии моносахарида прежде всего учитывают конфигурацию всех асимметрических центров молекулы, что удобнее сделать на проекциях

Фишера открытой формы моносахарида. Для циклической формы указы- вают размер цикла (пираноза или фураноза) и конфигурацию аномерного центра ( $\alpha$  или  $\beta$ ).

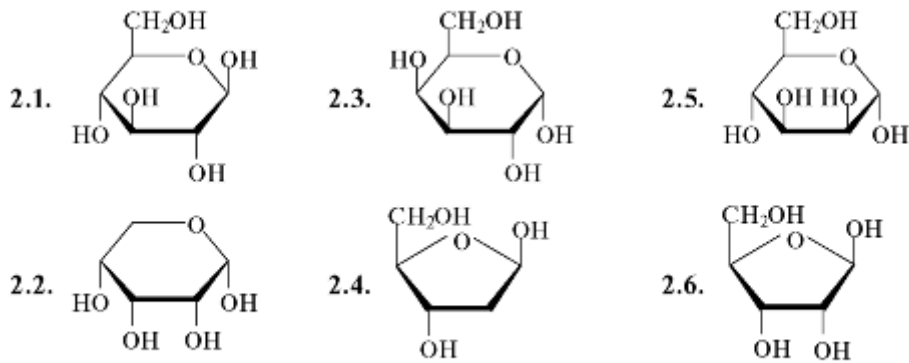


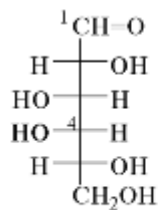
Схема таутомерных превращений и названия:

3. Напишите структуры предложенных моносахаридов в указанной форме и определите, какими изомерами они являются.

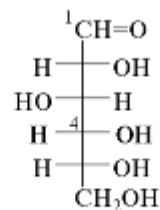
*Пример.*

D-Галактоза и D-глюкоза (откры- тые формы).

Эти моносахариды различают- ся конфигурацией только одного хирального центра – атома C-4 – и поэтому представляют собой пару эпитомеров.



D-галактоза



D-глюкоза

3.1.  $\alpha$ -D-Глюкопираноза и  $\beta$ -D-глюкопираноза.

3.2.  $\alpha$ -D-Галактопираноза и  $\beta$ -D-галактопираноза.

3.3. D-Манноза и L-манноза (открытые формы).

3.4.  $\beta$ -D-Рибофураноза и  $\beta$ -D-ксилофураноза.

3.5.  $\alpha$ -D-Глюкопираноза и  $\alpha$ -D-маннопираноза.

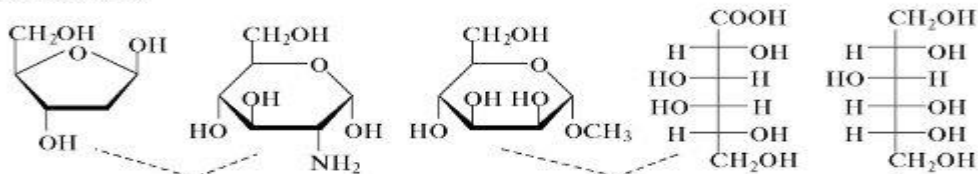
3.6.  $\alpha$ -D-Глюкозамин (2-амино-2-дезоксид- $\alpha$ -D-глюкоза) и  $\alpha$ -D-галактозамин (2-амино-2-дезоксид- $\alpha$ -D-галактоза) (пиранозные формы).

Структурные формулы рассматриваемых соединений:

Рассматриваемые соединения являются \_\_\_\_\_

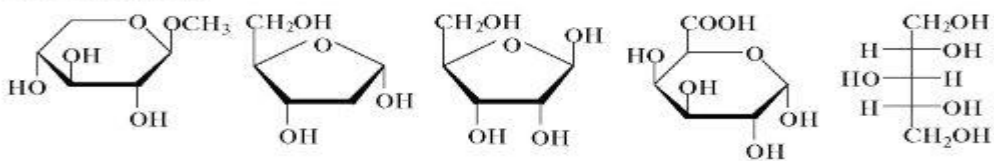
4. Соедините линией структуры приведенных соединений и названия групп моносахаридов, к которым они относятся.

Соединения:



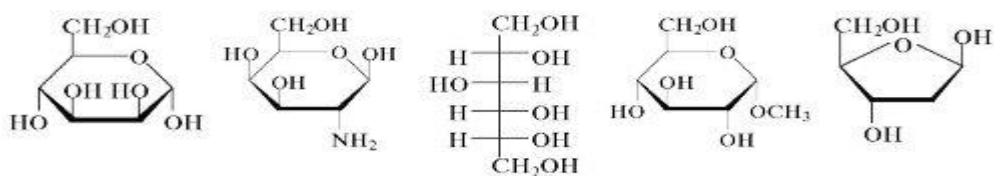
Группы: аминсахар дезоксисахар альдоновая кислота гликозид альдит

4.1. Соединения:



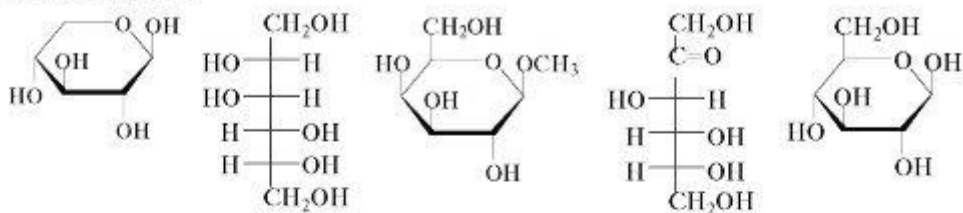
Группы: дезоксисахар гликозид уроновая кислота альдит альдопентоза

4.2. Соединения:



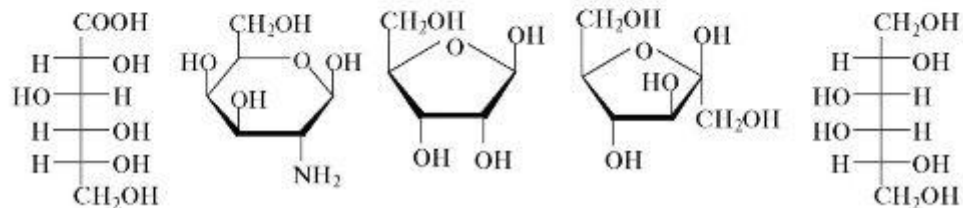
Группы: альдогексоза аминсахар гликозид дезоксисахар альдит

4.3. Соединения:



Группы: альдит гликозид альдопентоза альдогексоза кетогексоза

4.4. Соединения:



Группы: альдопентоза альдоновая кетогексоза аминсахар альдит  
кислота

5. Выберите из предложенных в каждом наборе соединений а) - г) продукт(ы) взаимодействия указанного моносахарида с избытком метанола в кислой среде. Напишите схему реакции и назовите продукты.

Пример. Из α-D-глюкопиранозы, которая в растворе неизбежно превращается в смесь α- и β-аномеров, образуется смесь аномерных гликозидов - продуктов б) и в). В указанных условиях реагирует только полуацетальный центр (атом С-1), но не спиртовые группы ОН.

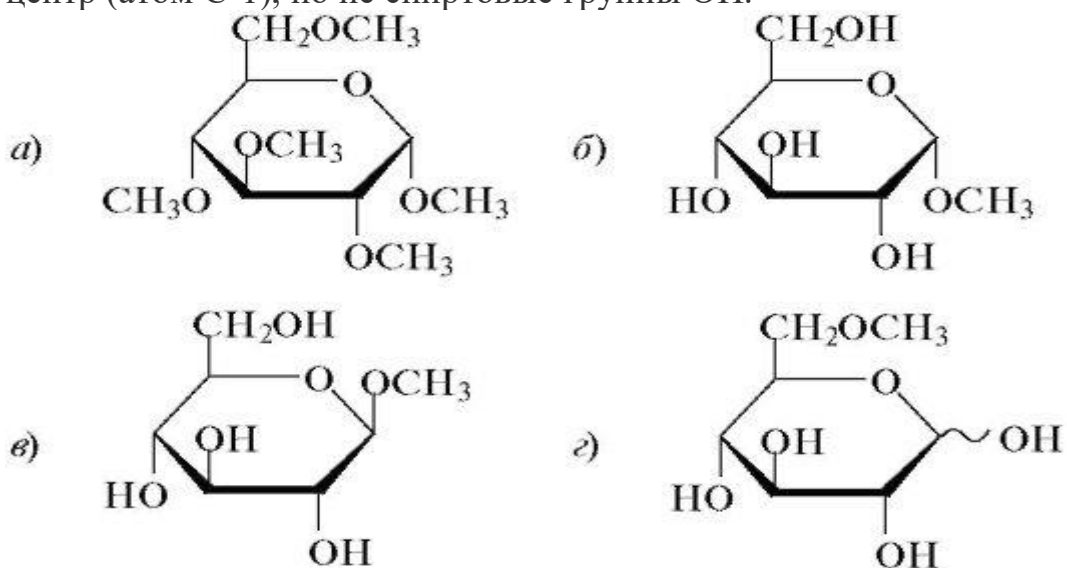
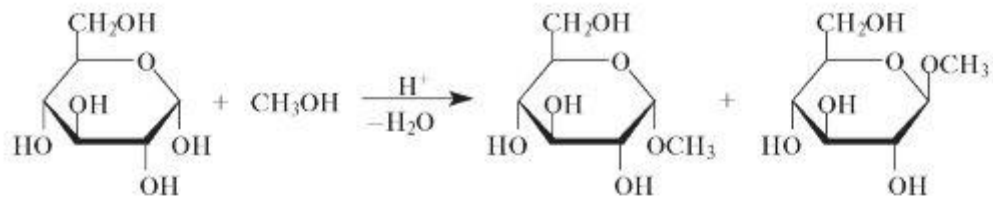
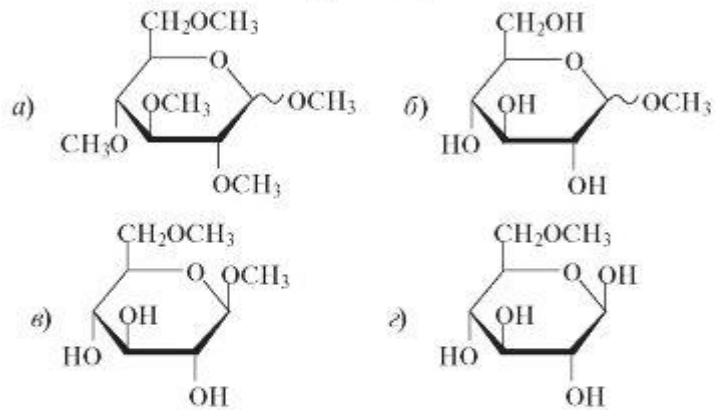


Схема реакции и название продуктов:

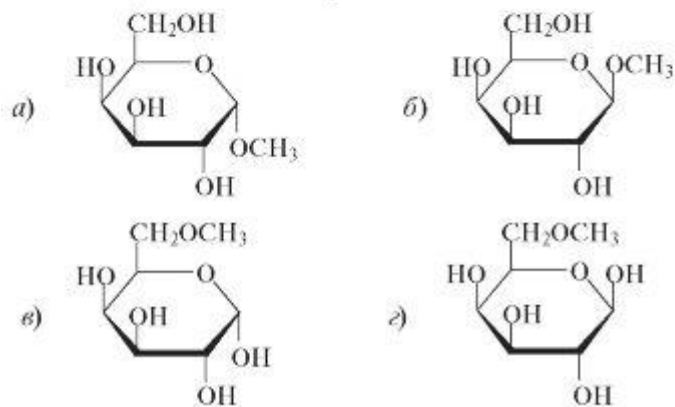


метил- $\alpha$ - и  $\beta$ -D-глюкопиранозиды

5.1. Из  $\beta$ -D-глюкопиранозы:



5.2. Из  $\beta$ -D-галактопиранозы:





Напомним, что сложноэфирные связи гидролизуются и в щелочной среде.

6.1. Щелочной гидролиз тетраацетата этил- $\alpha$ -D-маннопиранозида.

6.2. Кислотный гидролиз пента-O-ацетил  $\beta$ ,D-глюкопиранозы.

6.3. Щелочной гидролиз пента-O-ацетил  $\beta$ ,D-галактопиранозы.

6.4. Кислотный гидролиз метил  $\beta$ ,D-рибофуранозида.

6.5. Щелочной гидролиз 6-фосфата метил- $\alpha$ -D-глюкопиранозида.

6.6. Щелочной гидролиз 1,6-дифосфата  $\alpha$ -D-глюкопиранозы.

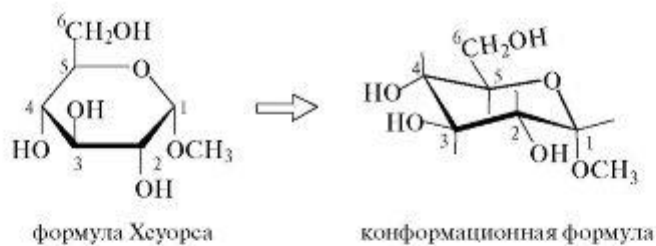
*Схема реакции и названия продуктов:*

7. Напишите структуру заданного соединения в конформации кресла.

*Пример.* Метил  $\alpha$ -D-глюкопиранозид.

В конформационной формуле метил- $\alpha$ ,D-глюкопиранозида должна быть сохранена конфигурация всех асимметрических центров молекулы, а именно: заместители, изображаемые в формуле Хеуорса под плоскостью цикла, располагают ниже условной плоскости кресла (группа  $\text{OCH}_3$  и  $\text{OH}$ -группы при атомах C-2 и C-4), причем они могут занимать как экваториальное, так и аксиальное положения. И наоборот: заместители, расположенные над плоскостью цикла, в конформационной формуле окажутся выше условной плоскости кресла (группы  $\text{OH}$  при атоме C-3 и  $\text{CH}_2\text{OH}$ ).





- |                         |   |
|-------------------------|---|
| 7.1. β-D-Глюкопираноза. | 7.4. Метил-β-D-галактопиранозид.                  |
| 7.2. α-D-Маннопираноза. | 7.5. α-D-Глюкуроновая кислота в пиранозной форме. |
| 7.3. β-D-Ксилопираноза. | 7.6. N-Ацетил-β-D-глюкозамин в пиранозной форме.  |

формула Хеуорса

конформационная формула

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Руководство к лабораторным занятиям: тема 14, с. 238-240. Опыт 14.1.

Доказательство наличия диольного фрагмента в глюкозе

*Схема реакции (на примере диольного фрагмента глюкозы):*

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Опыт 14.2. Восстановление гидроксида меди(II) глюкозой

Схема реакции:

Наблюдения: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Выводы: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Опыт 14.4. Восстановительные свойства глюкозы (реакция «серебряного зеркала»)

Схема реакции:

Наблюдения: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Выводы: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ВНЕАУДИТОРНАЯ РАБОТА

### Задания по теме 11.

Руководство к лабораторным занятиям: тема 15, с. 241-253.

<b>Вариант 1:</b>	15.1.1, 15Т.12.	<b>Вариант 7:</b>	15.1.7, 15Т.03.
<b>Вариант 2:</b>	15.1.2, 15Т.10.	<b>Вариант 8:</b>	15.1.1, 15Т.05.
<b>Вариант 3:</b>	15.1.3, 15Т.02.	<b>Вариант 9:</b>	15.1.2, 15Т.12.
<b>Вариант 4:</b>	15.1.4, 15Т.03.	<b>Вариант 10:</b>	15.1.3, 15Т.10.
<b>Вариант 5:</b>	15.1.5, 15Т.05.	<b>Вариант 11:</b>	15.1.4, 15Т.02.
<b>Вариант 6:</b>	15.1.6, 15Т.01.	<b>Вариант 12:</b>	15.1.5, 15Т.01.

### Тема 11. Углеводы (дисахариды и полисахариды)

Студент должен уметь:

1. Представлять структуру важнейших дисахаридов (мальтоза, лактоза, целлюбиоза, сахароза).
2. Представлять на примере мальтозы и целлюбиозы различие в конфигурации гликозидной связи между двумя глюкозными остатками.
3. Представлять на примере мальтозы и сахарозы различие в типе гликозидной связи, связывающей моносахаридные остатки.

4. Приводить схему таутомерных превращений восстанавливающих дисахаридов.
5. Приводить схемы реакций гидролиза дисахаридов.
6. Представлять схему построения полимерных цепей гомополисахаридов (амило-зы, амилопектина, гликогена, целлюлозы) и гетерополисахаридов (хондроитин-сульфатов и гиалуроновой кислоты).
7. Проводить экспериментально качественные реакции открытия восстанавливающих дисахаридов в растворах (пробы с реактивами Фелинга и Толленса) с объяснением наблюдаемого результата.

Студент должен знать:

1. Принципиальные типы связывания моносахаридных остатков в ди- и полисахаридах с помощью гликозидных связей.
2. Состав, структуру и стереоизомерию важнейших дисахаридов.
3. Способность восстанавливающих дисахаридов к таутомерным превращениям.
4. Реакции получения сложных эфиров дисахаридов и реакции гидролиза ди- и полисахаридов.
5. Принципиальные схемы построения макромолекулярных цепей важнейших гомо- и гетерополисахаридов.

Содержание темы:

Состав, строение и стереоизомерия важнейших дисахаридов (мальтоза, лактоза, целлобиоза, сахароза). Типы гликозидных связей между остатками моносахаридов. Таутомерные превращения дисахаридов. Реакции получения сложных эфиров. Гидролиз.

Принципиальные структуры полисахаридных цепей важнейших гомо- и гетерополисахаридов.

#### ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ

1. Учебник: глава 11, с. 213-225.
2. Руководство к лабораторным занятиям: тема 15, с. 241-253.
3. Конспекты лекций.

Учебник дополнительный: глава 13, с. 400-420.

Глоссарий (проверьте свою компетентность):

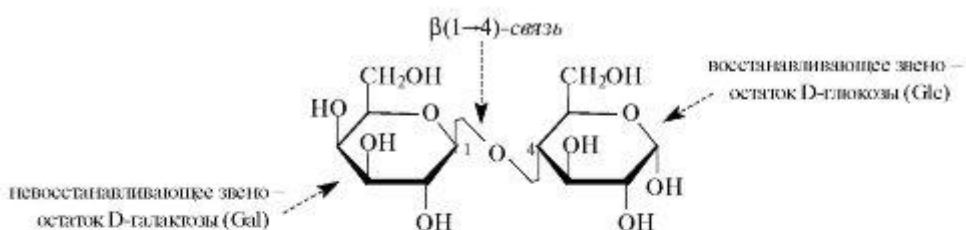
Гликозидная связь Гомополисахариды

Полисахариды Гетерополисахариды

## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ АУДИТОРНАЯ РАБОТА

1. Напишите формулами Хеурса структуру дисахарида, состоящего из названных остатков моносахаридов с указанным типом связи.

*Пример.* Дисахарид Gal- $\beta$ (1 $\rightarrow$ 4)-Glc.



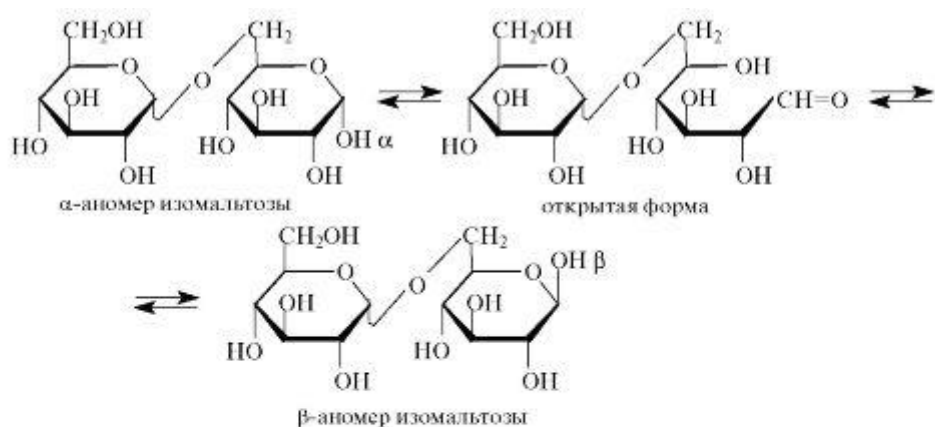
	<i>Невосстанавливающее звено</i>	<i>Гликозидная связь</i>	<i>Восстанавливающее звено</i>
1.1.	Glc	$\alpha$ (1 $\rightarrow$ 6)	$\beta$ -Glc
1.2.	Glc	$\beta$ (1 $\rightarrow$ 6)	$\alpha$ -Glc
1.3.	Glc	$\beta$ (1 $\rightarrow$ 3)	$\beta$ -Glc
1.4.	Glc	$\beta$ (1 $\rightarrow$ 4)	$\alpha$ -Gal
1.5.	Gal	$\beta$ (1 $\rightarrow$ 4)	$\alpha, \beta$ -Gal
1.6.	Gal	$\alpha$ (1 $\rightarrow$ 4)	$\beta$ -Gal

Структурная формула дисахарида (сокращенная запись) \_\_\_\_\_ :

2. Напишите схему таутомерных превращений заданного дисахарида.

*Пример.* Изомальтоза.

Дисахарид изомальтоза (изомер мальтозы по положению гликозидной связи) содержит в циклической форме полуацетальную группу OH. Подобно моносахаридам циклические формы переходят друг в друга в растворе через открытую (альдегидную) форму:



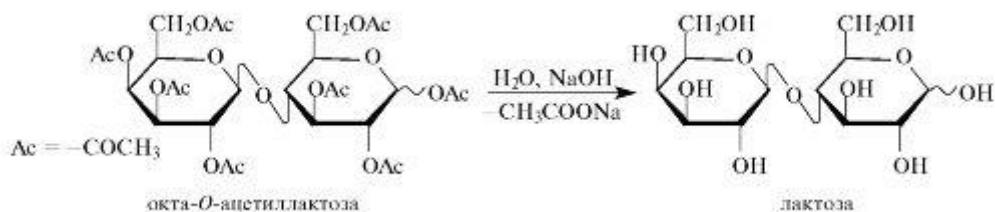
- |                  |  |
|------------------|--|
| 2.1. Мальтоза.   | 2.4. Генциобиоза – изомер целлобиозы с $\beta(1\rightarrow6)$ -связью.   |
| 2.2. Целлобиоза. | 2.5. Ламинарибиоза – изомер целлобиозы с $\beta(1\rightarrow3)$ -связью. |
| 2.3. Лактоза.    | 2.6. Софороза – изомер целлобиозы с $\beta(1\rightarrow2)$ -связью.      |

Схема таутомерных превращений:

3. Напишите схему реакции гидролиза заданного дисахарида или его производного в указанных условиях. Назовите углеводные продукты реакции.

*Пример.* Ацетат лактозы.

При щелочном гидролизе полного ацетата лактозы расщеплению подвергаются только сложноэфирные связи (при сохранении гликозидной), в результате чего образуется лактоза.



- 3.1. Щелочной гидролиз ацетата метил- $\beta$ -целлобиозида.
- 3.2. Кислотный гидролиз метил- $\beta$ -мальтозида.
- 3.3. Щелочной гидролиз ацетата сахарозы.
- 3.4. Кислотный гидролиз сахарозы.
- 3.5. Щелочной гидролиз ацетата мальтозы.
- 3.6. Кислотный гидролиз метил- $\alpha$ -лактозида.

Схема реакции и название продукта (продуктов):

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Руководство к лабораторным занятиям: тема 15, с. 251-252. Опыт 15.1.

Отсутствие восстановительной способности у сахарозы

*Структурная формула сахарозы:*

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Опыт 15.2. Восстановительная способность лактозы

*Схема реакции:*

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Опыт 15.3. Качественная реакция на крахмал

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

КОЛЛОКВИУМ (примерный вариант задания к коллоквиуму)

1. Для D-маннозы приведите проекционные формулы энантиомера и эпимера по С-2. Назовите оба соединения. Укажите атом, конфигурация которого определяет принадлежность моносахаридов к стереохимическим рядам.

2. Покажите явление цикло-оксо-таутомерии на примере D-глюкозы (ограничьтесь пиранозными формами). В состав каких дисахаридов входит D-глюкоза?
3. Напишите схему реакции  $\beta$ -D-галактопиранозы с этанолом в кислой среде. Назовите полученные соединения и напишите схему гидролиза одного из них.
4. Напишите схему реакции гидролиза метил- $\beta$ -мальтозида. В какой среде протекает гидролиз? Обладают ли исходное вещество и продукт реакции восстановительными свойствами?
5. Приведите структуру дисахаридного звена хондроитин-6-сульфата, в котором остаток D-глюкуроновой кислоты связан  $\beta(1-3)$ -гликозидной связью с остатком 6-сульфата N-ацетил-D-галактозамина.
6. Напишите схемы реакций, соответствующие цепочке превращений; назовите соединения А - В и укажите (где это возможно) механизмы реакций:



## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ВНЕАУДИТОРНАЯ РАБОТА

Задания по теме 12.

Руководство к лабораторным занятиям: тема 13, с. 197-220.

<b>Вариант 1:</b>	13.1.1,	13.6.1,	13.7.1,	13Т.04.
<b>Вариант 2:</b>	13.1.2,	13.6.2,	13.7.2,	13Т.03.
<b>Вариант 3:</b>	13.1.3,	13.6.3,	13.7.3,	13Т.07.
<b>Вариант 4:</b>	13.1.4,	13.6.4,	13.7.4,	13Т.08.
<b>Вариант 5:</b>	13.1.5,	13.5.4,	13.7.5,	13Т.04.
<b>Вариант 6:</b>	13.1.1,	13.5.6,	13.7.6,	13Т.10.
<b>Вариант 7:</b>	13.1.2,	13.5.7,	13.7.7,	13Т.07.
<b>Вариант 8:</b>	13.1.3,	13.4.4,	13.7.4,	13Т.04.
<b>Вариант 9:</b>	13.1.4,	13.4.5,	13.7.5,	13Т.13.
<b>Вариант 10:</b>	13.1.5,	13.4.7,	13.7.6,	13Т.14.
<b>Вариант 11:</b>	13.1.1	13.3.7,	13.7.3,	13Т.11.
<b>Вариант 12:</b>	13.1.2,	13.3.1,	13.7.2,	13Т.12.

## Тема 12. $\alpha$ -Аминокислоты, пептиды и белки

Студент должен уметь:

1. Обосновывать причину амфотерных свойств и приводить схемы равновесия катионных, анионных и диполярных форм для нейтральных, кислых и основных  $\alpha$ -аминокислот в водных растворах, используя табличные значения изоэлектрической точки.
2. Приводить модели осуществляемых в организме реакций (трансаминирования, восстановительного аминирования, декарбоксилирования) и образования дисульфидных связей (на примере глутатиона).
3. Изображать электронное строение и обосновывать плоскостное расположение пептидной группы.
4. Записывать фрагменты первичной структуры полипептидов в виде последовательно связанных трех-четырёх аминокислотных остатков с указанием на наличие пептидных групп, боковых радикалов, N- и C-концевых аминокислот. Применять номенклатуру пептидов. Приводить схемы реакций гидролиза.
5. Экспериментально проводить реакцию дезаминирования  $\alpha$ -аминокислот; цветные реакции обнаружения (образования внутрикомплексных солей с катионом меди(II), нингидринная и ксантопротеиновая реакции, биуретовая реакция и обнаружение меркаптогруппы) с объяснением получаемого результата.

Студент должен знать:

1. Строение и стереоизомерия важнейших  $\alpha$ -аминокислот, входящих в состав пептидов и белков, и их сокращенные обозначения, используемые при записи строения пептидных цепей.
2. Амфотерность  $\alpha$ -аминокислот; существование в водной среде равновесной смеси катионных, анионных и диполярных форм. Изоэлектрическая точка.
3. Химическая основа реакций, лежащих в основе количественного определения (нингидринной реакции, дезаминирования) и качественных реакций (образование внутрикомплексных солей с катионами меди(II), ксантопротеиновая реакция).



4. Химическая основа осуществляемых в организме реакций - трансаминирования и восстановительного аминирования; декарбоксилирования; окисления тиоль-ных групп.
5. Принцип построения пептидной цепи; электронное строение и пространствен-ное расположение пептидной группы.
6. Строение и номенклатура на примере простейших представителей пептидов, гидролиз.
7. Иметь понятие о первичной и вторичной структуре белков.

Содержание темы:

$\alpha$ -Аминокислоты, входящие в состав белков. Строение. Номенклатура. Стереоизомерия. Кислотно-основные свойства, дипольная структура. Классификация с учетом различных признаков: по химической природе радикала и содержащихся в нем заместителей; по кислотно-основным свойствам.

Аналитически важные реакции для количественного определения (этерифика-ция, взаимодействие с формальдегидом, нингидринная реакция, дезаминирование) и для качественного обнаружения  $\alpha$ -аминокислот (образование внутрикмоплексных солей, ксантопротеиновая реакция).

Биосинтетические пути образования  $\alpha$ -аминокислот из  $\alpha$ -оксокислот: реакции трансаминирования и восстановительного аминирования. Реакции дезаминирова- ния, декарбоксилирования, окисления тиольных групп.

Пептиды и белки. Строение пептидной группы. Первичная структура. Гидролиз пептидов. Состав и аминокислотная последовательность. Вторичная структура полипептидов и белков. Частичный и полный гидролиз.

## ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ

1. Учебник: глава 12, с. 226-250.
2. Руководство к лабораторным занятиям: тема 13, с. 197-220.
3. Конспекты лекций.

Учебник дополнительный: глава 12, с. 314-369. Глоссарий (проверьте свою компетентность):

Трансаминирование Первичная структура полипептидов и белков

Декарбоксилирование Вторичная структура полипептидов и белков

Биогенные амины Водородная связь

Пептиды

## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ АУДИТОРНАЯ РАБОТА

*Первичная структура полипептидов и белков* – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Вторичная структура полипептидов и белков* – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

2. Какому термину из глоссария соответствуют следующие определения:

Обратимый процесс взаимообмена амино- и оксогрупп между  $\alpha$ -аминокислотой и  $\alpha$ -оксокислотой - \_

Реакция, в ходе которой происходит удаление диоксида углерода  $\text{CO}_2$  из молекулы органического соединения - \_

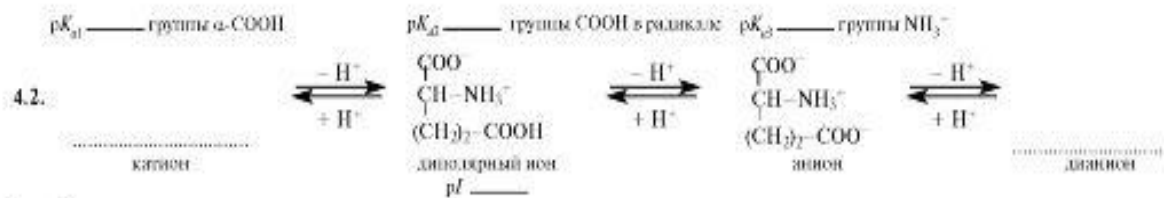
3. Внесите в таблицу недостающие классификационные данные, используя раздел 12.1.1 (Учебник, с. 226-231).

<i>Название α-аминокислоты</i>	<i>Трехбуквенное обозначение</i>	<i>Структурная формула</i>	<i>Характеристика радикала</i>
1. Серин			Полярный, неионогенный
2.	Tyr		
3. Аспарагиновая кислота		$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$	
4.	Val		Неполярный
5. Треонин			
6.		$\text{HS}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$	
7. Лизин			
8.	Arg		Полярный, ионогенный
9. Лейцин			
10.	His		

4. Дополните схему равновесия различных форм α-аминокислоты в водном растворе. Укажите значения  $pK_a$  и изоэлектрической точки, используя таблицу 12.1 (Учебник, с. 234). Назовите аминокислоту и сделайте вывод о принадлежности ее к группе кислых, основных или нейтральных аминокислот.



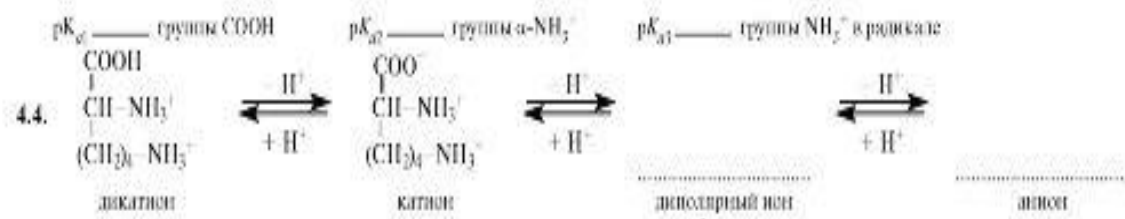
Вывод: \_\_\_\_\_ относится к группе \_\_\_\_\_ кислот.



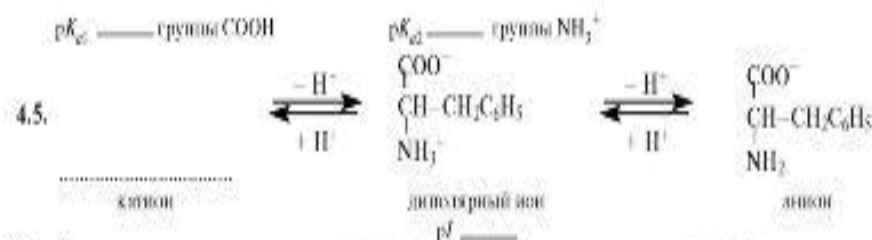
Вывод: \_\_\_\_\_ относится к группе \_\_\_\_\_ кислот.



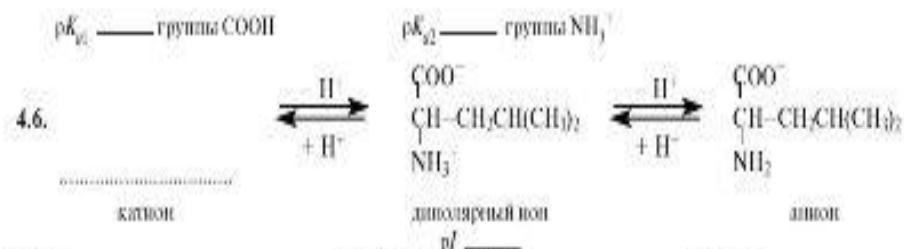
Вывод: \_\_\_\_\_ относится к группе \_\_\_\_\_ кислот.



Вывод: \_\_\_\_\_ относится к группе \_\_\_\_\_ кислот.

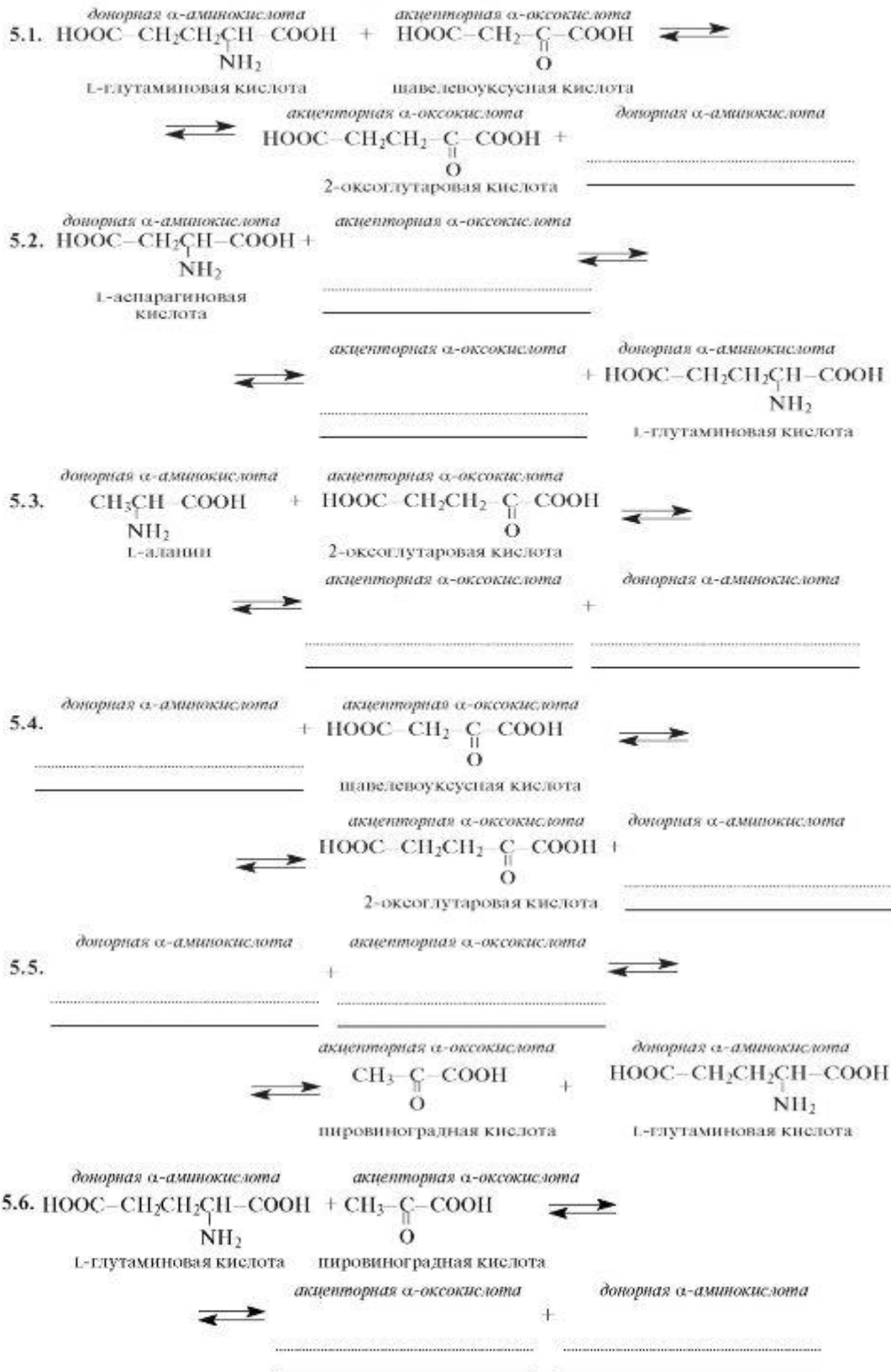


Вывод: \_\_\_\_\_ относится к группе \_\_\_\_\_ кислот.



Вывод: \_\_\_\_\_ относится к группе \_\_\_\_\_ кислот.

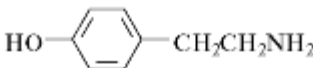
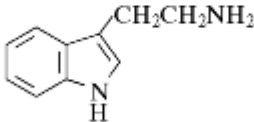
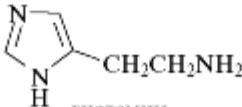
5. Дополните схему реакции трансаминирования.



6. Дополните приведенные в таблице данные о биологически важных химических превращениях α-аминокислот.

Аминокислота	Продукт реакции (формула)	Тип химической реакции
L-Глутаминовая кислота		Окислительное дезаминирование
	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Декарбоксилирование
L-Аспарагиновая кислота		Трансаминирование
L-Треонин	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{COOH}$	
L-Цистеин		Окисление тиольных групп

7. Соотнесите продукт декарбоксилирования с исходной  $\alpha$ -аминокислотой (проведите соединительные линии).

Глутаминовая кислота	
	тирамин
Тирозин	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 2-аминоэтанол (коламин)
Серин	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 4-аминомасляная кислота
Триптофан	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ пентаметилендиамин (кадаверин)
Гистидин	
	триптамин
Лизин	
	гистамин

8. Запишите в соответствующие графы таблицы номера верных утверждений для типов химических связей в молекулах белков.

- 1) является разновидностью донорно-акцепторной связи;
- 2) образуется в результате окисления тиольных групп;
- 3) является делокализованной ковалентной связью;
- 4) гидролизуется как в кислой, так и в щелочной средах;
- 5) легко восстанавливается с образованием тиольных групп;
- 6) играет основную роль в формировании вторичной структуры пептидов и белков;



Продукты реакции щелочного гидролиза:



9.1. Аланин, серин, тирозин.

9.4. Лизин, валин, треонин.

9.2. Аспарагин, лейцин, глицин.

9.5. Глутамин, аланин, глицин.

9.3. Тирозин, изолейцин, пролин.

9.6. Цистеин, пролин, изолейцин.

Продукты гидролиза: \_\_\_\_\_

Аминокислотные последовательности возможных трипептидов:

Название: \_\_\_\_\_

Структурная формула:

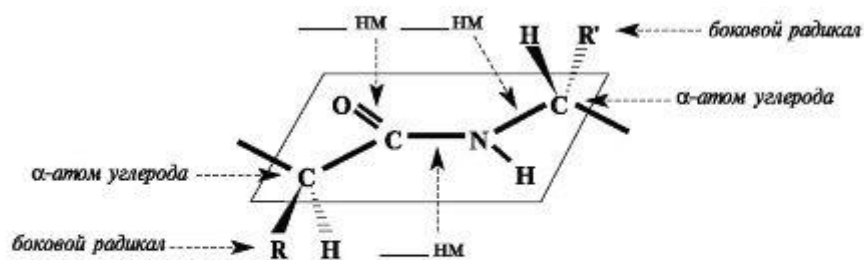
Продукты реакции кислотного гидролиза:

Продукты реакции щелочного гидролиза:

10. Из приведенных ниже значений длин связей выберите значение, соответствующее каждой длине связи на рисунке и запишите его вместо знака вопроса. Сравните значения длин связей в пептидной группе со значениями связей C=O, C=N, C-N, используя таблицу 2.1 (Учебник, с. 34). Какой тип сопряжения осуществляется в пептидной группе?

Длины связей в пептидной группе: 0,132 нм, 0,147 нм, 0,124 нм.





Табличные значения длин связей: C=O \_\_\_\_\_ нм, C=N \_\_\_\_\_ нм,  
 C-N \_\_\_\_\_ нм.  
 В пептидной группе осуществляется \_\_\_\_\_ сопряжение.

### ТЕКУЩИЙ КОНТРОЛЬ (примерный вариант)

1. Приведите схемы реакций, доказывающих амфотерные свойства валина. К какой группе  $\alpha$ -аминокислот (кислых, основных или нейтральных) относится валин?
2. Приведите схему реакции образования L-глутаминовой кислоты из  $\alpha$ -оксоглутаровой путем трансаминирования.
3. Приведите название трипептида Ala-Ser-Tyr, его структурную формулу, схемы реакций кислотного и щелочного гидролиза, обозначьте N- и C-концы и пептидные связи.

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Руководство к лабораторным занятиям: тема 13, с. 215-220. Опыт 13.1.

#### Амфотерные свойства $\alpha$ -аминокислот

*Схема реакции (на примере аланина):*

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

#### Опыт 13.2. Образование внутрикомплексных солей $\alpha$ -аминокислот

*Схема реакции (на примере глицина):*

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

#### Опыт 13.4. Дезаминирование $\alpha$ -аминокислот

*Схема реакции (на примере аланина):*

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

#### Опыт 13.5. Общая реакция обнаружения $\alpha$ -аминокислот (нингидринная реакция)

*Схема реакции (на примере глицина):*

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

#### Опыт 13.6. Обнаружение ароматических $\alpha$ -аминокислот (ксантопротеиновая реакция)

*Схема реакции (на примере тирозина):*

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

### Опыт 13.7. Обнаружение меркаптогруппы в цистеине

*Схема реакции:*

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

### Опыт 13.8. Обнаружение пептидной группы (биуретовая реакция)

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ВНЕАУДИТОРНАЯ РАБОТА

Задания по теме 13.

Руководство к лабораторным занятиям: тема 2, с. 36-41; тема 12, с. 178-196.

<b>Вариант 1:</b>	2.5.1,	12.2.2,	12.3.1,	12.5.1.
<b>Вариант 2:</b>	2.5.2,	12.2.3,	12.3.2,	12.5.2.
<b>Вариант 3:</b>	2.5.3,	12.2.1,	12.3.3,	12.5.3.
<b>Вариант 4:</b>	2.5.4,	12.2.7,	12.3.5,	12.5.4.
<b>Вариант 5:</b>	2.5.5,	12.2.4,	12.3.6,	12.5.7.
<b>Вариант 6:</b>	2.5.1,	12.2.5,	12.3.7,	12.5.7.
<b>Вариант 7:</b>	2.5.2,	12.2.7,	12.3.8,	12.5.1.
<b>Вариант 8:</b>	2.5.3,	12.2.5,	12.3.9,	12.5.2.
<b>Вариант 9:</b>	2.5.4,	12.2.6,	12.4.3,	12.5.6.
<b>Вариант 10:</b>	2.5.5,	12.2.7,	12.3.3,	12.5.7.
<b>Вариант 11:</b>	2.5.1,	12.2.2,	12.4.1,	12.5.3.
<b>Вариант 12:</b>	2.5.6,	12.2.7,	12.4.2,	12.5.4.

### Тема 13. Биологически важные гетероциклические соединения

Студент должен уметь:

1. Приводить доказательства наличия ароматической системы в пиридине, пирроле, пиримидине и пурине.
2. Выделять основной и кислотный центры в молекулах гетероциклических соединений. Для азотсодержащих гетероциклов приводить реакцию образования солей с кислотами и основаниями.
3. Обосновывать наличие нуклеофильных свойств у пиридина на примере реакции получения алкилпиридиниевых солей.
4. Приводить схемы лактим-лактамной таутомерии на примере представителей гидроксипроизводных пиримидина (урацил, тимин, цитозин) и пуринов (гуанин).
5. Приводить таутомерные формы барбитуровой кислоты и барбитуратов.
6. Экспериментально проводить реакцию образования солей мочевой кислоты.

Студент должен знать:

1. Электронное строение пиридинового и пиррольного атомов азота и участие их электронов в  $\pi, \pi$ - и  $p, \pi$ -сопряженных системах ароматических гетероциклов.

2. Основные, кислотные и амфотерные свойства, обусловленные пиридиновым, пиррольным или одновременным присутствием этих атомов азота в составе гетероциклов.
3. Нуклеофильные свойства пиридина в реакциях образования алкилпиридиниевых ионов.
4. Лактим-лактаминную таутомерию представителей гидроксипроизводных пиримидина и пурина: урацила, тимина, цитозина и гуанина.
5. Реакции дезаминирования аденина и гуанина.
6. Таутомерные формы барбитуровой кислоты и ее производных - барбитуратов.
7. Строение мочевой кислоты и ее солей - уратов.
8. Ориентироваться в выборе структурных формул структуры кофеина, теофиллина, теобромина, никотина, никотиновой кислоты, атропина, морфина, эфедрина.

Содержание темы:

Общий обзор структур гетероциклов: пятичленные гетероциклы с одним (пиррол, тиофен, фуран) и двумя (имидазол, пиразол) гетероатомами; шестичленные гетероциклы с одним и двумя гетероатомами (пиридин, пиримидин); конденсированные гетероциклы (индол, хинолин, пурин).

Ароматические свойства (пиридин, пиррол, имидазол, пиримидин, пурин). Основные свойства гетероциклов, содержащих пиридиновый атом азота (пиридин, хинолин, имидазол, пиразол); кислотные свойства гетероциклов, содержащих пиррольный атом азота (пиррол, индол, имидазол, пиразол). Амфотерные свойства гетероциклов, содержащих пиридиновый и пиррольный атомы азота.

Алкилпиридиниевый ион и его взаимодействие с гидрид-ионом как химическая основа действия кофермента НАД<sup>+</sup>.

Пиримидиновые и пуриновые нуклеиновые основания (урацил, тимин, цитозин, аденин и гуанин); лактим-лактаминная таутомерия. Дезаминирование цитозина, аденина и гуанина.

Барбитуровая кислота и ее таутомерные формы. Гидроксипурины (гипоксантин, ксантин, мочевая кислота), лактим-лактаминная таутомерия. Метилированные ксантины (теобромин, теофиллин, кофеин).

Общая характеристика алкалоидов. Представление о строении никотина, морфина, хинина, атропина, эфедрина.

## ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ

1. Учебник: глава 13, с. 251-273.

2. Руководство к лабораторным занятиям: тема 2, с. 36-37; тема 12, с. 178-196.

3. Конспекты лекций.

Учебник дополнительный: глава 2, с. 43 -45; глава 11, с. 278-312.

Глоссарий (проверьте свою компетентность):

Гетероциклические соединения Таутомерия

Пиридиновый атом азота Лактим-лактаманная таутомерия

Пиррольный атом азота Барбитураты

Нуклеиновые основания

## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ АУДИТОРНАЯ РАБОТА

1. Заполните схематические изображения электронной конфигурации:



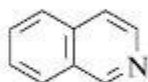
Покажите распределение электронов по орбиталям и назовите эти орбитали.

2. Назовите электронную конфигурацию атома (атомов) азота (пиридиновый или пиррольный тип) и покажите соответствие критериям ароматичности заданного гетероцикла.

*Пример. Изохинолин.*

.....

Структурная формула:



Электронная конфигурация атома азота: пиридиновый тип.

*Критерии ароматичности:*

1. Все атомы конденсированной системы изохинолина находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и лежат в одной плоскости.
  2. В общее сопряжение вступают 9 негибридизованных  $p$ -орбиталей атомов углерода и  $p$ -орбиталь атома азота, каждая из которых содержит по одному электрону.
  3. Число электронов, участвующих в образовании единого кругового электронного облака, равно 10, что удовлетворяет формуле Хюккеля ( $4n + 2 = 10$ , где  $n = 2$ ).
- 2.1. Имидазол. 2.3. Пиримидин. 2.5. Индол.  
2.2. Пиразол. 2.4. Хинолин. 2.6. Пурин.

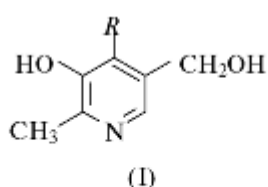
*Структурная формула:*

.....  
Электронная конфигурация атома (атомов) азота: \_\_\_\_\_

Критерии ароматичности:

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_

3. а) Покажите стрелками соотнесение названия формы витамина В<sub>6</sub> со структурной группой *R* производного пиридина общей формулы (I).



<i>Название</i>	<i>R</i>
Пиридоксамин	CH=O
Пиридоксаль	CH <sub>2</sub> OH
Пиридоксол	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>

**б) Напишите структурные формулы пиридоксальфосфата и пиридоксаминфосфата.**

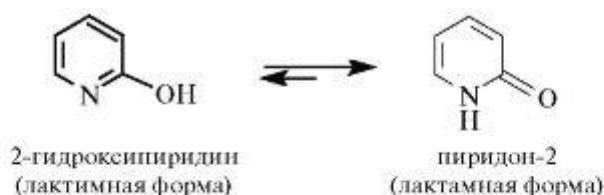
.....  
пиридоксальфосфат

.....  
пиридоксаминфосфат

4. Приведите структуру наиболее устойчивой (лактамной) формы соединения, для которого дано систематическое название его лактимной формы.

*Пример.* 2-Гидроксипиридин.

Четыре из пяти важнейших нуклеиновых оснований относят к гидрокси-производным гетероциклов - пиримидина и пурина. Однако и в свободном, и в связанном виде они практически нацело представлены более устойчивой лактамной формой.



- 4.1. 2,4-Дигидроксипиримидин (урацил).
- 4.2. 2,4-Дигидрокси-5-метилпиримидин (тимин).
- 4.3. 4-Амино-2-гидроксипиримидин (цитозин).
- 4.4. 2-Амино-6-гидроксипурин (гуанин).
- 4.5. 2,6-Дигидроксипурин (ксантин).
- 4.6. 6-Гидроксипурин (гипоксантин).

*Структурная формула:*

.....  
лактимная форма

.....  
лактамная форма

5. Выпишите структурные формулы фенобарбитала и мочевой кислоты (Учебник, с. 266 и 268) и для каждого из этих соединений укажите номера верных утверждений для триоксоформ.



- 1) является производным пиримидина;
- 2) является производным пурина;
- 3) содержит кетонные группы;
- 4) образует соли с основаниями;
- 5) способно к лактим-лактамной таутомерии;
- 6) способно к кето-енольной таутомерии.

.....  
фенобарбитал

.....  
мочевая кислота

6. Впишите в соответствующие графы таблицы номера верных утверждений применительно к строению N-алкилпиридиниевого иона и продукта его восстановления (Учебник, с. 262). Приведите их структурные формулы.

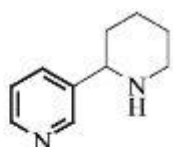
- 1) является производным пиридина;
- 2) способен проявлять свойства окислителя;
- 3) способен проявлять свойства восстановителя;
- 4) способен проявлять основные свойства;
- 5) является прототипом кофермента НАД+;
- 6) является прототипом кофермента НАДН;
- 7) относится к ароматическим системам;
- 8) представляет неароматическую систему 1,4-дигидропиридина.

	<i>N</i> -Алкилпиридиниевый ион	Восстановленная форма <i>N</i> -алкилпиридиниевого иона
<i>Структурная формула</i>		
<i>Верные утверждения</i>		

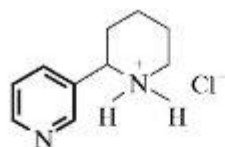
7. Выделите наиболее основной центр в молекуле заданного соединения и приведите строение его гидрохлорида.

*Пример.* Алкалоид анабазин.

В молекуле анабазина содержатся два атома азота: пиридинового и пиперидинового (насыщенного) циклов. Последний находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, тогда как азот пиридинового цикла  $sp^2$ -гибридизован и обладает большей электроотрицательностью. Следствием этого является меньшая основность пиридинового атома азота (примерно на 6 порядков). Поэтому соль будет образовываться с участием пиперидинового цикла.

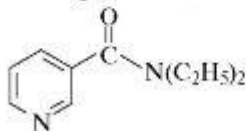


анабазин

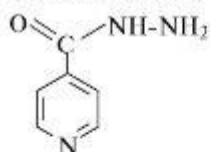


анабазина гидрохлорид

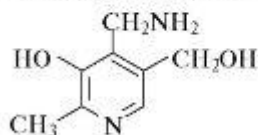
7.1. Кордиамин:



7.2. Изониазид:



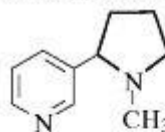
7.3. Пиридоксамин:



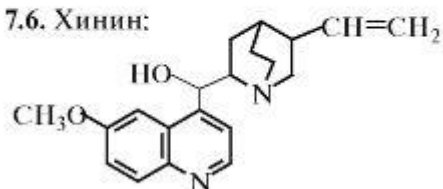
7.4. Гистамин:



7.5. Никотин:



7.6. Хинин:



*Структурная формула гидрохлорида заданного соединения:*

.....

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Руководство к лабораторным занятиям: тема 12, с. 192-194. Опыт 12.2.

Основные свойства пиридина

*Схема реакции:*

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

### **Опыт 12.3. Устойчивость пиридина к окислению**

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Опыт 12.4. Получение солей мочевой кислоты

*Схема реакции:*

*Наблюдения:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Выводы:* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

ТЕКУЩИЙ КОНТРОЛЬ (примерный вариант)

1. Приведите структурные формулы индола и имидазола с нумерацией атомов. Относятся ли они к ароматическим соединениям (ответ обоснуйте)?
2. Расположите в ряд по возрастанию основных свойств (с объяснением) следующие гетероциклы: пиридин, пиррол, пирролидин. Для последнего напишите уравнение реакции солеобразования с равным количеством сер- ной кислоты.

3. Напишите схему таутомерных превращений продукта дезаминирования цитозина (4-амино-2-гидроксипиримидина) под действием азотистой кислоты и назовите таутомерные формы.

### САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ВНЕАУДИТОРНАЯ РАБОТА

Задания по теме 14.

Руководство к лабораторным занятиям: тема 16, с. 253-263.

**Вариант 1:** 16.1.1, 16.3.7, 16.4.4, 16Т.01.

**Вариант 2:** 16.1.2, 16.3.3, 16.4.7, 16Т.03.

**Вариант 3:** 16.1.2, 16.2.6, 16.3.2, 16Т.09.

**Вариант 4:** 16.1.3, 16.2.4, 16.3.5, 16Т.10.

**Вариант 5:** 16.1.4, 16.2.2, 16.3.4, 16Т.04.

**Вариант 6:** 16.1.5, 16.2.3, 16.3.6, 16Т.09.

**Вариант 7:** 16.1.6, 16.2.5, 16.4.5, 16Т.06.

**Вариант 8:** 16.1.7, 16.2.7, 16.4.6, 16Т.08.

**Вариант 9:** 16.1.4, 16.2.4, 16.4.2, 16Т.11.

**Вариант 10:** 16.1.5, 16.2.7, 16.3.4, 16Т.07.

**Вариант 11:** 16.1.6, 16.2.2, 16.3.7, 16Т.08.

**Вариант 12:** 16.1.3, 16.2.5, 16.4.3, 16Т.06.

### Тема 14. Нуклеиновые кислоты.

Нуклеотидные коферменты

Студент должен уметь:

1. Приводить строение входящих в состав нуклеиновых кислот пиримидиновых и пуриновых нуклеиновых оснований в лактамной форме и их трехбуквенные обозначения.
2. Приводить строение нуклеозидов, названия и их трехбуквенные обозначения.
3. Изображать формулы отдельных представителей нуклеотидов с приведением их названий как фосфатов и указанием на наличие сложноэфирной и N-гликозидной связей.
4. Записывать фрагменты первичной структуры ДНК и РНК.
5. Приводить схематически результат гидролиза нуклеиновых кислот.

6. Приводить образование комплементарных пар нуклеиновых оснований за счет водородных связей.
7. Приводить строение АДФ и АТФ с указанием наличия в них макроэргических ангидридных связей и модель реакции переноса фосфатных групп в организме на гидроксилсодержащие соединения с помощью АТФ.
8. Записывать формулы никотинамидных коферментов и их фосфатов в восстановленной и окисленной формах.
9. Приводить модели реакций окисления и восстановления в организме с участием кофермента НАД<sup>+</sup> и НАДН.

Студент должен знать:

1. Пиримидиновые и пуриновые нуклеиновые основания и их сокращенные обозначения.
2. Строение нуклеозидов.
3. Строение нуклеотидов и их названия как фосфатов.
4. Принцип строения полинуклеотидной цепи (первичная структура ДНК и РНК).
5. Комплементарность нуклеиновых оснований как причина стабилизации двойной спирали ДНК.
6. Полинуклеозидфосфаты и их участие в биохимических процессах переноса фосфатных групп.
7. Строение никотинамидных коферментов - НАД<sup>+</sup> и НАДФ<sup>+</sup> (окисленные формы) и НАДН и его фосфата НАДФН (восстановленные формы).
8. Перенос гидрид-иона как химическая основа окислительно-восстановительного действия системы НАД<sup>+</sup>-НАДН.

Содержание темы:

Пиримидиновые (урацил, тимин, цитозин) и пуриновые (аденин, гуанин) основания, их лактамные формы. Комплементарность нуклеиновых оснований, обусловленная водородными связями.

Нуклеозиды. Нуклеотиды. Строение мононуклеотидов, образующих нуклеиновые кислоты. Гидролиз нуклеотидов.

Первичная структура нуклеиновых кислот. Фосфодиэфирная связь. Рибонуклеиновые и дезоксирибонуклеиновые кислоты. Нуклеотидный состав РНК и ДНК. Гидролиз нуклеиновых кислот.

Понятие о вторичной структуре ДНК. Роль водородных связей в формировании вторичной структуры.

Лекарственные средства на основе модифицированных нуклеиновых оснований (фторурацил, меркаптопурин).

Полифосфаты АДФ и АТФ; присутствие в них макроэргических ангидридных связей. Участие АТФ в биохимическом процессе переноса фосфатных групп.

Никотинамидные коферменты. Строение НАД<sup>+</sup> и его фосфата НАДФ<sup>+</sup> (окисленные формы) и НАДН и его фосфата НАДФН (восстановленные формы). Перенос гидрид-иона как химическая основа окислительно-восстановительного действия системы НАД<sup>+</sup>-НАДН.

## ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ

1. Учебник: глава 14, с. 274-288.

2. Руководство к лабораторным занятиям: тема 16, с. 253-263.

3. Конспекты лекций.

Учебник дополнительный: глава 14, с. 420-444.

Глоссарий (проверьте свою компетентность):

Нуклеиновые основания Нуклеиновые кислоты

Нуклеозиды Комплементарные основания

N-Гликозиды Водородная связь

## Нуклеотиды

*Нуклеиновые основания* – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Нуклеозиды* – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Нуклеотиды* – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Комплементарные основания* – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ АУДИТОРНАЯ РАБОТА

2. Какому типу структуры нуклеиновых кислот соответствуют приведенные ниже определения?

Последовательность нуклеиновых звеньев, связанных ковалентными связями в непрерывную цепь полинуклеотидов - это \_\_\_\_\_ структура нуклеиновых кислот.

Пространственная организация полинуклеотидной цепи ДНК в виде двойной спирали - это \_\_\_\_\_ структура ДНК.

3. Какие компоненты входят в состав приведенного нуклеозида? Напишите структурную формулу нуклеозида и укажите N-гликозидную связь. В состав каких нуклеиновых кислот входит этот нуклеозид?

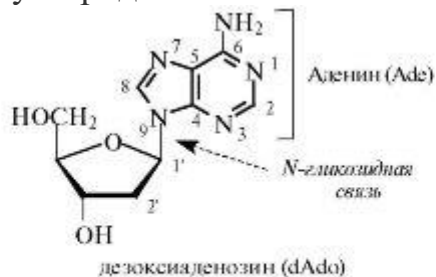
*Пример.* Дезоксиаденозин.

*Нуклеиновое основание и его трехбуквенное обозначение:* пуриновое основание - аденин (Ade).

*Углеводный остаток:* 2-дезокси-β-D-рибофураноза.

*Структурная формула нуклеозида и его трехбуквенное обозначение.* Углеводный остаток соединен N-гликозидной связью между

аномерным атомом углерода C-1 и атомом азота N-9 аденина.



**Ответ:** входит в состав ДНК.

- |                       |                      |                |
|-----------------------|----------------------|----------------|
| 3.1. Тимидин.         | 3.3. Уридин.         | 3.5. Гуанозин. |
| 3.2. Дезоксигуанозин. | 3.4. Дезоксицитидин. | 3.6. Цитидин.  |

Пуклеиновое основание и его трехбуквенное обозначение: \_\_\_\_\_

Углеводный остаток: \_\_\_\_\_

Структурная формула нуклеозида и его трехбуквенное обозначение. Углеводный остаток соединен N-гликозидной связью между \_\_\_\_\_

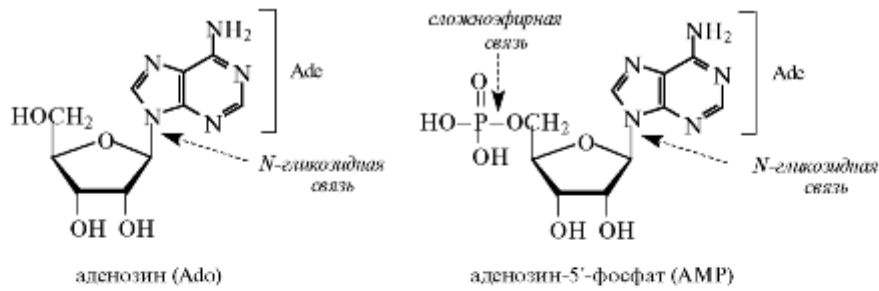
**Ответ:** ВХОДИТ В СОСТАВ \_\_\_\_\_.

4. Из двух предложенных соединений *а)* и *б)* выберите то, которое способно гидролизаться как в кислой, так и в щелочной среде. Приведите схематическую модель последовательного щелочного и кислотного гидролиза и назовите получаемые продукты реакции. Используйте данные таблицы 14.1 (Учебник, с. 279).

*Пример.* *а)* Аденозин; *б)* аденозин-5'-фосфат.

*Структурные формулы с указанием гидролизуемых связей и трехбуквенных обозначений.* N-Гликозидная связь способна гидролизываться в кислой, но не в щелочной среде. Сложноэфирная связь гидролизывается как в кислой, так и в щелочной среде.





Выбор: аденозин-5'-фосфат.

Схематическая модель последовательного щелочного и кислотного гидролиза:



- 
- 4.1. а) 5'-Дезоксигуаниловая кислота; б) дезоксигуанозин.  
 4.2. а) 5'-Цитидиловая кислота; б) цитидин.  
 4.3. а) Дезоксиаденозин; б) 5'-дезоксиадениловая кислота.  
 4.4. а) Цитидин-3'-фосфат; б) цитидин.  
 4.5. а) 5'-Уридиловая кислота; б) уридин.  
 4.6. а) Тимидин-5'-фосфат; б) тимидин.

Структурные формулы с указанием гидролизуемых связей и трехбуквенных обозначений:

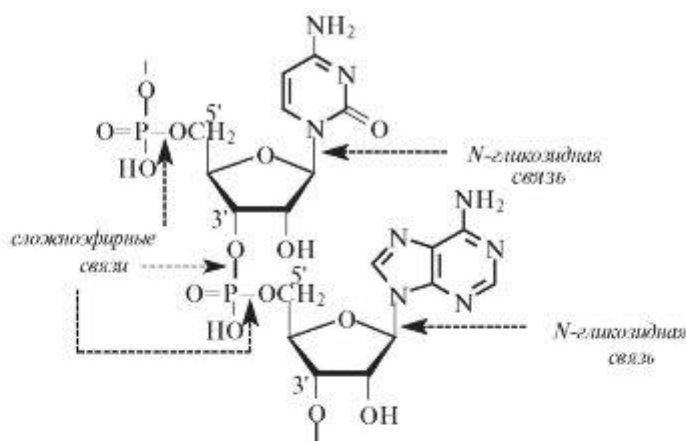
Выбор: \_\_\_\_\_

*Схематическая модель последовательного щелочного и кислотного гидролиза:*

5. Приведите строение динуклеотидного фрагмента нуклеиновой цепи (ДНК или РНК), содержащего указанные нуклеотидные остатки. Обозначьте последовательность нуклеотидов, используя принятые однобуквенные сокращения. Укажите N-гликозидные и сложноэфирные связи.

*Пример.* Цитидин-5'-фосфат и аденозин-5'-фосфат. *Нуклеиновые основания:* цитозин и аденин. *Углеводный компонент:* D-рибофураноза.

*Принцип связывания.* Нуклеотидные звенья связаны через фосфатные группы, образующие сложноэфирные связи с C-3' углеводного остатка предыдущего и с C-5' углеводного остатка последующего нуклеотидного звена. *Строение динуклеотидного фрагмента:* РНК



Сокращенная запись последовательности нуклеотидных звеньев: С—А.

- 5.1. Уридин-5'-фосфат и гуанозин-5'-фосфат.
- 5.2. Тимидин-5'-фосфат и дезоксицитидин-5'-фосфат.
- 5.3. Дезоксиаденозин-5'-фосфат и дезоксицитидин-5'-фосфат.
- 5.4. Гуанозин-5'-фосфат и тимидин-5'-фосфат.
- 5.5. Аденозин-5'-фосфат и уридин-5'-фосфат.

Нуклеиновые основания: \_\_\_\_\_

Углеводный компонент: \_\_\_\_\_

Принцип связывания: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

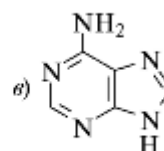
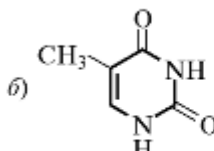
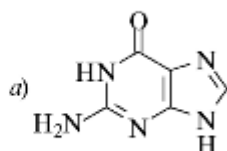
Строение динуклеотидного фрагмента: \_\_\_\_\_

Сокращенная запись последовательности нуклеотидных звеньев:

6. Выберите из приведенных нуклеиновых оснований а) и б) способное к образованию комплементарной пары с указанным нуклеиновым основанием в). Какой вид химических связей возникает между ними в комплементарной паре?

Пример. а) Гуанин; б) тимин; в) аденин.

Структурные формулы:

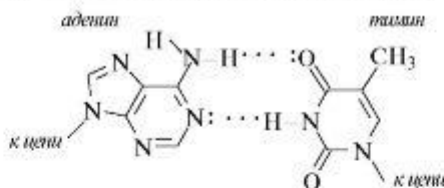


Тип основания:    пуриновое                    пиримидиновое                    пуриновое

Выбор. Аденину, как пуриновому нуклеиновому основанию, в комплементарной паре должно соответствовать пиримидиновое нуклеиновое основание,

имеющее в своей структуре карбонильную группу. Этим требованиям соответствует только тимин.

*Связывание водородными связями в комплементарной паре:*



- 6.1 а) Аденин; б) гуанин; в) цитозин.  
 6.2 а) Тимин; б) цитозин; в) гуанин.  
 6.3 а) Цитозин; б) аденин; в) урацил.  
 6.4 а) Аденин; б) урацил; в) тимин.  
 6.5 а) Тимин; б) аденин; в) урацил.

*Структурные формулы:*

а) ..... б) ..... в) .....

Тип основания: \_\_\_\_\_

Выбор: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Связывание водородными связями в комплементарной паре:*

7. Впишите в соответствующие графы таблицы номера верных утверждений для двух форм никотинамиддинуклеотидного кофермента. Укажите, какая из форм является восстановленной, а какая - окисленной.

В структуре содержится:

- 1) остаток никотинамида в виде пиридиниевого иона;
- 2) фрагмент нуклеозида аденозина;
- 3) ангидридная связь;
- 4) остаток 1,4-дигидропиридина;
- 5) фрагмент нуклеотида аденозин-5'-фосфата;
- 6) ароматическая система пиридиниевого катиона никотинамида;

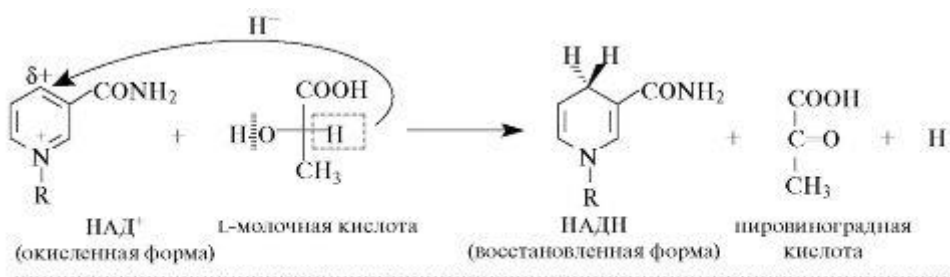
7) неароматическая система остатка 1,4-дигидропиридина.

НАД <sup>+</sup> ( _____ форма)	НАДН ( _____ форма)

8. Представьте схему участия приведенного соединения в реакции с никотинамидадениндинуклеотидным коферментом (НАД) в соответствующей - окисленной или восстановленной - форме.

*Пример.* CH<sub>3</sub>CH(OH)COOH Молочная кислота.

В организме молочная кислота присутствует в виде L-изомера. *Химическая основа процесса.* L-Молочная кислота как соединение, содержащее спиртовую гидроксильную группу, способно окисляться в карбонилсодержащее соединение в результате реакции с окисленной формой кофермента НАД<sup>+</sup>. *Схема реакции:*



8.1. Этанол.

8.2. Яблочная кислота.

8.3. Щавелевоуксусная кислота.

8.4. Ацетальдегид.

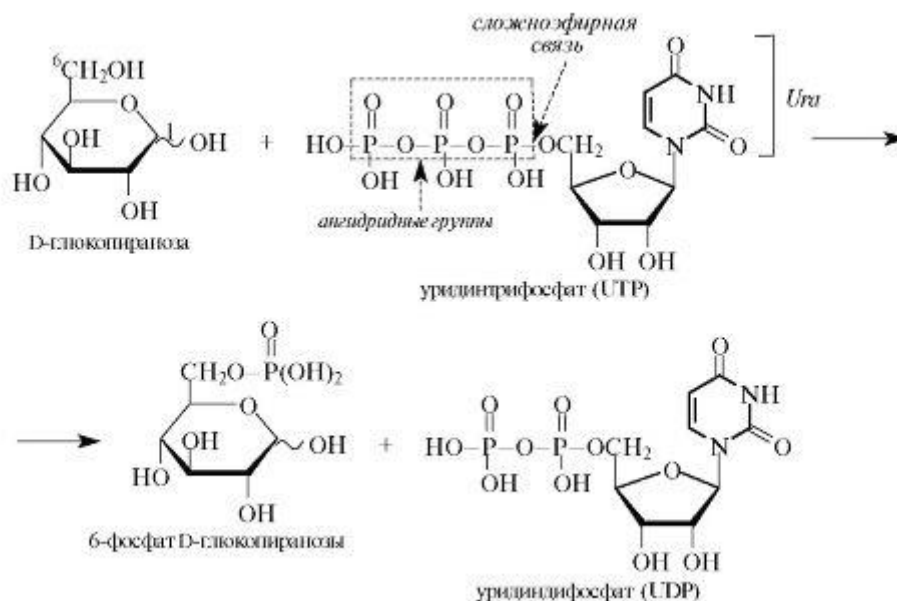
8.5. Пировиноградная кислота.

*Химическая основа процесса:*

Схема реакции:

9. Приведите схему процесса переноса фосфатной группы в указанное положение молекулы моносахарида с участием приведенного нуклеозидтрифосфата. Обозначьте сложноэфирную связь и ангидридные группы в нуклеозидтрифосфате.

Пример. D-Глюкопираноза (положение 6); уридинтрифосфат (УТР). *Химическая основа процесса:* образование сложных эфиров (фосфатов) углеводов как типичная реакция их метаболизма. *Схема реакции:*



- 9.1. D-Маннопираноза (положение 1); уридинтрифосфат (УТР).
- 9.2. D-Глюкопираноза (положение 1); цитидинтрифосфат (СТР).
- 9.3. D-Галактопираноза (положение 6); аденозинтрифосфат (АТР).
- 9.4. D-Маннопираноза (положение 6); аденозинтрифосфат (АТР).
- 9.5. D-Глюкопираноза (положение 1); гуанозинтрифосфат (GTP).

9.6. D-Галактопираноза (положение 1); цитидинтрифосфат (СТР).

*Химическая основа процесса:* \_\_\_\_\_

*Схема реакции:*

ТЕКУЩИЙ КОНТРОЛЬ (примерный вариант)

1. Приведите структурную формулу дезоксиаденозина и укажите N-гликозидную связь.
2. Напишите схему щелочного гидролиза уридин-5'-фосфата и назовите полученные соединения.
3. Напишите комплементарную пару, одним из участников которой является цитозин. Обозначьте водородные связи.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ВНЕАУДИТОРНАЯ РАБОТА

Подготовка к рубежному контролю ? 4.

Рубежный контроль ? 4 «Биополимеры и их структурные компоненты»

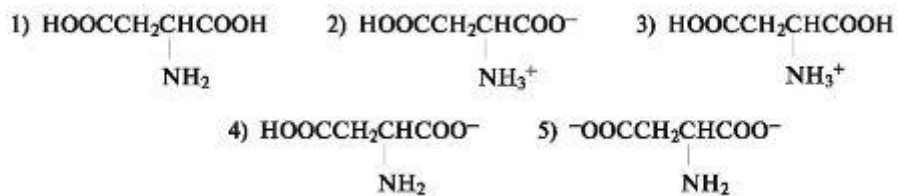
БИЛЕТ РУБЕЖНОГО КОНТРОЛЯ (примерный вариант)

1. Приведите схемы реакций, доказывающих амфотерные свойства серина. К какой группе  $\alpha$ -аминокислот (кислых, основных или нейтральных) относится серин?
2. Напишите для валина схемы следующих реакций: а) образования этилового эфира; б) ацилирования уксусным ангидридом; в) с азотистой кислотой.
3. Приведите название трипептида Ala-Ser-Tyr, его структурную формулу и схему реакции щелочного гидролиза. Обозначьте N- и C-концы и пептидные связи.
4. Напишите схемы реакций пиридина: а) с равным количеством серной кислоты; б) с метилбромидом. Какие свойства проявляет пиридин в этих реакциях?
5. Напишите схему окислительно-восстановительной реакции N-метилпиридиниевого иона с гидрид-ионом.
6. Напишите схемы реакций, в которых имидазол проявляет кислотные и основные свойства.

7. Напишите формулы пар комплементарных оснований, входящих в состав ДНК. Обозначьте водородные связи, возникающие между ними.
8. Напишите схему кислотного гидролиза цитидин-5'-фосфата.
9. Напишите строение тринуклеотида с последовательностью нуклеотидных звеньев Т-А-Г. Обозначьте гликозидные и сложноэфирные связи.
10. Назовите продукт восстановления пировиноградной (2-оксопропановой) кислоты с участием кофермента НАДн. Напишите схему этой реакции.

### ТИПОВЫЕ ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Обведите кружком номер правильного ответа.



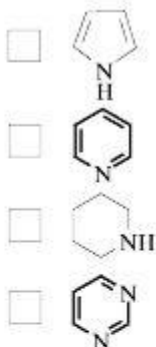
2. Обведите кружком номера правильных ответов. Аминокислоты с полярными группами в радикале

- 1) валин (2-амино-3-метилбутановая кислота)
- 2) цистеин (2-амино-3-меркаптопропановая кислота)
- 3) лизин (2,6-диаминогексановая кислота)
- 4) метионин (2-амино-4-метилтиобутановая кислота)
- 5) тирозин [2-амино-3-(4-гидроксифенил)пропановая кислота]



3. Установите правильную последовательность.

Возрастание основности



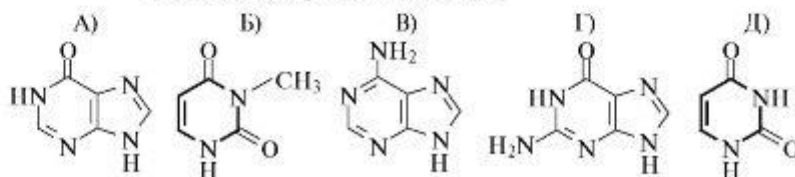
Ответ: \_\_\_\_\_.

4. Установите соответствие.

Нуклеиновое основание

- 1) аденин  
2) тимин

Комплементарное соединение



Ответ: 1 \_\_\_\_\_, 2 \_\_\_\_\_.

5. Обведите кружком номера правильных ответов.

Реакции окисления-восстановления с участием коферментной системы НАД<sup>+</sup>-НАДН

- |                      |                      |                            |
|----------------------|----------------------|----------------------------|
| 1) яблочная кислота  | $\rightleftharpoons$ | щавелевоуксусная кислота   |
| 2) молочная кислота  | $\rightleftharpoons$ | пировиноградная кислота    |
| 3) этанол            | $\rightleftharpoons$ | этаналь                    |
| 4) фумаровая кислота | $\rightleftharpoons$ | яблочная кислота           |
| 5) лимонная кислота  | $\rightleftharpoons$ | ацетондикарбоновая кислота |

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ВНЕАУДИТОРНАЯ РАБОТА

Задания по теме 15.

Руководство к лабораторным занятиям: тема 18, с. 278-290.

<b>Вариант 1:</b>	18.2.1,	18.3.3,	18.3.1.
<b>Вариант 2:</b>	18.2.2,	18.3.2,	18.3.7.
<b>Вариант 3:</b>	18.2.3,	18.3.4,	18Т.09.
<b>Вариант 4:</b>	18.2.4,	18.3.5,	18Т.11.
<b>Вариант 5:</b>	18.2.5,	18.3.6,	18Т.12.
<b>Вариант 6:</b>	18.2.6,	18.3.3,	18Т.13.
<b>Вариант 7:</b>	18.2.7,	18.3.2,	18Т.07.
<b>Вариант 8:</b>	18.2.5,	18.3.4,	18Т.07.
<b>Вариант 9:</b>	18.2.1,	18.3.1,	18.3.5.
<b>Вариант 10:</b>	18.2.2,	18.3.6,	18.3.7.
<b>Вариант 11:</b>	18.2.5,	18.3.2,	18Т.09.
<b>Вариант 12:</b>	18.2.6,	18.3.4,	18Т.11.

### Тема 15. Низкомолекулярные биорегуляторы

Студент должен уметь:

1. Изображать скелетные и стереохимические формулы 5 $\alpha$ - и 5 $\beta$ -гонана и нумеровать углеродный скелет стероидов.
2. Определять по строению углеродного скелета заместителя у С-17 в кольце D характер родоначального углеводорода (прегнана, холана, холестана) и относить стероидное соединение к соответствующей классификационной группе.
3. Определять по структурным признакам характер родоначального углеводорода (эстрана или андростана) и относить стероидное соединение к соответствующей классификационной группе.
4. Ориентироваться в выборе структурных формул важнейших представителей стероидов (холестерин, эргостерин, холевая кислота, альдостерон, преднизолон, эстрон, эстрадиол, андростерон, тестостерон).

Студент должен знать:

1. Строение гонана и родоначальных углеводородных структур основных групп стероидов - эстран, андростан, прегнан, холан, холестан.

2. Стереохимическое строение стероидного скелета с учетом различных типов сочленения циклогексановых колец. Способы обозначения положения заместителей относительно условной плоскости молекулы.

3. Важнейшие группы стероидов и их представители.

Содержание темы:

Стероиды. Структура гонана. Углеводороды - родоначальники групп стероидов: андростан, эстран, прегнан, холан, холестан.

Стерины. Холестерин. Эргостерин, превращение его в витамины группы D.

Желчные кислоты. Холевая кислота. Гликохолевая и таурохолевая кислоты.

Стероидные гормоны. Кортикостероиды (альдостерон, кортикостерон).

Половые гормоны. Гестагены (прогестерон), эстрогены (эстрадиол), андрогены (тестостерон).

Сердечные гликозиды. Агликоны сердечных гликозидов. Дигитоксигенин. Строфантин.

ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ:

1. Учебник: глава 15, с. 292-301.

2. Руководство к лабораторным занятиям: тема 17, с. 278-288.

3. Конспекты лекций.

Учебник дополнительный: глава 16, с. 469-483.

Глоссарий (проверьте свою компетентность):

Стероиды Желчные кислоты

Гонан Кортикостероиды

Холан Стерины Холестан

## САМОСТОЯТЕЛ

Стероиды – \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Гонан – \_\_\_\_\_

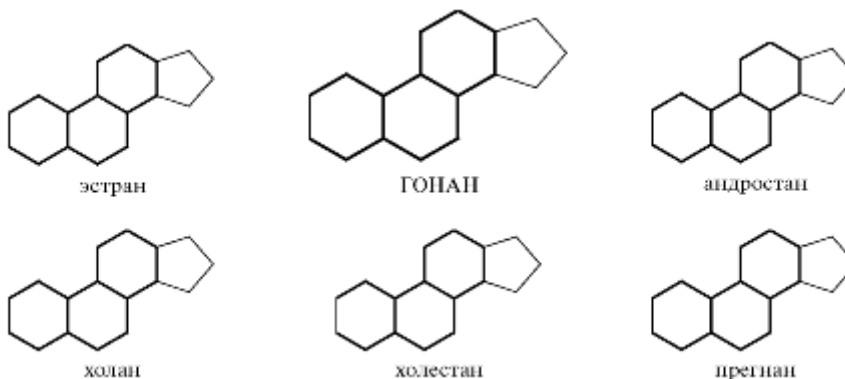
\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

БНАЯ

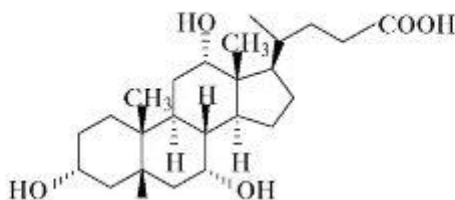
## АУДИТОРНАЯ РАБОТА

2. Пронумеруйте углеродный скелет гонана. Используя таблицу 15.1 (Учебник, с. 293), дополните формулы родоначальных углеводов, лежащих в основе классификационных групп стероидов.



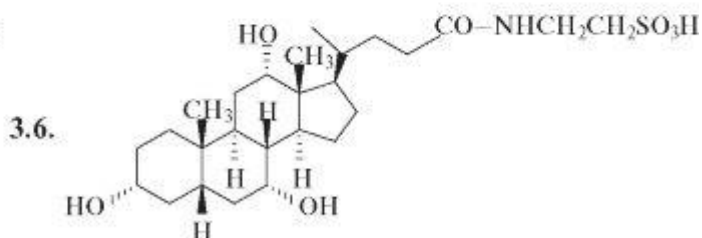
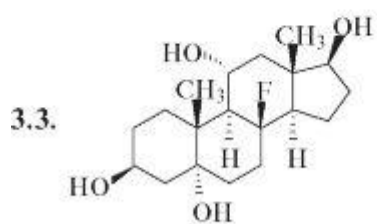
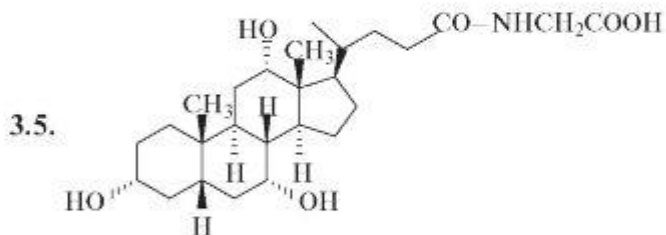
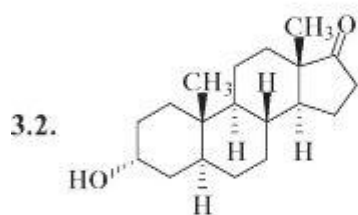
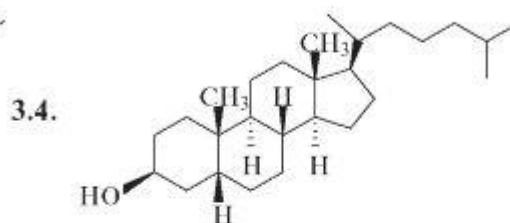
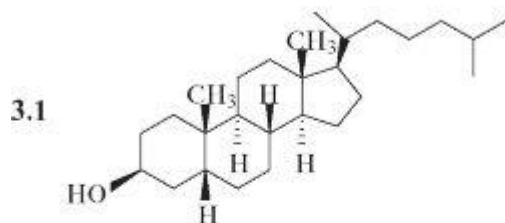
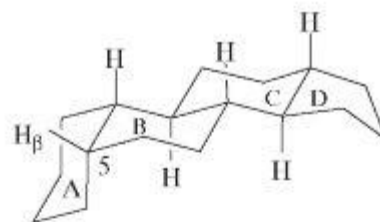
3. Укажите тип сочленения колец в заданном стероиде. Введите буквенное обозначение колец и изобразите стереохимическое строение гонана в составе приведенного соединения.

Пример.



Буквенное обозначение колец и их сочленение: АиВ- цис-сочленение, В и С, С и D - транс-сочленение.

Буквенное обозначение и стереохимическое строение 5β-гонана;

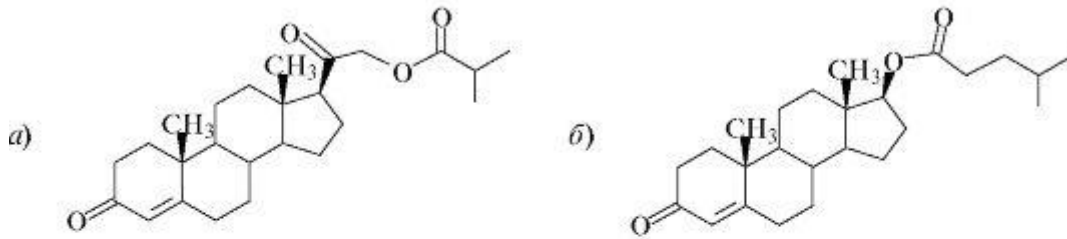


Буквенное обозначение колец и их сочленение: А и В — \_\_\_\_\_-сочленение, 3 и С, С и D — \_\_\_\_\_-сочленение.

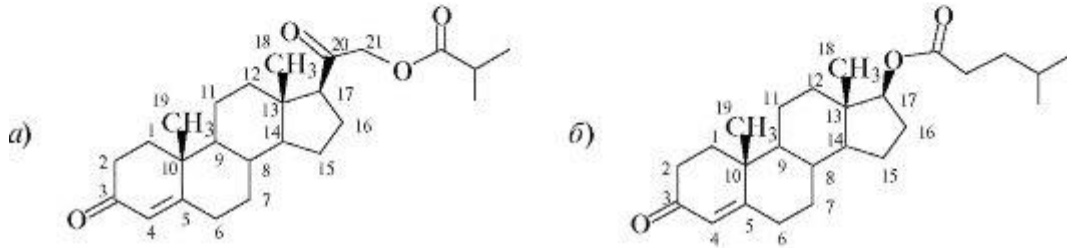
Сtereохимическое строение \_\_\_\_\_-гонана;

4. Пронумеруйте углеродный скелет родоначального углеводорода, лежащего в основе каждого из двух приведенных соединений. Назовите его и определите принадлежность соединений к соответствующей классификационной группе.

Пример.

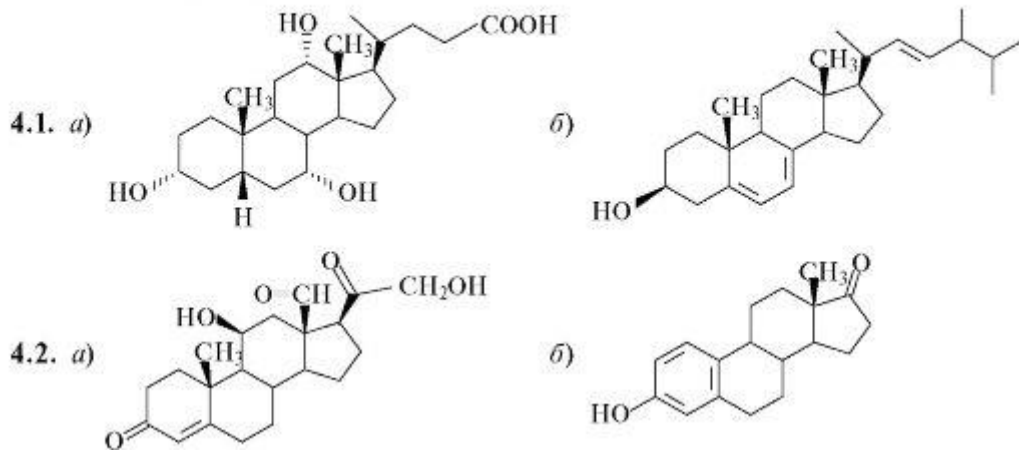


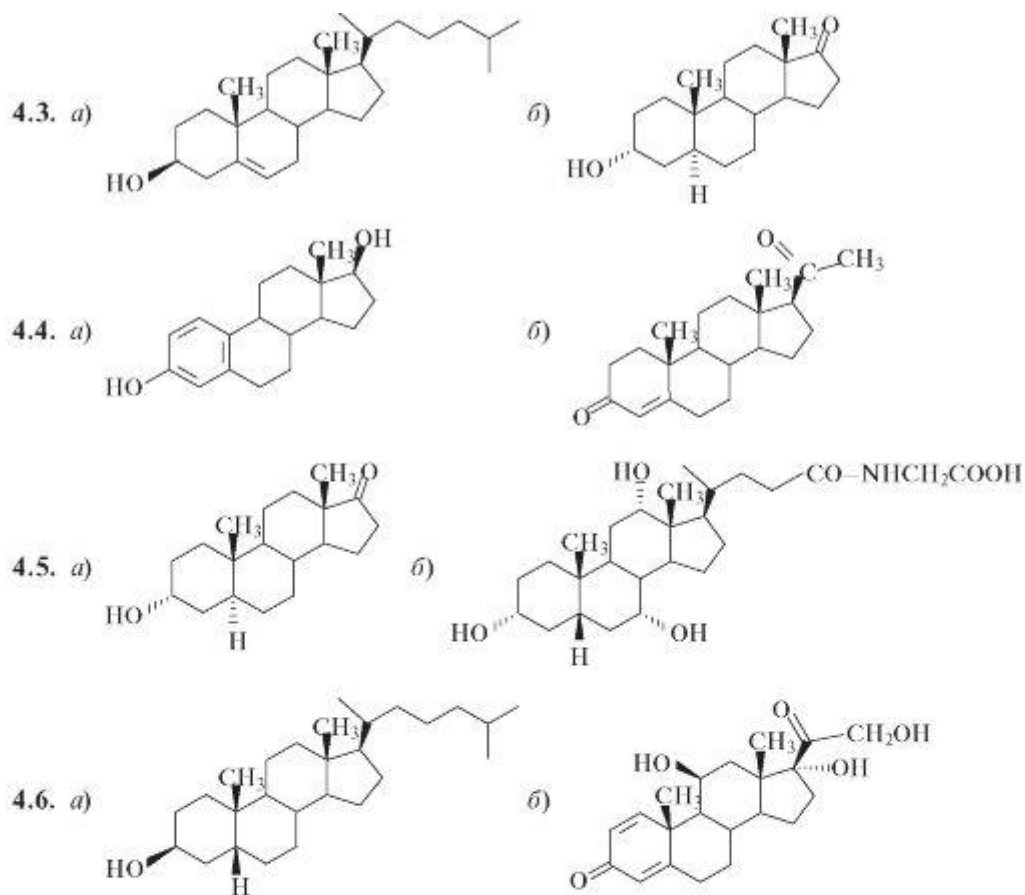
Нумерация:



Родоначальный углеводород: а) прегнан (у атомов С-10 и С-13 метильные группы и у атома С-17 углеводородный радикал с двумя атомами углерода); б) андростан (у атомов С-10 и С-13 метильные группы, у С-17 углеводород- ный радикал отсутствует).

Группа стероидов: а) кортикостероид; б) андрогенные гормоны.





Нумерация:

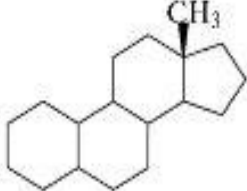
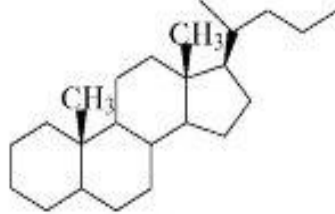
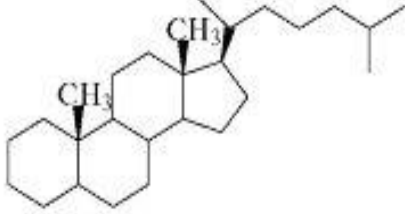
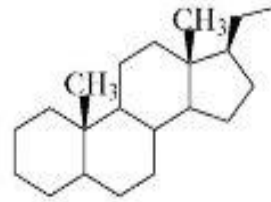
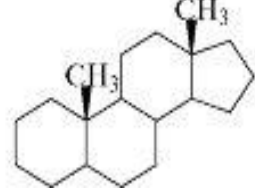
а)

б)

Родоначальный углеводород: а) \_\_\_\_\_ б) \_\_\_\_\_

Группа стероидов: а) \_\_\_\_\_; б) \_\_\_\_\_

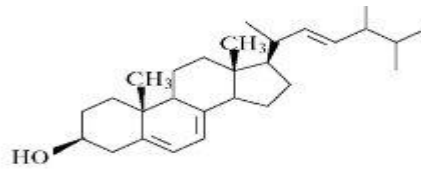
5. Покажите стрелками соотношение классификационной группы стероидов с названием и структурной формулой соответствующего родоначального углеводорода.

Эстрогенные гормоны	АНДРОСТАН	
Кортикостероиды	ПРЕГНАН	
Андрогенные гормоны	ХОЛАН	
Стерины	ХОЛЕСТАН	
Желчные кислоты	ЭСТРАН	

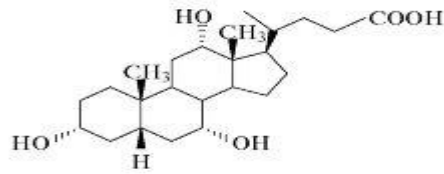
6. Покажите стрелкой отнесение соответствующей структурной формулы каждого соединения к классификационной группе стероидов. Пользуясь Учебником (глава 15), подпишите тривиальные названия приведенных стероидов.



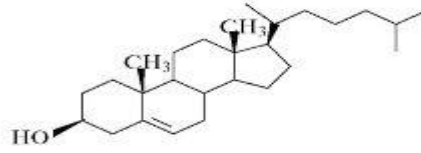
ЭСТРОГЕННЫЕ ГОРМОНЫ



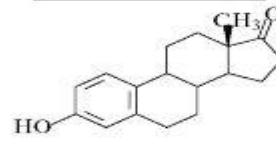
КОРТИКОСТЕРОИДЫ



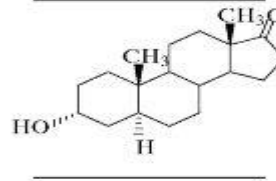
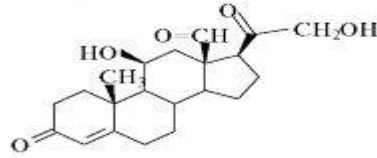
АНДРОГЕННЫЕ ГОРМОНЫ



СТЕРИНЫ

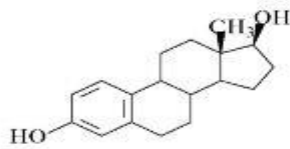


ЖЕЛЧНЫЕ КИСЛОТЫ



ТЕКУЩИЙ КОНТРОЛЬ (примерный вариант)

1. Определите принадлежность приведенного соединения к определенной группе стероидов. Назовите и пронумеруйте родоначальный углеводород.

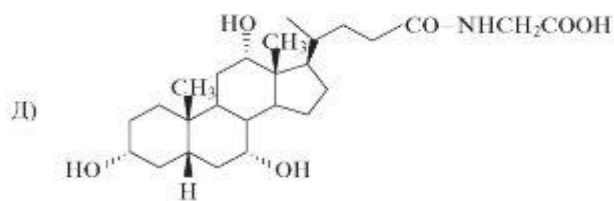
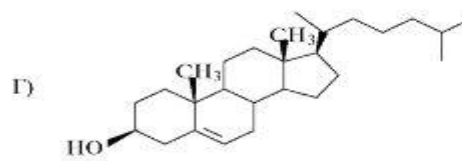
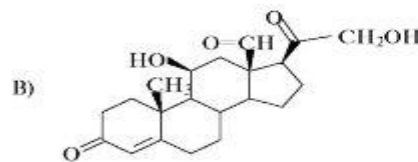
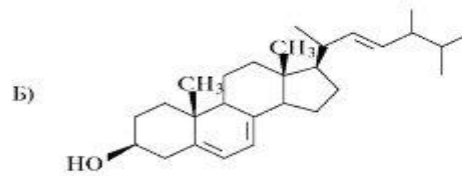
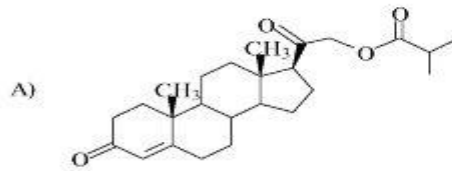


2. Установите соответствие:

Родоначальный углеводород, лежащий в основе стероидов

- 1) прегнан
- 2) холан

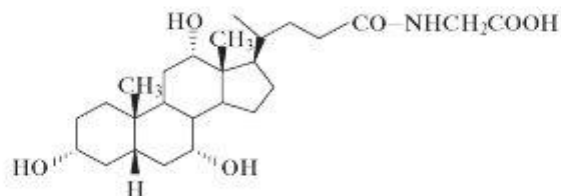
Стероиды



Ответы: 1 \_\_\_\_\_, 2 \_\_\_\_\_.

3. Обведите кружком номера правильных ответов.

Молекула гликолевой кислоты имеет



- 1) *цис*-сочленение колец А и В
- 2) вторичную спиртовую группу
- 3) амидную группу
- 4) *транс*-сочленение колец А и В
- 5) четыре асимметрических атома углерода