

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
ВВЕДЕНИЕ	3
ЧАСТЬ 1. ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	7
Тема 1. Классификация и номенклатура органических соединений	7
Тема 2. Химическая связь и взаимное влияние атомов в органических соединениях	18
Тема 3. Реакционная способность углеводов	28
ЧАСТЬ 2. БИОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫЕ РЕАКЦИИ МОНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	40
Тема 4. Реакционная способность спиртов, фенолов, тиолов и аминов	40
Тема 5. Реакционная способность альдегидов и кетонов	51
ЧАСТЬ 3. ПОЛИ- И ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, УЧАСТВУЮЩИЕ В ПРОЦЕССАХ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ	73
Тема 7. Stereoхимические основы строения молекул органических соединений	73
Тема 8. Специфическая реакционная способность поли- и гетерофункциональных соединений	80
Тема 9. Липиды	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. α -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	α -Аминокислоты, пептиды и белки
Тема 13	Биологически важные гетероциклические соединения
Тема 14	Нуклеиновые кислоты. Нуклеотидные коферменты
	<i>Рубежный контроль ? 4</i>
Тема 15	Низкомолекулярные биорегуляторы

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 - родона- чальная 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, кето- нов, 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 – _____

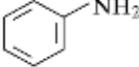
Характеристическая группа – _____

Органический радикал – _____

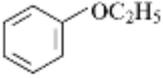
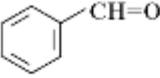
2. Какая функциональная группа в каждом приведенном соединении определяет его принадлежность к классу органических соединений?

Пример.

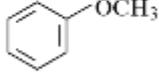
<i>Структурная формула:</i> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	<i>Функциональная группа:</i> OH – гидроксильная группа	<i>Класс:</i> спирты
------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------	-------------------------

2.1. а) CH_3COOH б) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ в)  г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$

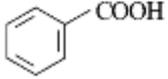
уксусная кислота формальдегид анилин этантиол

2.2. а)  б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ в)  г) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$

фенетол масляная кислота бензальдегид ацетон

2.3. а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ б) CH_3NHCH_3 в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5$ г) 

валериановая кислота диметиламин диэтилсульфид анизол

2.4. а)  б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ в) CH_3OH г) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$

бензойная кислота этиламин метанол ацетон

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

3. Соедините линией структурные формулы радикалов и их названия.

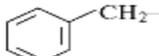
Пример.

Структурные формулы радикалов:

$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	$\text{CH}_2=\text{CH}-$		или C_6H_5-	CH_3-
_____	_____	_____	_____	_____
<i>Названия радикалов:</i>	_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____	_____

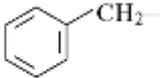
фенил винил изопропил метил

3.1. *Структурные формулы радикалов:*

C_2H_5-	CH_3-	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	$\text{CH}_2=\text{CH}-$		
_____	_____	_____	_____	_____	_____
<i>Названия радикалов:</i>	_____	_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____	_____	_____

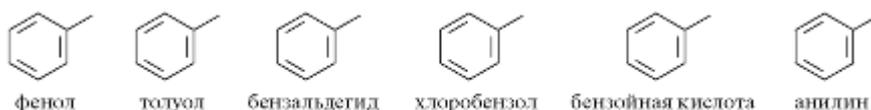
метил этил винил трет-бутил бензил фенил

3.2. *Структурные формулы радикалов:*

CH_3-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	
_____	_____	_____	_____	_____	_____
<i>Названия радикалов:</i>	_____	_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____	_____	_____

пропил метил изопропил аллил фенил бензил

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

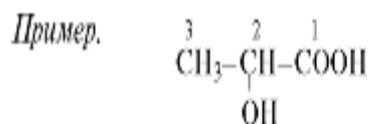


5. Заполните пробелы, используя таблицу 1.3 (Учебник, с. 22).

Характеристическая группа		
формула*	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.

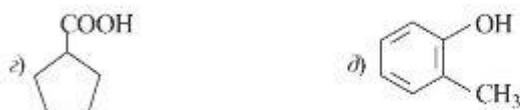
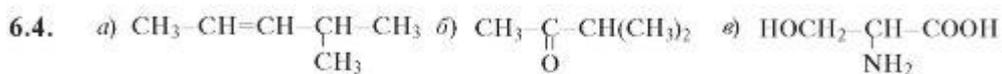
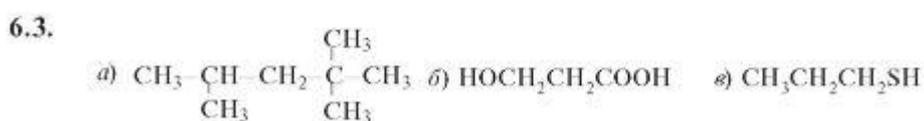
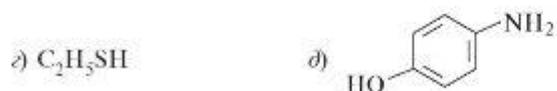
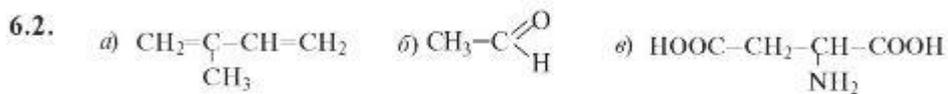
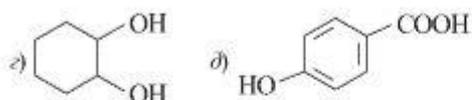
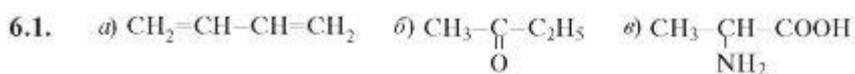
Заместитель: гидроксильная группа, отражаемая префиксом «гидрокси» с указанием ее положения (атом С-2).

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.

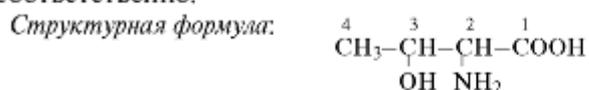
Родоначальная структура: бутан (4 атома углерода).

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 NH_2 и OH соответственно.



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

7.2. а) 2-Метилбутандиен-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): _____

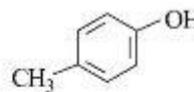
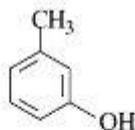
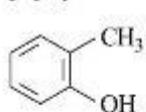
Структурная формула:

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)

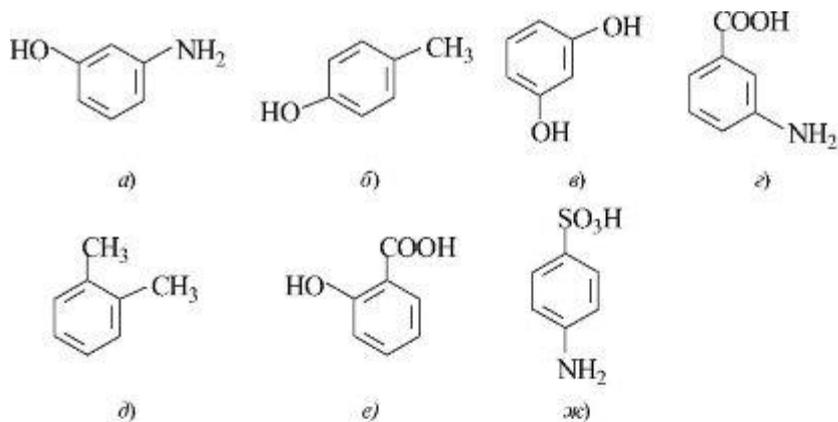
- 8.1. Изомеры гидроксibenзойных кислот.
- 8.2. Изомеры аминобензойных кислот.
- 8.3. Изомеры аминофенолов.
- 8.4. Изомеры аминобензолсульфоновых кислот.

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 CH_3 (умножающая приставка «ди»).

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

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

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

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

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

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

а) *Углеводородные радикалы:* _____

Класс соединения, общая формула класса: _____

Структурная формула:

б) *Углеводородные радикалы:* _____

Класс соединения, общая формула класса: _____

Структурная формула:

в) *Углеводородные радикалы:* _____

Класс соединения, общая формула класса: _____

Структурная формула:

ТЕКУЩИЙ КОНТРОЛЬ (примерный вариант)

1. Напишите формулу соединения, содержащего циклогексановое кольцо и гидроксильную группу, и определите, к какому классу оно относится.

2. Назовите аланин $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ по заместительной номенклатуре. Какие функциональные группы входят в состав аланина?

3. Напишите структурную формулу 2-аминоэтанола.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ВНЕАУДИТОРНАЯ РАБОТА

Задания по теме 2.

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

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

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

Студент должен уметь:

1. Определять тип гибридизации атома углерода в насыщенных, ненасыщенных и ароматических соединениях.

2. Изображать графически электронное строение одинарных и двойных углерод-углеродных связей, π, π - и p, π --сопряжения в конкретных соединениях в результате перекрывания соответствующих атомных орбиталей.

3. Определять влияние индуктивного и мезомерного эффектов электронодонорных и электроноакцепторных заместителей на формирование в молекуле потенциальных реакционных центров.

Студент должен знать:

1. Типы гибридизации атомных орбиталей углерода.

2. Виды ковалентных связей: σ - и π -связи, их основные характеристики. Электронное строение систем с открытой (бутадиен-1,3, аллильные ионы и радикал) и замкнутой (бензол) цепью сопряжения. Сопряжение как фактор повышения стабильности.

3. Электронные эффекты заместителей и их влияние на распределение электронной плотности в молекуле.

Содержание темы:

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

Виды сопряжения: π, π - и p, π --сопряжение. Системы с открытой цепью сопряжения: бутадиен-1,3; карбоксильная группа; аллильные ионы и радикал.

Системы с замкнутой цепью сопряжения. Ароматичность аренов.

Термодинамическая стабильность сопряженных систем.

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

ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ

1. Учебник: глава 2, с. 29-46.

2. Руководство к лабораторным занятиям: тема 2, с. 27-41. 3. Конспекты лекций.

Учебник дополнительный: глава 2, с. 27-47.

Глоссарий (проверьте свою компетентность):

Гибридизация атомных орбиталей π, π -Сопряжение

Ковалентная связь ρ, π -Сопряжение

σ -Связь Ароматические соединения

π -Связь Электроноакцепторные заместители

Делокализованная ковалентная связь Электронодонорные заместители

Электроотрицательность Индуктивный эффект

Сопряжение Мезомерный эффект

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ АУДИТОРНАЯ РАБОТА

1. Запишите следующие определения:

π -Связь – _____

Делокализованная связь – _____

Сопряжение – _____

Электроотрицательность – _____

Индуктивный эффект – _____

Мезомерный эффект – _____

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

1) три гибридные орбитали;

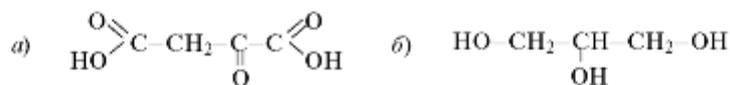
- 2) тетраэдрическое строение;
- 3) одна негибризованная орбиталь;
- 4) линейное расположение гибридных орбиталей;
- 5) негибризованная орбиталь в перпендикулярной плоскости;
- 6) две негибризованные орбитали;
- 7) четыре гибридные орбитали;
- 8) тригональное строение;
- 9) две гибридные орбитали;
-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

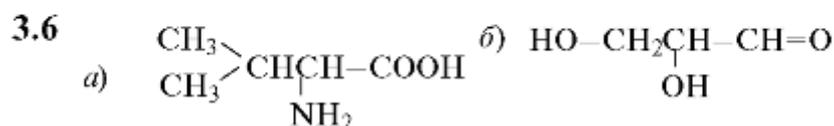
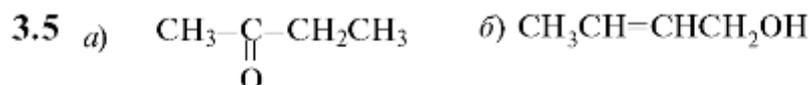
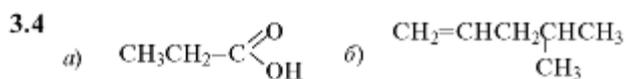
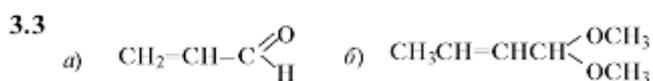
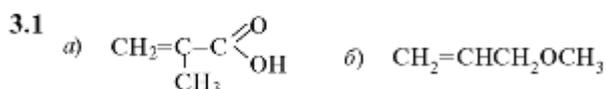
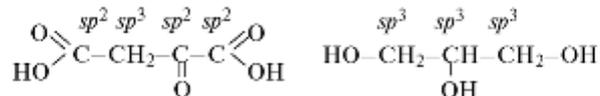


Тип sp^3 -гибридизации:

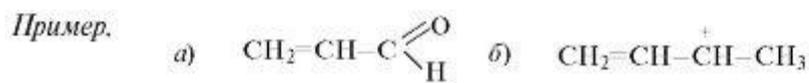
sp^3 -Гибридизованный атом углерода имеет четыре гибридные орбитали и образует четыре σ -связи.

Тип sp^2 -гибридизации:

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

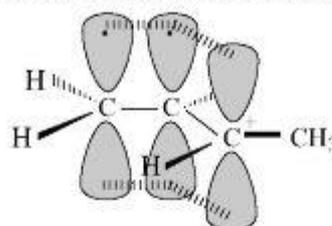
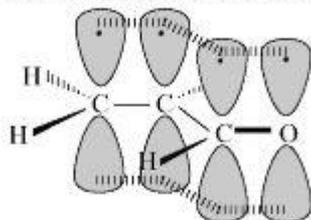


4. Графически покажите образование делокализованной связи в соответствующих структурных фрагментах соединений а) и б). Укажите вид сопряжения.



Образование делокализованной связи:

а) четырехцентровая делокализованная связь б) трехцентровая делокализованная связь



катион аллильного типа

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

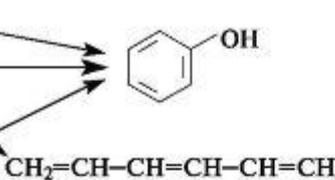
-
- 4.1. а) $\text{CH}_3-\overset{-}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{O}$ б) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
 4.2. а) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ б) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$
 4.3. а) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{COOH}$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

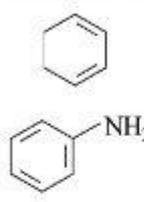
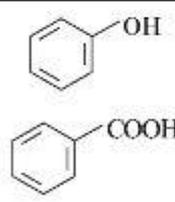
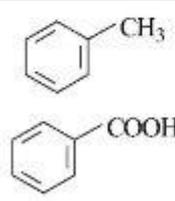
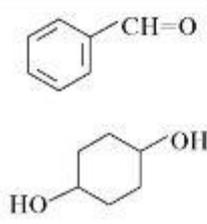
Образование делокализованной связи:

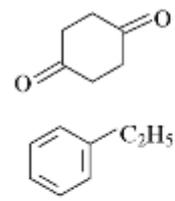
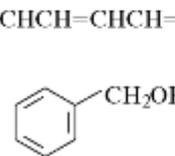
Вид сопряжения: а) _____; б) _____.

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; margin-bottom: 5px;">сопряженная система</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 2px; display: inline-block; margin-bottom: 5px;">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; margin-bottom: 5px;">сопряженная система</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 2px; display: inline-block; margin-bottom: 5px;">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; margin-bottom: 5px;">сопряженная система</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 2px; display: inline-block; margin-bottom: 5px;">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; margin-bottom: 5px;">сопряженная система</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 2px; display: inline-block; margin-bottom: 5px;">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; margin-bottom: 5px;">сопряженная система</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 2px; display: inline-block; margin-bottom: 5px;">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).

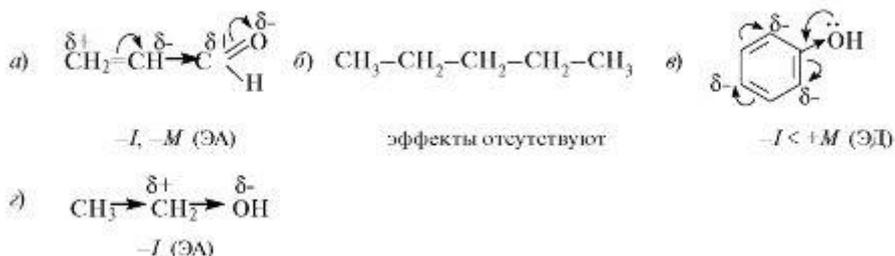
.....

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)

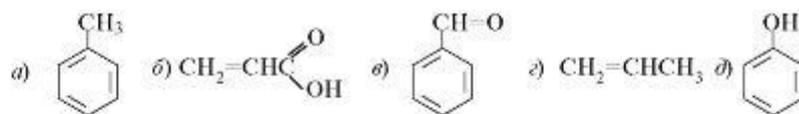
Вид сопряжения:

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

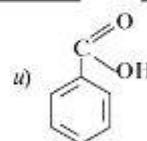
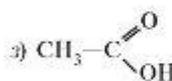
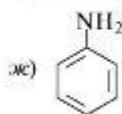
Электронные эффекты, ЭД или ЭА:

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	
электроподонорные	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.

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

Тема 3. Реакционная способность углеводов

Студент должен уметь:

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

Студент должен знать:

1. Гомолитический (радикальный) и гетеролитический (ионный) разрыв химической связи. Термины: субстрат, реагент, реакционный центр.
2. Электронное строение свободных радикалов, карбокатионов и карбанионов и факторы, обуславливающие их термодинамическую стабильность.

3. Свободнорадикальные реакции в алканах, цепной характер этих реакций.
4. Реакции электрофильного присоединения в алкенах, общий механизм, кислотный катализ. Причины региоселективности. Правило Марковникова.
5. Реакции электрофильного замещения в аренах, общий механизм. Алкилирование, галогенирование и сульфирование бензола и его производных.
6. Правила ориентации заместителей и их влияние на реакционную способность производных бензола.
7. Реакции окисления двойных углерод-углеродных связей в зависимости от условий и реакции окисления гомологов бензола.

Содержание темы:

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

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

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

Присоединение галогеноводородов, галогенов, серной кислоты.

Региоселективность реакций электрофильного присоединения. Правило Марковникова.

Реакции электрофильного замещения с участием ароматических субстратов на примере реакций алкилирования. Влияние заместителей на реакционную способность производных бензола. Ориентирующее влияние заместителей. Качественные реакции для обнаружения кратных связей в анализируемом объекте.

ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ

1. Учебник: глава 3, с. 47-70.

2. Руководство к лабораторным занятиям: темы 5-7, с. 73-111. 3. Конспекты лекций.

Учебник дополнительный: глава 6, с. 116-144; глава 9, с. 220-221, 223-224.

Глоссарий (проверьте свою компетентность):

Реакционная способность Электронодонорные заместители

Реакционный центр Гидратация

Субстрат Региоселективность

Радикальные реагенты Правило Марковникова

Гидропероксиды Алкилирование

Электрофильные реагенты Галогенирование

Нуклеофильные реагенты Сульфирование

Радикальные реакции Окислители Электроноакцепторные заместители

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.

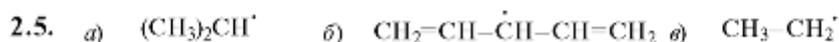
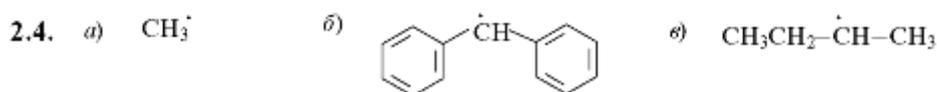
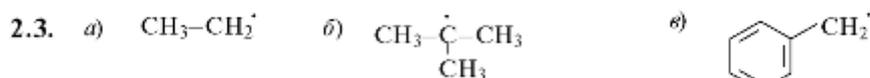
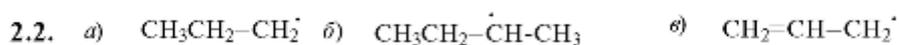
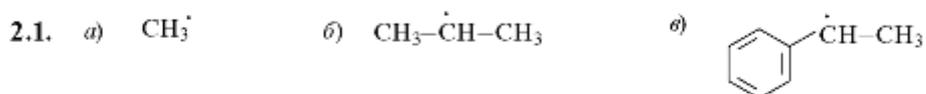
.....



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: _____

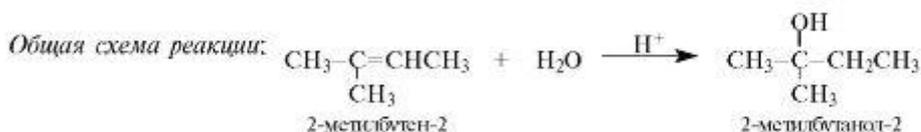
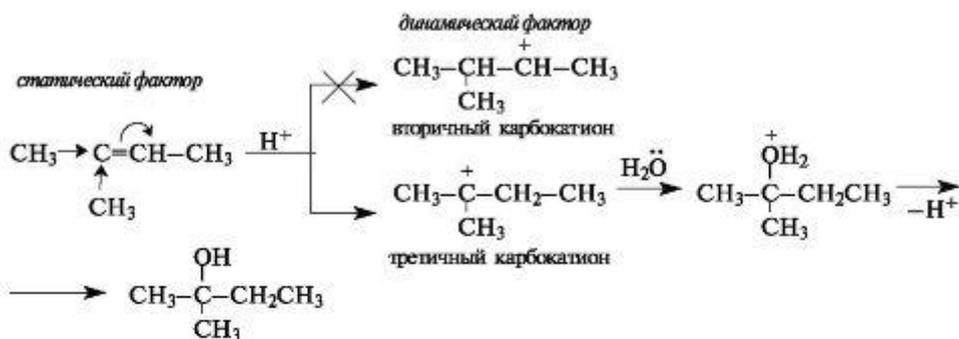
Наиболее стабильный промежуточный свободный радикал:

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:

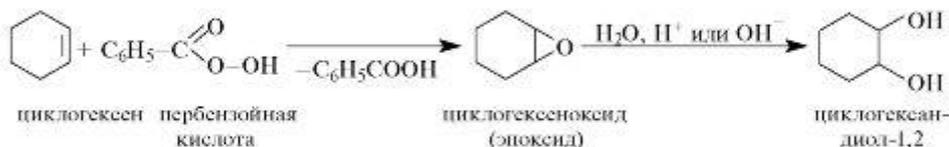


Схема реакции б) и названия продуктов:



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.

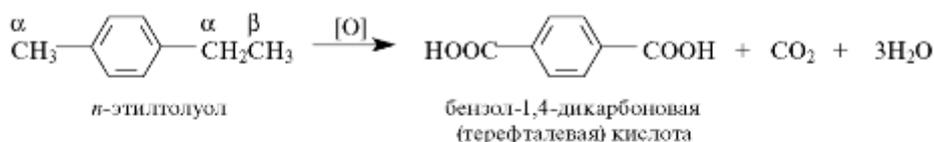
Схема реакции и названия продуктов:

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 (α -атом) окисляется в карбоксильную группу. β -Атом углерода, если он концевой в боковой цепи, превращается в диоксид углерода; если находится в более длинной боковой цепи - в карбоксильную группу.

Схема реакции и названия продуктов:



7.1. 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: _____

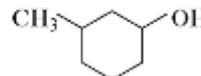
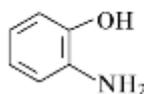
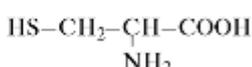
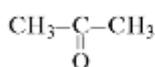
САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ВНЕАУДИТОРНАЯ РАБОТА

Подготовка к рубежному контролю ? 1.

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

БИЛЕТ РУБЕЖНОГО КОНТРОЛЯ (примерный вариант)

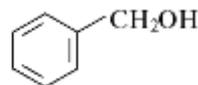
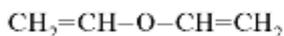
1. Назовите соединения по заместительной номенклатуре:



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.

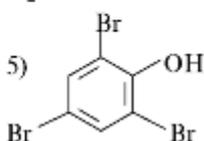
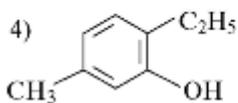
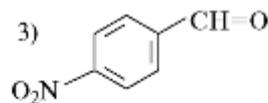
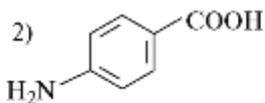
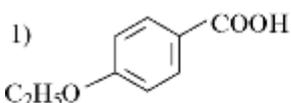
Падение старшинства функциональных групп в названиях по заместитель-ной номенклатуре

- альдегидная группа
 аминогруппа
 гидроксильная группа
 карбоксильная группа
 меркаптогруппа

Ответ: _____

2. Обведите кружком номер правильного ответа.

В соединении все заместители проявляют электронодонорные свойства



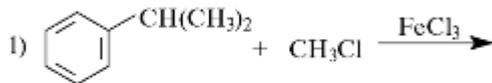
3. Обведите кружком номера правильных ответов.

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

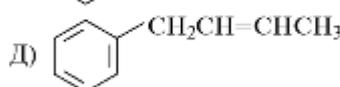
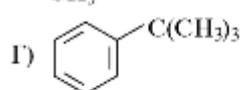
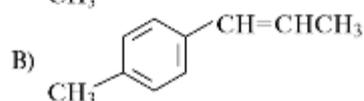
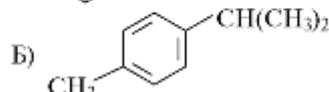
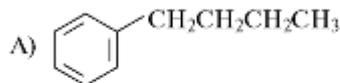
1) у атома С-1 2) у атома С-2 3) у атома С-3 4) у атома С-4 5) у атома С-5

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 (O-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 O-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 – _____

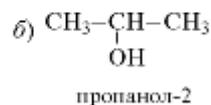
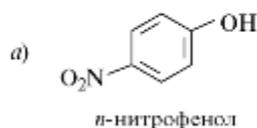
Правило Зайцева – _____

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

.....

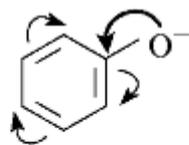
Пример: а) *n*-Нитрофенол; б) пропанол-2.

Структурные формулы:

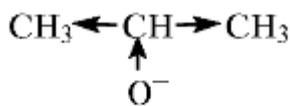


Кислотные центры: в соединениях а) и б) - ОН-кислотные центры.

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⁻: +I- и +M-эффекты

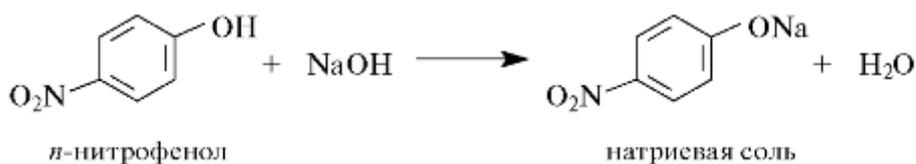


изопропоксид-ион
O⁻: +I-эффект

Влияние природы радикала на кислотность: электроноакцепторная группа NO₂ (-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: _____

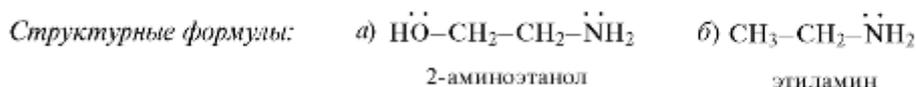
Влияние природы радикала на кислотность: _____

Сравнительная оценка кислотных свойств: _____

Реакция образования соли:

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

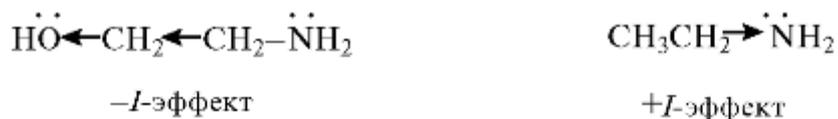
Пример. а) 2-Аминоэтанол; б) этиламин.



Основные центры: в 2-аминоэтаноле атомы кислорода и азота, в этил-амине - атом азота.

Обоснование выбора более сильного основного центра: в 2-аминоэтаноле основной центр - атом азота, так как он менее электроотрицательный, чем атом кислорода.

Влияние природы радикала на основность: электроноакцепторная группа ОН (-/-эффект) оттягивает электронную плотность от основного центра и уменьшает основность 2-аминоэтанола по сравнению с этиламином, содержащим электронодонорную этильную группу (+/-эффект).



Сравнительная оценка основных свойств: $b > a$. Реакция образования соли:



3.1. а) п-Аминофенол; б) анилин. 3.4. а) Циклогексиламин; б) анилин.

3.2. а) Этиламин; б) диэтиламин. 3.5. а) Пропанол-2; б) метилэтиламин.

3.3. а) Диэтиловый эфир; 3.6. а) Дифениламин; б) диметиламин. б) диэтиламин.

Структурные формулы: а)

б)

.....
Основные центры: _____

Обоснование выбора более сильного основного центра: _____

Влияние природы радикала на основность: _____

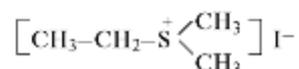
.....
Сравнительная оценка основных свойств: _____

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:

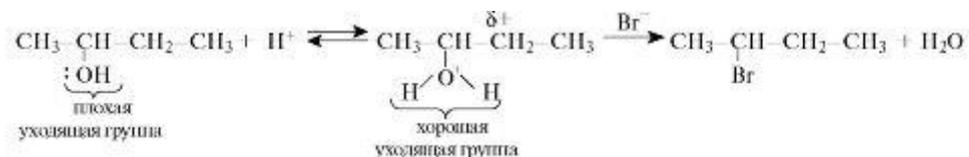
Выбор субстрата и реагента: _____

Схема реакции:

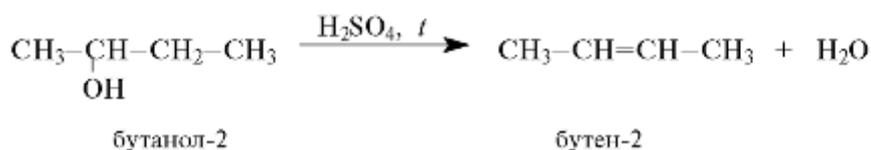
5. Какие продукты образуются в результате реакций нуклеофильного замещения (взаимодействие с бромоводородом) и элиминирования данного спирта? Обоснуйте необходимость кислотного катализа. Опишите последовательность стадий реакции дегидратации.

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.

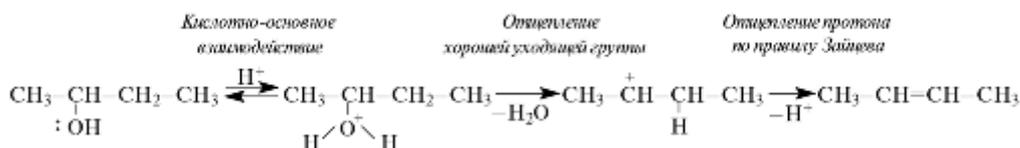


Реакция элиминирования (внутримолекулярная дегидратация). Эта реакция осуществляется с участием β-СН-кислотного центра. В результате реакции дегидратации бутанола-2 в соответствии с правилом Зайцева преимущественно образуется бутен-2.



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):

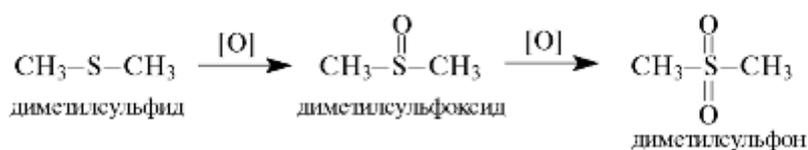
Реакция дегидратации с описанием последовательности стадий:

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. $(\text{CH}_3)_2\text{CH-Br}$	CH_3SNa	
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.	CH_3ONa	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3 + \text{NaCl}$
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.

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

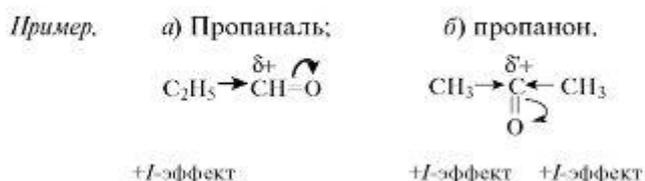
Ацетали – _____

Полуацетали – _____

Нуклеофильные реагенты – _____

Альдольная конденсация – _____

2. Какое из двух предложенных соединений обладает большей реакционной способностью в реакциях нуклеофильного присоединения А_N?



Величина частичного положительного заряда на карбонильном атоме углерода. В соединении б) благодаря +/--эффекту двух алкильных (метильных) заместителей электрофильность реакционного центра (величина δ^+) меньше, чем δ^+ в соединении а), где имеется один алкильный (этильный) заместитель.

Пространственная затрудненность для нуклеофильной атаки. В соединении б) из-за наличия двух алкильных заместителей уменьшается пространственная доступность реакционного центра для атаки нуклеофильным реагентом по сравнению с соединением а).

Вывод: в реакциях нуклеофильного присоединения А_N пропаналь более активен, чем пропанон.

2.1. а) Бензальдегид; б) ацетофенон.

2.2. а) Бутаналь; б) бутанон.

2.3. а) Ацетальдегид; б) хлороуксусный альдегид.

2.4. а) Бензальдегид; б) п-гидроксибензальдегид.

2.5. а) Пропанон; б) ацетофенон.

2.6. а) Бензальдегид; б) п-хлоробензальдегид.

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.

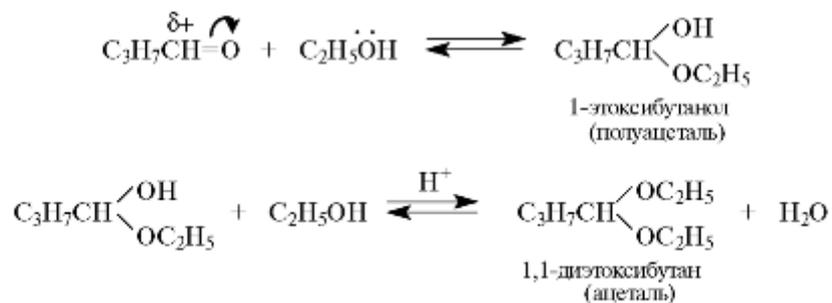
.....

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

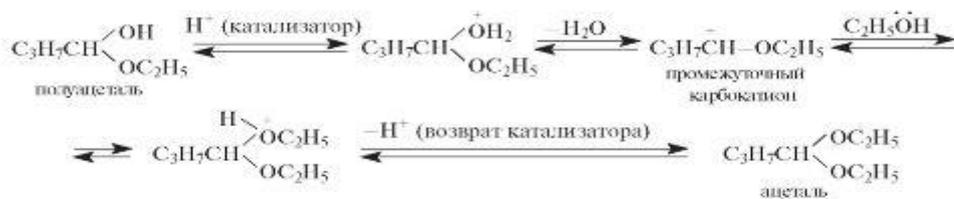
Субстрат: бутаналь $C_3H_7CH=O$

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) CH_3OH б) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ в) CH_3COOH
 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) CH_3COOH 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) CH_3COOH в) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$
 3.6. а) CH_3OH 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:

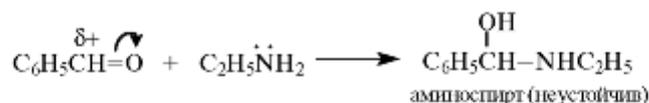
Роль катализатора на стадии получения ацеталя: _____

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.

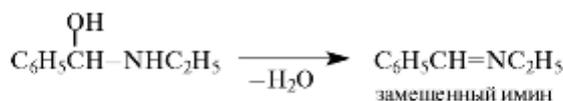
Имины образуются при взаимодействии альдегидов и кетонов с первичными аминами.

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) CH_3NH_2 | в) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ |
| 4.2. | a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ | б) NH_2NH_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) CH_3NH_2 | б) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ | в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{O}$ |

Реагент: _____

Стадия нуклеофильного присоединения:

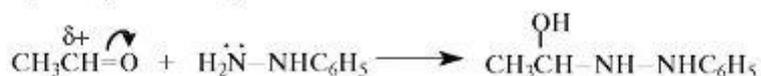
Стадия отщепления воды:

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.

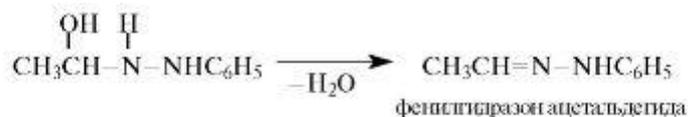
Гидразоны образуются при взаимодействии альдегидов и кетонов с производными гидразина.

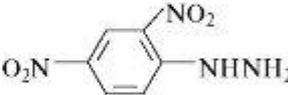
Реагент: $C_6H_5NHNH_2$ фенилгидразин.

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.

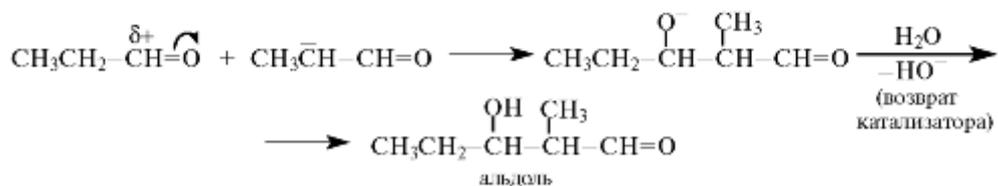
Выбор соединения. Бензальдегид СН-кислотного центра не содержит и поэтому не вступает в реакцию альдольной конденсации. В случае пропанала одна молекула служит источником СН-кислотного центра, вторая - источником электрофильного реакционного центра.



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.

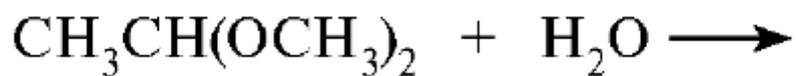
3-Метилбутанол-2 3-Метилбутаналь

3-Метилбутанол-1 3-Метилбутанон

<i>Исходное соединение</i>	<i>Реагент</i>	<i>Продукт реакции</i>	<i>Тип реакции</i>
1. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7,$ H_2SO_4		
2. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	NaBH_4		
3. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$	LiAlH_4		
4. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$	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.

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

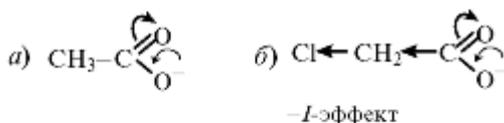
Ацилирование – _____

Ацилфосфаты – _____

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

Пример. CH_3COOH (уксусная кислота) или ClCH_2COOH (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. HOOC-COOH или CH_3COOH
 - 2.2. ClCH_2COOH или $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$
 - 2.3. F_2CHCOOH 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 HOCH_2COOH

Сравнительная оценка стабильности анионов:

Вывод: кислотность уменьшается в ряду _____

Реакция солеобразования:

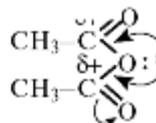
3. Впишите в таблицу схемы реакций получения названных функциональных производных.

<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-

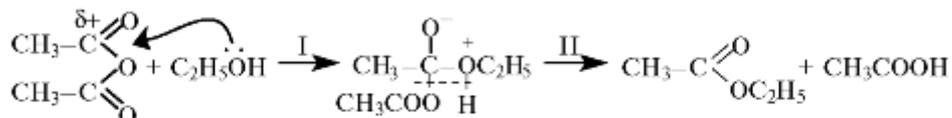
лоты. Приведите поэтапное описание и определите, по какому механизму протекает реакция.

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

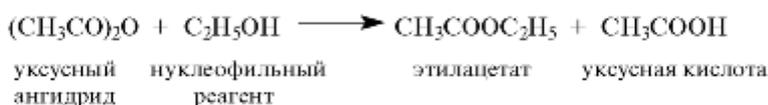


Стадии реакции:

- 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.

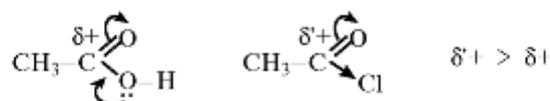
Общая схема реакции:

Вывод: _____

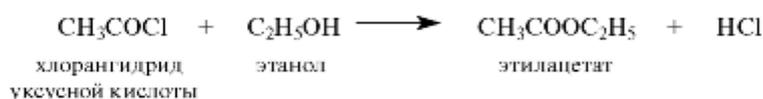
5. Из двух приведенных соединений а) и б) выберите более активное для получения названного функционального производного карбоновой кислоты и приведите схему реакции.

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

Сравнение ацилирующей способности. В молекуле уксусной кислоты гидроксильная группа OH в результате +M-эффекта снижает величину положительного заряда δ^+ на карбонильном атоме углерода, в то время как в молекуле хлорангидрида атом хлора за счет -I-эффекта способствует увеличению заряда δ^+ . 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

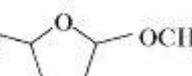
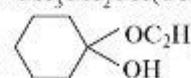
- 1) $CH_3-CH-CH_2 \xrightarrow{[O]} CH_3CH(OH)CH_3$
 2) $HO-C_6H_4-OH \xrightarrow{[O]} O=C_6H_4=O$
 3) $C_2H_5S-SC_2H_5 \xrightarrow{[H]} 2C_2H_5SH$
 4) $CH_3CH_2CH=O \xrightarrow{[H]} CH_3CH(OH)CH_3$
 5) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{[O]} HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$

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.

Вариант 1:	3.2.1,	3.3.1,	3.5.1,	3.7.1,	3Т.04.
Вариант 2:	3.2.2,	3.3.2,	3.5.2,	3.7.2,	3Т.05.
Вариант 3:	3.2.3,	3.3.3,	3.5.3,	3.7.3,	3Т.07.
Вариант 4:	3.2.1,	3.3.4,	3.5.4,	3.7.4,	3Т.10.
Вариант 5:	3.2.2,	3.3.5,	3.5.1,	3.7.5,	3Т.13.
Вариант 6:	3.2.3,	3.3.6,	3.5.2,	3.7.6,	3Т.14.
Вариант 7:	3.2.1,	3.3.7,	3.5.3,	3.7.7,	3Т.14.
Вариант 8:	3.2.2,	3.3.7,	3.5.4,	3.7.1,	3Т.13.
Вариант 9:	3.2.3,	3.3.6,	3.5.1,	3.7.2,	3Т.10.
Вариант 10:	3.2.1,	3.3.5,	3.5.2,	3.7.3,	3Т.07.
Вариант 11:	3.2.2,	3.3.4,	3.5.3,	3.7.4,	3Т.05.
Вариант 12:	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, σ -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 π -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. π -Диастереомерия ненасыщенных соединений.
4. Конформации шестичленных циклов: циклогексана и его производных.

Содержание темы:

Хиральность органических соединений. Асимметрический атом углерода. Энантиомерия. Проекционные формулы Фишера. σ - и π -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 σ -Диастереомеры

Проекционные формулы Фишера π -Диастереомеры

Энантиомеры Конформации

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ АУДИТОРНАЯ РАБОТА

1. Запишите следующие определения:

Асимметрический атом углерода – _____

Энантиомеры – _____

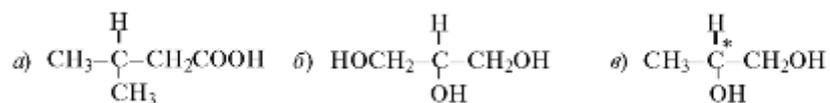
σ -Диастереомеры – _____

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, СН₃, ОН и СН₂ОН. Атом С-3 в молекуле изовалериановой кислоты ахирален, поскольку связан с двумя группами СН₃. Аналогично в молекуле глицерина атом С-2 связан с двумя группами СН₂ОН. Атом углерода в

составе групп СН₂ и СН₃ 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).....

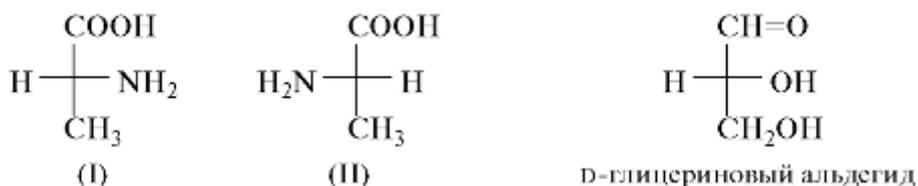
Хиральные соединения: _

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 NH₂ 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.

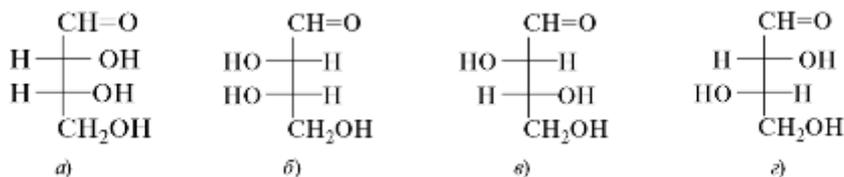
3.2. 2-Амино-3-фенилпропановая кислота. 3.5. 2-Аминопентандиовая кислота.

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 (2ⁿ) 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 π -диастереомеров.

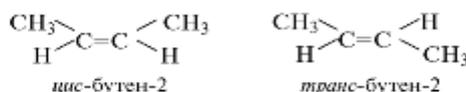
Пример. а) Бутен-1; б) бутен-2.

Структурные формулы соединений:



Выбор соединения:

В виде π -диастереомеров может существовать бутен-2, у которого одинаковые заместители (группы 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 π -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);

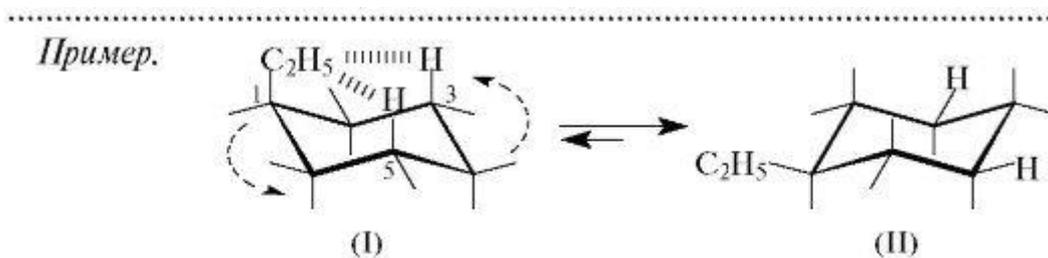
б) гидроксибутендиовая кислота.

Структурные формулы:

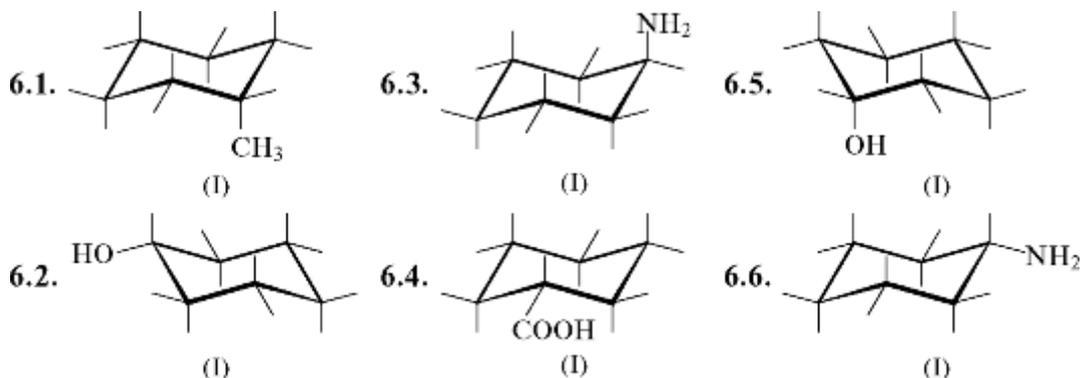
а) _____ б) _____

*Структурные формулы *цис*- и *транс*-изомеров (π -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.



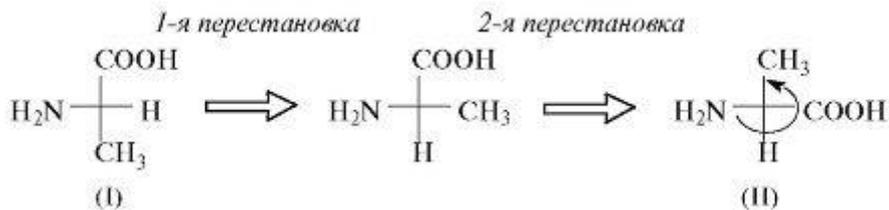
Систематическое название предложенного соединения: _____

Инвертированная конформация (II):

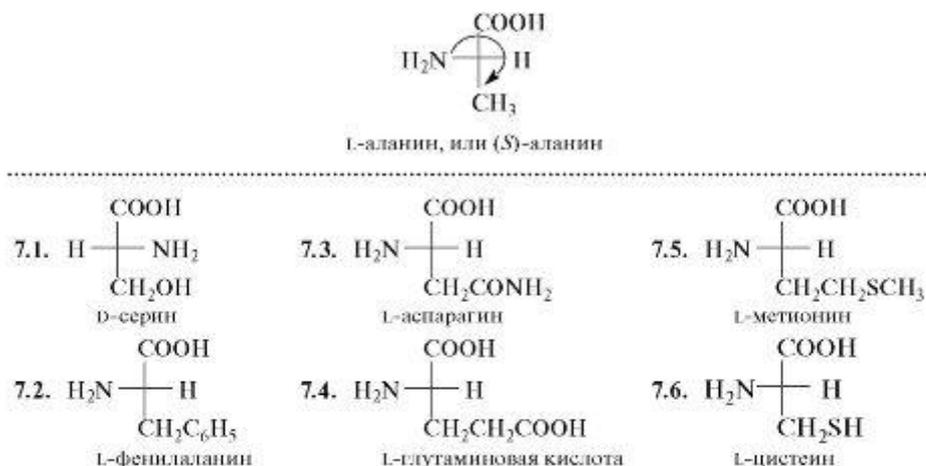
7. Определите конфигурацию хирального центра по R,S-системе для указанной аминокислоты.

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.

Вариант 1:	11.1.3,	11.3.1,	11Т.12,	11Т.14.
Вариант 2:	11.1.4,	11.3.2,	11Т.13,	11Т.15.
Вариант 3:	11.1.5,	11.2.1,	11.3.3,	11Т.08.
Вариант 4:	11.1.6,	11.2.2,	11.3.4,	11Т.06.
Вариант 5:	11.1.7,	11.3.5,	11Т.07,	11Т.14.
Вариант 6:	11.1.8,	11.3.6,	11Т.10,	11Т.15.
Вариант 7:	11.2.1,	11.3.7,	11.4.6,	11Т.03.
Вариант 8:	11.2.2,	11.4.1,	11Т.04,	11Т.13.
Вариант 9:	11.2.4,	11.3.6,	11.4.2,	11Т.05.
Вариант 10:	11.2.2,	11.4.3,	11Т.01,	11Т.12.
Вариант 11:	11.1.4,	11.2.1,	11Т.07,	11Т.11.
Вариант 12:	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 α -гидрокси- и α -аминокислот - образования лактидов и дикетопиперазинов (диоксопиперазинов) соответственно;
- для β -гидрокси- и β -аминокислот - элиминирования;
- для γ -гидрокси- и γ -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 аминоспиртов.

6. Экспериментально проводить реакции, доказывающие хелатообразующие свойства 1,2-диола и аминоспиртов.

Студент должен знать:

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

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

3. Внутримолекулярная циклизация: гидроксиальдегиды.

4. Реакции циклизации гидрокси- и аминокислот, декарбоксилирования α -гидроксикислот, элиминирования β -гидрокси- и β -аминокислот.

5. Реакции декарбоксилирования β -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 α -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 α -гидроксикислот. Реакции элиминирования β -гидрокси- и β -аминокислот.

Образование лимонной кислоты в организме с участием ацетилкофермента А.

Реакции декарбоксилирования β -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 – _____

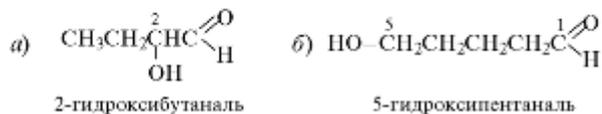
Лактоны – _____

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.

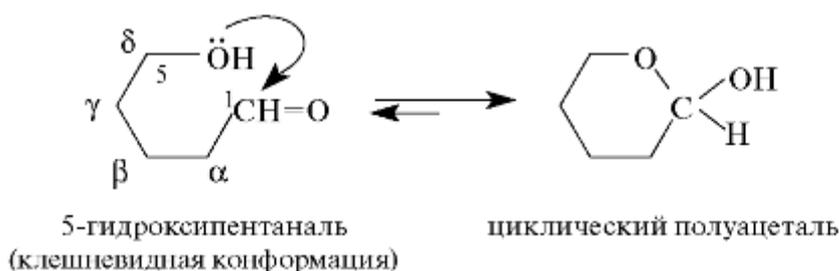
Пример. а) 2-Гидроксибутаналь; б) 5-гидроксипентаналь.

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?

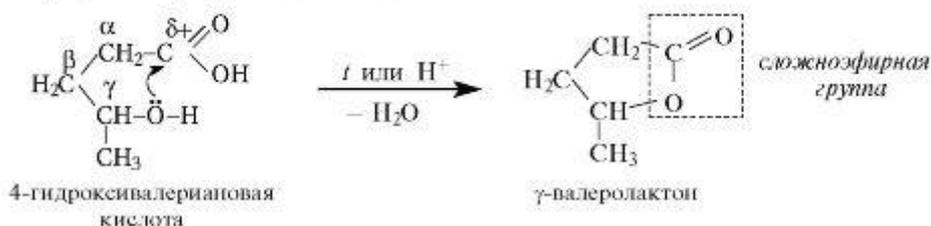
кислота; в) 4-гидроксивалериановая кислота.

Структурные формулы:

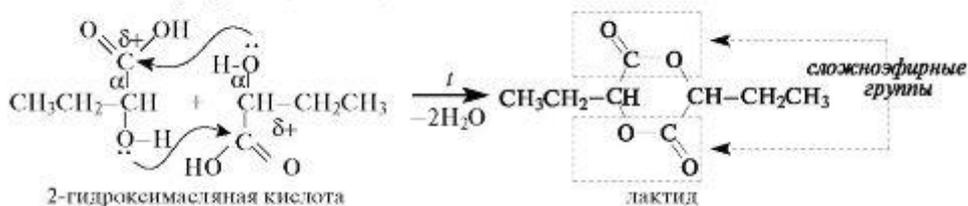


Выбор. Лактиды образуются при нагревании кислоты с α -расположением гидроксильной и карбоксильной групп, лактоны - кислоты с γ -расположением этих функциональных групп.

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-Гидроксипентановая 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.

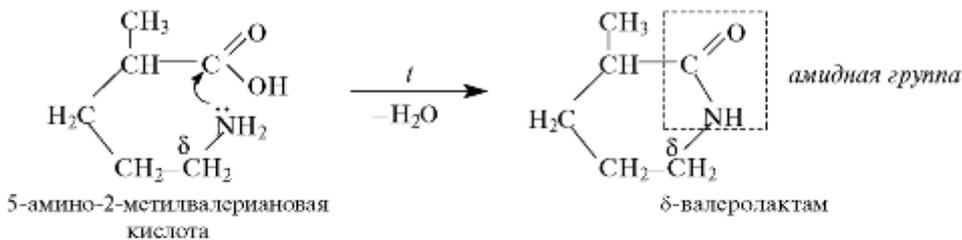
.....
 Структурные формулы:



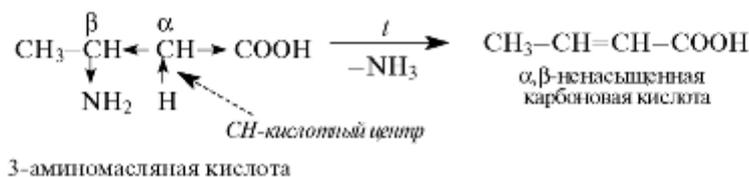
Выбор. Лактамы образуются в результате реакции внутримолекулярной циклизации аминокислот с γ - и δ -расположением amino- и карбоксильной групп, так как в этих случаях образуются устойчивые пяти- и шестичленные циклы. При нагревании аминокислот с β -расположением функциональных групп происходит реакция элиминирования молекулы аммиака с образованием α,β -ненасыщенных кислот, обусловленное наличием α -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.

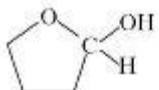
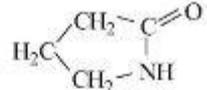
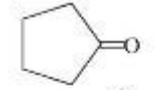
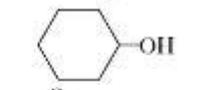
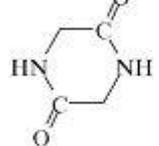
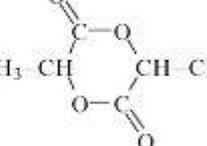
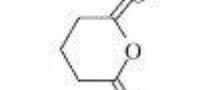
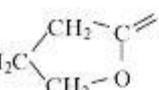
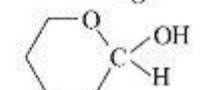
Внутримолекулярная циклизация:

Элиминирование:

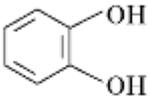
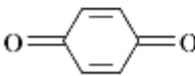
5. Выберите и запишите в таблицу номера верных утверждений относительно- но γ -бутиролактама. Приведите его строение и схему реакции гидролиза.
- 1) является циклическим сложным эфиром;
 - 2) является циклическим амидом;
 - 3) является циклическим кетоном;
 - 4) гидролизуется только в кислой среде;
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

Строение γ -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	

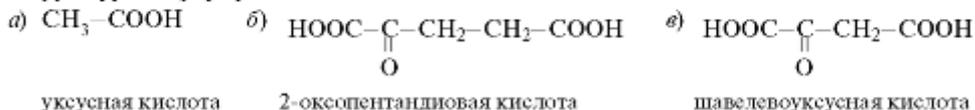
7. Заполните пробелы в схемах реакций декарбосилирования, окисления и элиминирования.

Исходное соединение	Условия реакции	Продукт реакции	Тип реакции
1.	$\xrightarrow{-CO_2}$	$CH_3-C(=O)-CH_3$	
2. $HOOC-CH_2-COOH$	\xrightarrow{t}		
3. 	$\xrightarrow{\quad}$		Окисление
4.	$\xrightarrow{[O]}$	$CH_3-C(=O)-COOH$	
5. $CH_3-CH(NH_2)-CH_2-COOH$	\xrightarrow{t}		Элиминирование
6. $CH_3-C(=O)-COOH$	$\xrightarrow{-CO_2}$		
7.	$\xrightarrow{[O]}$		
8. $HOOC-COOH$	\xrightarrow{t}		

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

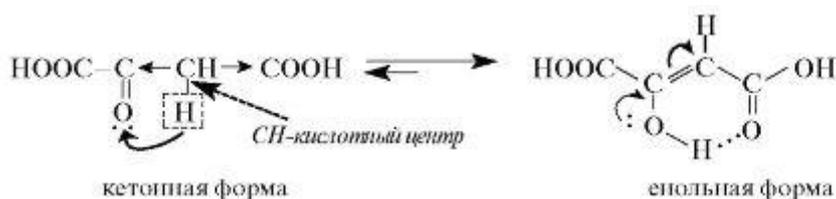
Пример. а) Уксусная кислота; б) 2-оксопентандиовая кислота; в) щавелевоуксусная (оксобутандиовая) кислота.

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.

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

Триацилглицерины

Глицерофосфолипиды

Фосфатидовые кислоты

Фосфатиды

Фосфатидилсерины

Фосфатидилэтаноламины

Фосфатидилхолины

Сфинголипиды

Церамиды

Сфингомиелины

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		нечетное число атомов углерода
	<i>транс</i> -конфигурация двойных связей	

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 π -связей. Назовите эту кислоту по номенклатуре ИЮПАК и отнесите к соответствующему типу ω -кислот.

Пример. Арахидоновая и пальмитиновая кислоты.

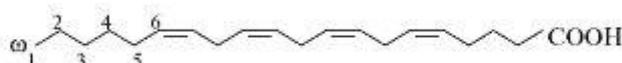
Выбор: ненасыщенная кислота – арахидоновая.

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: ω -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: ω -_____

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

Пример. 22:6 ω -3.

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

Строение:



4.1. 20:4 ω -6 4.4. 18:3 ω -3

4.2. 18:2 ω -6 4.5. 20:5 ω -3

4.3. 22:5 ω -3 4.6. 18:1 ω -9

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

Строение:

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

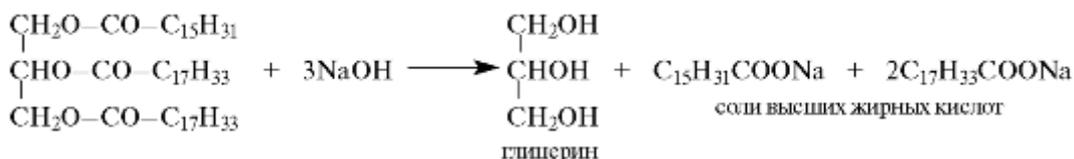
Классификационная группа липидов	Спирт, входящий в состав структуры	
	название	формула
Воски		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$
Триацилглицерины		$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
Церамиды	Сфингозин	

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)

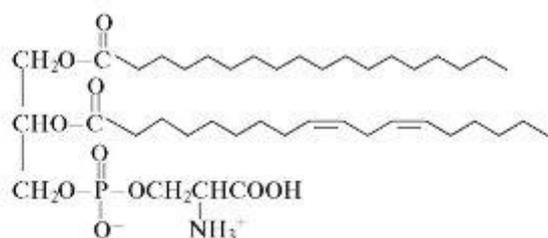
Выбор: _____

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.

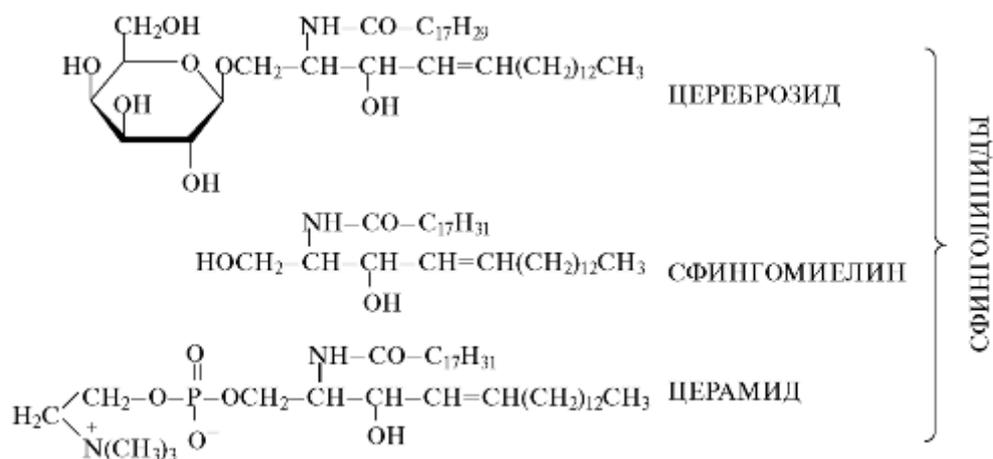
7.4. Фосфатидилсерин, в состав которого входят остатки пальмитиновой и линоленовой кислот.

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:

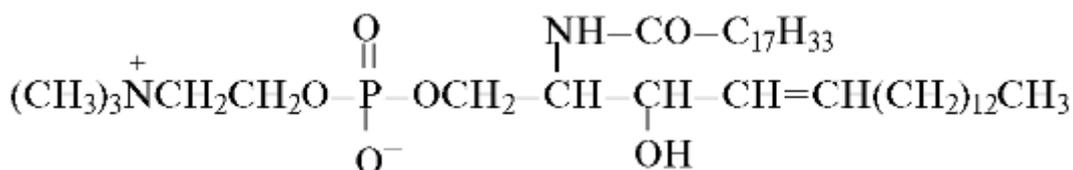
8. Укажите стрелками принадлежность приведенных липидов к конкретным классификационным группам сфинголипидов. Обведите рамкой общий для приведенных липидов структурный фрагмент высшего спирта и назовите его.



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

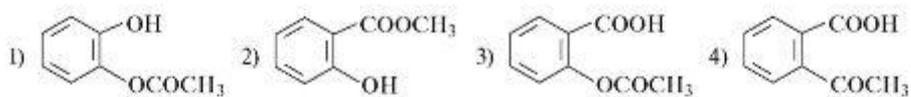
- 1) 8
- 2) 32
- 3) 16

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

- 1) ω-3
- 2) ω-6
- 2) ω-9

Высшая жирная кислота

- А) пальмитиновая
- Б) линоленовая
- В) арахидоновая
- Г) линолевая
- Д) олеиновая

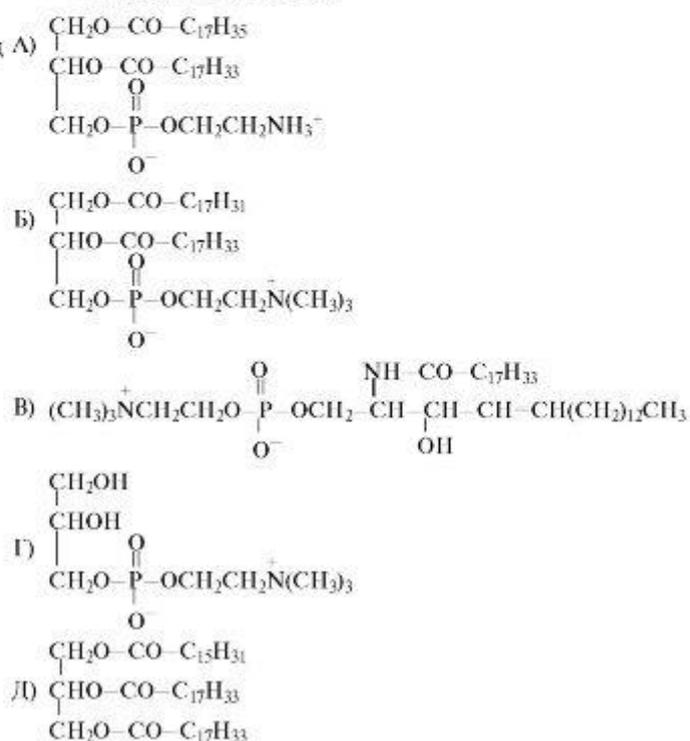
Ответ: 1 _____, 2 _____

5. Установите соответствие:

Фосфолипид

- 1) сфинголипид
- 2) глицерофосфолипид

Структурная формула



Ответ: 1 _____, 2 _____

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ВНЕАУДИТОРНАЯ РАБОТА

Задания по теме 10.

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

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

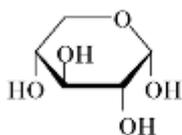
Аномеры – _____

.....
α-D-глюкопираноза

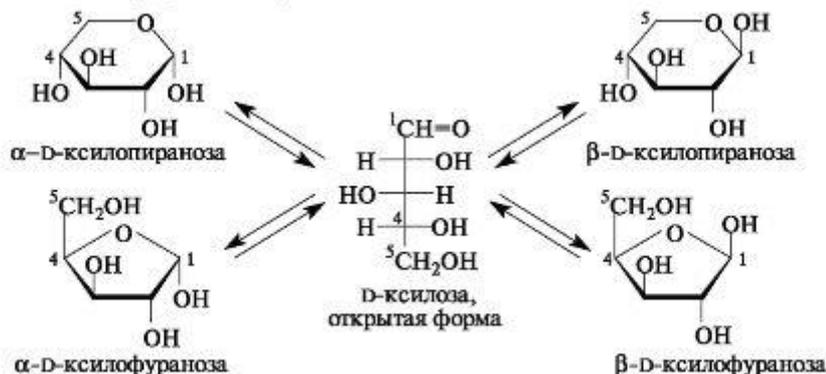
.....
ее β-аномер

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 С-5 приводит к пиранозным (шестичленным) циклам. Если в циклизации участвует группа ОН при атоме С-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 (α или β).

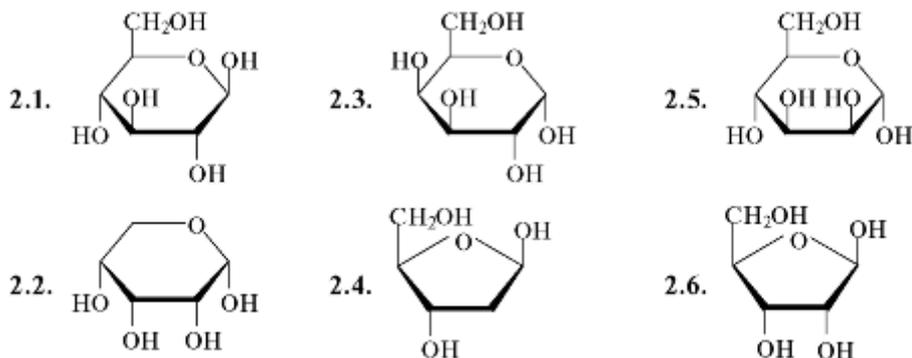


Схема таутомерных превращений и названия:

.....

.....

.....

.....

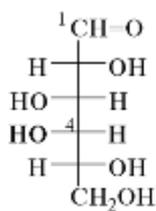
.....

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

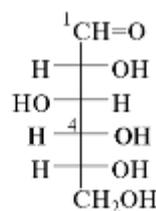
Пример.

D-Галактоза и D-глюкоза (открытые формы).

Эти моносахариды различаются конфигурацией только одного хирального центра – атома C-4 – и поэтому представляют собой пару энантиомеров.



D-галактоза



D-глюкоза

3.1. α -D-Глюкопираноза и β -D-глюкопираноза.

3.2. α -D-Галактопираноза и β -D-галактопираноза.

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

3.4. β -D-Рибофураноза и β -D-ксилофураноза.

3.5. α -D-Глюкопираноза и α -D-маннопираноза.

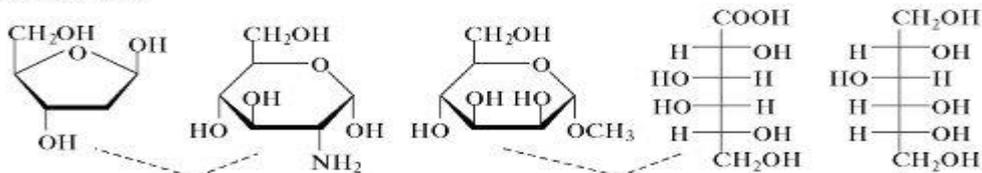
3.6. α -D-Глюкозамин (2-амино-2-дезоксид- α -D-глюкоза) и α -D-галактозамин (2-амино-2-дезоксид- α -D-галактоза) (пиранозные формы).

Структурные формулы рассматриваемых соединений:

Рассматриваемые соединения являются _____

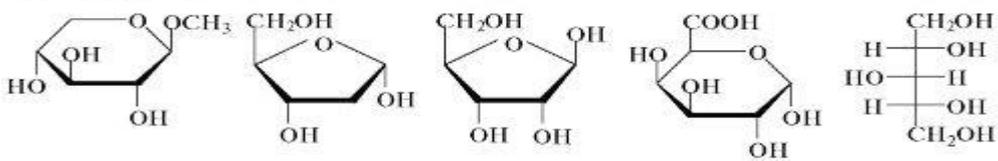
4. Соедините линией структуры приведенных соединений и названия групп моносахаридов, к которым они относятся.

Соединения:



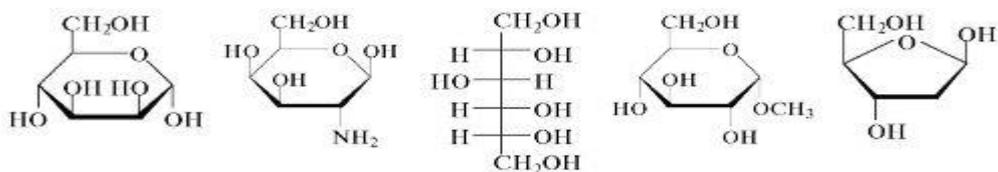
Группы: аминсахар дезоксисахар альдоновая кислота гликозид альдит

4.1. Соединения:



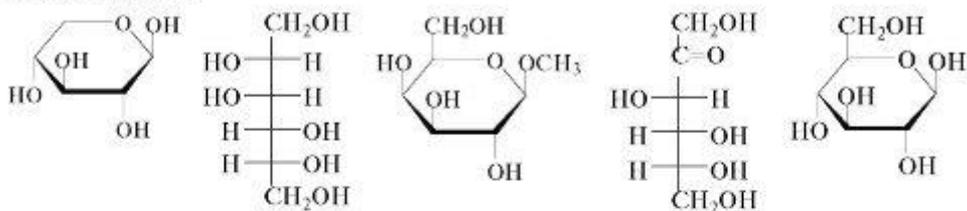
Группы: дезоксисахар гликозид уроновая кислота альдит альдопентоза

4.2. Соединения:



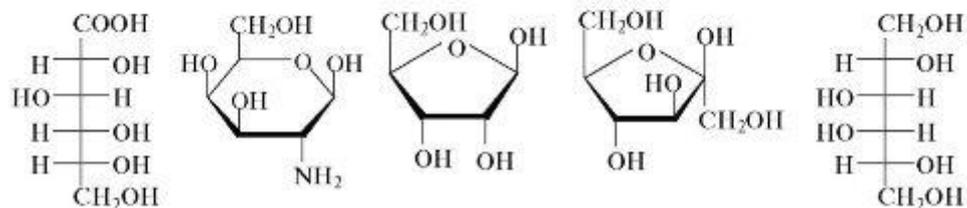
Группы: альдогексоза аминсахар гликозид дезоксисахар альдит

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.

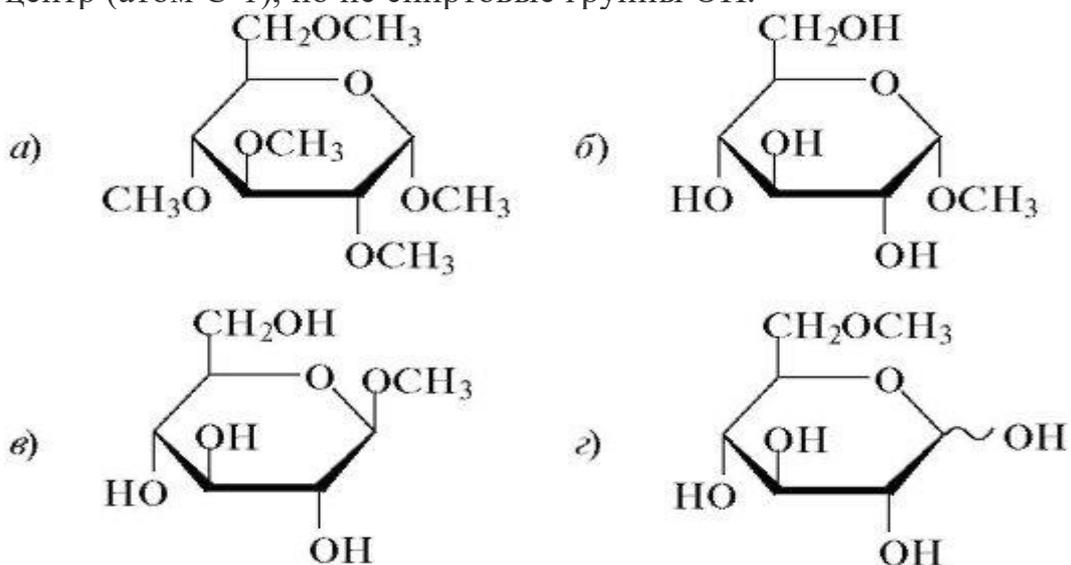
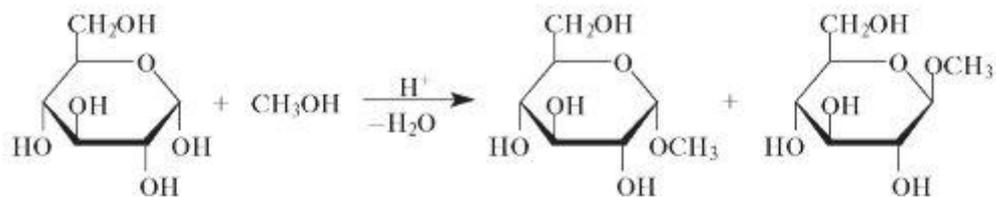
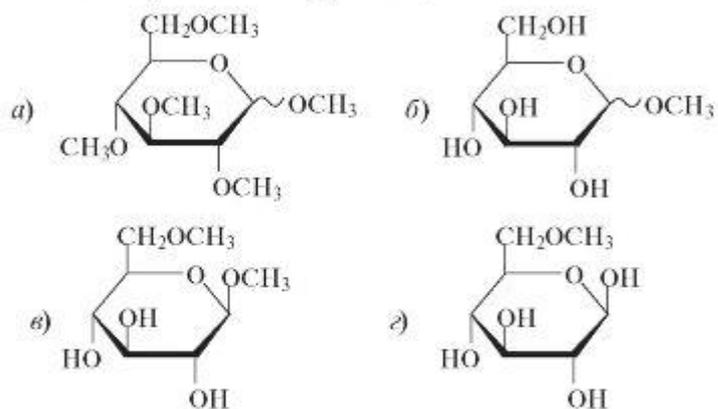


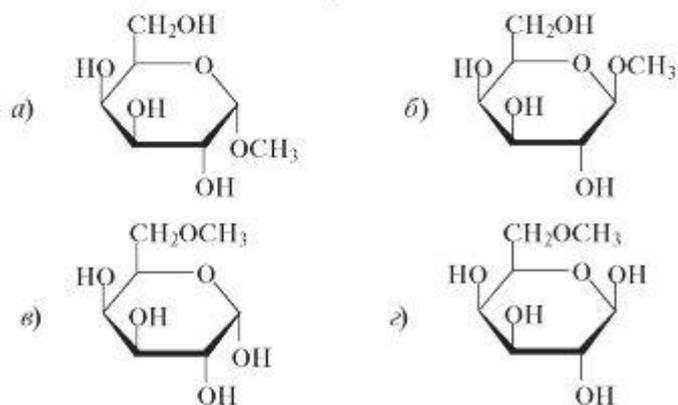
Схема реакции и название продуктов:



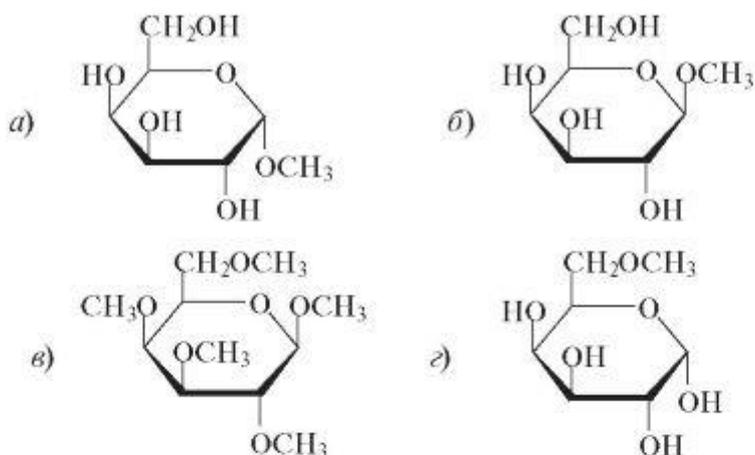
5.1. Из β -D-глюкопиранозы:



5.2. Из β -D-галактопиранозы:



5.3. Из α -D-галактопиранозы:



5.4. Из α -D-ксилопиранозы:

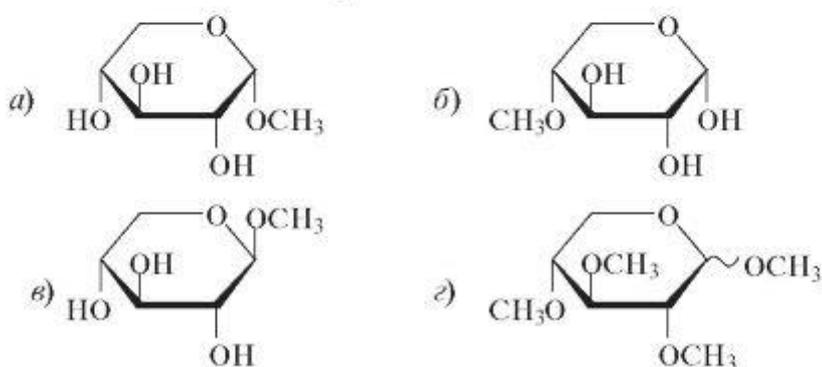


Схема реакции и название продукта (продуктов):

6. Напишите схему реакции гидролиза заданного производного моносахарида в указанных условиях. Назовите углеводные продукты реакции.

Пример. Тетраацетат метил- α -D-глюкопиранозиды.

При кислотном гидролизе тетраацетата метил- α -D-глюкопиранозиды расщеплению подвергаются гликозидная и сложноэфирные связи, в результате чего образуется D-глюкоза во всех таутомерных формах (преимущественно α - и β -пиранозных).



Напомним, что сложноэфирные связи гидролизуются и в щелочной среде.

6.1. Щелочной гидролиз тетраацетата этил- α -D-маннопиранозида.

6.2. Кислотный гидролиз пента-O-ацетил β ,D-глюкопиранозы.

6.3. Щелочной гидролиз пента-O-ацетил β ,D-галактопиранозы.

6.4. Кислотный гидролиз метил β ,D-рибофуранозида.

6.5. Щелочной гидролиз 6-фосфата метил- α -D-глюкопиранозида.

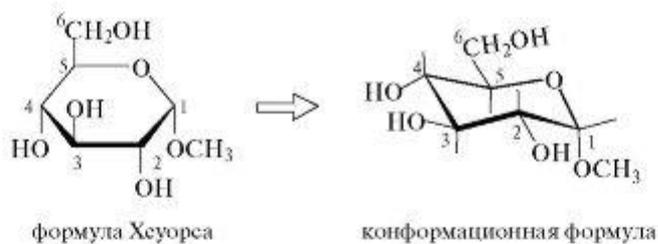
6.6. Щелочной гидролиз 1,6-дифосфата α -D-глюкопиранозы.

Схема реакции и названия продуктов:

7. Напишите структуру заданного соединения в конформации кресла.

Пример. Метил α -D-глюкопиранозид.

В конформационной формуле метил- α ,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 OCH_3 и 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 OH при атоме C-3 и CH_2OH).



- | | |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 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.

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

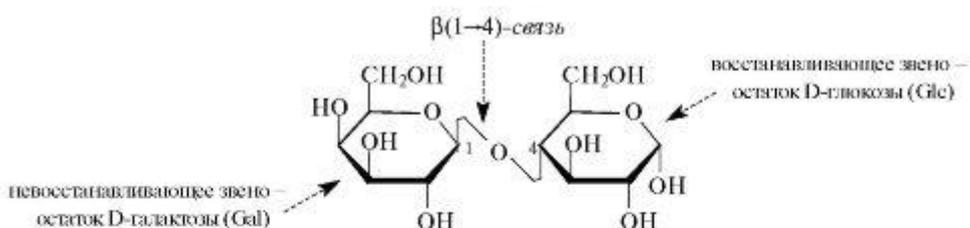
Гликозидная связь Гомополисахариды

Полисахариды Гетерополисахариды

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ АУДИТОРНАЯ РАБОТА

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

Пример. Дисахарид Gal- $\beta(1\rightarrow4)$ -Glc.



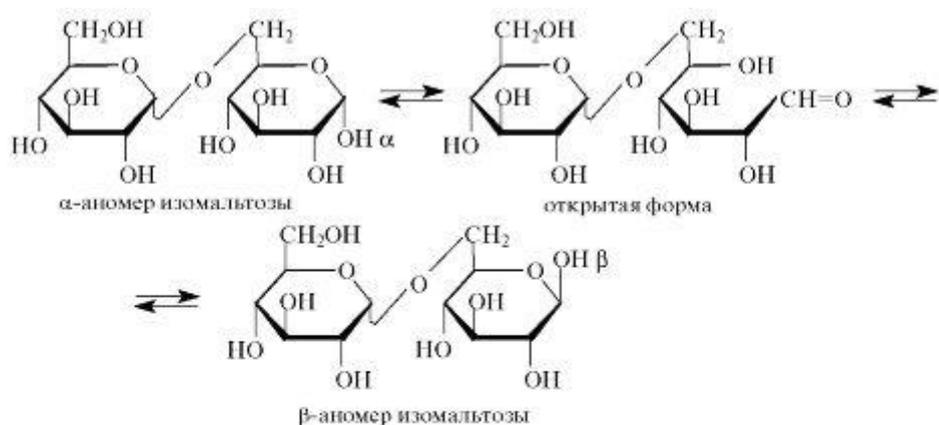
	<i>Невосстанавливающее звено</i>	<i>Гликозидная связь</i>	<i>Восстанавливающее звено</i>
1.1.	Glc	$\alpha(1\rightarrow6)$	β -Glc
1.2.	Glc	$\beta(1\rightarrow6)$	α -Glc
1.3.	Glc	$\beta(1\rightarrow3)$	β -Glc
1.4.	Glc	$\beta(1\rightarrow4)$	α -Gal
1.5.	Gal	$\beta(1\rightarrow4)$	α, β -Gal
1.6.	Gal	$\alpha(1\rightarrow4)$	β -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:



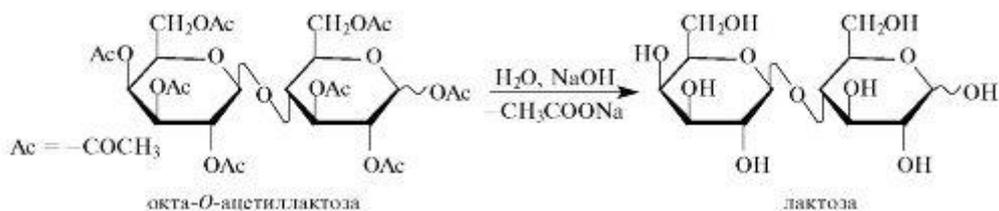
- | | |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 2.1. Мальтоза. | 2.4. Генциобиоза – изомер целлобиозы с $\beta(1\rightarrow6)$ -связью. |
| 2.2. Целлобиоза. | 2.5. Ламинарибиоза – изомер целлобиозы с $\beta(1\rightarrow3)$ -связью. |
| 2.3. Лактоза. | 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- β -целлобиозида.
- 3.2. Кислотный гидролиз метил- β -мальтозида.
- 3.3. Щелочной гидролиз ацетата сахарозы.
- 3.4. Кислотный гидролиз сахарозы.
- 3.5. Щелочной гидролиз ацетата мальтозы.
- 3.6. Кислотный гидролиз метил- α -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 β -D-галактопиранозы с этанолом в кислой среде. Назовите полученные соединения и напишите схему гидролиза одного из них.
4. Напишите схему реакции гидролиза метил- β -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.

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

Тема 12. α -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 α -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 α -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 α -аминокислот, входящих в состав пептидов и белков, и их сокращенные обозначения, используемые при записи строения пептидных цепей.
2. Амфотерность α -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:

α -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 α -аминокислот (образование внутрикмоплексных солей, ксантопротеиновая реакция).

Биосинтетические пути образования α -аминокислот из α -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 α -аминокислотой и α -оксокислотой - _

Реакция, в ходе которой происходит удаление диоксида углерода CO_2 из молекулы органического соединения - _

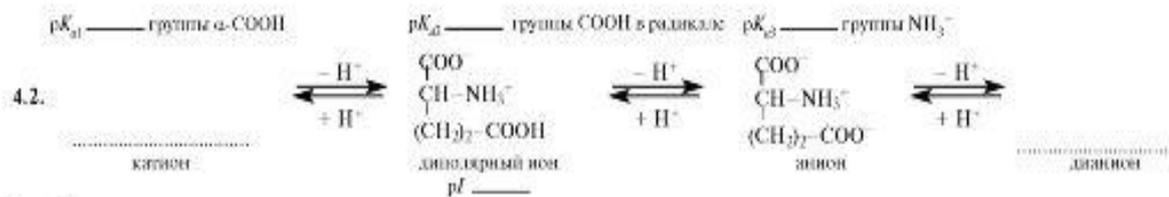
3. Внесите в таблицу недостающие классификационные данные, используя раздел 12.1.1 (Учебник, с. 226-231).

<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.



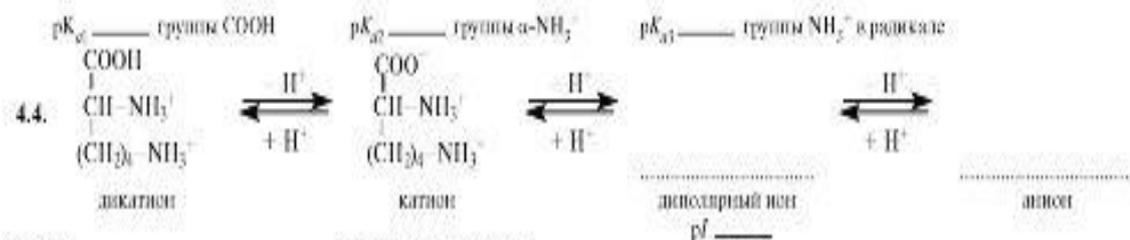
Вывод: _____ относится к группе _____ кислот.



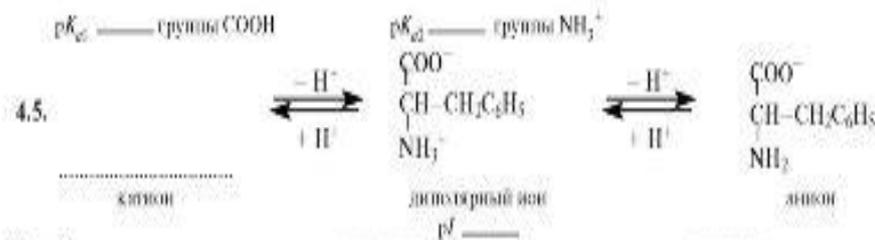
Вывод: _____ относится к группе _____ кислот.



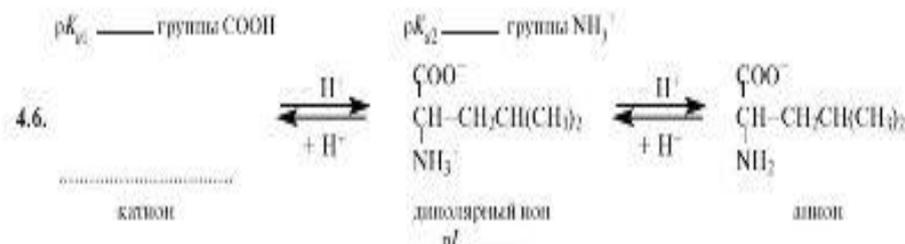
Вывод: _____ относится к группе _____ кислот.



Вывод: _____ относится к группе _____ кислот.

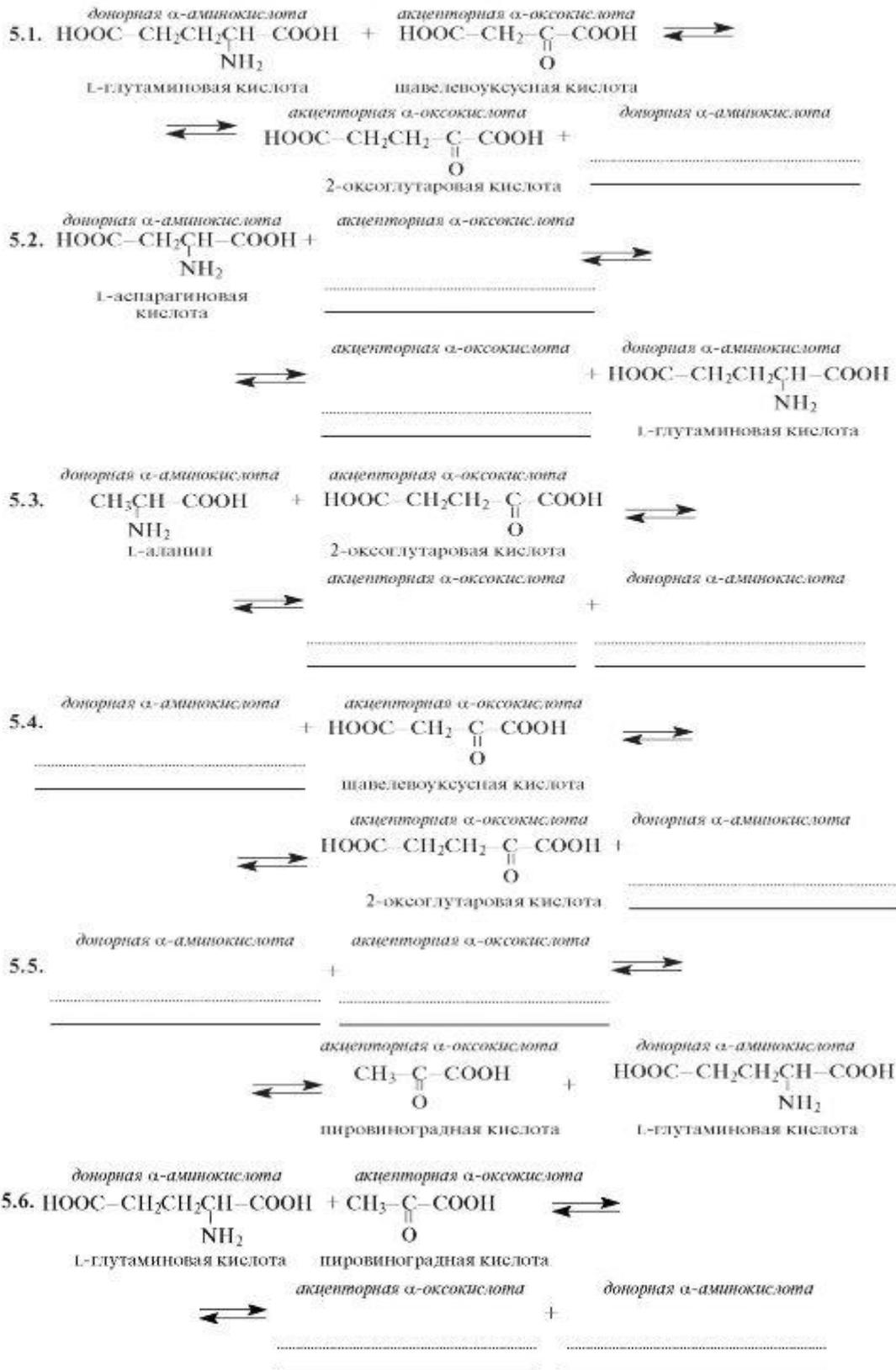


Вывод: _____ относится к группе _____ кислот.



Вывод: _____ относится к группе _____ кислот.

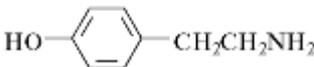
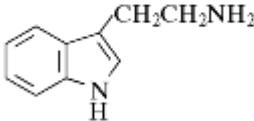
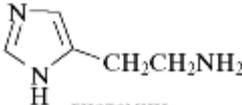
5. Дополните схему реакции трансаминирования.



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	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{COOH}$	
L-Цистеин		Окисление тиольных групп

7. Соотнесите продукт декарбоксилирования с исходной α-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: _____

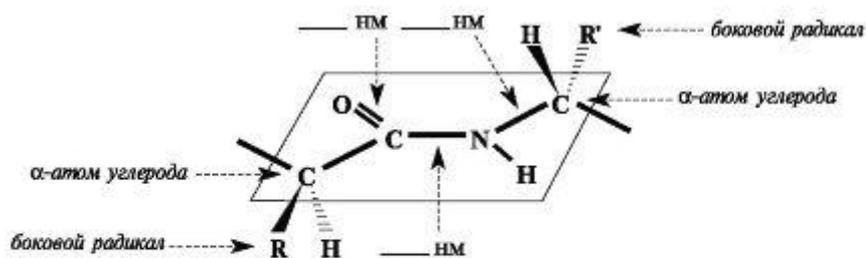
Структурная формула:

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 α-аминокислот (кислых, основных или нейтральных) относится валин?
2. Приведите схему реакции образования L-глутаминовой кислоты из α-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 α-аминокислот

Схема реакции (на примере аланина):

Наблюдения: _____

Выводы: _____

Опыт 13.2. Образование внутрикомплексных солей α-аминокислот

Схема реакции (на примере глицина):

Наблюдения: _____

Выводы: _____

Опыт 13.4. Дезаминирование α -аминокислот

Схема реакции (на примере аланина):

Наблюдения: _____

Выводы: _____

Опыт 13.5. Общая реакция обнаружения α -аминокислот (нингидринная реакция)

Схема реакции (на примере глицина):

Наблюдения: _____

Выводы: _____

Опыт 13.6. Обнаружение ароматических α -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.

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

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:



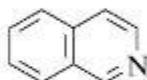
Покажите распределение электронов по орбиталям и назовите эти орбитали.

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.

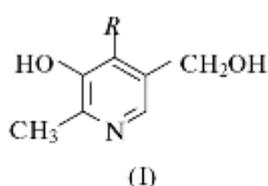
Структурная формула:

.....
Электронная конфигурация атома (атомов) азота: _____

Критерии ароматичности:

1. _____
2. _____
3. _____

3. а) Покажите стрелками соотнесение названия формы витамина В₆ со структурной группой *R* производного пиридина общей формулы (I).



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

б) Напишите структурные формулы пиридоксальфосфата и пиридоксаминфосфата.

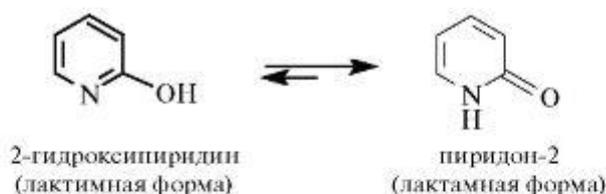
.....
пиридоксальфосфат

.....
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.

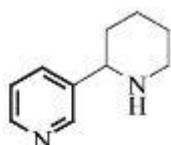
- 1) является производным пиридина;
- 2) способен проявлять свойства окислителя;
- 3) способен проявлять свойства восстановителя;
- 4) способен проявлять основные свойства;
- 5) является прототипом кофермента НАД⁺;
- 6) является прототипом кофермента НАДН;
- 7) относится к ароматическим системам;
- 8)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

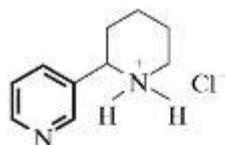
7. Выделите наиболее основной центр в молекуле заданного соединения и приведите строение его гидрохлорида.

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.

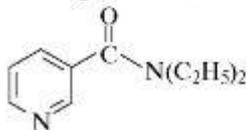


анабазин

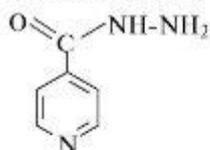


анабазина гидрохлорид

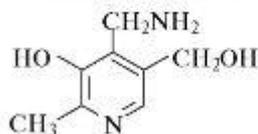
7.1. Кордиамин:



7.2. Изониазид:



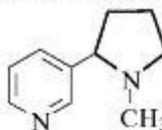
7.3. Пиридоксамин:



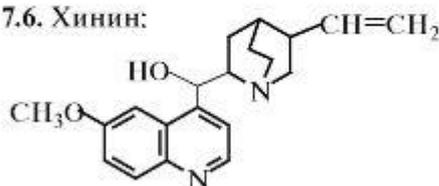
7.4. Гистамин:



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⁺ 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⁺ и НАДФ⁺ (окисленные формы) и НАДН и его фосфата НАДФН (восстановленные формы).

8. Перенос гидрид-иона как химическая основа окислительно-восстановительного действия системы НАД⁺-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⁺ и его фосфата НАДФ⁺ (окисленные формы) и НАДН и его фосфата НАДФН (восстановленные формы). Перенос гидрид-иона как химическая основа окислительно-восстановительного действия системы НАД⁺-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?

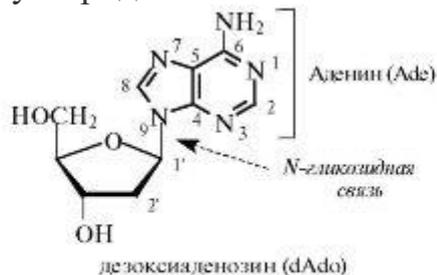
Пример. Дезоксиаденозин.

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: _____

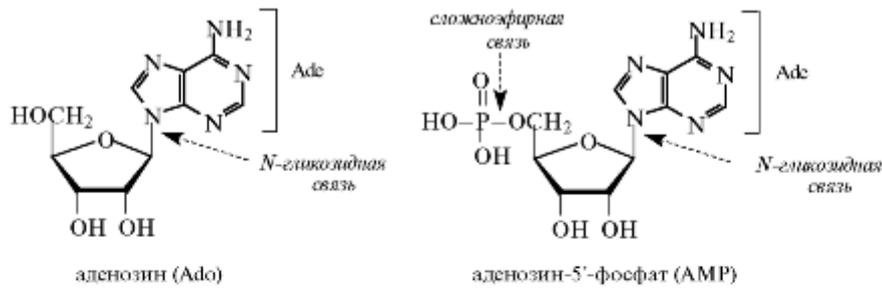
Структурная формула нуклеозида и его трехбуквенное обозначение. Углеводный остаток соединен N-гликозидной связью между _____

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 гидролизаться в кислой, но не в щелочной среде. Сложноэфирная связь гидролизуется 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:

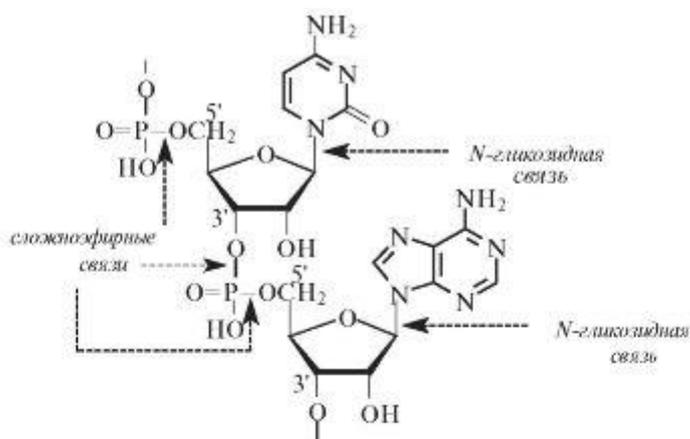
Выбор: _____

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: _____

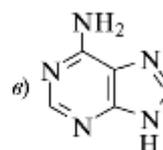
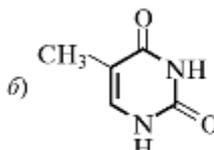
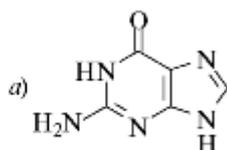
Строение динуклеотидного фрагмента: _____

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:

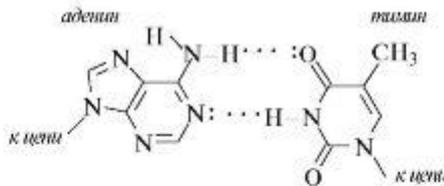


Тип основания: пуриновое пиримидиновое пуриновое

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;

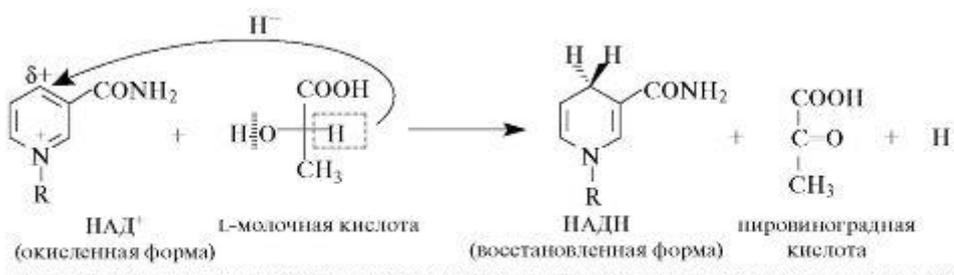
7) неароматическая система остатка 1,4-дигидропиридина.

НАД ⁺ (_____ форма)	НАДН (_____ форма)

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

Пример. CH₃CH(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⁺. *Схема реакции:*



8.1. Этанол.

8.2. Яблочная кислота.

8.3. Щавелевоуксусная кислота.

8.4. Ацетальдегид.

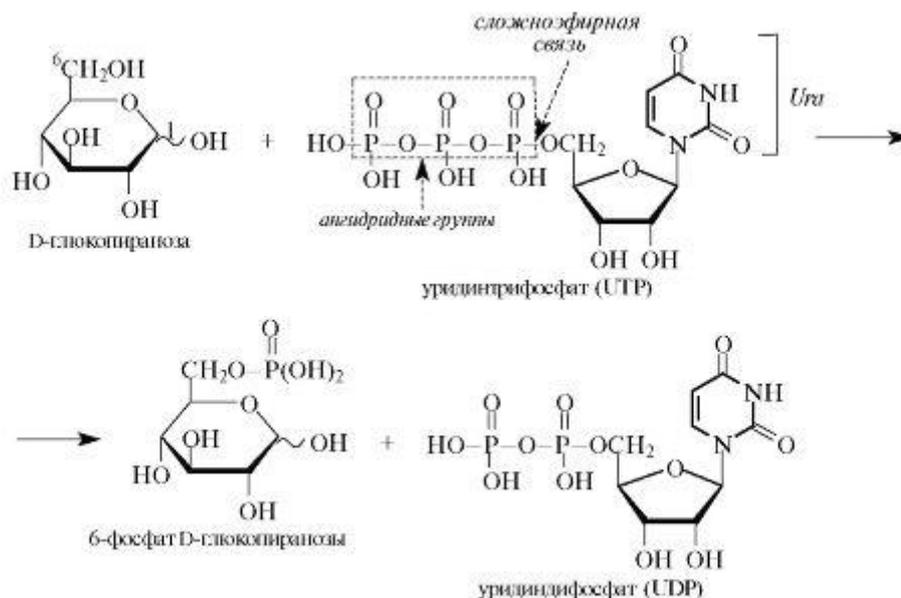
8.5. Пировиноградная кислота.

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»

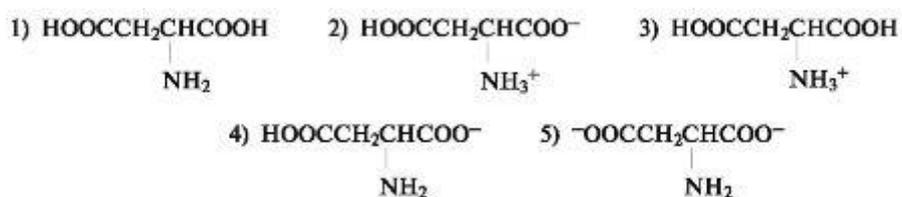
БИЛЕТ РУБЕЖНОГО КОНТРОЛЯ (примерный вариант)

1. Приведите схемы реакций, доказывающих амфотерные свойства серина. К какой группе α -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.

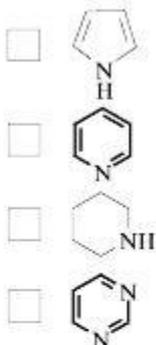


2. Обведите кружком номера правильных ответов. Аминокислоты с полярными группами в радикале

- 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



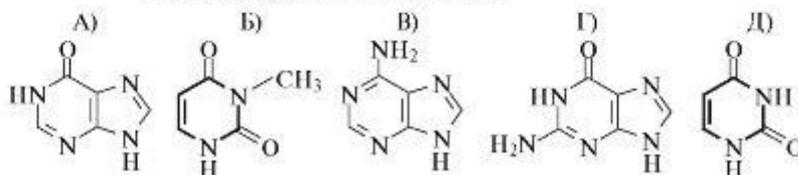
Ответ: _____.

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⁺-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.

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

Тема 15. Низкомолекулярные биорегуляторы

Студент должен уметь:

1. Изображать скелетные и стереохимические формулы 5 α - и 5 β -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

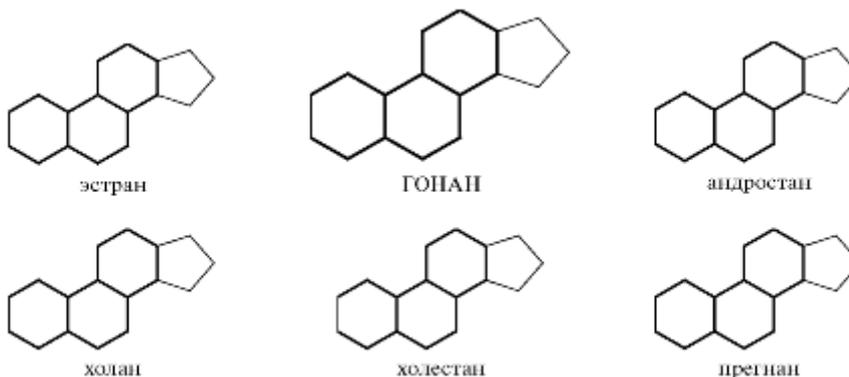
Стероиды – _____

Гонан – _____

БНАЯ

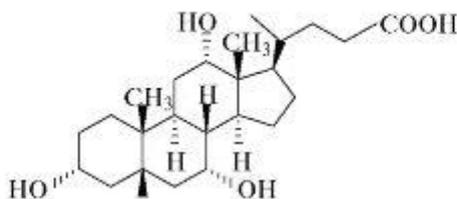
АУДИТОРНАЯ РАБОТА

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



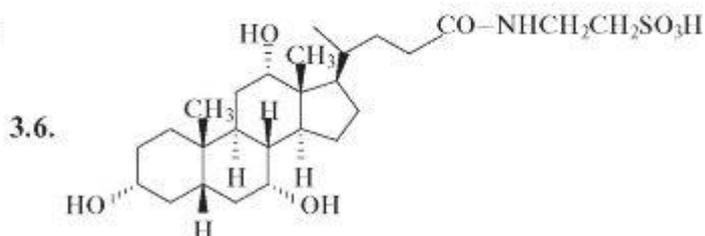
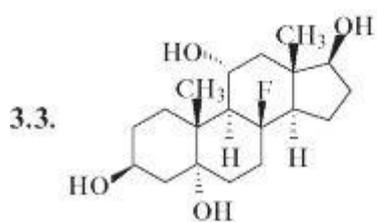
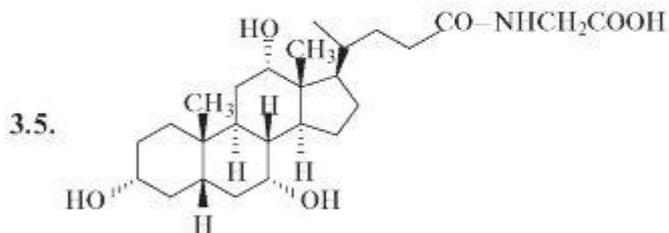
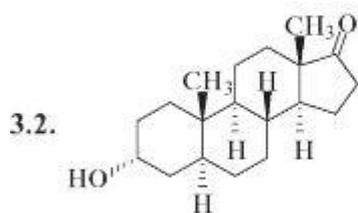
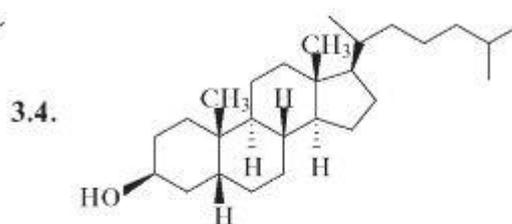
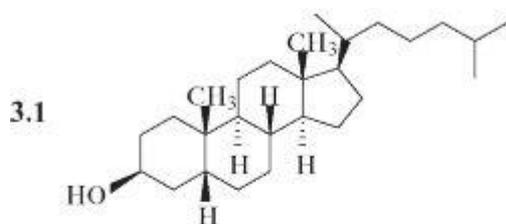
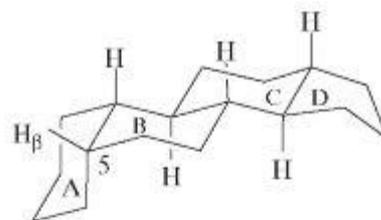
3. Укажите тип сочленения колец в заданном стероиде. Введите буквенное обозначение колец и изобразите стереохимическое строение гонана в составе приведенного соединения.

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;

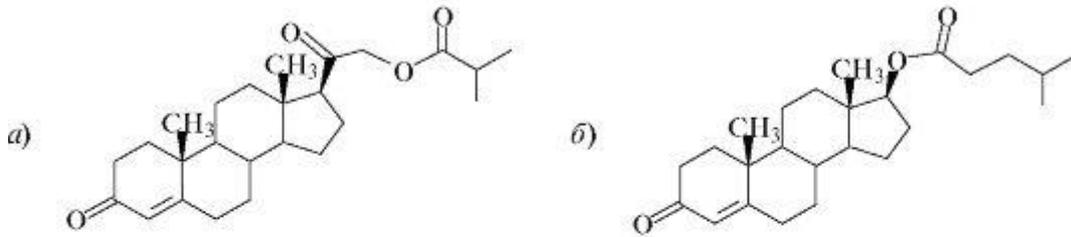


Буквенное обозначение колец и их сочленение. А и В — _____-сочленение, 3 и С, С и D — _____-сочленение.

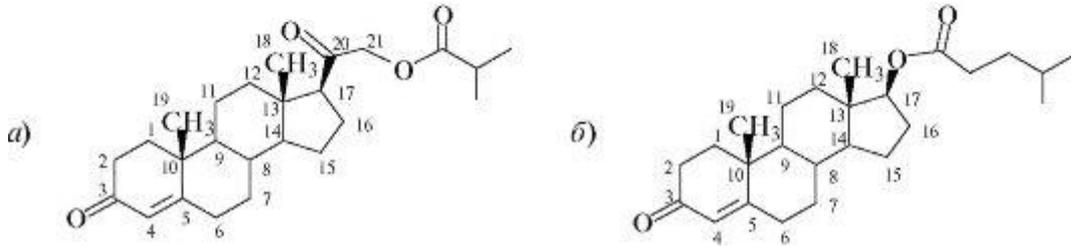
Сtereохимическое строение _____-гонана;

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.

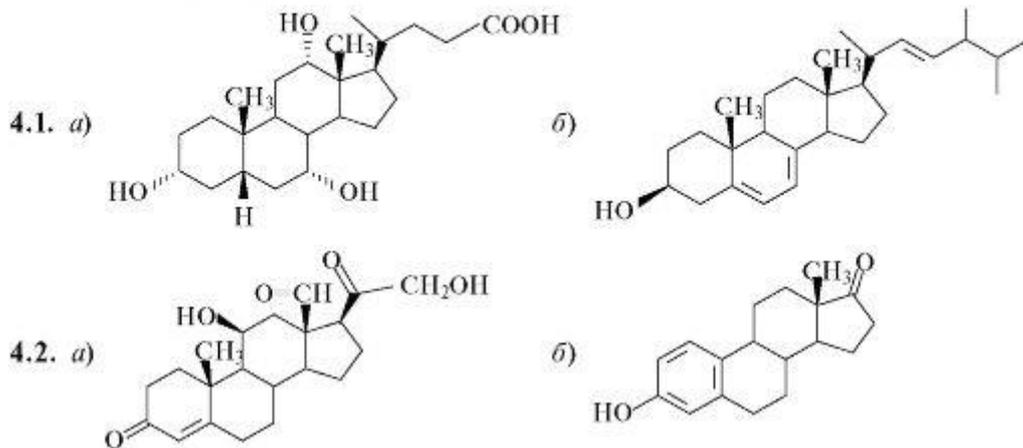


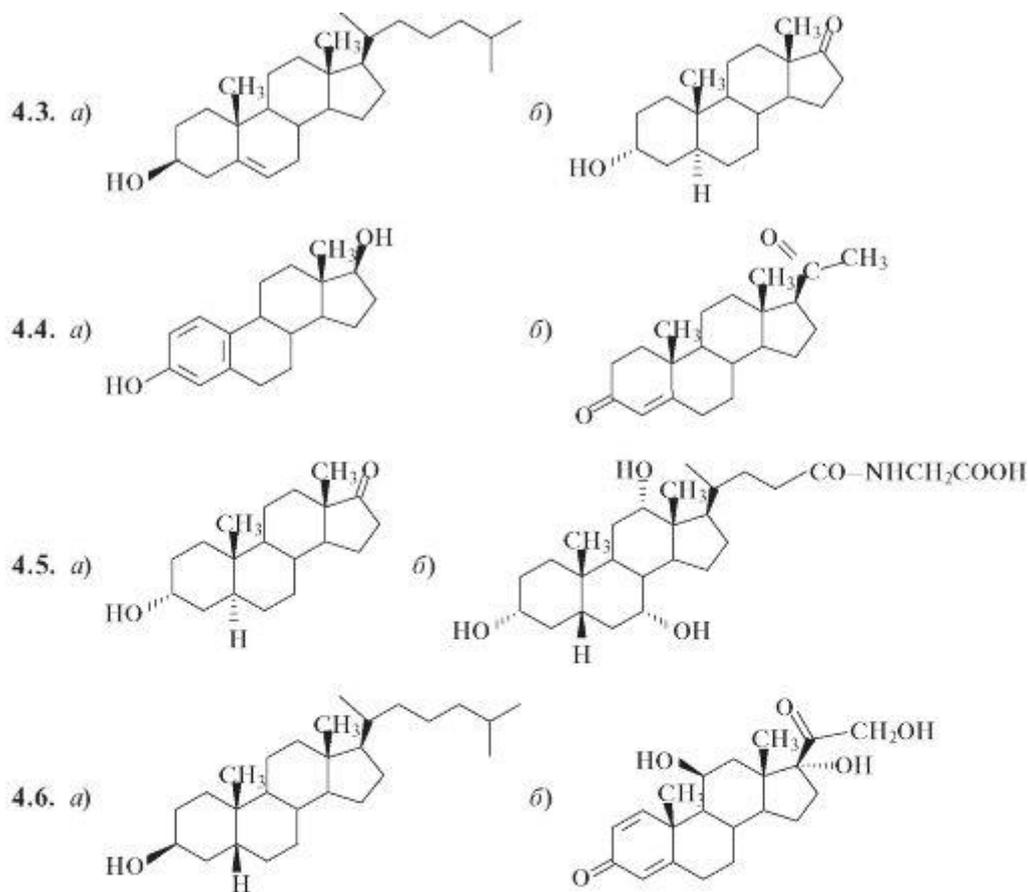
Нумерация:



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:

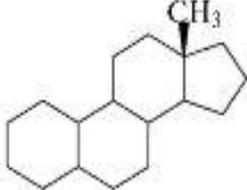
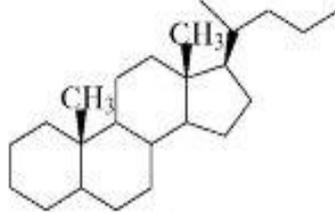
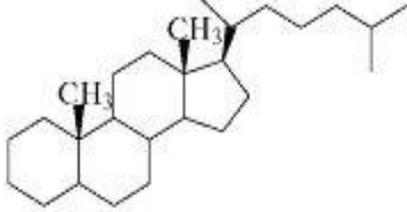
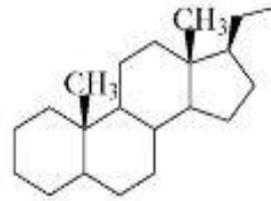
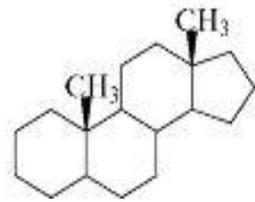
а)

б)

Родоначальный углеводород: а) _____ б) _____

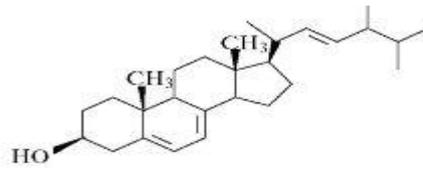
Группа стероидов: а) _____; б) _____

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

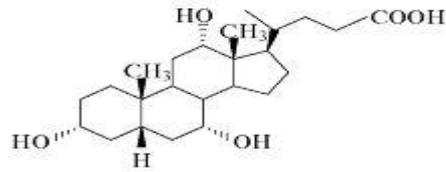
Эстрогенные гормоны	АНДРОСТАН	
Кортикостероиды	ПРЕГНАН	
Андрогенные гормоны	ХОЛАН	
Стерины	ХОЛЕСТАН	
Желчные кислоты	ЭСТРАН	

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

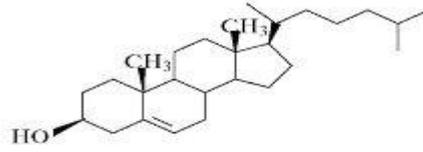
ЭСТРОГЕННЫЕ ГОРМОНЫ



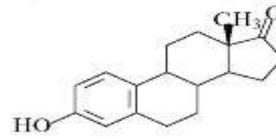
КОРТИКОСТЕРОИДЫ



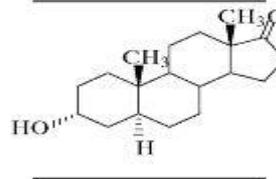
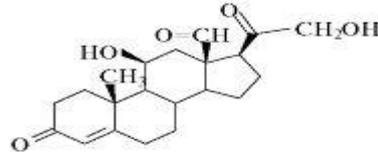
АНДРОГЕННЫЕ ГОРМОНЫ



СТЕРИНЫ

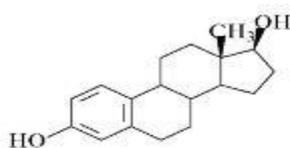


ЖЕЛЧНЫЕ КИСЛОТЫ



ТЕКУЩИЙ КОНТРОЛЬ (примерный вариант)

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

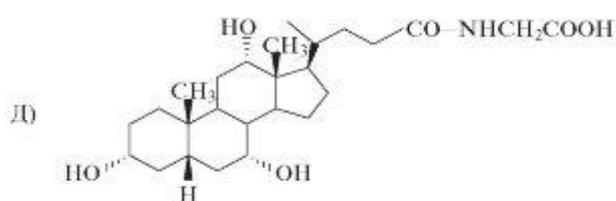
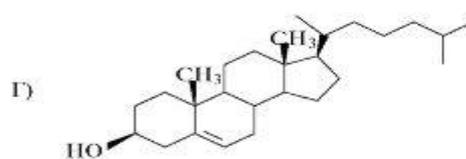
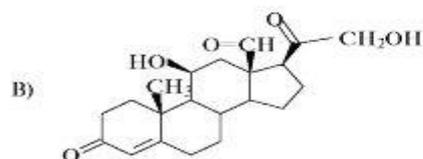
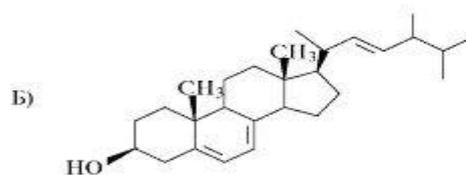
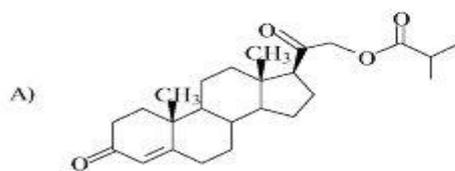


2. Установите соответствие:

Родоначальный углеводород, лежащий в основе стероидов

- 1) прегнан
- 2) холан

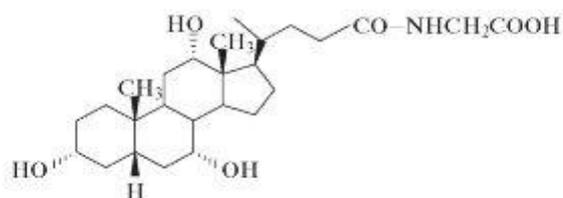
Стероиды



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