

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Г. Е. Степанцова, Н. П. Нефедова, Б. Ю. Воротников

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие по изучению дисциплины для студентов,
обучающихся в бакалавриате по направлению подготовки
19.03.01 Биотехнология

Калининград
Издательство ФГБОУ ВО «КГТУ»
2022

УДК 547 (076)

Рецензент

кандидат технических наук, доцент кафедры химии ФГБОУ ВО «КГТУ»
Воробьев В. И.

Степанцова, Г. Е.

Органическая химия: учеб.-методическое пособие по изучению дисциплины для студ. обучающихся в бакалавриате по направлению подготовки 19.03.01 Биотехнология / Г. Е. Степанцова, Н. П. Нефедова, Б. Ю. Воротников. – Калининград: Изд-во ФГБОУ ВО «КГТУ», 2022. – 75 с.

В учебно-методическом пособии по изучению дисциплины «Органическая химия» представлены учебно-методические материалы по освоению лекционного курса, включающий подробный план лекций по каждой изучаемой теме, вопросы для самопроверки, список учебной литературы, отражены рекомендации по выполнению контрольной работы, варианты контрольной работы, вопросы для самоконтроля, список учебной литературы для направления подготовки 19.03.01 Биотехнология.

Табл. 3, список лит. – 13 наименований

Учебное пособие рассмотрено и рекомендовано к изданию кафедрой химии 20 июня 2022 г., протокол № 10

Учебно-методическое пособие по изучению дисциплины рекомендовано к изданию в качестве локального электронного методического материала методической комиссией института агроинженерии и пищевых систем ФГБОУ ВО «Калининградский государственный технический университет» 30 июня 2022 г., протокол № 8

УДК 547 (076)

© Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Калининградский государственный
технический университет», 2022 г.
© Степанцова Г. Е., Нефедова Н. П.,
Воротников Б. Ю., 2022 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. СОДЕРЖАНИЕ ТЕМ ДИСЦИПЛИНЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИХ ИЗУЧЕНИЮ.....	8
Тема 1.1. Введение. Некоторые теоретические представления в органической химии.....	9
Тема 1.2. Алканы.....	13
Тема 1.3. Алкены.....	14
Тема 1.4. Алкины.....	16
Тема 1.5. Алкадиены.....	16
Тема 1.6. Циклоалканы.....	18
Тема 1.7. Арены.....	19
Тема 1.8. Гидроксисоединения и их производные.....	21
Тема 1.9. Оксосоединения.....	25
Тема 1.10. Карбоновые кислоты и их производные.....	27
Тема 1.11. Гидроксикислоты. Понятие об оксокислотах.....	29
Тема 1.12. Амины.....	32
Тема 1.13. Аминокислоты.....	34
Тема 1.14 Гетероциклические соединения. Нуклеиновые кислоты....	37
Тема 1.15 Белки.....	40
Тема 1.16 Углеводы.....	45
Тема 1.17 Липиды.....	51
2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ.....	58
2.1. Выбор варианта и оформление контрольной работы.....	58
2.2. Методические указания по выполнению заданий контрольной работы.....	61
3. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	63
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	63
Приложение 1. Контрольные задания.....	65
Приложение 2. Экзаменационные вопросы.....	72

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Органическая химия» относится к математическому и естественному модулю основной профессиональной обязательной программы бакалавриата по направлению подготовки 19.03.01 Биотехнология.

Целью освоения дисциплины является формирование современных знаний, умений и навыков по органической химии для использования при решении профессиональных задач.

Задачи изучения дисциплины

- изучение принципов классификации, номенклатуры, способов получения, взаимосвязи между свойствами, строением и областями применения органических веществ;
- приобретение навыков проведения экспериментальных исследований, анализа полученных результатов и безопасной работы в лаборатории органической химии;
- формирование базовых знаний, умений и навыков для практического решения профессиональных задач.

При реализации дисциплины «Органическая химия» организуется практическая подготовка путем проведения лабораторных работ, предусматривающих участие обучающихся в выполнении отдельных элементов работ, связанных с будущей профессиональной деятельностью.

В результате изучения дисциплины студент должен

- знать: принципы классификации, номенклатуру, строение и свойства основных классов органических соединений; классификацию органических реакций; основные методы синтеза органических соединений;
- уметь: использовать базовые знания свойств органических веществ в лабораторной и производственной практике;
- владеть: методами оценки свойств пищевого сырья, продуктов питания на основе использования фундаментальных знаний в области органической химии; правилами безопасной работы в химической лаборатории.

Студентам следует выполнить контрольную работу, включающую задания по основным темам дисциплины «Органическая химия». Рекомендации по ее оформлению, таблицы для выбора вариантов, контрольные задания и методические указания по их выполнению приведены в заключительной части учебно-методического пособия. Контрольные работы должны быть проверены преподавателем и зачтены до начала экзаменационной сессии.

Таблицы для выбора варианта, контрольные задания и методические указания по их выполнению приведены в заключительной части данного учебно-методического пособия.

Непременным условием успешного усвоения дисциплины «Органическая химия» является выполнение лабораторного практикума, формирующего у студентов навыки и умения научного экспериментирования, исследовательский подход к изучению темы. Перечень и содержание лабораторных работ приводятся в учебно-методическом пособии по выполнению лабораторных работ.

Промежуточная аттестация проводится в виде экзамена, к которому допускаются студенты, освоившие темы курса, выполнившие лабораторные работы и имеющие положительные оценки по текущей успеваемости. Экзамен проводится по экзаменационным билетам. Каждый билет содержит вопросы в формулировке, соответствующей содержанию тем рабочей программы. Экзаменационные вопросы размещены в приложении данного УМП.

Подготовка к экзамену предусматривает изучение обучающимися теоретического материала по вопросам темы

К сдаче экзамена допускаются студенты, выполнившие и защитившие лабораторные и контрольные работы. Перечень экзаменационных вопросов приведен в разделе «Приложения».

Экзаменационная оценка выставляется по результатам текущей успеваемости (теоретические опросы, защита лабораторных и контрольных работ) или по результатам сдачи экзамена по экзаменационным билетам. Основой для определения оценки на экзамене служит уровень усвоения учебного материала (табл.1).

Универсальная система оценивания результатов обучения включает в себя системы оценок: 1) «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно»; 2) «зачтено», «не зачтено»; 3) 100-балльную (процентную) систему и правило перевода оценок в пятибалльную систему (табл. 1).

Таблица 1. Система оценок и критерии выставления оценки

Система оценок	2	3	4	5
	0–40 %	41–60 %	61–80 %	81–100 %
Критерий	«неудовлетворительно»	«удовлетворительно»	«хорошо»	«отлично»
	«не зачтено»	«зачтено»		
1 Системность и полнота знаний в отношении	Обладает частичными и разрозненными знаниями, которые не может научно-	Обладает минимальным набором знаний, необходимым для	Обладает набором знаний, достаточным для системного	Обладает полнотой знаний и системным

Система оценок	2	3	4	5
	0–40 %	41–60 %	61–80 %	81–100 %
	«неудовлетворительно»	«удовлетворительно»	«хорошо»	«отлично»
	«не зачтено»	«зачтено»		
Критерий				
изучаемых объектов	корректно связывать между собой (только некоторые из которых может связывать между собой)	системного взгляда на изучаемый объект	взгляда на изучаемый объект	взглядом на изучаемый объект
2 Работа с информацией	Не в состоянии находить необходимую информацию, либо в состоянии находить отдельные фрагменты информации в рамках поставленной задачи	Может найти необходимую информацию в рамках поставленной задачи	Может найти, интерпретировать и систематизировать необходимую информацию в рамках поставленной задачи	Может найти, систематизировать необходимую информацию, а также выявить новые, дополнительные источники информации в рамках поставленной задачи
3 Научное осмысление изучаемого явления, процесса, объекта	Не может делать научно корректных выводов из имеющихся у него сведений, в состоянии проанализировать только некоторые из имеющихся у него сведений	В состоянии осуществлять научно корректный анализ предоставленной информации	В состоянии осуществлять систематический и научно корректный анализ предоставленной информации, вовлекает в исследование новые	В состоянии осуществлять систематический и научно корректный анализ предоставленной информации, вовлекает в исследование новые релевантные

Система оценок Критерий	2	3	4	5
	0–40 %	41–60 %	61–80 %	81–100 %
	«неудовлетворительно»	«удовлетворительно»	«хорошо»	«отлично»
	«не зачтено»	«зачтено»		
			релевантные задачи данные	поставленной задаче данные, предлагает новые ракурсы поставленной задачи
4. Освоение стандартных алгоритмов решения профессиональных задач	В состоянии решать только фрагменты поставленной задачи в соответствии с заданным алгоритмом, не освоил предложенный алгоритм, допускает ошибки	В состоянии решать поставленные задачи в соответствии с заданным алгоритмом	В состоянии решать поставленные задачи в соответствии с заданным алгоритмом, понимает основы предложенного алгоритма	Не только владеет алгоритмом и понимает его основы, но и предлагает новые решения в рамках поставленной задачи

При необходимости для обучающихся инвалидов или обучающихся с ОВЗ предоставляется дополнительное время для подготовки ответа с учетом его индивидуальных психофизических особенностей.

1. СОДЕРЖАНИЕ ТЕМ ДИСЦИПЛИНЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИХ ИЗУЧЕНИЮ

Лекционный курс по дисциплине включает основные вопросы органической химии.

Тематический план лекционных занятий (ЛЗ) представлен в таблице 2.

Таблица 2. Объем (трудоемкость освоения) и содержание ЛЗ

Номер темы	Тема лекционного занятия	Количество часов ЛЗ
		очная форма
1,1	Введение. Некоторые теоретические представления в органической химии	0,25
1,2	Алканы	0,5
1.3	Алкены	0,5
1.4	Алкины	0,5
1.5	Алкадиены	1,0
1.6	Циклоалканы	0,25
1.7	Арены	1,5
1.8	Гидроксисоединения и их производные	3,0
1.9	Оксосоединения	2,0
1.10	Карбоновые кислоты и их производные	3,0
1.11	Гидроксикислоты, понятие об оксокислотах	1,5
1,12	Амины	0,5
1,13	Аминокислоты	2,5
1.14	Гетероциклические соединения. Нуклеиновые кислоты	2,0
1.15	Белки	3,0
1.16	Углеводы	4,5
1.17	Липиды	3,5
Итого по дисциплине		30

Приступая к изучению каждой темы, обучающемуся следует ознакомиться с вопросами темы программы дисциплины, получить общее представление об учебном материале, затем изучить его по лекционному материалу и учебной литературе. При этом необходимо усвоить понятия и закономерности, образующие теоретическую основу дисциплины. Их цель – проверка и закрепление знаний по дисциплине, выработка умения пользоваться полученными знаниями при решении учебных и практических задач. Полезно составление конспекта.

Прежде чем приступить к изучению отдельных классов органических соединений, следует ознакомиться с основными теоретическими положениями органической химии.

Необходимо усвоить, что органические вещества, незначительно отличающиеся или одинаковые по составу, имеют различные свойства, обусловленные, прежде всего, строением функциональной группы. В органической химии широко распространено явление изомерии и поэтому для понимания свойств органических соединений необходимо применение их структурных формул, отражающих химическое строение молекулы. Например, формулу пропилового спирта надо писать так: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$.

Изучение каждого конкретного гомологического ряда целесообразно проводить в следующей последовательности: 1) определение ряда, строение функциональной группы; 2) классификация (внутри класса); 3) изомерия; 4) номенклатура; 5) способы получения; 6) физические и химические свойства; 7) нахождение в природе, применение или значение.

Основой успешного изучения органической химии является усвоение представлений о природе химических связей в органических соединениях (σ - и π -; простых, двойных и тройных), классификации, изомерии и номенклатуре органических соединений, типах органических реакций (замещения, присоединения, отщепления, разложения и т. д.). Усвоив основные положения о строении органических веществ, научившись понимать структурные формулы и типы реакций, можно переходить к рассмотрению отдельных классов органических соединений. Следует уяснить строение и свойства функциональной группы, определяющей основные химические свойства данного класса соединений. Знание свойств органических соединений, относящихся к различным классам, позволяет увидеть взаимосвязь между отдельными классами, т.е. дает возможность уяснить систему органической химии в целом. Например, из углеводов через галогенопроизводные можно получить соединения многих классов.

Тема 1.1. Введение. Некоторые теоретические представления в органической химии

Вопросы темы

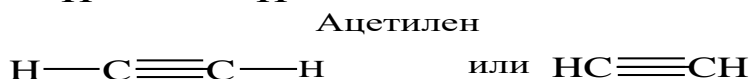
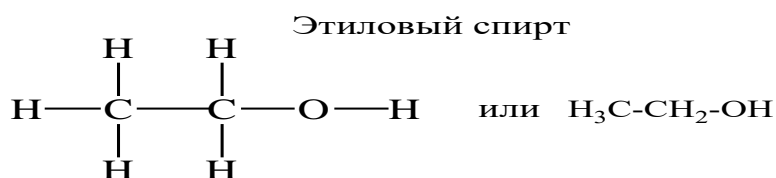
Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова. Тетраэдрическая модель атома углерода.

Электронные представления в органической химии. Типы химических связей. Природа ковалентной связи. Электронное строение связей: α - и π - связи, sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридизация. Основные характеристики ковалентной связи: энергия, длина, валентный угол, полярность и поляризуемость. Донорно-акцепторная связь. Водородная связь.

Методические рекомендации

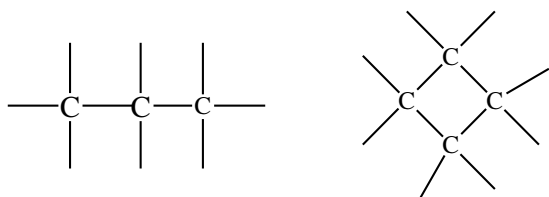
На первой теме преподаватель определяет место дисциплины в структуре образовательной программы, знакомит обучающихся с планируемыми результатами и возможными рисками освоения дисциплины, формами текущего и промежуточного контроля.

Вначале следует ознакомиться с предметом и задачами органической химии. Серьезное внимание следует обратить на теорию химического строения, являющуюся методологической основой органической химии, основные положения которой были высказаны А. М. Бутлеровым в 1861 г. и кратко могут быть сформулированы следующим образом: свойства веществ определяются их химическим строением, т. е. порядком и характером связей между атомами в молекулах. Химическое строение изображается структурными формулами. При их написании следует знать, что химическая связь изображается одной чертой, соединяющей связанные атомы. Количество связей у каждого атома соответствует валентности элемента. С целью упрощения формул изображение некоторых связей чаще всего опускается, например:

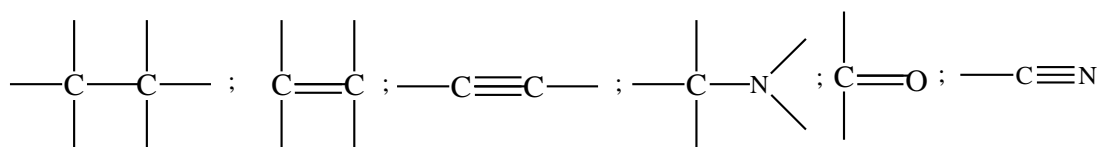


Возможность образования различных структур, соответствующих определенному молекулярному составу, обусловлена следующими свойствами элемента углерода:

1. В органических соединениях атом углерода четырехвалентен.
2. Атомы углерода могут соединяться в цепи и циклы:



3. Атомы углерода могут быть связаны между собой и с другими атомами простыми и кратными двойными и тройными связями:



Теория химического строения объяснила явление изомерии – существования веществ, имеющих одинаковый качественный и количественный состав, но различные свойства вследствие различного химического строения. Так, в этиловом спирте один атом водорода, связанный с кислородом, способен замещаться на натрий; диметиловый эфир этим свойством не обладает. Этиловый спирт – жидкость, растворимая в воде, диметиловый эфир – газ, нерастворимый в воде.

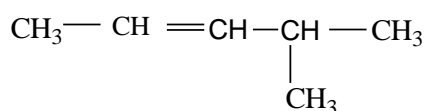
Зная структурную формулу соединения, легко объяснить его свойства. И наоборот – зная свойства вещества, можно установить его строение.

Дальнейшим этапом развития представлений о строении органических соединений явилась стереохимическая теория (Вант-Гофф, Лебель, 1874 г.). Согласно этой теории, валентные связи атома углерода в предельных соединениях жирного ряда направлены к вершинам тетраэдра (отсюда и название – тетраэдрическая теория). Стереохимические представления – представления о пространственном строении молекул – позволили объяснить геометрическую цис-транс- и оптическую (зеркальную) изомерию органических соединений. Пространственные изомеры при одинаковом порядке связи атомов в молекуле отличаются их расположением в пространстве. В основе современного объяснения химических явлений и в особенности взаимного влияния атомов в молекуле лежит электронная теория.

Квантовая теория дала возможность установить взаимосвязь геометрического и электронного строения молекул. Необходимо твердо усвоить понятие о трех валентных состояниях атома углерода (sp^3 -, sp^2 и sp -гибридизации) и соответствующих им типах связей углерода (σ - и π -связи, простая, двойная, тройная), что определяют ковалентную связь, а также о геометрическом строении молекул насыщенных и ненасыщенных углеводородов. Ковалентная связь может быть охарактеризована длиной связи (межъядерным расстоянием), направленностью в пространстве, энергией образования, полярностью, поляризуемостью.

Важно до изучения отдельных классов понять принципы номенклатуры органических соединений.

Рациональная номенклатура принимает за основу одно из простейших соединений гомологического ряда:



симм. метилизопропилэтилен

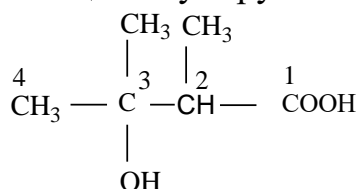


трихлоруксусная кислота

Широко применяются рациональные названия по радикалу:

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}$ – хлористый этил; $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ – дивинил.

Наиболее широко применяется современная международная номенклатура, основанная на правилах IUPAC – международного союза теоретической и прикладной химии (The International Union of Pure and Applied chemistry). Она использует многие положения «женевской номенклатуры», принимающей за основу чаще всего название углеводорода с наиболее длинной углеродной цепью. Кратные связи включают в главную цепь. Если в молекуле есть цикл, за основу принимают циклический углеводород. Название атомов кроме водорода и групп, не входящих в главную цепь, обозначают греческими числительными, их расположение в главной цепи – цифрами. Углеродные атомы основной цепи нумеруют:



3-гидрокси-2,3-диметилбутановая кислота

Литература: [1], с. 10–51; [3], с. 16–43; [6], с. 5–42; [7], с. 19–40

Вопросы для самоконтроля

1. Что является предметом изучения органической химии? Чем обусловлено выделение органической химии в самостоятельную научную дисциплину?
2. Сформулируйте основные положения теории химического строения А. М. Бутлерова.
3. Дайте определение основному виду химической связи в органических соединениях – ковалентной (полярной и неполярной, σ - и π -, простой и кратной).
4. Какие типы гибридизации возможны для электронных орбиталей атома углерода? Охарактеризуйте в каждом случае форму и пространственную направленность атомных орбиталей.

Тема 1.2. Алканы

Вопросы темы

Алканы. Определение. Гомологический ряд. Общая формула. Номенклатура. Изомерия. Первичный, вторичный, третичный и четвертичный атомы углерода. Алкилы. Нахождение в природе.

Получения алканов: из нефти, галогенопроизводных по реакции Вюрца, восстановлением CO и CO₂, из непредельных углеводородов, из солей карбоновых кислот. Физические свойства. Закономерности изменения физических свойств в гомологическом ряду. Строение и химические свойства. Радикальный механизм превращения алканов. Реакции замещения (галогенирование, нитрование, сульфирование), каталитического окисления, отщепления (дегидрирование). Крекинг, пиролиз. Метан.

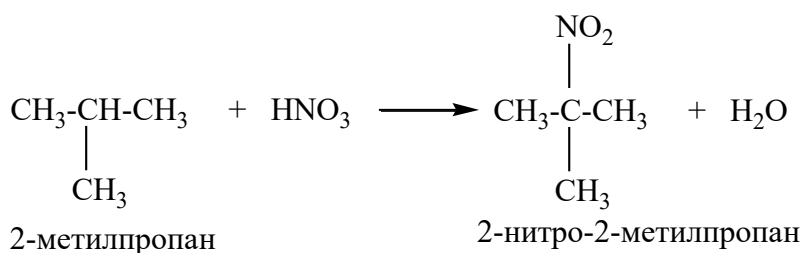
Методические рекомендации

Изучение отдельных классов органических соединений целесообразно начинать с углеводородов, так как остальные классы органических соединений рассматриваются как производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на функциональные группы.

Предельные углеводороды жирного ряда (с открытой цепью) рассматриваются первыми. Они образуют гомологический ряд, принцип построения которого необходимо уяснить, так как он характерен для всех других классов органической химии. Гомологический ряд предельных углеводородов характеризуется общей формулой C_nH_{2n+2}. Соседние члены гомологического ряда отличаются друг от друга группой -CH₂-, называемой гомологической разностью. Члены гомологического ряда имеют подобные химические и закономерно изменяющиеся физические свойства. Для предельных углеводородов характерна структурная изомерия. Для наименования предельных углеводородов используются систематические и рациональные названия.

Приступая к изучению химических свойств, необходимо, исходя из особенностей строения соединений данного гомологического ряда, прежде всего типов химических связей, уяснить, какие виды реакций характерны для данного класса соединений. В предельных углеводородах все атомы углерода связаны простой σ-связью, т. е. характеризуются насыщенностью. Алканы способны к реакциям замещения и отщепления водорода, а также к реакциям разложения, протекающим с разрывом углеродной цепи, и не способны к реакциям присоединения.

В реакциях замещения у парафинов наиболее легко подвергаются замене атомы водорода при третичном атоме углерода, например:



Продукты перегонки и химической переработки нефти (главным образом, крекинга) и природного газа находят наибольшее применение как топливо. Предельные углеводороды являются сырьем для получения непредельных соединений, галогенопроизводных, карбоновых кислот и т. д.

Литература: [1], с. 91–117; [6], с. 43–65; [7] с. 52–72; [8], с.145–164; [12], с. 6–9, 28

Вопросы для самоконтроля

1. Сформулируйте понятие гомологического ряда, гомологической разности. Какова общая формула ряда алканов? Напишите молекулярные формулы предельных углеводородов, содержащих восемь атомов углерода, напишите формулы и названия их изомеров.

2. В каком валентном состоянии находятся атомы углерода в этане? К каким типам связей (ионная или ковалентная; σ - или π -; полярная или неполярная) относятся связи между атомами С-С и С-Н в молекуле пропана?

3. Какой особенностью электронного строения простых углеродных связей алканов обусловлена возможность вращения частей молекулы вокруг этой связи? Является ли это вращение вполне свободным?

Тема 1.3. Алкены

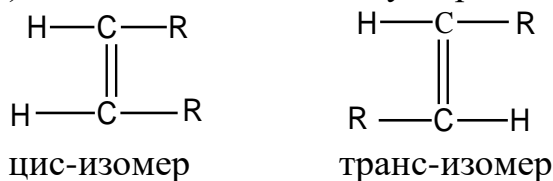
Вопросы темы

Определение. Общая формула. Гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура. Способы получения: крекингом, пиролизом и дегидрированием алканов, из галогенопроизводных, из спиртов. Физические свойства. Строение и химические свойства. Реакции электрофильного присоединения: галогенов, галогеноводородов, воды. Механизм и направление электрофильного присоединения (правило Марковникова). Реакции гидрирования, окисления (с разрывом и без разрыва углеродной цепи), полимеризация. Этилен.

Методические рекомендации

Рассматривая строение алкенов, следует обратить внимание на наличие в их молекулах двойной связи, представляющей сочетание различных по электронной конфигурации и прочности σ - и π -связей. Наличие двойной связи обуславливает появление у алкенов цис-транс- или геометрической изомерии, являющейся одним из видов пространственной изомерии. Цис-транс-изомерия

имеет место у этиленовых соединений, у которых каждый атом углерода при двойной связи соединен с двумя различными атомами или радикалами. Так, например, алкен $R-CH=CH-R$ может существовать в виде двух стереоизомеров, которые отличаются пространственным расположением атомов и радикалов (H и R), связанных с атомами углерода при двойной связи:

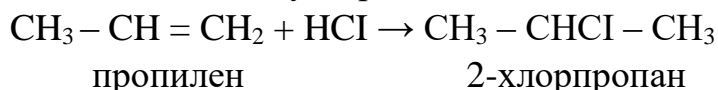


Цис- и транс-изомеры несколько различны по свойствам.

В отличие от алканов, алкены более реакционноспособны за счет меньшей прочности π -связи. Они вступают в химические реакции главным образом по двойной связи: реакции присоединения, окисления, полимеризации.

Реакции присоединения, в зависимости от условий, могут протекать по ионному или по радикальному механизмам. Например, присоединение HBr в отсутствие перекисей идет по ионному, в присутствии перекисей или кислорода – по радикальному механизму.

Направление присоединения молекул полярных веществ (HBr, H_2SO_4 , HClO и др.) к несимметричным алкенам определяется правилом Марковникова, согласно которому в случае несимметрично построенных алкенов водород предпочтительно присоединяется к наиболее гидрогенизированному из ненасыщенных атомов углерода.



Обратите внимание на реакции качественного определения двойных связей, а также на реакцию окисления. Интерес представляют реакции полимеризации этиленовых соединений, приводящие к получению высокомолекулярных соединений, находящих широкое применение в различных отраслях промышленности (полиэтилен, полипропилен).

Литература: [1], с. 118–135; [2], с. 22–31; [3], с. 22-31; [7], с. 72–91; [8], с. 164–179; [9], с.73–86; [12], с. 11, 28

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите структурные формулы непредельных углеводородов состава C_5H_{10} и назовите их по рациональной номенклатуре и современной систематической номенклатуре. Для каких изомеров возможна геометрическая изомерия? Напишите формулы цис-транс-изомеров.

2. Какие химические превращения лежат в основе качественных реакций на двойную связь?

3. Напишите реакции дегидрогенизации бутана, изопентана.

Тема 1.4. Алкины

Вопросы темы

Определение. Общая формула. Гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура. Способы получения: из галогенопроизводных, из карбида кальция, алкилированием ацетиленом, пиролизом углеводородов.

Физические свойства. Строение и химические свойства. Реакции присоединения, полимеризации, замещения (образование ацетиленидов). Ацетилен.

Методические рекомендации

Алкины характеризуются наличием тройной связи, состоящей из одной σ -связи и двух π -связей, следствием чего является их высокая химическая активность в реакциях присоединения и полимеризации. Однако в отличие от алкенов алкины склонны не только к реакциям электрофильного присоединения (Br_2 , HBr), но также и к реакциям нуклеофильного присоединения (HCN).

Другой особенностью алкинов является подвижность атома водорода при углероде с тройной связью, вследствие чего он способен замещаться на металлы, образуя ацетилениды.

Обратите внимание на технические методы получения ацетиленом и его промышленное применение.

В биоорганических соединениях тройная связь не встречается.

Литература: [1], с. 136–143; [2], с. 38–46; [6], с. 85–97; [8], с. 86–94; [9], с. 99–107.

Тема 1.5. Алкадиены

Вопросы темы

Понятие об алкадиенах. Углеводороды с сопряженными двойными связями: изопрен, дивинил. Реакции присоединения и полимеризации.

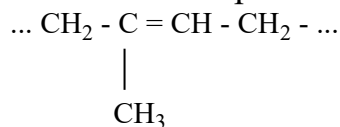
Методические рекомендации

При проработке этой темы обратите внимание на особенности электронного и пространственного строения диенов с сопряженными двойными связями. Вследствие дополнительного перекрывания электронных облаков соседних π -связей, сопряженные диены имеют двойную реакционную способность: они могут вступать в реакции присоединения и полимеризации как за счет одной двойной связи (1,2-), так и с одновременным участием двух

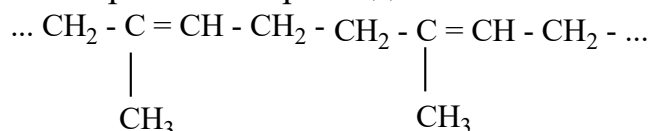
двойных связей (1,4-положение). Наибольшее практическое значение имеют полимеры дивинила и изопрена синтетические и натуральные каучуки.

Натуральный каучук имеет строго регулярное строение. Регулярность проявляется по трем признакам:

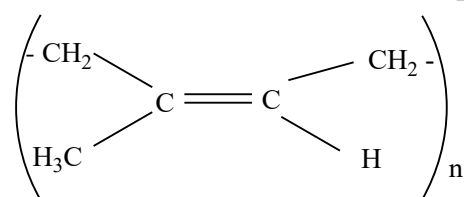
1. Звенья изопрена соединены только в положении 1,4:



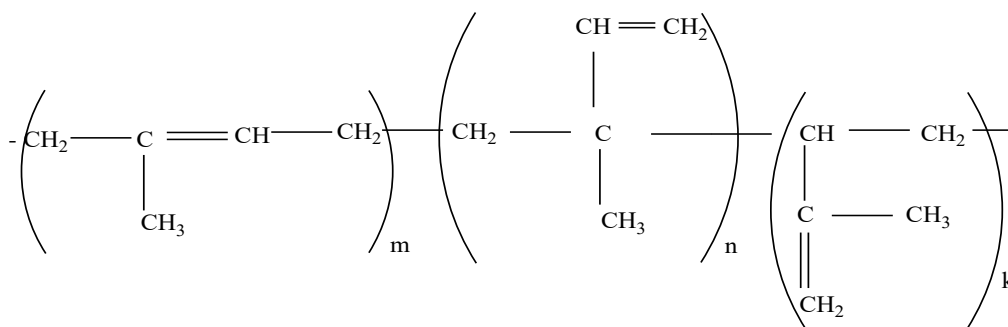
2. Направления присоединения только "голова к хвосту":



3. Все звенья является цис-формой изопрена:



Синтетический каучук, кроме нерегулярно соединенных в положение 1,4 цис- и транс-звеньев изопрена, содержит также звенья, соединенные в положения 1,2 и 3,4:



Литература: [1], с. 143–154; [2], с. 32–37; [6], с. 97–106; [9], с. 87–94

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите структурные формулы всех диеновых углеводородов состава C_5H_8 . Назовите их по систематической номенклатуре. К какому типу диенов относится каждый из них?

2. Изобразите атомно-орбитальную модель молекулы 1,3-бутадиена. Как отражаются особенности строения соединений с сопряженными двойными связями на длине простой и двойной углерод-углеродной связи, на химических свойствах соединений?

3. Назовите диеновые углеводороды, применяемые для получения синтетических каучуков.

Тема 1.6. Циклоалканы

Вопросы темы

Понятие о циклоалканах, об относительной прочности циклов и их конформациях. Гипотеза напряжения Байера. Химические свойства. Реакции галогенирования, каталитического дегидрирования, окисления. Циклогексан.

Методические рекомендации

Циклоалканы относятся к алициклическим соединениям, которые являются переходными между соединениями жирного и ароматического рядов. Также как арены они имеют замкнутую цепь атомов углерода – цикл; по свойствам же алициклические соединения сходны с соединениями жирного ряда.

Химические свойства циклопарафинов зависят от величины цикла. Трех- и четырехзвенные циклы являются малоустойчивыми, под влиянием химических реагентов они легко вступают в реакции присоединения, образуя соединения жирного ряда. Для циклопарафинов, содержащих пятизвенные и более широкие циклы, характерны реакции замещения с сохранением цикла. Различие в поведении трех-, четырех- и пятичленных циклических соединений, имеющих плоское или почти плоское строение циклов, можно объяснить при помощи гипотезы Байера.

Для циклов, содержащих шесть и более атомов углерода, характерно неплоское строение и отсутствие байеровского напряжения. Так, например, циклогексан существует в двух пространственных формах-конформациях: «ванны» и «кресла», переходящих друг в друга за счет изгиба связей С-С. В обычных условиях циклогексан существует в основном в виде энергетически более выгодной формы «кресла».

Литература: [1], с. 349–359; [5], с. 14–40; [6], с. 14–40; [6], с. 106–118; [7], с. 294–309; [12], с. 10, 30

Вопросы для самоконтроля

1. Приведите структурные формулы всех изомерных алициклических углеводородов состава C_5H_{10} . Назовите их.
2. Сравните химические свойства пропилена и циклопропана. Объясните их сходство и различие.
3. В каких условиях и как реагируют циклопропан и циклопентан с бромом? Напишите схемы реакций, объясните различия.

Тема 1.7. Арены

Вопросы темы

Определение. Общая формула. Классификация. Одноядерные арены. Изомерия. Номенклатура. Получение из нефти, по реакции Фриделя-Крафтса и Фиттига. Физические свойства. Строение и химические свойства. Реакции электрофильного замещения: нитрование, сульфирование, галогенирование, алкилирование, ацилирование. Заместители первого и второго рода.

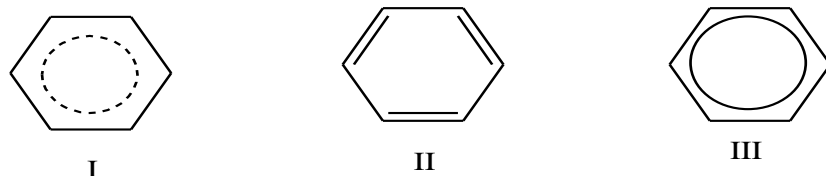
Влияние заместителей на направленность и скорость реакций замещения. Реакции присоединения: галогенов, водорода. Реакции окисления. Бензол. Толуол. Ксилолы. Стирол.

Понятие о полициклических аренах с конденсированными и изолированными циклами. Дифенил и трифенилметан, нафталин, фенантрен, антрацен. Понятие о канцерогенных веществах.

Методические рекомендации

В молекулах ароматических соединений содержится особая циклическая группировка из шести атомов углерода, называемая бензольным ядром. Бензол и другие соединения, имеющие бензольную группировку, в результате образования замкнутой сопряженной системы, состоящей из шести р-электронов, с трудом вступают в реакции присоединения, устойчивы к окислению и склонны к реакциям замещения.

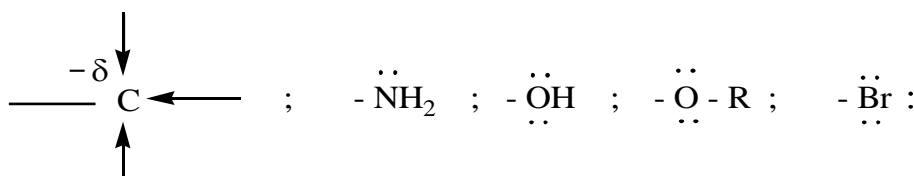
Особый вид связей в бензоле находит свое выражение в структурных формулах I, II и объясняет его ароматический характер.



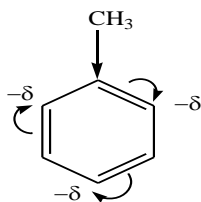
Пользуясь формулой Кекуле (II) как рабочей формулой, всегда следует помнить о действительном строении бензола.

При изучении данной темы следует обратить внимание на правила замещения в бензольном ядре. Наличие в нем того или другого заместителя нарушает равномерность распределения электронной плотности. Влияние заместителей передается за счет индукционного эффекта и эффекта сопряжения. Это может произойти двояко, в зависимости от природы заместителя.

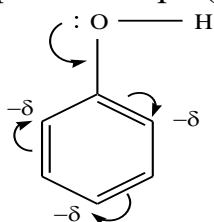
Для заместителя первого ряда характерно наличие избытка электронной плотности на «ключевом» атоме (атоме, непосредственно связанном с ядром).



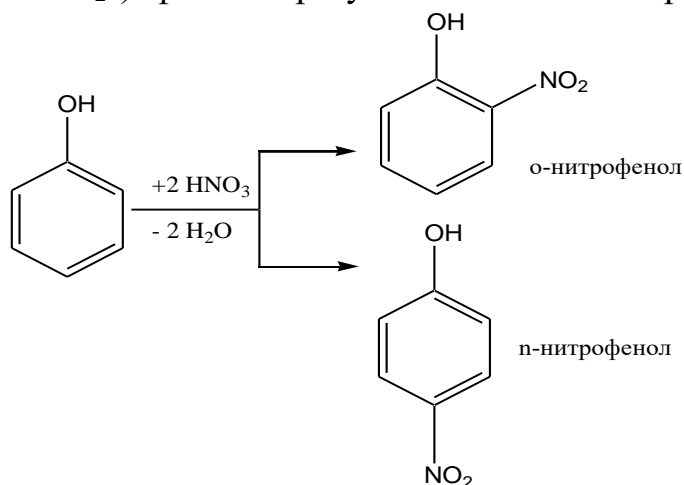
Поэтому он во время протекания реакции увеличивает общую электронную плотность ядра (особенно в орто- и пара-положениях). Например, в толуоле характер распределения электронной плотности обусловлен положительным индукционным эффектом (+I) метильной группы:



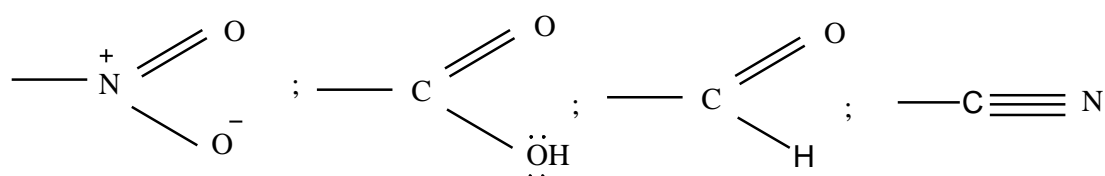
Если заместитель первого рода имеет неподеленную пару электронов у ключевого атома, то характер распределения электронной плотности определяется эффектом сопряжения неподеленных электронов заместителя с p-электронами ядра (+M эффект). Например:



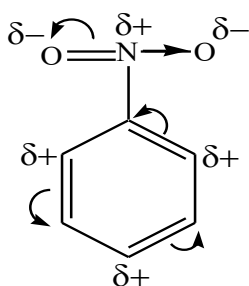
В реакциях электрофильного замещения образуются смеси орто- и пара-изомеров. Например, при реакции нитрования (атакующий агент нитроний-катион- NO_2^+) фенол образует смесь о- и п-нитрофенолов



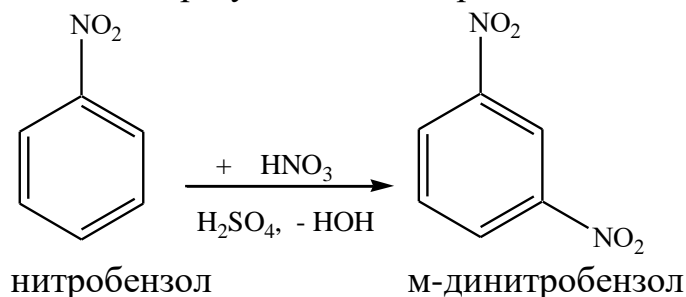
Для заместителей второго рода характерен недостаток электронной плотности на «ключевом» атоме:



Поэтому общая электронная плотность ядра уменьшается. Наличие заместителей второго рода затрудняет реакции электрофильного замещения. Однако в мета-положениях электронная плотность имеет несколько большую величину, чем в орто- и пара-положениях. Например:



Этим обусловлено мета-ориентирующее действие заместителей второго рода в реакциях электрофильного замещения. Например, при нитровании нитробензола образуется м-динитробензол:



Литература: [1], с. 360–376; [2], с. 47–60, 411–442; [5], с. 47–108; [6], с. 118–141; [7], с. 314–333; [12], с. 14–16, 31

Вопросы для самоконтроля

1. Какие свойства бензола и его производных обозначаются термином «ароматичность»?
2. Напишите структурные формулы ароматических углеводородов состава C₆H₁₀, назовите их.
3. Какие продукты мононитрования получаются при нитровании следующих веществ: толуола, этилбензола, бензойной кислоты? Какие из перечисленных соединений нитруются легче?

Тема 1.8. Гидроксисоединения и их производные

Вопросы темы

Определение. Классификация по атомности и строению углеводородного радикала. Изомерия. Номенклатура.

Одноатомные спирты. Строение. Способы получения: гидролизом галогеналкилов, гидратацией алкенов, восстановлением карбонильных соединений, действием металлоорганических соединений на альдегиды и кетоны. Физические свойства. Водородная связь и ее влияние на температуру кипения спиртов.

Химические свойства спиртов. Реакции с разрывом С–О и О–Н связей. Реакции со щелочными металлами, галогеноводородными кислотами, галогенидами фосфора и тионилхлоридом. Получение простых и сложных

эфиров. Реакции дегидратации, окисления и дегидрирования. Метилловый и этиловый спирты.

Понятие о непредельных спиртах. Причины неустойчивости винилового спирта. Многоатомные спирты (полиолы). Глицерол. Получение из жиров, пропилен. Физические свойства. Особенности химических свойств. Реакции комплексообразования, окисления, внутримолекулярной дегидратации. Глицерин. Этиленгликоль.

Понятие о спиртах высшей атомности. Инозит.

Понятие об ароматических спиртах. Бензиловый спирт.

Фенолы, и нафтолы. Строение. Получение фенолов: из сульфокислот, из кумола, выделение из каменноугольной смолы. Физические свойства. Химические свойства. Качественные реакции с хлорным железом (III).

Фенол. Пирокатехин, резорцин, гидрохинон. Пирогаллол, α - и β - нафтолы.

Простые эфиры. Строение. Изомерия. Номенклатура. Особенности физических свойств. Особенности химических свойств. Диэтиловый эфир.

Понятие об органических окисях, перекисях и гидроперекисях, тиолах и сульфидах.

Методические рекомендации

Гидроксилсодержащие производные углеводородов относятся к классам спиртов или фенолов в зависимости от характера углеводородного радикала. Если один или несколько атомов водорода в молекуле углеводорода жирного ряда замещены на гидроксил, то такие соединения являются спиртами жирного ряда.

Разберитесь в номенклатуре спиртов и их классификации по количеству ОН-групп и по характеру радикала. Наличие ОН-групп определяет особенности свойств спиртов. Так, растворимость спиртов в воде и их повышенные температуры кипения по сравнению с другими классами органических соединений объясняется тем, что они ассоциируют за счет способности образовывать водородные связи.

Химические реакции спиртов могут происходить с разрывом связей С-ОН или О-Н. Особую группу составляют реакции окисления, в которых реакционная способность и конечные продукты различны у первичных, вторичных и третичных спиртов.

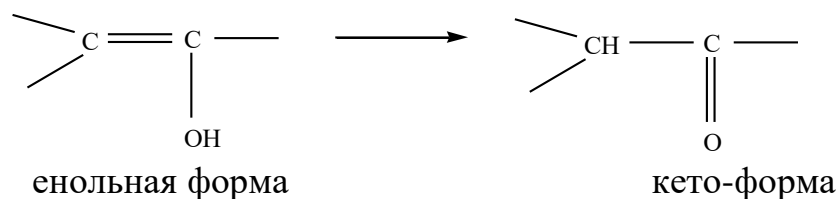
Обратите внимание на реакции образования простых и сложных эфиров, играющих важную роль в построении веществ, входящих в состав живых организмов: углеводов, липидов и др.

Многоатомные спирты, в частности, гликоли, глицерины по свойствам подобны одноатомным спиртам, однако способны образовывать неполные и полные производные в зависимости от количества ОН-групп, вступивших в реакцию. Их характерной особенностью являются также более кислые свойства,

они способны растворять оксиды тяжелых металлов, что связано с их способностью к комплексообразованию. Многоатомные спирты, также как и одноатомные, нейтральны на лакмус, а алкоголяты активных металлов неустойчивы в присутствии воды.

Обратите внимание на особенности физических свойств многоатомных спиртов.

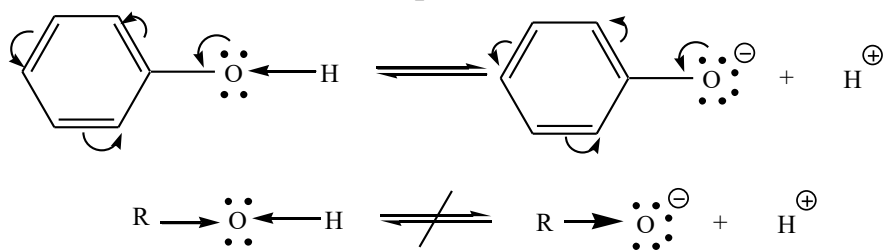
Свойства непредельных спиртов определяются взаимным расположением двойной связи и гидроксила. Если OH-группа находится у углерода, имеющего двойную связь, то происходит переход в энергетически более выгодную группировку – правило Эльтекова.



Запомните приведенную схему, так как в некоторых случаях обе формы являются устойчивыми. При этом устанавливается динамическое равновесие, кето-енольная таутомерия, играющая важную роль в химии природных органических соединений углеводов, нуклеиновых кислот, белков. В случае непредельных спиртов енольная группировка неустойчива и виниловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$ не существует, хотя известны и находят широкое применение в промышленности пластмасс его простые и сложные эфиры.

В зависимости от положения гидроксильной группы по отношению к бензольному кольцу различают: 1) фенолы $\text{Ar}-\text{OH}$, имеющие гидроксил, связанный непосредственно с одним из атомов углерода бензола; 2) ароматические спирты $\text{Ar}-\text{R}-\text{OH}$, содержащие гидроксил в боковой цепи.

Фенолы, в отличие от спиртов, обладают кислотными свойствами.

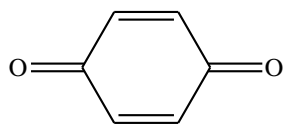


Способность фенолов к отрыву протона обусловлена поляризацией связи $\text{O}-\text{H}$, которая усиливается сопряжением электронов кислорода с ароматическим секстетом. Это же сопряжение снижает плотность отрицательного заряда на атоме кислорода аниона фенолята, чем и объясняется его устойчивость.

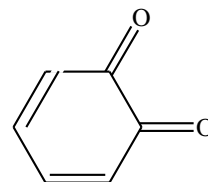
По сравнению с органическими кислотами (уксусной и др.) и неорганическими кислотами (HCl и др.) фенолы являются слабыми кислотами.

Химические свойства ароматических спиртов аналогичны свойствам спиртов жирного ряда.

Особенностью двухатомных фенолов, содержащих гидроксильные группы в орто- и пара-положениях, является способностью легко окисляться с образованием хинонов.



п-бензохинон



о-бензохинон

Хиноидная группа является одной из структурных единиц, придающих окраску веществам, в том числе и многим природным соединениям.

Простые эфиры имеют общую формулу $R_1 - O - R_2$, их можно рассматривать как производные воды, у которой атомы водорода замещены на радикалы, или спирты, у которых атом водорода замещен на радикал.

Наличие двух углеводородных радикалов, небольшой дипольный момент молекулы и отсутствие гидроксильного водорода обуславливают как физические (плохая растворимость в воде, низкие температуры кипения), так и химические свойства простых эфиров, которые характеризуются инертностью. Практически они разлагаются только галогенопроизводными кислотами и при нагревании с металлическим натрием под давлением.

Наличие свободных электронных пар кислорода объясняет основные свойства эфиров – образование оксониевых соединений с кислотами.

Литература: [1], с.171–190; [2], с. 68–82; [4], с. 48–87, 114–147; [6], с. 160–183; [7], с. 129–150; [12], с. 32

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите структурные формулы спиртов состава C_4H_9OH . Приведите их названия по радикалу, по рациональной и современной международной номенклатуре. Какие из них являются первичными, вторичными, третичными? Напишите уравнения реакций их окисления.

2. Напишите для бутанола-2 уравнения реакций дегидрирования, внутри- и межмолекулярной дегидратации, этерификации уксусной кислотой.

3. Напишите реакции взаимодействия глицерина с избытком металлического натрия, избытком бутанола, с гидроксидом меди (II).

4. Напишите уравнения реакций взаимодействия фенола со следующими веществами: едким натром, уксусным ангидридом, бромной водой, азотной кислотой.

Тема 1.9. Оксосоединения (альдегиды и кетоны)

Вопросы темы

Определение. Классификация. Номенклатура. Изомерия. Получение: из спиртов, дигалогенопроизводных, алкинов, оксосинтезом из алкенов. Получение ароматических карбонильных соединений по реакциям Фриделя-Крафтса и Гаттермана-Коха.

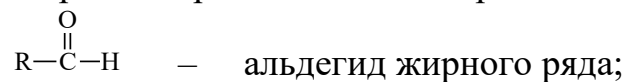
Физические свойства. Строение и химические свойства. Реакции нуклеофильного присоединения: синильной кислоты, спиртов, гидросульфита натрия, аммиака, водорода. Образование ацеталей и полуацеталей. Реакции замещения карбонильного кислорода: галогенидами фосфора, гидразином и его производными. Реакции окисления. Реакции конденсации и полимеризации. Отличие свойств альдегидов от свойств кетонов. Муравьиный альдегид. Уксусный альдегид. Ацетон.

Понятие о непредельных альдегидах и кетонах. Акролеин.

Особенности свойств ароматических оксосоединений. Реакция Канниццаро, бензоиновая конденсация. Общее представление о хинонах. Бензальдегид. Ацетофенон. Бензофенон.

Методические рекомендации

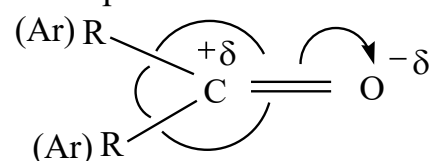
Соединения, содержащие карбонильную группу $-C=O$, делятся на альдегиды и кетоны. У альдегидов карбонильная группа соединена с углеводородным радикалом и водородом:



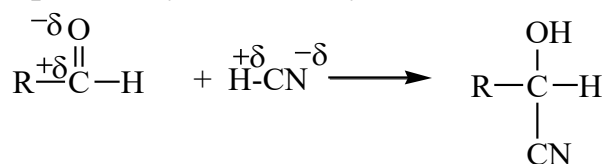
У кетонов карбонильная группа соединена с двумя радикалами:



Разберитесь в номенклатуре карбонильных соединений. При рассмотрении свойств карбонильных соединений следует исходить из того, что они принадлежат к числу наиболее реакционно-способных органических соединений вследствие поляризации связи углерод-кислород и ее доступности из-за плоского строения:

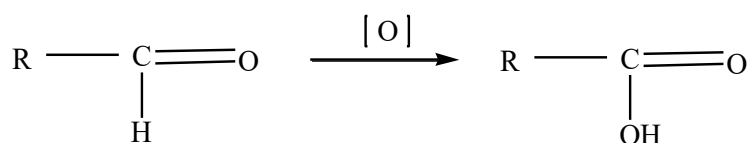


Они вступают в реакции присоединения к карбонильной группе по нуклеофильному механизму:



Кислород карбонильной группы способен замещаться при взаимодействии с галогенидами фосфора, аммиаком, гидросиламином, производными гидразина и т. д.

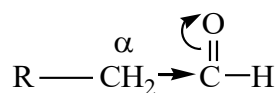
Обратите внимание на большую реакционную способность альдегидов по сравнению с кетонами. Во-первых, они легче вступают в реакции присоединения, например, образуют гидраты в водных растворах. Во-вторых, за счет водорода альдегидной группы альдегиды легко окисляются:



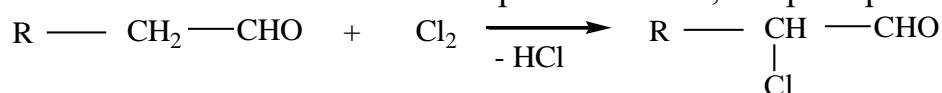
На этой реакции основано качественное определение альдегидов.

Образование полуацеталей, окисление и другие реакции карбонильных соединений составляют основу химии одного из важнейших классов природных органических соединений – углеводов.

Обратите внимание на реакции альдегидов и кетонов, связанные с большой подвижностью атомов водорода в α -положении к карбонилу вследствие поляризации $\text{C}=\text{O}$ -связи



и связанного с этим легкого отрыва иона H^+ , например:



Литература: [1], с. 198–221; [2], с. 90–104; [3], с. 127–158; [5], с.157–167; [6], с. 192–208; [7], с. 162–184; [8], с. 330–354

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите структурные формулы всех альдегидов и кетонов состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$. Назовите их.
2. Напишите уравнения реакций получения пропионового альдегида и ацетона из соответствующих спиртов, дигалогенопроизводных, кальциевых солей карбоновых кислот.
3. По реакции Фриделя-Крафтса получите ацетофенон, для него напишите реакции с фенилгидразином, бисульфитом натрия, с аммиачным раствором нитрата серебра.

Тема 1.10. Карбоновые кислоты и их производные

Вопросы темы

Определение. Классификация по основности и строению углеводородного радикала. Изомерия. Номенклатура.

Одноосновные карбоновые кислоты. Получение окислением первичных спиртов и альдегидов, из галогенопроизводных через нитрилы, оксосинтезом, окислением алкилариллов. Физические свойства. Строение и химические свойства. Кислотность. Образование солей, сложных эфиров, ангидридов, галогенангидридов, амидов, нитрилов. Муравьиная, уксусная, масляная, миристиновая, пальмитиновая, стеариновая, арахидоновая, бензойная, фенилуксусная. Мыла.

Особенности химических свойств непредельных одноосновных кислот. Акриловая, олеиновая, линолевая, линоленовая, арахидоновая, клупанодоновая, эйкозапентаеновая, докозагексаеновая кислоты.

Особенности химических свойств двухосновных кислот.

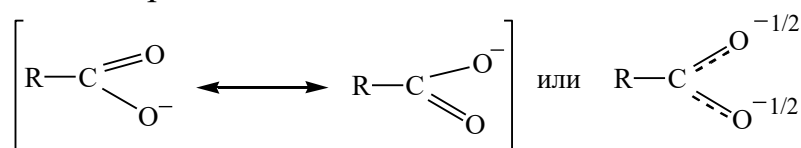
Щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая и адипиновая кислоты. Понятие о непредельных дикарбоновых кислотах: фумаровая и малеиновая кислоты, особенности их свойств.

Ароматические (фталевые) кислоты. Строение. Поликонденсация. Синтетическое волокно (лавсан).

Методические рекомендации

Уясните классификацию карбоновых кислот в зависимости от природы углеводородного радикала и количества карбоксильных групп.

При изучении данного раздела прежде всего разберитесь в строении карбоксильной группы и способности содержащих ее соединений к диссоциации $R-COOH + H_2O \rightleftharpoons R-COO^- + H_3O^+$, которая обусловлена устойчивостью аниона вследствие распределения отрицательного заряда равномерно между двумя атомами кислорода



Кислотные свойства карбоновых кислот сильнее, чем у фенолов, однако значительно слабее, чем у важнейших неорганических кислот HCl , H_2SO_4 и т. д.

Наличием карбоксильных групп и их производных обусловлены структура и свойства таких важнейших в биологическом отношении соединений как белки, липиды и др.

Изучая химические свойства карбоновых кислот, чрезвычайно важно усвоить способы образования и строение их различных производных: сложных эфиров, галогенангидридов, ангидридов, амидов, нитрилов. Важным свойством

перечисленных соединений является их способность к гидролизу в различных условиях с образованием соответствующей кислоты.

Для химии природных органических соединений белков, липидов, углеводов и т. д. важна способность карбоксильных групп образовывать сложноэфирные $-CO-O$; амидные (при соединении природных α -аминокислот – пептидные) $-CO-NH-$; ангидридные $-CO-O-PO_3H_2$; ионные (солевые) $-COO^-$ $^+NH_3$ -связи.

Изучите влияние строения углеводородного радикала на химические свойства кислот. У предельных кислот вследствие влияния карбоксильной группы, как и у карбонильных соединений, легко замещается водород у атома углерода в α -положении к функциональной группе. Электроноакцепторные группы (двойная связь, ароматическое кольцо и т. д.) усиливают кислотные свойства.

Ненасыщенные кислоты способны к реакциям присоединения и полимеризации за счет двойной связи; ароматические – к реакциям замещения водорода в бензольном кольце. Ненасыщенные кислоты – кротоновая, фумаровая, олеиновая – существуют в виде цис-транс-изомеров.

Обратите внимание на поведение дикарбоновых кислот при нагревании в зависимости от взаимного расположения карбоксильных групп. Одни из них – янтарная, глутаровая, малеиновая, фталевая образуют ангидриды, другие чаще всего декарбоксилируются. Для образования ангидрида карбоксильные группы должны находиться вблизи друг от друга, а валентные углы в циклическом ангидриде быть близки по величине к нормальным валентным углам (см. гипотезу Байера).

Литература: [1], с. 222–242; [2], с.105–122; [4], с.163–238; [6], с. 210–254; [7], с. 190–217; [10], с. 170–199

Вопросы для самопроверки

1. Напишите уравнения реакций получения пропионовой кислоты окислением олефина, спирта, карбонильного соединения; гидролизом сложного эфира.

2. Какие соединения образуются при взаимодействии уксусной кислоты со следующими реагентами: NH_3 (при комнатной температуре и при нагревании); PCl_5 ; метанолом (в присутствии концентрированной H_2SO_4); хлором?

3. Напишите уравнения реакций полимеризации и взаимодействия с HBr для акриловой кислоты.

4. Какие из предельных и непредельных кислот входят в состав жиров?

Тема 1.11. Гидроксикислоты. Понятие об оксокислотах

Вопросы темы

Определение. Классификация. Изомерия. Номенклатура. Получение из галогензамещенных кислот, из карбонильных соединений через гидроксинитрилы, окислением гликолей. Физические свойства. Строение и химические свойства.

Реакции по гидроксильной группе, по карбоксильной группе, реакции с участием обеих функциональных групп (комплексообразование, реакции нагревания α , β и γ -гидроксикислот).

Оптическая активность гидроксикислот. Асимметрический атом углерода. Оптические антиподы (энантиомеры), рацематы. Стереоизомерия веществ с несколькими асимметрическими атомами углерода.

Диастереоизомеры. Молочная, яблочная, винная и лимонная, кислоты.

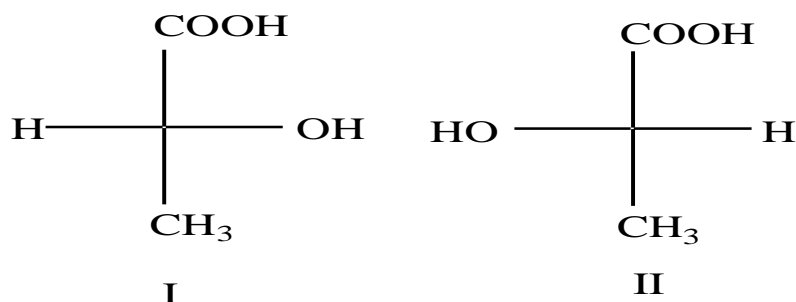
Понятие об ароматических гидроксикислотах. Салициловая кислота.

Понятие об оксокислотах. Пировиноградная, щавелевоуксусная, α -кетоглутаровая и ацетоуксусная кислоты. Кето-енольная таутомерия ацетоуксусного эфира.

Методические рекомендации

При изучении свойств оксикислот следует исходить из того, что соединения со смешанными функциями обладают свойствами, присущими каждой функциональной группе в отдельности, в данном случае – свойствами спиртов и карбоновых кислот. Кроме того, они имеют свойства, обусловленные взаимным влиянием групп. Обратите внимание на способность гидроксикислот отщеплять при нагревании воду с образованием совершенно различных соединений, в зависимости от взаимного расположения карбоксильной и гидроксильной групп (α -, β -, γ - и другие оксикислоты).

Прежде чем ознакомиться с особенностями отдельных представителей гидроксикислот, следует изучить вопросы, связанные с оптической, или зеркальной, изомерией. Существование оптических изомеров связано с наличием в молекуле асимметрического атома углерода, т. е. атома углерода, связанного с четырьмя различными атомами или группами атомов. В этом случае через него нельзя провести плоскость симметрии. Если в молекуле только один асимметрический атом, то возможны два различных пространственных расположения групп при этом атоме, что можно изобразить проекционными формулами:

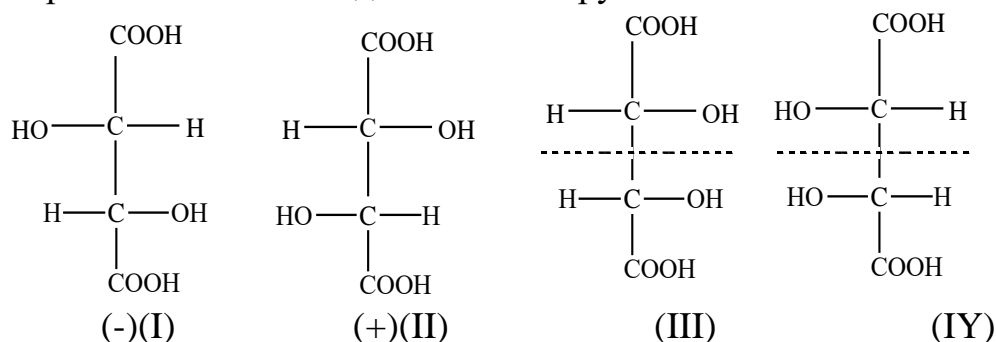


Эти соединения не совместимы в пространстве, относятся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение и называются зеркальными изомерами, а также оптическими антиподами или энантиомерами. Зеркальные изомеры имеют одинаковые физические и химические свойства, отличаясь друг от друга направлением вращения плоскости поляризации света. Обычно зеркальным изомерам присваивают одинаковые названия, обозначая их символами L и D в зависимости от расположения каких-то определенных для данного класса групп атомов.

Уясните, какому пространственному расположению атомов в молекуле соответствуют изображенные проекционные формулы D- и L-молочных кислот, какие группы расположены ближе, дальше; как расположена углеродная цепь (величина валентного угла $109^\circ 28'$).

Если в молекуле несколько асимметрических атомов, то число оптических изомеров увеличивается. Обычно при нескольких (n) асимметрических атомах имеется 2^n - оптических изомера, являющихся попарно зеркальными изомерами.

Разберитесь в особом случае оптической изомерии, когда имеются асимметрические атомы с одинаковыми группами:

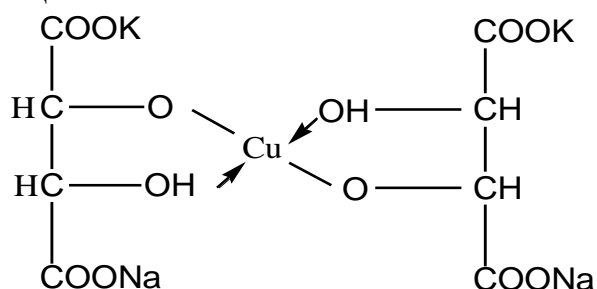


Винные кислоты (-)(I) и (+)(II) являются оптическими антиподами (энантиомерами), а (III)(мезовинная) – их диастереомер. Так как мезовинная кислота (III) имеет элемент симметрии, а именно – плоскость симметрии (обозначенную пунктирной линией), она оптически не деятельна. Это объясняется тем, что обе симметричные части молекулы вращают плоскость поляризации света в разные стороны, но на один и тот же угол, в результате суммарный эффект равен нулю. Если мы напишем формально оптический антипод (IV) для мезовинной кислоты (III), то после проведения с ним разрешенной для проекционных формул Фишера операции – поворота на 180° без вынесения из плоскости чертежа – получим ту же самую мезовинную

кислоту (III). Таким образом, здесь мы сталкиваемся со случаем, когда дополнительный элемент симметрии уменьшает теоретически возможное число оптических изомеров: вместо четырех (по формуле 2^n) до трех.

Оптическая изомерия – свойство, присущее не только классу гидроксикислот. Соединения любого класса органических веществ и многие неорганические соединения могут иметь центры асимметрии и, следовательно, существовать в виде оптических изомеров.

Обратите внимание на строение «реактива Фелинга», являющегося комплексным алкоголятом меди натриево-калиевой соли винной кислоты, относящимся к «хелатным» комплексам:



Рассматривая гидроксикислоты, обратите внимание на молочную, яблочную, лимонную кислоты. Эти соединения являются важнейшими промежуточными продуктами обмена веществ в живых организмах.

Оксокислоты (альдегидо- и кетонкислоты являются соединениями со смешанными функциями, содержащими функциональные группы различного вида. Примерами таких кислот являются пировиноградная, α -кетоглутаровая, щавелевоуксусная. Эти соединения – важнейшие промежуточные продукты обмена веществ в живых организмах. На примере ацетоуксусного эфира ознакомьтесь с явлением таутомерии, часто встречающимся в химии природных соединений.

Литература: [1], с. 262–274; [4], с. 281–288; [8], с. 410–441; [11], с. 558–582

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите уравнения реакций взаимодействия молочной кислот с уксусной кислотой, NaOH, избытком PCl_5 , избытком метанола.
2. Что понимают под оптической активностью органических соединений?
3. На примере винной кислоты поясните, что означают понятия: оптические изомеры, зеркальные изомеры, диастереомеры, рацемат, мезоформа.

Тема 1.12. Амины

Вопросы темы

Определение. Классификация. Номенклатура. Изомерия. Получение из галогенопроизводных, амидов, нитросоединений. Значение реакции Н. И. Зинина для развития промышленности органического синтеза. Физические свойства. Строение и химические свойства.

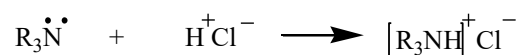
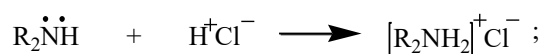
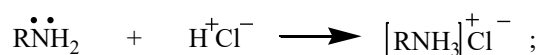
Основность аминов. Образование солей. Реакции алкилирования, ацилирования, с азотистой кислотой. Анилин. Гексаметилендиамин.

Азотсодержащие производные угольной кислоты. Полный амид угольной кислоты – мочевины. Биурет. Понятие о диазо- и азосоединениях.

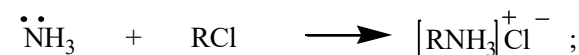
Методические рекомендации

При изучении данной темы особое внимание следует уделить свойствам аминов, поскольку аминогруппа $-\text{NH}_2$ и ее производные в значительной степени определяют свойства таких важнейших в биологическом отношении соединений, как белки. Амины можно рассматривать как производные аммиака, в котором один, два или три атома водорода замещены органическими радикалами.

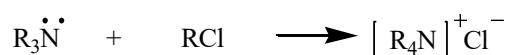
Амины, подобно аммиаку, обладают основными свойствами, что обусловлено наличием неподеленной пары электронов атома азота, способной взаимодействовать с водородным ионом кислоты, образуя положительно заряженный ион замещенного аммония. Отрицательно заряженный кислотный остаток связывается с последним ионной связью:



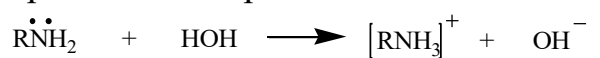
Аммиак и амины образуют соли также с галогенопроизводными кислотами, например:



Третичные амины в этом случае образуют соли четвертичных аммониевых оснований:

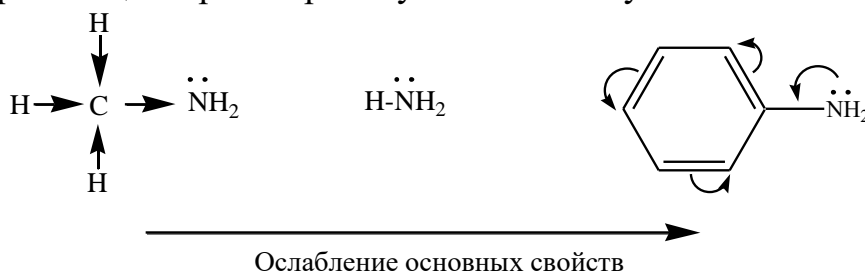


В водных растворах амины, взаимодействуя с протоном воды, образуют ионизированные гидроокиси и создают щелочную среду:

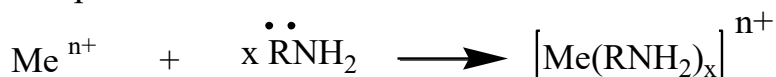


Амины жирного ряда являются более сильными, а ароматические амины – более слабыми основаниями, чем аммиак. Это объясняется влиянием радикала на величину электронной плотности на атоме азота:

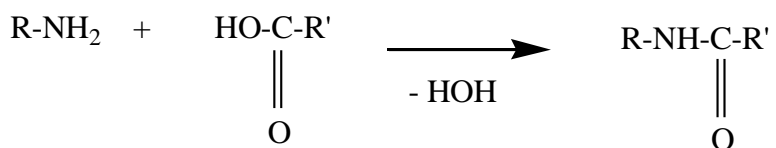
электронодонорные алкилы усиливают способность азота присоединять протон, электроноакцепторные арилы уменьшают эту способность.



Неподеленная электронная пара атома азота определяет способность аминов образовывать комплексы с ионами металлов:



Изучая химические свойства аминов, обратите особое внимание на реакции ацилирования. Амины при взаимодействии с ангидридами, галогенангидридами и в определенных условиях, например, при образовании белков в живом организме с карбоновыми кислотами, образуют замещенные амиды кислот:



Амидная связь -NH-CO- имеет большое значение в химии природных органических соединений.

Амины различного строения по-разному взаимодействуют с азотистой кислотой. Первичные ароматические амины образуют диазосоединения, широко используемые при синтезе различных органических соединений, в частности, красителей. По современным представлениям окраска веществ обусловлена наличием сопряженной системы электронов. Смещение электронной плотности в такой системе способствует углублению окраски.

Обратите внимание на способность диаминов вступать в реакцию поликонденсации с дикарбоновыми кислотами, образуя технически ценные полимеры – полиамиды.

Необходимо изучить азотсодержащее производное угольной кислоты – мочевины и ее производное – биурет.

Литература: [1], с. 255–262, 426–454; [5]. с. 188–205; [6], с. 277–293; [7], с. 226–232; [11], с. 314–330

Вопросы для самоконтроля

1. Что получится при нитровании изобутана по реакции Коновалова? Разберите механизм этой реакции.

2. Что такое биурет? Напишите уравнения реакций его образования и гидролиза.

3. Напишите структурные формулы всех аминов состава C_4H_9N . Назовите их. Какие из них являются первичными, вторичными, третичными?

1.13. Аминокислоты

Вопросы темы

Определение. Классификация. Номенклатура. Изомерия (структурная и пространственная). Получение из галогензамещенных кислот, циангидринов, альдегидов, гидролизом белков. Строение и физико-химические свойства. Амфотерность, понятие о биполярном ионе, изоэлектрическая точка. Реакции по карбоксильной группе: образование солей, сложных эфиров, декарбоксилирование. Реакции по аминогруппе: с азотистой кислотой, с формальдегидом, N-алкилирование, N-ацилирование, дезаминирование.

Реакции с участием карбоксильной и аминогрупп: комплексообразование, реакции при нагревании α -, β -, γ -аминокислот.

Реакции природных α -аминокислот: образование пептидов, реакция с нингидрином, реакции с участием радикалов (цветные реакции, образование связей в структуре белка).

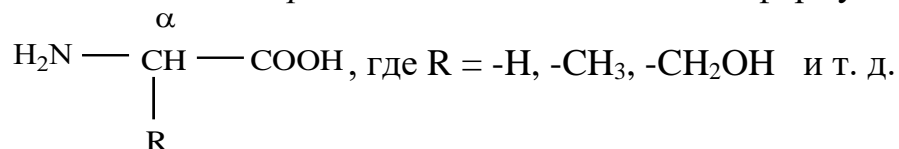
Методические рекомендации

Прежде всего разберитесь в классификации аминокислот в зависимости от количества амино- и карбоксильных групп и их взаимного расположения, а также от природы углеводородного радикала. При этом особое внимание обратите на α -аминокислоты, от которых зависит структура и свойства белков – важнейших биологических соединений.

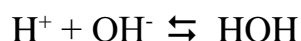
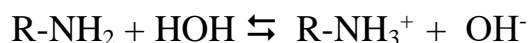
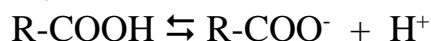
Изучая химические свойства аминокислот, обратите внимание на то, что они проявляют все свойства как аминов (образуют соли с кислотами, N-алкильные производные, N-ацильные производные, Шиффовы основания), так и карбоновых кислот (образуют соли со щелочами, сложные эфиры, галогенангидриды, ангидриды, амиды), а также вступают в реакции с одновременным участием обеих функциональных групп карбоксильной - COOH и аминогруппы - NH₂.

Для последующего изучения свойств природных органических соединений важно разобраться в кислотно-основных свойствах (амфотерности) аминокислот. Знание кислотно-основных свойств аминокислот имеет важное значение для понимания свойств белков. Более того, на этих свойствах аминокислот основаны все методы их разделения, идентификации и количественного анализа.

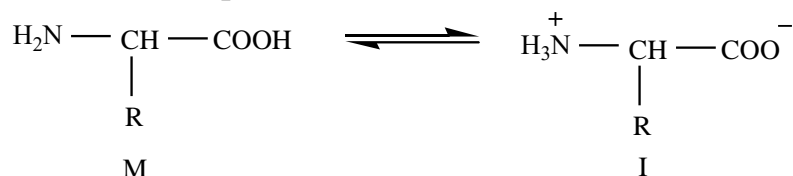
Моноаминомонокарбоновые кислоты отвечают формуле:



При одновременном присутствии в водном растворе карбоновых кислот ($K_a \approx 10^{-5}$) и аминов жирного ряда ($K_b \approx 10^{-4}$) процессы их диссоциации взаимно усиливаются вследствие образования малодиссоциированного соединения воды ($K=10^{-14}$):

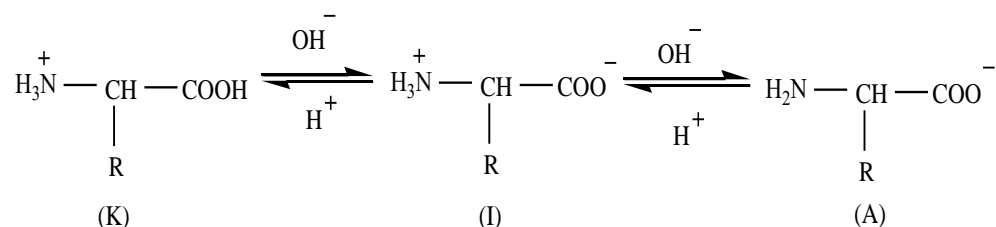


Суммарно: $\text{R-COOH} + \text{R-NH}_2 \rightleftharpoons \text{R-COO}^- + \text{R-NH}_3^+$, где равновесие сильно смещено вправо.

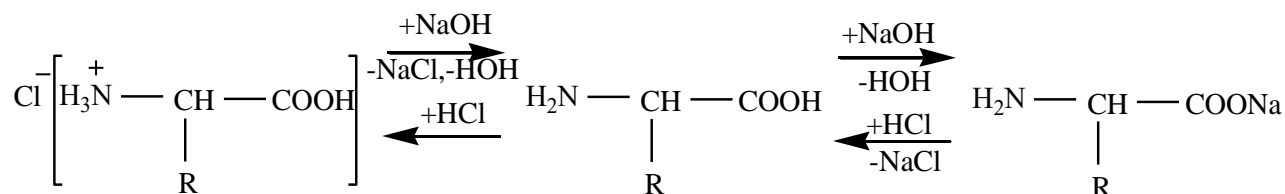


Количество ионной формы аминокислоты (I) в сотни и тысячи раз больше, чем молекулярной (M).

В водном растворе биполярный ион находится в состоянии равновесия с двумя другими ионными формами:

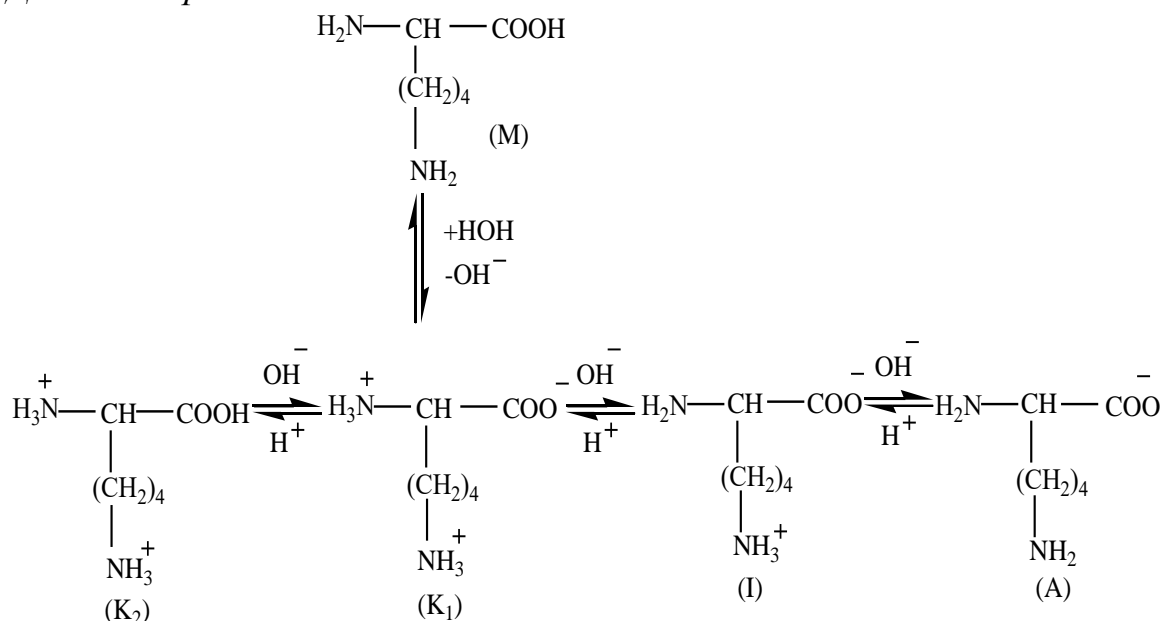


В сильноокислой среде аминокислота существует преимущественно в виде катиона (диссоциация карбоксильной группы подавлена); в сильнощелочной среде – в виде аниона (подавлена диссоциация аминогруппы). В молекулярном виде это равновесие можно записать так:

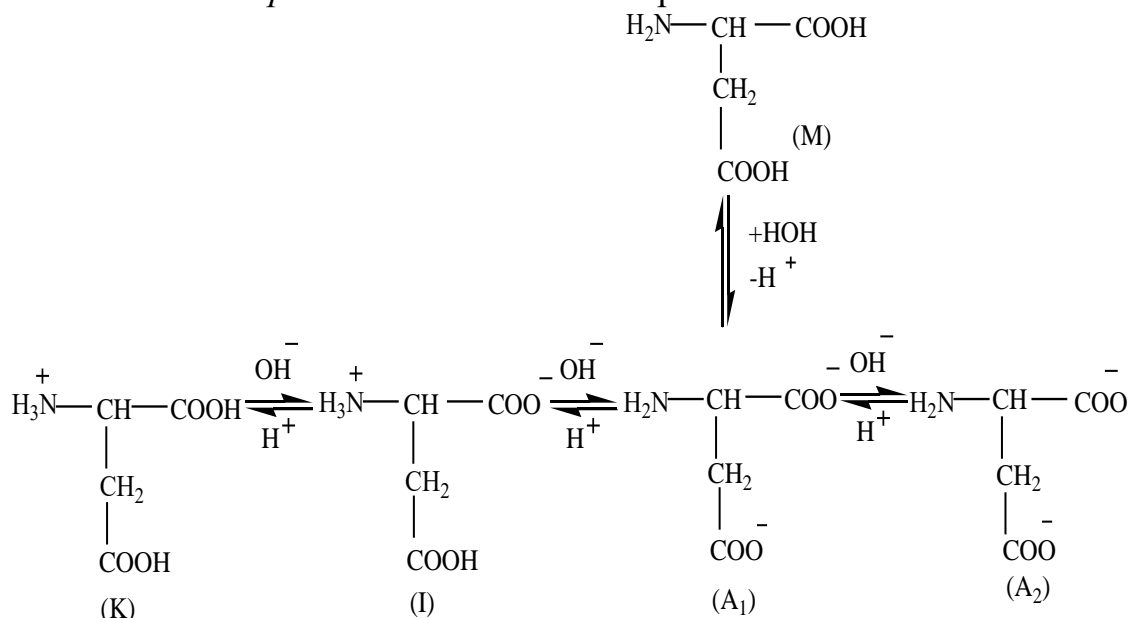


Аминокислоты, которые имеют разное количество основных и кислотных групп – диаминомонокарбоновые (щелочные) и моноаминодикарбоновые (кислые) – подвержены в водных растворах более сложным равновесным переходам.

Диаминокарбоновая кислота – лизин:



Моноаминодикарбоновая кислота – аспарагиновая кислота.



Ионное состояние, в котором вещество имеет равное количество положительных и отрицательных зарядов (в целом электронейтрально) и под действием постоянного электрического тока не движется ни к катоду, ни к аноду, называется изоэлектрическим (I). В случае аминокислот – это биполярный ион. Значение pH, при котором аминокислота не несет суммарного электрического заряда, называется изоэлектрической точкой (pH_i или pI).

У так называемых «нейтральных» аминокислот вследствие того, что K_a > K_b, в нейтральном растворе концентрация аниона несколько больше, чем концентрация катиона, поэтому pI ≈ 6. Например, для аланина pI = 5,97.

Обратите внимание на то, что при диссоциации в воде щелочные и кислые аминокислоты образуют соответственно положительные и отрицательные ионы. Для перевода таких аминокислот в изоэлектрическое состояние требуется

создать определенный рН среды введением сильного основания (в случае лизина – для подавления диссоциации избыточной аминогруппы) или сильной кислоты (в случае аспарагиновой кислоты – для подавления диссоциации избыточной карбоксильной группы). Для щелочных аминокислот $pI > 7$, для кислых аминокислот $pI < 7$. Например, для лизина $pI = 9,82$, а для аспарагиновой кислоты $pI = 2,77$.

Обратите внимание на способность α -аминокислот в определенных условиях (только в присутствии ферментов) образовывать пептидные (амидные) связи путем взаимодействия α -амино- и α -карбоксильных групп $-\text{NH}-\text{CO}-$, обуславливающих структуру белка.

Из других реакций аминокислот, обусловленных одновременным присутствием амино- и карбоксильных групп, обратите внимание на поведение α -, β -, γ -аминокислот при нагревании.

Литература: [1], с. 275–285; [4], с. 320–337; [6], с. 293–302; [7], с. 286–293; [11], с. 582–598

Вопросы для самоконтроля

1. Рассмотрите строение α -аминокислоты на примере аминокислотной кислоты. Что называется биполярным ионом? Напишите уравнения реакций, характеризующих амфотерный характер аминокислот.

2. Объясните, почему в изоэлектрической точке аминокислоты не движутся ни к катоду, ни к аноду. В какой среде находится изоэлектрическая точка глутаминовой кислоты?

3. Напишите уравнения реакций взаимодействия аланина со следующими реактивами: HCl , NaOH , CuSO_4 , ацетальдегидом, ацетилхлоридом.

Тема 1.14. Гетероциклические соединения. Нуклеиновые кислоты

Вопросы темы

Определение. Классификация по числу звеньев в цикле, природе и числу гетероатомов. Ароматичность. Кислотно-основные свойства. Особенности химических свойств пятичленных и шестичленных гетероциклических соединений. Фуран, тиофен, пиррол, имидазол, тиазол, пиридин, пиримидин, строение и их производные.

Понятие о гетероциклических соединениях с конденсированными ядрами. Индол, пурин, строение и их производные.

Определение. ДНК. РНК. Состав, строение, свойства. Нуклеозиды, нуклеотиды.

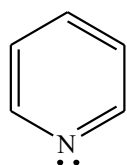
Методические рекомендации

Гетероциклические соединения очень широко распространены в природе. Производными гетероциклических соединений является гемоглобин, хлорофилл, азотистые основания нуклеиновых кислот, некоторые аминокислоты, алкалоиды и ряд других веществ. Некоторые гетероциклические соединения широко используются в технике.

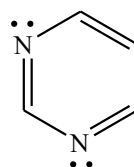
Разберитесь в классификации гетероциклических соединений в зависимости от количества атомов в цикле, природы и числа гетероатомов, количества циклов. Изучите номенклатуру гетероциклических соединений. Запомните формулы основных гетероциклов.

Большинство ненасыщенных гетероциклических соединений обладает ароматическим характером (труднее, чем ненасыщенные соединения вступают в реакции присоединения и окисления, склонны к реакциям замещения). Объясняется это образованием сопряженной системы электронов – ароматического секстета.

У шестичленных гетероциклов ароматический секстет образуется при взаимодействии p-электронов замкнутой сопряженной системы (как у бензола):

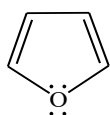


пиридин

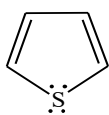


пиримидин

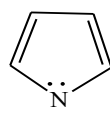
У пятичленных гетероциклов ароматический секстет образуется в результате перекрывания p-орбиталей кольцевого азота с негибризованными p-орбиталями четырех атомов углерода кольца, несущих по одному электрону, образуется единая π -молекулярная система, содержащая шесть электронов.



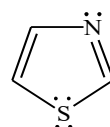
фуран



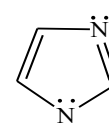
тиофен



пиррол



тиазол



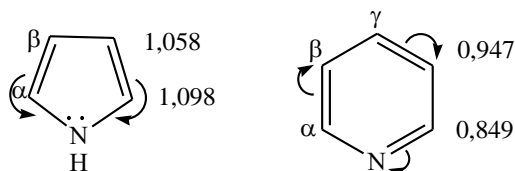
имидазол

Однако по сравнению с бензолом в гетероциклических системах нет полного выравнивания электронной плотности, поэтому химические свойства гетероциклических соединений имеют свои особенности. Так, простейшие пятичленные гетероциклические соединения – фуран, тиофен, пиррол – вступают в реакции электрофильного замещения легче, чем бензол, так как атомы их циклов богаче электронами (6 электронов на 5 атомов). Однако плотность электронной пары гетероатома распределена неравномерно – больше в α -положении к гетероатому, поэтому замещение происходит преимущественно в α -положении (см. схему).

С другой стороны, они обладают свойствами сопряженных диенов, легко вступая в реакции присоединения, например, гидрирования.

У пиридина, наоборот, электронная плотность смещена в сторону более электроотрицательного гетероатома, поэтому в реакциях электрофильного замещения, протекающих с трудом, более реакционным является β -положение (см. схему);

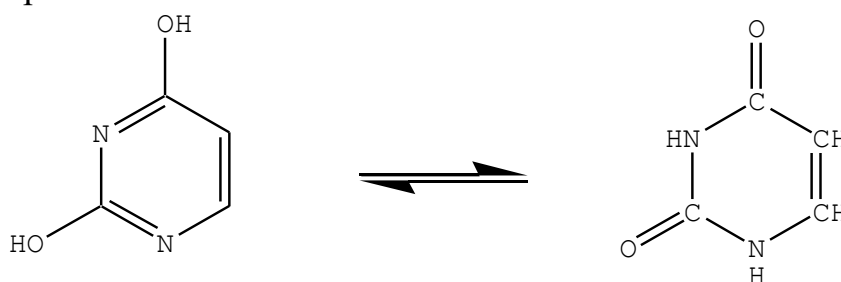
Схема распределения π -электронной плотности в ядрах пиррола и пиридина:



Уменьшение электронной плотности атомов углерода пиридина объясняет его склонность к реакциям нуклеофильного замещения (с NaNH_2 , KOH).

Гетероциклические соединения отличаются от бензола способностью проявлять кислотные (пиррол, имидазол) и основные (пиридин и другие азотсодержащие соединения) свойства.

Особым свойством гидроксильных производных гетероциклов (пуриновых и пиримидиновых оснований и др.) является их способность к кето-енольной таутомерии.



Енольная форма и кетонная форма урацила

Выучить структурные формулы и названия компонентов нуклеиновых кислот – нуклеотидов, нуклеозидов, пуриновых (аденин, гуанин) и пиримидиновых (урацил, цитозин и тимин) оснований, рибозы и дезоксирибозы.

Уяснить, что в молекуле нуклеиновых кислот отдельные нуклеотиды соединяются друг с другом 3', 5' – фосфоэфирной связью. Запомнить, что первичная структура нуклеиновых кислот определяется строго последовательным расположением нуклеотидов в полинуклеотидной цепи. Усвоить, что такое вторичная и третичная структура ДНК, принцип построения двойной спирали, комплементарность оснований и полинуклеотидных цепей.

Литература: [1], с. 517–584; [6], с. 310–336; [7], с. 477–527; [8], с. 516–559, 552–558

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите схему взаимных превращений фурана, тиофена, пиррола по Юрьеву.
2. Напишите уравнения реакций пиридина с HCl, CH₃I, KOH, NaNH₂, HNO₂.
3. Напишите тетра nucleотид, построенный по типу РНК. Объясните биологическую роль РНК.
4. Охарактеризуйте уровни структурной организации ДНК.

Тема 1.15. Белки

Вопросы темы

Определение. Классификация. Простые и сложные белки. Химические связи в белках: пептидная, дисульфидная, сложноэфирная, солевая, гидрофобная, водородная. Первичная, вторичная, третичная и четвертичная структуры белков.

Глобулярные и фибриллярные белки. Физико-химические свойства. Свойства белковых растворов. Изоэлектрическая точка. Влияние на растворимость белков их аминокислотного состава, рН, наличия электролитов, температуры. Способы гидролиза белков.

Методические рекомендации

Белки подразделяются на простые и сложные. Простые белки построены только из остатков α-аминокислот.

Идентифицировано более 20 аминокислот, входящих в состав белков. Число возможных комбинаций, образуемых остатками аминокислот в молекуле белка, а следовательно, и число различных белковых молекул практически беспредельно. Для развития и жизнедеятельности организма животного необходимо наличие десятков тысяч различных белков, причем для каждого вида живых организмов этот набор белков строго специфичен.

Сложные белки отличаются от простых наличием простетической группы: нуклеиновые кислоты, производные витаминов, липиды или углеводы). Сложные белки подразделяются на классы в зависимости от состава и структуры простетической группы (гемопротеиды, нуклеопротеиды, липопротеиды и т. п.).

Несмотря на невероятно сложную конфигурацию молекул белков, имеются четыре уровня организации.

Под **первичной структурой белка** понимают строго определенный порядок чередования аминокислотных остатков, соединенных пептидными (ковалентными) связями в полипептидные цепи.

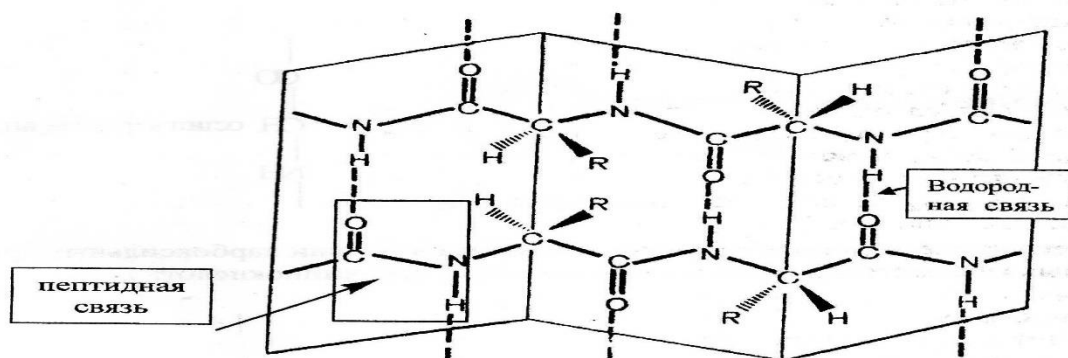
Вторичная структура белка – это ориентация в пространстве аминокислотных остатков, соединенных в полипептидную цепь. Различают несколько типов вторичной структуры полипептидных цепей: α-спираль, β-

структура (складчатый лист), β -изгиб и беспорядочный клубок и др. Основной вид связи в этих структурах – водородная.

Третичная структура белка – это пространственная трехмерная структура или конформация белковых макромолекул. Она образуется самопроизвольно и зависит от размера, формы и полярности аминокислотных остатков, их последовательности расположения в полипептидной цепи; возникает в результате взаимодействия между цепочками полипептидов и поддерживается дисульфидными и ионными связями, гидрофобными и электростатическими взаимодействиями.

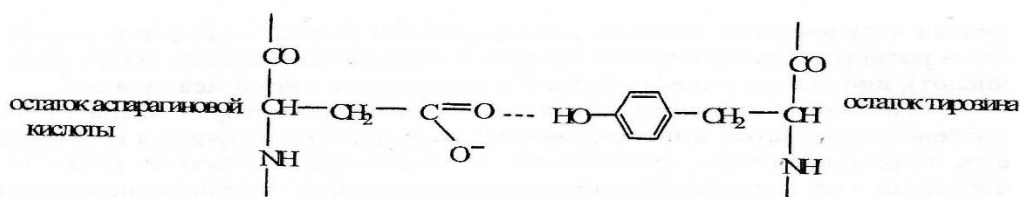
Третичная структура, также как и вторичная, определяется аминокислотной последовательностью в полипептидной цепи, но если вторичная структура обусловлена взаимодействием аминокислот в близлежащих участках цепи, то третичная структура – от аминокислотной последовательности далеко расположенных друг от друга участков цепи. Пространственную трехмерную конформацию белковых макромолекул образуют, в первую очередь, водородные связи, а также гидрофобные взаимодействия между неполярными боковыми радикалами аминокислот. Водородные связи играют огромную роль в формировании и поддержании пространственной структуры макромолекулы белка.

Водородная связь, возникающая при взаимодействии поляризованного водорода, связанного с азотом одной пептидной группы и отрицательно заряженным кислородом другой пептидной группы, соединяет как отдельные полипептидные цепи, так и звенья одной цепи:



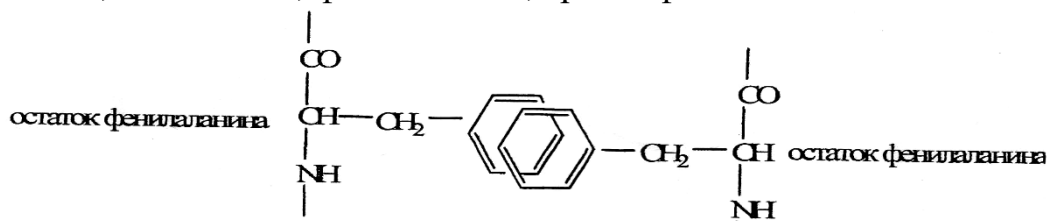
Водородная связь образуется между двумя электроотрицательными атомами посредством протона водорода, ковалентно связанного с одним из этих атомов. Когда единственный электрон атома водорода участвует в образовании электронной пары, то протон притягивается соседним атомом, образуя водородную связь. Обязательным условием образования водородной связи является наличие хотя бы одной свободной пары электронов у электроотрицательного атома. Например, водородная связь может образовываться за счет взаимодействия атома кислорода карбоксильной группы

в радикале аспарагиновой или глутаминовой кислот и атома водорода гидроксиаминокислот:



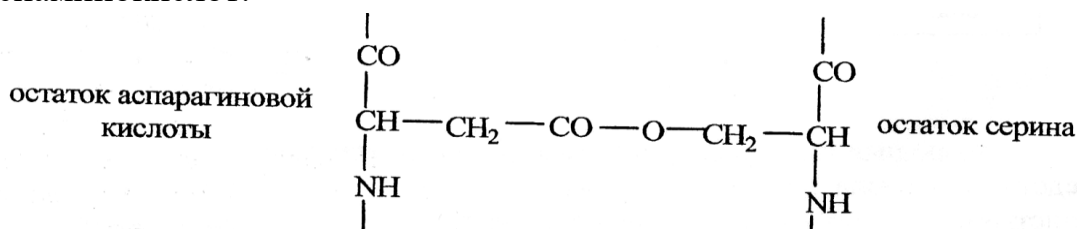
Водородная связь

Гидрофобное взаимодействие обусловлено ван-дер-ваальсовыми силами притяжения между неполярными радикалами аминокислотных остатков. У глобулярных белков большая часть гидрофобных групп расположена внутри глобулы белка, а на внешней поверхности находятся преимущественно полярные группы. К слабым взаимодействиям относят также ионные связи и ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Что касается гидрофобных взаимодействий, то они возникают в результате контакта между неполярными радикалами, неспособными разорвать водородные связи между молекулами воды, которая вытесняется на поверхность белковой глобулы. Гидрофобные связи образуются при взаимодействии близлежащих остатков неполярных радикалов таких аминокислот, как лейцин, фенилаланин, триптофан:



гидрофобная связь

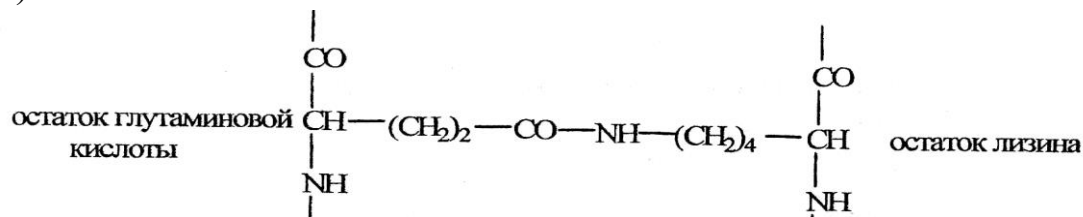
Сложноэфирные связи образуются при взаимодействии карбоксильных групп дикарбоновых кислот с гидроксилами близлежащих гидроксиаминокислот:



сложноэфирная связь

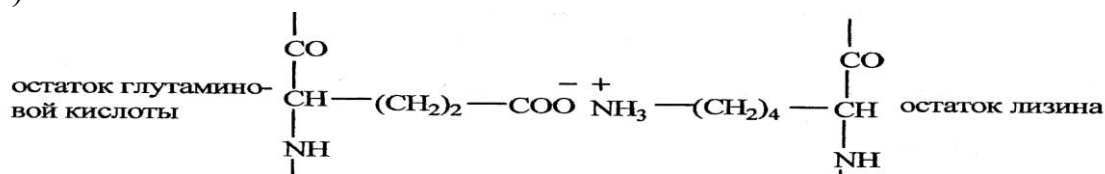
Солевые и амидные связи. Ионное (электростатическое) взаимодействие может возникать между ионогенными радикалами аминокислотных звеньев. Энергия таких связей может достигать 42 кДж/моль. Однако число их в белковой молекуле невелико. К их числу, прежде всего, принадлежат аминокислоты, имеющие в радикале дополнительные карбоксильные группы (аспарагиновая, глутаминовая кислоты) и аминогруппы (лизин, аргинин):

а)



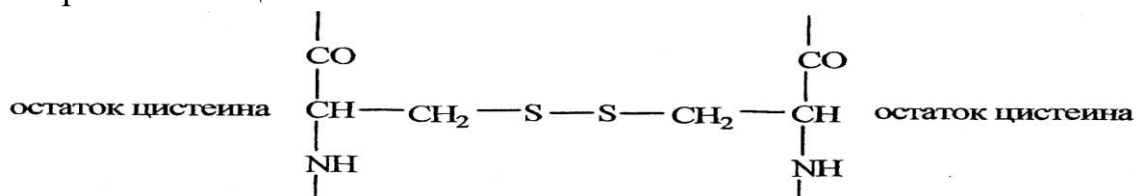
амидная связь

б)



солевой мостик

Дисульфидные связи образуются в результате окисления сульфгидрильных групп близлежащих остатков цистеина одной полипептидной цепи или различных цепей:



дисульфидная связь

Дисульфидная связь содержится в очень многих пептидах и белках (окситоцин, вазопрессин, инсулин, лизоцим и др.). Кератин (белок волос и шерсти) содержит особенно много цистеиновых звеньев, способных при окислении образовывать дисульфидные связи.

По мере синтеза белка неполярные химические группировки собираются внутри глобулы, а полярные вытесняются на ее поверхность. Таким образом, белковая молекула может быть нейтральной, заряженной положительно или же отрицательно в зависимости от pH растворителя и ионогенных групп в белке. В результате гидрофобных и гидрофильных взаимодействий молекула белка спонтанно принимает одну или несколько наиболее термодинамически выгодных конформаций, причем, если в результате каких-либо внешних воздействий нативная конформация нарушается, возможно, полное или почти полное ее восстановление. Впервые это показал К. Анфинсен на примере белка рибонуклеазы. Оказалось, что при воздействии мочевиной или β-меркаптоэтанолом на рибонуклеазу, происходит изменение ее конформаций и, как следствие, резкое снижение каталитической активности. Удаление мочевины приводит к переходу конформаций белка в исходное состояние, и каталитическая активность восстанавливается.

Третичная структура белков, характеризующаяся ориентацией полипептидных цепей в пространстве, представляет собой трехмерную конформацию, причем в результате ее образования многие атомы, находящиеся на удаленных участках полипептидной цепи, сближаются и, воздействуя друг на друга, приобретают новые свойства, отсутствующие у индивидуальных аминокислот или небольших полипептидов.

По пространственной структуре белки делятся на два больших класса – глобулярные и фибриллярные. Такое деление сложилось исторически и продолжает использоваться в настоящее время.

Ферменты, антитела, многие гормоны, а также белки являются переносчиками химических веществ. Например, миоглобин, гемоглобин (переносчики кислорода), альбумин (переносчик жирных кислот) – все это глобулярные белки. Фибриллярные белки состоят из вытянутых или спирализованных полипептидных цепей, расположенных параллельно и удерживаемых вместе, в основном за счет многочисленных нековалентных, а иногда ковалентных связей. Полипептидные цепи объединены в волокна (фибриллы). Такие белки не растворимы в воде. Из них построены волосы, ногти, перья (кератины), сухожилия (коллаген), связки (эластин), шелк, паутина (фиброин).

Четвертичной структурой белка называют ассоциированные между собой две или более субъединиц, ориентированных в пространстве. Многие белки построены из двух или более пептидных цепей, соединенных нековалентными связями. Белки, имеющие четвертичную структуру, часто называют олигомерными. Различают гомомерные и гетеромерные белки. К гомомерным относятся белки, у которых все субъединицы имеют одинаковое строение, например, каталаза, которая состоит из четырех абсолютно равноценных единиц. У гетеромерных белков отдельные субъединицы не только отличаются по строению, но и могут выполнять различные функции. Например, белок РНК-полимераза состоит из пяти субъединиц различного строения и с неодинаковыми функциями.

Белковые молекулы за счет наличия свободных amino- и карбоксильных групп обладают кислотно-основными свойствами и являются амфотерными полиэлектролитами, участвующими в поддержании кислотно-основного равновесия в организме. Количественное содержание кислых и щелочных аминокислот определяет заряд белковой молекулы, ее подвижность в электрическом поле.

Изоэлектрическая точка любого белка зависит от строения аминокислот, входящих в его состав.

Рассмотрите факторы, влияющие на растворимость и устойчивость белковых систем.

Уясните, что процесс денатурации связан с разрушением вторичной, третичной и четвертичной структур белков. Запомните физические и химические факторы, вызывающие денатурацию белков. Пространственное строение белков может быть упорядоченным, как у нативного белка, или неупорядоченным, т. е. статистический клубок, как у денатурированного белка.

Литература: [6], с. 417–424; [7], с. 529–539; [8], с. 504–515

Вопросы для самоконтроля

1. Охарактеризуйте вторичную структуру белков. Какова роль водородных связей в формировании α - и β -спиралей? Приведите их рисунки.
2. Охарактеризуйте третичную и четвертичную структуры белков. Какие типы связей участвуют в их стабилизации?
3. Поясните, что такое денатурация и с чем она связана? Укажите факторы, вызывающие денатурацию и возможность практического использования этого явления.

Тема 1.16. Углеводы

Вопросы темы.

Определение. Классификация. Простые (моносахариды) и сложные (олигосахариды, полисахариды).

Моносахариды. Классификация. Строение – оксикарбонильная (цепная) и полуацетальная (циклическая) формы. Проекционные и перспективные формулы, D- и L-ряды, α и β – формы моносахаридов. Кольчато-цепная таутомерия. Физические свойства. Явление мутаротации. Химические свойства. Реакции окисления, образование сахаратов, алкилирования и ацилирования.

Фосфорнокислые эфиры моносахаридов. Аминосахара. Рибоза, дезоксирибоза, манноза, глюкоза, галактоза, фруктоза.

Олигосахариды (дисахариды). Невосстанавливающие (сахароза, трегалоза) и восстанавливающие дисахариды (мальтоза, целлобиоза, лактоза), состав строение, свойства, нахождение в природе.

Полисахариды (гомополисахариды, гетерополисахариды).

Гомополисахариды (крахмал, гликоген, инулин, пектиновые вещества, целлюлоза, хитин), состав, строение, значение. Гетерополисахариды (гиалуроновая кислота, хондроитинсульфат, камеди, агар-агар, каррагинаны) состав, строение, значение.

Методические рекомендации

Приступая к изучению темы, обязательно повторите учебный материал по спиртам, альдегидам, кетонам, карбоновым кислотам, стереоизомерии. Затем выучите состав, строение и свойства отдельных групп углеводов.

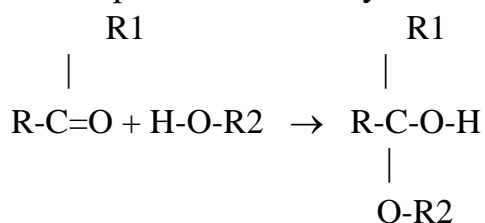
Углеводы составляют большую часть земных органических соединений. Являясь одним из основных компонентов пищи, углеводы поставляют большую часть энергии, необходимой для живого организма. Кроме того, они играют важную роль в структуре живых систем, так как входят в состав нуклеиновых кислот, сложных белков, цереброзидов и т. д. В зеленых растениях углеводы накапливаются в процессе фотосинтеза из углекислого газа и воды.

По классификации углеводы делятся на простые (моносахариды) и сложные двух видов: олигосахариды (сахароподобные) и полисахариды (несахароподобные). Окончательно уяснить это деление можно, изучив химическую структуру углеводов.

Решающей для образования структур сложных углеводов является способность моносахаридов к таутомерии. Они существуют в виде равновесных форм – открытоцепных полиоксиальдегидов и циклических полуацеталей. Сложные углеводы представляют собой простые эфиры (дисахариды) и простые полиэфиры (полисахариды) циклических форм.

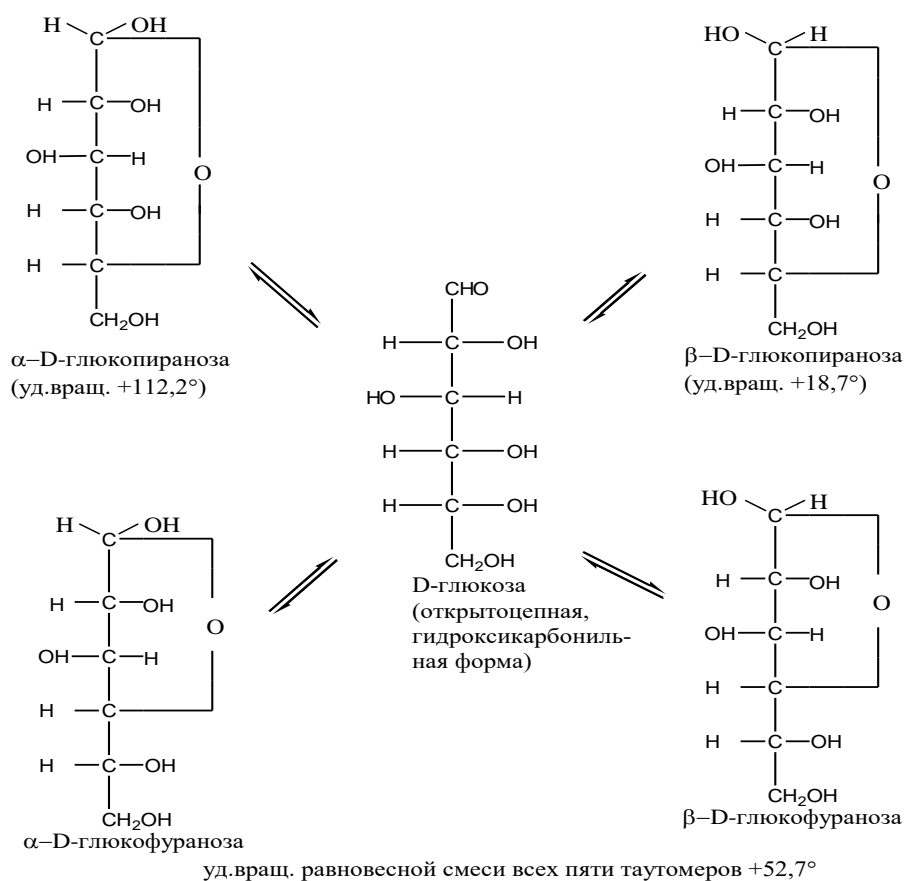
Образование циклических форм возможно по двум причинам:

1) в молекуле моносахарида присутствуют функциональные группы, способные взаимодействовать с образованием полуацеталей:



2) пространственная форма моносахаридов с числом атомов углерода не менее четырех позволяет карбонильной группе взаимодействовать с гидроксильной группой у четвертого или пятого атома углерода.

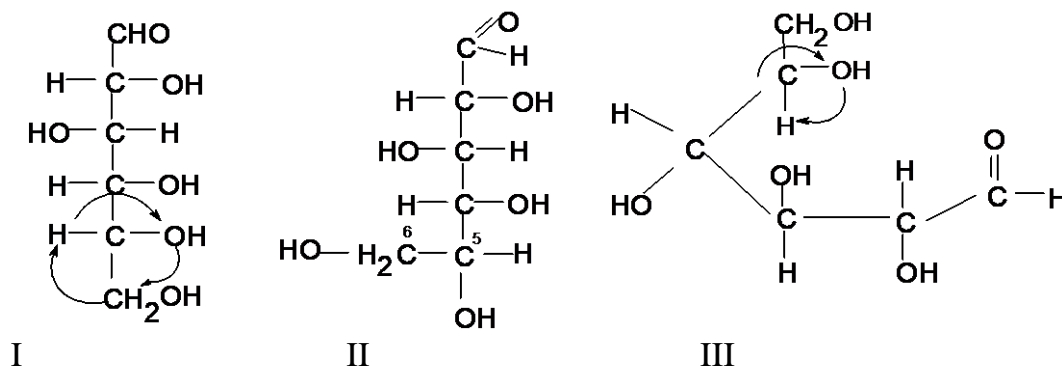
Взаимодействие гидроксильной группы при четвертом или пятом атоме углерода с карбонильной группой приведет к образованию циклического полуацетала, при этом появляется дополнительный асимметрический атом углерода (ранее входивший в карбонил), поэтому полуацеталь существует в виде двух диастереоизомерных форм α - и β -). На схеме показано образование шести- и пятичленных пиранозных и фуранозных форм глюкозы.



Циклические формулы в схеме называются формулами Колли-Толленса.

Оксидные формулы полуацетальных форм моносахаридов (формулы Колли-Толленса), несмотря на ряд достоинств, недостаточно точно отражают форму кольца и пространственное расположение групп по отношению к плоскости кольца. В связи с этим Хеурсом был предложен другой способ изображения полуацетальных форм – перспективные формулы.

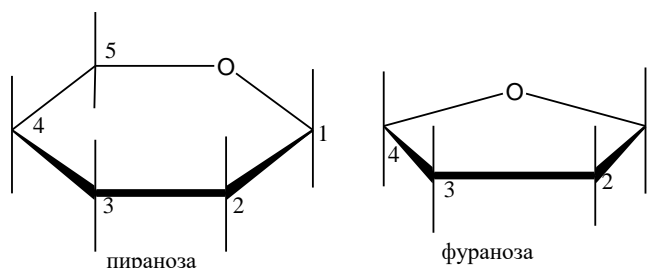
При переходе от формул Фишера (I) к перспективным формулам Хеурса необходимо в формуле I предварительно мысленно развернуть группы при пятом атоме углерода вокруг связи C4-C5 таким образом, чтобы в формуле III шестой атом углерода (группа CH₂OH) оказался сверху, как показано на схеме:



В этом случае достигается удобное расположение ОН-группы для взаимодействия с карбонильной группой. Пространственная форма моносахаридов с числом атомов углерода более четырех позволяет карбонильной группе взаимодействовать с гидроксильной группой у четвертого или пятого углеродного атомов углерода.

Заместители, находящиеся справа от углеродного скелета молекулы при ее линейном изображении, помещаются ниже плоскости кольца при изображении молекулы в циклической форме; а заместители, находящиеся слева, занимают положение выше плоскости кольца; следует обратить внимание на следующее изменение конфигурации заместителей при атоме углерода, ОН-группа которого участвует в образовании циклического полуацетала.

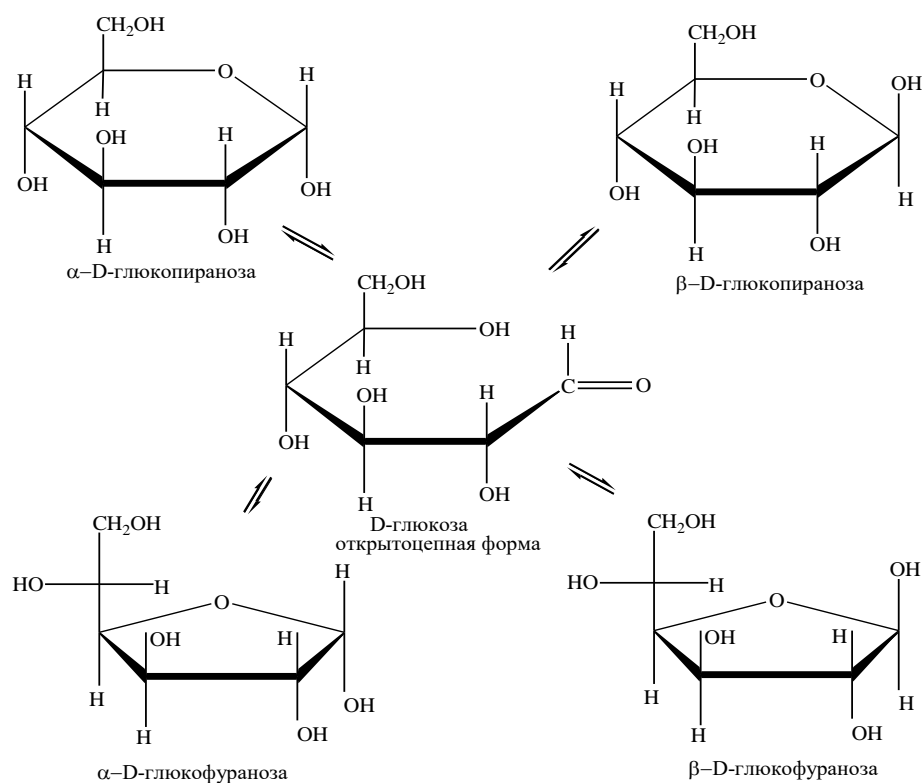
Для изображения циклических структур пиранозных и фуранозных форм моносахаридов часто прибегают к шестиугольникам и пятиугольникам, называемым проекциями Хеуорса. Атомы, образующие кольцо, в формулах Хеуорса располагают перспективно как бы в горизонтальной плоскости; через них проводят вертикальные линии, на концах которых пишут водородные атомы и гидроксильные группы в соответствии с их пространственным расположением в молекуле:



Углеродные атомы, входящие в цикл, как правило, не пишутся, а только нумеруются по часовой стрелке.

Атом кислорода всегда расположен в правом верхнем углу. Для более отчетливого изображения плоскости кольца часть его, обращенного к читателю, обозначается утолщенными линиями.

Таутомерное равновесие этих форм D-глюкозы можно изобразить следующими перспективными формулами:



Полуацетальный (гликозидный) гидроксил в α-форме направлен от плоскости кольца вниз, а в β-форме – вверх.

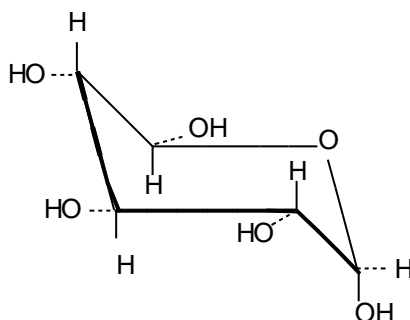
В растворе переход одной формы в другую (таутомерия) происходит непрерывно. Через определенное время скорость этих процессов стабилизируется и в растворе наступает подвижное (динамическое) равновесие, при котором количество всех форм остается постоянным. При этом большая часть молекул альдозы находится в α- и β-шестичленных(пиранозных) циклических формах и лишь 0,02–0,4 % – в открытой альдегидной форме (только у рибозы содержание альдегидной формы достигает 8,5 %). У кетоз (например, у фруктозы) содержание кетоформы в водных растворах достигает нескольких процентов.

Таким образом, моносахариды находятся в водном растворе в виде пяти равновесных форм, чем обусловлены особенности их свойств: явление мутаротации, способность вступать в химические реакции в двух формах. Цепная форма проявляет свойства альдегидов или кетонов, а также реакции, связанные с другим видом таутомерии – кето-енольной.

В реакции, характерные для гидроксильных групп (образование эфиров, сахаратов) моносахара, вступают в циклической форме. Это связано с тем, что хотя OH-группа есть в обеих формах, наиболее активным является полуацетальный гидроксил (он называется также гликозидным, так как легко образует эфиры – гликозиды).

Необходимо четко уяснить – в какой форме моносахариды вступают в ту или иную реакцию.

Формулы Хеурса подразумевают плоское строение кольца. Это приблизительно верно лишь для фураноз. Рентгеноструктурные исследования моносахаридов показали, что пиранозы существуют в виде кресловидной конформации (аналогично конформации типа «кресло» для циклогексана), причем такой, в которой максимально возможное число объемных заместителей (четыре) расположено акваториально. Согласно этим данным, α -D-глюкопираноза имеет вид:



где --- — экваториальные заместители.

При изучении дисахаридов обратите внимание на два способа их образования. Если в реакции принимают участие оба гликозидных (полуацетальных) гидроксильных и два остатка моноз соединяются гликозид-гликозидной связью, образуются не способные к таутомерии невосстанавливающие дисахариды, например сахароза, трегалоза. Невосстанавливающие дисахариды не мутаротируют и не дают реакции на карбонильную группу.

Если в реакции образования дисахаридов принимает участие гликозидный и спиртовый (гликозный) гидроксильный, т.е. остатки моноз соединяются гликозид-гликозной связью, образуется, например, мальтоза, целлобиоза и лактоза. Восстанавливающие дисахариды содержат один свободный гликозидный гидроксильный, за счет чего могут мутаротировать, давать реакции на карбонильную группу.

Выучите строение крахмала, гликогена, клетчатки, хитина и других полисахаридов. Полисахариды представляют собой продукты поликонденсации большого числа (от нескольких десятков до сотен тысяч) молекул моносахаридов. При образовании цепей гликозидный гидроксильный одной молекулы взаимодействует со спиртовым гидроксильным (чаще всего с четвертым, реже с шестым и очень редко с третьим) другой молекулы, т.е. в полисахаридах остатки моносахаридов связаны гликозид-гликозными связями.

В образовании полисахаридов могут принимать участие как пентозы, так и гексозы. В первом случае образуются пентозаны: арабаны из арабинозы, ксиланы из ксилозы и т.д. Во втором случае — гексозаны: крахмал, гликоген, клетчатка из глюкозы, инулин из фруктозы.

Литература: [1], с. 296–347; [2], с. 132–152; [4], с. 345–408; [6], с. 341–389; [7], с. 542–576; [8], с. 453–484; [9], с. 290–314

Вопросы для самоконтроля

1. Какие химические свойства глюкозы соответствуют ее циклической форме?
2. Какие химические свойства рибозы отвечают ее карбонильной форме?
3. Какие соединения называются ацеталями и полуацеталями? Напишите уравнения реакции образования полуацеталя: а) уксусного альдегида; б) фруктозы.
4. К какому типу сахаров (восстанавливающих или невосстанавливающих) относятся мальтоза и сахароза? Раствору, какого из них свойственна мутаротация?
5. Чем отличаются по строению крахмал и клетчатка?
6. Какие углеводы входят в состав нуклеиновых кислот?

Тема 1.17. Липиды

Вопросы темы

Определение. Общая характеристика. Классификация. Простые липиды: триацилглицерины (жиры, масла), воски (спермацет, ланолин, пчелиный воск), стерины и стериды. Строение. Жирные кислоты, входящие в состав липидов. Жиры и масла. Физические свойства. Химические свойства: гидролиз, омыление, гидрирование, прогоркание, полимеризация.

Сложные липиды: глицерофосфолипиды (лецитины, кефалины, фосфатидилсерин, фосфатидилинозитолы, плазмалогены, кардиолипины), сфингомиелины, гликолипиды (цереброзиды, сульфолипиды, ганглиозиды). Строение.

Понятие о неомыляемых липидах, терпенах, каротиноидах. Витамин А.

Методические рекомендации

Липиды (греческое *lipos* – жир) – это обширная группа соединений, существенно различающихся по своей химической структуре и выполняемым функциям, но обладающих некоторыми общими свойствами (нерастворимостью в воде; способностью растворяться в гидрофобных растворителях, таких как серный эфир, хлороформ или бензол и т. д.). В животных организмах липиды представляют собой структурные компоненты протоплазмы клеток или откладываются в жировой ткани (депо) – запасные липиды.

Приступая к изучению темы, повторите строение, физико-химические свойства спиртов, карбоновых кислот, сложных эфиров карбоновых и минеральных кислот. Необходимо разобраться в классификации липидов по их

химической природе, запомнить формулы групп липидов, изучить их физико-химические свойства.

Усвойте, что многие биологически активные вещества имеют липоидную природу (некоторые витамины, гормоны и др.).

Разберитесь в строении и составе животных жиров и растительных масел, в причинах различия их свойств.

Триацилглицерины (ТГ) или триацилглицеролы (по международной номенклатуре) представляют собой сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших жирных кислот (ЖК), часто называются глицеридами или нейтральными жирами, или просто жирами. ТГ составляют основную массу природных нейтральных жиров, однако, наряду с ними встречаются также диацилглицерины и моноацилглицерины (часто называемые диглицеридами и моноглицеридами)

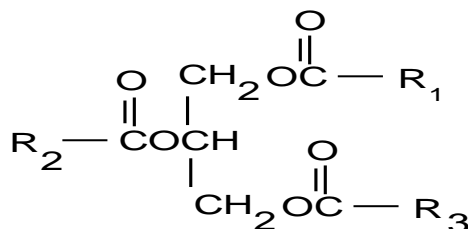
(1, или α)

(2, или β)

(3, или α^1)

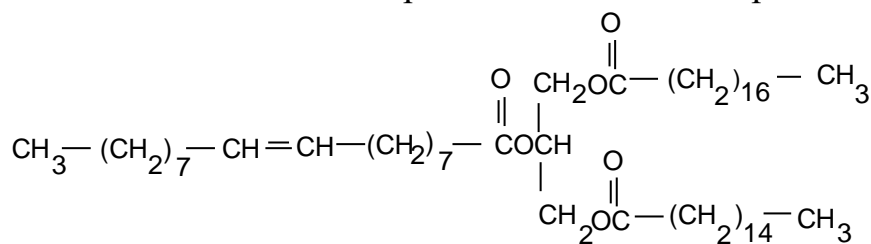
где R_1 , R_2 и R_3 – радикалы

ЖК



Положение углеродного атома глицерина обозначают либо шифрами, либо греческими буквами α и β . Хотя положение крайних атомов углерода в молекуле глицерина равнозначно, тем не менее их обозначают сверху вниз, как 1 и 3 или как α и α^1 . Это объясняется тем, что в структуре ТГ при ее пространственном рассмотрении крайние глицериновые атомы углерода становятся уже неравнозначными, если гидроксилы 1 и 3 ацилированы разными ЖК. Поэтому при необходимости применяют sn (stereochemical numbering) систему обозначения ТГ. По этой системе, если в проекции Фишера гидроксильная группа при втором углеродном атоме глицерина располагается слева, то атому углерода, находящегося над ним, присваивается номер 1, а под ним – номер 3.

Существует много различных типов ТГ, различающихся природой и расположением трех остатков жирных кислот. В состав ТГ могут входить все три остатка одной и той же кислоты – называются простыми ТГ, если две кислоты одинаковые или все три кислоты являются разными – смешанными ТГ.



1-стеароил-2-олеоил-3-пальмитоил глицерин (1-стеаро-2-олео-3-пальмитин) или α -стеаро- β -олео- α^1 -пальмитин

Большая часть ТГ тканей человека и других млекопитающих содержит в своем составе набор смешанных ТГ. Наблюдается определенная тенденция в локализации ЖК: чем короче цепь ЖК или выше ее ненасыщенность, тем вероятнее ее нахождение в β -положении. Как правило, положения α и α^1 занимают разными кислотами.

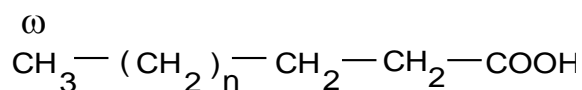
Природные ТГ принято делить на жиры и масла, в зависимости от того, остаются ли они твердыми при 20 °С (жиры) или имеют при этой температуре жидкую консистенцию (масла).

Изучая строение и свойства липидов, обратите внимание на то, что основная масса жирных кислот, входящих в их состав, представляет собой алифатические насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, имеющие 12-24 углеродных атома, в основном неразветвленного строения. Ненасыщенные жирные кислоты содержат от 1 до 6 двойных связей.

У большинства мононенасыщенных ЖК имеется двойная связь между 9-м и 10-м углеродными атомами. Если имеются дополнительные двойные связи, то они располагаются на участке между 12-м углеродным атомом и концевой метильной группой. Характерно, что при наличии нескольких двойных связей они никогда не располагаются сопряженно; между ними всегда имеется метиленовая группа. Обратите внимание на то, что некоторые из них являются незаменимыми для человека (линолевая, линоленовая и арахидоновая).

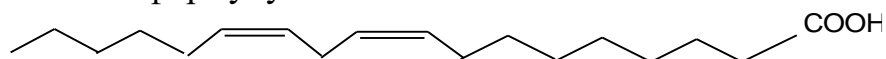
В соответствии с систематической номенклатурой количество и положение двойной связи в ненасыщенных ЖК часто обозначают с помощью цифровых символов: например, олеиновую кислоту как 18:1; $\Delta 9$, линолевую кислоту – 18:2; $\Delta 9$, $\Delta 12$, где первая цифра показывает число углеродных атомов, вторая – число двойных связей и следующие цифры – номера ближайших к карбоксилу углеродных атомов, вовлеченных в образование двойной связи.

Помимо цифровой нумерации углеродных атомов используют также способ их обозначения с помощью греческих букв. При этом буквой α обозначают углеродный атом, соседний с карбоксильной группой, следующий углеродный атом буквой β и т. д., последний углеродный атом метильной группы, независимо от длины цепи, обозначают буквой ω :



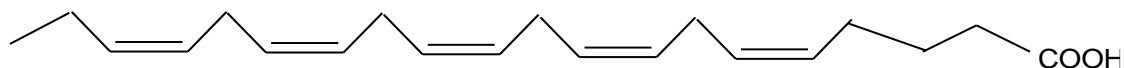
Буквенная система оказалась удобной для лаконичной характеристики отдельных метаболических превращений ЖК (« β -окисление», « ω -окисление», « α -окисление»), а в последнее время – для обозначения положения двойных связей в ненасыщенных ЖК. В основу буквенной системы обозначения двойных связей взят отмеченный выше факт, что в любой полиненасыщенной ЖК двойные связи следуют одна за другой так, что между ними находится одна метиленовая группа. Поэтому, зная, сколько углеродных атомов и двойных

связей содержит кислота и положение первой двойной связи по отношению к углероду концевой метильной группы (ω -положение), не представляет труда воспроизвести формулу самой кислоты и положение остальных двойных связей.



линоленовая кислота

(ω -6 (или n-6) октадекадиеновая кислота)



тимнодоновая кислота

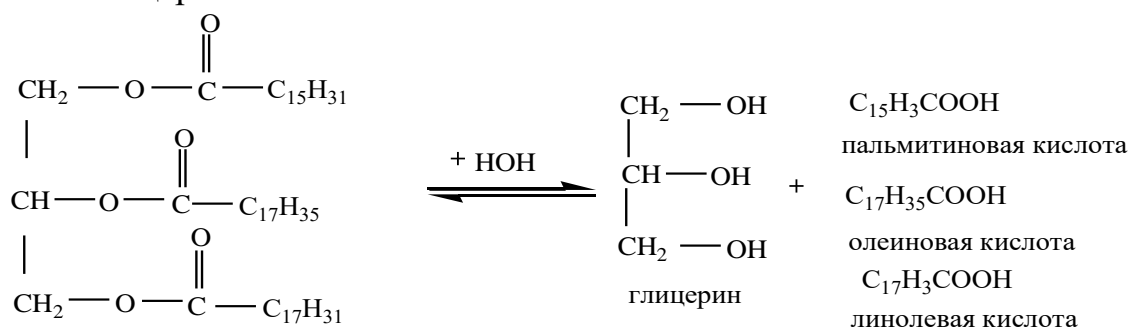
(ω -3 (или n-3)эйкозапентаеновая кислота)

По новой номенклатуре линолеву кислоту называют ω -6 октадекадиеновой, линолеву – ω -3 октадекатриеновой, арахидоновую – ω -6эйкозатетраеновой, тимнодоновую – ω -3эйкозапентаеновой и т. д.

В сокращенном варианте этой номенклатуры опускается систематическое название ЖК и остается только буквенно-цифровой символ. Так, например, линолеву кислоту обозначают символом 18:2 ω -6, а тимнодоновую – 20:5 ω -3, где первая цифра показывает число углеродных атомов, вторая – число ненасыщенных связей, третья – положение первой ненасыщенной связи по отношению к ω -углеродному атому.

Изучите механизм процессов, происходящих при хранении жиров и вызывающих их порчу (прогоркание). Прогоркание жиров – это одновременное протекание двух процессов: гидролиза и окисления.

1. Гидролиз жиров – это расщепление жира под действием воды на жирные кислоты и глицерин:



пальмитоолеолинолен

2. Более глубокие изменения претерпевают жиры при окислении. Этот процесс в подавляющем большинстве случаев является причиной пищевой порчи жиров. При этом вкус и запах жиров приобретают неприятные специфические свойства, оцениваемые как прогоркание. Такие жиры непригодны к употреблению.

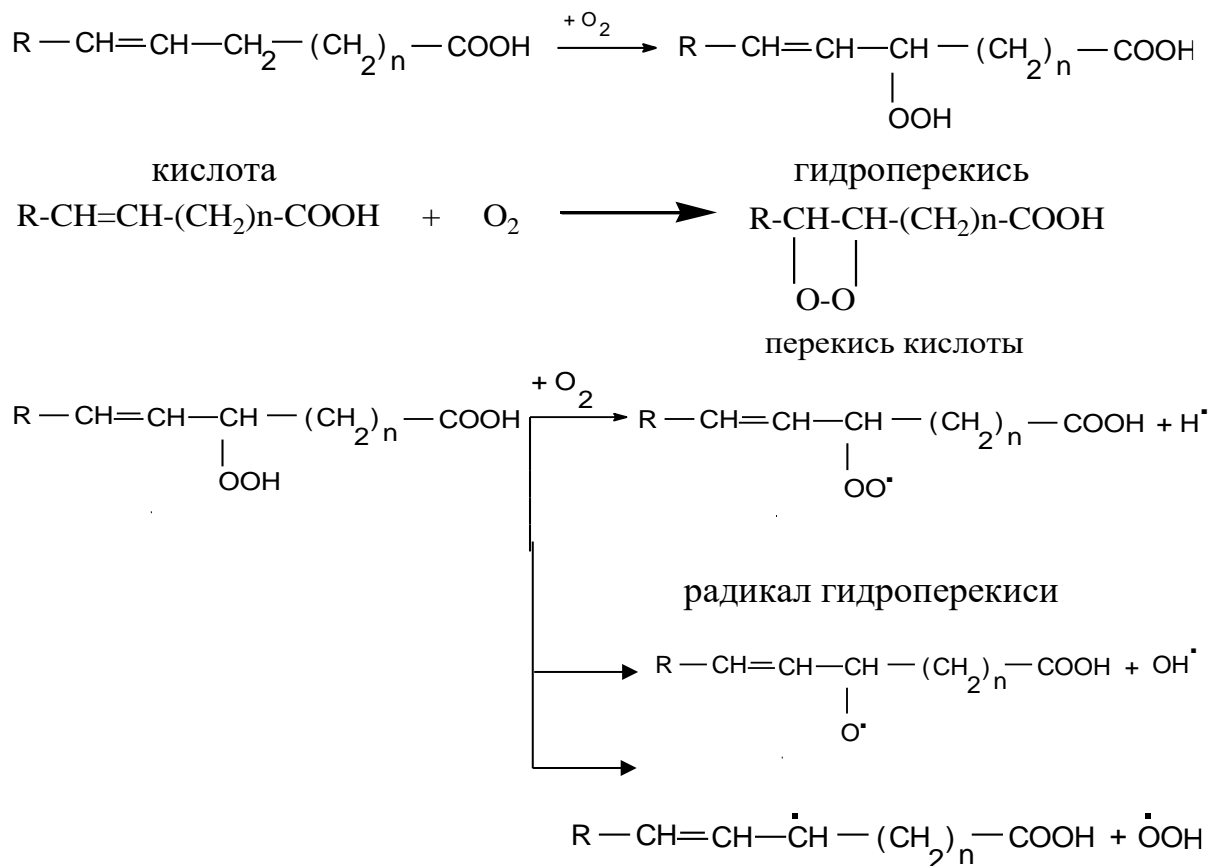
В основе окисления жиров лежит их взаимодействие с кислородом воздуха. Устойчивость жиров к окислению определяется, прежде всего, их

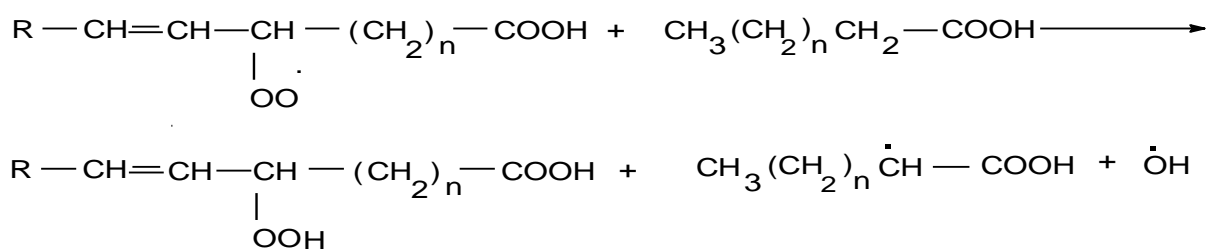
жирнокислотным составом. Глицериды ненасыщенных жиров окисляются быстрее, чем насыщенные. Свободные жирные кислоты окисляются легче глицеридов, из которых они образованы.

Современные представления о механизме окисления органических веществ, в том числе и жиров, основаны на перекисной теории Баха-Энглера и теории цепных вырожденно-разветвленных реакций Семенова. На возможность окисления органических веществ путем образования пероксидных соединений в конце XIX века впервые указал русский ученый академик А. Н. Бах. Большую роль в расшифровке механизма окисления липидов сыграли работы академика Н. Н. Семенова и его школы.

Способность к окислению жирных кислот увеличивается по мере возрастания в них числа двойных связей. Взаимодействие липидов с кислородом протекает по типу цепных свободнорадикальных реакций с образованием пероксидов. Свободные радикалы в жирах образуются отщеплением атомами водорода от углеводородной цепи свободной или связанной с глицерином жирной кислоты. Это происходит в тех местах углеводородной цепи, где связь углерода с водородом оказывается менее прочной.

Окисление жиров начинается с замещения атома водорода у углерода в α -положении по отношению к двойной связи или α - и β -положении по отношению к карбоксильной группе кислородом воздуха с образованием гидроперекисей и циклических перекисей – кислород воздуха присоединяется по месту разрыва двойной связи:

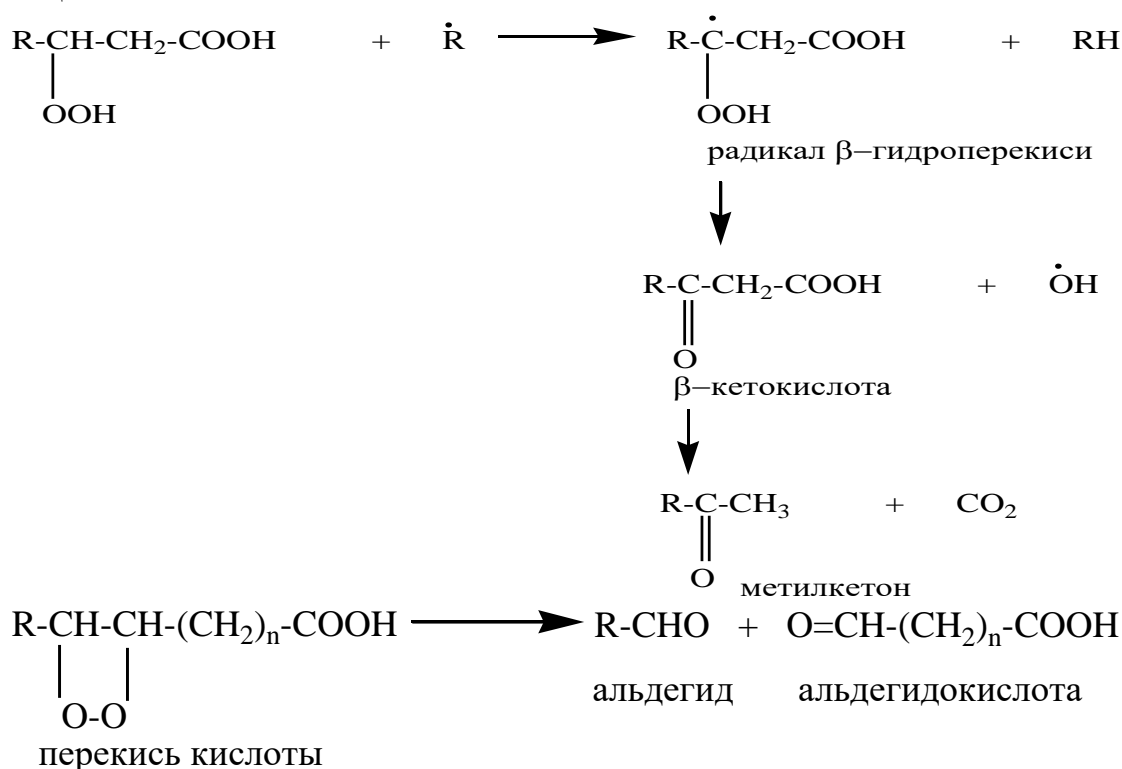




гидроперекись кислоты

радикал кислоты

Этот радикал может взаимодействовать с O_2 с образованием гидроперекиси кислоты или с гидроперекисью, что можно представить в виде следующей схемы:



Перекисные соединения (пероксиды, гидропероксиды) играют особую роль в процессах автокаталитического окисления жиров. Они дают начало разветвлениям свободнорадикальных цепей окисления.



За счет этих реакций образуются две дополнительные цепи свободнорадикальных реакций. Таким путем возникают разветвленные цепи свободнорадикального процесса, в результате чего ускоряется автоокисление, вызываемое непропорционально высоким увеличением содержания перекисных соединений.

С их участием могут опосредоваться каталитическое действие тяжелых металлов и процессы образования вторичных и третичных продуктов окисления

липидов. Считают, что преобладающими инициаторами окисления в пищевых продуктах являются гидропероксиды. Скорость возникновения самих гидропероксидов и последующее образование вторичных продуктов окисления зависят от доступа кислорода, которому отводится решающее значение в определении общей направленности и интенсивности процесса превращения жиров при их хранении.

Интенсивное образование перекисных соединений является вполне адекватным показателем происходящего окисления, но само по себе содержание пероксидов не может служить достоверным критерием окислительной порчи жиров. Даже при высоких значениях перекисного числа в жирах органолептические признаки прогорклости могут не выявляться, так как пероксиды, как уже отмечалось, не создают ощущения прогорклости. Данный признак проявляется при превращении пероксидов в соединения, обладающие прогорклым вкусом и запахом и называемые вторичными. Это, прежде всего, альдегиды, кетоны и эпоксисоединения.

Конечными продуктами окисления жиров являются низкомолекулярные насыщенные и ненасыщенные альдегиды и кетоны с длиной цепи 6, 8, 9, 12 углеродных атомов, дикетоны, диальдегиды, а также низкомолекулярные кислоты – муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая, кротоновая. Носителями запаха, свойственного прогорклым жирам, являются летучие альдегиды, горького вкуса – низкомолекулярные кислоты.

Пероксидные соединения могут вступать в реакции полимеризации с образованием продуктов более высокой молекулярной массы. До недавнего времени этим процессам не придавалось особого значения. Считали, что полимеризация жиров происходит лишь при длительном воздействии на них высокой температуры. Однако практика показала, что реакции полимеризации могут протекать в жирах даже в условиях хранения при отрицательных температурах. Некоторые из образующихся полимеров являются токсичными.

Литература: [2] с. 126; [6], с. 389-415; [7], с. 584–594; [8], с. 393–407

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите основные жирные кислоты, входящие в состав липидов. Какие из них являются незаменимыми?
2. Какие продукты образуются при гидролизе лецитинов?
3. В чем состоит отличие жиров рыб от жиров наземных млекопитающих?

2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

2.1. Оформление и выбор варианта контрольной работы

Выбор задач задания производится по таблице вариантов в соответствии с двумя последними цифрами номера студенческого билета. Например, если номер студенческого билета 2865, то на пересечении цифр 6 (по горизонтали) и 5 (по вертикали) из табл. 3 следует выписать номера задач: 5, 19, 24, 37, 50, 53, 66, 79, 82 и 95. Указанные номера задач используются при выполнении заданий.

Все задачи являются типовыми, т. е. каждая имеет одинаковое условие, которое требуется выполнить применительно к контрольному заданию. Например, если шифры студенческого билета 2865, то по условию 21–30 следует выполнить 24-й вариант, т. е. написать уравнения реакций для соединений, указанных под № 24.

При оформлении следует:

- выполнить задание в школьной тетради, на обложке которой указать номер варианта, название дисциплины, фамилию и инициалы, шифр студенческого билета;
- на первой странице работы указать номера задач и вашего варианта;
- условия и решения задач располагать в порядке возрастания номеров задач; условие каждой задачи написать перед ее решением;
- в конце задания привести список использованной литературы;
- задание должно быть датировано и подписано.

Если задание после рецензирования преподавателем допущено к защите, но в тексте имеются замечания преподавателя, то при защите задания следует дать письменный ответ на каждое из них в этой же тетради.

Задание, выполненное не по своему варианту, не рецензируется.

Защита контрольного задания производится в течение семестра в часы самостоятельной работы студентов под руководством преподавателя.

Таблица 3. Варианты контрольного задания

Предпоследняя цифра студенческого билета	Последняя цифра				
	0	1	2	3	4
0	10, 17, 21, 38, 42, 59, 65, 73, 84, 96	1, 11, 24, 31, 44, 51, 61, 71, 81, 91	2, 12, 21, 32, 42, 52, 62, 72, 82, 92	3, 13, 23, 33, 43, 53, 63, 73, 83, 93	4, 14, 24, 34, 41, 54, 64, 74, 84, 94
1	10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 75, 88, 100	1, 12, 23, 34, 45, 56, 67, 78, 89, 100	2, 13, 24, 35, 46, 57, 68, 79, 90, 91	3, 14, 25, 36, 47, 58, 69, 80, 81, 92	4, 15, 26, 37, 48, 59, 70, 71, 82, 93
2	10, 11, 22, 33, 44, 55, 66, 77, 88, 99	1, 20, 29, 38, 47, 56, 65, 74, 83, 92	2, 11, 30, 39, 48, 57, 66, 75, 84, 93	3, 12, 21, 40, 49, 58, 67, 76, 85, 94	4, 13, 22, 31, 50, 59, 68, 77, 86, 95
3	10, 19, 28, 37, 46, 55, 64, 73, 82, 91	1, 13, 25, 37, 49, 51, 63, 75, 87, 99	2, 14, 26, 38, 50, 52, 64, 76, 88, 100	3, 15, 27, 39, 42, 54, 66, 78, 90, 92	4, 16, 28, 40, 41, 53, 65, 77, 89, 91

4	10, 11, 23, 35, 47, 58, 70, 79, 87, 95	1, 11, 23, 35, 47, 58, 70, 79, 87, 95	2, 12, 24, 36, 48, 60, 70, 78, 86, 94	3, 13, 25, 38, 49, 59, 68, 77, 85, 93	4, 14, 27, 40, 50, 59, 67, 74, 81, 91
5	10, 20, 22, 37, 43, 51, 64, 75, 90,100	1, 14, 27, 40, 47, 52, 63, 76, 83, 91	2, 15, 28, 39, 46, 51, 64, 77, 81, 94	3, 16, 29, 32, 50, 52, 66, 79, 86, 92	4, 17, 30, 31, 45, 58, 70 73, 82, 98
6	10, 13, 26, 38, 44, 60, 65, 78, 87,100	1, 15, 29, 33, 46, 59, 62, 75, 88, 91	2, 16, 30, 34 47, 60, 63, 76, 89, 92	3, 17, 21, 35, 48, 51, 64, 77, 90, 93	4, 18, 22, 36, 44, 52, 65, 78, 81, 94
7	10, 14, 23, 31, 42, 58, 70, 74, 87, 100	1, 16, 30, 34, 48, 56, 69, 74, 83, 94	2, 18, 21, 31, 44, 50, 64, 71, 84, 91	3, 19, 22, 35, 47, 59, 62, 77, 82, 92	4, 11, 24, 38, 42, 57, 63, 72, 88, 93
8	10, 17, 26, 39, 43, 55, 67, 76, 90, 97	1, 17, 21, 36, 42, 54, 67, 73, 86, 91	2, 19, 22, 33, 49, 51, 64, 80, 85, 93	3, 20, 27, 34, 50, 56, 62, 78, 83, 96	4, 11, 25, 40, 44, 55, 68, 74, 87, 92
9	10, 18, 30, 39, 46, 58, 69, 76, 84, 98	1, 18, 22, 39, 43, 60, 66, 74, 85, 97	2, 19, 23, 40 44, 51, 67, 75, 86, 98	3, 20, 24, 31, 45, 52, 68, 76, 87, 99	4, 11, 25, 32, 46, 53, 69, 77, 88, 100

Окончание таблицы 3

Предпоследняя цифра студенческого билета	Последняя цифра				
	5	6	7	8	9
0	5, 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85, 95	6, 15, 26, 36, 46, 56, 66, 76, 86, 96	7, 16, 27, 37, 47, 57, 67, 77, 87, 97	8, 18, 28, 38, 48, 58, 68, 78, 88, 98	9, 19, 29, 39, 49, 59, 69, 79, 89, 99
1	5, 16, 27, 38, 49, 60, 61, 72, 83, 94	6, 17, 28, 39, 50, 51, 62, 73, 84, 95	7, 18, 29, 40, 41, 52, 63, 74, 85, 96	8, 19, 30, 31, 42, 53, 64, 75, 86, 97	9, 20, 26, 32, 43, 54, 65, 76, 87, 98
2	5, 14, 23, 32, 41, 60, 69, 78, 87, 96	6, 15, 24, 33, 42, 51, 70, 79, 88, 97	7, 16, 25, 34, 43, 52, 63, 80, 89, 98	8, 17, 26, 35, 44, 53, 62, 71, 90, 99	9, 18, 27, 36, 45, 54, 63, 72, 91, 100
3	5, 17, 29, 31, 43, 55, 67 77, 89, 91	6, 18, 30, 32, 44, 56, 68, 80, 82,94	7, 19, 21, 33, 45, 57, 69, 71, 83, 95	8, 20, 22, 34, 46, 58, 70, 72, 84, 96	9, 12, 23, 36, 48, 60, 62, 74, 86, 98
4	5, 15, 28, 39, 46, 53, 61, 72, 82, 96	6, 16, 29, 31, 44, 57, 69, 80, 88, 92	7, 17, 30, 32, 45, 60, 62, 73, 80, 97	8, 18, 26, 34, 41, 54, 64, 71, 84, 98	9, 19, 24, 33, 42, 55, 65, 80, 83, 99
5	5, 16, 21, 36, 49, 53, 61, 74, 90, 100	6, 19, 24, 37, 41, 56, 69, 80, 84, 95	7, 20, 22, 33, 42, 56, 62, 71, 85, 96	8, 11, 23, 34, 48, 54, 68, 75, 89, 97	9, 12, 23, 35, 43, 57, 63, 76, 88, 99
6	5, 19, 24, 37, 50, 53, 67, 79, 82, 95	6, 20, 25, 38, 41, 54, 67, 71, 83, 96	7, 11, 26, 39, 43, 56, 69, 71, 84, 97	8, 12, 27, 40, 47, 53, 67, 72, 85, 98	9, 13, 28, 39, 48, 54, 65, 73, 86, 99
7	5, 20, 23, 37, 41, 54, 63, 78, 81, 99	6, 12, 29, 33, 48, 52, 68, 73, 89, 95	7, 13, 28, 32, 49, 53, 61, 75, 85, 96	8, 14, 27, 36, 44, 58, 65, 80, 86, 100	9, 15, 23, 40, 43, 54, 66, 79, 83, 98
8	5, 12, 26, 31, 47, 59, 63, 77, 90, 95	6, 13, 28, 32, 48, 60, 61, 75, 88, 99	7, 14, 29, 35, 43, 52, 65, 79, 81, 94	8, 15, 24, 37, 41, 53, 70, 72,89,97	9, 16, 25, 38, 45, 55, 66, 71, 81, 98
9	5, 12, 26, 33, 47, 54, 70, 78, 89, 91	6, 13, 27, 34, 48, 55, 61, 79, 90, 92	7, 14, 28, 35, 49, 56, 62, 80, 81, 93	8, 15, 29, 36, 50, 57, 63, 71, 82, 94	9, 16, 30, 37, 41, 53, 64, 72, 83, 96

Оформление титульного листа контрольной работы:

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО РЫБОЛОВСТВУ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт агроинженерии и пищевых систем
Кафедра химии

Контрольная работа
допущена к защите:
должность (звание), ученая степень
_____ Фамилия И.О.
«__» _____ 202__ г.

Контрольная работа
защищена:
должность (звание), ученая степень
_____ Фамилия И.О.
«__» _____ 202__ г.

Контрольная работа
по дисциплине
«ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Шифр студента _____
Вариант № _____

Работу выполнил:
студент гр. _____
_____ Фамилия И.О.
«__» _____ 202__ г.

Калининград - 20__

Контрольные задания приведены в приложении.

2.2. Методические указания по выполнению контрольной работы

При ответе на вопросы контрольного задания необходимо пользоваться рекомендуемыми учебниками и учебными пособиями по органической химии [1–6 и др.].

Для ответа на первый вопрос (1–10) изучите строение, номенклатуру и типы химических реакций заданных углеводородов.

Изучая тему, внимательно прочитайте к ней методические указания и разберите примеры решения задач.

Во второй задаче (11–20) даны формулы строения трех соединений, относящиеся к классам спиртов или фенолов. В ней необходимо разобраться в теоретических представлениях о взаимосвязи между строением органических соединений и их устойчивостью, а также в путях перегруппировки неустойчивых органических соединений в более устойчивые. При этом следует обратить внимание на различную подвижность атомов водорода в гидроксильных группах разных гидроксисоединений, обусловленную проявлением электронных эффектов: индуктивного (спирты, фенолы) и мезомерного (фенолы) [1].

При ответе на третий вопрос (21–30) надо разобраться в строении производных оксосоединений, формулы которых приведены. Данные соединения могут быть получены в результате той или иной реакции альдегидов и кетонов: взаимодействия со спиртами (полуацетали), HCN, гидросульфитом натрия, различными производными аммиака, пятихлористым фосфором; окисления или восстановления и т. д. [1; 2; 4; 6; 7].

В ответе на четвертый вопрос (31–40) необходимо изучить вопросы, связанные с пространственной (оптической или зеркальной, геометрической) изомерией. Существование оптических изомеров обусловлено наличием в молекуле асимметрического атома углерода, т.е. атома углерода, связанного с четырьмя различными атомами или группами атомов. В случае геометрической изомерии, иначе называемой (цис-, транс-) изомерией, пространственные изомеры возникают при различном расположении заместителей у ненасыщенных атомов углерода относительно плоскости двойной связи. Геометрическую изомерию можно наблюдать у циклоалканов при наличии в цикле нескольких заместителей у различных атомов углерода [1; 8; 11].

Для ответа на пятый вопрос (41–50) прежде всего необходимо разобраться в классификации аминокислот в зависимости от количества amino- и карбоксильных групп и их взаимного расположения, а также от природы углеводородного радикала, выучить номенклатуру, физико-химические свойства аминокислот [1; 4; 6; 7; 11].

Ответы на шестой вопрос (51–60) даются после изучения темы «Белки». Необходимо знать, что пептидная связь образуется, т.е. первичной структуры

белков, только за счет α -амино и α -карбоксильной групп. Если они находятся в боковых радикалах, то участвуют в образовании солевой, амидной связей вторичной и третичной структур белков. Следует не только назвать, но и изобразить химические связи, которые могут образовывать функциональные группы заданных аминокислот в структуре белков. Необходимо знать, что изоэлектрическая точка заданного тетрапептида, как и любого белка, зависит от строения аминокислот, входящих в его состав [6; 7; 8].

Ответ на седьмой вопрос (61–70) должен включать формулы строения заданных углеводов (проекционные и перспективные). Следует знать, что моносахариды и восстанавливающие дисахариды способны к таутомерии, т. е. существуют в виде нескольких таутомерных форм в водных растворах [1; 2; 4; 6], интернет-ресурс.

При описании химических свойств заданных углеводов нужно изобразить их в той таутомерной форме, в какой они будут вступать в ту или иную реакцию.

Для ответа на восьмой вопрос (71–80) необходимо разобраться в строении гомо- и гетерополисахаридов. Следует назвать каждое из элементарных звеньев, а также правильно изобразить связь между элементарными звеньями, указать молекулярную массу [1; 6; 7; 8; 9], интернет-ресурс.

Для ответа на девятый вопрос (81–90) нужно знать, что природные жиры – это смесь смешанных триацилглицеринов, в состав которых входят разнообразные, в основном, высокомолекулярные жирные кислоты. При написании схемы гидролиза заданных триацилглицеринов следует показать все стадии гидролиза и написать все продукты реакции. Для описания процесса гидролиза необходимо предварительно ознакомиться с методическими указаниями по теме «Липиды». В решении задачи должны быть описаны процессы гидролиза и окисления заданного триацилглицерина [6; 7; 8].

В ответе на десятый вопрос (91–100) должны быть написаны структурные формулы заданных липидов, указаны все связи [6; 8].

3. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Иванов, В. Г. Органическая химия: учеб. / В. Г. Иванов, В. А. Горленко, О. Н. Гева. – 7-е изд., перераб. – Москва: Академия, 2012. – 560 с.

2. Комарова, Е. В. Курс лекций по органической химии [Электронный ресурс]: учебное пособие / Е. В. Комарова, О. И. Гребенникова, П. Н. Саввин. – Воронеж: Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2011. – 209 с. (ЭБС «Университетская библиотека онлайн»).

3. Горленко, В. А. Органическая химия [Электронный ресурс]: учеб. пособие: в VI ч. / В. А. Горленко, Л. В. Кузнецова, Е. А. Яныкина; Министерство образования и науки Российской Федерации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский педагогический государственный университет». – Москва: Прометей, 2012. – Ч. I, II. – 294 с. (ЭБС «Университетская библиотека онлайн»).

4. Горленко, В. А. Органическая химия [Электронный ресурс]: учеб. пособие: в VI ч. / В. А. Горленко, Л. В. Кузнецова, Е. А. Яныкина; Министерство образования и науки Российской Федерации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский педагогический государственный университет». – Москва: Прометей, 2012. – Ч. III, IV. – 414 с. (ЭБС «Университетская библиотека онлайн»).

5. Горленко, В. А. Органическая химия [Электронный ресурс]: учеб. пособие: в VI ч. / В. А. Горленко, Л. В. Кузнецова, Е. А. Яныкина; Министерство образования и науки Российской Федерации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский педагогический государственный университет». – Москва: Прометей, 2012. – Ч. V, VI. – 398 с. (ЭБС «Университетская библиотека онлайн»).

6. Нечаев, А. П. Органическая химия: учеб. / А. П. Нечаев, Т. В. Еременко. – Москва: Высшая школа, 1985. – 463 с.

7. Петров, А. А. Органическая химия: учеб. для студ. хим.-технолог. вузов / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко; под ред. М. Д. Стадничук. – 5-е изд., перераб. и доп. – Санкт-Петербург: Иван Федоров, 2002. – 622 с.

8. Грандберг, И. И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии: учеб. пособие / И. И. Грандберг. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва: Дрофа, 2001. – 349 с.

9. Артеменко, А. И. Органическая химия: учеб. пособие / А. И. Артеменко. – Москва: Высшая школа, 2003. – 605 с.

10. Практикум по органической химии [Электронный ресурс]: учеб. / А. Ф. Пожарский, А. В. Гулевская, О. В. Дябло, В. А. Озерянский; Федеральное агентство по образованию Российской Федерации, Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южный федеральный университет». – Ростов: Издательство Южного федерального университета, 2009. – 320 с. (ЭБС «Университетская библиотека онлайн»).

11. Органическая химия: учебник: в 2 кн. / В. Л. Белобородов, С. Э. Зурабян, А. П. Лузин. – 4-е изд., стер. – Москва: ДРОФА, 2008. – Кн. 1: Основной курс. – 639 с.

12. Болотов, В. М. Номенклатура органических соединений [Электронный ресурс]: учеб. пособие / В. М. Болотов, Е. В. Комарова, П. Н. Саввин; Министерство образования и науки РФ, Воронежский государственный университет инженерных технологий. – Воронеж: Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2018. – 97 с. (ЭБС «Университетская библиотека онлайн»).

13. Органическая химия [Электронный ресурс]: практикум / сост. Н. А. Кусакина, Т. И. Бокова, Г. П. Юсупова, М. С. Черемис. – Новосибирск: Новосибирский государственный аграрный университет, 2012. – 84 с. (ЭБС «Университетская библиотека онлайн»).

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Контрольные задания

1–10

Для заданных углеводородов:

1. Назовите по современной международной и рациональной номенклатуре указанные углеводороды (а, б, в, д, г), а также классы, к которым они относятся.

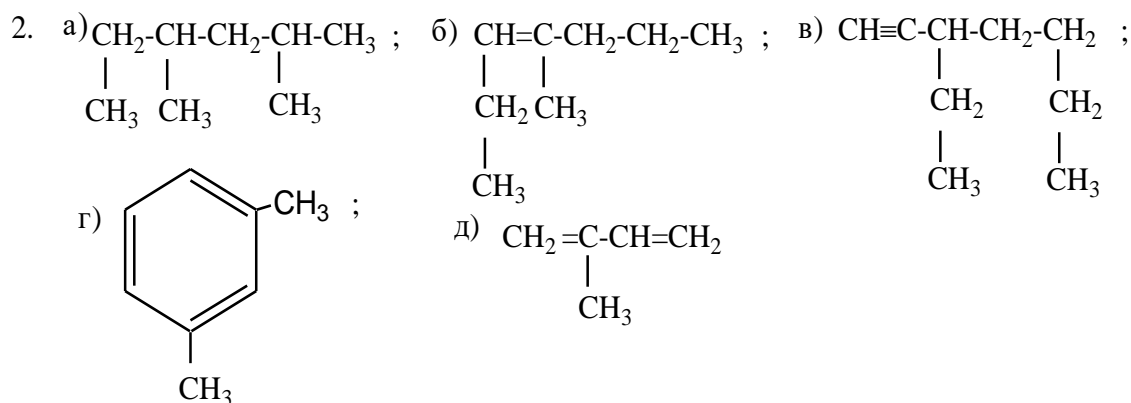
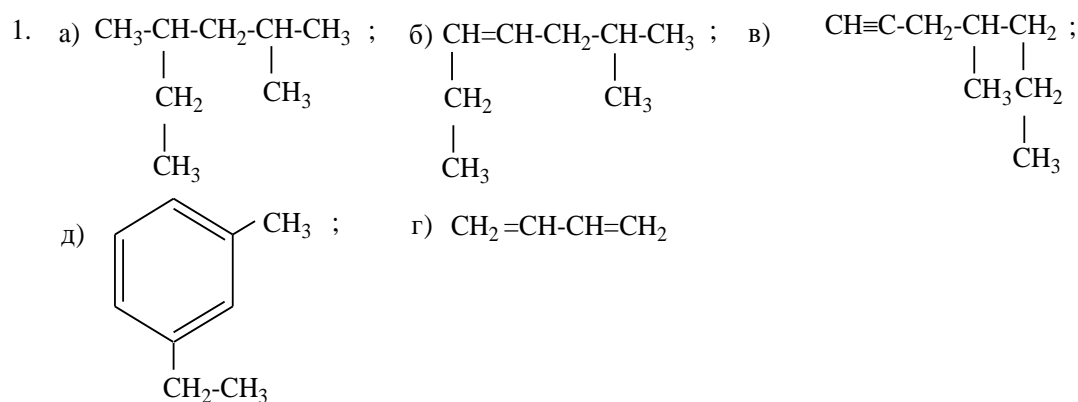
2. Напишите формулу и название одного вторичного радикала на основе первого (а) соединения.

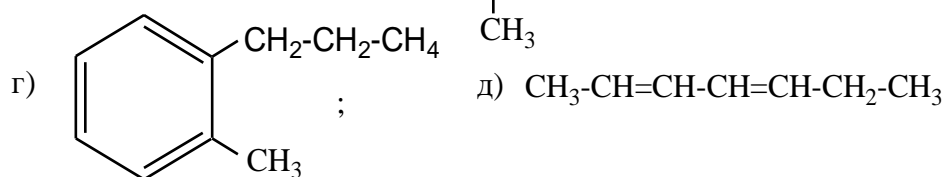
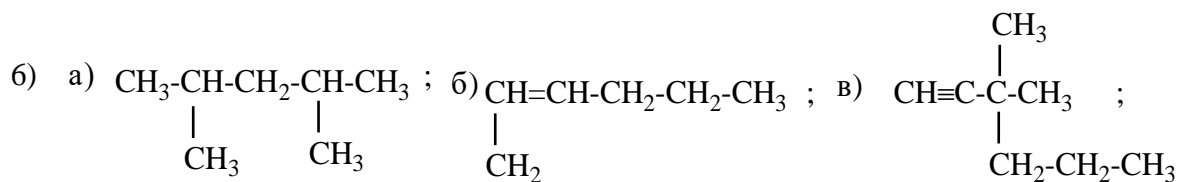
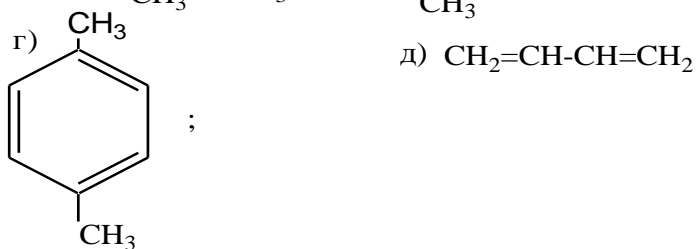
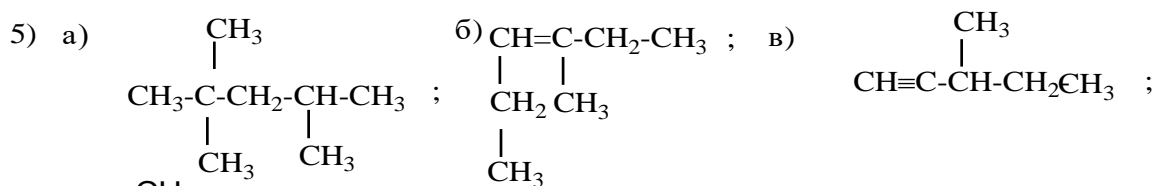
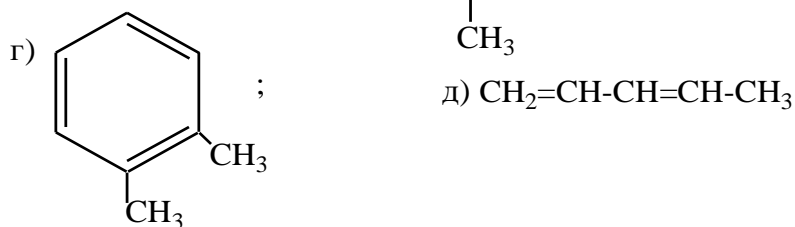
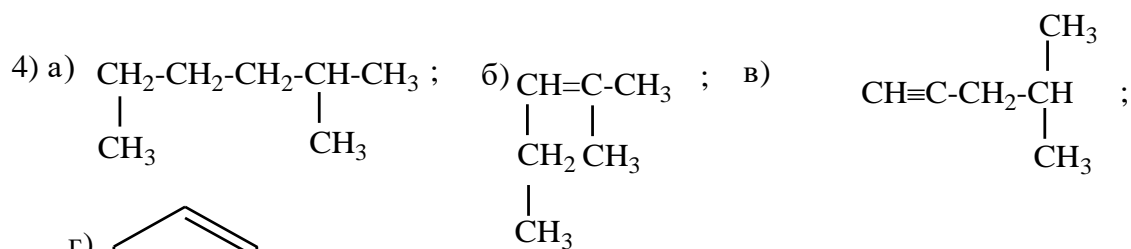
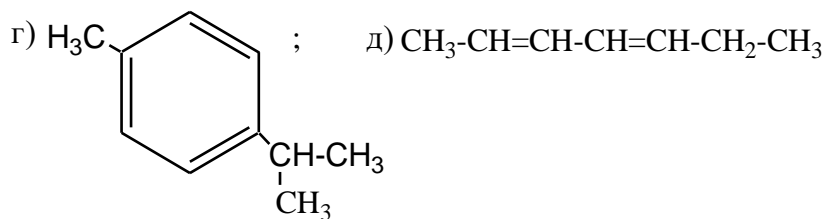
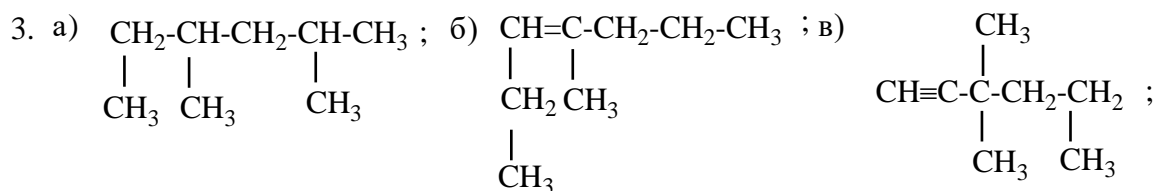
3. Напишите формулы структурных изомеров второго (б) соединения.

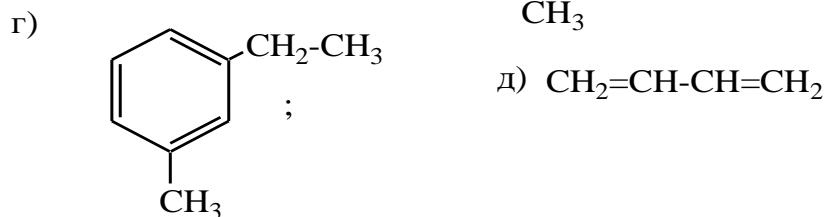
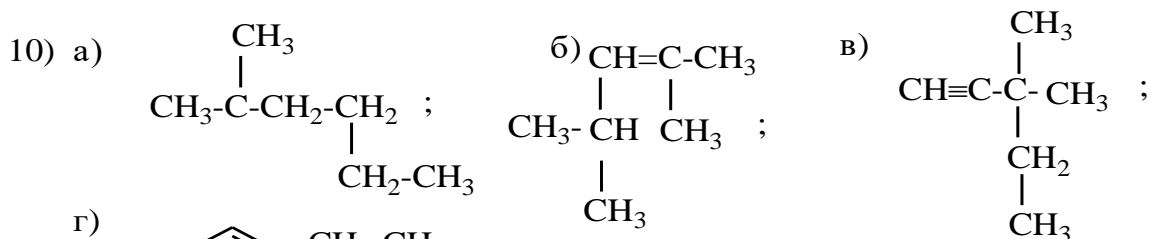
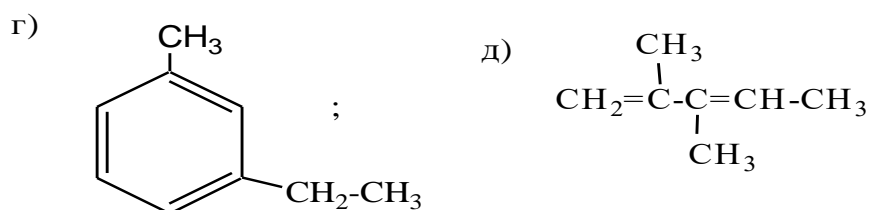
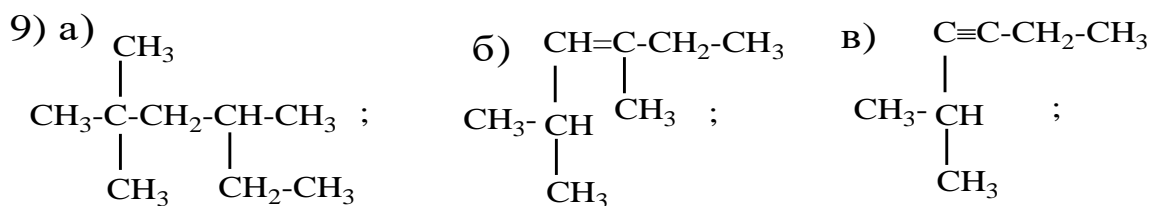
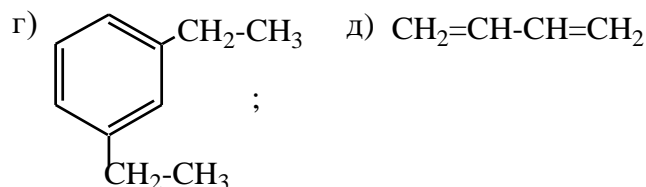
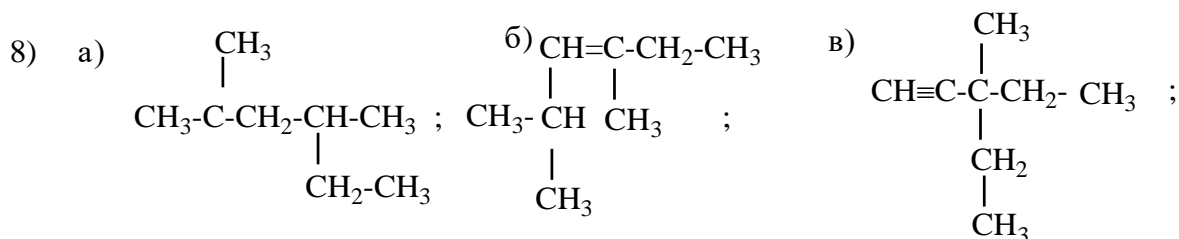
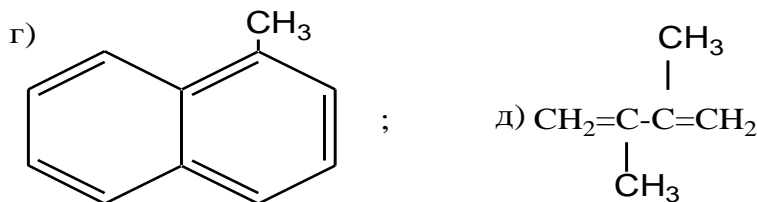
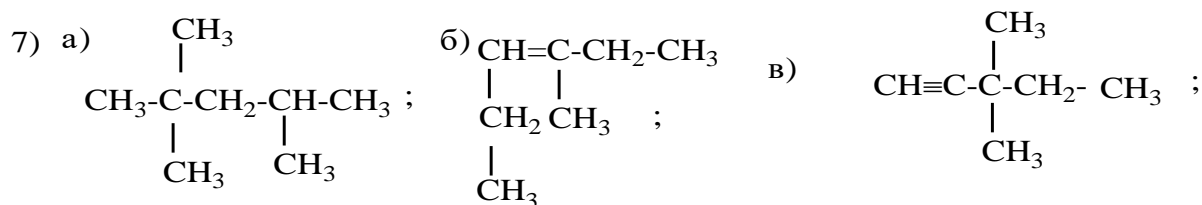
4. Напишите формулы двух ближайших гомологов третьего (в) соединения.

5. Определите валентные состояния атомов углерода и величины валентных углов в главной цепи второго (б) и третьего (в) соединений.

6. Для третьего соединения (в) напишите способы получения (лабораторные), химические свойства (по одному примеру на каждый тип реакции).







11-20

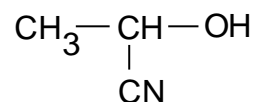
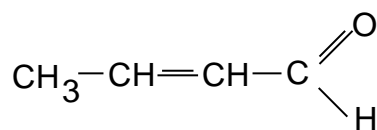
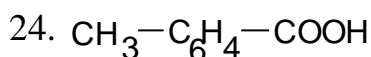
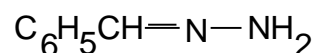
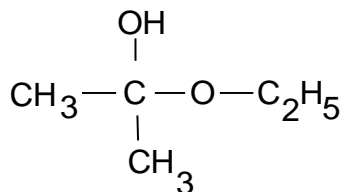
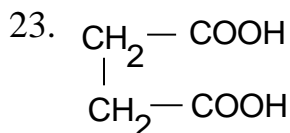
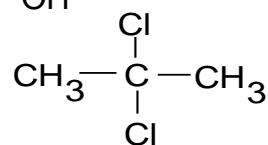
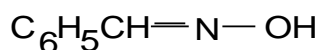
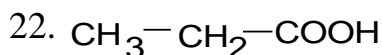
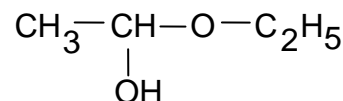
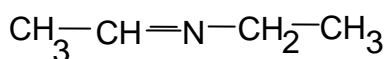
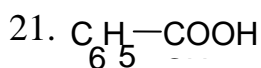
Напишите структурные формулы для заданных соединений. Определите, какие из них не существуют (неустойчивы), во что переходят; реагируют с

NaOH, Cu(OH)₂, FeCl₃, с трудом окисляются. Для одноатомного спирта, присутствующего в каждом задании, напишите реакции алкилирования и ацилирования.

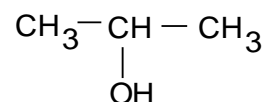
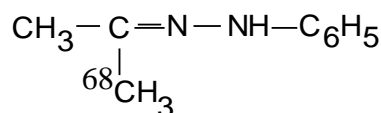
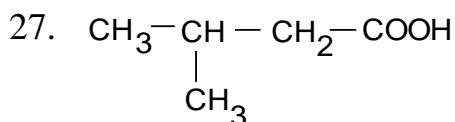
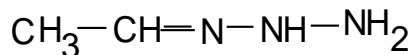
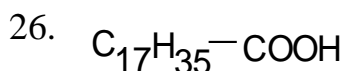
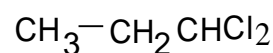
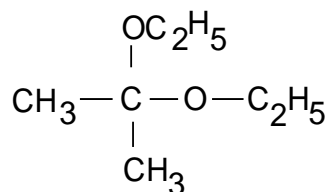
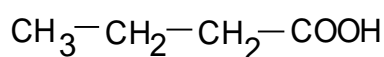
11. Изопропиловый спирт	резорцин	изопрпениловый спирт.
12. Пропиловый спирт	о-метилфенол	пропандиол-2,2.
13. Пропанол-1	резорцин	пропандиол 1,1.
14. Пропениловый спирт	бензиловый спирт	глицерин.
15. Этилкарбинол	о-метилгидрохинон	триметиленгликоль.
16. Триметилкарбинол	фенол	виниловый спирт.
17. Вторбутиловый спирт	пирокатехин	бугадиен-1,3-ол 2.
18. Пропиленгликоль	пирогаллол	Диметилэтилкарбинол.
19. Изобутиловый спирт	гидрохинон	пропантриол-1,1,1.
20. Этиленгликоль	Метилгидрохинон	Диметилкарбинол.

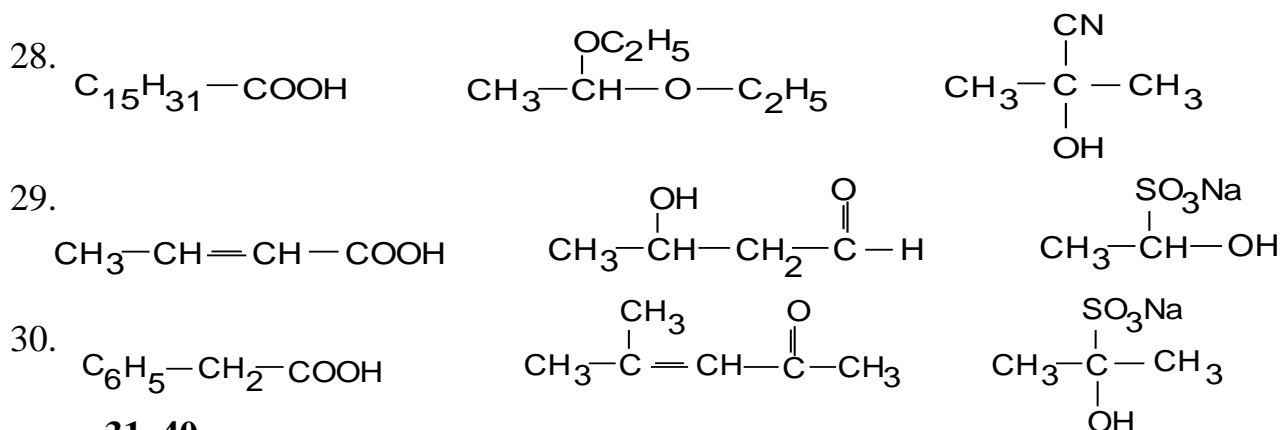
21–30

Определите, к каким классам относятся заданные соединения, дайте им названия, напишите реакции их получения (из карбонильных соединений).



25.





31–40

Для указанных соединений напишите формулы пространственных изомеров (учесть все виды данной изомерии). Назовите их.

31. 2,3-дибромбутан, 2, 5-диметилгептен-3.
32. 2,3,4,5-тетрагидроксипентаналь, 4-метил-гексен-2
33. 1,3-дибромбутан, пентен-2.
34. Яблочная кислота, 1,3 дихлорциклопентан
35. Бутандиол-2,3, фумаровая кислота
36. Лейцин, бутадиен-1,3.
37. Изолейцин, 2,3-диметилбутадиен-1,3.
38. Пентандиол-2,3, бутен-2.
39. 2-амино-3-гидроксимасляная кислота, 1,3-дихлорциклобутан.
40. 2,3-дигидроксимасляная кислота, 3-метилгексен-3.

41–50

Для заданных аминокислот напишите уравнения диссоциации в водном растворе, состояния ионизации в сильно кислой и сильно щелочной средах; определите, в какой среде находятся их изоэлектрические точки; для первой из них напишите уравнение реакции с HCl, KOH, HNO₂, CH₃OH.

41. Триптофан, аспарагиновая кислота.
42. Валин, п-аминобензойная кислота.
43. Лейцин, 2,4-диаминопентановая кислота.
44. Глицин, аспарагин.
45. Аланин, м-аминобензолсульфокислота.
46. Аспарагиновая кислота, орнитин.
47. Серин, β-аминомасляная кислота.
48. Тирозин, антралиловая кислота.
49. Гистидин, α-, β- диаминомасляная кислота.
50. Пролин, глутаминовая кислота.

51–60

Напишите формулу тетрапептида, состоящего из четырех заданных аминокислот. Какие связи в структуре белка могут образовывать остатки этих аминокислот? В какой среде находится изоэлектрическая точка тетрапептида? Какой заряд имеет его ион в сильно щелочной среде? Изобразите состояние ионизации тетрапептида в сильно кислой среде.

51. Мет - тре - лиз - глу.

52. Лиз - арг - фен - вал.

53. Вал - три - асп - цис.

54. Глу - тре - арг - лей.

55. Изо - ала - арг - три.

56. Тир - вал - лиз - сер.

57. Арг - лиз - асп - про.

58. Вал - мет - асп - глу.

59. Лей - лиз - цис - тре.

60. Тре - арг - мет - лиз.

61–70

Напишите формулы строения заданных углеводов. К какому типу углеводов они относятся? Кратко опишите их физико-химические свойства (растворимость, вкус, способность к гидролизу и таутомерии, реакции окисления, монофосфорилирования для моносахаридов).

61. Ксилоза, рутиноза.

62. Манноза, целлюлоза.

63. Эритроза, сахароза.

64. Глюкоза, целлобиоза.

65. Фруктоза, микоза.

66. Арабиноза, лактоза.

67. Дезоксирибоза, изомальтоза.

68. Рибоза, трегалоза.

69. Галактоза, мальтоза.

70. Рибулоза, амилоза.

71–80

Напишите формулы строения элементарных звеньев заданных полисахаридов. Назовите их. Охарактеризуйте нахождение в природе заданных полисахаридов. Кратко охарактеризуйте их химические свойства (способность к гидролизу, реакции алкилирования и ацилирования).

71. Крахмал.

72. Каррагенаны.

73. Целлюлоза.

74. Хондроитинсульфаты.

75. Гликоген.

76. Гиалуроновая кислота.
77. Хитин.
78. Пектиновые вещества.
79. Агар-агар.
80. Инулин.

81–90

Напишите структурные формулы заданных триацилглицеринов. Кратко опишите их физико-химические свойства (агрегатное состояние, растворимость, способы гидролиза, процесс прогоркания).

81. α -арахино- β -темнодоно- α' -стеарин.
82. α -пальмито- β -линолео- α' -олеин.
83. α -миристино- β -арахидоно- α' -пальмитин.
84. α -олео- β -линолено- α' -миристин.
85. α -миристо- β -олео- α' -пальмитин.
86. α -пальмито- β -церовоно- α' -линолин 1.
87. α -олео- β -арахидоно- α' -пальмитоолин.
88. α -стеаро- β -линолено- α' -миристин.
89. α -олео- β -церовоно- α' -арахин.
90. α -линолено- β -крупаноно- α' -стеарин.

91–100

Напишите структурные формулы заданных липидов. Если названия жирных кислот не указаны, напишите необходимое количество остатков различных кислот, входящих в состав природных липидов. На примере реакции гидролиза объясните их строение.

- | | | |
|------|-------------------------|-----------------------------|
| 91. | а) Лецитин | б) Холестерилпальмитат |
| 92. | а) Серинфосфатид | б) Гликохолевая кислота |
| 93. | а) Кардиолипин | б) Лизолецитин |
| 94. | а) Ацетальфосфатид | б) Цереброзид |
| 95. | а) Холестерилпальмитат | б) Инозитфосфатид |
| 96. | а) Спермацет | б) Ганглиозид |
| 97. | а) Таурохолевая кислота | б) Кефалин |
| 98. | а) Фосфатидилхолин | б) Гликолитохолевая кислота |
| 99. | а) Пчелиный воск | б) Сульфолипид |
| 100. | а) Фосфатидная кислота | б) Сфингомиелин |

Экзаменационные вопросы

1. Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова.
2. Типы химических связей. Природа ковалентной связи. Электронное строение связей: δ - и π -связи; sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридизация. Донорно-акцепторная связь. Водородная связь.
3. Взаимное влияние атомов в молекуле (индуктивный и мезомерный эффект). Структурная и пространственная изомерия. Понятие о конформационных изменениях.
4. Классификация реакций органических соединений по направлению и механизму. Реакции замещения, присоединения, отщепления, молекулярные перегруппировки и т. д.
5. Алканы. Строение. Способы получения. Химические свойства алканов. Применение.
6. Алкены. Строение. Способы получения. Химические свойства. Применение.
7. Алкины. Строение. Способы получения. химические свойства.
8. Алкадиены. Углеводороды с сопряженными двойными связями: изопрен, дивинил, хлорпрен. Природа сопряжения. Получение. Химические свойства диенов с сопряженными двойными связями. Понятие о высокомолекулярных соединениях, о натуральном и синтетическом каучуках. Применение.
9. Циклоалканы. Гипотеза напряжения Байера. Современные представления об устойчивости строения и устойчивости циклоалканов. Свойства циклоалканов.
10. Одноядерные арены. Бензол. Толуол. Ксилолы. Стирол. Понятие об ароматической структуре как циклической плоской сопряженной системе. Получение. Химические свойства ароматических углеводородов. Правила замещения в бензольном ядре.
11. Галогенопроизводные. Получение. Химические свойства. Реакции нуклеофильного замещения галогена на гидроксильную группу, алкоксильную, нитро-, amino-, нитрильную и другие группы. Механизмы реакций Sn_1 и Sn_2 .
12. Гидроксисоединения и их производные. Одноатомные спирты, (алканолы). Способы получения. Химические свойства спиртов. Ненасыщенные спирты. Причины неустойчивости винилового спирта. Двухатомные спирты (диолы или гликоли). Получение. Особенности химических свойств. Трехатомные спирты: Глицерин.Получение.. Химические свойства. Ароматические спирты. Получение, свойства. Применение
13. Фенолы и нафтолы. Получение. Химические свойства.

14. Двухатомные фенолы. Пирокатехин, резорцин, гидрохинон. Строение. Получение. Свойства.

15. Простые эфиры. Строение. Получение. Химические свойства.

16. Оксосоединения. Строение карбонильной группы. Получение альдегидов и кетонов. Химические свойства. Общая характеристика. Реакции нуклеофильного присоединения. Образование ацеталей и полуацеталей. Реакции замещения карбонильного кислорода. Восстановление альдегидов и кетонов. Окисление альдегидов и кетонов. Бензальдегид. Понятие о непредельных альдегидах и кетонах. Акролеин.

17. Карбоновые кислоты и их производные. Способы получения кислот. Химические свойства; бензойная, акриловая кислоты, их эфиры и нитрилы, методы получения и применение.

Галогензамещенные кислоты. Индуктивный эффект и сила кислот.

Высшие жирные кислоты. Отдельные представители кислот: миристиновая, пальмитиновая, стеариновая, арахиновая, олеиновая, линолевая, линоленовая, арахидоновая, клупанодоновая, эйкозапентаеновая, докозагексаеновая кислоты, строение, свойства.

18. Двухосновные кислоты. Получение. Химические свойства. Применение.

19. Алифатические гидрокислоты. Получение. Химические свойства

20. Оптическая активность органических соединений. Асимметрический атом углерода. Оптические антиподы (энантиомеры), рацематы. Зависимость числа оптических изомеров от числа асимметрических атомов углерода в молекуле. Стереоиomerия веществ с несколькими асимметрическими атомами углерода. Диастереоизомеры.

21. Амины. Строение. Классификация. Получение. Химические свойства.

22. Диамины. Гексаметилендиамин, получение и применение для получения ВМС. Биурет.

23. Понятие о диазо- и азосоединениях.

24. Аминокислоты. Определение. Строение природных α -аминокислот. Классификация. Получение. Физико-химические свойства. Характерные свойства природных аминокислот: образование пептидов, реакция с нингидрином, реакции с участием радикалов (цветные реакции, образование связей в структуре белка). Аминокислоты, входящие в состав белков: глицин, аланин, валин, лейцин, изолейцин, серии, треонин, метионин, аргинин, лизин, гистидин, фенилаланин, тирозин, триптофан, пролин, оксипролин, глутаминовая и аспарагиновая кислоты.

25. Гетероциклические соединения Определение. Классификация по числу звеньев в цикле, природе и числу гетероатомов. Ароматичность. Кислотно-основные свойства.

26. Пятичленные гетероциклические соединения, фуран, тиофен, пиррол. Строение и взаимные превращения фурана, тиофена и пиррола. Получение. Химические свойства.

27. Пиридин. Строение. Получение. Особенности химических свойств.

28. Понятие о шестичленных гетероциклических соединениях с двумя гетероатомами. Пиримидин, пиримидиновые основания: урацил, тимин, цитозин.

29. Понятие о нуклеозидах, нуклеотидах и нуклеиновых кислотах.

30. Углеводы Определение. Классификация. Простые (моносахариды) и сложные (олигосахариды, полисахариды) углеводы.

31. Моносахариды. Классификация. Строение моносахаридов. Способы получения моносахаридов. Химические свойства.

32. Олигосахариды (дисахариды). Невосстанавливающие и восстанавливающие дисахариды. Строение, свойства.

33. Полисахариды. Гомополисахариды, состав, строение, свойства, значение. Гетерополисахариды, состав, строение, значение.

34. Липиды Определение. Классификация: нейтральные жиры и липоиды. *Нейтральные жиры* (триацилглицерины). Определение. Строение. Химические свойства жиров.

35. Липоиды. Классификация.

Фосфолипиды. Строение. Локализация в клетках и тканях, биологическая роль.

Гликолипиды. Строение. Распространение, биологическая роль.

Стерины и стериды. Строение, биологическая роль.

Воски: спермацет, ланолин, пчелиный воск. Строение. Распространение, биологическая роль.

36. Белки. Определение. Общая характеристика, распространение в природе и биологическая роль белков. Современные представления о строении белков.. Химические связи, встречающиеся в молекулах белков. Понятие о первичной, вторичной, третичной и четвертичной структуре белка.

Физико-химические свойства белков. Белки как полиэлектролиты. Изoeлектрическая точка. Влияние на растворимость белков их аминокислотного состава, рН, наличия электролитов, температуры. Денатурация. Способы гидролиза белка.

Локальный электронный методический материал

Галина Егоровна Степанцова
Наталья Павловна Нефедова
Борис Юрьевич Воротников

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редактор Е. Билко

Уч.-изд. л. 5,3. Печ. л. 4,6

Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Калининградский государственный технический университет»,
236022, Калининград, Советский проспект, 1