МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Основи будови та реакційної здатності органічних сполук

Методичні вказівки для самостійної роботи студентів 1-го курсу з біологічної та біоорганічної хімії
(модуль 1)

Затверджено
Вченою радою університету
Прот. №2 від 21 лютого 2013

Харків
2013

Основи будови та реакційної здатності органічних сполук: Метод. вказ. для студентів 1-го курсу/уклад. Г.О. Сирова, Л.Г. Шаповал, В.М. Петюніна, Є.Р. Грабовецька, Н.М. Ткачук, В.О. Макаров, С.В. Андрєєва, С.А. Наконечна, Л.В. Лук'янова, Р.О. Бачинський, С.М. Козуб, Т.С. Тішакова, О.Л. Левашова, Н.В. Вакуленко, Н.М. Чаленко.−Харків: ХНМУ, 2013.− 49 с.

Укладачі:
Г.О. Сирова,
Л.Г. Шаповал,
В.М. Петюніна,
Є.Р. Грабовецька,
Н.М. Ткачук,
В.О. Макаров,
С.В. Андрєєва,
Л.В. Лук'янова,
С.А. Наконечна,
Р.О. Бачинський,
С.М. Козуб,
Т.С. Тішакова,
О.Л. Левашова,
Н.В. Вакуленко,
Н.М. Чаленко

ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

Відповідно до навчальної програми біоорганічну хімію-науку про будову і реакційної здатності органічних сполук, що беруть участь у процесах життєдіяльності, студенти вивчають протягом одного семестру. По цьому курсу передбачаються: читання лекцій і проведення лабораторно-практичних занять, на яких будуть обговорюватися найбільш важливі теоретичні питання у формі вирішення практичних завдань. Вирішальним фактором набуття знань є самопідготовка, допомогти в організації якої покликані дані методичні вказівки, що складені по кожній темі. Вони включають наступні компоненти:

назва теми;

навчальну мету, яка повинна бути досягнута в процесі вивчення теми;

навчально-цільові питання, в яких зазначено, що конкретно необхідно знати для досягнення мети заняття;

методологічні питання, що розкривають закони і категорії матеріалістичної діалектики, що лежать в основі явищ, що розглядаються;

вихідний рівень - перелік питань з попередніх розділів курсу та суміжних дисциплін, знання яких необхідне для успішного засвоєння теми;

перелік практичних навичок, які студенти набувають при вивченні теми;

навчальна література;

контрольні питання, відповівши на які, можна переконатися, чи достатньо засвоєно матеріал, що вивчається;

навчальні завдання і еталони їх рішення, що дозволяють набути навички застосування найважливіших теоретичних положень до вирішення конкретних завдань;

лабораторні досліди - опис навчального експерименту, що виконується на занятті (заповнити таблицю, наведену нижче);

Номер досліду	Назва досліду	Умови реакції	Спостережуваний результат	Схема реакції із зазначенням механізму	Висновки
1	2	3	4	5	6

питання і вправи, використовувані викладачем для контролю засвоєння теми.

Для економії часу графи 1, 2, 3 і 5 необхідно заповнювати заздалегідь (при підготовці до заняття).

ОСНОВНІ ПРАВИЛА ПОВЕДІНКИ В ЛАБОРАТОРІЇ

При проведенні навчального експерименту з біоорганічної хімії необхідно з метою безпеки знати і строго виконувати загально прийняті правила техніки безпеки та вміти надати собі і товаришу першу допомогу.

Нагрівати пробірки слід так, щоб уникнути викиду вмісту. Не можна нагрівати тільки дно пробірки; необхідно рівномірне нагрівання всього об'єму рідини з поперемінним введенням і виведенням пробірки з вогню. При нагріванні отвір пробірки спрямовувати в бік від себе та оточуючих.

Необхідно проявляти особливу обережність при роботі з горючими і легкозаймистими рідинами: ефір, спирт, бензол та ін. Запалені пальники тримати можливо далі від горючих речовин.

Треба пам'ятати, що деякі гази, такі, як метан, етилен, ацетилен, здатні утворювати вибухові суміші з повітрям. Слід дотримуватися обережності при роботі з розчинами кислот і лугів.

При попаданні на шкіру будь-якої використовуваної речовини необхідно змити її струменем води, після чого звернутися до викладача за допомогою.

Уникнути опіків, отруєнь і пошкоджень одягу допоможе дотримання загального порядку в лабораторії.

Слід підтримувати чистоту на своєму робочому місці, реактиви після вживання повертати на місце. Забороняється прийом пиши в лабораторії. В кінці роботи необхідно прибрати своє робоче місце.

Тема І. КЛАСИФІКАЦІЯ, ІЗОМЕРІЯ І НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Мотиваційна характеристика теми

При вивченні хімічних процесів, що відбуваються в організмі, ви зустрінетеся з численними і різноманітними органічними сполуками. Щоб орієнтуватися в цьому різноманітті речовин, необхідно знати їх наукову класифікацію і номенклатуру.

Навчальна мета

Вивчити будову та ізомерію найважливіших класів моно-, полі- та гетерофункціональних сполук. Виробити вміння використовувати хімічну номенклатуру для назви біологічно активних речовин.

Навчально-цільові питання

1. Знати класифікацію органічних сполук по вуглецевому скелету і функціональним групам.

2. Вміти складати формули структурних ізомерів основних класів органічних сполук.

3. Вміти дати назви нескладним органічним речовинам по номенклатурі ІЮПАК і радикал-функціональній номенклатурі.

4. Знати будову найважливіших класів полі- і гетерофункціональних сполук, вміти складати формули їх ізомерів.

Методологічні питання

1. Закономірність змін властивостей в гомологічному ряду - приклад переходу кількісних змін у якісні.

2. Полі- і гетерофункціональність − одна з характерних ознак речовин, що беруть участь у процесах життєдіяльності.

3. Взаємодія частини і цілого в молекулі полі- і гетерофункціональних сполук.

Вихідний рівень

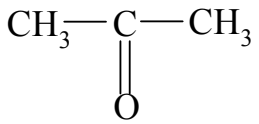
1. Основні положення теорії будови органічних сполук А. М. Бутлерова.
2. Загальні уявлення про ізомерію.
3. Основні класи органічних речовин.
4. Основні правила систематичної номенклатури окремих класів органічних сполук.

Практичні навички

1. Навчитися визначати належність сполук до відповідного класу.
2. Вміти дати назву органічним речовинам.

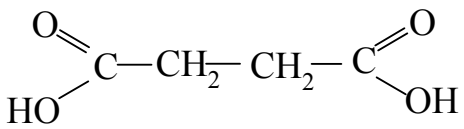
Контрольні питання

1. До якого класу сполук відноситься ацетон, який визначається у сечі хворих на цукровий діабет та має будову:

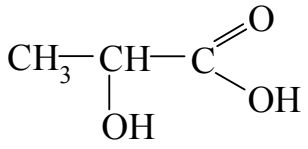


Дайте назву по радикало-функціональній та замісній номенклатурі ІЮПАК.

2. До якого класу належить бурштинова кислота, яка утворюється у циклі Кребса і має будову:

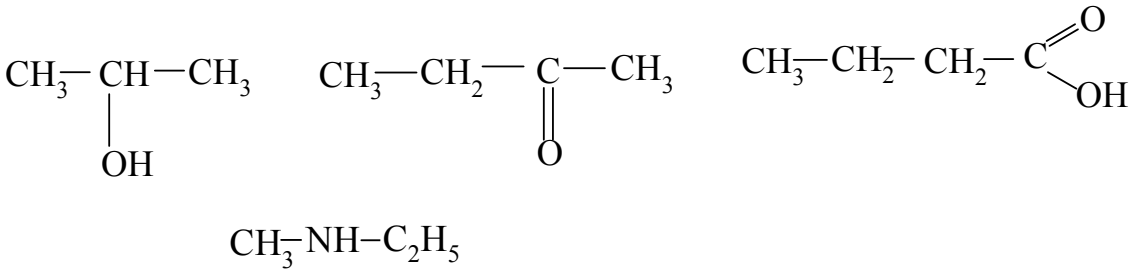


3. Напишіть графічну формулу фторотану, засобу для інгаляційного наркозу (1,1,-трифтор-2-бром-2-хлоретан).
4. Які функціональні групи містить молочна кислота, що є продуктом розщеплення глікогену (тваринного крохмалю) в м'язах? Назвіть по замісній номенклатурі ІЮПАК.



Навчальні завдання та еталони їх рішення

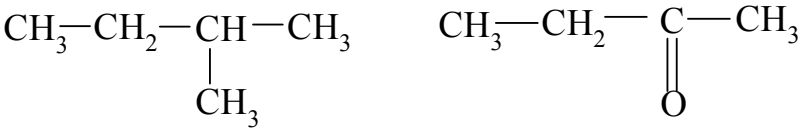
Завдання № 1. Які функціональні групи входять до складу наступних молекул:



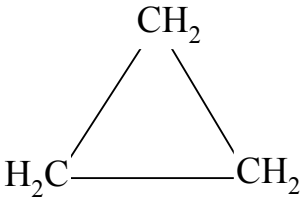
До якого класу належить кожна з цих сполук?

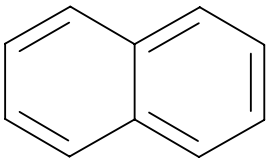
Еталон рішення. В даний час налічується більше шести мільйонів органічних сполук. Причиною такого різноманіття є здатність атомів вуглецю з'єднуватися між собою з утворенням відкритих і замкнутих ланцюгів. При цьому атоми вуглецю можуть з'єднуватися в різних комбінаціях, обумовлюючи ізомерію вуглецевого скелета. Щоб орієнтуватися в такій величезній кількості речовин, необхідна їх чітка класифікація. Всі органічні сполуки зазвичай поділяються на три великі групи:

1. Ациклічні сполуки, що мають незамкнуті ланцюги вуглецевих атомів, наприклад:

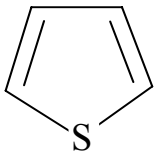


2. Карбоциклічні сполуки, що містять цикли, які складаються з атомів вуглецю, наприклад:



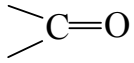


3. Гетероциклічні сполуки, що містять цикли, до складу яких входять, крім атомів вуглецю, атоми інших елементів, наприклад:

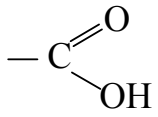


У кожній групі існують класи сполук, властивості яких обумовлені наявністю певних груп атомів, що назваються функціональними групами:

-OH гідроксильна,



карбонільна,

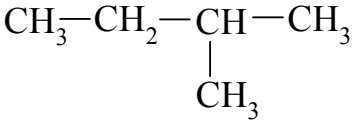


карбоксильна,

$-NH_2$ аміногрупа.

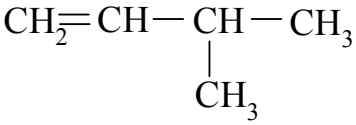
Розглянемо склад і будову найважливіших класів органічних речовин.

Вуглеводні - найпростіші за елементарною будовою органічні сполуки, що складаються тільки з вуглецю і водню. Розрізняють вуглеводні: насичені (алкани), склад яких відповідає формулі C_nH_{2n+2}, наприклад:



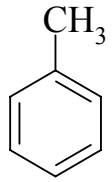
2-метилбутан

ненасичені, містять менше атомів водню, ніж насичені, і мають у молекулі кратні (подвійні або потрійні) зв'язки, наприклад



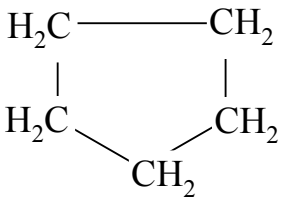
3-метилбутен-2

ароматичні, містять ароматичне ядро, наприклад



метилбензол (толуол);

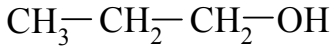
аліциклічні, містять цикли, які не володіють ароматичним характером, наприклад



циклопентан

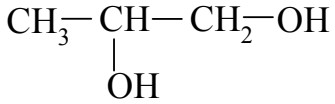
Спирти - похідні вуглеводнів, що утворюються у результаті заміщення одного або декількох атомів водню гідроксильними групами. Залежно від числа гідроксилів розрізняють:

одноатомні спирти, що містять один гідроксил:



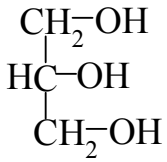
пропанол

двоатомні спирти (гліколі), що містять два гідроксилу:



пропіленгліколь

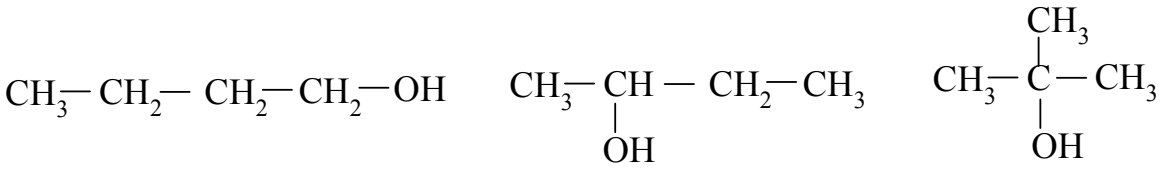
трьохатомні спирти (гліцерин) з трьома гідроксильними групами:



гліцерин

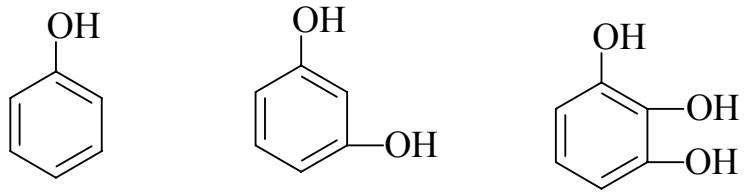
Існують також чотири-, п'яти- і шестиатомні спирти.

Одноатомні спирти згідно положення гідроксильної групи ділять на первинні, вторинні і третинні. У первинних спиртах замісник з'єднаний з первинним атомом вуглецю, тобто з таким, який пов'язаний з одним сусіднім вуглецевим атомом; у вторинних − із вторинним атомом вуглецю; в третинних − з третинним:



бутанол-1 бутанол-2 2-метилпропанол-2

Сполуки, в яких гідроксильна група безпосередньо зв’язана з атомом вуглецю бензольного кільця, називаються фенолами. Феноли, як і спирти, можуть бути одно-, дво- і трьохатомні:



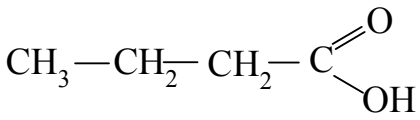
фенол резорцин пірогалол

Сполуки, що містять карбонільну групу $>C=O$ відносяться до оксосполук. Якщо атом вуглецю карбонільної групи з’єднаний з двома вуглеводневими радикалами, формуються кетони, а з одним радикалом і з атомом водню - альдегіди:

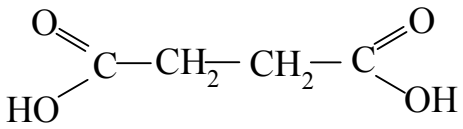
ацетон (диметилкетон) оцтовий альдегід

До класу карбонових кислот належать сполуки, що містять карбоксильну групу: $-C(=O)OH$

За їх числом розрізняють одно- і двохосновні кислоти:

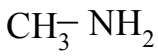


масляна (одноосновна)

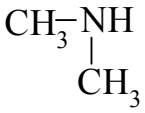


бурштинова (двоосновна)

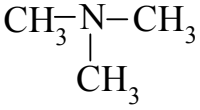
Аміни зазвичай визначають як похідні аміаку, в яких атоми водню заміщені вуглеводневими радикалами. У залежності від кількості радикалів розрізняють первинні, вторинні і третинні аміни:



метиламін



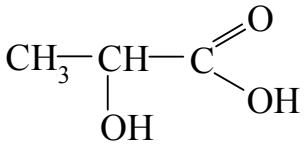
диметиламін

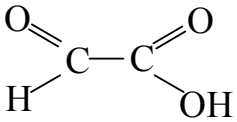


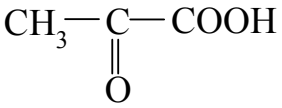
триметиламін

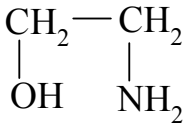
З наведених в умові задачі сполука перша є первинним спиртом, друга − кетоном, третя − карбонової кислотою і четверта − вторинним аміном.

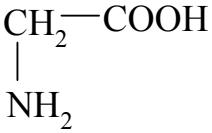
Завдання № 2. До яких класів гетерофункціональних сполук належать такі речовини:





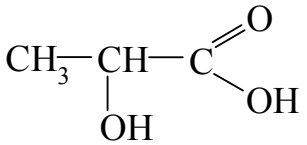






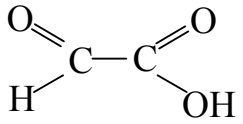
Еталон рішення. Органічні сполуки, в молекулах яких містяться різні функціональні групи, називаються гетерофункціональними сполуками. Поєднанням найважливіших функціональних груп утворюються наступні класи сполук:

гідроксикислоти, які містять гідроксильні і карбоксильні групи:

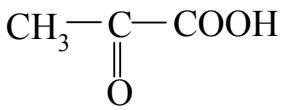


молочна кислота

альдегідо- і кетонокислоти, що містять карбонільні і карбоксильні групи:

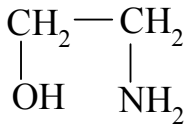


гліоксилова кислота



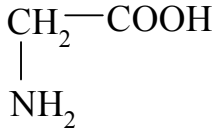
піровиноградна кислота

аміноспирти містять гідроксильні і аміногрупи:



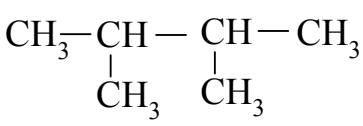
етаноламін

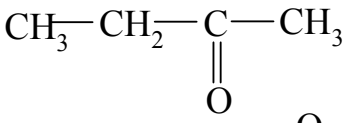
амінокислоти містять карбоксильні і аміногрупи:

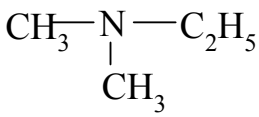


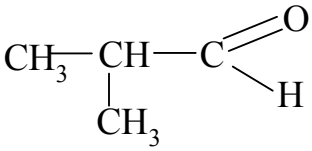
аміноцтова кислота

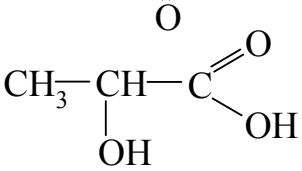
Завдання №3. Назвіть по радикало-функціональній номенклатурі:







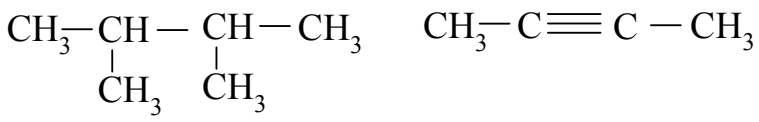




Еталон рішення. Органічна хімія, яка описує мільйони сполук, вимагає точної і чіткої номенклатури, щоб кожної речовині відповідала одна назва. На ранньому етапі розвитку хімії сполукам давалися назви, пов'язані в основному з джерелом отримання. Такі назви і досі є загальноприйнятими:

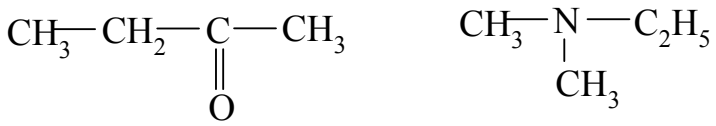
оцтова кислота, молочна кислота, ацетон та ін. По мірі зростання числа нових сполук їм стали давати назви, що пов'язані з будовою. Так з'явилася радикало-функціональна номенклатура.

Назви вуглеводнів походять від назви першого члена відповідного гомологічного ряду із зазначенням замісників:



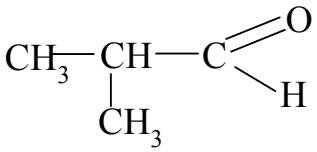
диметилізопропілметан диметилацетілен

Кетони та аміни називають згідно вуглеводневих радикалів, що входять до складу:



метилетилкетон диметилетиламін

Назви альдегідів походять від назви відповідних кислот:



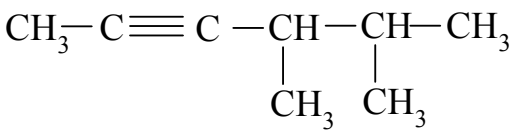
ізомасляний альдегід

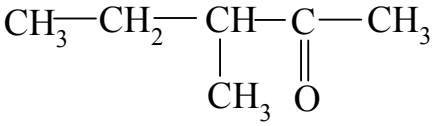
Назви гетерофункціональних сполук, що містять карбоксильну групу, утворюються від назв відповідних кислот із зазначенням інших функціональних груп, причому взаємне розташування функцій позначається літерами грецького алфавіту:

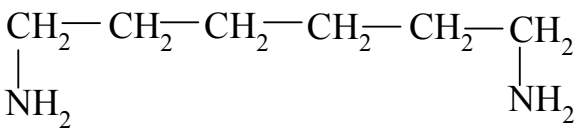
α- гідроксипропіонова кислота γ-аміномасляна кислота

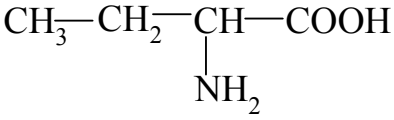
Радикально-функціональну номенклатуру доцільно застосовувати для сполук, що мають відносно просту будову. Для сполук з великим числом вуглецевих атомів не всі ізомери можуть бути названі з її допомогою.

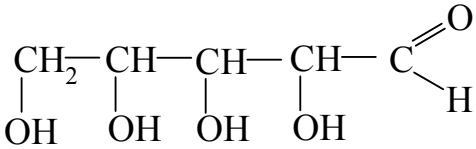
Завдання № 4. Назвіть по замісній номенклатурі ІЮПАК:



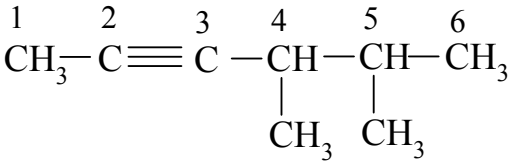




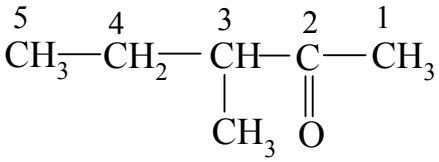




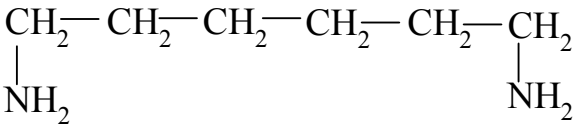
Еталон рішення. На міжнародних хімічних з'їздах була розроблена і запропонована в якості офіційної наукової номенклатури замісна номенклатура ІЮПАК. В основу назви сполуки по цій номенклатурі покладена найбільш довгий вуглецевий ланцюг молекули. Назви насичених вуглеводнів закінчуються на -ан, вуглеводнів з подвійним зв'язком на -ен, з потрійною – на -ін. Сполуки інших класів розрізняються закінченнями, доданими до назви відповідного вуглеводню. Зокрема, спирти мають закінчення -ол, альдегіди -аль, кетони -он, кислоти - овая кислота, аміни - приставку аміно-. Сполуки, що наведені в умові задачі, мають такі назви:



4,5-диметил-2-гексін

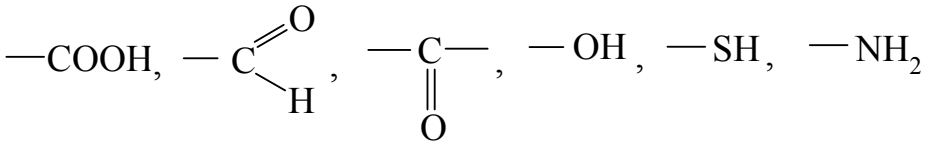


3-метилпентанон-2

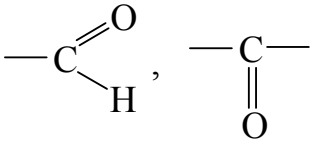


1,6-діаміногексан

У гетерофункціональних сполук існує порядок старшинства, по мірі убування якого функціональні групи розташовуються в такій послідовності:



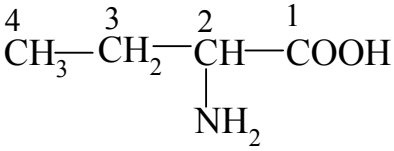
Назву старшої функціональної групи позначають закінченням відповідного класу, а молодшої – приставками:



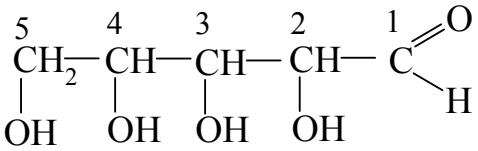
– оксо;

-OH – гідрокси , -SH – меркапто, - NH_2 – аміно.

Нижче наведено назви гетерофункціональних сполук по замісній номенклатурі ІЮПАК:



2-амінобутанова кислота



2,3,4,5-тетрагідроксипентаналь

Питання та вправи

№1

1. Наведіть формули ізомерів карбонової кислоти, що має склад: $C_4H_8O_2$. Назвіть їх за номенклатурою ІЮПАК.

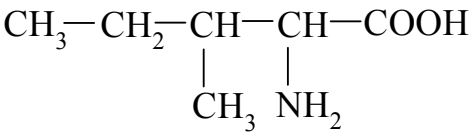
2. Назвіть по радикало-функціональній номенклатурі і номенклатурі ІЮПАК аміналон - речовину, яка бере участь в обмінних процесах головного мозку, що має будову H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-COOH.

3. Напишіть структурну формулу сполуки 1,1,2-трихлоретан, що застосовується для короткочасного наркозу. До якого класу вона належить?

№ 2

1. Наведіть формули ізомерів бутилового спирту (C_4H_9OH). Назвіть їх за номенклатурою ІЮПАК.

2. Назвіть за номенклатурою ІЮПАК одну з амінокислот, що входить до складу білків та має будову:



3. Напишіть структурну формулу 2-оксобутандіової кислоти, яка є проміжним продуктом вуглеводного обміну (щавелевооцтова кислота).

№ 3

1. Наведіть три формули ізомерів альдегіду, що має склад $C_5H_{10}O$. Назвіть за номенклатурою ІЮПАК.

2. Назвіть за номенклатурою ІЮПАК ацетондикарбонову кислоту, яка належить до кетонових тіл та знаходиться в сечі хворих на цукровий діабет.

$$HOOC-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-COOH$$

3. Напишіть структурну формулу ксиліту, що має ІЮПАК назву пентанпентаол-1,2,3,4,5 та використовується як замісник цукру для хворих на цукровий діабет.

№ 4

1. Наведіть три формули ізомерів спирту, що має склад: $C_5H_{11}OH$. Назвіть їх за номенклатурою ІЮПАК.

2. Назвіть за замісною номенклатурою ІЮПАК яблучну кислоту, яка бере участь у циклі трикарбонових кислот (цикл Кребса).

$$HOOC-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-COOH$$

Вкажіть функціональні групи в молекулі яблучної кислоти.

3. Напишіть структурну формулу о-гідроксибензойної (саліцилової) кислоти, яка є родоначальником групи лікарських речовин, що володіють аналгетичною, жарознижувальною і протизапальною діями.

№ 5

1. Наведіть приклади первинного, вторинного та третинного амінів. Назвіть по радикало-функціональній номенклатурі.

2. Назвіть за номенклатурою ІЮПАК глутамінову кислоту, що застосовується при лікуванні захворювань центральної нервової системи та має будову:

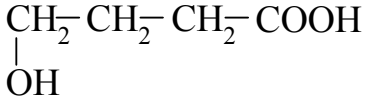
$$HOOC-CH_2-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH$$

3. Напишіть структурну формулу гліцерину – спирту, що входить до складу жирів, та має назву – пропантриол-1,2,3.

№ 6

1. Наведіть три формули ізомерів кетону, що має склад $C_5H_{10}O$. Назвіть за номенклатурою ІЮПАК.

2. Назвіть за номенклатурою ІЮПАК γ-гідроксимасляну кислоту, що застосовується в анестезіології та має будову:

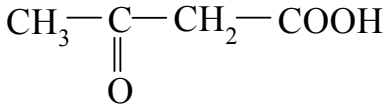


3. Напишіть структурну формулу пеніциламіну, що застосовується при отруєнні важкими металами та є 2-аміно-3-меркапто-3-метилбутановою кислотою.

№ 7

1. Наведіть три формули ізомерів гексанолу $C_6H_{13}OH$. Назвіть за номенклатурою ІЮПАК.

2. Назвіть за номенклатурою ІЮПАК ацетооцтову кислоту, яка утворюється в процесі метаболізму вищих жирних кислот і має будову

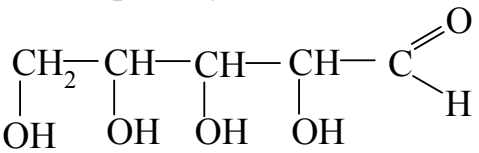


3. Напишіть структурну формулу нікотинової кислоти (вітаміну PP), що є β-піридинкарбоновою кислотою.

№ 8

1. Наведіть три формули ізомерів альдегіду, що має склад $C_6H_{12}O$. Назвіть їх за номенклатурою ІЮПАК.

2. Назвіть за номенклатурою ІЮПАК моносахарид рибозу - один з компонентів рибонуклеїнових кислот, що має будову:



3. Напишіть структурну формулу 2-аміно-3-гідроксипропанової кислоти (амінокислоти серін, що входить до складу білка).

№ 9

1. Наведіть три формули ізомерів кетону, що має склад $C_6H_{12}O$. Назвіть їх за номенклатурою ІЮПАК.

2. Назвіть за номенклатурою ІЮПАК бурштинову кислоту, яка утворюється в процесі вуглецевого обміну і має будову $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$

3. Напишіть структурну формулу п-амінобензойної кислоти, яка є родоначальником лікарських речовин анестезуючої дії.

№ 10

1. Наведіть три формули ізомерів карбонової кислоти, що має склад: $C_6H_{12}O_2$.

2. Назвіть за номенклатурою ІЮПАК γ-аміномасляну кислоту, яка бере участь в обмінних процесах головного мозку:

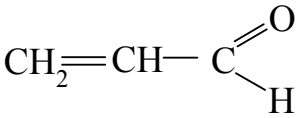
$NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$

3. Напишіть структурну формулу кадаверину (1,5-діамінопентан), що утворюється при гнитті білкових тіл.

№ 11

1. Наведіть три формули ізомерів октанолу $C_8H_{17}OH$. Назвіть їх за номенклатурою ІЮПАК.

2. Назвіть за номенклатурою ІЮПАК проміжний продукт в синтезі ряду сполук - акролеїн:

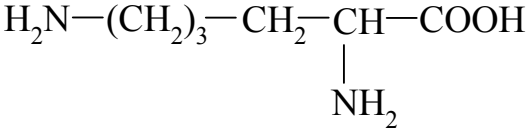


3. Напишіть структурну формулу сполуки п-амінофенолу (4-аміно-1-гідроксибензол), що лежить в основі однієї з груп жарознижувальних і болезаспокійливих засобів. Назвіть функціональні групи.

№ 12

1. Наведіть три формули ізомерів альдегіду, що має склад $C_7H_{14}O$. Назвіть їх за номенклатурою ІЮПАК.

2. Назвіть за номенклатурою ІЮПАК амінокислоту лізин, що входить до складу пептидів і білків і має будову:

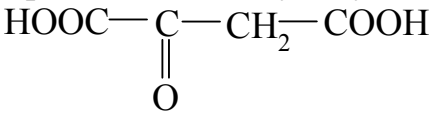


3. Напишіть структурну формулу 5-гідроксипентаналя.

№ 13

1. Наведіть три формули ізомерів кетону, що має склад: $C_7H_{14}O$. Назвіть їх за номенклатурою ІЮПАК.

2. Назвіть за номенклатурою ІЮПАК одну з кислот, що утворюється в циклі Кребса, яка має будову

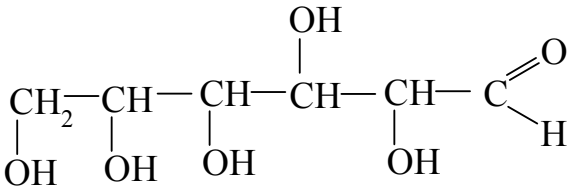


3. Напишіть структурну формулу цистеїну (2-аміно-3-меркапто-пропанової кислоти), який є однією з амінокислот і входить до складу білків.

№ 14

1. Наведіть три формули ізомерів карбонової кислоти, що має склад: $C_8H_{16}O_2$. Назвіть за номенклатурою ІЮПАК.

2. Назвіть за номенклатурою ІЮПАК моносахарид глюкозу, що має будову:

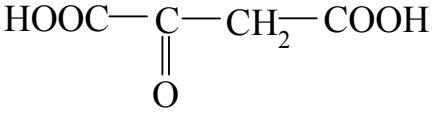


3. Напишіть структурну формулу 3-оксопентандіової кислоти, що входить до складу кетонових тіл, які визначаються в сечі хворих на цукровий діабет.

№ 15

1. Наведіть формули ізомерів бутаналю. Назвіть їх за номенклатурою ІЮПАК.

2. Назвіть за номенклатурою ІЮПАК проміжний продукт вуглеводного обміну - щавлевооцтову кислоту, що має будову:



3. Напишіть структурну формулу спирту сорбіту (гексангексаол-1, 2,3,4,5,6), що є замінником цукру для діабетиків.

Тема ІІ. ПРОСТОРОВА БУДОВА ОРГАНІЧНИХ МОЛЕКУЛ. ВЗАЄМНИЙ ВПЛИВ АТОМІВ

Мотиваційна характеристика теми

Хімічна поведінка речовин, у тому числі і в біохімічних реакціях, визначається їх складом, електронною та просторовою будовою.

Навчальна мета

Вивчити електронну і просторову будову аліфатичних, карбоциклічних і гетероциклічних сполук, як основу для розуміння зв'язку будови з біологічною активністю.

Навчально-цільові питання

1. Знати електронну будову та просторове розташування зв'язків, що утворені атомами вуглецю в sp^3-, sp^2-, і sp-гібридних станах.
2. Знати основні види конформацій сполук з відкритим ланцюгом (заслонені, загальмовані, скошені) і вміти оцінювати їх енергію.
3. Усвідомити особливості електронної будови супряжених систем з відкритим і замкнутим ланцюгом.
4. Знати просторову будову циклів, що утворені атомами вуглецю в sp^3, sp^2-, і sp-гібридному стані (циклопропан, циклогексан). Основні конформації циклогексану і розташування аксіальних і екваторіальних зв'язків.
5. Знати, що таке цис-транс-ізомерія і яка її причина.
6. Вміти визначати знак і вид електронних ефектів замісників.

Методологічні питання

1. Зв'язок будови і біологічної активності – хімічна основа функціонування біологічно активних речовин.
2. Зміна властивостей при переході від циклогексадієну до бензолу – приклад якісного стрибка.

Вихідний рівень

1. Гібридизація атомних орбіталей.
2. sp^3-, sp^2-, sp-Гібридизація.
3. Будова σ- і π-зв'язків.

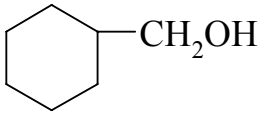
Практичні навички

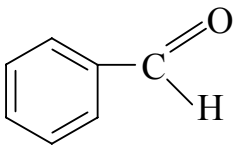
Вміти прогнозувати хімічну поведінку органічних речовин, виходячи з будови.

Контрольні питання

1. Вкажіть тип гібридизації всіх атомів вуглецю, а також вид і знак електронних ефектів замісників в наступних сполуках:

$CH_3–CH_2–Cl$; $CH_2=CH–Cl$; $CH_2=CH–CH_2–COOH$;





2. Зобразіть затулену і загальмовану конформації 1,2-дихлоретану.

3. Зобразіть циклогександіол-1,4 в конформації "крісла" із найбільш енергетично вигідним розташуванням замісників.

4. Дайте визначення поняття "супряження" і поясніть причину підвищеної термодинамічної стійкості супряжених систем.

Навчальні завдання та еталони їх рішення

Завдання № 1. Визначте вид гібридизації всіх атомів вуглецю в молекулах масляної (бутанової) кислоти та піридину.

Еталон рішення. Органічна хімія - це хімія сполук вуглецю. Природно, що властивості органічних сполук багато у чому визначаються електронною будовою атому вуглецю і природою його хімічних зв'язків. У збудженому стані ($1s^2 2s^1 2p^3$) атом вуглецю має чотири неспарених електрона і, отже, може утворити чотири ковалентні зв'язки. При цьому всі зв'язки в структурах типу CX_4 рівноцінні. Для пояснення цього явища Полінг ввів поняття "гібридизація" - своєрідне взаємодія близьких по енергії орбіталей з утворенням так званих гібридних орбіталей з більш низькою енергією. Для атома вуглецю можливі три різних типи гібридизації.

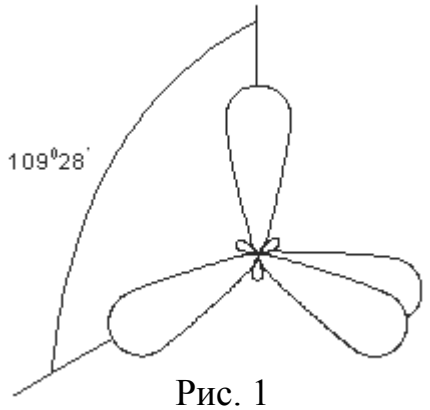


Рис. 1

1. sp^3-гібридизація, при якій взаємодіють одна s- і три p-орбіталі і утворюються чотири енергетично рівноцінні гібридні орбіталі, що мають форму об'ємних вісімок з неоднаковими лопатями (рис. 1).
Найбільше віддалення електронів відповідає направленню гібридних орбіталей до вершин правильного тетраедра під кутом 109°28'. Атоми вуглецю, не пов'язані з іншими атомами кратними зв'язками, знаходяться в sp^3-гібридному стані і орбіталі мають просторову конфігурацію. Хімічні зв'язки в цьому випадку утворюються за рахунок осьового перекривання гібридних орбіталей атому вуглецю з орбіталями сусідніх атомів.

В результаті утворюються σ-зв'язки, в яких максимальна електронна густина знаходиться між ядрами атомів на прямій, що сполучає їх. Типовими сполуками, в яких атом вуглецю знаходиться в sp^3-гібридном стані, є насичені вуглеводні.

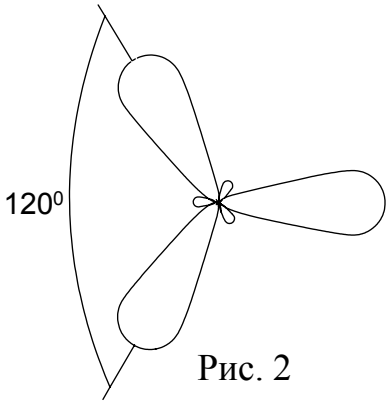


Рис. 2

2. sp^2-Гібридизація, при якій взаємодіють одна s і дві p-орбіталі з утворенням трьох гібридних орбіталей, осі котрих розташовані в одній площині і направлені з центру трикутника до його вершин під кутом 120° (рис.2). Напрямок негібридної p-орбіталі є перпендикулярний площині, в якій розташовані гібридні орбіталі. При формуванні ковалентних зв'язків між атомами вуглецю в стані sp^2-гібридизації мають місце осьове перекривання гібридних орбіталей і бічне перекривання негібридної p-орбіталі (рис. 3). У послідньому випадку утворюється π-зв'язок, електронна хмара якого розташована вище і нижче площині σ-зв'язків. Типовими сполуками, у котрих атоми вуглецю знаходяться у стані sp^2-гібридизації є етилен і його гомологи (алкени).

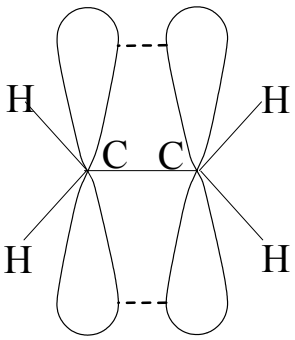


Рис. 3

3. sp-Гібридизація, при якій взаємодіють одна s- і одна p-орбіталь і утворюються дві гібридні орбіталі. Вони розташовані лінійно під кутом 180°. Дві негібридні p-орбіталі, що залишилися, розташовані у взаємно перпендикулярних площинах. При з'єднанні двох атомів вуглецю в стані sp-гибрідизації між ними утворюється один σ- і два π-зв'язка (рис. 4). sp-Гібридизація вуглецевих атомів реалізується в ацетилені і його гомологах (алкінах). У молекулі масляної кислоти атоми вуглецю в радикалі пов'язані з іншими атомами чотирма σ-зв'язками, отже, знаходяться в стані sp^3-гібридизації.

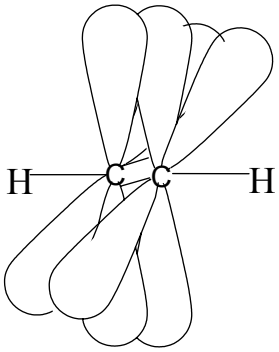
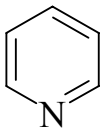


Рис. 4

$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$

Атом вуглецю карбоксильної групи утворює три σ-зв'язка і один π-зв'язок, тобто знаходиться в стані sp^2-гібридизації.

У молекулі піридину всі атоми вуглецю знаходяться в стані sp^2-гібридизації.



Завдання № 2. Дайте визначення поняття "супряження". Які атоми беруть участь в утворенні сполучених систем у молекулах 1,3-бутадієну, бензолу і хлористого вінілу?

Еталон рішення. Електронна будова молекул, що містять кілька кратних зв'язків, визначається їх взаємним розташуванням. Якщо між кратними зв'язками знаходиться хоча б один sp^3-гібридний атом вуглецю, то таки зв'язки називаються ізольованими:

$CH_3 – CH = CH – CH_2 – CH=CH_2$

1,4-гексадієн

За властивостями такі сполуки подібні до етилену. Якщо ж атоми вуглецю, що пов'язані кратними зв'язками з іншими атомами, з'єднані між собою одним простим зв'язком, то такі системи називаються супряженими, а кратні зв'язки – супряженими зв'язками. Типовим прикладом супряженої системи є 1,3-бутадієн. $CH_2=CH–CH=CH_2$. У цієї сполуки всі чотири атома вуглецю знаходяться в стані sp^2-гібридизації і, отже, кожен з них утворює три σ-зв'язка, що лежать в одній площині під кутом 120°, і має по одній p-орбіталі, які розташовані перпендикулярно до площині σ-скелету (рис. 5).

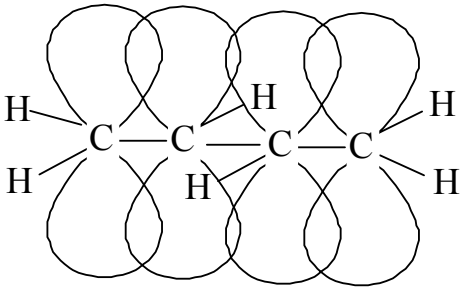


Рис. 5

Бічне перекривання цих чотирьох p-орбіталей призводить до утворення p-електронної хмари, що є загальною для всієї молекули. Сказане вище підтверджується електронно-графічними дослідженнями, котрі показують, що довжина зв'язку між першим і другим, а також між третім і четвертим атомами вуглецю дорівнює 0,136 нм, тобто вона дещо більше, ніж довжина подвійного зв'язку. Відстань між другим і третім атомами – 0,148 нм, що менше довжини одинарного зв'язку.

У сполученої системі p-електрони не закріплені попарно в певних зв'язках, а делокалізовані, тобто розташовані по всій системі. Делокалізація p-електронів супроводжується зменшенням енергії системи. Так, супряжена

система зв'язків 1,3-бутадієну має меншій запас енергії, ніж система з двома ізольованими подвійними зв'язками. ***Виграш енергії, що є результатом делокалізації електронів в супряженій системі і призводить до стабілізації молекули, називається енергією супряження***. Багато біологічно активних речовин містять супряжені системи: гем – небілкова частина гемоглобіну крові, вітамін А, нуклеїнові основи (аденін, гуанін, цістеїн, тимін, урацил) та ін.

Прикладом замкнутих супряжених систем є ароматичні і багато гетероциклічних сполук. У молекулі бензолу все атоми вуглецю знаходяться в стані sp^2-гібридизації, утворюючи по три σ-зв'язка, що лежать в одній площині під кутом 120°, шість р-електронів негібридних орбіталей утворюють загальну електронну хмару, здійснюючи кругове супряження (рис. 6). У молекулі бензолу довжина всіх вуглець-вуглецевих зв'язків однакова і дорівнює 0,139 нм. Енергія супряження бензолу достатньо велика - 227,8 кДж / моль. Цим пояснюється велика стійкість молекули бензолу. У розглянутих випадках супряжена система утворена перекриванням орбіталей π-зв'язків. Такий вид супряження називається π,π-супряженням. В органічних сполуках можуть утворюватися також р,π-супряжені системи, коли в супряження вступає π-орбіталь кратною зв'язку і р-орбіталь замісника. Наприклад, у молекулі хлористого вінілу $H_2C{=}CH{-}Cl$ у супряження вступає р-орбіталь хлору, що має неподілену пару електронів.

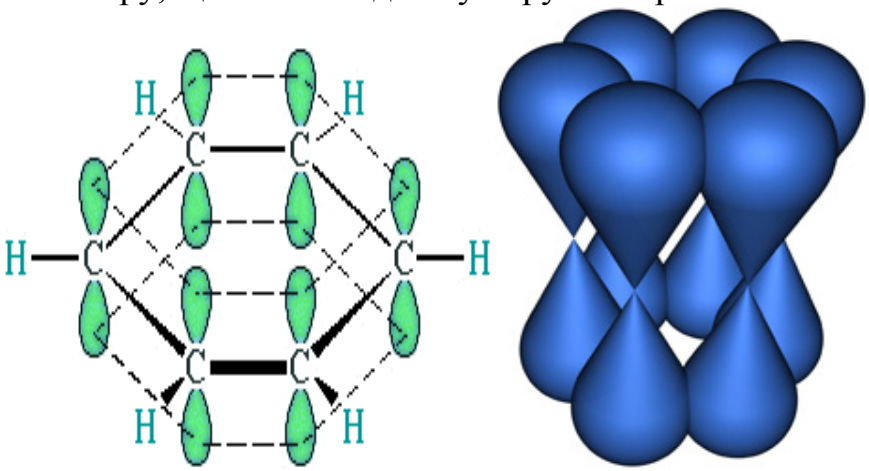


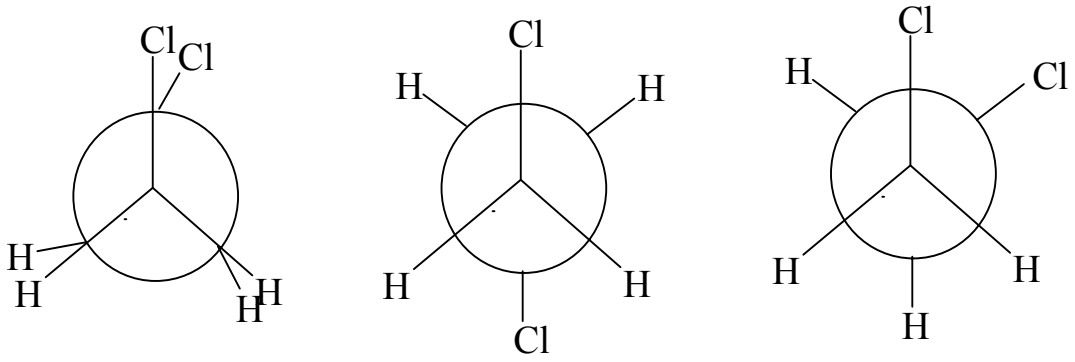
Рис. 6

Завдання № 3. Зобразіть затулену та загальмовану конформації 1,2-дихлоретану. Яка з них володіє меншою енергією?

Еталон рішення. Взаємне розташування атомів, з'єднаних тільки σ-зв'язком, не є жорстким, тому що атоми можуть повертатися навколо осі, що з'єднує їх. Утворені при цьому форми молекул називаються *конформації*. Це різні форми молекул однієї і тієї ж речовини. Будь-яка конкретна конформація є лише тимчасовим станом молекул, які безперервно переходять з однієї конформації в іншу. При цьому більшість молекул знаходяться у вигляді енергетично більш вигідних конформацій, тобто в яких незв'язані атоми найбільш віддалені один від одного.

Конформації 1,2-дихлоретану можуть бути зображені за допомогою проекційних формул Ньюмена, що виходять при перенесенні на плоскість проекції молекули уподовж С-С зв'язку.

Конформація, в якій замісники (атоми хлору) знаходяться на мінімальній відстані і затуляють один одного, називається заслоненою. Максимальному видаленню замісників відповідає загальмована конформація. Решта конформації називаються скошеними.



затулена загальмована скошена

Завдання № 4. Зобразіть найбільш вигідну конформацію метилциклогексану.

Еталон рішення. Цикли, що утворені атомами вуглецю в sp^3-гібридному стані, не можуть бути плоскими (крім циклопропану), так як не буде збережена тетраедрична конфігурація. У зв'язку з тим, що у перших двох представників насичених циклічних вуглеводнів – циклопропану і циклобутану, кут, утворений прямими, що з'єднують ядра атомів, менше тетраедричних і дорівнює відповідно 60 і 90°, область максимального перекривання атомних орбіталей атомів вуглецю розташовується не на цих прямих, а з зовнішнього боку від них (рис. 7). Такі σ-зв'язки (так звані "бананові" зв'язки) за характером розташування максимальної електронної площині подібні до π-зв'язків.

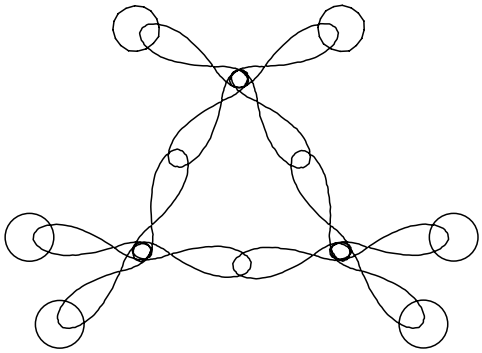


Рис. 7

Найменше відхилення валентного кута від тетраедричних спостерігається в циклопентані – 0,44 °.

Молекула циклогексану не може мати форму правильного шестикутника, так як у цьому випадку кут між зв'язками був би рівний 120°. Основними конформаціями циклогексану, що позбавлені кутових напружень, є форма "крісла" (рис. 8) і форма "човна".

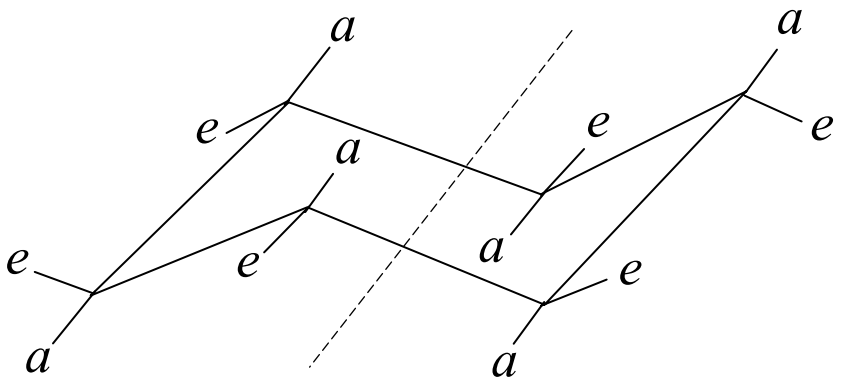
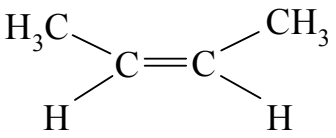


Рис. 8

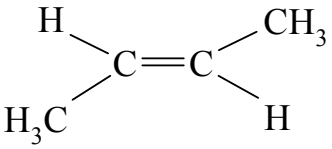
При цьому велика кількість молекул знаходиться у формі більш енергетично вигідної конформації крісла. Дванадцять зв'язків С-Н в молекулі циклогексану можуть бути поділені на дві групи. Шість аксіальних зв'язків (символ "а" рис. 8) спрямовані перпендикулярно циклу поперемінно вгору і вниз. Інші шість зв'язків направлені по периферії циклу, утворюючи з віссю симетрії кут 109°28', їх називають екваторіальними (символ "е"). При наявності в молекулі циклогексану якогось замісника він може займати аксіальне або екваторіальне положення. Ці форми є конформери. Екваторіальне положення замісника енергетично вигідніше і тому його існування більш імовірно. Найбільш вигідною конформацією метилциклогексану буде конформація "крісла" з екваторіальним розташуванням метильної групи.

Завдання № 5. У чому відмінність цис- і транс-ізомерів 2-бутена?

Еталон рішення. На відміну від одинарного, подвійний зв'язок виключає можливість вільного обертання пов'язаних атомів. Заміщення атомів водню у sp^2-гібридизованого атому вуглеця може відбуватися двояко: по одну або по різні сторони від подвійного зв'язку:



цис-2-бутен



транс-2-бутен

Цей вид ізомерії отримав назву геометричної або цис-транс-ізомерії. Ізомери, в яких замісники розташовані по одну сторону від подвійного

зв'язку, називаються цис-ізомерами, по різну – транс-ізомерами. Цис- і транс-ізомери відрізняються не тільки просторовою будовою, але і деякими фізичними, хімічними і фізіологічними властивостями.

Цис-транс-ізомерія досить часто зустрічається в біологічно-активних сполуках. Так, ненасичені вищі жирні кислоти (структурні компоненти ліпідів) мають цис-конформацію, що визначає їх більш компактне розташування в клітинних мембранах.

Завдання № 6. Визначте вид та знак електронних ефектів в молекулах хлороцтової кислоти і бензойного альдегіду.

Еталон рішення. При вивченні властивостей органічних сполук важливо не тільки знати їх електронну будову, але і враховувати взаємний вплив атомів у молекулі. Вперше ідеї про взаємний вплив атомів були висловлені А. М. Бутлеровим і розвинені його учнем В.В. Марковниковим. В теперішній час визначені якісні залежності між будовою і реакційною здатністю сполук, що названі ефектами. Найбільш важливими є електронні і просторові (стеричні) ефекти.

Наявність у молекулі атомів, що істотно відрізняються за електронегативністю від атома вуглецю, веде до поляризації зв'язку між ними, що в свою чергу викликає поляризацію сусідніх С-С і С-Н зв'язків, яка поступово «згасає» по мірі віддалення від атома, що викликає поляризацію.

Зміщення електронної густини σ-зв'язку до одного з атомів, що поєднані, передається по ланцюгу σ-зв'язків в молекулі і називається індуктивним ефектом (І-ефектом).

Напрямок зміщення електронної густини позначається стрілкою, що збігається з валентної рискою і спрямована в бік більш електронегативного атома:

$$CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH_2 \rightarrow Cl$$

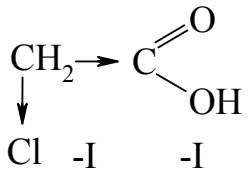
Якщо електронна густина зміщена від атома вуглецю до замісника, то індуктивний ефект вважається негативним (-І-ефект), якщо ж навпаки, то позитивним (+ І-ефект).

Позитивним індуктивним ефектом володіють електронодонорні замісники – атоми металів і алкільні групи $-CH_3$, $-C_2H_5$ та ін. В останньому випадку +І-ефект обумовлений незначною полярністю С-Н зв'язків (електронегативність атомів вуглецю 2,5, а водню 2,1 за шкалою Полінга). Із зростанням числа вуглецевих атомів у алкільному радикалі + І-ефект зростає:

$-C_3H_7 > -C_2H_5 > -CH_3$

Негативний індуктивний ефект проявляють електроноакцепторні замісники: -OH, >C=O, -COOH, $-NH_2$, -OR, галогени. Індуктивний ефект впливає на властивості органічних сполук. Так, заміщення атома водню в радикалі оцтової кислоти хлором, що володіє -І-ефектом, приводить до

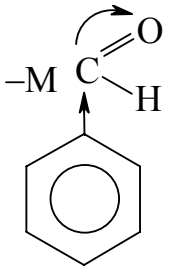
збільшення кислотності внаслідок зміщення електронної густини до атома галогену:



Якщо в молекулі є система супряжених зв'язків або кратних зв'язків і при ній стоїть замісник з неподіленою електронною парою, то передача впливу відбувається по системі π-зв'язків і тоді ефект замісника називається мезомерним ефектом або ефектом супряження (М-ефект). Мезомерний ефект проявляється в тих випадках, коли замісник має або π-зв'язки (>C=O, -COOH, $-NO_2$) або неподілені пари електронів (-OH, $-NH_2$). Якщо такі замісники з'єднані з атомами вуглецю в стані sp^2- або sp-гібридизації, то електрони π-зв'язків або спарені електрони замісників виявляються супряженими з електронами π-зв'язку вуглецевого скелета. Мезомерний ефект позначається вигнутими стрілками:

Початок стрілки вказує, які π- або p-електрони зміщуються, а кінець – зв'язок або атоми, до яких вони зміщуються. Електрони π-зв'язків володіють великою рухливістю, тому М-ефект передається з одного кінця супряженої системи на інший практично без згасання.

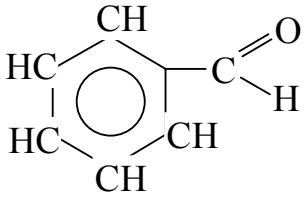
Якщо замісник відтягує електронну густину з супряженої системи, то мезомерний ефект вважається негативним (-М-ефектом). Якщо замісник віддає свою електронну пару для участі у загальному супряженні, мезомерний ефект вважається позитивним (+М-ефект). Негативним мезомерним ефектом володіють замісники, які мають π-зв'язки (>C=O, -COOH, $-NO_2$), а позитивним – замісники з неподіленою електронною парою (-OH, $-NH_2$, галогени). У молекулі бензойного альдегіду карбонільна група знаходиться в π,π-супряженні з ароматичною системою і завдяки наявності атомів кисню проявляє негативний індуктивний і негативний мезомерний ефекти.



Питання та вправи

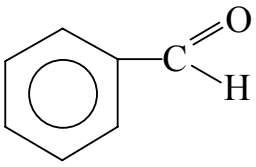
№ 1

1. Визначте тип гібридизації всіх атомів вуглецю у сполуках:
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-OH$; $H_3C-C\equiv C-CH_3$



2. Зобразіть циклогександіол-1,3 у конформації "крісла" з найбільш вигідним розташуванням замісників.

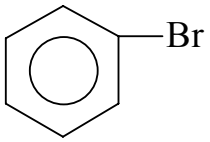
3. Визначте вид і знак електронних ефектів замісників у сполуках:



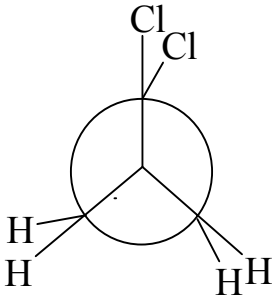
H_3C-CH_2-COOH $H_3C-CH_2-CH=CH-Cl$

№ 2

1. Визначте тип гібридизації всіх атомів вуглецю у сполуках:

$HC\equiv C-CH_3$ $H_3C-CH=CH-C$ 

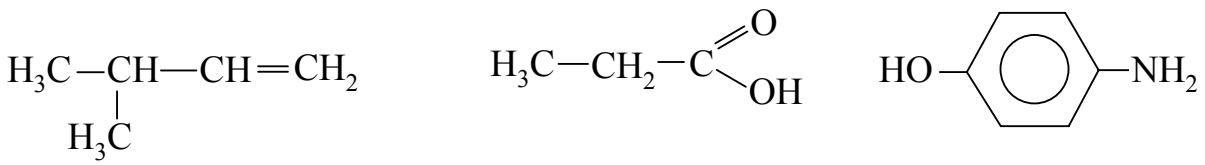
2. Назвіть конформацію, що зображено у проекції Ньюмена. Якій сполуці вона відповідає?



3. Наведіть будову піролу та пояснить, чому пірол є ароматичною сполукою.

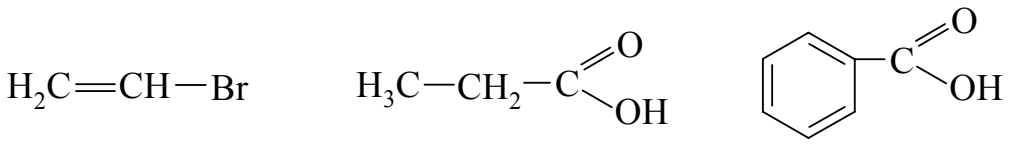
№ 3

1. Визначте тип гібридизації всіх атомів вуглецю у сполуках:



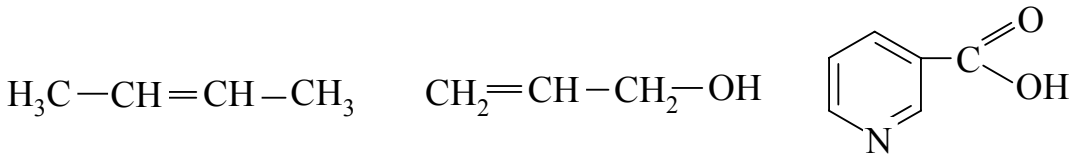
2. Зобразіть 1,2-диметилциклогексан у конформації "крісла" з найбільш вигідним розташуванням замісників.

3. Визначте вид і знак електронних ефектів замісників у сполуках:



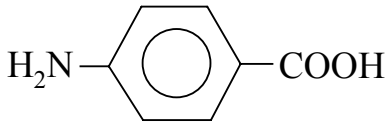
№ 4

1. Визначте тип гібридизації всіх атомів вуглецю у сполуках:



2. Зобразіть у проекції Ньюмена загальмовану конформацію етанолу. Якому енергетичному стану (максимуму чи мінімуму енергії) вона відповідає?

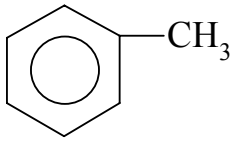
3. Визначте вид і знак електронних ефектів у п-амінобензойної кислоти:



№ 5

1. Визначте тип гібридизації всіх атомів вуглецю у сполуках:

$H_3C-CH_2-C\equiv CH$ $H_2C=CH-CH_2-COOH$



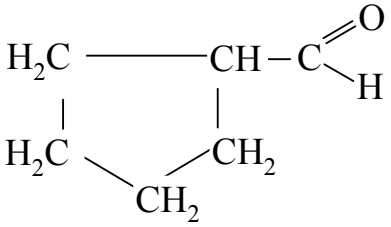
2. Зобразіть найбільш вигідну конформацію циклогексанолу.

3. Наведіть будову піридину та пояснить, чому піридин є ароматичною сполукою.

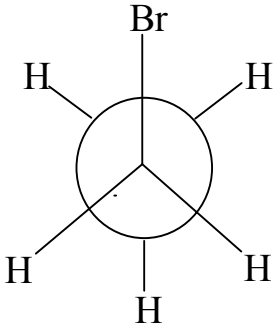
№ 6

1. Визначте тип гібридизації всіх атомів вуглецю у сполуках:

$H_3C-CH_2-CH=CH_2$ $H_3C-CH(OH)-CH_2-OH$

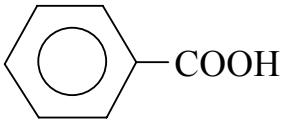


2. Назвіть конформацію, що зображено у проекції Ньюмена. Якій сполуці вона відповідає?



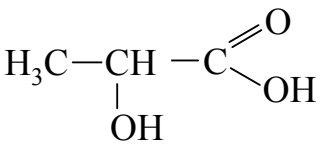
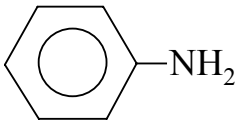
3. Визначте вид і знак електронних ефектів у молекулах оцтової та бензойної кислот:

CH_3COOH



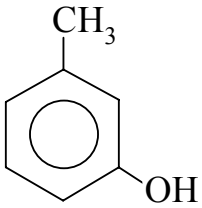
№ 7

1. Визначте тип гібридизації всіх атомів вуглецю у сполуках:

$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$  

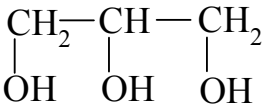
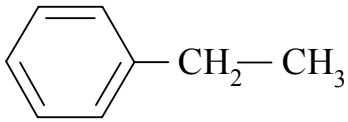
2. Зобразіть найбільш вигідну конформацію бромциклогексану.

3. Визначте вид і знак електронних ефектів у м-крезолі:

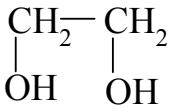


№ 8

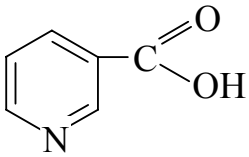
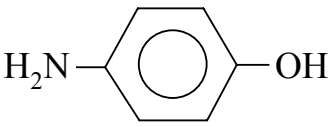
1. Визначте тип гібридизації всіх атомів вуглецю у сполуках:

$H_3C{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3$  

2. Зобразіть у проекції Ньюмена найбільш вигідну конформацію етиленгліколю:

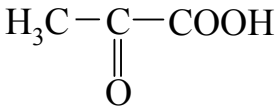


3. Які атоми беруть участь у створенні супряжених систем у таких молекулах:

  ?

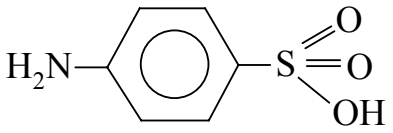
№ 9

1. Визначте тип гібридизації всіх атомів вуглецю у молекулах:

$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ 

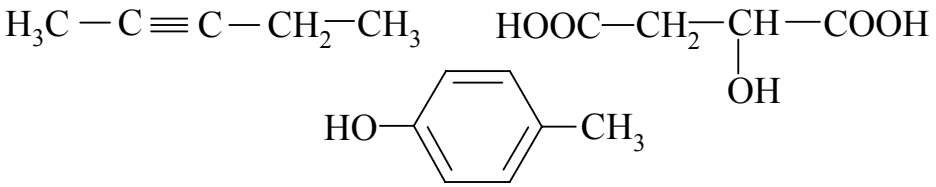
2. Зобразіть будову та переважну конформацію метилциклогексану.

3. Визначте електронні ефекти і види супряження замісників із бензольним кільцем у молекулі сульфанілової кислоти (основи великої групи сульфаніламідних препаратів):



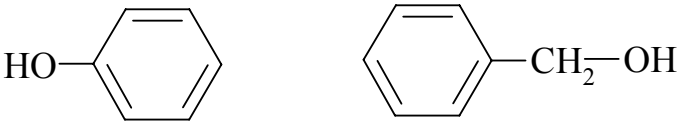
№ 10

1. Визначте тип гібридизації всіх атомів вуглецю у молекулах:



2. Зобразіть будову та кріслоподібну конформацію молекули міоінозіту (п'ять ОН-груп займають екваторіальне положення), що знаходиться в м'язах та є циклогексангексаолом-1,2,3,4,5.6.

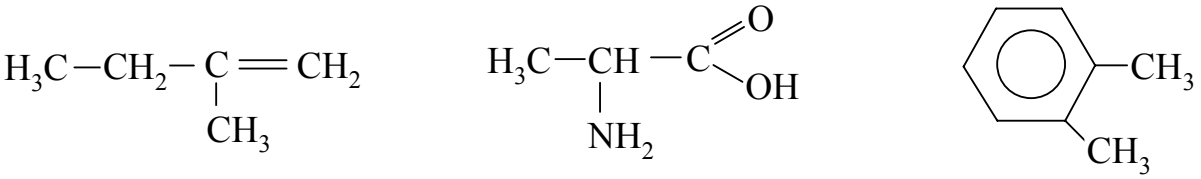
3. Як впливає гідроксильна група на електронну густину бензольного кільця у таких сполуках:



?

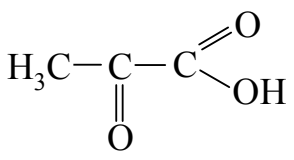
№ 11

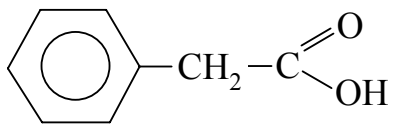
1. Визначте тип гібридизації всіх атомів вуглецю у молекулах:



2. Зобразіть у проекції Ньюмена загальмовану конформацію 2-аміноетанолу-1 (коламіну). Якому енергетичному стану вона відповідає?

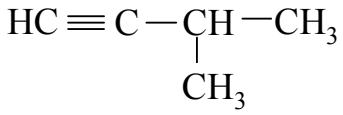
3. Визначте вид і знак електронних ефектів замісників у сполуках:

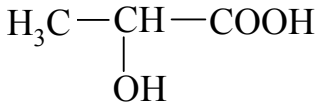


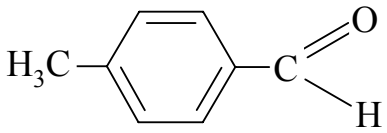


№ 12

1. Визначте тип гібридизації всіх атомів вуглецю у молекулах:

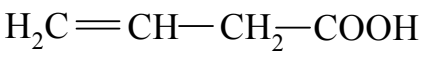






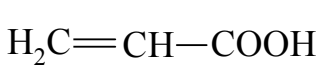
2. Зобразіть будову та переважну конформацію молекули аміноциклогексану.

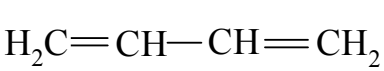
3. Визначте вид і знак електронних ефектів замісників у сполуках:

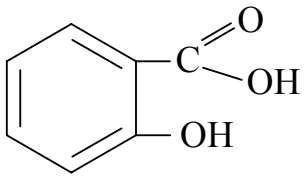


№ 13

1. Визначте тип гібридизації всіх атомів вуглецю у молекулах:

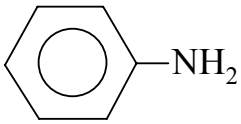


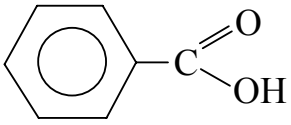




2. Зобразіть переважну конформацію 1,2-дибромциклогексану.

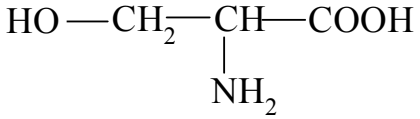
3. Як впливають замісники на електронну густину бензольного кільця у таких сполуках:





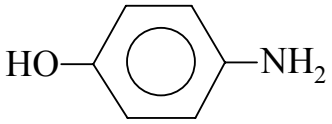
№ 14

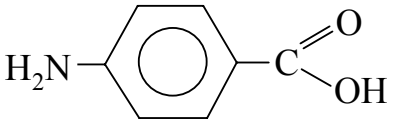
1. Визначте тип гібридизації всіх атомів вуглецю у молекулах:



2. Зобразіть у проекції Ньюмена затулену та загальмовану конформації 1,2-дихлорєтану. Котра має меншу енергію?

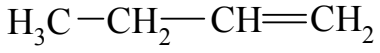
3. Визначте вид і знак електронних ефектів замісників у сполуках:

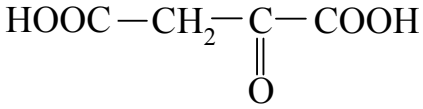


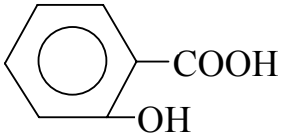


№ 15

1. Визначте тип гібридизації всіх атомів вуглецю у молекулах:

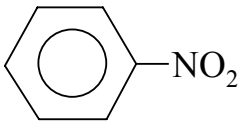


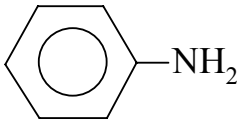




2. Зобразіть будову та переважну конформацію гексахлорциклогексану (гексахлорану).

3. Як впливають замісники на електронну густину бензольного кільця у таких сполуках:





?

Тема III. КИСЛОТНІ ТА ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Мотиваційна характеристика теми

Кислотність і основність є одними з найбільш важливих властивостей речовин, які часто визначають їх поведінку в організмі.

Навчальна мета

Вивчити кислотність і основність органічних сполук як найважливіші властивості, що визначають багато хімічних процесів в живих організмах.

Навчально-цільові питання

1. На основі електронної будови функціональних груп вміти пояснити кислотні властивості спиртів, фенолів і карбонових кислот, їх залежність від числа функціональних груп та наявності замісників в радикалах.
2. Знати механізм реакції декарбоксилювання.
3. З'ясувати, в чому полягає С-Н кислотність і як вона впливає на властивості сполук.
4. На основі електронної будови атома азоту пояснити основні властивості аліфатичних і ароматичних амінів, а також азотовмісних гетероциклів.
5. Знати, які класи органічних сполук володіють амфотерними властивостями. Вміти їх ілюструвати.

Методологічні питання

Кислотність і основність - приклад діалектичної єдності і боротьби протилежностей.

Вихідний рівень

1. Основні положення протолітичної теорії кислот і оснований.
2. Електронні ефекти замісників. Електронодонорні і електроноакцепторні замісники.

Практичні навички

Вміти прогнозувати кислотні та основні властивості речовин залежно від їх будови та функціонального складу.

Контрольні питання

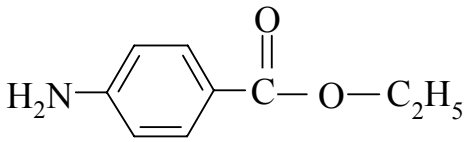
1. Напишіть рівняння реакції взаємодії гліцерину з гідроксидом міді (II).

2. Розташуйте у порядку зменшення кислотності наступні кислоти:

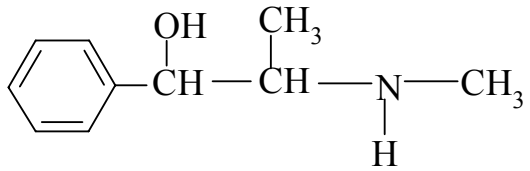
а) пропіонову, молочну, піровиноградну;

б) оцтову, хлороцтову, дихлороцтову.

3. Яка з двох сполук − анестезин чи ефедрин − є сильнішою основою? Чому?

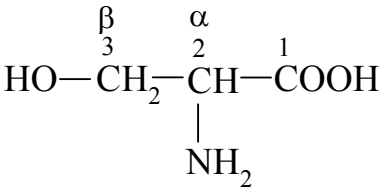


анестезин

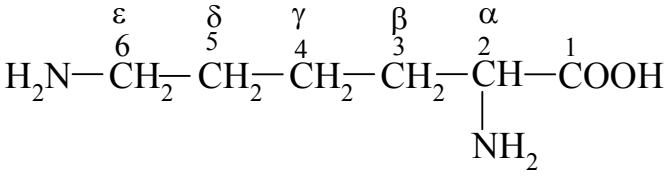


ефедрин

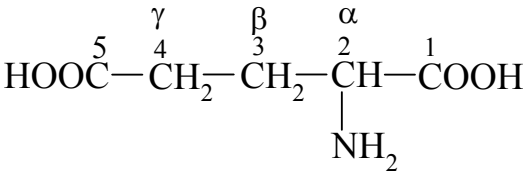
4. Яка реакція середовища буде у водних розчинах наступних амінокислот:



серин



лізин



глутамінова кислота

Навчальні завдання та еталони їх рішення

Завдання № 1. Як змінюються кислотні властивості в ряду сполук: метиловий спирт - гліцерин - фенол - оцтова кислота - щавлева кислота?

Еталон рішення. Як відомо, кислоти це донори протонів, якими можуть бути органічні сполуки: 1) які містять атоми водню, з'єднані з електронегативний атомом (кисень, сірка і т.д.), 2) які мають атоми водню при вуглецевому атомі, поєднаного з електроноакцепторними замісниками.

З першої групи речовин розглянемо властивості спиртів, фенолів і карбонових кислот. Полярність О-Н зв'язку в гідроксильній групі спирту обумовлює її здатність до гетеролітичного розриву зв’язку при взаємодії з активними металами. При цьому утворюються тверді розчинні в спирті сполуки − алкоголяти з іонним зв'язком кисень-метал:

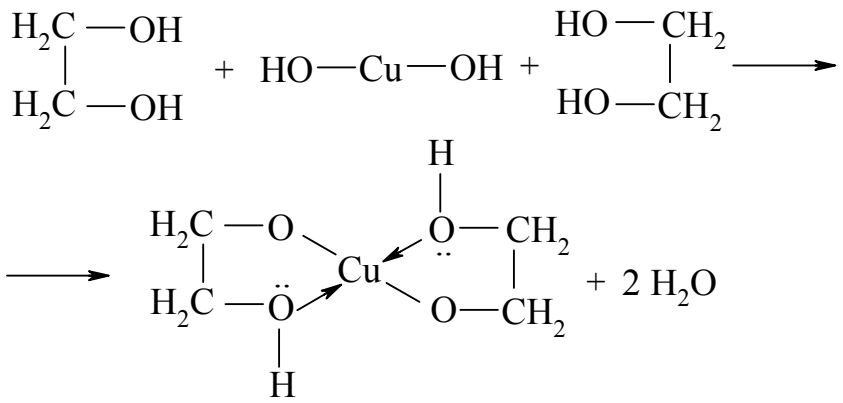
$$2CH_3OH+2Na \rightarrow 2CH_3ONa+H_2$$

Позитивний індуктивний ефект вуглеводного радикалу зменшує полярність О-Н зв'язку і послаблює кислотні властивості спиртів:

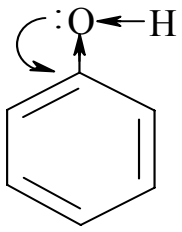
$$CH_3 \rightarrow O \leftarrow H$$

Тому спирти є слабшими кислотами, ніж навіть вода (рКа води дорівнює 15,7; метанолу – 16; етанолу – 18). З цієї ж причини кислотність спиртів зменшується зі збільшенням кількості вуглецевих атомів в радикалі.

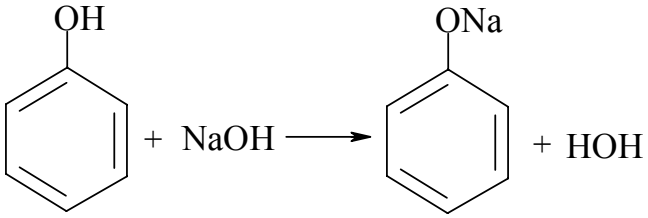
Кислотність багатоатомних спиртів вище, ніж одноатомних, завдяки - І-ефекту гідроксильних груп (рКа етиленгліколю дорівнює 15,18). Особливо легко атоми водню багатоатомних спиртів заміщаються деякими важкими металами внаслідок утворення хелатних (внутрішньокомплексних) сполук:



Хелати мають яскраве забарвлення і використовуються для якісного визначення багатоатомних спиртів. Кислотність фенолів виражена сильніше, ніж у спиртів (рКа фенолу дорівнює 10,0, тобто на 6 одиниць менше, ніж рКа аліфатичних спиртів). Це пояснюється тим, що спарені електрони атому кисню зміщені до ароматичного ядра (+ М-ефекту), що веде до збільшення поляризації О-Н зв'язку.

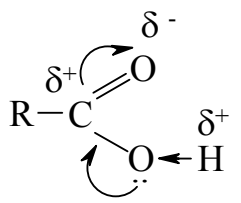


На відміну від аліфатичних спиртів фенол легко взаємодіє з лугами, утворюючи солі − феноляти:



Феноли реагують також з металами, солями, проявляючи хімічні властивості кислот.

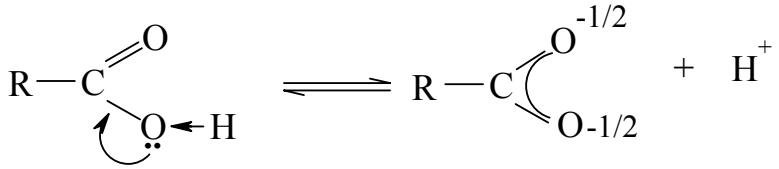
Найбільш яскраво кислотні властивості виражені в ряду карбонових кислот - сполук, що містять карбоксильні групи. Наявність по сусідству з гідроксилом карбонільної групи обумовлює супряження спарених електронів кисню гідроксильної групи з електронами π-зв'язку карбонілу:



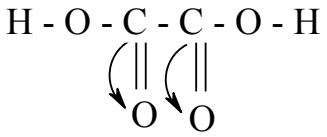
В результаті електронодефіцитність атома кисню зростає, що призводить до посилення поляризації О-Н зв'язку і полегшує можливість відщеплення протону. У водному розчині нижчі карбонові кислоти помітно дисоціюють з утворенням протонів:

$$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$$

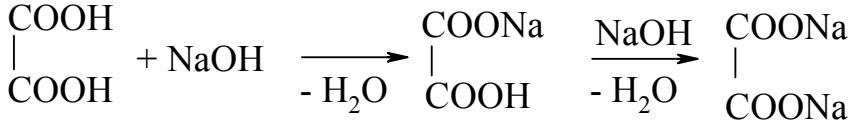
Карбоксилат-аніон являє собою делокалізовану трьох-центрову систему, в якій зв'язки атома вуглецю з обома атомами кисню вирівняні:



Карбонові кислоти − слабкі електроліти. Чим більш стабільний утворюється при дисоціації аніон, тим сильніше рівновагу процесу дисоціації зміщений вправо. Отже, чим стабільніше аніон, тим сильніше кислота. Стабільність аніона в свою чергу визначається ступенем делокалізації негативного заряду. Тому фактори, що сприяють делокалізації, підсилюють кислотність, а фактори, що перешкоджають делокалізації, знижують її. Це в рівній мірі характерно і для інших класів сполук, що проявляють кислотні властивості. Зокрема, дикарбонові кислоти є більш сильними кислотами, ніж одноосновні з тим же числом атомів вуглецю, внаслідок - І-ефекту другої карбоксильної групи:



Карбонові кислоти змінюють забарвлення індикаторів і проявляють усі властивості кислот, взаємодіючи з металами, основами, основними оксидами, солями. Проілюструємо це на прикладі двоосновних кислот, що грають важливу роль в біохімічних перетвореннях. Як і всі двохосновні кислоти, вони можуть утворювати середні і кислі солі:

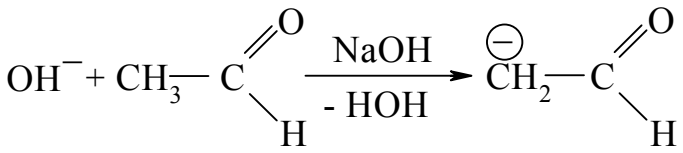


щавлева кислота гідрооксалат натрію оксалат натрію

Таким чином, в ряду метиловий спирт − гліцерин − фенол − оцтова кислота − щавлева кислота − кислотність зростає.

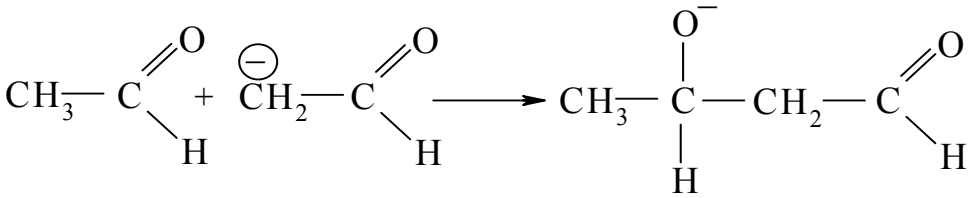
Завдання № 2. Які речовини утворюються з оцтового і бензойного альдегіду в лужному середовищі?

Еталон рішення. Органічні сполуки, що мають атоми водню в α-положенні по відношенню до електроноакцепторних замісників (карбоніл, нітрогрупа, тощо) можуть у відповідних умовах відщеплювати протон, виявляючи кислотні властивості. Це явище називається С-Н кислотністю, а речовини - С-Н кислотами. Прикладом прояву С-Н кислотності є альдольна конденсація − взаємодія молекул альдегідів між собою в присутності водного розчину лугу. Гідроксильний іон лугу, відриваючи протон від α-вуглецевого атома, перетворює молекулу в карбаніон:

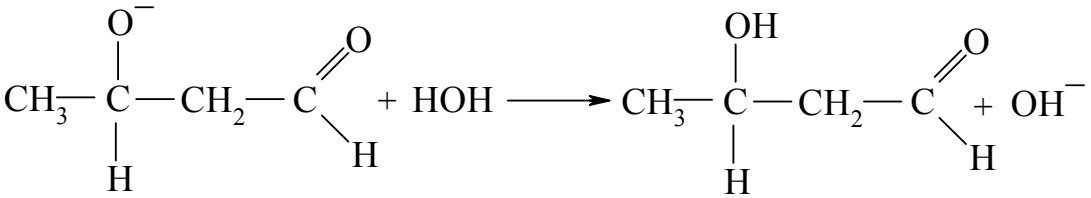


карбаніон

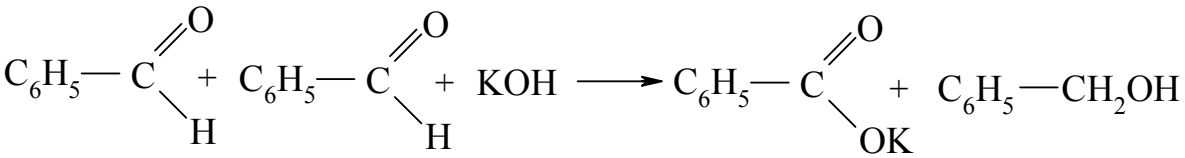
Цей аніон володіє певною стабільністю, так як при відділенні протона α-атом вуглецю переходить в стан sp^2-гібридизації, у нього з'являється негібридна р-орбіталь, яка вступає в пару з π-зв'язком карбонільної групи:



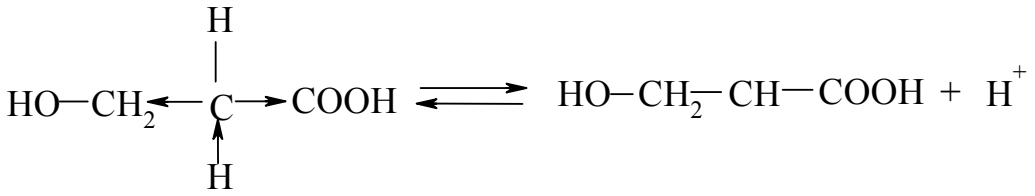
Утворений карбаніон нестійкий (супряження відсутнє) і стабілізується, приєднуючи протон від молекули води:



С-Н кислотами можуть бути тільки речовини, що мають атоми водню α-вуглецевого атома. Так, бензойна альдегід, який не має таких атомів, під дією розчинів лугів альдоль не утворює, а дає реакцію Канніццаро, при якій одна молекула альдегіду відновлюється в бензиловий спирт, а друга окиснюється в бензойну кислоту, яка дає з лугом сіль:



Особливо виразно С-Н кислотність проявляється у сполук β-оксикислот, β-амінокислот та інших, що містять метиленову групу між двома електроно-акцепторними замісниками. У цьому випадку протон у α-вуглецевого атома досить легко відщеплюється і молекула перетворюється на карбаніон:

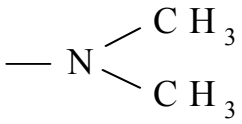


Цим обумовлюються специфічні реакції таких сполук.

Завдання № 3. Порівняйте основні властивості метиламіну, диметиламіну і аніліну.

Еталон рішення. До основ відповідно до протолітичної теорії відносяться сполуки − акцептори протонів. Зв'язування протонів органічними сполуками може здійснюватися або за рахунок неподіленої пари електронів, або за рахунок електронів π-зв'язку.

Найбільш чітко основні властивості виражені в ряду амінів - сполук, що містять замісники:

1) $-NH_2$;
2) $-NHCH_3$;
3) 

.

Хімічні властивості амінів визначаються наявністю у атома азоту неподіленої пари електронів, що надає їм схожість з аміаком. Так, при розчиненні аліфатичних амінів у воді відбувається приєднання протона, а надлишкові гідроксильні іони зумовлюють лужну реакцію розчину:

$$CH_3\text{-}NH_2+HOH\rightarrow[CH_3\text{-}NH_3]^+OH^-$$

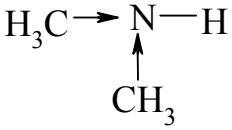
Іон $[CH_3 - NH_3]^+$ слід розглядати як комплексний іон, центральним атомом в якому є азот з координаційним числом, рівним чотирьом, а атоми водню або алкіли розташовані у внутрішній координаційній сфері.

Основні властивості амінів проявляються в їх здатності взаємодіяти з кислотами з утворенням солей:

$$CH_3\text{-}NH_2+HCl\rightarrow[CH_3\text{-}NH_3]Cl$$

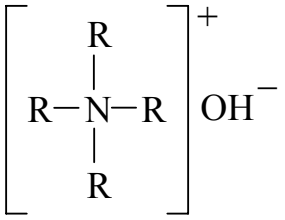
Солі амінів − тверді кристалічні речовини, добре розчинні у воді. Луги, як більш сильні основи, витісняють аміни з солей.

Внаслідок +І-ефекту вуглеводневих радикалів аміни є більш сильними основами, ніж аміак.

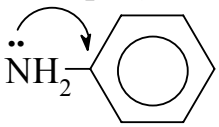


Введення третьої алкільної групи викликає зменшення основності, що пояснюється просторовими утрудненнями через екрануючий вплив трьох алкільних груп.

Особливо сильними властивостями володіють четвертинні аміонієві основи, які по силі можна порівняти з лугами:



Основні властивості ароматичних амінів виражені набагато слабкіше, ніж аліфатичних. Це обумовлено сполученням неподіленої електронної пари атома азоту з електронною системою ядра (+М-ефект):



В результаті електронна щільність у атома азоту виявляється зниженою і його здатність приєднувати протон послаблюється. У цьому випадку приєднання протона веде до зменшення атомів, що беруть участь в сполученні, і, отже, до меншої делокалізації електронів, тобто є енергетично невигідним.

Водний розчин ароматичних амінів не змінює забарвлення індикаторів, вони не утворюють солі зі слабкими кислотами. При взаємодії з сильними кислотами відбувається утворення солей:

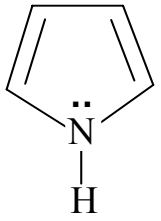
$$C_6H_5–NH_2 + HCl \rightarrow [C_6H_5–NH_3]^+Cl^-$$

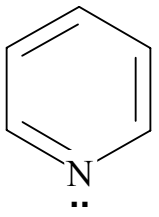
Електроноакцепторні замісники зменшують основність ароматичних амінів, а електронодонорні − збільшують її.

Завдання № 4. Який з гетероциклів − пірол або піридин − є більш сильною основою?

Еталон рішення. Основні властивості притаманні азотовмісним гетероциклічним сполукам. При цьому основність в значній мірі залежить від того, чи вступає неподілена пара електронів у супряженні з електронами вуглецевих атомів циклу чи ні. Так, у піролу основні властивості виражені вкрай слабко, оскільки спарені електрони азоту беруть участь у супряженні з π-електронами, внаслідок чого створюється ароматичний характер кільця і утруднюється приєднання протона до атома азоту.

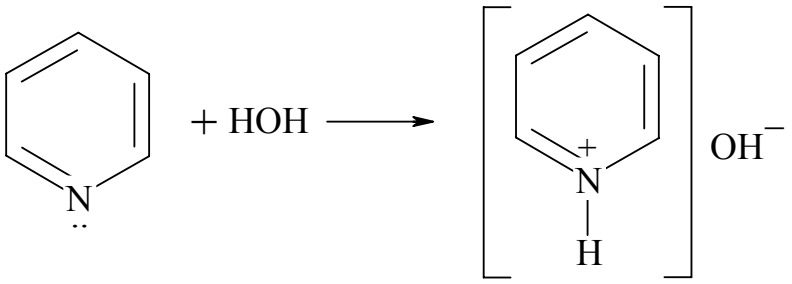
У молекулі піридину супряженна система утворена без участі неподіленої пари, азоту, тому піридин веде себе аналогічно аліфатичним амінам.



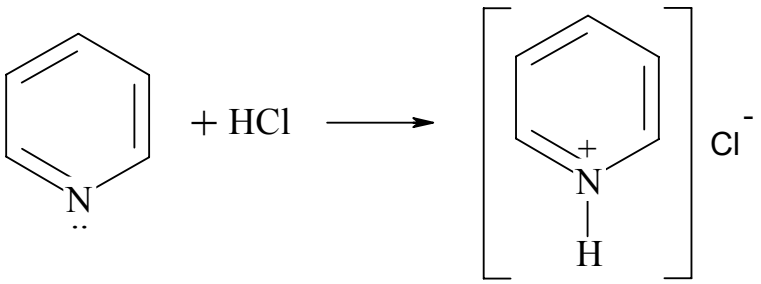


пірол піридин

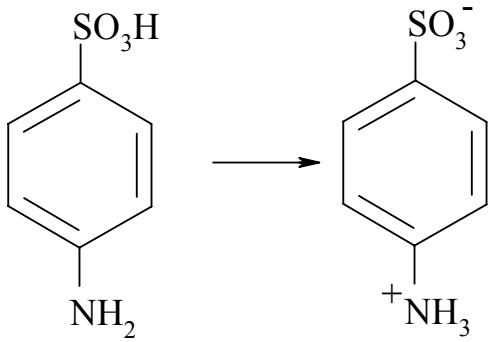
Водний розчин піридину має лужну реакцію:



З мінеральними і органічними кислотами піридин утворює кристалічні солі:



Для сполук, що містять групи основного та кислотного характеру, притаманне утворення внутрішніх солей, в яких протони, що утворюються при дисоціації кислотного угрупування, зв'язуються основною групою:



Внутрішні солі утворюються також амінокислотами, фосфатидами і т.д.

Протон може приєднуватися неподіленою парою електронів кисневого атома спиртів, альдегідів, ефірів і т.д. При цьому утворюються оксонієві основи − алкільні похідні іона гідроксонію:

$$C_2H_5 - O - C_2H_5 + H^+ \longrightarrow C_2H_5 - \overset{+}{\underset{\underset{H}{|}}{O}} - C_2H_5$$

Оксонієві основи, як і іон гідроксонію, нестійкі, вони є проміжними продуктами в багатьох реакціях (особливо при кислотному каталізі), зокрема при одержанні простих ефірів з спиртів і складних ефірів з спиртів і кислот.

Питання та вправи

№ 1

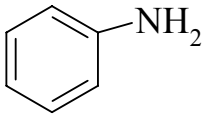
1. Розташуйте в ряд по зменшенню кислотності фенол, *п*-амінофенол, *п*-нітрофенол. Обґрунтуйте відповідь.

2. Що таке С-Н кислотність? Наведіть механізм реакції альдольної конденсації пропіонового альдегіду.

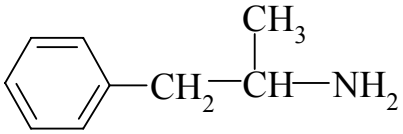
3. Напишіть рівняння реакції взаємодії етиламіну і аніліну з сірчаною кислотою. Який з цих амінів є найбільш сильною основою?

№ 2

1. Яка сполука − анілін чи фенамін − володіє більшою основністю? Відповідь обґрунтуйте.



анілін



фенамін (стимулятор ЦНС)

2. Що таке декарбоксилювання? Напишіть реакції декарбоксилювання піровиноградної (2-оксопропанової) кислоти.

3. Напишіть рівняння реакції одержання кислої і середньої солі бурштинової кислоти.

№ 3

1. Яка сполука − пірол чи піридин − є сильнішою основою? Чому?

2. Напишіть рівняння реакції одержання кислої і середньої солі фумарової (транс-етілендікарбонової) кислоти.

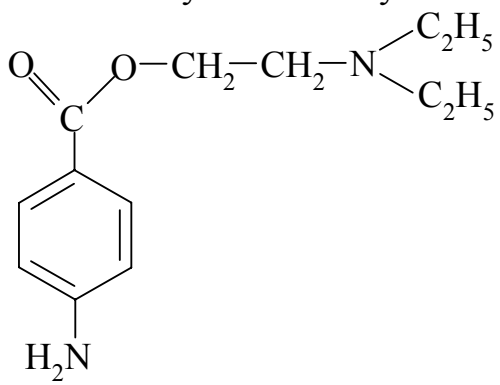
3. Напишіть рівняння реакції взаємодії гліцерину з гідроксидом міді (II).

№ 4

1. Порівняйте кислотність пропіонової і молочної (α-гідроксипропіонової) кислот.

2. Наведіть рівняння реакцій, що характеризують кислотні властивості піровиноградної (2-оксопропанової) кислоти.

3. Напишіть реакції взаємодії анестетика новокаїну, що використовується в медичній практиці у вигляді солі, з соляною кислотою і визначте місце протонування в молекулі новокаїну:



новокаїн

№ 5

1. Поясніть, як змінюється кислотність у взаємозв'язку з електронними ефектами замісників на прикладі сполук: етиловий спирт, етиленгліколь, фенол.

2. Напишіть рівняння реакції альдольної конденсації оцтового альдегіду у присутності гідроксиду натрію. Наведіть механізм реакції.

3. Чи зберігається ароматичний характер піридину в кислому середовищі? Напишіть реакції взаємодії піридину з сірчаною кислотою.

№ 6

1. Розташуйте в ряд по збільшенню кислотності наступні сполуки: пропіонова (β-гідроксипропіонова), молочна (α-гідроксипропіонова) кислоти. Відповідь обгрунтуйте.

2. Що таке реакція декарбоксилювання? Напишіть рівняння реакції декарбоксилювання молочної кислоти.

3. Напишіть рівняння реакції взаємодії 2-аміноетанола і п-амінофенолу з соляною кислотою. Яка сполука є найбільш сильною основою?

№ 7

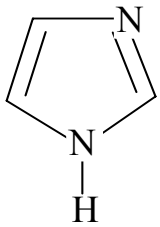
1. Порівняйте кислотність бурштинової (бутандіової) та винної (2,3-дигідроксибутандіової) кислот. Які продукти можуть бути отримані при взаємодії янтарної кислоти з гідроксидом натрію?

2. Напишіть рівняння реакцій взаємодії адреналіну з соляною кислотою (одержання гідрохлориду адреналіну).

3. Наведіть механізм реакції альдольної конденсації пропанона (ацетону), що каталізується основами.

№ 8

1. Порівняйте основність піролу та імідазолу. Напишіть рівняння реакції взаємодії імідазолу з соляною кислотою.



імідазол

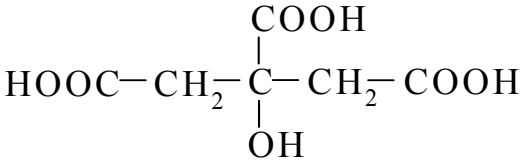
2. Вкажіть кислотні центри та розташуйте їх у порядку зменшення кислотності в молекулі, α-гідроксипропіонової кислоти.

3. Наведіть схему реакції карбоксилювання піровиноградної (2-оксопропанової) кислоти. Назвіть продукт реакції.

№ 9

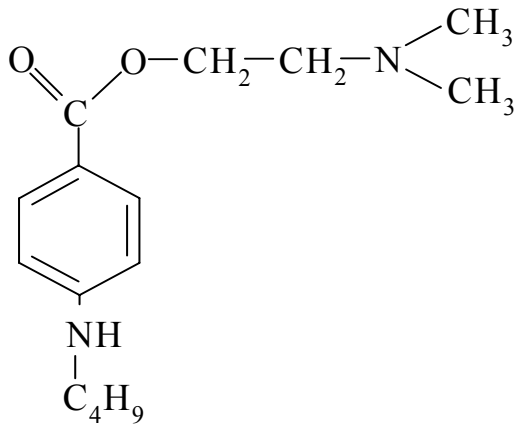
1. Розташуйте в ряд по зменшенню кислотності фенол, п-крезол, 1-нітрофенол. Відповідь поясніть.

2. Напишіть рівняння реакцій одержання кислих солей і середньої солі лимонної кислоти:



лимонна кислота

3. Напишіть рівняння реакції взаємодії основи анестетика дикаїну, з соляною кислотою.



дикаїн

№ 10

1. Розташуйте в ряд по збільшенню кислотності наступні сполуки: оцтова, триметилоцтова, трихлороцтова кислоти.

2. Напишіть рівняння реакції взаємодії пропандиола-1, 2 з гідроксидом міді (II). Яке значення має ця реакція?

3. Напишіть рівняння реакцій, що ілюструють амфотерні властивості аланіну (α-амінопропіонової кислоти).

№ 11

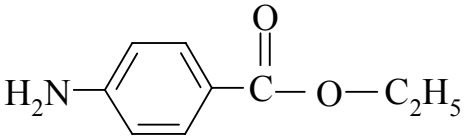
1. Яка сполука − дифеніламін або диметиламін − є більш сильною основою? Напишіть реакцію солеутворення для більш сильної основи.

2. Напишіть реакцію утворення кислої і середньої солі яблучної (2-гідроксибутандіової) кислоти.

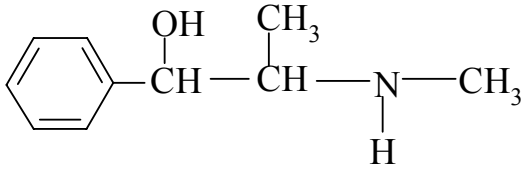
3. Який з двох альдегідів − 2,2-диметилбутаналь або 2-метилбутаналь − вступає в реакцію альдольної конденсації? Напишіть рівняння реакції.

№ 12

1. Порівняйте основність препаратів анестезину і ефедрину:



анестезин



ефедрин

Напишіть рівняння реакції солеутворення для більш сильної основи.

2. Напишіть рівняння реакції декарбоксилювання лізину (2,6-діаміногексанової кислоти). Назвіть продукт реакції.

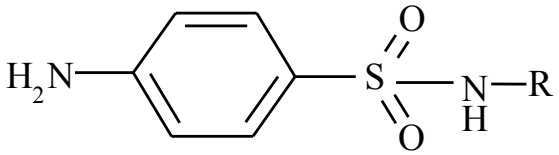
3. Запишіть рівняння реакцій одержання середньої і кислої солей малонової (пропандіової) кислоти.

№ 13

1. Який вплив на кислотні властивості фенолів надають електронодонорні і електроноакцепторні замісники? Наведіть приклади.

2. Напишіть рівняння реакції утворення солянокислої солі піримідину.

3. Напишіть формулу внутрішньої солі сульфанилової кислоти. Чому ця сполука існує в такому вигляді?

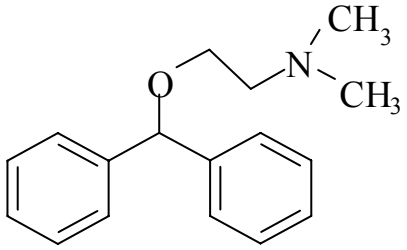


сульфанілова кислота.

№ 14

1. Розташуйте за зростанням кислотності бензойну, п-нітробензойную, п-гідроксибензойную кислоти. Відповідь обґрунтуйте.

2. Напишіть рівняння реакції дімедролу, протиалергічного препарату, що застосовується у вигляді солянокислої солі, з соляною кислотою.



дімедрол

3. Напишіть рівняння реакції одержання середньої і кислої солі щавлево-оцтової (2-оксобутандіової) кислоти.

№ 15

1. Яка сполука − пірол або піридин − є більш сильною основою? Відповідь обґрунтуйте.

2. Напишіть рівняння реакцій, що показують амфотерні властивості аспарагінової (2-амінобутандіової) кислоти.

3. Напишіть рівняння реакції взаємодії пропіламіна і аніліну з сірчаною кислотою. Який із вказаних амінів є більш сильною основою?

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Тюкавкина Н.А. Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. М.: – Медицина, 1985.

2. Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии. Под ред. Тюкавкиной Н.А. М.: − Медицина, 1985.

3. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія. Вінниця: − Нова книга, 2004.

4. Шаповал Л.Г., Чеховський В.Д., Петюніна В.М. Навчальний посібник з органічної хімії. Харків: − ХДМУ, 1994.

5. Теоретический курс по биологической и биоорганической химии (учебное пособие). Модуль 1. Биологически важные классы биоорганических соединений. Биополимеры и их структурные компоненты / Сыровая А.О., Шаповал Л.Г., Петюнина В.Н., Ткачук Н.М., Шапарева Л.П., Макаров В.А., Чеховской В.Д., Грабовецкая Е.Р., Бачинский Р.О., Наконечная С.А. – Харьков, ХНМУ. – 2013.

Навчальне видання

Основи будови та реакційної здатності органічних сполук

Методичні вказівки для самостійної роботи студентів 1-го курсу з біологічної ті біоорганічної хімії (Модуль 1)

Укладачі:
Г.О. Сирова,
Л.Г. Шаповал,
В.М. Петюніна,
Є.Р. Грабовецька,
Н.М. Ткачук,
В.О. Макаров,
С.В. Андрєєва,
Л.В. Лук'янова,
С.А. Наконечна,
Р.О. Бачинський,
С.М. Козуб,
Т.С. Тішакова,
О.Л. Левашова,
Н.В. Вакуленко,
Н.М. Чаленко.

Відповідальний за випуск Грабовецька Є.Р.

План 2013. Ризографія.
Умов. др. арк. 2,04 тираж 200 екз.
ФЛП Томенко Ю.І.
м. Харків, пл. Руднева,4