

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

РУКОВОДСТВО К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ

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

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

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



Москва
ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА
«ГЭОТАР-Медиа»
2017

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

Студент должен уметь:

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

Студент должен знать:

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

Содержание темы:

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

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

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

ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ

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

Глоссарий (проверьте свою компетентность):

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

АУДИТОРНАЯ РАБОТА

1. Запишите следующие определения:

σ -Связь — _____

π -Связь — _____

Делокализованная связь — _____

Сопряжение — _____

Электроотрицательность — _____

Индуктивный эффект — _____

Мезомерный эффект — _____

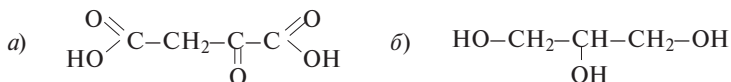
2. Выберите правильные утверждения и внесите их номера в соответствующие колонки таблицы.

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

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

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

Пример.

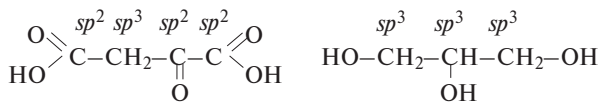


Тип sp^3 -гибридизации:

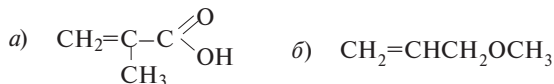
sp^3 -Гибридизованный атом углерода имеет четыре гибридные орбитали и образует четыре σ -связи.

Тип sp^2 -гибридизации:

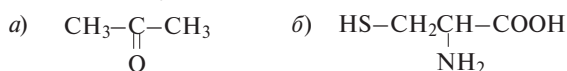
sp^2 -Гибридизованный атом углерода имеет три гибридные орбитали и образует три σ -связи, одна из которых является частью двойной связи.



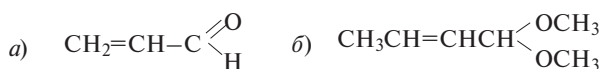
3.1



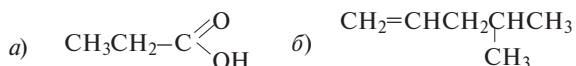
3.2

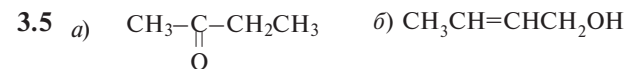


3.3



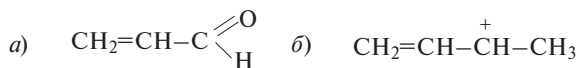
3.4





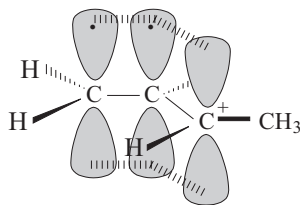
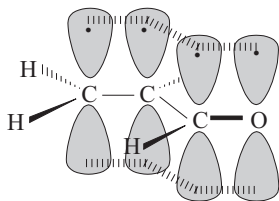
4. Графически покажите образование делокализованной связи в соответствующих структурных фрагментах соединений а) и б). Укажите вид сопряжения.

Пример.



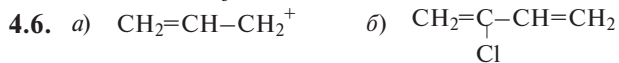
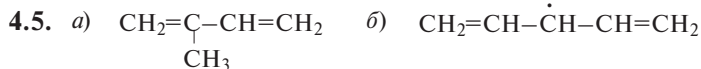
Образование делокализованной связи:

а) четырехцентровая делокализованная связь б) трехцентровая делокализованная связь



катион аллильного типа

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

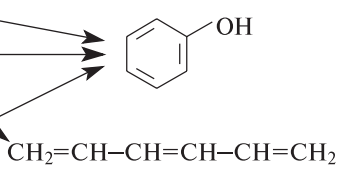


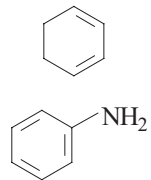
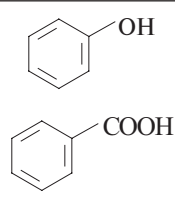
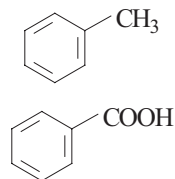
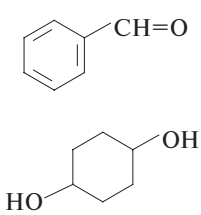
Образование делокализованной связи:

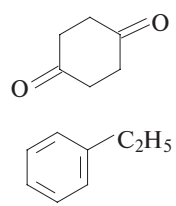
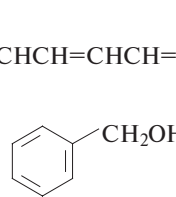
Вид сопряжения: а) _____; б) _____.

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

Пример.

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

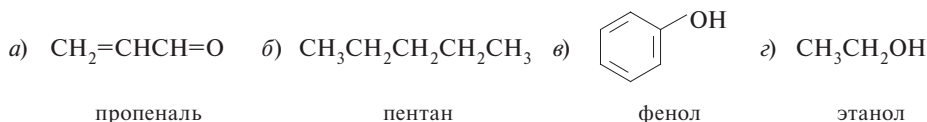
Критерии ароматичности	Соединение	Вывод
5.1. <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; display: inline-block;">сопряженная система</div> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; display: inline-block;">плоский цикл</div> <div style="border: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

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

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

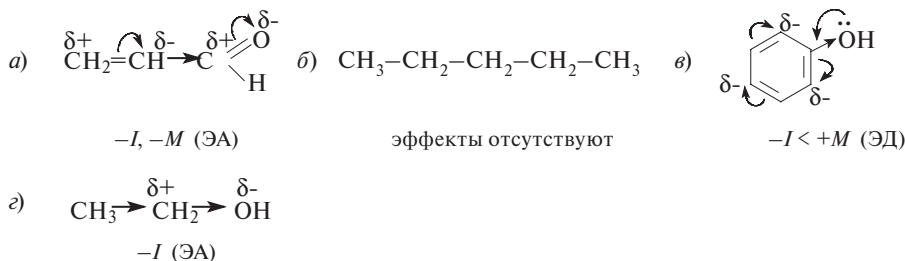
Пример. а) Пропеналь; б) пентан; в) фенол; г) этанол.

Структурные формулы:



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

Распределение электронной плотности:



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

Структурные формулы и распределение электронной плотности:

а) б)

в) г)

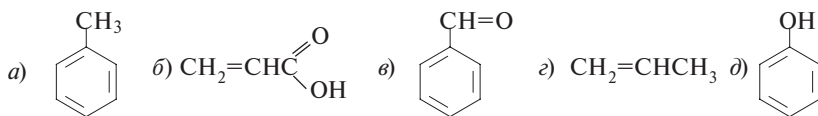
Вид сопряжения:

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

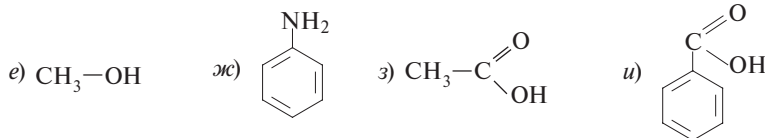
Электронные эффекты, ЭД или ЭА:

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

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



Электронные эффекты



Электронные эффекты

Соединения, содержащие заместители	
электронодонорные	электроноакцепторные

ТЕКУЩИЙ КОНТРОЛЬ (примерный вариант)

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



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

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

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ВНЕАУДИТОРНАЯ РАБОТА

Задания по теме 3.

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

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