

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И КАДРОВ

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»

ХИМИЯ

В трех частях

Часть 2

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Рекомендовано учебно-методическим объединением
по образованию в области сельского хозяйства
в качестве курса лекций для студентов высших учебных
заведений, обучающихся по специальностям
1-74 02 01 Агронимия, 1-74 02 02 Селекция и семеноводство,
1-74 02 03 Защита растений и карантин,
1-74 02 04 Плодоовощеводство,
1-74 02 05 Агрохимия и почвоведение*

Горки
БГСХА
2016

УДК 547(075.8)
ББК 24.2я73
Х46

*Одобрено методической комиссией
агроэкологического факультета 19.11.2015 (протокол № 3)
и Научно-методическим советом БГСХА 25.11.2015 (протокол № 3)*

Авторы:

доктор сельскохозяйственных наук, профессор *А. Р. Цыганов*;
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *О. В. Поддубная*;
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *И. В. Ковалева*;
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *Е. В. Мохова*;
кандидат химических наук, доцент *Т. В. Булак*

Рецензенты:

доктор педагогических наук, профессор, профессор кафедры химии
Витебского государственного университета им. П. М. Машерова
Е. Я. Аршанский;
кандидат сельскохозяйственных наук, заведующий лабораторией
генетических ресурсов культурных растений
РУП «Научно-практический центр НАН Беларуси по земледелию»
И. С. Матыс

Химия : курс лекций. В 3 ч. Ч. 2. Органическая химия /
Х46 А. Р. Цыганов [и др.]. – Горки : БГСХА, 2016. – 165 с.: ил.
ISBN 978-985-467-631-9.

Курс лекций рассматривает основные классы органических соединений, их строение, химические и физико-химические свойства. Изучение химического состава органических веществ и живых организмов, а также закономерностей химических реакций, лежащих в основе биохимических превращений, дает возможность управлять процессами жизнедеятельности с целью повышения производства в овощеводстве и растениеводстве.

Предлагаемый вариант лекций разработан в соответствии с учебной программой по дисциплине «Химия» для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальностям 1-74 02 01 Агрономия, 1-74 02 02 Селекция и семеноводство, 1-74 02 03 Защита растений и карантин, 1-74 02 04 Плодоовощеводство, 1-74 02 05 Агрохимия и почвоведение.

**УДК 547(075.8)
ББК 24.2я73**

**ISBN 978-985-467-631-9 (ч. 2)
ISBN 978-985-467-625-8**

© УО «Белорусская государственная
сельскохозяйственная академия», 2016

ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия имеет исключительно важное научное и практическое значение. Объектом ее исследований в настоящее время являются более 20 миллионов соединений синтетического и природного происхождения. Поэтому органическая химия стала крупнейшим и наиболее важным разделом современной химии.

Органическая химия, являясь одним из разделов химии, занимается изучением строения, свойств, способов получения и практического использования соединений углерода. Знание основ органической химии, дающей научное обоснование строения и функционирования живых организмов, производства и грамотного применения различных материалов и изделий, является важным элементом в подготовке человека к жизни в современном обществе.

Природные органические вещества и их превращения лежат в основе явлений жизни, поэтому органическая химия является химическим фундаментом биологической химии и молекулярной биологии – наук, изучающих процессы, происходящие в клетках организмов на молекулярном уровне. Исследования в этой области позволяют глубже понять суть явлений живой природы.

Множество синтетических органических соединений производится промышленностью для использования в самых разных отраслях человеческой деятельности. Это – нефтепродукты, горючее для различных двигателей, полимерные материалы (каучуки, пластмассы, волокна, пленки, лаки, клеи и т. д.), поверхностно-активные вещества, красители, удобрения и средства защиты растений, лекарственные препараты, вкусовые и парфюмерные вещества и т. п. Без знания основ органической химии современный человек не способен экологически грамотно использовать все эти продукты цивилизации. Стремительное развитие методов синтеза и исследований органических соединений открывает широкие возможности для получения веществ и материалов с заданными свойствами.

При изучении курса органической химии у студента складывается представление о химическом, электронном и пространственном строении органических молекул и его влиянии на свойства вещества. Знакомство с общетеоретическими положениями и с основными методами органической химии позволяет осмысливать весь огромный фактический материал этой науки. Основное внимание на занятиях уделяется вопросам теоретического характера, задающим уровень и направленность изучения всего теоретического материала, вопросам по выявлению закономерностей в изменении свойств и поведении рядов сходных веществ и обоснованию выявленных закономерностей с привлечением представлений структурной химии.

Раздел III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

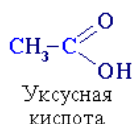
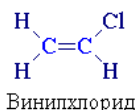
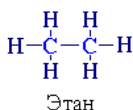
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1. Предмет органической химии

Органические вещества являются материальными носителями жизни на Земле. Каждая живая клетка содержит десятки органических соединений, в том числе таких сложных, как липиды, белки, углеводы, нуклеиновые кислоты, гормоны, витамины, которые находятся в постоянных взаимопревращениях, обеспечивая жизнедеятельность растений. В сложном комплексе физико-химических процессов, протекающих в организме и составляющих основу жизни, участвуют преимущественно органические вещества. Изучение химического состава органических веществ и живых организмов, а также закономерностей химических реакций, лежащих в основе биохимических превращений, дает возможность управлять процессами жизнедеятельности с целью повышения производства в овощеводстве и растениеводстве.

Органическая химия – это раздел химической науки, в котором изучаются соединения углерода – их строение, свойства, способы получения и практического использования. Соединения, в состав которых входит углерод, называются органическими. Кроме углерода, они почти всегда содержат водород, довольно часто – кислород, азот и галогены, реже – фосфор, серу и другие элементы. Однако сам углерод и некоторые простейшие его соединения, такие как оксид углерода(II), оксид углерода(IV), угольная кислота, карбонаты, карбиды и т. п., по характеру свойств относятся к неорганическим соединениям. Поэтому часто используется и другое определение.

Органические соединения – это углеводороды (соединения углерода с водородом) и их производные. Благодаря особым свойствам элемента углерода, органические соединения очень многочисленны. Сейчас известно свыше 20 миллионов синтетических и природных органических веществ, и их число постоянно возрастает. Сырьевые источники органических веществ: нефть, природный газ, попутные нефтяные газы, каменный и бурый угли, горючие сланцы, торф, древесина и сельскохозяйственные растения. Критерием деления соединений на органические и неорганические служит их элементный состав. К органическим соединениям относятся химические вещества, содержащие в своем составе углерод, например:



Органические соединения отличаются от неорганических рядом характерных особенностей:

- почти все органические вещества горят или легко разрушаются при нагревании с окислителями, выделяя CO_2 (по этому признаку можно установить принадлежность исследуемого вещества к органическим соединениям);
- в молекулах органических соединений углерод может быть соединен почти с любым элементом Периодической системы;
- органические молекулы могут содержать последовательность атомов углерода, соединенных в цепи (открытые или замкнутые);
- молекулы большинства органических соединений не диссоциируют на достаточно устойчивые ионы;
- реакции органических соединений протекают значительно медленнее и в большинстве случаев не доходят до конца;
- среди органических соединений широко распространено явление изомерии;
- органические вещества имеют более низкие температуры фазовых переходов (точка кипения, точка плавления).

Органическая химия имеет исключительно важное научное и практическое значение. Объектом ее исследований в настоящее время являются более 20 миллионов соединений синтетического и природного происхождения. Поэтому органическая химия стала крупнейшим и наиболее важным разделом современной химии.

Природные органические вещества и их превращения лежат в основе явлений жизни. Поэтому органическая химия является химическим фундаментом биологической химии и молекулярной биологии – наук, изучающих процессы, происходящие в клетках организмов на молекулярном уровне. Исследования в этой области позволяют глубже понять суть явлений живой природы.

Множество синтетических органических соединений производится промышленностью для использования в самых разных отраслях человеческой деятельности. Это – нефтепродукты, горючее для различных двигателей, полимерные материалы (каучуки, пластмассы, волокна, пленки, лаки, клеи и т. д.), поверхностно-активные вещества, красители, средства защиты растений, лекарственные препараты, вкусовые и

парфюмерные вещества и т. п. Без знания основ органической химии современный человек не способен экологически грамотно использовать все эти продукты цивилизации. Стремительное развитие методов синтеза и исследований органических соединений открывает широкие возможности для получения веществ и материалов с заданными свойствами.

1.2. Классификация органических соединений

Многочисленность и разнообразие органических соединений требует особого внимания к их классификации. В основу этой классификации положены два главных структурных признака молекул:

- строение углеродной цепи;
- наличие и природа функциональной группы.

Углеродная цепь (углеродный скелет молекулы) – последовательность химически связанных между собой атомов углерода. Функциональная группа – атом или группа атомов, определяющая химические свойства соединения и его принадлежность к конкретному классу (прил. 2, табл. 1,2).

В зависимости от строения углеродной цепи органические соединения делят на ациклические и циклические.

Классификация соединений по строению углеродной цепи

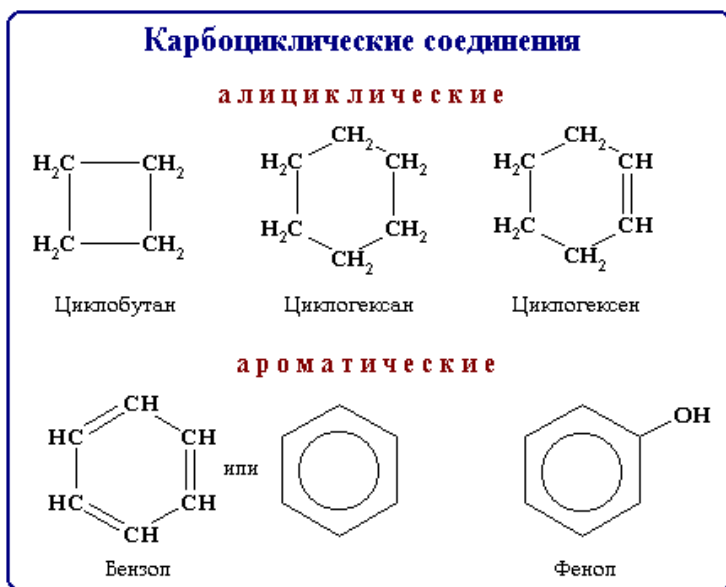


Ациклические соединения – соединения с открытой (незамкнутой) углеродной цепью. Эти соединения называются также алифатическими. Среди ациклических соединений различают предельные (насыщенные), содержащие в скелете только одинарные связи C–C и непредельные (ненасыщенные), включающие кратные связи C=C и C≡C.

Ациклические соединения подразделяют также на соединения с неразветвленной и разветвленной цепью. В этом случае учитывается число связей атома углерода с другими углеродными атомами.

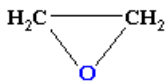
Циклические соединения – соединения с замкнутой углеродной цепью. В зависимости от природы атомов, составляющих цикл, различают карбоциклические и гетероциклические соединения.

Карбоциклические соединения содержат в цикле только атомы углерода. Они делятся на две существенно различающиеся по химическим свойствам группы: алифатические циклические – сокращенно алициклические – и ароматические соединения.

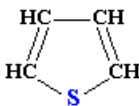


Гетероциклические соединения содержат в цикле, кроме атомов углерода, один или несколько атомов других элементов – гетероатомов: кислород, азот, серу и др.

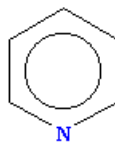
Гетероциклические соединения



Этиленоксид
(эпоксид)



Тиофен



Пиридин

Соединения, в состав которых входят только углерод и водород, называются углеводородами. Другие более многочисленные органические соединения можно рассматривать как производные углеводородов, которые образуются при введении в углеводороды функциональных групп, содержащих другие элементы. В зависимости от природы функциональных групп органические соединения делят на классы (прил. 2, табл. 4). Некоторые наиболее характерные функциональные группы и соответствующие им классы соединений приведены в таблице.

Важнейшие функциональные группы

Функциональная группа		Класс соединения
Обозначение	Название	
-F, -Cl, -Br, -I	Галоген	Галогенопроизводные углеводородов
-OH	Гидроксил	Спирты, фенолы
>C=O	Карбонил	Альдегиды, кетоны
-COOH	Карбоксил	Карбоновые кислоты
-NH ₂ , >NH, >N-	Аминогруппа	Амины
-NO ₂	Нитрогруппа	Нитросоединения
-SO ₃ H	Сульфогруппа	Сульфокислоты

В состав молекул органических соединений могут входить две или более одинаковые или различные функциональных групп. Например:

HO-CH₂-CH₂-OH (этиленгликоль);

NH₂-CH₂-COOH (аминокислота глицин).

Все классы органических соединений взаимосвязаны. Переход от одних классов соединений к другим осуществляется в основном за счет превращения функциональных групп без изменения углеродного скелета. Соединения каждого класса составляют гомологический ряд.

1.3. Основные положения теории химического строения А. М. Бутлерова

Основой современной органической химии является **ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**, созданная на базе теории химического строения А. М. Бутлерова и электронных (квантовохимических) представлений о строении атома и природе химической связи.

Основные положения теории химического строения А. М. Бутлерова:

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности согласно их валентностям. Последовательность межатомных связей в молекуле называется ее химическим строением и отражается одной структурной формулой (формулой строения).

2. Химическое строение можно устанавливать химическими методами. (В настоящее время используются также современные физические методы).

3. Свойства веществ зависят от их химического строения.

4. По свойствам данного вещества можно определить строение его молекулы, а по строению молекулы – предвидеть свойства.

5. Атомы и группы атомов в молекуле оказывают взаимное влияние друг на друга.

Теория Бутлерова явилась научным фундаментом органической химии и способствовала быстрому ее развитию. Опираясь на положения теории, А. М. Бутлеров дал объяснение явлению изомерии, предсказал существование различных изомеров и впервые получил некоторые из них. Развитию теории строения способствовали работы Кекуле, Кольбе, Купера, Жерара и Вант-Гоффа. Однако их теоретические положения не носили общего характера и служили главным образом целям объяснения экспериментального материала.

Современная теория строения позволяет предсказывать основные химические и физические свойства органических соединений, исходя из их химического, пространственного и электронного строения. Теория строения играет ключевую роль в изучении и систематизации огромного фактического материала органической химии и открывает широкие возможности для получения веществ с заданными свойствами.

Наиболее распространенные в органических соединениях элементы (элементы-органогены) относятся в основном ко 2-му (С, N, O) и 3-му (P, S, Cl) периодам Периодической системы. Валентными электронами этих элементов являются $2s$ -, $2p$ - и $3s$ -, $3p$ -электроны соответственно.

В органических соединениях ковалентная связь является основной. Ковалентная связь возникает между атомами с относительно малыми различиями в электроотрицательностях ($\Delta\chi < 2$), например, С и Н, С и О, С и N, С и Cl, N и О и т. п., которые образуют химическую связь за счет общей электронной пары:



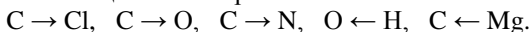
Неполярная (симметричная) ковалентная связь – связь между атомами с равной электроотрицательностью ($\Delta\chi = 0$) и, следовательно, равномерным распределением электронной плотности между ядрами атомов: Н–Н, F–F, Cl–Cl, O = O, N \equiv N и т. п. (прил. 1).

Неполярными являются также связи между одинаковыми атомными группировками. Например, связь С–С в молекуле Н₃С–СН₃. Дипольный момент неполярных связей равен 0.

Связи между одинаковыми атомами, имеющими различное окружение, к неполярным не относятся. Например: Н₃С–СН=О (ацетальдегид), Н₃С–СООН (уксусная кислота), (дипольные моменты связей С–С 2,7 D и 1,7 D соответственно). Связь С–Н в предельных углеводородах (например, в СН₄) считается практически неполярной, так как $\Delta\chi = 2,5(\text{C}) - 2,1(\text{H}) = 0,4$ (дипольный момент связи 0,2 D). Следует отметить, что в непредельных углеводородах (СН₂=СН₂, СН \equiv СН, RC \equiv СН и т. п.) электроотрицательность углерода выше и связь С–Н более полярна (особенно, если атом Н связан с углеродом, имеющим тройную связь: Н–С \equiv С–Н, RC \equiv С–Н).

Полярная ковалентная связь Полярная (несимметричная) ковалентная связь – связь между атомами с различной электроотрицательностью ($2 > \Delta\chi > 0,5$) и несимметричным распределением общей электронной пары. Электронная плотность такой связи смещена в сторону более электроотрицательного атома, что приводит к появлению на нем частичного отрицательного заряда δ^- (дельта минус), а на менее электроотрицательном атоме – частичного положительного заряда δ^+ (дельта плюс): С $^{\delta+}$ –Cl $^{\delta-}$, С $^{\delta+}$ –O $^{\delta-}$, С $^{\delta+}$ –N $^{\delta-}$, O $^{\delta-}$ –H $^{\delta+}$, С $^{\delta-}$ –Mg $^{\delta+}$.

Направление смещения электронов обозначается также стрелкой:



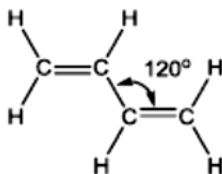
Чем больше различие в электроотрицательности связываемых атомов, тем выше полярность связи и больше ее дипольный момент. Между противоположными по знаку частичными зарядами действуют дополнительные силы притяжения, увеличивая прочность связи. По-

лярность связей влияет на химические и физические свойства соединений. От полярности связи зависит механизм реакции и даже реакционная способность соседних связей. Полярность связей может привести к полярности молекул и таким образом повлиять на физические свойства вещества (температуры плавления и кипения, растворимость).

Делокализованные π -связи. Сопряжение. Ковалентная связь считается локализованной, если ее электронная пара находится в поле двух ядер и связывает только два атома. Делокализованная связь – связь, электронная пара которой сосредоточена между несколькими (более 2) ядрами атомов (подобие металлической связи). Такая делокализация (распределение) электронов характерна для сопряженных π -связей, т. е. кратных связей, чередующихся с одинарными.



Распределение электронов – энергетически выгодный процесс, так как приводит к снижению энергии молекулы. Необходимым условием делокализации π -электронов является π -перекрытие p -АО соседних sp^2 - или sp -атомов, лежащих в одной плоскости. С помощью атомно-орбитальной модели можно показать, как происходит делокализация π -связей в молекуле бутадиена:



Все четыре атома углерода в молекуле находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Три гибридные орбитали каждого атома углерода располагаются в одной плоскости под углом 120° . Таким образом, атомы в молекуле бутадиена-1,3 располагаются в одной плоскости, валентные углы равны 120° .

Негибридизованные p -орбитали каждого атома углерода располагаются перпендикулярно плоскости молекулы и параллельны друг другу, что создает условия для их взаимного перекрытия. При перекрытии негибридизованных p -орбиталей образуются π -связи:

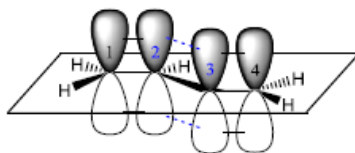
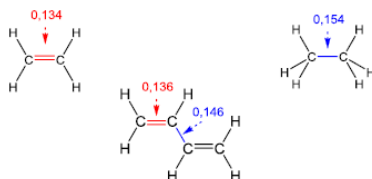


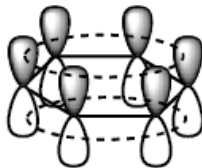
Рис. 1.1. Схема образования π -связей в молекуле бутадиена-1,3

Из рис. 1.1 видно, что перекрывание негибризованных p -орбиталей происходит между связанными двойными связями атомами углерода $C(1)=C(2)$ и $C(3)=C(4)$. Но кроме того в данной молекуле имеется перекрывание p -орбиталей между *вторым* и *третьим* атомами углерода. Таким образом, π -связи в молекуле бутадиена-1,3 не являются изолированными, они образуют единую *сопряженную* систему, охватывающую все четыре атома углерода. Другими словами, π -электроны в молекуле бутадиена не принадлежат отдельным связям. В этом случае говорят, что π -электроны *делокализованы*.

Сопряжение приводит к некоторому выравниванию длин двойных и одинарных связей в молекуле бутадиена-1,3:

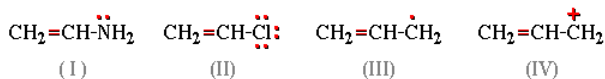


Делокализация π -электронов приводит к тому, что в сопряженной системе связи становятся нецелочисленными (дробными), т. е. ни двойными или тройными, ни одинарными. Иначе говоря, связи имеют нецелочисленный порядок. Соответственно, длины делокализованных связей имеют промежуточные значения между длинами одинарных и кратных связей. Типичным примером делокализации связей в циклической молекуле является бензол C_6H_6 .



Система сопряжения может быть открытой или замкнутой и содержать атом (C, N, O, S, Cl и т. д.) с неподеленной электронной парой

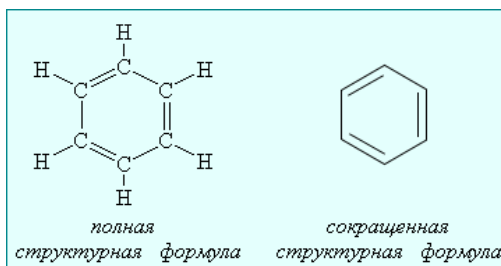
(формулы I, II), с неспаренным электроном (III) или с вакантной p-АО (IV):



Формула строения (структурная формула) описывает порядок соединения атомов в молекуле, т. е. ее химическое строение. Химические связи в структурной формуле изображают черточками. Связь между водородом и другими атомами обычно не указывается (такие формулы называются сокращенными структурными формулами). Например, полная (развернутая) и сокращенная структурные формулы изобутана C_4H_{10} имеют вид:

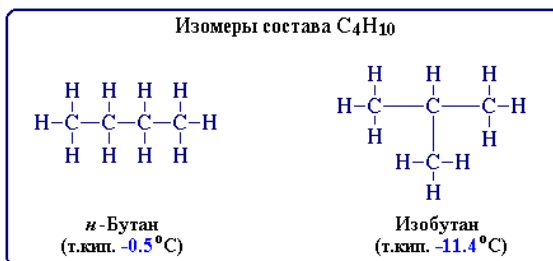


Часто используется еще более краткая запись формулы, когда не изображают не только связи с атомом водорода, но и символы атомов углерода и водорода. Например, строение бензола C_6H_6 отражают формулы:



Структурные формулы отличаются от молекулярных (брутто) формул, которые показывают только, какие элементы и в каком соотно-

шении входят в состав вещества (т. е. качественный и количественный элементный состав), но не отражают порядка связывания атомов. Например, н-бутан и изобутан имеют одну молекулярную формулу C_4H_{10} , но разную последовательность связей. Таким образом, различие веществ обусловлено не только разным качественным и количественным элементным составом, но и разным химическим строением, которое можно отразить лишь структурными формулами.



1.4. Типы изомерии. Виды пространственной и структурной изомерии

Еще до создания теории строения были известны вещества одинакового элементного состава, но с разными свойствами. Такие вещества были названы изомерами, а само это явление – изомерией. В основе изомерии, как показал А. М. Бутлеров, лежит различие в строении молекул, состоящих из одинакового набора атомов. **Изомеры** – это вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав (одинаковую формулу), но разное строение

Таким образом, изомерия – это явление существования соединений, имеющих одинаковый качественный и количественный состав, но различное строение и, следовательно, разные свойства. В зависимости от характера отличий в строении изомеров различают структурную и пространственную изомерию.

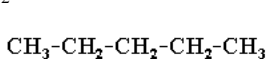
Типы изомерии:

1. Структурная.
2. Пространственная: а) геометрическая; б) оптическая.

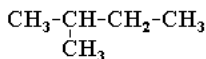
Структурные изомеры – соединения одинакового качественного и количественного состава, отличающиеся порядком связывания атомов, т. е. химическим строением. Следовательно, структурные изомеры имеют одну и ту же молекулярную формулу, но различные структурные формулы.

Типы структурной изомерии

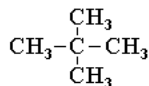
Изомерия углеродного скелета. Например, структурные изомеры C_5H_{12} :



н-пентан



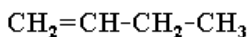
2-метилбутан



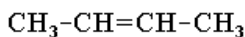
2,2-диметил-
пропан

Изомерия положения:

а) кратных связей

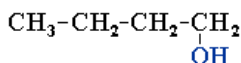


бутен-1

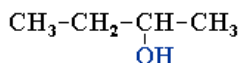


бутен-2

б) функциональной группы



бутанол-1

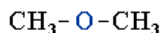


бутанол-2

Межклассовая изомерия (изомерия функциональных групп)

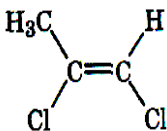


этиловый спирт

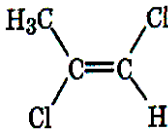


диметиловый эфир

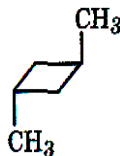
Пространственные изомеры (стереоизомеры) при одинаковом составе и одинаковом химическом строении различаются пространственным расположением атомов в молекуле. Пространственными изомерами являются *оптические* и *цис-транс* изомеры (шарики разного цвета обозначают разные атомы или атомные группы):



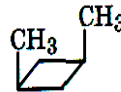
цис-1,2-дихлор-
пропен



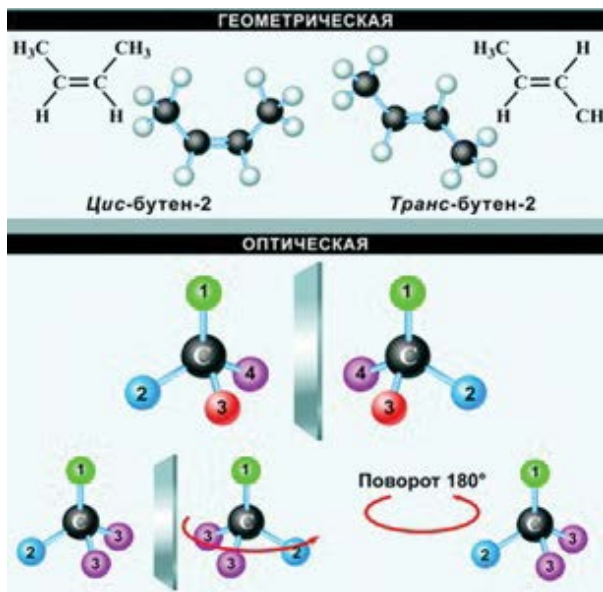
транс-1,2-дихлор-
пропен



транс-1,3-диметил-
циклобутан



цис-1,3-диметил-
циклобутан

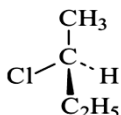


Молекулы таких изомеров несовместимы в пространстве. Наглядное представление о пространственном строении молекул дают их трехмерные модели. Для графического изображения стереоизомеров используются стереохимические и проекционные формулы. Стереои́зомерия играет важную роль в органической химии. Подробнее эти вопросы рассматриваются при изучении соединений отдельных классов.

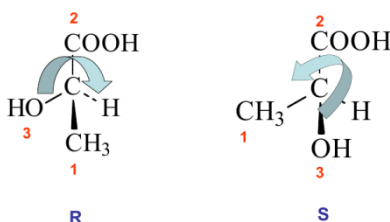
Изомеры, образующиеся за счет свободного вращения вокруг простых связей, носят название **конформеров**. Небольшие молекулы могут принимать в растворе множество конформаций. В представленных конформерах янтарная кислота имеет такое же расположение атомов, как в фумаровой или малеиновой кислотах. Возможно существование обеих форм, причем конформация 1 из-за сильного отталкивания двух COOH-групп является предпочтительной и поэтому встречается чаще. Макромолекулы такие, как белки и нуклеиновые кислоты, имеют вполне определенные конформации, стабилизированные благодаря внутримолекулярным взаимодействиям.

Еще один вид изомерии возникает в том случае, когда в молекуле имеется хиральный центр или молекула в целом является хиральной.

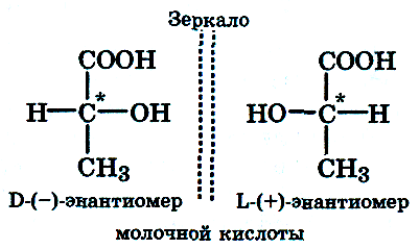
Хиральность (от греч. *cheir* – рука) служит причиной образования структур, которые нельзя совместить, поскольку они являются зеркальными изображениями друг друга (**зеркальная изомерия**). Наиболее частая причина хиральных свойств – присутствие **асимметрического атома углерода**, т. е. атома с *четырьмя различными* заместителями. В этом случае образуются две формы (энантиомеры) с различной конфигурацией. Чаще всего энантиомеры носят название L- и D-формы. Для указания абсолютной конфигурации асимметрического атома пользуются *R/S-номенклатурой*



R/S номенклатура энантиомеров



Энантиомеры имеют очень близкие химические свойства. Основное различие между ними состоит в том, что они вращают плоскость поляризованного света в противоположных направлениях. Это справедливо и в отношении молочной кислоты. Правовращающаяся L-молочная кислота встречается в мышцах и крови животных, а продуцируемая микроорганизмами D-форма может быть обнаружена, например, в молочных продуктах. Соединения, имеющие хиральные центры, часто изображают с помощью **фишеровских проекций**.



1.5. Взаимное влияние атомов в молекуле. Индуктивный и мезомерный эффекты

Физические и химические свойства молекул определяются их **строением**. Поэтому многие свойства могут быть предсказаны на основании структурной формулы. К таким свойствам относятся размеры, форма, до некоторой степени **конформация** молекул (т. е. взаимное расположение отдельных атомов) при нахождении вещества в растворе и, наконец, реакционная способность. Применение электронной теории строения атома и химической связи в органической химии явилось одним из важнейших этапов развития теории строения органических соединений. Понятие о химическом строении как последовательности связей между атомами (А. М. Бутлеров) электронная теория дополнила представлениями об электронном и пространственном строении и их влиянии на свойства органических соединений. Именно эти представления дают возможность понять способы передачи взаимного влияния атомов в молекулах (электронные и пространственные эффекты) и поведение молекул в химических реакциях. Согласно современным представлениям свойства органических соединений определяются:

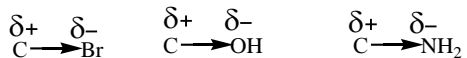
- природой и электронным строением атомов;
- типом атомных орбиталей и характером их взаимодействия;
- типом химических связей;
- химическим, электронным и пространственным строением молекул.

Подавляющее большинство биомолекул являются производными более простых соединений четырех химических элементов-неметаллов: *кислорода* (O), *азота* (N), *серы* (S) и *фосфора* (P). Многие биохимически важные соединения кислорода, азота и серы могут рассматриваться как производные водорода (H_2O , NH_3 , H_2S). В биологических системах фосфор встречается главным образом в форме производных фосфорной кислоты H_3PO_4 .

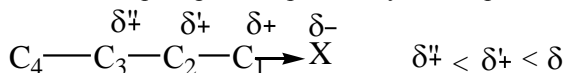
При замене одного или нескольких атомов водорода в указанных выше соединениях на группировку R, например, на алкильную группу, получают производные типа $R-XH_{n-1}$, $R-XH_{n-2}-R'$ и т. д. Так, например, спирты ($R-OH$) и простые эфиры ($R-O-R'$) формально можно рассматривать как производные воды, первичные ($R-NH_2$), вторичные ($R-NH-R'$) и третичные ($R-N=R'R''$) амины – как производные аммиака, а тиоспирты ($R-SH$) – как производные сероводорода. Многие органические вещества содержат полярные группировки, такие, как $-OH$

и $-\text{NH}_2$. Поскольку эти группировки существенно более реакционно-способны по сравнению с углеводородными боковыми цепями, они носят название *функциональных групп*. Новые функциональные группы образуются при окислении приведенных выше соединений. Так, при окислении тиоспиртов образуются дисульфиды ($\text{R-S-S-R}'$), при окислении первичных спиртов ($\text{RCH}_2\text{-OH}$) – альдегиды (R-CO-H), а затем карбоновые кислоты (R-COOH), а при окислении вторичных спиртов – кетоны ($\text{R-CO-R}'$). Для этих кислородсодержащих соединений характерно наличие карбонильной группы (C=O).

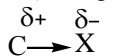
Составляющие молекулу атомы испытывают взаимное влияние, передающееся с помощью электронных и пространственных эффектов. Если, например, C-атом связан с более электроотрицательным атомом – азотом, кислородом, галогенами, то на нем возникает дефицит электронной плотности, обозначаемый « δ^+ », а на гетероатоме – избыток электронной плотности, обозначаемый « δ^- »:



Полярность одной связи передается по механизму электростатической индукции по цепи σ -связей, что и обуславливает, так называемый, *индуктивный эффект (I-эффект)*. Передача происходит с постепенным затуханием и через три-четыре связи уже не проявляется:



Графически индуктивный эффект изображают знаком \rightarrow по линии ковалентной связи, острием направленным в сторону более электроотрицательного атома. Направление индуктивного эффекта заместителя качественно оценивают, сравнивая его влияние на электронное облако связи с практически неполярной связью C-H и, полагая, что *I-эффект атома водорода равен нулю*. Если заместители смещают электронную плотность σ -связей к себе сильнее, чем атом водорода, то они проявляют *отрицательный индуктивный эффект (-I-эффект)*. Такие заместители снижают электронную плотность в системе σ -связей и их называют *электроноакцепторными*:

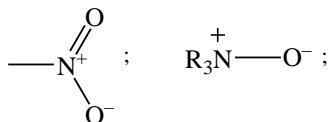


-I-эффект проявляют:

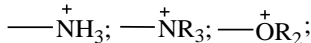
а) электроотрицательные атомы и группы:

$\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$; OH , NH_2 и другие;

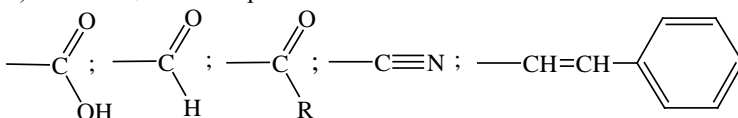
б) группы с семиполярными связями:



в) ониевые и катионные заместители:



г) ненасыщенные и ароматические заместители:

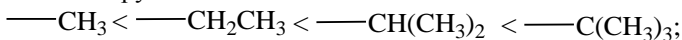


Заместители, *отталкивающие электроны от себя*, проявляют *положительный индуктивный эффект* (+I-эффект) и называются *электронодонорными*.

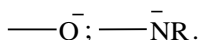


+I-эффект проявляют:

а) алкильные группы:



б) анионные заместители:

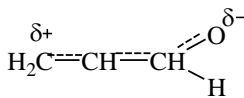
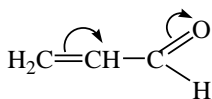


Мезомерный эффект или эффект сопряжения (M-эффект) – это электронные смещения по системе полярных делокализованных π-связей.

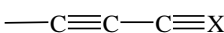
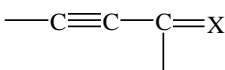
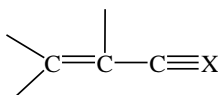
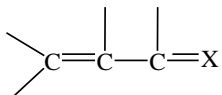
В результате проявления заместителем мезомерного эффекта распределение электронной плотности в сопряженной открытой углеродной цепи или в ароматической системе отличается от того распределения, которое имело бы место в отсутствие этого заместителя. Мезомерный эффект в отличие от индуктивного передается по сопряженной системе без затухания.

Заместители, смещающие электронную плотность в сопряженной системе к себе, проявляют *отрицательный мезомерный эффект* (–M-эффект) и являются *электроноакцепторными*.

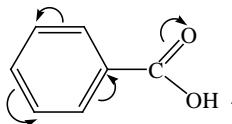
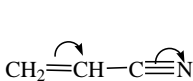
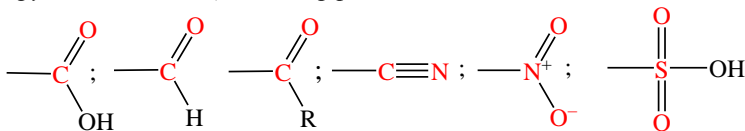
–M-эффект изображается изогнутой стрелкой от π-связи на атом следующим образом:



-M-эффект проявляется в несимметричных π,π-сопряженных системах:

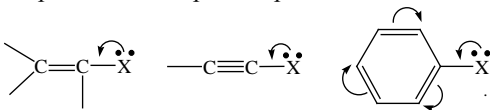


Группы, обладающие -M-эффектом:

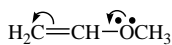
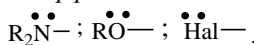


Заместители, смещающие электронную плотность *от себя в сторону сопряженной системы*, проявляют *положительный мезомерный эффект (+M-эффект)*. К ним относятся заместители, содержащие гетероатом с неподеленной парой электронов или имеющие отрицательный заряд. Эти заместители являются *электронодонорными* и за счет включения в состав сопряженной системы своей пары электронов создают избыточность электронной плотности в цепи сопряжения.

+M-эффект проявляется в p,π-сопряженных системах:



Группы, обладающие +M-эффектом:



Чтобы установить, имеется ли М-эффект необходимо:

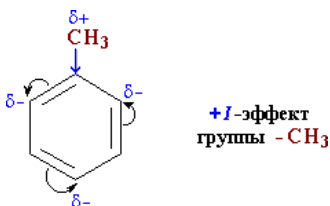
- выделить в молекуле сопряженную систему связей;
- если система симметрична – М-эффекта нет;
- если имеется *p,π*-сопряженная система, то имеется +М-эффект, а если несимметричная *π,π*-сопряженная система, то –М-эффект.

Электронные эффекты заместителей

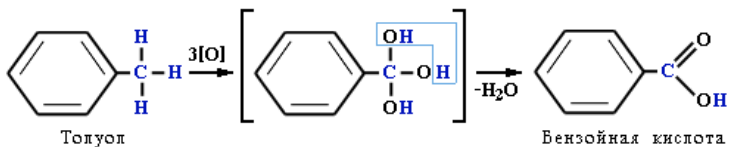
Электронные эффекты	Заместители
+I (M = 0)	Алкильные заместители (-R)
+I, +M	$-\text{O}^\ominus, -\text{S}^\ominus$
+I, -M	$-\text{C}_6\text{H}_5$
-I, +M	$-\text{OH}^*, -\text{OR}^*, -\text{SH}, -\text{SR}, -\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{NH}_2^*, -\text{NHR}^*, -\text{NR}_2^*$
-I, -M	$-\text{NR}_3^+, -\text{NO}_2, -\text{SO}_3\text{H}, -\text{C}(=\text{O})\text{H}, -\text{C}(=\text{O})\text{R}, -\text{C}\equiv\text{N}, -\text{COOH}$

* У заместителя мезомерный эффект преобладает над индуктивным эффектом.

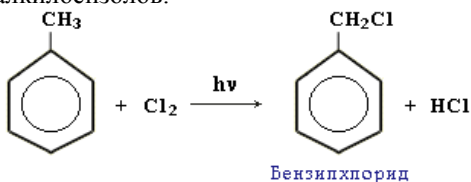
В толуоле ярко проявляется взаимное влияние атомов в молекуле на реакционную способность вещества. С одной стороны, метильная группа CH_3 (за счет +I-эффекта) повышает электронную плотность в бензольном кольце в положениях 2, 4 и 6 и облегчает замещение именно в этих положениях.



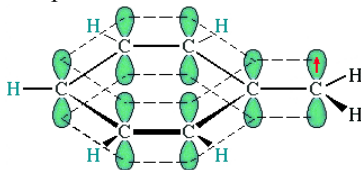
Взаимное влияние атомов определяет направление реакций электрофильного замещения в гомологах бензола и его производных – правила ориентации. С другой стороны, под влиянием бензольного кольца метильная группа CH_3 в толуоле становится более активной в реакциях окисления и радикального замещения по сравнению с метаном CH_4 . Толуол в отличие от метана окисляется в мягких условиях (обесцвечивает подкисленный раствор KMnO_4 при нагревании):



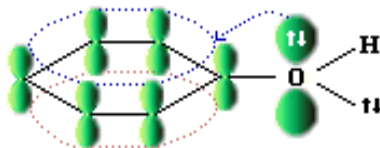
Легче, чем в алканах, протекают реакции радикального замещения в боковой цепи алкилбензолов:



Это объясняется тем, что на лимитирующей стадии легко (при невысокой энергии активации) образуются устойчивые промежуточные радикалы. Например, в случае толуола образуется радикал бензил $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$. Он более стабилен, чем алкильные свободные радикалы (CH_3 , $\text{C}\text{H}_2\text{R}$), так как его неспаренный электрон делокализован за счет взаимодействия с π -электронной системой бензольного кольца:



В фенолах под влиянием π -электронной системы бензольного кольца для атома кислорода предпочтительней sp^2 -гибридизация. При этом одна из неподеленных электронных пар находится на негибридной p-орбитали и может участвовать в сопряжении с ароматической π -системой.

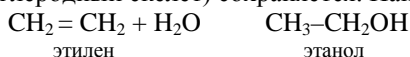


Гидроксигруппа проявляет отрицательный индуктивный эффект ($-I$ -эффект) по отношению к углеводородному радикалу и в спиртах выступает как электроноакцепторный заместитель. В фенолах, где OH -группа находится при sp^2 -атоме углерода, кроме того она проявляет

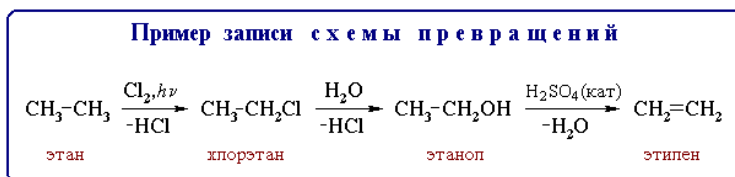
положительный мезомерный эффект (+M), предоставляя неподеленную электронную пару кислорода в π -систему сопряжения бензольного кольца. Вследствие большей подвижности р-электронов +M-эффект сильнее, чем -I-эффект, т. е. гидроксигруппа в фенолах является электронодонорным заместителем (отрицательный заряд на атоме кислорода в феноле ниже, чем в предельных одноатомных спиртах).

1.6. Понятие о механизме реакции

Многочисленные реакции, протекающие в живой клетке или в пробирке, разделяются на несколько классов по их механизму. На простых примерах здесь показано значение разных типов реакций в органической химии. На схеме приведены лишь исходные соединения и конечные продукты реакции. В реакциях органических соединений, как правило, изменения затрагивают только часть молекулы, ее основная конструкция (углеродный скелет) сохраняется. Например:



В случае неорганических реакций более характерен распад соединения на ионы или атомы, из которых образуются совершенно новые конструкции. Большинство органических реакций протекают значительно медленнее реакций неорганических веществ и обычно не завершаются полностью вследствие их обратимости. Многие органические реакции включают несколько элементарных стадий. Последовательность нескольких реакций принято изображать в виде схемы превращений, в которой действующий на органическое соединение реагент записывается над стрелкой, а выделяющийся побочный продукт – под стрелкой со знаком «минус»:



Многие органические реакции являются сложными и идут в несколько элементарных стадий (последовательных или параллельных). Общая скорость сложной химической реакции определяется скоростью ее наиболее медленной (лимитирующей) стадии. Лимитирующей

является стадия с более высокой энергией активации E_a' . В случае сложных реакций на некоторых стадиях образуются нестабильные промежуточные частицы – органические ионы или свободные радикалы. Их относительная устойчивость и, следовательно, вероятность образования растут с увеличением возможности делокализации (распределения) заряда в ионе или неспаренного электрона в радикале.

Классификацию органических реакций проводят на основе общих для всех реакций признаков: строение и состав исходных и конечных продуктов; изменение степеней окисления реагирующих частиц; тепловой эффект реакции; ее обратимость и т. п. Наиболее часто органические реакции классифицируют по следующим признакам:

по конечному результату реакции (на основе сопоставления строения исходных и конечных продуктов);

по минимальному числу частиц, участвующих в элементарной реакции;

по механизму разрыва ковалентных связей в реагирующих молекулах.

Тип многостадийных реакций определяют по самой медленной (лимитирующей) стадии. Различные способы классификации часто сочетаются друг с другом.

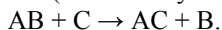
В основе этой классификации лежит сопоставление числа, состава и строения исходных и конечных продуктов по уравнению реакции. В соответствии с конечным результатом различают следующие типы органических реакций:

- замещение;
- присоединение;
- отщепление (элиминирование);
- изомеризация (перегруппировка);
- разложение.

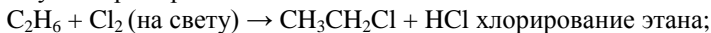
Если процесс сопровождается изменением степени окисления атома углерода в органическом соединении, то выделяют также реакции окисления и восстановления. Окисление и восстановление органических веществ может проходить по какому-либо из названных выше типов реакций.

Реакции замещения.

Атом или атомная группировка в молекуле органического соединения замещается на другой атом (или атомную группировку):



Реакции этого типа можно рассматривать как реакции обмена, но в органической химии предпочтительней термин «замещение», поскольку в обмене участвует (замещается) лишь меньшая часть органической молекулы. Примеры:

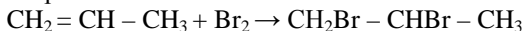


$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{KOH} \text{ (водн. р-р)} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{KCl}$ щелочной гидролиз хлорэтана.

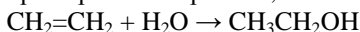
Реакции присоединения.

В реакциях присоединения молекула органического соединения и молекула простого или сложного вещества соединяются в новую молекулу, при этом другие продукты реакции не образуются: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$.

Примеры:



бромирование пропена;



гидратация этилена.

К реакциям присоединения относятся также реакции полимеризации: $n \text{A} \rightarrow \text{A}_n$. Например, образование полиэтилена: $n\text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow \rightarrow(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$.

Реакции отщепления.

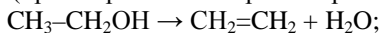
В реакции отщепления (элиминирования) происходит отрыв атомов или атомных групп от молекулы исходного вещества при сохранении ее углеродного скелета. $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$. Например:

отщепление хлороводорода (при действии на хлоралкан спиртовым раствором щелочи)



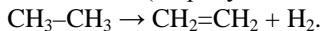
дегидрохлорирование хлорэтана

отщепление воды (при нагревании спирта с серной кислотой)



дегидратация этанола

отщепление водорода от алкана (в присутствии катализатора)

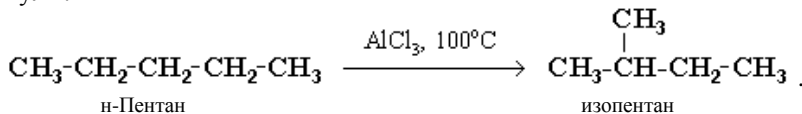


дегидрирование этана

Реакции изомеризации или перегруппировки.

В органическом соединении происходит переход (миграция) отдельных атомов или групп атомов от одного участка молекулы к другому без изменения ее качественного и количественного состава: $\text{A} \rightarrow \text{B}$.

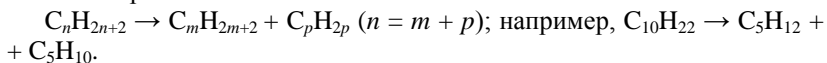
В этом случае исходное вещество и продукт реакции являются изомерами (структурными или пространственными). Например, в результате перегруппировки может изменяться углеродный скелет молекулы:



Реакции разложения.

В результате реакции разложения из молекулы сложного органического вещества образуется несколько менее сложных или простых веществ: $A \rightarrow B + C + \dots$

К этому типу реакций относится процесс крекинга – расщепление углеродного скелета крупных молекул при нагревании и в присутствии катализаторов:



Реакции разложения при высокой температуре называют пиролизом, например:

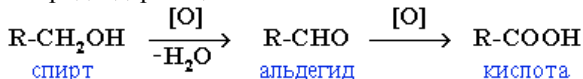


Реакции окисления и восстановления.

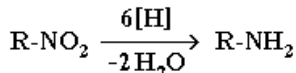
Окислительно-восстановительные реакции – реакции, в ходе которых меняется степень окисления атомов, входящих в молекулу. Для органических реакций этого типа применимы те же законы, что и для неорганических. Отличием является то, что в органической химии окислительно-восстановительные процессы рассматриваются, прежде всего, по отношению к органическому веществу и связываются с изменением степени окисления углерода, являющегося реакционным центром молекулы. Эти реакции могут проходить по типу реакций присоединения, отщепления, замещения и т. п. Если атом углерода в органической молекуле окисляется (отдает электроны более электроотрицательному атому), то этот процесс относят к реакциям окисления, так как продукт восстановления окислителя (обычно неорганическое вещество) не является конечной целью данной реакции. И наоборот, реакцией восстановления считают процесс восстановления атома углерода в органическом веществе.

Часто в органической химии ограничиваются рассмотрением реакций окисления и восстановления как реакций, связанных с потерей и приобретением атомов водорода и кислорода.

Вещество окисляется, если оно теряет атомы Н и (или) приобретает атомы О. Кислородсодержащий окислитель обозначают символом [O]:



Вещество восстанавливается, если оно приобретает атомы Н и (или) теряет атомы О. Восстановитель обозначают символом [H]:

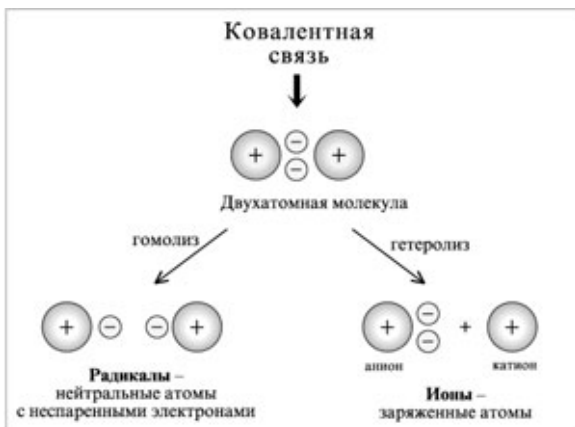


Степень окисления углерода в его соединениях изменяется в диапазоне от -4 (например, в метане CH_4) до $+4$ (в CO_2). В органических соединениях атомы углерода в одной и той же молекуле могут иметь разные степени окисления: $^{-3}\text{CH}_3\text{-}^{-1}\text{CH}_2\text{-OH}$.

Классификация реакций по механизму разрыва связей

В зависимости от способа разрыва ковалентной связи в реагирующей молекуле органические реакции подразделяются на радикальные и ионные реакции. Ионные реакции в свою очередь делятся по характеру реагента, действующего на молекулу, на электрофильные и нуклеофильные. Разрыв ковалентной связи может происходить двумя способами, обратными механизмам ее образования.

Рассматривая механизм реакции, прежде всего, обращают внимание на способ разрыва ковалентной связи в реагирующей молекуле. Таких способов два – **гомолитический** и **гетеролитический**.



Разрыв связи, при котором каждый атом получает по одному электрону из общей пары, называется *гомолитическим*: В результате гомолитического разрыва образуются сходные по электронному строению частицы, каждая из которых имеет неспаренный электрон. Такие частицы называются свободными радикалами.

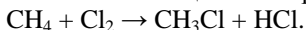
Если при разрыве связи общая электронная пара остается у одного атома, то такой разрыв называется *гетеролитическим*. В результате образуются разноименно заряженные ионы – катион и анион. Если заряд иона сосредоточен на атоме углерода, то катион называют карбокатионом, а анион – карбанионом.

Гомолитический разрыв более характерен для неполярных и слабополярных связей, а гетеролитический – для полярных.

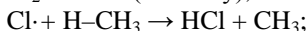
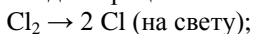
Органические катионы, анионы и свободные радикалы являются неустойчивыми промежуточными частицами. Они возникают при разрыве ковалентных связей на некоторых стадиях в сложных реакциях и сразу же вступают в дальнейшие превращения. Относительная устойчивость и, следовательно, вероятность образования той или иной частицы определяются возможностью рассредоточения (делокализации) заряда в ионе или неспаренного электрона в радикале. Чем больше рассредоточен заряд в ионе или неспаренный электрон в радикале, тем меньшим запасом энергии обладают эти частицы и тем они стабильнее. Возможность делокализации электронов в ионе или радикале зависит от их строения и определяется влиянием атомов и атомных групп (электронными эффектами заместителей), связанных с атомом, несущим заряд или неспаренный электрон.

От устойчивости промежуточных частиц зависит направление реакции. Чем ниже энергия промежуточной частицы (т.е. больше устойчивость), тем меньше энергия активации ее образования. Это в значительной степени определяет направление реакции в соответствии с правилом: реакция идет через образование наиболее устойчивых промежуточных частиц.

Реакции, в которых происходит гомолитический разрыв связей и образуются свободно-радикальные промежуточные частицы, называются радикальными реакциями. Пример – реакция радикального замещения при хлорировании метана. Общая схема реакции:



Стадии процесса:





Механизм радикального замещения обозначается символом S_R (по первым буквам английских терминов: S – substitution [замещение], R – radical [радикал]).

Реакции с участием свободных радикалов характерны для соединений с неполярными и слабополярными связями. Такие связи (например, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{Cl}-\text{Cl}$, $\text{O}-\text{O}$ и т. п.) склонны к гомолитическому разрыву.

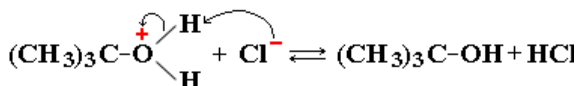
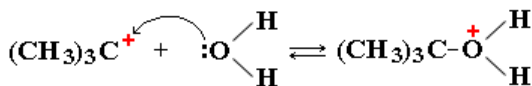
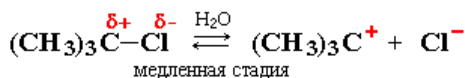
Условия проведения радикальных реакций:

- повышенная температура (часто реакцию проводят в газовой фазе);
- действие света или радиоактивного излучения;
- присутствие соединений – источников свободных радикалов (инициаторов);
- присутствие неполярных растворителей.

Реакции, в которых происходит гетеролитический разрыв связей и образуются промежуточные частицы ионного типа, называются ионными реакциями. Такие реакции характерны для соединений с полярными связями ($\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{Cl}$) и связями с высокой поляризуемостью ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ и т. п.), благодаря их склонности к гетеролитическому разрыву. Пример ионной реакции – гидролиз 2-метил-2-хлорпропана (триметилхлорметана, трет-бутилхлорида).

Общая схема реакции: $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH} + \text{HCl}$.

Стадии процесса:



Органические катионы и анионы – неустойчивые промежуточные частицы. В отличие от неорганических ионов, постоянно присутствующих в водных растворах и расплавах, они возникают только в момент реакции и сразу же вступают в дальнейшие превращения. Условия ионных реакций:

невысокая температура;
полярные растворители, способные к сольватации образующихся ионов.

Действие света или радиоактивного излучения не влияет на скорость ионных реакций.

По характеру реагента, действующего на молекулу, ионные реакции делятся на электрофильные и нуклеофильные.

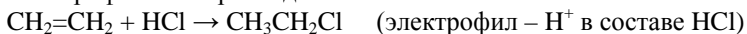
Электрофильные реакции.

Электрофильной называется реакция, в которой молекула органического вещества подвергается действию электрофильного реагента. Электрофильные («любящие электроны») реагенты или электрофилы – это частицы (катионы или молекулы), имеющие свободную орбиталь на внешнем электронном уровне. Примеры электрофильных частиц:

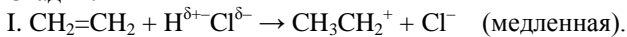
H^+ , CH_3^+ и другие карбокатионы, NO_2^+ , $ZnCl_2$, $AlCl_3$.

Незаполненность внешнего электронного уровня в электрофиле показана на примере $AlCl_3$.

Электрофильное присоединение:



Стадии:



Механизм электрофильного присоединения обозначается символом Ad_E (по первым буквам английских терминов: Ad – addition [присоединение], E – electrophile [электрофил]).

Электрофильное замещение:



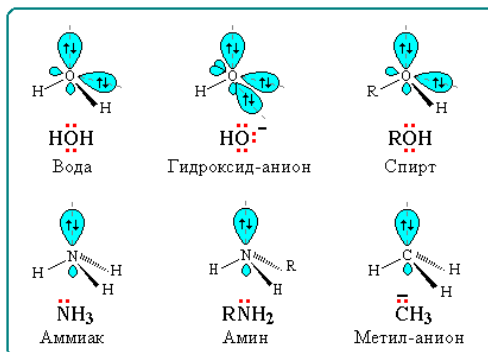
Катион NO_2^+ образуется в смеси конц. кислот HNO_3 и H_2SO_4 .

Обозначение механизма – S_E (S – substitution [замещение]).

Нуклеофильные реакции.

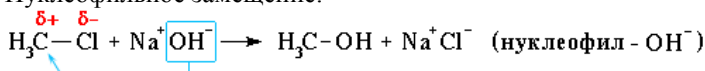
Нуклеофильной называется реакция, в которой молекула органического вещества подвергается действию нуклеофильного реагента. Нуклеофильные («любящие ядро») реагенты, или нуклеофилы – это частицы (анионы или молекулы), имеющие неподеленную пару электронов на внешнем электронном уровне. Примеры нуклеофильных частиц: H^- , Cl^- , Br^- , CN^- , H_2O , CH_3OH , NH_3 .

Строение некоторых нуклеофильных реагентов



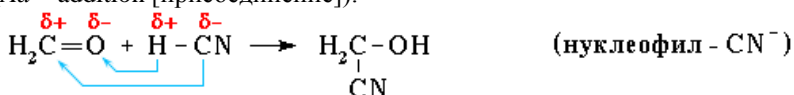
Благодаря подвижности π -электронов, нуклеофильными свойствами обладают также молекулы, содержащие π -связи: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, C_6H_6 и т. п. Это объясняет, почему этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ и бензол C_6H_6 , имея неполярные углерод-углеродные связи, вступают в ионные реакции с электрофильными реагентами. Примеры нуклеофильных реакций

Нуклеофильное замещение:



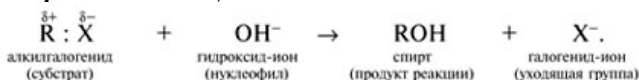
Механизм нуклеофильного замещения обозначается символом S_N (по первым буквам английских терминов: S – substitution [замещение], N – nucleophile [нуклеофил]).

Нуклеофильное присоединение: Обозначение механизма – Ad_N (Ad – addition [присоединение]).

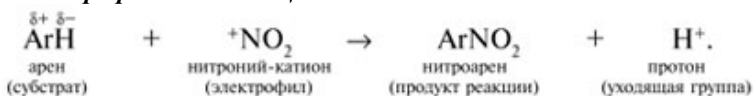


Примеры ионных реакций разных типов.

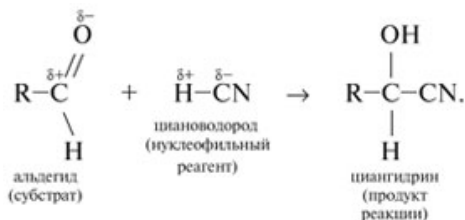
Нуклеофильное замещение:



Электрофильное замещение:



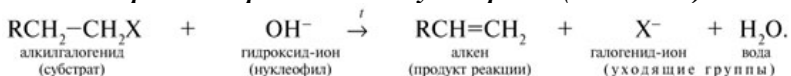
Нуклеофильное присоединение (сначала присоединяется CN^- , потом H^+):



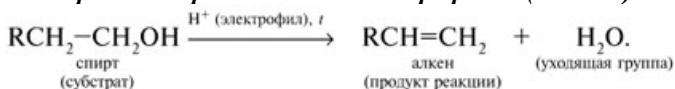
Электрофильное присоединение (сначала присоединяется H^+ , потом X^-):



Элиминирование при действии нуклеофилов (оснований):



Элиминирование при действии электрофилов (кислот):



2. УГЛЕВОДОРОДЫ

2.1. Классификация углеводов

Углеводороды – органические соединения, в состав которых входят только два элемента: углерод и водород. Например: CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_6H_6 , C_8H_{10} и т. п. В общем виде – C_xH_y .

Углеводороды имеют важное научное и практическое значение. Во-первых, представления о строении и свойствах этих веществ служат основой для изучения органических соединений других классов, так как молекулы любых органических веществ содержат углеводородные фрагменты. Во-вторых, знание свойств углеводородов позволяет понять исключительную ценность этих соединений как исходного сырья для синтеза самых разнообразных органических веществ, широко используемых человеком. Углеводороды содержатся в земной коре в составе нефти, каменного угля, природного и попутного газов, сланцев и торфа. Запасы этих полезных ископаемых на Земле не безграничны. Однако до настоящего времени они расходуются главным образом в качестве топлива (двигатели внутреннего сгорания, тепловые электростанции, котельные) и лишь незначительная часть используется как сырье в химической промышленности. Так, до 85 % всей добываемой нефти идет на получение горюче-смазочных материалов и лишь около 15 % применяется как химическое сырье. Поэтому важнейшей задачей является поиск и разработка альтернативных источников энергии, которые позволят более рационально использовать углеводородное сырье.

Классификацию углеводородов проводят по следующим структурным признакам, определяющим свойства этих соединений:

- 1) строение углеродной цепи (углеродного скелета);
- 2) наличие в цепи кратных связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ (степень насыщенности).

1. В зависимости от строения углеродной цепи углеводороды подразделяются на две группы:

ациклические или алифатические, т. е. «жирные» (от греческого слова «алейфар» – «жир», так как впервые структуры с длинными углеродными цепями были обнаружены в составе жиров);

циклические.

Открытая (незамкнутая) цепь алифатических углеводородов может быть неразветвленной или разветвленной. Углеводороды с неразветв-

ленной углеродной цепью называют нормальными (н-) углеводородами.

Среди циклических углеводородов выделяют:
алициклические (т. е. алифатические циклические);
ароматические (арены).

В этом случае классификационным признаком служит строение цикла.

К ароматическим углеводородам относят соединения, содержащие один или несколько бензольных циклов (формула бензола C_6H_6).

2. По степени насыщенности различают:

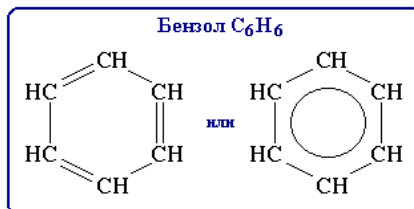
насыщенные (предельные) углеводороды (алканы и циклоалканы), в которых имеются только простые связи С–С и отсутствуют кратные связи;

ненасыщенные (непредельные), содержащие наряду с одинарными связями С–С двойные и (или) тройные связи (алкены, алкадиены, алкины, циклоалкены, циклоалкины).



Следует заметить, что хотя по составу бензол C_6H_6 формально соответствует ненасыщенным циклическим углеводородам (его молекулу часто изображают как шестичленный цикл с тремя двойными связями). По свойствам это соединение резко отличается от ненасыщен-

ных веществ из-за делокализации кратных связей. Поэтому соединения ряда бензола относят к самостоятельной группе ароматических углеводородов (аренов).



2.2. Алканы: способы получения и химические свойства

Алканы(парафины) – это предельные углеводороды, которые имеют все одинарные связи при атоме углерода в sp^3 – гибридизации. Общая формула C_nH_{2n+2} .

Гомологический ряд – это группа органических соединений с однотипной структурой, в котором каждый последующий член отличается от предыдущего на постоянную группу атомов ($-CH_2-$). Отдельные члены этого ряда называются гомологами, а группа атомов, на которую различаются соседние гомологи, – гомологической разностью. Гомологи отличаются молекулярной массой, и, следовательно, физическими характеристиками.

Имея одинаковый качественный состав и однотипные химические связи, гомологи обладают сходными химическими свойствами. Поэтому, зная химические свойства одного из членов гомологического ряда, можно предсказать химическое поведение и других членов этого ряда.

С увеличением числа углеродных атомов в молекуле алкана (с ростом молекулярной массы) в гомологическом ряду наблюдается закономерное изменение физических свойств гомологов (переход количества в качество): повышаются температуры кипения и плавления, увеличивается плотность.

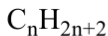
Гомологический ряд алканов легко составить, прибавляя каждый раз к предыдущей цепочке новый атом углерода и дополняя его оставшиеся валентности до 4-х атомами водорода. Другой вариант – добавление в цепь группы $-CH_2-$:

CH_4 или $\text{H}-\text{CH}_2-\text{H}$ – первый член гомологического ряда – метан (содержит 1 атом C);

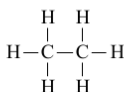
CH_3-CH_3 или $\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{H}$ – 2-й гомолог – этан (2 атома C);

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ – 3-й гомолог – пропан (3 атома C);

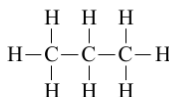
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ или $\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{H}$ – бутан (4 атома C).



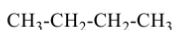
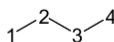
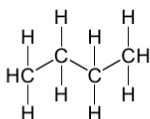
метан



этан



пропан

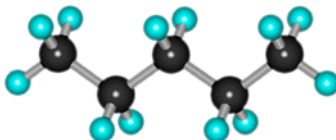


н-бутан

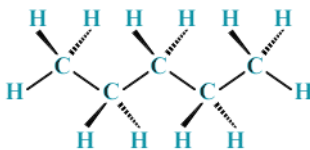
Суффикс **-ан** является характерным для названия всех алканов. Начиная с пятого гомолога, название алкана образуется из греческого числительного, указывающего число атомов углерода в молекуле, и суффикса -ан: пентан C_5H_{12} , гексан C_6H_{14} , гептан C_7H_{16} , октан C_8H_{18} , нонан C_9H_{20} , декан $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ и т. д.

Алканы от CH_4 до C_4H_{10} – газы, от C_5H_{12} до $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ – жидкости, далее – твердые вещества.

Пентан C_5H_{12}

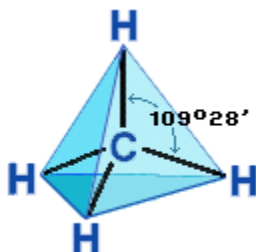


Модель молекулы



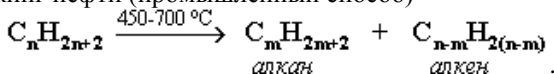
Стереохимическая формула

Насыщенный атом углерода в алканах связан с четырьмя другими атомами. Следовательно, его состояние соответствует sp^3 -гибридизации. В этом случае каждая из четырех sp^3 -гибридных АО углерода участвует в осевом (σ -) перекрывании с s -АО водорода или с sp^3 -АО другого атома углерода, образуя σ -связи С–Н или С–С. Четыре σ -связи углерода направлены в пространстве под углом $109^\circ 28'$, что соответствует наименьшему отталкиванию электронов. Поэтому молекула простейшего представителя алканов – метана CH_4 имеет форму тетраэдра, в центре которого находится атом углерода, а в вершинах – атомы водорода:



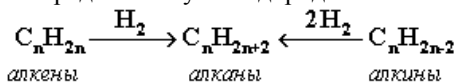
Для получения гомологов используются общие методы синтеза.

Алканы выделяют из природных источников (природный и попутный газы, нефть, каменный уголь). Используются также синтетические методы. Крекинг нефти (промышленный способ)

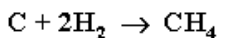


При крекинге алканы получаются вместе с непредельными соединениями (алкенами). Этот способ важен тем, что при разрыве молекул высших алканов получается очень ценное сырье для органического синтеза: пропан, бутан, изобутан, изопентан и др.

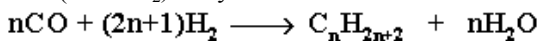
Гидрирование непредельных углеводородов:



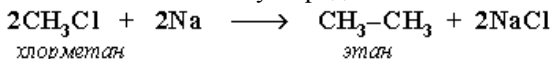
Газификация твердого топлива (при повышенной температуре и давлении, катализатор Ni):



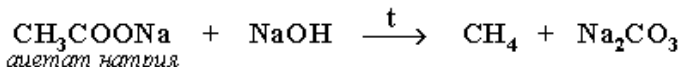
Из синтез-газа ($CO + H_2$) получают смесь алканов:



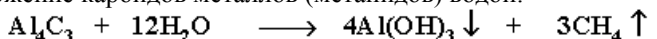
Реакция Вюрца: синтез более сложных алканов из галогенопроизводных с меньшим числом атомов углерода:



Из солей карбоновых кислот сплавление со щелочью (реакция Дюма)



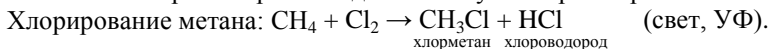
Разложение карбидов металлов (метанидов) водой:



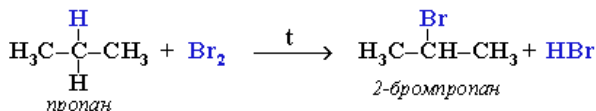
Химические свойства алканов

Реакции замещения. В молекулах алканов связи С–Н пространственно более доступны для атаки другими частицами, чем менее прочные связи С–С. В определенных условиях происходит разрыв именно С–Н-связей и осуществляется замена атомов водорода на другие атомы или группы атомов.

Галогенирование алканов – реакция замещения одного или более атомов водорода в молекуле алкана на галоген. Продукты реакции называют галогеналканами или галогенопроизводными алканов. Реакция алканов с хлором и бромом идет на свету или при нагревании.

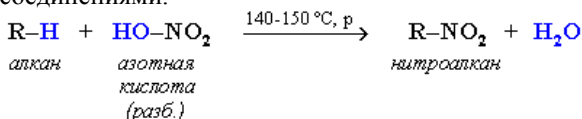


При хлорировании или бромировании алкана с вторичными или третичными атомами углерода легче всего идет замещение водорода у третичного атома, труднее – у вторичного и еще труднее – у первичного. Это объясняется большей устойчивостью третичных и вторичных углеводородных радикалов по сравнению с первичными вследствие делокализации неспаренного электрона. Поэтому, например, при бромировании пропана основным продуктом реакции является 2-бромпропан:

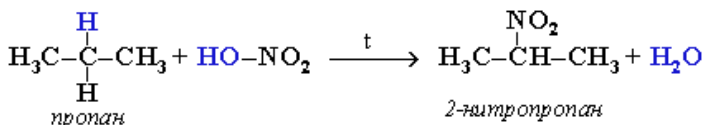


Алканы обесцвечивают раствор брома при нагревании, вступая в реакцию радикального замещения. На алканы действует разбавленная азотная кислота при нагревании и давлении. В результате происходит

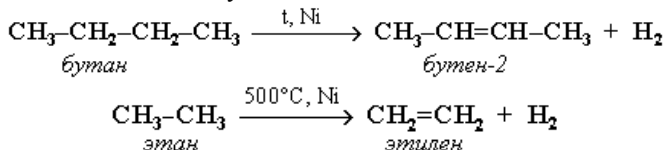
замещение атома водорода на остаток азотной кислоты – нитрогруппу NO_2 . Эту реакцию называют реакцией нитрования, а продукты реакции – нитросоединениями.



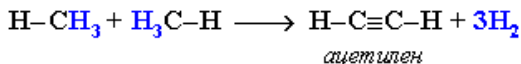
При нитровании алканов также соблюдается порядок реакционной способности С–Н-связей, характерный для реакций радикального замещения:



Дегидрирование алканов. При нагревании алканов в присутствии катализаторов происходит их каталитическое дегидрирование за счет разрыва связей С–Н и отщепления атомов водорода от соседних углеродных атомов. При этом алкан превращается в алкен с тем же числом углеродных атомов в молекуле:

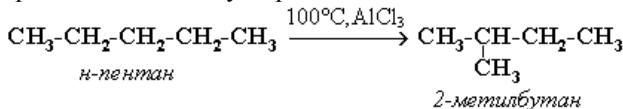


При $t = 1500^\circ\text{C}$ происходит межмолекулярное дегидрирование метана по схеме:

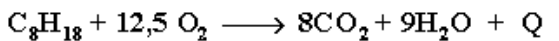
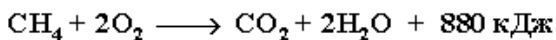


Эта реакция используется для промышленного получения ацетилена.

Изомеризация алканов. Алканы нормального строения под влиянием катализаторов и при нагревании способны превращаться в разветвленные алканы без изменения состава молекул, т. е. вступать в реакции изомеризации. В этих реакциях участвуют алканы, молекулы которых содержат не менее 4-х углеродных атомов.



Реакции окисления алканов. В органической химии реакции окисления и восстановления рассматриваются как реакции, связанные с потерей и приобретением органическим соединением атомов водорода и кислорода. Эти процессы, естественно, сопровождаются изменением степеней окисления атомов. Окисление органического вещества – введение в его состав кислорода и (или) отщепление водорода. Восстановление – обратный процесс (введение водорода и отщепление кислорода). Учитывая состав алканов (C_nH_{2n+2}), можно сделать вывод о их неспособности вступать в реакции восстановления, но возможности участвовать в реакциях окисления. При обычной температуре алканы не вступают в реакции даже с сильными окислителями ($H_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ и т. п.). При внесении в открытое пламя алканы горят. При этом в избытке кислорода происходит их полное окисление до CO_2 , где углерод имеет высшую степень окисления +4, и воды. Горение углеводов приводит к разрыву всех связей C–C и C–H и сопровождается выделением большого количества тепла (экзотермическая реакция).



Применение алканов. Предельные углеводороды находят широкое применение в самых разнообразных сферах жизни и деятельности человека.

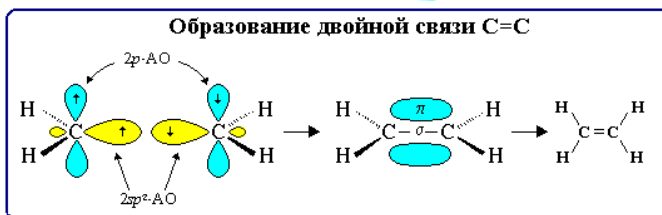
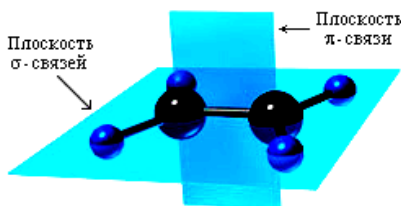
Газообразные алканы (метан и пропан-бутановая смесь) используются в качестве ценного топлива. Жидкие углеводороды составляют значительную долю в моторных и ракетных топливах и используются в качестве растворителей. Вазелиновое масло (смесь жидких углеводородов с числом атомов углерода до 15) – прозрачная жидкость без запаха и вкуса, используется в медицине, парфюмерии и косметике. Вазелин (смесь жидких и твердых предельных углеводородов с числом углеродных атомов до 25) применяется для приготовления мазей, используемых в медицине. Парафин (смесь твердых алканов $C_{19}-C_{35}$) – белая твердая масса без запаха и вкуса ($t_{пл.} = 50-70 \text{ }^\circ\text{C}$) – применяется для изготовления свечей, пропитки спичек и упаковочной бумаги, для тепловых процедур в медицине и т. д. В современной нефтехимической промышленности предельные углеводороды являются базой для получения разнообразных органических соединений, важным сырьем в процессах получения полупродуктов для производства пластмасс, каучуков, синтетических волокон, моющих средств и многих других веществ.

2.3. Алкены: способы получения и химические свойства

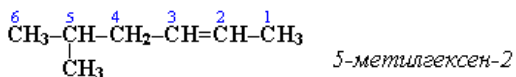
Алкены – это углеводороды, которые имеют одну двойную связь при атоме углерода в sp^2 -гибридизации. Общая формула C_nH_{2n} . По систематической номенклатуре названия алкенов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путем замены суффикса **-ан** на **-ен**:

2 атома С → этан → этен; 3 атома С → пропан → пропен и т. д.

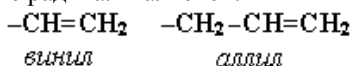
Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя двойную связь (т. е. она может быть не самой длинной).



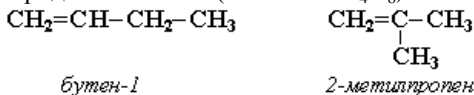
Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к двойной связи конца цепи. Цифра, обозначающая положение двойной связи, ставится обычно после суффикса -ен. Например:



Для простейших алкенов применяются также исторически сложившиеся названия: этилен (этен), пропилен (пропен), бутилен (бутен-1), изобутилен (2-метилпропен) и т. п. В номенклатуре различных классов органических соединений наиболее часто используются следующие одновалентные радикалы алкенов:



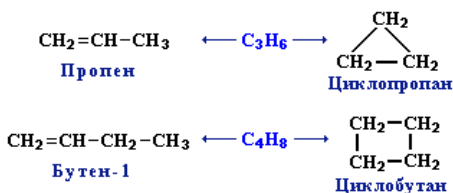
Изомерия углеродного скелета (начиная с C_4H_8):



Изомерия положения двойной связи (начиная с C_4H_8):



Межклассовая изомерия с циклоалканами, начиная с C_3H_6 :



Пространственная изомерия алкенов. Вращение атомов вокруг двойной связи невозможно без ее разрыва. Это обусловлено особенностями строения π -связи (π -электронное облако сосредоточено над и под плоскостью молекулы). Вследствие жесткой закрепленности атомов поворотная изомерия относительно двойной связи не проявляется. Но становится возможной *цис-транс*-изомерия. Алкены, имеющие у каждого из двух атомов углерода при двойной связи различные заместители, могут существовать в виде двух пространственных изомеров, отличающихся расположением заместителей относительно плоскости π -связи.

Так, в молекуле бутена-2 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ группы CH_3 могут находиться либо по одну сторону от двойной связи в *цис*-изомере, либо по разные стороны в *транс*-изомере.

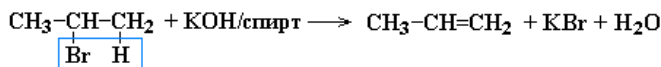
Получение алкенов. В природе алкены встречаются в значительно меньшей степени, чем предельные углеводороды, по-видимому, вследствие своей высокой реакционной способности. Поэтому их получают с использованием различных реакций.

Крекинг алканов:

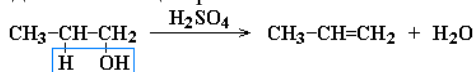


Отщепление (элиминирование) двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними π -связи.

Дегидрогалогенирование галогеналканов при действии спиртового раствора щелочи

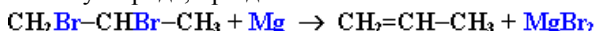


Дегидратация спиртов при повышенной температуре (выше 140 °С) в присутствии водоотнимающих реагентов

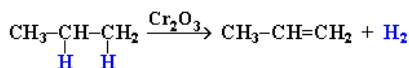


Реакции элиминирования идут в соответствии с правилом Зайцева: отщепление атома водорода в реакциях дегидрогалогенирования и дегидратации происходит преимущественно от наименее гидрогенизированного атома углерода. Такие алкены обладают более низкой энергией.

Дегалогенирование дигалогеналканов, имеющих атомы галогена у соседних атомов углерода, при действии активных металлов:



Дегидрирование алканов при 500 °С:

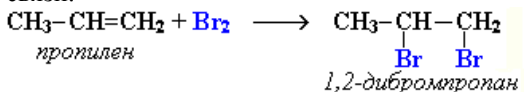


Химические свойства алкенов

Реакции присоединения к алкенам идут по месту разрыва двойной связи. Алкены вступают в разнообразные реакции присоединения.

Алкен	Реагент	Продукт	Вид реакции
$\begin{array}{c} \text{—C=C—} \\ \quad \end{array}$	+ H ₂	$\xrightarrow{\text{Ni}} \begin{array}{c} \quad \\ \text{—C—C—} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Гидрирование (восстановление)
$\begin{array}{c} \text{—C=C—} \\ \quad \end{array}$	+ Br ₂	$\longrightarrow \begin{array}{c} \quad \\ \text{—C—C—} \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$	Галогенирование (бромирование)
$\begin{array}{c} \text{—C=C—} \\ \quad \end{array}$	+ HCl	$\longrightarrow \begin{array}{c} \quad \\ \text{—C—C—} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$	Гидрогалогенирование (гидрохлорирование)
$\begin{array}{c} \text{—C=C—} \\ \quad \end{array}$	+ H ₂ O	$\xrightarrow{\text{H}^+} \begin{array}{c} \quad \\ \text{—C—C—} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$	Гидратация
$n \begin{array}{c} \text{—C=C—} \\ \quad \end{array}$	катализатор	$\longrightarrow \left(\begin{array}{c} \quad \\ \text{—C—C—} \\ \quad \end{array} \right)_n$	Полимеризация

Присоединение галогенов по двойной связи C=C происходит легко в обычных условиях (при комнатной температуре, без катализатора). Например, быстрое обесцвечивание красно-бурой окраски раствора брома в воде (бромной воды) служит качественной реакцией на наличие двойной связи:

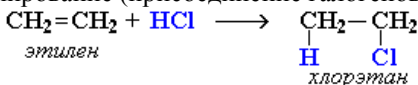


Еще легче происходит присоединение хлора:



Эти реакции протекают по механизму электрофильного присоединения с гетеролитическим разрывом связей в молекуле галогена.

Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводородов)



Реакция идет по механизму электрофильного присоединения с гетеролитическим разрывом связей. Электрофилом является протон H^+ в составе молекулы галогеноводорода HX (X – галоген). Схема механизма реакции гидрохлорирования этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$.

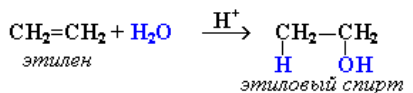
Направление реакции присоединения галогеноводородов к алкенам несимметричного строения (например, к пропилену $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$) определяется правилом Марковникова: в реакциях присоединения полярных молекул типа HX к несимметричным алкенам водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи (т. е. атому углерода, связанному с наибольшим числом атомов водорода).

Так, в реакции HCl с пропиленом из двух возможных структурных изомеров 1-хлорпропана и 2-хлорпропана, образуется последний:

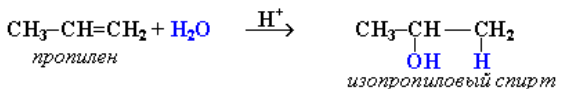


Эта закономерность была первоначально установлена эмпирически. В современной органической химии дано теоретическое обоснование правила Марковникова на основе положения о влиянии электронного строения молекул на их реакционную способность.

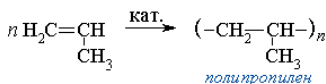
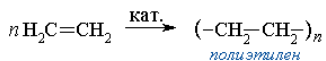
Гидратация (присоединение воды)



В реакциях несимметричных алкенов соблюдается правило Марковникова.

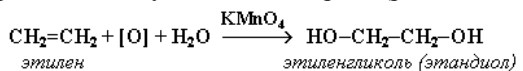


Полимеризация алкенов. Полимеризация – реакция образования высокомолекулярного соединения (полимера) путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного. Реакции полимеризации алкенов идут за счет присоединения по кратным связям:

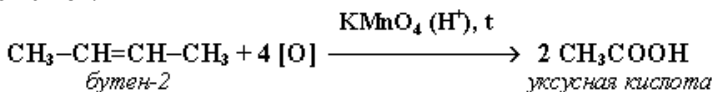


Реакции окисления алкенов. Строение продуктов окисления алкенов зависит от условий реакции и природы окислителя.

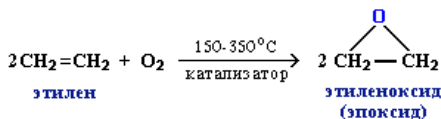
Мягкое окисление алкенов водным раствором перманганата калия приводит к образованию двухатомных спиртов (реакция Вагнера):



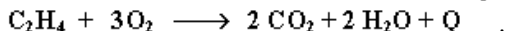
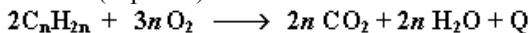
В ходе этой реакции происходит обесцвечивание фиолетовой окраски водного раствора KMnO_4 . Поэтому она используется как качественная реакция на алкены. При жестком окислении алкенов кипящим раствором KMnO_4 в кислой среде происходит полный разрыв двойной связи:



Промышленное значение имеет частичное окисление алкенов с образованием циклических оксидов, которые широко используются в органическом синтезе:

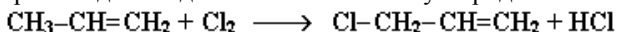


Полное окисление (горение):



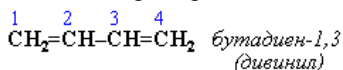
Газообразные гомологи алкенов образуют с воздухом взрывчатые смеси.

При нагревании до 500 °С возможно радикальное замещение атома водорода при соседнем к двойной связи атоме углерода:

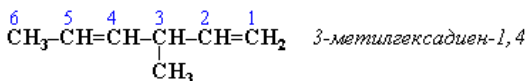


Применение алкенов. Алкены применяются в качестве исходных продуктов в производстве полимерных материалов (пластмасс, каучуков, пленок) и других органических веществ. Этилен (этен) $H_2C=CH_2$ используется для получения полиэтилена, политетрафторэтилена (тефлона), этилового спирта, уксусного альдегида, галогенопроизводных и многих других органических соединений. Применяется как средство для ускоренного созревания фруктов. Пропилен (пропен) $H_2C=CH_2-CH_3$ и бутилены (бутен-1 и бутен-2) используются для получения спиртов и полимеров. Изобутилен (2-метилпропен) $H_2C=C(CH_3)_2$ применяется в производстве синтетического каучука.

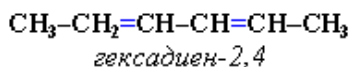
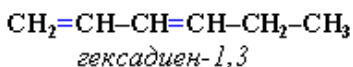
Алкадиены, имеют общую формулу C_nH_{2n-2} . По правилам ИУРАС главная цепь молекулы алкадиена должна включать обе двойные связи. Нумерация атомов углерода в цепи проводится так, чтобы двойные связи получили наименьшие номера. Названия алкадиенов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода), в которых последняя буква заменяется окончанием **-диен**. Местоположение двойных связей указывается в конце названия, а заместителей – в начале названия. Например:



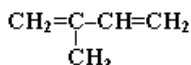
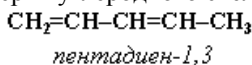
Название «дивинил» происходит от названия радикала $-CH=CH_2$ («винил»).



Изомерия сопряженных диенов. Структурная изомерия
Изомерия положения сопряженных двойных связей:



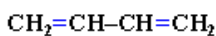
Изомерия углеродного скелета:



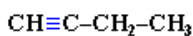
2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)

Межклассовая изомерия с алкинами и циклоалкенами.

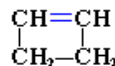
Например, формуле C_4H_6 соответствуют следующие соединения:



бутадиен-1,3



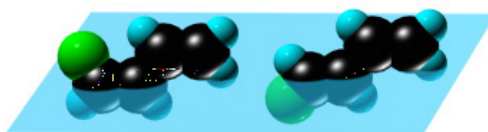
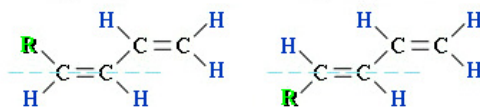
бутин-1



циклобутен

Пространственная изомерия. Диены, имеющие различные заместители при углеродных атомах у двойных связей, подобно алкенам, проявляют цис-транс-изомерию.

Пространственные изомеры диенов

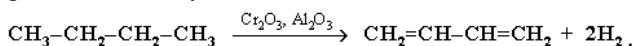


цис-изомер

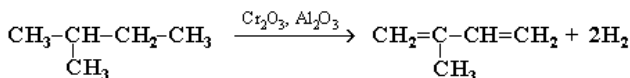
транс-изомер

Кроме того, возможен поворот по σ -связи, разделяющей двойные связи, приводящий к поворотным изомерам. Некоторые химические реакции сопряженных диенов идут избирательно только с определенным поворотным изомером.

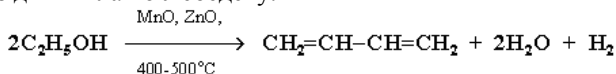
Получение диенов. Общие способы получения диенов аналогичны способам получения алкенов. Каталитическое двухстадийное дегидрирование алканов (через стадию образования алкенов). Этим путем получают в промышленности дивинил из бутана, содержащегося в газах нефтепереработки и в попутных газах:



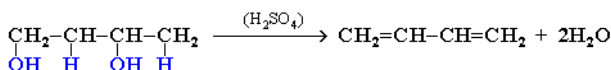
Каталитическим дегидрированием изопентана (2-метилбутана) получают изопрен:



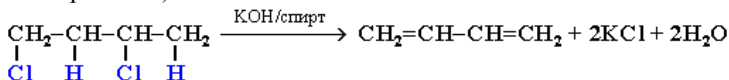
Синтез дивинила по Лебедеву:



Дегидратация гликолей (двухатомных спиртов, или алкандиолов):



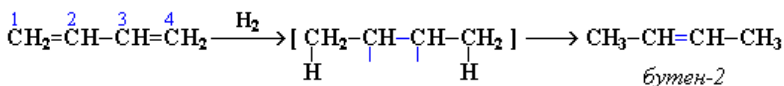
Действие спиртового раствора щелочи на дигалогеналканы (дегидрогалогенирование):



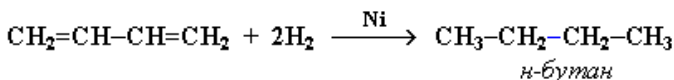
Химические свойства диенов

Реакции присоединения к сопряженным диенам.

Гидрирование. При гидрировании бутадиена-1,3 получается бутен-2, т. е. происходит 1,4-присоединение. При этом двойные связи разрываются, к крайним атомам углерода C₁ и C₄ присоединяются атомы водорода, а свободные валентности образуют двойную связь между атомами C₂ и C₃:

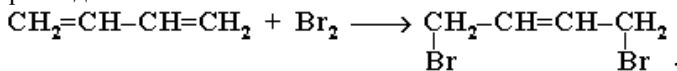


В присутствии катализатора Ni получается продукт полного гидрирования:

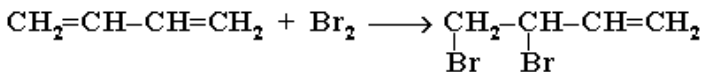


Галогенирование.

1,4-присоединение:

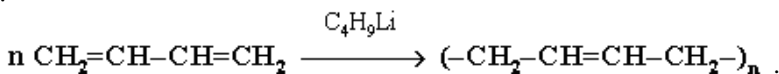


1,2-присоединение:



При избытке брома присоединяется еще одна его молекула по месту оставшейся двойной связи с образованием 1,2,3,4-тетрабромбутана.

Присоединение галогенов, галогеноводородов, воды и других полярных реагентов происходит, как в алкенах. К реакциям присоединения относятся реакции полимеризации, характерные для диенов. Этот процесс имеет важное значение в производстве синтетических каучуков. Полимеризация 1,3-диенов может протекать либо по типу 1,4-присоединения, либо по смешанному типу 1,2- и 1,4-присоединения. Направление присоединения зависит от условий проведения реакции. Избирательное 1,4-присоединение происходит при использовании металлоорганических катализаторов (например, бутиллития $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$, который не только инициирует полимеризацию, но и определенным образом координирует в пространстве присоединяющиеся молекулы диена):



Таким способом получен стереорегулярный 1,4-цис-полиизопрен – синтетический аналог натурального каучука. Для практического использования каучуки превращают в резину. Резина – это вулканизированный каучук с наполнителем (сажа). Суть процесса вулканизации заключается в том, что нагревание смеси каучука и серы приводит к образованию трехмерной сетчатой структуры из линейных макромолекул каучука, придавая ему повышенную прочность. Атомы серы присоединяются по двойным связям макромолекул и образуют между ними сшивающие дисульфидные мостики.

Сетчатый полимер более прочен и проявляет повышенную упругость – высокоэластичность (способность к высоким обратимым деформациям). В зависимости от количества сшивающего агента (серы) можно получать сетки с различной частотой сшивки. Предельно сшитый натуральный каучук – эбонит – не обладает эластичностью и представляет собой твердый материал.

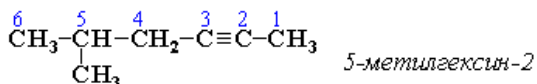
2.4. Алкины: способы получения и химические свойства

Алкины – это углеводороды, которые имеют одну тройную связь при атоме углеводорода в *sp*-гибридизации. Общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

По систематической номенклатуре названия ацетиленовых углеводородов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путем замены суффикса **-ан** на **-ин**:

2 атома С → этан → этин; 3 атома С → пропан → пропин и т. д.

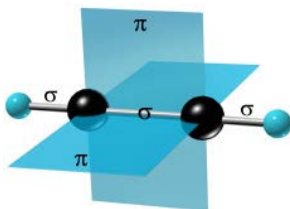
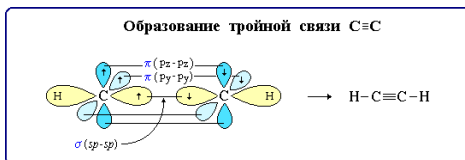
Главная цепь выбирается таким образом, чтобы она обязательно включала в себя тройную связь (т. е. она может быть не самой длинной). Нумерацию углеродных атомов начинают с ближнего к тройной связи конца цепи. Цифра, обозначающая положение тройной связи, ставится обычно после суффикса **-ин**. Например:



Для простейших алкенов применяются также исторически сложившиеся названия: ацетилен (этин), аллилен (пропин), кротонилен (бутин-1), валерилен (пентин-1). В номенклатуре различных классов органических соединений наиболее часто используются следующие одновалентные радикалы алкинов:



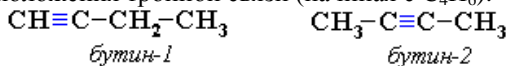
Тройная связь является комбинацией из одной σ - и двух π -связей, образуемых двумя sp -гибризованными атомами. σ -связь возникает при осевом перекрывании sp -гибридных орбиталей соседних атомов углерода; одна из π -связей образуется при боковом перекрывании p_y -орбиталей, другая – при боковом перекрывании p_z -орбиталей.



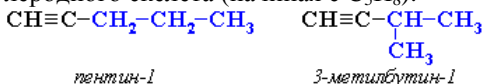
σ -связи, образуемые *sp*-гибридными орбиталями углерода, располагаются на одной прямой (под углом 180° друг к другу). Поэтому молекула ацетилена имеет линейное строение.

Структурная изомерия.

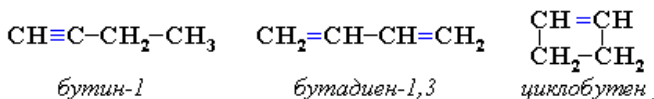
Изомерия положения тройной связи (начиная с C_4H_6):



Изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8):

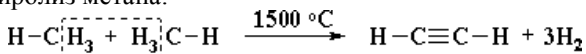


Межклассовая изомерия с алкадиенами и циклоалкенами, начиная с C_4H_6 :



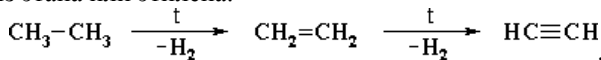
Пространственная изомерия относительно тройной связи в алкинах не проявляется, так как заместители могут располагаться только одним способом – вдоль линии связи.

Получение алкинов. Ацетилен является важнейшим исходным продуктом в производстве многих органических веществ и материалов. Его получают в больших количествах, используя ряд промышленных методов. Пиролиз метана:



Реакцию проводят электродуговым способом, пропуская метан между электродами с временем контакта 0,1–0,01 секунды. Столь малое время нагревания обусловлено тем, что ацетилен при такой температуре может разлагаться на углерод и водород.

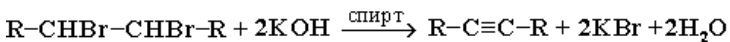
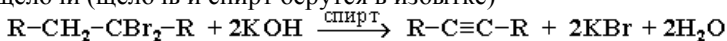
Пиролиз этана или этилена:



Гидролиз карбида кальция: $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$.

Для синтеза гомологов ацетилена применяют следующие методы:

1) дегидрогалогенирование дигалогеналканов спиртовым раствором щелочи (щелочь и спирт берутся в избытке)



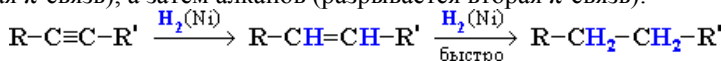
2) удлинение цепи (алкилирование ацетиленидов) при действии на ацетилениды алкилгалогенидами



Химические свойства алкинов

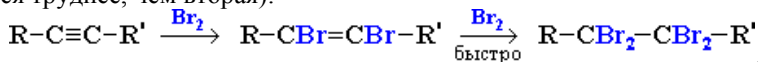
Реакции присоединения к алкинам.

Гидрирование. В присутствии металлических катализаторов (Pt, Ni) алкины присоединяют водород с образованием алкенов (разрывается первая π -связь), а затем алканов (разрывается вторая π -связь):



При использовании менее активного катализатора (Pd/CaCO₃/Pb (CH₃COO)₂) гидрирование останавливается на стадии образования алкенов.

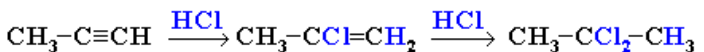
Галогенирование. Электрофильное присоединение галогенов к алкинам протекает медленнее, чем для алкенов (первая π -связь разрывается труднее, чем вторая):



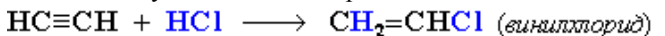
Алкины обесцвечивают бромную воду (качественная реакция). Реакции взаимодействия с галогенами идет при н.у. или с катализатором AlCl₃



Гидрогалогенирование. Продукты присоединения к несимметричным алкинам определяются правилом Марковникова:

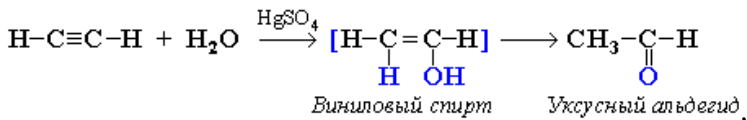


Гидрохлорирование ацетилена используется в одном из промышленных способов получения винилхлорида:

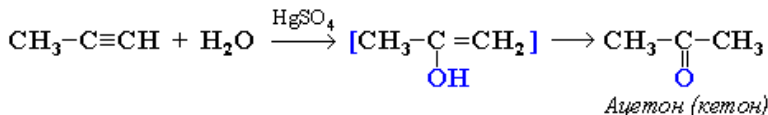


Винилхлорид является исходным веществом (мономером) в производстве поливинилхлорида (ПВХ).

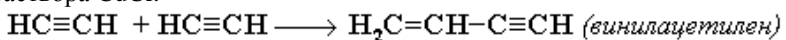
Гидратация (реакция Кучерова). Присоединение воды происходит в присутствии катализатора соли ртути(II) и идет через образование неустойчивого непредельного спирта, который изомеризуется в искусный альдегид (в случае ацетилена):



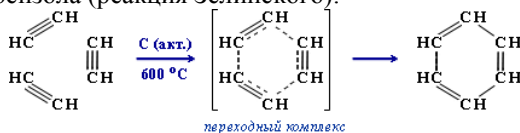
или в кетон (в случае других алкинов):



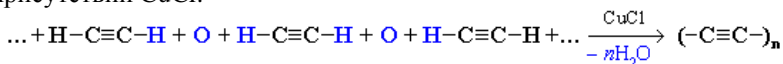
Полимеризация. Димеризация под действием водно-аммиачного раствора CuCl:



Тримеризация ацетилена над активированным углем приводит к образованию бензола (реакция Зелинского):

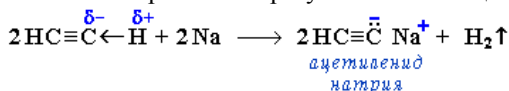


Возможно образование молекул, содержащих большее число звеньев ацетилена как циклического, так и линейного строения (–CH=CH–CH=CH–CH=CH–). Такие полимеры обладают полупроводниковыми свойствами). Высокомолекулярное вещество – карбин (одна из аллотропных модификаций углерода) – образуется не в результате полимеризации ацетилена, а при окислительной поликонденсации ацетилена в присутствии CuCl:

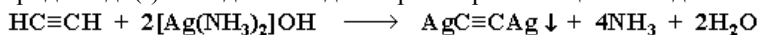


(поликонденсация относится к реакциям замещения)

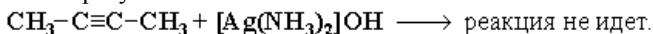
Образование солей. Ацетилен и его гомологи с концевой тройной связью R–C≡C–H (алкины-1) вследствие полярности связи C(sp)-H проявляют слабые кислотные свойства: атомы водорода могут замещаться атомами металла. При этом образуются соли – ацетилениды:



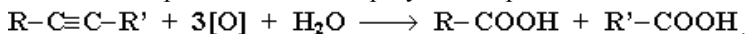
Ацетилениды щелочных и щелочноземельных металлов используются для получения гомологов ацетилена. При взаимодействии ацетилена (или $R-C\equiv C-H$) с аммиачными растворами оксида серебра или хлорида меди(I) выпадают осадки нерастворимых ацетиленидов:



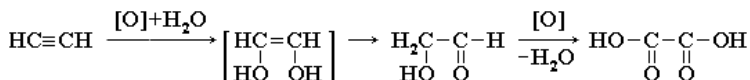
Если тройная связь находится не на конце углеродной цепи, то кислотные свойства отсутствуют (нет подвижного атома водорода) и ацетилениды не образуются:



Окисление алкинов. Ацетилен и его гомологи легко окисляются различными окислителями (перманганатом калия в кислой и щелочной среде, дихроматом калия в кислой среде и др.). Строение продуктов окисления зависит от природы окислителя и условий проведения реакции. При жестком окислении (нагревание, концентрированные растворы, кислая среда) происходит расщепление углеродного скелета молекулы алкина по тройной связи и образуются карбоновые кислоты:



Алкины обесцвечивают разбавленный раствор перманганата калия, что используется для доказательства их ненасыщенности. В этих условиях происходит мягкое окисление без разрыва σ -связи $C-C$ (разрушаются только π -связи). Например, при взаимодействии ацетилена с разбавленным раствором $KMnO_4$ при комнатной температуре возможны следующие превращения с образованием щавелевой кислоты $HOOC-COOH$:



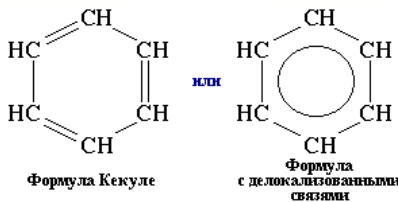
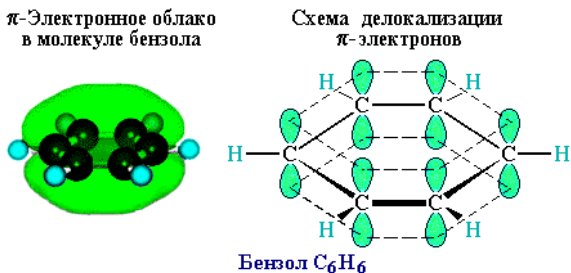
При сгорании алкинов происходит их полное окисление до CO_2 и H_2O . Горение ацетилена сопровождается выделением большого количества тепла ($Q = 1300$ кДж/моль): $2C_2H_2 + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2H_2O$.

Температура ацетиленово-кислородного пламени достигает более $2800-3000$ °С. На этом основано применение ацетилена для сварки и резки металла. Ацетилен образует с воздухом и кислородом взрывоопасные смеси. В сжатом, и особенно в сжиженном, состоянии ацетилен способен взрываться от удара. Поэтому он хранится в стальных баллонах в виде растворов в ацетоне, которым пропитывают асбест. Наибольшее практическое значение имеют ацетилен $H-C\equiv C-H$ и ви-

нилацетилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$. Ацетилен используется для получения самых разнообразных веществ.

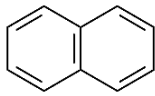
2.5. Арены: способы получения и химические свойства

Ароматическими соединениями(аренами) называются плоские сопряженные системы с числом π -электронов $4n + 2$. Арены имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$, ($n \geq 6$). Бензол C_6H_6 – родоначальник ароматических углеводородов.

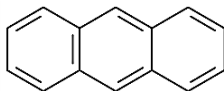


Сокращенные формулы

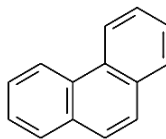
Полиядерные арены



нафталин



антрацен

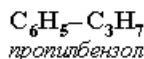
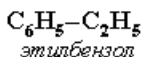
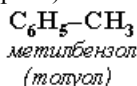


фенантрен

Атомы углерода в состоянии sp^2 -гибридизации и связан с двумя соседними атомами углерода и атомом водорода тремя σ -связями. Валентные углы между каждой парой π -связей равны 120° . Таким обра-

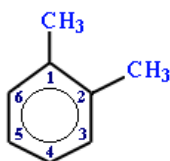
зом, скелет σ -связей представляет собой правильный шестиугольник, в котором все атомы углерода и все σ -связи C–C и C–H лежат в одной плоскости. p -электроны всех атомов углерода взаимодействуют между собой путем бокового перекрывания соседних $2p$ -АО, расположенных перпендикулярно плоскости σ -скелета бензольного кольца. Они образуют единое циклическое π -электронное облако, сосредоточенное над и под плоскостью кольца.

Гомологи бензола – соединения, образованные заменой одного или нескольких атомов водорода в молекуле бензола на углеводородные радикалы (R): C_6H_5-R алкилбензол. Широко используются тривиальные названия (толуол, ксилол, кумол и т. п.). Систематические названия строят из названия углеводородного радикала (приставка) и слова бензол (корень):



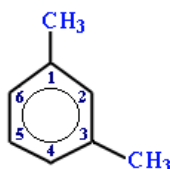
Если радикалов два или более, их положение указывается номерами атомов углерода в кольце, с которыми они связаны. Нумерацию кольца проводят так, чтобы номера радикалов были наименьшими. Например:

1,2-Диметилбензол



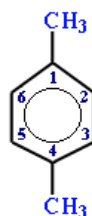
орто-ксилол
(*о*-ксилол)

1,3-Диметилбензол



мета-ксилол
(*м*-ксилол)

1,4-Диметилбензол



пара-ксилол
(*п*-ксилол)

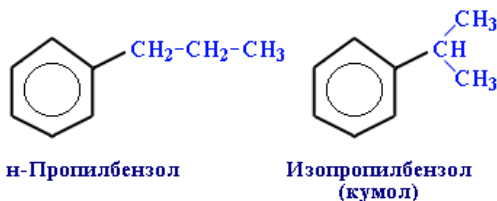
Для дизамещенных бензолов $R-C_6H_4-R$ используется также и другой способ построения названий, при котором положение заместителей указывают перед тривиальным названием соединения приставками:

орто- (*о*-) заместители у соседних атомов углерода кольца, т. е. 1,2-;

мета- (*м*-) заместители через один атом углерода (1,3-);

пара- (*п*-) заместители на противоположных сторонах кольца (1,4-).

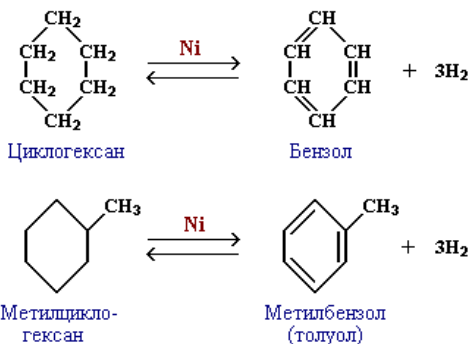
Ароматические одновалентные радикалы имеют общее название «арил». Из них наиболее распространены в номенклатуре органических соединений два: C_6H_5- (фенил) и $C_6H_5CH_2-$ (бензил).



Пространственная изомерия относительно бензольного кольца в алкилбензолах отсутствует.

Получение ароматических углеводородов. Основными природными источниками ароматических углеводородов являются каменный уголь и нефть. При коксовании каменного угля образуется каменноугольная смола, из которой выделяют бензол, толуол, ксилолы, нафталин и многие другие органические соединения.

Дегидрирование циклогексана и его алкильных производных

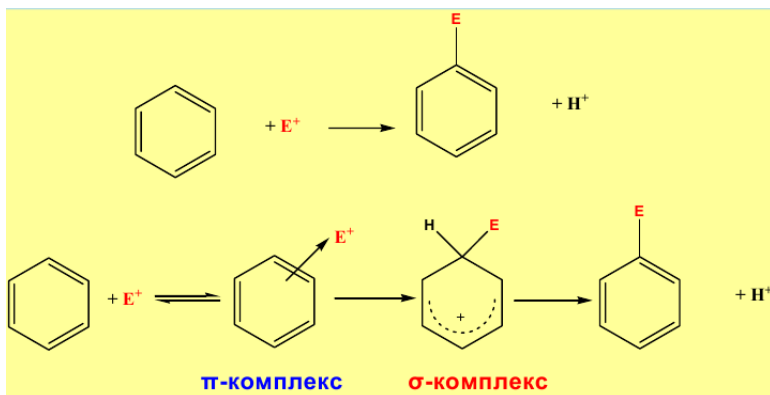


При дегидрировании этилбензола образуется производное бензола с непредельной боковой цепью – винилбензол (стирол) $C_6H_5-CH=CH_2$ (исходное вещество для получения ценного полимера полистирола).

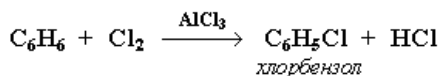
Реакции получения аренов указывают на взаимосвязь между различными группами углеводородов и на возможность их превращения друг в друга.

Химические свойства аренов

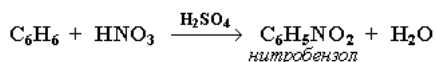
Реакции замещения в бензольном кольце Электрофильное замещение



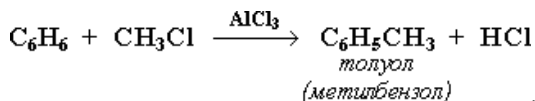
Галогенирование. Замещение атома водорода в бензольном кольце на галоген происходит в присутствии катализаторов AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 и т. п. (кислот Льюиса):



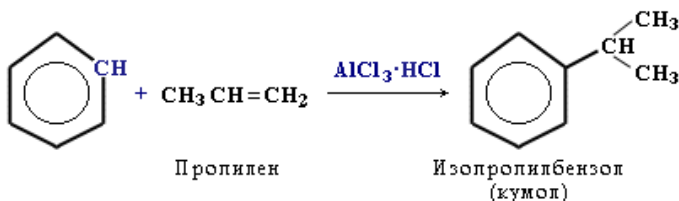
Нитрование. Бензол реагирует с нитрующей смесью (смесью концентрированных азотной и серной кислот):



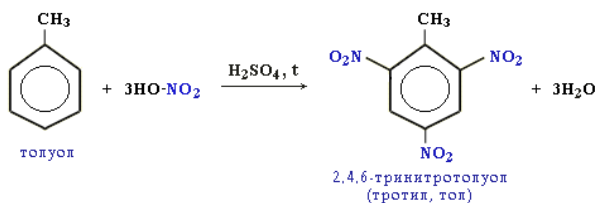
Алкилирование. Замещение атома водорода в бензольном кольце на алкильную группу (алкилирование) происходит в присутствии катализаторов AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 (кислот Льюиса).



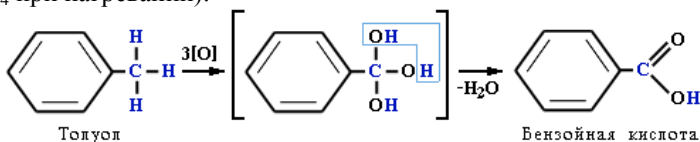
Алкилирование бензола алкенами



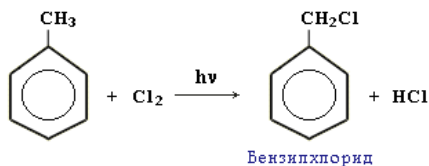
Замещение в алкилбензолах. Гомологи бензола (алкилбензолы) более активно вступают в реакции замещения по сравнению с бензолом. Например, при нитровании толуола $C_6H_5CH_3$ может происходить замещение не одного, а трех атомов водорода с образованием 2,4,6-тринитротолуола:



Под влиянием бензольного кольца метильная группа CH_3 в толуоле становится более активной в реакциях окисления и радикального замещения по сравнению с метаном CH_4 . Толуол в отличие от метана окисляется в мягких условиях (обесцвечивает подкисленный раствор $KMnO_4$ при нагревании):



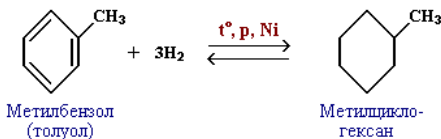
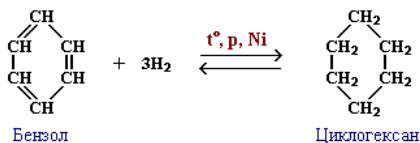
Легче, чем в алканах, протекают реакции радикального замещения в боковой цепи алкилбензолов:



Реакции присоединения к аренам. В реакции присоединения, приводящие к разрушению ароматической структуры бензольного кольца, арены могут вступать с большим трудом.

Гидрирование. Присоединение водорода к бензолу и его гомологам происходит при повышенной температуре и давлении в присутствии металлических катализаторов.

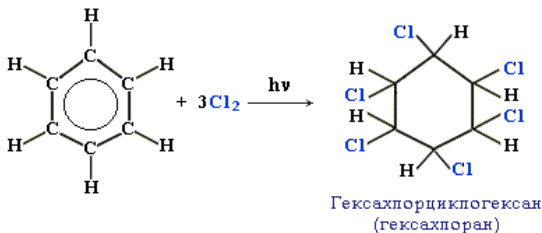
Гидрирование бензола и его гомологов



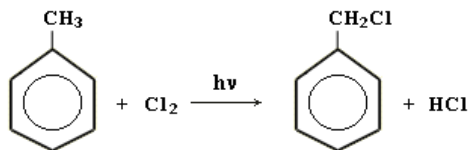
Эта реакция является обратной образованию бензола при дегидрировании циклогексана.

Радикальное хлорирование аренов. В условиях радикальных реакций (ультрафиолетовый свет, повышенная температура) возможно присоединение галогенов к ароматическим соединениям. При радикальном хлорировании бензола получен «гексахлоран» (средство борьбы с вредными насекомыми).

Радикальное хлорирование на свету

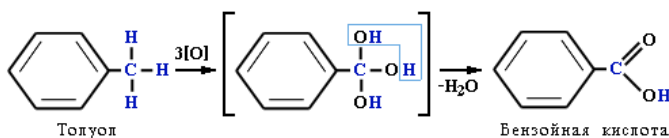


Применение гексахлорана в настоящее время запрещено из-за его токсичности для человека и животных. Заметим, что в случае гомологов бензола более легко происходит реакция радикального замещения атомов водорода в боковой цепи:



Бензилхлорид

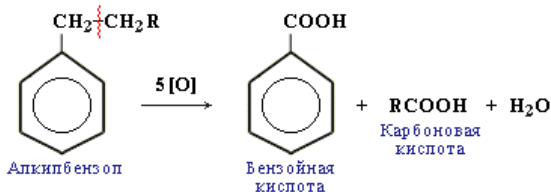
Реакции окисления аренов. Бензол не окисляется даже под действием сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т. п.). Поэтому он часто используется как инертный растворитель при проведении реакций окисления других органических соединений. В отличие от бензола его гомологи окисляются довольно легко. При действии раствора KMnO_4 в кислой среде и нагревании в гомологах бензола окислению подвергаются только боковые цепи:



Толуол обесцвечивает раствор KMnO_4 (H^+) при нагревании.

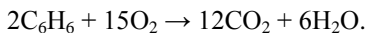
Окисление других гомологов (этилбензол, пропилбензол и т. д.) также приводит к образованию бензойной кислоты. Разрыв связи при этом происходит между двумя ближайшими к кольцу атомами углерода в боковой цепи.

Окисление алкилбензолов



Алкильные группы в алкилбензолах окисляются легче, чем алканы. Это объясняется влиянием бензольного кольца на атомы в боковой цепи.

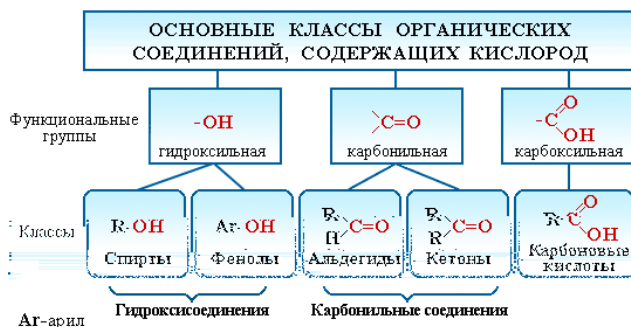
Бензол и его гомологи на воздухе горят коптящим пламенем, что обусловлено высоким содержанием углерода в их молекулах:



3. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

3.1. Классификация спиртов

Существует огромное число органических соединений, в состав которых наряду с углеродом и водородом входит кислород. Атом кислорода содержится в различных функциональных группах, определяющих принадлежность соединения к конкретному классу.



Соединения каждого класса образуют различные производные. Например, к производным спиртов относятся простые эфиры ROR' , к производным карбоновых кислот – сложные эфиры $RCOOR'$, амиды $RCONH_2$, ангидриды $(RCO)_2O$, хлорангидриды $RCOCl$ и т. д.

Кроме того, большую группу составляют гетерофункциональные соединения, содержащие различные функциональные группы:

- гидроксиальдегиды $HO-R-CHO$;
- гидроксикетоны $HO-R-CO-R'$;
- гидроксикислоты $HO-R-COOH$ и т. п.

Спирты – соединения алифатического ряда, содержащие одну или несколько гидроксильных групп. Общая формула спиртов с одной гидроксигруппой – $R-OH$. Спирты классифицируют по различным структурным признакам.

По числу гидроксильных групп спирты подразделяются на одноатомные (одна группа $-OH$), многоатомные (две и более групп $-OH$).

Современное название многоатомных спиртов – полиолы (диолы, триолы и т. д.).

Примеры:

двухатомный спирт – $HO-CH_2-CH_2-OH$ этиленгликоль (этандиол);

трехатомный спирт – $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$ глицерин (пропантриол-1,2,3).

В зависимости от того, с каким атомом углерода (первичным, вторичным или третичным) связана гидроксигруппа, различают спирты:

первичные $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$;

вторичные $\text{R}_2\text{CH}-\text{OH}$;

третичные $\text{R}_3\text{C}-\text{OH}$.



В многоатомных спиртах различают первично-, вторично- и третичноспиртовые группы. Например, молекула трехатомного спирта глицерина содержит две первичноспиртовые ($\text{HO}-\text{CH}_2-$) и одну вторичноспиртовую ($-\text{CH}(\text{OH})-$) группы.

По строению радикалов, связанных с атомом кислорода, спирты подразделяются следующим образом:

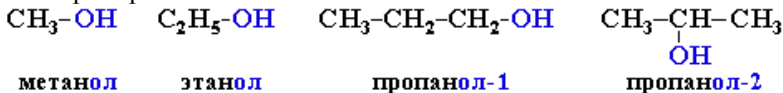
предельные, или алканола (например, $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH}$);

непредельные, или алкенола ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$);

ароматические ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{OH}$).

Систематические названия даются по названию углеводорода с добавлением суффикса *-ол* и цифры, указывающей положение гидроксигруппы (если это необходимо).

Например:

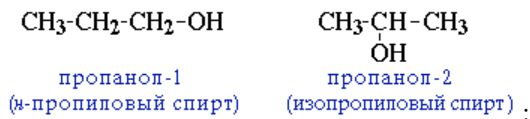


Нумерация ведется от ближайшего к OH -группе конца цепи. Цифра, отражающая местоположение OH -группы, в русском языке обычно ставится после суффикса *-ол*. Это разгружает словесную часть названия от цифр (например, 2-метилбутанол-1). В англоязычной литературе цифру ставят перед названием главной цепи: 2-метил-1-бутанол. Правила IUPAC разрешают учитывать особенности национального

языка. По другому способу (радикально-функциональная номенклатура) названия спиртов производят от названий радикалов с добавлением слова «спирт». В соответствии с этим способом приведенные выше соединения называют: метиловый спирт, этиловый спирт, n-пропиловый спирт, изопропиловый спирт. В названиях многоатомных спиртов (полиолов) положение и число гидроксильных групп указывают соответствующими цифрами и суффиксами *-диол* (две OH-группы), *-триол* (три OH-группы) и т. д. Например:



Для спиртов характерна структурная изомерия:
- изомерия положения OH-группы (начиная с C₃):



- углеродного скелета (начиная с C₄); например, формуле C₄H₉OH соответствует 4 структурных изомера:



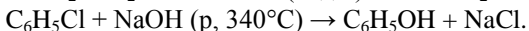
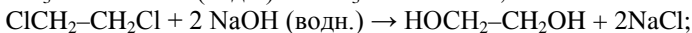
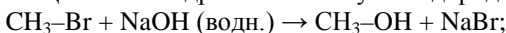
- межклассовая изомерия с простыми эфирами (например, этиловый спирт $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ и диметиловый эфир $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$).

Фенолы – гидроксисоединения, в молекулах которых OH -группы связаны непосредственно с бензольным ядром.



3.2. Основные способы получения спиртов и фенолоф

1. Щелочной гидролиз галогенуглеводородов:

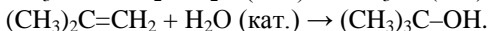


2. Гидратация алкенов:

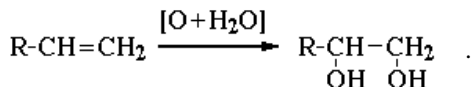


Присоединение воды к несимметричным алкенам идет по правилу

Марковникова с образованием вторичных и третичных спиртов:



3. Гликоли получают окислением алкенов щелочным раствором KMnO_4 :



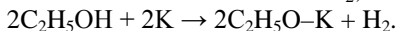
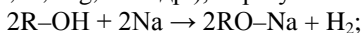
4. Кумольный способ получения фенола. Преимущества метода: безотходная технология (выход полезных продуктов более 99 %) и экономичность. В настоящее время кумольный способ используется как основной в мировом производстве фенола:



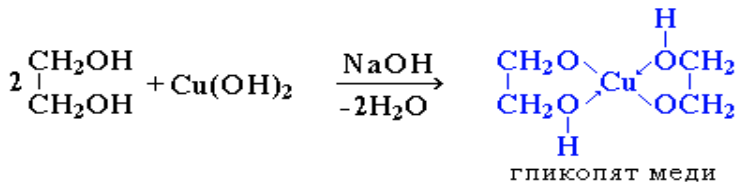
3.3. Химические свойства спиртов и фенолов

Реакции по связи О–Н. Легкость этих реакций и строение образующихся продуктов зависят от строения углеводородного радикала и взаимного влияния атомов. Реакционная способность одноатомных спиртов в реакциях по связи О–Н: $\text{CH}_3\text{OH} >$ первичные $>$ вторичные $>$ третичные. К наиболее характерным реакциям гидроксисоединений, идущим с разрывом связи О–Н, относятся:

реакции замещения атома водорода на металл (кислотные свойства) – одноатомные спирты реагируют с активными металлами (Na, K, Mg, Al и др.), образуя соли – алкоголяты:



Многоатомные спирты с OH-группами у соседних атомов углерода (этиленгликоль, глицерин и т. п.) являются более сильными кислотами, чем одноатомные спирты. Такие спирты в отличие от одноатомных взаимодействуют с раствором гидроксида меди(II) в присутствии щелочи, образуя комплексные соединения, окрашивающие раствор в ярко-синий цвет (качественная реакция):



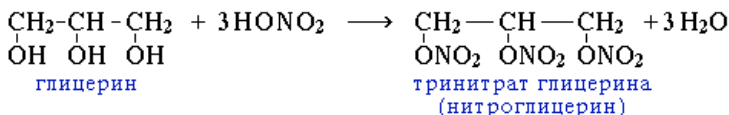
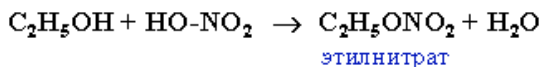
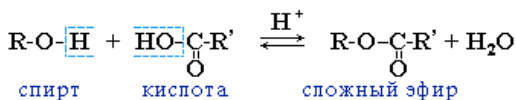
Фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты и вода, так как за счет участия неподеленной электронной пары кислорода в сопряжении с π -электронной системой бензольного кольца полярность связи О–Н увеличивается.

Фенолы реагируют с гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов, образуя соли – феноляты: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$.

Для обнаружения фенолов используется качественная реакция с хлоридом железа(III). Одноатомные фенолы дают устойчивое сине-фиолетовое окрашивание, что связано с образованием комплексных соединений железа.

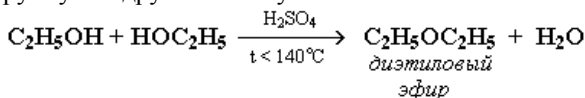
Реакции замещения атома водорода на остаток кислоты (образование сложных эфиров). Спирты вступают в реакции с минеральными

и органическими кислотами, образуя сложные эфиры. Реакция обратима (обратный процесс – гидролиз сложных эфиров).



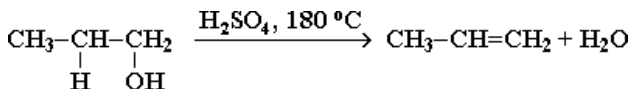
Реакционная способность одноатомных спиртов в этих реакциях убывает от первичных к третичным. Фенолы не образуют сложные эфиры в реакциях с кислотами.

При межмолекулярной дегидратации спиртов также происходит нуклеофильное замещение: OH-группа в одной молекуле спирта замещается на группу OR другой молекулы:

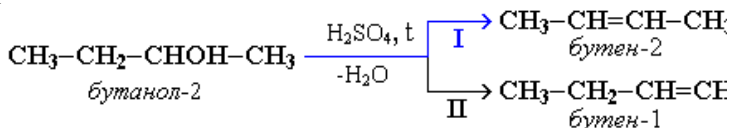


Реакции отщепления водорода при окислении и дегидрировании.

Реакции дегидратации спиртов. Отщепление воды от молекул спирта (дегидратация спиртов) в зависимости от условий происходит как внутримолекулярная или межмолекулярная реакция. Внутримолекулярная дегидратация спиртов с образованием алкенов идет в присутствии концентрированной серной кислоты при повышенной температуре:

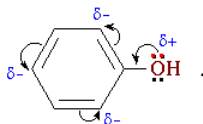


В тех случаях, когда возможны два направления реакции, например:



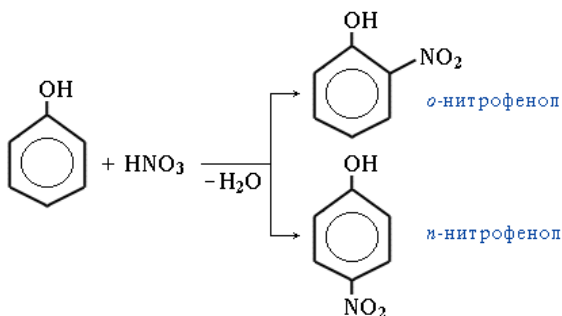
дегидратация идет преимущественно в направлении I, т. е. по правилу Зайцева – с образованием более замещенного алкена (водород отщепляется от менее гидрогенизированного атома углерода).

Взаимное влияние атомов в молекуле фенола проявляется не только в особенностях поведения гидроксигруппы, но и в большей реакционной способности бензольного ядра. Гидроксильная группа повышает электронную плотность в бензольном кольце, особенно в орто- и пара-положениях:

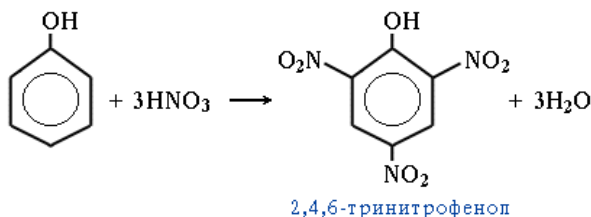


Поэтому фенол значительно активнее бензола вступает в реакции замещения в ароматическом кольце.

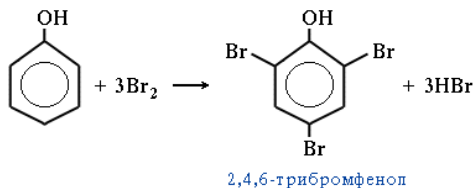
Нитрование. Под действием 20%-ной азотной кислоты HNO_3 фенол легко превращается в смесь орто- и пара-нитрофенолов:



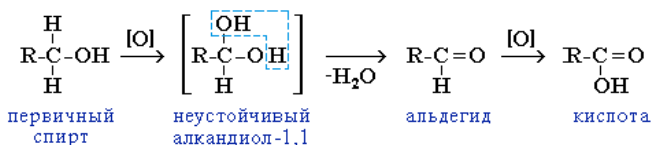
При использовании концентрированной HNO_3 образуется 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота):



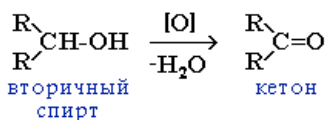
Галогенирование. Фенол легко при комнатной температуре взаимодействует с бромной водой с образованием белого осадка 2,4,6-трибромфенола (качественная реакция на фенол):



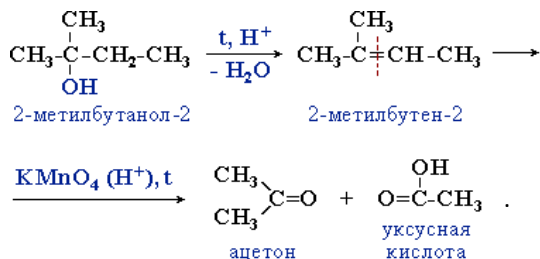
Реакции окисления. Окислители – KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, O_2 + катализатор. Легкость окисления спиртов уменьшается в ряду: первичные \geq вторичные \gg третичные. Первичные спирты при окислении образуют альдегиды, которые затем легко окисляются до карбоновых кислот:



При окислении вторичных спиртов образуются кетоны:

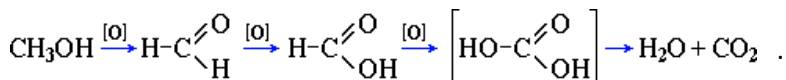


Третичные спирты более устойчивы к действию окислителей. Они окисляются только в жестких условиях (кислая среда, повышенная температура), что приводит к разрушению углеродного скелета молекулы и образованию смеси продуктов (карбоновых кислот и кетонов с меньшей молекулярной массой). Процесс идет через стадию дегидратации спирта с последующим деструктивным (жестким) окислением алкена. Например:



Предельное окисление гидроксисоединений до CO_2 и H_2O происходит при их сгорании, например: $2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Полное окисление метанола идет по схеме:



При сгорании спиртов выделяется большое количество тепла.

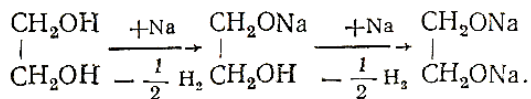


Благодаря высокой экзотермичности реакции горения этанола он считается перспективным и экологически чистым заменителем бензинового топлива в двигателях внутреннего сгорания. В лабораторной практике этанол применяется как горючее для спиртовок.

3.4. Двухатомные и трехатомные спирты

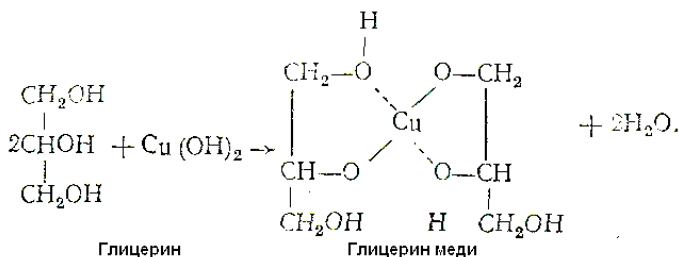
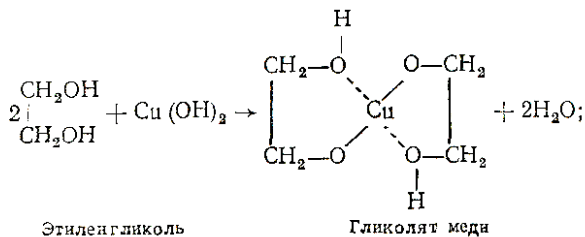
Взаимодействие этиленгликоля с металлическим натрием.

Реакция сопровождается выделением тепла:



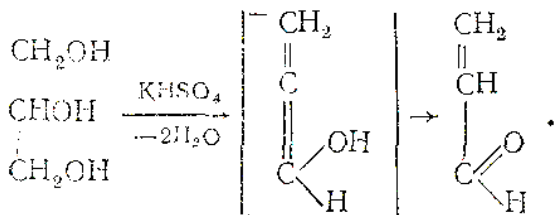
Образуются неполный и полный гликоляты натрия. После полного растворения натрия, образовавшиеся гликоляты разлагают водой. Раствор испытывают фенолфталеином, в результате чего появляется характерная окраска малинового цвета.

Образование гликолята и глицерата меди



Одноатомный этиловый спирт с гидроксидом меди не реагирует. Способность растворять гидроксид меди(II) является характерной особенностью многоатомных спиртов.

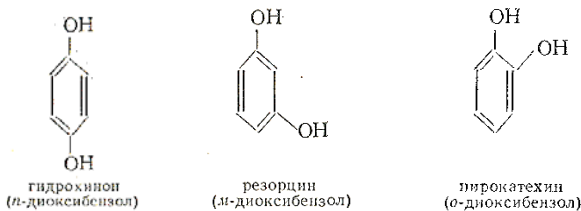
Дегидратация глицерина



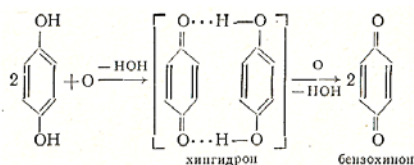
Неприятный запах, возникающий при подгорании жира, объясняется также образованием акролеина из глицерина, который входит в состав жиров.

3.5. Двух- и трехатомные фенолы

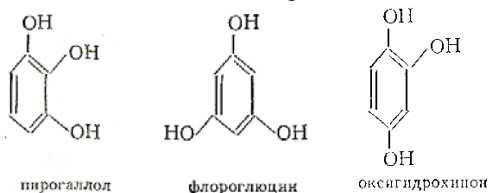
Простейшие двухатомные фенолы называются диоксибензолами $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$:



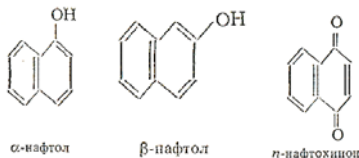
Двухатомные фенолы дают все характерные для фенолов реакции, причем в этих реакциях могут участвовать как одна, так и обе гидроксильные группы. С увеличением числа гидроксильных групп молекула становится все менее устойчивой к действию окислителей. Так, гидрохинон при действии окислителей легко превращается в бензохинон через промежуточную стадию образования хиноидона (молекулярного соединения, образованного молекулами хинона и гидрохинона):



Из трехатомных фенолов широко известны *пирогаллол* (1,2,3-триоксibenзол) и *флороглюцин* (1,3,5-триоксibenзол). Пирогаллол настолько легко окисляется, что его щелочные растворы применяются в газовом анализе для поглощения кислорода



Фенолы нафталинового ряда называются *нафтолами*:



Ядро *n*-нафтохинона является основой витаминов группы К.

3.6. Применение гидроксисоединений

Метанол (метилловый спирт) CH_3OH используется в производстве формальдегида, муравьиной кислоты и как растворитель.

Этанол (этиловый спирт) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ находит применение в производстве ацетальдегида, уксусной кислоты, бутадиена, простых и сложных эфиров; а также используется как растворитель для красителей, лекарственных и парфюмерных средств; в производстве ликеро-водочных изделий; как дезинфицирующее средство в медицине; в качестве горючего для двигателей, добавки к моторным топливам.


Этиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$ является компонентом в производстве пластмасс, антифризов и сырьем в органическом синтезе.

Глицерин $\text{HOCH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{OH}$ применяют в фармацевтической и парфюмерной промышленности; как смягчитель кожи и тканей; в производстве взрывчатых веществ.

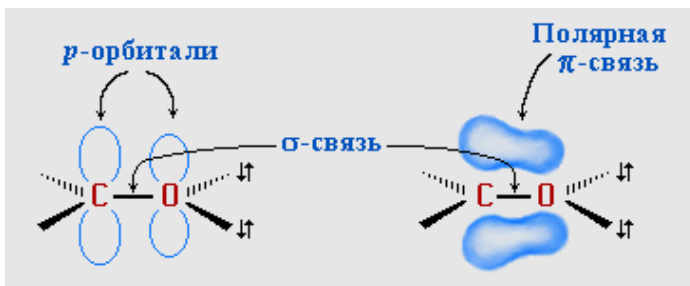
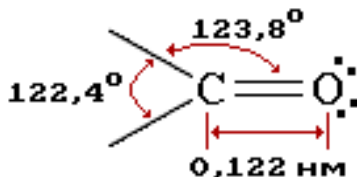
Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ используют для производства фенолформальдегидных смол и как полупродукт в органическом синтезе красителей, лекарственных препаратов, средств защиты растений.

4. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

4.1. Альдегиды и кетоны: их номенклатура и изомерия

Альдегидами и кетонами называются производные углеводородов, содержащие карбонильную группу, или оксогруппу . В альдегидах, как правило, карбонильная группа связана одной из своих свободных валентностей с атомом водорода, другой – с каким-либо углеводородным радикалом. Все альдегиды содержат группу COH , называемую альдегидной. В кетонах карбонильная группа двумя своими валентностями соединена с какими-либо углеводородными радикалами. Альдегиды и кетоны бывают насыщенными, ненасыщенными и ароматическими. Предельные альдегиды и кетоны с одинаковым числом углеродных атомов изомерны друг другу и имеют одну и ту же суммарную формулу.

Строение карбонильной группы

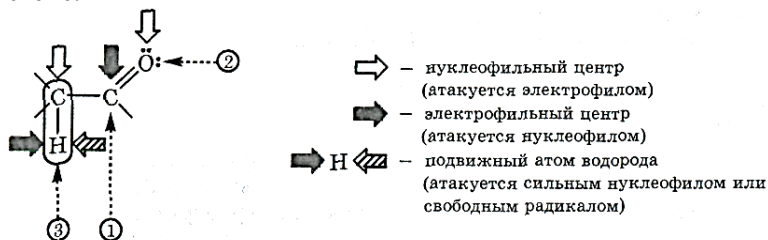


Альдегиды называют или по кислотам, в которые они переходят при окислении (тривиальная номенклатура), или по названию предельных углеводородов с добавлением окончания *-аль* (систематическая номенклатура IUPAC). Кетоны по рациональной номенклатуре

называют по названию радикалов, входящих в их молекулу, с добавлением окончания *-кетон*. По систематической номенклатуре ИУРАС кетоны называют по названию соответствующего углеводорода с добавлением окончания *-он* и с указанием местонахождения карбонильной группы.

Наличие карбонильной группы обуславливает высокую реакционную активность альдегидов и кетонов и определяет их способность к многочисленным и разнообразным реакциям.

π -связь образована p -электронами атомов углерода и кислорода. Реакционные центры альдегидов и кетонов обусловлены наличием в их молекулах карбонильной группы. Группа содержит атомы углерода и кислорода в состоянии sp^2 -гибридизации, поэтому их σ -связь и две другие σ -связи, образованные карбонильным атомом углерода, лежат в одной плоскости, а π -связь, образованная за счет бокового перекрывания негибридизованных p -орбиталей атомов углерода и кислорода, перпендикулярна ей. Двойная связь $C=O$ по сравнению со связью $C=C$ является одновременно и более реакционноспособной, и более прочной, что обусловлено ее высокой полярностью. В то же время карбонильная группа имеет и высокую поляризуемость. Это означает, что имеющиеся на атомах карбонильной группы значительные эффективные заряды могут быть дополнительно увеличены под действием внешних факторов, включая воздействие атакующих реагентов. Вызванное электроноакцепторным влиянием атома кислорода смещение электронной плотности в молекулах альдегидов и кетонов способствует формированию в них трех реакционных центров, представленных на схеме:



Наличие электронодефицитного углеродного атома карбонильной группы формирует *электрофильный центр* (1), склонный к нуклеофильной атаке реагента. Местом электрофильной атаки служит *нуклеофильный (основный) центр* (2) на кислородном атоме карбонильной группы. Кроме того, в альдегидах и кетонах имеется *слабый кис-*

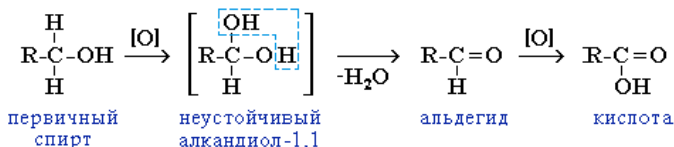
лотный центр (3) в α -положении к карбонильной группе, содержащий водородный атом со слабой протонной подвижностью и склонный к атаке свободным радикалом. Реакционная способность альдегидов, как правило, выше, чем кетонов, так как у них больше пространственная доступность реакционного центра на карбонильном атоме углерода, больше эффективный положительный заряд на этом атоме, а в то же время степень его окисления меньше, чем в кетонах. Последнее обстоятельство повышает его склонность к окислительно-восстановительным превращениям, включая его дисмутацию.

4.2. Способы получения карбонильных соединений

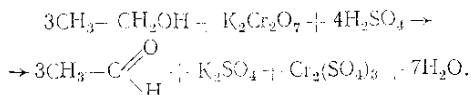
Получают альдегиды и кетоны чаще всего окислением и дегидрированием спиртов, омылением дигалогензамещенных, гидратацией ацетиленовых углеводородов по реакции М. Г. Кучерова, при сухой перегонке кальциевых солей карбоновых кислот и оксосинтезом.

1. Окисление спиртов.

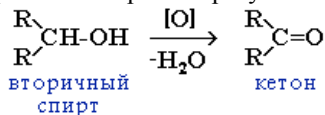
Первичные спирты при окислении образуют альдегиды, которые затем легко окисляются до карбоновых кислот.



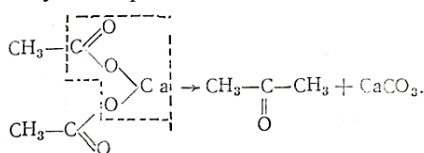
Получение уксусного альдегида окислением этилового спирта



При окислении вторичных спиртов образуются кетоны.



Ацетон получают сухой перегонкой ацетата кальция по схеме:

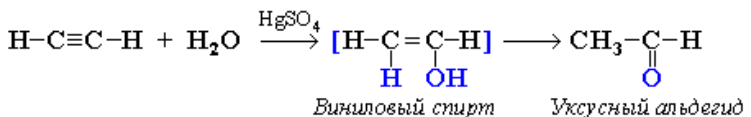


В промышленности альдегиды и кетоны получают дегидрированием спиртов, пропуская пары спирта над нагретым катализатором (Cu, соединения Ag, Cr или Zn).

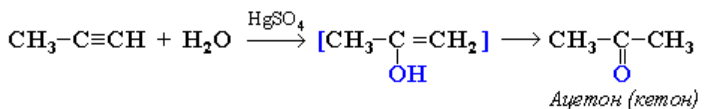


Этот способ позволяет получать карбонильные соединения, в особенности альдегиды, без побочных продуктов окисления. Гидратация алкинов (реакция Кучерова).

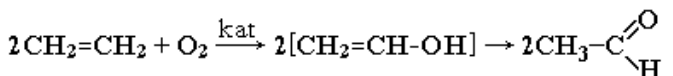
Присоединение воды к ацетилену в присутствии солей ртути(II) приводит к образованию ацетальдегида:



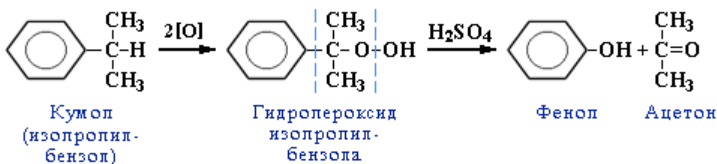
Кетоны получают при гидратации других гомологов ряда алкинов:



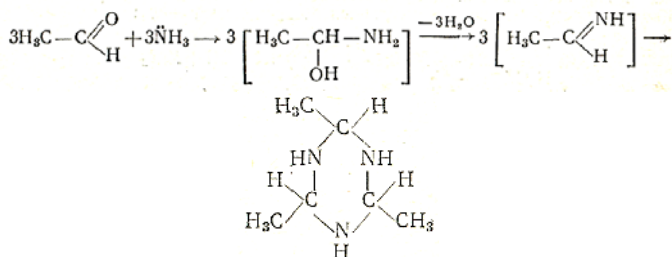
Окисление алкенов (катализаторы - хлориды Pd и Cu)



Этот способ более перспективен, чем гидратация алкинов, при которой используются токсичные ртутные катализаторы. Кумольный способ получения ацетона (наряду с фенолом)

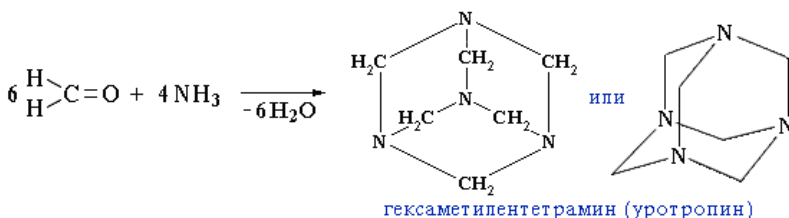


3. С аммиаком альдегиды образуют кристаллические соединения – альдегидаммиаки:



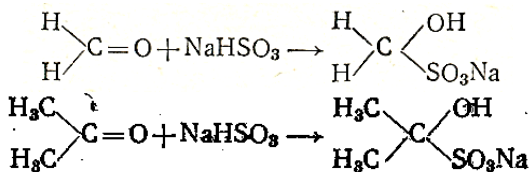
При действии разбавленных кислот альдегидаммиаки дают исходные альдегиды и аммониевые соли. Кетоны с аммиаком в более жестких условиях дают продукты сложных превращений.

При взаимодействии с метаналем происходит более сложная реакция – конденсации формальдегид-аммиака с образованием полициклического тетрамина, так называемого уротропина:



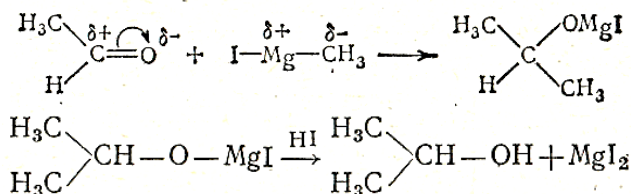
Уротропин используют в медицине как мочегонное средство и для производства мощных взрывчатых веществ (гексоген). Реакция образования уротропина проходит легко и гладко при комнатной температуре в водном растворе. Реакция была открыта выдающимся русским композитором и химиком А. П. Бородиным, который, сочиняя великие музыкальные творения, много работал в домашней лаборатории.

4. Альдегиды, кетоны ациклического ряда – циклогексанон, циклопентанон и те из кетонов, которые содержат метильную группу, связанную с карбонилем, способны присоединять гидросульфит (бисульфит) натрия NaHSO_3 . В результате получают так называемые гидросульфитные (бисульфитные) производные. В этих соединениях углерод непосредственно связан с серой. Реакцию проводят, взбалтывая альдегид или кетон с воз можно более концентрированным раствором NaHSO_3 :



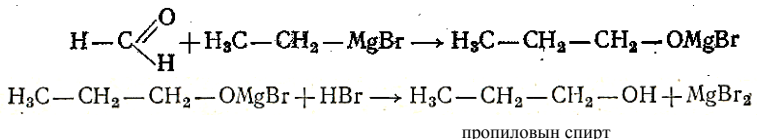
Гидросульфитные соединения – кристаллические вещества, расщепляющиеся при нагревании с раствором соды или разбавленными кислотами с образованием исходных альдегидов и кетонов. Они служат для выделения альдегидов и кетонов из их смесей с другими веществами и получения их в чистом виде.

5. Альдегиды и кетоны способны присоединять магниорганические соединения. Так, при прибавлении уксусного альдегида к эфирному раствору метил-магнииодида выделяется осадок продукта присоединения:



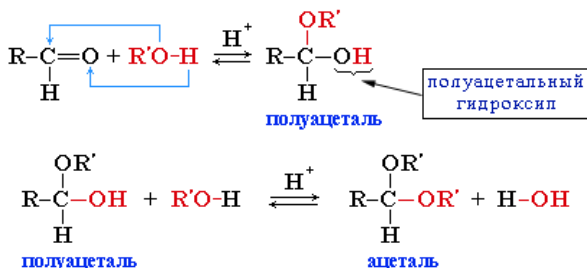
Радикал магниорганического соединения присоединяется к атому углерода, а остальная часть молекулы – к атому кислорода. Продукт реакции присоединения представляет собой алкоколят. При разложении его водным раствором кислоты получается изопропиловый спирт. Эта реакция позволяет, исходя из альдегида, получить вторичный спирт с большим количеством атомов углерода в молекуле.

Если взять муравьиный альдегид, в результате реакции образуется первичный спирт:



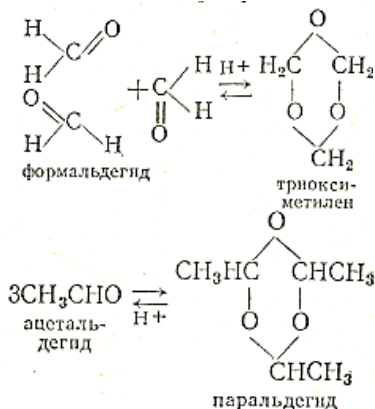
Аналогично идут реакции с кетонами с образованием третичных спиртов.

6. В присутствии каталитических количеств безводных сильных кислот к альдегидам легко присоединяются спирты с образованием ацеталей:



В отдельных случаях могут быть выделены и полуацетали. С кетонами реакция проходит труднее и в присутствии кислот Льюиса.

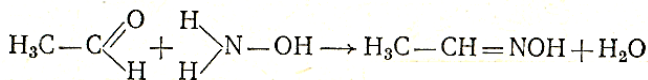
7. Альдегиды иногда самопроизвольно или под действием следов кислот могут тримеризоваться с образованием шестичленных гетероциклов с чередующимися атомами углерода и кислорода:



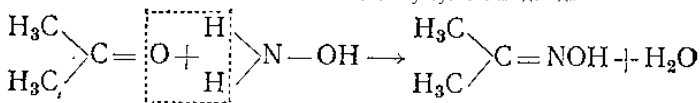
Из образовавшихся триоксанов при нагревании со следами сильных кислот снова легко получаются альдегиды.

Реакции замещения карбонильного кислорода. Из реакций замещения рассмотрим те, в результате которых происходит замещение атома кислорода карбонильной группы.

1. С гидроксиламином (NH_2OH) альдегиды и кетоны дают *оксимы*:

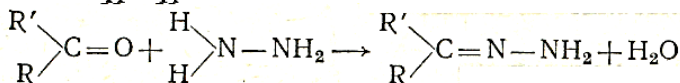
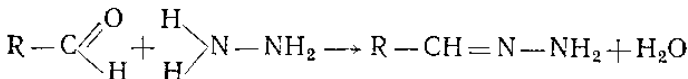


оксим уксусного альдегида

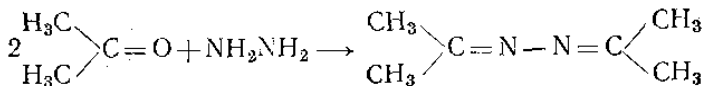


оксим ацетона

2. При действии на альдегиды и кетоны гидразина (NH_2-NH_2) получают *гидразоны*:

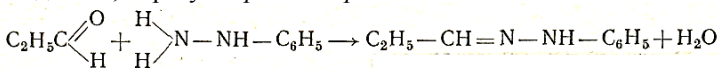


или при других молярных соотношениях – *азины*:

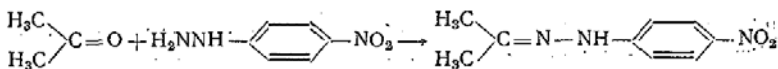


азин ацетона

3. Альдегиды и кетоны, взаимодействуя с фенилгидразином или его производными, образуют *фенилгидразоны*:

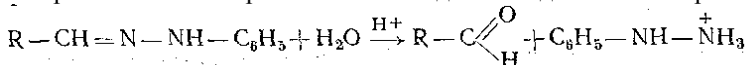


фенилгидразон пропионового альдегида



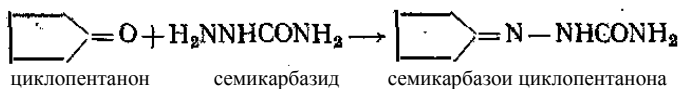
p-нитрофенилгидразон ацетона

Оксимы, гидразоны и фенилгидразоны гидролизуются водными растворами кислот с образованием исходных соединений. Например,

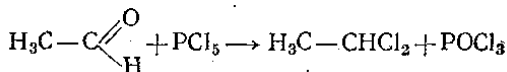


Оксимы и фенилгидразоны – большей частью кристаллические вещества с характерными температурами плавления. Реакцией их образования пользуются для идентификации того или иного альдегида или кетона или для того, чтобы выделить альдегиды и кетоны из смеси с

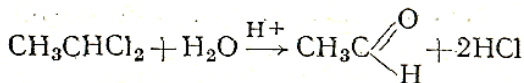
веществами других классов. Часто для этих целей используют и семикарбазид:



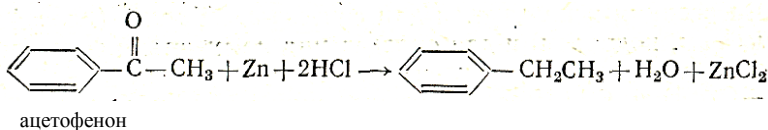
4. При действии пятихлористого или пятибромистого фосфора атом кислорода в молекуле альдегида или кетона замещается двумя атомами галогена:



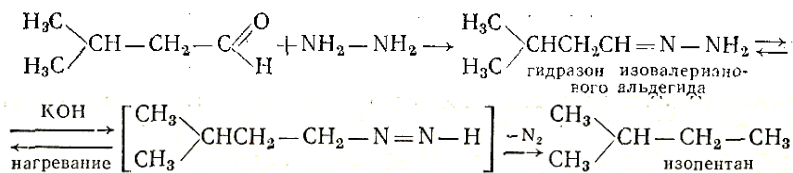
Таким образом, получают геминальные галогенпроизводные углеводородов с двумя атомами галогена при одном атоме углерода. Такие дигалогенпроизводные, реагируя с водой в присутствии кислот, способны опять давать исходные альдегиды или кетоны.



5. К реакциям замещения кислорода относится и восстановление карбонильных соединений до углеводородов. Оно осуществляется или **по Клеменсену** (главным образом для ароматических кетонов) водородом в момент выделения:

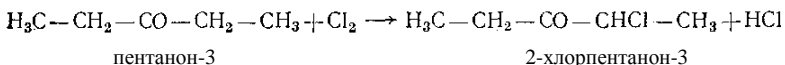
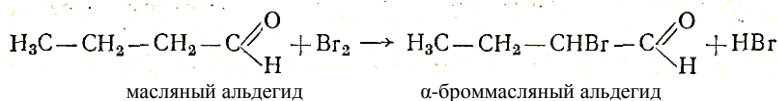


или **по реакции Кижнера-Вольфа** с использованием реакции незамещенных гидразонов с едкими щелочами:

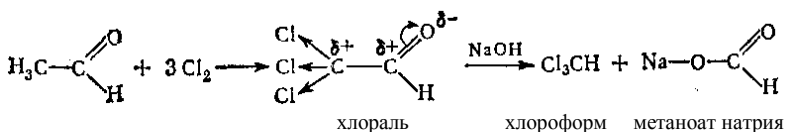


Реакции с участием водородного атома в α -положении к карбонильной группе.

1. Сильно поляризованная карбонильная группа в альдегидах и кетонах оказывает очень большое влияние на водородные атомы, находящиеся у соседнего с карбонильной группой атома углерода; в результате пониженной электронной плотности (δ^+) на этом углеродном атоме они приобретают повышенную реакционную способность. Так, эти атомы легко замещаются при действии хлора или брома:

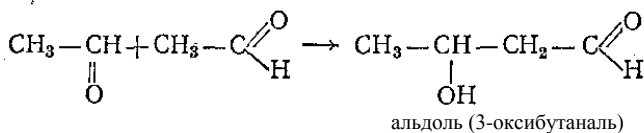


Атомы галогена, находящиеся в α -положении к карбонильной группе, также очень реакционноспособны. Такие α -галогензамещенные альдегиды и кетоны – сильные *лакриматоры* (от лат. *lacrima* – слеза), так как их пары вызывают раздражение слизистых оболочек носа и глаз. Весьма интересны реакции галогенирования ацетальдегида или метилкетонов с избытком галогена в щелочной среде. Первой стадией процесса является полное галогенирование α -метильной группы с образованием хлорала (в случае хлора). При этом связь углерод–углерод оказывается очень сильно поляризованной и легко разрывается под действием щелочи:

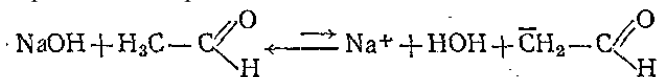


Эта реакция используется для синтеза *галоформов* (хлороформ, бромформ, йодоформ) и для определения присутствия фрагментов.

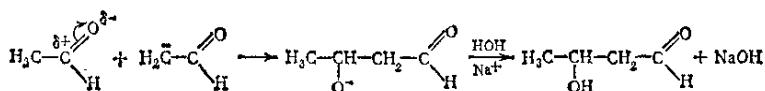
2. Большое значение имеют реакции конденсации, происходящие с кетонами и особенно альдегидами в щелочных или кислых растворах. Так, уксусный альдегид при действии на холоду слабых растворов щелочей превращается в *альдоли*



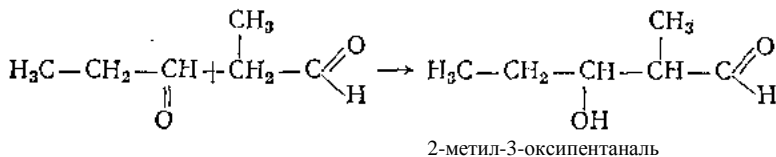
Каталитическое действие щелочи состоит в том, что она способствует образованию карбаниона:



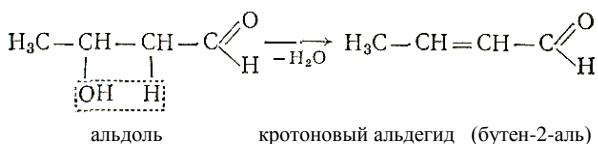
Последний присоединяется к двойной связи >C = O второй молекулы:



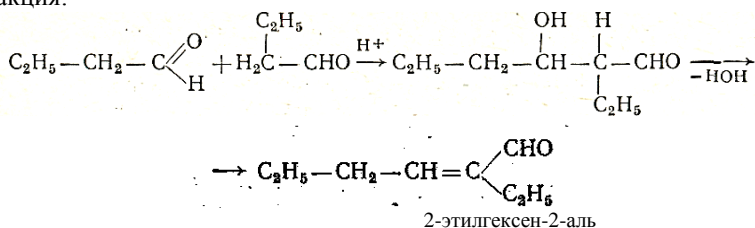
Реакция может катализироваться и кислотами. Роль протона состоит в том, что он присоединяется к молекуле карбонильного соединения, образуя карбокатион. Последний присоединяется ко второй енолизованной (также за счет действия протона) молекуле карбонильного соединения. Продукт реакции – жидкость, смешивающаяся с водой и перегоняющаяся без разложения только при уменьшенном давлении. Как видно из формулы, это соединение содержит в молекуле как альдегидную группу, так и спиртовую (отсюда название *альдоль*). Аналогичные альдоли получают и из гомологов уксусного альдегида. Такая реакция называется *альдольной конденсацией*. Альдольная конденсация идет за счет атома водорода только в α-положении к карбонильной группе. Для пропионового альдегида реакция выразится следующим уравнением:



Альдоли – малоустойчивые соединения, они легко теряют элементы воды, образуемой в результате отщепления гидроксильной группы и оставшегося α-атома водорода с образованием α, β-ненасыщенного карбонильного соединения:

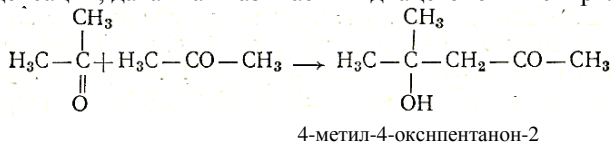


Конденсация альдегидов, протекающая с отщеплением воды, называется *кротоновой*. Она легко идет и с гомологами уксусного альдегида, имеющими свободную метиленовую группу $>\text{CH}_2$ в соположении к карбонилу. Так, с масляным альдегидом протекает следующая реакция:

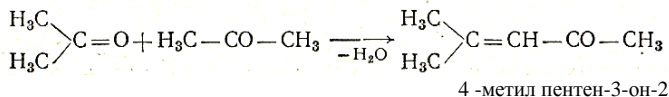


При действии на альдегиды крепких щелочей процесс конденсации проходит очень энергично и приводит к образованию смолообразных продуктов – смеси высокомолекулярных соединений. Это объясняется тем, что при образовании как альдоля, так и кротонового альдегида сохраняются альдегидные группы, которые далее могут вступать во взаимодействие друг с другом и с молекулами исходных альдегидов по типу альдольной и кротоновой конденсации. С кетонами такие процессы происходят с трудом.

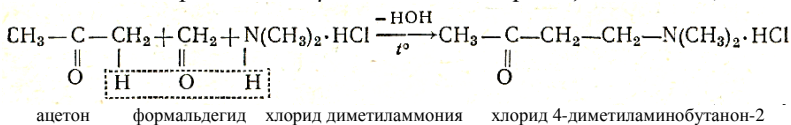
Реакциями конденсации принято называть также реакции, которые приводят к образованию новых углерод-углеродных связей. Реакция может идти без выделения простых молекул (воды, аммиака), как при образовании альдолей, или же с выделением их, как в кротоновой конденсации. Аналогично альдегидам, наиболее активные кетоны тоже способны к альдольной и кротоновой конденсации. Так, например, ацетон при действии гидроокиси бария уплотняется по типу альдольной конденсации, давая так называемый диацетоновый спирт:



Под действием щелочей реакция протекает по типу кротоновой конденсации и приводит к образованию окиси мезитила;



3. Кетоны, а также альдегиды, имеющие подвижный α -атом водорода, конденсируются в присутствии формальдегида с солями вторичных аминов с образованием β -аминокетонов (*реакция Манниха*):

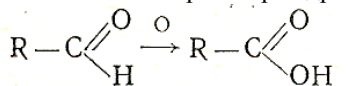


Реакция проходит в водном или спиртовом растворе.

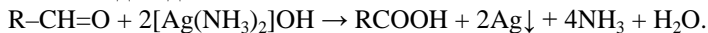
4.4. Окисление альдегидов и кетонов

Альдегиды легко окисляются до карбоновых кислот с тем же углеродным скелетом.

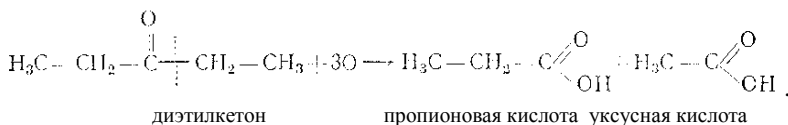
1. Они могут окисляться даже кислородом воздуха и такими слабыми окислителями, как аммиачный раствор гидроокиси серебра:



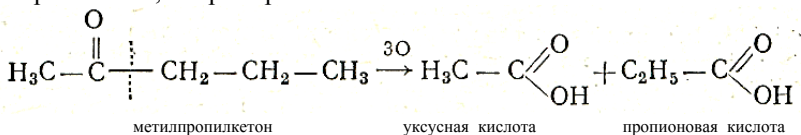
2. Реакцию альдегидов с аммиачным раствором гидроокиси серебра называют «реакцией серебряного зеркала» – окисление аммиачным раствором оксида серебра (реактив Толленса). Ее используют для обнаружения альдегидов:



Кетоны не окисляются ни кислородом воздуха, ни слабыми окислителями, не восстанавливают аммиачный раствор гидроокиси серебра. Они окисляются лишь под действием более сильных окислителей, например, перманганата калия, причем окисление происходит иначе, чем окисление альдегидов. При окислении молекула кетона расщепляется с образованием молекул кислот или кислоты и кетона с меньшим числом углеродных атомов, чем первоначальный. Разрыв цепи углеродных атомов происходит рядом с карбонильным атомом углерода:



Если в молекуле кетона содержится два различных радикала, то распад молекулы при окислении может идти по двум возможным направлениям, например:

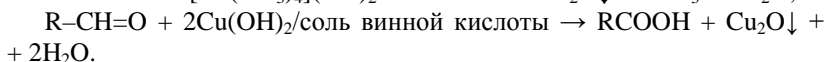
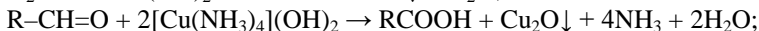
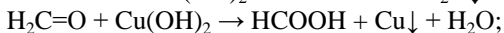
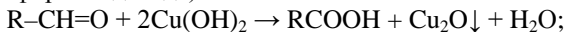


Таким образом, произведя окисление кетона и узнав, какие кислоты получились в результате окисления, можно определить строение кетона.

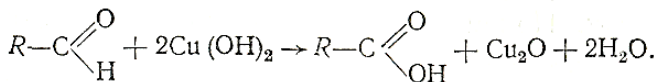
3. Реакция окисления гидроксидом меди(II):

- в виде свежеприготовленного осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при нагревании;
- в форме комплекса с аммиаком $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$;
- в составе комплекса с солью винной кислоты (реактив Фелинга).

При этом образуется красно-кирпичный осадок оксида меди(I) или металлическая медь (реакция «медного зеркала», более характерная для формальдегида):



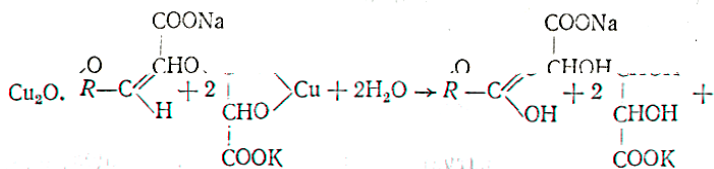
При нагревании наблюдают появление осадка оксида меди(I) желтого цвета, переходящего в красный:



Муравьиный альдегид, в отличие от других альдегидов, восстанавливает оксиды меди, образуя «медное зеркало».

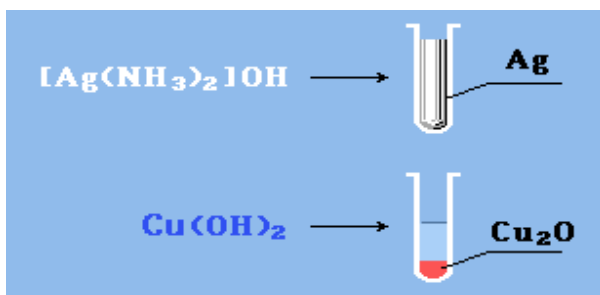
4. Реакция восстановления альдегидами реактива Фелинга.

Реакционную смесь нагревают. При этом раствор сначала окрашивается в зеленый, а затем в желтый цвет, и наконец, выпадает оксид меди(I) красного цвета:



5. Цветная реакция на альдегиды с фуксинсернистой кислотой: наблюдается постепенное появление красно-фиолетовой окраски. Если к смеси муравьиного альдегида с фуксинсернистой кислотой прибавлять концентрированную соляную кислоту, то появляется характерная синяя окраска. В смеси изовалерианового альдегида с фуксинсернистой кислотой под влиянием соляной кислоты окраска сравнительно быстро исчезает.

Данные реакции являются качественными на альдегидную группу



4.5. Сравнение свойств альдегидов и кетонов

Как альдегиды, так и кетоны могут присоединять водород, синильную кислоту, магний-органические соединения, гидросульфит натрия. С гидроксиламином и фенилгидразином альдегиды и кетоны реагируют с образованием оксимов и фенилгидразонов; при действии пятихлористого фосфора атом кислорода в молекулах альдегидов и кетонов замещается двумя атомами хлора.

Однако между альдегидами и кетонами имеются и существенные различия. Так, в отличие от альдегидов кетоны не окрашивают бесцветный раствор фуксинсернистой кислоты, в мягких условиях не конденсируются под действием щелочей, за редкими исключениями, и дают со спиртами ацетали только в присутствии кислот Льюиса. Из

кетонов с гидросульфитом натрия реагируют только те, которые содержат одну метильную или две метиленовые группы в непосредственном соседстве с карбонилем.

Окисляются кетоны труднее, чем альдегиды, причем при их окислении происходит разрушение молекулы, труднее для кетонов протекают и реакции конденсации.

Применение альдегидов и кетонов

Метаналь (муравьиный альдегид) $\text{CH}_2=\text{O}$:
получение фенолформальдегидных смол;
получение мочевино-формальдегидных (карбамидных) смол;
полиоксиметиленовые полимеры;
синтез лекарственных средств (уротропин);
дезинфицирующее средство;
консервант биологических препаратов (благодаря способности свертывать белок).

Этаналь (уксусный альдегид, ацетальдегид) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$:
производство уксусной кислоты;
органический синтез.

Ацетон $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$:
растворитель лаков, красок, ацетатов целлюлозы;
сырье для синтеза различных органических веществ.

5.КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

5.1. Классификация карбоновых кислот.

Гомологический ряд предельных одноосновных кислот

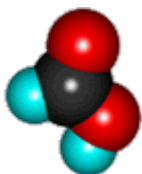
Карбоновые кислоты – органические соединения, содержащие одну или несколько карбоксильных групп –COOH. Систематические названия кислот даются по названию соответствующего углеводорода с добавлением суффикса **-овая** и слова «кислота» (прил. 2, табл. 3). Часто используются также тривиальные названия:

HCOOH – метановая, муравьиная;
CH₃COOH – этановая, уксусная;
C₂H₅COOH – пропановая, пропионовая;
C₃H₇COOH – бутановая, масляная;
C₄H₉COOH – пентановая, валерьяновая;
C₅H₁₁COOH – гексановая, капроновая;
C₁₅H₃₁COOH – пальмитиновая;
C₁₇H₃₅COOH – стеариновая.

Карбоновые кислоты классифицируют по двум структурным признакам.

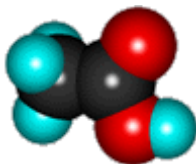
По числу карбоксильных групп кислоты подразделяются:

- на одноосновные (монокарбоновые). Например:



H-COOH
Муравьиная
кислота

CH₃-COOH
Уксусная
кислота



- многоосновные (дикарбоновые, трикарбоновые и т. д.).

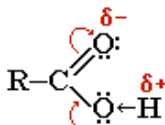
HOOC-CH₂-COOH
Малоновая
кислота

CH₂-COOH
HO-C-COOH
CH₂-COOH
Лимонная
кислота

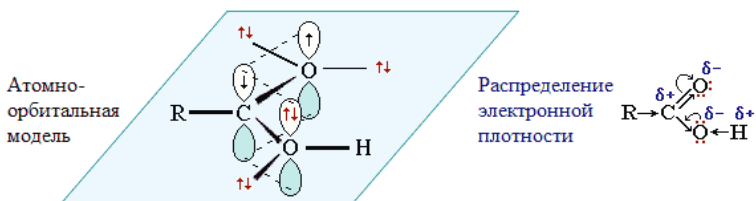
По характеру углеводородного радикала различают кислоты: предельные (например, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$); непредельные ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$); ароматические ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$).

5.2. Электронное строение карбоксильной группы

Карбоксильная группа сочетает в себе две функциональные группы – карбонил и гидроксил, взаимно влияющие друг на друга. Это влияние передается по системе сопряжения sp^2 -атомов $\text{O}-\text{C}-\text{O}$. Карбоксильная группа содержит две функциональные группы – карбонил $>\text{C}=\text{O}$ и гидроксил $-\text{OH}$, непосредственно связанные друг с другом.



Электронное строение группы $-\text{COOH}$ придает карбоновым кислотам характерные химические и физические свойства. Смещение электронной плотности к карбонильному атому кислорода вызывает дополнительную (по сравнению со спиртами и фенолами) поляризацию связи $\text{O}-\text{H}$, что определяет подвижность водородного атома (кислотные свойства).



Пониженная электронная плотность (δ^+) на атоме углерода в карбоксильной группе обуславливает возможность реакций нуклеофильного замещения группы $-\text{OH}$. Группа $-\text{COOH}$ за счет положительного заряда на атоме углерода снижает электронную плотность на связанном с ней углеводородном радикале, т. е. является по отношению к нему электроноакцепторным заместителем. В случае предельных кислот карбоксильная группа проявляет $-\text{I}$ -эффект, а в непредельных (например, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$) и ароматических ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$) – $-\text{I}$ и $-\text{M}$ -эффекты.

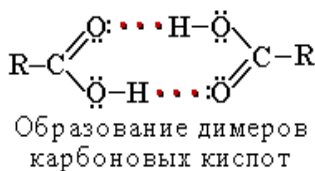
Карбоксильная группа, являясь электрооакцептором, вызывает дополнительную поляризацию связи С–Н в соседнем (α -) положении и увеличивает подвижность α -водородного атома в реакциях замещения по углеводородному радикалу.

Кислотные свойства карбоновых кислот обусловлены смещением электронной плотности к карбонильному кислороду и вызванной этим дополнительной (по сравнению со спиртами) поляризации связи О–Н.

В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют на ионы:



Растворимость в воде и высокие температуры кипения кислот обусловлены образованием межмолекулярных водородных связей.

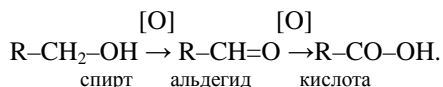


С увеличением молекулярной массы растворимость кислот в воде уменьшается.

5.3. Методы получения кислот окислением альдегидов, спиртов, нитрилов

Способы получения.

1. Окисление альдегидов и первичных спиртов – общий способ получения карбоновых кислот. В качестве окислителей применяются KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.



2. Другой общий способ – гидролиз галогензамещенных углеводов, содержащих три атома галогена у одного атома углерода. При этом образуются спирты, содержащие группы ОН у одного атома углерода – такие спирты неустойчивы и отщепляют воду с образованием карбоновой кислоты:

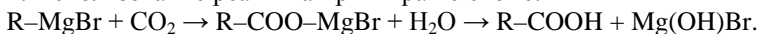


3. Получение карбоновых кислот из цианидов (нитрилов) – это важный способ, позволяющий наращивать углеродную цепь при получении исходного цианида. Дополнительный атом углерода вводят в состав молекулы, используя реакцию замещения галогена в молекуле галогенуглеводорода цианидом натрия, например: $\text{CH}_3\text{-Br} + \text{NaCN} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CN} + \text{NaBr}$.

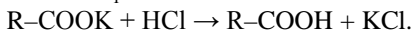
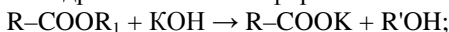
Образующийся нитрил уксусной кислоты (метилцианид) при нагревании легко гидролизуется с образованием ацетата аммония: $\text{CH}_3\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONH}_4$.

При подкислении раствора выделяется кислота: $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

4. Использование реактива Гриньяра по схеме:



5. Гидролиз сложных эфиров:



6. Гидролиз ангидридов кислот:



7. Для отдельных кислот существуют специфические способы получения.

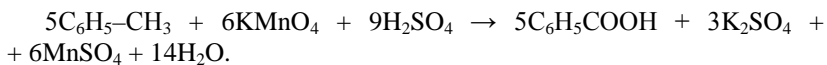
Муравьиную кислоту получают нагреванием оксида углерода(II) с порошкообразным гидроксидом натрия под давлением и обработкой полученного формиата натрия сильной кислотой:



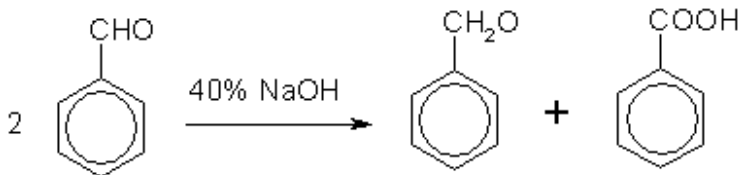
Уксусную кислоту получают каталитическим окислением бутана кислородом воздуха:



Для получения бензойной кислоты можно использовать окисление монозамещенных гомологов бензола кислым раствором перманганата калия:



Кроме того, бензойную кислоту можно получить из бензальдегида с помощью реакции Канниццаро. В этой реакции бензальдегид обрабатывают 40–60%-ным раствором гидроксида натрия при комнатной температуре. Одновременное окисление и восстановление приводит к образованию бензойной кислоты и соответственно фенолметанола (бензилового спирта):

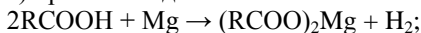


5.4. Химические свойства карбоновых кислот

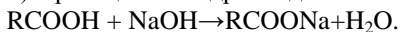
Карбоновые кислоты проявляют высокую реакционную способность. Они вступают в реакции с различными веществами и образуют разнообразные соединения, среди которых большое значение имеют функциональные производные, т. е. соединения, полученные в результате реакций по карбоксильной группе.

1. Образование солей;

а) при взаимодействии с металлами:



б) в реакциях с гидроксидами металлов:

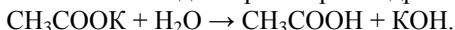


в) при взаимодействии с содой:



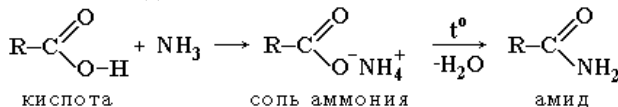
Карбоновые кислоты – слабые, поэтому сильные минеральные кислоты вытесняют их из соответствующих солей: $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$.

Соли карбоновых кислот в водных растворах гидролизуются:

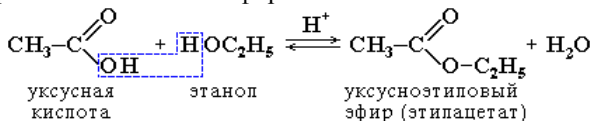


Отличие карбоновых кислот от минеральных заключается в возможности образования ряда функциональных производных. $\text{RCOOH} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{RCOONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$.

2. Образование амидов:

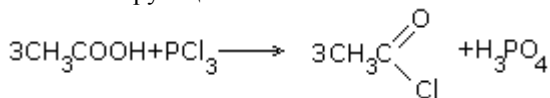


3. Образование сложных эфиров R'-COOR'':



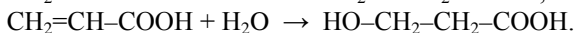
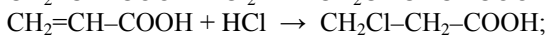
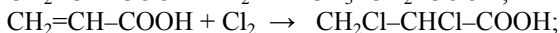
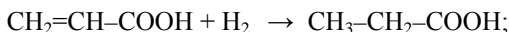
4. Взаимодействие с солями: $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CaCO}_3 \rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

5. Действие галогенирующих агентов



6. Галогенирование кислот: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{BrCOOH} + \text{HBr}$.

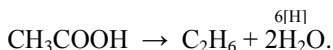
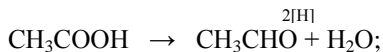
7. Непредельные карбоновые кислоты способны к реакциям присоединения:



Две последние реакции протекают против правила Марковникова.

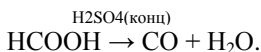
8. Окислительно-восстановительные реакции карбоновых кислот.

Карбоновые кислоты при действии восстановителей в присутствии катализаторов способны превращаться в альдегиды, спирты и даже углеводороды:

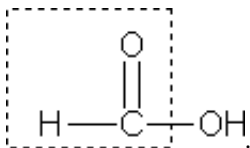


Насыщенные карбоновые кислоты устойчивы к действию концентрированных серной и азотной кислот.

9. Исключение составляет муравьиная кислота:



Муравьиная кислота HCOOH отличается рядом особенностей, поскольку в ее составе есть альдегидная группа:



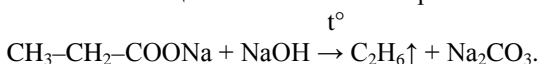
Муравьиная кислота – сильный восстановитель и легко окисляется до CO_2 . Она дает реакцию «серебряного зеркала»: $\text{HCOOH} +$

+ 2[Ag(NH₃)₂]OH → 2Ag + (NH₄)₂CO₃ + 2NH₃ + H₂O, или в упрощенном виде: HCOOH + Ag₂O → 2Ag + CO₂ + H₂O.

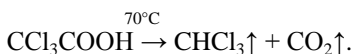
Кроме того, муравьиная кислота окисляется хлором: HCOOH + Cl₂ → CO₂ + 2HCl.

10. В атмосфере кислорода карбоновые кислоты окисляются до CO₂ и H₂O: CH₃COOH + 2O₂ → 2CO₂ + 2H₂O.

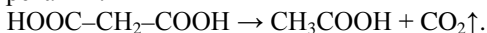
11. Реакции декарбоксилирования. Насыщенные незамещенные монокарбоновые кислоты из-за большой прочности связи С–С при нагревании декарбоксилируются с трудом. Для этого необходимо сплавление соли щелочного металла карбоновой кислоты со щелочью:



12. Появление электронодонорных заместителей в углеводородном радикале способствует реакции декарбоксилирования:



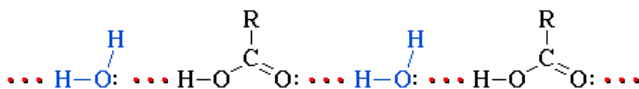
Двухосновные карбоновые кислоты легко отщепляют CO₂ при нагревании:



Вследствие ассоциации молекул карбоновые кислоты имеют высокие температуры кипения и плавления. При нормальных условиях они существуют в жидком или твердом состоянии.

Например, простейший представитель – муравьиная кислота HCOOH – бесцветная жидкость с температурой кипения 101 °С, а чистая безводная уксусная кислота CH₃COOH при охлаждении до 16,8 °С превращается в прозрачные кристаллы, напоминающие лед (отсюда ее название ледяная кислота). Простейшая ароматическая кислота – бензойная C₆H₅COOH (температура плавления 122,4 °С) – легко возгоняется, т. е. переходит в газообразное состояние, минуя жидкое. При охлаждении ее пары сублимируются в кристаллы. Это свойство используется для очистки вещества от примесей.

Растворимость карбоновых кислот в воде обусловлена образованием межмолекулярных водородных связей с растворителем:



Низшие гомологи C₁–C₃ смешиваются с водой в любых соотношениях. С увеличением углеводородного радикала растворимость кислот

в воде уменьшается. Высшие кислоты, например, пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$ и стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$ – бесцветные твердые вещества, нерастворимые в воде.

Применение карбоновых кислот

Муравьиная кислота применяется в качестве восстановителя, в медицине – муравьиный спирт (1,25%-ный спиртовой раствор муравьиной кислоты).

Уксусная кислота применяется для синтеза красителей, медицинских препаратов, сложных эфиров, при производстве ацетатных волокон. В домашнем хозяйстве – как вкусовое и консервирующее вещество.

6. ЛИПИДЫ

6.1. Липиды. Определение. Классификация

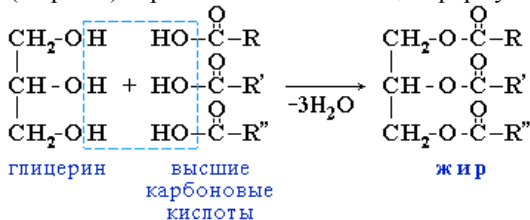
Липиды – это большая и разнородная группа природных соединений, объединяемых общим свойством – практической их нерастворимостью в воде и хорошей растворимостью в органических растворителях. Липиды в зависимости от способности к гидролизу разделяют на *омыляемые* и *неомыляемые*.

Омыляемые липиды подразделяют на *простые* и *сложные*. Простые липиды при гидролизе образуют два компонента: спирты и карбоновые кислоты. К простым омыляемым липидам относят *жиры* и *воски*. К сложным липидам относят *фосфолипиды*, *сфинголипиды* и *гликолипиды*, которые при гидролизе образуют три и более компонента.

Неомыляемые липиды, выполняющие в организме роль низкомолекулярных биорегуляторов, включают *стероиды*, *жирорастворимые витамины* и *простагландины*.

6.2. Жиры. Состав и строение. Классификация жиров

Природные животные и растительные жиры представляют собой триацилглицерины, т. е. сложные эфиры глицерина и высших прямоцепочечных (жирных) карбоновых кислот общей формулы



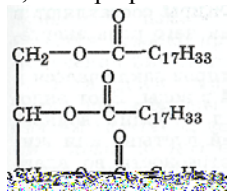
где R, R', R'' – углеводородные радикалы.

Поскольку во всех природных жирах спирт один и тот же – глицерин, то наблюдаемые различия между жирами обусловлены исключительно строением их жирных кислот. В триацилглицеринах животного происхождения преобладают остатки насыщенных кислот, поэтому животные жиры, как правило, твердые. Растительные жиры содержат в основном остатки ненасыщенных кислот, из-за чего они, как правило, жидкие, и их называют маслами. Число углеродных атомов в природных жирных кислотах колеблется от 4 до 22, но чаще

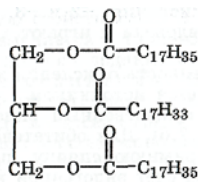
встречаются кислоты с 16 или 18 углеродными атомами. Среди насыщенных кислот это пальмитиновая ($C_{15}H_{31}COOH$) и стеариновая ($C_{17}H_{35}COOH$) кислоты, а ненасыщенные кислоты в основном представлены олеиновой ($C_{17}H_{33}COOH$), линолевой ($C_{17}H_{31}COOH$) и линоленовой ($C_{17}H_{29}COOH$) кислотами.

В жире человека, плавящемся при $15\text{ }^{\circ}C$ (в организме он жидкий), содержатся в основном кислоты (%): пальмитиновая 25, стеариновая 8, олеиновая 50 и линолевая 10. Однако жиры, выделенные из разных органов человека, имеют разный состав. Так, в подкожной жировой клетчатке больше остатков насыщенных кислот, а в жирах печени – ненасыщенных жирных кислот.

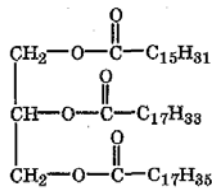
Триацилглицерины могут содержать или только один, или два разных, или три разных ацильных остатка:



триолеинглицерин



олеодистеаринглицерин



олеопальмитостеаринглицерин

В большинстве жиров ацильные остатки распределены по «принципу равномерного распределения». Например, масло какао, содержащее ацильные остатки пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислот примерно в равном молярном соотношении, состоит в большей степени (55 %) из олеопальмитостеарина, тогда как трипальмитин, тристеарин и триолеин содержатся в нем в незначительных количествах. В животных и растительных маслах положение 2 (среднее) обычно занято ацильными остатками ненасыщенных кислот.

Физико-химические свойства жиров. Природные жиры представляют собой сложные смеси смешанных триацилглицеридов, находящихся в разных полиморфных кристаллических формах, поэтому они плавятся не при определенной температуре, а в температурном интервале. Для характеристики жиров наряду с температурой плавления часто используется температура застывания, которая всегда ниже и тоже имеет температурный интервал. Основные фрагменты молекул жиров содержат много неполярных (C–C) и малополярных (C–H) связей, из-за чего у их молекул в целом значительно преобладают гидрофобные (липофильные) свойства. Поэтому жиры хорошо растворимы в органических растворителях, таких как бензин, эфир, хлороформ, а масла используются для растворения пахучих веществ в парфюмерии.

Неполярная природа жиров служит причиной их низкой электро- и теплопроводности. Поэтому жиры для многих живых организмов служат защитой как от охлаждения, так и от перегрева. Жиры практически нерастворимы в воде, однако в присутствии таких поверхностно-активных веществ, как желчные кислоты, белки, мыла, шампуни, они могут образовывать устойчивые эмульсии в воде. На этом основано усвоение жиров в организме и моющее действие растворов ПАВ. Устойчивой сложной (эмульсия и суспензия) природной дисперсной системой является молоко, в котором частички жидких и твердых жиров стабилизированы белками.

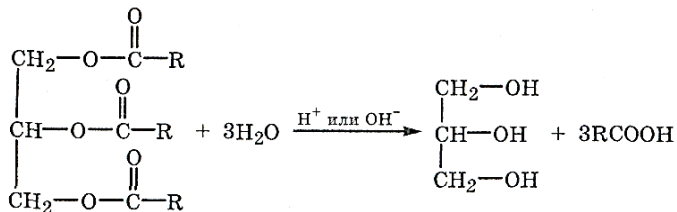
При окислении жиров в организме выделяется 39 кДж на 1 г жира, что более чем в 2 раза превосходит тепловой эффект окисления углеводов или белков. Это связано с тем, что в жирах большинство углеродных атомов имеют более отрицательную степень окисления: -2 и -3. Жиры составляют в норме до 20 % массы человека и играют для него роль энергетических ресурсов.

Другая важная особенность окисления жиров заключается в том, что 1 г жира является источником 1,4 г воды. Этот эндогенный источник дает существенный вклад в общий водный баланс организма. Для обитателей пустынь или животных, впадающих в зимнюю спячку, потребность во влаге часто удовлетворяется за счет эндогенной воды, получаемой из жира.

6.3. Химические свойства: омыление, гидрогенизация. Прогоркание жиров

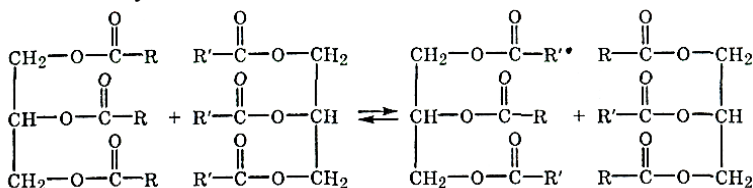
Среди реакций жиров особое значение имеет гидролиз. С его помощью получают ценные продукты: глицерин, жирные кислоты, их соли (мыла), а также устанавливают состав жиров. Гидролиз – первая химическая стадия метаболизма жиров в организме.

Гидролиз жиров. Гидролиз жиров является реакцией нуклеофильного замещения, осуществляемой при их нагревании с водой в присутствии кислот или щелочей:



Щелочной гидролиз называется омылением, так как при нем образуются мыла – соли жирных кислот. В организме гидролиз жиров происходит под действием ферментов *липаз*. Гидролитический распад животных жиров и жиров зерна, крупы, муки и других жиросодержащих продуктов под действием ферментов или микроорганизмов является одной из причин ухудшения их качества при хранении и порчи. Этот процесс особенно ускоряется с повышением влажности продуктов и при условиях, способствующих их окислению.

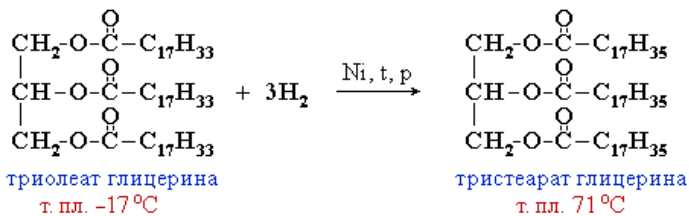
Трансацилирование жиров (перезэтерификация). Триацилглицериды в присутствии катализаторов (H_2SO_4 , CH_3ONa) и ферментов способны к обмену ацилами:



Межмолекулярное и внутримолекулярное трансацилирование приводит к изменению свойств масел и жиров. Поэтому данная реакция широко применяется в пищевой промышленности для получения пищевых жиров с заданными свойствами.

Реакция присоединения. Жиры, содержащие остатки непредельных кислот, легко присоединяют по двойным связям галогены, воду и аммиак. На присоединении иода по кратным связям основано определение йодного числа, являющегося мерой ненасыщенности жира или масла.

Жидкие жиры превращают в твердые путем реакции гидрогенизации (каталитического гидрирования). При этом водород присоединяется по двойной связи, содержащейся в углеводородном радикале молекул масел.



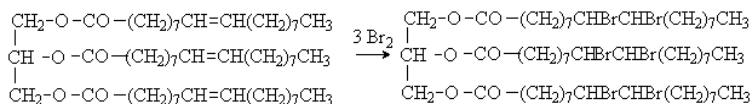
Продукт гидрогенизации масел – твердый жир (искусственное сало, саломас). Маргарин – пищевой жир, состоит из смеси гидрогенизированных масел (подсолнечного, кукурузного, хлопкового и др.), животных жиров, молока и вкусовых добавок (соли, сахара, витаминов и др.).

В условиях процесса гидрогенизации масел (высокая температура, металлический катализатор) происходит изомеризация части кислотных остатков, содержащих *цис*-связи C=C, в более устойчивые *транс*-изомеры. Повышенное содержание в маргарине (особенно, в дешевых сортах) остатков *транс*-ненасыщенных кислот увеличивает опасность атеросклероза, сердечно-сосудистых и других заболеваний.

В связи с тем, что твердых жиров не хватает для пищевых и технических целей, большое промышленное значение приобрела реакция каталитического гидрирования двойных связей в более дешевых жидких жирах. При этом жидкие ненасыщенные жиры переходят в твердые, так как становятся насыщенными. Процесс протекает в присутствии никелевого катализатора при температуре 160–200 °С и давлении водорода 2–15 атмосфер. Получаемые продукты гидрирования называются *салолин* или *саломас*, они используются для изготовления маргарина путем их эмульгирования в молоке с добавками веществ, придающих маргарину вкус и запах сливочного масла.

По реакции переэтерификации получают смеси сложных эфиров жирных кислот, которые в отличие от самих кислот легко летучи и могут быть разделены путем перегонки или газожидкостной хроматографии. Далее путем гидролиза их превращают в индивидуальные карбоновые кислоты или используют в виде эфиров, например, в качестве лекарственных препаратов, восполняющих недостаток незаменимых жирных кислот в организме (лекарственный препарат линетол).

Триацилглицериды, содержащие остатки ненасыщенных жирных кислот, вступают в реакции присоединения по двойной связи.



Реакция присоединения галогенов используется для определения содержания остатков ненасыщенных кислот в жирах. Количественной характеристикой степени ненасыщенности жиров служит иодное число – количество иода (в граммах), которое могут поглотить 100 г жира.

У животных жиров иодное число меньше 70, у растительных масел больше 70.

Реакция окисления. Жиры и масла, особенно содержащие ацильные остатки ненасыщенных жирных кислот, окисляются кислородом воздуха по свободнорадикальному механизму. Первыми продуктами окисления являются разнообразные по строению пероксиды и гидропероксиды. Эти нестойкие продукты превращаются во вторичные продукты окисления: спирты, альдегиды, кетоны и кислоты с углеродной цепочкой различной длины. Повышение температуры, влажности и воздействие света ускоряют процесс пероксидного окисления липидов. Накопление продуктов окисления в жирах и маслах приводит к снижению их пищевой ценности, а некоторые продукты окисления оказывают вредное воздействие на организм. Этот процесс называют ***окислительным прогорканием***. Для предотвращения или замедления процесса окисления жиров к ним добавляют антиоксиданты на основе алкилзамещенных фенолов или гидрохинонов, которые, являясь восстановителями, служат ловушками для радикальных частиц активных форм кислорода.

Полимеризация масел. Весьма важными с позиции образования защитных пленок являются реакции автоокисления, сопровождаемые полимеризацией масел. По этому признаку растительные масла делятся на три категории: высыхающие (иодное число более 150), полувысыхающие (90–150) и невысыхающие (ниже 90).

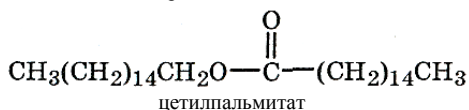
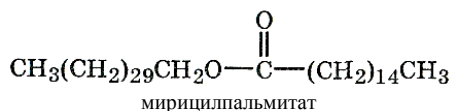
Основной характерной чертой высыхающих масел (льняное, тунговое) является высокое содержание в них ацильных остатков непредельных кислот с двумя или тремя двойными связями. Эти масла, содержащие CH_2 -группу между двумя двойными связями, очень легко образуют радикалы и, подвергаясь автоокислению, полимеризуются с образованием эластичных блестящих прочных пленок, нерастворимых в органических растворителях и устойчивых к внешним воздействиям. На этом основано использование таких масел для приготовления лаков, красок и олифы.

Полувысыхающими маслами являются подсолнечное и хлопковое, в которых содержание линолевой кислоты достигает 50 %, а невысыхающими – масла типа оливкового (линолевой кислоты не более 15–20 %).

Воски. Природные воски – это сложные смеси эфиров одноатомных первичных высших прямоцепочечных алифатических спиртов и высших прямоцепочечных насыщенных и ненасыщенных односнов-

ных карбоновых кислот. Причем и кислоты, и спирты обычно содержат четное число углеродных атомов (C₁₆–C₃₆). Кроме того, воски всегда еще содержат свободные кислоты и спирты, а часто и высшие углеводороды. Сложные эфиры восков омылению подвергаются труднее, чем жиры. Они также растворимы в обычных растворителях для жиров. В воде воски нерастворимы. Температуры плавления большинства восков лежат в интервале 40–90 °С, и их можно формовать при нагревании.

Воски подразделяются на растительные и животные. У растений 80 % от всех липидов составляют воски. Растительные воски обычно содержат, помимо эфиров с большой молекулярной массой, еще и значительное количество насыщенных углеводородов. Примером животных восков служит пчелиный воск, содержащий, кроме высших эфиров, 15 % высших карбоновых кислот C₁₆–C₃₆ и 12–17 % высших углеводородов (C₂₁–C₃₅). Широкое применение находит содержащийся в черепной полости кашалота спермацет, главными компонентами которого являются *мирицилпальмитат* и *цетилпальмитат*.



Овечью шерсть покрывает ланолин, представляющий сложную смесь различных восков, кислот и спиртов.

6.4. Значение жиров. Олифа, сиккативы, мыла. Дeterгенты

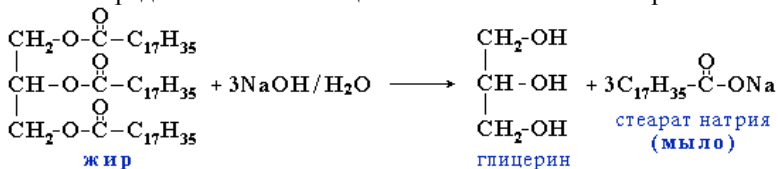
Покрывая тонким слоем листья, стебли, плоды, воски защищают растения от вредителей и болезней, а также от лишней потери воды. Растительные воски применяются в фармакологии, косметике, а также в технике и в быту, например как консерванты для автомобильных кузовов, для натирки полов.

Ланолин, в отличие от других восков, образует устойчивые эмульсии с водой, взятой в количестве, превышающем массу воска в 1,8–2 раза. Животные воски используются в фармакологии и косметике

для приготовления различных кремов и мазей, а также для изготовления кремов для обуви.

Омыление жиров с помощью едкого натра или едкого кали проводится главным образом при получении мыла.

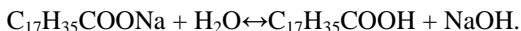
Мыла представляют собой щелочные соли высших жирных кислот:



В промышленности в качестве исходных веществ для их получения применяются животные жиры (сало низких сортов), хлопковое, пальмовое, кокосовое масла, гидрогенизированные жиры. При нагревании их с едким натром образуется густой раствор («мыльный клей»), содержащий глицерин и соли жирных кислот. Затем к еще горячей жидкости прибавляют поваренную соль – «высаливают» натриевое мыло.

Натриевые мыла после застывания представляют собой твердую массу и называются *ядровыми мылами*. Мягкие, или жидкие, мыла являются обычно калиевыми мылами. Их получают из менее ценных жиров (льняного, конопляного масла, ворвани) путем омыления едким кали, но при этом не производят технически слишком дорогого выделения калиевых солей жирных кислот, в результате чего калиевые мыла содержат еще воду и глицерин.

Все мыла, являясь щелочными солями слабых кислот, в воде частично гидролизуются с образованием свободной жирной кислоты и гидроокиси щелочного металла, поэтому их растворы имеют щелочную реакцию:



При добавлении натриевого мыла к жесткой воде ионы кальция и магния замещают ионы натрия, образуя нерастворимые и поэтому не обладающие моющим действием кальциевые и магниевые мыла. Поэтому моющая способность мыла в жесткой воде значительно снижается. В продаже под различными названиями имеются **моющие средства (детергенты), заменители мыл**, представляющие собой, например, смесь натриевых солей эфиров серной кислоты и высших спиртов (главным образом лаурилового и цетилового): $\text{R-OSO}_3\text{Na}$, где R – от C_{10} до C_{16} . Эти соединения (а также часто применяемые для этих целей алкансульфонаты $\text{R-SO}_3\text{Na}$, где R – от C_{10} до C_{16}) можно использовать и в жесткой воде, так как они не образуют нерастворимых соединений

с кальцием и магнием; они не обладают сильными щелочными свойствами и поэтому не повреждают тканей. Значительные количества детергентов употребляются при флотации руд и в других отраслях промышленности, все детергенты и мыла относятся к классу поверхностно-активных соединений.

Мыла и детергенты представляют собой эмульгирующие вещества, превращающие смесь масла и воды в устойчивую эмульсию. Моющая способность мыл и детергентов зависит от их эмульгирующих свойств, а также от способности понижать поверхностное натяжение. Благодаря эмульгированию находящиеся на коже или на одежде жиры и масла, впитывающие в себя грязь, можно удалить водой. Дестабилизация или стабилизация масляно-водных эмульсий мылами и детергентами называется *детергенцией*.

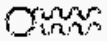
Углеводородная часть молекулы мыла, или «хвост», имеет тенденцию растворяться в капле масла, в то время как карбоксильная группа; или «голова», притягивается к водной фазе. Вследствие этого поверхность каждой капли масла приобретает отрицательный заряд и стремится оттолкнуться от других таких же капель масла, что приводит к образованию устойчивой эмульсии.

Молекула любого детергента должна иметь гидрофильную группу, подобную карбоксильной группе, и длинную углеводородную цепь. В зависимости от природы и заряда гидрофильной группы различают анионные и катионные детергенты. Свойства мыла или детергента заметно изменяются и в зависимости от природы противоположно заряженного иона, свободно перемещающегося в водной среде.

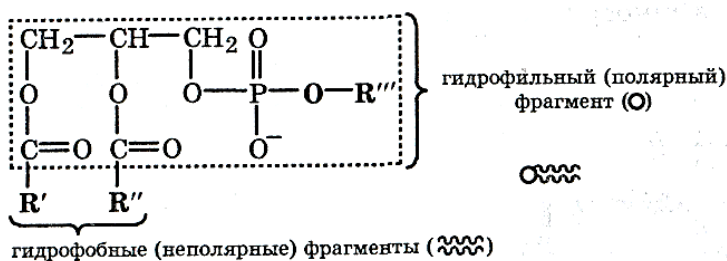
Производство детергентов непрерывно растет, а доля мыл в производстве моющих и чистящих средств постоянно сокращается. Это позволит высвободить значительное количество низкокачественных жиров для питания сельскохозяйственных животных.

6.5. Сложные липиды. Фосфатиды: лецитины и кефалины. Состав и строение. Биологическое значение

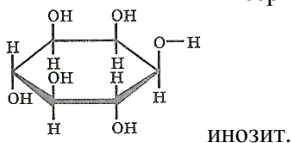
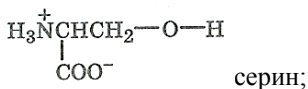
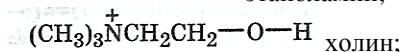
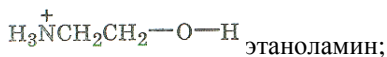
Омыляемые сложные липиды подразделяют на *фосфолипиды*, *сфинголипиды* и *гликолипиды*. Молекулы этих соединений, в отличие от молекул жиров, имеют достаточно мощный гидрофильный (полярный) фрагмент, содержащий глицерин, производные фосфорной кислоты или углеводов, и два липофильных (неполярных) фрагмента – углеводородные радикалы. Это эффективные поверхностно-активные ве-

щества, имеющие одновременно сродство и к жирам, и к воде. Эти соединения являются структурными компонентами биологических мембран, их изображают .

Фосфолипиды. В природных фосфолипидах, являющихся производными фосфатидовых кислот, в положении 1 глицеринового остатка обычно находится ацильный остаток $R'C(O)-$ насыщенной жирной кислоты, в положении 2 – остаток $R''C(O)-$ ненасыщенной жирной кислоты, а в положении 3 – остаток фосфорной кислоты, этерифицированный содержащими спиртовую группу природными биосубстратами $R'''-O-H$:



где $R'''-O-H$:

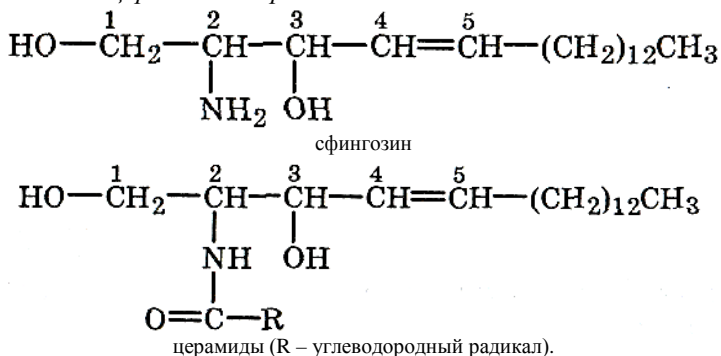


Природными фосфолипидами являются *фосфатидилэтаноламин* (кефалин), *фосфатидилхолин* (лецитин), *фосфатидилсерин* и *фосфатидинозит*. В условиях живого организма ионогенные группировки этих соединений ионизированы.

Фосфолипиды составляют основу липидного бислоя биологических мембран. В результате межмолекулярных взаимодействий, удержива-

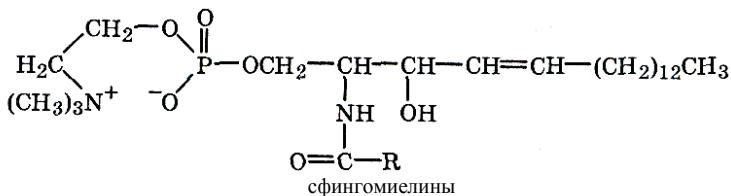
ющих друг возле друга углеводородные радикалы, образуется внутренний липофильный (гидрофобный) слой мембраны. Гидрофильные фрагменты, расположенные на внешней поверхности мембраны, образуют гидрофильный слой.

Сфинголипиды – структурные аналоги фосфолипидов, содержащие вместо глицерина *сфингозин* – ненасыщенный длинноцепочечный двухатомный аминспирт. Наиболее распространенными сфинголипидами являются *церамиды* и *сфингомиелины*.



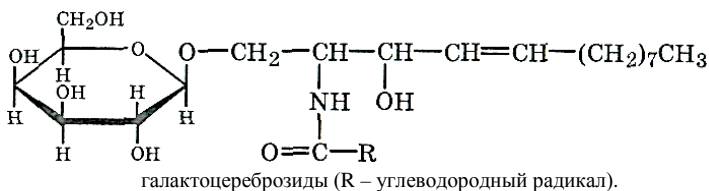
Церамиды – это N-ацильные производные сфингозина, в котором аминогруппа ацилирована высшими жирными кислотами.

Сфингомиелины – это производные церамидов, содержащие фосфорилхолиновую группировку, присоединенную по гидроксилу при С-1:



Сфинголипиды характеризуются большей устойчивостью к действию окислителей, чем фосфолипиды. Они нерастворимы в эфире, что используется при отделении их от фосфолипидов. Сфинголипиды также являются компонентами биомембран.

Гликолипиды включают углеводные остатки *глюкозы*, *галактозы* и *олигосахаридов*, присоединенные по гидроксилу при С-1 церамидов.

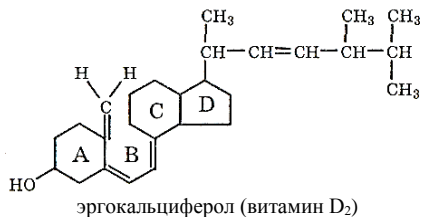


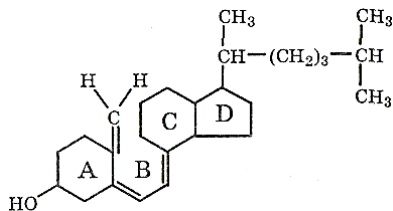
Гликолипиды впервые были выделены из серого вещества мозга. Они входят в состав миелиновой оболочки нервных волокон, регулируют рост клеток, являются маркерами трансформации нормальных клеток в раковые, взаимодействуют с белковыми токсинами и выполняют ряд других важнейших функций.

Молекулы всех рассмотренных омыляемых сложных липидов анизометричны не только из-за вытянутой палочкообразной формы, но и потому, что они дифильны. Поэтому данные соединения могут находиться в жидкокристаллическом состоянии благодаря термотропии и лиотропии, что расширяет многообразие их биологических и физиологических функций. Именно этим объясняются и жидкокристаллические свойства, характерные для клеточных биомембран.

Жирорастворимые витамины. Витаминами называют низкомолекулярные органические вещества, наличие которых в незначительных количествах необходимо для нормальной жизнедеятельности организма. Роль витаминов заключается в том, что они являются составной частью многих ферментов, а иногда – гормонов. Витамины делят на две большие группы – водорастворимые и жирорастворимые. Рассмотрение жирорастворимых витаминов начнем с витаминов группы D, которые образуются из стероидов.

Витамины группы D образуются в коже млекопитающих из эргостерона и холестерина, в которых под действием солнечного света разрывается связь между атомами С-9 и С-10 кольца В. Наиболее распространены *эргокальциферол* (витамин D₂) и *холекальциферол* (витамин D₃):



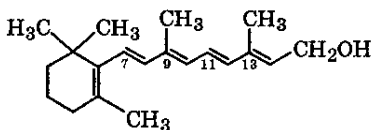


холекальциферол (витамин D₃).

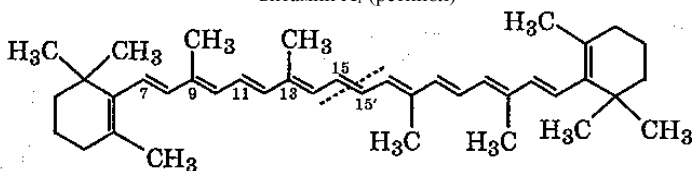
Витамины D малостабильны и быстро разрушаются под действием света, окислителей и минеральных кислот.

Основное количество витаминов D, необходимое человеку, образуется в коже под действием света. При недостаточном образовании витаминов D, особенно в осенне-зимний период, их запасы должны пополняться за счет питания. Источником витаминов D являются рыбий жир, сливочное масло, молоко, желток яйца и печень животных. Витамины D регулируют обмен фосфора и кальция в организме, содействуют всасыванию соответствующих ионов кишечником и формированию костной ткани. При D-авитаминозе развивается рахит, остеопороз и другие болезни костной ткани.

Витамины группы A являются факторами роста. Их недостаток в организме вызывает ослабление зрения, торможение роста, общее истощение и понижение сопротивляемости организма инфекции. Наиболее распространенным считается витамин A₁, который также называется *ретинолом*. Источником витамина A₁ для человека являются рыбий жир, печень рыб, птиц и животных, желток яйца, сливочное масло, плоды с оранжевой и красной мякотью (морковь, томаты, перец), а также зелень.



витамин A₁ (ретинол)

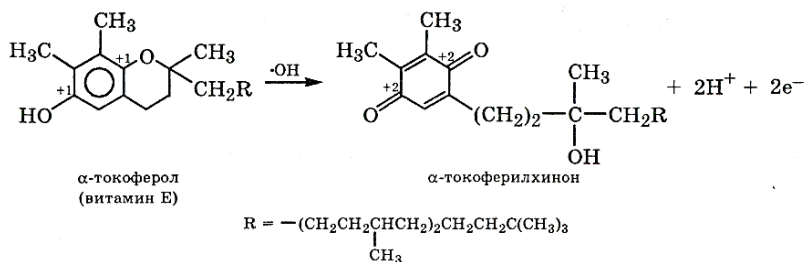


β-каротин

В овощах, фруктах, зелени витамин А₁ содержится в виде провитамина β-каротина. Молекула β-каротина в кишечной стенке человека и животных, окисляясь кислородом по двойной межуглеродной связи 15–15', распадается с образованием двух молекул витамина А₁. Каротин и витамин А₁ являются изопреноидами.

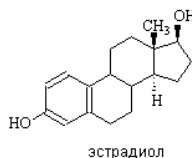
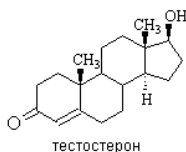
Витамины группы А хорошо растворимы в липофильной части тканей. Они проявляют восстановительные свойства за счет атомов углерода сопряженных двойных связей, выступая антиоксидантами, ограничивающими свободнорадикальное окисление в тканях, и тем самым предотвращают дегенеративные процессы в них.

Витамины группы Е, так называемые α,β,γ-токоферолы, – полиалкильные производные гидрохинона. Благодаря наличию в их молекулах алкильных группировок, витамины Е растворяются в жирах, а за счет гидрохинонового фрагмента выступают восстановителями. Токоферолы – одни из самых сильных природных антиоксидантов. Реагируя с активными формами кислорода и окисляясь в соответствующие хиноны, они обрывают цепи окисления.



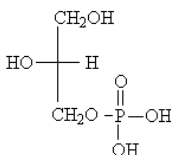
Недостаток витаминов Е в организме приводит к нарушению развития плода в организме матери, а также к развитию мышечной дистрофии, дегенерации спинного мозга, к параличу конечностей, т. е. к общему заболеванию организма. В то же время витамины Е, функционируя как структурные компоненты биомембран, стабилизируют и защищают их от окисления.

Источником витаминов Е для человека являются растительное масло, салат, капуста, зерновые продукты. Таким образом, жирорастворимые витамины А и Е, выступая восстановителями, защищают липофильные фрагменты тканей от активных форм кислорода и свободных радикалов.

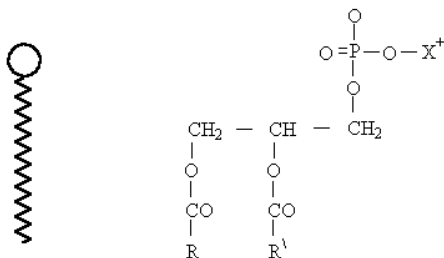


Фосфолипиды – общее название липидов, содержащих остаток фосфорной кислоты. Фосфолипиды – основные липидные компоненты клеточных мембран.

Фосфоглицериды



Основные структурные компоненты, составляющие молекулы фосфоглицеридов, – это глицерин, жирные кислоты, фосфорная кислота, аминокислоты (этаноламин или холин) или аминокислота серин. Их рассматривают как производные L-глицеро-3-фосфата, в котором спиртовые группы этерифицированы жирными кислотами, а остаток фосфорной кислоты образует сложноэфирную связь с аминокислотой. Общая формула фосфоглицеридов:



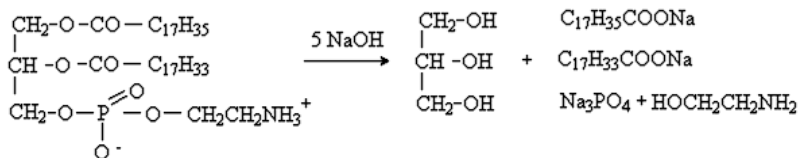
где RCO - остаток насыщенной кислоты;
R[\]CO - остаток ненасыщенной кислоты;

X = -CH₂ - CH₂ - NH₃⁺ - фосфатидилэтаноламины;

- CH₂ - CH₂ - N(CH₃)₃ - фосфатидилхолины;

- CH₂ - CH - COO⁻
|
NH₃⁺ - фосфатидилсерин

При нагревании в кислой и щелочной средах фосфоглицериды гидролизуются, распадаясь на основные структурные компоненты.



Основные структурные компоненты молекул фосфосфинголипидов – сфингозин, жирные кислоты, фосфорная кислота, аминспирты этаноламин или холин.

Молекулы фосфолипидов дифильны. Они содержат полярную гидрофильную «голову» и неполярный гидрофобный «хвост». В водной среде они способны образовывать сферические мицеллы – липосомы, которые можно рассматривать как модель клеточных мембран.

Фосфолипиды – основные структурные компоненты клеточных мембран. Согласно жидкостно-мозаичной модели клеточные мембраны рассматриваются как липидные бислои. В таком бислое углеводородные радикалы фосфолипидов за счет гидрофобных взаимодействий находятся внутри, а полярные группы липидов располагаются на внешней поверхности бислоя. В жидкий липидный бислой встроены молекулы белков.

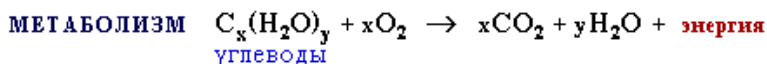
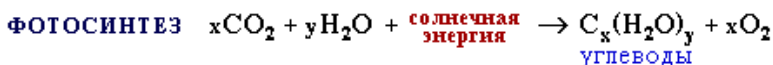
7. УГЛЕВОДЫ

7.1. Классификация. Распространение в природе и биологическая роль

Углеводы составляют до 80 % сухого вещества растений и около 2 % сухого вещества животных. Следовательно, они принадлежат к наиболее распространенным природным органическим соединениям. Углеводы являются одной из главных составных частей пищевого рациона людей (до 650 г углеводов в день) и многих животных. Они образуются в растениях за счет фотосинтеза в зеленом листе.

Углеводы (сахара) – органические вещества, состав которых выражается формулой $C_x(H_2O)_y$, где x и $y > 3$. Углеводы содержатся в клетках растительных и животных организмов и по массе составляют основную часть органического вещества на Земле. Эти соединения образуются растениями в процессе фотосинтеза из углекислого газа и воды.

Животные организмы не способны синтезировать углеводы и получают их с растительной пищей. Фотосинтез можно рассматривать как процесс восстановления CO_2 с использованием солнечной энергии. Эта энергия освобождается в животных организмах в результате метаболизма углеводов, который заключается с химической точки зрения в их окислении.



Важнейшими органическими производными являются альдегидо- и кетопроизводные многоатомных спиртов, так называемые углеводы общей формулы $C_n(H_2O)_m$. Они являются теми кирпичиками, из которых построен весь растительный мир, и незаменимыми элементами многих биосистем животных и человека, в частности, нуклеиновых кислот. Они же являются основным источником физической и духовной энергии живого организма. Название углеводы происходит от того, что все альдегидо- и кетоспирты, начиная от простейших, таких как гликолевый альдегид $HO-CH_2-OH$ и диоксиацетон $HO-CH_2-CO-CH_2OH$, и до самых сложных полисахаридов имеют состав $C_n(H_2O)_m$ или $C_n(H_2O)_{m-1}$, который показывает, что в структуре их молекул нет никаких других сочетаний атомов, кроме углерода и воды. Из-за сладкого

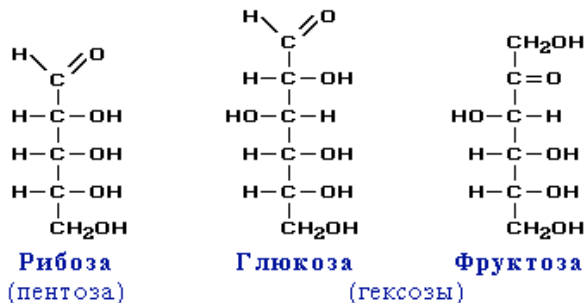
вкуса многих углеводов и отсутствия среди них таких веществ, как обычный сахар $C_{12}H_{22}O_{11}$ они получили название сахаров. Целесообразно начать рассмотрение свойств альдегидо- и кетоспиртов с углеводов. Углеводы можно разделить на простые с общей формулой $C_n(H_2O)_m$ и сложные с составом $\{C_n(H_2O)_{m-1}\}_x$, где x изменяется от двух до десятков тысяч. Соединения состава $C_n(H_2O)_m$ носят название моносахаридов и по числу атомов углерода n в молекуле подразделяются на тетразы $C_4H_8O_4$ (например, эритрозы), пентозы $C_5H_{10}O_5$ (например, рибозы), гексозы $C_6H_{12}O_6$ (например, глюкозы и фруктозы). Соединения состава $\{C_n(H_2O)_{m-1}\}_x$ с $x = 2$ носят название дисахаридов, $x = 3$ – трисахаридов, $x = 4-10$ – олигосахаров. Если x велико, то соединения являются полисахаридами. К их числу относятся энергетические углеводы (крахмал, гликоген) и структурные углеводы (целлюлоза), создающие устойчивую структуру растений.

Большинство углеводов, используемых в пищу, под действием ферментов пищеварительного тракта гидролизуются до глюкозы и фруктозы, которые поступают в клетки. По способности к гидролизу углеводы делятся на простые – моносахариды и сложные – олигосахариды и полисахариды. Моносахариды не гидролизуются с образованием более простых углеводов. Сложные углеводы гидролизуются до моносахаридов. В молекулах олигосахаридов содержится от 2 до 10 моносахаридных остатков, в полисахаридах – от 10 до 3000–5000.

7.2. Моносахариды. Проекционные формулы Фишера. D и L-ряды. Таутомерия. Пирозная и фуранозная формы

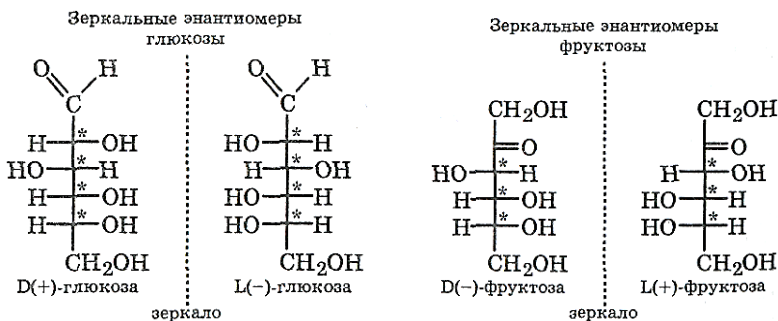
Моносахариды – это простейшие сахаристые вещества, сладкие на вкус, растворимые в воде, оптически активные, которые подвергаются брожению и не подвергаются гидролизу. В зависимости от числа атомов кислорода, в большинстве случаев, равного числу углеродных атомов, моносахариды делятся на тетразы, пентозы, гексозы, гептозы, октозы и т. д. По химическому строению моносахариды относятся к многоатомным оксиальдегидам или оксикетонам. Поэтому различают альдозы и кетозы.

В природе наиболее распространены моносахариды, в молекулах которых содержится пять углеродных атомов (пентозы) или шесть (гексозы). Моносахариды – гетерофункциональные соединения, в состав их молекул входит одна карбонильная группа (альдегидная или кетонная) и несколько гидроксильных. Например:



Таким образом, моносахариды – это полигидроксиальдегиды (рибоза, глюкоза) или полигидроксикетоны (фруктоза).

Простая формула $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ изображает только одну из нескольких изомерных форм молекулы глюкозы. В молекуле глюкозы имеется 4 асимметрических атома углерода C^* , следовательно, этой формуле отвечает $2^4 = 16$ стереоизомеров. Абсолютная пространственная конфигурация глюкозы, находящейся в простой альдегидной форме, была установлена Э. Фишером еще в прошлом веке. Он предложил для записи оптических изомеров очень удобные проекционные формулы. Ниже приведена проекционная формула D-глюкозы.



Моносахариды $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$, содержащие шестичленный цикл, называют пиранозами, пятичленный – фуранозами. В зависимости от расположения полуацетального гидроксильного различают α - и β -формы.

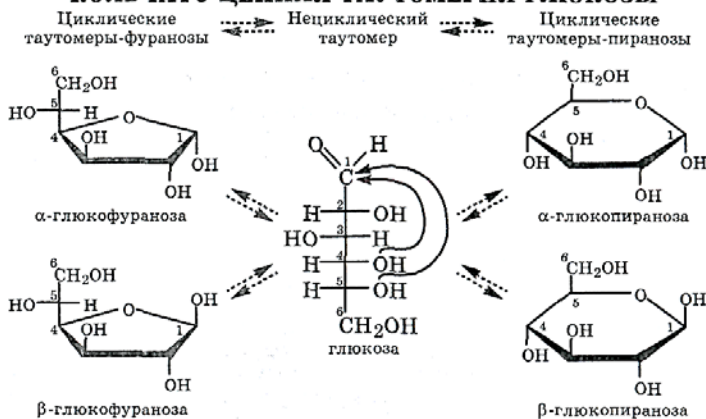
Изомерия моносахаридов определяется положением карбонильной группы, наличием асимметрических атомов углерода и существованием циклоцепной таутомерии. По современным воззрениям, моносахариды в кристаллическом состоянии представляют собой внутренние

циклические полуацетали многоатомных альдегида-или кетонспиртов. В растворах циклические формы находятся в динамическом равновесии со своими нециклическими (оксикарбонильнымн) формами. У моносахаридов, имеющих циклическое строение, появляется новая гидроксильная группа из карбонильного кислорода, которая называется полуацетальным, или гликозидным гидроксилом. От остальных гидроксильных групп она отличается большей реакционной способностью.

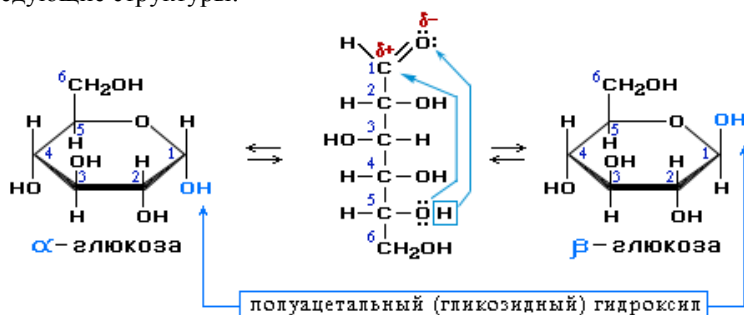
Однако не все свойства моносахаридов согласуются с таким строением. Так, моносахариды не участвуют в некоторых реакциях, типичных для карбонильной группы. Одна из гидроксигрупп отличается повышенной реакционной способностью и ее замещение на группу $-OR$ приводит к исчезновению свойств альдегида (или кетона). Это приводит к выводу, что моносахаридам, кроме приведенных формул, свойственна также иная структура, возникающая в результате внутримолекулярной реакции между карбонильной группой с одним из спиртовых гидроксидов.

Реакция присоединения спирта к альдегиду внутри одной молекулы сопровождается ее циклизацией, т. е. образованием циклического полуацетала. Известно, что наиболее устойчивыми являются пяти- и шестичленные циклы. Поэтому, как правило, происходит взаимодействие карбонильной группы с гидроксилом при 4-м или 5-м углеродном атоме (нумерация начинается с карбонильного углерода или ближайшего к нему конца цепи). Таким образом, в результате взаимодействия карбонильной группы с одной из гидроксильных моносахариды могут существовать в двух формах: линейной (оксо-форме) и циклической (полуацетальной).

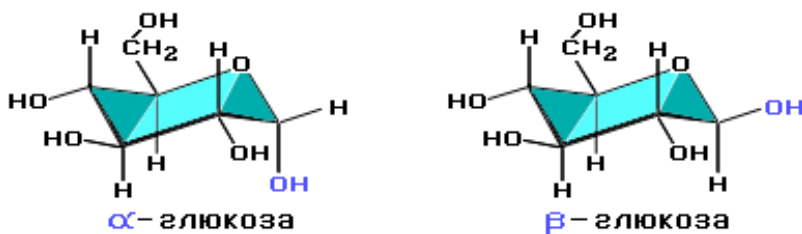
КОЛЬЧАТО-ЦЕПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ ГЛЮКОЗЫ



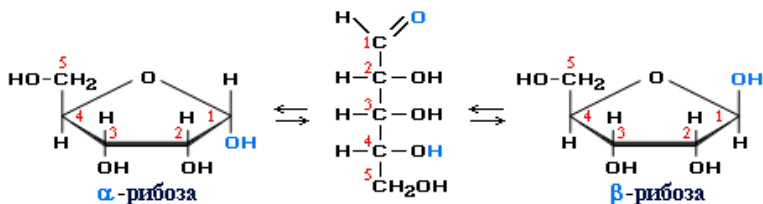
В растворах моносахаридов эти формы находятся в равновесии друг с другом. Например, в водном растворе глюкозы существуют следующие структуры:



Циклические α - и β -формы глюкозы представляют собой пространственные изомеры, отличающиеся положением полуацетального гидроксильного атома относительно плоскости кольца. В α -глюкозе этот гидроксил находится в цис-положении к гидроксильной группе при C₂, в β -глюкозе – в транс-положении. С учетом пространственного строения шестичленного цикла формулы этих изомеров имеют вид:



Аналогичные процессы происходят и в растворе рибозы:



В кристаллическом состоянии моносахариды имеют циклическое строение.

7.3. Химические свойства глюкозы

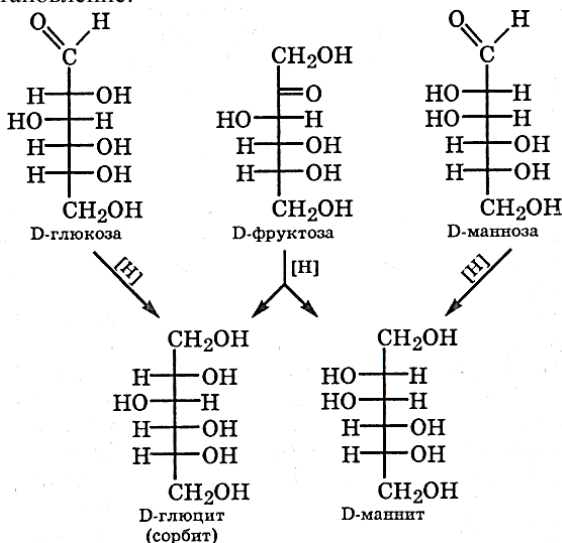
Наибольшее значение в жизненно важных структурах и процессах играют альдопентозы и особенно альдогексозы, например, глюкоза. Она входит в состав свекловичного (тростникового) сахара, крахмала, гликогена и целлюлозы. Основные химические реакции, доказывающие строение глюкозы, приведены на схеме.

Циклическая форма строения легко объясняет ряд особенностей моносахаридов, а именно: неспособность образовывать дисульфитные соединения с дисульфитом натрия и давать характерную окраску с фуксинсернистой кислотой, образование метилгликозидов и явление мутаротации.

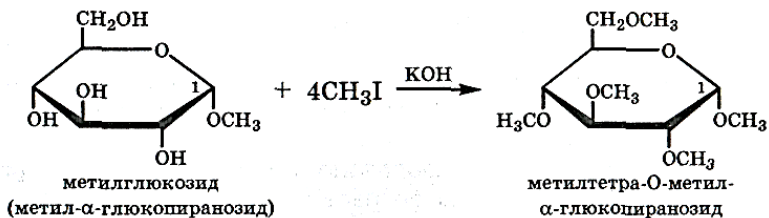
Химические свойства моносахаридов обуславливаются наличием карбонильной группы (окисление, восстановление, присоединение и замещение), спиртовых групп (образование сахаратов, простых и сложных эфиров, дегидратация) и гликозидного гидроксила в полуацетальной форме (образование сложных сахаров и гликозидов).

Реакция восстановления глюкозы с HI указывает на наличие 6С-атомов, реакции окисления $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ и присоединения HCN на присутствие альдегидной группы, реакции с диметилсульфатом $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ и укусным ангидридом на наличие 5ОН-групп. Из этих реакций следует, что глюкоза – пятиатомный альдегидоспирт с нормальным строением углеродной цепи.

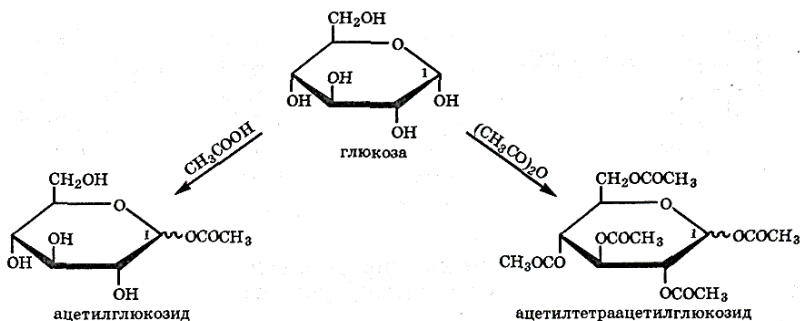
1. Восстановление:



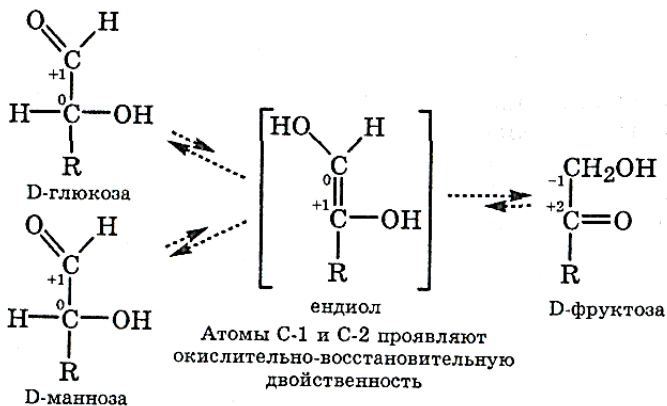
2. Алкилирование (метилование):

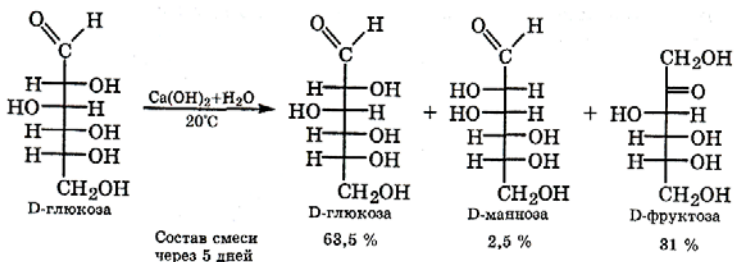


3. Ацилирование:



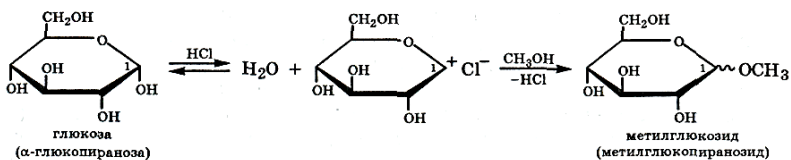
4. Эпимеризация в щелочной среде:



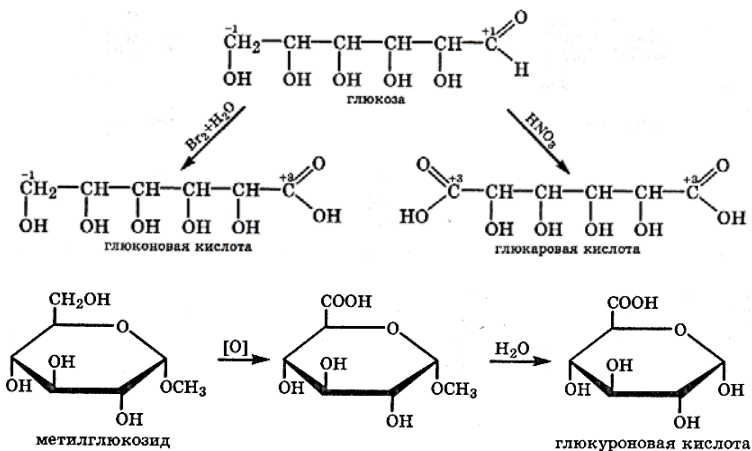


При действии щелочи альдозы могут превращаться в кетозы. Так, глюкоза с известковой водой через 5 суток дает смесь глюкозы (63 %), фруктозы (31 %) и маннозы (6 %):

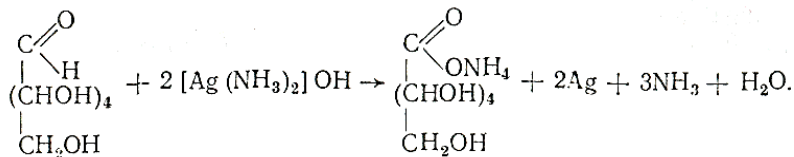
5. Образование гликозидов:



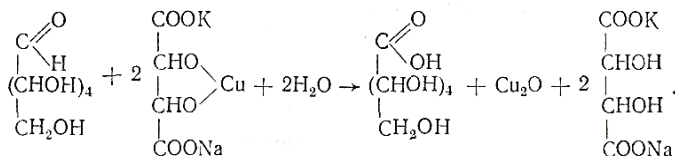
6. Окисление глюкозы:



Образование серебряного зеркала:

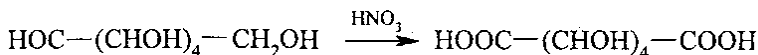


Реакция глюкозы с фелинговой жидкостью протекает весьма сложно, но сводится к окислению глюкозы и образованию оксида меди(I). Реактив Фелинга, так же как и аммиачный раствор оксида серебра, служит для обнаружения карбонильной группы в сахарах:



Качественную реакцию с фелинговой жидкостью можно применять и при количественных определениях содержания углеводов.

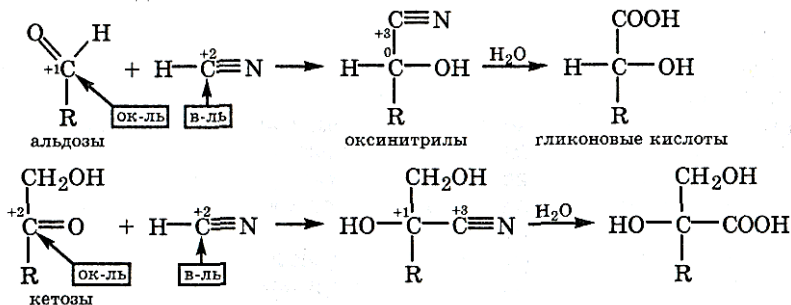
Окисление хлорной или бромной водой воздействует преимущественно на альдегидную группу, которая окисляется до COOH. Окисление HNO₃ (конц.) воздействует еще и на первичную спиртовую группу CH₂OH и образуется сахарная кислота:



D-Галактоза при окислении азотной кислотой образует слизевую кислоту, широко используемую в синтезе пятичленного ароматического гетероцикла – пиррола:

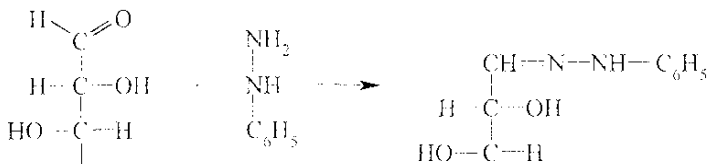


7. Взаимодействие с HCN:



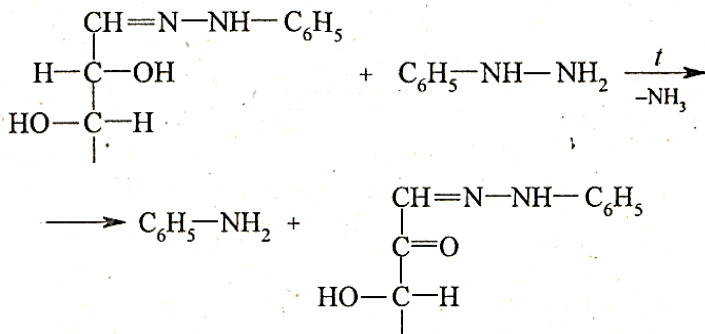
8. Взаимодействие с фенилгидразином.

Альдегидспирты (альдозы) при нагревании с фенилгидразином образуют фенилгидразоны. Реакция идет со сдвигом равновесия изомерных форм глюкозы в сторону открытой альдегидной формы, которая и реагирует:

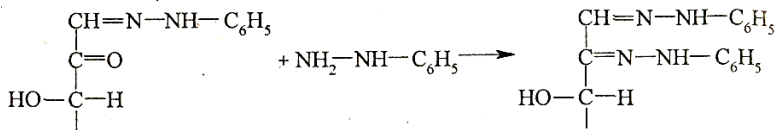


фенилгидразон D-глюкозы

При избытке фенилгидразина происходит дегидрирование соседней группировки:



Затем кетогруппа реагирует со вторым фенолгидразином и образуются желтые кристаллические вещества – озоны:

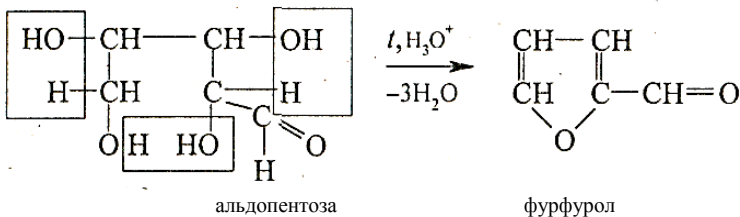


озон глюкозы

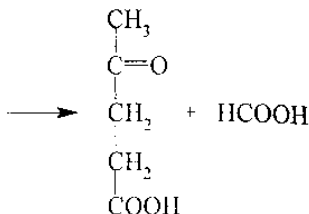
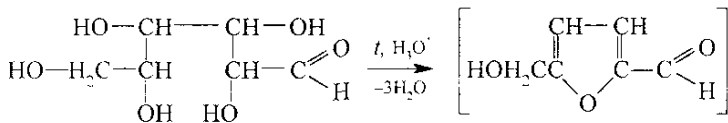
Озоны имеют четкие температуры плавления и это позволяет использовать их для идентификации сахаров.

9. Нагревание.

Пентозы при нагревании с минеральными кислотами отщепляют воду и образуют фурфурол:



Альдогексозы при этом образуют леволиновую и муравьиную кислоты:



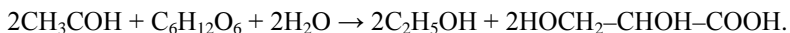
4-оксиметилфурфурол (леволиновая кислота)

Фурфурол с флороглюцином и соляной кислотой дает вишнево-красное окрашивание. Эта реакция является качественной на альдопентозы и на образуемые ими полисахариды – пентозаны $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_x$.

Пентозаны на 25 % составляют основу лиственных деревьев, входят в состав сена (15 %), растительных камедей (вишневый клей, гуммиарабик) и др.

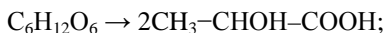
10. Реакции брожения.

Глюкоза как восстановитель переводит уксусный альдегид в этанол:



Если к бродильной жидкости добавить NaHSO_3 , то уксусный альдегид выпадает в виде гидросульфитного соединения, на который ферменты дрожжей не действуют и этанол не образуется. Сбраживанию подвергаются D-глюкоза, D-манноза, D-фруктоза и D-галактоза. На другие гексозы, в том числе L-изомеры перечисленных D-гексоз, а также на пентозы дрожжи не действуют. Другие виды ферментативно брожения имеют свои специфические схемы:

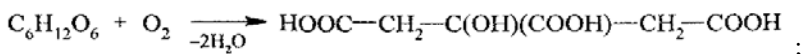
молочно-кислое брожение



масляно-кислое брожение



лимонно-кислое брожение



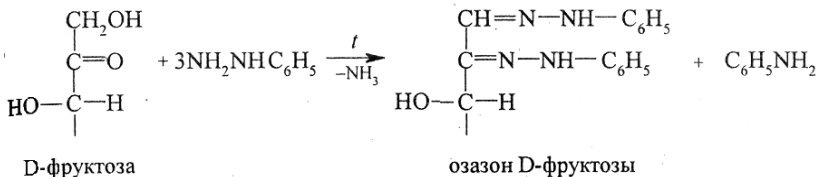
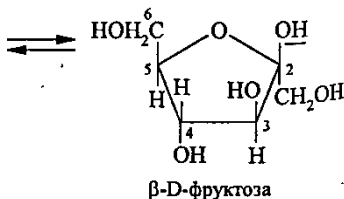
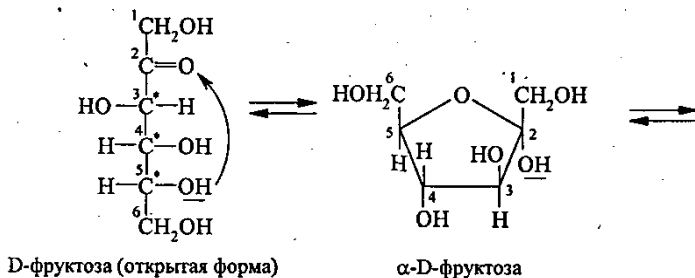
ацетонбутанольное брожение



Общим для всех этих видов брожения является то, что все они протекают как ферментативные процессы с участием биокатализаторов: оксигеназ (окислительных ферментов), гидрогеназ (восстановительных ферментов), декарбоксилаз (ферментов декарбоксилирования) и т. д. Специфичность протекания реакций разложения одних и тех же гексоз до тех или иных продуктов определяется природой ферментов, которые имеют различную пространственную структуру белка, разные реакционные центры (металлические или неметаллические, комплексные или простые и т. д.), пространственное экранирование реакционных центров и каналы в структуре белка для движения реагентов.

7.4. Фруктоза как представитель кетоз

Строение и свойства, отличие от глюкозы. Структурная изомерия (положения карбонильной группы).



7.5. Олигосахариды (дисахариды).

Восстанавливающие дисахариды: мальтоза, лактоза, целлобиоза.

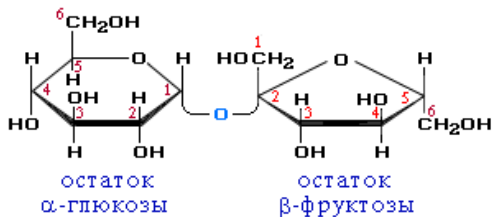
Их образование, строение.

Невосстанавливающие дисахариды (сахароза).

Образование и строение. Гидролиз

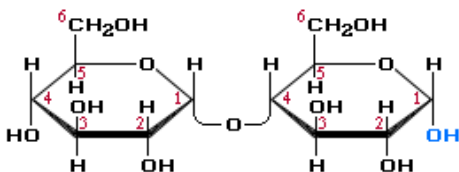
Дисахариды – это углеводы, молекулы которых состоят из двух остатков моносахаридов, соединенных друг с другом за счет взаимодействия гидроксильных групп (двух полуацетальных или одной полуацетальной и одной спиртовой). Примером наиболее распространенных в природе дисахаридов является сахароза (свекловичный или тростниковый сахар).

Молекула сахарозы состоит из остатков глюкозы и фруктозы, соединенных друг с другом за счет взаимодействия полуацетальных гидроксильных групп.

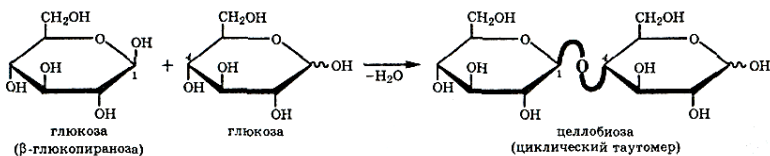
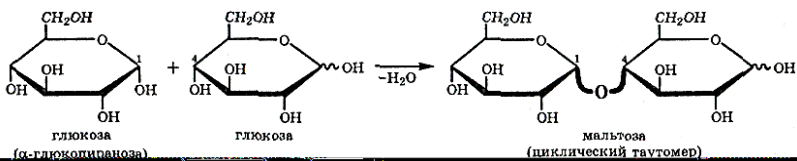


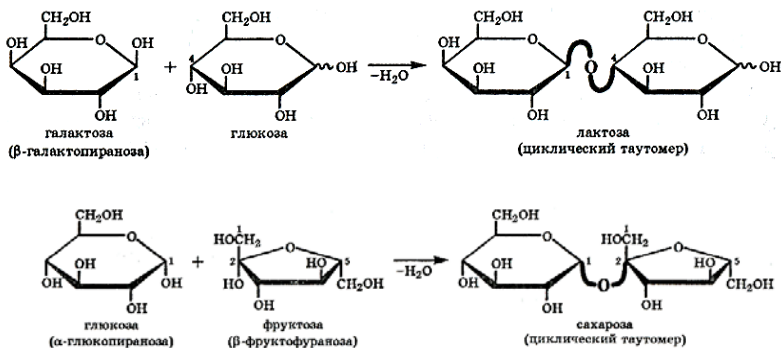
Сахароза, находясь в растворе, не вступает в реакцию «серебряного зеркала», так как не способна образовывать открытую форму. Подобные дисахариды называют невосстанавливающими, т. е. не способными окисляться.

Существуют дисахариды, в молекулах которых имеется свободный полуацетальный гидроксил, в водных растворах таких сахаров существуют равновесие между открытой и циклической формами молекул. Такие дисахариды легко окисляются, т. е. являются восстанавливающими, например, мальтоза.

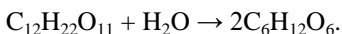


Синтез дисахаридов

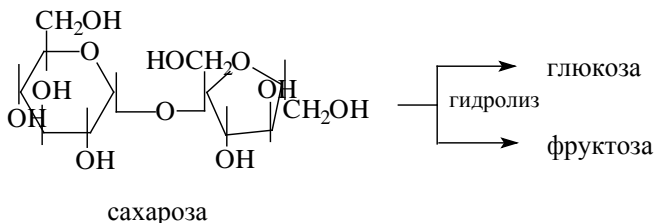




Для дисахаридов характерна реакция гидролиза, в результате которой образуются две молекулы моносахаридов:



Сахарозу называют также **тростниковым** ли **свекловичным сахаром**. Сахароза отличается от других дисахаридов тем, что содержит фруктофуранозное кольцо и гликозидная связь соединяет аномерные центры обоих сахаров в молекуле сахарозы.



Поскольку в образовании ацеталля участвуют оба аномерных атома углерода, сахароза не относится к восстанавливающим сахарам. Она не реагирует ни с реактивом Толленса, ни с раствором Бенедикта.

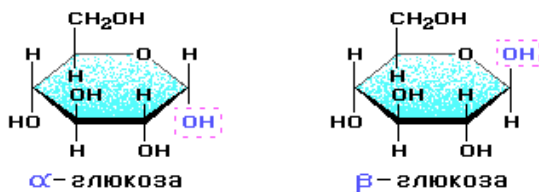
По типу дисахаридов построены молекулы других олигосахаридов и полисахаридов.

7.6. Полисахариды

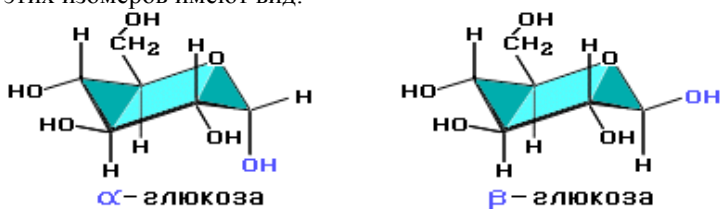
Полисахариды – это природные высокомолекулярные углеводы, макромолекулы которых состоят из остатков моносахаридов. Основные представители – крахмал и целлюлоза – построены из остатков

одного моносахарида – глюкозы. Крахмал и целлюлоза имеют одинаковую молекулярную формулу: $(C_6H_{10}O_5)_n$, но совершенно различные свойства. Это объясняется особенностями их пространственного строения.

Крахмал состоит из остатков α -глюкозы, а целлюлоза – из β -глюкозы, которые являются пространственными изомерами и отличаются лишь положением одной гидроксильной группы (выделена цветом):

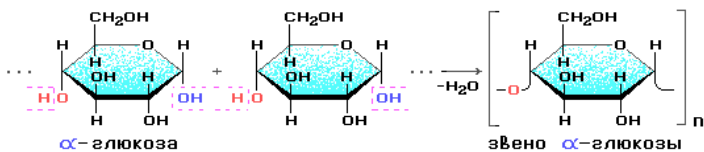


С учетом пространственного строения шестичленного цикла формулы этих изомеров имеют вид:



Крахмал

Крахмалом называется смесь двух полисахаридов, построенных из остатков циклической α -глюкозы.

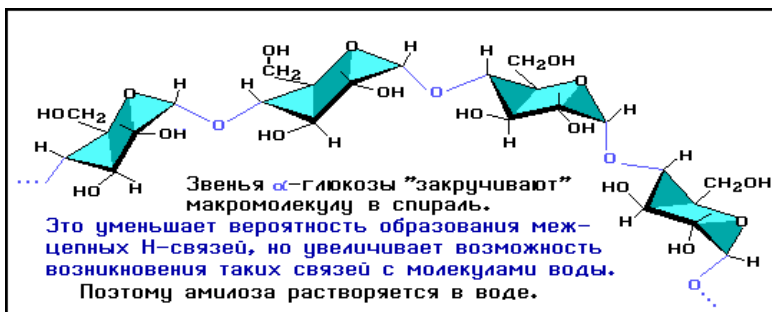


В его состав входят:

амилоза (внутренняя часть крахмального зерна) – 10–20 %;

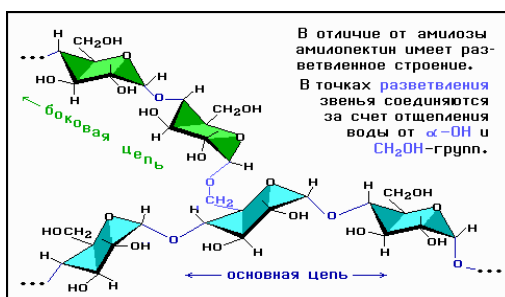
амилопектин (оболочка крахмального зерна) – 80–90 %.

Цепь амилозы включает 200–1000 остатков α -глюкозы (средняя молекулярная масса 160 000) и имеет неразветвленное строение.



Макромолекула амилозы представляет собой спираль, каждый виток которой состоит из шести звеньев α -глюкозы. При взаимодействии амилозы с иодом в водном растворе молекулы иода входят во внутренний канал спирали, образуя так называемое соединение включения. Это соединение имеет характерный синий цвет. Данная реакция используется в аналитических целях для обнаружения как крахмала, так и иода (иодкрахмальная проба).

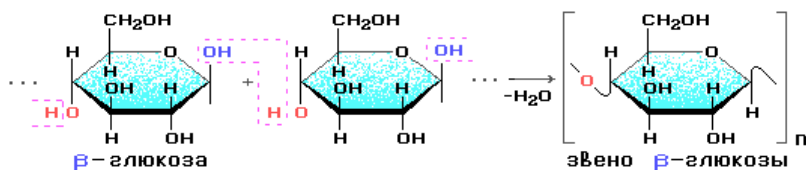
Амилопектин состоит из разветвленных макромолекул, молекулярная масса которых достигает 1–6 млн.



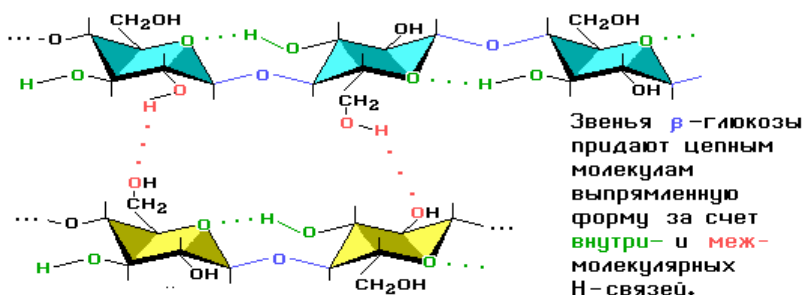
Подобно амилопектину построен гликоген (животный крахмал). Полисахарид *гликоген* снабжает организм животных глюкозой при повышенных физических нагрузках, а также в промежутках между приемами пищи. Он запасается преимущественно в печени и скелетной мускулатуре. Гликоген очень напоминает амилопектин, но в гликогене степень разветвления значительно выше. Гликоген можно рассматривать как структурный и функциональный аналог растительного крахмала у животных.

Целлюлоза (клетчатка) – наиболее распространенный растительный полисахарид. Этот биополимер обладает большой механической прочностью и выполняет роль опорного материала растений, образуя стенку растительных клеток. Используется в производстве волокон и бумаги.

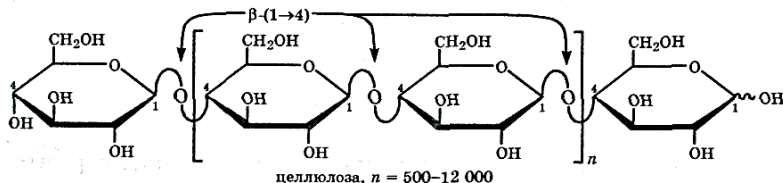
В большом количестве целлюлоза содержится в древесине и хлопке. Цепи целлюлозы построены из остатков β -глюкозы и имеют линейное строение.



Молекулярная масса целлюлозы – от 400 тыс. до 2 млн. Целлюлоза относится к наиболее жесткоцепным полимерам.



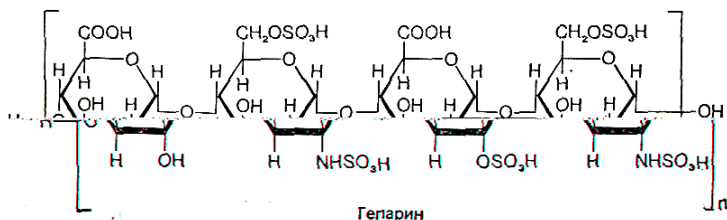
Поэтому целлюлоза имеет волокнистую структуру и нерастворима.



Мукополисахариды относятся к высокомолекулярным гетерополисахаридам, образующим комплексные соединения с белками. Они являются основными компонентами слизи (слюны, кишечного сока,

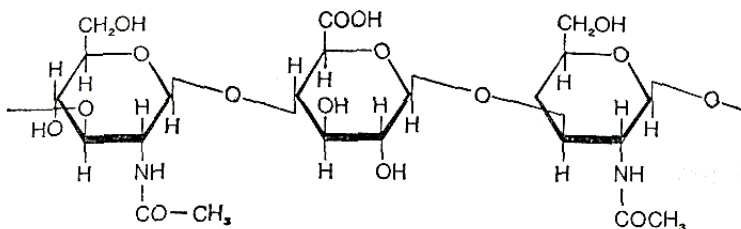
суставов). Основными представителями этой группы углеводов являются гепарин, гиалуроновая и хондроитинсерная кислоты.

Гепарин является представителем гетерополисахаридов. Это полимер с молекулярной массой 20 000, состоящий из остатков глюкуроновой кислоты, α -D-глюкозамина и сеоной кислоты:



Гепарин препятствует свертыванию крови и поэтому широко используется в качестве антикоагулянта при переливании крови, а также для профилактики и лечения тромбозов.

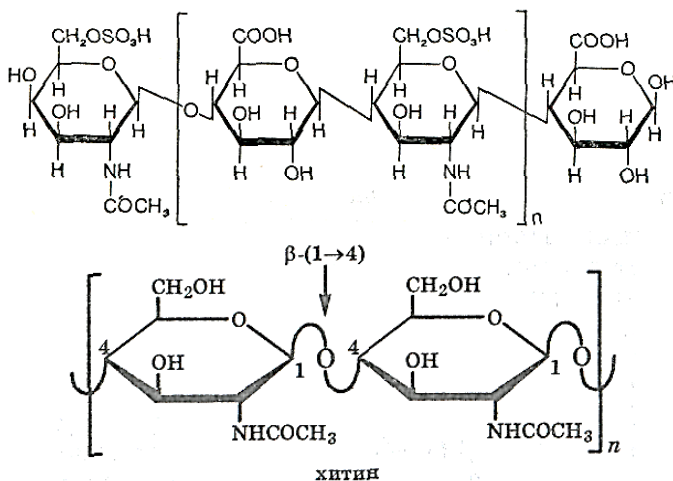
Гиалуроновая кислота – гетерополисахарид, молекула которого образована остатками N-ацетил- β -D-глюкозамина и β -D-глюкуроновой и уксусной кислот. Глюкозамин соединен с кислотой (3-(1,4)-связью. Структура гиалуроновой кислоты имеет вид



Молекулярная масса гиалуроновой кислоты – от 270 до 500 тыс. Благодаря ионизации карбоксильных групп гиалуроновая кислота взаимодействует с молекулами воды, различными ионами, образует высокомолекулярные комплексы с белками, растворы ее обладают большой вязкостью. Гиалуроновая кислота обнаружена в синовиальной жидкости, сухожилиях, в стекловидном теле глаза, пупочном канатике, злокачественных опухолях. В организме человека и животных гиалуроновая кислота играет большую роль в процессах проницаемости клеточных мембран, оплодотворения и в формировании защитных свойств организма от инфекции.

Хондроитинсерная кислота – высокомолекулярный гетерополисахарид (молекулярная масса 40 000–50 000). При его гидролизе образуется N-ацетилгалактозамин, глюкуроновая, уксусная и серная кислоты. В процессе синтеза хондроитинсерной кислоты N-ацетилгалактозамин может соединяться с глюкуроновой кислотой β -1,3 или β -1,4-гликозидными связями.

В зависимости от структуры и составных компонентов хондроитин-сульфаты могут находиться в трех формах – А, В и С. Структурное отличие хондроитинсульфатов А и С определяется положением сульфатных остатков. В хондроитинсульфате А-сульфатная группа соединена сложноэфирной связью с С-4 N-ацетилгалактозамина, а в хондроитинсульфате С она соединена с С-6. В молекуле хондроитин-сульфата β -глюкуроновая кислота замещена ее изомером – идуроновой кислотой.



8. АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ

8.1. Аминокислоты и их свойства

Аминокислоты – органические соединения, содержащие два типа функциональных групп с противоположными свойствами: аминогруппу ($-\text{NH}_2$) и карбоксильную группу ($-\text{COOH}$). Они играют исключительно важную роль в жизни животных и растительных организмов. Замечательным свойством живого является способность соединять аминокислоты друг с другом в различных комбинациях и последовательностях с образованием различных полиамидов: пептидов и белков, проявляющих совершенно разные свойства. Условно считают, что пептиды содержат до 100, а белки – свыше 100 аминокислотных остатков.

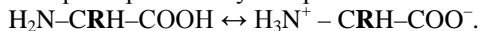
Молекулярная масса пептидов до 10 тыс., а у белков – от 10 тыс. до нескольких миллионов.

Аминокислоты рассматриваются как производные карбоновых кислот, в которых положение аминогруппы относительно карбоксильной принято указывать буквами α , β , γ и т. д., что равносильно цифрам 2, 3, 4 и т. д. соответственно.

Хотя в природных объектах и обнаружено около 300 разных аминокислот, но в состав большинства пептидов и белков входят 20 наиболее часто встречающихся и поэтому важных аминокислот, причем все они α -аминокислоты. В α -аминокислотах карбоксильная и аминогруппы связаны с одним и тем же углеродным атомом (C_α), у которого кроме того, имеется заместитель R.

Физические свойства. Аминокислоты – твердые кристаллические вещества с высокой температурой плавления, при нагревании разлагаются. Хорошо растворимы в воде, водные растворы электропроводны. Эти свойства объясняются тем, что молекулы аминокислот существуют в виде внутренних солей, которые образуются за счет переноса протона от карбоксила к аминогруппе.

Молекулы α -аминокислот содержат две различные кислотно-основные группы, т. е. являются амфолитами. Вследствие этого в их молекулах происходит перенос протона с карбоксильной группы на аминогруппу, т. е. прототропная таутомерия.

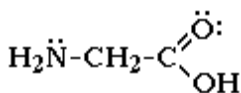
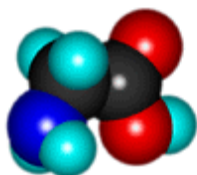


Биполярно-ионная структура молекул α -аминокислот проявляется в их физических свойствах: аминокислоты – бесцветные кристаллические вещества с высокими температурами плавления, нелетучи, боль-

большинство их растворимы в воде и практически совсем нерастворимы в неполярных органических растворителях.

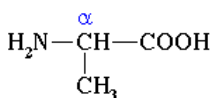
Кристаллическая решетка аминокислот – ионная, так как она стабилизирована электростатическими силами притяжения между противоположно заряженными ионизованными группами соседних молекул.

Простейший представитель – аминокислота $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ – глицин.

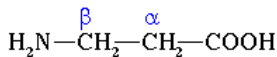


Аминокислоты классифицируют по двум структурным признакам.

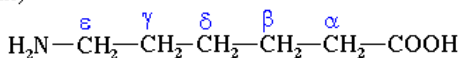
В зависимости от взаимного расположения amino- и карбоксильной групп аминокислоты подразделяют на α -, β -, γ -, δ -, ϵ - и т. д.



2-аминопропановая кислота
(α -аминопропионовая,
аланин)

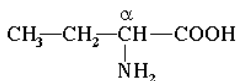


3-аминопропановая кислота
(β -аминопропионовая)

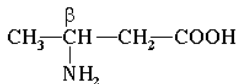


6-аминогексановая кислота
(ϵ -аминокапроновая)

Часто используется также другой способ построения названий аминокислот, согласно которому к тривиальному названию карбоновой кислоты добавляется приставка amino- с указанием положения amino- группы буквой греческого алфавита. Пример:



α -аминомасляная
кислота

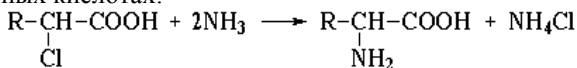


β -аминомасляная
кислота

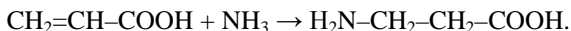
Для α -аминокислот $R-CH(NH_2)COOH$, которые играют исключительно важную роль в процессах жизнедеятельности животных и растений, применяются тривиальные названия. Если в молекуле аминокислоты содержится две аминогруппы, то в ее названии используется приставка диамино-, три группы NH_2 – триамино- и т. д.

Получение аминокислот:

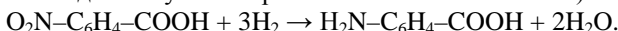
1. Замещение галогена на аминогруппу в соответствующих галогензамещенных кислотах:



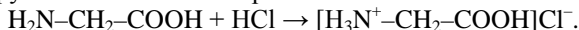
2. Присоединение аммиака к α -, β -непредельным кислотам с образованием β -аминокислот:



3. Восстановление нитрозамещенных карбоновых кислот (применяется обычно для получения ароматических аминокислот):

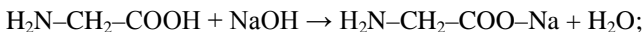


Химические свойства. Аминокислоты проявляют свойства оснований за счет аминогруппы и свойства кислот за счет карбоксильной группы, т. е. являются амфотерными соединениями. Подобно аминам, они реагируют с кислотами с образованием солей аммония:

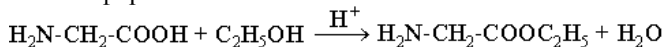


Как карбоновые кислоты они образуют:

а) соли

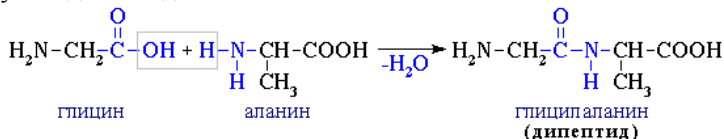


б) сложные эфиры



Кроме того, возможно взаимодействие амино- и карбоксильной групп как внутри одной молекулы (внутримолекулярная реакция), так и принадлежащих разным молекулам (межмолекулярная реакция).

Межмолекулярное взаимодействие α -аминокислот приводит к образованию пептидов. При взаимодействии двух α -аминокислот образуется дипептид.



Во всех (кроме глицина) природных α -аминокислотах α – углеродный атом асимметрический, причем у большинства этих соединений

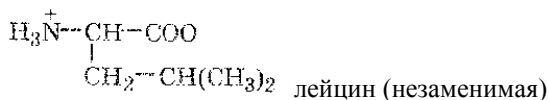
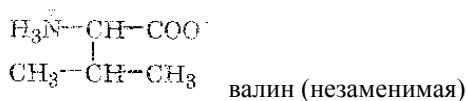
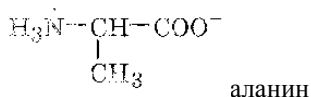
(кроме изолейцина и треонина) имеется только один хиральный центр. Поэтому они существуют в виде двух оптических изомеров (L- и D-энантиомеров). Почти все природные α -аминокислоты имеют L-форму, а D-аминокислоты, как правило, не усваиваются живыми организмами. Интересно, что большинство аминокислот L-ряда имеют сладкий вкус, α -аминокислоты D-ряда – горькие или безвкусные.

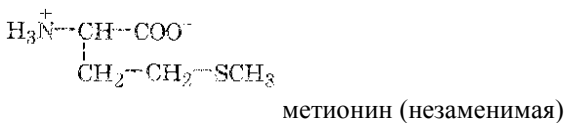
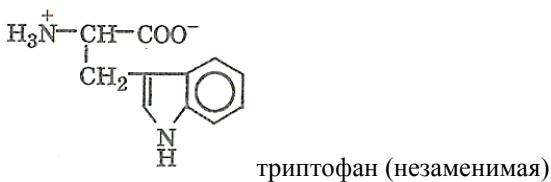
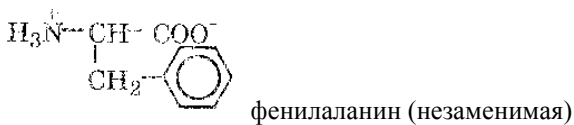
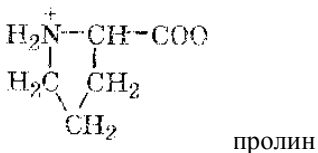
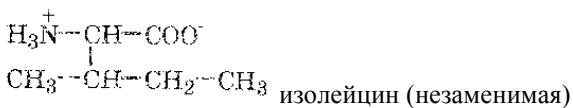
Основным источником α -аминокислот для живых систем служат пищевые белки. Многие α -аминокислоты синтезируются в организме животных, но некоторые не синтезируются и должны поступать с пищей.

Это *незаменимые аминокислоты*: валин, гистидин, изолейцин, лейцин, лизин, метионин, треонин, триптофан, фенилаланин. Остальные аминокислоты могут синтезироваться в организме животных, их называют *заменимыми*: аланин, аргинин, аспарагин, аспарагиновая кислота, глицин, глутамин, глутаминовая кислота, пролин, серин, цистеин, тирозин.

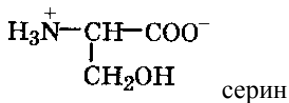
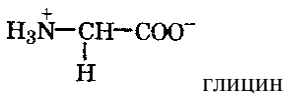
Интересный факт подметил Ю. А. Жданов (1968 г.): у большинства незаменимых кислот сумма степеней окисления углеродных атомов положительная, а у большинства заменимых – отрицательная. Это, по-видимому, указывает на то, что заменимые аминокислоты по сравнению с незаменимыми эволюционно более молоды, т. е. что они возникли уже в окислительной атмосфере и поэтому содержат больше атомов электроотрицательных элементов (O, N, S).

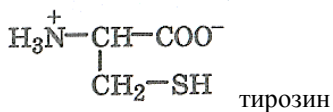
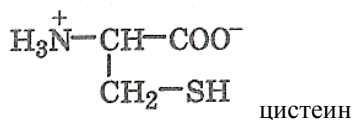
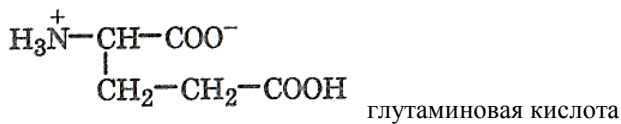
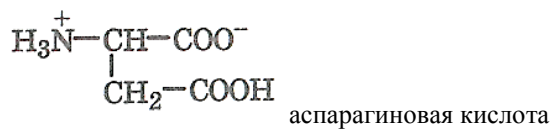
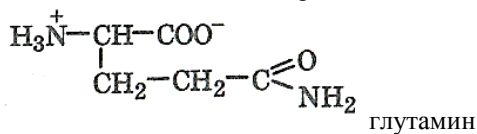
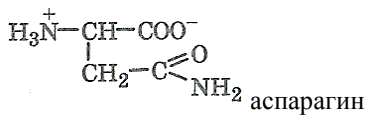
α -аминокислоты с неполярным (гидрофобным) заместителем:



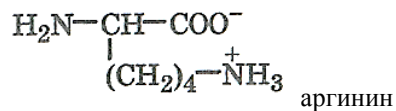
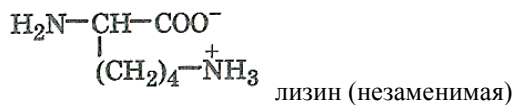


α -аминокислоты с полярным (гидрофильным) заместителем:





α -аминокислоты – основные:

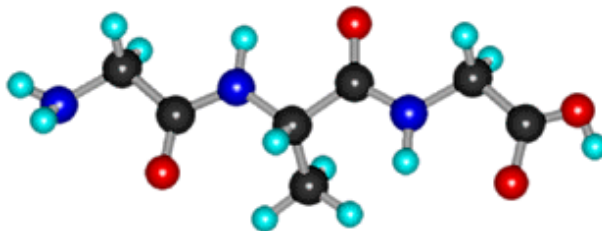


Изменение суммарного заряда аминокислот в зависимости от pH среды

Сильно кислая среда	Нейтральная среда	Сильно щелочная среда
1. Аминокислоты с недиссоциирующими радикалами		
$\text{NH}_3^+ - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{COOH}$	$\xleftarrow{+\text{H}^+}$ $\text{NH}_3^+ - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{COO}^- \xrightarrow{+\text{OH}^-}$ $\text{NH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{COO}^-$	
Суммарный заряд = +1	Суммарный заряд = 0	Суммарный заряд = -1
2. Аминокислоты с анионными группами в радикале		
$\text{NH}_3^+ - \underset{\text{CH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$ COOH	$\xleftarrow{+\text{H}^+}$ $\text{NH}_3^+ - \underset{\text{CH}_2}{\text{CH}} - \text{COO}^- \xrightarrow{+\text{OH}^-}$ $\text{NH}_2 - \underset{\text{CH}_2}{\text{CH}} - \text{COO}^-$ COO^-	
Суммарный заряд = +1	Суммарный заряд = -1	Суммарный заряд = -2
3. Аминокислоты с катионными группами в радикале		
$\text{NH}_3^+ - \underset{\text{(CH}_2)_4}{\text{CH}} - \text{COOH}$ NH_3^+	$\xleftarrow{+\text{H}^+}$ $\text{NH}_3^+ - \underset{\text{(CH}_2)_4}{\text{CH}} - \text{COO}^- \xrightarrow{+\text{OH}^-}$ $\text{NH}_2 - \underset{\text{(CH}_2)_4}{\text{CH}} - \text{COO}^-$ NH_2	
Суммарный заряд = +2	Суммарный заряд = +1	Суммарный заряд = -1

При взаимодействии двух молекул α-аминокислот происходит реакция между аминогруппой одной молекулы и карбоксильной группы – другой. Это приводит к образованию дипептида.

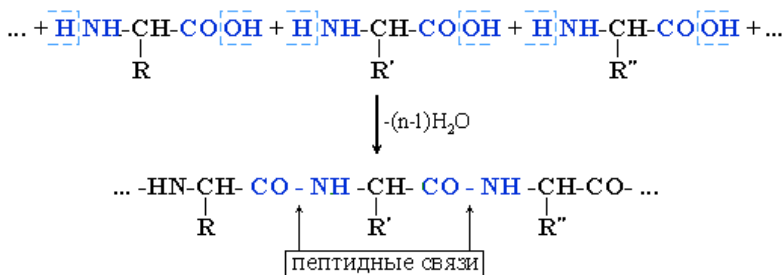
Из трех молекул α-аминокислот (глицин + аланин + глицин) образуется трипептид: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{COOH}$.



Аналогично происходит образование тетра-, пента- и полипептидов. Молекулярные массы различных белков (полипептидов) составляют от 10 тыс. до нескольких миллионов. Макромолекулы белков имеют стереорегулярное строение, исключительно важное для проявления ими определенных биологических свойств. Несмотря на многочисленность белков, в их состав входят остатки лишь 22 α-аминокислот.

8.2. Белки: функции, структуры и классификация

Белки (полипептиды) – биополимеры, построенные из остатков α -аминокислот, соединенных пептидными (амидными) связями. Формально образование белковой макромолекулы можно представить как реакцию поликонденсации α -аминокислот:



Функции белков в природе универсальны:

- каталитические (ферменты);
- регуляторные (гормоны);
- структурные (кератин шерсти, фиброин шелка, коллаген);
- двигательные (актин, миозин);
- транспортные (гемоглобин);
- запасные (казеин, яичный альбумин);
- защитные (иммуноглобулины) и т. д.

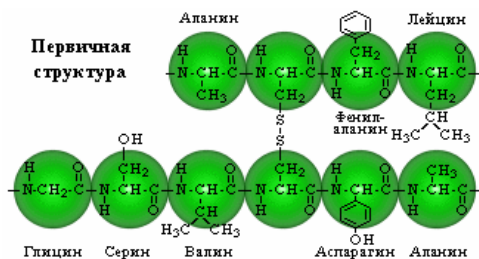
Свойства пептидов и белков зависят не только от числа и типа входящих в их состав аминокислот, но также от последовательности, в которой аминокислоты соединены между собой.

Особый характер белка связан не только с длиной и сложностью входящих в его состав пептидных цепей, но также и с тем способом, которым живые организмы синтезируют его в специфических конформациях и с различной степенью гидратации.

Разнообразные функции белков определяются α -аминокислотным составом, а также строением их высокоорганизованных макромолекул.

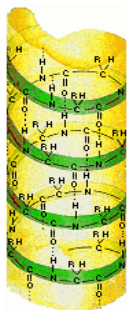
Выделяют четыре уровня структурной организации белков.

Первичная структура – определенная последовательность α -аминокислотных остатков в полипептидной цепи.



Вторичная структура – конформация полипептидной цепи, закрепленная множеством водородных связей между группами N–H и C=O.

Одна из моделей вторичной структуры – α -спираль.



Третичная структура – форма закрученной спирали в пространстве, образованная главным образом за счет дисульфидных мостиков –S–S–, водородных связей, гидрофобных и ионных взаимодействий.



Четвертичная структура – агрегаты нескольких белковых макромолекул (белковые комплексы), образованные за счет взаимодействия разных полипептидных цепей.



Белки, дающие при гидролизе исключительно аминокислоты, называются **простыми** (протеинами). В зависимости от их свойств и биологических функций белки подразделяются на множество подгрупп.

1. **Альбумины** растворимы в воде, свертываются при нагревании, нейтральны, сравнительно трудно осаждаются растворами солей. Примерами их могут служить альбумин белка куриного яйца, альбумин кровяной сыворотки, молочный альбумин.

2. **Глобулины** нерастворимы в воде, но растворяются в очень слабых растворах солей. Более концентрированными растворами солей они вновь осаждаются. Осаждение происходит при меньшей концентрации, чем та, которая необходима для осаждения альбуминов. Эти белки являются очень слабыми кислотами. Примерами глобулинов могут служить фибриноген, глобулин кровяной сыворотки, глобулин мышечной ткани, глобулин белка куриного яйца. Таким образом, в белке куриного яйца, в крови, в мышечной ткани находятся и глобулины, и альбумины. Из глобулинов состоят и многие растительные белки.

3. **Гистоны** – белки основного характера. Они содержатся в нуклеопротеидах лейкоцитов и красных кровяных шариках.

4. **Протамины** не содержат серы, обладают сравнительно сильными основными свойствами, дают кристаллические соки. Они содержатся (в составе нуклеопротеидов) в сперматозоидах рыб и считаются простейшими из белковых веществ.

5. **Проламины** содержатся в зернах различных хлебных злаков. Замечательной их особенностью является растворимость в 80%-ном спирте. Представителем этих белков может служить глиадин, составляющий главную часть клейковины.

6. **Склеропротеины** – это нерастворимые белки, из которых состоят наружные покровы тел животных, они содержатся также в скелете и

в соединительной ткани. К ним относятся кератин, коллагены, эластин, фиброин.

Кератин является главной составной частью волос, рогов, копыт, ногтей, перьев, верхнего слоя кожи. Скорлупа куриного яйца состоит из извести и кератина. Если растворить известь скорлупы яйца в кислоте, то остается мягкая пленка, состоящая из кератина. Кератин богат серой.

Коллагены содержатся в хрящах, т. е. из них состоит соединительная ткань. Кости позвоночных животных состоят из неорганических веществ (фосфата и карбоната кальция), жира и коллагенов.

Эластин входит в состав сухожилий и других эластичных соединительных тканей.

Нити сырого шелка состоят из белкового вещества – фиброина, покрытого серицином – белковым веществом, играющим роль шелкового клея. При кипячении с водой шелк освобождается от серицина, который при этом переходит в раствор.

Сложные белки, или протеиды, являются соединениями белков с небелковой частью. В зависимости от природы небелковой части различают несколько подгрупп протеидов.

1. Фосфоропротеиды. В их состав входит фосфорная кислота. Они в противоположность протаминам, обладающим основными свойствами, имеют кислотный характер.

Главным представителем фосфоропротеидов является казеин молока. Он обладает настолько явно выраженным кислотным характером, что разлагает углекислые соки с выделением двуокиси углерода. Казеин растворяется в слабых растворах щелочей, образуя с ними соли. Так, в молоке казеин содержится в виде кальциевой соли.

2. Нуклеопротеиды содержатся в клеточных ядрах. При осторожном гидролизе они расщепляются на белки и нуклеиновые кислоты.

3. Хромопротеиды – сочетание белков с окрашенными веществами. Из хромопротеидов наиболее изучен гемоглобин – красящее вещество красных кровяных шариков. Значение гемоглобина в жизни человека и животных очень велико. Он играет роль переносчика кислорода от легких к тканям. Кроме того, гемоглобин вместе с плазмой крови осуществляет регуляцию рН крови и перенос углекислоты в организме.

4. Гликопротеиды встречаются в слизистых выделениях животных организмов и обуславливают свойство этих выделений вытягиваться в нити даже при сравнительно большом разбавлении. Эти белки

образуются в подчелюстной железе, печени, железах желудка и кишечника.

Исследованные представители гликопротеидов являются сочетанием белков с олиго- и полисахаридами.

5. **Липопротеиды** – соединения белков с веществами, родственными жирам (фосфатидами, сфингомиелинами, а также полиеновыми пигментами типа каротина). К белкам этого типа относится, например, зрительный пурпур сетчатки глаза. При гидролизе липопротеиды распадаются на белок и растворимые в эфире жиры, лецитин и другие фосфатиды.

8.3. Цветные реакции белков

Биуретовая реакция белков. Раствор белка со щелочным раствором сульфата меди дает красно-фиолетовое или сине-фиолетовое окрашивание. Биуретовая реакция обусловлена наличием в молекулах белка пептидных групп $-\text{CO}-\text{NH}-$. Ионы Cu^{2+} меди образуют комплекс с енолизированными пептидными группами белка, Окраска растворов белка при образовании медного комплекса в случае биуретовой реакции может быть от синей до красной с преобладанием фиолетовой.

Нингидриновая реакция белков. Раствор белка с 1%-ным раствором нингидрина в 95%-ном растворе ацетона медленно окрашивается сине-фиолетовым (или желтовато-фиолетовым) оттенком, свидетельствующим о присутствии аминокислот, содержащих α -аминогруппы. Нингидриновая реакция является одной из наиболее чувствительных для обнаружения α -аминогруппы. В результате взаимодействия α -аминогруппы аминокислоты или белка с нингидрином возникает Шиффово основание. Затем оно претерпевает перегруппировку, декарбоксилируется и расщепляется на альдегид и аминодикетогидридамин.

Ксантопротеиновая реакция. Смесь раствора белка и концентрированной азотной кислоты в пробирке нагревают до кипения и кипятят около 2 мин. При нагревании раствор и осадок окрашиваются в ярко-желтый цвет, при этом осадок может полностью раствориться в результате гидролиза. Смесь охлаждают и осторожно (по стенке пробирки) приливают избыток концентрированного раствора аммиака или щелочи до щелочной реакции. Выпадающий вначале осадок кислотного альбумината растворяется, и жидкость окрашивается в ярко-оранжевый цвет. Ксантопротеиновая реакция происходит только при

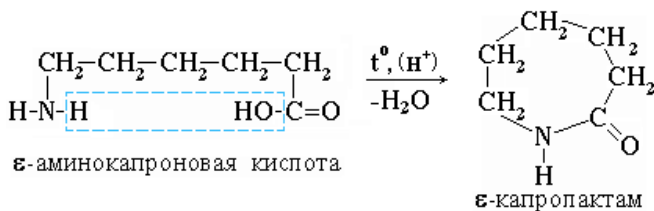
наличии в белках остатков ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина и триптофана). Желтоокрашенные нитросоединения образуются в результате нитрования ароматических радикалов этих аминокислот азотной кислотой. Изменение желтой окраски в оранжевую в щелочной среде обусловлено появлением хромофорной группы.

Реакцию Паули дают белки, содержащие в белковой молекуле остатки гистидина и тирозина. Раствор белка с 1%-ным раствором сульфаниловой кислоты в 5%-ном растворе соляной кислоты при добавлении 0,5%-ного раствора NaNO_2 и 10%-ного раствора Na_2CO_3 дает вишнево-красное окрашивание.

Нитропруссидная реакция белков. Раствор белка с насыщенным раствором сульфата аммония и 5%-ным раствором нитропруссид натрия в щелочной среде образует красно-пурпурное окрашивание. Это доказывает, что в состав белка входит аминокислота цистеин. Нитропруссид натрия с серосодержащими органическими соединениями в щелочной среде образуют комплексное соединение.

Реакция на серу в белках. К раствору белка приливают 30%-ный раствор едкого натра и несколько капель уксуснокислого свинца. При наличии в молекулах белка аминокислот, содержащих серу (цистеин, цистин, метионин), отщепляется сера в виде ионов S^{2-} , которые образуют с солями свинца черный осадок.

Практическое значение имеет внутримолекулярное взаимодействие функциональных групп ϵ -аминокапроновой кислоты, в результате которого образуется ϵ -капролактam (полупродукт для получения капрона):

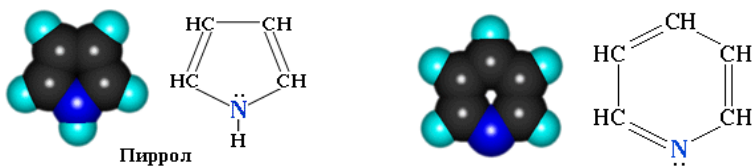


9. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Гетероциклические соединения – это органические вещества, содержащие в своих молекулах циклы, в образовании которых кроме атомов углерода участвуют атомы других элементов (гетеро-атомы).

Наиболее распространены гетероциклы, в состав которых входят атомы азота, кислорода или серы.

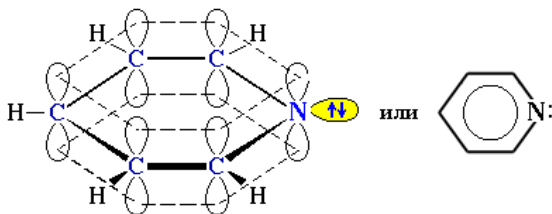
Примером кислородсодержащих гетероциклических соединений служат циклические формы моносахаридов (глюкозы, рибозы и т. п.). Некоторые азотсодержащие гетероциклы играют важную роль в природе.



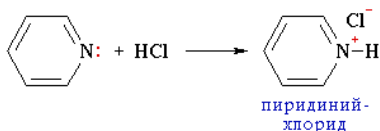
Атом азота в гетероциклах связан с углеродными атомами, поэтому такие соединения можно рассматривать как циклические амины.

Пиридин C_5H_5N – шестичленный гетероцикл с одним атомом азота. Это бесцветная жидкость с неприятным запахом, температура кипения составляет $115^\circ C$. Хорошо растворяется в воде и органических жидкостях. Ядовит.

Электронное строение молекулы пиридина сходно со строением бензола. Атомы углерода и азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Все σ -связи C–C, C–H и C–N образованы гибридными орбиталями, углы между ними составляют примерно 120° . Поэтому цикл имеет плоское строение. Шесть электронов, находящихся на негибридных p -орбиталях, образуют π -электронную ароматическую систему.

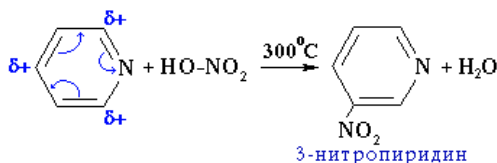


Из трех гибридных орбиталей атома азота две образуют σ -связи C–N, а третья содержит неподеленную пару электронов, которые не участвуют в π -электронной системе. Поэтому пиридин, подобно аминам, проявляет свойства основания. Его водный раствор окрашивает лакмус в синий цвет. При взаимодействии пиридина с сильными кислотами образуются соли пиридиния.

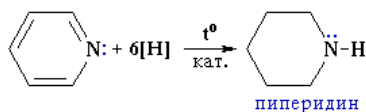


Наряду с основными свойствами пиридин проявляет свойства ароматического соединения. Однако его активность в реакциях электрофильного замещения ниже, чем у бензола. Это объясняется тем, что азот как более электроотрицательный элемент оттягивает электроны на себя и понижает плотность электронного облака в кольце, в особенности в положениях 2 и 4 (орто- и пара-положения).

Поэтому, например, реакция нитрования пиридина проходит в жестких условиях (при температуре 300 °С) и с низким выходом. Ориентирующее влияние атома азота на вступление нового заместителя при электрофильном замещении в пиридине подобно влиянию нитрогруппы в нитробензоле: реакция идет в положение 3.



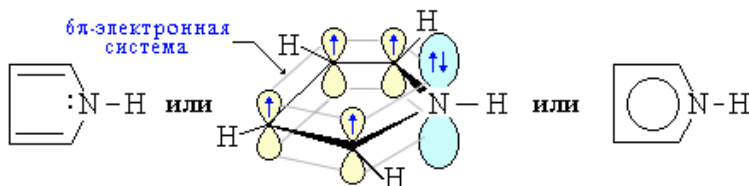
Как и бензол, пиридин может присоединять водород в присутствии катализатора с образованием насыщенного соединения пиперидина.



Пиперидин проявляет свойства вторичного амина (сильное основание).

Пиррол $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$ – пятичленный гетероцикл с одним атомом азота. Бесцветная жидкость с температурой кипения 130 °С, плохо раствори-

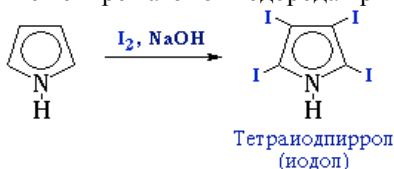
мая в воде, на воздухе быстро окисляется и темнеет. Электронное строение молекулы пиррола объясняет его свойства как слабой кислоты и ароматического соединения.



Атомы углерода и азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. σ -связи С-С, С-Н и С-Н образованы гибридными орбиталями. Цикл имеет плоское строение. На негибридной р-орбитали азота находится неподеленная пара электронов, которые вступают в сопряжение с четырьмя р-электронами атомов углерода.

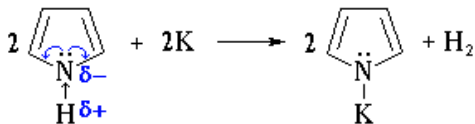
Таким образом, в циклической системе сопряжения находится шесть электронов, что определяет ароматические свойства пиррола. Пиррол значительно активнее бензола в реакциях электрофильного замещения, так как атом азота, предоставляя в систему сопряжения два электрона (+М-эффект), повышает электронную плотность в цикле.

Пример: замещение четырех атомов водорода при иодировании:

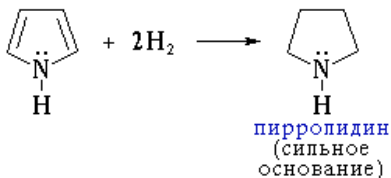


Устойчивость пиррола как ароматической структуры значительно меньше, чем бензола. Под действием сильных минеральных кислот электронная пара азота все же используется для солеобразования и свойства пиррола резко меняются: ароматичность исчезает (в системе сопряжения остается всего четыре электрона) и проявляются свойства диена, например, способность к полимеризации.

Связывание неподеленной электронной пары атома азота системой сопряжения приводит к резкому ослаблению основных и проявлению кислотных свойств. Как слабая кислота пиррол вступает в реакцию с металлическим калием, образуя соль – пиррол-калий:

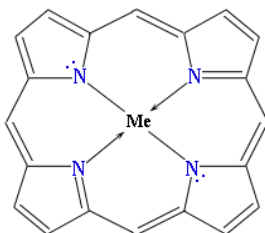


Пиррол может участвовать в реакциях присоединения: гидрирование приводит к образованию пирролидина:



Под действием сильных минеральных кислот пиррол вступает в реакции полимеризации.

Пиррол применяют для синтеза различных органических веществ. Пиррольные структуры содержатся в гемоглобине, хлорофилле, витамине В₁₂ и некоторых других природных соединениях. В состав молекул этих сложных веществ входит тетрапиррольный фрагмент (порфин) в виде комплекса с металлом:



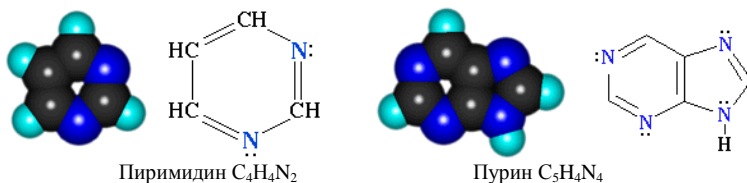
где Me – металл (Fe в гемоглобине, Mg в хлорофилле, Co в витамине В₁₂).

Пиримидин C₄H₄N₂ – шестичленный гетероцикл с двумя атомами азота. Проявляет свойства очень слабого основания, так как атомы азота в sp²-гибризованном состоянии довольно прочно удерживают неподеленную электронную пару.

Для пиримидина, подобно пиридину, характерна π-электронная ароматическая система. Поэтому его цикл обладает повышенной устойчивостью.

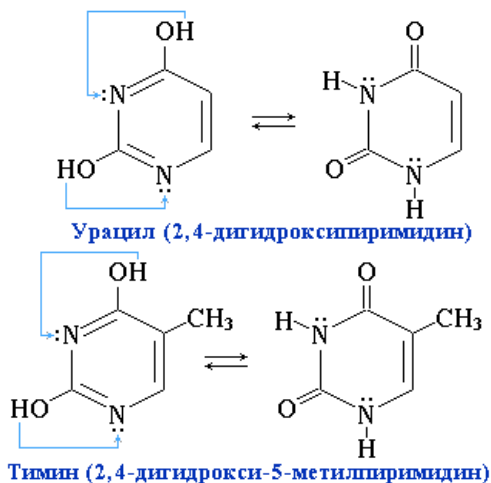
Пурин $C_5H_4N_4$ – соединение, в молекуле которого сочетаются структуры шести- и пятичленного гетероциклов, содержащих по два атома азота.

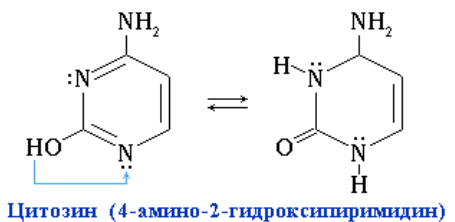
Проявляет амфотерные свойства. Слабые основные свойства связаны с атомами азота шестичленного (пиримидинового) цикла. Слабые кислотные свойства обусловлены группой N–H пятичленного цикла по аналогии с пирролом.



Эти соединения являются основой пиримидиновых и пуриновых оснований, входящих в состав природных высокомолекулярных веществ – нуклеиновых кислот.

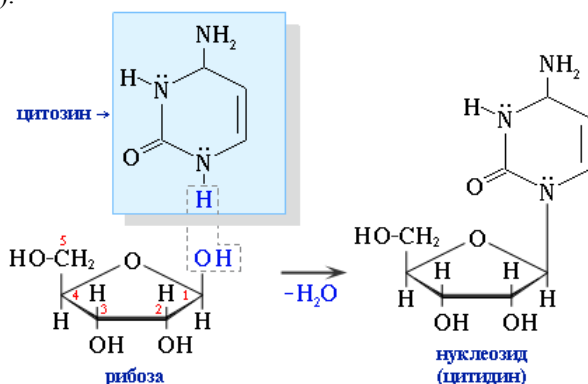
Пиримидиновые основания – производные пиримидина, входящие в состав нуклеиновых кислот: урацил, тимин, цитозин. Для оснований, содержащих группу –OH, характерно подвижное равновесие структурных изомеров, обусловленное переносом протона от кислорода к азоту, и наоборот:





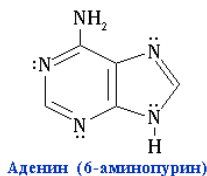
Подобное динамическое равновесие структурных изомеров называют «таутомерией». Данный частный случай относят к лактим-лактимной таутомерии.

Пиримидиновые основания входят в состав нуклеозидов – структурных компонентов нуклеиновых кислот. Нуклеозиды образуются за счет отщепления водорода от N–H-связи в молекуле азотистого основания и гидроксила при C₁ в молекуле углевода рибозы (или 2-дезоксирибозы).

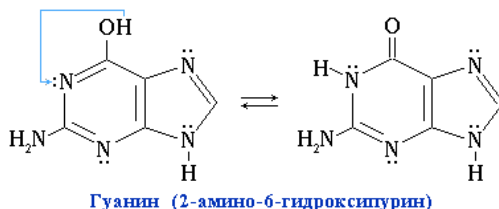


Здесь проявляются кислотные свойства амина (группа N–H в азотистом гетероцикле) и способность к нуклеофильному замещению полуацетального гидроксила (при C₁) в молекуле углевода.

Пуриновые основания – производные пурина, входящие в состав нуклеиновых кислот: аденин, гуанин.



Гуанин существует в виде двух структурных изомеров:



Образование нуклеозидов происходит, как и в случае пиримидиновых оснований, по связи N–H.

Нуклеиновые кислоты – это биополимеры, макромолекулы которых состоят из многократно повторяющихся звеньев – нуклеотидов. Поэтому их называют также полинуклеотидами.

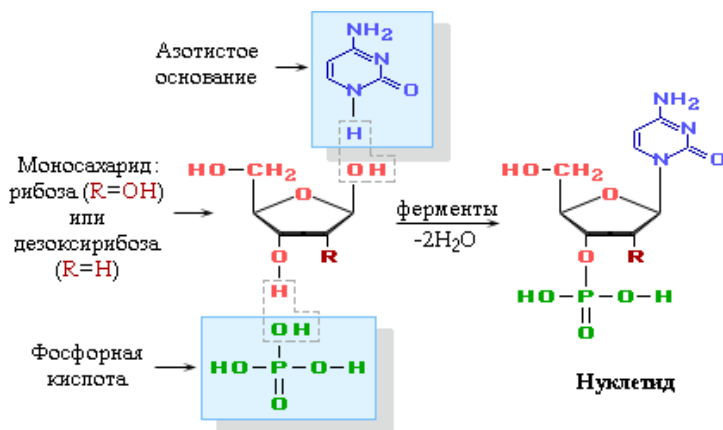
В состав нуклеотида – структурного звена нуклеиновых кислот – входят три составные части:

азотистое основание – пиримидиновое или пуриновое;

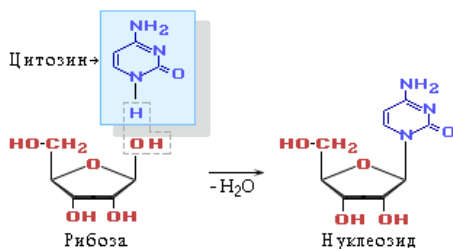
моносахарид – рибоза или 2-деоксирибоза;

остаток фосфорной кислоты.

Нуклеотид – фосфорный эфир нуклеозида.

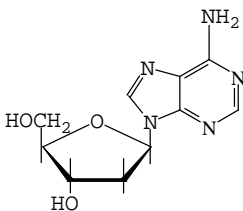


В состав нуклеозида входят два компонента: моносахарид (рибоза или дезоксирибоза) и азотистое основание.



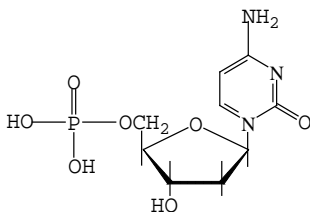
Выдающийся немецкий химик Эмиль Фишер синтезировал 2,6,8-триоксипурин (*мочевую кислоту*) исходя из барбитуровой кислоты. Из мочевой кислоты Фишер получил аденин, гуанин и ксантин. Аденин и гуанин являются обычными компонентами нуклеиновых кислот.

Нуклеозидом называется *N*-гликозид, агликон которого представляет собой, как правило, производное пиримидина или пурина. В зависимости от того, какой сахар – рибоза или дезоксирибоза – входит в их состав, нуклеозиды подразделяются на *рибозиды* и *дезоксирибозиды*.



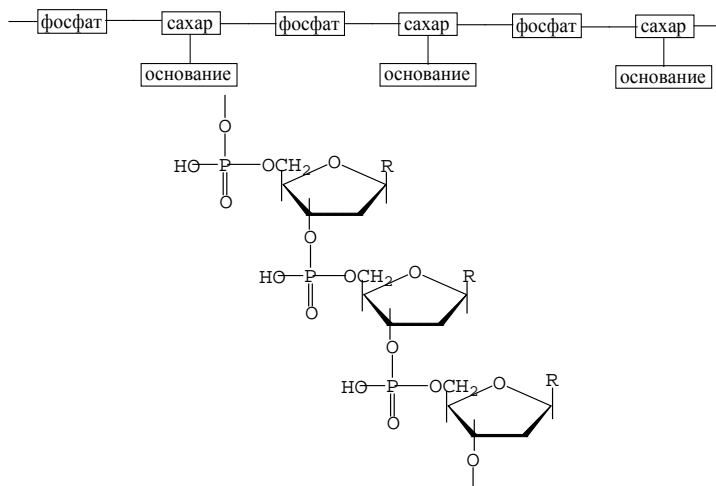
адениндезоксирибозид

Нуклеотид - соединение, построенное из молекулы сахара, азотистого основания и фосфорной кислоты.



цитозиндезоксирибонуклеотид

Общая схема строения ДНК



Строение цепей ДНК. R-азотистое основание

Число нуклеотидных единиц в ДНК может составлять от 3000 до 10000000. Последовательность азотистых оснований не установлена.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Мерой полярности связи является *электрический момент диполя* – ЭДМ- μ , представляющий собой произведение длины диполя l на абсолютный эффективный заряд g : $\mu = g \cdot l$. Электрический момент диполя обычно выражают в дебаях (D): $1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.)

Некоторые характеристики простейших связей

Связь	Энергия, кДж/моль	Длина, нм	Полярность μ		Поляризуемость $a \cdot 10^{-24}, \text{см}^3$
			$10^{30} \cdot \text{Кл} \cdot \text{м}$	D	
C–C	339	0,154	0	0	1,3
C=C	611	0,133	0	0	4,2
C \equiv C	833	0,120	0	0	6,2
H–C	414	0,109	1,33	0,4	1,7
C–N	305	0,147	4,00	1,2	1,5
C=N	595	0,127	4,34	1,3	3,8
C \equiv N	888	0,115	13,36	4,0	4,8
C–O	368	0,143	5,34	1,6	1,5
C=O	724	0,121	10,68	3,2	3,3
C–F	427	0,140	7,68	2,3	1,7
C–Cl	326	0,176	7,68	2,3	6,5
C–Br	272	0,191	7,34	2,2	9,6
C–I	238	0,212	6,68	2,0	14,6
H–O	460	0,096	5,01	1,5	1,9
H–N	389	0,101	4,34	1,3	1,8
N–N	160	0,147			
N \equiv N	946	0,110			
N=O	678	0,115			

Номенклатура органических соединений

В настоящее время международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) рекомендовал для использования номенклатуру, получившую название *номенклатура ИЮПАК*.

Таблица 1. Названия предельных углеводородов

Формула углеводорода	Название	Формула углеводорода	Название
C_5H_{12}	Пентан	$C_{11}H_{24}$	Ундекан
C_6H_{14}	Гексан	$C_{12}H_{26}$	Додекан
C_7H_{16}	Гептан	$C_{13}H_{28}$	Тридекан
C_8H_{18}	Октан	$C_{14}H_{30}$	Тетрадекан
C_9H_{20}	Нонан
$C_{10}H_{22}$	Дека́н	$C_{20}H_{42}$	Эйкозан

Таблица 2. Названия важнейших заместителей

Заместитель	Название	Заместитель	Название
CH_3-	метил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \end{array}$	
CH_3-CH_2-	этил	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	неопентил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	н-пропил		
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	изопропил (пропил-2)		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	н-бутил втор-бутил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	трет-пентил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изобутил (2-метил-пропил-1)	$\text{CH}_2=$ $\text{CH}\equiv$ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $\text{CH}_2=\text{CH}-$ $\text{HC}\equiv\text{C}-$ $\text{CH}_2=\text{C}-$ $ $ CH_3	метилен метин этилиден этилен триметилен винил этинил изопропенил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	трет-бутил		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	н-пентил		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изопентил	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2-$	1-бутенил 2-бутенил
C_6H_5-	фенил	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-$ $ $ CH_3	метилаллил (металлил)
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$	толил (п-изомер)	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$ $ $	ацетил
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$	бензил	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{O}$ $ $	бензоил
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-$	стирил	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$	метилендиокси
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-$	бензгидрил (дифенил-метил)		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-$	тритил		
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-$	винилиден		
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	аллил		
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$	пропенил		
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-$	ацетонил		
$\text{CH}_3-\text{O}-$	метокси		
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-$	этокси		

Простейшие спирты можно называть по соответствующему радикалу: метиловый спирт CH_3OH , изопропиловый спирт $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (но не изопропанол), трет-бутиловый спирт $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$.

За некоторыми спиртами сохраняются тривиальные названия:

Аллиловый спирт	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$;
Бензиловый спирт	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}$;
Фенилэтиловый спирт	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$;
Этиленгликоль	$\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$;
Пропиленгликоль	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$;
Глицерин (глицерол)	$\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$.

Для альдегидов допускаются тривиальные названия, если соответствующая кислота имеет тривиальное название:

Формальдегид	CH_2O ;
Ацетальдегид	CH_3-CHO ;
Пропиональдегид	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$;
Бутиральдегид	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$;
Изобутиральдегид	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CHO}$;
Валеральдегид	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CHO}$;
Изовалеральдегид	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHO}$;
Акролеин (акриальдегид)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$;
Кронональдегид	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$;
Бензальдегид	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$.

Имеются исключения, например глиоксаль $\text{O}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$.

Для некоторых кетонов допускаются тривиальные названия:

ацетон	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$;
окись мезитила	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$;
диацетил	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_3$;
бензил (или дибензоил)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$.

Сохраняются тривиальные названия заместителей:

ацетонил $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-$, фенацил $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_2-$.

Таблица 3. Названия некоторых кислот и их радикалов

Название кислоты		Название радикала	Формула радикала
тривиальное	систематическое		
1	2	3	4
Предельные алифатические монокарбоновые кислоты			
Метановая	Муравьиная	Формил	$\text{HCO}-$
Этановая	Уксусная	Ацетил	$\text{CH}_3-\text{CO}-$
Пропановая	Пропионовая	Пропионил	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-$
Бутановая	Масляная	Бутирил	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-$
2-Метилпропановая	Изомасляная	Изобутирил	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}-$
Пentanовая	Валериановая	Валерил	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{CO}-$
3-Метилбутановая	Изовалериановая	Изовалерил	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-$
Гептановая*	Энантовая	Энантоил	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-$
Октадекановая	Стеариновая	Стеароил	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}-\text{CO}-$
Гексадекановая	Пальмитинов.	Пальмитоил	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}-\text{CO}-$

1	2	3	4
Предельные алифатические дикарбоновые кислоты			
Этандиовая Пропандиовая Бутандиовая Пентандиовая Гександиовая	Щавелевая Малоновая Янтарная Глутаровая Адипиновая	Оксалил Малонил Сукцинил Глутарил Адипоил	$-\text{OC}-\text{OC}-$ $-\text{OC}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ $-\text{OC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-$ $-\text{OC}-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}-$ $-\text{OC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$
Непредельные алифатические кислоты			
Пропеновая	Акриловая	Акрилоил	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$
Пропиновая	Пропиоловая	Пропиолоил	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CO}-$
2-Метилпропеновая	Метакриловая	Метакрилоил	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$
транс-Бутен-2-овая	Кроотоновая	Кроотоноил	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}-$
цис-Бутен-2-овая	Изокроотоновая	Изокроотоноил	— " " —
цис-Октадецен-9-овая	Олеиновая	Олеоил	$\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ \parallel $\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}-$
цис-Бутен-2-диовая	Малеиновая	Малеолил	$-\text{OC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$
транс-Бутен-2-диовая	Фумаровая	Фумароил	— " " —
Карбоциклические кислоты			
Бензолкарбоновая	Бензойная	Бензоил	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-$
Метилбензол- карбоновая 1,2-Бензолди- карбоновая	Толуиловая (о-, м-, п-) Фталевая	Толуил (о-, м-, п-) Фталоил	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ 
1,4-Бензолдикарбоновая	Терефталевая	Терефталоил	$-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$
транс-3-Фенилпропеновая	Коричная	Циннамоил	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$

Таблица 4. Старшинство основных функций,
обозначаемых суффиксами (по убывающему старшинству)

№п/п	Класс	Префикс	Суффикс
1	Катионы	онио-	-оний (но –карбений $^+\text{CH}_3$)
2	Карбоновые кислоты $-\text{COOH}$	карбокци-	-овая кислота (карбоновая кислота)
3	Нитрилы — $\text{C}\equiv\text{N}$	циано-	-нитрил (карбонитрил)
4	Альдегиды — CHO	формил-	аль- (карбальдегид)
5	Кетоны $>\text{C}=\text{O}$	оксо-	-он
6	Спирты — OH	гидрокси-	-ол
7	Тиолы — SH	меркапто-	-тиол
8	Амины	амино-	-амин
9	Двойная связь (\equiv)	—	-ен
10	Тройная связь (\equiv)	—	-ин
11	Группы всегда вы- ступающие в каче- стве заместителей	$-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{Cl}$, $-\text{F}$, $-\text{NO}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{O}-\text{R}$, $-\text{S}-\text{R}$, $-\text{N}_3$, $-\text{S}-\text{S}-\text{R}$, $-\text{SO}_2\text{R}$, $-\text{O}-\text{S}-\text{R}$, $-\text{OON}$.	

ЛИТЕРАТУРА

1. Биохимия. Краткий курс с упражнениями и задачами / под ред. чл.-кор. РАН, проф. Е. С. Северина, проф. А. Я. Николаева. – М.: ГЭОТАР-МЕД, 2001. – 448 с.
2. Грандберг, И. И. Органическая химия: учебник для студ. вузов, обуч. по агроном. спец. / И. И. Грандберг. – 6-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2004. – 672 с.
3. Ким, А. М. Органическая химия: учеб. пособие / А. М. Ким. – 3-е изд., испр. и доп. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. – 971 с.
4. Тюкавкина, Н. А. Биоорганическая химия: учебник / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков. – М.: Дрофа, 2005. – 542 с.
5. Цыганов, А. Р. Биохимия. Практикум: учеб. пособие / А. Р. Цыганов, И. В. Сучкова, И. В. Ковалева. – Минск: ИВЦ Минфина, 2007. – 150 с.
6. Белясова, Н. А. Биохимия и молекулярная биология: учеб. пособие / Н. А. Белясова. – Минск: Книжный дом, 2004. – 416 с.
7. Николаев, А. Я. Биологическая химия: учебник / А. Я. Николаев. – М.: Мед. информ. агентство, 2004. – 566 с.
8. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб.: Химиздат, 2001. – 784 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Раздел III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.....	4
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	4
1.1. Предмет органической химии.....	4
1.2. Классификация органических соединений.....	6
1.3. Основные положения теории химического строения А. М. Бутлерова.....	9
1.4. Типы изомерии. Виды пространственной и структурной изомерии.....	14
1.5. Взаимное влияние атомов в молекуле. Индуктивный и мезомерный эффекты..	18
1.6. Понятие о механизме реакции.....	24
2. УГЛЕВОДОРОДЫ.....	34
2.1. Классификация углеводородов.....	34
2.2. Алканы: способы получения и химические свойства.....	36
2.3. Алкены: способы получения и химические свойства.....	42
2.4. Алкины: способы получения и химические свойства.....	50
2.5. Арены: способы получения и химические свойства.....	56
3. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ.....	63
3.1. Классификация спиртов.....	63
3.2. Основные способы получения спиртов и фенолов.....	66
3.3. Химические свойства спиртов и фенолов.....	67
3.4. Двухатомные и трехатомные спирты.....	71
3.5. Двух- и трехатомные фенолы.....	72
3.6. Применение гидроксисоединений.....	74
4. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ.....	75
4.1. Альдегиды и кетоны: их номенклатура и изомерия.....	75
4.2. Способы получения карбонильных соединений.....	77
4.3. Химические свойства альдегидов и кетонов.....	79
4.4. Окисление альдегидов и кетонов.....	88
4.5. Сравнение свойств альдегидов и кетонов.....	90
5. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ.....	92
5.1. Классификация карбоновых кислот. Гомологический ряд предельных одноосновных кислот.....	92
5.2. Электронное строение карбоксильной группы.....	93
5.3. Методы получения кислот окислением альдегидов, спиртов, нитрилов.....	94
5.4. Химические свойства карбоновых кислот.....	96
6. ЛИПИДЫ.....	100
6.1. Липиды. Определение. Классификация.....	100
6.2. Жиры. Состав и строение. Классификация жиров.....	100
6.3. Химические свойства: омыление, гидрогенизация. Прогоркание жиров.....	102
6.4. Значение жиров. Олифа, сиккативы, мыла. Детергенты.....	106
6.5. Сложные липиды. Фосфатиды: лецитины и кефалины. Состав и строение. Биологическое значение.....	108
7. УГЛЕВОДЫ.....	116
7.1. Классификация. Распространение в природе и биологическая роль.....	116
7.2. Моносахариды. Проекционные формулы Фишера. D и L-ряды. Таутомерия. Пирозная и фуранозная формы.....	117
7.3. Химические свойства глюкозы.....	121
7.4. Фруктоза как представитель кетоз.....	127

7.5. Олигосахариды (дисахариды). Восстанавливающие дисахариды: мальтоза, лактоза, целлобиоза. Их образование, строение. Невосстанавливающие дисахариды (сахароза). Образование и строение. Гидролиз.....	128
7.6. Полисахариды.....	130
8. АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ.....	136
8.1. Аминокислоты и их свойства.....	136
8.2. Белки: функции, структуры и классификация.....	143
8.3. Цветные реакции белков.....	147
9. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	149
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	158
ЛИТЕРАТУРА.....	163

Учебное издание

Цыганов Александр Риммович
Поддубная Ольга Владимировна
Ковалева Ирина Владимировна и др.

ХИМИЯ

В трех частях

Часть 2

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Курс лекций

Редактор *Т. П. Рябцева*
Технический редактор *Н. Л. Якубовская*

Подписано в печать 16.06.2016. Формат 60×84¹/₁₆. Бумага офсетная.
Ризография. Гарнитура «Гаймс». Усл. печ. л. 9,76. Уч.-изд. л. 8,42.
Тираж 75 экз. Заказ .

УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия».
Свидетельство о ГРИИРПИ № 1/52 от 09.10.2013.
Ул. Мичурина, 13, 213407, г. Горки.

Отпечатано в УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия».
Ул. Мичурина, 5, 213407, г. Горки.