

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Иркутский ГАУ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Учебно-методическое пособие по изучению
дисциплины и задания для контрольных работ
студентам очной и заочной форм обучения
направления подготовки 35.03.11 Гидромелиорация**

Иркутск
2023

УДК 547(076)

Печатается по решению научно-методического совета ИрГСХА,
протокол № 4 от 2 февраля 2023 года

Составители: к. х. н., доцент Н.Г. Глухих
к. х. н., доцент А. К. Подшивалова

Глухих Н.Г., Подшивалова А. К. Учебно-методическое пособие по изучению дисциплины и задания для контрольных работ студентам очной и заочной форм обучения 35.03.11 Гидромелиорация. Пособие может быть полезным для аспирантов и сотрудников академии, выполняющих научные исследования. — Иркутск: ИрГАУ, 2023. — 271 с.

Рецензенты: д.м.н., профессор Б. Я. Власов к.х.н., доцент
О.А.Эдельштейн

© Иркутская государственная
сельскохозяйственная академия, 2023 ©
Н.Г. Глухих, А. К. Подшивалова, 2023

Содержание

Требования к изучению дисциплины	6
Программа курса органической химии	15
Техника безопасности при работе в лаборатории	16
Первая помощь при несчастных случаях	18
<i>Основные рекомендации по выполнению и оформлению контрольной работы Таблица заданий для контрольных работ</i>	19
Глава 1. Теоретические основы органической химии	
1.1. Классификация органических соединений	21
Контроль усвоения темы «Классификация органических соединений»	25
1.2. Основы номенклатуры органических соединений	27
1.2.1. Углеводороды	32
1.2.2. Соединения с функциональными группами одного вида (гомофункциональные)	33
1.2.3. Соединения с функциональными группами нескольких видов (гетерофункциональные)	36
1.2.4. Циклические соединения	37
1.2.5. Ароматические соединения	39
1.2.6. Простые и сложные эфиры	41
1.2.7. Органические радикалы	44
Контроль усвоения темы «Основы номенклатуры органических соединений»	47
1.3. Изомерия. Изомеры	49
1.3.1. Структурная изомерия	51
1.3.2. Пространственная изомерия (стереоизомерия)	56
Контроль усвоения темы «Изомеры. Изомерия»	65
1.4. Химические связи. Электронные эффекты.	67

1.4.1. Индуктивный эффект	70
1.4.2. Мезомерный эффект	71
1.5. Окисление и восстановление органических соединений	76

***Задания для контрольной работы по темам
«Теоретические основы органической химии»
«Углеводороды»***

92

Глава 2. Основные классы органических соединений	97
2.1. Оксипроизводные: спирты, фенолы	97
<i>Лабораторная работа 1. Спирты.</i>	100
<i>Лабораторная работа 2. Фенолы</i>	104
Контроль усвоения темы «Спирты. Фенолы»	106
2.2. Оксопроизводные: альдегиды, кетоны	109
<i>Лабораторная работа 3. Карбонильные соединения</i>	114
Контроль усвоения темы «Карбонильные соединения»	118
2.3. Карбоновые кислоты	121
2.3.1. Предельные одноосновные кислоты	125
2.3.2. Двухосновные кислоты	130
<i>Лабораторная работа 4. Свойства карбоновых кислот</i>	133
Контроль усвоения темы «Карбоновые кислоты»	138
2.3.3. Гидроксикислоты (оксикислоты)	142
<i>Лабораторная работа 5. Гидроксикислоты</i>	145
Контроль усвоения темы «Гидроксикислоты»	150
2.4 Амины	152
<i>Лабораторная работа 6. Амины</i>	158
<i>Задания для контрольной работы по теме «Основные классы органических соединений»</i>	
Глава 3. Природные органические соединения	164
3.1. Омыляемые липиды (простые и сложные)	164

3.1.1. Простые омыляемые липиды	170
3.1.2. Сложные липиды	177
<i>Лабораторная работа 7. Сложные эфиры. Жиры. Мыла</i>	181
Контроль усвоения темы «Липиды»	185
<i>Задания для контрольной работы по теме «Липиды»</i>	186
3.2. Углеводы	189
3.2.1. Строение углеводов	189
3.2.2. Классификация углеводов	190
3.2.3 Моносахариды	191
3.2.4. Химические свойства моносахаридов	200
3.2.5. Дисахариды	206
3.2.6. Полисахариды	210
<i>Лабораторная работа 8. Углеводы</i>	222
Контроль усвоения темы «Углеводы»	231
<i>Задания для контрольной работы по теме «Углеводы»</i>	233
3.3. Азотсодержащие органические соединения	236
3.3.1. Амиды кислот. Мочевина	236
<i>Лабораторная работа 9. Амины. Мочевина</i>	240
3.3.2. Аминокислоты	243
<i>Лабораторная работа 10. Аминокислоты. Белки.</i>	248
Контроль усвоения темы «Амины. Аминокислоты».	255
3.4 Гетероциклические азотсодержащие соединения	256
Контроль усвоения темы «Гетероциклы»	266
<i>Задания для контрольной работы по теме «Азотсодержащие органические соединения»</i>	267
Список использованной литературы	271

Требования к изучению дисциплины

Органическая химия – это естественнонаучная дисциплина. Она способствует формированию системных знаний о закономерностях в химическом поведении основных классов органических соединений, лежащих в основе процессов жизнедеятельности. В органической химии основное внимание уделяется изучению биологически важных соединений – биополимеров (углеводы, белки, нуклеиновые кислоты), липидов. Изучение строения и реакционной способности таких веществ проводится в тесной взаимосвязи с их биологическими функциями. Фундаментом служат основные положения органической химии.

Цели изучения дисциплины:

- Сформировать у студента основы теоретических и методологических знаний в области органической химии для освоения дисциплин, соответствующих профилю обучения, и творческому приложению полученных знаний в профессиональной деятельности.
- Развить и углубить естественнонаучное понимание явлений и процессов, протекающих в природе.

Задачи изучения дисциплины:

- Показать роль органической химии в развитии современного естествознания, ее связь с биологией.

- Выявить взаимосвязь между составом, строением органического соединения и его свойствами, в том числе его биологической ролью.
- Сформировать у студента принципиальное представление о составе и свойствах живой материи, превращениях веществ в живых организмах.
- Привить навыки выполнения химического эксперимента, значимые для будущей профессиональной деятельности.

В результате изучения дисциплины студенты должны **знать:**

- зависимость химической активности и свойств органических соединений от их состава и строения;
- взаимное влияние групп в молекулах органических соединений;
- взаимосвязь между основными классами органических соединений;
- особенности строения органических соединений, обуславливающие их биологическую активность.
- Строение и свойства важнейших природных соединений: липидов, углеводов, белков, нуклеиновых кислот.

Это позволит студентам **уметь:**

- называть органические соединения в соответствии с правилами IUPAC, а также используя тривиальные названия соединений;

- охарактеризовать физические и химические свойства органического соединения на основе взаимосвязи между электронным строением органических соединений и характерными свойствами;
- показать основные превращения биологически активных соединений в живых организмах;
- выполнить основные операции лабораторного практикума, связанные с будущей профессиональной деятельностью, и грамотно оформить результаты эксперимента.

иметь представление:

- о взаимосвязи между процессами превращения веществ в живом организме и состоянием биологического объекта в целом;
- о современных методах получения и очистки важнейших органических соединений.

В методическом руководстве, наряду с программой дисциплины, заданиями для контрольных работ и указаниями по их выполнению, рассмотрены наиболее важные разделы органической химии, представляющие наибольшую сложность для студентов заочной формы обучения, а также контрольные вопросы для проверки усвоения всех важнейших разделов дисциплины и соответствующие основным темам методики выполнения лабораторных работ. В целом методическое руководство направлено на создание у студентов ориентировочной основы действия как в отдельных темах, так и во всем курсе органической химии.

Программа курса органической химии

Органическая химия, ее роль в современном естествознании. Взаимосвязь органической химии с другими естественными науками. Особенности органических соединений, их многообразие, роль в живой природе и практической деятельности человека. Органическая химия и сельское хозяйство. Основные этапы развития органической химии. Природные источники органических соединений.

Теоретические основы органической химии

Классификация органических соединений (исходя из строения и состава). Устойчивость циклов (теория Байера). Гомологические ряды. Функциональные группы. Классификация органических соединений по углеродному скелету и по функциям.

Теория строения органических соединений А.М. Бутлерова. Изомерия, ее виды: структурная, пространственная. *Оптическая изомерия*, ее значение для биологически активных соединений. Энантиомеры. Диастереомеры. Рацематы. Асимметрический синтез. *Таутомерия*, ее виды.

Номенклатура органических соединений, ее виды. Основы систематической номенклатуры IUPAC (заместительный вариант).

Природа химической связи в органических соединениях. Гибридизация электронных орбиталей. σ - и π - связи, их сравнительная характеристика. Одинарные, кратные связи. Влияние типа связи на свойства соединений. Типы разрыва связей.

Классификация органических реакций. Реакции замещения, присоединения, отщепления, изомеризации. Классификация реакций по механизму: ионные (нуклеофильные, электрофильные), радикальные. Нуклеофильные, электрофильные реагенты; свободные радикалы.

Электронные эффекты в органической химии. Поляризация связей. Индуктивный эффект. Мезомерный эффект. Виды сопряжения. Ароматичность органических соединений (правило Хюккеля). Правила ориентации в бензольном ядре.

Окисление и восстановление органических соединений. Понятие окисления и восстановления; окислительные и восстановительные реагенты. Последовательность превращений углеводов при окислении. Особенности окисления углеводов (алканов, алкенов, алкинов), спиртов (первичных, вторичных, третичных), оксосоединений (альдегидов, кетонов), карбоновых кислот, аминов.

Кислотность и основность органических соединений.

Основные классы органических соединений

Углеводороды, их классификация на основе типа гибридизации атома углерода. **Предельные углеводороды** (алканы), их строение, характерные химические свойства. Нахождение в природе. Циклоалканы; напряженность в цикле (теория Байера).

Непредельные углеводороды (алкены; алкины). Строение. Характерные химические свойства. Основные способы получения. Алкадиены, особенности свойств. Каучуки. Пластмассы.

Ароматические углеводороды (арены). Условие ароматичности (правило Хюккеля). Бензол. Строение. Особенности химических свойств. Важнейшие гомологи бензола (толуол, ксилол). Важнейшие производные бензола (фенолы, анилин, бензойная, фумаровая, малеиновая, салициловая кислоты). Проявление мезомерного эффекта в указанных соединениях.

Гидроксо(окси)производные углеводородов. Спирты. Классификация. Строение. Основные способы получения. Физические и химические свойства предельных одноатомных спиртов. **Многоатомные спирты:** особенности свойств; важнейшие представители: глицерин, этиленгликоль. Непредельные спирты.

Простые эфиры. Получение. Физические и химические свойства. Важнейшие представители. Тиолы (меркаптаны). Распространение в природе. Тиоэфиры.

Фенолы. Классификация. Взаимное влияние групп в молекулах фенолов. Крезолы. Пикриновая кислота. Двухатомные и трехатомные фенолы. Нафтолы. **Ароматические спирты.** Фенолформальдегидные смолы.

Амины. Классификация. Получение. Физические и химические свойства. Четвертичные аммониевые основания. **Ароматиче-**

ские амины. Анилин; особенности свойств как следствие мезомерного эффекта.

Аминоспирты: коламин, холин, ацетилхолин, сфингозин. Свойства, нахождение в природе и биологическое значение.

Оксосоединения. Альдегиды. Кетоны. Сравнительная характеристика химической активности альдегидов и кетонов. Физические и химические свойства. Важнейшие представители: формальдегид, уксусный альдегид, ацетон, бензальдегид.

Карбоновые кислоты. Классификация. Электронное строение. *Предельные одноосновные карбоновые кислоты:* основные способы получения; физические и химические свойства; важнейшие представители. Образование ангидридов, галогенангидридов, амидов кислот. Особенности свойств муравьиной кислоты.

Двухосновные карбоновые кислоты. Важнейшие представители: щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая, адипиновая. Зависимость химических свойств от длины углеводородной цепи. *Непредельные кислоты:* фумаровая, малеиновая, сорбиновая, акриловая, метакриловая; органическое стекло. *Ароматические кислоты:* бензойная, фталевые. Терефталевая кислота, полимеры на ее основе.

Карбоновые кислоты с дополнительными функциональными группами. *Гидроксокислоты (оксикислоты).* Важнейшие представители: молочная, яблочная, винная, лимонная. Особенно-

сти физических и химических свойств. Лактиды. Лактоны. *Оксокислоты*: глиоксалева, пировиноградная, ацетоуксусная, щавелевоуксусная, β -кетоглутаровая кислоты. *Фенолкарбоновые кислоты*: салициловая, галловая. Биологическая роль.

Важнейшие производные карбоновых кислот. Сложные эфиры. Получение. Физические и химические свойства. Применение. *Ангидриды* карбоновых кислот. *Галогенангидриды*. Амиды карбоновых кислот. *Мочевина*, ее получение и свойства. *Нитрилы*.

Природные органические соединения

Липиды. Классификация. *Простые липиды (жиры)*. Строение. Номенклатура. Классификация. Физические свойства. Гидролиз жиров. Гидрогенизация жиров. Прогоркание жиров. Аналитические характеристики жиров. *Воски*.

Сложные липиды. Фосфатиды: лецитины, кефалины, серинфосфатиды. Цереброзиды. Биологическая роль сложных липидов.

Мыла и детергенты. Мыла, получение, строение, свойства. Детергенты, строение, свойства. Моющее действие. Поверхностно-активные вещества, особенности строения и свойств.

Углеводы. Классификация. *Моносахариды.* D- и L-ряды. Важнейшие альдопентозы (рибоза, 2-дезоксирибоза, ксилоза), альдогексозы (глюкоза, манноза, галактоза), кетозы (фруктоза). Тау-

томерные превращения. Важнейшие свойства моносахаридов на примере глюкозы. Простые и сложные эфиры; гликозиды.

Дисахариды. Важнейшие представители (мальтоза, лактоза, целлобиоза, сахароза); строение, свойства. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды.

Полисахариды: крахмал, гликоген, целлюлоза. Строение. Свойства. Природный синтез и биологическая роль. Понятие о фотосинтезе.

Аминокислоты. Классификация. Способы получения. Физические свойства. Особенности химических свойств. Образование амидных связей.

Белки. Аминокислоты, входящие в состав белков. Классификация. Заменяемые и незаменимые аминокислоты. Пептидные связи; первичная структура белка. Водородные связи; вторичная, третичная, четвертичная структуры белков. Типы связей (амидные, дисульфидные, гидрофобные, водородные, ионные). Проблема синтеза и использования искусственных белков.

Гетероциклические соединения. Классификация. Условие ароматичности (правило Хюккеля). Критерии кислотно-основных свойств. **Пятичленные** гетероциклы с одним гетероатомом (пиррол, фуран, тиофен) и двумя гетероатомами (имидазол). **Шести-членные** гетероциклы с одним гетероатомом (пиридин) и двумя гетероатомами (пиримидин). **Пиримидиновые основания:** урацил, тимин, цитозин.

Конденсированные гетероциклические соединения. Индол. Пурин. *Пуриновые основания* (аденин, гуанин). Мочевая кислота.

Нуклеиновые кислоты. Состав. Нуклеозиды. Нуклеотиды. Строение нуклеиновых кислот. Нуклеопротеиды. Биологическая роль нуклеиновых кислот.

Методы выделения и очистки органических соединений. Фильтрование. Кристаллизация. Перегонка. Возгонка. Экстракция. Хроматография на бумаге. Тонкослойная, колоночная, газовая хроматографии. Электрофорез. Методы идентификации. Элементный анализ. Масс-спектрометрия. Ядерный магнитный резонанс. Дифракционные методы. ИК- и УФ-спектроскопии.

Химия и окружающая среда. Проблема взаимодействия человека с окружающей средой. Круговорот веществ и энергии в биосфере. Основные источники загрязнения окружающей среды. Виды биологически активных веществ, используемых в сельском хозяйстве. Предельно допустимые нормы содержания вредных веществ в атмосфере. Принципиальные направления снижения техногенного воздействия на природу и человека.

Методы борьбы с загрязнением окружающей среды. Безотходная технология и замкнутые технологические циклы. Создание системы переработки отходов. Очистка сточных вод. Очистка газовых выбросов.

Техника безопасности при работе в лаборатории органической химии

Во избежания несчастных случаев каждый студент обязан выполнять следующие основные правила работы в химической лаборатории:

- 1. К выполнению работы (опыта) приступать только с разрешения преподавателя.** Студент должен выполнять работу осознанно, предварительно ознакомившись с последовательностью этапов ее выполнения и целью ее проведения.

- 2. Категорически запрещается работать одному в лаборатории.** Работать только в присутствии преподавателя или лаборанта.

- 3. Соблюдать чистоту и порядок на рабочем месте, не загромождая сумками и личными предметами.**

- 4. Отбор необходимого реактива проводится с помощью пипетки (стеклянной трубочки) в необходимом количестве, указанном в методике проведения опыта.** Запрещается переносить пипетки из одной склянки в склянку с другим реактивом (разрешается до окончания занятий оставить пипетку в склянке для повторного взятия реактива).

5. Избыток взятого реактива никогда не сливать обратно в склянку во избежание загрязнения всего реактива (избыток слить в пробирку или стакан).

6. Запрещается пробовать соединения на вкус. Для определения запаха вещества осторожно направлять к себе его пары легким движением руки, не делая глубокий вдох.

7. При нагревании в пробирке реакционной смеси отверстие пробирки не направлять в свою сторону или в сторону соседа. Во избежание выброса содержимого пробирки (жидкости) сначала прогревается верхний слой жидкости, а затем нижний. Следить, чтобы фитиль спиртовки при нагревании не соприкоснулся с разогретой частью пробирки – пробирка может лопнуть.

8. При использовании газоотводной трубки, нижний конец которой помещается в жидкость для поглощения газа, выделяющегося при нагревании реакционной смеси, по окончании опыта вначале освобождается конец трубки из жидкости, а затем прекращается нагрев смеси.

9. Не выливать в раковины остатки кислот, щелочей, сильнопахнущих жидкостей, а сливать в специальные склянки.

10. По окончании работы использованные пробирки, пипетки (трубочки) сполоснуть, рабочее место привести в порядок.

11. Работать в халатах.

Первая помощь при несчастных случаях

- Если произошел тепловой ожог кожи, то поврежденное место смазать спиртом и наложить стерильную повязку.
 - Кислотные или щелочные ожоги сразу же промыть проточной водой. Затем, если кислотный ожог, промыть 2%-ным раствором гидрокарбоната натрия (соды), а щелочной – 2%-ным раствором уксусной или лимонной кислотой. После оказания первой помощи при сильных химических ожогах необходимо обратиться к врачу для дальнейшего лечения.
 - При попадании щелочи в глаза немедленно промыть их проточной водой из-под крана, затем раствором борной кислоты (пользоваться глазной ванночкой). Если в глаза попала кислота – немедленно промыть их проточной водой из-под крана, затем 2%-ным раствором гидрокарбоната натрия (соды). И обязательно обратиться к врачу.
 - При ожогах фенолом (если наблюдается побеление кожи) следует растереть побелевший участок кожи глицерином до тех пор, пока не восстановится нормальный цвет кожи, наложить компресс из ваты или марли, смоченной глицерином.
- После ознакомления с вышеизложенными правилами студент обязан расписаться в журнале по технике безопасности.

Основные рекомендации по выполнению и оформлению контрольной работы

- приступать к выполнению контрольной работы можно лишь после изучения дисциплины в соответствии с программой. Необходимо помнить, что программа дисциплины единая для студентов соответствующей специальности независимо от форм обучения;
- проверьте уровень освоения дисциплины, ответив на контрольные вопросы, имеющиеся в конце каждого раздела;
- в случае явных затруднений необходимо прежде освоить курс органической химии по программе средней школы;
- выберите свой вариант контрольной работы в соответствии с последней цифрой номера зачетной книжки;
- обратите внимание: **нумерация заданий сквозная по всем темам;**
- на вопросы, изложенные в заданиях (полная запись вопроса обязательна), следует отвечать по существу, не переписывая многостраничных текстов из книг;
- одинаково недопустимы как только текстовые ответы без формул и уравнений реакций, так и ответы в виде формул и уравнений без текста;
- в конце работы необходимо указать использованную литературу, проставить дату выполнения работы;
- *самостоятельное* выполнение контрольной работы является залогом успешной подготовки к экзамену; наиболее

сложные для Вас задания можно выполнить в период сессии на основе лекций или консультаций преподавателя;

- работа представляется на кафедру для проверки не позднее, чем за пять дней до экзамена;
- на титульном листе (образец дается методистом заочного обучения) необходимо обязательно указать номер зачетной книжки.

Таблица заданий для контрольных работ

Последняя цифра номера зачетной книжки	Номера заданий для контрольной работы
0	1, 6, 12, 39, 42, 52, 53, 60, 71, 75, 88, 94, 97, 110, 114
1	2, 25, 27, 30, 38, 57, 59, 61, 70, 76, 91, 96, 98, 109, 112
2	3, 8, 13, 37, 45, 46, 51, 62, 68, 77, 86, 95, 99, 108, 115
3	4, 6, 20, 36, 43, 50, 53, 63, 73, 78, 89, 96, 100, 108, 118
4	5, 10, 20, 35, 41, 47, 50, 64, 69, 79, 88, 92, 101, 108, 116
5	7, 15, 19, 34, 46, 54, 56, 65, 74, 80, 87, 93, 102, 111, 117
6	9, 17, 22, 33, 44, 48, 52, 66, 70, 81, 89, 94, 98, 103, 107
7	11, 21, 28, 32, 39, 43, 51, 67, 72, 82, 85, 95, 97, 100, 104
8	14, 18, 23, 31, 46, 49, 59, 68, 73, 83, 85, 67, 103, 105, 116
9	24, 26, 29, 30, 35, 40, 58, 62, 69, 84, 88, 93, 102, 106, 113

Глава 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1. Классификация органических соединений

Число известных органических соединений к настоящему времени составляет свыше 10 млн. Такое многообразие органических соединений обусловлено способностью атомов углерода соединяться друг с другом с образованием цепей, циклов и других каркасов с практически неограниченным числом атомов углерода.

В основу *классификации* органических соединений положены два важнейших признака:

- строение углеродного скелета молекулы;
- наличие в молекуле функциональных групп

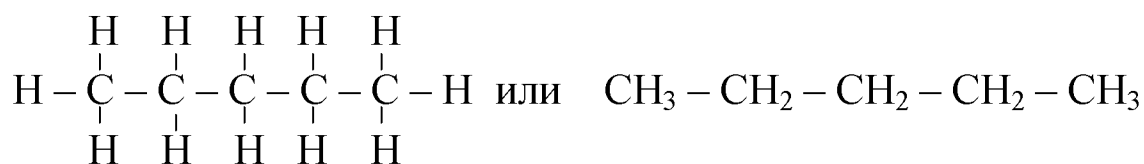
Для изображения органических соединений используют формулы строения, то есть *структурные формулы* – изображение при помощи химических символов последовательности связывания атомов в молекуле.

В настоящее время считается, что одна прямая линия, соединяющая два атома, обозначает *одну 2-х электронную связь* (простая связь), на образование которой затрачивается по *одной валентности* от каждого из связанных атомов.

Органические соединения могут быть с открытой (незамкнутой) углеродной цепью, такие соединения называются *ациклическими*; *циклические соединения* – соединения с замкнутой углеродной цепью.

Простейшими представителями ациклических соединений являются углеводороды – насыщенные (*алканы*) и ненасыщенные (*алкены, алкадиены, алкины*).

Алканы



н. – пентан

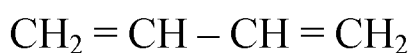
развернутая и сокращенная запись структурной формулы

Алкены



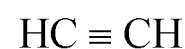
пропен (пропилен)

Алкадиены



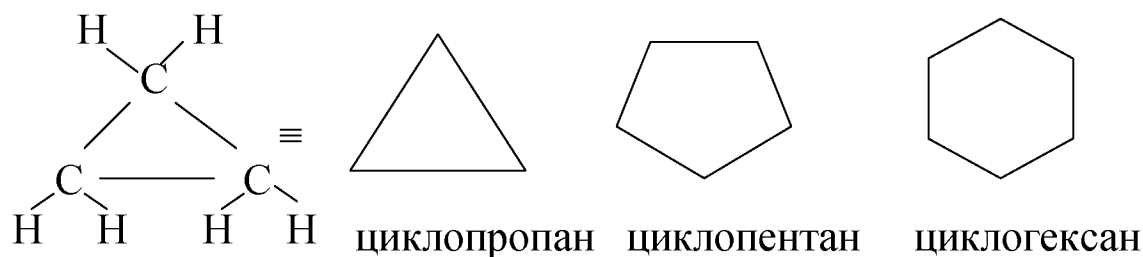
бутадиен- 1,3

Алкины

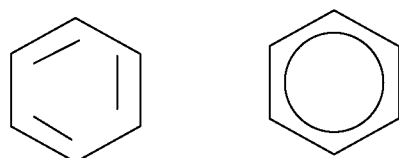


этин (ацетилен)

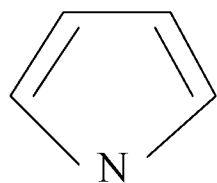
У циклических соединений различают *карбоциклические* и *гетероциклические* соединения. Карбоциклические соединения (в цикле только атомы углерода) делятся на две группы: *алифатические циклические (алициклические)* и *ароматические*. Число атомов углерода в цикле может быть разным (очевидно, что наименьшее число атомов углерода в цикле – три):



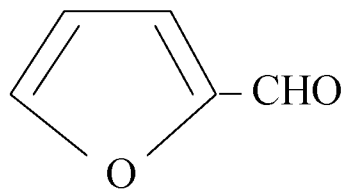
Родоначальником *ароматических* углеводородов (**аренов**) является бензол – соединение состава C_6H_6 :



Гетероциклические соединения в цикле, кроме атомов углерода, содержат один или несколько атомов других элементов – гетероатомов (**O**, **S**, **N**, **P** и др.):

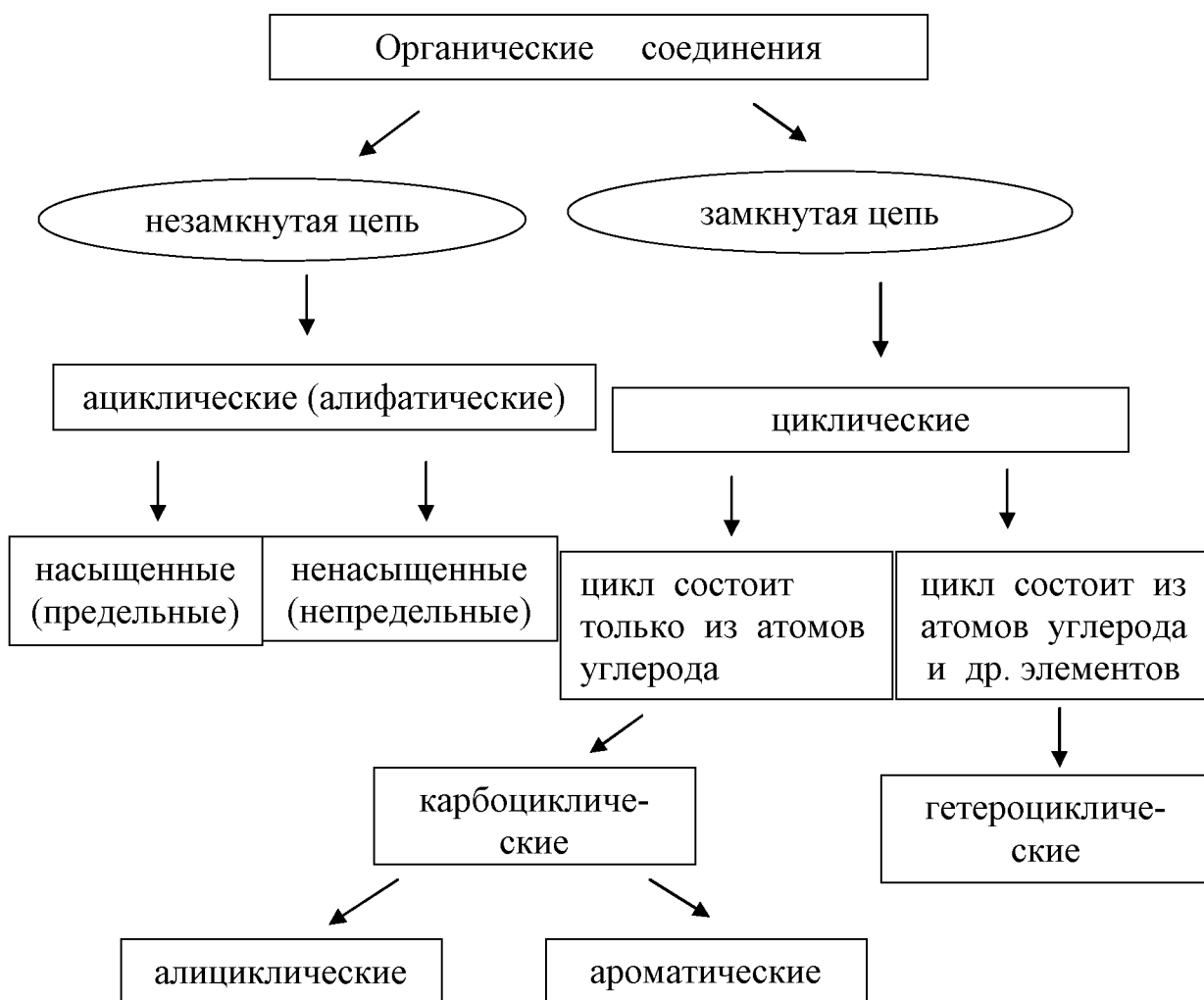


пиррол



фурфурол

Таким образом, классификацию по признаку строения углеродного скелета можно представить схемой:



Классификация органических соединений, обусловленная характером **функциональной группы**, приведена в табл. 1.

Таблица 1

Основные классы органических соединений

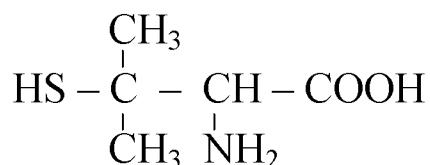
Функциональная группа	Название класса	Общая формула
$-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}$ (Hal)	Галоген-производные	$\text{R} - \text{Hal}$
$-\text{OH}$ гидроксильная	Спирты, фенолы	$\text{R} - \text{OH}$
$-\text{OR}$ алкоксильная	Простые эфиры	$\text{R} - \text{OR}$
$-\text{SH}$ тиольная	Тиолы (тиоспирты)	$\text{R} - \text{SH}$
$-\text{SR}$ алкилтиольная	Тиоэфиры (сульфиды)	$\text{R} - \text{SR}$
$-\text{SO}_3\text{H}$ сульфоновая	Сульфокислоты	$\text{R} - \text{SO}_3\text{H}$
$-\text{NH}_2, =\text{NH}, -\text{N} =$ амино	Амины	$\text{R} - \text{NH}_2,$ $\begin{array}{l} \text{R} \diagdown \\ \text{R}' \diagup \end{array} \text{N}$, $\begin{array}{l} \text{R}' \diagdown \\ \text{R}'' \diagup \end{array} \text{N}$
$-\text{NO}_2$ нитро	Нитросоединения	$\text{R} - \text{NO}_2$
$-\text{C} \equiv \text{N}$ циано	Нитрилы	$\text{R} - \text{C} \equiv \text{N}$
$>\text{C} = \text{O}$ карбонильная	Альдегиды, кетоны	$\text{R} - \text{CHO},$ $\begin{array}{l} \text{R}' \diagdown \\ \text{R} - \text{C} = \text{O} \end{array}$
$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} - \text{OH} \end{array}$ карбоксильная	Карбоновые кислоты	$\text{R} - \text{COOH}$
$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} - \text{OR} \end{array}$ (-COOR) алкоксикарбонильная	Сложные эфиры	$\text{R} - \text{COOR}$
$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} - \text{NH}_2 \end{array}$ карбоксамидная	Амиды	$\text{R} - \text{CONH}_2$

Контроль усвоения принципов классификации органических соединений

1. *Этанол*, использующийся как антисептическое средство для обработки кожных покровов, имеет строение C_2H_5OH .

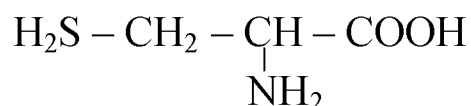
К какому классу производных углеводов он относится?

2. *Пеницилламин* применяется как противоядие при отравлении тяжелыми металлами, имеет строение:



Какие функциональные группы входят в его состав?

3. В состав многих белков покровных тканей входит **цистеин**, его строение:



Назвать функциональные группы

4. *Глутаминовая кислота* – протеиногенная (входит в состав белков); имеет строение: $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH}$

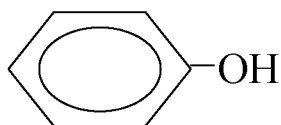


Какие функциональные группы она содержит?

5. В крапиве содержится вещество, имеющее строение $\text{H} - \text{COOH}$

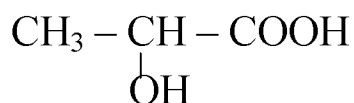
Определить и назвать класс соединения.

6. *Карболовая кислота*, обладающая антисептическими свойствами, имеет строение:



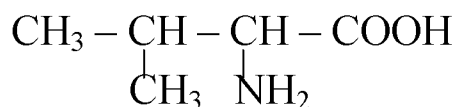
Какой класс производных углеводов она представляет?

7. Продуктом расщепления гликогена (животного крахмала) в мышцах является *молочная кислота*, имеющая строение:



Назвать функциональные группы в ее составе. Какой это класс соединения по природе функциональных групп?

8. Аминокислота *лейцин*, входящая в состав гормона окситоцина, имеет строение:



Назвать функциональные группы, которые она содержит.

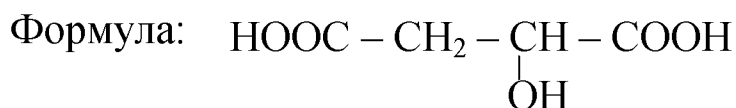
9. *Янтарная кислота*, образующаяся в процессе углеводного обмена, имеет строение: $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.

Указать функциональные группы, которые она содержит. Назвать класс соединения, учитывая природу функциональных групп.

10. *Диэтиловый (серный) эфир* ($\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$) – прекрасный растворитель, используется для экстракции жиров и многих других органических соединений.

К какому классу производных углеводородов он относится?

11. *Яблочная кислота* широко распространена в растениях: рябине, кизиле, яблоках. Образуется в цикле Кребса.



Какие функциональные группы она содержит?

12. *Путресцин*, образуется при гниении белковых веществ, имеет строение $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$.

Назвать класс соединений и указать, чем определяется принадлежность к классу?

13. **Глицерин** входит в состав большинства омыляемых липидов, его формула:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$$

К какому классу производных углеводов он относится?

14. **Мочевина** (диамид угольной кислоты, карбамид) - важнейший азотсодержащий продукт белкового обмена и эффективное азотсодержащее удобрение. Структурная формула: $\text{H}_2\text{N} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{NH}_2$, какие функциональные группы она содержит?

1.2. Основы современной номенклатуры органических соединений

Исторически сложились три основных разновидности номенклатуры, то есть свода правил, по которым называют органические соединения: *тривиальная, рациональная и систематическая*.

Тривиальная (от лат. *trivialis* — обыкновенный) номенклатура — это, по сути, совокупность исторически сложившихся названий, отражающих, как правило, источник получения органического соединения (например, муравьиная кислота содержится в выделениях желез некоторых видов муравьев, валериановая кислота — в корнях валерианы, мочевина впервые обнаружена в моче) или указывающих на явные общие признаки: от греч. *glykys* — сладкий произошли названия глюкозы, глицина, глицерина. Поскольку тривиальные названия, как правило, не связаны со строением вещества, тривиальная номенклатура, сформировавшаяся на первом этапе развития органической химии, по мере открытия и синтеза новых веществ оказалась очень неудобной в связи с невозможностью запоминания огромного количества названий. Тем не менее ряд тривиальных названий (в частности, бензол, фенол, бензойная кислота) разрешены к использованию современными правилами но-

менклатуры, многие названия: муравьиная, уксусная, молочная кислоты, формальдегид, ацетон, глюкоза и многие другие — широко используются исследователями в области химии и смежных наук в настоящее время.

Рациональная номенклатура явилась попыткой связать строение вещества и его название, при этом вещества рассматривались как производные простейших структур соответствующего ряда:



триметилметан (1) как производное метана, ацетилацетон (2) как производное ацетона и так далее.

Поскольку в названиях большинства сложных веществ использовать этот подход практически невозможно, рациональная номенклатура не получила широкого распространения.

Систематическая номенклатура, являющаяся современной и общепризнанной, представляет собой результат действительно научного подхода к взаимосвязи между строением и названием органического соединения. Правила систематической номенклатуры были обсуждены и рекомендованы для использования IUPAC — Международным союзом теоретической и прикладной химии в 1957 и 1965 годах.

Наиболее удачным вариантом систематической номенклатуры является **заместительный**, основы которого изложены далее.

Систематическая номенклатура IUPAC (заместительный вариант)

Систематичность подхода, что определяется названием номенклатуры, заключается, прежде всего:

- в выборе основной углеродной (родоначальной) цепи и универсальности обозначения ее длины;

- классификации соединения, исходя из старшей функциональной (характеристической) группы;
- соблюдении строгой очередности составных частей названия.

Основная информация в этом плане представлена в таблице 2 (с. 31).

Рассмотрим правила систематической номенклатуры, постепенно усложняя соединения. *При этом прежде всего необходимо уяснить:*

а) последовательность составных частей названия, как любого другого слова с позиций морфологического строя, включает:

приставка (заместители) — корень (главная углеродная цепь) — суффикс I (кратность связи) — суффикс II (функциональная группа)

Такие признаки строения соединения, как главная углеродная цепь (корень) и кратность связи (суффикс I) присутствуют всегда, заместители и функциональные группы могут отсутствовать;

б) главная углеродная цепь определяется как наиболее длинная, содержащая старшую функциональную группу; при отсутствии таковой рассматривается цепь, содержащая максимальное число кратных связей или заместителей;

в) начало нумерации основной углеродной цепи определяется в соответствии с критериями, приведенными в нижней части таблицы;

г) положение заместителей, кратных связей и функциональных групп указывается цифрами через дефис, между цифрами ставится запятая; положение заместителя указывается цифрой **перед**

его названием, положение кратных связей и функциональных групп — цифрами **после** их указания;

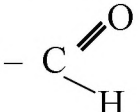
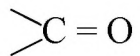
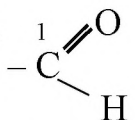
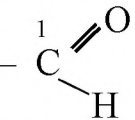
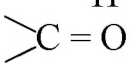
д) заместители указываются в **алфавитном** порядке;

е) при наличии кратных связей в названии указывается сначала двойная, затем тройная связь;

ж) при наличии нескольких заместителей, кратных связей и функциональных групп их количество подтверждается соответствующими греческими числительными.

Систематическая номенклатура ИЮПАК – заместительный вариант

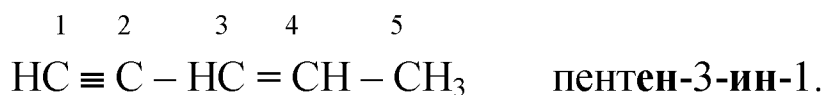
Таблица 2

Последовательность составных частей названия				Класс соединения
Заместители в алфавитном порядке с указанием положения перед названием заместителя	Число атомов углерода, входящих в состав основной углеродной цепи	Кратные связи с указанием их положения после суффикса, характеризующего кратную связь	Функциональная группа (старшая) с указанием ее положения после названия функциональной группы	Если указанная функциональная группа – старшая
<p>– SO₃H сульфо–</p> <p> оксо–</p> <p> оксо–</p> <p>– OH гидрокси–</p> <p>– NH₂ амино–</p>	<p>1 – мет</p> <p>2 – эт</p> <p>3 – проп</p> <p>4 – бут</p> <p>5 – пент</p> <p>6 – гекс</p> <p>7 – гепт</p> <p>8 – окт</p> <p>9 – нон</p> <p>10 – дек</p>	<p>– ан</p> <p>= ен</p> <p>≡ ин</p>	<p style="text-align: center;">↑ увеличение старшинства</p> <p> –овая кислота</p> <p>– SO₃H сульфокислота</p> <p> – аль</p> <p> – он</p> <p>– OH – ол</p> <p>– NH₂ – амин</p>	<p>карбоновая кислота</p> <p>сульфокислота</p> <p>альдегид</p> <p>кетон</p> <p>спирт</p> <p>амин</p>
<p>– R углеводородный радикал</p> <p>– NO₂ нитро–</p> <p>– F фтор–</p> <p>– Br бром–</p> <p>– J йод–</p>	<p>Название углеводородного радикала образуется от названия основной углеродной цепи с добавлением суффикса – ил</p>		<p>Количество кратных связей, заместителей, функциональных групп указывается с помощью греческих числительных:</p> <p>2 – ди 5 – пента 8 – окта</p> <p>3 – три 6 – гекса 9 – нона</p> <p>4 – тетра 7 – гепта 10 – дека</p>	

Критерии начала нумерации цепи: 1. функциональная группа; 2. кратная связь (≡ =) ; 3. заместители

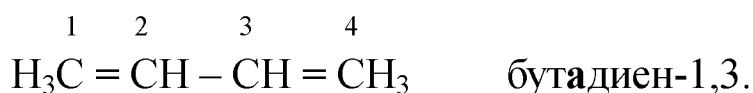
1.2.1. Углеводороды

Это наиболее простой, с позиций строения и номенклатуры, класс органических соединений. В их названии указывается длина главной углеродной цепи (см. столбец 2 таблицы), количество и положение кратных связей (см. столбец 3 таблицы):



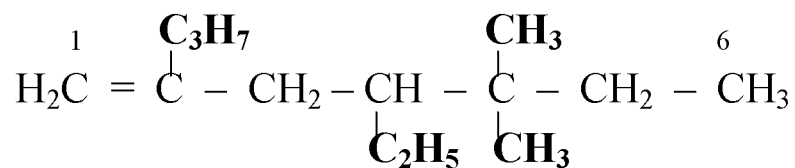
Начало нумерации главной углеродной цепи определяет тройная связь (см. таблицу). Поскольку кратная связь находится между двумя атомами, принято указывать, **после** которого атома она расположена.

В случае, если связей одинаковой кратности несколько, между названием главной углеродной цепи и греческим числительным, указывающим на число кратных связей, добавляется соединительная гласная «а»:



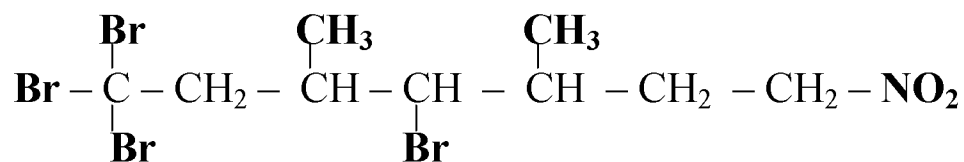
Нумерация равновероятна как слева направо, так и в обратном направлении.

При наличии заместителей углеводородного характера (углеводородные радикалы —R) их названия образуются от названий соответствующих углеродных цепей с добавлением суффикса **ил**:



5,5-диметил-2-пропил-4-этилгексен-1

При отсутствии функциональных групп и кратных связей главная цепь нумеруется таким образом, чтобы сумма номеров заместителей была минимальной, то есть с того конца, где больше заместителей. Для всех заместителей соблюдается общий алфавитный порядок:



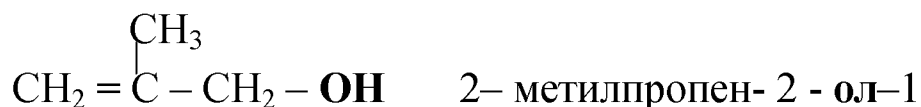
1,1,1,4-тетрабром-3,5-диметил-7-нитрогептан

1.2.2. Соединения с функциональными группами одного вида (гомофункциональные)

Функциональные (характеристические) группы обуславливают принадлежность соединения к определенному классу. При отсутствии функциональной группы соединение относится к классу углеводородов, при ее наличии — к тому классу, который соответствует функциональной группе (см. столбцы 4 и 5 таблицы). Термин «функциональная» или «характеристическая» означает, что физические и химические свойства, и, прежде всего, поведение соединения в химических превращениях, зависит в первую очередь не от строения главной углеродной цепи, а от характера функциональной группы, являющейся наиболее реакционноспособной частью молекулы. Высокая реакционная способность функциональных групп объясняется тем, что в их состав входят атомы элементов с высоким значением электроотрицательности, способствующие возникновению полярных связей. Как известно, чем полярнее связь, тем легче она разрывается, и, следовательно, тем активнее соединение. Таким образом, в зависимости от вида функциональной группы и полярности тех или иных связей в ее составе соеди-

нению присущи химические свойства, напрямую связанные с характером функциональной группы.

Как следует из таблицы (столбец 4), наличие функциональной группы указывается соответствующим суффиксом:



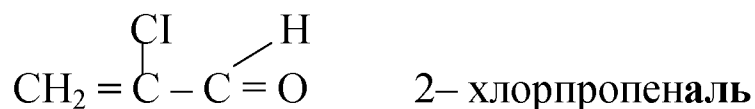
Соединение относится к классу спиртов. Начало нумерации цепи определяет функциональная группа.

При наличии нескольких функциональных групп их количество подтверждается греческими числительными:



Соединение относится к классу карбоновых кислот. Это двухосновная кислота. Существуют специальные термины для обозначения числа функциональных групп в случае спиртов и карбоновых кислот. Спирты в зависимости от числа функциональных групп могут быть одноатомными, двухатомными, трехатомными, соответственно кислоты — одноосновными, двухосновными, трехосновными и так далее. В отношении других функциональных групп специальных терминов, указывающих на их количество, не существует.

Положение функциональной группы карбоксильной (карбоновые кислоты) и карбонильной (альдегиды) всегда концевое, так как в составе самой функциональной группы атом углерода имеет три связи, и четвертая связь может быть использована для присоединения функциональной группы к главной углеродной цепи лишь с конца. В связи с этим, само собой разумеющимся положением указанных функциональных групп в составе соединения, дополнительно это положение в названии можно не указывать:



В данном случае однозначным является не только положение функциональной группы, но и кратной (двойной) связи, которая может находиться лишь между вторым и третьим атомами углерода, поэтому положение кратной связи также можно не конкретизировать. Следует обратить внимание, что альдегиды и кетоны — разновидности одного класса соединений — карбонильных или оксосоединений. Выделение разновидностей связано с тем, что различное положение карбонильной группы (формула 10 в табл.1), а именно у концевого атома углерода (альдегиды) или внутри цепи (кетоны) — приводит к различиям в свойствах образуемых соединений. Поэтому принадлежность вышеуказанного соединения к определенному классу лучше охарактеризовать так: данное соединение относится к классу карбонильных соединений, является альдегидом.

В отношении аминов современная номенклатура предусматривает различия в названии первичных, вторичных, третичных и четвертичных аминов: первичные амины рассматриваются как производные углеводородов, а вторичные, третичные и четвертичные — как производные аммиака.



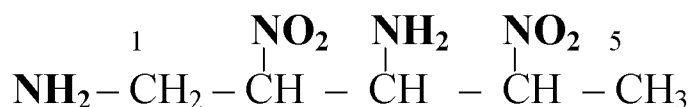
1.2.3. Соединения с функциональными группами нескольких видов (гетерофункциональные)

Именно соединения данного типа являются важнейшими участниками обменных процессов в живых организмах, что объясняется:

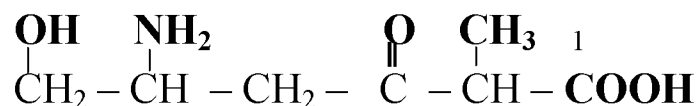
а) разнообразием химических свойств, обусловленных одновременным присутствием различных функциональных групп;

б) повышенной химической активностью, обеспеченной дополнительной поляризацией связей в результате взаимного влияния групп.

В отношении рассматриваемых соединений в современной номенклатуре используется понятие «старшинство» в отношении функциональных групп (см. таблицу). Принадлежность соединения к тому или иному классу определяет старшая функциональная группа из присутствующих в составе соединения, прочие отступают на второй план и превращаются в заместители (см. столбец 1 таблицы):



2,4 – динитропентандиамин – 1,3 (первичный амин)



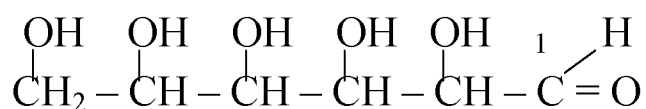
5–амино–6–гидрокси–2–метил–3–оксогексановая кислота

Данное соединение относится к классу карбоновых кислот, так как карбоксильная группа (COOH) старшая. В отсутствие карбоксильной группы соединение относилось бы к классу кетонов и

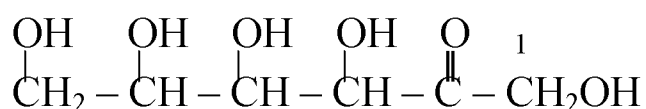
так далее. При этом в названии сохраняется общий алфавитный порядок как для группировок, которые могут быть только заместителями, так и тех, которые могли быть функциональными группами, но превратились в заместителями в присутствии более старшей.

Казалось бы, карбоксильная группа не может перейти в разряд заместителей, поскольку возглавляет список старшинства, однако это не так. В некоторых случаях (см. раздел 1.2.5) также отступает на второй план в присутствии более старшей структуры и указывается в перечне заместителей словом «карбоксо».

В качестве примера назовем по систематической номенклатуре глюкозу и фруктозу, состав которых описывается формулой $C_6H_{12}O_6$ (соединения являются межклассовыми изомерами):



2,3,4,5,6– пентагидроксигексаналь



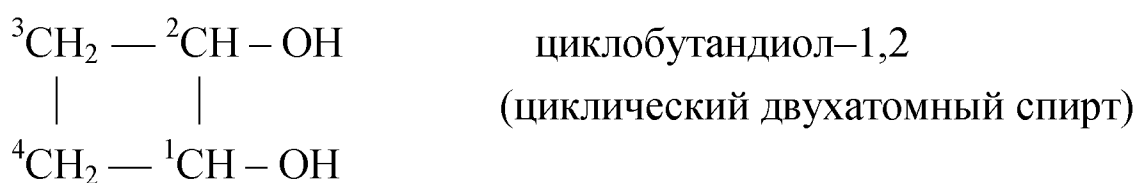
1,3,4,5,6– пентагидроксигексанон –2.

1.2.4. Циклические соединения

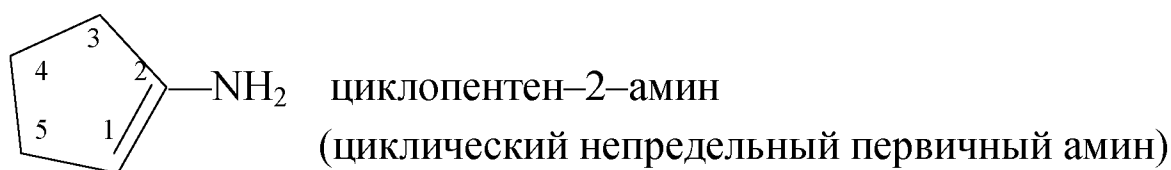
Названия соединений циклического характера образуются, в основном, по тем же правилам, что и ациклических, с добавлением приставки «цикло» в названии главной цепи:



Как правило, в формулах не указываются (подразумеваются) атомы углерода, образующие циклическую структуру, указываются лишь связанные заместители (функциональные группы):

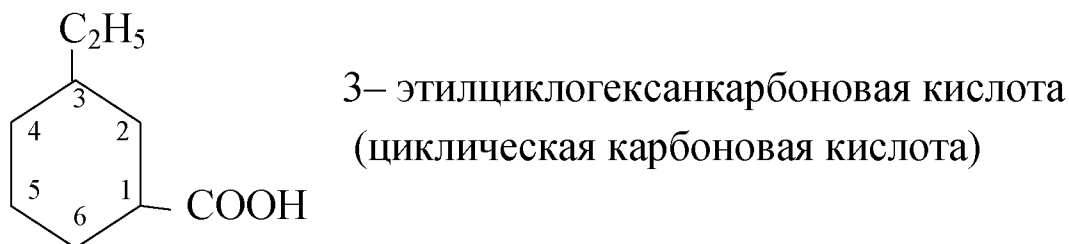


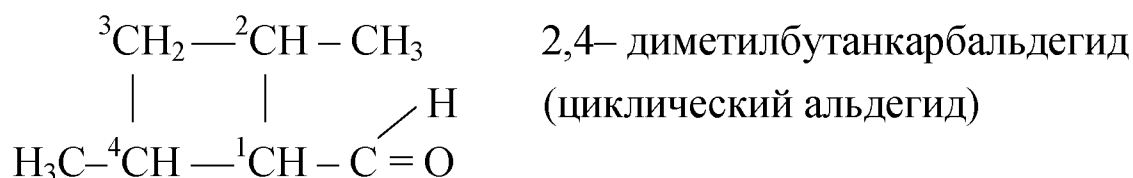
Нумерация главной цепи (по часовой стрелке или против) определяется теми же правилами, что и в ациклических соединениях:



Направление нумерации углеродной цепи таково, чтобы положение кратной связи имело меньший номер.

В циклических соединениях карбоксильная группа и карбонильная (альдегиды) не может входить в состав главной углеродной цепи в силу причин, которые обсуждались выше. В этом случае (см. таблицу) данные функциональные группы указываются словами «карбоновая кислота» и «карбальдегид»:

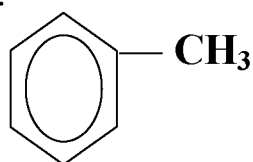




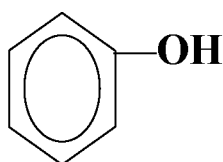
1.2.5. Ароматические соединения

Ароматическая структура является старшей по отношению к любой другой группировке атомов, поэтому любой заместитель, даже если он мог выполнять роль функциональной группы, в присутствии ароматической структуры отступает на второй план и является только заместителем. Именно в этом случае для указания карбоксильной группы, непосредственно соединенной с ароматической структурой, используется приставка «**карбокси**». Названия других функциональных групп в роли заместителей рассматривались ранее.

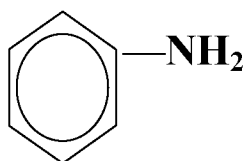
Наиболее известной ароматической структурой является бензол. Назовем важнейшие производные бензола (в скобках указаны тривиальные названия, которые широко используются в настоящее время):



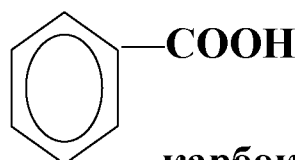
метилбензол (толуол)



гидроксибензол (фенол)



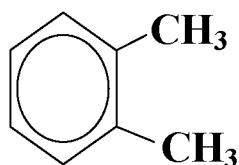
аминобензол (анилин)



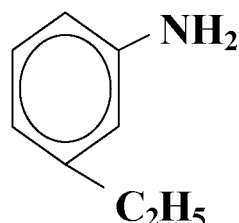
карбоксибензол
(бензойная кислота)

В производных бензола, содержащих два заместителя, положение последних можно указывать цифрами, а можно также сло-

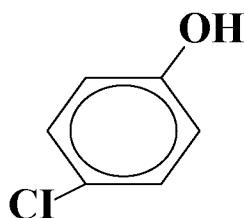
вами «орто», «мета», «пара», характеризующими взаимное расположение заместителей: (1,2), (1,3) и (1,4) соответственно. При этом производные бензола, указанные выше, могут использоваться как родоначальные структуры.



1,2-диметилбензол
орто-диметилбензол



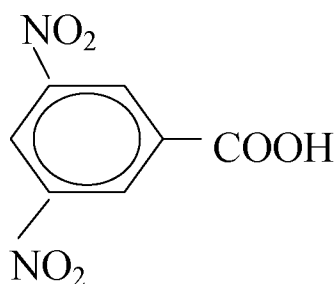
1,3-аминоэтилбензол
мета-аминоэтилбензол
мета-этиланилин



1,4-гидроксихлорбензол
орто-гидроксихлорбензол
орто-хлорфенол

Подчеркнуты наиболее используемые на практике варианты названий.

При наличии трех и более заместителей их положение указывается только цифрами:

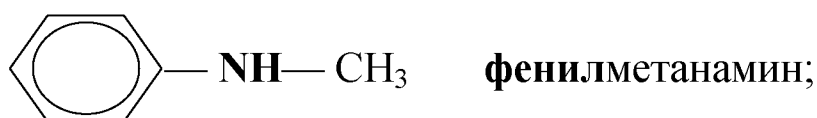


1-карбоксии-3,5-динитробензол
3,5-динитробензойная кислота

Ароматическая структура выступает в роли заместителя только в том случае, если боковая углеводородная цепь содержит функциональную группу. При этом радикал C_6H_5- , образованный из бензола, называется фенил:



Ароматические спирты — это соединения, в которых функциональная группа (гидроксильная) находится в боковой цепи; если гидроксильные группы (одна или несколько) непосредственно связаны с бензольным ядром, то соединение относится к фенолам.



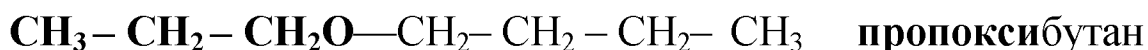
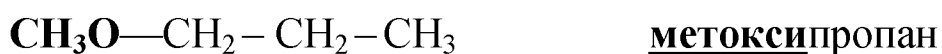
В отличие от спиртов, в ароматических аминах аминогруппа непосредственно связана с бензольным ядром.

1.2.6. Простые и сложные эфиры

Простые эфиры образуются при межмолекулярной дегидратации спиртов и характеризуются общей формулой R_1-O-R_2 . По современной номенклатуре соединение рассматривается как производное углеводорода, в котором содержится заместитель — $O-R$.

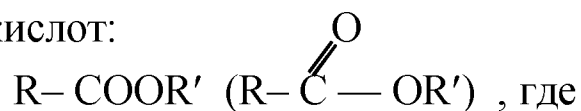
В качестве главной углеродной цепи выбирается более длинная, более короткая входит в состав заместителя.

В названии заместителя (см. столбец 1 таблицы) конкретизируется число атомов углерода в составе $-R$ и добавляется «окси» как признак наличия кислорода:



Иногда, для названий простых эфиров используют устаревший вариант, в котором указываются углеводородные радикалы, входящие в состав эфира: сначала указывается радикал с меньшим числом атомов углерода в цепи, затем с большим. В этом случае выше приведенные простые эфиры будут названы метилпропиловый и пропилбутиловый соответственно.

Сложные эфиры образуются при протекании процессов этерификации — взаимодействий между кислотой и спиртом, которые также сопровождаются дегидратацией. При этом кислота может быть как карбоновой, так и минеральной (но обязательно кислородсодержащей, так как в процессе дегидратации от кислоты отщепляется группа —ОН). Общая формула сложных эфиров при участии карбоновых кислот:



R—CO— — остаток кислоты

R'O— — остаток спирта

В соответствии с правилами систематической номенклатуры название сложного эфира — одно слово, включающее 1) название углеводородного радикала, входящего в состав спирта; 2) название кислоты, исходя из числа атомов углерода в главной цепи; 3) суффикс «оат». Например:



Учитывая, что тривиальные названия карбоновых кислот и их солей широко используются в настоящее время, также широко употребляются названия сложных эфиров на их основе. Таким об-

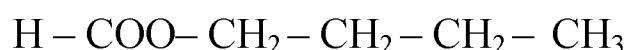
разом, для любого сложного эфира с участием карбоновой кислоты можно составить названия в трех вариантах:

— исходя из названия кислоты по систематической номенклатуре (современный вариант);

— исходя из тривиального названия кислоты;

— исходя из названия соли.

Так, сложный эфир состава:



имеет названия, соответственно:

— бутилметаноат

— бутиловый эфир муравьиной кислоты (муравьинобутиловый)

— бутилформиат.

В названиях сложных эфиров с участием минеральных кислот первый вариант, основанный на числе атомов углерода в главной углеводородной цепи молекулы кислоты, разумеется, отсутствует, поскольку отсутствует сама углеводородная цепь. Остаются два последующих варианта:



— пропиловый эфир ортофосфорной кислоты (фосфорно-пропиловый)

— пропилортофосфат.

1.2.7. Органические радикалы

Органический радикал – остаток молекулы, из которой удален один или несколько атомов водорода, при этом остаются свободными одна или несколько валентностей у атома углерода. Общее обозначение радикала – **R**.

Одновалентные радикалы, образованные от **предельных углеводородов** при отнятии только одного атома водорода от атома углерода, называют, заменяя суффикс – **ан** в исходном алкане на – **ил**. Общая формула: C_nH_{2n+1} , название таких радикалов – **алкилы**.

Радикалы пропана ($CH_3 - CH_2 - CH_3$) – пропилены. При отнятии водорода от любого из двух первичных атомов углерода пропана получают радикал **n**-пропил $CH_3 - CH_2 - CH_2 -$, а от вторичного атома углерода – радикал **втор** - пропил (или изопропил).

Органические радикалы могут быть образованы и от функциональных соединений, например, кислот (формула одноосновных карбоновых кислот $R - COOH$). Радикал кислоты называется **ацилом**. Одновалентные **ацильные радикалы** образуют удалением гидроксила (ОН) от всех карбоксильных групп. Названия ацильных радикалов производят от латинских названий кислот заменой их окончания на – **ил**. Так, ацил уксусной кислоты (Acidum acetisum) называют ацетил, ацил муравьиной кислоты (Acidum formicum) – формил (см. таблицу 4).

В таблицах 3 и 4 приводятся строение наиболее используемых радикалов, их названия, а также названия радикалов органических кислот.

Таблица 3

Названия важнейших углеводородных радикалов

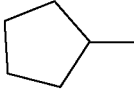
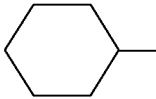
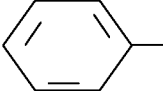
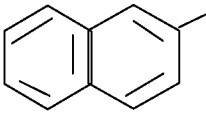
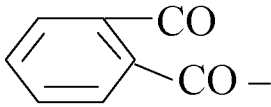
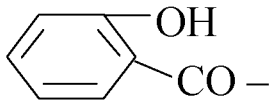
Радикал	Название	Радикал	Название		
$\text{CH}_3 -$	Метил		Цикло- пентил		
$\text{CH}_3\text{-CH}_2-$ ($\text{C}_2\text{H}_5 -$)	Этил				
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$ ($\text{C}_3\text{H}_7 -$)	н-Пропил		Цикло- гексил		
$\text{CH}_3 - \overset{ }{\text{CH}} - \text{CH}_3$	Изопропил				
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 -$	н.Бутил		Фенил		
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{ }{\text{CH}}\text{-CH}_3$	втор-Бутил	(или C_6H_5-)			
$\text{CH}_3\text{-}\overset{ }{\text{CH}}\text{-CH}_2 -$ CH_3	Изобутил	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2 -$	Бензил		
$\text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} -$	трет-Бутил	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Фенэтил		
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_2 -$	н-Пентил	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} -$	Тритил		
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2 -$	изо-Пентил		2-Нафтил		
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} -$	трет-Пентил	Двухвалентные радикалы			
$\text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_2 -$	Неопентил			$-\text{CH}_2 -$	Метилен
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	2-метилбутил			$-\text{CH}_2\text{CH}_2 -$	Этилен
$\text{CH}_2 = \text{CH} -$	Этенил (винил)			$\text{CH}_3\text{CH} <$	Этиледен
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH} -$	Пропен-1-ил			$\text{CH}_2 = \text{C} <$	Винилиден
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$	Пропенил (аллил)			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Триметилен
$\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} -$	Изопропенил			$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} <$	Пропилиден
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH} = \text{CH} -$	Бутен-1-ил				
$\text{HC} \equiv \text{C} -$	Этинил				
$\text{CH}_3\text{O} -$	Метокси				

Таблица 4

Название некоторых кислот и их радикалов

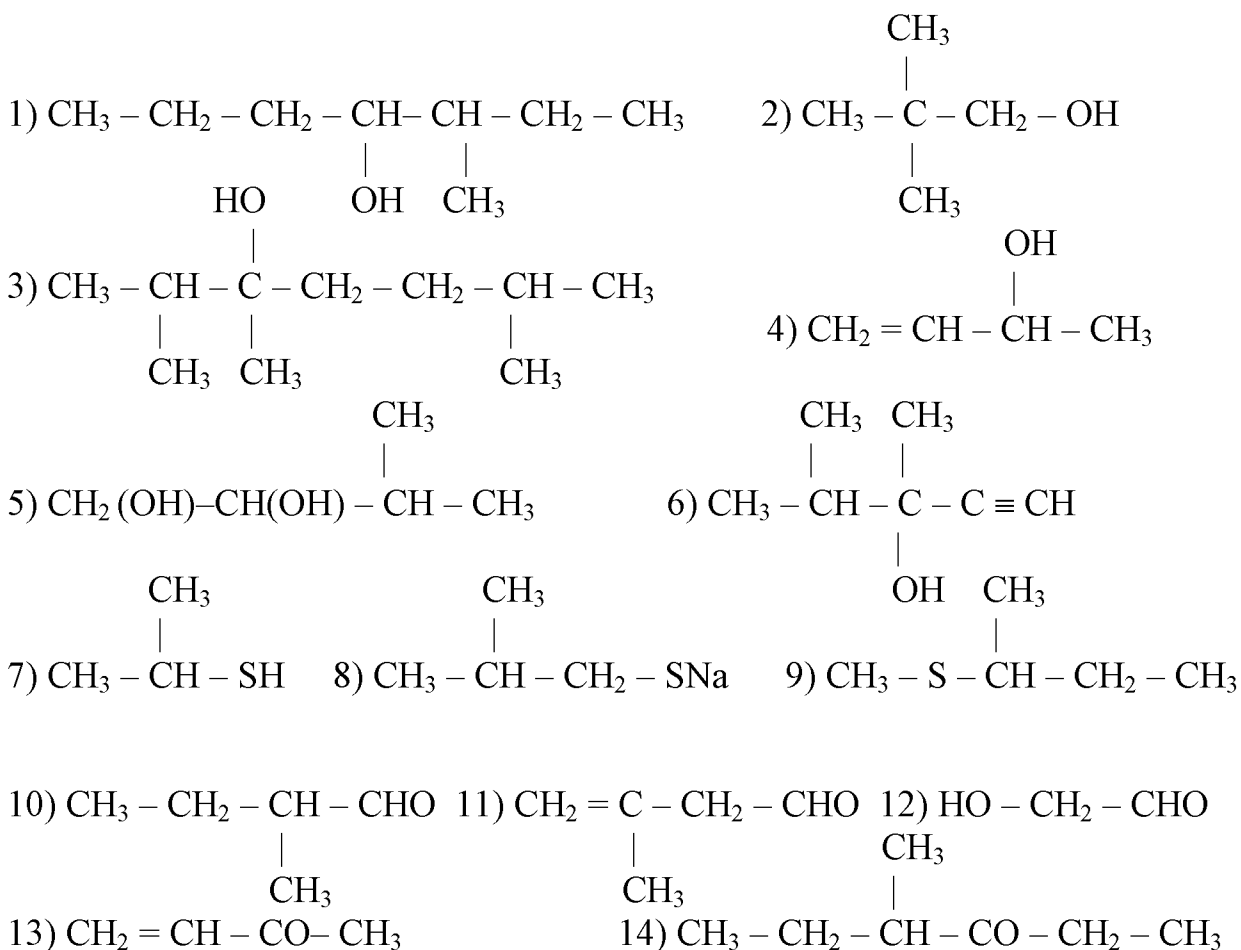
Название кислоты		Формула Радикала	Название радикала
ИЮПАК	тривиальное		
Предельные алифатические монокарбоновые кислоты			
Метановая	Муравьиная	$\text{HCO} -$	Формил
Этановая	Уксусная	$\text{CH}_3\text{-CO} -$	Ацетил
Пропановая	Пропионовая	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO} -$	Пропионил
Бутановая	Масляная	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CO} -$	Бутирил
Пентановая	Валериановая	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CO} -$	Валерил
Гексадекановая	Пальмитиновая	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-CO} -$	Пальмитоил
Октадекановая	Стеариновая	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-CO} -$	Стеароил
Предельные алифатические дикарбоновые кислоты			
Этандиовая	Щавелевая	$- \text{OC} - \text{CO} -$	Оксалил
Пропандиовая	Малоновая	$- \text{OC} - \text{CH}_2 - \text{CO} -$	Малонил
Бутандиовая	Янтарная	$- \text{OC} - (\text{CH}_2)_2 - \text{CO} -$	Сукцинил
Пентандиовая	Глутаровая	$- \text{OC} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CO} -$	Глутарил
Гександиовая	Адипиновая	$- \text{OC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO} -$	Адипоил
Непредельные алифатические кислоты			
Пропеновая	Акриловая	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} -$	Акрилоил
2-Метилпропеновая	Метакриловая	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CO} -$	Метакрилоил
транс-Бутен-2-овая	Кротоновая	$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCO} -$	Кротоноил
цис-Октадецен-2-овая	Олеиновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7 - \text{CO} -$	Олеоил
транс-Бутен-2-диовая	Фумаровая	$- \text{OC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} -$	Фумароил
Карбоциклические кислоты			
Бензолкарбоновая	Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} -$	Бензоил

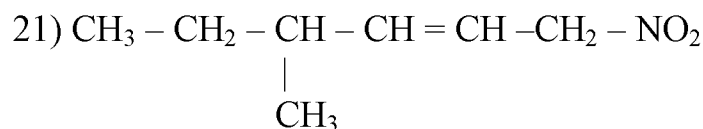
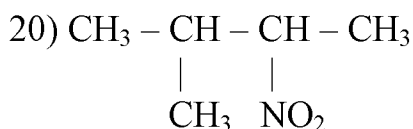
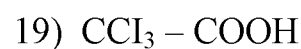
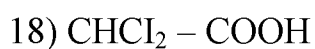
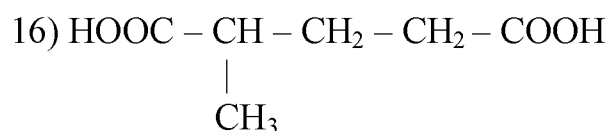
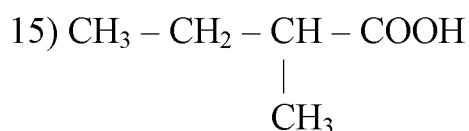
Метилбензол- карбоновая	Толуиловая	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} -$	Толуил(орто, мета, пара)
Бензолдикар- боновая –1,2	Фталевая (орто)		Фталоил
ортогидрокси- бензойная	Салициловая		Салицилил

Контроль усвоения темы «Основы современной номенклатуры органических соединений»

1. В чем заключается принципиальное отличие систематической номенклатуры от а) тривиальной; б) рациональной?
2. Укажите порядок составных частей названия органического соединения по систематической номенклатуре (заместительный вариант).
3. Перечислите основные классы органических соединений.
4. Напишите формулы соединений по их названиям и укажите, к какому классу они относятся: 2-метил-3-этилпентен-1; бутандиол-1,2; 1,1,1,5-тетрабромпентанон-3; циклобутен, 2,2-диметилпропаналь.
5. К какому классу относится соединение, содержащее следующий набор функциональных групп: гидроксильная и карбонильная; аминогруппа и гидроксильная; карбонильная и сульфогруппа; сульфогруппа и карбоксильная.
6. В чем особенность названия ароматических структур по сравнению с обычными карбоциклическими? Напишите формулы следующих соединений: а) циклогексанол и гидроксibenзол; б) циклогексансульфокислота и сульфобензол; в) карбоксибензол и циклогексанкарбоновая кислота.

7. Какое соединение относится к ароматическим спиртам: орто-дигидроксибензол или фенолметанол? Почему?
8. Напишите и назовите простые эфиры, образованные спиртами: метанолом и этанолом; бутанолом и этанолом.
9. Напишите и назовите всеми возможными способами сложные эфиры, образованные: а) уксусной кислотой и этанолом; б) масляной кислотой и метанолом; в) валериановой кислотой и пропанолом.
10. Напишите формулы сложных эфиров: метилметаноат; этилпропаноат; бутилпентаноат; пропилэтанат.
11. Укажите (если присутствует в соединении) старшую функциональную группу и класс, к которому принадлежит соединение. Назовите следующие соединения по систематической номенклатуре:





1.3. Изомерия. Изомеры

Химическое строение молекулы определяется природой и последовательностью связывания составляющих ее атомов. Для органических веществ состав и, соответственно, молекулярная формула не являются однозначными характеристиками. Одному и тому же составу может соответствовать большое количество реально существующих соединений. Вещества, имеющие один и тот же качественный и количественный состав, а, следовательно, одинаковую молекулярную формулу, обладают разными свойствами, если они отличаются своим химическим строением. Во внимание принимается не только порядок связывания атомов, составляющих молекулу, но и то, как они располагаются в пространстве. Вещества с одинаковым составом и разными свойствами были названы изомерами, а явление существования изомеров – изомерией.

Явление изомерии – существование веществ, имеющих одинаковый состав, но отличающихся по свойствам, – представляет собой одно из наиболее своеобразных проявлений специфики органической химии.

Одним из первых случаев изомерии следует считать открытие циановой и гремучей кислоты. Циановую кислоту открыл в 1822 г Ф. Велер, а годом позднее Ю.Либих, изучая свойства гремучей кислоты, установил, что химический состав открытого им

гремучего серебра в точности соответствует составу циановокислого серебра, ранее изученного Велером. Оба вещества соответствуют формуле AgCNO , но отличаются по свойствам: гремучее серебро Либиха оказалось чрезвычайно сильным взрывчатым веществом, а трудно растворимое циановокислое серебро Велера не взрывало. Через несколько лет Я. Берцелиус нашел еще одну пару изомеров: виноградную и винную кислоты. Им же был предложен и сам термин “изомерия”. Общая причина изомерии большинству исследователей была ясна с самого начала – это различное распределение атомов в молекуле, но для понимания и объяснения «различного распределения» понадобилось несколько десятилетий. Настоящее объяснение явление изомерии получило лишь на основе теории химического строения А.М. Бутлерова. Одной из основных форм проверки правильности теории строения явилось соответствие между числом предсказываемых и числом фактически существующих изомеров.

Изомерами называются соединения с одинаковым составом, но отличающиеся последовательностью связывания атомов и (или) расположением их в пространстве.

Изомеры делятся на две основные группы: структурные изомеры (также называемые изомерами строения) и пространственные изомеры (стереоизомеры).

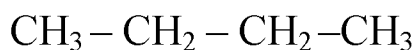
Структурная изомерия в свою очередь подразделяется на следующие виды:

- а) изомерия углеродного скелета
- б) изомерия положения функциональных групп, заместителей или кратных связей
- в) изомерия взаимного положения
- г) изомерия функциональных групп (межклассовая изомерия)
- д) метамерия;
- е) динамическая изомерия (таутомерия)

1.3.1. Структурная изомерия

Разновидности структурной изомерии:

а) *по углеродному скелету* – бутан и изобутан (2 – метилпропан), их молекулярные формулы одинаковы по составу: C_4H_{10} .



(1)

бутан



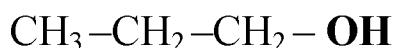
(2)

изобутан

Формула (1) изображает строение углеводорода C_4H_{10} , в котором четыре атома углерода (углеродный скелет) образуют неразветвленную цепь; в этой молекуле два первичных атома углерода (крайние атомы углерода) и два вторичных атома углерода (средние атомы углерода).

Формула (2) выражает строение другого углеводорода C_4H_{10} . В этом углеводороде атомы углерода образуют разветвленную цепь (скелет молекулы), содержащую третичный атом углерода (средний) и только первичные атомы углерода. Различие в химическом строении этих двух изомерных углеводородов приводит к различию физических свойств, а особенно химических свойств (с бромом на свету изобутан реагирует в 10 раз быстрее, чем бутан).

б) Изомеры по *различному положению функциональных групп, заместителей или кратных связей при одинаковом углеродном скелете*:



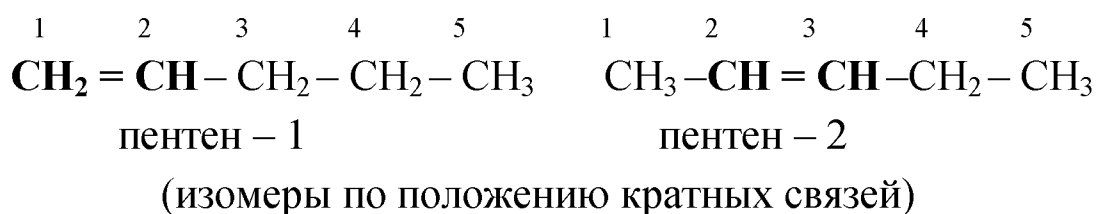
пропанол –1



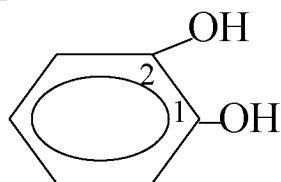
пропанол –2

(изомеры по положению функциональных групп)

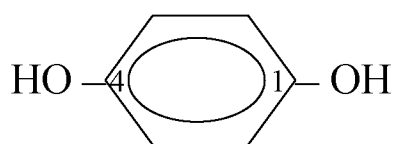
Функциональная гидроксильная группа (ОН) в пропаноле–1 находится у первичного атома углерода, в пропаноле–2 находится у вторичного атома углерода. Такое расположение функциональной группы влияет на физические и химические свойства этих спиртов, например, при окислении пропанола–1 образуется альдегид – пропаналь, а при окислении пропанола–2 образуется кетон – пропанон, более известен под названием ацетон.



в) Разновидность структурной изомерии – существование соединений с различным *взаимным расположением функциональных групп или кратных связей* (изомерия взаимного расположения) при одинаковом углеродном скелете молекул). Для ароматических соединений такое расположение отмечается как мета–, орто– и пара–:



орто–дигидроксибензол
(пирокатехин)



пара–дигидроксибензол
(гидрохинон)

Во всех приведенных выше примерах изомеры имеют одинаковую химическую природу (принадлежат к одному классу соединений). В некоторых случаях вещества с одинаковым химическим составом принадлежат разным классам соединений.

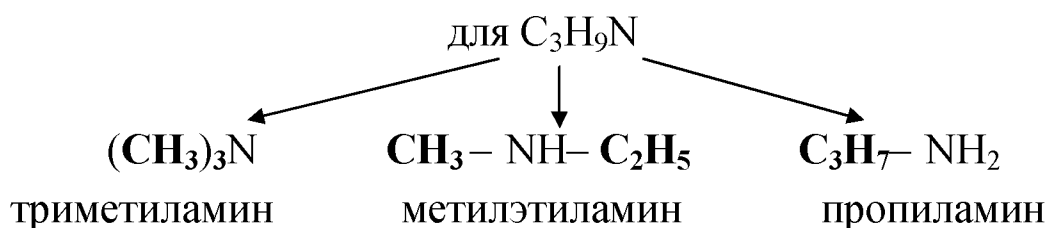
г) изомерия функциональных групп (*межклассовая изомерия*)

Простой показательный пример этого типа изомерии – альдегиды и кетоны.

Химическому составу C_3H_6O соответствует пропаналь (альдегид) и пропанон (ацетон).



д) *метамерия* – изомерия, характерная для одного класса соединений (чаще рассматривается для аминов), заключается в содержании различных радикалов при функциональной группе.



е) Явление, при котором два (или более) структурных изомера быстро превращаются друг в друга и между ними существует подвижное (динамическое) равновесие – *таутомерия*. Термин таутомерия (от греч. *tautjōs* – тот же самый) был предложен немецким химиком К. Лааром (1885). Таутомерия присуща различным классам соединений, чаще гетерофункциональным соединениям.

Сущность ее заключается во взаимном превращении изомеров с переносом какой-либо подвижной группы и соответствующим перераспределением электронной плотности.

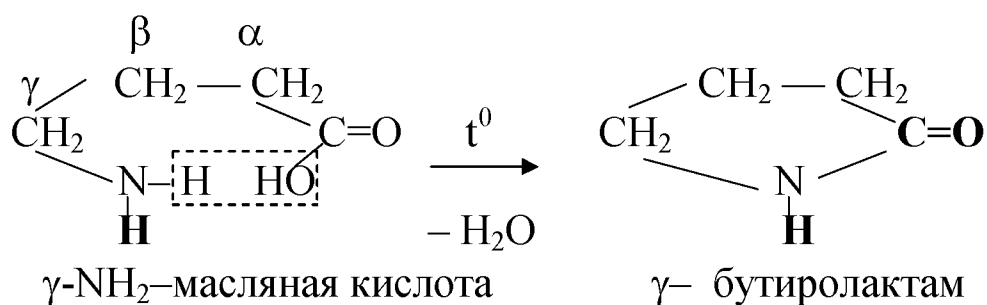
В большинстве случаев таутомерные превращения сопровождаются переносом протона от одного атома к другому, поэтому та-

кие виды таутомерии объединяются под общим названием **прототропной таутомерии**.

Одной из разновидностей прототропной таутомерии является **лактам–лактимная таутомерия**. Лактамы – внутренние циклические амиды, которые образуют γ -аминокислоты. Лактим – лактамная таутомерия сопровождается переносом протона от атома азота к циклическому карбонильному углероду (динамическое равновесие между лактамными и лактимными формами).

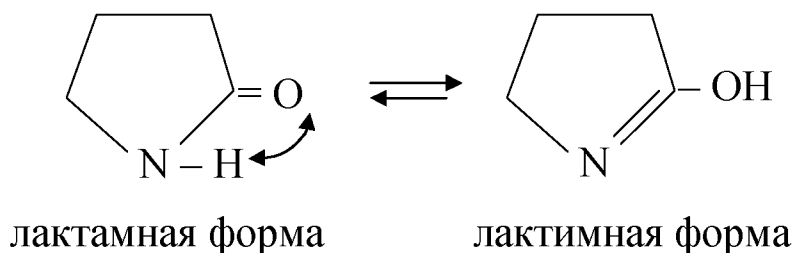
γ β α

γ -аминомасляная кислота ($\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--COOH}$) при нагревании отщепляет воду и образует циклические амиды–лактам:

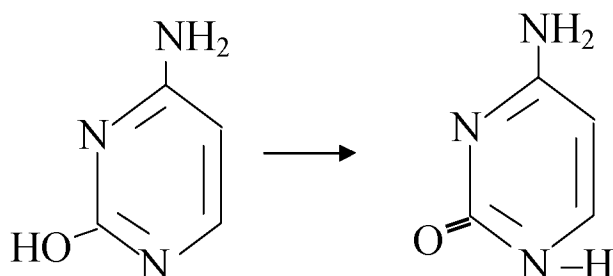


Легкость протекания таких реакций связана с повышенной термодинамической устойчивостью пяти– и шестичленных циклических соединений.

Незамещенные по азоту лактамы легко претерпевают лактам–лактимную таутомерию (динамическое равновесие между лактамной и лактимной формами).



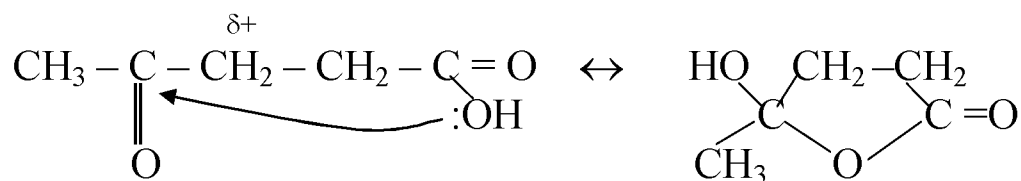
Лактим-лактаманная таутомерия особенно важна для ароматических гетероциклов с гетероатомами азота – азотистых оснований, входящих в состав нуклеиновых кислот.



цитозин
(лактимная форма) (лактаманная форма)

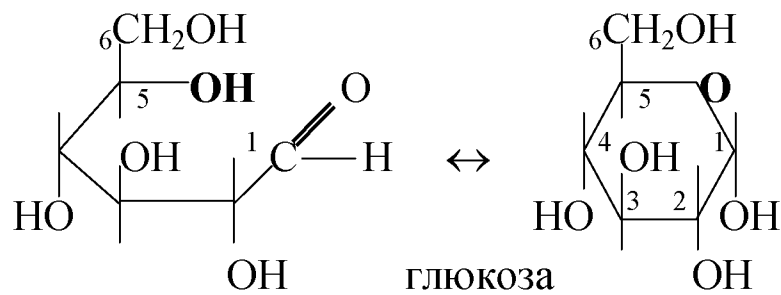
Обычно лактаманная форма в равновесии преобладает.

Стоит рассмотреть еще один вид таутомерии **цикло-оксо-таутомерия**. Возникновение цикло-оксо-таутомерии обусловлено тем, что гидроксильная группа (ОН) как нуклеофил *обратно* присоединяется к кетонной группе.



4-оксопентановая кислота 4-гидрокси-4-пентанолид
(открытая форма) (циклическая форма)

Цикло-оксо- таутомерия более известна для моносахаридов



глюкоза
(альдегидная форма) (циклическая форма)

В твердом состоянии моносахариды находятся в циклической форме. В растворах в виде равновесной смеси таутомеров – открытой (альдегидной) и циклических форм и, хотя, на открытую форму приходится ~ 0,02% , динамическое равновесие всегда обеспечивает альдегидную форму моносахаридов, что и проявляется в характерных химических реакциях на альдегидную группу.

Важно не абсолютное содержание того или иного таутомера, а возможность перехода таутомеров друг в друга, пополняя какую-либо форму по мере ее расходования в каком-либо процессе.

1.3.2. Пространственная изомерия (стереоизомерия)

Для органических веществ, помимо структурной изомерии (изомерии строения), возможна пространственная изомерия, или стереоизомерия. Молекулы существуют и вступают в химические превращения в трехмерном пространстве как *стереоизомеры*, в связи с чем особую важность приобретает знание их пространственного строения, что составляет предмет стереохимии.

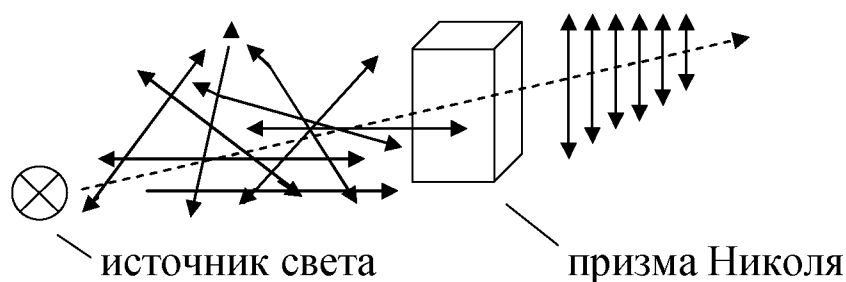
Пространственные изомеры (стереоизомеры) - это соединения с одинаковым строением, то есть одной и той же последовательностью соединения атомов, но отличающиеся расположением атомов в пространстве. Следует отметить, что обычные структурные формулы, с помощью которых можно передать порядок соединения атомов друг с другом, не отражают пространственного строения молекулы.

Существует два вида пространственной изомерии. Первый из них – **оптическая** (зеркальная) **изомерия**. Чаще всего причиной такой изомерии служит *асимметрический* атом углерода.

Асимметрический атом углерода – атом, связанный с *четырьмя различными* атомами или группами, обозначается всегда звездочкой *C. Как правило, такой атом находится в состоянии sp^3 -

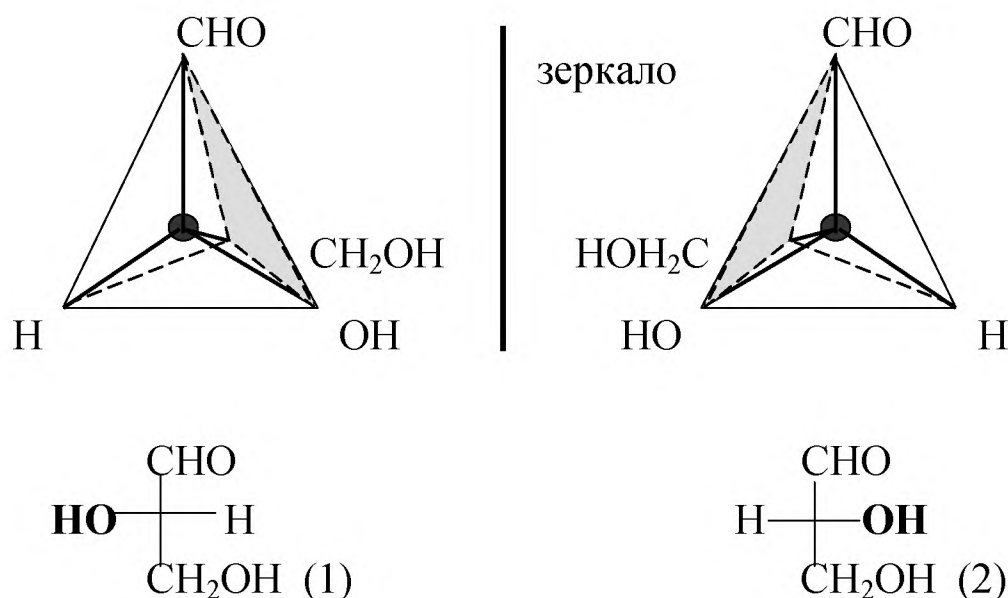
гибридизации (тетраэдрическое состояние). В молочной кислоте $\text{CH}_3^*\text{CHOH}-\text{COOH}$ атом углерода $^*\text{C}$ является асимметрическим. У такого атома отсутствуют элементы симметрии. Молекулы, содержащие асимметрический атом углерода, не имеют центра и плоскости симметрии, они *не совместимы со своим зеркальным изображением*. Это свойство называется хиральностью, а сами молекулы – хиральными. Термин “хиральность” был введен английским физиком У. Томпсоном (1884) означает, что два предмета находятся в таком отношении друг к другу, как левая и правая руки (от греч. *cheir* – рука), то есть представляют собой зеркальные изображения, не совпадающие при попытке совместить их в пространстве. Наличие в молекуле асимметрического атома приводит к возникновению двух изомеров, один из них является зеркальным отражением другого. Пара пространственных изомеров, представляющих несовместимые в пространстве зеркальные изображения – **энантиомеры**. Энантиомеры сходны по физическим и химическим свойствам, отличить их можно при помощи воздействия на них поляризованного света.

Обычный свет представляет собой электромагнитные волны, колебания которых происходят во всех направлениях, перпендикулярных направлению распространения луча. Если обычный свет пропустить через призму, изготовленную из исландского шпата (призма Николя), то он становится плоско поляризованным, т.е. колебания векторов осуществляются только в одной плоскости. Эта плоскость называется **плоскостью** поляризации света.



Поляризация света в призме Николя

Энантиомеры способны вращать плоскость поляризации света, то есть *обладают оптической активностью*. Отсюда происходит их другое, исторически сложившееся название – оптические изомеры. Энантиомеры имеют одинаковые значения величин угла вращения, но противоположные его направления: левовращающий обозначают знаком (–), правовращающий обозначают знаком (+). Величину и знак вращения хиральных соединений нельзя предсказать; они определяются экспериментально с помощью приборов–поляриметров. Установление абсолютной конфигурации, то есть истинного расположения в пространстве заместителей у хирального центра, производится с использованием физико-химических методов, в частности рентгеноструктурного анализа. D, L – система обозначения конфигурации была предложена в 1906 году М.А. Розановым. За конфигурационный стандарт был принят **глицериновый альдегид**.



L (–)–глицериновый альдегид **D (+)**– глицериновый альдегид

Энантиомеры глицеринового альдегида

Было найдено простое и оригинальное решение – левовращающему глицериновому альдегиду была произвольно приписана форму-

ла (1), а правовращающей форме – структура (2). Его право- и левовращающим энантиомерам были приписаны конфигурации, обозначенные как D (+) и L (–) глицериновые альдегиды. Конфигурацию других хиральных молекул определяют, сравнивая с конфигурацией одного из энантиомеров глицеринового альдегида. Правильность произвольно приписанной (+) глицериновому альдегиду конфигурации в дальнейшем была подтверждена экспериментально и приобрела силу абсолютной конфигурации. Заглавные буквы L и D стали символами стереохимической номенклатуры. В старой литературе можно встретить символы *l* и *d* для обозначения лево- и правовращающих энантиомеров соответственно. Их ни в коем случае не следует отождествлять с современными конфигурационными символами **L** и **D**.

Соединения, имеющие конфигурационное сходство с оптически активным левовращающим глицериновым альдегидом, относят к **L**-ряду, и соответственно соединения, в которых расположение атомов похоже на конфигурацию правовращающего глицеринового альдегида, относят к **D** – ряду.

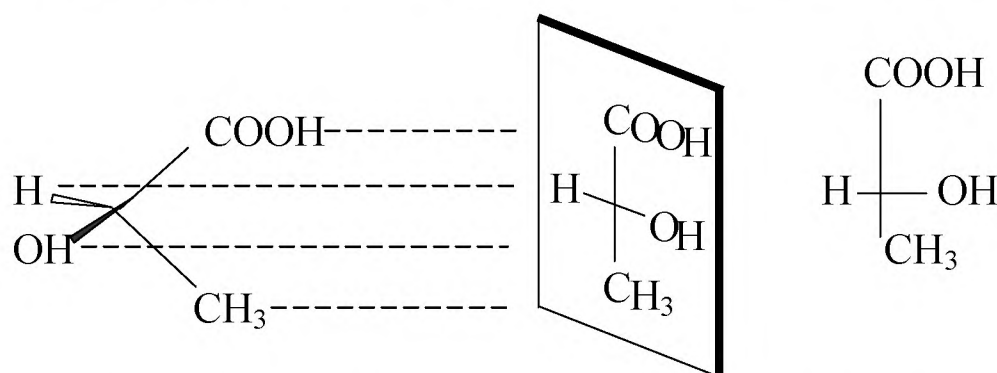
Отнесение стереоизомеров к **D** или **L**-стереохимическому ряду проводили путем химической корреляции, путем поэтапного превращения исследуемого соединения в соответствующий глицериновый альдегид или, наоборот.

Абсолютная конфигурация оптического вещества D-винной кислоты была определена методом рентгеноструктурного анализа в 1951 году. Эта конфигурация оказалась такой же, какую для нее установили путем химической корреляции с глицериновым альдегидом, и конфигурации всех веществ, соотнесенных с винной кислотой, оказались истинными и не потребовалось пересмотра обозначения конфигураций.

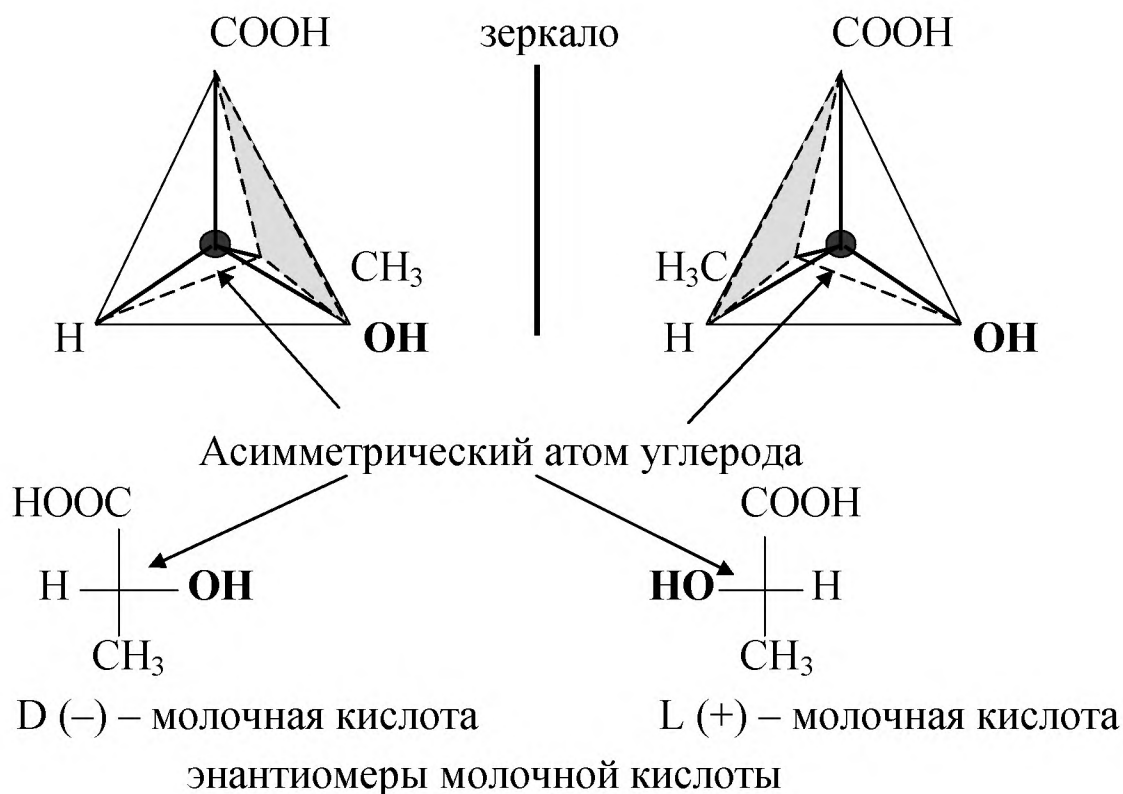
Для изображения энантиомеров на плоскости используют проекционные формулы Фишера, называемые иногда просто про-

екциями Фишера. Для построения проекции Фишера углеродную цепь располагают вертикально таким образом, чтобы вверху оказалась старшая группа. У гидроксикислот принято располагать тетраэдр так, чтобы наверху оказывается карбоксильная группа, а на горизонтальном ребре, повернутом к наблюдателю, располагаются атом водорода и гидроксильная группа.

Асимметрический атом углерода, находящийся в центре тетраэдра, переносится на плоскость в точку пересечения горизонтальной и вертикальной линий и не обозначается символом.



Построение проекционной формулы молочной кислоты.

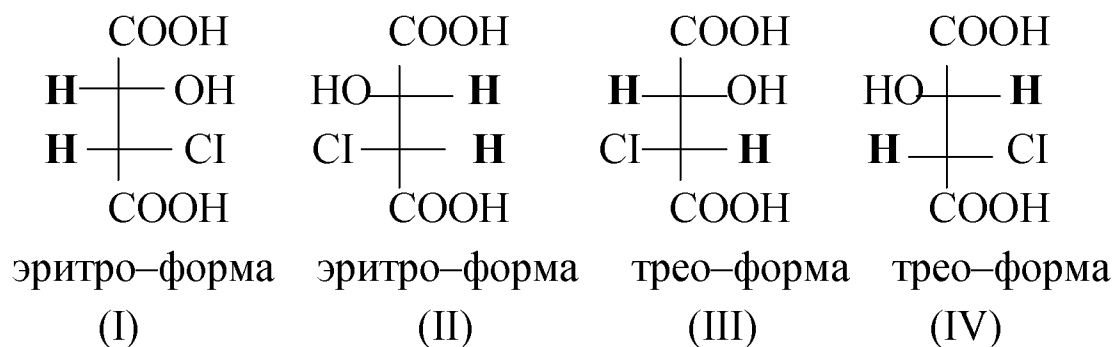


Как видно из вышеприведенного рисунка, молочная кислота является примером пары энантиомеров с одним центром хиральности. Энантиомеры молочной кислоты представляют легкоплавкие призмы с $T_{пл.} 25^{\circ}C$, но противоположные по знаку вращения: -2.6° и $+2.6^{\circ}$ (2.5% водный раствор). **Рацемат** (равная смесь энантиомеров) молочной кислоты оптически неактивен. Молочная кислота получается в процессе молочнокислого брожения, которое является результатом жизнедеятельности бактерий, перерабатывающих сахаристые вещества. Биологическую активность проявляют α -гидроксикислоты L-ряда.

Стереизомеры, не являющиеся энантиомерами, называют **диастереомерами**. В отличие от энантиомеров, диастереомеры обладают заметным различием в физических и химических свойствах. Применяя методы разделения органических соединений, диастереомеры можно разделить между собой. Различают два вида диастереомерии: σ – диастереомерия и π – диастереомерия.

σ – Диастереомерия возникает в соединениях, имеющих два и более асимметрических центра. Подсчет числа стереоизомеров для них проводится по формуле 2^n , где n – число асимметрических атомов углерода. При наличии двух асимметрических атомов соединение может существовать в виде четырех стереоизомеров ($2^2=4$), составляющих две пары энантиомеров. Каждая пара образует рацемат.

Для 2-гидрокси-3-хлорбутандиовой (хлорояблочной) кислоты это следующие стереоизомеры:



Пары стереоизомеров (I) и (II), а также (III) и (IV) относятся друг к другу как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение, то есть являются парами энантиомеров. Стереоизомеры в любых других парах являются диастереомерами. Так, пара (I) и (III) атомы С-2 имеют одинаковую конфигурацию, тогда как атомы С-3 – противоположную; подобная ситуация наблюдается в парах (I) и (IV), (II) и (III), (II) и (IV). В проекционных формулах (I) и (II) атомы водорода находятся по одну сторону проекции, такие стереоизомеры называют *эритро*- формами. В формулах (III) и (IV) атомы водорода находятся по разные стороны вертикальной линии проекции Фишера, такие формы называют *трео*- формами.

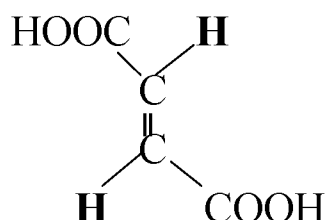
В тех случаях, когда асимметрические атомы углерода имеют одинаковое окружение, общее число конфигурационных стереоизомеров не отвечает формуле 2^n : пример, винная (2,3-дигидроксибутандиовая кислота). Имея два асимметрических атома углерода, эта кислота должна бы существовать в виде четырех стереоизомеров (подобных, как и рассмотренных выше для хлорояблочной кислоты). Однако для нее известны только три индивидуальных стереоизомера: D- и L- винные кислоты (если в молекуле у двух у двух асимметрических атомов углерода находится два одинаковых заместителя, которые определяют принадлежность вещества к D- и L- ряду, эта принадлежность определяется положением верхнего заместителя) и оптически недеятельная – мезовинная кислота.



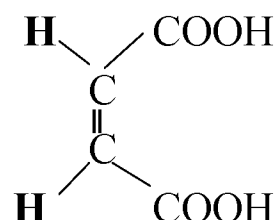
Отсутствие оптической активности у мезовинной кислоты объясняется тем, что молекула имеет плоскость симметрии, проходящую через середину связи С-2– С-3; верхняя часть молекулы над этой плоскостью симметрии является зеркальным отображением части молекулы, находящейся под плоскостью. Если составить смесь из D– винной и L– винной кислот в соотношении 50:50, то она будет оптически неактивной, эта смесь называется виноградной кислотой.

У соединений с тремя центрами хиральности и одинаковым набором заместителей у асимметрических атомов число индивидуальных стереоизомеров также не соответствует расчетному числу.

Кроме оптической изомерии, Вант–Гофф на основе гипотезы тетраэдрического углеродного атома объяснил существование геометрической изомерии (цис–транс изомерия). Такой вид изомерии присущ в большей степени алкенам. Пространственная изомерия алкенов обусловлена различным расположением заместителей относительно плоскости π –связи. Такой вид стереоизомерии называется π –диастереомерия. π –Дистереомеры различаются по своим физическим свойствам. У цис–изомеров одинаковые заместители (как правило, атомы водорода) расположены по одну сторону плоскости симметрии, а у транс– изомеров они расположены по разные стороны. Пример цис–транс изомерии - это фумаровая и малеиновая кислоты.



фумаровая
бутендиовая кислота (транс)

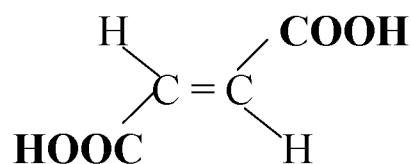


малеиновая
бутендиовая кислота (цис)

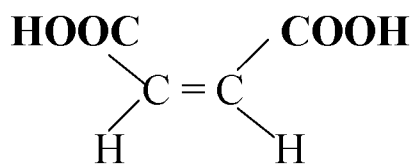
Эти две кислоты, имея одинаковый химический состав, являются π -диастереомерами, обладают разными не только физическими и химическими свойствами, но и разной биологической активностью.

Цис-транс-изомеры существуют потому, что свободное вращение вокруг двойной связи не происходит, иначе неизбежно нарушилась бы π -связь. Обозначение *цис-транс*-изомеров подразумевает нахождение одинаковых заместителей у двойной связи и применимо далеко не во всех случаях.

Для обозначения конфигурации двойных связей *цис-транс*-изомеров используется так называемая *E,Z*-система, в основе которой лежит принцип старшинства заместителей (правило последовательности). Для этого в парах лигандов (заместителей), соединенных с каждым из атомов двойной связи, определяют старшинство заместителей. Если старшие заместители каждой пары находятся по одну сторону двойной связи, то конфигурацию обозначают префиксом *Z*- (от нем. *zusammen* – вместе), в том случае, когда старшие лиганды находятся по разные стороны плоскости двойной связи, применяют префикс *E*- (от нем. *entgegen* – напротив).

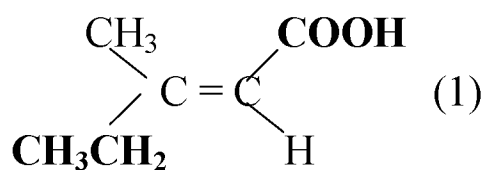


E-бутендиовая кислота (транс)

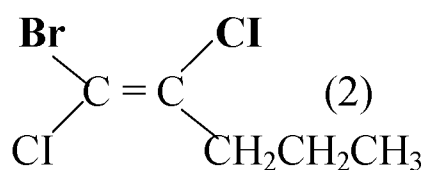


Z-бутендиовая кислота (цис)

Для вышеприведенных примеров обозначение *цис-транс*-изомеров понятно и применимо. Приведем еще примеры:



(*E*)-3-метилпентен-2-овая
кислота

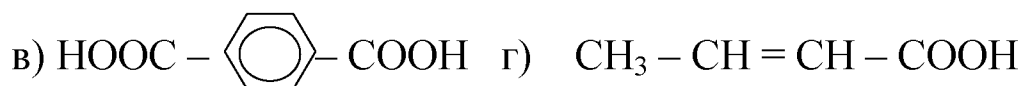
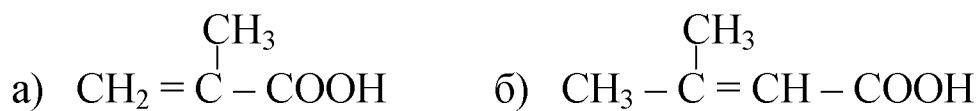


(*Z*)-1-бromo-1,2-дихлоро-
пентен-1

В приведенных примерах нет одинаковых заместителей, находящихся у двойной связи. В (1) примере старшие лиганды (заместители) – **COOH** и **CH₃CH₂** находятся по разные стороны плоскости двойной связи, поэтому используется префикс (*E*) и соединение называется (*E*)-3-метилпентен-2-овая кислота. В примере (2) старшие лиганды (заместители) – **Br** и **Cl** находятся по одну сторону плоскости двойной связи, отмечаются префиксом (*Z*) и соединение называется (*Z*)-1-бromo-1,2-дихлорпентен-1.

Контроль усвоения темы «Изомеры. Изомерия»

1. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава C₇H₁₆, главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов, и назовите их.
2. Напишите структурную формулу всех углеводородов, изомерных триметилпропилметану, и назовите их.
3. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава C₆H₁₄; укажите изомеры, содержащие третичные атомы углерода. Назовите эти углеводороды.
4. Какое из приведенных соединений имеет цис- транс- изомеры?



5. Глицерин – оптически неактивное вещество, а глицериновый альдегид проявляет оптическую активность. Написать структурные формулы глицерина (пропантриола- 1,2,3) и глицеринового альдегида (2,3-дигидроксипропаналя) и объяснить появление асимметрического (хирального) атома углерода в

- глицериновом альдегиде (как выделяется такой атом в соединении?).
6. Какими характерными признаками должно обладать вещество, чтобы оно было оптически активным? Как проявляется оптическая активность вещества?
 7. Рацемат, определение. Объяснить, почему мезовинная кислота, имея два хиральных центра, является оптически неактивным веществом.
 8. Один из видов структурной изомерии является изомерия функциональных групп, привести примеры изомерии функциональных групп.
 9. К какому основному виду изомерии (структурной или пространственной) следует отнести изомерию по положению заместителей или кратных связей, привести примеры.
 10. Энантиомеры – пространственные изомеры. Написать проекционные формулы энантиомеров глицеринового альдегида, отметить асимметрические атомы углерода. Указать, какая функциональная группа в проекционной формуле глицеринового альдегида определяет принадлежность к стереохимическим рядам (D– или L– ряду).
 11. Лактим-лактаминная таутомерия характерна для ароматических гетероциклов с гетероатомами азота – азотистых оснований, входящих в состав нуклеиновых кислот. На примере цитозина показать суть этого вида таутомерии.
 12. Сколько изомеров будет иметь пентен по положению двойной связи?

1.4. Химические связи и взаимное влияние атомов в органических молекулах. Эффект сопряжения. Ароматичность

Необходимо повторить:

Ковалентная химическая связь, обменный и донорно-акцепторный механизмы ее образования, типы ковалентной связи: σ - (сигма) и π (пи) связь. Характеристики ковалентной связи: длина, энергия, полярность.

Считают, что в атоме углерода один s - и три $p_{x,y,z}$ -электрона не существуют в чистом " виде, а претерпевают гибридизацию. В зависимости от числа вступивших в гибридизацию орбиталей атом углерода в органических соединениях может находиться в трех видах гибридизации.

Первое валентное состояние, sp^3 - гибридизация - это преобразование одной $2s$ и трех $2p_{x,y,z}$ - атомных орбиталей (АО), возникают четыре равноценные sp^3 - орбитали, направленные в пространстве к вершинам тетраэдра под углом $109,5^\circ$. В таком состоянии атом углерода находится в предельных углеводородах – алканах.

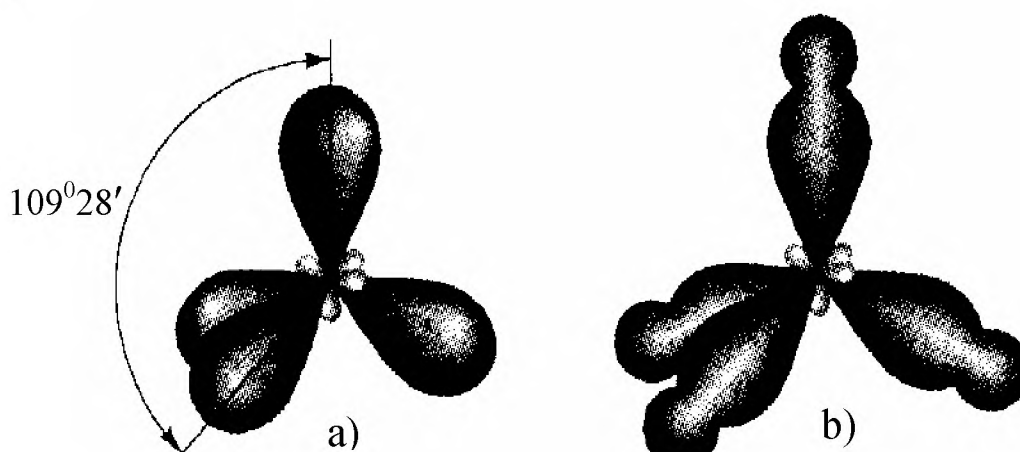


Рис. 2.1. Тетраэдрическая модель метана:

а) четыре sp^3 – АО атома углерода С

б) четыре σ – связи С – Н

Второе валентное состояние, sp^2 – гибридизация это преобразование одной $2s$ и двух $2p_{x,z}$ –орбиталей, возникают три равноценные гибридные sp^2 –орбитали, находящиеся в одной плоскости под углом 120° друг к другу, а негибридизированная p_y – орбиталь в перпендикулярной к ней плоскости. В таком состоянии атом углерода находится в алкенах – углеводородах с двойной связью и в ароматических соединениях.

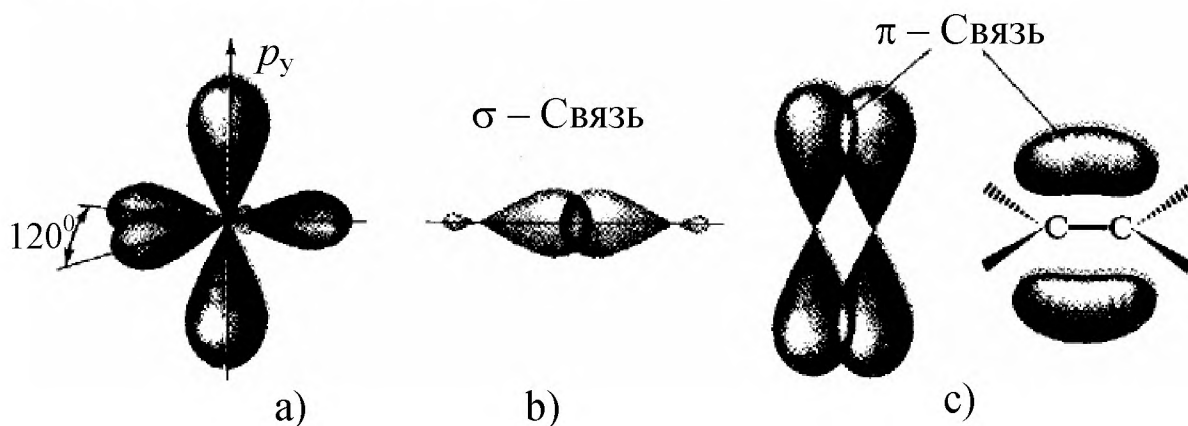


Рис. 2.2. Образование σ (сигма) – и π (пи) – связей между атомами углерода в sp^2 – гибридизации:

- a) три sp^2 –орбитали в одной плоскости под углом 120° и перпендикулярная к этой плоскости p_y – атомная орбиталь.
- b) σ –связь, образованная при лобовом перекрытии двух sp^2 – АО
- c) π -связь – связь, образованная при боковом перекрывании двух параллельных друг другу, негибридизированных p -АО.

Третье валентное состояние, sp – гибридизация - это преобразование $2s$ –орбитали и $2p$ –орбитали, возникают две равноценные sp -орбитали, расположенные линейно и две $p_{y,z}$ –орбитали в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. В таком состоянии атом углерода находится в алкинах – углеводородах с тройной связью.

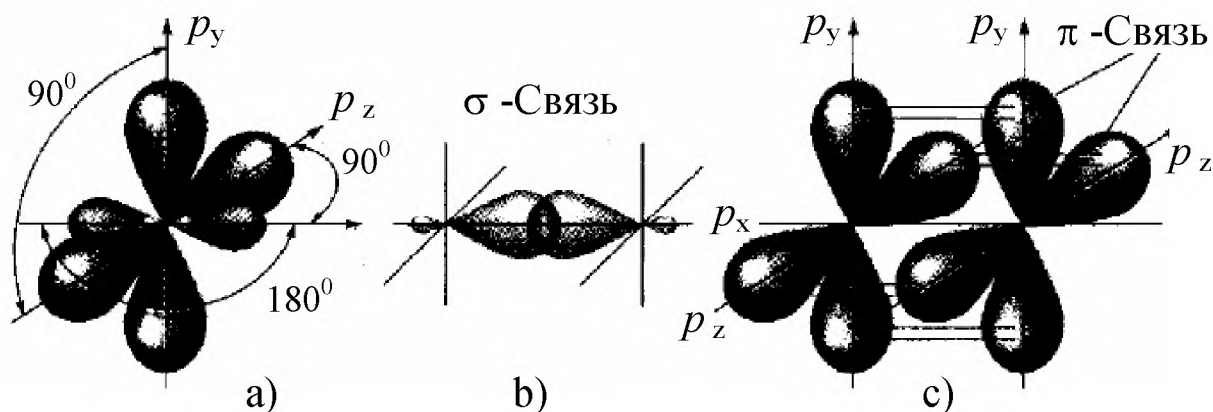


Рис. 2.3. Образование тройных связей $C \equiv C$

- а) атом углерода в состоянии sp -гибридизации
- б) образование σ -связи из двух sp -гибридных орбиталей
- с) образование двух π -связей в ацетилене

σ -Связь – одинарная ковалентная связь, образованная при перекрывании АО по *прямой (оси)*, соединяющей ядра двух связываемых атомов; σ -связь может возникать при перекрывании любых орбиталей (рис. 2.1 – 2.3).

π -Связь – связь, образованная при *боковом* перекрывании негибридизированных p -АО. (Рис. 2.2 – 2.3).

Сочетание одной σ - и одной π -связей (двойная связь), одной σ - и двумя π -связями (тройная связь) – *кратные* связи. Двойная связь короче одинарной, тройная короче двойной связи, с увеличением доли s -орбитали в гибридной орбитали уменьшается длина связи.

Свойства ковалентной связи выражают через ее количественные характеристики: **энергию, длину, полярность, поляризуемость.**

Полярность связи обусловлена неравномерным распределением (поляризацией) электронной плотности. Причина полярности связи – различие в электроотрицательности связанных атомов. *Электроотрицательность* характеризует способность атома в мо-

лекуле удерживать валентные электроны. Электроотрицательность не является абсолютной константой элемента, она зависит от эффективного заряда ядра, вида гибридизации АО и влияния заместителей. Например, электроотрицательность атома углерода находящегося в состоянии sp^2 - или sp – гибридизации выше, чем в состоянии sp^3 - гибридизации ($C_{sp} = 3.1$, $C_{sp^2} = 2.8$, $C_{sp^3} = 2.5$).

Связь будет *полярной*, если она образована разными по электроотрицательности атомами. Смещение электронной плотности полярной σ -связи обозначают *прямой* стрелкой, совпадающей с валентной чертой; смещение полярной π - связи изображается *изогнутой* стрелкой:



Поляризуемость связи выражается в смещении электронов связи под влиянием внешнего электромагнитного поля, в том числе и другой реагирующей частицы. Поляризуемость определяется подвижностью электронов. По поляризуемости π - связь значительно превосходит σ - связь, так как максимум электронной плотности π - связи располагается дальше от связываемых ядер. Поляризуемость в значительной мере определяет реакционную способность молекул по отношению к реагентам.

1.4.1. Индуктивный эффект

Передача электронного влияния заместителей по цепи σ - связей – *индуктивный эффект*, обозначают I . Графически действие I – эффекта изображают стрелкой, совпадающей с положением валентной черточки и направленной острием в сторону более электроотрицательного атома. Индуктивный эффект из-за слабой поляризуемости σ - связи затухает через три – четыре связи в цепи. У атома водорода индуктивный эффект принят за 0 (I_0).

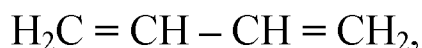
Заместитель (X), который притягивает электронную плотность σ – связи сильнее, чем атом водорода, проявляет *отрицательный* индуктивный эффект ($-I$), он снижает электронную плотность системы. Такие заместители называют *электроакцепторными* – это большинство функциональных групп (галогены, OH, NO₂, NH₂, COOH и др.) и катионы.

Если заместитель смещает электронную плотность σ -связи в сторону атома углерода цепи, то он проявляет *положительный* индуктивный эффект ($+I$). Такие заместители называются *электродонорными* – это алкильные (метильные, этильные и т.д.) группы, металлы и анионы.

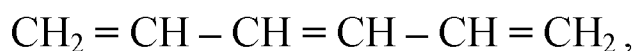
1.4.2. Мезомерный эффект

p- Орбитали нескольких атомов могут перекрываться друг с другом, образуя единую (общую) π - электронную систему. В этой системе особый вид взаимного влияния атомов, который называется сопряжением. *Сопряжение* – это образование в молекуле единого делокализованного электронного облака в результате перекрывания негибридизированных *p*- орбиталей. Участвующие в сопряжении делокализованные *p*-орбитали могут принадлежать либо двум или более π -связям либо π -связи и одному атому с *p*-орбиталью. В соответствии с этим различают π, π - сопряжение и p, π - сопряжение.

а) π, π - сопряженные системы:



Бутадиен-1,3



гексатриен – 1,3,5



акрилонитрил

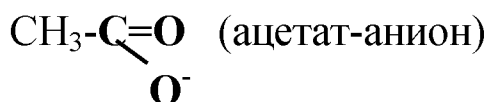
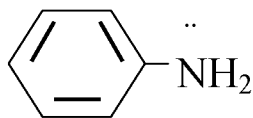
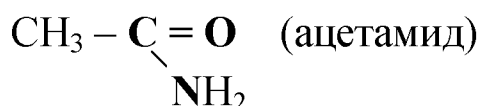


акролеин



бензол

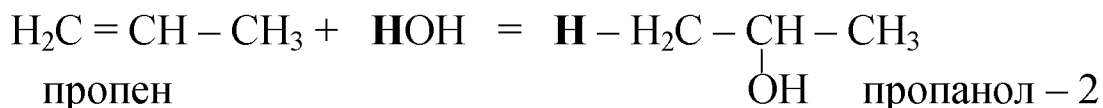
б) p,π - сопряженные системы:



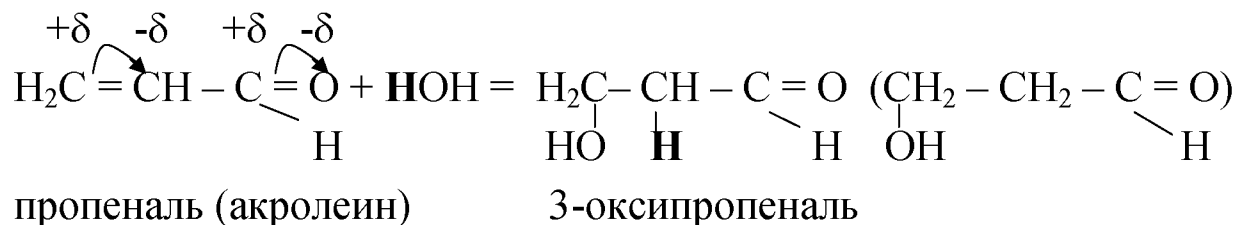
(анилин)

Наличие сопряженной системы отражается на химических свойствах таких соединений.

Пример: гидратация (присоединение H₂O), гидрогалогенирование алкенов происходит в соответствии с правилом Марковникова: водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода двойной связи:



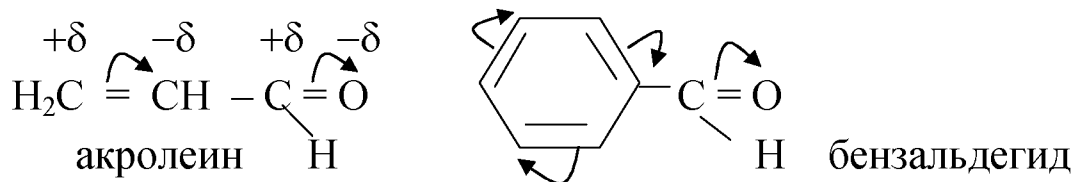
а гидратации пропеналь идет против правила Марковникова (происходит перераспределение электронной плотности):



Система сопряжения может быть открытой или замкнутой и содержать не только атомы углерода, но и гетероатомы. Передача электронного влияния заместителей по сопряженной системе – **мезомерный эффект**, обозначается буквой **M**. При этом заместитель сам участник сопряженной системы. Заместитель – электронодонор проявляет положительный мезомерный эффект (**+M**). Заместители, понижающие электронную плотность в системе, электроноакцепторы (к ним относятся **ненасыщенные системы** и положительно заряженные атомы).

Степень перекрывания орбиталей в сопряженной системе увеличивается, поэтому сопряженные системы обладают повышенной термодинамической устойчивостью.

Графически смещение электронной плотности обозначается *изогнутыми* стрелками, начало которых показывает, какие р- или π-электроны смещаются, а конец – связь или атом, к которому они смещаются.



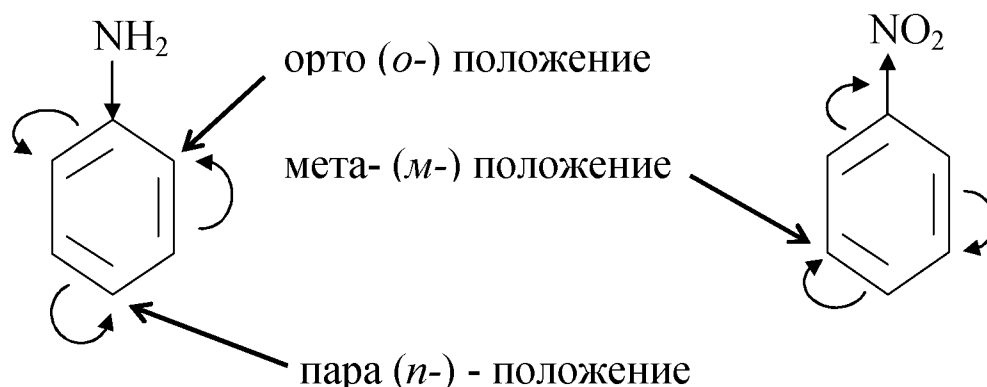
Среди *циклических* сопряженных систем наибольший интерес представляет группа соединений, отличительной чертой которых является повышенная термодинамическая устойчивость по сравнению с сопряженными открытыми системами. Эти соединения обладают и другими особыми свойствами, совокупность которых объединяют общим понятием **ароматичность**.

В 1931 году Хюккель установил правило ароматичности: ”Соединение ароматично, если оно имеет *плоский* замкнутый цикл и *сопряженную π-электронную систему*, охватывающую все атомы цикла и содержащую $(4n + 2)$ π - электронов.

Если в ароматической системе находится заместитель, то он влияет на перераспределение электронной плотности в кольце. Заместители по смещению электронной плотности в ароматической системе разделяют на два ряда.

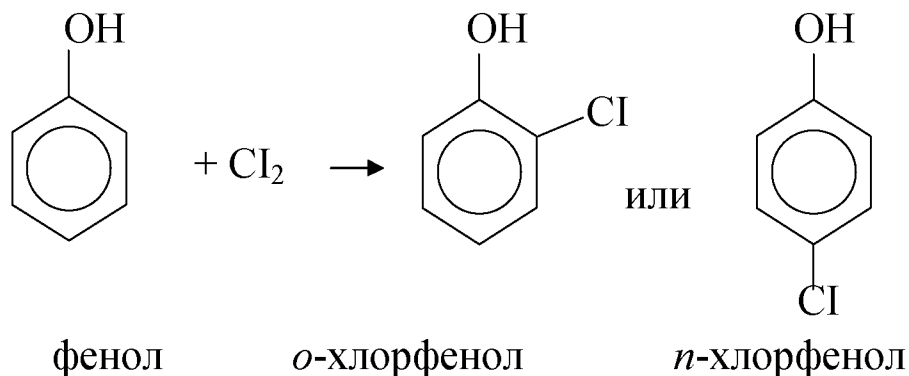
Заместители 1 рода облегчают электрофильное замещение по сравнению с незамещенным бензолом в *орто*- и *пара*-положение (NH_2 , $-\text{NHR}$, $-\text{OH}$, $\text{CH}_3(\text{Alk})$, F , Cl , Br , C_6Y_5^- , $-\text{CH} = \text{CH}_2$) – это электронодоноры по отношению к бензольному кольцу.

Заместители 2 рода (NH_3^+ , NR_3^+ , NO_2 , SO_3H , CN , CHO , COOH) – это электроноакцепторы по отношению к бензольному



кольцу, они *затрудняют реакции электрофильного замещения* по сравнению с незамещенным бензолом, входящая группа вступает в *мета- (*m*)* положение. Правила ориентации не абсолютны. Речь идет лишь о предпочтительном направлении реакции, причем в условиях кинетического контроля.

Примеры: при хлорировании фенола в условиях электрофильного замещения образуются орто- и пара-хлорфенол (ОН-группа ориентирует заместитель в орто- и пара- положения):



При хлорировании бензойной кислоты в условиях электрофильного замещения образуется один продукт: мета- хлорфенол (COOH-группа ориентирует заместитель в мета- положение):

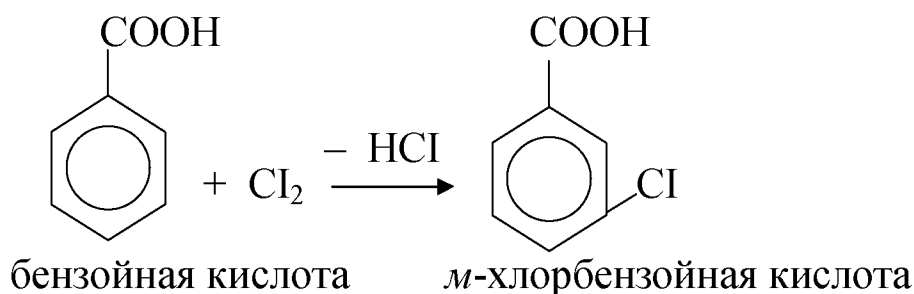


Таблица 5

Влияние заместителей в ароматическом ядре на реакционную способность и ориентацию электрофильного замещения

Заместители	Тип эффекта	Влияние на реакционную способность	Преобладающее ориентирующее действие
Заместители I рода			
– NH ₂ , – NHR, – NR ₂ , – OH	+M >> – I	+ + +	орто– и пара–
– O [–]	+ M, +I	+ + +	
–NHCOCH ₃ (–NHCOR) – OCH ₃ , (–OR)	+M >– I	+ +	
– CH ₃ и другие алкильные группы	+ I	+	
– C ₆ H ₅ , – CH = CH ₂	+M >– I	+	
– F, – Cl, – Br, – I	– I > +M	–	
Заместители II рода			
–C≡N, – CHO, – COR, –COOH, –COOR, –SO ₃ H	– I, – M	– – –	мета –
–NR ₃ ⁺ , – CF ₃ , – CCl ₃	– I	– – –	
– NO ₂ , – N ₂ ⁺	– I, – M	– – –	
(+ + +) – активирует сильно, (++) – умеренно, (– – –) – дезактивирует сильно			

Таким образом, химические свойства органических соединений обусловлены типом химической связи, природой связываемых атомов и их взаимным влиянием в молекуле. Эти факторы, в свою очередь, определяются электронным строением атомов и взаимодействием их атомных орбиталей. Биологические способности

(проявления) соединений в определяющей степени зависят от строения их молекул.

1.5. Окисление и восстановление органических соединений

Реакции окисления и восстановления относятся к числу наиболее важных процессов с участием органических соединений. Особенную актуальность имеют процессы окисления, характерные для живых организмов. Достаточно отметить, в частности, что при окислении органических веществ происходит высвобождение энергии, необходимой для удовлетворения энергетической потребности животного организма, эти реакции служат для превращения пищи в компоненты клетки.

Как известно, процесс *окисления* – это отдача электронов атомом, молекулой или ионом; в применении к органическим соединениям процесс окисления включает переход электронов от органического субстрата (субстрат - атакуемый компонент) к реагенту-окислителю.

Процесс *восстановления* – присоединение электронов атомом, молекулой или ионом - означает передачу электронов реагента органическому субстрату.

Существуют разные способы передачи электронов от одной молекулы к другой. В отношении органических соединений преобладающим вариантом *окисления* является *взаимодействие органического субъекта с кислородом*, приводящее, по сути, к *увеличению доли кислорода в соединении*. В этом случае окисление можно представить как внедрение атома кислорода по связи С – Н с образованием С – ОН связи. Иной вариант окисления сводится к

дегидрированию, что в конечном итоге также способствует увеличению доли кислорода в соединении.

Процессы окисления и восстановления способствуют превращению одних классов органических соединений в другие. Последовательность превращений коррелирует с рядом увеличения *старшинства функциональных групп*, определяющих основные классы соединений, а этот ряд, в свою очередь, соответствует увеличению *степени окисленности соединений*:



Разумеется, этот ряд дает лишь самое общее, принципиальное представление о последовательности окислительно-восстановительных превращений органических соединений. Более конкретно и подробно эти процессы рассмотрены ниже.

Окисление органических соединений может осуществляться прямым методом (непосредственное окисление), или применяются способы непрямого окисления, например, хлорирование с последующим гидролизом (такие методы широко используются в промышленности).

Окислителями могут служить кислород, пероксиды, азотная кислота, галогены, пероксикислоты, оксид марганца (IV), перманганат калия, хромовая кислота.

В уравнениях окислительно-восстановительных реакций с участием органических соединений *окислитель* указывают по-разному:

а) O_2 – если окисление протекает под действием молекулярного кислорода;

б) $[\text{O}]$ – этим символом обозначается активный (атомарный) кислород, образующийся из окислителя в процессе реакции. В

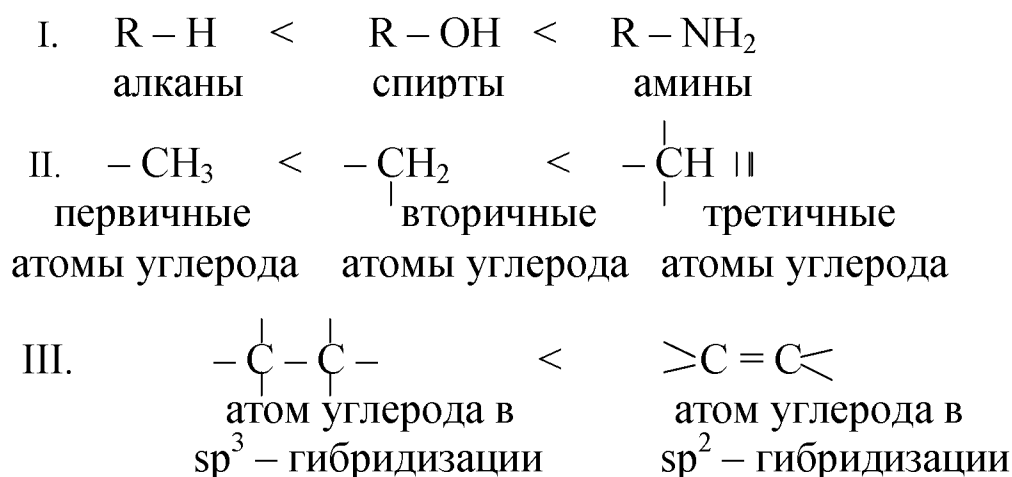
этом случае превращения самого окислителя, как правило, не конкретизируются, позволяя выделить главное содержание окислительно-восстановительной реакции.

Соответственно используются обозначения *восстановителей*:

а) H_2 – молекулярный водород; $[\text{H}]$ – атомарный водород, образующийся из восстановителя в процессе реакции.

Окисление соединения протекает тем легче, чем сильнее его тенденция к отдаче электронов.

По способности к окислению органические субстраты можно расположить в следующие ряды:

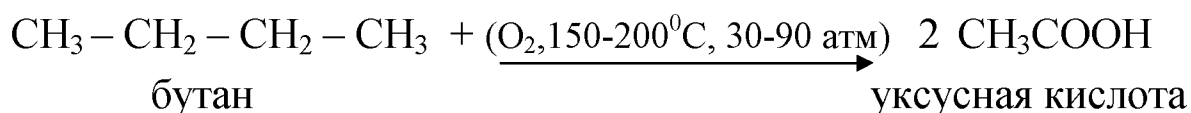


Способность к окислению увеличивается

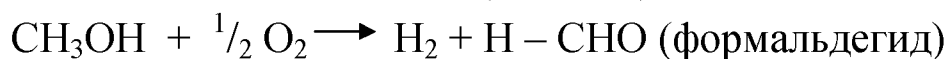
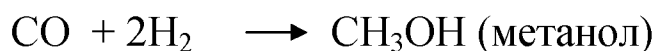
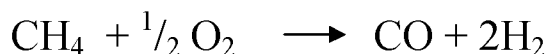


Алканы. Из числа органических соединений, подвергающиеся окислению, насыщенные углеводороды - наиболее *трудно окисляющиеся соединения*. Даже сильные окислители при комнатной температуре на алканы не действуют. Для окисления алканов необходимы более жесткие условия, например, окисление горячей хромовой смесью. При сгорании углеводородов происходит их полное окисление с образованием *диоксида водорода и воды* и выделяется большое количество теплоты (пропан - бутановая смесь, применяемая как бытовой газ, используется как источник

тепла и энергии). При неполном окислении алканов получается набор разных кислородсодержащих соединений. Практическое значение имеет гомолитическое окисление алканов в контролируемых условиях при недостатке кислорода в газовой или жидкой фазах. Окисление алканов в *жидкой фазе* протекает с расщеплением углерод – углеродных связей и образованием смеси карбоновых кислот. Жидкофазный процесс используется в промышленности для получения *уксусной кислоты из бутана*. Реакция окисления протекает по цепному радикальному механизму с помощью добавляемых в реакционную смесь пероксидов, образующих радикалы при действии температуры или фотохимического воздействия (приводится лишь схема реакции без механизма протекания реакции):

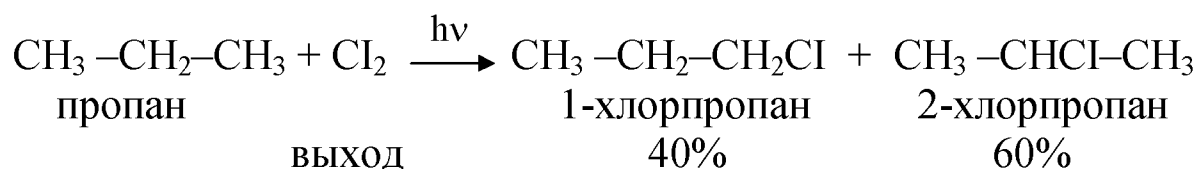


При окислении *метана* недостаточным количеством кислорода получают синтез – газ (смесь водорода и оксидов углерода), который затем используется для получения метилового спирта, формальдегида, муравьиной кислоты (способов получения этих продуктов в промышленности прямым окислением метана пока нет).



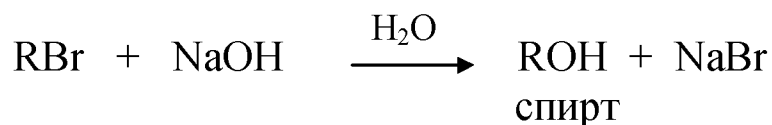
Непрямое окисление алканов проводится в две стадии: получение моногалогенпроизводных с последующим их гидролизом. Чаще всего проводят хлорирование или бромирование алканов, реакции протекают по радикальному механизму. Хлорирование алканов проводят в жидкой или газообразной фазах. При высоких температурах хлорирование протекает неизбежно для пер-

вичных, вторичных и третичных атомов углерода. Фотохимическое хлорирование при более низкой температуре протекает с большей избирательностью, легче протекают реакции замещения водорода у третичных атомом углерода. В пропане в большей степени радикальной атаке хлора подвергаются вторичные атомы углерода, чем первичные:



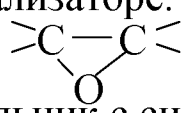
Бромирование пропана в мягких условиях протекает направленно, образуется практически лишь 2-бромпропан (97%).

Далее при взаимодействии галогеналканов с водным раствором щелочи (реакция нуклеофильного замещения) образуются спирты:



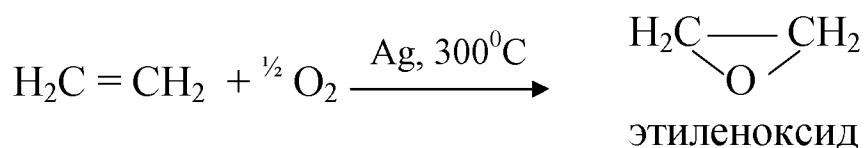
Алкены легко окисляются многими окислителями. При мягком окислении разрывается π -связь, при глубоком окислении происходит разрыв связи и π , - и σ -связей, в результате образуются связи с кислородом. Возможными продуктами окисления алкенов могут быть *эпоксиды, вицинальные (у соседних атомов) диолы, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, диоксид углерода*. Продукты, образующиеся при окислении этилена кислородом воздуха, зависят от вида применяемых катализаторов.

Окисление алкенов в *эпоксиды* происходит под действием пероксикислот – пероксибензойной ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$), пероксиуксусной кислотой, кислородом воздуха

на серебряном катализаторе. Эпокиды содержат напряженный трехчленный цикл,  который представляет собой почти правильный треугольник с сильно деформированными валентны-

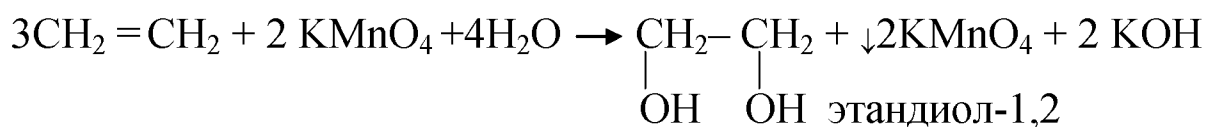
ми углами и только с частичным перекрыванием атомных орбиталей, такой цикл легко раскрывается при атаке нуклеофильными реагентами. Электродонорные заместители при двойной связи увеличивают, а электроноакцепторные заместители замедляют реакцию эпексидирования.

Важное промышленное значение имеют *эпоксиды этилена и его производных*, которые получают при окислении *кислородом воздуха* на серебряном катализаторе:

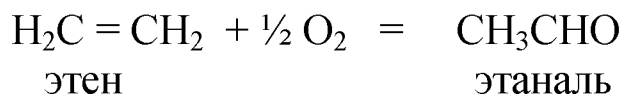


Эпоксиды – ценные промежуточные продукты для получения органических соединений разнообразных классов, в том числе и получения биологически активных соединений и эпоксидных полимеров.

Алкены легко окисляются раствором *перманганата калия* в нейтральной или слабощелочной среде, образуются *вицинальные диолы*. Эту реакцию используют как *качественную реакцию* на ненасыщенность соединения, т.е. на присутствие *двойных* или *тройных* углерод - углеродных связей, при протекании этой реакции розово-фиолетовая окраска раствора перманганата калия исчезает, выпадает коричневый осадок оксида марганца MnO_2 (IV). Реакция обесцвечивания раствора перманганата калия при добавлении ненасыщенных соединений - именная реакция, ее называют мягким окислением по Вагнеру (реакция открыта в 1898 г. русским химиком Вагнером):

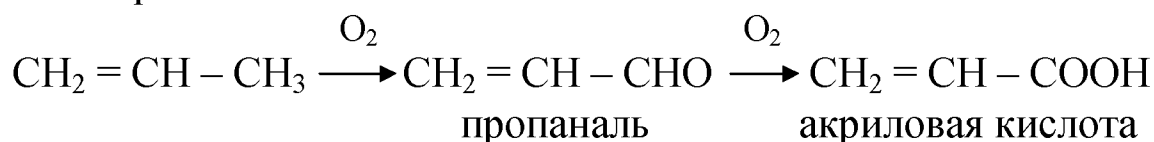


Прямое окисление *этилена* кислородом воздуха в присутствии солей палладия и меди приводит к получению *альдегида* - этаналь (уксусного альдегида):

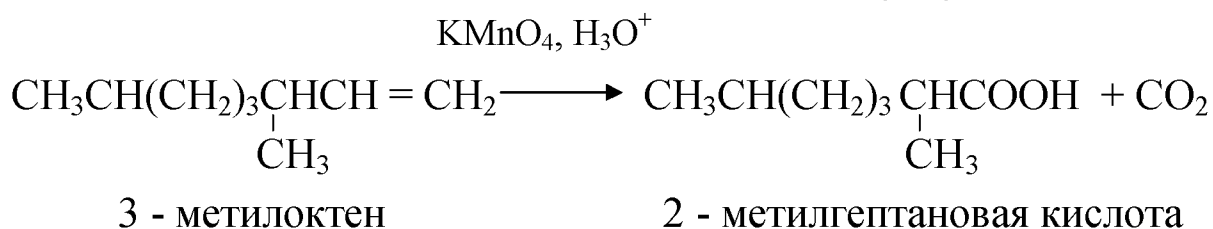
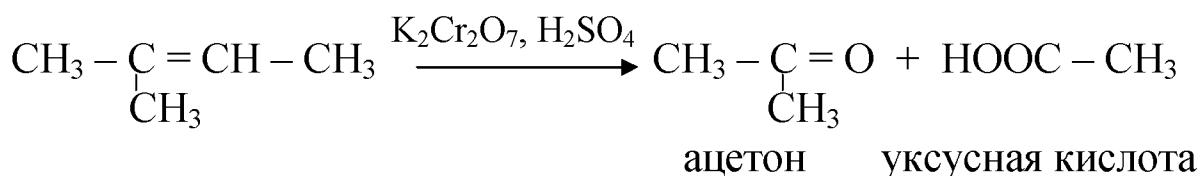


Гомологи этилена в этих условиях при окислении образуют *кетоны*.

Окисление пропилена кислородом воздуха над оксидом меди (II) при 300⁰С приводит к получению акролеина (пропеналь), а затем – акриловой кислоты:

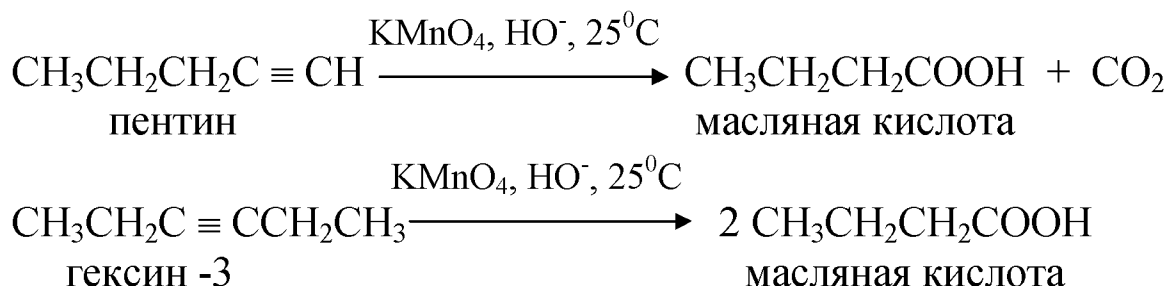


Жесткое окисление алкенов с разрывом двойной связи происходит при действии на них сильных окислителей (перманганат калия, бихромат калия в кислой среде, оксид хрома(VI), азотная кислота) при нагревании. При жестком окислении вместо альдегидов образуются карбоновые кислоты, концевая метиленовая группа = CH₂ окисляется до CO₂, третичные атомы углерода при двойной связи окисляются в карбонильную группу C=O:



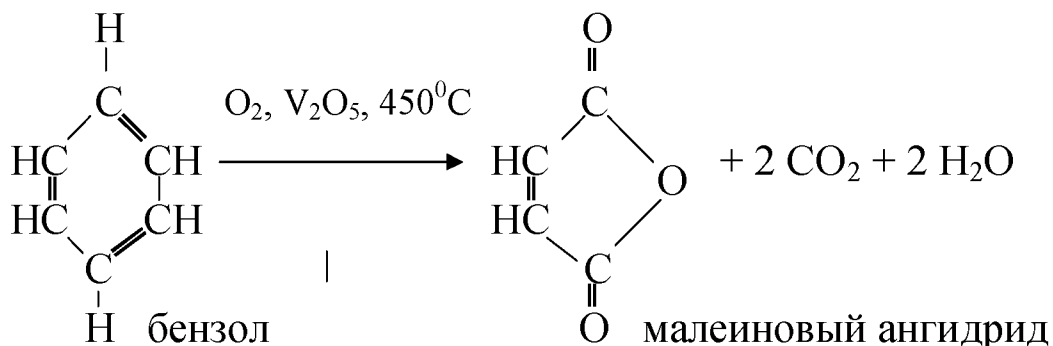
Алкины легко окисляются различными окислителями - перманганатом калия в кислой или щелочной среде, бихроматом калия в кислой среде, озоном. При окислении тройная связь расщепляется,

продуктами окисления являются карбоновые кислоты, а атом углерода с концевой тройной связью окисляется до CO_2 :



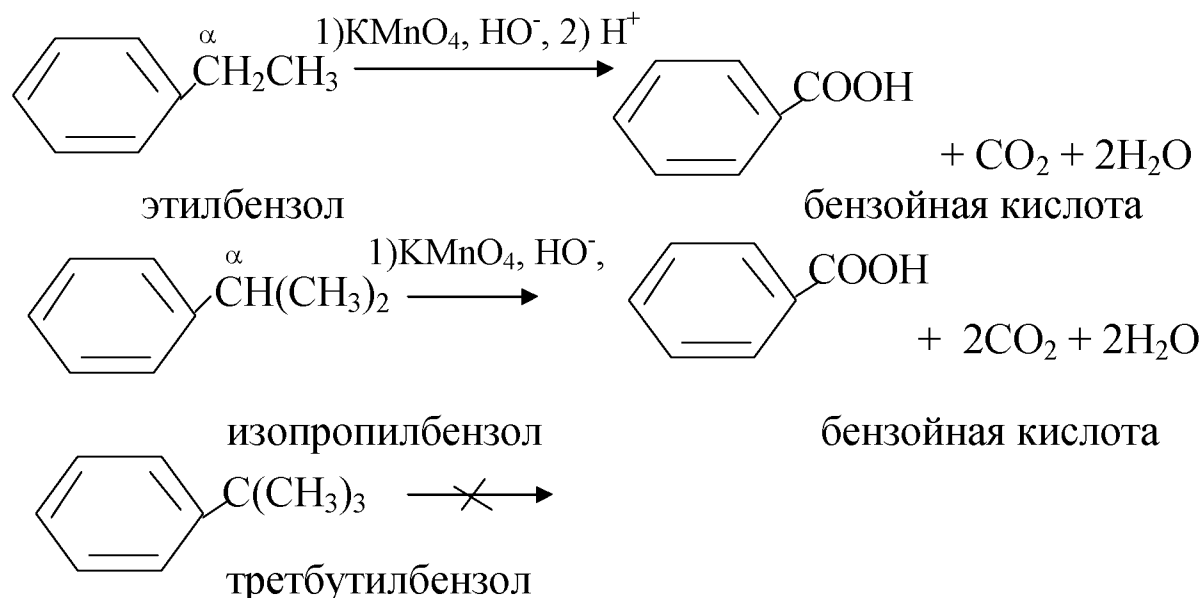
При окислении алкинов раствор *перманганата калия* обесцвечивается, поэтому реакция окисления алкинов перманганатом калия является *качественной реакцией на ненасыщенность*.

Бензол по отношению к действию окислителей проявляет сходство с алканами. Отличительной чертой бензольного кольца, представляющего замкнутую сопряженную систему – чередование двойных и одинарных связей, является устойчивость к реакциям, которые приводят к потере ароматичности, реакциям окисления и присоединения. В обычных условиях на бензол не действуют такие сильные окислители, как азотная кислота, хромовая смесь, перманганат калия. В жестких условиях в присутствии оксида ванадия (V) бензол окисляется в малеиновый ангидрид (малеиновый ангидрид используется для получения полиэфирных смол).



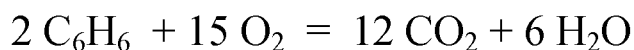
Алкилбензолы, у которых с бензольным кольцом связана *первичная или вторичная* алкильные группы, окисляются щелоч-

ным раствором перманганата калия в соответствующие бензойные кислоты. В боковом радикале, независимо от длины цепи этого радикала, окислению всегда подвергается α -углеродный атом.



Третичные алкильные группы практически не окисляются в этих условиях.

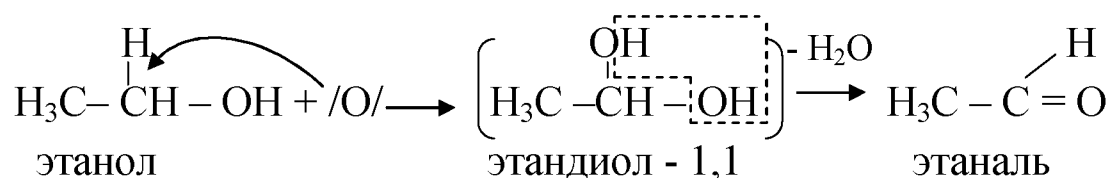
Бензол и его гомологи при поджигании горят в атмосфере кислорода воздуха коптящим пламенем:



Первичные и вторичные спирты по сравнению с углеводородами окисляются в более мягких условиях. В качестве окислителей спиртов можно использовать ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) - хромовую смесь, ($\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) - перманганат калия в кислой среде, кислород воздуха в присутствии катализаторов (меди, платины).

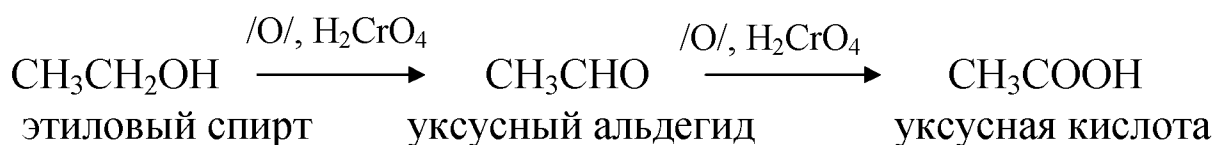
Первичные спирты с умеренным выходом (70%) окисляются при кипячении хромовой кислотой в альдегиды. Действие окислителя направляется на тот углеродный атом, который связан с гидроксильной группой: сказывается присутствие атома кислорода в спирте. Именно, влиянием атома кислорода можно объяснить тот факт, что окисление спиртов направляется прежде всего в то место молекулы, где окисление уже начато, т.е. окисляются водородные

атомы, соединенные с тем атомом углерода, при котором находится гидроксильная группа (ОН), (связь между кислородом и водородом (ОН), а также между кислородным и углеродными атомами (С–ОН) в спирте поляризована, электронная плотность между атомами водорода и углерода, соединенного с ОН- группой, сильно понижена, и это место благоприятно для атаки кислорода).

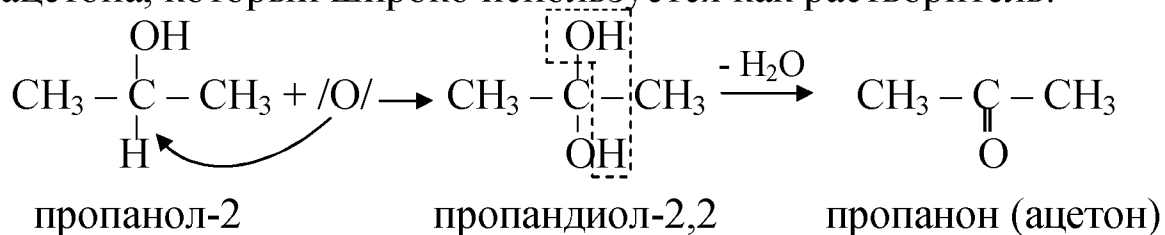


В приведенной схеме окисления этанола, в квадратных скобках указано вещество, которое может образоваться при протекании реакции, затем оно превращается в более устойчивое вещество – альдегид, отщепляя при этом молекулу воды.

Для предотвращения окисления альдегидов в кислоты альдегиды быстро выводят из реакционной смеси.



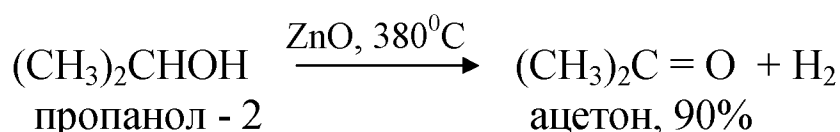
Вторичные спирты окисляются легче, чем первичные, образуются **кетоны** с хорошим выходом. Кетоны – соединения, изомерные альдегидам. Окисление вторичных спиртов происходит аналогично первичных спиртов. Так окисление вторичного пропилового спирта приводит к образованию простейшего кетона – ацетона, который широко используется как растворитель.



В результате окисления спиртов количество атомов кислорода в молекуле альдегида или кетона остается таким же, как и в мо-

лекуле исходного спирта. Реакция окисления по существу состоит в отщеплении от молекулы спирта двух атомов водорода и окислении их до воды.

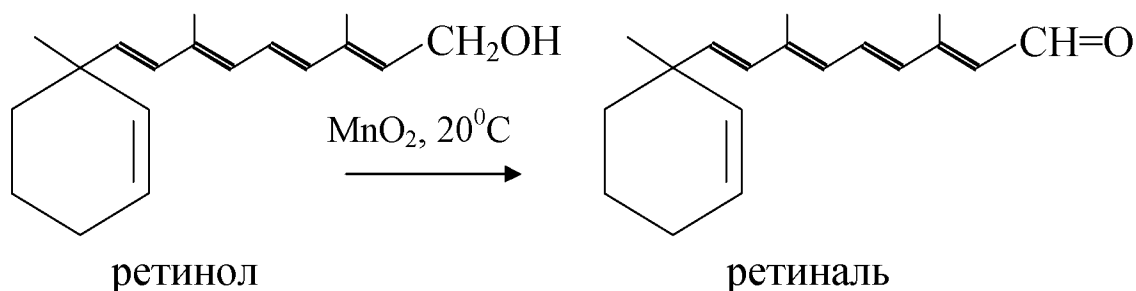
Первичные и вторичные спирты превращаются в соответствующие альдегиды и кетоны при пропускании паров спирта над катализатором (в качестве катализаторов используются соединения меди, серебра, хрома или цинка). На этой реакции основан один из *промышленных способов получения ацетона*:



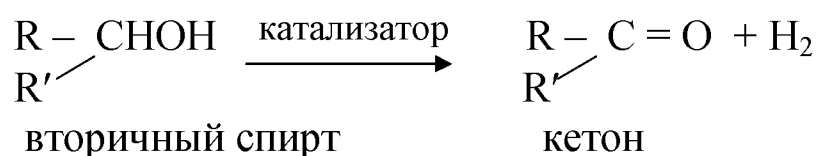
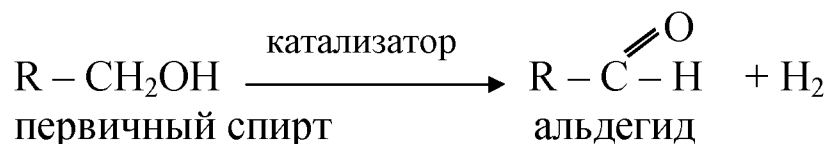
Несмотря на то, что в молекуле альдегида абсолютное число атомов кислорода в сравнении с исходным спиртом не увеличивается, альдегиды являются более глубоко окисленными соединениями, чем соответствующие им спирты, так как процентное содержание кислорода в молекуле альдегида больше, чем в спирте.

Третичные спирты устойчивы к окислению в нейтральной и щелочной среде, используя это свойство, их можно отличить от первичных и вторичных спиртов по реакции с разбавленным щелочным раствором перманганата калия. Окисление третичных спиртов идет труднее и сложнее и сопровождается разрывом С – С –связи.

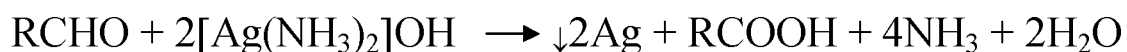
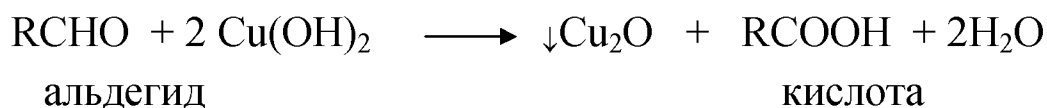
Мягким окислителем, позволяющим окислить *первичную* спиртовую группу в присутствии кратных связей, является специально приготовленный диоксид марганца, с его помощью можно полиненасыщенный спирт ретинол окислить в ретиналь.



Дегидрирование спиртов – особый случай их окисления. Дегидрирование спиртов служит *промышленным способом получения альдегидов и кетонов*. Процессы протекают при высоких температурах (330-350⁰С), в качестве катализатора используют металлическую медь или смесь оксидов меди и хрома.

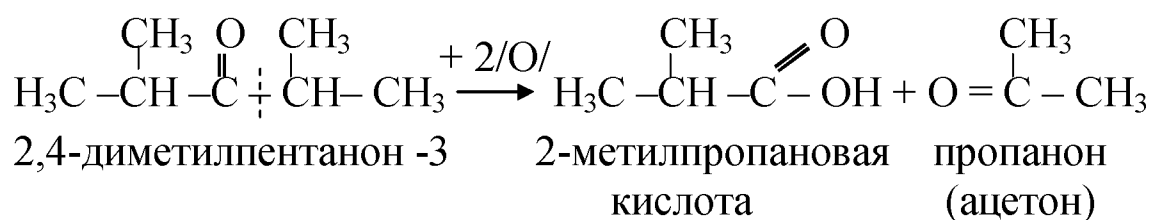


Альдегиды – один из наиболее легко окисляющихся классов органических соединений. Их превращения в карбоновые кислоты осуществляются под действием большинства окислителей, в том числе кислорода воздуха. Образующиеся кислоты содержат в молекуле такое же число углеродных атомов, что и исходные альдегиды. **Альдегиды – сильные восстановители**. Даже такие слабые окислители, как гидроксид диамминсеребра - реактив Толленса [Ag(NH₃)₂]OH или щелочной раствор тартратного комплекса меди (II) (реактив Фелинга), легко восстанавливаются альдегидами и часто используются как **качественные реакции для обнаружения альдегидной группы**:



Кетоны довольно устойчивы к окислению. Кетоны не окисляются кислородом воздуха, слабыми окислителями и окисление

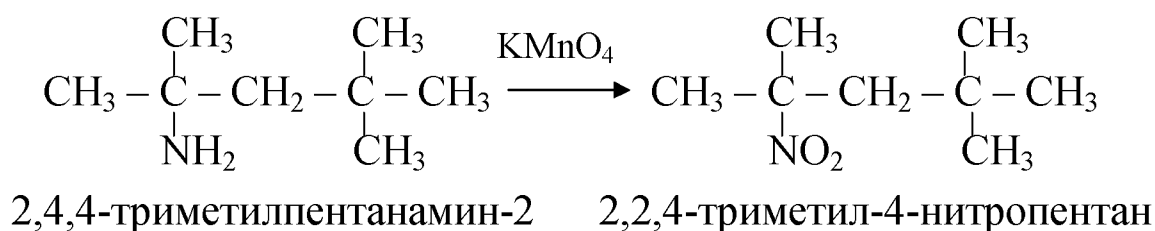
кетонов отлично от окисления альдегидов. **Окисление кетонов**, вследствие их *низкой* реакционной способности по сравнению с альдегидами, протекает в жестких условиях. При окислении молекула кетона расщепляется: при этом происходит **разрыв углеводородной цепи** в положениях, соседних с карбонильной группой, и образуется **смесь карбоновых кислот** (могут образовываться кислоты и кетоны с меньшим числом углеродных атомов, чем исходный).



Полученные продукты окисления кетонов позволяют делать вывод о месте разрыва углеродной цепи. Например, если при окислении бутанона-2 образуется 2 моль уксусной кислоты – разрыв углеродной цепи происходит после углерода кетонной группы, если образуется пропановая кислота и муравьиная, которая в условиях опыта окисляется до CO_2 и H_2O , то разрыв цепи произошёл перед углеродом кетонной группы.

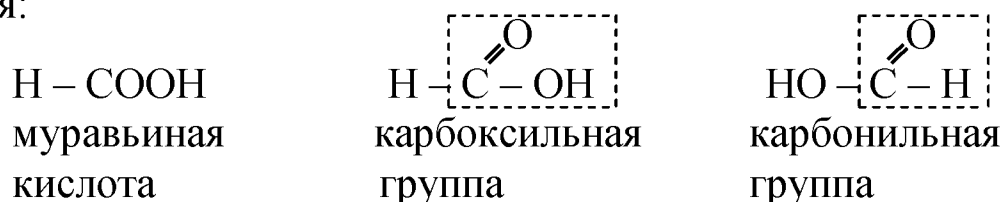


Амины окисляются достаточно легко, конечными продуктами при окислении первичных аминов RNH_2 являются нитросоединения RNO_2 . Алифатические и ароматические амины могут быть окислены пероксикислотами или перманганатом калия. Легко окисляются первичные амины с третичными алкильными радикалами.



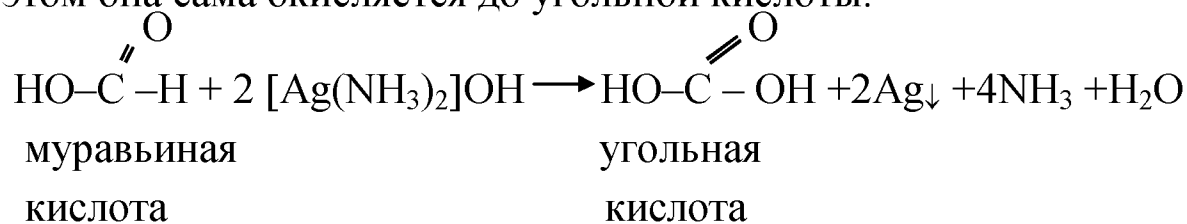
Для выделения образующихся *промежуточных* продуктов окисления аминов – производных гидроксиламина RNHOH и нитрозосоединений RN=O – используют специальные приемы.

Карбоновые кислоты – предельный продукт протекания окислительного процесса, поэтому дальнейшему окислению может подвергаться лишь муравьиная кислота вследствие особенностей строения и кислоты с третичным атомом углерода в α -положении. **Муравьиная кислота**, из-за отсутствия углеводородного радикала в своем составе, содержит как карбоксильную, так и концевую карбонильную (альдегидную) группу, по которой легко окисляется:



Из формул видно, что молекулу муравьиной кислоты можно рассматривать как сочетание карбоксильной (кислотной) группы с атомом водорода или альдегидной группы с гидроксилом, поэтому муравьиная кислота наряду с типичными кислотными свойствами

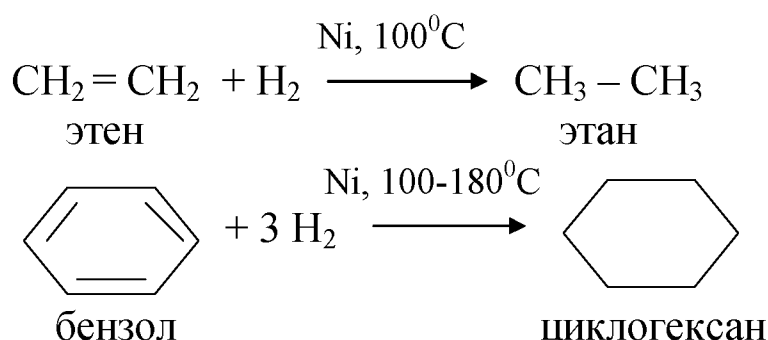
проявляет некоторые свойства альдегидов. Так, муравьиная кислота подобно альдегидам дает реакцию серебряного зеркала, при этом она сама окисляется до угольной кислоты.



Восстановление – процесс, обратный окислению. Для восстановления органических соединений чаще всего применяют **водород** в присутствии гетерогенных катализаторов, гидриды металлов и просто активные металлы (Na, Zn).

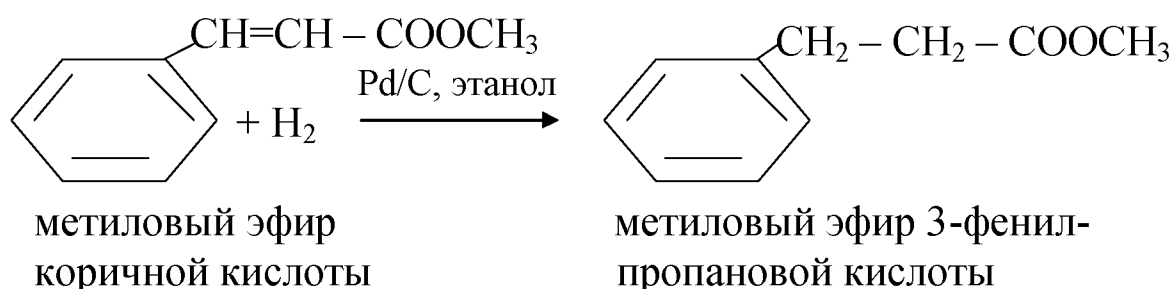
Наиболее общий способ восстановления ненасыщенных углерод – углеродных связей – **каталитическое гидрирование** (в этом случае понятия восстановление и гидрирование идентичны).

Алкены, алкины и ароматические углеводороды и их производные присоединяют водород в присутствии тонкоизмельченных металлов (никеля, платины, палладия) или оксидов металлов. Ненасыщенные углеводороды гидрируются водородом (над катализаторами) с почти количественным выходом. При этом тройные связи гидрируются легче, чем двойные связи.

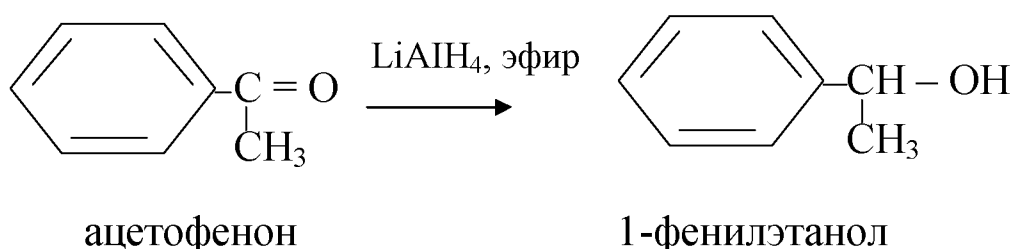


Молекула ненасыщенного соединения может содержать несколько функциональных групп, способных к восстановлению.

Опытным путем найдены условия, при которых может селективно восстанавливаться только двойная связь:

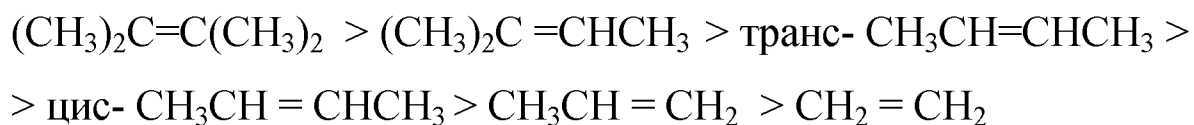


Восстановление карбонильных соединений – альдегидов, кетонов, сложных эфиров – приводит к соответствующим спиртам. Препаративное восстановление карбонильных соединений чаще всего проводится с помощью гидридов металлов: LiH, LiAlH₄, NaH, KBH₄. Реакция протекает как нуклеофильное присоединение по карбонильной группе:

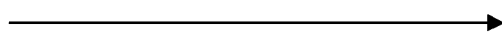


Гидрирование является экзотермической реакцией. По значению теплот гидрирования можно судить об относительной устойчивости ненасыщенных соединений:

На основании полученных данных было установлено, что чем более замещенным является алкен, тем более он стабилен, и, следовательно, легче гидрируется.



термодинамическая стабильность уменьшается



**Задания для контрольной работы по темам
«Теоретические основы органической химии»
«Углеводороды»**

1. К какому классу относится соединение, содержащее следующий набор функциональных групп: гидроксильная и карбонильная; аминогруппа и гидроксильная; карбонильная и сульфогруппа; сульфогруппа и карбоксильная. Приведите примеры соединений и назовите их.

2. В чем особенность названия ароматических структур по сравнению с обычными карбоциклическими? Напишите формулы следующих соединений: а) циклогексанол и гидроксibenзол; б) циклогексансульфокислота и сульфобензол; в) карбоксибензол и циклогексанкарбоновая кислота. Какое соединение относится к ароматическим спиртам: орто-дигидроксibenзол или фенилметанол? Почему?

3. Дать определение функциональной группы, примеры. Как учитывается старшинство функциональной группы при составлении названия соединения (правила ИЮПАК). Назвать соединения:
 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHO}$; $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$; $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$.

4. Какие вещества называются изомерами? Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава C_6H_{14} ; укажите изомеры, содержащие третичные атомы углерода. Назовите эти углеводороды по систематической номенклатуре ИЮПАК.

5. Какие вещества называются изомерами? Приведите формулы всех изомеров декана, не имеющих четвертичных углеродных

атомов, но содержащих в самой длинной цепи пять атомов углерода. Назовите их по систематической номенклатуре ИЮПАК.

6. Какие соединения химически более активны: алканы или алкены? Почему? Написать реакции хлорирования этана и этилена, указать условия и механизмы протекания реакции, назвать продукты.

7. Что такое сопряженные системы связей? Имеются ли они у следующих углеводородов: а) пентадиена-1,4; б) винилбензола; в) аллилбензола; г) 2-метилпентадиена-2,4?

8. Ковалентная связь, типы ковалентной связи. Строение σ - и π - связи. На примере пропана с помощью атомных орбиталей показать природу σ - связи в этом соединении. Все ли σ - связи в пропане равноценны?

9. Ароматичность, определение (правило Хюккеля). Особенность химических свойств ароматических соединений. Привести примеры.

10. Изобразить смещение электронной плотности в кольце бензойной кислоты и толуола, учитывая ориентирующую природу заместителей. Написать реакции нитрования указанных соединений (в условиях избытка азотной кислоты). Назвать полученные соединения.

11. Изобразить смещение электронной плотности в молекулах нитробензола и анилина, учитывая ориентирующую природу заместителей. Написать реакцию бромирования указанных соединений (в условиях избытка бромной воды). Назвать полученные соединения.

12. Пояснить суть (на примерах) правила Зайцева, правила Марковникова. Получить бутанол–2 из 2–бром-2 метилбутана, привести схемы реакций по стадиям.

13. В условиях электрофильного замещения провести реакцию алкилирования (реакция Фриделя-Крафтса) на примере взаимодействия хлорэтана с нитробензолом и толуолом. Привести схему реакции, механизм, назвать продукты реакции.

14. Какие системы называются сопряженными? π, π - сопряжение, ρ, π - сопряжение. Какой электронный эффект имеет в своей основе сопряжение связей? Охарактеризовать сопряжение связей в молекулах бутадиена и анилина и написать реакции бромирования этих соединений; назвать продукты реакций.

15. Принципиальная основа систематической номенклатуры ИЮПАК. В каком порядке указываются составные части названия? В каких случаях нужно учитывать старшинство групп? Назвать по систематической номенклатуре: $\text{CCl}_3 - \text{COOH}$,
 $\text{CH}_3 - \text{CONH}_2$, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$, $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.

16. Указать тип гибридизации орбиталей углеродных атомов в бензоле. Объяснить природу σ - и π -связи в бензоле. Какая система называется сопряженной? В чем особенности сопряженной системы? В каких условиях можно провести галогенирование бензола? Написать соответствующие уравнения реакций и назвать продукты.

17. Написать структурные формулы углеводов:

2-метил-5-этил-гептин-3, бутадиен-1,2; 2,4-диметилпентадиен-2,3; гексен-5-ин-1; диметилацетилен, метилэтилацетилен, этилэтилен, диметилэтилен (2 изомера).

18. Написать формулы строения промежуточных и конечного продукта в схемах: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{(-\text{H}_2\text{O})} \mathbf{A}$; $\mathbf{A} + \text{Br}_2 \rightarrow \mathbf{B}$; $\mathbf{B} + \text{KOH изб. (спиртовый p-p)} \rightarrow \mathbf{C}$; $\mathbf{C} + \text{Na} \rightarrow \mathbf{D}$.

19. Назвать конечный продукт реакции следующих превращений: сначала 2- метилбутен подвергли гидратации, потом дегидратации (правило Зайцева), написать схемы реакции.

20. Написать схемы реакций и формулы строения промежуточных и конечного продукта (A, B, C) в следующей схеме:

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow \mathbf{A}$; $\mathbf{A} + \text{KOH (спирт. p-p)} \rightarrow \mathbf{B}$;
 $\mathbf{B} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \mathbf{C}$.

21. Указать, к какому классу относятся соединения и назвать их по систематической номенклатуре: $\text{CCl}_3\text{-COOH}$, $\text{CH}_3\text{-CONH}_2$, $\text{CH}_3\text{-NH}_2$, $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$.

22. Какие предельные углеводороды образуются при нагревании солей соответствующих кислот со щелочами: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{COONa}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-COONa}$? Назвать полученные соединения по рациональной и систематической номенклатуре ИЮПАК.

23. Написать структурные формулы и назвать по систематической номенклатуре изомеры гептана с пятью атомами углерода в основной цепи, содержащей четвертичный атом углерода.

24. Какие соединения называются монофункциональными, полифункциональными, гетерофункциональными? Привести примеры, дать исчерпывающий ответ.

25. Написать уравнение реакции дегидратации следующих спиртов, учитывая правило Зайцева, и назвать полученные олефины: $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-OH}$; $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_3$.

26. Какая связь называется ковалентной? Полярность и поляризуемость ковалентной связи. Индуктивный эффект, его виды. Примеры.

27. Мезомерный эффект, понятие. Типы мезомерного эффекта. Графическое изображение. Изобразить смещение электронной плотности в кольце бензальдегида и этилбензола, учитывая ориентирующую природу заместителей.

28. Реакция обесцвечивания раствора KMnO_4 – качественная реакция на обнаружение алкенов. На примере бутена-1 написать уравнение реакции и назвать продукт, который образуется в этих условиях. К какому классу соединений относится этот продукт реакции?

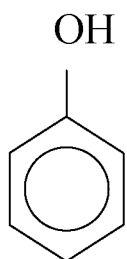
29. Из бутандиола – 1,4 получить 2,3 - дибромбутан и 1,4 – дибромбутан.

Глава 2. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

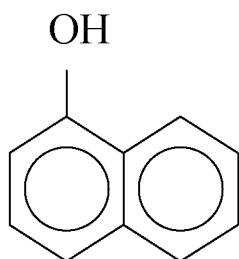
2.1. Оксипроизводные: спирты, фенолы

Соединения алифатического ряда, содержащие одну или несколько гидроксильных групп, называются **спиртами**. Alk-OH – общая формула спиртов, (где $\text{Alk} = \text{CH}_3-$, C_2H_5- и т.д.)

Аналогичные производные мооядерных ароматических углеводородов называются **фенолами**, соответствующие производные нафталина – **нафтолами**.

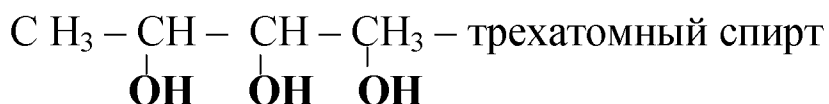
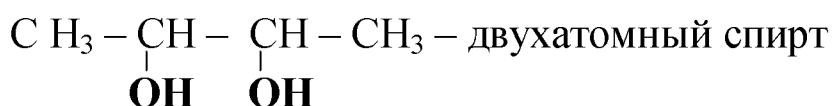
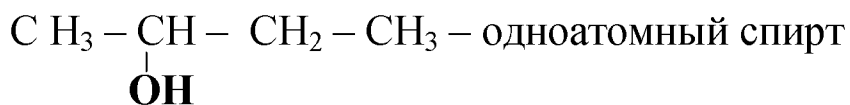


фенол



нафтол

В зависимости от числа гидроксильных групп спирты, фенолы, нафтолы бывают *одно-, двух-, трехатомные* и т.д. Указанные соединения, содержащие две и более гидроксильных групп, называются *многоатомными*.



В зависимости от строения углеродного атома, у которого находится **ОН** – группа, спирты могут быть **первичными, вторичными и третичными**.

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ – первичный одноатомный спирт

$\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{C}} - \text{CH}_3$ – вторичный одноатомный спирт

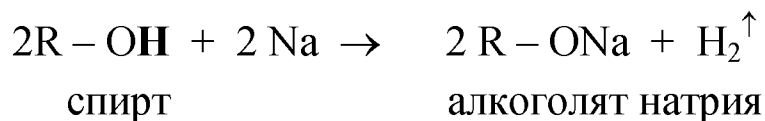
$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{OH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ – третичный одноатомный спирт

Спирты

Реакции для спиртов можно разделить на две группы:

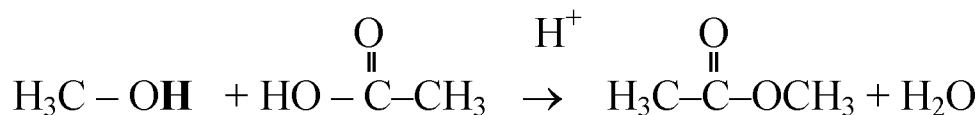
1). *реакции, идущие с участием только атома водорода гидроксильной группы*

Атом водорода в гидроксильной группе подвижен (проявление слабо выраженных кислотных свойств) и может быть легко замещен металлом (активным). Вещества, образующиеся в результате такого замещения, называются **алкоголями**.



Алкоголяты – нестойкие соединения, как соли слабых кислот под действием влаги гидролизуются до спирта и щелочи.

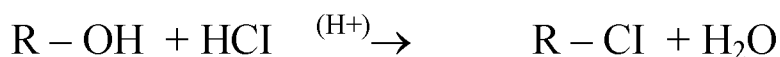
При взаимодействии спиртов с органическими кислотами (в присутствии минеральных кислот) образуются **сложные эфиры**



Реакция образования сложных эфиров называется реакцией **этерификации**.

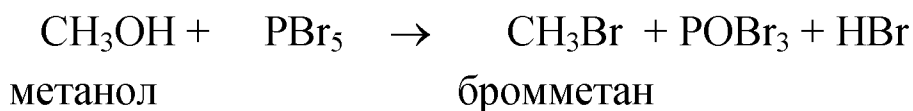
2). *Реакции, происходящие с замещением или отщеплением гидроксильной группы*

Замещение **ОН** на **Hal** происходит при действии на спирт галогеноводородов в присутствии кислотных катализаторов (например, серной кислоты).



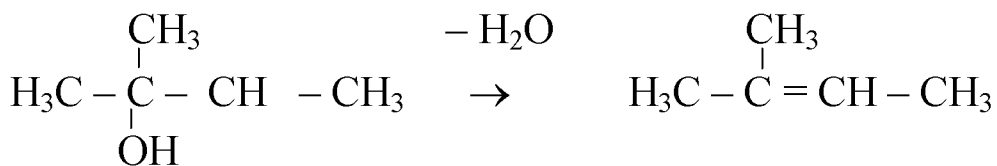
Фенолы в этих условиях арилгалогенидов не образуют.

Могут использоваться иные галогенирующие агенты:



При нагревании с серной кислотой, или с хлоридом цинка, а также при пропускании паров спирта при 300 – 500°C над оксидом алюминия происходит **дегидратация** и образуются этиленовые углеводороды.

Легче всего дегидратируются третичные, потом вторичные, а затем первичные спирты. В спиртах сложного строения преимущественно отщепляется третичный β- водородный атом, в гораздо меньшей степени – вторичный, и практически не отщепляется первичный (*правило Зайцева*)



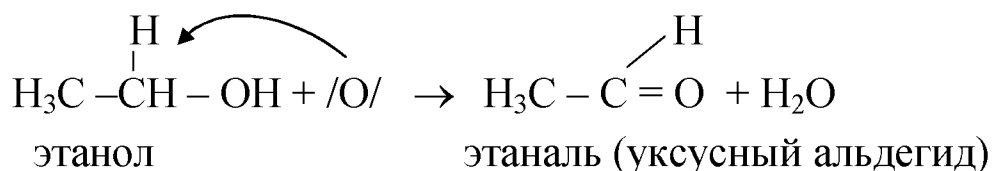
При нагревании избытка спирта с серной кислотой или при пропускании паров спирта через порошкообразный безводный сульфат алюминия при 200°C наряду с этиленовыми производными образуются **простые эфиры** – межмолекулярная дегидратация.



3). Реакции окисления

Окисление спиртов атомарным кислородом: хромовая смесь ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$); перманганат калия в кислой среде ($\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$).

Действие окислителя направляется на тот углеродный атом, который связан с гидроксильной группой. При окислении первичных спиртов образуются альдегиды (высокий выход получения альдегидов затруднен из-за легкости их окисления в соответствующую кислоту).



При окислении вторичных спиртов – кетоны.

Лабораторная работа №1

Тема: Спирты

Опыт 1. Взаимодействие спиртов со щелочными металлами

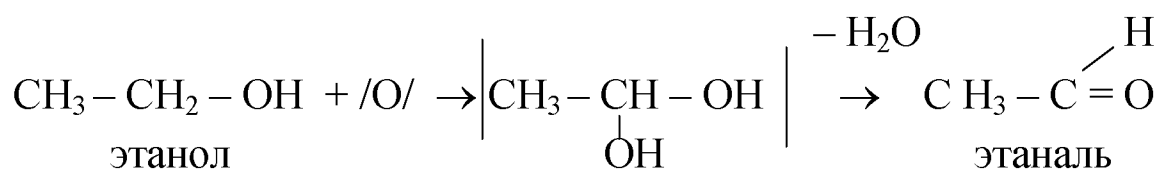
Реактивы: этиловый спирт; металлический Na; 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина.

Ход работы: в пробирку помещают 0,5 – 1 мл этанола и кусочек металлического натрия, предварительно высушенного между листочками фильтровальной бумаги от того растворителя, под слоем которого он хранится. Протекает реакция, выделяется газ, на дне пробирки выпадает беловатый осадок. Газ собирают, закрыв отверстие пробирки пальцем. При поджигании водород воспламеняется с характерным хлопком.

Ход работы: в пробирку помещают 0,5 мл этанола и добавляют 0,5 мл перманганата калия, смесь подкисляют несколькими каплями серной кислоты. Смесь нагревают, розово – фиолетовый цвет раствора исчезает, появляется бурый осадок (MnO_2) и ощущается характерный запах (как и в предыдущем опыте) уксусного альдегида.

Схема реакции:

Перманганат калия распадается: $2KMnO_4 \rightarrow K_2O + 2MnO_2 + 3/O/$, происходит окисление этанола до уксусного альдегида (этаналь):

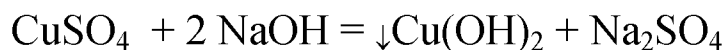


Опыт 4. Качественная реакция на многоатомные спирты

Многоатомные спирты с гидроксидами некоторых тяжелых металлов в щелочной среде образуют внутрикомплексные (хелатные) соединения, имеющие характерные окрашивания. В частности с гидроксидом меди(II) возникает интенсивно синее окрашивание.

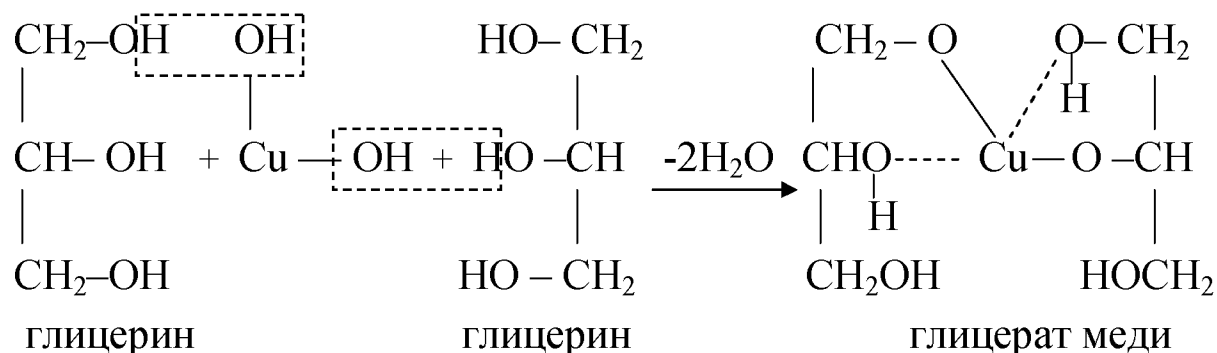
Реактивы: глицерин, 10%-ный раствор NaOH, 2%-ный раствор $CuSO_4$.

Ход работы: в пробирку помещают 2 мл щелочи (NaOH) и добавляют 2 – 3 капли сульфата меди ($CuSO_4$). Образуется осадок голубого цвета – $Cu(OH)_2$.



К осадку добавить 2 – 3 капли глицерина, осадок растворяется, образуется раствор ярко-синего цвета, это указывает на образование глицерата меди. Образование глицерата меди происходит при участии двух моль глицерина и одного моля гидроксида меди (II).

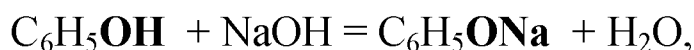
Схема реакции:



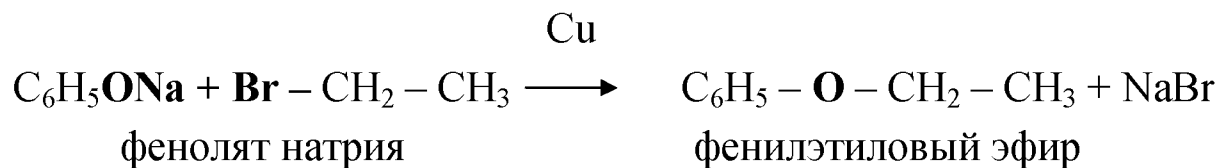
Фенолы

Органические соединения, содержащие гидроксил, связанный непосредственно с атомом углерода ароматического ядра, называют **фенолами**. Сам фенол и его гомологи (*o*, *m*, *p*-крезолы) содержатся в каменноугольной смоле и добываются из нее.

Кислотные свойства фенолов выражены сильнее, чем у спиртов (следствие мезомерного эффекта), поэтому образование фенолятов происходит не только под действием активного металла, но и щелочи:



Образования **простых и сложных эфиров** фенолов протекает труднее, чем у спиртов. Простые эфиры фенолов получают при действии на феноляты галогенпроизводных, в присутствии медного порошка:

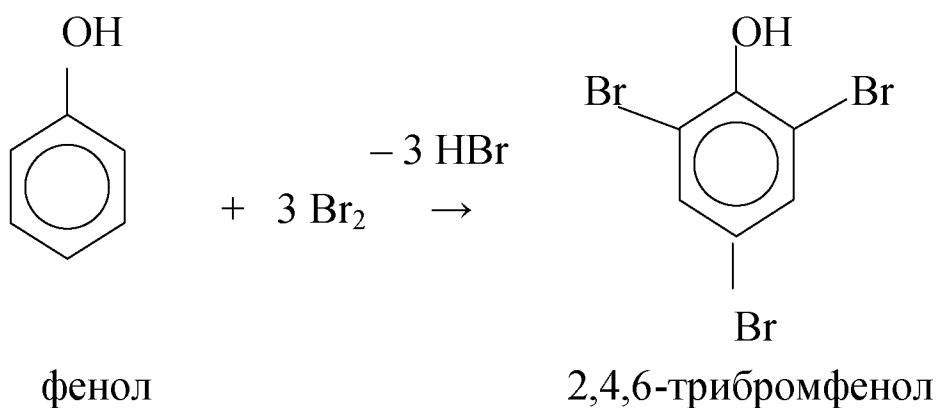


Фенолы непосредственно карбоновыми кислотами не этерифицируются. Сложные эфиры можно получить действием ангидридов или галогенангидридов на феноляты:



Замещение OH на галоген у фенолов идет труднее, чем у спиртов, ибо связь C–O у фенолов более прочная (за счет тесного взаимодействия *p*-электронов с π -электронами ароматического ядра). Галогеноводороды на фенол не действуют, а PCl_5 с небольшим выходом образует хлорбензол.

Электрофильное замещение атомов водорода ядра фенолов идет легко, в более мягких условиях, чем для бензола, поскольку OH– группа является одним из сильных **орто-пара-ориентантов**. Бромная вода с фенолом дает 2,4,6-трибромфенол



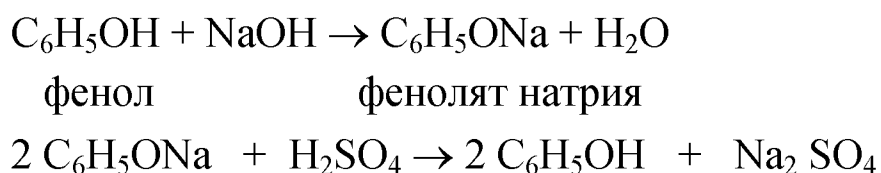
Лабораторная работа №2

Тема: Фенолы

Опыт 1. Образование и разложение фенолята натрия

Реактивы: фенол кристаллический, 5%-ный раствор NaOH, 2н раствор H_2SO_4

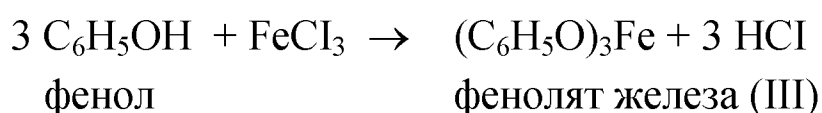
Ход работы: в пробирку помещают несколько кристалликов фенола и добавляют 1–2 мл воды, а затем по каплям раствор щелочи до полного растворения. Образуется хорошо растворимый в воде фенолят натрия C_6H_5ONa . При подкислении раствора серной кислотой фенолят натрия разлагается, образуется фенол и из-за ограниченной растворимости фенола в воде раствор становится мутным.



Опыт 2. Качественная реакция на фенолы - взаимодействие с хлоридом железа (III)

Реактивы: 1%-ный раствор фенола, 1%-ный раствор хлорного железа.

Ход работы: в пробирку налить 1 – 2 мл раствора фенола, добавить 3 – 5 капель хлорида железа (III), смесь встряхнуть – раствор окрашивается в интенсивно фиолетовый цвет в результате образования комплексных ионов фенолята железа (III):



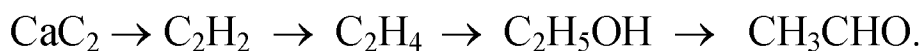
Опыт 3. Действие бромной воды на фенол
(опыт под тягой!)

Реактивы: 1%-ный раствор фенола, насыщенная бромная вода (раствор Br_2).

Ход работы: в пробирку налить 1–2 мл фенола, по каплям добавить бромную воду до появления белого осадка – 2,4,6-трибромфенола. Схема реакции:

8. Из 1–бромбутана получить бутанол–2.
9. Написать схемы реакций получения хлорэтана из этилового спирта.
10. Назвать $\text{CH}_3\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$ по систематической номенклатуре.
11. Написать уравнение реакции 2–метил–3–хлорпентана с водным и спиртовым раствором гидроксида калия. Назвать полученные соединения.
12. Окислить пропанол –1 и пропанол –2, назвать продукты окисления. Какие соединения образуются при взаимодействии этих спиртов с аммиаком?
13. Написать структурную формулу продукта дегидратации глицерина, назвать его по систематической номенклатуре.
14. Написать структурную формулу глицерина, указать α – и β – углеродные атомы, окислить их, назвать полученные продукты.
15. Написать уравнение реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
пропанол –1 \rightarrow X \rightarrow пропанол –2.
16. Какой продукт образуется при дегидрировании метилового спирта?
17. Написать схему реакции взаимодействия этиленгликоля с гидроксидом меди, назвать образовавшийся продукт реакции.
18. Какие спирты образуются при нагревании в водном растворе гидроксида натрия следующих веществ: вторичного бромистого пропила, первичного хлористого бутила.
19. Какая реакция называется реакцией этерификации? Написать уравнение реакции этерификации уксусной кислоты с изопропиловым спиртом.
20. Написать структурную формулу метилпропилового эфира и назвать его по систематической номенклатуре.

21. Написать схему реакции образования 2 – хлорпропана из соответствующего непредельного соединения.
22. Написать структурные формулы спиртов: 2 – метилпентанола –2, бутанола–2, бутанола –1. Как заменить гидроксогруппу в указанных спиртах на аминогруппу? Ответы подтвердить схемами реакций.
23. Какие исходные вещества необходимы для получения алкоголята (метилат натрия), гликолята меди (на основе 2,3– пропандиола) и глицерата меди?
24. Написать схему реакции получения β – глицерофосфата (исходные глицерин и ортофосфорная кислота).
25. Привести структурные формулы резорцина и пирокатехина, назвать эти соединения по систематической номенклатуре.
26. Назвать соединение: $C_2H_5 - O - C_2H_5$ по систематической номенклатуре.
27. Привести примеры первичного, вторичного и третичного спиртов и объяснить, чем они отличаются друг от друга.
28. С помощью какой реакции можно отличить многоатомный спирт от любого одноатомного? Привести схему реакции.
29. Какая реакция является качественной для обнаружения фенола? Привести схему реакции, назвать продукт.
30. Получить нитроглицерин, указать исходные вещества, привести схему реакции.
31. Написать уравнение реакции этерификации уксусной кислоты и пентанола–2, к какому классу соединений относится образовавшийся продукт реакции?
32. Написать уравнение реакции взаимодействия пропанола-2 с металлическим натрием, пятихлористым фосфором, аммиаком, назвать продукты реакции.
33. Составить уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



34. Провести окисление α - углеродного атома в глицерине, назвать продукты окисления по систематической номенклатуре.
35. Написать схему реакции взаимодействия пропанола с металлическим натрием и пятихлористым и треххлористым фосфором, назвать продукты реакции.
36. Какой продукт образуется при взаимодействии этилата натрия и бромэтана?
37. Назвать спирт, образующийся при нагревании водного раствора гидроксида калия и вторичного хлористого бутила.
38. Написать структурные формулы спиртов: 2-метилбутанола-2, 3-метилентандиола-2,4.
39. Написать схему реакции получения хлористого этила из этилового спирта.
40. Написать гомологический ряд предельных одноатомных спиртов, назвать их, и указать с какого представителя начинается изомерия.
41. Написать уравнение реакции этерификации уксусной кислоты и 2,2-диметилпропанола.

2.2. Оксопроизводные: альдегиды, кетоны

Соединения, содержащие функциональную карбонильную группу ($> \text{C} = \text{O}$), относят к *карбонильным* соединениям.

Альдегидами называют соединения, в которых карбонильная группа соединена с углеводородным радикалом и атомом водорода, а **кетонами** – карбонильные соединения с двумя углеродными радикалами. В зависимости от строения углеводородных радикалов альдегиды и кетоны бывают алифатическими и ароматическими.

Альдегиды и кетоны называются оксопроизводными углеводородов.

$C_nH_{2n+1}-CHO$ общая формула предельных альдегидов

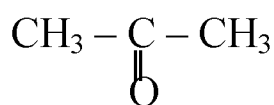
$C_nH_{2n+1}-CO-C_mH_{2m+1}$ общая формула предельных кетонов.

Исторически сложившиеся названия альдегидов происходят от названия кислот, в которые альдегиды легко превращаются при окислении. По систематической номенклатуре названия альдегидов производятся от названия предельных углеводородов с тем же числом углеродных атомов с добавлением окончания «аль».

Например:

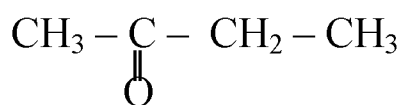
Формула альдегида	Название альдегидов	
	систематическое	Тривиальное
$H-CHO$	Метаналь	муравьиный (формальдегид)
CH_3-CHO	Этаналь	уксусный (ацетальдегид)
CH_3-CH_2-CHO	Пропаналь	пропионовый альдегид
$CH_3-CH_2-CH_2-CHO$	Бутаналь	масляный альдегид

Кетоны называют по наименованию радикалов, связанных с карбонильной группой, с добавлением слова кетон. По систематической номенклатуре названия кетонов производятся от названия предельных углеводородов с тем же числом углеродных атомов с добавлением окончания «он» и указанием цифрой положения карбонильной группы.



пропанон

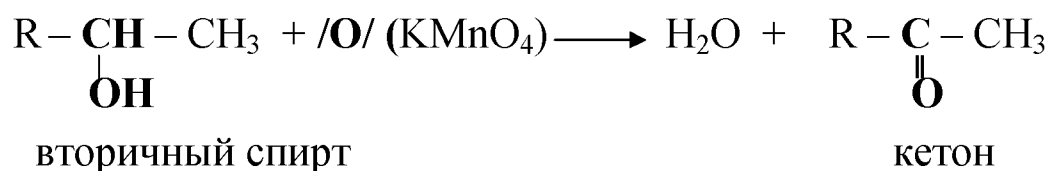
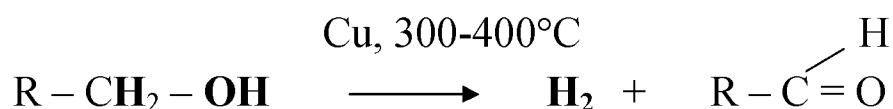
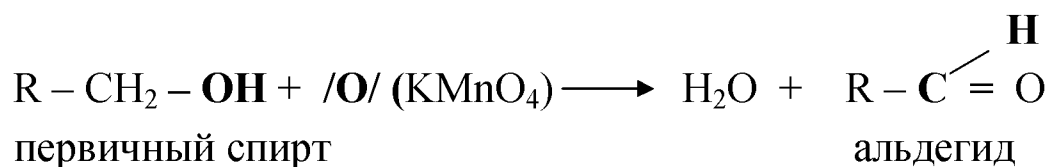
диметилкетон, ацетон



бутанон-2

метилэтилкетон

Способы получения предельных альдегидов и кетонов отражают генетическую связь между классами спиртов и альдегидов. Окисление или каталитическое дегидрирование *первичных* спиртов приводит к получению альдегидов, *вторичных* – к кетонам.



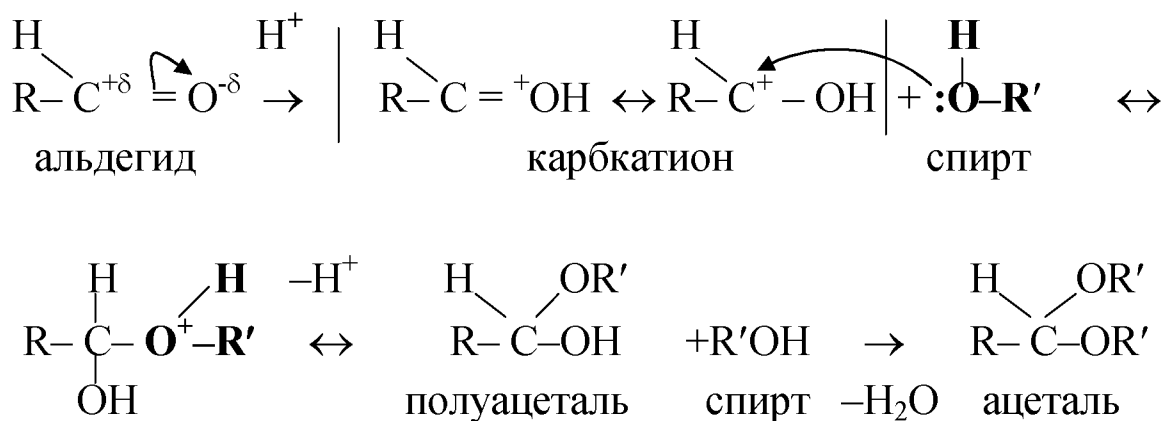
Химические свойства альдегидов и кетонов обусловлены наличием в них карбонильной группы ($> \text{C} = \text{O}$). В реакциях альдегидов и кетонов есть много общего, но и имеются существенные различия, вызванные влиянием карбонильной группы на атомы и группы атомов, соединенных с карбонильным углеродным атомом (в альдегидах при карбонильном атоме углерода имеется атом водорода).

$\overset{+\delta}{\text{C}} = \overset{-\delta}{\text{O}}$

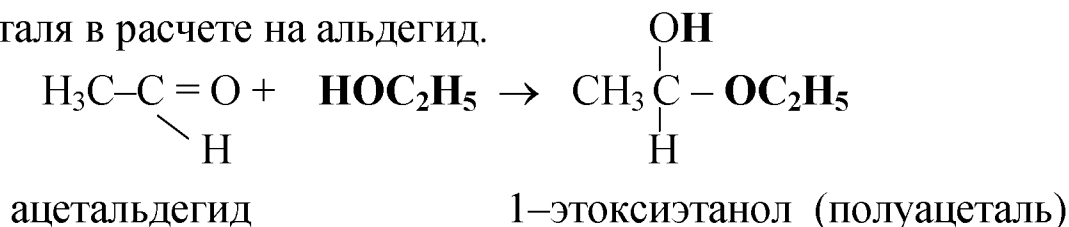
В карбонильной группе $> \text{C} = \text{O}$ из-за большой электроотрицательности кислорода наибольшая электронная плотность будет на атоме кислорода. Легкая поляризуемость двойной связи приводит к способности альдегидов и кетонов легко вступать в реакции **присоединения по двойной связи**; к склонности водородных атомов соседнего с карбонильной группой (**α -положение**) углеродного атома к реакциям замещения.

Альдегидная группа более доступна для атаки, чем кетонная, имеющая второй объемный радикал, поэтому альдегиды активнее кетонов.

1). Присоединение спиртов к альдегидам в присутствии следов минеральной кислоты приводит к образованию ацеталей (вначале образуются **полуацетали**, затем – **ацетали**. Реакция протекает в кислой среде, она начинается с протонирования молекулы карбонильного соединения; такая протонированная форма альдегида (карбокатион) легко взаимодействует со спиртом).



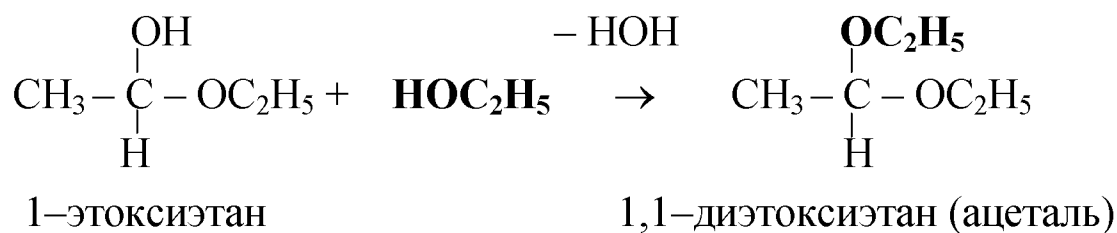
Спирты обратимо присоединяются к альдегидам с образованием полуацеталей. В спиртовых растворах полуацетали находятся в равновесии с карбонильными соединениями, примерно 30% полуацетала в расчете на альдегид.



Полуацетали обычно не выделяют из реакционной смеси из-за их неустойчивости. *Исключение составляют циклические полуацетали, образующиеся самопроизвольно из γ - и δ -гидроксиальдегидов.*

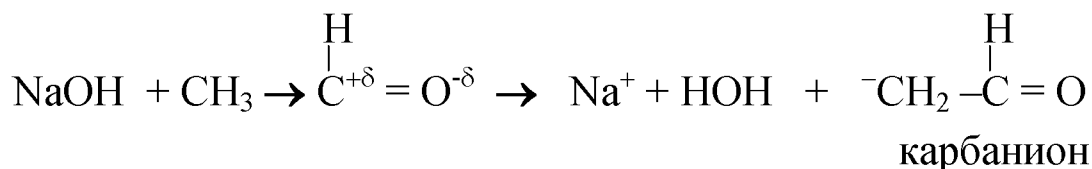
Циклические формы *моносахаридов* (например, глюкоза) по химической природе являются *циклическими полуацеталими*.

Полуацетали при взаимодействии со второй молекулой спирта превращаются в ацетали.

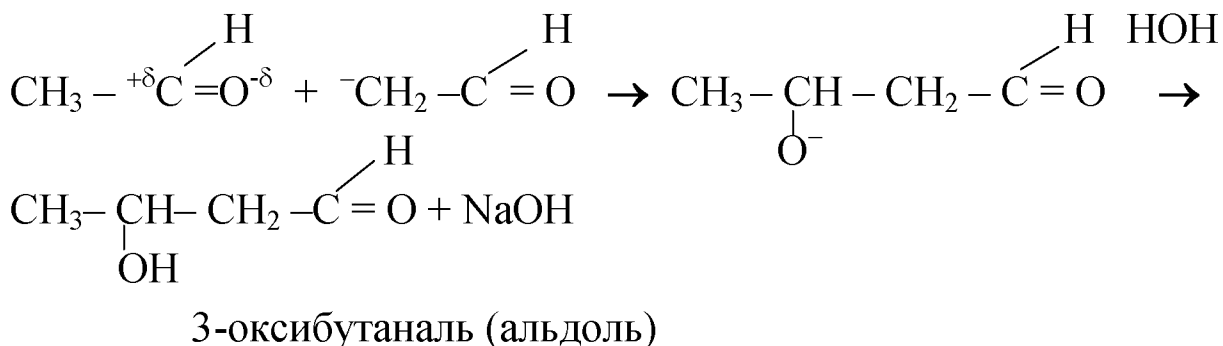


Кетоны дают **кетали** только с метанолом и этиленгликолем.

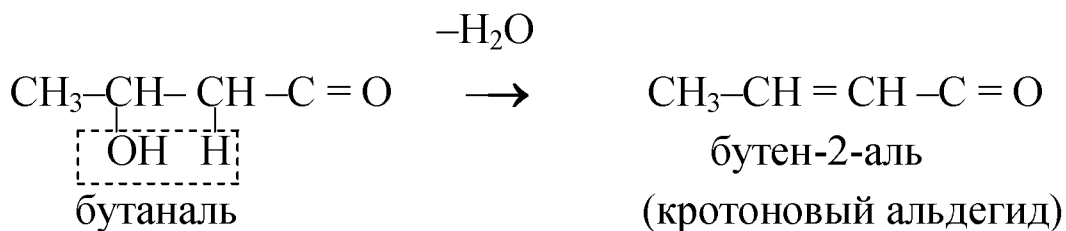
2). **Альдольная конденсация.** Реакция протекает при действии на альдегиды или кетоны разбавленных щелочей. Каталитическое действие щелочи состоит в том, что она способствует образованию карбаниона (метиленовый компонент):



Образующийся карбанион (метиленовый компонент) атакует карбонильный углерод другой молекулы (карбонильный компонент), и далее присоединяет H^+ из воды:

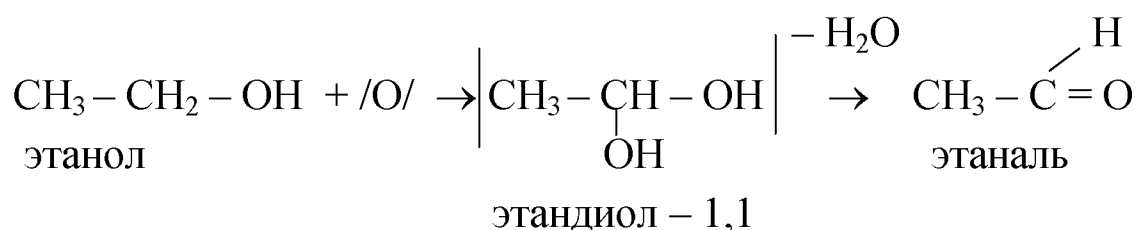
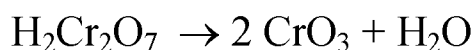
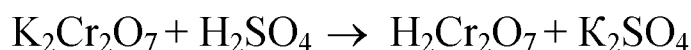


Конденсация альдегидов, протекающая с отщеплением воды, называется *критоной*.



Ход работы: в пробирку помещают 0,5 мл этанола и добавляют 1–2 капли хромовой смеси. Смесь тщательно, но аккуратно встряхивают, цвет раствор становится зеленым (цвет солей трехвалентного хрома), смесь разогревается, ощущается запах лежалых фруктов, характерный для уксусного альдегида (этаналь).

Схема реакции:



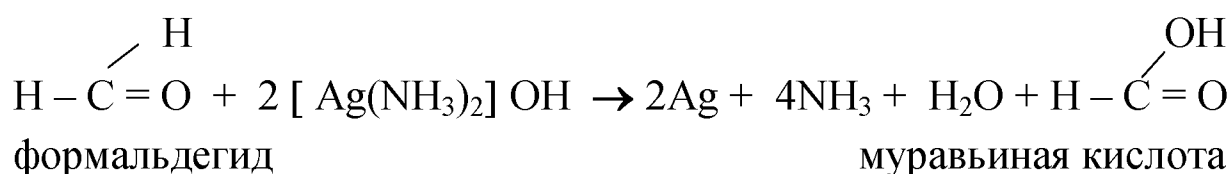
Опыт 2. Восстановительные свойства альдегидов (качественные реакции на альдегиды)

а) ***Реакция серебряного зеркала*** — окисление альдегидов аммиачным раствором оксида серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$

Реактивы: формалин 1% – ный (формалин – водный раствор формальдегида), формалин 40%–ный, NaOH 10% –ный, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ – 2%– ный.

Ход работы: в пробирку налить ~ 1 мл NaOH , нагреть до кипения, кипятить ~ 10сек., содержимое пробирки вылить. В эту же пробирку поместить 1 мл $[\text{Ag}(\text{NO}_3)_2]\text{OH}$ и 1-2 мл 1% - ного формалина. Содержимое пробирки равномерно прогреть, на стенках пробирки выделяется серебро.

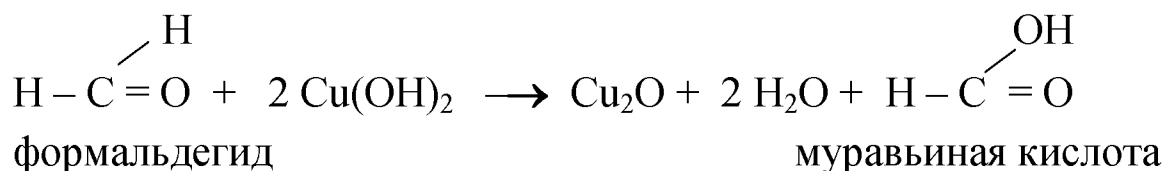
Схема реакции:



б). Окисление свежеприготовленным гидроксидом меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Реактивы: формалин 1% – ный (формалин – водный раствор формальдегида), NaOH 10% –ный, 2%-ный раствор CuSO_4 .

Ход работы: в пробирку налить ~ 1 мл NaOH, добавить 1– 2 капли CuSO_4 , образовался осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ голубого цвета. К содержимому пробирки добавить 1 мл формалина, смесь слабо нагреть (не перегревать!). Образуется осадок красного цвета – Cu_2O (при излишнем перегреве смеси Cu_2O окисляется до CuO – черного цвета).

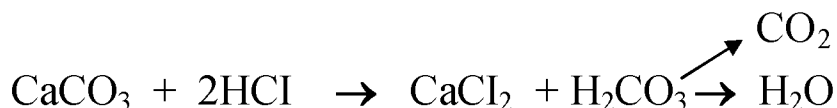
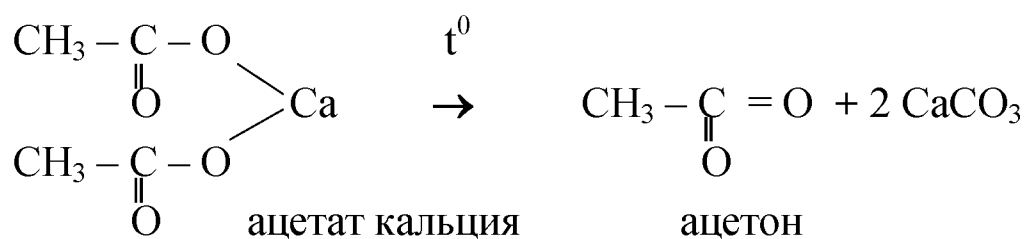


Опыт 3. Получение ацетона методом пиролиза ацетата кальция

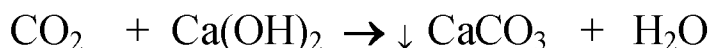
Реактивы: безводный ацетат кальция, соляная кислота 1:1.

Ход работы: в сухую пробирку насыпать безводный ацетат кальция (высота слоя ~ 1– 2 см), пробирку закрыть пробкой с газоотводной трубкой (соблюдать правила работы со стеклом). Собранный прибор закрепить в штативе наклонно к отверстию, конец трубки опущен неглубоко в пробирку с водой. Ацетат кальция хорошо прокаливают в пламени спиртовки, следя за выделением газа; как только начинается всасывание воды – пробирку с водой убирают, нагревание прекращают. У отверстия прокаливаемой пробирки около пробки скапливается жидкость, после охлаждения жидкость сливают в пробирку с водой, для этого осторожно открывают пробку с газоотводной трубкой над пробиркой с водой. Пробирку с водным раствором ацетона сохранить до следующего опыта на доказательство присутствия ацетона.

К сухому остатку в прокаливаемой пробирке добавить раствор соляной кислоты, наблюдается выделение газа.



Образующийся CO_2 при пропускании через известковую воду вызывает помутнение раствора.

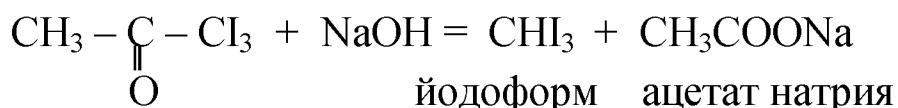
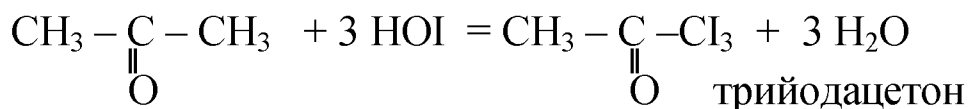
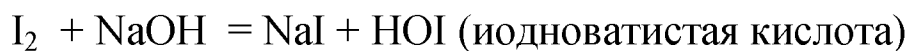


Опыт 5. Качественные реакции на ацетон

а) Обнаружение ацетона посредством его перевода в йодоформ

Реактивы: раствор ацетона, полученный в предыдущем опыте, раствор йода в йодиде калия, 2н NaOH.

Ход работы: в пробирку с водным раствором ацетона добавить 1–2 капли NaOH и ~ 2 мл раствора йода до обесцвечивания. Выпадает светло–желтый осадок йодоформа с характерным запахом.



б). Цветная реакция на ацетон с $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (нитропруссидом натрия)

Реактивы: раствор ацетона, полученный в предыдущем опыте, 10%-ный NaOH, раствор $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ – нитрозилпентацианоферрат (III) натрия.

Ход работы: в пробирку поместить 5 капель $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, добавить полученный водный раствор ацетона и 5 капель 10%-ный NaOH. Появляется красное окрашивание раствора.

Обе реакции применяются в клинической практике для открытия ацетона в моче при диабете.

Контроль усвоения темы «Карбонильные соединения»

1. Какая группа называется карбонильной? Охарактеризовать электронное строение карбонильной группы.
2. Написать структурные формулы следующих соединений: изомаляновый альдегид, метилизобутилкетон, 2-метилпентаналь, 5,5-диметилгексанон-3.
3. Окислением каких спиртов можно получить следующие карбонильные соединения: 3-метилбутаналь, 3,3-диметилбутаналь, бутанон-2.
4. Получить сухой перегонкой кальциевых солей соответствующих органических кислот следующие соединения: метилпропаналь, пентаналь, метилизопропилкетон.
5. Написать реакции альдольной конденсации (в присутствии щелочи и кислоты) для следующих альдегидов: 2-метилпропаналь, 2-метилбутаналь.
6. Написать реакции, соответствующие прлучению йодоформа из ацетона.
7. Привести структурные формулы следующих соединений и дать названия по систематической номенклатуре: уксусный альдегид,

пропионовый альдегид, трихлоруксусный альдегид (хлораль), акролеин, салициловый альдегид.

8. Написать уравнение реакции гидролиза следующих соединений и назвать продукты: 2,2-дихлорпропан; 1,1-дихлор-2-метилбутан; 2,4-диметил-3,3-дибромгексан.

9. Указать (на примере пропаналя) качественные реакции на альдегидную группу.

10. Написать уравнения и назвать спирты, получающиеся при восстановлении следующих соединений: пропаналя-1, пентанона-3, 3-метилбутанона-2.

11. Назвать по систематической номенклатуре формальдегид, привести его структурную формулу. Как называется водный раствор формальдегида?

12. Написать реакцию взаимодействия метилэтилкетона с синильной кислотой (HCN) и назвать продукт реакции.

13. Назвать продукт взаимодействия ацетона с PCl_5 , написать схему реакции.

14. Получить любым известным способом изомасляный альдегид $CH_3-CH(CH_3)-CHO$, назвать его по систематической номенклатуре; какой продукт образуется при его взаимодействии с гидроксиламином (H_2N-OH), схема реакции.

15. Написать уравнения реакций взаимодействия 3-метилпентанала с хлором, с хлоридом фосфора (V).

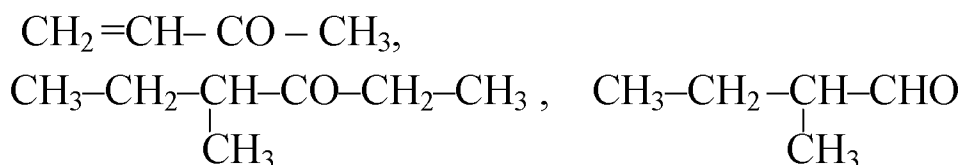
16. Какие карбонильные соединения получатся в результате окисления или каталитического дегидрирования: бутанола-1, 2-бутанола-2, пропандиола-1,2.

17. Написать уравнения гидрирования, полимеризации ацетальдегида.

18. Какие соединения получатся при сухой перегонке (пиролизе) кальциевых солей кислот: а) пропионовой б) изомасляной.

19. Написать реакцию альдольной конденсации для бутанала, назвать продукт.

20. Назвать по систематической номенклатуре:



21. Написать уравнение гидролиза следующих соединений: 1,1-дихлорэтан; 3-метил-2,2-дихлорбутан, 3,3-дибромпентан. Назвать продукты реакции по систематической номенклатуре.

22. Назвать альдегиды и кетоны, которые образовались при окислении KMnO_4 следующих спиртов: этанола, пропанола, 2-метилпропанола.

23. Назвать соединения, которые получатся при нагревании смеси кальциевых солей следующих кислот: а) муравьиная и пропионовая, б) уксусная и масляная.

24. Какие вещества образуются при взаимодействии: а) уксусный альдегид + Cl_2 , б) ацетон + Cl_2 , в) диизопропилкетон + PCl_5 .

25. Назвать продукты окисления: а) 2-метилпропанола б) 3-метилбутанала.

26. Глицериновый альдегид (структурная формула, получение, систематическая номенклатура).

27. Из этилацетилену получить бутонон и написать для него реакции с пятихлористым фосфором, синильной кислотой и гидроксиламином.

28. Написать реакции, с помощью которых можно осуществить следующее превращение: $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$.

29. Определить строение вещества состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, которое реагирует с гидроксиламином и бисульфитом натрия, не дает реакции серебряного зеркала.

30. Какими реакциями можно отличить бутаналь от бутанона? Привести схемы реакций.
31. Написать реакцию хлорирования изомасляного альдегида и ацетона.
32. Написать уравнение альдольной конденсации ацетальдегида в присутствии щелочи и кислоты. Назвать полученные продукты.
33. Получить 3-метилпентаналь окислением соответствующего спирта. Написать для него уравнения реакций с PCl_5 , Cl_2 и синильной кислотой.
34. Написать реакции, с помощью которых можно осуществить следующее превращение:
- $$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$$
35. Альдегиды – восстановители. Какие продукты реакции образуются при взаимодействии бутанала с аммиачным раствором гидроксида серебра? Какое еще название носит эта реакция? Написать схему реакции.
36. Провести альдольную конденсацию муравьиного альдегида с уксусным альдегидом. Назвать продукт реакции.
37. Написать структурные формулы следующих соединений:
2-метил-2-гептенон-4; пентандион-4; метилбутанон.
38. Какие продукты образуются при окислении и восстановлении бутанона?

2.3. Карбоновые кислоты

Карбоновыми кислотами называются органические соединения, содержащие одну или несколько *карбокисильных групп* – COOH , соединенных с углеводородным радикалом. По количеству содержания карбокисильных групп кислоты бывают *одноосновные* (монокарбоновые), *двухосновные* (дикарбоновые) и многоосновные.

По строению углеводородного радикала – кислоты *предельные, непредельные, ароматические*

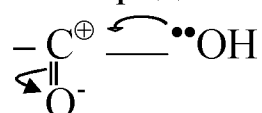
По наличию в радикале других функциональных групп: $-\text{NH}_2$ – аминокислоты, $-\text{OH}$ – гидроксикислоты), $>\text{C}=\text{O}$ – оксокислоты.

Многие понятия и химические свойства кислот будут рассмотрены в основном на примере **монокарбоновых предельных** кислот.

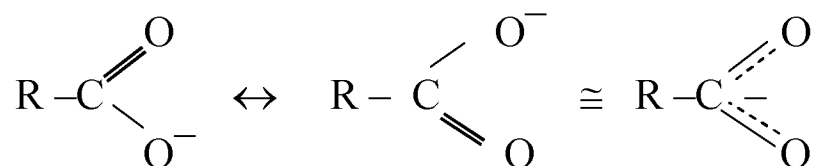
При диссоциации карбоновых кислот образуется *карбоксилат-анион* и протон (H^+) $\text{R}-\text{COOH} \leftrightarrow \text{R}-\text{COO}^- + \text{H}^+$
кислота
карбоксилат-анион

Ярко выраженные кислотные свойства карбоновых кислот объясняются тем, что кислород карбонильной группы ($>\text{C}=\text{O}$), обладая большей электроотрицательностью, вызывает смещение электронного облака π -связи к себе.

Атом углерода, приобретая вследствие этого некоторый положительный заряд, притягивает электронные пары не только связей $\text{R}-\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$, но и свободные электронные пары атома кислорода OH -группы. Поэтому гидроксильный кислород сильнее оттягивает электронную пару связей ($\text{O} \leftarrow \text{H}$), усиливая положительный заряд на атоме водорода:



Карбоксилат-анион является гибридной формой двух равноценных по энергии резонансных структур:



В результате делокализации заряда образуется сопряженная трехцентровая система. Сила кислот определяется стабильностью такого аниона: чем стабильнее анион, тем сильнее кислота. Стабильность карбоксилат-аниона повышается при наличии электро-

ноакцепторных заместителей в радикале, которые способствуют делокализации отрицательного заряда. Электронодонорные заместители снижают стабильность карбоксилат-аниона.

Пример. Расположить в ряд по уменьшению кислотности щавелевую, муравьиную, хлоруксусную, пропионовую, фторуксусную, β -хлорпропионовую кислоты.

Кислоты следует подразделить на группы в зависимости от характера заместителя в радикале кислоты:

- Кислоты с электроноакцепторными заместителями: хлоруксусная, фторуксусная, β -хлорпропионовая.
- Кислоты с электронодонорными заместителями: пропионовая.
- Кислоты с сопряженной системой – щавелевая.

Степень делокализации отрицательного заряда больше в сопряженной системе.

Следовательно, стабильность карбоксилат - аниона уменьшается в ряду:



В такой же последовательности убывает и кислотность. На лабораторно – практических работах изменение кислотности отмечается по шкале изменения цветности универсального индикатора.

Номенклатура органических (карбоновых) кислот весьма разнообразна. Наиболее часто для карбоновых кислот применяются исторически возникшие (тривиальные) названия, связанные в большинстве случаев с названием их природных источников. По систематической номенклатуре названия кислот составляется из названий углеводородов по общему числу углеродных атомов плюс окончание - **овая**.

По рациональной номенклатуре называется углеводород по числу атомов в радикале плюс окончание карбоновая кислота.

Пример:

Кислота	Тривиальное название	Рациональная номенклатура	Систематическая номенклатура
HCOOH	Муравьиная	Карбоновая	Метановая
CH ₃ COOH	Уксусная	Метанкарбоновая	Этановая
C ₂ H ₅ COOH	Пропионовая	Этанкарбоновая	Пропановая
C ₃ H ₇ COOH	Масляная	Пропанкарбоновая	Бутановая

Остаток любой карбоновой кислоты $R-C \equiv O$ носит общее название **ацил**.

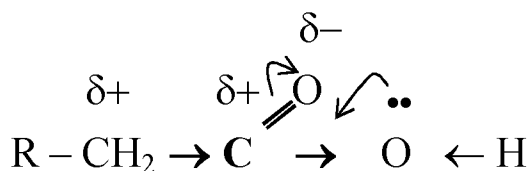
Наиболее часто используются исторически сложившиеся названия кислот:

Число С	Формула кислоты	Тривиальное название
C ₁	H – COOH	Муравьиная
C ₂	CH ₃ – COOH	Уксусная
C ₃	C ₂ H ₅ – COOH	Пропионовая
C ₄	C ₃ H ₇ – COOH	Масляная
C ₅	C ₄ H ₉ – COOH	Валериановая
C ₆	C ₅ H ₁₁ – COOH	Капроновая
C ₇	C ₆ H ₁₃ – COOH	Энантовая
C ₈	C ₇ H ₁₅ – COOH	Каприловая
C ₉	C ₈ H ₁₇ – COOH	Пеларгоновая
C ₁₀	C ₉ H ₁₉ – COOH	Каприновая
C ₁₁	C ₁₀ H ₂₁ – COOH	Ундекановая
C ₁₂	C ₁₁ H ₂₃ – COOH	Лауриновая

C ₁₄	C ₁₃ H ₂₇ – COOH	Миристиновая
C ₁₆	C ₁₅ H ₃₁ – COOH	Пальмитиновая
C ₁₈	C ₁₇ H ₃₅ – COOH	Стеариновая
C ₂₀	C ₁₉ H ₃₉ – COOH	Арахидиновая
Двухосновные кислоты		
C ₂	HOOC – COOH	Щавелевая
C ₃	HOOC – CH ₂ – COOH	Малоновая
C ₄	HOOC – (CH ₂) ₂ – COOH	Янтарная
C ₅	HOOC – (CH ₂) ₃ – COOH	Глутаровая
C ₆	HOOC – (CH ₂) ₄ – COOH	Адипиновая
Непредельные кислоты		
C ₃	CH ₂ = CH – COOH	Акриловая
C ₁₈	Цис CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Олеиновая
C ₁₈	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Линолевая
C ₁₈	CH ₃ (CH ₂ CH=CH) ₃ -(CH ₂) ₇ – COOH	Линоле- новая

2.3.1. Предельные одноосновные кислоты

Поляризация двойной связи C=O сильно возрастает за счет стягивания свободной электронной пары с соседнего кислородного атома гидроксильной группы (OH):



Следствием такого перераспределения электронной плотности является значительное ослабление связи O–H в гидроксиде и легкость отщепления атома водорода в виде протона (H⁺). На углеродном атоме (C) в COOH группе понижение электронной плотно-

сти ($\delta+$), что, в свою очередь, по индуктивному эффекту приводит к понижению электронной плотности на α -углеродном атоме (т.е. делает подвижным возле него атом Н).

Все карбоновые кислоты обладают кислой реакцией. Для большинства карбоновых кислот $pK_a \cong 4,8$, т.е. кислотные свойства выражены сравнительно слабо, и только НСООН – кислота с достаточно ярко выраженными кислотными свойствами, имеет $pK_a=3,7$, что можно объяснить отсутствием влияния электронодонорного эффекта алкильных заместителей.

Первые четыре представителя кислот – подвижные жидкости, смешиваются с водой во всех соотношениях. Кислоты, содержащие в молекуле от 5 до 9 атомов углерода (а также изомасляная кислота) – маслянистые жидкости, растворимость их невелика, обладают неприятным запахом. Высшие кислоты (от C_{10}) – твердые вещества, запаха не имеют.

С химической точки зрения карбоксильная группа – $\begin{array}{c} \text{ОН} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{O} \end{array}$ отличается двумя особенностями:

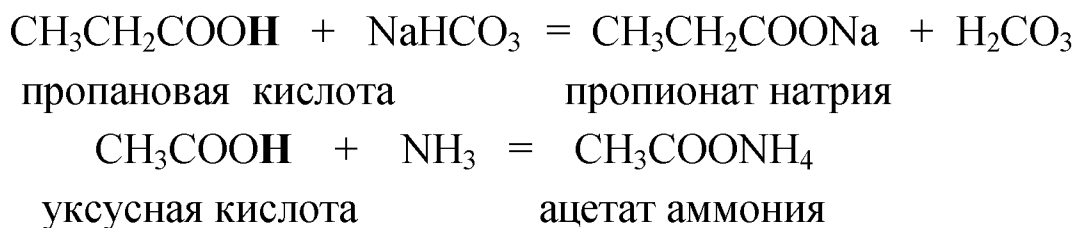
- большая склонность группы ОН (по сравнению с ОН в спиртах и фенолах) к отщеплению водорода в виде H^+ , приводящая к проявлению кислых свойств;
- с другой стороны, резко пониженная реакционная способность $C=O$ – группы кислот (по сравнению с $>C=O$ альдегидов). У кислот почти полностью отсутствует реакции присоединения, характерные для альдегидов.

Эти особенности в поведении карбоксильной группы объясняются ее электронным строением.

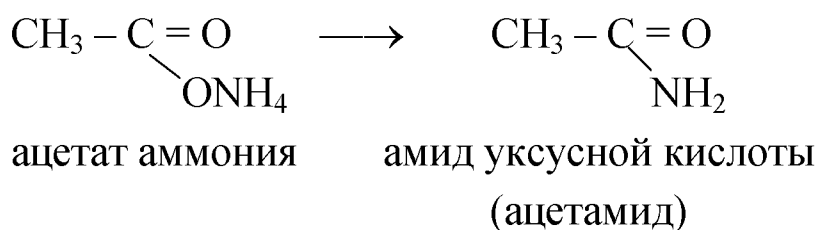
Реакции кислот с участием ОН – группы приводит к образованию солей, амидов, ангидридов, галогенангидридов, сложных эфиров.

Участие неподеленной пары электронов кислорода гидроксильной группы **-СООН** делает весьма подвижным атом водорода

да в OH – группе, и карбоновые кислоты легко образуют *соли* при действии оксидов, гидроксидов, карбонатов металлов или аммиака:



При нагревании аммонийные соли отщепляют воду и образуют *амиды кислот*. $-\text{H}_2\text{O}$

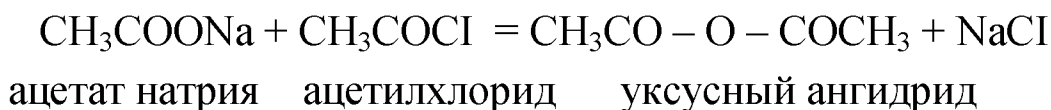


Реакция со *щелочными металлами* протекает бурно, растворы имеют щелочную реакцию, так как органические кислоты - слабые электролиты, их соли (соли щелочных металлов) в значительной степени гидролизваны. Соли тяжелых металлов обычно плохо растворимы в воде.

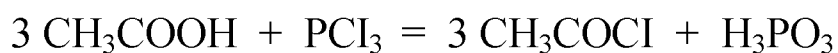
Ангидриды кислот могут содержать остатки одинаковых кислот **RCO–O–COR** или быть смешанными **RCO – O –COR'**. *Простые ангидриды* можно рассматривать как продукты, образованные за счет отщепления молекулы воды от двух молекул кислоты; *смешанные ангидриды* – как продукты отщепления молекул воды от двух молекул разных карбоновых кислот.



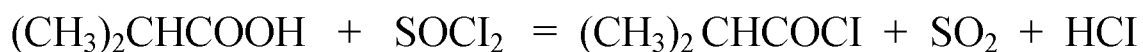
Ангидриды кислот можно получить и при нагревании смеси галогенангидрида с ее безводной солью:



При действии на кислоты галогенидов фосфора (PCl_5 , PCl_3), а также POCl_3 или SOCl_2 образуются *галогенангидриды кислот* (производные кислот, у которых OH – группа заменена на Hal):



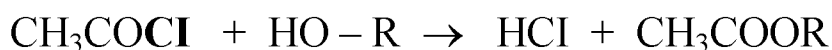
хлористый ацетил



изомасляная кислота

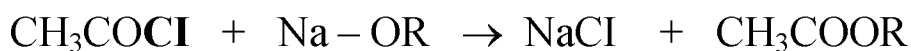
хлористый изобутирил

С помощью галогенангидридов можно проводить реакции ацилирования спиртов, фенолов, аминов и получить все производные кислот: *соли, ангидриды, сложные эфиры, амиды и др.*:



спирт или фенол

сложный эфир



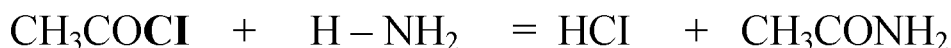
алкоголят или фенолят

сложный эфир



ацетат серебра

уксусный ангидрид



аммиак

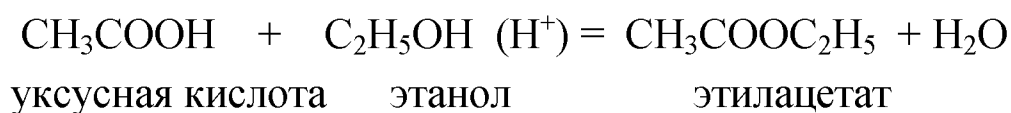
амид уксусной кислоты

или первичные амины

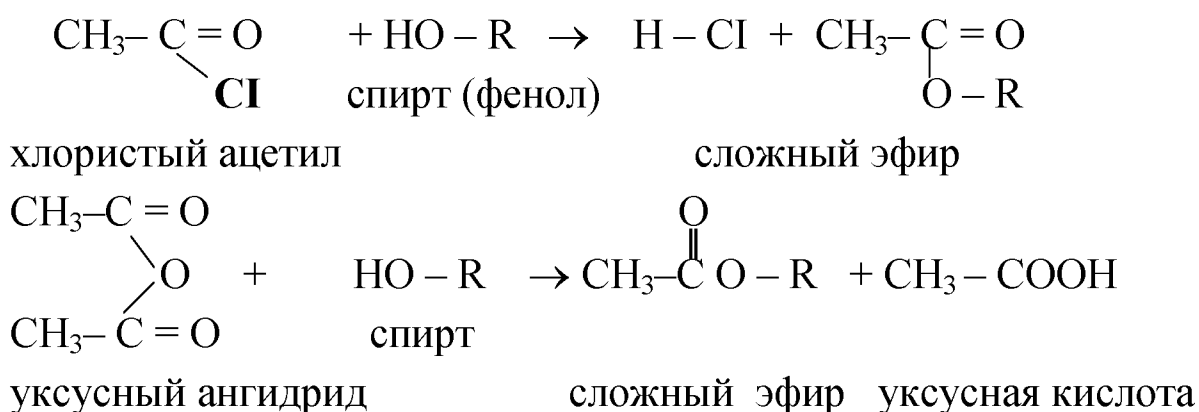
Одним из характерных свойств карбоновых кислот, имеющих большое практическое значение, является взаимодействие их со спиртами, приводящими к образованию **сложных эфиров** карбоновых кислот – реакции этерификации (*Eter*). Эта реакция широко применяется в практике для получения искусственных фруктовых эссенций (многие сложные эфиры напоминают запах фруктов):

Название сложного эфира	Аромат	Название сложного эфира	Аромат
Бутилформиат	Вишневый	Метилбутират	Фруктовый
Этилацетат	Фруктовый	Этилбутират	Абрикосовый
Бутилацетат	Фруктовый	Бутилбутират	Ананасный
Изопентилацетат	Грушевый	Изопентилбутират	Банановый
Вторичный ок-тилацетат	Ромовый	Этилизовалеринат	Яблочный

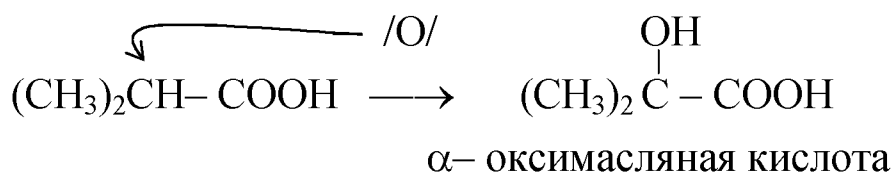
Реакция этерификации была рассмотрена в разделе “Спирты”.



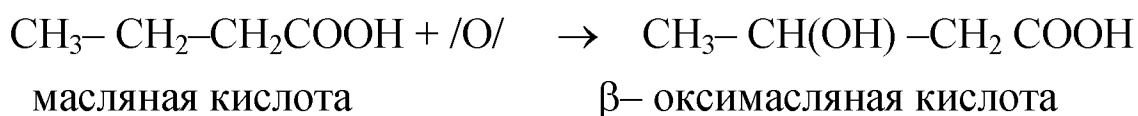
Ангидриды и хлорангидриды кислот также образуют сложные эфиры:



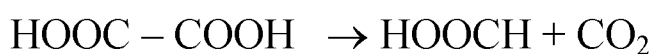
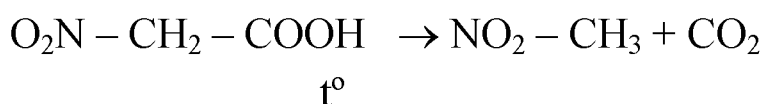
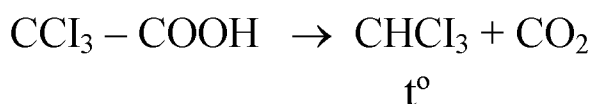
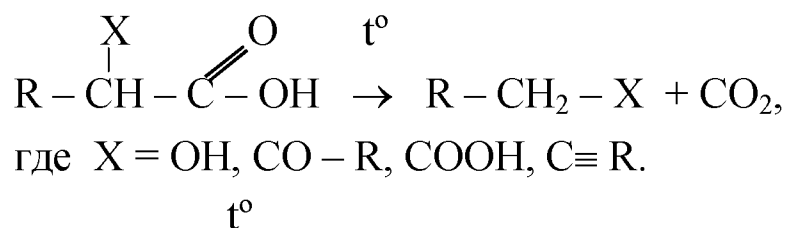
Действие окислителей. Одноосновные кислоты, как правило, устойчивы к действию окислителей. Легко окисляются лишь муравьиная кислота (до CO_2 и H_2O) и кислоты с *третичным* атомом углерода в α -положении (окисляются до α -оксикислот).



В животных организмах одноосновные кислоты окисляются всегда до β - оксикислот. (В организме больных диабетом масляная кислота переходит в β - оксимасляную кислоту).



Декарбоксилирование – процесс отщепления CO_2 из группы ($-\text{COOH}$) кислот. Эта реакция одна из наиболее важных реакций карбоновых кислот. Однако незамещенные монокарбоновые кислоты декарбоксилируются чрезвычайно трудно. Эта реакция протекает легче при наличии у α – углеродного атома электроноакцепторной группы (NO_2 , CCl_3 , CO-R и т.д.), поляризующей C-COOH связь этого атома с карбоксильной группой.



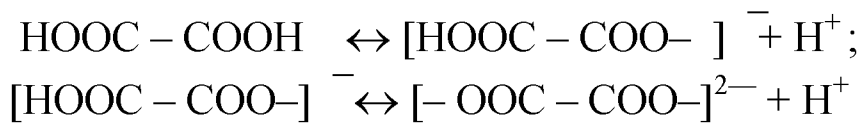
Большое значение имеет ферментативное декарбоксилирование α - и β - оксокислот, а также α - аминокислот в организме.

2.3.2. Двухосновные кислоты

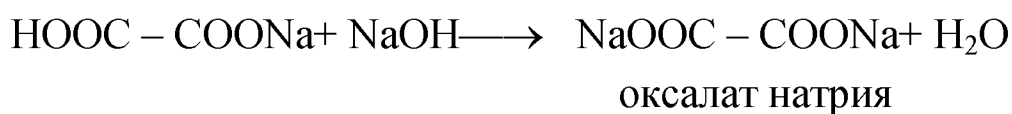
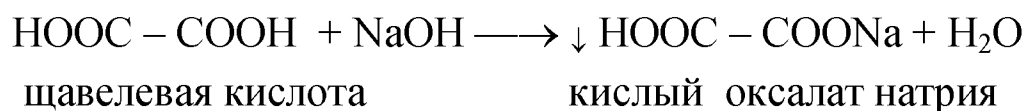
Общая формула двухосновных кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$.

Двухосновные кислоты сильнее соответствующих одноосновных кислот вследствие взаимного влияния карбоксильных групп. Степень диссоциации двухосновных кислот понижается с

увеличением их молярной массы, диссоциация кислот протекает ступенчато:



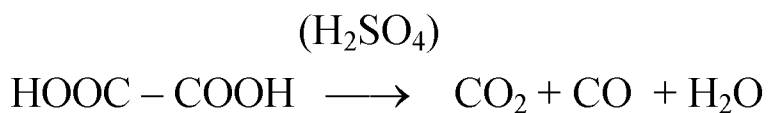
Дикарбоновые кислоты проявляют все свойства карбоновых кислот, образуя как моно-, так и дипроизводные:



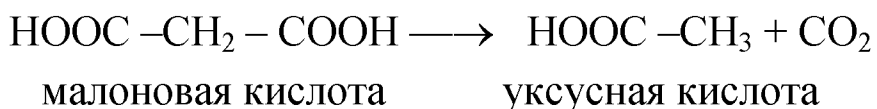
Взаимное влияние и взаимодействие двух карбоксильных групп вызывает ряд реакций, характерных только для дикарбоновых кислот.

$\text{HOOC} - \text{COOH}$ — **щавелевая** кислота — простейшая двухосновная кислота, широко распространена в растительном мире, в виде солей содержится в листьях щавеля, ревеня, кислицы. Щавелевая кислота — одна из самых сильных органических кислот, ее соли и эфиры имеют название *оксалаты*. Некоторые из них трудно растворимы и часто образуют камни в почках и мочевом пузыре (оксалатные камни). К таким солям относится оксалат кальция.

При нагревании с серной кислотой щавелевая кислота сначала декарбоксилируется, а образовавшаяся муравьиная кислота распадается на CO и H₂O. Общая схема реакции:



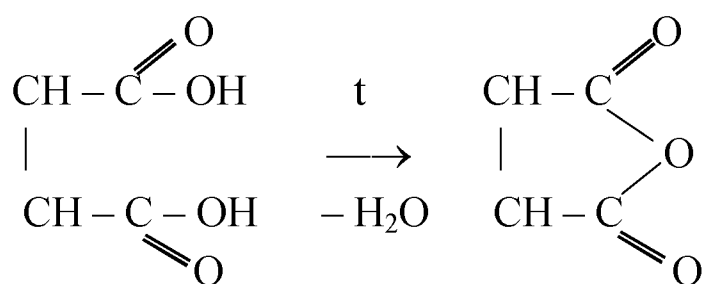
Малоновая кислота и ее производные по метиленовой группе легко декарбоксилируются (отщепляется CO₂ из COOH- группы) при нагревании выше 100⁰С. t



Остальные двухосновные кислоты, карбоксильные группы которых разделены числом $\text{CH}_2 \geq 2$, удерживают карбоксилы более прочно.

Ангидриды дикарбоновых кислот образуются при нагревании и в отсутствие водоотнимающих средств. Важно, чтобы образующийся циклический ангидрид содержал **пяти** или **шести**-членный цикл.

Такие ангидриды образуют, например, янтарная, глутаровая и фталевая кислоты:



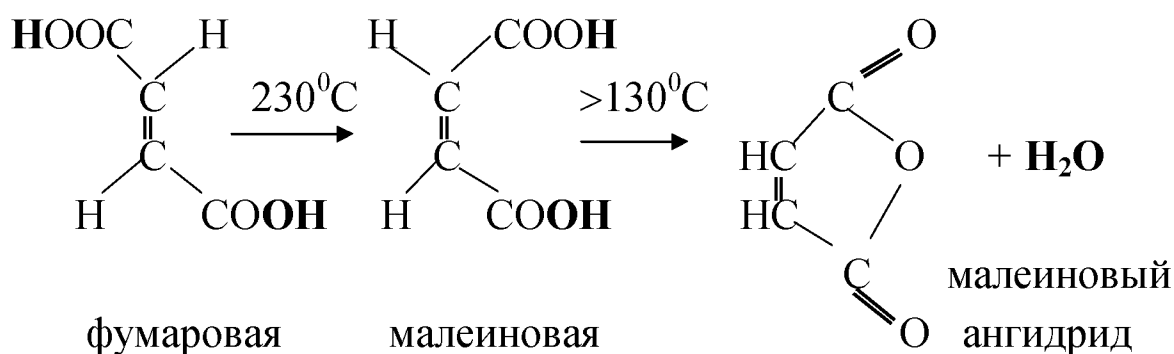
янтарная кислота

янтарный ангидрид

Двухосновная ненасыщенная малеиновая кислота легко образует ангидрид, тогда как ее *E*- (цис) изомер – фумаровая кислота – ангидрида вообще не имеет.

Фумаровая кислота – биологически активная кислота, принимает участие в обменных процессах в живых организмах. Малеиновая кислота в метаболизме не участвует, она и ее ангидрид применяется в производстве смол, сополимеров.

Фумаровая кислота также превращается в ангидрид, но в малеиновый, предварительно изомеризуясь в малеиновую кислоту:



Лабораторная работа №4
Тема: Свойства карбоновых кислот

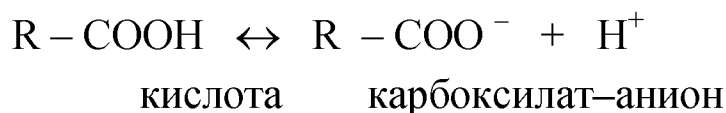
***Опыт 1. Электролитическая диссоциация кислот
в водных растворах***

Реактивы: 0,1 н растворы соляной, муравьиной, уксусной, щавелевой, янтарной, молочной и трихлоруксусной кислот; универсальная индикаторная бумага.

Ход работы: с помощью стеклянной палочкой (или трубочки) поочередно наносят указанные выше кислоты (для каждой кислоты отдельная палочка) на полоску универсального индикатора, сравнивая появившийся цвет со шкалой и записывая значения рН для каждой кислоты.

Выстроить в ряд кислоты по мере увеличения кислотности (уменьшение значения рН соответствует увеличению кислотности, т.е. увеличению концентрации протонов H^+).

Написать реакции диссоциации кислот:



Ответить на вопросы:

- 1) что такое рН среды, константа кислотности K_a ?
- 2) какие кислоты сильнее диссоциируют – одноосновные или двухосновные (сравнить окраску индикатора кислот с одинаковым числом атомов в молекуле, например, уксусную кислоту со щавелевой кислотой)
- 3) как влияет природа заместителя в радикале кислоты на степень диссоциации (на устойчивость карбоксилат-аниона)?

Опыт 2. Свойства муравьиной кислоты

а) разложение муравьиной кислоты концентрированной серной кислотой

Реактивы: муравьиная кислота (безводная), H_2SO_4 (конц.)

Ход работы: в пробирку налить ~ 1– 2 мл муравьиной кислоты и осторожно ~ 1– 2 мл H_2SO_4 , пробирку закрыть пробкой с газоотводной трубкой (соблюдать правила работы со стеклом). Собранный прибор закрепить в штативе (положение пробирки немного наклонное), конец газоотводной трубки направлен вверх. Реакционную смесь нагревать осторожно, разложение муравьиной кислоты сопровождается толчками.

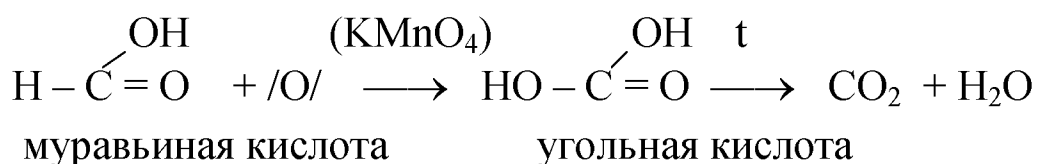


CO – бесцветный газ, не имеет запаха, ядовит! При поджигании горит голубоватым пламенем. После наблюдения горения угарного газа содержимое пробирки вылить, пробирку промыть водой.

б) окисление муравьиной кислоты перманганатом калия

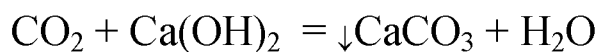
Реактивы: муравьиная кислота безводная, 0,1 н раствор KMnO_4 , известковая вода $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Ход работы: в пробирку налить ~ 1– 2 мл муравьиной кислоты и ~ 2– 3 мл KMnO_4 , пробирку закрыть пробкой с газоотводной трубкой (соблюдать правила работы со стеклом). Собранный прибор закрепить в штативе (положение пробирки наклонное), конец трубки неглубоко опущен в пробирку с известковой водой. Реакционную смесь нагревать осторожно над пламенем спиртовки. Муравьиная кислота окисляется до угольной кислоты, которая при нагревании распадается на CO_2 и H_2O .



При пропускании через известковую воду CO_2 вызывает помутнение раствора.

Схема реакции:

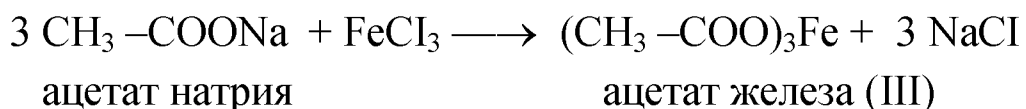


Опыт 3. Открытие солей уксусной кислоты

Реактивы: ацетат натрия кристаллический, 0,1 н раствор хлорида железа(III).

Ход работы: Обычно уксусную кислоту открывают по характерному запаху. Соли уксусной кислоты запаха не имеют, но при действии на них минеральных кислот образуется уксусная кислота с ее характерным запахом, подтверждая наличие ацетатов. Чаще соли уксусной кислоты открывают переводом их в комплексную железную соль, имеющую желто–красное окрашивание.

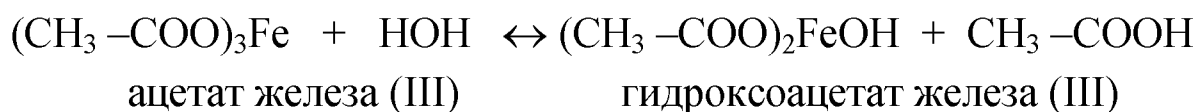
Поместить в пробирку несколько кристаллов ацетата натрия, убедиться в отсутствии запаха. Добавить 3 – 5 капель хлорида железа (III), перемешать встряхиванием, появляется желто–красное окрашивание образовавшегося ацетата железа(III):



Фактически образующаяся соль имеет более сложное строение (комплексное соединение).

Раствор нагреть до кипения. Происходит гидролиз соли, выделяется красно–бурый осадок гидроксиацетат железа (III) и выделяется уксусная кислота (запах).

Реакция гидролиза:



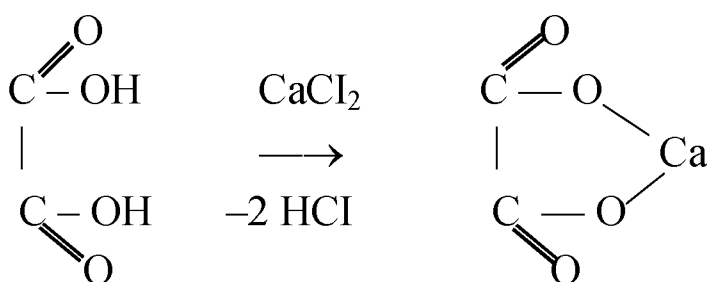
Эту реакцию используют для удаления Fe^{3+} из раствора в качественном анализе.

Опыт 4. Свойства щавелевой кислоты

а) Открытие щавелевой кислоты в виде оксалата кальция

Реактивы: кристаллическая щавелевая кислота, 0,5 н раствор хлорида кальция

Ход работы: растворить несколько кристалликов щавелевой кислоты в небольшом количестве воды. Одну каплю раствора (пипетка) поместить на предметное стекло, добавить каплю хлорида кальция, наблюдать появление белого осадка. Выждать 1 – 2 мин (формирование осадка), рассмотреть кристаллы под микроскопом – форма кристаллов напоминает “почтовые конверты”.



щавелевая кислота

оксалат кальция

Оксалат кальция нерастворим в уксусной кислоте, хорошо растворим в соляной кислоте в отличие от фосфатов и уратов. При нарушении обмена веществ наблюдается усиленное выделение солей щавелевой кислоты в моче.

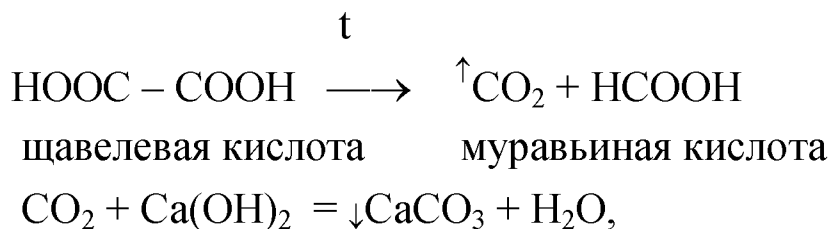
б) Разложение щавелевой кислоты при нагревании

Реактивы: кристаллическая щавелевая кислота, концентрированная H_2SO_4 .

Ход работы: в пробирку поместить небольшое количество кристаллической щавелевой кислоты и 3–4 капли H_2SO_4 , пробирку закрыть пробкой с газоотводной трубкой. Собранный прибор закрепить в штативе (положение пробирки наклонное), конец трубки неглубоко опущен в пробирку с известковой водой. Реакционную

смесь нагревать над пламенем спиртовки и наблюдать помутнение раствора известковой воды под действием выделяющегося CO_2 .

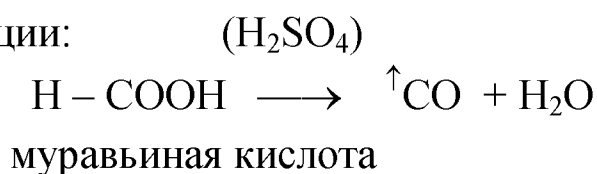
Схема реакции:



а именно щавелевая кислота декарбоксилируется (отщепление CO_2 из COOH) с образованием муравьиной кислоты, которая в этих условиях распадается, образуя угарный газ.

Вынуть конец трубки из раствора известковой воды, повернуть конец трубки вверх и у конца трубки поджигать выделяющийся газ, он будет давать голубоватые вспышки.

Схема реакции:



в) Образование кислых и основных солей щавелевой кислоты

Реактивы: 2 н раствор щавелевой кислоты, 2 н раствор KOH .

Ход работы: в пробирку налить ~ 1–2 мл щавелевой кислоты, опустить в пробирку стеклянную палочку и при постоянном перемешивании добавить 1–2 капли (не больше) 2 н раствора KOH . Через некоторое время наблюдается выпадение осадка (кислый оксалат калия), который растворяется при добавлении избытка раствора KOH , образуется растворимая средняя соль щавелевой кислоты – оксалат калия:

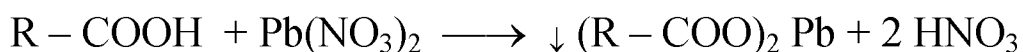


Опыт 5. Образование нерастворимых солей органических кислот

Реактивы: молочная, муравьиная кислоты, 5%-ный раствор NaOH, насыщенный раствор нитрата свинца (II).

Ход работы: в пробирку налить ~ 1–2 мл кислоты, добавить едкого натра до слабощелочной среды и несколько капель нитрата свинца (II), сразу же появляется осадок. Соли тяжелых металлов органических кислот обычно плохо растворимы в воде и при наличии карбоновой кислоты в растворе всегда выпадает осадок при добавлении гидроксида тяжелых металлов.

Схема реакции:



Контроль усвоения темы «Карбоновые кислоты»

1. Написать все изомеры кислот состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$.
2. Какие кислоты образуются при гидролизе нитрилов, полученных в следующих реакциях: бромэтан + KCN, 1-иодбутан + KCN, 1,2-дихлорэтан + 2 KCN?
3. Написать формулы строения кислой и средней натриевых солей янтарной кислоты, назвать эти соединения.
4. Написать уравнение реакции взаимодействия ангидрида уксусной кислоты с пропанолом, назвать продукты реакции.
5. Какие вещества образуются при хлорировании пропионовой кислоты с последующим гидролизом полученного продукта.
6. Назвать соединения: $\text{CCl}_3\text{-COOH}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-NH}_2$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{COCl}$, $\text{CH}_3\text{O-OC-CH}_2\text{-COOH}$.
7. Дать определение ангидридов кислот. Написать формулы ангидридов уксусной, масляной, янтарной и ортофталевой кислот.

8. Привести уравнение реакции взаимодействия пропионовой кислоты с этанолом, назвать продукт реакции, указать функциональную группу.
9. Назвать продукты реакций, полученные при действии PCl_5 и Cl_2 на валериановую кислоту, написать уравнения реакций.
10. Какой продукт образуется при нагревании аммонийной соли пропионовой кислоты?
11. Какой реактив используется для открытия щавелевой кислоты? Привести уравнение реакции, строение и название образующегося продукта.
12. Назвать кислоты, полученные в результате окисления следующих спиртов: первичного бутилового спирта, метилпропанола-1, 3-метилбутанола-1.
13. Написать схемы уравнений взаимодействия гидроксида натрия с масляной кислотой и с янтарной кислотой (средняя и кислая соли), назвать продукты реакций.
14. Назвать продукты реакций, полученные в результате взаимодействия аммиака и капроновой кислоты с последующем нагреванием промежуточного продукта.
15. Какой реактив используется для открытия уксусной кислоты или ацетат-аниона? Привести схемы реакций.
16. Какие продукты образуются при действии серной кислоты (конц.) на муравьиную кислоту? Написать схемы реакций.
17. Написать уравнение реакции образования сложного эфира при взаимодействии ацетата серебра и иодпропана, назвать продукт реакции.
18. Назвать соединения: $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$,
 $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{COOH}$ $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$
19. Написать схему реакции получения щавелевой кислоты из формиата натрия. Как называются соли щавелевой кислоты, при-

вести примеры. Привести схему разложения щавелевой кислоты при нагревании с H_2SO_4 .

20. Какие продукты получаются при гидролизе нитрилов, полученных в следующих реакциях: 1-бромгексана с цианидом калия, хлорэтана с цианидом калия.

21. Написать схему реакции взаимодействия уксусной кислоты с PCl_3 , назвать полученный продукт и соединение, которое образуется при действии на него этанолом.

22. Какие продукты образуются при взаимодействии уксусного ангидрида и аммиака. Привести схему реакции.

23. К какому типу кислот относится янтарная кислота? Привести ее структурную формулу, как называются ее соли. Действие температуры на янтарную кислоту, что образуется при нагревании янтарной кислоты? Назвать соединение.

24. Написать структурные формулы следующих кислот: адипиновая, глутаровая, масляная, муравьиная, щавелевая, стеариновая, олеиновая и указать к какому типу кислот они относятся.

25. Написать структурные формулы и назвать кислоты, образованные при окислении следующих спиртов: пропанола-1, первичного бутилового спирта, этиленгликоля.

26. Назвать продукт, образованный при нагревании пропионата натрия с хлорангидридом пропионовой кислоты.

27. Привести схему реакции взаимодействия янтарной кислоты с аммиаком, назвать полученные продукты (полный и неполный амиды).

28. Какое соединение образуется при взаимодействии масляной кислоты с треххлористым фосфором (привести схему реакции) и какой продукт образуется, если на это соединение подействовать метанолом?

29. Каким реактивом можно «открыть» щавелевую кислоту? Как называются соли щавелевой кислоты? Привести схему реакции

взаимодействия щавелевой кислоты с гидроксидом натрия и назвать продукты реакции.

30. Как зависят кислотные свойства карбоновых кислот от стабильности карбоксилат – аниона? Как влияет природа заместителя на стабильность карбоксилат-аниона, т.е. на кислотность?

31. Дать определение карбоновых кислот, привести примеры.

32. Амиды кислот, условия их образования. Написать структурные формулы амидов уксусной и щавелевой кислот.

33. Написать схемы реакций получения уксусной кислоты поэтапно, взяв за основу карбид кальция. Написать уравнения взаимодействия уксусной кислоты с хлором, назвать продукты реакции.

34. Получить пропилпропаноат (сложный эфир пропионовой кислоты и пропанола), используя кислоту, ее ангидрид, ее хлорангидрид, привести схемы реакций.

35. Назвать соединения: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CONH}_2$, $\text{CCl}_3\text{—CONH}_2$, $\text{ClOC—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COCl}$, $\text{CH}_3\text{OOC—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$.

36. Привести схему распределения электронной плотности в кислотах. Какие реакции характерны для предельных одноосновных кислот?

37. Карбоновые кислоты получают при гидролизе нитрилов. Из бромистого этила получить пропионовую кислоту. Написать схемы реакции.

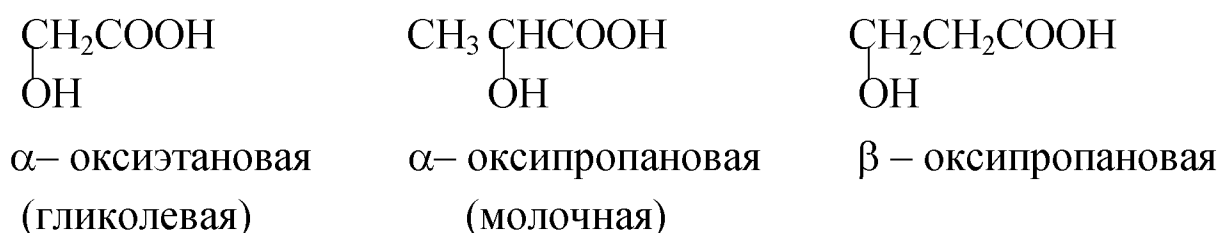
38. Написать уравнения реакций, происходящих при нагревании малоновой и глутаровой кислот.

39. Назвать соединения: $\text{CH}_3\text{—CHCl—COOH}$, $\text{CH}_3\text{O—OC—COOH}$, CH_3COCl .

2.3.3. Гидроксикислоты (оксикислоты)

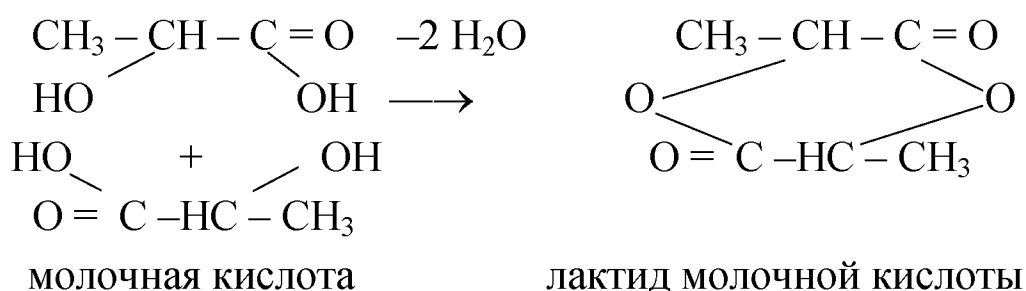
Гидроксикислоты (оксикислоты) содержат в молекуле гидроксильную (ОН) и карбоксильную (СООН) группы одновременно.

В зависимости от расположения гидроксигруппы к карбоксилу различают α -, β -, γ - и т.д. гидроксикислоты:



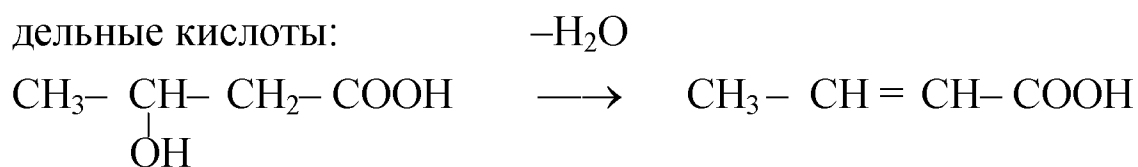
Оксикислоты довольно легко отщепляют воду при нагревании; при этом в зависимости от положения ОН – группы образуются различные вещества:

1) α -оксикислоты при нагревании легко выделяют воду, образуют циклический сложный эфир. Две молекулы кислоты взаимно этерифицируются, образуются циклические эфиры – *лактиды*:



По химическим свойствам лактиды подобны сложным эфирам. При кипячении с водой или щелочами они легко гидролизуются в гидроксикислоты.

2) β -оксикислоты при нагревании, отщепляя воду, дают непредельные кислоты:

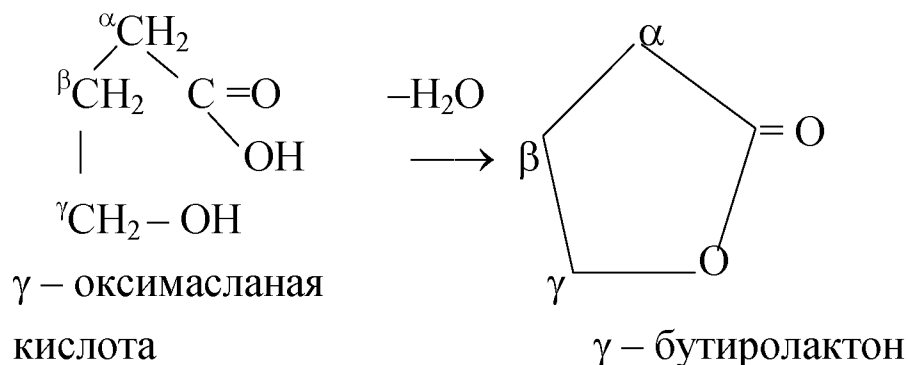


β -оксимасляная кислота

кротоновая

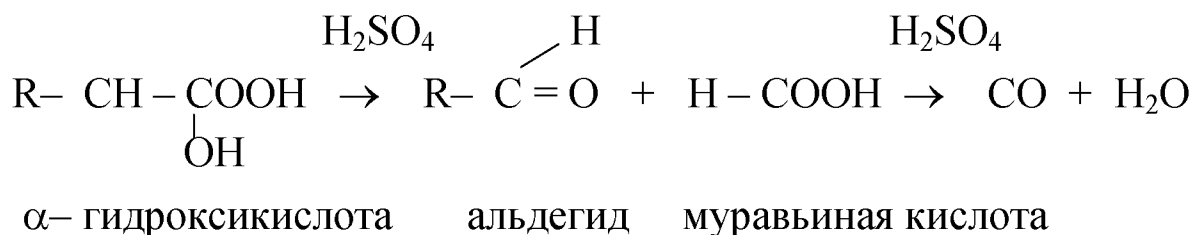
3) γ -оксикислоты при нагревании в кислой среде, а иногда и просто при стоянии в растворе подвергаются внутримолекулярной этерификации с образованием пяти- и шестичленных лактонов.

Лактоны – внутренние сложные эфиры гидрокислот, в которых сложноэфирная группировка включена в циклическую структуру.



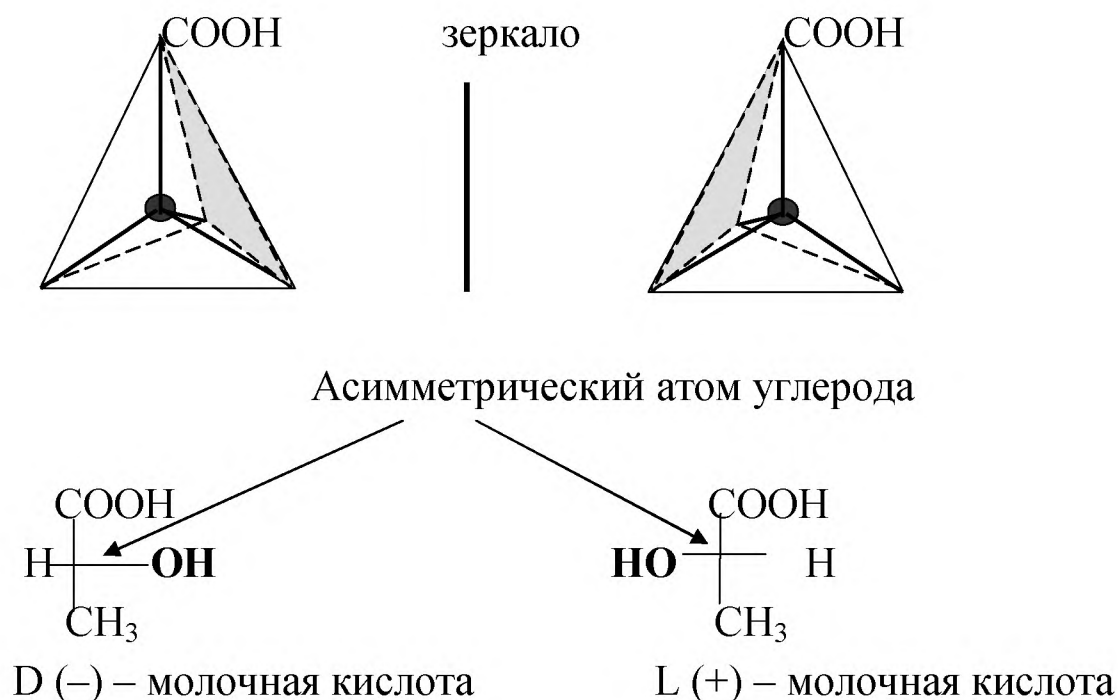
По номенклатуре ИЮПАК лактоны называют, добавляя суффикс *-олид* к названию углеводорода с таким же числом атомов углерода, цифрой указывают место замыкания цикла, начало нумерации от карбонильного центра. Таким образом, по систематической номенклатуре γ -бутиролактон это 4-бутанолид.

Особый интерес представляют α -гидроксикислоты, остановимся на некоторых их свойствах. Нагревание α -гидроксикислот с концентрированной серной кислотой приводит к образованию карбонильных соединений и муравьиной кислоте (в этих условиях к продуктам ее разложения – угарного газа и воды).



Важной особенностью α -гидроксикислот является их оптическая активность. За исключением гликолевой кислоты (HOCH_2COOH), все они построены асимметрично, то есть содержат асимметрический атом углерода и обладают оптической изомерией (см. раздел 1.3).

Биологическую активность проявляют α -гидроксикислоты **L-ряда**.



Важнейшие гидроксикислоты

Молочная (2 – оксипропановая) кислота $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ была впервые обнаружена Шееле в прокисшем молоке в 1780 году, отсюда и ее название. Многие квашеные продукты (моченые яблоки, капуста, огурцы) содержат молочную кислоту. Молочная кислота получается в процессе молочнокислого брожения, которое является результатом жизнедеятельности бактерий, перерабатывающих сахаристые вещества. В зависимости от вида бактерий образуется либо рацемическая, либо левовращающая молочная кислота. Правовращающая молочная кислота содержится в мышцах

животных. Молочная кислота брожения оптически неактивная и представляет рацемат (равная смесь энантиомеров).

L(+)⁻ – молочная кислота образуется в мышечной ткани как продукт расщепления и дальнейшего превращения полисахарида гликогена.

D (–)⁻ – молочная кислота может быть получена под действием микроорганизмов.

Соли и эфиры молочной кислоты называются *лактатами*.

Яблочная кислота $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ – представитель гидроксидикарбоновых кислот, как и молочная кислота существует в виде двух энантиомеров. L(–)⁻ – яблочная кислота содержится в незрелых яблоках, плодах рябины и барбариса.

Винные кислоты $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ – простейшие и важнейшие представители дигидроксидикарбоновых кислот. Их молекулы содержат два центра хиральности. Все винные кристаллические, растворимые в воде вещества с приятным кислым вкусом. Винная кислота существует в виде D и L – энантиомеров, рацематах – мезавинная и виноградная кислота.

Соли мезавинной кислоты называются *тартратами*.

Лабораторная работа №5

Тема: Гидроксикислоты

Опыт 1. Свойства молочной кислоты

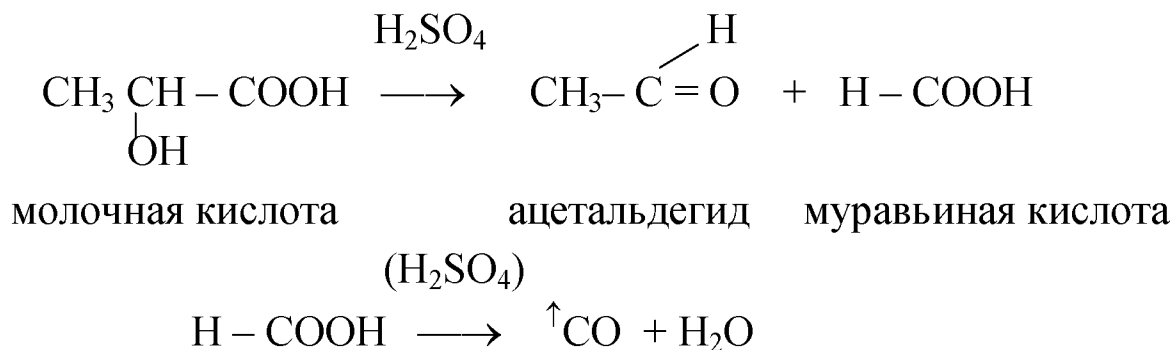
а) Разложение молочной кислоты концентрированной серной кислотой

Реактивы: молочная кислота, концентрированная H_2SO_4 .

Ход работы: в пробирку налить ~ 1– 2 мл молочной кислоты и осторожно ~ 1– 2 мл H_2SO_4 , пробирку закрыть пробкой с газоотводной трубкой (соблюдать правила работы со стеклом). Собранный

прибор закрепить в штативе (положение пробирки немного наклонное), конец трубки направлен вверх. Реакционную смесь нагревать осторожно в пламени спиртовки.

Схема реакции:



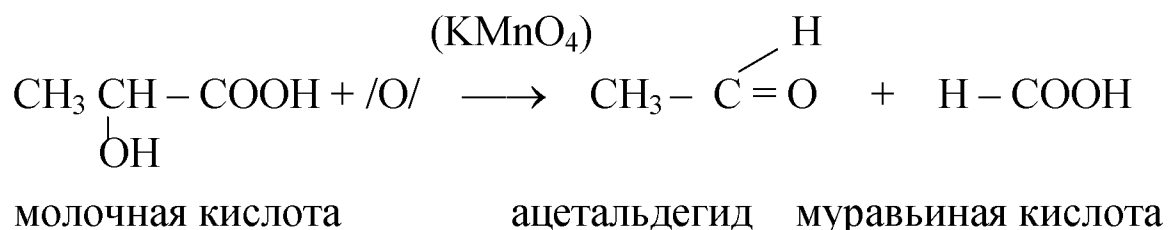
CO – бесцветный газ, не имеет запаха, ядовит! При поджигании горит голубоватым пламенем. После наблюдения горения угарного газа содержимое пробирки вылить, пробирку промыть водой.

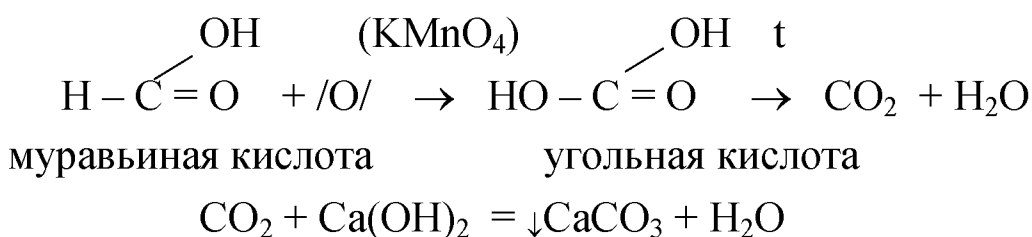
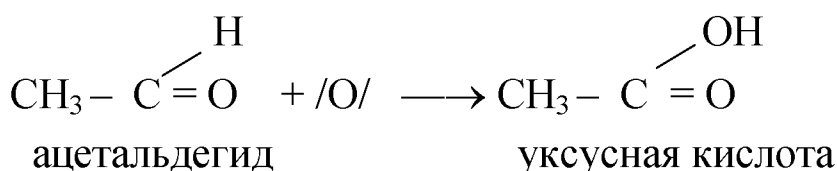
б) Окисление молочной кислоты перманганатом калия

Реактивы: молочная кислота, 0,1 н раствор KMnO₄, 2 н раствор H₂SO₄, известковая вода Ca(OH)₂.

Ход работы: в пробирку налить ~ 1– 2 мл муравьиной кислоты равный объем серной кислоты и ~ 2– 3 мл KMnO₄, пробирку закрыть пробкой с газоотводной трубкой. Собранный прибор закрепить в штативе (положение пробирки наклонное), конец трубки неглубоко опущен в пробирку с известковой водой. Реакционную смесь нагревать осторожно над пламенем спиртовки.

Молочная кислота распадается до ацетальдегида (уксусного альдегида) и муравьиной кислоты. Уксусный альдегид окисляется до уксусной кислоты; муравьиная окисляется до угольной, которая при нагревании распадается на CO₂ и H₂O.





При пропускании через известковую воду CO_2 вызывает помутнение раствора.

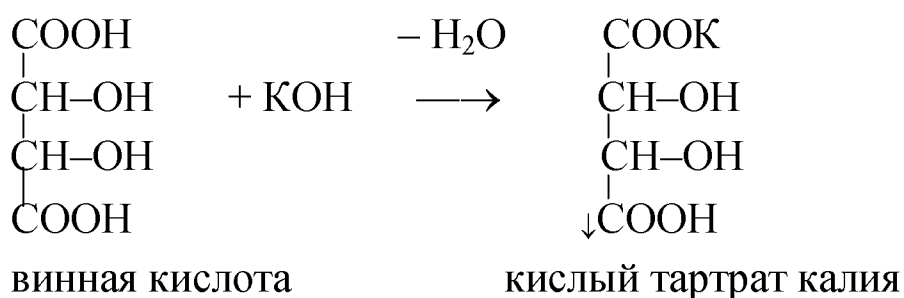
Опыт 2. Свойства мезавинной кислоты

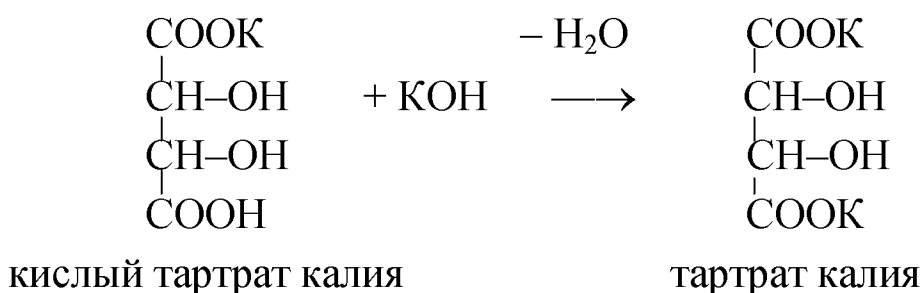
а) Образование кислых и основных солей мезавинной кислоты

Реактивы: 10%- ный раствор винной кислоты, 2 н раствор КОН, 10%- ный раствор CuSO_4 .

Ход работы: в пробирку налить ~ 1– 2 мл винной кислоты, опустить в пробирку стеклянную палочку и при постоянном перемешивании добавить 1–2 капли (не больше) 2 н раствора КОН. Через некоторое время наблюдается выпадение осадка (нерастворимая в воде кислая соль винной кислоты) кислый тартрат калия, который растворяется при добавлении избытка раствора КОН, образуется растворимая средняя соль винной кислоты – тартрат калия.

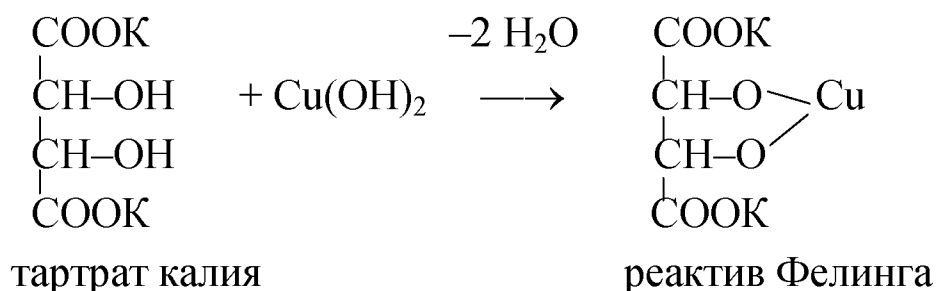
Схема реакции:





б) Определение наличия оксигрупп в винной кислоте

Ход работы: в пробирку с тартратом калия (от предыдущего опыта) добавить ~ 1– 2 капли CuSO_4 и избыток KOH (образуется характерный осадок гидроксида меди). Смесь тщательно перемешать, образуется прозрачный раствор синего цвета (качественная реакция на многоатомные спирты):



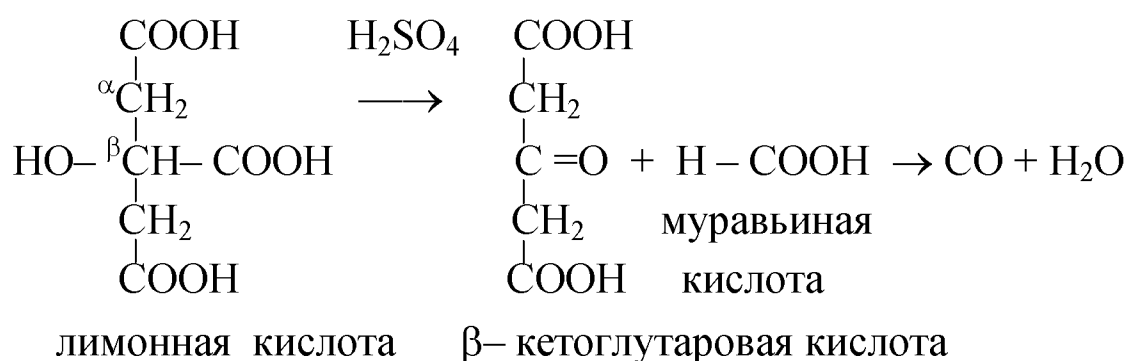
**Опыт 3. Разложение лимонной кислоты
концентрированной серной кислотой**

Реактивы: лимонная кислота (порошок), концентрированная H_2SO_4 , известковая вода, раствор йода в йодиде калия.

Ход работы: в пробирку поместить ~ 0,5– 1 см по высоте лимонной кислоты и ~ 1– 2 мл H_2SO_4 , пробирку закрыть пробкой с газотводной трубкой (соблюдать правила работы со стеклом). Собранный прибор закрепить в штативе (положение пробирки немного наклонное), конец трубки направлен вверх. Приготовить пробирки: одну – с известковой водой, другую – с раствором йодной воды, обесцвеченной каплей щелочи, поставить их в штатив для пробирок. Реакционную смесь нагревать осторожно в пламени спиртовки.

Выделяющийся газ поджигают у отверстия трубки, голубое пламя указывает на наличие угарного газа. Затем, отверстие трубки поворачивают вниз и быстро погружают неглубоко в пробирку с известковой водой, наблюдается помутнение раствора из-за образующегося карбоната кальция. Пробирку убрать, а отверстие трубки погрузить во вторую пробирку с иодной водой и пропускать газ до помутнения раствора – образование йодоформа (характерный запах).

β -углеродный атом в лимонной кислоте с заместителями представляет α -гидроксикислоту ($\text{HO}-\overset{\text{COOH}}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}}-\text{COOH}$), а α -гидроксикислоты под действием H_2SO_4 отщепляют муравьиную кислоту, которая затем распадается на угарный газ CO и H_2O .



Образующаяся β -кетоглутаровая кислота в условиях проводимого опыта декарбоксилируется (отщепление CO_2 из $-\text{COOH}$):



Образование ацетона доказывается переводом его в йодоформ (см. оп 5, тема: «Карбонильные соединения»).

Контроль усвоения темы «Гидроксикислоты»

1. Дать определение гидроксикислот. Привести примеры и назвать кислоты в зависимости от положения гидроксигруппы.
2. Написать структурную формулу глицеринового альдегида, указать асимметрический атом углерода. Как глицериновый альдегид используется в качестве ключевого соединения для определения принадлежности веществ к D- или L-ряду?
3. Дать определение рацемата. Написать уравнения
 - а) восстановление ацетона до спирта ;
 - б) восстановление пировиноградной кислоты до молочной кислоты; указать и объяснить, в каком случае получается рацемическая смесь.
4. Написать структурные формулы и дать тривиальное название следующим оксикислотам: оксиэтановая, 2-оксипропановая, оксибутандиовая.
5. Написать уравнение реакции получения метилового эфира оксиуксусной кислоты. Назвать полученное соединение.
6. Написать структурную формулу винной кислоты, дать ее тривиальное название. Как называются соли винной кислоты? Какими реакциями можно доказать строение винной кислоты?
7. Объяснить понятия: оптически деятельные (активные) и оптически недеятельные (неактивные) вещества.
8. Написать уравнение реакции образования лактида молочной кислоты, указать условия протекания реакции.
9. Написать проекционные формулы D - и L- глицериновой кислоты, D – и L – яблочной кислоты, назвать по систематической номенклатуре, указать асимметрические атомы углерода.
10. Назвать соединения: $\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)COOH}$, HOCH_2COOH , $\text{CH}_3\text{-CH(OH)COOH}$, $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH(OH)COOH}$.

11. Написать структурную формулу лимонной кислоты. Какие продукты образуются при действии концентрированной серной кислоты на лимонную кислоту, привести схему реакции.
12. Дать понятие: оптические изомеры, оптическая активность. Какие стереоизомеры называются энантиомерами? Привести примеры.
13. Какие из следующих соединений оптически активные:
а) $\text{HOCH}_2\text{-CH(OH)-CHO}$, б) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$,
в) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$, г) $\text{HOOC-CH}_2\text{-CHBr-COOH}$,
д) $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$. Отметить асимметрические атомы углерода и указать возможное число оптических изомеров.
14. Написать схему реакции образования сложного этилового эфира молочной кислоты.
15. Привести структурную формулу яблочной кислоты, назвать ее по систематической номенклатуре. Получить ее из бутендиовой кислоты, привести схему реакции. Какой продукт образуется при окислении яблочной кислоты?
16. Какие продукты образуют при нагревании β - оксикислот? Показать на примере β - оксимасляной кислоты, привести схему реакции.
17. Написать проекционную формулу молочной кислоты, указать асимметрический атом углерода. Какие оптические изомеры (дать определение оптических изомеров) образует молочная кислота? Ее нахождение в природе.
18. Назвать соединения: а) $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$,
б) $\text{HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH}$, в) $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COONa}$,
г) $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-COCl}$, д) $\text{CH}_3\text{-CH(OCCH}_3\text{)-CH}_2\text{-COOH}$.
19. Написать уравнение реакции образования сложного пропилового эфира гликолевой кислоты.
20. Привести структурную формулу винной кислоты, дать ее название по систематической номенклатуре. Указать асимметриче-

ские атомы углерода в винной кислоте, какие оптические изомеры винной кислоты возможны.

21. На примере γ -масляной кислоты показать отношение γ -оксикислот к нагреванию, написать схему реакции и назвать продукт реакции.

22. Какой продукт образуется при восстановлении щавелевоуксусной кислоты, привести схему реакции, в полученном продукте указать асимметрический атом углерода. При гидратации какой кислоты получается этот же продукт?

23. Назвать соединения: $\text{HOOC-CH}_2\text{-C(OH)(COOH)-CH}_2\text{COOH}$, $\text{HO-CH}_2\text{-CONH}_2$, $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOK}$, $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{COCl}$, $\text{HOCH}_2\text{-CH(OH)-COOH}$.

24. Назвать соединения: $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COCl}$, $\text{HOCH}_2\text{-COOCH}_3$, $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH(OH)-COOH}$, $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CONH}_2$.

25. Как зависит число оптических изомеров от числа асимметрических атомов углерода, содержащихся в молекуле?

2.4 Амины (алифатические и ароматические)

Органические соединения, содержащие в своем составе аминогруппу $-\text{NH}_2$ и ее алкильные производные, называются **аминами**. Амины можно рассматривать как производные аммиака NH_3 , в котором один или несколько атомов водорода замещены на органические радикалы. Различают:

первичные амины: CH_3NH_2 (NH_2 – амино – группа)

вторичные амины: $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_5$ (NH – имино-группа)

третичные амины: $(\text{CH}_3)_3 \text{N} \leftarrow$ третичный азот.


За счет участия в образовании химической связи неподеленной пары электронов азота существуют соли четырех замещенно-

го аммония, например, хлорид тетраметиламмония $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$, соответствующее ему основание – гидроксид тетраметиламмония $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{OH}$ (сильное основание, аналогичное щелочам).

В зависимости от природы **радикала** амины разделяются на **алифатические, ароматические и смешанные амины**.

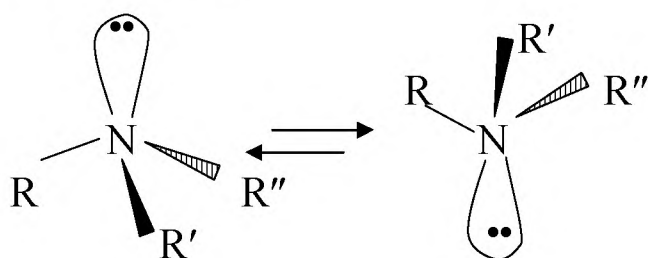
Примеры:

$\text{CH}_3\text{-NH-C}_2\text{H}_5$ метилэтиламин – алифатический амин,

- NH_2 аминбензол, анилин – ароматический амин

- $\text{N(CH}_3)_2$ N,N – диметиланилин – смешанный амин

Атом азота в алифатических аминах имеет пирамидальное строение. Атом азота находится в sp^3 – гибридизации. Соединения с тремя различными заместителями у азота хиральны (как и для углерода в sp^3 – гибридизации), но энантиомеров у азота выделить не удастся, как полагают, из-за чрезвычайно легкой инверсии (обращения конфигурации).

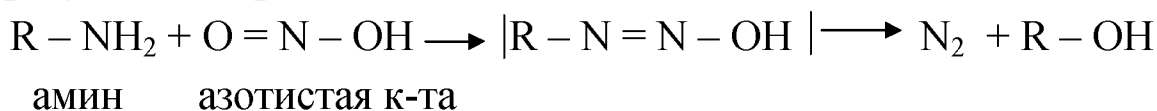


Амины достаточно полярны, поэтому первичные и вторичные амины образуют межмолекулярные связи. *За счет водородных связей с водой амины хорошо в ней растворяются.*

За счет наличия неподеленной пары электронов у азота все амины являются слабыми основаниями.

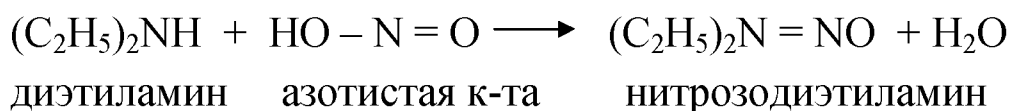
Первичные, вторичные и третичные амины различаются при действии на них азотистой кислоты.

При действии на **первичные** амины азотистой кислоты (кроме метиламина и ароматических аминов) выделяется свободный азот и образуются спирты:

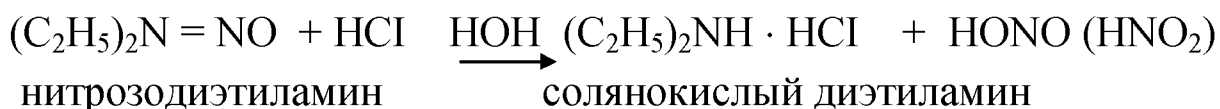


Эта реакция – реакция дезаминирования (удаление аминокетильной группы из молекул первичных аминов).

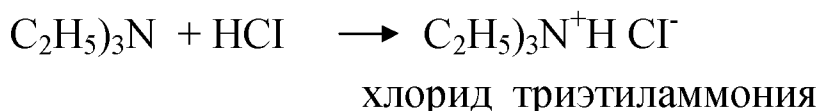
Вторичные амины с азотистой кислотой образуют устойчивые **нитрозоамины**, мало растворимые в воде:



Если на них подействовать HCl (конц.), снова образуются исходные амины:

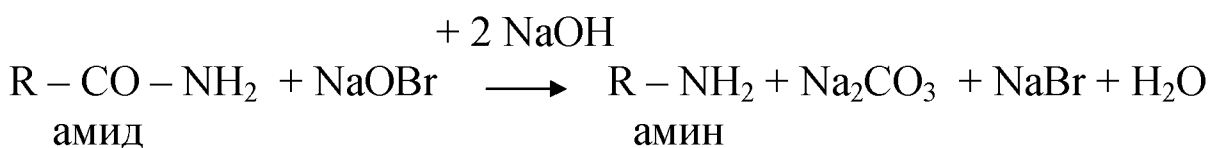


Третичные амины образуют соли:



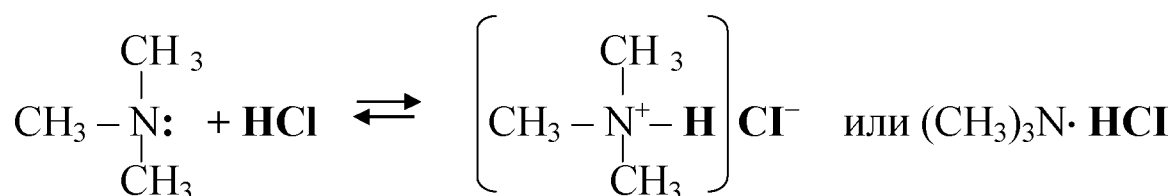
Амины в значительной степени образуются при гниении органических остатков, содержащих белковые вещества (декарбоксилирование аминокислот).

Нагревание амидов кислот со щелочными растворами бромноватистых солей также приводит к получению аминов:



Химические свойства аминов

Солеобразование. Амины, подобно аммиаку, проявляют основные свойства, что обусловлено наличием в их молекулах атома азота с неподеленной парой электронов. При взаимодействии с кислотами амины превращаются в аммонийные соли.

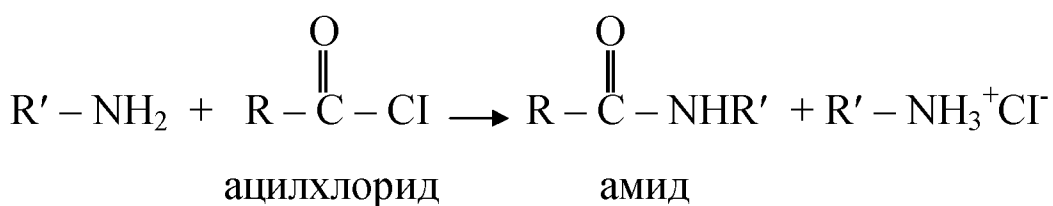


триметиламин хлорид триметиламмония

Соли гидролитически устойчивы, хорошо растворимы в воде, легко кристаллизуются из водных растворов. Под действием щелочей вновь образуют свободные амины.



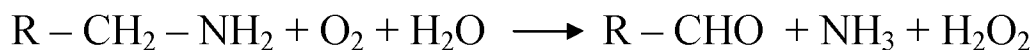
Ацилирование аминов. При действии на первичные и вторичные амины производными органических кислот (хлорангидридами, ангидридами, сложными эфирами) образуются амиды



Третичные амины в эту реакцию не вступают.

Окисление аминов. Амины окисляются легко. Конечными продуктами окисления являются *нитросоединения* $\text{R} - \text{NO}_2$. Для выделения промежуточных продуктов окисления – производных *гидроксиламинов* $\text{R} - \text{NHOH}$ и *нитрозосоединений* $\text{R} - \text{N} = \text{O}$ используют специальные приемы.

Окисление *N*-содержащих соединений в организме используется для удаления **биогенных аминов**. Суммарный процесс представляет собой **окислительное деаминирование**:

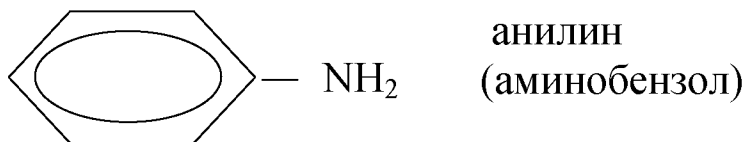


биогенный амин

альдегид

Стоит отметить, что в ходе реакции происходит окисление не атома азота (N), а связанного с ним атома углерода (C).

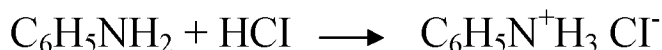
Ароматические амины (первичные ароматические амины) можно рассматривать как производные аммиака, в котором один атом один атом водорода замещен ароматическим радикалом. Простейшим представителем ароматических аминов является анилин $C_6H_5-NH_2$. Анилин следует рассматривать как производное бензола, в котором аминогруппа вследствие сопряжения увеличивает электронную плотность в бензольном ядре. С другой стороны, при этом снижаются основные свойства атома азота аминогруппы.



анилин

(аминобензол)

В ароматических аминах азот имеет плоское строение, пара *n*-электронов азота находится в сопряжении с *π*-электронами бензольного кольца (*pπ* - сопряжение). И, хотя, ароматические амины не обладают сильно выраженными основными свойствами, но большинство из них образуют *соли с кислотами*:

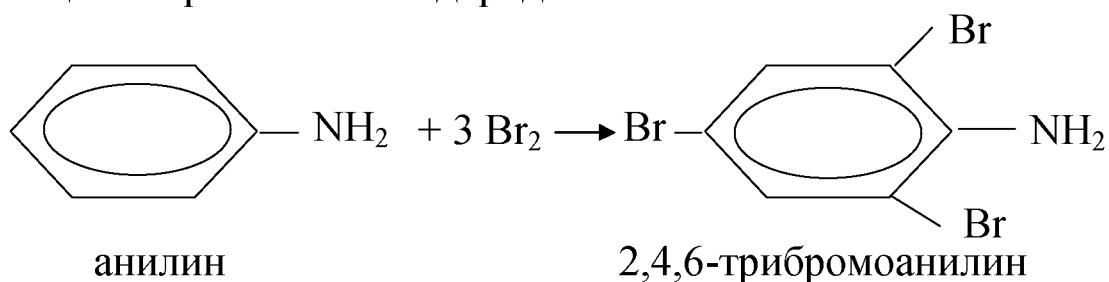


анилин

хлорид анилиния (фениламмония)

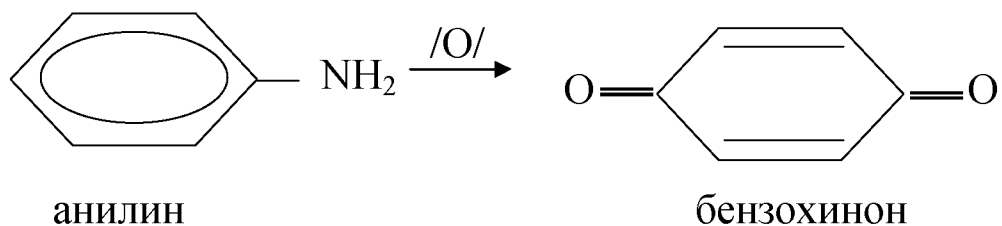
Хлорид анилиния (солянокислый анилин) очень хорошо растворяется в воде, а сульфат анилина (серноокислый анилин) – очень плохо. Соли ароматических аминов и сильных кислот сильно гидролизуются.

Замещение атомов водорода в бензольном кольце на галогены происходит очень легко (аминогруппа – ориентант 1 рода, повышает электронную плотность в бензольном кольце в *орто*- и *пара*-положении). Наличие аминогруппы в бензольном кольце повышает подвижность атомов водорода в бензольном кольце, и они легко замещаются. При действии на ароматические амины хлорной и бромной воды при комнатной температуре происходит замещение трех атомов водорода



В связи с наличием аминогруппы ароматические амины способны легко окисляться. Анилин окисляется уже при стоянии на воздухе, он желтеет и буреет.

При действии на ароматические амины различных окислителей, в зависимости от условий, получают различные продукты, среди которых особое значение имеют хиноны и их производные.



При окислении анилина образуется ряд окрашенных промежуточных продуктов. При действии на анилин хлорной извести получается фиолетовое окрашивание, переходящее в грязно-фиолетовое. Эту реакцию часто используют как качественную для открытия анилина.

При окислении анилина хромовой смесью вначале появляется темно-зеленое окрашивание, при дальнейшем нагревании окрашивание становится более темным и совсем черным (образуется черный краситель, носящий название анилиновый черный).

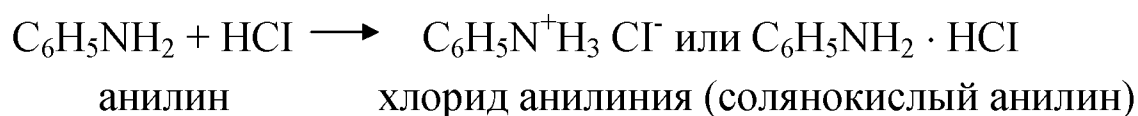
Лабораторная работа № 6

Тема: Амины

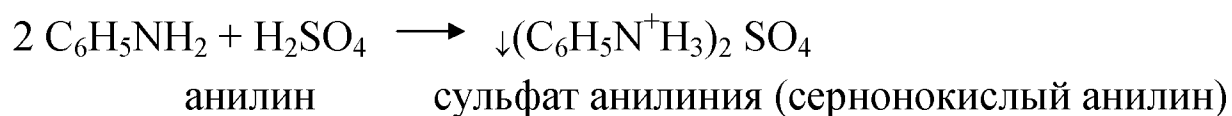
Опыт 1. Образование солей анилина

Реактивы: анилин 5%-ный раствор, анилин (водный эмульсионный раствор), концентрированные соляная и серная кислоты.

Ход работы: в пробирку налить ~ 1 мл раствора анилина, добавить ~ 1-2 мл соляной кислоты. Образуются мелкие кристаллики быстро растворяющейся соли солянокислого анилина.



В другую пробирку налить ~ 1 мл раствора анилина, добавить ~ 5-6 капель серной кислоты, образуется осадок сернокислого анилина.



Строение анилина, образование солей см. стр. 205-206

Опыт 2. Бромирование анилина

(работа выполняется в вытяжном шкафу!)

Реактивы: анилин 1%-ный раствор, насыщенный раствор бромной воды ($\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$).

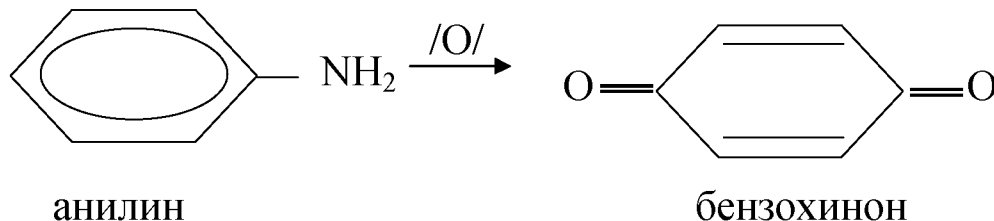
Ход работы: в пробирку налить ~ 1 мл раствора анилина, добавить бромной воды до обесцвечивания. Наблюдается образование вначале белой мути 2,4,6-триброманилина, а затем осадка. Написать уравнение реакции образования 2,4,6-триброманилина

Опыт 3. Окисление анилина (цветные реакции на анилин)

Реактивы: анилин 1%-ный раствор, раствор хлорной извести, хромовая смесь

Ход работы: в 2 пробирки налить ~ 1-2 мл раствора анилина, в одну пробирку добавить 1-2 капли хромовой смеси, а в другую – хлорной извести.

При действии на ароматические амины различных окислителей, в зависимости от условий проведения реакции, получаются различные продукты, среди которых особое значение имеют хиноны и их производные.



При окислении анилина образуется ряд окрашенных промежуточных продуктов. При действии на анилин хлорной извести получается фиолетовое окрашивание, переходящее в грязно-фиолетовое. Эту реакцию используют как качественную для открытия анилина.

При окислении анилина хромовой смесью вначале появляется темно-зеленое окрашивание раствора, переходящее в черное окрашивание (образуется краситель – анилиновый черный).

Задания для контрольной работы по теме «Основные классы органических соединений»

30. Сравните склонность к окислению альдегидов и кетонов. Аргументируйте ответ. Напишите реакции окисления следующих соединений: а) бутаналь; б) бутанон; в) пентандиаль (иолное и частичное); г) пентанон-3. Назовите продукты реакций.

31. Назвать глицерин по ИЮПАК и написать для него реакции с уксусной кислотой (1 моль) и азотной кислотой (избыток). К какому классу соединений относятся образовавшиеся продукты?

32. Написать уравнение взаимодействия метил- и этиламина с водой, какую реакцию среды имеют водные растворы аминов? Обосновать ответ.

33. Написать структурные формулы и дать тривиальные названия гидроксикислот: 2-оксипропановая, 2,3-диоксипропановая, оксибутандиовая, 2-оксипропан-1,2,3-трикарбоновая кислота. Какой процесс протекает при нагревании α -оксикислот? Напишите соответствующее уравнение реакции на примере молочной кислоты и назовите продукт.

34. Какими реакциями можно отличить бутаналь от бутанона? Привести схемы реакций. Написать реакции альдольной конденсации для следующих альдегидов: метилпропаналя, пентанала.

35. Амины, определение. Алифатические первичные, вторичные и третичные амины, строение, номенклатура, особенность их взаимодействия с азотистой кислотой (написать схемы реакций).

- 36.** Назвать соединение, которое получится в результате следующих реакций: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{X}$; $\text{X} + 2\text{KCN} \rightarrow \text{Y}$, $\text{Y} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow ?$ Написать схемы промежуточных реакций.
- 37.** На примере γ -масляной кислоты показать отношение γ -оксикислот к нагреванию, написать схему реакции и назвать продукт реакции.
- 38.** Написать проекционные формулы D- и L-глицериновой кислоты, D- и L-яблочной кислоты.
- 39.** Какие соединения называются гликолями? Написать уравнение реакции получения гликоля по Вагнеру из бутена-2. Назвать полученное соединение.
- 40.** Привести структурные формулы и дать названия по ИЮПАК соединений состава: а) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ и б) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$, имеющих один или два асимметрических атома углерода.
- 41.** Какие спирты называются многоатомными? Привести примеры. При нагревании глицерина происходит последовательное отщепление двух молекул воды и образуется непредельный альдегид, привести схему этого процесса, назвать продукт.
- 42.** Какое соединение образуется при взаимодействии масляной кислоты с треххлористым фосфором (привести схему реакции) и какой продукт образуется, если на это соединение подействовать метанолом? Назвать полученные соединения.

43. Декарбоксилирование, определение. Показать этот процесс на примере щавелевой и янтарной кислот. Объяснить, почему указанные кислоты склонны к декарбоксилированию. Как называются соли этих кислот?

44. Показать генетическую связь между классами, осуществив превращение: пропан → пропен → пропанол → бутановая кислота. Написать соответствующие уравнения реакций.

45. Осуществить превращения: $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Ca} (t^0) \rightarrow \text{A}$;
 $\text{A} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{B}$; $\text{B} + \text{NaOH}$ (спирт. р-р) → C ; гидратация $\text{C} \rightarrow \text{D}$.
Назвать соединения (**A**, **B**, **C**, **D**). Написать уравнения реакций и назвать полученные соединения.

46. В каком случае органические соединения проявляют основные свойства? Расположите в ряд по увеличению основных свойств следующие амины: этиламин, метиламин, анилин, метилэтиламин. Аргументируйте ответ на основе электронных эффектов.

47. Написать формулы и названия важнейших непредельных кислот. Написать схему реакции гидратации акриловой кислоты, назвать продукт реакции и указать, будет ли он образовывать рацемат (дать определение рацемата).

48. Классификация аминов. Что такое первичный, вторичный и третичный амин? Примеры. Назвать соединения:

а) $\text{CH}_3\text{-NH-C}_2\text{H}_5$; б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-N(CH}_3)_2$;
в) $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$; г) $\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_5\text{-NH}_2$;

49. В чем особенности строения муравьиной кислоты? Какие продукты образуются при действии серной кислоты (конц.) на му-

равьиную кислоту? Можно ли окислить муравьиную кислоту? Почему? Написать схемы соответствующих реакций.

50. Написать структурную формулу вещества состава $C_5H_{12}O$, если известно, что оно реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, при окислении образует кетон нормального строения и обладает оптической активностью. Напишите соответствующие уравнения реакций и назовите полученные соединения.

51. Написать формулы важнейших непредельных кислот. Какие соединения образуются при гидрировании и гидратации фумаровой кислоты, привести схемы реакций.

52. Какие соединения образуются при окислении спиртов: а) первичных; б) вторичных. Осуществить превращение:
 $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_3$. Написать соответствующие уравнения реакций; назвать продукты.

53. Какие из нижеприведенных соединений оптически активные: а) $HOCH_2-CH(OH)-CHO$, б) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$, в) $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$, г) $HOOC-CH_2-CHBr-COOH$, д) $CH_2(OH)-CH_2-CH_2-COOH$. Назвать эти соединения. Отметить асимметрические атомы углерода и указать возможное число оптических изомеров.

54. Привести структурную формулу яблочной кислоты, получить ее из бутендиовой кислоты, привести схему реакции ее получения. Какой продукт образуется при окислении яблочной кислоты?

55. Дать определение ангидридов и хлорангидридов кислот. Привести примеры. Привести схему реакции взаимодействия хлори-

стого ацетила (хлорангидрида уксусной кислоты) с этанолом, назвать продукт реакции.

56. Какие спирты называются многоатомными? Что такое гликоли? Привести примеры. При термической дегидратации глицерина образуется акролеин. Написать схему реакции и назовите акролеин по систематической номенклатуре.

57. Что понимают под основностью органического соединения? Сравните основные свойства алифатического (метиламин) и ароматического (анилин) аминов. Напишите структурные формулы соединений и покажите соответствующие электронные эффекты.

58. Дать определение ангидридов кислот, привести структурные формулы янтарного, фталевого и уксусного ангидридов. Какие двухосновные кислоты не образуют ангидридов?

59. Назвать кислоты, образующиеся при окислении (частичном и полном) следующих гликолей: пропандиол –1,3; бутандиол – 1,4; этиленгликоль.

Глава 3. ПРИРОДНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

3.1. Омыляемые липиды (простые и сложные)

Под названием **липиды** объединяют большую и относительно разнородную группу веществ, содержащуюся в животных и растительных тканях. Объединяющим свойством этого класса соединений, которые отличаются и химическим составом и строением, и выполняемым функциям, являются их физико-химические свойства.

ва. На первых этапах исследования таким общим свойством служила способность липидов растворяться в органических неполярных растворителях: хлороформе, эфире, бензоле, но не в воде. С накоплением фактического материала по липидам растворимость утратила свою однозначность. Предлагаются различные формулировки термина липиды, одна из них – рассматривать липиды как производные жирных кислот и родственных им соединений. Однако единого исчерпывающего определения липидов пока нет.

С химической точки зрения, **липиды – сложные эфиры** (продукты взаимодействия спиртов и кислот).

Липиды разделяют на **омыляемые** и **неомыляемые**, в зависимости от способности их к гидролизу с образованием в щелочной среде солей высших карбоновых кислот, т.е. мыл. Неомыляемые липиды однокомпонентны, гидролизу не подвергаются это **стероиды и терпены**. **Стероиды** преобладают в липидах животного происхождения, **терпены** – в липидах растений.

Омыляемые липиды могут быть двухкомпонентными (**простые липиды**) или состоять из трех и более компонентов, (**сложные липиды**).

а) липиды являются **источниками энергии** (при окислении липидов освобождается в два раза больше энергии, чем при окислении белков и углеводов;

б) липиды являются основным структурным компонентом клеточных мембран, участие в образовании мембран – одна из существенных функций липидов. Биомембраны состоят из полярных липидов (преимущественно из фосфолипидов) и белков;

в) липиды являются хорошим **растворителем** для некоторых витаминов и обеспечивают их накопление в организме;

г) выполняют функции важнейших **биологических регуляторов и медиаторов**, участвующих во всех важнейших физиологических процессах (передача нейронной информации, регуляция сосуди-

стого и мышечного тонуса, иммунный ответ и т.д.), происходящих в организме и биохимических реакциях.

Резервные липиды (подкожная жировая клетчатка, жировые капсулы внутренних органов, и т.д.) фиксируют анатомическое положения внутренних органов, регулируют тепловые потери и перегревание.

Липиды поступают в организм с пищей животного и растительного происхождения. Переваривание липидов в животном организме происходит в 12-перстной кишке, куда поступают липаза и конъюгированные желчные кислоты (кислоты, содержащиеся в желчи в виде щелочных солей - конъюгантов).

В зависимости от компонентного состава омыляемые липиды подразделяются на две большие группы.

- **простые** липиды, если продуктами их гидролиза являются **спирты** и **карбоновые кислоты**;
- **сложные** липиды, если при гидролизе липидов образуются, кроме вышеуказанных веществ, и другие вещества (ортофосфорная кислота, углеводы, аминокислоты).

Основу строения омыляемых липидов составляют **спирты** – высшие одноатомные, трехатомный спирт – **глицерин** (пропантриол- 1,2,3) или двухатомный аминоспирт – **сфингозин** (транс-1,3- диокси-2-амино-октадецен-4). Высшие одноатомные спирты могут быть насыщенными и ненасыщенными – это длинноцепочечные спирты в основном с четным числом атомов углерода и неразветвленной цепью. К часто встречающимся спиртам можно отнести цетиловый, стеариловый, мелиссиловый, мирициловый спирты. Высшие спирты получают омылением спермацета (кашалотового жира) или гидрированием высших жирных кислот. Высшие спирты являются характерными компонентами восков.

Основные высшие спирты липидов:

Название спирта		Число атомов углерода	Формула
тривиальное	систематическое		
Лауриловый	Додеканол -1	C ₁₂	C ₁₂ H ₂₅ OH
Миристиновый	Тетрадеканол -1	C ₁₄	C ₁₄ H ₂₉ OH
Цетиловый	Гексадеканол -1	C ₁₆	C ₁₆ H ₃₃ OH
Цериловый	Гексакозанол -1	C ₂₆	C ₂₆ H ₅₃ OH
Мелиссиловый	Триаконтанол -1	C ₃₀	C ₃₀ H ₆₁ OH
Мирициловый	Гентриаконтанол -1	C ₃₁	C ₃₁ H ₆₃ OH

Спирты ацилированы высшими карбоновыми кислотами. В случаях глицерина или сфингозина один из спиртовых гидроксильных групп может быть этерифицирован замещенной ортофосфорной кислотой.

Высшие жирные кислоты - структурные компоненты омыляемых липидов, были впервые выделены из жиров и поэтому получили название жирных. Биологически важные жирные кислоты - это, как правило, монокарбоновые кислоты с неразветвленной цепью и четным числом углеродных атомов. Они могут быть *насыщенными и ненасыщенными*. В последнее время разработаны новые высокоэффективные методы разделения (тонкослойная и газовая хроматография) и установления структуры высших жирных кислот (ИК-спектроскопия). В результате в составе натуральных жиров обнаружен ряд новых представителей высших жирных кислот - циклических, с нечетным числом атомов углерода, с транс-расположением двойных связей и разветвленным углеродным скелетом. Последние, в частности, резко понижают температуру плавления жиров.

Число атомов углерода в природных кислотах колеблется от **4** до **22**. Муравьиная, уксусная, пропановая – в липидах практически не встречаются; некоторые кислоты $C_4 - C_{10}$ входят в состав липидов молока. Лауриновая (C_{12}) и миристиновая (C_{14}), так называемые среднецепочечные жирные кислоты, входят в состав растительных липидов семейства пальм.

Наиболее **распространенными** из **насыщенных** кислот являются пальмитиновая и стеариновая кислоты, их присутствие характерно для твердых жиров и твердых растительных масел (масло какао, пальмовое масло). В жидких растительных маслах они содержатся в меньших количествах, причем, содержание пальмитиновой кислоты преобладает. В сливочном масле содержатся высшие жирные кислоты, имеющие в углеводородном радикале циклогексановое кольцо.

В углеводородном радикале насыщенных кислот все атомы углерода находятся в sp^3 -гибридизированном состоянии. Энергетически более выгодой для углеводородной цепи кислот является зигзагообразная конформация.

Ненасыщенные высшие жирные кислоты распространены в природе более широко, чем насыщенные. Чаще встречаются кислоты с 18 или 20 атомами углерода – олеиновая, линолевая и линоленовая. В растительных маслах встречаются ненасыщенные кислоты с 22 атомами углерода, например эруковая кислота находится в семенах крестоцветных таких как рапс. В организме мононенасыщенные кислоты могут образовываться из насыщенных жирных кислот за счет дегидрирования. Основными синтезируемыми в организме ненасыщенными кислотами являются олеиновая и пальмитолеиновая.

Насыщенные жирные кислоты могут быть синтезированы в организме из уксусной кислоты ферментативным путем.

Особенно следует подчеркнуть роль *полиненасыщенных* линолевой и линоленовой кислот как соединений, *незаменимых* для человека (в организме они не могут быть синтезированы и должны поступать с пищей в количестве 5 г в день). Эти кислоты в основном содержатся в растительных маслах.

Основные *насыщенные кислоты* ($C_nH_{2n+1}COOH$), входящие в состав липидов:

Название кислоты		Число атомов углерода	Формула	$T_{пл.}^{\circ}C$
тривиальное	систематическое			
Масляная	Бутановая	C_4	$CH_3(CH_2)_2COOH$	-5,26
Капроновая	Гексановая	C_6	$CH_3(CH_2)_4COOH$	-3,5
Каприловая	Октановая	C_8	$CH_3(CH_2)_6COOH$	16
Каприновая	Декановая	C_{10}	$CH_3(CH_2)_8COOH$	31
Лауриновая	Додекановая	C_{12}	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	44
Миристиновая	Тетрадекановая	C_{14}	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	54
Пальмитиновая	Гексадекановая	C_{16}	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	64
Стеариновая	Октадекановая	C_{18}	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	70
Арахидиновая	Эйкозановая	C_{20}	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$	75

Основные *ненасыщенные кислоты*, входящие в состав липидов:

Название кислоты		Число атомов углерода, двойных связей и место нахождения = связей
тривиальное	Систематическое	
Пальмитолеиновая	Гексадецен-9-овая	$C_{16:1}$, = связь между C_9-C_{10}
Олеиновая	Октадецен-9-овая	$C_{18:1}$, = связь между C_9-C_{10}

Линолевая	Октадекадиен-9,12-овая	$C_{18:2}$, = связи между C_9-C_{10} и $C_{12}-C_{13}$
Линоленовая	Октадекатриен-9,12,15-овая	$C_{18:3}$, = связи между C_9-C_{10} , $C_{12}-C_{13}$, $C_{15}-C_{16}$
Арахидоновая	Экозатетраен-5,8,11,14-овая	$C_{20:4}$, = связи между C_5-C_6 , C_8-C_9 , $C_{11}-C_{12}$, $C_{14}-C_{15}$
Эруковая	Докозен-13-овая	$C_{22:1}$, = связь между $C_{13}-C_{14}$

3.1.1 Простые омыляемые липиды

К простым омыляемым липидам относятся *воски* (алкилацилаты), нейтральные липиды (триацилглицерины) это *жиры, масла*.

Воски – сложные эфиры высших жирных кислот и высших одноатомных спиртов.

Общая формула воска: $R_1CH_2-O-CO-R_2$,

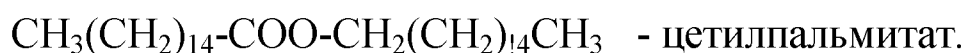
где R_1CH_2-O - остаток высокомолекулярного одноатомного первичного спирта, R_2-CO – остаток жирной (органической) кислоты.

Воска животных, растений и насекомых различаются составом спирта и жирных кислот. В состав восков входят, как правило, насыщенные высшие жирные кислоты (чаще других - пальмитиновая кислота) и насыщенные спирты – цетиловый, мелиссиловый, мирициловый. Природные воски обычно содержат некоторое количество свободных жирных кислот и спиртов, а также углеводов.

В большинстве воски представляют собой твердые, упругопластичные, иногда хрупкие при обычных условиях вещества, только немногие из восков имеют жидкую консистенцию (спермацетовое масло). По происхождению воски делятся на животные и растительные. Животные воски: пчелиный воск, спермацет, ланолин.

В *пчелином воске*, состоящим более чем 70% из **сложных эфиров** высших жирных кислот и спиртов с 24-34 атомами углерода в молекуле, наиболее широко представлен **мирицилпальмитат** (30%): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{29}\text{CH}_3$ – мирицилпальмитат (сложный эфир мирицилового спирта и пальмитиновой кислоты). Пчелиный воск способен эмульгировать некоторое количество воды из-за наличия свободных кислот и спиртов.

Цетиловый эфир пальмитиновой кислоты – главный компонент *спермацета*. Спермацет содержится в спермацетовом масле. Ранее это масло извлекали из головы кашалота и использовали в качестве индифферентной основы для приготовления различных мазей. Преобладающим компонентом является:



Сейчас цетилпальмитат получают синтетическим путем.

Ланолин (шерстный или шерстяной воск) вырабатывается кожными железами овец. Его получают при промывке шерсти овец.

Воски не растворимы в воде и спирте, но зато хорошо растворяются в эфире, бензине, скипидаре, особенно при нагревании.

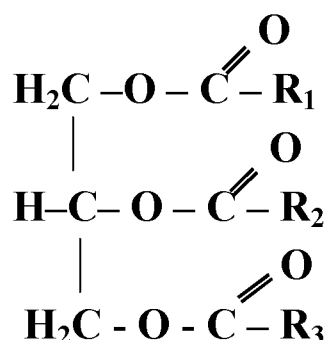
Воски образуют защитную смазку на коже, шерсти, перьях, листьях и плодах высших растений, а также содержатся в наружном скелете многих насекомых.

Воски – химически устойчивые соединения, устойчивы к действию бактерий. В медицине воск применяется как основа для приготовления мазей, косметических кремов и пластырей.

Жиры и масла. Нейтральные *липиды*, как было установлено в 1813 году и подтверждено прямым синтезом жира, проведенным в 1864 году, являются *сложными эфирами* высших жирных кислот и трехатомного спирта – *глицерина*. Жиры называют *триацилглицеринами* (ацилы – радикалы органических кислот).

В глицерине атомы водорода в 3-х ОН группах заменяются на три органических радикала отсюда, и название триацилглицерины.

Общая формула триацилглицеринов:



где R_1CO , R_2CO , R_3CO – ацильные остатки жирных кислот

Глицерин как трехатомный спирт может образовывать сложные эфиры с участием либо всех, либо нескольких гидроксильных групп. В природе, за редким исключением, встречаются только *полные эфиры глицерина*, то есть триацилглицерины.

Триацилглицерины с преобладанием в составе остатков **насыщенных** кислот имеют твердую консистенцию и называются **жирами**. Триацилглицерины с преобладанием в составе остатков **ненасыщенных** кислот имеют жидкую консистенцию и называются **маслами**. **Простые** триацилглицерины (жиры) содержат остатки **одинаковых** кислот, **смешанные** - остатки **различных** кислот.

Триацилглицерины **животного** происхождения имеют твердую консистенцию, за редким исключением – жидкую (рыбий жир). **Растительные** триацилглицерины обычно жидкие при обычной температуре, хотя некоторые масла имеют твердую консистенцию (масло какао, пальмовое масло).

Природные жиры представляют собой смеси смешанных триацилглицеринов. Их количественной характеристикой служит процентное содержание отдельных кислот (кислотное число), а также иодное число – мера ненасыщенности жиров.

Кислотное число. При хранении жиров из-за процессов гидролиза или окисления образуются свободные кислоты, количество которых непостоянно. Кислотное число представляет собой число миллиграммов КОН, необходимого для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира.

Иодное число соответствует количеству граммов иода, которое может присоединиться к 100 г жира, т.е. характеризует содержание остатков непредельных кислот.

Состав природных масел и их иодные числа варьируется в достаточно широких пределах. Например, в *сливочном масле и молоке* содержится заметное количество насыщенных жирных кислот с короткой цепью, в *льняном масле* преобладает линолевая (62 %) , а в *оливковом* - олеиновая. Триглицериды, выделенные из разных органов одного и того же организма, могут значительно различаться по составу: в *подкожной* жировой клетчатке больше насыщенных, а в жирах *печени* – ненасыщенных кислот.

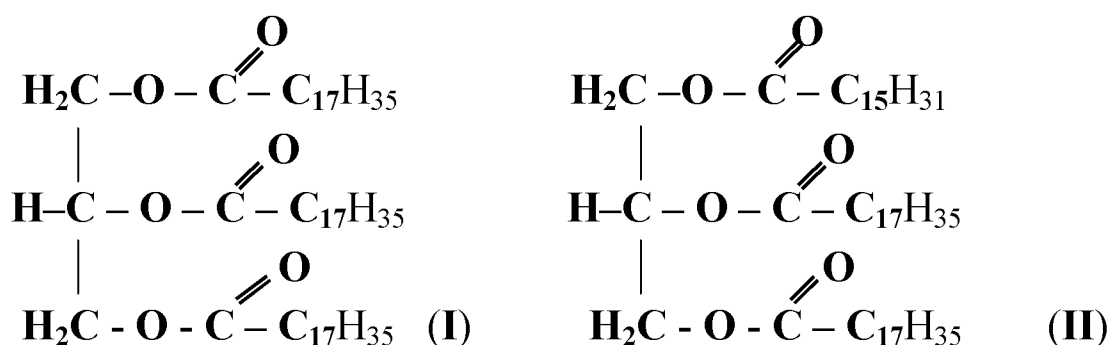
Распределение нейтрального жира в организме животных (среднее число, общее количества жира принят за 100%): жир подкожной клетчатки – 50, почек – 10, сальника – 20, мышц 1-2, печени 2-5, молока – 3-5.

В названиях жиров употребляется рациональная и систематическая номенклатура. В рациональной номенклатуре жиры называют по правилам *сложных эфиров*, рассматривая их как олеаты, пальмитаты, стеараты глицерина.

По заместительной номенклатуре ИЮПАК триацилглицериды называют как производные глицерина, в которых атомы водорода в ОН-группе замещены ацильными остатками (RCO) высших жирных кислот. Названия этих остатков производят обычным способом с использованием суффикса *-оил* и перечисляют в алфавитном порядке с указанием их положения. Верхнему атому углерода в молекуле глицерина присваивается номер 1, а нижнему – номер 3.

Положение в молекуле триацилглицерина кислот с одинаковыми остатками равнозначно. Если гидроксильные группы в положении 1 и 3 ацилированы разными кислотами, то атом *C₂ в глицерине становится хиральным, и ОН группа при C₂ находится слева.

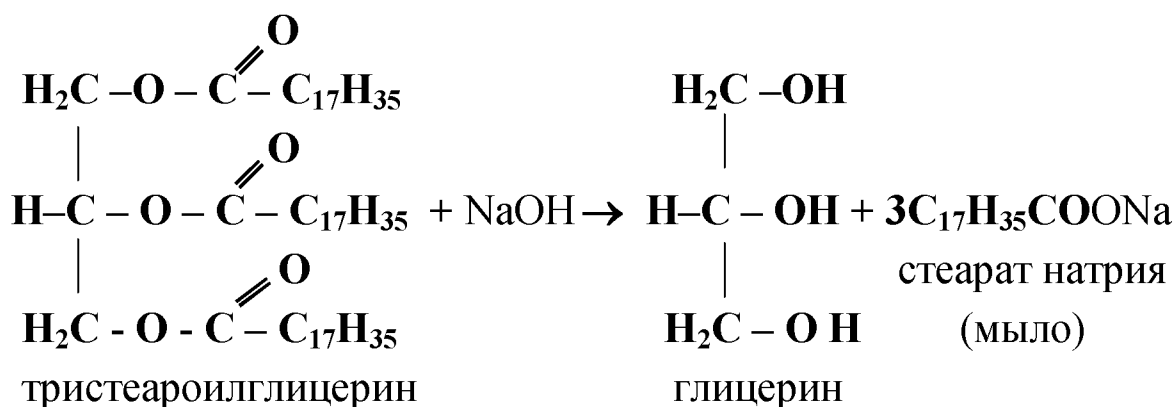
Ниже приведены триацилглицерины, указаны систематические (выделены) и еще употребляемые *тривиальные названия* жиров, основанные на названиях входящих в их состав жирных кислот.



три-О-стеароилглицерин
(тристеарат глицерина) (I)

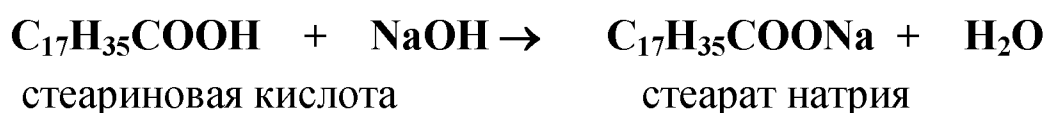
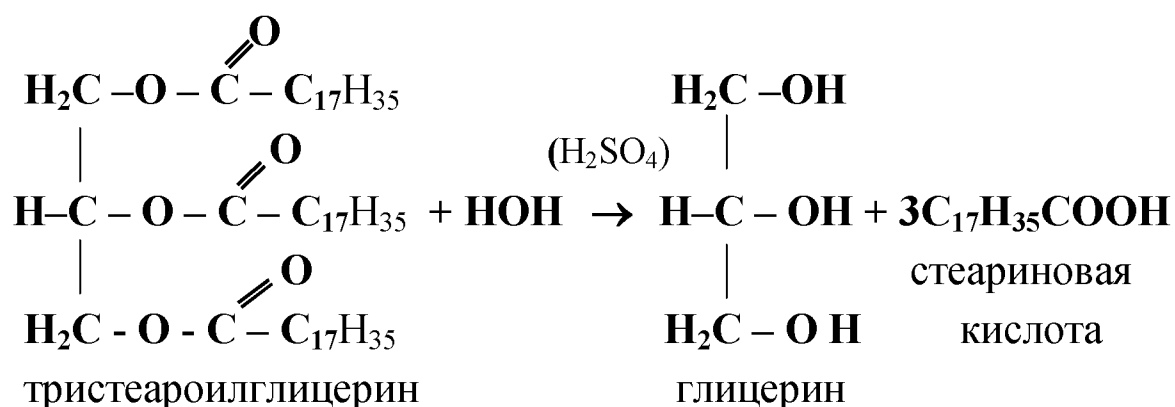
1-О-пальмитоил-ди-О-стеароил
глицерин (пальмитодистеарат) (II)

Гидролиз жиров. Гидролиз жиров происходит при их нагревании с минеральной кислотой (чаще используют серную кислоту) или со щелочью с образованием глицерина. Кроме глицерина при гидролизе жиров в присутствии минеральных кислот образуются органические кислоты, а со щелочами – соли органических кислот, которые и составляют *мыло*.

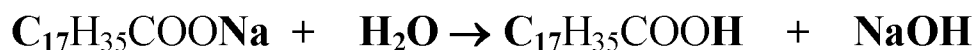


Поэтому для процесса щелочного гидролиза жиров употребляют термин *омыление*. При нагревании жира со щелочью происходит (как и у всякого сложного эфира) его гидролиз с образованием глицерина и солей жирных кислот (мыла).

При кислотном гидролизе жиров (для промышленного гидролиза жиров в качестве кислых катализаторов, кроме серной кислоты, используются сульфокислоты нафтеновых углеводородов) образуются в свободном виде жирные кислоты и глицерин. Эти кислоты легко отделяются от глицерина (в воде они не растворимы в отличие от глицерина) и перерабатываются на мыло действием на них щелочи или соды, или используются для других целей.



Моющее действие мыла основано на сложных физико-химических процессах. Мыло – соль слабой кислоты и сильного основания, в воде подвергается гидролизу:



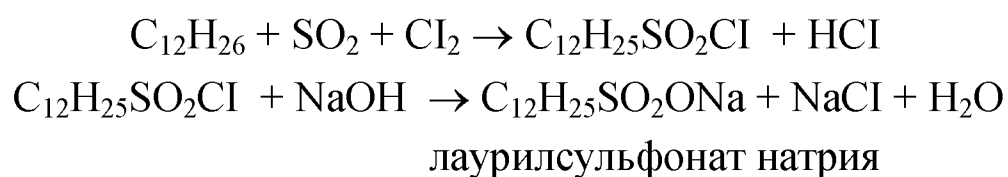
Вследствие этого водные растворы мыла всегда имеют щелочную реакцию. Можно удалить из мыла почти весь остаток щелочи после омыления жира, доведя наличие свободной щелочи до сотых долей процента, но получить мыло, дающее нейтральный водный раствор, невозможно.

Образующаяся при гидролизе щелочь в некоторой степени обуславливает моющее действие мыла, однако главную роль играют процессы *эмульгирования*. Мыло является *поверхностно-активным веществом*, способствующим эмульгированию жира, превращая его в мелко раздробленные капельки, плавающие в воде, в эмульсию типа «масло в воде», которая легко смывается водой. Мыльная вода легко смывает также гидрофобные частицы загрязнений, обволакивает их и превращает во взвешенное в воде состояние или в суспензию, легко смываемую водой.

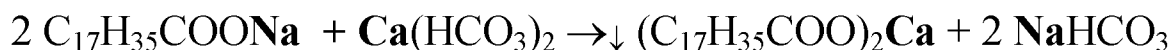
Стоит отметить, что калиевые соли жирных кислот имеют жидкую консистенцию и используются для получения шампуней и жидкого мыла. Натриевые соли – твердые соединения, они составляют основу ядрового мыла.

Для получения мыла расходуются значительные количества пищевых жиров, для сокращения их расхода используются два пути. Первый путь: жирные кислоты, необходимые для производства мыла, получают при окислении парафина – смеси высокомолекулярных углеводородов, выделяемых из нефти. Второй путь: замена мыла на синтетические моющие средства (детергенты). Основу синтетических моющих средств составляют поверхностно - активные органические вещества, структурная особенность которых состоит в наличие длинной углеродной цепи и ионогенной группы.

Чаще всего в качестве детергентов используются соли сульфоновых кислот, которые можно получить одновременным действием хлора и сернистого газа (SO₂) на парафиновые углеводороды с 10-14 углеродными атомами в цепи.



Современные синтетические моющие средства не только являются полноценными заменителями мыла, но и превосходят его по некоторым свойствам. Так, обычное мыло теряет свои моющие свойства в жесткой или морской воде из-за образования нерастворимых кальциевых солей жирных кислот:



Синтетические моющие средства осадка не образуют, т.к. соответствующие соли в воде растворимы.

Гидролиз простых липидов в животном организме происходит под действием фермента **липазы** (ферменты класса гидролаз). Липаза содержится в семенах многих маслянистых растений. Особенно ее много в жмыхах клещевины, которыми и пользуются для технического расщепления жиров (ферментативный способ успешно конкурирует с химическими способами).

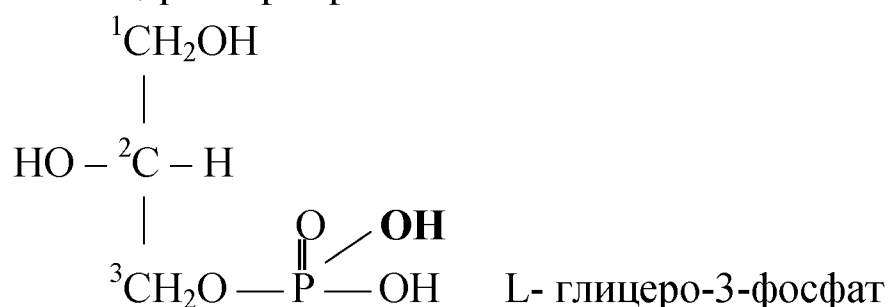
3.1.2. Сложные липиды

Омыляемые сложные липиды обычно делят на 3 большие группы: **фосфолипиды, сфинголипиды, гликолипиды** (продукты гидролиза сложных липидов указаны в начале раздела). Некоторые природные липиды трудно классифицировать, т.к. они содержат группировки, позволяющие отнести их одновременно к нескольким группам. Рассмотрены будут только фосфолипиды.

Фосфолипиды (фосфатиды) - липиды, отщепляющие ортофосфорную кислоту при гидролизе, к ним относят **глицерофосфолипиды** (в составе липидов 3-х-атомный спирт глицерин) и некоторые сфинголипиды (в составе липидов спирт сфингозин). Фосфолипидам отводится основная роль в построении и функционировании клеточных мембран. Мембранные липиды принимают

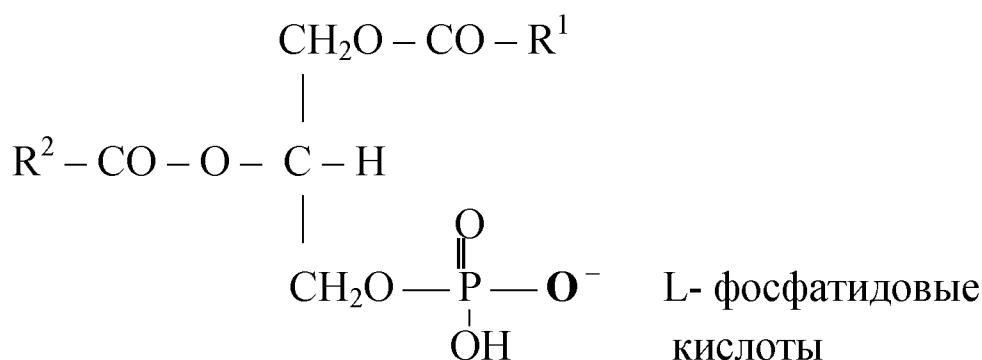
участие в транспортировке ионов и различных молекул через стенки клетки.

Общим структурным **фрагментом** всех глицерофосфолипидов служит глицерофосфат, который содержит один асимметрический атом углерода C₂ в углеродной цепи глицерина и поэтому может существовать в виде двух стереоизомеров. Природные глицерофосфолипиды имеют одинаковую конфигурацию и являются производными L- глицеро-3-фосфата:



Среди глицерофосфолипидов наиболее распространены фосфатиды – сложные производные L - фосфатидовых кислот.

Этерифицированные жирными кислотами по двум спиртовым группам производные L- глицеро-3-фосфата называют L - фосфатидовыми кислотами.

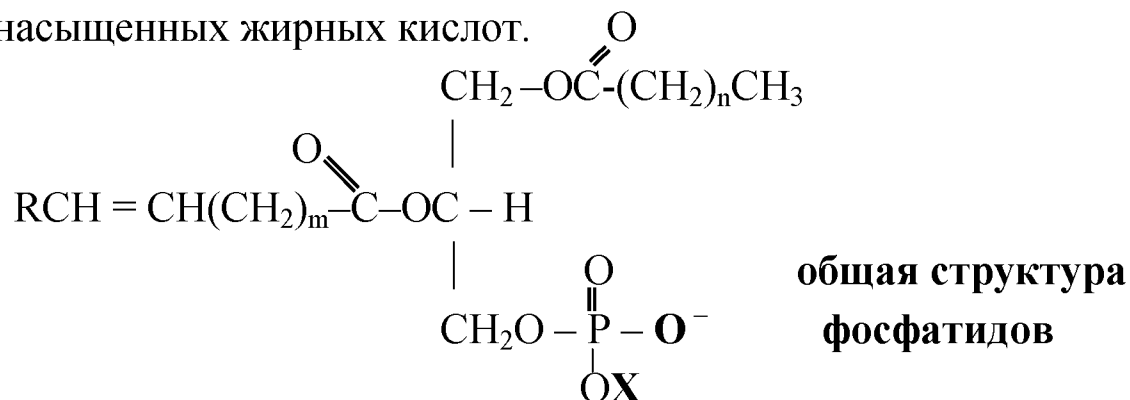


(R¹ – CO –, R² – CO – остатки высших жирных кислот).

Среди глицерофосфолипидов наиболее распространены фосфатиды, являющиеся сложноэфирными производными L- фосфатидовых кислот.

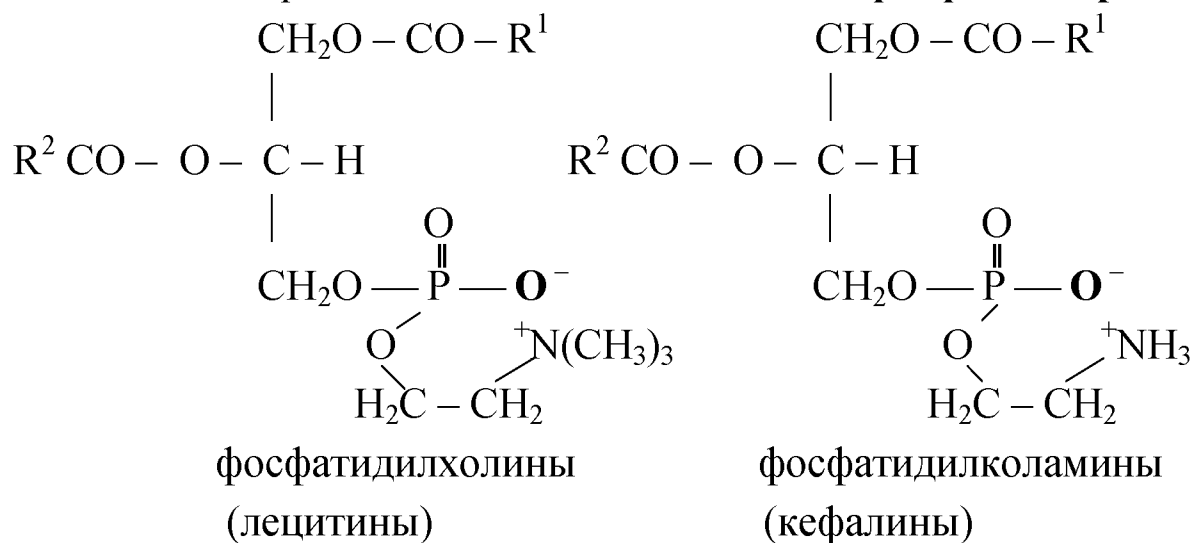
Как правило, в природных фосфатидах в положении **1** глицериновой цепи находится остаток насыщенной, в положении **2** - ос-

татов ненасыщенной кислоты, а один из гидроксильных фосфорной кислоты этерифицирован другой гидроксилсодержащей молекулой (многоатомным спиртом или аминспиртом). В условиях организма (рН ≈ 7,4) оставшийся свободный гидроксил фосфорной кислоты (**ОН**) и другие ионогенные группировки (**X**) в фосфатидах ионизированы. Фосфатида легко окисляются из-за наличия в них ненасыщенных жирных кислот.



(RCH = CH(CH₂)_mCO – остаток ненасыщенной жирной кислоты,
CH₃(CH₂)_nCO – остаток насыщенной кислоты,
X – остаток аминспирта или аминокислоты)

Известно несколько типов фосфоглицеридов, различающихся природой этого конечного участка молекулы (**X**), который всегда является или высокополярной функцией, или группой, способной образовывать водородные связи. Ниже приведены характерные особенности строения наиболее важных типов **фосфоглицеридов**.



Примерами фосфатидов могут служить: **холинфосфатиды, коламинфосфатиды, серинфосфатиды**, соединения в которых фосфатидные кислоты этерифицированы по фосфатному гидроксилу **холином, этаноламином и серином** соответственно.

Фосфолипиды содержатся во всех тканях животных и растений. Много фосфатидов найдено в **нервной ткани и головном мозге** животных, а также в **желтке яиц**. **Лецитины** впервые были обнаружены в желтке яйца (от греч. *lekithos* - желток), а кефалины выделены из тканей головного мозга (от греч. *kephale* - голова). **Лецитины и кефалины** содержатся как в твердых (животных) жирах, так и в растительных маслах (кукурузном, хлопковом). Фосфатиды легко окисляются. Такие окисленные фосфатиды могут принести вред организму. Это необходимо учитывать при хранении и использовании жировых продуктов.

Влияние биологических ядов основано на гидролизе (омылении) одного остатка карбоновой кислоты в молекуле лецитина. Например, такой гидролиз протекает под влиянием ферментов, содержащихся в яде кобры, в результате образуются вещества, способные разрушать некоторые элементы крови (гемолитическое действие).

Фосфатиды нерастворимы в воде, но способны набухать в ней, образуя водные эмульсии; хорошо растворяются в эфире, бензоле, хлороформе. В ацетоне, в отличие от нейтральных жиров, фосфатиды не растворимы. Это свойство используют для отделения фосфатидов от **стеаринов и жиров**.

Получение липидов. Природные липиды выделяют из животных или микробных источников, комбинируя экстракцию органическими растворителями с хроматографическими методами очистки. Широко распространены **полусинтетические** методы – **переацилирование** природных липидов и превращение одних классов липидов в другие. Получение индивидуальных фосфоли-

пидов и сфинголипидов обычно осуществляется полным химическим синтезом.

Лабораторная работа № 7

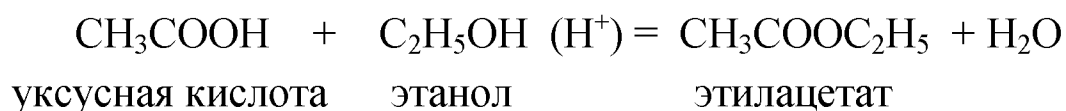
Тема: Сложные эфиры. Жиры. Мыла

Опыт 1. Получение этилацетата (уксусноэтилового эфира)

Реактивы: этиловый спирт (ректификат), концентрированная уксусная кислота, концентрированная H_2SO_4 , NaCl (насыщенный водный раствор).

Ход работы: в пробирку налить ~ 1– 2 мл этанола и равный объем уксусной кислоты, осторожно добавить ~ 1– 2 мл конц. H_2SO_4 . Содержимое пробирки перемешать, встряхивая реакционную смесь очень аккуратно. Наблюдается разогревание смеси и ощущается характерный запах этилацетата. В пробирку добавить насыщенный раствор NaCl , наблюдается разделение смеси на два слоя, верхний слой – продукт реакции этилацетат. Добавление насыщенного раствора поваренной соли называется процессом «высаливания», при этом процессе увеличивается плотность водной части раствора и уменьшается растворимость этилацетата (плотность этилацетата 0,9010; растворимость 8,5% при 20°C), эти факторы и приводят к быстрому расслоению смеси.

Схема реакции:

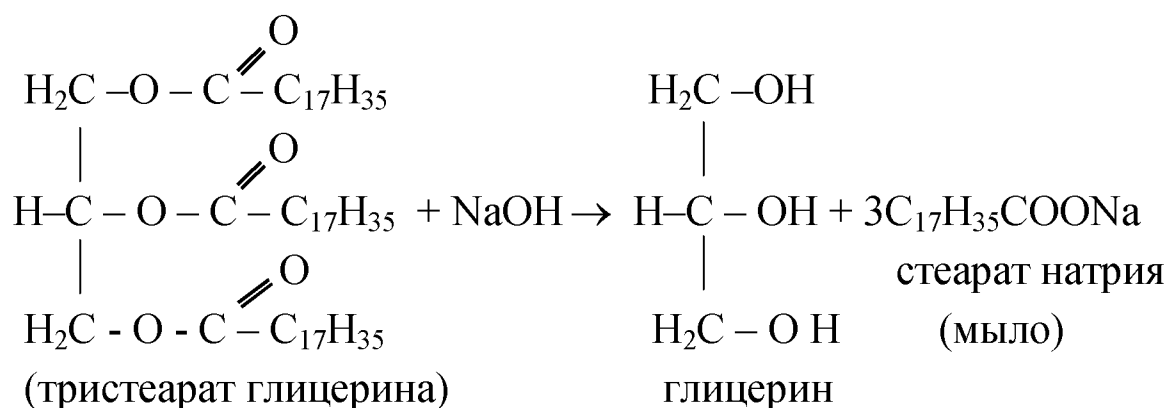


Опыт 2. Омыление жиров щелочью в водном растворе (получение мыла)

Реактивы: животный жир, 30-40% –ный едкий натр (NaOH), NaCl (насыщенный водный раствор).

Ход работы: в фарфоровую чашку поместить 3-5 г жира и 10-15 мл раствора щелочи, нагревать смесь на плитке в течение 40-50 минут, регулярно перемешивая содержимое стеклянной палочкой. По мере выкипания смеси добавляют горячую воду (примерно через 10-15 мин.). По завершении варки мыла в смесь добавляют насыщенный раствор NaCl, все мыло всплывает наверх в виде ватобразной массы. Мыло собирают, промывают водой и высушивают между листами фильтровальной бумаги.

Схема реакции:



Мыло – соль высших карбоновых кислот и щелочных металлов.

Варка мыла – это щелочной гидролиз (омыление) жира.

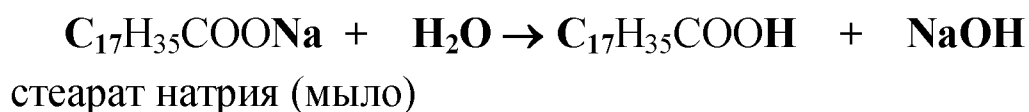
Опыт 3. Гидролиз спиртового раствора мыла

Реактивы: 10% - ный раствор мыла в спирте раствор, спиртовый раствор фенолфталеина.

Ход работы: в сухую пробирку налить 1-2 мл спиртового раствора мыла, 2-3 капли фенолфталеина и добавить воды до появления

малиновой окраски, указывающей на присутствие в растворе щелочи.

Схема реакции гидролиза мыла:

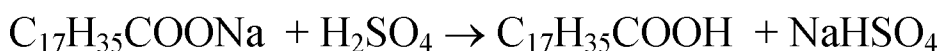


Опыт 4. Выделение жирных кислот из мыла

Реактивы: водный раствор мыла, 2н H_2SO_4

Ход работы: в пробирку налить 1-2 мл раствора мыла и добавить равный объем серной кислоты до появления белого хлопьевидного осадка свободных жирных кислот.

Схема реакции:

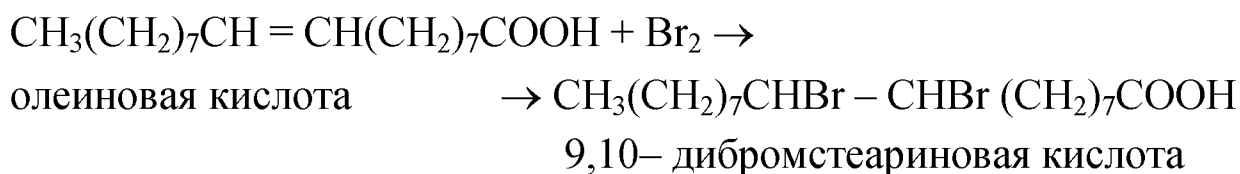


Опыт 5. Анализ жиров. Открытие содержания непредельных кислот в жире

Реактивы: олеиновая кислота (растительное масло), бромная вода (раствор Br_2 в воде).

Ход работы: в пробирку налить 1-2 мл олеиновой кислоты (растительное масло), прибавить равный объем бромной воды (окраска раствора желтая) и встряхивать содержимое пробирки. По мере встряхивания окраска бромной воды исчезает, протекает реакция присоединения брома по двойной связи.

Схема реакции:



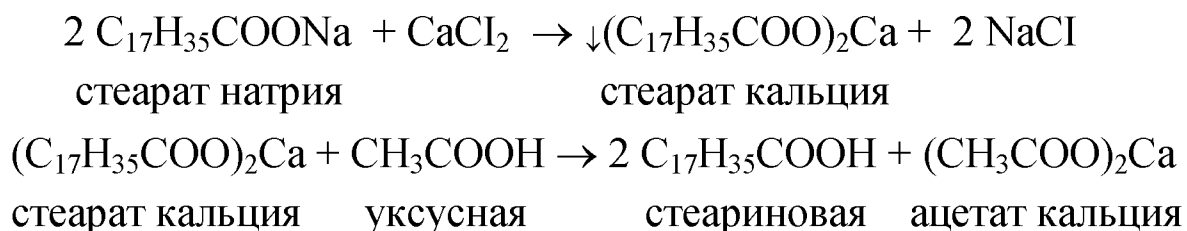
Приведенная реакция используется для определения присутствия непредельных кислот в жирах.

Опыт 6. Образование нерастворимых кальциевых солей жирных кислот

Реактивы: водный раствор мыла, 2н уксусная кислота, 0.5н раствор хлорида кальция.

Ход работы: в пробирку налить 1-2 мл раствора мыла и добавить 1-2 мл хлорида кальция. Выпадает белый осадок нерастворимых в воде кальциевых солей жирных кислот (кальциевое мыло). Осадок при добавлении уксусной кислоты растворяется, а образующиеся жирные кислоты всплывают наверх в виде пены.

Схема реакции:

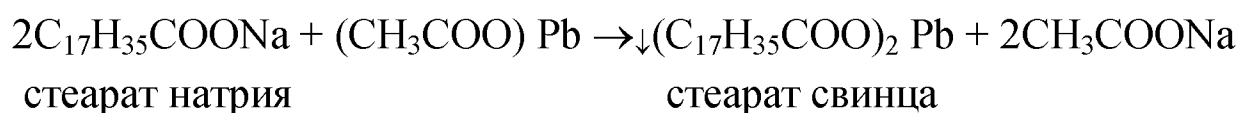


Опыт 7. Образование свинцового мыла

Реактивы: водный раствор мыла, 0.2н раствор ацетата свинца

Ход работы: в пробирку налить 1-2 мл раствора мыла и добавить 1 мл ацетата свинца. Выпадает белый нерастворимый в воде осадок свинцового мыла.

Схема реакции:



Свинцовые мыла олеиновой кислоты применяются в виде пластыря. Свинцовые мыла используют в качестве сиккативов – катализаторов, ускоряющих высыхание масляных красок и лаков.

Контроль усвоения темы «Липиды»

1. Липиды, определение. Классификация липидов. Основа деления липидов на простые и сложные. Примеры простых липидов, их состав, название.
2. Перечислить, какие предельные кислоты входят в состав жиров. Выбрать произвольно три кислоты, составить структурную формулу жира и назвать его.
3. Написать структурную формулу жира, зная, что при омылении этого жира образовались следующие продукты: глицерин, стеарат натрия и две молекулы пальмитата натрия, назвать этот жир. Указать тип жира.
4. Масла, определение, состав. К какому виду липидов относятся масла? Какие кислоты входят в состав масел?
5. Какие из кислот, входящие в состав масел, считаются незаменимыми для человека? Привести структурную формулу триолеина (триолеоилглицерина).
6. Написать уравнение кислотного гидролиза дипальмитостеарина (дипальмитоилстеароилглицерина) и назвать образовавшиеся продукты.
7. Что определяет бромное число при анализе жира и как проводится его определение?
8. Какие аминоспирты входят в состав сложных липидов, привести примеры сложного липида (выбор произвольный).
9. Написать реакцию гидролиза изопропилацетата. Назвать полученные продукты.
10. Написать реакцию получения метилового эфира масляной кислоты. Назвать эфир.
11. Изобразить конформацию (расположение в пространстве) линолевой кислоты. В виде какого изомера она входит в состав липидов?

12. Написать схему получения стеарата калия из соответствующей кислоты и основания. Консистенция этого продукта, его применение.
13. Воск, определение. Привести структурную формулу цетилпальмитата, основного компонента спермацета.
14. К какому виду липидов относятся воски?

Задания для контрольной работы по теме «Липиды»

60. Что называется сложным эфиром? Напишите реакции образования сложных эфиров при взаимодействии: а) уксусной кислоты и этанола; б) масляной кислоты и метанола; в) муравьиной кислоты и пропанола-2; г) ортофосфорной кислоты и этанола. Назовите полученные эфиры всеми возможными способами.

61. К какому классу соединений относятся жиры? Привести структурную формулу жира, при гидролизе которого из органических кислот образуется только пальмитиновая кислота. Написать процесс кислотного гидролиза. Назвать этот жир, указать его консистенцию.

62. Омыление жиров: условия проведения процесса и применение его в промышленности. Написать уравнение реакции омыления олеопальмитостеарина (олеопальмитостеарата глицерина; олеилпальмитоилстеароилглицерина), назвать образующиеся продукты.

63. Кислотное число - как характеристика жиров. Каким образом определяют кислотное число для жира; и что оно характеризует?

64. Мыла с химической точки зрения. Как состав мыла влияет на его консистенцию? Что такое «высаливание» мыла? Написать процесс получения твердого стеаринового мыла из триолеата глицерина.

65. Написать реакцию гидрирования (гидрогенизации) диолеостеарина (1,2-диолеил-3-стеариолглицерина), назвать образовавшийся продукт.

66. Составить формулу жира, если при его омылении образовались следующие продукты: глицерин, одна молекула олеата калия и две молекулы пальмитата калия. Назвать омыляемый жир и написать уравнение реакции омыления этого жира.

67. К какому классу соединений относятся жиры? Что называется гидролизом? Почему жиры склонны к гидролизу? Написать уравнение кислотного гидролиза дипальмитостеарина (дипальмитоилстеариолглицерина) и назвать образовавшиеся продукты.

68. Что общего и в чем отличие в составе и свойствах твердых жиров, масел и восков? Привести структурные формулы воска, жира. Почему жидкие жиры (масла) более полезны в питании, чем твердые жиры?

69. Какие кислоты входят в состав масел? Какие из этих кислот считаются незаменимыми для человека? Привести структурную формулу масла (выбор произвольный) и дать название.

70. Что общего и какие различия в способах получения, строении и свойствах мылов и синтетических моющих средств? Напишите формулу мыла и синтетического моющего средства. Охарактеризуйте моющее действие мылов и детергентов.

71. Какой продукт образуется при ацилировании глицерина смесью равных количеств пальмитиновой, линолевой, линоленовой кислот? Написать уравнение реакции, назвать продукт. Указать тип липида и жира, его консистенцию.

72. Какие липиды называются сложными? Указать важнейшие группы сложных липидов. Написать структурные формулы и назвать аминокислоты, входящие в состав сложных липидов. Охарактеризовать биологическую роль сложных липидов.

73. Какие липиды называются сложными? Написать общие формулы фосфатидов. Написать схему кислотного гидролиза лецитина (фосфатидилхолина), в состав которого входит пальмитиновая и олеиновая кислоты. К какому типу липидов относятся лецитины?

74. Какой процесс называют прогорканием жиров? Разновидности процессов прогоркания; сходство и различие процессов прогоркания и гидролиза. Написать структурную формулу липида, если при его кислотном гидролизе были получены следующие продукты: глицерин, 2 моль пальмитиновой и 1 моль стеариновой кислот. Указать тип липида, тип жира и его консистенцию.

3.2. Углеводы

3.2.1. Строение углеводов

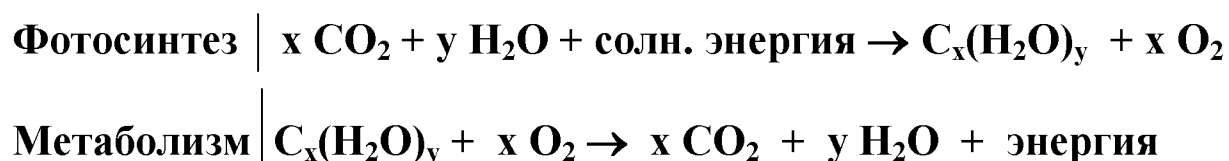
К классу углеводов относят органические соединения, содержащие карбонильную группу (альдегидную или кетонную) и несколько спиртовых гидроксильных групп. Термин «углеводы», предложен в 1844 году профессором Юрьевского университета Карлом Шмидтом, соединения этого класса рассматривали как «гидраты» углерода. В 1927 году был предложен другой термин «глициды» для этого класса соединений, но он с большим трудом пробивает себе дорогу в химической номенклатуре и в литературе встречается как «глициды». Для обозначения этого класса соединений используется термины «сахара» (моносахара, дисахара, полисахара), «сахара» заменяются окончанием «озы» (монозы, олиозы, полиозы). «Углеводы, глициды, сахара, - озы» – это термины для обозначения одного класса соединений.

Традиционно к углеводам относят простейшие сахара и сахароподобные вещества: обыкновенный свекловичный или тростниковый сахар (сахароза), виноградный сахар (глюкоза), крахмал, гликоген и клетчатку.

Среди углеводов есть вещества низкомолекулярные и высокомолекулярные, кристаллические и аморфные, растворимые в воде и нерастворимые в ней, гидролизуемые и негидролизуемые, способные окисляться и устойчивые к действию окислителей. Такое многообразие свойств углеводов предопределяет участие их в жизнедеятельности и в построении тканей животных и растений. *Во всех без исключения организмах углеводы служат материалом, при окислении которого выделяется энергия, необходимая для осуществления химических реакций.*

Углеводы - структурные компоненты клеточных стенок растений (целлюлоза, она же является главным опорным материалом растительных клеток), элементы жизненно важных веществ (нуклеиновые кислоты, коферменты, витамины). Многие углеводы и углеводсодержащие биополимеры обладают уникальным строением и специфичностью.

Углеводы образуются растениями в процессе *фотосинтеза* из диоксида углерода и воды с участием хлорофилла (зеленого пигмента растений); *животные организмы не способны синтезировать углеводы* и получают их из растительных источников. В самом общем виде фотосинтез можно представить как процесс восстановления диоксида углерода с использованием солнечной энергии. Эта энергия освобождается в животных организмах в результате метаболизма углеводов, заключающегося с химической точки зрения в их окислении:

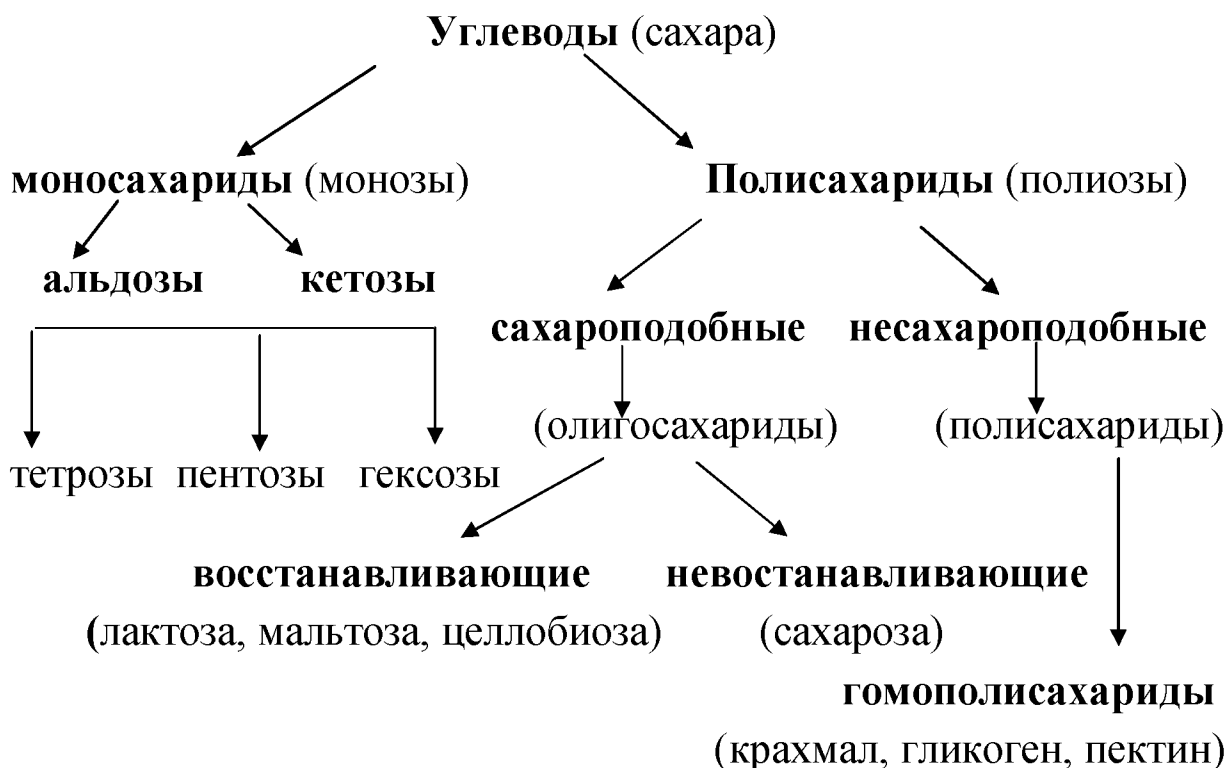


3.2.2. Классификация углеводов

В основе классификации углеводов лежит реакция *гидролиза*. По способности к гидролизу углеводы делят на простые – *моносахариды* и сложные – *полисахариды*. Моносахариды не гидролизуются с образованием более простых углеводов. Способные к гидролизу полисахариды можно рассматривать как продукты поликонденсации моносахаридов. Полисахариды являются *высокомолекулярными* соединениями, макромолекулы которых содержат сотни и тысячи моносахаридных остатков. Среди них выделяют группу *олигосахаридов*, имеющих относительно небольшую мо-

лекулярную массу и содержащих от **2 до 10** моносахаридных остатков.

Это деление можно представить в виде следующей схемы:



Современная химия углеводов пополнилась большой группой углеводсодержащих *смешанных биополимеров*: к ним принадлежат *углевод – белковые (гликопротеины, протеогликаны) и углевод – липидные (гликолипиды) биополимеры*.

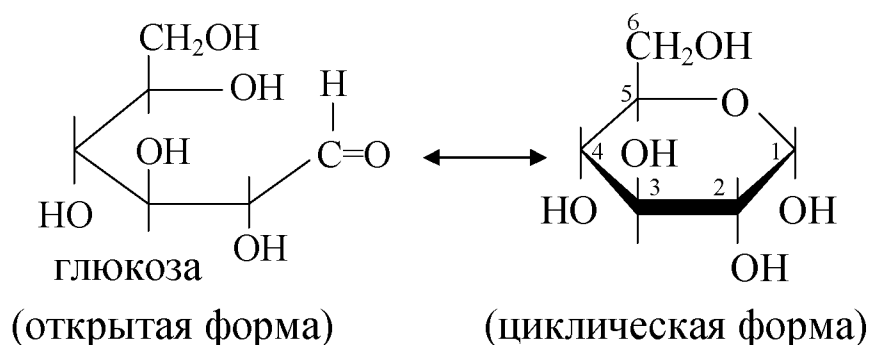
3.2.3 Моносахариды (простые углеводы, монозы)

Простые углеводы – органические соединения, содержащие в молекуле карбонильную группу (альдегидную - СНО, или кетонную = С = О) и не менее 2-х гидроксильных групп (ОН).

Моносахара не подвергаются гидролизу и имеют неразветвленный углеродный скелет. Моносахариды – твердые вещества, легко растворимые в воде, плохо в спирте и совсем не растворимы в эфире. Водные растворы имеют нейтральную реакцию на лакмус. Большинство моносахаридов обладает *сладким вкусом*. В свобод-

ном виде в природе встречается преимущественно *глюкоза*, она же является *структурной единицей* многих полисахаридов. Другие моносахара в свободном состоянии встречаются редко.

Моносахариды могут существовать как в *открытой (оксо – форме)*, так и в *циклической* формах. В растворе эти формы находятся между собой в динамическом равновесии (*таутомерия*), (смотри 1.3.1 «Изомеры» с. 38-39).



Открытые формы. Моносахариды (монозы) - это гетерофункциональные соединения: в их молекулах одновременно содержатся и карбонильная (*альдегидная* или *кетонная*) группа и несколько *гидроксильных* групп.

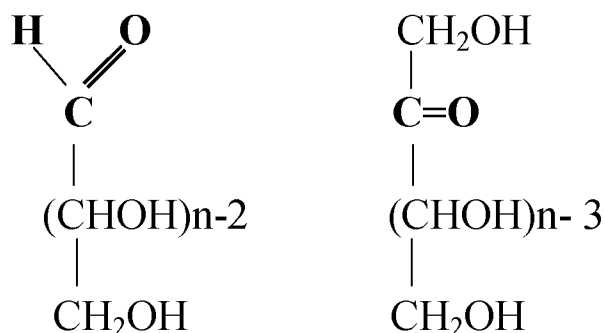
Монозы классифицируют по виду карбоксильной группы и по длине углеродной цепи.

Моносахариды, *содержащие альдегидную группу, называются альдозами*, кетонную группу (обычно во 2-ом положении в углеродной цепи) – *кетозами*.

В зависимости от длины углеродной цепи (3-10 углеродных атомов в цепи) моносахариды делятся на *триозы* (3 углеродных атома), *тетрозы* (4 углеродных атома), *пентозы* (5 углеродных атомов), *гексозы* (6 углеродных атомов) и т.д. Наиболее распространены *пентозы и гексозы*.

Моносахариды, *содержащие альдегидную группу и 5 углеродных атомов - альдопентозы*, 6 углеродных атомов в цепи и альдегидную группу – *альдогексозы*.

В общем виде, строение *альдоз и кетоз* можно представить так:

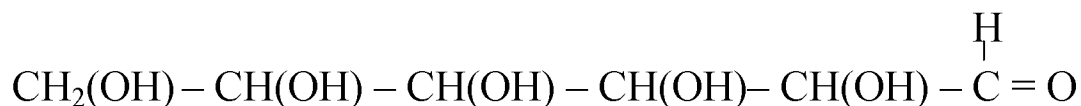


альдозы (n = 1-8) **кетозы** (n = 1-7)

Важнейшим природным моносахаридом является **глюкоза**, которая впервые была получена при гидролизе крахмала русским химиком К.С. Кирхгофом в 1811 году. Эмпирическая формула глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Первые сведения о строении глюкозы были получены в 1860 году Бертелло. Образование сложных эфиров при нагревании глюкозы с органическими кислотами позволило Бертелло сделать вывод, что глюкоза является многоатомным спиртом. В 1869 году русский химик А.А. Колли доказал, что в молекулу глюкозы входит *пять гидроксильных групп*. Способность глюкозы восстанавливать серебро из аммиачного раствора оксида серебра (реакция серебряного зеркала – качественная реакция на альдегидную группу), присоединять синильную кислоту и при окислении образовывать глюконовую кислоту, все это свидетельствовало о содержании *альдегидной группы* в глюкозе.

Наличие в глюкозе нормальной цепи из шести атомов углерода было доказано восстановлением глюкозы иодистым водородом в 2-иодгексан: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHI} - \text{CH}_3$.

На основании всех полученных данных было сделано заключение, что глюкоза - пятиатомный альдоспирт:



Первые структурные формулы глюкозы были предложены Адольфом Байером и Эмилем Фишером.

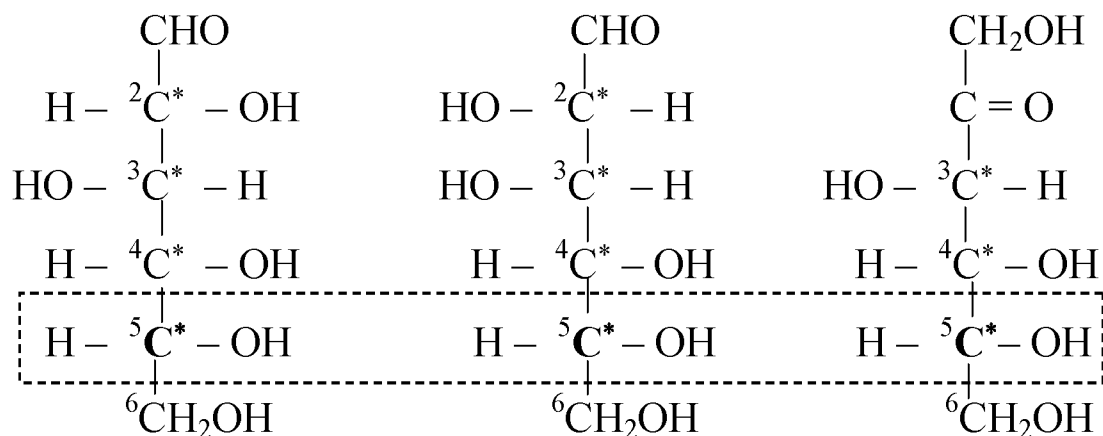
Определение взаимного расположения атомов водорода и гидроксильных групп у каждого атома углерода в цепи - трудная задача, и большая заслуга в решении этой задачи принадлежит Л. Фишеру.

В дальнейшем было признано более удобным устанавливать принадлежность моносахаров к D – или L – ряду, сравнивая расположение атома водорода и гидроксильной группы у **последнего асимметрического** атома углерода (C* в углеродной цепи моносахарида стоит перед CH₂OH) с расположением их у правовращающего и левовращающего глицеринового альдегида.



L (-)–глицериновый альдегид

D (+)– глицериновый альдегид



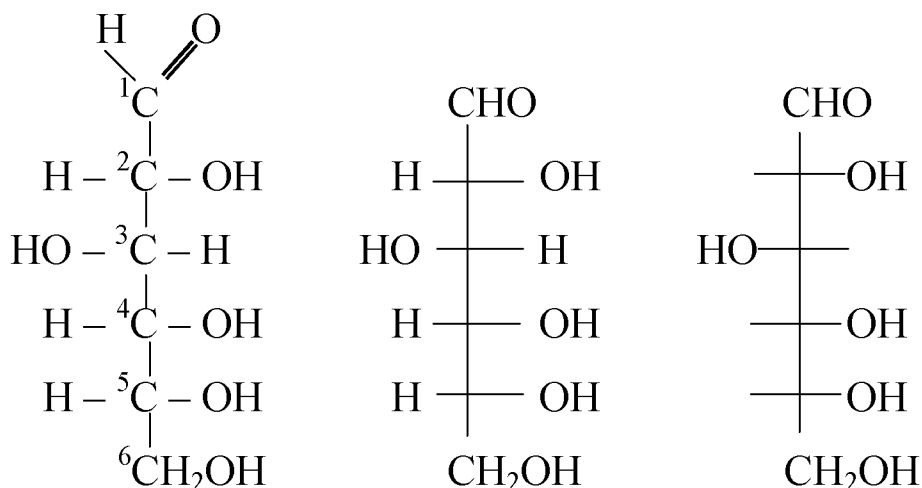
D – глюкоза

D – манноза

D – фруктоза

Следует напомнить, что буквы D и L не дают никаких указаний о направлении вращения плоскости поляризации, обязательно применяют знаки (+) или (-). Например природная фруктоза обозначается D (-) – фруктоза, так как она относится к D – ряду и обладает левым вращением.

Открытые (незамкнутые) формы моносахаридов изображаются в виде проекционных формул Фишера (подробно проекционные формулы Фишера см. раздел 1.3. «Изомерия. Изомеры»). Углеродную цепь записывают *вертикально*; у *альдоз* наверху помещают альдегидную группу, (у *кетоз* наверху помещают первичноспиртовую группу, затем кетонную группу); с этих групп и начинают нумерацию цепи.



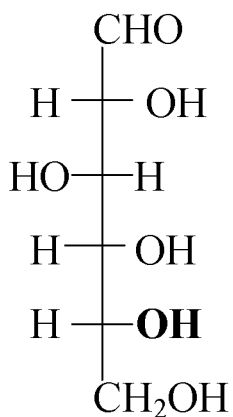
глюкоза по Фишеру

проекционная формула глюкозы

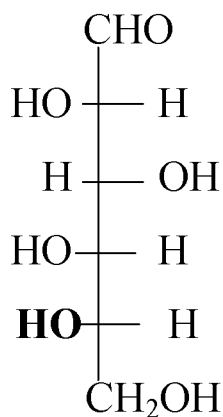
Молекулы моносахаридов содержат асимметричные атомы углерода, а это служит причиной существования большого числа стереоизомеров. Например, в альдогексозе имеется 4 хиральных атома углерода и ей соответствует 16 стереоизомеров, то есть 8 пар энантиомеров. Число стереоизомеров равно **2** в степени, равной числу хиральных атомов углерода. (В кетогексозе содержится на один хиральный атом углерода меньше, число оптических изомеров уменьшается до 8 /4 пары энантиомеров/).

Подавляющее большинство природных моносахаридов принадлежит к D – ряду (животным организмом в метаболизме используются моносахара этого ряда).

Каждой альдозе D– ряда соответствует энантиомер L– ряда с *противоположной* конфигурацией *всех (!) центров* хиральности.

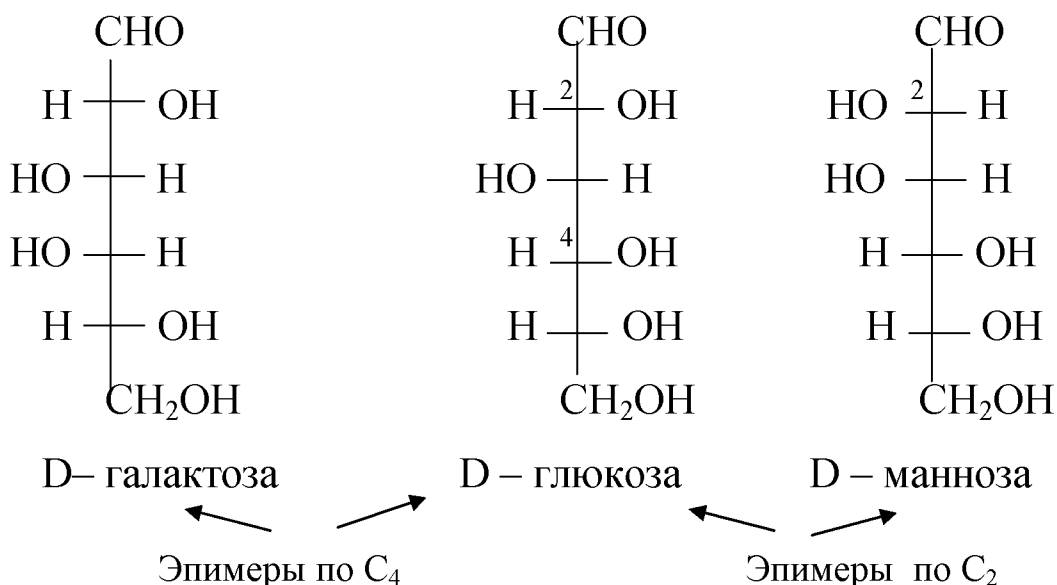


D- глюкоза



L- глюкоза

Диастереомеры моносахаридов, различающихся конфигурацией только *одного* асимметрического атома углерода, называются эпимерами. **Эпимеры** – частный случай диастереомеров. Например, D – глюкоза и D – галактоза отличаются друг от друга только конфигурацией C₄, то есть они являются *эпимерами по C₄*. Аналогично D – глюкоза и D-манноза – *эпимеры по C₂*.



Хотя альдегидные и кетонные формулы строения моносахаридов и хорошо объясняли многие реакции этих веществ, однако вскоре начали накапливаться факты, которые на основании этих формул не могли быть объяснены.

Свойства альдоз хорошо изучены на глюкозе. Оказалось, что глюкоза вступает не во все альдегидные реакции: не образует бисульфитного соединения с NaHSO_3 , не дает в обычных условиях окрашивания с фуксинсернистой кислотой. При действии метилового спирта и хлористого водорода на глюкозу *лишь один* из ее гидроксильных групп подвергается метилированию, остальные гидроксильные группы в этих условиях не реагируют, а требуются более жесткие условия для их метилирования (например, действие иодистого метила в щелочной среде).

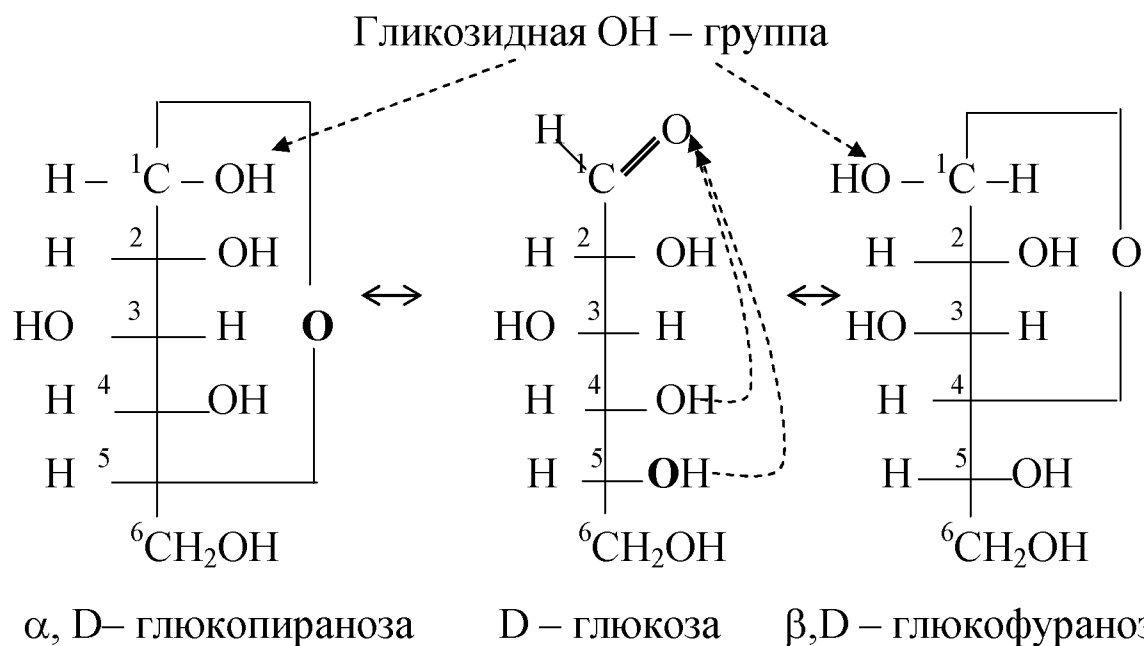
При стоянии свежеприготовленного раствора глюкозы происходит изменение во времени угла вращения плоскости поляризованного света. *Такое изменение величины удельного вращения называется мутаротацией.*

Все эти факты становятся понятными, если принять, что альдегидная формула соответствует лишь одной из таутомерных форм моносахаридов и что в растворах моносахаридов большинство молекул содержится в виде *таутомерных циклических форм.*

Циклические формы. Впервые предложения о циклическом строении глюкозы были высказаны нашим соотечественником А.А.Колли (1870), а затем развито немецким ученым Б. Толленсом. Циклические формы моносахаридов по химической природе являются *циклическими полуацетальными*.

Если обычные полуацетали образуются при взаимодействии молекул двух соединений – спирта и альдегида, то *циклические полуацетали* получают за счет взаимодействия таких же функциональных групп, принадлежащих молекулы *одного* соединения, в данном случае моносахарида. Образовавшуюся полуацетальную гидроксильную группу в химии углеводов называют *гликозидной*. По свойствам она значительно отличается от спиртовых (*гликозных*) гидроксильных групп моносахарида.

В результате *внутримолекулярного* взаимодействия образуются термодинамически более устойчивые **пятичленные фуранозные и шестичленные пиранозные** циклы. Название циклов происходит от названий родственных гетероциклических соединений фурана и пирана.



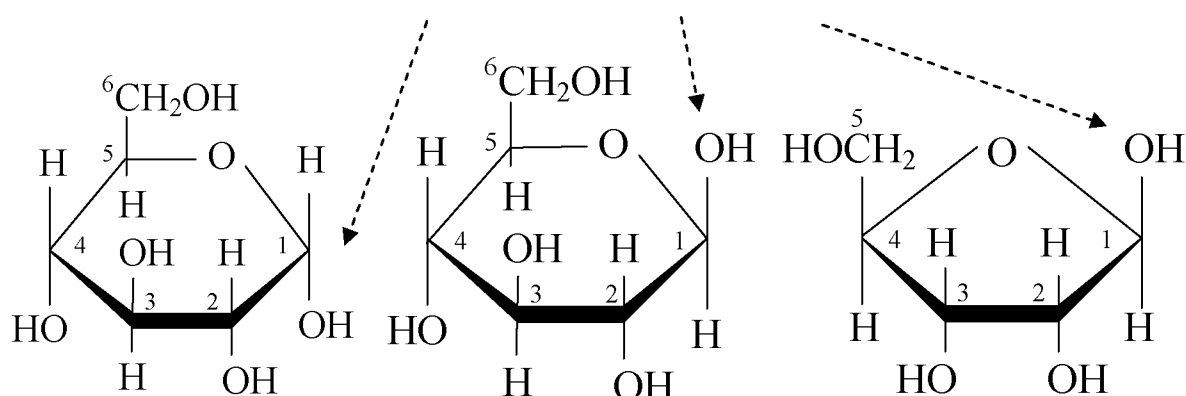
В названиях циклических форм наряду с названием моносахарида указывается размер цикла в виде окончания **фураноза** или **пираноза**.

Если в циклизации альдогексоз участвует гидроксильная группа при C₄, а у кетогексоз при C₅, то получаются полуацетали с пятичленным фуранозным циклом.

Циклическая форма дает дополнительный центр хиральности – атом углерода, ранее входивший в состав карбонильной группы. Этот атом называют **аномерным**, а два соответствующих стереоизомера - **α и β -аномерами**. В проекционных формулах Фишера у моносахаридов D- ряда в α -аномере гликозидная группа находится справа, а в β -аномере слева от углеродной цепи.

Формулы Хеурса. Для циклических форм моносахаридов приняты перспективные формулы Хеурса, в которых циклы изо-

бражаются в виде плоских многоугольников, лежащих перпендикулярно плоскости рисунка. Атом кислорода располагается в пиранозном кольце в дальнем правом углу, в фуранозном за плоскостью цикла. Символы атомов углерода в циклах не пишутся. При написании формул Хеуорса руководствуются следующими правилами. Заместители, находящиеся слева от углеродной цепи в фишеровской проекции в формуле Хеуорса располагаются над плоскостью цикла, справа – под плоскостью.



α , D- глюкопираноза β , D- глюкопираноза β , D- рибофураноза

Гликозидная **ОН** - группа у α - аномера оказывается *под плоскостью* цикла, у β - аномера – *над плоскостью* цикла. С целью упрощения в формулах Хеуоса часто не изображают символы атомов водорода.

Таутомерия моносахаридов в растворах. Представление о таутомерии моносахаридов в растворах, а также установленное преобладание в водных растворах циклических форм позволило объяснить особенности моносахаридов. Было дано объяснение явлению мутаротации.

Установлено, что *твердые* кристаллические моносахариды представляют шестичленные циклические структуры – *пиранозы*. В зависимости от условий кристаллизации моносахаридов можно получить только α - или только β - пиранозу. При *растворении*

любой из этих форм при стоянии устанавливается равновесие между различными стереоизомерами (α - и β - пиранозами, α - и β -фуранозами); это как раз и отражается на изменении величины удельного вращения от величины, свойственной раствору того или иного чистого изомера до величины установившейся равновесной системы. Процесс *мутаротации* ускоряется в присутствии щелочей.

Дальнейшее изучение явления мутаротации в неводных растворах моносахаридов выявило, что в образующейся равновесной смеси циклических форм присутствует еще и альдегидная форма моносахаридов.

Альдегидная форма моносахаридов в водных растворах содержится в ничтожно малых количествах ($\sim 0,02\%$), а преобладают циклические формы.

Химическая сущность мутаротации состоит в способности моносахаридов (или моносахаридных звеньев в составе олиго- или полисахаридов) к существованию равновесной смеси *таутомеров* – открытой и циклических форм. Такой вид таутомерии называется *цикло–оксотаутомерия* (ранее она называлась *кольчато–цепной*).

Важно не абсолютное содержание того или иного таутомера, а возможность перехода друг в друга, пополняя какую-либо форму, по мере ее расходования в каком-либо процессе.

3.2.4. Химические свойства моносахаридов

Любое соединение участвует в тех химических реакциях, которые определяются характером функциональных групп.

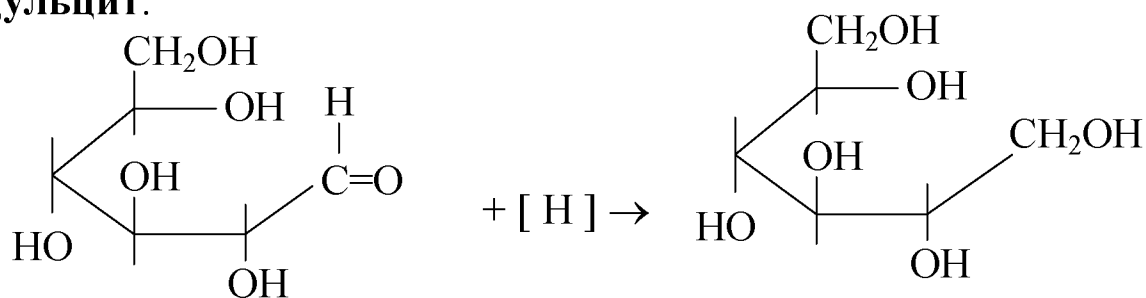
Химические превращения моносахаридов будут рассмотрены с учетом особенностей их химического строения (*моносахариды содержат в своем составе альдегидную или кетонную группу;*

являются многоатомными спиртами; находятся в растворах в таутомерных циклической и альдегидной формах).

Так как альдегидные и циклические формы моносахаров в растворе находятся в динамическом равновесии, то уменьшение одной из них в ходе реакции будет сдвигать равновесие в сторону реагирующей формы. Отсюда, несмотря на малое содержание альдегидной формы, в ходе реакции можно полностью получить производные альдегидной формы.

Большинство схем химических превращений моносахаридов будут рассмотрены на примере *глюкозы*.

1. Восстановление моноз. Реакция гидрирования (использование амальгамы натрия или боргидрида натрия) приводит к образованию многоатомных спиртов. При восстановлении альдопентоз образуются пятиатомные спирты – пентиты; гексоз – гекситы. Название спиртов происходит от названия моноз с изменением окончания **-оза** на **-ит**. рибоза – рибит, манноза – маннит; в случае глюкозы образовавшийся спирт называется **сорбит**, галактозы-**дульцит**.



глюкоза (альдегидная форма)

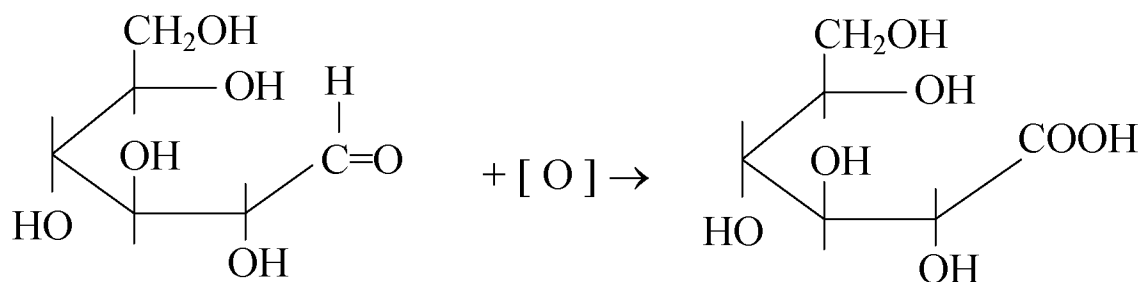
сорбит

2. Окисление. Реакции окисления используют в структурных исследованиях и биохимических анализах. Эта реакция более характерна для альдоз, чем для кетоз. В зависимости от условий проведения окисления образуются различные продукты.

Окисление в щелочной среде. Содержание альдегидной группы обуславливает их восстановительные свойства альдоз.

Альдозы способны восстанавливать в щелочной среде катионы металлов (серебра, меди).

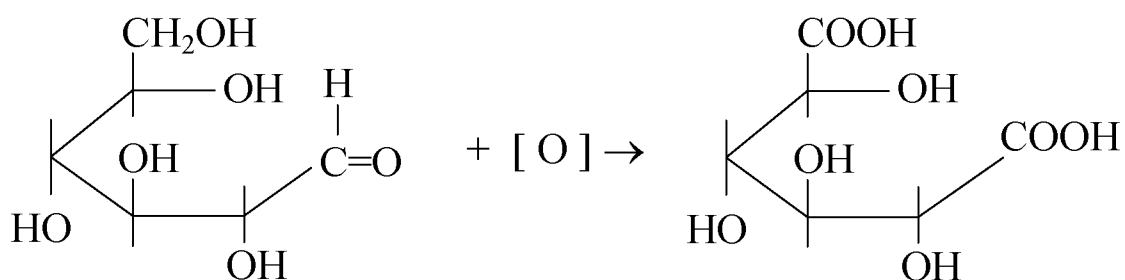
В щелочной среде гидроксид диамминсеребра (реактив Толленса) окисляет альдегидную группу до карбоксильной и приводит к получению **–оновых** кислот. Так же действует и бромная вода (*мягкое окисление*; предполагается, что образуется HOBr);



глюкоза (альдегидная форма)

глюконовая кислота

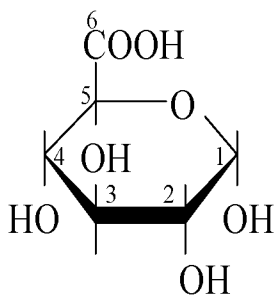
Жесткое окисление, например, азотной кислотой, приводит к получению **-аровых** кислот (двухосновные, их еще называют сахарные кислоты). Получаемая из D- галактозы галактаровая (слизевая) кислота трудно растворима в воде, что используется для обнаружения галактозы методом ее окисления азотной кислотой.



глюкоза (альдегидная форма)

глюкоаровая кислота

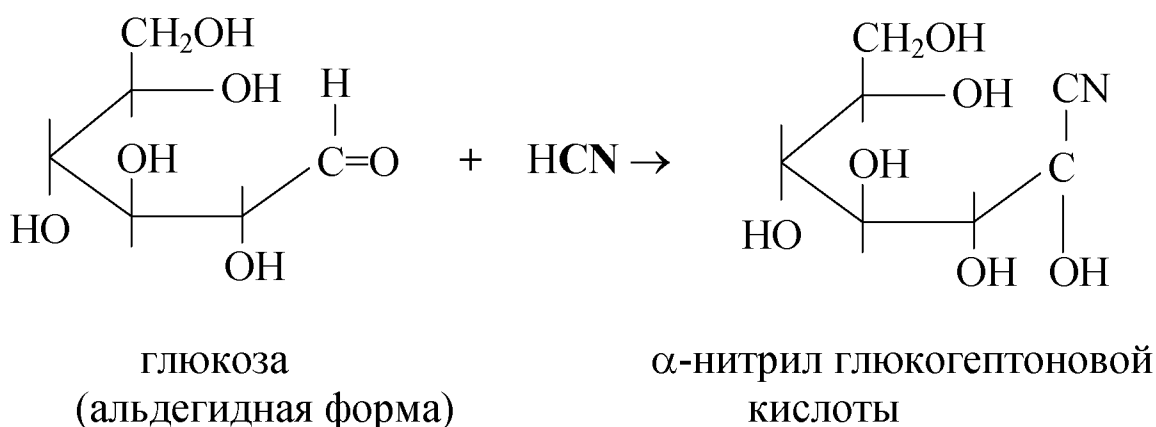
Уроновые кислоты получить труднее, приходится сначала защитить альдегидную группу. Окисление первичной спиртовой группы (CH_2OH) без затрагивания альдегидной группы процесс сложный. **Гликуроновые кислоты** – образуются из моноз с защищенной альдегидной группой, например, в виде гликозида.



α - глюконовая кислота

Уроновые кислоты выполняют в организме важную функцию: они образуют с лекарственными веществами, с токсическими веществами водорастворимые гликозиды и выводят их из организма с мочой.

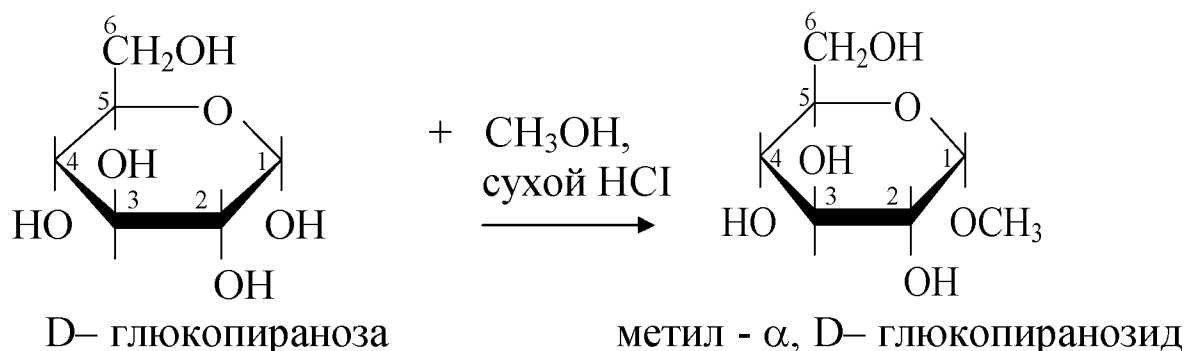
Образование нитрилов (взаимодействие с HCN). Синильная (цианводородная) кислота, присоединяясь к альдегидной группе, удлиняет углеродную цепь моносахарида на один атом углерода, а также создает новый асимметрический центр. Эта реакция позволяет переходить от пентоз к гексозам. Реакции удлинения или укорачивания цепи играют важную роль в определении стереохимической конфигурации моносахаридов и выводе генетических рядов, так как при удлинении или укорачивании цепи стереохимическая конфигурация основной части молекулы не меняется.



Гликозиды. При взаимодействии моносахаридов с гидроксилсодержащими соединениями (спиртами, фенолами и др.) в условиях

кислотного катализа образуются *производные циклической формы только по гликозидной OH – группе – циклические ацетали*, называемые *гликозидами*. Растворы гликозидов не мутаротируют.

Удобным способом получения гликозидов является пропускание газообразного хлороводорода (катализатор) через раствор моносахарида в спиртах, например, этаноле, метаноле и т.д.



При этом соответственно получают этил- или метилгликозиды.

В названии гликозидов указывается сначала наименование введенного радикала, затем конфигурация аномерного центра и название углеводного остатка с суффиксом – озид (метил-α, D- глюкопиранозид).

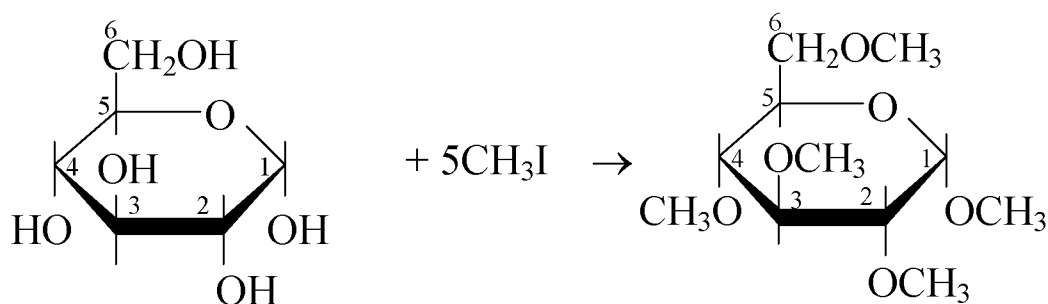
Гликозиды легко гидролизуются разбавленными кислотами, но проявляют устойчивость к гидролизу в слабощелочной среде.

Гидролиз гликозидов в кислой среде представляет реакцию, обратную их образованию. Для гидролитического расщепления широко применяется ферментативный гидролиз, преимущество которого заключается в его специфичности (расщепляется только α - глюкозидная связь или β - глюкозидная связь). Гидролиз гликозидов лежит в основе гидролитического расщепления полисахаридов, осуществляемого в организме, а также во многих промышленных процессах.

Молекулу гликозида формально можно представить состоящей из двух частей: углеводной и агликоновой (радикал, заменив-

ший атом **Н** в гликозидном гидроксиле называется *агликоном*). Гликозиды, образованные с **ОН**-содержащими агликогенами, называют *О-гликозидами*, с **NH**-содержащими соединениями (например, аминами) называют *N-гликозидами*, к ним принадлежат нуклеозиды, имеющие важное значение в химии нуклеиновых кислот.

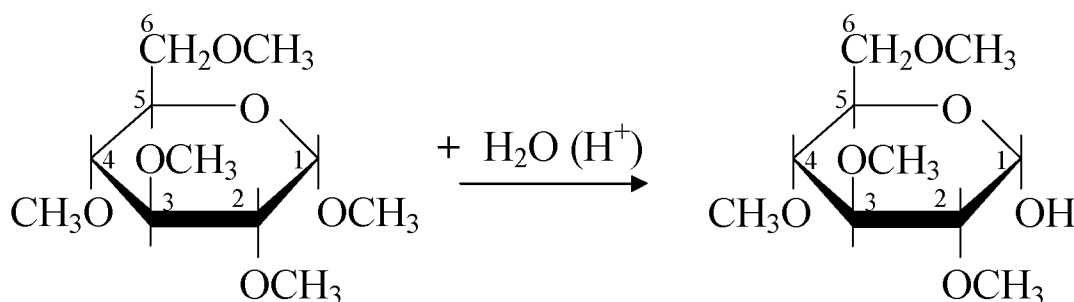
Простые эфиры. Получаются при взаимодействии спиртовых гидроксильных групп моносахаридов с алкилгалогенидами (например, метилиодид). Одновременно в реакцию вступает и гликозидная гидроксильная группа, образуя гликозид.



α , D- глюкопираноза

метил-2,3,4,6- тетра- O- метил-
D- глюкопираноза

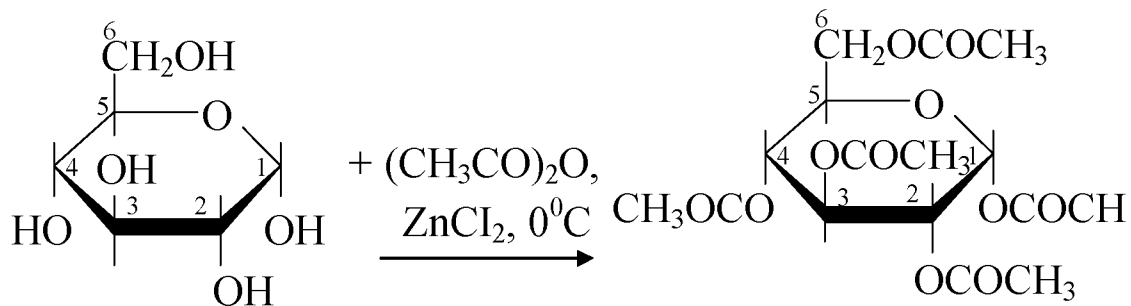
Простые эфиры не гидролизуются, а гликозидная связь легко подвергается гидролитическому расщеплению в кислой среде.



метил-2,3,4,6- тетра- O- метил-
D- глюкопираноза

2,3,4,6- тетра- O- метил-
D- глюкопираноза

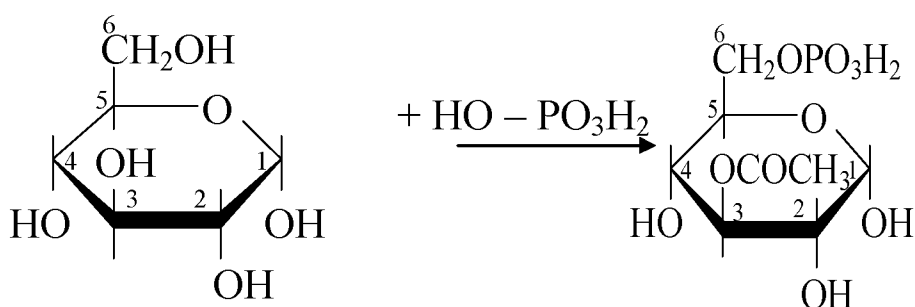
Сложные эфиры. Монозы образуют сложные эфиры. Например, при взаимодействии с уксусным ангидридом образуется ацетильное производное 1,2,3,4,6- пента-O-ацетил-D-глюкопираноза).



D– глюкопираноза

1.2.3.4.6– пента-О-ацетил-
D– глюкопираноза

Большое значение имеют эфиры неорганических кислот, в частности, эфиры фосфорной кислоты – фосфаты. Они содержатся во всех растительных и животных организмах, представляют метаболически активные формы моносахаридов. К ним прежде всего относятся фосфаты D – глюкозы и D-фруктозы. 1-фосфат D– глюкозы получается при гидролизе гликогена с помощью фермента фосфоорилазы.



D– глюкопираноза

6-фосфат- D– глюкопираноза

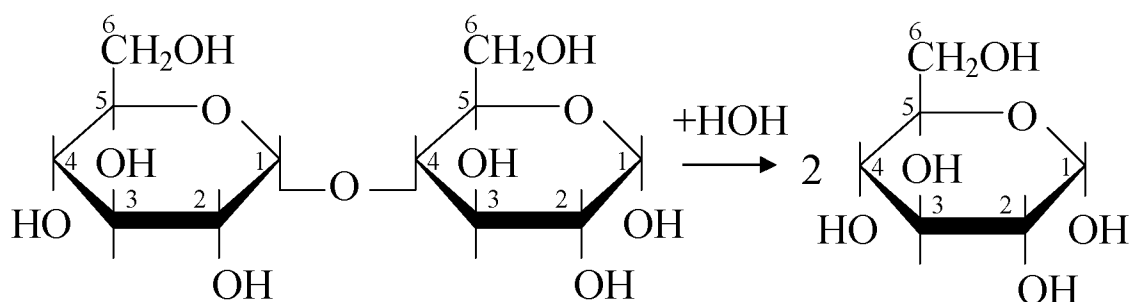
3.2. 5. Дисахариды

Олигосахариды содержат от 2 до 10 остатков моносахаридов. Существенное значение имеют дисахариды: *мальтоза, целлобиоза, лактоза и сахароза.*

Мальтоза, солодовый сахар – основной продукт расщепления крахмала под действием фермента β -амилазы. Мальтоза при гидролизе распадается на 2 молекулы α ,D – глюкопиранозы, значит, она составлена из 2-х остатков α , D – глюкопиранозы, соединенных 1,4-гликозидной связью. Мальтозу получают при гидролитическом расщеплении крахмала с помощью фермента. Содержится фермент в солоде, то есть проросших, высушенных и измельченных зернах ячменя - солоде; английское название *солода* – *malt*. Образующийся из крахмала дисахарид при участии фермента солода (malt) получил название мальтоза.

Мальтоза образуется как промежуточный продукт гидролиза крахмала в растительном и животном организме. В организме человека мальтоза расщепляется ферментом α -глюкозидазой (мальтазой), который не активен по отношению к целлобиозе.

(Целлобиоза расщепляется ферментом β -глюкозидазой, который отсутствует в человеческом организме; поэтому целлобиоза, как и клетчатка (целлюлоза), не могут быть источниками питания).



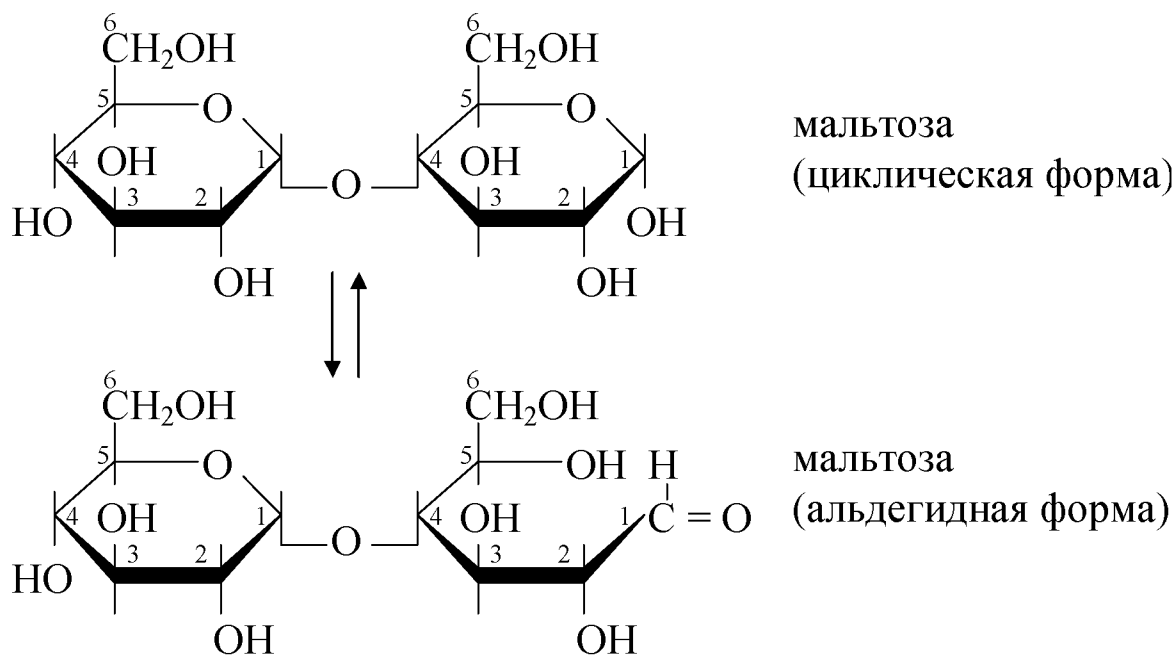
мальтоза (α -D- глюкопиранозил-
1,4- α -D- глюкопираноза)

α -D- глюкопираноза

Мальтоза имеет в 3 раза менее сладкий вкус, чем сахароза.

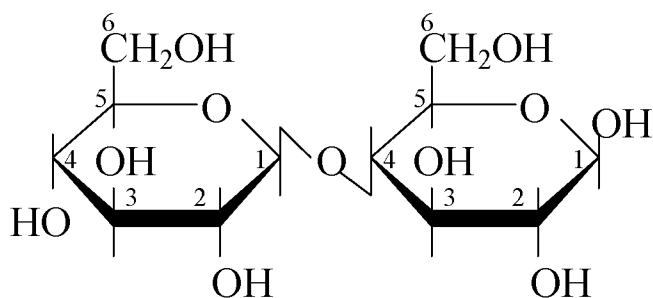
Мальтоза восстанавливает реактив Фелинга, ее растворы *мутаротируют*, потому что она находится в растворе в таутомерных формах.

Имея альдегидную группу, мальтоза участвует в некоторых реакциях, характерных для альдегидной группы.



Мальтоза способна восстанавливать в щелочной среде катионы металлов (серебра, меди); гидроксид диамминсеребра окисляет альдегидную группу до карбоксильной (мальтоновой кислоты).

Целлобиоза – биозный фрагмент целлюлозы, получается при неолном гидролизе полисахарида целлюлозы. Целлобиоза в организме гидролизуется до глюкозы под действием эмульсина (фермента, находящегося в миндале).

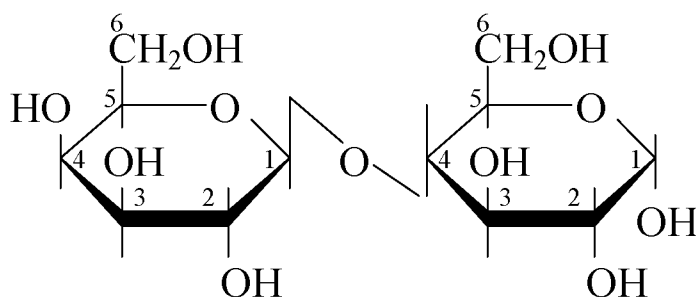


Целлобиоза (β -D- глюкопиранозил -1,4- β -D- глюкопираноза)

При гидролизе целлобиозы образуются 2 молекулы β -глюкопиранозы. Целлобиоза найдена в прорастающих семенах, косточках абрикосов, пасоке деревьев.

Лактоза (молочный сахар, часто называют ростовой сахар) содержится в молоке (4-5%) и получается в сыроваренной промышленности из молочной сыворотки после отделения творога. Содержание лактозы в молоке человека 7-8%, у коровы 4-4,5%, у оленя 4,3-4,7% ,жирность 12%, у буйволицы 4,5-4,7%.

Участвующий в образовании гликозидной связи *аномерный* атом углерода **D-галактозы** имеет β -конфигурацию. *Аномерный* атом **D-глюкозы** может иметь α и β -конфигурации. Не гидролизуется ни эмульсином, ни мальтазой, поскольку не является D-глюкозидом. Расщепляется под действием β -галактозидазы, которая оказывает специфическое действие на все β ,D- галактозы.



лактоза (β -D- галактопиранозил-1,4- α -D- глюкопираноза)

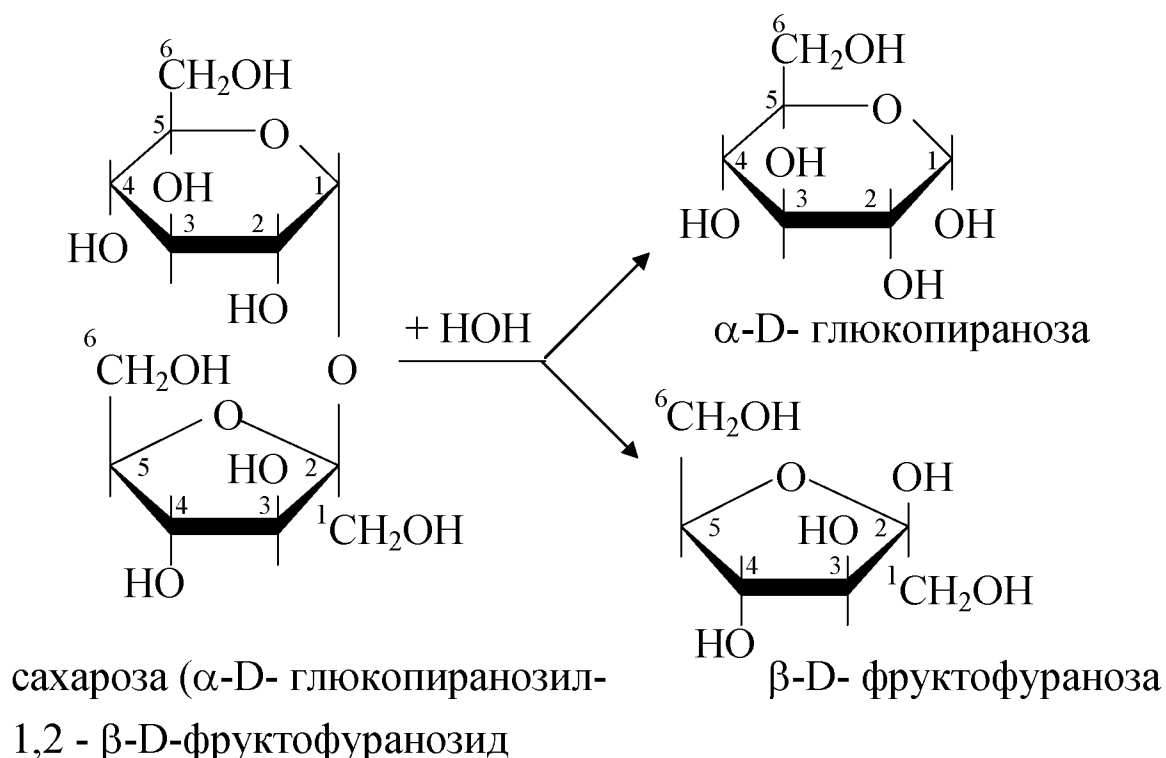
Молочный сахар – не гигроскопичен, поэтому его применяют как связывающее или разбавляющее средство при изготовлении таблеток или порошков, содержащих гигроскопические вещества.

Все вышеперечисленные дисахариды: мальтоза, целлобиоза и лактоза - являются восстанавливающими дисахаридами.

Сахароза (свекловичный, тростниковый сахар) при гидролизе распадается на α -D-глюкозу и β -D-фруктозу. Содержится в соке кленов, березы, пальмы. Кристаллы с $T_{пл}$ 184⁰С. Растворы ее *не мутаротируют*. Сахароза *не содержит* свободного гликозидного

гидроксила, она не может переходить в открытую карбонильную форму.

При гидролизе сахарозы образуются молекулы D-глюкозы и D-фруктозы; процесс сопровождается обращением направления угла вращения – **инверсией**. Сахароза вращает плоскость поляризованного света вправо. При гидролизе сахароза превращается в смесь равных количеств глюкозы и фруктозы; а эта смесь вращает плоскость поляризованного света влево, так как удельный угол вращения у фруктозы влево больше удельного угла вращения у глюкозы вправо. Поэтому гидролиз сахарозы получил название *инверсии*, т.е. изменение правого вращения на левый, а смесь глюкозы с фруктозой, образующаяся при гидролизе сахарозы - *инвертного сахара*. Примером природного инвертного сахара является мед.



3.2.6. Полисахариды

Полисахариды (полиозы) – высокомолекулярные углеводы. По химической природе их следует рассматривать как полиглико-

зиды (полиацетали). Цепь полисахаридов состоит из остатков моносахаров. Каждое звено моносахарида связано гликозидными связями с предыдущими и последующими звеньями. При этом для связи с последующим звеном предоставляется полуацетальная (гликозидная) гидроксильная группа, а с предыдущей - спиртовая, чаще, всего при C₄ или C₆.

В полисахаридах растительного происхождения в основном осуществляется 1→4, 1→6-гликозидные связи, а в полисахарах животного или бактериального происхождения дополнительно имеются также 1→3, 1→2 - гликозидные связи. На конце цепи находится остаток восстановленного моносахарида, но его доля относительно массы всей макромолекулы невелика, и поэтому полисахариды проявляют более слабые восстановительные свойства. *Гликозидная природа полисахаридов обуславливает их гидролиз в кислой среде и высокую устойчивость в щелочной среде.* Они имеют большую молекулярную массу и им присущ характерный для высокомолекулярных соединений высокий уровень структурной организации макромолекул.

Наряду с первичной структурой полисахаридов (определенная последовательность мономерных остатков) важную роль играет вторичная структура – пространственное расположение макромолекулярной цепи; цепи могут быть разветвленными или неразветвленными (линейные). Общее название – **гликаны**. Полисахариды из остатков *одного вида моносахаридов – гомополисахариды*, разных – *гетерополисахариды*.

Гомополисахариды растительного происхождения: ***крахмал, целлюлоза, пектиновые*** вещества, животного – ***гликоген, хитин***.

Крахмал – один из наиболее распространенных резервных полисахаридов растений. Он активно накапливается в результате

фотосинтеза и откладывается в виде зерен в клетках семян, луковиц и клубней, а также в листьях и стеблях. Крахмал содержится больше всего в *рисе* - 85%, в *зерне пшеницы* – 75%, *кукурузе*- 60%, *картофеле*- 16-22%.

Зерна крахмала бывают *простые* (картофель, рожь) и *сложные* (рис, овес), которые рассыпаются на большие количества мелких зерен. Крахмал – белое аморфное вещество, не растворяется в холодной воде; при нагревании с водой зерна крахмала сильно набухают, оболочка зерен крахмала разрывается и образуется коллоидный раствор, известный под названием *клейстер* и используемый в качестве клея.

Крахмал представляет собой смесь двух **полисахаридов**, построенных из остатков α -D- глюкопиранозы. Примерно 20% крахмала составляет **амилоза** (от греческого *амилон* – крахмал). Остальное приходится на вторую фракцию, получившую название **амилопектина** (от греческого *пектос* – студнеобразный). Отдельно эти полисахариды можно выделить из **клейстера**.

Амилопектин с трудом растворяется в горячей воде, причем раствор получается вязким (крахмальный клейстер) и при охлаждении застывает в студневидную массу. Амилоза же хорошо растворима в воде и не образует клейстера.

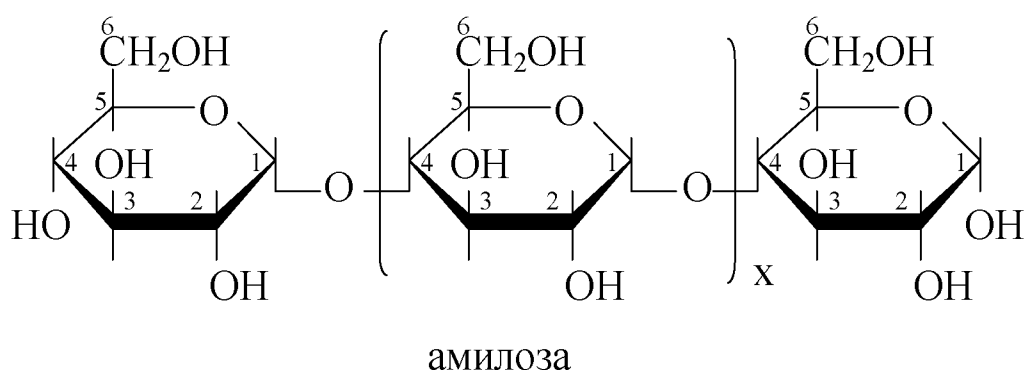
Молекулярные массы амилозы и амилопектина различны: у недеградировавших в процессе выделения препаратов амилозы они составляют от 100000 (*рисовый, кукурузный* крахмал) до 500000 (*картофельный* крахмал), а у амилопектина превышает, как правило, $2 \cdot 10^6$. Видимо, значение молекулярных масс полисахаридов зависят от применения способов выделения.

Амилопектин дает с йодом *красное* окрашивание, амилоза – *синее*. Из клейстера и растворов амилозы при длительном хране-

нии выпадает амилоза, этот процесс называется *ретроградацией*. Различна и химическая структура амилозы и амлопектина.

Итак, крахмал представляет собой смесь линейного (**амилоза**) и разветвленного (**амилопектин**) полисахаридов. Амилоза построена главным образом из остатков α -D – глюкопиранозы с 1→4 – связями.

Цепь амилозы неразветвленная, включает 200-1000 гликозидных остатков.



По данным рентгеноструктурного анализа *макромолекула* амилозы свернута в спираль (см. рис. А), на *каждый виток* приходится **6** моносахаридных звеньев. Во внутренние каналы спирали могут входить соответствующие по размеру молекулы, например, молекулы *йода* (см. рис. Б), образуя комплексы, называемые комплексами *включения*. Комплекс амилозы с йодом дает *синий* цвет.

Это используется в аналитических целях для открытия в анализируемой пробе как крахмала, так и йода (*йод-крахмальная проба*).

Молекулы **амилопектина** сильно разветвлены и состоят из фрагментов амилозы (около 20 – 24 моносахаридных остатков), связанных между собой $\alpha(1\rightarrow 6)$ – связями, молярная масса $10^6 - 10^9$. Амилопектин имеет сферические молекулы с радиусом вращения от 62 до 255 нм. Их сферическая форма обеспечивается тем, что молекула амилопектина содержит короткие цепи гликозидных

остатков (20-24 остатка α D-глюкопиранозы, соединенных между собой -1,4 – гликозидными связями).

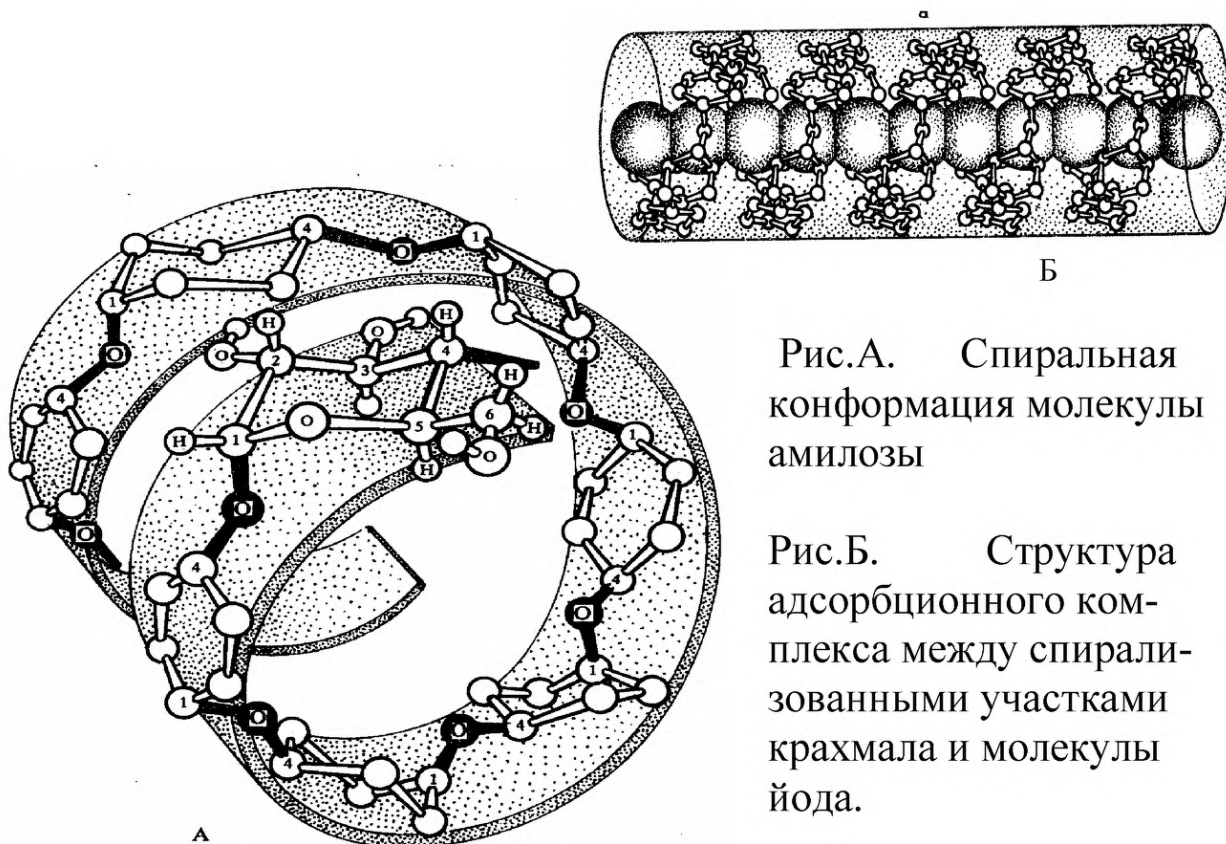
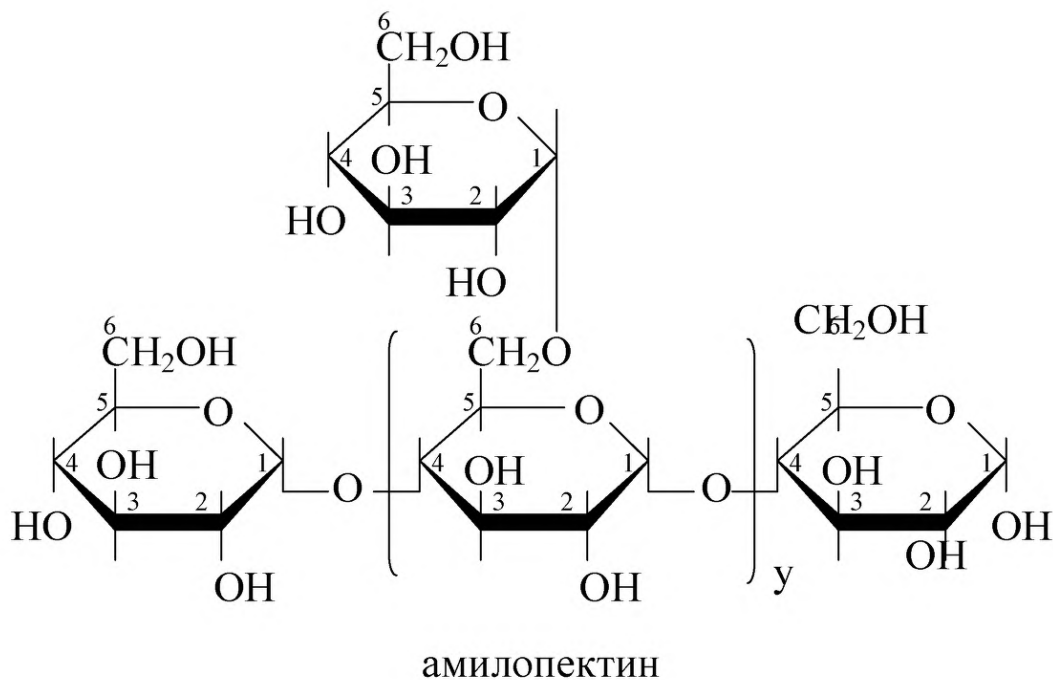


Рис.А. Спиральная конформация молекулы амилозы

Рис.Б. Структура адсорбционного комплекса между спирализованными участками крахмала и молекулы йода.

Друг с другом цепи в амилопектине соединяются посредством α -1,6- гликозидных связей.



В молекуле **амилопектина** содержится также **0.4% остатков фосфорной кислоты**, связанных сложноэфирной связью с первично-спиртовыми (C_6) гидроксилами остатков D-глюкозы.

Соотношение амилозы и амилопектина в крахмале зависит от вида растения и стадии его развития, в среднем 15-25% амилозы и 75-86% амилопектина. В результате селекций селекции выделены сорта растений, крахмал которых обогащен одним из полисахаридов.

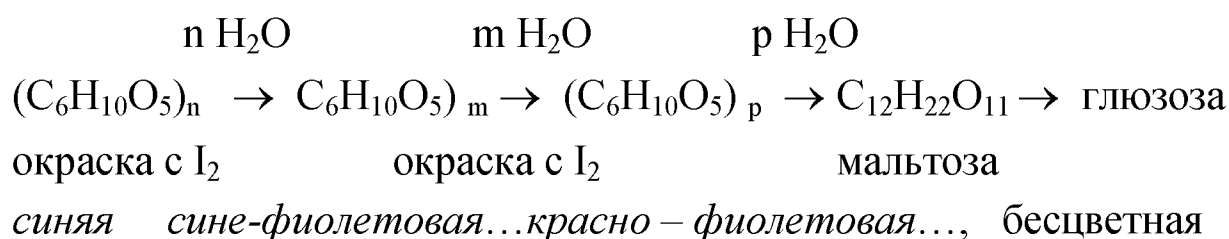
При термической обработке сухого крахмала (в крахмале содержится 10-20% влаги) $t \sim 300^{\circ}C$ получают продукты его частичного расщепления - **декстрины**. Такой процесс расщепления крахмала осуществляется при хлебопечении. Крахмал муки, превращенный в декстрины, легче усваивается из-за большей растворимости. Декстрины растворяются в воде лучше, чем крахмал.

При γ -облучении, кислотном или ферментативном гидролизе крахмала происходит постепенная деструкция крахмала. Нагревание крахмала с кислотами сопровождается **гидролизом** по месту **гликозид-гликозидных** связей со ступенчатым образованием декстринов, мальтозы и глюкозы. Это главная составная часть пищи человека и животных (главный энергоресурс организма).

С серной кислотой гидролиз крахмала длится 30-40 минут при кипячении раствора, с ферментом амилаза (в слюне) 5-10 минут при $36-40^{\circ}C$.

При ступенчатом гидролизе крахмала можно наблюдать его распад (деполимеризацию) с образованием целой серии продуктов распада по получению *цветной шкалы с йодом*. Сначала образуется так называемый *растворимый крахмал*, который дает *синее окрашивание*, способен растворяться в холодной воде. Далее образуется серия растворимых в воде *белых декстринов*, дающих с йодом *сине-фиолетовую окраску*, постепенно переходящую в *красновато*

– фиолетовую. Затем образуется *желтый декстрин*, дающий с йодом *красноватое окрашивание* и, наконец, окрашивание с иодом исчезает – образуется *мальтоза*, распадающаяся на две молекулы α , D –глюкопиранозы.



Гидролитический фермент слюны **амилаза** уже во рту начинает гидролиз крахмала, который завершается в *кислой среде желудка* образованием D-глюкозы; D-глюкоза через стенки тонкого кишечника всасывается в кровь, разносится током крови и используется как энергетический материал всеми органами. **Концентрация глюкозы** в крови регулируется ферментом поджелудочной железы **инсулином**, а избыток ее откладывается в печени и мышцах животного в виде гликогена. Гидролиз крахмала в пищеварительном тракте происходит под действием ферментов, расщепляющих α -гликозидные связи.

Гликоген

Животные организмы запасают глюкозу в виде *животного крахмала – гликогена*, откладывающегося в основном в печени и мышцах. Гликоген является запасным питательным веществом, у упитанных животных в печени содержится до 20% гликогена, поэтому печень имеет сладковатый вкус, в крови до 10%, в мышцах \approx 4%. Этот полисахарид в животных организмах является структурным и функциональным аналогом растительного крахмала. По строению гликоген *подобен амилопектину*, но имеет *большее разветвление цепей* (около 10-12 моносахаридных остатков, иногда и 6). Условно, можно сказать, что гликоген имеет разветвлен-

ность в два раза больше, чем амилопектин. *Сильное разветвление гликогена способствует выполнению им энергетической функции: только при наличии большого числа концевых остатков можно обеспечить быстрое отщепление нужного количества молекул глюкозы.*

Молекулярная масса гликогена велика (измерения ее с большими предосторожностями показали ~ 100 млн). Такой размер макромолекулы содействует выполнению функции резервного углевода. Так, макромолекула гликогена не проходит через мембрану и остается внутри клетки, пока не возникает потребность в энергии. Гидролиз гликогена в кислой среде протекает очень легко с количественным выходом глюкозы. Это используется в анализе тканей на содержание гликогена: горячей щелочью извлекают гликоген, осаждают спиртом, гидролизуют гликоген в кислой среде и определяют количество образовавшейся глюкозы.

Целлюлоза (клетчатка) – основной структурный полисахарид растений. Листья содержат 15–30 % клетчатки, древесина 50–70 %, стебли волокнистых растений (льна) еще больше - до 70%, а волокна (волоски на семенах) хлопка представляют почти чистую клетчатку.

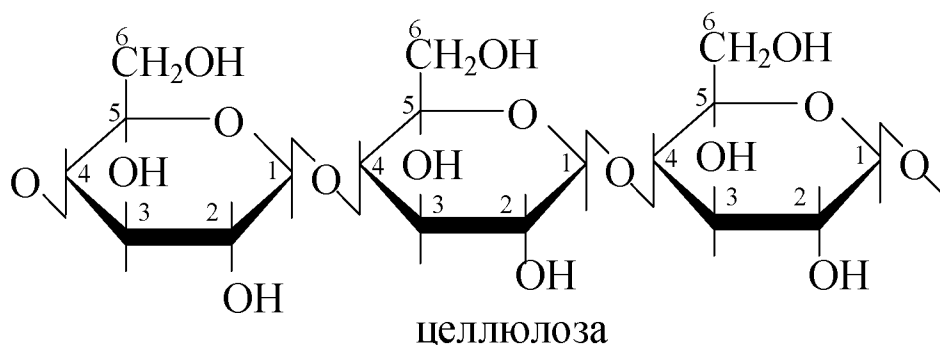
Содержание клетчатки в деревьях: *ель до 52%, сосна-45-49%, лиственные деревья до 30-32%*; древесина содержит около половины лигнина (соединения сложного, преимущественно фенольного характера).

Само название этого полисахарида подчеркивает его большую роль в построении клеточных стенок; широко употребляемый термин для этого полисахарида **целлюлоза** (лат. *cellula* – клетка). Целлюлоза в чистом виде известна в виде хлопка (вата) и фильтровальной бумаги.

Структурной единицей целлюлозы является β ,D- глюкопираноза, звенья которой связаны β (1-4) – гликозидными связями. Биозный фрагмент целлюлозы представляет собой целлобиозу.

Макромолекулярная цепь клетчатки не имеет разветвлений, она построена строго линейно, гликозидные связи имеют β -конфигурацию, при которой плоскости глюкопиранозных циклов повернуты на 180° по отношению друг к другу, в ней содержится от 2 500 – 12 000 глюкозных остатков, что соответствует молекулярной массе от 400 000 до 1 – 2 млн.

Клетчатка отличается очень малой растворимостью в подавляющем большинстве агентов, лишь аммиачный раствор $\text{Cu}(\text{OH})_2$ /реактив Швейцера $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] (\text{OH})_2$ /и концентрированный раствор $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ при нагревании заметно растворяют ее.



Цепочка целлюлозы имеет вид нити, спиралеобразно закрученной вокруг своей оси и удерживаемой в таком положении водородными связями гидроксильных остатков глюкозы. Отдельные нити соединяются межмолекулярными водородными связями в пучки, имеющие характер волокон. Это обеспечивает особые механические свойства целлюлозы – ее высокую прочность и делает целлюлозу прекрасным материалом для построения клеточных стенок растений.

Устойчивость клетчатки объясняют тем, что ее длинные нитевидные молекулы, взаимодействуя друг с другом, образуют прочные мицеллы, которые в свою очередь связаны в фибриллы,

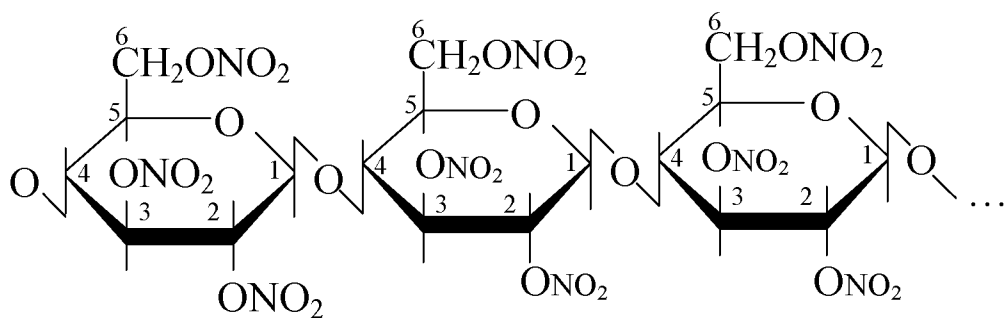
располагающиеся вдоль оси волокна. Так, тончайшие элементарные волокна хлопка диаметром 20 нм состоят из множества молекул целлюлозы (диаметр 0,6 – 0,7 нм), упакованных очень плотно.

Целлюлоза является важным сырьем для ряда отраслей промышленности (целлюлозно-бумажной, текстильной и т.п.). Выделение целлюлозы в чистом виде осуществляется в огромном количестве при производстве бумаги. Для получения целлюлозы в промышленности древесину нагревают в автоклавах, либо в щелочном растворе с бисульфитом кальция (сульфитный способ), либо с сернистым натрием (сульфатный способ). В таких щелочных растворах лигнин сульфировается, превращаясь в растворимые лигносульфоокислоты (сульфитные щелока), а целлюлоза остается в виде волокнистой массы. Эта волокнистая клетчатка и используется в производстве бумаги.

Качество бумаги, установление ее сорта проводят с применением чувствительной цветной реакции с солянокислым анилином. Солянокислый анилин и другие его соли окрашивают лигнин древесины в интенсивный желто-оранжевый свет. Чем хуже бумага, чем больше в ней древесной массы, тем ярче будет желтое пятно. Чистый ватман или фильтровальная бумага не дают окрашивания при смачивании раствором солянокислого анилина.

В отличие от крахмала, **клетчатка - активное вещество**. На каждое звено в цепи клетчатки приходится три гидроксильных ОН группы, поэтому можно синтезировать сложные эфиры клетчатки при действии на нее органическими и минеральными кислотами.

Обработка клетчатки азотной кислотой в присутствии серной кислоты (клетчатка погружается на 30 сек.) в заводских условиях дает смесь моно-, ди- и тринитрат целлюлозы (тринитроклетчатки).



тринитрат целлюлозы

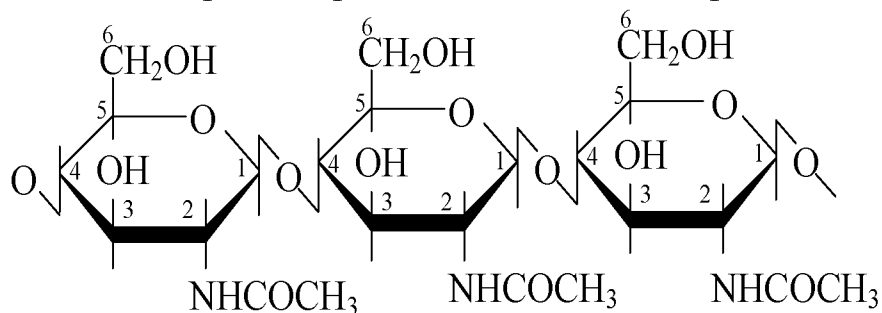
Если азота до 13% - смесь называется **пироксилин**, из него готовят бездымный порох. Если азота до 11% - **коллоксилин** (используется для получения нитролаков, пленок).

Медицинский клей - 50% спирта и 50% коллоксилина).

Если обработать клетчатку уксусной кислотой или ее ангидридом, то получается ацетилклетчатка, она хорошо растворяется в ацетоне, используется для получения ацетатного шелка, кино- и фото- пленки.

Клетчатка подвергается гидролизу, конечный продукт - β -глюкоза, при сбраживании глюкозы образуется спирт. Из 1 тонны опилок можно получить 300 –350 литров спирта.

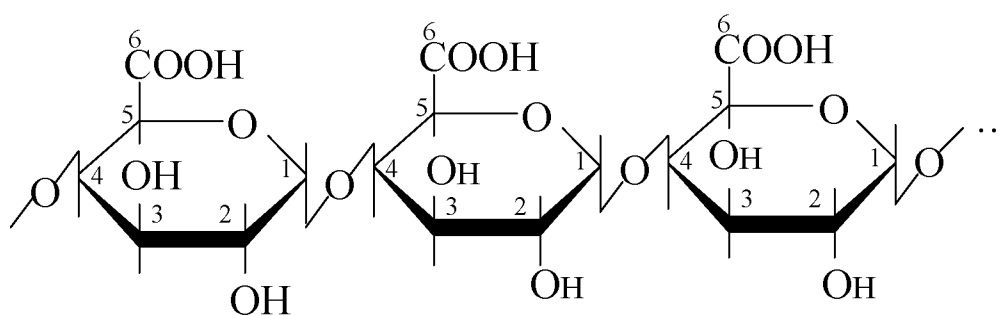
Хитин – полисахарид, содержащийся в раковинах омаров, крабов и в покрове тараканов – является производным N- ацетил-



-глюкозамина, связанных между собой $\beta(1-4)$ гликозидными связями. Макромолекулы хитина неразветвленные. Их пространственная упаковка имеет много общего с целлюлозой. Хитин подобно целлюлозе в растениях выполняет опорные и механические функции в животных организмах.

Пектиновые вещества (пектины) (от греч. *pektos* – свернувшийся, замерзший) - *полисахариды*, образованные остатками главным образом *галактуроновой кислоты*. Присутствуют во всех наземных растениях, особенно много в плодах (яблоках, смородине, крыжовнике и др.) и в некоторых водорослях. Способствует поддержанию в тканях **тургора** (тургор – внутреннее гидростатическое давление в живой клетке, вызывающее напряжение клеточной оболочки), повышает засухоустойчивость растений, устойчивость овощей и плодов при хранении.

В основе пектинов, являющихся составными частями клеточных оболочек растений, лежит пектовая кислота, построенная из цепочек **α -D-галактуроновой кислоты** (пектины при гидролизе дают до 83 % галактуроновой кислоты). Карбоксильные группы остатков галактуроновой кислоты часто существуют в виде метиловых эфиров со степенью этирификации свыше 50%; а гидроксильные при С-2 и С-3 могут быть ацетилированы. Молярная масса пектинов составляет около 2000-5000. Линейная структура пектинов подобна структуре целлюлозы.



Наиболее практически ценным свойством **пектинов** является склонность к образованию *гелей*, обусловленная способностью участков молекул, построенных из остатков α -D-галактуроновой кислоты, к межмолекулярным ассоциациям.

Пектиновым веществам уделяется особое внимание в связи с тем, что это прекрасные природные адсорбенты, способные связывать и выводить из животного организма многие токсиканты и даже радионуклиды. На основе пектинов готовят также лекарства пролонгированного (длительного) действия.

Сырьем для промышленного получения пектинов служит лимонная корка (содержание пектина 20-40%), жом яблок (10-20%), сахарной свеклы, корзинки подсолнечника. Пектины используют почти исключительно в пищевой промышленности для производства джемов, желе, фруктовых консервов и т. д.

Лабораторная работа № 8

Тема: Углеводы

Опыт 1. Качественные реакции, подтверждающие химическое строение моноз

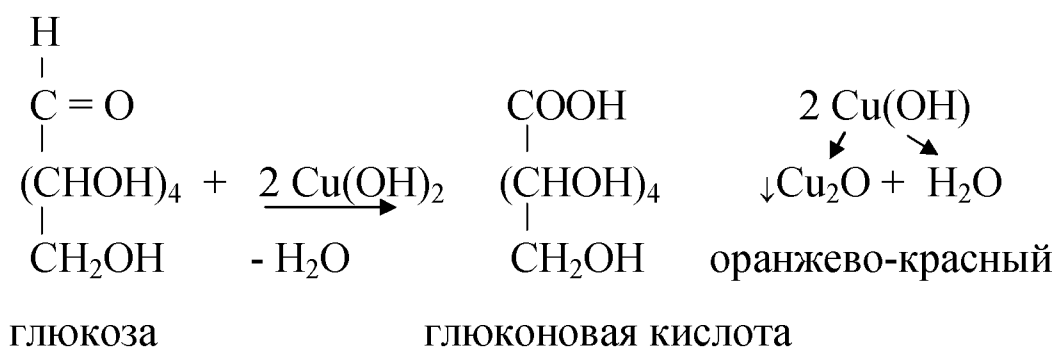
а) реакция с гидроксидом меди (реакция Троммера)

Реактивы: глюкоза 5%-ный раствор, сульфат меди 1%-ный раствор, гидроксид натрия 10%-ный раствор.

Ход работы: в пробирку налить ~ 1–2 мл раствора глюкозы и равный объем щелочи, добавить 2-3 капли CuSO_4 . Образуется голубого цвета осадок – $\text{Cu}(\text{OH})_2$, который легко растворяется при встяхивании содержимого пробирки. Появляется ярко-синяя окраска раствора, что указывает на наличие в глюкозе нескольких гидроксильных групп (растворение осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – качественная реакция на многоатомные спирты, см. «Спирты», стр. 100).

Содержимое пробирки осторожно нагреть; через несколько секунд нагретая часть раствора меняет свой синий цвет на оранжево-желтый вследствие образования CuOH . При дальнейшем нагре

вании CuOH отщепляет воду и появляется оранжево-красный осадок оксида меди (I) – Cu_2O .

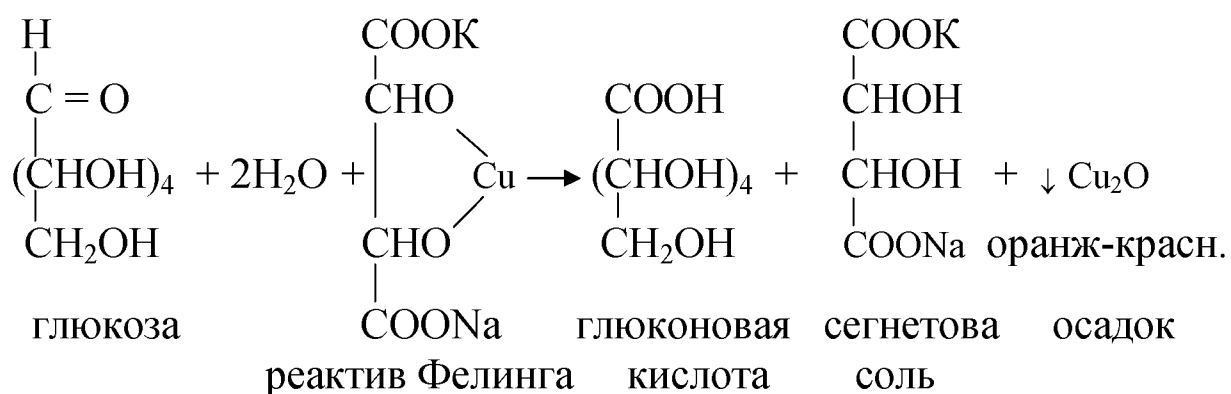


Эта реакция применяется для открытия глюкозы в моче под названием пробы Троммера. Необходимо следить, чтобы не было избытка $\text{Cu}(\text{OH})_2$, в этом случае образуется черный осадок CuO , затемняющий реакцию.

б) действие фелинговой жидкости (реакция Фелинга)

Реактивы: глюкоза 5%-ный раствор, реактив Фелинга (медно-калиевая – натриевая соль винной кислоты).

Ход работы: в пробирку налить ~ 1–2 мл раствора глюкозы и равный объем фелинговой жидкости, осторожно и равномерно смесь нагреть (не кипятить). Глюкоза восстанавливает реактив Фелинга до оксида меди (I) – Cu_2O (оранжево-красный осадок) и сегнетовой соли, сама же глюкоза окисляется до глюконовой кислоты. Схема реакции:

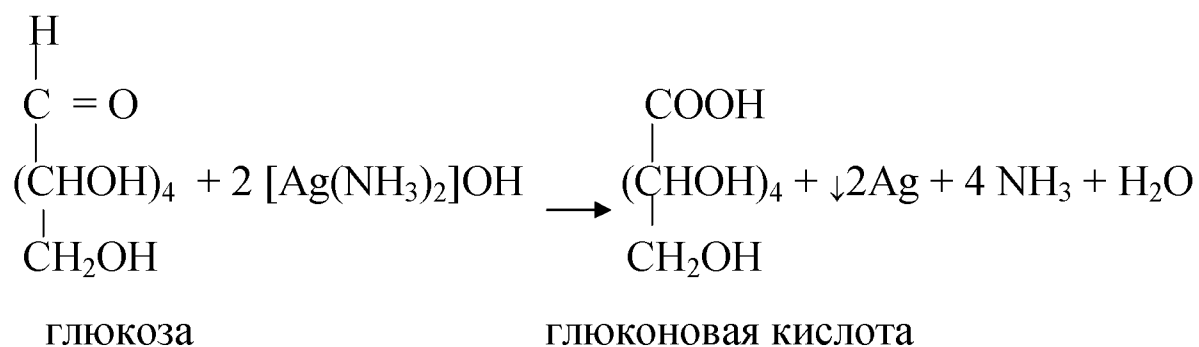


в) Взаимодействие глюкозы с аммиачным раствором гидроксида серебра $[Ag(NH_3)_2]OH$ – (реакция серебряного зеркала)

Реактивы: глюкоза 5%-ный раствор, аммиачный раствор серебра 2%-ный, гидроксид натрия 10%-ный раствор.

Ход работы: в пробирку налить ~ 1 мл NaOH, нагреть до кипения, кипятить ~ 10 сек., содержимое пробирки вылить, в этой же пробирке продолжать опыт. В пробирку поместить 1-2 мл глюкозы и равный объем $[Ag(NH_3)_2]OH$ (гидроксид диаамминсеребра). Содержимое пробирки равномерно прогреть, на стенках пробирки выделяется серебро.

Схема реакции:



Все приведенные выше реакции доказывают наличие в молекуле глюкозы альдегидной группы, а альдегидная группа является восстановителем. Вывод: все альдозы восстановители, сами же альдозы окисляются до – *оновых* кислот.

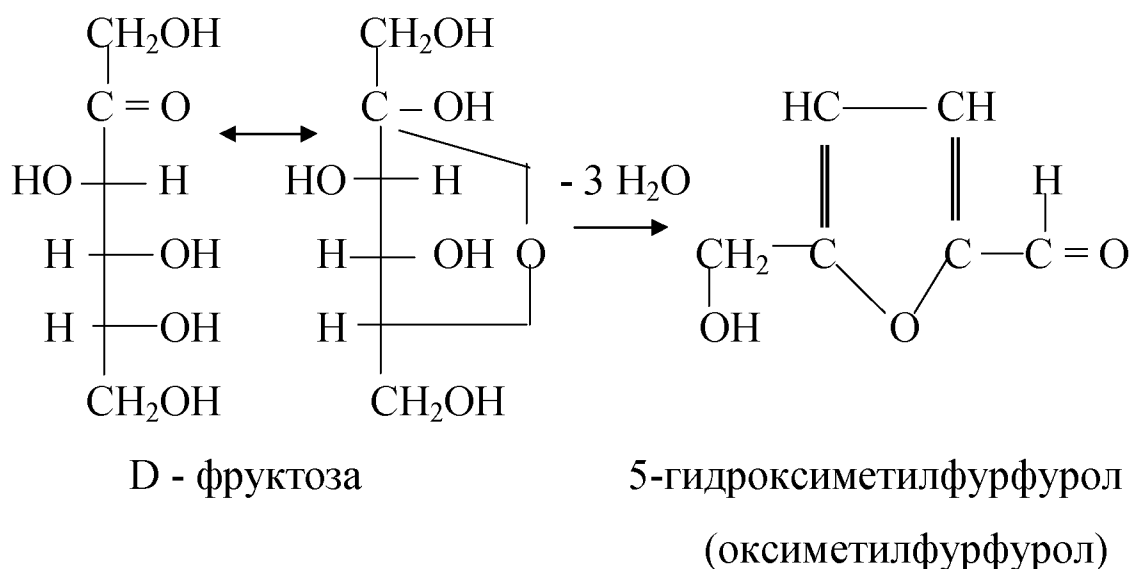
Опыт 2. Реакция Селиванова на фруктозу

Реактивы: фруктоза 5%-ный раствор, глюкоза 5%-ный раствор, реактив Селиванова (0,01 г резорцина – одна крупинка и 1-2 мл концентрированной соляной кислоты).

Ход работы: в одну пробирку налить 1-2 мл фруктозы, во вторую – столько же глюкозы. В каждую пробирку поместить по крупинке резорцина и ~ 1 мл соляной кислоты, нагреть до кипения, но не кипятить. В пробирке с фруктозой раствор быстро появ-

ляется вишнево-красное окрашивание. Сущность этой реакции сводится к тому, что при нагревании с минеральными кислотами, например, с хлороводородной кислотой, происходит дегидратация моносахаридов (отщепление трех молекул воды). Альдопентозы в этих условиях образуют фурфурол, альдо- и кетогексозы – 5-гидроксиметилфурфурол (оксиметилфурфурол). Из кетоз оксиметилфурфурол образуется легче, чем из альдоз, не требуя кипячения раствора. Фурфурол дает красное окрашивание с анилином, а оксиметилфурфурол - красное окрашивание с резорцином.

Примечание: реакция Селиванова характерна для фруктозы и других кетогексоз только при выполнении указанных выше условий.



Глюкоза в таких условиях проведения реакции может окрасить раствор в розовый или желтоватый цвет, поэтому открытие фруктозы по реакции Селиванова можно проводить и в присутствии глюкозы, например, в растворе гидролизованной сахарозы.

Опыт 3. Качественная реакция на углеводы с α - нафтолом

Реактивы: 5%ные растворы фруктозы, глюкозы, сахарозы, мальтозы, 10%-ный спиртовой раствор α - нафтола, H_2SO_4 (конц).

Ход работы: в пять пробирок налить ~ 1 мл воды и добавить по несколько капель исследуемых сахаров. В каждую пробирку с помощью пипетки (или капельницы) добавить 1-2 капли α - нафтола и очень аккуратно, по стенке пробирки (держа пробирку наклонно) прилить 1 мл концентрированной серной кислоты. Образуется два слоя жидкости (нижний слой – кислота). На границе слоев появляется фиолетовое кольцо с зеленым оттенком.

Окрашенный слой говорит о присутствии фурфурола, который образуется под действием на углеводы концентрированной серной кислоты, а фурфурол, вступая в реакцию конденсации с α - нафтолом, образует окрашенные продукты.

Опыт 4. Восстанавливающие свойства дисахаридов

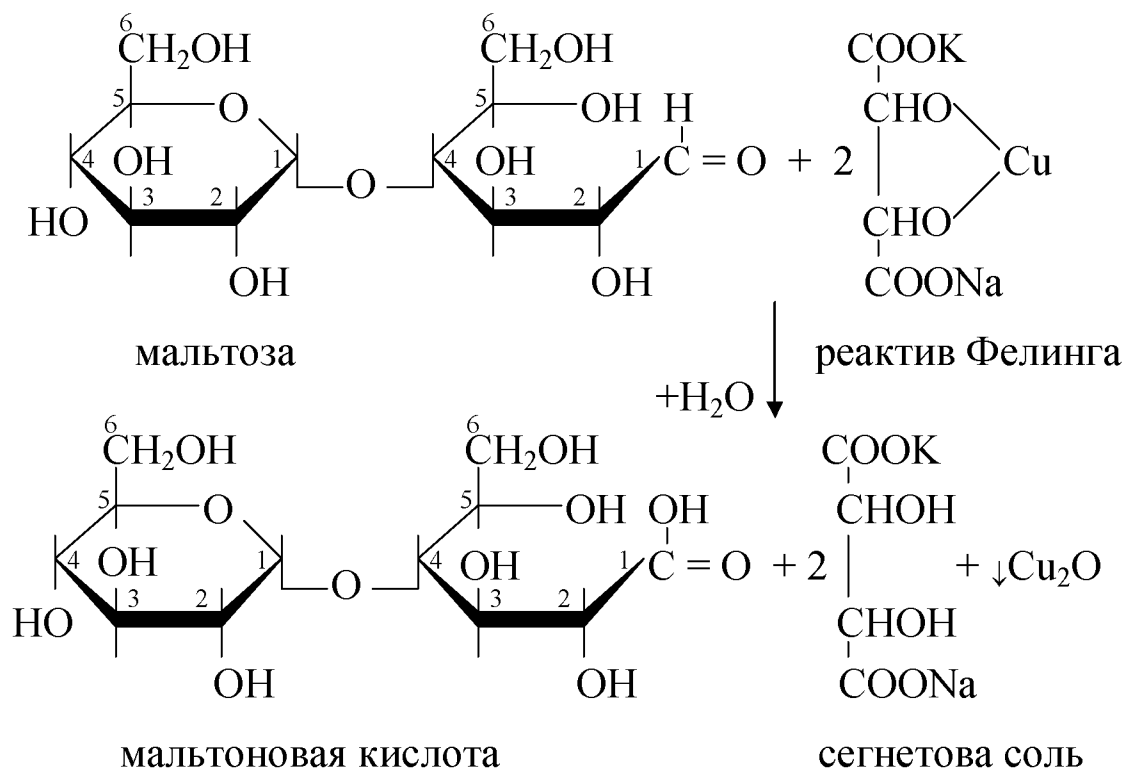
Реактивы: сахароза 5%-ный раствор, мальтоза 5%-ный раствор, лактоза 5%-ный раствор, фелингова жидкость.

Ход работы: в три пробирки налить 1-2 мл сахаров и равный объем раствора Фелинга. Пробирки со смесью нагревать на кипящей водяной бане или, не перегревая, в пламени спиртовки. В пробирках с мальтозой и лактозой очень скоро растворы меняют свой синий цвет на оранжево-желтый, и образуются оранжево-красный осадок оксида меди (I).

Мальтоза восстанавливает реактив Фелинга, потому что она находится в растворе в таутомерной форме (см. стр.203).

Имея альдегидную группу, мальтоза способна участвовать в восстановительных реакциях, характерных для альдегидной группы, сама же мальтоза окисляется до мальтоновой кислоты.

С лактозой реакция протекает аналогично. *Используя приведенную схему взаимодействия мальтозы с реактивом Фелинга, написать подобную для лактозы.*



Сахароза не может переходить в открытую карбонильную (альдегидную) форму, она не содержит свободного гликозидного гидроксила, и поэтому не взаимодействует с реактивом Фелинга. Сахароза относится к невосстанавливающим сахарам (см. стр.205).

Опыт 5. Гидролиз (инверсия) сахарозы

Реактивы: сахароза 2%-ный раствор, серная кислота 1:5, реактив Фелинга, гидроксид натрия 10%-ный раствор.

Ход работы: в две пробирки налить 1-2 мл сахарозы и только в одну из пробирок добавить равный объем серной кислоты. Пробирки со смесью прокипятить 1-2 мин. Содержимое каждой пробирки разделить на две части и обнаружить глюкозу реактивом Фелинга (см. опыт 2) после нейтрализации раствора (нейтрализа-

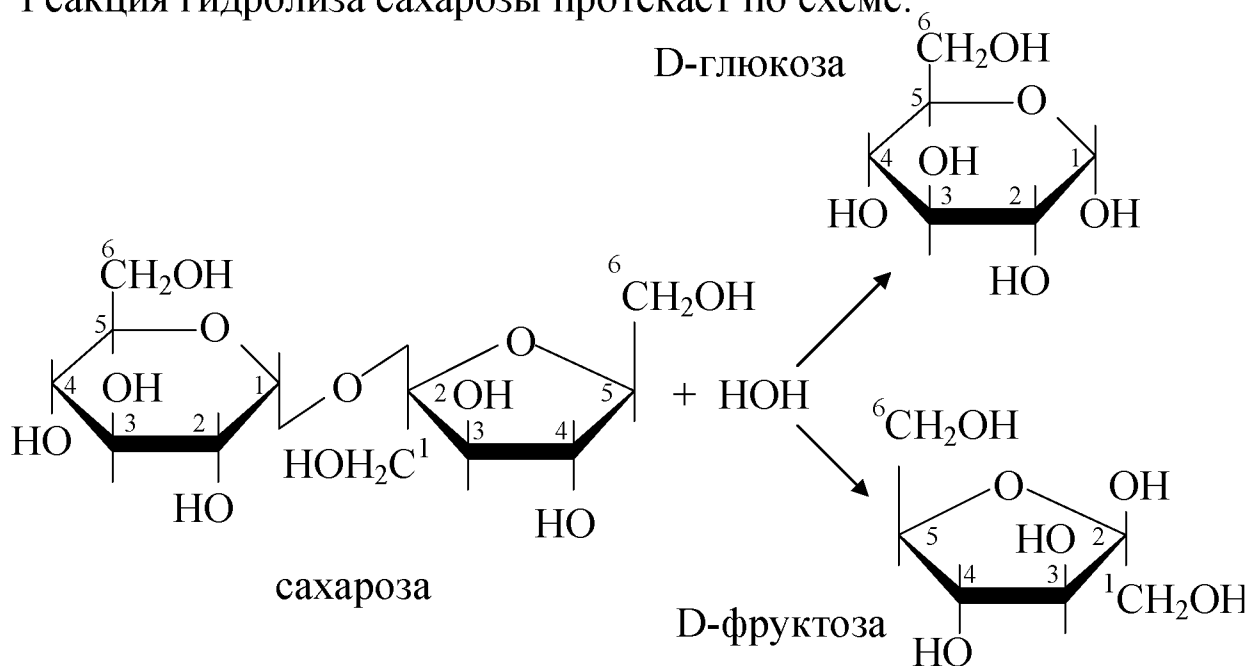
цию проводить по индикатору, используя красный лакмус или универсальный индикатор со шкалой).

Фруктозу обнаружить реактивом Селиванова (см. опыт 4).

Отметить, что без добавления кислоты в раствор сахарозы гидролизу она не подвергается.

При гидролизе сахарозы образуются молекулы D-глюкозы и D-фруктозы, и это сопровождается обращением направления угла вращения – **инверсией**. Сахароза вращает плоскость поляризованного света вправо. При гидролизе **сахароза** превращается в смесь равных количеств глюкозы и фруктозы; а эта смесь вращает плоскость поляризованного света влево. Поэтому гидролиз сахарозы получил название *инверсии* (т.е. изменение правого вращения на левый), а смесь глюкозы с фруктозой, образующаяся при гидролизе сахарозы – *инвертного сахара*.

Реакция гидролиза сахарозы протекает по схеме:



(При написании формулы сахарозы горизонтально нумерация атомов углерода во фруктофуранозе идет против часовой стрелки).

Опыт 6. Гидролиз крахмала серной кислотой

Реактивы: крахмальный клейстер 1%-ный раствор, серная кислота 1:5, реактив Фелинга, гидроксид натрия 10%-ный раствор, раствор йода (1г йода и 5 г KI на 100 мл воды).

Ход работы: в химический стакан налить 50 мл крахмала и 2 мл серной кислоты, смесь с помощью стеклянной палочки перемешать, взять йодную пробу. Для этого с помощью пипетки (или трубочки) отбирают ~ 1 мл смеси, помещают эту смесь в чистую пробирку, добавив в нее 1 каплю раствора йода. Пробирку с взятой пробой поставить в штатив.

Стакан с раствором крахмала нагреть до кипения (нагревают на закрытой электроплитке). Из кипящего раствора крахмала (нагрев должен быть умеренный, не перегревать) проводят отбор пробы через каждые 5 мин. Каждую взятую пробу помещают отдельно в чистую пробирку. Пробы берут до тех пор, пока окраска пробы не перестанет изменяться от йода. Составляют шкалу цветности гидролиза крахмала. При гидролизе крахмала образуются **продукты** его частичного расщепления – **декстрины**, которые образуют с йодом цветные комплексы. Гидролиз крахмала длится в условиях опыта ~ 30 минут.

После окончания взятия проб стакан с оставшимся раствором крахмала остудить, нейтрализовать щелочью и с помощью реактива Фелинга определить наличие глюкозы (см. опыт 2).

Опыт 7. Гидролиз крахмала под действием слюны

Реактивы: крахмальный клейстер 1%-ный раствор, слюна, реактив Фелинга, гидроксид натрия 10%-ный раствор, раствор йода.

Ход работы. Для опыта необходима свежая слюна: ополоснуть рот дистиллированной водой, а затем набрать слюну в две пробирки объемом ~ 0,5 – 1 мл, разбавить слюну водой 1:5.

Одну пробирку с раствором слюны прокипятить в пламени спиртовки ~ 2 мин., охладить. В пробирки со слюной (с кипяченой и некипяченой) добавить по 1 мл крахмала и 1 каплю раствора йода, растворы приобретают синее окрашивание.

Обе пробирки (сделать маркировку об обработке слюны- «кипяченая» и «некипяченая») быстро поместить в предварительно приготовленную водяную баню при 40⁰С и наблюдать за изменением цвета раствора.

Раствор должен обесцветиться в одной из пробирок (из-за присутствия йода может быть слегка желтоватым), (какая маркировка пробирки, раствор которой обесцветился?), отметить время окончания опыта. По окончании опыта обнаружить образование глюкозы реактивом Фелинга, сравнить скорость гидролиза крахмала под действием слюны и кислоты.

Опыт 8. Растворение клетчатки в аммиачном растворе гидроксида меди (реактив Швейцера)

Реактивы: клетчатка (мелконарезанная фильтровальная бумага), реактив Швейцера, соляная кислота 1:1.

Ход работы. В пробирку поместить фильтровальную бумагу, слегка ее спрессовать, добавить 5-6 мл реактива Швейцера, смесь, слегка растирая стеклянной палочкой, перемешивать в течение 10-15 минут почти до полного растворения бумаги. Отфильтровать смесь через вату, к фильтрату добавить *по каплям* соляную кислоту до обесцвечивания раствора. Через 1-2 мин. выделяются хлопья клетчатки.

Клетчатка не растворима ни в воде, ни в органических растворителях, но образует 8-10% ный коллоидный раствор в реактиве Швейцера (аммиачный раствор гидроксида меди темно-синего цвета) при подкислении она вновь регенерируется.

Коллоидная суспензия, содержащая до 10% целлюлозы, получается при нагревании до 60° - 100° С в 40%-ном растворе $ZnCl_2$. После фильтрования и прессования суспензии получают очень прочный материал, так называемая фибра.

Контроль усвоения темы «Углеводы»

1. Дать определение углеводов. Какая реакция лежит в основе классификации углеводов на простые и сложные?
2. Глюкоза как представитель моноз и как структурная единица биополимеров: крахмала и гликогена. Какие функциональные группы входят в состав глюкозы, качественные реакции на них.
3. Какие продукты образуются при восстановлении альдогексоз? Сорбит, его строение, получение, применение.
4. Как доказать, что глюкоза является многоатомным спиртом?
5. Что является критерием для отнесения углеводов к D или L-ряду?
6. Эпимеры, определение. Написать проекционные формулы моноз, эпимерных D – глюкозе и D – галактозе.
7. Какой атом углерода называется асимметрическим (хиральным)? Сколько асимметрических атомов углерода содержится в D- дезоксирибозе и D- фруктофуранозе?
8. Таутомерия как вид изомерии. Написать таутомерные формы (пиранозные) D – галактозы, D – фруктозы.

9. Что такое мутаротация, дать объяснение этому явлению на примере глюкозы.
10. Что называется инверсией? Поясните, почему гидролизованный раствор сахарозы называют инвертным сахаром?
11. По какому признаку дисахариды подразделяют на восстанавливающие и невосстанавливающие? Привести примеры.
12. Написать уравнение гидролиза мальтозы и лактозы, назвать продукты гидролиза.
13. Написать реакции окисления (в мягких условиях) и восстановления D- галактозы, назвать полученные продукты.
14. При гидролизе какого дисахарида образуется галактоза? Привести схему гидролиза этого дисахарида, отметить его биологическую роль.
15. Из каких разновидностей полисахаридов состоит крахмал, указать их сходство и отличие, их соотношение в крахмале.
16. Гликоген – животный крахмал, состав гликогена, сходство и отличие его от крахмала. Как он образуется в животном организме, где содержится, его биологическое значение.
17. Что обеспечивает устойчивость клетчатки и ее механическую прочность?
18. Как осуществляется ферментативный гидролиз крахмала?
19. Клетчатка (целлюлоза) относится к гомополисахарам. Нахождение клетчатки в природе. Указать какой моносахарид является звеном цепи, гликозидные связи, разветвленность цепи.
20. Указать промежуточные продукты гидролиза крахмала, назвать их.

Задания для контрольной работы по теме «Углеводы»

75. Что образуется при окислении глюкозы: а) в мягких условиях; б) в жестких условиях; в) под действием ферментов? Написать соответствующие уравнения реакций и назвать продукты окисления.

76. При взаимодействии каких веществ образуются: а) простые эфиры; б) сложные эфиры. Написать уравнения реакций образования простого и сложного эфиров с участием полуацетального гидроксильного α -D-глюкопиранозы и назвать продукты реакций.

77. Как классифицируют углеводы исходя из вида карбонильной группы и длины углеродного скелета? Привести примеры.

78. Классифицировать (то есть отнести к монозам, олигозам или полизам) следующие углеводы: рибоза, лактоза, клетчатка, гликоген, мальтоза, фруктоза, галактоза, пектиновые вещества. Написать структурные формулы и указать биологическую роль.

79. В состав нуклеиновых кислот рибоза входит как β -аномер. Написать структурную формулу β , D-рибофуранозы, назвать кислоты, которые образуются при окислении рибозы.

80. Синтез углеводов в растительном и животном организме. Биологическая роль углеводов. Какой ряд углеводов -D или L-имеет биологическое значение?

81. Гликозиды, определение. Получить метил- α -D-фруктофуранозид из фруктозы и этил- β -D-глюкопиранозид из глюкозы

82. Фруктоза как представитель моносахаридов, ее таутомерные формы. Назвать дисахарид, в состав которого она входит. Написать структурную формулу 3, 6 – дифосфата α -D-фруктофуранозы.

83. Написать уравнения взаимодействия клетчатки с избытком азотной кислоты, назвать полученный эфир, его использование.

84. Какими качественными реакциями можно отличить фруктозу от глюкозы? Привести структурные формулы глюкозы и фруктозы.

85. Дать определение углеводов. Какая реакция лежит в основе классификации углеводов на простые и сложные? Привести примеры простых и сложных углеводов. Какой моносахарид является наиболее распространенным в природе? В состав каких сложных углеводов входит остаток этого моносахарида?

86. Назвать исходные монозы и написать уравнения реакций, с помощью которых можно получить следующие соединения: сорбит, галактуроновую кислоту, слизевую (галактаровую) кислоту, манноновую кислоту.

87. Таутомерия как вид изомерии. Написать таутомерные формы (пиранозные и фуранозные) D– маннозы, D – галактозы, D – фруктозы.

88. Какие сахара называются гомополисахаридами, гетерополисахаридами? Клетчатка (целлюлоза) относится к гомополисахаридам. Нахождение клетчатки в природе. Указать какой моносахарид является звеном полимерной цепи, охарактеризовать гликозидные

связи. Длина и разветвленность цепи. Химические свойства целлюлозы.

89. Монозы существуют в природе в виде сложных эфиров ортофосфорной кислоты. Написать структурные формулы 1,6 – дифосфата α -D-фруктофуранозы, 1,6 – дифосфата α -D-глюкопиранозы и 3,6 –дифосфата α -D-фруктофуранозы

90. При гидролизе какого дисахарида образуется галактоза? Привести схему гидролиза этого дисахарида, отметить его биологическую роль; какие другие названия имеет этот дисахарид?

91. Гликоген, его состав, строение. Сравнительная характеристика гликогена и крахмала. Синтез в организме и биологическое значение гликогена.

92. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ является качественным реагентом для альдоз. Лактоза взаимодействует с $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ с образованием серебра, написать схему реакции, назвать продукт превращения лактозы. По какому признаку дисахариды подразделяют на восстанавливающие и невосстанавливающие? Привести примеры.

93. Как доказать, что глюкоза является многоатомным спиртом? Написать уравнение соответствующей качественной реакции и охарактеризовать внешний эффект. Что образуется при восстановлении глюкозы? Подтвердить уравнением реакции.

94. По какому признаку простые углеводы отличаются от сложных углеводов? Указать промежуточные продукты гидролиза крахмала, назвать их. Как осуществляется ферментативный гидролиз крахмала?

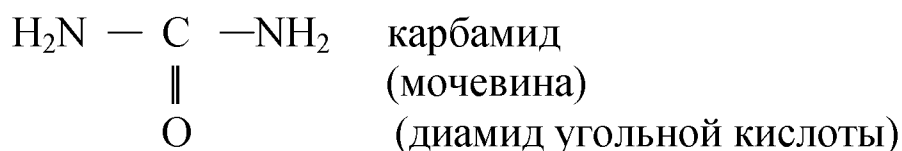
95. Какой атом углерода называется асимметрическим (хиральным)? Чему равно число стереоизомеров углеводов в зависимости от числа хиральных атомов углерода? Написать формулы соответствующих моноз и указать, сколько асимметрических атомов углерода содержится в D- дезоксирибозе и D- фруктофуранозе.

96. Что такое аномеры, по какому признаку они определяются? Как называется OH - группа у ^1C моноз в циклической форме? В чем особенности химических свойств указанной группы OH по сравнению с иными (спиртовыми) гидроксилами? Ответ подтвердить уравнениями реакций на примере рибозы.

3.3. Азотсодержащие органические соединения

3.3.1. Амиды кислот: мочевины

Ее можно рассматривать как полный амид угольной кислоты:



Мочевина (**urea**) (от греч. *uron* – моча) была выделена Руэлем в 1773 году из мочи человека.

Мочевина – один из конечных продуктов метаболизма азота у животных, в относительно большом количестве присутствует в моче человека; при ежедневном выделении ~1 литра мочи взрослый человек выделяет ~30 г мочевины. В организме человека мочевины образуется в печени и своевременно выделяется из орга-

низма с мочой, содержание мочевины в крови не превышает 0,04%. В малых дозах мочевина безвредна.

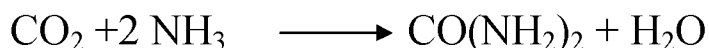
Слабые растворы мочевины обладают некоторым бактериостатическим действием.

Интересно, что часть азота, потребляемого жвачными животными для синтеза белка, может быть получена за счет мочевины при действии микробов, находящихся в 1 желудке жвачных. Исходя из этого, мочевину добавляют в корм рогатого и молочного скота как дешевую и питательную смесь.

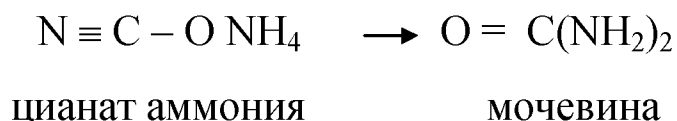
Являясь одним из лучших азотсодержащих удобрений для сельскохозяйственных культур с содержанием азота 46,7%, причем в легкоусвояемой форме, мочевина широко используется в сельском хозяйстве.

Способов промышленного получения мочевины много.

Наиболее дешевый способ получения мочевины - нагревание смеси NH_3 и CO_2 под давлением ($130^{\circ}C$, $P = 50$ атм).

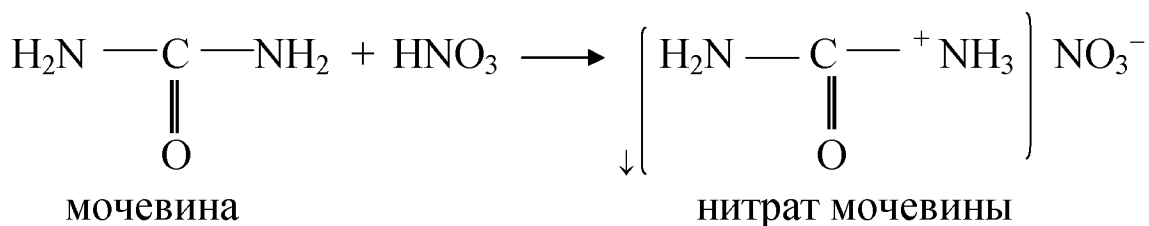


Синтез мочевины методом термической изомеризации цианата аммония имеет только историческое значение. В 1828 году Велер получил мочевину при выпаривании водного раствора цианата аммония:

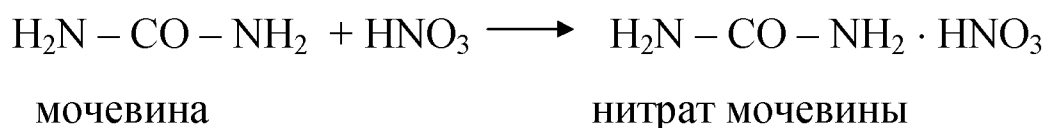


Мочевина – твердое кристаллическое вещество, с Тпл. $132-133^{\circ}C$, хорошо растворима в воде. Водные растворы мочевины имеют *нейтральную реакцию*, а ее основные свойства настолько слабо выражены, что она способна вступать в реакцию с одним эквивалентом кислоты, т.е. за счет только одной аминогруппы.

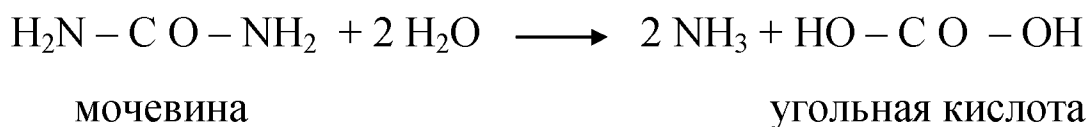
Ее соли с азотной и щавелевой кислотой *нерастворимы* (ограниченно растворимы) и служат для *идентификации мочевины*.



Схему протекания этой реакции можно записать более упрощенно, изобразив формулу мочевины полусвернутой ($\text{H}_2\text{N} - \text{CO} - \text{NH}_2$), а строение нитрата мочевины ($\text{H}_2\text{N} - \text{CO} - \text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3$):

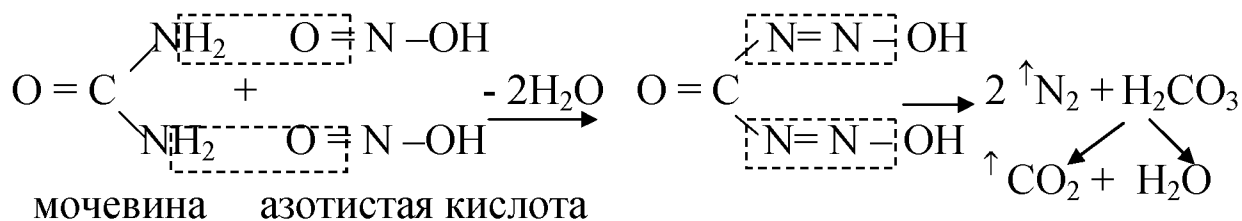


Мочевина, как и все другие амиды, *гидролизуется* под действием слабых оснований, например, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, давая аммиак и угольную кислоту:



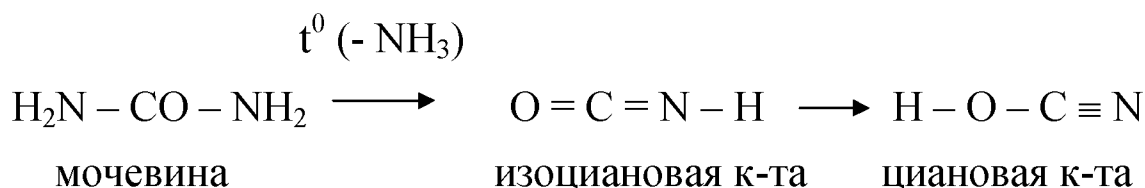
Гидролиз мочевины может протекать и под действием **фермента уреазы** (содержится в соевых бобах, наблюдается обильное выделение аммиака - аммиачное брожение). В летнее время аммиачное брожение мочевины обусловлено именно ферментативным гидролизом под влиянием уреазы микробов. Разложение мочевины под действием уреазы применяется для **количественного определения мочевины в крови**.

С азотистой кислотой мочевина реагирует по схеме:

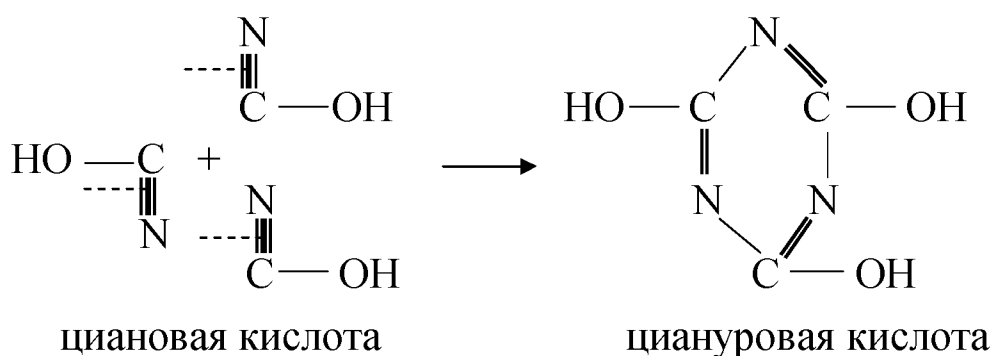


с образованием азота и углекислого газа.

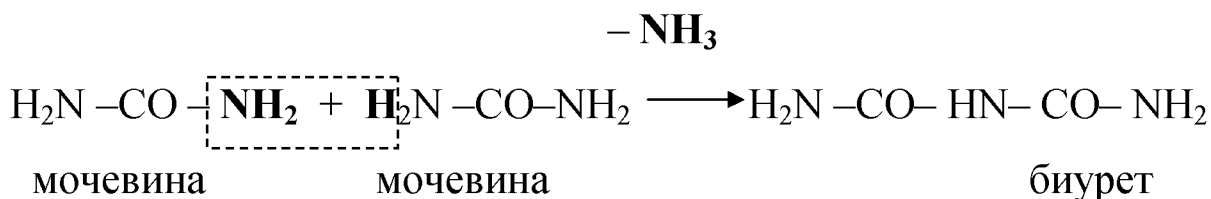
При нагревании (температура плавления) мочевины разлагается с выделением аммиака (отщепление внутримолекулярное и межмолекулярное), образуя **циануровую кислоту** и **биурет**.



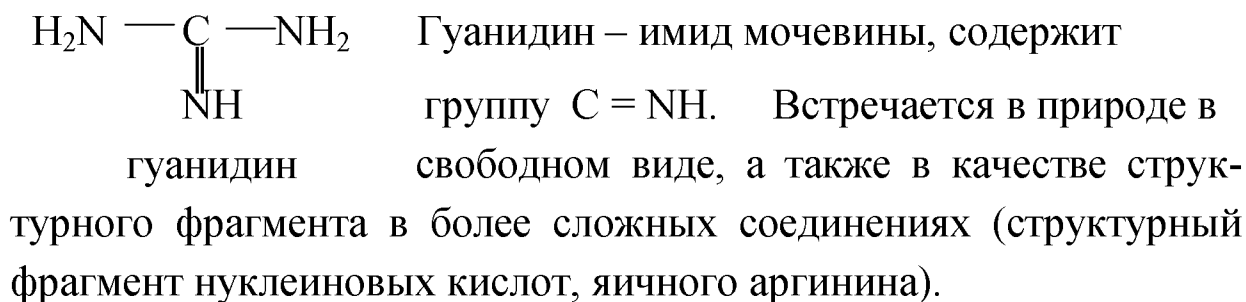
Циановая кислота тримеризуется, образуя циклическую **циануровую кислоту**



Образование биурета можно рассматривать как продукт межмолекулярного отщепления аммиака от двух молекул мочевины, или как продукт взаимодействия циановой кислоты с мочевиной.



Для **открытия биурета** используют его способность образовывать комплексную медную соль розовато – фиолетового цвета



Лабораторная работа № 9

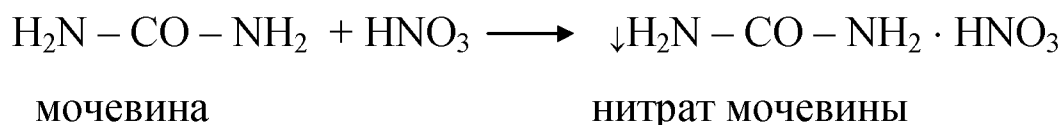
Тема: Амиды кислот: мочевины

Опыт 1. Образование солей мочевины с кислотами

а). Взаимодействие мочевины с азотной кислотой

Реактивы: мочевины 10%-ный раствор, концентрированная азотная кислота.

Ход работы: в пробирку налить ~ 1 мл раствора мочевины и (очень осторожно!) по каплям добавить ~ 0,5 мл азотной кислоты. На границе слоев двух жидкостей образуется белое кольцо кристалликов. При встряхивании реакционной смеси по всему объему образуется обильный белый осадок (охлаждение смеси ускоряет эффект), нерастворимый осадок – нитрат мочевины (см. стр. 233-234). Схема реакции:

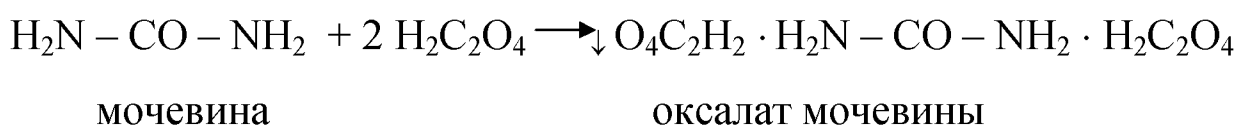


б). Взаимодействие мочевины с щавелевой кислотой

Реактивы: мочевины 10%-ный раствор, насыщенный раствор щавелевой кислоты.

Ход работы: в пробирку налить ~ 1 мл раствора мочевины, добавить равный объем щавелевой кислоты. При встряхивании реакционной смеси через некоторое время появляется белый кристаллический осадок – оксалат мочевины (см. стр. 208-209).

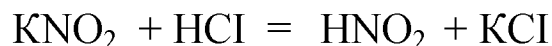
Схема реакции:



Опыт 2. Разложение мочевины азотистой кислотой (работа выполняется в вытяжном шкафу!)

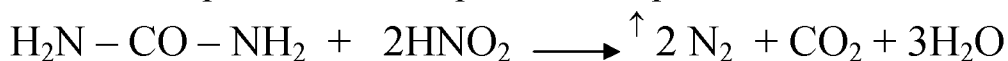
Реактивы: мочевина 10%-ный раствор, соляная кислота 10%-ный раствор, кристаллический нитрит натрия.

Ход работы: азотистая кислота - неустойчивое соединение, поэтому ее получают в момент проведения опыта из KNO_2 :



В пробирку налить ~ 1- 2 мл раствора мочевины, добавить несколько кристалликов нитрита натрия и ~ 1 мл соляной кислоты. Реакция протекает энергично с выделением газа.

Более подробная схема реакции стр. 233.



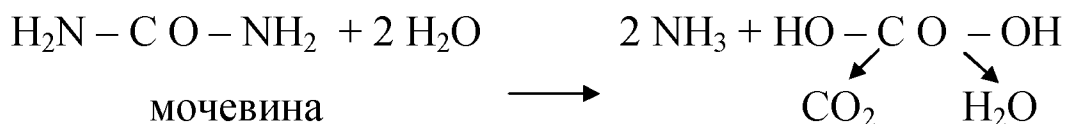
мочевина

Опыт 3. Разложение мочевины при гидролизе

Реактивы: мочевина 10%-ный раствор, известковая вода.

Ход работы: В пробирку налить ~ 1- 2 мл раствора мочевины, добавить ~ 2 мл известковой воды, смесь нагреть. Реакция протекает с выделением газа (какой это газ? – обнаружить по запаху), выделяющийся газ вызывает посинение красной лакмусовой бумажки (влажная лакмусовая бумажка закрепляется у выходного отверстия пробирки).

Мочевина гидролизуеться под действием $\text{Ca}(\text{OH})_2$, давая аммиак и угольную кислоту, которая разлагается на CO_2 и H_2O .



CO_2 , реагируя с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образуется нерастворимый осадок CaCO_3

Опыт 4. Разложение мочевины при нагревании

Реактивы: мочевины (порошок), гидроксид натрия 10%-ный раствор, гидроксид аммония 10%-ный раствор, сульфат меди 1%-ный раствор.

Ход работы: В пробирку поместить сухую мочевины (высота слоя ~0,5–1 см), нагреть мочевины до плавления (Тпл. 132⁰С) и продолжать нагревать, пока расплав не затвердеет. Прокаливание твердой массы проводить до полного прекращения выделения аммиака: индикатор – красная лакмусовая бумажка, которая закрепляется у выходного отверстия пробирки, аммиак вызывает посинение красной лакмусовой бумажки.

После охлаждения пробирки на воздухе, к содержимому пробирки добавить ~ 1- 2 мл раствора щелочи, смесь встряхнуть, дать немного отстояться и слить жидкость в другую пробирку. Добавить к раствору 1 каплю сульфата меди, раствор приобретает *розовато-фиолетовое окрашивание* - качественная реакция на амидную группу – $\text{C O} - \text{N H} -$.

Примечание: избыток сульфата меди вреден, так как вызывает синее окрашивание раствора и маскирует характерную розовую окраску.

К нерастворившемуся остатку добавить 1 мл воды и кипятить смесь 1-2 мин., охладить. Затем добавить 1 мл гидроксида аммония и 1 каплю сульфата меди – образуется сиреневого цвета осадок комплексной медной соли циануровой кислоты.

Написать уравнение образования биурета и циануровой кислоты (см. стр.239).

3.3.2. Аминокислоты

Аминокислоты (АМК) – органические соединения, содержащие $-NH_2$ (аминогруппа) и $COOH$ (карбоксильная) группы.

Иначе, АМК называются карбоновые кислоты, у которых в радикале, как минимум, один из атомов водорода замещен на $-NH_2$ – группу.

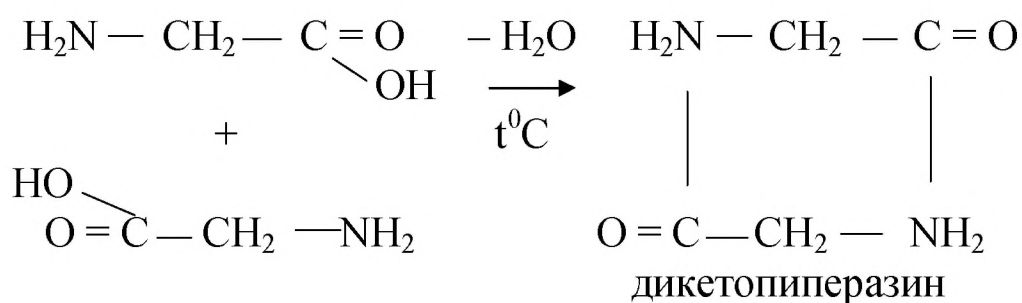
По положению $-NH_2$ – группы относительно $COOH$ АМК делятся на α , β , γ - АМК.

Пример: α - аминomásляная кислота: $CH_3-CH_2-CH(NH_2)-COOH$

β - аминomásляная кислота: $CH_3-CH(NH_2)-CH_2-COOH$.

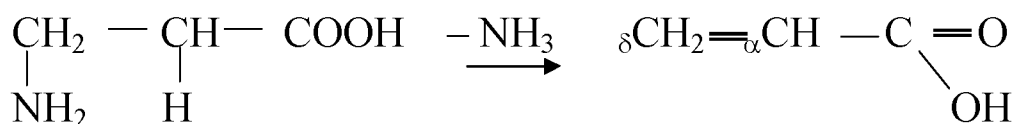
Отличительные свойства α , β , γ - аминокислот

По отношению к нагреванию эти кислоты легко отличаются друг от друга; α - аминокислоты при нагревании образуют **циклические диамиды**, называемые **дикетопиперазинами**.



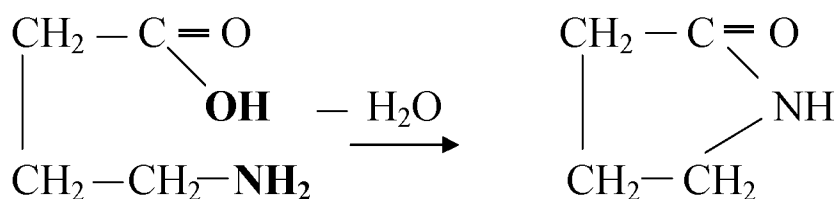
Дикетопиперазиновые кольца могут состоять из остатков молекул двух разных кислот. Иногда их называют **циклическими дипептидами**.

β - аминокислоты при нагревании отщепляют NH_3 и образуют α , β -непредельные кислоты или их аммонийные соли.



пропеновая кислота

γ-аминокислоты, отщепляя воду, дают внутренние амиды – **лактамы**.



γ-аминомасляная
кислота

лактамы γ-аминомасляной
кислоты

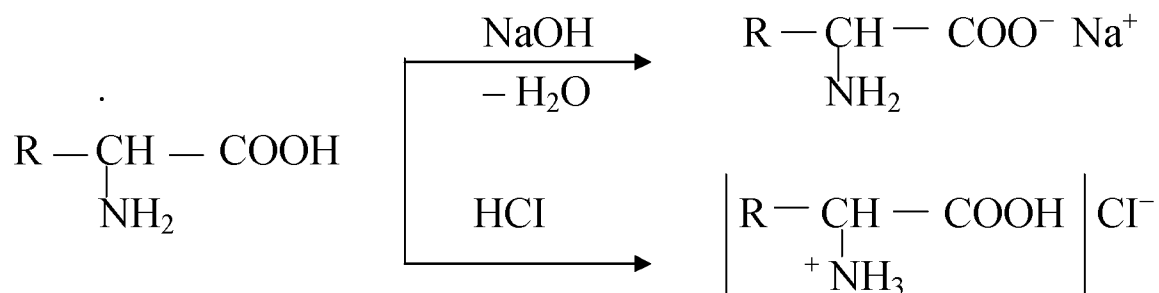
Аминокислоты делятся на две большие группы: протеиногенные (входящие в состав белков) и непротеиногенные (не участвующие в образовании белков). Среди протеиногенных АМК выделяют главные (их 20).

Все АМК белков относятся к L – АМК, содержащих NH₂ в α-положении. Все протеиногенные АМК имеют одинаковую основу, все они начинаются с NH₂ ("эн" – конец), соединенную СН (метиновая группа) с COOH ("цэ"-конец).

Различаются АМК лишь по строению радикалов.



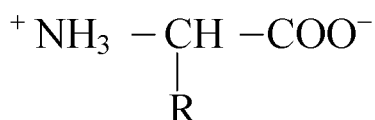
Наличие функциональных групп *кислого* (COOH) и *основного* (NH₂) характера обуславливает **амфотерность** АМК:



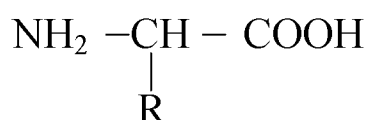
Поэтому АМК образуют соли как со щелочами, так и кислотами

В водном растворе АМК существуют в виде **равновесной смеси диполярного иона, катионной и анионной форм** (обычно используемая запись строения α -АМК в неионизированном виде служит лишь для удобства).

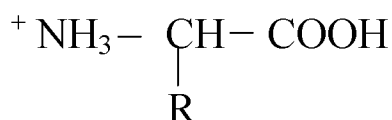
Положение равновесия зависит от рН среды. Общим для всех АМК является преобладание **катионной** формы в сильноокислых средах ($pH = 1-2$), и анионных форм в сильнощелочной среде ($pH = 13-14$).



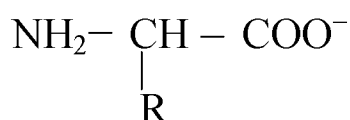
биполярный ион



молекулярная форма α -АМК



катионная форма



анионная форма

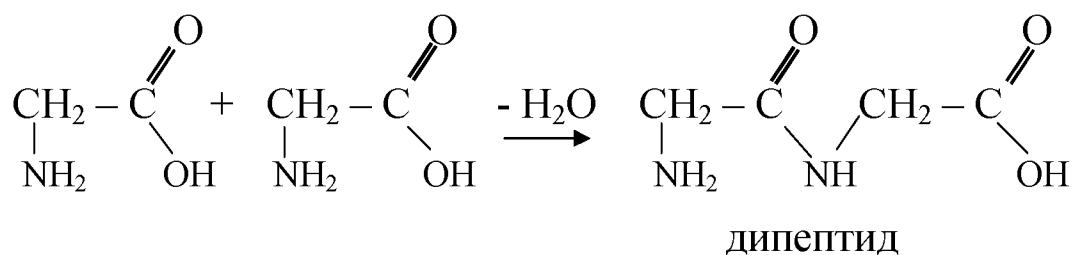
Все эти формы зависят от pH среды. Среда, при которой АМК находится в виде биполярного иона, называется **изоэлектрической**. А pH среды, в которой концентрация биполярных ионов **максимальна**, называется **изоэлектрической точкой**. Изоэлектрическая точка обозначается pI . В изоэлектрической точке **суммарный заряд** молекулы равен **0**.

При значениях рН среды ниже значения рІ ($pH < pI$) катион АМК (аммонийная форма) перемещается к катоду. При $pH > pI$ анион АМК (ацетат-анион) перемещается к аноду. Диполярный ион не перемещается в электрическом поле.

На этом основано разделение АМК методом электрофореза.

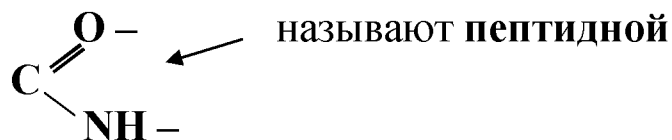
Ионное строение АМК обуславливает их особенности: высокую температуру плавления, нелетучесть, растворимость в воде, нерастворимость в неполярных растворителях. Способность АМК растворяться в воде обеспечивает всасываемость α -АМК, транспорт в организме.

Особенность α -АМК заключается в их способности вступать в реакцию поликонденсации с образованием **пептидов и белков**.



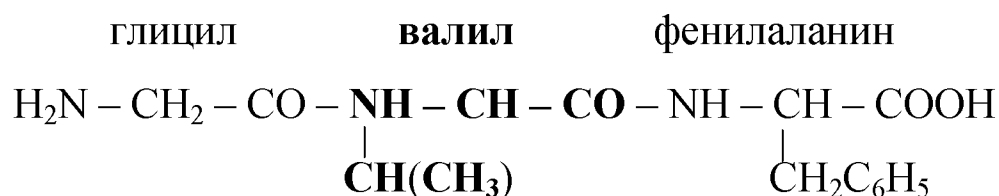
Таким же образом могут реагировать три, четыре и более молекул (одной или разных аминокислот), образуя одну сложную молекулу. В зависимости от числа аминокислотных остатков различают **дипептиды, трипептиды, тетрапептиды и т.д., полипептиды**.

Характерную для этих соединений группировку:



Названия пептидов складываются из кратких исторических названий аминокислот с окончанием «ил». Название концевой аминокислоты со свободным карбоксилем оставляют без измене-

ния. Наименование полипептида начинают с аминокислоты, сохранившей свободную аминогруппу



трипептид: глицил-валил-фенилаланин
(сокращенно: Gly-Val-Phe)

Другими словами, названия α -аминокислот, вступивших в образование пептидной связи своей COOH-группой, оканчиваются в названии пептида на «ил»: аланил, валил и т.п. (для остатка аспарагиновой кислоты название **аспартил**).

Пептиды по сравнению с белками являются более удобными объектами для физико-химического исследования, и поэтому для многих из них установлена структура и разработаны методы синтеза. Пептиды являются соединениями, *промежуточными* между аминокислотами и белками.

Пептиды, как и аминокислоты, амфотерны и дают все реакции, свойственные амино- и карбоксильной группе. Каждому пептиду *присуща своя изоэлектрическая точка*.

Пептиды могут иметь нейтральный, кислый и основной характер в зависимости от того, какие аминокислоты в них преобладают. Если больше двух основных кислот, как аспарагиновая и глутаминовая, то такие пептиды кислые; если больше содержится лизина, аргинина, гистидина, то – щелочные.

Подробно о строении, химических свойствах аминокислот /9/.

Лабораторная работа №10

Тема: Аминокислоты. Белки.

Качественные (цветные) реакции на белки

Особенность химии аминокислот и белков заключается в наличии многочисленных качественных (цветных) реакций, составляющих в свое время основу химического анализа белков. В настоящее время, когда исследование проводится с помощью физико-химических методов, многие качественные реакции все же сохраняют свое значение, а некоторые применяются для обнаружения аминокислот при хроматографическом анализе.

Качественное обнаружение белков основано на двух типах реакций: а) по пептидным связям белковой молекулы;

б) по аминокислотным радикалам в ее структуре.

Все они на вполне очевидном основании называются *цветными реакциями*.

Опыт 1. Обнаружение пептидных связей в белках (биуретовая реакция)

Реактивы: яичный белок (1%-ный раствор), 10%-ный раствор NaOH, 10%-ный раствор CuSO₄.

Ход работы: В пробирку налить 5 капель 1%-ного раствора яичного белка, 5 капель 10%-ного раствора NaOH и 1 каплю 10%-ного раствора CuSO₄. Появляется *красно-фиолетовое* (или *сине-фиолетовое*) окрашивание.

В щелочном растворе при добавлении сульфата меди такие вещества как биурет, пептиды и белки образуют комплексные соли, окрашенные в фиолетовый цвет. Эта реакция обусловлена наличием пептидной связи –NH–CO–.

При *малой* концентрации белка в растворе биуретовую реакцию проводят следующим образом. В пробирку налить 20 капель 10%-ного раствора NaOH, добавить 1-2 капли 1%-ного раствора CuSO₄ и перемешать. Затем, по стенке пробирки осторожно опустить разбавленный раствор белка, не допуская его смешивания со щелочным раствором CuSO₄. На границе двух слоев жидкости образуется фиолетовое кольцо.

Опыт 2. Нингидриновая реакция на α-аминокислоты

Нингидриновая реакция является одной из старейших (1910), но широко применяемых до настоящего времени, цветных реакций на α-аминокислоты. Тем не менее природа всех образующихся окрашенных продуктов до сих пор окончательно не установлена.

Реакция основана на взаимодействии аминогруппы свободных аминокислот и аминных групп белковой молекулы с нингидрином. При нагревании α-аминокислот с нингидрином появляется синее окрашивание. Это объясняется тем, что при взаимодействии с нингидрином α-аминокислоты окисляются и распадаются с образованием аммиака, альдегида и угольной кислоты. Нингидрин восстанавливается и конденсируется с другой частицей нингидрина и аммиаком. В результате образуется сложное соединение мурексидного строения, окрашенное в **синий цвет** (*пролин и оксипролин* реагируют с нингидрином с образованием с образованием **желтой окраски**).

При проведении этой реакции в органическом растворителе (ацетоне, этаноле и т.д.) наблюдается различная окраска раствора (голубая, фиолетовая, красная и т.д.) в зависимости от природы радикала исходной α-аминокислоты

Реактивы: 0,1%-ный раствор глицина; 0,1%-ный раствор нингидрина.

Ход работы: Налить в пробирку 5 капель 0,1%-ного раствора глицина и 2-3 капли 0,1%-ного раствора нингидрина. Содержимое пробирки нагреть до кипения. Через 1-2 мин. появляется розовое, красное, а затем синее окрашивание. При стоянии интенсивность окраски увеличивается.

Однако эта реакция неспецифична, так как окрашенные продукты с нингидрином дают не только α -аминокислоты (как многие ошибочно считают), но и β -аминокислоты, а также аммиак, первичные и вторичные амины, мочевины, белки и ряд других соединений, содержащих аминогруппу.

Опыт 3. Ксантопротеиновая реакция

При нагревании большинства растворов белков с концентрированной азотной кислотой жидкость окрашивается в **лимонно-желтый цвет**, переходящий при подщелачивании в **оранжевый цвет**. Ксантопротеиновая реакция (греч. «ксантос» - желтый) дает возможность обнаруживать присутствие в молекуле белка циклических аминокислот – **фенилаланина, тирозина и триптофана**.

Реакцию обуславливают находящиеся в молекуле белков названные выше аминокислоты, ароматические кольца которых подвергаются нитрованию, в результате образуются нитропроизводные белков, окрашенные в желтый цвет. Последние при добавлении щелочи превращаются в соли хиноидной структуры, окрашенные в оранжевый цвет.

Белки, в которых циклические аминокислоты отсутствуют, не дают ксантопротеиновой реакции (например, желатин).

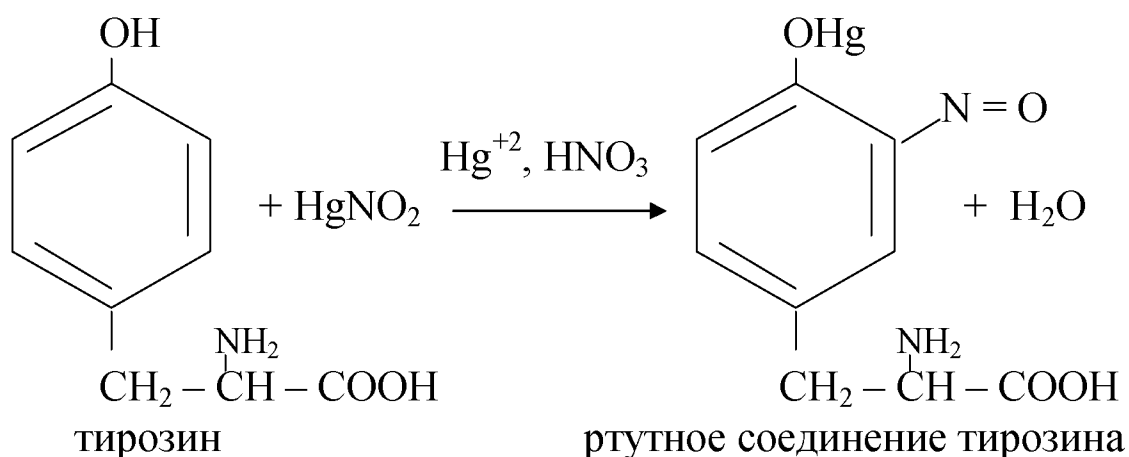
Реактивы: 0,1%-ный раствора фенилаланина (можно использовать 0,1%-ный раствор тирозина или триптофана), HNO_3 конц.,

NH_4OH конц. (или 30%-ный раствор NaOH), яичный белок (1%-ный раствор).

Ход работы: В пробирку налить 5 капель 0,1%-ного раствора фенилаланина (можно использовать 0,1%-ный раствор тирозина или 0,1%-ный раствор триптофана), добавить 2-3 капли концентрированной HNO_3 и нагреть. Жидкость окрашивается в лимонно-желтый цвет. Раствор охладить, добавить 10 капель концентрированного раствора NH_4OH (или 30%-ного раствора NaOH). При этом желтая окраска переходит в оранжевую. Если для реакции взят раствор белка (2 мл), то после добавления концентрированной HNO_3 (5-10 капель) появляется осадок, который при нагревании окрашивается в желтый цвет, после добавления NH_4OH , или NaOH , - в оранжевый цвет.

Опыт 4. Реакция на тирозин

Реакция обусловлена наличием в молекуле белка аминокислоты тирозин, имеющей в своем составе *фенольную группу*, которая при нагревании с реактивом Миллона (смесь нитратов и нитритов ртути, растворенных в концентрированной азотной кислоте) дает осадок *красного цвета*. В результате реакции образуется нитрозотирозин, который при нагревании, присоединяя ртуть, превращается в ртутную соль *красного цвета*.



Почти все белки дают миллоновую реакцию, так как в их состав входит аминокислота тирозин.

Реактивы: яичный белок (1%-ный раствор), Реактив Миллона.

Ход работы: В пробирку налить 2 мл раствора белка и 6-8 капель реактива Миллона и медленно нагреть. Вначале появляется белый осадок, который при нагревании окрашивается в кирпично-красный цвет. Надо избегать избытка реактива Миллона, так как HNO_3 может дать желтое окрашивание (ксантопротеиновая реакция), маскирующее реакцию на тирозин.

Опыт 5. Реакция на триптофан (реакция Шульца-Распайля)

Реактивы: 0,1%-ный раствор триптофана, 10%-ный раствор сахарозы, H_2SO_4 конц.

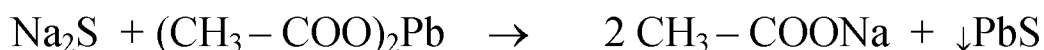
Ход работы: В пробирку налить 5 капель 0,1%-ного раствора триптофана, добавить каплю 10%-ного раствора сахарозы и осторожно по стенке пробирки добавить равный объем концентрированной H_2SO_4 . На границе двух жидкостей образуется **вишнево-красное кольцо**. В кипящей водяной бане окраска образуется быстрее.

Сущность реакции сводится к тому, что под влиянием H_2SO_4 происходит гидролиз сахарозы до моносахаридов, которые обезвоживаются, превращаясь в оксиметилфурфурол. Триптофан, реагируя с оксиметилфурфуролом, дает комплекс, окрашенный в **вишнево-красный** цвет.

Опыт 6. Реакция на серосодержащие аминокислоты

В состав молекул большинства белков входят серосодержащие аминокислоты – цистеин, цистин и метионин. При нагревании

со щелочью от этих аминокислот отщепляется сера в виде *сероводорода*, который обнаруживают в реакции с ацетатом свинца. Метионин более устойчив и при слабом щелочном гидролизе не разрушается. Протекание реакции можно представить следующими уравнениями:



Интенсивность окраски зависит от количества серосодержащих аминокислот в белке и от концентрации белка в растворе.

Реактивы: 0,1%-ный раствор цистеина или метионина, 30%-ный раствора NaOH, 5%-ный раствора ацетата свинца(II), белок яйца неразбавленный.

Ход работы: В пробирку налить 5 капель 0,1%-ного раствора цистеина или метионина, 5 капель 30%-ного раствора NaOH и одну каплю 5%-ного раствора ацетата свинца. При длительном нагревании жидкость буреет и выпадает **черный осадок** сульфида свинца(II).

Для анализа белка в пробирку налить 1-2 мл белка (белок яйца неразбавленный), добавить равный объем 20%-ного раствора NaOH и 1-2 капли 0,5%-ного раствора ацетата свинца. Наблюдается постепенное потемнение раствора.

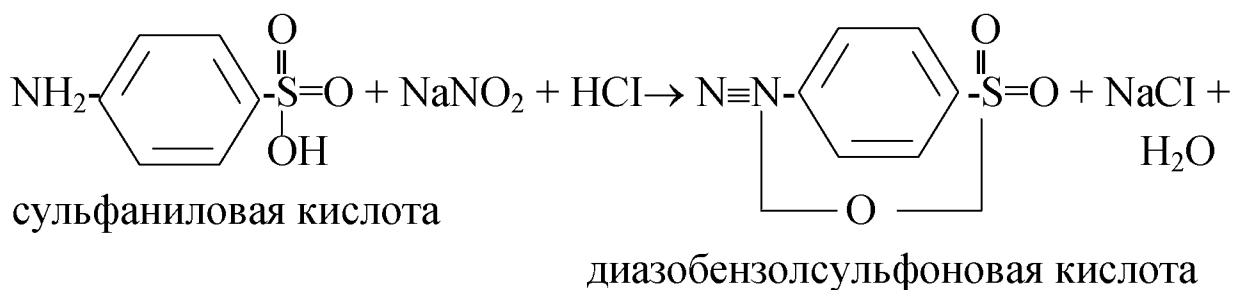
Опыт 7. Диазореакции на тирозин, триптофан и гистидин

При добавлении диазореактива к щелочному раствору гистидина или тирозина раствор приобретает **оранжево-красное** окрашивание. Окраска зависит от образования азосоединений с остатками аминокислот – тирозина, триптофана и гистидина, которые входят в состав белковой молекулы. Реакция обусловлена тем,

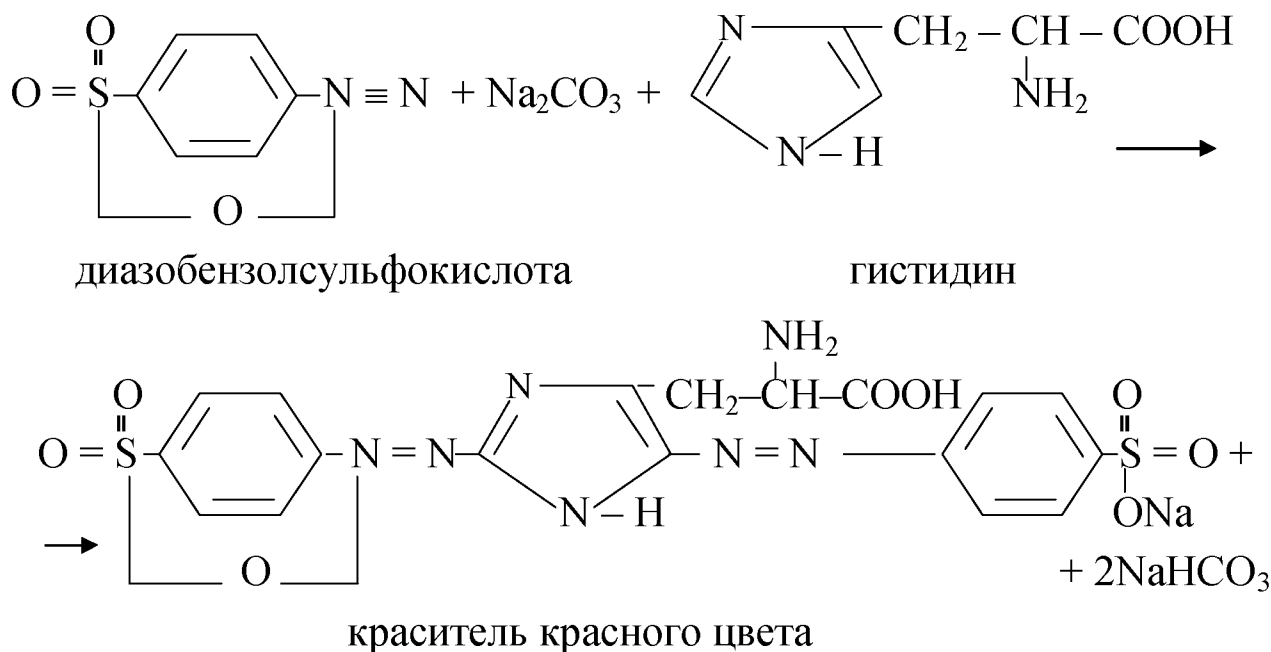
гистидин и тирозин, реагируя с диазобензолсульфо­кислотой, образует азокраситель **красного** цвета.

Диазореакция используется для количественного и качественного определения тирозина и гистидина в белковых молекулах.

Диазобензолсульфо­кислота—очень неустойчивое соединение и при стоянии разрушается, поэтому диазотирование сульфаниловой кислоты лучше производить *ex tempore* и на холоду. Схема реакции:



Образование азокрасителя с гистидином можно представить следующей схемой



Реактивы: раствор сульфаниловой кислоты в 2%-ной соляной кислоте (реактив готовят растворением 0,9 г сульфаниловой кислоты

в 9 мл концентрированной соляной кислоты и доводят водой до 100 мл; этот раствор может храниться длительное время), 5%-ный раствор NaNO_2 , раствор Na_2CO_3 , 0,1%-ный раствор гистидина.

Ход работы: В пробирку налить 3 капли раствора сульфаниловой кислоты в 2%-ной соляной кислоте, добавить 3 капли 5%-ного раствора NaNO_2 и 4 капли раствора Na_2CO_3 . Содержимое пробирки перемешать. К полученному диазореактиву прибавить 5 капель 0,1%-ного раствора гистидина. Жидкость окрашивается в **красный цвет**. Анализ в таком же соотношении проводится и для тирозина, раствор окрашивается в **оранжево-красный** цвет.

Контроль усвоения темы

«Амиды кислот: мочевины. Аминокислоты».

1. Какие соединения называются амидами кислот? В чем различие между амидами кислот и аминокислотами? Написать формулы следующих соединений: амид пропионовой кислоты, амид масляной кислоты, α -аминомасляная кислота; β -аминомасляная кислота.
2. Написать уравнение реакции образования соли: а) из мочевины и щавелевой кислоты, мочевины и азотной кислоты.
3. Строение мочевины, биологическое значение, применение в сельском хозяйстве, промышленный способ ее получения.
4. Гидролиз мочевины, условия проведения гидролиза. Продукты гидролиза мочевины.
5. Написать уравнение взаимодействия мочевины с азотистой кислотой, назвать продукты реакции.
6. Каждая аминокислота имеет свою изоэлектрическую точку. Объяснить, что такое изоэлектрическая точка, изоэлектрическая среда, биполярный ион.

7. Назвать ароматические аминокислоты, написать структурные формулы, указать незаменимую кислоту.
8. В тканях животных и растений аминокислоты сравнительно легко подвергаются декарбоксилированию с образованием аминов. Показать этот процесс на примере декарбоксилирования триптофана.
9. Протеиногенные аминокислоты вступают в реакцию поликонденсации с образованием пептидов. Написать схему образования трипептида из молекулы аланина, молекулы лизина и молекулы серина. Назвать трипептид.
10. Что такое дипептид? Написать уравнения реакции получения дипептида из триптофана и аспарагиновой кислоты.
11. Белок – высокомолекулярное соединение (биополимер). Существует первичная, вторичная, третичная и четвертичная структура белка. Первичная структура белка, определение, образование.
12. Вторичная структура белка, типы вторичной структуры белка, как они изображаются.
13. В лабораторных условиях под действием азотистой кислоты происходит дезаминирование α -аминокислот, они превращаются в соответствующие α -гидроксикислоты с выделением газообразного азота. Написать схему этого процесса на примере аспарагиновой кислоты, назвать продукт реакции.

3.3.3. Гетероциклические азотсодержащие соединения

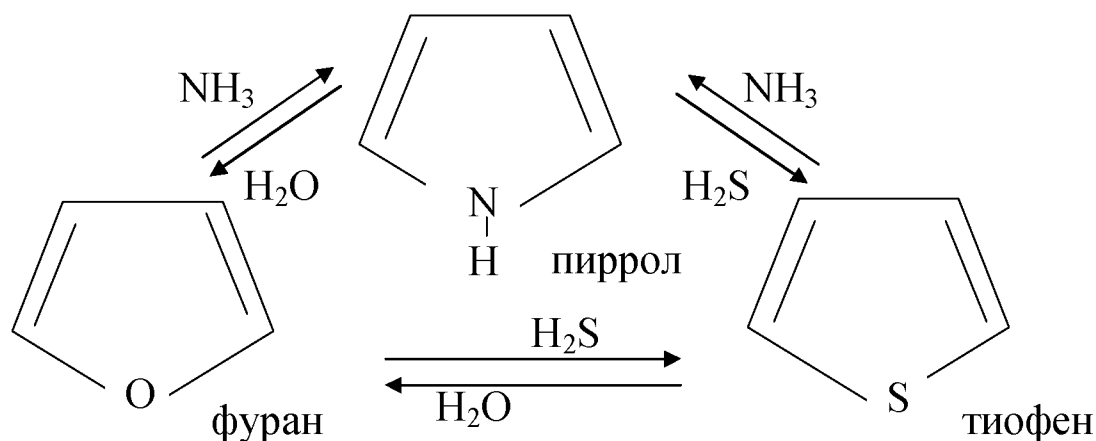
Гетероциклическими соединениями называются циклические органические соединения, в составе цикла которых, помимо атома углерода, входят один или несколько атомов других элементов. Размер цикла может быть различным. Наибольшее распро-

странение в природе имеют 5-ти и 6-ти членные циклы, содержащие в качестве *гетероатомов* O, N, S.

5-ти членные циклы с одним гетероатомом

В эту группу входят **пиррол**, **фуран** и **тиофен**. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом - пиррол, фуран и тиофен - представляют собой плоские пятиугольники с четырьмя атомами углерода и соответствующим гетероатомом – азотом, кислородом или серой в состоянии sp^2 – гибридизации.

Они относятся к π - избыточным гетероциклам, соединениям с повышенной электронной плотностью внутри кольца, так как в этих системах число электронов, образующих ароматическую систему, превышает общее число атомов в цикле (соотношение 6:5). Переходы между этими гетероциклами осуществляются при температуре $\sim 400^{\circ}\text{C}$ в присутствии оксида алюминия (катализатор).



Пиррол

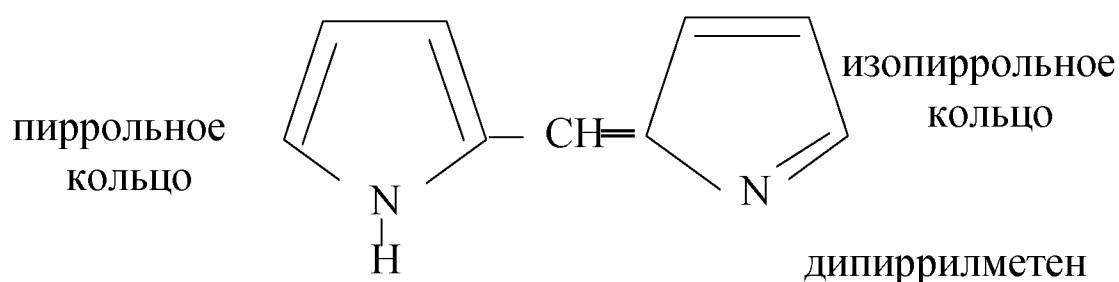
Пиррол наиболее важен среди пятичленных ароматических гетероциклов, производные пиррола являются структурными фрагментами гемма и хлорофиллов, пигментов печени, ряда антибиотиков и алкалоидов.

Пиррол ароматичен, правило Хюккеля об ароматичности для пиррола выполняется. Пиррол имеет **четыре** атома **углерода** в состоянии sp^2 – гибридизации и атом **азота** в состоянии sp^2 – гибридизации (три гибридные орбитали азота содержат по одному электрону, а негибридная p - орбиталь имеет пару электронов). Две гибридные орбитали азота образуют σ - связи с атомами углерода, третья гибридная орбиталь азота образует σ -связь с атомом водорода. Перекрытие гибридных орбиталей углерода и азота образует циклический плоский сигма - скелет, а пара электронов негибридной p -орбитали азота включается в сопряжение с p -электронами атомов углерода (их четыре). Пять негибридных орбиталей, перекрываясь, образует единое шестиэлектронное облако (ароматический секстет). Атом **азота** с рассмотренной конфигурацией называется **пиррольным**.

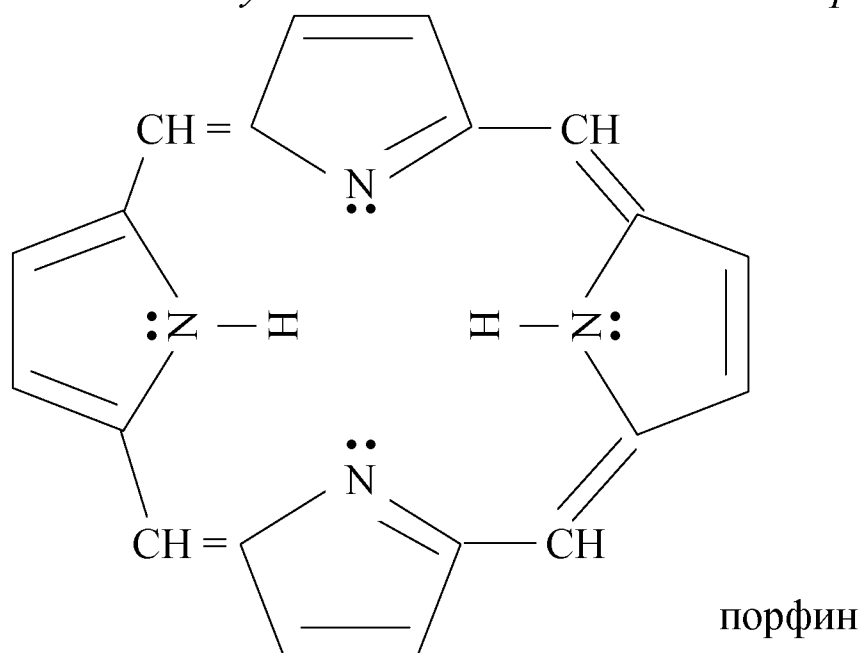
Неподеленная пара электронов азота является частью ароматического секстета и поэтому не проявляет склонности к связыванию протона. В результате **пиррол практически лишен основных свойств**.

Фуран и тиофен имеют электронное строение сходное с пирролом, в их химическом поведении тоже много общего: как π -избыточные соединения они легко вступают в реакции с электрофилами. В реакциях электрофильного замещения эти гетероциклы значительно **активнее бензола и пиридина**. По реакционной способности они **сопоставимы** с активированными производными бензола: **фенолом и анилином**. Так как пиррол и фуран подвергаются глубоким превращениям под действием кислот (условие проведения реакции электрофильного замещения), происходит сильное осмоление реакционной смеси, необходимы специальные условия проведения реакций. Электрофильная атака реагента идет преимущественно в α -положение (атом С-2). Тиофен устойчив к действию сильных кислот.

Важную группу азотсодержащих природных веществ составляют тетрапиррольные соединения, в состав которых входят 4 пиррольных кольца. **Тетрапиррольные** соединения содержат *два дипиррилметеновых* фрагмента, состоящих из двух пиррольных колец, разделенных метеновой = CH – группой, одно из колец находится в «изоформе».



В большинстве тетрапиррольных соединений дипиррилметеновые фрагменты образуют макроциклическое кольцо – *порфин*, порфин является устойчивой ароматической системой. Плоский макроцикл порфина представляет собой сопряженную систему из 26-ти π - электронов (11 двойных связей и две неподеленные пары электронов пиррольных атомов азота). *Большая энергия сопряжения свидетельствует о высокой стабильности порфина.*



Порфины, частично или полностью *замещенные* в *пиррольных* циклах, называются **порфиринами**.

Примером **порфирина** может служить входящий в состав крови *протопорфирин*, пиррольные ядра которого в качестве заместителей содержат метильные, винильные и β -карбоксилэтильные группы.

Порфирины в природе находятся в виде комплексов с металлами. Комплекс порфирина с магнием является основой молекулы хлорофилла. Красящее вещество крови гемоглобин состоит из белка *глобина* и собственно пигмента *гема* (производные порфиринов, содержащие ион двухвалентного железа, называют гемами). Четыре атома азота пиррольных колец в геме (пиррольные кольца замещенные) образуют плоский квадрат, в центре которого находится ион двухвалентного железа.

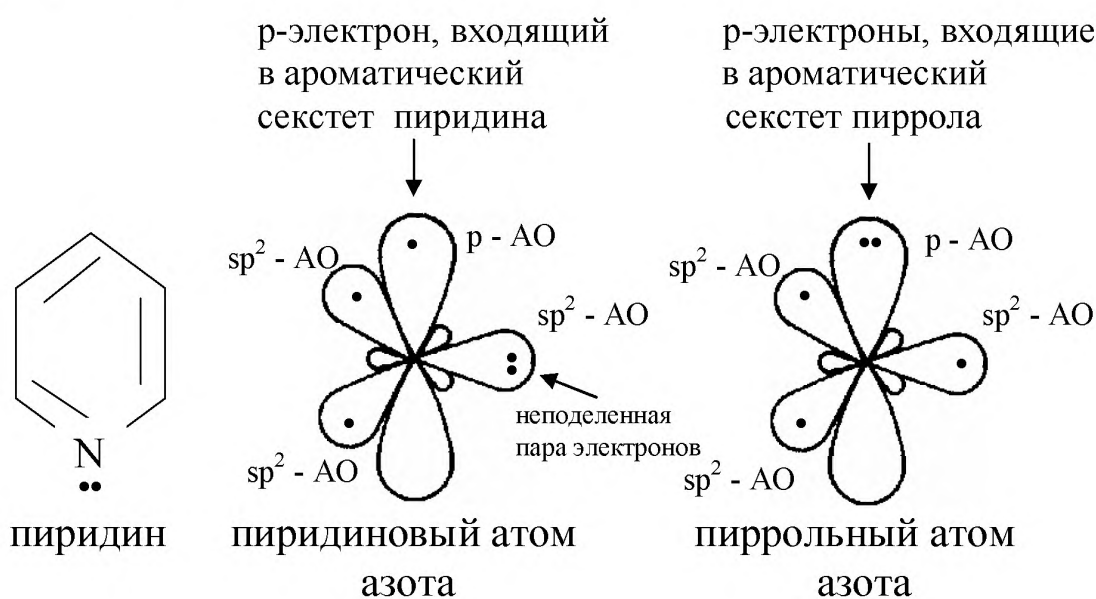
Шестичленные гетероциклы

Из шестичленных гетероциклов с одним атомом азота рассмотрим пиридин и его производные.

Пиридин - ароматическое гетероциклическое соединение, обладающее основными свойствами.

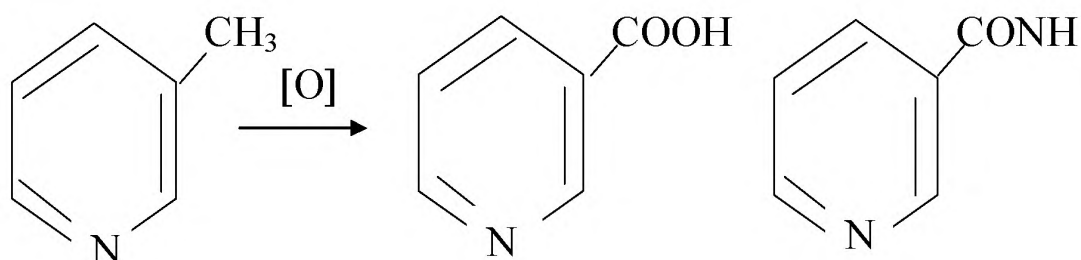
Если в пирроле атом азота предоставляет пару *p*-электронов для образования ароматического секстета (правило ароматичности Хюккеля), то в пиридине sp^2 -гибридизированный атом азота проявляет электроноакцепторный характер. В пиридине неподеленная пара электронов не принимает участия в образовании π -электронного секстета, она занимает sp^2 -гибридную орбиталь и прочно удерживается атомом азота, который в пиридине более электроотрицателен, чем sp^3 -гибридизированный атом азота в обычных аминах. Атом азота в пиридине понижает электронную плотность на атомах углерода в цепи. *Атом азота гетероцикла, отдающий*

один электрон в ароматический секстет, называется пиридиновым, а атом азота гетероцикла, отдающий два электрона в ароматический секстет, называется пиррольным. На химические свойства пиридина оказывает неподеленная пара электронов, особенно в проявлении основных свойств. Водные растворы пиридина окрашивают лакмус в синий цвет, а с минеральными кислотами образует кристаллические пиридиновые соли.



Гомологи пиридина легко окисляются в соответствующие пиридинкарбоновые кислоты. Пиридиновый цикл при этом не затрагивается.

При окислении β -метилпиридина образуется никотиновая кислота.

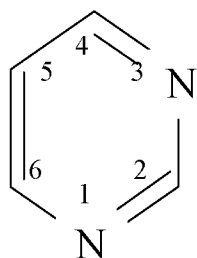
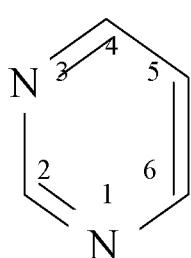


β -метилпиридин (β -пиколин) β -пиридинкарбоновая кислота (никотиновая кислота) амид никотиновой кислоты, витамин РР

Никотиновая кислота и ее амид (никотинамид) известны как две формы витамина РР, применяющего в медицине для лечения пеллагры. Никотинамид является составной частью ферментных систем, ответственных за окислительно-восстановительные процессы в организме.

Введение **второго атома азота** в шестичленное кольцо еще больше **понижает** активность (по сравнению с пиридином) в реакциях электрофильного замещения, **основность уменьшается**. Шестичленные гетероциклы с двумя атомами азота в кольце получили общее название *азинов*. Наибольшее значение в биологии и медицине имеют два изомера азинов: пиримидин и пиразин.

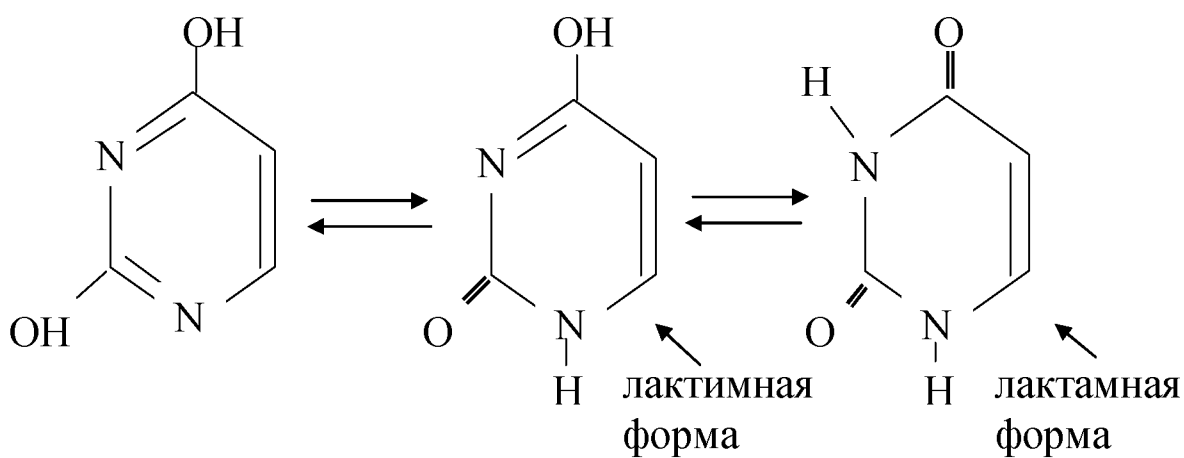
Пиримидин (1,3-дiazин), особенно важную роль играют гидрокси- и аминоразводные *пиримидина* – *урацил, тимин и цитозин*.



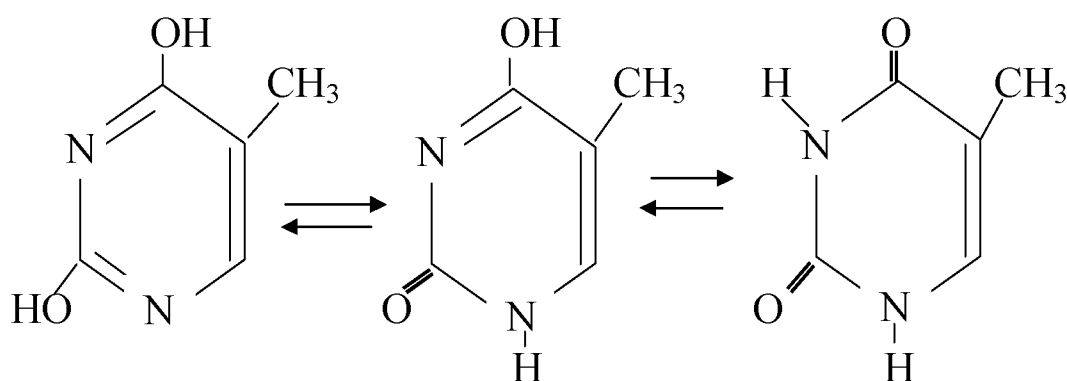
Пиримидин (1,3-дiazин)

Нумерация в кольце идет от нижнего атома азота к боковому атому азота.

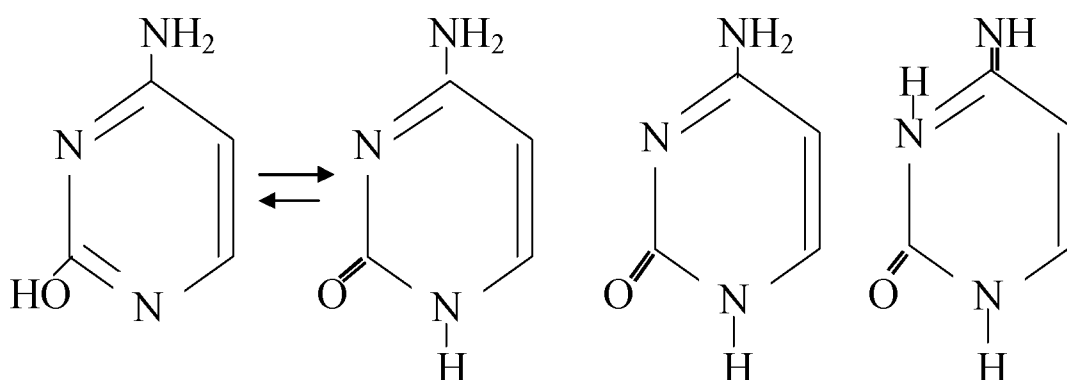
Урацил, тимин и цитозин – компоненты нуклеиновых кислот. Для них характерна лактим-лактаманная таутомерия (стр.51 -60).



урацил (2,4-дигидрокси-пиримидин)



тимин (2,4-дигидроксии-5-метилпиримидин)



цитозин

(4-амино-2-гидрокси-
пиримидин)

цитозин

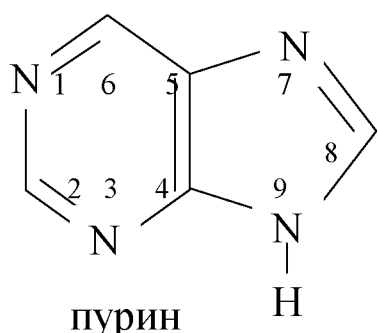
аминная форма иминная форма

Обычно лактамная форма в равновесии преобладает. В лактимной форме, т.е. в гидроксиформе, пиримидиновое ядро обладает ароматичностью. Однако и в лактамной форме ароматичность не нарушается, так как ароматическая система образуется за счет участия в сопряжении неподеленной пары электронов «амидного» азота. Разрыв сопряжения в кольце отсутствует.

Для аминопроизводных пиримидина (цитозин) свойственна также *аминно-иминная таутомерия*. Так, цитозин может иметь аминную или иминную формы, но преобладающей является аминная форма. Урацил, тимин и цитозин – твердые высокоплав-

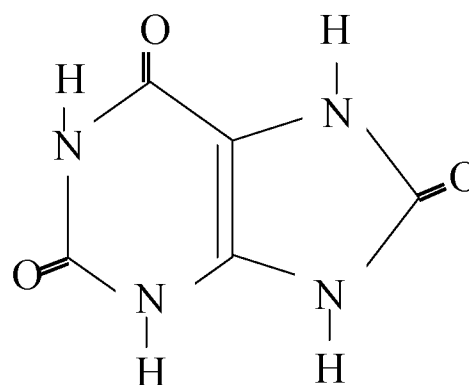
кие вещества, растворимые в воде и нерастворимые в неполярных органических растворителях.

Пурин- бициклическое гетероциклическое соединение, образованное конденсированными ядрами пиримидина и имидазола. Пуриновая система ароматична. Она включает 8 π - электронов двойных связей и неподеленную пару электронов атома азота в положении 9 (пиррольный атом азота, остальные три атома азота в пурине пиридиновые). Пурин – слабое основание, устойчивое к действию окислителей, хорошо растворяется в воде. Наибольшее



значение имеют окси- и аминопроизводные пурина, принимающие активное участие в процессах жизнедеятельности. **Мочевая кислота** относится к гидроксипуринам, конечный продукт метаболизма пу-

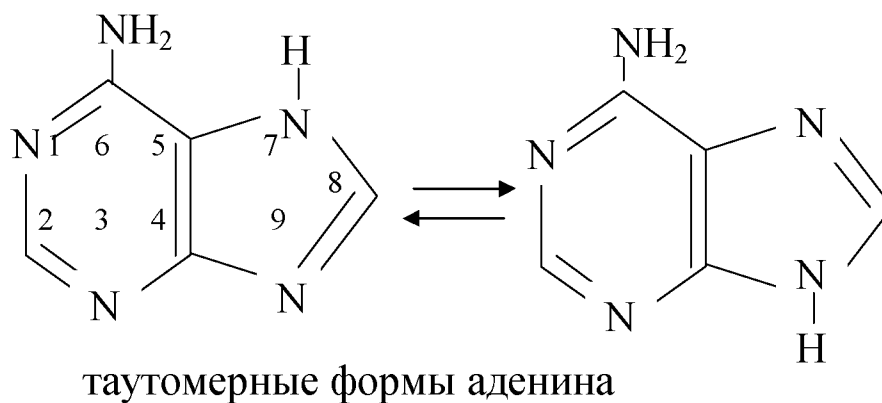
риновых соединений в организме. Она выделяется с мочой в количестве 0,5-1 г в сутки; очень много мочевой кислоты в экскрементах птиц. При некоторых болезнях, например, подагре, мочевая кислота накапливается в



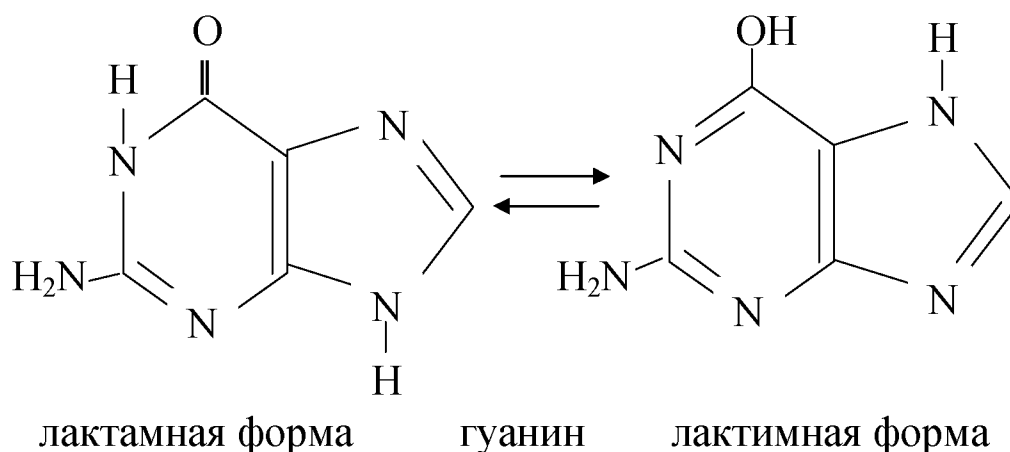
Мочевая кислота

организме человека. В результате нагревания мочевой кислоты с азотной кислотой с последующим добавлением аммиака к охлажденной реакционной смеси появляется интенсивное фиолетовое окрашивание. Это используется для качественного обнаружения соединений, содержащих пуриновое ядро (*мурексидная реакция*). Из аминопуринов наиболее важны 6-аминопурин, или **аденин** и 2-амино-6-гидроксипурин, или **гуанин**, являющиеся обязательными компонентами нуклеиновых кислот.

Для **аденина** возможна *прототропная таутомерия* за счет миграции атома водорода между атомами азота седьмым и девятым.



Для **гуанина** возможна также *лактим-лактаминная таутомерия*.



Как уже было отмечено, аденин и гуанин являются составными частями нуклеиновых кислот, аденин также входит в состав некоторых коферментов.

Контроль усвоения темы «Гетероциклы»

1. Какие соединения называются гетероциклическими?
2. Классификация гетероциклических соединений.
3. Пиррол, нахождение в природе, свойства. Биологическая роль.
4. Написать уравнения реакций и условия получения из пиррола пирролина и пирролидина.
5. Написать структурные формулы гетероциклов пурина, пиримидина.
6. Пиримидин и его производные: урацил, тимин, цитозин. Строение, биологическая роль.
7. Указать какие производные пиримидина входят в состав только РНК и только в ДНК.
8. Указать, какие органические вещества имеют в своем составе пиррольные ядра.
9. Написать уравнение реакции образования солянокислого (хлорида) пиридина и объяснить, почему пиридин обладает основными свойствами.
10. Порфин, порфирин, понятие. Строение, состав, нахождение в природе.
11. Дать определение гема, гемоглобина. Строение, состав.
12. Пурин и его производные: аденин, гуанин.
13. Лактам-лактимная таутомерия, объяснить на примере гуанина.
14. Прототропная таутомерия, основные понятия на примере аденина.

**Задания для контрольной работы по темам
«Амиды кислот. Аминокислоты.
Азотсодержащие гетероциклические соединения»**

97. Протеиногенные аминокислоты, определение, номенклатура, общность и отличия в строении протеиногенных аминокислот. Амфотерность α -аминокислот. Написать реакцию взаимодействия аланина с NaOH, HCl.

98. Мочевина, строение (указать, какая биологически активная группа входит в состав мочевины), способы получения мочевины в промышленности. Написать реакцию взаимодействия мочевины с азотистой кислотой.

99. Пептиды, определение. Какая реакция лежит в основе синтеза пептидов? Отличие пептидов от белков. Написать структурную формулу тетрапептида: тре-глу-фен-гистидин.

100. Гетероциклические соединения, их классификация. Написать формулу пиримидина, аргументировать его ароматичность и основность. Производные пиримидина (пиримидиновые основания): урацил, тимин, цитозин; написать их структурные формулы, компонентами каких биополимеров они являются?

101. Привести общую формулу α -аминокислот, аргументировать возможность проявления амфотерных свойств. Биполярный ион, изоэлектрическая точка, изоэлектрическая среда, дать определения.

102. Назвать соединения, образующиеся при нагревании мочевины, написать уравнения реакций их образования, структурные формулы и качественные реакции для их обнаружения.

103. Заменяемые и незаменимые аминокислоты, понятие. Перечислить незаменимые протеиногенные аминокислоты, написать их структурные формулы, назвать по ИЮПАК. Написать уравнение реакции образования цистина из цистеина.

104. Мочевина, строение. Гидролиз мочевины, условия проведения гидролиза, продукты гидролиза. Биологическая роль мочевины.

105. Какие соединения называются амидами кислот? В чем различие между амидами кислот и аминокислотами? Написать формулы следующих соединений: амид пропионовой кислоты, амид масляной кислоты, α -аминомасляная кислота; β -аминомасляная кислота, γ -аминомасляная кислота.

106. В тканях животных и растений аминокислоты сравнительно легко подвергаются декарбоксилированию с образованием аминов. Написать уравнение реакции декарбоксилирования триптофана. Назвать полученный продукт.

107. Назвать производные пиримидина, которые входят в состав только РНК или только ДНК. Написать их структурные формулы с учетом лактам-лактимной таутомерии.

108. Строение мочевины, биологическое значение, применение в сельском хозяйстве, промышленный способ ее получения. Написать уравнение взаимодействия мочевины с соляной кислотой, назвать продукт реакции.

109. Что такое пептиды? Как они образуются? Написать уравнение реакции получения трипептида из триптофана, аспарагиновой кислоты и аланина, назвать его.

110. Мочевина, строение. Имид мочевины (гуанидин), написать его структурную формулу и написать формулу α - аминокислоты, содержащей гуанидин.

111. В лабораторных условиях под действием азотистой кислоты происходит дезаминирование α -аминокислот, они превращаются в соответствующие α -гидроксикислоты с выделением газообразного азота. Написать схему этого процесса на примере аспарагиновой кислоты, назвать продукт реакции.

112. Конденсированные гетероциклы. Пурин, строение, кислотно-основные свойства атомов азота, находящихся в кольце пурина. Производные пурина: аденин, гуанин, мочевая кислота; написать их структурные формулы с учетом лактам-лактимной таутомерии.

113. Что понимают под первичной структурой белка? Какие связи называются амидными (пептидными)? В чем различие между полипептидом и белком? Вторичная структура белка, определение, природа связей.

114. Гетероциклические соединения, их классификация. Важнейшие пятичленные гетероциклы (фуран, тиофен, пиррол, имидазол), охарактеризовать их ароматичность (на основе правила Хюккеля), кислотно-основные характеристики.

115. Написать структурную формулу гетероциклического соединения, который входит в состав ядра порфина – основы гема крови. Показать его строение, ароматичность. Написать структурную формулу порфина и гема.

116. Сопоставить основные свойства пиррола и пиридина. Дать понятие «пиррольный» азот и «пиридиновый» азот, их участие в образовании ароматического кольца.

117. Мочевая кислота, назвать гетероцикл, производным которого она является. Написать структурную формулу мочевой кислоты, как она образуется в организме и выводится из организма.

118. Амфотерные свойства аминокислот. Написать реакцию взаимодействия глицина с NaOH, HCl и хлорангидридом уксусной кислоты.

Список использованной литературы

1. Артеменко А.И. Органическая химия / А.И. Артеменко – М.: Высшая школа, 2003.- 605 с.
2. Грандберг И.И. Органическая химия / И.И. Грандберг – М.: Дрофа, 2001.– 672 с
3. Заплишный В.Н. Органическая химия / В.Н. Заплишный – Краснодар: ГУП "Печатный двор Кубани", 1999. – 368 с.
4. Тюкавкина Н.А. Биоорганическая химия / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков - М.: Медицина, 1991.-528 с.
5. Белобородов В.Л. Органическая химия / В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян, А.П. Лузин, Н.А. Тюкавкина - М.: Дрофа, 2003.- кн.1 - 423 с.; 2008.- кн. 2 - 592 с.
6. Грандберг И.И. Практические и семинарские занятия по органической химии: учебное пособие / И.И. Грандберг – 3-е изд.- М.: Высшая школа, 1987. – 272 с.
7. Основы современной номенклатуры органических соединений: методические указания / А.К. Подшивалова.- Иркутск: ИрГСХА, 2005. - 21 с.
8. Основные начала органической химии (в схемах и таблицах). Классификация и номенклатура органических соединений: Методические указания / Н.Г. Глухих - Иркутск: ИрГСХА, 2006. - 40 с.
9. Протеиногенные аминокислоты. Стереохимия и физико-химические свойства: методическое пособие/ Н.Г.Глухих – Иркутск: ИрГСХА, 2005. – 68 с.
10. Лабораторные работы по органической химии: методические указания / А.М. Паламарь, Л.П. Махно - Иркутск, ИСХИ. 1988.- 42 с.