

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Чувашский государственный университет имени И.Н.Ульянова»

П.М. Лукин

ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Чебоксары

2006

УДК 547
Л 84

Рецензенты:

канд. хим. наук, доцент, руководитель Чувашского фонда образования Министерства образования Чувашской Республики В. В. Устьяк;

канд. хим. наук, доцент, зав. кафедрой химии Чувашской сельскохозяйственной академии М.А. Ершов

Лукин П.М.

Л 84 Основы органической химии: Учеб. пособие /П.М. Лукин. 2-е изд., перераб. и доп. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2006. 272 с.

Изложены современные теоретические положения основ органической химии, а также основные химические процессы, связанные с построением содержащихся в организме веществ, превращением таких веществ и разрушением химических соединений в организме.

Для учащихся и учителей средних школ, слушателей центров довузовской подготовки, подготовительных курсов и подготовительных отделений вузов и лиц, готовящихся к единому государственному экзамену по химии.

Отв. редактор канд. хим. наук, доцент О.А. Колямшин

Утверждено Редакционно-издательским советом университета

Введение

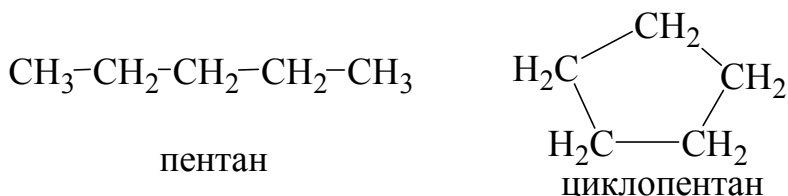
Органическая химия определялась вначале как химия соединений, которые образуются живой материей. После открытия в 1828 г. Ф. Вёлером возможности получения мочевины, считавшейся типичным органическим веществом, при нагревании «неорганической соли» цианата аммония это определение утратило силу, и в настоящее время органическую химию правильнее рассматривать как химию углеродсодержащих соединений. Однако название «Органическая химия» все еще сохраняет силу по той причине, что химия соединений углерода более важна для жизни, чем химия любого другого элемента.

Одна из причин того, что столь обширная область химии базируется всего лишь на одном элементе, заключается в значительной прочности связи углерод-углерод, в результате чего становится возможным образование длинных цепей соединенных между собой углеродных атомов. Уникальность углерода обусловлена тем, что образуемые им углерод-углеродные связи прочны и в тех случаях, когда атом углерода одновременно связан с другими элементами.

Глава 1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1. Классификация органических соединений

По строению углеродной цепи органические соединения подразделяются на два типа: *ациклические* (нециклические) и *циклические*.



Ациклические соединения имеют открытую (незамкнутую) углеродную цепь. Основу таких соединений составляют углеводороды с открытой цепью. Такие углеводороды могут быть насыщенными, или предельными (алканы), и ненасыщенными, или непредельными, которые содержат одну (алкены, алкины) или несколько двойных или тройных связей. Углеводороды разделяются также на *линейные* (неразветвленные) и *разветвленные*.

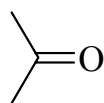
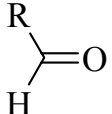
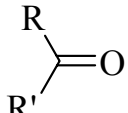
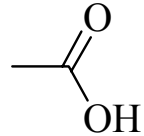
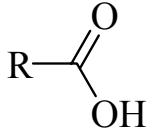
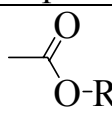
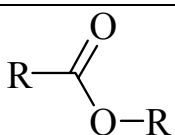
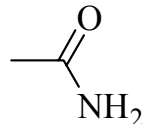
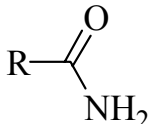
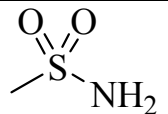
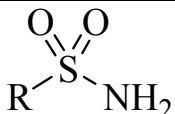
Циклические соединения – это соединения с замкнутой цепью. Циклические соединения, которые содержат в цикле только углероды, называют *карбоциклическими*. Они бывают *насыщенными*, *ненасыщенными* и *ароматическими*. *Гетероциклические* соединения содержат в цикле кроме атомов углерода один или несколько атомов других элементов, гетероатомов (кислород, азот, сера и др.).



Как в ациклических, так и циклических соединениях при введении вместо водорода одного или нескольких заместителей или функциональных групп в углеводородной цепи получают органические соединения различного класса. Основные классы соединений в зависимости от природы функциональных групп представлены в табл. 1.

Таблица 1

Функциональные группы и соответствующие им классы соединений

Функциональная группа	Название класса	Общая формула класса
-F, -Cl, -Br, -I (Hal) галогены (ков. связан)	Галогенопроизводные	R- Hal
-OH Гидроксильная	Спирты, фенолы	R-OH
-OR Алкоксильная	Простые эфиры	R-OR
-SH Тиольная	Тиолы (тиоспирты, меркаптаны)	R- SH
-SR Алкилтиольная	Тиоэфиры (сульфиды)	R-SR
-SO ₃ H Сульфоновая	Сульфокислоты	R- SO ₃ H
-NH ₂ >NH Амино ≡N	первичные Амины вторичные третичные	R-NH ₂ R ₂ NH R ₃ N
-NO ₂ Нитро	Нитросоединения	R-NO ₂
-C≡N Циано (нитрильная)	Нитрилы	R-C≡N
 Карбонильная (оксо)	Альдегиды Кетоны	 
 Карбоксильная	Карбоновые кислоты	
 Алкоксикарбонильная	Сложные эфиры	
 Карбоксамидная	Амиды	
 Сульфамидная	Сульфамиды	

Соединения с одной функциональной группой называют *монофункциональными*; с несколькими одинаковыми функциональными группами – *полифункциональными*; с несколькими разными функциональными группами – *гетерофункциональными*.

1.2. Номенклатура органических соединений

В настоящее время для составления названий органических соединений используется систематическая номенклатура ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии). Однако в органической химии сохранились и различные *тривиальные* названия. Часто они возникали до установления их строения, поэтому их названия случайны и не могут быть объединены в систему. Употребление особенно укоренившихся тривиальных названий разрешается правилами ИЮПАК.

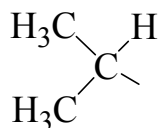
При составлении названий органических соединений по систематической номенклатуре используются понятия *радикал*, *родоначальная структура*, *характеристическая группа*, *заместитель*.

Органический радикал – это остаток органической молекулы, из которой удалили один или несколько водородов, оставив свободными эти валентности.

Название одновалентных радикалов из алканов получают заменой окончания *-ан* на *-ил*:

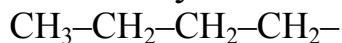
CH ₄	метан	CH ₃ -	метил
CH ₃ -CH ₃	этан	CH ₃ -CH ₂ -	этил
CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	пропан	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	пропил

В случае пропана возможно образование еще одного радикала, когда свободная связь находится у среднего углеродного атома. Такой радикал называют *изопропилом*:

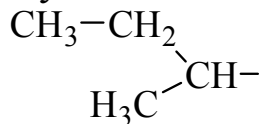


Углеродный атом, который связан с двумя атомами углерода, называют *вторичным*. В пропане – один вторичный атом углерода и два первичных углеродных атома, каждый из которых связан только с одним углеродом. Радикал, образованный у вторичного атома углерода, называют вторичным. Таким образом, изопропил – вторичный радикал.

Из *n*-бутана $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ образуются:

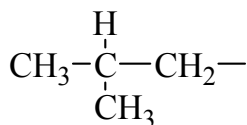


n-бутил, или бутил

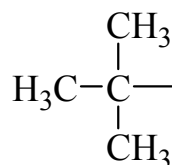


вторичный бутил, или сокращенно *втор*-бутил

Из изобутана $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ также получают два радикала:



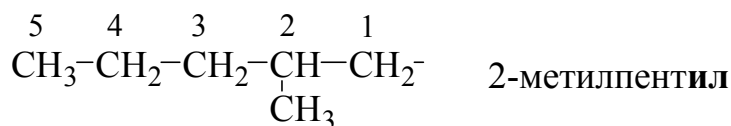
изобутил



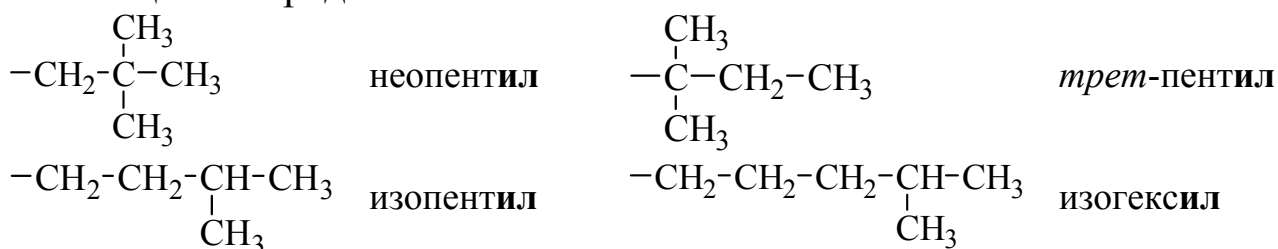
третичный бутил, или сокращенно *трет*-бутил

В изобутане средний углеродный атом связан с тремя углеродными атомами и поэтому он *третичный*.

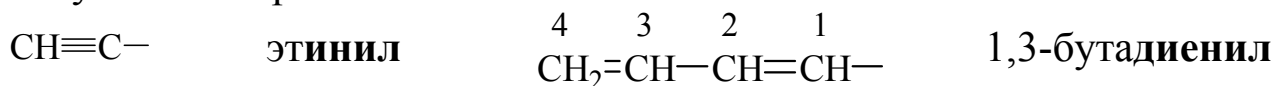
Названия одновалентных разветвленных радикалов, производных от алканов, строят путем прибавления префиксов, обозначающих боковые цепи, к названию неразветвленного алкильного радикала, имеющего наиболее длинную из всех возможных цепь углеродных атомов. При этом счет начинают от атома, несущего свободную валентность, который приобретает номер 1:

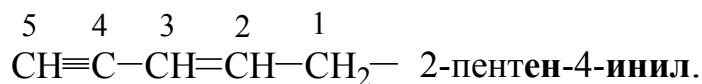
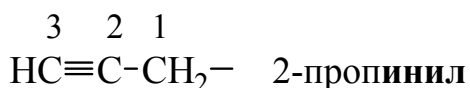


Тривиальные названия *изопропил*, *изобутил*, *втор*-бутил **неопентил**, **изопентил**, *трет*-пентил, **изогексил** используются только для незамещенных радикалов:

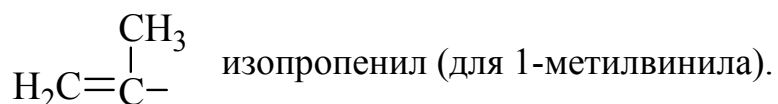
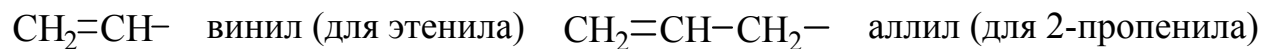


Названия одновалентных радикалов – производных ненасыщенных ациклических углеводородов – оканчивается на *-енил*, *-инил*, *-диенил* и т.д. В случае необходимости указывают положение двойных и тройных связей. Атом углерода со свободной валентностью получает номер 1.

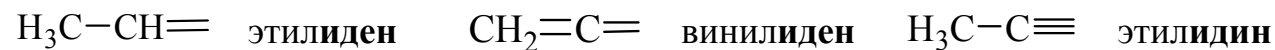




В качестве исключения сохраняются следующие тривиальные названия:

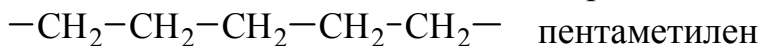


Двухвалентные и трехвалентные радикалы могут быть произведены от углеводородных радикалов путем отрыва одного или двух атомов водорода от несущего свободную валентность атома углерода. Такие радикалы получают название путем прибавления слогов *-иден* или *-идин* к названию исходного радикала:



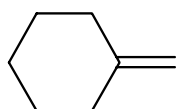
Для радикала $-\text{CH}_2-$ сохраняется название метилен.

Двухвалентные радикалы, получаемые из нормальных алканов путем удаления водородных атомов от каждого из двух концевых углеродных атомов цепи, называются *этилен*, *триметилен*, *тетраметилен* и т.д.:

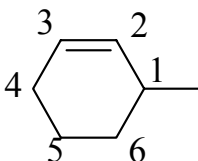


Сохраняется тривиальное название *пропилен* для радикала $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$.

Образование радикалов из циклических насыщенных и ненасыщенных углеводородов производится аналогично алканам и алкенам:

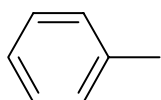


циклогексилиден

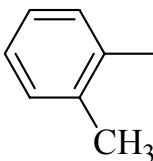


2-циклогексенил

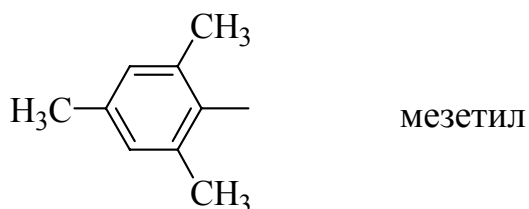
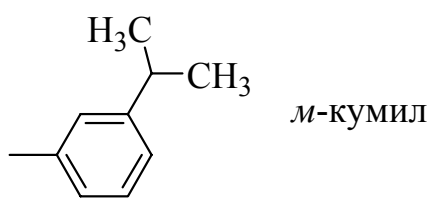
Одновалентные радикалы, производимые от моноциклических ароматических углеводородов и имеющие свободные валентности у атомов углерода кольца, имеют названия, перечисленные ниже:



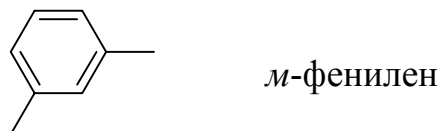
фенил



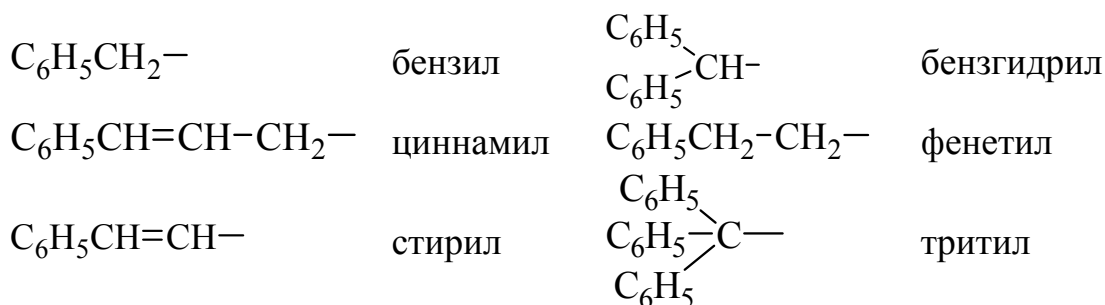
o-ТОЛИЛ



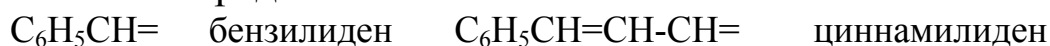
Углеродный атом, несущий свободную валентность, обозначают номером 1. Для двухвалентных радикалов сохраняется название *фенилен*:



Для радикалов, имеющих единственную свободную валентность в боковой цепи, сохраняются следующие тривиальные названия:



Аналогично вышеописанным происходит образование двухвалентных радикалов:



Родоначальная структура – это химическая структура, которая лежит в основе называемого соединения. В качестве родоначальной структуры обычно рассматривается главная углеродная цепь в ациклических соединениях или цикл в карбоциклических и гетероциклических соединениях.

Заместитель – это любая характеристическая функциональная группа или углеводородный радикал, присоединенные к родоначальной структуре.

Формирование названия химического соединения начинается с определения используемого типа номенклатуры.

1.2.1. Заместительная номенклатура

Формирование названия химического соединения по заместительной номенклатуре включает следующие этапы:

1. Определить главную функциональную группу и выбрать для нее обозначение в суффиксе в соответствии с табл. 2.

Таблица 2

Порядок старшинства суффиксов и префиксов в заместительной номенклатуре для обозначения некоторых важных групп

Класс	Формула	Названия	
		в префиксе	в суффиксе
Катионы		онио-	-оний
Карбоновые кислоты	-COOH	карбокси-	-карбоновая кислота
	-(C)OOH	—	-овая кислота
Сульфоокислоты	-SO ₃ H	сульфо-	-сульфоокислота -сульфоновая кислота
Соли	-COOM	—	металл ...
	-(C)OOM	—	-карбоксилат
Сложные эфиры	-COOR	R-окикарбонил	R ... карбоксилат
	-(C)OOR	—	R ... оат
Амиды	-CONH ₂	карбамоил-	-карбоксамид
	-(C)ONH ₂	—	-амид
Амидины	-C(=NH)-NH ₂	амидино-	-карбоксамидин
	-(C)(=NH)-NH ₂	—	-амидин
Нитрилы	-C ≡ N	циано-	-карбонитрил
	-(C) ≡ N	—	-нитрил
Альдегиды	-CHO	формил-	-карбальдегид
	-(C)HO	оксо-	-аль
Кетоны	>(C)=O	оксо-	-ОН
	RCO	алканоил-	—
Спирты,	-ОН	гидрокси-	-ол
Фенолы	-ОН	гидрокси-	-ол
Тиолы	-SH	меркапто-	-тиол
Гидроперекиси	-OOH	гидроперокси-	—
Амины	-NH ₂	амино-	-амин
Имины	=NH	имино-	-имин
Простые эфиры	-OR	алкокси- (R-окси-)	—
Сульфиды	-SR	R-тио	—
Перекиси	-OOR	R-диокси	—

2. Выявить и назвать родоначальную структуру (главную цепь, основную циклическую систему). Это можно сделать только после выполнения предыдущего пункта, т.к. главная функция должна быть составной частью родоначальной структуры.

3. Определить степень ненасыщенности, используя для ее указания суффиксы *-ан*, *-ен*, *-ин*, а в циклическом и гетероциклическом ряду в определенных случаях также префиксы *дигидро-*, *тетрагидро-* и т.д.

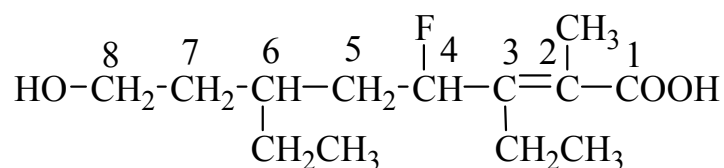
4. Установить характер имеющихся заместителей (боковые цепи, младшие характеристические группы), расположить их в алфавитном порядке в префиксной части названия.

5. Определить умножающие приставки *ди-*, *три-*, *тетра-* и т.д., имея в виду, что они не учитываются при алфавитном размещении префиксов.

6. Провести нумерацию родоначальной структуры, придавая главной функции наименьший из возможных номеров. Цифры, обозначающие положение отдельных элементов структуры, поставить перед префиксами и после суффиксов, к которым они относятся.

7. Скомпоновать название, используя необходимые разделительные знаки.

Примеры:



1. COOH – главная характеристическая группа, суффикс: *-овая* кислота.

2. Главная цепь – 8 атомов углерода, т.к. она включает главную и дополнительную (ОН) функции.

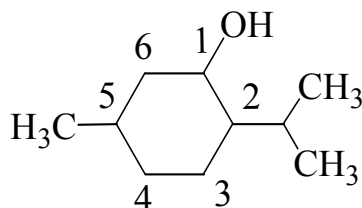
3. Степень ненасыщенности: двойная связь *-ен*.

4. Заместители: гидроксил, метил, фтор, этил.

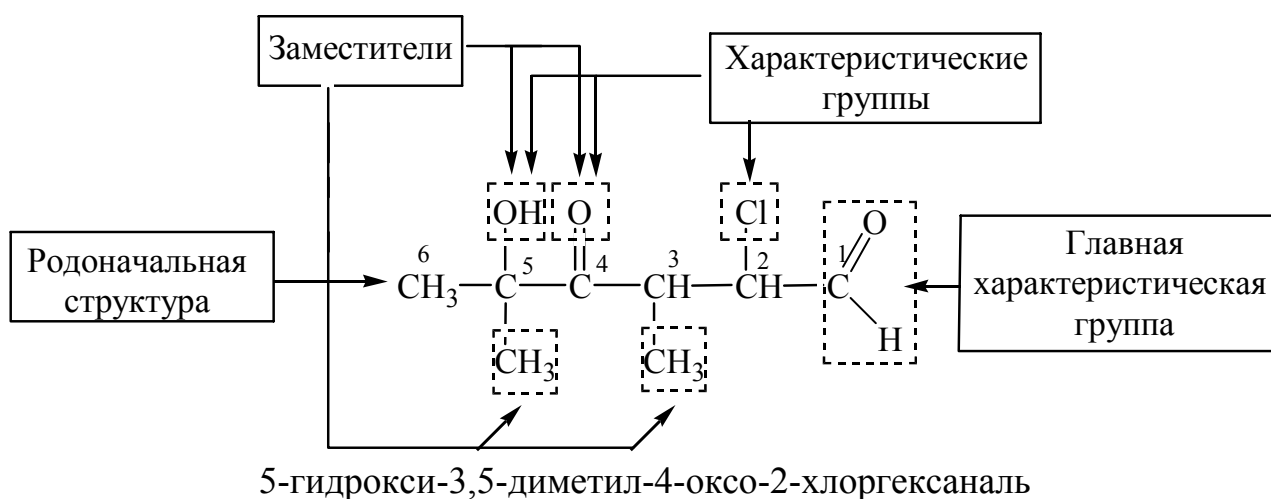
5. Умножающие приставки: *ди-* (две этильные группы).

6. Нумерация: справа налево (карбоксил, как старшая функция, получает номер 1).

7. Название соединения: 8-гидрокси-2-метил-4-фтор-3,6-диэтилоктен-2-овая кислота.



2-изопропил-5-метилциклогексанол



В заместительной номенклатуре одни из характеристических групп могут обозначаться как префиксами, так и суффиксами, а другие – только префиксами (табл.3).

Таблица 3

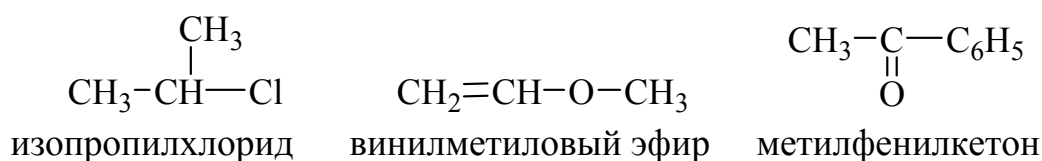
Характеристические группы, обозначаемые в заместительной номенклатуре только префиксами

Класс	Формула	Названия в префиксе
Галогенопроизводные	F, Cl, Br, I	фтор-, хлор-, бром-, йод-
Нитрозосоединения	-N=O	нитрозо-
Нитросоединения	-NO ₂	нитро-
Диазосоединения	=N ₂	диазо-
Азиды	-N ₃	азидо-
Азосоединения	-N=N-	азо-

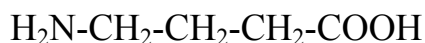
1.2.2. Радикально-функциональная номенклатура

Применение радикально-функциональной номенклатуры более ограничено, чем заместительной. В основном она используется для названий простейших моно- и бифункциональных соединений и некоторых классов природных соединений (табл.4).

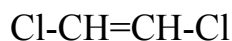
Если соединение имеет одну характеристическую группу, то его название строится из названия углеводородного радикала и характеристической группы или соответствующего класса соединений.



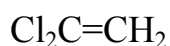
В случае более сложных соединений, как и в заместительной номенклатуре, выбирают родоначальную структуру. Однако ее выбор здесь произволен – это может быть любое соединение, имеющее тривиальное название. Заместителей указывают в приставках, как в заместительной номенклатуре. Их расположение обозначается цифрами и приставками *орто*-, *мета*-, *пара*- или греческими буквами.



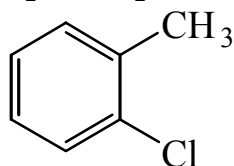
γ-аминомасляная кислота



α,β-дихлорэтилен

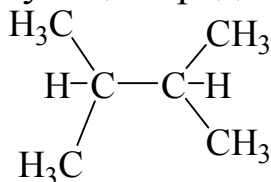


α,α-дихлорэтилен

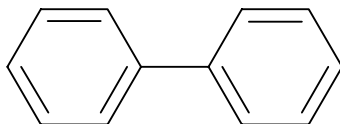


2-хлортолуол (*орто*-хлортолуол)

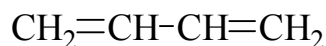
В случае симметричных соединений перед названием соответствующего радикала ставят приставку *ди*-.



диизопропил



дифенил



дивинил

Таблица 4

Некоторые названия функциональных классов, используемых в радикально-функциональной номенклатуре, расположенные в порядке убывания старшинства

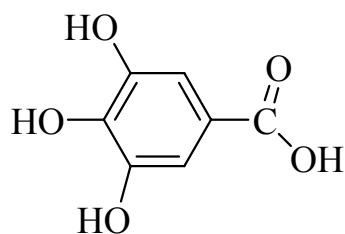
Группа	Название функционального класса
RCOF	фторид
RCOCl	хлорид
RCOBr	бромид
RCOI	йодид
RCOCN	цианид
RCON ₃	азид
RSO ₂ F	фторид
RSO ₂ Cl	хлорид
RSO ₂ Br	бромид
RSO ₂ I	йодид
RSO ₂ CN	цианид
RSO ₂ N ₃	азид
-CN	цианид
-N=C	изоцианид

$>\text{C}=\text{O}$	кетон
$-\text{OH}$	спирт
$-\text{SH}$	гидросульфид
$-\text{OOH}$	гидроперекись
$>\text{O}$	эфир или оксид
$>\text{S}$	сульфид
$>\text{SO}$	сульфоксид
$>\text{SO}_2$	сульфон
$-\text{F}$	фторид
$-\text{Cl}$	хлорид
$-\text{Br}$	бромид
$-\text{I}$	йодид
$-\text{N}_3$	азид

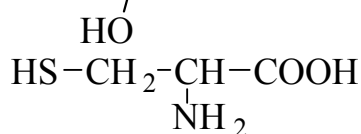
Радикально-функциональная номенклатура в значительной степени напоминает и заменяет применявшуюся ранее рациональную номенклатуру.

Вопросы для самоконтроля

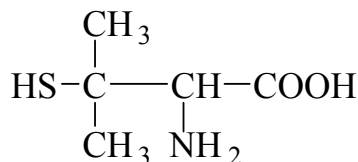
1. Дайте определение функциональной группы. Приведите пример.
2. Определите в следующих соединениях старшую функциональную группу:



галловая кислота, составная часть танина

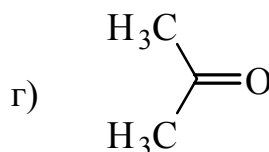
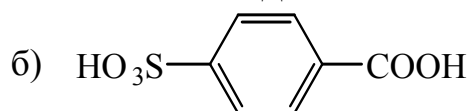
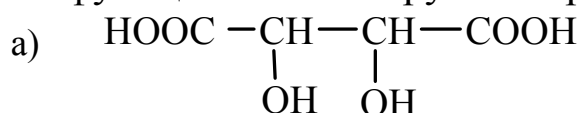


цистеин

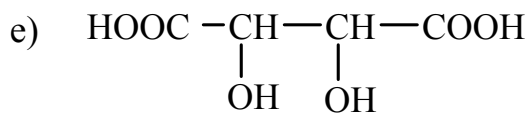
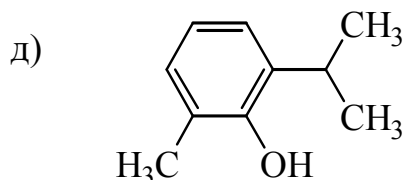
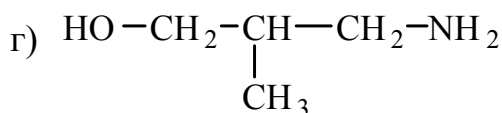
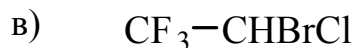
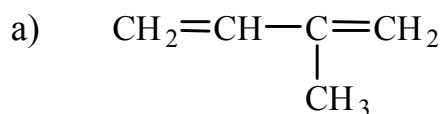


2-амино-3-меркапто-3-метилбутановая кислота

3. По функциональной группе определите класс соединений:



4. Сформулируйте принципы номенклатуры ИЮПАК.
5. Назовите следующие соединения по номенклатуре ИЮПАК:



6. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) 3-гидрокси-2-фенилпропановая кислота;
- б) 2-амино-1-этантол;
- в) 3,7-диметил-2,6-октадиеналь;
- г) 2-изопропил-5-метилциклогексанол;
- д) 1-метокси-1,1-дифтор-2,2-дихлорэтан.

Глава 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

2.1. Химическая связь в органических соединениях

Молекулы органических соединений построены из атомов, как правило, соединенных друг с другом посредством ковалентных связей. Ионные связи в индивидуальных органических соединениях встречаются редко, особенно, если заряд локализован на атоме углерода.

В растворе многие органические соединения, имеющие ковалентные связи между атомом углерода и гетероатомом, способны распадаться на ионы вследствие взаимодействия с растворителем.

В начальной стадии развития электронной теории (Г.Н. Льюис) было выдвинуто представление о ковалентной связи как обобществленной паре электронов. Для объяснения свойств различных атомов, образующих определенное число ковалентных связей, было сформулировано правило октета, согласно которому при образовании молекул из атомов второго периода периодической системы Д.И. Менделеева происходит заполнение внешней оболочки с образованием устойчивой восьмиэлектронной системы (оболочки инертного газа). Че-

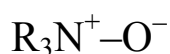
тыре электронные пары могут образовывать ковалентные связи или находиться в виде неподеленных электронных пар.

При переходе к элементам третьего и последующего периодов правило октета теряет свою силу, т.к. появляются достаточно низкие по энергии *d*-орбитали. В связи с этим атомы высших периодов могут образовывать более четырех ковалентных связей.

В соответствии с октетной теорией атом азота, находящийся в V группе, не может быть пятивалентным. Оксид амина должен иметь координационную связь между атомом азота и кислорода



Обычно для каждого атома указывают формальный заряд. При этом предполагается, что атом «обладает» всеми неспаренными электронами, но только половиной электронов, участвующих в образовании ковалентной связи. Сумма электронов, которые таким образом принадлежат атому, сравнима с числом электронов, отданным атомом. Избыток принадлежащих атому электронов обуславливает отрицательный заряд, а недостаток – положительный. На основании вышеизложенного формулу окиси амина можно написать следующим образом:

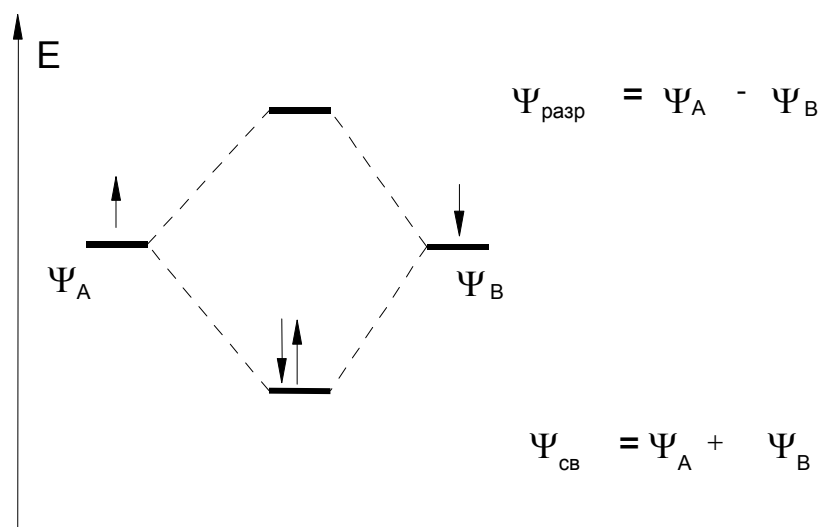


Число электронов внешней оболочки, «принадлежащих» атому азота в оксиде амина, равно 4 (на 1 электрон меньше, чем у атома азота), а число электронов внешней оболочки, «принадлежащих» атому кислорода, равно 7 (на 1 электрон больше, чем у атома кислорода). Поэтому атом азота получает формальный положительный заряд, а атом кислорода – формальный отрицательный заряд.

Предположение Г.Н. Льюиса о химической связи, как об обобщенной паре электронов, носило сугубо качественный характер. Значительно более строгая интерпретация природы химической связи была дана на основе квантовой механики.

Для квантово-механического описания ковалентной связи используют метод молекулярных орбиталей (МО). По этому методу электроны связи не локализованы на атомных орбиталях (АО) определенных атомов, а находятся на молекулярных, представляющих собой линейную комбинацию атомных орбиталей (ЛКАО) всех атомов, составляющих молекулу. Число образующихся МО равно числу перекрывающихся АО. Заполнение МО электронами происходит с соблюдением принципа Паули. Наиболее простым примером образования молекулярной орбитали служит молекула водорода. По методу

МО комбинация двух АО водорода с волновыми функциями Ψ_A и Ψ_B приводит к возникновению двух МО – связывающей и разрыхляющей:

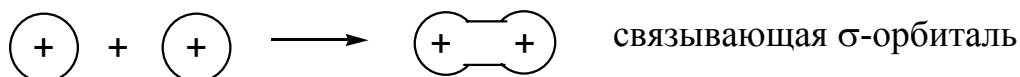


Связывающая МО образуется за счет сложения волновых функций АО. Она имеет более низкую энергию, чем образующие её АО. Нахождение электронов на этой орбитали снижает общую энергию молекулы и обеспечивает связывание атомов.

Молекулярная орбиталь с высокой энергией, полученная вычитанием волновых функций, называется разрыхляющей (антисвязывающей).

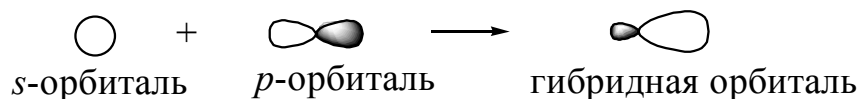
Вероятность нахождения электронов на разрыхляющей орбитали в основном состоянии молекулы равна 0. Эта орбиталь вакантна.

Общий процесс образования МО s -типа из двух АО может быть изображен следующим образом:

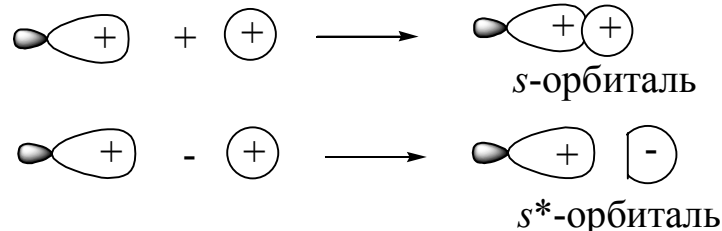


При использовании модели с локализованными связями необходимо использовать такой набор орбиталей, при котором перекрывание максимально. В связи с этим вводится понятие гибридизации орбиталей. Атомы углерода в основном состоянии имеют электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$, при возбуждении один из $2s$ -электронов переходит в $2p$ -состояние. Чем больше энергия взаимодействия орбиталей, тем больше их перекрывание, поэтому в образовании связей с атомами водорода участвуют орбитали, являющиеся линейной комбинацией s - и p -орбиталей. Если атом углерода образует четыре σ -связи, он находится в состоянии sp^3 -гибридизации за счет взаимо-

действия одной s - и трех p -орбиталей образуются четыре гибридные орбитали:



Осевое перекрывание гибридных sp^3 - АО углерода с $1s$ - АО водорода приводит к возникновению локализованных σ - и σ^* -связей:

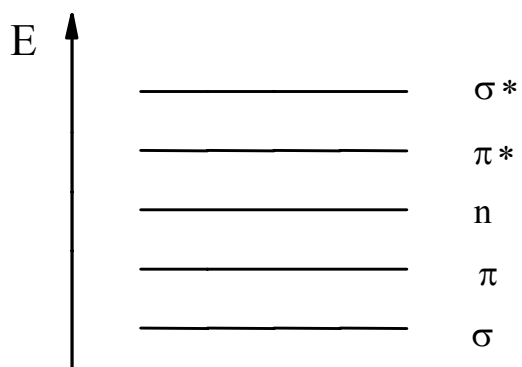


В результате бокового (латерального) перекрывания при сложении двух p -орбиталей образуется *связывающая* π -орбиталь, а при вычитании – *разрыхляющая* π^* -орбиталь:



Кроме связывающих и разрыхляющих существуют *несвязывающие* молекулярные орбитали, обозначаемые n -МО и образованные с участием АО, несущих пару электронов, не участвующих в образовании связи. Такие электроны еще называют свободными неподделенными парами, или n -электронами. Носителями n -электронов в органических соединениях обычно являются атомы азота, кислорода, серы, галогенов.

Энергетическая диаграмма образования МО при взаимодействии двухатомных p -орбиталей не отличается от диаграммы для комбинации двухатомных s -орбиталей. Однако уровни энергии σ , σ^* и π , π^* -орбиталей различны. Наименьшим запасом энергии обладает s -орбиталь, наибольшим – p -орбиталь. Относительное расположение энергетических уровней σ , σ^* и π , π^* -орбиталей схематически может быть представлено следующим образом:

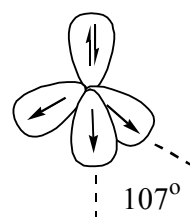


Однако уровни энергии σ , σ^* и π , π^* -орбиталей различны. Наименьшим запасом энергии обладает s -орбиталь, наибольшим – p -орбиталь. Относительное расположение энергетических уровней σ , σ^* и π , π^* -орбиталей схематически может быть представлено следующим образом:

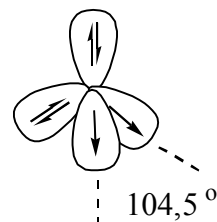
Среди этих элементов наблюдаются три типа гибридизации, характерных для атома углерода. Однако электронное строение внешнего электронного слоя как атома азота, так и атома кислорода накладывает свой отпечаток на расположение и заполнение гибридных АО.

Электронная конфигурация внешнего слоя атома азота $2s^2 2p_x p_y p_z$, а кислорода – $2s^2 2p^4$. Таким образом, при sp^3 -гибридизации атома азота на трех sp^3 -гибридных орбиталях будет находиться по одному электрону, а на четвертой sp^3 -гибридной орбитали – пара электронов.

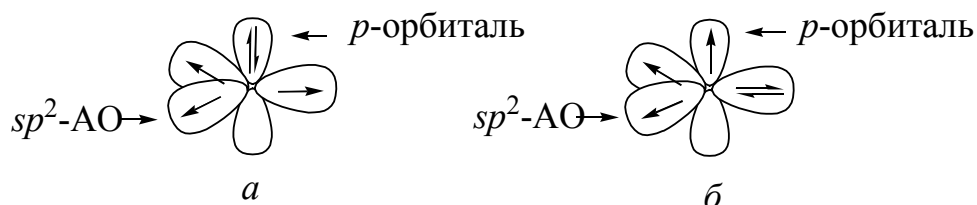
Предполагают, что орбиталь с электронной парой за счет несколько большего объема приводит к уменьшению валентного угла до $109^\circ 28'$ в случае углерода, до 107° в случае азота. Такая гибридизация атома азота принята для молекулы аммиака и аминов.



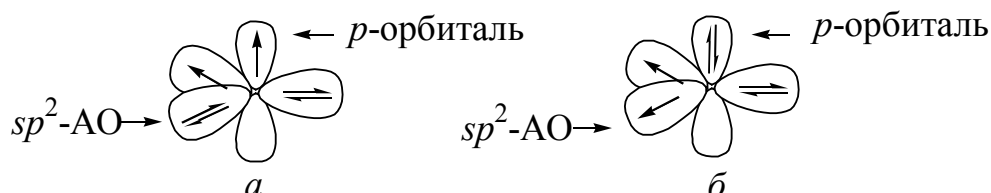
Аналогичная картина наблюдается для атома кислорода, из которого на несвязывающих орбиталях находятся две электронные пары, что приводит к уменьшению валентного угла до $104,5^\circ$. В состоянии sp^3 -гибридизации атом кислорода находится в молекуле воды, спиртах и простых эфирах.



В случае sp^2 -гибридизации неподеленная электронная пара атома азота может находиться как на p - (а), так и на sp^2 -орбитали (б):



Атом азота в sp^2 -гибридизации присутствует в азометинах $R^1R^2C=NR^3$ и некоторых гетероциклах. Такой тип гибридизации характерен для кислорода карбонильной группы:



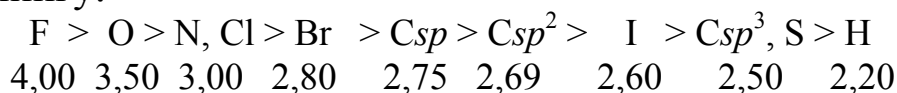
В случае sp -гибридизации, которая характерна для атома азота в нитрилах $R-C\equiv N$, неподеленная электронная пара находится на sp -гибридной орбитали.

2.2. Взаимное влияние атомов в органических соединениях

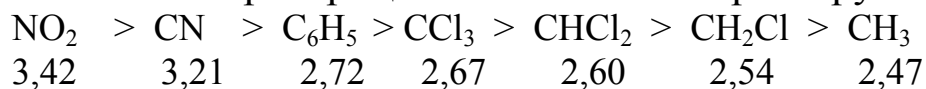
2.2.1. Электроотрицательность. Индуктивный эффект

Электроотрицательность – это мера способности атома (или группы атомов) в молекуле притягивать валентные электроны, связывающие его с другими атомами. Чем больше электроотрицательность атома, тем сильнее он притягивает электронную пару ковалентной связи. Электроотрицательность увеличивается слева направо в одном и том же периоде и уменьшается сверху вниз в одной и той же группе. На основе значений энергии связи американским химиком Л. Полингом предложена количественная характеристика электроотрицательности атомов.

Шкала электроотрицательности элементов-органогенов по Л. Полингу:



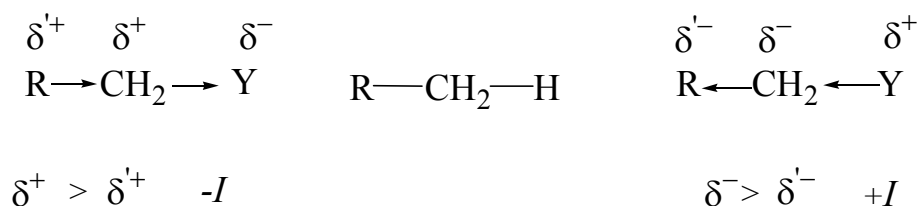
Шкала электроотрицательности некоторых групп:



Углерод, занимающий центральное положение, может с одинаковым успехом отдавать и принимать электроны. Элементы, электроотрицательность которых выше 2,2, называют *электроотрицательными*; электроотрицательность которых ниже или равна 2,2 – *электроположительными*.

В случае соединения атомов с разной электроотрицательностью электроны ковалентной связи смещаются в сторону более электроотрицательного атома, т.е. происходит поляризация связи. Поляризация не ограничивается только одной σ -связью, а распространяется по цепи и ведет к появлению на атомах частичных зарядов (δ). Такое электронное смещение получило название индуктивного.

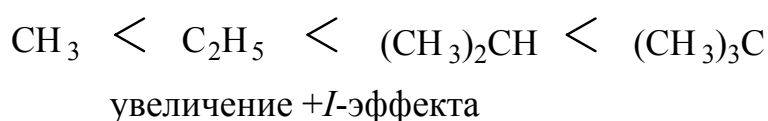
Возникающую полярность связи C-Y принято качественно рассматривать в сравнении с полярностью связи C-H, условно принятой за ноль:



Заместитель Y, притягивающий пару электронов связи сильнее, чем атом Н, обладает отрицательным индуктивным эффектом (*-I*-эффект). Если же заместитель Y, по сравнению с атомом Н, увеличивает электронную плотность в цепи, то он проявляет положительный индуктивный эффект (*+I*-эффект).

Графически *I*-эффект изображается стрелкой, совпадающей с положением валентного штриха, а ее острие направлено в сторону более электроотрицательного атома.

Только алкильные группы и отрицательно заряженные атомы (например, O⁻) обладают *+I*-эффектом. *+I*-эффект алкильных групп возрастает с увеличением числа атомов углерода и разветвленности:

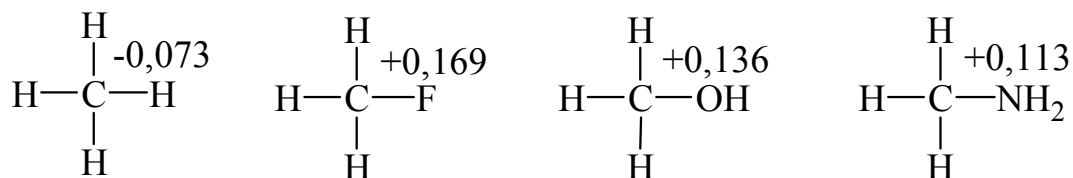


Все остальные заместители обладают *-I*-эффектом. Чем больше электроотрицательность элемента, тем сильнее проявляется *-I*-эффект.

Таким образом, *индуктивный эффект* – это перераспределение электронной плотности вдоль σ -связей в зависимости от электроотрицательности атомов, образующих эти связи.

Индуктивный эффект носит всеобщий характер и проявляется в соединениях любого типа, но действие его ограничено. Из-за слабой поляризуемости σ -связи он полностью затухает через 3 – 4 σ -связи в цепи. Его влияние наиболее сильно сказывается на двух ближайших к заместителю атомах углерода.

Влияние различных по своей электроотрицательности заместителей X на полярность связи C-X и, следовательно, на величину положительного заряда на атоме углерода можно проследить на примере монозамещенных производных метана:

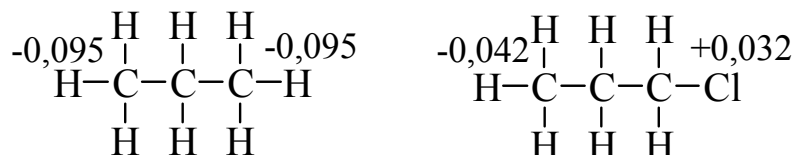


В незамещенном метане на атоме углерода сосредоточен отрицательный заряд (-0,073), т.к. углерод более электроотрицателен, чем водород. Замена атома водорода электроотрицательным атомом фтора при переходе к фтористому метилу приводит к сильной поляризации связи C-F и возникновению значительного положительного заряда на атоме углерода (+0,169). Меньшая электроотрицательность кислорода и азота приводит к уменьшению положительного заряда

на атоме углерода в метаноле (+0,136) и метиламине (+0,113), что также соответствует представлению об уменьшении отрицательного индуктивного эффекта в группе справа налево:

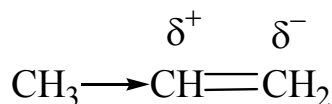


Затухание отрицательного индуктивного эффекта в цепочке атомов углерода, связанных σ -связью, можно проследить на примере 1-хлорпропана:



Расчет зарядов на атомах углерода в молекулах пропана и 1-хлорпропана показывает, что наибольшее влияние электроотрицательный атом хлора оказывает на первый атом углерода (изменение заряда с -0,095 в пропане до +0,032 в 1-хлорпропане). В 4 раза уменьшился заряд на втором атоме углерода и приблизительно в 2 раза на третьем, что подтверждает представление о затухании индуктивного эффекта в цепи атомов углерода.

В соединениях с кратными связями заместитель поляризует по индуктивному механизму π -связь, непосредственно связанную с этим заместителем. Например:

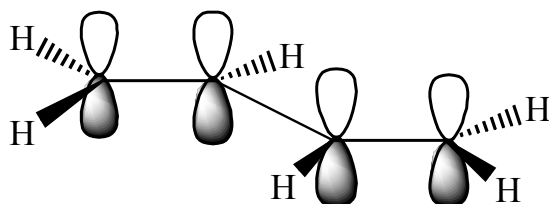


2.2.2. Сопряженные системы. Мезомерный эффект

Молекулы с чередующимися двойными и простыми связями называются *сопряженными*. Сопряженные системы делятся на системы с *открытой* и *замкнутой цепью*.

Системы с открытой цепью сопряжения (имеющие начало и конец) встречаются как в *алифатических*, так и в *алициклических* углеводородах (например 1,3-циклопентадиен). Простейшей алифатической системой с открытой цепью сопряжения является 1,3-бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Все атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, образуя плоский σ -скелет. Негибридизованные p -орбитали, расположенные перпендикулярно σ -скелету и параллельно друг другу, перекрываются не только между первым и вторым, третьим и четвертым атомами углерода, но и между вторым и третьим, образуя общую систему. В результате бокового перекрывания всех p_z -орбиталей происходит сопряжение двух локализованных

двойных связей с образованием делокализованной четырехцентовой молекулярной орбитали. Делокализация означает, что π -электронная плотность не сосредоточена между двумя соседними p -орбиталями, а распределена по всей π -системе:



Для объяснения свойств соединений с делокализованными связями используют метод *валентных схем*. В методе валентных схем молекулу изображают несколькими возможными структурами Льюиса (называемыми *каноническими формами*) и считают, что она представляет собой среднее между вкладами этих структур, каждой из которых отвечает своя волновая функция Ψ в уравнении

$$\Psi = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B + \dots$$

Такое представление реальной структуры как средневзвешенной нескольких канонических форм называется *резонансом*.

Правила резонанса

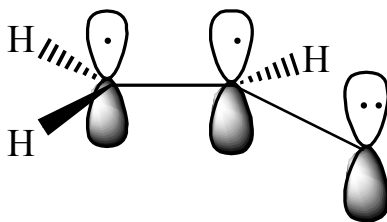
1. Все канонические формы обязательно должны быть структурами Льюиса.
2. Во всех структурах положение ядер должно быть одинаково. Это означает, что при написании канонических форм можно менять только распределение электронов.
3. Все атомы, участвующие в резонансе, должны лежать практически в одной плоскости.
4. Все канонические структуры должны иметь одинаковое количество неспаренных электронов.
5. Вклад отдельных канонических форм в истинную структуру молекулы может быть различным. Он пропорционален их устойчивости.

Примером замкнутой сопряженной системы является молекула бензола:



Этот вид сопряжения называется π, π -сопряжением, так как в сопряжение вступили p -орбитали π -связей.

Другим видом сопряжения является π, p -сопряжение, при котором в сопряжение с орбиталями π -связи вступает p -орбиталь гетероатомов O, N, S, Cl (и другие галогены), несущая неподеленную пару электронов:



Сопряжение – энергетически выгодный процесс, так как в результате происходит делокализация π -электронов и выделяется энергия. Поэтому сопряженная система всегда имеет более низкое содержание энергии, чем система с изолированными двойными связями. Таким образом, *сопряжение – это перераспределение электронной плотности в системе π -связей, приводящее к стабилизации молекулы.*

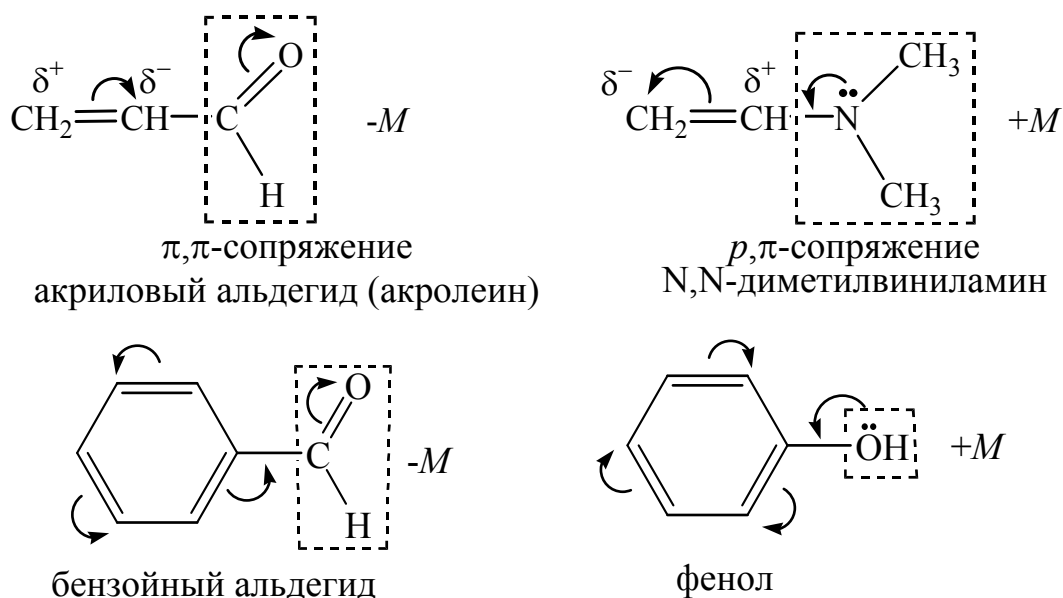
Энергия сопряжения, или резонанса, – это уменьшение энергии системы благодаря сопряжению.

По сравнению с гипотетической молекулой, содержащей две не взаимодействующие двойные и одну простую связи, выигрыш энергии в результате сопряжения в 1,3-бутадиене составляет 15 кДж/моль. Это небольшая величина, так как в сопряжение вступили лишь π -связи. С увеличением длины сопряженной системы возрастает делокализация электронов, увеличивается энергия сопряжения. Так, энергия сопряжения бензола составляет 227,8 кДж/моль.

При введении заместителя в сопряженную систему происходит перераспределение электронной плотности, вызванное взаимным влиянием атомов.

Влияние заместителя, передаваемое по сопряженной системе π -связей, заключающееся в перераспределении электронной плотности, называется *мезомерным (резонансным) эффектом (М-эффект)*.

Сопряженная система возникает, когда к sp^2 -гибридизованному атому углерода в молекуле присоединен заместитель, содержащий в своем составе двойную связь (π, π -сопряжение) или имеющий p -орбиталь с неподеленной электронной парой (p, π -сопряжение):



На приведенных выше примерах в случае π, π -сопряжения на концах сопряженной системы находятся атомы разной электроотрицательности. Поэтому π -электронное облако смещено в сторону более электроотрицательного атома и на нем возникает частичный отрицательный заряд (δ^-).

Заместитель, оттягивающий электронную плотность с двойной связи, с которой он сопряжен, проявляет отрицательный мезомерный эффект по отношению к этой связи, обозначаемый $-M$ (табл. 5). В акриловом и бензойном альдегидах заместитель, т.е. альдегидная группа, проявляет отрицательный мезомерный эффект.

При p, π -сопряжении, наоборот, заместитель подает электронную плотность в сопряженную систему, в результате чего на нем возникает положительный заряд.

Заместитель, отдающий свою электронную пару в общее сопряжение, проявляет положительный мезомерный эффект ($+M$) (табл. 5). В молекулах диметилвиниламина и фенола заместители $-N(CH_3)_2$ и $-OH$ проявляют положительный мезомерный эффект. Графически перераспределение электронной плотности по системе π -связей обозначается изогнутыми стрелками, начало которых показывает, какие p - или π -электроны смещаются, а конец показывает атом, к которому они смещаются.

В отличие от индуктивного эффекта мезомерный передается через всю систему сопряженных π -связей практически без затухания и оказывает большое влияние на свойства молекул.

Влияние заместителя на электронную плотность молекулы определяется суммарным действием индуктивного и мезомерного эффектов (табл. 5).

Заместитель, повышающий электронную плотность на кратной связи, называют *электронодонорным* (ЭД), а понижающий – *электроакцепторным* (ЭА).

Таблица 5

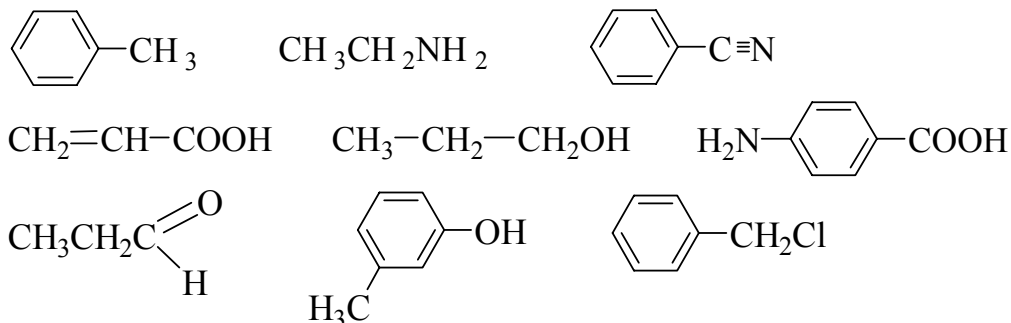
**Наиболее часто проявляемые
электронные эффекты заместителей**

Заместитель	Индуктивный эффект (I)	Мезомерный эффект (M)	Соотношение I - и M -эффектов в сопряженных системах
Алкилы ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ и т.д.)	$+I$	-	-
$-\text{O}^-$	$+I$	$+M$	Электронодонор ($+M$, $+I$)
$-\text{NH}_2$ [$-\text{NHAlk}$, $-\text{NAlk}_2$, $-\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$]	$-I$	$+M$	Электронодонор ($+M > -I$)
OH [OAlk , $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$]	$-I$	$+M$	Электронодонор ($+M > -I$)
Галогены ($-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$)	$-I$	$+M$	Электроноакцептор ($-I > +M$)
$>\text{C}=\text{O}$	$-I$	$-M$	Электроноакцептор ($-I$, $-M$)
$-\text{COOH}$ ($-\text{COOR}$, $-\text{CONH}_2$)	$-I$	$-M$	Электроноакцептор ($-I$, $-M$)
$-\text{C}\equiv\text{N}$	$-I$	$-M$	Электроноакцептор ($-I$, $-M$)
$-\text{NO}_2$	$-I$	$-M$	Электроноакцептор ($-I$, $-M$)
$-\text{SO}_3\text{H}$	$-I$	$-M$	Электроноакцептор ($-I$, $-M$)

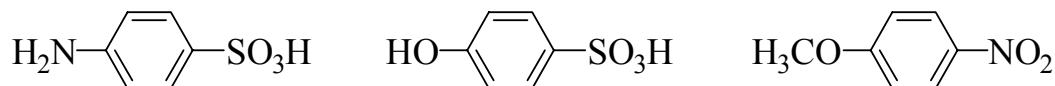
Вопросы для самоконтроля

1. Сравните полярность связи С-Н в этане, этилене, ацетилене.
2. Дайте определение понятий *сопряжение*, *открытая* и *замкнутая сопряженная системы*.
3. Определите тип сопряжения в молекулах 1,3,5-гексатриена, нафталина, анилина, *пара*-N,N-диметиламинобензонитрила.

4. Дайте определение индуктивного и мезомерного эффектов. Что такое положительный и отрицательный *I*- и *M*-эффекты, электронодонорные и электроноакцепторные заместители?
5. Определите вид и знак электронных эффектов в следующих соединениях:



6. Укажите электронные эффекты и виды сопряжения заместителей с бензольным кольцом:



Глава 3. ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В отличие от неорганических соединений, для большинства из которых важнейшей характеристикой служит состав, выражаемый молекулярной формулой, для органических соединений они не являются однозначными характеристиками. Одному и тому же составу может соответствовать значительное число реально существующих соединений. Это явление было названо *изомерией*.

Соединения, имеющие одинаковую молекулярную формулу, но различающиеся природой или порядком связей атомов или расположением атомов в пространстве, называют *изомерами*.

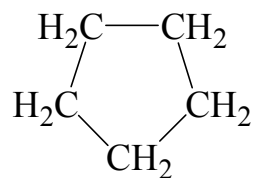
Различают *структурные* (конституционные) изомеры, или изомеры строения, и *стереоизомеры*, или *пространственные* изомеры.

Структурные изомеры



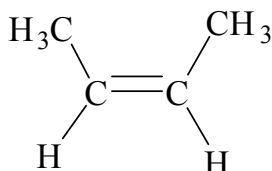


2-пентен

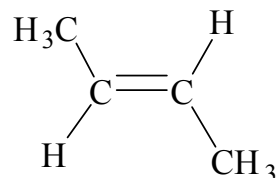


циклопентан

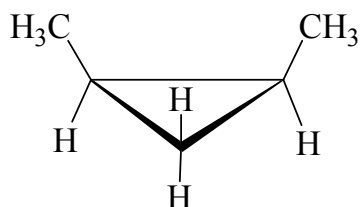
Сtereoизомеры



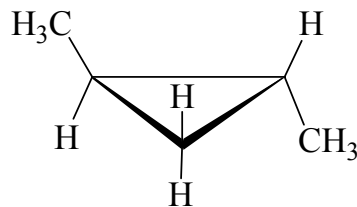
цис-2-бутен



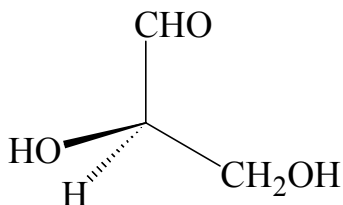
транс-2-бутен



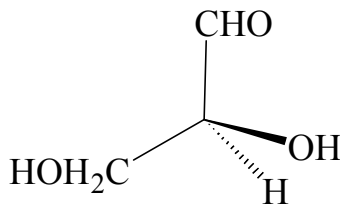
цис-1,2-диметил-
циклопропан



транс-1,2-диметил-
циклопропан



D-глицериновый альдегид

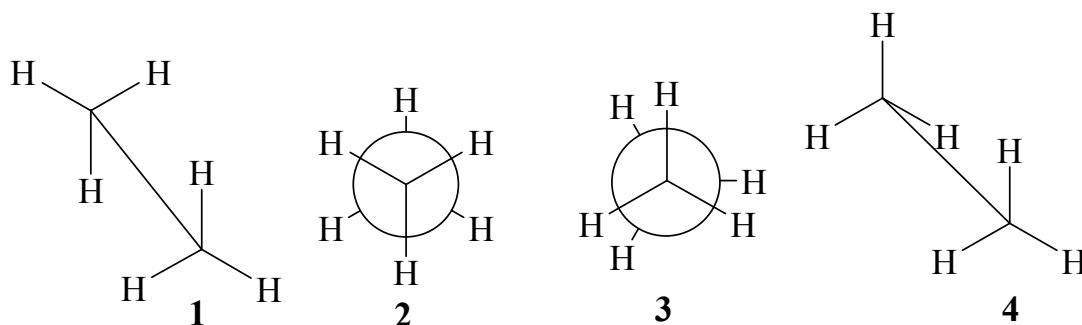


L-глицериновый альдегид

3.1. Понятие о конформации и конфигурации

Конформациями молекулы определенной конфигурации являются различные расположения её атомов в пространстве, возникающие после вращения вокруг одинарных связей. Для любой одинарной связи в открытой цепи, соединяющей два sp^3 -атома углерода, возможно бесконечное множество конформаций, каждая из которых характеризуется определенной величиной энергии. Для этана, например, существуют две крайние конформации с минимальной и максимальной потенциальной энергией. Их можно представить формулами **1**, **4** или проекциями Ньюмена **2**, **3**. При построении проекции Ньюмена молекулу рассматривают вдоль связи между атомами: для изображения этих атомов используют круг; их связи с другими атомами изображают линиями, которые для ближнего атома сходятся в центре круга,

для удаленного – заканчиваются на периферии. Если две подобные связи перекрываются, то их изображают под небольшим углом друг к другу:

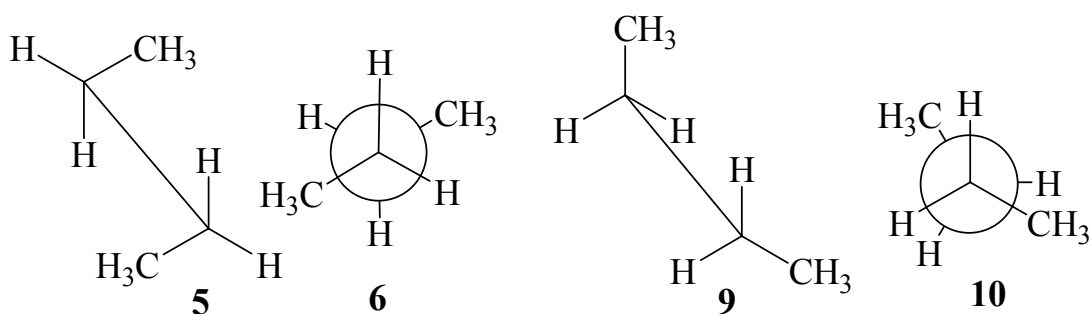


заторможенная конформация

заслоненная конформация

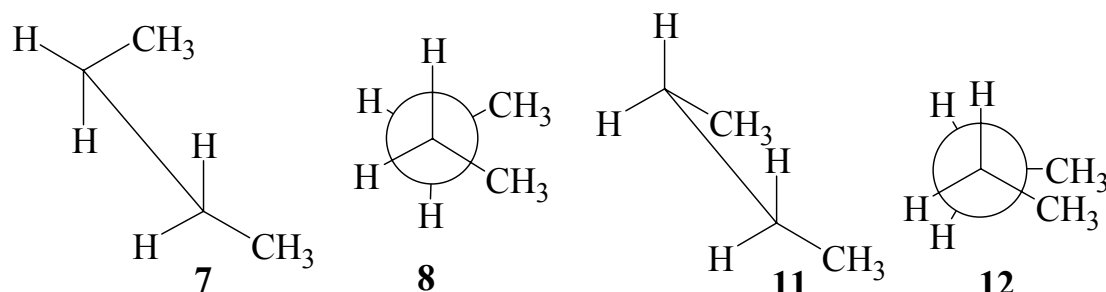
Заторможенная конформация в этане имеет минимальную потенциальную энергию. Разность энергий двух крайних конформаций этана составляет 2,9 ккал/моль. Эту разность называют энергетическим барьером.

Еще более сложный по сравнению с этаном случай представляют 1,2-дизамещенные этаны. Например, бутан имеет четыре крайние конформации:



антиконформация
(антиперипланарная, или
заторможенная конформация)

антиклиальная конформация



гош-конформация,
или синклиальная конформация

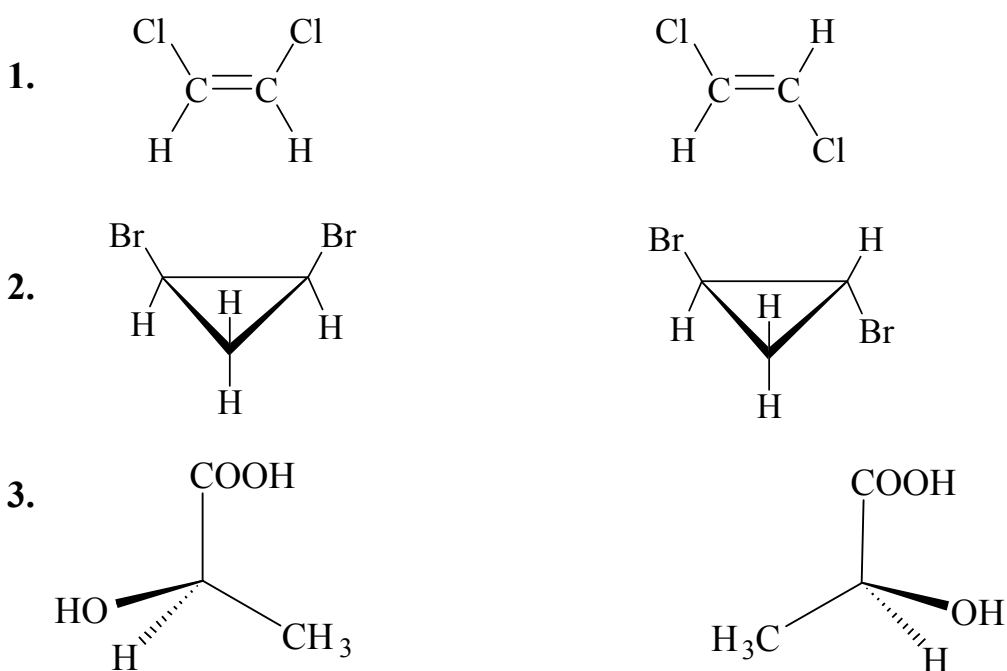
синперипланарная
конформация

Для бутана и большинства молекул общего вида $Y-CH_2-CH_2-Y$ и $Y-CH_2-CH_2-X$ наиболее устойчивым является антиконформация.

Конформером называется молекула в конформации, которую её атомы самопроизвольно возвращают после небольших сдвигов.

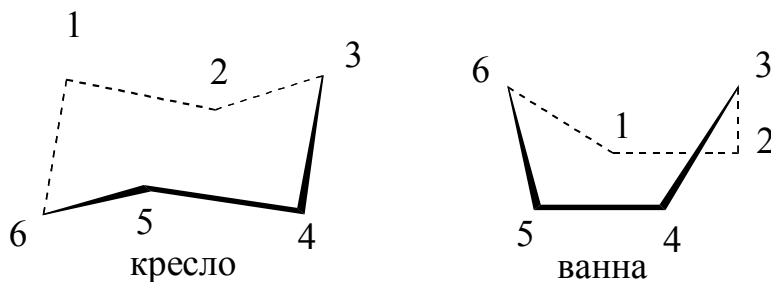
Конфигурация молекулы определенной конституции – это расположение атомов в пространстве без учета различий, возникающих только после вращения вокруг одной или нескольких одинарных связей. Молекулы, различающиеся лишь одной конфигурацией, называют *конфигурационными изомерами*.

Следующие пары соединений различаются по конфигурации и являются конфигурационными изомерами:

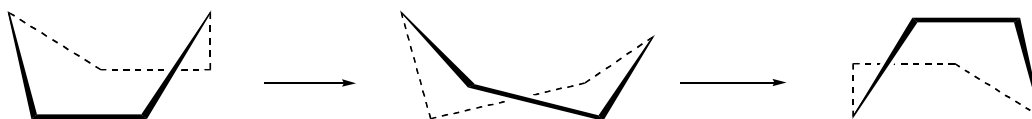


3.1.1. Конформации циклических систем

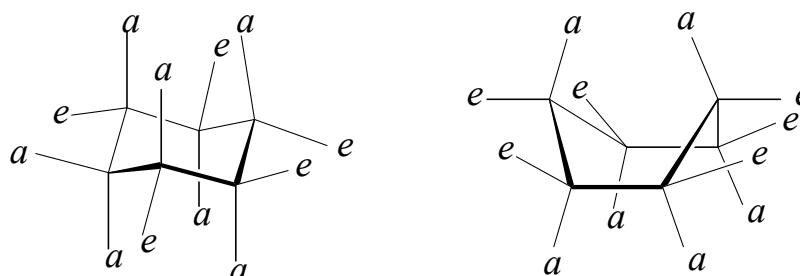
Конформация молекулы циклогексана, в которой атомы 1, 2, 4, 5 насыщенного шестичленного кольца находятся в одной плоскости, получает название *кресло* или *ванна*, в зависимости от того, находятся ли два оставшихся атома на разных или на одной стороне упомянутой плоскости:



Промежуточную конформацию, проходя через которую одна форма ванны превращается в другую, называют *искаженной (твист)* конформацией. Аналогичные конформации участвуют в превращении кресла в ванну и обратно.



Связи тетраэдрического атома в шестичленном кольце называют *экваториальными* или *аксиальными*, в зависимости от того, мал или велик угол, образуемый ими (или их проекциями) с плоскостью, в которой находится большинство атомов цикла. Атомы или группы, связанные с такими связями, называют, соответственно, экваториальными и аксиальными:

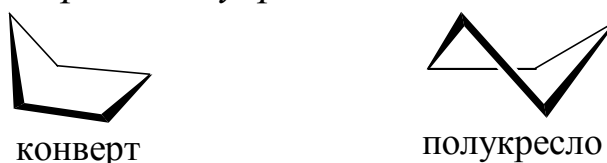


При употреблении в сочетании с формулами названия экваториальный и аксиальный сокращают до *e* и *a*. Эти сокращения могут быть использованы и в названиях соединений в скобках после соответствующего числа, обозначающего заместитель. Например: 1(*e*)-бром-4(*a*)-хлорциклогексан.

Конформацию молекулы мононенасыщенного шестичленного кольца называют *полукресло* или *ванна*, в зависимости от того, лежат ли непосредственно не связанные с двойной связью атомы соответственно на противоположных или на одной стороне от плоскости, в которой расположены четыре остальных атома:



Для пятичленного насыщенного цикла известны две возможные конформации – *конверт* и *полукресло*:



3.2. Стереизомерия

Свойство объекта не совпадать со своим зеркальным изображением называют *хиральностью*. Хиральные соединения обладают оптической активностью, т.е. вращают плоскость поляризованного света. В органической химии хиральность обычно рассматривают на уровне индивидуальной молекулы. Хиральные молекулы, являющиеся зеркальными изображениями друг друга, называют *энантиомерами*.

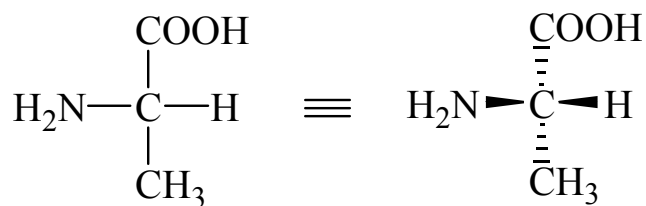
Энантиомеры вращают плоскость поляризованного света в равной степени, но в противоположных направлениях. Изомеры, вращающие плоскость поляризованного света влево, называют *левовращающими*, или *левыми*, и обозначают (–), а изомеры, вращающие вправо – *правовращающими*, или *правыми*, и обозначают (+). При взаимодействии с другими хиральными соединениями энантиомеры реагируют с различными скоростями. В этом заключается причина того, что многие соединения проявляют биологическую активность, в то время как их энантиомеры совершенно неактивны. С ахиральными соединениями энантиомеры реагируют с одинаковой скоростью.

Смесь равных количеств энантиомеров не проявляет оптическую активность, её называют *рацематом*.

Простейший случай хиральности обусловлен наличием в молекуле хирального центра, которым может служить, например, атом углерода, содержащий четыре различных заместителя. Молекула с одним хиральным центром всегда оптически активна. Но соединения, содержащие несколько асимметрических атомов углерода, могут быть неактивными в первую очередь из-за наличия плоскости симметрии.

3.2.1. Проекционные формулы Фишера

В 1891 г. Э. Фишер предложил изображать тетраэдрические атомы углерода на плоскости с помощью проекций, названных его именем. При этом условились те связи, которые направлены от плоскости бумаги (доски) к наблюдателю, изображать горизонтальными линиями, а связи, направленные от наблюдателя – вертикальными:



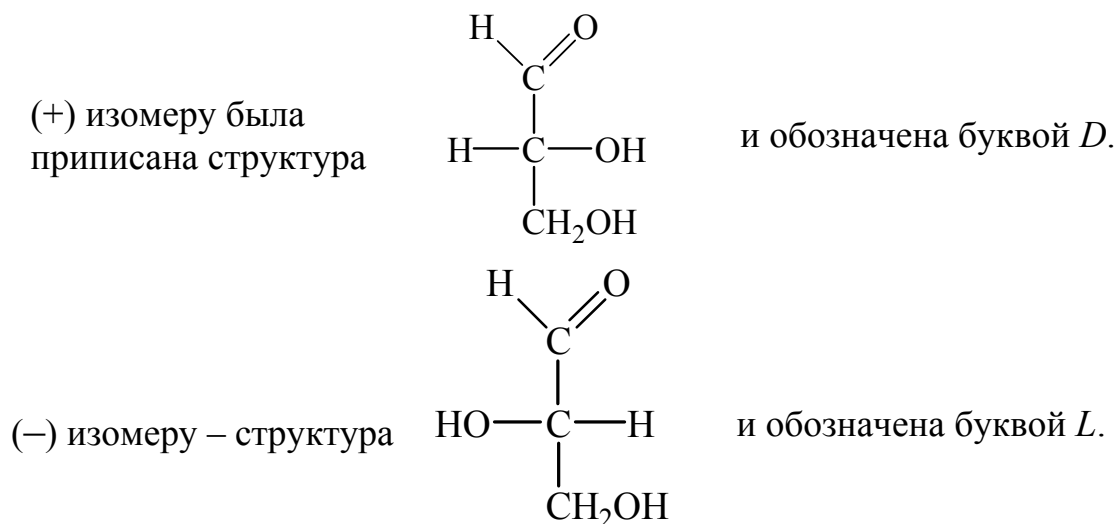
Поскольку любая плоскость совместима со своим зеркальным изображением, для рассмотрения проекций Фишера необходимо ввести некоторые ограничения: формулу нельзя выводить из плоскости доски или бумаги, её нельзя поворачивать на 90° (хотя допустим поворот на 180°).

В проекциях Фишера взаимная перестановка любых групп приводит к превращению энантиомера в его зеркальное изображение. Отсюда следует, что любое четное число перестановок на плоскости бумаги (доски) не приводит к изменению конфигурации.

3.2.2. Абсолютная конфигурация

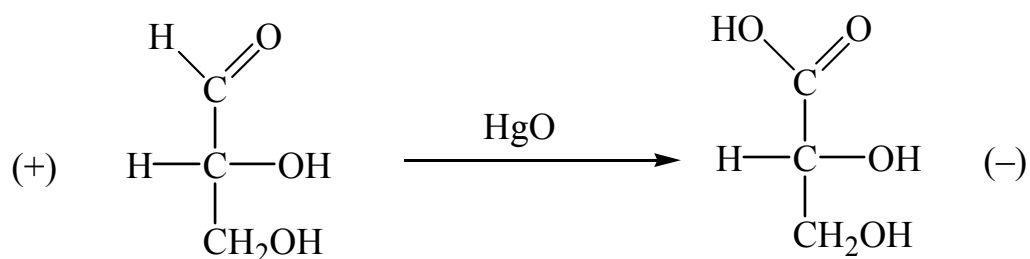
Допустим, имеются две пробирки, одна из которых содержит (–) молочную кислоту, а другая (+) энантиомер. Как узнать, какой изомер находится в каждой из пробирок? До появления таких инструментальных методов, как рентгеноструктурный анализ, на этот вопрос невозможно было ответить.

В 1906 г. М.А. Розанов предложил в качестве стандарта использовать какое-либо соединение и приписать ему одну из конфигураций. Выбор пал на глицериновый альдегид, который структурно связан с сахарами:



После выбора стандарта стало возможным соотносить с ним конфигурации других соединений.

Например, при окислении оксидом ртути (II) (+) глицериновый альдегид дает (–) глицериновую кислоту.



Поскольку изменение конфигурации у центрального атома маловероятно, то можно сделать вывод, что (–) глицериновая кислота имеет такую же конфигурацию, что и (+) глицериновый альдегид, т.е. относится к *D*-ряду. Этот пример показывает, что молекулы с одинаковой конфигурацией необязательно вращают плоскость поляризованного света в одном и том же направлении.

В настоящее время инструментальными методами установлено, что предложенный М.А. Розановым за стандарт *D*-глицериновый альдегид, оказывается, имеет в действительности такую конфигурацию, какая ему была приписана. Если принадлежность соединения к *D*-или *L*-ряду установлена, то говорят, что известна его абсолютная конфигурация.

3.2.3. Система Кана-Ингольда-Прелога

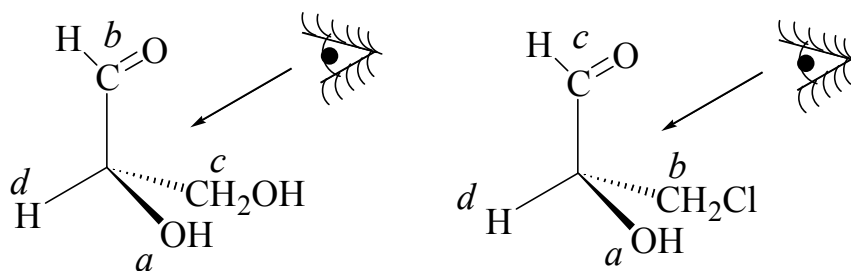
Систему *D,L*-обозначений вытеснила система Кана-Ингольда-Прелога, в которой четыре группы при асимметрическом углеродном атоме классифицируют в соответствии с определенным набором последовательности.

1. Заместители перечисляют в порядке уменьшения порядкового номера, непосредственно связанного с асимметрическим атомом.

2. Если с асимметрическим атомом связано два или несколько одинаковых атомов, то порядок устанавливается по второму атому в группе.

3. Двойные и тройные связи рассматриваются так, как бы они были расщеплены соответственно на две или три простые связи.

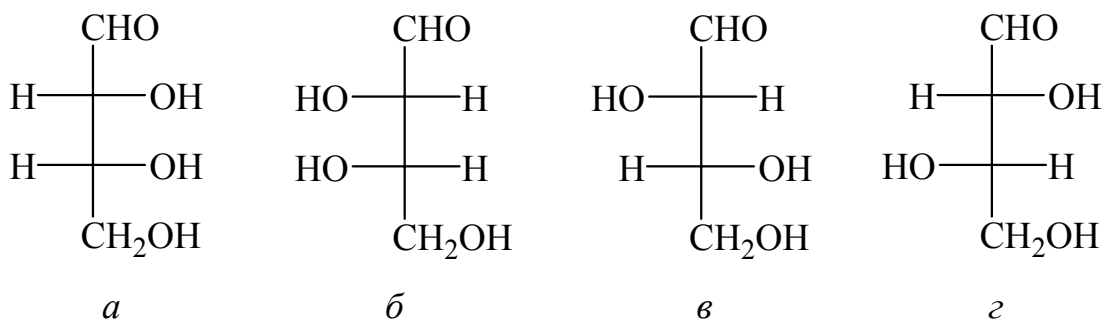
Когда определена последовательность заместителей, изображение молекулы располагают таким образом, чтобы самая младшая группа была удаленной от наблюдателя. Тогда, если остальные группы в установленном порядке ориентированы по часовой стрелке, молекулу относят к *R*-ряду, если против часовой стрелки – к *S*-ряду.



(*R*)-глицериновый альдегид (*S*)-2-гидрокси-3-хлорпропаналь

3.2.4. Диастереомеры

Если в молекуле имеются два хиральных центра, то каждый из них имеет свою конфигурацию, которую можно классифицировать по методу Кана-Ингольда-Прелога. Так как каждый центр может иметь *R*- или *S*-конфигурацию, возможно существование четырех изомеров:

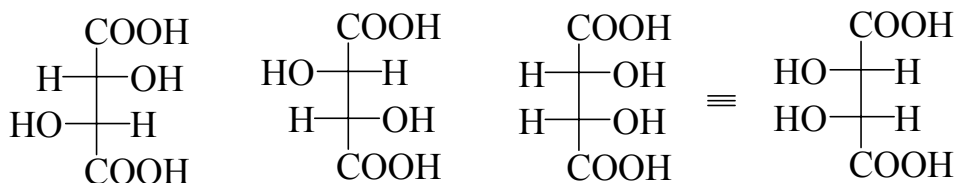


Поскольку молекула может иметь только одно зеркальное изображение, энантиомером *a* может быть только один из трех остальных изомеров, а именно энантиомер *б*. Изомеры *в* и *г* составляют вторую пару энантиомеров. Стереизомеры, не являющиеся энантиомерами, называют диастереомерами. Таким образом, *a* и *в* являются диастереомерами (*a* и *г*, *б* и *в*, *б* и *г* – другие пары диастереомеров).

Для того чтобы различить от конфигурационных изомеров, содержащих π -связь (π -диастереомеров), диастереомеры, показанные выше, называют σ -диастереомерами.

Если в молекуле содержится более двух хиральных центров, максимальное число изомеров можно рассчитать по формуле 2^n , где n – число хиральных центров.

У некоторых соединений, имеющих 2 хиральных центра, может быть меньшее число изомеров. Если при одном из хиральных атомов три разных заместителя, так же как при другом хиральном атоме, один из изомеров (называемый *мезоформой*) имеет плоскость симметрии и потому оптически неактивен, несмотря на наличие двух хиральных центров. Типичным примером служит винная кислота, имеющая только три изомера:



D-винная кислота

L-винная кислота

мезовинная кислота

3.2.5. Цис-транс-изомерия

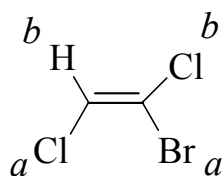
Молекулы, в которых вращение вокруг одной из связей ограничено, могут существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров. Такие соединения не вращают плоскость поляризации света, и свойства их изомеров неидентичны. Два главных типа *цис-транс*-изомерии представлены соединениями с двойной связью и циклическими соединениями.

3.2.5.1. Цис-транс-изомерия соединений с двойными связями

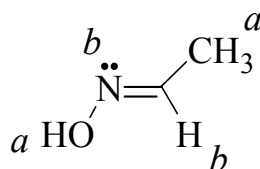
Два атома углерода двойной связи C=C и четыре атома, непосредственно с ним связанные, лежат в одной плоскости, и вращение вокруг двойной связи невозможно. Это означает, что в молекуле общего вида XWC=CYZ возможна стереоизомерия, если X≠W и Y≠Z. В таких случаях имеются два изомера, каждый из которых совместим со своим зеркальным изображением, если один из заместителей не содержит хиральный центр:



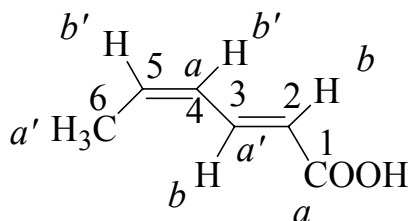
Существуют два способа наименования таких изомеров. Традиционно их называли *цис*- и *транс*-изомерами; так, при W=Z соединение **1** называют *цис*-, а соединение **2** – *транс*-изомером. Более современный способ наименования, применяемый ко всем случаям, основан на системе Кана-Ингольда-Прелога. Два заместителя при каждом углеродном атоме располагают по старшинству согласно установленным правилам последовательности. Тот изомер, в котором две старшие группы находятся по одну сторону от двойной связи, называют *Z*-изомером (от нем. *zusammen* – вместе); если две старшие группы находятся по разные стороны от двойной связи, соединение называют *E*-изомером (от нем. *entgegen* – противоположно):



(Z)-1-бром-1,2-дихлорэтен



(E)-ацетальдоксим

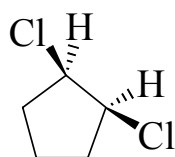


(2E, 4Z)-2,4-гексадиеновая кислота

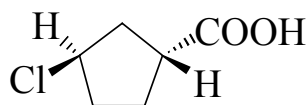
3.2.5.2. Цис-транс-изомерия моноциклических соединений

Наличие в молекуле цикла предотвращает возможность свободного вращения. Если в цикле имеются два атома углерода, каждый из которых замещен двумя различными группами, возможно существование *цис*- и *транс*-изомеров, причем эти атомы углерода необязательно должны находиться в соседних положениях цикла. Важное отличие циклических соединений от соединений с двойными связями состоит в том, что замещенные атомы в циклоалканах хиральны.

Если в каждом из положений моноцикла находится по одному заместителю и по одному атому водорода, то пространственные отношения выражаются приставками *цис*- или *транс*-, за которыми следует название соединения:



цис-1,2-дихлорциклопентан



транс-3-хлорциклопентан-1-карбоновая кислота

Однако способ наименования изомеров циклических соединений, имеющих более двух различно замещенных атомов, только с помощью двух приставок *цис*- и *транс*- вызывает ряд трудностей. Для хиральных соединений можно предложить использовать систему *R*, *S* для обозначения каждого асимметрического атома углерода.

Вопросы для самоконтроля

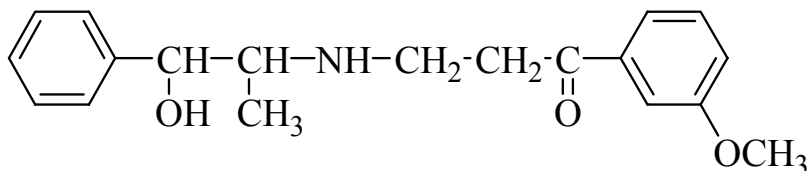
1. Написать проекционные формулы Фишера:

а) для хлорянтарной кислоты $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{COOH}$

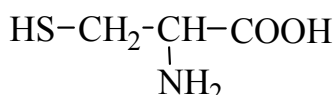
б) для аминокислоты – аланина $\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$

2. Найти хиральные центры в молекулах:

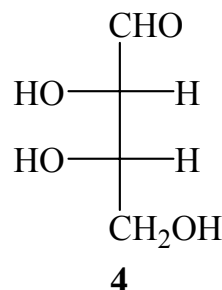
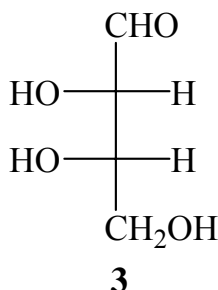
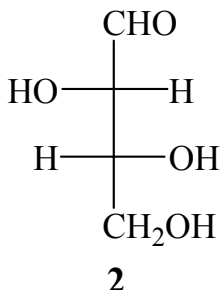
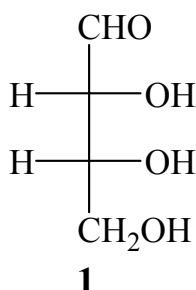
а) гидроксиэфедрина



б) цистеина



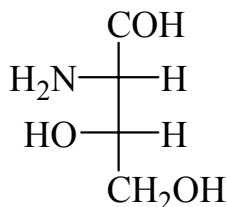
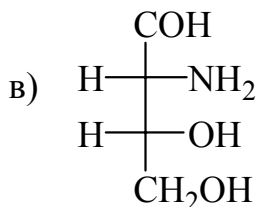
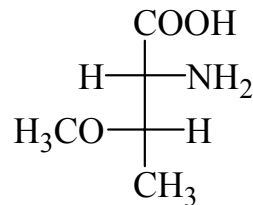
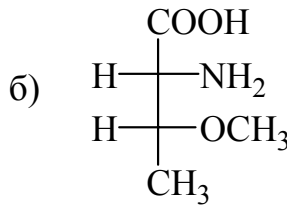
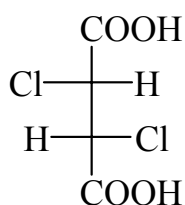
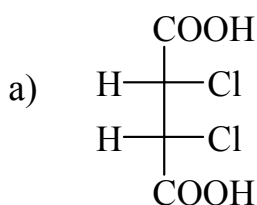
3.



а) Какие из приведенных изомеров являются энантиомерами и диастереомерами?

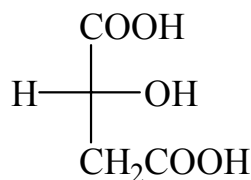
б) Какое изменение нужно внести в формулу первого и третьего изомеров, чтобы изомер превратился в мезоформу?

4. По каким свойствам можно различить изомеры в следующих парах?

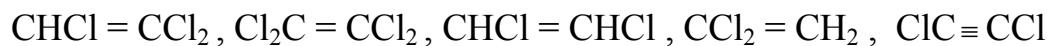


5. Могут ли стереоизомеры самопроизвольно переходить друг в друга?

6. Определите конфигурацию *D*-яблочной кислоты в соответствии с *R*, *S*-номенклатурой.



7. Какие из перечисленных соединений могут существовать в виде π-диастереомеров?



Напишите пространственные формулы этих π-диастереомеров.

8. По каким свойствам можно различить следующие π-диастереомеры?



Можно ли из одного изомера получить другой?

9. Напишите все возможные конформации соединений:

а) $\text{CCl}_3 - \text{CCl}_3$; б) $\text{CHCl}_2 - \text{CHCl}_2$; в) $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$.

Назовите эти конформации. Какие из этих конформаций энергетически выгодны? Будет ли одна конформация переходить в другую и чем это обусловлено?

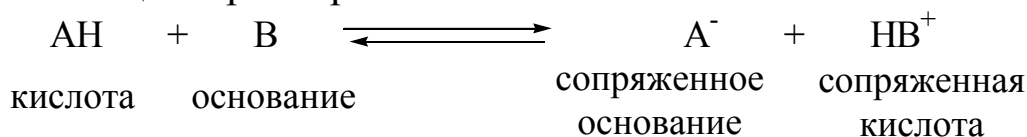
Глава 4. КИСЛОТНЫЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Кислотность и основность органических соединений относится к числу фундаментальных понятий, необходимых для изучения большинства разделов курса и специальных дисциплин. Знание этих свойств используется для предсказания направления реакций, для понимания сущности кислотного и основного катализа.

В современной органической химии используются две теории кислот и оснований: Брёнстедта и Льюиса.

4.1. Кислоты и основания Брёнстедта

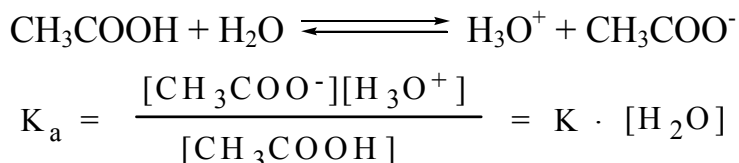
Согласно И. Брёнстедту, кислота является донором протонов, а основание – акцептором протона:



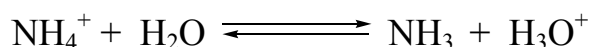
Когда кислота отдает протон, остающаяся частица, по крайней мере теоретически, может присоединять протон и поэтому является

основанием. Его называют сопряженным основанием кислоты. Всем кислотам соответствуют сопряженные им основания, а всем основаниям – сопряженные им кислоты.

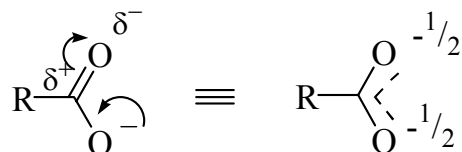
Брёнстедтовская кислотность органических соединений обычно определяется по отношению к воде как к основанию и оценивается константой кислотной диссоциации этого соединения:



Брёнстедтовская основность оценивается как кислотность сопряженной основанию кислоты HB^+ :



Следует обратить внимание, что сравнительный анализ силы кислот проводят путем сопоставления стабильности (устойчивости) соответствующих сопряженных оснований (анионов). Чем стабильнее анион, тем сильнее сопряженная кислота. Стабильность аниона определяется степенью делокализации отрицательного заряда. Наиболее стабильным из органических анионов является анион карбоновой кислоты – карбоксилат ион $\text{R}-\text{COO}^-$. В этом ионе отрицательный заряд за счет p, π -сопряжения поровну распределен между двумя атомами кислорода.



В общем случае степень делокализации отрицательного заряда аниона зависит от ряда факторов: электроотрицательности, поляризуемости атомов в кислотном центре, характера связанного с ним радикала (алифатического или ароматического) и влияния растворителя.

При качественном сравнении основности соединений сопоставляют относительную стабильность сопряженных кислот (катионов). Чем стабильнее катион, тем сильнее основание. Стабильность катионов зависит от тех же факторов, что и стабильность анионов.

4.2. Кислоты и основания Льюиса

Согласно Г.Н. Льюису, основания – доноры электронной пары, а кислоты – акцепторы электронной пары. Такие соединения, как AlCl_3 и BF_3 , являются кислотами Льюиса, поскольку, имея шесть электронов на внешней оболочке алюминия и бора, они способны принять электронную пару. Соединения серы и олова SO_3 , SnCl_4 имеют восемь электронов на внешней оболочке, но, поскольку эти элементы не относятся ко второму периоду периодической таблицы, они способны принять до десяти или двенадцати электронов. К кислотам Льюиса относятся также катионы H^+ , K^+ , Ag^+ .

К кислотно-основным реакциям Льюиса относятся многие типы реакций, распространенных в органической химии, т.е. те реакции, в которых ковалентная связь образуется в результате взаимодействия частицы, имеющей заполненную орбиталь, с частицей, имеющей вакантную орбиталь.

Для кислот Льюиса невозможно составить простую таблицу увеличения кислотности, как для кислот Брэнстедта, т.к. кислотность по Льюису зависит от природы основания.

Пирсон разделил льюисовые кислоты и основания на два типа: жесткие и мягкие.

Мягкие основания. Атомы-доноры имеют низкую электроотрицательность и высокую поляризуемость, они легко окисляются, валентные электроны удерживаются плохо.

Жесткие основания. Атомы-доноры имеют высокую электроотрицательность и низкую поляризуемость, они окисляются с трудом, валентные электроны удерживаются прочно.

Мягкие кислоты. Атомы-акцепторы имеют низкую электроотрицательность и высокую поляризуемость, они несут низкий положительный заряд, на валентных оболочках имеют неподеленные электронные пары.

Жесткие кислоты. Атомы-акцепторы имеют высокую электроотрицательность и низкую поляризуемость, они несут высокий положительный заряд.

Основания Льюиса

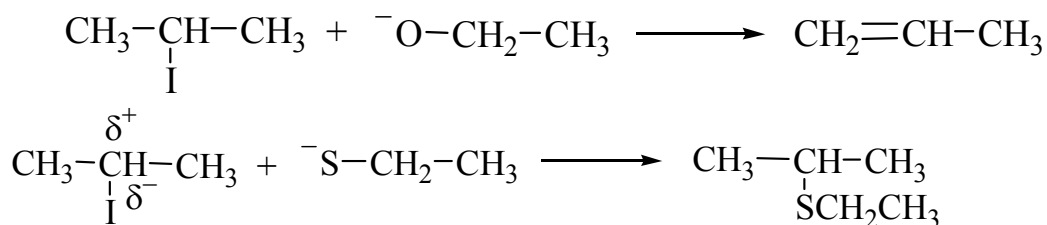
жесткие	промежуточные	мягкие
H_2O , OH^- , F^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , ROH , RO^- , R_2O , NH_3 , AlkNH_2	ArNH_2 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, N_3^- , Br^- , NO_2	R_2S , RSH , I^- , $(\text{RO})_3\text{P}$, CN^- , $\text{RC}\equiv\text{N}$, CO , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, C_6H_6

Кислоты Льюиса

жесткие	промежуточные	мягкие
$\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+},$ $\text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{BF}_3, \text{AlCl}_3, \text{SO}_3$	$\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+},$ $\text{Sn}^{2+}, \text{Sb}^{3+}, \text{SO}_2, \text{NO}^+$	$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Pd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{I}_2,$ Br_2

Разделив кислоты и основания Льюиса по указанным группам, можно руководствоваться простым правилом: жесткие кислоты преимущественно взаимодействуют с жесткими основаниями, а мягкие кислоты – с мягкими основаниями (принцип ЖМКО). Это выражается в бóльших скоростях соответствующих реакций и образовании более устойчивых соединений, т.к. взаимодействие между орбиталями с близкими энергиями эффективнее, чем между орбиталями, существенно различающимися по энергии.

При взаимодействии этилата натрия с изопропилиодидом этоксид-анион, как жесткое основание, будет преимущественно реагировать с жесткой кислотой, какой является протон в β -положении. Преобладающей будет реакция отщепления. Этилсульфид-анион, который является мягким основанием, будет преимущественно атаковать тетраэдрический атом углерода, который является более мягкой кислотой. В этом случае преимущественно образуется изопропилэтилсульфид:



Вопросы для самоконтроля

- Расположите следующие кислоты Брэнстедта в порядке убывания их кислотности:
 - этанол, пропанол, вода;
 - 2-метил-1-пропантиол, пропантиол, этантиол, 2-пропантиол;
 - метиламин, диэтиламин, аммиак;
 - метан, этилен, метилэтилен, метилацетилен;
 - этанол, вода, этантиол, метиламин, этан.
- Качественно сравните кислотность:
 - фенола и 4-метилфенола;
 - фенола и 4-нитрофенола;
 - анилина и 4-гидроксианилина;
 - анилина и 4-сульфоанилина.

3. Сравните основность по Брэнстедту следующих соединений:

- а) этанола и диэтилового эфира;
- б) диметиламина и триметиламина;
- в) диэтилового эфира и фенола (этоксибензола);
- г) 4-нитроанилина, анилина и 4-метоксианилина.

4. Какие из следующих соединений и ионов могут действовать как кислота Льюиса? Как основание Льюиса?



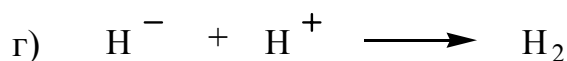
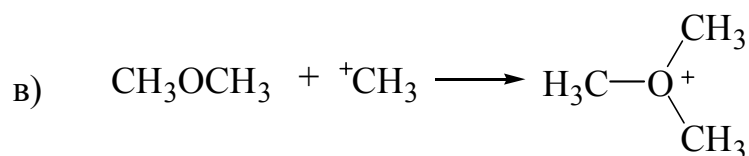
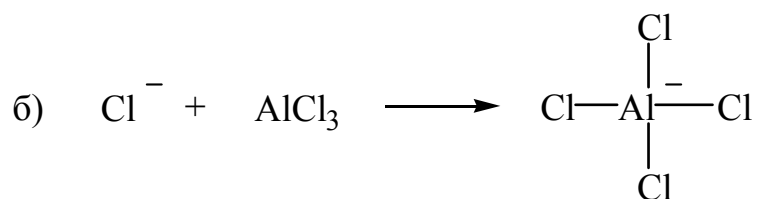
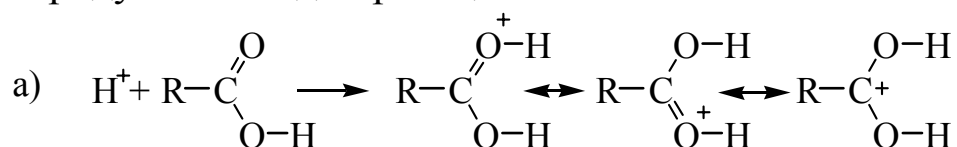
5. Какое соединение из каждой пары будет более сильной кислотой?



6. Расположите уксусную, фторуксусную, бромуксусную, хлоруксусную кислоты в порядке увеличения их константы диссоциации. Укажите, для какой кислоты константа диссоциации больше и почему?

7. Приведите примеры π -оснований.

8. Укажите кислоту Льюиса и основание Льюиса среди исходных продуктов каждой реакции:



9. Приведите примеры реакций между жесткой кислотой и жестким основанием, мягкой кислотой и мягким основанием.

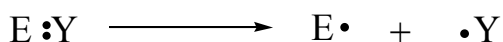
Глава 5. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Способность вещества вступать в химическую реакцию и реагировать с большей или меньшей скоростью называется его *реакционной способностью*.

Реакционная способность всегда должна рассматриваться только по отношению к реакционному партнеру. Из двух реагирующих веществ одно называют *атакующим реагентом*, а другое – *субстратом*. Обычно в качестве субстрата выбирают то вещество, котороеставляет атом углерода для новой связи. Если образуется углерод-углеродная связь, то субстрат или атакующий реагент называют произвольно.

Характер изменения связей в субстрате рассматривают по отношению к реакционному центру молекулы, т.е. атому, у которого происходит то или иное изменение. Реагенты, атакующие реакционный центр, могут быть трех основных типов: радикальные, электрофильные, нуклеофильные.

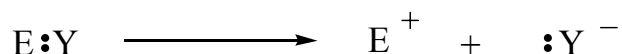
Радикальные реагенты (радикалы) – свободные атомы или частицы с неспаренным электроном. Радикальные реагенты образуются в результате гомолитического разрыва ковалентной связи (гомолиз), при которой каждый из обоих ранее связанных атомов оставляет у себя по одному электрону



Гомолиз обычно протекает при облучении, высокой температуре, проведении реакции в газовой фазе. Свободные радикалы не имеют заряда. Примеры радикальных реагентов:



Электрофильные и нуклеофильные частицы образуются при гетеролитическом разрыве (гетеролизе) ковалентной связи. В ходе гетеролиза, которому благоприятствует полярный сольватирующий растворитель, электронную пару забирает один из партнеров по связи:



Активность образовавшихся частиц неодинакова. В качестве реагента выступает более активная частица.

Нуклеофильной называется частица, которая, вступая в химическую реакцию, образует новую связь за счет собственной пары электронов.

К нуклеофильным реагентам относятся:

а) анионы HO^- – гидроксид-ион (KOH водный раствор), HS^- – тиолят-ион (NaSH), RS^- – алкилтиолят-ион (NaSR), NC^- – цианид-ион (HCN , NaCN), RO^- – алкоксид-ион (NaOR), HOO^- – гидропероксид-ион (HOOH), Hal^- – галогенид-ион (HHal) и др.;

б) нейтральные молекулы с неподеленными электронными парами: H_2O – вода, NH_3 – аммиак, RNH_2 , R_2NH , R_3N – амины, олефины, бензол и другие ароматические соединения.

Электрофильной называется частица, которая, вступая в химическую реакцию, образует новую связь за счет электронной пары субстрата.

К электрофильным реагентам относятся:

а) катионы: H^+ – протон, Br^+ – бромоний катион, $^+\text{NO}_2$ – катион нитрония, R_3C^+ ;

б) вещества с незаполненными электронными оболочками: AlCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_4 ;

в) ацетилены;

г) вещества с карбонильными группами: $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$, $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{R}$;

д) галогены.

Химические реакции представляют собой процессы, сопровождающиеся изменением распределения электронов внешних оболочек атомов реагирующих веществ.

Движущей силой химических реакций является стремление к образованию новых, обладающих меньшей свободной энергией, более стабильных систем. Направление конкретной реакции определяется распределением электронной плотности в исходных соединениях (статический фактор) и относительной устойчивостью возможных промежуточных частиц (динамический фактор).

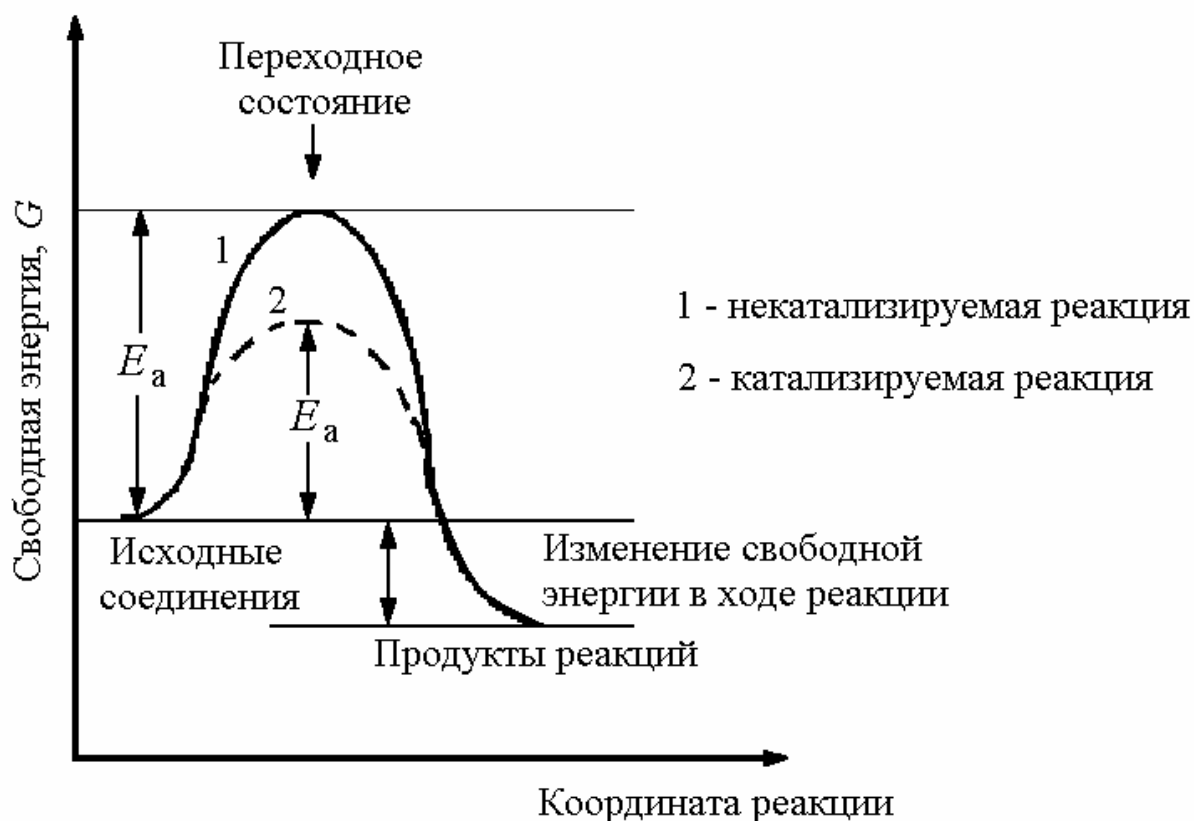
Большинство органических реакций включает несколько последовательных стадий. Детальное описание совокупности этих стадий называется механизмом. Механизм реакции – гипотеза, предлагаемая

для объяснения экспериментальных данных. Он может уточняться и даже меняться с появлением новых фактов.

Общая скорость сложной химической реакции определяется скоростью её наиболее медленной стадии, а скорость составляющих элементарных реакций – их энергией активации E_a . Последняя необходима для осуществления эффективного столкновения молекул, приводящего к взаимодействию. Ее можно определить как энергию, необходимую для достижения переходного состояния, иначе называемого активированным комплексом. Чем меньше величина энергии активации реакции, тем выше ее скорость.

В случае многоступенчатых процессов некоторые стадии включают образование *интермедиатов* – нестабильных промежуточных частиц. В качестве интермедиатов часто выступают органические ионы или радикалы.

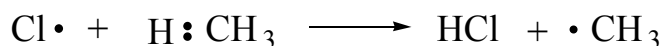
Катализатор существенно понижает величину энергии активации и тем самым увеличивает скорость химической реакции. При этом он влияет на положение равновесия между исходными и конечными продуктами, т.е. на изменение свободной энергии процесса ΔG . При рассмотрении биохимических процессов реагентами считают ферменты, а вещества, подвергающие их действию, – субстратами.



Знание теоретических основ реакций закладывает фундамент для обобщения разрозненных данных, помогает увидеть сходство и различие между разнообразными химическими, а также биохимическими реакциями, наконец, помогает управлять ходом того или иного процесса.

В соответствии с характером разрыва связи в субстрате и природой реагента различают три типа реакций:

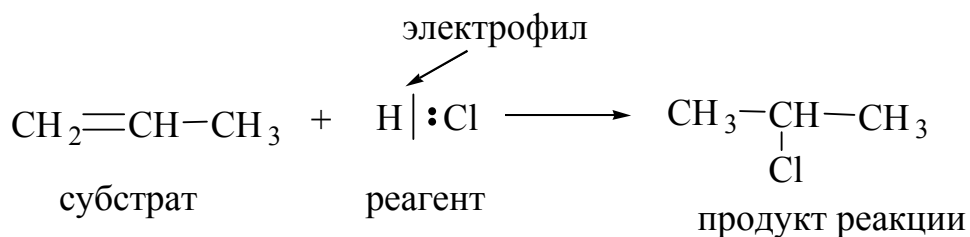
1. Радикальные, или гомолитические (символ *R*), в которых действуют радикальные реакции:



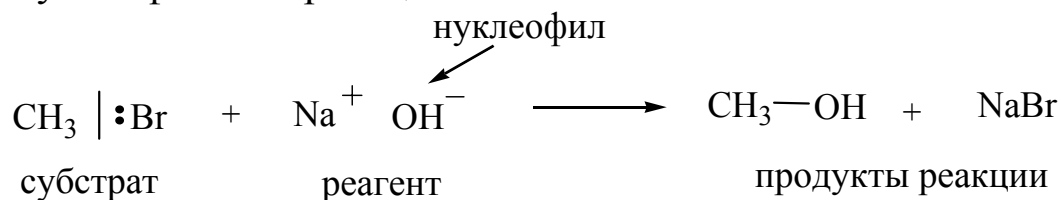
2. Ионные, или гетеролитические, сопровождающиеся гетеролизом связи в субстрате.

В зависимости от природы атакующего реагента такие реакции могут быть электрофильными (символ *E*) и нуклеофильными (символ *N*):

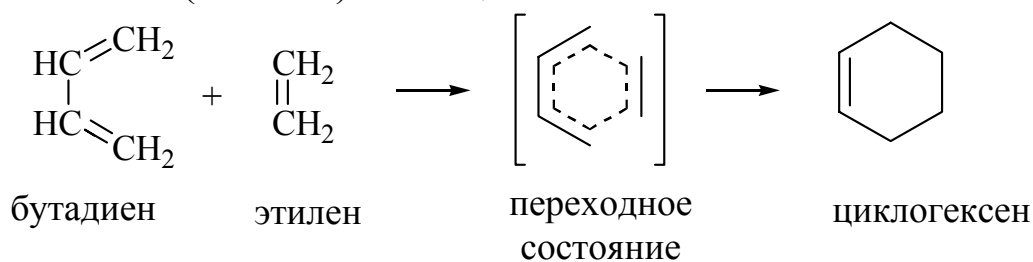
Электрофильная реакция:



Нуклеофильная реакция:



3. Синхронные, или согласованные, реакции отличаются от указанных типов реакций тем, что разрыв старых связей и образование новых происходит здесь одновременно без участия радикальных или заряженных (ионных) частиц:

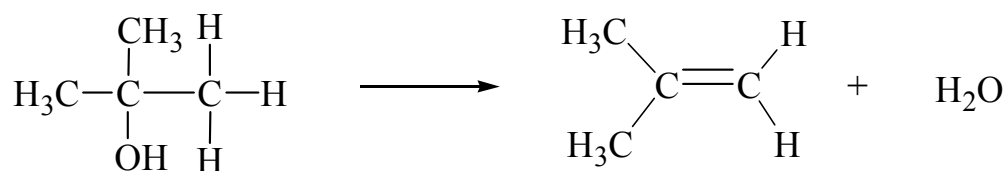


Такого типа реакция протекает при облучении или нагревании.

В соответствии с конечным результатом органические реакции делят на реакции замещения, реакции присоединения, перегруппировки:

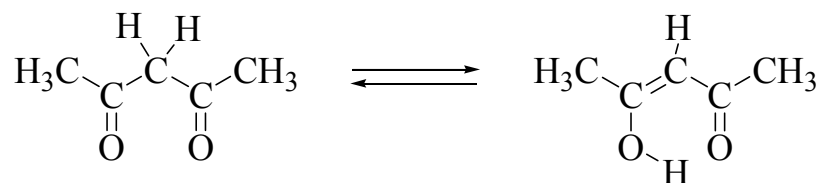
а) реакции замещения обозначаются символом S . Для насыщенных углеводородов характерны реакции радикального замещения (символ S_R), для ароматических соединений – реакции электрофильного замещения (символ S_E), для спиртов и галогенопроизводных – реакции нуклеофильного замещения (символ S_N);

б) реакции присоединения обозначаются символом A . К ним относятся реакции диенового синтеза. Обратные им реакции отщепления обозначаются символом E . К таким процессам относится, например, нижеприведенная реакция отщепления воды от *трет*-бутилового спирта:



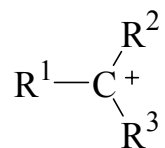
Для ненасыщенных углеводородов характерны реакции электрофильного присоединения (A_E), для альдегидов и кетонов – реакции нуклеофильного присоединения (A_N);

в) в ходе перегруппировок происходит переход (миграция) отдельных атомов или групп от одного участка молекулы к другому:

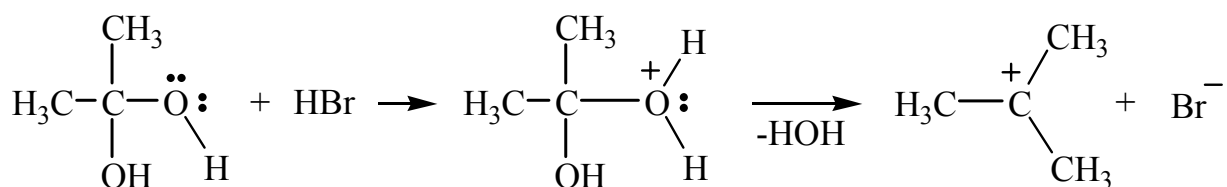


По количеству молекул, принимающих участие в стадии, определяющей скорость суммарного процесса, различают *мономолекулярные* и *бимолекулярные* реакции. В мономолекулярных процессах в элементарном акте участвует одна молекула, в бимолекулярных – две.

Карбокатион – положительно заряженный ион типа

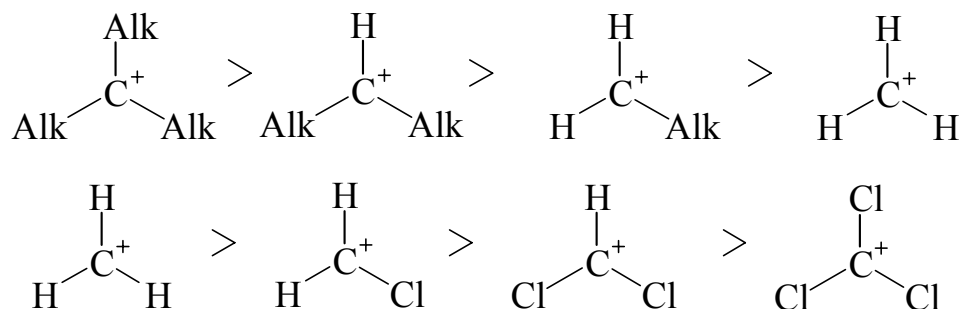


Углерод в карбокатионе находится в состоянии sp^2 -гибридизации и обладает вакантной орбиталью. Взаимодействие *трет*-бутилового спирта с HBr идет через стадию образования карбокатиона:

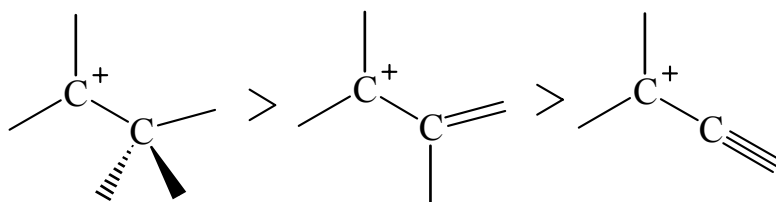


Любое влияние, делокализирующее положительный заряд карбкатиона, ведет к его стабилизации, что означает понижение энергии основного состояния.

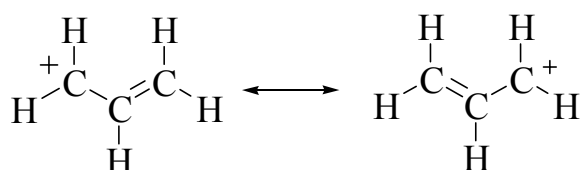
Индуктивная стабилизация карбкатионов. Алкильные группы, смещая электронную плотность на электронодефицитный атом, делокализуют положительный заряд. Увеличение числа алкильных заместителей у катионного центра стабилизирует катион. Галогены вследствие своей высокой электроотрицательности дестабилизируют катион, оттягивая электронную плотность вдоль σ -связи и тем самым увеличивая положительный заряд на катионном центре:



По сравнению с H или Csp^3 -заместителями индуктивные эффекты Csp^2 и Csp дестабилизируют карбкатион:



Резонансную стабилизацию карбкатионов можно рассмотреть на примере аллильного катиона $^+\text{CH}_2\text{--CH=CH}_2$. Кроме индуктивного эффекта в данном примере проявляется мезомерный эффект. Аллильный катион может быть изображен каноническими структурами:

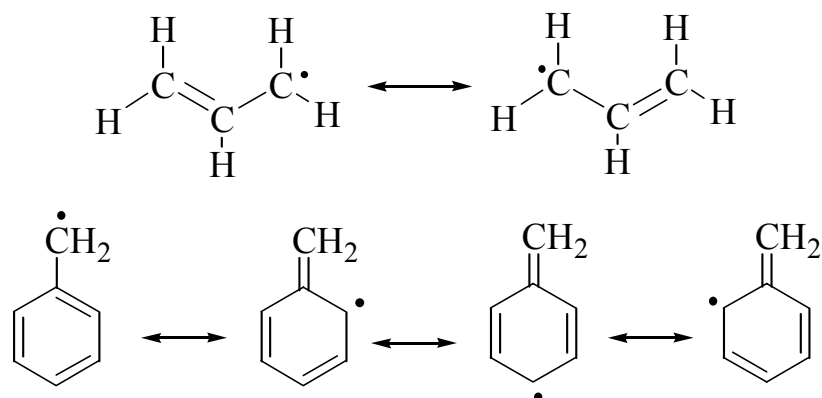


$$\begin{array}{c}
 \text{H} \qquad \qquad \text{H} \\
 | \qquad \qquad | \\
 +^{1/2} \text{CH} \cdots \text{C} +^{1/2} \\
 | \qquad \diagdown \qquad \diagup \qquad | \\
 \text{H} \qquad \text{C} \qquad \text{H} \\
 | \\
 \text{H}
 \end{array}$$

$\text{R}^1 \text{---} \text{C}^{\ominus} \text{---} \text{R}^2$

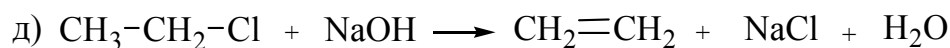
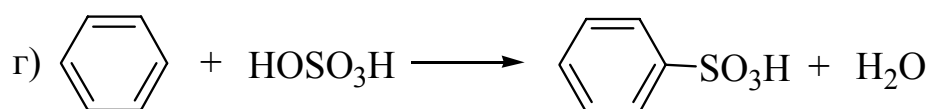
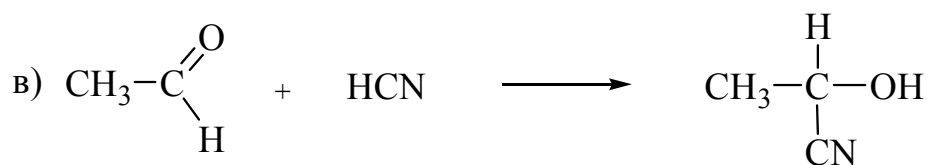
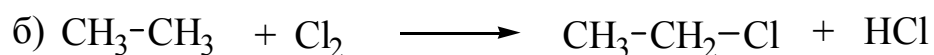
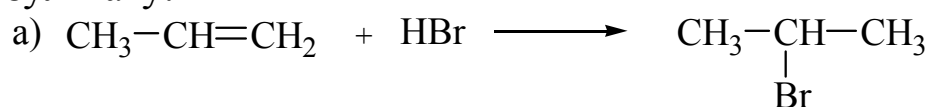

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{C} = \text{C} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} & \longleftrightarrow & \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{C} = \text{C} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \\ \text{аллильный анион} & & \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{Alk} \\ | \\ \text{Alk}-\text{C}^{\bullet}-\text{Alk} \end{array} > \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{Alk}-\text{C}^{\bullet}-\text{Alk} \end{array} > \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{Alk}-\text{C}^{\bullet}-\text{H} \end{array} > \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}^{\bullet}-\text{H} \end{array}$$

50



Вопросы для самоконтроля

1. Какие типы реагентов вы знаете? Приведите примеры.
2. Что понимается под механизмом реакции?
3. Какие реакции называются радикальными, гетеролитическими, согласованными?
4. Дайте примеры реакций присоединения, замещения, отщепления.
5. Укажите субстрат, тип реагента и тип реакции по конечному результату:



6. Охарактеризуйте промежуточные частицы: карбкатион, карбанион, свободный радикал.
7. Напишите все типы радикалов, которые могут образоваться из бутана и изобутана. Расположите их в ряд по устойчивости.

Глава 6. УГЛЕВОДОРОДЫ

6.1. Алканы

Насыщенные алифатические углеводороды общей *брутто-формулы* C_nH_{2n+2} образуют гомологический ряд *алканов*. Раньше эти соединения назывались предельными углеводородами, поскольку в них достигнута предельная степень насыщения атомами водорода. В технической литературе алканы чаще всего называют парафиновыми углеводородами, или *парафинами* (от лат. *parum affinis* – лишенные сродства), так как долгое время их считали малореакционноспособными.

Таблица 6

Число изомерных алканов

Число атомов углерода	Название	Число структурных изомеров	Суммарное число структурных и конфигурационных изомеров
1	Метан	1	1
2	Этан	1	1
3	Пропан	1	1
4	Бутан	2	2
5	Пентан	3	3
6	Гексан	5	5
7	Гептан	9	11
8	Октан	18	24
9	Нонан	35	55
10	Декан	75	136
20	Эйкозан	366319	3395964
40	Тетраконтан	62491178805831	

Начиная с углеводорода брутто-формулы C_4H_{10} , различают алканы с *неразветвленной* цепью (нормальные) и *разветвленные* алканы. Из данных табл. 6 видно, что с увеличением числа атомов углерода число возможных структурных изомеров резко возрастает. Начиная с углеводорода C_7H_{16} , часть структурных изомеров может содержать асимметрический атом углерода, так что число изомерных алканов из-за появления конфигурационных изомеров еще более увеличивается. К настоящему времени из всех возможных изомеров были выделены и получены синтетически лишь относительно немногие; од-

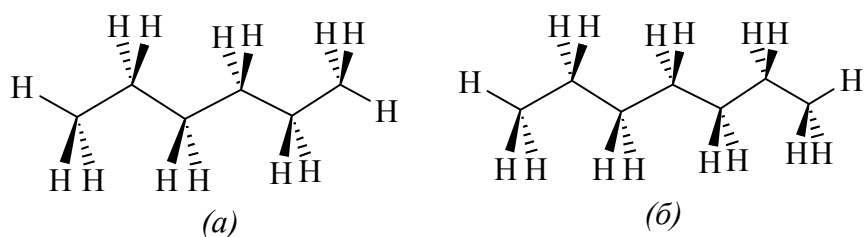
нако нет сомнения, что с помощью соответствующих синтетических методов могут быть синтезированы и остальные изомеры, если только из-за стерических (пространственных) соображений они вообще могут существовать.

Номенклатура алканов

В то время как первые четыре алкана имеют тривиальные названия, начиная с C_5 названия гомологов образуются от греческих или латинских числительных и окончания *-ан* (см. табл. 6). Такой способ наименования, конечно, не позволяет различать структурные изомеры. Неразветвленные (нормальные) алканы обозначают буквой «*n*» перед названием углеводорода (табл. 7). Разветвленные алканы рассматриваются как продукты замещения соответствующих неразветвленных углеводородов с возможно более длинной углеродной цепью. Атомы углерода этой цепи от ее начала до конца нумеруются арабскими цифрами так, чтобы атомы углерода, содержащие боковые цепи, получили наименьшие номера. Под боковыми цепями (заместителями) понимают алкильные группы, названия которых производят от названия алкана с тем же числом атомов углерода с заменой окончания *-ан* на *-ил*.

Физические свойства алканов

При комнатной температуре первые четыре *n*-алкана газообразные, углеводороды от C_5 до C_{16} — жидкие, а начиная с C_{17} — твердые. Как видно из данных табл. 7, температуры плавления и кипения зависят от размера молекулы. В гомологическом ряду с увеличением молекулярной массы температуры плавления увеличиваются. При этом разность температур плавления соседних гомологов альтернирует и постепенно уменьшается. От метана до *n*-тетракозана углеводороды с четным числом атомов углерода, имеющие моноклинную кристаллическую решетку, плавятся выше, чем кристаллизующиеся ромбически соседние углеводороды с нечетным числом атомов углерода. Эта закономерность объясняется тем, что температура плавления является функцией энергии кристаллической решетки, которая, в свою очередь, зависит от типа решетки и формы молекулы. Поскольку обычно *n*-алканы находятся в *антиперипланарной* конформации, то конечные метильные группы в цепи с четным числом атомов углерода (*а*) имеют трансoidalное расположение, а в цепи с нечетным числом атомов углерода (*б*) — цисoidalное расположение.



Можно заметить, что с увеличением молекулярной массы температура кипения алканов также возрастает, правда, разность между температурами кипения двух соседних гомологов становится все меньше. При сравнении температуры кипения структурных изомеров можно заметить, что разветвленные изомеры во всех случаях кипят ниже, чем углеводороды с неразветвленной цепью (см. табл. 7 и 8). Как правило, температуры кипения тем ниже, чем выше степень разветвления и меньше поверхность молекулы, что уменьшает межмолекулярные взаимодействия.

Таблица 7

Физические свойства некоторых *n*-алканов

Название	Брутто-формула	Т. пл., °С	Т. кип. *, °С
Метан	CH ₄	-182,5	-161,5
Этан	C ₂ H ₆	-183,3	-88,6
Пропан	C ₃ H ₈	-187,1	-42,2
<i>n</i> -Бутан	C ₄ H ₁₀	-138,3	-0,5
<i>n</i> -Пентан	C ₅ H ₁₂	-129,7	36,0
<i>n</i> -Гексан	C ₆ H ₁₄	-94,3	68,7
<i>n</i> -Гептан	C ₇ H ₁₆	-90,5	98,4
<i>n</i> -Октан	C ₈ H ₁₈	-56,8	125,7
<i>n</i> -Нонан	C ₉ H ₂₀	-53,7	150,7
<i>n</i> -Декан	C ₁₀ H ₂₂	-29,7	174,0
<i>n</i> -Ундекан	C ₁₁ H ₂₄	-25,6	195,8
<i>n</i> -Додекан	C ₁₂ H ₂₆	-9,7	216,3
<i>n</i> -Эйкозан	C ₂₀ H ₄₂	36,4	345,1
<i>n</i> -Триаконтан	C ₃₀ H ₆₂	66,0	
<i>n</i> -Тетраконтан	C ₄₀ H ₈₂	81,4	
<i>n</i> -Пентаконтан	C ₅₀ H ₁₀₂	91,9...92,3	
<i>n</i> -Гектан	C ₁₀₀ H ₂₀₂	115,1... 115,4	

* Т. кип. приведены при 760 мм рт.ст. (1 мм рт.ст.=1 торр = 1,333224 · 10² Па)

Газообразные и твердые алканы не имеют запаха, тогда как жидкие представители этого ряда обладают характерным бензиноподобным запахом. Алканы практически нерастворимы в воде. Они растворяются в диэтиловом эфире и этаноле; с повышением молекулярной массы растворимость падает. Плотность жидких алканов колеблется в пределах от $0,415 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (метан – -164°C) до $0,78 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (*n*-триаконтан – 66°C).

Таблица 8

**Физические свойства разветвленных изомеров
бутана, пентана и гексана**

Название	Структурная формула	Т. пл., $^\circ\text{C}$	Т. кип., $^\circ\text{C}$
Изобутан (2-метилпропан)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-159,4	-11,7
Изопентан (2-метилбутан)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-159,9	27,8
Неопентан (2,2-диметилпропан)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-19,8	9,4
Изогексан (2-метилпентан)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-153,7	60,3
3-Метилпентан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	-118,0	63,3
2,3-Диметилбутан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-128,8	58,0
Неогексан (2,2-диметилбутан)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-98,2	49,7

Получение алканов

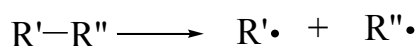
В настоящее время алканы можно получать практически в неограниченном количестве из природного газа и нефти. Наряду с перегонкой в нефтехимической промышленности разработаны и применяются современные методы (прежде всего для отделения *n*-алканов), такие как экстракционная кристаллизация с мочевиной или использование молекулярных сит. Однако выделение индивидуальных соединений с увеличением в них числа атомов углерода становится все бо-

лее трудной задачей, поскольку при этом резко возрастает число изомерных соединений и одновременно уменьшаются различия в их физических свойствах. Поэтому для получения определенных алканов во многих случаях приходится привлекать синтетические методы.

Реакции алканов.

Свободнорадикальные реакции углеводородов

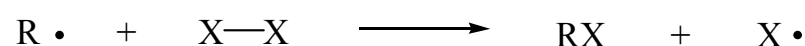
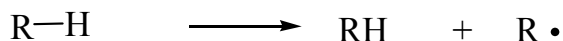
Связи С–Н и С–С в алканах почти неполярны и обычно не могут быть расщеплены гетеролитически. Однако гомолитическое их расщепление возможно осуществить путем подвода термической энергии (термолиз) или богатого энергией излучения (радиолиз) при условии, что количество подводимой энергии превышает энергию диссоциации связей:



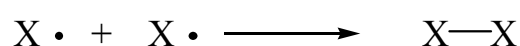
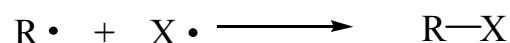
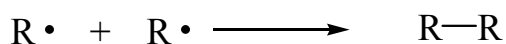
Гомолиз связей С–С наблюдается, например, при термическом крекинге углеводородов, осуществляемом при температурах от 400 до 700 °С. Гомолитический разрыв связей С–Н имеет место при *радикальном замещении* алканов (обозначается S_R). Соответствующие превращения представляют собой цепные реакции. При *зарождении цепи* в результате термического, фотохимического, радиационного или химического процесса образуются реакционноспособные атомы или радикалы, например:



Этот процесс дает начало *цепной реакции*. Атомы или радикалы атакуют связи С–Н, при этом наряду с соединениями НХ образуются алкильные радикалы R·. Последние реагируют с молекулами X₂ с образованием продуктов замещения RX и агента передачи передатчика цепи X·, который далее повторяет цикл реакций:



Возможен также обрыв цепи, например, путем рекомбинации радикалов или за счет реакций на стенках:

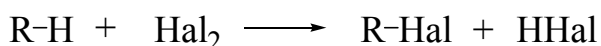


К радикальным процессам относятся галогенирование, нитрование алканов.

Алканы служат важным исходным материалом для синтеза алкилгалогенидов. Они реагируют с галогенами за исключением I_2 , причем реакционная способность галогенов изменяется в ряду $F_2 > Cl_2 > Br_2$. Реакция с фтором идет с взрывом даже в темноте при комнатной температуре. Бром реагирует примерно в тех же условиях, что и хлор, но менее энергично.

Галогенирование – наиболее важная реакция алканов – приводит к самым разнообразным соединениям, используемым в качестве растворителей, анестезирующих средств, инсектицидов, бактерицидных препаратов.

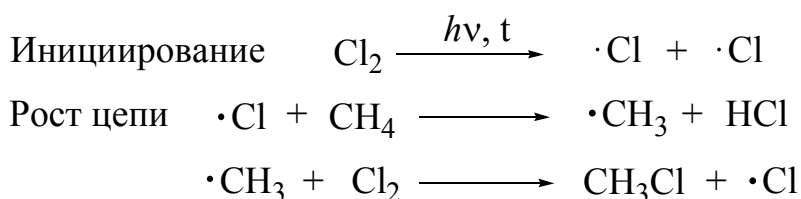
Общая схема реакции:

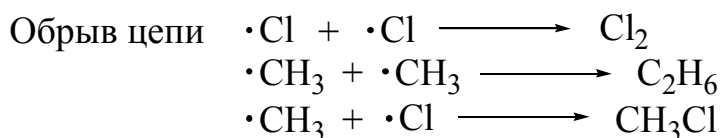


Рассмотрим подробнее процесс хлорирования метана. Если смешать хлор и метан в колбе при комнатной температуре и в темноте, реакция не идет. Тем не менее при определенных условиях хлор реагирует с метаном. Реакция протекает при облучении ультрафиолетовым светом или при нагревании, например, до $250^\circ C$ и выше; если реакция начинается, то идет быстро; реакция дает большое количество разнообразных продуктов, включая HCl , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 , C_2H_6 .

Данные условия необходимы для того чтобы получить энергию, необходимую для превращения молекул хлора в радикалы. Это *стадия инициирования* свободнорадикального процесса.

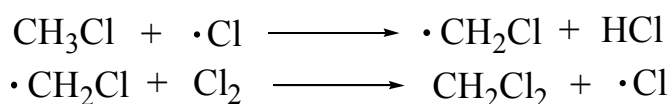
Атомы хлора имеют семь валентных электронов, один из которых неспарен. Они чрезвычайно реакционноспособны, так как стремятся захватить электрон для достижения октета. При столкновении атома хлора с молекулой CH_4 хлор отрывает атом водорода, образуя молекулу HCl и высокореакционноспособный метильный радикал $\cdot CH_3$. Этот радикал реагирует со второй молекулой хлора на второй *стадии роста цепи*, образуя CH_3Cl и новый атом хлора, который может начинать новый цикл таких же реакций. В принципе для прохождения всей реакции достаточно лишь одного кванта света, но на практике это недостижимо, поскольку на стадии *обрыва цепи* (свободные радикалы удаляются из системы):



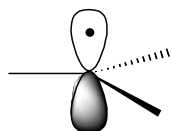


Реакции, при которых стадия инициирования приводит к двум или более самоподдерживающимся реакциям (рост цепи), оканчивающимся обрывом цепи, называются *цепными*.

Хлористый метил CH_3Cl может заменить метан CH_4 на стадии роста цепи, в результате чего появляются две новые стадии роста цепи:

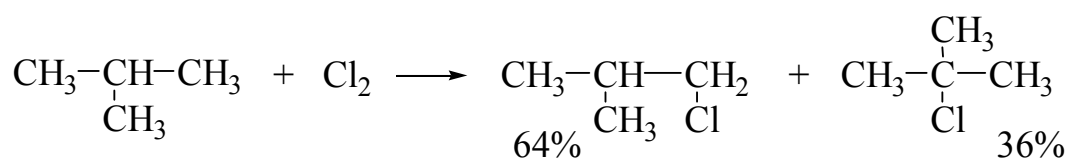
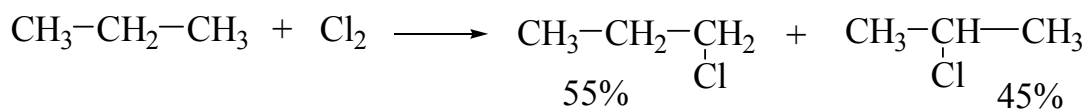


Эта последовательность реакций позволяет получить хлористый метилен. Аналогичные реакции с участием CH_2Cl_2 и CHCl_3 дают в итоге четыреххлористый углерод.



Метильный радикал $\cdot\text{CH}_3$ играет решающую роль при галогенировании метана. Он представляет почти плоскую высокореакционноспособную частицу. Атом углерода в метильном радикале находится в состоянии sp^2 -гибридизации, а неспаренный электрон локализован на негибридизованной $2p$ -орбитали. Будучи частицей с недостроенным внешним электронным октетом, метильный радикал вступает в реакции, в результате которых он получает восемь электронов. Это проявляется при свободнорадикальном хлорировании, когда метильный радикал отнимает атом хлора у молекулы хлора.

С другими алканами галогены реагируют аналогичным образом, однако более сложные алканы дают большее число возможных продуктов. Например, при реакции пропана и 2-метилпропана с хлором в каждом случае образуются два монозамещенных продукта:

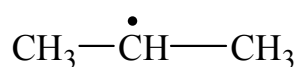


В молекуле пропана присутствуют шесть первичных и два вторичных атома водорода, поэтому можно было ожидать соотношения 1-хлорпропана и 2-хлорпропана 3 : 1. В молекуле 2-метилпропана 9 первичных атомов водорода и один третичный атом водорода. На основании статистического фактора – 9 атомов одного сорта и один

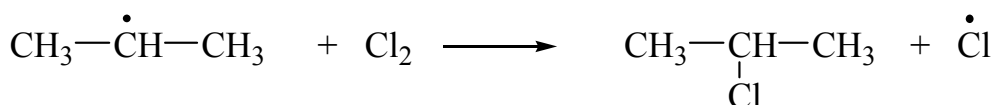
другого – можно ожидать соотношения изобутилхлорида и трет-бутилхлорида 9 : 1. На самом деле образуется гораздо больше 2-хлорпропана и изобутилхлорида, чем можно предсказать на основе статистического замещения атомов водорода.

Как было замечено еще в 1875 г. В.В. Марковниковым, относительная реакционная способность связей СН при реакциях радикального замещения в алканах увеличивается в ряду первичный < вторичный < третичный атомы углерода. Решающей стадией, определяющей соотношение получающихся продуктов, является отрыв атома водорода атомом хлора и образование свободного радикала.

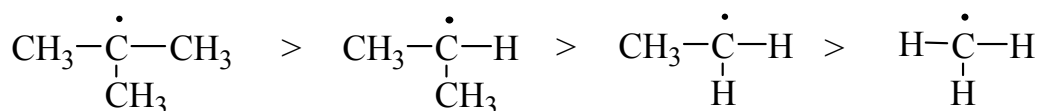
Рассмотрим два радикала, образующихся при отрыве атома водорода от пропана:



В связи с тем, что в стабилизации вторичного пропильного радикала принимают участие две метильные группы, он оказывается более устойчивым, и 2-хлорпропан, образующийся в результате реакции этого типа с хлором, получается в большом количестве:



В общем случае ряд стабильности свободных радикалов таков:



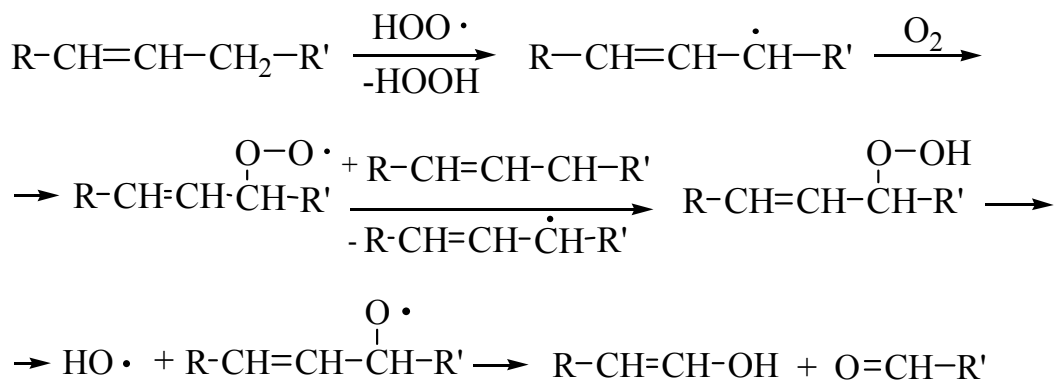
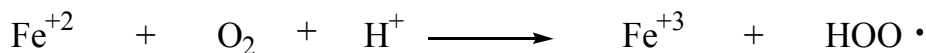
Структурные изомеры могут образовываться во многих реакциях. Если образуются лишь некоторые из изомеров, то реакцию называют *региоспецифичной*, если соотношение изомеров отличается от статистически предсказанного, реакцию называют *региоселективной*. Реакция считается регионеселективной, если соотношение полученных изомеров строго соответствует статистическому. По этой причине хлорирование алканов является региоселективным процессом, хотя степень региоселективности невелика.

Состав продуктов реакции зависит не только от строения алкана, но и от природы галогена. Региоселективность реакции увеличивается в ряду:

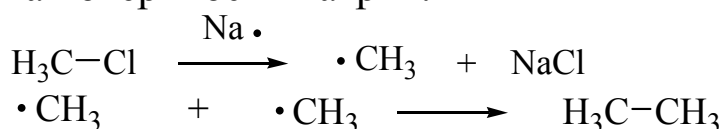


Один из важнейших радикальных процессов – взаимодействие органических соединений с молекулярным кислородом. Молекула кислорода является бирадикалом и может реагировать с некоторыми

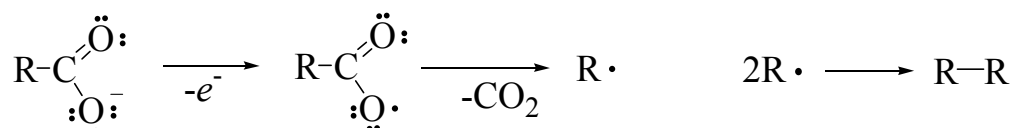
соединениями, содержащими С–Н-связи по радикальному механизму. Но во многих реакциях с кислородом важно начальное появление в системе свободных радикалов. К таким процессам относится пероксидное окисление липидов. Свободные радикалы могут возникнуть за счет элементов переменной валентности.



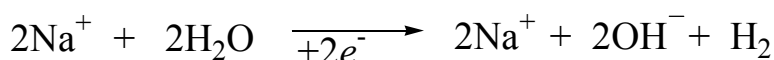
К радикальным реакциям можно отнести и реакцию Вюрца. Так как процесс протекает на поверхности металлического натрия, реакция практически не имеет стадии роста цепи. Рекомбинация происходит на поверхности натрия:



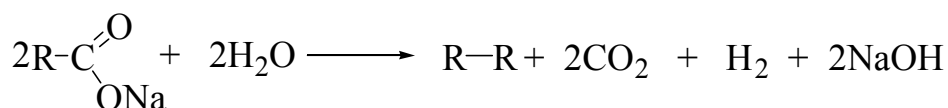
Синтез алканов электролизом калиевых или натриевых солей карбоновых кислот (реакция Кольбе) также протекает посредством образования радикальных частиц. Первой стадией процесса является анодное окисление анионов кислот до радикалов:



На катоде образуется водород и гидроксид соответствующего щелочного металла:



Таким образом, суммарную реакцию можно записать следующим образом:

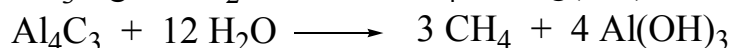
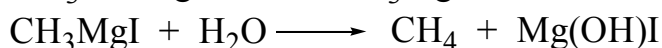
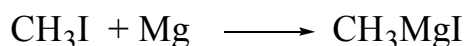
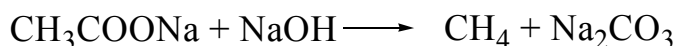


Важнейшие алканы

Метан является основной составной частью природного газа. Кроме того, он заключен в каменноугольных пластах – при их разработке образуются взрывоопасные смеси метана с воздухом, так называемый «рудничный газ». Наконец, метан наряду с диоксидом углерода содержится в болотном газе, который образуется на дне озер и на болотах в результате анаэробного брожения (метановое брожение) целлюлозы. Аналогичные процессы образования метана протекают при переваривании пищи в рубцах или разложении фекалий (биогаз).

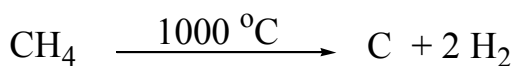
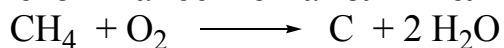
Необходимый для промышленных целей метан выделяют из природного газа, получают при крекинге нефти.

В лаборатории метан можно получить по Дюма из ацетата натрия и натронной извести, гидролизом метилмагнийгалогенидов, разложением карбида алюминия водой:

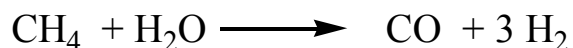


Метан представляет собой бесцветный, неядовитый газ, не имеющий запаха. На воздухе или в кислороде он горит слабо светящим пламенем; его смеси с воздухом или кислородом огне- и взрывоопасны.

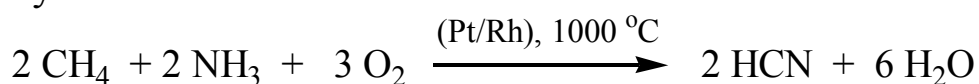
В промышленности метан находит разнообразное применение. В составе природного, светильного, коксового, городского и биогазов он используется для получения тепла. При частичном окислении метана (для этого используют охлаждение пламени метана) или при термическом разложении получают сажу, которая используется помимо всего прочего в качестве наполнителя при производстве резины:



При взаимодействии метана с парами воды при температуре от 800 до 900 °С (над никелевым катализатором), или при реакции метана со смесью водяных паров с кислородом при 1000 – 1200 °С (в присутствии никелевого катализатора), или при 1400 – 1600 °С (без катализатора) получают синтез-газ:



Парциальное окисление метана в присутствии аммиака приводит к получению синильной кислоты:



Промышленное значение имеет также получение ацетилена при высокотемпературном пиролизе метана. Кроме того, метан служит для получения целого ряда других соединений, таких как хлорметан, дихлорметан, хлороформ, четыреххлористый углерод, сероуглерод, метанол, формальдегид, нитрометан и др.

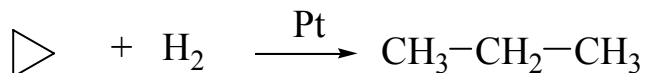
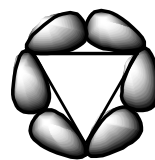
Этан, как и метан, может быть выделен из природного газа или газов крекинга. Лабораторными методами его получения служат реакция Вюрца из йодметана, электролиз ацетата натрия по Кольбе. Этан представляет собой горючий, бесцветный газ, не имеющий запаха. Как и метан, он используется для получения тепла, но, кроме того, и для синтеза важных соединений (хлорэтан, этилен и др.).

Бутаны находятся в природном газе и нефти. Также они образуются в процессе крекинга. При нормальных условиях *n*-бутан и изобутан (2-метилпропан) газообразны, однако их легко сконденсировать. Как и другие алканы, они служат для получения тепла. Они используются и при получении непредельных углеводородов C₄ (бутена-1, бутена-2, изобутена, бутадиена-1,3).

6.2. Циклоалканы

Свойства циклоалканов во многом совпадают со свойствами алканов. Так, для насыщенных циклических углеводородов характерны реакции радикального замещения. Только циклопропан и циклобутан ведут себя особым образом. Исследование циклопропана физическими способами показало равноценность всех С–С-связей (их длина равна 1,51 Å, что несколько меньше, чем длина С–С-связей в *n*-алканах). Расчетами показано, что углы между осями орбиталей, образующих С–С-связи в циклопропане, равны 104°. Это свидетельствует, что перекрывание орбиталей происходит вне прямой, соединяющей атомы углерода. Поэтому можно предположить, что при образовании С–С связей в циклопропане не достигается максимальное перекрывание атомных орбиталей. Отсюда образующиеся С–С связи в циклопропане нельзя считать σ-связями. С другой стороны, связи в циклопропане не являются и π-связями, т.к. перекрывание орбиталей не носит бокового характера. Такие связи называют «банановыми». Поскольку «банановая» связь в циклопропане осуществляется при меньшей сте-

пени перекрывания атомных орбиталей, чем С–С-связь в этане или пропане, «банановая» связь в циклопропане менее прочная, что проявляется в легкости (50 °С), с которой циклопропан реагирует с водородом при образовании пропана:



Обычные углерод-углеродные связи, такие как в пропане или циклопентане, не разрываются в этих условиях.

Другими реакциями, в которых проявляется малая прочность С–С-связи в циклопропане, являются взаимодействия с бромом и бромоводородом:



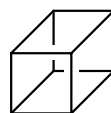
Однако это не означает, что все реакции циклопропана необычны. Например, при хлорировании циклопропана на свету получается хлорциклопропан:



С целью изучения возможности существования сильно напряженных систем химиками синтезированы в последние годы такие полициклические углеводороды, как кубан и призманин:



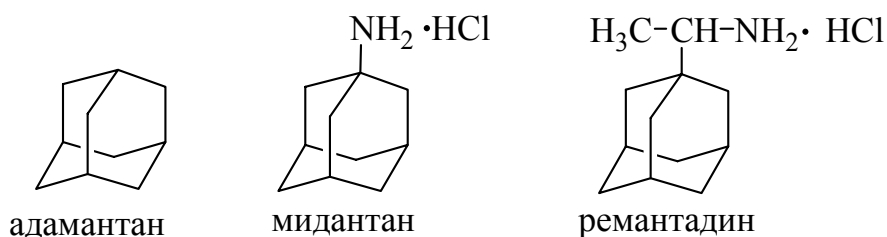
призманин



кубан

Однако практического применения эти полициклические углеводороды не нашли. Большой интерес представляет другой полициклический углеводород — адамантан, который в отличие от кубана и призманина является ненапряженным.

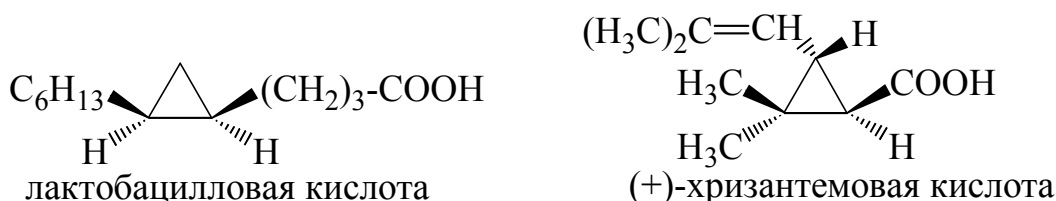
Некоторые производные адамантана нашли применение в качестве противовирусных препаратов, например, мидантан и ремантадин:



Важнейшие циклоалканы

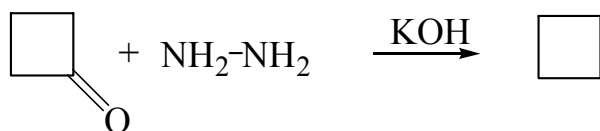
Циклопропан проще всего получать дегалогенированием 1,3-дибромпропана цинком. Он представляет собой бесцветный газ, используемый в качестве безвредного и не дающего последствий дыхательного наркотического средства.

Соединения с кольцом циклопропана найдены в целом ряде природных веществ. В качестве примера можно привести лактобацилловую [10-(цис-2-гексилциклопропил)декановую] кислоту, содержащуюся в липоидной фракции *Lactobacillus arabinosus*, и хризантемовую [3,3-диметил-2-(2'-метилпропен-1'-ил)циклопропан-карбоновую-1] кислоту, выделяемую из пиретрина – действующего начала далматского порошка от насекомых, получаемого из *Chrysanthemum cinerarifolium*:



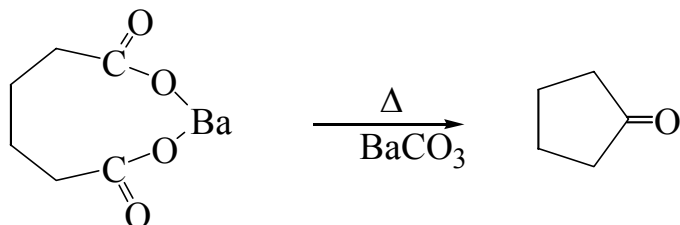
Некоторые терпены также содержат циклопропановое кольцо.

Циклобутан впервые получен Вильштеттером (1907). Получение этого газообразного вещества возможно действием натрия на 1,4-дибромбутан или лучше по реакции Вольфа-Кижнера из циклобутанона:

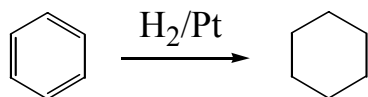


Из известных до настоящего времени природных соединений с циклобутановым кольцом следует назвать образующиеся при гидролизе попутных алкалоидов кока стереоизомерные труксиновую (3,4-дифенилциклобутандикарбоновую-1,2) кислоту и труксиловую (2,4-дифенилциклобутандикарбоновую-1,3) кислоту, а также бициклические монотерпеновые углеводороды α- и β-пинен.

Циклопентан и его алкилзамещенные содержатся в больших количествах в нефти. Такого рода соединения и содержащиеся в значительном меньшем количестве шестичленные циклические углеводороды называют *нафтенами*. В лаборатории циклопентан получают восстановлением циклопентанона, который, в свою очередь, может быть синтезирован, например пиролизом кальциевых или бариевых солей адипиновой кислоты:

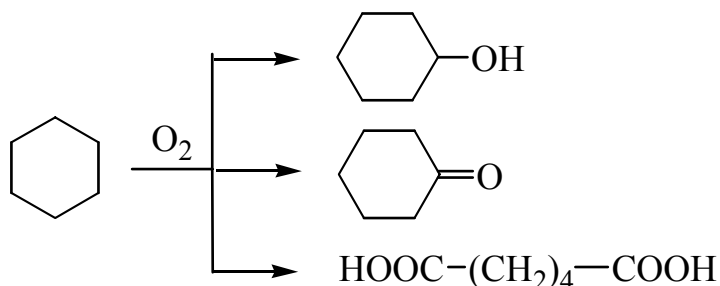


Циклогексан является существенной составной частью кавказской и американской нефтей и может быть выделен из них. В технике его получают каталитическим гидрированием бензола над никелевым или платиновым катализаторами при температуре около 200 °С:

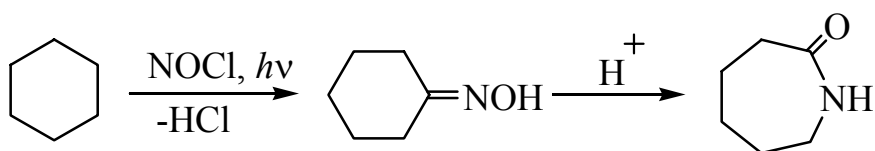


Поскольку производные циклогексана также могут быть получены гидрированием соответствующих производных бензола, то их называют *гидрированными ароматическими соединениями*.

Циклогексан представляет собой бесцветную жидкость с приятным запахом. Он широко используется как растворитель, однако прежде всего важен как исходное сырье для производства полиамидов, поскольку при его каталитическом окислении воздухом или кислородом в зависимости от условий реакции можно получить циклогексанол, циклогексанон или адипиновую кислоту:



При оксимировании циклогексана получают оксим циклогексанона, который является промежуточным продуктом в производстве полиамидов:



В присутствии платиновых и палладиевых катализаторов циклогексан может быть дегидрирован в бензол.

Аналогично другим циклоалканам, большое число производных циклогексана содержится в природных соединениях.

Вопросы для самоконтроля

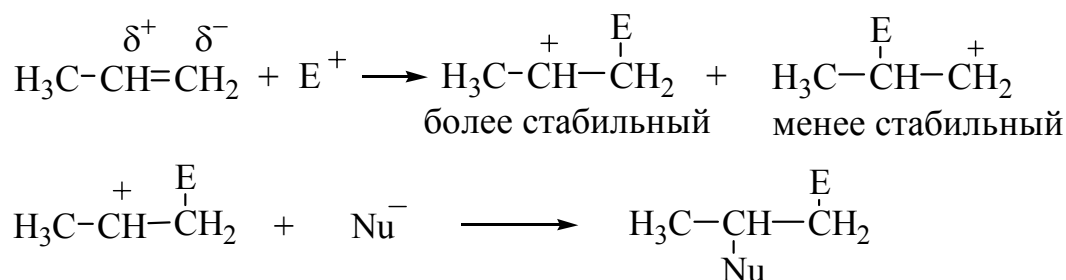
1. Почему для хлорирования метана необходимо нагревание или облучение УФ светом реакционной массы?
2. Какие продукты должны получаться в результате нитрования пропана?
3. При бромировании изооктана (2,2,4-триметилпентана) образуется одно монобромпроизводное. Какова его структура?
4. При бромировании циклогексана получено соединение $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$. Каково его строение?
5. Почему реакция циклобутана с водородом протекает в более «жестких» условиях по сравнению с аналогичной реакцией для циклопропана? Приведите уравнения реакций.
6. Какой углеводород получится в результате реакции 1,3-дихлор-2-метилпропана с металлическим натрием? Приведите уравнение реакции.
7. Чем обусловлены необычные химические свойства циклопропана?
8. Какая из двух конформаций циклогексана («кресло» или «ванна») более устойчива и по какой причине?

6.3. Алкены, алкины. Реакции электрофильного присоединения

Электрофильное присоединение к двойной или тройной углерод-углеродной связи протекает через стадию образования карбкатиона.

При присоединении несимметричных реагентов к несимметричным субстратам реакция идет по правилу Марковникова. Положительная часть реагента присоединяется к тому атому двойной или тройной связи, с которым связано больше атомов водорода. Такую региоселективность можно объяснить с двух позиций. Положительный ион E^+ присоединяется таким образом, чтобы получился более стабильный карбкатион. С другой стороны, атака электрофила идет

по углероду, имеющему отрицательный частичный заряд из-за наличия электронодонорного заместителя:

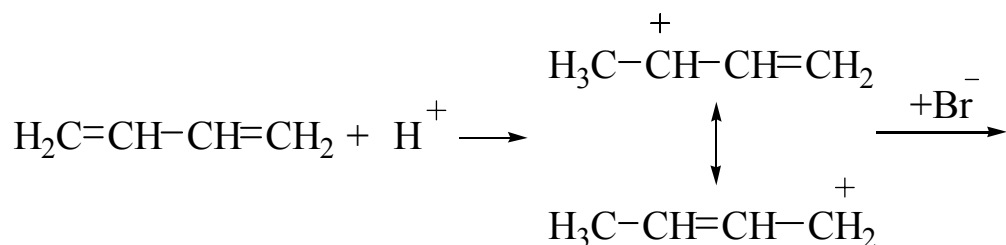


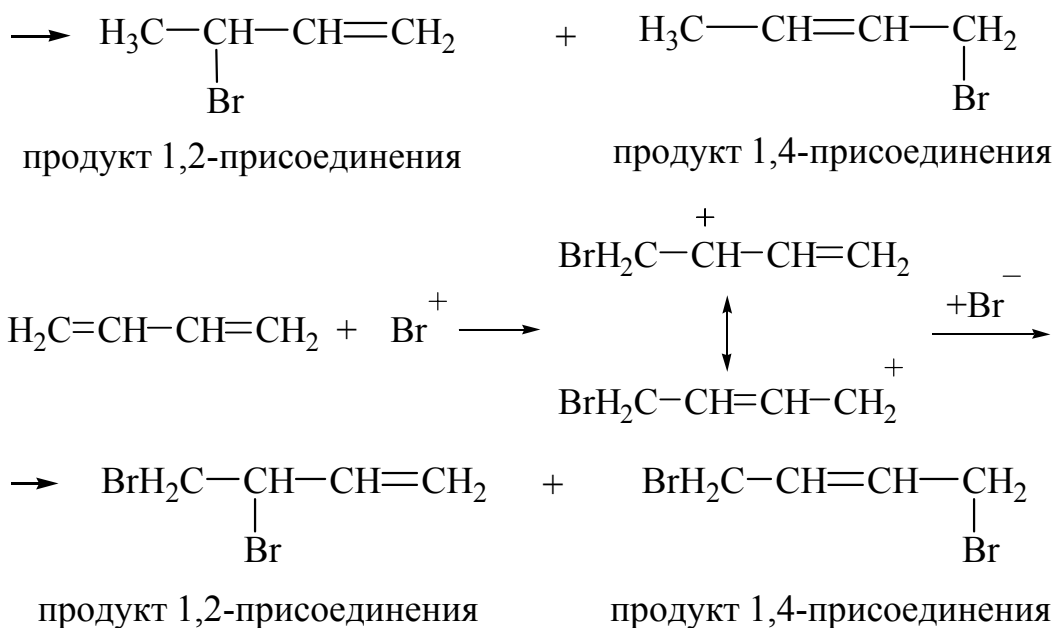
Правило Марковникова справедливо для галогенозамещенных ненасыщенных соединений, так как галогены стабилизируют карбкатион резонансом, хотя π -электронная плотность в исходном соединении понижена у второго атома углерода:



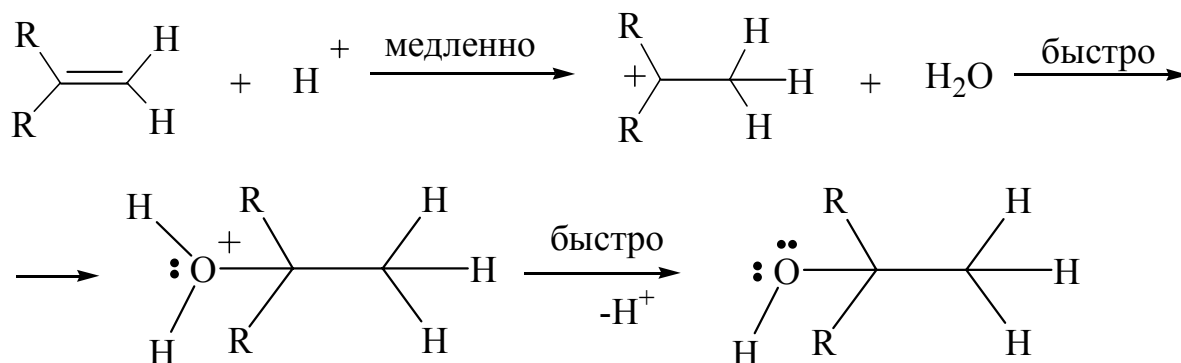
Этот пример свидетельствует о том, что главным фактором преимущественного направления присоединения электрофила является устойчивость карбкатиона.

Атака электрофила на сопряженные диены всегда происходит по концу сопряженной системы, т.к. в этом случае приводит к интермедиату, стабилизированному резонансом:

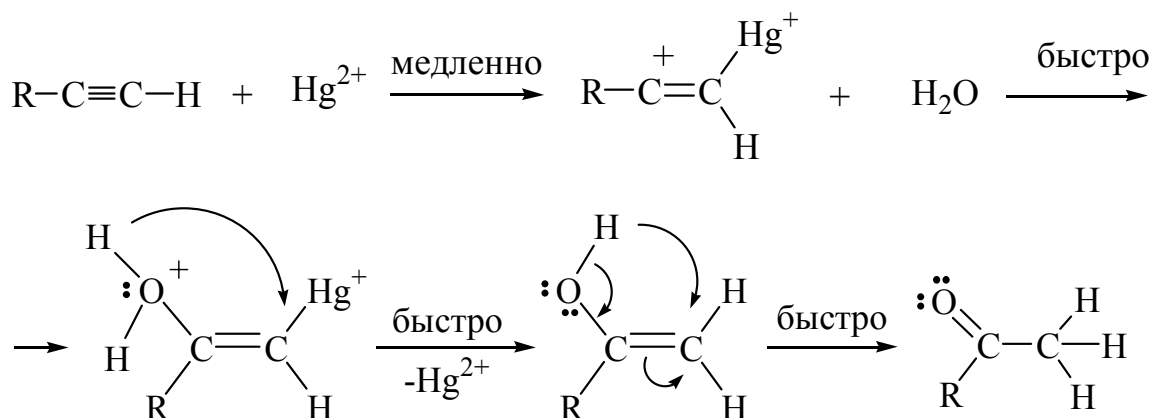




К реакциям электрофильного присоединения кроме галогенирования и гидрогалогенирования относятся реакции присоединения воды к двойной или тройной связи:

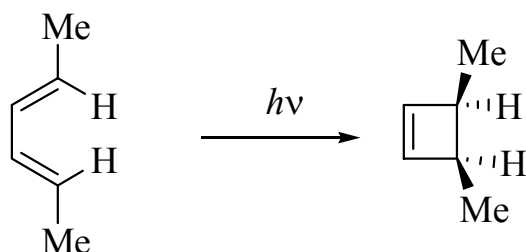
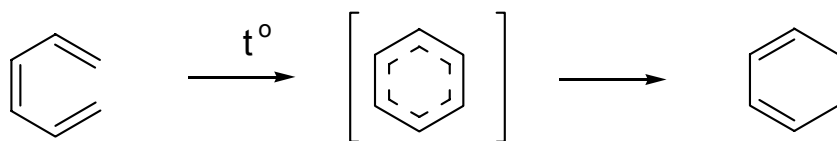


Присоединение воды к ацетиленовым углеводородам протекает в присутствии ионов Hg^{2+} (реакция Кучерова):

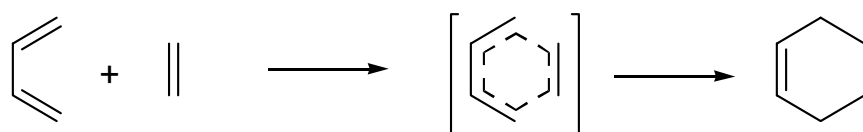
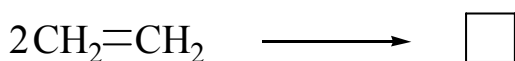


Электроциклическими называют реакции, в которых сопряженные углеводороды циклизуются под влиянием света или при нагревании. В итоге такой реакции одна двойная связь исчезает, а новая про-

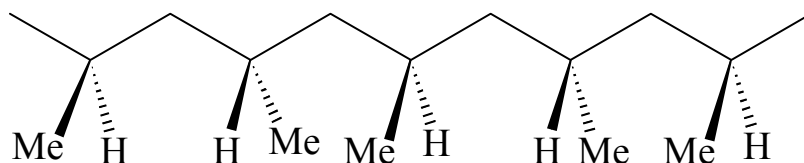
стая связь завязывается между концами сопряженной системы. Например:



К реакциям *циклоприсоединения* относятся реакции, в которых две молекулы, содержащие ненасыщенные группировки, образуют циклическую молекулу. При этом возникают две новые σ -связи. Реакции циклоприсоединения протекают или под влиянием света, или при нагревании:

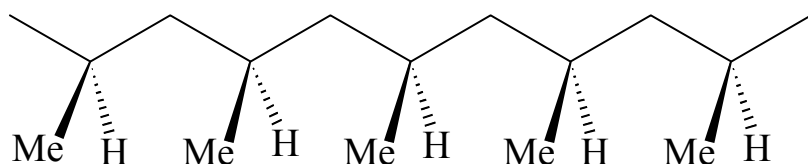


В 1963 г. К. Циглер и Дж. Натта получили Нобелевскую премию за создание катализаторов, позволяющих процесс полимеризации алкенов проводить стереонаправленно. Наибольшее применение получил комплекс триэтилалюминия с хлоридом титана $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{TiCl}_4$. При полимеризации пропилена в присутствии этого катализатора метильные группы расположены упорядоченно попеременно по обеим сторонам полимерной цепи (синдиотактический полимер):

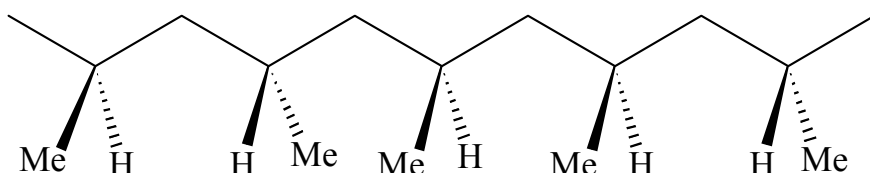


Кроме того, можно получать полипропилен, в котором все метильные группы расположены по одну сторону от основной полимерной цепи (изотактический полимер). Последний имеет спиральную цепочку, вследствие отталкивания между метильными группами:

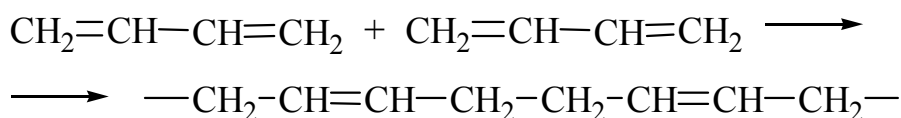
Спиральная геометрия делает изотактический полипропилен высокоплавким (т.пл. 170 °С), что позволяет вытягивать его в волокна:



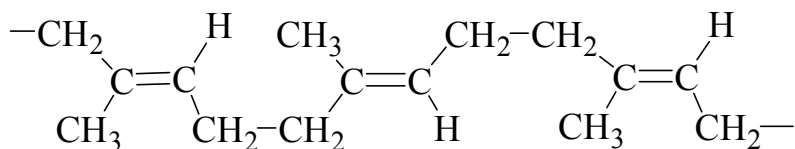
Полипропилен, полученный без использования катализатора Циглера-Натта, имеет беспорядочное расположение метильных групп относительно основной полимерной цепи и называется атактическим полимером. Вследствие нерегулярной геометрии цепи атактического полимера не могут плотно примыкать друг к другу, отсюда аморфность полимера и его ограниченное практическое применение:



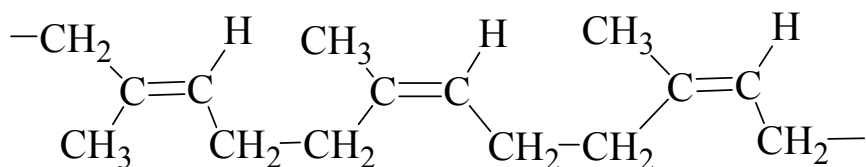
Основное различие между полимеризацией диенов и полимеризацией алкенов заключается в том, что в первом случае образуется продукт с большим числом изолированных двойных связей, а во втором – алкан. Подобно реакциям присоединения, полимеризация диенов идет по 1,4-положениям:



Гуттаперча является натуральным полимером изопрена исключительно *транс*-конфигурации:

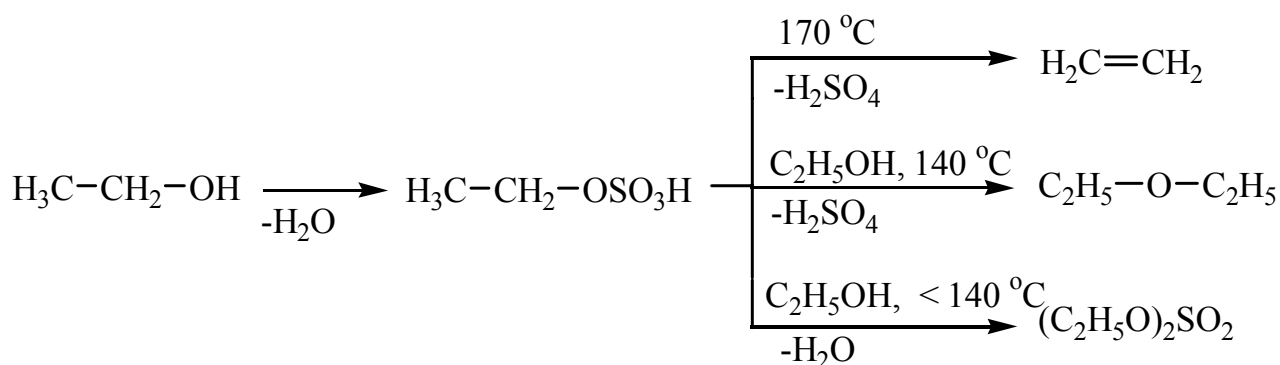


Латекс, выделяющийся из надрезов коры некоторых южных деревьев, представляет собой водную суспензию полимера с *цис*-структурой (натуральный каучук):



Важнейшие алкены, алкадиены и алкины

Этилен находится в больших количествах в коксовых газах и газах очистки нефтеперерабатывающих установок и выделяется оттуда путем низкотемпературной перегонки. Все увеличивающаяся потребность в этом исходном продукте тяжелого органического синтеза может быть удовлетворена лишь путем высокотемпературного пиролиза этана и других алканов при 800 – 900 °С. Подходящим методом получения этилена в лаборатории является дегидратация этанола под действием концентрированной серной кислоты. Первоначально при этом образуется этилсульфат, нагревание которого до 170 °С дает этилен и серную кислоту. При 140 °С этилсульфат реагирует с избытком спирта с образованием диэтилового эфира, а при температурах ниже 140 °С образуется диэтилсульфат:



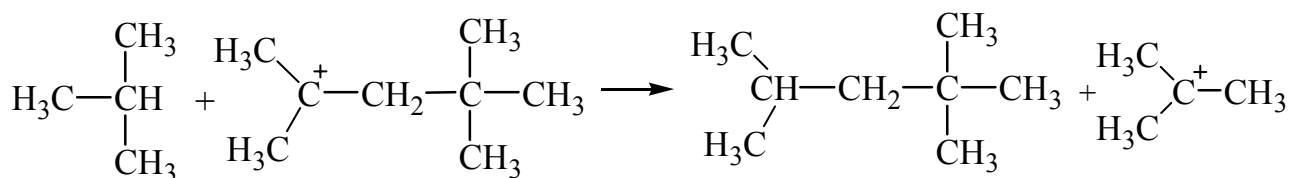
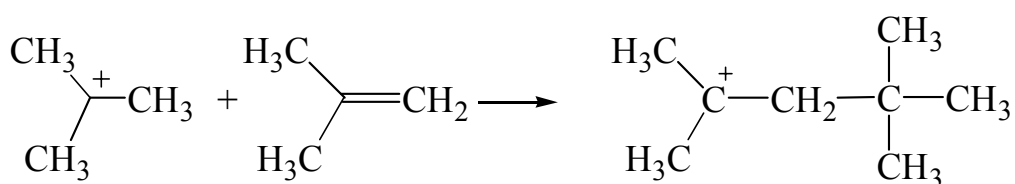
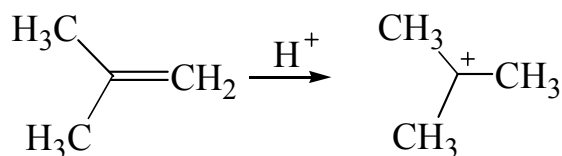
Этилен представляет собой бесцветный, почти нерастворимый в воде газ, горящий ярким коптящим пламенем и образующий с воздухом взрывчатые смеси.

Этилен используют для получения этанола, ацетальдегида, этиленоксида (оксирана), винилхлорида и стирола, но главным образом для производства полиэтилена. Следует также упомянуть об использовании этилена для ускорения созревания фруктов. Это позволяет транспортировать недозревшие плоды, например бананы, до места назначения, где в атмосфере этилена они затем быстро дозревают.

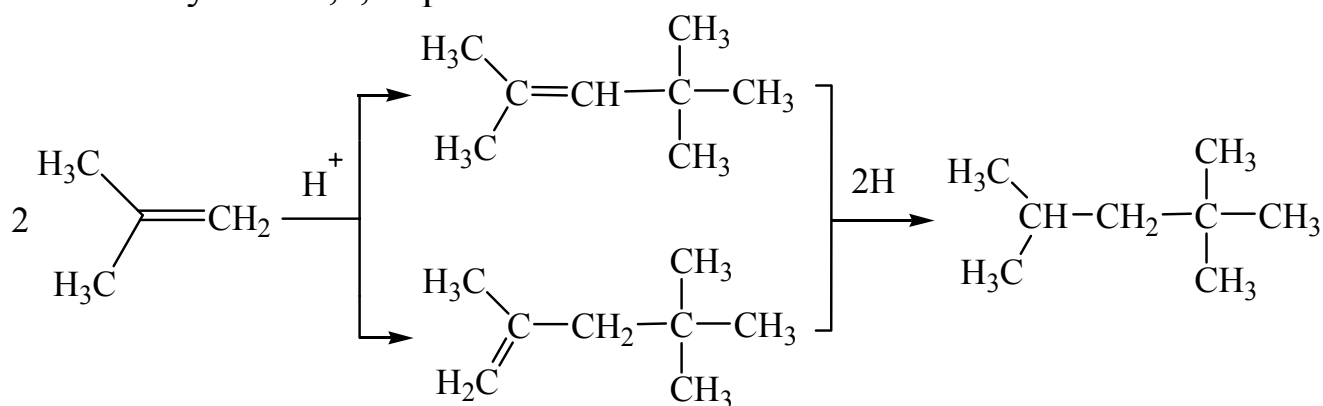
Пропилен выделяют из газов нефтепереработки и в больших количествах используют для получения изопропилового спирта (пропанола-2), аллилхлорида (3-хлорпропена) и полипропилена.

Бутен-1, (E)-бутен-2, (Z)-бутен-2, изобутилен (2-метилпропен) получают в промышленных масштабах из газов крекинга или перегонки нефти, а также дегидрированием бутана (соответственно изобутана). Бутен-1 и изомерные бутены-2 служат для производства бутадиена-1,3 и бутанола-2. Из изобутилена получают *трет*-бутанол

(2-метилпропанол-2) и метиллихлорид (3-хлор-2-метилпропен). Эти газообразные олефины имеют важное значение как алкилирующие средства. Так, взаимодействие изобутилена с изобутаном в присутствии фторида бора или концентрированной серной кислоты приводит к 2,2,4-триметилпентану (изооктану) – топливу с высокими антидетонирующими свойствами. В данном случае протекает ионная цепная реакция:

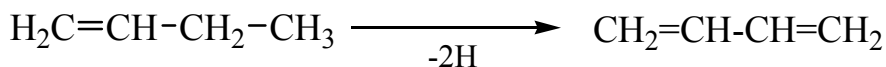


В присутствии 60-80%-ной серной кислоты при температурах 30 – 100 °С и нормальном или повышенном давлении 20 – 30 кгс/см² ($\approx 2 - 3 \cdot 10^6$ Па) изобутилен димеризуется в смесь двух изомерных октенов (изооктенов), из которых при каталитическом гидрировании также получают 2,2,4-триметилпентан:

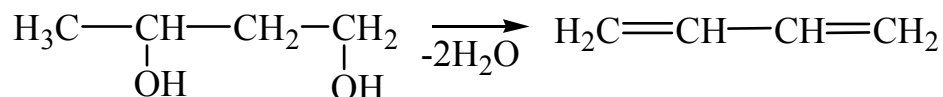


Бутадиен-1,3 представляет собой бесцветный газ с характерным запахом (т. кип. -4,4 °С). Он имеет большое значение для получения эластомеров и потому производится в больших масштабах. Из множества существующих способов его получения в промышленности используют лишь некоторые.

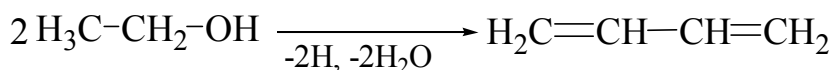
1. Каталитическое дегидрирование бутана, бутена-1 или бутена-2 над оксидными алюмо-хромовыми катализаторами:



2. Каталитическая дегидратация бутандиола-1,4 или бутандиола-1,3 на натрий фосфатных катализаторах:

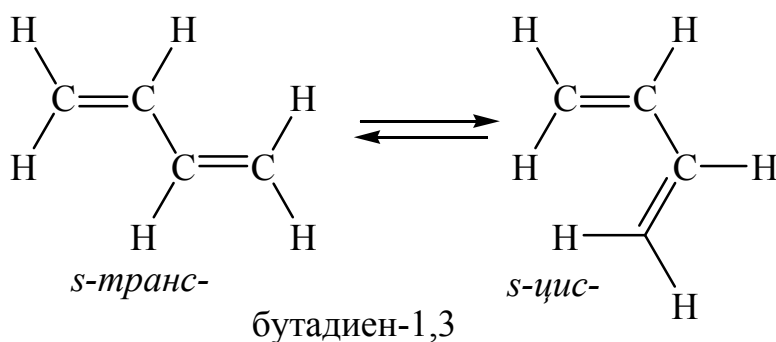


По способу Лебедева образование бутандиола-1,3 и его дегидратация объединяются в одну стадию. Для этого этанол пропускают при температуре 400 °С над смешанным катализатором из оксидов алюминия и цинка:



Промежуточно образуются ацетальдегид и альдоль.

Бутадиен-1,3 может существовать в виде двух конформеров, переходящих друг в друга в результате вращения вокруг простой связи С—С. Из них *s-транс*-форма (от англ. single bond) на 10,9 кДж · моль⁻¹ стабильнее, чем *s-цис*-форма:

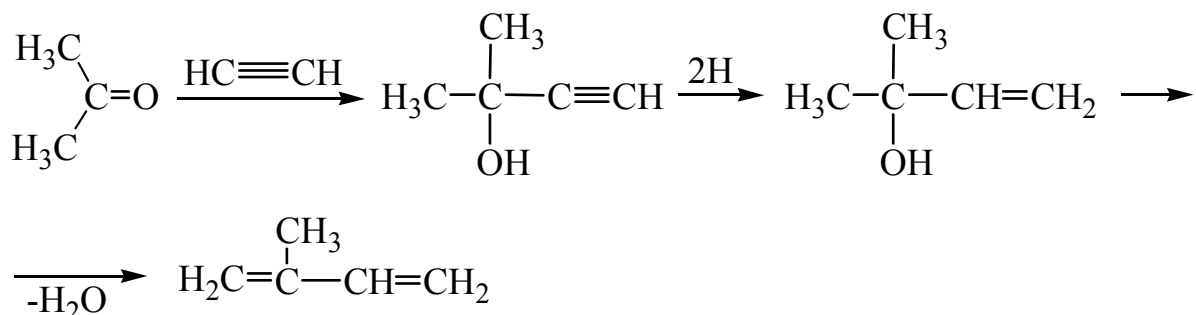


Изопрен (2-метилбутадиен-1,3; т. кип. 34,1 °С) является основой многочисленных природных соединений, таких как терпены, стероиды и природный каучук. Из последнего он может быть получен в результате сухой перегонки. С другой стороны, изопрен в промышленных масштабах используется для синтеза каучука. Для получения изопрена среди других методов наиболее пригодны следующие:

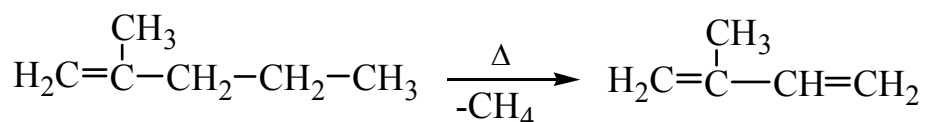
1. Дегидрирование 2-метилбутана или 2-метилбутена над оксидными алюмохромовыми катализаторами.

2. Дегидратация 2-метилбутен-3-ола-2. В промышленности исходят из ацетона, превращаемого путем этинилирования в 2-метилбутин-3-ол-2, частичное гидрирование которого дает 2-метил-

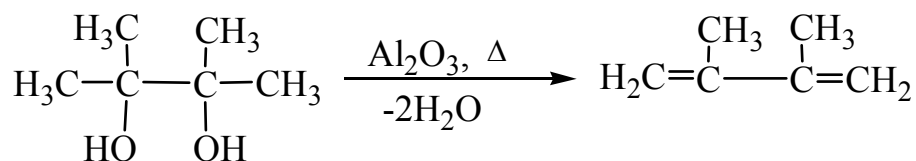
бутен-3-ол-2:



3. Элиминирование метана из 2-метилпентена-1. При термолизе 2-метилпентена-1, образующегося при димеризации пропилена под действием триалкилалюминиевых соединений, происходит отщепление метана и образуется изопрен:



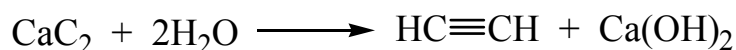
2,3-Диметилбутадиен-1,3 может быть получен при дегидратации пинакона (2,3-диметилбутандиола-2,3) над оксидом алюминия в качестве катализатора:



Этот способ экономически невыгоден. Новый способ состоит в каталитической димеризации пропилена с помощью π -аллильных комплексов до 2,3-диметилбутена, с последующим его дегидрированием до 2,3-диметилбутадиена-1,3. Во время Первой мировой войны в Германии из этого диена получали так называемый метилкаучук.

Ацетилен представляет собой бесцветный газ с эфирным запахом, обладающий наркотическим действием. Он слабо растворим в воде, значительно лучше – в ацетоне. Так, под давлением 12 кгс/см² ($\approx 12 \cdot 10^5$ Па) в одном объеме ацетона растворяется до 300 объемов ацетилена. Поэтому продажный ацетилен накачивают под давлением в стальные баллоны, в которых помещен асбест или кизельгур, пропитанные ацетоном. Подобный способ хранения ацетилена позволяет избегать взрывов, возможных при сжатии чистого ацетилена.

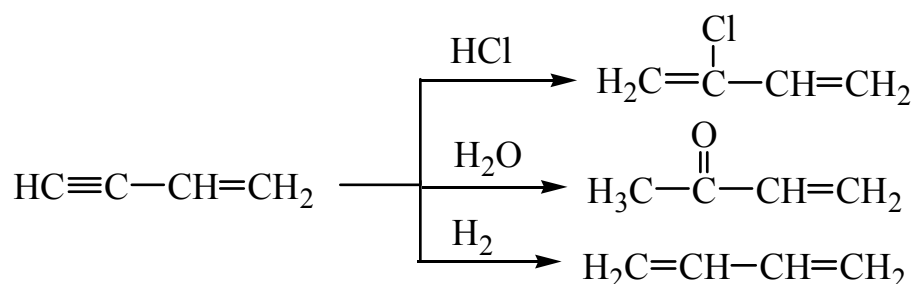
Впервые ацетилен был получен Ф. Вёлером (1862) гидролизом карбида кальция:



Другим способом получения ацетилена является высокотемпературный пиролиз метана и других низших алканов при температурах 1500 – 2500 °С. Тепло, необходимое для этой сильно эндотермичной реакции, получают или с помощью электрической дуги, или же сжигая часть углеводородов в токе чистого кислорода.

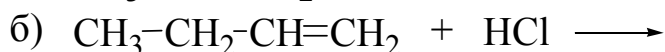
С воздухом ацетилен образует взрывчатые смеси. При сжигании ацетилена в токе чистого кислорода достигается температура 2700 °С. Поэтому ацетилен используют для автогенной сварки. Кроме того, он служит сырьем при получении многих органических полупродуктов и полимеров.

Винилацетилен (бутен-1-ин-3) представляет собой газообразный углеводород (т. кип. 5°С), получаемый димеризацией ацетилена. Присоединяя хлористый водород, он превращается в хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3), полимеризация которого позволяет получать маслостойкие каучуки. При гидратации винилацетилена получают также важное соединение – метилвинилкетон (бутен-1-он-3), частичное гидрирование ведет к бутадиену-1,3:

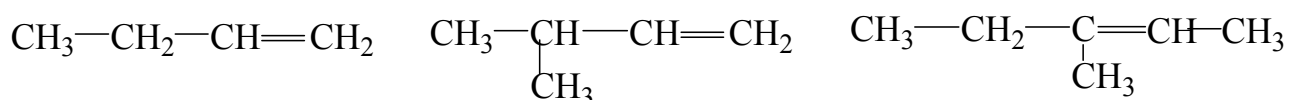


Вопросы для самоконтроля

- Какие из следующих углеводородов содержат *sp*-гибридизованный атом углерода: а) этин, б) этен, в) 2-бутин, г) 1,2-пропадиен, д) 1,3-бутадиен.
- Предскажите основные продукты следующих реакций присоединения:

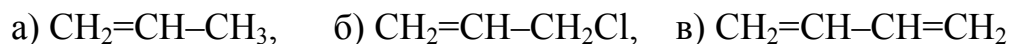


- Какие вещества вы получите при гидратации следующих соединений в присутствии кислоты?



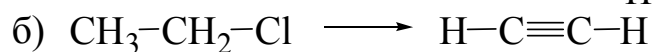
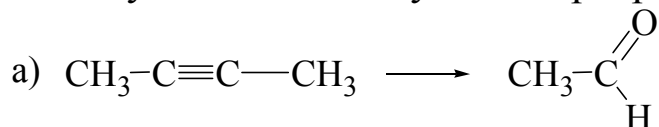
- Нарисуйте структурные формулы всех изомерных алкенов формулы C_6H_{12} . Назовите их и обозначьте конфигурацию каждого.

5. Назовите следующие соединения:



6. С помощью каких химических методов вы сможете разделить смесь 1-бутина и 2-бутина и затем выделить каждое вещество?

7. Как осуществить следующие превращения?



8. Укажите основной продукт (или продукты) взаимодействия 2-метил-1,3-бутадиена с HCl и Br_2 . Обоснуйте ваш ответ.

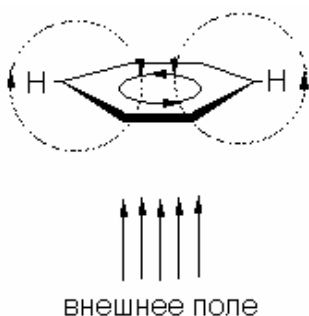
6.4. Ароматические углеводороды.

Реакции электрофильного замещения

Часть соединений с замкнутой цепью сопряжения обладает особыми свойствами, совокупность которых объединяют общим понятием *ароматичности*. К таким свойствам относятся способность формально ненасыщенных соединений вступать в реакции замещения, а не присоединения, устойчивость к действию окислителей и температуры. Для образования таких стабильных молекул, как установил Э. Хюккель, необходимо, чтобы плоская циклическая сопряженная система содержала $(4n+2)$ π -электронов, где $n=0, 1, 2, 3$ и т.д.

Правило Хюккеля применимо к любым плоским конденсированным системам, в которых нет атомов, являющихся общими более чем для двух циклов. Поэтому нафталин и фенантрен являются ароматическими.

Ароматическим является ряд пятичленных гетероциклических соединений, таких как фуран, тиюфен, пиррол. В образовании ароматического секстета в таких соединениях участвуют также 2 электрона неподеленной пары гетероатома. Поэтому пиррол, в отличие от пиридина, практически не обладает основными свойствами.

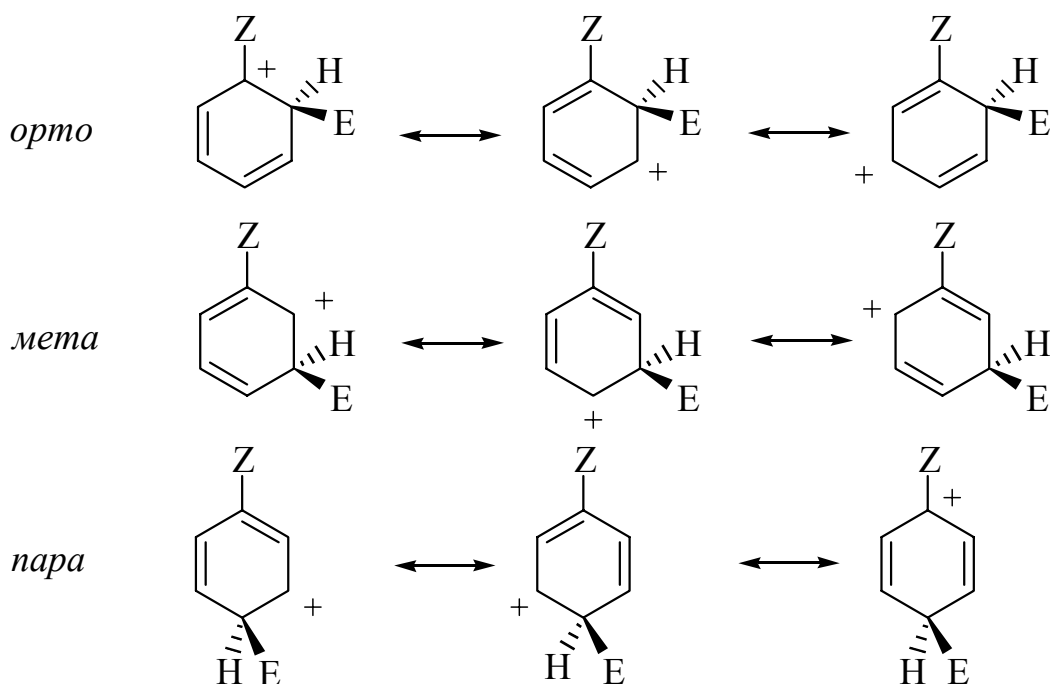


В настоящее время ароматичность характеризуют как способность удерживать индуцированный кольцевой ток. Это свойство экспериментально определяют с помощью ядерно-магнитного резонанса. При наложении внешнего магнитного поля в ароматических соединениях возникают кольцевые токи π -электронов, которые (при расположении кольца перпендикулярно полю) индуциру-

ют вторичное поле, суммарно действующее на ароматический протон, и оно оказывается больше, чем было бы при отсутствии диамагнитного кольцевого тока. В результате сигналы от ароматических протонов сдвигаются в слабое поле (в сторону высоких значений δ). Так, олефиновые протоны лежат в области 5–6 м.д. δ , а протоны бензольного кольца – 7–8 м.д. δ .

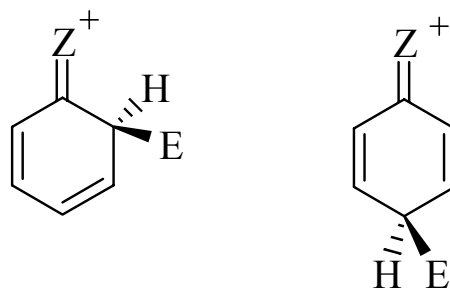
Наличие перекрывающихся над и под плоскостью молекулы бензола p -орбиталей приводит к повышению плотности отрицательного заряда по обе стороны от плоскости кольца. Это является отличительной особенностью молекулы бензола и вообще ароматических соединений. Можно было бы ожидать, что подобное экранирование углеродных атомов кольца будет защищать их от атаки нуклеофильными реагентами и, наоборот, облегчать возможность атаки электрофильными. И, как оказалось в действительности, ароматические соединения проявляют склонность к реакциям электрофильного замещения S_E .

В реакциях электрофильного замещения монозамещенных бензолов новая группа может вступать в *орто*-, *мета*-, *пара*-положения, а реакция протекать быстрее или медленнее, чем с бензолом. Группы, приводящие к увеличению скорости реакции, называют активирующими, а замедляющие взаимодействие – дезактивирующими. Для предсказания, какой продукт образуется предпочтительно, можно использовать относительную стабильность трех интермедиатов (промежуточных продуктов присоединения).



Любая группа Z , обладающая положительным индуктивным эффектом, стабилизирует все три иона, но в большей степени *орто*- и *пара*-изомеры, т.к. в этих случаях в одной из канонических форм положительный центр непосредственно связан с этим заместителем. Поэтому заместители с $+I$ -эффектом направляют замещение в *орто*- и *пара*-положения. В то же время $-I$ -группы, оттягивая на себя электронную пару, дестабилизируют все три иона, но главным образом *орто*- и *пара*-изомеры, поэтому такие группы не только дезактивируют замещение, но и направляют электрофильное замещение в *мета*-положение.

Если между группой Z и ароматическим кольцом возникает резонансное взаимодействие, то оно также влияет на относительную стабильность катионов. При наличии неподеленной пары у заместителя Z можно предложить еще одну каноническую форму для *орто*- и *пара*-замещенных ионов, поэтому σ -комплекс становится более стабильным.



Группы Z с отрицательным мезомерным эффектом дестабилизируют катионы, особенно при замещении в *орто*- и *пара*-положения. Поэтому в таких случаях, если и происходит замещение, оно идет в метоположение.

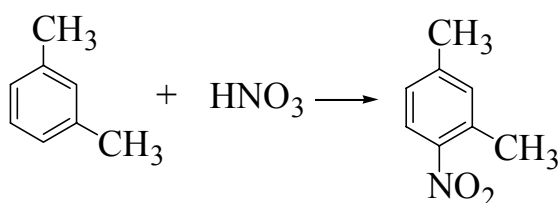
Таким образом, заместители подразделяются на две большие группы.

1. Группы, ориентирующие электрофильное замещение преимущественно в *орто*- и *пара*-положения. Заместители с положительным индукционным эффектом (в основном алкильные группы), положительным мезомерным эффектом ($-OH$, $-OR$, $-NH_2$, $-NR_2$, $-SH$, $-SR$, $-NHCOR$) активируют бензольное кольцо. Галогены дезактивируют его, а из-за наличия неподеленных электронных пар, стабилизирующих *орто*- и *пара*-замещенные σ -комплексы, электрофильное замещение в галогенбензолах преимущественно идет в *орто*- и *пара*-положения.

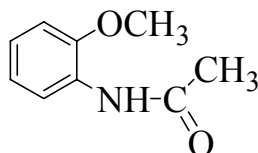
2. Группы, направляющие электрофильное замещение в *мета*-положения. Это группы с отрицательным индуктивным, отрицательным мезомерным эффектом ($-N^+R_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_3H$, $-CHO$, $-COR$, $-COOH$, $-COOR$, $-CONH_2$, $-CCl_3$).

Аналогично реакциям электрофильного присоединения реакцию электрофильного замещения можно рассматривать не только с позиции устойчивости образующегося катиона, но с позиции влияния того или иного заместителя на распределение электронной плотности в исходном ароматическом соединении. Практически во всех случаях оба подхода дают одни и те же результаты, кроме галогенозамещенных бензолов.

Если бензольное кольцо содержит более одного заместителя, то часто можно правильно предсказать получающийся изомер. Во многих случаях группы, соединенные с кольцом, взаимно усиливают свое влияние (*согласованная ориентация*):



Если влияние групп не согласовано, то предсказать ориентацию значительно труднее. Например:



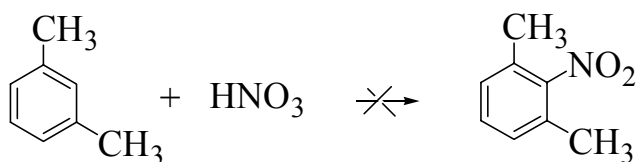
Здесь два заместителя обладают практически одинаковой ориентирующей способностью. Часто такие соединения дают смеси продуктов.

Когда влияние заместителей в кольце неодинаково, действуют некоторые закономерности.

Если активирующая группа конкурирует со слабоактивирующей или дезактивирующей группой, то реакция контролируется первой группой. По этому признаку группы можно расположить в следующий ряд:

NH_2 , OH , NR_2 , $O^- > OR$, $OCOR$, $NHCOR > Alkyl$, $Ar > \text{галогены} > \text{мета-ориентирующие группы}$.

Маловероятно, чтобы третья группа вошла в положение между двумя уже присутствующими в ароматическом кольце заместителями в *мета*-положение:

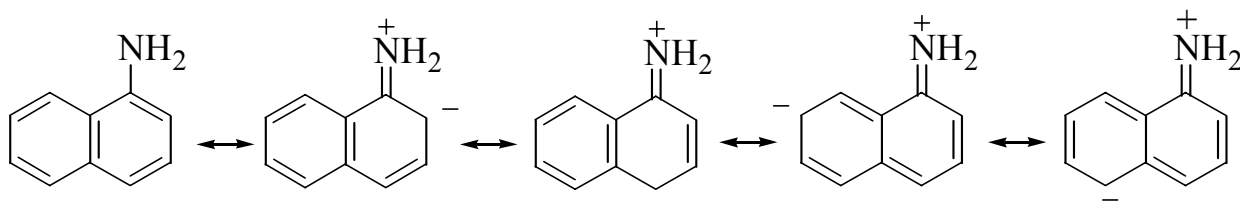


Большой теоретический и практический интерес представляют реакции S_E в ряду нафталина, нашедшие широкое применение в синтезе разнообразных красителей.

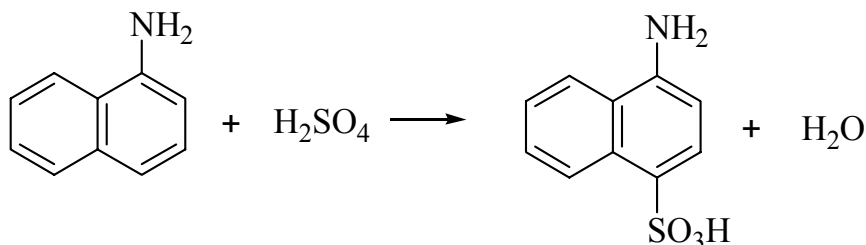
Правила замещения в нафталиновой системе значительно сложнее, чем для бензола. Осложнение обусловлено хотя бы тем, что у однозамещенного бензола оба *орто*-положения тождественны, тогда как в нафталине два соседних положения по отношению к заместителю, находящемуся, например, в положении 2, т.е. положения 1 и 3 неодинаковы.

Место вступления электрофильной частицы в молекулу замещенного нафталина во многом определяется природой находящегося заместителя, т.е. проявляемыми им эффектами.

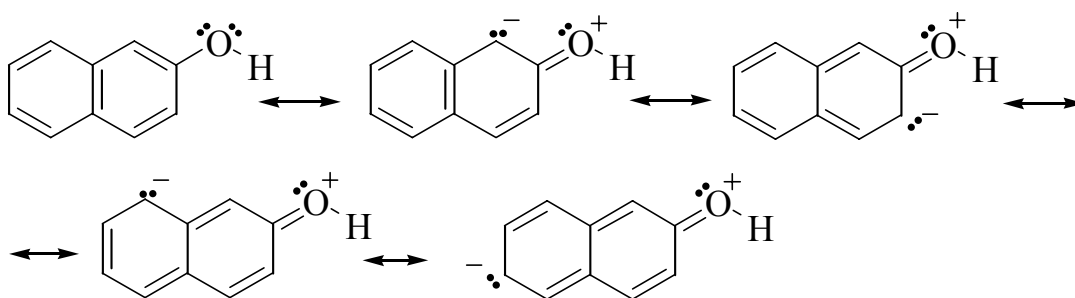
Нахождение в α -положении кольца электронодонорного заместителя-ориентанта I рода (+M- или +I-эффект) приводит к повышению электронной плотности в положениях 2, 4, 5, 7 кольца нафталина. На практике атака электрофила происходит именно в то кольцо, где расположен электронодонорный заместитель:



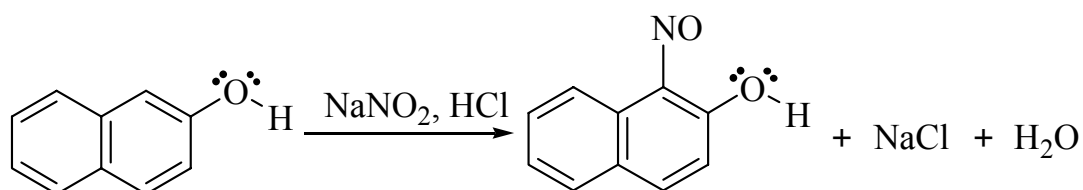
Сульфирование α -нафтиламина приводит к нафтионовой кислоте, которая используется в синтезе индикатора «Конго красный»:



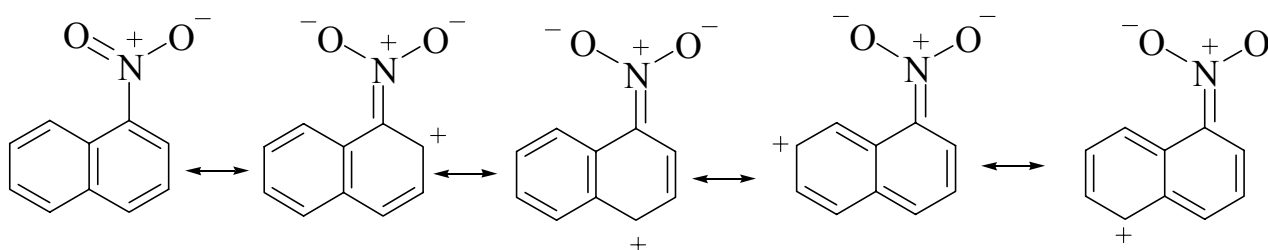
Электронодонорная группа в β -положении кольца нафталина увеличивает электронную плотность в положениях 1, 3, 6, 8 кольца нафталина. И в этом случае заместитель больше активирует то кольцо, в котором он находится:



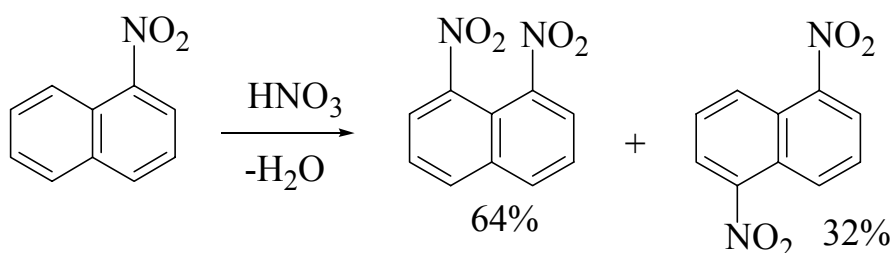
Нитрозированием β -нафтола в промышленности получают α -нитрозо- β -нафтол, применяемый в качестве реагента на катион двухвалентного кобальта:



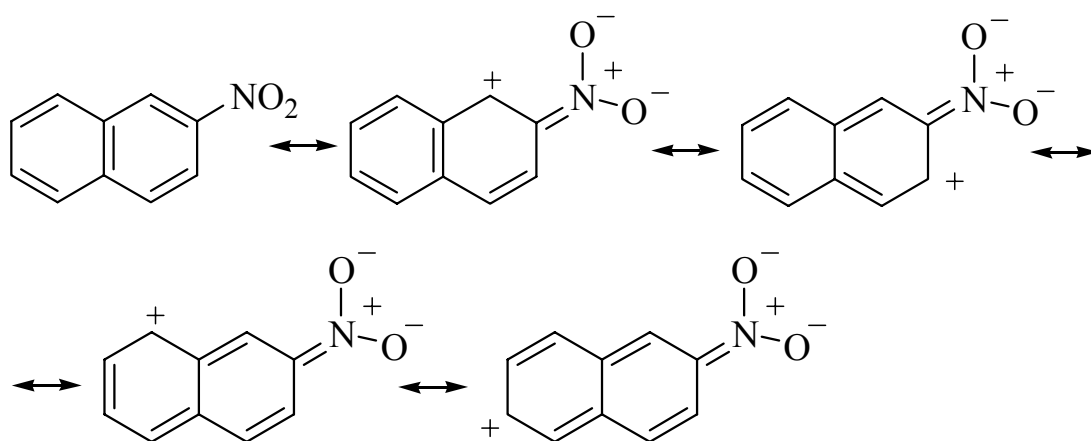
Иначе протекают реакции S_E с производными нафталина, имеющими электроноакцепторные заместители. Электроноакцепторный заместитель пассивирует молекулу в целом и особенно то кольцо, в котором находится. Поэтому электрофильная частица атакует свободное, не содержащее заместителя кольцо нафталина. Ориентант II, находящийся в α -положении, менее всего пассивирует атомы углерода в положениях 6 и 8:



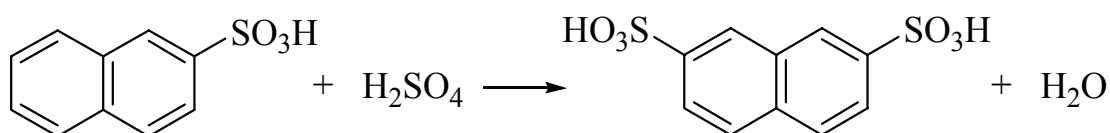
Однако обнаруженные закономерности не всегда соблюдаются на практике. Так, нитрование α -нитронафталина приводит не только к 1,8-динитронафталину, но и 1,5-динитронафталину:



Электроноакцепторные заместители в β -положении менее всего пассивируют атомы углерода в положениях 5 и 7:



При сульфировании нафталин-2-сульфокислоты образуется нафталин-2,7-дисульфокислота (первая стадия получения красителя нафталинового оранжевого):



Важнейшие арены

Бензол (бензен) представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом. Вместе с толуолом и изомерными ксилолами он может быть выделен из газов коксования при пропускании последних через высококипящие бензоидные углеводороды или путем адсорбции на активированном угле. Такой «бензол-сырец» загрязнен тиофеном и его гомологами, а также ненасыщенными углеводородами, которые невозможно отделить простой перегонкой. Поэтому перед дальнейшей переработкой бензола должна быть проведена его предварительная очистка (рафинирование). В настоящее время бензол получают в больших масштабах из пиролизного бензина, получаемого в качестве побочного продукта при производстве этилена пиролизом алканов, а также из бензинов риформинга. Бензол горит сильно коптящим пламенем. Как и многие другие бензоидные углеводороды, бензол сильно ядовит. Уже при его концентрации в воздухе от 10 до 25 мг · дм⁻³ наступает острое отравление, вызывающее приступы головокружения, судороги и бессознательное состояние. Хроническое отравление поражает почки, печень, костный мозг и приводит к уменьшению содержания в крови красных кровяных телец.

В химической промышленности бензол используется для производства циклогексана, стирола, фенола, анилина и алкилбензолсульфонатов. Кроме того, он является исходным соединением для синтеза инсектицидов, красителей и лекарственных препаратов. Раньше он

широко применялся как растворитель и экстрагент, однако в силу огнеопасности и токсичности теряет теперь это свое значение.

Толуол (метилбензол) получают, как и бензол, из коксового газа, бензина пиролиза и бензина риформинга, или же в результате дегидроциклизации *n*-гептана.

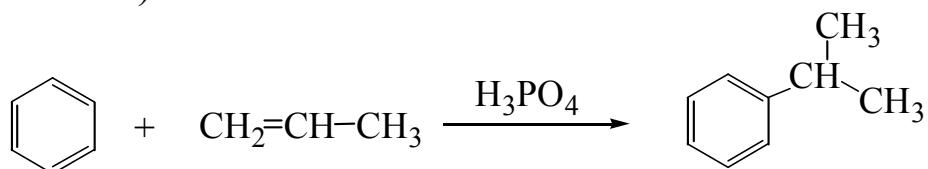
Толуол служит растворителем, используется в качестве добавки к моторному топливу и является исходным соединением для получения 2,4- и 2,6-динитро- или 2,4,6-тринитротолуолов, бензойной кислоты, сахараина и др.

Ксилолы (диметилбензолы). В промышленности из каменноугольной смолы или нефтяных фракций выделяется смесь *o*-ксилола (1,2-диметилбензола), *m*-ксилола (1,3-диметилбензола) и *p*-ксилола (1,4-диметилбензола). Для дальнейшей целевой переработки необходимо их разделение. *o*-Ксилол можно выделить, например, перегонкой, тогда как оставшуюся смесь *m*- и *p*-ксилолов разделяют фракционной кристаллизацией. Техническое значение имеют прежде всего *o*- и *p*-ксилолы, которые окисляют соответственно до *o*-фталевой и терефталевой кислот. Последняя используется в синтезе полиэфирных полимеров.

Этилбензол производится в промышленных масштабах алкилированием бензола этиленом по Фриделю-Крафтсу с использованием в качестве катализаторов, например, оксида железа (II, III).

Стирол (винилбензол) получают дегидрированием этилбензола оксидом цинка при температурах около 600 °С. Стирол представляет собой бесцветную жидкость, медленно полимеризующуюся при комнатной температуре. В основном используется для переработки в полистирол.

Кумол (изопропилбензол) может быть получен алкилированием по Фриделю-Крафтсу бензола пропиленом в присутствии фосфорной кислоты при температурах около 250°С и давлении 400 кгс/см² ($\approx 4 \cdot 10^7$ Па):

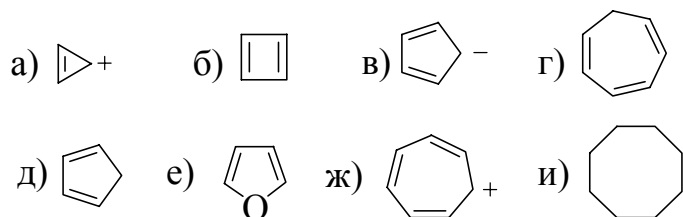


Кумол используют для производства фенола и ацетона. Кроме того, он применяется в качестве добавки к авиационным бензинам (повышение антидетонационных свойств).

***n*-Цимол (1-изопропил-4-метилбензол)** содержится во многих растениях и может быть выделен из эфирных масел, например таких как эвкалиптовое или тминное. Его строение родственно моно-терпенам.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие из приведенных соединений и частиц проявляют ароматические свойства?



Определите понятие «ароматическое соединение».

2. Напишите структурные формулы изомерных ароматических углеводородов состава: а) C_8H_{10} , б) C_9H_{12} .

3. Какие вещества образуются при хлорировании этилбензола:

- а) в присутствии катализатора при комнатной температуре;
- б) при отсутствии катализатора при нагревании и ярком освещении?

Напишите уравнения реакций и назовите полученные вещества.

4. Получите из бензола *m*-бромнитробензол. Какова должна быть последовательность реакций?

5. Распишите в ряд по убывающей способности к реакции бромирования (в ядро) следующие ароматические соединения:

- а) *n*-нитротолуол, б) толуол, в) бензол. Назовите полученные вещества. Каков механизм бромирования бензола?

6. Объясните правила ориентации в ряду нафталина. Приведите схемы реакций.

7. Напишите реакцию нитрования дифенила. Какая смесь используется для этого? Назовите конечный продукт.

8. Объясните устойчивость трифенилметильного катиона. Какие группы будут способствовать его устойчивости?

9. Объясните устойчивость трифенилметильного аниона. Какие структурные факторы будут способствовать его стабилизации?

10. Объясните устойчивость трифенилметильного радикала. Укажите структурные факторы, способствующие его устойчивости.

Глава 7. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ.

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Связь углерод-галоген полярна и полярность связи возрастает от иода к фтору. Поляризуемость галогена, следовательно и поляризуемость связи углерод-галоген, падает в ряду $F > Cl > Br > I$ (табл. 9). Поэтому в тех случаях, когда стадия, лимитирующая скорость реакции, включает разрыв связи углерод-галоген, фторированные соединения проявляют наименьшую реакционную способность, в то время как реакционная способность иодопроизводных, как правило, выше, чем у других галоидзамещенных соединений.

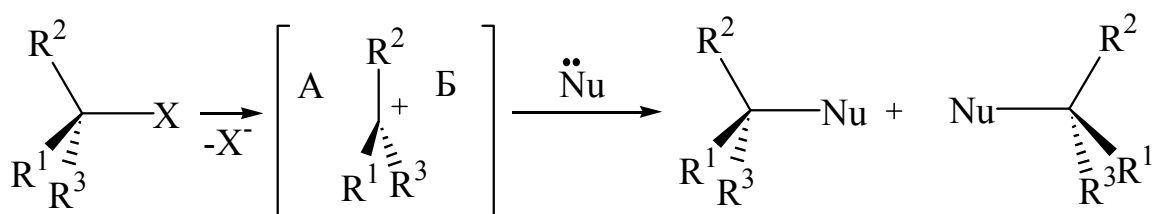
Таблица 9

Характеристики связей углерод-галоген

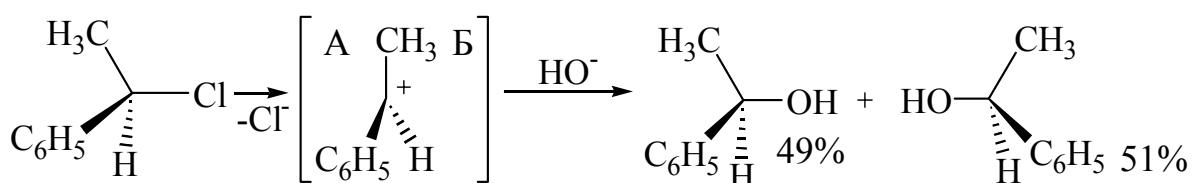
Связь	Длина связи, нм	Энергия диссоциации, кДж/моль	Дипольный момент, D
C-H	0,1091	435	
C-F	0,1381	452	1,81
C-Cl	0,1767	357	1,60
C-Br	0,1923	293	1,50
C-I	0,2135	234	1,59

Реакция нуклеофильного замещения заключается в атаке нуклеофила на электронодефицитный атом углерода и отщеплении атома или группы от этого атома углерода. Реакции нуклеофильного замещения могут протекать по одному из двух механизмов, обозначаемых символами S_N1 (замещение нуклеофильное мономолекулярное) и S_N2 (замещение нуклеофильное бимолекулярное).

Реакции типа S_N1 могут быть представлены схемой, включающей в качестве стадии, определяющей скорость всего превращения, ионизацию органического галогенида с образованием карбкатиона, который характеризуется плоским расположением связей относительно положительно заряженного sp^2 -гибридизованного атома углерода. Поскольку карбкатион плоский, атака нуклеофилом может произойти с любой из сторон А или Б, и поэтому, если исходная молекула является ахиральной, продукт реакции должен быть рацемической смесью двух возможных энантиомеров:

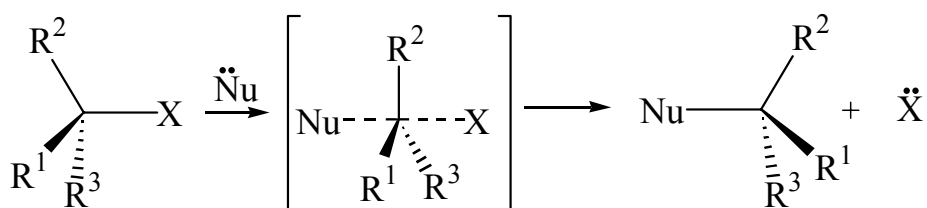


В действительности во многих случаях обнаружена лишь частичная рацемизация, поскольку атака нуклеофила со стороны уходящей группы X несколько затруднена. Классическим примером реакции этого типа является гидролиз 1-хлор-1-фенилэтана. В этой реакции уходящий хлорид-ион затрудняет нуклеофильную атаку со стороны Б, увеличивая тем самым количество продукта, образующегося в результате нуклеофильной атаки со стороны А:



Тенденция галогенопроизводного вступать в S_N1 -реакцию зависит от природы алкильного радикала и уходящей группы. Для данной уходящей группы последовательность уменьшения реакционной способности в реакциях соответствует ряду стабильности образующихся карбокатионов, т.е. третичный > вторичный > первичный.

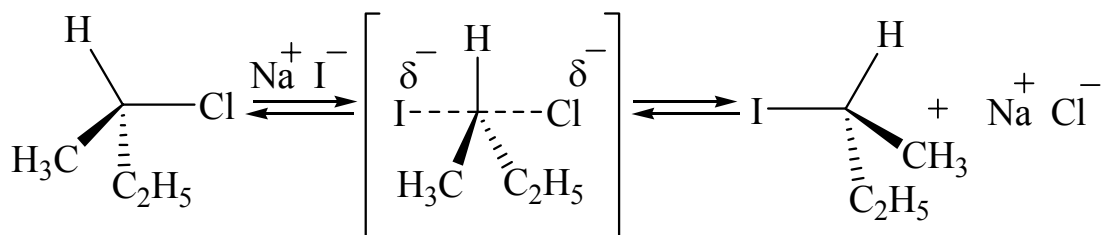
В S_N2 -реакциях атака нуклеофила и отщепление уходящей группы происходит одновременно без промежуточного образования карбокатиона:



Входящий нуклеофил подходит к молекуле со стороны, противоположной уходящей группе, и в переходном состоянии разрыв связи углерод-галоген происходит по мере образования новой связи. Это приводит к обращению конфигурации и, если исходное соединение оптически активно, в случае необратимой реакции образуется его энантиомер. Скорость реакции зависит от концентрации исходного вещества и нуклеофила.

Примером такого типа реакций является взаимодействие 2-хлорбутана с йодидом натрия в ацетоне. В этой реакции йодид-ион атакует связь углерод-хлор и вытесняет (выталкивает) атом

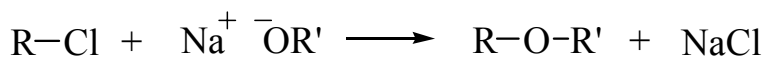
хлора, который был связан с атомом углерода. Атом хлора уходит, забирая с собой пару электронов, осуществляющую связь углерод-хлор в исходном соединении.



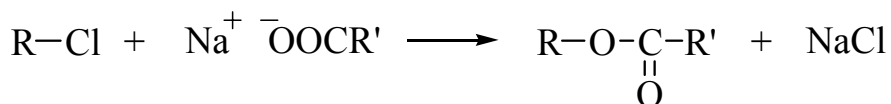
В приведенном примере обратная реакция затруднена из-за того, что хлорид натрия нерастворим в ацетоне и, как следствие, наблюдается полное обращение конфигурации. Тенденция галогенопроизводного вступать в S_N2 -реакцию зависит от природы галогена и радикала. Для данной уходящей группы реакционная способность уменьшается в ряду первичный > вторичный > третичный алкил. Это обусловлено тем, что объемные заместители вокруг атома углерода затрудняют подход нуклеофила. Ряд реакционной способности для S_N2 -механизма обратен ряду для механизма S_N1 . Общий результат таков, что первичные алкилгалогениды обычно реагируют по механизму S_N2 , а третичные – S_N1 . Вторичные галогенопроизводные могут реагировать по любому механизму (S_N1 , S_N2) в зависимости от природы нуклеофила, уходящей группы и растворителя. Высокая концентрация сильного нуклеофила способствует S_N2 -механизму, а полярный растворитель с высокой диэлектрической проницаемостью механизму S_N1 , поскольку сольватация стабилизирует промежуточные карбокатионы. К числу растворителей, способствующих S_N1 -реакции, относится вода, водно-органические смеси, содержащие большое количество воды, и муравьиная кислота. В качестве растворителей для S_N2 -реакций обычно используют ацетон и этанол. В зависимости от природы уходящей группы обычно порядок реакционной способности алкилгалогенидов оказывается следующим: $RI > RBr > RCl > RF$.

7.1. Реакции алкоголиза, ацетолиза и аммонолиза, получение нитрилов и нитропроизводных

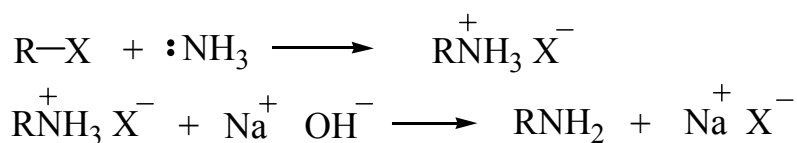
Алкилгалогениды реагируют с алкоголятом или фенолятом натрия с образованием простых эфиров (синтез Вильямсона):



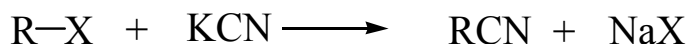
При взаимодействии алкилгалогенидов с солями карбоновых кислот образуются сложные эфиры:



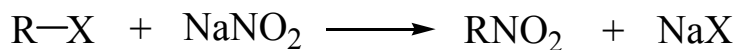
Многие органические галогенопроизводные превращаются в амины при обработке водным или спиртовым раствором аммиака. Обычно смесь реагентов выдерживают при комнатной температуре либо нагревают под давлением. Замещение атома галогена на аминогруппу дает соль амина, из которой свободный амин выделяют обработкой щелочью:



Для получения нитрилов галогенопроизводные обрабатывают цианистым натрием или калием:

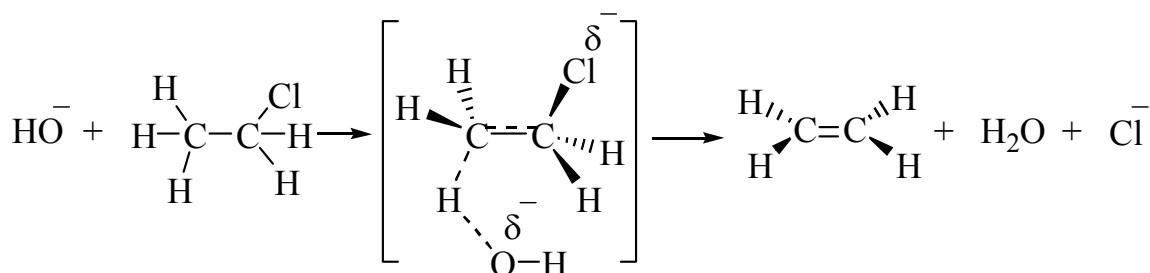


Аналогичную реакцию используют для получения нитропроизводных, только в этом случае в качестве реагента применяют нитрит калия или натрия:



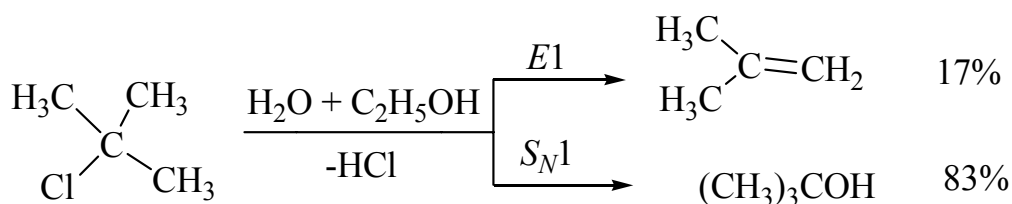
7.2. Реакции отщепления (элиминирования)

Реакции замещения и отщепления для галогенопроизводных обычно протекают конкурентно, а механизмы замещения и отщепления имеют много общего. Рассмотрим реакцию хлористого этила с едким натром. Отщепление с образованием этилена конкурирует с замещением, приводящим к этанолу. Скорость отщепления, как и скорость замещения, пропорциональна концентрациям хлористого этила и гидроксид-иона. Следовательно, отщепление в данном случае является реакцией второго порядка и обозначается *E2*. Механизм этой реакции заключается в том, что атакующее основание (OH^-) отрывает протон от β -углеродного атома, и одновременно уходит хлорид-ион от α -углеродного атома с образованием двойной связи:

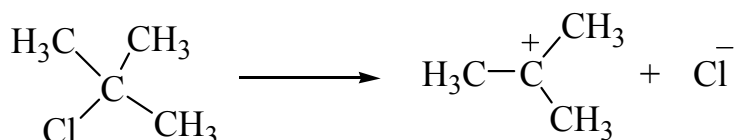


Такие реакции называются реакциями β-элиминирования или дегидрогалогенирования. Для органических галогенидов скорость отщепления изменяется в зависимости от уходящей группы в следующем порядке: $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$. Для галогенопроизводных углеводородов скорость отщепления следует порядку: третичный > вторичный > первичный. Пространственные препятствия оказывают на $E2$ -реакции лишь очень слабое влияние по сравнению с реакциями S_N2 , и отщепление в случае третичных галогенидов протекает легко. Для проведения $E2$ -реакций обычно требуются сравнительно сильные основания. В ряду оснований эффективность изменяется параллельно их силе. Для реакций $E2$ наблюдается следующий порядок основности: H_2N^- , CH_3O^- , HO^- , CH_3COO^- . В случае сильноосновных и слабополяризуемых реагентов, подобных амид-иону или этилат-иону, существует тенденция к преимущественному протеканию $E2$ -реакций. Отщепление преобладает над замещением также при повышенных температурах.

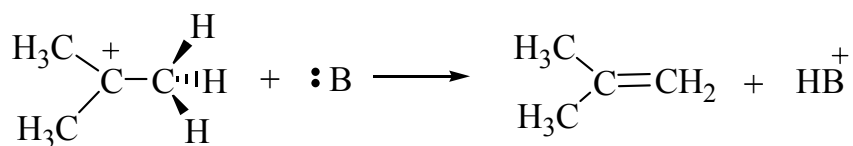
Многие вторичные и третичные алкилгалогениды в нейтральных или кислых растворах вступают в реакции отщепления $E1$ конкурентно с реакциями S_N1 . Например, при обработке *трет*-бутилхлорида 80%-ным водным этанолом образуется 83% *трет*-бутилового спирта (по реакции замещения) и 17% изобутилена (по реакции отщепления):



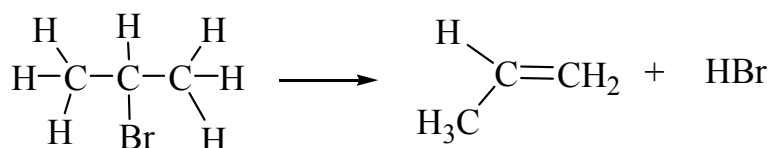
Обе реакции, как S_N1 , так и $E1$, имеют общую стадию, определяющую скорость, а именно стадию ионизации галогенида с образованием карбокатиона:



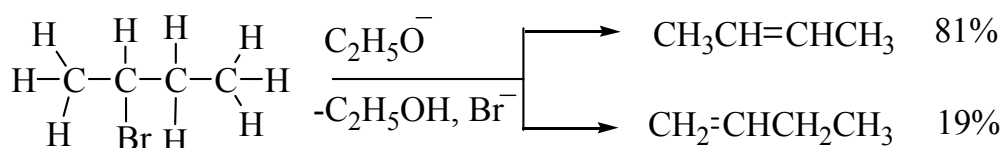
Далее перед растворителем или основанием :В оказывается выбор – либо атаковать промежуточно образующийся карбкатион по положительно заряженному атому углерода, либо – по β-водородному атому, осуществляя таким образом отщепление:



Как можно видеть из приведенной схемы, протон присоединяется к основанию, находящемуся в реакционной смеси, которым часто служит сам растворитель. Влияние структурных факторов на реакции $E1$ сходно с влиянием в реакциях S_N1 : скорости изменяются $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$, третичный $>$ вторичный $>$ первичный. Когда имеется только один тип β-водородных атомов, как в изопропилбромиде, то направление элиминирования очевидно: отщепление бромоводорода от изопропилбромида может дать только пропен:



Если за счет вращения связей С–С β-водородные атомы не могут стать одинаково доступными, как например в 2-бромбутане, то обычно образующийся алкен является наиболее замещенным, т.е. он содержит наибольшее число алкильных групп, связанных двойной связью. Это и есть *правило Зайцева*, которое применимо к таким реакциям элиминирования, в которых одна из уходящих групп является анионом. Правило Зайцева можно проиллюстрировать на примере реакции 2-бромбутана с основанием. В молекуле 2-бромбутана имеются два различных типа β-атомов водорода. При отщеплении атомов водорода, принадлежащих к одному типу, образуется бутен-1, в то время как отщепление одного атома водорода второго типа приводит к бутену-2:

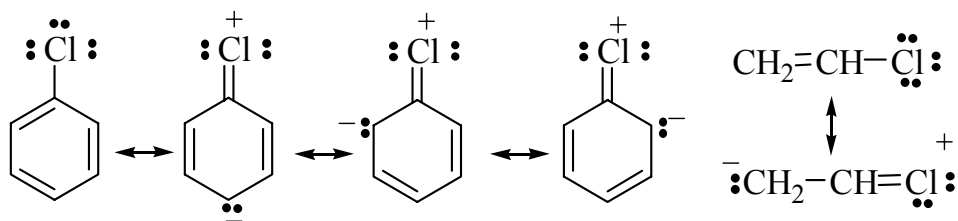


Как можно видеть из приведенного выше уравнения, дегидробромирование 2-бромбутана этоксид-ионом в этаноле дает 81% наиболее замещенного алкена (бутена-2) и только 19% менее замещенного алкена (бутен-1). Такая закономерность связана с тем, что наибо-

лее замещенный при двойной связи алкен является термодинамически устойчивым изомером.

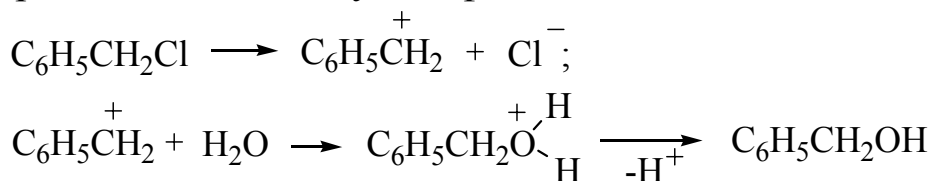
7.3. Различие в подвижности галогена в ароматическом ядре и боковой цепи. Аллил- и винилгалогениды

Если алкилгалогениды легко вступают в реакции нуклеофильного замещения, то, в противоположность, им соединения, содержащие галоген, связанный с ароматическим ядром или атомом углерода при двойной связи, практически не изменяются под действием обычных нуклеофильных реагентов (HO^- , RO^- , NH_3). Такая низкая реакционная способность арил- и винилгалогенидов по отношению к реакциям замещения обусловлена делокализацией электронов вследствие сопряжения и различия в энергиях σ - и π -связей, связанными различием в гибридизации углерода:

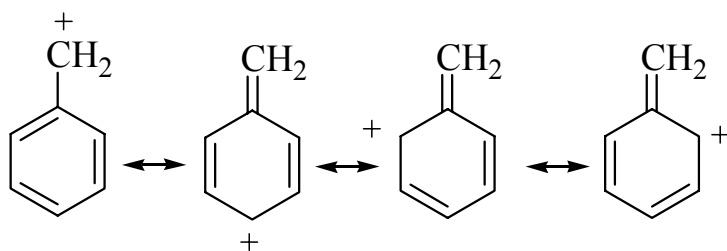


Это стабилизирует молекулы как хлорбензола, так и винилхлорида и сообщает связи углерод-хлор двоесвязанный характер. За счет этого связь углерод-хлор прочнее, чем если бы она была чисто простой связью. Действительно, в арил-, винилгалогенидах атом углерода sp^2 -гибридизован, поэтому связь углерод-галоген в этих соединениях должна быть короче и прочнее, чем в алкилгалогенидах, и молекулы более устойчивы. Однако в более жестких условиях галоген можно заместить. Экспериментально обнаружено, что связи углерод-галоген в арил-, винилгалогенидах имеют сравнительно малую длину. В хлорбензоле и винилхлориде длина связи $\text{C}-\text{Cl}$ составляет всего 1,69 Å по сравнению с длиной 1,77-1,78 Å в большинстве алкилхлоридов. Дипольные моменты арил- и винилгалогенидов необычайно малы и составляют для хлорбензола и винилхлорида 1,7 D и 1,4 D соответственно, по сравнению с дипольными моментами ряда алкилхлоридов и алкилбромидов, которые лежат в пределах 2,02-2,15 D. Это объясняется тем, что двоесвязанность препятствует обычному смещению электронов в сторону галогенов. Согласно другой интерпретации, sp^2 -гибридизованный углерод является более электроотрицательным атомом, чем sp^3 -гибридизованный углерод, и поэтому менее склонен отдавать электроны хлору.

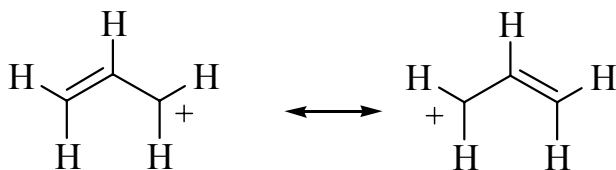
Совершенно иначе обстоит дело с α -галогенами в боковой цепи. В то время как более удаленные галогены боковой цепи обладают нормальной подвижностью галогена в предельных соединениях, α -галоген более подвижен в реакциях S_N1 и S_N2 . Галоидные бензилы вступают в обмен с нуклеофилами по реакции первого порядка S_N1 . Это означает, что они сначала диссоциируют (медленная стадия реакции, определяющая скорость всего процесса), затем бензилкатион быстро связывается с нуклеофилом:



Скорость реакции увеличивается в хорошо сольватирующих средах с высокой диэлектрической проницаемостью. Такое легкое протекание реакций нуклеофильного замещения объясняется высокой устойчивостью бензильного катиона за счет делокализации положительного заряда на углеродных атомах ароматического кольца:

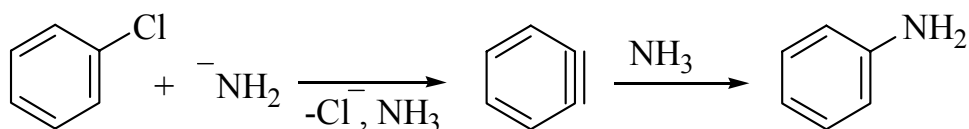


Подобно галоидным бензилам высокой реакционной способностью обладают в реакциях замещения S_N1 галоидные аллилы. Это также связано с устойчивостью аллильного катиона:

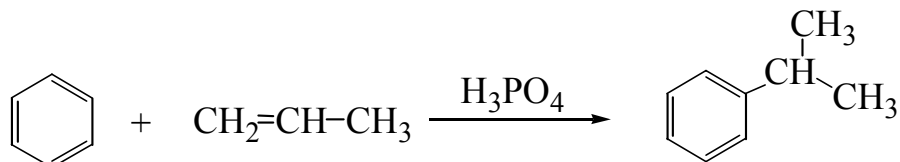


Хотя моногалогенароматические соединения достаточно устойчивы к нуклеофильному замещению галогена в отсутствие активации, реакция такого типа замещения может происходить под действием очень сильных оснований по механизму элиминирования-присоединения.

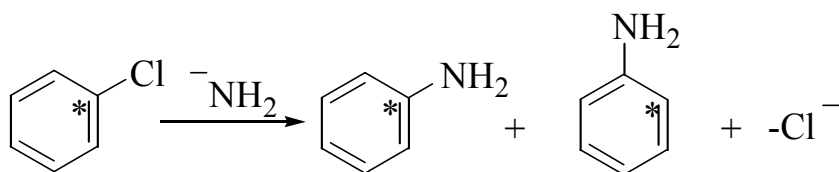
Если арилгалогенид, такой как хлорбензол, обрабатывают сильноосновным амид-ионом, то он превращается в анилин. Эта реакция не является простой реакцией замещения, как это кажется на первый взгляд. В качестве промежуточного соединения образуется дегидробензол, к которому затем присоединяется аммиак:



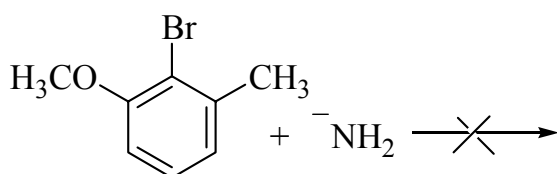
Реакция элиминирования, приводящая к дегидробензолу, включает две стадии: отрыв протона с образованием аммиака и карбаниона, который далее теряет галогенид-ион, в результате чего получается дегидробензол:



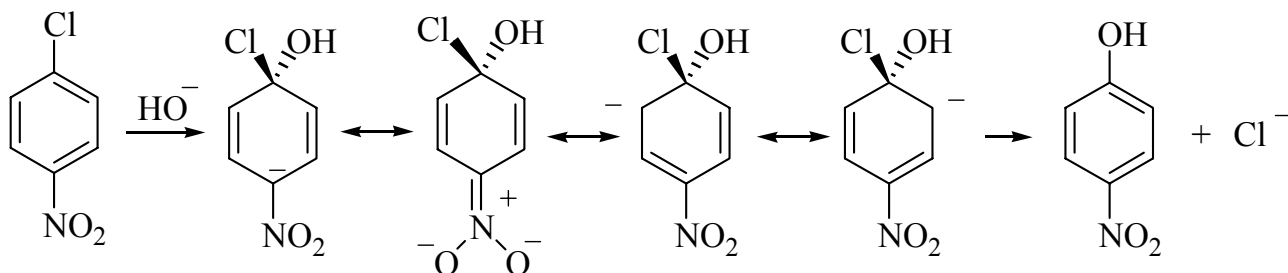
Такое протекание реакции подтверждается тем, что меченый хлорбензол, в котором хлор связан с атомом ^{14}C , в реакции с амид-ионом образует анилин, в половине молекул которого аминогруппа связана с атомом ^{14}C , а в половине – с соседним атомом углерода:



Вещества, содержащие две группы в ортоположении к галогену подобно 2-бром-3-метиланизолу, совсем не способны вступать в эту реакцию:



Нуклеофильное замещение в активированных системах протекает по двухстадийному механизму присоединения-элиминирования, причем первая стадия определяет скорость всей реакции:



Образование промежуточного аниона для незамещенных галогенбензолов чрезвычайно невыгодно даже в случае наиболее сильных нуклеофильных реагентов. Поэтому электроноакцепторные группы,

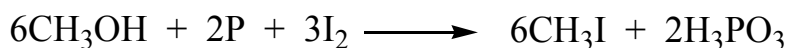
подобные NO₂, NO, CN и другие, стабилизируя промежуточное соединение, облегчают нуклеофильное замещение.

Галогенопроизводные широко используются в органическом синтезе. Они являются исходными соединениями для получения спиртов и фенолов, простых и сложных эфиров, алкенов и алкинов, amino- и нитросоединений, а также нитрилов.

Важнейшие галогенуглеводороды

Метилхлорид (хлорметан) производится в промышленности хлорированием метана. В основном используется для введения метильных групп в органические соединения (метилирование). Вследствие необычно высокой энтальпии испарения применялся раньше в качестве хладагента в холодильных агрегатах. Однако из-за высокой коррозионной агрессивности был заменен хлорфторметанами.

Метилиодид (подметан) получают взаимодействием метанола с иодом и красным фосфором:



Благодаря своей высокой реакционной способности он особенно удобен в качестве метилирующего агента, для чего и широко применяется в лаборатории. Широкому промышленному использованию мешает высокая стоимость реагента.

Этилхлорид (хлорэтан) получают хлорированием этана при 400 °С или же присоединением хлористого водорода к этилену в присутствии хлорида алюминия. Служит местно-анестезирующим средством, в больших масштабах используется при синтезе антидетонационной присадки – тетраэтилсвинца.

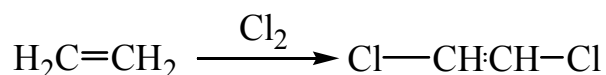
Винилхлорид (хлорэтилен) производится в промышленности присоединением хлористого водорода к ацетилену или присоединением хлора к этилену через стадию 1,2-дихлорэтана. Используется главным образом для получения поливинилхлорида. Следует иметь в виду, что он обладает крайне высокой канцерогенной активностью.

Аллилхлорид (3-хлорпропен) получают хлорированием пропилена при 400 °С, используется в качестве исходного вещества при производстве глицерина.

Метиленхлорид (дихлорметан) получают хлорированием метана и применяют в промышленности как растворитель, например для поливинилхлорида или лаков.

Этиленхлорид (1,2-дихлорэтан) в больших масштабах производится в промышленности присоединением хлора к этилену в присутст-

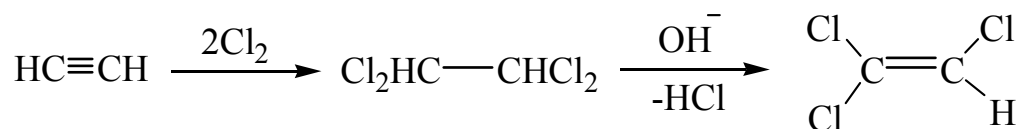
вии хлорида железа(III), а также гетерогенным или гомогенным окислительным хлорированием этилена:



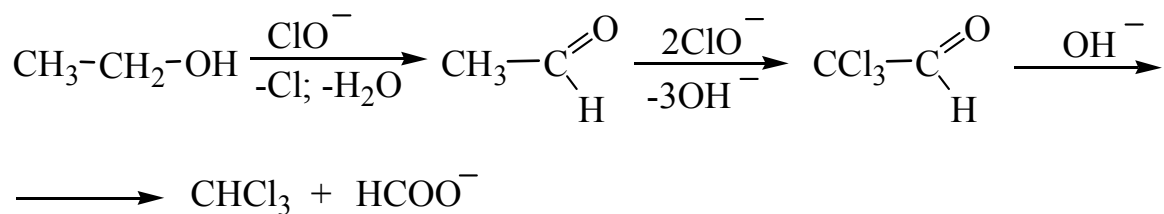
Дихлорэтан в основном перерабатывается в винилхлорид.

Этиленбромид (1,2-дибромэтан) получают присоединением брома к этилену. Используется в качестве добавок к горючим смесям, содержащим антидетонационные присадки – тетраметил- или тетраэтилсвинец. Это позволяет вследствие образования летучего бромида свинца (IV) предотвратить осаждение свинца на стенках цилиндров и свечах зажигания.

Трихлорэтилен является важнейшим техническим растворителем. Он не горюч и обладает низкой токсичностью. Его синтезируют из ацетилена через стадию тетрахлорэтана:



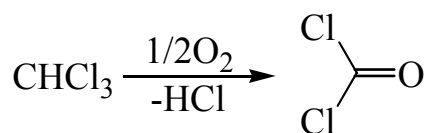
Хлороформ (трихлорметан) впервые был получен в 1831 г. Ю. Либихом и Э. Субайраном взаимодействием этанола с хлорной известью. При этом вначале протекает окисление до ацетальдегида, превращающегося далее в хлораль (трихлорацетальдегид). Последний расщепляется гидроксидом кальция до хлороформа и формиата кальция:



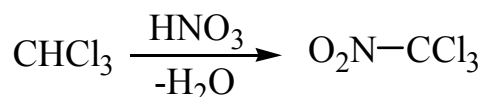
Аналогично в хлороформ превращается ацетон (пропанон-2) через стадию образования 1,1,1-трихлорацетона. В промышленности хлороформ получают хлорированием метана.

Хлороформ – бесцветная жидкость сладковатого запаха. Раньше он широко использовался в качестве дыхательного общенаркотического средства. В настоящее время в связи с нежелательными побочными действиями его не используют (оказывает влияние на сердце и печень).

На свету хлороформ окисляется кислородом воздуха до очень токсичного фосгена:



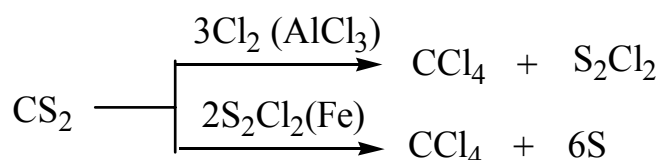
Поэтому хлороформ следует хранить в хорошо закрытой посуде из коричневого или синего стекла; для стабилизации к хлороформу добавляют 1% этанола, который, во-первых, предохраняет хлороформ от окисления, а во-вторых, реагирует с фосгеном. При взаимодействии хлороформа с азотной кислотой образуется хлорпикрин (нитрохлороформ), обладающий инсектицидным действием, и служивший ранее в качестве боевого отравляющего вещества:



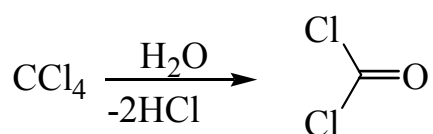
Хлороформ широко используется в качестве растворителя или исходного вещества для различных синтезов.

Иодоформ (трийодметан) представляет собой желтое кристаллическое вещество, образующееся при реакции этанола (спиртов общей формулы $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})\text{R}$) или ацетона (кетонов CH_3COR) с иодом и щелочью (иодоформная реакция). Иодоформ обладает своеобразным характерным запахом и используется в качестве антисептика при обработке ран.

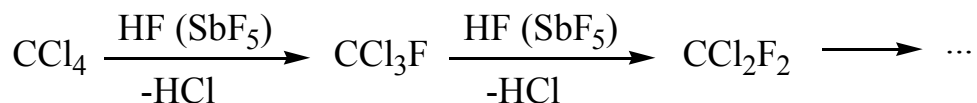
Четыреххлористый углерод (тетрахлорметан) получают хлорированием метана или сероуглерода:



Четыреххлористый углерод – бесцветная, негорючая жидкость сладковатого запаха. Широко используется как растворитель в промышленности и химической чистке (сокращенное обозначение «тетра»). Четыреххлористый углерод используется в качестве жидкости для тушения огня («тетра-огнетушители»). Однако применять его с этой целью в закрытых помещениях следует с осторожностью, поскольку при температурах выше 500 °С в присутствии воды происходит образование фосгена:

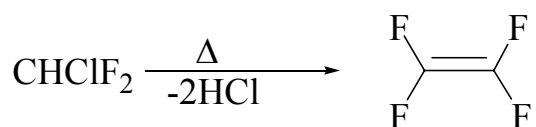


Трихлорфторметан и дихлордифторметан получают взаимодействием четыреххлористого углерода с безводным фтористым водородом в присутствии фторида сурьмы (V):



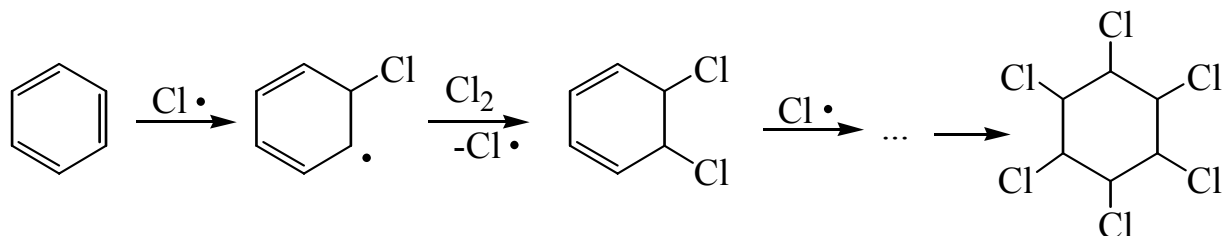
Такого типа соединения используют в качестве хладоагентов в холодильных агрегатах, а также в качестве газов-наполнителей в бытовых аэрозольных баллонах, например для парфюмерных препаратов.

Тетрафторэтилен получают пиролизом хлордифторметана при температуре 600 – 800 °С:

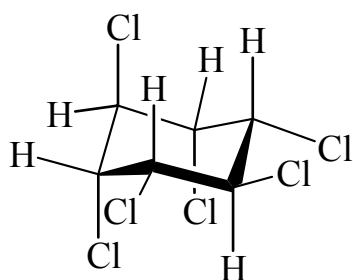


Тетрафторэтилен представляет собой бесцветный газ (т. кип. -76,3 °С). При его полимеризации получают политетрафторэтилен (тефлон, фторопласт-4).

1,2,3,4,5,6-Гексахлорциклогексан. Если бензол обрабатывать хлором при облучении УФ-светом, то в результате радикального присоединения трех молекул хлора образуется 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан:



Всего может существовать восемь диастереомеров этого соединения, из которых семь синтезировано. Линден описал в 1912 г. γ-1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан, образующийся из бензола наряду с четырьмя другими диастереомерами в количестве 10 – 15%. Это соединение, сокращенно называемое ГХЦГ, линдан, гаммагексан, гексахлоран, является очень активным инсектицидом, получившим широкое распространение:

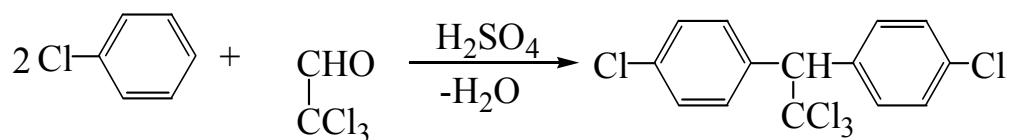


γ -1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан

Он представляет собой сильный пищевой, контактный и дыхательный яд. Для домашних мух смертельны уже 10^{-12} г.

Хлорбензол производят в промышленности жидкофазным хлорированием бензола в присутствии хлорида железа (III). Он служит исходным веществом для синтеза фенола, 4-нитрохлорбензола и многочисленных других соединений.

1,1,1-Трихлор-2,2-бис(4'-хлорфенил)этан получают из хлорбензола и хлораля в присутствии концентрированной серной кислоты:



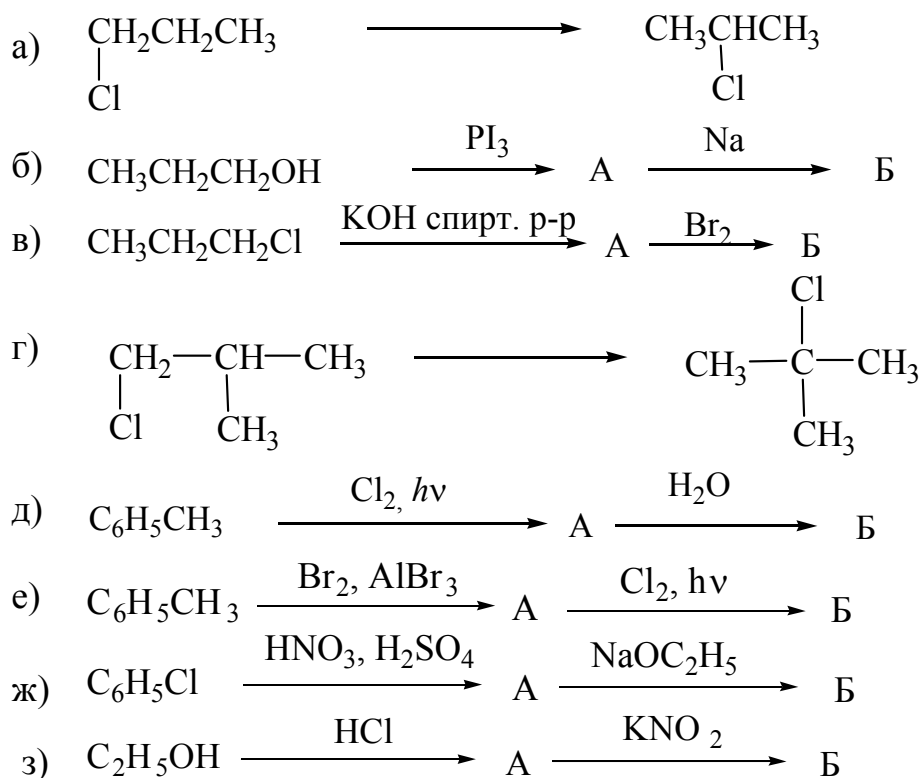
Это соединение представляет собой контактный инсектицид широкого спектра действия, известный больше под сокращенным названием ДДТ (*n,n'*-дихлордифенилтрихлорэтан).

В настоящее время использование ДДТ и других хлорорганических пестицидов во многих странах запрещено законом, поскольку, попадая с пищей в организм человека и животных, они накапливаются в жировых тканях и могут приводить к хроническим отравлениям.

Задания для самоконтроля

1. Написать структурные формулы следующих соединений: 2,2-диметил-3-хлорбутана, 3-хлор-1-бутена, 3,3-диметил-1,4-дихлор-1-бутена, 3-метил-5,5-дихлор-1-гексена, 2-метил-3,5-дихлоргексана, 1,3,4-трибромбензола, 4-хлортолуола, 2-бром-6-хлортолуола, *n*-бромидбензола, 1-бром-4-нитро-3-хлорбензола.
2. Напишите схему взаимодействия пропана с одной молекулой хлора. Назовите возможные продукты.
3. Напишите схему получения хлороформа из этанола.
4. Из какого ненасыщенного углеводорода можно получить третичный бромистый бутил? Напишите схему реакции.
5. Напишите схему получения 2,2-дихлорбутана из соответствующего ненасыщенного углеводорода.

6. Напишите схему бромирования толуола при охлаждении в присутствии AlBr_3 .
7. Напишите схему хлорирования нитробензола.
8. Напишите схему получения бромистого этила из соответствующего спирта.
9. Напишите схему и назовите продукты взаимодействия толуола с хлором при нагревании (без катализатора).
10. Напишите схему присоединения хлора к бензолу. Укажите условия. Назовите продукт реакции.
11. Смесь толуола и бензола бромруют при охлаждении в присутствии AlBr_3 . Напишите схемы реакций. Какой продукт образуется в относительно большом количестве?
12. Напишите схемы следующих превращений:

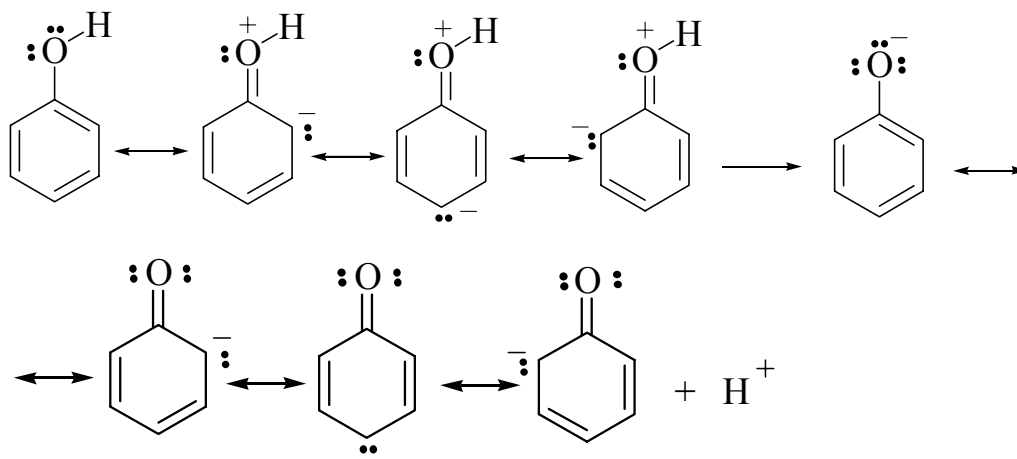


13. Напишите схему реакции (*S*)-2-хлорбутана с иодистым натрием в ацетоне, укажите механизм. Приведите конфигурации исходного соединения и продукта реакции.
14. 3-метил-3-хлоргексан нагревают в воде. Приведите механизм реакции и конфигурации образующихся соединений.
15. Используя правило Зайцева, объясните, какой из алкенов – 2-метил-2-бутен или 2-метил-1-бутен образуется с бóльшим выходом в реакции 2-бром-2-метилбутана этоксид-ионом. Написать схему реакции.

16. Какие конкурирующие процессы протекают при взаимодействии изопропилбромидом с этаноксид-ионом в этаноле? Приведите механизм.
17. Приведите пример реакции мономолекулярного элиминирования. Разберите механизм реакции.
18. Объясните причину различной подвижности хлора в хлорбензоле и хлористом бензиле?
19. На примере взаимодействия *n*-нитрохлорбензола с метилатом натрия разберите механизм реакции присоединения-элиминирования.
20. На примере взаимодействия бромбензола с амидом натрия разберите механизм реакции элиминирования-присоединения.

Глава 8. ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫЕ

Большая кислотность фенолов по сравнению со спиртами обусловлена *+M*-эффектом ОН-группы. В феноле за счет данного эффекта электронная плотность на атоме кислорода понижается. Это вызывает более сильную поляризацию связи О-Н, чем в этаноле, что приводит к увеличению подвижности протона и повышению стабильности образующегося фенолят-аниона.



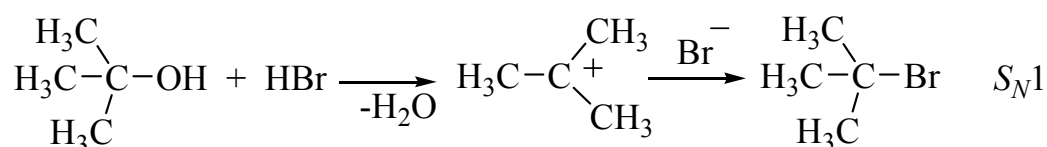
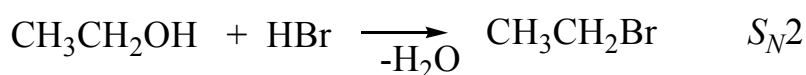
Основные свойства спиртов и фенолов связаны с их способностью предоставлять для связи с протоном неподеленную электронную пару атома кислорода ОН-группы. Доступность этой пары в разных соединениях неодинакова и зависит от электронных эффектов заместителей, что и обуславливает различную основность. Так, в феноле неподеленная пара электронов атома кислорода включена в *p,π*-сопряжение с бензольным кольцом, что уменьшает ее доступность для протона и, следовательно, снижает основность фенола. В то

же время в спиртах благодаря $+I$ -эффекту алкильных групп электронная плотность на кислороде повышена, и неподеленная пара легче образует ковалентную связь с протоном. Поэтому спирты – более сильные основания, чем фенолы.

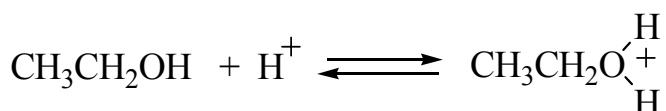
Спирты взаимодействуют с галогеноводородами, а фенолы нет. Это обусловлено легкостью протонирования гидроксильной группы спиртов. Образование галогенидов протекает в присутствии кислот, т.к. протонированная OH-группа легче отщепляется в виде H_2O .

Фенолы, обладающие меньшей основностью, чем спирты, труднее протонируются, что является одной из причин их устойчивости к действию галогеноводородов.

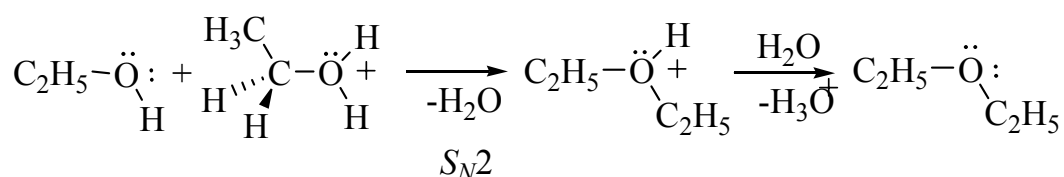
В зависимости от природы спирта реакция может протекать по S_N1 или S_N2 механизмам:



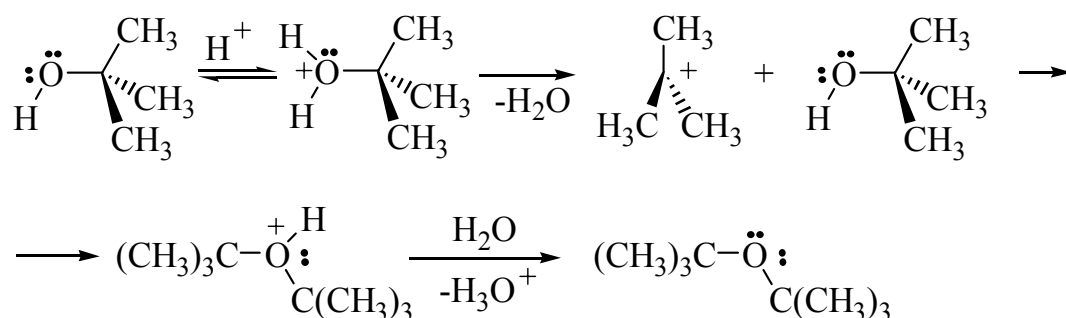
С различием основности связана и реакция межмолекулярной дегидратации, протекающая только в ряду спиртов, которая также начинается с протонирования спирта сильной кислотой:



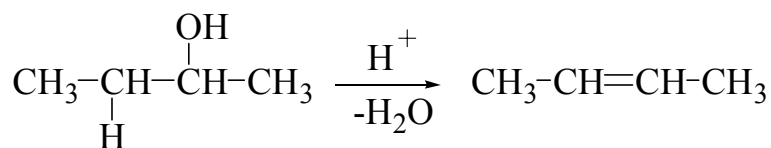
Затем ион этилоксония подвергается нуклеофильной атаке молекулой спирта, в избытке которого проводится реакция:



Третичные спирты дегидратируют по S_N1 -механизму:



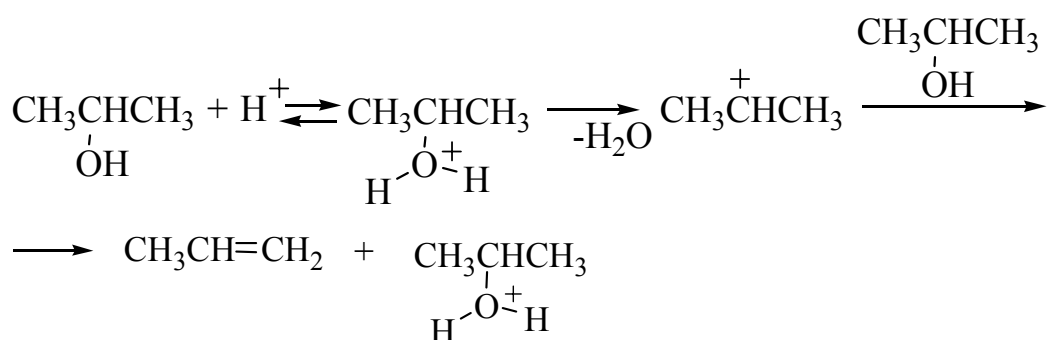
Реакция внутримолекулярной дегидратации заключается в отщеплении (элиминировании) воды от двух соседних атомов углерода в соответствии с правилом Зайцева:



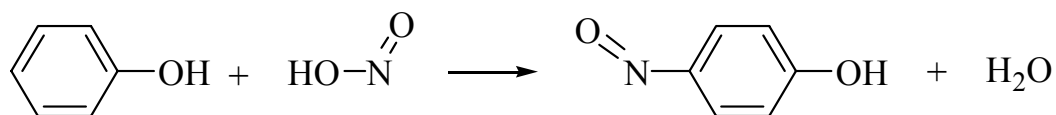
Реакция протекает в присутствии кислот при нагревании.

Легкость элиминирования воды возрастает от первичных спиртов к третичным, т.к. реакция последних протекает по механизму E1.

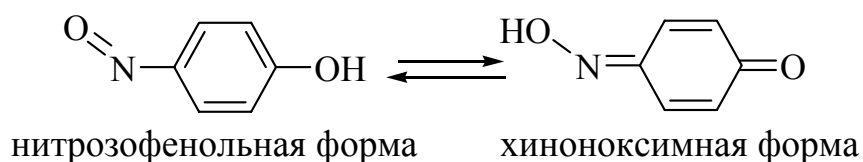
Первичные спирты дегидратируются труднее и в жестких условиях (конц. H_2SO_4 , 180-200 °C), поэтому во избежание образования побочных продуктов реакцию проводят каталитически на Al_2O_3 . Например, при дегидратации 2-пропанола механизм E1 осуществляется через ряд последовательных стадий: протонирование спирта с образованием катиона изопропилоксония, последующее элиминирование воды с возникновением вторичного изопропилкарбокатиона и, наконец, отщепление протона от β -углеродного атома под действием спирта, выступающего в роли основания, с образованием пропена:



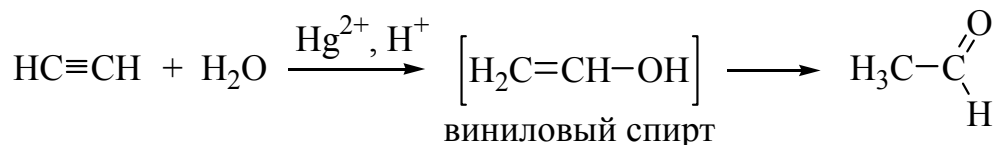
При действии азотистой кислоты на фенол образуется паранитрозофенол. Реакция нитрозирования проходит при охлаждении в кислом водном растворе:



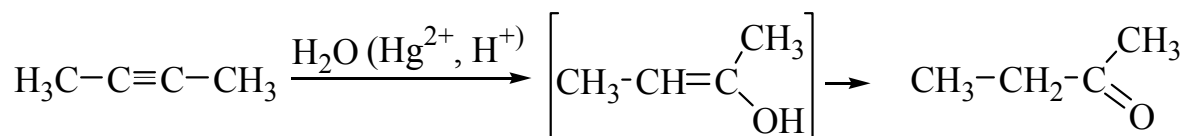
В растворах нитрозофенол находится в двух таутомерных формах:



Вода присоединяется к алкинам, образуя непредельные соединения, содержащие при двойной связи гидроксил, называемые енолами («ен» обозначает двойную углерод-углеродную связь, «ол» – гидроксильную группу спирта). Енолы обычно неустойчивы и быстро изомеризуются в альдегиды или кетоны:

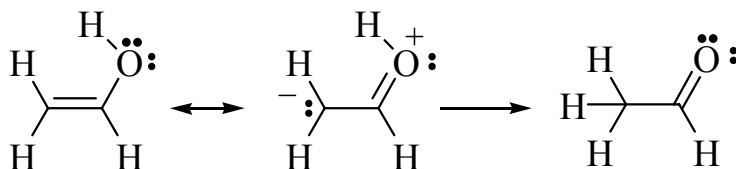


Не только виниловый спирт, но и другие непредельные спирты с гидроксильной группой у атома углерода, связанного с соседним атомом углерода двойной связью, как правило, в свободном состоянии существовать не могут и претерпевают изомеризацию.



Эта закономерность была установлена в 1887 г. русским ученым А.П. Эльтековым и носит название правила Эльтекова.

При интерпретации правила Эльтекова следует учесть, что гидроксильная группа, находящаяся при атоме углероде с двойной связью, наряду с *-I*-эффектом проявляет *+M*-эффект за счет сопряжения неподеленных пар электронов атома кислорода с электронами π -связи. Под влиянием *+M*-эффекта происходит перераспределение электронной плотности в молекуле спирта таким образом, что отрицательным концом диполя является метиленовая группа, которая захватывает легко отрывающийся от гидроксила протон. Это приводит к тому, что подобные спирты не способны к существованию и превращаются в изомерные альдегиды или кетоны:

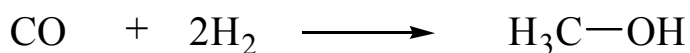


Поскольку енолы легко изомеризуются в кетоны и альдегиды, это равновесие часто называется кето-енольным равновесием.

Важнейшие спирты и фенолы

Метанол в свободном виде содержится в некоторых растениях, например в борщевике, значительно больше распространены простые и сложные эфиры этого спирта. Раньше метанол получали наряду с

ацетоном и уксусной кислотой при сухой перегонке дерева. Этот способ, однако, теперь утратил значение в связи с крупнотоннажным производством метанола синтетическим путем. По П.А. Митташу, метанол получают пропуская синтез-газ при температурах 350 – 400 °С и давлении 200 – 300 кгс/см² ($\sim 2 \cdot 10^7$ — $3 \cdot 10^7$ Па) над смешанным оксидным цинк-хромовым катализатором:



Варьируя условия проведения процесса, можно получать и высшие спирты (синтез изобутилового спирта).

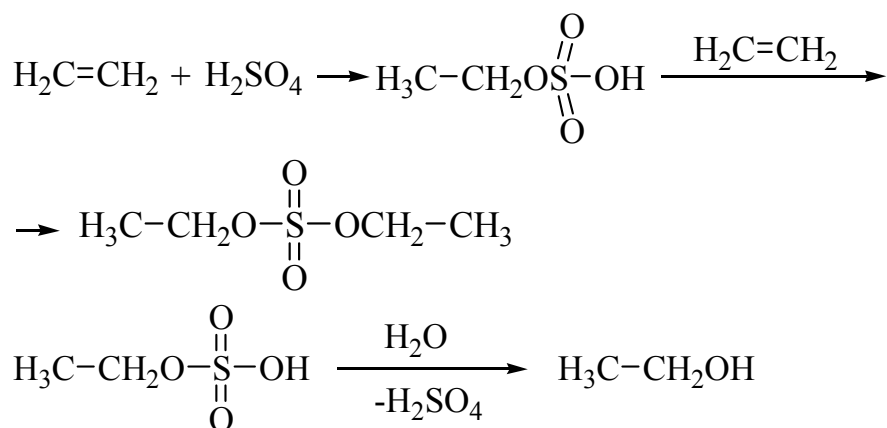
Метанол представляет собой бесцветную, горючую жидкость, смешивающуюся во всех отношениях с водой и со многими органическими растворителями. Метанол ядовит. Употребление внутрь уже небольших его количеств приводит к слепоте, летальная доза составляет 25 г. Его токсичность связана с происходящим в организме биологическим окислением до формальдегида. В качестве противоядия используют лактат натрия.

В основном метанол перерабатывают дальше в формальдегид. Кроме того, он служит исходным соединением для синтеза многочисленных органических соединений, а также используется как растворитель.

Этанол является самым известным спиртом. С давних времен его получают ферментативным расщеплением углеводного сырья. Спиртовое брожение осуществляют и в настоящее время, оно применяется, прежде всего, для получения различных алкогольных напитков (пива, вина, водки). Для этих целей наряду с крахмалом (из картофеля и зерна) используют мелассу и остатки от переработки целлюлозы. Для технических целей этанол получают гидратацией этилена при температуре 300 – 400 °С и давлении 20 – 40 кгс/см² ($\sim 2 \cdot 10^6$ – $4 \cdot 10^6$ Па) в газовой фазе при использовании в качестве катализатора фосфорной кислоты на носителе:

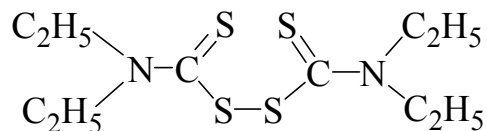


Другой вариант основан на взаимодействии этилена с 98% серной кислотой при 75 – 80 °С и давлении 17 – 35 кгс/см² ($\sim 1,7 \cdot 10^6$ – $3,5 \cdot 10^6$ Па) с образованием смеси диэтилсульфата и этилсульфата с последующим гидролизом водой до этанола и диэтилового эфира:



При перегонке получают азеотропную смесь 95,6% этанола и 4,4% воды, кипящую при 78,2 °С. Абсолютированный этанол получают в лаборатории перегонкой над оксидом кальция, а затем над металлическим магнием.

Этанол представляет собой бесцветную, горючую жидкость с характерным запахом и обжигающим вкусом, смешивающуюся с водой и большинством органических растворителей во всех отношениях. Он является составной частью всех алкогольных (спиртных) напитков. Небольшие количества этанола при попадании в организм вызывают возбуждение, большие количества обладают наркотическим или даже токсическим действием. Летальная доза чистого спирта равна 300 г. Обычно в крови содержится около 0,001% этанола. При приеме внутрь спиртных напитков содержание этанола в крови быстро возрастает и достигает максимума примерно через 1,5 ч. Переносимость спирта отдельными людьми различна, однако в среднем содержание в крови 0,1% обычно соответствует состоянию возбуждения, 0,2 – опьянению средней степени, более 0,3 – алкогольному отравлению. Для лечения от алкоголизма применяется, например, N,N,N,N-тетраэтилтиурамдисульфид:



Его действие основано на торможении дальнейшего окисления, образующегося при биологической деструкции этанола ацетальдегида в уксусную кислоту. Накапливаясь, ацетальдегид вызывает тошноту и рвоту.

Этанол используется как растворитель, горючее вещество, дезинфицирующее средство для консервации анатомических препаратов, а также служит исходным веществом для различных синтезов.

Пальмитиловый спирт (цетиловый спирт, гексадеканол-1, т.пл. 49 °С) входит в состав сложных эфиров восков, а его сложный эфир с пальмитиновой кислотой является главной составной частью спермацета.

Цериловый спирт (гексакозанол-1, $C_{26}H_{53}OH$, т. пл. 79 °С) в виде сложного эфира церотиновой кислоты содержится в китайском воске.

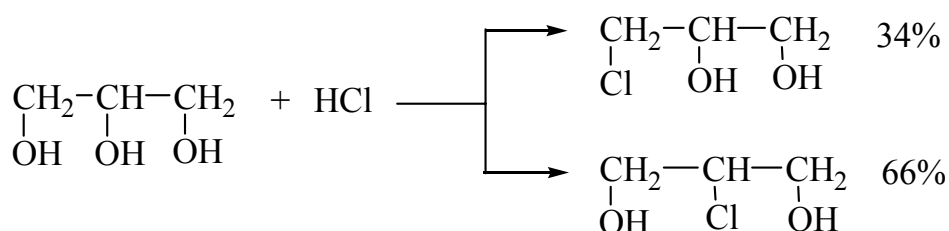
Мирициловый спирт (триаконтанол-1, $C_{30}H_{61}OH$, т.пл. 88 °С) в виде эфира с пальмитиновой кислотой находится в пчелином воске.

Лауриловый спирт (додеканол-1, т. пл. 24 °С), стеариловый спирт (октадеканол-1, т.пл. 59 °С). Наряду с пальмитиловым спиртом получают в промышленных масштабах каталитическим гидрированием бутиловых или глицериновых сложных эфиров соответствующих кислот, и в виде натриевых солей алкилсульфатов $ROSO_2ONa$ используются в качестве поверхностно-активных веществ и эмульгаторов.

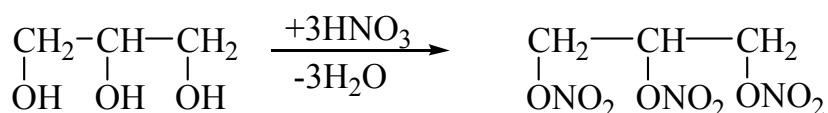
Глицерин (пропантриол-1,2,3) в составе липидов находится в большинстве растительных и животных жиров и масел. Он может быть получен из них путем расщепления жиров серной кислотой, щелочами или с помощью липаз. В промышленности расщепление чаще всего осуществляют при действии воды в отсутствии катализаторов при температуре около 200 °С и давлении 15–20 кгс/см² ($\sim 1,5 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^6$ Па). При спиртовом брожении наряду с этанолом также образуется до 3% глицерина; добавление сульфита (глицериновое брожение) или проведение процесса при рН выше 7 (щелочное брожение) увеличивает долю глицерина. В настоящее время глицерин получают также синтетически из аллилхлорида.

Глицерин – бесцветная сиропообразная жидкость со сладковатым вкусом. Гигроскопичен, нерастворим в эфире, но смешивается с водой и этанолом во всех отношениях.

Химические свойства глицерина определяются наличием двух первичных и одной вторичной гидроксильных групп. Так, при взаимодействии с одним эквивалентом хлористого водорода при температуре 110 °С образуется смесь 3-хлорпропан-1,2-диола и 2-хлорпропан-1,3-диола, причем последний преобладает:



При этерификации монокарбоновыми кислотами в зависимости от условий реакции получаются моно-, ди- или триэфиры. Высокие температуры и избыток кислоты благоприятствуют образованию триэфира. Важным является процесс этерификации дикарбоновыми кислотами, например фталевой кислотой, приводящий к полиэфирам – алкидным смолам. При обработке глицерина при охлаждении смесью концентрированной азотной и серной кислот образуется нитроглицерин (А. Соберо, 1847):

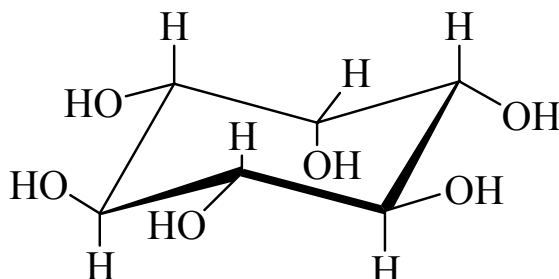


Тривиальное название вводит в заблуждение: нитроглицерин является не нитросоединением, а сложным эфиром азотной кислоты, правильнее называть его глицериннитратом. Он представляет собой бесцветную или желтоватую маслянистую жидкость. Обращение с этим соединением требует крайней осторожности, поскольку при нагревании или ударе оно взрывает с большой силой.

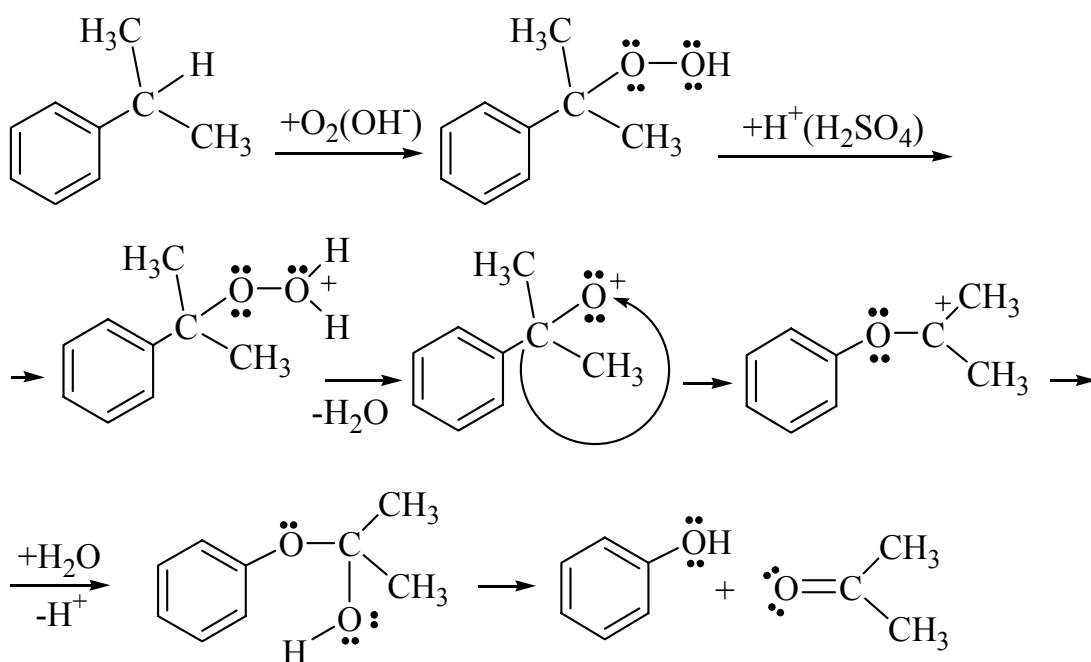
А.Б. Нобель в 1867 г. открыл, что при пропитке нитроглицерином макропор кизельгура нитроглицерин становится стабильным. Динамит, представляющий собой смесь 75% нитроглицерина, 24,5 кизельгура и 0,5 карбоната натрия, является безопасным в обращении с взрывчатым веществом, взрыв которого вызывают детонаторы. В настоящее время вместо кизельгура используют коллоксилин, нитрат натрия, карбонат натрия и опилки. Пластиковое взрывчатое вещество представляет собой смесь нитроглицерина и пироксилина, а бездымный порох – смесь нитроглицерина, пироксилина и вазелина. Нитроглицерин используется также для лечения грудной жабы.

Глицерин находит широкое и разнообразное применение: например входит в состав антифризов, основ мазей, аппретирующих средств, тормозных жидкостей и пластификаторов. Благодаря своей гигроскопичности он используется также как добавка к мылу для бритья, табаку и типографским краскам. О получении из него взрывчатых веществ и полиэфиров уже говорилось выше.

Инозит (циклогексангексаол-1,2,3,4,5,6) может существовать в виде восьми диастереомерных форм. Среди них наибольшее значение имеет *мезоинозит* (миоинозит), поскольку это соединение входит в состав многочисленных растительных и животных фосфатидов и получается как отход производства крахмала. Относится к витаминам группы В и необходим для жизнедеятельности микроорганизмов:

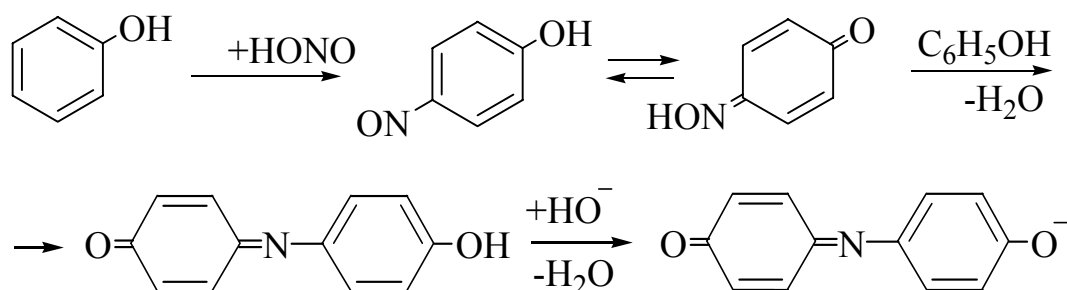


Фенол (гидроксibenзол) открыт в 1834 г. Ф.Ф. Рунге в каменноугольной смоле, из которой выделяется и сегодня, однако синтетические способы получения в настоящее время имеют большое значение. Фенол получают из хлорбензола или из кумола (*кумольный процесс*). Согласно кумольному методу, вначале алкилированием бензола пропиленом по Фриделю-Крафтсу получают кумол, который далее в присутствии основных катализаторов под действием кислорода превращается в кумилгидропероксид. Под действием серной кислоты гидропероксид расщепляется на фенол и ацетон. При этом вначале образуется ион оксония с секстетом электронов на атоме кислорода, который в результате 1,2-сдвига перегруппировывается в более стабильный ион карбония:



Фенол образует бесцветные иглы со своеобразным запахом, которые на воздухе и при свете окрашиваются в красноватый цвет. Умеренно растворим в холодной воде, но очень хорошо растворим в этаноле и диэтиловом эфире.

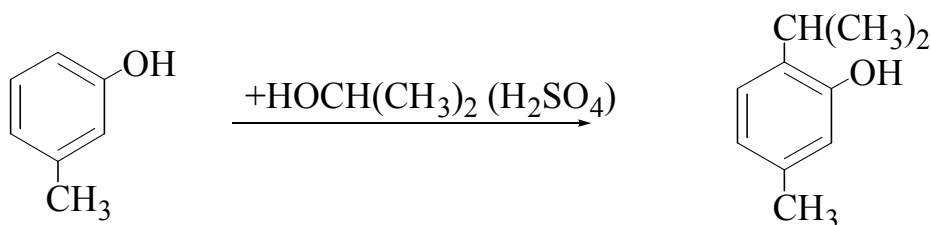
С хлоридом железа (III) фенол дает фиолетовое окрашивание. Для определения фенола служит также *реакция Либермана*. Для этого фенол обрабатывают концентрированной серной кислотой и добавляют несколько капель водного раствора нитрита натрия. При разбавлении раствор приобретает красное окрашивание, при добавлении едкого натра окраска переходит в голубую. Эта цветная реакция объясняется образованием индофенола (т. пл. 160 °C), натриевая соль которого имеет синюю окраску:



Фенол обладает антисептическими и дезинфицирующими свойствами, например его 5%-ный водный раствор под названием карболовой кислоты применяют как дезинфицирующее средство. Более сильный эффект дают 2- и 4-хлорфенолы. Фенол используют, кроме того, для производства фенолоформальдегидных смол, полиамидов, а также многочисленных красителей и лекарственных препаратов.

o-Крезол, m-крезол и n-крезол содержатся в каменноугольной смоле, а также в дегте полукоксованного бурого угля, откуда они и выделяются. Для получения чистых индивидуальных изомеров целесообразно исходить из арилдиазониевых солей, получаемых из соответствующих толуидинов (аминотолуолов). Как и фенол, изомерные крезолы обладают дезинфицирующим действием. Дезинфицирующая жидкость *лизол* представляет собой раствор крезолов в мыльной воде. Крезолы используются также для консервации дерева, а также в производстве фенопластов и антиоксидантов.

Тимол (3-гидрокси-4-изопропилтолуол) содержится в тимьяне, а также получается алкилированием по Фриделю-Крафтсу *m*-крезола пропанолом-2 в присутствии серной кислоты:

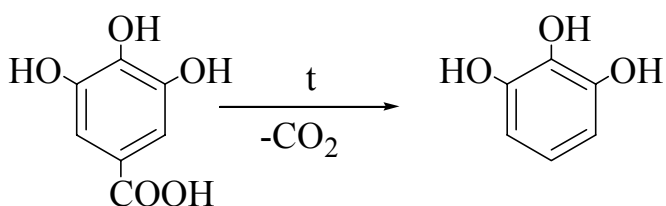


Используется в качестве антисептика средней силы в зубных пастах и жидкостях для полоскания рта.

Пирокатехин (1,2-дигидроксибензол) является двухатомным фенолом, которым богаты многие растения, например рода *catechu*. В относительно больших количествах содержится также в каменно-угольной смоле и выделяется из этого источника в промышленных масштабах.

Пирокатехин – кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. С хлорным железом (III) дает изумрудно-зеленое окрашивание, изменяющееся на красное при прибавлении карбоната натрия. Пирокатехин – прекрасный восстановитель. Оксид серебра в диэтиловом эфире окисляет его в 1,2-бензохинон (*о*-бензохинон):

Пирогаллол (1,2,3-триоксибензол) образуется при нагревании галловой кислоты (К.В. Шееле, 1786 г.).



Пирогаллол (т. пл. 133°C) дает красное окрашивание с хлоридом железа (III). Он является сильным восстановителем и в щелочном растворе очень быстро реагирует с кислородом. Поэтому его используют в газовом анализе для поглощения кислорода.

Флороглюцин (1,3,5-тригидроксибензол) в форме глюкозида флоридина содержится в коре яблонь и слив. Этот трехатомный фенол дает фиолетово-голубую реакцию с хлоридом железа (III). Поскольку с лигнином и соляной кислотой он дает красное окрашивание, то эту реакцию используют для идентификации соединения.

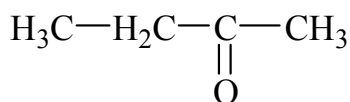
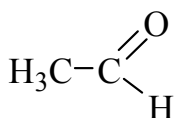
Вопросы для самоконтроля

1. Какие основные продукты образуются в следующих реакциях:
 - а) дегидратация бутанола-2;
 - б) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CHBr}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{KOH}$ (спирт);
 - в) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ при частичной дегидратации (отщепление одной молекулы воды);
 - г) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в горячем растворе разбавленной серной кислоты.
2. Из углеводорода C_5H_{10} при каталитическом гидрировании получается 2-метилбутан, а при взаимодействии с HBr – вещество, которое действием гидроокиси серебра превращается в спирт. Последний при окислении дает кетон. Определите строение исходного углеводорода.
3. Спирт $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ дает при окислении кетон, а при дегидратации – алкен, который, окисляясь, образует смесь кетона и кислоты. Определить строение исходного спирта.
4. Сравните свойства бензилового спирта и *м*-крезола.

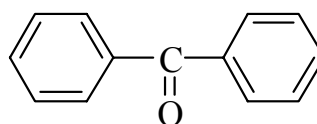
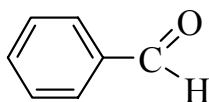
Глава 9. ОКСОСОЕДИНЕНИЯ

К карбонильным соединениям относятся альдегиды и кетоны. Они могут быть:

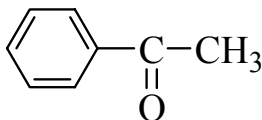
алифатическими



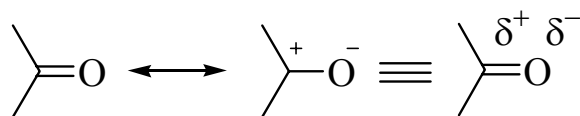
ароматическими



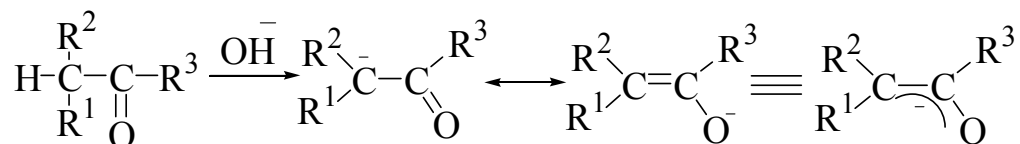
жирно-ароматическими



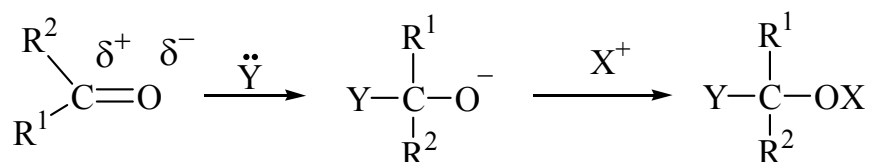
Связи $\text{C}=\text{O}$ в альдегидах и кетонах сильно полярны вследствие различия в электроотрицательности атомов углерода и кислорода:



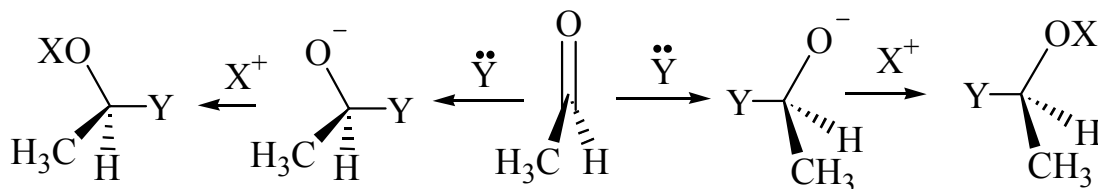
Поэтому нуклеофильные атакующие частицы всегда присоединяются к атому углерода, а электрофильные – к атому кислорода. Кроме этого альдегиды и кетоны имеют слабый кислотный центр – атом водорода в α -положении к карбонильному атому углерода, при отщеплении этого атома водорода образуется анион, стабилизированный резонансом:



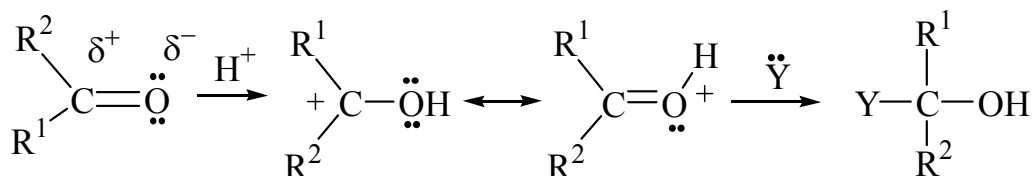
Общая схема реакции присоединения по карбонильной группе включает первоначальную стадию присоединения нуклеофильной частицы по атому углерода, а затем присоединения электрофила к атому углерода:



Карбонильный атом имеет плоскую конфигурацию, поэтому нуклеофильная атака равновероятна с обеих сторон плоскости:

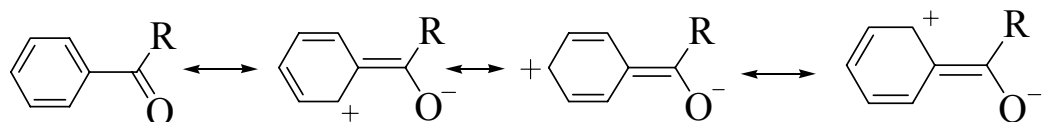


В результате при атаке ахирального реагента на ахиральный субстрат образуется рацемическая смесь энантиомеров. Возможна также первоначальная атака электрофила, которая присоединяется к атому кислорода, чаще всего такой частицей является протон:

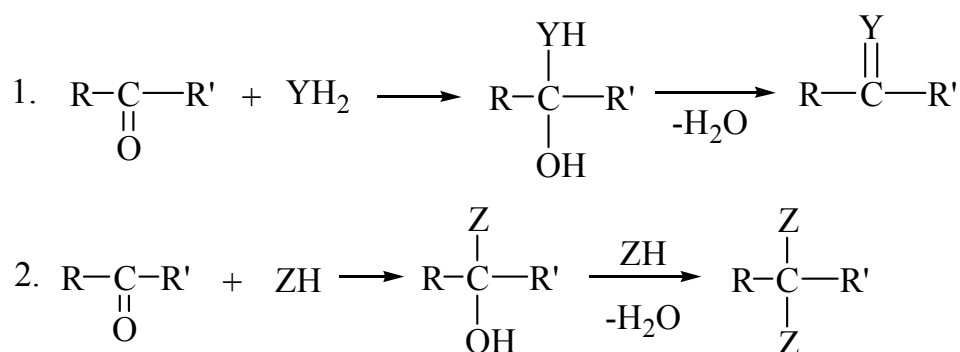


Во многих реакциях карбонильных соединений наблюдается катализ, как кислотами, так и основаниями. Основания катализируют реакцию путем превращения реагента YH в более сильный нуклеофил Y^- . Катализ кислотами основан на превращении субстрата в катион, что делает его более чувствительным к нуклеофильной атаке. Если в субстрате $\text{RR}'\text{C}=\text{O}$ заместители R и R' электронодонорные

группы, то скорость реакции снижается, а электроноакцепторные группы способствуют ускорению реакций. Это означает, что альдегиды более реакционноспособны, чем кетоны. Арильные группы оказываются дезактивирующими по сравнению с алкильными группами вследствие резонанса в молекуле субстрата:

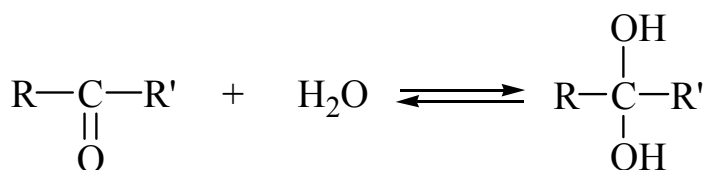


Многие реакции заканчиваются простым присоединением, однако известно немало случаев, когда после этого осуществляются другие реакции:

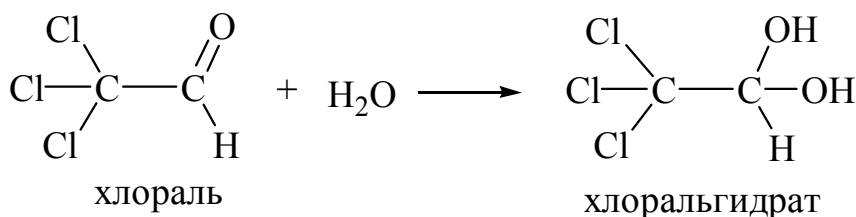


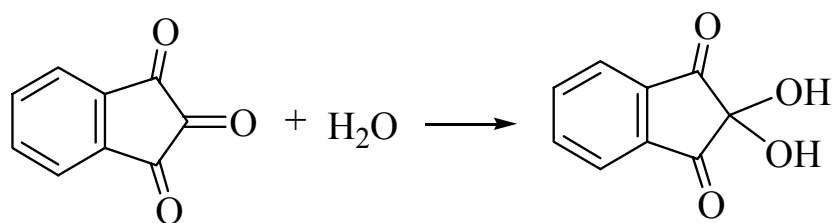
В реакциях типа **1** аддукт теряет молекулу воды и общим результатом является замена группы C=O на группу C=Y. В реакциях типа **2** происходит быстрое замещение группы OH на другую группу Z.

Присоединение воды; для обычных альдегидов и кетонов обратимая реакция:



Эти гидраты в свободном виде не удастся выделить с помощью простой перегонки. При наличии электроноакцепторных групп возможно образование стабильных гидратированных форм:

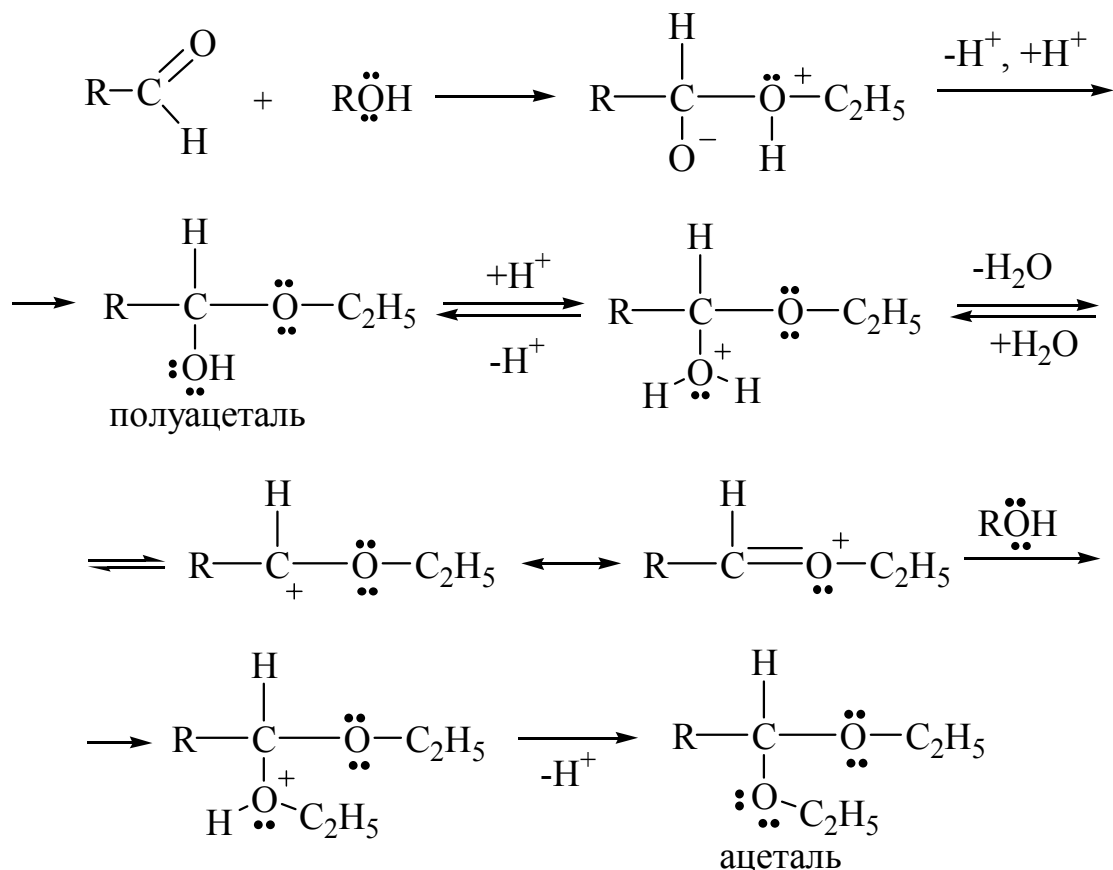




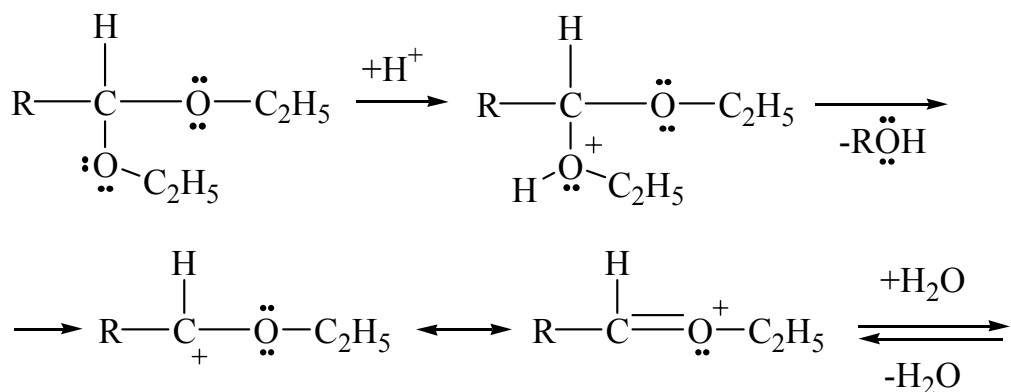
индан-1,2,3-трион

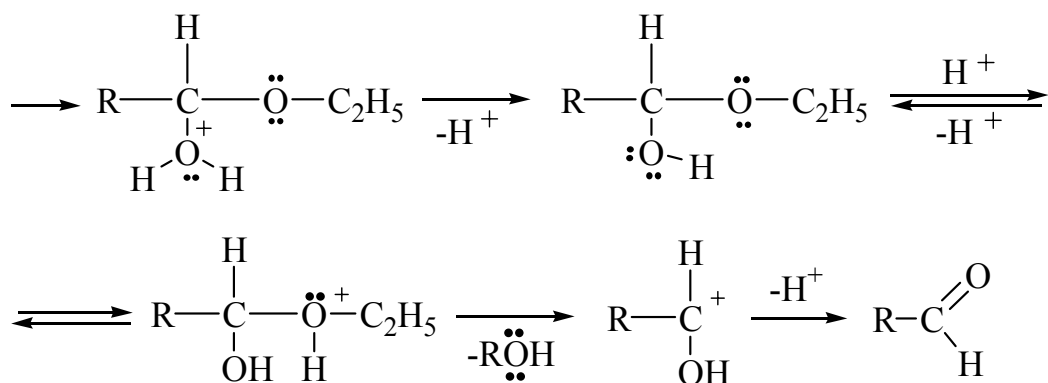
нингидрин

Присоединение спиртов к альдегидам приводит к образованию полуацеталей и ацеталей:

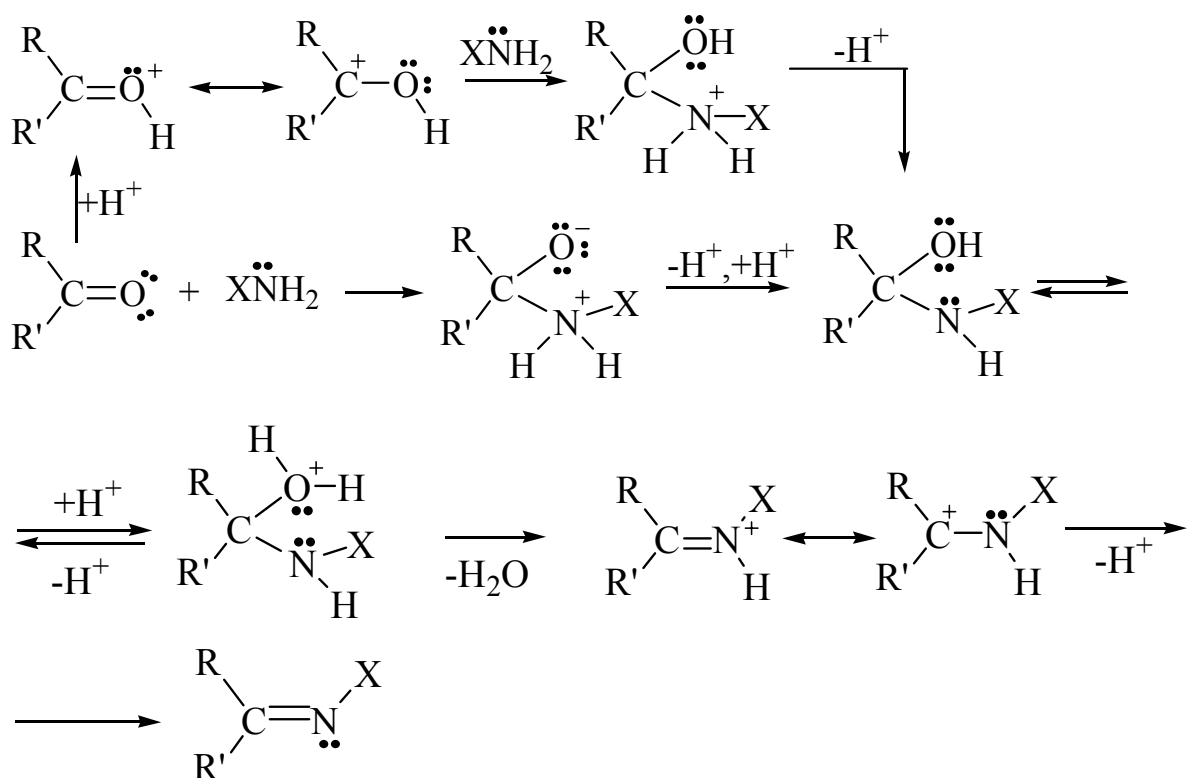


Аналогично из тиолов получают тиацетали. Ацетали легко гидролизуются до альдегидов:



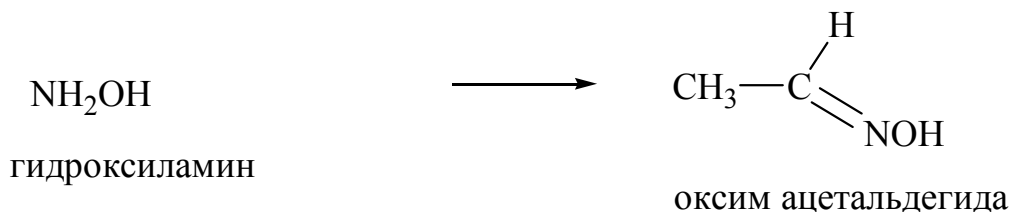


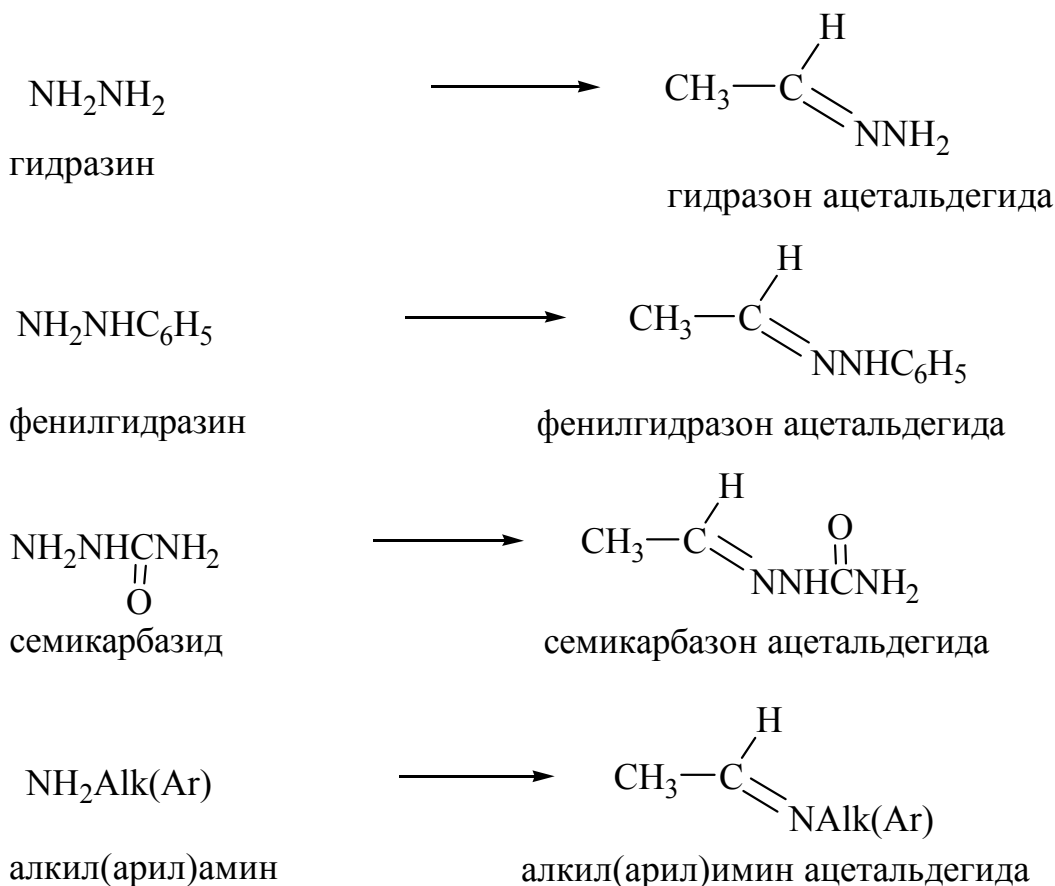
Взаимодействие альдегидов и кетонов с аминами и их производными протекают по следующей схеме:



X = Alk, Ar, OH, NH₂, NHC₆H₅, NHC(O)NH₂

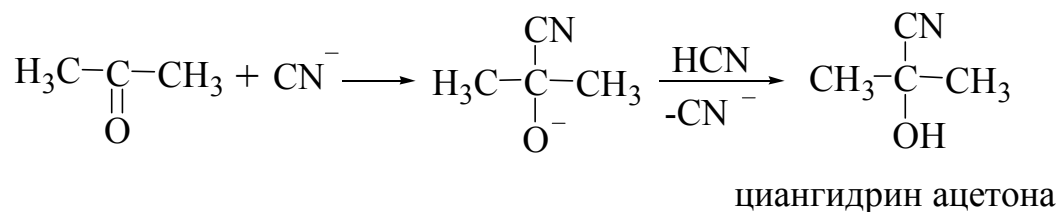
Ниже приведен перечень основных азотистых производных ацетальдегида и тех веществ, из которых они получены:



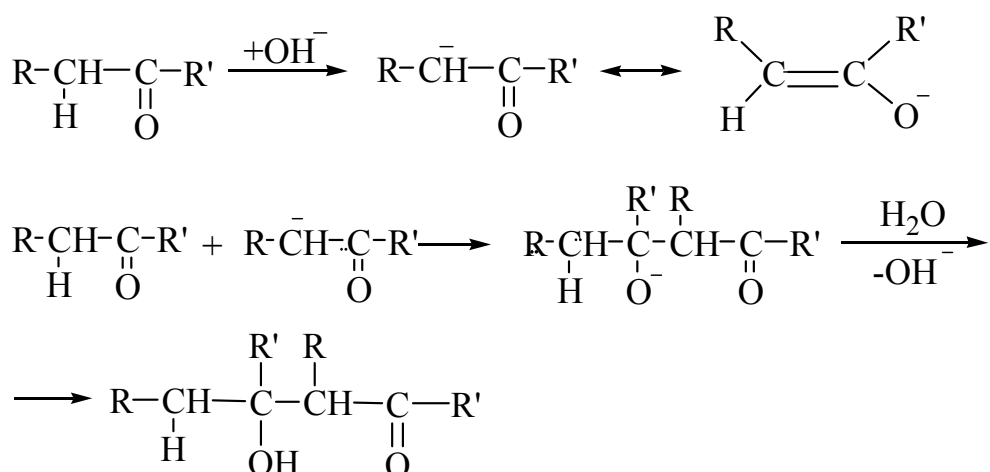


Следует обратить внимание на то, что большинство азотсодержащих производных альдегидов и кетонов, полученных в результате реакции присоединения-отщепления, представляют собой кристаллические вещества с четкими температурами плавления. Поэтому эти производные часто используются для *идентификации* карбонильных соединений. Продукты реакций присоединения-отщепления можно гидролизовать до карбонильных соединений, поэтому такие реакции можно применять для выделения альдегидов и кетонов из реакционной среды.

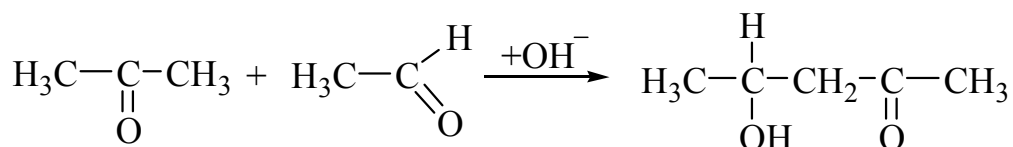
Присоединение синильной кислоты к карбонильным соединениям протекает при основном катализе:



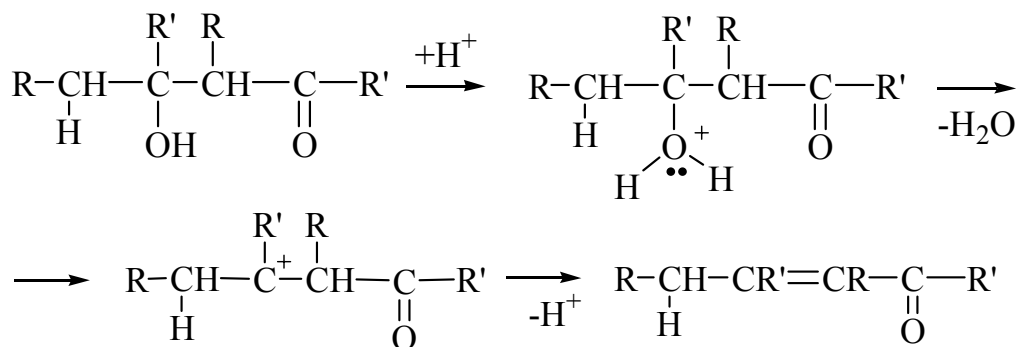
Из-за наличия в молекуле альдегида и кетона СН-кислотного центра возможны реакции конденсации. Эти реакции могут протекать при основном или кислотном катализе. При основном катализе активируется реагент:



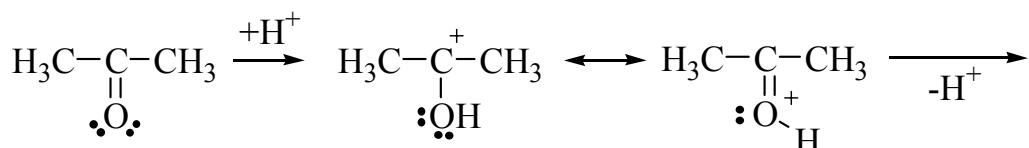
В случае применения кетона и альдегида присоединение происходит по карбонилу альдегида:

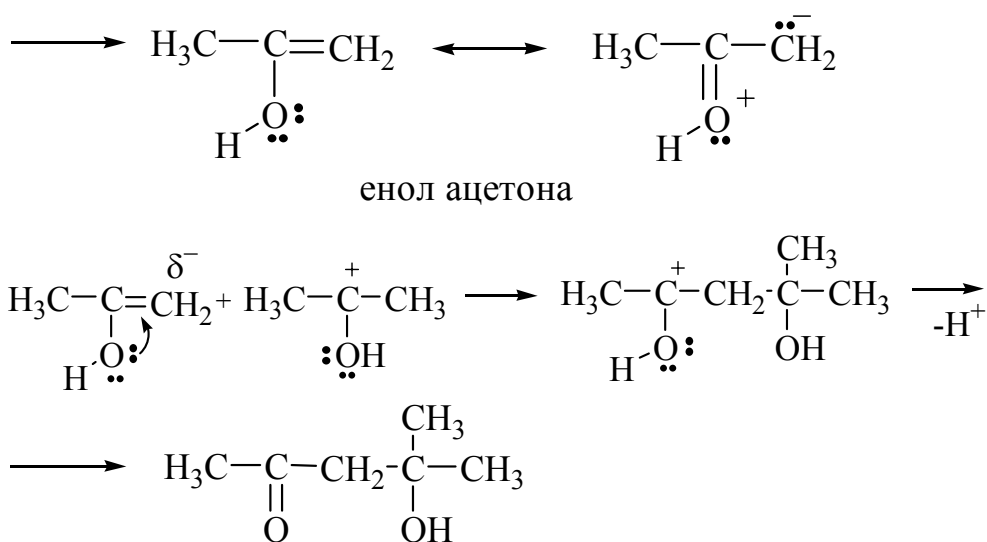


Альдольная конденсация часто сопровождается отщеплением (элиминированием) молекулы воды. Этот процесс носит название *кетоновой конденсации*. Образующееся при альдольной конденсации β-гидроксикарбонильное соединение при кислотном катализе отщепляет молекулы воды с образованием α,β-непредельного карбонильного соединения:



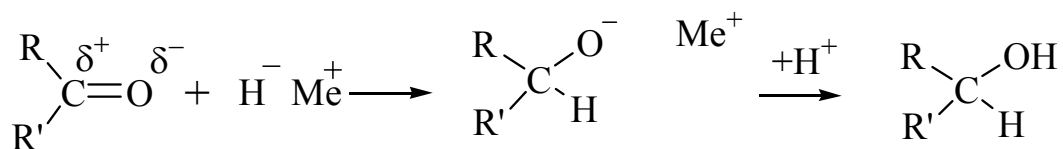
При альдольной конденсации в кислой среде в основном активируется субстрат:



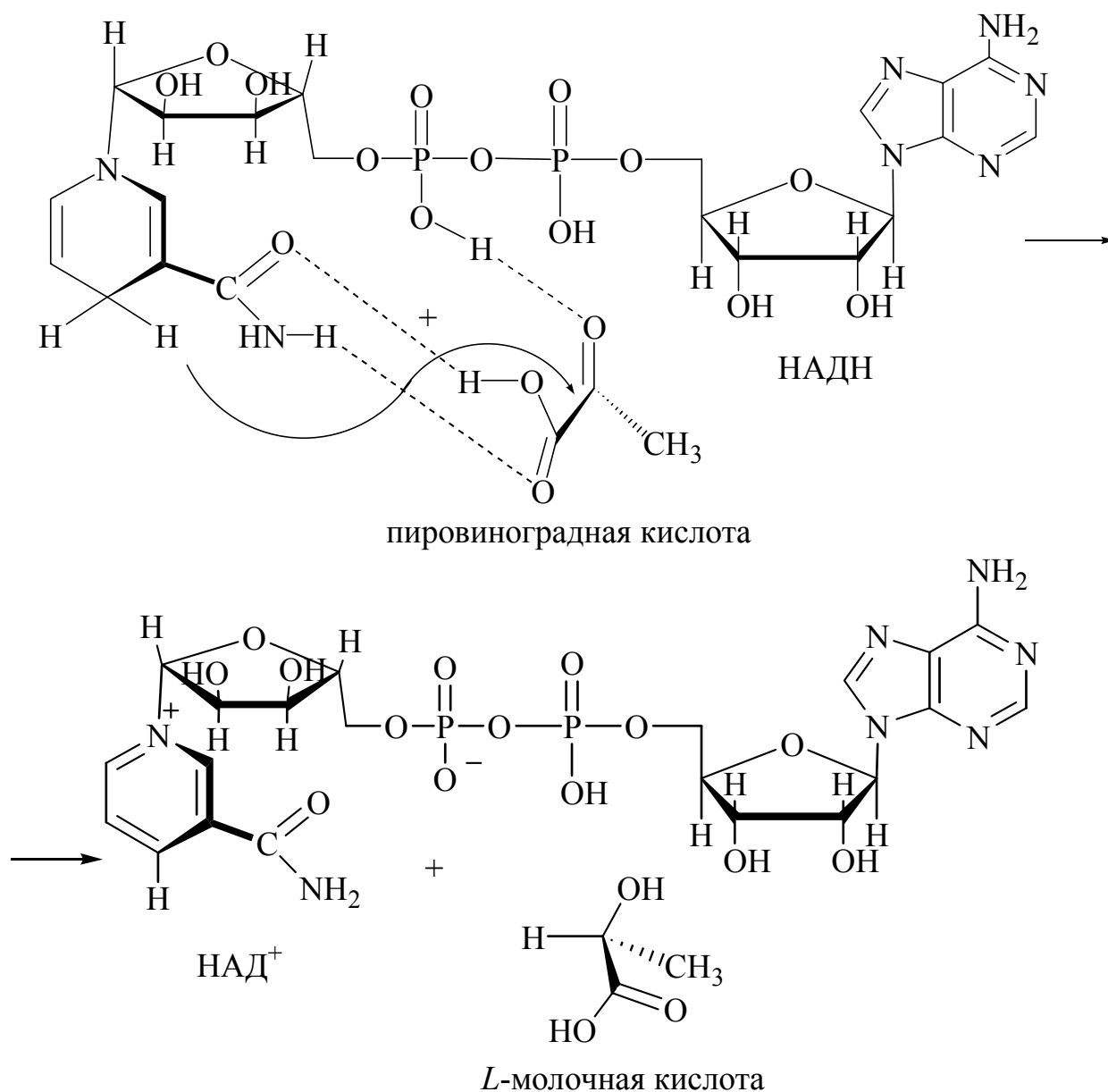


Альдольная конденсация протекает в клетках растений и животных при участии биологических катализаторов – ферментов. Например, в процессе фотосинтеза из двух фрагментов – фосфорилированных дигидроксиацетона и глицеринового альдегида – в результате альдольной конденсации образуется фруктоза. По механизму альдольной конденсации ферментативным путем в организме образуется *N*-ацетилнейраминовая кислота, входящая в состав сиаловых кислот, являющихся специфическими веществами ганглиозидов мозга, участвующих в проведении нервных импульсов. Синтез лимонной кислоты в организме осуществляется также путем альдольной конденсации.

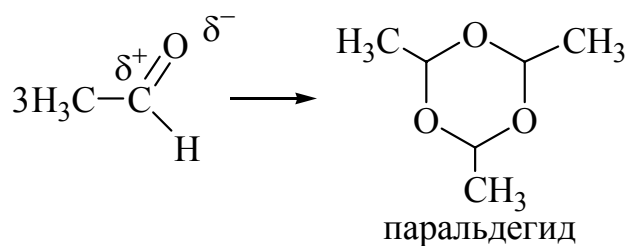
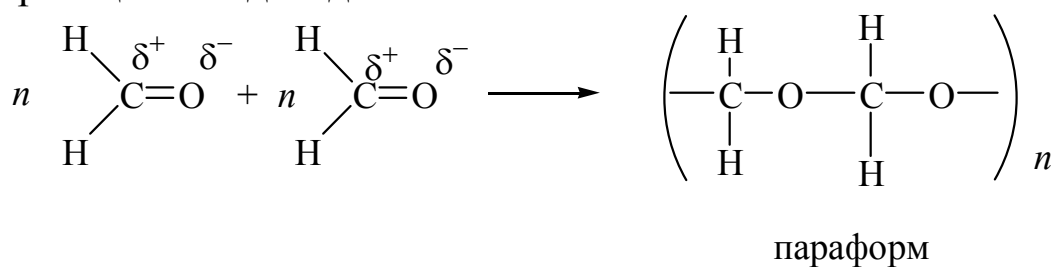
Восстановление альдегидов и кетонов гидридами металлов также относится к реакции нуклеофильного присоединения:



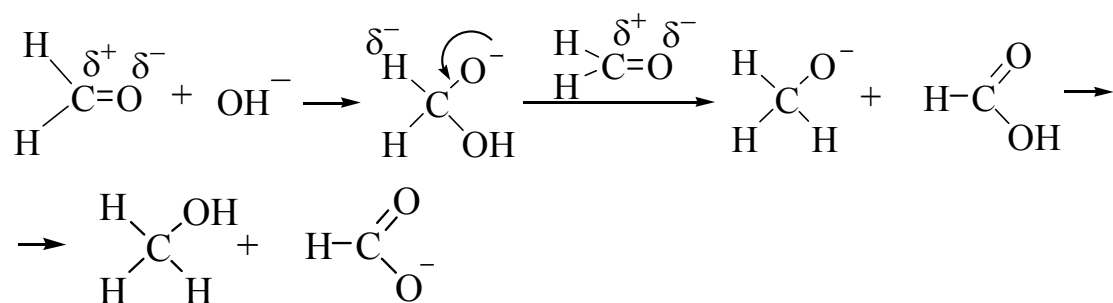
Аналогичным образом можно представить восстановление карбонильной группы в организме. Например, восстановление пировиноградной кислоты протекает таким образом, что образуется только *L*-молочная кислота. Такое протекание реакции в присутствии никотинамидадениндинуклеотида (НАДН) связано «фиксированием» пировиноградной кислоты в определенном положении за счет водородных связей, что предопределяет присоединение водорода к углероду карбонила только с одной стороны от двойной связи C=O:



К реакциям нуклеофильного присоединения можно отнести полимеризацию альдегидов:

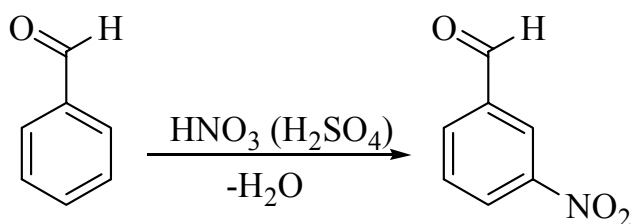


Реакция диспропорционирования альдегидов также относится к реакциям нуклеофильного присоединения:



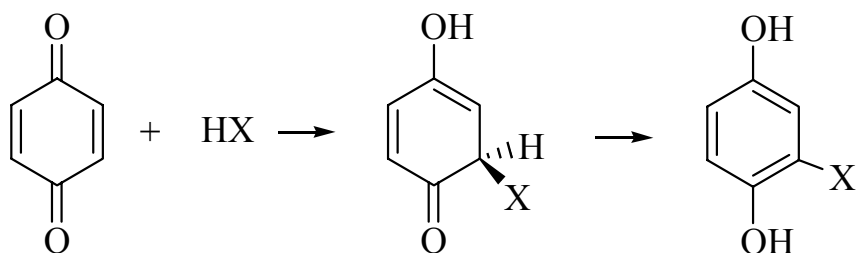
Связанная с бензольным ядром оксогруппа проявляет по отношению к этому ядру электроноакцепторный характер за счет отрицательного индуктивного и отрицательного мезомерного эффектов.

Оттягивая электронную плотность с ароматического кольца, оксогруппа тем самым дезактивирует ароматическое ядро по отношению к электрофильным реагентам. Реакции электрофильного замещения для ароматических альдегидов протекают в более жестких условиях, входящая группа вступает в *мета*-положение. Например, при нитровании бензальдегида образуется *мета*-нитробензальдегид:

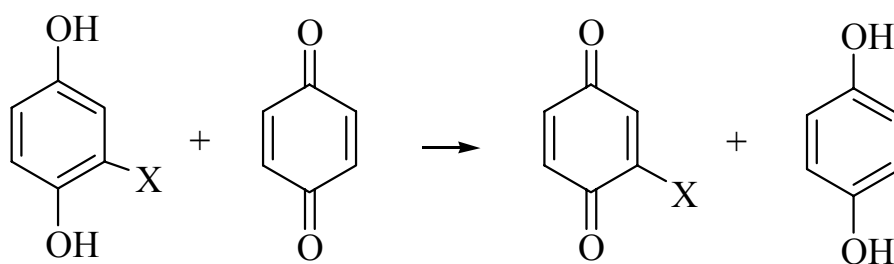


Поскольку 1,4-хиноны представляют собой α,β -ненасыщенные кетоны, они вступают в реакции 1,4-присоединения, как и обычные ненасыщенные кетоны.

Неорганические кислоты (слабые и средней силы), органические кислоты, спирты, первичные и вторичные амины реагируют с *n*-бензохиноном присоединяясь к нему, как к непредельному кетону, в 1,4-положение. В результате этого происходит превращение хиноидной системы в бензоидную и образуется замещенный гидрохинон:

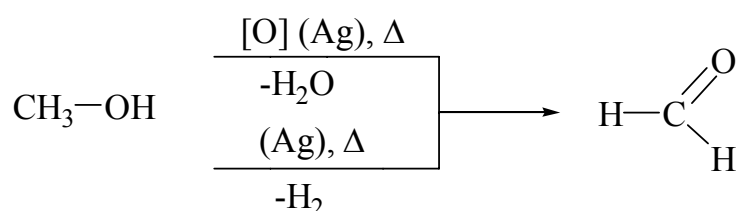


Получившийся замещенный гидрохинон может окисляться избытком хинона в замещенный хинон:

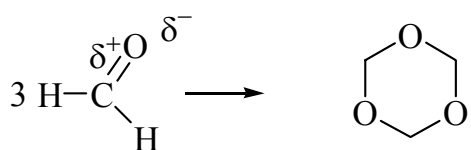


Важнейшие альдегиды и кетоны

Формальдегид (метаналь) получают термическим дегидрированием метанола при температуре порядка 600 °С над серебряным катализатором:

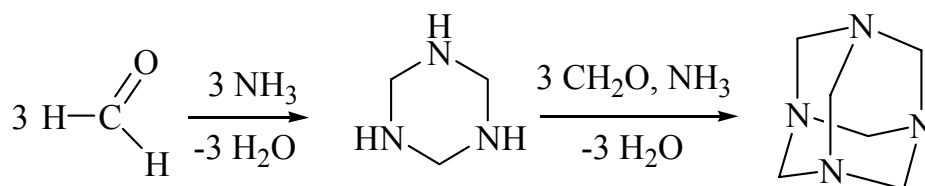


Формальдегид представляет собой бесцветный, резко пахнущий газ, хорошо растворимый в воде. Смесь 40% формальдегида, 52 воды и 8 метанола является продажным формалином. В водных растворах формалин полностью гидратирован. Если такой раствор испарить или добавить к нему концентрированную серную кислоту, то выделяется параформальдегид – белый, нерастворимый в воде поликонденсат. При перегонке 6% раствора в присутствии небольшого количества серной кислоты образуется циклический тример 1,3,5-триоксан (т. пл. 62 °С):

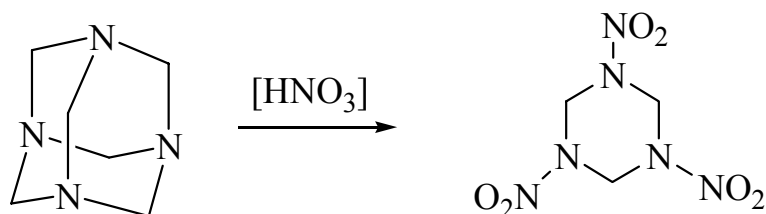


При нагревании или при кислотном гидролизе указанные соединения регенерируют формальдегид. При диспропорционировании формальдегида образуются метанол и муравьиная кислота.

С аммиаком формальдегид через гексагидро-1,3,5-триазин дает уротропин (гексаметиленetetраамин, т. пл. 270 °С):

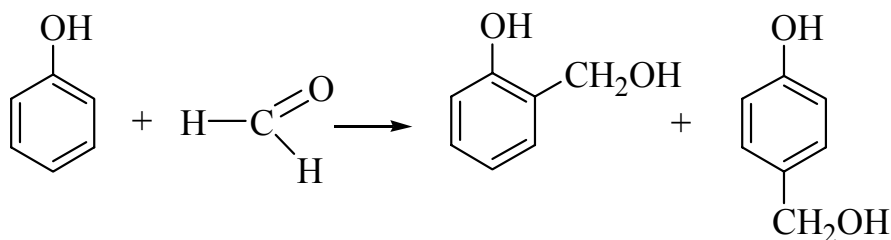


Уротропин структурно сходен с адамантаном и может рассматриваться как тетраазаадамантан. Он растворим в воде, при добавлении кислот отщепляет формальдегид. Обработка уротропина концентрированной азотной кислотой приводит к получению 1,3,5-тринитрогексагидро-1,3,5-триазина – взрывчатого соединения, известного под названием гексоген или циклонит:

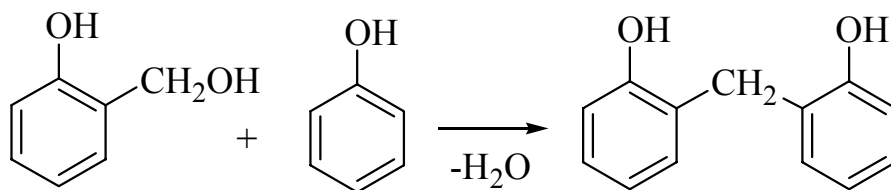


Формальдегид используется в качестве дезинфицирующего средства, а также как консервант и дубильное вещество для анатомических препаратов. Однако в первую очередь он находит широкое применение при производстве фенолформальдегидных и мочевиноформальдегидных смол.

Первой стадией в этих процессах является образование гидроксиметиленпроизводных:



Образовавшиеся гидроксиметиленпроизводные могут реагировать с фенолом, давая дигидроксидифенилметан, например:



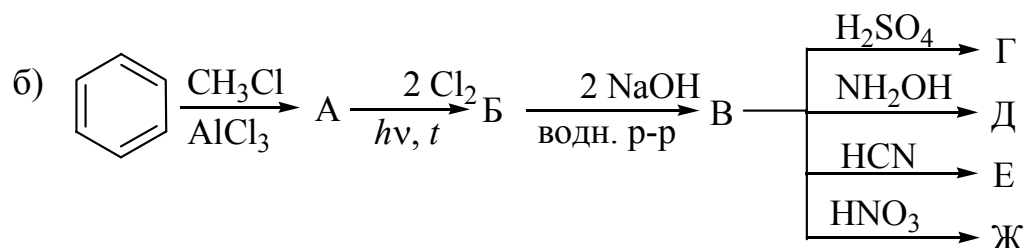
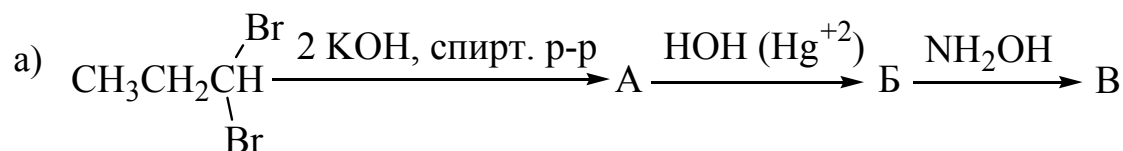
Ацетон (пропанон) образуется при сухой перегонке дерева. Наиболее важные способы его получения: дегидрирование 2-пропанола над оксидным цинковым катализатором, окисление пропилена в присутствии хлоридов платины (II), меди (II). Как вторичный продукт получается при кумольном способе производства фенола.

Ацетон представляет собой бесцветную, приятно пахнущую жидкость, смешивающуюся во всех отношениях с водой, этанолом и диэтиловым эфиром. Он является основой для синтеза большого числа

соединений; кроме того, в больших масштабах используется как растворитель.

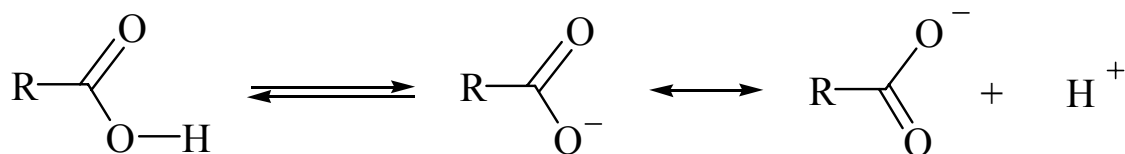
Задания для самоподготовки

1. Приведите электронное строение, длину и энергию C=O-связи карбонильной группы в сравнении с C=C-связью.
2. Какие факторы вызывают увеличение активности карбонильной группы альдегидов и кетонов в реакциях нуклеофильного присоединения?
3. Какое влияние оказывает карбонильная группа на реакционную способность ароматического кольца в реакциях электрофильного замещения? Напишите схему реакции бензальдегида с азотной кислотой.
4. Объясните повышенную активность атомов водорода при α -углеродном атоме (СН-кислотность) в пропионовом альдегиде. В каких реакциях проявляется СН-кислотность при α -углеродном атоме?
5. Напишите механизм реакции альдольной конденсации масляного альдегида.
6. Напишите схему реакции окисления формальдегида, ацетальдегида, бензальдегида оксидом серебра и гидроксидом меди (II). Будут ли в этих условиях окисляться кетоны?
7. Напишите схему реакции пропионового альдегида, диметилкетона, бензальдегида с цианистоводородной кислотой, гидросульфитом натрия. Опишите механизм.
8. Напишите схему реакции уксусного альдегида, бензальдегида с гидроксиламином, семикарбазидом, 2,4-нитрофенилгидразином, анилином, этиламином. Опишите механизм.
9. Напишите схему реакции полимеризации формальдегида в водном растворе и полимеризацию уксусного альдегида в щелочной среде. Назовите продукты реакции.
10. Какие из перечисленных соединений вступают в реакцию альдольной конденсации: ацетальдегид, пропионовый альдегид, бензальдегид, формальдегид, триметилуксусный альдегид?
11. Используя знания реакционной способности оксосоединений, заполните схемы следующих превращений:



Глава 10. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Сила карбоновых кислот будет определяться стабилизацией карбоксилат-аниона, образующегося при отщеплении протона:

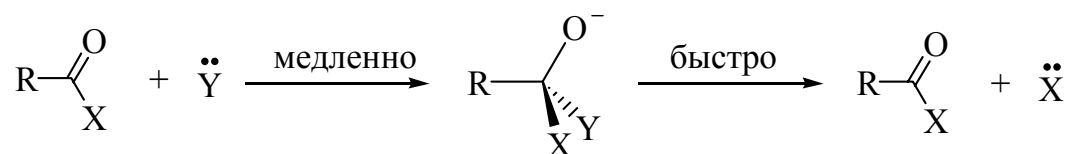


Электроноакцепторные заместители в молекуле кислоты (галогены, нитрогруппа, гидроксигруппа, карбонильная группа и т.д.) сосредоточивают (делокализуют) отрицательный заряд возникающего карбоксилат-иона, тем самым стабилизируя его и увеличивая силу кислот. По мере увеличения расстояния от заместителя до карбоксильной группы влияние их на силу кислот быстро убывает, что связано с быстрым затуханием индуктивного эффекта по цепи.

Электронодонорные заместители дестабилизируют карбоксилат-анион и тем самым уменьшают силу кислот. Так, из-за *+I*-эффекта метильной группы уксусная кислота в 10 раз слабее муравьиной. Величина электронного влияния алкильных групп существенно не меняется при переходе от метильного радикала к этильному, далее к пропильному, и т.д.

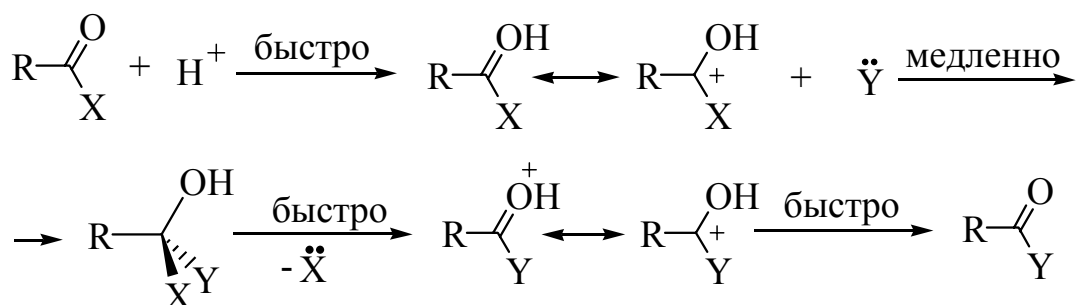
Непредельные и ароматические кислоты являются более сильными кислотами по сравнению с алифатическими, что связано с *-I*-эффектом кратных связей. Заместитель в кольце ароматической кислоты изменяет индуктивный эффект ароматического ядра и тем самым влияет на силу ароматических кислот.

Для карбоновых кислот и их функциональных производных характерны реакции нуклеофильного замещения:



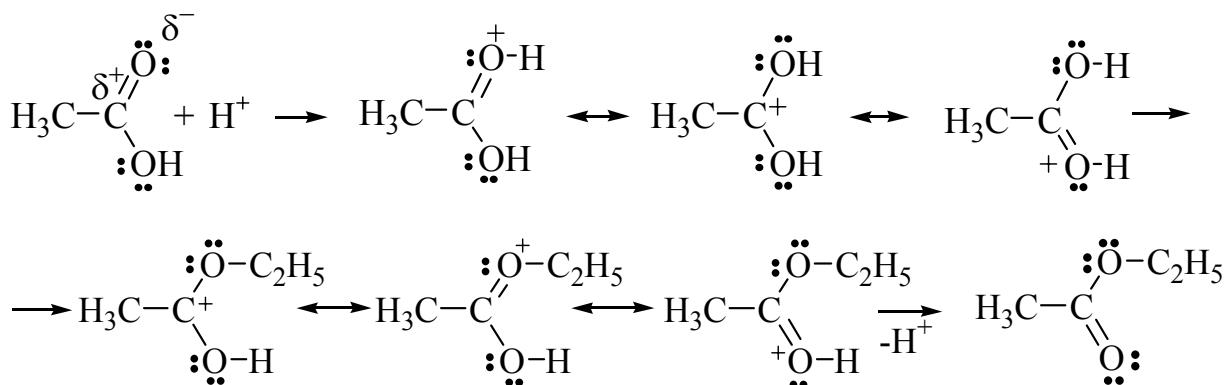
Нуклеофилы и уходящие группы (нуклеофуги) могут быть заряженными (HO^- , Cl^- , Br^- и т.д.) или нейтральными (NH_3 , H_2O , NH_2NH_2 , NH_2OH и т.д.).

При проведении реакции в кислых растворах возможны предварительные и заключительные стадии. При кислотном катализе происходит активирование субстрата:

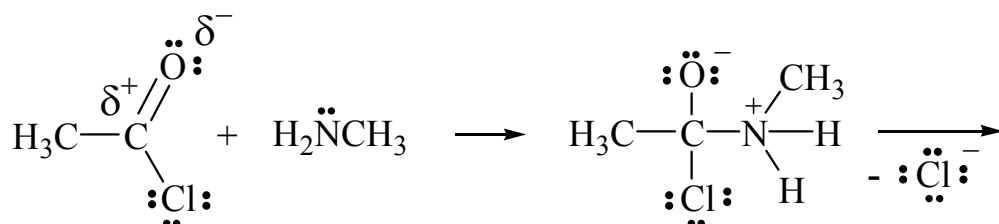


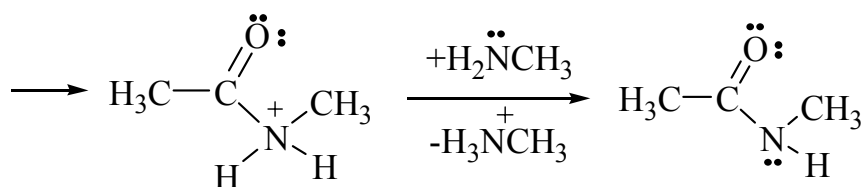
Примеры реакций нуклеофильного замещения

1. Реакция этерификации:

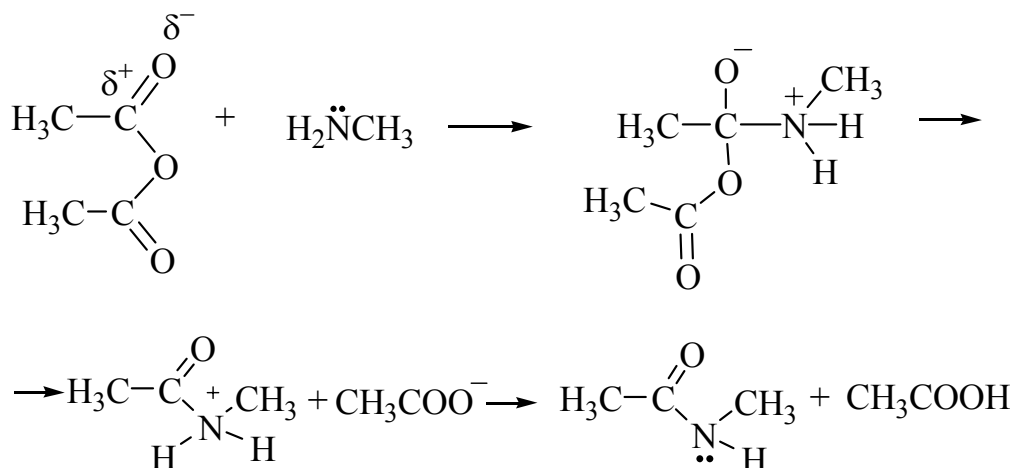


2. Синтез амидов из хлорангидридов:

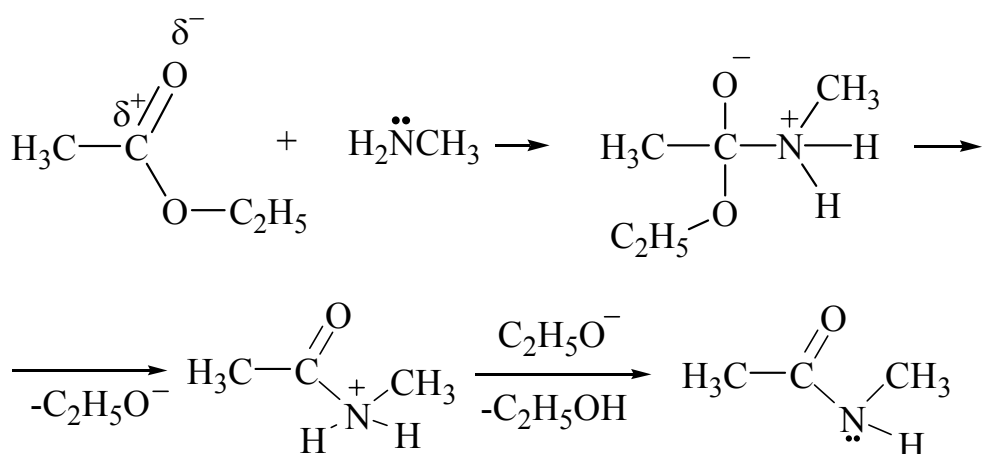




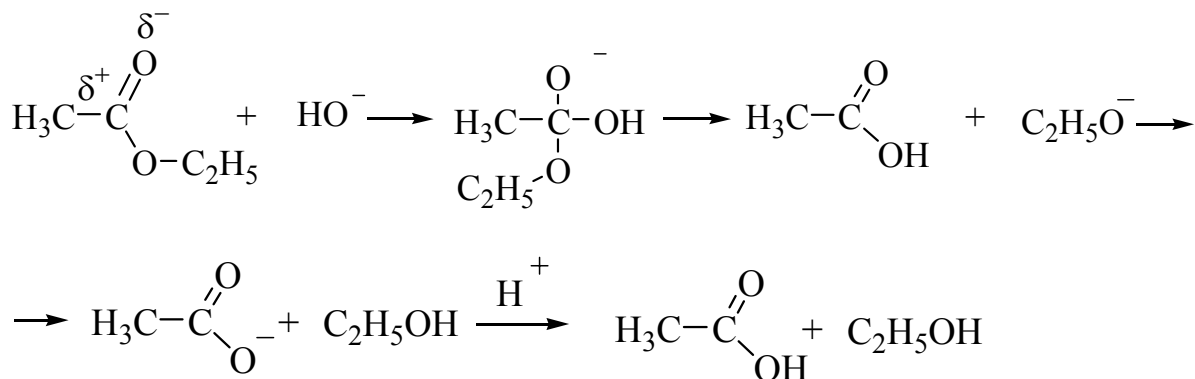
3. Синтез амидов из ангидридов кислот:



4. Синтез амидов из сложных эфиров:



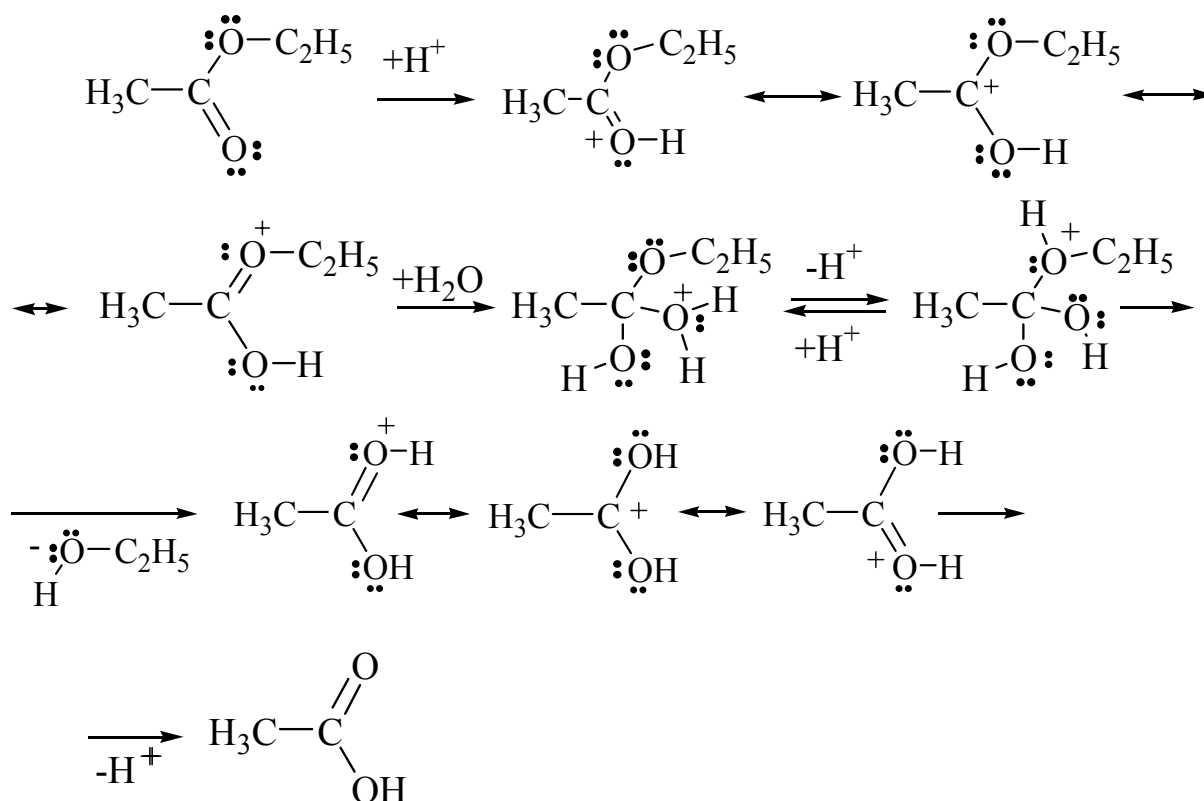
5. Гидролиз сложных эфиров в основной среде:



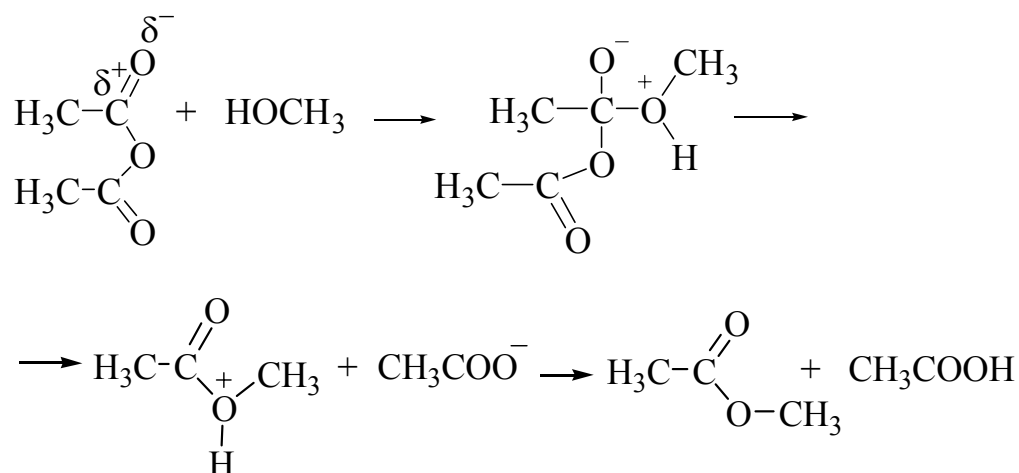
При основном катализе происходит активация нуклеофила. Гидролиз сложного эфира водой в основной среде происходит быстрее,

чем при проведении реакции в нейтральной среде, т.к. гидроксид-анион – более сильный нуклеофил, чем вода.

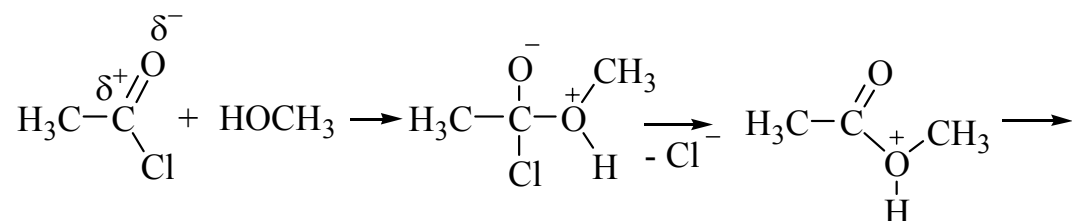
6. Гидролиз сложных эфиров в кислой среде:

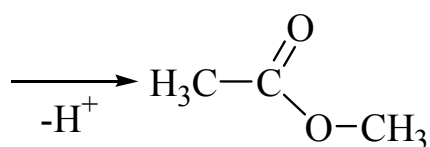


7. Синтез сложных эфиров из ангидридов кислот:

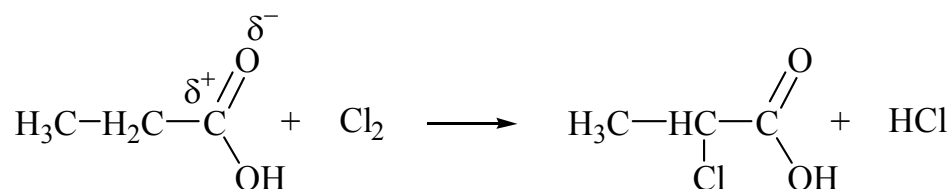


8. Синтез сложных эфиров из хлорангидридов кислот:



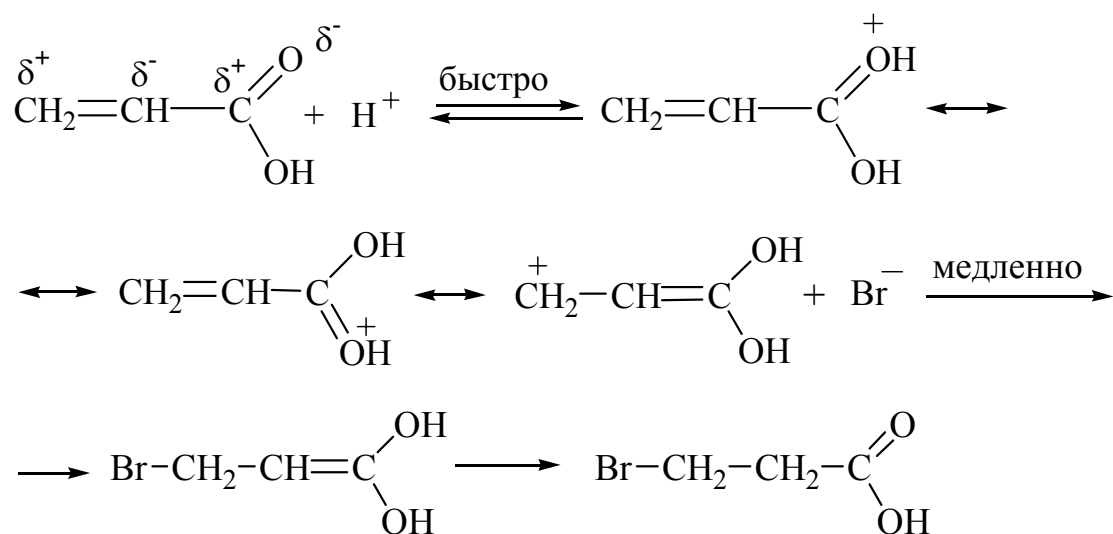


Карбоксильная группа, проявляя *-I*-эффект, обуславливает подвижность атомов водорода у α -атома углерода, что проявляется в реакциях галогенирования в присутствии небольших количеств фосфора (реакция Геля-Фольгарда-Зелинского):



При присоединении к непредельным кислотам воды и галогеноводородов атом водорода последних присоединяется к наименее гидрированному атому углерода, что объясняется распределением электронной плотности в непредельной кислоте и стабильностью образующихся карбокатионов.

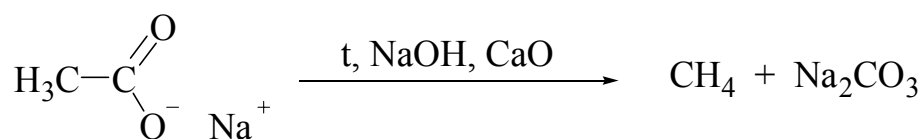
Например, при присоединении HBr к акриловой кислоте основным продуктом является 3-бромпропионовая кислота:



Реакция протекает при кислотном катализе. На первой стадии происходит быстрое присоединение протона с образованием делокализованного катиона, затем медленное присоединение бромид-аниона, поэтому данная реакция относится к реакциям нуклеофильного присоединения.

Реакции, протекающие с отщеплением оксида углерода (IV), называются реакцией декарбоксилирования. Незамещенные монокарбоновые кислоты декарбоксилируются чрезвычайно трудно. Требу-

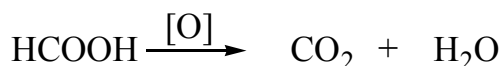
ется нагревание их натриевых солей в присутствии натронной извести:



Декарбоксилирование протекает легче при наличии у α -углеродного атома электроноакцепторной группы, поляризующей связь этого атома с карбоксильной группой. Поэтому особенно легко декарбоксилируются дикарбоновые кислоты.

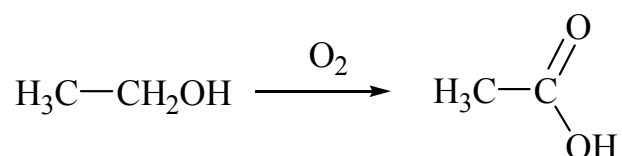
Важнейшие карбоновые кислоты и их функциональные производные

Муравьиная кислота встречается в свободном состоянии в крапиве и муравьях. Муравьиная кислота представляет собой резко пахнущую жидкость с сильным раздражающим действием. Она смешивается во всех отношениях с водой, этанолом и диэтиловым эфиром. Соли муравьиной кислоты называют формиатами. За исключением серебряной и свинцовой солей, они растворимы в воде. Муравьиная кислота является более сильной, чем ее гомологи. Ее отличают от гомологов, используя то, что она восстанавливает аммиачные растворы нитрата серебра или раствор перманганата калия, окисляясь до диоксида углерода и воды:



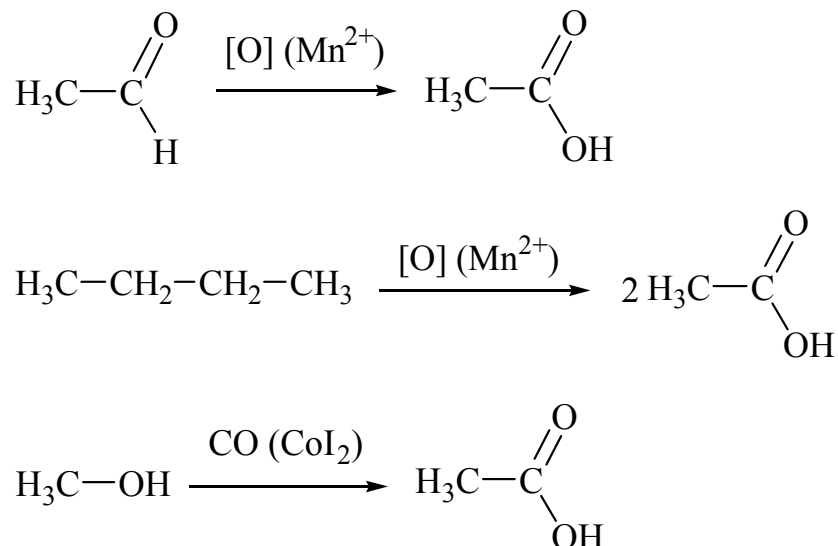
Муравьиная кислота обладает бактерицидным действием и поэтому используется для консервирования фруктовых соков, а также для дезинфекции емкостей для пива и вина. Формиат алюминия используют для пропитки текстильных изделий.

Уксусная (этановая) кислота известна с древности. Она образуется при уксуснокислом брожении алкогольных напитков:



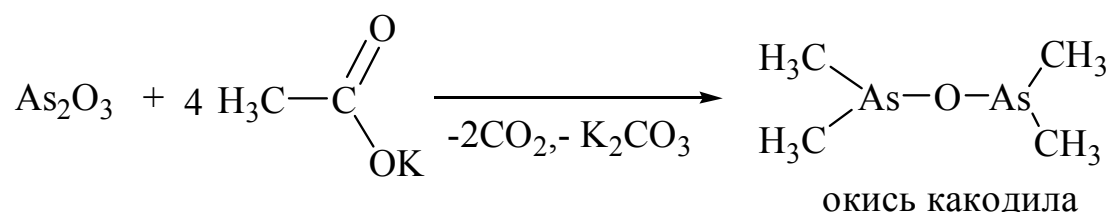
По методу ускоренного брожения (Шютценбах, 1923) 6-10% водные растворы спирта помещают в реакторы, наполненные буковыми стружками, снизу подают ток воздуха. Уксусную кислоту также получали наряду с метанолом и ацетоном при сухой перегонке древесины и ее выделяли из этой смеси через кальциевую соль (древесный

порошок) в виде так называемого древесного уксуса. В настоящее время ее получают каталитическим окислением ацетальдегида или *n*-бутана в присутствии марганецсодержащих катализаторов или из метанола и оксида углерода в присутствии иодида кобальта (II) при 150 °С и давлении 20 – 50 кгс/см² ($2 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^6$ Па):



Уксусная кислота представляет собой жидкость с резким запахом, которая при 16,7 °С затвердевает с образованием кристаллов, напоминающих лед. Поэтому чистая уксусная кислота называется также ледяной уксусной кислотой. Она неограниченно растворима в воде, этиловом спирте и диэтиловом эфире. Соли уксусной кислоты называют ацетатами; ацетаты, кроме ацетатов серебра и ртути (I), хорошо растворимы в воде. В отличие от муравьиной кислоты уксусная кислота устойчива к окислению и поэтому часто используется в качестве растворителя для проведения реакций окисления.

Для обнаружения уксусной кислоты используют *какодиловую пробу* (Каде, 1760): при нагревании ацетата калия с оксидом мышьяка (III) образуется оксид какодила, представляющий собой жидкость с отвратительным характерным запахом:



Уксусная кислота применяется как растворитель для получения эфиров уксусной кислоты, уксусного ангидрида, хлоруксусной кислоты и других веществ; 5–8%-ный раствор ее поступает в продажу под названием пищевого уксуса. Ацетат натрия является составной частью

буферных растворов. Водный раствор ацетата алюминия (уксуснокислый глинозем) применяют в качестве вяжущего средства во влажных кровоостанавливающих повязках. Ацетат свинца (II) имеет сладкий вкус (свинцовый сахар), однако чрезвычайно ядовит. Ацетат свинца (IV) является сильным окислителем.

Пропионовая (пропановая) кислота получается окислением пропионового альдегида (пропанала), доступного с помощью оксосинтеза на базе этилена. Ее используют в пищевой промышленности для предупреждения заплесневения сыров и хлеба.

***n*-Масляная (бутановая) кислота** содержится в животных жирах в виде глицеридов. Впервые она была выделена из них М.Э. Шевре́лем (1823). В свободном виде *n*-масляная кислота содержится в потовых выделениях. Для её получения используют маслянокислое брожение углеводов или окисление *n*-масляного альдегида (бутанала). *n*-Масляная кислота представляет собой вязкую, неприятно пахнущую жидкость.

Изомасляная (2-метилпропановая) кислота встречается в свободном виде в цареградских стручках, а в виде эфиров – во многих растениях, например в ромашке. В промышленности ее производят окислением изомасляного альдегида (2-метилпропанала).

Бензойная (бензолкарбоновая) кислота является составной частью различных смол. Растительные и млекопитающие выводят ее из организма с мочой в виде гиппуровой кислоты (N-бензоилглицина). Бензойную кислоту получают щелочным гидролизом бензотрихлорида или, преимущественно, окислением толуола воздухом при 130 – 150 °С и давлении 3 – 10 кгс/см² ($\sim 0,3 \cdot 10^6$ – $1 \cdot 10^6$ Па) в присутствии солей кобальта.

Бензойная кислота кристаллизуется в виде бесцветных листочков. Она возгоняется и летуча с водяным паром. Пары бензойной кислоты действуют раздражающе и вызывают кашель. Бензойная кислота служит важным сырьем для синтеза и используется также для консервирования пищевых продуктов.

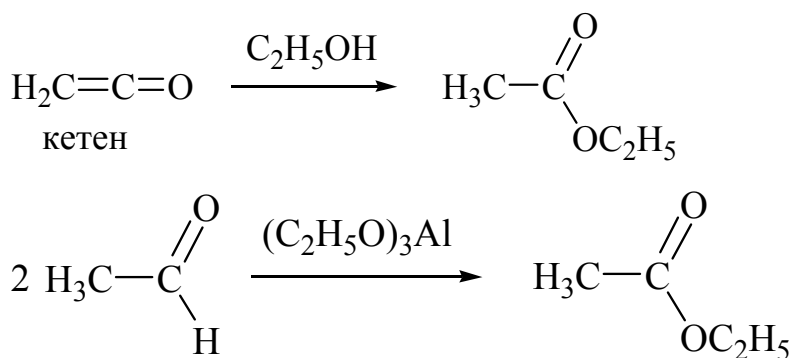
Щавелевая (этандиовая) кислота содержится во многих растениях и выделена, например, из кислицы (*Oxalis acetosella*), ревеня или щавеля. У млекопитающих она выводится с мочой в форме оксалата кальция и в патологических случаях образует камни в почках или мочевом пузыре, состоящие из оксалата кальция (оксалатные камни).

Из водных растворов щавелевая кислота кристаллизуется в виде двуводного кристаллогидрата (т. пл. 101,5 °С).

Малеиновая [(Z)-бутен-2-диовая-1,3] кислота кристаллизуется в форме бесцветных призм, хорошо растворима в воде. При нагревании с уксусным ангидридом она дегидратируется в малеиновый ангидрид.

Малеиновая кислота используется в пищевой промышленности, поскольку она предупреждает прогоркание жиров, масел и сухого порошкового молока.

Уксусноэтиловый эфир (этилацетат, т. кип. 77,1 °С) является составной частью ароматических веществ фруктов. Он получается в больших количествах в промышленности присоединением этанола к кетену или по реакции Кляйзена-Тищенко из ацетальдегида и используется главным образом как растворитель:



Бутилацетаты (бутиловые эфиры уксусной кислоты) – бесцветные жидкости с фруктовым запахом; хорошо растворяются в органических растворителях, растворимость в воде *n*-бутилацетата – 1% по массе, изобутилацетата – 0,6, *втор*-бутилацетата – 4.

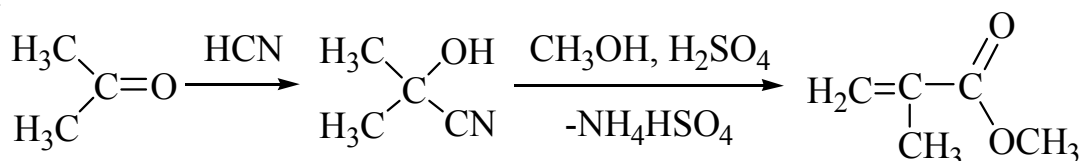
По химическим свойствам бутилацетаты – типичные сложные эфиры. Легко гидролизуются в присутствии кислот или щелочей, перэтерифицируются в присутствии кислых катализаторов.

В промышленности бутилацетаты получают этерификацией уксусной кислоты соответствующим бутанолом в присутствии H₂SO₄ при 100–110 °С по непрерывной схеме. Бутилацетаты отгоняют в виде тройного азеотропа с водой и спиртом.

Наиболее практическое значение имеют *n*-бутилацетат и изобутилацетат. Их используют в качестве растворителей нитро-, этил- и ацетилцеллюлозы, перхлорвиниловых, полиакриловых и других лакокрасочных материалов, хлоркаучука, натуральных и синтетических смол, растительных масел, жиров. Они входят в состав фруктовых эссенций и парфюмерных композиций.

Изоамилацетат (изоамиловый эфир уксусной кислоты) – бесцветная жидкость с резким фруктовым запахом, напоминающим запах груш (порог запаха $6 \cdot 10^{-7}$ г/л); т.пл. – $-78,5^{\circ}\text{C}$, т. кип. 142°C . Получают взаимодействием изоамилового спирта с уксусной кислотой в присутствии конц. H_2SO_4 . Изоамилацетат применяется в пищевой промышленности (ранее был известен как «грушевая эссенция») в производстве фруктовых вод, карамели.

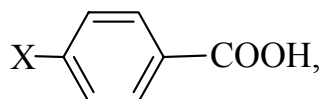
Метилловый эфир метакриловой кислоты (метилметакилат, т. кип. 100°C) в промышленности получают из ацетона через циангидрин:



Полимеризация этого соединения ведет к продуктам, которые используют для производства бесосколочных стекол.

Задания для самоподготовки

1. Напишите уравнения реакций получения бензойной кислоты:
 - а) из толуола, б) из бензальдегида, в) из бензотрихлорида, г) из бензонитрила, д) с помощью магнийорганического синтеза.
2. Какие кислоты получаются при окислении следующих веществ:
 - а) 2-метилпропаналя, б) пропилэтилкетона, в) 2-метил-3-пентанона, г) *n*-нитротолуола.
3. Напишите уравнения реакций получения изовалериановой кислоты: а) окислением спирта, б) из алкилгалогенида, в) из сложного эфира, г) из ангидрида.
4. Расположите в ряд по увеличению кислотности следующие кислоты: α -хлормасляная, бромуксусная, α -хлорпропионовая, трифторуксусная.
5. Расположите в ряд по увеличению кислотности соединения общей формулы:



где $\text{X}=\text{NO}_2, \text{OH}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3$.

6. Расположите в ряд по увеличению кислотности уксусную, муравьиную, масляную, бензойную кислоты.
7. Через стадию бромирования получите из пропионовой кислоты акриловую.
8. Напишите уравнения реакций присоединения HBr : а) к пропеновой и б) к 2-пентеновой кислоте.

9. Напишите уравнения реакций бромирования и метилирования бензойной кислоты. Назовите полученные соединения. Сравните скорость реакции сульфирования бензойной кислоты и бензола.
10. Получите бутан из солей карбоновых кислот: а) декарбоксилированием при высокой температуре, б) электролизом.
11. Какие углеводороды получаются при нагревании с натронной известью натриевых солей изомасляной кислоты, бензойной кислоты, масляной кислоты.
12. Предложите три способа получения метилового эфира изомасляной кислоты.
13. Напишите структурные формулы соединений: а) метилформиат, б) этилбутират, в) изоамилацетат, г) пропил-2-хлорбутен-3-оат, д) бензилацетат, е) бутилбензоат.
14. Напишите схему реакции получения посредством этерификации этилового эфира пропионовой кислоты. Объясните механизм реакции. Как можно увеличить выход конечного эфира?
15. Напишите уравнения реакций кислотного гидролиза бутилацетата и изоамилпропионата; щелочного гидролиза метилацетата и этилбензоата. Объясните механизмы реакций.
16. Какие реакции называются реакциями ацилирования? Напишите уравнения реакций между веществами: а) вода и уксусный ангидрид, б) этиловый спирт и пропионилхлорид, в) аммиак и бензоилхлорид, г) бензол и хлористый ацетил (в присутствии AlCl_3). Почему ангидриды и хлорангидриды очень реакционноспособны?

Глава 11. ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ (ГИДРОКСИ-, ОКСО-, АМИНОКИСЛОТЫ)

11.1. Гидроксикислоты алифатического и ароматического рядов

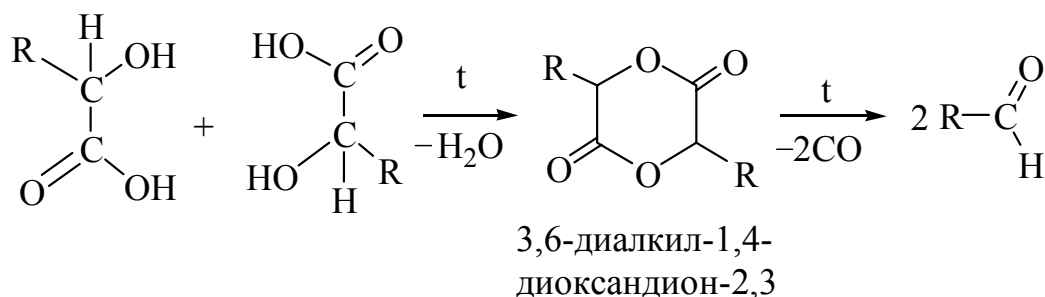
В гидроксикарбоновых кислотах один или несколько атомов водорода в углеводородном радикале заменены на гидроксильные группы. Многие из веществ такого строения встречаются в природе, некоторые из них имеют заметное практическое значение. При рассмотрении гидроксикарбоновых кислот их целесообразно подразделить на две группы: содержащие спиртовые и содержащие фенольные гидроксильные группы.

11.1.1. Гидроксикислоты со спиртовыми гидроксильными группами

Гидроксиалкановые кислоты, за исключением твердой гликолевой (гидроксиуксусной, гидроксиэтановой) кислоты, представляют собой жидкости, растворимые в воде лучше, чем соответствующие им незамещенные кислоты.

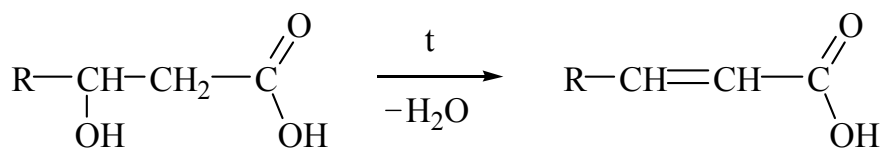
Помимо уже известных реакций карбоксильной и гидроксильной групп гидроксикислоты обнаруживают также ряд свойств, которые обусловлены взаимодействием этих функциональных групп. Решающее значение в этом случае имеет относительное расположение обеих групп.

При повышенных температурах гидроксикислоты дегидратируются различным образом. α -Гидроксикислоты дают в результате межмолекулярного отщепления воды 3,6-диалкил-1,4-диоксандионы-2,5. Эти соединения называют также лактидами:

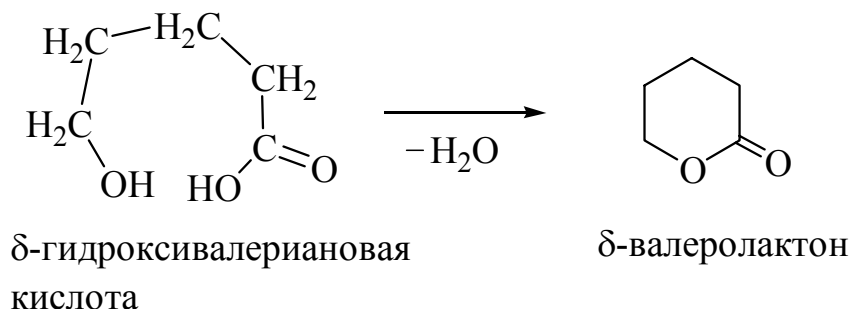
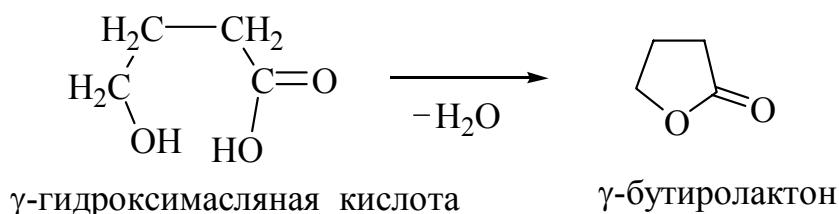


Лактиды могут быть расщеплены гидролитически. При их перегонке происходит декарбонилирование (отщепление оксида углерода) с образованием альдегидов.

β-Гидроксикислоты испытывают внутримолекулярную дегидратацию и превращаются в α, β-ненасыщенные кислоты:

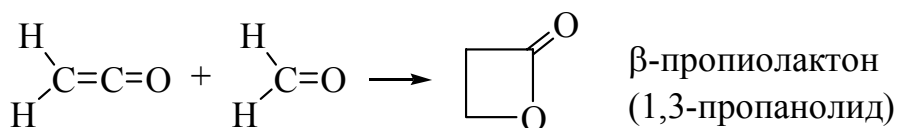


Из γ- и δ-гидроксикислот с отщеплением воды из гидроксильной и карбоксильной групп образуются внутренние сложные эфиры, которые называют γ- и соответственно δ-лактонами. Реакция часто протекает уже при простом подкислении растворов солей этих кислот:



Систематические названия лактонов выводятся из названий алкановых кислот, причем окончание *-овая* кислота заменяется на суффикс *-олид* с цифровым обозначением номеров атомов углерода, связанных через кислород.

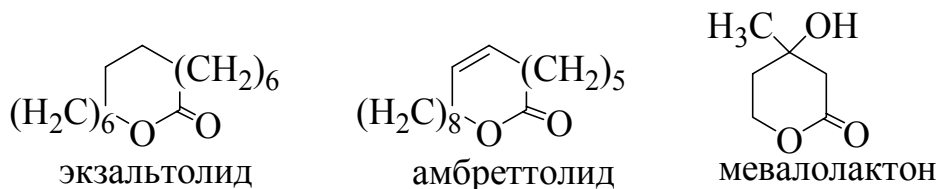
β-Лактоны могут быть образованы из β-гидроксикислот лишь в исключительных случаях, однако они могут быть получены из кетенов и карбонильных соединений:



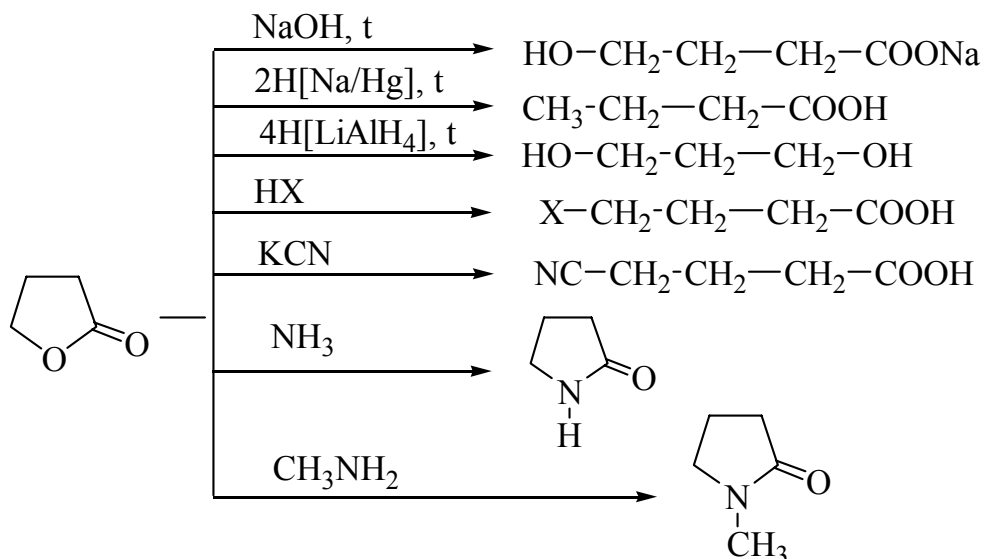
ε-Гидроксикислоты и гидроксикислоты с еще более удаленными группами при нагревании обычно образуют не лактоны, а межмолекулярно сконденсированные линейные полиэфиры.

Некоторые лактоны обладают сильным приятным запахом и являются ценными ароматизирующими веществами (отдушками). Экзальтолид (1,15-пентадеканолид) встречается в эфирном масле корня аптечного дягиля. Амбреттолид (1,16-гептадецен-7-олид) является па-

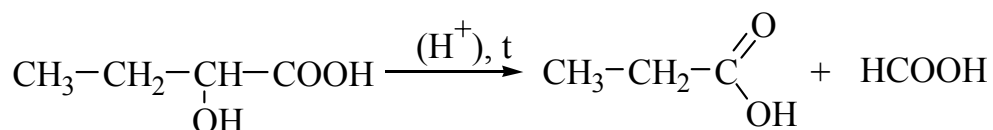
хучим веществом масла семян мускуса. Большое значение имеет также мевалолактон, который соответствует мевалоновой (3,5-дигидрокси-3-метилпентановой) кислоте и является центральным промежуточным звеном в биосинтезе природных веществ изопреноидного строения:



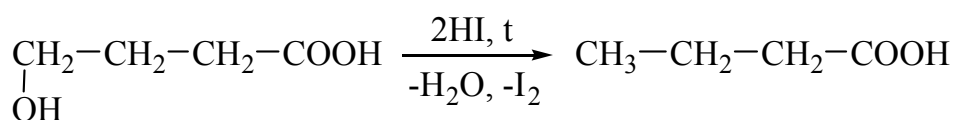
γ -Бутиролактон может быть получен в промышленных масштабах дегидрированием 1,4-бутандиола на медном катализаторе при $\sim 300^\circ\text{C}$. Его используют при синтезах для получения N-метилпирролидона (1-метилпирролидинона-2). Некоторые типичные реакции лактонов представлены на примере γ -бутиролактона:



Характерной реакцией α -гидроксикислот является отщепление муравьиной кислоты, которое происходит при нагревании с разбавленными серной или соляной кислотами:



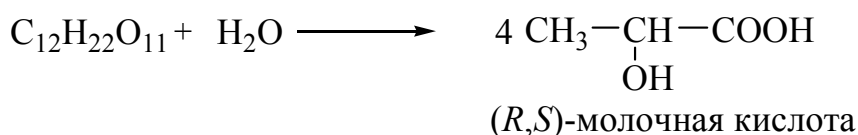
При реакции с иодистым водородом гидроксикислоты превращаются в незамещенные карбоновые кислоты:



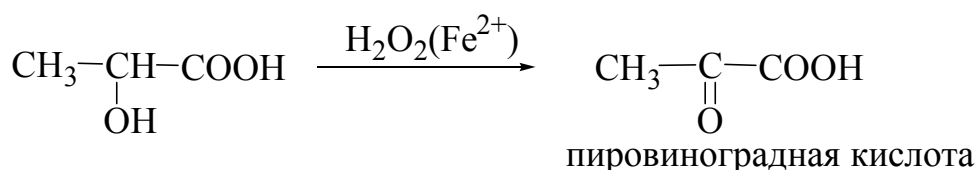
Важнейшие гидроксикислоты со спиртовыми гидроксильными группами

Гликолевая (гидроксиуксусная, гидроксиэтановая) кислота является простейшей из гидроксикислот. Она является составной частью сока незрелого винограда и сахарного тростника. Гликолевая кислота образует бесцветные кристаллы (т.пл. 79 °С). Её лактид известен под названием гликолид (т. пл. 86–87 °С).

Молочная (α-гидроксипропионовая, 2-гидроксипропановая) кислота имеет один асимметрический атом углерода и тем самым хиральна. (*R,S*)-Молочная кислота (молочная кислота брожения) была открыта в 1780 г. К.Л. Шееле в кислом молоке. (*S*)-(+)-Молочная кислота (мясомолочная кислота) содержится в мышечной ткани; она является промежуточным продуктом гликолиза. В промышленности молочную кислоту производят молочнокислым брожением лактозы, мальтозы или глюкозы:

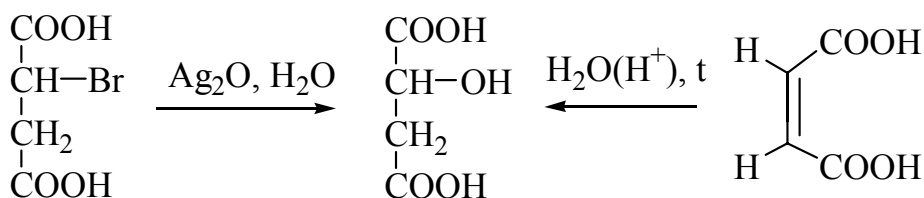


(*R*)-(-)- и (*S*)-(+)-Молочные кислоты представляют собой твердые вещества (т. пл. 26 °С), в то время как рацемическая форма является сиропообразной жидкостью (т. пл. 18 °С). Соли молочной кислоты называют лактатами. Окисление молочной кислоты реактивом Фентона дает пировиноградную (2-оксипропионовую) кислоту:



Молочную кислоту добавляют в безалкогольные напитки. В кожевенной промышленности она служит для обеззоливания шкур. Лактат алюминия предупреждает кровотечение из дёсен.

Яблочная (гидроксиянтарная, 2-гидроксипропановая) кислота. (*S*)-(-)-Яблочная кислота содержится в яблоках кислых сортов, крыжовнике и барбарисе. Рацемическая форма ее образуется при действии влажного оксида серебра на (*R,S*)-бромиянтарную кислоту или при гидратации малеиновой кислоты с помощью разбавленной серной кислоты:



(*R*)-(+)- и (*S*)-(-)-Яблочные кислоты кристаллизуются в форме игл с т. пл. 100,5 °С; рацемат плавится при 128,5 °С. Соли яблочной кислоты называют малатами. Яблочная кислота при нагревании теряет воду и превращается в смесь малеинового ангидрида и фумаровой кислоты.

Винная (α,β-дигидроксиянтарная, 2,3-дигидроксипутандиовая) кислота. (2*R*, 3*R*)-(+)-Винная кислота в свободном состоянии и в форме кислой калийной соли содержится в винограде, соль осаждается при переработке винограда на вино в виде винного камня. Винная кислота может быть получена гидролизом 2,3-дибромбутандиовой кислоты (дибромянтарной) или же гидроксильрованием фумаровой и малеиновой кислот. (2*R*, 3*R*)-(+)-Винная кислота и не встречающаяся в природе (2*S*, 3*S*)-(-)-винная кислота кристаллизуются в виде бесцветных призм (т.пл. 180 °С). Рацемическая форма образует рацемическое соединение (т.пл. 206 °С, полугидрат, т.пл. 100 °С) и называется также виноградной кислотой. (2*R*, 3*S*)- или мезовинная кислота плавится при температуре 140 °С. Соли винной кислоты носят название тартратов.

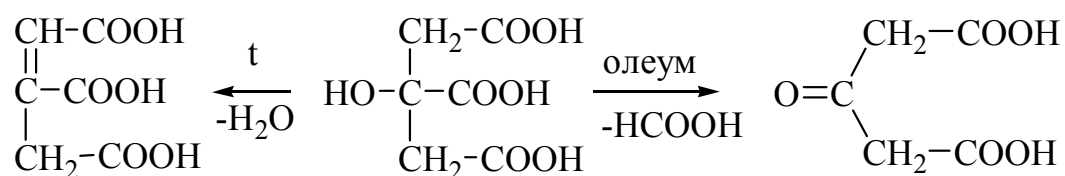
При нагревании винная кислота отщепляет диоксид углерода и воду, превращаясь в пировиноградную кислоту. Лучше эта реакция протекает в присутствии гидросульфата калия:



(2*R*, 3*R*)-(+)-Винную кислоту добавляют в прохладительные напитки. Двойная натриево-калиевая соль (2*R*, 3*R*)-(+)-калий-натрий-тартрат $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ известна под названием сегнетовой соли и используется для приготовления реактива Фелинга.

Лимонная (2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая) кислота была выделена в 1784 г. К.В. Шееле из лимонного сока, в котором ее содержится 6–10%. Она обнаружена также и во многих других фруктах, а также в молоке и крови. Лимонная кислота играет определяющую роль в процессах обмена веществ. Её получают из моно- и дисахаридов лимоннокислым брожением.

Лимонная кислота кристаллизуется из водных растворов с одной молекулой кристаллизационной воды в форме бесцветных ромбических призм. Кристаллизационную воду она теряет при температуре 130 °С; безводная кислота плавится при 153 °С. При дальнейшем нагревании до 175 °С происходит дегидратация с образованием аконитовой (пропен-1,2,3-трикарбоновой) кислоты. Эта реакция протекает также и под действием концентрированной серной кислоты, хотя дымящая серная кислота вызывает образование ацетондикарбоновой (3-оксопентандиовой) кислоты:



(R)-(-)-Миндальная (2-гидрокси-2-фенилэтановая) кислота (т. пл. 133 °С) может быть получена осторожным гидролизом гликозида амигдалина.

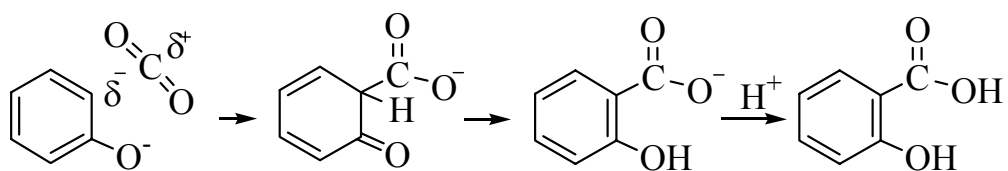
(R, S)-Троповая (3-гидрокси-2-фенилпропановая) кислота встречается в виде сложного эфира в алкалоиде атропина.

11.1.2. Фенолкарбоновые кислоты

Для синтеза фенолкарбоновых кислот могут быть пригодны любые реакции из числа тех, с помощью которых в бензольное ядро вводится гидроксильная или карбоксильная группа. Среди них особое значение имеет карбоксилирование фенолов диоксидом углерода (реакция Кольбе-Шмидта). Этот синтез будет рассмотрен на примере салициловой кислоты.

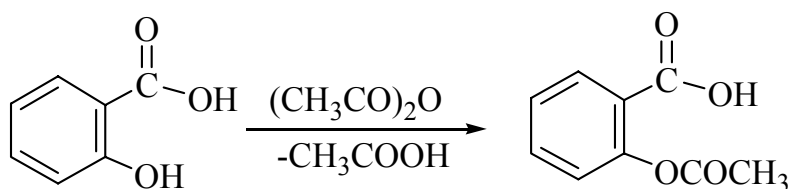
Важнейшие фенолкарбоновые кислоты

Салициловая (2-гидроксибензойная) кислота в виде сложных эфиров является составной частью некоторых эфирных масел. Ее получают из фенолята натрия и диоксида углерода под давлением 5 – 6 кгс/см² (~ 5 · 10⁵ – 6 · 10⁵ Па) и температуре 120 – 140 °С по реакции Кольбе-Шмидта (1885):



Салициловая кислота кристаллизуется в форме игл (т. пл. 159 °С). Она имеет внутримолекулярную водородную связь, дает красное окрашивание с хлорным железом и при нагревании декарбоксилируется, образуя фенол. Салициловая кислота используется для получения красителей и применяется как антисептик. Ее натриевая соль обладает бактерицидным и бактериостатическим действием и поэтому используется для консервирования пищевых продуктов. Кроме того, она служит лекарственным средством для лечения суставного ревматизма.

Метилловый эфир салициловой кислоты (т. кип. 224 °С) служит ароматизирующим веществом и противоревматическим средством. Салол, фениловый эфир салициловой кислоты (т. пл. 43 °С) может быть получен из фенола, салициловой кислоты и хлороксида фосфора; он используется как мягкий антисептик для дезинфекции мочевых путей. Большое значение приобрела ацетилсалициловая кислота (т. пл. 137 °С), которую получают в промышленности ацелированием салициловой кислоты уксусным ангидридом в ледяной уксусной кислоте в присутствии пиридина. Она известна как анальгетик и антипиретик:



Галловая (3,4,5-тригидроксибензойная) кислота встречается в чернильных (дубильных) орешках, листьях чая и в дубовой коре. Некоторые танины, применяемые в качестве дубильных веществ, представляют собой гликозиды галловой кислоты. Свободная галловая кислота получается гидролизом последних.

Галловая кислота (т. пл. 253 °С) при нагревании подвергается декарбоксилированию с образованием пирогаллола. Она обладает восстанавливающими свойствами. С хлорным железом она образует малорастворимое сине-черное соединение, которое используется как краситель для приготовления чернил.

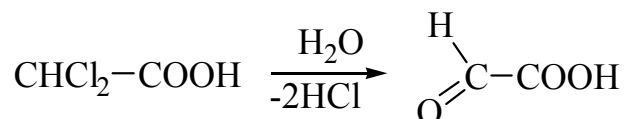
11.2. Оксокарбоновые кислоты

Оксокарбоновые кислоты содержат помимо карбоксильной группы также и карбонильную группу. В зависимости от взаимного положения этих функциональных групп различают α -, β -, γ -оксокарбоновые кислоты и т. д.

В пределах каждой из этих групп могут существовать как альдо-, так и кетокислоты. Для синтетических целей наибольшее значение приобрели главным образом сложные эфиры β -кетокислот. Некоторые α - и β -кетокарбоновые кислоты занимают центральное место в процессе обмена веществ.

Важнейшие оксокарбоновые кислоты

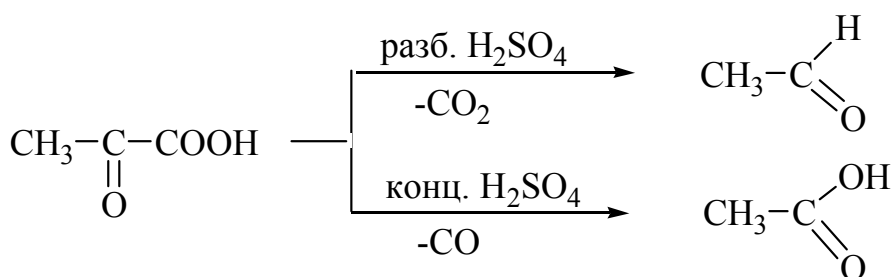
Глиоксиловая (оксоэтановая) кислота является простейшей альдегидокислотой. Она содержится в незрелых фруктах. Глиоксиловую кислоту получают восстановлением щавелевой кислоты или гидролизом дихлоруксусной кислоты:



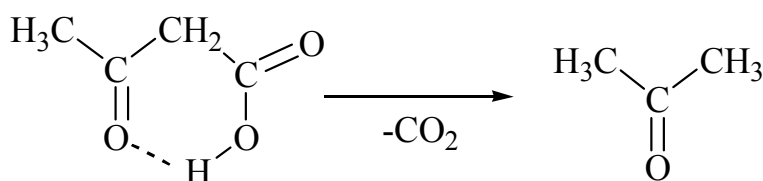
Вследствие *-I*-эффекта карбоксильной группы глиоксиловая кислота образует устойчивый кристаллический гидрат. Она вступает в реакции, типичные для альдегидов и кетонов.

Пировиноградная (2-оксопропановая) кислота является важнейшим промежуточным веществом в метаболизме углеводов и белков. Впервые она получена в 1835 г. Й.Я. Берцелиусом дегидратацией винной кислоты и получают по этой реакции до настоящего времени. Пировиноградная кислота представляет собой бесцветную жидкость (т. кип. 165 °С), смешивающуюся с водой. Соли её называют пируватами. Пировиноградная кислота образует оксим и гидразон. Она восстанавливает аммиачный раствор нитрата серебра, окисляясь при этом до уксусной кислоты и диоксида углерода.

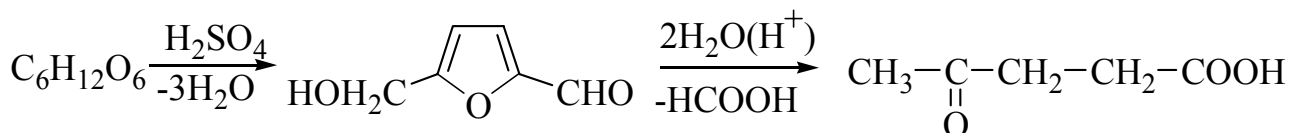
Типичными реакциями α -кетокарбоновых кислот являются их декарбоксилирование под действием теплой разбавленной серной кислоты и декарбонилирование при нагревании с концентрированной серной кислотой:



Ацетоуксусная (3-оксобутановая) кислота (т. пл. 36 –37 °С) образуется за счет β-окисления при метаболизме жирных кислот. Она выделяется наряду с ацетоном в моче при диабете. Как и все β-оксокарбоновые кислоты, ацетоуксусная кислота очень неустойчива и декарбоксилируется с образованием ацетона:



Левулиновая (4-оксопентановая) кислота является простейшей δ-кетокрбоновой кислотой. Ее обычно получают нагреванием фруктозы с концентрированной серной кислотой через промежуточную стадию образования 5-гидроксиметилфурфура:



Левулиновая кислота кристаллизуется в виде бесцветных листочков (т. пл. 34 °С). Она дает обычные реакции кетонов и карбоновых кислот, однако может также образовывать и δ-гидрокси-δ-лактон.

(Е)-9-Оксодецен-2-овая кислота встречается в природе и является феромоном. Эта ненасыщенная кетокрбоновая кислота выделяется пчелиными матками медоносных пчел и определяет поведение рабочих пчел таким образом, что предотвращает развитие новых пчелиных маток.

11.3. Аминокрбоновые кислоты

Аминокрбоновые кислоты, которые часто называют просто аминокислотами, можно рассматривать как замещенные карбоновые кислоты, в углеродном радикале которых один или несколько атомов водорода замещены на аминогруппы. В зависимости от взаимного расположения амино- и карбоксильной групп различают α-аминокр-

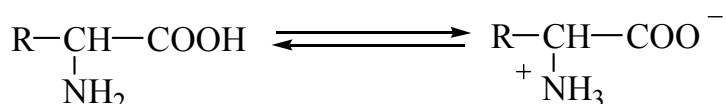
боновые кислоты, β -аминокарбоновые кислоты, γ -аминокарбоновые кислоты и т. д. Наибольшее значение из названных имеют α -аминокислоты, которые служат «строительным материалом» для построения молекул белков.

α -Аминокислоты

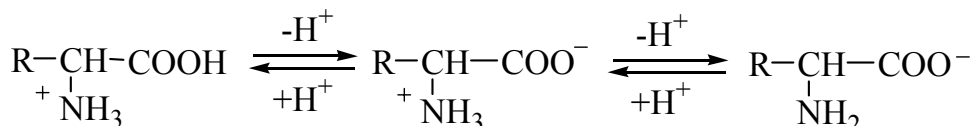
α -Аминокислоты являются амфотерными электролитами. Они образуют соли как с кислотами, так и с основаниями:



В водных растворах и в твердом состоянии происходит образование внутренних солей; вследствие взаимодействия между аминогруппой и карбоксильной группой α -аминокислоты имеют дипольную структуру и представляют собой биполярные ионы (*цвиттер-ионы*):



Поэтому кислотно-основное равновесие для α -аминокислот может быть описано следующим образом:



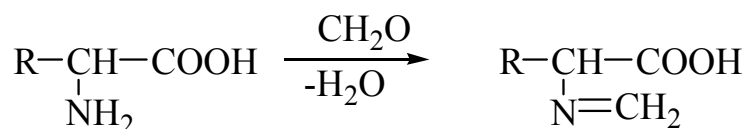
Значения pK_a аммонийных солей лежат обычно в пределах от 1 до 3, значения pK_a биполярных ионов находятся в области от 9 до 10. Для каждой α -аминокислоты имеется свое определенное значение pH , при котором биполярный ион преобладает в равновесии с аммонийной солью и карбоксилатом. Это так называемая *изоэлектрическая точка (IP)*, определяемая соотношением:

$$IP = \frac{\text{pK}_{a1} - \text{pK}_{a2}}{2}.$$

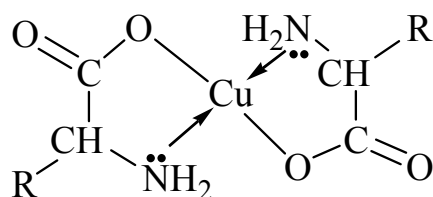
В изоэлектрической точке растворимость α -аминокислоты в воде минимальна. При этом значении pH не происходит никакого перемещения биполярных ионов в электрическом поле, в то время как при более низких значениях pH наблюдается передвижение к катоду (в виде аммонийной формы), а при более высоких – идет передвиже-

ние (в форме карбоксилата) к аноду. Такое поведение аминокислот лежит в основе их разделения с помощью электрофореза.

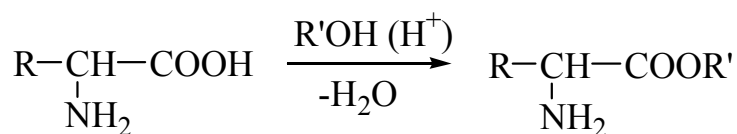
Вследствие амфотерного характера α -аминокислоты не удается непосредственно титровать растворами едких щелочей. Титрование все же оказывается возможным, если блокировать аминогруппы действием формальдегида, ведущим к образованию азометинов; образующиеся соединения можно определять алкалиметрически (титрование по Сёренсену):



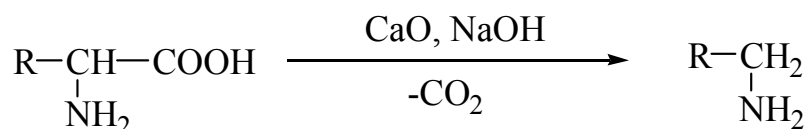
Аминогруппы можно титровать ацидиметрически хлорной кислотой в уксусной кислоте. С многими ионами тяжелых металлов α -аминокислоты образуют хелатные комплексы (внутрикомплексные соединения). Малорастворимые хелаты меди (II) имеют глубоко-синюю окраску, они устойчивы в щелочной среде и используются для обнаружения α -аминокислот:



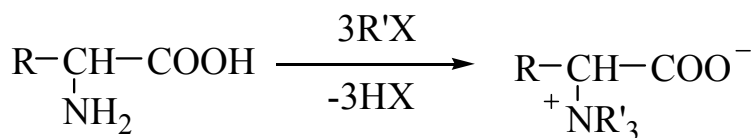
В присутствии неорганических кислот из α -аминокислот и спиртов образуются сложные эфиры, которые в отличие от свободных аминокислот могут быть подвергнуты перегонке:



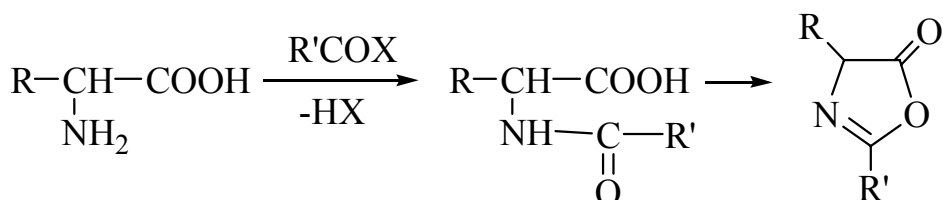
При нагревании с натронной известью α -аминокислоты подвергаются декарбоксилированию до первичных аминов. Эта реакция протекает и под действием ферментов:



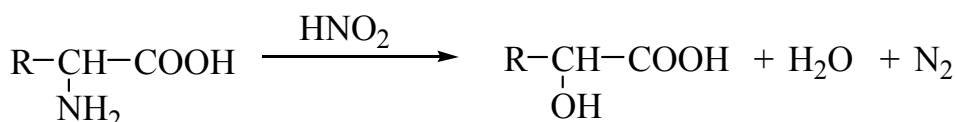
α -Аминокислоты подобно аминам могут алкилироваться под действием алкилгалогенидов. Образующиеся через стадии *N*-моно- и *N,N*-диалкильных соединений, триалкильные производные также обладают строением биполярных ионов и называются *бетаинами*:



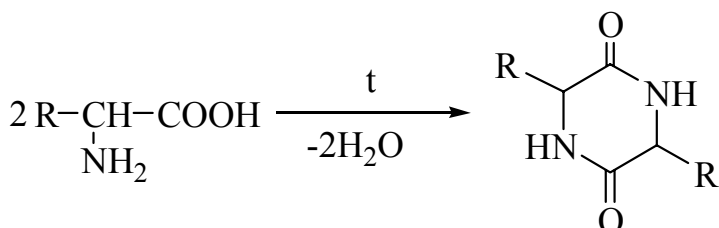
Ацилгалогениды или ангидриды карбоновых кислот превращают α -аминокислоты уже при комнатной температуре в *N*-ацилкарбоновые кислоты. Последние могут превращаться во внутренние ангидриды, получившие название *азлактонов*:



При взаимодействии с азотистой кислотой α -аминокислоты с выделением азота превращаются в α -гидроксикарбоновые кислоты. На этой реакции основан метод количественного определения аминокислот по Д.Д. Ван-Слайку:



При нагревании α -аминокислоты образуют циклические амиды, имеющие структуру 2,5-дикетопиперазинов:

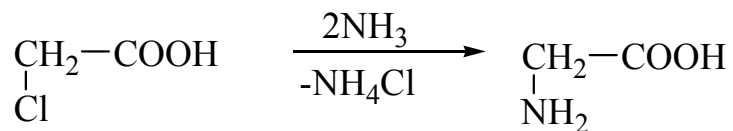


Для качественного обнаружения α -аминокислот используют образование хелатов меди (II) и нингидринную реакцию. Нингидрин реагирует с α -аминокислотами, образуя сине-фиолетовый краситель.

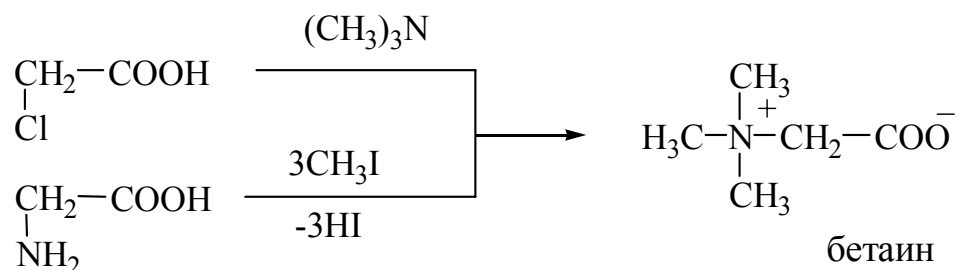
Количественное определение α -аминокислот возможно титрованием по Сёренсену или же взаимодействием с азотистой кислотой по Ван-Слайку. Различные α -аминокислоты могут быть разделены методами бумажной, тонкослойной и колоночной хроматографии на ионообменных смолах.

Важнейшие α-аминокислоты

Глицин (гликокол, аминокусная кислота, аминоэтановая кислота) является простейшей из аминокислот. Она содержится во многих белках:

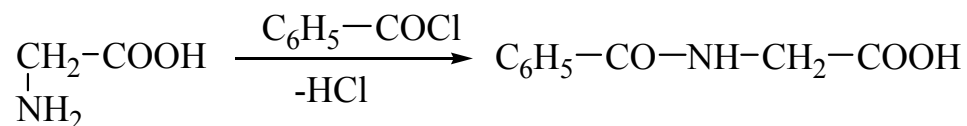


Глицин кристаллизуется в виде белых призм (т. пл. 233 °С), обладающих сладким вкусом. Он растворим в воде, но нерастворим в этаноле и диэтиловом эфире. При нагревании глицина с йодистым метилом образуется бетаин. Это соединение получается также при взаимодействии триметиламина с хлоруксусной кислотой в водном растворе:



Бетаин представляет собой кристаллическое вещество (т. пл. 300 °С с разл.), которое может быть также выделено из сахарной свеклы (*beta vulgaris*).

Гиппуровая кислота (N-бензоилглицин) была обнаружена в 1829 г. Ю. Либихом в лошадиной моче. Ее можно получать из глицина и бензоилхлорида:



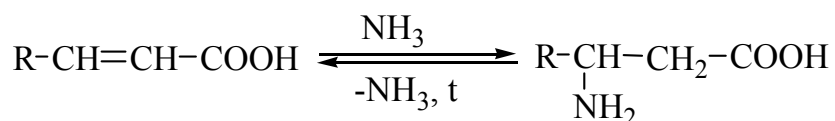
Тироксин (т. пл. 221–223°С с разл.) является гормоном, регулирующим обмен веществ. Он образуется в щитовидной железе и частично накапливается там в виде тиреоглобулина. Впервые тироксин был выделен в 1915 г. Э. К. Кендаллом:



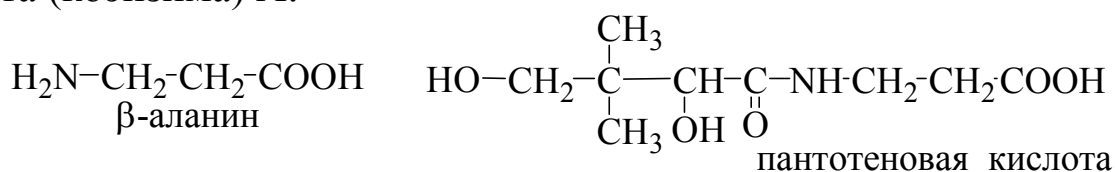
Недостаточная деятельность щитовидной железы и вызванный этим недостаток тироксина в организме ведут в тяжелых случаях к слабоумию и идиотизму (кретинизм). Избыточная деятельность щитовидной железы ведет к базедовой болезни, которая проявляется внешне в образовании зоба и выпячивании глазных яблок.

β-Аминокислоты

Соединения этой группы получают присоединением аммиака к α,β-ненасыщенным карбоновым кислотам. При нагревании они снова распадаются на исходные компоненты:

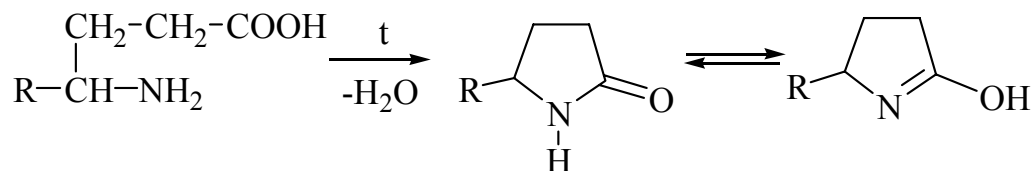


β-Аланин (β-аминопропионовая кислота, 3-аминопропановая кислота) является простейшей из β-аминокислот. β-Аланин служит составным звеном в построении пантотеновой кислоты, которая широко распространена в природе и относится к витаминам группы В. Пантотеновая кислота имеет значение как составной части кофермента (коэнзима) А:



γ-Аминокислоты

Кислоты этого типа могут быть получены, например, по реакции Габриэля из γ-галогенкарбоновых кислот и фталимида калия. При нагревании они превращаются с отщеплением воды во внутренние циклические амиды (γ-лактамы), являющиеся производными пирролидона-2:



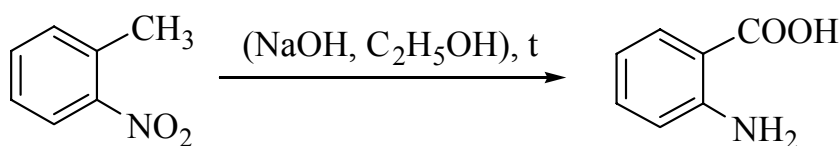
Амид-иминольную таутомерию лактамов называют лактам-лактимной таутомерией. Она играет большую роль в химии гетероциклических соединений. Равновесие в большинстве случаев смещено в сторону лактамной формы.

γ-Аминomásляная (4-аминобутановая) кислота (т. пл. 203 °C) имеет большее значение среди γ-аминокислот. Проще всего ее получают гидролизом пирролидона-2 в присутствии гидроксида бария.

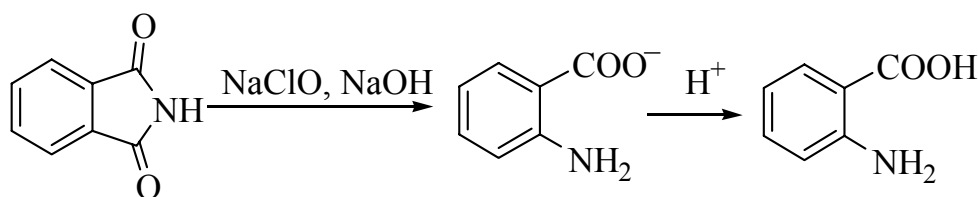
δ-Аминокислоты при нагревании образуют δ-лактамы (производные пиперидона-2), в то время как ε-аминокислоты и аминокислоты с более дальним взаимным расположением функциональных групп превращаются путем поликонденсации в полиамиды.

Аминоаренкарбоновые кислоты

Антраниловая (2-аминобензойная) кислота образуется при внутримолекулярном окислительно-восстановительном превращении 2-нитротолуола:

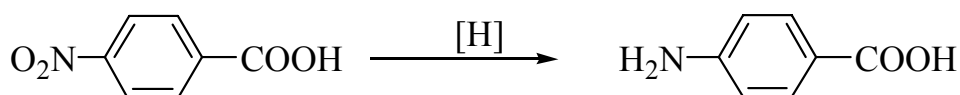


В промышленности антраниловую кислоту получают исходя из фталимида, гидроксида и гипохлорита натрия:

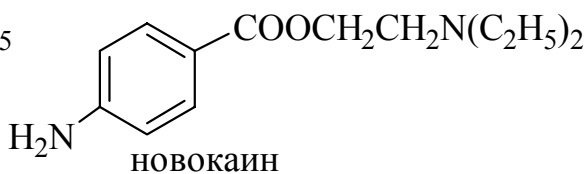


Антраниловая кислота представляет собой кристаллическое вещество (т.пл. 145 °C), не имеющее характера биполярного иона. Метилловый эфир антраниловой кислоты содержится в эфирных маслах жасмина и цветов апельсина и применяется как душистое вещество (отдушка).

п-Аминобензойная (4-аминобензойная, ПАБ) кислота (т. пл. 186 °C) может быть получена восстановлением 4-нитробензойной кислоты:



Она ускоряет рост бактерий. Анестезин (этиловый эфир 4-аминобензойной кислоты) так же, как и новокаин (прокаин, 2-диэтиламиноэтиловый эфир той же кислоты), является анестетиком, особенно широко применяется последнее соединение:



Вопросы для самоконтроля

1. Какая из кислот более сильная: *o*- или *m*-гидроксibenзойная и почему?
2. Какое соединение образуется при нитровании салициловой кислоты?
3. Какая из кислот более сильная: молочная или β-гидроксипропионовая и почему?
4. Напишите реакции ацетоуксусного эфира с:
а) HCN, б) NaHSO₃, в) Br₂.
5. Напишите уравнение реакции получения пировиноградной кислоты из винной.

Глава 12. УГЛЕВОДЫ

В живой природе широко распространены вещества состава C₅H₁₀O₅, C₆H₁₂O₆, (C₆H₁₀O₅)_n, C₁₂H₂₂O₁₁.

В виду того, что по составу эти вещества представляют C_n(H₂O)_m, их называли углеводами и это название сохранилось, хотя химического смысла оно не имеет.

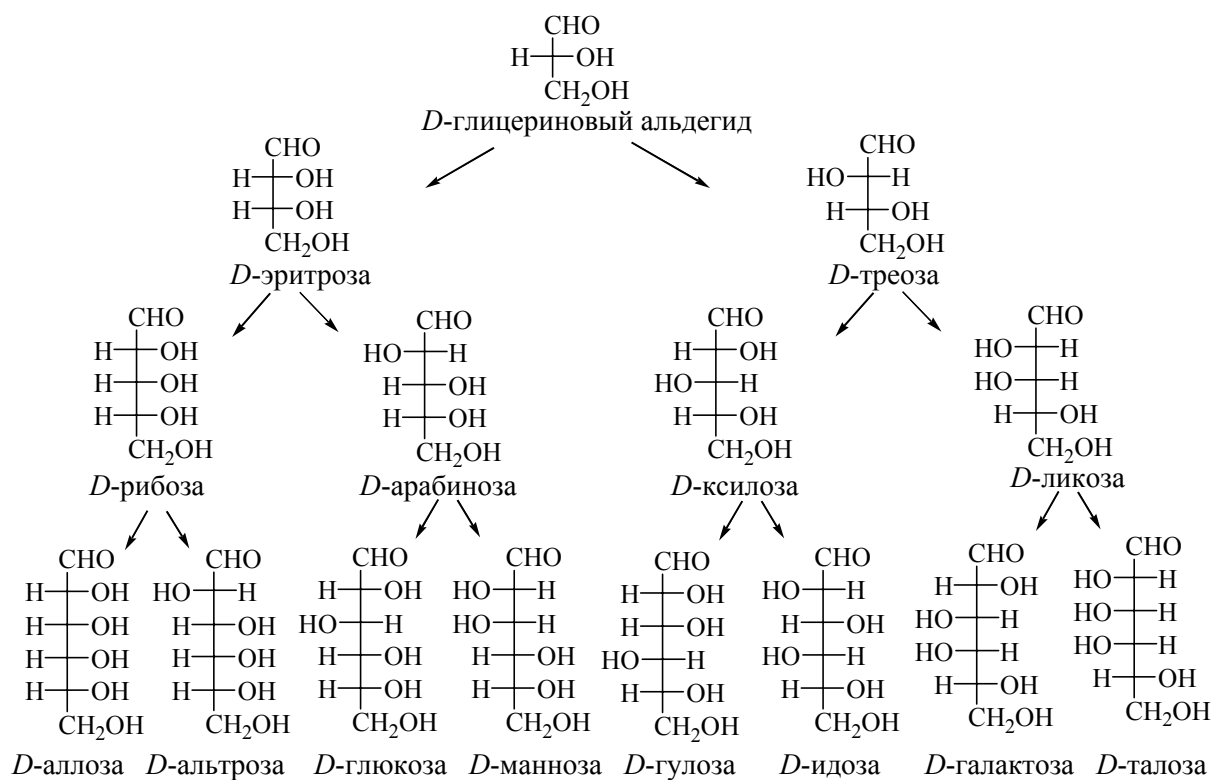
Углеводы и их производные имеют огромное значение в технике и повседневной жизни человека. В виде разнообразных производных они входят в состав клеток живых организмов, исполняют роль конструкционного материала, поставщика энергии, субстратов и регуляторов биохимических процессов. Они являются первичными продуктами фотосинтеза, т.е. служат мостом между неорганическим и органическим миром.

Все углеводы делятся на три большие группы: моносахариды, олигосахариды и полисахариды.

12.1. Моносахариды

Моносахариды могут существовать как в открытой, так и в циклических формах.

В открытой форме моносахариды являются гетерофункциональными соединениями. В их молекулах содержатся карбонильная (альдегидная или кетонная) и несколько гидроксильных групп.



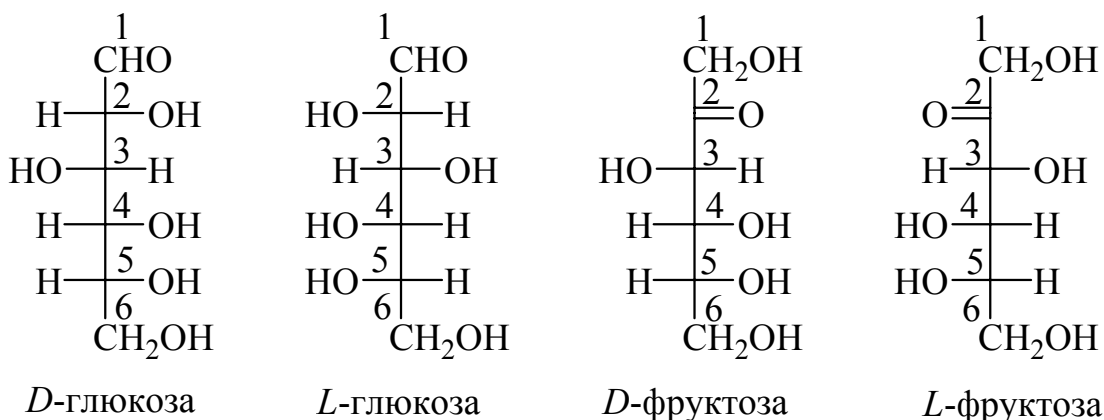
Моносахариды, содержащие альдегидную группу, называются *альдозами*, кетонную группу – *кетозами*.

В зависимости от длины углеродной цепи моносахариды делятся на триозы, тетрозы, пентозы, гексозы и гептозы. Наиболее распространены пентозы и гексозы.

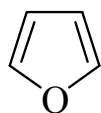
Молекулы моносахаридов содержат несколько хиральных центров, что является причиной существования большого числа стереоизомеров.

Относительную конфигурацию моносахаридов определяют по глицериновому альдегиду. С конфигурацией его хирального центра сравнивается конфигурация наиболее удаленного от карбонильной группы асимметрического атома углерода.

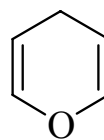
Для перехода от моносахаридов *D*-ряда к *L*-ряду необходимо изменение на противоположную конфигурацию всех асимметрических углеродных атомов:



Циклические формы моносахаридов являются циклическими полуацетальными. Эту образовавшуюся полуацетальную гидроксильную группу в химии углеводов называют гликозидной. В результате внутримолекулярного взаимодействия образуются устойчивые пяти- и шестичленные циклы – фуранозные и пиранозные (от гетероциклов фурана и пирана):



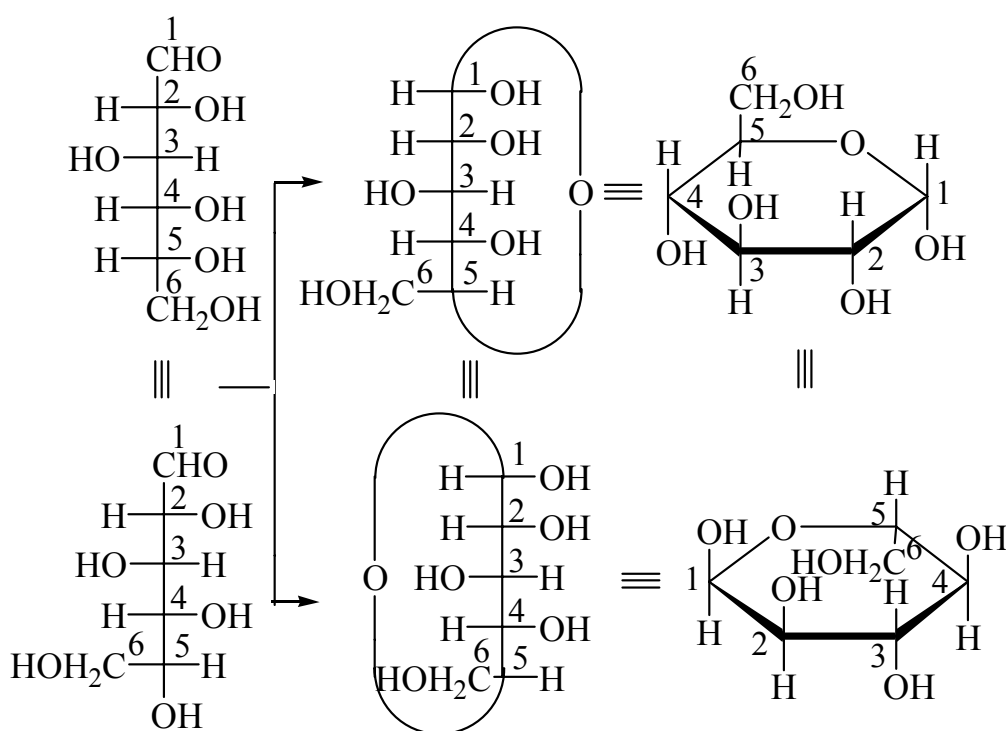
фуран



4H-пиран

Циклические формы моносахаридов принято изображать в перспективных формулах, предложенных У. Хеуорсом. Циклы изображаются в виде плоских многоугольников, лежащих перпендикулярно плоскости бумаги. Для написания формул Хеуорса проекции Фишера

изображают таким образом, чтобы гидроксильная группа, которая замыкает кольцо, оказалась на вертикальной линии, т.е. за плоскостью бумаги. (Это осуществляется двумя перестановками на бумаге). Затем замыкают оксидный цикл. При замыкании оксидного цикла справа кислород располагают в пиранозном цикле в дальнем правом углу, а в фуранозном – за плоскостью бумаги, нумерацию же начинают с правого края. Те заместители, которые оказались внутри преобразованной фишеровской проекции, изображают под плоскостью кольца, которые вне кольца – над плоскостью. При замыкании оксидного цикла слева кислород изображают в левом дальнем углу для пиранозного цикла и за плоскостью для фуранозного:

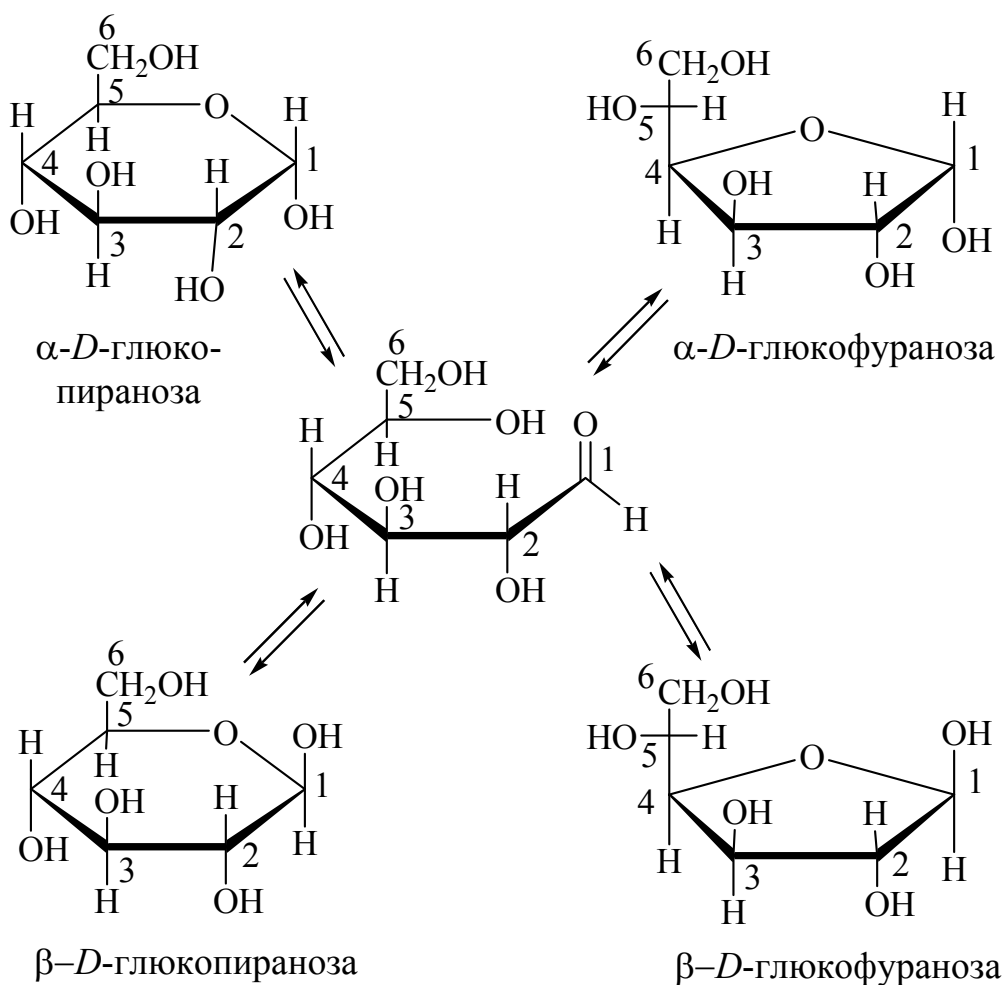


Легко увидеть, что в результате взаимодействия карбонильной и гидроксильной групп альдозы образуется новый асимметрический центр при С-1, что влечет за собой появление еще одной пары стереомеров (аномеров) для каждого моносахарида. Стереомер, имеющий одинаковую конфигурацию при С-1 и последнем асимметрическом атоме (определяющем принадлежность моносахарида к *D*- или *L*-ряду), называется α-аномером, стереомер с противоположной конфигурацией при этих двух атомах называется β-аномером. Гидроксил, образующийся при С-1 в результате циклизации, называется полуацетальным или гликозидным, а углеродный атом (С-1) – аномерным.

В твердом состоянии моносахариды имеют циклическое строение. В зависимости от условий кристаллизации (главным образом от природы растворителя). *D*-глюкоза может быть получена либо в α -, либо в β -аномерной циклической форме. При стоянии свежеприготовленных растворов каждого из аномеров наблюдается постепенное изменение удельного вращения до достижения постоянной величины.

Изменение во времени оптического вращения свежеприготовленными растворами сахаров называется *мутаротацией*. Химической основой мутаротации является склонность углеводов к таутомерии, т.е. к существованию в растворах в виде равновесной смеси открытой и циклической форм. Такой вид таутомерии называется кольчато-цепной или окси-оксотатаутомерией.

В растворах *D*-глюкоза существует в виде равновесной смеси таутомеров: α - и β -аномеров пиранозной и фуранозной циклических форм и открытой – оксоформы, называемой также *аль*-формой. Отсюда становится понятным, что мутаротация свежеприготовленных растворов одного из таутомеров связана с установлением равновесия между всеми таутомерами:

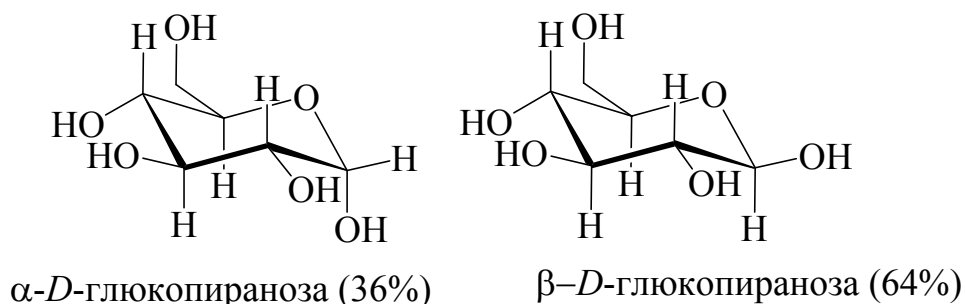


Взаимопревращения циклических форм и установление равновесия между ними происходит через открытую форму.

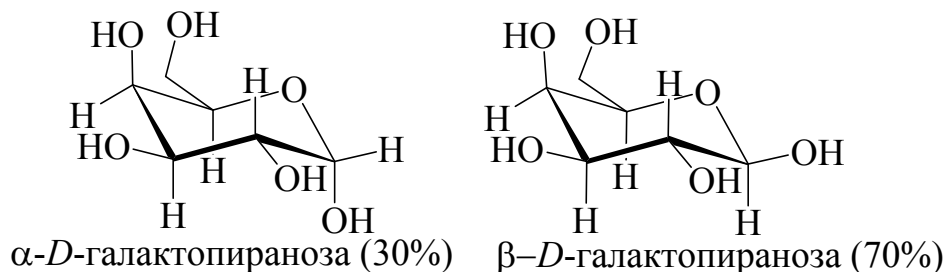
Соотношение таутомерных циклических форм для всех моносахаридов неодинаково. Так, в равновесной смеси таутомеров *D*-глюкозы преобладающими являются пиранозные формы – 64% β -аномера и 36% α -аномера, альдегидная и фуранозные формы содержатся в ничтожных количествах.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что глюкопираноза имеет конформацию кресла, в которой все большие по размеру заместители – гидроксиметильная и гидроксильные группы находятся в экваториальном положении.

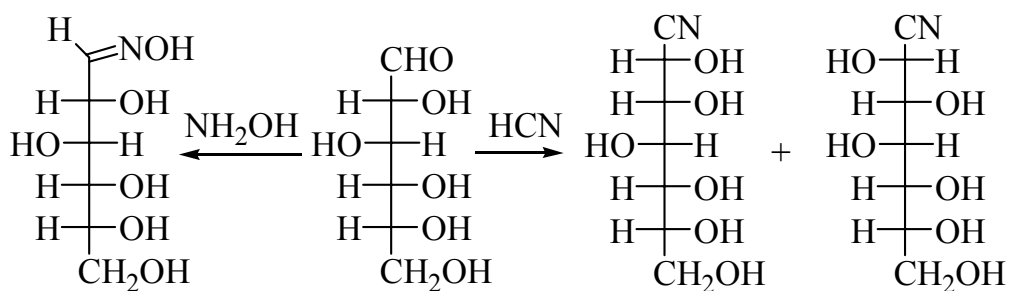
Полуацетальная гидроксильная группа у β -аномера *D*-глюкопиранозы занимает экваториальное положение, у α -аномера – аксиальное. Таким образом, β -аномер отличается от α -аномера тем, что у него все заместители находятся в более выгодном экваториальном положении. В связи с этим в таутомерной смеси у *D*-глюкопиранозы в количественном отношении преобладает β -аномер:



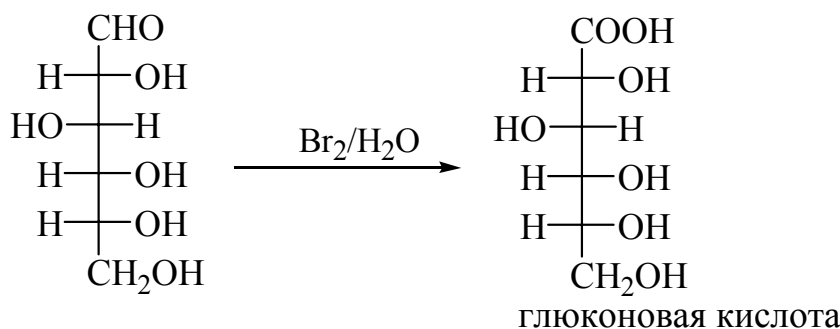
D-Манноза, *D*-галактоза отличаются от *D*-глюкозы конфигурацией одного атома углерода, гидроксильные группы у этих атомов углерода в пиранозной форме занимают аксиальное положение:



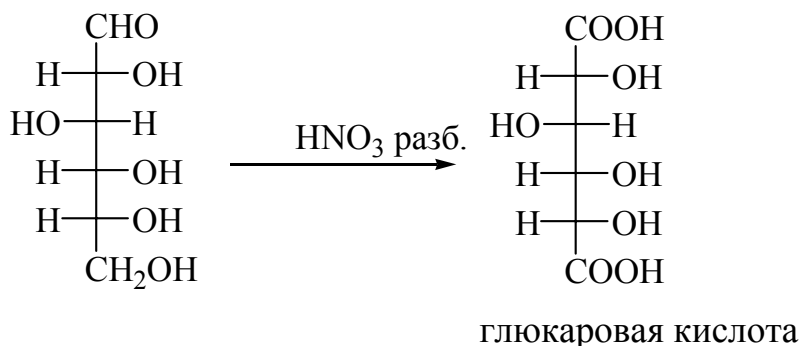
Несмотря на то, что в таутомерной смеси моносахаридов равновесие сминуто в сторону циклических форм, некоторое количество ациклической (нециклической) формы присутствует в растворе, что позволяет сахарам вступать в реакции, характерные для альдегидов и кетонов:



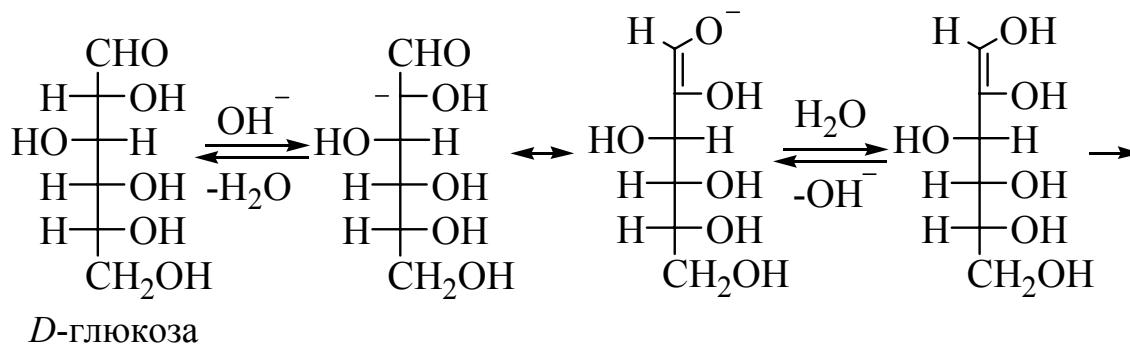
Альдозы обладают восстановительными свойствами. Они восстанавливают ионы Ag^+ до Ag^0 (реакция серебряного зеркала), Cu^{2+} до Cu^+ . При окислении мягкими окислителями альдозы превращаются в *альдоновые* кислоты:

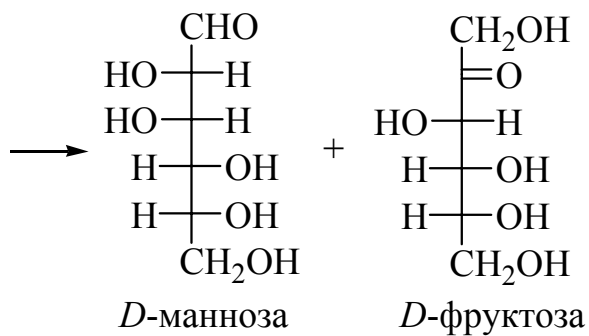


При окислении разбавленной азотной кислотой образуются *альдаровые* кислоты:

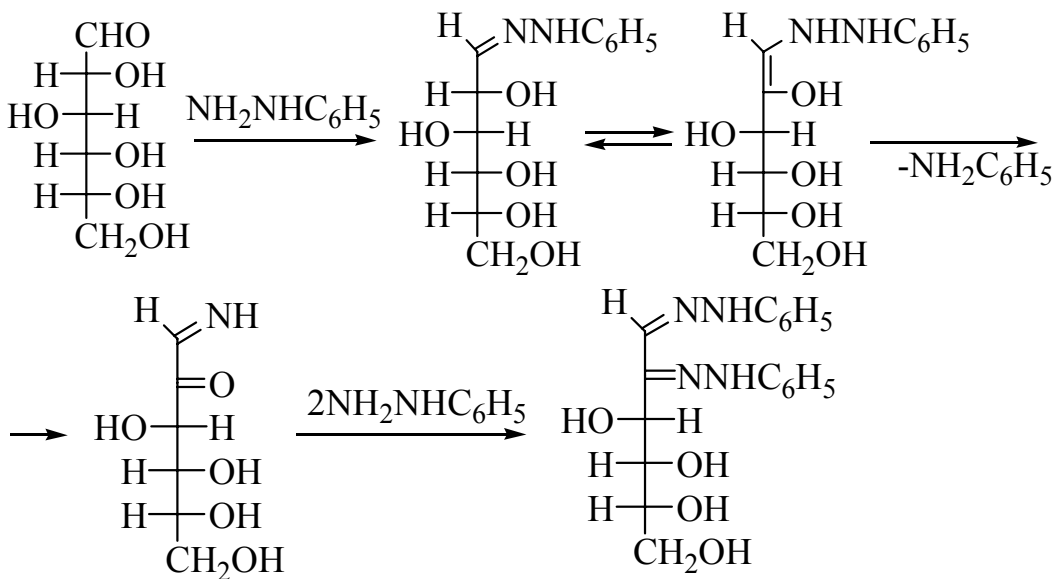


В разбавленных растворах щелочей при комнатной температуре происходит изомеризация моносахаридов:

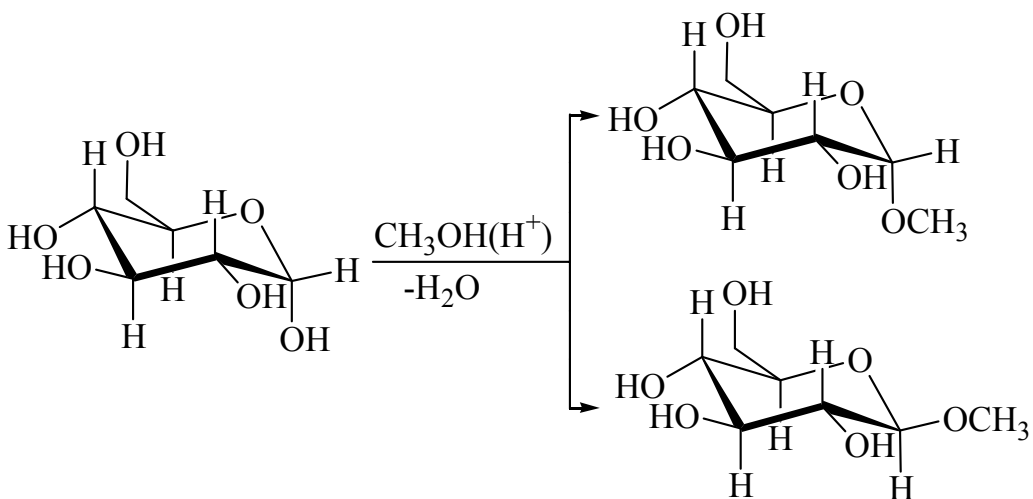




Весьма характерна реакция моносахаридов с фенилгидразином, приводящая к образованию озазонов:

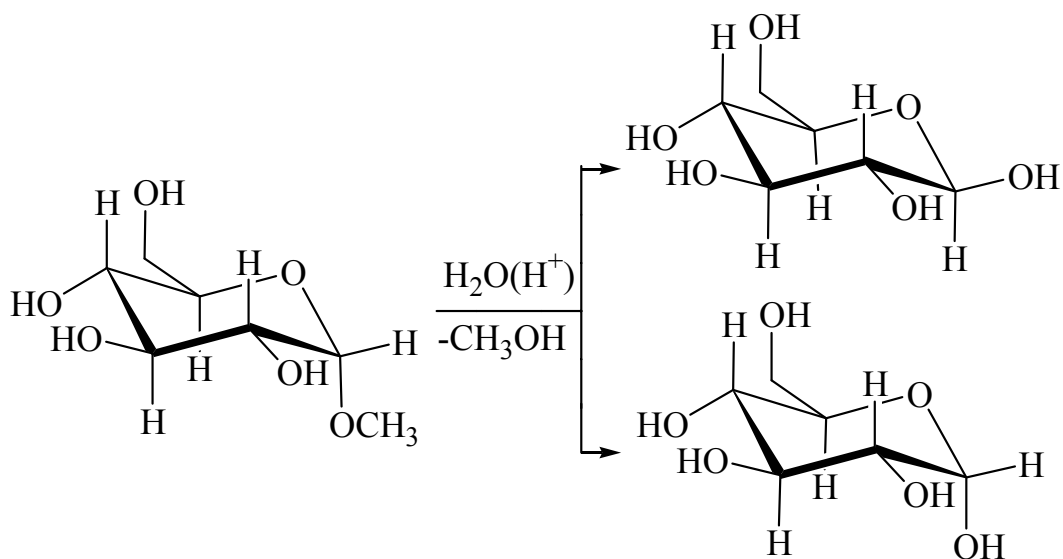


При взаимодействии моносахаридов со спиртами и фенолами в условиях кислотного катализа образуются из циклической формы ацетали, называемые *гликозидами*:

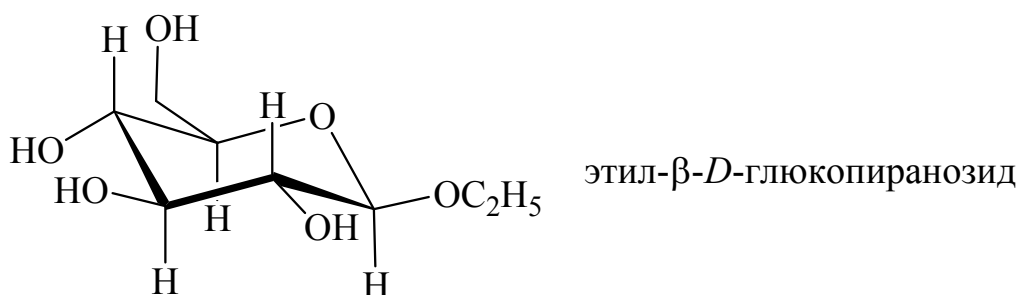


Гликозиды – это производные циклических форм моносахаридов, получающиеся в результате замещения полуацетального гидроксила на RO-, RS-, R₂N-группы. Они могут быть производными α- и β-форм,

содержащими фуранозное или пиранозное кольцо. Гликозиды, являясь по химической природе ацетальми, обладают общим свойством – склонностью к кислотному гидролизу. При непродолжительном нагревании их в присутствии минеральных или органических кислот происходит гидролиз с образованием моносахарида и агликона:

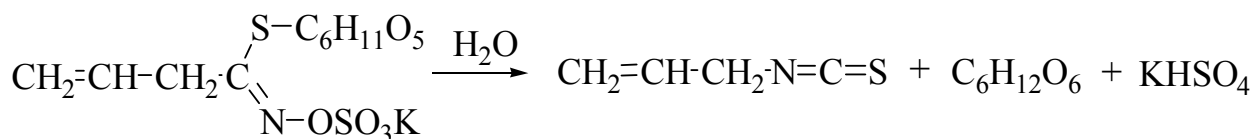


В качестве агликона могут быть душистые вещества, красители, лекарственные вещества. Гликозиды широко распространены в природе и находят применение как лекарственные препараты. Это вещества ацетального характера, поэтому они стойки по отношению к щелочам, но кислотами легко гидролизуются. В зависимости от природы сахара различают глюкозид, галактозид и т.д., а в зависимости от атома, соединенного с аномерным центром, различают *O*-, *N*-, *S*-гликозиды:

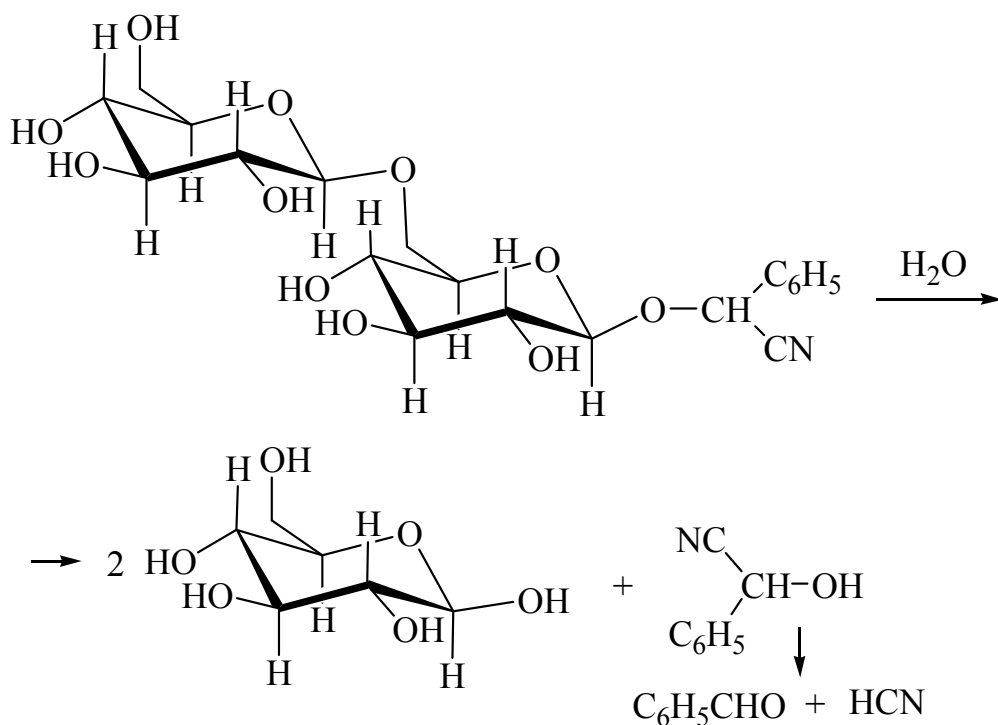


Ввиду отсутствия свободного гликозидного гидроксила гликозиды не мутаротируют, не восстанавливают фелингову жидкость (Cu^{2+}), не дают озазонов. Природные гликозиды относятся к β -форме. В природных условиях гидролиз гликозидов идет под действием ферментов, причем последние избирательны по своему действию. Так, фермент эмульсин расщепляет только β -гликозиды, инвертин – α -гликозиды:

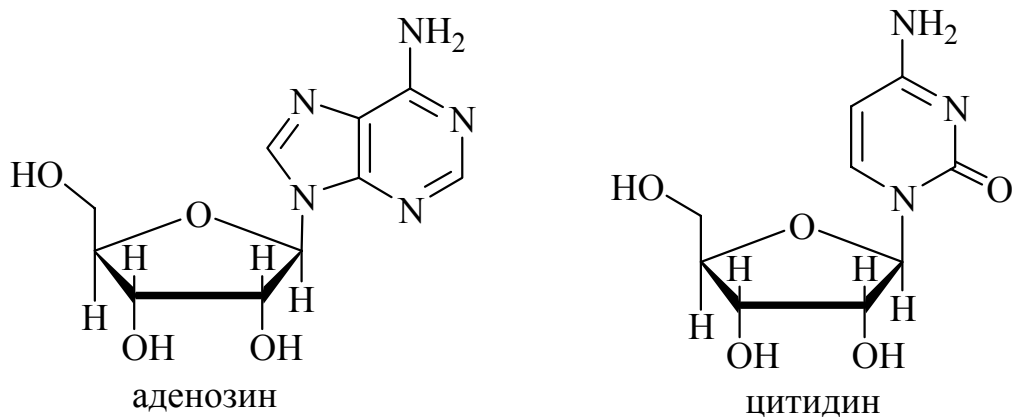
Синигрин относится к *S*-гликозидам и содержится в горчице, под влиянием фермента мирозина легко гидролизуется с образованием глюкозы, аллилового горчичного масла, гидросульфата калия:



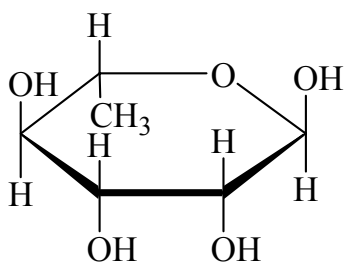
Амигдалин относится к *O*-гликозидам и содержится в семенах горького миндаля, косточках персика, абрикоса, сливы. Углевод представлен генциобиозой – 6-*O*-β-*D*-глюкопиранозил-β-*D*-глюкопиранозой, а агликон – циангидрином бензальдегида:



К *N*-гликозидам относятся нуклеозиды, например аденозин, цитидин:

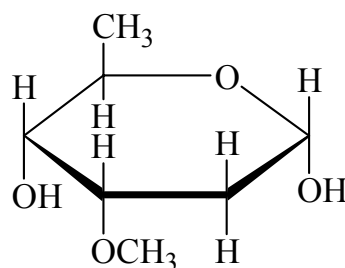


Сердечные гликозиды являются *O*-гликозидами, агликоны которых содержат соединения стероидной природы, а углеводная часть представлена моносахаридами – метилгексозами: *L*-рамнозой, *D*-цимарозой, *D*-дигитоксозой, *D*-дигиталозой следующего строения:

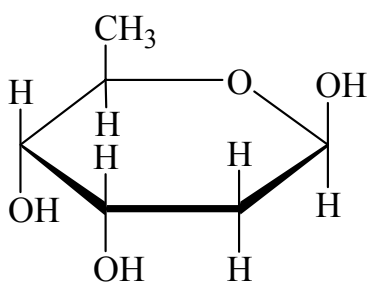


L-рамноза

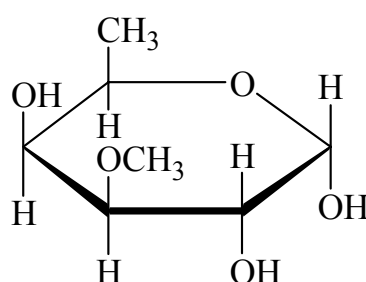
6-дезоксi- α -*L*-маннопираноза



D-цимароза



D-дигитоксоза

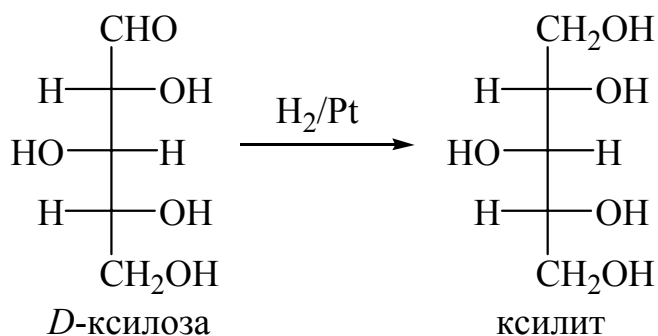


D-дигиталоза

При восстановлении моносахаридов (их альдегидной и кетонной группы) образуются многоатомные спирты. Это кристаллические вещества, легко растворимые в воде, обладают сладким вкусом и часто используются как заменители сахара при сахарном диабете (ксилит, сорбит).

При взаимодействии алкилирующих веществ алкилируются все гидроксильные группы в моносахаридах.

Восстановление моносахаридов проводят водородом в присутствии металлических катализаторов (палладий, никель). Например:



При восстановлении гексоз: глюкозы, галактозы и маннозы получают соответствующие шестиатомные спирты – сорбит, дульцит и маннит.

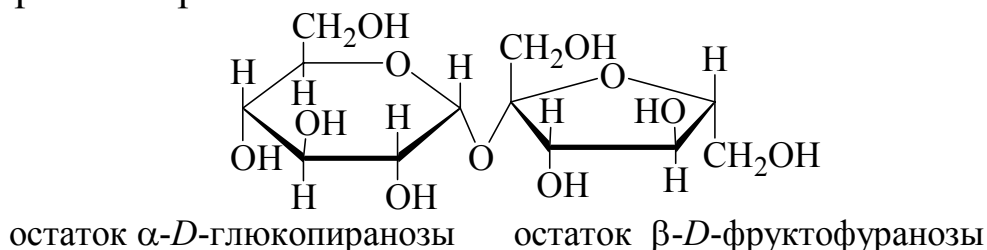
12.2. Дисахариды

Дисахариды состоят из двух одинаковых или разных дисахаридов. Существуют два типа связывания моносахаридных остатков: 1) за счет полуацетального гидроксила одного и любой другой спиртовой группой другого моносахарида (восстанавливающие сахара), 2) с использованием полуацетальных гидроксильных групп обоих сахаров (невосстанавливающие сахара).

Номенклатура дисахаридов исходит из следующего принципа. Моносахарид, изображенный слева, рассматривается как заместитель у второго моносахаридного звена. Будучи заместителем, он имеет окончание *-озил*. Второй моносахарид, в зависимости от того, свободен или связан его полуацетальный гидроксил, имеет название с окончанием *-оза* или *-озид*.

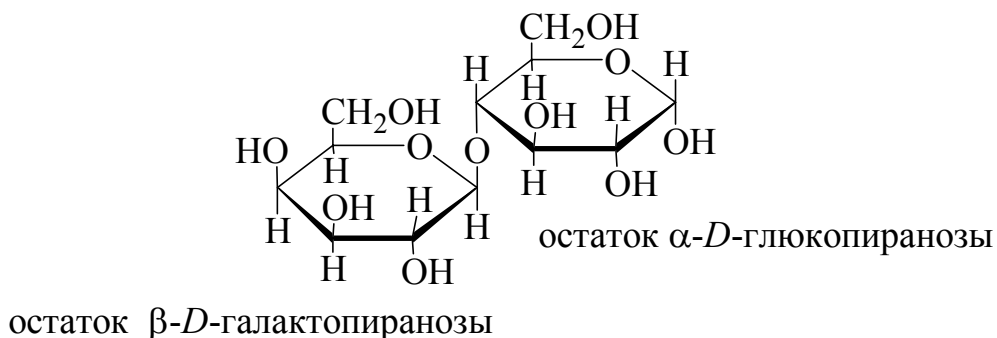
Символ (1,4) означает, что гликозидная связь образована между атомами С-1 и С-4 моносахаридных звеньев. Поскольку «левое» кольцо замещает атом водорода гидроксильной группы (а не водород при атоме углерода), то перед названием этого заместителя ставится символ «O» (кислород). Обозначения α - и β - определяют аномерные формы моносахаридов.

Пример 1. Сахароза:



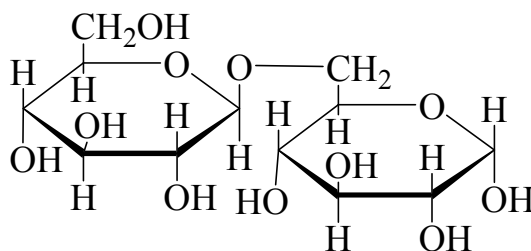
Систематическое название: *O*- α -D-глюкопиранозил-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-фруктофуранозид.

Пример 2. Лактоза:



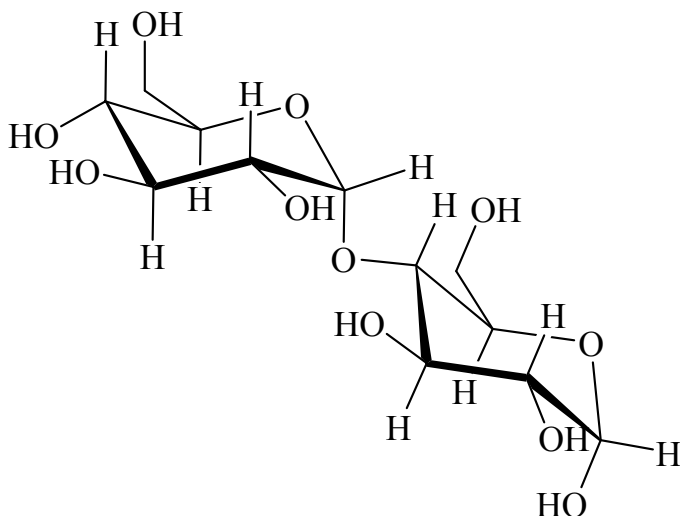
Систематическое название: *O*- β -D-галактопиранозил-(1 $\rightarrow$ 4)- α -D-глюкопираноза.

Генциобиоза – восстанавливающий дисахарид. Состоит из остатка β -*D*-глюкопиранозы, присоединенной к другому *D*-глюкозному остатку 1,6-гликозидной связью:

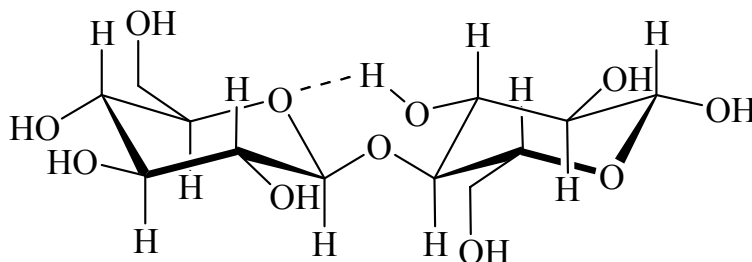


O- β -*D*-глюкопиранозил-(1, 6)-*D*-глюкопираноза

Мальтоза и целлобиоза состоят из остатков *D*-глюкозы. Наиболее выгодной конформацией *D*-глюкопиранозы является форма кресла. В этой конформации *D*-глюкоза входит в состав как мальтозы, так и целлобиозы. Отличие состоит в том, что в мальтозе *D*-глюкопираноза находится в α -аномерной форме, а в целлобиозе в β -форме. Конфигурационное различие между мальтозой и целлобиозой влечет за собой и конформационное отличие. Так, α -гликозидная связь в мальтозе расположена аксиально и молекула имеет свернутую форму:



В целлобиозе β -гликозидная связь занимает экваториальное положение, молекула целлобиозы имеет линейное строение:



12.3. Полисахариды

Тривиальные названия полисахаридов обычно отражают источник их нахождения в природе; так, целлюлоза является основным компонентом клеточной стенки (*cell* –клетка) у растений, а дерматан (обычно в сульфированной форме) впервые обнаружен в дермальном слое кожи. Полисахариды называют также гликанами (от слова глюкоза); более узкие названия образуют используя название исходного моносахарида с заменой окончания *-оза* окончанием *-ан*; например, *маннан* – полимер, построенный из остатков маннозы. Если необходимо, в названии включают обозначения *D*- или *L*-конфигурации, например *D*-глюкан (из *D*-глюкозы). Полисахариды, при гидролизе которых выделяются моносахариды только одного типа, называют гомогликанами, нескольких типов – гетерогликанами.

Конформационное строение дисахаридов служит причиной линейного строения целлюлозы, в состав которой входит целлобиоза, и клубкообразного строения амилозы (крахмала), составленной из мальтозных звеньев.

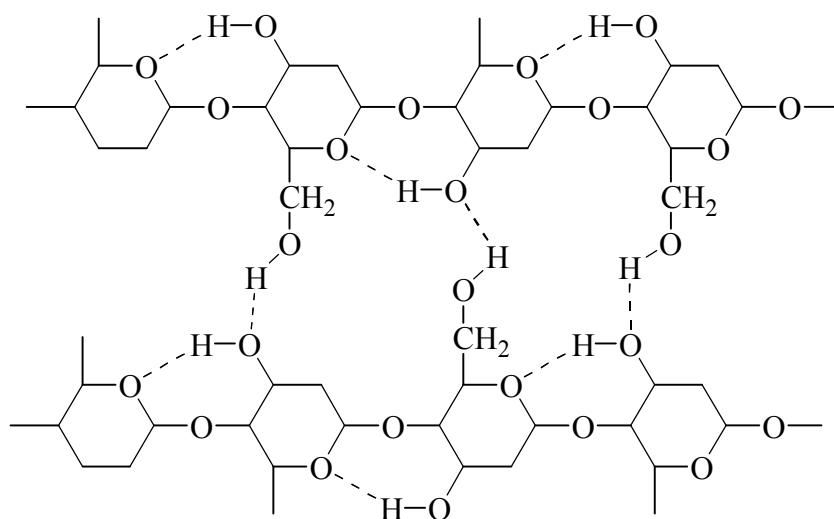
Полисахариды имеют высокую молекулярную массу. Им присущ характерный для высокомолекулярных веществ более высокий уровень организации макромолекул. Наряду с первичной структурой, т.е. определенной последовательностью мономерных остатков, важную роль играет вторичная структура. Вторичная структура – это порядок укладки полимерных цепей в пространстве. Цепи могут принимать различную форму: линейную, спиралевидную, клубкообразную и др. В основе организации вторичной структуры полисахаридов лежит конформационное строение моносахаридов. В состав амилозы и целлюлозы *D*-глюкопираноза входит в виде наиболее выгодной конформации кресла. Однако в амилозе *D*-глюкопираноза находится в α -аномерной форме, а в целлюлозе – в β -форме. Конформационные различия цепей амилозы и целлюлозы, вызванные конфигурацией аномерного центра, приводят к существенной разнице в свойствах этих полисахаридов.

Полимерная цепь амилозы имеет спиральную структуру, в каждом витке спирали укладывается шесть моносахаридных звеньев. Во внутренний канал спирали могут входить подходящие по размеру молекулы, например молекулы иода, образуя комплексы, называемые соединениями включения. Комплекс амилозы с иодом имеет синюю окраску. Это используется в аналитических целях для открытия как

крахмала, так и иода (иодкрахмальная реакция). Амилопектин – вторая компонента крахмала. Амилопектин связывает небольшое количество иода, образуя комплекс красного цвета.

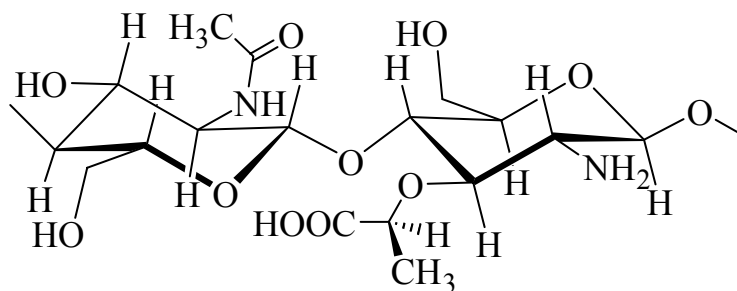
Амилоза и амилопектин являются α -D-(1,4)-связанными глюкозами, однако в амилопектине, имеющем разветвленное строение, в точках ответвления имеются дополнительно α -D-(1,6)-связи.

Линейная, неразветвленная цепь в целлюлозе стабилизируется внутримолекулярными водородными связями. Кроме того, эти цепи сближены в пространстве и между ними возникают и межмолекулярные водородные связи. Один из возможных способов образования таких водородных связей показан ниже (вид на пиранозные циклы сверху; гидроксильные группы, не участвующие в образовании водородных связей, для простоты опущены):

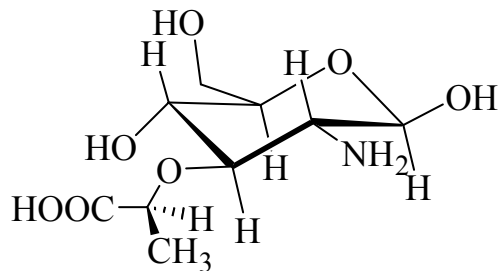


Такая упаковка полимерных цепей обеспечивает высокую механическую прочность, волокнистость, нерастворимость в воде и химическую инертность, что делает целлюлозу прекрасным материалом для построения клеточных стенок растений.

К полисахаридам клеточной стенки бактерий относится мурамин (от лат. *murus* – стенка). Неразветвленная цепь мурамина построена из чередующихся остатков *N*-ацетилглюкозамина и *N*-ацетилмурамовой кислоты, соединенных между собой β -1,4-гликозидной связью.



мурамин



мурамовая кислота

Мурамовая кислота представляет собой *D*-глюкозамин, связанный простой эфирной связью в положении 3 с остатком молочной кислоты. Мурамин по своей функциональной роли (опорно-механический материал бактериальных клеточных стенок) и структурной организации (неразветвленная цепь) очень близок к целлюлозе.

Инулин – полисахарид формулы $(C_{12}H_{10}O_5)_n$, встречающийся в сложноцветных растениях и некоторых водорослях и при гидролизе дающий *D*-фруктозу. В клубнях георгина содержится до 12% инулина, цикория – до 10%. Инулин весьма гигроскопичен, легко растворим в горячей воде, сравнительно трудно в холодной. Растворы инулина вращают плоскость поляризованного света влево, удельное вращение $[\alpha]_D^{20} = -39^\circ$ (для безводного препарата).

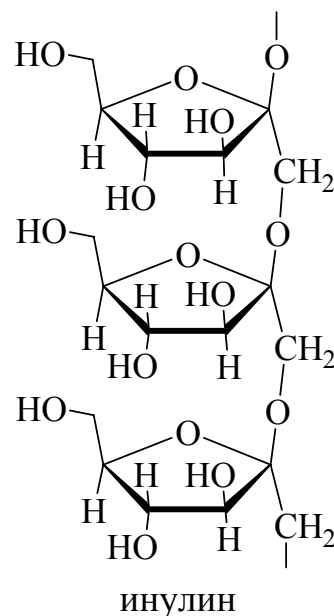
С иодом инулин не дает окрашивания. Он гидролизуется почти с такой же скоростью, как и тростниковый сахар, что указывает на наличие в его молекулах остатков фруктофуранозы.

Инулин построен из остатков *D*-фруктофуранозы, связанных 1,2-гликозидными связями.

Очень важную группу органических веществ составляют высокомолекулярные соединения (полимеры). Они отличаются тем, что молекулярная масса их больших молекул (макромолекул) достигает нескольких десятков тысяч и даже миллионов.

Современная промышленность производит разнообразные полимеры (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, капрон и др.). Такие полимеры называются синтетическими.

В отличие от синтетических полимеров высокомолекулярные соединения живой природы называются биологическими или биополимерами. Это – белки, углеводы, нуклеиновые кислоты, сложные липиды. В состав смешанных биополимеров входят макромолекулы разных типов, состоящих из углеводных и белковых, углеводных и липидных, белковых и липидных, и других сочетаний биополимерных фрагментов. К смешанным биополимерам относятся гликопротеины и протеоглики.



Гликопротеины состоят из углеводных и белковых компонентов. Они участвуют в процессе свертывания крови, определяют ее группу, играют важную роль в создании иммунитета. Содержатся гликопротеины – антигены на поверхности эритроцитов. Антигены определяют групповые особенности крови. Известны четыре основные группы крови.

В групповых веществах крови около 15% приходится на аминокислоты и 85% на углеводы. В состав углеводного компонента входят одинаковые моносахариды и их производные. Отличие четырех групп гликопротеинов сводится к различному количественному соотношению моносахаридов, среди которых наиболее распространены *N*-ацетил-*D*-глюкозамин, *N*-ацетил-*D*-галактозамин, *D*-галактоза и *L*-фукоза.

Аминокислотный состав характеризуется высоким содержанием гидроксикислот (серин, треонин) и пролина.

Установлено, что специфичность групповых веществ крови связана с углеводной частью и с её концевыми невосстанавливающими моносахаридными остатками.

Групповые вещества в своей основе содержат длинную полипептидную цепь, к которой присоединяются углеводные цепи. Углеводная и пептидная части связываются между собой гликозидными связями через гидроксильную группу серина или треонина. К каждой полипептидной цепи присоединяется до 55 углеводных цепей, содержащих в среднем по 21-23 моносахаридных звена.

Протеогликаны. Это смешанные биополимеры. Входят в состав строительного материала клеточной стенки бактерий. Являются углевод-белковым комплексом.

Биополимер, в состав которого входит полисахарид клеточной стенки мурамин, называется муреин. Муреин – это смешанный биополимер, протеогликан, или точнее пептидогликан, т.к. он содержит короткие пептидные цепи.

Карбоксильная группа каждого лактильного остатка мурамина связана амидной связью с пептидной цепью из четырех аминокислотных остатков: *L*-аланина, *D*-глутамина, *L*-лизина, *D*-аланина. В муреине длинные полисахаридные цепи связываются многочисленными поперечными пептидными цепями. В результате образуется сетчатая структура, не имеющая разрывов. Этот жесткий каркас, которым окружена бактериальная клетка, называется муреиновым мешком.

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите, в каких таутомерных формах может существовать в растворе *D*-фруктоза.
2. Напишите реакцию метилирования *D*-галактозы и охарактеризуйте отношение полученного продукта к кислотному и щелочному гидролизу. Назовите все продукты реакций.
3. Одинаковые или различные продукты получают при гидролизе метил- β -*D*-глюкопиранозидов, метил- α -*D*-глюкопиранозидов и метил- α -*D*-глюкофуранозидов? Напишите эти реакции и укажите условия.
4. Сколько эндиолов можно получить непосредственно из глюкозы? Объясните ответ.
5. Объясните все обозначения в приведенных ниже названиях:
 - а) *O*- α -*D*-глюкопиранозил-(1,2)- β -*D*-фруктофуранозид;
 - б) *O*- β -*D*-глюкопиранозил-(1,4)- α -*D*-глюкопираноза.
6. Есть ли какое-либо различие (и если есть, то какое) между соединениями в приведенных ниже парах?
 - а) α -лактоза и β -лактоза;
 - б) фуранозид и пиранозид;
 - в) *N*-гликозид и *O*-гликозид.
7. Напишите формулы α - и β -*D*-маннопиранозы в форме кресла.

Глава 13. ЛИПИДЫ

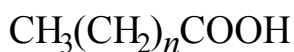
Липиды – это большая группа органических веществ растительного или животного происхождения. Они хорошо растворимы в органических растворителях (хлороформ, эфир, гексан) и нерастворимы в воде. Липиды не являются химически однородным классом веществ. Их подразделяют на простые, или нейтральные, липиды (жиры, стериды, воски) и сложные, или полярные (фосфатиды, гликолипиды). По другой классификации различают омыляемые (омыляются щелочами) и неомыляемые липиды. К неомыляемым липидам относят биологически родственные соединения – изопреноиды, терпены, каротиноиды, стероиды. Несмотря на различный состав нейтральных липидов, общим для них является то, что они построены по типу сложных эфиров.

Липиды, содержащие остатки сахаров, называют гликолипидами; остаток фосфорной кислоты – фосфолипидами; сульфогруппу – сульфолипидами.

13.1. Жирные кислоты

Структурное разнообразие липидов в основном обусловлено наличием в их составе различных жирных кислот. В настоящее время известно более 200 жирных кислот, отличающихся по степени и характеру разветвления углеродной цепи, числу и положению двойных связей, природе и количеству других функциональных групп и, наконец, по длине углеродной цепи. Жирные кислоты, входящие в состав липидов высших растений и животных, как правило, имеют четное число углеродных атомов, причем преобладающими являются кислоты с 16-20 атомами углерода в молекуле.

К простейшим представителям природных жирных кислот относятся насыщенные кислоты с длинной неразветвленной углеводородной цепью общей формулы



Основные кислоты этого типа приведены в табл.10. Среди них особое положение занимает пальмитиновая кислота, являющаяся первичным продуктом, образующимся под действием синтетазы жирных кислот, и исходным материалом для биосинтеза других кислот стеариновой, лауриновой, миристиновой и т.п.

Таблица 10

Жирные кислоты

Структура	Систематическое название	Тривиальное название
1	2	3
Насыщенные		
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	<i>n</i> -Додекановая	Лауриновая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	<i>n</i> -Тетрадекановая	Миристиновая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	<i>n</i> -Гексадекановая	Пальмитиновая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	<i>n</i> -Октадекановая	Стеариновая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	<i>n</i> -Эйкозановая	Арахидиновая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	<i>n</i> -Докозановая	Бегеновая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	<i>n</i> -Тетракозановая	Лигноцериновая
Моноеновые		
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>цис</i> -Тетрадец-9-овая	Миристолеиновая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>цис</i> -Гексадец-9-овая	Пальмитоолеиновая

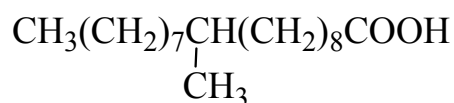
1	2	3
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>цис</i> -Октадецен-9-овая	Олеиновая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	<i>цис</i> -Октадецен-11-овая	Вакценовая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	<i>транс</i> -Октадецен-11-овая	<i>транс</i> -Вакценовая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	<i>цис</i> -Октадецен-6-овая	Петроселиновая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	<i>цис</i> -Докозен-13-овая	Эруковая
Полиеновые		
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	<i>цис, цис</i> -Октадекадиен-9,12-овая	Линолевая
$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	<i>цис, цис, цис</i> -Октадекатриен-9,12,15-овая	Линоленовая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	<i>цис, цис, цис</i> -Эйкозатриен-8,11,14-овая	Дигомо-γ-линоленовая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	<i>цис, цис, цис, цис</i> -Эйкозатетраен-5,8,11,14-овая	Арахидоновая

У млекопитающих и ряда бактерий пальмитиновая и стеариновая кислоты служат предшественниками двух широко распространенных моноеновых (мононенасыщенных) жирных кислот – линолевой и олеиновой, практически все природные моноеновые кислоты являются цисизомерами.

В жирах млекопитающих и в липидах растений содержится заметное количество полиеновых жирных кислот. Все природные полиеновые кислоты являются несопряженными: *цис*-двойные связи в их углеводородных цепях разделены, как правило, одной метиленовой группой. В результате в молекулах кислот образуются одна или несколько повторяющихся группировок $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$, поэтому они называются кислотами дивинилметанового ряда. Все они могут быть изображены общей формулой

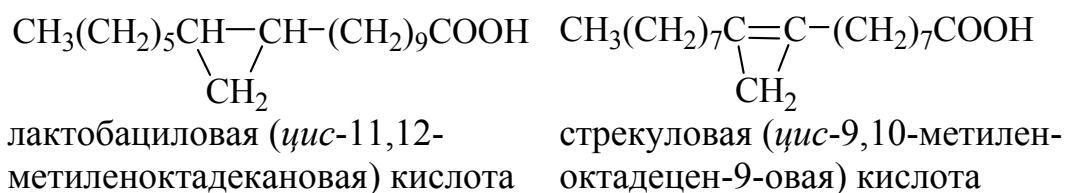


Линолевая и линоленовая кислоты не синтезируются в организме животных и человека, а поступают с пищей. В связи с тем, что эти кислоты необходимы для нормального жирового обмена, их часто называют незаменимыми жирными кислотами. Арахидоновая и дигомо- γ -линоленовая кислоты являются предшественниками в биосинтезе простагландинов и лейкотриенов. Наряду с насыщенными и ненасыщенными кислотами с прямой цепью углеродных атомов в природе встречаются жирные кислоты с разветвленной цепью. К ним относится наиболее широко распространенная природная туберкулостеариновая кислота, впервые выделенная из туберкулезной палочки:

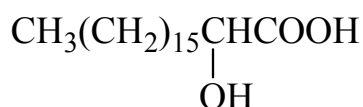


туберкулостеариновая (*D*-10-метилоктадекановая) кислота

В некоторых бактериях и растениях были найдены жирные кислоты, содержащие циклопропановое кольцо, – в качестве примера можно привести лактобацилловую и стрекуловую кислоты. Биосинтез таких кислот происходит путем переноса метиленовой группы от *S*-аденозилметионина на двойную связь моноеновых кислот:



Наконец, в природных липидах встречаются и гидроксикислоты, входящие в состав липидов бактериальных клеток. Их представителями являются 2(3)-гидроксипальмитиновая, 2(3)-гидроксистеариновая и 2-гидроксилигноцериновая кислоты:



2-гидроксистеариновая кислота

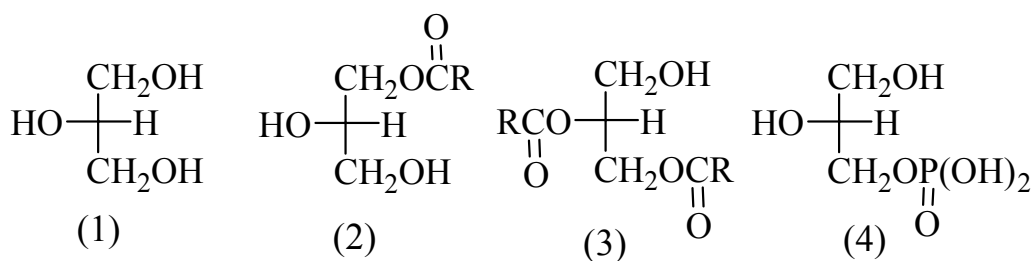
Соли высших жирных кислот, называемые мылами, находят широкое практическое применение. Их моющее действие заключается в эмульгировании жиров и масел и суспендировании мельчайших твердых частиц грязи. Лучше всего удаляют загрязнения растворимые в воде мыла (обычно натриевые и калиевые соли жирных кислот), которые составляют основу туалетного, хозяйственного и технического мыла. Мыла применяются также для стабилизации эмульсий, синте-

тических латексов, пен, в качестве присадок, структурирующих добавок и т.п.

13.2. Ацилглицерины

Более половины липидов, встречающихся в природе, относятся к классу глицеролипидов. Они являются *O*-ацильными производными трехатомного спирта глицерина (1,2,3-пропантриола): моноацилглицерины (моноглицериды), диацилглицерины (диглицериды) или триацилглицерины (триглицериды). Твердые при обычной температуре триглицериды называют *жирами*, жидкие – *маслами*.

Соответствующие производные глицерина содержат хиральный центр и могут существовать в двух энантиомерных формах. Для их обозначения используют *D/L*- или *R/S*-системы номенклатуры. Обе эти системы, однако, не свободны от недостатков, и в настоящее время обычно применяется новая система обозначений, основанная на стереохимической нумерации. Если в проекции Фишера (1) гидроксильная группа при С-2 глицерина расположена слева, то атому углерода, находящемуся над ним, присваивается номер 1, а нижнему атому – 3. Использование стереоспецифической нумерации обозначается символом *sn*. Так, например, соединение (2) называют 1-*O*-ацил-*sn*-глицерином, (3) – 2,3-ди-*O*-ацил-*sn*-глицерином, (4) – 3-фосфатом *sn*-глицерина (*sn*-глицеро-3-фосфатом, или, правильнее, *sn*-глицеро-3-дигидрофосфатом):



Природные масла и жиры в основном состоят из триацилглицеринов и являются важнейшим классом резервных липидов у растений и большинства животных, что необязательно для морских организмов. Природные триглицерины обычно содержат остатки двух или трех различных жирных кислот. Число возможных типов соединений быстро возрастает с увеличением числа доступных ацильных групп, особенно учитывая возможность образования энантиомеров. Так, существуют восемь триацилглицеринов с остатками пальмитиновой и (или) олеиновой кислот: PPP, PPO, POP, OPP, POO, OPO, OOP и OOO (где Р и О – пальмитоил и олеил, присоединенные к остаткам глицерина в положения 1, 2 и 3 соответственно; PPO и OPP, POO и

ООР – пары энантиомеров). При наличии трех разных ацильных остатков существует 27 различных соединений, в том числе девять пар энантиомеров.

При гидролизе ацилглицеринов водными растворами щелочи или кислоты образуются глицерин и кислоты, входящие в состав глицерида. Избирательно протекает ферментативный гидролиз. Под действием липазы, присутствующей в организмах животных, высших растений и микроорганизмах, обычно отщепляются остатки кислот только от первичных гидроксигрупп с образованием 2-*O*-ацилглицерина, который может быть дезацилирован только после изомеризации в 1-*O*-ацилглицерин. Такая избирательность имеет существенное значение при переваривании потребляемого с пищей жира и используется при исследовании распределения ацильных групп в триацилглицеринах.

13.3. Ацильные производные других спиртов

Восками иногда называют длинноцепочечные соединения, которые обладают свойством придавать поверхности, которую они покрывают, характерный блеск и водоотталкивающие свойства. Последнее важно для сохранения воды внутри организма и создания барьера между организмом и окружающей средой. В узко химическом смысле восками называют эфиры длинноцепочечных жирных кислот и длинноцепочечных спиртов (сложноэфирные воски); в этом смысле это слово будет употребляться при дальнейшем изложении материала.

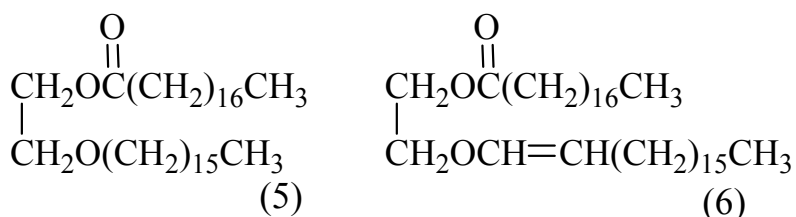
Воски широко распространены в природе и входят в состав защитного покрытия листьев растений, имеются в коже фруктов, птичьих перьях, у насекомых, а иногда входят в состав внутренних резервных липидов, в частности у морских организмов. Воски обычно являются сложными эфирами одноатомных длинноцепочечных спиртов и одноатомных длинноцепочечных кислот (общее число атомов углерода 30 – 60), диэфирами длинноцепочечных алкандиолов-1,2 (или -1,3) или производными гидроксикислот. Эти кислоты и спирты могут быть насыщенными или ненасыщенными, и часто содержат одну или несколько боковых цепей.

Воск карнаубы (восконосной пальмы) является типичным представителем растительных восков и содержит около 36% сложных

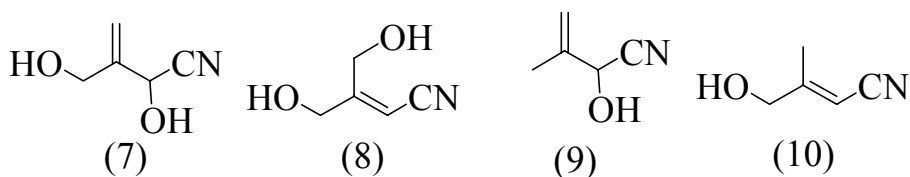
эфиров. Это C_{46} - C_{64} - соединения, в основном C_{54} (13%), C_{56} (27%), C_{58} (16%) и C_{60} (17%) сложные эфиры – производные спиртов C_{30} (16%), C_{32} (60%) и C_{34} (17%) и соответствующих жирных кислот.

Кутины и *суберины* образуют защитные слои на листьях и других растительных тканях и являются в основном полимерами – производными гидроксикислот. Кутины образуются из C_{16} - и C_{18} -гидроксикислот, тогда как суберины являются производными C_{16} - и C_{22} -моно- и полигидроксикислот и в качестве основного компонента содержат фенольные вещества.

Хотя большинство липидов являются производными глицерина, липиды из ряда источников, включая дрожжи, масла семян, яйца и печень, содержат в качестве минорных (а иногда и основных) компонентов ацилированные короткоцепочечные диолы – этан-, пропан- и бутандиолы. Эти диольные липиды являются аналогами глицеридов и фосфоглицеридов. Например, так называемые триацилглицерины, выделенные из морской звезды (*Distolasterias nipon*), содержат до 35% производных этандиола и являются насыщенными и ненасыщенными липидами с простой эфирной связью (5) и (6):



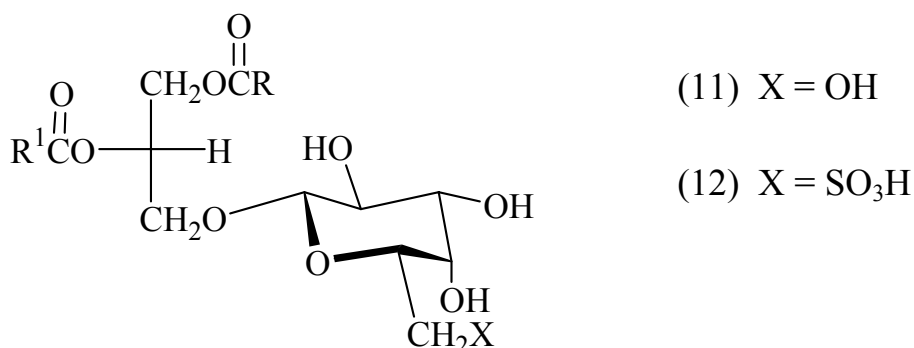
К другому классу необычных липидов относятся моно- и диацильные производные цианосодержащих C_5 -спиртов (7) - (10):



В большей части образцов экстрагированных липидов содержится некоторое количество стерина (холестерин из животных источников, стигмастерин, β -ситостерин и эргостерин из растительных источников), а также их ацилпроизводные.

13.4. Гликозилдиацилглицерины

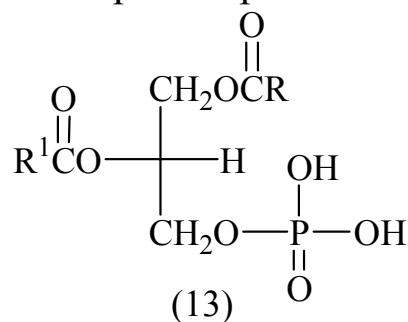
Эти гликолипиды представляют собой 1,2-диацилглицерины с присоединенным по положению 3 гликозидной связью остатком моно-, ди- или трисахарида. Гликолипиды высших растений и водорослей, в частности гликолипиды, входящие в состав хлоропластов, содержат остатки галактозы, галактозилгалактозы или 6-сульфохиновозы и остатки высоконенасыщенных жирных кислот. Так, например, гликолипид (11) представляет собой моногалактозилдиглицерид {1,2-ди-*O*-ацил[β-*O*-галактопиранозил-(1' → 3)]-*sn*-глицерин}, а сульфолипид (12), выделенный из растений, является сульфохиновозилдиглицеридом {1,2-ди-*O*-ацил[6'-сульфо-α-*D*-хиновопиранозил-(1 → 3)]-*sn*-глицерином}:



В состав гликолипидов бактерий входят остатки разветвленных жирных кислот, а вместо остатков галактозы – остатки глюкозы или маннозы.

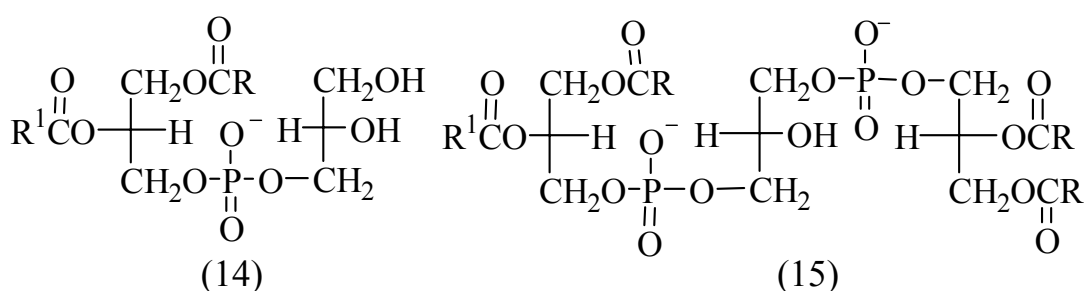
13.5. Фосфоглицериды

Фосфоглицериды являются производными глицерофосфата (4); они широко распространены в растительном и животном мире, входят в состав биологических мембран, которые не только создают барьер, отделяющий клетки и субклеточные структуры от окружающей среды, но и участвуют в жизненно важных процессах. Эти соединения регулируют также транспорт метаболитов:

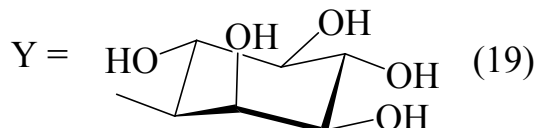
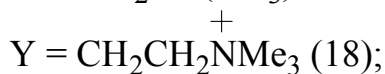
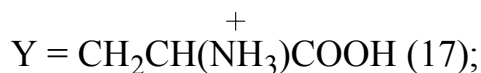
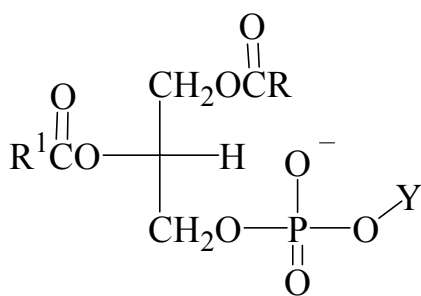


Фосфатидные кислоты (1,2-ди-*O*-ацил-*sn*-глицеро-3-фосфаты) (13) представляют собой диацилированные производные *sn*-глицеро-3-фосфата (4) и являются важными структурными звеньями других соединений и промежуточными веществами в биохимических процессах. Сложноэфирная связь между глицерином и фосфорной кислотой более устойчива к гидролизу (особенно щелочному), чем связи остатков жирных кислот с глицерином, так что при мягком гидролизе фосфатидных кислот образуются жирные кислоты и смесь 3- и 2-изомеров глицерофосфата. Остаток фосфатидной кислоты носит название *фосфатидил*.

К липидам, при полном гидролизе которых образуются только глицерин, фосфорная кислота и жирные кислоты, относятся: фосфатидилглицерин [14; 1-*O*-(*sn*-фосфатидил-3')-*sn*-глицерин] – важный компонент фотосинтезирующих тканей, где он частично ассоциирован с 16 : 1 3*t*-кислотой, и дифосфатидилглицерин [15; 1,3-ди-*O*-(*sn*-фосфатидил-3')-*sn*-глицерин, кардиолипин], который обычно содержит остатки линолевой кислоты и является основным липидным компонентом митохондрий. Эти соединения существуют в частично ацилированных формах, играющих важную роль в метаболизме:



Важнейшие фосфоглицериды существуют в частично ацилированных формах, играющих важную роль в метаболизме. Подобно фосфатидилглицеринам они представляют собой фосфодиэфиры (моногодрофосфаты), однако спиртовым компонентом обычно является холин, этаноламин, серин или инозит. К ним относятся: 3-*sn*-фосфатидилэтаноламин (16), 3-*sn*-фосфатидилсерин (17), 3-*sn*-фосфатидилхолин (18) и 3-(*sn*-фосфатидил-1) миоинозит (19), существующий также в виде 4-фосфата и 4,5-дифосфата:



В качестве спиртового компонента могут выступать также *N*-метил- и *N,N*-диметилэтанолamines и карнитин (3-гидрокси-4-триметиламинобутановая кислота). Фосфатидилхолин раньше называли лецитином, а термин «кефалин» служил для обозначения смеси фосфатидилэтанолamines и фосфатидилсеринов. В этих фосфолипидах остатки ненасыщенных жирных кислот обычно находятся при С-2, а насыщенных при С-1. В случае фосфатидилинозитов в остатке инозита могут присутствовать дополнительные фосфатные группы или остатки сахара. Все природные фосфатидиловые эфиры являются производными *sn*-глицеро-3-фосфата.

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите формулы *цис*- и *транс*-изомеров олеиновой кислоты. Как называется *транс*-изомер?
2. Приведите структурную формулу фосфатидилхолина, в состав которого входят стеариновая и олеиновая кислоты.
3. Какими физико-химическими процессами обусловлено моющее действие мыл?

Глава 14. ИЗОПРЕНОИДЫ

Большая группа биологически активных соединений растительного и животного происхождения составляет класс изопреноидов или терпенов, первые представители которого были выделены из скипидара (терпентинового масла – откуда и произошло название класса) О. Валлахом и У.Г. Перкиным в 1887-1889 гг.

Молекулы терпенов содержат $(\text{C}_5)_n$ -атомов (n – число изопреноидных единиц) и построены из изопреновых фрагментов C_5H_8 ; многие другие природные соединения, построенные аналогично, но потерявшие в ходе биосинтеза часть С-атомов, называют изопреноидами.

В зависимости от числа n терпены подразделяются на следующие группы: C_5 – гемитерпены, C_{10} – монотерпены, C_{15} – сесквитерпены, C_{20} – дитерпены, C_{25} – сестертерпены, C_{30} – тритерпены, C_{40} – тетратерпены, C_{50} и более – политерпены.

К классу терпенов относятся некоторые природные глюкозиды (сапонины), желтые и оранжевые пигменты растений (каротиноиды и ксантофиллы), каучук, продукты живицы и ряд других веществ.

14.1. Монотерпены

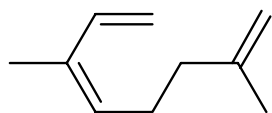
Главные источники монотерпенов – эфирные масла ароматических растений, полученные перегонкой с водяным паром, экстракцией с помощью растворителей или жиров.

Для монотерпенов характерен обширный набор структур, обладающих широким спектром биологического действия. Монотерпены подразделяют на:

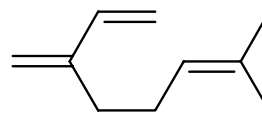
- ациклические;
- моноциклические;
- бициклические.

Ниже приведены важнейшие ациклические монотерпены:

Углеводороды

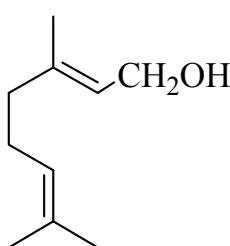


ооцимен

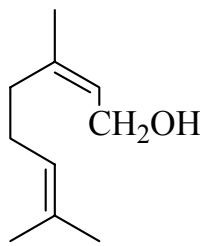


мирцен

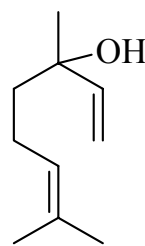
Спирты



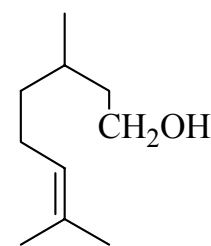
гераниол



нерол

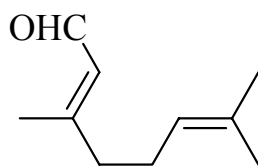


линалоол

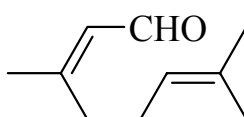


цитронеллол

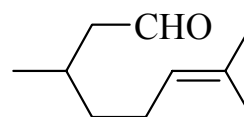
Альдегиды



цитраль *a*

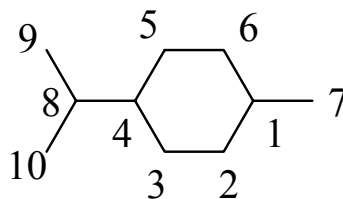


цитраль *b*

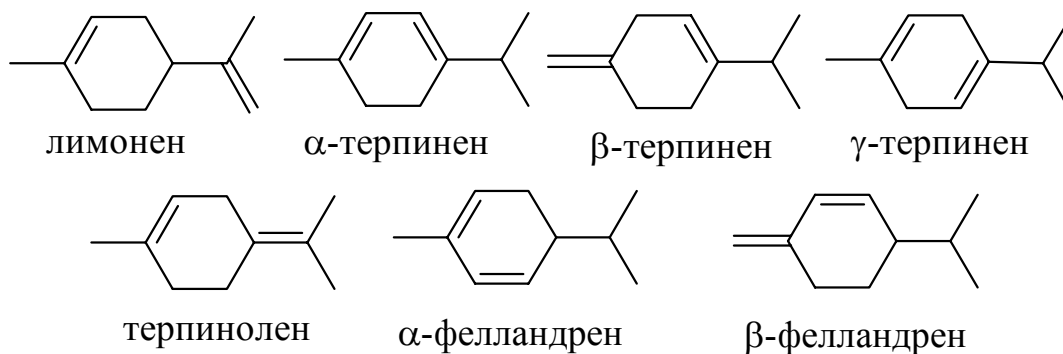


цитронеллаль

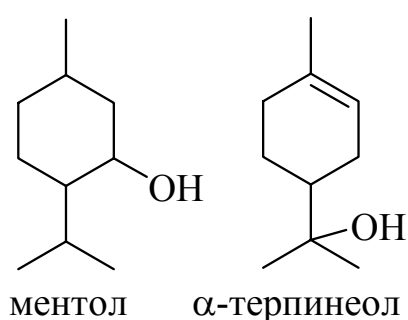
Структура моноциклических монотерпенов выводится из структуры *n*-ментана (1-изопропил-4-метилциклогексана):



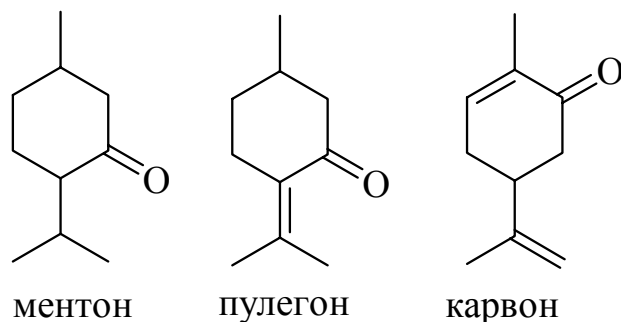
Углеводороды



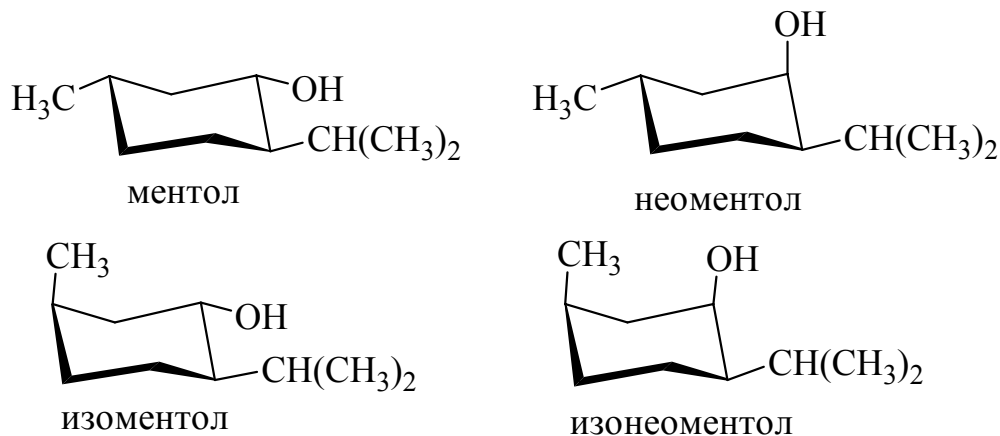
Спирты



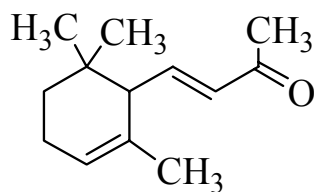
Кетоны



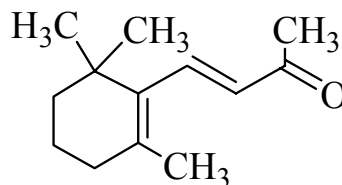
Большое практическое значение из перечисленных моноциклических терпенов имеет ментол. Всего существует четыре диастереомера такого строения, которые различаются по физическим свойствам и по запаху:



В эфирных маслах фиалки и кедра присутствуют циклические монотерпеноиды – α -ионон и β -ионон:

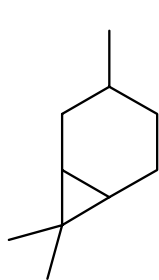


α -ионон

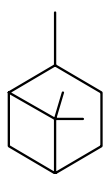


β -ионон

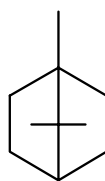
Основные структуры, лежащие в основе бициклических монотерпенов:



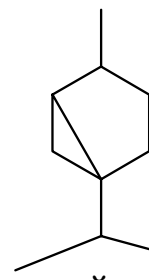
каран



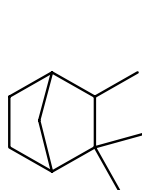
пинан



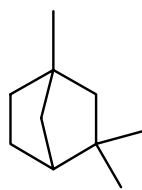
камфан (борнан)



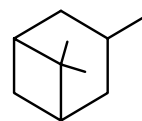
туйан



изокамфан

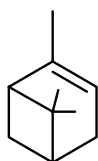


фенхан

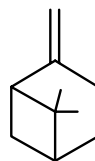


изоборнилан

α -Пинен и β -пинен относятся к углеводородам, структура которых выводится из пинанового скелета:

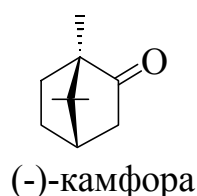
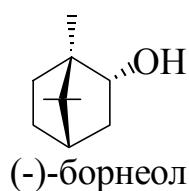


α -пинен



β -пинен

Они являются основной составной частью скипидара, получаемого перегонкой с водяным паром сосновой смолы. Остаток после перегонки состоит из твердых смоляных кислот, его называют канифолью. α -Пинен и β -пинен могут быть разделены фракционной перегонкой. Из α -пинена легко образуется монотерпеновый спирт (–)-борнеол (содержащийся также в хвое пихты сибирской в виде ацетата), окислением которого получают (–)-камфору:

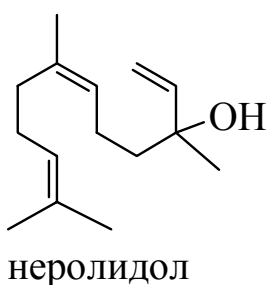


Камфора применяется как антисептик, а также в качестве пластификатора для нитрата целлюлозы.

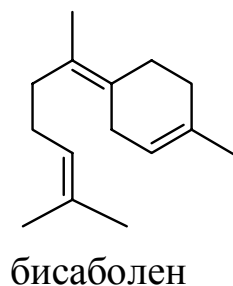
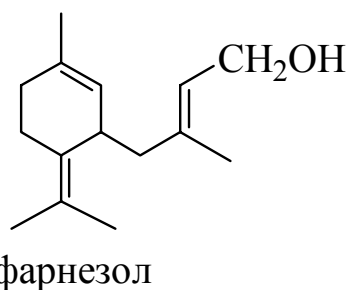
14.2. Сесквитерпены

В ряду сесквитерпенов известны ациклические, моноциклические, бициклические и трициклические соединения. Ниже приведены важнейшие представители сесквитерпенов:

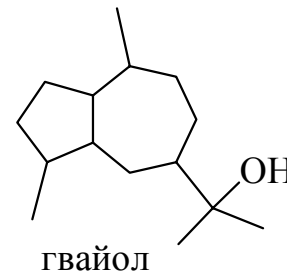
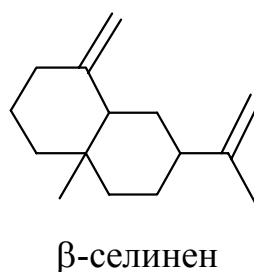
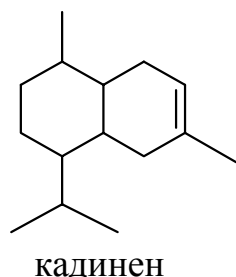
Ациклические



Моноциклические



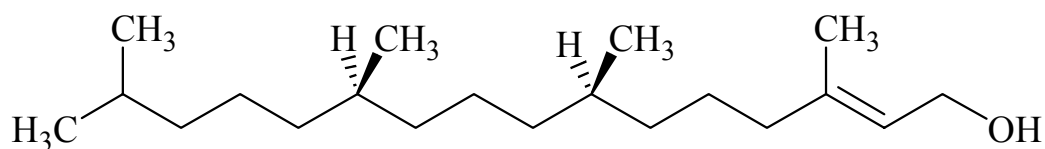
Бициклические



14.3. Дитерпены

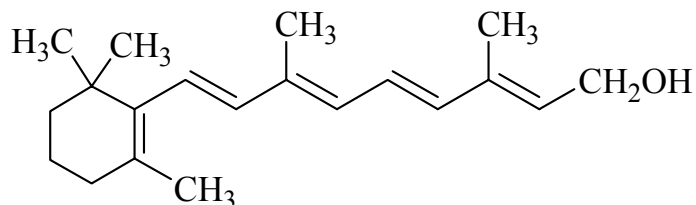
Дитерпены широко распространены в природе и выделяются обычно из высококипящих фракций эфирных масел растений. Дитерпенами являются: фитол, входящий в состав молекул хлорофилла и токоферолов, витамин А, смоляные кислоты (например, абиетиновая кислота) и другие соединения.

Фитол является ациклическим дитерпеновым спиртом:

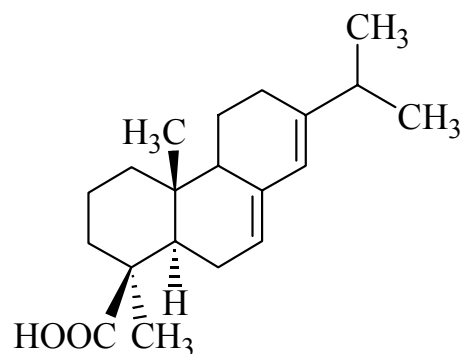


Витамин А₁ (ретинол, аксерофтол) содержится в рыбьем жире, яичном желтке, а также в молоке, впервые был выделен из масла печени палтуса.

Витамин А₁ необходим для нормального роста человека и млекопитающих и играет важную роль в фоточувствительности сетчатки глаз. Недостаток этого витамина приводит к ночной слепоте и высыханию конъюнктивы и роговицы глаз:

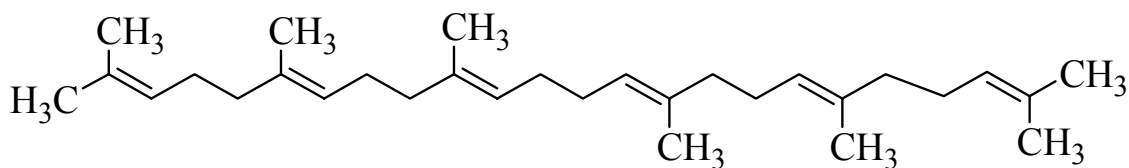


Абиетиновая кислота является примером трициклического дитерпена. Она относится к смоляным кислотам и составляет основную часть канифоли:

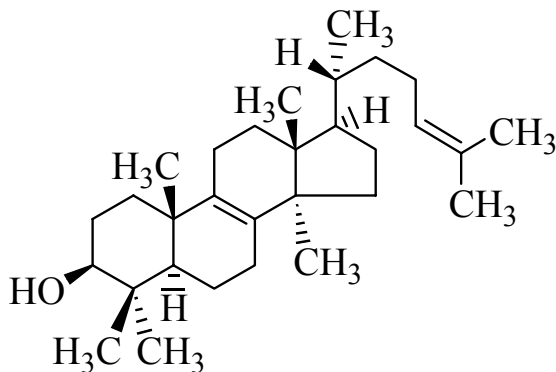


14.4. Тритерпены

Эти довольно сложные в структурном отношении природные терпены построены из шести изопреновых единиц. Тритерпены содержатся в большинстве растений как в свободном виде, так и в виде глюкозидов (сапонины). Среди тритерпенов, обнаруженных в животных организмах, в первую очередь следует упомянуть сквален и ланостерин:



сквален

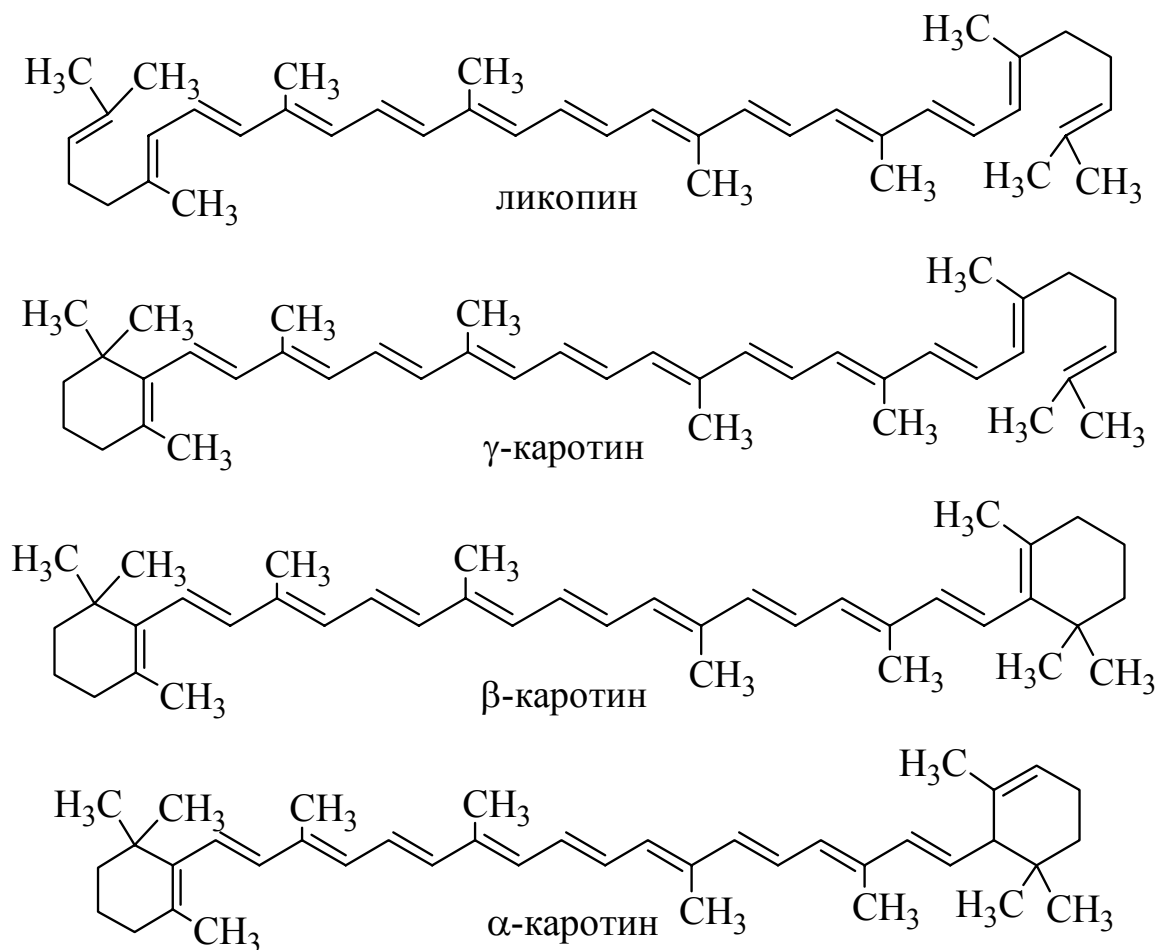


ланостерин

14.5. Каротиноиды

Каротиноидами называют соединения, которые как липофильные (жирорастворимые) красящие вещества широко распространены в растительном и животном мире. Их название связано с названием каротина, который был выделен Вакендродером в 1831 г. из моркови. Большинство каротиноидов содержит 40 атомов углерода, их можно поэтому рассматривать как тетратерпены. Каротиноиды, подобно витамину А, имеют большое число сопряженных двойных связей $C=C$ и вследствие этого окрашены. Все обнаруженные в природе каротиноиды обладают (*E*)-конфигурацией двойных связей.

Помимо моркови, каротины содержатся также в листьях растений, где встречаются в смеси α -каротин, β -каротин и γ -каротин, причем в большинстве случаев преобладает β -каротин. Эти соединения формально могут быть выведены из ликопина:



Ликопин (т. пл. 114°C) является красным красящим веществом томатов и шиповника. Он содержит 13 двойных связей.

γ -Каротин (т. пл. 178°C) по структуре соответствует циклизации ликопина с образованием кольца β -ионона.

β-Каротин (т. пл. 183 °С) содержит два кольца β-иона. Вырабатывается промышленно.

α-Каротин (т. пл. 187—188 °С) содержит одно кольцо β-иона и одно кольцо α-иона.

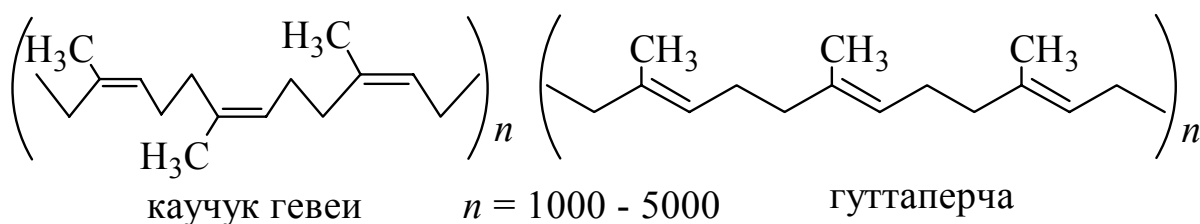
β-Каротин в животном организме ферментативно расщепляется на две молекулы витамина А₁. Поэтому его называют также провитамином А₁. Однако из α-каротина и γ-каротина при расщеплении такого рода образуется только одна молекула витамина А₁.

14.6. Политерпены

К терпенам этой группы относятся такие природные соединения как каучук и гуттаперча.

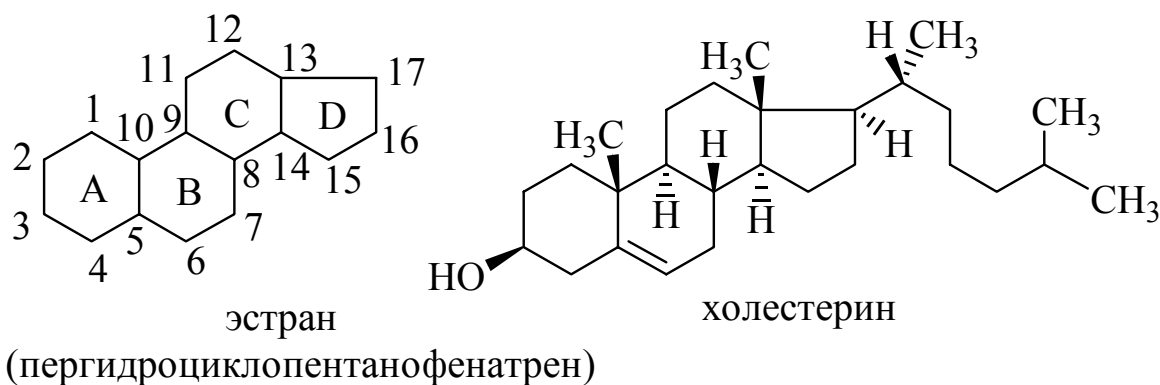
Природный (натуральный) каучук производят из латекса (млечного сока) бразильской гевеи (*Hevea brasiliensis*). Для получения латекса на растущих в тропических лесах деревьях делают надрез и собирают вытекающий сок. Одно дерево дает в год примерно от 500 до 2000 кг латекса. От этого метода и происходит название каучук (на древнем языке майя саа о-чу – слезы дерева). Латекс представляет собой эмульсию, которая содержит около 20–60% каучука. Добавлением муравьиной или уксусной кислоты эмульсию коагулируют и после промывания водой развальцовывают листы сырого каучука. Натуральный каучук представляет собой *цис*-1,4-полиизопрен со средней относительной молекулярной массой порядка 350 000. Перед переработкой натуральный каучук смешивают с наполнителями и затем вулканизуют нагреванием с серой. При этом линейные макромолекулы соединяются сульфидными мостиками. Основное количество природного каучука идет на производство автомобильных шин.

Гуттаперча содержится в латексе растения *Palcaquium gutte*. Ее эластичность ниже, чем эластичность природного каучука. Она представляет собой *транс*-1,4-полиизопрен; раньше ее применяли для изоляции кабелей:

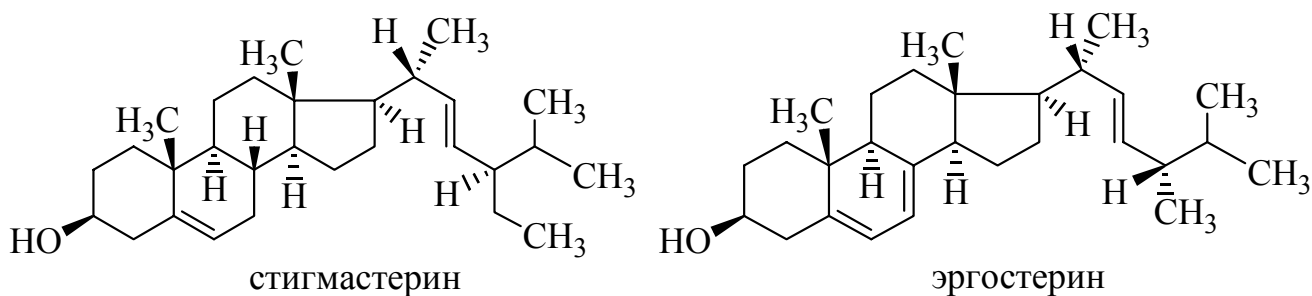


14.7. Стероиды

К стероидам относится большая группа биологически важных соединений, в основе структуры которых лежит скелет пергидроциклопентанофенантрена. Среди стероидов – половые гормоны, сердечные гликозиды, желчные кислоты, витамины, алкалоиды, регуляторы роста растений. Сотни физиологически активных соединений стероидного типа, нашедшие применение в медицинской практике, получены в настоящее время синтетически. Химия стероидов – одно из классических направлений биоорганической химии. Свое начало стероиды берут от стеринов – алициклических липидоподобных веществ природного происхождения. Как правило, стерины представляют собой кристаллические одноатомные спирты, выделенные из неомыляемой фракции липидов. Различают зоостерины (из животных), фитостерины (из растений), микостерины (из грибов) и стерины микроорганизмов. Наиболее известный среди стеринов – холестерин, содержащийся почти во всех тканях животного организма. Особенно много холестерина в центральной и периферической нервных системах, кожном сале, почках и т.п.; так называемые желчные камни иногда на 90% состоят из холестерина. Метаболизм холестерина играет важную роль в организме – при некоторых патологических отклонениях, например при атеросклерозе, холестерин откладывается на стенках кровеносных сосудов. Много холестерина содержится в молоке, сливочном масле, яичном желтке:



Среди других стеринов следует упомянуть стигмастерин, имеющий растительное происхождение (калабарские соевые бобы), а также выделенный из дрожжей эргостерин – предшественник витамина *D*:



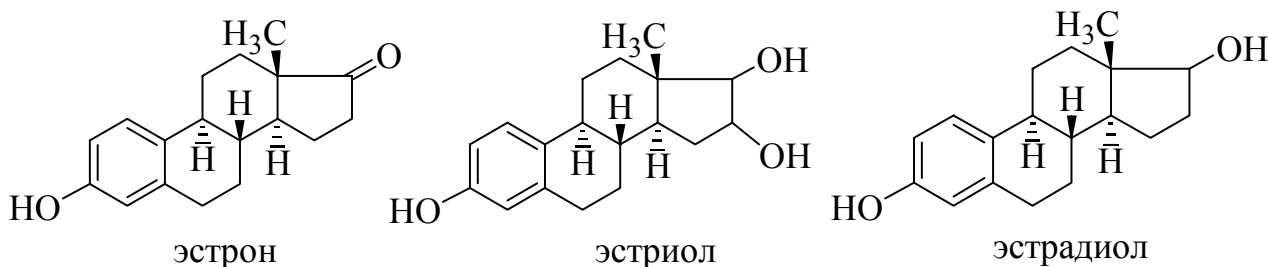
Как установлено в настоящее время, биосинтез холестерина проходит теми же основными путями, что и биосинтез тритерпенов. Установление строения холестерина потребовало свыше столетия работы многих поколений химиков и было закончено лишь в 1934 г.; окончательно подтверждено химическим синтезом холестерина, явившимся одним из первых полных синтезов веществ стероидной природы, осуществленным Р.Б. Вудвордом в 1951 г.

14.8. Половые гормоны

Важнейшие среди стероидных гормонов – женские (эстрогены, гестагены) и мужские (андрогены) половые гормоны, необходимые для нормального развития и функционирования половых органов, развития вторичных половых признаков и продолжения жизни.

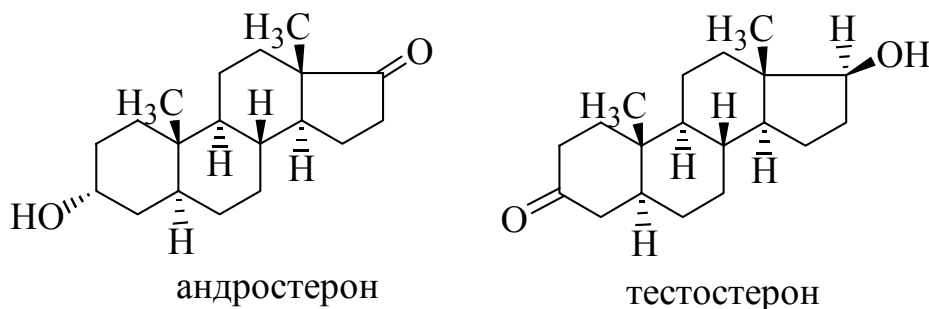
Эстрогены объединяют группу производных циклопентанооктагидрофенантрена, имеющих ароматическое кольцо А. Впервые эстрогены были обнаружены Б. Зондеком (Германия) в моче беременных женщин в 1927 г. Позднее в 1929 – 1932 гг. А. Бутенандт (Германия) выделил в кристаллическом состоянии гормон, названный им эстроном (от англ. *oestrus* – течка), и установил его строение.

В этот же период Е.А. Дойзи (США) выделил два других эстрогена – эстриол и эстрадиол. Впоследствии было установлено, что наиболее активным из них является эстрадиол. Эстрон и другие эстрогены используются для лечения половой недостаточности, гипертонии, онкологических и других заболеваний. Интересно, что эстрогены содержатся и в растениях – кокосовых орехах, цветках ивы и т.п.:



Стероидные гормоны, известные под названием андрогены, наряду с влиянием на эндокринную систему человека, обладают сильным анаболическим эффектом. Их недостаток приводит к нарушениям азотистого и фосфорного обменов, атрофии скелетной мускулатуры и другим расстройствам.

В 1931 г. А. Бутенандт из мочи человека выделил первый андроген, названный им андростероном. Позднее в 1935 г. Э. Лакье показал, что это соединение является метаболитом, а истинный мужской половой гормон – тестостерон, содержащийся в тестикулах:



14.9. Гормоны коры надпочечников

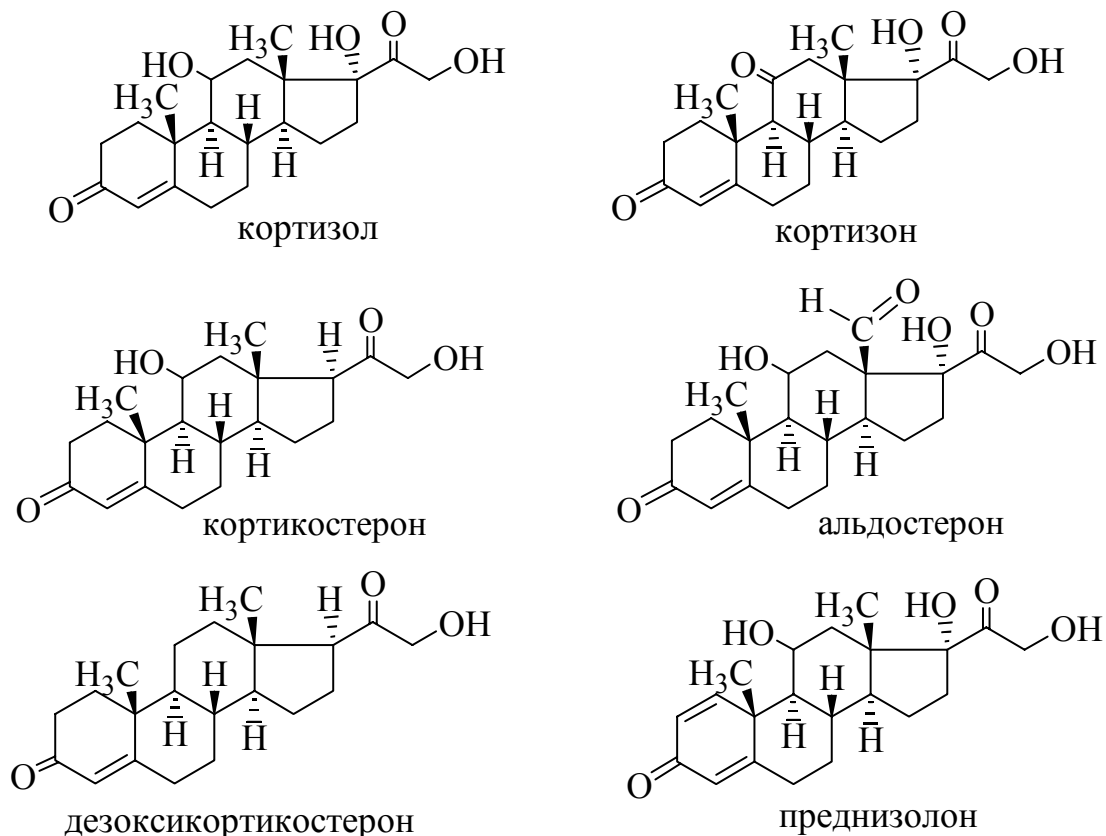
Гормоны коры надпочечников (кортикоиды) – особая группа стероидных гормонов, имеющих прегнанный скелет. К настоящему времени изучено около 40 природных кортикоидов.

Кортикоиды можно разделить на две большие группы. Первая участвует в регуляции углеводного обмена (глюкокортикоиды: кортизол, кортизон и др.), вторая регулирует водный и ионный обмен (минералокортикоиды: альдостерон, дезоксикортикостерон и др.). Кортикоиды крайне важны для жизнедеятельности человека и животных. После удаления надпочечников (адреноэктомии) животные погибают через несколько дней, а инъекция кортикоидных препаратов сохраняет им жизнь.

Нарушения функции коры надпочечников приводят к тяжелым заболеваниям: изменяется формула крови, развивается сахарный диабет, нарушаются обмен углеводов и отложение гликогена в печени.

Глюкокортикоиды обладают противовоспалительным, противошоковым, антиаллергическим действием. Для них характерна иммунодепрессивная активность, что важно при трансплантации органов с целью предупреждения их отторжения.

Кортикоиды широко используются при лечении бронхиальной астмы, экзем, болезни Аддисона, инфекционного гепатита, артритов, астении и других заболеваний. Их можно получать непосредственно из коркового слоя надпочечников крупного рогатого скота (около 100 мкг из одного животного) или синтетически:

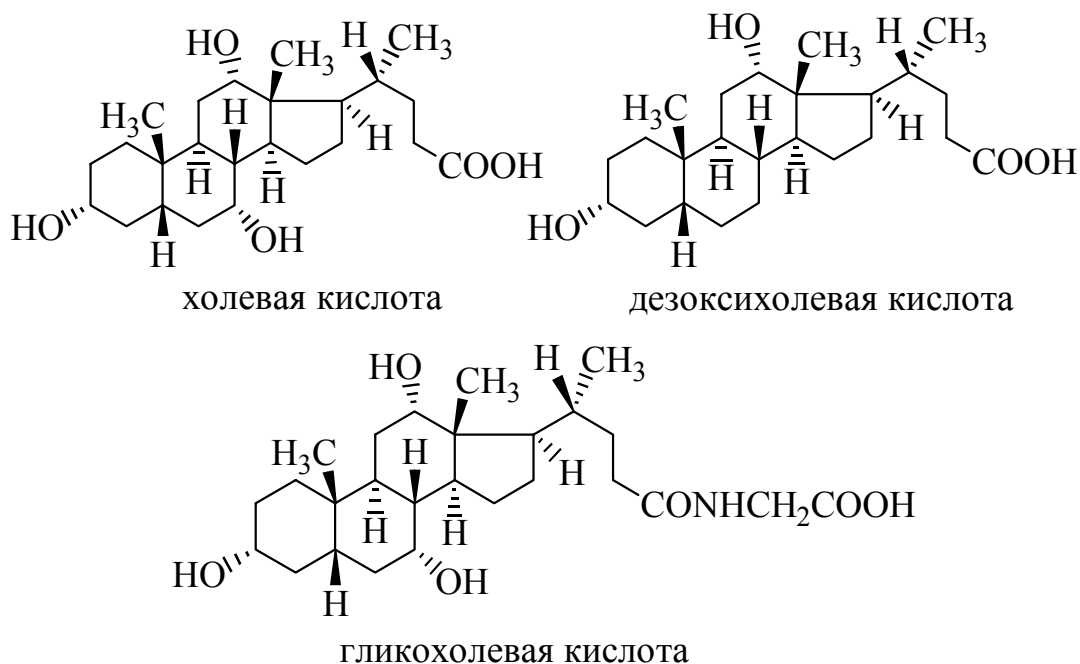


За последние 20–25 лет фармацевтическая промышленность освоила технологию получения различных кортикоидов из природных соединений растительного и животного происхождения, что позволило провести разнообразные модификации молекул кортикоидов и проверить биологическое действие полученных аналогов. В ряде случаев биологическая активность последних в сотни раз превышала активность природных соединений. Некоторые из аналогов нашли широкое применение в медицинской практике. Среди них следует упомянуть преднизолон, используемый при лечении полиартритов, нейродермитов, экземы.

14.10. Желчные кислоты

Основной составной частью желчи, образующейся в печени животных и человека, являются натриевые соли желчных кислот. Среди них наиболее известны холевая, дезоксихолевая и гликохолевая кислоты.

Эти стероидные соединения обладают свойствами природных детергентов и могут переводить нерастворимые в воде вещества в растворимое или мелкодисперсное состояние, что способствует ускорению резорбции жиров в кишечном тракте. Основным источником желчных кислот служит желчь крупного рогатого скота. Содержащаяся в ней холевая кислота является удобным исходным соединением для промышленного синтеза кортикоидов (например, кортизона):

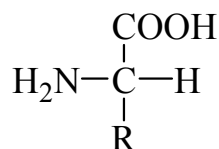


Глава 15. ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ

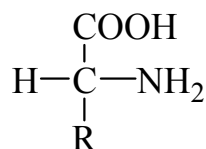
Белки – высокомолекулярные природные полимеры, построенные из остатков аминокислот, соединенных амидной (пептидной) связью -CO-NH- . Каждый белок характеризуется специфичной аминокислотной последовательностью. По составу белки делятся на простые и сложные.

Простые белки состоят только из аминокислотных остатков. Сложные белки могут включать ионы металла (металлопротеины), пигмент (хромопротеины), образовывать прочные комплексы с липидами (липопротеины), нуклеиновыми кислотами (нуклеопротеины), а также ковалентно связывать остаток фосфорной кислоты (фосфопротеины), углеводы (гликопротеины).

Роль структурных элементов в белках выполняют α -аминокислоты, отличающиеся друг от друга строением боковых групп. В состав белков входят, как правило, аминокислоты *L*-конфигурации:

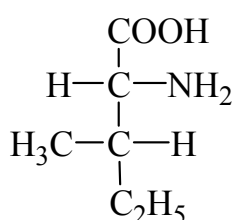
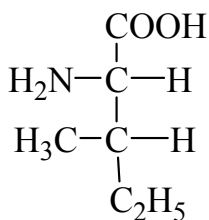
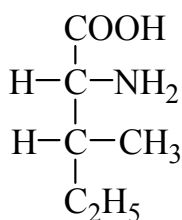


L-α-аминокислота

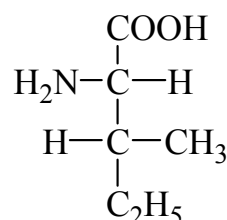


D-α-аминокислота

α-Аминокислоты – изолейцин, треонин, цистин и гидроксипролин – содержат два центра хиральности. Поэтому эти соединения, кроме цистина, могут существовать в виде двух пар энантиомеров, образующих два рацемата:



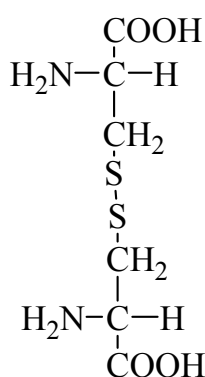
D-изолейцин



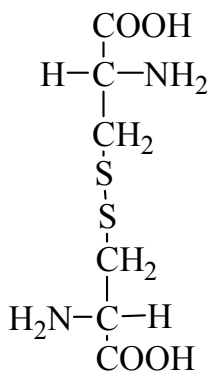
L-изолейцин

Те же формы существуют и у треонина.

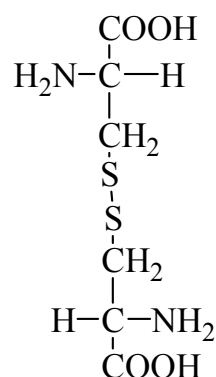
У цистина число стереоизомеров снижается до трех из-за наличия плоскости симметрии молекулы. Мезоформа цистина оптически неактивна:



мезоформа цисцина



D-цисцин



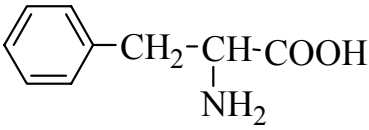
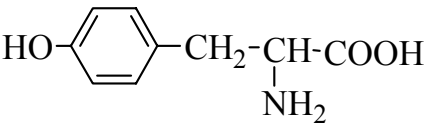
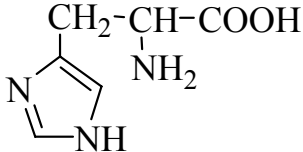
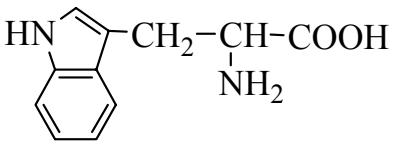
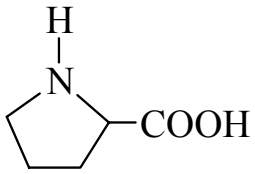
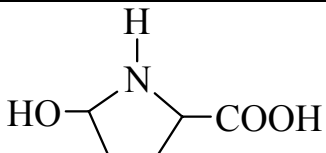
L-цисцин

Аминокислоты в белках ковалентно соединены между собой пептидными связями. Практически все белки построены из 20 α-аминокислот.

В зависимости от характера боковых цепей они подразделяются на две группы: 1) аминокислоты с неполярными (гидрофобными) группами R (аланин, валин, лейцин, изолейцин, пролин, фенилаланин, триптофан, метионин; 2) аминокислоты с полярными (гидрофильными) группами R (серин, треонин, аспаргин, глутамин, лизин, аргинин, гистидин, аспаргиновая кислота, глутаминовая кислота, цистеин, тирозин) (табл. 11).

Важнейшие α-аминокислоты

№ п/п	Строение	Название
1	2	3
1	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Глицин, гликокол, α-аминоуксусная кислота, 2-аминоэтановая кислота
2	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Аланин, α-аминопропионовая кислота, 2-аминопропановая кислота
3	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Валин, α-аминоизовалериановая кислота, 2-амино-3-метилбутановая кислота
4	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Лейцин, α-аминоизокапроновая кислота, 2-амино-4-метилпентановая кислота
5	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Изолейцин, α-амино-β-метилвалериановая кислота, 2-амино-4-метилпентановая кислота
6	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Серин, α-амино-β-гидроксипропионовая кислота, 2-амино-3-гидроксипропановая кислота
7	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Треонин, α-амино-β-гидроксимасляная кислота, 2-амино-3-гидоксибутановая кислота
8	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Аспаргиновая кислота, α-аминоянтарная кислота, 2-аминобутандиовая кислота
9	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{COOH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Глутаминовая кислота, α-аминоглутаровая кислота, 2-аминопентандиовая кислота
10	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Аспаргин, α-амино-β-карбамоилпропионовая кислота, 2-амино-3-карбамоилпропановая кислота
11	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Глутамин, α-амино-γ-карбамоилмасляная кислота, 2-амино-4-карбамоилбутановая кислота
12	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Лизин, α,ε-диаминокапроновая кислота, 2,6-диаминогексановая кислота
13	$\begin{array}{c} \text{HN}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{C}=\text{NH} \quad \text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Аргинин, α-амино-δ-гуанидиновалериановая кислота, 2-амино-5-гуанидинопентановая кислота

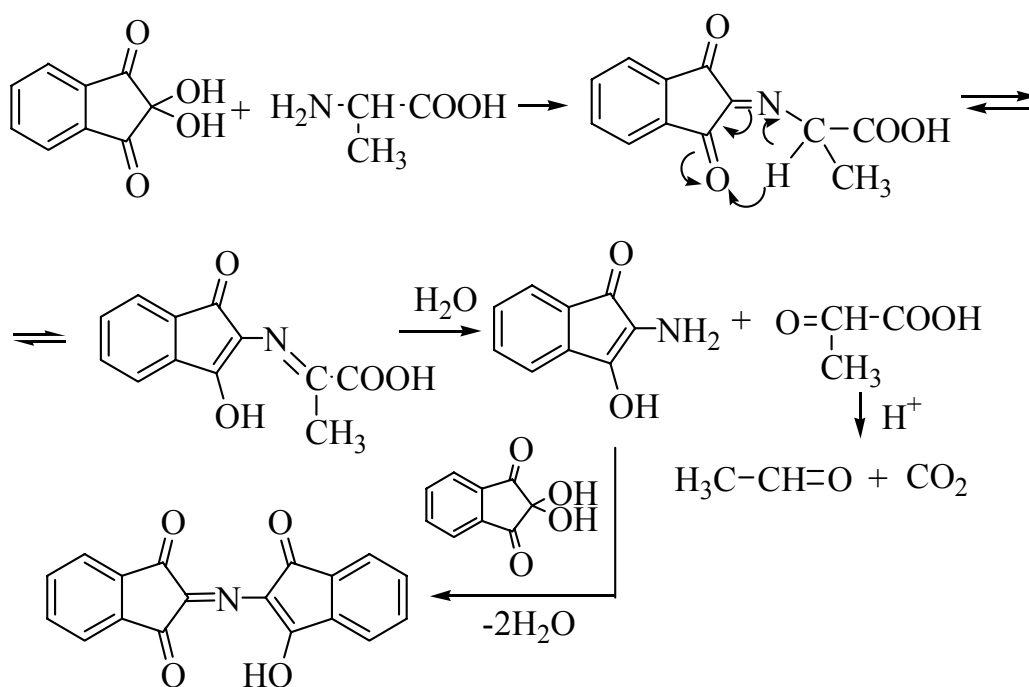
1	2	3
14	$\text{HS}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Цистеин, α -амино- β -меркаптопропионовая, 2-амино-3-меркаптопропановая кислота
15	$\begin{array}{c} \text{S}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH} \\ \\ \text{S}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH} \end{array}$	Цистин, 2,7-диамино-4,5-дитиаоктандиовая кислота
16	$\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ CH_3	Метионин, α -амино- γ -метилтиомасляная кислота, 2-амино-4-метилтиобутановая кислота
17		Фенилаланин, α -амино- β -фенилпропионовая кислота, 2-амино-3-фенилпропановая кислота
18		Тирозин, α -амино- β -(<i>p</i> -гидроксифенил)-пропионовая кислота, 2-амино-3-фенилпропановая кислота
19		Гистидин, α -амино- β -(4-имидазолил)пропионовая кислота, 2-амино-3-(4-имидазолил)пропановая кислота
20		Триптофан, α -амино- β -(3-индолил)-пропионовая кислота, 2-амино-3-(3-индолил)пропановая кислота
21		Пролин, пирролидин-2-карбоновая кислота
22		Гидроксипролин, 4-гидроксипирролидин-2-карбоновая кислота

Алифатические аминокислоты подразделяются на моноаминомонокарбоновые (глицин, аланин, валин, лейцин, изолейцин), моноаминодикарбоновые (аспаргиновая, глутаминовая), диаминомонокарбоновые (лизин, аргинин), гидроксиаминокислоты (серин, треонин), серосодержащие (цистин, цистеин, метионин). К гетероциклическим аминокислотам относятся гистидин, триптофан, пролин и 4-гидроксипролин. К ароматическим аминокислотам относятся фенилаланин и тирозин.

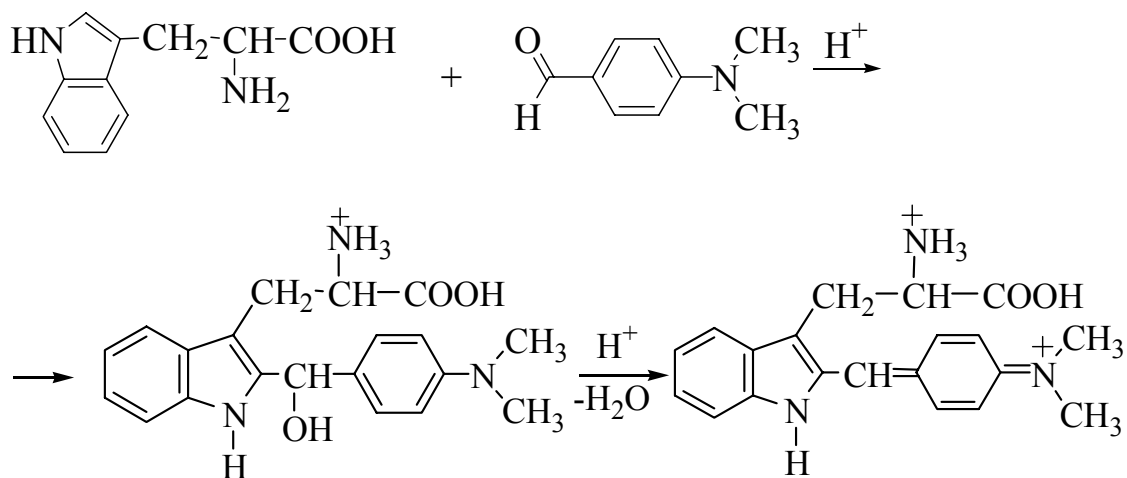
Аспаргиновая и глутаминовая кислоты относятся к кислым аминокислотам. На одну аминогруппу приходится две карбоксильные группы. Основными аминокислотами являются лизин, гистидин, аргинин. В них одна кислотная группа соответствует двум основным группам.

α -Аминокислоты как гетерофункциональные соединения вступают в реакции, характерные для карбоксильной и аминогруппы.

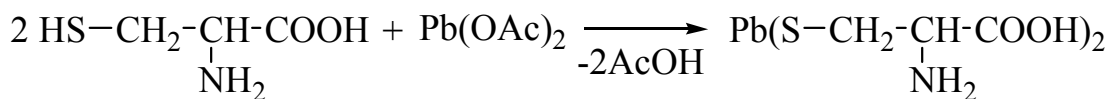
Общей качественной реакцией α -аминокислот является реакция с нингидрином:



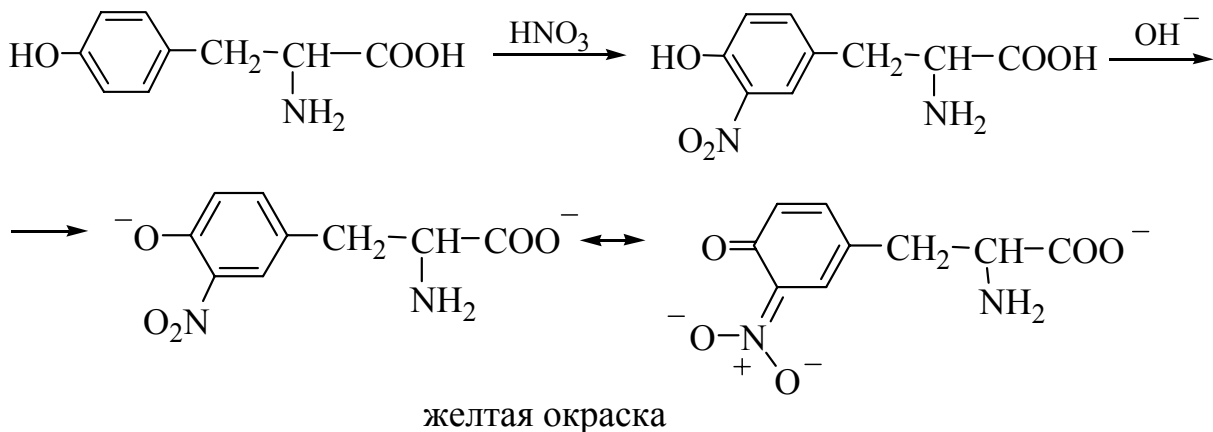
Для обнаружения триптофана используют реакцию с *n*-диметиламинобензальдегидом в среде серной кислоты (реакция Эрлиха):



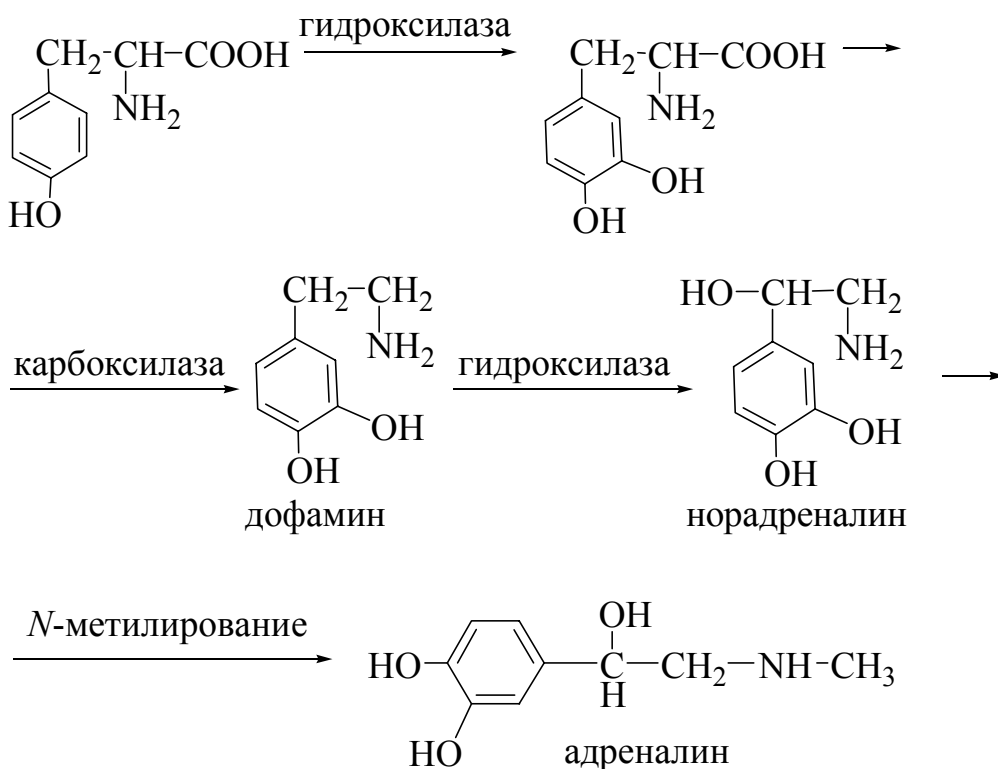
Цистеин обнаруживают ацетатом свинца:



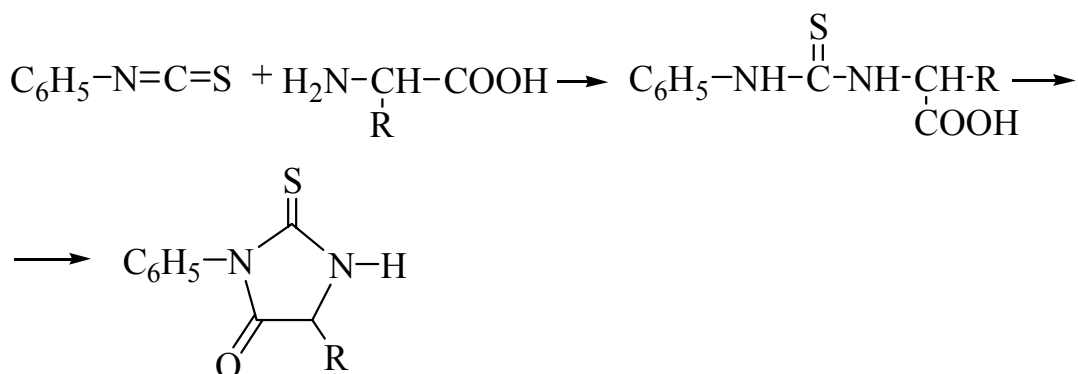
Для обнаружения ароматических и гетероциклических α -аминокислот используется ксантопротеиновая реакция:



Характерной реакцией аминокислот является их декарбоксилирование, которое приводит к образованию биогенных аминов. Так, при декарбоксилировании гистидина образуется гистамин, триптофана – триптамин, серина – коламин, фенилаланина – дофамин, норадреналин, адреналин. В организме человека из аминокислоты тирозина через ряд промежуточных продуктов образуется гормон адреналин:

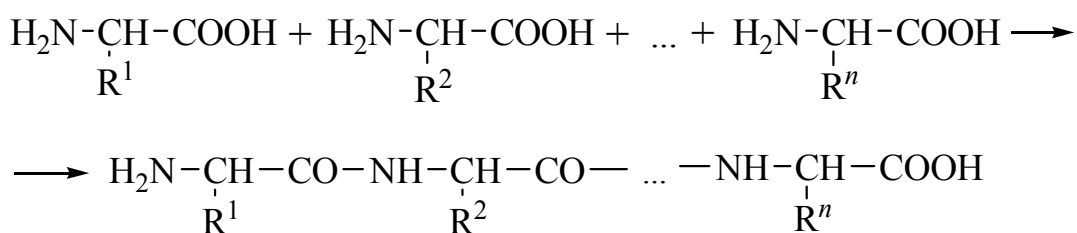


Взаимодействие α -аминокислот с фенилизотиоцианатом (реакция Эдмана) используется для установления строения пептидов:



15.1. Первичная структура пептидов и белков

Условно считают, что пептиды содержат до 100 аминокислотных остатков, а белки свыше 100. Пептидную или белковую молекулу формально можно представить как продукт поликонденсации аминокислот:

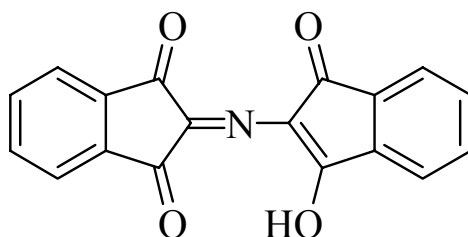


Пептидные и белковые цепи принято записывать с *N*-конца.

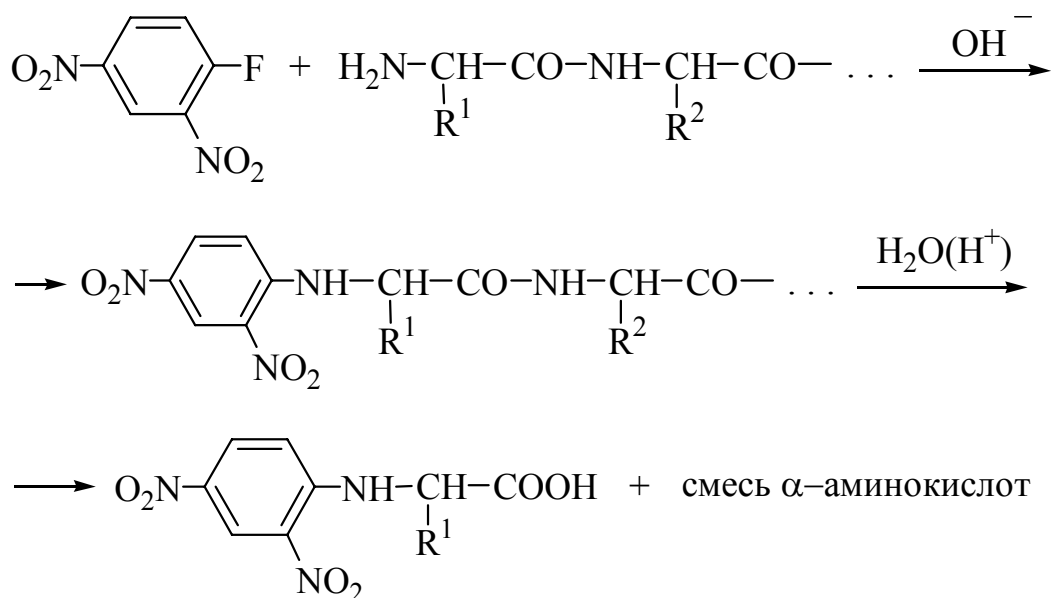
По предложению К.У. Лидстрема-Ланга, различают четыре уровня организации белковых молекул – первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры.

Последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи называется первичной структурой. Исследование первичной структуры белка начинается с определения его молекулярной массы, аминокислотного состава, *N*- и *C*-концевых аминокислотных остатков. Анализ аминокислотного состава включает полный кислотный гидролиз исследуемого белка или пептида с помощью 5,7 молярного раствора соляной кислоты и количественное определение всех аминокислот в гидролизате (гидролиз проводят при 110 °С в запаянной ампуле в течение 24 ч). При этом полностью разрушается триптофан и частично серин, треонин, цистин и цистеин, а глутамин и аспаргин превращаются соответственно в глутаминовую и аспаргиновую кислоты.

Количественное определение аминокислот в гидролизате белка или пептида проводится с помощью аминокислотного анализатора. Смесь аминокислот разделяется методом ионообменной хроматографии, затем выходящий из колонки элюат смешивается с раствором нингидрина в специальной ячейке и нагревается до 100 °С. Аминокислоты, реагируя с нингидрином, образуют синий краситель и затем определяют количественно этот краситель при 570 нм фотометрически.

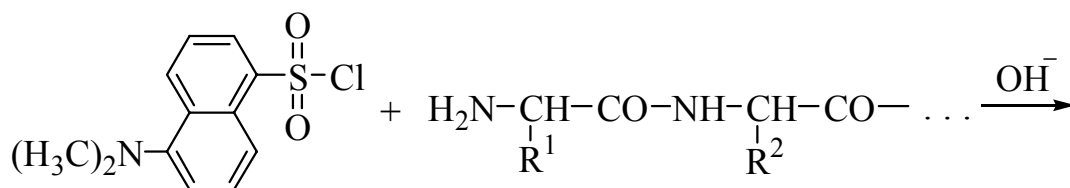


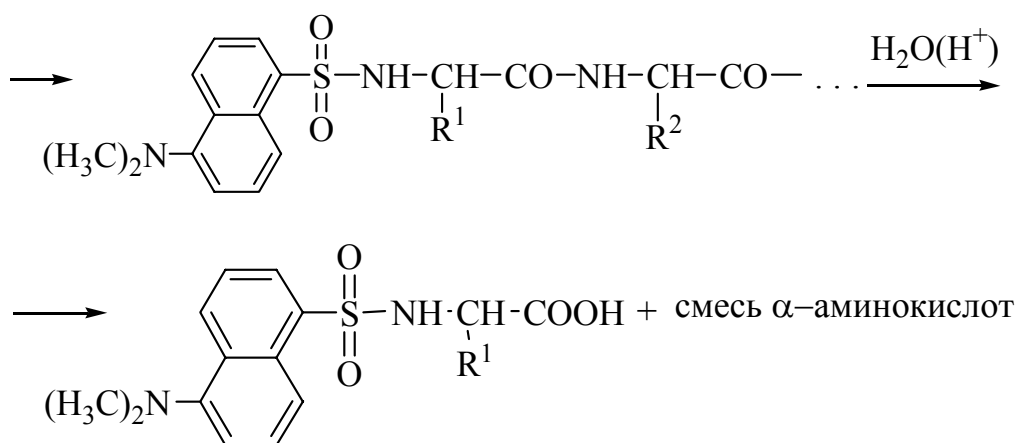
Один из первых методов определения *N*-концевых аминокислотных остатков был предложен Ф. Сенгером в 1945 г.:



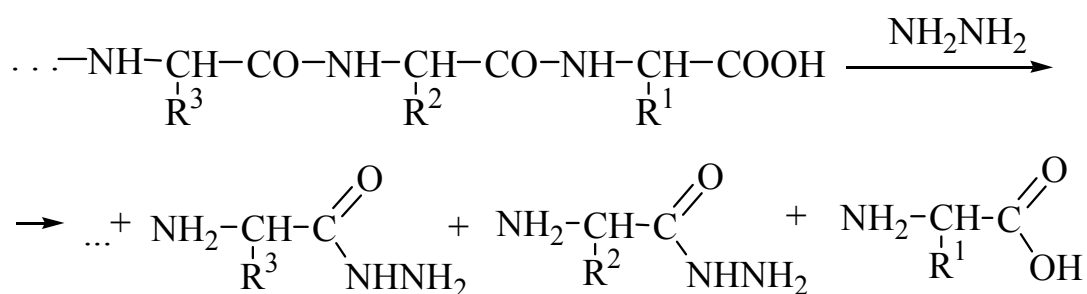
Полученная *N*-динитрофениламинокислота экстрагируется эфиром, а затем идентифицируется хроматографически.

Дансильный метод определения *N*-концевых остатков (1993) также основан на введении в аминокислоты белка «метки», не удаляющейся при последующем гидролизе:



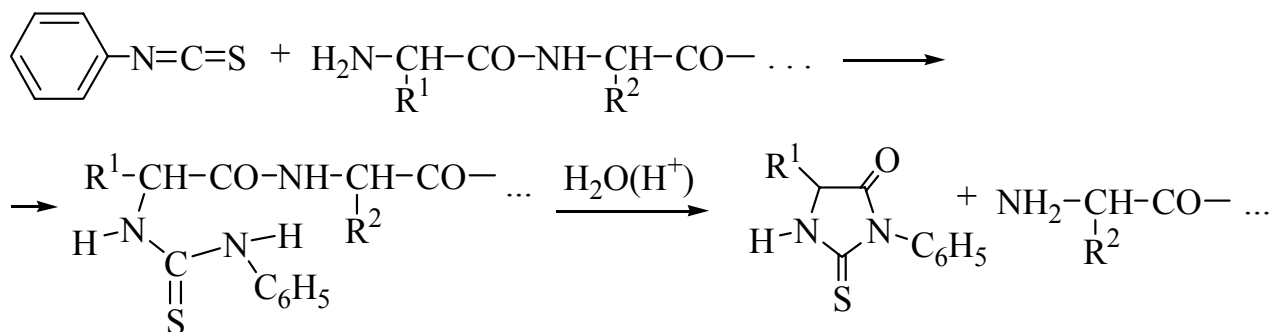


Среди методов определения C-концевых аминокислотных остатков заслуживает внимания метод гидразинолиза:



C-концевая кислота остается в виде свободной аминокислоты и может быть выделена из реакционной смеси через соответствующий сложный эфир.

Основным методом определения аминокислотной последовательности белков или пептидов является метод Эдмана. Каждый цикл включает в основном две стадии: 1) образование фенилтиокарбомилпептида; 2) отщепление N-концевого остатка аминокислоты в форме 3-фенил-2-тиогидантоина. Остальная часть пептидной цепи не разрушается, операции по отщеплению новой N-концевой аминокислоты можно повторить:



Необходимый этап для определения первичной структуры белка – расщепление белковой молекулы на пептидные фрагменты. Используют как ферментативные методы, так и химические. Метод автома-

тизирован, с помощью секвенаторов можно автоматически осуществлять 40-50 стадий отщепления. Фенилтиогидантоиновые производные идентифицируются методами тонкослойной или газожидкостной хроматографии.

15.2. Строение и синтез пептидов

Названия пептидов строятся путем последовательного перечисления аминокислотных остатков, начиная с *N*-конца, с добавлением окончания *-ил*; для последней *C*-концевой кислоты сохраняется ее полное название (например, глицилаланилсерин). Пептиды и белки имеют строгую последовательность. Из-за бифункциональности аминокислот даже из двух аминокислот, например глицина и аланина, можно получить четыре дипептида: глицилглицин, аланилаланин, аланилглицин и глицилаланин. Для синтеза пептидов из сотен остатков разработана методика защиты одних и активация других функциональных групп. Поэтому в первом компоненте (будущий *N*-конец) защищают аминогруппу ацильными радикалами, которые можно удалить в синтезированном пептиде без разрушения пептидной связи (бензоксикарбонильной или *трет*-бутоксикарбонильной группами) и активировать карбоксильную группу, переводя ее в смешанный ангидрид действием этилхлорформиата. Во втором компоненте (будущий *C*-конец) защищают карбоксильную группу превращением ее в сложноэфирную.

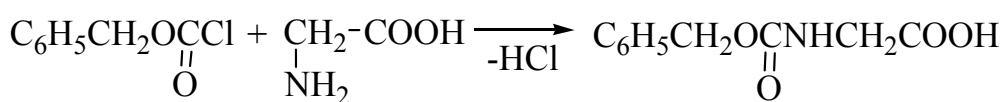
После проведения реакции образования амидной связи защиту удаляют, получают дипептид. Для синтеза трипептида и т.д. операции повторяют.

Схема синтеза глицилаланина

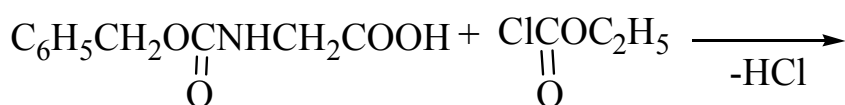
I стадия – подготовка компонентов.

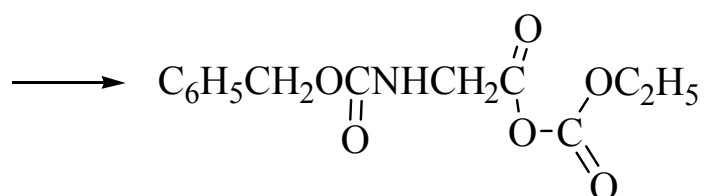
В глицине – будущем *N*-конце:

а) защищают аминогруппу:

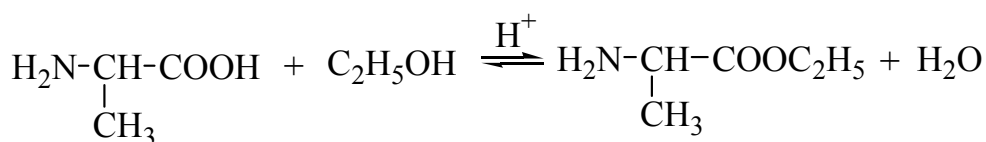


б) активируют карбоксильную группу:

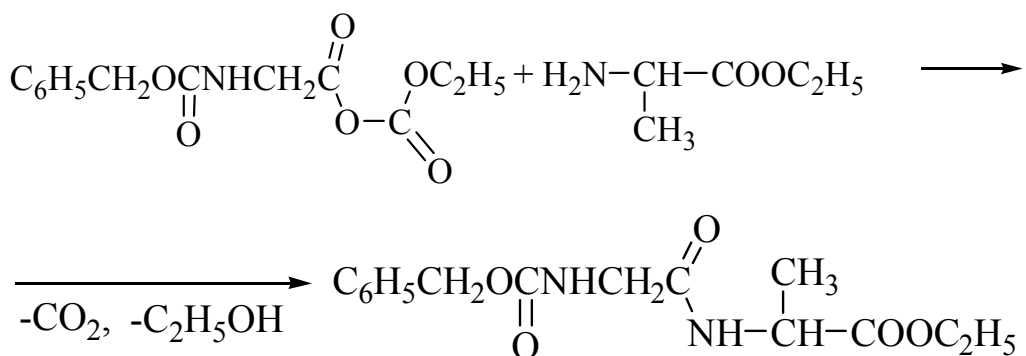




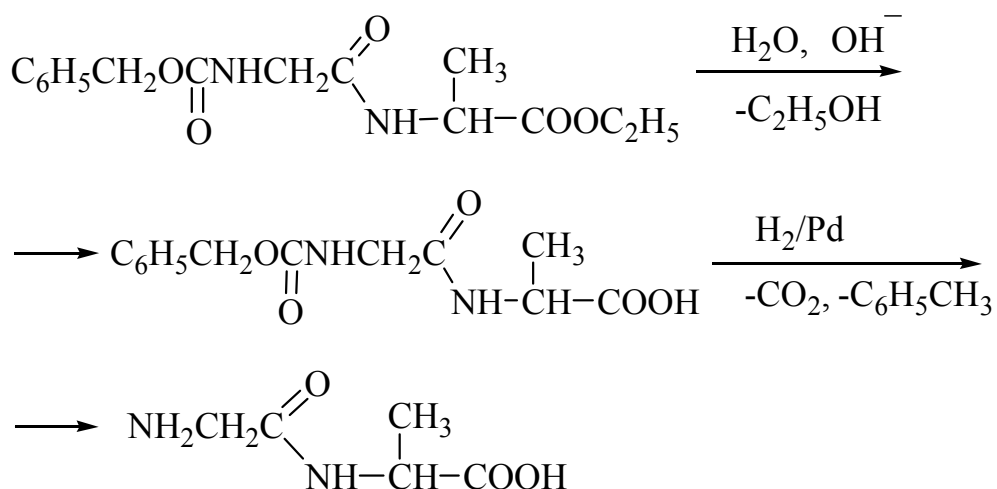
В аланине – будущем C-конце – защищают карбоксильную группу:



II стадия – образование амидной связи:



III стадия – удаление защиты:

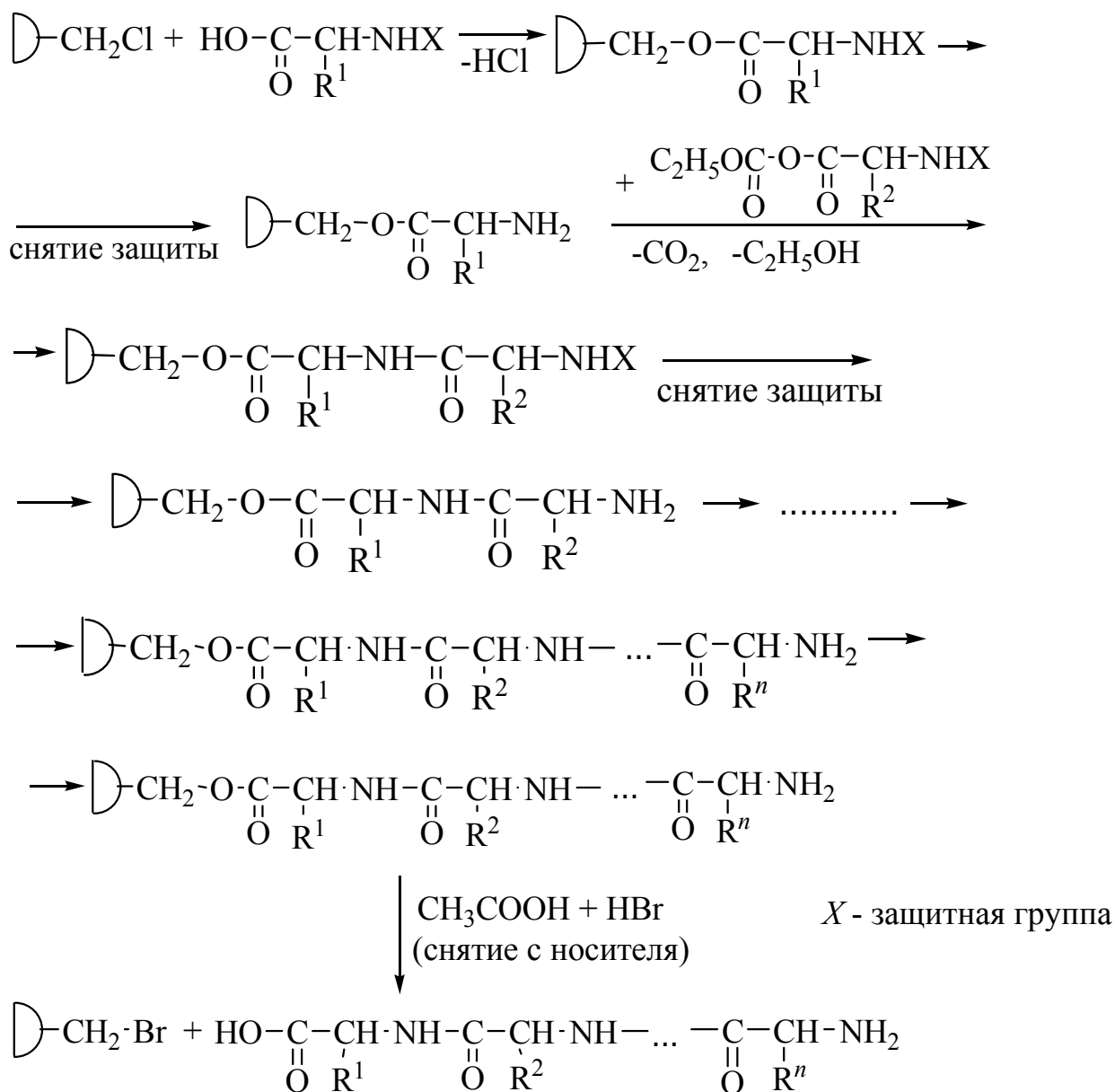


При таком способе необходимы выделение и очистка продукта на каждой стадии, что ведет к потерям.

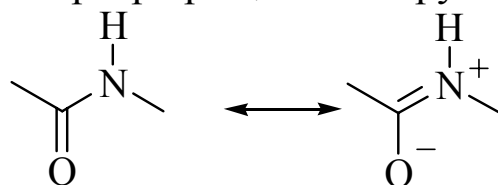
В настоящее время используют твердофазный метод синтеза пептидов (Меррифилд Р., 1962). В этом методе применяют твердый носитель (твердую фазу) в виде зерен полимерной смолы, содержащей хлорметильные «якорные» группы. Первая аминокислота – будущий C-конец – с защищенной аминогруппой прикрепляется к поверхности твердой фазы за счет карбоксильной группы. После удаления защиты присоединяют вторую аминокислоту с защищенной аминогруппой,

защиту снова удаляют, отмывают примеси, и полимер готов для следующей стадии. После окончания синтеза полипептид снимают с твердой фазы действием HBr.

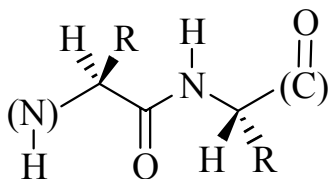
Сейчас метод автоматизирован, запрограммированный аминокислотный синтезатор может присоединить к растущей полипептидной цепи шесть аминокислот в сутки:



В пептидной (амидной) группе за счет p, π -сопряжения увеличивается энергетический барьер вращения вокруг связи C-N:



Наиболее выгодным является *транс*-расположение заместителей, в этом случае заместители R наиболее удалены друг от друга в пространстве:



15.3. Вторичная структура пептидов и белков

Вторичная структура пептидов и белков закрепляется с помощью водородных связей. Ее основные формы – α -спираль и β -структура.

α -Спираль – это правозакрученная спираль. На один виток спирали в среднем приходится 3,6 аминокислотных остатков, шаг спирали составляет 0,54 нм, диаметр 0,5 нм. Плоскости двух соседних пептидных групп располагаются при этом под углом 108° . Закрепление конформации α -спирали связано с образованием водородных связей между атомом кислорода каждого первого и атомом водорода NH-группы каждого пятого α -аминокислотных остатков. Конфигурация спирали фиксируется водородными связями, которые показаны пунктирными линиями (рис. 1):

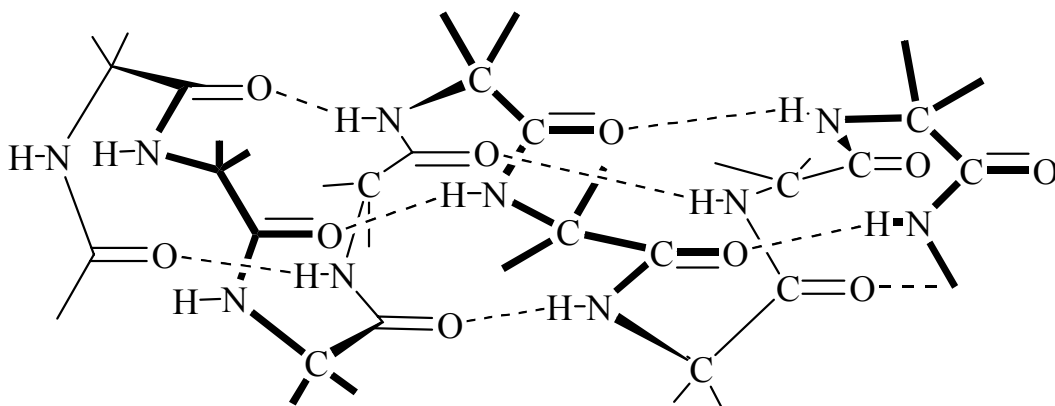
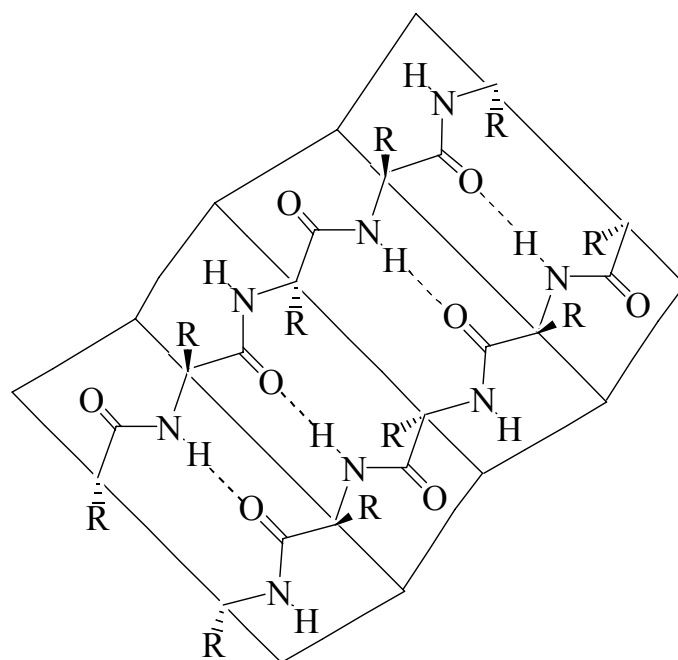
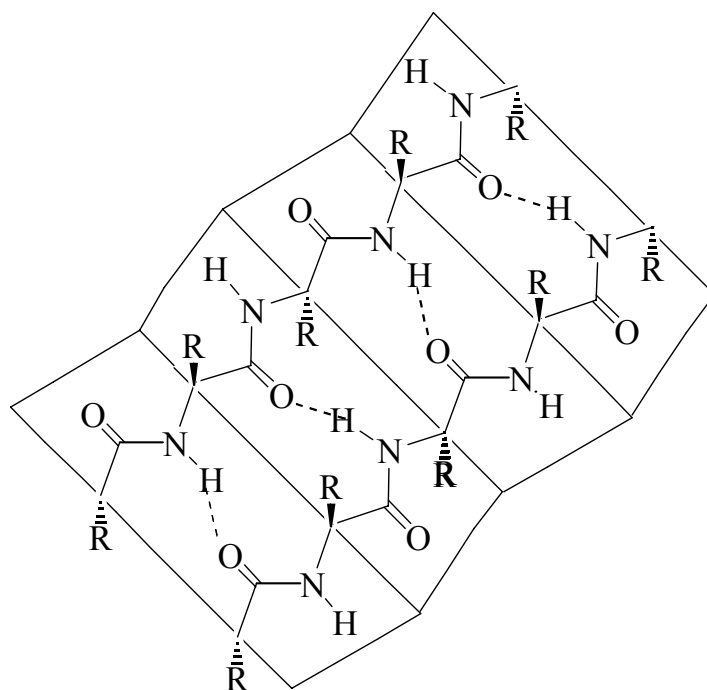


Рис. 1. Пептидные цепи в белке, свернутые в α -спираль

Другим видом вторичной структуры полипептидов и белков является β -структура, называемая складчатым слоем. В β -складчатые слои укладываются вытянутые полипептидные цепи, при этом радикалы располагаются в регулярном порядке выше и ниже некоторой плоскости, проведенной через складчатый листок. Водородные связи образуются между полипептидными цепями. В зависимости от взаимной ориентации цепей различают параллельные и антипараллельные β -структуры (рис. 2):



а



б

Рис. 2. Антипараллельный(а) и параллельный (б) складчатые листы

Во многих белках одновременно содержатся α -спиральные и β -складчатые участки. Коллаген – основной белок кожи и соединительной ткани – построен в основном из глицина, пролина и гидроксипролина. Так как пролин и гидроксипролин не способны образовывать водородные связи, то цепь имеет форму сильно вытянутой спирали, слабо стабилизированной водородными связями.

15.4. Третичная структура белков

Вторичная структура участков цепи определяет способ расположения всей цепи в пространстве, т.е. третичную структуру. По форме молекул белки делятся на *глобулярные* и *фибриллярные*. Цепь глобулярных белков, для которых характерна α -спиральная структура, приобретает форму сферической частицы (глобулы). Глобулярные белки (альбумины, глобулины, гистоны) растворимы в воде. Вторичная β -структура и структура коллагена предопределяет нитевидную форму фибриллярных белков: кератин, миозин, фиброин нерастворимы в воде.

Стабилизация третичной структуры происходит при взаимодействии боковых радикалов аминокислотных остатков, сближенных в пространстве за счет расположения цепи. Так, возникают дополнительные водородные связи между функциональными группами радикалов и между ними и пептидными связями. Между «дополнительными» амино- и карбоксильными группами возможно ионное взаимодействие. Ван-дер-Ваальсовы силы притяжения между неполярными радикалами обуславливают гидрофобное взаимодействие (например, у глобулярных белков большая часть гидрофобных групп расположена внутри глобулы, а полярные группы – на внешней поверхности).

Между цистеиновыми остатками одной и той же или разных белковых цепей возможна ковалентная дисульфидная связь.

15.5. Четвертичная структура белков

Многие белки состоят из субъединиц, одинаковых или различных, образующих трехмерные ассоциаты или более сложные ансамбли. В этом случае принято говорить о четвертичной структуре белков. Специфичность четвертичной структуры данного белка обуславливается выполняемой им биологической функцией, а взаимодействие субъединиц обеспечивает дополнительный механизм ее регуляции.

Процесс формирования четвертичной структуры белков проходит в соответствии со строгими законами термодинамики. Силы, способствующие ассоциации белка, должны быть скомпенсированы таким образом, чтобы активные группировки, расположенные в областях, имеющих тенденции к ассоциации, не оставались экспонированными наружу. В белках, построенных из одинаковых субъединиц,

последние практически всегда находятся в эквивалентном (или идентичном) окружении.

Взаимодействие между комплементарными участками субъединиц в четвертичной структуре осуществляется с помощью Ван-дер-Ваальсовых сил, ионных и водородных связей.

Определение третичной и четвертичной структуры возможно с помощью рентгенографических методов, электронной микроскопии и т.п.

Задания для самоподготовки

1. Напишите схемы реакций солеобразования лейцина, лизина, пролина, аспаргиновой кислоты с разбавленным раствором серной кислоты и с разбавленным раствором щелочи.
2. Напишите проекционную формулу Фишера для природной аминокислоты *L*-тирозина.
3. Напишите схему реакции декарбоксилирования триптофана.
4. Напишите схему взаимодействия аланина с фенилизотиоцианатом.
5. Определите *N*-концевую кислоту в пептиде Сер-Гли-Тре методом деградации по Эдману. Приведите формулу трипептида и схему реакции.
6. Дайте определение вторичной структуры белков. Какими видами взаимодействия определяется ее стабилизация? Покажите образование водородных связей на участке α -цепи Вал-Гли-Тир-Лей-Гли.
7. Какое взаимодействие наблюдается между пространственно сближенными α -аминокислотными остатками двух молекул цистеина; лизина и аспаргиновой кислоты; валина и изолейцина; серина и глутаминовой кислоты?
8. При деградации по Эдману тафтсина, недостаток которого в организме вызывает гнойные процессы, последовательно получены фенилтиогидантоиновые производные треонина, лизина, пролина и аргинина. Напишите структурную формулу тафтсина. Назовите этот тетрапептид.

Глава 16. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

В 1868 г. швейцарский врач И.Ф. Мишер, исследуя гнойные клетки, выделил из них вещество кислого характера, которое назвал нуклеином. Это событие расценивается сейчас как открытие нуклеиновых кислот. Сам термин «нуклеиновые кислоты» был предложен в 1889 г., а в 1891 г. немецкий биохимик А. Кессель описал гидролиз

нуклеиновых кислот, установив, что они состоят из остатков моносахаридов, фосфорной кислоты и четырех гетероциклических оснований, относящихся к пуриновому и пиримидиновому рядам.

Согласно современным представлениям, в ядре любой клетки, в клеточной плазме и рибосомах содержатся нуклеопротеиды – высокомолекулярные нуклеиновые кислоты, связанные с белками за счет нековалентных взаимодействий и водородных связей. Все функции нуклеиновые кислоты осуществляют в комплексе с белками, но связь нуклеиновых кислот с белком легко разрывается, и обе части комплекса могут быть отделены друг от друга.

Нуклеиновые кислоты – растворимые в воде оптически активные вещества, вращающие вправо плоскость поляризованного света. Они представляют собой гетерополимеры с молекулярной массой порядка десятков миллионов углеродных единиц. Молекулы нуклеиновых кислот настолько велики, что их можно видеть на фотографиях, сделанных с помощью электронного микроскопа.

Существуют два типа нуклеиновых кислот: дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) и рибонуклеиновая кислота (РНК). Хотя эти термины употребляются в единственном числе, они обозначают много разных молекул ДНК и РНК.

Нуклеиновые кислоты могут быть описаны с помощью основной или первичной структуры и макроструктуры.

Интенсивное изучение продуктов расщепления нуклеиновых кислот продолжается с начала XX века. Неполный гидролиз нуклеиновых кислот дает нуклеотиды (по этой причине нуклеиновые кислоты называют иногда полинуклеотидами), которые, в свою очередь, можно гидролизовать до нуклеозидов и фосфорной кислоты. При гидролизе нуклеозида получаются гетероциклическое основание (его часто называют просто основанием) и соответствующая пентоза. Большой вклад в изучение оснований внес Э. Фишер, строение пентоз установили Ф. Левен и Д. Гулланд, термины «нуклеотид» и «нуклеозид» предложены Ф. Левеном в 1908-1909 гг.

Таким образом, нуклеиновые кислоты представляют собой гетерополимер, состоящий из моонуклеотидов, а их первичной структурой является последовательность нуклеотидов, связанных, как будет показано ниже, 5', 3'-фосфодиэфирной связью.

The image displays the chemical structures of two pentose sugars: D-ribose and 2-deoxy-D-ribose. Each sugar is shown in two representations: a Fischer projection on the left and a Haworth projection on the right, connected by an equilibrium arrow ($\rightleftharpoons$).

D-рибоза (D-ribose):

- Fischer projection:** A vertical chain with a CHO group at the top and a CH₂OH group at the bottom. The chiral centers from top to bottom have substituents: (H, OH), (H, OH), and (H, OH).
- Haworth projection:** A five-membered ring with an oxygen atom at the top-right vertex. The substituents at each carbon are: C1 (OH up), C2 (OH down), C3 (OH up), and C4 (OH down). The CH₂OH group is attached to C5.

2-дезокси-D-рибоза (2-deoxy-D-ribose):

- Fischer projection:** A vertical chain with a CHO group at the top and a CH₂OH group at the bottom. The chiral centers from top to bottom have substituents: (H, H), (H, OH), and (H, OH).
- Haworth projection:** A five-membered ring with an oxygen atom at the top-right vertex. The substituents at each carbon are: C1 (OH up), C2 (H down), C3 (OH up), and C4 (H down). The CH₂OH group is attached to C5.

16.1. Нуклеиновые основания

The image shows the chemical structures of purine and pyrimidine with their atoms numbered for IUPAC nomenclature.

Пурин (Purine): A fused bicyclic system consisting of an imidazole ring fused to a pyrimidine ring. The atoms are numbered 1 through 9, starting from the nitrogen at the bottom of the imidazole ring (N9) and proceeding in a clockwise direction around the fused system.

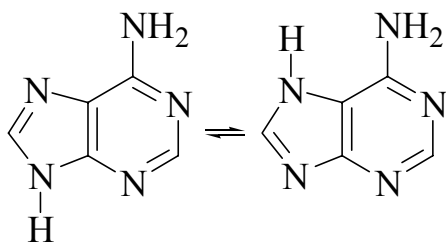
Пиримидин (Pyrimidine): A single six-membered aromatic heterocycle consisting of two nitrogen atoms at positions 1 and 3. The atoms are numbered 1 through 6, starting from the nitrogen at the bottom (N1) and proceeding in a clockwise direction.



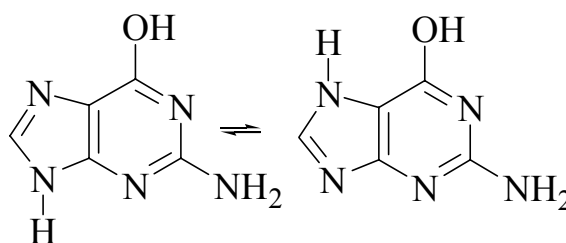
 урацил (U) тимин (T) цитозин (C)

205

К пуриновым основаниям относятся аденин и гуанин:



аденин (A)



гуанин (G)

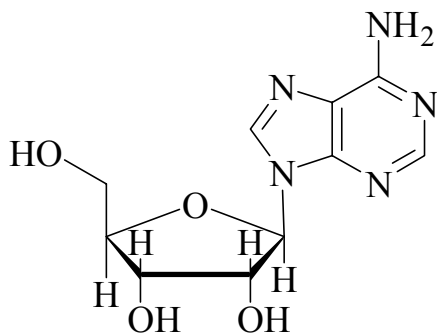
Связь этих оснований с пентозой осуществляется за счет атома азота N⁹.

Для удобства основания часто обозначают первыми буквами их латинских названий: A, T, C, U, G.

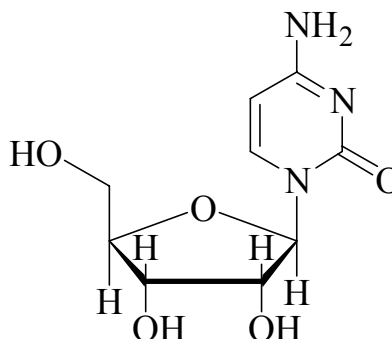
16.2. Нуклеозиды

Как было показано выше, гидролиз нуклеиновых кислот, щелочной или ферментативный, приводит к мононуклеотидам. В молекуле нуклеотида одно из перечисленных выше оснований связано с рибозой (в РНК) или с дезоксирибозой (в ДНК), а фосфорная кислота этерифицирует первичный гидроксил пентозы.

Строение нуклеотидов и нуклеозидов было окончательно выяснено в 1952 г. в результате работ английских химиков, руководимых А. Тоддом. Связь пентозы и основания осуществляется за счет атома C¹ пентозы и атома N¹ пиримидинового основания или N⁹ пуринового. Связь эта носит название C–N-гликозидной связи. Рентгеноструктурные исследования нуклеиновых кислот свидетельствуют о β-конфигурации гликозидного центра (гетероцикл и гидроксиметильная группа CH₂OH находятся по одну сторону плоскости фуранозного цикла, но пространственно удалены друг от друга):



аденозин



цитидин

Таким образом, нуклеозидом называется N-гликозид, агликон которого представляет собой производные пиримидина или пурина. В зависимости от того, какой моносахарид – рибоза или дезоксири-

боза – входит в состав нуклеозида, их подразделяют на рибонуклеозиды и дезоксирибонуклеозиды (табл.12). Тривиальные названия нуклеозидов определяются их агликонами: производные пиримидина получают окончания *-идин*, например **уридин**, а производные пурина – *-озин*, например **аденозин**. Нумерация атомов в основании и пентозе сохраняется, только атомы пентозы нумеруются цифрами со штрихом.

Следует обратить внимание на то, что нуклеозид, состоящий из тимина и дезоксирибозы, называется тимидином, а из тимина и рибозы – рибозидом тимина.

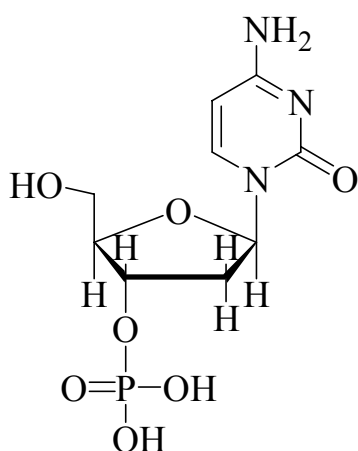
Таблица 12

Наиболее распространенные нуклеозиды

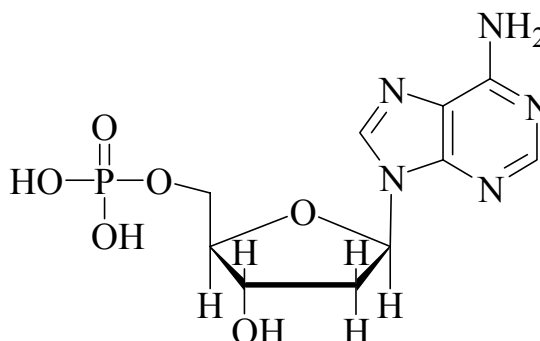
ОСНОВАНИЕ	НУКЛЕОЗИД	
	рибозид	дезоксирибозид
аденин	аденозин	дезоксаденозин
гуанин	гуанозин	дезоксигуанозин
урацил	уридин	дезоксиуридин
цитозин	цитидин	дезоксицитидин
тимин	рибозид тимина	тимидин

16.3. Нуклеотиды

Нуклеотидом называется нуклеозид, который имеет фосфатную группу $-OP(O)(OH)_2$, связанную с пентозой. Эта группа присоединена обычно к атомам С-3 или С-5 пентозного остатка. Поскольку группа $-OP(O)(OH)_2$ обладает кислотными свойствами, нуклеотиды можно рассматривать и называть либо как фосфаты, либо как кислоты (табл. 13):



цитидин-3'-фосфат



аденозин-5'-фосфат

Нуклеотиды найдены как промежуточные продукты обмена веществ. Важнейшие из них, встречающиеся в свободном виде: аденозин-5'-монофосфат (АМФ), аденозин-5'-дифосфат (АДФ), аденозин-5'-трифосфат (АТФ). АТФ участвует в мышечных сокращениях и необходим для работы мышц. Калиевую или натриевую соль АТФ применяют как медицинский препарат. При построении АТФ и АДФ происходит эндотермическая реакция, называемая в биохимии эндоэргонической (иными словами, происходит накопление энергии).

Таблица 13

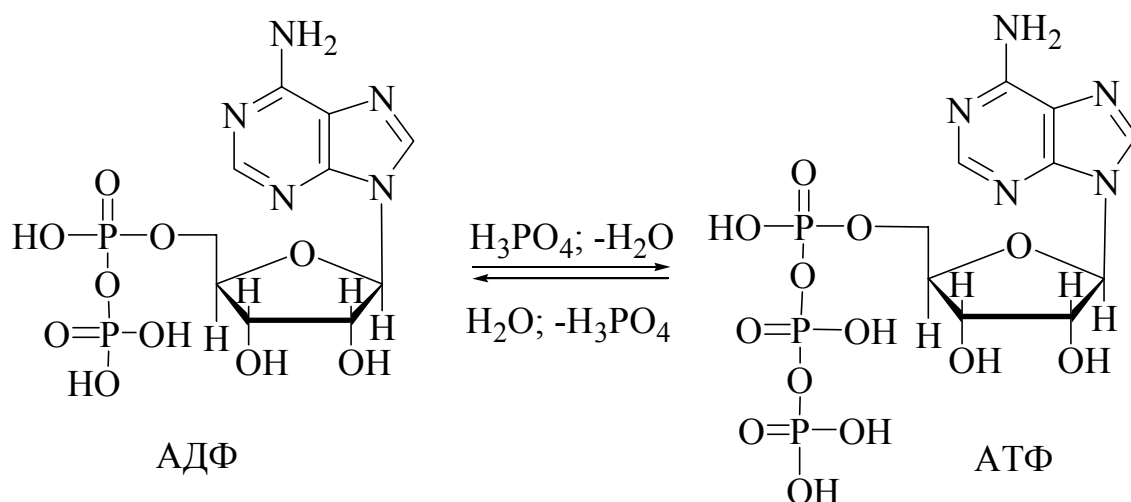
Наиболее распространенные нуклеотиды

ОСНОВА- НИЕ	НАЗВАНИЕ НУКЛЕОТИДА	
	как кислоты	как монофосфаты
аденин	2'-адениловая	аденозин-2'-монофосфат
аденин	3'-адениловая	аденозин-3'-монофосфат
аденин	5'-адениловая	аденозин-5'-монофосфат
урацил	3'-уридиловая	уридин-3'-монофосфат
гуанин	3'-гуаниловая	гуанозин-3'-монофосфат
цитозин	3'-цитидиловая	цитидин-3'-монофосфат
аденин	дезоксиадениловая	дезоксиаденозин-5'-монофосфат
гуанин	дезоксигуаниловая	дезоксигуанозин-5'-монофосфат
тимин	тимидиловая	тимидин-5'-монофосфат
цитозин	дезоксцитидиловая	дезоксцитидин-5'-монофосфат

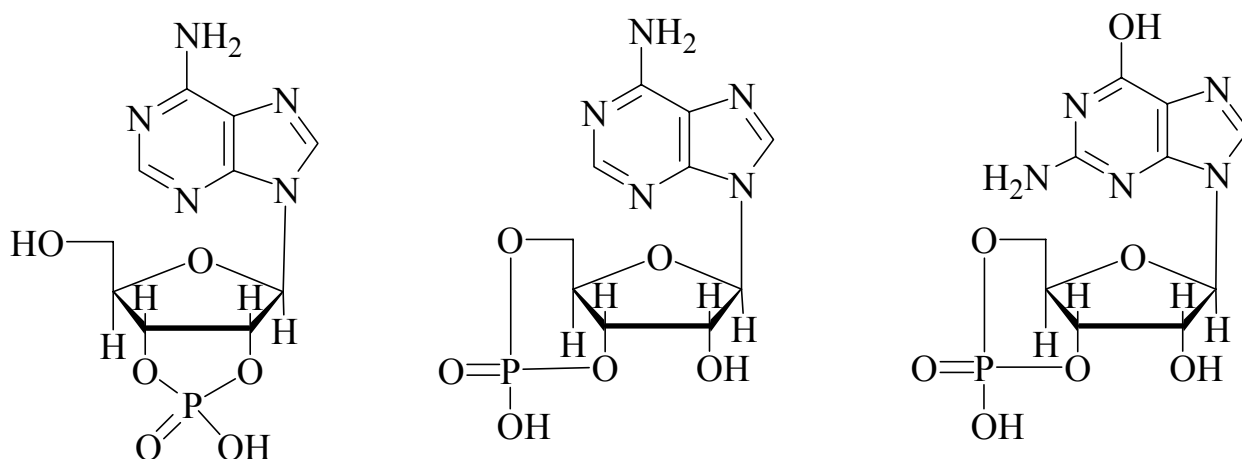
Всем живым организмам, будь то растения или животные, для жизнедеятельности требуется энергия. Эта энергия получается при контролируемом окислении жиров и углеводов.

Поскольку превращение МДФ и АТФ сопровождается эндотермической реакцией ($\Delta G = 32$ кДж/моль), ее можно использовать для поглощения энергии, высвобождающейся во время окисления глюкозы и других субстратов. При расщеплении АТФ накопленный запас энергии высвобождается и используется организмом для других реакций.

Сравнивая структуры АДФ и АТФ можно заметить, что накопление энергии обусловлено образованием новой связи Р-О-Р. Поэтому связь Р-О-Р в биохимии рассматривают как богатую энергией (макроэргическую), а АТФ – как богатое энергией соединение:

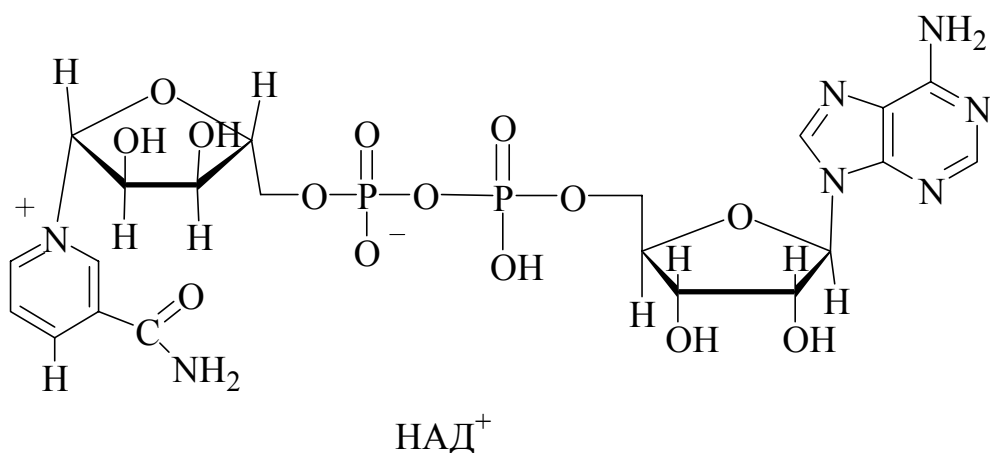


Необходимо указать на существование в организме еще двух типов нуклеотидов – циклических фосфатов, у которых остаток фосфорной кислоты связывает два атома кислорода пентозы. Примерами могут являться циклические нуклеотиды: 2',3'- и 3',5'-АМФ, 3',5'-ГМФ:



Первое из этих соединений образуется в качестве промежуточного продукта распада РНК, в то время как 3', 5'-АМФ и 3', 5'-ГМФ являются естественно встречающимися рибонуклеотидами, обладающими высокой биологической активностью и регулирующими процессы обмена веществ.

По типу нуклеозидполифосфатов построены многие коферменты – низкомолекулярные вещества, необходимые для протекания ферментативных реакций, например никотинамидадениндинуклеотид (НАД). НАД представляет собой динуклеотид, в котором моонуклеозиды, связанный с рибозой амид никотиновой кислоты, и аденозин соединены между собой двумя остатками фосфорной кислоты:



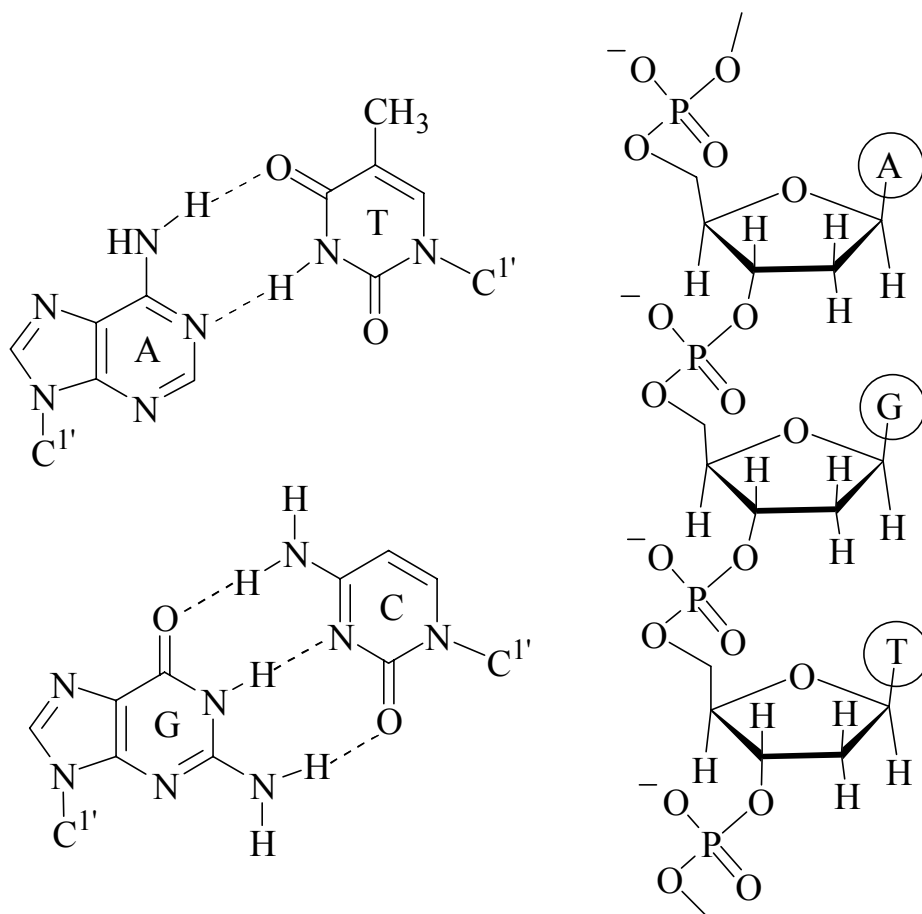
НАД играет важную роль в биологическом окислении.

16.4. Рибонуклеиновые (РНК) и дезоксирибонуклеиновые (ДНК) кислоты

ДНК содержится преимущественно в ядре клетки. Она имеет молекулярную массу от 500000 до многих миллионов углеродных единиц. Полная структура хотя бы одной молекулы ДНК все еще не выяснена может быть потому, что ее размеры велики, а ведь длина молекулы ДНК, например кишечной палочки *Escherchia coli* (бактерии, обитающие в толстой кишке человека), в развернутом виде достигает 1 мм.

Соединение дезоксирибонуклеиновых фрагментов осуществляется за счет этерификации фосфатной группы при С-5 одного дезоксинуклеотидного звена гидроксильной группой при С-3 остатка 2-дезокси-D-рибозы следующего нуклеотидного звена. Такую связь называют 5,3-фосфодиэфирной. ДНК содержит в качестве оснований *аденин, гуанин, цитозин и тимин*, но не содержит *урацил*. Отдельные ДНК различаются между собой соотношением различных оснований и последовательностью соединения соответствующих нуклеотидов. Современные представления о *вторичной структуре* ДНК базируются в основном на работах Дж. Д. Уотсона и Ф. Х. К. Крика. Из данных рентгеноструктурного анализа был сделан вывод, что две полинуклеотидные цепи (тяжа) закручены в форме *двойной спирали*. Скелетом каждой спирали служит цепь из чередующихся углеводных и фосфатных остатков. При этом основания ориентированы перпендикулярно оси спирали и расстояние между кольцами равно примерно 0,344 нм. На один виток спирали приходится 10 оснований в каждой из цепей. Обе цепи удерживаются и стабилизированы за счет водородных связей и Ван-дер-Ваальсовых сил между основаниями. Цепи двойной спирали антипараллельные. При этом друг против друга рас-

полагаются так называемые *комплементарные основания*: тимин и аденин, гуанин и цитозин. Этим объясняется тот факт, что соответствующие основания встречаются в ДНК в соотношении 1:1:



Строгое требование спаривания оснований важно потому, что оно обеспечивает механизм точного удвоения пары нитей. ДНК удваивается перед делением клетки, чтобы снабдить каждую из дочерних клеток полным набором молекул ДНК. Это происходит путем разрыва водородных связей между цепями и затем образования новых водородных связей с новыми нуклеотидными партнерами: аденина с тимином и гуанина с цитозином. Затем новые нуклеотиды образуют между собой сахарно-фосфатные связи, создавая новую цепь. Результатом является точное воспроизведение исходных спаренных цепей (рис. 3). Это и есть молекулярная основа наследственности. Любая ошибка в процессе удвоения вызывает мутацию.

Внешние взаимодействия, например повышение температуры, добавление органических растворителей и др., приводят к изменению макроструктуры, что проявляется первоначально в расхождении цепей друг от друга. При дальнейшем действии вышеуказанных факторов происходит полный гидролиз ДНК:

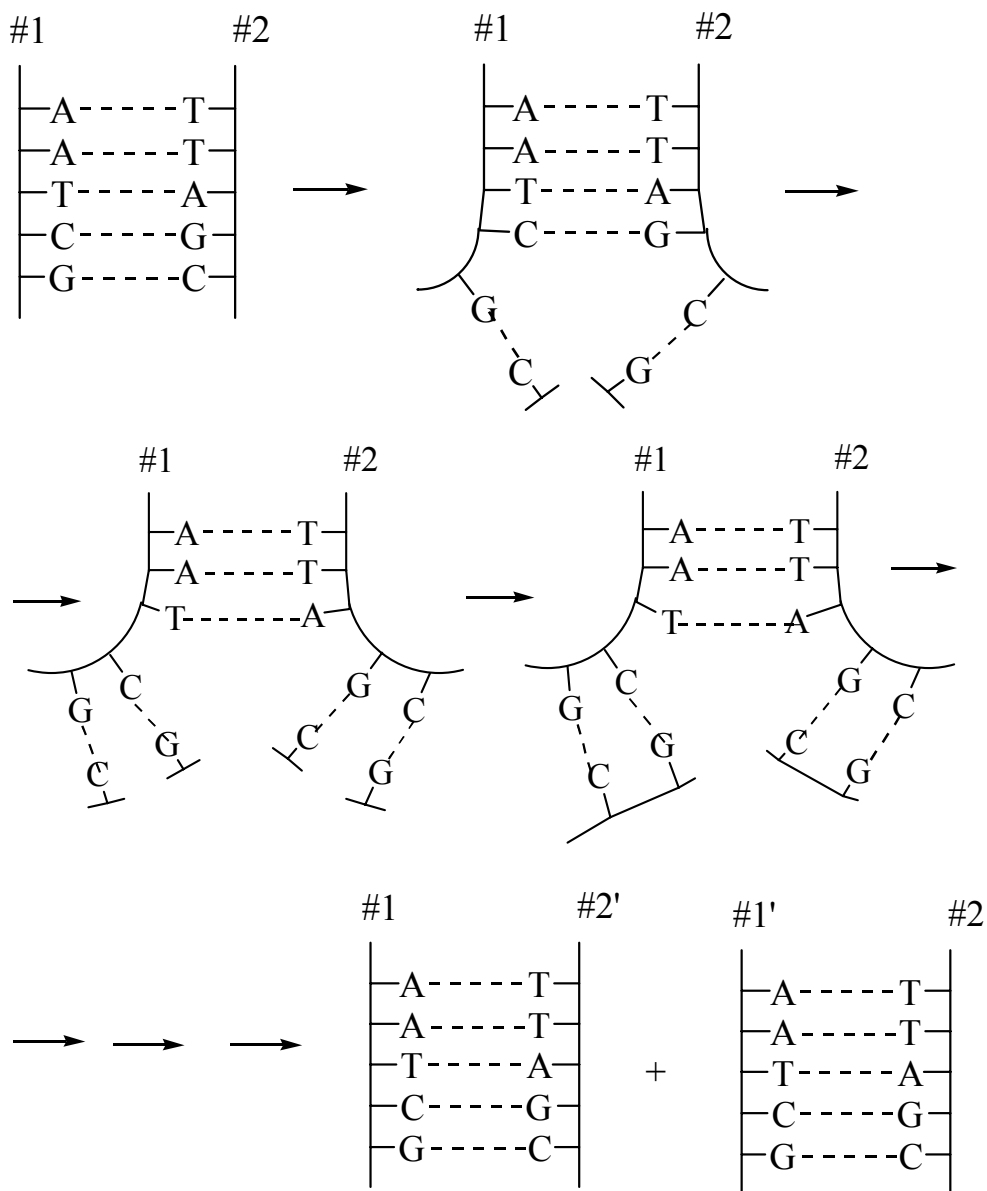


Рис. 3. Удвоение двухцепочной молекулы ДНК

Конденсация рибонуклеотидов в полинуклеотидную цепь приводит к РНК. Различные РНК имеют молекулярную массу от 20000 до 200000 углеродных единиц и более. В качестве оснований они содержат *аденин, гуанин, цитозин и урацил*. Тимин в качестве основного компонента не встречается. Большинство типов РНК имеет одно-стержевую структуру (рис. 4).

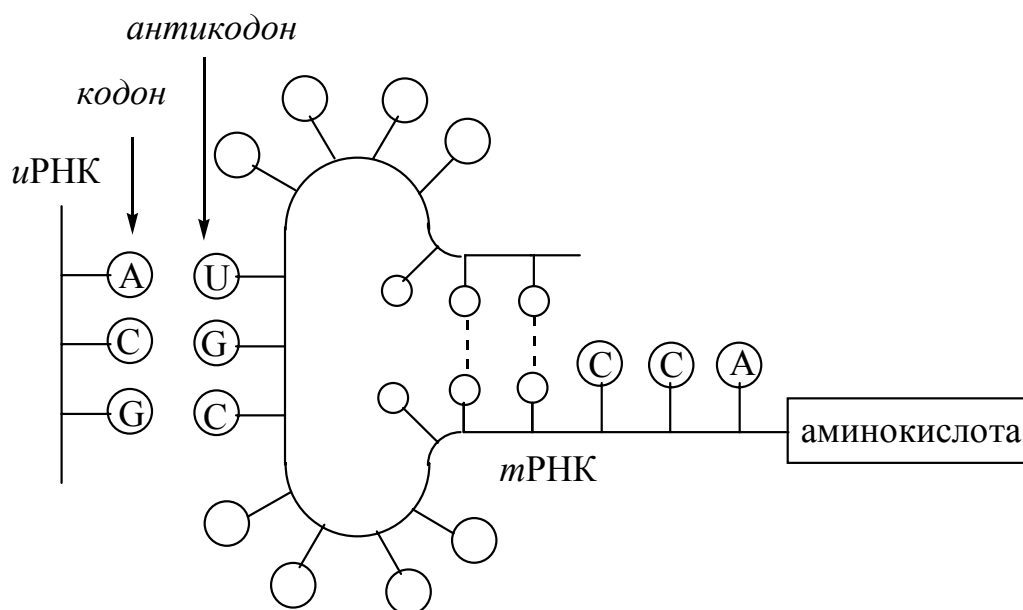


Рис. 4. Однотяжевая структура РНК

В настоящее время известны три типа РНК: информационная (матричная), транспортная, рибосомная, каждая из которых участвует на определенном этапе белкового синтеза. Более подробно мы рассмотрим две первые РНК. Информационная или матричная РНК (*u*РНК) синтезируется на активной спирали ДНК, а затем мигрирует из ядра в рибосому. Информация, заложенная в ДНК, переписывается на молекулу *u*РНК во время ее синтеза: рибонуклеотиды, несущие основания, которые комплементарны основаниям ДНК, выстраиваются один за другим вдоль спирали ДНК и присоединяются посредством поликонденсации к концу растущей цепи РНК. Информационная РНК становится тем самым собственно матрицей для синтеза полипептидов, который протекает как второй этап процесса в рибосоме. Необходимые для этого α -аминокислоты могут попасть к *u*РНК только с помощью молекулы переносчика. Для этого служат транспортные РНК (*m*РНК), которые находятся в рибосомах и имеют молекулярную массу порядка 25000 а.е.м. Молекулы *m*РНК вследствие внутримолекулярного спаривания оснований имеют форму клеверного листа (вторичная структура) (рис. 5). На третьем конце такого листа находятся неспаренные основания, последовательность: *цитозин - цитозин - аденин*. На пятом конце – одно неспаренное основание, в основном *гуанин*. Связывание α -аминокислот с транспортной РНК осуществляется на третьем конце за счет карбоксильной группы α -аминокислоты.

Три других неспаренных специфических основания *m*РНК образуют триплет (антикодон), комплементарный кодону *u*РНК. После прикрепления *m*РНК и *u*РНК (за счет взаимодействия кодон-антикодон) протекает перенос α -аминокислоты, связанной с *m*РНК, на растущую полипептидную цепь.

Эта цепь связана через *m*РНК с рибосомой и остается там, пока соответствующий кодон не даст сигнала к обрыву. Поскольку аминокислоты связаны с *m*РНК карбоксильной группой, построение полипептидной цепи протекает начиная с *N*-конца. Время, необходимое для построения полипептида из 350 аминокислот, при благоприятных условиях составляет 10 с (рис. 6).

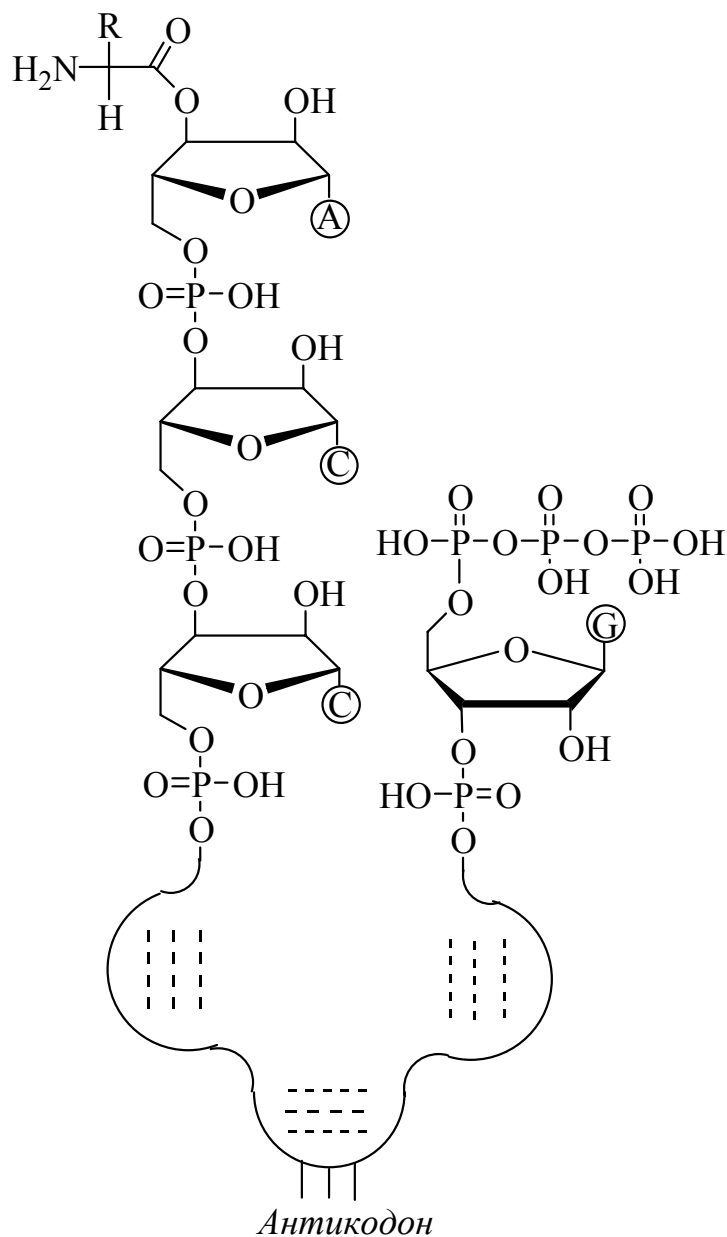


Рис. 5. Структура «клеверного листа» транспортного РНК

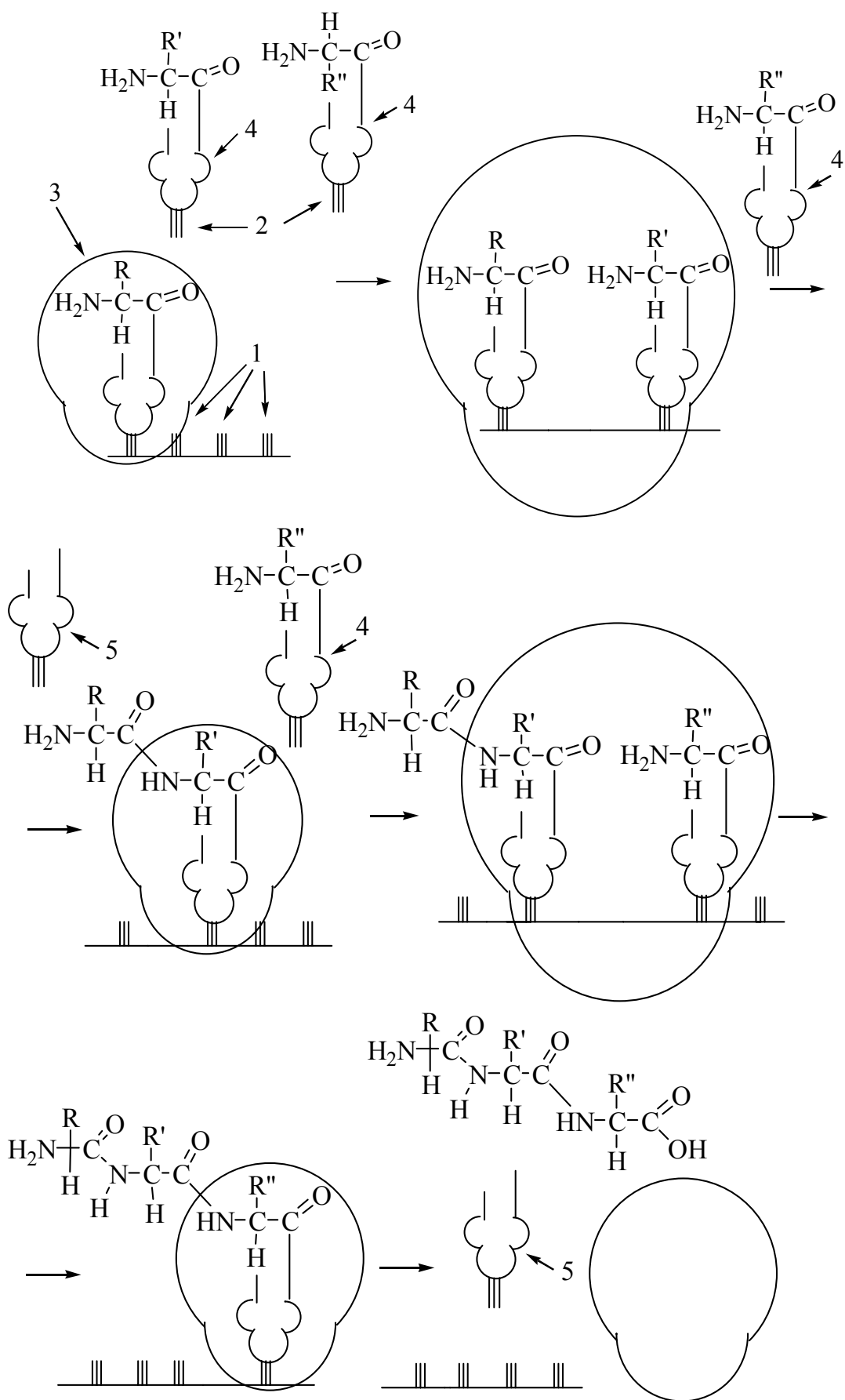


Рис. 6. Биосинтез полипептидов (показаны отдельные стадии): 1 – кодон; 2 – антикодон; 3 – рибосома; 4 – аминокислот-РНК; 5 – транспорт

Каждая молекула иРНК отвечает за синтез разных белков. Часть молекул цепи ДНК, на которой образуется молекула иРНК, называется *геном*. Хромосома состоит из двух двойных спиралей ДНК в белковой оболочке.

Существует мнение, что процесс биологического старения вызывается тем, что генетическая информация при воспроизведении ДНК и белковом синтезе во все возрастающей мере переносится с ошибками.

Вопросы для самоконтроля

1. Каковы отличия ДНК и РНК.
2. Приведите структурные формулы:
 - а) гуанозина; б) дезоксигуанозина; в) рибозида тимина; г) 3-уридиловой кислоты; д) дезоксигуанозин-3'-монофосфата.
3. Приведите уравнения полного гидролиза:
 - а) дезоксиадениловой кислоты; б) тимидин-3'-монофосфата; в) аденозина; г) уридина; д) тимидина; е) рибозида тимина; и назовите продукты реакции.

Глава 17. ОБМЕН ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ОРГАНИЗМЕ

Все физические и химические процессы, связанные с построением содержащихся в организме веществ из продуктов питания (углеводов, жиров и белков), а также с превращением таких веществ и разрушением химических соединений в организме, описывают общим термином *обмен веществ (метаболизм)*. Для веществ, которые имеют значение при обмене веществ и в процессе роста организма, обычно используют термин *метаболиты*.

В основе процессов обмена веществ в большинстве случаев лежат простые обратимые реакции, которые многосторонне связаны друг с другом в цепочку последовательных конкурирующих реакций. Такие последовательности обратимых реакций часто называют подвижными равновесиями. Они тесно привязаны к узкой области температур, протекают в водных растворах и при строго определенных значениях рН. Эти реакции катализируются ферментами и регулируются гормонами. Высвобождающаяся при этом энергия проявляется в виде мускульной энергии или тепла или же накапливается за счет образования богатых энергией соединений. Энергия продуктов питания, используемая организмом, называется энергией физиологиче-

ского сгорания. Для жиров она в среднем равна $9,4 \text{ ккал} \cdot \text{г}^{-1}$ ($\sim 39,3 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}$), для углеводов и белков примерно $4,1 \text{ ккал} \cdot \text{г}^{-1}$ ($\sim 17,3 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}$).

Человеческий и животный организмы могут существовать лишь при условии получения с продуктами питания (извне) органических веществ; эти вещества организм использует затем для нужд собственного строительства (для построения тех или иных тканей). Растения, напротив, могут строить органические вещества из неорганических соединений.

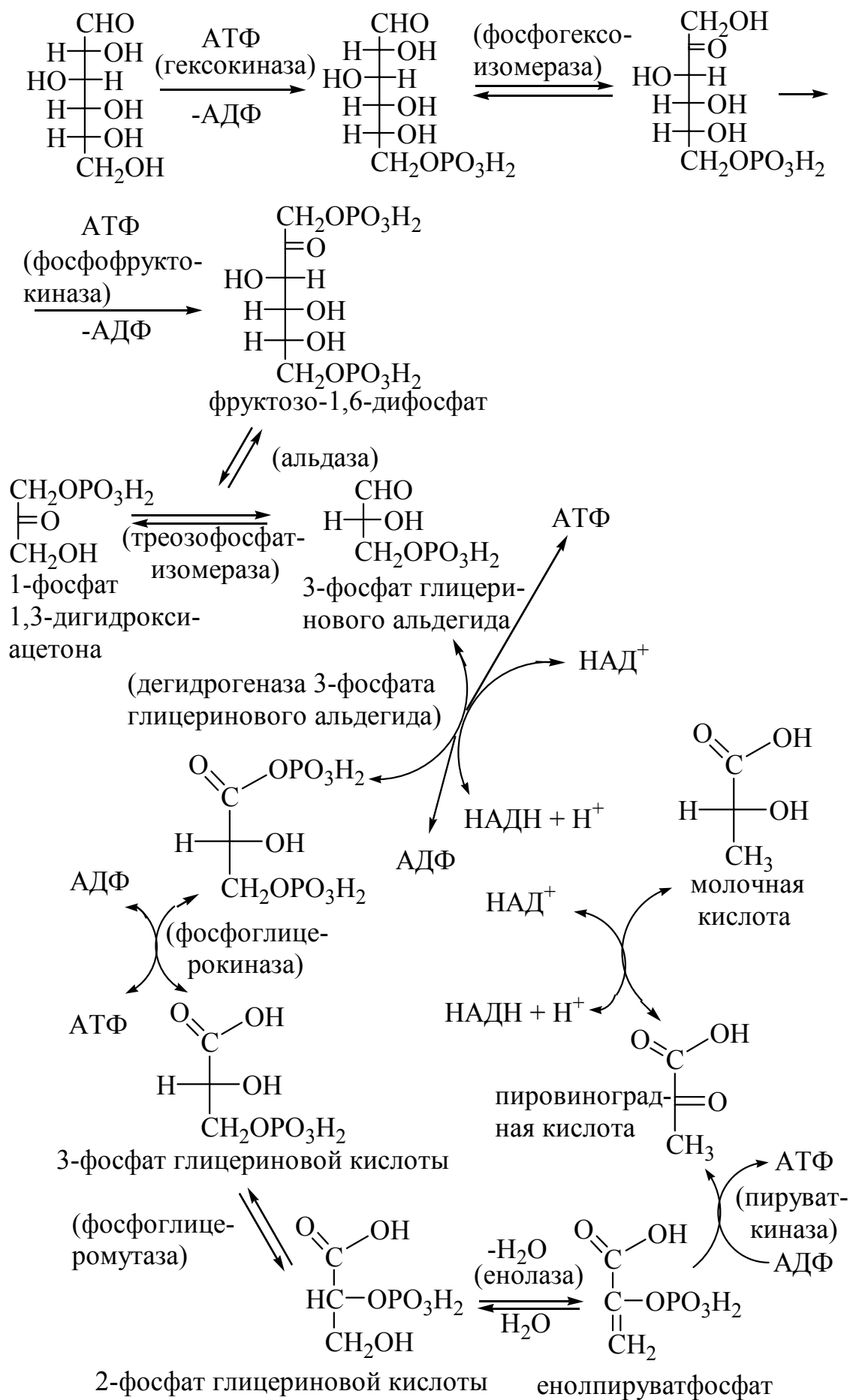
17.1. Процессы углеводного обмена

Дисахариды и крахмал в организме человека распадаются с образованием моносахаридов. Галактоза и фруктоза превращаются в печени в глюкозу, так что в крови содержится исключительно глюкоза (около 0,1%). Накапливаются углеводы в организме в виде гликогена, построение и хранение которого также происходит в печени. Для обеспечения постоянного содержания сахара в крови гликоген может вновь расщепляться с образованием глюкозы. Другая возможность покрыть потребность организма в углеводах состоит в глюконеогенезе. Под ним понимают превращение α -аминокислот и жирных кислот в глюкозу.

Поддержание постоянства содержания сахара в крови регулируется гормонами. Инсулин понижает содержание сахара в крови, так как он тормозит как деструкцию гликогена в печени, так и процессы глюконеогенеза. В мускулах инсулин повышает интенсивность процессов потребления глюкозы (окисление, а также образование гликогена). Антагонистами инсулина являются гормоны надпочечников кортизол (гидрокортизон), кортизон и кортикостерон: они повышают содержание сахара в крови, причем в печени они стимулируют процессы глюконеогенеза и понижают потребление глюкозы в мускулах.

Деструкция глюкозы

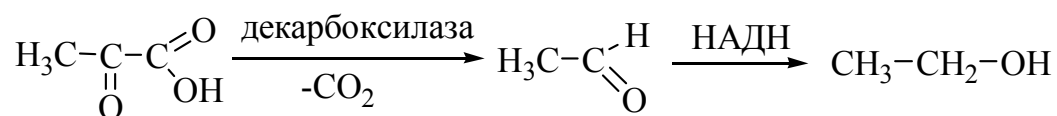
В организме человека и животных глюкоза в анаэробных условиях (в отсутствии кислорода) превращается в молочную кислоту (гликолиз). При алкогольном (спиртовом) брожении глюкоза дает этиловый спирт. Как гликолиз, так и спиртовое брожение протекают по одинаковой схеме вплоть до образования пировиноградной кислоты:



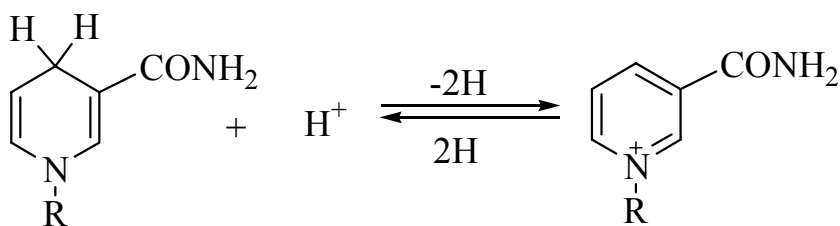
Из глюкозы при этерификации по гидроксильной группе при С-6 с помощью АТФ (аденозин-6-фосфата) получается глюкозо-6-фосфат, который в присутствии фосфогексоизомеразы изомеризуется в фруктозо-6-фосфат. Из фруктозо-6-фосфата и АТФ при участии фосфофруктокиназы образуется 1,6-дифосфат фруктозы. Последнее соединение под действием альдолазы расщепляется на монофосфат 1,3-диоксиацетона и 3-фосфат глицеринового альдегида. Оба соединения находятся в таутомерном равновесии, установление которого катализуется триозофосфатизомеразой. 3-Фосфат глицеринового альдегида окисляется при действии глицеринальдегид-3-фосфат-дегидрогеназы с одновременным фосфорилированием за счет неорганического фосфата до 1,3-дифосфата глицериновой кислоты. После отщепления фосфатной группы в положении 1 под действием киназы фосfogлицериновой кислоты образуется 3-фосфат глицериновой кислоты, который под действием фермента фосfogлицеромутазы перегруппировывается в 2-фосфат глицериновую кислоту. Енолаза дегидратирует 2-фосфат глицериновой кислоты до фосфата енольной формы пировиноградной кислоты, из которого при действии пируваткиназы высвобождается пировиноградная кислота.

При гликолизе образовавшаяся пировиноградная кислота под действием лактатгидрогеназы восстанавливается до молочной кислоты.

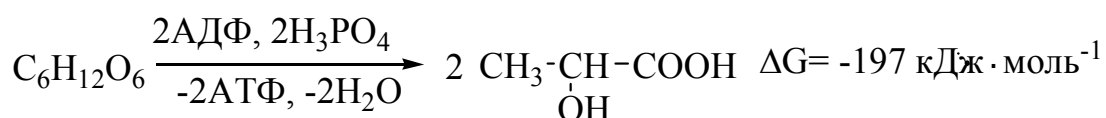
В образовании этанола из пировиноградной кислоты участвует никотинамидадениндинуклеотид НАДН и декарбоксилаза пировиноградной кислоты:



Водород, переносимый с участием НАДН, поставляется дигидропиридиновым кольцом этого кофермента, которое переходит при этом в пиридиновое:

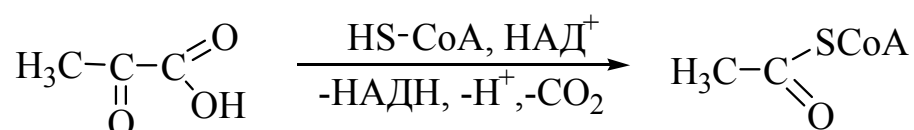


Суммарное уравнение гликолиза имеет вид:



Из высвобождающихся при этом $197 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ часть (64 кДж) накапливается в виде АТФ, остальная ($133 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) выделяется в виде тепла. Энергетически полезный эффект гликолиза (накопление энергии) составляет примерно 33%.

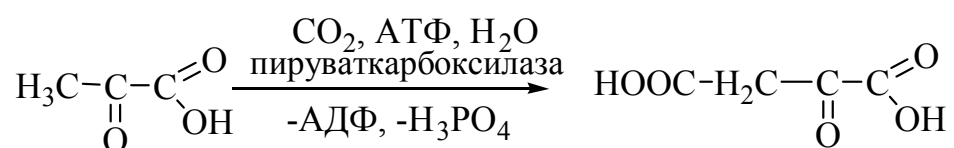
В аэробных условиях (в присутствии кислорода) сначала протекает превращение пировиноградной кислоты в ацетилкофермент А:

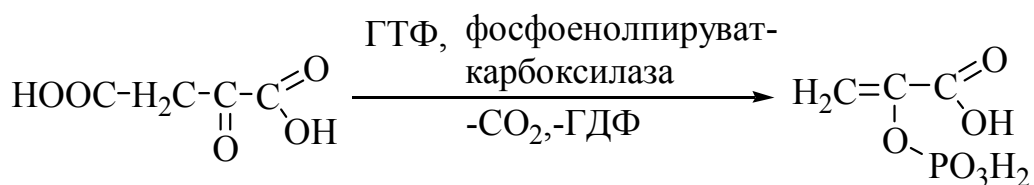


Ацетилкофермент А далее по циклу лимонной кислоты и цепи превращений при дыхании окисляется до диоксида углерода и воды.

Построение глюкозы

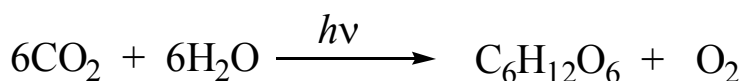
Организм человека или животного не в состоянии построить глюкозу из неорганических веществ. Однако в печени и в почках молочная кислота и α -аминокислоты могут превращаться в глюкозу (глюконеогенез). Важным промежуточным продуктом при этом, как и при деструкции глюкозы, является та же пировиноградная кислота. Тем не менее глюконеогенез не представляет собой просто обращения процесса гликолиза. Дело в том, что в перечисляемых ниже трех ступенях гликолиза равновесие сильно смещено в сторону образования продуктов реакции: при реакции, катализируемой гексокиназой, в сторону получения глюкозо-6-фосфата; при реакции, катализируемой фосфофруктокиназой – в сторону фруктозо-1,6-дифосфата; при реакции с участием пируваткиназы – в сторону пировиноградной кислоты. Поэтому в процессе глюконеогенеза эти ступени обходятся. Превращение пировиноградной кислоты в фосфат енола пировиноградной кислоты осуществляется через оксалилуксусную кислоту при участии ферментов пируваткарбоксилазы и фосфатенолпируваткарбоксилазы:





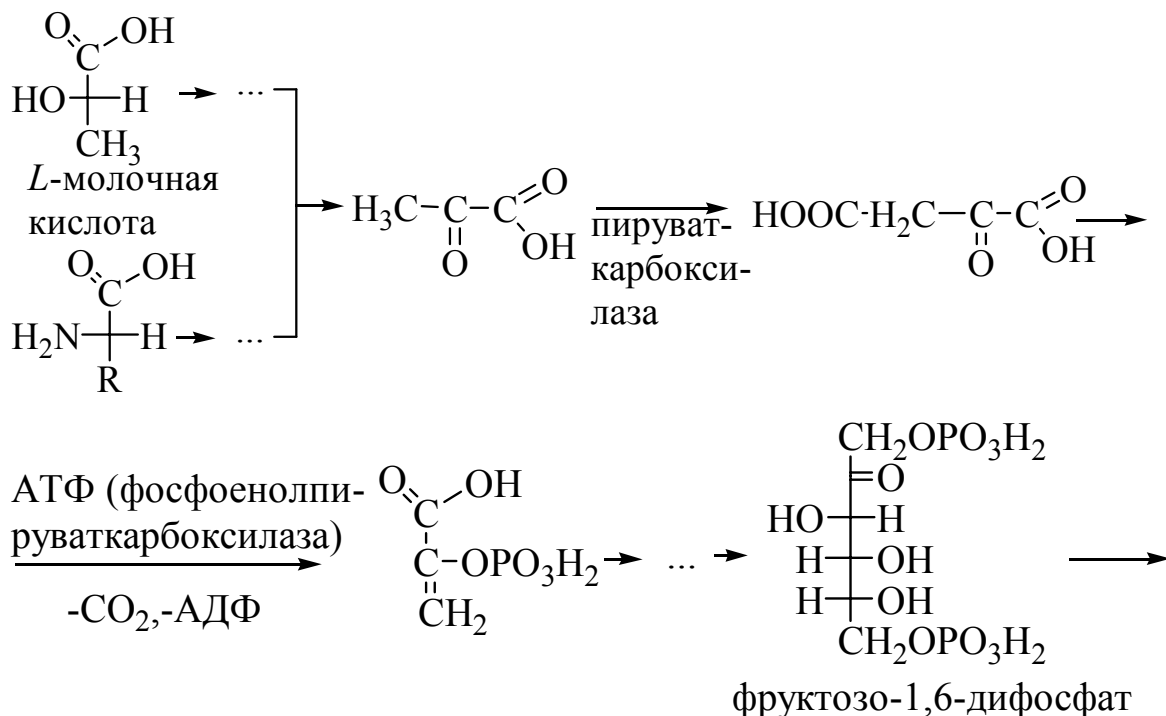
Образование фруктозо-6-фосфата из фруктозо-1,6-дифосфата осуществляется при действии фруктозодифосфатазы, образование глюкозы из глюкозо-6-фосфата катализируется глюкозо-6-фосфатазой. Остальные стадии синтеза протекают как обращенные реакции гликолиза за счет смещения равновесия.

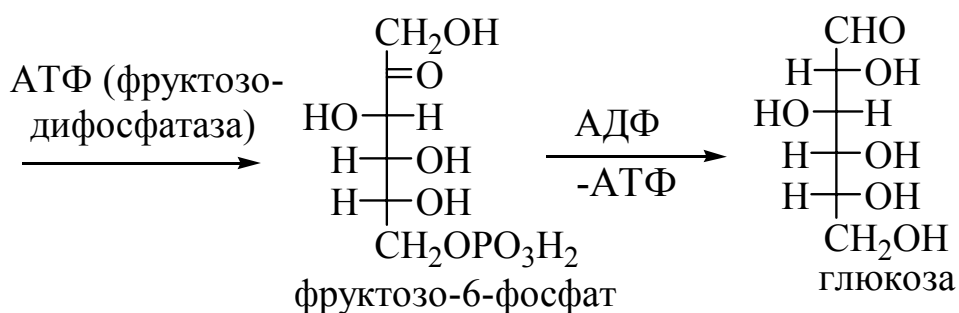
Зеленые растения могут синтезировать углеводы из диоксида углерода и воды при участии хлорофилла и с использованием энергии солнечного света (фотосинтез):



Измеряя квантовый выход, можно установить, что фотосинтез состоит из двух фаз: световой и темновой. В процессе световой фазы накапливаются АТФ и НАДН, во время темновой реакции эти вещества расходуются.

Ниже приведена последовательность реакций глюконеогенеза:



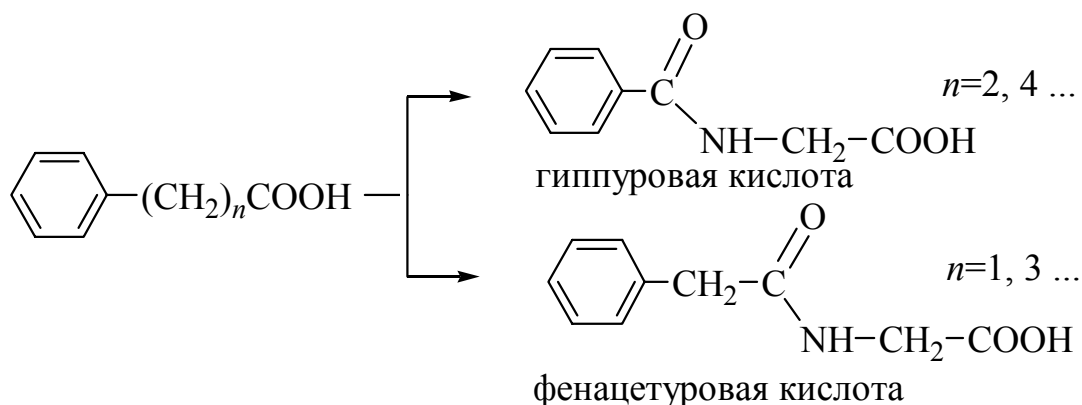


17.2. Процессы жирового обмена

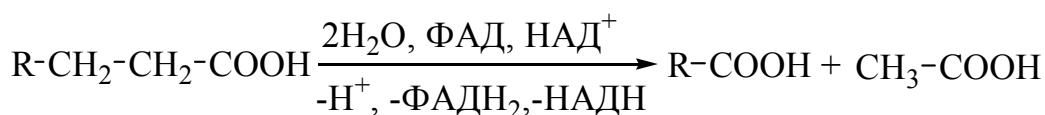
Липиды, поступающие с продуктами питания в организм человека, прежде всего в двенадцатиперстной кишке (*Duodenum*), под действием фермента липазы подвергаются расщеплению с образованием смеси жирных кислот, глицерина, моно- и диглицеридов. Уже в эпителии кишечника начинается обратный синтез триглицеридов. Из кишечника эти вещества по системе лимфатических путей и кровообращения переносятся в печень, основное место жирового обмена.

Деструкция жирных кислот

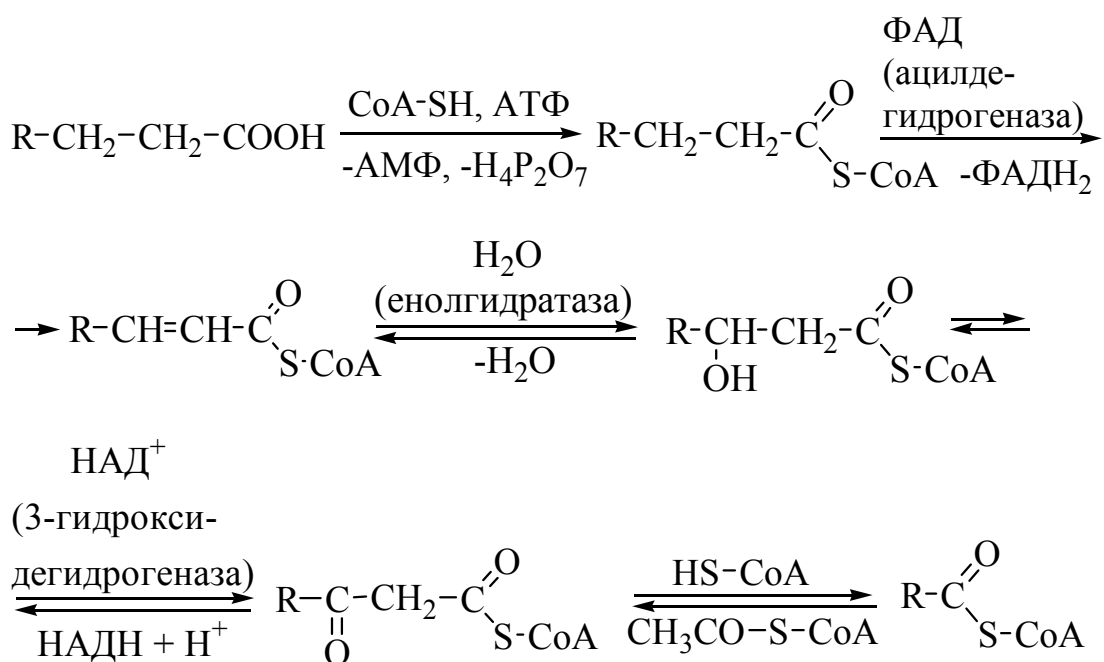
Сведения о деструкции жирных кислот в организме базируются на работах Кнопа (1904). При наличии в продуктах питания фенилзамещенных жирных кислот с четным числом метиленовых групп из мочи подопытных животных была выделена гиппуровая кислота; если же в пище содержались фенилзамещенные жирные кислоты с нечетным числом метиленовых групп, то образовывалась фенацетуровая кислота [*N*-(фенилацетил)аминоуксусная кислота]:



Из полученных данных следовал вывод, что деструкция жирных кислот начинается с конца, содержащего карбоксильную группу, и при этом на каждом этапе с отщеплением уксусной кислоты образуются кислоты, содержащие на два атома углерода меньше (β -окисление). Суммарное уравнение деструкции жирных кислот имеет следующий вид:



Эту реакцию можно расчленить на ряд последовательных стадий. Она начинается с активации жирной кислоты с помощью кофермента А и АТФ, приводящей к образованию ацилкофермента А, который дегидрируется с образованием α , β -ненасыщенного ацилкофермента А. Гидратация последнего под действием енолгидратазы ведет к 3-гидроксиацилкоферменту А, окисляющемуся в присутствии 3-оксиацилдегидрогеназы до 3-кетоацилкофермента А:



В заключение присоединяется кофермент А и отщепляется ацетилкофермент А. При этом образуется ацилкофермент А, содержащий на два атома углерода меньше, который вновь проходит уже рассмотренную последовательность превращений (спираль жирных кислот).

Ацетилкофермент А далее принимает участие в цикле лимонной кислоты и окисляется в цепи дыхания, причем возникает 12 моль АТФ. Из 2 моль водорода, которые переносятся в спирали жирных кислот на ФАД и НАД⁺, при деструкции в цепи дыхания образуется 5 моль АТФ, что в общем итоге соответствует 17 моль АТФ.

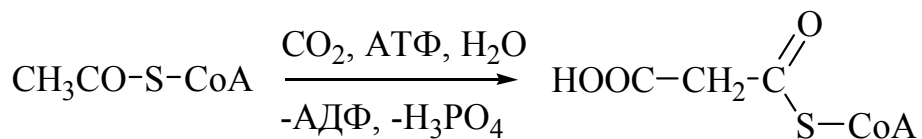
Построение жирных кислот

Жирные кислоты могут синтезироваться в организме животных двумя путями:

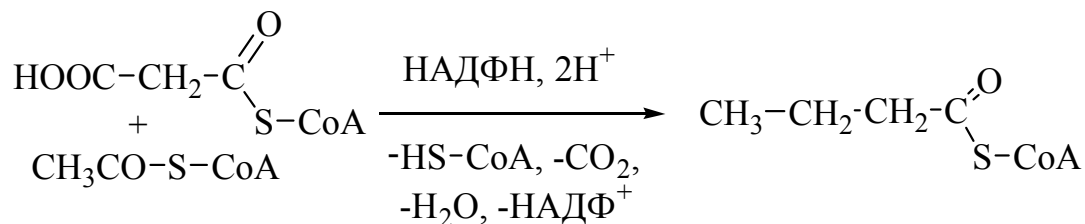
1. Как обращение спирали жирных кислот (т. е. их окисления).

2. Из ацетилкофермента А и диоксида углерода через малонилкофермент А.

В обоих случаях затрата энергии покрывается за счет АТФ:

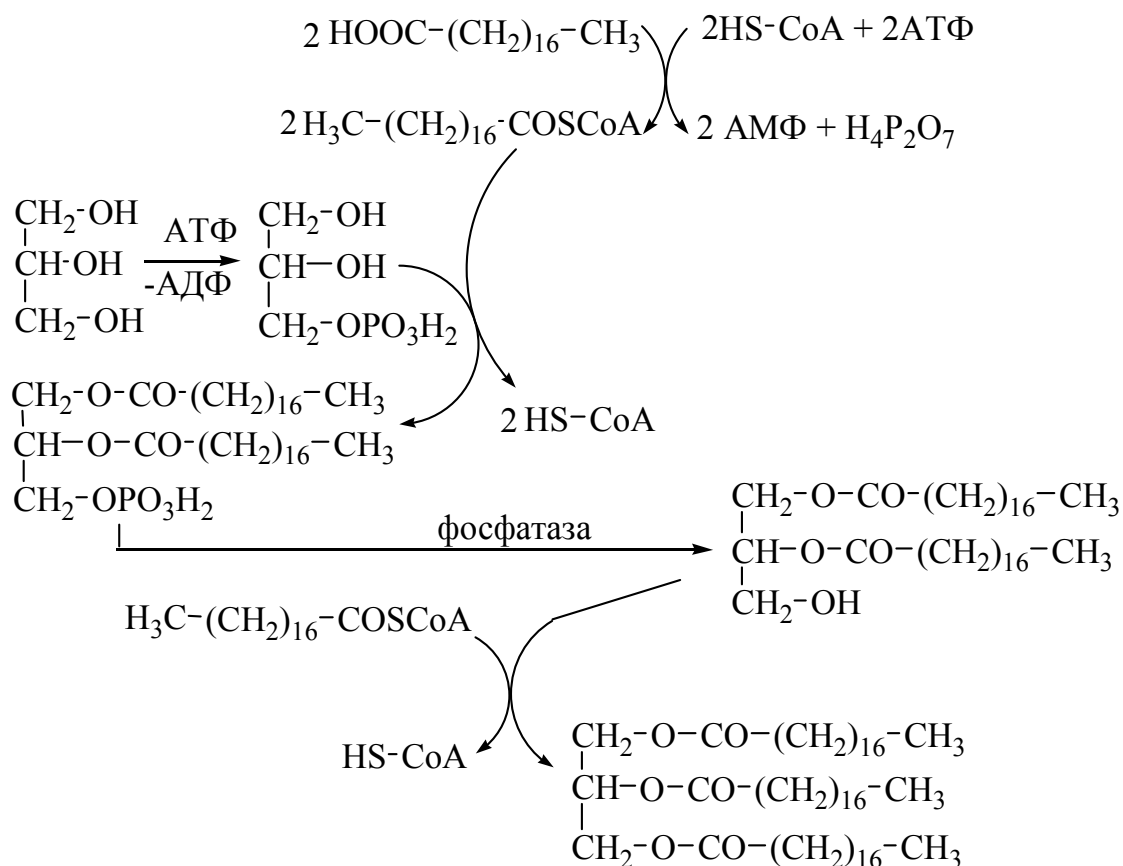


Из малонилкофермента А и ацетилкофермента А далее получается бутирилкофермент А:



При взаимодействии бутирилкофермента А с малонилкоферментом А цепь продолжается дальше.

Синтез триглицеридов исходит из свободного глицерина, который сначала фосфорилируется АТФ с образованием глицеро-3-*sn*-фосфата. Ступенчатая реакция глицеро-3-*sn*-фосфата с двумя молекулами ацилкофермента А ведет к соответствующим фосфатидным кислотам:



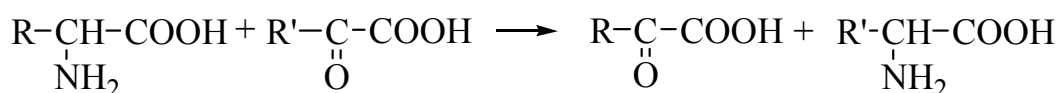
После освобождения диглицерида из фосфатид-кислоты он реагирует с новой молекулой активированной жирной кислоты с образованием триглицерида.

17.3. Процессы обмена α -аминокислот и белков

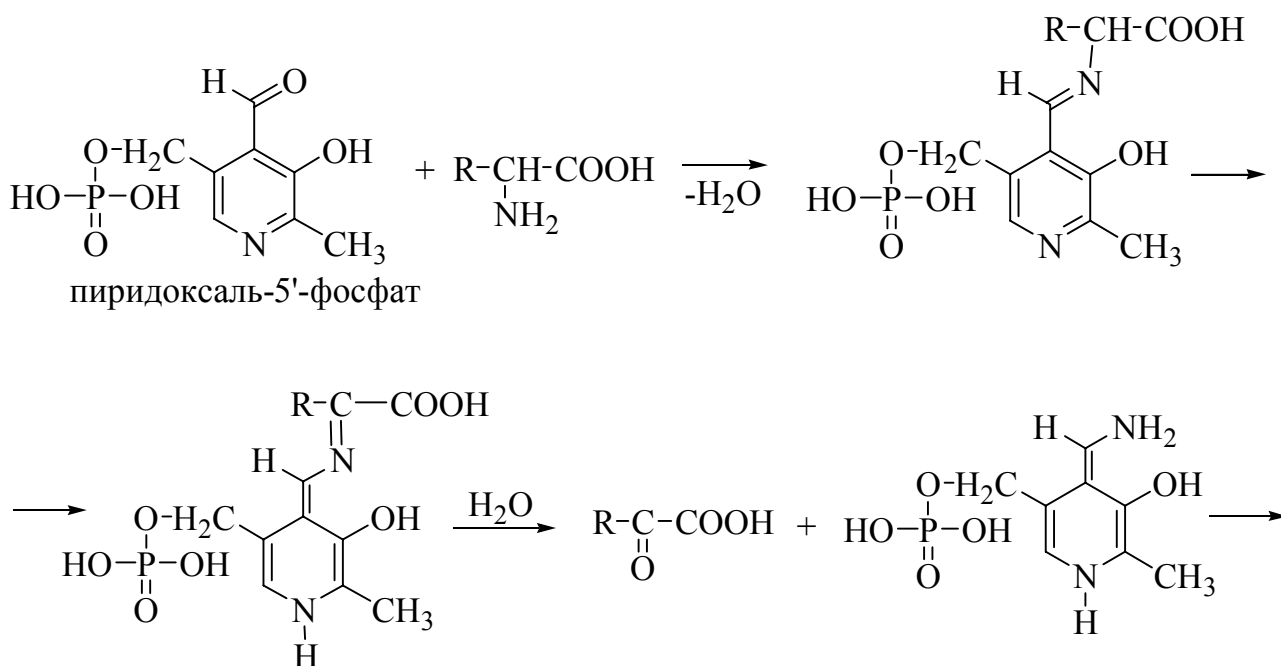
Деструкция и построение белковых веществ в организме происходят в тесной взаимосвязи. α -Аминокислоты, попадающие в организм в составе продуктов питания, и α -аминокислоты, освобождающиеся при распаде белков, представляют общую единую смесь [метаболический пул (фонд)] и находятся как в межклеточной жидкости, так и внутри клеток. Они чрезвычайно интенсивно участвуют в обмене веществ.

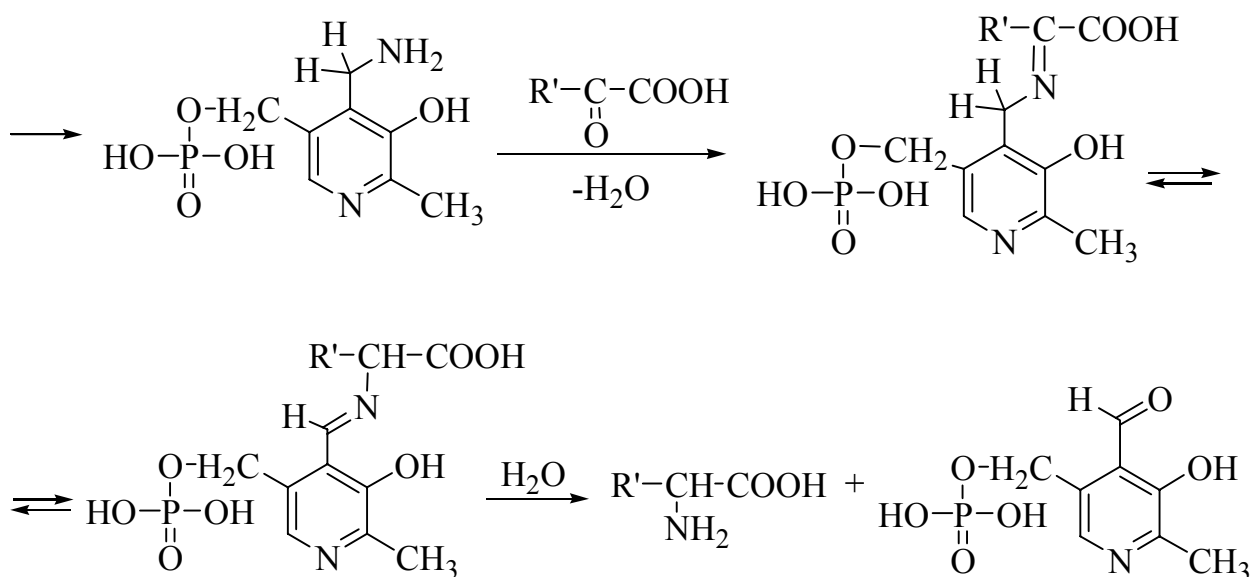
Процессы аминокислотного обмена могут быть сведены к трем основным типам превращений: трансаминированию, дезаминированию и декарбоксилированию.

Трансаминирование протекает по следующему уравнению:

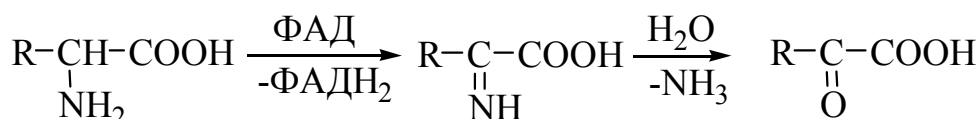


Коферментом трансаминазы является пиридоксальфосфат. Процесс трансаминирования при участии пиридоксальфосфата может быть представлен следующей последовательностью превращений:





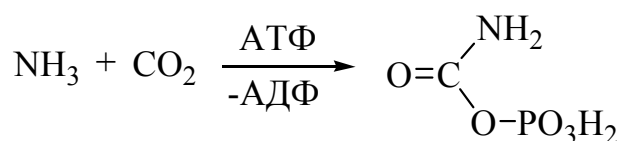
Дезаминирование протекает в две ступени. α -Иминокарбоновая кислота, первоначально образующаяся при каталитическом действии флавиновых ферментов, гидролизуетсся с отщеплением аммиака до соответствующей α -кетокарбоновой кислоты:



При декарбоксилировании α -аминокислот образуются первичные амины, служащие исходными веществами для биосинтеза гормонов или коферментов и называемые биогенными аминами. Примером здесь может служить образование гистамина из гистидина. Декарбоксилирование катализируется декарбоксилазами, в роли кофермента выступает пиридоксальфосфат.

Конечным продуктом обмена азотсодержащих веществ является аммиак. Поскольку аммиак действует как сильный клеточный яд, он должен удаляться из организма, что достигается его превращением в мочевину.

При каталитическом действии *N*-ацетилглутаминовой кислоты аммиак, диоксид углерода и АТФ реагируют с образованием карбамоилфосфата:



Из карбамилфосфата и орнитина образуется цитруллин, который при действии аспарагиновой кислоты превращается в сукциниласпарагин. В заключение сукциниласпарагин расщепляется на аргинин и

фумаровую кислоту. Из аргинина далее образуются орнитин и мочеви-
вина.

Однако азот α -аминокислот может превращаться в мочеви-
ну и иным путем. При этом в результате трансаминирования вначале по-
лучается глутаминовая кислота, дальнейшее трансаминирование дает
аспарагиновую, которая затем переводится в аргинин. В заключение
из аргинина по описанному выше пути образуется мочеви-
на (рис. 7).

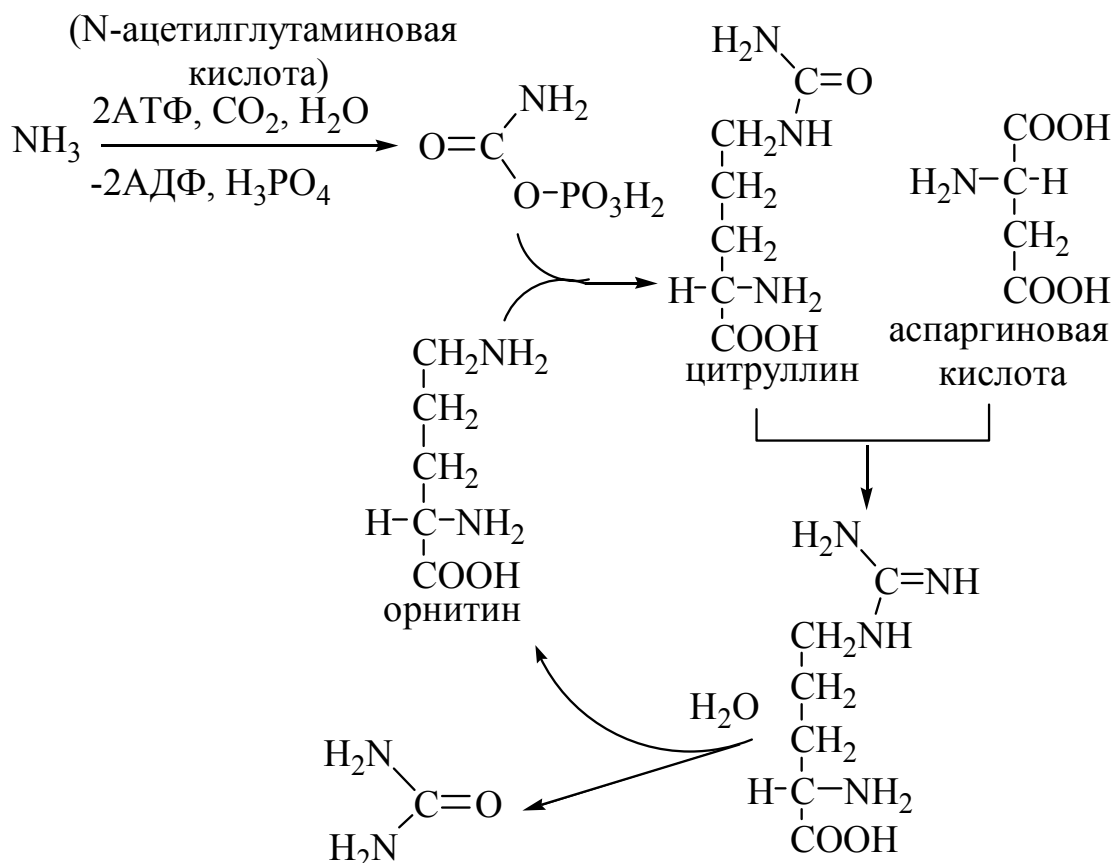


Рис. 7. Образование мочевины в организме (мочевинный цикл)

17. 4. Конечная деструкция углеводов, жиров и белков

При деструкции отдельных составных частей продуктов питания неоднократно образуется ацетилкофермент А и высвобождается во-
дород. Окисление ацетилкофермента А до диоксида углерода и воды,
равно как и окисление водорода до воды, осуществляется в цикле
лимонной кислоты или в цепи дыхания (рис. 8).

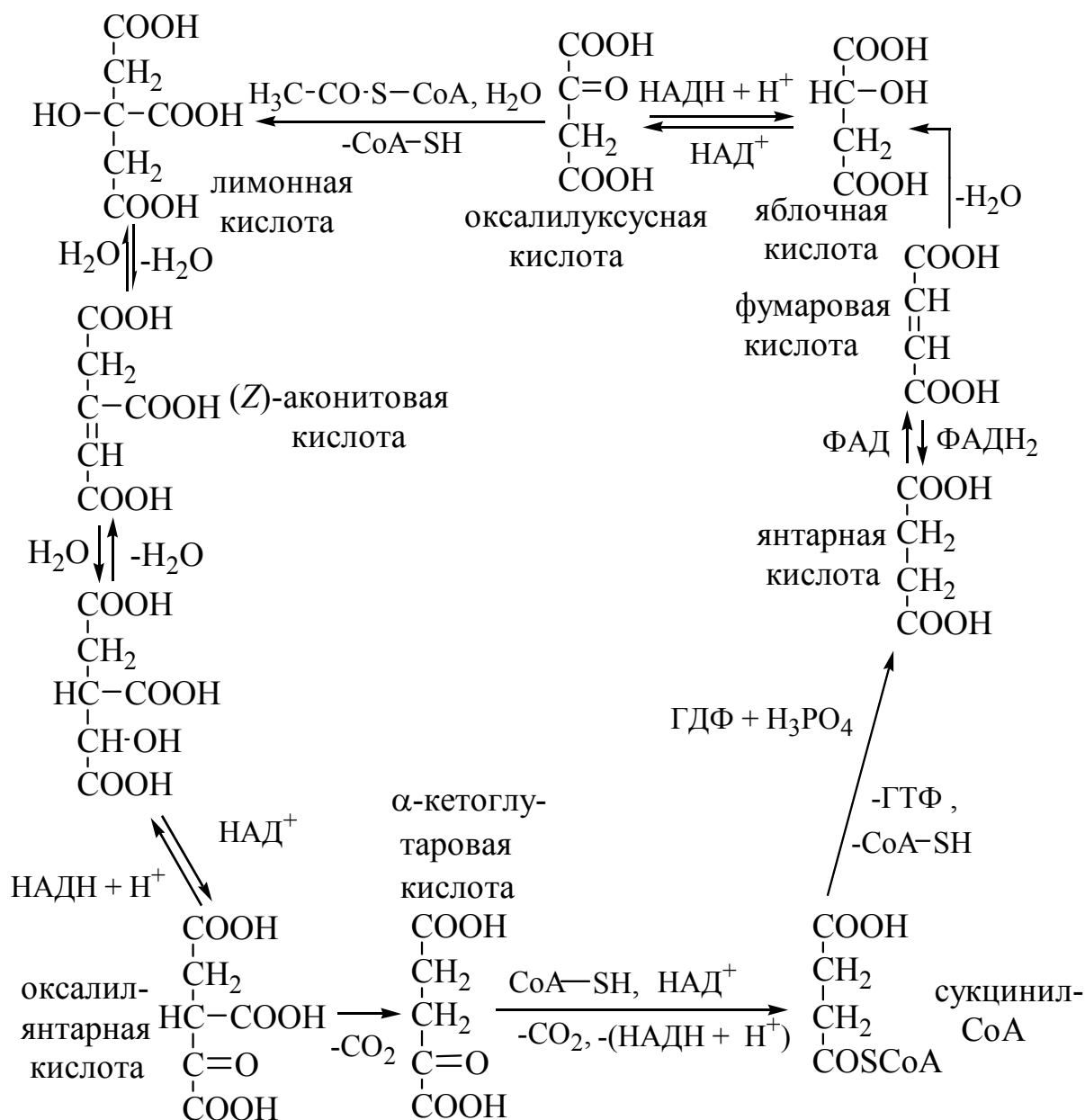
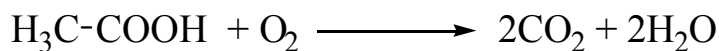


Рис. 8. Цикл лимонной кислоты (цикл Кребса)

Цикл лимонной кислоты (цикл Кребса) протекает в митохондриях. Его суммарное уравнение имеет вид:



Выяснение цикла лимонной кислоты опирается на основополагающие работы Х.А. Кребса (1937). Первой ступенью цикла является ферментативное каталитическое образование лимонной кислоты из ацетилкофермента А и оксалилуксусной кислоты. Далее лимонная кислота в присутствии аконитазы изомеризуется в изолимонную кислоту. При этом с элиминированием воды сначала получается (Z)-аконитовая кислота, а затем при гидратации – изолимонная кислота. В присутствии изоцитратдегидрогеназы из изолимонной ки-

слоты образуется оксалилиантарная кислота. Высвобождающийся при этом дегидрировании водород переносится на НАД⁺ или НАДФ⁺. При декарбоксилировании оксалилиантарной кислоты образуется α-кетоглутаровая кислота, которая при окислительном декарбоксилировании под совместным действием тиаминпирофосфата, кофермента А, α-липоевой кислоты, ФАД и НАД⁺ переходит в сукцинилкофермент А. При расщеплении сукцинилкофермента А получают янтарную кислоту и кофермент А, и, кроме того, высвобождается энергия. Энергия используется при построении гуанозинтрифосфата из гуанозиндифосфата и фосфорной кислоты и в итоге протекающей вслед за этим реакции трансфосфорилирования переносится на АТФ. Янтарная кислота под действием сукцинатдегидрогеназы дегидрируется в фумаровую кислоту, высвобождающийся водород связывается ФАД. При гидратации фумаровой кислоты в присутствии фумаразы образуется (S)-яблочная кислота. Из последней при дегидрировании в присутствии сукцинатдегидрогеназы получается оксалилуксусная кислота, которая вновь проходит тот же цикл. Таким образом, в рамках цикла лимонной кислоты осуществляются два декарбоксилирования:

оксалилиантарная кислота → 2-кетоглутаровая кислота

и 2-кетоглутаровая кислота → янтарная кислота

Кроме того, в цикле лимонной кислоты протекают четыре дегидрирования. Освобождающийся водород в цепи дыхания превращается в воду, а выделяющаяся энергия накапливается в форме АТФ. В итоге при деструкции 1 моль уксусной кислоты по этому пути образуется 12 моль АТФ; это суммируется по следующим стадиям:

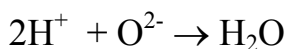
изолимонная кислота → оксалилиантарная кислота (3 моль АТФ)

2-кетоглутаровая кислота → янтарная кислота (4 моль АТФ)

янтарная кислота → фумаровая кислота (2 моль АТФ)

яблочная кислота → оксалилуксусная кислота (3 моль АТФ)

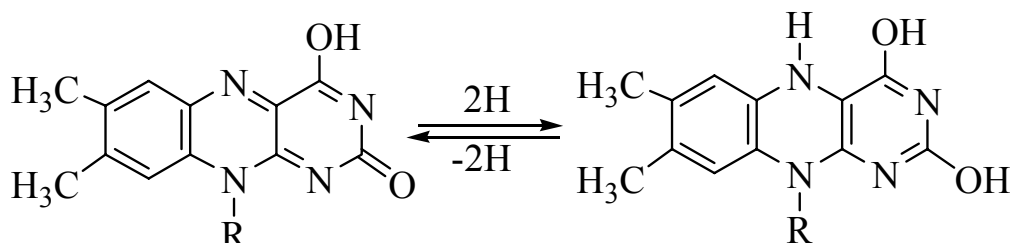
Окисление водорода до воды осуществляется в цепи дыхания, в основе которой лежит реакция:



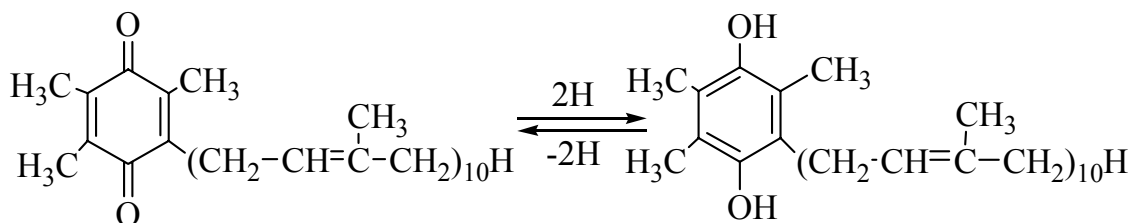
Оба реагирующих партнера возникают через много промежуточных стадий. На первой стадии никотинамидадениндинуклеотид НАД⁺ или его фосфат НАДФ⁺ превращаются в НАДН и НАДФН, при

этом пиридиновое кольцо никотинамидного фрагмента восстанавливается.

Далее НАДН и НАДФН переносят водород на флавиновые ферменты (флавопротеиды, желтые ферменты), на флавинадениндинуклеотид ФАД или флавинмонопнуклеотид, причем пиримидиновое кольцо хиноидной формы флавина переходит в бензоидную форму:



На следующей ступени убихинон восстанавливается в производное гидрохинона:

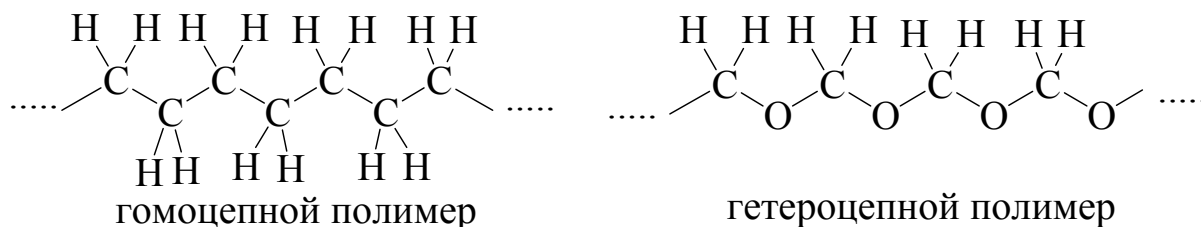


Вплоть до стадии убихинона переносу подвергаются два протона и два электрона. На последующих ступенях в цепи дыхания переносятся только электроны. Они переносятся через ряд стадий одноэлектронного переноса на кислород. В последней части цепи дыхания участвуют различные цитохромы, цитохромоксидазы, а также кислород, как акцептор электронов. При окислении водорода, начиная с НАДН, по цепи дыхания высвобождается около 217 кДж, что частично выделяется в виде тепла, а частично запасается в АТФ. В рамках цепи дыхания осуществляются три фосфорилирования: между НАДН и ФАД, между цитохромом *b* и цитохромом *c*₁, а также между цитохромоксидазой и кислородом. На фосфорилирование трех молей АДФ затрачивается 96 кДж, что соответствует примерно 45% всей освобождающейся энергии.

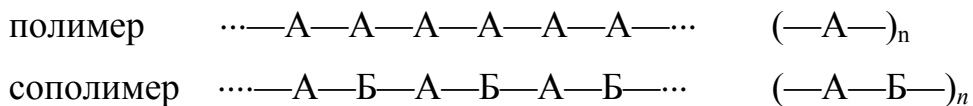
Глава 18. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Синтетические полимеры, как и рассмотренные в предыдущих разделах *природные или биополимеры* (полисахариды, см. раздел 12.3; белки – 15; нуклеиновые кислоты – 16; политерпены – 14.6), относятся к высокомолекулярным веществам.

Макромолекулы состоят из большого числа атомов, имеют высокую относительную молекулярную массу и содержат, по меньшей мере, одну проходящую через всю макромолекулу цепь связанных между собой атомов. В зависимости от того, построена ли эта главная цепь полимера из одинаковых или различных атомов, различают *гомоцепные и гетероцепные* полимеры:



Термин *полимер* означает такую макромолекулу, которая построена из одинаковых *фрагментов (мономерных единиц)*. Повторяющиеся фрагменты макромолекулы определяются строением *мономера (исходного вещества)*, который был использован для синтеза макромолекулы. Макромолекулы, содержащие только один единственный тип повторяющихся фрагментов, называют собственно *полимерами*. Макромолекулы, в которых повторяются многократно структурные фрагменты различных типов, называют *сополимерами*:



(А и В – структурные фрагменты).

Полимеры, содержащие от 2 до 20 структурных единиц, называют *олигомерами*. Наименьшую из постоянно повторяющихся группировок полимерной цепи называют *структурным элементом*, или *структурной единицей*; структурная единица может при этом быть меньшей, равной по величине или большей, чем структурный фрагмент полимера. Существуют высокомолекулярные вещества, которые построены из несистематически повторяющихся фрагментов таким образом, что нельзя выделить регулярно повторяющегося структурного элемента (статистические сополимеры).

Большинство синтетических полимеров не являются полимерами в строгом смысле слова, так как наряду с повторяющимися фрагментами они содержат также и *концевые группы*. Хотя при относительно высокой молекулярной массе доля, приходящаяся на концевые группы, невелика, свойства макромолекул часто все же существенно зависят от химической природы концевых групп.

Число структурных фрагментов в макромолекуле называют *степенью полимеризации n* :

$$n = \frac{M_{\text{отн}(n)} - M_{\text{отн}(к)}}{M_{\text{отн}(n)}},$$

где $M_{\text{отн}(n)}$ — относительная молекулярная масса полимера, $M_{\text{отн}(к)}$ — относительная молекулярная масса концевых групп, $M_{\text{отн}(m)}$ — относительная молекулярная масса повторяющегося фрагмента.

При производстве полимеров путем соответствующих реакций лишь в исключительных случаях получают индивидуальные вещества, в которых макромолекулы имеют один и тот же суммарный состав, одинаковую относительную молекулярную массу и ту же самую частоту повторения структурных единиц. Если макромолекулы различаются только степенью полимеризации, то образуются *полимергомологичные* ряды. Основополагающие работы, давшие сведения о полимерах как смесях полимергомологов, были выполнены Г. Штаудингером (1920). Полимеры поэтому характеризуют *средней относительной молекулярной массой $\bar{M}_{\text{отн}(n)}$, средней степенью полимеризации $\bar{n}$* , а также *распределением по молекулярным массам*.

Синтетические полимеры, как правило, образованы одним или двумя видами структурных фрагментов. Ранее их получали с целью заменить или имитировать природные вещества, подобные слоновой кости, янтарию, природному каучуку, а поэтому часто называли *искусственными материалами*. В настоящее время получение синтетических полимеров можно направить так, чтобы их механические, оптические или электрические свойства в большей степени соответствовали предполагаемому применению («искусственные материалы по заказу»). В настоящее время синтетические полимеры перестали быть заменителями природных веществ и, напротив, стали ценными материалами, которые при целесообразном применении превосходят свои природные аналоги или другие материалы (древесину, металлы, сплавы и др.).

18.1. Классификация синтетических полимеров

В зависимости от строения различают следующие группы полимеров:

- гомоцепные (гомополимеры);
- гетероцепные (гетерополимеры);
- полимеры;

- сополимеры;
- линейные полимеры;
- разветвленные полимеры;
- сетчатые (сшитые) полимеры.

Линейные полимеры состоят из линейных макромолекул, в которых структурные фрагменты связаны между собой в линейные цепи, при этом заместителей в главной цепи не рассматривают как разветвления. Поэтому как полиэтилен, так и полистирол или поливинилхлорид принадлежат к линейным полимерам. *Блоксополимеры*, в которых линейные цепи различного по набору фрагментов строения связаны в линейные же цепи макромолекулы, точно так же относят к линейным полимерам.

В *разветвленных полимерах* две или несколько цепей связаны между собой нерегулярно; части макромолекул между окончанием цепей и местом разветвления, а также между местами разветвлений носят линейный характер. Если боковые цепи отличаются по своему строению от главных цепей, то такие полимеры относят к привитым сополимерам.

В *сшитых полимерах* различные цепи связаны между собой по меньшей мере двумя местами соединения (места сшивки).

В промышленности при классификации синтетических полимеров преимущественно используют оперативные признаки. Например, в основе классификации могут лежать реакции, ведущие к образованию полимера из мономера:

<i>Тип реакции</i>	<i>Тип полимера</i>
Полимеризация	Полимеризаты
Полиприсоединение	Полиаддукты
Поликонденсация	Поликонденсаты

По используемым в технике свойствам полимеры подразделяют на:

- эластомеры (эластичность);
- термопласты, или пластики (термопластичность);
- реактопласты (термореактивность);
- волокна.

Эластомеры обладают растяжимостью более 1000% и при постоянной температуре способны обратимо восстанавливать свою форму.

Вещества, которые деформируются при механическом или термическом воздействии, но после прекращения воздействия сами уже не могут возвратиться к исходной форме, называют *термопластами*, или *пластиками*.

Реактопласты подвергаются при переработке механическому или термическому действию и необратимо изменяют форму, причем после этой обработки они теряют способность вновь подвергаться деформациям (термореактивность).

В *волокнах* макромолекулы ориентированы преимущественно в одном направлении, причем их прочность на разрыв в этом направлении велика. По сравнению с эластомерами и пластиками волокна, однако, обладают меньшей растяжимостью.

18.2. Важнейшие синтетические полимеры

Полиэтилен. Этилен долгое время удавалось превращать в полимеры только с относительно невысокой средней молекулярной массой. Эти полимеры использовались как смазочные масла. Однако позже были найдены условия, при которых получаются твердые высокомолекулярные полимеры.

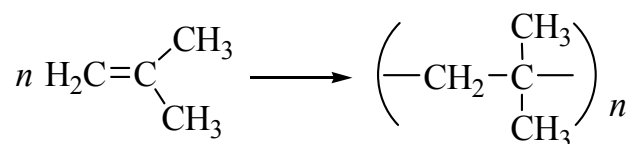
По методу с использованием высокого давления (1933) этилен полимеризуют радикально при давлении $1,5 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^5$ Па и температуре $150 - 320$ °С. В качестве инициаторов при этом служат кислород, а в последнее время также пероксиды и алифатические азосоединения. Этим методом удастся выйти к сильно разветвленному *полиэтилену высокого давления* с молекулярной массой вплоть до 50 000.

Координационной полимеризацией в присутствии катализаторов Циглера (например в системах хлорид титана (IV) – триэтилалюминий) удастся проводить полимеризацию этилена при температуре $60 - 150$ °С и давлении $0,1 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^6$ Па с использованием в качестве растворителей алканов или циклоалканов; при этом образуются линейные полимеры (К.В. Циглер, 1955). В зависимости от условий средняя молекулярная масса такого *полиэтилена низкого давления* колеблется в пределах от 10 000 до 3 000 000 а.е.м.

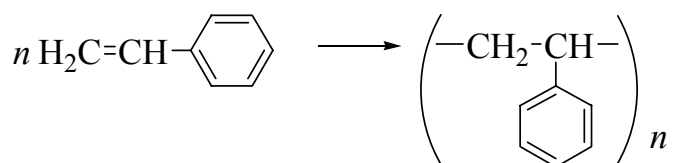
Полиэтилен обладает хорошими механическими и электрическими свойствами, он устойчив к действию кислот и оснований. Большие количества полиэтилена выпускаются в виде пленки, а также используются для изготовления коррозионноустойчивых трубопроводов и аппаратуры, а также предметов домашнего обихода.

Полипропилен. В то время как радикальная полимеризация пропилена ведет к низкомолекулярным атактическим полимерам, координационная полимеризация на катализаторах Циглера дает высокомолекулярный изотактический полипропилен (Д. Натта, 1956). Последний обладает более высокой прочностью на разрыв и более высокой температурой плавления, чем полиэтилен низкого давления, что позволяет использовать его в промышленности для изготовления волокна, трубопроводов, а также в аппаратуростроении для химической промышленности.

Полиизобутилен. Этот полимер образуется из изобутилена при катионной полимеризации под действием трехфтористого бора при температурах от $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Реакцию проводят в жидком этилене, который в этих условиях не полимеризуется. Полиизобутилен в зависимости от средней молекулярной массы используется как добавка к смазочным маслам, клеям и каучуку:



Полистирол. Стирол относится к немногим мономерам, которые могут быть подвергнуты радикальной, катионной, анионной или же координационной полимеризации. Однако промышленное значение имеет только радикальная полимеризация, которая осуществляется прежде всего непрерывными методами полимеризации в массе или в растворителях, а также методом периодической суспензионной полимеризации:



Полистирол, получаемый этими методами, атактичен. Он используется для производства предметов широкого потребления, игрушек, упаковочных материалов и других целей. Большие количества полистирола перерабатываются также на пенополистирол, который используется как упаковочный и термоизоляционный материал.

Полибутадиены. Бутадиен-1,3 можно превратить в полибутадиены. В зависимости от условий реакций образуются 1,2-полибутадиены, 1,4-полибутадиены или же продукты, в которых имеются фрагменты как 1,2-, так и 1,4-присоединения.

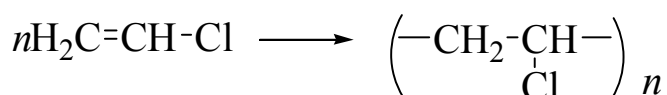
С целью получения синтетического каучука в 20-х гг. XX столетия была начата полимеризация бутадиена-1,3 в промышленных масштабах. При этом полимеризация проводилась в виде анионной полимеризации под действием натрия как инициатора. Получаемый таким методом каучук *Буна* (сокращение от бутадиен-натриевый) содержит примерно 70% звеньев 1,2-присоединения и 30% звеньев 1,4-присоединения. Такой сшитый полимер ввиду малого содержания фрагментов 1,4-полимеризации по своей эластичности уступает природному каучуку. Более высокое содержание фрагментов 1,4-полимеризации и лучшие свойства имеют сополимеры бутадиена-1,3 со стиролом (*Буна S*) и акрилонитрилом (*Буна N*). Эти продукты получают главным образом радикальной эмульсионной полимеризацией с использованием в качестве инициаторов пероксида бензоила или окислительно-восстановительных систем.

При полимеризации бутадиена-1,3 под действием алкиллитиевых соединений образуется *цис-1,4-полибутадиен*, свойства которого сопоставимы со свойствами природного каучука. Пространственно упорядоченные полимеры получают также на катализаторах Циглера. Так, в промышленности 1,4-полибутадиен получают с использованием смешанного металлоорганического катализатора из оксихлорида ванадия (IV) и диэтилхлорида алюминия.

Каучуки *Буна S*, *Буна N* и *цис-1,4-полибутадиеновый* производят в больших количествах. Под действием серы, как и для природного каучука, их превращают в сшитый полимер (*вулканизация*). При горячем методе вулканизации сшивка проводится серой при температурах 120 – 160 °С в присутствии ускорителей вулканизации, например 2-меркаптобензтиазола.

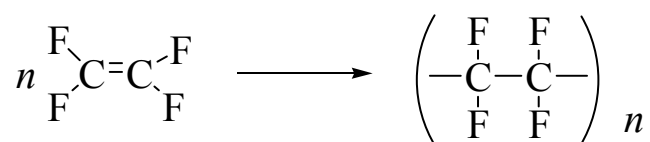
Каучуки *Буна S*, *цис-полибутадиеновый* используют прежде всего при изготовлении автомобильных шин. Каучук *Буна* служит для производства маслоустойчивых резин.

Поливинилхлорид. Поливинилхлорид получают радикальной полимеризацией винилхлорида. Преобладающей технологией являются суспензионная полимеризация, эмульсионная полимеризация, а теперь также в растущем масштабе и полимеризация чистого мономера, проводимая по методу осаждения (поливинилхлорид нерастворим в винилхлориде). Средняя молекулярная масса получаемого поливинилхлорида от 25 000 до 100 000:

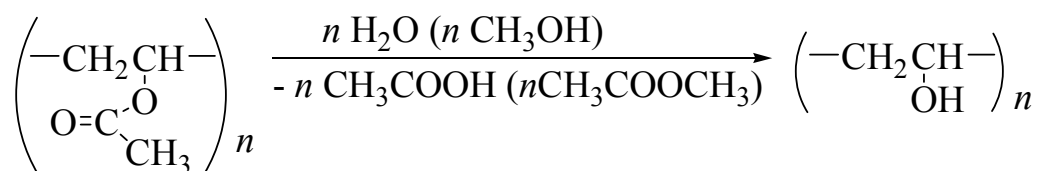


Поливинилхлорид устойчив к действию щелочей, кислот неокислительного характера и неполярных растворителей. При нагревании выше 120 °С легко происходит отщепление хлористого водорода, что вызывает необходимость добавки стабилизаторов. Чистый поливинилхлорид имеет относительно высокую температуру плавления, что затрудняет его переработку. Он используется для производства труб, пленки и изоляции для проводов. Добавка пластификаторов, таких, как эфиры фталевой кислоты, ариловые эфиры алкансульфокислот или эфиры фосфорной кислоты, приводит к облегчению переработки поливинилхлорида. Из такого (мягкого) поливинилхлорида изготовляют главным образом пленку, покрытия для полов, искусственную кожу и изоляцию для проводов.

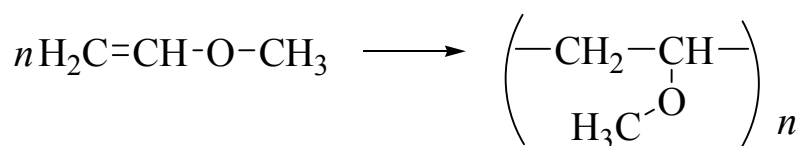
Политетрафторэтилен (тефлон). Для производства тефлона проводят радикальную полимеризацию тетрафторэтилена в присутствии кислорода или пероксидных соединений под давлением в воде. Политетрафторэтилен очень устойчив к нагреванию и действию химических реагентов, его используют в частности как уплотнительный материал:



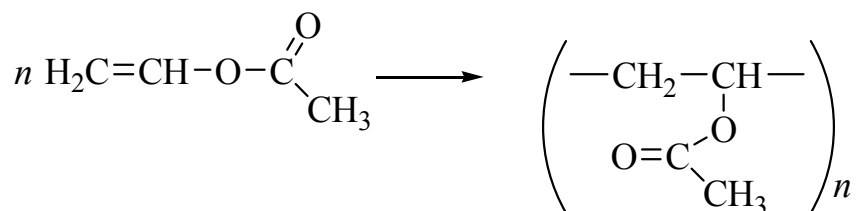
Поливиниловый спирт. Этот полимер получают из поливинилацетата. Наряду с гидролизом используют также переэтерификацию (перенос ацетильной группы на метанол). Поливиниловый спирт используется как эмульгатор в процессах полимеризации, а также как компонент зубных паст и косметических препаратов:



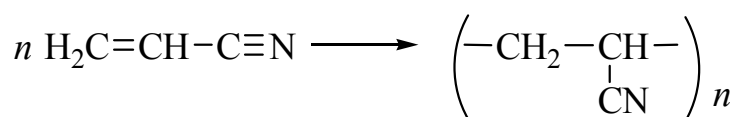
Поливиниловый эфир. При катионной полимеризации виниловых эфиров в присутствии эфирата трехфтористого бора образуются поливиниловые эфиры, которые используют для аппретирования текстильных изделий, как сырье для изготовления лаков, клеящих веществ и как пластификаторы:



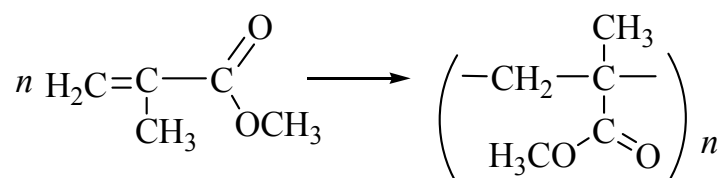
Поливинилацетат получают из винилацетата в присутствии инициаторов радикальной полимеризации. Используют метод полимеризации в массе, в растворителях, эмульсионный или суспензионный методы. Поливинилацетат используется для изготовления лакокрасочных изделий (латексные краски) и клеящих составов:



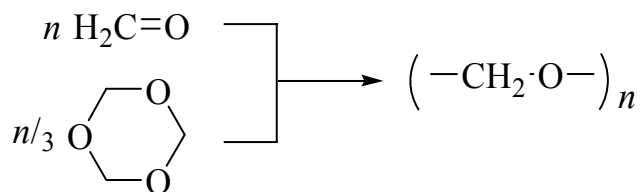
Полиакрилонитрил. Радикальную полимеризацию акрилонитрила проводят методами осадительной полимеризации в воде или в растворах N,N-диметилформамида с персульфатом калия в качестве инициатора. Из растворов в N,N-диметилформамиде или диметилсульфоксиде удастся формировать *полиакрилонитрильное волокно*; после формирования волокна растворитель удаляют промыванием водой (мокрый метод прядения) или высушиванием горячим воздухом (метод сухого прядения). Полиакрилонитрильное волокно (нитрон) на сегодня является синтетическим волокном, наиболее напоминающим шерсть; оно обладает высокой способностью впитывать влагу, отличается устойчивостью к действию света и атмосферы:



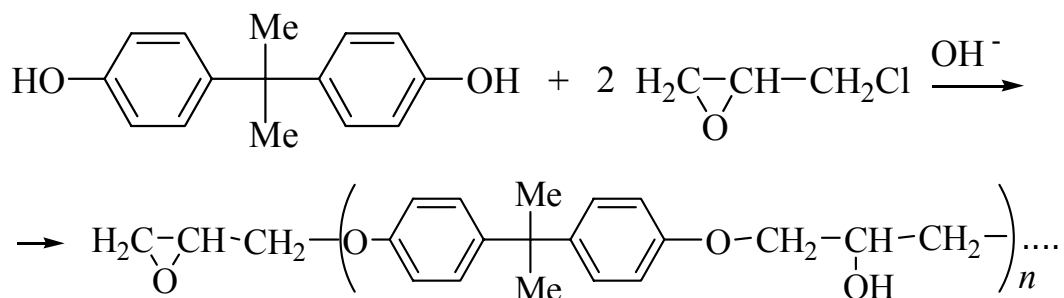
Полиметилметакрилат. Этот синтетический полимер производят радикальной полимеризацией метилового эфира метакриловой кислоты. Наибольшее значение имеет полимеризация в массе индивидуального вещества, при которой получается прозрачный полимер, обладающий большей оптической прозрачностью, чем стекло, и используемый в авиа- и автомобилестроении для изготовления небьющихся «стекол» (органическое стекло):



Полиоксиметилен. Полиоксиметилен представляет полиацеталь, который получают ионной полимеризацией формальдегида или 1,3,5-триоксана. Он отличается высокой твердостью и высокой термостабильностью:



Эпоксидные смолы. Полимеры этой группы получают из двухатомных фенолов, таких, как 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан (дифенилолпропан, бисфенол А), и 2-хлорметилоксирана (эпихлоргидрина) в присутствии гидроксидов щелочных металлов. При использовании избытка 2-хлорметилоксирана образуются линейные полимеры с концевыми оксирановыми группировками:

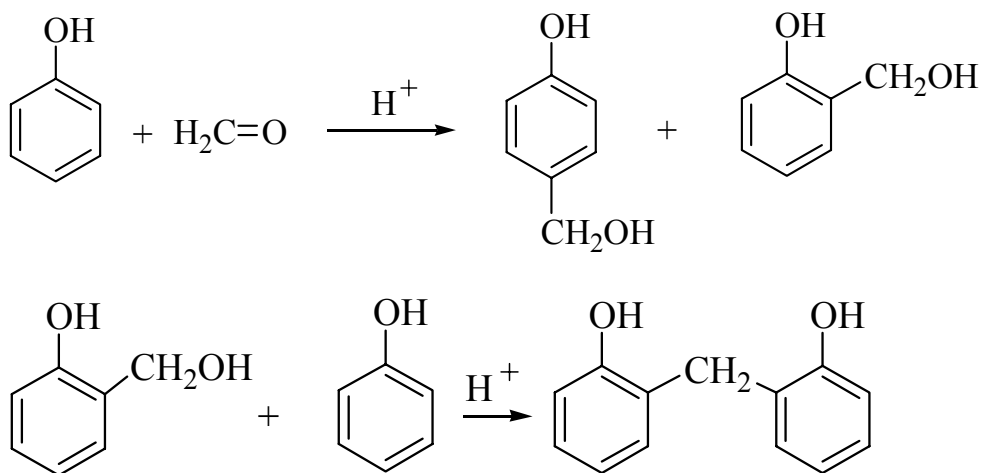


При взаимодействии с ангидридами дикарбоновых кислот, диаминами, диолами и т. д. в результате присоединения с раскрытием оксиранового цикла концевых групп полимера происходит сшивка макромолекул (отверждение смол).

Эпоксидные смолы применяют главным образом как клеящие материалы и сырье для изготовления лаков.

Фенолоформальдегидные смолы (фенопласты) получают при конденсации фенолов с формальдегидом. При конденсации, катализируемой кислотой, используют избыток фенола. Сначала в результате гидроксиметилирования образуются 2- и 4-гидроксиметилфенолы, которые с избытком фенола конденсируются в гидроксидифенилметаны. Поскольку скорость конденсации выше, чем скорость гидроксиметилирования, образуются преимущественно линейные полиме-

ры, в которых отсутствуют гидроксиметильные группы. Эти так называемые *новолаки* представляют собой растворимые полимеры, которые при добавке отвердителя (например, уротропина, образующего при нагревании формальдегид) в результате сшивания образуют нерастворимые продукты:

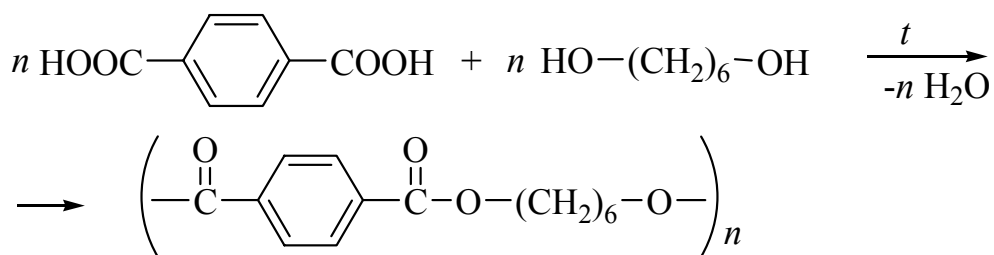


При катализе основаниями используют избыток формальдегида; при этом через *бис*- и *трис*-(гидроксиметил)фенолы образуются сшитые полимеры со свободными гидроксиметильными группами, так называемые *резолы*. Резолы могут при нагревании до 150 – 160 °С увеличивать степень сшивания (отверждаться).

Сшитые фенолоформальдегидные смолы используют в пресс-порошках и как связующие для слоистых пластиков, главным образом для нужд электропромышленности, машиностроения и мебельной промышленности.

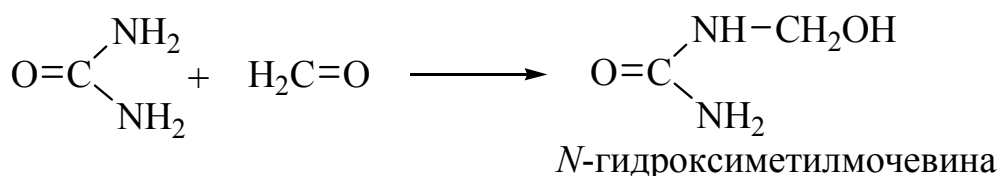
Если при производстве фенолоформальдегидных смол исходить из фенолкарбоновых кислот или фенолсульфокилот, то образуются полимеры, которые получили значение как *катионообменные смолы*. Если при этом синтезе исходят из аминофенолов, то получают *анионообменные смолы*.

Полиэфиры. К этой группе принадлежит большая группа веществ, которые получают главным образом при взаимодействии диолов с дикарбоновыми кислотами или эфирами дикарбоновых кислот. Наибольшее значение имеет *полиэтилентерефталат*, получаемый из этиленгликоля (этандиола-1,2) и тетрафталевой (бензол-1,4-дикарбоновой) кислоты: эфирных волокон (гризутен, лавсан), причем полимер получают прядением из расплава и затем растягивают при 70 °С. Полиэфирные волокна отличаются высокой несминаемостью и устойчивостью к различным погодным условиям и служат для производства практичных в обращении тканей:



Из три- и полиатомных спиртов (например глицерина) и дикарбоновых кислот, таких, как фталевая, янтарная или малеиновая кислоты, поликонденсацией получают алкидные смолы, используемые в производстве лакокрасочных изделий.

Мочевиноформальдегидные смолы. Эти синтетические полимеры относят к аминопластам. Их получают взаимодействием водных растворов мочевины с формальдегидом под давлением, примерно при 100 °С. Сначала образуется N-гидроксиметилмочевина, которая с избытком формальдегида образует сшитые полимеры:

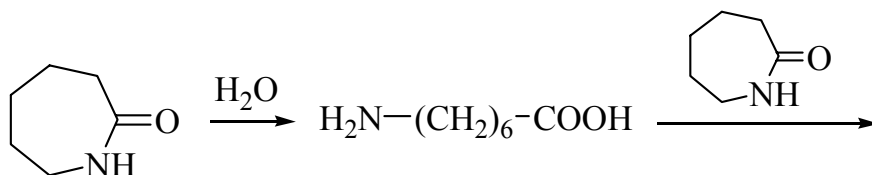


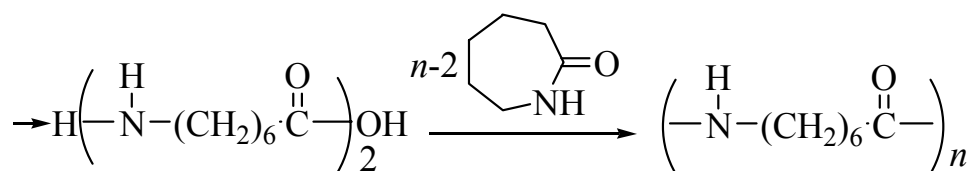
Мочевиноформальдегидные смолы применяют для облагораживания текстильных тканей, изготовления влагоустойчивой бумаги и производства пресс-порошков.

Меламиноформальдегидные смолы. Меламиноформальдегидные смолы также принадлежат к аминопластам. Их получают поликонденсацией меламин (2,4,6-триамино-1,3,5-триазина) при температуре около 300 °С и давлении $2 \cdot 10^7$ Па.

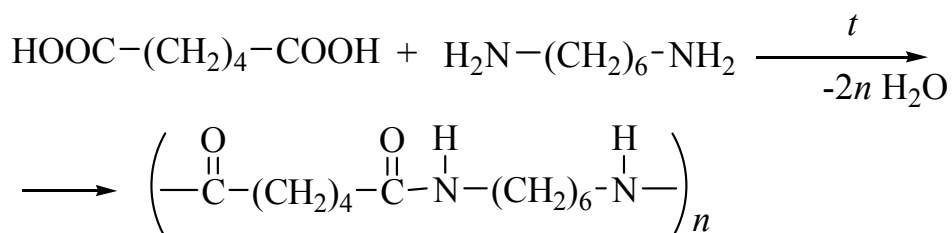
Полиамиды. Полиамиды содержат пептидную (амидную) группировку $-\text{CO}-\text{NH}-$ и могут быть подразделены на две группы.

Одни полиамиды характеризуются тем, что структурные фрагменты макромолекулы и структурные единицы мономера совпадают. Полимеры такого рода получают либо полимеризацией с раскрытием цикла, либо поликонденсацией ε -аминокарбоновых кислот. Наибольшее значение имеет *полиамид 6* (*капрон*, *поли- ε -капроамид*), который получают полимеризацией с раскрытием цикла из ε -капролактама при 250 – 260 °С; в качестве инициатора используют воду:



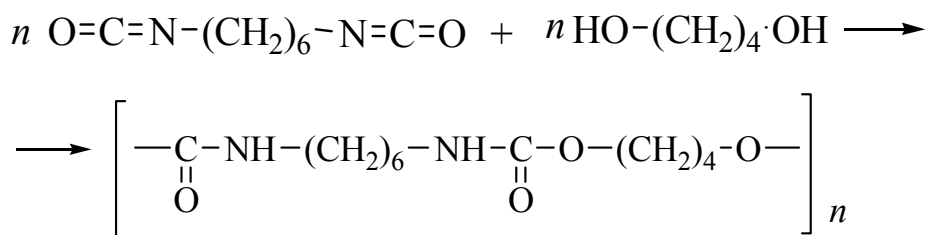


Другие полиамиды получают при поликонденсации диаминов с дикарбоновыми кислотами. Структурный фрагмент макромолекулы этого полимера состоит из двух элементов. Типичным представителем таких полиамидов является *полиамид-6,6* (*полигексаметиленадипамид*, *найлон*), получаемый из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (1,6-диаминогексана) при 275 °C:



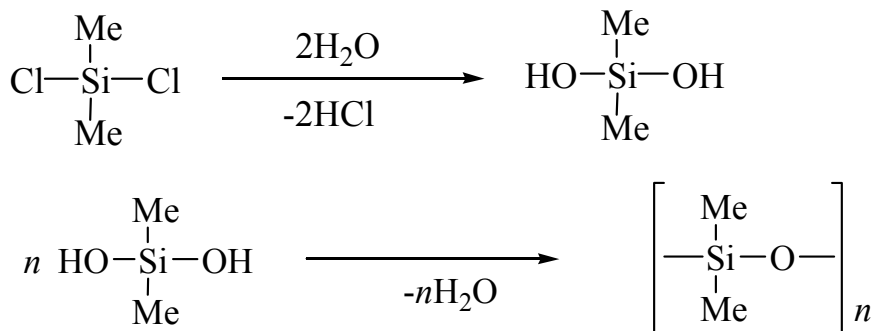
Полиамиды, как правило, перерабатываются на полиамидное волокно непосредственно прядением из расплава, например из полиамида-6 так получают дедерон (капрон). Поскольку линейные молекулы таких полимеров связаны водородными связями, полиамидное волокно имеет высокую прочность на разрыв и растяжение. Неприятными свойствами таких волокон являются легкость появления электростатических зарядов (электризация) и относительно высокая растяжимость при небольших нагрузках.

Полиуретаны. В результате полиприсоединения диизоцианатов к двух- или многоатомным спиртам образуются полиуретаны:



Необходимые для производства диизоцианаты получают из диаминов и фосгена. Наиболее широко используются толуилендиизоцианаты. Полиуретаны имеют разнообразные области применения. Их перерабатывают среди прочего на искусственные волокна, пленки, лаки, клеящие вещества, подошвы для обуви, пенопласты.

Силиконы. Исходя из диалкил- или диарилдихлорсиланов и воды, по реакции поликонденсации могут быть получены полисилоксаны, называемые обычно силиконами:



Длина цепей, а также степень сшивания и тем самым и свойства полимеров могут регулироваться добавками в процессе конденсации триалкил- и триарилхлорсиланов (для обрыва цепи) или алкил- и арилтрихлорсиланов (для сшивки).

По своему агрегатному состоянию силиконы могут быть как маслообразными (*силиконовые масла*), эластичными (*силиконовые резины*), так и твердыми смолоподобными веществами (*силиконовые смолы*). По отношению к кислотам и слабым основаниям силиконы устойчивы и обладают гидрофобными свойствами. Они используются среди прочего как средства для пропитки, как уплотнители и для изготовления соединительных шлангов.

Список рекомендуемой литературы

1. Химия: Большой справочник для школьников и поступающих в вузы/ Е. А. Алферова, Н. С. Ахметов, Н. Б. Богомолова и др. М.: Дрофа, 1999. 784 с.
2. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А. Начала химии. Современный курс для поступающих в вузы: В 2 т. М.: Федерат. книготорг. комп., 1998. Т. 1. 448 с.; Т. 2. 384 с.
3. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Чуранов С.С. Сборник конкурсных задач по химии для школьников и абитуриентов. М.: ОНИКС XXI век, 2001. 576 с.
4. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А. Химия. Для школьников старших классов и поступающих в вузы. М.: Дрофа, 1999. 544 с.
5. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В. Химия. 2400 задач для школьников и поступающих в вузы. М.: Дрофа, 1999. 560 с.

Приложение
ЕДИНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭКЗАМЕН ПО ХИМИИ
Типичные задания из контрольно-измерительных материалов
по органической химии

Часть 1.

1. Бутаналь и 2-метилпропаналь являются:
 - 1) гомологами;
 - 2) структурными изомерами;
 - 3) геометрическими изомерами;
 - 4) одним и тем же веществом.
2. Ацетальдегид и этаналь являются:
 - 1) гомологами;
 - 2) структурными изомерами;
 - 3) геометрическими изомерами;
 - 4) одним и тем же веществом.
3. Этаналь и формальдегид являются:
 - 1) гомологами;
 - 2) структурными изомерами;
 - 3) геометрическими изомерами;
 - 4) одним и тем же веществом.
4. К структурным изомерам относятся:
 - 1) бензол и циклогексан;
 - 2) этаналь и диметиловый эфир;
 - 3) пентен-1 и цикlopентан;
 - 4) аминoбензол и анилин.
5. К гомологам относятся:
 - 1) пропан и гексан;
 - 2) этанол и диметиловый эфир;
 - 3) бутан и бутен-1;
 - 4) уксусная кислота и этаналь.
6. Изомерами являются:
 - 1) циклопропан и циклогексан;
 - 2) бутен-1 и бутен-2;
 - 3) метан и пропан;
 - 4) гексен-1 и гептен-2.
7. Гомологами являются:
 - 1) метан и пропан;
 - 2) бутин-1 и бутен-1;
 - 3) бутен-1 и бутадиен-1,3;
 - 4) этан и циклопропан.
8. Изомерами являются:
 - 1) диметилпропан и пентан;
 - 2) цикlopентан и циклогексан;
 - 3) пропан и пропен;
 - 4) этан и пропан.
9. Изомерами являются:
 - 1) 2-метилпропан и 2-метилпропен;
 - 2) бутен-1 и пентен-1;
 - 3) метан и этан;
 - 4) 2-метилпропан и бутан.
10. Изомером метилциклогексана является:
 - 1) гексан;
 - 2) гептан;
 - 3) гептен;
 - 4) гептин.
11. Бромную воду обесцвечивает:
 - 1) бутен-2;
 - 2) бутан;
 - 3) бензол
 - 4) циклогексан.

12. В результате реакции бутена-2 с бромом образуется:
1) 2,3-дибромбутан; 2) 1,2-дибромбутан;
3) 1,4-дибромбутан; 4) 1,3-дибромбутан.
13. Бромную воду обесцвечивает
1) гексан; 2) циклогексен;
3) циклогексан; 4) бензол.
14. Раствор перманганата калия обесцвечивается под действием:
1) пропена; 2) пропана; 3) бензола; 4) циклогексана.
15. Альдегид образуется при взаимодействии с водой в присутствии соли ртути (II) из:
1) этина; 2) пропина; 3) бутина-1; 4) бутина-2.
16. Этилат натрия в одну стадию можно получить из:
1) этиленгликоля; 2) этанола;
3) этана; 4) этановой кислоты.
17. Бутадиен-1,3 образуется из:
1) этена; 2) этана; 3) этанола; 4) хлорэтена.
18. При взаимодействии этанола с оксидом меди (II) образуется:
1) этилен; 2) этиленгликоль;
3) этаналь; 4) уксусная кислота.
19. В ходе реакции этанола с соляной кислотой в присутствии H_2SO_4 образуется:
1) этилен; 2) хлорэтан; 3) 1,2-дихлорэтан; 4) хлорвинил.
20. Пропанол-1 образуется при восстановлении:
1) бутанола-2; 2) пропаналя;
3) пропилена; 4) этановой кислоты.
21. В живых организмах гидролиз жиров протекает с участием:
1) спирта; 2) щелочи;
3) ферментов; 4) солей.
22. При гидролизе сахарозы образуются следующие вещества:
1) глюкоза;
2) глюкоза и фруктоза;
3) аминокислоты;
4) глицерин и карбоновые кислоты.
23. При окислении глюкозы аммиачным раствором оксида серебра образуется:
1) соль глюконовой кислоты и металлическое серебро;
2) глюконовая кислота и вода;
3) этанол и оксид серебра (I) ;
4) сорбит и металлическое серебро.

24. Крахмал является биополимером, состоящим из остатков молекул:
- 1) глюкозы;
 - 2) аминокислот;
 - 3) углеводов;
 - 4) глицерина и высших карбоновых кислот.
25. Глюкоза и фруктоза являются:
- 1) оптическими изомерами;
 - 2) гомологами;
 - 3) структурными изомерами;
 - 4) *цис- транс*-изомерами.
26. Глюкоза – это:
- 1) альдегидоспирт;
 - 2) кетоноспирт;
 - 3) альдегид;
 - 4) одноатомный спирт.
27. Бромная вода реагирует с:
- 1) пропаном;
 - 2) бензолом;
 - 3) этанолом;
 - 4) анилином.
28. Этиламин реагирует с:
- 1) HCl;
 - 2) NaOH;
 - 3) H₂;
 - 4) CH₄.
29. При горении аминов выделяется:
- 1) N₂;
 - 2) N₂O;
 - 3) NO;
 - 4) NO₂.
30. Анилин от бензола можно отличить с помощью:
- 1) раствора едкого натра;
 - 2) свежесосажденного гидроксида меди (II) ;
 - 3) бромной воды;
 - 4) аммиака.
31. В ряду аммиак → метиламин → диметиламин основные свойства:
- 1) усиливаются;
 - 2) ослабевают;
 - 3) не изменяются;
 - 4) сначала увеличиваются, потом уменьшаются.
32. Остатки аминокислот в молекулах белков связывает группа атомов:
- 1) –NH–;
 - 2) –CO(O)O–NH–;
 - 3) –C(O)–NH–;
 - 4) –O–NH–.
33. Структура молекулы белка, которая определяется последовательностью аминокислотных звеньев в линейной полипептидной цепи, называется:
- 1) первичной;
 - 2) вторичной;
 - 3) третичной;
 - 4) четвертичной.
34. Дипептид образуется при взаимодействии друг с другом:
- 1) спиртов;
 - 2) аминов;
 - 3) аминокислот;
 - 4) альдегидов.

35. Амфотерные свойства проявляют:
- 1) муравьиная кислота;
 - 2) уксусная кислота;
 - 3) аминоксусная кислота;
 - 4) диметиламин.
36. Две различные функциональные группы содержит:
- 1) этиленгликоль;
 - 2) фенол;
 - 3) глицин;
 - 4) фениламин.
37. В одну стадию бутан можно получить из
- 1) бутанола-1;
 - 2) бутановой кислоты;
 - 3) бутена-1;
 - 4) бутаналя.
38. Характерной реакцией для углеводов, имеющих общую формулу $C_nH_{2n+2}O$:
- 1) галогенирование;
 - 2) гидрогалогенирование;
 - 3) гидратация;
 - 4) гидрирование.
39. Гексахлоран образуется в результате реакции присоединения:
- 1) хлора к циклогексану;
 - 2) хлора к гексану;
 - 3) хлороводорода к бензолу;
 - 4) хлора к бензолу.
40. С водородом реагируют все вещества ряда:
- 1) этилен, пропин, изобутан;
 - 2) бутан, этен, пропадиен;
 - 3) дивинил, бензол, этаналь;
 - 4) дивинил, бензол, этанол.
41. С водородом могут реагировать все вещества ряда:
- 1) толуол, пропин, гексан;
 - 2) этаналь, пропан, пропадиен;
 - 3) изопрен, бензол, ацетальдегид;
 - 4) бутадиен, бензол, этиловый спирт.
42. Уксусная кислота в водном растворе может реагировать с:
- 1) хлоридом натрия;
 - 2) хлоридом меди (II);
 - 3) нитратом меди(II);
 - 4) карбонатом натрия.
43. С гидроксидом меди (II) не реагирует:
- 1) метанол;
 - 2) этиленгликоль;
 - 3) уксусная кислота;
 - 4) глюкоза.
44. Фенол не взаимодействует с:
- 1) Br_2 ;
 - 2) HNO_3 ;
 - 3) $NaOH$;
 - 4) HCl .
45. Пропанол не взаимодействует с:
- 1) Hg ;
 - 2) O_2 ;
 - 3) HCl ;
 - 4) K .
46. В отличие от одноатомных спиртов фенолы взаимодействуют с:
- 1) $NaOH$ (p-p);
 - 2) Na ;
 - 3) HCl (p-p);
 - 4) HNO_3 .
47. С хлористым водородом реагирует каждое из двух веществ:
- 1) анилин, пропан;
 - 2) метиламин, метан;
 - 3) анилин, хлорид фениламмония;
 - 4) анилин, метиламин.

48. Продуктом взаимодействия анилина с бромоводородом является:
 1) бромбензол; 2) 3,5-диброманилин;
 3) 2,4,6-триброманилин; 4) бромид фениламмония.
49. Анилин в две стадии можно получить из:
 1) ацетилена; 2) толуола;
 3) бензола; 4) фенола.
50. При добавлении бромной воды к анилину образуется:
 1) бромид фениламмония; 2) *n*-броманилин;
 3) 2,4,6-триброманилин; 4) бромбензол.
51. Метиламин может быть получен посредством:
 1) окисления аммиака;
 2) взаимодействия хлорметана с аммиаком;
 3) взаимодействия метана с хлоридом аммония;
 4) взаимодействия метана с оксидом азота (IV).
52. При взаимодействии пропена с бромоводородом преимущественно образуется:
 1) пропан; 2) 1-бромпропан;
 3) 2-бромпропан; 4) 1,2-дибромпропан.
53. При взаимодействии $\overset{1}{\text{CH}_2}=\overset{2}{\text{CH}}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{4}{\text{CH}_3}$ с хлороводородом Cl^- присоединяется к атому углерода:
 1) 1; 2) 2; 3) 3; 4) 4;
54. При взаимодействии 1 моль бутадиена-1,3 с 1 моль брома преимущественно образуется:
 1) 1,4-дибромбутен-2; 2) 1,2-дибромбутен-2;
 3) 1,3-дибромбутен-1; 4) 1,3-дибромбутен-2.
55. При взаимодействии пропина с избытком бромной воды преимущественно образуется:
 1) 1,3-дибромпропан; 2) 1,1,2,2-тетрабромпропан;
 3) 1,2-дибромпропан; 4) 1,2-дибромпропен-1.
56. При взаимодействии 1 моль пропина с 1 моль бромоводорода преимущественно образуется:
 1) 2-бромбутен-1; 2) 1-бромпропен;
 3) 1,2-дибромпропан; 4) 2-бромпропен.
57. Для получения высокомолекулярных соединений используют вещества, общее название которых:
 1) изомеры; 2) макромолекулы;
 3) полимеры; 4) мономеры.

58. Мономером для получения полихлорвинила служит:
- 1) 2-хлорпропан;
 - 2) 1,2-дихлорэтен;
 - 3) хлорэтен;
 - 4) 2-хлорбутадиен-1,3.
59. Мономером для получения полипропилена:
- 1) пропан;
 - 2) пропин;
 - 3) пропадиен;
 - 4) пропен.
60. Процесс ароматизации бензинов называется:
- 1) изомеризацией;
 - 2) перегонкой;
 - 3) крекингом;
 - 4) риформингом.

Ответы к заданиям части 1

№ задания	Ответ	№ задания	Ответ	№ задания	Ответ
1	2	21	3	41	3
2	4	22	2	42	4
3	1	23	1	43	1
4	3	24	1	44	4
5	1	25	3	45	1
6	2	26	1	46	1
7	1	27	4	47	4
8	1	28	1	48	4
9	4	29	1	49	3
10	3	30	3	50	3
11	1	31	1	51	2
12	1	32	3	52	3
13	2	33	1	53	2
14	1	34	3	54	1
15	1	35	3	55	2
16	2	36	3	56	4
17	3	37	3	57	4
18	3	38	1	58	3
19	2	39	4	59	4
20	2	40	3	60	4

Часть 2

1. Установите соответствие между формулой вещества и классом органических соединений.

- | | |
|--|-----------------------|
| 1) CH_3COOH | А) сложный эфир |
| 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ | Б) карбоновая кислота |
| 3) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ | В) кетон |
| 4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ | Г) аминокислота |
| | Д) альдегид |
| | Е) нитросоединение |

1	2	3	4

2. Установите соответствие между структурной формулой вещества и названием его изомера.

- | | |
|--|-----------------------|
| 1) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ | А) бутен-2 |
| 2) $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$ | Б) 2-метилбутан |
| 3) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_5$ | В) бутин-1 |
| 4) $\begin{array}{cc} \text{H}_2\text{C} & \text{---} & \text{CH}_2 \\ & & \\ \text{H}_2\text{C} & \text{---} & \text{CH}_2 \end{array}$ | Г) 1,2-диметилбензола |

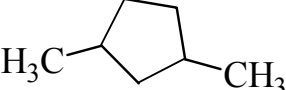
1	2	3	4

3. Установите соответствие между структурной формулой вещества и названием его гомологического ряда.

- | | |
|--|--------------|
| 1) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_5$ | А) алкадиены |
| 2) $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | Б) алкены |
| 3) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ | В) арены |
| 4) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ | Г) алканы |
| | Д) алкины |

1	2	3	4

4. Установите соответствие между структурной формулой вещества и названием его изомера.

- | | |
|--|---------------------|
| 1) $\text{HC}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | А) 2,3-диметилбутан |
| | Б) этилциклопентан |
| | В) 3-метилпентен-2 |
| 2) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | Г) гексадиен-1,3 |
| 3) $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | |
| 4)  | |

1	2	3	4

5. Уксусная кислота реагирует с:

- | | |
|-------------------------------|----------------------------|
| А) Br_2 ; | Д) SiO_2 ; |
| Б) CH_3NH_2 ; | Е) Na_2S ; |
| В) Cu ; | Ж) HCOOH . |
| Г) Mg ; | |

6. Бромная вода является качественным реактивом на:

- | | |
|------------------|-----------------|
| А) фенол; | Г) этилен; |
| Б) бензол; | Д) метилпропан; |
| В) бутадиен-1,3; | Е) метанол. |

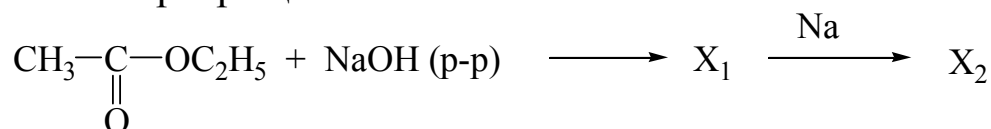
7. Раствор перманганата калия является реактивом на:

- | | |
|------------|--------------|
| А) толуол; | Г) метаналь; |
| Б) пропен; | Д) ацетилен; |
| В) бензол; | Е) бутан. |

8. Аммиачный раствор оксида серебра является реактивом на:

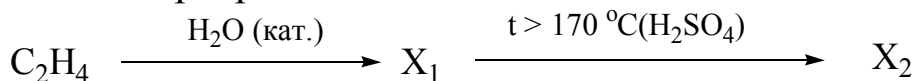
- | | |
|---|--|
| А) $\text{C}_2\text{H}_5-\text{COOH}$; | Г) $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$; |
| Б) CH_3OH ; | Д) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; |
| В) HCOOH ; | Е) $\text{C}_3\text{H}_7-\text{CHO}$. |

9. В схеме превращений



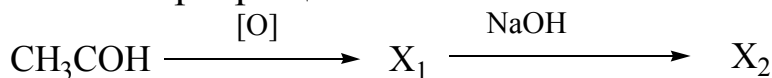
относительная молекулярная масса органического вещества X_2 равна _____. (Запишите число с точностью до целых.)

10. В схеме превращений



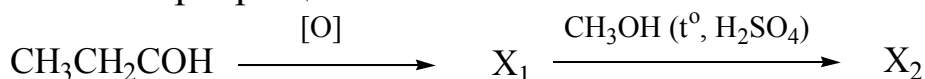
относительная молекулярная масса органического вещества X_2 равна _____. (Запишите число с точностью до целых.)

11. В схеме превращений



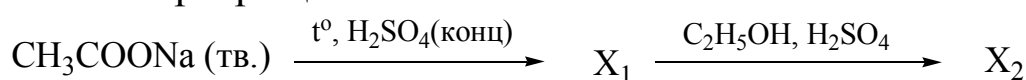
относительная молекулярная масса органического вещества X_2 равна _____. (Запишите число с точностью до целых.)

12. В схеме превращений



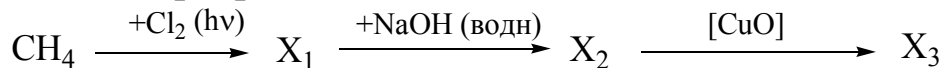
относительная молекулярная масса органического вещества X_2 равна _____. (Запишите число с точностью до целых.)

13. В схеме превращений



относительная молекулярная масса органического вещества X_2 равна _____. (Запишите число с точностью до целых.)

14. В схеме превращений



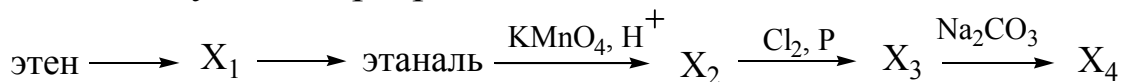
относительная молекулярная масса органического вещества X_3 равна _____. (Запишите число с точностью до целых.)

Ответы к заданиям части 2

№ задания	Ответ	№ задания	Ответ
1	Б Е Г В	8	В Е
2	В Б Г А	9	68
3	В Г А Д	10	28
4	Г А В Б	11	82
5	А Б Г Е	12	88
6	А В Г	13	88
7	Б Г Д	14	30

Часть 3

1. Приведите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

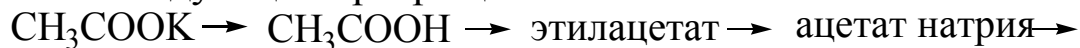


2. Приведите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



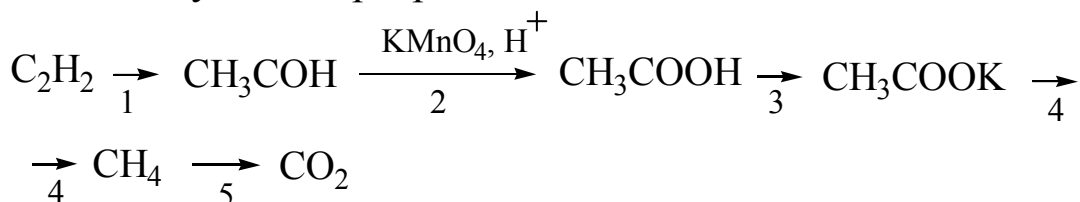
Укажите название вещества А, а также условия протекания реакций.

3. Приведите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



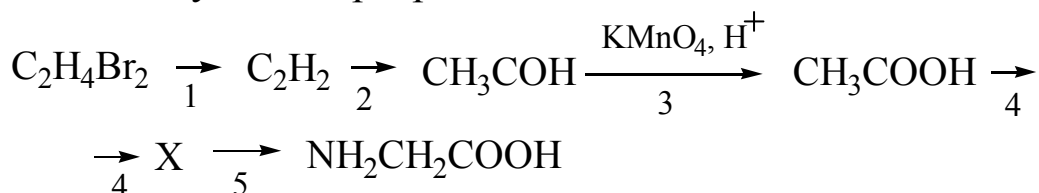
Укажите условия протекания реакций.

4. Приведите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Укажите условия протекания реакций.

5. Приведите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Укажите условия протекания реакций.

6. При взаимодействии одноатомного спирта, содержащего 37,5% углерода, 12,5% водорода с органической кислотой образуется вещество, плотность паров которого по водороду равна 37. Определите молекулярную формулу каждого из веществ, участвующих в реакции, и дайте им названия.
7. При взаимодействии одноатомного спирта, содержащего 34,79% углерода, 13,04% водорода с органической кислотой, имеющей неразветвленное строение, образуется вещество, плотность паров ко-

- торого по водороду равна 58. Определите молекулярную формулу каждого из веществ, участвующих в реакции, и дайте им названия.
8. При взаимодействии одноатомного спирта, содержащего 52,17% углерода, 13,04% водорода с органической кислотой образуется вещество, плотность паров которого по водороду равна 51. Определите молекулярную формулу каждого из веществ, участвующих в реакции, и дайте им названия.
9. Один из важнейших химических реагентов, относящийся к классу диаминов, содержит 40,0% углерода, 46,7% азота, остальное – водород. Установите молекулярную формулу этого органического соединения, приведите его структурную формулу и химическое название.
10. Соединение содержит 38,71% углерода, 16,13% водорода по массе и еще один элемент, число атомов которого в молекуле равно числу атомов углерода. Относительная плотность соединения по азоту равна 1,107. Определите молекулярную формулу соединения.

ЕДИНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭКЗАМЕН ПО ХИМИИ

Демонстрационный вариант 2006 г.

Инструкция по выполнению работы

На выполнение экзаменационной работы по химии дается 3 часа (180 минут). Работа состоит из 3 частей и включает 45 заданий.

Часть 1 включает 30 заданий (A1 – A30). К каждому заданию дается 4 варианта ответа, из которых только один правильный.

Часть 2 состоит из 10 заданий (B1 – B10), на которые надо дать краткий ответ в виде числа или последовательности букв. В этой части используются задания на установление соответствия, на выбор нескольких правильных ответов из числа предложенных, а также расчетные задачи.

Часть 3 содержит 5 самых сложных заданий по общей, неорганической и органической химии. Задания C1 – C5 требуют полного (развернутого) ответа.

Внимательно прочитайте каждое задание и проанализируйте все варианты предложенных ответов.

Выполняйте задания в том порядке, в котором они даны. Для экономии времени пропускайте задание, которое не удастся выполнить сразу, и переходите к следующему. К пропущенному заданию

вы сможете вернуться после выполнения всей работы, если останется время.

При выполнении работы вы можете пользоваться периодической системой химических элементов Д.И. Менделеева, таблицей растворимости солей, кислот и оснований в воде, электрохимическим рядом напряжений металлов (они прилагаются к тексту работы), а также непрограммируемым калькулятором, который выдается на экзамене.

За выполнение различных по сложности заданий дается один или более баллов. Баллы, полученные вами за выполненные задания, суммируются. Постарайтесь выполнить как можно больше заданий и набрать наибольшее количество баллов.

Часть 1

При выполнении заданий этой части в бланке ответов № 1 под номером выполняемого вами задания (A1 – A35) поставьте знак « x » в клеточку, номер которой соответствует номеру выбранного вами ответа.

A1 Какую электронную конфигурацию имеет атом наиболее активного металла?

1) $1s^2 2s^2 2p^1$; 2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; 3) $1s^2 2s^2$; 4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.

A2 В ряду: $\text{Na} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Si}$

1) увеличивается число энергетических уровней в атомах;

2) усиливаются металлические свойства элементов;

3) уменьшается высшая степень окисления элементов;

4) ослабевают металлические свойства элементов.

A3 В каком ряду записаны формулы веществ только с ковалентной полярной связью?

1) Cl_2 , NH_3 , HCl

2) HBr, NO, Br₂

3) H_2S , H_2O , S_8

4) $\text{HI}, \text{H}_2\text{O}, \text{PH}_3$

A4 Высшую степень окисления марганец проявляет в соединении:

1) KMnO_4 ;

2) MnO_2 ;

3) K_2MnO_4 ;

4) MnSO_4 .

A5 Молекулярную кристаллическую решетку имеет:

1) CaF_2 ;

2) CO_2 ;

3) SiO_2 ;

4) AlF_3 .

A6 Амфотерным и основным оксидами соответственно являются:

1) FeO и CaO;

2) Al_2O_3 и K_2O ;

3) CO_2 и NO ;

4) Fe_2O_3 и CO .

A15 Карбоксильную группу содержат молекулы:

- | | |
|--------------------------|-----------------------|
| 1) сложных эфиров; | 2) альдегидов; |
| 3) многоатомных спиртов; | 4) карбоновых кислот. |

A16 Число π -связей в молекуле пропина равно:

- | | | | |
|-------|-------|-------|-------|
| 1) 1; | 2) 2; | 3) 3; | 4) 4. |
|-------|-------|-------|-------|

A17 Кислотные свойства наиболее выражены у:

- | | | | |
|------------|--------------|-------------|---------------|
| 1) фенола; | 2) метанола; | 3) этанола; | 4) глицерина. |
|------------|--------------|-------------|---------------|

A18 Реакция «серебряного зеркала» характерна для каждого из двух веществ:

- | | |
|-----------------------------|------------------------------|
| 1) глюкозы и формальдегида; | 2) глюкозы и глицерина; |
| 3) сахарозы и глицерина; | 4) сахарозы и формальдегида. |

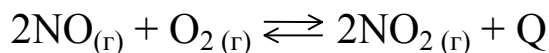
A19 Реакциями замещения и присоединения соответственно являются:

- | | |
|--|--|
| 1) $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{свет}}$ | и $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow$; |
| 2) $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} \longrightarrow$ | и $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{кат}}$; |
| 3) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} \longrightarrow$ | и $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuO} \longrightarrow$; |
| 4) $\text{C}_8\text{H}_{16} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{t}}$ | и $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{свет}}$. |

A20 При обычных условиях с наименьшей скоростью происходит взаимодействие между

- | | | | |
|------------------------|--------------|------------------------|--------------|
| 1) Fe и O_2 ; | 2) Mg и HCl; | 3) Cu и O_2 ; | 4) Zn и HCl. |
| | (10% p-p) | | (10% p-p) |

A21 Химическое равновесие в системе



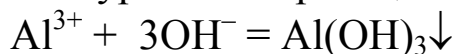
смещается в сторону образования продукта реакции при:

- | | |
|------------------------|-----------------------------|
| 1) повышении давления; | 2) повышении температуры; |
| 3) понижении давления; | 4) применении катализатора. |

A22 Диссоциация по трем ступеням возможна в растворе:

- | | |
|-----------------------|---------------------------|
| 1) хлорида алюминия; | 2) нитрата алюминия; |
| 3) ортофосфата калия; | 4) ортофосфорной кислоты. |

A23 Сокращенное ионное уравнение реакции



соответствует взаимодействию

- 1) хлорида алюминия с водой; 2) алюминия с водой;
3) хлорида алюминия со щелочью; 4) алюминия со щелочью.

A24 Окислительные свойства оксид серы (IV) проявляет в реакции:

- 1) $\text{SO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaHSO}_3$;
2) $\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr}$;
3) $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$;
4) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$.

A25 Щелочную среду имеет раствор:

- 1) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 2) NaNO_3 ; 3) NaCl ; 4) Na_2CO_3 .

A26 Превращение бутана в бутен относится к реакции:

- 1) полимеризации; 2) дегидрирования;
3) дегидратации; 4) изомеризации.

A27 Взаимодействуют между собой:

- 1) этанол и водород; 2) уксусная кислота и хлор;
3) фенол и оксид меди (II); 4) этиленгликоль и хлорид натрия.

A28 Веществом, неядовитым для человека, является:

- 1) N_2 ; 2) H_2S ; 3) CO ; 4) Cl_2 .

A29 Какой процесс в производстве серной кислоты осуществляется в контактном аппарате?

- 1) обжиг колчедана; 2) поглощение SO_3 конц H_2SO_4 ;
3) окисление SO_2 до SO_3 ; 4) разбавление олеума.

A30 В результате реакции, термохимическое уравнение которой



поглотилось 15,85 кДж теплоты. Масса выделившегося серебра равна:

- 1) 1,08 г; 2) 54 г; 3) 5,4 г; 4) 10,8 г.

Часть 2

Ответом к заданиям этой части (В1 – В10) является набор букв или число, которые следует записать в бланк ответов № 1 справа от номера соответствующего задания, начиная с первой клеточки. Каждую букву, цифру и запятую в записи десятичной дроби пишите в отдельной клеточке в соответствии с приведенными в бланке образцами.

В заданиях В1 – В5 на установление соответствия запишите в таблицу буквы выбранных вами ответов, а затем получившуюся последовательность букв перенесите в бланк ответов № 1 без пробелов и других символов. (Буквы в ответе могут повторяться.)

В1 Установите соответствие между названием вещества и классом (группой) неорганических соединений, к которому оно принадлежит:

- | | |
|------------------------------|-------------------------------|
| 1) гидрокарбонат свинца (II) | А) бескислородная кислота |
| 2) серная кислота | Б) щелочь |
| 3) соляная кислота | В) основная соль |
| 4) гидроксид бериллия | Г) кислородсодержащая кислота |
| | Д) амфотерный гидроксид |
| | Е) кислая соль |

1	2	3	4

В2 Установите соответствие между схемой окислительно-восстановительной реакции и веществом, которое является в ней восстановителем:

- | | |
|--|------------------|
| 1) $\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$ | А) Si |
| 2) $\text{NO}_2 + \text{Mg} \rightarrow \text{MgO} + \text{N}_2$ | Б) C |
| 3) $\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ | В) Mg |
| 4) $\text{NO}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{NO}$ | Г) NO_2 |
| | Д) SO_2 |
| | Е) O_2 |

1	2	3	4

В3 Установите соответствие между названием соли и типом гидролиза ее в водном растворе:

- | | |
|---------------------|------------------------|
| 1) сульфид алюминия | А) по катиону |
| 2) сульфид натрия | Б) по аниону |
| 3) нитрат магния | В) по катиону и аниону |
| 4) сульфит калия | |

1	2	3	4

В4 Установите соответствие между формулой вещества и продуктами электролиза его водного раствора:

- | | |
|-------------------------------|---|
| 1) CaCl_2 | А) $\text{Ca}, \text{O}_2, \text{Cl}_2$ |
| 2) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ | Б) $\text{Fe}, \text{H}_2, \text{Cl}_2$ |
| 3) K_2SO_4 | В) $\text{K}, \text{H}_2, \text{SO}_3$ |
| 4) FeCl_3 | Г) $\text{Fe}, \text{H}_2, \text{O}_2$ |
| | Д) H_2, Cl_2 |
| | Е) H_2, O_2 |

1	2	3	4

В5 Установите соответствие между формулой вещества и реагентами, с каждым из которых оно может взаимодействовать:

- | | |
|--------------------------------------|--|
| 1) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | А) $\text{NaOH}, \text{HNO}_3, \text{FeCl}_3$ |
| 2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ | Б) $\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{NaCl}, \text{Ag}$ |
| 3) $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ | В) $\text{Na}, \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}), \text{HCl}$ |
| 4) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ | Г) $\text{CuO}, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Cl}_2$ |
| | Д) $\text{O}_2, \text{CH}_3\text{OH}, [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ |
| | Е) $\text{HCl}, \text{Cu}, \text{SO}_3$ |

1	2	3	4

Ответом к заданиям В6 – В8 является последовательность букв. Запишите выбранные буквы в алфавитном порядке сначала в текст работы, а затем перенесите их в бланк ответов № 1 без пробелов и других символов.

В6 И серная кислота и гидроксид бария способны реагировать с:

- | | |
|--------------------------|-----------------------|
| А) гидроксидом калия; | Г) водородом; |
| Б) гидроксидом алюминия; | Д) оксидом меди (II); |
| В) цинком; | Е) силикатом натрия. |

Ответ: _____.

(Запишите соответствующие буквы в алфавитном порядке.)

В7 Для ацетиленов характерны:

- А) sp^2 -гибридизация атомов углерода в молекуле;
Б) наличие в молекуле 3σ - и 2π -связей;
В) высокая растворимость в воде;
Г) реакция полимеризации;
Д) взаимодействие с оксидом меди (II);
Е) взаимодействие с аммиачным раствором оксида серебра (I);

Ответ: _____.

(Запишите соответствующие буквы в алфавитном порядке.)

В8 Диметиламин взаимодействует с:

- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| А) гидроксидом бария; | Г) пропаном; |
| Б) кислородом; | Д) уксусной кислотой; |
| В) азотной кислотой; | Е) водородом. |

Ответ: _____.

(Запишите соответствующие буквы в алфавитном порядке.)

Ответом к заданиям В9, В10 является число. Запишите это число в текст работы, а затем перенесите его в бланк ответов № 1 без указания единиц измерения.

В9 Масса соли, которая вводится в организм при вливании 353 г физиологического раствора, содержащего 0,85% по массе поваренной соли, равна _____ г. (Запишите число с точностью до целых.)

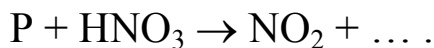
В10 Объем воздуха (н.у.), необходимый для сжигания 32 л (н.у.) угарного газа, равен _____ л. (Запишите число с точностью до целых.)

Не забудьте перенести все ответы в бланк ответов № 1

Часть 3

Для записи ответов к заданиям этой части (C1 – C5) используйте бланк ответов № 2. Запишите сначала номер задания (C1 и т.д.), а затем полное решение. Ответы записывайте четко и разборчиво.

C1 Используя метод электронного баланса, составьте уравнение реакции:

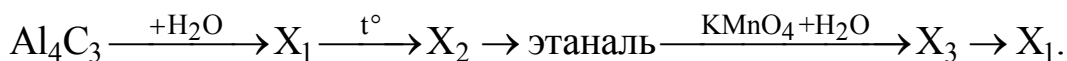


Определите окислитель и восстановитель.

C2 Даны водные растворы: хлорида железа (III), иодида натрия, бихромата натрия, серной кислоты и гидроксида цезия.

Приведите уравнения четырех возможных реакций между этими веществами.

C3 Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



C4 Оксид серы (VI) массой 8 г растворили в 110 г 8%-ной серной кислоты. Какая соль и в каком количестве образуется, если к полученному раствору добавить 10,6 г гидроксида калия?

C5 При взаимодействии 11,6 г предельного альдегида с избытком гидроксида меди (II) при нагревании образовался осадок массой 28,8 г. Выведите молекулярную формулу альдегида.

Инструкция по проверке и оценке работ учащихся по химии

ЧАСТЬ 1

Задание с выбором ответа считается выполненным верно, если учащийся указал код правильного ответа. Во всех остальных случаях (выбран другой ответ; выбрано два или больше ответов, среди которых может быть и правильный; ответ на вопрос отсутствует) задание считается невыполненным.

№ задания	Ответ	№ задания	Ответ	№ задания	Ответ
A1	2	A11	4	A21	1
A2	4	A12	2	A22	4
A3	4	A13	1	A23	3
A4	1	A14	3	A24	3
A5	2	A15	4	A25	4

A6	2	A16	2	A26	2
A7	1	A17	1	A27	2
A8	4	A18	1	A28	1
A9	4	A19	1	A29	3
A10	3	A20	3	A30	4

ЧАСТЬ 2

Задание с кратким свободным ответом считается выполненным верно, если правильно указана последовательность символов – число или последовательность букв.

За полный правильный ответ на задания В1 – В8 ставится 2 балла, за правильный неполный – 1 балл, за неверный ответ (или при его отсутствии) – 0 баллов.

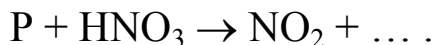
За правильный ответ на задания В9 и В10 ставится 1 балл, за неверный ответ – 0 баллов.

№	Ответ	№	Ответ
В1	ЕГАД	В6	БВД
В2	АВДД	В7	БГЕ
В3	ВБАБ	В8	БВДЕ
В4	ДГЕБ	В9	3
В5	ВАДГ	В10	80<или>76

ЧАСТЬ 3

За выполнение заданий С1, С5 ставится от 0 до 3 баллов; за задания С2, С4 – от 0 до 4 баллов; за задание С3 – от 0 до 5 баллов.

С1 Используя метод электронного баланса, составьте уравнение реакции:



Определите окислитель и восстановитель.

Ответ:

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы
Элементы ответа: 1) Составлен электронный баланс: $\begin{array}{l} 1 \mid \text{P}^0 - 5\bar{e} \rightarrow \text{P}^{+5} \\ 5 \mid \text{N}^{+5} + \bar{e} \rightarrow \text{N}^{+4} \end{array}$	

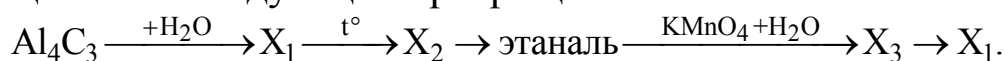
2) Расставлены коэффициенты в уравнении реакции: $\text{P} + 5\text{HNO}_3 = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	
3) Указано, что фосфор в степени окисления 0 является восстановителем, а азот в степени окисления +5 (или азотная кислота за счет азота в степени окисления +5) – окислителем.	
Ответ правильный и полный, включает все названные выше элементы	3
В ответе допущена ошибка только в одном из элементов	2
В ответе допущены ошибки в двух элементах	1
Все элементы ответа записаны неверно	0
<i>Максимальный балл</i>	3

С2 Даны водные растворы: хлорида железа (III), иодида натрия, бихромата натрия, серной кислоты и гидроксида цезия. Приведите уравнения четырех возможных реакций между этими веществами.

Ответ:

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы
Элементы ответа: Приведены четыре уравнения возможных реакций с участием указанных веществ: 1) $2\text{FeCl}_3 + 2\text{NaI} = 2\text{NaCl} + 2\text{FeCl}_2 + \text{I}_2$ 2) $\text{FeCl}_3 + 3\text{CsOH} = \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{CsCl}$ 3) $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{CsOH} = \text{Cs}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 4) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{CsOH} = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Cs}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	
Ответ правильный и полный, включает все названные выше элементы	4
Правильно записаны 3 уравнения реакций	3
Правильно записаны 2 уравнения реакций	2
Правильно записано одно уравнение реакции	1
Все элементы ответа записаны неверно	0
<i>Максимальный балл</i>	4

С3 Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Ответ:

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы
Элементы ответа: Составлены уравнения реакций, соответствующие схеме превращений: 1) $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_4$ 2) $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ 3) $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Hg}^{2+}} \text{CH}_3\text{CHO}$ 4) $3\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{KMnO}_4 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOK} + \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 5) $\text{CH}_3\text{COOK} + \text{KOH} \xrightarrow{t^\circ} \text{CH}_4\uparrow + \text{K}_2\text{CO}_3$	
Ответ правильный и полный, включает все названные выше элементы	5
Правильно записаны 4 уравнения реакций	4
Правильно записаны 3 уравнения реакций	3
Правильно записаны 2 уравнения реакций	2
Правильно записано 1 уравнение реакции	1
Все элементы ответа записаны неверно	0
<i>Максимальный балл</i>	<i>5</i>

С4 Оксид серы (VI) массой 8 г растворили в 110 г 8%-ной серной кислоты. Какая соль и в каком количестве образуется, если к полученному раствору добавить 10,6 г гидроксида калия?

Ответ:

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы
Элементы ответа: 1) Записано уравнение реакции: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$	

2) Рассчитано количество вещества образовавшейся серной кислоты: $n(\text{SO}_3) = 8/80 = 0,1 \text{ моль},$ $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{SO}_3) = 0,1 \text{ моль}$ 3) Определено соотношение количества вещества взятой щелочи и суммарного числа моль кислоты, находящейся в полученном растворе: $n(\text{KOH}) = 10,6/56 = 0,19 \text{ моль}$ $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 110 \cdot 0,08/98 + 0,1 = 0,19 \text{ моль}$ Количества веществ кислоты и щелочи относятся как 1 : 1, значит при их взаимодействии образуется кислая соль. 4) Составлено уравнение реакции и определено число моль соли: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KOH} = \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O},$ $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{KOH}) = n(\text{KHSO}_4) = 0,19 \text{ моль}$	
Ответ правильный и полный, включает все названные выше элементы	4
В ответе допущены ошибки только в 4-м элементе	3
В ответе допущены ошибки в 3-м и в 4-м элементах	2
В ответе допущена ошибка в одном из первых двух элементов, которая повлекла ошибки в последующих вычислениях (элементы 3-й и 4-й)	1
Все элементы ответа записаны неверно	0
<i>Максимальный балл</i>	<i>4</i>

C5 При взаимодействии 11,6 г предельного альдегида с избытком гидроксида меди (II) при нагревании образовался осадок массой 28,8 г. Выведите молекулярную формулу альдегида.

Ответ:

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы
Элементы ответа: 1) Записано уравнение реакции в общем виде и найдено количество вещества альдегида: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH} + \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ $n(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}) = n(\text{Cu}_2\text{O}) = \frac{28,8}{144} = 0,2 \text{ (моль)}$	

2) Рассчитана молярная масса альдегида: $M(C_nH_{2n+1}CHO) = \frac{11,6}{0,2} = 58 \text{ (г/моль)}$	
3) Определено число атомов углерода в молекуле альдегида и установлена его формула: $M(C_nH_{2n+1}CHO) = 12n + 2n + 1 + 12 + 1 + 16 = 14n + 30$ $14n + 30 = 58$ $n = 2$ C_2H_5CHO	
Ответ правильный и полный, включает все названные выше элементы	3
Правильно записаны первый и второй элементы ответа	2
Правильно записан первый или второй элементы ответа	1
Все элементы ответа записаны неверно	0
<i>Максимальный балл</i>	3

Оглавление

Предмет органической химии	3
Глава 1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	4
1.1. Классификация органических соединений	4
1.2. Номенклатура органических соединений	6
1.2.1. Заместительная номенклатура органических соединений	9
1.2.2. Радикально-функциональная номенклатура	12
Вопросы для самоконтроля	14
Глава 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ	15
2.1. Химическая связь в органических соединениях	15
2.2. Взаимное влияние атомов в органических соединениях	20
2.2.1. Электроотрицательность. Индуктивный эффект	20
2.2.2. Сопряженные системы. Мезомерный эффект	22
Вопросы для самоконтроля	26
Глава 3. ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	27
3.1. Понятие о конформации и конфигурации	28
3.1.1. Конформации циклических систем	30
3.2.стереоизомерия	32
3.2.1. Проекционные формулы Фишера	32
3.2.2. Абсолютная конфигурация	33
3.2.3. Система Кана-Ингольда-Прелога	34
3.2.4. Диастереомеры	35
3.2.5. Цис–транс-изомерия	36
3.2.5.1. Цис–транс-изомерия соединений с двойными связями	36
3.2.5.2. Цис–транс-изомерия моноциклических соединений	37
Вопросы для самоконтроля	38
Глава 4. КИСЛОТНЫЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	39
4.1. Кислоты и основания Брэнстедта	39

4.2. Кислоты и основания Льюиса	41
Вопросы для самоконтроля	42
Глава 5. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	44
Вопросы для самоконтроля	51
Глава 6. УГЛЕВОДОРОДЫ	52
6.1. Алканы	52
6.2. Циклоалканы.....	62
Вопросы для самоконтроля	66
6.3. Алкены, алкины. Реакции электрофильного присоединения	66
Вопросы для самоконтроля	75
6.4. Ароматические углеводороды. Реакции электрофильного замещения	76
Вопросы для самоконтроля	84
Глава 7. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ	85
7.1. Реакции алкоголиза, ацетолиза и аммонолиза, получение нитрилов и нитропроизводных	87
7.2. Реакции отщепления (элиминирования)	88
7.3. Различие в подвижности галогена в ароматическом ядре и боковой цепи. Аллил- и винилгалогениды	91
Задания для самоподготовки	98
Глава 8. ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫЕ	100
Вопросы для самоконтроля	111
Глава 9. ОКСОСОЕДИНЕНИЯ	111
Задания для самоподготовки	123
Глава 10. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ	124
Задания для самоподготовки	133
Глава 11. ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ (ГИДРОКСИ-, ОКСО-, АМИНОКИСЛОТЫ)	135
11.1. Гидроксикислоты алифатического и ароматического рядов	135

11.1.1. Гидроксикислоты со спиртовыми гидроксильными группами	135
11.1.2. Фенолкарбоновые кислоты	140
11.2. Оксокарбоновые кислоты	142
11.3. Аминокислоты	143
Вопросы для самоконтроля	150
Глава 12. УГЛЕВОДЫ	150
12.1. Моносахариды	150
12.2. Дисахариды	161
12.3. Полисахариды	163
Вопросы для самоконтроля	166
Глава 13. ЛИПИДЫ	167
13.1. Жирные кислоты	168
13.2. Ацилглицерины	171
13.3. Ацильные производные других спиртов	172
13.4. Гликозилдиацилглицерины	174
13.5. Фосфоглицериды	174
Вопросы для самоконтроля	176
Глава 14. ИЗОПРЕНОИДЫ	176
14.1. Монотерпены	177
14.2. Сесквитерпены	180
14.3. Дитерпены	180
14.4. Тритерпены	181
14.5. Каротиноиды	182
14.6. Политерпены	183
14.7. Стероиды	184
14.8. Половые гормоны	185
14.9. Гормоны коры надпочечников	186
14.10. Желчные кислоты	187
Глава 15. ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ	188
15.1. Первичная структура пептидов и белков	194
15.2. Строение и синтез пептидов	197
15.3. Вторичная структура пептидов и белков	200
15.4. Третичная структура белков	202
15.5. Четвертичная структура белков	202
Задания для самоподготовки	203

Глава 16. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ	203
16.1. Нуклеиновые основания	205
16.2. Нуклеозиды	206
16.3. Нуклеотиды	207
16.4. Рибонуклеиновые (РНК) и дезоксирибонуклеиновые (ДНК) кислоты	210
Вопросы для самоконтроля	216
Глава 17. ОБМЕН ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ОРГАНИЗМЕ	216
17.1. Процессы углеводного обмена	217
17.2. Процессы жирового обмена	222
17.3. Процессы обмена α -аминокислот и белков	225
17.4. Конечная деструкция углеводов, жиров и белков	227
Глава 18. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ	230
18.1. Классификация синтетических полимеров	232
18.2. Важнейшие синтетические полимеры	234
Список рекомендуемой литературы	243
Приложение	244
ЕДИНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭКЗАМЕН ПО ХИМИИ	
Типичные задания из контрольно-измерительных материалов по органической химии	244
ЕДИНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭКЗАМЕН ПО ХИМИИ	
Демонстрационный вариант 2006 г.	254